

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7388776号
(P7388776)

(45)発行日 令和5年11月29日(2023. 11. 29)

(24)登録日 令和5年11月20日(2023. 11. 20)

(51)Int. Cl. F I
 B 0 1 J 27/24 (2006. 01) B 0 1 J 27/24 M
 C 0 1 C 1/04 (2006. 01) C 0 1 C 1/04 E

請求項の数 3 (全 27 頁)

(21)出願番号	特願2022-503284(P2022-503284)	(73)特許権者	503360115
(86)(22)出願日	令和3年2月16日(2021. 2. 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/JP2021/005767		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87)国際公開番号	W02021/172109	(74)代理人	100149548
(87)国際公開日	令和3年9月2日(2021. 9. 2)		弁理士 松沼 泰史
審査請求日	令和4年7月21日(2022. 7. 21)	(74)代理人	100163496
(31)優先権主張番号	特願2020-30730(P2020-30730)		弁理士 荒 則彦
(32)優先日	令和2年2月26日(2020. 2. 26)	(74)代理人	100161207
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 西澤 和純
		(74)代理人	100147267
			弁理士 大槻 真紀子
		(72)発明者	北野 政明
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立 立大学法人東京工業大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アンモニア合成用触媒、及びアンモニアの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

担体に遷移金属(M)を担持した金属担持物からなり、
 前記担体が、下記一般式(2)で表わされる酸窒素水素化合物であり、前記遷移金属(M)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ことを特徴とするアンモニア合成用触媒。



(前記一般式(2)において、Aは、Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種であり、xは、0.1 ≤ x ≤ 3.5で表わされる数を表し；yは、0.1 ≤ y ≤ 2.0で表わされる数を表し；zは、0.1 ≤ z ≤ 2.0で表わされる数を表し、

Bが、Al、Ga、及びInからなる群から選択される少なくとも1種である場合には、n = 1、m = 2、かつl = 4であり、

Bが、Si、Ge及びSnからなる群から選択される少なくとも1種である場合には、n = 3、m = 1、かつl = 5である。)

【請求項2】

前記遷移金属(M)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に記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項3】

請求項1または2に記載のアンモニア合成用触媒の存在下、窒素と水素とを反応させることを特徴とするアンモニアの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アンモニア合成用触媒、及びアンモニアの製造方法に関する。

本願は、2020年2月26日に、日本に出願された特願2020-030730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 に数質量%の Al_2O_3 と K_2O と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との混合気体を高温高压条件で直接反応させ、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。

10

【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】

また、ペロブスカイト型結晶構造を有する酸窒素水素化物 $BaTi(O_{3-z}H_xN_y)$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物 $BaCeO_3$ を担体とし、Ruを担持してからなる金属担持触媒が報告されている(例えば特許文献2、非特許文献1)。また、Zrをドーブした $BaCeO_3$ を担体とし、Ruを担持してからなる金属担持触媒($Ru/BaCe_{1-x}Y_xO_{3-y}$)が報告されている(例えば非特許文献2)。

20

【0005】

一方、窒素ドーブした $BaCeO_3$ (ペロブスカイト型酸窒化物、 $BaCe_2(O,N)_4$)の合成方法などが報告されているが、それをアンモニア合成用触媒に用いる開示がない。(例えば非特許文献3)。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2006-231229号公報

【特許文献2】国際公開第2015/136953号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Yang, Xiao-Long et al., "Catalysis Communications" 11, p. 867 - 870 (2010)

【非特許文献2】Shimoda, Naohiro et al., "International Journal of Hydrogen Energy" 42, p. 29745 - 29755 (2017)

40

【非特許文献3】Liu, Guo et al. "Journal of Solid State Chemistry" 89, p. 366 - 371 (1990)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

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いという問題がある。

特許文献1に記載されるような担持金属触媒は、通常、活性炭等の炭素質担体や、無機

50

酸化物担体を用いている。しかしながら、これらの担持金属触媒は、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。特許文献 2、非特許文献 1 に記載されるような担持金属触媒は、触媒活性が不十分である。

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。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、酸窒素水素化物を含む組成物に、遷移金属を担持させることにより、触媒性能の向上と安定化とを両立させることができる本発明のアンモニア合成用触媒を見出し、本発明に至った。

10

【0010】

すなわち本発明の要旨は、

[1] 担体に遷移金属 (M) を担持した金属担持物からなり、

前記担体が、下記一般式 (2) で表わされる酸窒素水素化物であり、前記遷移金属 (M) 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ことを特徴とするアンモニア合成用触媒。



(前記一般式 (2) において、A は、Ba 及び Sr からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、x は、0.1 < x < 3.5 で表わされる数を表し; y は、0.1 < y < 2.0 で表わされる数を表し; z は、0.1 < z < 2.0 で表わされる数を表し、

20

B が、Al, Ga、及び In からなる群から選択される少なくとも 1 種である場合には、n = 1、m = 2、かつ l = 4 であり、

B が、Si、Ge 及び Sn からなる群から選択される少なくとも 1 種である場合には、n = 3、m = 1、かつ l = 5 である。)

[2] 前記遷移金属 (M) 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 [1] に記載のアンモニア合成用触媒。

[3] [1] または [2] に記載のアンモニア合成用触媒の存在下、窒素と水素とを反応させることを特徴とするアンモニアの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明の酸窒素水素化物は、アンモニア合成用触媒として用いる場合、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し、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ため、アンモニア合成用触媒として好適である。

また、従来の酸窒化物または酸水素化物の合成方法に比較して、低温の加熱処理工程で、本発明の酸窒素水素化物を含む組成物を合成することができ、生産性とコスト面からも優れている。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】実施例 1 において、粉末の処理条件として様々な加熱処理温度および処理時間で合成した酸窒素水素化物 BaAl₂O_{4-x}N_yH_z 粉末の XRD パターンである。

40

【図 2】実施例 1 に得られた BaAl₂O_{4-x}N_yH_z の昇温脱離スペクトルである。

【図 3】実施例 1 及び 2、比較例 1 におけるアンモニア合成速度の反応温度依存性を示すグラフである。

【図 4】実施例 2、3 ~ 5 において、粉末の処理条件として様々な加熱処理温度および処理時間で合成した酸窒素水素化物 Ba₃SiO_{5-x}N_yH_z 粉末の XRD パターンである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

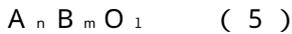
(酸窒素水素化物)

本発明の酸窒素水素化物は、窒素と水素とを下記一般式 (5) で表わされる複合酸化物

50

の酸素サイトにドーブした酸窒素水素化物である。本発明の酸窒素水素化物は、下記一般式(1)で表わされる化合物である。窒素や水素をドーブしていない下記一般式(5)で表わされる複合酸化物と同じ種類の結晶構造を持つことが好ましい。すなわち、本実施形態の酸窒素水素化物は、窒素と水素とを下記一般式(5)で表わされる複合酸化物の酸素サイトにドーブしながら、その複合酸化物の結晶構造を維持していることが好ましい。

【0014】



【0015】

前記一般式(5)において、Aは、Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種であり、Bは、Al、Ga、In、Si、Ge及びSnからなる群から選択される少なくとも1種である。

10

【0016】



【0017】

前記一般式(1)において、Aは、Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種であり、Bは、Al、Ga、In、Si、Ge及びSnからなる群から選択される少なくとも1種であり、nは、1~3の整数であり、mは、1または2であり、lは、4又は5であり、xは、0.1 ≤ x ≤ 3.5で表わされる数を表し；yは、0.1 ≤ y ≤ 2.0で表わされる数を表し；zは、0.1 ≤ z ≤ 2.0で表わされる数を表す。

【0018】

本発明の酸窒素水素化物にドーブされている窒素の量および水素の量は、特に限定がない。一般式(5)で表わされる複合酸化物の結晶構造を維持することが好ましい。

20

x、y、zの関係は、酸窒素水素化物が電荷中性であるように、例えば、 $2x - (3y + z) = 0$ であることが好ましい。

前記一般式(1)において、xは、0.5 ≤ x ≤ 3.5で表わされる数を表し；yは、0.25 ≤ y ≤ 1.8で表わされる数を表し；zは、0.25 ≤ z ≤ 1.8で表わされる数を表すことが好ましい。

前記一般式(1)において、xは、1.0 ≤ x ≤ 3.4で表わされる数を表し；yは、1.0 ≤ y ≤ 1.7で表わされる数を表し；zは、1.0 ≤ z ≤ 1.8で表わされる数を表すことがより好ましい。

30

【0019】

前記ドーブされる窒素及び水素は、本発明の効果を損なわない限り、その一部が、さらに窒素及び水素以外の原子で置換してもよく、具体的には、電子、炭素、ハロゲン原子などを含んでいてもよい。

【0020】

本発明の酸窒素水素化物の具体例としては、例えば、AがBaであり、BがAlである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物；AがBaであり、BがGaである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物；AがBaであり、BがInである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物；AがBaであり、BがSiである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物；AがBaであり、BがGeである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物；AがBaであり、BがSnである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物；AがSrであり、BがAl、Ga、Si及びGeからなる群から選択される少なくとも1種である一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物等が挙げられる。その中で、AがBaであり、BがAlである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物、AがBaであり、BがSiである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物が好ましく、AがBaであり、BがAlである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物がより好ましい。

