

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7513770号
(P7513770)

(45)発行日 令和6年7月9日(2024.7.9)

(24)登録日 令和6年7月1日(2024.7.1)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 C 1/04 E

C 0 1 C 1/04 C

請求項の数 20 (全16頁)

(21)出願番号	特願2022-580329(P2022-580329)	(73)特許権者	515351884
(86)(22)出願日	令和2年12月24日(2020.12.24)		ユニスト(ウルサン ナショナル インス
(65)公表番号	特表2023-531746(P2023-531746		ティテュート オブ サイエンス アンド
	A)		テクノロジー)
(43)公表日	令和5年7月25日(2023.7.25)		大韓民国 4 4 9 1 9 ウルサン ウルチ
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/019127		ユークン オニャン - ウップ ユニスト -
(87)国際公開番号	WO2022/004979		ギル 5 0
(87)国際公開日	令和4年1月6日(2022.1.6)	(74)代理人	100108453
審査請求日	令和4年12月26日(2022.12.26)		弁理士 村山 靖彦
(31)優先権主張番号	10-2020-0080499	(74)代理人	100110364
(32)優先日	令和2年6月30日(2020.6.30)		弁理士 実広 信哉
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(74)代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72)発明者	ジョン - ボム・ベク
			大韓民国・ウルサン・4 4 9 1 9・ウル
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 機械化学的アンモニア合成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) F e 粒子を窒素 (N 2) 雰囲気において、ボールと共に、一次ボールミリングする段階と、

(b) 前記一次ボールミリングがなされた前記 F e 粒子を、水素 (H 2) 雰囲気において、ボールと共に、二次ボールミリングする段階と、を含む、機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項2】

前記 (a) 段階において、前記ボールとの衝突により、前記 F e 粒子上に、窒素 (N 2) が吸着され、窒素原子 (N *) として解離されうるサイトを提供する活性欠陥が生成される、請求項1に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項3】

前記 (a) 段階において、前記活性欠陥に、窒素原子 (N *) が吸着された F e (N *) 粒子が形成される、請求項2に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項4】

前記 (a) 段階において、 F e 粒子上に吸着された窒素原子 (N *) が、前記 (b) 段階において水素化され、 N H * または N H 2 * の中間生成物、またはアンモニア (N H 3) を生成する、請求項1に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項5】

前記中間生成物がいずれもアンモニアに変換されるまで、前記 (b) 段階を反復する、

請求項 4 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 6】

二次ボールミリングにより、前記 F e 粒子の活性欠陥の密度が高くなる、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 7】

前記 (a) 段階は、20 ないし 100 の温度範囲においてなされる、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 8】

前記 (a) 段階は、1 bar ないし 20 bar の圧力範囲下においてなされる、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

10

【請求項 9】

前記一次ボールミリング及び前記二次ボールミリングは、ボールミル容器内で行われ、前記 (a) 段階において、200 rpm ないし 1,000 rpm 範囲のボールミル容器の回転速度でボールミリングされる、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 10】

前記 (a) 段階と前記 (b) 段階との間に、前記窒素 (N₂) 雰囲気、前記水素 (H₂) 雰囲気に変更する段階をさらに含む、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 11】

前記 (b) 段階は、40 ないし 100 の温度範囲においてなされる、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

20

【請求項 12】

前記 (b) 段階は、1 bar ないし 20 bar の圧力範囲下においてなされる、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 13】

前記一次ボールミリング及び前記二次ボールミリングは、ボールミル容器内において行われ、

前記 (b) 段階において、200 rpm ないし 1,000 rpm 範囲のボールミル容器の回転速度でボールミリングされる、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 14】

前記ボールは、F e を含むボールである、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

30

【請求項 15】

前記 F e 含有ボールは、F e によってなる F e ボールである、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 16】

(a) 段階において、前記 F e 粒子の直径は、10 nm ないし 100 μ m 範囲である、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 17】

(b) 段階において、前記 F e (N^{*}) 粒子の直径は、前記 F e 粒子の直径より小さい、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

40

【請求項 18】

(c) 前記 (b) 段階後、生成されたアンモニアが分離される段階をさらに含む、請求項 1 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 19】

前記 (c) 段階後、前記 F e 粒子は、オストヴァルト熟成により、さらに大きい粒子に成長する、請求項 18 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【請求項 20】

前記 (c) 段階後、再生された前記 F e 粒子を再使用し、前記 (a) 及び前記 (b) 段階を反復する、請求項 18 に記載の機械化学的アンモニア製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、アンモニア合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アンモニア (NH_3) は、肥料、爆発物、プラスチック、及びその他化学物質に最も重要な産業供給原料のうち一つである。2019年、全世界において、毎年、約1億4千万トンのアンモニアが生産され、アンモニアは、世界10大化学物質のうち一つである。最新、アンモニア合成法は、400～500、及び100bar以上において、窒素 (N_2) と水素 (H_2) とから合成するハーバー・ボッシュ (Haber-Bosch) 工程である。該ハーバー・ボッシュ工程の反応である $0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ ($\Delta H = -46.2\text{ kJ mol}^{-1}$) は、発熱反応であるので、温度を低くすれば、理論的に、ルシャトリエ (Le Chatelier) の原理観点から、 NH_3 への転換を促進することができる。しかしながら、高い N_2 解離 (dissociation) エネルギーと、水素の強い吸着エネルギーとがアンモニア生成を阻害し、該ハーバー・ボッシュ工程は、大気条件で起こりえない。従って、低温において、熱力学的平衡が NH_3 に有利であることと、低圧工程の容易性とのために、科学界において、絶えることなく、該ハーバー・ボッシュ工程より穏やかなアンモニア合成方法を求めている。しかしながら、望みかなわず、今日においても、アンモニア合成は、100年前と同一の基本構成を有している。

