

(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6月9日(09.06.2022)



(10) 国際公開番号

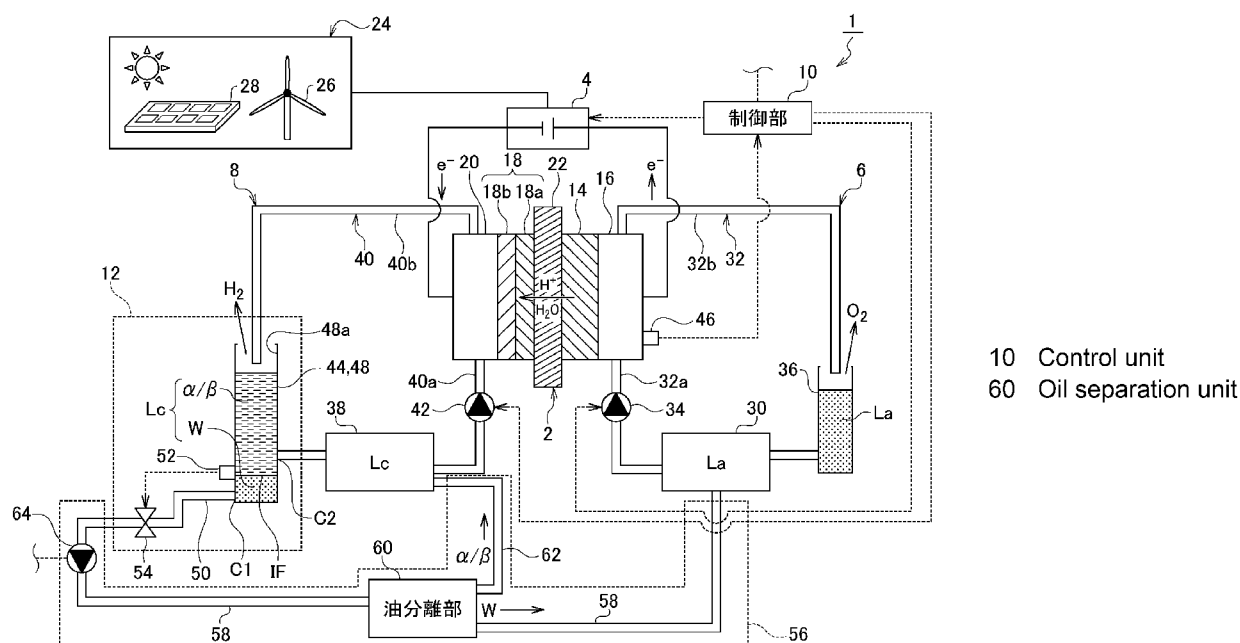
WO 2022/118932 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 3/25 (2021.01) C25B 9/00 (2021.01)
(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044347
(22) 国際出願日: 2021年12月2日(02.12.2021)
(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 2020-201823 2020年12月4日(04.12.2020) JP
(71) 出願人: E N E O S 株式会社 (ENEOS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小 林 篤 司 (KOBAYASHI Atsushi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 三好 康太(MIYOSHI Kota); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 永塚 智三(NAGATSUKA Tomomi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 高村 徹(TAKAMURA Toru); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 松岡 孝司(MATSUOKA Koji); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: ORGANIC HYDRIDE PRODUCTION APPARATUS AND METHOD FOR REUSING PRODUCED WATER

(54) 発明の名称: 有機ハイドライド製造装置および随伴水の再利用方法



(57) Abstract: An organic hydride production apparatus 1 comprises: an electrolysis tank 2 having an anode electrode 14 for oxidizing water in an anolyte La to generate protons, a cathode electrode 18 for hydrating a substance α to be hydrated in the cathode liquid Lc with protons to generate an organic hydride β , and a diaphragm 22 positioned between the anode electrode 14 and the cathode electrode 18, the diaphragm 22 moving protons together with produced water W from the anode electrode side 14 to the cathode electrode side 18; an anolyte supply part 6 for supplying the anolyte La to the anode electrode 14; a water separation unit 12 for separating the produced water W from a catholyte Lc sent from the cathode electrode 18; and a water return unit 56 for sending the produced water W separated by the water separation unit 12 to

(74) 代理人：森 下 賢 樹 (MORISHITA Sakaki);
〒1530061 東京都目黒区中目黒 1 - 8 - 1 V
O R T 中目黒 I 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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))

the anolyte supply part 6.

(57) 要約：有機ハイドライド製造装置 1 は、アノード液 L a 中の水を酸化してプロトンを生成するアノード電極 1 4、カソード液 L c 中の被水素化物 α をプロトンで水素化して有機ハイドライド β を生成するカソード電極 1 8、ならびにアノード電極 1 4 およびカソード電極 1 8 の間に配置されてアノード電極 1 4 側からカソード電極 1 8 側に随伴水 W とともにプロトンを移動させる隔膜 2 2 を有する電解槽 2 と、アノード液 L a をアノード電極 1 4 に供給するアノード液供給部 6 と、カソード電極 1 8 から送り出されるカソード液 L c から随伴水 W を分離する水分離部 1 2 と、水分離部 1 2 によって分離された随伴水 W をアノード液供給部 6 に送る水戻し部 5 6 とを備える。

明 細 書

発明の名称：

有機ハイドライド製造装置および随伴水の再利用方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機ハイドライド製造装置および随伴水の再利用方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、水からプロトンを生成するアノード電極と、不飽和結合を有する有機化合物（被水素化物）を水素化するカソード電極と、アノード電極およびカソード電極を隔てる隔膜とを有する電解槽を備えた有機ハイドライド製造装置が知られている（例えば、特許文献1参照）。この有機ハイドライド製造装置では、アノード電極において水の酸化によりプロトンが生成され、このプロトンが隔膜を介してカソード電極側に移動し、カソード電極においてプロトンで被水素化物が水素化されることで、有機ハイドライドが製造される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2012/091128号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述の有機ハイドライド製造装置によれば、プロトンの生成と被水素化物の水素化とを1段階のプロセスで行うことができる。このため、水電解等で水素を製造し、プラント等のリアクタで被水素化物を化学水素化する2段階プロセスで有機ハイドライドを製造する場合に比べて、有機ハイドライドの製造工程を簡略化できる。あるいは有機ハイドライドの製造効率を高めることができる。また、水電解等で水素を製造する場合に必要な水素貯留用の高圧容器を省略できるため、設備コストの大幅な削減が見込まれる。

[0005] 本発明者らは、従来の有機ハイドライド製造装置について鋭意検討を重ねた結果、従来の有機ハイドライド製造装置には、運転効率の向上を図る余地があることを見出した。

[0006] 本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、その目的の1つは、有機ハイドライド製造装置の運転効率の向上を図る技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のある態様は、有機ハイドライド製造装置である。この装置は、アノード液中の水を酸化してプロトンを生成するアノード電極、カソード液中の被水素化物をプロトンで水素化して有機ハイドライドを生成するカソード電極、ならびにアノード電極およびカソード電極の間に配置されてアノード電極側からカソード電極側に随伴水とともにプロトンを移動させる隔膜を有する電解槽と、アノード液をアノード電極に供給するアノード液供給部と、カソード電極から送り出されるカソード液から随伴水を分離する水分離部と、水分離部によって分離された随伴水をアノード液供給部に送る水戻し部と、を備える。

