

(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  
2024年9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/181400 A1

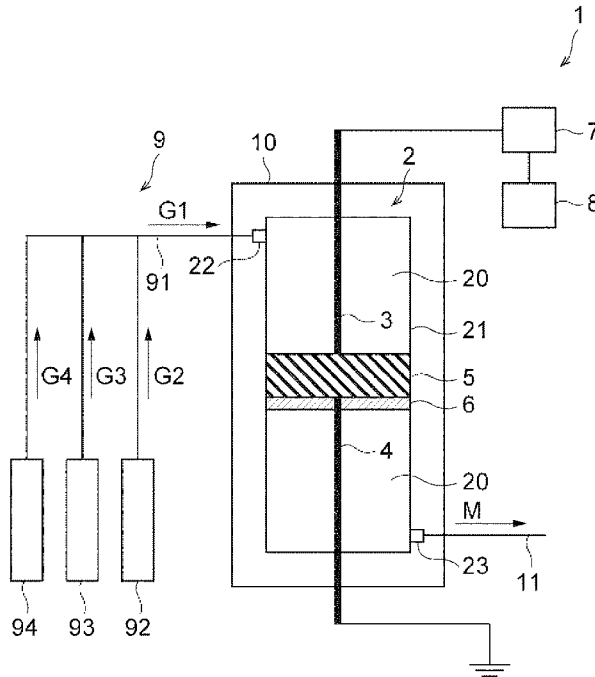
- (51) 国際特許分類:  
C07C 1/12 (2006.01) C07C 9/04 (2006.01)  
B01J 23/83 (2006.01) C25B 3/03 (2021.01)  
C07B 61/00 (2006.01) C25B 9/00 (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006956
- (22) 国際出願日: 2024年2月27日(27.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2023-030199 2023年2月28日(28.02.2023) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)  
JP/JP; 〒1418584 東京都品川区大崎 1

丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP). 学校法人早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 関根 泰 (SEKINE Yasushi); 〒1698555 東京都新宿区大久保 3-4-1 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 山野 遼太 (YAMANO Ryota); 〒1698555 東京都新宿区大久保 3-4-1 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 茂木 暁 (MOGI Satoshi); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 中原 祐之輔 (NAKAHARA Yunosuke); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METHANE FROM MATERIAL GAS CONTAINING CARBON DIOXIDE GAS AND HYDROGEN GAS, AND CATALYST FOR METHANATION OF CARBON DIOXIDE

(54) 発明の名称: 二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法並びに二酸化炭素をメタン化するための触媒



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a method for producing methane from a material gas containing carbon dioxide gas and hydrogen gas; a method with an improved methane generation rate when a carbon dioxide methanation catalyst is in a low-temperature environment; and a carbon dioxide methanation catalyst that has an



WO 2024/181400 A1

(74) 代理人:宮嶋 学, 外(MIYAJIMA Manabu et al.);  
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目  
6 番 6 号 日本生命丸の内ビル 協和特  
許法律事務所 Tokyo (JP).

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

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

improved methane generation rate when being in a low-temperature environment. Provided is a method for producing methane from a material gas containing carbon dioxide gas and hydrogen gas, the method comprising: (a) a step for preparing a reactor (2) that is provided with a reaction chamber (20), a pair of electrodes (3, 4) provided to the reaction chamber (20), and a catalyst (5) provided between the pair of electrodes (3, 4); (b) a step for supplying, to the reaction chamber (20), a material gas (G1) containing carbon dioxide gas and hydrogen gas to bring the material gas (G1) into contact with the catalyst (5); and (c) a step for applying, in a temperature environment at 150 ° C or lower, voltage between the pair of electrodes (3, 4) such that a direct current of 1-10 mA flows in the catalyst (5), wherein the pair of electrodes (3, 4) are both in contact with the catalyst (5), the catalyst (5) includes a carrier and a catalyst active ingredient supported on the carrier, the carrier includes cerium oxide, and the catalyst active ingredient includes nickel element. Also provided is a catalyst (5) that is for methanation of carbon dioxide and that includes a carrier and a catalyst active ingredient supported on the carrier. In the catalyst (5), the carrier includes cerium oxide, and the catalyst active ingredient includes nickel element.

(57) 要約: 本発明は、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法であって、二酸化炭素メタン化触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率が向上した方法、並びに、低温環境下にある場合のメタン生成率が向上した二酸化炭素メタン化触媒を提供することを目的とし、(a) 反応室(20)と、反応室(20)に設けられた一対の電極(3, 4)と、一対の電極(3, 4)の間に設けられた触媒(5)とを備える反応器(2)を準備する工程; (b) 二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガス(G1)を反応室(20)に供給し、原料ガス(G1)を触媒(5)と接触させる工程; 及び(c) 150℃以下の温度環境下、1mA以上10mA以下の直流電流が触媒(5)に流れるように一対の電極(3, 4)間に電圧を印加する工程; を含む、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法であって、一対の電極(3, 4)がともに触媒(5)に接触しており、触媒(5)が、担体と、担体に担持された触媒活性成分とを含み、担体が酸化セリウムを含み、触媒活性成分がニッケル元素を含む方法、並びに、担体と、担体に担持された触媒活性成分とを含み、二酸化炭素をメタン化するための触媒(5)であって、担体が酸化セリウムを含み、触媒活性成分がニッケル元素を含む触媒(5)を提供する。

## 明 細 書

発明の名称：

二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法並びに二酸化炭素をメタン化するための触媒

### 技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法並びに二酸化炭素をメタン化するための触媒に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、世界規模で二酸化炭素等の温室効果ガスの排出削減の動きが強まっている。そこで、二酸化炭素削減のソリューションの一つとして、二酸化炭素のメタン化反応 ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) を促す触媒が注目されており、様々な二酸化炭素メタン化触媒が開発されている。例えば、特許文献1には、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 等を含む担体上にNi等の金属が担持された二酸化炭素メタン化触媒、並びに、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスを二酸化炭素メタン化触媒に接触させてメタンを製造する方法が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-161617号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の方法では、二酸化炭素メタン化触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率が低かった。

[0005] そこで、本発明は、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法であって、二酸化炭素メタン化触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率が向上した方法を提供することを目的とする。また、本発

明は、低温環境下にある場合のメタン生成率が向上した二酸化炭素メタン化触媒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

[0006] 本発明は、以下の発明を包含する。

[1] 以下の工程：

(a) 反応室と、前記反応室に設けられた一对の電極と、前記一对の電極の間に設けられた触媒とを備える反応器を準備する工程；

(b) 二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスを前記反応室に供給し、前記原料ガスを前記触媒と接触させる工程；及び (c) 150℃以下の温度環境下、1mA以上10mA以下の直流電流が前記触媒に流れるように前記一对の電極間に電圧を印加する工程；を含む、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法であって、

前記一对の電極がともに前記触媒に接触しており、

前記触媒が、担体と、前記担体に担持された触媒活性成分とを含み、

前記担体が、酸化セリウムを含み、

前記触媒活性成分が、ニッケル元素を含む、前記方法。

[2] 工程 (c) が、100℃以下の温度環境下で行われる、[1] に記載の方法。

[3] 前記触媒活性成分が、金属ニッケル及び酸化ニッケルから選択される1種以上を含む、[1] 又は [2] に記載の方法。

[4] 工程 (b) の開始後に、工程 (c) が開始される、[1] ~ [3] のいずれか一項に記載の方法。

[5] 工程 (b) において、前記原料ガスを前記反応室に連続して供給する、[1] ~ [4] のいずれか一項に記載の方法。

[6] 工程 (c) において、1mA以上10mA以下の直流電流が連続して前記触媒に流れるように前記一对の電極間に電圧を連続して印加する、[1] ~ [5] のいずれか一項に記載の方法。

[7] 担体と、前記担体に担持された触媒活性成分とを含む、二酸化炭素を

メタン化するための触媒であって、

前記担体が、酸化セリウムを含み、

前記触媒活性成分が、ニッケル元素を含み、

前記触媒のラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおいて、 $400\text{ cm}^{-1}$ 以上 $500\text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に存在するピークトップのピーク強度をP1とし、 $600\text{ cm}^{-1}$ の位置におけるピーク強度をP2としたとき、 $P2/P1$ が0.15以上0.60以下である、前記触媒。