10

【0003】

20

熱力学的に、反応エンタルピー (enthalpy of reaction) を考慮すれば、 N_2 解離のための活性化エネルギーは、必然的に、中間体の強い結合エネルギーを必要とする。産業に使用されているハーバー・ボッシュ工程の高温は、安定した N_2 分子の解離、及び強く吸着された中間体 (N^* 、 NH^* 及び NH_2^*) の脱着を促進するためのものであり、少しでも反応を促進するために、該ルシャトリエ原理から超高压が採択される。従って、そのような高エネルギーアンモニア合成条件を緩和させるために、BEP (Bell-Evans-Polanyi) 関係を崩す方法を求めることが必要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

本発明が解決しようとする課題は、高温高压のアンモニア合成条件を緩和させることができるアンモニア合成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

一具現例による機械化学的アンモニア製造方法は、

(a) Fe 粒子を窒素 (N_2) 雰囲気において、ボールと共に、一次ボールミリングする段階と、

(b) 前記一次ボールミリングがなされた前記 Fe 粒子を、水素 (H_2) 雰囲気において、ボールと共に、二次ボールミリングする段階と、を含む。

前記 (a) 段階において、前記ボールとの衝突により、前記 Fe 粒子上に、窒素 (N_2) が吸着され、窒素原子 (N^*) として解離されうるサイトを提供する活性欠陥 (active defect) が生成されうる。

40

前記 (a) 段階において、前記活性欠陥に、窒素原子 (N^*) が吸着された Fe (N^*) 粒子が形成されうる。

【0006】

前記 (a) 段階において、Fe 粒子上に吸着された窒素原子 (N^*) が、前記 (b) 段階において水素化され、 NH^* または NH_2^* の中間生成物、またはアンモニア (NH_3) を生成することができる。

【0007】

前記中間生成物がいずれもアンモニアに変換されるまで、前記 (b) 段階を反復するこ

50

とができる。

【0008】

前記ボールミリングにより、前記Fe粒子の活性化欠陥の密度が高くなりうる。

【0009】

前記(a)段階は、20 ないし100 の温度範囲においてもなされる。

【0010】

前記(a)段階は、1 bar ないし20 bar の圧力範囲下においてもなされる。

【0011】

前記(a)段階と前記(b)段階との間に、前記窒素(N₂)雰囲気、前記水素(H₂)雰囲気に変更する段階をさらに含むものでもある。

10

【0012】

前記(a)段階において、200 rpm ないし1,000 rpm 範囲の回転速度でもってボールミリングされる。

【0013】

前記(b)段階は、40 ないし100 の温度範囲においてもなされる。

【0014】

前記(b)段階は、1 bar ないし20 bar の圧力範囲下においてもなされる。

【0015】

前記(b)段階において、200 rpm ないし1,000 rpm 範囲の回転速度でもってボールミリングされる。

20

【0016】

前記ボールは、Feを含むボールでもある。

【0017】

前記Fe含有ボールは、FeによってなるFeボールでもある。

【0018】

該(a)段階において、前記Fe粒子の直径は、10 nm ないし1 mm、例えば、10 nm ないし100 μm 範囲でもある。

【0019】

該(b)段階において、前記Fe(N*)粒子の直径は、5 nm ~ 500 μm、例えば、5 nm ~ 50 μm 範囲でもあり、使用されたFe粒子の直径よりも小さくなる。

30

【0020】

(c)前記(b)段階後、生成されたアンモニアを分離する段階をさらに含むものでもある。

【0021】

前記(c)段階後、前記Fe粒子は、オストヴァルト熟成(Ostwald ripening)により、さらに大きい粒子に成長しうる。

【0022】

前記(c)段階後、再生された前記Fe粒子を再使用し、前記(a)及び前記(b)段階を反復することができる。

【発明の効果】

40

【0023】

Fe粒子を利用したボールミリングによる機械化学的方法により、低い温度と低い圧力との穏やかな条件でもって、アンモニアを合成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】一具現例による機械化学的方法を利用したアンモニア合成メカニズムを概略的に図示した図である。

【図2】実験例1ないし6で測定されたボールミル容器の回転速度による容器温度、及び吸着された窒素の体積グラフである。

【図3】実験例7ないし11で測定されたN₂体積対ボールミル時間のグラフである。

50

【図 4】実験例 7 ないし 11 で測定された N_2 体積対ボールミル時間の自然ログのグラフである。

【図 5】実験例 12 ないし 15 で測定されたボールミル容器の回転速度によるボールミル容器温度及びアンモニア体積のグラフである。

【図 6】実験例 16 ないし 20 で測定されたアンモニア体積対ボールミル時間のグラフである。

【図 7】実験例 16 ないし 20 で測定されたアンモニア体積の自然ログ対ボールミル時間のグラフである。

【図 8】実験例 21 ないし 28 で測定された H_2 圧力によるアンモニア濃度及びアンモニア体積のグラフである。

【図 9 A】実験例 21 ないし 28 に係わる全体 GC スペクトルである。

【図 9 B】 H_2 ピークが示された時間帯の GC スペクトルである。

【図 9 C】アンモニアピークが示された時間帯の GC スペクトルである。

【図 10】実験例 29 で生成されたアンモニアの体積を、反復サイクル回数に対して示したグラフである。

【図 11】活性化 (activated) Fe 粒子と Fe (N^*) 粒子との XRD パターンを示すグラフである。

【図 12 A】商用の Fe_xN 粒子の XPS グラフである。

【図 12 B】Fe (N^*) 粒子の XPS グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下において、一具現例による機械化学的方法を利用したアンモニア合成方法について詳細に説明する。

【0026】

(アンモニア合成メカニズム)

図 1 は、一具現例による機械化学的方法を利用したアンモニア合成メカニズムを概略的に図示した図面である。図 1 を参照すれば、一具現例によるアンモニア合成メカニズムは、窒素解離 (nitrogen dissociation) と水素化 (hydrogenation) との 2 つの段階を含む。

