

(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12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/252801 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 9/00 (2021.01) *C25B 9/19* (2021.01)
C25B 1/04 (2021.01) *C25B 15/02* (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/015484

(22) 国際出願日: 2024年4月18日(18.04.2024)

(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:

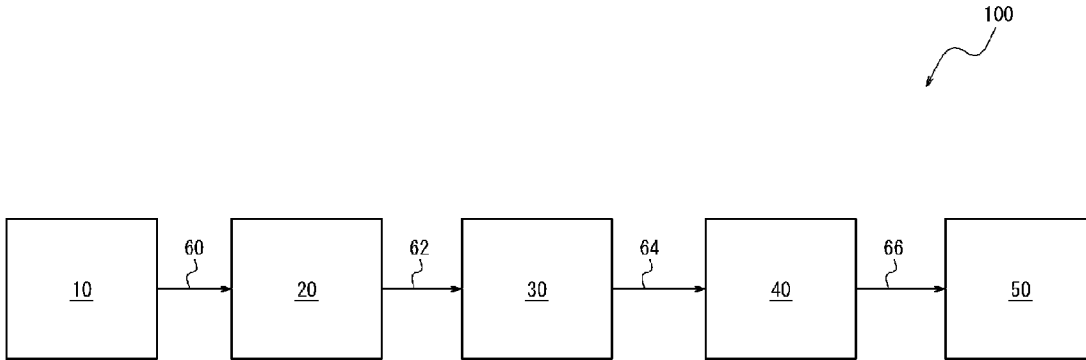
特願 2023-094362 2023年6月7日(07.06.2023) JP

(71) 出願人: 大陽日酸株式会社 (TAIYO NIPPON
SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東
京都品川区小山一丁目3番26号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 染谷 巧(SOMEYA Takumi); 〒1428558
東京都品川区小山一丁目3番26号 大
陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 土橋 祐太
(TSUCHIHASHI Yuta); 〒1428558 東京都品川
区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式
会社内 Tokyo (JP). 三木 雄輔(MIKI Yusuke);
〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26
号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 宮澤 譲
(MIYAZAWA Yuzuru); 〒1428558 東京都品川
区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会
社内 Tokyo (JP). 福田 健治(FUKUDA Kenji);
〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26
号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: HYDROGEN GAS PRODUCTION SYSTEM AND HYDROGEN GAS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 水素ガス製造システム及び水素ガス製造方法



(57) Abstract: Provided is a hydrogen gas production system capable of producing, with a high recovery rate, a hydrogen gas having a deuterium D content ratio equal to or higher than that in raw material water. A hydrogen gas production system 100 according to the present invention comprises: a first tank 10 that accommodates raw material water including heavy water; an electrolysis device 30 that electrolyzes the raw material water to generate a hydrogen gas; a reservoir 50 that stores the hydrogen gas; a liquid feed device 20 that feeds the raw material water from the first tank 10 to the electrolysis device 30; and a gas feed device 40 that feeds the hydrogen gas generated in the electrolysis device 30 to the reservoir 50. In the system 100, the liquid feed device 20 is controlled so as to replenish the raw material water from the first tank 10 to the electrolysis device 30 as the raw material water remaining in the electrolysis device 30 decreases, the gas feed device 40 is controlled so as to continuously feed the hydrogen gas generated in the electrolysis device 30 to the reservoir 50 before, during, and after the replenishment, and the reservoir 50 stores the hydrogen gas generated in the electrolysis device 30 before, during, and after the replenishment.



(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1
号 霞が関コモンゲート西館 3 6 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, 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))

(57) 要約: 原料水と同等以上の重水素 D の含有比率を有する水素ガスを高い回収率で製造することが可能な水素ガス製造システムを提供する。本発明の水素ガス製造システム 100 は、重水を含む原料水を収容する第 1 タンク 10 と、原料水を電気分解して水素ガスを発生させる電気分解装置 30 と、水素ガスを貯留する貯留器 50 と、原料水を第 1 タンク 10 から電気分解装置 30 に送液する送液装置 20 と、電気分解装置 30 で発生した水素ガスを貯留器 50 に送気する送気装置 40 と、を有し、送液装置 20 が、電気分解装置 30 内に残存する原料水の減少に伴い、第 1 タンク 10 から電気分解装置 30 に原料水を補充するように制御され、送気装置 40 が、補充の前後にわたり継続的に、電気分解装置 30 で発生した水素ガスを貯留器 50 に送気するように制御され、貯留器 50 が、補充の前後にわたり電気分解装置 30 で発生した水素ガスを貯留する。

明 細 書

発明の名称：水素ガス製造システム及び水素ガス製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水を電気分解することにより水素ガスを製造する水素ガス製造システム及び水素ガス製造方法に関する。

背景技術

[0002] 天然に存在する水や水素ガス等を構成する水素原子の安定同位体として、質量数が1である（原子核が1個の陽子のみからなる）水素¹H（以下、Hとも記す）と、質量数が2である（原子核が1個の陽子と1個の中性子からなる）重水素²H（以下、Dとも記す）と、質量数が3である（原子核が1個の陽子と2個の中性子からなる）三重水素³H（以下、Tとも記す）があり、D又はTの含有比率はHに比べて圧倒的に小さい。半導体製造分野や原子力分野においては、Dが特に有効となる用途が知られている。このため、Dの含有比率を高めた水や水素ガスを低コストで製造することが求められている。

