

(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
2021年4月8日(08.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/065892 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/847 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C22C 37/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/036850

(22) 国際出願日: 2020年9月29日(29.09.2020)

(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 2019-181847 2019年10月2日(02.10.2019) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP). NTN株式会社(NTN

CORPORATION) [JP/JP]; 〒5500003 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番17号 Osaka (JP).

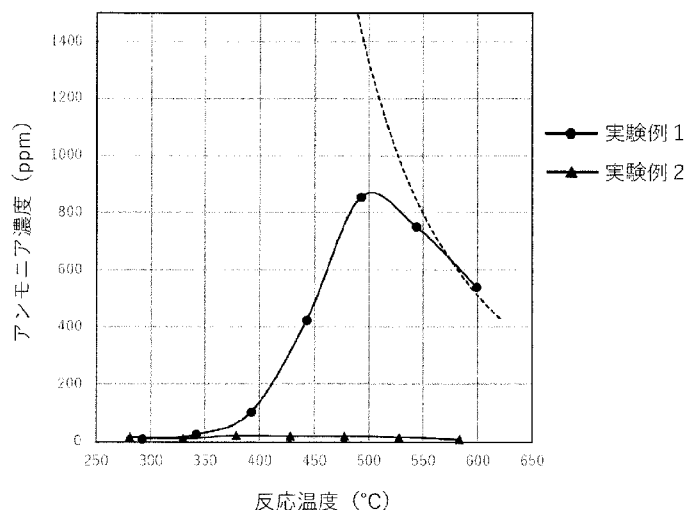
(72) 発明者: 難波 哲哉(NAMBA, Tetsuya); 〒9630298 福島県郡山市待池台2-2-9 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Fukushima (JP). 藤田 工(FUJITA, Takumi); 〒5110867 三重県桑名市陽だまりの丘5丁目105番NTN株式会社内 Mie (JP). 八木田 和寛(YAGITA, Kazuhiro); 〒5110867 三重県桑名市陽だまりの丘5丁目105番NTN株式会社内 Mie (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人秀和特許事務所(IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス21ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: AMMONIA SYNTHESIS CATALYST

(54) 発明の名称: アンモニア合成触媒



AA Reaction temperature
BB Ammonia concentration
CC Experimental example

(57) Abstract: An ammonia synthesis catalyst that is for synthesizing ammonia from nitrogen and hydrogen. The ammonia synthesis catalyst comprises an iron-based alloy piece that contains vanadium.

(57) 要約: 窒素と水素とからアンモニアを合成するためのアンモニア合成触媒であって、バナジウムを含有する鉄基合金片からなる、アンモニア合成触媒。

[続葉有]

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, 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))

明 細 書

発明の名称： アンモニア合成触媒

技術分野

[0001] 本発明は、アンモニア合成触媒に関する。

背景技術

[0002] アンモニアは食料生産に欠かせない化学肥料の重要原料であると同時に、膨大な窒素系化学品の主要原料でもあり、アンモニアの生産量は増え続けている。そして、空気中の窒素を水素と反応させてアンモニアを合成するハーバー・ボッシュ法は、約100年前に工業化された方法であるが、現在でもアンモニアの生産によって人類社会を支えるのに必要不可欠となっている。

[0003] ハーバー・ボッシュ法は、触媒成分である Fe_3O_4 に、助触媒として Al_2O_3 及び K_2O を数質量%添加した二重促進鉄触媒 (doubly promoted iron catalyst) の存在下において、窒素と水素とを $400^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 及び $200\sim 400$ 気圧の高温高压条件で直接反応させ、アンモニアを製造する方法である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] これまでに、ハーバー・ボッシュ法触媒の代替アンモニア合成触媒として、ルテニウム触媒が開発されている。しかしながら、ルテニウム触媒は、水素の圧力が高くなると活性が低下し、十分な触媒活性が得られないなどの問題がある。加えて、ルテニウム触媒は高価である。そのため、ハーバー・ボッシュ法触媒の代替となる、高触媒活性かつ安価なアンモニア合成触媒の開発が望まれている。

[0005] 本発明の課題は、窒素及び水素から効率よくアンモニアを合成することができ、かつ安価なアンモニア合成触媒を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、バナ

ジウムを含有する鉄基合金片がアンモニア合成触媒として機能することを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、以下の通りである。

[0007] [1]

窒素と水素とからアンモニアを合成するためのアンモニア合成触媒であって、バナジウムを含有する鉄基合金片からなる、アンモニア合成触媒。

[2]

前記バナジウムを含有する鉄基合金片全体に対するバナジウムの含有量が、0.1質量%以上5.2質量%以下である、[1]に記載のアンモニア合成触媒。

[3]

前記バナジウムを含有する鉄基合金片は、表面にバナジウムを含有する四三酸化鉄層を有する、[1]又は[2]に記載のアンモニア合成触媒。

[4]

