

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7418849号
(P7418849)

(45)発行日 令和6年1月22日(2024. 1. 22)

(24)登録日 令和6年1月12日(2024. 1. 12)

(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 32/00 (2006. 01)</i>	<i>B 0 1 J 32/00</i>
<i>B 0 1 J 37/08 (2006. 01)</i>	<i>B 0 1 J 37/08</i>
<i>C 0 1 C 1/04 (2006. 01)</i>	<i>C 0 1 C 1/04 E</i>
<i>C 0 1 F 17/30 (2020. 01)</i>	<i>C 0 1 F 17/30</i>

請求項の数 11 (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2021-502320(P2021-502320)	(73)特許権者 503360115
(86)(22)出願日 令和2年2月26日(2020. 2. 26)	国立研究開発法人科学技術振興機構
(86)国際出願番号 PCT/JP2020/007774	埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87)国際公開番号 W02020/175558	(74)代理人 100149548
(87)国際公開日 令和2年9月3日(2020. 9. 3)	弁理士 松沼 泰史
審査請求日 令和4年11月11日(2022. 11. 11)	(74)代理人 100163496
(31)優先権主張番号 特願2019-34878(P2019-34878)	弁理士 荒 則彦
(32)優先日 平成31年2月27日(2019. 2. 27)	(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 国立大学法人東京工業大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸窒素水素化物、酸窒素水素化物を含む金属担持物、及びアンモニア合成用触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(2a)で表わされるペロブスカイト型の酸窒素水素化物、又は、下記一般式(2b)で表わされる酸窒素水素化物。

$BaCeO_{3-x}N_yH_z$ (2a)

$BaLa_2O_{4-x}N_yH_z$ (2b)

(前記一般式(2a)において、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。

前記一般式(2b)において、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。)

【請求項2】

前記一般式(2a)又は前記一般式(2b)において、yは、0.4 ≤ y ≤ 0.6で表わされる数を表す、請求項1に記載の酸窒素水素化物。

【請求項3】

担体に遷移金属(M)を担持した金属担持物であって、
前記担体が、請求項1または2に記載の酸窒素水素化物を含む組成物であることを特徴とする金属担持物。

【請求項4】

10

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 3 に記載の金属担持物。

【請求項 5】

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請求項 3～4 のいずれか 1 項に記載の金属担持物。

【請求項 6】

請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載の金属担持物からなる担持金属触媒。

【請求項 7】

請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載の金属担持物からなるアンモニア合成用触媒。

【請求項 8】

請求項 1 または 2 に記載の酸窒素水素化物を含む組成物であることを特徴とするアンモニア合成用触媒。

【請求項 9】

請求項 6 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。

【請求項 10】

下記一般式（2a）で表わされるペロブスカイト型酸窒素水素化物、又は、下記一般式（2b）で表わされる酸窒素水素化物の製造方法であって、アンモニア雰囲気下、

CeO_2 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ とを加熱する工程、又は、 La_2O_3 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ とを加熱する工程

を含むことを特徴とする酸窒素水素化物の製造方法。

$\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ （2a）

$\text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ （2b）

（前記一般式（2a）において、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。

前記一般式（2b）において、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。）

【請求項 11】

前記一般式（2a）又は前記一般式（2b）において、y は、0.4 ≤ y ≤ 0.6 で表わされる数を表す、請求項 10 に記載の酸窒素水素化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸窒素水素化物、酸窒素水素化物を含む金属担持物、及びアンモニア合成用触媒に関する。

本願は、2019年2月27日に、日本に出願された特願2019-034878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 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。

【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

10

20

30

40

50

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)。

【0005】

一方、窒素ドーブした $BaCe_2O_4$ (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)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2006 - 231229 号公報

【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)

20

【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。

30

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。

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た。特に一実施態様において、ペロブスカイト型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。

40

【0010】

すなわち本発明の要旨は、

[1] 下記一般式 (1a) 又は (1b) で表わされる酸窒素水素化物。

$ABO_{3-x}N_yH_z$ (1a)

$AB_2O_{4-x}N_yH_z$ (1b)

(前記一般式 (1a) 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、Ce であり、x は、0.2 $\leq$ x $\leq$ 2.0 で表わされる数を表し; y は、0.1 $\leq$ y $\leq$ 1.0 で表わされる数を表し; z は、0.1 $\leq$ z $\leq$ 1.0 で表わされる

50

数を表す。

前記一般式(1b)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、Ce、La及びY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。)

[2] 下記一般式(2)で表わされる、ペロブスカイト型の酸窒素水素化物。



(前記一般式(2)において、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。)

[3] 担体に遷移金属(M)を担持した金属担持物であって、

前記担体が、[1]または[2]に記載の酸窒素水素化物を含む組成物であることを特徴とする金属担持物。

[4] 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[3]に記載の金属担持物。

[5] 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[3]または[4]に記載の金属担持物。

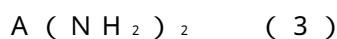
[6] [3]～[5]の何れかに記載の金属担持物からなる担持金属触媒。

[7] [3]～[5]の何れかに記載の金属担持物からなるアンモニア合成用触媒。

[8] [1]または[2]に記載のペロブスカイト型酸窒素水素化物を含む組成物であることを特徴とするアンモニア合成用触媒。

[9] [6]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。

[10] 下記一般式(1a)又は(1b)で表わされる酸窒素水素化物の製造方法であって、アンモニア雰囲気下、下記一般式(3)で表わされる化合物と下記一般式(4a)又は(4b)で表わされる化合物とを加熱する工程を含むことを特徴とする酸窒素水素化物の製造方法。



