

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2022-522874
(P2022-522874A)

(43)公表日 令和4年4月20日(2022.4.20)

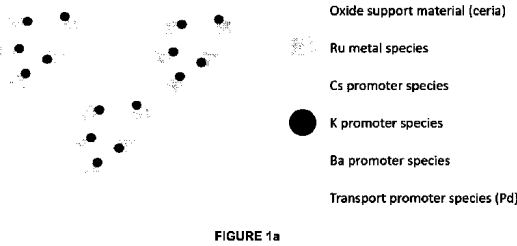
(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/63 (2006.01)	B 0 1 J 23/63	M 4 G 1 6 9
B 0 1 J 37/34 (2006.01)	B 0 1 J 37/34	
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B 0 1 J 37/02	1 0 1 D
B 0 1 J 23/58 (2006.01)	B 0 1 J 23/58	M
C 0 1 C 1/04 (2006.01)	C 0 1 C 1/04	E
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全46頁)		

(21)出願番号	特願2021-552527(P2021-552527)	(71)出願人	590003283
(86)(22)出願日	令和2年3月5日(2020.3.5)		コモンウェルス サイエнтиフィック
(85)翻訳文提出日	令和3年10月14日(2021.10.14)		アンド インダストリアル リサーチ オ
(86)国際出願番号	PCT/AU2020/050206		ーガナイゼーション
(87)国際公開番号	WO2020/176944		オーストラリア 2 6 0 1 オーストラリア
(87)国際公開日	令和2年9月10日(2020.9.10)		ン・キャピタル・テリトリー、アクトン
(31)優先権主張番号	2019900709		、クルーニーズ・ロス・ストリート
(32)優先日	平成31年3月5日(2019.3.5)	(74)代理人	100107766
(33)優先権主張国・地域又は機関	オーストラリア(AU)		弁理士 伊東 忠重
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(74)代理人	100070150
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(弁理士 伊東 忠彦
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A	(74)代理人	100135079
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR		弁理士 宮崎 修
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(72)発明者	ギディー , サラブジット シング
	最終頁に続く		オーストラリア連邦, 2 6 0 1 オース
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ルテニウム促進剤触媒組成物

(57)【要約】

本開示は、ルテニウム促進剤触媒組成物に関する。ルテニウム促進剤触媒組成物は、ルテニウム金属種、酸化物担体物質、及び L a、R b、Y、Y b、K、C s、及び B a、またはその水酸化物、硝酸塩、もしくは酸化物からなる群から独立して選択される促進剤種を含む。本開示はまた、例えばアンモニア合成においてルテニウム促進剤触媒組成物を利用することができる様々な方法、プロセス、システム、膜、及び / または反応器に関する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ルテニウム金属種、酸化物担体物質、及びそれぞれが L a、R b、Y、Y b、K、C s、及び B a、またはその水酸化物、硝酸塩、もしくは酸化物からなる群から独立して選択される 1 つ以上の触媒促進剤種を含む触媒組成物。

【請求項 2】

L a、R b、Y、Y b、K、C s、及び B a、またはその水酸化物、硝酸塩、もしくは酸化物からなる群からそれぞれ独立して選択される少なくとも 2 つの触媒促進剤種が提供される、請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

L a、R b、Y、Y b、K、C s、及び B a、またはその水酸化物、硝酸塩、もしくは酸化物からなる群からそれぞれ独立して選択される少なくとも 3 つの触媒促進剤種が提供される、請求項 1 または 2 に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

前記触媒促進剤種が、K、C s、及び B a、またはその水酸化物、硝酸塩、もしくは酸化物からなる群からそれぞれ独立して選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 5】

前記酸化物担体物質が、マグネシア、セリア、シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナ、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 6】

前記酸化物担体物質がセリアである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 7】

前記酸化物担体物質が前記ルテニウム金属種を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 8】

前記酸化物担体物質及びルテニウム金属種のうちの少なくとも 1 つが前記触媒促進剤種を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 9】

前記酸化物担体物質が複数の粒子の形状である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 10】

前記触媒組成物が 1 つ以上の触媒ハイブリッド粒子を含み、各触媒ハイブリッド粒子が 1 つ以上のルテニウム金属粒子及び 1 つ以上の触媒促進剤種を含む酸化物担体粒子を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 11】

前記触媒組成物が 1 つ以上の触媒ハイブリッド粒子を含み、各触媒ハイブリッド粒子が 1 つ以上のルテニウム金属粒子及び 2 つ以上の触媒促進剤種を含む酸化物担体粒子を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 12】

前記触媒組成物が 1 つ以上の触媒ハイブリッド粒子を含み、各触媒ハイブリッド粒子が 1 つ以上のルテニウム金属粒子及び 3 つ以上の触媒促進剤種を含む酸化物担体粒子を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 13】

各触媒ハイブリッド粒子が、1 つ以上のルテニウム金属粒子を含むセリア担体粒子と、K、C s、及び B a、またはその水酸化物、硝酸塩、もしくは酸化物からなる群から独立して選択される触媒促進剤種とを含む、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記触媒促進剤種が、前記ルテニウム金属粒子と接触または近接している、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 15】

前記酸化物担体物質が約 5 nm ~ 約 10 μm の平均粒子サイズを有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 16】

前記酸化物担体物質が約 10 nm ~ 約 50 nm の平均粒子サイズを有する、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 17】

前記ルテニウム金属種が、前記酸化物担体物質の重量と比較して約 1 ~ 15 重量 % の間の量で前記酸化物担体物質上に提供される、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の触媒組成物。 10

【請求項 18】

前記ルテニウム金属種が、前記酸化物担体物質の重量と比較して約 5 ~ 10 重量 % の間の量で前記酸化物担体物質上に提供される、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 19】

前記促進剤種と前記ルテニウム金属種とのモル比が、約 1 : 10 ~ 約 1 : 1 の間である、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 20】

前記促進剤種と前記ルテニウム金属種とのモル比が、約 1 : 2 ~ 約 2 : 3 の間である、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の触媒組成物。 20

【請求項 21】

前記ルテニウム金属種がルテニウム金属ナノ粒子である、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 22】

前記ルテニウム金属ナノ粒子が、約 1 nm ~ 約 30 nm の平均粒子サイズを有する、請求項 21 に記載の触媒組成物。

【請求項 23】

前記触媒組成物が、輸送促進剤種をさらに含む、請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の触媒組成物。 30

【請求項 24】

前記輸送促進剤種が、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ホウ素、クロム、タンタル、オスミウム、パラジウム、白金、ニッケル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される金属種を含む、請求項 23 に記載の触媒組成物。

【請求項 25】

前記輸送促進剤種がパラジウム金属種である、請求項 23 または請求項 24 に記載の触媒組成物。

【請求項 26】

前記パラジウム金属種が酸化パラジウムである、請求項 25 に記載の触媒組成物。 40

【請求項 27】

前記輸送促進剤種が、ルテニウム金属粒子、触媒促進剤種粒子、及び酸化物担体物質粒子から選択される粒子の少なくとも 1 つと接触及び / または近接している複数の粒子の形態である、請求項 23 ~ 26 のいずれか一項に記載の触媒組成物。

【請求項 28】

窒素透過性物質から形成された窒素種選択透過性固体膜 (NSPM) であって、前記膜が、請求項 1 ~ 27 のいずれか一項に記載の触媒組成物を含む、その少なくとも一側面にコーティングを含む、前記窒素種選択的透過性固体膜 (NSPM)。

【請求項 29】

水素透過性物質から形成された水素種選択透過性固体膜 (HSPM) であって、前記膜が 50

、請求項 1 ~ 27 のいずれか一項に記載の触媒組成物を含む、その少なくとも一側面にコーティングを含む、前記水素種選択的透過性固体膜（H S P M）。

【請求項 30】

請求項 28 に記載の N S P M または請求項 29 に記載の H S P M の使用を含む、窒素源及び水素源からアンモニアを合成する方法。

【請求項 31】

アンモニアの合成を触媒するための、請求項 1 ~ 27 のいずれか一項に記載の触媒組成物の使用。

【請求項 32】

少なくとも第 1 の反応物と第 2 の反応物との反応による生成物の合成のための反応器であって、前記反応器が、

請求項 28 または請求項 29 に記載の窒素種または水素種選択透過性固体膜（N S P M または H S P M）によって分離された第 1 のチャンバーセクション及び第 2 のチャンバーセクションであって、前記第 1 のチャンバーセクション中の前記膜の窒素種もしくは水素種受容側面と、前記第 2 のチャンバーセクション中の前記膜の生成物合成側面と、を提供するように構成されている、前記第 1 のチャンバーセクション及び第 2 のチャンバーセクションと、

前記第 1 のチャンバーセクションに水素種の第 1 の反応物源を供給するための第 1 の反応物入口と、

前記第 2 のチャンバーセクションに第 2 の反応物源を供給するための第 2 の反応物入口と

、少なくとも前記反応物の生成物を得るための第 1 の出口と、を含む、前記反応器。

【請求項 33】

窒素種または水素種を含む少なくとも第 1 の反応物と第 2 の反応物との反応による生成物の合成のためのシステムであって、前記システムが、

請求項 32 に記載の反応器と、

窒素または水素の濃度または分圧を、前記窒素種または水素種受容側面よりも前記生成物合成側面で低くなるように制御し、それにより、前記第 2 の反応物と反応させ前記生成物を形成するための、前記膜を通して前記生成物合成側面へ前記窒素種または水素種の移動をもたらす制御手段と、を含む、前記システム。

【請求項 34】

窒素種または水素種を含む少なくとも第 1 の反応物と第 2 の反応物との反応による生成物の合成のための方法であって、前記方法が、

(i) それぞれ、窒素種受容側面及び生成物合成側面または水素種受容側面及び生成物合成側面を有する、請求項 28 または請求項 29 に記載の窒素種または水素種選択的透過性固体膜（N S P M または H S P M）を提供することと、

(i i) 前記窒素種受容側面または水素種受容側面それぞれで、窒素種源または水素種源を提供することと、

(i i i) 前記生成物合成側面に第 2 の反応物源を提供することと、

(i v) 前記窒素種源または水素種源の濃度勾配または分圧差を、それぞれ前記 N S P M または H S P M を介して提供することであって、その結果、窒素または水素の前記濃度が前記窒素種または水素種受容側面よりも前記生成物合成側面で低く、それにより前記第 1 の反応物と前記第 2 の反応物とを前記生成物合成側面の表面、またはその近くで反応させるために、それぞれ前記 N S P M または H S P M を通って前記窒素種または水素種の移動をもたらす、前記提供することと、を含む、前記方法。

【請求項 35】

ルテニウム促進剤触媒を調製するための方法であって、前記方法が、

i) 粒子状物質上に担持されたルテニウム、ならびに L a、R b、Y、Y b、K、C s、及び B a、またはその水酸化物、硝酸塩、もしくは酸化物からなる群から独立して選択される 1 つ以上の触媒促進剤種を含む極性溶媒系を提供するステップと、

i i) 前記ルテニウム促進剤触媒を得るための前記極性溶媒系を除去するステップと、を含む、前記方法。

【請求項 36】

ステップ i) において、粒子状物質上に担持された前記ルテニウムが、前記極性溶媒系の懸濁液として提供され、前記 1 つ以上の触媒促進剤種が前記極性溶媒系に溶解される、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 37】

ステップ i) において、2 つ以上の触媒促進剤種が前記極性溶媒系に溶解される、請求項 35 または請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

ステップ i) において、3 つ以上の触媒促進剤種が前記極性溶媒系に溶解される、請求項 35 ~ 37 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 39】

ステップ i) において、粒子状物質上に担持された前記ルテニウムが、複数の個々の酸化物担体粒子として提供され、各個々の酸化物担体粒子が、その上に分散された複数のルテニウム粒子を含む、請求項 35 ~ 38 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 40】

ステップ i) において、前記極性溶媒系が水性溶媒系である、請求項 35 ~ 39 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 41】

ステップ i) が、攪拌及び / または超音波処理をさらに含む、請求項 35 ~ 40 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 42】

粒子状物質に担持された前記ルテニウムを調製する前の方法をさらに含み、

a. ルテニウム前駆体を含む有機溶媒系の懸濁液として複数の個々の酸化物担体粒子を提供するステップと、

b. 前記有機溶媒系を除去して固体組成物を提供するステップと、

c. 前記固体組成物を加熱して、粒子状物質上に担持された前記ルテニウムを提供するステップと、を含む、請求項 35 ~ 41 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 43】

ステップ a) の前記ルテニウム前駆体が、前記有機溶媒系に可溶であるルテニウムカルボニル化合物である、請求項 42 に記載の方法。

【請求項 44】

前記ルテニウム促進剤触媒が、ルテニウム粒子及び 1 つ以上の触媒促進剤種粒子を含む、その上に分散された複数の粒子をそれぞれ含む、複数の個々の酸化物担体粒子として得られる、請求項 35 ~ 43 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 45】

請求項 35 ~ 44 のいずれか一項に記載の方法により調製されたルテニウム促進剤触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ルテニウム促進剤触媒組成物に関する。本開示はまた、例えばアンモニア合成においてルテニウム促進剤触媒組成物を利用することができる様々な方法、プロセス、システム、膜、及び / または反応器に関する。

【背景技術】

【0002】

アンモニアは、世界で最も生産及び消費されている化学物質の 1 つである。年間 1 億トン以上のアンモニアが生産されており、世界のエネルギー消費量の約 2 % を占めている。アンモニアは、主に肥料産業 (80 % 超) 及び工業プロセス (20 %) において窒素源として使用される。アンモニアは、ポリマー、ダイ、爆発物など、他の多くの重要な化学物質

10

20

30

40

50

の製造に応用されている。

【0003】

アンモニアは、現在、水素及び窒素を必要とし、高温（最大500）及び高压（最大300バール）で、鉄系触媒（例えば酸化鉄）上で反応させる（すなわち、 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ ）、エネルギー集約的プロセスであるハーバー・ボッシュ法によって製造される。本反応は、発熱性であり、負のエントロピー変化を持つため、合理的な速度で反応を進めるためには高温（キネティック）かつ高压が必要となり、各段階での反応物の変換はたった10～15%である。その結果、このステップは数回繰り返される。本ルートによる総エネルギー消費量は、生成されるアンモニア1トン当たり9500kwhと非常に高い（ H_2 が天然ガス改質ではなく電気分解によって生成される場合は12000kwh/トン）。 10

【0004】

アンモニアを生成する他の方法には、電気化学ベースのプロセスが挙げられる。アンモニアを生成するための電気化学的経路は、ハーバー・ボッシュ法と比較して消費されるエネルギーの20%以上を節約できるが、それでも比較的多くのエネルギー投入量を必要とし、変換率が低いという問題も存在する。水素は、天然ガスの改質、水の電気分解から供給され得るか、または水の電気分解もしくはエタノールなどの有機溶媒の分解によってin situで生成される。このプロセスは、使用する電解質物質の種類に応じて、周囲条件下または高温で実行できる。 20

【0005】

酸化鉄などの鉄ベース触媒は、現在、ハーバー・ボッシュ法で使用されている。しかしながら、鉄ベース触媒が機能するには、高温（最大500）かつ高压（最大300バール）などの厳しい条件が必要となる。したがって、プロセス条件の厳しさを軽減し、生成されるアンモニアの単位当たりのエネルギー消費を低減し、及び/またはアンモニア変換率を高めることができる、アンモニア合成のプロセスで使用する代替的な触媒組成物を見つける必要がある。 20

【0006】

他の産業的に重要な化学的プロセスには、酸素と水素からの過酸化水素合成、及び一酸化炭素または二酸化炭素と水素からの炭化水素合成が含まれる。このようなプロセスは、通常、高温かつ高压で動作する触媒反応、または多くのエネルギー投入量も必要とする直接的もしくは間接的な電気化学的プロセスのいずれかを伴う。現在の産業プロセスはエネルギー集約的であり、効率が低く、エネルギーリサイクルは不十分である。したがって、エネルギー投入量を減らして製品を大規模に合成するプロセスにおいて使用できる代替的な触媒組成物を特定する必要もある。 30

【0007】

本明細書に含まれている文書、行為、物質、デバイス、物品などのいかなる説明も、これらの内容のすべてまたは一部が、添付の「特許請求の範囲」のそれぞれの優先日前において存在していた先行技術基準の一部を形成する、または本開示に関連する分野における通常の一般的知識であったとの承認とみなされるべきではない。 40

【発明の概要】

【0008】

本出願人は、アンモニア合成での使用に有効な様々なルテニウム促進剤触媒組成物を開発した。ルテニウム促進剤触媒組成物は、ルテニウム金属種、酸化物担体物質、及び1つ以上の選択された触媒促進剤種を含む。触媒促進剤種は、La、Rb、Y、Yb、K、Cs、及びBa、またはそれらの水酸化物、硝酸塩、または酸化物からなる群から独立して選択することができる。本開示はまた、ルテニウム促進剤触媒組成物を利用することができる様々な方法、プロセス、システム、膜、及び/または反応器に関する。 40

【0009】

一態様では、ルテニウム金属種、酸化物担体物質、及びそれぞれがLa、Rb、Y、Yb、K、Cs、及びBa、またはそれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から 50

独立して選択される 1 つ以上の触媒促進剤種を含む触媒組成物が提供される。

【0010】

一実施形態では、触媒組成物は、La、Rb、Y、Yb、K、Cs、及びBa、またはこれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群からそれぞれ独立して選択される 2 つ以上の触媒促進剤種をさらに含むか、またはそれらからなる。別の実施形態では、触媒組成物は、La、Rb、Y、Yb、K、Cs、及びBa、またはこれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択される 3 つ以上の触媒促進剤種をさらに含むか、またはそれらからなる。

【0011】

別の実施形態では、各触媒促進剤種は、K、Cs、及びBa、またはこれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択され得る。 10

【0012】

別の実施形態では、触媒組成物は、輸送促進剤種、例えば、パラジウム金属粒子またはその前駆体をさらに含み得るか、またはそれらからなり得る。

【0013】

別の実施形態では、酸化物担体物質は、マグネシア、セリア、シリカ、ジルコニア、チタニア、及びアルミナ、ならびにそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。別の実施形態では、酸化物担体物質は、マグネシア、セリア、シリカ、ジルコニア、チタニア、またはアルミナのうちの 1 つから選択される。別の実施形態では、酸化物担体物質はマグネシアまたはセリアである。別の実施形態では、酸化物担体物質はセリアである。別の実施形態では、酸化物担体物質はルテニウム金属種を含む。酸化物担体物質またはルテニウム金属種は、触媒促進剤種を含み得る。酸化物担体物質及び/または触媒組成物は、輸送促進剤種を含み得る。別の実施形態では、酸化物担体物質は、複数の粒子の形態である。酸化物担体粒子のそれぞれは、ルテニウム金属種、1 つ以上の触媒促進剤種、及び任意選択で輸送促進剤種をさらに含み得るか、またはそれらからなり得る。ルテニウム金属種、1 つ以上の触媒促進剤種、及び任意選択で輸送促進剤種は、酸化物担体粒子上の粒子として存在し得る。これらの粒子は「ハイブリッド粒子」とも呼ばれ、以下の様々なさらなる実施形態及び実施例に記載されている。 20

