

(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  
2017年2月9日(09.02.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/022828 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B01J 23/72* (2006.01) *C01B 3/04* (2006.01)  
*B01J 32/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072956
- (22) 国際出願日: 2016年8月4日(04.08.2016)
- (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 2015-156425 2015年8月6日(06.08.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人熊本大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号 Kumamoto (JP).
- (72) 発明者: 日隈 聡士(HINOKUMA Satoshi); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP).  
町田 正人(MACHIDA Masato); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AMMONIA COMBUSTION CATALYST AND METHOD FOR UTILIZING HEAT GENERATED BY AMMONIA CATALYST COMBUSTION

(54) 発明の名称: アンモニア燃焼触媒の製造方法、及びアンモニア触媒燃焼によって生成する熱の利用方法

(57) Abstract: A supported catalyst which is composed of a support body wherein a catalyst composition is supported by a carrier, and in which the catalyst composition contains an oxide of copper and the carrier contains  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \beta\text{B}_2\text{O}_3$  (wherein  $\alpha$  and  $\beta$  respectively represent positive numbers). A hydrogen production method for producing hydrogen from ammonia, which comprises an ammonia combustion step wherein ammonia and oxygen are reacted with each other in the presence of the supported catalyst; and an ammonia decomposition step wherein ammonia is decomposed into hydrogen and nitrogen by utilizing the heat generated by the reaction between ammonia and oxygen.

(57) 要約: 触媒組成物が担体に担持された担持体からなり、触媒組成物は、銅の酸化物を含有し、担体は、 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \beta\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ 及び $\beta$ はそれぞれ正の数である。)を含有する、担持触媒。前記担持触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させるアンモニア燃焼工程、及び、アンモニアと酸素との反応により発生する熱を利用して、アンモニアを水素と窒素とに分解するアンモニア分解工程を有する、アンモニアから水素を製造する水素製造方法。



WO 2017/022828 A1

## 明 細 書

発明の名称：

アンモニア燃焼触媒の製造方法、及びアンモニア触媒燃焼によって生成する熱の利用方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、担持触媒及びその製造方法、並びに、アンモニアの燃焼方法及び水素製造方法に関する。

本願は、2015年8月6日に日本に出願された特願2015-156425号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 現在、再生可能エネルギー社会への移行は、先進諸国に共通する重要な課題である。この課題に対し、水素（ $H_2$ ）をエネルギー源とする技術基盤の構築が求められている。

水素は、クリーンな二次エネルギーの第一候補とされる。しかし、水素自体の液化が困難であるため、水素を生成し得る貯蔵・輸送し易い液体キャリアが望まれる。

その中で、アンモニア（ $NH_3$ ）は、水素密度が高い上、液化が容易であること（液化条件：1MPa未満、室温）から、前記の液体キャリアとして有望視されている。

[0003]  $NH_3$ は、カーボンフリーなことから、石油等の代替燃料としても注目されている。 $NH_3$ は、オクタン価が高く、圧縮比を高められることから、本質的にコンパクトで低燃費な燃焼器への適用が可能である。

以下に、 $NH_3$ 燃焼（発熱反応）に関する反応式を示す。

[0004]  $NH_3 + 3/4 O_2 \rightarrow 1/2 N_2 + 3/2 H_2O \quad \Delta H^\circ = -317 \text{ kJ/mol}$

[0005] 上式に示すように、 $NH_3$ は、可燃性ガスであり、ガソリン又は軽油などの代替燃料として自動車、航空機、火力発電所、製鉄所などの内燃・外燃機関で

広く利用できる可能性がある。一方、 $\text{NH}_3$ 燃焼においては、窒素 ( $\text{N}_2$ ) が生成し、加えて $\text{NO}_x$ の生成を伴うという問題があった。

[0006] かかる問題に対し、例えば、特許文献1には、セラミック触媒担体表面に、第1群金属の酸化物と第2群金属の酸化物とを担持してなるアンモニア選択酸化分解用触媒が提案されている。

また、アンモニア燃焼用触媒として、特許文献2には、触媒A成分としてマンガン-セリウム酸化物及び触媒B成分として周期表8~11族に属する非貴金属元素の中から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含有するものが提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2000-140640号公報

特許文献2：特開2010-240645号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、再生可能エネルギー社会への移行に際し、ゼロ・エミッションの実現も望まれる。

かかる実現に向けて、特許文献1、2等で提案されている従来の触媒を用いた $\text{NH}_3$ 燃焼においては、更なる $\text{NO}_x$ 生成の抑制、及び、 $\text{N}_2$ 選択性の向上が必要である。

[0009] また、液体キャリアとしての $\text{NH}_3$ は、 $\text{H}_2$ と $\text{N}_2$ とに分解する。以下に、 $\text{NH}_3$ の分解（吸熱反応）に関する反応式を示す。

[0010]  $\text{NH}_3 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 \quad \Delta H^\circ = 46 \text{ kJ/mol}$

[0011] 上式に示すように、 $\text{NH}_3$ から $\text{H}_2$ と $\text{N}_2$ とへの分解は吸熱反応である。すなわち、 $\text{NH}_3$ から $\text{H}_2$ を得るには、外部から $\text{NH}_3$ 分解に要する熱エネルギーを供給する必要がある。

[0012] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、アンモニア燃焼において

触媒活性が高く、 $\text{NO}_x$ の生成が抑制され、高い $\text{N}_2$ 選択性を示す担持触媒、及びこれを用いたアンモニアの燃焼方法、並びに、アンモニアから水素を製造する水素製造方法を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者は検討の中で、銅の酸化物を特定の材料からなる担体に担持させた担持触媒を採用することにより、燃料としての $\text{NH}_3$ を低温から燃焼させていった際、フューエル $\text{NO}_x$ の生成が著しく抑えられること、加えて、 $\text{N}_2$ の選択性が高められることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0014] すなわち、本発明の担持触媒は、触媒組成物が担体に担持された担持体からなり、前記触媒組成物は、銅の酸化物を含有し、前記担体は、 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \beta\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ 及び $\beta$ はそれぞれ正の数である。)を含有することを特徴とする。
- [0015] 前記触媒組成物は、さらに、銅以外の金属を含有することが好ましい。前記の銅以外の金属が、銀、金、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。
- [0016] また、本発明のアンモニアの燃焼方法は、前記本発明の担持触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させることを特徴とする。
- [0017] また、本発明の水素製造方法は、アンモニアから水素を製造する水素製造方法であって、前記本発明の担持触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させるアンモニア燃焼工程、及び、前記のアンモニアと酸素との反応により発生する熱を利用して、アンモニアを水素と窒素とに分解するアンモニア分解工程、を有することを特徴とする。

### 発明の効果

- [0018] 本発明によれば、アンモニア燃焼において触媒活性が高く、 $\text{NO}_x$ の生成が抑制され、高い $\text{N}_2$ 選択性を示す担持触媒、及びこれを用いたアンモニアの燃焼方法、並びに、アンモニアから水素を製造する水素製造方法を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]アンモニアを燃焼させた際の、酸素過剰率λに対するエンタルピー変化 ( $\Delta H^\circ$ ) を示すグラフである。

[図2]水素製造装置の一実施形態を示す模式図である。

[図3]水素製造装置の他の実施形態を示す模式図である。

[図4]  $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ における、触媒活性及び生成物選択率に対するCuO量の依存性を示すグラフである。

[図5]  $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の存在下でアンモニアを燃焼させた際の、温度に対するアンモニア転化率、 $\text{N}_2$ 選択率、 $\text{N}_2\text{O}$ 選択率、NO選択率の各変化を示すグラフである。

[図6]  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1)$ の存在下でアンモニアを燃焼させた際の、温度に対するアンモニア転化率、 $\text{N}_2$ 選択率、 $\text{N}_2\text{O}$ 選択率、NO選択率の各変化を示すグラフである。

[図7]  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1)$ の存在下でアンモニアを燃焼させた際の、温度に対するアンモニア転化率、 $\text{N}_2$ 選択率、 $\text{N}_2\text{O}$ 選択率、NO選択率の各変化を示すグラフである。

[図8]試験例11 ( $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ )の担持触媒 (as-prepared及びaged)の存在下でアンモニアとNOと酸素とを反応させた際の、温度に対するアンモニア濃度比、 $\text{N}_2$ 濃度比、 $\text{N}_2\text{O}$ 濃度比、NO濃度比の各変化を示すグラフである。

[図9]試験例7 ( $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1)$ )の担持触媒 (as-prepared及びaged)の存在下でアンモニアとNOと酸素とを反応させた際の、温度に対するアンモニア濃度比、 $\text{N}_2$ 濃度比、 $\text{N}_2\text{O}$ 濃度比、NO濃度比の各変化を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0020] (担持触媒)

本発明の担持触媒は、触媒組成物が担体に担持された担持体からなるものである。

[0021] <触媒組成物>

本発明における触媒組成物は、銅の酸化物を含有する。

銅の酸化物としては、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 等が挙げられる。より低い温度での触媒活性（低温活性）が高い点で、 $\text{CuO}$ が好ましい。また、特に $\text{NO}$ の生成がより抑えられやすい点から、 $\text{Cu}_2\text{O}$ が好ましい。

触媒組成物に含まれる銅の酸化物は、1種単独でもよいし2種以上でもよい。

触媒組成物中、銅の酸化物の含有割合は、触媒組成物の総質量（100質量%）に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

[0022] 前記触媒組成物は、さらに、銅以外の金属を含有することが好ましい。銅に加えて銅以外の金属を含有することで、触媒活性がより高められ、特に $\text{NO}_x$ の生成がより抑えられやすくなる。

前記の銅以外の金属としては、銀、金、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、その中でも銀が特に好ましい。

触媒組成物に含まれる銅以外の金属は、1種単独でもよいし2種以上でもよい。

触媒組成物が銅以外の金属を含有する場合、触媒組成物中、銅以外の金属の含有割合は、触媒組成物の総質量（100質量%）に対して20質量%以下が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%である。

[0023] 触媒組成物が銅と銅以外の金属とを含有する場合、銅と銅以外の金属との比率は、銅以外の金属／銅で表される質量比（以下「銅以外／銅」と表す）で、銅以外／銅＝0.1～4が好ましく、より好ましくは1～3である。

銅以外／銅が前記の好ましい範囲内であれば、触媒活性がより高められ、特に $\text{NO}_x$ の生成がより抑えられやすくなる。

[0024] 好適な触媒組成物の具体例を以下に挙げる。各成分の割合は、触媒組成物に

占める割合を示す。

(c1) CuO 100質量%

(c2) Cu<sub>2</sub>O 100質量%

(c3) CuOを25質量%と、Agを75質量%との組合せ

(c4) Cu<sub>2</sub>Oを25質量%と、Agを75質量%との組合せ

[0025] <担体>

本発明における担体は、 $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \beta \text{B}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ 及び $\beta$ はそれぞれ正の数である。)を含有する。 $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \beta \text{B}_2\text{O}_3$ を含有する担体を採用したことで、低温活性及びN<sub>2</sub>選択性が共に高められる。

$\alpha$ は、正の数であり、2~20が好ましく、より好ましくは2~10、特に好ましくは10である。

$\beta$ は、正の数であり、1~5が好ましく、より好ましくは1又は2、特に好ましくは2である。

担体に含まれる $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \beta \text{B}_2\text{O}_3$ は、1種単独でもよいし2種以上でもよい。

担体に占める $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \beta \text{B}_2\text{O}_3$ の割合は、担体の総質量(100質量%)に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

担体の中でも、 $10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ を含有するものがより好ましく、 $10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ のみからなるものが最も好ましい。

