

(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
2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/073576 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 3/04 (2006.01) B01J 23/58 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) B01J 23/63 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080029
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 6 日(06.11.2013)
- (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 2012-244934 2012 年 11 月 6 日(06.11.2012) JP
特願 2013-047332 2013 年 3 月 8 日(08.03.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP). 国立大学法人大分大学(OITA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8701192 大分県大分市大字旦野原 7 0 0 番地 Oita (JP).
- (72) 発明者: 永岡 勝俊(NAGAOKA Katsutoshi); 〒8701192 大分県大分市大字旦野原 7 0 0 番地 国立大学法人大分大学内 Oita (JP). 壺岐 英(IKI Hideshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番

1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OXIDATIVE DECOMPOSITION CATALYST FOR AMMONIA, METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN, AND APPARATUS FOR PRODUCING HYDROGEN

(54) 発明の名称: アンモニアの酸化分解触媒、水素の製造方法及び水素製造装置

(57) Abstract: This method for producing hydrogen is characterized in that when hydrogen is produced by oxidatively decomposing ammonia by bringing a reaction gas that contains ammonia and oxygen into contact with a catalyst that comprises one or more metals selected from the group consisting of Ru, Co, Rh, Ir and Ni and a carrier that supports the metals, the oxidative decomposition reaction of ammonia is initiated by utilizing the heat generated by the catalyst.

(57) 要約: 本発明に係る水素の製造方法は、Ru、Co、Rh、Ir 及び Ni からなる群より選択される 1 種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有する触媒に、アンモニア及び酸素を含む反応ガスを接触させることによりアンモニアを酸化分解して水素を製造するに際し、上記触媒による発熱を利用してアンモニアの酸化分解反応を開始することを特徴とする。



WO 2014/073576 A1

明 細 書

発明の名称：

アンモニアの酸化分解触媒、水素の製造方法及び水素製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、アンモニアの酸化分解触媒、アンモニアの酸化分解触媒を用いる水素の製造方法及び水素製造装置に関する。

背景技術

[0002] アンモニアを水素媒体とした高度エネルギー変換・利用システムが提唱されている。このシステムでは、日照量の多い地域で、太陽光を利用して水を光分解することにより水素を製造し、得られた水素を窒素と反応させてアンモニアに変換し、液体のアンモニアを消費地まで運搬した後、アンモニアを分解して水素を生成することにより、水素が利用される。

[0003] 上記システムの実用化に向けて、アンモニアの分解に用いられるアンモニアの分解触媒の開発が行われている。アンモニアの分解触媒に関しては、これまでに種々の触媒が提案されている（例えば、下記特許文献1～4を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-246163号公報

特許文献2：特開2006-326578号公報

特許文献3：特開2006-346642号公報

特許文献4：特開2007-021482号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ で示されるアンモニアの分解反応は吸熱反応であり、アンモニアを十分に分解するには400℃という温度が必要である。従来のアンモニアの分解触媒を利用した水素製造装置では、起動のために触媒を4

00℃まで加熱する必要があり、起動後も更に外部からの熱供給が必要であり、起動時間やエネルギー消費の点で課題がある。

[0006] 本発明は、室温などの低い温度から、外部からの熱供給なしに若しくはわずかな熱供給によってアンモニアの酸化分解を開始すること（以下、「アンモニアの酸化分解のコールドスタート」という場合もある）を可能とするアンモニアの酸化分解触媒、並びに、当該触媒を用いた水素の製造方法及び水素製造装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、Ru、Co、Rh、Ir及びNiからなる群より選択される1種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有する触媒に、アンモニア及び酸素を含む反応ガスを接触させることによりアンモニアを酸化分解して水素を製造するに際し、上記触媒による発熱を利用してアンモニアの酸化分解反応を開始することを特徴とする水素の製造方法を提供する。

[0008] 本発明の水素の製造方法によれば、上記触媒に接触させる反応ガスに酸素を導入すること及び上記触媒による発熱を利用することにより、速やかにアンモニアの燃焼開始温度に到達させることができるとともに、アンモニアの燃焼反応による内部発熱で外部からの熱供給なしにアンモニアを分解して水素を得ることができる。

[0009] 本発明の水素の製造方法の一態様においては、上記金属及び上記担体が還元状態にある触媒に酸素を接触させて上記発熱を得ることができる。この場合、上記担体がCe、Zr及びPrから選択される1種又は2種以上の元素を含む酸化物を1種以上含むことが好ましい。

[0010] 更に、上記触媒が、アンモニア及び酸素を含む反応ガスから生成した水素を含む生成ガスによって還元されていてもよい。この場合、アンモニアの分解反応を一度開始させることにより、その後は触媒に前処理を施さなくても繰り返しアンモニアの分解反応を開始させることができる。

[0011] 本発明の水素の製造方法の別の一態様においては、上記金属が還元状態にある触媒に酸素を接触させて上記発熱を得ることができる。この場合、上記

担体が La_2O_3 、 MgO 及び $\text{Mg}-\text{Al}$ オキサイドからなる群より選択される1種以上の酸化物を含むことが好ましい。

[0012] 更に、上記触媒が、アンモニア及び酸素を含む反応ガスから生成した水素を含む生成ガスによって還元されていてもよい。この場合、アンモニアの分解反応を一度開始させることにより、その後は触媒に前処理を施さなくても繰り返しアンモニアの分解反応を開始させることができる。

[0013] 本発明の水素の製造方法の別の一態様においては、上記担体が酸点を有する状態にある触媒にアンモニアを接触させて上記発熱を得ることができる。この場合、 Al_2O_3 及び SiO_2 からなる群より選択される一種以上の酸化物を含む担体を有する触媒にアンモニアを接触させて上記発熱を得ることができる。

[0014] 更に、上記触媒が、アンモニアの酸化分解反応の反応熱によってアンモニアが脱離されていてもよい。この場合、アンモニアの分解反応を一度開始させることにより、その後は触媒に前処理を施さなくても繰り返しアンモニアの分解反応を開始させることができる。

[0015] 上記の方法においては、アンモニアの酸化分解反応の開始及び終了を繰り返すときに当該反応の間で室温にある触媒が酸素と接触することができる。

[0016] 本発明はまた、 Ru 、 Co 、 Rh 、 Ir 及び Ni からなる群より選択される一種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有し、担体が Ce 、 Zr 及び Pr から選択される1種又は2種以上の元素を含む酸化物を1種以上含むことを特徴とするアンモニアの酸化分解触媒を提供する。

[0017] 本発明はまた、 Ru 、 Co 、 Rh 、 Ir 及び Ni からなる群より選択される一種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有し、担体が La_2O_3 、 MgO 及び $\text{Mg}-\text{Al}$ オキサイドからなる群より選択される1種以上の酸化物を含むことを特徴とするアンモニアの酸化分解触媒を提供する。

[0018] 本発明はまた、 Ru 、 Co 、 Rh 、 Ir 及び Ni からなる群より選択される一種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有し、担体が Al_2O_3 及び SiO_2 からなる群より選択される一種以上の酸化物を含むことを特徴とす

るアンモニアの酸化分解触媒を提供する。

[0019] 本発明に係るアンモニアの酸化分解触媒は、酸素或いはアンモニアと接触させることにより発熱させることができ、その後アンモニア及び酸素を含む反応ガスと接触させた場合には自己熱によりアンモニアの燃焼反応を開始することができる。本発明に係るアンモニアの酸化分解触媒によれば、アンモニアの酸化分解のコールドスタートが可能となる。

[0020] 本発明はまた、上記本発明に係るアンモニアの酸化分解触媒のいずれかを備えることを特徴とする水素製造装置を提供する。

[0021] 本発明に係る水素製造装置によれば、本発明に係るアンモニアの酸化分解触媒を備えることにより、起動のためのエネルギーの消費を抑制することができ、起動後は外部からの熱供給なしに水素を製造することができる。本発明に係る水素製造装置は、起動性及び省エネルギーに優れた装置であるといえる。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、アンモニアの酸化分解のコールドスタートを可能とするアンモニアの酸化分解触媒、並びに、当該触媒を用いた水素の製造方法及び水素製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明に係る水素製造装置の一実施形態を示す模式図である。

[図2]本発明に係る水素製造装置の他の実施形態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0024] 図1は、本発明に係る水素製造装置の一実施形態を示す模式図である。図1に示される水素製造装置1は、反応器10と、反応器10内に設けられた触媒層20と、反応器10を取り囲むように設けられた断熱材30とを備える。反応器10の入口には、水素の原料となる反応ガスを導入するための流路L1が接続され、反応器10の出口には、生成ガスを取り出すための流路L2が接続されている。更に、反応器10は、仕切材40で仕切られた触媒層20の上流側及び下流側に不活性充填材50が充填されている。

