

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7231157号
(P7231157)

(45)発行日 令和5年3月1日(2023.3.1)

(24)登録日 令和5年2月20日(2023.2.20)

(51)Int. Cl.	F I
<i>B 0 1 J 27/24 (2006.01)</i>	<i>B 0 1 J 27/24 M</i>
<i>B 0 1 J 35/10 (2006.01)</i>	<i>B 0 1 J 35/10 3 0 1 J</i>
<i>B 0 1 J 37/08 (2006.01)</i>	<i>B 0 1 J 37/08</i>
<i>C 0 1 B 3/04 (2006.01)</i>	<i>C 0 1 B 3/04 B</i>
<i>C 0 1 C 1/04 (2006.01)</i>	<i>C 0 1 C 1/04 E</i>
請求項の数 11 (全 27 頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2019-506317(P2019-506317)	(73)特許権者	503360115
(86)(22)出願日	平成30年3月16日(2018.3.16)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/010592		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87)国際公開番号	W02018/169076	(73)特許権者	304021417
(87)国際公開日	平成30年9月20日(2018.9.20)		国立大学法人東京工業大学
審査請求日	令和2年12月9日(2020.12.9)		東京都目黒区大岡山二丁目12番1号
(31)優先権主張番号	特願2017-53525(P2017-53525)	(74)代理人	100149548
(32)優先日	平成29年3月17日(2017.3.17)		弁理士 松沼 泰史
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	100163496
			弁理士 荒 則彦
		(74)代理人	100161207
			弁理士 西澤 和純
		(74)代理人	100147267
			弁理士 大槻 真紀子
(出願人による申告)平成25年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業(ACCEL)、「エレクトライドの物質科学と応用展開」委託研究、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】金属担持物、担持金属触媒、アンモニアの製造方法、水素の製造方法及びシアナミド化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

担体に遷移金属を担持した、比表面積が $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上である金属担持物の製造方法であって、

(1)比表面積 $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上であるS r又はB aの炭酸塩、又は炭素数1以上の有機酸塩に、アンモニアガスを、600以下で作用させることにより、比表面積が $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上 $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以下である下記一般式(1)で表わされるシアナミド化合物を得る工程と、



(式中、Mは、S r又はB aを表わす。)

(2)前記工程で得られたシアナミド化合物を担体として、これにR u、C oおよびN iからなる群から選ばれる少なくとも一種である遷移金属を担持する工程と、を含むことを特徴する金属担持物の製造方法。

【請求項2】

前記遷移金属の担持量が、前記担体100質量部に対して0.01質量部以上、50質量部以下である請求項1に記載の金属担持物の製造方法。

【請求項3】

前記遷移金属が、R uである請求項1又は2に記載の金属担持物の製造方法。

【請求項4】

アンモニアの製造方法であって、

(1) 比表面積 $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上である S r 又は B a の炭酸塩、又は炭素数 1 以上の有機酸塩に、アンモニアガスを、600 以下で作用させることにより、比表面積が $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上 $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下である下記一般式 (1) で表わされるシアナミド化合物を得る工程と、



(式中、M は、S r 又は B a を表わす。)

(2) 前記工程で得られたシアナミド化合物を担体として、これに R u、C o および N i からなる群から選ばれる少なくとも一種である遷移金属を担持することにより、比表面積が $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上である金属担持物を得る工程と、

(3) 前記工程で得られた金属担持物の存在下、窒素と水素を反応させる工程と、
を含むことを特徴とするアンモニアの製造方法。

10

【請求項 5】

窒素と水素を反応させる際の反応温度が、100 以上、600 以下である請求項 4 に記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 6】

窒素と水素を反応させる際の反応圧力が、0.01 MPa 以上、20 MPa 以下である請求項 4 又は 5 に記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 7】

窒素と水素を反応させる際の窒素に対する水素の体積比 ($\text{H}_2 / \text{N}_2 = (\text{体積}) / (\text{体積})$) が、0.4 以上、3 以下である請求項 4 ~ 6 の何れか 1 項に記載のアンモニアの製造方法。

20

【請求項 8】

前記遷移金属が、R u である請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 9】

水素の製造方法であって、

(1) 比表面積 $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上である S r 又は B a の炭酸塩、又は炭素数 1 以上の有機酸塩に、アンモニアガスを、600 以下で作用させることにより、比表面積が $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上 $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下である下記一般式 (1) で表わされるシアナミド化合物を得る工程と、

30



(式中、M は、S r 又は B a を表わす。)

および、

(2) 前記工程で得られたシアナミド化合物を担体として、これに R u、C o および N i からなる群から選ばれる少なくとも一種である遷移金属を担持することにより、比表面積が $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上である金属担持物を得る工程と、

(3) 前記工程で得られた金属担持物の存在下、アンモニアを反応させ、窒素と水素に分解する工程と、

を含むことを特徴とする水素の製造方法。

【請求項 10】

アンモニアを分解させる際の反応温度が、200 以上、800 以下である請求項 9 に記載の水素の製造方法。

40

【請求項 11】

アンモニアを分解させる際の反応圧力が、0.01 MPa 以上、1.0 MPa 以下である請求項 9 又は 10 に記載の水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属担持物、担持金属触媒、前記担持金属触媒を用いたアンモニアの製造方法と水素の製造方法、及びシアナミド化合物の製造方法に関する。

50

本願は、2017年3月17日に、日本に出願された特願2017-053525号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

代表的なアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法は、 Fe_3O_4 100質量部に対して数質量部の K_2O や Al_2O_3 を含んだ二重促進鉄(doubly promoted iron)触媒を用い、この触媒に窒素と水素の混合気体を高温高压条件下で直接反応させ、アンモニアを製造する方法である。この技術は現在でも、ほぼ完成当時のままの製造工程で工業的に用いられている。

【0003】

一方、ハーバー・ボッシュ法の反応温度よりも低い温度でアンモニアを合成する方法が検討されている。窒素及び水素と接触させることでアンモニアを合成することができる触媒が検討され、遷移金属がその触媒活性成分として検討されている。このうち、触媒活性成分としてルテニウム(Ru)を各種担体に担持させてアンモニア合成用触媒として用いる方法が、効率のよい方法として提案されている(例えば特許文献1)。

【0004】

Ru等の遷移金属を用いた触媒は、その活性が非常に高いため、ハーバー・ボッシュ法で用いられている反応条件に比べ、より温和な条件下でアンモニアを合成することができることが知られている。例えば反応温度200~400、反応圧力は大気圧から1.1MPa程度の低温・低圧下で反応が進行することが知られている。

【0005】

CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を構成成分とするアルミノケイ酸カルシウムであって、マイエナイトと同型の結晶構造を有する「マイエナイト型化合物」と呼ばれる化合物がある。前記マイエナイト型化合物は、その代表組成が、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ で表わされ、またその結晶骨格で形成されるケージ内の空間に「フリー酸素イオン」として2個の酸素原子が包接されている構造を有する。

本発明者は、前記マイエナイト型化合物中のフリー酸素イオンを電子で置換したマイエナイト型化合物(以下、C12A7エレクトライドという)に、触媒活性成分として遷移金属を担持した触媒が、アンモニア合成用触媒として高い活性を有することを見出した。(特許文献2、非特許文献1)。

【0006】

一方、主として窒素肥料及び農薬等に用いられるカルシウムシアナミド(CaCN_2)等のシアナミド化合物が知られている。カルシウムシアナミドは、一般的には石灰窒素法により製造されている。石灰窒素法は、炭化カルシウム(CaC_2)と窒素とを高温で反応させることにより、カルシウムシアナミドを生成する反応である。通常、カルシウムシアナミドは炭素と、酸化カルシウムや水酸化カルシウムのような副生成物との混合物(石灰窒素)として得られる。石灰窒素中のカルシウムシアナミドの含有率は、通常60質量%以下である。

【0007】

シアナミド化合物は、シアン化物等の窒素化合物の工業原料や、窒化剤や還元剤としての反応剤としても用いられている。この場合、通常は、純度の高いシアナミド化合物が用いられる。純度の高いシアナミド化合物の製造方法としては、例えば液体アンモニア中で金属Caとシアナミド(H_2CN_2)とを反応させてカルシウムシアナミドを合成する方法や、液体アンモニア中で金属CaとHCNとの反応によって得られた $\text{Ca}(\text{CN})_2$ を熱分解して合成する方法が開示されている(特許文献3)。また、 CaCO_3 と、アンモニアガス又はアンモニアと二酸化炭素との混合ガスとを反応させる方法が報告されている(非特許文献2)。

【0008】

カルシウムシアナミドを触媒として用いたアンモニア合成方法も開示されている。 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ を熱分解して得られた多孔質のカルシウムシアナミドと、遷移金属との混合物

10

20

30

40

50

を触媒として用いるアンモニア合成方法が開示されている（特許文献３）。また鉄カルボニル化合物で前処理したカルシウムシアナミドを触媒として用いるアンモニア合成方法が開示されている（特許文献４）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特開２００１－２４６２５１号公報

【特許文献２】国際公開第２０１２／０７７６５８号

【特許文献３】米国特許公報第１，３５２，１７８号明細書

【特許文献４】独国特許発明第５５９，１７０号明細書

10

【非特許文献】

【００１０】

【非特許文献１】Kitano, M., Inoue, Y., Yamazaki, Y., Hayashi, F., Kanbara, S., Matsuishii, S., Yokoyama, T., Kim, S. W., Hara, M., Hosono, H., "Nature Chemistry" 4, 934 - 940 (2012)

【非特許文献２】永井彰一郎，山口悟郎，工業化学雑誌，４３（８），５３４－５３８（１９４０）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【００１１】