[0026] 前記担体は、 $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \beta \text{B}_2\text{O}_3$ 以外の成分(任意成分)を含有していてもよい。前記任意成分としては、例えば、ゼオライト(NaY型)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ (アナターゼ型)、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 等が挙げられる。担体に含まれる前記任意成分は、1種単独でもよいし2種以上でもよい。担体が前記任意成分を含有する場合、担体中、前記任意成分の含有割合は、担体の総質量(100質量%)に対して50質量%以下が好ましく、より好ましくは0質量%超、20質量%以下である。

[0027] 好適な担体の具体例を以下に挙げる。

(s 1)  $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  100質量%

(s 2)  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  100質量%

(s 3)  $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を94質量%と、CuOを6質量%との組合せ

(s 4)  $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を84質量%と、CuOを6質量%と、Agを10質量%との組合せ

[0028] 担持触媒に占める触媒組成物の割合は、担持触媒の総質量（100質量%）に対して1～24質量%が好ましく、より好ましくは2～12質量%である。

触媒組成物の割合が、前記の好ましい下限値以上であると、NO<sub>x</sub>の生成の抑制、及びN<sub>2</sub>選択性の向上の各効果が十分に得られやすくなる。一方、前記の好ましい上限値を超えても、前記の各効果は頭打ちの傾向にある。

[0029] [担持触媒の製造方法]

本発明の担持触媒は、担体に触媒組成物を担持させる従来公知の製造方法によって製造できる。かかる担持触媒の製造方法としては、例えば、湿式含浸法、イオン交換法、固相法、共沈法、逆共沈法、ゾルーゲル法、アルコキシド法、化学気相成長法などが挙げられ、これらの中でも、低温活性及びN<sub>2</sub>選択性がより良好なことから、湿式含浸法が好ましい。

[0030] 例えば湿式含浸法を用いて担持触媒を製造する場合、担体に、所定量の触媒組成物を供給する液体原料を含浸させる。例えば触媒組成物がCuOである場合には、例えば液体原料としてCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用い、これを担体に含浸させる。かかる含浸の後、好ましくは300～700℃、1～10時間で焼成することにより、目的とする担持触媒が得られる。

触媒組成物が担体に担持されているか否かについては、X線回折（XRD）法、蛍光X線元素分析（XRF）法、X線光電子分光（XPS）法、X線吸収微細構造（XAFS）法、可視・紫外分光法（UV-vis）、ラマン分光法又は透過型電子顕微鏡（TEM-EDX）による方法を用いて確認でき



る。

[0031] 本発明の担持触媒の形状としては、例えばペレット状、顆粒状、ハニカム状等が挙げられる。

本発明の担持触媒について、その比表面積は、例えば $40 \sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度であり、好ましくは $50 \sim 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ である。担持触媒の比表面積は、 $\text{N}_2$ 吸着（BET）法により測定される。

[0032] かかる担持触媒の存在下でアンモニアを燃焼させた際の、燃焼活性（ $T_{10}$ ）は、例えば $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度である。

ここでいう燃焼活性（ $T_{10}$ ）とは、アンモニアの転化率が10%に達する反応温度をいう。アンモニアの燃焼条件：酸素過剰率 $\lambda = 2$ 。

酸素過剰率 $\lambda$ とは、{実際の混合気（アンモニアと酸素との混合気）の空燃比} / {理論空燃比} を意味する。

[0033] かかる担持触媒の存在下でアンモニアを燃焼させた際の、 $\text{N}_2$ 選択率は、例えば85%以上であり、好ましくは90%以上である。

かかる担持触媒の存在下でアンモニアを燃焼させた際の、 $\text{NO}$ 選択率は、例えば15%以下であり、好ましくは10%以下、より好ましくは6%以下である。

かかる担持触媒の存在下でアンモニアを燃焼させた際の、 $\text{N}_2\text{O}$ 選択率は、例えば5%以下であり、好ましくは2%以下、より好ましくは1%未満である。

ここでいう $\text{N}_2$ 選択率、 $\text{NO}$ 選択率、 $\text{N}_2\text{O}$ 選択率とは、アンモニアの燃焼がほぼ完結している温度 $600^\circ\text{C}$ における生成物選択率を示す。

[0034] 以上説明したように、本発明の担持触媒は、銅の酸化物を含有する触媒組成物が、 $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \beta \text{ B}_2\text{O}_3$ を含有する担体に担持された担持体からなるものである。

本発明の担持触媒を用いることで、特に低酸素過剰率の条件下でのアンモニア燃焼において、一般的に用いられている担持触媒（例えば、Ptが $\text{Al}_2\text{O}_3$ に担持された担持体）に比べて、 $\text{NO}_x$ の生成がより抑制され、高い $\text{N}_2$ 選択

性が示される。このように、本発明の担持触媒は、アンモニア燃焼触媒として有用なものである。

[0035] また、本発明の担持触媒によれば、アンモニア燃焼の開始温度の低下が図れる。

また、本発明の担持触媒は、耐熱性、耐水性の点でも優れる。

加えて、かかる担持触媒は、貴金属を用いる必要がなく安価での調製が可能である。さらに、かかる担持触媒は、触媒調製方法として汎用な例えば湿式含浸法を用いて簡易に調製できる。

[0036] (アンモニアの燃焼方法)

本発明のアンモニアの燃焼方法は、上述した本発明の担持触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させる方法である。

かかるアンモニアの燃焼方法は、例えば、本発明の担持触媒が充填された反応器に、アンモニアと酸素とを含む供給ガスを、前記担持触媒に接触するように通流することにより行われる。

[0037] 担持触媒の使用量は、流速  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  のアンモニア 1.0% を含む供給ガスに対して 1 mg 以上、1 g 以下が好ましく、より好ましくは 10 ~ 100 mg である。

[0038] 図 1 は、アンモニアを燃焼させた際の、酸素過剰率  $\lambda$  に対するエンタルピー変化 ( $\Delta H^\circ$ ) を示すグラフである。

$\text{NH}_3$  燃焼においては、酸素過剰率  $\lambda$  が約 0.1 以上になると、反応前後のエンタルピー変化 ( $\Delta H^\circ$ ) が負の値となる。酸素過剰率  $\lambda$  が約 0.1 以上であれば、燃焼熱が得られる。

供給ガス中のアンモニアと酸素との比率は、上記の酸素過剰率  $\lambda$  で 0.1 ~ 2.4 が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 7、さらに好ましくは 1 ~ 6、特に好ましくは 2 ~ 6 である。

[0039] 供給ガスは、アンモニア及び酸素以外のガスを含んでいてもよく、例えば窒素、アルゴン等の希ガス、二酸化炭素などの、アンモニア燃焼に対して不活性なガスを含んでいてもよい。

[0040] 反応温度（反応器内の温度）は、例えば200～900℃に調整することが好ましい。

反応器内を通流する供給ガスの流速は、反応スケール等を勘案して設定すればよく、例えば $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上、 $100\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下が好ましく、より好ましくは $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上、 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下である。

[0041] 以上説明した本発明のアンモニアの燃焼方法においては、本発明の担持触媒の存在下でアンモニアを燃焼させることにより、フューエル $\text{NO}_x$ 又はサーマル $\text{NO}_x$ の生成が著しく抑えられ、窒素と水とが生成される。かかるアンモニアの燃焼方法によれば、 $\text{NO}$ 生成及び $\text{N}_2\text{O}$ 生成の抑制効果並びに $\text{N}_2$ 選択性が顕著であり、アンモニア燃焼においてゼロ・エミッションを実現し得る。

[0042] （水素製造方法）

本発明の水素製造方法は、アンモニアから水素を製造する方法である。

かかる水素製造方法は、上述した本発明の担持触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させるアンモニア燃焼工程、及び、前記のアンモニアと酸素との反応により発生する熱を利用して、アンモニアを水素と窒素とに分解するアンモニア分解工程、を有する。

[0043] 本発明の水素製造方法としては、例えば、以下に示す第1の実施形態、及び第2の実施形態が挙げられる。

以下、図面を参照しながら各実施形態について説明する。

[0044] <第1の実施形態>

図2は、水素製造装置の一実施形態、いわゆる外燃型装置を示している。

図2に示す水素製造装置100は、円筒状の反応器110と、反応器110内に配置され、円筒状の反応器からなるアンモニア燃焼部120と、アンモニアが通流する流路140と、から概略構成される。

反応器110とアンモニア燃焼部120との間には、反応器110内周面に沿って設けられた支持部130が介在し、アンモニア燃焼部120を反応器110内に固定している。図2において、アンモニア燃焼部120の内部には、ハニカム構造化した担持触媒125が設置されている。担持触媒125

には、アンモニア燃焼触媒として上述した本発明の担持触媒が適用されている。

流路140は、反応器110外周に沿って設けられている。

[0045] [アンモニア燃焼工程(1)]

アンモニア燃焼工程(1)の操作は、上述した本発明のアンモニアの燃焼方法を用いて行えばよい。

例えば、水素製造装置100においては、反応器110内に、一方の開口部112から他方の開口部114に向かって、アンモニアと空気とを供給する。これにより、アンモニア燃焼部120内を、アンモニアと空気とを含む供給ガスが担持触媒125に接触しながら通流する。この際、アンモニアと、アンモニアに対して過剰量の空気中の酸素と、が反応(燃焼)して、窒素と水とが生成し、この生成した窒素及び水と未反応の酸素とが他方の開口部114から流出する。このアンモニアと酸素との反応、すなわちアンモニア燃焼は発熱反応であり、熱の発生を伴い、反応器110の開口部114側の温度が例えば900℃程度まで上昇する。

[0046] [アンモニア分解工程(1)]

アンモニア分解工程(1)の操作は、アンモニア燃焼工程(1)の操作によって流路140内の温度が上昇したところで、流路140内に、反応器110内の供給ガスとは逆方向、すなわち反応器110の開口部114側から開口部112側に向かって、アンモニアを供給する。これにより、流路140内を通流するアンモニアは、前記のアンモニア燃焼により発生する熱によって加熱され、水素と窒素とに分解し、アンモニアから水素が製造される。ここでは、アンモニア燃焼により発生する熱を利用し、無触媒条件でもアンモニアが分解することから、外部からの熱供給を低減して水素製造が可能である(オートサーマル状態)。

[0047] <第2の実施形態>

図3は、水素製造装置の他の実施形態、いわゆる内燃型装置を示している。

図3に示す水素製造装置200は、アンモニアが通流する略円筒状の流路2

40と、流路240内に配置された円筒状の反応器210と、反応器210内に配置され、円筒状の反応器からなるアンモニア燃焼部220と、から概略構成される。

流路240は、一方の開口部242（円形状）に向かって狭くされている。反応器210とアンモニア燃焼部220との間には、反応器210内周面に沿って設けられた支持部230が介在し、アンモニア燃焼部220を反応器210内に固定している。図3において、アンモニア燃焼部220の内部には、ハニカム構造化した担持触媒225が設置されている。担持触媒225には、アンモニア燃焼触媒として上述した本発明の担持触媒が適用されている。

[0048] [アンモニア燃焼工程（2）]

アンモニア燃焼工程（2）の操作は、上述したアンモニア燃焼工程（1）の操作と同様に行えばよい。

例えば、水素製造装置200においては、反応器210内に、アンモニア供給口212からアンモニアと、空気供給口214から空気とが供給される。この際、好ましくは、空気中の酸素供給量を、アンモニア燃焼における化学量論量（アンモニア1モルに対して酸素3/4モル）とする。これにより、アンモニア燃焼部220内を、アンモニアと空気とを含む供給ガスが担持触媒225に接触しながら通流する。この際、アンモニアと空気中の酸素とが反応（燃焼）して、窒素と水とが生成し、この生成した窒素及び水とが流路240の開口部242側へ流出する。このアンモニア燃焼は発熱反応であり、熱の発生を伴い、流路240の開口部242側の温度が例えば900℃程度まで上昇する。