(前記一般式(1a)、(3)、(4a)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、Ce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。

前記一般式(1b)、(4b)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、Ce、La及びY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。)

[11] 下記一般式(2)で表わされるペロブスカイト型酸窒素水素化物の製造方法であって、

アンモニア雰囲気下、CeO₂とBa(NH₂)₂とを加熱する工程を含むことを特徴とするペロブスカイト型酸窒素水素化物の製造方法。



(前記一般式(2)において、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。)

【発明の効果】

【0011】

本発明の酸窒素水素化物、特に一実施態様のペロブスカイト型酸窒素水素化物は、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、本発明の一実施態様において、従来のペロブスカイト型酸窒素水素化物の合成方法に比較して、低温の加熱処理工程で、本発明のペロブスカイト型酸窒素水素化物を含む組成物を合成することができ、従来法よりも高濃度に窒素や水素を導入でき、生産性およびコスト面からも優れている。

【図面の簡単な説明】

【0012】

10

【図1】実施例1、4～8において、様々な加熱処理温度で合成したペロブスカイト型酸窒素水素化物粉末のXRDパターンである。

【図2】従来技術において合成した $BaCeO_3$ 粉末およびそれをアンモニア気流下900で加熱した試料のXRDパターンである。

【図3】実施例1、実施例7で得られたペロブスカイト型酸窒素水素化物、従来技術において合成した $BaCeO_3$ 粉末およびそれをアンモニア気流下900で加熱した試料のUV-vis吸収スペクトルである。

【図4】実施例1に得られた $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ の昇温脱離スペクトルである。

【図5】実施例2～3、比較例2～3、実施例9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。

20

【図6】実施例9、比較例9におけるアンモニア合成速度の経時変化を示すグラフである。

【図7】様々な加熱処理温度で合成したペロブスカイト型酸窒素水素化物を用いる場合におけるアンモニア合成速度の加熱処理温度依存性を示すグラフである。

【図8】実施例1、比較例1、比較例5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。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明について以下に詳細に説明する。

(酸窒素水素化物)

30

本発明の酸窒素水素化物は、窒素と水素とを下記一般式(5a)又は(5b)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(1a)又は(1b)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(5a)又は(5b)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】

ABO_3 (5a)

【0015】

AB_2O_4 (5b)

40

【0016】

前記一般式(5a)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、Ceである。

前記一般式(5b)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、Ce、La及びYからなる群から選択される少なくとも1種である。

【0017】

$ABO_{3-x}N_yH_z$ (1a)

【0018】

50



【0019】

前記一般式(1a)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、Ce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。

前記一般式(1b)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、Ce、La及びY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

【0020】

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(5a)又は(5b)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。

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(1a)又は(1b)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、0.1 ≤ 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(1a)又は(1b)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、0.2 ≤ z ≤ 0.5で表わされる数を表すことがより好ましい。

20

【0021】

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。

本発明の酸窒素水素化物の具体例は、例えば、 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ 、 $BaCe_2O_{4-x}N_yH_z$ 、 $BaLa_2O_{4-x}N_yH_z$ 、 $BaY_2O_{4-x}N_yH_z$ 、 $SrCeO_{3-x}N_yH_z$ 、 $Sr_3La_4O_{9-x}N_yH_z$ 、 $SrY_2O_{4-x}N_yH_z$ が挙げられる。その中に、 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ 、 $BaCe_2O_{4-x}N_yH_z$ 、 $BaLa_2O_{4-x}N_yH_z$ 、 $SrCeO_{3-x}N_yH_z$ が好ましい。

30

【0022】

(酸窒素水素化物の製造方法)

本実施形態の上記一般式(1a)又は(1b)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、上記一般式(3)で表わされる化合物と上記一般式(4a)又は(4b)で表わされる化合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。例えば、上記一般式(3)で表わされる化合物と上記一般式(4a)又は(4b)で表わされる化合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、さらに上記一般式(4a)又は(4b)で表わされる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、脱水処理した上記一般式(3)で表わされる化合物とを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。

40

【0023】

前記脱水処理工程として、例えば、300℃以上900℃未満、好ましくは400℃以上800℃未満、より好ましくは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1～24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。

50

B (Ce、La、及びYからなる群から選択される少なくとも1種)とA (Ba及びSrからなる群から選択される少なくとも1種)とのモル比(B:A)は、例えば、2:4 ~ 4:2 (mol/mol)になるよう混合することが好ましく、2:3 ~ 3:2 (mol/mol)であることがより好ましく、0.8:1.0 ~ 1.0:0.8であることがさらに好ましく、0.95:1.0 ~ 1.0:0.95であることが特に好ましい。尚、BがLaまたはYの場合には、例えば、上記のモル比が2:3 ~ 2:5 (mol/mol)になるよう混合することが一層好ましく、1:2であることがより一層好ましい。

【0024】

使用する上記一般式(3)で表わされる化合物の原料および上記一般式(4a)又は(4b)で表わされる化合物の原料の形態は、粉末であることが好ましい。例えば、上記一般式(4a)又は(4b)で表わされる化合物は、市販の物が挙げられる。上記一般式(4a)又は(4b)で表わされる化合物は、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、これを-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Aを溶解させた。次いで、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、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、当該容器を室温まで冷却した。冷却後、前記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、上記一般式(4a)又は(4b)で表わされる化合物が得られる。

【0025】

「第一実施態様」

(ペロブスカイト型酸窒素水素化物)