[0003] ところで、一般的な水素ガスの製造方法としては、水を電気分解して酸素ガスと水素ガスを発生させる電気分解法がよく用いられている。電気分解法において、重水素濃縮水（通常の純水よりも重水素Dの含有比率が高められた水）を原料水として用いることで、重水素濃縮水素ガス（通常の水素ガスよりも重水素Dの含有比率が高められた水素ガス）を製造することが可能であることが知られている。特許文献1には、バッチ式の電気分解装置を用いて重水素濃縮水素ガスを発生させる技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8－323154号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、原料水としての重水素濃縮水を電気分解して重水素濃縮水

素ガスを得る場合、同位体効果により、原料水に含まれる軽水 (H_2O) が先に分解される。そのため、得られる水素ガス中の全水素原子に占めるDの含有比率は、電気分解開始直後は低く、徐々に上昇していくという経時変化が生じる。従来、重水素濃縮水素ガスを製造する際は、目的とするDの含有比率に達するまでに発生させた水素ガスを廃棄していたため、水素ガスの回収率が低く、製造コストが高くなるという課題があった。

[0006] また、理論上は、電気分解装置に一度投入した重水素濃縮水（原料水）に含まれるDの全量を水素ガスに変換できれば、最終的に得られる水素ガス中の全水素原子に占めるDの含有比率は、原料水中の全水素原子に占めるDの含有比率と同等となる。しかし、実際の電気分解装置の運用においては、特許文献1に記載されるようなバッチ式の電気分解装置の場合は電極が原料水に浸かる必要があり、フロー式の電気分解装置の場合は送液ポンプを駆動させるために最低限の液量を確保する必要があり、電気分解装置内に原料水が残留することが避けられない。そのため、投入した原料水の全量を電気分解することは不可能であり、前述した経時変化が生じる事象も踏まえると、従来の水素ガス製造方法では、得られる水素ガス中の全水素原子に占めるDの含有比率は、原料水中の全水素原子に占めるDの含有比率よりも低くなるという課題があった。

[0007] 上記課題を鑑みて、本発明は、原料水中の全水素原子に占める重水素Dの含有比率と同等以上の重水素Dの含有比率を有する水素ガスを高い回収率で製造することが可能な水素ガス製造システム及び水素ガス製造方法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

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、以下の知見を得た。電気分解装置から得られる水素ガスを貯留器で貯留することで、水素ガス中の全水素原子に占めるDの含有比率を経時的に平均化することができる。また、電気分解装置の運用上、装置内に残留した原料水中の全水素原子に占めるDの含有比率は、電気分解開始前よりも高くなっているため、電気

分解装置内の原料水の量の減少に伴い、電気分解装置に重水素濃縮水（原料水）を補充することによって、Dの含有比率がより高い水素ガスを継続的に発生させることができる。これらを組み合わせることで、発生した水素ガスを廃棄することなく、原料水中の全水素原子に占めるDの含有比率と同等以上のDの含有比率を有する水素ガスを製造することができる。

[0009] すなわち、本発明の要旨構成は次のとおりである。

[0010] [1] 重水を含む原料水を収容する第1タンクと、
前記原料水を電気分解して水素ガスを発生させる電気分解装置と、
前記水素ガスを貯留する貯留器と、
前記原料水を前記第1タンクから前記電気分解装置に送液する送液装置と、
、
前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを前記貯留器に送気する送気装置と、
を有し、
前記送液装置が、前記電気分解装置内に残存する前記原料水の量の減少に伴い、前記第1タンクから前記電気分解装置に前記原料水を補充するように制御され、
前記送気装置が、前記補充の前後にわたり継続的に、前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを前記貯留器に送気するように制御され、前記貯留器が、前記補充の前後にわたり前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを貯留することを特徴とする水素ガス製造システム。

[0011] [2] 前記電気分解装置が、
陽極を収容する陽極室と陰極を収容する陰極室とがイオン交換膜を介して隣り合う電気分解セルと、
前記第1タンクから供給される前記原料水を収容する第2タンクと、
前記第2タンクと前記陽極室とを連結し、前記第2タンクから前記陽極室に前記原料水を供給するための送液配管と、
前記陽極室と前記第2タンクとを連結し、前記陽極室から前記第2タンク

に前記原料水を返送するための返送配管と、

前記送液配管及び前記返送配管を介して、前記第２タンクと前記陽極室との間で前記原料水を循環させる循環装置と、

を有する、上記〔１〕に記載の水素ガス製造システム。

[0012] 〔３〕重水を含む原料水を第１タンクに収容する工程と、

前記原料水を前記第１タンクから電気分解装置に送液する工程と、

前記電気分解装置にて前記原料水を電気分解して水素ガスを発生させる電気分解工程と、

前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを貯留器に送気する工程と、を有し、

前記電気分解装置内に残存する前記原料水の量の減少に伴い、前記第１タンクから前記電気分解装置に前記原料水を補充し、

前記補充の前後にわたり継続的に、前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを前記貯留器に送気し、前記貯留器が、前記補充の前後にわたり前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを貯留することを特徴とする水素ガス製造方法。