[8] 前記触媒中のニッケル元素の含有率が0.8質量%以上20質量%以下である、[7]に記載の触媒。

[9] 前記触媒活性成分が、金属ニッケル及び酸化ニッケルから選択される1種以上を含む、[7]又は[8]に記載の触媒。

[10] 前記触媒の比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、[7]～[9]のいずれか一項に記載の触媒。

## 発明の効果

[0007] 本発明によれば、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法であって、二酸化炭素メタン化触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率が向上した方法が提供される。また、本発明によれば、低温環境下にある場合のメタン生成率が向上した二酸化炭素メタン化触媒が提供される。

[0008] 本発明において、「 $T^{\circ}\text{C}$ の温度環境」は、二酸化炭素メタン化触媒が置かれている環境の温度（二酸化炭素メタン化触媒の周囲温度）が $T^{\circ}\text{C}$ であることを意味する。

[0009] 本発明において、「低温環境」は、二酸化炭素メタン化触媒が置かれている環境の温度（二酸化炭素メタン化触媒の周囲温度）が低温であることを意味し、「低温」は、例えば $150^{\circ}\text{C}$ 以下の温度を意味する。

[0010] 本発明において、メタン生成率（ $\text{CH}_4$ 生成率）は、二酸化炭素転化率（ $\text{CO}_2$ 転化率）及びメタン選択率（ $\text{CH}_4$ 選択率）を使用して、以下の式から求めることができる。

$$\text{CH}_4 \text{ 生成率} = \text{CO}_2 \text{ 転化率} \times \text{CH}_4 \text{ 選択率}$$

[0011] 「CO<sub>2</sub>転化率」は、総CO<sub>2</sub>のうちCOに変化したCO<sub>2</sub>の割合(%)とCH<sub>4</sub>に変化したCO<sub>2</sub>の割合(%)との合計を表し、「CH<sub>4</sub>選択率」は、COに変化したCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>に変化したCO<sub>2</sub>との合計のうちCH<sub>4</sub>に変化したCO<sub>2</sub>の割合(%)を表す。CO<sub>2</sub>転化率及びCH<sub>4</sub>選択率は、実施例に記載の方法及び条件に従って求めることができる。

[0012] 本発明において、CH<sub>4</sub>生成率は、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上であり、高ければ高いほど好ましい。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るメタン製造装置の概略図である。

[図2]図2は、実施例1～6の触媒粉末を使用して得られたラマンスペクトルを示す図である。

[図3]図3は、比較例1の触媒粉末を使用して得られたラマンスペクトルを示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] <触媒>

以下、本発明の触媒の一実施形態について説明する。

[0015] 本発明の触媒は、二酸化炭素のメタン化反応( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ )を促す二酸化炭素メタン化触媒である。したがって、本発明の触媒は、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造することができる。

[0016] 本発明の触媒は、担体と、担体に担持された触媒活性成分とを含む。

[0017] 触媒活性成分の担持性を向上させる観点から、担体は、多孔質であることが好ましい。

[0018] 担体の形態は、触媒活性成分が担体の表面に担持され得る限り特に限定されない。担体の形態としては、例えば、粒子、層等が挙げられる。粒子は、一次粒子であってもよいし、二次粒子であってもよい。二次粒子は、一次粒子が凝集して形成された凝集粒子である。

- [0019] 触媒活性成分の形態は、触媒活性成分が担体の表面に担持され得る限り特に限定されない。触媒活性成分の形態としては、例えば、粒子、層等が挙げられる。粒子は、一次粒子であってもよいし、二次粒子であってもよい。触媒活性成分は、担体の表面の一部に担持されていてもよいし、担体の表面の全体に担持されていてもよい。
- [0020] 担体は、酸化セリウム（IV）（すなわちCeO<sub>2</sub>）を含む。本発明の触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率を向上させる観点から、担体中の酸化セリウムの含有率は、担体の質量を基準として、好ましくは50質量%以上、より好ましくは65質量%以上、より一層好ましくは75質量%以上である。上限は、理論上は100質量%であるが、不可避的不純物の存在を考慮すると、実際には100質量%未満となり得る。
- [0021] 担体中の酸化セリウムの含有率は、式：（担体中のCe元素のCeO<sub>2</sub>換算の質量）／（担体の質量）×100から求められる。担体中のCe元素のCeO<sub>2</sub>換算の質量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法により測定することができる。
- [0022] 担体は、1種又は2種以上のその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、ランタン、ガドリニウム、サマリウム、プラセオジウム、イットリウム、ユウロピウム、ジルコニウム等が挙げられる。これらの金属元素は、それぞれ、金属、合金、酸化物等の状態で担体に含まれ得る。
- [0023] 触媒活性成分は、ニッケル元素を含む。
- [0024] ニッケル元素は、例えば、金属ニッケル、酸化ニッケル等の状態で存在することができる。したがって、触媒活性成分は、金属ニッケル及び酸化ニッケルから選択される1種以上を含むことができる。酸化ニッケルとしては、例えば、酸化ニッケル（II）（すなわちNiO）等が挙げられる。ニッケル元素は、2種以上の状態で存在してもよい。本発明の触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率を向上させる観点から、触媒活性成分は、金属ニッケルを含むことが好ましい。

- [0025] 本発明の触媒は、還元処理が施されたものであってもよいし、還元処理が施されていないものであってもよいが、本発明の触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率を向上させる観点から、還元処理が施されたものであることが好ましい。ニッケル元素は、還元処理前においては、通常、酸化ニッケルの状態で存在し、還元処理後においては、酸化ニッケルが還元された状態、すなわち、金属ニッケルの状態で存在する。
- [0026] 本発明の触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率を向上させる観点から、本発明の触媒中のニッケル元素の含有率は、好ましくは0.8質量%以上20質量%以下、より好ましくは1質量%以上15質量%以下、より一層好ましくは5質量%以上10質量%以下である。
- [0027] 本発明の触媒中のニッケル元素の含有率は、式： $(\text{本発明の触媒中のNi元素の金属換算の質量}) / (\text{本発明の触媒の質量}) \times 100$ から求められる。本発明の触媒中のNi元素の金属換算の質量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法により測定することができる。
- [0028] 本発明の触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率を向上させる観点から、本発明の触媒中の酸化セリウム及びニッケル元素の合計含有率は、本発明の触媒の質量を基準として、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、より一層好ましくは90質量%以上である。上限は、理論上は100質量%であるが、不可避的不純物の存在を考慮すると、実際には100質量%未満となり得る。
- [0029] 本発明の触媒中の酸化セリウム及びニッケル元素の合計含有率は、式： $(\text{本発明の触媒中のCe元素のCeO}_2\text{換算の質量}) + (\text{本発明の触媒中のNi元素の金属換算の質量}) / (\text{本発明の触媒の質量}) \times 100$ から求められる。本発明の触媒中のCe元素のCeO<sub>2</sub>換算の質量及び本発明の触媒中のNi元素の金属換算の質量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法により測定することができる。
- [0030] 本発明の触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率を向上させる観点から、本発明の触媒のラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおい



て、 $400\text{ cm}^{-1}$ 以上 $500\text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に存在するピークトップのピーク強度をP1とし、 $600\text{ cm}^{-1}$ の位置におけるピーク強度をP2としたとき、 $P2/P1$ は、好ましくは0.15以上0.60以下、より好ましくは0.25以上0.50以下、より一層好ましくは0.30以上0.45以下である。本発明の触媒のラマン分光測定は、実施例に記載の方法及び条件に従って測定することができる。本発明の触媒のラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおいて、 $400\text{ cm}^{-1}$ 以上 $500\text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲には、1つのピークトップが存在する。一方、 $600\text{ cm}^{-1}$ の位置におけるピーク強度に関しては、必ずしもピークトップのピーク強度である必要はない。なお、ピーク強度P1及びP2は、それぞれ、 $1000\text{ cm}^{-1}$ の位置におけるピーク強度をベースラインとして、ピーク強度の実測値から $1000\text{ cm}^{-1}$ の位置におけるピーク強度を減算して求めるものとする。

[0031] 二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスが、 $150^\circ\text{C}$ 以下の温度環境下、 $1\text{ mA}$ 以上 $10\text{ mA}$ 以下の直流電流が流れる本発明の触媒と接触すると、本発明の触媒の作用により二酸化炭素のメタン化反応 ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) が進行し、原料ガスからメタンが製造される。そのメカニズムは、次のように考えられる。