主として二重促進鉄触媒を用いるハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成は、実用化されているが、高温高压条件を必要とするため、装置面、コスト面での負担が大ききという問題がある。

特許文献１に記載されるような金属担持触媒は、通常、活性炭等の炭素質担体や、無機酸化物担体を用いている。しかし、これらの金属担持触媒は、反応活性が低く、実用に用いるには不十分な性能しか有していない。

すなわちハーバー・ボッシュ法の反応条件に比べ、より低温、低圧の条件下でも十分な反応活性を有するアンモニア合成用触媒が求められている。

【００１２】

30

特許文献２に記載の触媒は、低温、低圧の反応条件下でも十分な反応活性を有する。しかし特許文献２に記載の触媒は、その製造時に高温の反応条件が必要である。

すなわち、この触媒に比べて、より簡便な方法で製造可能な、反応活性の高いアンモニア合成用触媒が求められている。

【００１３】

特許文献３及び４に記載の CaCN_2 を触媒として用いるアンモニア合成方法は、触媒に用いる高純度な CaCN_2 の製造に、金属 Ca 及び液体アンモニアを利用することから、複雑な反応操作や製造設備が必要であり、製造コスト面で不利である。また、 CaCN_2 の安定性を確保するために、混合した遷移金属がアンモニア合成反応中に窒化物を形成する必要がある。それゆえ、この触媒を用いてアンモニアを合成する場合の反応温度は、遷移金属の窒化物形成温度である $400 \sim 600$ に制限され、アンモニア合成の効率が悪いという課題がある。

40

【００１４】

一方、シアナミド化合物を製造する際、従来の石灰窒素法では、各種の副生成物を含む混合物が得られるため、純度の高いシアナミド化合物を製造する際には不向きである。

また純度の高いシアナミド化合物を製造する方法も、通常、液体アンモニアのような、複雑な反応装置や製造設備を必要とする製造方法であるため、製造効率上不利である。

非特許文献２に記載のシアナミド化合物の製造方法は、アンモニアガスを使用するため、比較的反応装置等の負荷が小さいが、例えばカルシウムシアナミドの製造においては 700 以上の加熱が必要であるため、エネルギー面で不利である。

50

【 0 0 1 5 】

すなわち、大気中で取扱いが可能で、容易に製造可能な、アンモニア合成用の触媒が求められ、特に低温低圧下で効率的にアンモニアを製造するアンモニア合成方法が求められている。

また特殊な反応設備等を要さない、かつエネルギー面等でも有利な、高純度のシアナミド化合物の製造方法が求められている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明者は、シアナミド化合物に遷移金属を担持し、かつその比表面積が大きいものを触媒として用いることで、高いアンモニア合成活性を有し、かつ製造面で有利な触媒が得られることを見出し、本発明に至った。

さらには、特定の温度域で、金属塩とアンモニアガスを反応させることにより、高純度のシアナミド化合物を、効率よく製造できることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 1 7 】

すなわち本発明は次の事項に関する。

〔 1 〕 担体に遷移金属を担持した金属担持物であって、

前記担体が、下記一般式 (1) で表わされるシアナミド化合物であり、



(式中、Mは、周期表第ⅠⅠ族元素を表わす。)

かつ前記シアナミド化合物の比表面積が $1 m^2 g^{-1}$ 以上であることを特徴とする金属担持物。

〔 2 〕 前記Mが、Ca、Sr及びBaからなる群から選ばれる少なくとも一種である〔 1 〕記載の金属担持物。

〔 3 〕 前記遷移金属の担持量が、前記担体 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 質量部以上、5 0 質量部以下である〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の金属担持物。

〔 4 〕 〔 1 〕 ~ 〔 3 〕 に記載の金属担持物からなる担持金属触媒。

〔 5 〕 アンモニア合成用触媒である、〔 4 〕 に記載の担持金属触媒。

〔 6 〕 前記遷移金属が、Ru、CoおよびFeからなる群から選ばれる少なくとも一種である〔 5 〕 に記載の担持金属触媒。

〔 7 〕 〔 4 〕 ~ 〔 6 〕 のいずれかに記載の担持金属触媒の存在下、窒素と水素を反応させることを特徴とするアンモニアの製造方法。

〔 8 〕 窒素と水素を反応させる際の反応温度が、 1 0 0 以上、 6 0 0 以下である〔 7 〕 に記載のアンモニアの製造方法。

〔 9 〕 窒素と水素を反応させる際の反応圧力が、 0 . 0 1 M P a 以上、 2 0 M P a 以下である〔 7 〕 又は〔 8 〕 に記載のアンモニアの製造方法。

〔 1 0 〕 窒素と水素を反応させる際の窒素に対する水素の体積比 ($H_2 / N_2 = (\text{体積}) / (\text{体積})$) が、 0 . 4 以上、 3 以下である〔 7 〕 ~ 〔 9 〕 のいずれかに記載のアンモニアの製造方法。

〔 1 1 〕 アンモニア分解用触媒である、〔 4 〕 に記載の担持金属触媒。

〔 1 2 〕 前記遷移金属が、Ru、Co、FeおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも一種である〔 4 〕 又は〔 1 1 〕 に記載の担持金属触媒。

〔 1 3 〕 〔 4 〕 、〔 1 1 〕 又は〔 1 2 〕 のいずれかに記載の担持金属触媒の存在下、アンモニアを反応させ、窒素と水素に分解することを特徴とする水素の製造方法。

〔 1 4 〕 アンモニアを分解させる際の反応温度が、 2 0 0 以上、 8 0 0 以下である〔 1 3 〕 に記載の水素の製造方法。

〔 1 5 〕 アンモニアを分解させる際の反応圧力が、 0 . 0 1 M P a 以上、 1 . 0 M P a 以下である〔 1 3 〕 又は〔 1 4 〕 に記載の水素の製造方法。

〔 1 6 〕 下記一般式 (1) で表わされるシアナミド化合物の製造方法であって、



(式中、Mは、周期表第ⅠⅠ族元素を表わす。)

10

20

30

40

50

前記Mの炭酸塩、又は炭素数1以上の有機酸塩に、アンモニアガスを、650以下で作用させることを特徴とするシアナミド化合物の製造方法。

〔17〕 前記製造方法で得られるシアナミド化合物の比表面積が $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上である〔16〕に記載のシアナミド化合物の製造方法。

〔18〕 前記Mが、Ca、Sr及びBaからなる群から選ばれる少なくとも一種である〔16〕又は〔17〕に記載のシアナミド化合物の製造方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明の金属担持物は、担持金属触媒として用いることができ、本発明の担持金属触媒を用いた際に、高い触媒活性を示す。

10

【0019】

本発明の担持金属触媒は、低い反応温度かつ低い反応圧力でも高いアンモニア合成活性を有するため、特にアンモニア合成用触媒として好適である。本発明の担持金属触媒を用いてアンモニアを製造することにより、より少ないエネルギーでアンモニアを合成でき、かつ合成反応を繰り返しても触媒活性の低下が見られないので、高効率に長期の化学的、熱的な安定性をもって合成できる。

【0020】

本発明の担持金属触媒を用いれば、水素と窒素の反応により連続的にアンモニアを合成する方法において、カルシウム、炭素、窒素といったクラーク数の順位が上位の元素のみで構成された安価な化合物を用い、かつ低い反応圧力で少ないエネルギー消費をもってアンモニアを合成できる。更に合成反応を繰り返しても触媒活性の低下が見られないので、高効率に長期の化学的、熱的な安定性をもって合成できる。

20

【0021】

本発明の金属担持物及び担持金属触媒は、シアナミド化合物に、遷移金属を担持することで得られる。シアナミド化合物は、比較的容易に取り扱うことができる化合物であることから、簡便に、かつ安全性の高い方法で、製造することが可能であり、更にはコスト低減が期待できる。

【0022】

本発明の金属担持物は、アンモニア分解触媒としても高い効率を有するため、アンモニア分解による水素の製造方法に好適である。

30

【0023】

本発明のシアナミド化合物の製造方法は、高純度のシアナミド化合物を、効率よく、かつ複雑な製造装置や製造方法を要することなく製造することができる。具体的には、CO₂等の炭素を含有する副原料ガスを供給することなく、原料であるアンモニアガスの供給をするだけで効率よくシアナミド化合物を製造することができる。

さらにはシアナミド化合物の原料として用いる金属塩の形状等を調整することにより、得られるシアナミド化合物の形状等を容易に調整することができる。

そのため、シアナミド化合物を用いた金属担持体の物性を容易に調整することができ、さらにはその金属担持体を担持金属触媒として用いる際に、容易に成型をすることができるため、所望の形状の触媒を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】各種担体上にRuを担持した触媒によるアンモニア合成反応の触媒活性を示すグラフである。

【図2】Ru担持CaCN₂とRu担持Cs/MgOを用いて様々な反応温度でアンモニア合成反応を行った時のアンモニア合成速度を示すグラフである。

【図3】実施例1の触媒についての安定性評価試験の結果を示すグラフである。

【図4】実施例6、比較例5及び比較例6に示すアンモニア分解反応の結果を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 2 5 】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。但し、必ずしも具体的記述した事例だけに限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

本発明を以下に詳細に説明する。

本発明の第一の態様は、担体に遷移金属を担持した金属担持物であって、前記担体が、下記一般式 (1) で表わされるシアナミド化合物であり、



(式中、M は、周期表第 I I 族元素を表わす。)

かつ前記シアナミド化合物の比表面積が $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上であることを特徴とする金属担持物、に関する。