[0013] 〔４〕前記電気分解装置が、陽極を収容する陽極室と陰極を収容する陰極室とがイオン交換膜を介して隣り合う電気分解セルと、前記第１タンクから供給される前記原料水を収容する第２タンクと、を有し、

前記電気分解工程では、前記第２タンクと前記陽極室とを連結する送液配管を介して、前記第２タンクから前記陽極室に前記原料水を供給しつつ、前記陽極室と前記第２タンクとを連結する返送配管を介して、前記陽極室から前記第２タンクに前記原料水を返送することで、前記送液配管及び前記返送配管を介して、前記第２タンクと前記陽極室との間で前記原料水を循環させる、上記〔３〕に記載の水素ガス製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の水素ガス製造システム及び水素ガス製造方法によれば、原料水中の全水素原子に占める重水素Dの含有比率と同等以上の重水素Dの含有比率

を有する水素ガスを高い回収率で製造することが可能である。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態における水素ガス製造システムの装置構成を示す模式図である。

[図2]本発明の一実施形態における、フロー式の電気分解装置を有する水素ガス製造システムの装置構成を示す模式図である。

[図3]本発明の一実施形態における、バッチ式の電気分解装置を有する水素ガス製造システムの装置構成を示す模式図である。

[図4]比較例における、電気分解装置の運転時間に対して得られた水素ガス中の全水素原子に占めるDの含有比率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明に係る水素ガス製造システム及び水素ガス製造方法の実施形態を説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明を具体化した一例であって、その具体例をもって本発明の構成を限定するものではない。

[0017] [水素ガス製造システム及び水素ガス製造方法]

図1に本発明の一実施形態における水素ガス製造システム100の装置構成を示す。水素ガス製造システム100は、重水を含む原料水を収容する第1タンク10と、原料水を電気分解して水素ガスを発生させる電気分解装置30と、水素ガスを貯留する貯留器50と、原料水を第1タンク10から電気分解装置30に送液する送液装置20と、電気分解装置30で発生した水素ガスを貯留器50に送気する送気装置40と、を有する。水素ガス製造システム100はさらに、送液装置20が、電気分解装置30内に残存する原料水の量の減少に伴い、第1タンク10から電気分解装置30に原料水を補充するように制御され、送気装置40が、補充の前後にわたり継続的に、電気分解装置30で発生した水素ガスを貯留器50に送気するように制御され、貯留器50が、原料水の補充の前後にわたり電気分解装置30で発生した水素ガスを貯留することを特徴とする。

[0018] 図1において、配管60は、第1タンク10と送液装置20とを連結し、

原料水が送液される流路を区画する配管である。配管 6 2 は、送液装置 2 0 と電気分解装置 3 0 とを連結し、原料水が送液される流路を区画する配管である。配管 6 4 は、電気分解装置 3 0 と送気装置 4 0 とを連結し、水素ガスが送気される流路を区画する配管である。配管 6 6 は、送気装置 4 0 と貯留器 5 0 とを連結し、水素ガスが送気される流路を区画する配管である。

[0019] 本発明の一実施形態に係る水素ガス製造方法は、水素ガス製造システム 1 0 0 を用いて好適に実施することができ、重水を含む原料水を第 1 タンク 1 0 に收容する工程と、原料水を第 1 タンク 1 0 から電気分解装置 3 0 に送液する工程と、電気分解装置 3 0 にて原料水を電気分解して水素ガスを発生させる電気分解工程と、電気分解装置 3 0 で発生した水素ガスを貯留器 5 0 に送気する工程と、を有する。水素ガス製造方法はさらに、電気分解装置 3 0 内に残存する原料水の量の減少に伴い、第 1 タンク 1 0 から電気分解装置 3 0 に原料水を補充し、補充の前後にわたり継続的に、電気分解装置 3 0 で発生した水素ガスを貯留器 5 0 に送気し、貯留器 5 0 が、補充の前後にわたり電気分解装置 3 0 で発生した水素ガスを貯留することを特徴とする。

[0020] (原料水)

原料水は、重水 (D_2O) を含む水とする。原料水 (重水素濃縮水) 中の全水素原子に占める D の含有比率が 9 0 [a t o m % D] 以上であると、D が十分に濃縮された水素ガスを得ることができ、好ましい。原料水 (重水素濃縮水) 中の全水素原子に占める D の含有比率の上限は特に限定されないが、工業的な観点から、原料水 (重水素濃縮水) 中の全水素原子に占める D の含有比率は、概ね 9 9 . 9 8 [a t o m % D] 以下である。なお、原料水は、半重水 (HDO) を一部含んでいてもよく、半重水に含まれる D も上記含有比率に含まれる。また、使用する電気分解装置に応じて原料水に水酸化カリウムや次亜塩素酸塩などの支持塩が含まれていてもよい。

[0021] 原料水中の全水素原子に占める D の含有比率は、原料水を核磁気共鳴分光装置 (例えば日本電子製) による分析に供して、H 原子及び D 原子の面積を測定し、H 原子及び D 原子の総面積に対する D 原子の面積の比率を計算する

ことで求めることができる。

[0022] (第1タンク10)

