

(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
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/168876 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 9/00 (2006.01) C25B 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009808
- (22) 国際出願日: 2018年3月13日(13.03.2018)
- (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 2017-048951 2017年3月14日(14.03.2017) JP
- (71) 出願人: 千代田化工建設株式会社(CHIYODA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 松本純(MATSUMOTO Jun); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP).

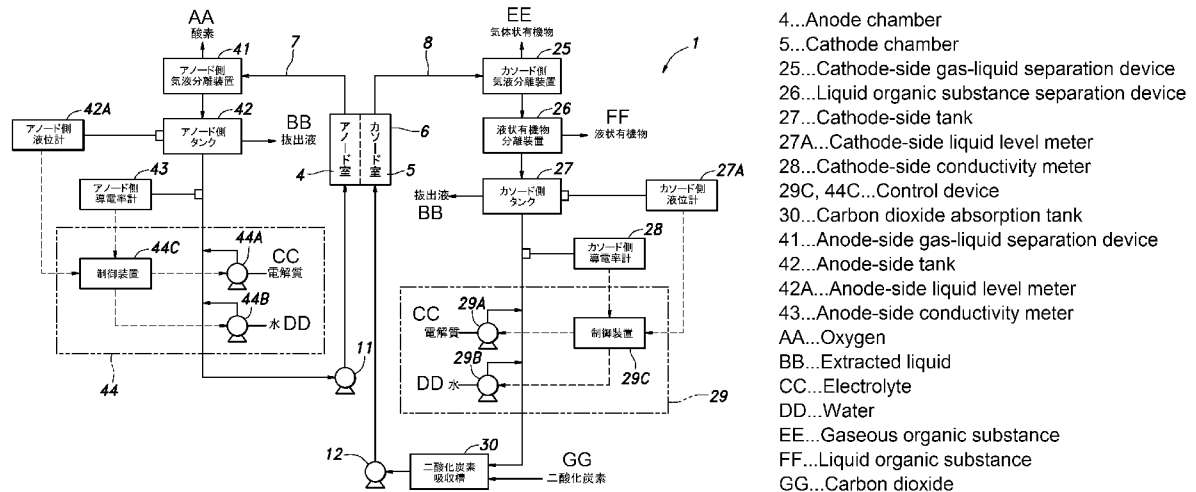
武田 大(TAKEDA Dai); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 大島特許事務所(OSHIMA & PARTNERS); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町2-20 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, JO, 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,

(54) Title: ORGANIC SUBSTANCE GENERATION SYSTEM AND METHOD FOR PRODUCING ORGANIC SUBSTANCE

(54) 発明の名称: 有機物生成システム及び有機物の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To stabilize organic substance generation efficiency of a circulating organic substance generation system. [Solution] An organic substance generation system 1 has: an electrolysis device 6 having an anode chamber 4 and a cathode chamber 5; an anode-side circulation line 7 which connects to the anode chamber and circulates an anolyte; a cathode-side circulation line 8 which connects to the cathode chamber and circulates a catholyte containing carbon dioxide; conductivity meters 28, 43 which are disposed on the anode-side circulation line and the cathode-side circulation line and detect the conductivities of the anolyte and the catholyte; and solution adjustment devices 29, 44 which are disposed on the anode-side circulation line and the cathode-side circulation line and supply an electrolyte and/or water to the anolyte and the catholyte on the basis of the conductivities of the anolyte and the catholyte so as to maintain the conductivities of the anolyte and the catholyte within predetermined ranges.

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

(57) 要約: 【課題】 循環型の有機物生成システムにおいて、有機物の生成効率を安定させる。【解決手段】 有機物生成システム1であって、アノード室4及びカソード室5を有する電解装置6と、アノード室に接続され、アノード液を循環させるアノード側循環ライン7と、カソード室に接続され、二酸化炭素を含むカソード液を循環させるカソード側循環ライン8と、アノード側循環ライン及びカソード側循環ラインのそれぞれに設けられ、アノード液及びカソード液の導電率を検出する導電率計28、43と、アノード側循環ライン及びカソード側循環ラインのそれぞれに設けられ、アノード液及びカソード液の導電率を所定の範囲に維持するべく、アノード液及びカソード液の導電率に基づいて電解質及び水の少なくとも一方をアノード液及びカソード液に供給する溶液調整装置29、44とを有する。

明 細 書

発明の名称：有機物生成システム及び有機物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素の電気還元によって有機物を生成する有機物生成システム、及び有機物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 二酸化炭素の電気還元によってメタンやエチレン等の有機物を生成する有機物生成システムが公知である（例えば、特許文献１）。有機物生成システムは、隔膜によって区画されたアノード室及びカソード室を有する電解装置と、アノード室に接続されたアノード側循環ラインと、カソード室に接続されたカソード側循環ラインと、カソード液に二酸化炭素を吸収させる二酸化炭素吸収槽と、カソード液から有機物を分離する液状有機物分離装置と、アノード液から酸素を分離する酸素分離装置とを有する。この有機物生成システムでは、カソード室において二酸化炭素が還元されて有機物が生成され、アノード室において水が電気分解されて酸素が生成される。カソード液及びアノード液はシステム内を循環し、生成した有機物及び酸素はシステム外に取り除かれる。このように、有機物生成システムは循環型のシステムを構成し、連続運転が可能である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１６－１３２８００号明細書

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、上記のようなカソード液及びアノード液が循環する有機物生成システムでは、連続運転を行うと、有機物や酸素の生成、カソード液及びアノード液の蒸発や補充によってカソード液及びアノード液の組成が変化し、有機物の生成量に変化が生じる虞がある。

[0005] 本発明は、以上の背景を鑑み、循環型の有機物生成システムにおいて、有機物の生成効率を安定させることを課題とする。また、有機物の生成効率を安定させ得る有機物の生成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

[0006] 上記課題を解決するために、本発明の一態様は、二酸化炭素の電気還元によって有機物を生成する有機物生成システム（１）であって、隔膜（３）によって区画されたアノード室（４）及びカソード室（５）を有する電解装置（６）と、前記アノード室に接続され、アノード液を循環させるアノード側循環ライン（７）と、前記カソード室に接続され、二酸化炭素を含むカソード液を循環させるカソード側循環ライン（８）と、前記アノード側循環ライン及び前記カソード側循環ラインのそれぞれに設けられ、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を検出する導電率計（２８、４３）と、前記アノード側循環ライン及び前記カソード側循環ラインのそれぞれに設けられ、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を所定の範囲に維持するべく、前記アノード液及び前記カソード液の導電率に基づいて電解質及び水の少なくとも一方を前記アノード液及び前記カソード液に供給する溶液調整装置（２９、４４）とを有することを特徴とする。