$150^\circ\text{C}$ 以下の温度環境下、 $1\text{ mA}$ 以上 $10\text{ mA}$ 以下の直流電流が本発明の触媒に流れると、本発明の触媒の $\text{CeO}_2$ 表面に存在するOH基を介して伝導するプロトン ( $\text{H}^+$ ) 供給が促進される。特に、メタンの生成は本発明の触媒の触媒活性成分中のNi元素と、本発明の触媒の担体中の $\text{CeO}_2$ と、原料ガス中の $\text{CO}_2$ との3相界面で促進されることとなる。なお、電場を使用しない一般的な熱反応においては、触媒活性成分中のNi元素が金属ニッケルとして存在する場合には、metallicなNiサイトで水素がH解離し、金属ニッケルの表面および3相界面に吸着したCOが水素化されることにより、メタンが生成される。ところが、本発明においては、上述のように電場を利用することにより、触媒活性成分中のNi元素が金属ニッケルの場合だけでなく、酸化ニッケルのいずれの状態でも存在する場合にも、本発明の触媒の

担体中の $CeO_2$ 表面に存在する $OH$ 基を介して伝導するプロトン ( $H^+$ ) が $CO$ に付加することになり、メタンが生成されることが考えられる。

[0032]  $P2/P1$ が上記範囲であると、本発明の触媒の担体中の $CeO_2$ 表面の酸素の格子欠陥を利用した原料ガス中の $CO_2$ から $CO$ への解離が促進され、上記メカニズムによるメタンの生成と併せて促進されるため、本発明の触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率を向上させることができる。

[0033]  $P2/P1$ は、本発明の触媒の組成を調整すること（例えば、本発明の触媒中のニッケル元素の含有率を上記範囲とすること）や、本発明の触媒の担体中の酸化セリウム結晶性を調整すること（例えば、本発明の触媒の担体として、酸化セリウムナノ結晶を含む担体を使用すること等）により上記範囲に調整することができる。

[0034] 本発明の触媒の比表面積が大きくなるほど、本発明の触媒が低温環境下にある場合のメタン生成率が向上する。しかしながら、 $P2/P1$ が上記範囲にある場合、本発明の触媒は、比表面積が小さくても、低温環境下において十分なメタン生成率を実現することができる。したがって、本発明の触媒の効果は、本発明の触媒の比表面積が小さい場合に顕著である。具体的には、本発明の触媒の効果は、本発明の触媒の比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合に顕著であり、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合により顕著であり、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合により一層顕著である。本発明の触媒の比表面積の下限は、例えば、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 又は $50\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。これらの下限は、それぞれ、上述の上限のいずれと組み合わせてもよい。上述した本発明の触媒の比表面積は還元処理を施す前の状態における値であり、実施例に記載の方法及び条件に従って測定することができる。

[0035] 本発明の触媒は、担体用材料（例えば、酸化セリウム粉末）及び触媒活性成分用材料（例えば、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル等のニッケル塩）を所定の比率で水溶液中に混合し、必要に応じて乾燥した後、焼成することにより製造することができる。乾燥温度は、例えば $60^\circ\text{C}$ 以上 $200^\circ\text{C}$ 以下であり、乾燥時間は、例えば $0.5$ 時間以上 $24$ 時間以下である。焼成温度は、例

例えば250℃以上600℃以下であり、焼成時間は、例えば1時間以上12時間以下である。焼成は、例えば、大気雰囲気下で行うことができる。

[0036] <メタン製造装置>

以下、図1に基づいて、本発明の一実施形態に係るメタン製造装置1について説明する。

[0037] 図1に示すように、メタン製造装置1は、反応器2を備える。

[0038] 図1に示すように、反応器2は、反応室20と、反応室20に設けられた一对の電極3、4と、一对の電極3、4の間に設けられた触媒5とを備える。

[0039] 図1に示すように、反応器2は、反応器本体21を有する。反応室20は、反応器本体21内に形成されている。反応器本体21の材料は、二酸化炭素のメタン化反応において化学的に不活性である限り特に限定されない。反応器本体21の材料としては、例えば、石英、ホウケイ酸ガラス等が挙げられる。反応器本体21のサイズは特に限定されない。反応器本体21の内径は、例えば、4mm以上100mm以下である。反応器本体21の長さは、例えば、150mm以上1000mm以下である。

[0040] 図1に示すように、反応器2は、ガス流入口22及びガス流出口23を有する。ガス流入口22及びガス流出口23は、それぞれ、反応器本体21に設けられている。例えば、ガス流入口22は反応器本体21の一端側に、ガス流出口23は反応器本体21の他端側に設けられている。

[0041] 図1に示すように、電極3、4は、反応室20内に、所定の距離で隔てて対向して配置されている。電極3は、電圧印加側の電極であり、電圧印加手段7（後述）に電氣的に接続されている。電極4は、接地側の電極であり、接地（アース）されている。

[0042] 電極3、4の材料は、二酸化炭素のメタン化反応において化学的に不活性であり、電場形成が可能な導電性を有する限り特に限定されない。電極3、4の材料としては、例えば、ステンレス鋼、チタニウム合金等が挙げられる。

- [0043] 電極 3, 4 の形態は、触媒 5 と接触可能である限り特に限定されない。電極 3, 4 の形態としては、例えば、棒、平板、メッシュ等が挙げられる。平板の平面視形状は特に限定されず、例えば、円形、四角形等が挙げられる。図 1 に示すように、電極 3, 4 は、例えば、反応器本体 21 の長さ方向に延在する棒の形態である。
- [0044] 電極 3, 4 はともに触媒 5 に接触している。これより、反応室 20 内の空気を介したプラズマ放電の発生を防止することができる。
- [0045] 図 1 に示すように、電極 3, 4 が棒の形態である場合、棒の先端部が触媒 5 と接触している。
- [0046] 電極 3 と電極 4 との距離は、電極 3, 4 がともに触媒 5 に接触し得る限り特に限定されない。電極 3 と電極 4 との距離は、触媒 5 の厚みと等しいか、又は、触媒 5 の厚みよりも小さい。触媒 5 の厚みは、反応器本体 21 の長さ方向（原料ガスが流れる方向）の寸法である。
- [0047] 触媒 5 は、二酸化炭素のメタン化反応 ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) を促す二酸化炭素メタン化触媒である。したがって、触媒 5 は、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造することができる。
- [0048] 触媒 5 としては、本発明の触媒を使用する。本発明の触媒に関する説明は、上記の通りである。
- [0049] 触媒 5 の形態は、電極 3, 4 と接触可能である限り特に限定されない。触媒 5 の形態としては、例えば、粒子、層等が挙げられる。粒子は、一次粒子であってもよいし、二次粒子であってもよい。層は、粒子が集合することにより形成されていてもよい。
- [0050] 図 1 に示すように、触媒 5 は、例えば、反応器本体 21 の長さ方向の略中央に、反応器本体 21 の長さ方向と略垂直な方向に延在する層として存在する。
- [0051] 触媒 5 の量は、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスの供給量等に応じて適宜調整することができる。
- [0052] 図 1 に示すように、メタン製造装置 1 は、触媒 5 を支持する支持手段 6 を

備えていてもよい。支持手段6としては、例えば、多孔質の支持板等を使用することができる。支持板の材料としては、例えば、セラミックス等が挙げられる。

[0053] 図1に示すように、メタン製造装置1は、電極3, 4間に電圧を印加する電圧印加手段7を備えていてもよい。電圧印加手段7は、例えば、電源である。

[0054] 図1に示すように、メタン製造装置1は、電極3, 4間に印加される電圧を制御する電圧制御手段8を備えていてもよい。

[0055] メタン製造装置1は、電圧印加手段7及び必要に応じて電圧制御手段8を使用して、1 mA以上10 mA以下の直流電流が触媒5に流れるように、電極3, 4の間に電圧を印加することができる。

[0056] 図1に示すように、メタン製造装置1は、原料ガス供給手段9を備えていてもよい。

[0057] 図1に示すように、原料ガス供給手段9は、反応室20に原料ガスG1を供給する供給管91と、供給管91に二酸化炭素ガスG2を供給する二酸化炭素ガス供給源92と、供給管91に水素ガスG3を供給する水素ガス供給源93とを備える。