[0008] 本発明の他の態様は、随伴水の再利用方法である。この方法は、アノード液中の水を酸化してプロトンを生成するアノード電極、カソード液中の被水素化物をプロトンで水素化して有機ハイドライドを生成するカソード電極、ならびにアノード電極およびカソード電極の間に配置されてアノード電極側からカソード電極側に随伴水とともにプロトンを移動させる隔膜を有する電解槽における、カソード電極から送り出されるカソード液から随伴水を分離し、分離した随伴水をアノード電極で再利用することを含む。

[0009] 以上の構成要素の任意の組合せ、本開示の表現を方法、装置、システムなどの間で変換したものもまた、本開示の態様として有効である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、有機ハイドライド製造装置の運転効率の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置の模式図である。

[図2]変形例に係る有機ハイドライド製造装置の一部分の模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を好適な実施の形態をもとに図面を参照しながら説明する。

実施の形態は、発明を限定するものではなく例示であって、実施の形態に記述されるすべての特徴やその組み合わせは、必ずしも発明の本質的なものであるとは限らない。各図面に示される同一又は同等の構成要素、部材、処理には、同一の符号を付するものとし、適宜重複した説明は省略する。また、各図に示す各部の縮尺や形状は、説明を容易にするために便宜的に設定されており、特に言及がない限り限定的に解釈されるものではない。また、本明細書または請求項中に「第1」、「第2」等の用語が用いられる場合には、この用語はいかなる順序や重要度を表すものでもなく、ある構成と他の構成とを区別するためのものである。また、各図面において実施の形態を説明する上で重要ではない部材の一部は省略して表示する。

[0013] 図1は、実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置1の模式図である。

有機ハイドライド製造装置1は、電解槽2と、電源4と、アノード液供給部6と、カソード液供給部8と、制御部10と、水分離部12と、水戻し部56とを備える。

[0014] 電解槽2は、被水素化物 α を電気化学還元反応により水素化して、有機ハイドライド β を生成する。電解槽2は、アノード電極14と、アノード室16と、カソード電極18と、カソード室20と、隔膜22とを有する。

[0015] アノード電極14（陽極）は、アノード液La中の水を酸化してプロトン生成する。アノード電極14は、隔膜22の一方の主表面に接するように配置される。アノード電極14は、アノード触媒として例えばイリジウム（Ir）やルテニウム（Ru）、白金（Pt）等の金属、またはこれらの金属酸化物を有する。一例としてのアノード電極14では、アノード触媒は、電子伝導性を有する基材に分散担持またはコーティングされる。基材は、例え

ばチタン (Ti) やステンレス鋼 (SUS) などの金属を主成分とする材料で構成される。また、基材の形態としては、織布や不織布のシート、メッシュ、多孔性の焼結体、発泡成形体 (フォーム)、エキスパンドメタル等が例示される。なお、アノード触媒は、基材にコーティングされて触媒層をなしてもよい。また、アノード電極 14 は、隔膜 22 の主表面にアノード触媒が直接コーティングされて得られてもよい。

[0016] アノード電極 14 は、アノード室 16 に収容される。アノード室 16 におけるアノード電極 14 を除く空間は、アノード液 L a および電極反応で生じる酸素の流路を構成する。

[0017] カソード電極 18 (陰極) は、カソード液 L c 中の被水素化物 α をプロトンで水素化して有機ハイドライド β を生成する。カソード電極 18 は、隔膜 22 の他方の主表面 (アノード電極 14 とは反対側の主表面) に接するように配置される。カソード電極 18 は、触媒層 18 a と、拡散層 18 b とを有する。

[0018] 触媒層 18 a は、隔膜 22 に接するように配置される。触媒層 18 a は、カソード触媒として例えば白金やルテニウム等を有する。また、触媒層 18 a は、カソード触媒を担持する触媒担体を有する。触媒担体は、例えば多孔性カーボン、多孔性金属、多孔性金属酸化物等の電子伝導性材料で構成される。

[0019] 拡散層 18 b は、触媒層 18 a の隔膜 22 とは反対側の面に接するように配置される。拡散層 18 b は、外部から供給される液状の被水素化物 α を触媒層 18 a に均一に拡散させる。また、触媒層 18 a で生成される有機ハイドライド β は、拡散層 18 b を介して触媒層 18 a から排出される。拡散層 18 b は、カーボンや金属等の導電性材料で構成される。また、拡散層 18 b は、繊維あるいは粒子の焼結体、発泡成形体といった多孔体である。拡散層 18 b を構成する材料の具体例としては、カーボンの織布 (カーボクロス)、カーボンの不織布、カーボンペーパー等が挙げられる。

[0020] カソード電極 18 は、カソード室 20 に収容される。カソード室 20 にお

けるカソード電極 18 を除く空間は、被水素化物 α および電極反応で生じる有機ハイドライド β の流路を構成する。

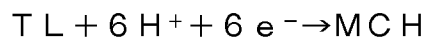
[0021] アノード室 16 およびカソード室 20 は、隔膜 22 によって仕切られる。隔膜 22 は、アノード電極 14 およびカソード電極 18 の間に配置される。一例としての隔膜 22 は、プロトン伝導性を有する固体高分子形電解質膜で構成される。固体高分子形電解質膜は、プロトンが伝導する材料であれば特に限定されないが、例えばナフィオン（登録商標）等の、スルホン酸基を有するフッ素系イオン交換膜が挙げられる。隔膜 22 は、アノード電極 14 側からカソード電極 18 側に水をともないながらプロトンを移動させる。以下では、プロトンとともに移動する水を随伴水 W という。

[0022] 電解槽 2 において、被水素化物 α の一例としてトルエン（TL）を用いた場合に起こる反応は以下の通りである。被水素化物 α としてトルエンを用いた場合、得られる有機ハイドライド β はメチルシクロヘキサン（MCH）である。

<アノード電極での電極反応>



<カソード電極での電極反応>



[0023] すなわち、アノード電極 14 では水が電気分解され、酸素ガスとプロトンと電子とが生じる。プロトンは、隔膜 22 を移動してカソード電極 18 に向かう。電子は、電源 4 の正極に流入する。酸素ガスは、アノード室 16 を介して外部へ排出される。カソード電極 18 では、トルエンと、電源 4 の負極から供給された電子と、隔膜 22 を介して到達したプロトンとの反応によりメチルシクロヘキサンが生成される。したがって、本実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置 1 によれば、水の電気分解と被水素化物 α の水素化反応とを 1 ステップで行うことができる。

[0024] 電源 4 は、電解槽 2 に電力を供給する直流電源である。電源 4 からの電力の供給により、電解槽 2 のアノード電極 14 とカソード電極 18 との間に所

定の電解電圧が印加される。電源４は、電力供給部２４から電力供給を受けて、電解槽２に電力を供給する。一例としての電力供給部２４は、風力発電装置２６や太陽光発電装置２８等の再生可能エネルギー発電装置で構成することができる。なお、電力供給部２４は、地熱発電装置、波力発電装置、温度差発電装置、バイオマス発電装置等の、風力や太陽光以外の再生可能エネルギーを利用する発電装置を含んでもよい。また、電力供給部２４は、再生可能エネルギーを利用して発電する発電装置に限定されない。

[0025] アノード液供給部６は、水を含むアノード液Ｌａをアノード電極１４に供給する。アノード液供給部６は、アノード液タンク３０と、アノード液循環路３２と、アノード液移送装置３４と、アノード液気液分離部３６とを有する。アノード液タンク３０は、アノード電極１４に供給されるアノード液Ｌａを貯留する。アノード液Ｌａとしては、硫酸水溶液、硝酸水溶液、塩酸水溶液等の所定のイオン伝導度を有する溶液、純水、イオン交換水等が例示される。

