(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
2025年6月26日(26.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/135071 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 1/12 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *C07C 9/04* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/044787

(22) 国際出願日： 2024年12月18日(18.12.2024)

(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 2023-213961 2023年12月19日(19.12.2023) JP

(71) 出願人:国立大学法人東京科学大学(**INSTITUTE OF SCIENCE TOKYO**) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 (JP). 国立大学法人大阪大学 (**OSAKA UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 (JP).

(72) 発明者: 野崎 智洋 (**NOZAKI Tomohiro**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 国立大学法人東京科学大学内 (JP). キム デヨン(**KIM Daeyeong**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 国立大学法人東京科学大学内 (JP). 古川 森也(**FURUKAWA Shinya**); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 国立大学法人大阪大学内 (JP).

(74) 代理人: 田▲崎▼ 聡, 外 (**TAZAKI Akira** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 (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, CV, 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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:** METHANE PRODUCTION METHOD AND METHANE PRODUCTION DEVICE

(54) 発明の名称： メタン製造方法及びメタン製造装置

(57) **Abstract:** Provided is a methane production method for producing methane from carbon dioxide and hydrogen, wherein the method includes a methanation step in which, with a mixed gas of carbon dioxide and hydrogen introduced into a reactor packed with a methanation catalyst, non-equilibrium plasma is generated inside the reactor to decompose the mixed gas and generate radicals and provoke a methanation reaction, the methanation catalyst is disposed in a fixed-bed catalyst layer housed in the reactor, the methanation reaction is provoked without supplying heat to the reactor from outside, and the methanation reaction is continued without supplying heat to the reactor from outside.

(57) 要約：二酸化炭素及び水素からメタンを製造するメタン製造方法であって、メタン化触媒が充填された反応器に二酸化炭素と水素との混合ガスを導入した状態で、前記反応器の内部に非平衡プラズマを発生させて、前記混合ガスを分解してラジカルを生成し、メタネーション反応を生じさせるメタネーション工程を備え、前記メタン化触媒は、前記反応器に収容された固定床式触媒層に配置され、前記メタネーション工程では、前記反応器に外部から熱を供給することなく前記メタネーション反応を生じさせ、且つ前記反応器に外部から熱を供給することなく前記メタネーション反応を継続させるメタン製造方法。

WO 2025/135071 A1

明　細　書

発明の名称 ： メタン製造方法及びメタン製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、メタン製造方法及びメタン製造装置に関する。

本願は、２０２３年１２月１９日に日本に出願された特願２０２３－２１３９６１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] 二酸化炭素は地球温暖化の要因とされる温室効果ガスの一つと考えられており、カーボンニュートラル社会の実現に向けて二酸化炭素を有用物質に変換する技術が検討されている。

二酸化炭素を有用物質であるメタンに変換する技術として、二酸化炭素と水素とからメタンを生成するメタネーション反応が知られている。

[0003] メタネーション反応は、一般的に加熱されたメタン化触媒の存在下で行われる。また、メタネーション反応をより最適化するため、非特許文献１は、プラズマを使用する方法を開示している。非特許文献１は外部加熱装置として電気炉を使用することを開示しており、触媒を加熱することで、メタネーション反応を起動している。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Ｄａｅ－Ｙｅｏｎｇ Ｋｉｍ, Ｈｙｕｎｇｗｏｎ Ｈａｍ Ｘｉａｏｚｈｏｎｇ Ｃｈｅｎ, Ｓｈｕａｉ Ｌｉｕ, Ｈａｏｒａｎ Ｘｕ, Ｂａｎｇ Ｌｕ, Ｓｈｉｎｙａ Ｆｕｒｕｋａｗａ, Ｈｙｕｎ－Ｈａ Ｋｉｍ, Ｓａｔｏｒｕ Ｔａｋａｋｕｓａｇｉ, Ｋｏｉｃｈｉ Ｓａｓａｋｉ, ａｎｄ Ｔｏｍｏｈｉｒｏ Ｎｏｚａｋｉ：Ｃｏｏｐｅｒａｔｉｖｅ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ ｏｆ Ｖｉｂｒａｔｉｏｎａｌｌｙ Ｅｘｃｉｔｅｄ ＣＯ2 ａｎｄ Ａｌｌｏｙ Ｃａｔａｌｙｓｔ Ｂｒｅａｋｓ ｔｈｅ Ｔｈｅｒｍｏｄｙｎａｍｉｃ Ｅｑｕｉｌｉｂｒｉｕｍ Ｌｉｍ

ｉｔａｔｉｏｎ：Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．２０２２，１４４，３１，１４１４０－１４１４９

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] メタネーションによる二酸化炭素の変換技術を普及させるにあたり、製造コストを低減することが課題となる。非特許文献１に開示された方法は、二酸化炭素の転換効率を大きく向上できる点で有用であるが、メタン製造装置の設置コストや運転コストをより節約する観点から改良の余地がある。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、メタンを効率的に製造し、コストを低減できるメタン製造方法及びメタン製造装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は、以下の態様を含む。

［１］二酸化炭素及び水素からメタンを製造するメタン製造方法であって、メタン化触媒が充填された反応器に二酸化炭素と水素との混合ガスを導入した状態で、前記反応器の内部に非平衡プラズマを発生させて、前記混合ガスを分解してラジカルを生成し、メタネーション反応を生じさせるメタネーション工程を備え、前記メタン化触媒は、前記反応器に収容された固定床式触媒層に配置され、前記メタネーション工程では、前記反応器に外部から熱を供給することなく前記メタネーション反応を生じさせ、且つ前記反応器に外部から熱を供給することなく前記メタネーション反応を継続させるメタン製造方法。

［２］前記メタン化触媒は、担体及び前記担体に担持された金属触媒を含み、前記担体は、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、カリウム、カルシウム、ナトリウム及びランタンからなる群より選択される１種以上の元素を含む酸化物を含有し、前記金属触媒は、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、白金、パラジウム及びイリジウムからなる群より選択される１種以上の金属元素を含有する、［１］に記載のメ

タン製造方法。

［３］前記メタネーション反応が開始した後、前記非平衡プラズマの発生を停止する、［１］又は［２］に記載のメタン製造方法。

［４］前記メタネーション反応が開始した後に前記非平衡プラズマの発生を停止した、前記反応器の内部の温度又は生成されるメタンの量に基づいて、前記非平衡プラズマを再度発生させる、［１］～［３］のいずれか１つに記載のメタン製造方法。

［５］酸素の非存在下で前記メタネーション工程を実施する、［１］～［４］のいずれか１つに記載のメタン製造方法。

［６］二酸化炭素及び水素からメタンを製造するメタン製造装置であって、メタン化触媒を充填する反応器と、前記反応器に前記二酸化炭素と前記水素とを供給するガス供給部と、前記反応器から前記メタンを含む反応ガスを排出するガス排出部と、前記反応器の内部に非平衡プラズマを発生させ、前記二酸化炭素と前記水素との混合ガスを分解してラジカルを生成するプラズマ発生手段と、を備え、前記反応器は、反応容器と、前記反応容器に収容され、前記メタン化触媒が配置された固定床式触媒層と、を有し、前記反応器に外部から熱を供給する外部熱源を有さない、メタン製造装置。