本発明の第一実施態様の酸窒素水素化物は、ペロブスカイト型の結晶構造を有するペロブスカイト型酸窒素水素化物である。ペロブスカイト型酸窒素水素化物は、窒素と水素とをBaCeO₃の酸素サイトにドーブしたペロブスカイト型酸窒素水素化物である。本願発明の第一実施形態(今後、本実施形態ということがある)のペロブスカイト型酸窒素水素化物は、下記一般式(2)で表わされるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物である。窒素や水素をドーブしていないBaCeO₃と同じ種類の結晶構造を持つ。すなわち、本実施形態のペロブスカイト型酸窒素水素化物は、窒素と水素とをBaCeO₃の酸素サイトにドーブしながら、ペロブスカイト型結晶構造を維持していることが好ましい。



前記一般式(2)において、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。

本実施形態のペロブスカイト型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、BaCeO₃のペロブスカイト型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、ペロブスカイト型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(2)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、0.1 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(2)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、0.2 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BaCeO_{2.03}N_{0.51}H_{0.41}(但し、全てのCeの酸化数を4価とする。)で表わされるペロブスカイト型酸窒素水素化物を合成した。

【0026】

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。

【0027】

(ペロブスカイト型酸窒素水素化物の製造方法)

本実施形態の上記一般式(2)で表わされるペロブスカイト型酸窒素水素化物の製造方法は、アンモニア雰囲気下、 CeO_2 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 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。本実施形態のペロブスカイト型酸窒素水素化物 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ の製造方法は、例えば、 CeO_2 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 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。また、混合工程の前に、さらに CeO_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 CeO_2 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 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。

10

【0028】

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1~24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。

20

Ce と Ba とのモル比($\text{Ce}:\text{Ba}$)は、0.5:1.0 ~ 1.0:0.5(mol/mol)になるよう混合することが好ましく、0.8:1.0 ~ 1.0:0.8であることがより好ましく、0.95:1.0 ~ 1.0:0.95であることがさらに好ましい。

【0029】

使用する原料 CeO_2 の形態および原料 $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ の形態は、粉末であることが好ましい。例えば、市販のアルドリッチ社製の CeO_2 粉末(平均粒子径:25nm未満)が挙げられる。 $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 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、これを-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。次いで、得られた溶解物を-50 で1時間攪拌した後、当該容器を室温に戻した。その後、前記容器をオイルバスに浸し、攪拌しながら100 で1時間保持した後当該容器を室温まで冷却した。冷却後、前記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、 $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ を得た。

30

【0030】

本実施形態のペロブスカイト型酸窒素水素化物は、アンモニア雰囲気下、 CeO_2 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ とを加熱することによって得られたペロブスカイト型酸窒素水素化物が好ましい。 CeO_2 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 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ペロブスカイト型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 CeO_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 CeO_2 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ 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。

40

【0031】

<ペロブスカイト型酸窒素水素化物に含まれる窒素および水素の定量>

合成したペロブスカイト型酸窒素水素化物 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を、昇温脱離分析装置(BELCAT A)で分析することにより、脱離した窒素量および水素量を求めることができる。脱離した窒素量および水素量の結果に基づき、ペロブスカイト型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

50

離分析装置 (B E L C A T A) で分析した結果に基づき、 600 で合成した $B a C e O_{3-x} N_y H_z$ を $B a C e O_{2.03} N_{0.51} H_{0.41}$ (但し、全ての $C e$ の酸化数を 4 価とする。) と表すことができる。

【0032】

(金属担持物)

本発明の金属担持物は、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 (5) で表わされる複合酸化物の酸素サイトに、窒素と水素とをドーブした酸窒素水素化物を含む組成物である。以下、ペロブスカイト型酸窒素水素化物を用いて得られる本発明の一態様 (以後、本実施形態) の金属担持物を例として、本発明の金属担持物を説明する。

10

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 $B a C e O_3$ の酸素サイトにドーブしたペロブスカイト型酸窒素水素化物を含む組成物である。前記遷移金属 (M) が、 $R u$ 、 $C o$ および $F e$ 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、好ましくは 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、好ましくは 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。

20

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、 $C e O_2$ と $B a (N H_2)_2$ とを加熱することによって得られたペロブスカイト型酸窒素水素化物を含む組成物であることが好ましい。 $C e O_2$ と $B a (N H_2)_2$ 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ペロブスカイト型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 $C e O_2$ 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 $C e O_2$ と $B a (N H_2)_2$ とを $A r$ 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。

30

【0033】

< 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、 $C r$ 、 $M o$ 、 $M n$ 、 $R e$ 、 $F e$ 、 $R u$ 、 $O s$ 、 $C o$ 、 $R h$ 、 $N i$ 、 $P d$ 、 $P t$ であり、好ましくは、窒素との結合エネルギーが高い点で $M o$ 、 $R e$ 、 $F e$ 、 $R u$ 、 $O s$ 、 $C o$ 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、 $R u$ 、 $C o$ 又は $F e$ であり、更に好ましくは、最も高い触媒活性を有する点で $R u$ である。

40

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、 $C o_3 M o_3 N$ 、 $F e_3 M o_3 N$ 、 $N i_2 M o_3 N$ 、 $M o_2 N$ 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。

【0034】

< ペロブスカイト型酸窒素水素化物への遷移金属 (M) の担持方法 >

ペロブスカイト型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ペロブスカイト型酸窒素水素化物 ($B a C e O_3$)