10

以下で、前記金属担持物を、単に「担持物」と略することがある。

また、本発明の第一の態様は、この金属担持物からなる担持金属触媒にも関する。

本発明の第二の態様は、担持金属触媒と、前記担持金属触媒を用いたアンモニア製造方法、もしくは水素の製造方法に関する。

【 0 0 2 7 】

本発明の第三の態様は前記一般式 (1) で表わされるシアナミド化合物の製造方法であって、前記Mの炭酸塩、又は炭素数1以上の有機酸塩に、アンモニアガスを、650以下で作用させることを特徴とするシアナミド化合物の製造方法に関する。

以下に各発明について詳述する。

20

【 0 0 2 8 】

(金属担持物)

本発明の金属担持物は、担体に遷移金属を担持した金属担持物であって、前記担体が、上記一般式 (1) で表わされるシアナミド化合物であり、かつ前記シアナミド化合物の比表面積が $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上であることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

< シアナミド化合物 >

本発明で用いられる、シアナミド化合物とは、下記一般式 (1) で表わされるシアナミド化合物である。



30

前記一般式 (1) において、M は、周期表第 I I 族元素を表わす。

M は具体的には、Be、Mg、Ca、Sr、Baの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、好ましくは、Mg、Ca、Sr、Baであり、より好ましくは高温の反応条件でも熱分解することなく安定であることから、Ca、Sr、Baであり、更に好ましくは原子番号が小さく、単位重量当たりの面積 (比表面積) を大きくすることが容易なことからCaである。

すなわち、本発明で用いられるシアナミド化合物は、具体的にはシアナミド (Cyanamide · CN_2H_2) の周期表第 I I 族元素との塩である。

【 0 0 3 0 】

本発明で用いられるシアナミド化合物の比表面積は、 $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上である。比表面積は大きいほど、特に担持金属触媒に用いた場合、有利であるため、好ましくは $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上であり、より好ましくは $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上であり、更に好ましくは $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上である。上限は特に限定されるものではないが、通常は $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下であり、好ましくは $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下であり、より好ましくは $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下である。上記上限値以下であれば加工性の面で有利であるためである。

40

本発明で用いられるシアナミド化合物の製造方法は、特に限定されるものではないが、以下に示す製造方法 (本発明の第三の態様) により合成されたものを使用することが好ましい。

【 0 0 3 1 】

< シアナミド化合物の合成 >

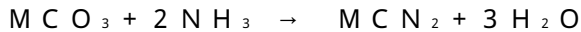
50

本発明の第三の態様であるシアナミド化合物の製造方法は、前記Mの炭酸塩又は炭素数1以上の有機酸塩（以下、総称し原料塩ということがある）に、アンモニアガスを作用させる製造方法である。

具体的には周期表第Ⅱ族元素の炭酸塩、又は周期表第Ⅱ族元素と、炭素数1以上の有機酸との塩にアンモニアガスを作用させることによりシアナミド化合物を得るものである。

本発明の製造方法では、後述する反応温度で、アンモニアガスを作用させることで分解し、前記Mの元素源となる化合物が用いられ、具体的には炭酸塩、又は炭酸塩と同様に分解する炭素数1以上の有機酸塩が用いられる。

本発明のシアナミド化合物の製造方法は、前記原料塩を炭酸塩とした場合を例に取ると、以下の式にしたがって進行する。



【0032】

前記原料塩は、特に限定はされないが、具体的には炭酸塩としては炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等が挙げられる。

前記炭酸塩の結晶系は特に限定はされないが、カルサイト、アラゴナイト、バテライト等の結晶質多形体でも非晶質のものでもよい。また、炭酸塩の粒子表面を分散剤で表面処理した粉体を用いてもよい。

前記原料塩を形成する炭素数1以上の有機酸としては、特に限定はされないが、後述するアンモニアガスとの反応温度において分解されやすいものが好ましく、その分解温度が低いほうがより好ましい。また炭素数が小さい方が好ましい。

炭素数の上限は特に限定されないが、通常は炭素数12以下であり、好ましくは調製の簡便さの点で、6以下である。

具体的には例えば、グリコール酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸等を用いることができ、これらの有機酸と、前記Mとの任意の組合せの塩を使用することができる。

好ましくは、調製の簡便さの点で、水溶性の有機酸塩であるグリコール酸塩、クエン酸塩、リンゴ酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、マレイン酸塩であり、より好ましくは熱分解が容易な点で、クエン酸塩、リンゴ酸塩、乳酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩である。

前記原料塩は、結晶水を含んだ塩であっても無水塩であってもよい。

前記原料塩としては、取扱い易さの点で炭酸塩または炭素数1以上、6以下の有機酸塩が好ましく、入手のしやすさの面で炭酸塩がより好ましい。

【0033】

前記原料塩の形状は、特に限定されず、粉末状、塊状、被膜状等のいずれの形状でもよいが、好ましくは粉末状である。

特に比表面積 $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上のシアナミド化合物を製造するためには、特に限定はされないが、比表面積の大きな原料塩を用いることにより、得ることができる。

【0034】

本発明の製造方法で用いられるアンモニアガスは、前記反応式で表される反応を阻害しない限りにおいて限定はされず、市販のアンモニアガスや、各種合成方法によって得られたアンモニアガスのいずれも使用することができる。

本発明において用いられるアンモニアガスは、アンモニアを前記原料塩との反応に単独で用いても、前記反応式で表される反応を阻害しない限りにおいて、各種のキャリアガスで希釈してもよいが、好ましくはアンモニア単独で用いる方が、アンモニアの希釈工程の削減が図れる点や、コストの上で好ましい。

前記キャリアガスは特に限定はされないが、通常、ヘリウム、窒素、アルゴン等が用いられる。

本発明で、前記原料塩との反応に供給するガスを、原料ガスとした場合、前記原料ガス

10

20

30

40

50

中の水分濃度は、特に限定はされないが、低い方が好ましく、具体的には0.1体積%以下が好ましく、0.01体積%以下がより好ましい。前記反応式から明らかな通り、水分濃度が高い場合、シアナミド化合物の生成が抑制される場合があるためである。

【0035】

本発明の製造方法は、前記原料塩とアンモニアガスとを、650以下の温度で反応させる。前記温度超過では、前記原料塩の分解等の副反応が起こりやすくなるためである。

アンモニアガスとの反応温度、好ましくは630以下であり、より好ましくは、610以下であり、更に好ましくは600以下であり、下限は特に限定はされないが、通常、450以上であり、好ましくは480以上であり、より好ましくは500以上である。前記下限値未満では十分に反応が起こらないためである。

10

【0036】

本発明の製造方法において、反応圧力は特に限定されるものではないが、好ましくは低圧条件下で反応を行う。前記の反応式で示す通り、本発明のシアナミド化合物の製造方法は2分子の NH_3 から3分子の H_2O が生成する体積増加反応であるためである。より好ましくは大気圧で合成を行う。圧力調整用の装置等が不要となり、コスト面で有利であるためである。

【0037】

本発明の製造方法において、前記原料塩とアンモニアガスの反応方法は、本発明の効果が得られる範囲において特に限定されるものではないが、通常は前記原料塩に、アンモニアガスを通じることにより行われる。通常は前記原料塩を納めた反応容器中に、アンモニアガスを通じる方法が挙げられる。

20

反応装置の形式は特に限定されず、気体を反応に用いる際に通常用いることができる反応装置を用いることができる。具体的な反応形式としては、例えばバッチ式反応形式、閉鎖循環系反応形式、流通系反応形式等を用いることができ、このうち実用的な観点からは流通系反応形式が好ましい。

本発明で用いられるシアナミド化合物の合成反応は、前記の通り MCN_2 の生成と同時に水の副生成を伴うため、水を反応系外に除去することで平衡を移動させることができる。そのため水の除去を考慮し、反応装置はガスを流通させることが可能な開放系で行うことが好ましい。具体的な形状は特に限定されないが、ガスの流通に適した筒(管)型が好ましい。

30

【0038】

反応の方法はバッチ反応でも連続反応でも実施できるが、生産効率の点から連続反応で実施するのが好ましい。

連続反応で行う場合に好適に用いられる反応装置はガスフロータイプの加熱機であり、例えばロータリーキルン、シャフト方式攪拌型焼成機、ニーダー型焼成機、流動加熱炉等が挙げられる。また前記原料塩を流動させながら反応をおこなってもよい。前記原料塩を流動させる装置としては、本体(ドラム)が回転し原料塩を移動させる装置、スクリュウ等で強制的に原料塩を移動させる装置、エプロン(皿板受け)等に原料塩を乗せ移動させる装置、気流と同伴させて原料塩を移動させる装置等が挙げられる。中でも回転ドラムタイプ、スクリュウコンベアタイプがより好ましい。また前記原料塩や反応生成物が付着した場合、付着物を剥離させるような機能を持った装置を有していてもよい。

40

【0039】

本発明のシアナミド化合物の製造方法は、特に限定はされないが、比表面積の大きなシアナミド化合物を得ることができ、好ましくは比表面積 $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上のシアナミド化合物が得られる。具体的には、比表面積の大きな原料塩、具体的には例えば比表面積 $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上の原料塩を用いると、その原料塩の比表面積が、通常は維持、又は更に大きくなるため、比表面積の大きなシアナミド化合物が得られる。

本発明のシアナミド化合物の製造方法を経て得られる反応生成物は、通常、シアナミド化合物の含有率の高いものが得られる。具体的には、前記の反応が進行するに従い、前記原料塩が、シアナミド化合物に変換されていき、当初は前記原料塩との混合物が生成し、