40

【0021】

AがBaであり、BがAlである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物としては、 $BaAl_2O_{4-x}N_yH_z$ 、 $Ba_3Al_2O_{6-x}N_yH_z$ 、 $Ba_3Al_{17}O_{20-x}N_yH_z$ 、 $Ba_4Al_2O_{7-x}N_yH_z$ 、 $Ba_{17}Al_3O_{7-x}N_yH_z$ 、 $BaAl_4$

50

$O_{7-x}N_yH_z$ 、 $BaAl_{12}O_{19-x}N_yH_z$ 等が挙げられる。その中で、 $BaAl_{12}O_{4-x}N_yH_z$ がより好ましい。

【0022】

AがBaであり、BがGaである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物としては、 $BaGa_2O_{4-x}N_yH_z$ 、 $BaGa_4O_{7-x}N_yH_z$ 、 $Ba_4Ga_2O_{7-x}N_yH_z$ 、 $Ba_3Ga_2O_{6-x}N_yH_z$ 等が挙げられる。

【0023】

AがBaであり、BがInである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物としては、 $BaInO_{2.5-x}N_yH_z$ 、 $Ba_3In_2O_{6-x}N_yH_z$ 、 $Ba_8In_6O_{17-x}N_yH_z$ 、 $Ba_2In_2O_{5-x}N_yH_z$ 、 $Ba_4In_2O_{7-x}N_yH_z$ 、 $Ba_4In_6O_{13-x}N_yH_z$ 等が挙げられる。

10

【0024】

AがBaであり、BがSiである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物としては、 $Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ 、 $Ba_2SiO_{4-x}N_yH_z$ 、 $Ba_2Si_4O_{10-x}N_yH_z$ 、 $Ba_4Si_6O_{16-x}N_yH_z$ 、 $BaSi_4O_{9-x}N_yH_z$ 、 $Ba_5Si_8O_{21-x}N_yH_z$ 、 $Ba_6Si_{10}O_{26-x}N_yH_z$ 、 $BaSiO_{3-x}N_yH_z$ 、 $BaSi_2O_{5-x}N_yH_z$ 等が挙げられる。その中で、 $Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ がより好ましい。

【0025】

AがBaであり、BがGeである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物としては、 $Ba_3GeO_{1-x}N_yH_z$ 、 $BaGe_4O_{9-x}N_yH_z$ 、 $BaGe_2O_{5-x}N_yH_z$ 、 $Ba_{10}Ge_7O_{3-x}N_yH_z$ 、 $BaGeO_{3-x}N_yH_z$ 、 $Ba_3Ge_3O_{9-x}N_yH_z$ 等が挙げられる。

20

【0026】

AがBaであり、BがSnである一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物としては、 $Ba_2SnO_{4-x}N_yH_z$ 、 $BaSnO_{3-x}N_yH_z$ 、 $Ba_3SnO_{1-x}N_yH_z$ 等が挙げられる。

【0027】

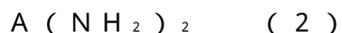
AがSrであり、BがAl、Ga、Si及びGeからなる群から選択される少なくとも1種である一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物としては、 $SrAl_2O_{4-x}N_yH_z$ 、 $SrGa_2O_{4-x}N_yH_z$ 、 $Sr_3SiO_{5-x}N_yH_z$ 、 $Sr_3GeO_{5-x}N_yH_z$ 等が挙げられる。

30

【0028】

(酸窒素水素化物の製造方法)

本発明の下記一般式(1)で表わされる、酸窒素水素化物を製造する方法は、アンモニア雰囲気下、下記一般式(2)で表わされる化合物と下記一般式(3)で表わされる化合物とを加熱する工程を含む。



40

(前記一般式(1)~(3)において、Aは、Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種であり、Bは、Al、Ga、In、Si、Ge及びSnからなる群から選択される少なくとも1種であり、nは、1~3の整数であり、mは、1または2であり、lは、4又は5であり、kは、1又は2であり、jは、1から3であり、xは、0.1~3.5で表わされる数を表し；yは、0.1~2.0で表わされる数を表し；zは、0.1~2.0で表わされる数を表す。)

【0029】

本発明の製造方法の生成物である、上記一般式(1)で表わされる、酸窒素水素化物の好ましい態様及び具体例は、上述の本発明の酸窒素水素化物と同様である。

【0030】

50

本発明の製造方法の原料である、上記一般式(2)で表わされる化合物として、例えば、 $Ba(NH_2)_2$ 、 $Sr(NH_2)_2$ が挙げられる。

本発明の製造方法の原料である、上記一般式(3)で表わされる化合物として、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SnO 、 In_2O_3 、 GeO_2 等が挙げられる。

【0031】

本発明の一実施形態の上記一般式(1)で表わされる酸窒素水素化物の製造方法は、アンモニア雰囲気下、 $Ba(NH_2)_2$ または $Sr(NH_2)_2$ の金属アミド化合物と上記一般式(1)においてBで表わされる元素の酸化物(例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2)とを加熱する工程を含む。詳細な製造方法は、後述の各実施形態で説明する。例えば、上記金属アミド化合物と上記酸化物とを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物を、アンモニア雰囲気において加熱処理を行う加熱処理工程とを含む。また、混合工程の前に、さらに上記金属アミド化合物を脱水処理する前処理工程をさらに含むことが好ましい。その場合、前記混合工程は、脱水処理した上記酸化物をArグローブボックス中などの希ガス雰囲気中で混合することが好ましい。

10

【0032】

前記脱水処理工程として、例えば、300 以上900 未満、好ましく400 以上800 未満、より好ましく500 以上700 未満で真空加熱処理する方法が挙げられる。

前記加熱処理として、例えば、アンモニア気流中で300 以上900 未満で1~50時間、好ましくは300 以上900 未満で2~30時間、より好ましくは400 以上900 未満で5~20時間加熱処理する方法が挙げられる。

20

上記一般式(1)で表わされる化合物を製造する場合、上記酸化物と金属アミド化合物との原料仕込み比としては、元素Aと元素Bとのモル比(A:B)は、 $0.5 \times n : m \sim 1.5 \times n : m$ (mol/mol)になるよう混合することが好ましく、 $0.8 \times n : m \sim 1.2 \times n : m$ であることがより好ましく、 $0.9 \times n : m \sim 1.1 \times n : m$ であることがさらに好ましい。このA、B、n、mは、上記一般式(1)のA、B、n、mと同じ意味である。

【0033】

使用する上記金属アミドの原料の形態および上記酸化物の原料の形態は、粉末であることが好ましい。例えば、上記金属アミドは、市販の物が挙げられる。上記金属アミドは、以下の手順で合成することができる。純度99.99%の金属A(Aは、Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種である。)を耐圧容器に入れ、-50 程度に冷却しながらアンモニアガスを容器に導入し、金属Aを溶解させた。-50 で1時間攪拌した後、室温に戻した。

30

その後、容器をオイルバスに浸し、攪拌しながら100 で1時間保持した後室温まで冷却した。冷却後容器内に残留するアンモニアガスを排気し、上記金属アミドが得られる。

【0034】

以下、本発明の第一実施形態及び第二実施形態を例として、本発明の酸窒素水素化物、それを担当として遷移金属を担持した金属担持物、担持金属触媒、アンモニア合成用触媒、アンモニア合成用触媒を詳細に説明する。また、本発明の第一実施態様及び第二実施態様を例として、そのアンモニア合成用触媒を用いるアンモニアの製造方法、本発明の酸窒素水素化物の製造方法を詳細に説明する。ただし、本発明は前記実施形態に限定されることなく、種々の形態を採り得る。

40

【0035】

「第一実施形態」

(第13族典型元素を含む酸窒素水素化物)

本実施形態の酸窒素水素化物は、窒素と水素とを下記一般式(6)で表わされる複合酸化物の酸素サイトにドーブした酸窒素水素化物である。本発明の酸窒素水素化物は、下記一般式(7)で表わされる化合物である。窒素や水素をドーブしていない下記一般式(6

50

)で表わされる複合酸化物と同じ種類の結晶構造を持つことが好ましい。すなわち、本実施形態の酸窒素水素化物は、窒素と水素とを下記一般式(6)で表わされる複合酸化物の酸素サイトにドーブしながら、その複合酸化物の結晶構造を維持していることが好ましい。



(前記一般式(7)において、Bは、Al、Ga、及びInからなる群から選択される少なくとも1種であり、A、x、y、zは、一般式(1)中のA、x、y、zと同じ意味である。)

【0036】

上記一般式(7)で表わされる化合物は、上記一般式(1)で表わされる化合物において、nは、1であり、mは、2であり、lは、4であり、Bは、Al、Ga、及びInからなる群から選択される少なくとも1種である場合の化合物である。

【0037】

本実施形態の酸窒素水素化物にドーブされている窒素の量および水素の量は、 $A B_2 O_4$ の結晶構造を維持することができれば、特に限定がない。

x、y、zの関係は、酸窒素水素化物が電荷中性であるように、例えば、 $2x - (3y + z) = 0$ であることが好ましい。

前記一般式(7)において、xは、0.5 ≤ x ≤ 1.6で表わされる数を表し；yは、0.25 ≤ y ≤ 0.8で表わされる数を表し；zは、0.25 ≤ z ≤ 0.8で表わされる数を表すことが好ましい。