［７］前記メタン化触媒は、担体及び前記担体に担持された金属触媒を含み、前記メタン化触媒は、担体及び前記担体に担持された金属触媒を含み、前記担体は、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム及びカリウム、カルシウム、ナトリウム、ランタンからなる群より選択される１種以上の元素を含む酸化物を含有し、前記金属触媒は、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、白金、パラジウム及びイリジウムからなる群より選択される１種以上の金属元素を含有する、［６］に記載のメタン製造装置。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、メタンを効率的に製造し、コストを低減できるメタン製造方法及びメタン製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明のメタン製造装置の一例の模式図である。

[図2]本発明のメタン製造装置の一例の模式図である。

[図3]実施例１～３、比較例１のメタン製造方法について、固定床式触媒層の温度を横軸に、二酸化炭素転換率を縦軸に示したグラフである。

[図4]実施例４、比較例２のメタン製造方法について、固定床式触媒層の温度を横軸に、二酸化炭素転換率を縦軸に示したグラフである。

[図5]実施例４、比較例２のメタン製造方法について、固定床式触媒層の温度を横軸に、メタン選択率を縦軸に示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] ＜メタン製造方法及びメタン製造装置＞

本発明は、二酸化炭素及び水素からメタンを製造するメタン製造方法である。

図１は、本発明のメタン製造装置の一例の概略模式図である。図１に示すメタン製造装置１は、メタン化触媒を充填する反応器１０を備える。

メタン製造装置１は、反応器１０に、二酸化炭素と水素とを供給するガス供給部Ｌ１と、反応器１０からメタンを含む反応ガスを排出するガス排出部Ｌ２と、反応器１０の内部に非平衡プラズマを発生させるプラズマ発生手段１３と、を備える。プラズマ発生手段１３は、第１の電極１３ａ及び第２の電極１３ｂを備える。

反応器１０は、誘電体を形成材料とする反応容器１１と、反応容器１１に収容され、メタン化触媒が配置された固定床式触媒層１２を有する。

製造装置１は、反応器１０に外部から熱を供給する外部熱源を有さない。

[0011] メタン製造装置１は、任意の構成として、水除去手段１４、第１の電極１３ａ及び第２の電極１３ｂに高電圧を供給する電源、電線、アースグランド、メタンを含む反応ガス中の成分を検出する検出部１６、メタンの量に応じてプラズマ発生手段１３のｏｎ／ｏｆｆを制御する制御手段１７、及び固定床式触媒層１２の温度を検出する温度検出手段１８を備えていてもよい。

[0012] 水除去手段１４は、例えば、冷却分離手段や固体吸着手段が挙げられる。

冷却分離手段は、メタンを含む反応ガスを水の露点温度以下に冷却し、生じた水滴を除去する手段である。固体吸着手段は、シリカゲル等の固体吸着剤に水を吸着させる手段である。

[0013] メタネーション工程は、二酸化炭素及び水素の混合ガスを反応器１０に導入した状態で、反応器１０の内部に非平衡プラズマを発生させて、混合ガスを分解してラジカルを生成し、二酸化炭素をメタンに転化するメタネーション反応を生じさせる工程である。メタネーション工程によりメタンを含む反応ガスが反応器１０から排出される。

[0014] 非平衡プラズマは、電子温度がイオン温度よりも非常に高く、一部の電子は非常に高いエネルギーを有する。このため、電子の高エネルギーを使用し、活性種（ラジカル）が多く生成される。また非平衡プラズマにより熱が発生する。

[0015] 二酸化炭素及び水素の混合ガスを反応器１０に導入した状態で、反応器１０の内部に非平衡プラズマを発生させると、振動励起されたCO_2及びH_2、H_2^+、CO_2^+などのイオン、原子状水素、原子状酸素などのラジカルが多く発生し、非平衡プラズマにより生じた熱とラジカルが触媒を活性化し、触媒温度が約２００℃を超えた時点から混合ガス中でメタネーション反応が開始する。

[0016] 製造装置１は、反応器１０に外部から熱を供給する外部熱源を有さない。

即ち、メタネーション工程は、反応器１０に外部から熱を供給することなくメタネーション反応を生じさせ、反応器１０に外部から熱を供給することなくメタネーション反応を継続させる。

このように、反応器に外部から熱を供給することなくメタネーション反応を生じさせ、且つ反応器に外部から熱を供給することなくメタネーション反応を継続させる「オートメタネーション」と定義する。

なお、「メタネーション反応」と記載する場合には、「$CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O$」で表される反応を意味する。

[0017] 本実施形態において、酸素が存在すると原料の水素と反応して水に変換されてしまい、さらに水が存在するとメタネーション反応抑制が抑制されるため、オートメタネーション工程は酸素の非存在下で実施することが好ましい。

[0018] 本明細書において「混合ガス」と記載する場合には、二酸化炭素と水素の混合ガスを意味し、本発明のメタン製造方法の原料ガスを意味する。

混合ガスは、二酸化炭素と水素からなる混合ガスであってもよく、二酸化炭素と水素以外の成分を含んでいてもよい。例えば、二酸化炭素源として発電所や工場等から排出される排ガスを使用する場合、触媒毒にならない範囲で二酸化炭素と水素以外の成分を含んでいてもよい。また混合ガスとして、バイオガスと水素との混合ガスを使用してもよい。バイオガスはCH_4とCO_2を主成分とし、もともとCH_4を含んでいるが、バイオガス中のCO_2をCH_4に変えることで燃料としての付加価値が高まるためメタネーションの原料として多用される。

[0019] オートメタネーションによるメタネーション反応の一例は、混合ガスを反応器に導入し、非平衡プラズマにより熱と混合ガスが分解されて生成されるラジカルが作用すると、反応器内の温度が約２００℃になった時点でメタネーション反応が開始する。メタネーション反応により生じる反応熱により、外部から加熱しなくても反応器内の温度が上昇してメタネーション反応が継続し、約２５０℃を超えると、二酸化炭素の転換率が概ね熱平衡に近い値になる。

[0020] 一般的に、メタン化触媒を用いたメタネーション反応は、反応を起動するために３００℃から４００℃程度の加熱が必要となり、反応温度は３００℃以上の高温度域となる。反応を起動するための加熱は、通常外部熱源からの熱を供給することにより実施する。