[0058] 図1に示すように、供給管91の一端は、反応器2のガス流入口22に接続されている。

[0059] 二酸化炭素ガス供給源92としては、例えば、二酸化炭素ガス含有ポンベ、二酸化炭素ガス発生装置等を使用することができる。

[0060] 水素ガス供給源93としては、例えば、水素ガス含有ポンベ、水素ガス発生装置等を使用することができる。

[0061] 図1に示すように、原料ガス供給手段9は、供給管91に希釈用ガスG4を供給する希釈用ガス供給源94を備えていてもよい。希釈用ガスG4としては、例えば、アルゴンガス等の不活性ガスが挙げられる。希釈用ガス供給源94としては、例えば、希釈用ガス含有ポンベ、希釈用ガス発生装置等を使用することができる。

[0062] 二酸化炭素ガス供給源 9 2 から供給管 9 1 に二酸化炭素ガスが供給され、水素ガス供給源 9 3 から供給管 9 1 に水素ガスが供給され、場合により希釈用ガス供給源 9 4 から希釈用ガスが供給されることにより、二酸化炭素ガス、水素ガス及び場合により希釈用ガスを含む原料ガス G 1 が調製され、調製された原料ガス G 1 は、反応器 2 のガス流入口 2 2 を通じて、反応室 2 0 に供給される。反応室 2 0 に供給された原料ガス G 1 は、触媒 5 を通過する際、触媒 5 と接触する。

[0063] 原料ガス供給手段 9 は、ポンプを備えていてもよい。原料ガス供給手段 9 は、例えば、ポンプの吸込力及び吐出力を利用して、原料ガス G 1 を反応室 2 0 に供給することができる。

[0064] 図 1 に示すように、メタン製造装置 1 は、触媒 5 が置かれている環境の温度（触媒 5 の周囲温度、すなわち反応室 2 0 内の雰囲気温度）を制御する温度制御手段 1 0 を備えていてもよい。温度制御手段 1 0 は、例えば、反応器 2 の包囲する加熱炉を有する。加熱炉は、例えば、電気炉である。加熱炉は、加熱炉内の反応器 2 を加熱することにより、触媒 5 の周囲温度（すなわち反応室 2 0 内の雰囲気温度）を上昇させることができる。

[0065] 図 1 に示すように、メタン製造装置 1 は、触媒 5 の作用により原料ガス G 1 から生成されたメタン M を、場合により未反応の二酸化炭素ガス及び／又は水素ガス、二酸化炭素ガスから生成された一酸化炭素ガス等とともに、反応室 2 0 から排出する排出管 1 1 を備えていてもよい。

[0066] 図 1 に示すように、排出管 1 1 の一端は、反応器 2 のガス流出口 2 3 に接続されている。

[0067] <メタンの製造方法>

以下、メタン製造装置 1 を使用して、二酸化炭素及び水素を含む原料ガスからメタンを製造する方法の実施形態について説明する。

[0068] 本実施形態に係る方法は、以下の工程：（a）反応室 2 0 と、反応室 2 0 に設けられた一对の電極 3, 4 と、一对の電極 3, 4 の間に設けられた触媒 5 とを備える反応器 2 を準備する工程；（b）二酸化炭素及び水素を含む原

料ガスG1を反応室20に供給し、原料ガスG1を触媒5と接触させる工程；及び(c)150℃以下の温度環境下、1mA以上10mA以下の直流電流が触媒5に流れるように一对の電極3,4間に電圧を印加する工程；を含む。

[0069] 上記の通り、電極3,4はともに触媒5に接触している。

[0070] 上記の通り、触媒5としては、本発明の触媒を使用する。

[0071] 触媒5が、還元処理が施されていないものである場合、工程(b)及び工程(c)の開始前に、触媒5の還元処理を行ってもよい。触媒5の還元処理は、例えば200℃以上500℃以下の温度環境下、水素ガスを含む還元ガスを反応室20に供給し、還元ガスを触媒5と接触させることにより行うことができる。還元ガスを触媒5と接触させる時間は、例えば0.5時間以上12時間以下である。還元ガスは、水素ガスに加えて、希釈用ガスを含んでもよい。希釈用ガスとしては、例えば、アルゴンガス等の不活性ガスが挙げられる。還元ガス中の水素ガス及び希釈用ガスの含有率は、適宜調整可能である。還元ガス中の水素ガスの含有率は、還元ガスの体積を基準として、例えば3体積%以上100体積%以下である。還元ガス中の希釈用ガスの含有率は、還元ガスの体積を基準として、例えば0体積%以上97体積%以下である。

[0072] 工程(b)は、原料ガス供給手段9を使用して行うことができる。具体的には、二酸化炭素ガス供給源92から供給管91に二酸化炭素ガスを供給し、水素ガス供給源93から供給管91に水素ガスを供給し、場合により希釈用ガス供給源94から希釈用ガスを供給することにより、二酸化炭素ガス、水素ガス及び場合により希釈用ガスを含む原料ガスG1を調製し、調製された原料ガスG1を、反応器2のガス流入口22を通じて、反応室20に供給することができる。反応室20に供給された原料ガスG1は、触媒5を通過する際、触媒5と接触する。

[0073] 工程(b)において、原料ガスG1を反応室20に連続して供給することが好ましい。反応室20に連続して供給された原料ガスG1は、触媒5を連

続して通過し、触媒5と連続して接触する。原料ガスG1を反応室20に連続して供給する時間は、例えば3分以上である。

[0074] 原料ガスG1中の二酸化炭素ガス、水素ガス及び希釈用ガスの含有率は、適宜調整可能である。原料ガスG1中の二酸化炭素ガスの含有率は、原料ガスG1の体積を基準として、例えば10体積%以上80体積%以下である。原料ガスG1中の水素ガスの含有率は、原料ガスG1の体積を基準として、例えば20体積%以上90体積%以下である。原料ガスG1中の希釈用ガスの含有率は、原料ガスG1の体積を基準として、例えば0体積%以上50体積%以下である。

[0075] 反応室20への原料ガスG1の供給量は、反応室20の容量等に応じて適宜調整することができる。反応器本体21の内径が4mm以上100mm以下であり、反応器本体21の長さが150mm以上1000mm以下である場合、反応室20への原料ガスG1の供給量は、例えば20mL/min以上5000mL/minある。

[0076] 原料ガスG1の供給後の反応室20内の圧力は、適宜調整することができる。原料ガスG1の供給後の反応室20内の圧力は、例えば0.1MPa以上10MPa以下である。

[0077] 工程(c)は、温度制御手段10、電圧印加手段7及び必要に応じて電圧制御手段8を使用して行うことができる。具体的には、温度制御手段10を使用して、触媒5が置かれている環境の温度（触媒5の周囲温度、すなわち反応室20内の雰囲気温度）を150℃以下に調整することができる。また、電圧印加手段7及び必要に応じて電圧制御手段8を使用して、1mA以上10mA以下の直流電流が触媒5に流れるように、電極3,4間に電圧を印加することができる。

[0078] 温度制御手段10の使用に代えて又は温度制御手段10の使用とともに、反応室20に供給される原料ガスG1の温度を調整することにより、触媒5が置かれている環境の温度を調整してもよい。例えば、加熱された原料ガスG1を反応室20に供給することにより、触媒5が置かれている環境の温度



を上昇させることができる。

- [0079] 1 mA以上10 mA以下の直流電流が触媒5に流れ得る限り、電極3, 4間に印加される電圧は特に限定されない。電極3, 4間に印加される電圧は、触媒5の組成等に応じて適宜調整可能であるが、例えば30 V以上1500 V以下である。
- [0080] 150°C以下の温度環境下、1 mA以上10 mA以下の直流電流が触媒5に流れるように電極3, 4間に電圧を印加することができる限り、触媒5が置かれている環境の温度の調整及び電極3, 4間への電圧の印加の実施順序は特に限定されない。
- [0081] 一実施形態において、触媒5が置かれている環境の温度を150°C以下に調整した後、1 mA以上10 mA以下の直流電流が触媒5に流れるように、電極3, 4間に電圧を印加する。
- [0082] 原料ガスG1が、150°C以下の温度環境下、1 mA以上10 mA以下の直流電流が流れる触媒5と接触することができる限り、工程(b)及び工程(c)の実施順序は特に限定されない。
- [0083] 一実施形態において、工程(c)は、工程(b)の開始前に開始され、別の実施形態において、工程(c)は、工程(b)と同時に開始され、さらに別の実施形態において、工程(c)は、工程(b)の開始後かつ終了前に開始される。これらの実施形態において、工程(c)は、工程(b)の開始後かつ終了前に終了してもよいし、工程(b)の終了後に終了してもよい。
- [0084] さらに別の実施形態において、工程(c)は、工程(b)の終了後に開始される。
- [0085] 触媒5が低温環境下にある場合のメタン生成率を向上させる観点から、工程(c)は、工程(b)の開始後に開始されることが好ましく、原料ガスG1が反応室20に安定して供給される状態となった後(例えば、工程(b)の開始10秒後~180秒後)に行われることがより好ましい。工程(c)が工程(b)の開始後に開始される場合としては、工程(c)が工程(b)の開始後かつ終了前に開始される場合、及び、工程(c)が工程(b)の終