前記一般式(7)において、xは、1.0 ≤ x ≤ 1.4で表わされる数を表し；yは、0.4 ≤ y ≤ 0.6で表わされる数を表し；zは、0.3 ≤ z ≤ 0.5で表わされる数を表すことがより好ましい。

例えば、後述の実施例で $B a A l_2 O_{4-x} N_y H_z$ で表わされる酸窒素水素化物を合成した。

【0038】

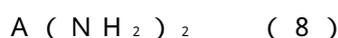
前記ドーブされる窒素及び水素は、本発明の効果を損なわない限り、その一部が、さらに窒素及び水素以外の原子で置換してもよく、具体的には、電子、炭素、ハロゲン原子などを含んでいてもよい。

【0039】

(酸窒素水素化物の製造方法)

本実施形態の上記一般式(7)で表わされる酸窒素水素化物の製造方法は、アンモニア雰囲気下、下記一般式(8)で表わされる金属アミドと下記一般式(9)で表わされる第13族元素の酸化物とを加熱する工程を含む。詳細な製造方法は、後述の実施例で説明する。本実施形態の酸窒素水素化物 $A B_2 O_{4-x} N_y H_z$ の製造方法は、例えば、 $A(NH_2)_2$ と $B_2 O_3$ とを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物を、アンモニア雰囲気において加熱処理を行う加熱処理工程とを含む。また、混合工程の前に、さらに $A(NH_2)_2$ を脱水処理する前処理工程をさらに含むことが好ましい。その場合、前記混合工程は、脱水処理した $A(NH_2)_2$ と $B_2 O_3$ とをArグローブボックス中などの希ガス雰囲気で混合することが好ましい。

【0040】



【0041】



【0042】

上記一般式(8)、(9)において、A、Bは、上記一般式(7)中のA、Bと同じ意味である。

【0043】

前記脱水処理工程として、例えば、300 以上900 未満、好ましく400 以上

10

20

30

40

50

800 未満、より好ましく500 以上700 未満で真空加熱処理する方法が挙げられる。

前記加熱処理として、例えば、アンモニア気流中で300 以上900 未満で1～50 時間、好ましくは400 以上900 未満で2～50 時間、より好ましくは500 以上900 未満で5～25 時間加熱処理する方法が挙げられる。

AとBとのモル比(A:B)は、0.8:2.0～1.2:2.0(mol/mol)になるよう混合することが好ましく、0.9:2.0～1.1:2.0であることがより好ましく、0.95:2.0～1.05:2.0であることがさらに好ましい。

【0044】

使用する原料A(NH₂)₂の形態および原料B₂O₃の形態は、粉末であることが好ましい。例えば、市販の高純度化学社製のAl₂O₃粉末(平均粒子径:2～3 μm)が挙げられる。Ba(NH₂)₂は、以下の手順で合成することができる。金属Ba(アルドリッチ社製、純度99.99%)を耐圧容器に入れ、-50 程度に冷却しながらアンモニアガスを前記容器に導入することにより、金属Baを溶解させた。得られた溶解物を-50 で1時間攪拌した後、室温に戻した。その後、得られた溶解物を含む前記容器をオイルバスに浸し、攪拌しながら100 で1時間保持した後室温まで冷却した。次いで、冷却後、当該容器内に残留するアンモニアガスを排気することにより、Ba(NH₂)₂を得た。

【0045】

本実施形態の酸窒素水素化物は、アンモニア雰囲気下、A(NH₂)₂とB₂O₃とを加熱することによって得られた酸窒素水素化物が好ましい。A(NH₂)₂とB₂O₃とを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物を、アンモニア雰囲気において加熱処理を行う加熱処理工程とを含む製造方法で得られた酸窒素水素化物がより好ましい。前記混合工程の前に、さらにB₂O₃を脱水処理する前処理工程をさらに含むことが好ましい。その場合、前記混合工程は、脱水処理したB₂O₃とA(NH₂)₂とをArグローブボックス中などの希ガス雰囲気中で混合することが好ましい。その他、好ましい加熱処理温度、好ましい加熱時間、好ましい原料の仕込み量比等は、上記製造方法と同じである。

【0046】

<酸窒素水素化物に含まれる窒素および水素の定量>

合成した酸窒素水素化物A₂B₂O_{4-x}N_yH_zを、昇温脱離分析装置(BELCAT A)で分析し、脱離した窒素および水素の量を求めることができる。脱離した窒素および水素の量の結果に基づき、酸窒素水素化物に含まれる窒素および水素の割合が得られる。例えば、後の実施例において、昇温脱離分析装置(BELCAT A)で分析した結果に基づき、800 で合成したBaAl₂O_{4-x}N_yH_zの組成は、BaAl₂O_{3.7}N_{0.17}H_{0.09}であった。

【0047】

(金属担持物)

本実施形態の金属担持物は、担体に遷移金属(M)を担持したものである。前記担体が、窒素と水素とをA₂B₂O₄の酸素サイトにドーブした酸窒素水素化物を含む組成物である。本実施形態の金属担持物は、担体に遷移金属(M)を担持したものである。前記担体が、上記一般式(7)で表わされる酸窒素水素化物を含む組成物である。前記担体が、前記説明した本実施形態の酸窒素水素化物を含む組成物であることが好ましい。前記遷移金属(M)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ことが好ましい。

前記遷移金属の担持量は、特に限定はされないが、通常、前記担体100質量部に対して、0.01質量部(0.01質量%)以上、好ましく0.5質量部(0.5質量%)以上、より好ましくは1質量部(1質量%)以上、更に好ましくは2質量部(2質量%)以上であり、通常50質量部(50質量%)以下、好ましく30質量部(30質量%)以下、より好ましくは20質量部(20質量%)以下、更に好ましくは10質量部(10質量%)以下、

10

20

30

40

50

%) 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、担持量とコストとが見合った本発明の効果が得られる。

本実施形態の金属担持物は、担体に遷移金属 (M) を担持したものである。前記担体がアンモニア雰囲気下、 B_2O_3 と $A(NH_2)_2$ とを加熱することによって得られた酸窒素水素化物を含む組成物であることが好ましい。 B_2O_3 と $A(NH_2)_2$ とを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物を、アンモニア雰囲気において加熱処理を行う加熱処理工程とを含む製造方法で得られた酸窒素水素化物を含む組成物がより好ましい。前記混合工程の前に、さらに B_2O_3 を脱水処理する前処理工程をさらに含むことが好ましい。その場合、前記混合工程は、脱水処理した B_2O_3 と $A(NH_2)_2$ とを Ar グローブボックス中などの希ガス雰囲気中で混合することが好ましい。その他、好ましい加熱処理温度、好ましい加熱時間、好ましい原料の仕込み量比等は、上記製造方法と同じである。

10

【0048】

< 遷移金属 >

本実施形態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族又は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、アンモニア合成用触媒をアンモニア合成用触媒として用いた際に、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。

20

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て用いてもよい。またこれらの元素の金属間化合物、例えば、 Co_3Mo_3N 、 Fe_3Mo_3N 、 Ni_2Mo_3N 、 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。

【0049】

< 酸窒素水素化物への遷移金属 (M) の担持方法 >

酸窒素水素化物への遷移金属 (M) の担持方法は特に限定されないが、例えば、前記の方法で得られた粉末状酸窒素水素化物 ($AB_2O_{4-x}N_yH_z$) と、担持される金属の化合物とをシリカガラス管内に挿入し、真空中にて50 以上90 以下で0.5~4時間加熱し、その後引き続き100 以上150 以下で0.5~4時間加熱することにより、粉末状 $AB_2O_{4-x}N_yH_z$ の表面に担持される金属化合物を付着させた。最後に150 以上300 以下で0.5~5時間加熱し、金属化合物を熱分解することにより、 $AB_2O_{4-x}N_yH_z$ に遷移金属 (M) を固定した担持物 (以下、 $M/AB_2O_{4-x}N_yH_z$) を得ることができる。

30

【0050】

例えば、遷移金属 (M) がそれぞれRu、Co、Feである遷移金属化合物 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Fe_2(CO)_9$ を用いて、金属担持物Ru担持 $AB_2O_{4-x}N_yH_z$ ($Ru/AB_2O_{4-x}N_yH_z$ と略記)、Co担持 $AB_2O_{4-x}N_yH_z$ ($Co/AB_2O_{4-x}N_yH_z$ と略記)、Fe担持 $AB_2O_{4-x}N_yH_z$ ($Fe/AB_2O_{4-x}N_yH_z$ と略記) を合成することができる。

40

【0051】

< 金属担持物の形状 >

本実施形態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、1nm以上、10 μ m以下である。

本実施形態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、1nm以上、100nm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増える点で有利な20nm以下、よ

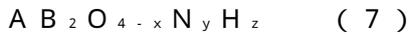
50

り好ましくは10nm以下である。

【0052】

(担持金属触媒)

本実施形態の担持金属触媒は、上記金属担持物からなるものである。本実施形態の担持金属触媒は、遷移金属と前記遷移金属を担持する担体とを含み、前記担体が、下記一般式(7)で表わされる酸窒素水素化物を含む組成物である。