これに対し、本発明は反応を起動するための外部熱源は不要であり、メタネーション反応の反応温度は約２５０℃付近と、３００℃未満の低温度域でメタンを製造できる。

[0021] オートメタネーションは、発熱反応であるメタネーション反応により生じる反応熱により反応が継続するため、混合ガスの導入を継続すればメタネーション反応が継続する。混合ガスの導入を停止すると、混合ガス中の二酸化炭素をすべてメタンに転化した後、オートメタネーションは停止する。

メタネーション反応には、二酸化炭素の４倍量の水素が必要であるため、混合ガス中の水素のガス量を、二酸化炭素のガス量の４倍未満の量比となる割合で、水素量を低減するか、二酸化炭素量を増加することでもオートメタネーションを停止できる。

[0022] 混合ガスの流量は、反応器１０のサイズや本数によって適宜調整すればよい。

[0023] 本実施形態のメタン製造方法において、反応器１０の温度が急激に上昇した場合、メタネーション反応が開始したと判断する。メタネーション反応の開始が確認された後、任意のタイミングで非平衡プラズマの発生を停止してもよい。メタネーション反応が開始した後、非平衡プラズマの発生を停止した後、さらに非平衡プラズマを発生させてもよい。例えば非平衡プラズマの停止後、反応器１０の温度が低下し続ける場合には、再び非平衡プラズマを発生させることで、オートメタネーションが進行する。

[0024] 反応器１０の温度の測定は、例えば熱電対を使用して反応器１０の内部の温度を直接測定してもよく、赤外線熱画像カメラを使用して反応器１０の外部からの内部の温度を測定してもよい。

[0025] 本発明の一態様として、金属触媒（例えば、ルテニウム、ロジウム、白金からなる群より選択される１種以上）を使用した場合、メタネーション反応が開始した後に生じる反応熱により、効率的なメタネーション反応が維持されやすい。このため、メタネーション反応の開始が確認された後、非平衡プラズマの発生を停止しても常温の反応器１０でメタネーション反応が進行することがある。

[0026] 反応器内における熱平衡状態での成分組成計算は、ギブス自由エネルギーの最小化法を用いて計算できる。

二酸化炭素の転換率は、以下の式により算出する。

二酸化炭素転換率（％）＝［混合ガス中の二酸化炭素の量（モル）－生成ガス中の二酸化炭素の量（モル）］／混合ガス中の二酸化炭素の量（モル）×１００

[0027] オートメタネーションによるメタンの製造方法によれば、メタネーション反応を起動するための外部熱源が不要であるため、別途の加熱装置や冷却装置を使用することなく、メタンを製造することができ、メタン製造装置の設置コストを大幅に低減できる。また、メタネーション反応による反応熱でオートメタネーションが進行するため、反応を継続させるためのエネルギーを別途提供する必要がなく、運転コストを大幅に低減できる。

[0028] プラズマを発生させるために必要な電力として、太陽光発電や風力発電など再生可能エネルギーを用いると、再生可能エネルギーの利用がさらに拡大し、CO_2排出量の削減にさらに貢献できる。

[0029] 二酸化炭素や水素の供給量が少ないとき、あるいはこれらの供給量が変動する場合でも、本手法は簡便な装置かつ電気エネルギー（すなわちプラズマ）を使って必要な時に必要な量だけ二酸化炭素からメタンを生成できるため、小規模分散や負荷変動に対応したメタン製造装置として応用できる。本発明のメタン製造装置の規模は特に限定されないが、小規模分散型のメタン製造装置を並列に連結することで規模の拡大にも対応できる。

このため反応器１０が備える固定床式触媒層１２の長さ（図１中の符号Ｓ１に示す長さ）は、例えば１ｃｍ以上５０ｃｍ以下、１ｃｍ以上２０ｃｍ以下である。また、反応器（ガラス管内径）の直径は２ｃｍから１０ｃｍの間で設定することができる。

[0030] 反応器１０が備える反応容器１１は、後述するプラズマ発生手段の誘電体製とする観点から、ガラス又はアルミナなどのセラミクスを材料とすることが好ましい。

[0031] メタン製造装置１は、固定床式触媒層の温度を検出する温度検出手段１８を備えることが好ましい。温度検出手段１８は、特に限定されず、熱電対や

赤外線熱画像カメラ等が使用できる。

[0032] 温度検出手段１８により固定床式触媒層１２の温度を検出することで、メタネーション反応の開始や熱平衡状態に達しているか否かといったメタネーション反応の状態をモニタリングすることができる。

[0033] 固定床式触媒層１２は触媒を備える。触媒は、担体及び担体に担持された金属触媒を含む。

担体は、担体は、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、カリウム、カルシウム、ナトリウム、及びランタンからなる群より選択される１種以上の元素を含む酸化物を含有することが好ましい。

担体は、酸化セリウム（CeO_2）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、酸化イットリウム（Y_2O_3）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化ケイ素（SiO_2）、酸化マグネシウム（MgO）、酸化カルシウム（CaO）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化ランタン（III）（La_2O_3）からなる群より選択される１種以上であることがより好ましい。

[0034] 担体は、非平衡プラズマを発生しやすくする観点から、担体は電気伝導性を有さない材料が好ましく、ケイ素の酸化物である酸化ケイ素、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムからなる群より選択される１種以上がより好ましい。

[0035] 金属触媒は、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、白金、パラジウム及びイリジウムからなる群より選択される１種以上の金属元素がより好ましく、ニッケル又はルテニウムがさらに好ましい。

[0036] 触媒の含まれる金属触媒の含有量は特に限定されず、例えば、担体の質量を基準として０．５質量％以上２０質量％以下である。

固定床式触媒層１２に含まれる触媒の合計量は、反応器のサイズによって適宜調整すればよい。

[0037] 固定床式触媒層１２は混合ガスが通過可能な空隙を有する。固定床式触媒層１２はペレット状の触媒を充填することで形成されていてもよく、混合ガ

スが通過可能な立体形状に成形した担体に金属触媒を担持させて形成されていてもよい。

触媒の大きさは、ペレットの形状等によって適宜調整すればよい。

混合ガスが通過可能な立体形状に成形した担体は、例えば多孔質の担体である。

[0038] 触媒層の構成として、例えば流動床式の触媒層は反応が均一に進行しやすいというメリットがあるものの、粉体触媒の適切な流動を確保する必要があり、混合ガスの流量の設定条件が極めて限定される。例えば、粉体触媒の流動を確保するために混合ガスの流量と、オートメタネーションを実現するための混合ガスの流量とが異なる場合がある。

また、メタネーション反応（$CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O$）は、５モルの気体が３モルに減少する反応であり、反応器の入口付近ではガス流量が十分であっても、反応器の出口付近ではガスの流量が６０％程度に減少する。ガスの体積変化が大きいメタネーション反応では、粉体触媒が流動しにくくなる。このため、粉体の流動確保とオートメタネーションの両立が困難となる場合がありうる。

一方、固定床式の触媒層は、粉体の流動を考慮する必要がなく、オートメタネーションを実現するための混合ガスの流量や触媒の充填量等の条件を高い自由度で設定できるため、反応器の規模や負荷変動にも対応できる。