了後に開始される場合が挙げられるが、工程（c）が工程（b）の開始後かつ終了前に開始される場合が好ましい。

[0086] 触媒5が低温環境下にある場合のメタン生成率を向上させる観点から、工程（c）において、150℃以下の温度環境下、1mA以上10mA以下の直流電流が連続して触媒5に流れるように電極3，4間に電圧を連続して印加することが好ましい。1mA以上10mA以下の直流電流が連続して触媒5に流れる時間は、例えば3分以上である。

[0087] 一実施形態において、原料ガスG1を反応室20に連続して供給し、原料ガスG1を触媒5と連続して接触させながら、150℃以下の温度環境下、1mA以上10mA以下の直流電流が連続して触媒5に流れるように電極3，4間に電圧を連続して印加する。

[0088] 原料ガスG1が、150℃以下の温度環境下、1mA以上10mA以下の直流電流が流れる触媒5と接触すると、触媒5の作用により二酸化炭素のメタン化反応（ $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ）が進行し、原料ガスG1からメタンが製造される。そのメカニズムは、上述したメカニズムの通りである。

[0089] 工程（c）において、触媒5が置かれている環境の温度は150℃以下である限り特に限定されない。一般的には、触媒5が置かれている環境の温度が高いほど、メタン生成率が向上する。しかしながら、本発明の方法によれば、触媒5が置かれている環境の温度が低くても、十分なメタン生成率を実現することができる。したがって、本発明の方法の効果は、触媒5が置かれている環境の温度が低い場合に顕著である。具体的には、本発明の方法の効果は、触媒5が置かれている環境の温度が150℃以下であっても、100℃以下であっても、80℃以下であっても、70℃以下であっても、発揮される。触媒5が置かれている環境の温度の下限は、例えば、10℃である。この下限は、上述の上限のいずれと組み合わせてもよい。

[0090] 工程（c）において、触媒5に流れる直流電流は、1mA以上10mA以下である限り特に限定されない。触媒5が低温環境下にある場合のメタン生

成率を向上させる観点から、触媒5に流れる直流電流は、好ましくは3 mA以上10 mA以下、より好ましくは3 mA以上7 mA以下である。

[0091] 触媒5の作用により原料ガスG1から生成されたメタンMは、場合により未反応の二酸化炭素ガス及び／又は水素ガス、二酸化炭素ガスから生成された一酸化炭素ガス等とともに、反応器2のガス流出口23を通じて、反応室20から排出される。反応室20から排出されたメタンMは、排出管11を通じて、回収することができる。

[0092] 以上のように、本発明は、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法及び二酸化炭素メタン化触媒に関するものであるが、本技術を二酸化炭素ガス及び水素ガスから一酸化炭素を製造する方法、一酸化炭素ガス及び水素ガスからメタンを製造する方法、二酸化炭素ガスからメタノールを合成する方法など、水素化脱酸素のための方法として、及び、そのための触媒材料として用いることができる。

## 実施例

[0093] <実施例1～6及び比較例1>

実施例1～6及び比較例1は、それぞれ、以下の通り実施した。

[0094] (1) 触媒の調製

表1に示す量のCeO<sub>2</sub>粉末(CeO<sub>2</sub>含有率：99質量%以上)に純水50 mLを加えて攪拌し、CeO<sub>2</sub>粉末懸濁液を得た。

[0095] Ni塩を純水50 mLに溶解し、Ni塩水溶液を得た。実施例1～5及び比較例1では、それぞれ、Ni塩として、酢酸ニッケル(II)(Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)を使用した。実施例6では、Ni塩として、硝酸ニッケル(II)(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を使用した。Ni塩水溶液をCeO<sub>2</sub>粉末懸濁液に滴下して混合し、120℃で蒸発乾固し、CeO<sub>2</sub>粉末にNi元素を担持させた。乾固物を回収して乳鉢で粉碎した後、大気雰囲気下、400℃で3時間、焼成し、触媒粉末を得た。

[0096] 触媒粉末0.1 gをアルカリ融解後、塩酸で溶解し、純水で希釈して所定の容量の測定用サンプルを得た。測定用サンプル中のNi元素の金属換算の

含有量を誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置（HITACHI社製PS3520UVD）にて測定し、触媒粉末中のNi含有率を求めた。触媒粉末中のNi含有率は、式：（触媒粉末中のNi元素の金属換算の質量）／（触媒粉末の質量）×100から求められる。結果を表1に示す。

[0097] （2）比表面積の測定

触媒粉末の比表面積を測定した。結果を表1に示す。

比表面積は、マイクロトラック・ベル社製のBELSORP-mini IIを使用して、窒素ガスによる吸脱着等温線自動測定プログラムにより、BET多点法（JIS Z 8830：2013）により測定した。測定粉末の量は0.05～0.1g程度とし、予備脱気条件は大気圧下、120℃で3時間とした。

[0098] （3）ラマン分光測定（ラマン分光法の実施）

触媒粉末をガラス板に固定させ、ラマン分光法を実施し、ラマンスペクトルを得た。

ラマン分光法は、以下の条件で実施した。・装置：日本分光株式会社製NRS-4500・レーザー波長：532.2nm・測定時間：15秒・積算回数：10回・波長範囲：50cm<sup>-1</sup>以上4000cm<sup>-1</sup>以下（解析範囲：50cm<sup>-1</sup>以上1000cm<sup>-1</sup>以下）・分解能：14.4cm<sup>-1</sup>・レーザー強度：5%

[0099] 得られたラマンスペクトルにおいて、400cm<sup>-1</sup>以上500cm<sup>-1</sup>以下の範囲に存在するピークトップのピーク強度をP1とし、600cm<sup>-1</sup>の位置におけるピーク強度をP2とし、ピーク強度P1に対するピーク強度P2の比（P2/P1）を求めた。なお、ピーク強度P1及びP2は、それぞれ、1000cm<sup>-1</sup>の位置におけるピーク強度をベースラインとして、ピーク強度の実測値から1000cm<sup>-1</sup>の位置におけるピーク強度を減算して求めた。結果を表1に示す。

[0100] 実施例1～6の触媒粉末を使用して得られたラマンスペクトルを図2に示し、比較例1の触媒粉末を使用して得られたラマンスペクトルを図3に示す

。なお、図2及び3には、測定された波長範囲（ $50\text{ cm}^{-1}$ 以上 $4000\text{ cm}^{-1}$ 以下）のうち、 $50\text{ cm}^{-1}$ 以上 $1000\text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲におけるラマンスペクトルを示す。

[0101] [表1]

単位	原料		触媒粉末(Ni担持後)				
	CeO <sub>2</sub> 粉末 g	Ni塩	Ni含有率 質量%	比表面積 m <sup>2</sup> /g	ピーク強度P1	ピーク強度P2	P2/P1
実施例1	12.0		1.0	127	4765	1300	0.273
実施例2	11.0		3.0	123	2021	699	0.346
実施例3	11.0	酢酸ニッケル	4.8	117	1718	627	0.365
実施例4	11.0		6.8	118	1831	762	0.416
実施例5	12.0		14.0	102	1585	580	0.366
実施例6	11.0	硝酸ニッケル	5.0	105	1667	553	0.332
比較例1	12.0	酢酸ニッケル	0.5	135	27782	1438	0.052

## [0102] &lt;試験例 1 &gt;

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 の各触媒粉末の活性を評価した。評価は、常圧固定床流通式反応器を使用して行った。使用した反応器の構成は、図 1 に示す反応器と同様である。反応器本体として、内径 6.0 mm、外径 8.0 mm の石英管を使用した。

