

明 細 書

発明の名称：メタンの製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本願は、日本国特願2023-180411号および日本国特願2024-159324号の優先権を主張し、引用によって本願明細書の記載に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本開示は、メタンの製造方法に関する。

背景技術

[0003] 温室効果ガスの排出量を削減する観点から、水素を燃焼させることによって得られる水素エネルギーへの期待が高まっている。しかしながら、水素は、輸送、貯蔵等の取り扱いが非常に難しい。そのため、近年、海外で製造したアンモニアを輸入する等、アンモニアを水素エネルギーキャリアとして採用し、触媒と接触させてアンモニアを分解させることにより、水素を製造する方法が提案されている。例えば、特許文献1では、粒径が小さいルテニウム等の遷移金属を担体に担持した触媒を用いることにより、アンモニアを高効率で分解することができ、水素を好適に製造し得ることが示されている。

[0004] また、従来、排ガス等から二酸化炭素を回収し、水素と反応させることにより、都市ガス原料の主成分であるメタンを合成する技術（メタネーション）が知られている。メタネーションは、燃焼によって排出された二酸化炭素を回収し、水素との反応に利用できる。そのため、メタネーションによって得られたメタンは、カーボンニュートラル燃料として注目されている。例えば、特許文献2では、ルテニウムを活性金属として担持してなるメタン化触媒を用いることで、メタン化反応に高い低温活性を示すことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開 2010-194519号公報

特許文献2：国際公開第 2022/224993号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、アンモニアの分解反応は大きな吸熱反応であり、反応温度を維持するために外部からの熱供給が必要である。一方で、二酸化炭素からメタンを合成する反応は発熱反応であり、反応器内の徐熱が必要である。すなわち、いずれの反応においても、熱効率の面で改善の余地がある。

[0007] 本開示は、このような事情に鑑みてなされたものであり、優れた反応効率でメタンを製造することが可能なメタンの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示に係るメタンの製造方法は、担体と遷移金属とを含有する触媒の存在下、アンモニアと二酸化炭素とを含む原料ガスからメタンを製造することを含む。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示の実施例において質量分析計で計測した各イオンのマスキログラムを示す。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の実施形態について説明するが、本開示に係るメタンの製造方法は、以下の実施形態に限定されるものではなく、以下の作用効果に限定されるものでもない。また、本開示に係るメタンの製造方法は、本開示の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

[0011] 本実施形態に係るメタンの製造方法は、アンモニアと二酸化炭素とを含む原料ガスからメタンを製造することを含む。前記メタンを製造することでは、下記式（1）に示す反応が生じてメタンが製造される。

[0012] $3.6 \text{ NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow 1.8 \text{ N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 1.4 \text{ H}_2 + \text{CH}_4 \cdots$
・ (I)

[0013] より詳しくは、前記メタンを製造することでは、下記式 (I I) に示す反応が生じてアンモニアが分解されると共に、下記式 (I I I) に示す反応が生じてメタンが製造される。なお、下記式 (I I) に示す反応は吸熱反応であり、下記式 (I I I) に示す反応は発熱反応である。

[0014] $\text{NH}_3 \rightarrow 1.5 \text{ H}_2 + 0.5 \text{ N}_2 - 45.9 \text{ kJ/mol} \cdots (I I)$
 $\text{CO}_2 + 4 \text{ H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 164.7 \text{ kJ/mol} \cdots$
(I I I)

[0015] 本実施形態に係るメタンの製造方法は、吸熱反応である上記式 (I I) に示す反応と、発熱反応である式 (I I I) に示す反応と、を同時に進行させることにより、優れた反応効率でメタンを製造することができる。

[0016] 前記原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比は、好ましくは3.0以上5.4以下であり、より好ましくは3.0以上5.0以下であり、さらに好ましくは3.2以上4.0以下である。前記モル比が3.0以上であると、本実施形態に係るメタンの製造方法を反応熱が30 kJ/mol以下の発熱反応とすることができるため、除熱のための機器が不要となり、設備投資額を抑えることができる。また、前記モル比が5.4以下であると、本実施形態に係るメタンの製造方法を反応熱が100 kJ/mol以下の吸熱反応とすることができるため、反応熱を補うための電気、燃料、スチーム等の使用量が削減でき、それらの製造にかかる二酸化炭素排出量を抑えることができる。

[0017] 一態様において、前記原料ガスは、上記式 (I I I) に示す反応を促進させる観点から、さらに水素を含む。前記原料ガスが水素を含む場合、前記原料ガス中の二酸化炭素に対する水素のモル比は、好ましくは0.0001以上10.0以下であり、より好ましくは0.0001以上5.0以下である。本態様において、前記メタンを製造することでは、前記原料ガスから水素を同時に製造してもよい。さらに、本態様では、前記原料ガスに含まれる

水素が、前記メタンを製造することにおいて製造した水素を含む流をリサイクルしたものであってもよい。

[0018] 前記原料ガスに含まれる水素は、前記メタンを製造することに含まれる水素を回収し、前記ガスへリサイクルしたものであってもよい。前記メタンを製造することに含まれる水素の回収方法としては、例えば、膜分離による水素の分離、圧力スイング吸着（PSA）による水素の分離等が挙げられる。

