

(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12月29日(29.12.2022)

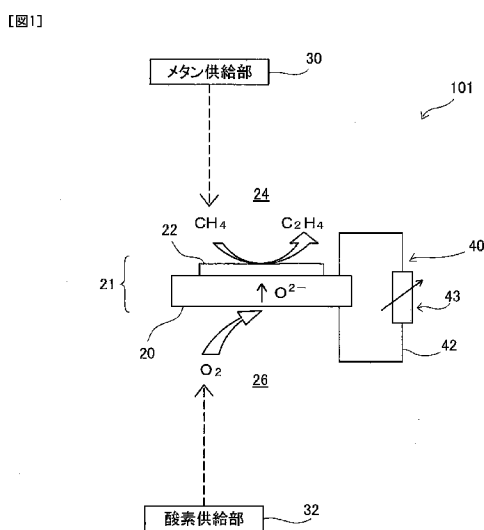


(10) 国際公開番号
WO 2022/270404 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 2/84 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01) C25B 3/03 (2021.01)
B01J 23/08 (2006.01) C25B 5/00 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) C25B 9/00 (2021.01)
B01J 23/26 (2006.01) C25B 9/23 (2021.01)
B01J 23/755 (2006.01) C25B 11/052 (2021.01)
B01J 23/83 (2006.01) C25B 11/091 (2021.01)
B01J 23/86 (2006.01) H01M 8/00 (2016.01)
C07B 61/00 (2006.01) H01M 8/02 (2016.01)
C07C 2/80 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/024127
- (22) 国際出願日: 2022年6月16日(16.06.2022)
- (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 2021-105826 2021年6月25日(25.06.2021) JP
- (71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社(NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4610005 愛知県名古屋市中区東区東桜一丁目1番1号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 峻太郎(WATANABE Shuntaro); 〒4610005 愛知県名古屋市中区東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 中村 洋介(NAKAMURA Yosuke); 〒4610005 愛知県名古屋市中区東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 小塚 久司(KOZUKA Hisashi); 〒4610005 愛知県名古屋市中区東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).

(54) Title: ETHYLENE PRODUCTION APPARATUS AND ETHYLENE PRODUCTION METHOD

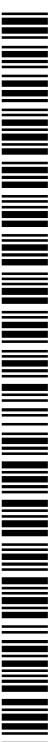
(54) 発明の名称: エチレン製造装置およびエチレン製造方法



30 Methane supply unit
32 Oxygen supply unit

(57) Abstract: This ethylene production apparatus for producing ethylene from a methane-containing gas is provided with a ceramic film having oxide ion conductivity and/or proton conductivity, a first catalyst layer that is provided on one surface of the ceramic film and that is provided with a catalyst for accelerating a methane oxidization coupling reaction, a methane supply unit for supplying the methane-containing gas to a space on the one surface side of the ceramic film, and an electric charge transfer unit that transfers electrons from one surface to the other surface of the ceramic film, or transfers holes from the other surface to the one surface of the ceramic film. When the methane-containing gas is supplied by the methane supply unit, ethylene is generated at the first catalyst layer.

(57) 要約: メタン含有ガスからエチレンを製造するエチレン製造装置は、酸化物イオン伝導性およびプロトン伝導性のうちの少なくとも一方を有するセラミックス膜と、セラミックス膜の一方の面上に設けられ、メタン酸化カップリング反応を促進する触媒を備える第1触媒層と、セラミックス膜の一方の面側の空間に、メタン含有ガスを供給するメタン供給部と、セラミックス膜の一方の面から他方の面へと電子を移動させる、あるいは、他方の面から一方の面へとホールを移動させる、電荷移動部と、を備え、メタン供給部によってメタン含有ガスが供給されたときに、第1触媒層においてエチレンを生成する。



WO 2022/270404 A1

屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊
陶業株式会社内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 田邊 淳也, 外 (TANABE Junya et al.);
〒4600008 愛知県名古屋市中区栄2-9
-30 栄山吉ビル5階 いつわ国際
特許事務所 Aichi (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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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))

明 細 書

発明の名称：エチレン製造装置およびエチレン製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、エチレン製造装置およびエチレン製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンを製造する方法として、従来、ナフサ等の高級炭化水素を熱分解し、分留する方法や、天然ガス由来のエタンを熱分解する方法などが知られている。さらに他の方法として、触媒を用いたメタン酸化カップリング反応により、メタンをエチレンに転換してエチレンを製造する方法が提案されている（例えば、特許文献1および非特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平5-238961号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Brittany Lancaster Farrell et al., ACS Catal. 2016, 6, 4340-4346

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] メタン酸化カップリング触媒を用いる方法は、炭化水素を熱分解してエチレンを製造する方法に比べて、エチレンの製造時に投入すべきエネルギー量を削減することができて有利である。このようなメタン酸化カップリング触媒を用いたエチレン製造においては、工業化の観点から、エチレン製造の効率のさらなる向上が望まれていた。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、以下の形態として実現することが可能である。

(1) 本開示の一形態によれば、メタン含有ガスからエチレンを製造するエ

チレン製造装置が提供される。このエチレン製造装置は、酸化物イオン伝導性およびプロトン伝導性のうちの少なくとも一方を有するセラミックス膜と、前記セラミックス膜の一方の面上に設けられ、メタンからエチレンを生じるメタン酸化カップリング反応を促進する触媒を備える第1触媒層と、前記セラミックス膜に隔てられた2つの空間のうちの、前記セラミックス膜の前記一方の面側の空間に、前記メタン含有ガスを供給するメタン供給部と、前記セラミックス膜の前記一方の面から他方の面へと電子を移動させる、あるいは、前記セラミックス膜の前記他方の面から前記一方の面へとホールを移動させる、電荷移動部と、を備え、前記メタン供給部によって前記一方の面側の空間に前記メタン含有ガスが供給されたときに、前記第1触媒層においてエチレンを生成する。

この形態のエチレン製造装置によれば、第1触媒層でメタン酸化カップリング反応が進行する際に、セラミックス膜内において酸化物イオンやプロトンが移動する動作、および、電荷移動部によって、セラミックス膜の一方の面と他方の面との間で電子やホールを移動させる動作を、継続的に行うことができる。そのため、メタン酸化カップリング反応の進行を促進して、メタンからエチレンを生成する反応全体の効率を高めることができる。

(2) 上記形態のエチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、酸素を含有する酸素含有ガスを供給する、酸素供給部を備え、前記電荷移動部は、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路を備え、前記セラミックス膜の前記一方の面と、前記セラミックス膜の前記他方の面と、の間の電位差に起因して生じる起電力により、前記外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から前記他方の面へと電子を移動させることとしてもよい。このような構成とすれば、エチレンの製造効率を高めると共に、エチレン製造に伴って、エチレン製造装置から電力を取り出すことが可能になる。

(3) 上記形態のエチレン製造装置において、前記セラミックス膜は、酸化物イオン伝導性を有し、前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミック

ス膜の前記他方の面上に設けられ、酸素から酸化物イオンを生じる反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備えることとしてもよい。このような構成とすれば、第2触媒層を設けることにより、エチレンの製造効率をさらに高めることができる。

(4) 上記形態のエチレン製造装置において、前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、酸素とプロトンとを用いて水を生じる反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備えることとしてもよい。このような構成とすれば、第2触媒層を設けることにより、エチレンの製造効率をさらに高めることができる。

(5) 上記形態のエチレン製造装置において、前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に不活性ガスを供給する不活性ガス供給部、または、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間を減圧する減圧部と、前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、プロトンから水素を生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、を備え、前記電荷移動部は、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路を備え、前記セラミックス膜の前記一方の面と、前記セラミックス膜の前記他方の面と、の間の電位差に起因して生じる起電力により、前記外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から前記他方の面へと電子を移動させることとしてもよい。このような構成とすれば、第2触媒層を設けることにより、エチレンの製造効率をさらに高めると共に、エチレン製造に伴って、エチレン製造装置から電力を取り出すことが可能になる。また、エチレン製造に伴って、エチレン製造装置において水素を製造することが可能になる。

(6) 上記形態のエチレン製造装置において、前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、二酸化炭素を含有する二酸化炭素含有ガスを供

給する、二酸化炭素供給部と、前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、二酸化炭素とプロトンとを用いてメタンを生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、を備え、前記電荷移動部は、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路を備え、前記セラミックス膜の前記一方の面と、前記セラミックス膜の前記他方の面と、の間の電位差に起因して生じる起電力により、前記外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から他方の面へと電子を移動させることとしてもよい。このような構成とすれば、第2触媒層を設けることにより、エチレンの製造効率をさらに高めることができると共に、エチレン製造に伴って、エチレン製造装置から電力を取り出すことが可能になる。また、エチレン製造に伴って、エチレン製造装置においてメタンを製造することが可能になる。

(7) 上記形態のエチレン製造装置において、前記セラミックス膜は、酸化物イオン伝導性およびプロトン伝導性のうちの少なくとも一方に加えて、さらに、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方を有し、前記電荷移動部は、前記セラミックス膜であり、前記セラミックス膜の前記一方の面におけるエチレンの生成に伴って、自身の内部で、前記一方の面から他方の面へと電子を移動させる、あるいは、前記他方の面から前記一方の面へとホールを移動させることとしてもよい。このような構成とすれば、電荷の移動のために外部回路が不要となるため、装置構成を簡素化することができる。

(8) 上記形態のエチレン製造装置において、前記セラミックス膜は、酸化物イオン伝導性と、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方と、を有し、前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、酸素を含有する酸素含有ガスを供給する酸素供給部と、前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、酸素から酸化物イオンを生じる反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、を備えることとしてもよい。このような構成とすれば、第2触媒層を設けることにより、エチレンの製造効率をさらに高めることができる。

(9) 上記形態のエチレン製造装置において、前記セラミックス膜は、プロトン伝導性と、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方と、を有し、前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、酸素を含有する酸素含有ガスを供給する酸素供給部と、前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、酸素とプロトンとを用いる反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、を備えることとしてもよい。このような構成とすれば、第2触媒層を設けることにより、エチレンの製造効率をさらに高めることができる。

(10) 上記形態のエチレン製造装置において、前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に不活性ガスを供給する不活性ガス供給部、または、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間を減圧する減圧部と、前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、プロトンから水素を生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、を備えることとしてもよい。このような構成とすれば、第2触媒層を設けることにより、エチレンの製造効率をさらに高めることができると共に、エチレン製造に伴って、エチレン製造装置において水素を製造することが可能になる。

(11) 上記形態のエチレン製造装置において、前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、二酸化炭素を含有する二酸化炭素含有ガスを供給する、二酸化炭素供給部と、前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、二酸化炭素とプロトンとを用いてメタンを生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、を備えることとしてもよい。このような構成とすれば、第2触媒層を設けることにより、エチレンの製造効率をさらに高めることができると共に、エチレン製造に伴って、エチレン製造装置においてメタンを製造することが可能になる。

(12) 上記形態のエチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面で生成されたメタンを、前記メタン供給部が前記セラミックス膜

の前記一方の面側の空間に供給するメタン含有ガスに混合する、メタン回収部を備えることとしてもよい。このような構成とすれば、エチレンの生成に伴って第2触媒層で生成されたメタンを、メタン回収部によって、セラミックス膜の一方の面側の空間に供給するメタン含有ガスに混合するため、エチレンの製造のためにエチレン製造装置に対してメタン供給部から供給すべきメタンの量を削減し、メタンの利用効率を向上させることができる。

(13) 上記形態のエチレン製造装置において、前記第1触媒層が備える前記触媒が、一般式 $(A_{1-x}A'_x)(Zr_{1-y-z}B_yB'_z)O_3$ (ただし、Aは、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、A'は、ランタン(La)およびイットリウム(Y)のうちの少なくとも1種の元素であり、Bは、チタン(Ti)およびセリウム(Ce)のうちの少なくとも1種の元素であり、B'は、イットリウム(Y)、スカンジウム(Sc)、イッテルビウム(Yb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、およびネオジム(Nd)から選ばれる少なくとも1種の元素である)で表されるペロブスカイト構造を有し、前記x、前記y、および前記zが、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq (1-z) \leq 1$ 、 $0 \leq y$ 、 $0 < (1-y-z)$ 、を満たすこととしてもよい。このような構成とすれば、エチレン製造装置におけるエチレン製造の効率をさらに高めることができる。

(14) 上記形態のエチレン製造装置において、前記電荷移動部は、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路と、前記外部回路に接続された外部電源と、備え、前記外部電源の起電力により、前記外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から前記他方の面へと電子を移動させることとしてもよい。このような構成とすれば、エチレンの製造効率を高めることができる。

(15) 本開示の他の一形態によれば、メタン含有ガスからエチレンを製造するエチレン製造方法が提供される。このエチレン製造方法は、酸化物イオン伝導性およびプロトン伝導性のうちの少なくとも一方を有するセラミックス膜に隔てられた2つの空間のうちの一方の空間であって、メタンからエチ

レンを生じるメタン酸化カップリング反応を促進する触媒を備える第1触媒層が前記セラミックス膜上に設けられた前記セラミックス膜の一方の面側の空間に、前記メタン含有ガスを供給し、前記セラミックス膜の前記一方の面から他方の面へと電子を移動させる、あるいは、前記セラミックス膜の前記他方の面から前記一方の面へとホールを移動させることにより、前記一方の面と前記他方の面との間で電荷の移動を行わせて、前記第1触媒層において、前記メタン含有ガス中のメタンからエチレンを生成する。

この形態のエチレン製造方法によれば、第1触媒層でメタン酸化カップリング反応が進行する際に、セラミックス膜内において酸化物イオンやプロトンが移動する動作、および、セラミックス膜の一方の面と他方の面との間で電子やホールを移動させる動作を、継続的に行うことができる。そのため、メタン酸化カップリング反応の進行を促進して、メタンからエチレンを生成する反応全体の効率を高めることができる。

本開示は、上記以外の種々の形態で実現可能であり、例えば、エチレンの製造方法などの形態で実現することが可能である。

図面の簡単な説明

- [0007] [図1]第1実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図2]第2実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図3]第3実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図4]第4実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図5]第5実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図6]第6実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図7]第7実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図8]第8実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図9]第9実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図10]第10実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図11]第11実施形態のエチレン製造装置の概略構成を表す説明図。
- [図12]エチレン製造装置の性能を調べた結果を示す説明図。

[図13]C₂収率を測定する測定装置の概略構成を表す説明図。

[図14]メタン酸化カップリング触媒の性能を調べた結果を示す説明図。

[図15]メタン酸化カップリング触媒の性能を調べた結果を示す説明図。

発明を実施するための形態

[0008] A. 第1実施形態：

図1は、本開示の第1実施形態としてのエチレン製造装置101の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置101は、メタン含有ガスからエチレンを製造する装置である。エチレン製造装置101は、セラミックス膜20と、セラミックス膜20の一方の面上に形成された第1触媒層22と、メタン供給部30と、酸素供給部32と、電荷移動部40と、を備える。以下の説明では、セラミックス膜20において第1触媒層22が形成される面を「一方の面」と呼び、第1触媒層22が形成される面とは異なる側の面を「他方の面」と呼ぶ。また、セラミックス膜20と第1触媒層22とを合わせて、「膜構造体21」とも呼ぶ。エチレン製造装置101は、さらに、隔壁によって仕切られた2つの空間が形成された、図示しない筐体を備えている。セラミックス膜20を備える膜構造体21は、上記した筐体に組み付けられて、上記した隔壁の少なくとも一部を構成する。エチレン製造装置101において、膜構造体21によって隔てられた2つの空間のうち、第1触媒層22が形成された一方の面側の空間を、第1空間24と呼び、セラミックス膜20の他方の面側の空間を、第2空間26と呼ぶ。

[0009] セラミックス膜20は、セラミックスによって構成されるガス不透過な緻密膜である。本実施形態のセラミックス膜20は、担体の面上に成膜された膜とは異なり、担体（基材や支持体）を有していない自立膜として構成されている。また、セラミックス膜20は、酸化物イオン伝導体を含有しており、エチレン製造装置101の使用温度および使用雰囲気下において酸化物イオン伝導性を示す。

[0010] セラミックス膜20が含有する酸化物イオン伝導体としては、例えば、安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、およびセリア系固溶体から選択さ

れる少なくとも1種の酸化物イオン伝導体を用いることができる。安定化ジルコニアは、酸化ジルコニウム (ZrO_2) に対して、酸化物である1種以上のドーパントを固溶させることにより安定化したジルコニアである。ドーパントとして用い得る酸化物としては、例えば、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化スカンジウム (Sc_2O_3)、酸化イッテルビウム (Yb_2O_3)、酸化カルシウム (CaO)、および酸化マグネシウム (MgO) を挙げることができる。酸化物イオン伝導性および安定性を向上する観点から、安定化ジルコニアは、イットリア安定化ジルコニア (以下、YSZとも表わす) およびスカンジウム安定化ジルコニア (以下、ScSZとも表わす) から選択することが好ましい。セリア系固溶体としては、例えば、ガドリニウム固溶セリア (GDC) やサマリウム固溶セリア (SDC) などのセリウム系複合酸化物を挙げることができる。

[0011] セラミックス膜20を作製するには、例えば、既述した酸化物等の原料の粉末を用意し、プレス成形等により成形した後に焼成すればよい。セラミックス膜20の膜厚は、例えば、1~1000 μm とすることができるが、セラミックス膜20の強度および緻密性が許容範囲であれば1 μm 未満であってもよく、セラミックス膜20の厚型化による酸化物イオン伝導効率の低下が許容範囲であれば1000 μm を超えてもよい。

[0012] 第1触媒層22は、メタンからエチレンを生じるメタン酸化カップリング反応を促進するメタン酸化カップリング触媒を備える。第1触媒層22が備える触媒は、メタン酸化カップリング反応を促進する触媒であればよく、従来知られる種々の酸化物の混合物や複合酸化物を用いることができる。第1触媒層22は、さらに、プロトン伝導性、電子伝導性、ホール伝導性、および酸化物イオン伝導性のうちの少なくとも1つを備えていてもよい。第1触媒層22が酸化物イオン伝導性を有する場合であっても、本実施形態のセラミックス膜20は、第1触媒層22よりも高い酸化物イオン伝導性を有している。

[0013] 第1触媒層22が備えるメタン酸化カップリング触媒は、例えば、一般式

$(A_{1-x}A'_x)(Zr_{1-y-z}B_yB'_z)O_3$ (ただし、Aは、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、A'は、ランタン(La)およびイットリウム(Y)のうちの少なくとも1種の元素であり、Bは、チタン(Ti)およびセリウム(Ce)のうちの少なくとも1種の元素であり、B'は、イットリウム(Y)、スカンジウム(Sc)、イッテルビウム(Yb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、およびネオジム(Nd)から選ばれる少なくとも1種の元素である)で表されるペロブスカイト構造を有し、前記x、前記y、および前記zが、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq (1-z) \leq 1$ 、 $0 \leq y$ 、 $0 < (1-y-z)$ 、を満たす複合酸化物とすることができる。

[0014] 上記のメタン酸化カップリング触媒は、例えば、錯体重合法により作製することができる。錯体重合法とは、成分元素の混合状態が良好な複合酸化物を作製可能な周知の方法である。具体的には、金属硝酸塩等の粉末原料を用いて、当該粉末原料中の金属元素の混合割合が、作製すべき複合酸化物の組成に応じた割合となるように、上記粉末原料を秤量して水に溶かし、クエン酸等のオキシカルボン酸を加えて金属オキシカルボン酸錯体を形成させる。そこにグリコール等を加えて加熱することで重合反応を進行させ、ポリエステル高分子ゲルを得る。そして、このポリエステル高分子ゲルを熱処理(焼成)することにより、複合酸化物粉体を得られる。