(前記一般式(7)において、Aは、Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種であり、Bは、Al、GaおよびInからなる群から選択される少なくとも1種であり、xは、0.2 ≤ x ≤ 2.0で表わされる数を表し；yは、0.1 ≤ y ≤ 1.0で表わされる数を表し；zは、0.1 ≤ z ≤ 1.0で表わされる数を表す。)

10

【0053】

(アンモニア合成用触媒)

本発明のアンモニア合成用触媒は、担体に遷移金属(M)を担持したものである。前記担体が、窒素と水素とを $A B_2 O_4$ の酸素サイトにドーブした酸窒素水素化物を含む組成物である。本実施形態のアンモニア合成用触媒は、遷移金属と前記遷移金属を担持する担体とを含み、前記担体が、下記一般式(7)で表わされる酸窒素水素化物を含む組成物である。前記担体が、前記説明した本実施形態の酸窒素水素化物を含む組成物であることが好ましい。



(前記一般式(7)において、Aは、Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種であり、Bは、Al、GaおよびInからなる群から選択される少なくとも1種であり、xは、0.2 ≤ x ≤ 2.0で表わされる数を表し；yは、0.1 ≤ y ≤ 1.0で表わされる数を表し；zは、0.1 ≤ z ≤ 1.0で表わされる数を表す。)

20

【0054】

前記窒素と水素とは、本発明の効果を損ねない限り、その一部が、さらに窒素および水素の両者以外の原子を含んでいてもよく、具体的には、電子、炭素、ハロゲン原子などを含んでいてもよい。

【0055】

<遷移金属>

本実施形態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族又は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、アンモニア合成用触媒をアンモニア合成用触媒として用いた際に、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。

30

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、 $Co_3 Mo_3 N$ 、 $Fe_3 Mo_3 N$ 、 $Ni_2 Mo_3 N$ 、 $Mo_2 N$ 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。

40

【0056】

(アンモニア合成用触媒の製造方法)

本発明のアンモニア合成用触媒は、担体に遷移金属(M)を担持したものである。前記担体が、窒素と水素とを $A B_2 O_4$ の酸素サイトにドーブした酸窒素水素化物を含む組成物である。本実施形態のアンモニア合成用触媒は、前記酸窒素水素化物を含む組成物を含む前記担体に、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、前記担体に対し、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

50

化合物)を担持させて製造する。

【0057】

本実施形態のアンモニア合成用触媒の原料となる、前記酸窒素水素化物の組成物は、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。

【0058】

本実施形態で用いられる前記酸窒素水素化物組成物に、水素雰囲気中において200～500程度数時間、例えば、3402時間に加熱する前処理を行った後、後述の遷移金属担持工程で前記遷移金属を担持させることができる。

前記担体予め水素雰囲気下で加熱した試料を用いて製造した触媒では、例えば、アンモニア合成反応に用いられる場合、反応開始後すぐに高い活性が得られる。

10

【0059】

本実施形態で用いられる前記担体に遷移金属(M)を担持する方法は、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、前記担体に担持させた後、遷移金属に変換する方法が用いられる。

【0060】

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。

20

例えばRu化合物としては、トリルテニウムドデカカルボニル $[Ru_3(CO)_{12}]$ 、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) $[RuCl_2(PPh_3)_4]$ 、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II) $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ 、トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III) $[Ru(acac)_3]$ 、ルテノセン $[Ru(C_5H_5)]$ 、ニトロシル硝酸ルテニウム $[Ru(NO)(NO_3)_3]$ 、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。トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III) $[Ru(acac)_3]$ が好ましい。

【0061】

Fe化合物としては、ペンタカルボニル鉄 $[Fe(CO)_5]$ 、ドデカカルボニル三鉄 $[Fe_3(CO)_{12}]$ 、ノナカルボニル鉄 $[Fe_2(CO)_9]$ 、テトラカルボニル鉄ヨウ化物 $[Fe(CO)_4I_2]$ 、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III) $[Fe(acac)_3]$ 、フェロセン $[Fe(C_5H_5)_2]$ 、酸化鉄、硝酸鉄、塩化鉄 $(FeCl_3)$ 等が挙げられる。

30

【0062】

Co化合物としては、コバルトオクタカルボニル $[Co_2(CO)_8]$ 、トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III) $[Co(acac)_3]$ 、コバルト(II)アセチルアセトナト $[Co(acac)_2]$ 、コバルトセン $[Co(C_5H_5)_2]$ 、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。

これらの遷移金属化合物のうち、 $[Ru_3(CO)_{12}]$ 、 $[Fe(CO)_5]$ 、 $[Fe_3(CO)_{12}]$ 、 $[Fe_2(CO)_9]$ 、 $[Co_2(CO)_8]$ 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、本実施形態のアンモニア合成用触媒を製造する上で、後述する還元処理を省略できる点で好ましい。

40

【0063】

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、用いる前記担体100質量部に対して、通常0.01質量部(0.01質量%)以上、好ましくは2質量部(2質量%)以上、好ましくは10質量部(10質量%)以上、より好ましくは20質量部(20質量%)以上であり、通常50質量部(50質量%)以下、好ましくは40質量部(40質量%)以下、より好

50

ましくは30質量部(30質量%)以下である。

【0064】

前記遷移金属化合物を担体に担持させる方法としては、具体的には例えば、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。

【0065】

物理的混合法は、前記担体と、前記遷移金属化合物とを固体混合した後に窒素、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。このときの加熱温度は特に限定はされないが、通常200以上、600以下である。加熱時間は特に限定されないが、通常2時間以上が望ましい。

【0066】

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、本実施形態のアンモニア合成用触媒となる。

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、遷移金属化合物を、通常還元することにより、本実施形態のアンモニア合成用触媒となる。

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金属水素化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。

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、水素を含むガス中に行なう場合、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、本実施形態のアンモニア合成用触媒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、前記金属水素化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。

【0067】

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、好ましくは700未満で行うとよい。より好ましくは400以上700未満で行うとよい。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、0.01MPa以上、10MPa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。

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1MPa以上で行う場合は、1時間以上が好ましい。

【0068】

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、前述の還元処理方法と同様に、固体混合物に含まれている遷移金属化合物を、通常の方法で還元することにより、本実施形態のアンモニア合成用触媒となる。

【0069】

前記酸窒素水素化物及び前記遷移金属以外の成分としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、活性炭、グラファイト、 SiC などを前記酸窒素水素化物の担体としてさらに含んでいてもよい。

【0070】

本実施形態のアンモニア合成用触媒は、通常の成型技術を用い成型体として使用するこ

10

20

30

40

50

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、八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。

【0071】

本実施形態のアンモニア合成用触媒を用いる際、その反応活性は特に限定はされないが、反応温度300、反応圧力0.9MPaにおけるアンモニアの生成速度を例に取った場合で、1.0mmol/g・h以上であることが好ましく、2.0mmol/g・h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、3.0mmol/g・h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、5.0mmol/g・h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

【0072】

以下に本実施形態のアンモニア合成用触媒を用いたアンモニアの製造方法について記す。

【0073】

(アンモニアの製造方法)

本実施形態のアンモニアの製造方法(以下、本実施形態の製造方法ということがある)は、本実施形態の担持金属触媒又は本実施形態のアンモニア合成用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。

20

【0074】

本実施形態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。

本実施形態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。

30

本実施形態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。

【0075】

本実施形態の製造方法における反応圧力は、特に限定はされないが、窒素と水素とを含む混合ガスの圧力で、通常0.01MPa以上、好ましくは0.1MPa以上、通常20MPa以下、好ましくは15MPa以下、より好ましくは10MPa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。

40

【0076】

本実施形態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、脱水材を用いる方法、深冷分離する方法や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。

本実施形態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、本実施形態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、窒素と水素との混合ガス中の総水分含有量が100ppm以下、好ましくは、50ppm以下であることが好ましい。

【0077】

本実施形態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

50

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類の反応器、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。

水素と窒素と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。

10

【0078】

本実施形態のアンモニアの製造方法においては、本実施形態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。

【0079】

「第二実施形態」

(第14族典型元素を含む酸窒素水素化物)

本実施形態の酸窒素水素化物は、窒素と水素とを下記一般式(10)で表わされる複合酸化物の酸素サイトにドーブした酸窒素水素化物である。本願発明の酸窒素水素化物は、下記一般式(11)で表わされる化合物である。窒素や水素をドーブしていない下記一般式(10)で表わされる複合酸化物と同じ種類の結晶構造を持つことが好ましい。すなわち、本実施形態の酸窒素水素化物は、窒素と水素とを下記一般式(10)で表わされる複合酸化物の酸素サイトにドーブしながら、その複合酸化物の結晶構造を維持していることが好ましい。

20



(前記一般式(7)において、Bは、Si、Ge及びSnからなる群から選択される少なくとも1種であり、A、x、y、zは、一般式(1)中のA、x、y、zと同じ意味である。)

【0080】

上記一般式(11)で表わされる化合物は、上記一般式(1)で表わされる化合物において、nは、3であり、mは、1であり、lは、5であり、Bは、Si、Ge及びSnからなる群から選択される少なくとも1種である場合の化合物である。