50

反応の進行に伴って、前記シアナミド化合物の含有率が上がっていく。本発明のシアナミド化合物の製造においては、反応生成物をX線回折等で分析し、前記原料塩の含有率を確認することにより所望の含有率に調整することができ、前記原料塩の消失を確認することによりシアナミド化合物の含有率の高い反応生成物を得ることができる。反応生成物中のシアナミド化合物の含有率（以下、「シアナミド化合物の純度」ということがある）は、特に限定はされないが、通常70質量%以上であり、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、更に好ましくは95質量%以上である。

なお反応生成物のX線回折分析を行う場合は、特に限定はされないが、例えばその中に結晶部分と非晶質部分が混在する場合は、通常結晶部分において測定した値により含有率を求める。

反応生成物中には、目的のシアナミド化合物以外に、前記原料塩や、その分解生成物等は含まれていてもよいが、これらの含有率は小さい方が好ましい。本発明のシアナミド化合物の製造方法は前記の通り、前記原料塩の含有率を適宜小さく抑えることができ、また通常は分解生成物の含有率も小さい。

【0040】

< 遷移金属 >

本発明において用いられる遷移金属は、特に限定されるものではないが、通常、周期表第6族、7族、8族、9族、10族の遷移金属であり、好ましくは、第6族、8族、又は9族の遷移金属であり、より好ましくは第8族又は9族金属である。

また具体的な金属元素としては、特に限定はされないが、通常、Cr、Mo、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ni、Pd、Ptであり、好ましくは、窒素との結合エネルギーが高い点でMo、Re、Fe、Ru、Os、Co、であり、より好ましくは、担持金属触媒として用いた際に、アンモニア分解活性を有する点で、Ru、Co、Fe、又はNiであり、更に好ましくはアンモニア合成活性を有する点で、Ru、Co又はFeであり、更に好ましくは、最も高い触媒活性を有する点でRuである。

前記の各元素は単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。またこれらの元素の金属間化合物、例えば、 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 、 Mo_2N 等を用いることもできる。好ましくは各元素を単独又は2種類以上の組み合わせであり、より好ましくは、単独で用いることがコストの面で有利である。

具体的には、本発明の金属担持物を、アンモニア合成用触媒として用いる場合には、Ru、Co又はFeが好ましく、Ruがより好ましい。

また本発明の金属担持物を、アンモニア分解用触媒として用いる場合には、Ru、Co、Fe、又はNiが好ましく、Ruがより好ましい。

【0041】

< 金属担持物の組成 >

本発明の金属担持物における、前記シアナミド化合物100質量部に対する前記遷移金属の担持量は、特に限定はされないが、通常、0.01質量部以上、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、通常30質量部以下、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。前記下限値以上であれば、本発明の効果が得られ、前記上限値以下であれば、担持量とコストの見合った本発明の効果が得られる。

< 金属担持物の比表面積 >

本発明の金属担持物の比表面積は、特に限定はされないが、通常、用いるシアナミド化合物と同様であり、通常 $1.0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上であり、好ましくは $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上であり、好ましくは $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上である。上限は特に限定されるものではないが、通常は $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以下であり、好ましくは $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以下であり、より好ましくは $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以下である。上記上限値以下であれば加工性の面で有利なためである。

【0042】

< 金属担持物の形状 >

本発明の金属担持物の形状は、特に限定はされず、具体的には塊状、粉末状、被膜状等

10

20

30

40

50

のいずれの形状でもよいが、通常は粉末状である。粉末状の金属担持物の粒子径は特に限定はされないが、通常、 10 nm 以上、 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である。

本発明の金属担持物における遷移金属の粒子径は、特に限定はされないが、通常、 1 nm 以上、 100 nm 以下である。好ましくは、アンモニア合成用触媒として使用した際に、窒素解離の活性点であるステップサイト数が多くなる点で有利な 10 nm 以下、より好ましくは 5 nm 以下である。

【0043】

(金属担持物の製造方法)

本発明の金属担持物は、前記シアナミド化合物に、前記遷移金属を担持させて製造する。製造方法は特に限定されないが、通常は、前記シアナミド化合物に対し、遷移金属、又は遷移金属の前駆体となる化合物（以下、遷移金属化合物）を担持させて製造する。

10

【0044】

本発明の金属担持物の原料となる、前記シアナミド化合物は、市販の試薬や工業原料を用いても、対応する金属から既知の方法により得られたものを使用してもよいが、本発明の第三の態様により得られるシアナミド化合物を用いることが好ましい。

【0045】

本発明で用いられる前記シアナミド化合物に、前記遷移金属を担持させる方法は、特に限定されず、既知の方法を用いることができる。通常は、担持する遷移金属の化合物であって、還元や熱分解等により遷移金属に変換することができる遷移金属化合物を、前記シアナミド化合物に担持させた後、遷移金属に変換する方法が用いられる。

20

【0046】

前記遷移金属化合物は特に限定されないが、熱分解し易い遷移金属の無機化合物又は有機遷移金属錯体等を用いることができる。具体的には遷移金属の錯体、遷移金属の酸化物、硝酸塩、塩酸塩等の遷移金属塩等を用いることができる。

例えばRu化合物としては、トリルテニウムドデカルボニル $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ 、ルテノセン $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、ニトロシル硝酸ルテニウム $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3]$ 、ルテニウム酸カリウム、酸化ルテニウム、硝酸ルテニウム、塩化ルテニウム等が挙げられる。

30

【0047】

Fe化合物としては、ペンタカルボニル鉄 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、ドデカルボニル三鉄 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ 、ノナカルボニル鉄 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 、テトラカルボニル鉄ヨウ化物 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 、フェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、酸化鉄、硝酸鉄、塩化鉄 (FeCl_3) 等が挙げられる。

【0048】

Co化合物としては、コバルトオクタカルボニル $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III) $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 、コバルト(II)アセチルアセトナト $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ 、コバルトセン $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、酸化コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト等が挙げられる。

40

これらの遷移金属化合物のうち、 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 、 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 等の遷移金属のカルボニル錯体は、担持した後、加熱することにより、遷移金属が担持されることから、本発明の金属担持物を製造する上で、後述する還元処理を省略できる点で好ましい。

【0049】

前記遷移金属化合物の使用量は、特に限定はされず、所望の担持量を実現するための量を適宜使用することができるが、通常は、用いる前記シアナミド化合物 100 質量部に対して、通常、 0.01 質量部以上、好ましくは 0.05 質量部以上、より好ましくは $0.$

50

1 質量部以上であり、通常 30 質量部以下、好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 15 質量部以下である。

【0050】

前記遷移金属化合物をシアナミド化合物に担持させる方法としては、具体的には例えば、含浸法、物理的混合法、CVD法（化学蒸着法）、スパッタ法等の方法を使用できる。

【0051】

含浸法としては、次の工程を採用できる。例えば、前記シアナミド化合物を、前記遷移金属化合物の溶液、に加えて攪拌する。このときの溶媒は特に限定はされず、水や各種有機溶媒を用いることができるが、好ましくは前記シアナミド化合物の分解を抑えるため有機溶媒がよい。また前記遷移金属化合物は、溶媒に溶解させても、分散させてもよい。

10

次に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス気流中、又は真空下で加熱し、乾固する。このときの加熱温度は特に限定はされないが、通常 50 以上、300 以下である。加熱時間は特に限定はされないが、通常 30 分以上、20 時間以下である。

【0052】

ここで熱分解により遷移金属に変換される遷移金属化合物であれば、この段階で通常、遷移金属が、担持され、本発明の金属担持体となる。

熱分解により遷移金属に変換される遷移金属化合物以外のものを用いた場合は、乾固した遷移金属化合物を、通常還元することにより、本発明の金属担持体となる。

前記遷移金属化合物を還元する方法（以下、還元処理という）は、本発明の目的を阻害しない限りにおいて特に限定されないが、例えば、還元性ガスを含む雰囲気下で行なう方法や、前記遷移金属化合物を含む溶液に、 NaBH_4 、 NH_2NH_2 又は、ホルマリン等の還元剤を加えて前記シアナミド化合物の表面に析出させる方法が挙げられるが、好ましくは還元性ガスを含む雰囲気下で行なう。前記還元性ガスとしては水素、アンモニア、メタノール（蒸気）、エタノール（蒸気）、メタン、エタン等が挙げられる。

20

また前記還元処理の際に、本発明の目的、特にアンモニア合成反応を阻害しない、還元性ガス以外の成分が反応系を共存していてもよい。具体的には、還元処理の際に、水素等の還元性ガスの他に反応を阻害しないアルゴンや窒素といったガスを共存させてもよく、窒素を共存させることが好ましい。

前記還元処理を、水素を含むガス中で行なう場合、水素と共に窒素を共存させることで、後述するアンモニアの製造と並行して行なうことができる。すなわち、本発明の金属担持体を後述するアンモニア合成用触媒として用いる場合は、前記遷移金属化合物を、前記シアナミド化合物に担持させたものを、アンモニア合成反応の反応条件中に置くことにより、前記遷移金属化合物を還元し、遷移金属に変換してもよい。

30

【0053】

前記還元処理の際の温度は、特に限定はされないが、通常 200 以上であり、好ましくは 300 以上、通常 1000 以下であり、好ましくは 600 以下で行なう。前記の還元処理温度範囲内で行なうことで、前記遷移金属の成長が十分に、また好ましい範囲で起こるためである。

前記還元処理の際の圧力は、特に限定はされないが、通常、0.01 MPa 以上、10 MPa 以下である。還元処理時の圧力は、後述するアンモニア合成条件と同じ条件にすると、煩雑な操作は不要になり製造効率の面で有利である。