[0026] アノード液タンク３０およびアノード室１６は、アノード液循環路３２で接続される。アノード液循環路３２は、アノード液タンク３０中のアノード液Ｌａをアノード電極１４に供給するアノード入口配管３２ａと、アノード電極１４から送り出されるアノード液Ｌａをアノード液タンク３０に戻すアノード出口配管３２ｂとを有する。

[0027] アノード液移送装置３４は、一例としてアノード入口配管３２ａの途中に設けられる。アノード液移送装置３４の駆動により、アノード液Ｌａがアノード液循環路３２内を流れ、アノード液タンク３０とアノード電極１４との間を循環する。アノード液移送装置３４としては、例えばギアポンプやシリンドーポンプ等の各種ポンプ、あるいは自然流下式装置等を用いることができる。

[0028] アノード液気液分離部３６は、アノード出口配管３２ｂの途中に設けられる。アノード電極１４では、電極反応により酸素が生成される。このため、アノード電極１４から回収されるアノード液Ｌａには、未反応の水に加えて

、ガス状の酸素および溶存酸素が含まれる。ガス状酸素は、アノード液気液分離部 36 においてアノード液 L a から分離されて系外に取り出される。酸素が分離されたアノード液 L a は、アノード液タンク 30 に回収される。

[0029] 一例としてのアノード液供給部 6 では、アノード入口配管 32 a がアノード室 16 の鉛直方向下部に接続され、アノード出口配管 32 b がアノード室 16 の鉛直方向上部に接続される。アノード液タンク 30 中のアノード液 L a は、アノード液移送装置 34 によって汲み上げられてアノード室 16 に進入する。アノード室 16 中のアノード液 L a は、アノード室 16 に進入するアノード液 L a の流れによってアノード出口配管 32 b に押し出され、重力によりアノード液気液分離部 36 に流れ落ちる。アノード液 L a は、アノード液気液分離部 36 内で大気圧下に置かれる。アノード液気液分離部 36 中のアノード液 L a は、アノード液タンク 30 内の液位の低下にともなって、自然流下式でアノード液タンク 30 に流入する。なお、アノード入口配管 32 a がアノード室 16 の鉛直方向上部に接続されて、アノード液 L a が鉛直方向上部からアノード室 16 に進入する構成であってもよい。

[0030] カソード液供給部 8 は、被水素化物 α を含むカソード液 L c をカソード電極 18 に供給する。カソード液供給部 8 は、カソード液タンク 38 と、カソード液循環路 40 と、カソード液移送装置 42 と、カソード液気液分離部 44 とを有する。カソード液タンク 38 は、カソード電極 18 に供給されるカソード液 L c を貯留する。カソード液タンク 38 に貯留されるカソード液 L c は、少なくとも有機ハイドライド製造装置 1 の運転開始前において被水素化物 α を含む。被水素化物 α は、電解槽 2 での電気化学還元反応により水素化されて有機ハイドライド β となる化合物、つまり有機ハイドライド β の脱水素化体である。被水素化物 α および有機ハイドライド β は、好ましくは 20℃、1 気圧で液体である。

[0031] 被水素化物 α および有機ハイドライド β は、水素化反応／脱水素反応を可逆的に起こすことによって水素を添加／脱離できる有機化合物である。また、被水素化物 α および有機ハイドライド β は、水よりも比重が小さい。さら

に、被水素化物 α および有機ハイドライド β は、水に対する相溶性が低く、随伴水Wとの間に界面I Fを形成する。

[0032] 後述する検知部5 2が、フロートに加わる浮力（比重）の差に基づいて界面I Fを検知するセンサで構成される場合は、このセンサが検知可能な程度に随伴水Wに対して比重に差がある被水素化物 α および有機ハイドライド β が選択される。この場合、被水素化物 α としては、例えば液体の比重が0.6～0.9 g / c m³である芳香族化合物が例示される。また、検知部5 2が静電容量（比誘電率）の差に基づいて界面I Fを検知するセンサで構成される場合は、このセンサが検知可能な程度に随伴水Wに対して比誘電率に差がある被水素化物 α および有機ハイドライド β が選択される。この場合、被水素化物 α としては、例えば比誘電率が1～50である芳香族化合物が例示される。被水素化物 α の具体例としては、ベンゼン、トルエンなどのアルキルベンゼンや、ピリジン、ピラジンなどの含窒素芳香族化合物が挙げられる。

[0033] カソード液タンク3 8およびカソード室2 0は、カソード液循環路4 0で接続される。カソード液循環路4 0は、カソード液タンク3 8中のカソード液L cをカソード電極1 8に供給するカソード入口配管4 0 aと、カソード電極1 8から送り出されるカソード液L cをカソード液タンク3 8に戻すカソード出口配管4 0 bとを有する。カソード液循環路4 0を流れるカソード液L cは、有機ハイドライド製造装置1の運転時間の経過とともに、言い換えれば循環する回数が増えるにつれて、被水素化物 α の濃度が低下していき、有機ハイドライド β の濃度が上昇していく。

[0034] カソード液移送装置4 2は、一例としてカソード入口配管4 0 aの途中に設けられる。カソード液移送装置4 2の駆動により、カソード液L cがカソード液循環路4 0内を流れ、カソード液タンク3 8とカソード電極1 8との間を循環する。カソード液移送装置4 2としては、例えばギアポンプやシリンドーポンプ等の各種ポンプ、あるいは自然流下式装置等を用いることができる。

[0035] カソード液気液分離部4 4は、カソード出口配管4 0 bの途中に設けられ

る。カソード電極 18 では、副反応によって水素が生成される。カソード電極 18 への被水素化物 α の供給量が不足するにつれて、この副反応は生じやすくなる。このため、カソード電極 18 から回収されるカソード液 Lc には、未反応の被水素化物 α と生成された有機ハイドライド β とに加えて、ガス状の水素および溶存水素が含まれる。ガス状水素は、カソード液気液分離部 44 においてカソード液 Lc から分離されて系外に取り出される。水素が分離されたカソード液 Lc は、カソード液タンク 38 に回収される。

[0036] 一例としてのカソード液供給部 8 では、カソード入口配管 40a がカソード室 20 の鉛直方向下部に接続され、カソード出口配管 40b がカソード室 20 の鉛直方向上部に接続される。カソード液タンク 38 中のカソード液 Lc は、カソード液移送装置 42 によって汲み上げられてカソード室 20 に進入する。カソード室 20 中のカソード液 Lc は、カソード室 20 に進入するカソード液 Lc の流れによってカソード出口配管 40b に押し出され、重力によりカソード液気液分離部 44 に流れ落ちる。カソード液 Lc は、カソード液気液分離部 44 内で大気圧下に置かれる。カソード液気液分離部 44 中のカソード液 Lc は、カソード液タンク 38 内の液位の低下にともなって、自然流下式でカソード液タンク 38 に流入する。なお、カソード入口配管 40a がカソード室 20 の鉛直方向上部に接続されて、カソード液 Lc が鉛直方向上部からカソード室 20 に進入する構成であってもよい。

[0037] 制御部 10 は、有機ハイドライド製造装置 1 の運転を制御する。制御部 10 は、ハードウェア構成としてはコンピュータの CPU やメモリをはじめとする素子や回路で実現され、ソフトウェア構成としてはコンピュータプログラム等によって実現されるが、図 1 では、それらの連携によって実現される機能ブロックとして描いている。この機能ブロックがハードウェアおよびソフトウェアの組合せによっていろいろなかたちで実現できることは、当業者には当然に理解されるところである。