第1タンク10は、原料水を収容する装置であり、送液装置20と配管60により連結されたものとする。第1タンク10の材質は特に限定されないが、例えば樹脂などの空気成分を透過しやすい材質は、空気中の水分を透過させることで第1タンク10内の原料水中の全水素原子に占めるDの含有比率が下がってしまう恐れがあるため、空気成分を透過しないSUSやガラス材料を使用することが好ましい。

[0023] (送液装置20及び送液工程)

送液装置20は、原料水を第1タンク10から電気分解装置30に送液する装置であり、第1タンク10と配管60により連結され、電気分解装置30と配管62により連結されたものとする。送液装置20は、例えば送液ポンプであり得る。送液工程は、原料水を第1タンク10から電気分解装置30に、送液装置20を用いて送液する工程である。原料水を送液して電気分解装置30内の水量を増やし、電気分解装置30が稼働できるようにする。送液する液量は、電気分解装置30の収容できる上限量とすることが好ましい。

[0024] 送液装置20は、電気分解装置30による原料水の電気分解の過程で、電気分解装置30内に残存する原料水の量の減少に伴い、第1タンク10から電気分解装置30に原料水を補充するように制御されるものとする。原料水を補充する制御としては、限定されるものではないが、以下のような態様が好ましい。電気分解装置30は、液面センサーが設置されていることが好ましい。液面センサーは、電気分解装置30内の原料水の液面（すなわち、残留している原料水の液量）を感知し、液面高さが所定の閾値まで下がると信号を出力する。液面センサーの出力信号は制御部（CPU等）に送られ、制御部は、液面センサーからの信号の入力を受けて、送液装置20を稼働し、原料水を電気分解装置30に補充する。あるいは、液面センサーの出力信号は光や音等の形式でもよく、作業員が液面センサーの出力信号を認識して、

作業員が送液装置 20 を稼働することで、原料水を電気分解装置 30 に補充してもよい。

[0025] 原料水を補充するタイミングとしては、上記のような液面センサーが電気分解装置 30 に設置されている場合は、液面高さが所定の閾値まで下がった時とすることが好ましい。ここで、液面高さの閾値とは、後述する電気分解装置 30 の運転限界の液面としてもよく、運転限界に達する前に原料水を補充できるように、運転限界よりも高い値を設定してもよい。液面センサーが電気分解装置 30 に設置されていない場合は、作業員が定期的に液量を確認し、液量が減少していると判断した場合に、送液装置 20 を稼働して原料水を補充してもよい。原料水の消費速度は、電気分解装置 30 の容量や電気分解の条件等によって求めることができるため、あらかじめ原料水の消費量を計算し、一定時間電気分解を行った後に、送液装置 20 を制御部が自動で稼働し、又は作業員が稼働して、原料水を補充してもよい。なお、原料水を補充するタイミングは特に限定されず、電気分解中に常時補充を行ってもよい。

[0026] 電気分解装置 30 が水素ガスを発生させる際、同位体効果により原料水に含まれる軽水 (H_2O) が先に分解される。そのため、電気分解装置 30 に残留する原料水中の全水素原子に占める D の含有比率は、経時的に高くなる。電気分解装置 30 による原料水の電気分解の過程で、送液装置 20 によって原料水を電気分解装置 30 に補充することで、電気分解装置 30 は D の含有比率がより高い原料水を電気分解することが可能となり、結果として、原料水補充前に得られた水素ガスよりも D の含有比率が高い水素ガスが得られる。

[0027] (配管 60, 62)

水素ガス製造システム 100 は、第 1 タンク 10 と送液装置 20 とを連結し、原料水が第 1 タンク 10 から送液装置 20 に送液される流路を区画する配管 60 を有する。水素ガス製造システム 100 はさらに、送液装置 20 と電気分解装置 30 とを連結し、原料水が送液装置 20 から電気分解装置 30

に送液される流路を区画する配管 62 を有する。配管 60, 62 の材質は特に限定されないが、例えば樹脂などの空気成分を透過しやすい材質は、空気中の水分を透過させることで配管 60, 62 内の原料水中の全水素原子に占める D の含有比率が下がってしまう恐れがあるため、空気成分を透過しない SUS やガラス材料を使用することが好ましい。

[0028] (電気分解装置 30)

電気分解装置 30 は、原料水を電気分解する装置であり、送液装置 20 と配管 62 によって連結され、送気装置 40 と配管 64 によって連結されたものとする。電気分解装置 30 は、原料水を電気分解して水素ガスを発生させるものであれば特に限定されず、従来公知のものをを用いることができる。一般に、電気分解装置 30 はフロー式とバッチ式の 2 種が広く使用されている。