[0049] [アンモニア分解工程（2）]

アンモニア分解工程（2）の操作は、例えば以下のようにして行われる。アンモニア燃焼工程（2）の操作によって流路240の開口部242側の温度が上昇したところで、流路240内に、反応器210内の供給ガスと同じ方向、すなわち反応器210のアンモニア供給口212側から、流路240

の開口部 242 側に向かって、予め加熱されたアンモニアが供給される。これにより、流路 240 内を通流して開口部 242 側に達したアンモニアは、前記のアンモニア燃焼により発生する熱によってさらに加熱され、水素と窒素とに分解し、アンモニアから水素が製造される。

そして、アンモニア燃焼工程 (2) で生成した窒素及び水と、アンモニア分解工程 (2) で生成した水素及び窒素と、が流路 240 の開口部 242 から流出する。

[0050] 以上説明した本発明の水素製造方法は、アンモニア燃焼工程、及び、アンモニア分解工程、を有しており、アンモニア燃焼とアンモニア分解との 2 つの反応が組み合わされていることで、外部からの熱供給を低減して水素を製造できる (オートサーマル状態)。

かかる水素製造方法においては、本発明の担持触媒の存在下でのアンモニア燃焼によって、例えばフューエル  $\text{NO}_x$  の生成量が数 ppm で、かつ、900℃程度の発熱が得られ、その熱の利用によりアンモニアを分解して水素を製造することが可能である。酸素過剰率  $\lambda = 1$  であれば、下流側の酸素濃度がゼロになるため、既存の NO 分解触媒等を用いる NO 分解システムを導入できる。

加えて、前記のアンモニア分解を無触媒条件とすれば、かかる水素製造方法は、気相分解反応によるものであることから、三次元の反応空間で、短時間に、大量の水素を容易に製造し得る。

[0051] 本発明の水素製造方法について、第 1 の実施形態、及び第 2 の実施形態を説明したが、かかる水素製造方法は、これらに限定されず、その他実施形態で実施することも可能である。

上述した第 1 の実施形態では、アンモニア燃焼部 120 が反応器 110 内に配置されていたが、これに限定されず、流路 140 にアンモニア燃焼部 120 を配置し、アンモニアと空気とを含む供給ガスを流路 140 に通流してアンモニアを燃焼させ、アンモニアを反応器 110 内に供給してアンモニアを分解させるような実施形態でもよい。

また、上述した第2の実施形態では、アンモニア燃焼部220が反応器210内に配置されていたが、これに限定されず、流路240にアンモニア燃焼部220を配置し、アンモニアと空気とを含む供給ガスを流路240に通流してアンモニアを燃焼させ、アンモニアを反応器210内に供給してアンモニアを分解させるような実施形態でもよい。

### 実施例

[0052] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0053] < $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ·  $\beta$  B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体の製造>

10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、逆共沈法によって合成した。

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>Oと、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>とを、モル比が前者：後者＝10：2となるように量り採って、これらをイオン交換水に溶解させた。この溶液を、炭酸アンモニウム水溶液に少しずつ滴下して共沈させ、エバポレーターを用いて減圧乾燥させた。次いで、110℃で一晩乾燥した後、500℃で3時間、1000℃で5時間焼成して、Mullite（ムライト）型結晶構造系の10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（別標記：Al<sub>5</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>又はAl<sub>20</sub>B<sub>4</sub>O<sub>36</sub>）を得た。

[0054] 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、固相法によって合成した。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを、モル比が前者：後者＝2：1となるように量り採って、これらをメノウ乳鉢で混合した。この混合物を900℃で24時間焼成して、Mullite（ムライト）型結晶構造系の2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（別標記：Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>）を得た。

[0055] 尚、上記2種の $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ·  $\beta$  B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）は、逆共沈法及び固相法のいずれでも合成できる。

[0056] <担持触媒等の製造（1）>

触媒組成物としてCuOと、各種の担体と、を用いて、湿式含浸法により、以下のようにして各例の担持触媒等を製造した。

それぞれの担体に、担持触媒等の総質量（100質量%）に対してCuOが

6. 0質量%となるように $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を含浸させて、含浸体を得た。その後、得られた含浸体を、 $600^\circ\text{C}$ に調整した空气中で3時間焼成して担持触媒等を得た。

得られた担持触媒等に対するキャラクタリゼーションには、XRD法、XRF法及びXPS法による方法を用いた。

担持触媒等の比表面積は、 $\text{N}_2$ 吸着(BET)法により測定した。

[0057] 各例の担持触媒等を以下に示す。

試験例1～4の触媒はいずれも担体を有していないものである。試験例11及び試験例12の担持触媒は、本発明を適用したものであって実施例1及び実施例2の担持触媒である。

尚、試験例19として、一般的な担持触媒である $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1)を用いた。担持触媒に占めるPtの割合は、担持触媒の総質量(100質量%)に対して1.0質量%である。

[0058] 試験例1： $\text{Cu}_2\text{O}$

試験例2： $\text{CuO}$

試験例3： $\text{CuAlO}_2$

試験例4： $\text{CuAl}_2\text{O}_4$

[0059] 試験例5： $\text{CuO}/\text{ゼオライト(NaY型)}$

試験例6： $\text{CuO}/\text{MgO}$

試験例7： $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1)

試験例8： $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2)

試験例9： $\text{CuO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1)

試験例10： $\text{CuO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2)

試験例11： $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

試験例12： $\text{CuO}/2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

試験例13： $\text{CuO}/\text{AlPO}_4$

試験例14： $\text{CuO}/\text{SiO}_2$

試験例15： $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ (アナターゼ型)



試験例 16 :  $\text{CuO} / \text{ZrO}_2$

試験例 17 :  $\text{CuO} / \text{La}_2\text{O}_3$

試験例 18 :  $\text{CuO} / \text{CeO}_2$

試験例 19 :  $\text{Pt} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1)

[0060] XRD法によるキャラクタリゼーションの結果、 $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 担体、 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 担体、 $\text{AlPO}_4$ 担体、 $\text{SiO}_2$ 担体、 $\text{TiO}_2$  (アナターゼ型) 担体、 $\text{ZrO}_2$ 担体を有する試験例 11~16のものにおいては、 $\text{CuO}$ に帰属される回折線が出現し、 $\text{CuO}$ が担体に担持されていることが確認された。

その他試験例のものにおいては、 $\text{Cu}$ に起因するピークが認められなかった。

$\text{Cu}$ を含む二元系酸化物の相図より、 $\text{Cu}$ は、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 又は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ もしくは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の共存下では単独酸化物として存在し、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の共存下ではこれと複合酸化物を形成していると推定される。ゼオライト (NaY型) については、3回の繰り返し反応試験で、担体構造の崩壊に伴う性能劣化が確認された。

[0061] <担持触媒等の製造 (2)>

触媒組成物として $\text{CuO}$ と、担体として $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ と、を用い、 $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 担体に、担持触媒等の総質量 (100質量%) に対する $\text{CuO}$ 量が異なるように $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を含浸させた以外は、上記の担持触媒等の製造 (1)と同様にして、担持触媒 $\text{CuO} / 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を得た。

[0062] <アンモニアの燃焼 (1)>

反応器を備えた流通型反応装置を用い、各例の担持触媒等がそれぞれ充填された反応器内に、アンモニア 1.0%と酸素 1.5%とを含む供給ガス (酸素過剰率 $\lambda = 2$ ) を、担持触媒等に接触するように通流して、アンモニアの燃焼を行った。担持触媒等の使用量を 50mgとした。

[0063] 酸素過剰率 $\lambda$ を変更する際には、アンモニアを 1.0%に固定して以下の酸

素濃度の供給ガスを反応器内に供給した。

$\lambda = 1$  のとき、酸素 0.75%

$\lambda = 2$  のとき、酸素 1.5%

$\lambda = 3$  のとき、酸素 2.25%

$\lambda = 4$  のとき、酸素 3.0%

$\lambda = 5$  のとき、酸素 3.75%

[0064] <アンモニアの燃焼 (2)>

酸素過剰率  $\lambda$  を、 $\lambda = 3$ 、 $\lambda = 4$ 、 $\lambda = 5$  へそれぞれ変更した以外は、上記のアンモニアの燃焼 (1) と同様にして、アンモニアの燃焼を行った。

[0065] アンモニアの燃焼 (1) 及びアンモニアの燃焼 (2) は、反応器内の温度を、室温 (25°C) から 900°C まで、10°C/min で昇温させながら行った。反応器内を通流する供給ガスの流速を 100 mL · min<sup>-1</sup> とした。

[0066] アンモニアを燃焼させた際に、アンモニア転化率、燃焼活性 ( $T_{10}$ )、生成物選択率 ( $\text{NO}_2$  選択率、NO 選択率、 $\text{N}_2\text{O}$  選択率、 $\text{N}_2$  選択率) をそれぞれ求めた。

[0067] [アンモニア転化率]

アンモニア転化率は、株式会社堀場製作所製の赤外線ガス分析計 EIA-51d を用いて、非分散型赤外線吸収法により測定した。

[0068] [燃焼活性 ( $T_{10}$ ) ]

上記のアンモニア転化率が 10% に達した時の反応器内の温度を測定した。

[0069] [生成物選択率 ( $\text{NO}_2$  選択率、NO 選択率、 $\text{N}_2\text{O}$  選択率、 $\text{N}_2$  選択率) ]

$\text{NO}_2$  選択率は、株式会社島津製作所製の化学発光式窒素酸化物濃度計 NOA-7000 を用いて測定した。

NO 選択率は、株式会社堀場製作所製の赤外線ガス分析計 VA-3011 を用いて、非分散型赤外線吸収法により測定した。

$\text{N}_2\text{O}$  選択率は、株式会社堀場製作所製の前記 VA-3011 を用いて、非分散型赤外線吸収法により測定した。

$\text{N}_2$  選択率は、株式会社島津製作所製のガスクロマトグラフィー GC-8A を

用いて測定した。

[0070] 試験例 1 ~ 4 の触媒についての燃焼活性 ( $T_{10}$ )、 $N_2$  選択率、 $N_2O$  選択率及びNO 選択率を表 1 に示した。

[0071] [表1]

| $\lambda=2$ |             | $T_{10}$<br>/°C | Selectivity at 600°C/% |        |    |
|-------------|-------------|-----------------|------------------------|--------|----|
|             |             |                 | $N_2$                  | $N_2O$ | NO |
| 試験例1        | $Cu_2O$     | 354             | 97                     | <1     | 3  |
| 試験例2        | $CuO$       | 303             | 91                     | <1     | 9  |
| 試験例3        | $CuAlO_2$   | 287             | 81                     | 2      | 19 |
| 試験例4        | $CuAl_2O_4$ | 321             | 87                     | <1     | 13 |

[0072] 試験例 5 ~ 19 の担持触媒等についての比表面積、燃焼活性 ( $T_{10}$ )、 $N_2$  選択率、 $N_2O$  選択率及びNO 選択率を表 2 に示した。

[0073]