[0038] 制御部 10 には、電解槽 2 に設けられるセンサ 46 から、電解槽 2 の電圧を示す信号、アノード電極 14 の電位を示す信号、およびカソード電極 18

の電位を示す信号の少なくとも１つが入力される。センサ４６は、各電極の電位や電解槽２の電圧を公知の方法で検出することができる。一例としてのセンサ４６は、公知の電圧計等で構成される。また、センサ４６は、アノード電極１４とカソード電極１８との間を流れる電流を検出する電流検出部を含んでもよい。制御部１０は、センサ４６の検出結果に基づいて、電源４、アノード液移送装置３４およびカソード液移送装置４２等を制御する。

[0039] 水分離部１２は、カソード液Ｌｃから随伴水Ｗを分離する。上述のように、カソード電極１８側にはアノード電極１４側から随伴水Ｗが移動してくる。このため、カソード電極１８から送り出されるカソード液Ｌｃは、被水素化物 α および有機ハイドライド β だけでなく随伴水Ｗも含む。水分離部１２は、この随伴水Ｗをカソード液Ｌｃから分離する。

[0040] 水分離部１２は、容器４８と、排水管５０と、検知部５２と、切替部５４とを有する。容器４８は、カソード電極１８から送り出されるカソード液Ｌｃを貯留する。本実施の形態の容器４８は、カソード出口配管４０ｂの途中に設けられるとともに、カソード液気液分離部４４を兼ねている。したがって、容器４８の鉛直方向上部には、カソード液Ｌｃ中の水素を排出する排気口４８ａが設けられている。被水素化物 α および有機ハイドライド β は、随伴水Ｗよりも比重が軽く、且つ随伴水Ｗに対して非相溶性を有する。このため、カソード液Ｌｃは、容器４８内で随伴水Ｗを含む下層（水層）と、被水素化物 α および有機ハイドライド β を含む上層（油層）とに分けられる。

[0041] 排水管５０は、容器４８に接続されて、容器４８に溜まった随伴水Ｗを排出する。容器４８には、排水管５０の一端とカソード出口配管４０ｂの一端とが接続される。このカソード出口配管４０ｂの他端は、カソード液タンク３８に接続される。容器４８（カソード液気液分離部４４）に対する排水管５０の接続位置Ｃ１は、容器４８に対するカソード出口配管４０ｂの接続位置Ｃ２よりも鉛直方向下方に配置される。

[0042] 検知部５２は、容器４８に所定量の随伴水Ｗが溜まったことを検知する。前記「所定量」は、実験やシミュレーションに基づき適宜設定することが可

能である。本実施の形態の検知部52は、カソード液Lc中の被水素化物 α および有機ハイドライド β を含む層と、随伴水Wを含む層との界面IFを検知する界面センサで構成される。検知部52には、フロート式界面センサ、静電容量式界面センサ、導電率式界面センサ等の公知の界面センサを用いることができる。また、当業者であれば、被水素化物 α および有機ハイドライド β の種類と、界面センサの検知方式との組み合わせを適宜選択することができる。

[0043] 検知部52による界面IFの検知位置は、カソード出口配管40bの接続位置C2よりも鉛直方向下方に設定される。また、界面IFの検知位置は、排水管50の接続位置C1よりも鉛直方向上方に設定される。検知部52は、例えば容器48の内部に配置される。なお、容器48が界面IFの検知を阻害しない場合（例えば容器48が容器外部から容器内部の静電容量を検知し得る材質でできている場合等）、検知部52は容器48の外部に配置されてもよい。検知部52は、界面IFを検知することで、容器48に所定量の随伴水Wが溜まったことを検知することができる。検知部52は、界面IFを検知すると切替部54に対して制御信号を送信する。

[0044] 切替部54は、排水管50に設けられる。切替部54は、排水管50からの排水を規制する規制状態と排水管50からの排水を実行する実行状態とを切り替え可能な機構を備える。本実施の形態の切替部54は、弁で構成される。切替部54を構成する弁としては、例えば公知の電磁弁やエアー駆動弁等を用いることができる。好ましくは切替部54を構成する弁は、非通電時に閉じ、通電時に開くノーマルクローズタイプの弁である。切替部54が閉じている状態では、排水管50からの随伴水Wの排出が規制される。切替部54が開くと、排水管50からの随伴水Wの排出が許容されて排水が実行される。

[0045] 切替部54は、検知部52の検知結果に基づいて開弁する。つまり、随伴水Wの水位（界面IF）が検知部52の検知位置まで上がると、検知部52からの制御信号を受けて切替部54が通電状態となって開弁し、随伴水Wが

自動的に容器４８から排出される。切替部５４の開弁までに容器４８内に溜まる随伴水Ｗの量は、容器４８の大きさや界面ＩＦの検知位置に応じて定まる。

[0046] また切替部５４は、開弁から所定時間が経過すると閉弁して排水を規制する。例えば切替部５４の開弁時間は、界面ＩＦが排水管５０の接続位置Ｃ１に到達する前に閉弁するように調整される。開弁時間は、切替部５４の開弁時に容器４８内に溜まっている随伴水Ｗの量や、排水管５０からの排水速度等に基づいて、予め設定することができる。これにより、被水素化物 α および有機ハイドライド β が排水管５０から排出されてしまうことを抑制することができる。切替部５４の閉弁（規制状態への切り替え）は、検知部５２の制御によって実現してもよいし、所定時間の経過後に切替部５４への通電を停止させるタイマー等で実現してもよい。

[0047] なお、切替部５４の開閉は以下のように制御してもよい。すなわち、検知部５２が２つの界面センサを有し、一方の界面センサが他方の界面センサよりも下方に配置される。上側の界面センサによる界面ＩＦの検知位置は、接続位置Ｃ２よりも下方に設定され、下側の界面センサによる界面ＩＦの検知位置は、接続位置Ｃ１よりも上方に設定される。随伴水Ｗが徐々に溜まって界面ＩＦが上昇すると、上側の界面センサによって界面ＩＦが検知される。これにより、切替部５４が開いて随伴水Ｗが排出され、界面ＩＦが下降していく。そして、下側の界面センサによって界面ＩＦが検知されると、切替部５４が閉じる。この制御によっても、被水素化物 α および有機ハイドライド β が排水管５０から排出されてしまうことを抑制することができる。

[0048] 切替部５４は、ポンプで構成することもできる。この場合、検知部５２からの制御信号を受けて切替部５４が駆動し、排水を実行する。また切替部５４は、排水の実行から所定時間が経過したとき駆動を停止して排水を規制する。

[0049] 水戻し部５６は、水分離部１２によって分離された随伴水Ｗをアノード液供給部６に送る。本実施の形態の水戻し部５６は、水戻し配管５８と、油分

離部 60 と、油戻し部 62 と、随伴水移送装置 64 とを有する。水戻し配管 58 は、一端が排水管 50 に接続され、他端がアノード液供給部 6 に接続される。例えば、水戻し配管 58 の他端は、アノード液タンク 30 に接続される。水戻し配管 58 の途中には、随伴水移送装置 64 が設けられる。図 1 では、随伴水移送装置 64 は、水分離部 12 と油分離部 60 との間に設置されている。しかしながらこれに限らず、随伴水移送装置 64 は、油分離部 60 とアノード液供給部 6 との間に配置されてもよい。随伴水移送装置 64 としては、例えばギアポンプやシリンダーポンプ等の各種ポンプ、あるいは自然流下式装置等を用いることができる。随伴水移送装置 64 の駆動は、制御部 10 によって制御される。例えば、随伴水移送装置 64 は、切替部 54 の開弁と連動して駆動する。これにより、排水管 50 から排出される随伴水 W は、水戻し配管 58 を通ってアノード液タンク 30 に流入する。

