

(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  
2022年2月10日(10.02.2022)



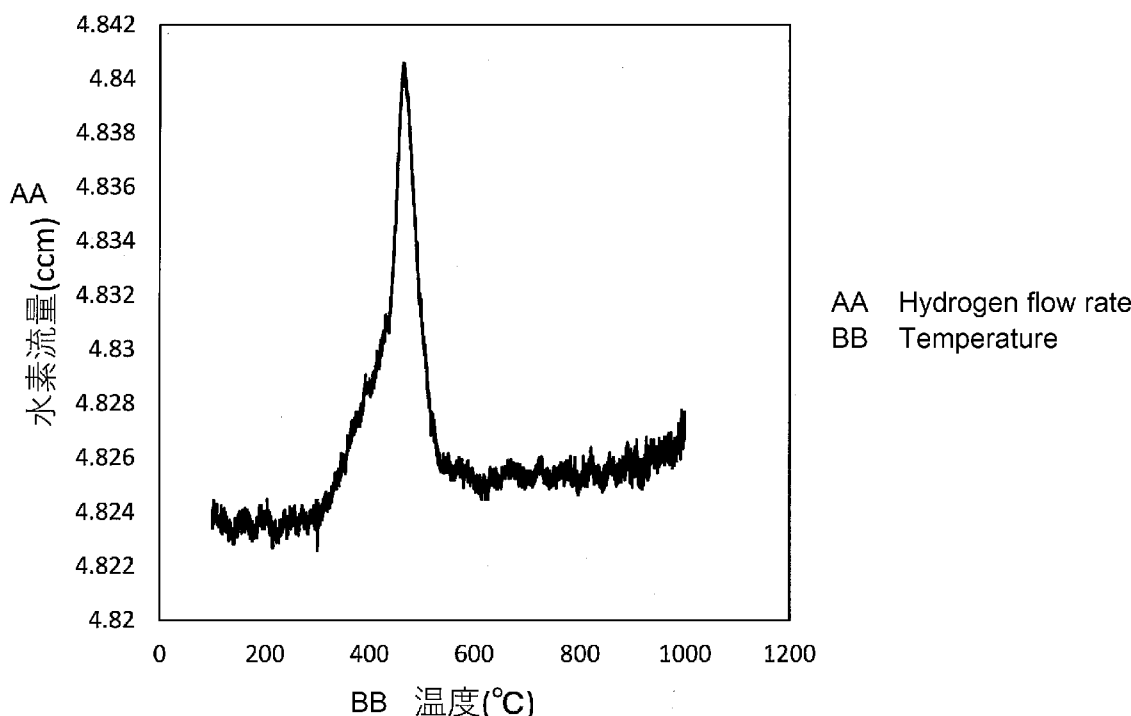
(10) 国際公開番号

**WO 2022/030603 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B01J 23/656* (2006.01) *C01C 1/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/029211
- (22) 国際出願日: 2021年8月5日(05.08.2021)
- (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 2020-133051 2020年8月5日(05.08.2020) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 小川 敬也(OGAWA Takaya); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 石原 慶一(ISHIHARA Keiichi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 鳥居 和真(TORII Kazuma); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 奥村 英之(OKUMURA Hideyuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一(KAMADA Koichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).

(54) Title: AMMONIA SYNTHESIS COMPOSITE CATALYST, AND METHOD FOR MANUFACTURING AMMONIA

(54) 発明の名称: アンモニア合成複合触媒及びアンモニアの製造方法



(57) Abstract: The ammonia synthesis composite catalyst provided by the present invention comprises a catalyst that exhibits catalytic activity in synthesis of ammonia, and a carrier that carries the catalyst. The carrier contains a hydrogen-occluding material. The hydrogen-occluding material is, e.g., a hydrogen-occluding metal. The hydrogen-occluding metal is, e.g., a hydrogen-occluding alloy. The hydrogen-occluding alloy is, e.g., a solid solution. The hydrogen-occluding alloy is, e.g., a Ti-Mn-based alloy. The catalyst includes, e.g., a transition metal. The transition metal is, e.g., at least one

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, 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, NI, 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.

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

---

selected from the group consisting of Ru, Co, Ni, Fe, Mn, V, and Ti.

(57) 要約: 提供されるアンモニア合成触媒は、アンモニアの合成に触媒活性を示す触媒と、上記触媒を担持する担体とを備える複合触媒である。担体は水素吸蔵材料を含む。水素吸蔵材料は、例えば、水素吸蔵金属である。水素吸蔵金属は、例えば、水素吸蔵合金である。水素吸蔵合金は、例えば、固溶体である。水素吸蔵合金は、例えば、Ti-Mn系合金である。触媒は、例えば、遷移金属を含む。遷移金属は、例えば、Ru、Co、Ni、Fe、Mn、V及びTiからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

## 明 細 書

### 発明の名称： アンモニア合成複合触媒及びアンモニアの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、アンモニア合成複合触媒及びアンモニアの製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) は、人工肥料等の各種製品の窒素源として不可欠であり、水素キャリアとしても注目されている。しかし、原料である窒素 ( $\text{N}_2$ ) は、強固な三重結合を持つ極めて安定な物質である。このため、アンモニアの合成には、高温高压条件を必須とするハーバーボッシュ法による製造が、当該製法の発明から100年以上を経過した現在においても、量産技術として利用され続けている。高温高压条件の維持には莫大なエネルギーが必要であることもあって、上記条件の緩和を目的として、種々のアンモニア合成触媒の開発が進められている。特許文献1には、セリア及びマグネシアを含む担体にルテニウムが担持されたアンモニア合成複合触媒が開示されている。

#### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-231229号公報

#### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、新規なアンモニア合成触媒の提供を目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、  
アンモニアの合成に触媒活性を示す触媒と、  
前記触媒を担持する担体と、を備え、  
前記担体は水素吸蔵材料を含む、アンモニア合成複合触媒、  
を提供する。

[0006] 別の側面から見て、本発明は、

水素及び窒素を含む気体をアンモニア合成触媒に接触させてアンモニアを合成することを含み、

前記アンモニア合成触媒が、上記本発明のアンモニア合成複合触媒である、アンモニアの製造方法、  
を提供する。

### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、新規なアンモニア合成触媒が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施例で作製した複合触媒の水素吸蔵能を示すグラフである。

[図2]図2は、実施例で作製した複合触媒について、アンモニア合成反応におけるアレニウスプロットを示すグラフである。

[図3]図3は、実施例で作製した複合触媒の水素吸蔵能を示すグラフである。

[図4]図4は、実施例で作製した複合触媒について、アンモニア合成反応におけるアレニウスプロットを示すグラフである。

[図5]図5は、実施例で作製した複合触媒の水素吸蔵能を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例で作製した複合触媒について、アンモニア合成反応におけるアレニウスプロットを示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0010] [アンモニア合成複合触媒]

触媒の担体の選択に際しては、触媒への電子供与性又は電子吸引性による活性化エネルギーの低下が重視されることがある。例えば、アンモニア合成触媒では、電子供与性の担体を用いることにより、アンモニアの合成反応の活性化エネルギーが低下することが期待できる。これに対し、本発明者らは、担体の水素吸蔵能により活性化エネルギーを低減させることを着想し、本発明を完成させた。