[0039] プラズマ発生手段１３は、一対の電極（第１の電極１３ａ及び第２の電極１３ｂ）を備える。メタン製造装置１は、反応容器１１が誘電体製であり、第１の電極１３ａ及び第２の電極１３ｂに高電圧を印加すると、第１の電極１３ａ及び第２の電極１３ｂの間に配置された触媒ペレットの表面を覆うように誘電体バリア放電による非平衡プラズマが生成される。第２の電極１３ｂは、反応容器１１の外周に設けることが好ましい。

プラズマ発生手段１３は、非平衡プラズマと触媒を組み合わせることができれば、誘電体バリア放電に限定されず、これ以外の手段に変更してもよい。

[0040] 一対の電極は、例えば混合ガスの流れ方向に対して平行に配置される。

第１の電極２１及び第２の電極２３の距離は特に限定されず、例えば０．５ｍｍ以上１０ｃｍ以下である。

第１の電極１３ａ及び第２の電極１３ｂに印加する電圧は、例えば５ｋＶ以上２０ｋＶ以下である。

プラズマ発生場の圧力は、例えば５００ｈＰａ以上２０００ｈＰａ以下である。

プラズマ発生場の温度は、外気温を超えない常温（例えば１５℃以上３０℃以下）に保たれている。

誘電体とするため、反応容器１１は石英ガラス、ソーダガラス、アルミナなどセラミクスから構成されることが好ましい。

[0041] 図２は、本発明のメタン製造装置の一例の概略模式図である。

図２に示すメタン製造装置２は、メタン化触媒を充填する反応器２０を備える。

メタン製造装置２は、反応器２０に、二酸化炭素と水素とを供給するガス供給部２５と、反応器２０からメタンを含む反応ガスを排出するガス排出部Ｌ１２と、反応器２０の内部に非平衡プラズマを発生させるプラズマ発生手段２３と、を備える。プラズマ発生手段２３は、第１の電極２３ａ及び第２の電極２３ｂを備える。

反応器２０は、誘電体を形成材料とする反応容器２０、反応容器２１に収容され、メタン化触媒が配置された固定床式触媒層２２を有する。

製造装置２は、反応器２０に外部から熱を供給する外部熱源を有さない。

[0042] メタン製造装置２は、任意の構成として、水除去手段２４、第１の電極２３ａ及び第２の電極２３ｂに高電圧を供給する電源、電線、アースグランド、メタンを含む反応ガス中の成分を検出する検出部２６、メタンの量に応じてプラズマ発生手段２３のｏｎ／ｏｆｆを制御する制御手段２７、及び固定床式触媒層２２の温度を検出する温度検出手段２８を備えていてもよい。

[0043] 反応容器２１は底部が閉塞され、反応容器２１の内部にガス供給管２５が

配置されている。ガス供給管２５は、底部が開口しており、反応容器２１とガス供給管２５との間に、固定床式触媒層２２が形成されている。固定床式触媒層２２は、例えばペレット型の触媒を充填することで、充填部が上下方向に向かう姿勢で形成されていることが好ましい。反応容器２１は上端側に管上壁２１ａを有し、ガス供給管２５は管上壁２１ａを貫通する状態で、管上壁２１ａに支持されている。

[0044] ガス供給管２５は混合ガスを反応容器２１に導入する管であり、ガス供給管２５により導入された混合ガスは、ガス供給管２５の下部から排出され、固定床触媒層２２の内部に混合ガスを導入する。固定床式触媒層２２の内部に混合ガスを導入し、非平衡プラズマを発生させると、触媒の作用により、メタネーション反応が開始する。その後、常温の反応器２０でメタネーション反応が継続し、製造されたメタンと水を含むガスは反応容器２１の上方に流れ、反応容器２１の上方に設けられたガス排出管Ｌ１２から排出される。

[0045] 反応器２０が備える固定床式触媒層２２の長さ（図２中の符号Ｓ２に示す長さ）は、例えば１ｃｍ以上１００ｃｍ以下、１ｃｍ以上５０ｃｍ以下である。

固定床式触媒層２２の外径は、反応器の大きさによって適宜調整すればよい。

[0046] プラズマ発生手段２３は、一対の電極（第１の電極２３ａ及び第２の電極２３ｂ）を備える。メタン製造装置２は、反応容器２１が誘電体製であり、ガス供給管２５が第１の電極２３ａを兼ねている。ガス供給管２５は、例えば金属製のパイプである。

第１の電極２３ａ及び第２の電極２３ｂに高電圧を印加すると、ペレットの表面を覆うように誘電体バリア放電による非平衡プラズマが生成される。第２の電極２３ｂは、反応容器２１の外周に設けることが好ましい。

[0047] メタン製造装置２は、上述した特徴以外の説明はメタン製造装置１と同様である。

実施例

[0048] 本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

[0049] ＜実施例１＞

図２に示した構成のメタン製造装置２を使用した。ガラス製の直径３０ｍｍ高さ６０ｍｍの反応容器２１を使用した。触媒は、ルテニウムを２質量％含むＲｕ／Al_2O_3（エヌ・イーケミキャット社製）を使用した。加熱装置や冷却装置を備えない反応器２０は、２５℃に保たれており、反応器２０の内部は、２００ｈＰａから１０００ｈＰａに保った。

[0050] 固定床式触媒層の温度を測定するため、赤外線熱画像カメラ（ＮＥＣ三栄株式会社製、製品名：ＴＨ５１０４）を使用した。

ガス排出管Ｌ１２から排出される生成ガス中の二酸化炭素量を測定し、以下の式により二酸化炭素の転換率を測定した。

二酸化炭素転換率（％）＝［混合ガス中の二酸化炭素の量（モル）－生成ガス中の二酸化炭素の量（モル）］／混合ガス中の二酸化炭素の量（モル）×１００

[0051] 原料ガスである混合ガスとして、二酸化炭素と水素の混合ガス（二酸化炭素：水素＝１：４）を、流量１５００ｃｍ^3／ｍｉｎ（２５℃、１０１３ｈＰａで換算）で反応容器２１に導入しながら、第１電極２３ａと第２電極２３ｂに５～２０ｋＶの高電圧を加え、誘電バリア放電により非平衡プラズマを発生させた。

[0052] 混合ガスの供給、非平衡プラズマの発生と同時に固定床式触媒層の温度測定を開始し、固定床式触媒層の最高温度と二酸化炭素転換率を測定した。固定床式触媒層の温度を横軸に、二酸化炭素転換率を縦軸に示したグラフを図３に示す。

[0053] ＜実施例２＞

混合ガスの流量を３０００ｃｍ^3／ｍｉｎに変更した以外は実施例１と同様の方法によりメタンを製造した。固定床式触媒層には温度分布が生じるが、そのなかで最高温度を横軸に、二酸化炭素転換率を縦軸に示したグラフを図３に示す。