[表2]

|       | $\lambda=2$  | 比表面積<br>/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | T <sub>10</sub><br>/°C | Selectivity at 600°C/% |                  |    |
|-------|--|--|------------------------|------------------------|------------------|----|
|       |  |  |                        | N <sub>2</sub>         | N <sub>2</sub> O | NO |
| 試験例5  | CuO/ゼオライト (NaY型)   | 826                                      | 334                    | 83                     | 1                | 16 |
| 試験例6  | CuO/MgO  | 33                                       | 360                    | 71                     | <1               | 29 |
| 試験例7  | CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)                    | 149                                      | 303                    | 85                     | 3                | 12 |
| 試験例8  | CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)                    | 29                                       | 311                    | 86                     | 2                | 12 |
| 試験例9  | CuO/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)                    | 3  | 297                    | 79                     | 1                | 20 |
| 試験例10 | CuO/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)                    | 2  | 337                    | 87                     | <1               | 13 |
| 試験例11 | CuO/10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 77                                       | 307                    | 94                     | <1               | 6  |
| 試験例12 | CuO/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 62                                       | 322                    | 93                     | 4                | 3  |
| 試験例13 | CuO/AlPO <sub>4</sub>  | 64                                       | 351                    | 90                     | 4                | 6  |
| 試験例14 | CuO/SiO <sub>2</sub>   | 177                                      | 334                    | 93                     | <1               | 7  |
| 試験例15 | CuO/TiO <sub>2</sub> (アナターゼ型)  | 9  | 340                    | 63                     | 1                | 36 |
| 試験例16 | CuO/ZrO <sub>2</sub>   | 11                                       | 306                    | 69                     | <1               | 31 |
| 試験例17 | CuO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 13                                       | 290                    | 53                     | <1               | 47 |
| 試験例18 | CuO/CeO <sub>2</sub>   | 137                                      | 301                    | 83                     | <1               | 17 |
| 試験例19 | Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)                     | 160                                      | 270                    | 65                     | <1               | 35 |

[0074] ・触媒活性について

表2に示す結果から、試験例7 (CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1))、試験例8

( $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2))、試験例9 ( $\text{CuO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1))、試験例11 ( $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ )、試験例12 ( $\text{CuO}/2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ )、試験例16 ( $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ )、試験例17 ( $\text{CuO}/\text{La}_2\text{O}_3$ )、試験例18 ( $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ ) の担持触媒等について、 $T_{10}$ 値がより小さく、低温活性の高いことが確認できる。

[0075] ・生成物選択率について

表2に示す結果から、試験例11 ( $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ )、試験例12 ( $\text{CuO}/2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ )、試験例13 ( $\text{CuO}/\text{AlPO}_4$ )、試験例14 ( $\text{CuO}/\text{SiO}_2$ ) の担持触媒等について、 $\text{N}_2$ 選択率が90%を超えていることが確認できる。

[0076] 上記の中でも、本発明を適用した試験例11 ( $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) 及び試験例12 ( $\text{CuO}/2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ) の担持触媒については、触媒活性と $\text{N}_2$ 選択性とがいずれも高いことが確認できる。その中でも、特に、試験例11の担持触媒が、触媒活性と $\text{N}_2$ 選択性とがいずれも高いことが確認できる。

[0077] 図4は、本発明を適用した担持触媒 $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ における、触媒活性及び生成物選択率に対する $\text{CuO}$ 量の依存性を示すグラフである。

図4のグラフは、上記の担持触媒等の製造(2)により得られた、 $\text{CuO}$ 量が異なる担持触媒 $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ をそれぞれ用いて、アンモニアの燃焼(1)を行った際に求めた、燃焼活性( $T_{10}$ )、 $\text{NO}$ 選択率、 $\text{N}_2\text{O}$ 選択率の結果を示す。

横軸は、担持触媒( $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ )の総質量(100質量%)に対する、担体に担持されている $\text{CuO}$ の割合( $\text{CuO}$ 担持量/質量%)を示している。

図4より、かかる $\text{CuO}$ 担持量が約4質量%以上であると、アンモニア燃焼において触媒活性が高く、かつ、 $\text{NO}_x$ の生成が抑制されやすくなることが確認できる。

[0078] 図5～7は、担持触媒等の存在下でアンモニアを燃焼させた際の、温度に対するアンモニア転化率、 $N_2$ 選択率、 $N_2O$ 選択率、 $NO$ 選択率の各変化を示すグラフである。

図5のグラフは、上記の担持触媒等の製造(1)により得られた試験例11 ( $CuO/\gamma-Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ )の担持触媒を用いて、アンモニアの燃焼(1)を行った際の挙動を示す。

図6のグラフは、上記の担持触媒等の製造(1)により得られた試験例7 ( $CuO/\gamma-Al_2O_3(1)$ )の触媒を用いて、アンモニアの燃焼(1)を行った際の挙動を示す。

図7のグラフは、試験例19 ( $Pt/\gamma-Al_2O_3(1)$ )の担持触媒を用いて、アンモニアの燃焼(1)を行った際の挙動を示す。

[0079] 図5及び図6より、アンモニア燃焼において、試験例7及び試験例11の触媒を用いた場合、いずれも同様の $NH_3$ 転化率曲線を示している。また、いずれの場合も、アンモニアの燃焼がほぼ完結する温度(約 $600^\circ C$ )付近から、 $NO$ の生成が認められる。

$N_2O$ 選択率については、両者で顕著な差が認められる。試験例7の触媒を用いた場合、 $N_2O$ 選択率は最大で約6%を示したのに対し、試験例11の担持触媒を用いた場合、 $N_2O$ 選択率は約1%(70ppm)まで低減した。これは、試験例11の担持触媒を用いることで、副生する $NO$ とアンモニアとの反応が促進し、 $N_2O$ 生成が抑制されるため、 $N_2$ 選択性が向上すると推定される。

[0080] 図7より、アンモニア燃焼において、試験例19の担持触媒を用いた場合、試験例7又は試験例11の触媒を用いた場合に比べて、 $NO$ 選択率及び $N_2O$ 選択率が高く、 $N_2$ 選択率が低いことが確認できる。

[0081] アンモニアの燃焼(2)、すなわち、試験例7及び試験例11の触媒をそれぞれ用い、酸素過剰率 $\lambda$ を $\lambda=2$ 、 $\lambda=3$ 、 $\lambda=4$ 、 $\lambda=5$ へ変更してアンモニアの燃焼を行った際における、各反応温度に対するアンモニア転化率、生成物選択率を表3～4に示した。

表3には、酸素過剰率 $\lambda = 2$ 、 $\lambda = 3$ の場合における、各反応温度に対するアンモニア転化率、 $N_2O$ 選択率、 $NO$ 選択率を示している。

表4には、酸素過剰率 $\lambda = 4$ 、 $\lambda = 5$ の場合における、各反応温度に対するアンモニア転化率、 $N_2O$ 選択率、 $NO$ 選択率、 $NO_2$ 選択率を示している。

[0082] [表3]

| 試験例11<br>CuO/10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                             |                  |    | 試験例7<br>CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) |                  |    |
|--|-----------------------------|------------------|----|--|------------------|----|
| $\lambda = 2$  | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub> | Selectivity/%    |    | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub>                      | Selectivity/%    |    |
|  |                             | N <sub>2</sub> O | NO |  | N <sub>2</sub> O | NO |
| 300 °C   | 8                           | <1               | <1 | 4  | <1               | <1 |
| 400 °C   | 63                          | 1                | <1 | 63   | 5                | 2  |
| 500 °C   | 94                          | 2                | 1  | 92   | 6                | 6  |
| 600 °C   | 98                          | 1                | 6  | 95   | 3                | 12 |
| 700 °C   | 99                          | <1               | 11 | 96   | <1               | 15 |
| 800 °C   | 99                          | <1               | 9  | 97   | <1               | 17 |

| $\lambda = 3$ | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub> | Selectivity/%    |    | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub> | Selectivity/%    |    |
|---------------|-----------------------------|------------------|----|-----------------------------|------------------|----|
|               |                             | N <sub>2</sub> O | NO |                             | N <sub>2</sub> O | NO |
| 300 °C        | 5                           | <1               | <1 | 12                          | 3                | 1  |
| 400 °C        | 54                          | 2                | <1 | 68                          | 6                | 1  |
| 500 °C        | 87                          | 3                | 3  | 95                          | 7                | 4  |
| 600 °C        | 97                          | 2                | 7  | 98                          | 2                | 12 |
| 700 °C        | 98                          | <1               | 11 | 99                          | <1               | 20 |
| 800 °C        | 99                          | <1               | 9  | 99                          | <1               | 23 |

[0083]

[表4]

|     |        | 試験例11<br>CuO/10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |               |                 |                  | 試験例7<br>CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) |                 |                  |    |                 |
|-----|--------|--|---------------|-----------------|------------------|--|-----------------|------------------|----|-----------------|
|     |        | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub>  | Selectivity/% |                 |                  | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub>                      | Selectivity/%   |                  |    |                 |
| λ   | 温度     | N <sub>2</sub> O   | NO            | NO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> O | NO   | NO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> O | NO | NO <sub>2</sub> |
| λ=4 | 300 °C | 7  | <1            | <1              | <1               | 4  | <1              | <1               | <1 | <1              |
|     | 400 °C | 56   | 2             | 2               | <1               | 59   | 6               | 1                | <1 | <1              |
|     | 500 °C | 80   | 3             | 3               | <1               | 88   | 8               | 4                | <1 | <1              |
|     | 600 °C | 96   | 2             | 7               | <1               | 95   | 3               | 11               | <1 | <1              |
|     | 700 °C | 98   | <1            | 13              | <1               | 96   | <1              | 18               | 2  | 2               |
|     | 800 °C | 99   | <1            | 16              | <1               | 96   | <1              | 21               | 2  | 2               |
| λ=5 | 300 °C | 7  | <1            | <1              | <1               | 6  | <1              | 5                | <1 | <1              |
|     | 400 °C | 54   | 3             | 2               | <1               | 57   | 6               | 2                | <1 | <1              |
|     | 500 °C | 86   | 4             | 3               | <1               | 91   | 8               | 5                | <1 | <1              |
|     | 600 °C | 97   | 3             | 7               | <1               | 97   | 4               | 12               | <1 | <1              |
|     | 700 °C | 98   | 1             | 13              | <1               | 99   | <1              | 17               | <1 | <1              |
|     | 800 °C | 98   | <1            | 25              | 1                | 99   | <1              | 24               | <1 | <1              |

[0084] 表3～4に示す結果から、酸素過剰率がλ=2、λ=3、λ=4及びλ=5のアンモニア燃焼において、例えば反応温度600℃の場合、いずれのλ条件も、試験例11の担持触媒を用いた場合の方が、試験例7の触媒を用いた場合に比べて、NO選択率が低く、NOxの生成がより抑制されていることが確認できる。

また、試験例11の担持触媒を用いた場合、λ=2のアンモニア燃焼での反応温度400～600℃におけるN<sub>2</sub>O選択率及びNO選択率が最も低いこと



、が確認できる。

[0085] <耐熱性>

上記の担持触媒等の製造（１）により得られた試験例 7 及び試験例 11 の触媒を、900℃に調整した空气中に500時間保管しつつ加熱した。

この加熱後の試験例 7 及び試験例 11 の触媒を用いて、アンモニアの燃焼（１）を行った際における、各反応温度に対するアンモニア転化率、生成物選択率を表 5～6 に示した。

表 5 には、酸素過剰率  $\lambda = 2$ 、 $\lambda = 3$  の場合における、各反応温度に対するアンモニア転化率、 $N_2O$  選択率、 $NO$  選択率を示している。

表 6 には、酸素過剰率  $\lambda = 4$ 、 $\lambda = 5$  の場合における、各反応温度に対するアンモニア転化率、 $N_2O$  選択率、 $NO$  選択率、 $NO_2$  選択率を示している。

[0086]