【0027】

窒素解離 (nitrogen dissociation)

窒素雰囲気下のミリング過程において、ミリングボールとの反復的な衝突により、Fe 粒子表面に欠陥 (defect) が形成される。該欠陥は、窒素 (N_2) が吸着され、窒素原子 (N^*) として解離されうるサイトを提供する活性欠陥 (active defect) である。該 Fe 粒子は、衝突により、さらに小さい Fe 粒子にクラッキングされつつ、粒子の総表面積が増大する。該 Fe 粒子は、増大された表面積ほど、さらに多くの活性欠陥を生成することができ、従って、さらに多くの窒素 (N_2) を吸着させるのに有利である。

【0028】

安定した窒素 (N_2) は、Fe 粒子の活性欠陥に吸着され、窒素原子 (N^*) として解離される。ボールミリングの間、Fe ボールとの反復的な衝突によって生成された活性欠陥は、窒素解離に非常に活発に作用することができる。該活性欠陥に位置した Fe 原子 (活性 Fe 原子 (active Fe atoms)) は、窒素分子と結合することができる空スペースを有することになる。そのような空間は、窒素結合に極性を帯びるようにし、安定した窒素結合を一方に偏るようにし、窒素解離のための活性化エネルギーを低くするのに寄与することができる。また、該ボールミリングにより、Fe 粒子表面の活性欠陥の密度が高くなるので、Fe 粒子がさらに多くの窒素原子 (N^*) を吸着することができる。一方、Fe 粒子内の窒素原子 (N^*) の濃度が高くなれば、吸着された Fe - N の数が増えることになり、Fe - N 間の距離が近くなることにより、Fe - N 同士の反発効果 (repulsion effect) が生じ、Fe - N 結合が弱くなりうる。Fe - N 結合が弱くなれば、アンモニア生成のための N - H 結合がさらに有利に起こりうる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

水素化 (hydrogenation) 段階

F e 粒子上に吸着された窒素原子 (N *) は、水素 (H ₂) 雰囲気において、水素 (H ₂) との反応により、N H *、N H ₂ * または N H ₃ に水素化される (N H *、N H ₂ * は、ラジカルを示す)。F e 粒子の表面に強く吸着された N H *、N H ₂ * または N H ₃ は、ボールミリングによる衝撃力による圧縮変形 (compressive strain) により、F e 表面から分離されうる。F e 粒子から N H ₃ 生成物が放出されれば、F e 粒子は、オストヴァルト熟成 (Ostwald ripening) を介し、さらに大サイズに成長しうる。

【 0 0 3 0 】

以下において、本具現例による機械化学的アンモニア製造方法につき、詳細に説明する。

10

【 0 0 3 1 】

本具現例による機械化学的アンモニア製造方法は、前述のように、(a) 窒素ガス (N ₂) を窒素原子 (N *) として解離させる段階と、(b) 解離された窒素原子 (N *) をアンモニアに水素化させる段階と、を含む。

【 0 0 3 2 】

(a) 段階においては、F e 粒子を窒素 (N ₂) 雰囲気において、ボールと共にボールミリングし、F e 粒子上に窒素 (N ₂) を吸着させ、窒素原子 (N *) を解離させる。ボールミリング過程において、ボールとの衝突により、F e 粒子上に活性欠陥が生成される。該活性欠陥に窒素 (N ₂) が吸着された後、窒素原子 (N *) として解離されうる。従って、(a) 段階において、解離された窒素原子 (N *) が吸着された F e (N *) 粒子が生成されうる。該ボールミリングにより、F e 粒子のクラッキングにより、さらに多くの F e 粒子が生成されたり、F e 粒子上の活性化欠陥の密度が高くなったりしうるので、窒素 (N ₂) の吸着、及び窒素原子 (N *) への解離も、増大しうる。

20

【 0 0 3 3 】

(a) のボールミリング段階は、室温においても行われる。ボールミル容器内の温度は、ボールミル容器の回転速度に比例して上昇する。該ボールミル容器の回転により、該ボールミル容器内の平均温度が、室温から約 1 0 0 まで上昇しうる。該ボールミル容器の回転速度は、例えば、2 0 0 r p m ないし 1 , 0 0 0 r p m の範囲を有しうる。(a) のボールミリング段階は、例えば、1 b a r ないし 2 0 b a r の圧力範囲においてもなされる。

30

【 0 0 3 4 】

なお、ボールミリングに使用されるボールは、F e 成分を含むボールでもある。具体的には、該ボールは、F e によってなるボールでもある。該ボールは、例えば、2 m m ないし 3 0 m m 範囲の直径を有しうる。前記範囲の直径を有する場合、ボールミリング時、F e 粒子との衝突により、効果的に、F e 粒子に活性欠陥を形成することができる。該 F e 粒子は、F e によってなる粒子として、(a) 段階において、1 0 n m ないし 1 m m、例えば、1 0 n m ないし 1 0 0 μ m 範囲の直径を有する粒子を投入して使用することができる。

【 0 0 3 5 】

(a) 段階において解離された窒素原子 (N *) を、(b) 段階において、アンモニアに水素化させるために、ボールミル容器内の窒素 (N ₂) 雰囲気を水素 (H ₂) 雰囲気に変更する。

40

【 0 0 3 6 】

(b) のボールミリング段階は、室温においても行われる。ボールミル容器の回転により、該ボールミル容器内の平均温度が約 1 0 0 まで上昇しうる。(b) 段階のボールミル容器内の開始温度は、(a) 段階において、すでに行われたボールミリングによって発生した熱により、室温よりもさらに高い。該ボールミル容器内の温度は、該ボールミル容器の回転速度に比例して上昇する。該ボールミル容器の回転速度は、2 0 0 r p m ないし 1 , 0 0 0 r p m の範囲を有しうる。(a) のボールミリング段階は、1 b a r ないし 2 0 b a r の圧力範囲においてもなされる。

