

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年7月15日(15.07.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/079726 A1

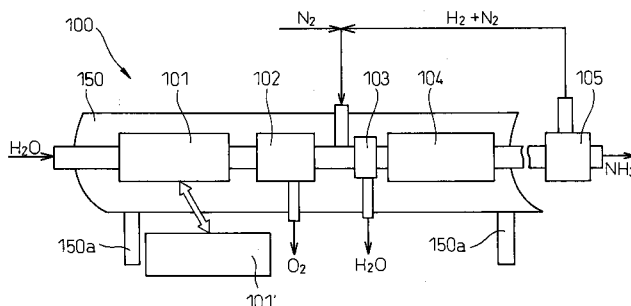
- (51) 国際特許分類:
C01C 1/04 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071843
- (22) 国際出願日: 2009年12月22日(22.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-003851 2009年1月9日(09.01.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP). 日立造船株式会社 (Hitachi Zosen Corporation) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中村徳彦 (NAKAMURA, Norihiko) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 中西治通 (NAKANISHI, Haruyuki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地

- (74) 代理人: 青木篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門3 7森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

- (54) Title: AMMONIA SYNTHESIS METHOD
- (54) 発明の名称: アンモニア合成方法

Fig.1



(57) Abstract: Disclosed is a method for efficiently synthesizing ammonia. This ammonia synthesis method includes: (a) a water decomposition step (101) wherein water is decomposed to obtain a first starting material gas containing hydrogen and oxygen; (b) a first oxygen removal step (102) wherein the oxygen contained in the first starting material gas is at least partially separated and removed by means of an oxygen separation membrane or a hydrogen separation membrane, obtaining a second starting material gas having a lower oxygen concentration than that of the first starting material gas; (c) a second oxygen removal step (103) wherein oxygen in the second starting material gas is made to react with hydrogen and is removed as water, or is adsorbed by an adsorption medium and is removed, obtaining a third starting material gas having a lower oxygen concentration than that of the second starting material gas; and (d) an ammonia synthesis step (104) wherein ammonia is synthesized by causing hydrogen in the third starting material gas to react with nitrogen.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/079726 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明では、効率的にアンモニアを合成する方法を提供する。アンモニアを合成する本発明の方法は、(a) 水を分解して、水素及び酸素を含有する第 1 の原料ガスを得る、水分解工程 (101)、(b) 酸素分離膜又は水素分離膜によって、第 1 の原料ガスに含有される酸素を少なくとも部分的に分離及び除去して、第 1 の原料ガスよりも酸素濃度が低い第 2 の原料ガスを得る、第 1 の酸素除去工程 (102)、(c) 第 2 の原料ガス中の酸素を、水素と反応させて水として除去して、又は吸着媒体に吸着させて除去して、第 2 の原料ガスよりも酸素濃度が低い第 3 の原料ガスを得る、第 2 の酸素除去工程 (103)、並びに (d) 第 3 の原料ガス中の水素を窒素と反応させて、アンモニアを合成する、アンモニア合成工程 (104) を含む。

明 細 書

発明の名称 アンモニア合成方法

技術分野

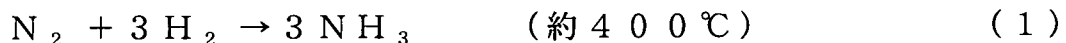
0001

本発明は、水素と窒素との反応を用いてアンモニアを合成するアンモニア合成方法に関する。

背景技術

0002

アンモニアの化学合成は、約100年前にドイツの研究者ハーバーとボッシュが初めて大量生産に成功した。ハーバー-ボッシュ合成法は、下記の式(1)に示す反応であり、簡便で且つ比較的効率も高いので、現在も基本的には変更されずに用いられている：



0003

ハーバー-ボッシュ合成法の改良に関し、例えば特許文献1では、触媒層を3つに分割し、分割された個々の触媒層の間で反応ガスに熱交換を行って中間冷却し、それによって平衡論的にアンモニアの収率を高めることを提案している。

0004

従来、水素と窒素からのアンモニアの合成は鉄触媒を利用して行われていたが、最近ではルテニウム含有触媒を利用して更に反応温度を下げ、それによって平衡論的にアンモニアの収率を高めることが提案されている。

0005

アンモニアの合成のための水素は、従来、メタン（ CH_4 ）を主成分とする天然ガスを用いて得られている。ここで、二酸化炭素の温暖化係数を1としたときのメタンの温暖化係数は2.3であるので、メタンを主成分とする天然ガスの採取及び使用の間に天然ガスが漏出した場合には、地球温暖化に関して好ましくない影響を与える。更に、天然ガスのような化石燃料の枯渇は現実味を帯びている。また更に、天然ガスの使用は本質的に燃焼ガスとしての二酸化炭素の放出を伴い、これは地球温暖化に関して好ましくない影響を与える。したがって、アンモニアの合成のための水素を水の電気分解によって得ることも提案されている。

0006

特許文献2では、水素と窒素からのアンモニアの合成のためのルテニウム含有触媒の使用及び水の電気分解によるアンモニア合成用水素の生成に関し、ルテニウム含有触媒が、水、一酸化炭素、酸素等によって被毒されること、及びこのようなルテニウム含有触媒の被毒を防ぐために、アンモニア合成において原料として用いられる水素及び窒素を精製することを記載している。具体的には、この特許文献2では、ルテニウム含有触媒は、1ppm以上の微量酸素、30ppm以上の微量水分、及び微量の一酸化炭素により被毒するとしている。

0007

具体的には特許文献2では、アンモニア合成の原料となる水素及び窒素の精製、特に水素及び窒素からの酸素の除去のために、水素と窒素との混合ガスを、酸化触媒を充填した微量酸素除去用酸化反応器（触媒筒）に流通させ、ここで水素と酸素を反応させて水にして除去することを提案している。

0008

なお、特許文献3では、発光ダイオード（LED）の製造工程で用いる高純度のアンモニアを得るために、水の電気分解によって水素を得、この水素を、金属酸化物の吸着媒体床に通して、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 O_2 及び炭化水素のような不純物を除去することを提案している。

先行技術文献

特許文献

0009

特許文献1 特開2001-240412号

特許文献2 特開2003-267725号

特許文献3 特表2006-528128号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

0010

上記記載のように、アンモニア合成触媒の被毒、特にルテニウム含有触媒の被毒を防ぐために、アンモニア合成のための原料としての水素及び窒素から酸素を除去することが提案されている。また、この酸素の除去のためには、酸化触媒を用いて水素と酸素とを反応させて水を生成すること、金属酸化物の吸着媒体床で酸素を吸着すること等が提案されている。

0011

しかしながら、水素と酸素とを反応させて酸素を除去する場合、除去すべき酸素の量が多いと、酸素除去段階における水素の消費量が多くなり、したがってアンモニア合成方法の効率が低下するという問題がある。また、吸着媒体床で吸着して酸素を除去する場合、

除去すべき酸素の量が多いと、酸素除去段階において多量の吸着媒体を使用しなければならないという問題がある。なお、アンモニア合成のための原料ガスから酸素を除去することは、最終的に得られたアンモニアが酸素との反応によって消費されることを防ぐためにも好ましい。

0012

また、上記記載のように、天然ガスを用いてアンモニアの合成のための水素を得る場合、大気中へのメタン及び／又は二酸化炭素の放出によって、地球温暖化に関して好ましくない影響を与えるという問題がある。

0013

本発明では、上記の問題を解決し、効率的にアンモニアを合成する方法を提供する。

課題を解決するための手段

0014

(1) (a) 水を分解して、水素及び酸素を含有する第1の原料ガスを得る、水分解工程、

(b) 酸素分離膜又は水素分離膜によって、第1の原料ガスに含有される酸素を少なくとも部分的に分離及び除去して、第1の原料ガスよりも酸素濃度が低い第2の原料ガスを得る、第1の酸素除去工程、

(c) 第2の原料ガス中の酸素を、水素と反応させて水として除去して、又は吸着媒体に吸着させて除去して、第2の原料ガスよりも酸素濃度が低い第3の原料ガスを得る、第2の酸素除去工程、並びに

(d) 第3の原料ガス中の水素を窒素と反応させて、アンモニア

を合成する、アンモニア合成工程、
を含む、アンモニア合成方法。

〈2〉水分解工程（a）において、直接熱分解法、熱化学分解法又は光触媒分解法によって水を分解して、第1の原料ガスを得る、上記〈1〉項に記載の方法。

〈3〉水分解工程（a）において、金属と金属酸化物との間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法、又は酸化状態の異なる金属酸化物間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法によって水を分解して、第1の原料ガスを得る、上記〈2〉項に記載の方法。

〈4〉水分解工程（a）において、酸化状態の異なる酸化鉄間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法によって水を分解して、第1の原料ガスを得る、上記〈3〉項に記載の方法。

〈5〉水分解工程（a）及び／又はアンモニア合成工程（d）において、必要な熱エネルギーの少なくとも一部を太陽熱エネルギーから得る、上記〈1〉～〈4〉項のいずれかに記載の方法。