[0025] 図2は、本発明に係る水素製造装置の他の実施形態を示す模式図である。

図1に示される水素製造装置2は、断熱材30が反応器10の下流側にのみ設けられていること、不活性充填材50が触媒層20の下流側にのみ充填されていること以外は図1の水素製造装置1と同様の構成を有している。

[0026] 反応器10は、固定床流通式反応器であることが好ましい。反応器は単一であってもよいし、直列又は並列に配置された複数で構成されてもよい。また反応器内に設けられる触媒床は単一であってもよいし、複数に区分されていてもよい。

[0027] 触媒層20は、本発明に係るアンモニアの酸化分解触媒が充填される。

[0028] 断熱材30としては、熱伝導性が低く、アンモニア酸化分解反応温度で十分な耐熱性を有する一般的な断熱材を使用することができる。例えば、セラミック、ロックウール、ケイ酸カルシウム水和物系などを用いることができる。

[0029] 仕切材40は、触媒が不活性充填材と混合しないようにするためのものであり、例えば、石英ウール、金属製メッシュ、又はパンチングメタル板などを用いることができる。

[0030] 不活性充填材50としては、触媒層20の固定や反応流体の整流を目的として、例えば、 α - Al_2O_3 ボール、セラミックボール、炭化ケイ素などの反応に不活性な成型物又は粒状物を用いることができる。

[0031] 本発明に係る水素の製造方法は、上述した水素製造装置1、2により実施することができる。

[0032] 本発明に係る水素の製造方法は、Ru、Co、Rh、Ir及びNiからなる群より選択される1種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有する触媒に、アンモニア及び酸素を含む反応ガスを接触させることによりアンモニアを酸化分解して水素を製造するに際し、上記触媒による発熱を利用してアンモニアの酸化分解反応を開始することを特徴とする。以下、本発明に係る水素の製造方法及びそれに用いられる本発明に係るアンモニアの酸化分解触媒の好適な実施形態について説明する。

[0033] (第1の実施形態)

第1実施形態に係る水素の製造方法は、Ru、Co、Rh、Ir及びNiからなる群より選択される1種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有する触媒に、アンモニア及び酸素を含む反応ガスを接触させることによりアンモニアを酸化分解して水素を製造するに際し、上記金属及び上記担体が還元状態にある触媒に酸素を接触させて得られる発熱を利用してアンモニアの酸化分解反応を開始する。

[0034] 本実施形態において上記担体は酸化還元能を有することが好ましい。上記担体は、例えば、Ce、Zr及びPrから選択される1種又は2種以上の元素を含む酸化物を1種以上含むことが好ましい。

[0035] 上記酸化物としては、例えば、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ ($0 < x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y < 1.0$ 、 $0.0 < z \leq 2.0$ 、但し、 $x + y = 1$) が挙げられる。

[0036] 上記酸化物を含む担体の調製方法は、特に限定されるものではなく、例えば、Ce、Pr若しくはZrの硝酸塩、水酸化物又は酸化物などを出発原料として、公知の方法、例えば空気中において焼成処理する、又は、水溶液を用いて単独あるいは混合したのちに、水熱処理、中和、焼成などの工程を単独あるいは組み合わせて施すことにより、上記酸化物を含む担体を得ることができる。

[0037] 担体は、上記酸化物以外の化合物を含有することができる。例えば、成型体として機械的強度を維持する目的でアルミナなどをバインダー成分として用いることができる。

[0038] 担体の形状は、円筒状、ペレット状、球状、塊状、粉状とすることができる。本実施形態においては、担体の粉化や異物混入などによって触媒間の空隙が閉塞して反応流体の流通が妨げられたり、差圧が発生したりすることが無いよう、円筒状、ペレット、球状、塊状のいずれかの形状を有することが望ましい。

[0039] 本実施形態に係る触媒において、上記活性金属の含有量は、触媒の全質量

を基準として、0.1～50.0質量%であることが好ましく、0.5～40.0質量%であることがより好ましく、1.0～30.0質量%であることがさらに好ましい。

[0040] 上記金属の担体への担持方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することにより容易に行うことができる。例えば、含浸法、沈着法、共沈法、混練法、イオン交換法、ポアフィリング法等が挙げられ、特に含浸法が望ましい。触媒を製造する際の金属の出発物質は、前記の担持法により異なり、適宜選択することができるが、通常、塩化物、硝酸塩、酢酸等の有機酸塩、カルボニル化物を用いることができる。具体的には、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 RuCl_3 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Rh}_2]$ 、 $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2]_2$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{IrO}_6$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いることができる。

[0041] 含浸法を適用する場合、例えば、塩化物、硝酸塩、酢酸等の有機酸塩、カルボニル化物を水または有機溶剤に加えた溶液を調製し、前記の担体に含浸させたのち、乾燥、必要に応じ焼成する方法を例示することができる。

[0042] 焼成は、通常、空気や窒素雰囲気下などで行われ、温度は、上記塩化物、硝酸塩、酢酸等の有機酸塩、カルボニル化物の分解温度以上であれば特に限定されないが、例えば、100～1000℃、好ましくは200～900℃、より好ましくは250～800℃が望ましい。

[0043] 次に、本実施形態に係る水素の製造方法の具体的な手順について説明する。

[0044] 本実施形態においては、触媒を還元するための前処理を行うことが好ましい。

- [0045] 前処理は、触媒の酸化還元特性に応じて適宜その条件を設定することができる。例えば、触媒を反応器に充填して触媒層を設けた後、室温～800℃、好ましくは100～700℃、さらに好ましくは200～600℃の触媒層温度で、5分～5時間、好ましくは10分～3時間、さらに好ましくは30分～2時間、水素ガス或いは水素を含むガスを流通させることにより行うことができる。
- [0046] 担体に含まれる酸化物として、 CeO_2 又は $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ ($0.0 < x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y < 1.0$ 、 $0.0 < z \leq 2.0$ 、但し、 $x + y = 1$)を用いる場合は、室温(25℃)未満の触媒層温度で、水素ガス或いは水素を含むガスを流通させることにより触媒を還元するための前処理を行うことができる。この場合、加熱のためのエネルギーを低減することができる。
- [0047] 触媒の前処理が終了すれば、Heなどの不活性ガスを流通させながら触媒層の加熱を止め、そのまま室温で保持することができる。
- [0048] 次に、金属及び担体が還元状態にある触媒に酸素を接触させる。本実施形態においては、アンモニア及び酸素(好ましくは空気)を含む反応ガスを触媒層に供給することにより、触媒を発熱させることが好ましい。この場合、触媒の温度がアンモニアの燃焼開始温度に達成するとアンモニアの燃焼反応を開始させることができる。そして、アンモニアの燃焼反応による発熱によって触媒の温度がアンモニアの酸化分解反応開始温度に到達すると、アンモニアの酸化分解反応を開始させることができる。
- [0049] 上記反応ガスにおけるアンモニアと酸素との体積比は、1.0 : 0.095～0.5が好ましく、1.0 : 0.2～0.4がより好ましい。空気を用いる場合、上記のアンモニアと酸素の比率になるよう空気の量を調節することができる。反応ガスには、発熱量を調整するために、ヘリウムなどの不活性ガスを随伴させることもできる。
- [0050] こうして、アンモニアを含む反応ガスから水素を含む生成ガスを得ることができる。
- [0051] 本実施形態の水素の製造方法によれば、例えば、図1及び2に示されるよ

うな水素製造装置において、反応停止・触媒層を降温した後、還元雰囲気下（例えば、水素雰囲気下）あるいは不活性雰囲気下で触媒系を維持することにより、上述したような前処理（スタート前の加熱・水素還元処理など）を施すことなく2回目の起動が可能となる。具体的には、例えば、Heなどの不活性ガスを流通させることで触媒層の発熱を止め、触媒層を常温まで降温した後、反応ガスを供給することにより再起動が可能となる。このとき、反応ガスを供給する前にアンモニア及びヘリウムの混合ガスを供給し、続いて酸素を供給してもよい。

[0052] 上記の効果は、アンモニアの酸化分解反応で生成する水素によって金属と担体がin-situ還元されることによるものと考えられる。

[0053] 本実施形態において、二回目又は三回目以降の起動時には、アンモニアと酸素（好ましくは空気）を含む反応ガスを供給、又はアンモニアを先に供給してから酸素（好ましくは空気）を含む反応ガスを供給することが望ましい。また、アンモニア及びヘリウムの混合ガスを供給し、続いて酸素を供給した後、反応ガスを供給することができる。