【0014】

いくつかの実施形態では、触媒組成物は、1 つ以上の触媒ハイブリッド粒子を含み得る。各触媒ハイブリッド粒子は、1 つ以上のルテニウム金属粒子及び 1 つ以上の触媒促進剤種、例えば 2 つ以上または 3 つ以上の触媒促進剤種を含む酸化物担体粒子を含み得る。いくつかの実施形態では、各触媒ハイブリッド粒子は、1 つ以上のルテニウム金属粒子と、K、Cs、及びBa、またはこれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択される 1 つ以上の触媒促進剤種を含むセリア担体粒子を含み得る。いくつかの実施形態では、各触媒ハイブリッド粒子は、1 つ以上のルテニウム金属粒子と、K、Cs、及びBa、またはこれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択される 2 つ以上の触媒促進剤種を含むセリア担体粒子を含み得る。いくつかの実施形態では、各触媒ハイブリッド粒子は、1 つ以上のルテニウム金属粒子と、K、Cs、及びBa、またはこれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択される 3 つ以上の触媒促進剤種を含むセリア担体粒子を含み得る。 30 40

【0015】

別の実施形態では、触媒促進剤種は、ルテニウム金属粒子と接触及び/または近接している。

【0016】

酸化物担体物質は、約 5 nm ~ 約 10 μm、例えば、約 5 nm ~ 約 100 nm または 10 nm ~ 約 50 nm の平均粒子サイズを有し得る。

【0017】

別の実施形態では、ルテニウム金属種は、酸化物担体物質の重量と比較して約 1 ~ 15 重量%の間、例えば、酸化物担体物質の重量と比較して約 5 ~ 10 重量%の間の量で、酸化 50

物担体物質上に提供される。

【 0 0 1 8 】

別の実施形態では、促進剤種とルテニウム金属種とのモル比は、約 1 : 1 0 ~ 1 0 : 1 の間、例えば、約 1 : 1 0 ~ 約 1 : 1 の間、または約 1 : 2 ~ 約 2 : 3 の間である。

【 0 0 1 9 】

別の実施形態では、ルテニウム金属種は、ルテニウム金属ナノ粒子の形態である。ルテニウム金属ナノ粒子は、約 1 n m ~ 約 3 0 n m の平均粒子サイズを有し得る。

【 0 0 2 0 】

別の実施形態では、触媒組成物は、輸送促進剤種をさらに含むか、またはそれからなる。輸送促進剤種は、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ホウ素、クロム、タンタル、オスミウム、パラジウム、白金、ニッケル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される金属種を含み得る。別の実施形態では、輸送促進剤種はパラジウム金属種である。輸送促進剤種は、金属前駆体種、例えば酸化パラジウムであり得る。輸送促進剤種は、触媒組成物中に別個の粒子として存在し得、及び/または酸化物担体物質（例えば、酸化物担体粒子）上に存在し得る。輸送促進剤種は、複数の粒子の形態で提供され得る。

【 0 0 2 1 】

別の態様では、アンモニアの合成を触媒するための、本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例による触媒組成物の使用が提供される。

【 0 0 2 2 】

別の態様では、本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例による触媒組成物の使用を含むアンモニアの合成方法が提供される。

【 0 0 2 3 】

別の態様では、窒素透過性物質から形成された窒素種選択的透過性固体膜（ N S P M ）が提供され、膜は、その少なくとも一側面に、本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例による触媒組成物を含む、コーティングを含む。

【 0 0 2 4 】

別の態様では、水素透過性物質から形成された水素種選択的透過性固体膜（ H S P M ）が提供され、膜は、その少なくとも一側面に、本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例による触媒組成物を含む、コーティングを含む。

【 0 0 2 5 】

別の態様では、アンモニアの合成における、本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例による触媒組成物を含む N S P M または H S P M 膜の使用が提供される。

【 0 0 2 6 】

別の態様では、本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例による N S P M または H S P M 膜を含むアンモニアの合成方法が提供される。

【 0 0 2 7 】

別の態様では、少なくとも第 1 の反応物と第 2 の反応物との反応によって生成物を合成するための反応器が提供され、該反応器は、
本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例による窒素種または水素種選択透過性固体膜（ N S P M または H S P M ）によって分離された第 1 のチャンバーセクション及び第 2 のチャンバーセクションであって、第 1 のチャンバーセクション中の膜の窒素種もしくは水素種受容側面と、第 2 のチャンバーセクション中の膜の生成物合成側面と、を提供するように構成されている、第 1 のチャンバーセクション及び第 2 のチャンバーセクションと、
第 1 のチャンバーセクションに水素種の第 1 の反応物源を供給するための第 1 の反応物入口と、
第 2 のチャンバーセクションに第 2 の反応物源を供給するための第 2 の反応物入口と、
少なくとも反応物の生成物を得るための第 1 の出口と、を含む。

【 0 0 2 8 】

別の態様では、窒素種または水素種を含む少なくとも第 1 の反応物と第 2 の反応物との反

応によって生成物を合成するためのシステムが提供され、本システムは、
本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例による反応器と、
窒素または水素の濃度または分圧を、窒素種または水素種受容側面よりも生成物合成側面
で低くなるように制御し、それにより、第 2 の反応物と反応させ生成物を形成するための
、膜を通して生成物合成側面へ窒素種または水素種の移動をもたらす制御手段と、を含む
。

【0029】

別の態様では、窒素種または水素種を含む少なくとも第 1 の反応物と第 2 の反応物との反
応によって生成物を合成するためのプロセスが提供され、本プロセスは、

(i) それぞれ、窒素種受容側面及び生成物合成側面または水素種受容側面及び生成物合
成側面を有する、本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例による窒素種または
水素種選択的透過性固体膜 (N S P M または H S P M) を提供することと、

10

(i i) 窒素種または水素種受容側面それぞれで、窒素種源または水素種源を提供すること
と、

(i i i) 生成物合成側面に第 2 の反応物源を提供することと、

(i v) 窒素種源または水素種源の濃度勾配または分圧差を、それぞれ N S P M または H
S P M を介して提供することであって、その結果、窒素または水素の濃度が窒素種または
水素種受容側面よりも生成物合成側面で低く、それにより第 1 の反応物と第 2 の反応物と
を生成物合成側面の表面、またはその近くで反応させるために、それぞれ N S P M または
H S P M を通って窒素種または水素種の移動をもたらす、提供することと、を含む。

20

【0030】

別の態様では、ルテニウム促進剤触媒を調製するためのプロセスが提供され、本プロセス
は、

i) 粒子状物質上に担持されたルテニウム、ならびに L a 、 R b 、 Y 、 Y b 、 K 、 C s 、
及び B a 、またはその水酸化物、硝酸塩、もしくは酸化物からなる群から独立して選択さ
れる 1 つ以上の触媒促進剤種を含む極性溶媒系を提供するステップと、

i i) ルテニウム促進剤触媒を得るための極性溶媒系を除去するステップと、を含む。

【0031】

別の態様では、本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例によるプロセスによっ
て調製されたルテニウム促進剤触媒が提供される。

30

【0032】

触媒組成物について上記の実施形態及び実施例のいずれか 1 つ以上は、本明細書に記載の
、膜、反応器、システム、プロセス、使用、または方法にも適用できることが理解されよ
う。本明細書の任意の実施形態は、特に明記しない限り、必要な変更を加えて他の任意の
実施形態に適用するものと解釈されるものとする。

【0033】

本発明は、例示のみを目的とした、本明細書に記載の特定の実施形態によって、範囲が限
定されるものではない。機能的に同等の製品、組成物、及び方法は、本明細書に記載され
るように、明らかに本発明の範囲内である。

【0034】

本明細書に記載のいくつかの態様、実施形態、または実施例で特定されたルテニウム触媒
組成物、方法、プロセス、膜、反応器、またはそのシステムのいくつかの特徴は、本明細
書に記載のすべての態様、実施形態、または実施例において必要とされない場合があり、
この仕様は、本文脈において読まれるべきであることが理解されよう。様々な態様、実施
形態、または実施例において、方法またはプロセスステップの順序は必須ではなく、変更
され得ることも理解されよう。

40

【0035】

本開示の特定の実施形態を、添付の図面を参照して、単なる例示としてさらに記載及び示
す。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 3 6 】

【図 1 a】触媒組成物が、酸化物担体物質（セリア）、R u 金属種、C s、K 及び B a 促進剤種、ならびに輸送促進剤種（P d）を含む、本開示の一実施形態による触媒組成物の概略図を提供する。

【図 1 b】本開示の一実施形態による酸化物担体物質の表面の概略図を提供し、図中、ルテニウム金属種は、酸化物担体物質の表面に位置し、触媒促進剤種は、ルテニウム金属種との界面で、及び / またはルテニウム金属種の表面で、酸化物担体物質の表面に位置している。

【図 1 c】水素種透過膜表面に位置している図 1 a 及び図 1 b に示すように、本開示の一実施形態による粒子状酸化物担体上に担持される三重に促進されたルテニウム触媒の概略図を提供する。

10

【図 2 a】酸化物担体物質（セリア）、R u 金属種、ならびに C s、K、及び B a 促進剤種を含む、本開示の一実施形態による触媒組成物でコーティングされたパラジウム膜の走査型電子顕微鏡（S E M）画像を提供する。

【図 2 b】本開示の一実施形態によるコーティング膜の元素組成を強調する S E M 画像のポイント 1 で撮影されたエネルギー分散型分光法（E D S）マップを提供する。

【図 3】本開示のいくつかの実施形態による、酸化物担体物質、R u 金属種、及び促進剤種を含む様々なアンモニア合成触媒組成物（M 4、M 5、及び M 6）の性能を示す。

【図 4】本開示の一実施形態による、三重に促進されたアンモニア合成触媒組成物（M 4）の経時的（3 サイクル）性能を示す。

20

【図 5】本開示の一実施形態による、一重促進アンモニア合成触媒組成物の経時的（3 サイクル）性能を示す。

【図 6】様々な温度及び反応時間での 1 0 0 μ m 厚の P d 膜上での本開示のいくつかの実施形態による 3 つのアンモニア合成触媒組成物（M 4、M 5 及び M 6）の合成速度及び H₂ 変換率（%）を示す。

【図 7】5 0 0 及び 1 1 パールで測定された本開示の一実施形態によるアンモニア合成触媒組成物（M 4）の合成速度を示す。

【図 8 a】本開示の一実施形態によるアンモニア合成触媒組成物のルテニウム（R u）の、4 5 0 で 9 日間使用する前後の、エネルギー分散型分光法（E D S）スペクトルを示す。

30

【図 8 b】図 8 a における未使用及び使用済みのアンモニア合成触媒組成物のオーバーレイ X 線回折（X R D）スペクトルを示す。

【図 9】1 0 0 μ m 及び 2 5 μ m 厚の P d 膜を使用した、様々な圧力での本開示の一実施形態による、アンモニア合成触媒組成物（M 4）の合成速度及び変換率に対する圧力の影響を示す。

【図 1 0 a】本開示のいくつかの実施形態による、促進剤 B / C s / K（0 . 3 : 0 . 3 : 0 . 3）の組み合わせによる R u 1 0 % 上での様々な担体の範囲の H₂ 変換率を提供する。

【図 1 0 b】本開示のいくつかの実施形態による、促進剤 B / C s / K（0 . 3 : 0 . 3 : 0 . 3）の組み合わせによる R u 1 0 % 上での様々な担体の範囲の H₂ 変換率を提供する。

40

【図 1 0 c】本開示のいくつかの実施形態による、促進剤 B / C s / K（0 . 3 : 0 . 3 : 0 . 3）の組み合わせによる R u 1 0 % 上での様々な担体の範囲の H₂ 変換率を提供する。

【図 1 1】本開示の一実施形態による、M 4 触媒（R u - セリア促進剤組成物）への P d 添加（水素輸送物質として）が、合成側面での圧力の関数としてアンモニア合成速度及び水素変換率に及ぼす影響を示す。

【図 1 2】本開示の一例による実施例 1 に記載の合成方法を使用して、M 4 触媒用に調製されたままの走査透過電子顕微鏡（S T E M）画像及び元素マッピングを示す。元素マップは、S T E M の高角環状暗視野（H A A D F）イメージングモードで得られた。

50

【発明を実施するための形態】**【0037】**

本開示は、代替の触媒組成物を特定するために行われる調査に関連する、以下の様々な非限定的な実施形態に記載される。代替の触媒組成物を含む、触媒組成物、膜、反応器、システム、及びプロセスの追加の非限定的な実施形態も記載される。驚くべきことに、本明細書に記載のルテニウム金属種及び促進剤種を含む触媒組成物は、水素源及び窒素源からのアンモニアなどの生成物の合成に1つ以上の利点を提供することが見出された。

【0038】

さらに、ルテニウム触媒組成物を含む選択的透過性固体膜を使用して生成物を合成するための改善されたプロセスも開発されてきた。驚くべきことに、本明細書に記載の生成物合成側面において触媒組成物で表面改変された窒素種または水素種の選択的透過性膜（NSPMまたはHSPM）全体に圧力差を適用すると、生成物の合成、例えば水素源及び窒素源からのアンモニアの合成に利点をもたらされることが見出された。本プロセスはまた、より低圧力で、電気エネルギーをまったく適用せずに効果的である可能性がある。したがって、少なくともいくつかの実施形態による本明細書に記載のプロセスは、高温高圧を使用する比較的高エネルギーのプロセスによって現在製造されている工業用化学物質の製造または合成のための、より低エネルギーの代替物を提供することができる。

【0039】

アンモニア生成に関して、以下の利点のうちの1つ以上は、本明細書に記載される実施形態または実施例の少なくともいくつかによる触媒組成物によって提供され得る：

エネルギー投入量に関する効率の向上と、それほど厳しくないプロセス条件での高い変換率；

水素は、天然ガスの改質、石炭のガス化、バイオマス、または水の電気分解から供給することができる；

CO₂などのガスを含む水素原料は、さらなるガス洗浄を伴わずにアンモニア合成に使用することができる；

膜を通過する水素流束の制御（温度、膜タイプと厚さ、及び膜全体の差圧）において柔軟性を実現し、水素変換率を向上させることができる；

圧力駆動及び低差圧操作は、現在のエネルギー集約型プロセスに代わる比較的低エネルギーを提供する；

天然ガス改質器または水電解槽から水素を調達するのではなく、本プロセスの膜反応器において、水-ガスシフト反応（ $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ ）、水素/CO₂ガス分離プロセスを組み込むことで、水素原料のコストを大幅に削減することができる。

【0040】

用語

本明細書で使用される「HSPM」という用語は、膜を通過する水素種の移動を可能にすることができる水素種の選択的透過性固体膜を指す。

【0041】

本明細書で使用される「NSPM」という用語は、膜を通過する窒素種の移動を可能にすることができる窒素種の選択的透過性固体膜を指す。

【0042】

本明細書で使用される「移動性水素種」という用語は、正または負に帯電した（水素化物）種の水素を含む、原子水素など、HSPM膜を通過して選択的に移動することができる1つ以上の水素種を指す。「移動性水素種」は、選択された膜及び実施されているプロセスタイプに依存することが理解されよう。

【0043】

本明細書で使用される「移動性窒素種」という用語は、正または負に帯電した（窒化物）種の窒素を含む、原子窒素など、NSPM膜を通過して選択的に移動することができる1つ以上の窒素種を指す。「移動性窒素種」は、選択された膜及び実施されているプロセスタイプに依存することが理解されよう。

【 0 0 4 4 】

膜に関連する用語「表面改変」、「表面改変した」または同様の用語は、反応種に対して多孔性であり、反応物種間の層内の反応を促進するためのルテニウム金属種を含む複数の反応部位を含有する層を提供するための、表面の少なくとも一部の改変または処理を指す。「表面改変」は、第1の反応物と第2の反応物との間の触媒反応に利用可能な実質的な表面積を含む表面上に三次元層を生成するようなものである。「反応部位」という用語は、層内の複数の部位を指し、各部位は、移動性水素種または移動性窒素種の第1の反応物を提供、誘導、または輸送することができる金属種を含み、さらに、第1の反応物と第2の反応物との間の層内の反応を促進するための少なくとも1つのルテニウム金属種を含む。

10

【 0 0 4 5 】

本明細書で使用される「粗面」または「粗面層」という用語は、表面の傾斜の微視的变化として定義され得る。「粗面」または「粗面層」は、表面の表面積を実質的に向上させるように作用する、表面が隆起したまたは下降した要素及びその間の空間を含むようなものである。

【 0 0 4 6 】

本明細書を通じて、単語「含む、備える (c o m p r i s e)」、または「含む、備える (c o m p r i s e s)」もしくは「含む、備える (c o m p r i s i n g)」などの変形は、記載した要素、整数もしくはステップ、または要素群、整数群もしくはステップ群を包含するが、いかなる他の要素、整数もしくはステップ、または要素群、整数群もしくはステップ群をも排除することを意味するものではないことが理解されよう。

20

【 0 0 4 7 】

触媒組成物

本開示は、ルテニウムベースの触媒組成物に関する。ルテニウムベースの触媒組成物は、アンモニア合成などの生成物の合成のために、様々な方法、プロセス、透過性膜、反応器、及びシステムにおいて使用することができる。触媒組成物は、ルテニウム金属種、選択された触媒促進剤種、及び担体物質を含む。

【 0 0 4 8 】

一実施形態では、ルテニウム金属種、1つ以上の触媒促進剤種、及び酸化物担体物質を含む、またはそれらからなる触媒組成物が提供され、各触媒促進剤種は、L a、R b、Y、Y b、K、C s、及びB a、またはそれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択される。別の実施形態では、ルテニウム金属種、2つ以上3つの触媒促進剤種、及び酸化物担体物質を含む、またはそれらからなる触媒組成物が提供され、各触媒促進剤種は、L a、R b、Y、Y b、K、C s、及びB a、またはそれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択される。別の実施形態では、ルテニウム金属種、3つ以上の触媒促進剤種、及び酸化物担体物質を含む、またはそれらからなる触媒組成物が提供され、各触媒促進剤種は、L a、R b、Y、Y b、K、C s、及びB a、またはそれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択される。

30

【 0 0 4 9 】

別の実施形態では、ルテニウム金属種、1つ以上の触媒促進剤種、酸化物担体物質、輸送促進剤種、及び、任意選択で添加物を含む、またはそれらからなる触媒組成物が提供され、各触媒促進剤種は、L a、R b、Y、Y b、K、C s、及びB a、またはそれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択される。別の実施形態では、ルテニウム金属種、2つ以上の触媒促進剤種、酸化物担体物質、輸送促進剤種、及び、任意選択で添加物を含む、またはそれらからなる触媒組成物が提供され、各触媒促進剤種は、L a、R b、Y、Y b、K、C s、及びB a、またはそれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から独立して選択される。別の実施形態では、ルテニウム金属種、3つ以上の触媒促進剤種、酸化物担体物質、輸送促進剤種、及び、任意選択で添加物を含む、またはそれらからなる触媒組成物が提供され、各触媒促進剤種は、L a、R b、Y、Y b、K、C s、及びB a、またはそれらの水酸化物、硝酸塩もしくは酸化物からなる群から