40

前記還元処理の時間は、特に限定されないが、常圧で実施する場合は、通常 1 時間以上であり、2 時間以上が好ましい。

また反応圧力の高い条件、例えば 1 MPa 以上で行う場合は、1 時間以上が好ましい。

【0054】

物理的混合法は、前記シアナミド化合物と、前記遷移金属化合物とを固相混合した後に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス気流中、又は真空下で加熱する方法である。加熱温度、加熱時間は、上記含浸法と同様である。前記還元処理をすることによって金属担持体とする。

【0055】

50

(担持金属触媒)

本発明の担持金属触媒は、前記金属担持物からなる。

本発明の担持金属触媒は、好ましく、遷移金属を担体に担持した担持金属触媒であって、前記担体が、下記一般式(1)で表わされるシアナミド化合物である。



Mは、周期表第ⅠⅠ族元素を表わし、前記本発明の金属担持物におけるMと同じである。

【0056】

本発明の担持金属触媒は、本発明の金属担持物をそのまま反応に用いても、必要に応じた成型等を行なってもよく、また本発明の効果を損なわない限りにおいて、前記金属水酸化物及び前記遷移金属以外の成分を含んでいてもよいが、通常は、本発明の金属担持物をそのまま用いることが好ましい。

【0057】

前記金属水酸化物及び前記遷移金属以外の成分としては、 $S i O_2$ 、 $A l_2 O_3$ 、 $Z r O_2$ 、 $M g O$ 、活性炭、グラファイト、 $S i C$ などを前記金属水素化合物の担体としてさらに含んでいてもよい。

【0058】

本発明の担持金属触媒における、前記担体100質量部に対する前記遷移金属の担持量は、特に限定はされないが、通常、0.01質量部以上、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、通常30質量部以下、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。前記下限値以上であれば、本発明の効果が得られ、前記上限値以下であれば、担持量とコストの見合った本発明の効果が得られる。

本発明の担持金属触媒の比表面積は、特に限定はされないが、通常 $0.1 m^2 g^{-1}$ 以上であり、好ましくは $1 m^2 g^{-1}$ 以上であり、より好ましくは $3 m^2 g^{-1}$ 以上である。上限は特に限定されるものではないが、通常は $200 m^2 g^{-1}$ 以下であり、好ましくは $100 m^2 g^{-1}$ 以下であり、より好ましくは $50 m^2 g^{-1}$ 以下である。上記上限値以下であれば加工性の面で有利なためである。

【0059】

本発明の担持金属触媒の形状は、特に限定はされず、具体的には塊状、粉末状、被膜状等のいずれの形状でもよいが、通常は粉末状である。粉末状の金属担持体の粒子径は特に限定はされないが、通常、10nm以上、50μm以下である。

本発明の担持金属触媒における遷移金属の粒子径は、特に限定はされないが、通常、1nm以上、100nm以下である。好ましくは、窒素解離の活性点であるステップサイト数が多くなる10nm以下、より好ましくは5nm以下である。

【0060】

本発明の担持金属触媒は、通常の成型技術を用い成型体として使用することができる。

具体的には、粒状、球状、タブレット、リング、マカロニ、四葉、サイコロ、ハニカム状などの形状が挙げられる。また、適当な支持体にコーティングしてから使用することもできる。

【0061】

本発明の担持金属触媒は、各種反応の触媒として用いることができるが、アンモニア合成反応用触媒として好適である。前記触媒は、アンモニア合成の活性が高いため、反応効率の高いアンモニアの製造が可能である。

アンモニア合成用触媒として用いる際、その反応活性は特に限定はされないが、反応温度340℃、反応圧力0.1MPaにおけるアンモニアの生成速度を例に取った場合で、 $0.5 \times 10^3 \mu mol \cdot g^{-1} h^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^3 \mu mol \cdot g^{-1} h^{-1}$ 以上であることが実用の製造条件に適していることからより好ましく、 $2.0 \times 10^3 \mu mol \cdot g^{-1} h^{-1}$ 以上であるものがより高効率の製造条件に適していることから更に好ましく、 $3.0 \times 10^3 \mu mol \cdot g^{-1} h^{-1}$ 以上であるものが更に高効率の製造条件に適している点で更に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

また、本発明の担持金属触媒は、アンモニア分解用触媒として好適である。前記触媒は、アンモニア合成の逆反応であるアンモニア分解反応の活性も高く、反応効率の高い水素の製造が可能である。

更に、本発明の担持金属触媒は、不飽和炭素化合物の水素化反応、例えば、オレフィン、アセチレン化合物、カルボニル化合物の水素化反応、芳香族化合物、複素環式化合物の核水素化反応に使用することができる。

以下に本発明の担持金属触媒を用いたアンモニアの製造方法について記す。

【 0 0 6 3 】

(アンモニアの製造方法)

本発明のアンモニアの製造方法は、本発明の担持金属触媒を触媒として用い、水素と窒素とを前記触媒上で反応させてアンモニアを合成する方法である。

具体的な製造方法としては、水素と窒素とを前記触媒上で接触させてアンモニアを合成する方法であれば、特に限定されず、適宜既知の製造方法に準じて製造をすることができる。

【 0 0 6 4 】

本発明のアンモニアの製造方法では、通常、水素と窒素とを前記触媒上で接触させる際に、触媒を加熱して、アンモニアを製造する。

本発明の製造方法における反応温度は特に限定はされないが、通常 200 以上、好ましくは 250 以上であり、より好ましくは 300 以上であり、通常 600 以下であり、好ましくは 500 以下であり、より好ましくは 450 以下である。アンモニア合成は発熱反応であることから、低温領域のほうが化学平衡論的にアンモニア生成に有利であるが、十分なアンモニア生成速度を得るためには上記の温度範囲で反応を行うことが好ましい。

本発明のアンモニアの製造方法において、前記触媒に接触させる窒素と水素のモル比率は、特に限定はされないが、通常、窒素に対する水素の比率 (H_2 / N_2 (体積 / 体積)) で、通常 0.4 以上、好ましくは 0.5 以上、より好ましくは 1 以上、通常 10 以下、好ましくは 5 以下で行う。

【 0 0 6 5 】

本発明のアンモニアの製造方法における反応圧力は、特に限定はされないが、窒素と水素を含む混合ガスの圧力で、通常 0.01 MPa 以上、好ましくは 0.1 MPa 以上、通常 20 MPa 以下、好ましくは 15 MPa 以下、より好ましくは 10 MPa 以下である。また実用的な利用を考慮すると、大気圧以上の加圧条件で反応を行うことが好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明のアンモニアの製造方法において、窒素と水素とを前記触媒に接触させる前に、前記触媒に付着する水分や酸化物を、水素ガス等を用いて除去することが好ましい。除去の方法としては還元処理が挙げられる。

本発明の製造方法においては、より良好なアンモニア収率を得るためには、本発明の製造方法に用いる窒素及び水素中の水分含有量が少ないことが好ましく、特に限定はされないが、通常、窒素と水素の混合ガス中の総水分含有量が 100 ppm 以下、好ましくは、50 ppm 以下であることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

本発明のアンモニアの製造方法において、反応容器の形式は特に限定されず、アンモニア合成反応に通常用いることができる反応容器を用いることができる。具体的な反応形式としては、例えばバッチ式反応形式、閉鎖循環系反応形式、流通系反応形式等を用いることができる。このうち実用的な観点からは流通系反応形式が好ましい。また触媒を充填した一種の反応器、又は複数の反応器を連結させる方法や、同一反応器内に複数の反応層を有する反応器の何れの方法も使用することができる。

水素と窒素からアンモニアを合成する反応は、体積収縮を伴う発熱反応であることから、アンモニア収率を上げるために工業的には反応熱を除去することが好ましく、通常用い

10

20

30

40

50

られる除熱手段を伴う既知の反応装置を用いてもよい。例えば具体的には触媒が充填された反応器を直列に複数個連結し、各反応器の出口にインタークーラーを設置して除熱する方法等を用いてもよい。

【 0 0 6 8 】

本発明のアンモニアの製造方法においては、本発明の製造方法で得られるアンモニア合成用触媒を単独で用いても、アンモニア合成に通常用いることができる他の公知の触媒と組み合わせて使用することができる。

本発明のアンモニアの製造方法で得られたアンモニアは、本発明の第三の態様であるシアナミド化合物の製造方法に用いることもできる。

【 0 0 6 9 】

10

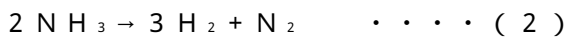
(水素の製造方法)

以下に本発明の担持金属触媒を用いて、アンモニアを分解させ水素を製造する方法について記す。

【 0 0 7 0 】

本発明の水素の製造方法は、本発明の担持金属触媒を触媒として用い、アンモニアを前記触媒上で反応させて分解し、水素と窒素を合成する方法である。

下記の式 (2) で示される反応である。



具体的な製造方法としては、アンモニアを前記触媒上で接触させて分解し、水素を合成する方法であれば、特に限定されず、適宜既知の製造方法に準じて製造をすることができる。

20

【 0 0 7 1 】

本発明の水素の製造方法では、通常、アンモニアを前記触媒上で接触させる際に、触媒を加熱して、水素及び窒素を製造する。

本発明の製造方法における反応温度は特に限定はされないが、通常 2 0 0 以上、好ましくは 2 5 0 以上であり、より好ましくは 3 0 0 以上であり、通常 8 0 0 以下であり、好ましくは 6 0 0 以下であり、より好ましくは 5 0 0 以下である。アンモニア分解反応は平衡反応であり、且つ吸熱反応であるため、高温領域の方が有利であるが、十分なアンモニア分解反応速度を得るためには上記の温度範囲で反応を行うことが好ましい。