[表5]

| 試験例11<br>CuO/10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                             |                  |    | 試験例7<br>CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) |                  |    |
|--|-----------------------------|------------------|----|--|------------------|----|
| λ=2  | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub> | Selectivity/%    |    | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub>                      | Selectivity/%    |    |
|  |                             | N <sub>2</sub> O | NO |  | N <sub>2</sub> O | NO |
| 300 °C   | 3                           | <1               | <1 | 12   | <1               | <1 |
| 400 °C   | 48                          | <1               | 2  | 67   | 6                | <1 |
| 500 °C   | 84                          | 2                | 1  | 95   | 9                | 2  |
| 600 °C   | 95                          | 2                | 2  | 98   | 5                | 7  |
| 700 °C   | 98                          | <1               | 9  | 99   | <1               | 11 |
| 800 °C   | 99                          | <1               | 12 | 99   | <1               | 11 |

| λ=3    | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub> | Selectivity/%    |    | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub> | Selectivity/%    |    |
|--------|-----------------------------|------------------|----|-----------------------------|------------------|----|
|        |                             | N <sub>2</sub> O | NO |                             | N <sub>2</sub> O | NO |
| 300 °C | 5                           | <1               | <1 | 11                          | <1               | <1 |
| 400 °C | 40                          | <1               | <1 | 67                          | 7                | <1 |
| 500 °C | 75                          | 2                | 1  | 93                          | 11               | 4  |
| 600 °C | 93                          | 2                | 2  | 97                          | 5                | 10 |
| 700 °C | 96                          | <1               | 9  | 98                          | <1               | 15 |
| 800 °C | 98                          | <1               | 18 | 98                          | <1               | 16 |

[0087]

[表6]

|  |  | 試験例7<br>CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) |                  |    |                 |
|--|--|---|------------------|----|-----------------|
|  |  | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub>                               | Selectivity/%    |    |                 |
|  |  |   | N <sub>2</sub> O | NO | NO <sub>2</sub> |
|  |  | 14  | 2                | <1 | <1              |
|  |  | 60  | 7                | 1  | <1              |
|  |  | 92  | 10               | 4  | <1              |
|  |  | 97  | 5                | 11 | <1              |
|  |  | 98  | 1                | 18 | <1              |
|  |  | 98  | <1               | 22 | 1               |

|               |  | 試験例11<br>CuO/10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                  |    |                 |
|---------------|--|--|------------------|----|-----------------|
|               |  | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub>  | Selectivity/%    |    |                 |
|               |  |  | N <sub>2</sub> O | NO | NO <sub>2</sub> |
| $\lambda = 4$ |  | 5  | <1               | <1 | <1              |
| 300 °C        |  | 45   | <1               | <1 | <1              |
| 400 °C        |  | 82   | 1                | <1 | <1              |
| 500 °C        |  | 94   | 1                | <1 | <1              |
| 600 °C        |  | 97   | <1               | 7  | <1              |
| 700 °C        |  | 99   | <1               | 18 | <1              |
| 800 °C        |  |  |                  |    |                 |

|               |  | 試験例11<br>CuO/10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                  |    |                 |
|---------------|--|--|------------------|----|-----------------|
|               |  | Conv. /%<br>NH <sub>3</sub>  | Selectivity/%    |    |                 |
|               |  |  | N <sub>2</sub> O | NO | NO <sub>2</sub> |
| $\lambda = 5$ |  | 7  | <1               | <1 | <1              |
| 300 °C        |  | 51   | 3                | 3  | <1              |
| 400 °C        |  | 84   | 3                | 2  | <1              |
| 500 °C        |  | 94   | 3                | 4  | <1              |
| 600 °C        |  | 97   | 1                | 11 | <1              |
| 700 °C        |  | 98   | <1               | 23 | 1               |
| 800 °C        |  |  |                  |    |                 |

[0088] 表5～6に示す結果から、アンモニア燃焼において、試験例11の担持触媒を用いた場合、加熱前と同程度に、N<sub>2</sub>O選択率及びNO選択率が低いことが確認できる。すなわち、試験例11の担持触媒は耐熱性にも優れている。

[0089] <アンモニアとNOと酸素との反応>

図8～9は、担持触媒の存在下でアンモニアとNOと酸素とを反応させた際の、温度に対するアンモニア濃度比、N<sub>2</sub>濃度比、N<sub>2</sub>O濃度比、NO濃度比の各変化を示すグラフである。

[0090] 図8のグラフは、上記の担持触媒等の製造(1)により得られた試験例11 ( $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ )の担持触媒(as-prepared)及び担持触媒(aged)を用いて、下記のアンモニアとNOと酸素との反応を行った際の挙動を示す。

試験例11における担持触媒(aged)には、試験例11の担持触媒(as-prepared)に対し、空气中、900℃で100時間の加熱処理を施すことにより劣化させたものを用いた。

[0091] 図9のグラフは、上記の担持触媒等の製造(1)により得られた試験例7 ( $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1)$ )の触媒(as-prepared)及び触媒(aged)を用いて、下記のアンモニアとNOと酸素との反応を行った際の挙動を示す。

試験例7における触媒(aged)には、試験例7の触媒(as-prepared)に対し、空气中、900℃で100時間の加熱処理を施すことにより劣化させたものを用いた。

[0092] 反応器を備えた流通型反応装置を用い、各例の担持触媒がそれぞれ充填された反応器内に、アンモニア0.8%と一酸化窒素0.2%と酸素1.4%とヘリウム残部とを含む供給ガス(酸素過剰率 $\lambda=2$ )を、担持触媒に接触するように通流して、アンモニアとNOと酸素との反応を行った。担持触媒の使用量を50mgとした。

[0093] アンモニアとNOと酸素との反応は、反応器内の温度を、室温(25℃)から900℃まで、10℃/minで昇温させながら行った。反応器内を通流する供給ガスの流速を $5.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$ とした。

[0094] 図8及び図9より、アンモニアとNOと酸素との反応において、試験例11の担持触媒を用いた場合、試験例7の触媒を用いた場合に比べて、アンモニアとNOとの反応性が高く、 $\text{N}_2$ 選択性が高いことが確認できる。

[0095] <触媒組成物への銀の添加による効果>

担持触媒として、下記試験例11の担持触媒と、下記試験例20の担持触媒と、を用いた。

試験例 11 の担持触媒： $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ （担持触媒の総質量（100質量%）に対してCuOが6.0質量%）

試験例 20 の担持触媒： $(\text{CuO}/\text{Ag})/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ （担持触媒の総質量（100質量%）に対してCuOが6.0質量%、Agが10.0質量%）

[0096] 試験例 20 の担持触媒は以下のようにして製造した。

$10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 担体に、担持触媒の総質量（100質量%）に対してCuOが6.0質量%、Agが10.0質量%となるように、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と、 $\text{AgNO}_3$ と、を含浸させて、含浸体を得た。その後、得られた含浸体を、600℃に調整した空气中で3時間焼成して、試験例 20 の担持触媒を得た。

[0097] 試験例 11 及び試験例 20 の各担持触媒についての燃焼活性（ $T_{10}$ ）、 $\text{N}_2$ 選択率、 $\text{N}_2\text{O}$ 選択率及びNO選択率を表7に示した。

表7中、 $\text{N}_2$ 選択率、 $\text{N}_2\text{O}$ 選択率及びNO選択率の値は、アンモニア転化率が90%に達した時点の温度（ $T_{90}$ ）での選択率を示す。

[0098] [表7]

|       |  | $T_{10}$<br>/°C | Selectivity at $T_{90}$ /% |                      |    |
|-------|--|-----------------|----------------------------|----------------------|----|
|       |  |                 | $\text{N}_2$               | $\text{N}_2\text{O}$ | NO |
| 試験例11 | $\text{CuO}/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$             | 307             | 97                         | 2                    | 1  |
| 試験例20 | $(\text{CuO}/\text{Ag})/10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ | 278             | 96                         | 2                    | 2  |

[0099] 表7に示す結果から、銀が添加された試験例 20 の担持触媒は、試験例 11 の担持触媒に比べて、 $T_{10}$ 値がより小さく、低温活性の高いことが確認できる。

[0100] <ハニカム構造化による効果>

試験例 21～24 の触媒成形体を、以下のようにして製造した。

[0101] 試験例 21～22 の触媒成形体：

10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体、及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体に、それぞれ、担持触媒の総質量（100質量%）に対してCuOが6.0質量%となるようにCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を含浸させて、含浸体（スラリー状の担持触媒）を得た。次いで、得られた含浸体を、600℃に調整した空气中で3時間焼成して、ペレット状成形体（as-prepared）を得た。

その後、得られたペレット状成形体（as-prepared）に対し、空気が通流する雰囲気下、900℃で100時間の加熱処理を施すことにより、目的とする試験例21の触媒成形体（aged）、及び試験例22の触媒成形体（aged）をそれぞれ得た。

[0102] 試験例23～24の触媒成形体：

600cpsiのコーディエライトハニカム（1cellサイズ：0.96mm×0.96mm）から、3cell×4cell×15mmの大きさのハニカム片を切り出した。

前記で得られたスラリー状の担持触媒にハニカム片を浸漬し、担持触媒の付着量が0.05gとなるように、ハニカム片をスラリー状の担持触媒から取り出し、600℃に調整した空气中で3時間焼成して、ハニカム状成形体（as-prepared）を得た。

その後、得られたハニカム状成形体（as-prepared）に対し、空気が通流する雰囲気下、900℃で100時間の加熱処理を施すことにより、目的とする試験例23の触媒成形体（aged）、及び試験例24の触媒成形体（aged）をそれぞれ得た。

[0103] 反応器を備えた流通型反応装置を用い、各例の触媒成形体（aged）がそれぞれ充填された反応器内に、アンモニア8%と空気92%（酸素18.6%）とを含む供給ガス（酸素過剰率λ=3.1）を、触媒成形体（aged）に接触するように通流して、アンモニアの燃焼（3）を行った。担持触媒の使用量を、試験例21～22については、ペレット状成形体50mgとし、試験例23～24については、ハニカム片に付着した担持触媒50mgとした。

[0104] アンモニアの燃焼（3）は、反応器内の温度を、室温（25℃）から600℃まで、10℃/minで昇温させながら行った。反応器内を通流する供給ガスの流速を $5.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$ とした。

[0105] 試験例21～24の各触媒成形体（aged）についての、N<sub>2</sub>O選択率及びNO選択率を表8に示した。

表8中、N<sub>2</sub>O選択率及びNO選択率の値は、アンモニア転化率が90%に達した時点の温度（T<sub>90</sub>）での選択率を示す。

[0106] [表8]

|       |  |       | Selectivity at T <sub>90</sub> /% |    |
|-------|--|-------|-----------------------------------|----|
|       |  |       | N <sub>2</sub> O                  | NO |
| 試験例21 | CuO/10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aged) | ペレット状 | 5                                 | 1  |
| 試験例22 | CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aged)                                    | ペレット状 | 13                                | 2  |
| 試験例23 | CuO/10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aged) | ハニカム状 | 4                                 | 1  |
| 試験例24 | CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aged)                                    | ハニカム状 | 8                                 | 1  |

[0107] 表8に示す結果から、試験例21～24の触媒成形体（aged）の中で、ハニカム構造化した試験例23の触媒成形体（aged）が、N<sub>2</sub>O選択率及びNO選択率のいずれについても最も低いことが確認できる。

### 産業上の利用可能性

[0108] アンモニアは、発熱を伴う可燃性ガスであり、ガソリン又は軽油などの代替燃料として自動車、航空機、火力発電所、製鉄所などの内燃・外燃機関で広く利用できる可能性がある。そして、このようなアンモニアを燃焼させる際に、本発明を適用することが有用である。

また、アンモニアの輸送形態として、水に溶解させる場合も想定され、この場合におけるアンモニアの燃焼は、水蒸気を含んだ燃焼反応となる。そして、このような水蒸気を含んだ燃焼反応に対し、本発明を適用することが有用