[0015] 酸化物イオン伝導体やメタン酸化カップリング触媒の製造方法は、上記した錯体重合法以外の方法であってもよい。例えば、固相反応法、共沈法、あるいはゾルゲル法など、複合酸化物を製造可能な種々の方法を採用可能である。

[0016] 第1触媒層22は、例えば、溶媒を用いて上記メタン酸化カップリング触媒の粉末をペースト化し、このペーストをセラミックス膜20上に塗布して焼成することにより形成することができる。あるいは、第1触媒層22は、例えば、PVD法(物理気相蒸着法)、具体的には例えばPLD法(パルスレーザー堆積法)や、ディップ法、溶射、スパッタ法など、種々の成膜方法

により、セラミックス膜20上に形成してもよい。

[0017] また、第1触媒層22は、担体として用いる多孔質体粉末にメタン酸化カップリング触媒を担持させた担持触媒を用いて構成してもよい。担体として用いる多孔質体粉末は、例えば、 CeO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ゼオライト、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Na_2WO_4 、 La_2O_3 、 Cs_2SO_4 、 Sm_2O_3 、 MgO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{AlO}_3$ 、 LaAlO_3 から選択される材料によって構成することができる。このとき、多孔質体粉末の粒径は、多孔質体粉末上に担持する触媒の粒径よりも大きく、例えば、 $10\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ とすればよい。メタン酸化カップリング触媒を担体上に担持させる方法としては、例えば含浸法など、公知の種々の方法を用いることができる。

[0018] 上記のような方法で、多孔質である第1触媒層22を作製することにより、メタン酸化カップリング反応が進行する触媒の表面積を広く確保しつつ、触媒表面においてガスの流通を良好に行わせることができる。

[0019] 第1触媒層22の厚みは、第1触媒層22が備える触媒の触媒活性の程度や、第1触媒層22が有する酸化物イオン伝導性あるいは電子伝導性の程度や、第1触媒層22における多孔度などに応じて、エチレンを製造する所望の性能が得られるように、適宜設定すればよい。第1触媒層22の厚みは、セラミックス膜20の厚みより薄くてもよく、厚くてもよい。

[0020] 第1触媒層22は、メタン酸化カップリング触媒に加えて、金属触媒および酸化物触媒のうちの少なくとも一方を含む複合触媒を用いて構成してもよい。すなわち、上記したメタン酸化カップリング触媒と、金属触媒や酸化物触媒と、を組み合わせ、例えば両者を混合する等により一体化した複合触媒を用いて、第1触媒層22を構成してもよい。これにより、第1触媒層22で進行するメタン酸化カップリング反応を促進する効果を高めることができる。なお、金属触媒および酸化物触媒は、メタン酸化カップリング反応に含まれる脱水素反応を促進すると共に、酸化反応も促進することが知られている。そのため、金属触媒および酸化物触媒を用いることにより酸化反応が進行すると、生成物として、目的とするエチレンではなく、二酸化炭素も生

成される可能性がある。しかしながら、本実施形態のように、金属触媒や酸化物触媒をメタン酸化カップリング触媒と組み合わせる場合には、酸化反応に優先してカップリング反応が進行し、その結果、エチレンの生成をさらに促進することができる。金属触媒としては、例えば、パラジウム (Pd)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、白金 (Pt)、インジウム (In)、マンガン (Mn)、ルテニウム (Ru)、ストロンチウム (Sr)、亜鉛 (Zn)、リチウム (Li) から選択される金属を用いることができる。酸化物触媒としては、例えば、 Li_2ASiO_4 (Aは、CaまたはSr)、 $Ce_2(WO_4)_3$ 、 CeO_2 から選択される酸化物を用いることができる。複合触媒を作製する際には、既述した担体を用いる場合であっても、用いない場合であっても、例えば含浸法など、公知の種々の方法を用いて上記した触媒を複合化することができる。

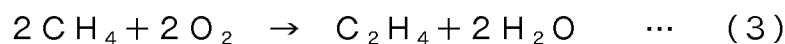
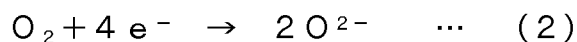
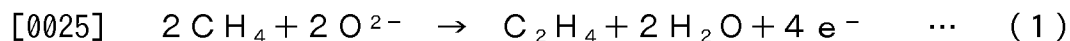
[0021] メタン供給部30は、エチレン製造装置101においてセラミックス膜20によって隔てられた2つの空間のうちの、第1触媒層22が形成された一方の面側の空間である第1空間24に対して、メタン含有ガスを供給する装置である。メタン含有ガスとしては、例えば、メタンを主成分とする天然ガスを用いることとしてもよく、あるいは、実質的に他の成分を含有しないメタンガスを用いてもよい。

[0022] 酸素供給部32は、エチレン製造装置101においてセラミックス膜20によって隔てられた2つの空間のうちの、第1触媒層22が形成された面側とは異なる他方の面側の空間である第2空間26に対して、酸素含有ガスを供給する装置である。酸素含有ガスとしては、例えば、空気を用いることとしてもよく、あるいは、実質的に他の成分を含有しない酸素ガスを用いてもよい。

[0023] 電荷移動部40は、セラミックス膜20において第1触媒層22が形成された一方の面から他方の面へと電子を移動させる。具体的には、本実施形態の電荷移動部40は、セラミックス膜20の一方の面と他方の面とを接続する外部回路42と、外部回路42に接続された負荷部43と、を備える。そ

して、セラミックス膜 20 の一方の面と他方の面との間の電位差に起因して生じる起電力により、外部回路 42 を介して、セラミックス膜 20 の一方の面から他方の面へと電子を移動させる。すなわち、本実施形態では、エチレン製造装置 101 がメタンからエチレンを製造する際には、エチレン製造装置 101 において発電が行われ、外部回路 42 を介して電力を取り出すことができる。負荷部 43 は、エチレン製造に伴ってエチレン製造装置 101 で発電された電力を取り出す装置であればよい。負荷部 43 は、種々の電力消費装置とすることができ、また、バッテリーやキャパシタ等、発電された電力を蓄える蓄電装置を含んでいてもよい。

[0024] 以下では、エチレン製造装置 101 において進行する、エチレン製造に係る反応であるメタン酸化カップリング (Oxidative Coupling of Methane: OCM) 反応について説明する。エチレン製造装置 101 では、セラミックス膜 20 の一方の面上に形成された第 1 触媒層 22 では、以下の (1) 式の反応が進行し、セラミックス膜 20 の他方の面上では、以下の (2) 式の反応が進行し、エチレン製造装置 101 全体では、以下の (3) 式の反応が進行する。



[0026] すなわち、第 1 触媒層 22 では、第 1 空間 24 に供給されたメタンと、セラミックス膜 20 の内部を介してセラミックス膜 20 の他方の面から供給された酸化物イオンとを用いて、エチレンと水と電子とを生じる反応が進行する ((1) 式)。第 1 空間 24 に対してメタン含有ガスが連続的に供給されることにより、第 1 触媒層 22 で生じたエチレンと水とを含むガスは、図示しない排出流路を介して第 1 空間 24 から排出される。また、セラミックス膜 20 の他方の面では、第 2 空間 26 に供給された酸素および電子から酸化物イオンを生じる反応が進行する ((2) 式)。このとき、外部回路 42 を介して、セラミックス膜 20 の一方の面から他方の面へと電子が移動する。

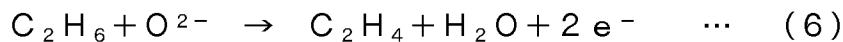
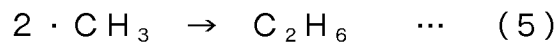
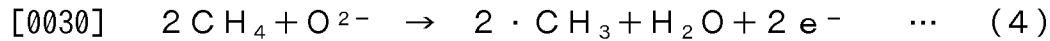
これらの反応により、エチレン製造装置101では、メタン供給部30によって第1空間24にメタン含有ガスが供給されると共に、酸素供給部32によって第2空間26に酸素含有ガスが供給されたときに、第1触媒層22においてエチレンが生成されて、エチレン製造装置101からは、エチレンと共に電力が取り出される。

[0027] なお、図1では、エチレン製造装置101として、平板状の1枚のセラミックス膜20を備える構成を記載しているが、エチレン製造装置101は、種々の形態とすることができる。例えば、セラミックス膜20を円筒状に形成することとしてもよい。この場合には、例えば、円筒状のセラミックス膜20の内周面に第1触媒層22を形成して、円筒の内側を第1空間24とすると共に、円筒状のセラミックス膜20の外側を外気に晒して、円筒の外側を、酸素含有ガスである空気が流れる第2空間26とすればよい。そして、円筒状のセラミックス膜20の一端に、メタン供給部30から第1空間24にメタン含有ガスを供給するための流路を接続すると共に、円筒状のセラミックス膜20の他端に、生成されたエチレンを第1空間24から取り出すための流路を接続すればよい。あるいは、平板状のセラミックス膜20を複数積層し、積層した複数のセラミックス膜20の間に、第1空間24と第2空間26とを交互に設けると共に、セラミックス膜20における第1空間24に露出する面上に、第1触媒層22を形成することとしても良い。

[0028] 以上のように構成された本実施形態のエチレン製造装置101によれば、メタン酸化カップリング反応が進行する第1触媒層22に対して酸化物イオンを供給する動作と、外部回路42を有する電荷移動部40を用いて第1触媒層22から電子を移動させる動作とを、継続的に行うことができる。そのため、メタン酸化カップリング反応に含まれる反応のうちの、メタンからメチルラジカルを生成する反応を促進して、メタンからエチレンを生成する反応全体の効率を高めることができる。以下では、メタンからメチルラジカルを生成する反応についてさらに説明する。

[0029] 既述したメタン酸化カップリング反応が進行する際には、(1)式で示し

た第1触媒層22で進行する反応は、例えば、以下の(4)式から(6)式で示すような複数の反応を経由して進行すると考えられる。(4)式は、メタンからメチルラジカルを生成する反応を示し、(5)式は、メチルラジカルがカップリングしてエタンを生成する反応を示し、(6)式は、エタンからエチレンが生成される反応を示す。



[0031] メタンにおける炭素原子と水素原子との間の共有結合は、結合エネルギーが104 kcal/molであり、極めて安定した結合である。そのため、メタン酸化カップリング反応においては、一般に、上記のように安定した共有結合を有するメタンからメチルラジカルを生じる(4)式に示す反応が、律速過程になると考えられる。したがって、メタン酸化カップリング反応の促進のためには、上記したメチルラジカルを生じる反応の促進が重要となる。本実施形態のエチレン製造装置101は、酸化物イオン伝導性を有するセラミック膜20を用い、セラミック膜20の一方の面上に設けた第1触媒層22にメタンを供給すると共に、セラミック膜20の他方の面に酸素を供給し、セラミック膜20の一方の面から他方の面へと電子を移動させている。そのため、メタン酸化カップリング反応が進行する際に、セラミック膜20を介して第1触媒層22に酸化物イオンが供給されると共に、電荷移動部40によって第1触媒層22から電子が取り出されることにより、(4)式に示す反応が促進される。このように、律速過程となるメチルラジカル生成の反応が促進される結果、メタンからエチレンを生じる反応全体が促進されて、エチレンの製造効率を高めることができる。

[0032] また、本実施形態のエチレン製造装置101では、比較的高い酸化物イオン伝導性を有するセラミック膜20上に、メタン酸化カップリング触媒を備える第1触媒層22を設けることで、エチレンの製造効率を高めている。メタン酸化カップリング触媒としては、例えば、既述したように、一般式(

$A_{1-x}A'_x)(Zr_{1-y-z}B_yB'_z)O_3$ (ただし、Aは、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、A'は、ランタン(La)およびイットリウム(Y)のうちの少なくとも1種の元素であり、Bは、チタン(Ti)およびセリウム(Ce)のうちの少なくとも1種の元素であり、B'は、イットリウム(Y)、スカンジウム(Sc)、イッテルビウム(Yb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、およびネオジム(Nd)から選ばれる少なくとも1種の元素である)で表されるペロブスカイト構造を有し、前記x、前記y、および前記zが、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq (1-z) \leq 1$ 、 $0 \leq y$ 、 $0 < (1-y-z)$ 、を満たす複合酸化物を用いることができる。このようなメタン酸化カップリング触媒は、メタンからメチルラジカルを生成する反応を促進する活性が比較的高く、その結果として、メタンからエチレンなどのC₂炭化水素類を生成する活性が比較的高いため、エチレンの製造効率をさらに高めることができる。

[0033] さらに、本実施形態のエチレン製造装置101によれば、エチレンを製造する反応に伴って発電が行われる。生じた電力を、例えば、エチレン製造装置101のメタン供給部30や酸素供給部32で利用するならば、エチレン製造装置101全体のエネルギー効率を高めることができる。また、生じた電力は、エチレン製造装置101以外の装置で利用してもよい。

[0034] B. 第2実施形態：

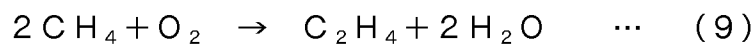
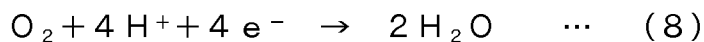
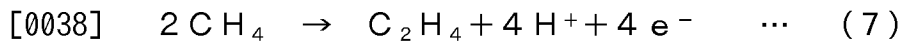
図2は、第2実施形態のエチレン製造装置102の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置102は、セラミックス膜20に代えてセラミックス膜120を備える点以外は、第1実施形態のエチレン製造装置101と同様の構造を有している。以下では、セラミックス膜120と第1触媒層22とを合わせて、「膜構造体121」とも呼ぶ。

[0035] エチレン製造装置102が備えるセラミックス膜120は、セラミックスによって構成されるガス不透過な緻密膜であり、自立膜として構成されている。また、セラミックス膜120は、プロトン伝導体を含有しており、エチレン製造装置102の使用温度および使用雰囲気下においてプロトン伝導性

を示す。

[0036] セラミックス膜120が含有するプロトン伝導体としては、従来知られる種々のプロトン伝導体を用いることができる。具体的には、例えば、BaZrO₃系、BaCeO₃、SrZrO₃系、あるいはSrCeO₃系などのペロブスカイト型複合酸化物を用いることができる。このような複合酸化物は、例えば、既述した錯体重合法、固相反応法、共沈法、あるいはゾルゲル法によって製造することができる。

[0037] 以下では、エチレン製造装置102において進行する、エチレン製造に係る反応であるメタン酸化カップリング反応について説明する。エチレン製造装置102では、セラミックス膜120の一方の面上に形成された第1触媒層22では、以下の(7)式の反応が進行し、セラミックス膜120の他方の面上では、以下の(8)式の反応が進行し、エチレン製造装置102全体では、以下の(9)式の反応が進行する。

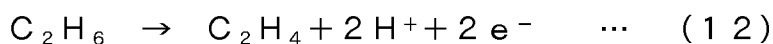
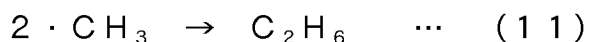
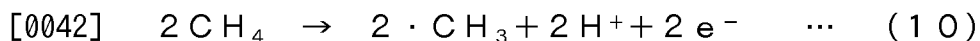


[0039] すなわち、第1触媒層22では、第1空間24に供給されたメタンから、エチレンとプロトンと電子とが生じる反応が進行する((7)式)。このとき、外部回路42を介して、セラミックス膜120の一方の面から他方の面へと、上記反応で生じた電子が移動すると共に、セラミックス膜120の内部を介して、セラミックス膜120の一方の面から他方の面へと、上記反応で生じたプロトンが移動する。また、セラミックス膜120の他方の面では、第2空間26に供給された酸素と、外部回路42を介して供給される電子と、セラミックス膜120の内部を介して供給されるプロトンとを用いて、水が生じる反応が進行する((8)式)。これらの反応により、エチレン製造装置102では、メタン供給部30によって第1空間24にメタン含有ガスが供給されると共に、酸素供給部32によって第2空間26に酸素含有ガスが供給されたときに、第1触媒層22においてエチレンが生成されて、エ

チレン製造装置 102 からは、エチレンと共に電力が取り出される。

[0040] このような構成とすれば、プロトン伝導性を有するセラミックス膜 120 を用いて、メタン酸化カップリング反応が進行する第 1 触媒層 22 からプロトンを排出させる動作と、外部回路 42 を有する電荷移動部 40 を用いて、第 1 触媒層 22 から電子を移動させる動作とを、継続的に行うことができる。そのため、メタン酸化カップリング反応に含まれる反応のうちの、メタンからメチルラジカルを生成する反応を促進して、メタンからエチレンを生成する反応全体の効率を高めることができる。以下では、メタンからメチルラジカルを生成する反応についてさらに説明する。

[0041] 既述したメタン酸化カップリング反応が進行する際には、(7) 式で示した第 1 触媒層 22 で進行する反応は、例えば、以下の (10) 式から (12) 式で示すような複数の反応を経由して進行すると考えられる。(10) 式は、メタンからメチルラジカルを生成する反応を示し、(11) 式は、既述した (5) 式と同様に、メチルラジカルがカップリングしてエタンを生成する反応を示し、(12) 式は、エタンからエチレンが生成される反応を示す。



[0043] 第 1 実施形態において説明したように、メタン酸化カップリング反応においては、一般に、安定した共有結合を有するメタンからメチルラジカルを生じる (10) 式に示す反応が、律速過程になると考えられる。第 2 実施形態のエチレン製造装置 102 は、プロトン伝導性を有するセラミックス膜 120 を用い、セラミックス膜 120 の一方の面上に設けた第 1 触媒層 22 にメタンを供給すると共に、セラミックス膜 120 の他方の面に酸素を供給し、セラミックス膜 20 の一方の面から他方の面へと電子を移動させている。そのため、メタン酸化カップリング反応が進行する際に、セラミックス膜 20 を介して第 1 触媒層 22 からプロトンが排出されると共に、電荷移動部 40

によって第1触媒層22から電子が取り出されることにより、(10)式に示す反応が促進される。このように、律速過程となるメチルラジカル生成の反応が促進される結果、メタンからエチレンを生じる反応全体が促進されて、エチレンの製造効率を高めることができる。

[0044] C. 第3実施形態：

図3は、第3実施形態のエチレン製造装置103の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置103は、セラミックス膜20の他方の面上にさらに第2触媒層28を備える点以外は、第1実施形態のエチレン製造装置101と同様の構造を有している。以下では、セラミックス膜20と第1触媒層22と第2触媒層28とを合わせて、「膜構造体23」とも呼ぶ。

[0045] 第3実施形態のエチレン製造装置103では、第1実施形態のエチレン製造装置101と同様の反応が進行する。すなわち、第1触媒層22では、(1)式および(4)～(6)式に示した反応が進行し、第2触媒層28では、(2)式に示した反応が進行し、エチレン製造装置103全体では、(3)式に示した反応が進行する。第3実施形態のエチレン製造装置103が備える第2触媒層28は、(2)式に示した反応を促進する触媒を備えている。第2触媒層28が備える触媒は、(2)式の反応を促進すればよく、特に制限されない。第2触媒層28が備える触媒としては、酸化物イオン-電子混合伝導性を有する酸化物が好ましく、例えば、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を用いることができる。第2触媒層28が備える触媒として、上記のような複合酸化物を用いる場合には、このような複合酸化物は、例えば、既述した錯体重合法、固相反応法、共沈法、あるいはゾルゲル法によって製造することができる。そして、得られた触媒を用いて、第1触媒層22と同様にして、セラミックス膜20上に第2触媒層28を形成すればよい。