[0050] 油分離部 60 は、水戻し配管 58 の途中に設けられる。随伴水 W には被水素化物 α や有機ハイドライド β が溶存している。このため、随伴水 W は、被水素化物濃度 α および有機ハイドライド β の少なくとも一方を油分として含む。油分離部 60 は、随伴水 W に含まれる油分を随伴水 W から分離する。一例としての油分離部 60 は、油分を選択的に吸着する等して油分を随伴水 W から分離するフィルタを有する。これにより、油分を随伴水 W から物理的または化学的に分離することができる。フィルタとしては、活性炭フィルタ、セラミックメンブレンフィルタ、PTFE 中空糸膜モジュール等が例示される。

[0051] また、他の一例としての油分離部 60 は、随伴水 W を冷却または加熱し、水と油分との沸点差に基づいて、油分を随伴水 W から分離する。例えば被水素化物 α がトルエンである場合、油分離部 60 は、随伴水 W を加熱して蒸留することで油分としてのトルエンおよびメチルシクロヘキサンを随伴水 W から取り出すことができる。例えば有機ハイドライド製造装置 1 が発電プラントや石油精製プラントに隣接している等、プラントの各装置で発生する熱を利用可能な場合は、これらの熱を蒸留に利用することができる。

- [0052] また、他の一例としての油分離部60は、コアレッサーを有する。コアレッサーは、随伴水W中の油分を凝集させ、粗大化する。これにより、水と油分との比重差に基づいて油分を随伴水Wから分離することができる。
- [0053] 油戻し部62は、油分離部60によって分離された油分をカソード液供給部8に送る。本実施の形態の油戻し部62は、油分離部60およびカソード液タンク38に接続される配管で構成される。油戻し部62を構成する配管には、必要に応じてポンプ等の油移送装置が設けられてもよい。油分離部60がフィルタを備え、このフィルタが加熱により再生可能なものである場合、発電プラントや石油精製プラントの各装置で発生する熱でフィルタを加熱することで、フィルタに吸着した油分を取り出すことができる。なお、油戻し部62の設置は省略可能である。例えば、フィルタから油分を取り出すことが困難である場合や、油戻しを行うよりもフィルタを交換したほうが運転効率が優れる場合は、油戻し部62を設けなくてもよい。
- [0054] 上述の説明では、カソード液Lcはカソード液タンク38とカソード室20との間を循環している。しかしながら、これに限らずカソード室20から送り出されるカソード液Lcはカソード液タンク38に戻されなくてもよい。この場合、カソード室20から送り出されるカソード液Lcは、カソード液気液分離部44を通過した後に、有機ハイドライドタンク（図示せず）に貯留され得る。また、上述の説明では、カソード室20から送り出されるカソード液Lcが未反応の被水素化物 α を含有している。しかしながら、これに限らず、カソード室20に供給された被水素化物 α が全て有機ハイドライド β に変換されて、カソード室20から送り出されるカソード液Lcに被水素化物 α が含まれない場合もあり得る。
- [0055] また、図1には1つの電解槽2のみが図示されているが、有機ハイドライド製造装置1は、複数の電解槽2を有してもよい。この場合、各電解槽2は、アノード室16とカソード室20の並びが同じになるように向きが揃えられ、隣り合う電解槽2の間に通電板を挟んで積層される。これにより、各電解槽2は電氣的に直列接続される。通電板は、金属等の導電性材料で構成さ

れる。なお、各電解槽 2 は、並列接続されてもよいし、直列接続と並列接続とが組み合わされてもよい。

[0056] 以上説明したように、本実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置 1 は、電解槽 2 と、アノード液供給部 6 と、水分離部 12 と、水戻し部 56 とを備える。電解槽 2 は、アノード液 L_a 中の水を酸化してプロトンを生成するアノード電極 14 と、カソード液 L_c 中の被水素化物 α をプロトンで水素化して有機ハイドライド β を生成するカソード電極 18 と、アノード電極 14 およびカソード電極 18 の間に配置されてアノード電極 14 側からカソード電極 18 側に随伴水 W とともにプロトンを移動させる隔膜 22 とを有する。アノード液供給部 6 は、アノード液 L_a をアノード電極 14 に供給する。水分離部 12 は、カソード電極 18 から送り出されるカソード液 L_c から随伴水 W を分離する。水戻し部 56 は、水分離部 12 によって分離された随伴水 W をアノード液供給部 6 に送る。

[0057] 上述のように、電解槽 2 を用いた有機ハイドライド製造ではプロトンと随伴水 W とがアノード電極 14 側からカソード電極 18 側へ移動する。カソード電極 18 側に移動した随伴水 W は、カソード液 L_c とともに電解槽 2 から送り出され、電解槽 2 の下流側に設けられるカソード液気液分離部 44 の底部に溜まり得る。また、カソード液タンク 38 と電解槽 2 との間に循環流路が設けられる場合には、カソード液タンク 38 の底部にも随伴水 W が溜まり得る。滞留する随伴水 W の量が増えると被水素化物 α や有機ハイドライド β がカソード液気液分離部 44 等から溢れ出るおそれが生じる。

[0058] これに対し、随伴水 W の増加分を加味してカソード液気液分離部 44 等の容積を大きくすることで、被水素化物 α や有機ハイドライド β の溢出を抑制することが考えられる。しかしながら、カソード液気液分離部 44 等の容積を大きくすると、有機ハイドライド製造装置の大型化を招いてしまう。したがって、カソード側に移動した随伴水 W を系外に排出することが望まれる。また、カソード電極 18 中の随伴水 W は、カソード電極 18 における被水素化物 α の還元反応を阻害し得る。したがって、この点でも随伴水 W を排出す

ることが望まれる。

[0059] 随伴水Wを排出する場合、随伴水Wを一時的に溜めるタンクや随伴水Wを搬送する作業が必要になる。また、随伴水Wには被水素化物 α や有機ハイドライド β が溶存している。このため、環境負荷を低減する観点から、随伴水Wの排出处理に際し随伴水W中の溶存物を低減することが求められている。これにより、随伴水Wの排出处理には大きな労力とコストがかかっている。有機ハイドライド製造装置の実際の運転では、一回の運転で生じる随伴水Wの量が膨大であり、随伴水Wの処理にかかる労力とコストは想像以上に大きい。このため、随伴水Wの処理は、有機ハイドライド製造装置の運転効率を下げる原因となり、現実の製造管理において深刻な悩みになっている。

[0060] 一方でアノード側では、アノード電極14での電極反応によって水が消費される。また、隔膜22を介して水が移動する。したがって、アノード液La中の水が徐々に減少していく。したがって、電解還元反応の進行にともなう、アノード側に水を補充する必要がある。アノード側に水を補充するためには、補充用の水を溜めるタンク等の設備や水の運搬作業等が必要であり、労力とコストがかかる。

[0061] つまり、これまでの有機ハイドライド製造では、カソード側で水を除去し、アノード側で水を補充するという相反する処理を行っており、運転効率の面で非常に無駄があった。これに対し、本実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置1では、水分離部12がカソード液Lcから随伴水Wを分離し、水戻し部56がこの随伴水Wをアノード液供給部6に戻すことで、随伴水Wを再利用している。これにより、随伴水Wの排出处理にかかる労力およびコストを削減できるとともに、アノード側への水の補充量も削減することができる。よって、有機ハイドライド製造装置1の運転効率の向上を図ることができる。