[0011] 即ち、本実施形態のアンモニア合成複合触媒は、

アンモニアの合成に触媒活性を示す触媒と、

前記触媒を担持する担体と、を備え、

前記担体は水素吸蔵材料を含む。

[0012] 水素吸蔵材料は、触媒の近傍における水素の過不足を防ぎ、合成反応の活性化エネルギーを低下させていると推定される。

[0013] (担体)

担体は水素吸蔵材料を含む。水素吸蔵材料は、担体の主成分であってもよい。本明細書において主成分とは、含有量の最も大きな成分を意味する。担体における水素吸蔵材料の含有率は、例えば50質量%以上であり、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、更には99質量%以上であってもよい。担体は、水素吸蔵材料から構成されてもよい。水素吸蔵材料の例は、水素吸蔵金属、水素吸蔵金属の酸化物及び金属有機構造体 (Metal Organic Frameworks; MOF) である。水素吸蔵金属の酸化物の例は、ゼオライトである。別の側面から見て、水素吸蔵材料は、MOF及びゼオライトのような多孔質材料であってもよい。ただし、水素吸蔵材料は、気体の水素を貯蔵及び放出しうる材料である限り、上記例に限定されない。水素吸蔵材料の好ましい一例では、気体状の水素に比べて水素を高密度に貯蔵できると共に、貯蔵した水素を放出できる。水素吸蔵材料は、液体水素の密度 (例えば、20ケルビンにおける密度  $70.8 \text{ kg/m}^3$ ) の  $1/3$  以上あるいは  $1/2$  以上の密度で水素を貯蔵できると共に、貯蔵した水素を放出できる材料であってもよく、液体水素の密度以上、さらには2倍以上の密度で水素を貯蔵できると共に、貯蔵した水素を放出できる材料であってもよい。

[0014] 水素吸蔵材料は、水素吸蔵金属であってもよい。水素吸蔵金属は、合成反応の活性化エネルギーの低減に特に適している。本明細書において水素吸蔵金属とは、0℃から300℃の温度範囲における最大の水素吸蔵量が、日本産業規格 (旧日本工業規格; JIS) H7003に定められた水素対金属の原子数比  $H/M$  により表示して、0.01以上の金属を意味する。水素吸蔵

金属の比 $H/M$ は、0.05以上、0.1以上、更には0.5以上であってもよい。比 $H/M$ による水素吸蔵量は、JIS H7201に定められた容量法（ジーベルツ法）により測定して得た圧力－組成等温線（PCT線）から求めることができ、具体的には、 $x$ 軸を比 $H/M$ とし、 $y$ 軸を水素圧力とするPCT線上における水素圧力5 MPaのポイントの当該 $x$ 軸の値を上記水素吸蔵量と定めることができる。水素吸蔵金属の最大の水素吸蔵量は、25℃、50℃、100℃、150℃、200℃又は250℃から300℃の温度範囲において、比 $H/M$ により表示して、0.01以上、0.05以上、0.1以上、更には0.5以上であってもよい。

[0015] 水素吸蔵金属の仕事関数 $W$ は、3.5 eVを超えてもよく、3.6 eV以上、3.7 eV以上、3.7 eV超、3.8 eV以上、更には4.0 eV以上であってもよい。換言すれば、水素吸蔵金属は、触媒に対して電子供与性を有していなくてもよい。水素吸蔵金属が電子供与性を有しない場合、触媒と水素との過度の結合が抑制され、触媒に対する水素の過不足を防ぐのにより適切な状態となりうる。

[0016] 水素吸蔵金属は、2族元素、例えばMg、を実質的に含まなくてもよい。水素吸蔵金属は、2族元素、3族元素及びランタノイドを実質的に含まなくてもよい。本明細書において実質的に含まないとは、1原子%以下、好ましくは0.5原子%以下、より好ましくは0.1原子%以下の含有量であることを意味する。

[0017] 水素吸蔵金属は、1族元素を実質的に含まなくてもよい。

[0018] 水素吸蔵金属は、金属元素を1種のみ含んでいても、2種以上含んでいてもよい。水素吸蔵金属は、水素吸蔵合金であってもよい。本明細書において水素吸蔵合金とは、0℃から300℃の温度範囲における最大の水素吸蔵量が、上記比 $H/M$ により表示して、0.01以上の合金を意味する。水素吸蔵合金の比 $H/M$ は、0.05以上、0.1以上、更には0.5以上であってもよい。水素吸蔵合金の最大の水素吸蔵量は、25℃、50℃、100℃、150℃、200℃又は250℃から300℃の温度範囲において、比 $H$

／Mにより表示して、0.01以上、0.05以上、0.1以上、更には0.5以上であってもよい。合金は、2種以上の金属元素を含む。水素吸蔵金属、特に、1種の金属元素から構成される金属、は、水素を吸蔵した水素化物の状態であってもよい。

[0019] 1種の金属元素から構成される水素吸蔵金属の例は、チタン（Ti）及びジルコニウム（Zr）である。

[0020] 担体は、Ti、Zr、TiH<sub>2</sub>及びZrH<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。

[0021] 水素吸蔵合金は、例えば、水素との結合性が相対的に高い金属元素と、相対的に低い金属元素とを含む。結合性が相対的に高い金属元素の例は、2族元素、3族元素、ランタノイド、アクチノイド、4族元素、5族元素及びパラジウム（Pd）である。2族元素の例は、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）及びバリウム（Ba）である。3族元素の例は、スカンジウム（Sc）及びイットリウム（Y）である。ランタノイドの例は、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、サマリウム（Sm）、テルビウム（Tb）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）及びルテチウム（Lu）である。4族元素の例は、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）及びハフニウム（Hf）である。5族元素の例は、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）及びタンタル（Ta）である。アクチノイドの例は、トリウム（Th）である。水素との結合性が相対的に高い金属元素は、Mg、Ca、ランタノイド、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th及びPdからなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。水素との結合性が相対的に低い金属元素の例は、6族から15族の元素であり、6族から14族の元素、更には6族から13族の元素であってもよい。水素との結合性が相対的に低い金属元素からは、半金属元素が除かれてもよい。除かれうる半金属元素は、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）及びビスマス（Bi）からなる群から選ばれる少なくとも1種である。水素との結

合性が相対的に低い金属元素の例は、クロム（C r）、マンガン（M n）、鉄（F e）、コバルト（C o）、ニッケル（N i）、銅（C u）、アルミニウム（A l）、ガリウム（G a）、ケイ素（S i）、ゲルマニウム（G e）、スズ（S n）、鉛（P b）、アンチモン（S b）及びビスマス（B i）からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、C r、M n、F e、C o、N i、C u及びA lからなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。水素吸蔵合金は、水素との結合性が相対的に高い金属元素を2種以上含んでもよいし、結合性が相対的に低い金属元素を2種以上含んでもよい。