[0054] また、本実施形態においては、担体に含まれる酸化物としてCeO₂を用いる場合、800℃以下、好ましくは室温（25℃程度）～800℃、より好ましくは100℃～600℃の触媒層温度で、Heガスを流通させて、触媒のHe加熱処理を行い、その後触媒にアンモニアを接触させることにより、アンモニアの酸化分解反応を開始させることができる。本実施形態においては、アンモニア及び酸素（好ましくは空気）を含む反応ガスを触媒層に供給することにより、触媒を発熱させることが好ましい。この場合、触媒の温度がアンモニアの燃焼開始温度に達成するとアンモニアの燃焼反応を開始させることができる。そして、アンモニアの燃焼反応による発熱によって触媒の温度がアンモニアの酸化分解反応開始温度に到達すると、アンモニアの酸化分解反応を開始させることができる。

[0055] なお、触媒にアンモニアを接触させることにより得られる発熱は、上記酸化物の酸点にアンモニアが吸着することによるものと考えられる。また、C

e O₂上では上記金属が高分散されやすく、活性が高められるため、吸着熱によってアンモニアの酸化分解反応が可能になったものと考えられる。

[0056] (第2の実施形態)

第2実施形態に係る水素の製造方法は、Ru、Co、Rh、Ir及びNiからなる群より選択される1種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有する触媒に、アンモニア及び酸素を含む反応ガスを接触させることによりアンモニアを酸化分解して水素を製造するに際し、上記金属が還元状態にある触媒に酸素を接触させて上記発熱を得ることができる。この場合、上記担体がLa₂O₃、MgO及びMg-Alオキシドからなる群より選択される1種以上の酸化物を含むことが好ましい。

[0057] 上記担体は、例えば、La₂O₃、MgO及びMg-Alオキシドからなる群より選択される1種以上の酸化物を含むことが好ましい。

[0058] 上記酸化物を含む担体の調製方法は、特に限定されるものではなく、例えば、La、Mg若しくはAlの硝酸塩、水酸化物又は酸化物などを出発原料として、公知の方法、例えば空気中において焼成処理する、又は、水溶液を用いて単独あるいは混合したのちに、水熱処理、中和、焼成などの工程を単独あるいは組み合わせて施すことにより、上記酸化物を含む担体を得ることができる。

[0059] 担体は、上記酸化物以外の化合物を含有することができる。例えば、成型体として機械的強度を維持する目的でアルミナなどをバインダー成分として用いることができる。

[0060] 担体の形状は、円筒状、ペレット状、球状、塊状、粉状とすることができる。本実施形態においては、担体の粉化や異物混入などによって触媒間の空隙が閉塞して反応流体の流通が妨げられたり、差圧が発生したりすることが無いよう、円筒状、ペレット、球状、塊状のいずれかの形状を有することが望ましい。

[0061] 本実施形態に係る触媒において、上記活性金属の含有量は、触媒の全質量を基準として、0.1～50.0質量%であることが好ましく、0.5～4

0.0質量%であることがより好ましく、1.0～30.0質量%であることがさらに好ましい。

[0062] 上記金属の担体への担持方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することにより容易に行うことができる。例えば、含浸法、沈着法、共沈法、混練法、イオン交換法、ポアフィリング法等が挙げられ、特に含浸法が望ましい。触媒を製造する際の金属の出発物質は、前記の担持法により異なり、適宜選択することができるが、通常、塩化物、硝酸塩、酢酸等の有機酸塩、カルボニル化物を用いることができる。具体的には、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 RuCl_3 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Rh}_2]$ 、 $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2]_2$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{IrO}_6$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いることができる。

[0063] 含浸法を適用する場合、例えば、塩化物、硝酸塩、酢酸等の有機酸塩、カルボニル化物を水または有機溶剤に加えた溶液を調製し、前記の担体に含浸させたのち、乾燥、必要に応じ焼成する方法を例示することができる。

[0064] 焼成は、通常、空気や窒素雰囲気下などで行われ、温度は、上記塩化物、硝酸塩、酢酸等の有機酸塩、カルボニル化物の分解温度以上であれば特に限定されないが、例えば、100～1000℃、好ましくは200～900℃、より好ましくは250～800℃が望ましい。

[0065] 次に、本実施形態に係る水素の製造方法の具体的な手順について説明する。

[0066] 本実施形態においては、触媒を還元するための前処理を行うことが好ましい。

[0067] 前処理は、触媒の酸化還元特性に応じて適宜その条件を設定することがで

き、例えば、触媒を反応器に充填して触媒層を設けた後、 $100\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ の触媒層温度で、5分～5時間、好ましくは10分～3時間、さらに好ましくは30分～2時間、水素ガス或いは水素を含むガスを流通させることにより行うことができる。

[0068] 触媒の前処理が終了すれば、Heなどの不活性ガスを流通させながら触媒層の加熱を止め、そのまま室温で保持することができる。

[0069] 次に、金属及び担体が還元状態にある触媒に酸素を接触させる。本実施形態においては、アンモニア及び酸素（好ましくは空気）を含む反応ガスを触媒層に供給することにより、触媒を発熱させることが好ましい。この場合、触媒の温度がアンモニアの燃焼開始温度に達成するとアンモニアの燃焼反応を開始させることができる。そして、アンモニアの燃焼反応による発熱によって触媒の温度がアンモニアの酸化分解反応開始温度に到達すると、アンモニアの酸化分解反応を開始させることができる。

[0070] 上記反応ガスにおけるアンモニアと酸素との体積比は、 $1.0:0.095\sim 0.5$ が好ましく、 $1.0:0.2\sim 0.4$ がより好ましい。空気を用いる場合、上記のアンモニアと酸素の比率になるよう空気の量を調節することができる。反応ガスには、発熱量を調整するために、ヘリウムなどの不活性ガスを随伴させることもできる。

[0071] こうして、アンモニアを含む反応ガスから水素を含む生成ガスを得ることができる。

[0072] 本実施形態の水素の製造方法によれば、例えば、図1及び2に示されるような水素製造装置において、反応停止・触媒層を降温した後、還元雰囲気下（例えば、水素雰囲気下）あるいは不活性雰囲気下で触媒系を維持することにより、上述したような前処理（スタート前の加熱・水素還元処理など）を施すことなく2回目の起動が可能となる。具体的には、例えば、Heなどの不活性ガスを流通させることで触媒層の発熱を止め、触媒層を常温まで降温した後、反応ガスを供給することにより再起動が可能となる。このとき、反

応ガスを供給する前にアンモニア及びヘリウムの混合ガスを供給し、続いて酸素を供給してもよい。

[0073] 上記の効果は、アンモニアの酸化分解反応で生成する水素によって金属が *i n - s i t u* 還元されることによるものと考えられる。

[0074] 本実施形態において、二回目又は三回目以降の起動時には、アンモニアと酸素（好ましくは空気）を含む反応ガスを供給、又はアンモニアを先に供給してから酸素（好ましくは空気）を含む反応ガスを供給することが望ましい。また、アンモニア及びヘリウムの混合ガスを供給し、続いて酸素を供給した後、反応ガスを供給することができる。

[0075] （第3の実施形態）

第3実施形態に係る水素の製造方法は、Ru、Co、Rh、Ir及びNiからなる群より選択される1種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有する触媒に、アンモニア及び酸素を含む反応ガスを接触させることによりアンモニアを酸化分解して水素を製造するに際し、 Al_2O_3 及び SiO_2 からなる群より選択される一種以上の酸化物を含む担体を有する触媒にアンモニアを接触させて上記発熱を得ることができる。

[0076] 上記酸化物としては、例えば、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 SiO_2 及び $SiO_2-Al_2O_3$ が挙げられる。

[0077] 起動性の観点から、担体が Al_2O_3 及び SiO_2 のうちの1種以上を含むことが好ましい。担体が、これらの酸化物を含むことによりアンモニアの燃焼開始温度を低くできる。

[0078] また、繰り返しの起動が外部加熱なしに容易にできる点で、担体が Al_2O_3 を含むことが好ましい。さらに、 Al_2O_3 は $\gamma-Al_2O_3$ であることがより好ましい。