[0062] 特に、再生可能エネルギーを利用する発電プラントは、水の調達が困難な地域に設置される場合がある。このような発電プラントに有機ハイドライド製造装置1が組み込まれる場合、アノード側に補充する水の確保が大きな課

題となる。このため、随伴水Wの再利用は、有機ハイドライド製造装置1の運転効率を向上させる上で極めて有効である。

[0063] また、本実施の形態の水戻し部56は、随伴水Wに含まれる油分（被水素化物 α および有機ハイドライド β の少なくとも一方）を随伴水Wから分離する油分離部60を有する。一例としての油分離部60は、油分を吸着するフィルタを有する。また、他の一例としての油分離部60は、随伴水Wを冷却または加熱し、水と油分との沸点差に基づいて油分を随伴水Wから分離する。また、他の一例としての油分離部60は、随伴水W中の油分を凝集させ、随伴水Wから分離するコアレッサーを有する。これにより、アノード側に油分が移動することでアノード電極14での電極反応が阻害されたりアノード電極14が劣化したりすることを抑制できる。

[0064] また、本実施の形態の有機ハイドライド製造装置1は、カソード液Lcをカソード電極18に供給するカソード液供給部8を備える。また、一例としての水戻し部56は、油分離部60によって分離された油分をカソード液供給部8に送る油戻し部62を有する。これにより、随伴水W中の被水素化物 α を再利用できる。また、被水素化物 α の再利用と、有機ハイドライド β の回収とにより、有機ハイドライド β の収率を高めることができる。よって、有機ハイドライド製造装置1の運転効率をより向上させることができる。

[0065] また、本実施の形態の水分離部12は、カソード電極18から送り出されるカソード液Lcを貯留する容器48と、容器48に接続されて随伴水Wを排出するための排水管50と、容器48に所定量の随伴水Wが溜まったことを検知する検知部52と、排水管50に設けられ、排水管50からの排水を規制する規制状態と排水を実行する実行状態とを切り替え可能であり、検知部52の検知結果に基づいて規制状態から実行状態に切り替わる切替部54とを有する。

[0066] これにより、カソード室20の下流側に位置するカソード液気液分離部44等から、随伴水Wの増加が原因で有機ハイドライド β や被水素化物 α が溢れ出すことを抑制することができる。また、カソード液気液分離部44等に

求められる大きさを小さくすることができる。よって、有機ハイドライド製造装置 1 の大型化を抑制することができる。また、本実施の形態の水分離部 1 2 によれば、随伴水 W を自動的に排出することができる。よって、カソード液気液分離部 4 4 等に随伴水 W が溜まったことを目視で確認したり、定期的に随伴水 W を排出したりする作業等が不要となり、有機ハイドライド製造装置 1 の運転効率を向上させることができる。

[0067] 以上、本発明の実施の形態について詳細に説明した。前述した実施の形態は、本発明を実施するにあたっての具体例を示したものにすぎない。実施の形態の内容は、本発明の技術的範囲を限定するものではなく、請求の範囲に規定された発明の思想を逸脱しない範囲において、構成要素の変更、追加、削除等の多くの設計変更が可能である。設計変更が加えられた新たな実施の形態は、組み合わせられる実施の形態および変形それぞれの効果をあわせもつ。前述の実施の形態では、このような設計変更が可能な内容に関して、「本実施の形態の」、「本実施の形態では」等の表記を付して強調しているが、そのような表記のない内容でも設計変更が許容される。以上の構成要素の任意の組み合わせも、本発明の態様として有効である。

[0068] (変形例)

本変形例は、水分離部 1 2 の配置を除き、実施の形態と共通の構成を有する。以下、本変形例について実施の形態と異なる構成を中心に説明し、共通する構成については説明を省略する。図 2 は、変形例に係る有機ハイドライド製造装置 1 の一部分の模式図である。本変形例における電解槽 2、電源 4、アノード液供給部 6、制御部 10、電力供給部 24 および水戻し部 56 は、実施の形態と同様の構成を備える。

[0069] カソード液供給部 8 は、カソード液タンク 38 と、カソード液循環路 40 と、カソード液移送装置 42 と、カソード液気液分離部 44 とを有する。実施の形態では、カソード液気液分離部 44 に水分離部 1 2 が設けられているが、本変形例では、カソード液タンク 38 に水分離部 1 2 が設けられている。この点を除いて、カソード液供給部 8 の各構成は、実施の形態と同様であ

る。水分離部 12 は、容器 48 と、排水管 50 と、検知部 52 と、切替部 54 とを有する。本変形例の容器 48 は、カソード液タンク 38 を兼ねている。容器 48 に貯留されるカソード液 Lc には、被水素化物 α 、有機ハイドライド β および随伴水 W が含まれる。カソード液 Lc は、容器 48 内で随伴水 W を含む下層と、被水素化物 α および有機ハイドライド β を含む上層とに分けられる。

[0070] 排水管 50 の一端は、容器 48 に接続される。また、容器 48 には、カソード入口配管 40a の一端が接続される。このカソード入口配管 40a の他端は、カソード室 20 に接続される。容器 48 (カソード液タンク 38) に対する排水管 50 の接続位置 C1 は、容器 48 に対するカソード入口配管 40a の接続位置 C3 よりも鉛直方向下方に配置される。また、当然に接続位置 C1 は、容器 48 に対するカソード出口配管 40b の接続位置よりも鉛直方向下方に配置される。

[0071] 検知部 52 は、容器 48 に所定量の随伴水 W が溜まったことを検知する。一例としての検知部 52 は、界面センサで構成される。検知部 52 による界面 I F の検知位置は、カソード入口配管 40a の接続位置 C3 よりも鉛直方向下方に設定される。また、界面 I F の検知位置は、排水管 50 の接続位置 C1 よりも鉛直方向上方に設定される。

[0072] 切替部 54 は、排水管 50 に設けられる。本変形例の切替部 54 は、実施の形態と同様に弁で構成され、検知部 52 の検知結果に基づいて開弁する。つまり、随伴水 W の水位が検知部 52 の検知位置まで上がると、検知部 52 からの制御信号を受けて切替部 54 が通電状態となって開弁し、随伴水 W が自動的に容器 48 から排出される。また一例としての切替部 54 は、開弁から所定時間が経過すると閉弁する。なお、実施の形態と同様に、2つの界面センサを用いた切替部 54 の開閉制御も採用できる。また、切替部 54 は、ポンプで構成することもできる。

[0073] 本変形例に係る有機ハイドライド製造装置 1 によっても、実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置 1 と同様の効果を得ることができる。なお、カ

ソード液タンク 38 を構成する容器 48 に排気口 48 a を設けて、水分離部 12 の容器 48 がカソード液タンク 38 およびカソード液気液分離部 44 を兼ねてもよい。アノード液供給部 6 についても、アノード液気液分離部 36 とアノード液タンク 30 とが一体であってもよい。

[0074] 実施の形態は、以下に記載する項目によって特定されてもよい。

[項目 1]

アノード液 (L a) 中の水を酸化してプロトンを生成するアノード電極 (14)、カソード液 (L c) 中の被水素化物 (α) をプロトンで水素化して有機ハイドライド (β) を生成するカソード電極 (18)、ならびにアノード電極 (14) およびカソード電極 (18) の間に配置されてアノード電極 (14) 側からカソード電極 (18) 側に随伴水 (W) とともにプロトンを移動させる隔膜 (22) を有する電解槽 (2) と、