40

50

独立して選択される。

【 0 0 5 0 】

触媒組成物のさらなる詳細及び実施形態は、以下に記載される：

【 0 0 5 1 】

ルテニウム金属種

本明細書に記載されるように、触媒組成物は、ルテニウム金属種を含む。ルテニウム金属種は、触媒として機能することができ、例えば、水素の挿入または分子窒素などの反応物の原子窒素への解離を促進し、アンモニアなどの生成物の形成を助けることができる。

【 0 0 5 2 】

ルテニウム金属種は、1つ以上のルテニウムベースの前駆体（「ルテニウム前駆体」とも呼ばれる）の分解を介して生成することができる。例えば、ルテニウム金属種は、例えば、トリルテニウムドデカルボニル $[Ru_3(CO)_{12}]$ 、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II） $[RuCl_2(PPh_3)_4]$ 、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II） $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ 、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（III） $[Ru(acac)_3]$ 、ルテノセン $[Ru(C_5H_5)]$ 、及び塩化ルテニウム $[RuCl_3]$ を含む、熱分解しやすい場合がある、無機金属化合物及び有機金属錯体などの1つ以上の化合物を使用することによって生成され得る。一例では、ルテニウム金属種は、例えば、 $RuCl_3$ または $Ru_3(CO)_{12}$ の分解を介して生成される。

【 0 0 5 3 】

あるいは、ルテニウム金属種は、ルテニウムを含む無機金属化合物または無機金属錯体であり得る。例えば、ルテニウム金属種は、例えば、トリルテニウムドデカルボニル $[Ru_3(CO)_{12}]$ 、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II） $[RuCl_2(PPh_3)_4]$ 、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II） $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ 、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（III） $[Ru(acac)_3]$ 、ルテノセン $[Ru(C_5H_5)]$ 、及び塩化ルテニウム $[RuCl_3]$ からなる群から選択され得る。一実施形態では、ルテニウム金属種は、 $RuCl_3$ または $Ru_3(CO)_{12}$ である。 $Ru_3(CO)_{12}$ の分解を介して調製されたルテニウム金属種を含む触媒組成物は、少なくともいくつかの実施形態によれば、より低い温度（400）で良好な触媒特性を提供することが示されている。 $RuCl_3$ の分解を介して調製されたルテニウム金属種を含む触媒組成物は、少なくともいくつかの実施形態によれば、より高い温度で良好な触媒特性を提供することが示されている。ルテニウム金属種または前駆体源としての $RuCl_3$ 及び $Ru_3(CO)_{12}$ を使用して、他の従来の触媒組成物と比較して全体的に良好な触媒特性を有するルテニウム触媒組成物を調製することができる。

【 0 0 5 4 】

ルテニウム金属種は、ルテニウム金属ナノ粒子の形態であり得る。ルテニウム金属ナノ粒子は、ルテニウム金属前駆体化合物の分解を介して、例えば、1つ以上の上記のルテニウム金属前駆体化合物の分解を介して形成され得る。しかしながら、他のルテニウム金属前駆体化合物もまた、ルテニウム金属ナノ粒子を形成するのに適している可能性があることが理解されよう。

【 0 0 5 5 】

ルテニウム金属ナノ粒子は、*ex-situ* または *in-situ* で形成することができる。例えば、触媒組成物はルテニウムを含む無機金属化合物または無機金属錯体を含み得、該触媒組成物の調製及び/または使用中に、ルテニウムを含む該無機金属化合物または無機金属錯体は、*in-situ* で分解されてルテニウム金属ナノ粒子を含む触媒組成物を形成する。

【 0 0 5 6 】

ルテニウム金属ナノ粒子は、約 0.5 nm ~ 約 100 nm の平均粒子サイズを有し得る。一実施形態では、ルテニウム金属ナノ粒子は、約 1 nm ~ 約 30 nm または約 1 nm ~ 約

10

20

30

40

50

10 nmから選択される平均粒子サイズを有し得る。いくつかの実施形態では、ルテニウム金属ナノ粒子は、少なくとも約1 nm、2 nm、3 nm、4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、15 nm、または20 nmの平均粒子サイズを有し得る。いくつかの実施形態では、ルテニウム金属ナノ粒子は、約50 nm、40 nm、30 nm、20 nm、15 nm、10 nm、9 nm、8 nm、7 nm、6 nm、5 nm、5 nm、3 nm、2 nm、または1 nm未満の平均粒子サイズを有し得る。ルテニウム金属ナノ粒子は、上記の上限値及び/または下限値のいずれか2つから選択される平均粒子サイズ範囲を有し得る。

【0057】

ルテニウム金属種は、触媒組成物の総質量の約1重量%～約20重量%の量で触媒組成物中に提供され得る。いくつかの実施形態では、ルテニウム金属種は、触媒組成物の総質量の約2重量%～約10重量%、例えば、約5重量%～約10重量%の量で触媒組成物中に提供され得る。いくつかの実施形態では、ルテニウム金属種は、触媒組成物の総質量の約10重量%未満の量で触媒組成物中に提供され得る。いくつかの例では、ルテニウム金属種は、少なくとも約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、または20の量（触媒組成物の総質量の重量%）で触媒組成物中に提供される。いくつかの例では、ルテニウム金属種は、約20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、または1未満の量（触媒組成物の総質量の重量%）で触媒組成物中に提供される。ルテニウム金属種は、任意の2つ以上のこれらの上限量及び/または下限量によって提供される範囲（触媒組成物の総質量の重量%）で、例えば、約2～15重量%の範囲で、触媒組成物中に提供され得る。

10

20

【0058】

触媒促進剤種

本明細書で定義される触媒組成物は、1つ以上の触媒促進剤種、例えば、2つ以上または3つ以上の触媒促進剤種をさらに含み得る。触媒促進剤種は、それ自体は触媒ではないかもしれない種であるが、触媒組成物に含まれる場合、ルテニウム金属種の効率を高める。アンモニア合成の場合、触媒促進剤種が窒素の解離及び電子供与を助けることができ、したがって、ルテニウム金属種の触媒効率を高め、アンモニア合成速度を高めることが見出された。

30

【0059】

例えば、触媒促進剤種は、活性ルテニウム金属表面への電子の移動を助ける電子的促進剤として作用することができ、それは、触媒効率の増加をもたらすN₂解離障壁を低下させる。触媒促進剤種はまた、構造的促進剤として作用し得、ルテニウム金属上の表面ルテニウム原子の局所的配置を改変し、したがって、触媒作用のための非常に活性な部位（B5部位としても知られる）を作り出す。

【0060】

触媒組成物は、1つ以上の触媒促進剤種を含み得る。一実施形態では、触媒組成物は、2つ以上の触媒促進剤種を含む。一特定の実施形態では、触媒組成物は、3つの触媒促進剤種を含む。例えば、触媒組成物は、ルテニウム金属種及び3つの触媒促進剤種を含むか、またはそれらからなり得る。いくつかの実施形態では、ルテニウム触媒組成物中の3つの触媒促進剤種（三重に促進された）の存在は、アンモニア合成の優れた触媒ターンオーバー頻度を提供し得ることが見出された。

40

【0061】

触媒促進剤種は、アルカリ金属、アルカリ土類金属または希土類金属（例えば、ランタニド）、またはそれらの組み合わせを含み得る。いくつかの実施形態では、1つ以上（例えば、2つ以上/3つ以上）の触媒促進剤種のそれぞれは、La、Li、Na、Ce、Ca、Sm、Ag、Mg、Rb、Y、Yb、K、Cs、及びBaからなる群から独立して選択され得る。いくつかの実施形態では、1つ以上の触媒促進剤種のそれぞれは、La、Rb、Y、Yb、K、Cs、及びBaからなる群から独立して選択され得る。一実施形態では

50

、1つ以上の触媒促進剤種のそれぞれは、K、Cs、及びBaからなる群から独立して選択され得る。別の実施形態では、触媒促進剤種は、K、Cs、及びBaからなる群から選択される1つ以上の金属種を含むか、またはそれからなることができる。一実施形態では、触媒組成物は、K金属種、Cs金属種、及びBa金属種から選択される2つ以上の触媒促進剤種を含むか、またはそれからなる。一特定の実施形態では、触媒組成物は、3つの触媒促進剤種を含むか、またはそれからなる。一実施形態では、触媒組成物は、3つの触媒促進剤種を含むか、またはそれからなり、該触媒促進剤は、独立して、K金属種、Cs金属種、及びBa金属種である。

【0062】

触媒促進剤種は、追加の元素を含み得るか、または元素形態で存在し得ることが理解されよう。例えば、いくつかの実施形態では、触媒促進剤種は、元素形態である金属種（すなわち、Cs⁰、Ba⁰及びK⁰）を含み得る。他の実施形態では、触媒促進剤種は、例えば、酸化物、水酸化物、または硝酸塩（すなわち、CsOH、Ba(NO₃)₂またはBaO）として無機化合物の形態の金属種を含み得る。いくつかの実施形態では、触媒促進剤種は2つ以上の金属種を含み得、少なくとも1つの金属種は、元素形態であり得、少なくとも1つの金属種は、無機化合物、例えば、酸化物、水酸化物、または硝酸塩の形態である。例えば、触媒促進剤種がバリウム金属種を含む場合、バリウム金属種は、元素バリウム（Ba⁰）及び酸化バリウム（BaO）の両方として触媒組成物中に存在し得る。例えば、元素のBa⁰はルテニウム金属種の電子特性に影響を与える可能性があり（電子的促進）、BaOはルテニウム金属種表面の構造に影響を与える可能性がある（構造的促進）。

【0063】

触媒促進剤種対ルテニウム金属種のモル比は、約1:10~10:1の間、例えば、約1:10~約1:1または1:5~2:1の間であり得る。一例では、触媒促進剤種対ルテニウム金属種のモル比は、約1:2~約2:3の間であり得る。

【0064】

促進剤対ルテニウム金属種の総モル比は、約0.01~5、例えば、約0.1~約2であり得る。促進剤対ルテニウム金属種の総モル比は、約2、1.5、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2または0.1未満であり得る。促進剤対ルテニウム金属種の総モル比は、約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、または1超であり得る。促進剤対ルテニウム金属種の総モル比は、約1、0.9、0.8、0.6、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、または0.1であり得る。触媒促進剤種は、任意の2つのこれらの以前の上限值及び/または下限値の間の範囲で提供される促進剤対ルテニウム金属種の総モル比を有し得る。

【0065】

触媒組成物が2つ以上の触媒促進剤種を含むいくつかの実施形態では、各促進剤種は、等量で、またはほぼ等量の混合物として提供され得る。例えば、触媒組成物が2つの触媒促進剤種を含む場合、2つの触媒促進剤種は、それぞれ、約0.5の総促進剤種の比として（すなわち、約1:1）提供され得る。触媒組成物が3つの触媒促進剤種を含む別の例では、3つの触媒促進剤種は、それぞれ、約0.333の総促進剤種の比として（すなわち、約1:1:1）提供され得る。組み合わせられた触媒促進剤種（例えば、2つ以上、または3つ以上の触媒促進剤種）の総量の1モルあたりの任意の個々の触媒促進剤種のモル量は、少なくとも0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、または0.9であり得る。組み合わせられた触媒促進剤種（例えば、2つ以上、または3つ以上の触媒促進剤種）の総量の1モルあたりの任意の個々の触媒促進剤種のモル量は、約0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、または0.1未満であり得る。組み合わせられた触媒促進剤種（例えば、2つ以上、または3つ以上の触媒促進剤種）の総量の1モルあたりの任意の個々の触媒促進剤種のモル量は、いずれか2つのこれらの上限値及び/または下限値によって提供される範囲内にあり得る。

【0066】

いくつかの実施形態では、触媒促進剤種は、ルテニウム金属種に近接している。例えば、触媒促進剤種は、ルテニウム金属種の表面上に、またはそれらと密接に関連して提供され得る。例えば、図1aは、触媒促進剤種（すなわち、Cs、K及びBa）がルテニウム金属種の表面に提供される、触媒組成物の実施形態を提供する。

【0067】

いくつかの実施例では、触媒組成物中の触媒促進剤種の総量は、少なくとも約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、または20の量（触媒組成物の総質量の重量％）で提供される。いくつかの実施例では、触媒組成物中の触媒促進剤種の総量は、約20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、または1未満の量（触媒組成物の総質量の重量％）で提供される。触媒促進剤種の総量は、任意の2つ以上のこれらの上限量及び/または下限量によって提供される範囲（触媒組成物の総質量の重量％）で、例えば、約1～10重量％、または2～15重量％の範囲で触媒組成物中に提供され得る。

10

【0068】

担体物質

本明細書に記載の触媒組成物はまた、担体物質を含み得る。担体物質は、より高い触媒金属種の分散をもたらし、したがって触媒金属種の量を減らす大きな表面積を提供することにより、より少ない量の触媒金属種（すなわち、ルテニウム金属種）の使用を可能にし得る。コストの削減及び触媒効率の向上など、様々な利点が担体物質によって提供され得る。

20

【0069】

一実施形態では、触媒組成物は、酸化物担体物質を含む。酸化物担体物質は、金属酸化物であり得る。あるいは、酸化物担体物質は、メタロイド酸化物（例えば、シリカ、ケイ酸塩）であり得る。酸化物担体物質は、金属酸化物とメタロイド酸化物（例えば、ゼオライト）の混合物であり得る。酸化物担体物質は、アルカリ土類金属酸化物（例えば、マグネシア）、遷移金属酸化物（例えば、チタニア）、希土類（例えば、ランタニド）、金属酸化物（例えば、セリア、トリア）、またはポスト遷移金属酸化物（例えば、アルミナ）からなる群から選択され得る。

30

【0070】

いくつかの実施形態では、酸化物担体物質は、マグネシア、セリア、シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナ、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され得る。いくつかの実施形態では、酸化物担体物質は、マグネシア、セリア、シリカ、ジルコニア、チタニア、またはアルミナのうちの1つから選択される。一実施形態では、酸化物担体物質は、セリア（ CeO_2 ）またはマグネシア（ MgO ）であり得る。1つの特定の実施形態では、酸化物担体物質はセリアである。さらなる利点は、本開示のいくつかの実施形態によるアンモニア触媒組成物によって提供され得、セリア担体は、アンモニア合成で 사용되는場合、合成速度の向上及び H_2 変換率（％）を提供し得る（図6を参照）。アンモニア合成中のメタン化の減少の結果としての触媒安定性の向上など、セリアを担体として使用することにより、他のさらなる利点が提供され得る。セリアは、バルクセリア、メソポーラスセリア、またはナノサイズのセリアの形態であり得る。

40

【0071】

いくつかの実施形態では、担体物質（例えば、セリアまたはマグネシアなどの酸化物担体物質）は、複数の粒子の形態である。さらなる実施形態及び実施例において本明細書に記載される担体物質は、粒子の形態で提供される場合、「粒子物質」と呼ばれることもある。いくつかの実施形態では、酸化物担体物質（例えば、セリアまたはマグネシア）は、複数の粒子の形態である。粒子は、約5 nm～約10 μm の範囲、例えば、約10 nm～約50 nmの平均粒子サイズを有し得る。酸化物担体物質は、約5 nm、10 nm、15 nm、20 nm、50 nm、100 nm、250 nm、500 nm、1 μm 、2 μm 、3 μm

50

m、または5 μm を超える平均粒子サイズを有し得る。酸化物担体物質は、約10 μm 、5 μm 、1 μm 、500 nm、250 nm、100 nm、50 nm、20 nm、15 nm、または15 nm未満の平均粒子サイズを有し得る。酸化物担体物質は、任意の2つのこれらの以前の上限值及び/または下限値の間の範囲で提供される平均粒子サイズを有し得る。一例では、酸化物担体物質は、約5 μm などの約10 μm 未満、または約1 μm 未満の平均粒子サイズを有し得る。他の例では、酸化物担体物質は、約100 nm、90 nm、80 nm、70 nm、60 nm、50 nm、40 nm、30 nm、20 nm、または15 nm未満の平均粒子サイズを有し得る。

【0072】

いくつかの実施形態では、酸化物担体物質はセリアである。セリアは、複数の粒子の形態であり得る。例えば、セリアは、バルク、メソポーラス、またはナノサイズのセリアであり得る。セリア粒子は、前の段落で説明した例のいずれかによる平均粒子サイズを有し得る。

10

【0073】

酸化物担体物質は多孔質である。酸化物担体物質は、約2 nm未満（すなわちマイクロポーラス）、約2 nm～約50 nm（すなわちメソポーラス）及び約50 nmを超える（すなわちマクロポーラス）細孔径を有する1つ以上の細孔を含み得る。いくつかの実施形態では、酸化物担体物質は、マイクロポーラスセリア、メソポーラスセリア、またはマクロポーラスセリアであり得る。

【0074】

担体の表面積は、20～100 m^2/g 、典型的には、30～50 m^2/g であり得る。

20

【0075】

いくつかの実施形態では、担体物質は、ルテニウム金属種を含む。例えば、ルテニウム金属種は、酸化物担体物質上に提供され得る。本開示の目的では、ルテニウム金属種が酸化物担体物質の表面と接触している場合、ルテニウム金属種が酸化物担体物質上に提供されているとみなされることが理解されよう。例として、ルテニウム金属種は、酸化物担体物質の外部表面（例えば、外表面）に提供されてもよく、または酸化物担体物質の内部表面（例えば、酸化物担体物質の細孔内の表面）に提供されてもよい。したがって、ルテニウム金属種は、酸化物担体物質上の任意の特定の場所に限定されないことが理解されよう。例えば、図1aは、ルテニウム金属種が酸化物担体物質上に提供される触媒組成物の一例を示す。

30

【0076】

一実施形態では、ルテニウム金属種は、触媒組成物中のルテニウム金属種について本明細書に記載される任意の実施形態またはその実施例による量において、酸化物担体物質上に提供され得る。例えば、ルテニウム金属種は、酸化物担体物質の重量と比較して約1～15重量%の間、例えば、酸化物担体物質の重量と比較して約5～10重量%の量の量で、提供され得る。

【0077】

いくつかの例では、触媒組成物中の担体物質（例えば、酸化物担体粒子）の総量は、少なくとも約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、または85の量（触媒組成物の総質量の重量%）で提供される。いくつかの例では、触媒組成物中の担体物質（例えば、酸化物担持粒子）の総量は、約90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、または1未満の量（触媒組成物の総質量の重量%）で提供される。担体物質（例えば、酸化物担体粒子）の総量は、これらの上限量及び/または下限量のいずれか2つ以上によって提供される範囲（触媒組成物の総質量の重量%）で、例えば、約10～50重量%または20～80重量%の範囲で、触媒組成物中に提供され得る。

40

【0078】

50

いくつかの実施形態では、担体物質は、1つ以上の触媒促進剤種を含み得る。いくつかの実施形態では、酸化物担体物質は、1つ以上の触媒促進剤種を含み得る。酸化物担体物質は、2つ以上の触媒促進剤種を含み得る。例えば、触媒促進剤種は、酸化物担体物質上に提供され得る。本開示の目的では、触媒促進剤種が酸化物担体物質の表面と接触している場合、触媒促進剤種が酸化物担体物質上に提供されていることが理解されよう。例として、触媒促進剤種は、酸化物担体物質の外部表面（例えば、外表面）に提供されてもよく、または酸化物担体物質の内部表面（例えば、酸化物担体物質の細孔内の表面）に提供されてもよい。したがって、触媒促進剤種は、酸化物担体物質上の特定の位置に限定されない場合があることが理解されよう。例えば、図1aは、触媒促進剤種が酸化物担体物質上に提供される触媒組成物を示す。