[0079] 上記酸化物を含む担体の調製方法は、特に限定されるものではなく、例えば、 Al_2O_3 の原料としては硝酸塩、硫酸塩などから調製したアルミニウム水溶液を用いて水酸化アルミニウムゲルを調製してもよく、このほか市販の酸化アルミニウム中間体やベーマイトパウダーを用いてもよい。 SiO_2 の原

料としてはケイ酸、水ガラス、シリカゾルなどを用いることができる。 Al_2O_3 及び SiO_2 を組み合わせる場合、前記のアルミ原料溶液や、混練する工程において Si 原料を添加してもよく、好ましくは混練工程の前で Al 原料とあらかじめ混合させることがより好ましい。これらを調合後、例えば空气中において焼成処理する、又は、水溶液を用いて単独あるいは混合したのちに、水熱処理、中和、焼成などの工程を単独あるいは組み合わせて施すことにより、上記酸化物を含む担体を得ることができる。

[0080] 担体は、上記酸化物以外の化合物を含有することができる。例えば、成型体として機械的強度を維持する目的でアルミナなどをバインダー成分として用いることができる。

[0081] 担体の形状は、円筒状、ペレット状、球状、塊状、粉状とすることができる。本実施形態においては、担体の粉化や異物混入などによって触媒間の空隙が閉塞して反応流体の流通が妨げられたり、差圧が発生したりすることが無いよう、円筒状、ペレット、球状、塊状のいずれかの形状を有することが望ましい。

[0082] 本実施形態に係る触媒において、上記活性金属の含有量は、触媒の全質量を基準として、0.1～50.0質量%であることが好ましく、0.5～40.0質量%であることがより好ましく、1.0～30.0質量%であることがさらに好ましい。

[0083] 上記金属の担体への担持方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することにより容易に行うことができる。例えば、含浸法、沈着法、共沈法、混練法、イオン交換法、ポアフィリング法等が挙げられ、特に含浸法が望ましい。触媒を製造する際の金属の出発物質は、前記の担持法により異なり、適宜選択することができるが、通常、塩化物、硝酸塩、酢酸等の有機酸塩、カルボニル化合物を用いることができる。具体的には、 $Ru(C_5H_7O_2)_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$ 、 $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $[(CH_3COO)_2Rh_2]$ 、 $[Rh(C_7H_{15}COO)_2]_2$ 、 $RhCl_3 \cdot nH_2O$ 、 $Rh(NO_3)_3$ 、 $Rh(C_2H_4O$

$2) \times \cdot nH_2O$ 、 $C_{15}H_{21}IrO_6$ 、 $IrCl_3 \cdot nH_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(O_2C_5H_7)_2 \cdot nH_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $(CH_3COCHCOCH_3)_2Co \cdot 2H_2O$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ を用いることができる。

[0084] 含浸法を適用する場合、例えば、塩化物、硝酸塩、酢酸等の有機酸塩、カルボニル化合物を水または有機溶剤に加えた溶液を調製し、前記の担体に含浸させたのち、乾燥、必要に応じ焼成する方法を例示することができる。

[0085] 焼成は、通常、空気や窒素雰囲気下などで行われ、温度は、上記塩化物、硝酸塩、酢酸等の有機酸塩、カルボニル化合物の分解温度以上であれば特に限定されないが、例えば、 $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 900^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $250 \sim 800^\circ\text{C}$ が望ましい。

[0086] 次に、本実施形態に係る水素の製造方法の具体的な手順について説明する。

[0087] 本実施形態においては、担体の酸点を発現させるための前処理を行うことが好ましい。

[0088] 前処理は、例えば、触媒を反応器に充填して触媒層を設けた後、 $10 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 700^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100 \sim 500^\circ\text{C}$ に加熱した触媒層に不活性ガスとして例えばHeガスを5分～5時間、好ましくは10分～3時間、より好ましくは30分～2時間流通させ、その後触媒層の温度を例えば 100°C ～常温に低下させることにより行うことができる。触媒層の温度を低下させる際には触媒上の酸点を維持するためにHeでパージを行うことが好ましい。

[0089] 担体が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を含む場合、酸素を含むガスにより前処理を行うことができる。この場合、空気とアンモニアとわずかな熱源があれば、水素製造装置を繰り返し起動させることが可能となり、容易に水素を得ることができ好ましい。

[0090] 次に、触媒にアンモニアを接触させる。本実施形態においては、アンモニ

ア及び酸素（好ましくは空気）を含む反応ガスを触媒層に供給することにより、触媒を発熱させることが好ましい。この場合、触媒の温度がアンモニアの燃焼開始温度に達成するとアンモニアの燃焼反応を開始させることができる。そして、アンモニアの燃焼反応による発熱によって触媒の温度がアンモニアの酸化分解反応開始温度に到達すると、アンモニアの酸化分解反応を開始させることができる。

[0091] なお、触媒にアンモニアを接触させることにより得られる発熱は、上記酸化物の酸点にアンモニアが吸着することによるものと考えられる。

[0092] 上記反応ガスにおけるアンモニアと酸素との体積比は、1.0 : 0.095 ~ 0.5 が好ましく、1.0 : 0.2 ~ 0.4 がより好ましい。空気を用いる場合、上記のアンモニアと酸素の比率になるよう空気の量を調節することができる。反応ガスには、発熱量を調整するために、ヘリウムなどの不活性ガスを随伴させることもできる。

[0093] こうして、アンモニアを含む反応ガスから水素を含む生成ガスを得ることができる。

[0094] 本実施形態の水素の製造方法によれば、例えば、図1及び2に示されるような水素製造装置において、反応停止・触媒層を降温した後、不活性雰囲気下あるいは還元雰囲気下（例えば、水素雰囲気下）で触媒系を維持することにより、上述したような前処理（スタート前の加熱・水素還元処理など）を施すことなく2回目の起動が可能となる。なお、このとき触媒が酸素を含むガスに触れても、アンモニアの吸着点が十分に残れば、前処理を施すことなく2回目の起動が可能となる。具体的には、例えば、Heなどの不活性ガスを流通させることで触媒層の発熱を止め、触媒層を常温まで降温した後、反応ガスを供給することにより再起動が可能となる。このとき、反応ガスを供給する前に酸素を供給してもよい。

[0095] 上記の効果は、アンモニアの酸化分解反応の反応熱によって吸着したアンモニアが担体から *in-situ* 脱離され、酸点が再び発現することによるものと考えられる。

[0096] 本実施形態において、二回目又は三回目以降の起動時には、アンモニアと酸素（好ましくは空気）を含む反応ガスを供給、又は酸素（好ましくは空気）を先に供給してからアンモニアを含む反応ガスを供給することが望ましい。

[0097] また、本実施形態においては、担体に含まれる酸化物として Al_2O_3 を用いる場合、 $800^{\circ}C$ 以下、好ましくは室温（ $25^{\circ}C$ 程度）～ $800^{\circ}C$ 、より好ましくは室温（ $25^{\circ}C$ 程度）～ $600^{\circ}C$ の触媒層温度で、水素ガス或いは水素を含むガスを流通させることにより触媒を還元するための前処理を行うことができる。その後、金属及び担体が還元状態にある触媒に酸素を接触させることにより、アンモニアの酸化分解反応を開始させることができる。本実施形態においては、アンモニア及び酸素（好ましくは空気）を含む反応ガスを触媒層に供給することにより、触媒を発熱させることが好ましい。この場合、触媒の温度がアンモニアの燃焼開始温度に達成するとアンモニアの燃焼反応を開始させることができる。そして、アンモニアの燃焼反応による発熱によって触媒の温度がアンモニアの酸化分解反応開始温度に到達すると、アンモニアの酸化分解反応を開始させることができる。

実施例

[0098] （実施例 A-1）

$Ru_3(CO)_{12}$ （田中貴金属工業（株）製）をテトラヒドロフランに溶かした溶液に、 CeO_2 粒子（沈殿法により調製し、空气中 $700^{\circ}C$ で 5 時間焼成したもの）を含浸した後、ロータリーエバポレーターにて蒸発乾固し、 Ru の担持量が触媒の全質量を基準として 5 質量% となるように担持を行った。次に、得られた含浸物を He 流通下、 $350^{\circ}C$ で 5 時間、加熱処理して、アンモニアの酸化分解触媒 A-1 を得た。

[0099] （実施例 A-2）

CeO_2 粒子に代えて、 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 粒子（沈殿法により調製し、空气中 $700^{\circ}C$ で 5 時間焼成したもの）を用いたこと以外は実施例 A-1 と同様にして、アンモニアの酸化分解触媒 A-2 を得た。

[0100] (実施例 A-3)