30

【0081】

本実施形態の酸窒素水素化物にドーブされている窒素の量および水素の量は、 $A_3B O_5$ の結晶構造を維持することができるのであれば、特に限定がない。

x、y、zの関係は、酸窒素水素化物が電荷中性であるように、例えば、 $2x - (3y + z) = 0$ であることが好ましい。

前記一般式(1)において、xは、0.1 ≤ x ≤ 3.5で表わされる数を表し；yは、0.1 ≤ y ≤ 2.0で表わされる数を表し；zは、0.1 ≤ z ≤ 2.0で表わされる数を表すことが好ましい。

40

前記一般式(1)において、xは、2.0 ≤ x ≤ 3.5で表わされる数を表し；yは、1.0 ≤ y ≤ 2.0で表わされる数を表し；zは、1.0 ≤ z ≤ 2.0で表わされる数を表すことがより好ましい。

例えば、後述の実施例で $B a_3 S i O_{5-x} N_y H_z$ で表わされる酸窒素水素化物を合成した。

【0082】

前記ドーブされる窒素及び水素は、本発明の効果を損なわない限り、その一部が、さらに窒素及び水素の両者以外の原子で置換してしてもよく、具体的には、電子、炭素、ハロゲン原子などを含んでいてもよい。

50

【 0 0 8 3 】

(酸窒素水素化物の製造方法)

本実施形態の上記一般式 (1 1) で表わされる酸窒素水素化物の製造方法は、アンモニア雰囲気下、下記一般式 (8) で表わされる金属アミドと下記一般式 (1 2) で表わされる第 1 4 族元素の酸化物とを加熱する工程を含む。詳細な製造方法は、後述の実施例で説明する。本実施形態の酸窒素水素化物 $A_3B O_{5-x} N_y H_z$ の製造方法は、例えば、 $A(NH_2)_2$ と BO_2 とを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物を、アンモニア雰囲気において加熱処理を行う加熱処理工程とを含む。また、混合工程の前に、さらに $A(NH_2)_2$ を脱水処理する前処理工程をさらに含むことが好ましい。その場合、前記混合工程は、脱水処理した $A(NH_2)_2$ と BO_2 とを Ar グローブボックス中などの希ガス雰囲気中で混合することが好ましい。

10

【 0 0 8 4 】

$A(NH_2)_2$ (8)

【 0 0 8 5 】

BO_2 (1 2)

【 0 0 8 6 】

上記一般式 (8)、(1 3) において、 A 、 B は、上記一般式 (1 1) 中の A 、 B と同じ意味である。

【 0 0 8 7 】

前記脱水処理工程として、例えば、300 以上900 未満、好ましく400 以上800 未満、より好ましく500 以上700 未満で真空加熱処理する方法が挙げられる。

20

前記加熱処理として、例えば、アンモニア気流中で300 以上900 未満で1~24時間、好ましくは300 以上700 未満で2~12時間、より好ましくは400 以上700 未満で2~6時間加熱処理する方法が挙げられる。

A と B とのモル比 ($A : B$) は、2.4 : 1 ~ 3.6 : 1 (mol/mol) になるよう混合することが好ましく、2.7 : 1 ~ 3.3 : 1 であることがより好ましく、2.85 : 1 ~ 3.15 : 1 であることがさらに好ましい。

【 0 0 8 8 】

使用する原料 $A(NH_2)_2$ の形態および原料 BO_2 の形態は、粉末であることが好ましい。例えば、市販の Aldrich 社製の SiO_2 粉末 (平均粒子径: 10nm 未満) が挙げられる。 $Ba(NH_2)_2$ は、第一実施形態と同様な方法で製造することができる。

30

【 0 0 8 9 】

本実施形態の酸窒素水素化物は、アンモニア雰囲気下、 $A(NH_2)_2$ と BO_2 とを加熱することによって得られた酸窒素水素化物が好ましい。 $A(NH_2)_2$ と BO_2 とを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物を、アンモニア雰囲気において加熱処理を行う加熱処理工程とを含む製造方法で得られた酸窒素水素化物がより好ましい。前記混合工程の前に、さらに BO_2 を脱水処理する前処理工程をさらに含むことが好ましい。その場合、前記混合工程は、脱水処理した $A(NH_2)_2$ と BO_2 とを Ar グローブボックス中などの希ガス雰囲気中で混合することが好ましい。その他、好ましい加熱処理温度、好ましい加熱時間、好ましい原料の仕込み量比等は、上記製造方法と同じである。

40

【 0 0 9 0 】

< 酸窒素水素化物に含まれる窒素および水素の定量 >

合成した酸窒素水素化物 $A_3B O_{5-x} N_y H_z$ を、昇温脱離分析装置 (BELCAT A) で分析し、脱離した窒素および水素の量を求めることができる。脱離した窒素および水素の量の結果に基づき、酸窒素水素化物に含まれる窒素および水素の割合が得られる。例えば、後の実施例において、昇温脱離分析装置 (BELCAT A) で分析した結果に基づき、600 で合成した $A_3B O_{5-x} N_y H_z$ の組成は、 $A_3B O_{1.62} N_{1.6} H_{1.77}$ であった。

50

【0091】

(金属担持物)

本実施形態の金属担持物は、担体に遷移金属(M)を担持したものである。前記担体が、窒素と水素とを $A_3B O_5$ の酸素サイトにドーブした酸窒素水素化物を含む組成物である。前記担体が、上記一般式(11)で表わされる酸窒素水素化物を含む組成物である。前記担体が、前記説明した本実施形態の酸窒素水素化物を含む組成物であることが好ましい。前記遷移金属(M)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ことが好ましい。

前記遷移金属の種類、酸窒素水素化物への遷移金属(M)の担持方法、その担持量、金属担持物の製造方法、金属担持物の形状は、第一実施形態と同様である。

10

【0092】

(担持金属触媒)

本実施形態の担持金属触媒は、上記金属担持物からなるものである。本実施形態の担持金属触媒は、遷移金属と前記遷移金属を担持する担体とを含み、前記担体が、下記一般式(11)で表わされる酸窒素水素化物を含む組成物である。



(前記一般式(11)において、Aは、Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種であり、Bは、Si、Ge及びSnからなる群から選択される少なくとも1種であり、xは、0.1 x 3.5で表わされる数を表し；yは、0.1 y 2.0で表わされる数を表し；zは、0.1 z 2.0で表わされる数を表す。)

20

【0093】

(アンモニア合成用触媒)

本発明のアンモニア合成用触媒は、担体に遷移金属(M)を担持したものである。前記担体が、窒素と水素とを $A_3B O_5$ の酸素サイトにドーブした酸窒素水素化物を含む組成物である。本実施形態のアンモニア合成用触媒は、遷移金属と前記遷移金属を担持する担体とを含み、前記担体が、下記一般式(11)で表わされる酸窒素水素化物を含む組成物である。前記担体が、前記説明した本実施形態の酸窒素水素化物を含む組成物であることが好ましい。



(前記一般式(11)において、Aは、Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種であり、Bは、Si、Ge及びSnからなる群から選択される少なくとも1種であり、xは、0.1 x 3.5で表わされる数を表し；yは、0.1 y 2.0で表わされる数を表し；zは、0.1 z 2.0で表わされる数を表す。)

30

【0094】

前記窒素および水素は、本発明の効果を損ねない限り、その一部が、さらに窒素および水素の両者以外の原子を含んでいてもよく、具体的には、電子、炭素、ハロゲン原子などを含んでいてもよい。

【0095】

本実施形態において用いられる遷移金属は、第一実施形態の遷移金属と同じである。

【0096】

(アンモニア合成用触媒の製造方法)

本実施形態のアンモニア合成用触媒は、担体に遷移金属(M)を担持したものである。前記担体が、窒素と水素とを $A_3B O_5$ の酸素サイトにドーブした酸窒素水素化物を含む組成物である。本実施形態のアンモニア合成用触媒は、前記酸窒素水素化物を含む組成物を含む前記担体に、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、前記担体に対し、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。

本実施形態のアンモニア合成用触媒は、第一実施形態と同じ方法で製造することができる。

40

【0097】

50

前記酸窒素水素化物及び前記遷移金属以外の成分としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、活性炭、グラファイト、 SiC などを前記酸窒素水素化物の担体としてさらに含んでもよい。

【0098】

本実施形態のアンモニア合成用触媒は、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。

【0099】

本実施形態のアンモニア合成用触媒を用いる際、その反応活性は特に限定はされないが、反応温度300、反応圧力0.9MPaにおけるアンモニアの生成速度を例に取った場合で、1.0mmol/g・h以上であることが好ましく、2.0mmol/g・h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、3.0mmol/g・h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、5.0mmol/g・h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

【0100】

(アンモニアの製造方法)

本実施形態のアンモニアの製造方法は、本実施形態のアンモニア合成用触媒を用いる以外は、第一実施形態のアンモニアの製造方法と同じである。

20

【0101】

本実施形態のアンモニアの製造方法においては、本実施形態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。

【実施例】

【0102】

以下に、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。 NH_3 の生成量をガスクロマトグラフにより、又は生成した NH_3 を硫酸水溶液中に溶解させ、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生成速度を求めることによりアンモニア合成活性の評価を行った。

30

【0103】

(イオンクロマトグラム分析)