10

【0079】

いくつかの実施形態では、酸化物担体物質は、ルテニウム金属種及び1つ以上の触媒促進剤種を含むか、またはそれらからなり得る。いくつかの実施形態では、担体物質は、ルテニウム金属種及び2つ以上の触媒促進剤種を含むか、またはそれらからなり得る。いくつかの実施形態では、担体物質は、ルテニウム金属種及び少なくとも3つの触媒促進剤種を含むか、またはそれらからなり得る。

【0080】

いくつかの実施形態では、酸化物担体物質またはルテニウム金属種は、1つ以上の触媒促進剤種を含み得る。一実施形態では、酸化物担体物質及びルテニウム金属種は、1つ以上の触媒促進剤種をそれぞれ含み得る。例えば、酸化物担体物質は、1つ以上の触媒促進剤種を含み得、ルテニウム金属種は、1つ以上の触媒促進剤種を含み得、酸化物担体物質及びルテニウム金属種、それぞれの上の触媒促進剤種は、同じまたは異なる種であり得る。例えば、図1aは、ルテニウム金属種が酸化物担体物質上に提供され、触媒促進剤種が酸化物担体物質とルテニウム金属種の両方に提供される触媒組成物を示す。

20

【0081】

一実施形態では、触媒促進剤種は、ルテニウム金属種に近接して位置する。例えば、図1a～cに見られるように、いくつかの実施形態では、触媒促進剤種は、ルテニウム金属種の表面と酸化物担体物質との間の界面など、酸化物担体物質の表面に局在してもよい（例えば、セリア担体粒子上のCs促進剤）。本実施形態では、触媒促進剤（例えば、Cs）からの促進効果は、酸化物担体物質の表面に位置するRuと触媒促進剤との接点で発生し、いくつかの例では酸化物担体表面上のRuのベースの周りにリングを形成する可能性があると考えられる（すなわち、「ホットリング」/電子的促進）。他の実施形態では、触媒促進剤種は、ルテニウム金属種の表面に位置し得、ルテニウム表面の構造に影響を与える可能性がある場合（すなわち、構造的促進）、表面の局所的な配置を改変することにより、ルテニウム金属上のルテニウム原子は、触媒作用のための非常に活性な部位を作成する。触媒効率及び/または安定性の増加など、特定のさらなる利点が、ルテニウム金属種に近接して（例えば、酸化物担体物質表面とルテニウム金属種との間の界面で、及び/またはルテニウム金属種のみの上で）触媒促進剤種を有することによって提供され得る。

30

【0082】

他の実施形態では、触媒促進剤種は、ルテニウム金属種の10nm以内に位置する。例えば、触媒促進剤種は、10nm、9nm、8nm、7nm、6nm、5nm、4nm、3nm、2nm、及び1nm未満からなる群から選択されるルテニウム金属種から離れて配置され得る。一実施形態では、1つ以上の触媒促進剤種は、ルテニウム金属種と接触している。

40

【0083】

いくつかの例では、ルテニウム金属種対担体物質のモル比は、約1:10～10:1の間、例えば、約1:10～約1:1または1:5～2:1の間であり得る。一例では、ルテニウム金属種対担体物質のモル比は、約1:2～約2:1の間である。

【0084】

輸送促進剤種

50

触媒組成物は、図 1 a 及び 1 b に示されるように、1 つ以上の輸送促進剤種をさらに含み得る。輸送促進剤種は、触媒組成物中の水素の移動を促進し、これは、アンモニアの合成速度の向上など、触媒効率の向上につながり得る。したがって、輸送促進剤種の添加は、原子状水素などの移動性水素種が触媒組成物内を移動するための経路を拡張することによって、触媒組成物によって提供される反応ゾーンを拡張することができる。

【0085】

いくつかの実施形態では、輸送促進剤種は、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ホウ素、クロム、タンタル、オスミウム、パラジウム、白金、ニッケル、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され得る。一例では、輸送促進剤種はパラジウム金属種である。別の例では、輸送促進剤種は、パラジウムまたは酸化パラジウム (PdO) である。

10

【0086】

いくつかの実施形態では、輸送促進剤種は、触媒組成物の総質量の約 1 重量% ~ 約 20 重量% の量で提供される。一実施形態では、輸送促進剤種は、触媒組成物の総質量の約 5 重量% の量で提供される。

【0087】

輸送促進剤種は、酸化物担体物質またはルテニウム金属種上に提供され得る。一実施形態では、輸送促進剤種は、触媒組成物中のいかなる他の成分にも結合または固定されていないなどの、別個の成分として触媒組成物中に提供され得る (例えば、個々の粒子として提供される)。例えば、図 1 a ~ c は、輸送促進剤物質が、触媒組成物内の別個の粒子として提供され得ることを示す。

20

【0088】

一実施形態では、触媒組成物は、ルテニウム金属種、1 つ以上の触媒促進剤種、担体物質、及び輸送促進剤種を含むか、またはそれらからなる。組成物のこれらの成分について記載された以前の実施形態または実施例が提供され得、例えば、担体物質は、ルテニウム金属種及び 2 つ以上の触媒促進剤種を含む酸化物担体物質であり得ることが理解されよう。別の例では、触媒組成物は、ルテニウム金属ナノ粒子、1 つ以上の触媒促進剤種、酸化物担体物質、及び輸送促進剤種を含むか、またはそれらからなり、輸送促進剤種は、別個の成分 (例えば、1 つ以上の輸送促進剤粒子) として触媒組成物中に提供される。

【0089】

別の例では、触媒組成物は、ルテニウム金属ナノ粒子、1 つ以上の触媒促進剤種、酸化物担体物質、及び輸送促進剤種を含み、1 つ以上の触媒促進剤種が、ルテニウム金属ナノ粒子及び / または酸化物担体物質上に提供される。

30

【0090】

輸送促進剤種は、触媒組成物の総質量の約 1 重量% ~ 約 20 重量% の量で触媒組成物中に提供され得る。いくつかの実施形態では、輸送促進剤種は、触媒組成物の総質量の約 2 重量% ~ 約 10 重量%、例えば、約 5 重量% ~ 約 10 重量% の量で触媒組成物中に提供され得る。いくつかの実施形態では、輸送促進剤種は、触媒組成物の総質量の約 10 重量% 未満の量で触媒組成物中に提供され得る。いくつかの例では、輸送促進剤種は、少なくとも約 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、または 20 の量 (触媒組成物の総質量の重量%) で、触媒組成物中に提供される。いくつかの例では、輸送促進剤種は、約 20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、または 1 未満の量 (触媒組成物の総質量の重量%) で、触媒組成物中に提供される。輸送促進剤種は、任意の 2 つ以上のこれらの上限量及び / または下限量によって提供される範囲 (触媒組成物の総質量の重量%) で、例えば、約 2 ~ 15 重量% の範囲で、触媒組成物中に提供され得る。

40

【0091】

図 1 c に示されるように、輸送促進剤種は、ルテニウム担持促進剤触媒またはその組成物に、さらなる利点を提供することができる。図 1 c は、水素種透過性膜上の界面 (例えば

50

、コーティングとして)に存在するハイブリッド粒子を含む、本開示の一実施形態による触媒組成物を示す。触媒組成物(触媒促進剤を含むハイブリッドRu-セリア粒子を含む)はまた、輸送促進剤種、例えば、水素輸送促進剤としてパラジウムを含む。触媒(例えば、触媒促進剤及び輸送促進剤種を含むRu-セリア粒子)との界面での膜からの水素の輸送は、輸送促進剤種の存在によってさらに支援される。

【0092】

追加の添加剤

本明細書に記載の触媒組成物は、任意選択で、1つ以上の追加の添加剤を含み得ることが理解されよう。追加の添加剤は、触媒組成物内の反応物種の滞留時間を増加させることができるプロトン吸収/脱着金属種であり得る。例えば、触媒組成物は、触媒組成物中の水素の滞留時間を増加させることによって、及び/または膜表面から触媒への水素の輸送を支援することによって、アンモニアの合成速度を向上させるプロトン吸収/脱着金属種を任意選択で含み得る。

10

【0093】

いくつかの実施形態では、任意の追加の添加剤は、水素吸収物質、水素脱着物質、またはそれらの組み合わせもしくは合金であり得る。例えば、任意の追加の添加剤は、ジルコニア、セリア、酸化ニッケル、及びタンタルからなる群から選択することができる。任意の追加の添加剤はまた、ジルコニア-ニッケル酸化物合金(すなわち、 Zr_7O-Ni_3O)及びマグネシウム-ニッケル合金(すなわち、 $Mg-Ni$)などの合金であり得る。一実施形態では、任意の追加の添加剤はセリアである。セリアは、ナノセリアであり得る(すなわち、100nm未満の平均粒子サイズを有する)。

20

【0094】

いくつかの例では、1つ以上の追加の添加剤は、少なくとも約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、または20の量(触媒組成物の総質量の重量%)で触媒組成物中に提供される。いくつかの例では、1つ以上の追加の添加剤は、約20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、または1未満の量(触媒組成物の総質量の重量%)で触媒組成物中に提供される。1つ以上の追加の添加剤は、任意の2つ以上のこれらの上限量及び/または下限量によって提供される範囲(触媒組成物の総質量の重量%)で、例えば、約2~15重量%の範囲で、触媒組成物中に提供され得る。

30

【0095】

三重に促進された触媒組成物

一実施形態では、触媒組成物は、ルテニウム金属種及び3つの触媒促進剤種を含み、これらは、酸化物担体物質、すなわち三重に促進された触媒組成物に担持されている。例えば、触媒組成物は、ルテニウム金属種及び少なくとも3つの触媒促進剤種、K、Cs及びBaを含み得、これらはすべてセリア上に担持され得る。これらの触媒組成物は、水素種透過性膜、例えばパラジウム膜中または上に提供することができる。1つの特定の実施形態では、三重に促進された触媒組成物は、アンモニア合成において使用することができる。

【0096】

例えば、図2aに見られるように、ルテニウム金属種と、セリア担体上の3つの促進剤、K、Cs、Baを含む触媒組成物を調製することができる。図2bは、ポイント1での触媒組成の元素分析を示し、これにより、Ru(ルテニウム金属種)、K、Ba及びCs(促進剤)、ならびにCe及びO(セリア)に対応するピークの存在が確認される。

40

【0097】

優れた触媒特性など、本開示のいくつかの実施形態による三重に促進された触媒組成物によって、さらなる利点が提供され得る。一例では、三重に促進された触媒組成物は、三重に促進されたアンモニア合成触媒組成物である。理論に拘束されることを望まないが、アンモニア触媒組成物中に3つの異なる触媒促進剤(例えば、Ba、K及びCs)を含めることは、触媒組成物の触媒活性を増強し得る、及び/または使用中の良好な安定性を提供し得ると考えられる。一部の触媒促進剤種(例えば、Cs及びK)は、活性ルテニウム金

50

属表面への電子の移動を助ける電子的促進剤として作用することができ、それにより、 N_2 解離障壁を低下させて、触媒効率を向上させ得る一方で、他の触媒促進剤種（例えば、Ba）は、構造的促進剤として作用することができ、ルテニウム金属上の表面ルテニウム原子の局所配置を改変して、触媒作用のための非常に活性な部位（B5部位としても知られる）を作成できる。結果として、三重に促進されたアンモニア触媒組成物は、3つの異なる触媒促進剤種を使用することにより、構造的及び電子的促進の両方を通じて、 H_2 からアンモニア/グラムへの高い変換率（%）を示すことができる。例えば、図3を参照すると、アンモニア合成に使用される場合、三重に促進された触媒組成物（例えば、Ru金属種、セリア担体、K、Cs、及びBa促進剤）が、 H_2 からアンモニアへの優れた変換を提供した。

10

【0098】

触媒組成物がアンモニア合成に使用される場合の優れた安定性など、いくつかの実施形態では、追加の利点も提供され得る。例えば、図4を参照すると、アンモニア合成に使用される場合、三重に促進された触媒組成物（例えば、Ru金属種、3つの促進剤K、Cs、及びBaを有するセリア担体）が、多数のサイクルにわたって H_2 からアンモニアへの高い変換を維持することができる。図6を参照すると、三重に促進された触媒組成物（例えば、Ru金属種、セリア担体、促進剤）は、合成を17時間続けた後、合成速度（SR）及び水素からアンモニアへの変換速度（CR）の向上をもたらし（ $2.34 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ 及び3.85%）、このことはアンモニア触媒組成物の安定性を強調する。

20

【0099】

触媒ハイブリッド粒子

触媒組成物は、ルテニウム金属種、1つ以上の触媒促進剤種、酸化物担体物質、任意選択で1つ以上の輸送促進剤種、及び任意選択で1つ以上の追加の添加剤を含む混合物などの成分の混合物として存在し得る。別の例では、触媒組成物は、触媒促進剤種及び輸送促進剤種から選択される少なくとも1つの追加の物質をさらに含む、酸化物担体物質上のルテニウム金属種を含み得る。一実施形態では、触媒組成物は、ルテニウム金属種、酸化物担体物質、1つ以上の触媒促進剤種、及び輸送促進剤種を含む。1つの特定の実施形態では、触媒組成物は、1つ以上の触媒ハイブリッド粒子、及び任意選択で1つ以上の輸送促進剤種を含む。一例では、各触媒ハイブリッド粒子は、1つ以上のルテニウム金属粒子及び1つ以上の触媒促進剤種、例えば、少なくとも3つの触媒促進剤種を含む酸化物担体粒子からなる。

30

【0100】

例えば、酸化物担体物質は、粒子（例えば、ナノ粒子）であり得、ルテニウム金属種及び触媒促進剤種は、酸化物担体物質粒子上に提供される。したがって、いくつかの実施形態では、酸化物担体物質、ルテニウム金属種、及び触媒促進剤種がハイブリッド粒子を形成し得ることが理解されるであろう。いくつかの実施形態では、ハイブリッド粒子は、セリア-ルテニウム-触媒促進剤ハイブリッド粒子であり得る。例えば、ハイブリッド粒子は、単一のセリアナノ粒子を含み得、ルテニウム金属種（すなわち、1つ以上のルテニウムナノ粒子）及び触媒促進剤種（すなわち、1つ以上のCs、K及び/またはBa）が、図1a~c、2a~b、及び12に見られるように、セシウムナノ粒子の表面に提供され、それによりハイブリッド粒子を形成する。図2a、2b、及び12は、ルテニウム金属種と触媒促進剤種を酸化物担体物質上に担持できることを示している。該触媒組成物は、1つ以上のハイブリッド粒子を含み得ることが理解されよう。触媒組成物が、酸化物担体物質、ルテニウム金属種、及び触媒促進剤種を含むハイブリッド粒子を含む場合、ハイブリッド粒子の形態は様々であってよく、任意の特定の構造的配置または形状に限定されることが意図されないことが理解されよう。

40

【0101】

いくつかの実施形態では、触媒組成物は、上記のようなハイブリッドナノ粒子及び輸送促進剤種（例えば、ハイブリッド粒子に加えて独立した輸送促進剤粒子として）を含み得る

50

。したがって、この実施形態では、輸送促進剤種は、ハイブリッド粒子の一部ではなく、むしろ、触媒組成物の別個の成分であることが理解されよう。他の実施形態では、輸送促進剤種はまた、ハイブリッド粒子上及び／またはハイブリッド粒子に近接して存在し得る。例えば、図 1 a ~ c に見られるように、触媒組成物は、ハイブリッド粒子（例えば、セリア / Ru / Cs、K、及び／または Ba、ハイブリッド粒子、及び任意選択で輸送促進剤種（例えば、Pd / PdO）を含み得る。ハイブリッド粒子と輸送促進剤粒子を含む触媒組成物は、水素が触媒組成物内を移動するための経路を延長することによって反応ゾーンを延長するなどのさらなる利点を提供することができる（図 1 c を参照）。

【0102】

触媒の組成と用途

10

第 1 及び第 2 の反応物間の反応を促進するために、ルテニウム金属種によって提供される複数の反応部位、1 つ以上の触媒促進剤種、担体物質、及び任意選択で輸送促進剤種を含む触媒組成物を提供することができる。

【0103】

触媒組成物は、膜表面の表面改変（例えば、本明細書に記載の任意の実施形態またはその実施例によるルテニウム担持触媒を含むコーティング）の一部として提供され得る。触媒組成物は、表面改変中または上に散在していてもよい。表面改変は、触媒組成物を含むコーティングをさらに含む粗面化された表面層を含み得る。触媒組成物は、粗面の中または上に散在していてもよい。触媒組成物は、膜表面内に散在、組み込み、または埋め込まれ得る。

20

【0104】

表面改変は、粗面化表面層と、ルテニウム金属種を含む触媒組成物を含む複数の反応部位、ならびに触媒促進剤種、輸送促進剤種、及び担体物質を含み得、該触媒組成物は、第 1 反応物と第 2 反応物の間の反応を促進するための粗面化表面層に散在している。

【0105】

触媒組成物は、膜表面に適用するためのコーティング組成物として提供され得る。したがって、触媒組成物は、膜コーティングで提供され得、触媒組成物は、ルテニウム金属種、1 つ以上の触媒促進剤種、担体物質、任意選択で 1 つ以上の輸送促進剤種、及び任意選択で 1 つ以上の添加剤を含むか、またはそれらからなる。結合剤などの追加の添加剤は、膜への触媒組成物のコーティングを容易にし得る。触媒組成物またはそのコーティングは、膜上の部分的なコーティングまたは完全な層として提供され得る。触媒組成物またはそのコーティングは、膜の一側面もしくは片面または両側面もしくは両面に提供され得、これは、各側面に対して個別に選択され得る。触媒組成物は、合成プロセスに関与する任意の種の解離、移動、または反応を促進するように選択され得る。触媒組成物は、ブラシコーティング、塗装、スラリー噴霧、噴霧熱分解、スパッタリング、化学的もしくは物理的蒸着技術、電気めっき、スクリーン印刷、またはテープキャストによって膜上に蒸着させることができる。

30

【0106】

ルテニウム促進剤触媒を調製するためのプロセス

本明細書に記載の少なくともいくつかの例によるルテニウム促進剤触媒は、以下のプロセスに従って調製することができる。本プロセスは、固体粒子を懸濁し、様々な種（例えば、ルテニウム及び／または触媒促進剤種）によるそのコーティングのための液体システムの使用を含むことができる。

40

【0107】

一実施形態では、ルテニウム促進剤触媒を調製するためのプロセスは、

i) 粒子状物質上に担持されたルテニウム、ならびに La、Rb、Y、Yb、K、Cs、及び Ba、またはその水酸化物、硝酸塩、もしくは酸化物からなる群から独立して選択される 1 つ以上の触媒促進剤種を含む極性溶媒系を提供するステップと、

ii) 該ルテニウム促進剤触媒を得るための極性溶媒系を除去するステップと、を含み得る。

50

【 0 1 0 8 】

本明細書に記載の方法で調製されたルテニウム促進剤触媒は、ルテニウム促進剤触媒を含む固体組成物として得ることができる。ルテニウム促進剤触媒は、ルテニウム粒子及び触媒促進剤種粒子から選択される、その上に分散された複数の粒子をそれぞれが含む複数の個別の酸化物担体粒子として得ることができる。この方法で調製されたルテニウム促進剤触媒はまた、本明細書に記載のルテニウム促進剤触媒（例えば、ハイブリッド粒子）の様々な実施形態または例に従って提供され得ることが理解されよう。例えば、図 1 a 及び 1 b は、本開示の一例による触媒粒子の代表例を提供し、調製された粒子の T E M 画像が図 1 2 に示される。