[0054] ＜実施例３＞

混合ガスの流量を５０００ｃｍ^3／ｍｉｎに変更した以外は実施例１と同様の方法によりメタンを製造した。固定床式触媒層の温度を横軸に、二酸化炭素転換率を縦軸に示したグラフを図３に示す。

[0055] ＜比較例１＞

プラズマ発生手段２３を使用せず、反応容器２１を外部から加熱した状態で、混合ガスの流量を３０００ｃｍ^3／ｍｉｎで導入した以外は実施例１と同様の方法によりメタンを製造した。固定床式触媒層の最高温度を横軸に、二酸化炭素転換率を縦軸に示したグラフを図３に示す。

[0056] 図３から、実施例１～３は、誘電バリア放電によって熱とラジカルが同時に反応器２０の内部に供給され、触媒層の温度が常温から上昇し、約２００℃に達するとメタネーション反応が開始したことが確認できた。メタネーション反応は発熱反応であるため、反応熱によってさらにメタネーション反応が加速し、約３００℃まで触媒の温度が上昇した。

[0057] 実施例１～２は温度が２５０℃を超えると二酸化炭素の転換率は概ね熱平衡に近い値となった。この状態で誘電バリア放電を停止しても、混合ガスの供給を継続すれば、常温でメタネーション反応は継続し、オートメタネーションが実現できることが確認できた。

[0058] 一方、比較例１は３００℃付近からメタネーション反応の開始が見られた。

[0059] ２５０℃付近の二酸化炭素転換率に着目すると、比較例１は約５％であるのに対し、実施例１は約７５％、実施例２は約６５％、実施例３は約３５％と、比較例１よりも実施例１～３の方が二酸化炭素の転換率が大幅に向上したことが確認できた。

[0060] ＜実施例４＞

以下の方法により触媒を調製した。

$Ni(NO_3)_3$の水溶液に、尿素をＮｉに対し１０当量加え溶解させ、Al_2O_3を加えた混合物を得た。得られた混合物を９０℃に加熱し、５時間攪

拌した。攪拌後に得られた固体をろ過洗浄して乾燥し、水素気流下６００℃で１時間還元してニッケルを６質量％含むＮｉ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$を得た。

[0061] 触媒としてＮｉ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$を使用し、混合ガスの流量を５００ｃｍ^3／ｍｉｎに変更した以外は実施例１と同様の方法によりメタンを製造した。固定床式触媒層の最高温度を横軸に、二酸化炭素転換率を縦軸に示したグラフを図４に示す。

[0062] 図４から、誘電バリア放電によって熱とラジカルが同時に反応器２０の内部に供給され、触媒層の温度が常温から上昇し、約１７０℃に達するとメタネーション反応が開始したことが確認できた。メタネーションの発熱で触媒温度が上昇し２５０℃で二酸化炭素の転換率は約４０％に達した。

[0063] ＜比較例２＞

触媒としてＮｉ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$を使用し、混合ガスの流量を５００ｃｍ^3／ｍｉｎに変更した以外は比較例１と同様の方法によりメタンを製造した。固定床式触媒層の最高温度を横軸に、二酸化炭素転換率を縦軸に示したグラフを図４に示す。

[0064] 実施例４及び比較例２について、以下の式によりメタンの選択率を測定した。

メタン選択率（％）＝［生成ガスに含まれるメタン量（モル）］／［生成ガスに含まれるメタン量（モル）＋生成ガスに含まれる一酸化炭素量（モル）］×１００

[0065] 実施例４及び比較例２について、固定床式触媒層の最高温度を横軸に、メタン選択率を縦軸に示したグラフを図５に示す。

[0066] 実施例４は２５０℃で二酸化炭素の転換率は約４０％であり、比較例２は５％であった。実施例４は、熱反応を利用する比較例２に比べて約８倍の二酸化炭素転換率であった。

符号の説明

[0067] １、２：メタン製造装置、１０、２０：反応器、１１、２１：反応容器、１２、２２：固定床式触媒層、１３、２３：プラズマ発生手段、Ｌ１、２５：

ガス供給部、Ｌ２、Ｌ１２：ガス排出部

請求の範囲

[請求項1] 二酸化炭素及び水素からメタンを製造するメタン製造方法であって、

メタン化触媒が充填された反応器に二酸化炭素と水素との混合ガスを導入した状態で、前記反応器の内部に非平衡プラズマを発生させて、前記混合ガスを分解してラジカルを生成し、メタネーション反応を生じさせるメタネーション工程を備え、

前記メタン化触媒は、前記反応器に収容された固定床式触媒層に配置され、

前記メタネーション工程では、前記反応器に外部から熱を供給することなく前記メタネーション反応を生じさせ、且つ前記反応器に外部から熱を供給することなく前記メタネーション反応を継続させるメタン製造方法。

[請求項2] 前記メタン化触媒は、担体及び前記担体に担持された金属触媒を含み、前記担体は、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、カリウム、カルシウム、ナトリウム及びランタンからなる群より選択される１種以上の元素を含む酸化物を含有し、前記金属触媒は、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、白金、パラジウム及びイリジウムからなる群より選択される１種以上の金属元素を含有する、請求項１に記載のメタン製造方法。

[請求項3] 前記メタネーション反応が開始した後、前記非平衡プラズマの発生を停止する、請求項１又は２に記載のメタン製造方法。

[請求項4] 前記メタネーション反応が開始した後に前記非平衡プラズマの発生を停止した、前記反応器の内部の温度又は生成されるメタンの量に基づいて、前記非平衡プラズマを再度発生させる、請求項１又は２に記載のメタン製造方法。