前記温度範囲では、分解反応が十分に進行し、かつ設備面でも有利であるためである。

30

なお、前記遷移金属として R u を用いた場合は、その反応温度として 4 0 0 以上、6 0 0 以下が更に好ましく、同様に N i 又は C o を用いた場合は、5 0 0 以上、7 5 0 以下が更に好ましい。

【 0 0 7 2 】

本発明の水素の製造方法における反応圧力は、特に限定はされないが、通常 0 . 0 1 M P a 以上、好ましくは 0 . 0 5 M P a 以上、通常 1 . 0 M P a 以下、好ましくは 0 . 5 M P a 以下、より好ましくは 0 . 1 M P a 以下である。

アンモニア分解反応は平衡反応であり、且つ体積が増加する反応であるため、低圧条件の方が有利であるが、十分なアンモニア分解反応速度を得るためには上記の圧力範囲で反応を行うことが好ましい。また、設備面を考慮すると、0 . 1 M P a で反応を行うことが有利である。

40

【 0 0 7 3 】

本発明の水素の製造方法で用いられるアンモニアは、特に限定はされないが、アンモニア単独でも、バランスガスで希釈したアンモニアの何れでもよい。すなわち、体積分率 0 . 1 ~ 1 0 0 % のアンモニアガスを使用できる。

本発明の水素の製造方法においては、生成した水素と窒素を分離する必要があるので、特に限定はされないが、アンモニア体積分率は高い方が好ましく、体積分率で 5 % 以上、より好ましくは 2 0 % 以上、さらに好ましくは 7 0 % 以上である。

アンモニアの重量空間速度 (W H S V) は、特に限定はされないが、通常 5 0 0 m l · g⁻¹ h⁻¹ 以上で行うことで、高い N H₃ 転化率が得られる。

50

【 0 0 7 4 】

本発明の水素の製造方法では、アンモニアを前記触媒に接触させる前に、前記触媒を水素等の還元性のガスの雰囲気に曝露して触媒活性成分である遷移金属を活性化することが転化率の向上の点で好ましい。前記の曝露の際の温度は特に限定はされないが、通常 3 0 0 以上、7 0 0 以下である。また前記曝露の時間は特に限定はされず、通常 3 0 分以上、2 時間以下である。

【 0 0 7 5 】

本発明の水素の製造方法において、反応容器の形式は特に限定されず、アンモニア分解反応に通常用いることができる反応容器を用いることができる。具体的な反応形式としては、例えばバッチ式反応形式、閉鎖循環系反応形式、流通系反応形式等を用いることができ、このうち実用的な観点からは流通系反応形式が好ましい。

10

アンモニアの分解反応は吸熱反応のため、反応熱を供給しながら反応させると有利であり、工業的には収率をあげるため、反応熱を供給するための既知の方法を用いることができる。例えば、アンモニア原料の一部を、空気により酸化させて燃焼熱を得ながら、アンモニア分解反応を行う方法等が挙げられる。

また反応容器の材質は、特に限定されず、既知のアンモニア分解反応用の材質を用いることができるが、例えば、ステンレス鋼等の耐食性材料を用いた通常の気相 - 固相接触反応装置を用いて行うことができる。

【 0 0 7 6 】

本発明において、従来行われている方法と同様に、触媒を充填した一種類の反応器、又は複数の反応器を用いて、アンモニア分解反応を行うことができる。また、複数の反応器を連結させる方法や、同一反応器内に複数の反応層を有する反応器の何れの方法も使用することができる。

20

【 実施例 】

【 0 0 7 7 】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。

【 0 0 7 8 】

(B E T 比表面積測定)

B E T 比表面積の測定は、対象物の表面に液体窒素温度で窒素ガスを吸着させ、単分子層吸着した窒素の量を測定することにより行った。測定条件は以下の通りである。

30

【 0 0 7 9 】

[測定条件]

測定装置：マイクロトラック・ベル社製 比表面積 / 細孔分布測定装置 B E L S O R P - m i n i I I

吸着ガス：窒素 (9 9 . 9 9 9 9 5 体積 %)

吸着温度：液体窒素温度 (- 1 9 6)

【 0 0 8 0 】

(反応生成物中のシアナミド化合物の含有率の評価)

合成した反応生成物中のシアナミド化合物の含有率は、粉末 X 線回折測定結果をリートベルト法により解析することで決定した。粉末 X 線回折法により得た合成試料の回折図形と、 CaCN_2 、 CaCO_3 、 CaO を含む混合試料を仮定した理論的な回折図形を最小二乗法でフィッティングして、結晶構造に関するパラメーターを精密化し含有率を求めた。

40

[測定条件]

測定装置 : B R U K E R 社製 X 線回折装置 D 8 A D V A N C E

X 線源 : $\text{Cu K}\alpha$

測定温度 : 常温

測定角度範囲 : $10 - 80^\circ$

スキャンスピード : 0.2 秒 / ステップ

スキャンステップ : 0.02°

50

解析プログラム : R I E T A N - F P (F . I z u m i a n d K . M o m m a ,
" T h r e e - d i m e n s i o n a l v i s u a l i z a t i o n i n p o w d e r d i f f r a c t i o n , " S o l i d S t a t e P h e n o m . , 1 3 0
, 1 5 - 2 0 (2 0 0 7) .)

【 0 0 8 1 】

(R u 分散度測定)

R u 分散度の測定は、一酸化炭素 (C O) 分子を用いたパルス吸着法により求めた。C O 分子を対象物表面に吸着させ、R u 原子 1 個あたりに C O 分子 1 個が化学吸着していると仮定し、吸着した C O 分子量から表面に露出している R u の原子数を見積もり、全体の R u 原子数で除すことで行った。具体的には下記式にて求められる。また、測定条件は以下の通りである。

10

【 0 0 8 2 】

(R u 分散度) = (表面に露出している R u 原子数) / (担持されている全 R u 原子数) × 1 0 0 (%)

(C O / R u = 1 とし て 表面に露出している R u 原子数を見積もった)

【 0 0 8 3 】

[測定条件]

測定装置 : マイクロトラック・ベル社製 触媒分析装置 B E L C A T - A

吸着ガス : C O - H e 混合ガス (C O 濃度 : 9 . 5 体積 %)

吸着温度 : 5 0

20

キャリアガス : H e

ガス検出器 : T C D

【 0 0 8 4 】

本発明の担持金属触媒のアンモニア合成触媒としての評価は、本発明のアンモニア合成触媒を用いて生成した N H ₃ の生成量を、ガスクロマトグラフ又は、硫酸水溶液中に生成した N H ₃ を溶解させ、その溶液をイオンクロマトグラフにより定量してアンモニア合成速度を求め、その生成速度により、アンモニア合成活性の評価を行った。

【 0 0 8 5 】

(ガスクロマトグラフ (G C) 分析)

以下の実施例及び比較例のアンモニア生成量は、ガスクロマトグラフ (G C) 分析により、絶対検量線法を用いて求めた。測定条件は以下の通りである。

30

【 0 0 8 6 】

[測定条件]

測定装置 : 島津製作所社製 ガスクロマトグラフ G C - 1 4 B

カラム : ジーエルサイエンス社製 P o r a p a k Q 4 1 0 0 0 m m

カラム温度 : 8 0

キャリアガス : H e

ガス検出器 : T C D

【 0 0 8 7 】

(イオンクロマトグラフ分析)

40

以下の実施例及び比較例のアンモニア生成量は、生成したアンモニアガスを 0 . 0 5 M 硫酸水溶液に溶解させ、その溶解液をイオンクロマトグラフ分析により、絶対検量線法を用いて求めた。測定条件は以下の通りである。

【 0 0 8 8 】

[測定条件]

測定装置 : 島津製作所社製 高速液体クロマトグラフ 汎用 H P L C P r o m i n e n c e

カラム : 島津製作所社製 S h i m - p a c k I C - C 4 、長さ 1 5 0 m m 、内径 4 . 6 m m

溶離液 : シュウ酸 (3 m M) 、 1 8 - クラウン - 6 - エーテル (2 . 0 m M) 混合水

50

溶液

カラム温度：40

流速：1.0 mL/min

【0089】

(TOFの計算方法)

ターンオーバー・フレクエンシー(TOF)とは、触媒反応において、1つの活性点が単位時間あたりに平均何回反応に寄与したかを表す数であり、単位時間あたりに生成した反応分子数を触媒活性点数で除すことで得られる。本実施例において、遷移金属がRuであり、活性点はRuであるため、触媒表面に露出しているRu原子数をCO吸着により求め、単位時間あたりに生成したアンモニア分子数を、そのRu原子数で除すことで求めた。

10

【0090】

(実施例1)

<CaCN₂の合成>

CaCO₃(高純度化学研究所社製、粉末状、BET比表面積3.1 m²g⁻¹)をNH₃気流(100 mL/min)下、550℃で20時間加熱し、CaCN₂を合成した。得られたCaCN₂は粉末状であり、そのBET比表面積は6.4 m²g⁻¹であった。また得られたCaCN₂の純度(反応生成物中のCaCN₂の含有率)は、98.7質量%であり、その他の成分としてはCaCO₃の含有率が0.6質量%、CaOが0.7質量%であった。