[0046] このような構成とすれば、第1実施形態のエチレン製造装置101と同様の効果を得られると共に、第2触媒層28を備えることにより、(2)式に示した反応をさらに促進することができる。その結果、エチレン製造装置103全体で進行する反応である(3)式の反応を促進して、エチレンの製造

効率をさらに高めることができる。

[0047] D. 第4実施形態：

図4は、第4実施形態のエチレン製造装置104の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置104は、セラミックス膜120の他方の面上にさらに第2触媒層28を備える点以外は、第2実施形態のエチレン製造装置102と同様の構造を有している。以下では、セラミックス膜120と第1触媒層22と第2触媒層28とを合わせて、「膜構造体123」とも呼ぶ。

[0048] 第4実施形態のエチレン製造装置104では、第2実施形態のエチレン製造装置102と同様の反応が進行する。すなわち、第1触媒層22では、(7)式および(10)～(12)式に示した反応が進行し、第2触媒層28では、(8)式に示した反応が進行し、エチレン製造装置103全体では、(9)式に示した反応が進行する。

[0049] 第4実施形態のエチレン製造装置104が備える第2触媒層28は、(8)式に示した反応を促進する触媒を備えている。第2触媒層28が備える触媒は、(8)式の反応を促進すればよく、特に制限されない。第2触媒層28が備える触媒としては、酸化物イオン-電子混合伝導性を有する酸化物が好ましく、例えば、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を用いることができる。第4実施形態の第2触媒層28は、第3実施形態の第2触媒層28と同様にして作製することができる。

[0050] このような構成とすれば、第2実施形態のエチレン製造装置102と同様の効果を得られると共に、第2触媒層28を備えることにより、(8)式に示した反応をさらに促進することができる。その結果、エチレン製造装置103全体で進行する反応である(9)式の反応を促進して、エチレンの製造効率をさらに高めることができる。

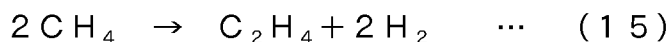
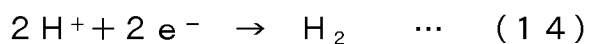
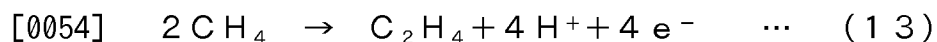
[0051] E. 第5実施形態：

図5は、第5実施形態のエチレン製造装置105の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置105は、第2空間26に酸素含有ガスを供給する酸素供給部32に代えて、第2空間26に対して不活性ガスを供給する不

活性ガス供給部34を備える点以外は、第4実施形態のエチレン製造装置104と同様の構造を有している。不活性ガス供給部34が供給する不活性ガスは、第2触媒層28上で進行する反応に影響しないガスであればよく、例えば、ヘリウム、アルゴン、窒素などを用いることができる。

[0052] なお、エチレン製造装置105が備える第2触媒層28は、第4実施形態の第2触媒層28で進行する(8)式の反応に代えて、後述する(14)式の反応を促進する触媒を備える。第5実施形態の第2触媒層28が備える触媒は、(14)式の反応を促進すればよく、特に制限されない。第2触媒層28が備える触媒としては、酸化物イオン-電子混合伝導性を有する酸化物が好ましく、例えば、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を用いることができる。第5実施形態の第2触媒層28は、第4実施形態の第2触媒層28と同様にして作製することができる。

[0053] エチレン製造装置105では、セラミックス膜120の一方の面上に形成された第1触媒層22では、以下の(13)式の反応((7)式の反応と同じ)が進行し、セラミックス膜120の他方の面上では、以下の(14)式の反応が進行し、エチレン製造装置102全体では、以下の(15)式の反応が進行する。



[0055] すなわち、第1触媒層22では、第2および第4実施形態の(7)式の反応と同様に、第1空間24に供給されたメタンから、エチレンとプロトンと電子とが生じる反応が進行する((13)式)。このとき、外部回路42を介して、セラミックス膜120の一方の面から他方の面へと、上記反応で生じた電子が移動すると共に、セラミックス膜120の内部を介して、セラミックス膜120の一方の面から他方の面へと、上記反応で生じたプロトンが移動する。また、セラミックス膜120の他方の面では、外部回路42を介して供給される電子と、セラミックス膜120の内部を介して供給されるプロ

ロトンとを用いて、水素が生じる反応が進行する（（14）式）。第2空間26に不活性ガスが供給されることにより、第2空間26における水素分圧を低減して、（14）式の反応の進行を維持することができる。これらの反応により、エチレン製造装置105では、メタン供給部30によって第1空間24にメタン含有ガスが供給されると共に、不活性ガス供給部34によって第2空間26に不活性ガスが供給されたときに、第1触媒層22においてエチレンが生成されて、エチレン製造装置105からは、エチレンと共に、水素および電力が取り出される。第5実施形態のエチレン製造装置105においてメタン酸化カップリング反応が進行する際には、（13）式で示した第1触媒層22で進行する反応は、例えば、既述した（10）式から（12）式で示すような複数の反応を経由して進行すると考えられる。

[0056] このような構成とすれば、第4実施形態のエチレン製造装置104と同様に、エチレンの製造効率を高める効果を得ることができる。さらに、第5実施形態のエチレン製造装置105によれば、第1触媒層22におけるエチレンの生成に伴って、第2触媒層28では水素が生成される。そのため、得られた水素を、例えば燃焼反応や発電の燃料として利用して、熱エネルギーや電気エネルギー等のエネルギーを生成することが可能になる。

[0057] 図5に示した第5実施形態のエチレン製造装置105において、不活性ガス供給部34に代えて、第2空間26を減圧する減圧部を設けることとしてもよい。減圧部は、例えば減圧ポンプにより構成することができる。このような構成としても、不活性ガス供給部34を設ける場合と同様に、第2空間26において、第2触媒層28で生成された水素の分圧を低下させることができるため、（14）式の反応の進行を維持することができる。

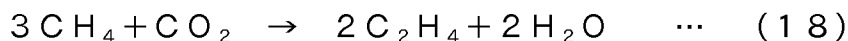
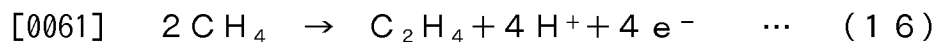
[0058] F. 第6実施形態：

図6は、第6実施形態のエチレン製造装置106の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置106は、第2空間26に酸素含有ガスを供給する酸素供給部32に代えて、第2空間26に対して二酸化炭素を含有する二酸化炭素含有ガスを供給する二酸化炭素供給部36を備える点以外は、第4

実施形態のエチレン製造装置104と同様の構造を有している。

[0059] なお、エチレン製造装置106が備える第2触媒層28は、第4実施形態の第2触媒層28で進行する(8)式の反応に代えて、後述する(17)式の反応を促進する触媒を備える。第6実施形態の第2触媒層28が備える触媒は、(17)式の反応を促進すればよく、特に制限されない。第2触媒層28が備える触媒としては、例えば、ニッケルを用いることができる。ニッケルを用いる場合には、例えば、溶媒を用いて酸化ニッケルの粉末をペースト化し、このペーストをセラミックス膜120の他方の面上に塗布して焼成することにより、第2触媒層28を形成することができる。

[0060] エチレン製造装置106では、セラミックス膜120の一方の面上に形成された第1触媒層22では、以下の(16)式の反応((7)式の反応と同じ)が進行し、セラミックス膜120の他方の面上では、以下の(17)式の反応が進行し、エチレン製造装置106全体では、以下の(18)式の反応が進行する。



[0062] すなわち、第1触媒層22では、第2および第4実施形態の(7)式の反応と同様に、第1空間24に供給されたメタンから、エチレンとプロトンと電子とが生じる反応が進行する((16)式)。このとき、外部回路42を介して、セラミックス膜120の一方の面から他方の面へと、上記反応で生じた電子が移動すると共に、セラミックス膜120の内部を介して、セラミックス膜120の一方の面から他方の面へと、上記反応で生じたプロトンが移動する。また、セラミックス膜120の他方の面では、第2空間26に供給された二酸化炭素と、外部回路42を介して供給される電子と、セラミックス膜120の内部を介して供給されるプロトンとを用いて、メタンと水とが生じる反応が進行する((17)式)。これらの反応により、エチレン製造装置106では、メタン供給部30によって第1空間24にメタン含有ガ

スが供給されると共に、二酸化炭素供給部 36 によって第 2 空間 26 に二酸化炭素が供給されたときに、第 1 触媒層 22 においてエチレンが生成されて、エチレン製造装置 105 からは、エチレンと共に、メタンおよび電力が取り出される。第 6 実施形態のエチレン製造装置 106 においてメタン酸化カップリング反応が進行する際には、(16) 式で示した第 1 触媒層 22 で進行する反応は、例えば、既述した (10) 式から (12) 式で示すような複数の反応を経由して進行すると考えられる。

[0063] このような構成とすれば、第 4 実施形態のエチレン製造装置 104 と同様に、エチレンの製造効率を高める効果を得ることができる。さらに、第 6 実施形態のエチレン製造装置 106 によれば、第 1 触媒層 22 におけるエチレンの生成に伴って、第 2 触媒層 28 ではメタンが生成される。そのため、得られたメタンを、例えば燃焼反応等の燃料として用いることによりエネルギーを生成することや、他の化合物を生成するための材料として用いることが可能になる。

[0064] G. 第 7 実施形態：

図 7 は、第 7 実施形態のエチレン製造装置 107 の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置 107 は、セラミックス膜 20 に代えてセラミックス膜 220 を備え、外部回路 42 を含む電荷移動部 40 を備えない点以外は、第 3 実施形態のエチレン製造装置 103 と同様の構造を有している。以下では、セラミックス膜 220 と第 1 触媒層 22 と第 2 触媒層 28 とを合わせて、「膜構造体 223」とも呼ぶ。

[0065] エチレン製造装置 107 が備えるセラミックス膜 220 は、セラミックスによって構成されるガス不透過な緻密膜であり、自立膜として構成されている。また、セラミックス膜 220 は、酸化物イオン伝導体に加えて、さらに、電子伝導体とホール伝導体のうちの少なくとも一方を含有しており、エチレン製造装置 107 の使用温度および使用雰囲気下において、酸化物イオン伝導性と、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方と、を示す。以下の説明では、電子伝導性とホール伝導性とを合わせて「電子伝導性

」とも呼び、電子伝導体とホール伝導体とを合わせて「電子伝導体」とも呼ぶ。

[0066] セラミックス膜220は、例えば、酸化物イオン伝導体と電子伝導体との混合物により形成することができる。あるいは、セラミックス膜220は、酸化物イオン伝導性と電子伝導性との双方を有する複合酸化物（以下では、第1混合伝導性酸化物とも呼ぶ）により形成してもよい。あるいは、セラミックス膜220は、酸化物イオン伝導体と電子伝導体とのうちの少なくとも一方と、第1混合伝導性酸化物との混合物により形成してもよい。

[0067] セラミックス膜220が含有する酸化物イオン伝導体としては、例えば、第1実施形態あるいは第3実施形態のセラミックス膜20と同様の酸化物イオン伝導体を用いればよい。

[0068] セラミックス膜220が含有する電子伝導体としては、例えば、ペロブスカイト構造を有する酸化物電子伝導体、スピネル型結晶構造を有する酸化物電子伝導体、および、貴金属等の金属材料から選択される電子伝導体を用いることができる。ペロブスカイト構造を有する酸化物電子伝導体としては、例えば、 LaMnO_3 系化合物におけるLaサイトにSrを添加したLSM系酸化物や、 SrTiO_3 等の複合酸化物を用いることができる。あるいは、以下の(19)式で表わされる電子伝導体と、以下の(20)式で表わされる電子伝導体とから選択される、少なくとも1種の電子伝導体を用いることとしてもよい。(19)式におけるアルカリ土類金Mは、ストロンチウム(Sr)あるいはカルシウム(Ca)であることが望ましい。

[0069] $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3 \quad \dots \quad (19)$

(式中、Mは、マグネシウム(Mg)を除くアルカリ土類金属から選択される元素であり、 $0 \leq x \leq 0.3$ である。)

[0070] $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3 \quad \dots \quad (20)$

(式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ である。)

[0071] セラミックス膜220が含む第1混合伝導性酸化物としては、例えば、 LaGaO_3 系化合物において、SrをLaサイトに添加すると共に、FeをG

aサイトに添加したペロブスカイト構造を有するLSGF系酸化物や、SrCoO₃系化合物において、BaをSrサイトに添加すると共に、FeをCoサイトに添加したペロブスカイト構造を有するBSCF系酸化物を挙げることができる。あるいは、第1混合伝導性酸化物として、層状ペロブスカイト構造を有する酸化物、蛍石型構造を有する酸化物、オキシアパタイト構造を有する酸化物、メリライト構造を有する酸化物などを用いることもできる。

[0072] 電子伝導体や第1混合伝導性酸化物として、上記のような複合酸化物を用いる場合には、このような複合酸化物は、例えば、既述した錯体重合法、固相反応法、共沈法、あるいはゾルゲル法によって製造することができる。そして、酸化物イオン伝導体と電子伝導体とを混合した混合粉末や、第1混合伝導性酸化物を含む粉末を得て、プレス成形等により成形した後に焼成することにより、セラミックス膜220を作製すればよい。

[0073] 第7実施形態のエチレン製造装置107では、第3実施形態のエチレン製造装置103と同様の反応が進行する。すなわち、第1触媒層22では、(1)式および(4)～(6)式に示した反応が進行し、第2触媒層28では、(2)式に示した反応が進行し、エチレン製造装置107全体では、(3)式に示した反応が進行する。

[0074] ただし、第7実施形態のエチレン製造装置107では、第3実施形態のエチレン製造装置103とは異なり、(1)式の反応で生じた電子は、セラミックス膜220の内部を介して第2触媒層28に移動し、(2)式の反応に供される。このように、第7実施形態では、セラミックス膜220が電荷移動部として機能する。

[0075] このような構成とすれば、第3実施形態のエチレン製造装置103と同様に、エチレンの製造効率を高める効果を得ることができる。さらに、セラミックス膜220によって電荷移動部を構成して、外部回路42を不要にしているため、装置構成を簡素化することができる。

[0076] H. 第8実施形態：

図8は、第8実施形態のエチレン製造装置108の概略構成を表す説明図

である。エチレン製造装置108は、セラミックス膜120に代えてセラミックス膜320を備え、外部回路42を含む電荷移動部40を備えない点以外は、第4実施形態のエチレン製造装置104と同様の構造を有している。以下では、セラミックス膜320と第1触媒層22と第2触媒層28とを合わせて、「膜構造体323」とも呼ぶ。

[0077] エチレン製造装置108が備えるセラミックス膜320は、セラミックスによって構成されるガス不透過な緻密膜であり、自立膜として構成されている。また、セラミックス膜320は、エチレン製造装置108の使用温度および使用雰囲気下において、プロトン伝導性と電子伝導性を示す。

[0078] セラミックス膜320は、例えば、プロトン伝導体と電子伝導体との混合物により形成することができる。あるいは、セラミックス膜320は、プロトン伝導性と電子伝導性との双方を有する複合酸化物（以下では、第2混合伝導性酸化物とも呼ぶ）により形成してもよい。あるいは、セラミックス膜320は、プロトン伝導体と電子伝導体とのうちの少なくとも一方と、第2混合伝導性酸化物との混合物により形成してもよい。

[0079] セラミックス膜320が含有するプロトン伝導体としては、例えば、第2および第4～第6実施形態のセラミックス膜120と同様のプロトン伝導体を用いればよい。また、セラミックス膜320が含有する電子伝導体としては、第7実施形態のセラミックス膜220と同様の電子伝導体を用いればよい。そして、プロトン伝導体と電子伝導体とを混合した混合粉末や、第2混合伝導性酸化物を含む粉末を得て、プレス成形等により成形した後に焼成することにより、セラミックス膜320を作製すればよい。

[0080] 第8実施形態のエチレン製造装置108では、第4実施形態のエチレン製造装置104と同様の反応が進行する。すなわち、第1触媒層22では、(7)式および(10)～(12)式に示した反応が進行し、第2触媒層28では、(8)式に示した反応が進行し、エチレン製造装置108全体では、(9)式に示した反応が進行する。

[0081] ただし、第8実施形態のエチレン製造装置108では、第4実施形態のエ

チレン製造装置104とは異なり、(7)式の反応で生じた電子は、セラミックス膜320の内部を介して第2触媒層28に移動し、(8)式の反応に供される。このように、第8実施形態では、セラミックス膜320が電荷移動部として機能する。

[0082] このような構成とすれば、第4実施形態のエチレン製造装置104と同様に、エチレンの製造効率を高める効果を得ることができる。さらに、セラミックス膜320によって電荷移動部を構成して、外部回路42を不要にしているため、装置構成を簡素化することができる。

[0083] 1. 第9実施形態：

図9は、第9実施形態のエチレン製造装置109の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置109は、セラミックス膜120に代えてセラミックス膜320を備え、外部回路42を含む電荷移動部40を備えない点以外は、第5実施形態のエチレン製造装置105と同様の構造を有している。第9実施形態のエチレン製造装置109が備えるセラミックス膜320は、第8実施形態のセラミックス膜320と同様に形成されている。

[0084] 第9実施形態のエチレン製造装置109では、第5実施形態のエチレン製造装置105と同様の反応が進行する。すなわち、第1触媒層22では、(13)式の反応((7)式の反応と同じ)および(10)~(12)式に示した反応が進行し、第2触媒層28では、(14)式に示した反応が進行し、エチレン製造装置108全体では、(15)式に示した反応が進行する。

[0085] ただし、第9実施形態のエチレン製造装置109では、第5実施形態のエチレン製造装置105とは異なり、(13)式の反応で生じた電子は、セラミックス膜320の内部を介して第2触媒層28に移動し、(14)式の反応に供される。このように、第9実施形態では、セラミックス膜320が電荷移動部として機能する。

[0086] このような構成とすれば、第5実施形態のエチレン製造装置105と同様に、エチレンの製造効率を高める効果を得ることができる。また、第1触媒層22におけるエチレンの生成に伴って、第2触媒層28で水素が生成され

るため、得られた水素をエネルギー生成等のために利用することが可能になる。さらに、セラミックス膜320によって電荷移動部を構成して、外部回路42を不要にしているため、装置構成を簡素化することができる。

[0087] 図9に示した第5実施形態のエチレン製造装置109において、不活性ガス供給部34に代えて、第2空間26を減圧する減圧部を設けることとしてもよい。減圧部は、例えば減圧ポンプにより構成することができる。このような構成としても、不活性ガス供給部34を設ける場合と同様に、第2空間26において、第2触媒層28で生成された水素の分圧を低下させることができるため、(14)式の反応の進行を維持することができる。