[0007] この構成によれば、有機物生成システムの連続運転時にカソード液及びアノード液の導電率が所定の範囲に維持されるため、有機物の生成効率が高い状態に維持される。本願発明者らの研究によれば、カソード液及びアノード液の導電率が有機物の生成効率に大きな影響を与えることが確認されている。導電率が低下すると電気抵抗が大きくなって有機物の生成効率が低下し、逆に導電率が高すぎるとカソード電極上に不純物が析出して二酸化炭素の還元反応が阻害され、有機物の生成効率が低下する。そのため、有機物生成システムにおいて、カソード液及びアノード液の導電率を所定の最適範囲に維持することによって、連続運転に伴う導電率の変化が抑制され、有機物の生成が効率良く行われる。

[0008] 上記の態様において、前記溶液調整装置は、前記アノード液及び前記カソ

ード液の導電率を 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下に維持するとよい。

[0009] この態様によれば、有機物の生成効率が向上する。

[0010] 上記の態様において、前記溶液調整装置が前記アノード側循環ライン及び前記カソード側循環ラインのそれぞれに供給する水の導電率が 1 mS/m 以下であるとよい。

[0011] この態様によれば、カソード液及びアノード液に供給される水中の不純物濃度が低く抑えられるため、水中の不純物の電極表面への析出が抑制される。これにより、電極の劣化が抑制され、有機物の生成効率の低下が抑制される。

[0012] 上記の態様において、前記隔膜は、アニオン交換膜であるとよい。

[0013] この態様によれば、連続運転時における有機物の生成効率の低下が抑制される。

[0014] 上記の態様において、前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液から気体を分離するカソード側気液分離装置（25）と、前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液から液状の有機物を分離する液状有機物分離装置（26）と、前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液に二酸化炭素を吸収させる二酸化炭素吸収槽（30）とを更に有するとよい。

[0015] この態様によれば、カソード液から生成した有機物の分離が可能になると共に、カソード液への二酸化炭素の供給が可能になる。

[0016] 上記の態様において、前記カソード側循環ラインには、前記カソード液の循環方向において、前記カソード室、前記カソード側気液分離装置、前記液状有機物分離装置、前記導電率計、前記溶液調整装置、及び前記二酸化炭素吸収槽が記載の順序で配置されているとよい。

[0017] この態様によれば、有機物が除去された後のカソード液の導電率に基づいて、カソード液の導電率が調整されるため、カソード室に供給されるカソード液の導電率が精度良く所定の範囲に維持される。

[0018] 上記の態様において、前記アノード側循環ラインに設けられ、前記アノー

ド液から気体を分離するアノード側気液分離装置を更に有するとよい。

[0019] この態様によれば、アノード液から生成した酸素の分離が可能になる。

[0020] 上記の態様において、前記電解質は、カリウム、ナトリウム、及びリチウムの少なくとも1つを含むとよい。上記の態様において、前記有機物は、一酸化炭素、メタン、エチレン、メタノール、エタノール、プロパノール、アリルアルコール、ギ酸、及び酢酸の少なくとも1つを含むとよい。

[0021] 本発明の他の態様は、二酸化炭素の電気還元による有機物の製造方法であって、隔膜によって区画されたアノード室及びカソード室を有する電解装置に供給するアノード液及びカソード液の導電率を 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下に維持することを特徴とする。

[0022] この態様によれば、有機物の生成効率が向上する。

発明の効果

[0023] 以上の態様によれば、循環型の有機物生成システムにおいて、有機物の生成効率を向上させることができる。また、有機物の生成効率を向上させ得る有機物の生成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施形態に係る有機物生成システムの概略図

[図2]電解装置を示す概略図

[図3]カソード液及びアノード液の導電率と 1 W 当りの有機物生成効率との関係を示すグラフ

[図4]アノード液及びカソード液に供給する水の導電率と運転開始30分後の有機物生成量に対する運転開始50時間後の有機物生成量の比との関係を示すグラフ

[図5]隔膜の種類と有機物生成比の時間変化との関係を示す表

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明に係る有機物生成システム及び有機物の製造方法の実施形態について説明する。

[0026] 実施形態に係る有機物生成システム1は、二酸化炭素を含む水溶液を電気

還元（電気分解）して有機物を生成する。生成される有機物は気体又は液体の状態で水溶液から分離される。有機物生成システム 1 によって生成される有機物は、一酸化炭素、メタン、エチレン、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロペン-1-オール等のアリルアルコール、ギ酸、及び酢酸等が挙げられる。

[0027] 図 1 に示すように、有機物生成システム 1 は、隔膜 3 によって区画されたアノード室 4 及びカソード室 5 を有する電解装置 6 と、アノード室 4 に接続され、アノード液を循環させるアノード側循環ライン 7 と、カソード室 5 に接続され、二酸化炭素を含むカソード液を循環させるカソード側循環ライン 8 とを有する。アノード側循環ライン 7 及びカソード側循環ライン 8 は、配管によって形成された通路であり、互いに独立している。

[0028] アノード液はアノード室 4 に供給される水溶液であり、カソード液はカソード室 5 に供給される水溶液である。アノード液は、水に所定の電解質を溶解させた溶液である。カソード液は、水に所定の電解質と、二酸化炭素を溶解させた溶液である。アノード液及びカソード液に含まれる電解質は、カリウム、ナトリウム、リチウム、又はこれらの化合物の少なくとも 1 つを含む。電解質は、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムの少なくとも 1 つを含むとよい。

[0029] アノード側循環ライン 7 にはアノード側送液ポンプ 11 が設けられ、カソード側循環ライン 8 にはカソード側送液ポンプ 12 が設けられている。アノード側送液ポンプ 11 によってアノード液はアノード室 4 及びアノード側循環ライン 7 を循環し、カソード側送液ポンプ 12 によってカソード液はカソード室 5 及びカソード側循環ライン 8 を循環する。

[0030] 図 2 は、電解装置 6 の概略図である。図 2 に示すように、電解装置 6 は、容器としての電気分解槽 14 と、電気分解槽 14 の内室をアノード室 4 及びカソード室 5 に区画する隔膜 3 と、アノード室 4 に配置されたアノード 15（電極）と、カソード室 5 に配置されたカソード 16（電極）とを有する。

電気分解槽 14 は、アノード室 4 に接続したアノード液入口 18 及びアノード液出口 19 と、カソード室 5 に接続したカソード液入口 21 及びカソード液出口 22 とを有する。アノード液入口 18 及びカソード液入口 21 は電気分解槽 14 の下部に配置され、アノード液出口 19 及びカソード液出口 22 は電気分解槽 14 の上部に配置されている。アノード液入口 18 及びアノード液出口 19 はアノード側循環ライン 7 に接続され、カソード液入口 21 及びカソード液出口 22 はカソード側循環ライン 8 に接続されている。