[0022] 水素吸蔵合金は、T i系、V系、M g系、C a系及びP d系からなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。T i系の水素吸蔵合金は、T iと、Z r、V、C r、M n、F e、C o、N i及びC uからなる群から選ばれる少なくとも1種と、を含んでもよい。V系の水素吸蔵合金は、Vと、T i、Z r、C r、M n、F e、C o、N i及びC uからなる群から選ばれる少なくとも1種と、を含んでもよい。M g系の水素吸蔵合金は、M gと、N i、C o及びA lからなる群から選ばれる少なくとも1種と、を含んでもよい。C a系の水素吸蔵合金は、C aと、N i、C o及びA lからなる群から選ばれる少なくとも1種と、を含んでもよい。P d系の水素吸蔵合金は、P dと、M g、C a及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種と、を含んでもよい。

[0023] 水素吸蔵合金は、例えば、A B型、A B<sub>2</sub>型、A B<sub>5</sub>型、A<sub>2</sub>B型及びA<sub>5</sub>B<sub>3</sub>型からなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。A B型及びA B<sub>2</sub>型の水素吸蔵合金は、T i、M n、Z r及びN iからなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。A B<sub>5</sub>型の水素吸蔵合金は、M g、C a、S c、Y、ランタノイド、N b、Z r、N i、C o及びA lからなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。A<sub>2</sub>B型の水素吸蔵合金は、M g及びC aからなる群から選ばれる少なくとも1種と、N i、C o及びA lからなる群から選ばれる少なくとも1種とを含んでもよい。A<sub>5</sub>B<sub>3</sub>型の水素

吸蔵合金は、S c、Z r、H f、V、N b、T a、ランタノイド及びT hからなる群から選ばれる少なくとも1種と、A l、G a、S i、G e、S n、P b、S b及びB iからなる群から選ばれる少なくとも1種とを含んでいてもよい。A<sub>5</sub>B<sub>3</sub>型の水素吸蔵合金の例は、Z r<sub>5</sub>P b<sub>3</sub>、Z r<sub>5</sub>S n<sub>3</sub>、T i<sub>5</sub>G e<sub>3</sub>である。

[0024] 水素吸蔵合金は、体心立方格子構造（B C C構造）及び六方最密構造からなる群から選ばれる少なくとも1種の結晶構造を有していてもよい。六方最密構造は、ラーベス相であってもよい。ラーベス相は、C 1 4型、C 1 5型及びC 3 6型からなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。六方最密構造、例えばラーベス相、を結晶構造として有する水素吸蔵合金の例は、A B<sub>2</sub>型水素吸蔵合金である。

[0025] 水素吸蔵合金は、固溶体及び金属間化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよく、固溶体であってもよい。

[0026] 水素吸蔵合金のより具体的な例は、T i－M n系合金、T i－F e系合金及びA<sub>5</sub>B<sub>3</sub>型の金属間化合物である。A<sub>5</sub>B<sub>3</sub>型の金属間化合物の例は、Z r<sub>5</sub>P b<sub>3</sub>、Z r<sub>5</sub>S n<sub>3</sub>、T i<sub>5</sub>G e<sub>3</sub>である。

[0027] T i－M n系合金は、二元系であっても、三元系であっても、四元系以上の多元系であってもよい。T i－M n合金は、T i M n V三元合金であってもよい。なお、本明細書において、A－B系合金の表示は、金属A及び金属Bの含有量の合計が50原子%以上であることを意味する。例えば、T i－M n系合金は、T i及びM nの含有量の合計が50原子%以上である合金を意味する。A－B系合金における金属A及び金属Bの含有量の合計は、60原子%以上、70原子%以上、更には80原子%以上であってもよい。なお、T i－M n系合金をはじめとする合金は、固溶体であってもよい。T i M n V三元合金におけるT i、M n及びVの含有量の合計は、例えば、55原子%以上、65原子%以上、75原子%以上、更には85原子%以上であってもよい。

[0028] 水素吸蔵金属において、非金属元素、典型的には水素、窒素、酸素、硫黄

及びハロゲンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、の含有量の合計は10原子%未満であってもよく、5原子%以下、3原子%以下、1原子%以下、更には0.5原子%以下であってもよい。ハロゲンの例は、フッ素、塩素及び臭素である。ただし、水素の含有量は、水素を吸蔵していないときの原子数を基準とする。

[0029] 水素吸蔵金属と触媒とは、異なってもよい。また、水素吸蔵金属に含まれる金属元素と、触媒に含まれる金属元素とは、異なってもよい。

[0030] 担体は、通常、粒子状である。担体の平均粒子径は、例えば0.01~500 $\mu\text{m}$ であり、0.1~100 $\mu\text{m}$ であってもよい。ただし、担体の形状及び平均粒子径は、触媒の担持によってアンモニア合成複合触媒として機能する限り、上記例に限定されない。本明細書における平均粒子径は、レーザー回折法による粒度分布測定により得た累積粒度分布（体積基準）における50%粒子径（D50）を意味する。

[0031] 担体に含まれる水素吸蔵材料（特に水素吸蔵金属）の水素との親和性（結合の親和性）は、触媒（特に触媒に含まれる遷移金属）の水素との親和性に比べて高くてもよい。この態様は、合成反応の活性化エネルギーの低減に特に適している。水素との親和性は、量子化学計算により見積もることができる。例えば、TiMnV三元合金等のTi-Mn系合金、並びにTi及びZrの水素との親和性は、Ruの水素との親和性に比べて高い。量子化学計算の一例では、第一原理計算プログラムのVienna Ab initio Simulation Package (VASP) を用いたDensity Functional Theory (DFT) 計算によって、水素との親和性に対応する安定化エネルギー（例えば、触媒について水素の吸着エネルギー、担体について水素の吸蔵エネルギー）を求める。汎関数及び基底関数には、それぞれ、例えば、Generalized Gradient Approximation-Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) 及びProjector Augmented Wave method (PAW法) を用いることができる。Materials project推奨の基底関数を使うことも可能である。

[0032] 水素吸蔵材料は、アンモニアの合成に触媒活性を示さない材料であっても

よい。

[0033] (触媒)

担体に担持される触媒は、アンモニアの合成に触媒活性を示す。触媒における窒素 ( $N_2$ ) の吸着エネルギーは、 $-3.0 \sim 1 \text{ eV}$ 、 $-2.5 \sim 0.5 \text{ eV}$ 、更には $-2.0 \sim 0.25 \text{ eV}$ であってもよい。窒素の吸着エネルギーが上記範囲にある触媒は、良好な触媒活性を示す。

[0034] 触媒は、例えば、遷移金属を含む。遷移金属は、触媒の主成分であってもよい。触媒は、遷移金属から構成されてもよい。

[0035] 遷移金属の例は、Ru、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、V、Zr、Nb及びTiからなる群から選ばれる少なくとも1種である。遷移金属は、Ru、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、Mo、W、V及びNbからなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよく、Ru、Co、Ni及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよく、Ruであってもよい。

[0036] 触媒は、通常、粒子状である。触媒の平均粒子径は、例えば $1 \sim 500 \text{ nm}$ であり、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ であってもよい。ただし、触媒の形状及び平均粒子径は、担体に担持されうる限り、上記例に限定されない。

[0037] (アンモニア合成複合触媒)