前記バナジウムを含有する鉄基合金片の形状が、球体である、[1]～[3]の何れかに記載のアンモニア合成触媒。

[5]

前記球体の直径が、0.2mm以上1.0cm以下である、[4]に記載のアンモニア合成触媒。

[6]

前記バナジウムを含有する鉄基合金片の比表面積が、 $0\text{ m}^2/\text{g}$ 超 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、[1]～[5]の何れかに記載のアンモニア合成触媒。

[7]

前記バナジウムを含有する鉄基合金片が、バナジウムを含有する鋼片である、[1]～[6]の何れかに記載のアンモニア合成触媒。

[8]

触媒の存在下において窒素と水素とを反応させてアンモニアを合成するアンモニア合成工程を含み、

前記触媒が、〔１〕～〔７〕の何れかに記載のアンモニア合成触媒である、アンモニアの製造方法。

〔９〕

前記アンモニア合成工程における反応温度が、３５０℃以上６００℃以下である、〔８〕に記載のアンモニアの製造方法。

〔１０〕

前記アンモニア合成工程における反応圧力が、１．０ｂａｒ以上１００ｂａｒ以下である、〔８〕又は〔９〕に記載のアンモニアの製造方法。

〔１１〕

内部で窒素と水素とからアンモニア合成を行う反応容器を備え、
前記反応容器の内部には、〔１〕～〔７〕の何れかに記載のアンモニア合成触媒が配置されている、アンモニア製造システム。

発明の効果

[0008] 本発明の製造方法によれば、窒素及び水素から効率よくアンモニアを合成することのできる安価なアンモニア合成触媒を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実験例１及び実験例２における反応温度と生成ガス中のアンモニア濃度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の詳細を説明するにあたり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

[0011] ＜アンモニア合成触媒＞

本発明の第１の実施態様に係るアンモニア合成触媒は、窒素と水素とからアンモニアを合成するための触媒であって、バナジウムを含有する鉄基合金片からなる。なお、バナジウムを含有する鉄基合金片からなるアンモニア合成触媒とは、バナジウムを含有する鉄基合金以外の成分を一切含んでいないことを意味するものでなく、例えば数質量％程度の不純物を含んでいてもよ

く、表面に酸化物層を有していてもよい。また、触媒性能を発揮するための必要成分である「バナジウム」は、バナジウムそれ自体（即ち、バナジウム原子）だけでなく、バナジウム酸化物、バナジウム窒化物、バナジウム炭化物、バナジウム炭窒化物等のバナジウム化合物の態様で鉄基合金片に含まれていてよい。

[0012] 本実施態様に係るアンモニア合成触媒は、単位表面積あたりの触媒活性が高く、ルテニウム触媒よりも安価である。

[0013] なお、本明細書において、単位表面積あたりの触媒活性は、下記式（１）の通り、アンモニア収量をアンモニア合成触媒の総表面積及び反応時間で除した値により評価するものとする。なお、アンモニア合成触媒の総表面積は、ＢＥＴ比表面積（ m^2/g ）にアンモニア合成触媒の質量を乗じることによって算出することができる。本実施態様におけるアンモニア合成触媒は、後述するようにＢＥＴ比表面積測定法では比表面積を測定できない場合がある。この場合、アンモニア合成触媒の総表面積は、幾何学的な計算式から求めればよい。

[0014] 単位表面積あたりの触媒活性（ $\text{mmol}/\text{m}^2/\text{hour}$ ）＝
 アンモニア収量（ mmol ）／アンモニア合成触媒の総表面積（ m^2 ）／反応時間（ hour ）
 （１）

[0015] （バナジウムを含有する鉄基合金）

本実施態様において、バナジウムを含有する鉄基合金片を構成するバナジウムを含有する鉄基合金とは、鉄が５０質量％以上含む合金を意味し、バナジウム及び鉄以外に、マンガン、クロム、モリブデン、ニッケル、ケイ素、炭素等の他の元素を含んでいてよい。当該他の元素の含有量、含有比等は特に限定されない。

[0016] バナジウムを含有する鉄基合金全体に対するバナジウムの含有量は、バナジウムを含有する鉄基合金片の硬度、強度、靱性、耐摩耗性、及び耐熱性に悪影響を与えない限り、特に限定されないが、通常０．１質量％以上５．２質量％以下である。バナジウムの含有量の下限は、好ましくは１．０質量％以

上、1.5質量%以上、2.0質量%以上、又は2.5質量%以上である。また、バナジウムの含有量の上限は、好ましくは、5.0質量%以下、又は4.5質量%以下である。バナジウムの含有量が上記範囲であることにより、反応速度及び反応収率が高まり、高い製造効率でアンモニアを製造することができる。なお、バナジウムがバナジウム化合物の態様でバナジウム化合物に含まれる場合は、上記バナジウムの含有量は、原子換算の含有量である。