[0019] 前記原料ガスは、炭酸アンモニウムを熱分解させて得たガスを含んでいてもよい。前記炭酸アンモニウムは、好ましくは、アンモニアを含む水溶液に、二酸化炭素を含むガスを接触させて得たものである。具体的には、例えば、市販の28%アンモニア水溶液75mLに液化炭酸ガスボンベより得た二酸化炭素ガスをフローメータ値100mL／分で2時間吸収させる。2時間後の溶液のpHは、8～9である。その溶液を冷蔵庫（4℃）で24h静置させると、晶析物が確認され、5.2gの炭酸アンモニウム固体を得ることができる。また、前記二酸化炭素を含むガスは、空気であってもよいし、発電所、工場、製鉄所、化学プラント、廃棄物処理施設またはバイオマス施設からの排気ガスであってもよい。

[0020] 前記メタンを製造することにおける反応温度は、優れた反応効率でメタンを製造する観点から、好ましくは300℃以上550℃以下であり、より好ましくは350℃以上550℃以下であり、さらに好ましくは400℃以上550℃以下である。

[0021] 前記メタンを製造することにおける反応圧力は、優れた反応効率でメタンを製造する観点から、好ましくは0MPa-G以上0.9MPa-G以下であり、より好ましくは0.2MPa-G以上0.9MPa-G以下であり、さらに好ましくは0.4MPa-G以上0.9MPa-G以下である。

[0022] 一態様において、前記メタンを製造することは、反応器を用いて行われる。該反応器は、好ましくは、外部熱交換方式の固定床反応器、断熱固定床反応器、流動床反応器、疑似移動床反応器、ライザー式流動床反応器、および、ラジアルフロー型固定床反応器からなる群から選択される少なくとも1

つであり、より好ましくは、断熱固定床反応器である。反応器は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0023] 本実施形態に係るメタンの製造方法は、担体と遷移金属とを含有する触媒の存在下で行われる。

[0024] 担体は、遷移金属を担持させるものである。担体は、好ましくは、チタニア (TiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、炭化ケイ素 (SiC)、炭素 (C)、窒化炭素 (C_3N_4)、ジルコニア (ZrO_2)、シリカ (SiO_2)、酸化セリウム (CeO_2)、および、酸化ニオブ (NbO 、 Nb_2O_5) からなる群から選択される少なくとも1つの担体であり、より好ましくは、チタニア、アルミナ、炭化ケイ素、炭素、および、酸化セリウムからなる群から選択される少なくとも1つの担体であり、さらに好ましくは、炭素の担体である。担体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0025] 炭素の担体としては、例えば、活性炭、カーボンブラック、グラフェン、グラファイト、アセチレンブラック、メソポーラスカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン等が挙げられる。なお、炭素の担体には、不純物として、硫黄が含まれていてもよい。炭素の担体に含まれる硫黄の含有量は、本開示の効果を阻害しないよう、好ましくは1.8質量%以下であり、より好ましくは1.0質量%以下である。

[0026] 炭素の担体としては、市販品を用いてもよい。該市販品としては、例えば、S I C A T社製mesoC+TM、大阪ガスケミカル社製粒状白鷺（登録商標）WH2C等が挙げられる。

[0027] 担体は、優れた反応効率でメタンを製造する観点から、好ましくは、平均細孔径が2nm以上100nm以下の細孔を有し、より好ましくは、平均細孔径が3nm以上50nm以下の細孔を有し、さらに好ましくは、平均細孔径が3.5nm以上15nm以下の細孔を有する。

[0028] 担体の比表面積は、優れた反応効率でメタンを製造する観点から、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0029] 担体の平均細孔径（ D ，単位：nm）および比表面積（ A ，単位： m^2/g ）は、担体を、 120°C で8時間、真空脱気した後、マイクロトラック・ベル社製のBELSORP-Maxを用いて77Kで窒素吸脱着等温線測定を行い、BET多点法および下記式（1）からそれぞれ求めることができる。

$$D = 4 V_p / (A \times 1000) \quad \dots (1)$$

[0030] ここで、上記式（1）中の V_p は、相対圧（ P/P_0 ）0.99までの全細孔容積（ cm^3/g ）を表し、下記式（2）から算出することができる。

$$V_p = (V / 22414) \times M_g / \rho_g \quad \dots (2)$$

[0031] なお、上記式（2）中、 V は相対圧（ P/P_0 ）0.99の窒素の吸着量（ cm^3/g ）、 M_g は窒素の分子量（ 28.013 g/mol ）、 ρ_g は窒素の液密度（ 0.808 g/cm^3 ）を表す。

[0032] 担体の含有量は、優れた反応効率でメタンを製造する観点から、触媒全体に対して、好ましくは、70質量%以上99質量%以下であり、より好ましくは、80質量%以上98質量%以下である。