〈6〉水分解工程（a）及び／又はアンモニア合成工程（d）を、太陽光集光装置の集光部において実施して、必要な熱エネルギーの少なくとも一部を太陽熱エネルギーから得る、上記〈5〉項に記載の方法。

〈7〉水分解工程（a）において、金属と金属酸化物との間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法、又は酸化状態の異なる金属酸化物間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法によって水を分解して、第1の原料ガスを得、

水分解工程（a）を、熱分解法において用いられる金属及び／又は金属酸化物を保持している水分解部を複数有する水分解・再生装置において行い、

複数の水分解部のうちの少なくとも1つにおいて、水分解工程（

a) を行っている間に、複数の水分分解部のうちの他の少なくとも1つにおいて、使用済みの水分分解部を再生し、且つ

再生された水分分解部を、水分分解工程 (a) において再利用する、上記 (1) ~ (6) 項のいずれかに記載の方法。

発明の効果

0015

本発明のアンモニア合成方法によれば、水を分解して得た水素及び酸素を含有する原料ガスからの酸素の除去のために、酸素分離膜又は水素分離膜による酸素の分離、そして酸素と水素との反応による水の生成又は吸着媒体による水素の吸着を用いることによって、水を水素源として用いた場合にも効率的にアンモニアを合成することができる。

0016

特に、水を直接熱分解又は熱化学分解によって分解して水素及び酸素を含有する原料ガスを得る場合には、得られる原料ガスは一般に酸素を含有しており、この場合には、本発明のアンモニア合成方法によって顕著な効果が得られる。

図面の簡単な説明

0017

図1 図1は、本発明のアンモニア合成方法で使用されるアンモニア合成装置の例を示す図である。

図2 図2は、本発明のアンモニア合成方法で使用される水分解・再生装置の例を示す図である。

図3 図3は、図2の水分解・再生装置を説明するための図である。

図 4 図 4 は、本発明のアンモニア合成方法で使用される水分解・再生装置の他の例を示す図である。

図 5 図 5 は、実施例 1 のアンモニア合成方法を示す図である

。

図 6 図 6 は、実施例 2 のアンモニア合成方法を示す図である

。

図 7 図 7 は、実施例 3 のアンモニア合成方法を示す図である

。

図 8 図 8 は、実施例 4 のアンモニア合成方法を示す図である

。

図 9 図 9 は、実施例 5 のアンモニア合成方法を示す図である

。

図 10 図 10 は、実施例 6 のアンモニア合成方法を示す図である。

符号の説明

0018

1、101 水分解部

2、2'、102 酸素分離膜（水素分離膜）保持部

3、103 酸化触媒保持部

4、104 アンモニア合成部

5、105 アンモニア回収部

100 本発明のアンモニア合成装置

150 パラボリックトラフ型の集光装置

A 水素及び酸素を含有する第 1 の原料ガス

B 第 1 の原料ガスよりも酸素濃度が低い第 2 の原料ガス

C 廃棄流れ

- D 第2の原料ガスよりも酸素濃度が低い第3の原料ガス
- E 窒素流れ
- F 供給物流れ
- G アンモニア含有流れ
- H 再循環流れ
- I アンモニア水流れ
- J 液体水

発明を実施するための形態

0019

本発明のアンモニア合成方法は、水分解工程（a）、第1の酸素除去工程（b）、第2の酸素除去工程（c）、及びアンモニア合成工程（d）を少なくとも含む。

0020

以下ではこれらの工程（a）～（d）を詳細に説明する。

0021

〈水分解工程（a）〉

本発明のアンモニア合成方法は、水分解工程（a）を含み、ここでは、水を分解して水素及び酸素を含有する第1の原料ガスを得る。

0022

この工程において熱エネルギーが必要な場合には、任意の熱エネルギー源を使用することができるが、特に原子力熱エネルギー又は太陽熱エネルギー、特に太陽熱エネルギーを使用することができ、この場合には、地球温暖化に関して問題となる二酸化炭素等が放出されない点で好ましい。

0023

この水分解工程（a）では、任意の様式で、水を分解して水素及び酸素を含有する第1の原料ガスを得ることができる。したがって例えば、この水分解工程（a）において水を分解するためには、下記の水の分解（Water Splitting）方法を用いることができる：

0024

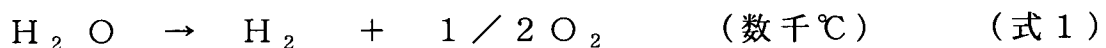
（電気分解法）

電気分解法は、水の電気分解を用いる方法であり、高純度水素を得ることができ、ランニングコスト・装置サイズの面での更なる改良が期待されている。

0025

（直接熱分解法）

水の直接熱分解は、水を分解して水素と酸素とを得るための最も基本的な方法であり、下記の式1で示される反応によって、数千℃の高温下で直接に水を水素と酸素とに分解する方法である：



0026

この反応は本来、数千℃の温度を必要とするが、触媒を利用することによって2,000℃前後の温度で達成することができる。ただし、直接熱分解法で得られる水素は一般に、酸素を含有している。

0027

（熱化学分解法）

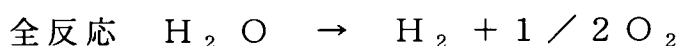
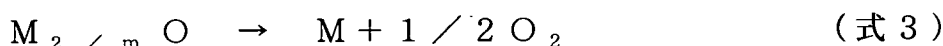
熱化学分解法は、化学反応を組み合わせることによって直接熱分解の場合よりも低い温度で水の分解を行わせる方法である。熱化学分解法、特に金属と金属酸化物との間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法、又は酸化状態の異なる金属酸化物間の酸化還元反応を用

いる熱化学分解法、より特に酸化状態の異なる酸化鉄間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法は、スケールアップ可能であり、実用化の目処も立ちつつある。ただし、熱化学分解法で得られる水素は一般に、酸素を含有している。熱化学分解法のための熱源としては、太陽熱エネルギーや原子力熱エネルギー、特に太陽熱エネルギーを用いることができる。熱化学分解法としては非常に多くの方法が提案されており、例えば下記のような方法が考えられている。

0028

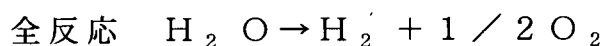
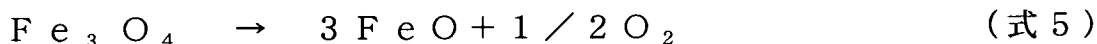
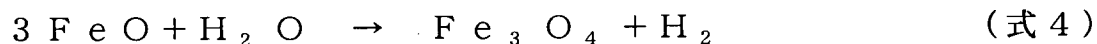
(熱化学分解法－金属と金属酸化物との間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法、又は酸化状態の異なる金属酸化物間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法)

代表的な熱化学分解法の例は、下記の反応式で、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe) 等の金属とその金属酸化物との間の酸化還元反応を利用する方法である (Mは金属元素、mは金属元素Mの原子価) :



0029

熱化学分解法の他の例は、下記の反応式で酸化状態の異なる酸化鉄間の酸化還元反応を利用する方法である :



0030

金属及び/又は金属酸化物の酸化還元反応を利用するこの熱化学分解法で用いられる金属及び/又は金属酸化物は、フィン型構造、

ハニカム型構造、ペレット型構造等の担体に、微粉として担持することができる。この場合には、使用される金属及び／又は金属酸化物の焼結を抑制し、それによって比較的大きい表面積を維持することが可能になる。

0031

金属及び／又は金属酸化物の酸化還元反応を利用するこの熱化学分解法に関し、特に亜鉛を利用する熱化学分解法は、Zn（亜鉛）法として知られている。

0032

この熱化学分解法で用いられる金属及び／又は金属酸化物の再生方法としては例えば、下記（i）～（iii）の方法が考慮される：

0033

（i）マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉄等の再生、特にマグネシウムの再生に関して、水素を生成する反応によって生成した金属酸化物を海水と反応させて金属塩化物とし、この金属酸化物に融解塩電解を行う電解法。

0034

（ii）マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉄等の再生、特にマグネシウムの再生に関して、生成した金属酸化物を、炭素、ケイ素のような還元剤、及び／又は窒素のような不活性ガスとともに減圧下に高温に加熱して、金属蒸気として回収する熱還元法。この方法では、還元のための装置が比較的大きいので、金属及び／又は金属酸化物を用いた水の分解と、使用済みの金属酸化物の再生とを別の場所で行うことが好ましい。なお、この方法によって、酸化マグネシウムを再生してマグネシウムを得る方法は、ピジョン法として言及される。