[0088] J. 第10実施形態：

図10は、第10実施形態のエチレン製造装置110の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置110は、セラミックス膜120に代えてセラミックス膜320を備え、外部回路42を含む電荷移動部40を備えない点以外は、第6実施形態のエチレン製造装置106と同様の構造を有している。第10実施形態のエチレン製造装置110が備えるセラミックス膜320は、第8実施形態のセラミックス膜320と同様に形成されている。

[0089] 第10実施形態のエチレン製造装置110では、第6実施形態のエチレン製造装置106と同様の反応が進行する。すなわち、第1触媒層22では、(16)式の反応((7)式の反応と同じ)および(10)~(12)式に示した反応が進行し、第2触媒層28では、(17)式に示した反応が進行し、エチレン製造装置108全体では、(18)式に示した反応が進行する。

[0090] ただし、第10実施形態のエチレン製造装置110では、第6実施形態のエチレン製造装置106とは異なり、(16)式の反応で生じた電子は、セラミックス膜320の内部を介して第2触媒層28に移動し、(17)式の反応に供される。このように、第10実施形態では、セラミックス膜320が電荷移動部として機能する。

[0091] このような構成とすれば、第6実施形態のエチレン製造装置106と同様

に、エチレンの製造効率を高める効果を得ることができる。また、第10実施形態のエチレン製造装置110によれば、第1触媒層22におけるエチレンの生成に伴って、第2触媒層28ではメタンが生成される。そのため、得られたメタンを、エネルギーの生成のために用いることや、他の化合物を生成するための材料として用いることが可能になる。さらに、セラミックス膜320によって電荷移動部を構成して、外部回路42を不要にしているため、装置構成を簡素化することができる。

[0092] K. 第11実施形態：

図11は、第11実施形態のエチレン製造装置111の概略構成を表す説明図である。エチレン製造装置111は、さらにメタン回収部38を備える点以外は、第6実施形態のエチレン製造装置106と同様の構造を有している。

[0093] 第11実施形態のエチレン製造装置111では、第6実施形態のエチレン製造装置106と同様の反応が進行する。すなわち、第1触媒層22では、(16)式の反応((7)式の反応と同じ)および(10)~(12)式に示した反応が進行し、第2触媒層28では、(17)式に示した反応が進行し、エチレン製造装置108全体では、(18)式に示した反応が進行する。

[0094] エチレン製造装置111が備えるメタン回収部38は、セラミックス膜120の他方の面に設けられた第2触媒層28で生成されたメタンを、メタン供給部30が第1空間24に供給するメタン含有ガスに混合する。具体的には、第11実施形態のメタン回収部38は、エチレン製造装置111の第2空間26からメタンが排出される出口部と、メタン供給部30と第1空間24とを接続してメタン含有ガスが流れる流路とを、接続する流路である。

[0095] このような構成とすれば、第6実施形態のエチレン製造装置106と同様に、エチレンの製造効率を高める効果を得ることができる。また、第11実施形態のエチレン製造装置111によれば、第1触媒層22におけるエチレンの生成に伴って第2触媒層28で生成されたメタンを、メタン回収部38

によって第1空間24に導いて、エチレン生成に用いている。そのため、メタン回収部38を設けない場合に比べて、エチレンの製造のためにメタン供給部30から供給すべきメタンの量を削減し、メタンの利用効率を向上させることができる。

[0096] 第11実施形態のエチレン製造装置111では、第6実施形態のエチレン製造装置106に対してメタン回収部38を適用しているが、異なる構成としてもよい。例えば、第10実施形態のエチレン製造装置110において、第11実施形態と同様のメタン回収部38を設けてもよい。この場合にも、第2触媒層28で生成されたメタンを回収して第1空間24に供給することにより、メタン回収部38を設けない場合に比べて、メタン供給部30から供給すべきメタンの量を削減し、メタンの利用効率を向上させる同様の効果が得られる。

[0097] L. 他の実施形態：

上記した各実施形態のうち、第1～第6実施形態のエチレン製造装置では、電荷移動部40は、セラミックス膜の一方の面と他方の面との間の電位差に起因して生じる起電力により、外部回路42を介して、セラミックス膜の一方の面から他方の面へと電子を移動させているが、異なる構成としてもよい。例えば、電荷移動部40において、負荷部43に代えて外部電源を外部回路42に接続することとしてもよい。具体的には、例えば、図1～図6、および図11に示したエチレン製造装置において、負荷部43に代えて外部電源を設け、当該外部電源の起電力により、外部回路42を介して、セラミックス膜の一方の面から他方の面へと電子を移動させることとしてもよい。

[0098] 上記した各実施形態では、セラミックス膜は、図1～図11に示すように自立膜としたが、異なる構成としても良い。例えば、セラミックス膜は、多孔質体から成る担体（基材、支持体）の面上に成膜された膜であっても良い。この場合には、セラミックス膜は、多孔質な担体上に、例えば、PLD法等のPVD法や、ディップ法、溶射、スパッタ法などにより、ガス不透過な緻密膜として形成すればよい。

実施例

[0099] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例の記載に限定されるものではない。

[0100] (エチレン製造装置の評価)

図12は、サンプル1～サンプル11までの11種類のエチレン製造装置の性能を調べた結果を示す説明図である。以下に、各サンプルの構成および製造方法と、性能を評価した結果について説明する。サンプル1～10は、それぞれ、第1実施形態～第10実施形態のエチレン製造装置に対応する構成を有している。サンプル11は、比較例である。

[0101] <各サンプルの膜構造体の作製>

[サンプル1]

サンプル1のエチレン製造装置は、図1に示すように、酸化物イオン伝導性を有するセラミックス膜20と、セラミックス膜20の一方の面に設けられた第1触媒層22と、を有する膜構造体21を備える。

[0102] サンプル1のセラミックス膜20は、酸化物イオン伝導体としてイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を用いて作製した。具体的には、東ソー株式会社製、TZ-8YSを用いた。上記YSZの粉末を、油圧プレスにて円盤状にプレス成型し、1400℃、6時間の条件で焼結した。得られた焼結体を平面研削盤にて0.15mmの厚さに研削し、セラミックス膜20を得た。

[0103] サンプル1の第1触媒層22は、メタンからのエチレン合成を促進する触媒として、 $BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_3$ を用いて作製した。 $BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_3$ は、以下のように錯体重合法により作製した。原料粉末としては、硝酸バリウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸ジルコニル(富士フィルム和光純薬株式会社製)、および硝酸スカンジウム(Alfa Aesar社製)を用いた。これらの原料粉末を、金属元素の割合が、組成式 $BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_3$ における組成比になるように秤量した。そして、上記した原料粉末に対して、金属元素：クエン酸：プロピレングリコール=1：3：3 (mol比

)の比率となるように、クエン酸水溶液およびプロピレングリコールを加え、80℃において1時間攪拌混合した。さらに、この溶液を300℃までゆっくり加熱することで、各金属元素が分散したポリマを得た。さらに、得られたポリマを400℃において2時間熱処理することで炭化させたものを、メノウ乳鉢で粉碎し、触媒粉末前駆体を得た。得られた触媒粉末前駆体を、1000℃で6時間熱処理することにより、触媒粉末1を得た。

[0104] 得られた触媒粉末1に、エチルセルロース系バインダ、および、溶剤 α -テルピネオールを加え、トリロールミルを用いて混練して、触媒ペースト1を作製した。この触媒ペースト1を、上記したセラミックス膜20の一方の面に、目開き10mmでスクリーン印刷により塗布し、1000℃にて1時間の条件で焼き付けて、第1触媒層22を形成した。上記のようにして、サンプル1の膜構造体21を作製した。

[0105] [サンプル2]

サンプル2のエチレン製造装置は、図2に示すように、プロトン伝導性を有するセラミックス膜120と、セラミックス膜120の一方の面に設けられた第1触媒層22と、を有する膜構造体121を備える。

[0106] サンプル2のセラミックス膜120は、プロトン伝導体として $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_3$ を用いて作製した。 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_3$ は、以下のように固相反応法により作製した。原料粉末としては、炭酸バリウム（堺化学工業株式会社製）、酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業株式会社製）、および酸化イットリウム（信越化学工業株式会社製）を用いた。これらの原料粉末を、金属元素の割合が、組成式 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_3$ における組成比になるように秤量した。そして、 ZrO_2 ボール（株式会社ニッカトー製）を用いて、エタノール中で15時間、粉碎混合してスラリを得た。得られたスラリを湯せん乾燥させて混合粉末を得て、得られた混合粉末を1300℃にて6時間仮焼し、 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_3$ 粉末を得た。得られた粉末を油圧プレスにて円盤状にプレス成型し、1600℃、10時間の条件で焼結した。得られた焼結体を平面研削盤にて0.15mmの厚さに研削し、セラミックス膜120

を得た。

[0107] このセラミックス膜120の一方の面に、サンプル1と同様にして第1触媒層22を形成し、サンプル2の膜構造体121を作製した。

[0108] [サンプル3]

サンプル3のエチレン製造装置は、図3に示すように、酸化物イオン伝導性を有するセラミックス膜20と、セラミックス膜20の一方の面に設けられた第1触媒層22と、セラミックス膜20の他方の面に設けられた第2触媒層28と、を有する膜構造体23を備える。

[0109] サンプル3の第2触媒層28は、(2)式の反応を促進する触媒として、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を用いて作製した。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ は、以下のように固相反応法により作製した。原料粉末としては、酸化ランタン（富士フィルム和光純薬株式会社製）、炭酸ストロンチウム（株式会社高純度化学研究所製）、酸化コバルト（株式会社高純度化学研究所製）、および酸化鉄（株式会社高純度化学研究所製）を用いた。これらの原料粉末を用いて、サンプル1で説明した第1触媒層22の触媒ペースト1と同様にして触媒ペースト2を作製した。この触媒ペースト2を用いて、サンプル1の膜構造体21と同様の膜構造体の他方の面に、第1触媒層22と同様にして第2触媒層28を形成し、サンプル3の膜構造体23を作製した。

[0110] [サンプル4]

サンプル4のエチレン製造装置は、図4に示すように、プロトン伝導性を有するセラミックス膜120と、セラミックス膜120の一方の面に設けられた第1触媒層22と、セラミックス膜120の他方の面に設けられた第2触媒層28と、を有する膜構造体123を備える。

[0111] サンプル4の第2触媒層28は、(8)式の反応を促進する触媒として、サンプル3の第2触媒層28と同様の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を用いて作製した。サンプル2と同様の膜構造体121の他方の面に、サンプル3の第2触媒層28と同様にして第2触媒層28を形成し、サンプル4の

膜構造体 1 2 3 を作製した。

[0112] [サンプル 5]

サンプル 5 のエチレン製造装置は、図 5 に示すように、プロトン伝導性を有するセラミックス膜 1 2 0 と、セラミックス膜 1 2 0 の一方の面に設けられた第 1 触媒層 2 2 と、セラミックス膜 1 2 0 の他方の面に設けられた第 2 触媒層 2 8 と、を有する膜構造体 1 2 3 を備える。

[0113] サンプル 5 の第 2 触媒層 2 8 は、(14) 式の反応を促進する触媒として、サンプル 3 およびサンプル 4 の第 2 触媒層 2 8 と同様に、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を用いて作製した。すなわち、サンプル 5 の膜構造体 1 2 3 は、サンプル 4 の膜構造体 1 2 3 と同じ構成である。

[0114] [サンプル 6]

サンプル 6 のエチレン製造装置は、図 6 に示すように、プロトン伝導性を有するセラミックス膜 1 2 0 と、セラミックス膜 1 2 0 の一方の面に設けられた第 1 触媒層 2 2 と、セラミックス膜 1 2 0 の他方の面に設けられた第 2 触媒層 2 8 と、を有する膜構造体 1 2 3 を備える。

[0115] サンプル 6 の第 2 触媒層 2 8 は、(17) 式の反応を促進する触媒としてニッケルを用いて作製した。第 2 触媒層 2 8 は、原料粉末として酸化ニッケル（株式会社高純度化学研究所製）を用い、サンプル 3 の触媒ペースト 2 と同様の方法により、サンプル 6 の触媒ペースト 2 を作製した。この触媒ペースト 2 を用いて、サンプル 2 と同様の膜構造体 1 2 1 の他方の面に、サンプル 3 の第 2 触媒層 2 8 と同様に第 2 触媒層 2 8 を形成し、サンプル 6 の膜構造体 1 2 3 を作製した。

[0116] [サンプル 7]

サンプル 7 のエチレン製造装置は、図 7 に示すように、酸化物イオン伝導性と共に電子伝導性を有するセラミックス膜 2 2 0 と、セラミックス膜 2 2 0 の一方の面に設けられた第 1 触媒層 2 2 と、セラミックス膜 2 2 0 の他方の面に設けられた第 2 触媒層 2 8 と、を有する膜構造体 2 2 3 を備える。

[0117] サンプル 7 のセラミックス膜 2 2 0 は、酸化物イオン伝導体と電子伝導体

とを混合して作製した。酸化物イオン伝導体としては、サンプル1のセラミックス膜20と同様のイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を用いた。電子伝導体としては、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ を用いた。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ は、原料粉末として、酸化ランタン（富士フイルム和光純薬株式会社製）、炭酸ストロンチウム（株式会社高純度化学研究所製）、および酸化クロム（株式会社高純度化学研究所製）を用い、既述した固相反応法により製造した。

[0118] イットリア安定化ジルコニア（YSZ）の粉末と、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ の粉末とを、体積比がYSZ： $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ =70：30となるように秤量し、 ZrO_2 ボール（株式会社ニッカトー製）を用いて、エタノール中で15時間、粉碎混合してスラリを得た。得られたスラリを湯せん乾燥させて混合粉末を得て、得られた混合粉末を油圧プレスにて円盤状にプレス成型し、1500℃、12時間の条件で焼結した。得られた焼結体を平面研削盤にて0.15mmの厚さに研削し、セラミックス膜220を得た。このセラミックス膜220の一方の面に、既述した第1触媒層22を形成すると共に、セラミックス膜220の他方の面に、サンプル3の第2触媒層28と同様の第2触媒層28を形成して、サンプル7の膜構造体223を作製した。

[0119] [サンプル8]

サンプル8のエチレン製造装置は、図8に示すように、プロトン伝導性と共に電子伝導性を有するセラミックス膜320と、セラミックス膜320の一方の面に設けられた第1触媒層22と、セラミックス膜320の他方の面に設けられた第2触媒層28と、を有する膜構造体323を備える。

[0120] サンプル8のセラミックス膜320は、プロトン伝導体と電子伝導体とを混合して作製した。プロトン伝導体としては、サンプル2のセラミックス膜120と同様の $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ を用いた。電子伝導体としては、サンプル7のセラミックス膜220と同様の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ を用いた。

[0121] $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ の粉末と、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ の粉末とを、体

積比が $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_3 : La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3 = 70 : 30$ となるように秤量し、サンプル 7 と同様の方法で焼結体を得て研削し、セラミックス膜 320 を得た。このセラミックス膜 320 の一方の面に、既述した第 1 触媒層 22 を形成すると共に、セラミックス膜 320 の他方の面に、サンプル 4 の第 2 触媒層 28 と同様の第 2 触媒層 28 を形成して、サンプル 8 の膜構造体 323 を作製した。

[0122] [サンプル 9]

サンプル 9 のエチレン製造装置は、図 9 に示すように、プロトン伝導性と共に電子伝導性を有するセラミックス膜 320 と、セラミックス膜 320 の一方の面に設けられた第 1 触媒層 22 と、セラミックス膜 320 の他方の面に設けられた第 2 触媒層 28 と、を有する膜構造体 323 を備える。

[0123] サンプル 9 のセラミックス膜 320 は、サンプル 8 のセラミックス膜 320 と同様にして作製した。このセラミックス膜 320 の一方の面に、既述した第 1 触媒層 22 を形成すると共に、セラミックス膜 320 の他方の面に、サンプル 5 の第 2 触媒層 28 と同様の第 2 触媒層 28 を形成して、サンプル 9 の膜構造体 323 を作製した。

[0124] [サンプル 10]

サンプル 10 のエチレン製造装置は、図 10 に示すように、プロトン伝導性と共に電子伝導性を有するセラミックス膜 320 と、セラミックス膜 320 の一方の面に設けられた第 1 触媒層 22 と、セラミックス膜 320 の他方の面に設けられた第 2 触媒層 28 と、を有する膜構造体 323 を備える。

[0125] サンプル 10 のセラミックス膜 320 は、サンプル 8 およびサンプル 9 のセラミックス膜 320 と同様にして作製した。このセラミックス膜 320 の一方の面に、既述した第 1 触媒層 22 を形成すると共に、セラミックス膜 320 の他方の面に、サンプル 6 の第 2 触媒層 28 と同様の第 2 触媒層 28 を形成して、サンプル 10 の膜構造体 323 を作製した。

[0126] [サンプル 11]

サンプル 11 のエチレン製造装置では、セラミックス膜を用いることなく

、メタン酸化カップリング触媒のみを用いている。サンプル 11 のメタン酸化カップリング触媒としては、サンプル 1 の第 1 触媒層 22 を形成するために作製した触媒粉末 1 を用いた。

[0127] <サンプル 1 ~ 10 の C₂ 収率の測定>

図 13 は、サンプル 1 ~ サンプル 10 のエチレン製造装置における C₂ 収率を測定するための測定装置 50 の概略構成を表す説明図である。図 13 では、一例として、サンプル 1 の膜構造体 21 を用いて測定する様子を表しているが、他のサンプルの測定装置も同様の構成を有している。

[0128] 測定装置 50 は、2 本の外側アルミナ管 53, 55 と、2 本の内側アルミナ管 52, 54 と、電気炉 56 と、を備える。2 本の外側アルミナ管 53, 55 は、上下に配置され、その間に各サンプルの膜構造体を挟んで測定を行なう。外側アルミナ管 53, 55 と膜構造体とを接合する際には、触媒層に覆われることなくセラミックス膜が露出する膜構造体の外周部において、セラミックス膜の両面上に内径 10 mm の金の薄膜リング 51 を載置した。そして、薄膜リング 51 を介してセラミックス膜に外側アルミナ管 53, 55 を押し付けて、1050℃に昇温して金を軟化させ、ガスシール性を確保した。外側アルミナ管 53 の内側には内側アルミナ管 52 を配置し、外側アルミナ管 55 の内側には内側アルミナ管 54 を配置した。外側アルミナ管 53 内における膜構造体上の空間が第 1 空間 24 であり、外側アルミナ管 55 内における膜構造体上の空間が第 2 空間 26 である。膜構造体を取り付けた外側アルミナ管 53, 55 は、電気炉 56 内において、電気炉 56 の均熱部分に膜構造体が配置されるように配置した。

[0129] 上記のようにして組み立てた各サンプルの測定装置 50 の各々において、第 1 空間 24 には、内側アルミナ管 52 を介して、流量 10 cm³/min にてメタンを供給した。第 1 触媒層 22 で進行するメタン酸化カップリング反応により生じたエチレンを含むガスは、第 1 空間 24 から、内側アルミナ管 52 と外側アルミナ管 53 との間の流路を経由して、第 1 排出流路 57 から排出させた。第 2 空間 26 に対しては、内側アルミナ管 54 を介して、図 1

2に示したガスを供給した。膜構造体における第2空間26で露出する面で進行する反応を経たガスは、第2空間26から、内側アルミナ管54と外側アルミナ管55との間の流路を経由して、第2排出流路58から排出させた。