[0031] 隔膜 3 は、アニオン交換膜又はカチオン交換膜を含むイオン交換膜から形成されている。イオン交換膜は、アノード液及びカソード液に含まれる電解質の種類に応じて選択されるとよい。例えば、アニオン交換膜は水酸化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオンの少なくとも 1 つが通過可能な膜であり、カチオン交換膜は水素イオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、リチウムイオンの少なくとも 1 つが通過可能な膜であるとよい。

[0032] アノード 15 及びカソード 16 の母材は、例えば、ニッケル、モリブデン、白金、金、銀、銅、鉄、鉛等の金属材料、カーボン又は導電性セラミックで構成されている。また、カソード 16 は、それぞれが二酸化炭素還元触媒として広く知られている材料、例えば銅等の第 11 族元素、亜鉛等の第 12 族元素、ガリウム等の第 13 族元素、及びゲルマニウム等の第 14 族元素の金属材料、及びそれらの金属を有する酸化物、硫化物、及びリン化物、それらの金属とポリピリジン化合物あるいはポリピロール化合物を有する金属錯体、又は、G a P などの半導体材料を担持している。他の実施形態では、複数のカソード 16 は、これら材料を担持せずに上記母材のみで構成されていてもよい。

[0033] アノード 15 は図示しない電源装置の正極に接続され、カソード 16 は電源装置の負極に接続されている。アノード 15 及び複数のカソード 16 間には、水溶液の電気分解に適切な電圧（例えば、電流密度が $800 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以下となり、かつ、電気分解槽 14 内の反応温度が $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲内となる電圧）が印加される。カソード 16 及びアノード 15 に電圧が印加さ

れることによって、カソード１６では二酸化炭素を含むカソード液から上述した有機物が生成され、アノード１５ではアノード液から酸素が生成される。

[0034] 電解装置６は、アノード１５を備えたアノード室４及びカソード１６を備えたカソード室５からなる組を複数備えているとよい。組をなすアノード室４及びカソード室５は、互いに並列に接続されているとよい。

[0035] 図１に示すように、カソード側循環ライン８には、カソード液の循環方向において、カソード室５のカソード液出口２２から、カソード側気液分離装置２５、液状有機物分離装置２６、カソード側タンク２７、カソード側導電率計２８、カソード側溶液調整装置２９、及び二酸化炭素吸収槽３０が記載の順序で配置されている。カソード側送液ポンプ１２は、カソード側循環ライン８における二酸化炭素吸収槽３０と電解装置６のカソード液入口２１に接続された端部との間に配置され、カソード液入口２１に向けてカソード液を送出する。

[0036] カソード側気液分離装置２５は、カソード室５を通過したカソード液に含まれる気体成分をカソード液から分離する。カソード側気液分離装置２５は、例えば公知のロックアウトドラムであってよい。カソード側気液分離装置２５において分離される気体には、カソード１６において生成された有機物の気体成分（気体状有機物という）や水素等が含まれる。気体状有機物は、例えば一酸化炭素、メタン、及びエチレン等を含む。

[0037] 液状有機物分離装置２６は、カソード液に含まれる液状有機物を分離する。液状有機物分離装置２６は、例えば蒸留塔であり、水と有機物の沸点の差を利用してカソード液から液状有機物を分離する。液状有機物分離装置２６において分離される液状有機物は、カソード１６において生成された有機物の液体成分が主である。

[0038] カソード側タンク２７は、カソード液を一時的に貯留する容器である。カソード側タンク２７には、液位を測定するカソード側液位計２７Ａが設けられている。カソード側タンク２７は排出口を有し、カソード液の排出が可能

になっている。

[0039] カソード側導電率計 28 は、カソード液の導電率（電気伝導度）を測定する。

[0040] カソード側溶液調整装置 29 は、電解質溶液をカソード側循環ライン 8 に供給する電解質供給装置 29 A と、水をカソード側循環ライン 8 に供給する水供給装置 29 B と、電解質供給装置 29 A 及び水供給装置 29 B を制御する制御装置 29 C とを有する。電解質供給装置 29 A 及び水供給装置 29 B は電動ポンプを含み、電解質溶液及び水のカソード側循環ライン 8 への供給量が変更可能である。カソード側溶液調整装置 29 の制御装置 29 C は、カソード液の導電率を所定の範囲に維持するべく、カソード側導電率計 28 が測定したカソード液の導電率に基づいて電解質溶液及び水の供給量を演算し、演算した供給量に基づいて電解質供給装置 29 A 及び水供給装置 29 B を駆動する。カソード液の導電率が所定の範囲よりも低い場合には電解質供給装置 29 A から電解質溶液がカソード液に供給されて導電率が増加し、カソード液の導電率が所定の範囲よりも高い場合には水供給装置 29 B から水がカソード液に供給されて導電率が低下する。

[0041] カソード側溶液調整装置 29 の制御装置 29 C は、カソード側タンク 27 の液位を所定の範囲に維持するべく、カソード側液位計 27 A によって検出されたカソード側タンク 27 の液位の低下に応じて水供給装置 29 B を駆動し、水をカソード側循環ライン 8 に供給する。制御装置 29 C は、カソード側タンク 27 の液位に基づく制御をカソード液の導電率に基づく制御に優先して実行することによって、両方の制御を両立させる。

[0042] 二酸化炭素吸収槽 30 は、液体のカソード液に気体の二酸化炭素を接触させ、二酸化炭素を吸収したカソード液を生成する容器である。二酸化炭素吸収槽 30 は、内部に気体の二酸化炭素を供給する配管と、カソード液を天井側から噴霧する噴霧器とを有する。二酸化炭素吸収槽 30 は、内部のカソード液の温度を調整する調温装置を有してもよい。

[0043] アノード側循環ライン 7 には、アノード液の循環方向において、アノード

室４のアノード液出口１９から、アノード側気液分離装置４１、アノード側タンク４２、アノード側導電率計４３、及びアノード側溶液調整装置４４が記載の順序で配置されている。アノード側送液ポンプ１１は、アノード側循環ライン７におけるアノード側溶液調整装置４４と電解装置６のアノード液入口１８に接続された端部との間に配置され、アノード液入口１８に向けてアノード液を送出する。

[0044] アノード側気液分離装置４１は、アノード室４を通過したアノード液に含まれる気体成分をアノード液から分離する。アノード側気液分離装置４１は、例えば公知のロックアウトドラムであってよい。アノード側気液分離装置４１において分離される気体には、アノード１５において生成された酸素が含まれる。

[0045] アノード側タンク４２は、アノード液を一時的に貯留する容器である。アノード側タンク４２には、液位を測定するアノード側液位計４２Ａが設けられている。アノード側タンク４２は排出口を有し、アノード液の排出が可能になっている。