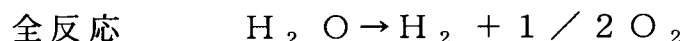
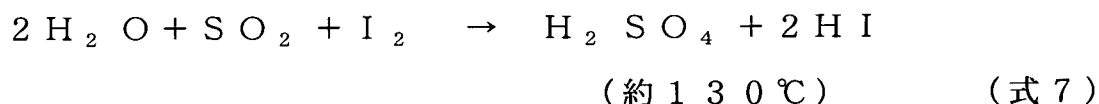
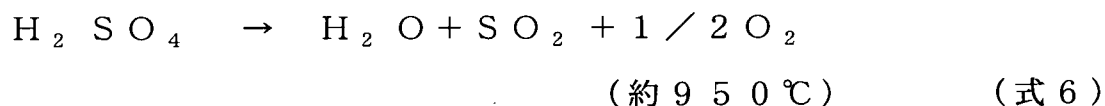
0035

(iii) 鉄の再生に関して、生成した金属酸化物に、炭素又は一酸化炭素を供給し、熱によって直接還元する還元焼成法。ここで、この方法のための熱源としては、集光／集熱レンズを用いて得ること、又は燃料の燃焼等によって得ることが考えられる。

0036

(熱化学分解法－I－S (ヨウ素－イオウ) サイクル法)

また、他の代表的な熱化学分解法の例は、下記の反応式で示されるI－Sサイクル法として知られる方法である：



0037

(光触媒分解法)

光触媒分解法は、水に接触している光触媒に光を照射することによって、水を水素と酸素とに分解する方法であり、無尽蔵の水と太陽光で水素を製造するという点で望ましい。ただし、この方法の実用化のためには更なる研究が必要とされており、また光触媒分解法で得られる水素には酸素が含まれることがある。

0038

〈第1の酸素除去工程 (b)〉

本発明のアンモニア合成方法は、第1の酸素除去工程 (b) を含み、ここでは、酸素分離膜又は水素分離膜によって、第1の原料ガスに含有される酸素を少なくとも部分的に分離及び除去して、第1

の原料ガスよりも酸素濃度が低い第2の原料ガスを得る。

0039

(酸素分離膜)

本発明において用いられる「酸素分離膜」は、水素と酸素とを少なくとも含有するガスと接触させたときに、水素よりも酸素を優先的に透過させる膜として定義される。ここで、酸素の透過量と水素の透過量とのモル比 (O_2 / H_2) は例えば、操作温度において2以上、10以上、50以上、100以上、又は1,000以上である。

0040

酸素分離膜を用いて、第1の原料ガスに含有される酸素を少なくとも部分的に分離及び除去する場合、酸素分離膜を透過しなかった画分を、第1の原料ガスよりも酸素濃度が低い第2の原料ガスとし、且つ酸素分離膜を透過した画分を、比較的多量の酸素を含有する画分として、廃棄すること、再循環させて更に水素を取り出すこと、他の用途に利用すること等ができる。

0041

このような酸素分離膜としては多くのものが知られており、例えば特開2008-062188号公報等を参照することができる。具体的な酸素分離膜としては、 $CaTiO_3$ のような酸素イオンと電子の混合伝導体を有する複合酸化物からなる酸素分離膜を用いることができる。

0042

(水素分離膜)

本発明において用いられる「水素分離膜」は、水素と酸素とを少なくとも含有するガスと接触させたときに、酸素よりも水素を優先的に透過させる膜として定義される。ここで、水素の透過量と酸素

の透過量とのモル比 (H_2 / O_2) は例えば、操作温度において2以上、10以上、50以上、100以上、又は1,000以上である。

0043

水素分離膜を用いて、第1の原料ガスに含有される酸素を少なくとも部分的に分離及び除去する場合、水素分離膜を透過した画分を、第1の原料ガスよりも酸素濃度が低い第2の原料ガスとし、且つ酸素分離膜を透過しなかった画分を、比較的多量の酸素を含有する画分として、廃棄すること、再循環させて更に水素を取り出すこと、他の用途に利用すること等ができる。

0044

このような水素分離膜としては多くのものが知られており、例えば特開2008-055295号公報等を参照することができる。

0045

〈第2の酸素除去工程(c)〉

本発明のアンモニア合成方法は、第2の酸素除去工程(c)を含み、ここでは、第1の原料ガスよりも酸素濃度が低い第2の原料ガス中の酸素を、水素と反応させて水として除去して、又は吸着媒体に吸着させて除去して、第2の原料ガスよりも酸素濃度が低い第3の原料ガスを得る。

0046

(酸化触媒)

本発明において、第2の原料ガス中の酸素を水素と反応させて水として除去するためには、酸化触媒を用いることができる。なお、酸素と水素との反応によって生成した水は、ゼオライト等によって吸着すること、水を含む原料ガスを一時的に100℃以下まで冷却して気-液分離を行うこと等によって、除去することができる

。

0047

本発明において用いられる「酸化触媒」は、水素と酸素との反応、すなわち酸素が水素を酸化して水を生成する反応を促進する触媒として定義される。このような酸化触媒としては多くのものが知られており、例えば白金含有触媒等の貴金属含有触媒、並びにコバルト含有触媒、ニッケル含有触媒等の卑金属含有触媒を挙げることができ、コスト等に関して卑金属含有触媒が好ましい。また、例えば特許文献2で用いられていると同様な酸化触媒、すなわちアルミナ担体に担持したパラジウム系触媒の使用を考慮することができる。

。

0048

(吸着媒体)

本発明において、第2の原料ガス中の酸素を吸着させて除去するために使用される吸着媒体としては、金属酸化物の吸着媒体を挙げるができる。

0049

本発明において用いられる「吸着媒体」は、水素と酸素とを少なくとも含有するガスと接触させたときに、水素よりも酸素を優先的に透過させる媒体として定義される。このような吸着媒体としては多くのものが知られており、例えば特許文献3で用いられていると同様な吸着媒体、すなわち例えば米国特許第6,241,955号公報で示されているようなバリウム、カリウム、鉄等の金属酸化物の使用を考慮することができる。

0050

(アンモニア合成工程(d))

本発明のアンモニア合成方法は、アンモニア合成工程(d)を含

み、ここでは、第2の原料ガスよりも酸素濃度が低い第3の原料ガス中の水素を窒素と反応させて、アンモニアを合成する。

0051

水素と窒素からのアンモニアの合成のための高温の維持は、任意の熱エネルギー源によって達成できるが、特に原子力熱エネルギー又は太陽熱エネルギー、特に太陽熱エネルギーによって達成することができ、この場合には、地球温暖化に関して問題となる二酸化炭素等が放出されない点で好ましい。

0052

水素と窒素からのアンモニアの合成については多くの文献で知られており、例えば特許文献1～3を参照することができる。アンモニアの合成の際の触媒としては、上記の鉄含有触媒及びルテニウム含有触媒と並んで、白金含有触媒、ニッケル含有触媒等を考慮することができる。

0053

したがって例えば、特許文献3に記載のように、アンモニアの合成においては、アンモニア合成触媒層を分割し、各触媒層の間に、ガス冷却器を設置することによって、アンモニア合成の際に生成する反応熱をガス冷却器で回収し、アンモニア合成反応出口温度を低くすることで、アンモニアへの転化率を向上させることができ、結果として循環ガス量を低減させることができる。

0054

なお、工程(d)において水素と反応させる窒素は、第1～第3の原料ガスのいずれかに加えることができる。すなわち例えば、工程(d)において水素と反応させる窒素を第3の原料ガスに加えて、それぞれ第1及び第2の酸素除去工程で処理される第1及び第2の原料ガスの量を少なくすることができる。

0 0 5 5

〈窒素の精製工程〉

本発明のアンモニア合成方法のための他の原料である窒素は、任意の方法で得ることができ、例えば深冷分離法、膜分離法、圧力スイング吸着法等によって空気を分離して得ることが考えられる。ここで、空気の深冷分離では、空気を冷却しながら圧縮し、液体空気を作り、酸素と窒素との沸点の差を利用して、液体空気から窒素を分離する。この方法では一般に、大規模な設備が必要とされるものの、高純度の窒素が得られる。

0 0 5 6

〈アンモニアの回収工程〉

アンモニア合成工程で生成されたアンモニアの回収は、任意の様式で行うことができ、例えばアンモニアを水に吸収させて未反応成分である水素及び窒素と分離する湿式回収工程、又はアンモニアを液化して未反応成分である水素及び窒素と分離する凝縮工程によって達成することができる。

0 0 5 7

〈水分解工程（a）及び／又はアンモニア合成工程（d）のための太陽熱エネルギーの利用〉

上記記載のように、水分解工程（a）及び／又はアンモニア合成工程（d）では特に、必要な熱エネルギーの少なくとも一部を太陽熱エネルギーから得ることができる。この場合、本発明のアンモニア合成方法において、水分解工程（a）及び／又はアンモニア合成工程（d）を、太陽光集光装置の集光部において実施して、必要な熱エネルギーの少なくとも一部を太陽熱エネルギーから得ることができる。

0 0 5 8

具体的にはこの場合、水分解工程（a）及び／又はアンモニア合成工程（d）を、太陽光集光装置の集光部に配置されている水分解部及び／又はアンモニア合成部を有するアンモニア合成装置で実施することができる。ここで、水分解部及びアンモニア合成部はそれぞれ、本発明のアンモニア合成方法の水分解工程及びアンモニア合成工程を行う部分である。