【 0 1 0 9 】

プロセス（例えば、ステップ i）で使用される粒子状物質に担持されたルテニウムは、極性溶媒系における粒子状懸濁液として提供することができる。粒子状物質に担持されたルテニウムは、複数の個々の酸化物担体粒子として提供され得、各個々の酸化物担体粒子は、その上に分散された複数のルテニウム粒子を含む。

【 0 1 1 0 】

ステップ i) の例では、1 つ以上の触媒促進剤種を極性溶媒系に溶解することができる。別の例では、2 つ以上の触媒促進剤種が極性溶媒系に溶解している。別の例では、3 つ以上の触媒促進剤種が極性溶媒系に溶解している。したがって、極性溶媒系において粒子状物質に担持されたルテニウムの懸濁液を提供することができ、触媒種がその中に溶解している。本プロセスにより、図 1 2 に示す、ルテニウム担体物質（例えば、R u - セリア粒子）上の触媒促進剤種（例えば、ナノ粒子として）の均一性及び分散を改善できる。

【 0 1 1 1 】

極性溶媒系における触媒促進剤種の濃度は、約 0 . 0 0 1 ~ 1 0 M の間、例えば、約 0 . 1 ~ 1 0 M の間、または約 0 . 1 ~ 1 . 5 M の間であり得る。

【 0 1 1 2 】

極性溶媒系は、水性溶媒系であり得る。極性または水性溶媒系は、水溶性極性有機化合物（例えば、アルコール）及び / または水（例えば、脱イオン水）を含み得る。R u 担体物質の懸濁液及び触媒促進剤種またはその前駆体の溶液を提供するための溶媒系における担体として、他の溶媒を使用できることが理解されよう。

【 0 1 1 3 】

ステップ i) では、本プロセスは、さらに攪拌及び / または超音波処理を含むことができる。液体系の混合及び攪拌に関連し得る他の方法が提供され得ることが理解されよう。超音波処理は、図 1 2 に示す、ルテニウム担体物質（例えば、R u - セリア粒子）上の触媒促進剤種（例えば、ナノ粒子として）の均一性及び分散の改善をもたらすことが示されている。超音波処理はまた、担体物質（例えば、セリア粒子）の凝集を減らすのに特に効果的であることが見出された。全体的なプロセスは、粒子の凝集の防止または低減を促進することもできる。

【 0 1 1 4 】

本プロセスは、粒子状物質に担持されたルテニウムを調製する前のプロセスを含むことができる。一実施形態では、粒子状物質に担持されたルテニウムを調製するプロセスは、
a . ルテニウム前駆体を含む有機溶媒系の懸濁液として複数の個々の酸化物担体粒子を提供するステップと、
b . 有機溶媒系を除去して固体組成物を提供するステップと、
c . 固体組成物を加熱して、粒子状物質上に担持されたルテニウムを提供するステップと、を含む。

【 0 1 1 5 】

ステップ a) のルテニウム前駆体は、本明細書に記載のルテニウム前駆体の任意の実施形態または例に従って提供され得る。一例では、ルテニウム前駆体は、ルテニウムカルボニル化合物（例えば、 $Ru_3(CO)_{12}$ ）によって提供される。一実施形態では、ルテニウム前駆体は、有機溶媒系に可溶である。有機溶媒系中のルテニウム前駆体の濃度は、約

10

20

30

40

50

0.001 ~ 0.1 Mの間、例えば、約0.005 ~ 0.1 Mまたは約0.01 Mの間であり得る。

【0116】

有機溶媒系は、酸化物担体物質を粒子状懸濁液として保持しながら、ルテニウム前駆体を溶解するように選択することができる。これにより、酸化物担体粒子上でのルテニウムの均一性と分散が促進され得る。有機溶媒系は、極性非プロトン性溶媒、例えば、THFによって提供され得る。

【0117】

酸化物担体物質またはその粒子は、本明細書に記載されるような任意の実施形態またはその例によって提供され得る。前述のように、本プロセスは、有機溶媒系において酸化物担体物質の懸濁スラリーを提供することができる。

【0118】

本プロセスは、懸濁粒子及び溶解した促進剤種を含む有機溶媒系を所定の期間、接触させる（例えば、混合する）ことをさらに含み得る。所定の期間は、（分単位で）5、10、15、30、60、90、180、360、または720であり得る。

【0119】

ステップb)における有機溶媒系の除去は、例えば真空下での乾燥であり得る。

【0120】

ステップc)における固体組成物の加熱は、約200 ~ 400 の間、約250 ~ 350 の間、または約300 の温度であり得る。加熱は真空下で行うこともできる。固体組成物はまた、加熱工程に続いて真空下で冷却することができる。加熱工程は、ルテニウム前駆体物質をルテニウム金属（例えば、酸化物担体粒子の表面に分散されたルテニウム粒子）に変換することが理解されよう。

【0121】

本プロセスはまた、輸送促進剤種（例えば、パラジウム粒子）を添加して、輸送促進剤粒子を含むルテニウム促進剤触媒を得ることを含み得る。

【0122】

膜

本開示によれば、膜は、本明細書に記載の任意の実施形態またはその例による触媒組成物を含むように調製され得る。例えば、触媒組成物は、1つ以上のルテニウム金属種、1つ以上の触媒促進剤種、1つ以上の担体物質、任意選択で1つ以上の輸送促進剤種、及び任意選択で1つ以上の追加の添加剤を含むか、またはそれらからなり得る。膜は、窒素種または水素種の選択的透過性固体膜（NSPMまたはHSPM）、例えば、窒素または水素に対して透過性である固体膜であり得る。

【0123】

一実施形態では、窒素種または水素種の選択的透過性固体膜（NSPMまたはHSPM）は、パラジウム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、及びそれらの任意の合金（銀、銅、クロム、鉄、ニッケル、及びコバルトのうちの少なくとも1つとの任意の合金を含む）からなる群から選択される窒素または水素透過性物質から形成され得る。NSPMまたはHSPMは、水素種または窒素種に対して多孔性である表面改変（例えば、コーティング）を有する膜の少なくとも1つの側面を有し得る。表面改変は、その任意のコーティングを含む触媒組成物を含み得る。表面改変は、膜の中または表面に少なくとも部分的にコーティング及び/または散在している触媒組成物を含み得る。

【0124】

HSPM膜

本開示によれば、プロセス及び反応は、水素種選択的透過性膜（HSPM）、例えば、第2の反応物との反応のために移動性水素種に対して選択的に透過性である固体膜、を使用して実施され得る。膜は、水素種受容側面と生成物合成側面を含む。移動性水素種を含む水素種源を水素種受容側面に提供することができ、第2の反応物源を膜の生成物合成側面に提供することができる。表面改変された生成物合成側面へのHSPM膜にわたる水素種

10

20

30

40

50

の移動は、第 2 の反応物源との効果的な反応をもたらすことができ、所望の生成物を提供し得ることが見出された。

【 0 1 2 5 】

水素種源は、膜を通して移動することができる形態または種の第 1 の反応物の供給源、または膜を通して移動することができる形態または種に *in situ* で変換することができる少なくとも 1 つの供給源を提供できることが理解されよう。例えば、水素種源は、分子状水素を含むか、またはそれからなることができる。分子状水素は、膜の表面またはその近くで *in situ* で解離して、膜を通して移動できる移動性水素種を提供することができる。移動性水素種は、水素化物またはプロトンなどの正及び / または負に帯電した種であり得、これは、選択された膜及び実施されているプロセスのタイプに依存し得ることが理解されよう。

10

【 0 1 2 6 】

H S P M 膜またはその基質は、以下のうちの少なくとも 1 つから選択される物質から形成され得る：

パラジウム (P d)、チタン (T i)、バナジウム (V) 及びニッケル (N i) などの 1 つ以上の水素輸送金属；

水素輸送金属の 1 つ以上の合金、例えば、パラジウム - 銀 (P d - A g) 合金、パラジウム - 銅 (P d - C u) 合金、パラジウム - 鉄 (P d - F e) 合金、パラジウム - ルテニウム (P d - R u) 合金、パラジウム - コバルト - モリブデン (P d - C o - M o) 合金を含むパラジウムの合金、または水素輸送金属と、V、N b、T a、及び Z r を含む 1 つ以上の遷移金属との合金；

20

上記の金属または合金の少なくとも 1 つと、セラミック、例えば、プロトン導電性セラミック (構造安定性及び強化された水素輸送という利点を提供し得る) または非導電性セラミック (構造安定性という利点を提供し得る) と、を含み得る 1 つ以上のサーメット。

【 0 1 2 7 】

一実施形態では、H S P M 膜は、パラジウム、チタン及びニッケル、パラジウム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、及びその任意の組み合わせの合金、ならびに銀、銅、クロム、鉄、ニッケル、コバルト、及びそれらの任意の組み合わせとの、その任意の合金からなる群から選択される水素透過性物質から形成される。なおさらなる実施形態では、H S P M 膜は、パラジウム、及びパラジウムと銀、銅、クロム、鉄、ニッケル、及びコバルトのいずれか 1 つ以上との合金、からなる群から選択される水素透過性物質から形成される。

30

【 0 1 2 8 】

別の実施形態では、膜物質は、P d、または P d - C u 合金及び P d - A g 合金などの P d 合金、または V、Z r、T a 及び N b のうちの少なくとも 1 つから選択される遷移金属を含む P d 合金から選択される。

【 0 1 2 9 】

膜の厚さ (表面改変なし) は、行われるプロセス及び反応に応じて選択できる。膜の厚さは、約 1 0 ~ 5 0 0、約 2 0 ~ 4 0 0、約 3 0 ~ 3 0 0、約 4 0 ~ 2 0 0、または約 5 0 ~ 1 5 0 の範囲 (μm 単位) のいずれか 1 つの間であり得る。膜の厚さは、少なくとも約 1 0 μm 、3 0 μm 、5 0 μm 、7 0 μm 、または 9 0 μm であり得る。膜の厚さは、約 8 0 0 μm 、6 0 0 μm 、4 0 0 μm 、または 2 0 0 μm 未満であり得る。

40

【 0 1 3 0 】

H S P M 膜は、膜の少なくとも一側面に表面改変を有し得る。表面改変は、水素種に対して多孔性であり得る。

【 0 1 3 1 】

N S P M 膜

本開示によれば、プロセス及び反応は、窒素種選択的透過性膜 (N S P M)、例えば、第 2 の反応物との反応のために移動性窒素種に対して選択的に透過性である固体膜、を使用して実施され得る。膜は、窒素種受容側面と生成物合成側面を含む。移動性窒素種を含む

50

窒素種源を窒素種受容側面に提供することができ、第2の反応物源を膜の生成物合成側面に提供することができる。表面改変された生成物合成側面へのNSPM膜にわたる窒素種の移動は、第2の反応物源との効果的な反応をもたらすことができ、所望の生成物を提供し得ることが見出された。

【0132】

窒素種源は、膜を通して移動することができる形態または種の第1の反応物の供給源、または膜を通して移動することができる形態または種に*in situ*で変換することができる少なくとも1つの供給源を提供できることが理解されよう。例えば、窒素種源は、分子状窒素を含むか、またはそれからなることができる。分子状窒素は、膜の表面またはその近くで*in situ*で解離して、膜を通して移動できる移動性窒素種を提供することができる。移動性窒素種は、窒化物などの正及び/または負に帯電した種であり得、これは、選択された膜及び実施されているプロセスのタイプに依存し得ることが理解されよう。移動性窒素種は原子状窒素であり得ることが理解されよう。

10

【0133】

NSPM膜またはその基質は、以下のうちの少なくとも1つから選択される物質から形成され得る：

バナジウム、ニオブ、及びタンタルなどの1つ以上の窒素輸送金属；

窒素輸送金属の1つ以上の合金、例えば、バナジウム、ニオブ、及びタンタルと、銀、銅、鉄、ルテニウム、コバルト、またはモリブデンとの合金；

上記の金属または合金のうちの少なくとも1つと、二次金属、例えば、鉄(Fe)、ルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、銅(Cu)、金(Au)、及び銀(Ag)から選択される二次金属(構造安定性及び強化された窒素移動の利点を提供する可能性がある)とを含み得る、1つ以上の窒素輸送金属または輸送金属の合金。

20

【0134】

一実施形態では、NSPM膜は、バナジウム、ニオブ、及びタンタル、またはそれらの合金からなる群から選択される窒素透過性物質から形成される。

【0135】

別の実施形態では、NSPM膜は、バナジウム、ニオブ、及びタンタル、またはその合金、ならびに鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、金、及び銀、及びそれらの任意の組み合わせとのその任意の合金からなる群から選択される窒素透過性物質から形成される。なおさらなる実施形態では、NSPM膜は、バナジウム、及びバナジウムと銀、ルテニウム、銅、鉄、ニッケル、パラジウム、白金、及びコバルトのいずれか1つ以上との合金、からなる群から選択される窒素透過性物質から形成される。別の実施形態では、NSPM膜は、ニオブ、及びバナジウムと銀、ルテニウム、銅、鉄、ニッケル、パラジウム、白金、及びコバルトのいずれか1つ以上との合金、からなる群から選択される窒素透過性物質から形成される。なおさらなる実施形態では、NSPM膜は、タンタル、及びバナジウムと銀、ルテニウム、銅、鉄、ニッケル、パラジウム、白金、及びコバルトのいずれか1つ以上との合金、からなる群から選択される窒素透過性物質から形成される。

30

40

【0136】

膜の透過性は、 $1000\text{ K}(727^\circ\text{C})$ で少なくとも $1 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m s Pa}^{0.5})$ である可能性がある。膜の透過性は、 $1000\text{ K}(727^\circ\text{C})$ で約 $1 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m s Pa}^{0.5}) \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m s Pa}^{0.5})$ の範囲であり得る。膜の厚さ(表面改変なし)は、行われるプロセス及び反応に応じて選択できる。膜の厚さは、約 $10 \sim 500$ 、約 $20 \sim 400$ 、約 $30 \sim 300$ 、約 $40 \sim 200$ 、または約 $50 \sim 150$ の範囲(μm 単位)のいずれか1つの間であり得る。膜の厚さは、少なくとも約 $10 \mu\text{m}$ 、 $30 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$ 、 $70 \mu\text{m}$ 、または $90 \mu\text{m}$ であり得る。膜の厚さは、約 $800 \mu\text{m}$ 、 $600 \mu\text{m}$ 、 $400 \mu\text{m}$ 、または $200 \mu\text{m}$ 未満であり得る。

【0137】

50

N S P M 膜は、膜の少なくとも一側面に表面改変を有し得る。表面改変は、窒素種に対して多孔性であり得る。

【 0 1 3 8 】

コーティングまたは層は、本明細書に記載の任意の実施形態または実施例による触媒組成触媒を含む N S P M または H S P M 上に提供され得る（図 1 c の実施例を参照のこと）。例えば、触媒組成物は、ルテニウム金属種、1 つ以上の触媒促進剤種、担体物質、任意選択で 1 つ以上の輸送促進剤種、及び任意選択で 1 つ以上の添加剤を含むか、またはそれらからなり得る。一例では、触媒組成物は、ルテニウム金属種、酸化物担体物質、1 つ以上の触媒促進剤種、及び輸送促進剤種を含む。例えば、触媒組成物は、ルテニウム金属種及び 2 つ以上の触媒促進剤（例えば、3 つ以上の触媒促進剤種）、及び任意選択で輸送促進剤種を含む酸化物担体物質を含むか、またはそれらからなり得る。膜は、1 つ以上のコーティングを含み得る。

10

【 0 1 3 9 】

ルテニウム促進剤触媒を使用する方法

上記の触媒組成物及び / または膜は、水素挿入または水素化反応による反応生成物の合成に使用でき、一例は、水素種源、及び窒素種源である第 2 の反応物源からのアンモニアの合成であることが理解されよう。

【 0 1 4 0 】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のプロセスは、化合物、例えば、炭素 - 酸素、窒素 - 窒素、二重結合及び三重結合炭素を含む炭素 - 炭素（例えば、アルケン及びアルキン）、炭素 - 窒素、ならびに酸素 - 酸素多重結合を含む化合物の範囲に水素を挿入する方法を提供することができる。

20

【 0 1 4 1 】

一実施形態では、パラジウム、チタン、及びニッケル、パラジウム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタルの合金、またはこの群からの 1 つ以上と銀、銅、クロム、鉄、ニッケルまたはコバルトとの合金、ならびにそのサーメットからなる群から選択される水素透過性材料から形成される水素種選択的透過性固体膜（H S P M）を提供し、該膜の少なくとも片側面またはその一部は、多孔質である層を含む表面改変を含み、層内に、少なくともルテニウム金属種を含む複数の反応部位を含有する。

【 0 1 4 2 】

30

ルテニウム金属種は、2 つ以上の反応物間の層内の反応を促進するための触媒として提供されることが理解されよう。一実施形態では、H S P M は、水素種源によって提供される第 1 の反応物と、窒素種源によって提供される第 2 の反応物との反応によって圧力駆動システムからアンモニアを生成するためのものであり、表面改変は、第 2 の反応物に対して多孔性であり、第 1 の反応物と第 2 の反応物との間の層内の反応を促進して生成物を形成するための少なくとも 1 つのルテニウム金属種を含む複数の反応部位を含有する層を含む。

【 0 1 4 3 】

別の実施形態では、パラジウム、チタン、及びニッケル、パラジウム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタルの合金、またはこの群からの 1 つ以上と銀、銅、クロム、鉄、ニッケルまたはコバルトとの合金からなる群から選択される水素透過性材料から形成される水素種選択的透過性固体膜（H S P M）を提供し、該膜の少なくとも片側面またはその一部は、本明細書に記載の任意の実施形態または実施例による表面改変を含む。

40

【 0 1 4 4 】

別の実施形態では、透過性水素種源と窒素種源との反応によって圧力駆動システムからアンモニアを生成するための水素種選択的透過性固体膜（H S P M）を提供し、該膜は、パラジウム、チタン、及びニッケル、パラジウム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタルの合金、またはこの群からの 1 つ以上と銀、銅、クロム、鉄、ニッケルまたはコバルトとの合金、ならびにそのサーメットからなる群から選択される水素透過性材

50

料から形成され、該膜は、窒素種源に対して多孔質であり、該層内でアンモニアを形成するための水素種と窒素種との間の層内の反応を促進するための少なくとも1つのルテニウム金属種を含む複数の反応部位を含有する層を含む表面改変をさらに含む。

【0145】

前述のように、反応部位は表面改変層全体に提供され、例えば、反応部位は、層の内部に位置することが理解されよう。反応部位は、表面改変、組成物、またはコーティングにおいて、任意選択で1つ以上の追加の金属種、任意選択で1つ以上の促進剤、及び任意選択で本明細書に記載の任意の実施形態または実施例による1つ以上の添加剤を提供することによってさらに増強され得る。