[0046] アノード側導電率計４３は、アノード液の導電率を測定する。

[0047] アノード側溶液調整装置４４は、電解質溶液をアノード側循環ライン７に供給する電解質供給装置４４Ａと、水をアノード側循環ライン７に供給する水供給装置４４Ｂと、電解質供給装置４４Ａ及び水供給装置４４Ｂを制御する制御装置４４Ｃとを有する。電解質供給装置４４Ａ及び水供給装置４４Ｂは電動ポンプを含み、電解質溶液及び水のアノード側循環ライン７への供給量を変更することができる。アノード側溶液調整装置４４の制御装置４４Ｃは、アノード液の導電率を所定の目標範囲に維持するべく、アノード側導電率計４３が測定したアノード液の導電率に基づいて電解質溶液及び水の供給量を演算し、演算した供給量に基づいて電解質供給装置４４Ａ及び水供給装置４４Ｂを駆動する。アノード液の導電率が目標範囲よりも低い場合には電解質供給装置４４Ａから電解質溶液がアノード液に供給されて導電率が増加し、アノード液の導電率が目標範囲よりも高い場合には水供給装置４４Ｂか

ら水がアノード液に供給されて導電率が低下する。アノード液及びカソード液の導電率の目標範囲は、同じ範囲に設定されている。

[0048] アノード側溶液調整装置 4 4 の制御装置 4 4 C は、アノード側タンク 4 2 の液位を所定の範囲に維持するべく、アノード側液位計 4 2 A によって検出されたアノード側タンク 4 2 の液位の低下に応じて水供給装置 4 4 B を駆動し、水をアノード側循環ライン 7 に供給する。制御装置 4 4 C は、アノード側タンク 4 2 の液位に基づく制御をアノード液の導電率に基づく制御に優先して実行することによって、両方の制御を両立させる。

[0049] カソード側溶液調整装置 2 9 及びアノード側溶液調整装置 4 4 は、カソード液及びアノード液の導電率を 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下に維持することが好ましく、また 1 S/m 以上 10 S/m 以下に維持することが更に好ましい。

[0050] カソード側溶液調整装置 2 9 及びアノード側溶液調整装置 4 4 の水供給装置 2 9 B、4 4 B が供給する水の導電率は 1 mS/m 以下であることが好ましく、また 0.1 mS/m 以下であることが更に好ましい。また、カソード側溶液調整装置 2 9 及びアノード側溶液調整装置 4 4 の電解質供給装置 2 9 A、4 4 A が供給する電解質溶液は、導電率が 1 mS/m 以下、より好ましくは 0.1 mS/m 以下の水に電解質を溶解して調製することが好ましい。

[0051] 以下、有機物生成システム 1 の動作、及び有機物生成システム 1 を使用した有機物の製造方法について説明する。有機物生成システム 1 では、カソード液はカソード側送液ポンプ 1 2 によってカソード室 5 及びカソード側循環ライン 8 を循環し、アノード液はアノード側送液ポンプ 1 1 によってアノード室 4 及びアノード側循環ライン 7 を循環する。

[0052] 電解装置 6 では、カソード室 5 においてカソード液中の二酸化炭素が還元されて有機物が生成し、アノード室 4 においてアノード液中の水が酸化されて酸素が生成する（電解工程）。生成された有機物は、気体状有機物及び液体状有機物を含む。

[0053] カソード室 5 を通過したカソード液は、カソード側気液分離装置 2 5 にお

いて気体状有機物を含む気体がカソード液から分離され、液状有機物分離装置 26 において液体状有機物がカソード液から分離される（有機物分離工程）。有機物が分離されたカソード液はカソード側タンク 27 に一時的に貯留される。

[0054] カソード側タンク 27 を通過したカソード液は、カソード側導電率計 28 によって導電率が測定される（導電率測定工程）。カソード側溶液調整装置 29 は、測定した導電率に基づいて電解質溶液又は水をカソード液に供給することによって、カソード液の導電率を目標範囲に維持する（導電率調整工程）。また、カソード側溶液調整装置 29 は、カソード側タンク 27 の液位に応じて水をカソード液に供給することによって、カソード液の量を目標範囲に維持する（溶液量調整工程）。

[0055] カソード側溶液調整装置 29 を通過したカソード液は、二酸化炭素吸収槽 30 において二酸化炭素を吸収し（二酸化炭素吸収工程）、再びカソード室 5 に送られる。

[0056] アノード室 4 を通過したアノード液は、アノード側気液分離装置 41 において酸素を含む気体がアノード液から分離される（酸素分離工程）。酸素が分離されたアノード液はアノード側タンク 42 に一時的に貯留される。

[0057] アノード側タンク 42 を通過したアノード液は、アノード側導電率計 43 によって導電率が測定される（導電率測定工程）。アノード側溶液調整装置 44 は、測定した導電率に基づいて電解質溶液又は水をアノード液に供給することによって、アノード液の導電率を目標範囲に維持する（導電率調整工程）。また、溶液調整装置は、アノード側タンク 42 の液位に応じて水をカソード液に供給することによって、アノード液の量を目標範囲に維持する（溶液量調整工程）。

[0058] 以上のように、有機物生成システム 1 はカソード液及びアノード液が循環する循環型のシステムであり、連続運転が可能である。有機物生成システム 1 は、カソード液及びアノード液の導電率を監視し、導電率を所定の目標範囲に維持するために電解質溶液又は水をカソード液及びアノード液に供給す

る。そのため、有機物生成システム 1 の連続運転によって有機物や酸素の生成、水の蒸発、水の補給が連続的に生じる場合においても、カソード液及びアノード液の導電率が好ましい目標範囲に維持され、有機物の生成が効率良く行われる。

実施例

[0059] (実施例 1)

実施例 1 では、上記の有機物生成システム 1 において、カソード液及びアノード液の導電率が有機物の生成効率に与える影響を確認した。実験装置は、上記の有機物生成システム 1 と同様の構成とした。カソード液及びアノード液は、導電率が 1 mS/m の水に炭酸水素カリウムを溶解させたものであり、炭酸水素カリウムの溶解量によって導電率を様々な値に調整した。カソード液には、室温、大気圧で飽和溶解量となる二酸化炭素を溶解させた。カソード液及びアノード液の流量は 6 L/h とした。カソード 16 は銅、アノード 15 は白金とし、隔膜 3 はアニオン交換膜とした。電気分解は、カソード 16 及びアノード 15 間に 2.3 A の電流が流れるように電圧を印加し、室温、大気圧で 2 時間継続した。そして、電気分解を継続した間に生成した液状有機物（メタン、エチレン、一酸化炭素、メタノール、エタノール、プロパノール、アリルアルコール、ギ酸、及び酢酸の少なくとも 1 つを含む）の量を測定した。