0059

この場合の太陽光集光装置としては、パラボリックディッシュ型集光装置、ソーラータワー型集光装置、パラボリックトラフ型集光装置等ができる。具体的には、パラボリックディッシュ型集光装置は、太陽光を反射させて集光する皿状反射部と集光した光を受け取る受光部を有する集光装置であり、集光度が高く、したがって高温熱源が得られるが、コストが比較的高い。また、ソーラータワー型集光装置は、太陽光を反射させて集光する複数のヘリオスタット（反射部）と、受光タワーの上部に配置されている受光部を有する集光装置であり、集光度が大きく、したがって高温熱源が得られるが、タワーの建設費が高く、反射鏡の制御も高度の技術を要求される。また更に、パラボリックトラフ型集光装置は、太陽光を反射させて集光するトラフ型反射部と集光した光を受け取る受光部を有する集光装置であり、集光度が比較的低く、得られる熱源は低温熱源である。これらの集光装置では、いずれも、反射部がアルミニウム等の反射性の材料によって被覆されていてよい。

0060

この本発明のアンモニア合成方法で用いられるアンモニア合成装置は例えば、図1に示すようなものであってよい。

0061

図1に示すアンモニア合成装置100では、脚部150aを有す

るパラボリックトラフ型の集光装置 150 を用い、このパラボリックトラフ型の集光装置 150 の集光部に、水分分解部 101、酸素分離膜（又は水素分離膜）保持部 102、酸化触媒（又は吸着媒体）保持部 103、及びアンモニア合成部 104 を配置している。図 1 に示すアンモニア合成装置 100 では、このように、これらの部分を集光装置 150 の集光部に配置することによって、これらの部分の温度が高温、例えば 500℃以上、600℃以上、又は 700℃以上に維持されるようにしている。

0062

また、このアンモニア合成装置 100 は、随意のアンモニア回収部 105 を有することができる。また、このアンモニア合成装置 100 では、各構成部分を連結する導管として、ニッケル・クロム合金等の耐熱性材料性の導管を用いることができる。また更に、このアンモニア合成装置 100 では、流路が直線的である必要はなく、必要な流路長を得るために蛇行していてもよい。

0063

このアンモニア合成装置 100 の使用においては、水 (H_2O) を水分分解部 101 に供給し、この水分分解部 101 において、水を分解して水素と酸素とを含有する第 1 の原料ガスを生成する。水分分解部 101 において得られた第 1 の原料ガスは、酸素分離膜保持部 102 に供給し、第 1 の原料ガスに含有される酸素の少なくとも一部を分離し、この酸素 (O_2) を排出し、第 1 の原料ガスよりも酸素濃度が低い第 2 の原料ガスを得る。

0064

酸素分離膜保持部 102 で得た第 2 の原料ガスは、酸化触媒保持部 103 に供給し、ここで第 2 の原料ガス中の酸素を水素と反応させて水 (H_2O) として除去して、第 2 の原料ガスよりも酸素濃度

が低い第3の原料ガスを得る。酸化触媒保持部103で得た第3の原料ガスは、窒素 (N_2) 及び再循環流れ ($H_2 + N_2$) と併せて、供給物流れとして、アンモニア合成部104に提供し、水素と窒素とを反応させて、アンモニアを合成する。

0065

合成されたアンモニアを含有する生成物流れは、アンモニア回収部105に供給し、ここでアンモニア (NH_3) を回収し、残部を再循環流れ ($H_2 + N_2$) として再循環させる。

0066

なお、水分解部101において熱化学分解法、特に酸化鉄を用いた熱化学分解法によって水素を生成する場合、使用後の水分解部101を、再生処理後の水分解部101'と切り替えて使うことによって、水素の生成を連続的に行うことができる。この場合には、水分解部101'を使用して水素を生成している間に、水分解部101に再生処理を行う。

0067

〈水分解・再生装置〉

上記記載のように、本発明のアンモニア合成方法の水分解工程 (a) では、金属と金属酸化物との間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法、又は酸化状態の異なる金属酸化物間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法によって水を分解して、第1の原料ガスを得ることができる。

0068

この場合、水分解工程 (a) を、熱分解法において用いられる金属及び/又は金属酸化物を保持している水分解部を複数有する水分解・再生装置において行い、複数の水分解部のうちの少なくとも1つにおいて、水分解工程 (a) を行っている間に、複数の水分解部

のうちの他の少なくとも1つにおいて、使用済みの水分解部を再生し、且つ再生された水分解部を、水分解工程（a）において再利用することができる。

0069

具体的には例えば、水分解部による水の分解及び水分解部の再生は、図2に示すような水分解・再生装置で行うことができる。ここで、図2の左側は、水分解・再生装置200の側面図であり、また図2の右側は、水分解・再生装置200の正面図である。

0070

図2に示す装置200では、4つの水分解部101を移動用の回転リング170に固定し、この回転リング170を回転させることによって、4つの水分解部101を、矢印171で示すように、水を分解して水素を生成する位置Pと、使用済みの水分解部101を例えば上記の熱還元法によって再生する位置Rとの間で移動させる。

0071

ここで、位置Pに配置されている水分解部101は、脚部150aを有するパラボリックトラフ型の集光装置150によって、太陽熱エネルギーを供給されるようにされている。また、位置Rに配置されている水分解部101は、燃料の燃焼等によって、再生のための熱エネルギー160を供給されるようにされている。

0072

また、この図2に示す装置200では、位置Pと位置Rとの間の位置Q及びSにも水分解部101が配置されるようにし、この位置Q及びSにおいて、残留ガスの除去、触媒の補充等を行うこと、また位置Sにおいて、不活性ガスによるパージを行うことができる。

0073

なお、図2に示す装置200は、連結器180p～sを有する連結塔180、及び連結器190p～sを有する連結塔190を有する。ここで、連結器180p及び190pは、位置Pにおいて水分分解部101を前後のプロセスに連結するための装置であり、連結器180q～s及び190q～sはそれぞれ、位置Q～Sにおいて水分分解部101を、必要なパージのための不活性ガス供給部、再生処理のための還元ガス供給部等に結合するための装置である。

0074

したがって例えば、この装置200によれば、図3で示すように、位置Pにおいて、水分分解部101に水を供給し、そして水分分解部101で生成した水素及び酸素、並びに残留水を取り出し、位置Qにおいて、残留ガスの除去、触媒の補充等を行い、位置Rにおいて、水分分解部101に還元用の気体及び／又は液体の供給及び排出を行い、且つ位置Sにおいて、不活性ガスによるパージ等を行うことができるようにされている。

0075

また、具体的には例えば、水分分解部による水の分解及び水分分解部の再生は、図4に示すような装置で行うことができる。ここで、図4は、水分分解・再生装置400の側面図である。

0076

図4に示す装置400では、移動用の軌道枠175とチェーン（図示せず）等を用い、水分分解部101をチェーンに固定し、チェーンを駆動させることによって、水分分解部101を移動用の軌道枠175に沿って移動させる。このように水分分解部101を移動させることによって、水分分解部101が、矢印179で示すように、水素を生成する位置Pと、使用済みの金属酸化物の再生処理を行う位置Rとの間で移動するようにする。この場合の位置P及びRにおける

処理については、図2の装置200に関する説明を参照できる。

実施例

0077

(実施例1)

実施例1のアンモニア合成方法では、酸素分離膜及び酸化触媒を用いて、原料ガス中の酸素を除去する。ここでは、図5に示すようなプロセスを用いている。

0078

この図5に示すプロセスでは、水分解部1において、水(H_2O)を分解して水素及び酸素を含有する第1の原料ガスAを得る。水分解部1において得られた第1の原料ガスAは、酸素分離膜保持部2に供給し、第1の原料ガスAに含有される酸素の少なくとも一部を分離し、廃棄流れCとして除去して、第1の原料ガスよりも酸素濃度が低い第2の原料ガスBを得る。

0079

第2の原料ガスBは、酸化触媒保持部3に供給し、第2の原料ガスB中の酸素を水素と反応させて水として除去して、第2の原料ガスよりも酸素濃度が低い第3の原料ガスDを得る。第3の原料ガスDは、窒素流れE及び再循環流れHと併せて供給物流れFとして、アンモニア合成部4に提供して、窒素と反応させてアンモニアを合成する。

0080

このようにして得られたアンモニアを含有するアンモニア含有流れGは、アンモニア回収部5に供給して、液体水Jと接触・吸収させて、アンモニア水流れIとして回収する。また、アンモニア回収部5においてアンモニアを吸収した残部(再循環流れ)Hは、窒素

流れEと併せて供給物流れFとして、アンモニア合成部4に再び供給する。

0081

実施例1のプロセスの物質収支を、下記の表1に示す。なお、このプロセスでは、アンモニア製造量が99.2 kg/hであり、また得られるアンモニア水の濃度は28%である。