[0033] 担体の形状および大きさは、特に限定されるものではなく、反応器の種類、大きさ、操作条件等に応じて、適宜選択することができる。担体の形状としては、例えば、顆粒状、球形状、円柱状、トリローブ状、テトラローブ状、リング状、ハニカム状等が挙げられる。担体の大きさは、例えば、担体が顆粒状または球形状である場合、平均粒径を0.5 mm以上10 mm以下とすることができる。また、担体の大きさは、例えば、担体が円柱状、トリローブ状、テトラローブ状、または、リング状である場合、断面の平均直径または1辺の平均長さを0.5 mm以上10 mm以下とし、平均長さを1.0 mm以上20 mm以下とすることができる。

[0034] 遷移金属としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、鉄、コバルト、ニッケル等が挙げられる。これらの中でも、遷移金属は、優れた反応効率でメタンを製造する観点から、好ましくは、ルテニウム、または、ニッケルであ

り、より好ましくは、ルテニウムである。遷移金属は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0035] 遷移金属は、硝酸塩、炭酸塩、塩化物等の塩由来であってもよい。一態様として、ルテニウムは、硝酸ニトロシルルテニウム、塩化ルテニウム、ルテニウムカルボニル、ルテニウム酸カリウム、および、塩化ルテニウム酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1つのルテニウム化合物由来であってもよい。これらの中でも、ルテニウムは、好ましくは、塩化ルテニウム、および、硝酸ニトロシルルテニウム由来であり、より好ましくは、硝酸ニトロシルルテニウム由来である。

[0036] 遷移金属は、単体として触媒に含有されていてもよいし、酸化物、窒化物、リン化物、炭化物等として触媒に含有されていてもよい。遷移金属が酸化物として触媒に含有されている場合、その酸化物としては、例えば、酸化ルテニウム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル等が挙げられる。

[0037] 遷移金属の含有量は、優れた反応効率でメタンを製造する観点から、触媒全体に対して、好ましくは、1質量%以上30質量%以下であり、より好ましくは、2質量%以上20質量%以下である。

[0038] 触媒は、反応を促進する観点から、さらに、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含有してもよい。アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物としては、例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0039] 一態様として、触媒が、酸化ルテニウムおよび酸化バリウムを含有する場合、ルテニウムに対するバリウムのモル比は、好ましくは0.1以上3以下であり、より好ましくは0.2以上2以下である。

[0040] 触媒は、一般的な、遷移金属を担体に担持させる方法を用いて作製することができる。例えば、遷移金属を含む溶液に担体を含浸させた後、乾燥させ

て焼成する含浸法を用いることができる。より詳しくは、例えば、以下の方法で作製することができる。

[0041] (触媒前駆体の作製)

まず、触媒原料である遷移金属を含む溶液に、インシピエントウェットネス法により担体を含浸させた後、乾燥させる。そして、得られた固体を、電气管状炉を用いて窒素流通化で加熱することにより、遷移金属が担持された触媒前駆体を得ることができる。さらに、該触媒前駆体に、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含む溶液を含浸させた後、乾燥させる。そして、得られた固体を、電气管状炉を用いて窒素流通化で加熱することにより、遷移金属に加えて、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物からなる群から選択される少なくとも一種が触媒前駆体を得ることができる。

[0042] (触媒の作製)

得られた触媒前駆体を、電气管状炉を用いて水素を含むガスの流通化で加熱することにより、触媒を得ることができる。

[0043] このようにして得られた触媒は、例えば、平均粒径が0.5 mm以上20 mm以下の球状、円柱状等に成型された成型体とすることができる。なお、平均粒径とは、成型体が球状である場合は、その平均直径を意味し、成型体が円柱状である場合は、その平均直径および平均長さを意味する。

[0044] 本開示は、以下の態様を含む。

[1] 担体と遷移金属とを含有する触媒の存在下、アンモニアと二酸化炭素とを含む原料ガスからメタンを製造することを含む、メタンの製造方法。

[2] 前記原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比が、3.0以上5.4以下である、[1]に記載のメタンの製造方法。

[3] 前記原料ガスが、さらに水素を含む、[1]または[2]に記載のメタンの製造方法。

[4] 前記メタンを製造することでは、前記原料ガスから水素を同時に製造する、[2]に記載のメタンの製造方法。

〔５〕前記原料ガスに含まれる水素が、前記メタンを製造することに含まれる水素を回収し、前記原料ガスへリサイクルしたものである〔３〕に記載のメタンの製造方法。

〔６〕前記原料ガスに含まれる水素が、前記メタンを製造することにおいて製造した水素を含む流をリサイクルしたものである、〔４〕に記載のメタンの製造方法。

〔７〕前記メタンを製造することにおける反応温度が、 300°C 以上 550°C 以下である、〔１〕～〔６〕のいずれか一つに記載のメタンの製造方法。

〔８〕前記メタンを製造することにおける反応圧力が、 $0\text{ MPa} - \text{G}$ 以上 $0.9\text{ MPa} - \text{G}$ 以下である、〔１〕～〔７〕のいずれか一つに記載のメタンの製造方法。

〔９〕前記担体が、チタニア、アルミナ、炭化ケイ素、炭素、ジルコニア、シリカ、酸化セリウム、および、酸化ニオブからなる群から選択される少なくとも１つの担体である、〔１〕～〔８〕のいずれか一つに記載のメタンの製造方法。