[0060] 図 3 は、カソード液及びアノード液の導電率に対する 1 W 当りの有機物生成効率 $[\text{W}^{-1}]$ を表す。 1 W 当りの有機物生成効率は、有機物生成効率（生成した有機物のファラデー効率の和）を消費電力で除した値である。ファラデー効率は、カソード 16 及びアノード 15 間を流れた全電流に対する生成物に寄与した部分電流の割合をいう。図 3 から、 1 W 当りの有機物生成効率は、導電率が約 5 S/m のときに極大値となることが判り、導電率が 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下の範囲において、 1 W 当りの有機物生成効率が 3 以上になり、有機物生成効率が比較的高いことが判る。また、導電率が 1 S/m 以上 10 S/m 以下の範囲において、 1 W 当りの有機物生成効率が 6 以

上になり、有機物生成効率が更に高いことが判る。この結果は、導電率が小さくなるとカソード液及びアノード液の電気抵抗が大きくなることと、導電率が大きくなるとカソード液及びアノード液中の不純物が大きくなり、カソード16の表面に不純物が析出して反応サイトが減少することとに起因すると考えられる。

[0061] (実施例2)

実施例2では、カソード液及びアノード液を構成する水の導電率が有機物の生成効率に与える影響を確認した。実施例2では、上記の実施例1においてカソード液及びアノード液を変更し、他の条件は同様とした。カソード液及びアノード液は、水道水、RO水（逆浸透膜ろ過水）、RO+イオン交換水（逆浸透ろ過水を更にイオン交換樹脂によって処理した水）、超純水のいずれかに、炭酸水素カリウムを溶解させ、全体の導電率を 5.2 S/m とした。水道水、RO水、RO+イオン交換水、超純水の導電率は、 10 mS/m 、 1 mS/m 、 0.1 mS/m 、 0.01 mS/m である。

[0062] カソード16及びアノード15間に 2.3 A の電流が流れるように電圧を調整しながら電圧の印加を50時間継続し、各カソード液及びアノード液に対して、測定開始30分後及び測定開始50時間後における有機物の生成量を測定し、各値を比較した。

[0063] 図4は、各カソード液及びアノード液に対して、測定開始30分後における有機物の生成量を1とした場合の、測定開始50時間後における有機物の生成比を示す。図4に示すように、カソード液及びアノード液に使用する水の導電率が小さいほど、測定開始50時間後においても有機物の生成量が低下しないことが判る。水の導電率が 1 mS/m の場合、50時間後においても有機物の生成量は30分後における生成量の80%となり、 0.1 mS/m の場合、50時間後においても有機物の生成量は30分後における生成量の約99%となる。そのため、カソード液及びアノード液を構成する水の導電率は、少なくとも 1 mS/m 以下であることが好ましく、 0.1 mS/m 以下であることが更に好ましい。水の導電率が高い場合に有機物の生成量が

時間経過によって低下する原因は、水に含まれる不純物がカソード 16 の表面に析出して反応サイトが減少するためと考えられる。

[0064] (実施例 3)

実施例 3 では、隔膜 3 の種類が有機物の生成効率に与える影響を確認した。実施例 3 では、上記の実施例 1 においてカソード液及びアノード液と、隔膜 3 を変更し、他の条件は同様とした。カソード液及びアノード液は、導電率が 0.1 mS/m の水に炭酸水素カリウムを溶解させ、全体の導電率が 5.2 S/m とした。隔膜 3 は、アニオン交換膜又はカチオン交換膜とした。

[0065] カソード 16 及びアノード 15 間に 2.3 A の電流が流れるように電圧を調整しながら電圧の印加を 100 時間継続し、各隔膜の場合に対して、測定開始 1 時間後、測定開始 50 時間後、及び測定開始 100 時間後における有機物の生成量を測定し、各値を比較した。

[0066] 図 5 は、隔膜 3 がアニオン交換膜又はカチオン交換膜の場合に対して、測定開始 1 時間後における有機物の生成量を 1 とした場合の、 50 時間後及び 100 時間後における有機物の生成比を示す。図 5 に示すように、隔膜 3 はアニオン交換膜の方がカチオン交換膜よりも、時間経過によって有機物の生成量が低下しないことが判る。

符号の説明

- [0067] 1 : 有機物生成システム
3 : 隔膜
4 : アノード室
5 : カソード室
6 : 電解装置
7 : アノード側循環ライン
8 : カソード側循環ライン
11 : アノード側送液ポンプ
12 : カソード側送液ポンプ
14 : 電気分解槽

- 1 5 : アノード
- 1 6 : カソード
- 1 8 : アノード液入口
- 1 9 : アノード液出口
- 2 1 : カソード液入口
- 2 2 : カソード液出口
- 2 5 : カソード側気液分離装置
- 2 6 : 液状有機物分離装置
- 2 7 : カソード側タンク
- 2 8 : カソード側導電率計
- 2 9 : カソード側溶液調整装置
- 2 9 A : 電解質供給装置
- 2 9 B : 水供給装置
- 2 9 C : 制御装置
- 3 0 : 二酸化炭素吸収槽
- 2 7 A : カソード側液位計
- 4 1 : アノード側気液分離装置
- 4 2 : アノード側タンク
- 4 2 A : アノード側液位計
- 4 3 : アノード側導電率計
- 4 4 : アノード側溶液調整装置
- 4 4 A : 電解質供給装置
- 4 4 B : 水供給装置
- 4 4 C : 制御装置

請求の範囲

- [請求項1] 二酸化炭素の電気還元によって有機物を生成する有機物生成システムであって、
- 隔膜によって区画されたアノード室及びカソード室を有する電解装置と、
- 前記アノード室に接続され、アノード液を循環させるアノード側循環ラインと、
- 前記カソード室に接続され、二酸化炭素を含むカソード液を循環させるカソード側循環ラインと、
- 前記アノード側循環ライン及び前記カソード側循環ラインのそれぞれに設けられ、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を検出する導電率計と、
- 前記アノード側循環ライン及び前記カソード側循環ラインのそれぞれに設けられ、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を所定の範囲に維持するべく、前記アノード液及び前記カソード液の導電率に基づいて電解質及び水の少なくとも一方を前記アノード液及び前記カソード液に供給する溶液調整装置とを有することを特徴とする有機物生成システム。
- [請求項2] 前記溶液調整装置は、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下に維持することを特徴とする請求項1に記載の有機物生成システム。
- [請求項3] 前記溶液調整装置が前記アノード側循環ライン及び前記カソード側循環ラインのそれぞれに供給する水の導電率が 1 mS/m 以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機物生成システム。
- [請求項4] 前記隔膜は、アニオン交換膜であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1つの項に記載の有機物生成システム。
- [請求項5] 前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液から気体を

分離するカソード側気液分離装置と、

前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液から液状の有機物を分離する液状有機物分離装置と、

前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液に二酸化炭素を吸収させる二酸化炭素吸収槽とを更に有することを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1つの項に記載の有機物生成システム。