である。

本発明は、例えば燃料電池、ガソリン自動車、ディーゼル自動車、火力発電、化成品製造、排ガス処理等での利用が可能である。

燃料電池：本発明の担持触媒を用いてアンモニアを水素へと分解し、得られた水素を燃料として利用して電力を取り出す。

ガソリン自動車：本発明の担持触媒を用いてアンモニアを燃焼し、この際に発生する熱を燃焼器へ利用する。

ディーゼル自動車：ディーゼル自動車における $\text{NO}_x$ 浄化触媒（ $\text{NH}_3$ -SCR）として用い得る。

火力発電：本発明の担持触媒を用いてアンモニアを燃焼し、この際に発生する熱によってタービン（主にスチームタービン）を駆動する。また、ガスタービンの予加熱もしくは予混合又は暖房にも、本発明の担持触媒を応用できる。

化成品製造：本発明の担持触媒を用いてアンモニアを燃焼し、この際に発生する熱を、常温から $900^\circ\text{C}$ 程度の範囲で製造される化成品製造（エチレン製造、石油精製、天然ガスからの水素製造、重油脱硫など）へ利用する。

排ガス処理：微量 $\text{NH}_3$ の無害化触媒として用い得る。

### 符号の説明

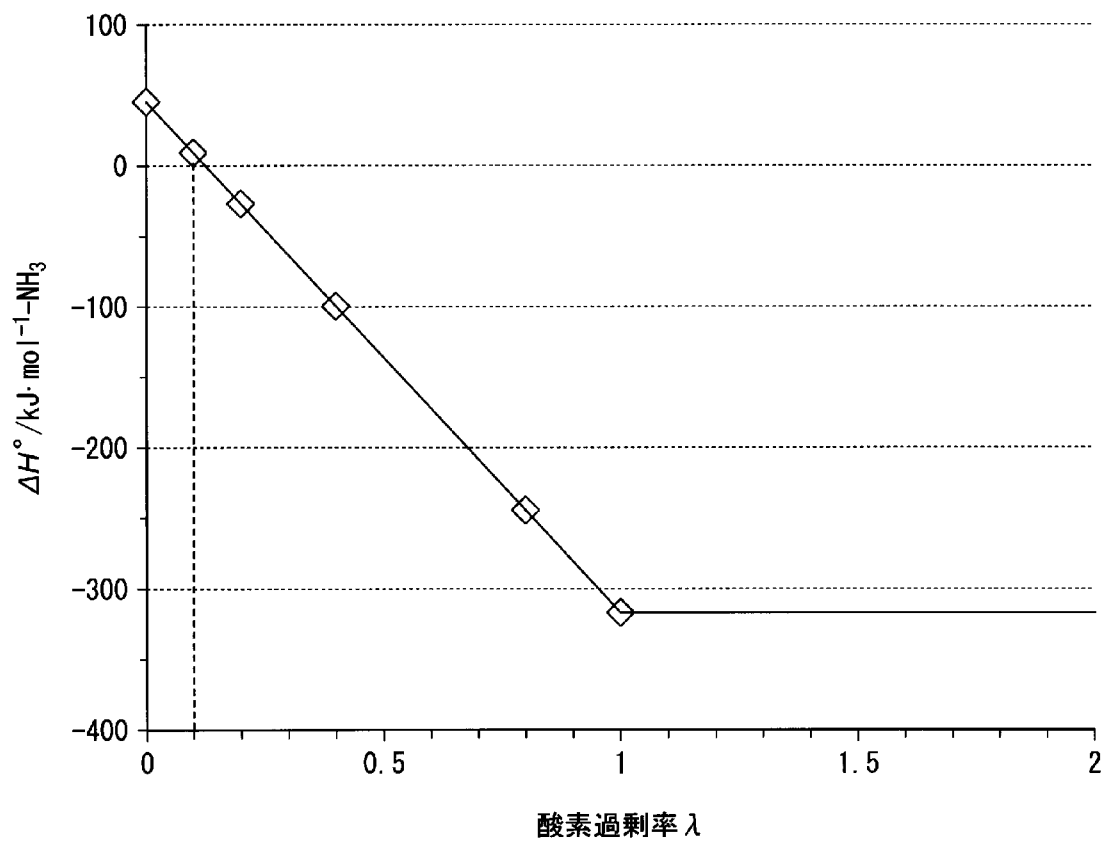
[0109] 100 水素製造装置、110 反応器、120 アンモニア燃焼部、125 担持触媒、130 支持部、140 流路、200 水素製造装置、210 反応器、220 アンモニア燃焼部、225 担持触媒、230 支持部、240 流路。



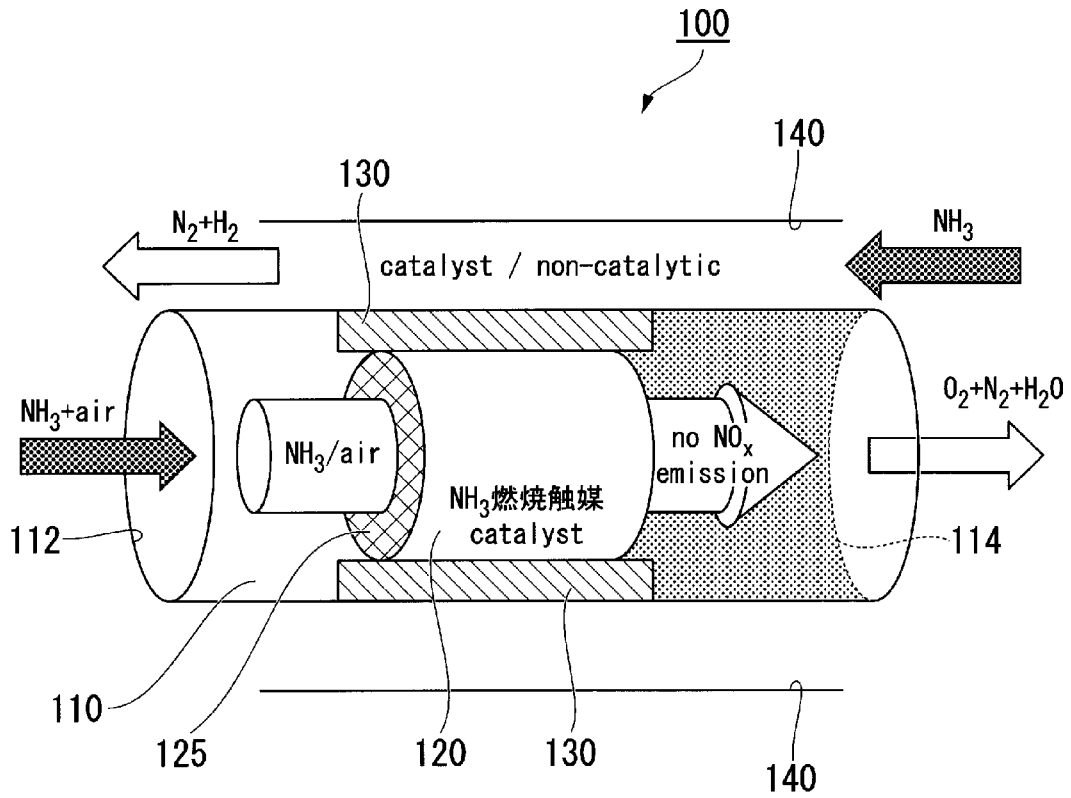
## 請求の範囲

- [請求項1] 触媒組成物が担体に担持された担持体からなり、  
前記触媒組成物は、銅の酸化物を含有し、  
前記担体は、 $\alpha$   $Al_2O_3 \cdot \beta$   $B_2O_3$  ( $\alpha$  及び  $\beta$  はそれぞれ正の数である。) を含有する、担持触媒。
- [請求項2] 前記触媒組成物は、さらに、銅以外の金属を含有する、請求項1に記載の担持触媒。
- [請求項3] 前記の銅以外の金属が、銀、金、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項2に記載の担持触媒。
- [請求項4] 請求項1～3の担持触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させる、アンモニアの燃焼方法。
- [請求項5] アンモニアから水素を製造する水素製造方法であって、  
請求項1～3の担持触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させるアンモニア燃焼工程、及び、  
前記のアンモニアと酸素との反応により発生する熱を利用して、アンモニアを水素と窒素とに分解するアンモニア分解工程、  
を有する、水素製造方法。

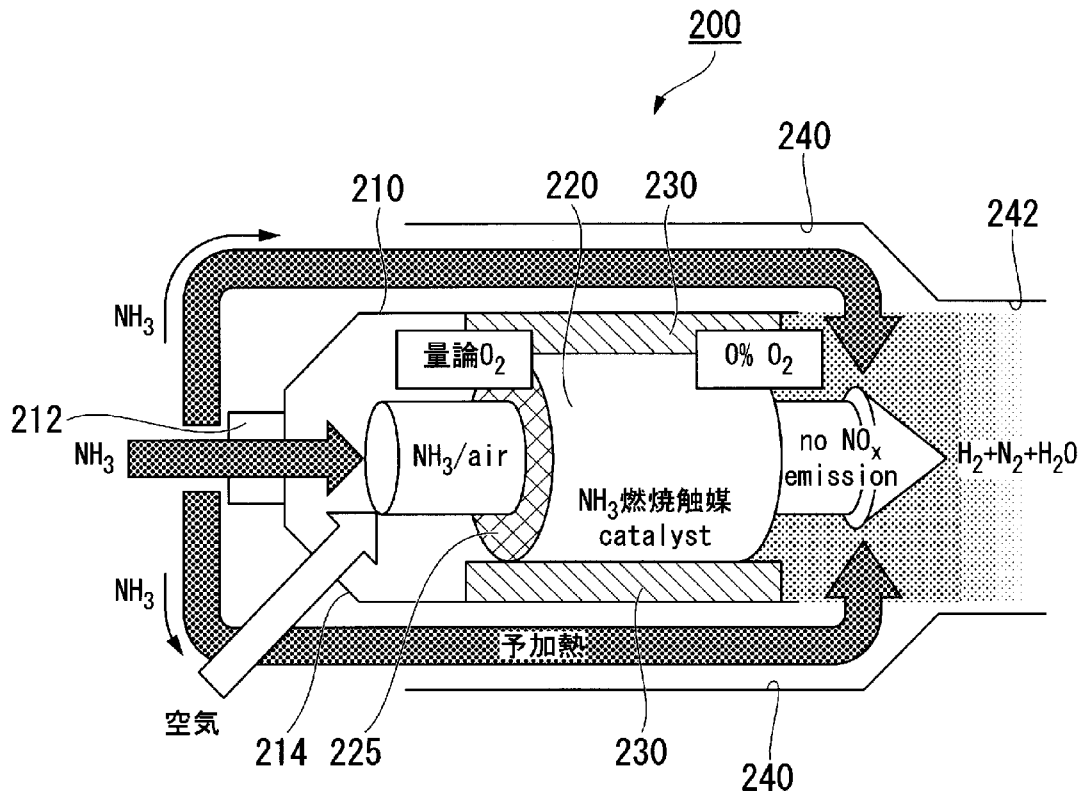
[図1]