CeO₂粒子に代えて、Pr₆O₁₁粒子（沈殿法により調製し、空气中700℃で5時間焼成したもの）を用いたこと以外は実施例 A-1 と同様にして、アンモニアの酸化分解触媒 A-3 を得た。

[0101] 図1と同様の構成を有する反応装置を用意した。反応装置は、直径7mmの円筒状の常圧固定床流通式反応器と、この容器を囲むように設けられたセラミック製断熱材とを有しており、石英ウールで仕切られた触媒層の上流側及び下流側には α -Al₂O₃ボールが充填されている。反応装置の内部には触媒層にまで到達する熱電対が設けられており、これにより触媒層の温度を測定することができる。また、反応器の外側に設けられた電気炉により触媒層、石英ウール、 α -Al₂O₃ボールを加熱することができる。

[0102] 上記の反応装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。まず、前処理として、触媒0.2gを充填した触媒層を加熱し、水素ガスを600℃で1時間流通させることにより触媒を還元した。その後、触媒層の加熱を止め、Heでパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、NH₃、O₂及びHeが混合した反応ガスをNH₃/O₂/He=150/37.5/20.8（ml/分）の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスをGC-TCD（GC-8A、島津製作所製）により分析した。

[0103] また、前処理後の触媒 A-1～A-3 について酸素吸収量を測定したところ、還元されたRuへの酸素吸収が起きていることが確認され、前処理によってRuの一部が還元されたことが確認された。

[0104] アンモニアの酸化分解触媒 A-1 を用いた場合、反応ガス供給開始5秒後から触媒層の上流側が赤熱し始めることが確認され、反応ガス供給開始から1分後には触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が424℃に達し、その後の生成ガス中には収率21%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ54%及び100%であった。

[0105] アンモニアの酸化分解触媒 A-2 を用いた場合、反応ガス供給開始5秒後から触媒層の上流側が赤熱し始めることが確認され、反応ガス供給開始から

1 分後には触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が 5 9 6℃に達し、その後の生成ガス中には収率 3 6 %の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ 7 0 %及び 1 0 0 %であった。

[0106] また、アンモニアの酸化分解触媒 A-2 を用いた場合には、反応を一時停止した後に外部加熱を行うことなく、反応ガスの導入によって再起動できることが確認され、4 回目の再起動後においても初期と同様の水素収率、並びにアンモニア及び酸素の転化率が維持されることが確認された。

[0107] アンモニアの酸化分解触媒 A-3 を用いた場合、反応ガス供給開始 5 秒後から触媒層の上流側が赤熱し始めることが確認され、反応ガス供給開始から 1 分後には触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が 3 5 8℃に達し、その後の生成ガス中には収率 4 5 %の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ 7 9 %及び 1 0 0 %であった。

[0108] 上記のとおり、アンモニアの酸化分解触媒 A-1 ~ A-3 によれば、アンモニアの酸化分解のコールドスタートが可能であることが分かった。なお、このような効果が得られるメカニズムとしては、還元された担体及び Ru が反応ガス中の酸素により酸化され、触媒層温度が急激に上昇し、アンモニアの燃焼開始温度に達し、更にアンモニアの燃焼反応による発熱で反応が継続することで外部からの加熱なしにアンモニアの酸化分解反応が進行することが考えられる。

[0109] (実施例 A-4)

図 2 と同様の構成を有する反応装置を用意した。反応装置は、直径 7 mm の円筒状の常圧固定床流通式反応器と、この容器の触媒層から下流部分を囲むように設けられたセラミック製断熱材とを有しており、石英ウールで仕切られた触媒層の下流側には α -Al₂O₃ ボールが充填されている。反応装置の内部には触媒層にまで到達する熱電対が設けられており、これにより触媒層の温度を測定することができる。また、反応器の外側に設けられた電気炉により触媒層、石英ウール、 α -Al₂O₃ ボールを加熱することができる。

[0110] 実施例 A-1 と同様にして得られたアンモニアの酸化分解触媒 A-1 と、

上記の反応装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。

- [0111] まず、前処理として、触媒 0.2 g を充填した触媒層を加熱し、水素ガスを室温（25℃未満）で1時間流通させることにより触媒を還元した。その後、触媒層の加熱を止め、Heでパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、NH₃、O₂及びHeが混合した反応ガスをNH₃/O₂/He = 150/37.5/20.8（ml/分）の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスをGC-TCD（GC-8A、島津製作所製）により分析した。
- [0112] 駆動開始から30分後の生成ガス中には収率63%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ96%及び100%であった。
- [0113] また、Heによるパージを行い反応を一時停止し、触媒層を室温まで放冷した後に、反応ガスの導入によって、外部加熱を行うことなく再起動できることが確認された。また、4回目の再起動後においても初期と同様の水素収率、並びにアンモニア及び酸素の転化率が維持されることが確認され、繰り返しの常温起動が可能であった。
- [0114] また、上記前処理における温度を25℃又は100℃に変更した場合も、水素の製造が可能であることが確認された。
- [0115] （実施例A-5）
- アンモニアの酸化分解触媒A-1に代えて、実施例A-2と同様にして得られたアンモニアの酸化分解触媒A-2を用いたこと以外は実施例A-4と同様にして水素の製造を行った。
- [0116] 駆動開始から30分後の生成ガス中には収率54%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ87%及び100%であった。
- [0117] また、上記前処理における温度を25℃に変更した場合も、水素の製造が可能であることが確認された。
- [0118] （実施例A-6）

アンモニアの酸化分解触媒 A-1 に代えて、実施例 A-3 と同様にして得られたアンモニアの酸化分解触媒 A-3 を用い、水素ガスを 200℃ で 1 時間流通させることにより触媒を還元したこと以外は実施例 A-4 と同様にして水素の製造を行った。

[0119] 駆動開始から 30 分後の生成ガス中には収率 66% の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ 99% 及び 100% であった。

[0120] (実施例 A-7)

実施例 A-1 と同様にして得られたアンモニアの酸化分解触媒 A-1 と、上記の図 2 と同様の構成を有する反応装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。

[0121] まず、前処理として、触媒 0.2 g を充填した触媒層を加熱し、ヘリウムガスを 200℃ で 0.5 時間流通させた。その後、触媒層の加熱を止め、He でパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、NH₃、O₂ 及び He が混合した反応ガスを NH₃/O₂/He = 150/37.5/20.8 (ml/分) の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスを GC-TC D (GC-8 A、島津製作所製) により分析した。

[0122] 駆動開始から 30 分後の生成ガス中には収率 62% の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ 94% 及び 100% であった。

[0123] (実施例 B-1)

Ru₃(CO)₁₂ (田中貴金属工業 (株) 製) をテトラヒドロフランに溶かした溶液に、La₂O₃ 粒子 (沈殿法により調製し、空气中 700℃ で 5 時間焼成したもの) を含浸した後、ロータリーエバポレーターにて蒸発乾固し、Ru の担持量が触媒の全質量を基準として 5 質量% となるように担持を行った。次に、得られた含浸物を He 流通下、350℃ で 5 時間、加熱処理して、アンモニアの酸化分解触媒 B-1 を得た。

[0124] (実施例 B-2)

La_2O_3 粒子に代えて、 MgO 粒子（宇部マテリアル社製（JRC-MgO-3）、空气中 700°C で5時間焼成したもの）を用いたこと以外は実施例 B-1 と同様にして、アンモニアの酸化分解触媒 B-2 を得た。

[0125] （実施例 B-3）

La_2O_3 粒子に代えて、 $\text{Mg}-\text{Al}$ オキサイド粒子（粘土状化合物であるハイドロタルサイト（ $\text{Mg} : \text{Al} = 3 : 1$ ）を沈殿法により調製し、空气中 700°C で5時間焼成したもの）を用いたこと以外は実施例 B-1 と同様にして、アンモニアの酸化分解触媒 B-3 を得た。

[0126] 図1と同様の構成を有する反応装置を用意した。反応装置は、直径7mmの円筒状の常圧固定床流通式反応器と、この容器を囲むように設けられたセラミック製断熱材とを有しており、石英ウールで仕切られた触媒層の上流側及び下流側には $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ ボールが充填されている。反応装置の内部には触媒層にまで到達する熱電対が設けられており、これにより触媒層の温度を測定することができる。また、反応器の外側に設けられた電気炉により触媒層、石英ウール、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ ボールを加熱することができる。