50

【 0 0 3 7 】

(b) 段階において、水素 (H_2) 雰囲気下において F e 粒子上に吸着された N * 原子が水素 (H_2) と反応し、N H * または N H ₂ * の中間生成物、またはアンモニア (N H ₃) を生成しうる。N H * または N H ₂ * の中間生成物がいずれもアンモニアに変換されるまで、(b) 段階を反復することができる。(b) 段階において、窒素原子 (N *) が吸着されている F e (N *) 粒子の直径は、(a) 段階の前記 F e 粒子の直径よりも小さい。このとき、F e (N *) 粒子の直径は、5 n m ないし 5 0 0 μ m、例えば、5 n m ないし 5 0 μ m 範囲でもある。

【 0 0 3 8 】

(b) 段階後に生成されたアンモニアを分離する (c) 段階をさらに含むものでもある。アンモニアの分離は、例えば、断熱膨張、アムモニウム塩生成反応、液化のような方法によっても行われる。アンモニアが分離された後、F e 粒子は、オストヴァルト熟成により、さらに大きい粒子に成長しうる。従って、ボールミリングにより、さらに小さい粒子にクラッキングされていた F e 粒子は、アンモニアが分離された後、さらに、大きい粒子に成長し、ボールミリングにも再使用される。従って、(a) 段階と (b) 段階とを経た F e 粒子は、反復して、(a) 段階と (b) 段階とにも再使用される。

10

実験例

【 0 0 3 9 】

窒素の解離及び固定

A r (9 9 . 9 9 9 % (K O S E M C o r p . , 韓国)) 雰囲気グローブボックス内において、F e 粒子 [2 4 g、直径 < 1 0 μ m、9 9 . 9 % F e (Alfa Aesar 製カタログ番号 : 0 0 1 7 0)] 及び F e ボール (直径 = 5 m m、9 9 w t % F e、5 0 0 g の硬化鋼) をボールミル容器 (2 5 0 m l) に積載した。該グローブボックスにおける作業は、F e 粒子が空気と接触することを避け、F e 酸化 (錆生成) を防止するためである。次に、該グローブボックスから、F e 粒子及び F e ボールが充填されたボールミル容器を取り出した後、該ボールミル容器内の A r ガスを N ₂ ガスで代替した。N ₂ ガスを連結する前、ガスラインを、まず、N ₂ ガスで徹底して洗浄した後、該ボールミル容器内の残留 A r ガスを除去するように、該ボールミル容器を、真空ポンプを使用し、N ₂ ガス (9 9 . 9 9 9 % (K O S E M C o r p . , 韓国)) で、5 回以上充填 / 排出し、パージした。該ボールミル容器内の N ₂ ガスの圧力は 9 b a r であり、該ガス圧力は、圧力ケージ (モデル 8 0 1 (Harris Calorific C o、米国)) で測定した。O ₂ は、窒素解離に悪影響を及ぼすので、O ₂ 汚染を避けることが重要である。

20

30

【 0 0 4 0 】

なお、F e 粒子上の窒素固定は、発熱過程であり、低温が有利であるために、機械的放熱速度を高くするように、ファン冷却器を使用した。また、3 0 分のボールミリング作業当たり、1 0 分間、ボールミリングを中断して熱を放出させた。そのようにして、F e 粒子の表面から N ₂ ガスを解離させ、窒素原子 (N *) を固定させ、窒素原子 (N *) が固定された F e 粒子を F e (N *) 粒子とする。

【 0 0 4 1 】

アンモニア合成

製造された F e (N *) 粒子を水素化させ、アンモニアを合成するために、ボールミル容器内の残留 N ₂ ガスを、H ₂ ガス (9 9 . 9 9 9 % (大成産業ガス株式会社、韓国)) で代替した。N ₂ ガスを H ₂ ガスで置換する方法は、前述の、A r ガスを N ₂ ガスで置換する方法と同一である。該ボールミル容器内に充填された H ₂ ガスの圧力は、9 b a r である (安全参照 : 水素化後、F e 粒子は、特に、容器に残っている一部 H ₂ ガスを考慮し、空気に露出された後で活性化された表面の酸化により、収集する間、特別な注意が必要である。水素化後、グローブボックス内において、F e 粒子を収集することを勧めるが、該グローブボックスに移動する前、容器の残余ガス混合物 (N H ₃ 及び H ₂) を完全に除去しなければならない) 。

40

【 0 0 4 2 】

50

Fe (N *) 粒子の水素化過程は、窒素解離と異なり、吸熱過程であり、高温によって促進されうるので、前述のファン冷却器の使用を中断した。また、ボールミリングの連続作業 60 分当たり、10 分冷却した。吸着された窒素原子 (N *) を完全に除去するために、Fe (N *) 水素化工程は、何回も遂行された。該水素化工程 1 回当たりボールミリング時間は、4 時間であった。該水素化工程の 1 回当たりに吸着された窒素原子 (N *) の約 60 % がアンモニアに水素化された。

【 0043 】

窒素解離及びボールミリングパラメータ

実験例 1 ないし 6：窒素 (N₂) 吸着に係わるボールミル容器の回転速度の影響

容器温度は、ボールミリングの間の容器の回転によるボールの衝突によって生じた機械的な熱によって支配される。従って、容器の回転速度を調整することにより、容器温度を調整することができる。該容器温度は、赤外線温度計で測定された。同等な実験条件を保証するために、全ての実験において、ボールミル容器の総回転数を 240,000 サイクルに同一設定した。

【 0044 】

ボールミル容器の回転速度は、250, 300, 350, 400, 450 及び 500 rpm に選択され、当該ボールミリング時間は、それぞれ、16.0, 13.3, 11.4, 10, 8.9 及び 8.0 時間であった (実験例 1 ないし 6)。実験例 1 ないし 6 において、同一 Fe 粒子を反復して使用した。Fe (N *) 粒子を完全に水素化させた後、生成されたアンモニアの総量を測定することにより、Fe 粒子に吸着された窒素 (N₂) の体積を計算した。