50

$-xN_yH_z$)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 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ 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、 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ に遷移金属(M)を固定した担持物(以下、 $M/BaCeO_{3-x}N_yH_z$)を得ることができる。

【0035】

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 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ ($Ru/BaCeO_{3-x}N_yH_z$ と略記)、Co担持 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ ($Co/BaCeO_{3-x}N_yH_z$ と略記)、Fe担持 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ ($Fe/BaCeO_{3-x}N_yH_z$ と略記)を合成することができる。

10

【0036】

<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、10μm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、より好ましくは10nm以下である。

20

【0037】

(担持金属触媒)

本発明の担持金属触媒は、上記金属担持物からなるものである。以下、ペロブスカイト型酸窒素水素化物を用いて得られる一実施形態(以後、本実施形態)の担持金属触媒を例として、本発明の担持金属触媒を説明する。

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(2)で表わされるペロブスカイト型酸窒素水素化物を含む組成物である。



30

(前記一般式(2)において、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。)

【0038】

(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。以下、ペロブスカイト型酸窒素水素化物を用いて得られる一実施形態様のアンモニア合成用触媒を例として、本発明のアンモニア合成用触媒を説明する。

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 $BaCeO_3$ の酸素サイトにドーピングしたペロブスカイト型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(2)で表わされるペロブスカイト型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ペロブスカイト型酸窒素水素化物を含む組成物であることが好ましい。

40



(前記一般式(2)において、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。)

【0039】

前記窒素および前記水素は、本発明の効果を損ねない限り、その一部が、さらに窒素と

50

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。

【0040】

< 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。

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。

【0041】

(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の製造方法は、前記本発明の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。以下、ペロブスカイト型酸窒素水素化物を用いて得られるアンモニア合成用触媒を製造する方法の例として、本発明のアンモニア合成用触媒の製造方法を説明する。

本発明の一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 BaCeO_3 の酸素サイトにドーブしたペロブスカイト型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、前記ペロブスカイト型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。

【0042】

本実施形態のアンモニア合成用触媒の原料となる、前記ペロブスカイト型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。

【0043】

本実施形態で用いられる前記ペロブスカイト型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、340 2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。

【0044】

本実施形態で用いられる前記担体に、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。

【0045】

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 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

10

20

30

40

50

、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 $[Ru(C_5H_5)_2]$ 、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。

【0046】

Fe化合物としては、ペンタカルボニル鉄 $[Fe(CO)_5]$ 、ドデカルボニル三鉄 $[Fe_3(CO)_{12}]$ 、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。

【0047】

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。

【0048】

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、用いられる前記担体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、より好ましくは30質量部(30質量%)以下である。

【0049】

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。

【0050】

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。

【0051】

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。

【0052】

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。

【0053】

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。

【0054】

前記ペロブスカイト型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 などを前記ペロブスカイト型酸窒素水素化物の担体としてさらに含んでいてもよい。

【0055】

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。

【0056】

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、 $1.0\text{ mmol/g}\cdot\text{h}$ 以上であることが好ましく、 $2.0\text{ mmol/g}\cdot\text{h}$ 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、 $3.0\text{ mmol/g}\cdot\text{h}$ 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、 $5.0\text{ mmol/g}\cdot\text{h}$ 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。

【0057】

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。

【0058】

(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又は本発明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。本発明のアンモニアの製造方法は、ペロブスカイト型酸窒素水素化物を用いるアンモニアの製造方法の一態様(本実施態様)を例として説明する。

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。

【0059】

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。

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。

【0060】

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。

【0061】

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中の水分含有量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。

【0062】

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。

【0063】

(アンモニア合成用触媒のその他の実施形態)

[BaCeO_{3-x}N_yH_z粉末からなるアンモニア合成用触媒]

前記実施形態で得られたBaCeO_{3-x}N_yH_z粉末を、遷移金属を担持せず、そのままアンモニア合成用触媒としても用いることができる(担持金属を含まない)。

【0064】

[BaCeO_{3-x}N_yH_z粉末を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

前記実施形態と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。例えば、後述の実施例 9 及び図 5 に示すように、 400 、 0.9 MPa におけるアンモニアの合成速度は 0.4 mmol / g / hr であった。 500 、 0.9 MPa におけるアンモニアの合成速度は 2.5 mmol / g / hr であった。

【0065】

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】

【0066】

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。

【0067】

(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、 5 mM 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。

【0068】

[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 : 3.0 mM シュウ酸 + 2.0 mM 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

【0069】

(実施例 1)

(アンモニア合成用触媒の調製)

[$\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末の合成]

CeO_2 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 CeO_2 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する。この時、 Ce と Ba とのモル比が $1:1$ になるように混ぜる。得られた粉末を NH_3 気流中で、 600 で 6 時間加熱処理を行うことにより、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末を得た。

【0070】

[$\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ への Ru の担持]

前記の方法で得られた粉末状 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 0.50 g と、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Aldrich 社製、 99%) 0.056 g ($\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 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、真空中にて 70 で 1 時間加熱し、その後引き続き 120 で 1 時間加熱することにより、粉末状 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ の表面に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を付着させた。最後に 250 で 2 時間加熱し、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を熱分解することにより、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に Ru を固定した担持物 (以下、 $\text{Ru} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$) 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。

【0071】

[Ru 担持 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

10

20

30

40

50

前記 $\text{Ru} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 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 $\text{Ru} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 0.1 g を SUS 製反応管に詰め、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および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 °C であり、反応時間は 30 時間であった。