アノード液 (L a) をアノード電極 (14) に供給するアノード液供給部 (6) と、

カソード電極 (18) から送り出されるカソード液 (L c) から随伴水 (W) を分離する水分離部 (12) と、

水分離部 (12) によって分離された随伴水 (W) をアノード液供給部 (6) に送る水戻し部 (56) と、を備える、
有機ハイドライド製造装置 (1)。

[0075] [項目 2]

アノード液 (L a) 中の水を酸化してプロトンを生成するアノード電極 (14)、カソード液 (L c) 中の被水素化物 (α) をプロトンで水素化して有機ハイドライド (β) を生成するカソード電極 (18)、ならびにアノード電極 (14) およびカソード電極 (18) を仕切りアノード電極 (14) 側からカソード電極 (18) 側に随伴水 (W) とともにプロトンを移動させる隔膜 (22) を有する電解槽 (2) における、カソード電極 (18) から送り出されるカソード液 (L c) から随伴水 (W) を分離し、

分離した随伴水 (W) をアノード電極 (14) で再利用することを含む、

随伴水（W）の再利用方法。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明は、有機ハイドライド製造装置および随伴水の再利用方法に利用することができる。

符号の説明

[0077] 1 有機ハイドライド製造装置、 2 電解槽、 6 アノード液供給部、 8 カソード液供給部、 12 水分離部、 14 アノード電極、 18 カソード電極、 22 隔膜、 48 容器、 50 排水管、 52 検知部、 54 切替部、 56 水戻し部、 60 油分離部、 62 油戻し部。

請求の範囲

- [請求項1] アノード液中の水を酸化してプロトンを生成するアノード電極、カソード液中の被水素化物を前記プロトンで水素化して有機ハイドライドを生成するカソード電極、ならびに前記アノード電極および前記カソード電極の間に配置されて前記アノード電極側から前記カソード電極側に随伴水とともに前記プロトンを移動させる隔膜を有する電解槽と、
- 前記アノード液を前記アノード電極に供給するアノード液供給部と、
- 、
- 前記カソード電極から送り出される前記カソード液から前記随伴水を分離する水分離部と、
- 前記水分離部によって分離された前記随伴水を前記アノード液供給部に送る水戻し部と、を備える、
- 有機ハイドライド製造装置。
- [請求項2] 前記随伴水は、前記被水素化物および前記有機ハイドライドの少なくとも一方を油分として含み、
- 前記水戻し部は、前記油分を前記随伴水から分離する油分離部を有する、
- 請求項 1 に記載の有機ハイドライド製造装置。
- [請求項3] 前記油分離部は、前記油分を前記随伴水から分離するフィルタを有する、
- 請求項 2 に記載の有機ハイドライド製造装置。
- [請求項4] 前記油分離部は、前記随伴水を冷却または加熱し、水と前記油分との沸点差に基づいて前記油分を前記随伴水から分離する、
- 請求項 2 に記載の有機ハイドライド製造装置。
- [請求項5] 前記油分離部は、前記随伴水中の前記油分を凝集させ、前記随伴水から分離するコアレッサーを有する、
- 請求項 2 に記載の有機ハイドライド製造装置。

[請求項6] 前記有機ハイドライド製造装置は、前記カソード液を前記カソード電極に供給するカソード液供給部を備え、

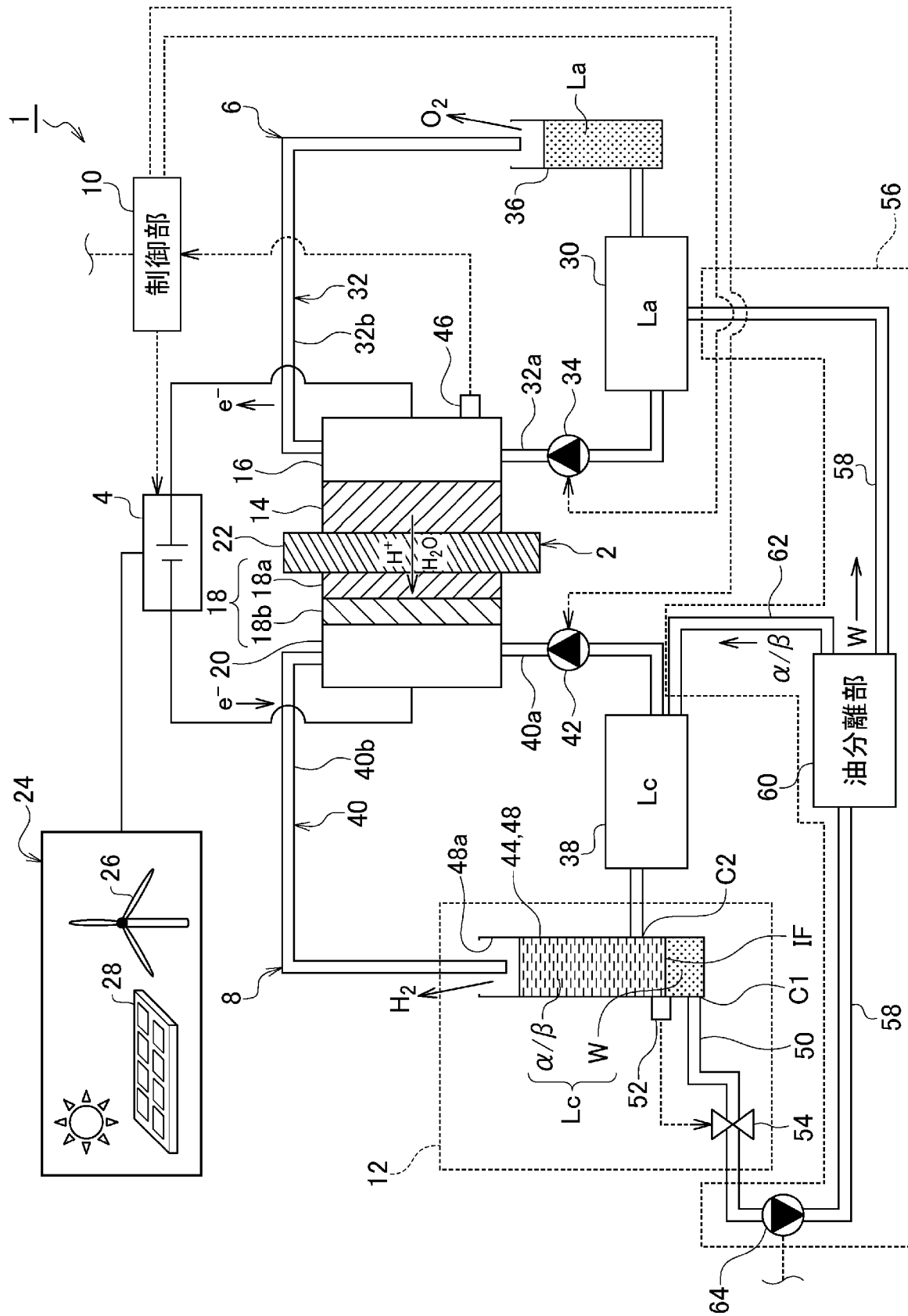
前記水戻し部は、前記油分離部によって分離された前記油分を前記カソード液供給部に送る油戻し部を有する、