[0029] 図 2 に、本発明の一実施形態における、フロー式の電気分解装置 30A を有する水素ガス製造システム 102 の模式図を示す。電気分解装置 30A 以外の構成については図 1 と同様である。電気分解装置 30A は電気分解セル 80 を有し、電気分解セル 80 は、陽極を収容する陽極室 82 と陰極を収容する陰極室 84 とがイオン交換膜 86 を介して隣り合う構成を有する。さらに、電気分解装置 30A は、第 1 タンク 10 から送液装置 20 により供給される原料水を収容する第 2 タンク 32 と、送液配管 34 及び返送配管 36 を介して第 2 タンク 32 と陽極室 82 との間で原料水を循環させる循環装置 38 と、を有する。送液配管 34 は、第 2 タンク 32 と陽極室 82 とを連結し、第 2 タンク 32 から陽極室 82 に原料水を供給するための配管である。返送配管 36 は、第 2 タンク 32 と陽極室 82 とを連結し、陽極室 82 から第 2 タンク 32 に原料水を返送するための配管である。循環装置 38 は、例えば送液ポンプであり得る。循環装置 38 の設置位置は特に限定されないが、図 2 に示すように、例えば送液配管 34 に設置される。

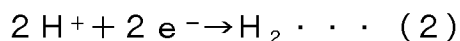
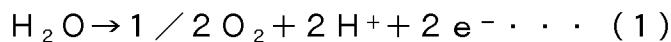
[0030] 図 3 に、本発明の一実施形態における、バッチ式の電気分解装置 30B を有する水素ガス製造システム 104 の模式図を示す。電気分解装置 30B 以

外の構成については図１と同様である。電気分解装置３０Ｂは電気分解セル９０を有し、電気分解セル９０内には、陽極９２及び陰極９４が収容され、陽極９２及び陰極９４は、同じく電気分解セル９０に収容される原料水９６に浸かる。配管６８は、電気分解セル９０の陽極９２にて副生する酸素ガスが排出される際に用いる配管である。

[0031] (電気分解工程)

電気分解工程は、電気分解装置３０を用いて水素ガスを発生させる工程である。図２に示すフロー式の電気分解装置３０Ａを使用する場合は、電気分解を行っている間、常時循環装置３８を稼働させて、第２タンク３２と陽極室８２との間で原料水を循環させることが好ましい。

[0032] 図２に示すフロー式の電気分解装置３０Ａを用いて電気分解を行う場合、電気分解セル８０内の陽極室８２においては、以下の式（１）に示す酸化反応により、原料水は酸素ガスと水素イオンとに分解される。陽極室８２で発生した水素イオンはイオン交換膜８６を透過して陰極室８４に移動し、以下の式（２）に示す還元反応により水素ガスとなる。陰極室８４で発生した水素ガスは送気装置４０により配管６４及び配管６６を介して貯留器５０に送気される。なお、陽極室８２で発生した酸素ガスの大半はイオン交換膜８６を透過しないが、透過したごく微量の酸素ガスも、陰極室８４の還元条件下で水素イオンと反応し水になるため、陰極室８４で発生した水素ガスには含まれない。



[0033] なお、重水（ D_2O ）の電気分解により得られる水素ガスは重水素ガス（ D_2 ）である。また、原料水が半重水（ HDO ）を含む場合、半重水の電気分解により得られる水素ガスは、半重水素ガス（ HD ）である。原料水が重水素濃縮水の場合、得られる水素ガスも重水素濃縮水素ガス（通常の水素ガスよりも重水素 D の存在比率が多い水素ガス）となる。

[0034] 図３に示すバッチ式の電気分解装置３０Ｂを使用した場合も同様に、電気

分解セル 90 において、陽極 92 で上記式 (1) に示す酸化反応、陰極 94 で上記式 (2) に示す還元反応が起こる。電気分解セル 90 はイオン交換膜 86 を有さないが、図 3 に示すように陽極側及び陰極側の上部にそれぞれ空間が設けられている。このような構造をとることで、陽極 92 で発生した酸素ガスと陰極 94 で発生した水素ガスとは、互いに混ざることなく、酸素ガスは陽極 92 側上部の空間へ、水素ガスは陰極 94 側上部の空間へ移動する。水素ガスは、送気装置 40 によって配管 64 及び配管 66 を介して貯留器 50 へ送気される。電気分解セル 90 の陽極 92 にて副生した酸素ガスは、配管 68 を介して排出される。

[0035] 電気分解装置 30 がその上限量まで原料水を収容した段階で電気分解工程を開始すると、電気分解装置 30 内の原料水は分解されて徐々に減少する。そこで、電気分解装置 30 による原料水の電気分解の過程で、電気分解装置 30 内に残存する原料水の量の減少に伴い、送液装置 20 により第 1 タンク 10 から電気分解装置 30 に原料水を補充する。原料水の補充は、電気分解装置 30 内に残存する原料水の量が電気分解装置 30 の運転限界の液量となる前に行う。運転限界とは、フロー式の電気分解装置 30 A の場合は循環装置 38 を駆動させるために必要な原料水の最低量に達してしまった状態や、バッチ式の電気分解装置 30 B の場合は陽極 92 又は陰極 94 が原料水の液面から出てしまう液量に達してしまった状態等を指す。

[0036] 電気分解工程において水素ガスを発生させる際、同位体効果により原料水に含まれる軽水 (H_2O) が先に分解される。そのため、電気分解装置 30 に残留する原料水中の全水素原子に占める D の含有比率は、経時的に高くなる。電気分解装置 30 による原料水の電気分解の過程で、送液装置 20 によって原料水を電気分解装置 30 に補充することで、電気分解装置 30 は D の含有比率がより高い原料水を電気分解することが可能となり、結果として、原料水補充前に得られた水素ガスよりも D の含有比率が高い水素ガスが得られる。