20

【0091】

<Ruを担持したCaCN₂の調製>

前記の方法で合成したCaCN₂ 1 gを、Ar雰囲気グローブボックス中でRu₃(CO)₁₂(アルドリッチ社製、粉末状)0.042 gと混合し、真空の石英ガラス中に封入した。前記で封入した混合物を回転させながら250℃まで段階的に昇温した後、同温度で2時間加熱した。これによりCaCN₂ 100質量部に対して2質量部の金属Ruの粒子を担持したCaCN₂(以下、2質量% Ru/CaCN₂といい、Ruを担持したシアナミドを単に「Ru担持物」と総称することがある。)が得られた。前記Ru担持物のBET比表面積は、7.0 m²g⁻¹であった。前記CO吸着法で測定したRu分散度は9.4%であった。

30

【0092】

<アンモニア合成反応>

窒素ガス(N₂)と水素ガス(H₂)を、触媒と接触させ、アンモニア(NH₃)を合成する反応を行った。当該触媒として、前記Ru担持物0.1 gをガラス管に詰めて用い、反応装置として固定床流通式反応装置で合成反応を行った。反応時のガスの流量は、N₂:15 mL/min、H₂:45 mL/min、計60 mL/minであった。反応圧力は大気圧であり、反応温度は340℃で反応を行った。前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを、0.005 M硫酸水溶液中にバブリングさせ、生成したアンモニアを溶液中に溶解させ、生じたアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフにより定量した。340℃におけるアンモニアの合成速度は、3.0 × 10⁻³ μmol · g⁻¹ h⁻¹であった。TOFは48.9 × 10⁻³ s⁻¹であった。結果を表1及び表2に示した。

40

【0093】

(実施例2)

実施例1で用いたCaCO₃に代えて、Ca(CH₃COO)₂ · H₂O(関東化学社製、粉末状)を、実施例1と同様に、NH₃気流下、550℃で20時間加熱し、CaCN₂を合成した。得られたCaCN₂は粉末状であり、そのBET比表面積は15.0 m²g⁻¹であった。

当該CaCN₂を用いて、実施例1と同じ方法により、2質量% Ru/CaCN₂触媒を調製した。この触媒のBET比表面積は、18.1 m²g⁻¹であった。CO吸着法で測定したRu分散度は16.3%であった。

50

当該Ru担持物を触媒として用いて、実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。340におけるアンモニアの合成速度は、 $2.9 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であった。TOFは $24.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ であった。結果を表1に示した。

【0094】

(比較例1)

実施例1で用いたCaCN₂に代えて市販のCaCN₂(東京化成工業社製、BET比表面積 $0.1 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$)を用いた以外は、実施例1と同じ方法で2質量%Ru/CaCN₂を調製した。当該Ru担持物のBET比表面積は $0.2 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であった。

実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施したが、アンモニアは得られず、340におけるアンモニアの合成速度は、 $0.0 \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であった。結果を表1に示した。

10

【0095】

(比較例2)

MgO(宇部マテリアルズ社製 500A、BET比表面積 $40.0 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$)を真空中、500で6時間加熱し、水などの表面吸着分子を除去した。次に、Ar雰囲気グローブボックス中でRu₃(CO)₁₂を溶解させたTHF溶液(60mL)にMgOを入れ、4時間撹拌した。このときRuの担持量がMgO 100質量部に対して5質量部となるようにRu₃(CO)₁₂の添加量を調節した。その後、THFを減圧除去し、さらに真空中450で1時間加熱することで、5質量部の金属Ru微粒子を担持したMgO(以下、5質量%Ru/MgO)を得た。

20

【0096】

前記5質量%Ru/MgOを触媒として用いて、実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。340におけるアンモニアの合成速度は、 $0.5 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 、TOFは $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ であった。結果を表1に示した。

【0097】

(比較例3)

比較例2のMgOに代えてγ-Al₂O₃(高純度化学研究所社製、BET比表面積 $91.0 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$)を用いた以外は、比較例1と同じ方法で、MgO 100質量部に対して5質量部の金属Ru微粒子を担持したγ-Al₂O₃(以下、5質量%Ru/γ-Al₂O₃)を調製した。

30

実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。340におけるアンモニアの合成速度は、 $0.2 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 、TOFは $0.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ であった。結果を表1に示した。

【0098】

(比較例4)

比較例1におけるRu担持量を2質量部にした以外は、比較例1と同じ方法で2質量%Ru/MgOを調製した。前記2質量%Ru/MgOを、CsNO₃を溶解させた無水エタノール溶液(100mL)に入れ、12時間撹拌した。このときCsの質量がRuの質量に対して元素比で2倍となるようにCsNO₃の添加量を調節した。その後、無水エタノールを減圧除去し、Csを添加した2質量%のRu金属微粒子を担持したMgO(以下、Cs-2質量%Ru/MgO)を得た。

40

【0099】

上記で得られたCs-2質量%Ru/MgOを触媒として用いて、実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。340におけるアンモニアの合成速度は、 $2.0 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 、TOFは $5.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ であった。結果を表1に示した。

【0100】

【表 1】

No.	触媒	触媒比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Ru分散度 (%)	NH_3 合成速度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	TOF ($\times 10^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
実施例1	2質量% Ru/CaCN ₂	7.0	9.4	3012	48.9
実施例2	2質量% Ru/CaCN ₂	16.3	18.1	2913	24.6
比較例1	2質量% Ru/CaCN ₂	0.2	0.1	0	0.0
比較例2	5質量% Ru/MgO	32.9	28.0	471	1.7
比較例3	5質量% Ru/ γ -Al ₂ O ₃	69.5	17.0	151	0.3
比較例4	Cs-2質量% Ru/MgO	32.6	58.3	2030	5.3

触媒量:0.1g、反応温度:340℃、反応ガス流量:60mL/min、
反応ガス組成:N₂/H₂=1/3、反応圧力:0.1MPa

【0101】

40

表1に、各種担体にRuを担持した触媒によるアンモニア合成反応の結果を示す(反応条件は以下の通りである。触媒量:0.1g、反応温度:340℃、反応ガス流量:60mL/min、反応ガス組成:N₂/H₂=1/3、反応圧力:0.1MPa)。

【0102】

(実施例3)

実施例1に記載のRu担持物のRu担持量を0.5質量部にした以外は、実施例1と同じ方法で0.5質量% Ru/CaCN₂を調製した。

このRu担持物を触媒として用いて、実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。340℃におけるアンモニアの合成速度は、 $0.5 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であった。結果を表2に示した。

50

【 0 1 0 3 】

(実施例 4)

実施例 1 に記載の Ru 担持物の Ru 担持量を 1 . 0 質量部にした以外は、実施例 1 と同じ方法で 1 . 0 質量 % Ru / CaCN₂ を調製した。

この Ru 担持物を触媒として用いて、実施例 1 と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。340 におけるアンモニアの合成速度は、 $0.6 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。結果を表 2 に示した。

【 0 1 0 4 】

(実施例 5)

実施例 1 に記載の Ru 担持物の Ru 担持量を 5 . 0 質量部にした以外は、実施例 1 と同じ方法で 5 . 0 質量 % Ru / CaCN₂ を調製した。

この Ru 担持物を触媒として用いて、実施例 1 と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。340 におけるアンモニアの合成速度は、 $2.6 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。結果を表 2 に示した。

【 0 1 0 5 】

【表 2】

No.	触媒	触媒比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Ru分散度 (%)	NH_3 合成速度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	TOF ($\times 10^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
実施例3	0.5質量% Ru/CaCN ₂	8.5	30.7	544	10.8
実施例4	1質量% Ru/CaCN ₂	9.1	16.3	634	11.9
実施例1	2質量% Ru/CaCN ₂	7.0	9.4	3012	48.9
実施例5	5質量% Ru/CaCN ₂	6.8	2.8	2575	57.1

触媒量: 0.1g、反応温度: 340 °C、反応ガス流量: 60mL/min、
 反応ガス組成: $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$ 、反応圧力: 0.1MPa

【0106】

(各種担体とのアンモニア合成速度の比較)

本発明の方法で合成したCaCN₂にRuを担持した触媒(実施例1)と市販のCaCN₂にRuを担持した触媒(比較例1)とを比較すると、実施例1ではアンモニアの合成が確認されたが、比較例1ではアンモニアの合成が確認されなかった。したがって、CaCN₂をアンモニア合成触媒の担体として利用するには、本発明の合成方法が有効であることが分かった。また、Ruを担持したCaCN₂は、Ruを担持した既存の触媒担体(MgO、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Cs/MgO)と比較すると、同じ重量あたりのアンモニア合成速度が高く、またTOF値も高い値を示す非常に優れた触媒であることが分かった。

【0107】

[評価試験 1]

反応温度以外は実施例 1 と同様の条件により、アンモニア合成反応を行い、触媒の反応温度依存性を評価した。触媒量は 0.1 g 、ガスの流量は、 $\text{N}_2: 15 \text{ mL/min}$ 、 $\text{H}_2: 45 \text{ mL/min}$ 、計 60 mL/min に設定し、圧力：大気圧で反応を行った。図 2 に、2 質量% Ru/CaCN_2 と Cs-2 質量% Ru/MgO を触媒として用いて、様々な反応温度でアンモニア合成反応を行った結果について示す。2 質量% Ru/CaCN_2 は Cs-2 質量% Ru/MgO と比較して評価したすべての温度領域において触媒活性が高いことが明らかとなった。

【 0108 】

[評価試験 2]

10

アンモニア合成反応を反応温度 400°C で 92.5 時間継続して行い、触媒の安定性を評価した。図 3 に、実施例 1 の 2 質量% Ru/CaCN_2 を触媒として用いて、アンモニア合成を行った結果を示す。触媒活性は反応開始から徐々に上昇し、およそ 70 時間で一定の値を示した。反応中に触媒活性の低下は確認されず、 90 時間以上の反応においてもアンモニアを安定して生成することが分かった。