【 0045 】

図 2 は、実験例 1 ないし 6 で測定されたボールミル容器回転速度によるボールミル容器の温度、及びボールミル容器内の Fe 粒子に吸着された全体窒素 (N₂) の体積を示したグラフである。図 2 のグラフを参照すれば、ボールミル容器の回転速度が上昇するにつれ、ボールミル容器の温度が高くなることが分かる。また、図 2 のグラフにおいて、吸着された窒素 (N₂) の体積が、ボールミル容器の回転速度に比例して増大加していて、400 rpm で頂点に達した後、低減するところが示されている。図 2 のグラフの曲線は、典型的な火山型プロットを示し、それは、N₂ 吸着工程が 1 対の競争要因によって支配されることを意味する。それら競争要因は、機械的衝撃によって生じる Fe 粒子及びボールの運動エネルギー、並びに熱エネルギーと推定される。該 Fe 粒子、及び該ボールの運動エネルギーは、Fe 粒子に欠陥を生成し、窒素が吸着されるサイトを提供し、窒素解離を誘導することができる。それと反対に、ボールミル容器の温度として示される熱エネルギーは、Fe 粒子に吸着された窒素 (N₂) が、高温において高いエントロピーにより、容易に放出されうるので、窒素 (N₂) の吸着に否定的な影響を及ぼしうる。図 2 のグラフにおいて、運動エネルギーと熱エネルギーとが均衡をなし、N₂ 吸着量を最大にする最適の回転速度は、400 rpm と示される。

【 0046 】

実験例 7 ないし 11：窒素 (N₂) 吸着に係わるボールミリング時間の影響

実験例 7 ないし 11 において、Fe 粒子を 500 rpm の回転速度でもって、窒素 (N₂) ガス (9 bar) 雰囲気において、ボールミリングした。選択されたボールミリング時間は、4, 8, 16, 30 及び 50 時間である。実験例 7 ないし 11 で使用された Fe 粒子は、それぞれ新しいものである。実験例 7 ないし 11 で生成された Fe (N *) 粒子を完全に水素化させた後、生成されたアンモニアの総量を測定することにより、Fe 粒子に吸着された窒素 (N₂) の体積を決定した。

【 0047 】

図 3 は、実験例 7 ないし 11 において、ボールミル時間による吸着された窒素 (N₂) 体積のグラフであり、図 4 は、図 3 の時間を自然ログで示し、線形関係を示すグラフである。

【 0048 】

10

20

30

40

50

図3及び図4のグラフを参照すれば、吸着された N_2 の体積は、ボールミル時間によって増大し、吸着された N_2 の体積は、ボールミル時間の自然ログに比例すると示される。それにより、Fe粒子を初めて使用したとき、 N_2 吸着のための初期活性化時間を必要とすると見られる。すなわち、Fe粒子がまず粉碎され、表面が活性化されれば、窒素(N_2)解離のための触媒として作用しうると見られる。このとき、活性化とは、Fe粒子に活性欠陥が生成され、窒素(N_2)をFe-N*形態に吸着することができる状態になることを意味する。

【0049】

水素化及びボールミリングパラメータ

生成されたアンモニアを測定するために、水素化段階において生成されたガス混合物を、0.3M HCl溶液に連結して生成されたアンモニア塩の質量及び濃度を測定した。

【0050】

アンモニア測定

カラム(10Ft 1/8 2mm (Haye Sep Q) 80/100 μ m)が装着されたガスクロマトグラフィ(GC)(7890B (Agilent))を使用して生成されたガス混合物中のアンモニア濃度を測定した。また、アンモニア定量のために、以下の2つの方法がさらに使用された。

【0051】

生成されたガス混合物を、多孔性フィルタを有し、0.3M HCl水溶液(100ml)で充填された瓶に注入することにより、ガス混合物内のアンモニアを、塩化アンモニウムに変換させた。塩化アンモニウムの濃度を、イオンクロマトグラフィ(IC)(Dionex ICS-1600 (Thermo Scientific))によって測定するために、瓶内の溶液(20ml)を取った。なお、瓶内の残り溶液(80ml)を、回転蒸発器で乾燥させ、真空炉において、75の温度で、10時間さらに乾燥させた後、固化された塩化アンモニウムの重さを測定した。イオンクロマトグラフィによって得られたアンモニア濃度と、乾燥された塩化アンモニウムの重さから得られたアンモニアの濃度は、互いにほどよく整合されている。

【0052】

実験例12ないし15：水素化に係わるボールミリング回転速度の影響

Fe粒子を、 N_2 (9bar)において、400rpmの回転速度で、10時間ボールミリングすることにより、Fe(N*)粒子を製造した。

生成されたFe(N*)粒子を、 H_2 (9bar)において、350, 400, 450及び500rpmの回転速度でもって、それぞれ、5.7, 5.0, 4.4及び4.0時間ボールミリングして水素化することにより、アンモニアを製造した(実験例12ないし15)。水素化段階において、総回転数は、120, 000サイクルであった。実験例21ないし24において、同一Fe粒子を反復して使用した。

【0053】

図5は、実験例12ないし15で測定されたボールミル容器の回転速度によるボールミル容器温度及びアンモニア体積のグラフである。

【0054】

図5のグラフを参照すれば、ボールミル容器の回転速度が上昇するにつれ、生成されたアンモニアの体積が増大するように示される。水素化段階は、吸熱過程であるので、ボールミル容器の回転速度が上昇して温度が上がることにより、生成されたアンモニアの体積が増大する。