[0037] (送気装置 40)

送気装置４０は、水素ガスを電気分解装置３０から貯留器５０に送気する装置であり、電気分解装置３０に配管６４により連結され、貯留器５０に配管６６により連結されたものとする。送気装置４０は、送液装置２０が原料水を電気分解装置３０に補充する前後にわたり継続的に、電気分解装置３０で発生した水素ガスを貯留器５０に送気するように制御されるものとする。送気装置４０としては、昇圧器を使用することができる。

[0038] （送気工程）

送気工程は、電気分解装置３０で発生した水素ガスを、送気装置４０を用いて貯留器５０に送気する工程である。貯留器５０への送気は、送液装置２０が原料水を電気分解装置３０に補充する前後にわたり継続的に行う。これにより、貯留器５０に貯留された水素ガスは、継続的に得られた水素ガス中の全水素原子に占めるＤの含有比率が平均化されたものとなる。電気分解装置３０で発生した水素ガスは、一般に０．３ＭＰａ程度の圧力を有する。そのため、送気工程の一例としては、電気分解装置３０の稼働前に貯留器５０内を減圧状態にして、電気分解装置３０の稼働直後は発生した水素ガスの自圧で貯留器５０に充填し、さらに送気装置４０で水素ガスを昇圧して貯留器５０へ充填することができる。

[0039] （配管６４）

水素ガス製造システム１００は、電気分解装置３０と送気装置４０とを連結し、水素ガスが電気分解装置３０から送気装置４０に送気される流路を区画する配管６４を有する。配管６４の材質は特に限定されないが、例えば樹脂などの空気成分を透過しやすい材質は、得られる水素ガスの純度の低下につながるため、空気成分を透過しないＳＵＳやガラス材料を使用することが好ましい。

[0040] また、電気分解装置３０から発生した水素ガスを貯留器５０へ送気する流路の間には、マスフローコントローラーや背圧弁などの水素ガス送気量を制御する機器や、発生した水素ガス中の水分や空気成分を除去する精製器、発生した水素ガスを昇圧させるための圧縮機などを適宜設けてよい。

[0041] (貯留器 50)

貯留器 50 は、電気分解により得られた水素ガスを貯留する装置であり、送気装置 40 と配管 66 により連結されたものとする。貯留器 50 は、送液装置 20 が原料水を電気分解装置 30 に補充する前後にわたり継続的に、電気分解装置 30 で発生した水素ガスを貯留するものとする。貯留器 50 が水素ガスを継続的に貯留することによって、貯留された水素ガスにおける全水素原子に占める D の含有比率が平均化される。

[0042] 貯留器 50 の材質は特に限定されないが、例えば樹脂などの空気成分を透過しやすい材質は、得られる水素ガスの純度の低下につながるため、空気成分を透過しない SUS やガラス材料を使用することが好ましい。

[0043] (配管 66)

水素ガス製造システム 100 は、送気装置 40 と貯留器 50 を連結し、水素ガスが送気装置 40 から貯留器 50 に送気される流路を区画する配管 66 を有する。配管 66 の材質は特に限定されないが、例えば樹脂などの空気成分を透過しやすい材質は、得られる水素ガスの純度の低下につながるため、空気成分を透過しない SUS やガラス材料を使用することが好ましい。

[0044] (水素ガス)

以上説明した本発明の実施形態に係る水素ガス製造システム及び水素ガス製造方法によれば、初期に発生した水素ガスを廃棄することなく、原料水（重水素濃縮水）中の全水素原子に占める重水素 D の含有比率と同等以上の D の含有比率を有する水素ガスが得られる。特に、原料水中の全水素原子に占める D の含有比率が 90 [atom%D] 以上であると、水素ガス中の全水素原子に占める D の含有比率が 90 [atom%D] 以上である水素ガスが得られるため好ましい。水素ガス中の全水素原子に占める D の含有比率の上限は特に限定されず、水素ガス中の全水素原子に占める D の含有比率は 100.00 [atom%D] 以下であり得る。既述のとおり、工業的な観点から、原料水中の全水素原子に占める D の含有比率の上限は 99.98 [atom%D] であり、この場合には、得られる水素ガス中の全水素原子に占め

るDの含有比率は99.98 [atom%D]以上となり得る。また、水素ガスは、半重水素ガス(HD)を一部含んでいてもよく、半重水に含まれるDも上記含有比率に含まれる。なお、水素ガス中の全水素原子に占めるDの含有比率は、原料水と同様にして求めることができる。

[0045] なお、本発明に記載されていない工程及び条件については定法を使用することができる。

実施例

[0046] [実施例1]

図2と同様の構成の装置を用いて、初めに電気分解装置内にDの含有比率が99.84 atom%Dである原料水(重水素濃縮水)を940g投入し、1回目の装置運転を開始した。運転開始から6時間後に、貯留器に貯留した水素ガスのDの含有比率を測定すると、99.81 atom%Dであった。この時、電気分解装置内には400gの原料水が残留しており、残留していた原料水におけるDの含有比率は99.92 atom%Dであった。