[0127] 上記の反応装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。まず、前処理として、触媒 0.2g を充填した触媒層を加熱し、水素ガスを 600°C で1時間流通させることにより触媒を還元した。その後、触媒層の加熱を止め、 He でパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、 NH_3 、 O_2 及び He が混合した反応ガスを $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{He} = 150/37.5/20.8$ (ml/分) の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスを GC-TCD (GC-8A、島津製作所製) により分析した。

[0128] また、前処理後の触媒 B-1 ~ B-3 について酸素吸収量を測定したところ、還元された Ru への酸素吸収が起きていることが確認され、前処理によって Ru の一部が還元されたことが確認された。なお、具体的な数値としては、触媒 B-1 の場合、前処理後に $286 \mu\text{mol/g}$ の酸素吸収量が測定され、Ru がすべて還元された場合の理論値 $495 \mu\text{mol/g}$ に対して 58% の値であった。

[0129] アンモニアの酸化分解触媒 B-1 を用いた場合、反応ガス供給開始 5 秒後から触媒層の上流側が赤熱し始めることが確認され、反応ガス供給開始から 1 分後には触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が 515℃に達し、その後の生成ガス中には収率 59%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ 92%及び 100%であった。

[0130] アンモニアの酸化分解触媒 B-2 を用いた場合、反応ガス供給開始 5 秒後から触媒層の上流側が赤熱し始めることが確認され、反応ガス供給開始から 2 分後には触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が 338℃に達し、その後の生成ガス中には収率 47%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ 80%及び 100%であった。

[0131] アンモニアの酸化分解触媒 B-3 を用いた場合、反応ガス供給開始 5 秒後から触媒層の上流側が赤熱し始めることが確認され、反応ガス供給開始から 3 分後には触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が 339℃に達し、その後の生成ガス中には収率 25%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ 58%及び 100%であった。

[0132] 上記のとおり、アンモニアの酸化分解触媒 B-1～B-3 によれば、アンモニアの酸化分解のコールドスタートが可能であることが分かった。なお、このような効果が得られるメカニズムとしては、還元された Ru が反応ガス中の酸素により酸化され、触媒層温度が急激に上昇し、アンモニアの燃焼開始温度に達し、更にアンモニアの燃焼反応による発熱で反応が継続することで外部からの加熱なしにアンモニアの酸化分解反応が進行することが考えられる。

[0133] (実施例 B-4)

図 2 と同様の構成を有する反応装置を用意した。反応装置は、直径 7 mm の円筒状の常圧固定床流通式反応器と、この容器の触媒層から下流部分を囲むように設けられたセラミック製断熱材とを有しており、石英ウールで仕切られた触媒層の下流側には α -Al₂O₃ ボールが充填されている。反応装置の内部には触媒層にまで到達する熱電対が設けられており、これにより触媒

層の温度を測定することができる。また、反応器の外側に設けられた電気炉により触媒層、石英ウール、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ボールを加熱することができる。

[0134] 実施例B-1と同様にして得られたアンモニアの酸化分解触媒B-1と、上記の反応装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。

[0135] まず、前処理として、触媒0.2gを充填した触媒層を加熱し、水素ガスを500℃で1時間流通させることにより触媒を還元した。その後、触媒層の加熱を止め、Heでパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、 NH_3 、 O_2 及びHeが混合した反応ガスを $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{He} = 150/37.5/20.8$ (ml/分)の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスをGC-TCD (GC-8A、島津製作所製)により分析した。

[0136] 駆動開始から30分後の生成ガス中には収率63%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ96%及び100%であった。

[0137] (実施例C-1)

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (田中貴金属工業(株)製)をテトラヒドロフランに溶かした溶液に、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子(住友化学社製、高純度アルミナ AKP-G15 (JRC-ALO-8)、空气中700℃で5時間焼成したもの)を含浸した後、ロータリーエバポレーターにて蒸発乾固し、Ruの担持量が触媒の全質量を基準として5質量%となるように担持を行った。次に、得られた含浸物をHe流通下、350℃で5時間、加熱処理して、アンモニアの酸化分解触媒C-1を得た。

[0138] (実施例C-2)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子に代えて、 SiO_2 粒子(AEROSIL 300、未焼成で使用)を用いたこと以外は実施例C-1と同様にして、アンモニアの酸化分解触媒C-2を得た。

[0139] (実施例C-3)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子に代えて、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子(触媒化成社製、IS-28E、未焼成で使用)を用いたこと以外は実施例C-1と同様にして、

アンモニアの酸化分解触媒C-3を得た。

[0140] 図2と同様の構成を有する反応装置を用意した。反応装置は、直径7mmの円筒状の常圧固定床流通式反応器と、この容器の触媒層から下流部分を囲むように設けられたセラミック製断熱材とを有しており、石英ウールで仕切られた触媒層の下流側には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ボールが充填されている。反応装置の内部には触媒層にまで到達する熱電対が設けられており、これにより触媒層の温度を測定することができる。また、反応器の外側に設けられた電気炉により触媒層、石英ウール、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ボールを加熱することができる。

[0141] 上記の反応装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。まず、前処理として、触媒0.2gを充填した触媒層を加熱し、ヘリウムガスを350℃で0.5時間流通させた。その後、触媒層の加熱を止め、Heでパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、 NH_3 、 O_2 及びHeが混合した反応ガスを $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{He} = 150/37.5/20.8$ (ml/分)の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスをGC-TCD (GC-8A、島津製作所製)により分析した。

[0142] アンモニアの酸化分解触媒C-1を用いた場合、反応ガス供給開始から2分後に触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が359℃に達し、その後の生成ガス中には収率61%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ96%及び100%であった。

[0143] また、アンモニアの酸化分解触媒C-1を用いた場合には、反応を一時停止した後に外部加熱を行うことなく、反応ガスの導入によって再起動できることが確認され、4回目の再起動後においても初期と同様の水素収率、並びにアンモニア及び酸素の転化率が維持されることが確認された。なお、反応の一時停止中に触媒が酸素含有ガスに触れRuが酸化されても、外部加熱なしの反応ガスの導入による再起動は可能であった。

[0144] アンモニアの酸化分解触媒C-2を用いた場合、反応ガス供給開始から2分後には触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が390℃に達し、その後の生成ガス中には収率58%の水素が含まれることが確認された。このときのアン

モニア及び酸素の転化率はそれぞれ92%及び100%であった。

[0145] アンモニアの酸化分解触媒C-3を用いた場合、反応ガス供給開始から2分後には触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が330℃に達し、その後の生成ガス中には収率56%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ89%及び100%であった。

[0146] 上記のとおり、アンモニアの酸化分解触媒C-1～C-3によれば、アンモニアの酸化分解のコールドスタートが可能であることが分かった。なお、このような効果が得られるメカニズムとしては、担体の酸点に反応ガス中のアンモニアが吸着し、吸着熱により触媒層温度が急激に上昇し、アンモニアの燃焼開始温度に達し、更にアンモニアの燃焼反応による発熱で反応が継続することで外部からの加熱なしにアンモニアの酸化分解反応が進行することが考えられる。また、上記の担体によるアンモニアの燃焼開始温度の低減効果もコールドスタートに寄与していると考えられる。

[0147] (実施例C-4)

実施例C-1と同様にして得られたアンモニアの酸化分解触媒C-1を用意し、直径9mmの円筒状の常圧固定床流通式反応器を備えること以外は実施例C-1で用いた反応装置と同様の構成を有する装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。まず、前処理として、触媒0.4gを充填した触媒層を加熱し、酸素及びヘリウムの混合ガス（体積比 $O_2/He = 1/4$ ）を120℃で0.5時間流通させた。その後、触媒層の加熱を止め、Heでパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、 NH_3 、 O_2 及びHeが混合した反応ガスを $NH_3/O_2/He = 250/62.5/34.7$ (ml/分)の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスをGC-TCD (GC-8A、島津製作所製)により分析した。

[0148] 反応ガス供給開始から2分後に触媒層に挿し込んだ熱電対の温度が342℃に達し、その後の生成ガス中には収率64%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ98%及び100%であった。

[0149] また、反応を一時停止した後に外部加熱を行うことなく、反応ガスの導入によって再起動できることが確認され、4回目の再起動後においても初期と同様の水素収率、並びにアンモニア及び酸素の転化率が維持されることが確認された。なお、反応の一時停止中に触媒が酸素含有ガスに触れRuが酸化されても、外部加熱なしの反応ガスの導入による再起動は可能であった。

[0150] (実施例C-5)

実施例C-1と同様にして得られたアンモニアの酸化分解触媒C-1と、上記の反応装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。