【0055】

実験例16ないし20：水素化に係わるボールミル時間の影響

Fe粒子を、 N_2 (9bar)において、500rpmの回転速度でもって、30時間ボールミリングすることにより、Fe(N*)粒子を製造した。

【0056】

生成されたFe(N*)粒子を、 H_2 (9bar)において、500rpmの回転速度

10

20

30

40

50

でもって、それぞれ、4, 8, 12, 16及び20時間ボールミリングし、水素化することにより、アンモニアを製造した(実験例16ないし20)。

【0057】

図6は、実験例16ないし20において、4時間間隔で測定されたアンモニア体積対ボールミル時間のグラフであり、図7は、実験例16ないし20で測定されたアンモニア体積の自然ログ対ボールミル時間のグラフである。図6及び図7において、特定時間のNH₃体積は、特定時間の4時間前から特定時間までに生成されたNH₃の体積である。例えば、4時間のNH₃の体積は、0時間から4時間までに生成されたNH₃の体積であり、8時間のNH₃の体積は、4時間から8時間までに生成されたNH₃の体積である。図6及び図7のグラフを参照すれば、ボールミル時間が長くなることによって生成されるアンモニアの体積が指数的に低減されるように示される。それは、アンモニア生成にFe(N*)が参与しながら、反応物の濃度が低下するためである。

10

【0058】

実験例21ないし28：水素化に係わるH₂圧力の影響

Fe粒子を、N₂(9bar)において、400rpmの回転速度でもって、37.5時間ボールミリングすることにより、Fe(N*)粒子を製造した。生成されたFe(N*)粒子を、500rpmの回転速度でもって、H₂2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9barの圧力でもって、それぞれ4時間ボールミリングして水素化することにより、アンモニアを製造した(実験例21ないし28)。

【0059】

20

図8は、実験例21ないし28で測定されたH₂圧力によるアンモニア濃度及びアンモニア体積のグラフである。図8のグラフを参照すれば、H₂圧力が上昇することにより、生成されたアンモニアの量自体は、増大するが、H₂濃度の上昇と共に、アンモニア濃度は、低下するように示される。

【0060】

アンモニア測定

図9Aは、実験例21ないし28に係わる全体GCスペクトルであり、図9Bは、H₂ピークが示された時間帯のGCスペクトルであり、図9Cは、アンモニアピークが示された時間帯のGCスペクトルである。図9Aないし図9Cを参照すれば、水素(H₂)の圧力が1barから9barまで高くなるほど、アンモニア(NH₃)ピークが共に高くなることが分かる。また、N₂ピークが示されると予想される地点(0.845分)において、N₂ピークが存在しないことから、アンモニア合成過程において、窒素ラジカルがN₂にならず、いずれもアンモニアに消尽されると解釈される。

30

【0061】

安定性測定

実験例29

Fe粒子を、N₂(9bar)において、400rpmの回転速度でもって、10時間ボールミリングすることにより、Fe(N*)粒子を製造した。次に、製造されたFe(N*)粒子を、500rpmの回転速度でもって、4時間、H₂(9bar)においてボールミリングすることによって水素化させ、アンモニアを生成した。そのような過程を9回反復した。

40

【0062】

図10は、実験例29で生成されたアンモニアの体積を、反復サイクル回数について示したグラフである。図10を参照すれば、2回目以後サイクルにおいて、最初サイクルよりも生成されるアンモニアの体積が減るが、2回目以後サイクルにおいて、一定量のアンモニアが生成され、本具現例によるアンモニアの生成が安定していることを示す。

【0063】

Fe粒子の特性分析

段階スキャンモードにおいて、Cu-K α 放射線($\lambda = 1.5418$)を使用し、D/max 2500V((株)リガク、日本)において、X線回折(XRD)パターン分析

50

を行った。段階は、 0.02° であり、累積時間は、6秒である。スキャンウィンドウの範囲は、 $30 \sim 90^\circ$ である。拡張されたX線吸収微細構造 (EXAFS) を、浦項加速器研究所 (韓国) の 6D UNIST - PAL ビームラインから、伝送モードで収集した。収集されたデータを、Athenaソフトウェアを使用して分析した。X線光電子スペクトル (XPS) を、K - alpha XPS 分光計 (Thermo Fisher Scientific) で測定した。

【0064】

図11は、活性化された (activated) Fe 粒子と、Fe (N*) 粒子とのXRDパターンを示すグラフである。活性化されたFe粒子は、窒素 (N_2) を吸着して分解されうるFe粒子を意味し、Fe (N*) 粒子は、解離された窒素原子 (N*) が吸着されたFe粒子を意味する。図11のXRDグラフにおいて、 45° 近辺のFe (N*) 粒子のピークが、活性化Fe粒子のピークより低い角度で移動し、ピーク幅が広くなるように示される。それは、 N_2 分子がFe粒子に吸着されながら、 N_2 分子とFe原子との相互作用により、Fe原子間の距離が長くなるためであると見られる。

10

【0065】

図12Aは、商用のFe_xN粒子のXPSグラフであり、図12Bは、Fe (N*) 粒子のXPSグラフである。図12Aを参照すれば、商用のFe_xN粒子においては、 397.15 eV の単一ピークを示し、それは、Fe₄NのFe - N結合に起因する。一方、図12Bを参照すれば、Fe (N*) 粒子においては、 398.10 eV 及び 399.30 eV において追加ピークを有する。それは、Fe粒子表面における高いN濃度と、それによる弱いFe - N結合とに起因すると見られる。