〔１０〕前記担体は、平均細孔直径が 2 nm 以上 100 nm 以下の細孔を有する、〔９〕に記載のメタンの製造方法。

〔１１〕前記遷移金属がルテニウムである、〔２〕に記載のメタンの製造方法。

〔１２〕前記遷移金属がルテニウムである、〔３〕に記載のメタンの製造方法。

〔１３〕前記遷移金属がルテニウムである、〔９〕に記載のメタンの製造方法。

〔１４〕前記メタンを製造することが反応器を用いて行われ、該反応器が、外部熱交換方式の固定床反応器、断熱固定床反応器、流動床反応器、疑似移動床反応器、ライザー式流動床反応器、および、ラジアルフロー型固定床反応器からなる群から選択される少なくとも１つである、〔１〕～〔１３〕のいずれか一つに記載のメタンの製造方法。

〔15〕前記原料ガスが、炭酸アンモニウムを熱分解させて得たガスを含む、〔1〕～〔14〕のいずれか一つに記載のメタンの製造方法。

〔16〕前記炭酸アンモニウムが、アンモニアを含む水溶液に、二酸化炭素を含むガスを接触させて得たものである、〔15〕に記載のメタンの製造方法。

〔17〕前記二酸化炭素を含むガスが空気である、〔16〕に記載のメタンの製造方法。

〔18〕前記二酸化炭素を含むガスが発電所、工場、製鉄所、化学プラント、廃棄物処理施設またはバイオマス施設からの排気ガスである、〔16〕に記載のメタンの製造方法。

実施例

[0045] 以下、実施例および比較例を用いて本開示をさらに具体的に説明するが、本開示は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「％」は、別に断らない限り、質量基準である。また、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温および常圧の条件において行った。

[0046] 〔製造例1〕

＜触媒前駆体の作製＞

炭素（C）担体 i（S I C A T 社製 m e s o C + TM、断面が 1.6 mm、長さが 2 mm のトリローブ構造のペレット状、比表面積（A）：293 m²/g、平均細孔直径（D）：5.0 nm）を使用した。担体 i の比表面積（A）および平均細孔直径（D）は、担体 i を、120℃で8時間、真空脱気した後、マイクロトラック・ベル社製の B E L S O R P - M a x を用いて 77 K で窒素吸脱着等温線測定を行い、B E T 多点法および下記式（1）からそれぞれ求めた。

$$D = 4 V_p / (A \times 1000) \quad \cdots (1)$$

[0047] ここで、上記式（1）中の V_p は、相対圧（ P/P_0 ）0.99 までの全細孔容積（cm³/g）を表し、下記式（2）から算出した。

$$V_p = (V / 22414) \times M_g / \rho_g \quad \dots (2)$$

[0048] なお、上記式(2)中、 V は相対圧(P/P_0)0.99の窒素の吸着量(cm^3/g)、 M_g は窒素の分子量(28.013 g/mol)、 ρ_g は窒素の液密度(0.808 g/cm^3)を表す。

[0049] まず、硝酸ニトロシルルテニウム硝酸水溶液：2.6 g (フルヤ金属社製、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$ 、 Ru 含有量：19質量%)に、イオン交換水：5.2 gを加えて良く混合させた。得られた溶液を、インシピエントウェットネス法により、担体 i ：10 gに含浸させた後、空気雰囲気下、室温(約25℃)で一晩風乾した。得られた固体を、内温測定用のさや管を具備した内径24 mm石英製ガラス管に充填した後、電気管状炉を用いて、 100 cm^3 (0℃、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$)／分の窒素流通下、内温400℃まで1時間で昇温し、次いで、同温度で3時間保持することで、触媒前駆体 $i-1$ (6.6 wt % RuO_2/C)(RuO_2 担持量は、担体 i を100とした際の外数)を10 g得た。

[0050] 硝酸バリウム：1.9 g (富士フィルム和光純薬社製、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)を、80℃に加温したイオン交換水：10 gに加え溶解させた。得られた80℃に加温した溶液に触媒前駆体 $i-1$ ：10 gを加えて、触媒前駆体 $i-1$ に硝酸バリウム水溶液を含浸させた。続いて、80℃で、9～20 mm Hgに減圧し、1時間、減圧乾燥した。得られた固体を、内温測定用のさや管を具備した内径24 mm石英製ガラス管に充填した後、電気管状炉を用いて、 100 cm^3 (0℃、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$)／分の窒素流通下、内温500℃まで1時間で昇温し、次いで、同温度で1時間保持することで、触媒前駆体 $i-2$ (11 wt % $\text{BaO}/6.6\text{ wt \% RuO}_2/\text{C}$)(BaO と RuO_2 の担持量は、それぞれ担体 i を100とした際の外数)を得た。ルテニウムに対するバリウムのモル比は、1.5であった。

[0051] <触媒の作製>

触媒前駆体 i-2 : 0.24 g を、内温測定用の外径 4 mm のさや管を具備した内径 8 mm 石英製ガラス管に充填した後、電气管状炉を用いて、 5 cm^3 (0°C 、 $0.1013 \text{ MPa (absolute)}$) / 分の水素および 95 cm^3 (0°C 、 $0.1013 \text{ MPa (absolute)}$) / 分のヘリウム流通下、内温 400°C まで昇温し、次いで、同温度で 1 時間保持することで、触媒 i ($11 \text{ wt\% BaO} / 5.0 \text{ wt\% Ru} / \text{C}$) (BaO と Ru の担持量は、担体 i を 100 とした際の外数) を得た。触媒 i は、 100 cm^3 (0°C 、 $0.1013 \text{ MPa (absolute)}$) / 分のヘリウム流通下、 158°C まで冷却し、そのままメタンの生成反応に使用した。