[0017] バナジウムを含有する鉄基合金は、硬度、強度、靱性、耐摩耗性等に優れる点で、バナジウムを含有する鋼であることが好ましい。バナジウムを含有する鋼としては、例えばクロム鋼、クロムモリブデン鋼、ニッケルクロム鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、マンガン鋼、マンガンクロム鋼等にバナジウムが添加された鋼が挙げられる。バナジウムを含有する鋼中の各構成元素の含有量としては、前述した各種鋼において一般的な含有量の範囲とすることができる。

[0018] バナジウムを含有する鋼の具体的な組成としては、例えば下記組成が挙げられる。

組成A

バナジウム：0.1質量%以上5.2質量%以下

マンガン：0.3質量%以上2.0質量%以下

クロム：0質量%以上30質量%以下

モリブデン：0質量%以上7.0質量%以下

ニッケル：30質量%以下

ケイ素：0.15質量%以上5.0質量%以下

炭素：2.2質量%以下

鉄及び不可避免の不純物：残部

[0019] バナジウムを含有する鋼の具体例としては、例えばAMS（航空宇宙材料規格；米国）6278；AMS6491；特開2012-237062号、特開2014-58729号、又は特開2015-151621号に開示されているような、JIS規格SUJ2にバナジウムを添加して得られる鋼；

等が挙げられる。

[0020] 本実施態様において、バナジウムを含有する鉄基合金中のバナジウムの分布状態は特に限定されない。即ち、バナジウムは、鉄基合金の素地中に均一に分布していてもよく、局所的に分布していてもよい。バナジウムが鉄基合金中に局所的に分布する態様としては、例えば、バナジウムが、鉄基合金の素地中の一部、表面等に他の部分より高い存在比率で存在している態様が挙げられる。これらのうち、バナジウムは、少なくとも鉄基合金片の表面の一部に存在するよう分布していることが好ましい。触媒活性成分であるバナジウムが鉄基合金片の表面に存在することにより、触媒活性成分に接触した窒素と水素との反応が促進され、高い反応速度及び反応収率でアンモニアを製造することができると推測されるからである。

[0021] (バナジウムを含有する四三酸化鉄層)

本実施態様に係るバナジウムを含有する鉄基合金片は、表面にバナジウムを含有する四三酸化鉄 (Fe_3O_4) 層を有することが好ましい。バナジウムを含有する鉄基合金片の表面にバナジウムを含有する四三酸化鉄層が形成されていることにより、窒素と水素が触媒活性成分に接触する頻度が高くなるため、反応速度及び反応収率を向上させることができる。また、バナジウムを含有する四三酸化鉄層は、バナジウムを含有する鉄基合金の防錆にも効果を発揮する。

[0022] バナジウムを含有する四三酸化鉄層は、表面に四三酸化鉄層が形成されていないバナジウムを含有する鉄基合金片の表面を酸化処理することにより形成することができる。表面に四三酸化鉄層が形成されていないバナジウムを含有する鉄基合金片としては、バナジウムを含有する鋼の具体例として挙げたものを採用することができる。酸化処理は、大気中で加熱することにより行うことができる。加熱温度は、通常 500°C 以上、好ましくは 600°C 以上、 650°C 以上、又は 800°C 以上、また、通常バナジウムを含有する鉄基合金の変態点未満である。また、加熱時間は、通常 0.5 時間以上、好ましくは 1.0 時間以上、また、通常 10 時間以下、好ましくは 5 時間以下で

ある。このような酸化処理としては、例えば特開 2012-237062 号、又は特開 2014-58729 号に開示されている、鋼部材の酸化処理の方法を採用してもよい。

[0023] (形状)

バナジウムを含有する鉄基合金片の形状は、特に限定されない。本実施態様に係るアンモニア合成触媒は、上述したように単位表面積あたりの触媒活性が高いため、形状の制約を受けにくく、即ち、形状の自由度が高い。従って、バナジウムを含有する鉄基合金片の形状としては、反応容器、プロセス、アンモニア製造システム等に応じた様々な形状を採用することができる。

具体的な形状としては、球体；立方体、六角柱、三角錐等の多面体；針形状；板形状；等が挙げられる。これらのうち、強度に優れる点で、球体であることが好ましい。なお、「球体」とは、真球に限らず、断面形状が円形、楕円形、略円形、又は略楕円形となる立体形状を意味する。触媒の形状は、1 種類に限られず、2 種類以上を組み合わせることもできる。

[0024] (サイズ)

バナジウムを含有する鉄基合金片のサイズは、反応容器に配置できる限り、特に限定されず、触媒活性、製造するアンモニアの量、反応装置のスケール等に応じて適宜選択することができる。