20

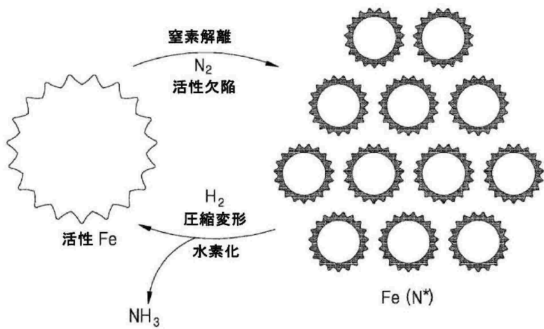
30

40

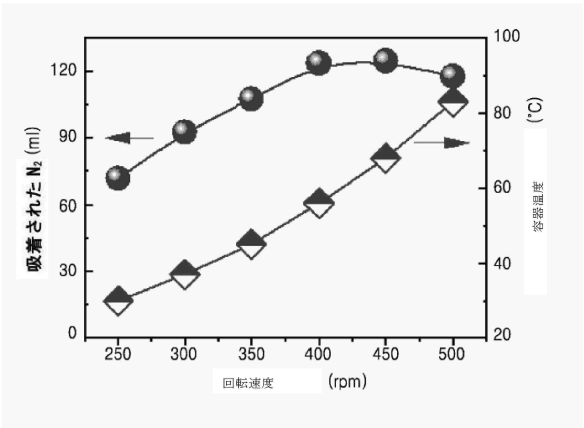
50

【 図 面 】

【 図 1 】

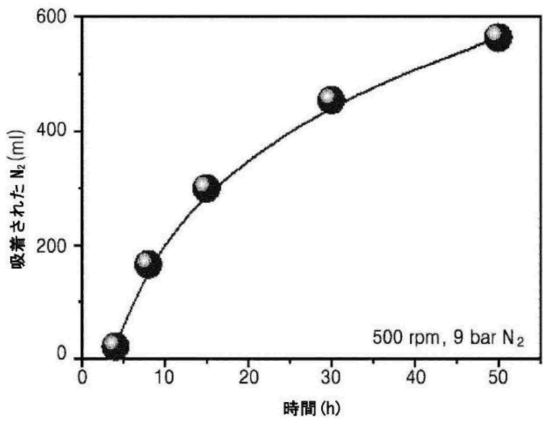


【 図 2 】

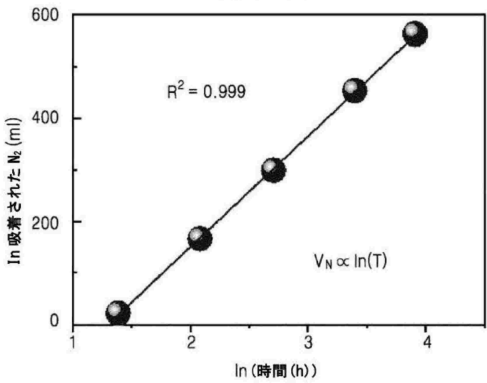


10

【 図 3 】



【 図 4 】



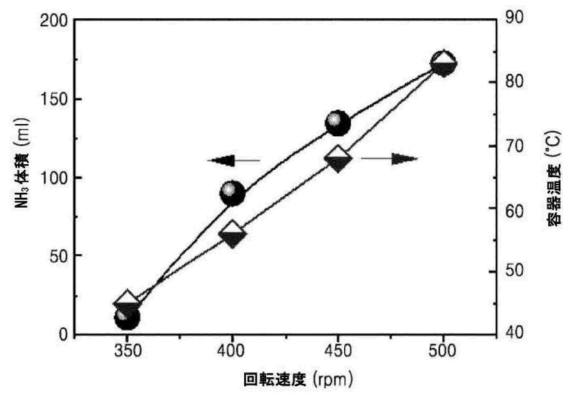
20

30

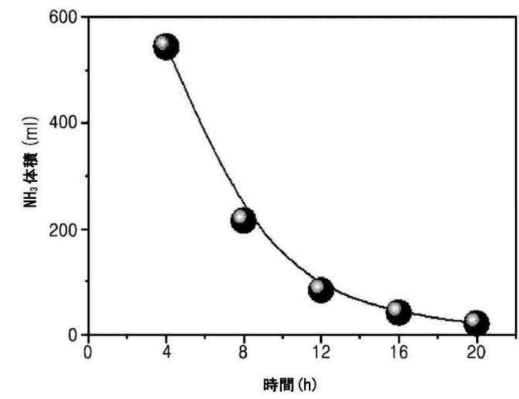
40

50

【図 5】

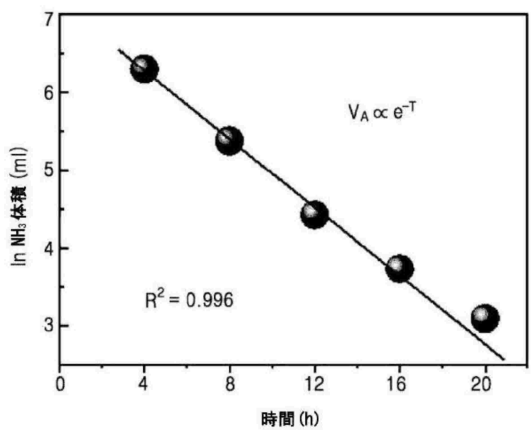


【図 6】

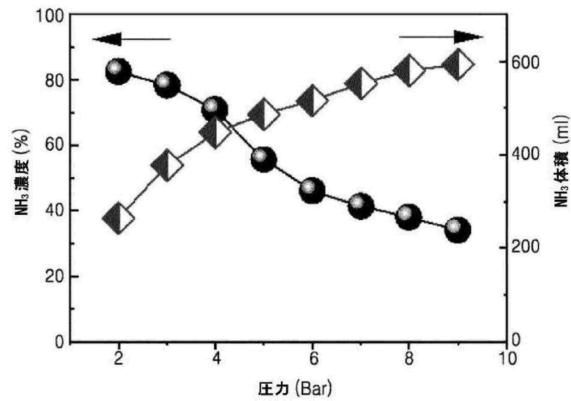


10

【図 7】



【図 8】



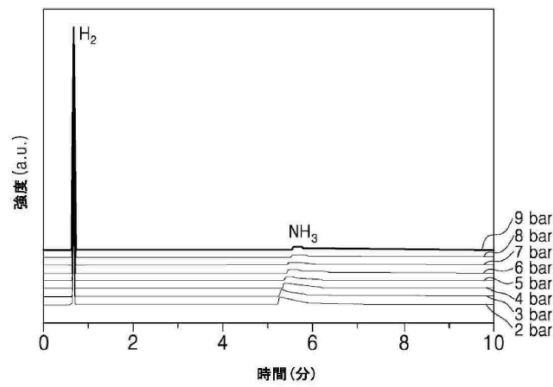
20

30

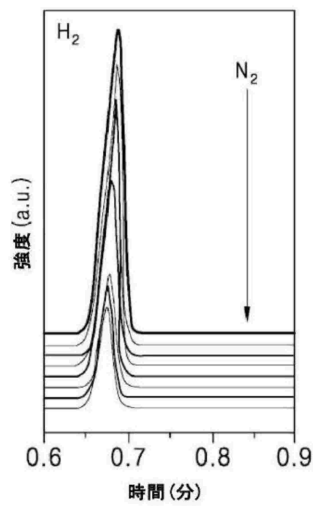
40

50

【図 9 A】

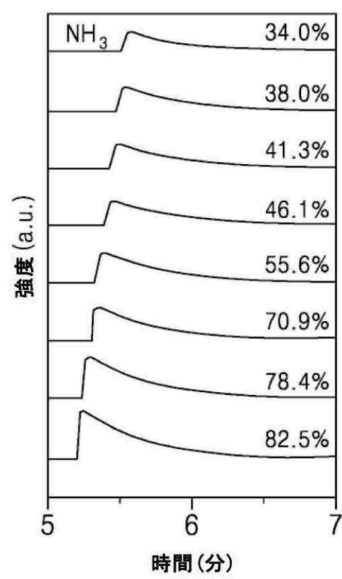


【図 9 B】

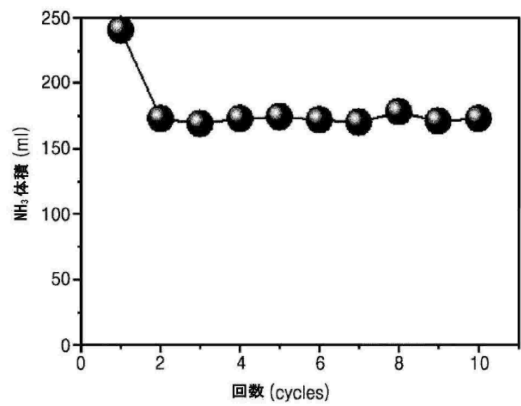


10

【図 9 C】



【図 10】



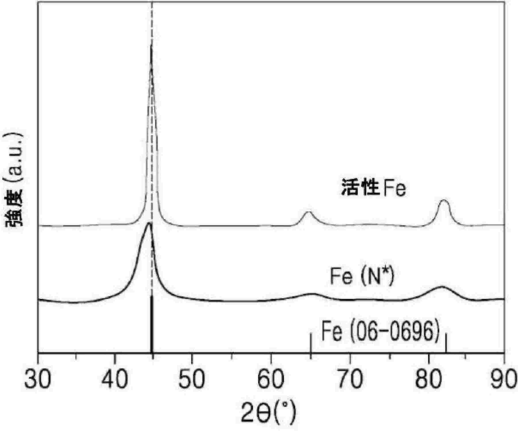
20

30