[0052] <メタンの生成反応>

(質量分析計でのガス分析)

ガス流量計を用いて、ヘリウムガスを 100 cm^3 (0°C 、 $0.1013 \text{ MPa (absolute)}$) / 分で流通させた。ヘリウムガスをインライン質量分析計 (マイクロトラック・ベル社製、BELMASS) に導入し、 $m/z = 2, 15, 16, 18, 28, 44$ のイオン強度をリアルタイムで計測した。流通開始から 108 分後の各イオン強度をベースライン強度として記録した。

[0053] (原料ガスの調製と質量分析計でのガス分析)

ガス流量計を用いて、アンモニアガスを 3.2 cm^3 (0°C 、 $0.1013 \text{ MPa (absolute)}$) / 分、二酸化炭素ガスを 0.90 cm^3 (0°C 、 $0.1013 \text{ MPa (absolute)}$) / 分、ヘリウムガスを 96 cm^3 (0°C 、 $0.1013 \text{ MPa (absolute)}$) / 分でそれぞれ流通させた (全ガス流量は 100 cm^3 (0°C 、 $0.1013 \text{ MPa (absolute)}$) / 分)。原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比は、3.6 であった。原料ガスをインライン質量分析計 (マイクロトラック・ベル社製、BELMASS) に導入し、 $m/z = 2, 15, 16, 18,$

28、44のイオン強度をリアルタイムで計測した。原料ガスの流通開始から30分後の各イオン強度を原料ガス強度として記録した。

[0054] (メタンの生成反応1)

前記石英製ガラス管に充填された触媒 i を、電気管状炉を用いて、内温 158℃に保持し、前記原料ガスを前記石英製ガラス管に導入して、メタンの生成反応1を行った。原料ガスの流通量と触媒充填層の空塔基準での断面積とから、計算で求めたガス線速は、0℃、0.1013MPa (absolute) で、4.4cm/秒だった。前記石英製ガラス管から排出された反応後ガスをインライン質量分析計 (マイクロトラック・ベル社製、BELM ASS) に導入し、 $m/z = 2, 15, 16, 18, 28, 44$ のイオン強度をリアルタイムで計測した。46分後の各イオン強度を「反応1 (158℃)」強度として表1に記載した。

[0055] (メタンの生成反応2)

メタンの生成反応1に引き続き、電気管状炉を5℃/分で昇温し、触媒 i を内温 209℃に保持してメタンの生成反応2を行った。58分後の各イオン強度を「反応2 (209℃)」強度として表1に記載した。

[0056] (メタンの生成反応3)

メタンの生成反応2に引き続き、電気管状炉を5℃/分で昇温し、触媒 i を内温 260℃に保持してメタンの生成反応3を行った。52分後の各イオン強度を「反応3 (260℃)」強度として表1に記載した。

[0057] (メタンの生成反応4)

メタンの生成反応3に引き続き、電気管状炉を5℃/分で昇温し、触媒 i を内温 311℃に保持してメタンの生成反応4を行った。57分後の各イオン強度を「反応4 (311℃)」強度として表1に記載した。

[0058] (メタンの生成反応5)

メタンの生成反応4に引き続き、電気管状炉を5℃/分で昇温し、触媒 i を内温 361℃に保持してメタンの生成反応5を行った。55分後の各イオン強度を「反応5 (361℃)」強度として表1に記載した。

[0059] (メタンの生成反応6)

メタンの生成反応5に引き続き、電气管状炉を5℃/分で昇温し、触媒iを内温411℃に保持してメタンの生成反応6を行った。58分後の各イオン強度を「反応6(411℃)」強度として表1に記載した。

[0060] メタンの生成反応1～6において、質量分析計で計測した各イオンのマスキログラムを図1に示す。

[0061] [表1]

m/z	2	15	16	18	28	44
ベースライン	3.6	0.15	0.28	1.9	0.76	0.43
原料ガス	3.7	2.40	9.8	2.3	0.97	4.2
反応1(158℃)	3.8	2.30	10	2.5	0.97	4.3
反応2(209℃)	4.3	2.20	10	2.5	0.98	4.3
反応3(260℃)	6.8	2.20	10	2.5	1.1	4.3
反応4(311℃)	16	2.20	9.6	2.6	1.3	4.1
反応5(361℃)	66	2.00	8.5	3.2	2.6	3.7
反応6(411℃)	200	1.60	3.6	5.8	6.1	2.5

*各イオン強度の単位は、 $\times 10^{-12}$ A (アンペア) である。

[0062] (二酸化炭素転化率の算出)

質量分析計で記録したm/z = 44の各段階でのイオン強度の値から、下記式(3)を用いて二酸化炭素転化率を算出した。

[0063] 二酸化炭素転化率(%) = 《1 - [(「反応O(△△△℃)」 - 「ベースライン」) / (「原料ガス」 - 「ベースライン」)]》 × 100 …… (3)

[0064] なお、反応O(△△△℃)のOの中には1～6の数字が、△△△の中にはそれぞれ対応する内温の数字が入る。

[0065] (アンモニア転化率の算出)

質量分析計で記録したm/z = 16の各段階でのイオン強度の値から、下記式(4)を用いてアンモニア転化率を算出した。

[0066] アンモニア転化率 (%) = 《1 - [(「反応○ (△△△℃)」 - 「ベースライン」)] / (「原料ガス」 - 「ベースライン」)] 》 × 100 . . .