0082

表 1

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
H ₂ (g)	200	198.02	1.98	196.02		4553.01	4356.99	4356.99		
O ₂ (g)	100	1	99	0		0				
N ₂ (g)					65.34	1517.67	1452.33	1452.33		
H ₂ O (g)				2		2	2			
NH ₃ (g)							130.68			
H ₂ O (l)									255.026	255.026
NH ₃ (l)									99.17679	
温度	25	800	800	326	25	412	450	25	25	25
圧力	1	1	0.01	1	1	1	1	1	0.1	1

0083

(実施例2)

実施例2のアンモニア合成方法では、酸素分離膜及び酸化触媒を用いて、原料ガス中の酸素を除去する。ここでは、図6に示すようなプロセスを用いている。

0084

この図6に示すプロセスは、アンモニア合成部4において10 MPaの圧力でアンモニアを合成したこと、及びアンモニア回収部5において凝縮器を用いてアンモニアを回収したことを除いて、実施例1のプロセスと同様に行っている。

0085

実施例2のプロセスの物質収支を、下記の表2に示す。なお、このプロセスでは、アンモニア製造量が99.2 kg/hであり、また得られるアンモニアの濃度は100%である。

0086

表 2

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
H ₂ (g)	200	198.02	1.98	196.02		1031.439	835.418571	835.4186	
O ₂ (g)	100	1	99	0		0			
N ₂ (g)					65.34	343.8129	278.472857	278.4729	
H ₂ O (g)				2		2	2		
NH ₃ (g)							130.68		
H ₂ O (l)									
NH ₃ (l)									99.17679
温度	25	800	800	244	25	330	500	25	25
压力	1	1	0.01	1	0.1	10	10	10	1

0087

(実施例3)

実施例3のアンモニア合成方法では、酸素分離膜及び酸化触媒を用いて、原料ガス中の酸素を除去する。ここでは、図7に示すようなプロセスを用いている。

0088

この図7に示すプロセスは、アンモニア合成部4において、アンモニア合成部4の前半部分と後半部分との間にガス冷却器を配置したこと、及びアンモニア回収部5において凝縮器を用いてアンモニアを回収したことを除いて、実施例1のプロセスと同様に行っている。

0089

実施例3のプロセスの物質収支を、下記の表3に示す。なお、このプロセスでは、アンモニア製造量が99.2kg/hであり、また得られるアンモニアの濃度は10.0%である。

0090

表 3

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
H ₂ (g)	200	198.02	1.98	196.02		699.2983	503.278344	503.2783	
O ₂ (g)	100	1	99	0		0			
N ₂ (g)					65.34	233.0994	167.759448	167.7594	
H ₂ O (g)				2		2	2		
NH ₃ (g)							130.68		
H ₂ O (l)									
NH ₃ (l)									99.17679
温度	25	800	800	264	25	350	450	25	25
压力	1	1	0.01	1	0.1	10	10	10	1

0091

(実施例4)

実施例4のアンモニア合成方法では、水素分離膜及び酸化触媒を用いて、原料ガス中の酸素を除去する。ここでは、図8に示すようなプロセスを用いている。

0092

この図8に示すプロセスでは、水分解部1において、水(H_2O)を分解して水素及び酸素を含有する第1の原料ガスAを得る。水分解部1において得られた第1の原料ガスAは、水素分離膜保持部2'に供給し、第1の原料ガスAに含有される酸素の少なくとも一部を分離し、廃棄流れCとして除去して、第1の原料ガスよりも酸素濃度が低い第2の原料ガスBを得る。ここでこの水素分離膜2では、透過側に窒素流れEを供給して、水素透過膜2を透過した第2の原料ガスが窒素と混合されるようにする。

0093

第2の原料ガスBは、酸化触媒保持部3に供給し、第2の原料ガスB中の酸素を水素と反応させて水として除去して、第2の原料ガスよりも酸素濃度が低い第3の原料ガスDを得る。第3の原料ガスDは、再循環流れHと併せて供給物流れFとして、アンモニア合成部4に提供して、アンモニアを合成する。

0094

このようにして得られたアンモニアを含有するアンモニア含有流れGは、アンモニア回収部5に供給して、液体水Jと接触・吸収させて、アンモニア水流れIとして回収する。また、アンモニア回収部5においてアンモニアを吸収した残部である再循環流れHは、窒素流れEと併せて供給物流れFとして、アンモニア合成部4に再び供給する。

0 0 9 5

実施例 4 のプロセスの物質収支を、下記の表 4 に示す。なお、このプロセスでは、アンモニア製造量が 96.1 kg/h であり、また得られるアンモニア水の濃度は 28% である。

0 0 9 6

表 4

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
H ₂ (g)	200	191.973	8.027027	189.973		4412.554	4222.58108	4222.581		
O ₂ (g)	100	1	99							
N ₂ (g)		2.675676		2.675676	63.99099	1410.203	1407.52703	1407.527		
H ₂ O (g)				2		2	2			
NH ₃ (g)							126.648649			
H ₂ O (l)									247.1587	247.1587
NH ₃ (l)									96.11728	
温度	25	400	400	25	25	412	450	25	25	25
圧力	2	1	2	1	1	1	1	1	0.1	1

0 0 9 7

(実施例 5)

実施例 5 のアンモニア合成方法では、水素分離膜及び酸化触媒を用いて、原料ガス中の酸素を除去する。ここでは、図 9 に示すようなプロセスを用いている。

0 0 9 8

この図 9 に示すプロセスでは、アンモニア合成部 4 において 1 0 M P a の圧力でアンモニアを合成したこと、及びアンモニア回収部 5 において凝縮器を用いてアンモニアを回収したことを除いて、実施例 3 のプロセスと同様に行っている。

0 0 9 9

実施例 5 のプロセスの物質収支を、下記の表 5 に示す。なお、このプロセスでは、アンモニア製造量が 9 6 . 1 k g / h であり、また得られるアンモニアの濃度は 1 0 0 % である。

0 1 0 0

表 5

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
H ₂ (g)	200	191.973	8.027027	189.973		999.6197	809.646718	809.6467	
O ₂ (g)	100	1	99						
N ₂ (g)		2.675676		2.675676	63.99099	272.5579	269.882239	269.8822	
H ₂ O (g)				2		2	2		
NH ₃ (g)							126.648649		
H ₂ O (l)									
NH ₃ (l)									96.11728
温度	25	400	400	25	25	330	500	25	25
圧力	1	2	1	2	2	10	10	10	10

0 1 0 1

(実施例 6)

実施例 6 のアンモニア合成方法では、水素分離膜及び酸化触媒を用いて、原料ガス中の酸素を除去する。ここでは、図 1 0 に示すようなプロセスを用いている。

0 1 0 2

この図 1 0 に示すプロセスは、アンモニア合成部 4 において、アンモニア合成部 4 の前半部分と後半部分との間にガス冷却器を配置したこと、及びアンモニア回収部 5 において凝縮器を用いてアンモニアを回収したことを除いて、実施例 4 のプロセスと同様に行っている。

0 1 0 3

実施例 6 のプロセスの物質収支を、下記の表 6 に示す。なお、このプロセスでは、アンモニア製造量が 96.1 kg/h であり、また得られるアンモニアの濃度は 100% である。

0 1 0 4

表 6

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
H ₂ (g)	Nm ³ /h	200	191.973	8.027027	189.973		487.752694	487.7527	
O ₂ (g)	Nm ³ /h	100	1	99					
N ₂ (g)	Nm ³ /h		2.675676		2.675676	63.99099	162.584231	162.5842	
H ₂ O (g)	Nm ³ /h			2		2	2		
NH ₃ (g)	Nm ³ /h						126.648649		
H ₂ O (l)	kg/h								
NH ₃ (l)	kg/h								96.11728
温度	°C	25	400	400	25	350	450	25	25
圧力	MPa	1	2	1	2	10	10	10	10

請 求 の 範 囲

請求項 1

(a) 水を分解して、水素及び酸素を含有する第 1 の原料ガスを
得る、水分解工程、

(b) 酸素分離膜又は水素分離膜によって、前記第 1 の原料ガス
に含有される酸素を少なくとも部分的に分離及び除去して、前記第
1 の原料ガスよりも酸素濃度が低い第 2 の原料ガスを得る、第 1 の
酸素除去工程、

(c) 前記第 2 の原料ガス中の酸素を、水素と反応させて水とし
て除去して、又は吸着媒体に吸着させて除去して、前記第 2 の原料
ガスよりも酸素濃度が低い第 3 の原料ガスを得る、第 2 の酸素除去
工程、並びに

(d) 前記第 3 の原料ガス中の水素を窒素と反応させて、アンモ
ニアを合成する、アンモニア合成工程、
を含む、アンモニア合成方法。

請求項 2

水分解工程 (a) において、直接熱分解法、熱化学分解法又は光
触媒分解法によって水を分解して、前記第 1 の原料ガスを得る、請
求項 1 に記載の方法。

請求項 3

水分解工程 (a) において、金属と金属酸化物との間の酸化還元
反応を用いる熱化学分解法、又は酸化状態の異なる金属酸化物間の
酸化還元反応を用いる熱化学分解法によって水を分解して、前記第
1 の原料ガスを得る、請求項 2 に記載の方法。