[0047] 次に、第1タンクからDの含有比率が99.84 atom%Dである原料水540gを投入して電気分解装置内の原料水におけるDの含有比率を99.87 atom%Dとし、2回目の装置運転を開始し水素ガスを発生させた。運転開始から6時間後に貯留器に貯留した水素ガスのDの含有比率を測定すると99.83 atom%Dであった。この時、電気分解装置内には400gの原料水が残留しており、残留していた原料水におけるDの含有比率は99.95 atom%Dであった。

[0048] そこで、同様に第1タンクからDの含有比率が99.84 atom%Dである原料水540gを投入して電気分解装置内の原料水におけるDの含有比率を99.88 atom%Dとし、3回目の装置運転を開始し水素ガスを発生させた。運転開始から6時間後に貯留器に貯留した水素ガスのDの含有比率を測定すると99.84 atom%Dであった。この時、電気分解装置内には400gの原料水が残留しており、残留していた原料水におけるDの含有比率は99.95 atom%Dであった。

[0049] さらに、同様に第1タンクからDの含有比率が99.84 atom%Dである原料水540gを投入して電気分解装置内の原料水におけるDの含有比率を99.88 atom%Dとし、4回目の装置運転を開始し水素ガスを発生させた。運転開始から6時間後に貯留器に貯留した水素ガスのDの含有比率を測定すると99.85 atom%Dであった。この時、電気分解装置内には400gの原料水が残留しており、残留していた原料水におけるDの含有比率は99.95 atom%Dであった。表1に各測定結果を示す。

[0050] 電気分解装置より発生した水素ガスに対する、貯留器での原料水中の全水素原子に占めるDの含有比率と同等以上のDの含有比率を有する水素ガスとしての回収率は $\geq 99\%$ となった。なお、回収率は以下のようにして計算した。

$$\text{回収率} [\%] = (\text{貯留器での水素ガス回収量} [\text{L}] / \text{電気分解装置より発生した水素ガス総量} [\text{L}]) \times 100 [\%]$$

[0051] [表1]

表1

水素ガス発生回数 (1回6時間)	電気分解装置内の原料水におけるDの含有比率[atom%D]		各回後の貯留器内の水素ガスにおけるDの含有比率[atom%D]
	運転開始時 (第1タンクから投入後)	各回後の 残留水	
1回目	99.84	99.92	99.81
2回目	99.87	99.95	99.83
3回目	99.88	99.95	99.84
4回目	99.88	99.95	99.85

[0052] [実施例2]

図3と同様の構成の装置を用いて、初めに電気分解装置内にDの含有比率が99.84 atom%Dである原料水（重水素濃縮水）100gを投入し、1回目の装置運転を開始した。運転開始から1時間後に、貯留器に貯留した水素ガスのDの含有比率を測定すると、99.83 atom%Dであった。この時、電気分解装置内には12gの原料水が残留しており、残留してい

た原料水におけるDの含有比率は99.97atom%Dであった。

[0053] 次に、第1タンクからDの含有比率が99.84atom%Dである原料水88gを投入して電気分解装置内の原料水におけるDの含有比率を99.85atom%Dとし、2回目の装置運転を開始し水素ガスを発生させた。運転開始から1時間後に貯留器に貯留した水素ガスのDの含有比率を測定すると99.84atom%Dであった。この時、電気分解装置内には12gの原料水が残留しており、残留していた原料水におけるDの含有比率は99.97atom%Dであった。

[0054] そこで、同様に第1タンクからDの含有比率が99.84atom%Dである原料水88gを投入して電気分解装置内の原料水におけるDの含有比率を99.85atom%Dとし、3回目の装置運転を開始し水素ガスを発生させた。運転開始から1時間後に貯留器に貯留した水素ガスのDの含有比率を測定すると99.85atom%Dであった。この時、電気分解装置内には12gの原料水が残留しており、残留していた原料水におけるDの含有比率は99.97atom%Dであった。表2に各測定結果を示す。

[0055] 実施例1と同様に、回収率を計算した。電気分解装置より発生した水素ガスに対する、貯留器での原料水中の全水素原子に占めるDの含有比率と同等以上のDの含有比率を有する水素ガスとしての回収率は $\geq 99\%$ となった。

[0056] [表2]

表2

水素ガス発生回数 (1回1時間)	電気分解装置内の原料水におけるDの含有比率[atom%D]		各回後の貯留器内の水素ガスにおけるDの含有比率[atom%D]
	運転開始時 (第1タンクから投入後)	各回後の 残留水	
1回目	99.84	99.97	99.83
2回目	99.85	99.97	99.84
3回目	99.85	99.97	99.85

[0057] [比較例1]

実施例1で使用した装置のうち、第1タンクと貯留器を用いずに、電気分

解装置を用いてDの含有比率が99.84 atom%Dである原料水（重水素濃縮水）の電気分解を行った。発生した水素ガスを定期的にサンプリングして、Dの含有比率を測定した。図4に、電気分解装置の運転時間に対して得られた水素ガス中の全水素原子に占めるDの含有比率を示す。その結果、発生した水素ガスのDの含有比率が原料水におけるDの含有比率である99.84 atom%Dに到達するまで3.8時間以上の運転が必要であった。すなわち、貯留器を使用しない場合は、Dの含有比率が99.84 atom%Dである水素ガスを得るためには、到達するまでの3.8時間分の水素ガスは廃棄する必要がある。3.8時間分の水素ガスを廃棄したと仮定して、実施例1と同様に回収率を計算すると、貯留器での原料水中の全水素原子に占めるDの含有比率と同等以上のDの含有比率を有する水素ガスとしての回収率は37%となった。