反応容器から排出されたアンモニアガスを、5mM硫酸水溶液に溶解させ、捕捉したアンモニウムイオン(NH_4^+)をイオンクロマトグラフにより分析した。分析条件は以下の通り。

【0104】

[測定条件]

装置：島津製作所社製 Prominence

検出器：電気伝導度検出器CDD-10Avp (島津製作所社製)

カラム：イオンクロマトグラム用カラムIC-C4 (島津製作所社製)

溶離液：3.0mM シュウ酸 + 2.0mM 18-クラウン-6-エーテル水溶液

流速：1.0 mL/分

カラム温度：40

40

【0105】

(実施例1)

(アンモニア合成用触媒の調製)

[$\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot x\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末の合成]

Al_2O_3 を600で真空加熱処理することで表面に吸着している水などを除去し、脱水処理した Al_2O_3 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ とを Ar グローブボックス中で、メノウ乳鉢を用いて混合した。この時、 Ba と Al とのモル比が1:2になるように混ぜた。得られ

50

た粉体を流量 100 mL/min の NH_3 気流中で、2 時間で 800°C に昇温し、 800°C で 20 時間加熱処理を行うことにより、本実施例の $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末を得た。

図 1 に示すように、 600°C 、6 時間で合成した場合には、目的の BaAl_2O_4 相が得られなかった。一方、 800°C 、6 時間で合成した場合には、目的の BaAl_2O_4 相の存在が確認できた。さらに、 800°C 、20 時間で合成した本実施例では、ほぼ単相の BaAl_2O_4 相が得られた。

【0106】

< $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に含まれる窒素および水素の定量 >

本実施例で合成した $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を、昇温脱離分析装置 (BELCAT A) で分析した結果を図 2 に示す。

図 2 に示すように、窒素及び水素が 550°C 付近から脱離し始め、 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 中に窒素及び水素が含まれていることが確認できた。窒素は 900°C でも完全に脱離しきっていないため、 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 中のすべての窒素を定量することは難しいが、およその含有量を見積もると、組成は $\text{BaAl}_2\text{O}_{3.7}\text{N}_{0.17}\text{H}_{0.09}$ であることがわかった。

【0107】

[$\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ への Ru の担持]

本実施例で合成した粉末状 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 0.50 g と、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Aldrich 社製、99%) 0.056 g ($\text{Ba}_3\text{SiO}_5-x\text{N}_y\text{H}_z$ に対し、担持される金属 Ru として 5 質量% に相当) とをシリカガラス管内に挿入し、これを真空中にて 70°C で 1 時間加熱し、その後引き続き 120°C で 1 時間加熱により、粉末状 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ の表面に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を付着させた。このようにして得られた粉末状物質を最後に 250°C で 2 時間加熱し、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を熱分解することにより、 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に Ru を固定した担持物 (以下、 $\text{Ru}/\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$) を得た。

以下で、前記アンモニア合成用触媒を用いて、アンモニア合成を行なった。

【0108】

[Ru 担持 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

前記 $\text{Ru}/\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行った。前記 $\text{Ru}/\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 0.1 g を SUS 製反応管に詰め、これを備えた固定床流通式反応装置を用いて反応を行った。原料の窒素ガスと水素ガスとの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であった。この反応時の原料ガスの流量については、窒素ガスが 15 mL/min であり、水素ガスが 45 mL/min (計 60 mL/min) であった。またこの反応時の反応圧力は 0.9 MPa であり、反応温度は 300°C であり、反応時間は 30 時間であった。

【0109】

< アンモニアの生成速度 >

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、前記ガス中のアンモニアを溶解させ、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前記の方法により定量した。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定した結果、 $\text{Ru}/\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ は、既存の Ru 触媒である Cs-Ru/MgO よりもすべての反応温度条件で遙かに高い触媒活性を示した (図 3 に示す)。 300°C でのアンモニア生成速度は $8.4 \text{ mmol/g}\cdot\text{hr}$ であった。この値は、Cs-Ru/MgO ($0.55 \text{ mmol/g}\cdot\text{hr}$) よりもはるかに高い値である。結果を表 1 に示した。

【0110】

(実施例 2)

(アンモニア合成用触媒の調製)

[$Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ 粉末の合成]

SiO_2 を $600^\circ C$ で真空加熱処理することで表面に吸着している水などを除去し、脱水処理した SiO_2 と $Ba(NH_2)_2$ とを Ar グローブボックス中で、メノウ乳鉢を用いて混合した。この時、 Ba と Si とのモル比が $3:1$ になるように混ぜた。得られた粉末を流量 $100 mL/min$ の NH_3 気流中で、2 時間で $600^\circ C$ に昇温し、 $600^\circ C$ で 6 時間加熱処理を行うことにより、 $Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ 粉末を得た。

【 0 1 1 1 】

[$Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ への Ru の担持]

前記の方法で得られた粉末状 $Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ $0.50 g$ と、 $Ru_3(CO)_{12}$ ($Al\ drich$ 社製、 99%) $0.056 g$ ($Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ に 10 対し、担持される金属 Ru として 5 質量%に相当) とをシリカガラス管内に挿入し、これを真空中にて $70^\circ C$ で 1 時間加熱し、その後引き続き $120^\circ C$ で 1 時間加熱することにより、粉末状 $Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ の表面に $Ru_3(CO)_{12}$ を付着させた。このようにして得られた粉末状物質を最後に $250^\circ C$ で 2 時間加熱し、 $Ru_3(CO)_{12}$ を熱分解することにより、 $Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ に Ru を固定した担持物 (以下、 $Ru/Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$) を得た。以下で、前記アンモニア合成用触媒を用いて、アンモニア合成を行なった。

【 0 1 1 2 】

[Ru 担持 $Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

前記 $Ru/Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ を触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行なった。前記 $Ru/Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ $0.1 g$ を SUS 製反応管に詰め、これを備えた固定床流通式反応装置を用いて反応を行なった。原料の窒素ガスの水分濃度と水素ガスの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であった。この反応時の原料ガスの流量については、窒素ガスが $15 mL/min$ であり、水素ガスが $45 mL/min$ (計 $60 mL/min$) であった。またこの反応時の反応圧力は $0.9 MPa$ であり、反応温度は $300^\circ C$ であり、反応時間は 30 時間であった。

【 0 1 1 3 】

< アンモニアの生成速度 >

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、前記ガス中のアンモニアを溶解させ、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前記の方法により定量した。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定した。 $300^\circ C$ 、 $0.9 MPa$ におけるアンモニアの合成速度は表 1 に示すとおり、 $6.34 mmol/g \cdot hr$ であった。結果を表 1 に示した。

また、前記アンモニア合成反応の反応温度を変化し、アンモニア生成速度の反応温度依存性を評価した。結果を図 3 に示した。

【 0 1 1 4 】

(比較例 1)

[$Cs-Ru/MgO$ 粉末の合成]

実施例 1 の $BaAl_2O_4-xN_yH_z$ に代えて Cs を添加した MgO (Cs/MgO と表記する) を用いた以外は実施例 1 と同様な方法を用いて、 5 質量% $Ru-Cs/MgO$ 触媒 (Cs/Ru 元素比 = 1) を調製した。

【 0 1 1 5 】

[$Cs-Ru/MgO$ を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

実施例 1 と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。 $300^\circ C$ 、 $0.9 MPa$ におけるアンモニアの合成速度は表 1 に示すとおり、 $0.55 mmol/g \cdot hr$ であった。結果を表 1 に示した。

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

(比較例2)

[Ru/CeO₂粉末の合成]

実施例1のBaAl₂O_{4-x}N_yH_zに代えてCeO₂を用いた以外は実施例1と同様な方法を用いて、5質量% Ru/CeO₂触媒を調製した。

【0117】

[Ru/CeO₂を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。300、0.9 MPaにおけるアンモニアの合成速度は表1に示すとおり、0.72 mmol/g・hrであった。結果を表1に示した。

10

【0118】

(比較例3)

[Ru/C12A7:e-粉末の合成]

実施例1のBaAl₂O_{4-x}N_yH_zに代えて、国際公開第2012/007765 8号に記載と同様の方法で、2質量% Ru/C12A7:e-触媒を調製した。

【0119】

[Ru/C12A7:e-を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。300、0.9 MPaにおけるアンモニアの合成速度は表1に示すとおり、0.76 mmol/g・hrであった。結果を表1に示した。

20

【0120】

(比較例4)

[Ca₂NH粉末の合成]

実施例1のBaAl₂O_{4-x}N_yH_zに代えて、国際公開第2015/129471号に記載と同様の方法で、5質量% Ru/Ca₂NH触媒を調製した。

【0121】

[Ru/Ca₂NHを用いたアンモニアの合成]

<アンモニア合成反応>

実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。300、0.9 MPaにおけるアンモニアの合成速度は表1に示すとおり、1.74 mmol/g・hrであった。結果を表1に示した。

30

【0122】

<BaAl₂O_{4-x}N_yH_z粉末のXRD>

上述した方法で、実施例1で合成した試料のXRDパターンを図1に示す。また、Al₂O₃、BaO、BaAl₂O₄のXRDパターンも対比のため、図1に示す。

【0123】

(実施例3~5)

[様々な加熱処理温度で合成したBa₃SiO_{5-x}N_yH_z粉末の評価]