[0130] また、電気炉56の温度は、700℃に設定した。図13では記載を省略しているが、サンプル1～サンプル6の測定装置50には、外部回路42を設けて、直流電子負荷装置（株式会社高砂製作所製、FK-160L2Z）を用い、電流密度を0.25 A/cm²とした。第1空間24から排出されたガスと、第2空間26から排出されたガスとの分析を、マイクロガスクロマトグラフィー（アジレント・テクノロジー株式会社製、3000A）を用いて行い、C₂収率を求めた。得られたC₂収率は、図12に合わせて示している。なお、第1空間24から排出されるガスは、エチレンの他、(5)式や(11)式で生じるエタンも含むが、通常はさらに(6)式や(12)式の反応が進行するため、得られるC₂炭化水素類のほとんどはエチレンである（データ示さず）。

[0131] <サンプル11のC₂収率の測定>

サンプル11のエチレン製造装置では、サンプル1で説明した触媒粉末1を0.1g秤量して固定床流通式反応装置内に配置し、700℃に加熱した状態で、メタンと酸素と窒素の混合ガスを、流量比でCH₄ : O₂ : N₂ = 3.8 : 1 : 4として、1気圧、45 cm³/minで流して触媒活性試験を行った。装置に投入したガス、および排出されたガスの組成分析は、マイクロガスクロマトグラフィー（アジレント・テクノロジー株式会社製、3000A）を用いて行った。組成分析の結果、得られたC₂収率は、図12に合わせて示している。

[0132] 図12に示すように、セラミックス膜20と第1触媒層22と電荷移動部40とを備えるサンプル1～10のエチレン製造装置は、固定床流通式の反応装置を用いたサンプル11のエチレン製造装置に比べて、高いC₂収率を示した。特に、サンプル1とサンプル3、あるいは、サンプル2とサンプル4

とを比較して分かるように、さらに第2触媒層28を設けることにより、C₂収率が向上することが確認された。

[0133] (メタン酸化カップリング触媒の評価)

図14および図15は、サンプル21～サンプル54までの34種類のメタン酸化カップリング触媒の性能を調べた結果を示す説明図である。以下に、各サンプルの構成および製造方法と、性能を評価した結果について説明する。

[0134] <各サンプルの作製>

[サンプル21]

サンプル21の触媒(BaZr_{0.8}Sc_{0.2}O₃)は、錯体重合法により作製した。原料粉末としては、硝酸バリウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸ジルコニル(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸スカンジウム(A l f a A e s a r社製)を用いた。これらの原料粉末を、金属元素の割合が、組成式BaZr_{0.8}Sc_{0.2}O₃における組成比になるように秤量した。そして、上記した原料粉末に対して、金属元素：クエン酸：プロピレングリコール=1：3：3(mol比)の比率となるように、クエン酸水溶液およびプロピレングリコールを加え、80℃において1時間攪拌混合した。さらに、この溶液を300℃までゆっくり加熱することで、各金属元素が分散したポリマを得た。さらに、得られたポリマを400℃において2時間熱処理することで炭化させたものを、メノウ乳鉢で粉砕し、触媒粉末前駆体を得た。得られた触媒粉末前駆体を、1200℃で6時間熱処理することにより、触媒粉末21を得た。

[0135] [サンプル22～54]

触媒の原料粉末の種類と秤量する量とを、図14および図15に示すサンプル22～54の組成式の組成比になるように調整したこと、および、触媒粉末前駆体の熱処理温度を図14および図15に示す温度にしたこと以外は、サンプル21と同様にして触媒粉末22～54を得た。バリウム、ジルコニウム、スカンジウム、イットリウム、イッテルビウム、インジウム、ネオ

ジウム、セリウム、ランタン、ストロンチウム、カルシウム、鉄、チタンの各々を構成元素として加えるために、原料粉末には、硝酸バリウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸ジルコニル(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸スカンジウム(Alfa Aesar社製)、硝酸イットリウム(シグマアルドリッチ社製)、硝酸イッテルビウム(シグマアルドリッチ社製)、硝酸インジウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸ネオジウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸セリウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸ランタン(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸ストロンチウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸カルシウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)、硝酸鉄(シグマアルドリッチ社製)、テトラ-*i*-プロポキシチタン(株式会社高純度化学研究所製)を用いた。

[0136] <C₂収率の測定>

触媒粉末21~54の各々を、0.1g秤量して固定床流通式反応装置内に配置し、750℃に加熱した状態で、メタンと酸素と窒素の混合ガスを、流量比でCH₄:O₂:N₂=3.8:1:4として、1気圧、45cm³/minで流して触媒活性試験を行った。装置に投入したガス、および排出されたガスの組成分析は、マイクロガスクロマトグラフィー(アジレント・テクノロジー株式会社製、3000A)を用いて行った。組成分析の結果、得られたC₂収率を、図14および図15に示した。

[0137] <全伝導度の測定>

触媒粉末21~54の各々を直方体にプレス成型し、1600℃、6時間の条件で焼結し、白金線を4か所に巻き付けた後、その上から白金ペースト(田中貴金属工業株式会社製、TR-7905)を塗布し、1000℃、1時間の条件で焼き付け、測定試料とした。各測定試料を管状電気炉に設置し、水をバブラにより加湿したものを流通した状態で加熱し、交流4端子法により750℃にて全伝導度を測定した。

[0138] <プロトン輸率、および、電子/ホール輸率の測定>

触媒粉末21~54の各々を円盤状にプレス成型し、1600℃、6時間

の条件で焼結させたものの両面に白金ペーストを円形にスクリーン印刷し、
 1000℃、1時間の条件で焼き付けて、測定用試料を作製した。輸率の測定装置は、軸方向を揃えて上下に配置した2本のアルミナ管を備えている。そして、2本のアルミナ管の間に上記した測定用試料の各々を挟み、アルミナ管と測定用試料との間のガスシール性を確保して、測定用試料を含む部位を電気炉内に配置して輸率の測定を行った。具体的には、2本のアルミナ管内の空間であって、測定用試料で隔てられた一方の空間と他方の空間に、それぞれ濃度あるいは加湿量の異なる加湿水素を流通させた状態で、上記電気炉を用いて750℃に加熱した。そして、測定用試料の一方の面と他方の面との間で生じる起電力を測定することにより、プロトン輸率、および、電子／ホール輸率（電子輸率とホール輸率の合計）を求めた。

[0139] <プロトン伝導度の導出>

プロトン伝導度は、上記のようにして測定した全伝導度にプロトン輸率を乗じることで算出した。

[0140] 図14および図15に示す各サンプルのうち、サンプル21～49の触媒は、以下の条件を満たす。すなわち、一般式 $(A_{1-x}A'_x)(Zr_{1-y-z}B_yB'_z)O_3$ （ただし、Aは、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、A'は、ランタン(La)およびイットリウム(Y)のうちの少なくとも1種の元素であり、Bは、チタン(Ti)およびセリウム(Ce)のうちの少なくとも1種の元素であり、B'は、イットリウム(Y)、スカンジウム(Sc)、イッテルビウム(Yb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、およびネオジム(Nd)から選ばれる少なくとも1種の元素である)で表されるペロブスカイト構造を有し、前記x、前記y、および前記zが、

$$0 \leq x \leq 0.4、$$

$$0.3 \leq (1 - z) \leq 1、$$

$$0 \leq y、$$

$$0 < (1 - y - z)、$$

を満たす。

[0141] 図14および図15に示すように、サンプル21~49の触媒は、上記条件を満たさない比較例としてのサンプル50~54の触媒に比べて、高い C_2 収率を示した。したがって、上記した条件を満たす触媒は、第1~第11実施形態のエチレン製造装置が備える第1触媒層22に適用することで、エチレン製造装置の性能を高めることができると考えられる。

[0142] さらに、サンプル21~49の触媒の中でも、サンプル21~24, 26~32, 35~37, 39, 40, 42~44, 46~49は、プロトン伝導度が $1.0 \times 10^{-4} S/cm$ 以上の比較的高い値を示した。また、サンプル21~49の触媒の中でも、サンプル21~44, 46~49は、プロトン輸率が0.01以上であった。また、サンプル21~49の触媒の中でも、サンプル21~40, 42~44, 46~49は、電子輸率とホール輸率との合計が、0.01以上、0.95以下であった。また、サンプル21~49の触媒の中でも、サンプル21~32, 35~37, 39, 40, 43, 44, 46~49は、プロトン輸率、および、電子輸率とホール輸率との合計が、それぞれ0.10以上であった。このような触媒を、第1触媒層22がプロトンや電子の授受を行う各実施形態のエチレン製造装置の第1触媒層22に適用することで、エチレン製造装置の性能をさらに高めることができると考えられる。

[0143] 本開示は、上述の実施形態等に限られるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において種々の構成で実現することができる。例えば、発明の概要の欄に記載した各形態中の技術的特徴に対応する実施形態中の技術的特徴は、上述の課題の一部又は全部を解決するために、あるいは、上述の効果の一部又は全部を達成するために、適宜、差し替えや、組み合わせを行うことが可能である。また、その技術的特徴が本明細書中に必須なものとして説明されていなければ、適宜、削除することが可能である。

符号の説明

[0144] 20, 120, 220, 320...セラミックス膜

- 2 1, 2 3, 1 2 1, 1 2 3, 2 2 3, 3 2 3…膜構造体
- 2 2…第1触媒層
- 2 4…第1空間
- 2 6…第2空間
- 2 8…第2触媒層
- 3 0…メタン供給部
- 3 2…酸素供給部
- 3 4…不活性ガス供給部
- 3 6…二酸化炭素供給部
- 3 8…メタン回収部
- 4 0…電荷移動部
- 4 2…外部回路
- 4 3…負荷部
- 5 0…測定装置
- 5 1…薄膜リング
- 5 2, 5 4…内側アルミナ管
- 5 3, 5 5…外側アルミナ管
- 5 6…電気炉
- 5 7…第1排出流路
- 5 8…第2排出流路
- 1 0 1～1 1 1…エチレン製造装置

請求の範囲

[請求項1] メタン含有ガスからエチレンを製造するエチレン製造装置であって、

、

 酸化物イオン伝導性およびプロトン伝導性のうちの少なくとも一方を有するセラミックス膜と、

 前記セラミックス膜の一方の面上に設けられ、メタンからエチレンを生じるメタン酸化カップリング反応を促進する触媒を備える第1触媒層と、

 前記セラミックス膜に隔てられた2つの空間のうちの、前記セラミックス膜の前記一方の面側の空間に、前記メタン含有ガスを供給するメタン供給部と、

 前記セラミックス膜の前記一方の面から他方の面へと電子を移動させる、あるいは、前記セラミックス膜の前記他方の面から前記一方の面へとホールを移動させる、電荷移動部と、

 を備え、

 前記メタン供給部によって前記一方の面側の空間に前記メタン含有ガスが供給されたときに、前記第1触媒層においてエチレンを生成することを特徴とする

 エチレン製造装置。

[請求項2] 請求項1に記載のエチレン製造装置であって、さらに、

 前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、酸素を含有する酸素含有ガスを供給する、酸素供給部を備え、

 前記電荷移動部は、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路を備え、前記セラミックス膜の前記一方の面と、前記セラミックス膜の前記他方の面と、の間の電位差に起因して生じる起電力により、前記外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から前記他方の面へと電子を移動させることを特徴とする

エチレン製造装置。

[請求項3]

請求項2に記載のエチレン製造装置であって、
前記セラミックス膜は、酸化物イオン伝導性を有し、
前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、酸素から酸化物イオンを生じる反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備えることを特徴とする

エチレン製造装置。

[請求項4]

請求項2に記載のエチレン製造装置であって、
前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、
前記エチレン製造装置は、さらに、前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、酸素とプロトンとを用いる反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備えることを特徴とする

エチレン製造装置。

[請求項5]

請求項1に記載のエチレン製造装置であって、
前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、
前記エチレン製造装置は、さらに、
前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に不活性ガスを供給する不活性ガス供給部、または、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間を減圧する減圧部と、

前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、プロトンから水素を生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、

を備え

前記電荷移動部は、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路を備え、前記セラミックス膜の前記一方の面と、前記セラミックス膜の前記他方の面と、の間の電位差に起因して生じる起電力により、前記外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から前記他方の面へと電子を移動させることを特徴とする

エチレン製造装置。

[請求項6]

請求項1に記載のエチレン製造装置であって、
前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、
前記エチレン製造装置は、さらに、

前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、二酸化炭素を含有する二酸化炭素含有ガスを供給する、二酸化炭素供給部と、

前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、二酸化炭素とプロトンとを用いてメタンを生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、

を備え、

前記電荷移動部は、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路を備え、前記セラミックス膜の前記一方の面と、前記セラミックス膜の前記他方の面と、の間の電位差に起因して生じる起電力により、前記外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から他方の面へと電子を移動させることを特徴とするエチレン製造装置。

[請求項7]

請求項1に記載のエチレン製造装置であって、

前記セラミックス膜は、酸化物イオン伝導性およびプロトン伝導性のうちの少なくとも一方に加えて、さらに、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方を有し、

前記電荷移動部は、前記セラミックス膜であり、前記セラミックス膜の前記一方の面におけるエチレンの生成に伴って、自身の内部で、前記一方の面から他方の面へと電子を移動させる、あるいは、前記他方の面から前記一方の面へとホールを移動させることを特徴とするエチレン製造装置。

[請求項8]

請求項7に記載のエチレン製造装置であって、

前記セラミックス膜は、酸化物イオン伝導性と、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方と、を有し、

前記エチレン製造装置は、さらに、

前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、酸素を含有する酸素含有ガスを供給する酸素供給部と、

前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、酸素から酸化物イオンを生じる反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、

を備えることを特徴とする

エチレン製造装置。

[請求項9]

請求項7に記載のエチレン製造装置であって、

前記セラミックス膜は、プロトン伝導性と、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方と、を有し、

前記エチレン製造装置は、さらに、

前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、酸素を含有する酸素含有ガスを供給する酸素供給部と、

前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、酸素とプロトンとを用いる反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、

を備えることを特徴とする

エチレン製造装置。

[請求項10]

請求項7に記載のエチレン製造装置であって、

前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、

前記エチレン製造装置は、さらに、

前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に不活性ガスを供給する不活性ガス供給部、または、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間を減圧する減圧部と、

前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、プロトンから水素を生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、

を備えることを特徴とする

エチレン製造装置。

[請求項11]

請求項7に記載のエチレン製造装置であって、

前記セラミックス膜は、プロトン伝導性を有し、

前記エチレン製造装置は、さらに、

前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、二酸化炭素を含有する二酸化炭素含有ガスを供給する、二酸化炭素供給部と、

前記セラミックス膜の前記他方の面上に設けられ、二酸化炭素とプロトンとを用いてメタンを生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層と、

を備えることを特徴とする

エチレン製造装置。

[請求項12]

請求項6または11に記載のエチレン製造装置であって、さらに、

前記セラミックス膜の前記他方の面で生成されたメタンを、前記メタン供給部が前記セラミックス膜の前記一方の面側の空間に供給するメタン含有ガスに混合する、メタン回収部を備えることを特徴とするエチレン製造装置。

[請求項13]

請求項1から12までのいずれか一項に記載のエチレン製造装置であって、

前記第1触媒層が備える前記触媒が、

一般式 $(A_{1-x}A'_x)(Zr_{1-y-z}B_yB'_z)O_3$ (ただし、Aは、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、A'は、ランタン(La)およびイットリウム(Y)のうちの少なくとも1種の元素であり、Bは、チタン(Ti)およびセリウム(Ce)のうちの少なくとも1種の元素であり、B'は、イットリウム(Y)、スカンジウム(Sc)、イッテルビウム(Yb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、およびネオジム(Nd)から選ばれる少なくとも1種の元素である)で表されるペロブスカイト構造を有し、前記x、前記y、および前記zが、

$$0 \leq x \leq 0.4、$$

$$0.3 \leq (1 - z) \leq 1、$$

$$0 \leq y、$$

$$0 < (1 - y - z)、$$

を満たすことを特徴とするエチレン製造装置。

[請求項14]

請求項1に記載のエチレン製造装置であって、

前記電荷移動部は、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路と、前記外部回路に接続された外部電源と、備え、前記外部電源の起電力により、前記外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から前記他方の面へと電子を移動させることを特徴とする

エチレン製造装置。

[請求項15]

メタン含有ガスからエチレンを製造するエチレン製造方法であって、

、
酸化物イオン伝導性およびプロトン伝導性のうちの少なくとも一方を有するセラミックス膜に隔てられた2つの空間のうちの一方の空間であって、メタンからエチレンを生じるメタン酸化カップリング反応を促進する触媒を備える第1触媒層が前記セラミックス膜上に設けられた前記セラミックス膜の一方の面側の空間に、前記メタン含有ガスを供給し、

前記セラミックス膜の前記一方の面から他方の面へと電子を移動させる、あるいは、前記セラミックス膜の前記他方の面から前記一方の面へとホールを移動させることにより、前記一方の面と前記他方の面との間で電荷の移動を行わせて、

前記第1触媒層において、前記メタン含有ガス中のメタンからエチレンを生成することを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項16]

請求項15に記載のエチレン製造方法であって、さらに、

前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、酸素を含有する酸素含有ガスを供給し、

前記セラミックス膜の前記一方の面と、前記セラミックス膜の前記他方の面と、の間の電位差に起因して生じる起電力により、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から前記他方の面へと電子を移動させて、前記電荷の移動を行うことを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項17]

請求項16に記載のエチレン製造方法であって、

前記セラミックス膜として、酸化物イオン伝導性を有する膜であって、前記他方の面上に、酸素から酸化物イオンを生じる反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備える膜を用いることを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項18]

請求項16に記載のエチレン製造方法であって、

前記セラミックス膜として、プロトン伝導性を有する膜であって、前記他方の面上に、酸素とプロトンとを用いる反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備える膜を用いることを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項19]

請求項15に記載のエチレン製造方法であって、

前記セラミックス膜として、プロトン伝導性を有する膜であって、前記他方の面上に、プロトンから水素を生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備える膜を用い、

前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間への不活性ガスの供給、または、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間の減圧を行い、

前記セラミックス膜の前記一方の面と、前記セラミックス膜の前記他方の面と、の間の電位差に起因して生じる起電力により、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から前記他方の面へと電子を移動させて、前記電荷の移動を行うことを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項20]

請求項15に記載のエチレン製造方法であって、

前記セラミックス膜として、プロトン伝導性を有する膜であって、前記他方の面上に、二酸化炭素とプロトンとを用いてメタンを生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備える膜を用い、

前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、二酸化炭素を含有する二酸化炭素含有ガスを供給し、

前記セラミックス膜の前記一方の面と、前記セラミックス膜の前記他方の面と、の間の電位差に起因して生じる起電力により、前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から他方の面へと電子を移動させて、前記電荷の移動を行うことを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項21]

請求項15に記載のエチレン製造方法であって、

前記セラミックス膜として、酸化物イオン伝導性およびプロトン伝導性のうちの少なくとも一方に加えて、さらに、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方を有する膜を用い、

前記セラミックス膜の前記一方の面におけるエチレンの生成に伴って、前記セラミックス膜の内部で、前記一方の面から他方の面へと電子を移動させる、あるいは、前記他方の面から前記一方の面へとホールを移動させることにより、前記電荷の移動を行うことを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項22]

請求項21に記載のエチレン製造方法であって、さらに、

前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、酸素を含有する酸素含有ガスを供給し、

前記セラミックス膜として、酸化物イオン伝導性と、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方と、を有する膜であって、前記他方の面上に、酸素から酸化物イオンを生じる反応を促進する触