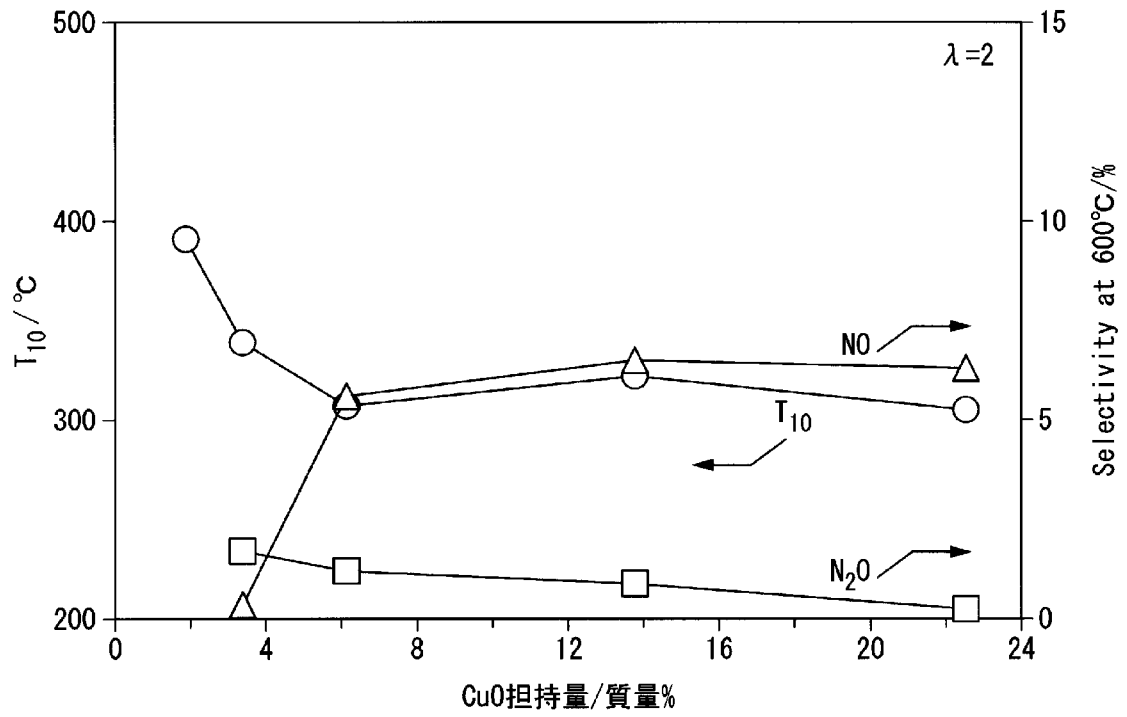
[図2]



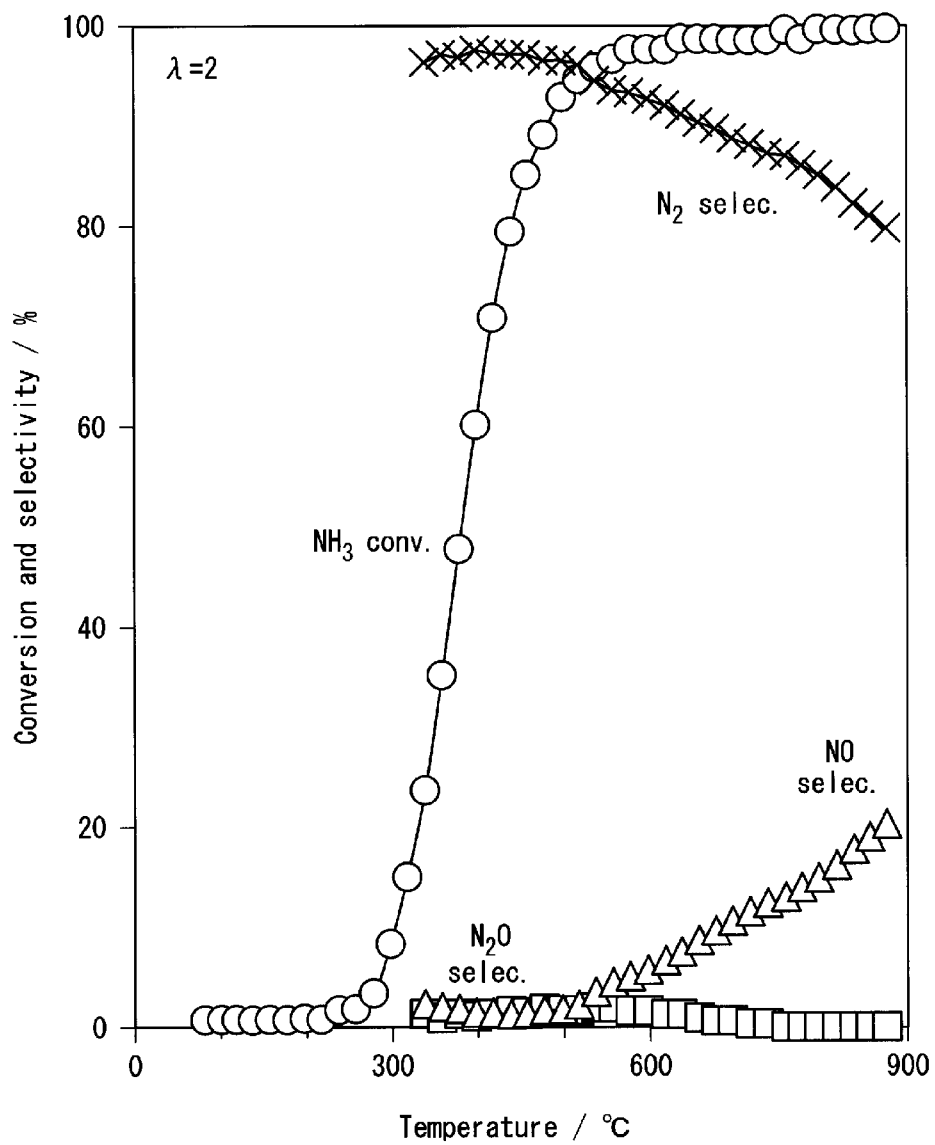
[図3]



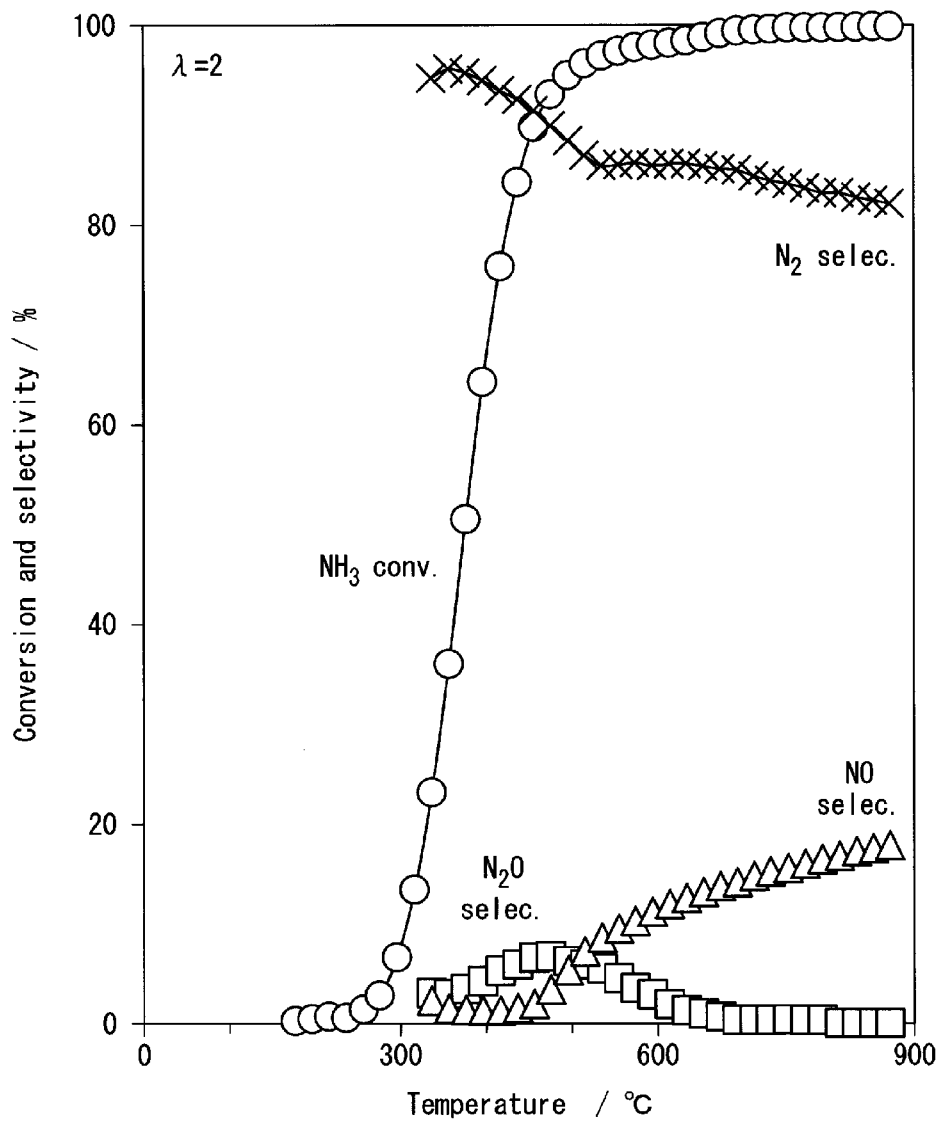
[図4]



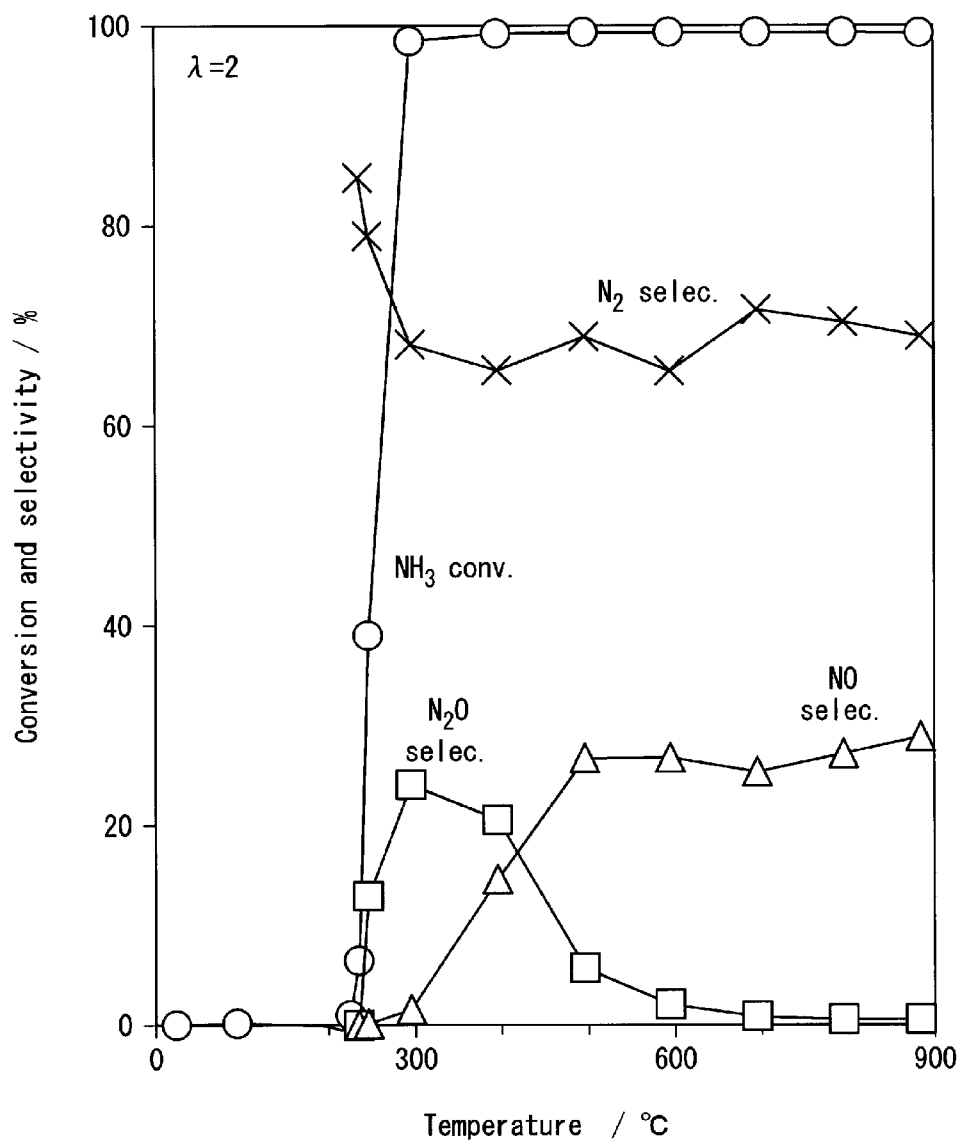
[圖5]