上述したように、本実施態様に係るアンモニア合成触媒は、単位表面積あたりの触媒活性が高く、触媒活性を向上させるために触媒の表面積を大きくする必要がない。従って、バナジウムを含有する鉄基合金片の長径は、0.2 mm、1.0 mm、2.0 mm、4.0 mm、5.0 mm、6.0 mm、8.0 mm、又は 1.0 cm 程度であってよい。バナジウムを含有する鉄基合金片をこの程度のサイズとすることで、作業性が向上し、簡便にアンモニアを製造することができる。また、当然、触媒の表面積が大きくてもアンモニア合成反応を促進することができるため、バナジウムを含有する鉄基合金片の長径は、数 nm～数百 μ m 程度であってもよい。

[0025] 例えば、バナジウムを含有する鉄基合金片の形状が球体である場合、その

直径は通常0.05 mm以上5.0 cm以下である。直径の下限は、好ましくは0.2 mm以上、0.3 mm以上、1.0 mm以上、2.0 mm以上、2.5 mm以上、又は3.0 mm以上である。また、直径の上限は、好ましくは3.0 cm以下、1.0 cm以下、8.0 mm以下、6.0 mm以下、又は4.0 mm以下である。球体の直径を上記範囲とすることで、触媒の取り扱いの容易性が向上する。

[0026] (比表面積)

従来、工業的に使用されている二重促進鉄触媒は、高い反応速度、反応収率等を得るため、比表面積が数十 m^2/g に調整されていた。一方、本実施態様に係るアンモニア合成触媒は、単位表面積あたりの触媒活性が高いため、比表面積を従来の二重促進鉄触媒のように大きくする必要がない。従って、本実施態様に係るアンモニア合成触媒の比表面積は、特に限定されず、触媒の形状、触媒のサイズ、製造するアンモニアの量、反応装置のスケール等に応じて適宜選択することができる。

[0027] 本実施態様において、バナジウムを含有する鉄基合金片の比表面積（即ち、アンモニア合成触媒の比表面積）は、上述した形状、サイズ等によって定まるものであり、通常 $0\text{ m}^2/\text{g}$ 超 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。バナジウムを含有する鉄基合金片の表面積の下限は、好ましくは $1.0 \times 10^{-7}\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又は $1.0 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、バナジウムを含有する鉄基合金片の表面積の上限は、好ましくは $1.0 \times 10^{-3}\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $1.0 \times 10^{-4}\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、又は $1.0 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0028] なお、アンモニア合成触媒の比表面積は、 N_2 吸着によるBET比表面積測定法によって求められる単位質量あたりの表面積である。しかしながら、バナジウムを含有する鉄基合金片は、表面が平滑であるためにBET比表面積測定法では装置の測定限界未満となり、比表面積を測定することができない（即ち、測定結果が $0\text{ m}^2/\text{g}$ となる）場合がある。そのような場合は、バナジウムを含有する鉄基合金片の表面が平滑であることを考慮し、幾何学的な計算式から求められるバナジウムを含有する鉄基合金片の表面積をバナジウ

ムを含有する鉄基合金片の質量で除した値を、バナジウムを含有する鉄基合金片の比表面積とする。例えば、バナジウムを含有する鉄基合金片の比表面積は、バナジウムを含有する鉄基合金片の形状が球体である場合には式（１１）により算出され、バナジウムを含有する鉄基合金片の形状が立方体である場合には式（１１１）により算出される。

[0029] バナジウムを含有する鉄基合金片の比表面積（ m^2/g ）

$$= \text{バナジウムを含有する鉄基合金片の表面積 } 4\pi r^2 \text{ (m}^2\text{)} / \text{バナジウムを含有する鉄基合金片の質量 (g)} \quad (11)$$
 （式中、 r は、球体の半径を表す。）

[0030] バナジウムを含有する鉄基合金片の比表面積（ m^2/g ）＝

$$\text{バナジウムを含有する鉄基合金片の表面積 } 6a^2 \text{ (m}^2\text{)} / \text{バナジウムを含有する鉄基合金片の質量 (g)} \quad (111)$$
 （式中、 a は、立方体の一辺の長さを表す。）

[0031] ＜アンモニアの製造方法＞

本発明の第２の実施態様に係るアンモニアの製造方法は、本発明の第１の実施態様に係るアンモニア合成触媒の存在下において窒素と水素とを反応させてアンモニアを合成するアンモニア合成工程を含む。

具体的な製造方法としては、窒素と水素とを本発明の第１の実施態様に係る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方法であれば、特に限定されず、適宜公知の製造方法に準じた方法を採用することができる。

[0032] （触媒量）

アンモニア合成反応に用いるアンモニア合成触媒の量は、特に限定されず、アンモニア合成触媒の形状、アンモニア合成触媒のサイズ、製造するアンモニアの量、反応容器の容量、反応装置のスケール等に応じて適宜選択することができる。