[0103] 各触媒粉末 100 mg を反応器本体の長さ方向の略中央に充填して、反応器本体の長さ方向と略垂直な方向に延在する触媒層（厚みは 2.5 mm 程度）を形成した。触媒層の上面は、反応器のガス流入側を向き、触媒層の下面は、反応器のガス流出側を向く。電場を印加するために触媒層の上面及び下面に、それぞれ、ステンレス鋼製の電極 SUS 304（外径 2 mm）を挿入した。触媒層の上面に挿入された電極を高圧電源装置（松定プレジジョン社製 高圧電源装置 HAR-30N40）に電氣的に接続し、触媒層の下面に挿入された電極を接地した。

[0104] 反応を行う前に触媒層の還元処理を行った。具体的には、 $H_2 : Ar = 1 : 3$ （体積比）のガスを流量  $100 \text{ mL} / \text{min}$  で触媒層に供給し、 $500^\circ\text{C}$  で 1 時間、還元処理を行った。還元処理により、触媒層中の NiO は Ni 金属に還元される。「Ar」はアルゴンを意味する（以下同様）。

[0105] 触媒層の還元処理後、温度制御手段（ $70^\circ\text{C}$  又は  $150^\circ\text{C}$  の加熱炉）を使用して、触媒層が置かれている環境の温度（触媒層の周囲温度、すなわち反応室内の雰囲気温度）を  $70^\circ\text{C}$  又は  $150^\circ\text{C}$  に調整した。

[0106] 触媒層の周囲温度の調整後、反応器のガス流入側から、 $H_2 : CO_2 : Ar = 4 : 1 : 5$ （体積比）の原料ガスを流量  $100 \text{ mL} / \text{min}$  で反応器内の反応室に連続して供給した。使用したガスの純度はいずれも 99.99% 以上である。

[0107] 原料ガスが反応室に安定して供給される状態となった後（原料ガスの供給開始 30 秒後）、高圧電源装置を CC（定電流）モードで使用して、触媒層の上面及び下面に挿入された 2 本の電極に電圧を連続して印加し、5 mA の直流電流を連続して触媒層に加えた。応答電圧はオシロスコープ（TDS

2001C, Tektronics Inc.) を使用して測定した。

- [0108] 反応室に供給された原料ガスは、触媒層を通過する際、触媒層と接触し、触媒層の作用により原料ガス中の $H_2$ 及び $CO_2$ から $CH_4$ が生成される。生成されたメタンは、未反応の $CO_2$ 及び／又は $H_2$ 、 $CO_2$ から生成された $CO$ 等とともに、反応器のガス流出口から流出する。
- [0109] 反応器のガス流出口から流出したガスを、氷水トラップに通して水を除去した後、サンプリングし、サンプリングした0.1 mLのガス中の $CH_4$ 、 $CO_2$ 及び $CO$ を分析した。ガスのサンプリングは、触媒層の上面及び下面に挿入された2本の電極への電圧印加開始10分後から、10分ごとに3回行った。3回のサンプリングで得られたガスにおける $CH_4$ 、 $CO_2$ 及び $CO$ の分析データの平均値を、それぞれ、 $CH_4$ 、 $CO_2$ 及び $CO$ の分析データとして採用した。
- [0110]  $CH_4$ 、 $CO_2$ 及び $CO$ の分析は、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器(GC-FID)(島津製作所製 GC-14B)を使用して行った。具体的には、カラムとしてMarkes International製のPorapak Nを使用してガス中の $CH_4$ 、 $CO_2$ 及び $CO$ を分離し、次いで、メタナイザー( $Ru/Al_2O_3$ 触媒)を使用して $CO_2$ 及び $CO$ を順次 $CH_4$ に転換し、これらをGC-FID測定することにより、 $CH_4$ 、 $CO_2$ 及び $CO$ を定量した。
- [0111]  $CO_2$ 転化率(%)、 $CH_4$ 選択率(%)、 $CH_4$ 生成率(% )及びマテリアルバランスを、それぞれ、以下の式を使用して算出した。温度制御手段(70°Cの加熱炉)を使用して、触媒層の周囲温度を70°Cに調整した場合の結果を表2に、温度制御手段(150°Cの加熱炉)を使用して、触媒層の周囲温度を150°Cに調整した場合の結果を表3に示す。
- [0112] 「 $CO_2$ 転化率」は、総 $CO_2$ のうち $CO$ に変化した $CO_2$ の割合(%)と $CH_4$ に変化した $CO_2$ の割合(%)との合計を、「 $CH_4$ 選択率」は、 $CO$ に変化した $CO_2$ と $CH_4$ に変化した $CO_2$ との合計のうち $CH_4$ に変化した $CO_2$ の割合を表す。「 $F_{CO_2, in}$ 」は、 $CO_2$ の供給速度を、「 $F_{CO, o}$ 」

ut」は、COの生成速度を、「F\_CH<sub>4</sub>, out」は、CH<sub>4</sub>の生成速度を表す。

[0113]  $CO_2$  転化率 (%) = (F\_CO, out + F\_CH<sub>4</sub>, out) / F\_CO<sub>2</sub>, in × 100

CH<sub>4</sub> 選択率 (%) = F\_CH<sub>4</sub>, out / (F\_CH<sub>4</sub>, out + F\_CO, out) × 100

CH<sub>4</sub> 生成率 (%) = CO<sub>2</sub> 転化率 (%) × CH<sub>4</sub> 選択率 (%)

マテリアルバランス = (出口ガスの各成分 (CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) の物質量の総和) / (入口ガスのCO<sub>2</sub>の物質質量) × 100

[0114] マテリアルバランスはいずれの試験において100%に近い値が算出され、サンプリングしたガス中の成分としてCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>及びCOのみが検出された。したがって、炭素析出はほぼ起こらなかったと考えられる。

[0115] [表2]

	触媒層の周囲温度: 70°C			
	応答電圧(V)	CO <sub>2</sub> 転化率(%)	CH <sub>4</sub> 選択率(%)	CH <sub>4</sub> 生成率(%)
実施例1	196	7.43	70.7	5.3
実施例2	201	7.91	72.7	5.8
実施例3	182	9.43	74.8	7.1
実施例4	173	12.0	100	12.0
実施例5	179	12.8	83.3	10.7
実施例6	150	7.1	84.9	6.0
比較例1	182	7.55	45.9	3.5

[0116] [表3]

	触媒層の周囲温度: 150°C			
	応答電圧(V)	CO <sub>2</sub> 転化率(%)	CH <sub>4</sub> 選択率(%)	CH <sub>4</sub> 生成率(%)
実施例1	144	9.01	79.1	7.1
実施例2	130	13.2	97.7	12.9
実施例3	122	24.6	99.1	24.4
実施例4	141	31.2	100	31.2
実施例5	121	18.9	95.2	18.0
実施例6	119	14.2	97.4	13.8
比較例1	177	8.59	55.6	4.8



## [0117] &lt;試験例 2&gt;

反応を行う前に触媒層の還元処理を行わなかった点を除き、試験例 1 と同様して、実施例 3 及び 6 の各触媒粉末の活性を評価した。温度制御手段（70℃の加熱炉）を使用して、触媒層の周囲温度を70℃に調整した場合の結果を表4に、温度制御手段（150℃の加熱炉）を使用して、触媒層の周囲温度を150℃に調整した場合の結果を表5に示す。

## [0118] [表4]

触媒層の周囲温度: 70℃				
	応答電圧(V)	CO <sub>2</sub> 転化率(%)	CH <sub>4</sub> 選択率(%)	CH <sub>4</sub> 生成率(%)
実施例3	206	10.3	97.3	10.0
実施例6	169	9.8	96.7	9.5

## [0119] [表5]

触媒層の周囲温度: 150℃				
	応答電圧(V)	CO <sub>2</sub> 転化率(%)	CH <sub>4</sub> 選択率(%)	CH <sub>4</sub> 生成率(%)
実施例3	181	12.6	98.9	12.5
実施例6	134	10.1	89.8	9.1

## 符号の説明

[0120] 1・・・メタン製造装置

2・・・反応器

20・・・反応室

21・・・反応器本体

22・・・ガス流入口

23・・・ガス流出口

3・・・電極（電圧印加側）

4・・・電極（接地側）

5・・・触媒

6・・・支持手段

7・・・電圧印加手段

8・・・電圧制御手段

- 9 . . . 原料ガス供給手段
- 9 1 . . . 供給管
- 9 2 . . . 二酸化炭素ガス供給源
- 9 3 . . . 水素ガス供給源
- 9 4 . . . 希釈用ガス供給源
- 1 0 . . . 温度制御手段
- 1 1 . . . 排出管
- G 1 . . . 原料ガス
- G 2 . . . 二酸化炭素ガス
- G 3 . . . 水素ガス
- G 4 . . . 希釈用ガス