アンモニア合成複合触媒における触媒の担持量は、担体と触媒との組み合わせにより異なるが、例えば $0.1 \sim 96 \text{ 質量\%}$ であり、 $1 \sim 70 \text{ 質量\%}$ 、 $1 \sim 50 \text{ 質量\%}$ 、 $1 \sim 30 \text{ 質量\%}$ 、 $1 \sim 20 \text{ 質量\%}$ 、 $1 \sim 10 \text{ 質量\%}$ 、更には $2 \sim 7 \text{ 質量\%}$ であってもよい。

[0038] アンモニア合成複合触媒は、上記担体及び触媒以外の他の物質を含んでもよい。他の物質の例は、触媒活性を向上させる助触媒及び添加剤である。助触媒及び添加剤は、電子供与性を有していてもよい。電子供与性を有する物質の仕事関数は、 $3.7 \text{ eV}$ 以下、 $3.5 \text{ eV}$ 以下、 $3.3 \text{ eV}$ 以下、更には $3.0 \text{ eV}$ 以下であってもよい。助触媒及び添加剤の例は、2族元素、3族元素及びランタノイドでありBa、カリウム (K)、セシウム (Cs)

）及びナトリウム（Na）である。

[0039] [アンモニア合成複合触媒の製造方法]

本実施形態のアンモニア合成複合触媒は、例えば、以下の方法により製造できる。ただし、触媒の製法は、下記の例に限定されない。

[0040] （担体の作製）

担体は、例えば、水素吸蔵能を有する材料（水素吸蔵金属等）を選択して作製できる。水素吸蔵合金である担体は、例えば、2種以上の金属元素を混合及び熔融して水素吸蔵合金を形成する一般的な手法により作製できる。熔融固化の後に、水素吸蔵合金の結晶構造を調整する等を目的として、熱処理を実施してもよい。市販の水素吸蔵材料、水素吸蔵金属あるいは水素吸蔵合金を担体に使用することもできる。担体の平均粒子径は、公知の粉碎方法により調整できる。ただし、担体の作製方法は上記例に限定されない。

[0041] （触媒の担持）

触媒の担持は、例えば、遷移金属の化合物の溶液に担体を含浸させた後、溶液の溶媒を除去することで実施できる（含浸法）。遷移金属がRuである場合、化合物の例は $C_{12}O_{12}Ru_3$ 及びルテニウム（III）アセチルアセトナートである。ただし、化合物は、上記例に限定されない。また、遷移金属の種類に応じて、含浸法において使用されうる公知の化合物を利用できる。溶媒の除去は、例えば加熱により実施できる。加熱には、減圧を併用してもよい。ただし、触媒の担持方法は、上記例に限定されない。触媒の種類に応じて、公知の担持方法（例えば、固体の触媒を減圧及び加熱下にて担持する方法）を採用できる。担体に対する触媒の担持により、アンモニア合成複合触媒が得られる。

[0042] [アンモニアの製造方法]

本実施形態のアンモニアの製造方法は、水素及び窒素を含む気体をアンモニア合成触媒に接触させてアンモニアを合成することを含む。アンモニア合成触媒は、上述した本実施形態の複合触媒である。

[0043] 原料となる気体（原料ガス）は、水素及び窒素を化学量論比で含んでいて

もよい。また、必要に応じて、水素及び窒素以外の気体種を含んでいてもよい。

[0044] 原料ガスとアンモニア合成複合触媒との接触は、公知のアンモニア合成装置及び設備により実施できる。

[0045] アンモニア合成の温度は、例えば50～500℃であり、250～500℃、更には250～400℃であってもよい。アンモニア合成の圧力は、例えば0.1～10MPaであり、1～5MPaであってもよい。

### 実施例

[0046] 以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明する。本発明は、以下に示す具体的な態様に限定されない。

[0047] (実施例1)

$C_{12}O_{12}Ru_3$  (東京化成工業製) 0.126gをペンタン (ナカライテスク製) 500mLに投入し、加熱して溶融させ、 $C_{12}O_{12}Ru_3$ のペンタン溶液を得た。次に、市販のTiMnV三元合金 (シグマアルドリッチジャパン製、 $Ti_{51}Mn_{29}V_{20}$ ) 5.94gを乳鉢により砕いて粉末とした後、上記溶液に投入し、約4時間の加熱によりペンタンを全て蒸発させて、TiMnV三元合金の担体にRu粒子が担持された触媒 (担持量1質量%)を得た。なお、用いたTiMnV三元合金は、固溶体であった。用いたTiMnV三元合金について、0℃から300℃の温度範囲における最大の水素吸蔵量は、上記比H/Mにより表示して、0.1以上である。また、Ti、Mn及びVの仕事関数は、それぞれ、4.3eV、4.1eV及び4.3eVである。

[0048] 得られた触媒の水素吸蔵能を、加熱発生ガス分析 (TPD) により、以下のように評価した。水素及びアルゴンの混合ガス (水素濃度9.73体積%)を連続して供給できる容器に触媒0.104gを収容し、TPD装置 (島津製作所製、AutoChem II 2920) に接続して、上記混合ガス50ccmを60分間、容器内に流し続けた (前処理)。混合ガスに含まれる水素ガスの流量は4.865ccmであった。前処理の後、上記混合ガスを流しながら、(1) 100℃から300℃まで昇温速度10℃/分で加熱、(2) 300

℃で1時間保持、(3) 300℃から1000℃まで昇温速度10℃/分で加熱、(4) 1000℃で0.5時間保持、(5) 100℃まで降温速度20℃/分で冷却のサイクルで容器を加熱及び冷却して、その間、容器から排出されるガスに含まれる水素の流量を連続して測定した。サイクルは3回繰り返した。100℃から1000℃まで加熱する際の当該流量の測定結果を図1に示す。図1に示すように、容器から排出される水素の流量は、容器に流す水素の流量に比べて大きく、これにより、触媒が、降温時に水素を吸蔵すると共に昇温時に水素を放出すること、換言すれば、水素吸蔵能を有することが確認された。Ruは水素吸蔵能を有さないため、確認された水素吸蔵能は、担体であるTiMnV三元合金によるものと考えられた。また、アンモニアの合成反応が進行する350～500℃の温度域において、容器から排出される水素の流量の増加が観察された。これは、当該温度域において、触媒からの水素の吸蔵及び放出が繰り返し生じていることに起因すると考えられた。

[0049] 次に、得られた触媒を用いてアンモニア合成反応を進行させ、アレニウスプロットにより、当該触媒によるアンモニア合成反応の活性化エネルギーを算出した。アンモニア合成反応及びアレニウスプロットの作成は、次のように実施した。反応管に触媒1.00gを収容して、340～420℃に加熱した。加熱が完了した後、水素及び窒素の混合ガス（水素流量90ccm、窒素流量30ccm、水素及び窒素の混合比は化学量論比）を容器に流し込み、アンモニアの合成反応を進行させた。各反応温度Tにおいて生成したアンモニアの量を同定し、同定した量及び反応温度に基づいてアレニウスプロットを作成した。作成したアレニウスプロットを図2に示す。図2のプロットのx軸は絶対温度により表示した反応温度Tの逆数であり、y軸は、反応定数k（単位： $\mu\text{mol}/\text{g}/\text{時間}$ ）の自然対数である。生成したアンモニアの量は、容器から排出されたガスを硫酸水溶液（濃度0.005mol/L）にバブリングさせ、バブリング後の硫酸水溶液に対してイオンクロマトグラフィによる評価を実施して同定した。アレニウスプロットから算出した