[請求項6] 前記カソード側循環ラインには、前記カソード液の循環方向において、前記カソード室、前記カソード側気液分離装置、前記液状有機物分離装置、前記導電率計、前記溶液調整装置、及び前記二酸化炭素吸収槽が記載の順序で配置されていることを特徴とする請求項5に記載の有機物生成システム。

[請求項7] 前記アノード側循環ラインに設けられ、前記アノード液から気体を分離するアノード側気液分離装置を更に有することを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1つの項に記載の有機物生成システム。

[請求項8] 前記電解質は、カリウム、ナトリウム、及びリチウムの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか1つの項に記載の有機物生成システム。

[請求項9] 前記有機物は、一酸化炭素、メタン、エチレン、メタノール、エタノール、プロパノール、アリルアルコール、ギ酸、及び酢酸の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか1つの項に記載の有機物生成システム。

[請求項10] 二酸化炭素の電気還元による有機物の製造方法であって、
隔膜によって区画されたアノード室及びカソード室を有する電解装置に供給するアノード液及びカソード液の導電率を 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下に維持することを特徴とする有機物の製造方法。

補正された請求の範囲
[2018年6月14日 (14.06.2018) 国際事務局受理]

1. (補正後) 二酸化炭素の電気還元によって有機物を生成する有機物生成システムであって、
隔膜によって区画されたアノード室及びカソード室を有する電解装置と、
前記アノード室に接続され、アノード液を循環させるアノード側循環ラインと、
前記カソード室に接続され、二酸化炭素を含むカソード液を循環させるカソード側循環ラインと、
前記アノード側循環ライン及び前記カソード側循環ラインのそれぞれに設けられ、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を検出する導電率計と、
前記アノード側循環ライン及び前記カソード側循環ラインのそれぞれに設けられ、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を所定の範囲に維持するべく、前記アノード液及び前記カソード液の導電率に基づいて電解質及び水の少なくとも一方を前記アノード液及び前記カソード液に供給する溶液調整装置とを有し、
前記溶液調整装置は、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を 0.5 S/m 以上 1.5 S/m 以下に維持することを特徴とする有機物生成システム。
2. (補正後) 前記溶液調整装置は、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を 1 S/m 以上 10 S/m 以下に維持することを特徴とする請求項 1 に記載の有機物生成システム。
3. 前記溶液調整装置が前記アノード側循環ライン及び前記カソード側循環ラインのそれぞれに供給する水の導電率が 1 mS/m 以下であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機物生成システム。
4. 前記隔膜は、アニオン交換膜であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 つの項に記載の有機物生成システム。
5. 前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液から気体を分離する

カソード側気液分離装置と、

前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液から液状の有機物を分離する液状有機物分離装置と、

前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液に二酸化炭素を吸収させる二酸化炭素吸収槽とを更に有することを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1つの項に記載の有機物生成システム。

6. 前記カソード側循環ラインには、前記カソード液の循環方向において、前記カソード室、前記カソード側気液分離装置、前記液状有機物分離装置、前記導電率計、前記溶液調整装置、及び前記二酸化炭素吸収槽が記載の順序で配置されていることを特徴とする請求項5に記載の有機物生成システム。

7. 前記アノード側循環ラインに設けられ、前記アノード液から気体を分離するアノード側気液分離装置を更に有することを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1つの項に記載の有機物生成システム。

8. 前記電解質は、カリウム、ナトリウム、及びリチウムの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか1つの項に記載の有機物生成システム。

9. 前記有機物は、一酸化炭素、メタン、エチレン、メタノール、エタノール、プロパノール、アリルアルコール、ギ酸、及び酢酸の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか1つの項に記載の有機物生成システム。

10. 二酸化炭素の電気還元による有機物の製造方法であって、

隔膜によって区画されたアノード室及びカソード室を有する電解装置に供給するアノード液及びカソード液の導電率を0.5 S/m以上15 S/m以下に維持することを特徴とする有機物の製造方法。