[0033] （反応温度）

アンモニア合成工程における反応温度は、反応圧力、反応時間等の反応条件にもよるが、通常 350°C 以上 600°C 以下である。反応温度の下限は、

好ましくは400℃以上又は450℃以上である。また、反応温度の上限は、好ましくは550℃以下である。反応温度を上記範囲とすることで、高いアンモニア生成速度、及びアンモニア収率を得ることができる。

[0034] (反応圧力)

アンモニア合成工程における反応圧力は、触媒量、反応温度等の反応条件に応じて適宜選択することができるが、通常0.1bar以上100bar以下である。反応圧力の下限は、好ましくは1.0bar以上又は2.0bar以上である。また、反応圧力の上限は、好ましくは10bar以下又は5.0bar以下である。なお、本明細書において、アンモニア合成工程における反応圧力は、ゲージ圧である。

[0035] (反応時間)

アンモニア合成反応の反応時間は、特に制限されず、反応温度、スケール等に応じて適宜選択することができる。バナジウムを含有する鉄基合金片からなるアンモニア合成触媒は、高い触媒活性を示すため、反応時間が短くとも効率的にアンモニアを製造することができる。また、上述した通り、本発明の第1の実施態様に係るアンモニア合成触媒は、硬度、強度、靱性、耐摩耗性、及び耐熱性に優れるため、長期間にわたって連続的にアンモニア合成触媒としての使用が可能である。具体的な反応時間としては、1時間以上、12時間以上、24時間以上、又は36時間以上であってよく、また、60時間以上、又は48時間以下であってよい。これらのうち、反応時間は24時間以上であることが好ましい。

[0036] (反応装置)

アンモニア合成工程に用いる反応装置は、特に限定されず、アンモニア合成に用いられる公知の反応装置を用いることができる。公知の反応装置としては、回分式反応形装置、閉鎖循環式反応装置、流通式反応装置等が挙げられる。これらのうち、実用的な観点からは流通式反応装置、例えば常圧固定床流通反応装置、高圧固定床流通反応装置等が好ましい。また、触媒を充填した一種類の反応器、触媒を充填した複数の反応器を連結させた反応装置、

及び同一反応器内に複数の反応層を有する反応器の何れの装置も使用することができる。

[0037] 反応装置において、アンモニア合成が行われる反応容器には、アンモニア合成触媒が配置される。アンモニア合成触媒を反応容器内に配置する方法としては、特に限定されず、触媒の量、形状等に応じて適宜選択することができる。

[0038] 反応容器の内部において、窒素及び水素が接触するのに適した位置にアンモニア合成触媒を配置する観点からは、触媒支持体により触媒を反応容器の内部に固定することが好ましい。例えば、アンモニア合成触媒を触媒支持体に挟んだり、包んだりした状態で反応容器の内部に配置すればよい。

触媒支持体は、アンモニア合成触媒を反応容器内に固定でき、かつ、触媒反応に悪影響を与えない限り特に限定されない。具体的な触媒支持体としては、石英ウール；ガラスウール；反応ガス流通用の穴の開いたアルミナ、ジルコニア、マグネシア等の板；等が挙げられる。これらの触媒支持体は、1種類に限られず、2種類以上を組み合わせることもできる。

[0039] 反応装置は、除熱手段を備えることが好ましい。窒素及び水素からアンモニアを合成する反応は、平衡反応であり、かつ、体積収縮を伴う発熱反応であるため、アンモニア収率を向上させる観点からは、反応熱を除去することが好ましいからである。

除熱手段としては、インタークーラーのような公知の除熱手段を用いることができる。従って、例えばアンモニア合成触媒が配置された反応容器を直列に複数個連結し、各反応容器の出口に除熱手段としてインタークーラーを設置することで、アンモニア収率を向上させることができる。

[0040] <アンモニア製造システム>

本発明の第3の実施態様に係るアンモニア製造システムは、窒素と水素とからアンモニアを合成するための反応容器を備え、前記反応容器の内部には、本発明の第1の実施態様に係るアンモニア合成触媒が配置されている。

本実施態様に係るアンモニア製造システムは、本発明の第1の実施態様に

係るアンモニア合成触媒を反応容器の内部に備えている限り、その他の構成は特に限定されず、任意の構成を備えることができる。好適には、本実施態様に係るアンモニア製造システムは、本発明の第2の実施態様に係るアンモニアの製造方法に用いる反応装置を備える。

実施例

[0041] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

実施例における触媒のBET比表面積の測定方法は、以下の通りである。

[0042] <BET比表面積の測定方法>

触媒の表面に液体窒素温度で窒素ガスを吸着させ、単分子層吸着した窒素の量を測定した。測定条件は以下の通りである。

(測定条件)