【0072】

< 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、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ の合成温度が 400 °C から高くなるにつれて触媒活性も向上し、600 °C で最大となった (図 7 に示す)。その時のアンモニア生成速度は 5.1 mmol/g・hr であった。この値は、 $\text{Ru} / \text{BaCeO}_3$ (0.6 mmol/g・hr) よりもはるかに高い値である。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 8 に示した。

【0073】

(実施例 2)

[$\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ への Co の担持]

前記の方法で得られた粉末状 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 95 mg と、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 14.5 mg ($\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 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に入れ、次いで当該反応管に窒素ガス 15 mL/min と水素ガス 45 mL/min (計 60 mL/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、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に Co を固定した担持物 (以下、 $\text{Co} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$) 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。

【0074】

[Co 担持 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

実施例 1 の $\text{Ru} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に代えて、前記 $\text{Co} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を触媒として用いた以外は実施例 1 と同様の方法および条件を用いることにより、アンモニア (NH_3) を生成させる反応 (以下、アンモニア合成反応) を行った。

【0075】

< アンモニアの生成速度 >

実施例 1 と同様の方法を用いることにより、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、アンモニア生成速度は 2.32 mmol/g・hr であった。結果を表 1 に示した。

また、実施例 1 と同様の方法を用いることにより、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 5 に示した。

【0076】

(実施例 3)

[$\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ への Fe の担持]

前記の方法で得られた粉末状 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 95 mg と、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 16.3 mg ($\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に対し、担持される金属 Fe として 5 質量%に相当) とを石英ガラス反応管に入れ、次いで当該反応管に窒素ガス 15 mL/min と水素ガス 45 mL/min (計 60 mL/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、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に Fe を固定した担

持物（以下、 $\text{Fe} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ ）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。

【0077】

[Fe 担持 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例1の $\text{Ru} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に代えて、前記 $\text{Fe} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を触媒として用いた以外は実施例1と同様の方法および条件を用いることにより、アンモニア（ NH_3 ）を生成させる反応（以下、アンモニア合成反応）を行った。

【0078】

<アンモニアの生成速度>

10

実施例1と同様の方法を用いることにより、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、アンモニア生成速度は $1.62 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。結果を表1に示した。

また、実施例1と同様の方法を用いることにより、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5に示した。

【0079】

（比較例1）

[BaCeO_3 粉末の合成]

硝酸バリウム 5.23 g （ 0.02 mol ）及び硝酸セリウム6水和物 8.68 g （ 0.02 mol ）及びクエン酸 38.4 g （ 0.2 mol ）を水に溶解させ、そこにジエチレングリコール 42.4 g （ 0.4 mol ）を加えることにより、混合物を得た。得られた混合物を一時間攪拌した後、 120°C で4時間過熱しゲル化させた。その後、 450°C で5時間加熱することにより、炭化させた。炭化した混合粉体を 900°C で6時間過熱することにより、粉末状の BaCeO_3 を調製した。

20

【0080】

[BaCeO_3 への Ru の担持]

実施例1と同様の方法を用いることにより、金属 Ru が BaCeO_3 に対して5質量%となるように担持させ、担持物 $\text{Ru} / \text{BaCeO}_3$ を調製した。

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。

【0081】

30

[Ru 担持 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例1の $\text{Ru} / \text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に代えて、前記の $\text{Ru} / \text{BaCeO}_3$ を触媒として用いた以外は実施例1と同様の方法および条件を用いることにより、アンモニア合成反応を行った。

【0082】

<アンモニアの生成速度>

実施例1と同様の方法を用いることにより、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、アンモニアの生成速度は $0.63 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。結果を表1に示した。

40

また、実施例1と同様の方法を用いることにより、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8に示した。

【0083】

（比較例2）

[$\text{Co} / \text{BaCeO}_3$ 粉末の合成]

比較例1と同様の方法を用いることにより、金属 Co が BaCeO_3 に対して5質量%となるように担持させ、担持物 $\text{Co} / \text{BaCeO}_3$ を調製した。

【0084】

[$\text{Co} / \text{BaCeO}_3$ を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

50

前記の $\text{Co} / \text{BaCeO}_3$ を触媒として用いた以外は実施例 1 と同様の方法および条件を用いることにより、アンモニア合成反応を行った。

【0085】

< アンモニアの生成速度 >

実施例 1 と同様の方法を用いることにより、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、アンモニアの生成速度は $0 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。結果を表 1 に示した。

また、実施例 1 と同様の方法を用いることにより、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 5 に示した。

【0086】

10

(比較例 3)

[$\text{Fe} / \text{BaCeO}_3$ 粉末の合成]

比較例 1 と同様の方法で、金属 Fe が BaCeO_3 に対して 5 質量 % となるように担持させ、担持物 $\text{Fe} / \text{BaCeO}_3$ を調製した。

【0087】

[$\text{Fe} / \text{BaCeO}_3$ を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

前記の $\text{Fe} / \text{BaCeO}_3$ を触媒として用いた以外は実施例 1 と同様の方法および条件を用いることにより、アンモニア合成反応を行った。

【0088】

20

< アンモニアの生成速度 >

実施例 1 と同様の方法を用いることにより、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、アンモニアの生成速度は $0 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。結果を表 1 に示した。

また、実施例 1 と同様の方法を用いることにより、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 5 に示した。

【0089】

(比較例 4)

[$\text{Cs} - \text{Ru} / \text{MgO}$ 粉末の合成]