【0146】

一実施形態では、圧力駆動システムからアンモニアを生成するための水素種選択的透過性固体膜(HSPM)が提供される。膜は、パラジウム、チタン及びニッケル、パラジウム、チタン、ニッケルの合金、それらの合金、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される水素透過性物質を含み得る。HSPMは、表面改変、例えば、本明細書に記載される、任意のそれらの実施形態による触媒組成物を含むコーティングを含み得る。

【0147】

上記プロセスについて前述したように、「圧力駆動システム」は単に反応を駆動する差圧を提供し、一定の高圧を有する圧力システムを提供する必要はないが、圧力に関する変動は、さらなる利点を提供するために上記の態様の実施形態を形成することができることが理解されよう。

【0148】

反応プロセスが、アンモニアを生成するように指示され、第2の反応物源が分子窒素などの窒素源を含む場合、分子窒素は膜の生成物合成側面に吸着し、解離して、移動した移動性水素種と反応してアンモニアを生成するための窒素種を提供することができる。

【0149】

上記のように、膜全体での水素の分圧差の適用は、水素種受容側面から生成物合成側面への膜を通る水素種の移動を促進することができる。HSPMの水素種受容側面の表面水素濃度は、膜を透過または移動する水素種の流束に関連する1つの要因である。膜を通る水素種の流束は、膜の生成物合成側面と比較して膜の水素種受容側面に提供される水素種の濃度をより高くするように選択して濃度勾配を与え、膜を通る水素種の移動を駆動することによって制御することができる(例えば、源がガスの場合の分圧差)。例えば、水素種のガス源は、水素種の供給源を提供しない第2の反応物源を提供しながら、膜の水素種受容側面に様々な濃度及び圧力で提供され得る。膜を通して移動する水素種の流束は、特定のタイプの膜、温度及び圧力の選択を含む他の要因によっても制御することができる。

【0150】

水素種源は、第2の反応物との反応のために固体膜を通して移動することができる移動性水素種の源を提供する。第1の水素種源は、膜を通して移動することができる形態または種の第1の反応物の供給源、または膜を通して移動することができる形態または種に*in situ*で変換することができる少なくとも1つの供給源を提供できる。例えば、水素種源は、分子状水素を含むか、またはそれからなることができる。分子状水素は、膜の表面またはその近くで*in situ*で解離して、膜を通して移動できる移動性水素種を提供することができる。移動性水素種は、水素化物またはプロトンなどの正及び/または負に帯電した種であり得、これは、選択された膜及び実施されているプロセスのタイプに依存し得ることが理解されよう。この伝達プロセスは、i)膜の水素種受容側面、ii)膜の生成物合成側面、またはiii)膜の両側面に1つ以上の触媒を使用することによって促進することができる。

【0151】

第2の反応物源は、膜を通して移動した移動性水素種との膜の生成物合成側面での反応のための第2の反応物の源を提供することが理解されよう。第2の反応物源は、水素種と反応するための第2の反応物を提供するか、または水素種と反応することができる形態また

10

20

30

40

50

は種に変換することができる源を少なくとも提供することができる。例えば、第2の反応物源は、分子状窒素を含むか、またはそれからなることができる。分子状窒素は、水素種と反応できる窒素種に *in situ* で変換することができる。例えば、分子状窒素は、膜の生成物合成側面またはその近くで反応種に変換され得、これは、水素種との反応のために膜に吸着され得る。膜の生成物合成側面での反応はまた、1つ以上の触媒の使用によって促進され得る。

【0152】

様々な生成物がプロセスから得られ得ることが理解されよう（例えば、水素挿入または水素化反応から得られる生成物）。本プロセスは、様々な無機及び有機化合物の生成を網羅し得、例えば、次のタイプの反応及び生成物が含まれ得る：

窒素種または窒素を含む化合物との水素化または水素挿入、例えば、水素種と窒素種との反応によるアンモニアの形成；

CO₂ 水素化による、メタノール、ギ酸、炭酸ジメチル、及び一酸化炭素などの生成物の生成；

アルケンの水素化、例えば、ヘキセンからヘキサンまたはベンゼンからシクロヘキサン；

アルキンの水素化、例えば、アルキンからアルケン及び/またはアルカン、またはニトリルからアミン。

【0153】

温度、圧力、ならびに材料及び反応物の濃度/量など、プロセスで使用される様々なパラメータ及び条件は、合成される生成物、関与する化学反応または仕組み、第2の反応物源、存在する場合は膜内もしくは膜上でコーティングされる使用される触媒（複数可）の選択、または使用されている膜または反応器の種類、ならびにその材料及び構成を含むプロセスの変動の範囲に応じて、選択され得ることが理解されよう。

【0154】

方法に関連する温度（ ）は、0～1000、またはその間の任意の整数もしくは任意の整数の範囲であり得る。例えば、温度（ ）は、少なくとも約50、100、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、または750であり得る。例えば、温度（ ）は、約800、750、700、650、600、550、500、450、400、350、300、250、200、150、100、または50未満であり得る。温度はまた、これらの値のうちのおよそいずれか、またはこれらの値のうちいずれかの範囲、例えば約100～800、約150～700、約200～600、または300～500、または約400～600の範囲、または450～550、または約500で提供され得る。

【0155】

反応物源、すなわち水素種源及び第2の反応物源は、通常、処理操作を容易にするために流体として提供されることが理解されよう。流体である反応物源は、固体、液体、気体、またはそれらの混合物の形態で独立して提供され得る。プロセスの選択された操作パラメータに応じて、反応物源は、プロセスの異なる段階で形態が異なる場合がある。例えば、水素種源または第2の反応物源は、液体または固体供給物（任意のタイプの炭素または炭化水素ベースの燃料、または水素種の源としての水など）として入口から反応チャンバーに提供され得るが、動作条件の反応チャンバー内では、異なる形態で反応する可能性がある。

【0156】

プロセスの操作中に加えられる絶対圧力は、行われる反応に応じて選択されることが理解されよう。重要なのは、この条件により、水素種が膜を通して水素種受容側面から生成物合成側面に移動できることである。水素の濃度が水素種受容側面よりも生成物合成側面で低くなるように、膜全体で水素種源の分圧差を提供することができ、それによって水素種が膜を通して生成物合成側に移動し、第2の反応物と反応して生成物を形成する。上記のように、移動する水素種（膜を通過する）の正の分圧差が膜の側面間で維持される場合、大きな圧力差は必要ない。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 7 】

上記のように水素の分圧差が膜全体で維持される場合、絶対圧力は、約 1 ~ 1 0 0 パールの範囲、または任意の整数もしくはその間の任意の整数の範囲、例えば、約 1 ~ 5 0 パール、約 1 ~ 2 0 パール、または約 6 パールであり得る。膜の水素種受容側面での絶対圧力は、水素の分圧差が上記のように膜全体で維持されるという条件で、膜の生成物合成側面の絶対圧力と同じであっても異なってもよい。いくつかの実施形態では、より高い圧力は、例えば、反応種の濃度を増加させることによって、または反応を前進させて生成物の収率を増加させることによって、さらなる利点を提供し得る。

【 0 1 5 8 】

膜の水素種受容側面の圧力（パール単位）は、任意の整数またはその間の任意の整数の範囲、例えば、少なくとも約 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、50、もしくは100、または約50、20、10、9、8、7、6、5、4、3、2、もしくは1未満を含む、約1~100パールの範囲であり得る。膜の生成物合成側面の圧力は、任意の整数またはその間の任意の整数の範囲、例えば、少なくとも約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、50、もしくは100、または約50、20、10、9、8、7、6、5、4、3、2、もしくは1未満を含む、約1~100パールの範囲であり得る。一実施形態では、膜の生成物合成側面の圧力は、約20パール未満、例えば、約10パール、9パール、8パール、7パール、6パール、5パール、4パール、3パール、または2パール未満の任意の圧力であり得る。別の実施形態では、膜の水素種受容側面と膜の生成物合成側面との間の分圧差は、それぞれ、1：100パール~100：1パールの範囲、例えば、約2：1パール、3：2パール、4：3パール、5：4パール、6：5パール、または7：6パール、または10：1パール、20：1パール、50：1パールであり得る。

【 0 1 5 9 】

本プロセスは、1つ以上の膜の使用を含み得、これは、例えば、モジュールに積み重ねられ得ることが理解されよう。1つ以上の膜は、金属、合金、及びサーメットから選択される1つ以上の物質から個別に形成することができる。1つ以上の膜は、独立して表面改変され得る。

【 0 1 6 0 】

別の実施形態では、水素は、水を電気分解することによって生成される実質的に純粋な形態で提供され得る。水素は、石炭ガス化または天然ガス（NG）改質、それに続く水性ガスシフト（WGS）反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）、水素と CO_2 の混合物からの水素分離、及び任意選択で、任意の不純物を除去するための水素ガス洗浄によって供給され得る。水素と CO_2 の混合物からの水素の分離は、炭素含有源が水素製造のために使用される場合、任意の以下の水性ガスシフト反応であってもよく、水素及び CO_2 は膜の水素種受容側面に直接供給することができる。

【 0 1 6 1 】

水素源に関する上記オプションは、プロセスにおける水素原料の全体的なコストを削減する。

【 0 1 6 2 】

アンモニア合成

本プロセスには、アンモニアの合成が含まれる。上記の実施形態は、アンモニアの合成に適用できることが理解されよう。アンモニア合成に向けられたさらなる実施形態及び態様は、以下のようにさらに詳細に説明される。

【 0 1 6 3 】

一実施形態では、少なくとも水素種と窒素種との反応によってアンモニアを合成するためのプロセスが提供され、本プロセスは、以下のステップ：

（i）水素種受容側面及び生成物合成側面を有する水素種選択的透過性固体膜（HSPM）を提供すること；

（ii）水素種受容側面に水素種源を提供すること；

10

20

30

40

50

(i i i) 生成物合成側面に窒素種源を提供すること；

(i v) 水素種源の濃度勾配または分圧差を H S P M にわたって提供することであって、その結果、水素の濃度が水素種受容側面よりも生成物合成側面で低く、それにより生成物合成側面の表面、またはその近くで窒素種と反応させてアンモニアを形成するために、H S P M を通って水素種の移動をもたらす、提供することであって、少なくとも該 H S P M の生成物合成側面が、本明細書に記載の実施形態のいずれかによる表面改変を有する、提供することを含む。

【 0 1 6 4 】

一実施形態では、プロセスに関連する温度 () は、約 1 0 0 ~ 8 0 0 、約 1 5 0 ~ 7 0 0 、約 2 0 0 ~ 6 0 0 、または 3 0 0 ~ 5 0 0 の範囲、または約 4 0 0 ~ 6 0 0 、もしくは 4 5 0 ~ 5 5 0 の範囲で、または約 5 0 0 で提供され得る。 10

【 0 1 6 5 】

別の実施形態では、膜の生成物合成側面の圧力は、約 2 0 バール未満、例えば、約 1 0 バール、9 バール、8 バール、7 バール、6 バール、5 バール、4 バール、3 バール、または 2 バール未満の任意の圧力であり得る。別の実施形態では、膜の水素種受容側面と膜の生成物合成側面との間の分圧差は、それぞれ、1 : 5 0 バール ~ 5 0 : 1 バールの範囲、例えば、約 2 : 1 バール、3 : 2 バール、4 : 3 バール、5 : 4 バール、6 : 5 バール、または 7 : 6 バール、または 1 0 : 1 バール、2 0 : 1 バール、5 0 : 1 バールであり得る。

【 0 1 6 6 】

水素種及び窒素種の使用を含むアンモニア合成に関連して、ルテニウム金属種は、より低い相対圧力及び/または温度で驚くほど向上した性能を提供することができる。例えば、本プロセスは、約 5 0 バール未満の圧力、例えば、約 5 ~ 3 0 バールの間または約 7 ~ 1 5 バールの間の圧力で操作することができる。本プロセスは、約 6 0 0 未満の温度、例えば、約 3 0 0 ~ 5 0 0 の間の温度で操作することができる。本プロセスは、水素及び窒素の流速の少なくとも 1 つを約 5 0 ~ 2 0 0 m l / 分で操作でき、これは、表面積が大きい膜、または膜のスタックなどの複数の膜がある場合に増やすことができる。 20

【 0 1 6 7 】

別の実施形態では、第 1 の反応物は水素種であり、第 2 の反応物は窒素種であり、本プロセスはアンモニアを合成するためのものである。窒素：水素のモル比は、窒素種と水素種が約 1 : 3 ~ 3 : 1 の間であることによって提供することができる。 30

【 0 1 6 8 】

水素の流速は、少なくとも 5 0 、6 0 、7 0 、8 0 、9 0 、1 0 0 、1 1 0 、1 2 0 、1 3 0 、1 4 0 、または 1 5 0 m l / 分の水素種フローであり得る。しかしながら、この流速は、表面積が大きい膜、または膜のスタックなどの複数の膜がある場合に増やすことができる。

【 0 1 6 9 】

窒素の流速は、少なくとも 5 0 、6 0 、7 0 、8 0 、9 0 、1 0 0 、1 1 0 、1 2 0 、1 3 0 、1 4 0 、または 1 5 0 m l / 分の窒素種フローであり得る。しかしながら、この流速は、表面積が大きい膜、または膜のスタック内などに複数の膜がある場合に増やすことができる。 40

【 0 1 7 0 】

合成速度 (S R) は、少なくとも 0 . 5 、1、1 . 5、2、2 . 5、3、3 . 5、4、4 . 5、5、5 . 5、6、6 . 5、7、7 . 5、8、8 . 5、9、9 . 5、または 1 0 であり得る ($\times 10^{-7} \text{ mol} / \text{cm}^2 / \text{s}$)。

【 0 1 7 1 】

水素種のアンモニアへの変換率 (C R) は、少なくとも 0 . 5、1、1 . 5、2、3 . 5、4、4 . 5、5、5 . 5、6、6 . 5 であり得る (水素種の % に基づく)。例えば、C R は、操作パラメータが以下のうちの 1 つ以上によって提供される場合に提供され得る：1 2 0 m l / 分の水素透過速度で達成されたのは、5 0 0 及び 1 1 バールの圧力でそれ 50

ぞれ 3 . 1 % であった。

【 0 1 7 2 】

アンモニア合成に関する上記の実施形態に記載されているように、膜は、表面改変された水素透過性パラジウム膜である。表面改変水素透過性パラジウム膜は、金属スパッタ表面及び堆積金属層のうちの少なくとも 1 つから選択される表面改変を含む基質（コア層）を含むか、またはそれからなり得、表面改変膜は、ルテニウム金属種触媒を含む外部コーティングを含む。

【 0 1 7 3 】

アンモニア合成について上記実施形態に記載されているように、膜の生成物合成側面は、ルテニウム金属種の形態のアンモニア合成触媒を含む。アンモニア合成の場合、触媒は多孔質であり、反応部位（例えば、三相界面）での窒素種と水素種の反応を促進する。三相界面は、図 1 c の例に示されているように、膜または膜物質（例えば、Pd または他の水素透過性金属）が触媒（例えば、Ru 金属種及び任意選択でセリアに担持された 1 つ以上の触媒促進剤種）及び窒素ガスと接触する場所であることが理解されよう。高いアンモニア合成速度と水素からアンモニアへの変換率を促進するために、HPSM の外層には、水素透過相とアンモニア合成触媒の間に多数の三相界面を設けることができる（膜から放出される水素種と多孔質触媒から放出される窒素種との反応を促進するため）。コーティングとして提供される場合、触媒が膜に適切に付着していることが重要である。他のアンモニア合成触媒が適切であり得ることが理解されよう。

【 0 1 7 4 】

本開示のいくつかの実施形態によるアンモニア触媒組成物は、アンモニア合成で使用される場合、優れた活性及び / または安定性を示す。図 7 を参照すると、パラジウム膜（すなわち、水素種透過膜（HSPM））上に堆積された場合、本開示の実施形態によるアンモニア触媒組成物（M4；Ru 金属種、セリア担体、K、Cs 及び Ba 促進剤）は、 $3 \times 10^{-7} \text{ mol / cm}^2 / \text{s}$ を超える予想外に再現性のある高い合成速度（SR）を示した。この高い合成速度は、触媒組成物及び / または HSPM がリサイクルされた場合でさえ達成され、触媒組成物の効率をさらに強調している。本開示の一実施形態によるアンモニア触媒組成物はまた、アンモニア合成で 사용되는場合、問題のある粒子焼結を示さなかったもので（図 8 a 及び 8 b を参照）、それにより、ルテニウム金属種の高い表面積を保持し、その結果、触媒活性部位の数を維持しており、これはまた、触媒組成物の安定した性質を強調している。

【 0 1 7 5 】

本明細書に記載の様々な実施形態もまた、アンモニア合成に関連する特定の実施形態として適用され得ることが理解されるであろう。

【 0 1 7 6 】

化学反応器

第 2 の反応物との反応のために水素種に対して選択的に透過性である水素透過性固体膜を使用して生成物を合成するためのシステムは、様々な構成の反応器を含み得る。反応器は、第 1 のチャンバーセクションに膜の水素種受容側面、第 2 のチャンバーセクションに膜の生成物合成側面を提供するように構成された選択的水素透過性固体膜（HSPM）によって分離された少なくとも第 1 及び第 2 のチャンバーセクションを含む。反応器はまた、第 1 のチャンバーセクションに水素種源を供給するための少なくとも 1 つの水素種源入口、及び第 2 のチャンバーセクションに第 2 の反応物源を供給するための少なくとも 1 つの第 2 の反応物入口を含む。反応器またはシステムはまた、少なくとも 1 つの反応の生成物を得るための少なくとも 1 つの第 1 の出口を含むことが理解されよう。本システムはまた、水素種の濃度勾配または分圧差を与えることによって膜を通る水素種の移動を駆動するための、圧力制御手段などの制御手段を含む。

【 0 1 7 7 】

反応器は、単一の膜または複数の膜を含み得、それらは、例えば、モジュールの形態で積み重ねられ得る。システムは、複数の反応器を含み得る。反応器は、直列または並列で、

作動し得る。膜は、平板構造または管状構造であり得る。いくつかの膜は、平面または管状の構成で一緒に積み重ねることができる。いくつかの単一反応器を組み合わせて、マルチチューブモジュールを形成することができる。

【0178】

システム、反応器、または各チャンバーセクションは、反応物の供給をもたらし、生成物を得、または様々な反応物及び/または生成物を再循環させるための、1つ以上の入口及び出口を含み得ることが理解されよう。

【0179】

反応器またはシステムは、チャンバーセクションに提供され生成される、様々な反応物、反応物源、中間生成物、または所望の生成物をリサイクルするように設計され得ることも、理解されよう。反応器またはシステムは、様々な設計及び形態で、例えば管状反応器の形態で、提供され得る。

【0180】

反応器、第2のチャンバーセクション、第2のチャンバー入口、または膜の生成物合成側面では、膜の表面にわたって第2の反応物源の流れを方向付けて反応を促進するために、それぞれが独立して設計または一緒に構成され得る。例えば、チャンネルは、膜の表面に提供され得る。チャンネルは、膜上の活性部位に近接して窒素ガスを強制的に掃引することを容易にするように設計され得る。活性部位は、水素透過性相の表面またはその近くに存在するか、または触媒が膜上のコーティングとして提供される場合、次に膜と触媒との間の界面またはその近くに存在することが理解されよう。このような構成と設計は、アンモニア合成にさらなる利点をもたらす、それほど厳しくない方法条件で水素変換率を高めることができる。チャンネルは、平行チャンネル及び曲がりくねったチャンネルなど、様々な構成及び寸法のものであり得る。