比表面積測定装置：マイクロトラック・ベル社製、BELSORP-mini

吸着ガス：窒素（99.999体積%）

吸着温度：液体窒素温度（−196℃）

[0043] <実験例1>

(バナジウムを含有する鋼片の製造)

AMS6419を、大気雰囲気下、950℃で1時間加熱し、バナジウムを含有する鋼片をアンモニア合成触媒として得た。得られたバナジウムを含有する鋼片は、直径3.0mmの球体であり、球体1個あたりの質量は2.0gであった。また、得られたバナジウムを含有する鋼片におけるバナジウムの含有量は2.0質量%であった。

得られたアンモニア合成触媒のBET比表面積を上述の方法により測定した結果、測定値は0m²/gを示し、アンモニア合成触媒のBET比表面積は、測定限界未満であることがわかった。かかるアンモニア合成触媒は球体であるため、アンモニア合成触媒の比表面積を上記式(11)により算出した

結果、 $5.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0044] (アンモニアの合成)

アンモニア合成触媒 2.0 g を石英ウールで挟持し、常圧固定床流通反応装置の石英反応管（内径：22 mm）に充填した。

次に、アンモニア合成触媒に前処理を行った。具体的には、アンモニア合成触媒が充填された石英反応管に、常圧下で N_2 及び H_2 からなる原料ガス（ $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ （体積比））を $80 \text{ mL}/\text{min}$ で流通させながら30分かけて 600°C まで昇温し、 600°C で30分間保持した。

[0045] 続いて、上記原料ガスを、前記石英反応管に $80 \text{ mL}/\text{min}$ で流通し、アンモニアを合成した。アンモニアの合成において、反応温度は 600°C とし、反応圧力は1 bar、反応時間は1時間とした。生成ガス中のアンモニア濃度を、光路長2.4 mの多重反射型ガスセルを備えた赤外分光装置（ThermoFisher社製、iS50）により測定した。アンモニア合成触媒の単位表面積あたりの触媒活性を式（1）により算出したところ、 $514 \text{ mmol}/\text{m}^2/\text{hour}$ であった。

[0046] 前述したように 600°C でアンモニアを合成した後、反応温度を約 50°C 降温して1時間アンモニアの合成を行うサイクルを6回行った。これらのサイクルにおける反応条件は、反応温度を除き、 600°C におけるアンモニア合成と同様の反応条件とした。また、各サイクルにおいて、常時ガスセルに生成ガスを導入し、生成ガス中のアンモニア濃度を上述の方法により測定した。

[0047] 反応温度と測定したアンモニア濃度との関係を図1に示した。図1中には、1.0 barにおけるアンモニア合成反応の熱力学的平衡曲線を破線で示した。また、最も高いアンモニア濃度を示した反応温度 490°C におけるアンモニア合成触媒の単位表面積あたりの触媒活性を式（1）により算出したところ、 $815 \text{ mmol}/\text{m}^2/\text{hour}$ であった。

[0048] <実験例2>

アンモニア合成触媒を、バナジウムを含有しない鋼片（JISに規定のS

U J 2 製鋼片) からなる直径 3 mm の球状の触媒 2.0 g に変更した以外は、実験例 1 と同様の方法により、各温度においてアンモニアを合成し、生成ガス中のアンモニア濃度を測定した。なお、本実験例におけるアンモニア合成触媒の比表面積は、B E T 比表面積測定法では測定限界未満であったため、式 (11) により算出したところ、 $5.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0049] 反応温度と測定したアンモニア濃度との関係を図 1 に示した。また、最も高いアンモニア濃度を示した反応温度 480℃におけるアンモニア合成触媒の単位表面積あたりの触媒活性を式 (1) により算出したところ、 $17 \text{ mmol}/\text{m}^2/\text{hour}$ であった。

[0050] <参考例>

酸化マグネシウムに Ru 及び Cs を共担持して得られる触媒 Cs-Ru/MgO を、F. Rosowski, et al., Appl. Catal. A: Gen., 151 (2), 443-460 (1997) に記載の方法に準拠して、調製した。ICP-AES による測定の結果、触媒における Ru の担持量は、3 質量% であった。また、触媒の B E T 比表面積は、 $41 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0051] アンモニア合成触媒を Cs-Ru/MgO 0.1 g に変更した以外は、実験例 1 と同様にアンモニアを合成し、生成ガス中のアンモニア濃度を測定した。最も高いアンモニア濃度を示した反応温度 380℃におけるアンモニア合成触媒の単位表面積あたりの触媒活性を式 (1) により算出したところ、 $0.07 \text{ mmol}/\text{m}^2/\text{hour}$ であった。