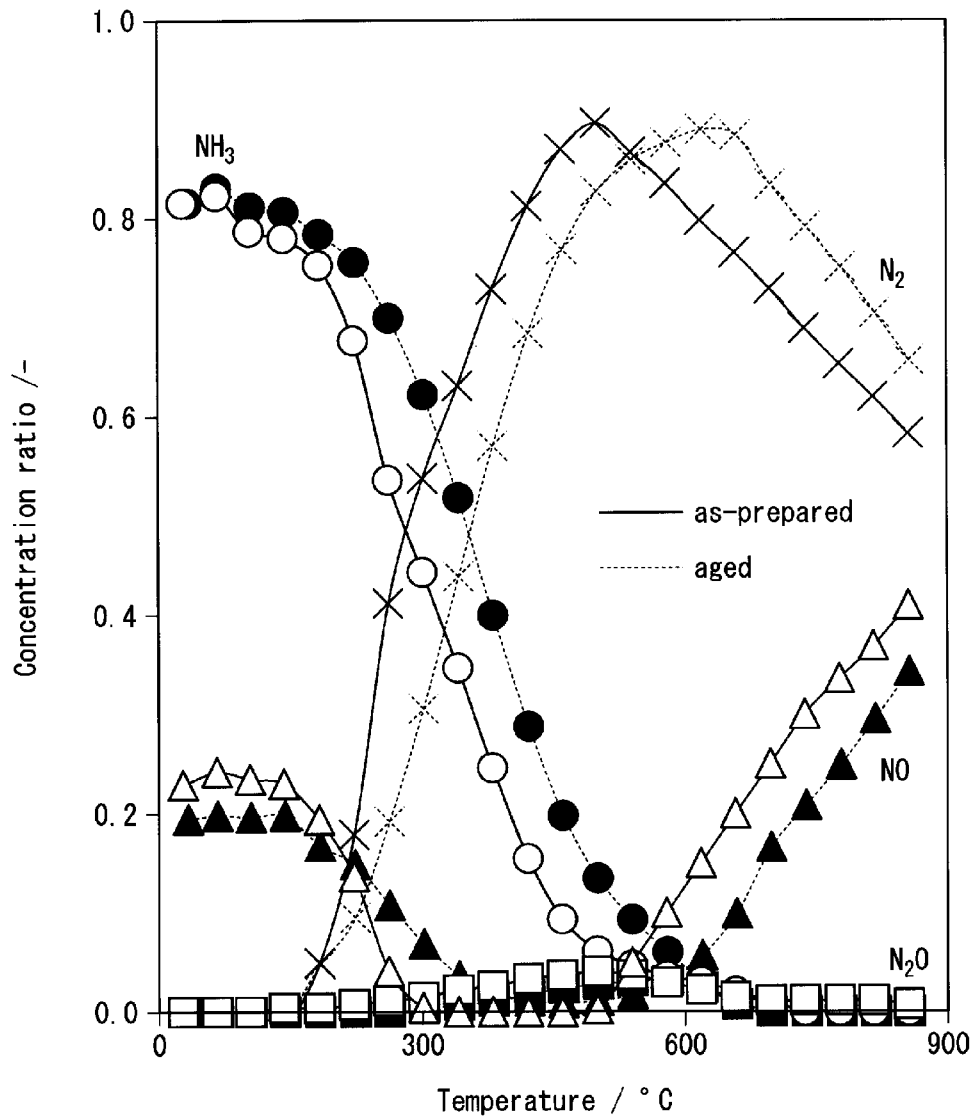
[圖6]



[図7]

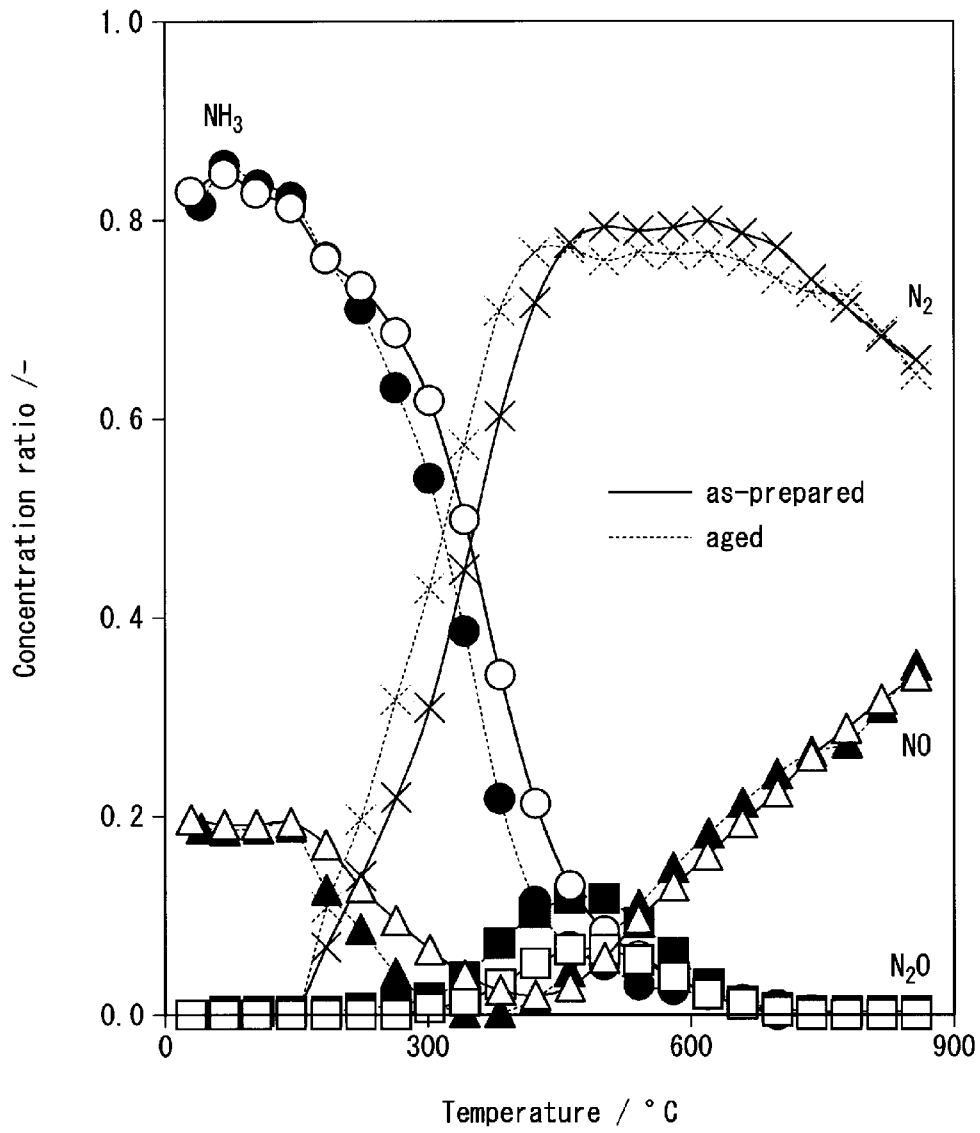


[圖8]





[図9]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

|  |
|--|
| International application No.<br>PCT/JP2016/072956 |
|--|

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01J23/72(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, C01B3/04(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*B01J23/72, B01J32/00, C01B3/04*

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

|                                  |                  |                                   |                  |
|----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| <i>Jitsuyo Shinan Koho</i>       | <i>1922-1996</i> | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | <i>1996-2016</i> |
| <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1971-2016</i> | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1994-2016</i> |

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>A    | JP 2000-140640 A (Kansai Research Institute, Inc.),<br>23 May 2000 (23.05.2000),<br>claims; paragraph [0006]<br>(Family: none)  | 1-3<br>4, 5           |
| X<br>A    | WO 2015/064385 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.),<br>07 May 2015 (07.05.2015),<br>claims; paragraph [0032]; examples<br>& EP 3064270 A1<br>paragraph [0051]; examples; claims<br>& CN 105682793 A | 1-3<br>4, 5           |

Further documents are listed in the continuation of Box C.       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>06 October 2016 (06.10.16) | Date of mailing of the international search report<br>18 October 2016 (18.10.16) |
|---|--|

|  |   |
|--|---|
| 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

International application No.

PCT/JP2016/072956

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | WO 2014/175349 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.),<br>30 October 2014 (30.10.2014),<br>entire text; all drawings<br>& EP 2990107 A1 & US 2016/0082419 A1<br>& CN 105121007 A                            | 1-5                   |
| A         | JP 2013-75286 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.),<br>25 April 2013 (25.04.2013),<br>entire text; all drawings<br>& US 2014/0243191 A1 & WO 2013/039037 A1<br>& EP 2756882 A1 & CN 103874543 A            | 1-5                   |
| A         | JP 61-242913 A (Amoco Corp.),<br>29 October 1986 (29.10.1986),<br>entire text<br>& US 4729979 A & EP 0194828 A2<br>& MX 169868 B & CA 1269222 A<br>& MX 9206449 A & KR 10-1990-0009150 B1<br>& CN 86101428 A | 1-5                   |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. B01J23/72(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, C01B3/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. B01J23/72, B01J32/00, C01B3/04

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  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2016年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2016年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2016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)  
 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 |
|-----------------|---|----------------|
| X<br>A          | JP 2000-140640 A (株式会社関西新技術研究所) 2000.05.23<br>特許請求の範囲, [0006] (ファミリーなし)   | 1-3<br>4, 5    |
| X<br>A          | WO 2015/064385 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2015.05.07<br>請求の範囲, [0032], 実施例<br>& EP 3064270 A1: [0051], Examples, Claims & CN 105682793 A | 1-3<br>4, 5    |
| A               | WO 2014/175349 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014.10.30, 全文, 全図<br>& EP 2990107 A1 & US 2016/0082419 A1 & CN 105121007 A                    | 1-5            |

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

|   |  |
|---|--|
| * 引用文献のカテゴリー  | の日の後に公表された文献   |
| 「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                                 | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「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                         | 「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                     |
| 「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) | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」同一パテントファミリー文献   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |  |

|  |  |
|--|--|
| 国際調査を完了した日<br>06.10.2016   | 国際調査報告の発送日<br>18.10.2016                               |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号 100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>壺内 信吾<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3416 |
|  | 4G 3773  |

| C (続き) . 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                     | JP 2013-75286 A (三井金属鉱業株式会社) 2013.04.25, 全文, 全図<br>& US 2014/0243191 A1 & WO 2013/039037 A1 & EP 2756882 A1<br>& CN 103874543 A                                       | 1-5            |
| A                     | JP 61-242913 A (アモコ・コーポレイション) 1986.10.29, 全文<br>& US 4729979 A & EP 0194828 A2 & MX 169868 B & CA 1269222 A<br>& MX 9206449 A & KR 10-1990-0009150 B1 & CN 86101428 A | 1-5            |