活性化エネルギーは  $64 \text{ kJ/mol}$  であり、Ruのみを触媒に用いた場合の活性化エネルギー ( $137 \text{ kJ/mol}$ ) に比べて、凡そ半分の値を達成できた。

[0050] (実施例2)

TiMnV三元合金として  $\text{Ti}_{29}\text{Mn}_{51}\text{V}_{14}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zr})_6$  (シグマアルドリッチ製) を用いると共に、 $\text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{Ru}_3$  のペンタン溶液の代わりにルテニウム (III) アセチルアセトナートのペンタン溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、TiMnV三元合金の担体にRu粒子が担持された触媒 (担持量1質量%、3質量%、5質量%及び10質量%) を得た。Ru粒子の担持量は、ペンタン溶液の量を変化させることで変更した。なお、用いたTiMnV三元合金は、固溶体であった。用いたTiMnV三元合金について、 $0^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  の温度範囲における最大の水素吸蔵量は、上記比  $H/M$  により表示して、0.1以上である。Fe、Cr及びZrの仕事関数は、それぞれ、 $4.5 \text{ eV}$ 、 $4.5 \text{ eV}$  及び  $4.1 \text{ eV}$  である。

[0051] 得られた各触媒の水素吸蔵能を、TPDにより、実施例1と同様に評価したところ、アンモニアの合成反応が進行する  $350 \sim 500^\circ\text{C}$  の温度域において、容器から排出される水素の流量の増加が観察された。

[0052] 次に、得られた各触媒について、アンモニア合成反応の活性化エネルギーを実施例1と同様に評価した。活性化エネルギーは、 $44 \text{ kJ/mol}$  (担持量1質量%)、 $56 \text{ kJ/mol}$  (担持量3質量%)、 $68 \text{ kJ/mol}$  (担持量5質量%) 及び  $67 \text{ kJ/mol}$  (担持量10質量%) であった。

[0053] (実施例3)

実施例2で作製した触媒 (Ruの担持量10質量%) をN，N-ジメチルフォルムアミドに分散させて分散液を得た。次に、硝酸カリウムを分散液に加えた後、減圧下での加熱によりN，N-ジメチルフォルムアミドを全て揮散させて、助触媒としてKをさらに含む触媒を得た。Kの量とRuの量とは、1:1 (モル比) とした。次に、得られた触媒について、アンモニア合成反応の活性化エネルギーを実施例1と同様に評価したところ、 $52 \text{ kJ/mol}$

o lであった。

[0054] (実施例4)

T i M n V三元合金の代わりにZ r H<sub>2</sub>を使用した以外は実施例2と同様に  
して、Z r H<sub>2</sub>の担体にR u粒子が担持された触媒（担持量1質量%）を得た。  
Z r H<sub>2</sub>について、0℃から300℃の温度範囲における最大の水素吸蔵量  
は、上記比H/Mにより表示して、0.1以上である。

[0055] 得られた触媒の水素吸蔵能を、TPDにより、実施例1と同様に評価した。  
ただし、加熱及び冷却の条件は、（1）100℃から300℃まで昇温速  
度10℃/分で加熱、（2）300℃で1時間保持、（3）300℃から6  
00℃まで昇温速度10℃/分で加熱、（4）600℃で1時間保持、（5  
）100℃まで降温速度20℃/分で冷却のサイクルとした。当該サイクル  
におけるTPDの評価結果を、容器から排出されるガスに含まれる水素の流  
量として、図3に示す。図3に示すように、アンモニアの合成反応が進行す  
る350～500℃の温度域（例えば400℃）において水素の吸蔵及び放  
出する能力を有することが確認された。なお、図3及び後述の図5の縦軸の  
値は相対値（単位はa.u.）である。

[0056] 次に、得られた触媒について、アンモニア合成反応の活性化エネルギーを  
実施例1と同様に評価した（ただし、加熱は400～460℃とした）とこ  
ろ、55kJ/molであった。評価にあたり作成したアレニウスプロット  
を図4に示す。

[0057] (実施例5)

Z r H<sub>2</sub>の代わりにT i H<sub>2</sub>を使用した以外は実施例2と同様にして、T i H<sub>2</sub>  
の担体にR u粒子が担持された触媒（担持量1質量%）を得た。T i H<sub>2</sub>につ  
いて、0℃から300℃の温度範囲における最大の水素吸蔵量は、上記比H  
/Mにより表示して、0.1以上である。

[0058] 得られた触媒の水素吸蔵能を、TPDにより、実施例1と同様に評価した。  
ただし、加熱条件は、実施例4と同様にした。上記サイクルにおけるTP  
Dの評価結果を、容器から排出されるガスに含まれる水素の流量として、図

5に示す。図5に示すように、アンモニアの合成反応が進行する350～500℃の温度域（例えば400℃）において水素の吸蔵及び放出する能力を有することが確認された。

[0059] 次に、得られた触媒について、アンモニア合成反応の活性化エネルギーを実施例4と同様に評価したところ、43kJ/molであった。評価にあたり作成したアレニウスプロットを図6に示す。

[0060] （比較例1）

TiMnV三元合金の代わりにMgO（高純度化学製）を用いた以外は、実施例2と同様にして、MgOの担体にRu粒子が担持された触媒（担持量1質量%）を得た。得られた触媒についてアンモニア合成反応の活性化エネルギーを実施例1と同様に評価したところ、活性化エネルギーは87kJ/molであった。なお、MgOは、水素吸蔵能を持たないと考えられる。

[0061] （比較例2）

TiMnV三元合金の代わりにカーボン（高純度化学製）を用いた以外は、実施例2と同様にして、カーボンの担体にRu粒子が担持された触媒（担持量10質量%）を得た。得られた触媒についてアンモニア合成反応の活性化エネルギーを実施例1と同様に評価したところ、活性化エネルギーは104kJ/molであった。なお、カーボンは、水素吸蔵能を持たないと考えられる。

[0062] （参考例）

実施例2で使用したTiMnV三元合金の粉末を触媒として用いたアンモニア合成反応を実施例2と同様にして試みたが、合成反応は進行しなかった。また、Ni、Fe及びTiH<sub>2</sub>の各々の粉末を触媒として用いたアンモニア合成反応を実施例2と同様にして試みたが、合成反応は進行しなかった。