[0052] <考察>

図 1 から、バナジウムを含有する鋼片をアンモニア合成触媒として用いた場合、反応温度が約 350℃以上でアンモニア合成反応が促進され、高い収率でアンモニアを製造できることがわかった。また、490℃付近でアンモニアの収率が最も高いことがわかった。さらに、図 1 から、バナジウムを含有する鋼片をアンモニア合成触媒として用いると、反応温度を 550℃以上でアンモニア合成反応の熱力学的平衡曲線に達しており、効率よくアンモニアを製造できることが示された。一方、バナジウムを含有しない鋼片を触媒

として用いた場合、反応温度に関係なく、アンモニアはごくわずかしかなかった。

即ち、実験例 1 及び 2 の結果により、バナジウムを含有するか否かによってアンモニア合成触媒の触媒活性が大きく異なり、バナジウムを含有する鋼片は、バナジウムを含有しない鋼片と比較して格段に高い触媒活性を示すことが確認された。

[0053] また、バナジウムを含有する鋼片からなるアンモニア合成触媒の単位表面積あたりの触媒活性の最高値 ($815 \text{ mmol} / \text{m}^2 / \text{hour}$) と標準的なアンモニウム合成触媒である $\text{Cs-Ru} / \text{MgO}$ の単位表面積あたりの触媒活性の最高値 ($0.07 \text{ mmol} / \text{m}^2 / \text{hour}$) とを比較したところ、前者は後者の約 12000 倍であり、単位表面積あたりの触媒活性が極めて高いことが示された。

[0054] また、実験例 1 におけるアンモニア合成触媒は、硬度の高い鋼であるため、アンモニア合成反応の前後で、形状がほとんど変化しないことが、目視により確認された。即ち、本実施態様に係るアンモニア合成触媒は、硬さ及び強度に優れ、その形状を反応容器、プロセス等に応じて変更しても問題が生じにくいといえる。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明によれば、バナジウムを含有する鉄基合金片の存在下で窒素と水素とを反応させることにより、簡便に効率よくアンモニアを合成することができる。バナジウムを含有する鉄基合金としては、市場に流通している安価な鉄基合金を採用することもできるため、本発明に係るアンモニア合成触媒は、入手容易性及び製造コストの観点から有利である。また、本発明に係るアンモニア合成触媒は、硬さ、強度等に優れる鉄基合金であるため、形状の自由度が高く、反応容器、プロセス等に応じた形状とすることができる。

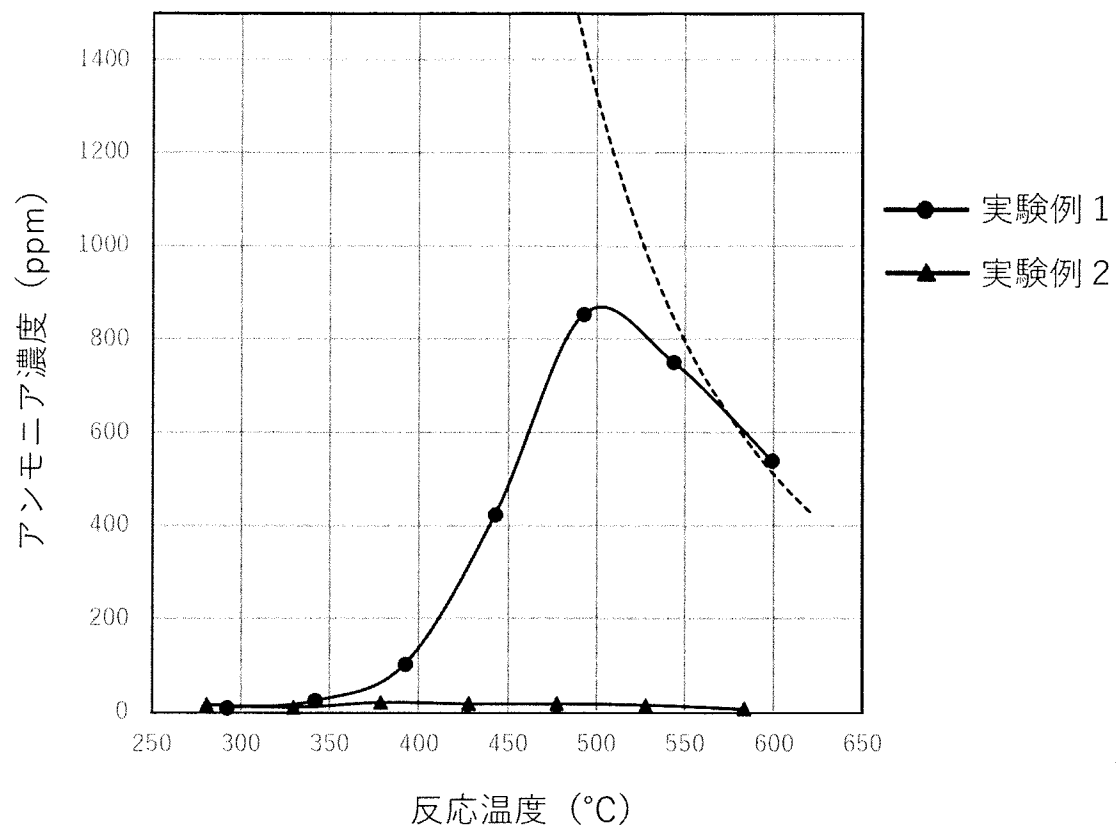
以上より、本実施態様に係るアンモニアの製造方法は、ハーバー・ボッシュ法の代替法としても有用であると考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 窒素と水素とからアンモニアを合成するためのアンモニア合成触媒であって、バナジウムを含有する鉄基合金片からなる、アンモニア合成触媒。
- [請求項2] 前記バナジウムを含有する鉄基合金片全体に対するバナジウムの含有量が、0.1質量%以上5.2質量%以下である、請求項1に記載のアンモニア合成触媒。
- [請求項3] 前記バナジウムを含有する鉄基合金片は、表面にバナジウムを含有する四三酸化鉄層を有する、請求項1又は2に記載のアンモニア合成触媒。
- [請求項4] 前記バナジウムを含有する鉄基合金片の形状が、球体である、請求項1～3の何れか1項に記載のアンモニア合成触媒。
- [請求項5] 前記球体の直径が、0.2mm以上1.0cm以下である、請求項4に記載のアンモニア合成触媒。
- [請求項6] 前記バナジウムを含有する鉄基合金片の比表面積が、 $0\text{ m}^2/\text{g}$ 超 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1～5の何れか1項に記載のアンモニア合成触媒。
- [請求項7] 前記バナジウムを含有する鉄基合金片が、バナジウムを含有する鋼片である、請求項1～6の何れか1項に記載のアンモニア合成触媒。
- [請求項8] 触媒の存在下において窒素と水素とを反応させてアンモニアを合成するアンモニア合成工程を含み、
前記触媒が、請求項1～7の何れか1項に記載のアンモニア合成触媒である、アンモニアの製造方法。
- [請求項9] 前記アンモニア合成工程における反応温度が、 350°C 以上 600°C 以下である、請求項8に記載のアンモニアの製造方法。
- [請求項10] 前記アンモニア合成工程における反応圧力が、 1.0 bar 以上 100 bar 以下である、請求項8又は9に記載のアンモニアの製造方法。