条約第19条（1）に基づく説明書

1. 補正の内容

- （1）補正後の請求項1に出願当初の請求項2の構成を組み入れた。
- （2）補正後の請求項2は、補正前の請求項2に対して数値範囲を限定した。

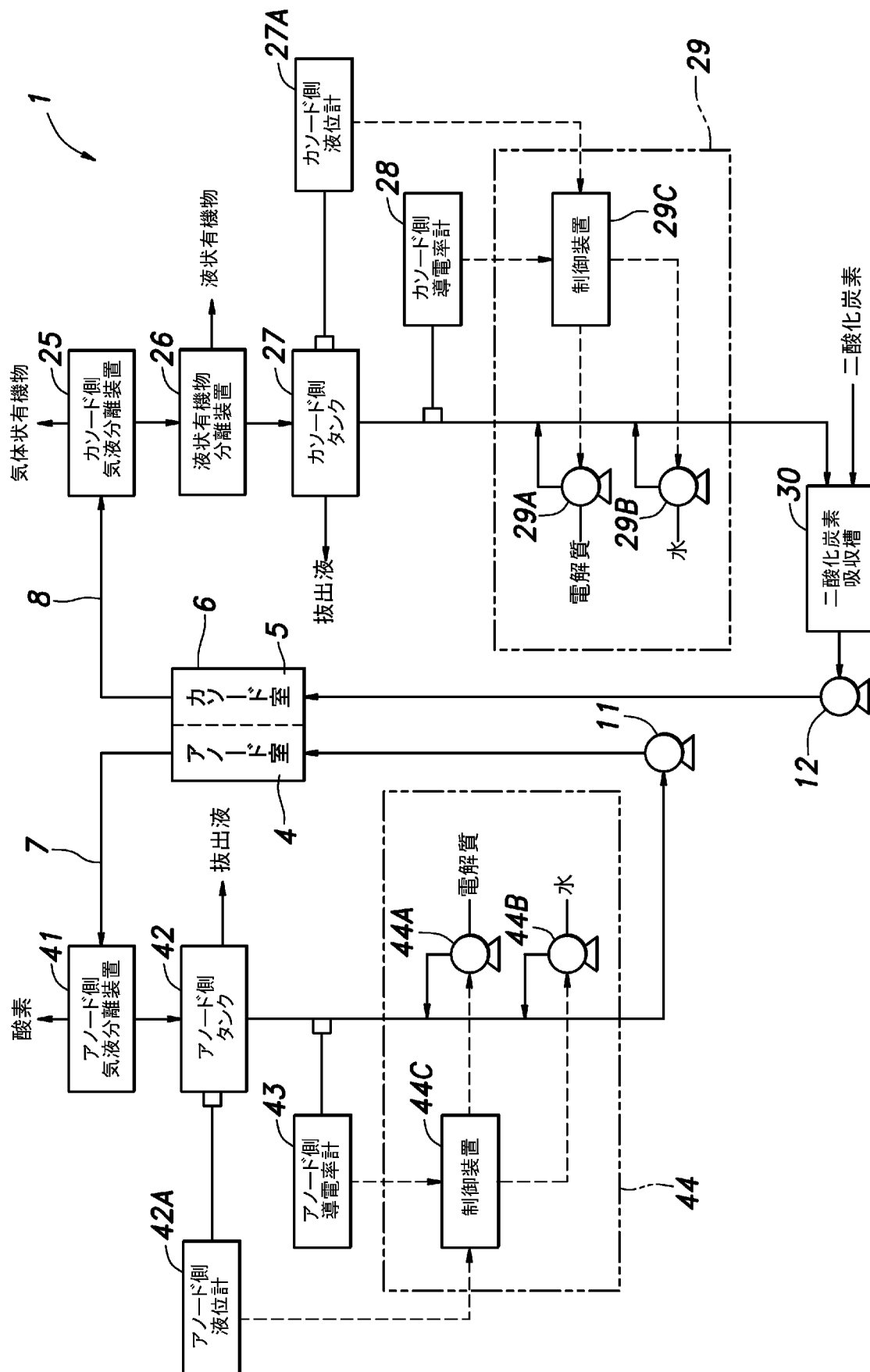
2. 説明

補正後の請求項1は、出願当初の請求項1に、出願当初の請求項2の構成である「前記溶液調整装置は、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下に維持する」を組み入れたものである。

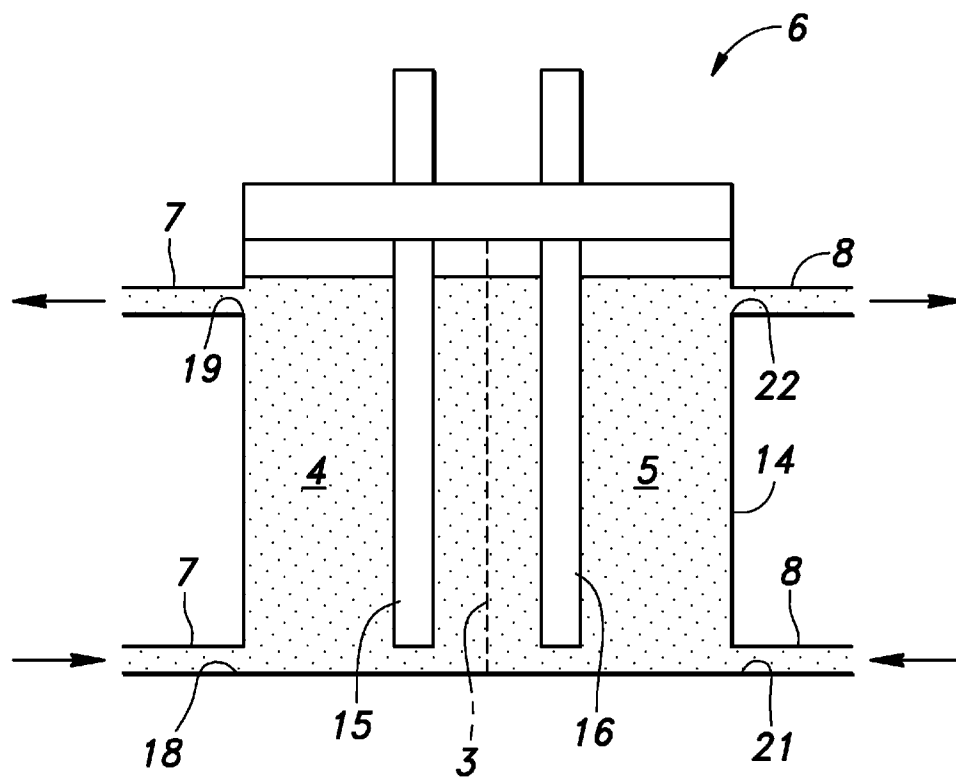
補正後の請求項2は、出願当初の請求項2の数値範囲「 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下」を「 1 S/m 以上 10 S/m 以下」に限定したものである。この補正は、出願当初の明細書の[0049]に基づいている。

国際調査機関の見解書において引用された文献のいずれにも、本願の請求項1の「前記溶液調整装置は、前記アノード液及び前記カソード液の導電率を 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下に維持する」構成は記載されていない。図3から、アノード液及びカソード液の導電率が 0.5 S/m 以上 15 S/m 以下の範囲において1W当たりの有機物生成効率が極大値をとることが明らかである。そのため、本願の請求項1は、国際調査機関の見解書において引用された文献に対して進歩性を有する。

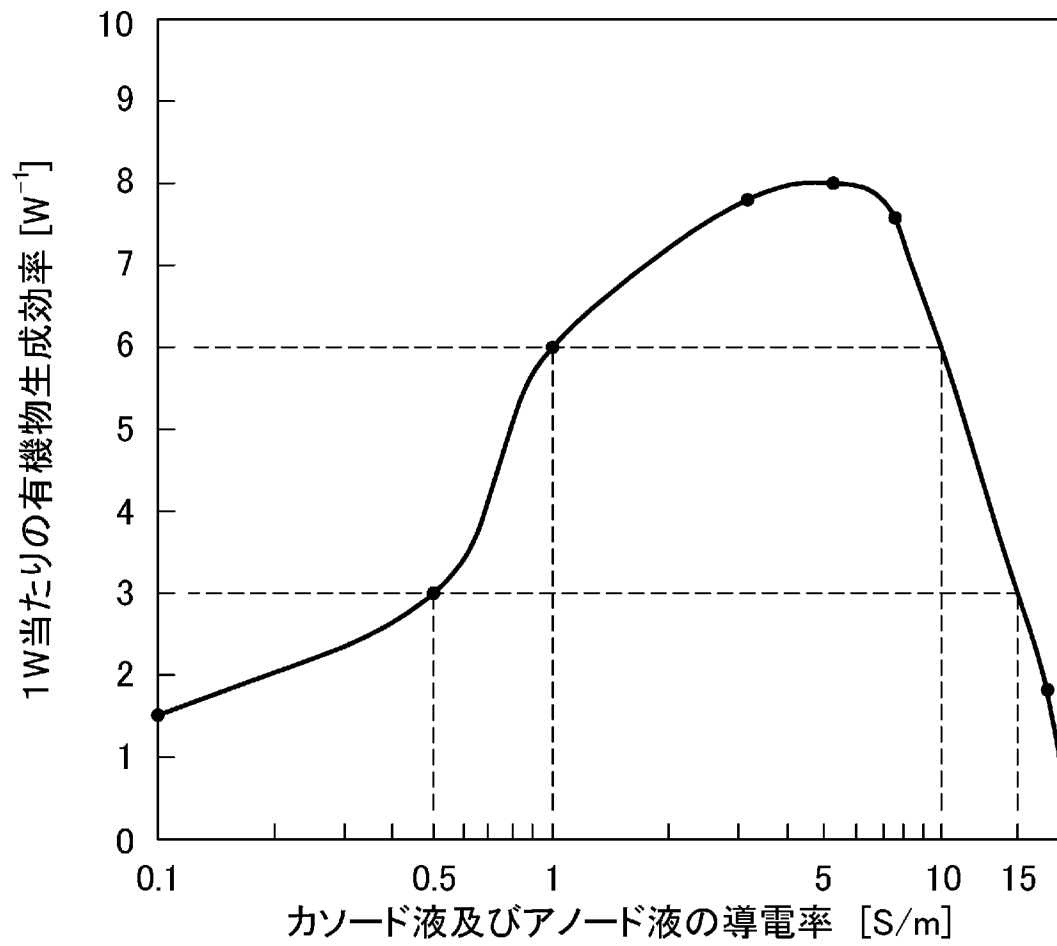
[図1]