(4)

[0067] なお、反応○ (△△△℃) の○の中には1～6の数字が、△△△の中にはそれぞれ対応する内温の数字が入る。

[0068] (メタン生成速度の算出)

下記式 (111) に示すメタンの生成反応式から、選択率100%として、下記式 (5) を用いてメタン生成速度を算出した。

[0069] $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 164.7 \text{ kJ/mol}$. . . (111)

[0070] メタン生成速度 (mmol/分) = 二酸化炭素ガス流通量 (cm³/分) × 二酸化炭素転化率 / 100 / 22.4 . . . (5)

[0071] (水素生成速度の算出)

下記式 (11) に示す水素の生成反応式、および、上記式 (111) に示すメタン生成反応式から、選択率100%として、下記式 (6) を用いて水素生成速度を算出した。

[0072] $\text{NH}_3 \rightarrow 1.5 \text{H}_2 + 0.5 \text{N}_2 - 45.9 \text{ kJ/mol}$. . . (11)

[0073] 水素生成速度 (mmol/分) = アンモニアガス流通量 (cm³/分) × アンモニア転化率 / 100 / 22.4 × 1.5 - メタン生成速度 × 4 . . . (6)

[0074] 算出した二酸化炭素転化率、アンモニア転化率、メタン生成速度、および、水素生成速度を表2に示す。なお、計算値が負の値となった場合は、0と記載した。なお、メタンおよび水素の生成は、m/z = 15および2のイオン強度変化からも明らかである。m/z = 15はアンモニア由来のフラグメントが重なるため単純に増加する訳ではないが、例えば、反応5 (361℃) から反応6 (411℃) で、アンモニアを表すm/z = 16のイオン強度が、 $8.5 \times 10^{-12} \text{ A}$ から $3.6 \times 10^{-12} \text{ A}$ まで0.42倍に減少しているのに対して、メタンとアンモニア由来のフラグメントを表すm/z = 1

5のイオン強度は、 2.0×10^{-12} Aから 1.6×10^{-12} Aの0.80倍の減少に留まっている。

[0075] [表2]

	二酸化炭素 転化率 (%)	アンモニア 転化率 (%)	メタン生成速度 (mmol/分)	水素生成速度 (mmol/分)
反応1 (158°C)	0	0	0	0
反応2 (209°C)	0	0	0	0
反応3 (260°C)	0	0	0	0
反応4 (311°C)	3	2	0.0012	0
反応5 (361°C)	13	14	0.0052	0.0091
反応6 (411°C)	45	65	0.018	0.021

[0076] 上記式(11)および(111)を用いて、原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比を変化させた場合のメタン1mol生成時の反応熱の計算値を表3に示す。

[0077] [表3]

	原料ガス中の 二酸化炭素に対する アンモニアのモル比	反応熱 (kJ/mol)
試験例1	3.6	0.18
試験例2	3.0	27
試験例3	5.4	-83
試験例4	2.7	42
試験例5	6.0	-110

[0078] 表2および表3から明らかなように、本開示に係るメタンの製造方法は、担体と遷移金属とを含有する触媒の存在下、アンモニアと二酸化炭素とを含む原料ガスから、優れた反応効率でメタンを製造することができる。特に、原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比が3.0以上5.4以下である試験例1～3は、反応熱が30kJ/mol以下の発熱反応、また

は、反応熱が 100 kJ/mol 以下の吸熱反応となり、より優れた反応効率でメタンを製造することができる。

[0079] [製造例2]

<触媒前駆体の作製>

ルチル結晶形の二酸化チタン〔堺化学工業株式会社製、STR-60R、100%ルチル結晶形〕50質量部と α -アルミナ〔住友化学株式会社製、AES-12〕50質量部とを混合し、次いでこの混合物100質量部に対し、二酸化チタンゾル〔堺化学工業株式会社製、CSB、二酸化チタンゾル中の二酸化チタン含有量39質量%、二酸化チタンは100%アナターゼ結晶形〕12.8質量部を純水で希釈し、混練した。この混練物を直径1.5 mmの円柱状に押し出し、乾燥した後、長さ2~4 mm程度に破碎した。得られた成型体を空气中、 $650\sim 680^{\circ}\text{C}$ で3時間焼成し、二酸化チタンと α -アルミナの混合物からなる担体*ii*を得た。この担体*ii*に、市販の塩化ルテニウム水和物の水溶液を含浸し、乾燥した後、空气中、 250°C で2時間焼成することにより、酸化ルテニウムが4質量%の担持率で上記担体に担持されてなる触媒前駆体*ii-1*を得た。