【 0109 】

(実施例 6)

< アンモニア分解反応 >

実施例 1 にて調製した 2 質量% Ru/CaCN_2 を担持金属触媒として用いて、アンモニアを分解し、窒素と水素を製造する反応を行った。前記 Ru 担持物 0.1 g をアンモニア分解触媒としてガラス管に詰め、固定床流通式反応装置で反応を行った。ガスの流量は、 $\text{NH}_3: 5 \text{ mL/min}$ に設定し、反応圧力は 0.1 MPa で反応を行った。前記固定床流通式反応装置から出てきたガスをガスクロマトグラフにより定量した。 400°C におけるアンモニアの分解効率 は 76.4% であった。結果を図 4 に示す。

20

【 0110 】

(比較例 5)

比較例 2 に記載の Ru/MgO の Ru 担持量を 2 質量部にした以外は、比較例 1 と同じ方法で調製した 2 質量% Ru/MgO を調製した。

これを触媒として用いて実施例 10 と同じ条件でアンモニア分解反応を実施した。 400°C におけるアンモニアの分解効率は 47.3% であった。結果を図 4 に示す。

30

【 0111 】

(比較例 6)

比較例 3 に記載の $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持する Ru 担持量を 2 質量部にした以外は、比較例 1 と同じ方法で調製した 2 質量% $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を調製した。

これを触媒として用いて実施例 6 と同じ条件でアンモニア分解反応を実施した。 400°C におけるアンモニアの分解効率は 25.9% であった。結果を図 4 に示す。

【 0112 】

実施例 6 から、本発明の金属担持物を担持金属触媒としてアンモニア分解反応に用いた場合、高い効率でアンモニアを分解することができることが分かった。

【 0113 】

40

(実施例 7)

< Co を担持した CaCN_2 の調製 >

実施例 1 で得られた CaCN_2 粉末 1 g を、 Ar 雰囲気グローブボックス中で CO_2 (CO)₈ 粉末 0.059 g と混合し、真空の石英ガラスに封入した。前記で封入した試料を回転させながら 250°C まで段階的に昇温した後、同温度で 2 時間加熱した。これにより 2 質量%の金属 Co を担持した CaCN_2 (以下、 Co 担持物ということがある) が得られた。この担持物の BET 比表面積は、 $6.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

前記 Co 担持物を触媒として用い、実施例 1 と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。 340°C におけるアンモニアの合成速度は、 $0.2 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。結果を表 3 に示した。

50

【0114】

(実施例8)

< Feを担持したCaCN₂の調製 >

Co₂(CO)₈を用いる代わりに、Fe₂(CO)₉粉末0.066gを用いた以外は、実施例7と同様の手順を経ることにより、2質量%の金属Feを担持したCaCN₂(以下、Fe担持物ということがある)が得られた。前記Fe担持物のBET比表面積は、7.0 m² g⁻¹であった。

前記Fe担持物を触媒として用い、実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。340℃におけるアンモニアの合成速度は、 $0.4 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。結果を表3に示した。

10

【0115】

【表3】

No.	触媒	触媒比表面積 (m ² g ⁻¹)	NH ₃ 合成速度 (μmol・g ⁻¹ h ⁻¹)
実施例1	2質量% Ru/CaCN ₂	7.0	3012
実施例7	2質量% Co/CaCN ₂	6.9	231
実施例8	2質量% Fe/CaCN ₂	7.0	418

触媒量:0.1g、反応温度:340℃、反応ガス流量:60mL/min、

反応ガス組成:N₂/H₂=1/3、反応圧力:0.1MPa

【0116】

(実施例9)

< SrCN₂の合成 >

SrCO₃(高純度化学研究所社製、粉末状、BET比表面積6.1 m² g⁻¹)をNH₃気流(100mL/min)下、600℃で20時間加熱し、SrCN₂を合成した。得られたSrCN₂は粉末状であり、そのBET比表面積は2.8 m² g⁻¹であった。

【0117】

< Ruを担持したSrCN₂の調製 >

得られたSrCN₂を用いた以外は、実施例1と同じ方法で、2質量% Ru/SrCN₂を調製した。この担持物のBET比表面積は、3.6 m² g⁻¹であった。

前記担持物を触媒として用いて、実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。340℃におけるアンモニアの合成速度は、 $3.5 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。TOFは $74.4 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ であった。結果を表4に示した。

【0118】

30

【表 4】

No.	触媒	触媒比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Ru分散度 (%)	NH_3 合成速度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	TOF ($\times 10^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
実施例1	2質量% Ru/CaCN ₂	7.0	9.4	3012	48.9
実施例9	2質量% Co/SrCN ₂	3.6	7.3	3545	74.4

触媒量:0.1g、反応温度:340℃、反応ガス流量:60mL/min、
反応ガス組成: $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$ 、反応圧力:0.1MPa

【0119】

40

[評価試験3]

Ruに代わりCo及びFeをCaCN₂に担持した担持物を触媒として用いた際のアンモニア合成活性を表3に示した。実施例1の担持物と比較すると、CoやFeを担持した担持物(実施例7、実施例8)は触媒としての性能は劣るが、比較例4のRu-Cs/MgO以外の既存のRu触媒に匹敵する触媒性能を示した。

【0120】

SrCN₂にRuを担持した担持物を触媒として用いた際のアンモニア合成活性を表4に示した。実施例1の担持物と比較すると、実施例9の担持物はアンモニア合成速度及びTOFの両方でより高い触媒性能を示した。実施例9の担持物はいずれもTOFで既存のRu触媒よりも高い触媒性能を示し、さらに実施例9の担持物はアンモニア合成速度でも

50

既存の Ru 触媒よりも高い触媒性能を示した。

【産業上の利用可能性】

【0121】

本発明の金属担持物は、担持金属触媒として用いることができ、本発明の担持金属触媒を用いた際に、高い触媒活性を示す。

【0122】

本発明の担持金属触媒は、低い反応温度かつ低い反応圧力でも高いアンモニア合成活性を有するため、特にアンモニア合成用触媒として好適である。本発明の担持金属触媒を用いてアンモニアを製造することにより、より少ないエネルギーでアンモニアを合成でき、かつ合成反応を繰り返しても触媒活性の低下が見られないので、高効率に長期の化学的、熱的な安定性をもって合成できる。

10

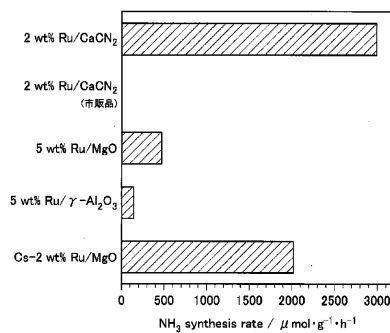
【0123】

本発明の金属担持物及び担持金属触媒は、シアナミド化合物に、遷移金属を担持することで得られる。シアナミド化合物は、比較的容易に取り扱うことができる化合物であることから、簡便に、かつ安全性の高い方法で、製造することが可能であり、更にはコスト低減が期待できる。

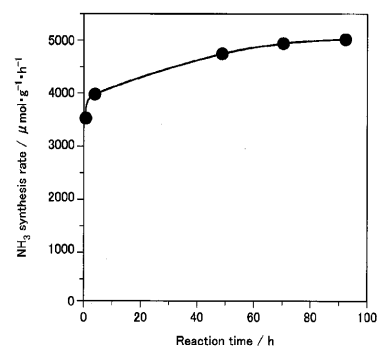
【0124】

本発明の金属担持物は、アンモニア分解触媒としても高い効率を有するため、アンモニア分解による水素の製造方法に好適である。

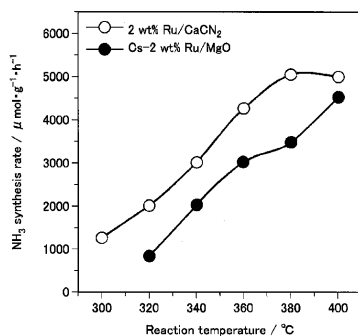
【図1】



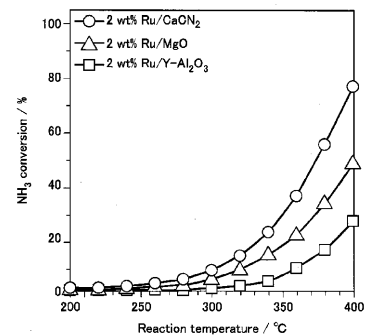
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 1 C 3/16 (2006.01) C 0 1 C 3/16
 C 0 1 C 3/18 (2006.01) C 0 1 C 3/18 A

(72)発明者 細野 秀雄
 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
 (72)発明者 岸田 和久
 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
 (72)発明者 北野 政明
 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
 (72)発明者 横山 壽治
 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献 米国特許第 0 1 3 5 2 1 7 8 (U S , A)
 独国特許発明第 0 0 5 5 9 1 7 0 (D E , C 2)
 英国特許出願公告第 0 0 7 3 0 2 9 8 (G B , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 1 0 4 8 6 (J P , A)
 米国特許第 0 1 3 5 2 1 7 7 (U S , A)
 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 5 , 共立出版株式会社, 1979年, p. 758-759, p. 758右欄第
 4 行 - 第 1 7 行
 TAKEDA, T. et al. , Ammonia Nitridation Synthesis and Structural Change of Strontium Cy
 anamide Polymorphs , Journal of the Ceramic Society of Japan , 2007年 , Vol. 115 , p. 729-
 731 , abstract

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C 0 1 B 3 / 0 4
 C 0 1 C 1 / 0 4
 C 0 1 C 3 / 1 6 - 3 / 1 8
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
 J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)