【0181】

システム及びプロセスはまた、石炭ガス化器、電解槽及び/または天然ガス改質器を含むシステム及びプロセスなどの、より複雑なシステムに統合され得る。システム及びプロセスはまた、アンモニアなどの生成物として貯蔵するための改質油で提供され得る、他の不純物からの水素分離のために使用され得る。

【0182】

本発明の趣旨または範囲から逸脱することなく、様々な修正及び変形が行えることは当業者には明らかであろう。

【0183】

本明細書で先行技術公表文献が参照されていても、そのような参照は、当該文献がオーストラリアまたはいずれの他の国における当技術分野の一般的知識の一部を形成すると認めるものではないことを理解されたい。

【0184】

以下の特許請求の範囲及び本発明の前述の説明では、明示的な文言または必要な含意のために文脈が別の方法で要求する場合を除いて、「含む、備える (comprise)」という単語または「含む、備える (comprises)」もしくは「含む、備える (comprising)」などの変形は、包括的意味で使用される、すなわち、記載された特徴の存在を特定するが、本発明の様々な実施形態におけるさらなる特徴の存在または追加を排除するものではない。

【実施例】

【0185】

本発明をより明確に理解するために、本発明の特定の実施形態を、以下の非限定的な実験資料、方法論、及び例を参照することにより、以下でさらに詳細に説明する。

【0186】

実施例1：三重に促進された触媒組成を有するRu-セリアの合成：促進剤K、Ba及びCsを有するセリア (CeO₂) 担体。

【0187】

10

20

30

40

50

ルテニウム金属種前駆体である $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.008 M $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) の THF (約 230 mL $\text{THF} + 1.176 \text{ g}$ の $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) のストック溶液を、3つの促進剤種 KNO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、及び CsNO_3 のための試薬とともに調製した。1グラムの酸化物担体 CeO_2 を丸底フラスコに量り入れ、次に Ru 溶液を加え、混合物を2～4時間攪拌し、フラスコを密封した。次に、ロータリーエバポレーターを使用して、 THF 溶媒を除去した (200 m バール@ 25°C)。溶媒を除くと、固体を $250 \sim 370^\circ\text{C}$ に設定された温度で4～6時間、できれば真空下で乾燥させる。最後に、得られた黒色または灰色の粉末を、依然として真空下で室温まで冷却して、 Ru -セリア固体材料を得た。別のフラスコで、 KNO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、及び CsNO_3 の促進剤溶液を混合し、脱イオン水で希釈して、 $0.1 \sim 1.5 \text{ M}$ の濃度にした。次に、混合促進剤溶液を Ru / CeO_2 (黒色または灰色の粉末) に加え、磁気攪拌棒で激しく攪拌した後、30分間超音波処理した。次に、超音波処理した混合物をロータリーエバポレーター槽で 40°C に乾燥させ、凝縮水を 20°C に乾燥させた。わずかな真空 ($70 \sim 200 \text{ m}$ バール) 下で、4～6時間かけてさらに乾燥を続けた。

10

【0188】

実施例2： Ru -マグネシア促進触媒組成物の合成：促進剤 Cs を有するマグネシア (MgO) 担体。

【0189】

MgO 触媒上の Ru / Cs は、Aika et al. 1992 (Journal catalysis 136, pg 126) の修正された方法を使用して製造した。マグネシア担体は、使用前に 500°C で6時間焼いた。次に、調製した担体に THF 溶液中の $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を含浸させ、最終的なローディングは約2%であった。スラリーを含浸中に4時間攪拌し (黄色に見える)、次に THF をロータリーエバポレーター内で真空中で乾燥するまで (そして白色になるまで) 除去した。続いて、試料を真空下で 350°C で2時間乾燥させて分解し、カルボニル配位子を除去した。 Cs 促進剤は、 CsNO_3 の溶液として Ru / MgO 試料に加えられた。 Cs 金属と Ru 金属の目標比は1:1とした。試料を数時間 (4時間) 放置した後、反応器内で 100°C で乾燥させて保存した。

20

【0190】

実施例3：膜における Ru 促進触媒組成物の使用：

膜反応器における使用のために、典型的には、触媒インクが、テルピネオールベースインクビヒクルで調製され、乳鉢と乳棒を使用して、またはボールミルによって混合された。固体対テルピネオールベースインクビヒクル比は、50:50重量%に保たれた。膜は、触媒粉末を膜の領域に押し付け、続いて超音波処理によって膜を洗浄することによって粗面化された。次に、触媒作用インクを粗面にブラシコーティングし、真空オーブンで乾燥させた。典型的なローディングは $0.07 \sim 0.12 \text{ g}$ とした。炉を必要な温度に加熱しながら、水素を合成チャンバーに供給して触媒を還元し、窒素を不活性ガスとして水素チャンバーに供給して固定チャンバーの酸化を防止した。試料温度は4時間で達成されたが、触媒の還元はプロセス温度で15時間以上一晩続けた。両方のガスチャンバーは、還元中、大気圧で操作した。

30

【0191】

触媒の還元が終わったら、ガスを交換した。水素チャンバーを介した水素の浸透は、両方のチャンバーで、背圧レギュレーターで維持された分圧の結果として発生した。アンモニア合成速度は、反応器の合成チャンバーからの出口ガスを既知の容量の 0.05 M 硫酸でバージし、アンモニアブローブ (HACH) を使用して経時的に溶解したアンモニアの ppm レベルを決定することによって測定した。

40

【0192】

実施例4：触媒オブションと膜性能

ルテニウムベース触媒のライブラリーは、ChemSpeedロボットツールを使用して、また従来の合成手段によっても調製された。水素変換率について、いくつかのパラメータ (すなわち、担体のタイプ、サイズ、触媒促進剤種) の影響を調査した。水素変換率は

50

、転化水素（GCで検出されたアンモニア量の3/2倍）対全水素（GCで検出された転化水素と未転化水素の合計）の比率として計算した。この比率を触媒の質量で割ると、グラムあたりの変換率が得られる。

【0193】

触媒対担体比、触媒対触媒促進剤トータル比、及び触媒促進剤組成などのいくつかの変数間の相互関係も評価した。例えば、担持触媒の量が増加した場合、通常、より高い圧力で変換率の増加が観察された。別の例では、担持されたルテニウム金属種触媒に低圧が使用された場合、約5重量%～9重量%の触媒の範囲が、通常、さらに高められた変換率を達成した。

【0194】

いくつかの例では、触媒促進剤種を有する担持されたルテニウム金属種触媒に低圧を使用した場合、約0.5～0.6（触媒に対するモル比）の触媒促進剤種レベルがさらに高められた変換率を達成した。約5バール～約30バールの圧力も調査した。

【0195】

膜で使用するための典型的な触媒を表1にまとめた。

【0196】

【表1】

表1：合成されたルテニウム促進触媒組成物

ID/担体	Ru 触媒 (担体の 重量%)	促進剤(Ru 触媒に対するモル 比)				その他
		合計	K	Cs	Ba	
M4/CeO ₂	10	1	0.33	0.33	0.33	
M5/MgO	10	0.1	0.5	0.5	0	
M6/MgO	10	0.3162	0	1	0	
M7/CeO ₂	10	0.3162	0	1	0	
M8/OANP00140/14#10/CeO ₂	9	0.7	0	0	0	Y=1
M9/OAN-KNP00132/17#44CeO ₂	5	0.4	0.5	0	0	Rb=0.5
M10/OAN-KNP00127/17#39CeO ₂	5	0.4	0	0	0	Rb=1

【0197】

ルテニウム金属種触媒組成物M4、M5、及びM6の性能は、10バールの圧力での変換率に関して、低流速のアンモニア合成ガス（1ml未満/分）で高スループット装備で測定した。図3～5及び図10は、M4、M5及びM6の触媒配合物のRu触媒組成物のための、80時間超にわたるH₂のNH₃への変換率（%）に関する結果及びデータを提供する。

【0198】

別の実験では、ルテニウム金属種の触媒組成物M4、M5、及びM6も、100μm厚のPd膜を使用して、温度400、450、及び500で、圧力11バールで膜反応器で評価した（図6を参照のこと）。ルテニウム金属種触媒は、450でピーク合成速度（SR）を生成した。ルテニウム金属種触媒M4で得られたピーク合成速度（SR）と変換速度（CR）は、450でそれぞれ2.34×10⁻⁷mol/cm²/sと3.85%であった。これは、合成モード（SM）で17時間後でも、アンモニア合成で使用した場合のこれらの触媒の優れた触媒特性を示している。

【0199】

水素透過速度に対する膜の厚さの影響を調査するために、合成速度は、25μm厚の膜及び触媒としてのM4を使用して決定された。この厚さの膜での透過速度は、100μm厚の膜と比較して2倍以上であることがわかった。図9は、25μm（500）及び100μm（450）の膜の合成速度（SR）と変換速度（CR）を、担持されたルテニウ

ム種触媒組成物 M 4 と比較している。同様の C R を備えた 25 μ m 膜を使用すると、S R は 2 倍になる。25 μ m 膜で得られたピーク S R 及び C R は、500 でそれぞれ $4.33 \times 10^{-7} \text{ mol / cm}^2 / \text{s}$ と 3.13 % であった。25 μ m 膜での S R と圧力の間、そして C R には線形関係がある。この設定で、500 で、制御された合成条件下で 11 バールの圧力で測定された S R 及び C R は、それぞれ 0.58 と 0.75 であった。

【0200】

ピーク S R は、100 μ m 膜で 450 で観察された。25 μ m 膜でのこの傾向を調査するために、S R 及び C R を異なる温度で測定した。25 μ m 膜の場合、S R と C R は高温でプラトーになる傾向があることが判明した。100 μ m 膜と 25 μ m 膜の水素透過速度は、それぞれ 40 ml / 分と 80 ml / 分である。25 μ m 膜の場合に利用できる水素の量が多いと、解離と比較して、平衡がアンモニア形成に向かってよりシフトする。

10

【0201】

別の実験では、膜にわたる圧力と水素チャンバーへの水素の流速を調整することにより、より高い透過率を達成した。膜の厚さを 100 μ m から 25 μ m に変更すると、水素チャンバーへの水素流速（約 90 ml / 分）を変更することなく、透過率が 40 ml / 分から 80 ml / 分に向上した。例えば、500、かつ 11 バールの圧力で、入口水素流速を 150 ml / 分まで増やすことにより、透過率が 132 ml / 分に増加したことが判明した。別の例では、120 ml / 分の水素透過速度で達成されたピーク S R 及び C R は、500 及び 11 バールの圧力でそれぞれ $6.95 \times 10^{-7} \text{ mol / cm}^2 / \text{s}$ 及び 3.1 % であった。

20

【0202】

実施例 5：触媒の安定性

触媒の性能の安定性は重要な特性である。触媒組成物 M 4 は、25 μ m の Pd 膜上の膜反応器において、500、11 バール、N₂ フロー 200 ml / 分、H₂ 圧力速度 130 ml / 分で試験された。図 7 は、新しい触媒組成物とリサイクルされた触媒組成物の両方、及び Pd 膜を使用して、4 日間で $3 \times 10^{-7} \text{ mol / cm}^2 / \text{s}$ を超える合成速度（S R）を達成した触媒組成の安定した性質を示している。図 7 の M 4 触媒組成物は、同じ条件下で試験した場合、予想外に高い S R を示した。

【0203】

触媒組成物の経時的な繰り返し性能も評価した。長期性能の安定性は、様々な温度で 3 日以上行われた一連の触媒の分析によって調査した。図 4 は、3 サイクルにわたる、アンモニア触媒組成物 M 4 についての、H₂ の NH₃ への変換率（%）を提供する。図 5 は、アンモニア触媒組成物 M 7 についての、H₂ の NH₃ への変換率（%）を提供する。両方の触媒組成物は、400 から 500 にわたって安定していた。このように、触媒組成物 M 4 及び M 7 の両方は、3 サイクル後に 10 % を超える H₂ の NH₃ への変換率を維持し、M 4 は、M 7 と比較してより良好な繰り返し測定を提供する。それにもかかわらず、両方の触媒が安定していることが理解されよう。

30

【0204】

実施例 6：担体粒子サイズの影響

別の実験では、酸化物担体の粒子サイズが触媒 1 グラムあたりの水素変換率に及ぼす影響を調査した。図 10 a、10 b、及び 10 c は、10 % の Ru 触媒に 3 つの促進剤 B / C s / K を含めたデータをプロットする（0.3 : 0.3 : 0.3 比）。各ドットは単一の GC 分析ポイントであるため、経時的なパフォーマンスも示す。このデータは、5 μ m のセリアが同じ性能を持たないこと、つまり、50 nm と 5 μ m では桁違いの性能があることも示していた。

40

【0205】

実施例 7：担体物質の比較

別の実験では、触媒の性能に対する担体物質の異なる担体表面積の影響を調査した。より大きな表面積の物質及び / またはより多くの量の触媒及び促進剤が、さらに増強された性能を提供できることが見出された。追加の実験では、触媒の性能に対する様々な圧力の影

50

響の比較を調査した。圧力を増加させると、担体物質の性能が全体的な触媒性能の増加を示したことが見出された。

【0206】

実施例8：水素輸送促進物質

担持されたルテニウム金属種触媒組成物のアンモニア合成（SR）及び変換率（CR）は、さらなる添加剤を添加しなくても、驚くほど高いことが見出された。水素輸送促進剤種（例えば、Pd/PdO）などのさらなる添加剤を追加すると、ルテニウム触媒組成物のSR及びCRをさらに高めることができる（図11を参照のこと）。

【0207】

実施例9：膜反応器

以下の例では、指定された厚さのパラジウムのHSPM膜が反応器チャンバー内で組み立てられ、最大600の温度と膜全体の圧力差が約10バール～約30バールで反応器を操作できるようになった。膜にわたる典型的な圧力差は約10バールであった。

【0208】

ある実験では、使用した触媒はルテニウム金属種の触媒組成物であった。ルテニウム触媒組成物は、内容物を乳鉢及び乳棒と混合することによって、またはボールミル粉碎によって、インクビヒクル、例えばテルピネオールベースのビヒクルを用いてインクとして調製した。ルテニウム金属種の触媒インクは、5重量%のPdO（輸送促進剤種）を使用して調製した。固形分とインクの比率は50：50重量%であった。市販の不均一酸化鉄ベースのアンモニア合成触媒（150ミクロンのふるいでふるいにかけた）触媒粉末を膜の円形領域（直径20.5mm）に押し付け、続いて超音波処理によって膜を洗浄することにより、膜を表面粗面化した。次に、ルテニウム金属種の触媒インクを粗面にブラシコーティングし、真空オープンで乾燥させた。例えば、ルテニウム金属種触媒の典型的なローディングは、約0.07g～約0.12gの範囲であった。一例では、水素が合成チャンバーに供給されている間に炉が必要な温度に加熱され、固定ガスチャンバーの酸化を防ぐために不活性ガスとして窒素が水素チャンバーに供給されると、ルテニウム金属種触媒の還元が達成された。試料温度は4時間で達成されたが、触媒の還元はプロセス温度で15時間以上一晩続けた。両方のガスチャンバーは、還元中、大気圧で操作した。ルテニウム金属種の触媒還元が終了すると、ガスを交換した。例えば、水素は水素チャンバーに供給し、窒素は必要な流速で合成チャンバーに供給した。両方のチャンバーの圧力は、それぞれの背圧レギュレーターで調整した。2つのチャンバーで同じ圧力が維持され、水素の透過は主に2つのチャンバーの分圧差によって発生する。アンモニア合成速度は、反応器の合成チャンバーからの出口ガスを既知の容量（200ml）の0.05M硫酸溶液を通してバージし、前述のように、アンモニアプローブ（HACHアンモニアプローブ）を使用して1時間にわたって溶解したアンモニアのppmレベルを決定することによって測定した。アンモニア合成速度は、オンラインアンモニアガス分析器（Emerson）を使用したいくつかの実験でも測定された。一実施形態では、反応器内の制御された合成速度は、合成ガス（組成：75vol% H₂ / 25vol% N₂）を触媒上で合成チャンバーに流し、窒素をプロセス温度及び圧力で水素チャンバーに流すことによって測定した。合成ガスの流速は、他のチャンバーに浸透して戻る水素を考慮に入れて、浸透モード実験で観察された水素透過速度に対応する値に維持する。例えば、水素透過速度が35ml/分である場合、合成チャンバーへの合成ガスの流速は、93ml/分（70ml/分の水素に相当）に維持される。