[0080] <触媒の作製>

触媒前駆体*ii-1*を粉碎し、 $75\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ に篩分けした後、2.8 gを測り取り、内温測定用の外径3 mmのさや管を具備した内径7.5 mm SUS製反応管に充填した。電氣管状炉を用いて、 $110\text{ cm}^3(0^{\circ}\text{C}, 0.1013\text{ MPa (absolute)})/\text{分}$ のヘリウム流通下、内温 500°C まで昇温し、同温度で1時間保持後、内温 400°C まで降温させ、 $5\text{ cm}^3(0^{\circ}\text{C}, 0.1013\text{ MPa (absolute)})/\text{分}$ の水素および $110\text{ cm}^3(0^{\circ}\text{C}, 0.1013\text{ MPa (absolute)})/\text{分}$ のヘリウム流通下、1時間保持することで、触媒*ii*を得た。触媒*ii*は、 $100\text{ cm}^3(0^{\circ}\text{C}, 0.1013\text{ MPa (absolute)})/\text{分}$ のヘリウム流通下、内温 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、そのままメタンの生成反応に使用した。

[0081] <メタンの生成反応>

(インラインガスクロマトグラフィーでのガス分析)

前記SUS製反応管から排出された反応後ガスをインラインガスクロマトグラフィー (GLサイエンス株式会社、Agilent 990マイクロGC) に導入し、反応ガスの分析を実施した。分析の条件は下記に示す通りである。

キャリアガス：ヘリウム

インジェクション温度：100℃

使用カラム：COX UM 1m×0.8mmID ST

カラム温度：100℃

圧力：170kPa

[0082] (検量線の作成)

排出ガス中の組成割合を算出するため、下記の手順で検量線を作成した。ガス流量計を用いて、メタン (16%) + 窒素 (84%) 混合ガスを0~75 cm³ (0℃、0.1013MPa (absolute)) /分、二酸化炭素ガスを0~15 cm³ (0℃、0.1013MPa (absolute)) /分、ヘリウムガスを11~95 cm³ (0℃、0.1013MPa (absolute)) /分、水素ガスを0~53 cm³ (0℃、0.1013MPa (absolute)) /分の範囲で、触媒を充填していないSUS製反応管に、混合させた原料ガス流通させ、ガス分析を実施した。得られたGCチャートから、各成分のピーク位置を確認し、以下のR. T. (リテンションタイム) 間の面積値を記録し、GC面積値対気体の体積百分率の検量線を作成した。水素：14.1~21.1s、窒素：30.0~38.5s、メタン：73.3~100.0s、二酸化炭素：146.4~183.1s。

[0083] (メタンの生成反応7)

前記SUS製反応管に充填された触媒iiに、ヘリウムガスを115 cm³ (0℃、0.1013MPa (absolute)) /分で流通させながら、電気管状炉を用いて、内温400℃まで昇温させた。400℃に到達

後、ガス流量計を用いて、アンモニアガス 40 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分、二酸化炭素ガス 15 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分、ヘリウムガスを 60 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分で原料ガス流通させ（原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比は2.7）、流通1 h後の排出ガスの分析を行い、得られたGCの面積値を記録した。

[0084] (メタンの生成反応8)

メタンの生成反応7に引き続き、ガス流量計を用いて、アンモニアガス 40 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分、二酸化炭素ガス 15 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分、水素ガス 7.5 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分、ヘリウムガスを 52.5 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分で原料ガス流通させ（原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比は2.7）、流通1 h後の排出ガスの分析を行い、得られたGCの面積値を記録した。

[0085] (メタンの生成反応9)

メタンの生成反応8に引き続き、ガス流量計を用いて、アンモニアガス 40 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分、二酸化炭素ガス 15 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分、水素ガス 15 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分、ヘリウムガスを 45 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分で原料ガス流通させ（原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比は2.7）、流通1 h後の排出ガスの分析を行い、得られたGCの面積値を記録した。

[0086] (メタンの生成反応10)

メタンの生成反応9に引き続き、ガス流量計を用いて、アンモニアガス 40 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) / 分、二酸化炭

素ガス15cm³（0℃、0.1013MPa（absolute））／分、
水素ガス30cm³（0℃、0.1013MPa（absolute））／
分、ヘリウムガスを30cm³（0℃、0.1013MPa（absolute））／分で原料ガス流通させ（原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比は2.7）、流通1h後の排出ガスの分析を行い、得られたGCの面積値を記録した。

[0087] メタンの生成反応7～10におけるガス流量、および、窒素とメタンの生成率（％）を表4に示す。なお、表4において、NH₃はアンモニア、CO₂は二酸化炭素、H₂は水素、Heはヘリウム、N₂は窒素、CH₄はメタンである。

[0088] 表4記載の生成率はそれぞれ下記の式より算出した。

CH₄（％）＝検量線より求めたCH₄体積％／導入したCO₂が全量CH₄に変化した場合のCH₄理論体積％×100

N₂（％）＝検量線より得られたN₂体積％／導入したNH₃が全量N₂とH₂に分解した場合のN₂理論体積％×100

[0089] [表4]