[請求項5] 酸素の非存在下で前記メタネーション工程を実施する、請求項１又は２に記載のメタン製造方法。

[請求項6] 二酸化炭素及び水素からメタンを製造するメタン製造装置であって、

メタン化触媒を充填する反応器と、

前記反応器に前記二酸化炭素と前記水素とを供給するガス供給部と、

前記反応器から前記メタンを含む反応ガスを排出するガス排出部と、

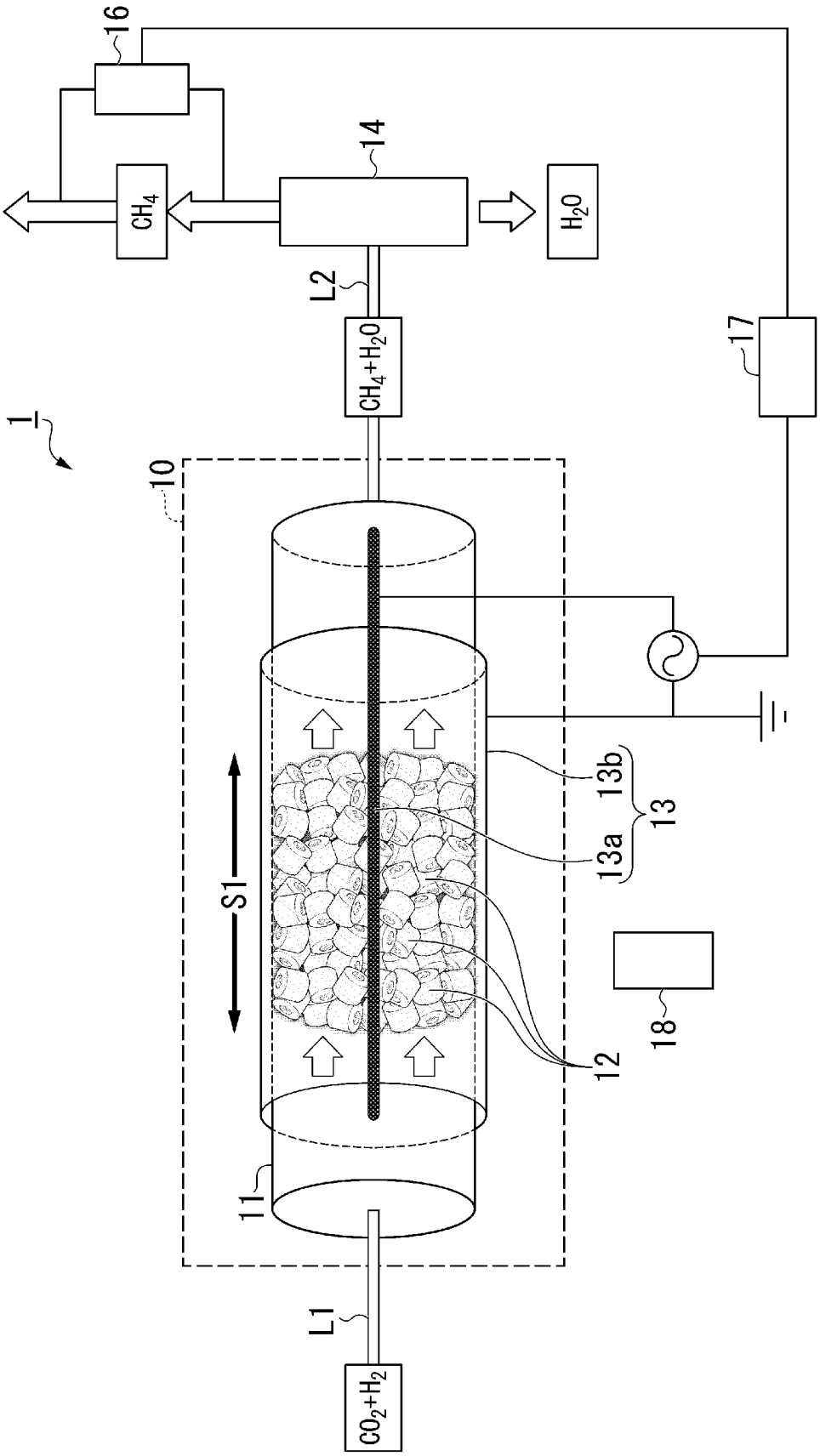
前記反応器の内部に非平衡プラズマを発生させ、前記二酸化炭素と前記水素との混合ガスを分解してラジカルを生成するプラズマ発生手段と、を備え、

前記反応器は、反応容器と、前記反応容器に収容され、前記メタン化触媒が配置された固定床式触媒層と、を有し、前記反応器に外部から熱を供給する外部熱源を有さない、メタン製造装置。

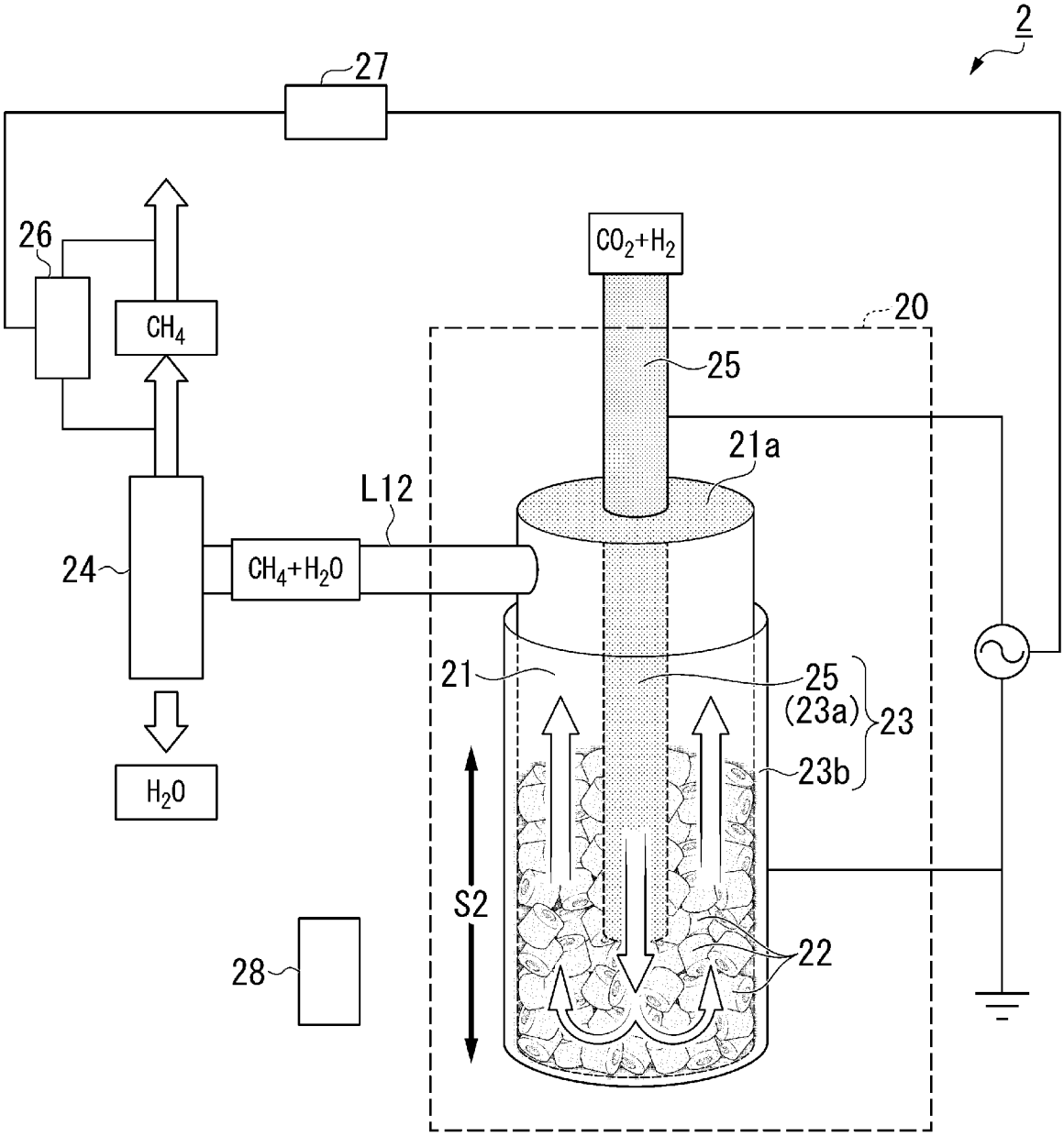
[請求項7] 前記メタン化触媒は、担体及び前記担体に担持された金属触媒を含み、

前記メタン化触媒は、担体及び前記担体に担持された金属触媒を含み、前記担体は、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム及びカリウム、カルシウム、ナトリウム、ランタンからなる群より選択される１種以上の元素を含む酸化物を含有し、前記金属触媒は、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、白金、パラジウム及びイリジウムからなる群より選択される１種以上の金属元素を含有する、請求項６に記載のメタン製造装置。