実施例1のNH₃気流中での加熱処理温度が600を代えてそれぞれ表2に示す加熱処理温度を用いる以外は実施例1と同様な方法を用いてBa₃SiO_{5-x}N_yH_z粉末を調製した。

40

【0124】

<Ba₃SiO_{5-x}N_yH_z粉末のXRD>

上述した方法で、様々な加熱処理温度で合成した試料のXRDパターンを図4に示す。また、Ba₃SiO₅のXRDパターンも対比のため、図4に示す。

図4に示すように、加熱処理温度を400以上で合成した場合には、Ba₃SiO₅結晶相の存在が確認でき、ほぼ単相の材料が得られた。また、加熱処理温度を800まで高くしても同様にBa₃SiO₅結晶相の存在が確認された。さらに、標準の酸化物Ba₃SiO₅と比較して全体的にピークが低角度側にシフトしていることが確認された。

50

これは、酸素よりもイオン半径の大きな窒素が高濃度でドーピングされているためであると考えられる。

【0125】

【表1】

	触媒	表面積 (m ² /g)	触媒活性 (NH ₃ 合成速度) (mmol/g/h)
実施例1	5質量% Ru/BaAl ₂ O _{4-x} N _y H _z	1.2	8.4
実施例2	5質量% Ru/Ba ₃ SiO _{5-x} N _y H _z	3.4	6.34
比較例1	5質量% Cs-Ru/MgO	32	0.55
比較例2	5質量% Ru/CeO ₂	46	0.72
比較例3	2質量% Ru/C12A7:e ⁻	1	0.76
比較例4	5質量% Ru/Ca ₂ NH	1.5	1.74

【0126】

表1の実施例及び比較例の反応条件は以下である。

触媒量：0.1g、反応温度：300、反応ガス流量：60mL/min、
反応ガス組成：N₂/H₂ = 1/3 (v/v)、反応圧力：0.9MPa。

【0127】

【表2】

	Ba ₃ SiO _{5-x} N _y H _z 粉末	加熱処理温度 (°C)
実施例2	Ba ₃ SiO _{5-x} N _y H _z	600
実施例3		400
実施例4		500
実施例5		800

【0128】

(実施例6)

【0129】

[BaAl₂O_{4-x}N_yH_zへのCoの担持]

実施例1で合成した粉末状BaAl₂O_{4-x}N_yH_z 0.855gと、Co₂(CO)₈(関東化学社製、95%) 0.145g (Ba₃SiO_{5-x}N_yH_zに対し、担持される金属Coとして5質量%に相当)とを石英ガラス反応管に入れ、これに窒素15mL/minと水素45mL/minとを流通させ、400℃まで2時間昇温し、5時間維持することにより、BaAl₂O_{4-x}N_yH_zにCoを固定した担持物(以下、Co/BaAl₂O_{4-x}N_yH_z)を得た。

以下で、前記アンモニア合成用触媒を用いて、アンモニア合成を行なった。

【0130】

[Co担持BaAl₂O_{4-x}N_yH_zを用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記Co/BaAl₂O_{4-x}N_yH_zを触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガ

スと接触させ、アンモニア合成反応を行った。前記 $\text{Co} / \text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 0.1g を SUS 製反応管に詰め、これを備えた固定床流通式反応装置を用いて反応を行った。原料の窒素ガスと水素ガスとの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であった。この反応時の原料ガスの流量については、窒素ガスが $15\text{mL}/\text{min}$ であり、水素ガスが $45\text{mL}/\text{min}$ (計 $60\text{mL}/\text{min}$) であった。またこの反応時の反応圧力は 0.9MPa であり、反応温度は 300°C であり、反応時間は 30 時間であった。

【0131】

<アンモニアの生成速度>

前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを 0.005M 硫酸水溶液中にバブリングさせ、前記ガス中のアンモニアを溶解させ、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前記の方法により定量した。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定した。 300°C 、 0.9MPa におけるアンモニアの合成速度は表3に示すとおり、 $1.11\text{mmol}/\text{g}\cdot\text{hr}$ であった。結果を表3に示した。

10

【0132】

(実施例7)

(アンモニア合成用触媒の調製)

【0133】

[$\text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ への Co の担持]

実施例2で得られた粉末状 $\text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ と、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (関東化学社製、 95%) ($\text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に対し、担持される金属 Co として 5 質量%に相当) とを石英ガラス反応管内に入れ、これに窒素 $15\text{mL}/\text{min}$ と水素 $45\text{mL}/\text{min}$ とを流通させ、 400°C まで 2 時間昇温し、 5 時間維持することにより、 $\text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に Co を固定した担持物 (以下、 $\text{Co} / \text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$) を得る。

20

以下で、前記アンモニア合成用触媒を用いて、アンモニア合成を行う。

【0134】

[Co 担持 $\text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記 $\text{Co} / \text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行う。前記 $\text{Co} / \text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 0.1g を SUS 製反応管に詰め、これを備えた固定床流通式反応装置を用いて反応を行う。原料の窒素ガスの水分濃度と水素ガスの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であることを確認する。この反応時の原料ガスの流量については、窒素ガスを $15\text{mL}/\text{min}$ とし、水素ガスを $45\text{mL}/\text{min}$ (計 $60\text{mL}/\text{min}$) とする。またこの反応時の反応圧力は 0.9MPa とし、反応温度は 300°C とし、反応時間は 30 時間とする。

30

【0135】

<アンモニアの生成速度>

前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを 0.005M 硫酸水溶液中にバブリングさせ、前記ガス中のアンモニアを溶解させ、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前記の方法により定量する。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定する。 300°C 、 0.9MPa におけるアンモニアの合成速度 ($\text{mmol}/\text{g}\cdot\text{hr}$) を算出する。

40

【0136】

(実施例8)

【0137】

[$\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ への Fe の担持]

実施例1で合成した粉末状 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ と、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_2$ (STR E M CHEMICALS 社製、 99%) ($\text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に対し、担持される金属 Fe として 5 質量%に相当) とを石英ガラス管内に入れ、これを窒素 $15\text{mL}/$

50

minと水素45 mL/minとを流通させ、400℃まで2時間昇温し、5時間維持することにより、BaAl₂O_{4-x}N_yH_zにFeを固定した担持物（以下、Fe/BaAl₂O_{4-x}N_yH_z）を得る。

以下で、前記アンモニア合成用触媒を用いて、アンモニア合成を行う。

【0138】

[Fe担持BaAl₂O_{4-x}N_yH_zを用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記Fe/BaAl₂O_{4-x}N_yH_zを触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行う。前記Fe/BaAl₂O_{4-x}N_yH_z 0.1 gをSUS製反応管に詰め、これを備えた固定床流通式反応装置を用いて反応を行う。原料の窒素ガスと水素ガスとの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であることを確認する。この反応時の原料ガスの流量については、窒素ガスを15 mL/minとし、水素ガスを45 mL/min（計60 mL/min）とする。またこの反応時の反応圧力は0.9 MPaとし、反応温度は300℃とし、反応時間は30時間とする。

10

【0139】

<アンモニアの生成速度>

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、前記ガス中のアンモニアを溶解させ、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前記の方法により定量する。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定する。300℃、0.9 MPaにおけるアンモニアの合成速度（mmol/g・hr）を算出する。

20

【0140】

（実施例9）

（アンモニア合成用触媒の調製）

【0141】

[Ba₃SiO_{5-x}N_yH_zへのFeの担持]

実施例2で得られた粉末状Ba₃SiO_{5-x}N_yH_z 0.837 gと、Fe₂(CO)₉（STREM CHEMICALS社製、99%）0.163 g（Ba₃SiO_{5-x}N_yH_zに対し、担持される金属Feとして5質量%に相当）とを石英ガラス反応管に入れ、これを窒素15 mL/minと水素45 mL/minとを流通させ、400℃まで2時間昇温し、5時間維持することにより、Ba₃SiO_{5-x}N_yH_zにFeを固定した担持物（以下、Fe/Ba₃SiO_{5-x}N_yH_z）を得た。

30

以下で、前記アンモニア合成用触媒を用いて、アンモニア合成を行なった。

【0142】

[Fe担持Ba₃SiO_{5-x}N_yH_zを用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記Fe/Ba₃SiO_{5-x}N_yH_zを触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行った。前記Fe/Ba₃SiO_{5-x}N_yH_z 0.1 gをSUS製反応管に詰め、これを備えた固定床流通式反応装置を用いて反応を行った。原料の窒素ガスの水分濃度と水素ガスの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であった。この反応時の原料ガスの流量については、窒素ガスが15 mL/minであり、水素ガスが45 mL/min（計60 mL/min）であった。またこの反応時の反応圧力は0.9 MPaであり、反応温度は300℃であり、反応時間は30時間であった。

40

【0143】

<アンモニアの生成速度>

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、前記ガス中のアンモニアを溶解させ、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前記の方法により定量した。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定した。300℃、0.9 MPaにおけるアンモニアの合成速度は表1に示すとおり、0.916 mmol/g・hrであ

50

った。結果を表 1 に示した。

【 0 1 4 4 】

(実施例 1 0)

【 0 1 4 5 】

[$BaAl_2O_{4-x}N_yH_z$ への Ni の担持]