	流量（cm ³ ／分）				生成率(%)	
	NH ₃	CO ₂	H ₂	He	N ₂	CH ₄
反応7	40	15	0	60	43	34
反応8	40	15	7.5	52.5	45	53
反応9	40	15	15	45	50	77
反応10	40	15	30	30	54	>99

[0090] 表4から明らかなように、原料ガスが、アンモニアと二酸化炭素に加えて水素を含むことで、より効率的にメタンを製造することができる。原料ガスが水素を含むことによるメタン製造効率の向上は、原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比が3.0未満である場合に特に有効である。本反応において、担体を有し遷移金属を含有する触媒の存在下、アンモニアと二酸化炭素を含むガスからメタンおよび水素を製造することができる。メタ

ンを主で製造したい場合には、生成した水素を原料ガスにリサイクルすることにより、メタンの生成効率を上げることができる。

[0091] [製造例3]

＜炭素アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) からのメタン生成反応＞
(触媒の作製)

触媒の作製方法は製造例2に記載の通りである。反応に使用した触媒量は1.6gであり、反応には、外径3mmのさや管を具備した内径12mm石英製ガラス反応管を用いた。

[0092] ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液の作製)

反応に用いた $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液は市販の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を用いて調製した。

[0093] (メタンの生成反応11)

前記石英製ガラス反応管に充填された触媒を、電気管状炉を用いて、ヘリウムガスを 115 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) /分で電気炉内温 400°C まで昇温させた。 400°C に到達後、16.7質量% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液を 1 mL /分で反応管内上部に送液、上部に設置したウールに水溶液を染み込ませた。また、ガス流量計を用いて、水素ガス 15 cm^3 (0°C 、 $0.1013\text{ MPa (absolute)}$) /分を反応管上部より流通させた。気化した $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 成分と水素ガスが反応管上部で合流・同伴し、触媒層に接触させた(原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比は2.0)。流通1h後の排出ガスの分析を行い、得られたGCの面積値を記録した。

[0094] 得られたGCチャート上から、メタンのピークが確認され、製造例2と同じ評価方法でメタンの生成率を確認した。そして、メタンの生成率が、28.5%であることが確認された。よって、原料ガスが、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の熱分解から得たガス由来であっても、メタンを製造できることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 担体と遷移金属とを含有する触媒の存在下、アンモニアと二酸化炭素とを含む原料ガスからメタンを製造することを含む、メタンの製造方法。
- [請求項2] 前記原料ガス中の二酸化炭素に対するアンモニアのモル比が、3.0以上5.4以下である、請求項1に記載のメタンの製造方法。
- [請求項3] 前記原料ガスが、さらに水素を含む、請求項1または2に記載のメタンの製造方法。
- [請求項4] 前記メタンを製造することでは、前記原料ガスから水素を同時に製造する、請求項2に記載のメタンの製造方法。
- [請求項5] 前記原料ガスに含まれる水素が、前記メタンを製造することに含まれる水素を回収し、前記原料ガスへリサイクルしたものである、請求項3に記載のメタンの製造方法。
- [請求項6] 前記原料ガスに含まれる水素が、前記メタンを製造することにおいて製造した水素を含む流をリサイクルしたものである、請求項4に記載のメタンの製造方法。
- [請求項7] 前記メタンを製造することにおける反応温度が、300℃以上550℃以下である、請求項1または2に記載のメタンの製造方法。
- [請求項8] 前記メタンを製造することにおける反応圧力が、0MPa～G以上0.9MPa～G以下である、請求項1または2に記載のメタンの製造方法。
- [請求項9] 前記担体が、チタニア、アルミナ、炭化ケイ素、炭素、ジルコニア、シリカ、酸化セリウム、および、酸化ニオブからなる群から選択される少なくとも1つの担体である、請求項1または2に記載のメタンの製造方法。

- [請求項10] 前記担体は、平均細孔直径が2 nm以上100 nm以下の細孔を有する、請求項9に記載のメタンの製造方法。
- [請求項11] 前記遷移金属がルテニウムである、請求項2に記載のメタンの製造方法。
- [請求項12] 前記遷移金属がルテニウムである、請求項3に記載のメタンの製造方法。
- [請求項13] 前記遷移金属がルテニウムである、請求項9に記載のメタンの製造方法。
- [請求項14] 前記メタンを製造することが反応器を用いて行われ、該反応器が、外部熱交換方式の固定床反応器、断熱固定床反応器、流動床反応器、疑似移動床反応器、ライザー式流動床反応器、および、ラジアルフロー型固定床反応器からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1または2に記載のメタンの製造方法。
- [請求項15] 前記原料ガスが、炭酸アンモニウムを熱分解させて得たガスを含む、請求項1に記載のメタンの製造方法。
- [請求項16] 前記炭酸アンモニウムが、アンモニアを含む水溶液に、二酸化炭素を含むガスを接触させて得たものである、請求項15に記載のメタンの製造方法。
- [請求項17] 前記二酸化炭素を含むガスが空気である、請求項16に記載のメタンの製造方法。
- [請求項18] 前記二酸化炭素を含むガスが発電所、工場、製鉄所、化学プラント、廃棄物処理施設またはバイオマス施設からの排気ガスである、請求項16に記載のメタンの製造方法。