媒を備える第2触媒層を備える膜を用いることを特徴とする
エチレン製造方法。

[請求項23]

請求項21に記載のエチレン製造方法であって、さらに、
前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、酸素を含有する酸素含有ガスを供給し、

前記セラミックス膜として、プロトン伝導性と、電子伝導性およびホール伝導性のうちの少なくとも一方と、を有する膜であって、前記他方の面上に、酸素とプロトンとを用いる反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備える膜を用いることを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項24]

請求項21に記載のエチレン製造方法であって、さらに、
前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間への不活性ガスの供給、または、前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間の減圧を行い、

前記セラミックス膜として、プロトン伝導性を有する膜であって、前記他方の面上に、プロトンから水素を生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備える膜を用いることを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項25]

請求項21に記載のエチレン製造方法であって、さらに、
前記セラミックス膜の前記他方の面側の空間に、二酸化炭素を含有する二酸化炭素含有ガスを供給し、

前記セラミックス膜として、プロトン伝導性を有する膜であって、前記他方の面上に、二酸化炭素とプロトンとを用いてメタンを生成する反応を促進する触媒を備える第2触媒層を備える膜を用いることを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項26]

請求項20または25に記載のエチレン製造方法であって、さらに、

前記セラミックス膜の前記他方の面で生成されたメタンを、前記セラミックス膜の前記一方の面側の空間に供給されるメタン含有ガスに混合することを特徴とする

エチレン製造方法。

[請求項27] 請求項15から26までのいずれか一項に記載のエチレン製造方法であって、

前記第1触媒層が備える前記触媒として、

一般式 $(A_{1-x}A'_x)(Zr_{1-y-z}B_yB'_z)O_3$ (ただし、Aは、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、A'は、ランタン(La)およびイットリウム(Y)のうちの少なくとも1種の元素であり、Bは、チタン(Ti)およびセリウム(Ce)のうちの少なくとも1種の元素であり、B'は、イットリウム(Y)、スカンジウム(Sc)、イッテルビウム(Yb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、およびネオジム(Nd)から選ばれる少なくとも1種の元素である)で表されるペロブスカイト構造を有し、前記x、前記y、および前記zが、

$$0 \leq x \leq 0.4、$$

$$0.3 \leq (1 - z) \leq 1、$$

$$0 \leq y、$$

$$0 < (1 - y - z)、$$

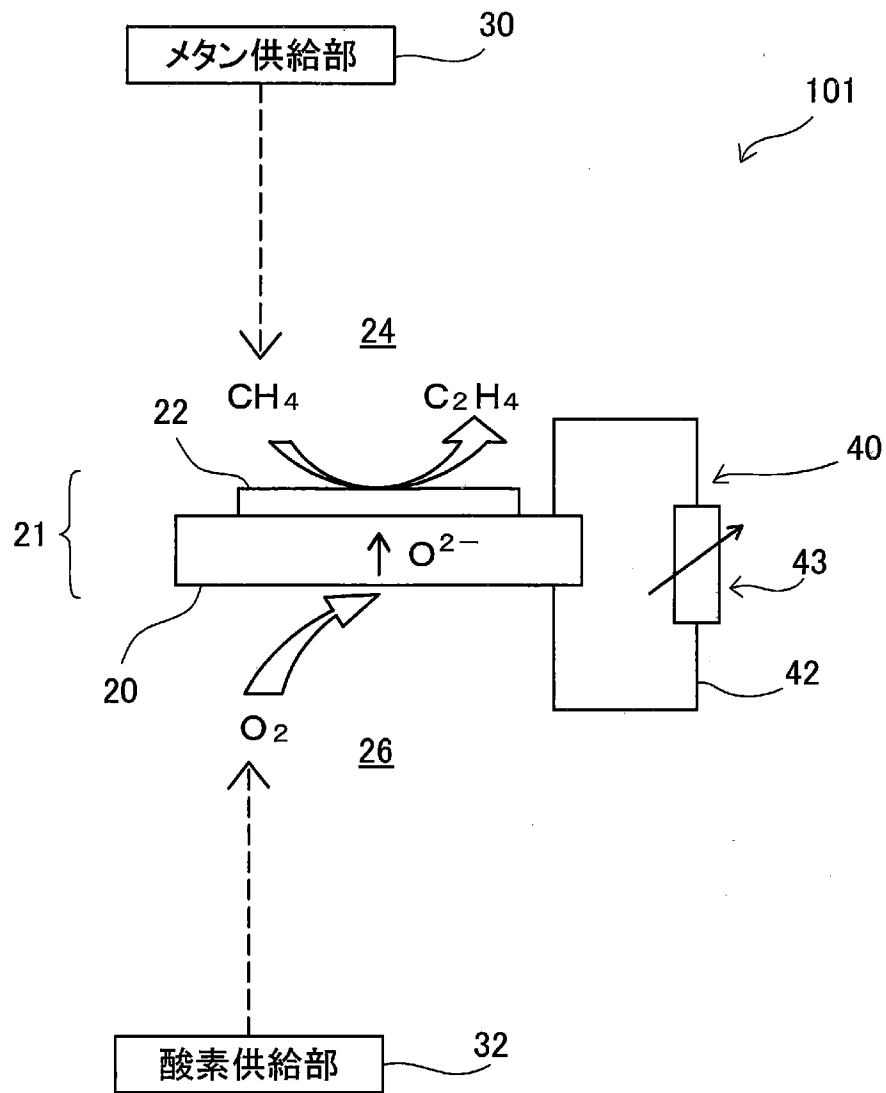
を満たす触媒を用いることを特徴とするエチレン製造方法。

[請求項28] 請求項15に記載のエチレン製造方法であって、

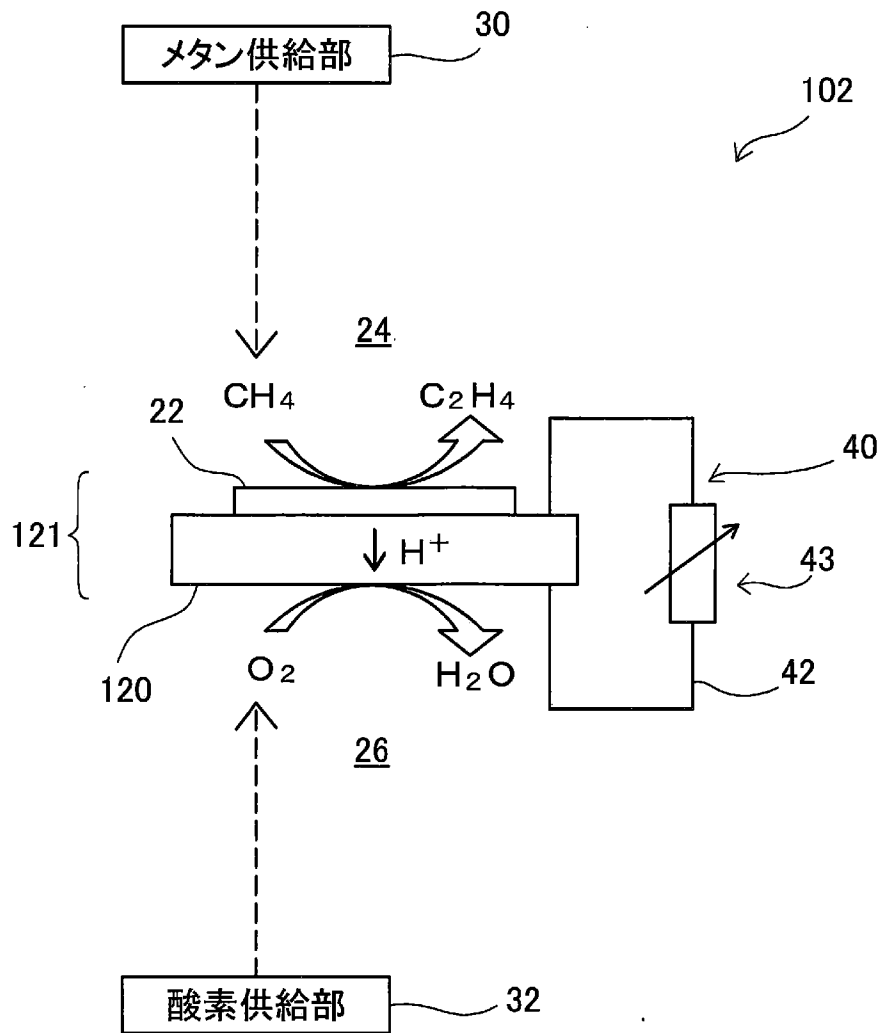
前記セラミックス膜の前記一方の面と前記他方の面とを接続する外部回路に接続された外部電源の起電力により、前記外部回路を介して、前記セラミックス膜の前記一方の面から前記他方の面へと電子を移動させて、前記電荷の移動を行うことを特徴とする

エチレン製造方法。

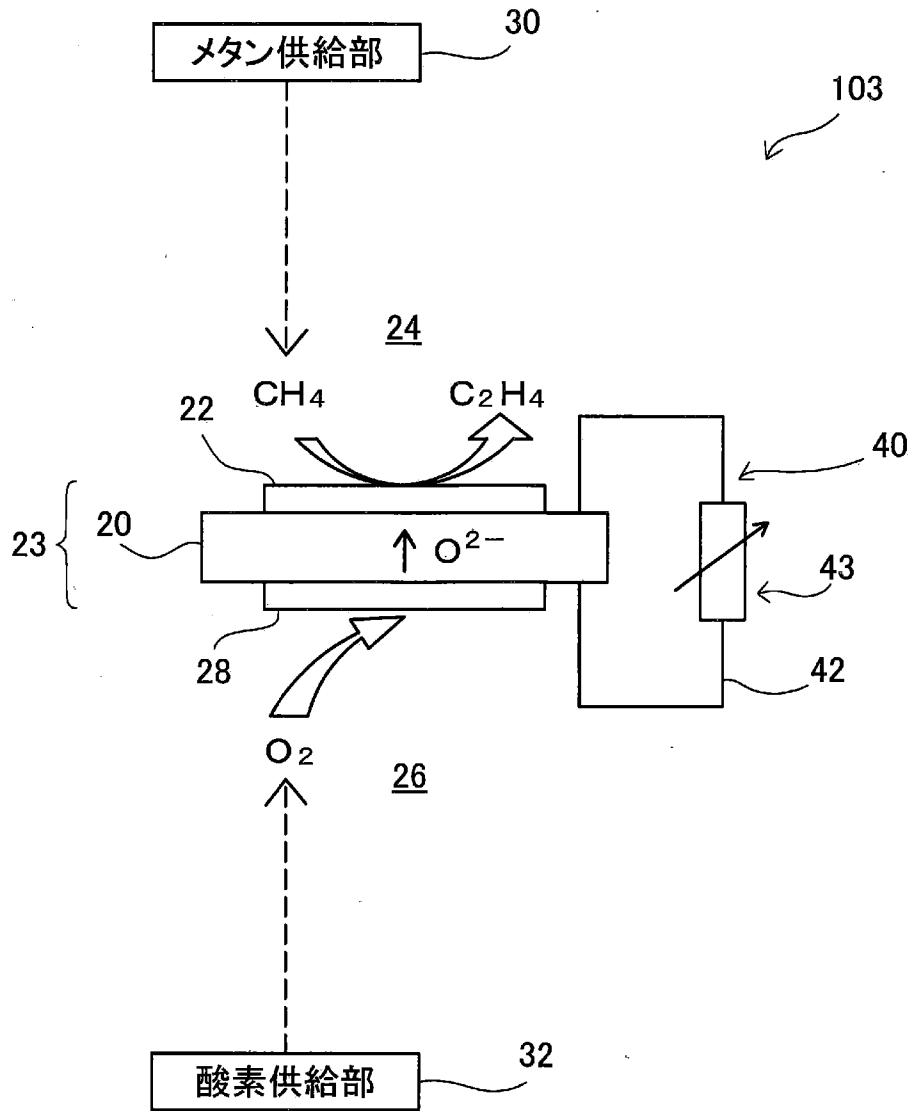
[図1]



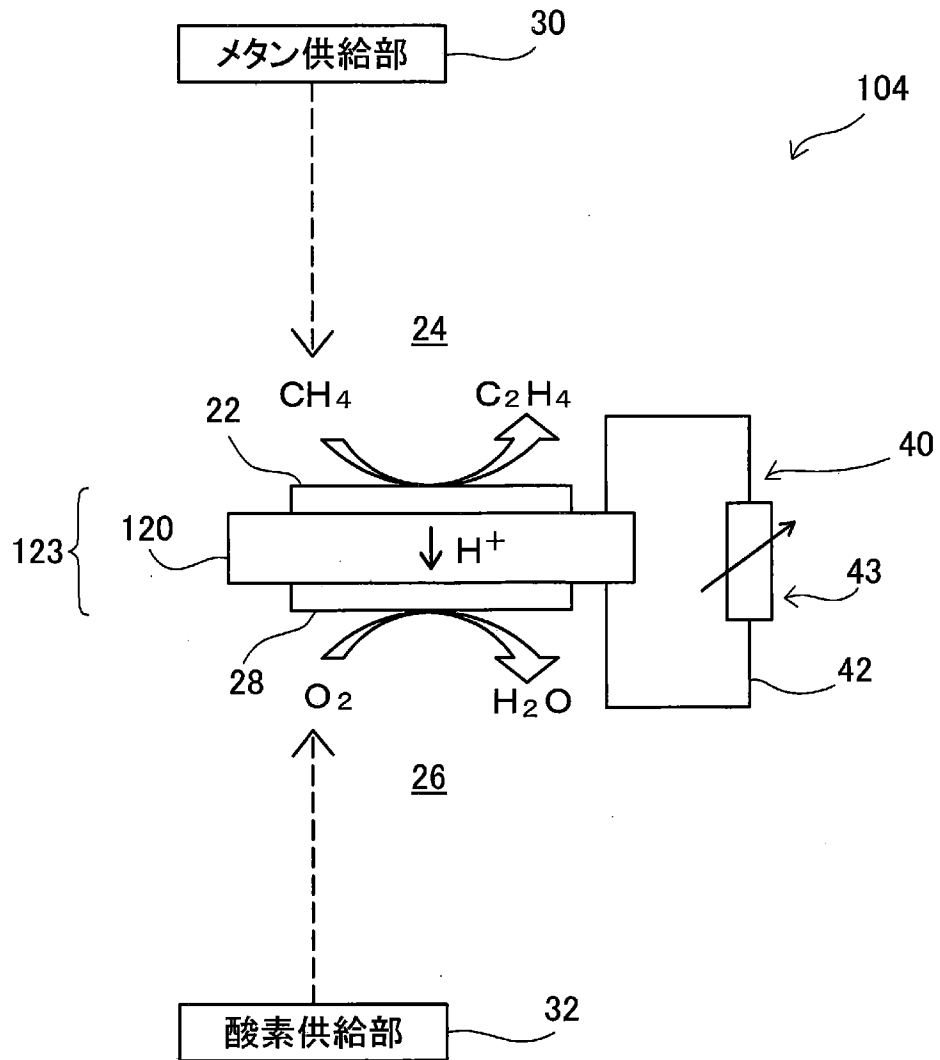
[図2]



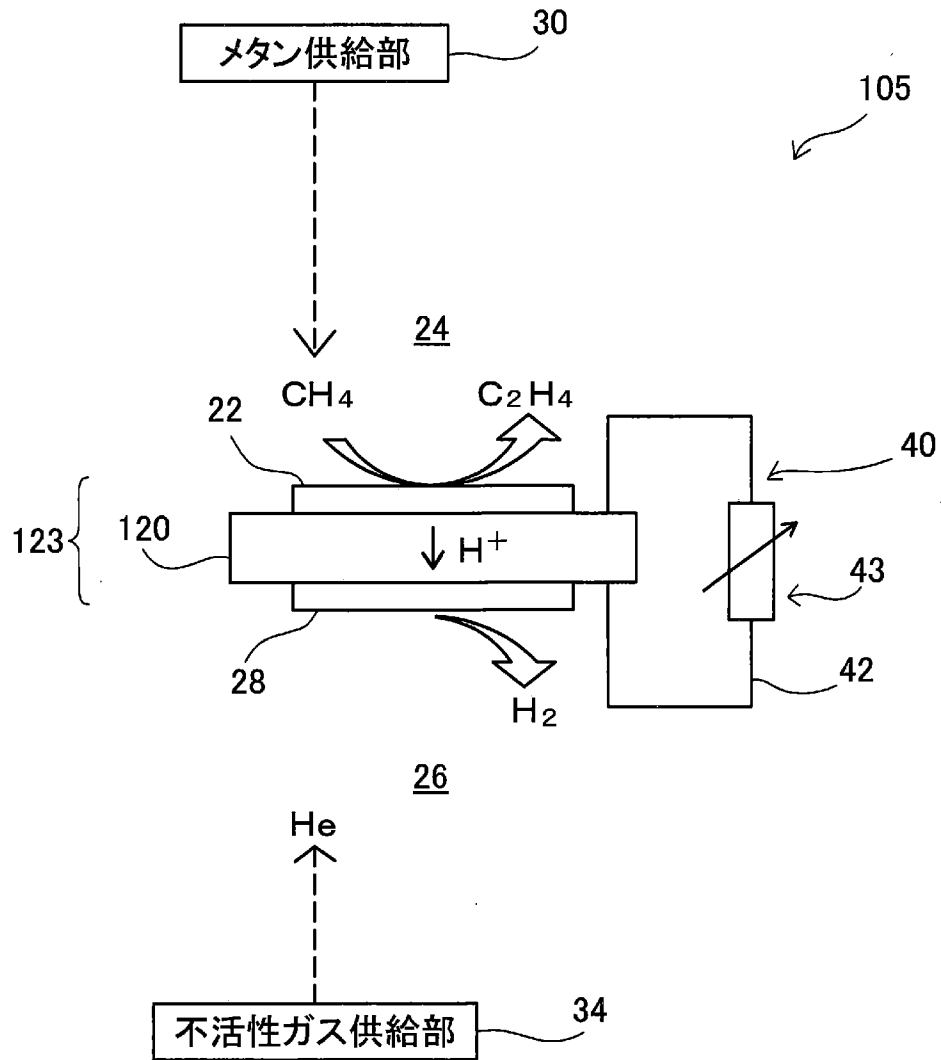
[図3]