10

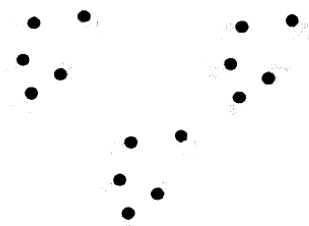
20

30

40

【図面】

【図 1 a】



酸化担担体物質（セリア）

Ru 金属種

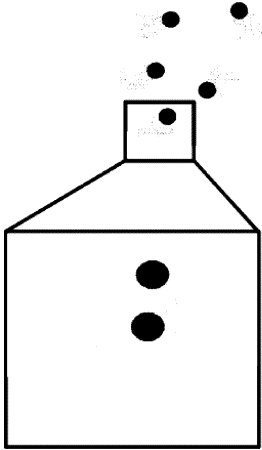
Cs 促進剤種

K 促進剤種

Ba 促進剤種

輸送促進剤種（Pd）

【図 1 b】



酸化担担体物質（セリア）

Ru 金属種

Cs 促進剤種

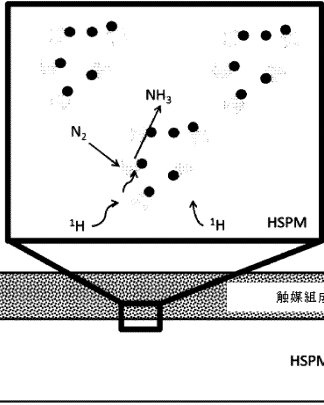
K 促進剤種

Ba 促進剤種

輸送促進剤種（Pd）

10

【図 1 c】



酸化担担体物質（セリア）

Ru 金属種

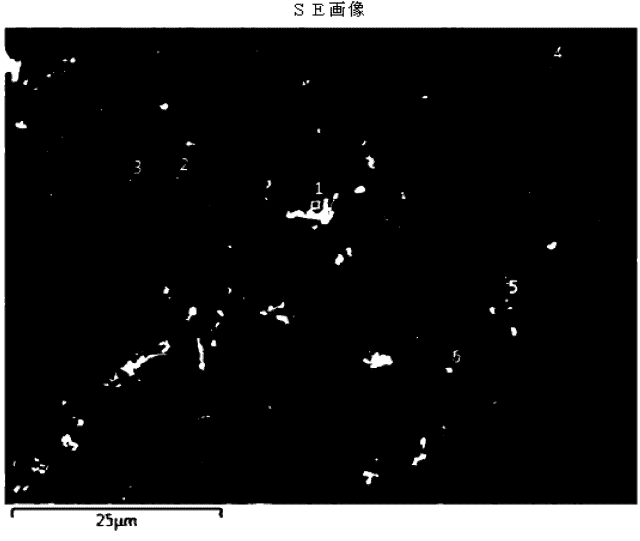
Cs 促進剤種

K 促進剤種

Ba 促進剤種

輸送促進剤種（Pd）

【図 2 a】



SEM 画像

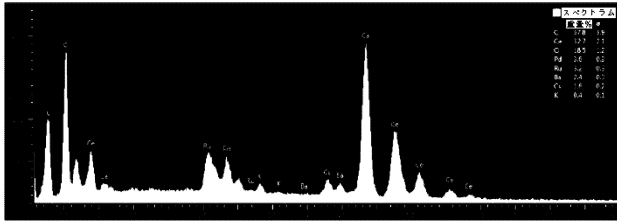
20

30

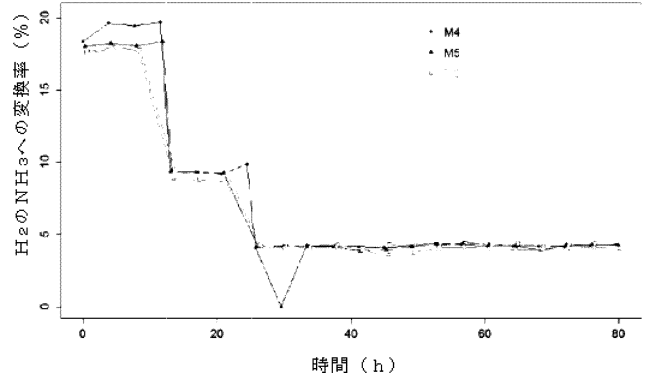
40

50

【図 2 b】

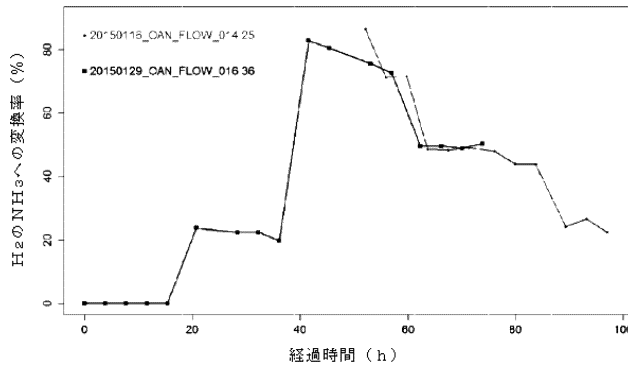


【図 3】

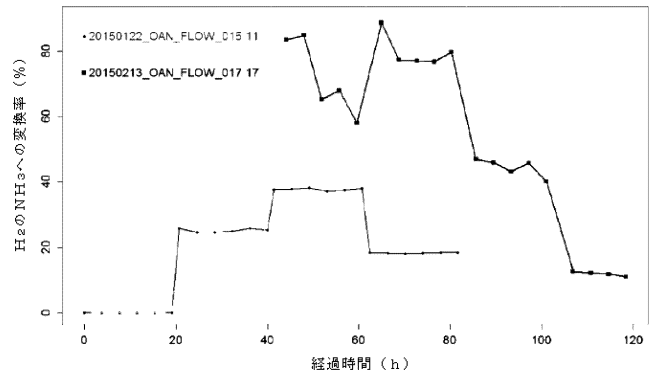


10

【図 4】

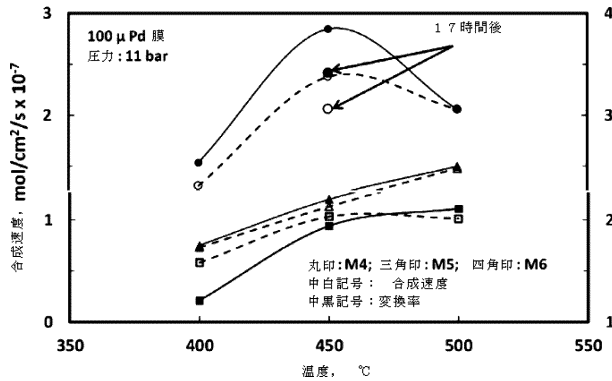


【図 5】

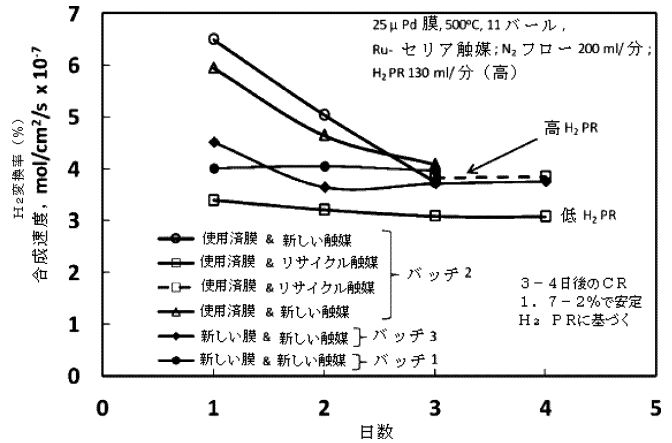


20

【図 6】



【図 7】



30

40

50

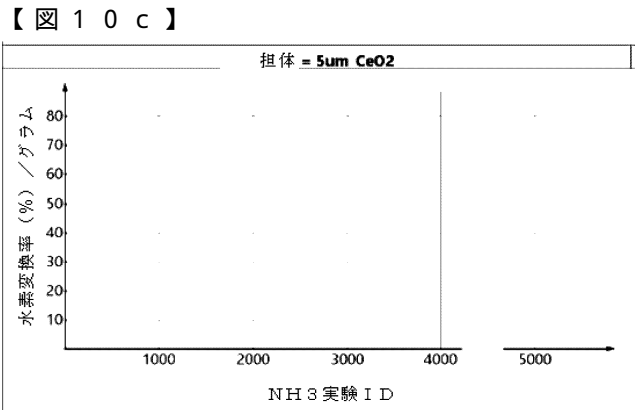
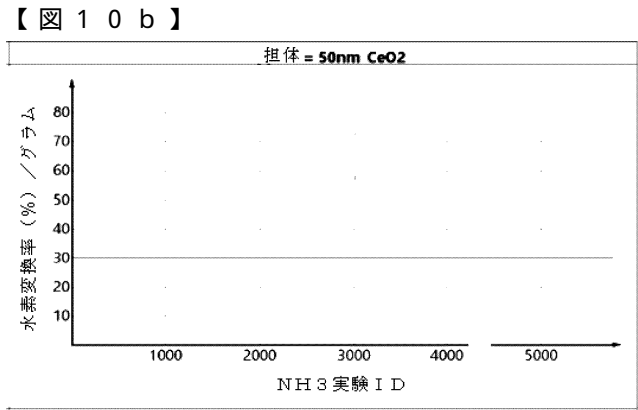
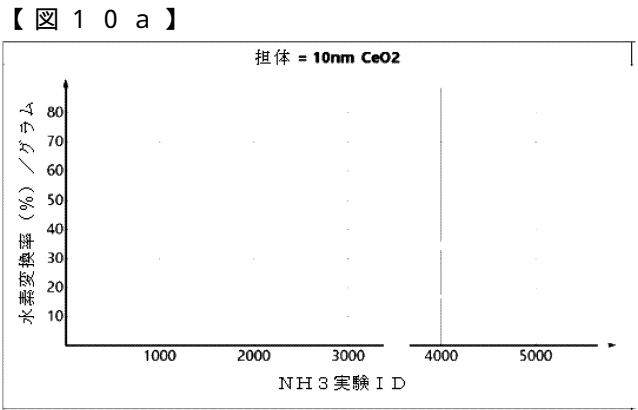
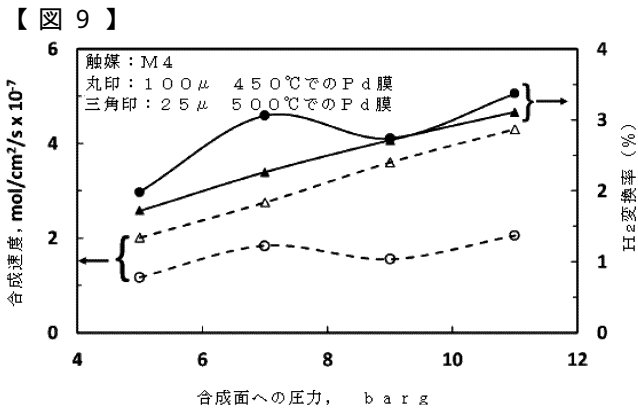
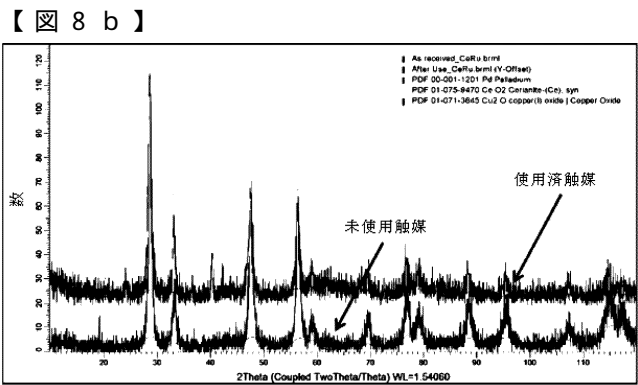
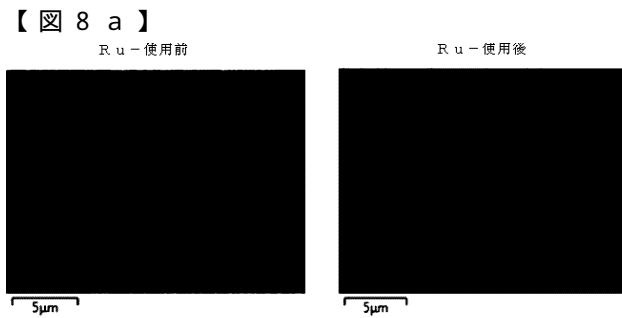
10

20

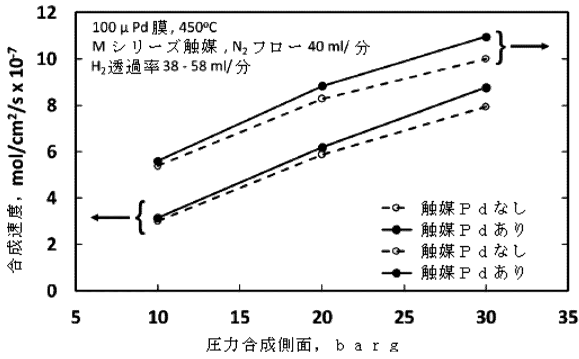
30

40

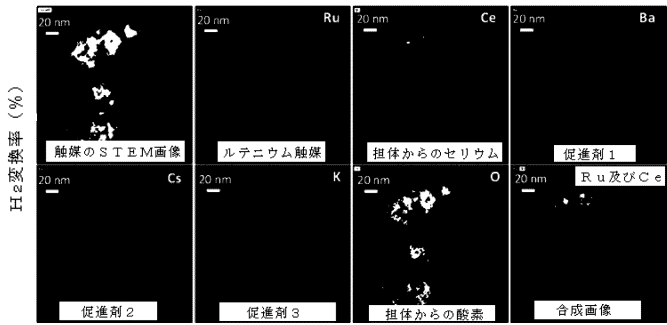
50



【図 1 1】



【図 1 2】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2020/050206
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 29/03 (2006.01) C01C 1/04 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)		
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)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
PATENW, CAPLUS, INSPEC, GOOGLE, GOOGLE SCHOLAR, ESPACENET: CPC/IPC marks (in applicable databases): B01J23/462, C01C1/0411, B01D69/145, B01D2255/1026, B01D2325/10, B01J2523/821, B01J2523/824 and related marks; keywords (hydrogen permeable, nitrogen permeable, membrane, HSPM, NSPM, ruthenium, catalyst, palladium, titanium, vanadium, zirconium, niobium, tantalum, ceria, ammonia synthesis, Haber-Bosch, lanthanum, la, rubidium, rb, yttrium, potassium, cs, caesium, cesium, ba, barium and like terms)		
Applicant and inventor names searched in CAPLUS and internal databases.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Documents are listed in the continuation of Box C	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 14 April 2020		Date of mailing of the international search report 14 April 2020
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaaustralia.gov.au		Authorised officer Alan Criddle AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. +61262832846

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		PCT/AU2020/050206
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/021501 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 19 February 2015 Abstract; pp 10, 16, 18, 19; Example 8; Claims 1, 28 & 29	1-27, 29-45
X	US 2016/0288114 A1 (WAY et al) 06 October 2016 Abstract; [0011], [0036], [0037], [0039], [0046] & [0120]	1-27, 29-45
X	IMAMURA, K. & KUBOTA, J. Electrochemical Membrane Cell for NH ₃ Synthesis from N ₂ and H ₂ O by Electrolysis at 200 to 250°C Using a Ru Catalyst, Hydrogen Permeable Pd Membrane and Phosphate-Based Electrolyte. Sustainable Energy Fuels. 2018, Vol. 2, pages 1278-1286. Abstract; Fig 1; p 1280, col 1	1-27, 29-45
X	US 6235677 B1 (MANZER et al) 22 May 2001 col 8, ln 13-41; Examples	1-27, 29-45
A	US 2004/0024274 A1 (BÖTTCHER et al) 05 February 2004	
A	WO 2018/104455 A2 (TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN et al) 14 June 2018	
A	ITOH, M et al. High Dependence for Reaction Pressure on Ru/(MgOCeO ₂)/Ag-Pd Ammonia Synthesis Membrane Reactor. Chem. Lett. 2005, Vol. 34, No. 8, pages 1104-1105.	
A	GB 1434176 A (INSTITUT NEFTEK-HIMICHESKOGO SINTEZA IMENI AV TOPCHIEVA AKADEMII NAUK SSSR) 05 May 1976	
<p>Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2019)</p>		

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2020/050206	
Information on patent family members			
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
WO 2015/021501 A1	19 February 2015	WO 2015021501 A1	19 Feb 2015
		AU 2014306355 A1	25 Feb 2016
		AU 2014306355 B2	29 Mar 2018
		CA 2920507 A1	19 Feb 2015
		CN 105579399 A	11 May 2016
		CN 105579399 B	12 Jun 2018
		EP 3033304 A1	22 Jun 2016
		JP 2016533882 A	04 Nov 2016
		JP 6534388 B2	26 Jun 2019
		KR 20160065086 A	08 Jun 2016
		US 2016193564 A1	07 Jul 2016
		US 9895652 B2	20 Feb 2018
US 2016/0288114 A1	06 October 2016	US 2016288114 A1	06 Oct 2016
		US 10159969 B2	25 Dec 2018
US 6235677 B1	22 May 2001	US 6235677 B1	22 May 2001
		AU 5572199 A	14 Mar 2000
		AU 746882 B2	02 May 2002
		AU 5681899 A	14 Mar 2000
		AU 757374 B2	20 Feb 2003
		AU 5575199 A	14 Mar 2000
		CA 2341174 A1	02 Mar 2000
		CA 2341175 A1	02 Mar 2000
		EP 1109622 A2	27 Jun 2001
		EP 1128905 A1	05 Sep 2001
		US 6319872 B1	20 Nov 2001
		US 2001007879 A1	12 Jul 2001
		US 6353035 B2	05 Mar 2002
		US 2002052289 A1	02 May 2002
		US 6476085 B2	05 Nov 2002
		WO 0010698 A2	02 Mar 2000
		WO 0010704 A1	02 Mar 2000
		WO 0010705 A1	02 Mar 2000
		ZA 200101413 B	21 Aug 2001
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001. Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2019)			

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.	
Information on patent family members		PCT/AU2020/050206	
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
US 2004/0024274 A1	05 February 2004	US 2004024274 A1	05 Feb 2004
		AU 1822202 A	22 Apr 2002
		CN 1469851 A	21 Jan 2004
		DE 10050709 A1	25 Apr 2002
		EP 1330422 A2	30 Jul 2003
		IN 534CH2003 A	15 Apr 2005
		JP 2004529068 A	24 Sep 2004
		KR 20030040533 A	22 May 2003
		MX PA03002847 A	19 Jun 2003
		PL 366054 A1	24 Jan 2005
		RU 2003113962 A	27 Nov 2004
		WO 0230851 A2	18 Apr 2002
WO 2018/104455 A2	14 June 2018	WO 2018104455 A2	14 Jun 2018
		BR 112019011707 A2	15 Oct 2019
		CN 110325265 A	11 Oct 2019
		EP 3551322 A2	16 Oct 2019
		JP 2020500705 A	16 Jan 2020
GB 1434176 A	05 May 1976	GB 1434176 A	05 May 1976
		BE 817113 A	02 Jan 1975
		DE 2431510 A1	19 Feb 1976
		DE 2431510 B2	25 Sep 1980
		FR 2277059 A1	30 Jan 1976
		FR 2277059 B1	24 Nov 1978
		IT 1019680 B	30 Nov 1977
		JP S5126845 A	05 Mar 1976
		JP S5324938 B2	24 Jul 1978
		NL 7408819 A	05 Jan 1976
		NL 158472 B	15 Nov 1978
		US 3949011 A	06 Apr 1976
End of Annex			
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001. Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2019)			

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,
TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

トラリアン キャピタル テリトリー , アクトン , クルーニーズ ロス ストリート , コモンウェルス
サイエンティフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション内

(72)発明者 ケネディ , ダニエル フランシス

オーストラリア連邦 , 3 1 5 0 ビクトリア州 , グレン ウェイバリー , ケンブリッジ ドライブ
2 / 7

(72)発明者 クルカルニ , アニルッダ ピラモド

オーストラリア連邦 , 2 6 0 1 オーストラリアン キャピタル テリトリー , アクトン , クルーニ
ーズ ロス ストリート , コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサ
ーチ オーガナイゼーション内

(72)発明者 アレクサンダー , デイヴィッド

オーストラリア連邦 , 2 6 0 1 オーストラリアン キャピタル テリトリー , アクトン , クルーニ
ーズ ロス ストリート , コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサ
ーチ オーガナイゼーション内

(72)発明者 ファム , コア

オーストラリア連邦 , 2 6 0 1 オーストラリアン キャピタル テリトリー , アクトン , クルーニ
ーズ ロス ストリート , コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサ
ーチ オーガナイゼーション内

(72)発明者 ボール , ギャリー マーク

オーストラリア連邦 , 2 6 0 1 オーストラリアン キャピタル テリトリー , アクトン , クルーニ
ーズ ロス ストリート , コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサ
ーチ オーガナイゼーション内

F ターム (参考)

4G169 AA03 AA08 BA01A BA02A BA04A BA05A BA06A BA06B BA26C BB02A
BB04A BB04B BB05C BB06A BB06B BB12C BC03A BC03B BC05A BC06A BC06B
BC13A BC13B BC40A BC42A BC43A BC43B BC44A BC56A BC58A BC59A BC60A
BC66A BC67A BC68A BC70A BC70B BC72A BC72B BC73A BC75A BD03A BE42C
CB82 DA06 EA08 EB18X EB19 EC25 FB14 FB15 FB19 FB31 FB57
FB58 FC04 FC08 FC10