[0151] まず、前処理として、触媒0.2gを充填した触媒層を加熱し、ヘリウムガスを300℃で0.5時間流通させた。その後、触媒層の加熱を止め、Heでパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、NH₃、O₂及びHeが混合した反応ガスをNH₃/O₂/He=150/37.5/20.8 (m l /分)の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスをGC-TC D (GC-8A、島津製作所製)により分析した。

[0152] 駆動開始から30分後の生成ガス中には収率63%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ97%及び100%であった。

[0153] また、Heによるパージを行い反応を一時停止し、触媒層を室温まで放冷した後に、更に反応ガスの導入によって、外部加熱を行うことなく再起動できることが確認された。また、4回目の再起動後においても初期と同様の水素収率、並びにアンモニア及び酸素の転化率が維持されることが確認され、繰り返しの常温起動が可能であった。

[0154] (実施例C-6)

空气中700℃で5時間焼成したSiO₂-Al₂O₃粒子を用いた以外は実施例C-3と同様にして得られたアンモニアの酸化分解触媒と、上記の反応装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。

[0155] まず、前処理として、触媒0.2gを充填した触媒層を加熱し、ヘリウムガスを300℃で0.5時間流通させた。その後、触媒層の加熱を止め、H

eでパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、 NH_3 、 O_2 及びHeが混合した反応ガスを $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{He} = 150/37.5/20.8$ (ml/分)の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスをGC-TCD (GC-8A、島津製作所製)により分析した。

[0156] 駆動開始から30分後の生成ガス中には収率59%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ92%及び100%であった。

[0157] (実施例C-7)

実施例C-1と同様にして得られたアンモニアの酸化分解触媒C-1と、上記の反応装置を用いて以下の手順により水素の製造を行った。

[0158] まず、前処理として、触媒0.2gを充填した触媒層を加熱し、水素ガスを50℃で1時間流通させることにより触媒を還元した。その後、触媒層の加熱を止め、Heでパージを行った。触媒層の温度が常温に低下した後、 NH_3 、 O_2 及びHeが混合した反応ガスを $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{He} = 150/37.5/20.8$ (ml/分)の割合で反応装置の入口から常温で供給し、生成ガスをGC-TCD (GC-8A、島津製作所製)により分析した。

[0159] 駆動開始から30分後の生成ガス中には収率64%の水素が含まれることが確認された。このときのアンモニア及び酸素の転化率はそれぞれ97%及び100%であった。

[0160] また、上記前処理における温度を400℃に変更した場合も、水素の製造が可能であることが確認された。

符号の説明

[0161] 1, 2…水素製造装置、10…反応器、20…触媒層、30…断熱材、40…仕切材、50…不活性充填材。

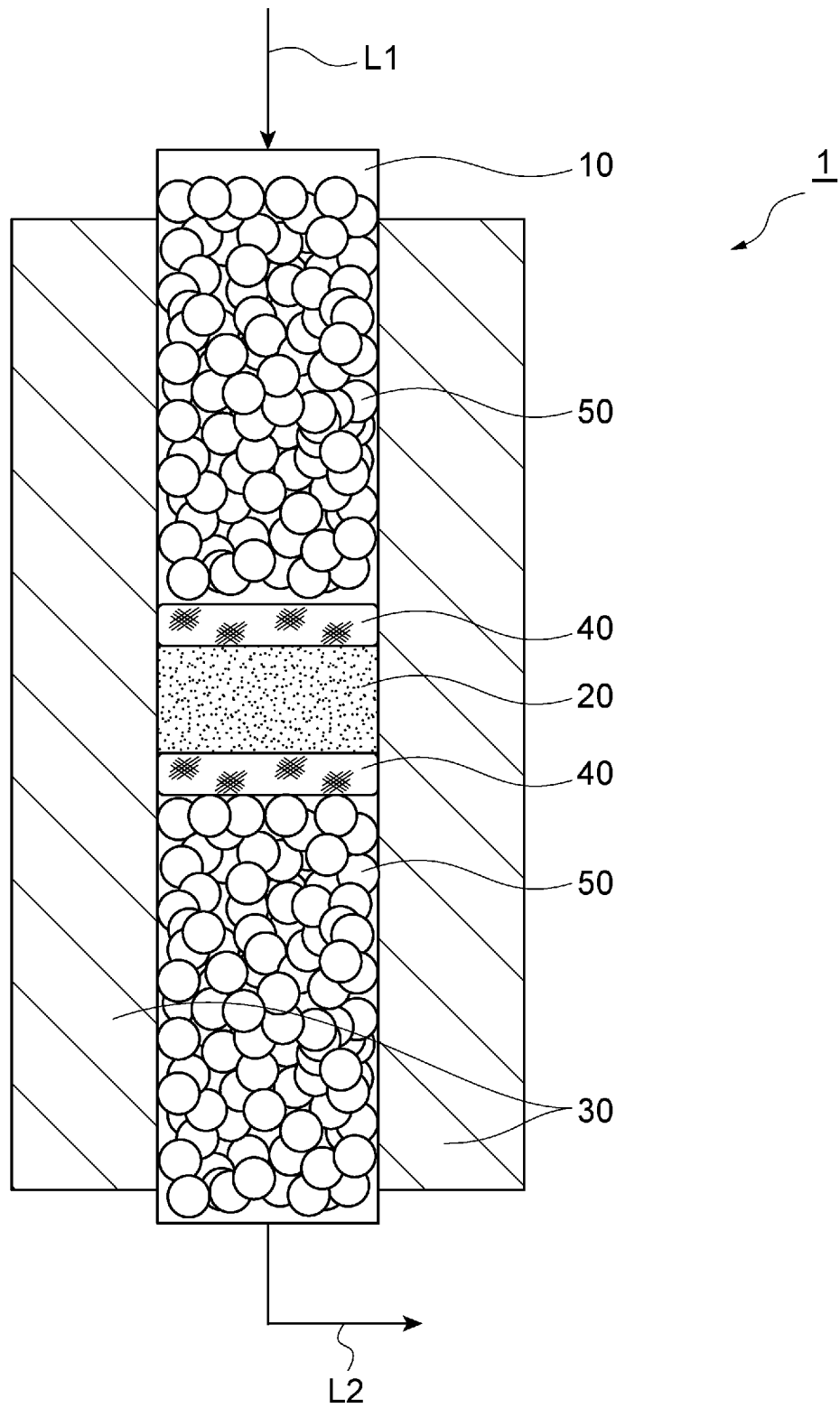
請求の範囲

- [請求項1] Ru、Co、Rh、Ir及びNiからなる群より選択される1種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有する触媒に、アンモニア及び酸素を含む反応ガスを接触させることによりアンモニアを酸化分解して水素を製造するに際し、前記触媒による発熱を利用してアンモニアの酸化分解反応を開始することを特徴とする水素の製造方法。
- [請求項2] 前記金属及び前記担体が還元状態にある前記触媒に酸素を接触させて前記発熱を得ることを特徴とする請求項1に記載の水素の製造方法。
- [請求項3] 前記担体がCe、Zr及びPrから選択される1種又は2種以上の元素を含む酸化物を1種以上含むことを特徴とする請求項2に記載の水素の製造方法。
- [請求項4] 前記金属が還元状態にある前記触媒に酸素を接触させて前記発熱を得ることを特徴とする請求項1に記載の水素の製造方法。
- [請求項5] 前記担体が La_2O_3 、 MgO 及び $\text{Mg}-\text{Al}$ オキサイドからなる群より選択される1種以上の酸化物を含むことを特徴とする請求項4に記載の水素の製造方法。
- [請求項6] 前記触媒が、アンモニア及び酸素を含む反応ガスから生成した水素を含む生成ガスによって還元されることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の水素の製造方法。
- [請求項7] 前記担体が酸点を有する状態にある前記触媒にアンモニアを接触させて前記発熱を得ることを特徴とする請求項1に記載の水素の製造方法。
- [請求項8] Al_2O_3 及び SiO_2 からなる群より選択される一種以上の酸化物を含む前記担体を有する前記触媒にアンモニアを接触させて前記発熱を得ることを特徴とする請求項7に記載の水素の製造方法。
- [請求項9] 前記触媒が、アンモニアの酸化分解反応の反応熱によってアンモニアが脱離されることを特徴とする請求項7又は8に記載の水素の製造