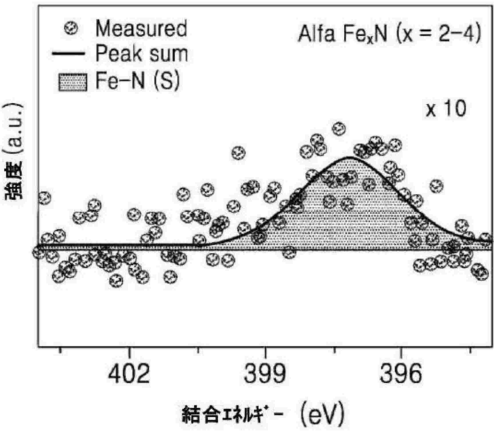
40

50

【図 1 1】

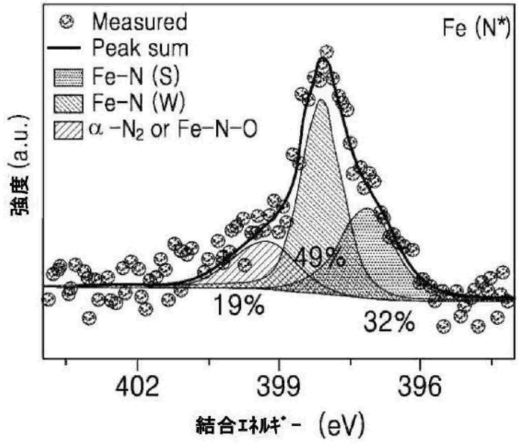


【図 1 2 A】



10

【図 1 2 B】



20

30

40

50

フロントページの続き

 チュ - グン・オニャン - ウブ・ユニスト - ギル・ 5 0
(72)発明者 ソク - ジン・キム
 大韓民国・ウルサン・ 4 4 9 1 9・ウルチュ - グン・オニャン - ウブ・ユニスト - ギル・ 5 0
(72)発明者 ガオ - フェン・ハン
 大韓民国・ウルサン・ 4 4 9 1 9・ウルチュ - グン・オニャン - ウブ・ユニスト - ギル・ 5 0
 審査官 浅野 昭
(56)参考文献 特表平 0 6 - 5 0 7 3 6 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 8 - 0 2 8 1 2 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 9 - 1 0 4 0 0 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 0 / 1 1 4 9 3 6 (WO , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 0 7 2 4 9 9 (U S , A 1)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 C 0 1 C 1 / 0 0 - 1 / 2 8