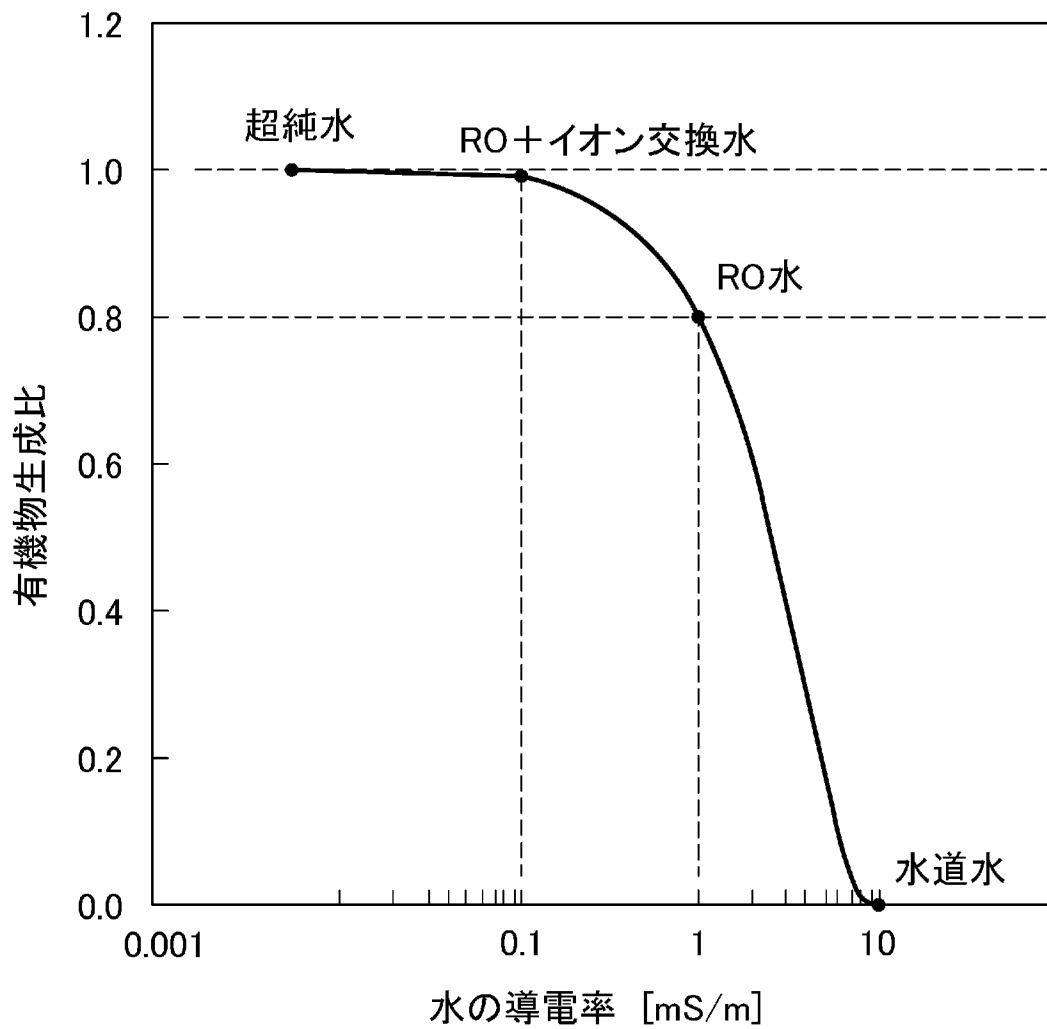
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]

隔膜の種類と有機物生成比の時間変化との関係を示す表

運転時間 [h]	1	50	100
アニオン交換膜使用時の有機物生成比	1.0	1.0	0.9
カチオン交換膜使用時の有機物生成比	1.0	0.3	0.1

* 運転時間が1時間のときの有機物生成量を基準(=1)とする。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25B9/00 (2006.01) i, C25B3/04 (2006.01) i

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)

Int.Cl. C25B9/00, C25B3/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-533944 A (LIQUID LIGHT, INC.) 26 November 2015, claims, paragraphs [0010]-[0016], [0066]-[0070], fig. 1 & US 2013/0105304 A1, claims, paragraphs [0036]-[0042], [0096]-[0102], example 1, fig. 1 & CN 104641019 A & EP 2895642 A1	1-10
Y	JP 2013-60625 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 04 April 2013, claim 4 & US 2013/0062215 A1, claim 4	1-10
Y	JP 2010-180445 A (NIPPON RENSUI CO., LTD.) 19 August 2010, claims, paragraphs [0015], [0021], fig. 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-113275 A (KANEKO AGRICULTURAL MACHINERY CO., LTD.) 24 April 2001, claims, paragraphs [0018]-[0020], fig. 5 (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
---	---

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 April 2018 (16.04.2018)	Date of mailing of the international search report 24 April 2018 (24.04.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25B9/00(2006.01)i, C25B3/04(2006.01)i

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））

Int.Cl. C25B9/00, C25B3/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-533944 A（リキッド・ライト・インコーポレーテッド） 2015.11.26, 特許請求の範囲, [0010]-[0016], [0066]-[0070], 図1 & US 2013/0105304 A1 Claims, [0036]-[0042], [0096]-[0102] Example1, Figure1 & CN 104641019 A & EP 2895642 A1	1-10
Y	JP 2013-60625 A（本田技研工業株式会社）2013.04.04, 請求項4 & US 2013/0062215 A1 Claim4	1-10
Y	JP 2010-180445 A（日本錬水株式会社）2010.08.19, 特許請求の範囲, [0015], [0021], 図1（ファミリーなし）	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.04.2018

国際調査報告の発送日

24.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

一宮 里枝

4E

7877

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 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
Y	JP 2001-113275 A (金子農機株式会社) 2001. 04. 24, 特許請求の範囲, [0018]-[0020], 図 5 (ファミリーなし)	1-10