### 産業上の利用可能性

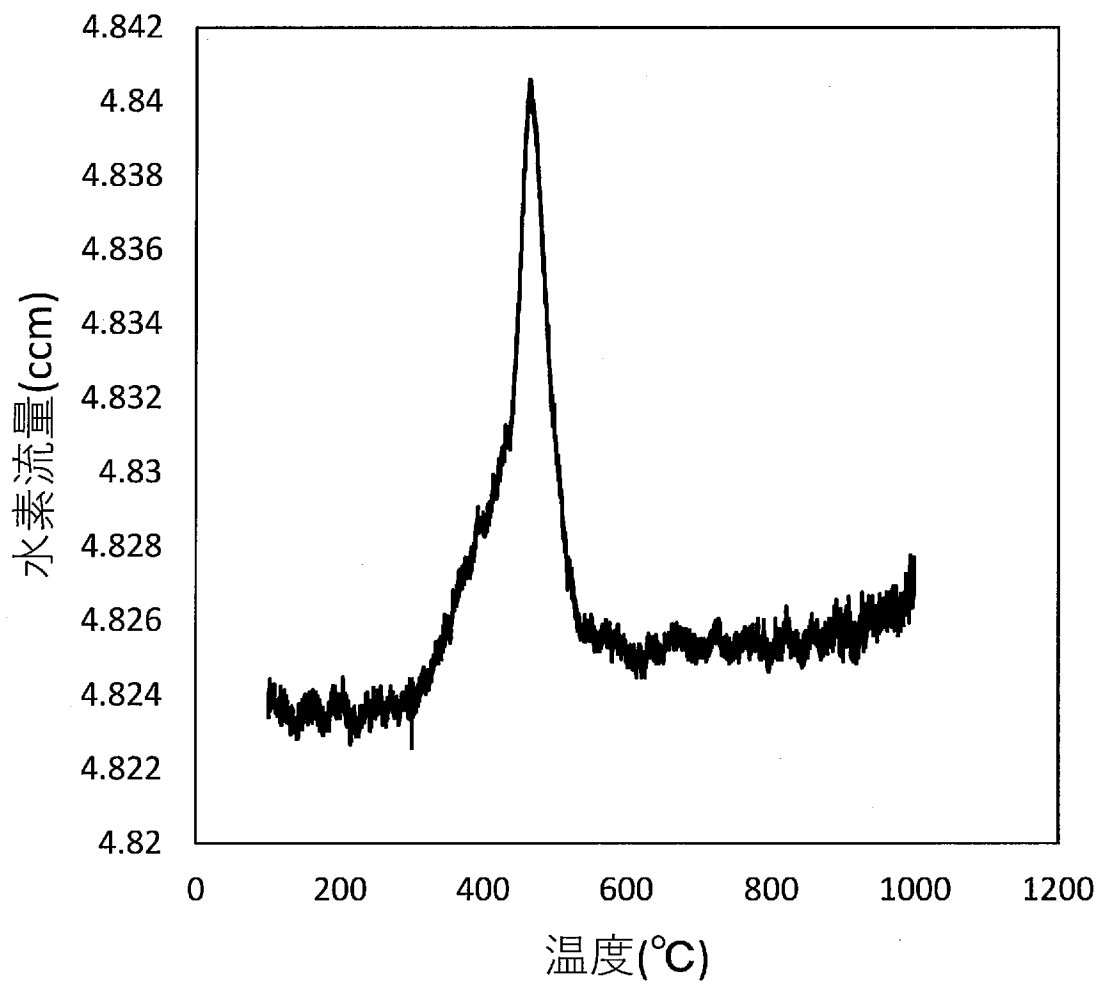
[0063] 本発明のアンモニア合成複合触媒は、アンモニアの合成に使用できる。

### 請求の範囲

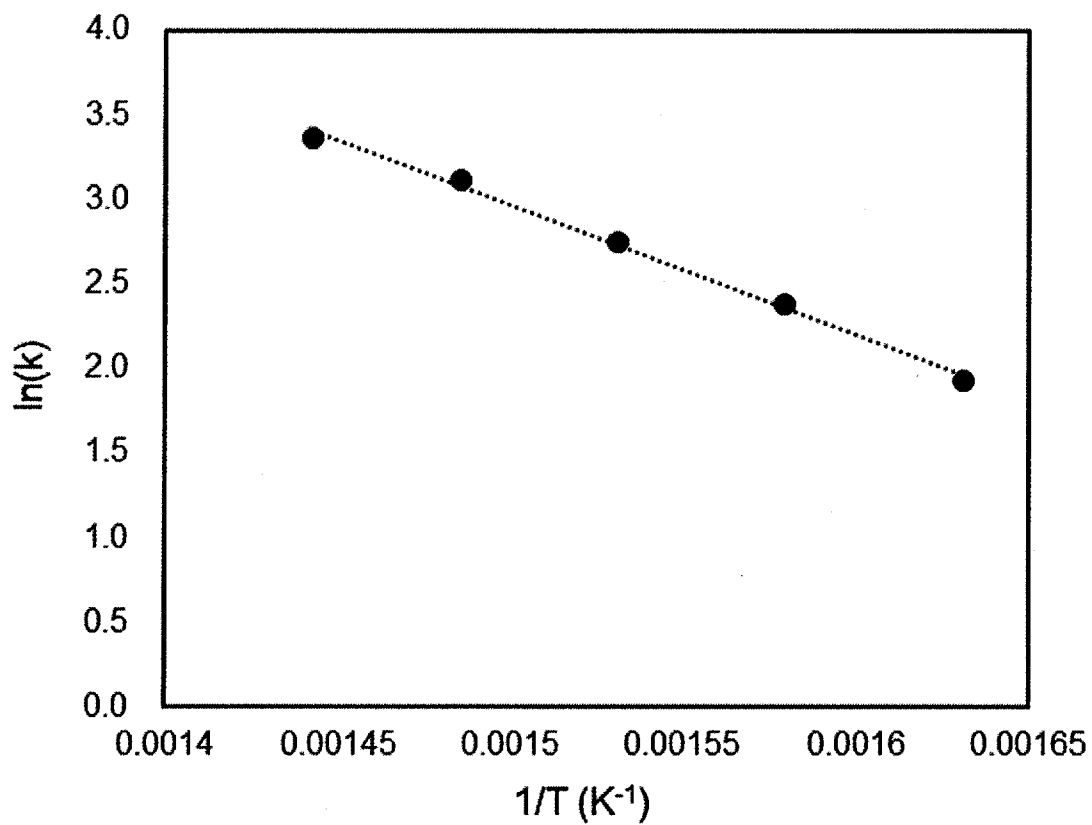
- [請求項1]           アンモニアの合成に触媒活性を示す触媒と、  
前記触媒を担持する担体と、を備え、  
前記担体は水素吸蔵材料を含む、アンモニア合成複合触媒。
- [請求項2]           前記水素吸蔵材料が水素吸蔵金属である、請求項1に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項3]           前記水素吸蔵金属の仕事関数が3.5 eVを超える、請求項2に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項4]           前記水素吸蔵金属は、2族元素、3族元素及びランタノイドを実質的に含まない、請求項2又は3に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項5]           前記水素吸蔵金属が水素吸蔵合金である、請求項2～4のいずれか1項に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項6]           前記水素吸蔵合金が固溶体である、請求項5に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項7]           前記水素吸蔵合金がTi-Mn系合金である、請求項5に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項8]           前記Ti-Mn系合金がTiMnV三元合金である、請求項7に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項9]           前記触媒が遷移金属を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項10]           前記遷移金属が、Ru、Co、Ni、Fe、Mn、V及びTiからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項9に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項11]           前記遷移金属がRuである、請求項9に記載のアンモニア合成複合触媒。
- [請求項12]           水素及び窒素を含む気体をアンモニア合成触媒に接触させてアンモニアを合成することを含み、  
前記アンモニア合成触媒が、請求項1～11のいずれか1項に記載