請求項 4

水分解工程 (a) において、酸化状態の異なる酸化鉄間の酸化還

元反応を用いる熱化学分解法によって水を分解して、前記第1の原料ガスを得る、請求項3に記載の方法。

請求項5

水分解工程(a)及び/又はアンモニア合成工程(d)において、必要な熱エネルギーの少なくとも一部を太陽熱エネルギーから得る、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

請求項6

水分解工程(a)及び/又はアンモニア合成工程(d)を、太陽光集光装置の集光部において実施して、必要な熱エネルギーの少なくとも一部を太陽熱エネルギーから得る、請求項5に記載の方法。

請求項7

水分解工程(a)において、金属と金属酸化物との間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法、又は酸化状態の異なる金属酸化物間の酸化還元反応を用いる熱化学分解法によって水を分解して、前記第1の原料ガスを得、

水分解工程(a)を、前記熱分解法において用いられる金属及び/又は金属酸化物を保持している水分解部を複数有する水分解・再生装置において行い、

複数の前記水分解部のうちの少なくとも1つにおいて、水分解工程(a)を行っている間に、複数の前記水分解部のうちの他の少なくとも1つにおいて、使用済みの水分解部を再生し、且つ

再生された前記水分解部を、水分解工程(a)において再利用する、

請求項1～6のいずれかに記載の方法。

Fig.1

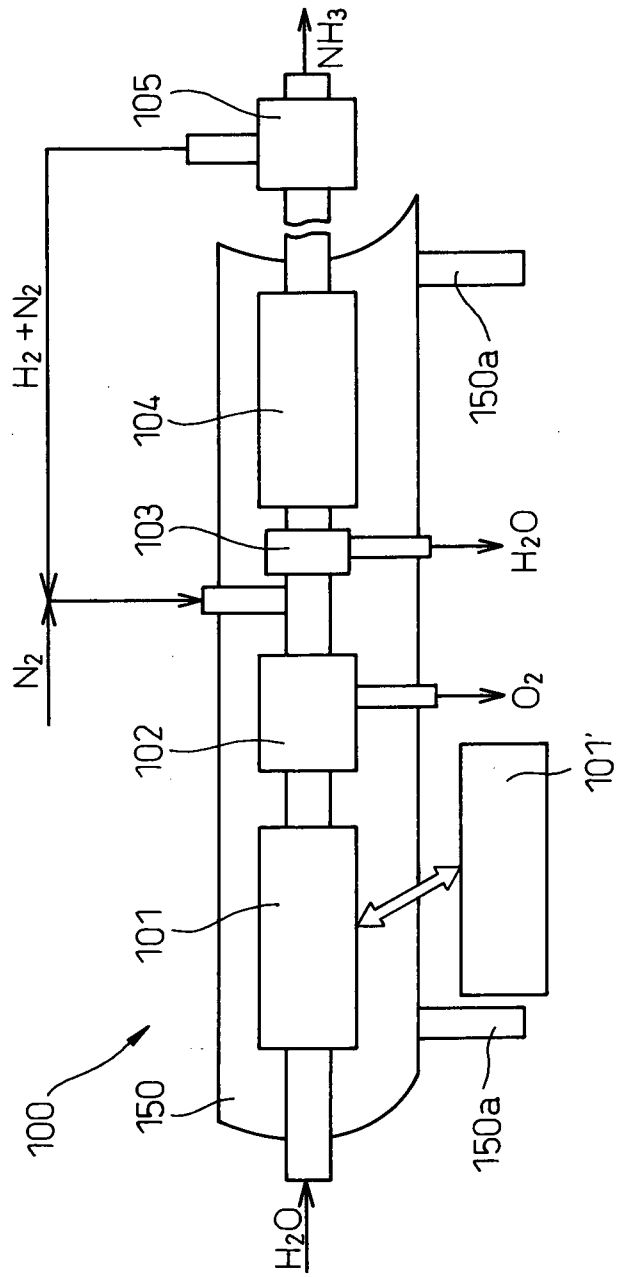


Fig.2

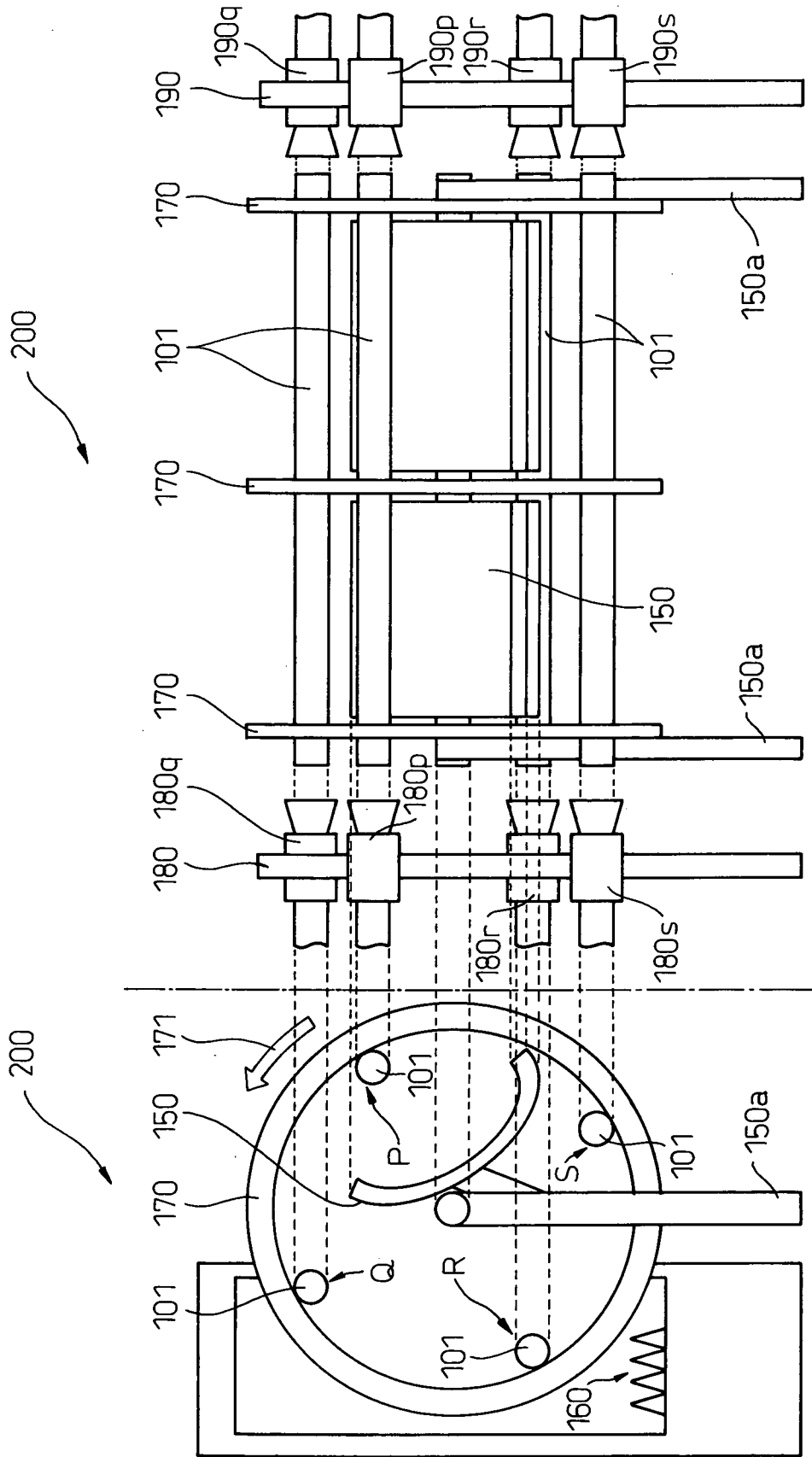


Fig.3

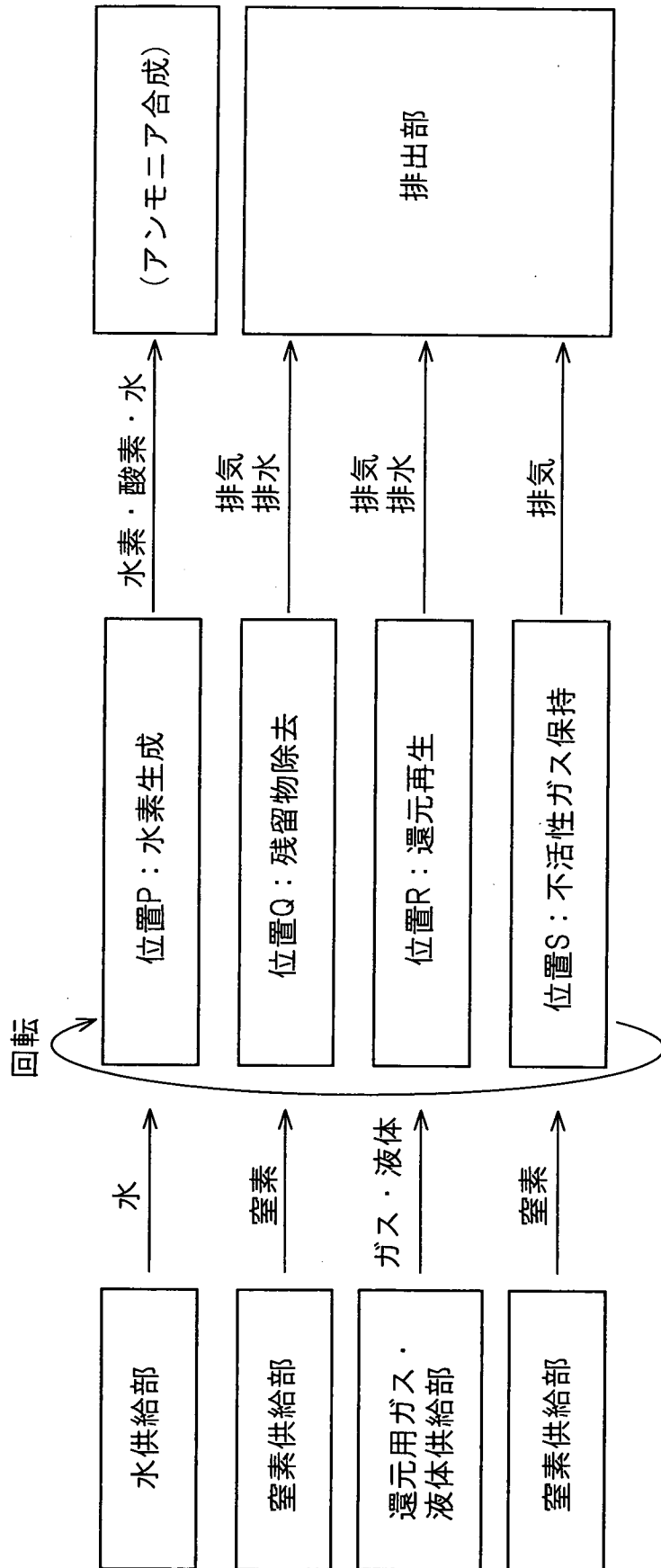


Fig. 4

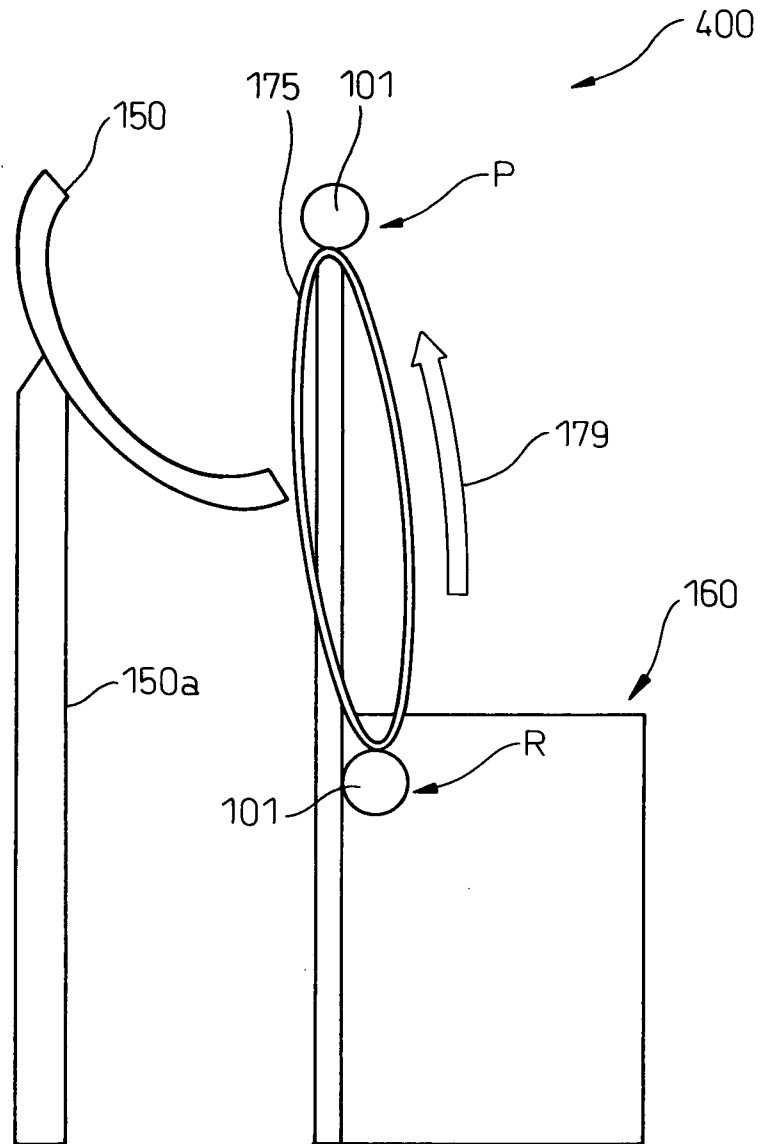


Fig.5

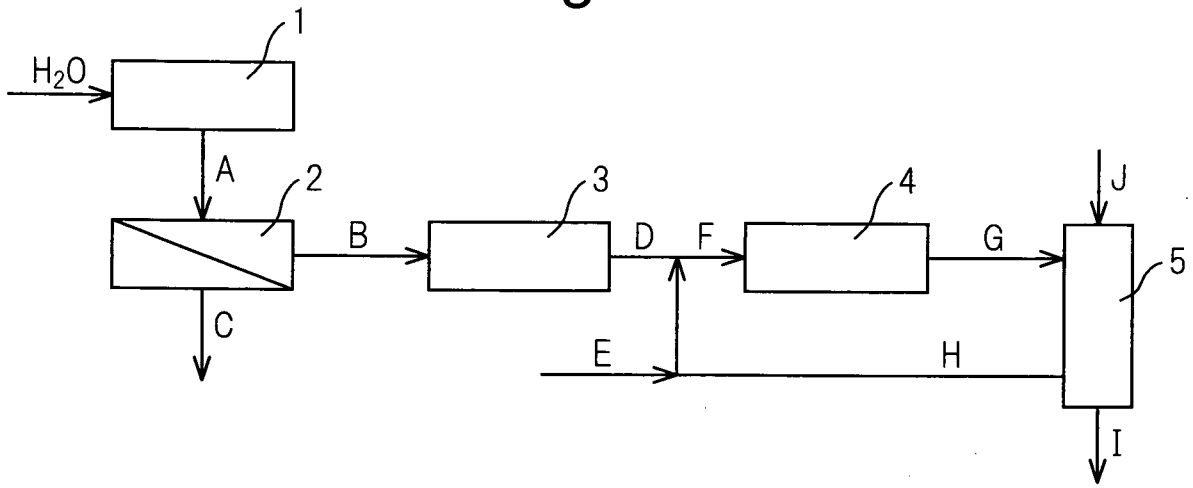


Fig.6