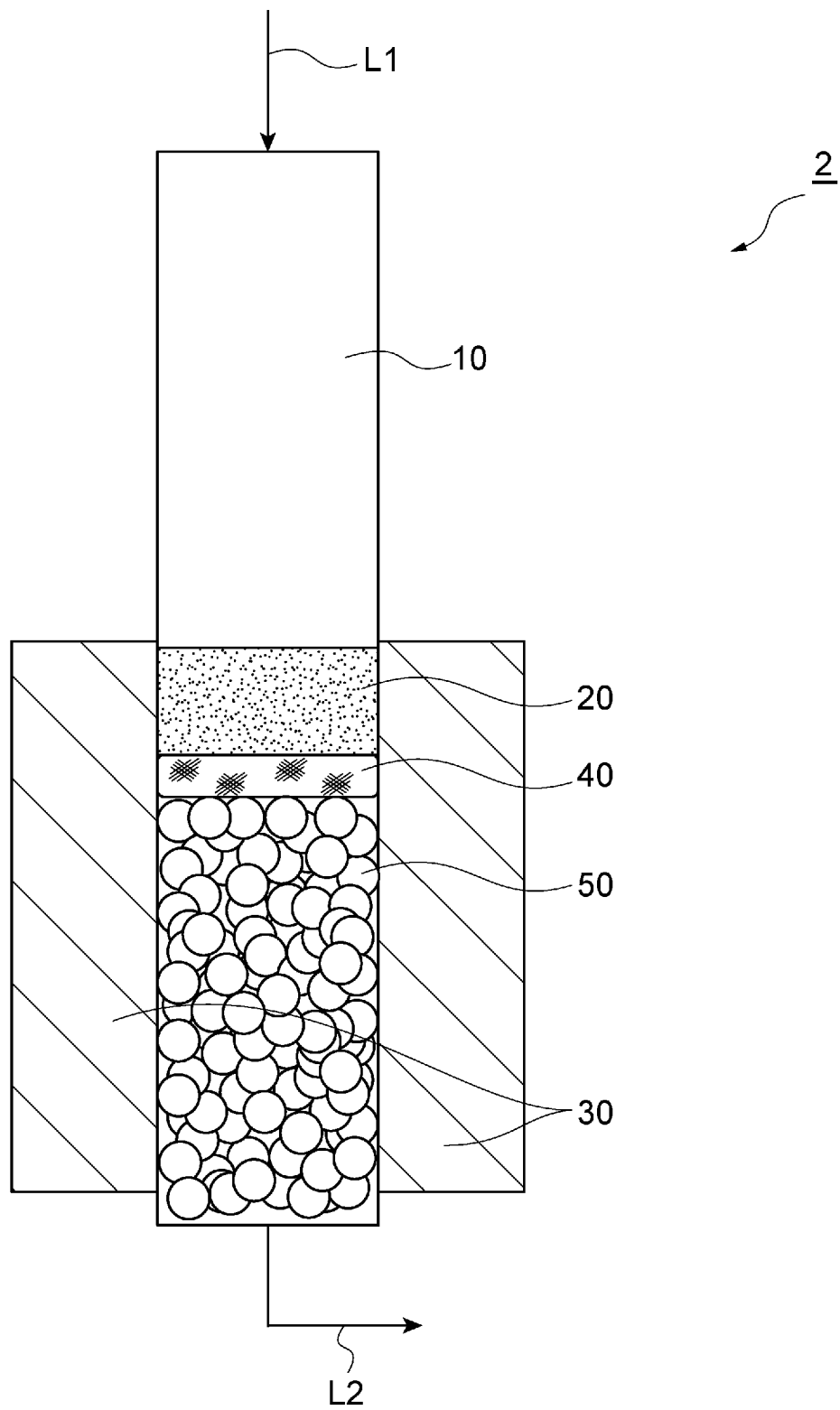
方法。

- [請求項10] 前記アンモニアの酸化分解反応の開始及び終了を繰り返すときに当該反応の間で室温にある前記触媒が酸素と接触することを特徴とする請求項7～9のいずれか一項に記載の水素の製造方法。
- [請求項11] Ru、Co、Rh、Ir及びNiからなる群より選択される一種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有し、前記担体がCe、Zr及びPrから選択される1種又は2種以上の元素を含む酸化物を1種以上含むことを特徴とするアンモニアの酸化分解触媒。
- [請求項12] Ru、Co、Rh、Ir及びNiからなる群より選択される一種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有し、前記担体がLa₂O₃、MgO及びMg-Alオキシドからなる群より選択される1種以上の酸化物を含むことを特徴とするアンモニアの酸化分解触媒。
- [請求項13] Ru、Co、Rh、Ir及びNiからなる群より選択される一種以上の金属と、該金属を担持する担体と、を有し、前記担体がAl₂O₃及びSiO₂からなる群より選択される一種以上の酸化物を含むことを特徴とするアンモニアの酸化分解触媒。
- [請求項14] 請求項11～13のいずれか一項に記載のアンモニアの酸化分解触媒を備えることを特徴とする水素製造装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B3/04(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/58(2006.01)i, B01J23/63(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)

C01B3/00-6/34, B01J23/46, B01J23/58, B01J23/63

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAPLUS(STN), WPIX, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/029122 A1 (Hitachi Zosen Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims 1 to 8; paragraphs [0030], [0045] to [0048] & US 2013/0156687 A1 & EP 2612706 A1 & CN 103079693 A	1-14
X	JP 2010-269239 A (Hitachi Zosen Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims 1 to 8; paragraphs [0030], [0031], [0044] to [0048] (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "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)
 "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

"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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 November, 2013 (20.11.13)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-101157 A (Hitachi Zosen Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims 1 to 3; paragraphs [0024] to [0027], [0038] to [0053]; fig. 1, 2 & WO 2012/063846 A1	1-4, 6, 7, 9-12, 14
X	US 2002/0028171 A1 (Duane A. GOETSCH), 07 March 2002 (07.03.2002), claims 1 to 26; paragraphs [0036] to [0037]; tables 4 to 7; figure 1 & US 2005/0037244 A1 & EP 1286914 A1 & WO 2001/087770 A1 & AU 6306901 A	1, 2, 4, 6-10, 13, 14
X	Shaden RYU et al., "Hydrogen production by oxidative decomposition of ammonia on Ru/Al ₂ O ₃ ", Dai 98 Kai CatSJ Meeting Yokoshu A, 26 September 2006 (26.09.2006), page 145	1, 2, 4, 6-10, 13, 14
X	Katsutoshi NAGAOKA et al., Highly active Cs ₂ O/ Ru/Pr ₆ O ₁₁ as a catalyst for ammonia decomposition, Chemistry Letters, Published on the web 17 July 2010, Vol.39, No.9, pp.918-919	11, 14
A	JP 64-56301 A (NKK Corp.), 03 March 1989 (03.03.1989), claims; examples (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B3/04(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/58(2006.01)i, B01J23/63(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（I P C））

Int.Cl. C01B3/00-6/34, B01J23/46, B01J23/58, B01J23/63

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

CAplus(STN), WPIX, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CiNii

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
X	WO 2012/029122 A1（日立造船株式会社）2012.03.08, 請求項 1-8, [0030], [0045]-[0048] & US 2013/0156687 A1 & EP 2612706 A1 & CN 103079693 A	1-14
X	JP 2010-269239 A（日立造船株式会社）2010.12.02, 請求項 1-8, [0030], [0031], [0044]-[0048]（ファミリーなし）	1-14
X	JP 2012-101157 A（日立造船株式会社）2012.05.31, 請求項 1-3, [0024]-[0027], [0038]-[0053], 図 1, 2 & WO 2012/063846 A1	1-4, 6, 7, 9-12 , 14

☒ 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。

* 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

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

国際調査を完了した日

2 0 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

横山 敏志

4 G

2 9 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
X	US 2002/0028171 A1 (Duane A. GOETSCH) 2002.03.07, Claims 1-26, [0036]-0037], Tables 4-7, figure 1 & US 2005/0037244 A1 & EP 1286914 A1 & WO 2001/087770 A1 & AU 6306901 A	1, 2, 4, 6-10, 13, 14
X	劉 社田 ほか, Hydrogen production by oxidative decomposition of ammonia on Ru/Al ₂ O ₃ , 第98回触媒討論会予稿集A, 2006.09.26, 第145 ページ	1, 2, 4, 6-10, 13, 14
X	Katsutoshi NAGAOKA et al., Highly active Cs ₂ O/Ru/Pr ₆ O ₁₁ as a catalyst for ammonia decomposition, Chemistry Letters, Published on the web 17 July 2010, Vol.39, No.9, pp.918-919	11, 14
A	JP 64-56301 A (日本鋼管株式会社) 1989.03.03, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-14