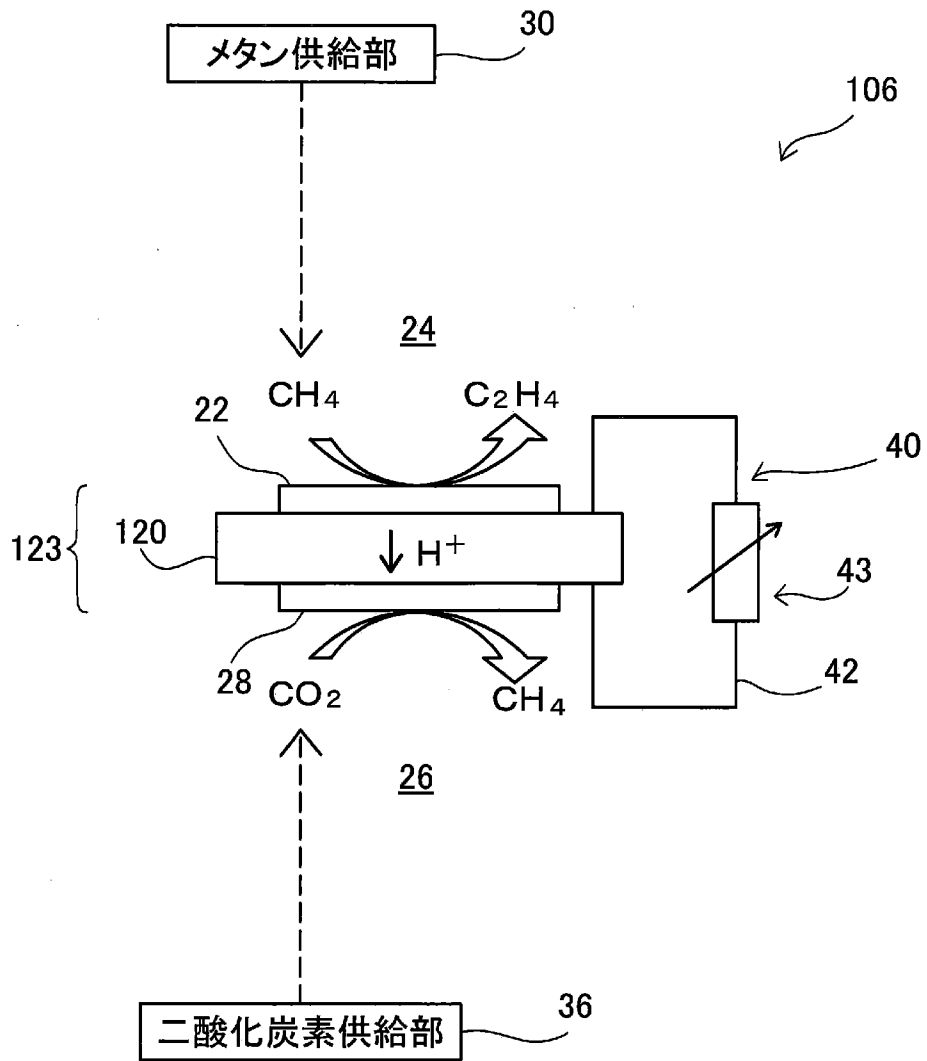
[図4]



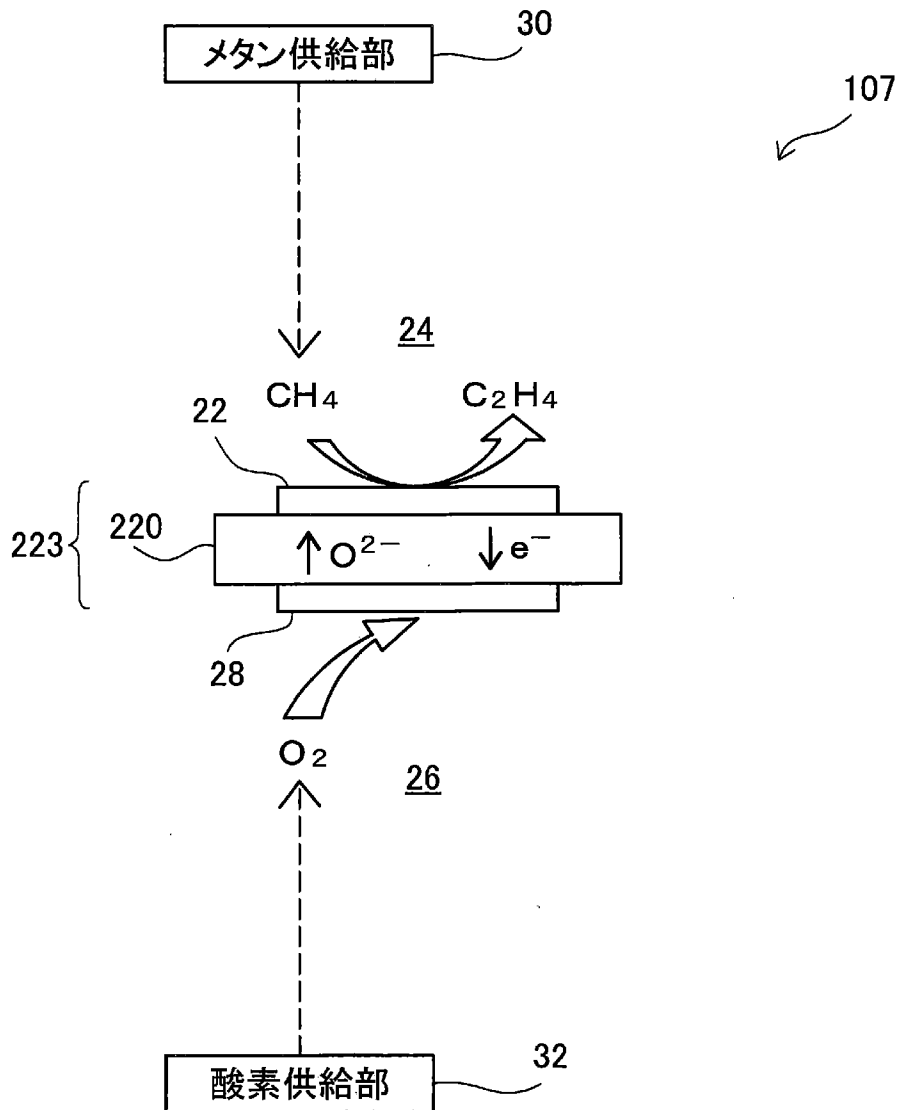
[図5]



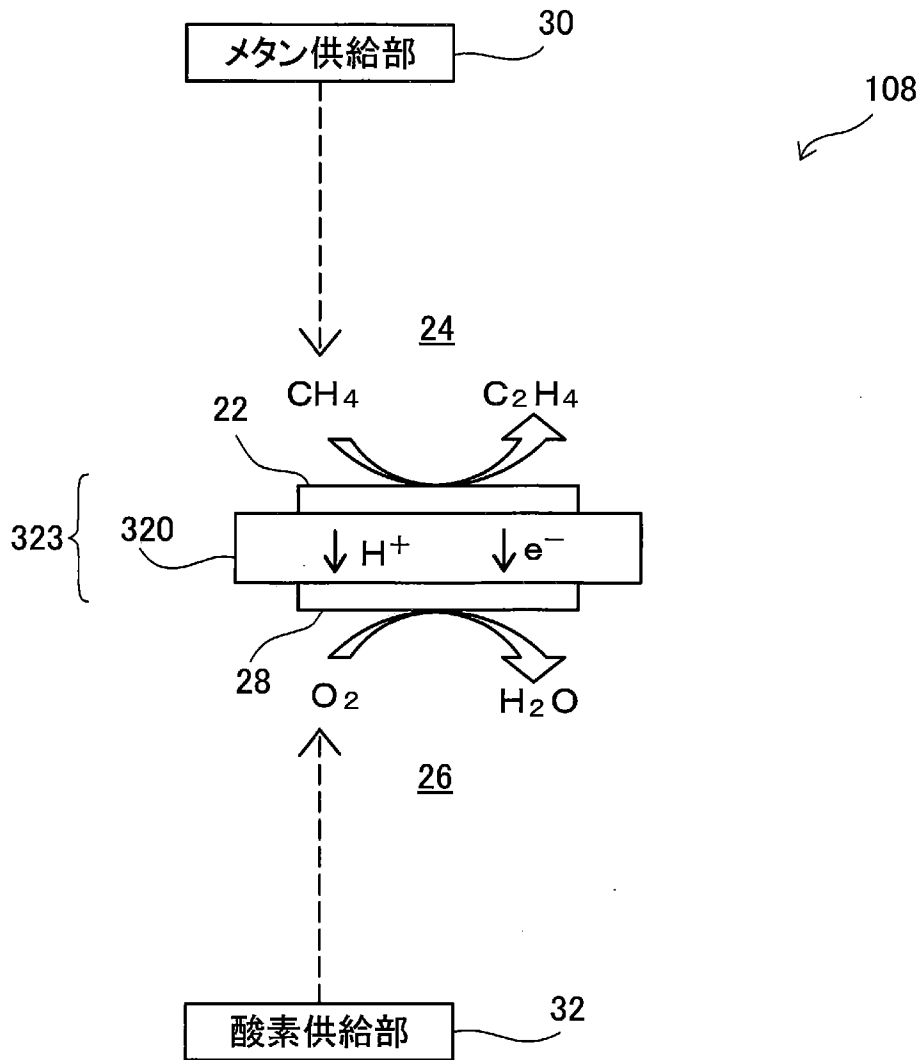
[図6]



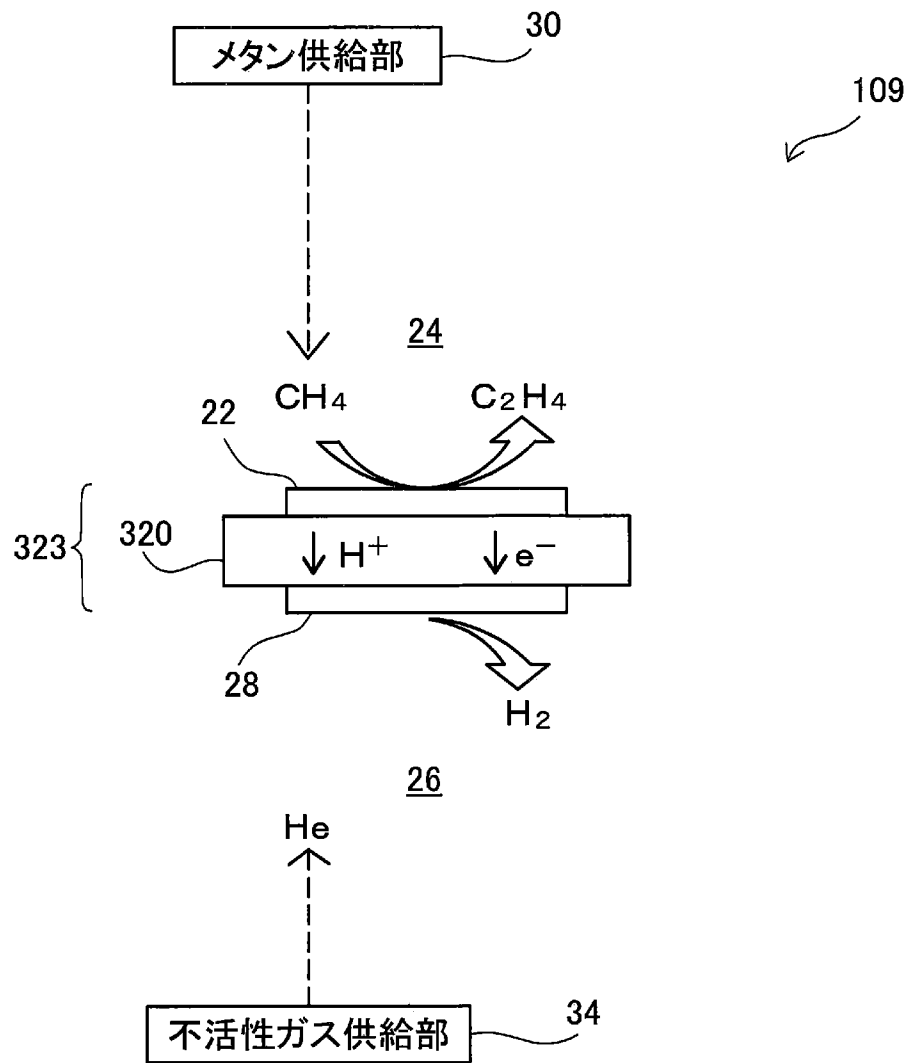
[図7]



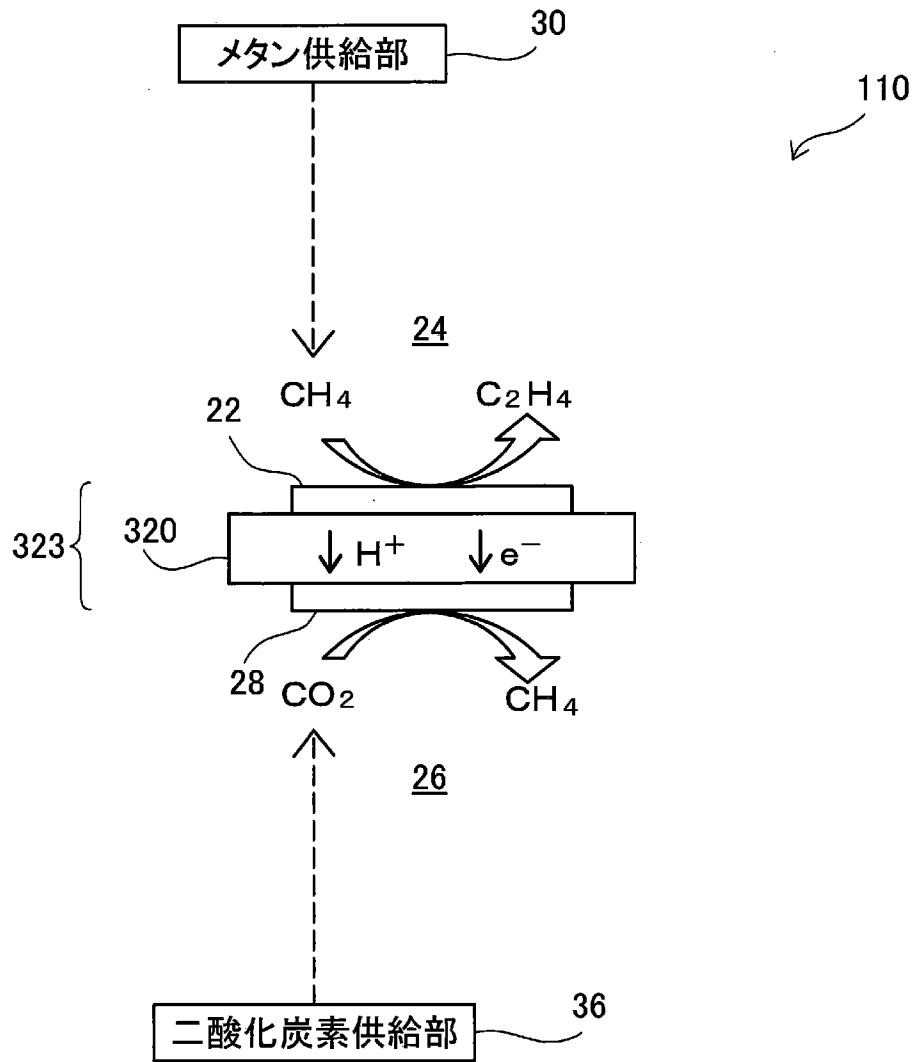
[図8]



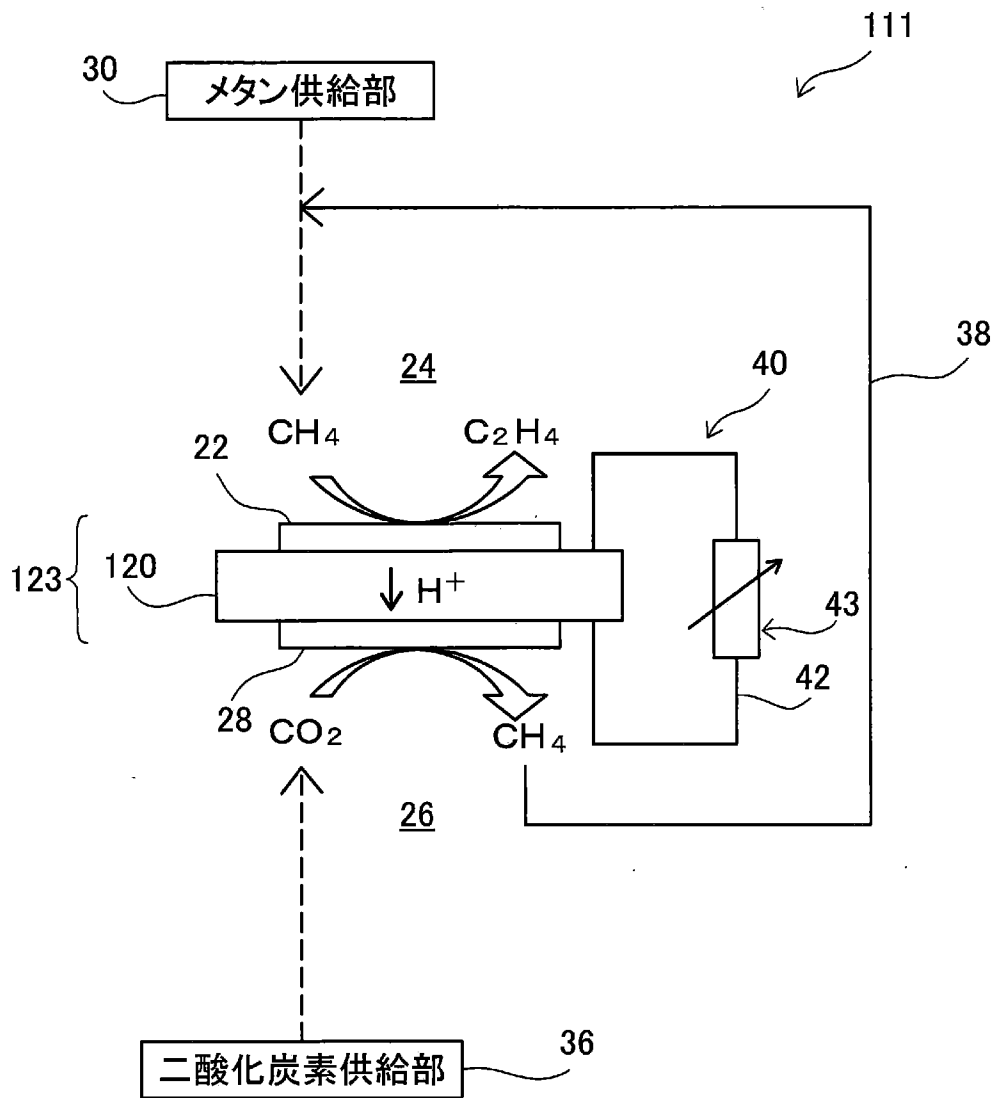
[図9]



[図10]