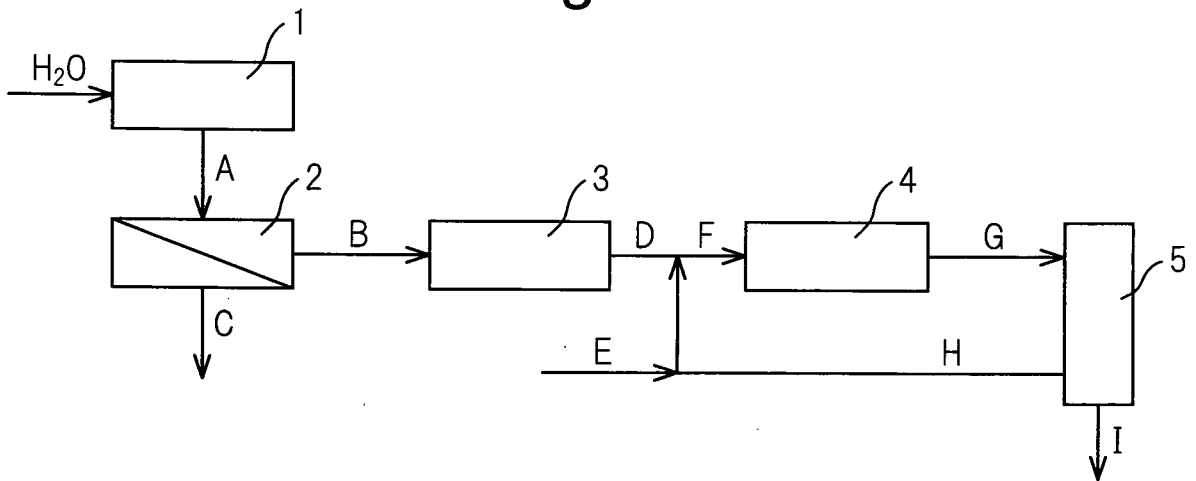


Fig.7

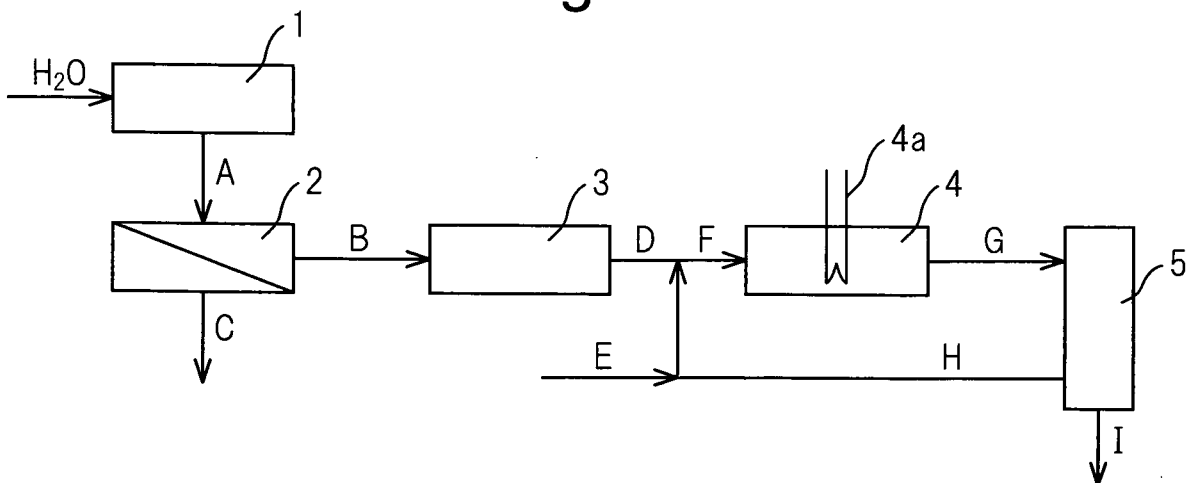


Fig.8

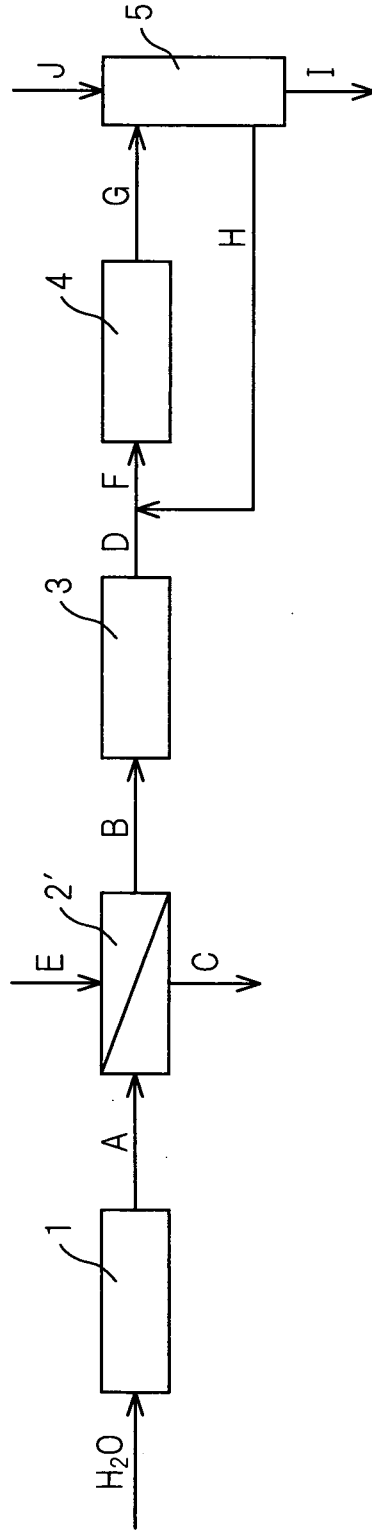


Fig.9

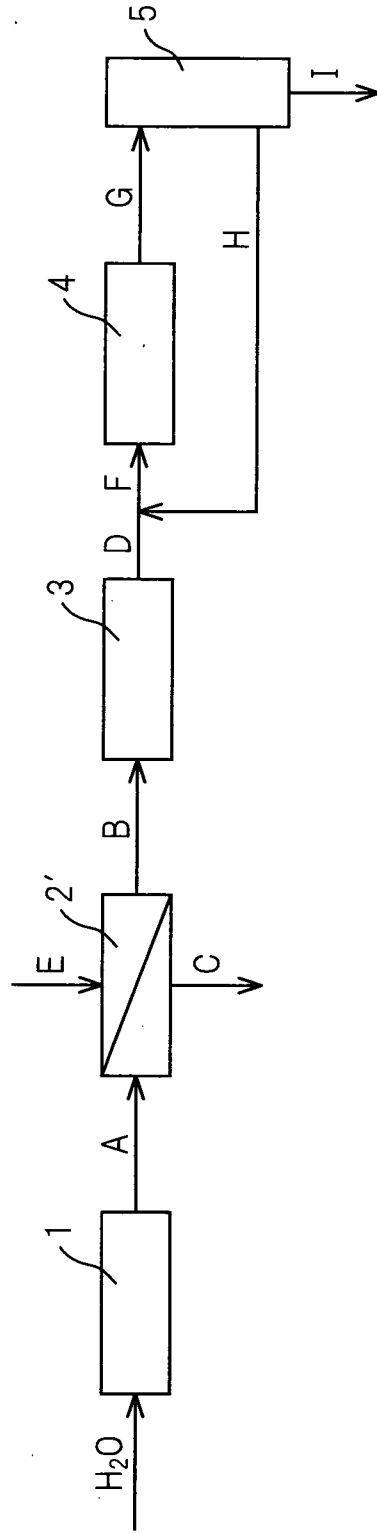
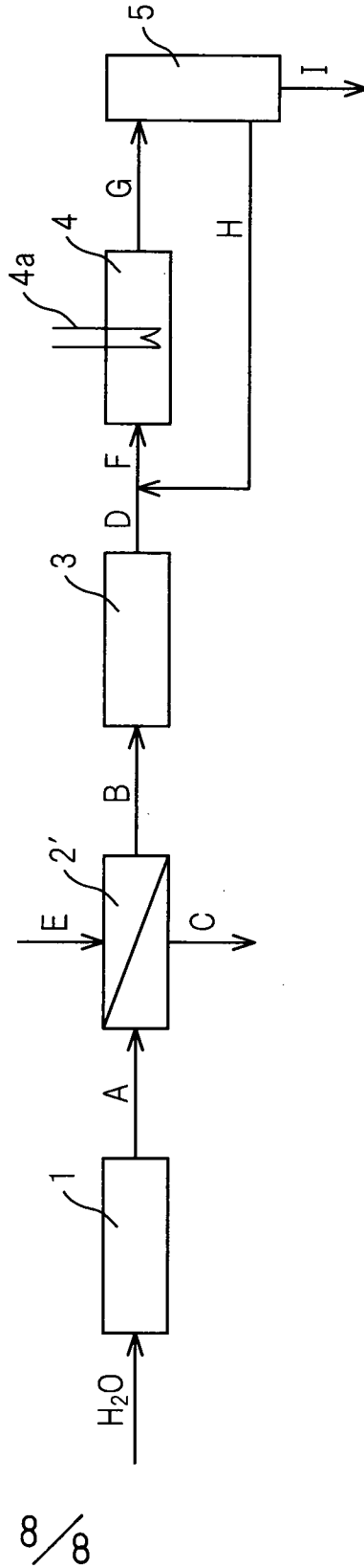


Fig. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01C1/04(2006.01) i, B01J35/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01C1/04, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-267725 A (Hitachi Zosen Corp.), 25 September 2003 (25.09.2003), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2002-536276 A (Texaco Development Corp.), 29 October 2002 (29.10.2002), entire text & US 6282880 B1 & EP 1154954 A & WO 2000/046150 A1	1-7
A	JP 2000-7325 A (Shigemi SAWADA), 11 January 2000 (11.01.2000), entire text (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 March, 2010 (17.03.10)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2010 (30.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-157797 A (Monsanto Co.), 12 December 1979 (12.12.1979), entire text & US 4172885 A & GB 2017071 A & DE 2910742 A & FR 2420510 A	1-7
A	JP 2000-247632 A (Gin'ya ADACHI), 12 September 2000 (12.09.2000), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C01C1/04(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C01C1/04, B01J35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-267725 A (日立造船株式会社) 2003.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-536276 A (テキサコ デベロプメント コーポレーション) 2002.10.29, 全文 & US 6282880 B1 & EP 1154954 A & WO 2000/046150 A1	1-7
A	JP 2000-7325 A (澤田 重美) 2000.01.11, 全文 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 17.03.2010	国際調査報告の発送日 30.03.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 54-157797 A (モンサント・カンパニー) 1979. 12. 12, 全文 & US 4172885 A & GB 2017071 A & DE 2910742 A & FR 2420510 A	1 - 7
A	JP 2000-247632 A (足立 吟也) 2000. 09. 12, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7