実施例 1 の $\text{BaCeO}_3 \cdot x\text{NyHz}$ 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 と同様の方法を用いることにより、5 質量 % $\text{Ru} - \text{Cs} / \text{MgO}$ 触媒 (Cs / Ru 元素比 = 1) を調製した。

30

【0090】

[$\text{Cs} - \text{Ru} / \text{MgO}$ を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

実施例 1 と同様の方法および条件を用いることにより、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、0.55 $\text{mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。結果を表 1 に示した。

【0091】

(比較例 5)

40

[Ru / CeO_2 粉末の合成]

実施例 1 の $\text{BaCeO}_3 \cdot x\text{NyHz}$ に代えて CeO_2 を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法を用いることにより、5 質量 % Ru / CeO_2 触媒を調製した。

【0092】

[Ru / CeO_2 を用いたアンモニア合成]

< アンモニア合成反応 >

実施例 1 と同様の方法および条件を用いることにより、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 $\text{mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。

結果を表 1 に示した。

50

また、実施例 1 と同様の方法を用いることにより、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 8 に示した。

【0093】

(比較例 6)

[Ru/C12A7:e-粉末の合成]

実施例 1 の $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に代えて、国際公開第 2012/0077658 号に記載と同様の方法で、2 質量% Ru/C12A7:e-触媒を調製した。

【0094】

[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 と同様の方法および条件を用いることにより、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。

【0095】

(比較例 7)

[Ru/Ca₂N 粉末の合成]

実施例 1 の $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 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/Ca₂N 触媒を調製した。

【0096】

[Ru/Ca₂N 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 と同様の方法および条件を用いることにより、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。

【0097】

(比較例 8)

[Ba-Ru/HT-C12A7 粉末の合成]

実施例 1 の $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に代えて Ca₂N を用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いることにより、5 質量% Ba-Ru/HT-C12A7 触媒を調製した。

【0098】

[Ba-Ru/HT-C12A7 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、2.33 mmol/g・hr であった。結果を表 1 に示した。

【0099】

(実施例 4 ~ 8)

[様々な加熱処理温度で合成した $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 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 と同様の方法を用いることにより、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末を調製した。

【0100】

<BaCeO_{3-x}N_yH_z 粉末の XRD>

上述した方法を用いて、様々な加熱処理温度で合成した試料の XRD パターンを図 1 に示す。300 で合成した試料は、ペロブスカイト構造を持つ BaCeO₃ と同じ回折パターンが観察された。一方、不純物として CeO₂ に由来するピークも見られた。これは、出発物質である CeO₂ の内、未反応のものが残っていることを示している。一方、加熱処理温度を高くすると、CeO₂ のピークは減少し、600 でほぼ単相の材料が得ら

10

20

30

40

50

れる。また、本手法で合成した試料は、いずれも BaCeO_3 と比較して、低角度側にピークがシフトすることがわかった。これは、 BaCeO_3 の酸素（イオン半径：1.38）のサイトにイオン半径の大きい窒素（イオン半径：1.46）が入ったためであると考えられる。一方、700 以上になると結晶構造が変化し、 BaCe_2O_4 と同じ結晶構造のピークが現れる。700 以上では、 $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ が形成されていると考えられる。

一方、 BaCeO_3 を NH_3 気流下 900、6 時間加熱しても、全くピークシフトは見られなかった（図 2）。

【0101】

<ペロブスカイト型酸窒素水素化物の UV - vis 吸収スペクトル>

10

図 3 に示したように、 BaCeO_3 は、白色粉末で吸収端 400 nm 程度であるが、本手法で合成した $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末は、400 のものは、赤褐色を呈しており吸収端 800 nm 程度であった。さらに、600 で合成したものは、黒色を呈しており可視光から近赤外領域まで吸収を示した。一方、 BaCeO_3 を NH_3 気流下 900、6 時間加熱した粉末は、色は薄い灰色を呈しており、400 nm までの吸収と可視光領域に小さな吸収を示した。 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末の可視光領域の大きな吸収は、酸素サイトに窒素が高い濃度で導入されているためであると考えられる。

【0102】

< $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に含まれる窒素および水素の定量>

20

600 で合成した $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を、昇温脱離分析装置（BELCAT A）で分析した結果を図 4 に示す。250 付近から水素の脱離が観察され、380 付近で最大値を示し、530 程度まで水素の脱離が観察された。一方、窒素は 420 付近および 650 付近に最大値を有する脱離ピークが観察された。脱離した窒素の量および水素の量についての結果、ならびに、得られた $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を X 線光電分光法（即ち XPS 法）により分析した結果に基づき、4 価 Ce と 3 価 Ce との存在割合（具体的には、 $\text{Ce}^{3+} / (\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}) = 0.46$ ）から決定される Ce の酸化数を加味して計算すると、 $\text{BaCeO}_{1.8}\text{N}_{0.51}\text{H}_{0.41}$ と表すことができる。因みに、前記脱離した窒素の量および水素の量についての結果に基づき、全ての Ce の酸化数を 4 価とすれば、 $\text{BaCeO}_{2.03}\text{N}_{0.51}\text{H}_{0.41}$ と表すことができる。尚、当該 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ の比表面積は、 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度であった。

30

【0103】

（実施例 9）

[$\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末からなるアンモニア合成用触媒]

実施例 1 で得られた $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末を、遷移金属を担持せず、そのままアンモニア合成用触媒として用いた（担持金属を含まない）。