のアンモニア合成複合触媒である、アンモニアの製造方法。

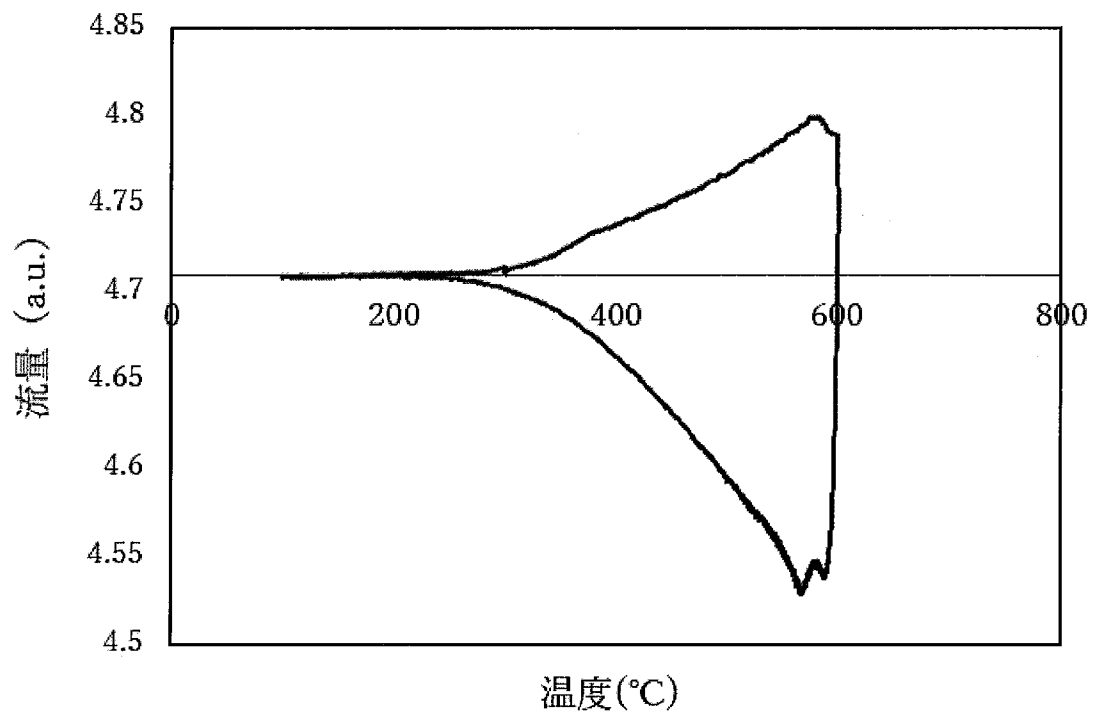
[図1]



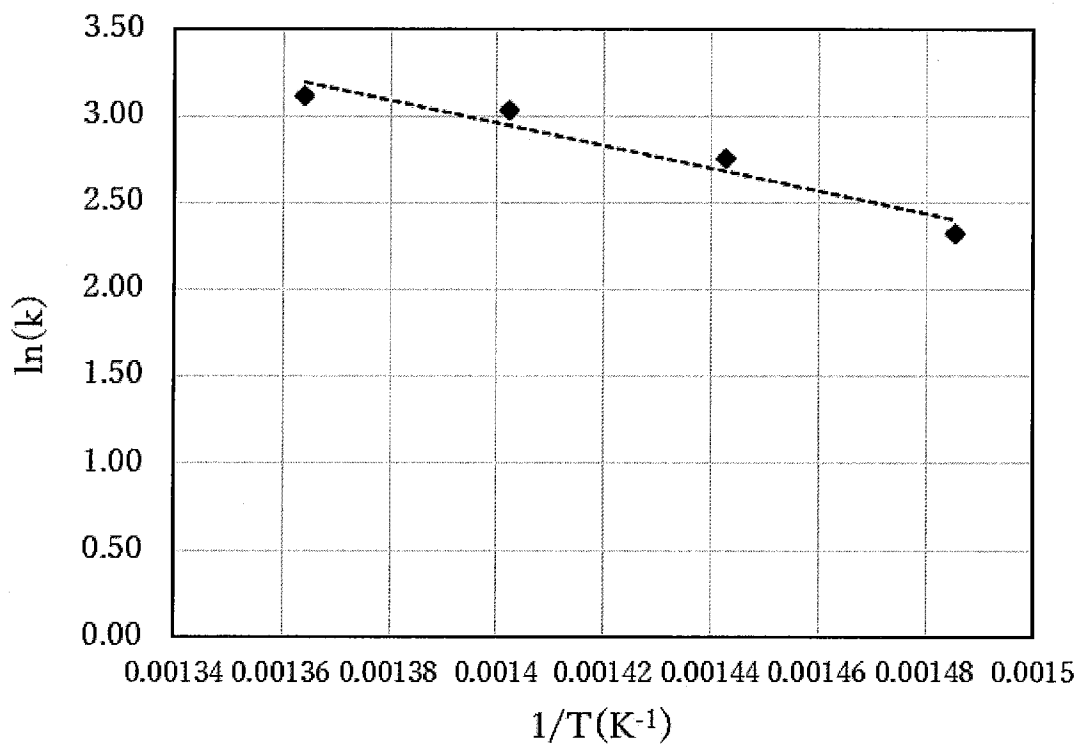
[図2]



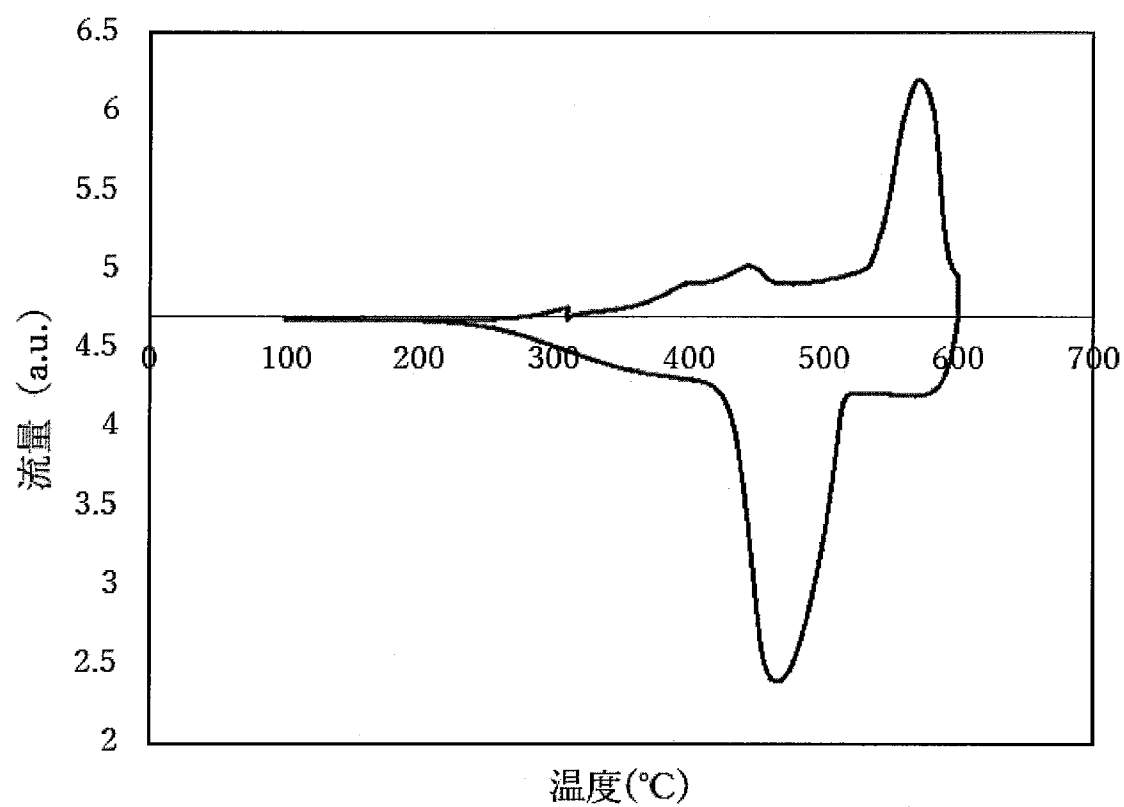
[図3]