実施例 1 で合成した粉末状 $BaAl_2O_{4-x}N_yH_z$ 0.839 g と、 $Ni(C_5H_5)_2$ (東京化成社製、98%) 0.161 g ($Ba_3SiO_5-xN_yH_z$ に対し、担持される金属 Ni として 5 質量%に相当) とを石英ガラス反応管に入れ、これを窒素 15 mL/min と水素 45 mL/min とを流通させ、400 まで 2 時間昇温し、5 時間維持することにより、 $BaAl_2O_{4-x}N_yH_z$ に Ni を固定した担持物 (以下、 $Ni/BaAl_2O_{4-x}N_yH_z$) を得た。

10

以下で、前記アンモニア合成用触媒を用いて、アンモニア合成を行なった。

【 0 1 4 6 】

[Ni 担持 $BaAl_2O_{4-x}N_yH_z$ を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

前記 $Ni/BaAl_2O_{4-x}N_yH_z$ を触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行った。前記 $Ni/BaAl_2O_{4-x}N_yH_z$ 0.1 g を SUS 製反応管に詰め、これを備えた固定床流通式反応装置を用いて反応を行った。原料の窒素ガスと水素ガスとの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であった。この反応時の原料ガスの流量については、窒素ガスが 15 mL/min であり、水素ガスが 45 mL/min (計 60 mL/min) であった。またこの反応時の反応圧力は 0.9 MPa であり、反応温度は 400 であり、反応時間は 30 時間であった。

20

【 0 1 4 7 】

< アンモニアの生成速度 >

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、前記ガス中のアンモニアを溶解させ、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前記の方法により定量した。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定した。400、0.9 MPa におけるアンモニアの合成速度は表 3 に示すとおり、1.20 mmol/g・hr であった。結果を表 3 に示した。

30

【 0 1 4 8 】

(実施例 1 1)

(アンモニア合成用触媒の調製)

【 0 1 4 9 】

[$Ba_3SiO_5-xN_yH_z$ への Ni の担持]

実施例 2 で得られた粉末状 $Ba_3SiO_5-xN_yH_z$ 0.839 g と、 $Ni(C_5H_5)_2$ (東京化成社製、98%) 0.161 g ($Ba_3SiO_5-xN_yH_z$ に対し、担持される金属 Ni として 5 質量%に相当) とを石英ガラス反応管に入れ、これを窒素 15 mL/min と水素 45 mL/min とを流通させ、400 まで 2 時間昇温し、5 時間維持することにより、 $Ba_3SiO_5-xN_yH_z$ に Ni を固定した担持物 (以下、 $Ni/Ba_3SiO_5-xN_yH_z$) を得た。

40

以下で、前記アンモニア合成用触媒を用いて、アンモニア合成を行なった。

【 0 1 5 0 】

[Ni 担持 $Ba_3SiO_5-xN_yH_z$ を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

前記 $Ni/Ba_3SiO_5-xN_yH_z$ を触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行った。前記 $Ni/Ba_3SiO_5-xN_yH_z$ 0.1 g を SUS 製反応管に詰め、これを備えた固定床流通式反応装置を用いて反応を行った。原料の窒素ガスの水分濃度と水素ガスの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であった。この反応時の原料ガスの流量については、窒素ガスが 15 mL/min であり、水素ガ

50

スが45 mL/min(計60 mL/min)であった。またこの反応時の反応圧力は0.9 MPaであり、反応温度は400℃であり、反応時間は30時間であった。

【0151】

<アンモニアの生成速度>

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、前記ガス中のアンモニアを溶解させ、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前記の方法により定量した。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定した。400℃、0.9 MPaにおけるアンモニアの合成速度は表1に示すとおり、0.282 mmol/g・hrであった。結果を表1に示した。

10

【0152】

【表3】

	触媒	触媒活性 (NH ₃ 合成速度) (mmol/g/h)
実施例6	5質量% Co/BaAl ₂ O _{4-x} N _y H _z	1.11
実施例9	5質量% Fe/Ba ₃ SiO _{5-x} N _y H _z	0.916
比較例10	5質量% Ni/BaAl ₂ O _{4-x} N _y H _z	1.20
比較例11	5質量% Ni/Ba ₃ SiO _{5-x} N _y H _z	0.282

【0153】

表3の実施例6及び9の反応条件は以下である。

触媒量：0.1 g、反応温度：300℃、反応ガス流量：60 mL/min、
反応ガス組成：N₂/H₂ = 1/3 (v/v)、反応圧力：0.9 MPa。

表3の実施例10及び11の反応条件は以下である。

触媒量：0.1 g、反応温度：400℃、反応ガス流量：60 mL/min、
反応ガス組成：N₂/H₂ = 1/3 (v/v)、反応圧力：0.9 MPa。

30

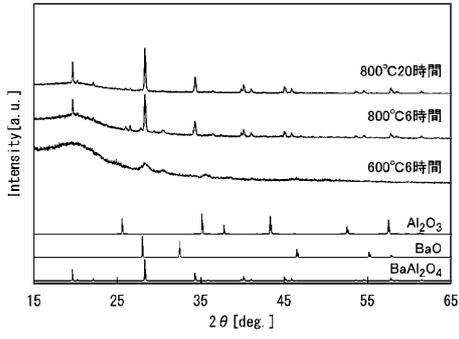
【0154】

本発明のアンモニア合成用触媒の効果は、複合酸化物を合成してからその酸素サイトを窒素や水素で置換する一般的な手法とは異なり、A_nB_mO₁型複合酸化物のAサイト元素を含む金属アミド材料とBサイト元素を含む遷移金属酸化物とを原料に用いることで、一段でかつ低温での酸窒素水素化物が合成できる点にある。

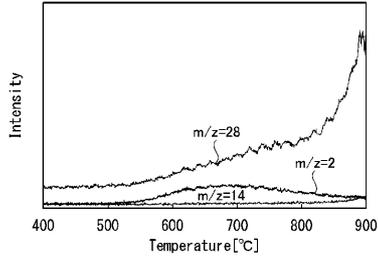
また、一般的な酸化物にRuなどの遷移金属ナノ粒子を固定化した触媒では、通常のアンモニア合成触媒と同様に、遷移金属ナノ粒子上で窒素分子および水素分子の解離が起こり、アンモニアが生成するLangmuir-Hinshelwood反応機構で反応が進行する。しかしながら、本発明の触媒では、担体材料の骨格にドーブされた窒素および水素が直接反応に関与するMars-van-Krevelen機構でアンモニア合成が進行し、特に低温領域でも高い触媒活性を示す。結果的に、本発明の触媒のアンモニア合成に対する活性化エネルギーは、従来触媒よりも半分程度の値を示す。

40

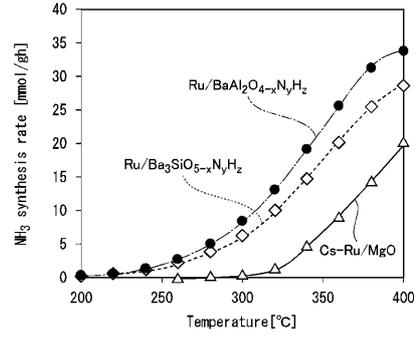
【 図 1 】



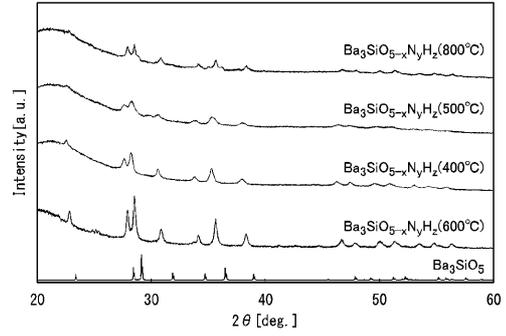
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用 (1) 公開行為1 1 ウェブサイトの掲載日令和1年11月22日 2 ウェブサイトのURL <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20191122/index.html> <資料> プレスリリース発表のウェブサイト・プリントアウト (2) 公開行為2 1 ウェブサイトの掲載日令和1年11月22日 2 ウェブサイトのURL <https://pubs.acs.org/journal/jacsath> <https://pubs.acs.org/action/doSearch?AllField=LOW-Temperature+Synthesis&SeriesKey=jacsath> <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.9b10726> <資料> JACSウェブサイト・プリントアウト及び掲載発表論文 (3) 公開行為3 1 ウェブサイトの掲載日令和1年11月25日 2 ウェブサイトのURL <https://www.titech.ac.jp/english/news/2019/045680.html> <資料> 国立大学法人東京工業大学HP・プリントアウト及びプレスリリース資料

- (72)発明者 細野 秀雄
東京都目黒区大岡山2丁目12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12番1号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 鯨井 純
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 小笠原 気八
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 国際公開第2015/136954 (WO, A1)
特開2004-261728 (JP, A)
中国特許出願公開第105013519 (CN, A)
KITANO, M. KUJIRAI, J. OGASAWARA, K. MATSUISHI, S. TADA, T. ABE, H. NIWA, Y. HOSONO, H. , Low Temperature Synthesis of Perovskite Oxynitride Hydrides as Ammonia Synthesis Catalysts, J. Am. Chem. Soc., Vol. 141, 米国, American Chemical Society, 2019年11月22日, 20344 20353, doi.org/10.1021/jacs.9b10726

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C01C 1/00 - 1/28

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)