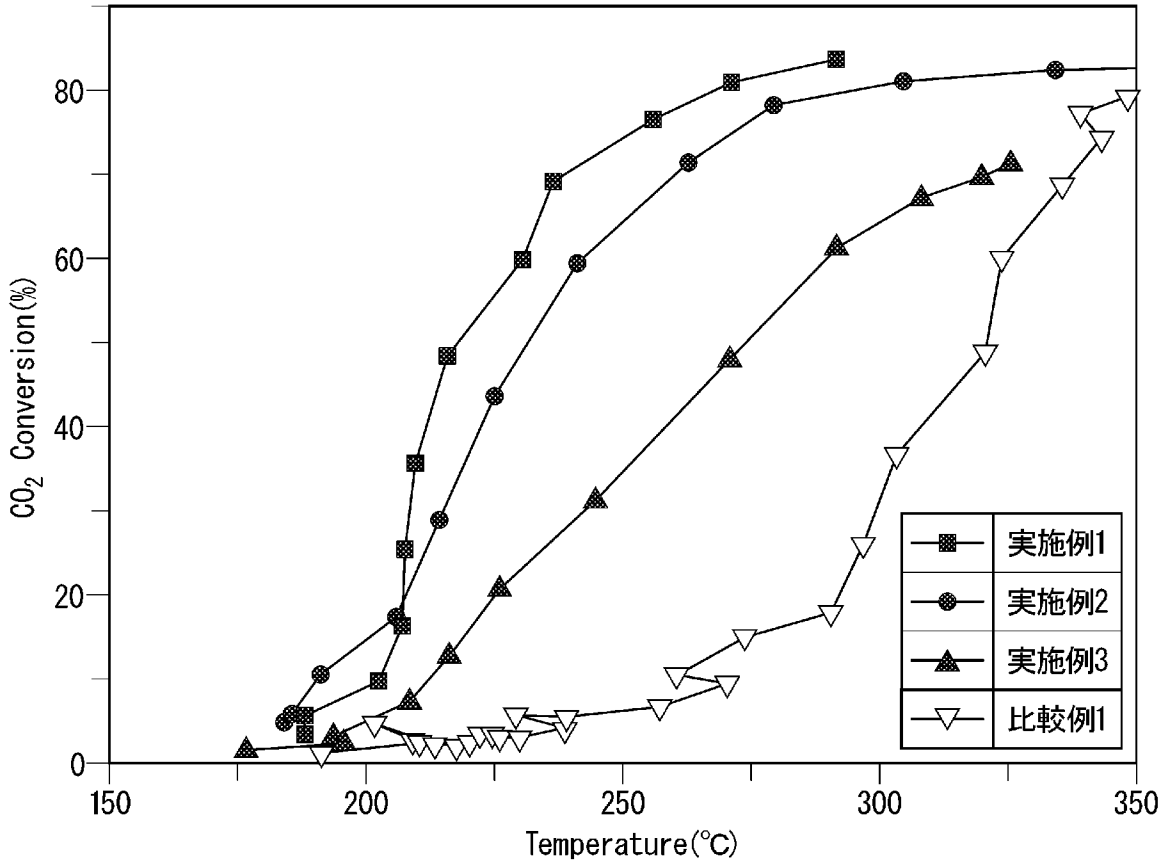
[図1]



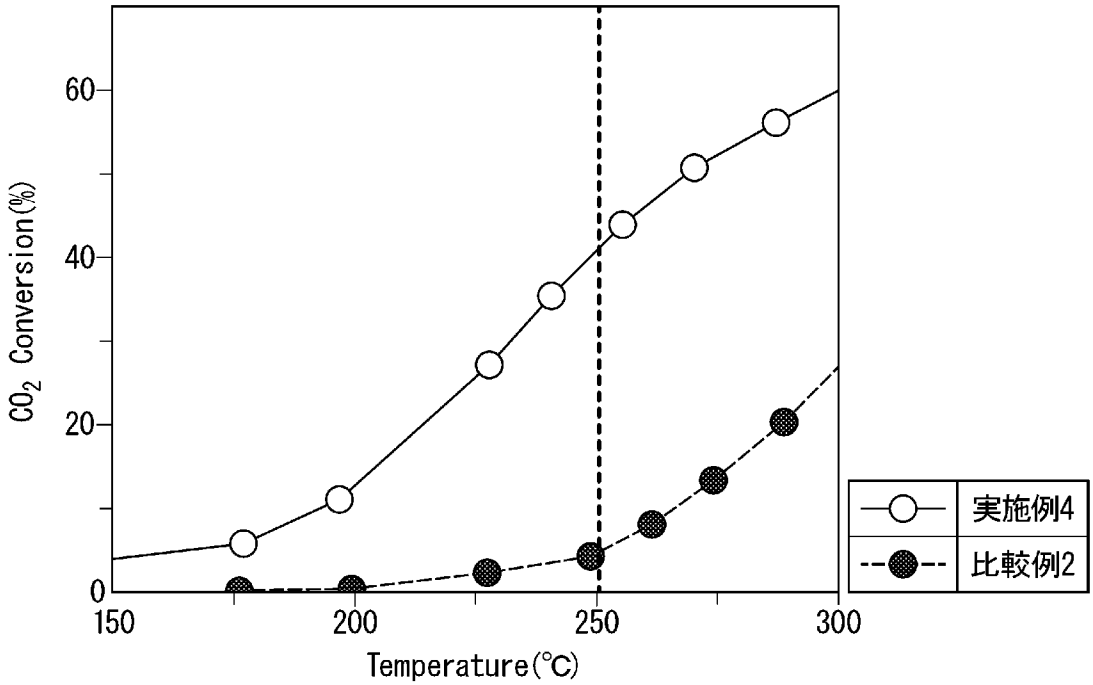
[図2]