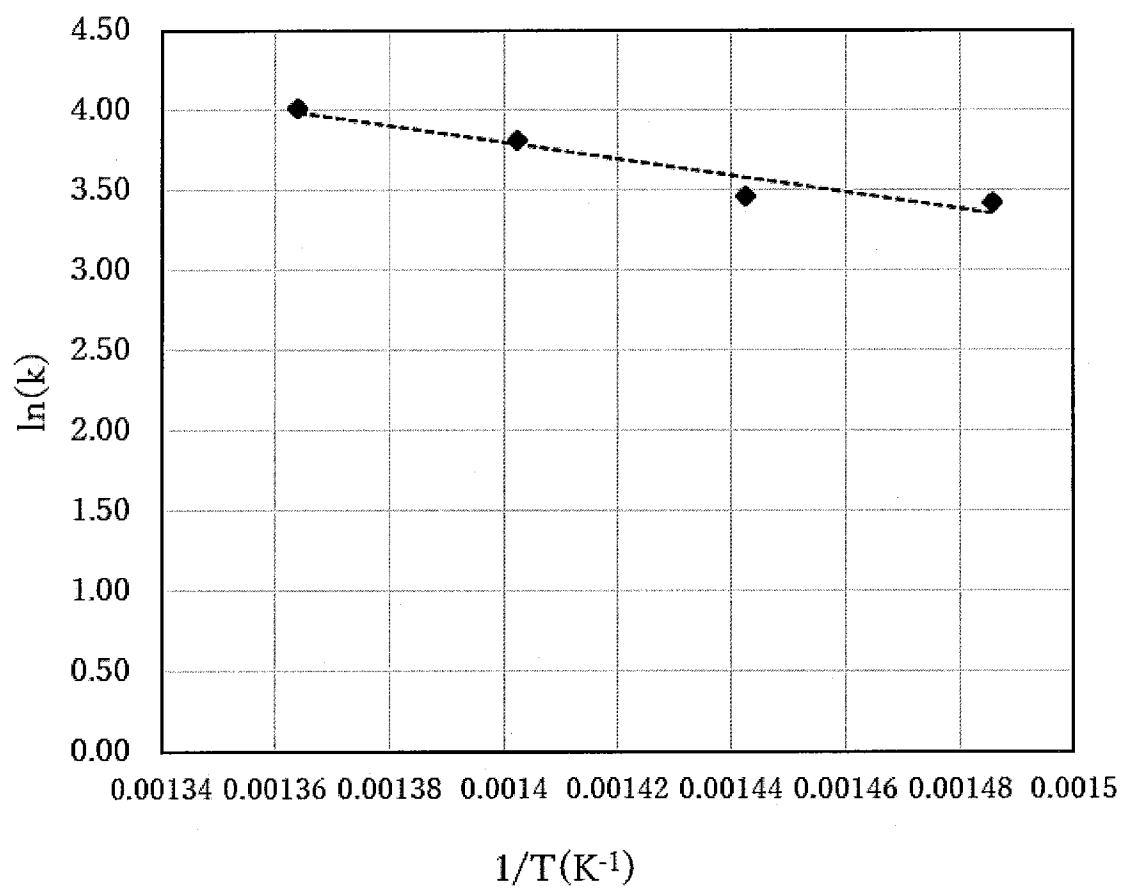
[図4]



[図5]



[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/029211

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J23/656(2006.01) i, C01C1/04(2006.01) i  
FI: B01J23/656M, C01C1/04E

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)

Int.Cl. B01J23/656, C01C1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2019/013272 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 17 January 2019 (2019-01-17), entire text, all drawings      | 1-12                  |
| A         | JP 2006-144082 A (KYOTO UNIVERSITY) 08 June 2006 (2006-06-08), entire text, all drawings                             | 1-12                  |
| A         | JP 02-267116 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 October 1990 (1990-10-31), entire text, all drawings | 1-12                  |

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

|                                                                                                                          |                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>14 September 2021                                           | Date of mailing of the international search report<br>21 September 2021 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/029211

|                   |                 |                           |  |
|-------------------|-----------------|---------------------------|--|
| WO 2019/013272 A1 | 17 January 2019 | US 2020/0164348 A1        |  |
|                   |                 | entire text, all drawings |  |
|                   |                 | EP 3653296 A1             |  |
|                   |                 | CN 110891681 A            |  |
| JP 2006-144082 A  | 08 June 2006    | (Family: none)            |  |
| JP 02-267116 A    | 31 October 1990 | (Family: none)            |  |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>B01J 23/656(2006.01)i; C01C 1/04(2006.01)i<br>FI: B01J23/656 M; C01C1/04 E                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                        |                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| B. 調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                                                       |
| 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>B01J23/656; C01C1/04                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                        |                                                                       |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2021年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2021年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2021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）<br>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                        |                                                                       |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                        |                                                                       |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | WO 2019/013272 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 17.01.2019 (2019-01-17)<br>全文, 全図 | 1-12                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2006-144082 A (国立大学法人京都大学) 08.06.2006 (2006-06-08)<br>全文, 全図        | 1-12                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 02-267116 A (工業技術院長) 31.10.1990 (1990-10-31)<br>全文, 全図              | 1-12                                                                  |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                        |                                                                       |
| 国際調査を完了した日<br>14.09.2021                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                        | 国際調査報告の発送日<br>21.09.2021                                              |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                        | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>森坂 英昭 4G 4760<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3416 |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/029211

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                                                     | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-----------------------------------------------------------------|-----|
| WO   | 2019/013272 | A1 | 17.01.2019 | US 2020/0164348 A1<br>全文, 全図<br>EP 3653296 A1<br>CN 110891681 A |     |
| JP   | 2006-144082 | A  | 08.06.2006 | (ファミリーなし)                                                       |     |
| JP   | 02-267116   | A  | 31.10.1990 | (ファミリーなし)                                                       |     |