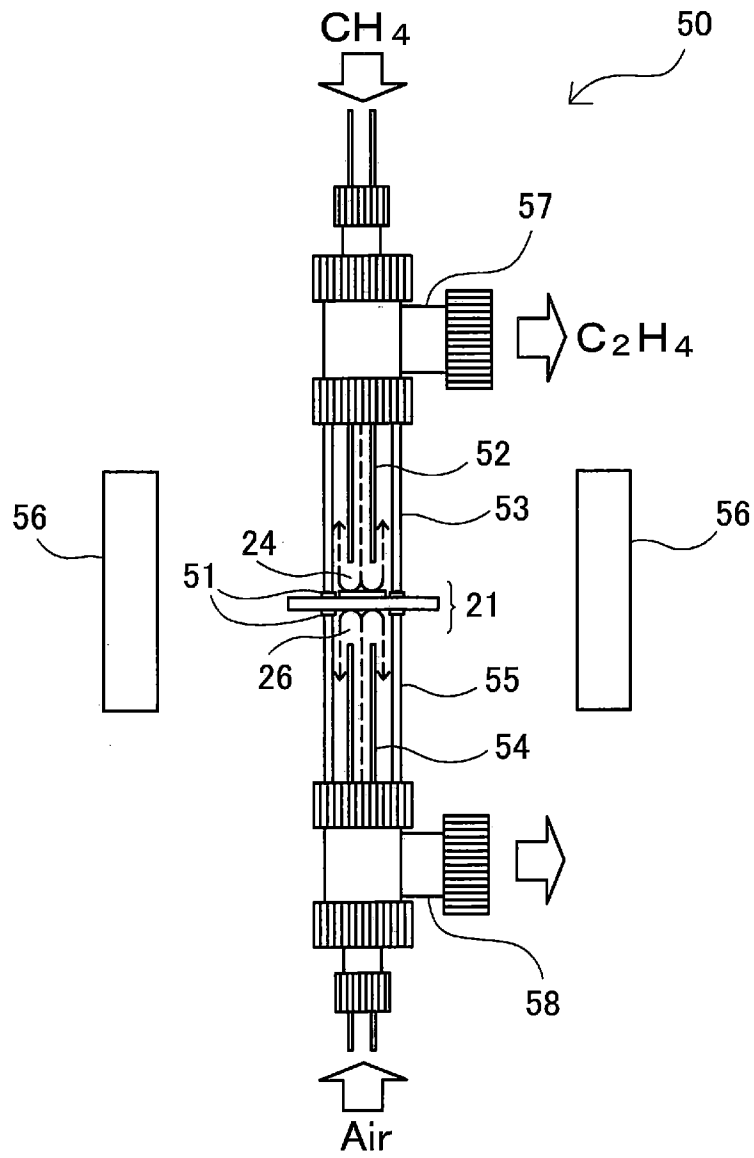
[図11]



[図12]

	第1空間側ガス	第2空間側ガス	C ₂ 収率 (%)
サンプル1	CH ₄ : 10cm ³ /min	O ₂ : 10cm ³ /min	5.3
サンプル2	CH ₄ : 10cm ³ /min	O ₂ : 10cm ³ /min	5.6
サンプル3	CH ₄ : 10cm ³ /min	O ₂ : 10cm ³ /min	7.1
サンプル4	CH ₄ : 10cm ³ /min	O ₂ : 10cm ³ /min	7.9
サンプル5	CH ₄ : 10cm ³ /min	He : 10cm ³ /min	5.7
サンプル6	CH ₄ : 10cm ³ /min	CO ₂ : 10cm ³ /min	6.3
サンプル7	CH ₄ : 10cm ³ /min	O ₂ : 10cm ³ /min	7.5
サンプル8	CH ₄ : 10cm ³ /min	O ₂ : 10cm ³ /min	8.1
サンプル9	CH ₄ : 10cm ³ /min	He : 10cm ³ /min	6.5
サンプル10	CH ₄ : 10cm ³ /min	CO ₂ : 10cm ³ /min	7.7
サンプル11	-	-	3.2

[図13]



[図14]

	組成	熱処理温度(°C)	全伝導度(S/cm)	プロトン伝導度(S/cm)	プロトン輸率	電子/ホール輸率	C ₂ 収率(%)
サンプル 2 1	BaZr _{0.8} Sc _{0.2} O ₃	1200	3.8E-03	2.3E-03	0.605	0.36	15.2
サンプル 2 2	BaZr _{0.6} Sc _{0.4} O ₃	1200	4.2E-03	2.6E-03	0.619	0.34	15.9
サンプル 2 3	BaZr _{0.4} Sc _{0.6} O ₃	1200	1.9E-03	1.0E-03	0.526	0.43	16.6
サンプル 2 4	BaZr _{0.3} Sc _{0.7} O ₃	1200	4.7E-04	3.5E-04	0.745	0.22	13.8
サンプル 2 5	BaZrO ₃	1300	2.2E-05	2.9E-06	0.132	0.82	9.4
サンプル 2 6	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O ₃	1300	3.7E-03	2.2E-03	0.595	0.38	14.7
サンプル 2 7	BaZr _{0.6} Y _{0.4} O ₃	1300	2.3E-04	1.7E-04	0.739	0.22	15.6
サンプル 2 8	BaZr _{0.6} Yb _{0.4} O ₃	1200	2.8E-03	1.6E-03	0.571	0.34	14.2
サンプル 2 9	BaZr _{0.6} Pr _{0.4} O ₃	1200	1.9E-03	1.1E-03	0.579	0.39	15.0
サンプル 3 0	BaZr _{0.6} Nd _{0.4} O ₃	1200	1.5E-03	9.6E-04	0.640	0.33	13.9
サンプル 3 1	BaZr _{0.6} Y _{0.2} Yb _{0.2} O ₃	1200	2.2E-03	1.5E-03	0.682	0.29	14.4
サンプル 3 2	BaZr _{0.4} Ce _{0.4} Y _{0.2} O ₃	1200	1.7E-03	1.3E-03	0.765	0.21	13.4
サンプル 3 3	Ba _{0.8} La _{0.2} ZrO ₃	1200	3.3E-05	2.6E-06	0.079	0.91	7.5
サンプル 3 4	Ba _{0.8} Y _{0.2} ZrO ₃	1200	2.9E-05	2.5E-06	0.086	0.90	6.7
サンプル 3 5	Ba _{0.8} La _{0.2} Zr _{0.8} Y _{0.2} O ₃	1200	6.2E-03	9.8E-03	0.158	0.83	12.8
サンプル 3 6	Ba _{0.8} Sm _{0.2} Zr _{0.8} Y _{0.2} O ₃	1200	4.3E-03	2.0E-03	0.464	0.50	13.0
サンプル 3 7	Ba _{0.6} Sm _{0.4} Zr _{0.8} Y _{0.2} O ₃	1200	8.4E-03	2.2E-03	0.262	0.73	11.5

[図15]

サンプル	組成	熱処理温度(°C)	全伝導度(S/cm)	プロトン伝導度(S/cm)	プロトン輸率	電子/ホール輸率	C ₂ 収率(%)
サンプル 3 8	CaZrO ₃	1200	3.8E-05	1.4E-06	0.037	0.95	8.1
サンプル 3 9	CaZr _{0.8} Y _{0.2} O ₃	1200	7.6E-04	6.1E-04	0.803	0.20	10.9
サンプル 4 0	CaZr _{0.8} Sc _{0.2} O ₃	1200	8.0E-04	6.6E-04	0.825	0.17	12.8
サンプル 4 1	SrZrO ₃	1200	8.2E-05	2.6E-06	0.032	0.96	8.8
サンプル 4 2	SrZr _{0.8} Y _{0.2} O ₃	1200	8.8E-04	7.7E-04	0.0875	0.12	11.4
サンプル 4 3	SrZr _{0.8} Sc _{0.2} O ₃	1200	9.1E-04	7.8E-04	0.857	0.14	13.0
サンプル 4 4	Sr _{0.8} Ca _{0.2} Zr _{0.8} Y _{0.2} O ₃	1200	6.2E-04	5.5E-04	0.887	0.11	11.2
サンプル 4 5	Sr _{0.8} La _{0.2} ZrO ₃	1200	9.7E-04	1.8E-06	0.002	0.99	6.9
サンプル 4 6	Sr _{0.8} La _{0.2} Zr _{0.8} Y _{0.2} O ₃	1200	9.9E-04	4.4E-04	0.444	0.55	10.0
サンプル 4 7	BaZr _{0.25} Ce _{0.05} Sc _{0.7} O ₃	1200	4.8E-04	3.6E-04	0.750	0.25	13.5
サンプル 4 8	BaZr _{0.25} Ti _{0.05} Sc _{0.7} O ₃	1200	2.9E-04	1.9E-04	0.655	0.34	13.1
サンプル 4 9	BaZr _{0.1} Ce _{0.1} Ti _{0.1} Sc _{0.7} O ₃	1200	2.2E-04	1.6E-04	0.727	0.27	13.4
サンプル 5 0	BaZr _{0.25} Sc _{0.75} O ₃	1200	8.9E-05	3.3E-05	0.371	0.57	4.9
サンプル 5 1	BaZr _{0.25} Y _{0.75} O ₃	1200	1.6E-06	1.0E-06	0.425	0.52	2.6
サンプル 5 2	Ba _{0.5} La _{0.5} ZrO ₃	1200	8.2E-05	8.1E-06	0.099	0.88	2.2
サンプル 5 3	BaZr _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	1200	6.6E-06	2.0E-06	0.303	0.56	3.1
サンプル 5 4	Sr _{0.8} La _{0.2} TiO ₃	1000	1.3E-01	3.1E-05	0.000	0.99	5.8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C07C 2/84</i>(2006.01)i; <i>B01J 23/02</i>(2006.01)i; <i>B01J 23/08</i>(2006.01)i; <i>B01J 23/10</i>(2006.01)i; <i>B01J 23/26</i>(2006.01)i; <i>B01J 23/755</i>(2006.01)i; <i>B01J 23/83</i>(2006.01)i; <i>B01J 23/86</i>(2006.01)i; <i>C07B 61/00</i>(2006.01)i; <i>C07C 2/80</i>(2006.01)i; <i>C07C 11/04</i>(2006.01)i; <i>C25B 3/03</i>(2021.01)i; <i>C25B 5/00</i>(2006.01)i; <i>C25B 9/00</i>(2021.01)i; <i>C25B 9/23</i>(2021.01)i; <i>C25B 11/052</i>(2021.01)i; <i>C25B 11/091</i>(2021.01)i; <i>H01M 8/00</i>(2016.01)i; <i>H01M 8/02</i>(2016.01)i</p> <p>FI: C07C2/84; H01M8/02; H01M8/00 Z; C07C2/80; C07C11/04; C25B5/00; C25B9/00 H; C25B9/23; C25B11/052; C25B11/091; B01J23/10 Z; B01J23/755 Z; B01J23/26 Z; B01J23/86 Z; B01J23/83 Z; B01J23/02 Z; B01J23/08 Z; C25B3/03; C07B61/00 300</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C07C2/84; B01J23/02; B01J23/08; B01J23/10; B01J23/26; B01J23/755; B01J23/83; B01J23/86; C07B61/00; C07C2/80; C07C11/04; C25B3/03; C25B5/00; C25B9/00; C25B9/23; C25B11/052; C25B11/091; H01M8/00; H01M8/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-056428 A (THE STANDARD OIL CO.) 01 March 1994 (1994-03-01) claim 13, page 11, left column, lines 15-25, page 12, right column, lines 16-18, page 14, left column, line 47 to right column, line 24	1-3, 7-8, 14-17, 21-22, 28
Y	fig. 8, page 12, left column, line 42 to right column, line 18	2, 4-5, 13-14, 16, 18-19, 27-28
X	US 6281403 B1 (ELTRON RESEARCH, INC.) 28 August 2001 (2001-08-28) claim 1, fig. 3, 6	1, 7, 9-10, 15, 21, 23-24
Y	claim 1, fig. 3, 6	2, 4-6, 11-14, 16, 18-20, 25-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 August 2022		30 August 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024127

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-088080 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.) 29 March 1994 (1994-03-29) claims, examples 1-2, page 3, right column, lines 12-18	1, 7, 9, 15, 21, 23
Y	claims, examples 1-2, page 3, right column, lines 12-18	2, 4, 13-14, 16, 18, 27-28
X	JP 2-017947 A (ARUKO CHEM. CO.) 22 January 1990 (1990-01-22) claims 1, 10, example 5	1, 7, 15, 21
Y	claims 1, 10, example 5	2, 13-14, 16, 27-28
X	KR 10-2018-0065137 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 18 June 2018 (2018-06-18) claims 1-3, 10, fig. 1	1, 7, 15, 21
Y	claims 1-3, 10, fig. 1	2, 13-14, 16, 27-28
X	EP 2374526 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S)) 12 October 2011 (2011-10-12) fig. 12, claims 1-2, paragraphs [0104], [0105]	1, 7, 15, 21
Y	fig. 12, claims 1-2, paragraphs [0104], [0105]	2, 13-14, 16, 27-28
Y	US 2018/0296974 A1 (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK) 18 October 2018 (2018-10-18) claims 1, 21-23	6, 11-13, 20, 25-27
Y	US 2017/0267605 A1 (SILURIA TECHNOLOGIES, INC.) 21 September 2017 (2017-09-21) claims 11, 17, 27, example 4, paragraphs [0005], [0008]	13, 27
A	US 2008/0318094 A1 (GINOSAR, D. M.) 25 December 2008 (2008-12-25) entire text	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/024127

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	6-056428	A	01 March 1994	US 2003/0155254 A1 claim 23, fig. 8, paragraphs [0175], [0176], [0187], [0188], [0212]-[0215]	
				EP 766330 A1	
				DE 69030651 C	
				CN 1055205 A	
US	6281403	B1	28 August 2001	(Family: none)	
JP	6-088080	A	29 March 1994	(Family: none)	
JP	2-017947	A	22 January 1990	US 4791079 A claim 1, example 5	
				EP 345393 A1	
KR	10-2018-0065137	A	18 June 2018	(Family: none)	
EP	2374526	A1	12 October 2011	(Family: none)	
US	2018/0296974	A1	18 October 2018	WO 2017/062663 A1	
US	2017/0267605	A1	21 September 2017	WO 2017/161171 A2 EP 3429747 A2	
US	2008/0318094	A1	25 December 2008	WO 2004/034487 A2	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C 2/84(2006.01)i; B01J 23/02(2006.01)i; B01J 23/08(2006.01)i; B01J 23/10(2006.01)i; B01J 23/26(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; B01J 23/83(2006.01)i; B01J 23/86(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 2/80(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i; C25B 3/03(2021.01)i; C25B 5/00(2006.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/23(2021.01)i; C25B 11/052(2021.01)i; C25B 11/091(2021.01)i; H01M 8/00(2016.01)i; H01M 8/02(2016.01)i FI: C07C2/84; H01M8/02; H01M8/00 Z; C07C2/80; C07C11/04; C25B5/00; C25B9/00 H; C25B9/23; C25B11/052; C25B11/091; B01J23/10 Z; B01J23/755 Z; B01J23/26 Z; B01J23/86 Z; B01J23/83 Z; B01J23/02 Z; B01J23/08 Z; C25B3/03; C07B61/00 300</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C2/84; B01J23/02; B01J23/08; B01J23/10; B01J23/26; B01J23/755; B01J23/83; B01J23/86; C07B61/00; C07C2/80; C07C11/04; C25B3/03; C25B5/00; C25B9/00; C25B9/23; C25B11/052; C25B11/091; H01M8/00; H01M8/02</p> <p>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</p> <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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 6-056428 A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 01.03.1994 (1994-03-01) 請求項 13、第 11 頁左欄第 15-25 行、第 12 頁右欄第 16-18 行、第 14 頁左欄第 4 行-右欄第 2 4 行</td> <td>1-3, 7-8, 14-17, 21-22, 28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>図 8、第 12 頁左欄第 4 2 行-右欄第 1 8 行</td> <td>2, 4-5, 13-14, 16, 18-19, 27-28</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 6281403 B1 (ELTRON RESEARCH, INC.) 28.08.2001 (2001-08-28) 請求項 1、図 3、図 6</td> <td>1, 7, 9-10, 15, 21, 23-24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>請求項 1、図 3、図 6</td> <td>2, 4-6, 11-14, 16, 18-20, 25-28</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" 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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 6-056428 A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 01.03.1994 (1994-03-01) 請求項 13、第 11 頁左欄第 15-25 行、第 12 頁右欄第 16-18 行、第 14 頁左欄第 4 行-右欄第 2 4 行	1-3, 7-8, 14-17, 21-22, 28	Y	図 8、第 12 頁左欄第 4 2 行-右欄第 1 8 行	2, 4-5, 13-14, 16, 18-19, 27-28	X	US 6281403 B1 (ELTRON RESEARCH, INC.) 28.08.2001 (2001-08-28) 請求項 1、図 3、図 6	1, 7, 9-10, 15, 21, 23-24	Y	請求項 1、図 3、図 6	2, 4-6, 11-14, 16, 18-20, 25-28
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 6-056428 A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 01.03.1994 (1994-03-01) 請求項 13、第 11 頁左欄第 15-25 行、第 12 頁右欄第 16-18 行、第 14 頁左欄第 4 行-右欄第 2 4 行	1-3, 7-8, 14-17, 21-22, 28															
Y	図 8、第 12 頁左欄第 4 2 行-右欄第 1 8 行	2, 4-5, 13-14, 16, 18-19, 27-28															
X	US 6281403 B1 (ELTRON RESEARCH, INC.) 28.08.2001 (2001-08-28) 請求項 1、図 3、図 6	1, 7, 9-10, 15, 21, 23-24															
Y	請求項 1、図 3、図 6	2, 4-6, 11-14, 16, 18-20, 25-28															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16.08.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>30.08.2022</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>三須 大樹 4H 7883</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>																

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 6-088080 A (住友化学工業株式会社) 29.03.1994 (1994 - 03 - 29) 請求項、実施例 1 ~ 2、第 3 頁右欄第 1 2 ~ 1 8 行	1, 7, 9, 15, 21, 23
Y	請求項、実施例 1 ~ 2、第 3 頁右欄第 1 2 ~ 1 8 行	2, 4, 13-14, 16, 18, 27-28
X	JP 2-017947 A (アルコ・ケミカル・カンパニー) 22.01.1990 (1990 - 01 - 22) 請求項 1、1 0、実施例 5	1, 7, 15, 21
Y	請求項 1、1 0、実施例 5	2, 13-14, 16, 27-28
X	KR 10-2018-0065137 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 18.06.2018 (2018 - 06 - 18) 請求項 1 ~ 3、1 0、図 1	1, 7, 15, 21
Y	請求項 1 ~ 3、1 0、図 1	2, 13-14, 16, 27-28
X	EP 2374526 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S)) 12.10.2011 (2011 - 10 - 12) 図 1 2、請求項 1 - 2、[0 1 0 4][0 1 0 5]	1, 7, 15, 21
Y	図 1 2、請求項 1 - 2、[0 1 0 4][0 1 0 5]	2, 13-14, 16, 27-28
Y	US 2018/0296974 A1 (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK) 18.10.2018 (2018 - 10 - 18) 請求項 1、2 1 - 2 3	6, 11-13, 20, 25-27
Y	US 2017/0267605 A1 (SILURIA TECHNOLOGIES, INC.) 21.09.2017 (2017 - 09 - 21) 請求項 1 1、1 7、2 7、実施例 4、[0 0 0 5][0 0 0 8]	13, 27
A	US 2008/0318094 A1 (GINOSAR D. M.) 25.12.2008 (2008 - 12 - 25) 全文	1-28

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/JP2022/024127

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-056428 A	01.03.1994	US 2003/0155254 A1 請求項23、図8、[0175][0176][0187][0188][0212]~[0215] EP 766330 A1 DE 69030651 C CN 1055205 A	
US 6281403 B1	28.08.2001	(ファミリーなし)	
JP 6-088080 A	29.03.1994	(ファミリーなし)	
JP 2-017947 A	22.01.1990	US 4791079 A 請求項1、実施例5 EP 345393 A1	
KR 10-2018-0065137 A	18.06.2018	(ファミリーなし)	
EP 2374526 A1	12.10.2011	(ファミリーなし)	
US 2018/0296974 A1	18.10.2018	WO 2017/062663 A1	
US 2017/0267605 A1	21.09.2017	WO 2017/161171 A2 EP 3429747 A2	
US 2008/0318094 A1	25.12.2008	WO 2004/034487 A2	