[$\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例 1 と同様の方法および条件を用いることにより、アンモニア合成反応を実施した。400、0.9 MPa におけるアンモニアの合成速度は $0.4 \text{ mmol} / \text{g} / \text{hr}$ であった。その経時変化を評価した結果は図 6 に示す。また、500、0.9 MPa におけるアンモニアの合成速度は $2.5 \text{ mmol} / \text{g} / \text{hr}$ であった。

40

また、実施例 1 と同様の方法を用いることにより、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 5 に示した。結果を図 5 で示した。

【0104】

（比較例 9）

[BaCeO_3 粉末からなるアンモニア合成用触媒]

比較例 1 で得られた BaCeO_3 粉末を、遷移金属を担持せず、そのままアンモニア合成用触媒として用いた（担持金属を含まない）。

【0105】

[BaCeO_3 粉末を用いたアンモニア合成]

50

< アンモニア合成反応 >

実施例 1 と同様の方法を用いることにより、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、アンモニアの生成速度は $0 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。その経時変化を評価した結果は図 6 に示す。

【 0 1 0 6 】

(実施例 1 0)

(アンモニア合成用触媒の調製)

[$\text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末の合成]

La_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 La_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、 La と Ba とのモル比が 2 : 1 になるように混た。得られた粉体を NH_3 気流中で、600 で 6 時間加熱処理を行うことで、 $\text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末を得た。

10

【 0 1 0 7 】

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

前記の方法で得られた粉末状 $\text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 0.50 g と、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Aldrich 社製、99%) 0.056 g ($\text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 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 で 1 時間加熱し、その後引き続き 120 で 1 時間加熱することにより、粉末状 $\text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ の表面に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を付着させた。最後に 250 で 2 時間加熱し、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を熱分解することにより、 $\text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に Ru を固定した担持物 (以下、 $\text{Ru} / \text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$) を得た。

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なった。

【 0 1 0 8 】

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

< アンモニア合成反応 >

前記 $\text{Ru} / \text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 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ることにより、アンモニア合成反応を行った。前記 $\text{Ru} / \text{BaLa}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 0.1 g を SUS 製反応管に詰め、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と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 0.9 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。

30

【 0 1 0 9 】

< 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、アンモニア生成速度は $2.60 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。

40

【 0 1 1 0 】

(実施例 1 1)

実施例 1、実施例 2 および実施例 3 に記載される方法と同様な方法に準じて、 $\text{ABO}_3-x\text{N}_y\text{H}_z$ 等の他の酸窒素水素化物にかかるアンモニア合成用触媒を調製する。また、実施例 10 に記載される方法と同様な方法に準じて、 $\text{AB}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 等の他の酸窒素水素化物にかかるアンモニア合成用触媒を調製する。

まず、 $\text{ABO}_3-x\text{N}_y\text{H}_z$ 等の他の酸窒素水素化物の粉末または $\text{AB}_2\text{O}_{4-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 等の他の酸窒素水素化物の粉末を調製する。次いで調製された粉末状の他の酸窒素水素化物の表面に遷移金属を固定した担持物を得る。

50

得られた前記担持物をアンモニア合成用触媒として用いて、実施例 1、実施例 2 および実施例 3 ならびに実施例 10 に記載される方法と同様な方法に準じて、アンモニア合成を行う。

【 0 1 1 1 】

【 表 1 】

表1	触媒	触媒活性 (NH ₃ 合成速度) (mmol/g/h)
実施例1	5質量% Ru/BaCeO _{3-x} N _y H _z	5.12
実施例2	5質量% Co/BaCeO _{3-x} N _y H _z	2.32
実施例3	5質量% Fe/BaCeO _{3-x} N _y H _z	1.62
実施例10	5質量% Ru/BaLa ₂ O _{4-x} N _y H _z	2.60
比較例1	5質量% Ru/BaCeO ₃	0.63
比較例2	5質量% Co/BaCeO ₃	0
比較例3	5質量% Fe/BaCeO ₃	0
比較例4	5質量% Ru-Cs/MgO	0.55
比較例5	5質量% Ru/CeO ₂	0.72
比較例6	2質量% Ru/C12A7:e ⁻	0.76
比較例7	5質量% Ru/Ca ₂ N	1.74
比較例8	5質量% Ba-Ru/HT-C12A7	2.33

【 0 1 1 2 】

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：0.1 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。

【 0 1 1 3 】

【表 2】

表2	$\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末	加熱処理温度 (°C)
実施例1	$\text{Ru}/\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$	600
実施例4	$\text{Ru}/\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$	900
実施例5	$\text{Ru}/\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$	700
実施例6	$\text{Ru}/\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$	500
実施例7	$\text{Ru}/\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$	400
実施例8	$\text{Ru}/\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$	300

【0114】

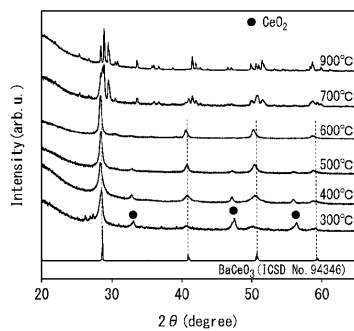
本発明のアンモニア合成用触媒の効果は、ペロブスカイト型酸化物などの酸化物を合成してからその酸素サイトを窒素や水素で置換する一般的な手法とは異なり、 ABO_3 型ペロブスカイトなどの酸化物の結晶構造のAサイト元素を含む金属アミド材料とBサイト元素を含む遷移金属酸化物とを原料に用いることで、一段でかつ低温でのペロブスカイト型などの酸窒素水素化物が合成できる点にある。