2
27
26
CH_4
CO_2+H_2
20
25
21a
L12
24
CH_4+H_2O
21
25
(23a)
23
23b
H_2O
S2
28
22

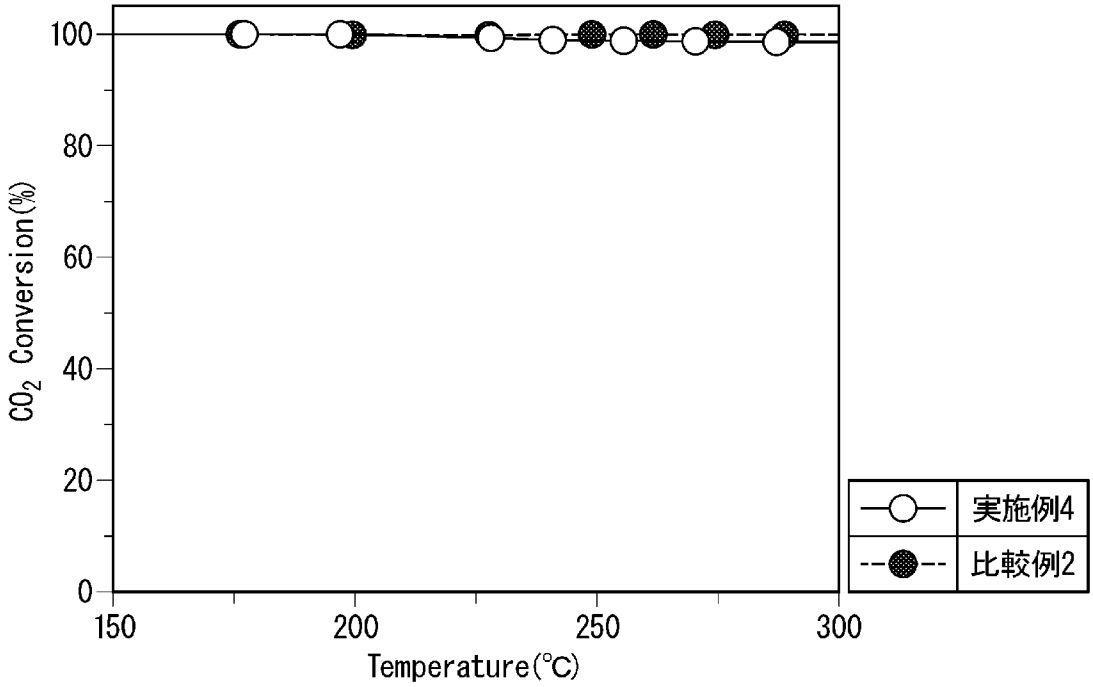
[図3]


80
60
40
20
0
CO_2 Conversion(%)
150
200
250
300
350
Temperature(℃)
実施例1
実施例2
実施例3
比較例1

[図4]


60
40
20
0
CO_2 Conversion(%)
150
200
250
300
Temperature(℃)
実施例4
比較例2

[図5]


100
80
60
40
20
0
CO_2 Conversion(%)
150
200
250
300
Temperature(℃)
実施例4
比較例2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/044787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/12(2006.01)i; ***B01J 23/46***(2006.01)i; ***B01J 23/755***(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07C 9/04***(2006.01)i
FI: C07C1/12; B01J23/46 301Z; B01J23/755 Z; C07B61/00 300; C07C9/04

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)

C07C1/12; B01J23/46; B01J23/755; C07B61/00; C07C9/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2025
Registered utility model specifications of Japan 1996-2025
Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

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	US 2017/0355919 A1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION CHOSUN UNIVERSITY) 14 December 2017 (2017-12-14) claims, example 1, fig. 3, paragraph [0060]	1-7
X	US 2023/0234018 A1 (THE UNIVERSITY OF LIVERPOOL) 27 July 2023 (2023-07-27) claims, example 1, 3, fig. 1A	1-7
A	板谷良平, 非平衡大気圧プラズマ（ＮＴＡＰＰ）の課題と展望, Journal of Plasma and Fusion Research, 25 October 2003, vol. 79, no. 10, pp. 1029-1031, (ITATANI, Ryohei, Technical Issues and Future Prospects of Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma) 4.1 Foreword	1-7
A	KIM, Dae-Yeong et al., プラズマ活性水素によるＣＯ２メタネーション反応の促進, 静電気学会講演論文集2023, September 2023, pp. 129-130, (Reaction promotion of CO2 methanation by plasma-activated hydrogen, Proceedings of 2023 Annual Meeting of The Institute of Electrostatics Japan) entire text	1-7

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

☑ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 March 2025	**18 March 2025**

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/JP2024/044787

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KIM, Dae-Yeong et al., Cooperative Catalysis of Vibrationally Excited CO2 and Alloy Catalyst Breaks the Thermodynamic Equilibrium Limitation, Journal of the American Chemical Society, 21 July 2022, vol. 144, no. 31, pp. 14140-14149 entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/044787

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2017/0355919 A1	14 December 2017	WO 2017/090933 A1	
		KR 10-2017-0061325 A	
US 2023/0234018 A1	27 July 2023	WO 2021/255421 A1	
		EP 4164789 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/044787

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 1/12(2006.01)i; B01J 23/46(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 9/04(2006.01)i
FI: C07C1/12; B01J23/46 301Z; B01J23/755 Z; C07B61/00 300; C07C9/04

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））

C07C1/12; B01J23/46; B01J23/755; C07B61/00; C07C9/04

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	１９７１－２０２５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２５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	US 2017/0355919 A1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION CHOSUN UNIVERSITY) 14.12.2017 (2017-12-14) Claims, Example 1, FIG.3, [0060]	1-7
X	US 2023/0234018 A1 (THE UNIVERSITY OF LIVERPOOL) 27.07.2023 (2023-07-27) Claims, Example 1,3, Fig.1A	1-7
A	板谷良平, 非平衡大気圧プラズマ（ＮＴＡＰＰ）の課題と展望, Jounal of Plasma and Fusion Research, 2003.10.25, Vol.79, No.10, p.1029-1031 4.1 はしがき	1-7
A	KIM Dae-Yeong ほか, プラズマ活性水素によるＣＯ２メタネーション反応の促進, 静電気学会講演論文集2023, 2023.09, p.129-130 全文	1-7

☑ 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
"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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
04.03.2025	18.03.2025

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
神谷　昌克 4H 2363

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	KIM, Dae-Yeong et al., Cooperative Catalysis of Vibrationally Excited CO2 and Alloy Catalyst Breaks the Thermodynamic Equilibrium Limitation, Journal of the American Chemical Society, 2022.07.21, Vol. 144, No. 31, p.14140-14149 全文	1-7

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/JP2024/044787

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2017/0355919 A1	14.12.2017	WO 2017/090933 A1	
		KR 10-2017-0061325 A	
US 2023/0234018 A1	27.07.2023	WO 2021/255421 A1	
		EP 4164789 A1	