## 請求の範囲

- [請求項1] 以下の工程：
- (a) 反応室と、前記反応室に設けられた一対の電極と、前記一対の電極の間に設けられた触媒とを備える反応器を準備する工程；
- (b) 二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスを前記反応室に供給し、前記原料ガスを前記触媒と接触させる工程；及び
- (c) 150℃以下の温度環境下、1mA以上10mA以下の直流電流が前記触媒に流れるように前記一対の電極間に電圧を印加する工程；を含む、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む原料ガスからメタンを製造する方法であって、
- 前記一対の電極がともに前記触媒に接触しており、
- 前記触媒が、担体と、前記担体に担持された触媒活性成分とを含み、
- 前記担体が、酸化セリウムを含み、
- 前記触媒活性成分が、ニッケル元素を含む、前記方法。
- [請求項2] 工程(c)が、100℃以下の温度環境下で行われる、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記触媒活性成分が、金属ニッケル及び酸化ニッケルから選択される1種以上を含む、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 工程(b)の開始後に、工程(c)が開始される、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項5] 工程(b)において、前記原料ガスを前記反応室に連続して供給する、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項6] 工程(c)において、1mA以上10mA以下の直流電流が連続して前記触媒に流れるように前記一対の電極間に電圧を連続して印加する、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項7] 担体と、前記担体に担持された触媒活性成分とを含む、二酸化炭素をメタン化するための触媒であって、

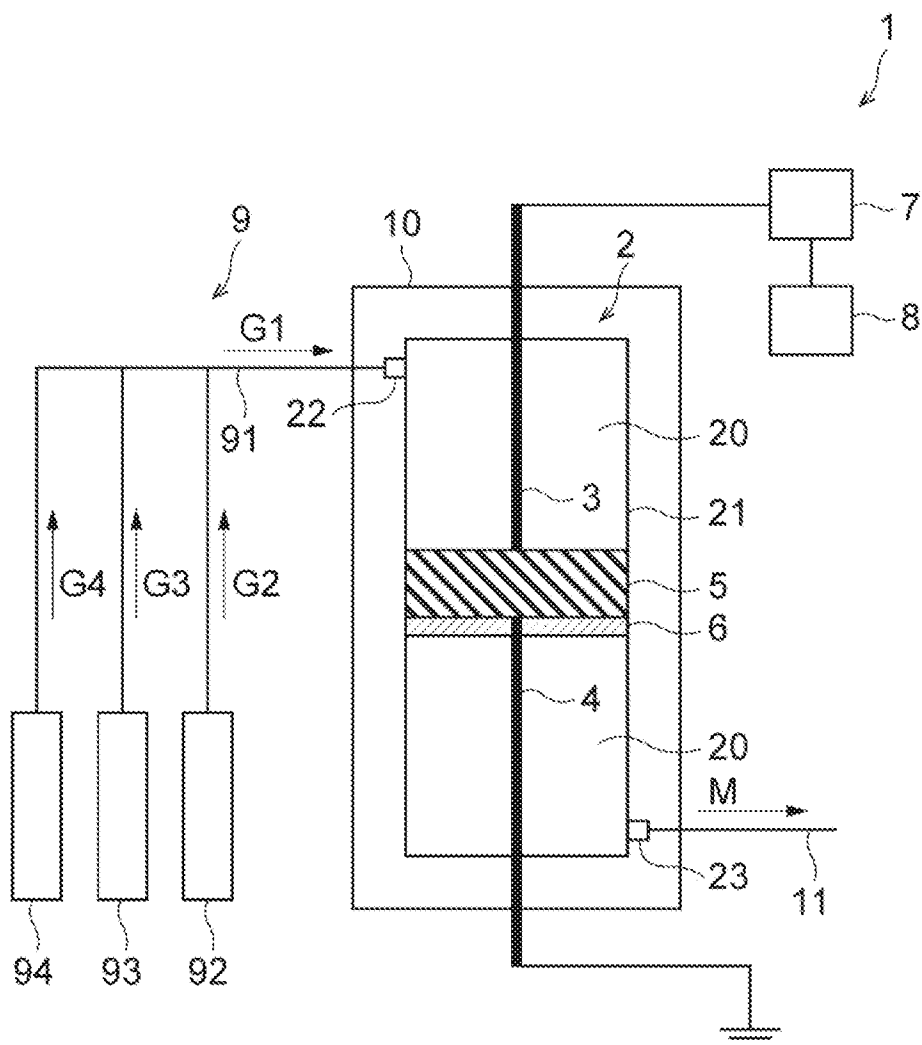
前記担体が、酸化セリウムを含み、  
前記触媒活性成分が、ニッケル元素を含み、  
前記触媒のラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおいて、 $400\text{ cm}^{-1}$ 以上 $500\text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に存在するピークトップのピーク強度をP1とし、 $600\text{ cm}^{-1}$ の位置におけるピーク強度をP2としたとき、 $P2/P1$ が0.15以上0.60以下である、前記触媒。

[請求項8] 前記触媒中のニッケル元素の含有率が0.8質量%以上20質量%以下である、請求項7に記載の触媒。

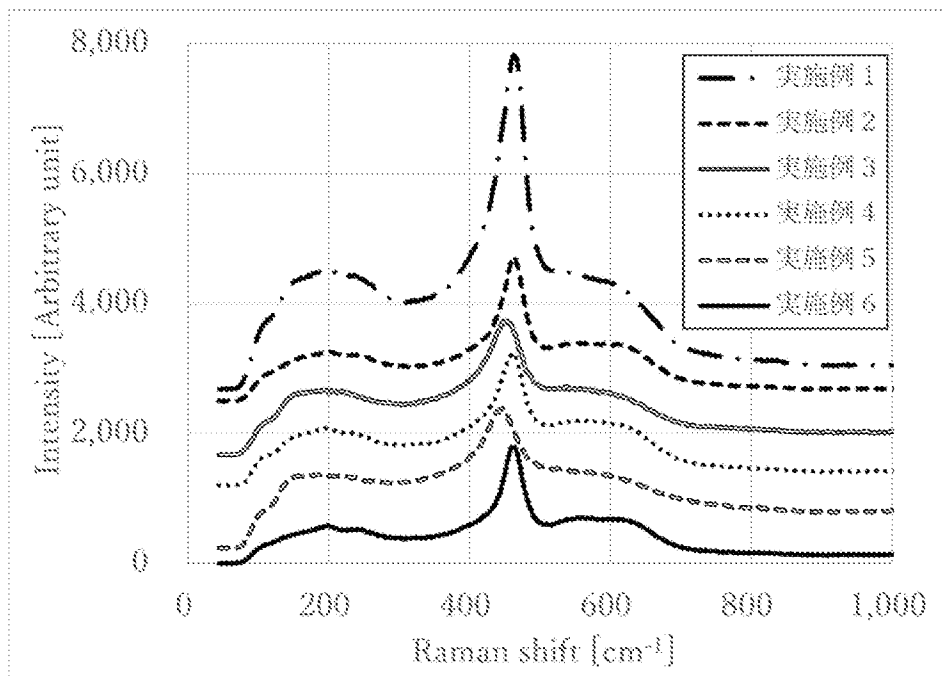
[請求項9] 前記触媒活性成分が、金属ニッケル及び酸化ニッケルから選択される1種以上を含む、請求項7又は8に記載の触媒。