- [請求項11] 内部で窒素と水素とからアンモニア合成を行う反応容器を備え、
前記反応容器の内部には、請求項1～7の何れか1項に記載のアン
モニア合成触媒が配置されている、アンモニア製造システム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/036850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B01J23/847 (2006.01) i, C01C1/04 (2006.01) i, C22C37/00 (2006.01) i, C22C38/00 (2006.01) i, C22C38/58 (2006.01) i

FI: B01J23/847 M, C01G1/04 E, C22C37/00 Z, C22C38/00 302Z, C22C38/58

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. B01J21/00-38/74, C01C1/04, C22C37/00, C22C38/00, C22C38/58

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

Scopus; JSTPius (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-267116 A (DIRECTOR GENERAL, AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 October 1990, entire text	1-11
A	JP 62-033548 A (NIPPON KAGAKU HAKKO KK) 13 February 1987, example 3	1-11
A	US 2016/0288114 A1 (WAY, James Douglas et al.) 06 October 2016, entire text	1-11

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11.11.2020

Date of mailing of the international search report
24.11.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/036850

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 02-267116 A	31.10.1990	(Family: none)	
JP 62-033548 A	13.02.1987	(Family: none)	
US 2016/0288114 A1	06.10.2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 23/847(2006.01)i; C01C 1/04(2006.01)i; C22C 37/00(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/58(2006.01)i FI: B01J23/847 M; C01C1/04 E; C22C37/00 Z; C22C38/00 302Z; C22C38/58														
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）） B01J21/00-38/74; C01C1/04; C22C37/00; C22C38/00; C22C38/58 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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） Scopus; JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 02-267116 A（工業技術院長）31.10.1990（1990 - 10 - 31） 全文	1-11												
A	JP 62-033548 A（日本化学発光株式会社）13.02.1987（1987 - 02 - 13） 実施例3	1-11												
A	US 2016/0288114 A1 (WAY, JAMES DOUGLAS et al.) 06.10.2016（2016 - 10 - 06） 全文	1-11												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 11.11.2020	国際調査報告の発送日 24.11.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 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） 若土 雅之 4G 3774 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/JP2020/036850

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	02-267116	A	31.10.1990	(ファミリーなし)	
JP	62-033548	A	13.02.1987	(ファミリーなし)	
US	2016/0288114	A1	06.10.2016	(ファミリーなし)	