請求項2乃至5のいずれか1項に記載の有機ハイドライド製造装置。

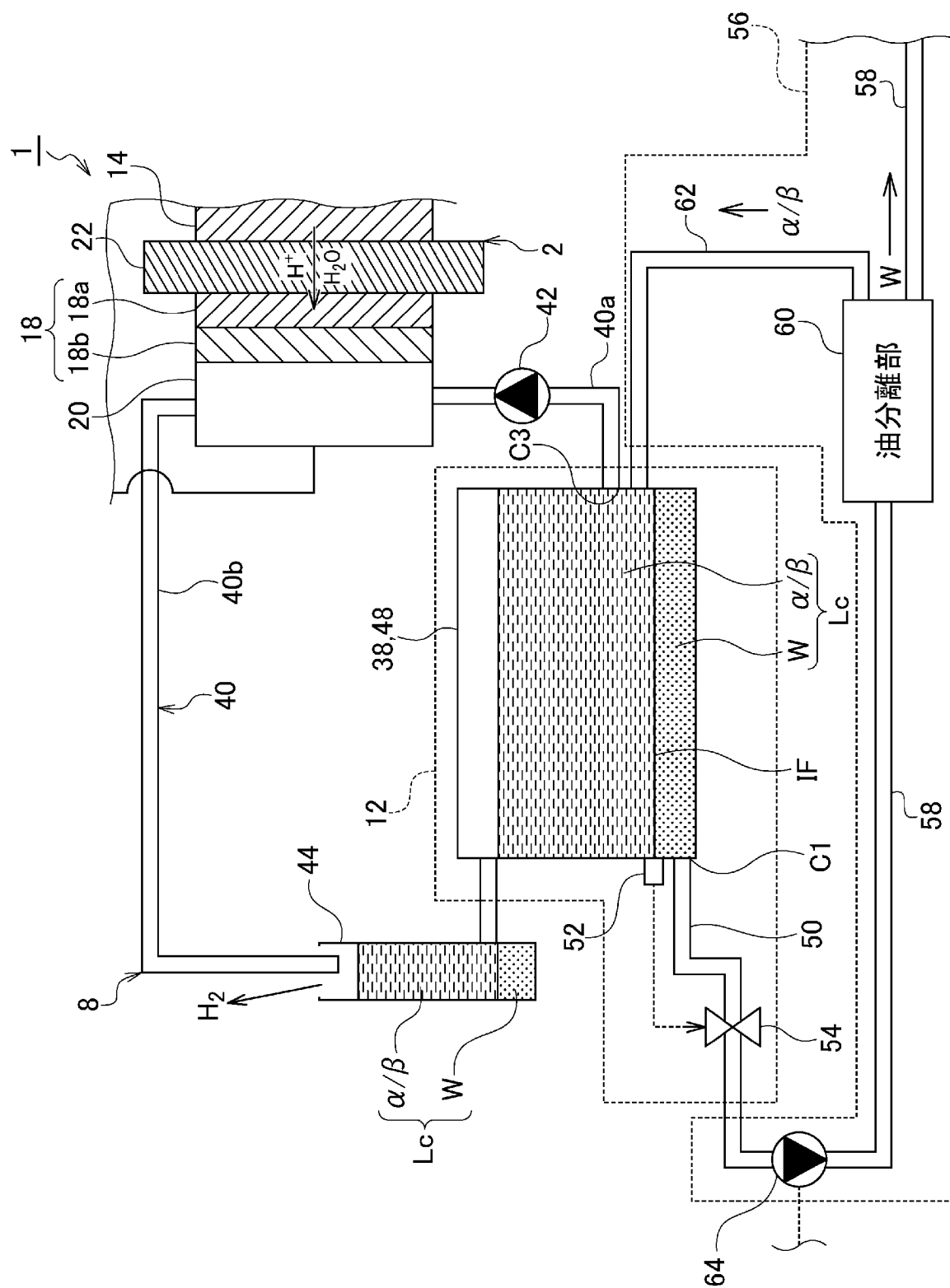
[請求項7] アノード液中の水を酸化してプロトンを生成するアノード電極、カソード液中の被水素化物を前記プロトンで水素化して有機ハイドライドを生成するカソード電極、ならびに前記アノード電極および前記カソード電極の間に配置されて前記アノード電極側から前記カソード電極側に随伴水とともに前記プロトンを移動させる隔膜を有する電解槽における、前記カソード電極から送り出される前記カソード液から前記随伴水を分離し、

分離した前記随伴水を前記アノード電極で再利用することを含む、随伴水の再利用方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25B 3/25 (2021.01)i; C25B 9/00 (2021.01)i FI: C25B9/00 G; C25B3/25 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) C25B3/25; 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>DE 102019205316 A1 (SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT) 15 October 2020 (2020-10-15) paragraphs [0001], [0008], [0011]-[0014], [0033], fig. 1</td> <td>1, 6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-31046 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIV.) 01 March 2018 (2018-03-01) paragraphs [0008]-[0010], [0016], [0017], [0021]-[0028], [0063], [0064]</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2020/0240023 A1 (OPUS 12 INC.) 30 July 2020 (2020-07-30) paragraphs [0140]-[0145], fig. 1A</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DE 102019205316 A1 (SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT) 15 October 2020 (2020-10-15) paragraphs [0001], [0008], [0011]-[0014], [0033], fig. 1	1, 6	A	JP 2018-31046 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIV.) 01 March 2018 (2018-03-01) paragraphs [0008]-[0010], [0016], [0017], [0021]-[0028], [0063], [0064]	1-6	A	US 2020/0240023 A1 (OPUS 12 INC.) 30 July 2020 (2020-07-30) paragraphs [0140]-[0145], fig. 1A	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	DE 102019205316 A1 (SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT) 15 October 2020 (2020-10-15) paragraphs [0001], [0008], [0011]-[0014], [0033], fig. 1	1, 6												
A	JP 2018-31046 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIV.) 01 March 2018 (2018-03-01) paragraphs [0008]-[0010], [0016], [0017], [0021]-[0028], [0063], [0064]	1-6												
A	US 2020/0240023 A1 (OPUS 12 INC.) 30 July 2020 (2020-07-30) paragraphs [0140]-[0145], fig. 1A	1-6												
☐ 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 "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 16 December 2021		Date of mailing of the international search report 11 January 2022												
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/044347

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
DE	102019205316	A1	15 October 2020	(Family: none)	
JP	2018-31046	A	01 March 2018	WO 2018/037774 A1 paragraphs [0008]-[0010], [0016], [0017], [0021]-[0028], [0063], [0064]	
US	2020/0240023	A1	30 July 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25B 3/25(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i FI: C25B9/00 G; C25B3/25														
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）） C25B3/25; C25B9/00														
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														
<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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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）														
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	DE 102019205316 A1 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 15.10.2020 (2020 - 10 - 15) 段落0001, 0008, 0011-0014, 0033, 図1	1, 6												
A	JP 2018-31046 A (国立大学法人横浜国立大学) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01) 段落0008-0010, 0016-0017, 0021-0028, 0063-0064	1-6												
A	US 2020/0240023 A1 (OPUS 12 INC.) 30.07.2020 (2020 - 07 - 30) 段落0140-0145, 図1A	1-6												
☐ 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。														
<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、一般的技術水準を示すもの</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>“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>“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>“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>“&” 同一パテントファミリー文献</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	“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、一般的技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	“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、一般的技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 16.12.2021	国際調査報告の発送日 11.01.2022													
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） 岡田 隆介 4E 3442 電話番号 03-3581-1101 内線 3425													

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/JP2021/044347

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
DE	102019205316	A1	15.10.2020	(ファミリーなし)	
JP	2018-31046	A	01.03.2018	WO 2018/037774 A1 段落0008-0010, 0016- 0017, 0021-0028, 0063- 0064	
US	2020/0240023	A1	30.07.2020	(ファミリーなし)	