[請求項10] 前記触媒の比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項7又は8に記載の触媒。

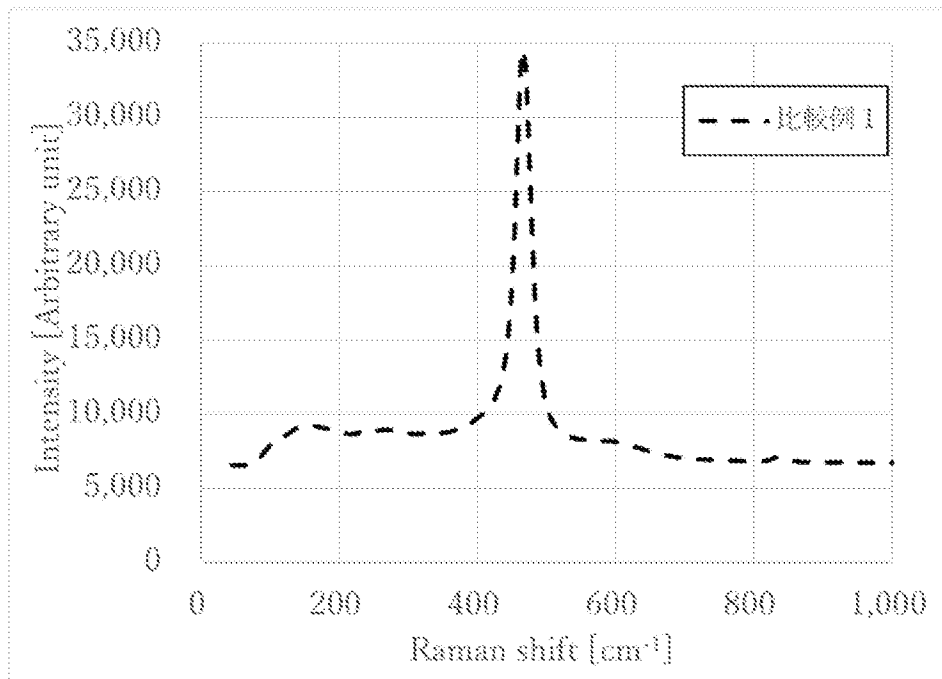
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006956

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C07C 1/12</i>(2006.01)i; <i>B01J 23/83</i>(2006.01)i; <i>C07B 61/00</i>(2006.01)i; <i>C07C 9/04</i>(2006.01)i; <i>C25B 3/03</i>(2021.01)i; <i>C25B 9/00</i>(2021.01)i            FI: C07C1/12 ZAB; C07B61/00 300; C07C9/04; B01J23/83 Z; C25B3/03; C25B9/00 G</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C1/12; B01J23/83; C07B61/00; C07C9/04; C25B3/03; C25B9/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	片山優希 ほか, 電場触媒反応によるCO <sub>2</sub> メタネーションの低温化, 公益社団法人石油学会 函館大会(第51回石油・石油化学討論会)予稿集, 2021, (KATAYAMA, Yuki et al., Low temperature CO <sub>2</sub> methanation in an electric field), non-official translation (Proceedings of the Japan Petroleum Institute, Hakodate Conv. of JPI (51st Petroleum-Petrochemical Symposium of JPI)) particularly, 2.実験, 3.結果および考察, non-official translation (2. Experiment, 3. Results and discussion)	1-6
A		7-10
Y	JP 2020-032331 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 05 March 2020 (2020-03-05) paragraph [0002]	1-6
X	example 1, paragraph [0067]	7-10
<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>“D” document cited by the applicant in the international application</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>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>09 May 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>21 May 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006956

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-033280 A (NATIONAL UNIV. CORP. SHIZUOKA UNIV.) 05 March 2020 (2020-03-05) claim 1	1-6
X	examples, paragraph [0038]	7-10
X	CN 113351211 A (NANCHANG UNIVERSITY) 07 September 2021 (2021-09-07) claim 1, examples	7-10
A		1-6
A	EP 3050865 A1 (FUNDACIO INSTITUT RECERCA EN ENERGIA DE CATALUNYA) 03 August 2016 (2016-08-03)	1-10
A	JP 2020-093248 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 18 June 2020 (2020-06-18)	1-10
A	CN 111974402 A (TIANJIN UNIVERSITY) 24 November 2020 (2020-11-24)	7-10
P, A	岩崎花 ほか, ナノ結晶CeO <sub>2</sub> 担持触媒を用いた電場印加反応場による低温域でのCO <sub>2</sub> メタネーション, 公益社団法人石油学会 大阪大会(第53回石油・石油化学討論会)予 稿集, 26 December 2023, (IWASAKI, Hana et al., CO <sub>2</sub> Methanation at Low Temperature by Electric Field Applied Reaction Field with Nanocrystalline CeO <sub>2</sub> -supported Catalysts), non- official translation (Proceeding of the Japan Petroleum Institute, Osaka Conv. of JPI (53rd Petroleum-Petrochemical Symposium of JPI))	1-10



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

International application No.

**PCT/JP2024/006956**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-032331 A	05 March 2020	(Family: none)	
JP 2020-033280 A	05 March 2020	(Family: none)	
CN 113351211 A	07 September 2021	(Family: none)	
EP 3050865 A1	03 August 2016	(Family: none)	
JP 2020-093248 A	18 June 2020	(Family: none)	
CN 111974402 A	24 November 2020	(Family: none)	

<p>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 23/83(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 9/04(2006.01)i;                  C25B 3/03(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i                  FI: C07C1/12 ZAB; C07B61/00 300; C07C9/04; B01J23/83 Z; C25B3/03; C25B9/00 G</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））                  C07C1/12; B01J23/83; C07B61/00; C07C9/04; C25B3/03; C25B9/00</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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）                  JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</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 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 - 2024年																																										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																																										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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>Y</td> <td>片山優希 ほか, 電場触媒反応によるCO<sub>2</sub>メタネーションの低温化, 公益社団法人石油学会 函館大会 (第51回石油・石油化学討論会) 予稿集, 2021 特に, 2. 実験, 3. 結果および考察</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-032331 A (株式会社豊田中央研究所) 05.03.2020 (2020-03-05) [0002]</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>実施例1、[0067]</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-033280 A (国立大学法人静岡大学) 05.03.2020 (2020-03-05) 請求項1</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>実施例、[0038]</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113351211 A (NANCHANG UNIVERSITY) 07.09.2021 (2021-09-07) 請求項1、実施例</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-6</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> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	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	Y	片山優希 ほか, 電場触媒反応によるCO <sub>2</sub> メタネーションの低温化, 公益社団法人石油学会 函館大会 (第51回石油・石油化学討論会) 予稿集, 2021 特に, 2. 実験, 3. 結果および考察	1-6	A		7-10	Y	JP 2020-032331 A (株式会社豊田中央研究所) 05.03.2020 (2020-03-05) [0002]	1-6	X	実施例1、[0067]	7-10	Y	JP 2020-033280 A (国立大学法人静岡大学) 05.03.2020 (2020-03-05) 請求項1	1-6	X	実施例、[0038]	7-10	X	CN 113351211 A (NANCHANG UNIVERSITY) 07.09.2021 (2021-09-07) 請求項1、実施例	7-10	A		1-6	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“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	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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																																									
Y	片山優希 ほか, 電場触媒反応によるCO <sub>2</sub> メタネーションの低温化, 公益社団法人石油学会 函館大会 (第51回石油・石油化学討論会) 予稿集, 2021 特に, 2. 実験, 3. 結果および考察	1-6																																									
A		7-10																																									
Y	JP 2020-032331 A (株式会社豊田中央研究所) 05.03.2020 (2020-03-05) [0002]	1-6																																									
X	実施例1、[0067]	7-10																																									
Y	JP 2020-033280 A (国立大学法人静岡大学) 05.03.2020 (2020-03-05) 請求項1	1-6																																									
X	実施例、[0038]	7-10																																									
X	CN 113351211 A (NANCHANG UNIVERSITY) 07.09.2021 (2021-09-07) 請求項1、実施例	7-10																																									
A		1-6																																									
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																										
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																										
“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	“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																																										
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																																										
“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																																											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09.05.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>21.05.2024</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 40 7883</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3459</p>																																										

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	EP 3050865 A1 (FUNDACIO INSTITUT RECERCA EN ENERGIA DE CATALUNYA) 03.08.2016 (2016 - 08 - 03)	1-10
A	JP 2020-093248 A (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 18.06.2020 (2020 - 06 - 18)	1-10
A	CN 111974402 A (TIANJIN UNIVERSITY) 24.11.2020 (2020 - 11 - 24)	7-10
P, A	岩崎花 ほか, ナノ結晶CeO <sub>2</sub> 担持触媒を用いた電場印加反応場による低温域でのCO <sub>2</sub> メタネーション, 公益社団法人石油学会 大阪大会 (第53回石油・石油化学討論会) 予稿集, 2023.12.26	1-10

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/JP2024/006956

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-032331 A	05.03.2020	(ファミリーなし)	
JP 2020-033280 A	05.03.2020	(ファミリーなし)	
CN 113351211 A	07.09.2021	(ファミリーなし)	
EP 3050865 A1	03.08.2016	(ファミリーなし)	
JP 2020-093248 A	18.06.2020	(ファミリーなし)	
CN 111974402 A	24.11.2020	(ファミリーなし)	