20

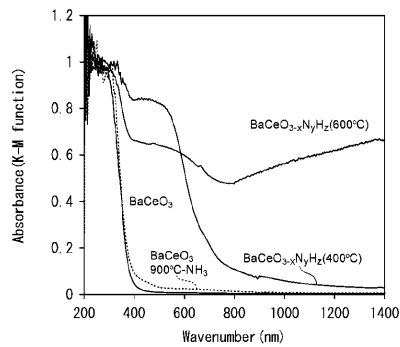
また、この手法で合成した材料は、同じ結晶構造を有する酸化物と比較して、著しく高いアンモニア合成活性を示す。さらに、本発明の一実施形態であるペロブスカイト型酸化物にRuなどの遷移金属ナノ粒子を固定化した触媒では、通常のアンモニア合成触媒と同様に、遷移金属ナノ粒子上で窒素分子および水素分子の解離が起こりアンモニアが生成するLangmuir-Hinshelwood反応機構で反応が進行する。しかしながら、本発明の触媒では、担体材料の骨格にドーブされた窒素および水素が直接反応に関与するMars van Krevelen機構でアンモニア合成が進行し、特に低温領域でも高い触媒活性を示す。結果的に、本発明の触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。

30

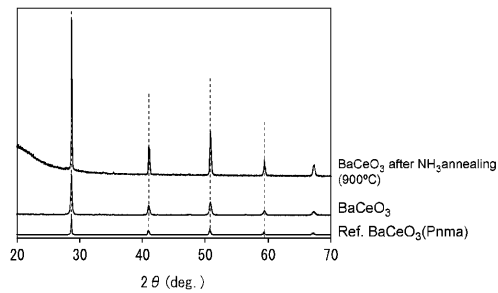
【 図 1 】



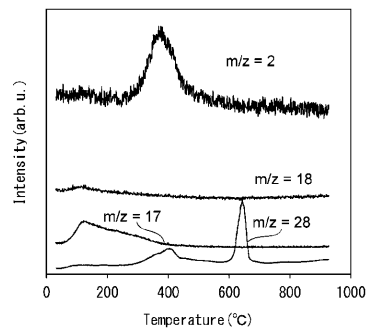
【 図 3 】



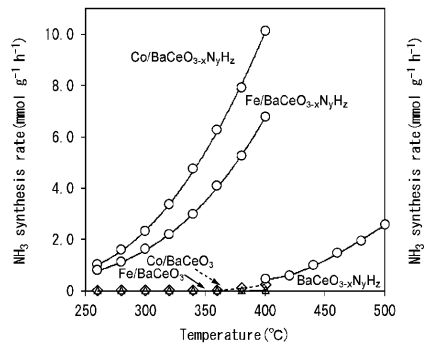
【 図 2 】



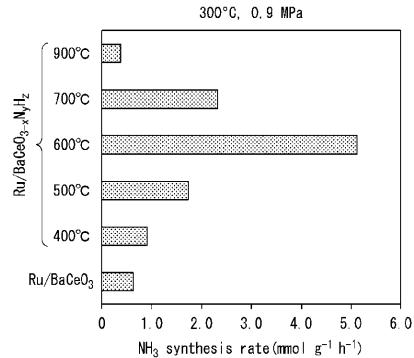
【 図 4 】



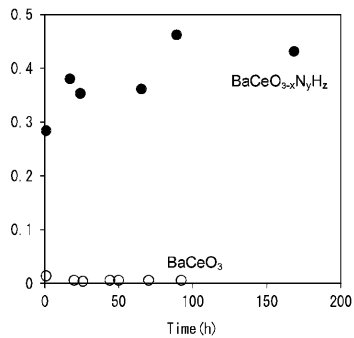
【 図 5 】



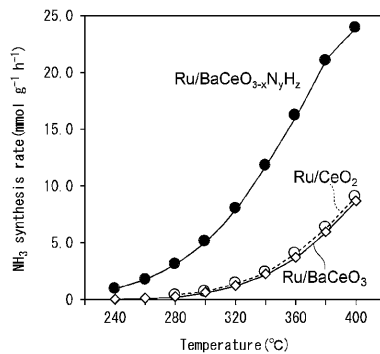
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用 [1] 発行日(ウェブサイト公開日) 令和元年11月22日 刊行物研究論文
[本文]「(アンモニア合成触媒のためのペロブスカイト型酸窒素水素化物の低温合成) Low - Temperature Synthesis of Perovskite Oxynitride-Hydrides as Ammonia Synthesis Catalysts」 <公開発表ウェブサイトのアドレス: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.9b10726>> [補足資料]: Supporting Information <資料> ウェブサイト公開研究論文及び補足資料 [2] ウェブサイトの掲載日 令和元年11月22日 ウェブサイトのアドレス [日本語版プレスリリース] <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20191122/index.html> [英語版プレスリリース] https://www.titech.ac.jp/english/news/pdf/tokyo_tech_pr_en_kitano_20191121_rknyya6h.pdf <資料> プレスリリース 日本語版及び英語版 ウェブページ プリントアウト

(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

審査官 ▲高▼橋 真由

(56)参考文献 国際公開第2015/136954(WO, A1)
国際公開第2015/129471(WO, A1)
国際公開第2013/008706(WO, A1)
中国特許出願公開第103706360(CN, A)
特開2017-148810(JP, A)
特開2003-190815(JP, A)
矢島 健 他, ペロブスカイト型酸窒素水素化物, 日本結晶学会誌, 2013年08月31日, p.242-247

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J	27/24
B01J	32/00
B01J	37/08
C01C	1/04
C01F	17/30