符号の説明

[0058]	100	水素ガス製造システム
	102	フロー式電気分解装置を有する水素ガス製造システム
	104	バッチ式電気分解装置を有する水素ガス製造システム
	10	第1タンク
	20	送液装置
	30	電気分解装置
	30A	フロー式電気分解装置
	30B	バッチ式電気分解装置
	32	第2タンク
	34	送液配管
	36	返送配管
	38	循環装置
	40	送気装置
	50	貯留器
	60	配管

6 2	配管
6 4	配管
6 6	配管
6 8	配管
8 0	フロー式電気分解セル
8 2	陽極室
8 4	陰極室
8 6	イオン交換膜
9 0	バッチ式電気分解セル
9 2	陽極
9 4	陰極
9 6	原料水

請求の範囲

[請求項1]

重水を含む原料水を収容する第1タンクと、
前記原料水を電気分解して水素ガスを発生させる電気分解装置と、
前記水素ガスを貯留する貯留器と、
前記原料水を前記第1タンクから前記電気分解装置に送液する送液装置と、
前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを前記貯留器に送気する送気装置と、
を有し、
前記送液装置が、前記電気分解装置内に残存する前記原料水の量の減少に伴い、前記第1タンクから前記電気分解装置に前記原料水を補充するように制御され、
前記送気装置が、前記補充の前後にわたり継続的に、前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを前記貯留器に送気するように制御され、
前記貯留器が、前記補充の前後にわたり前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを貯留することを特徴とする水素ガス製造システム。

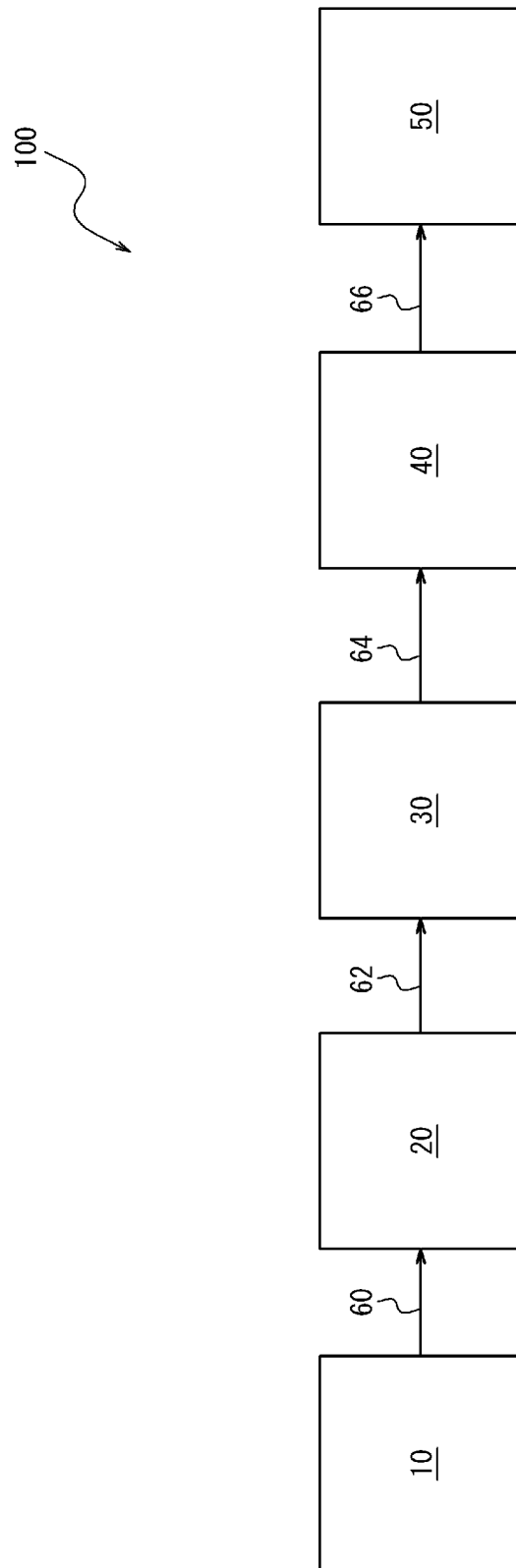
[請求項2]

前記電気分解装置が、
陽極を収容する陽極室と陰極を収容する陰極室とがイオン交換膜を介して隣り合う電気分解セルと、
前記第1タンクから供給される前記原料水を収容する第2タンクと、
前記第2タンクと前記陽極室とを連結し、前記第2タンクから前記陽極室に前記原料水を供給するための送液配管と、
前記陽極室と前記第2タンクとを連結し、前記陽極室から前記第2タンクに前記原料水を返送するための返送配管と、
前記送液配管及び前記返送配管を介して、前記第2タンクと前記陽極室との間で前記原料水を循環させる循環装置と、
を有する、請求項1に記載の水素ガス製造システム。

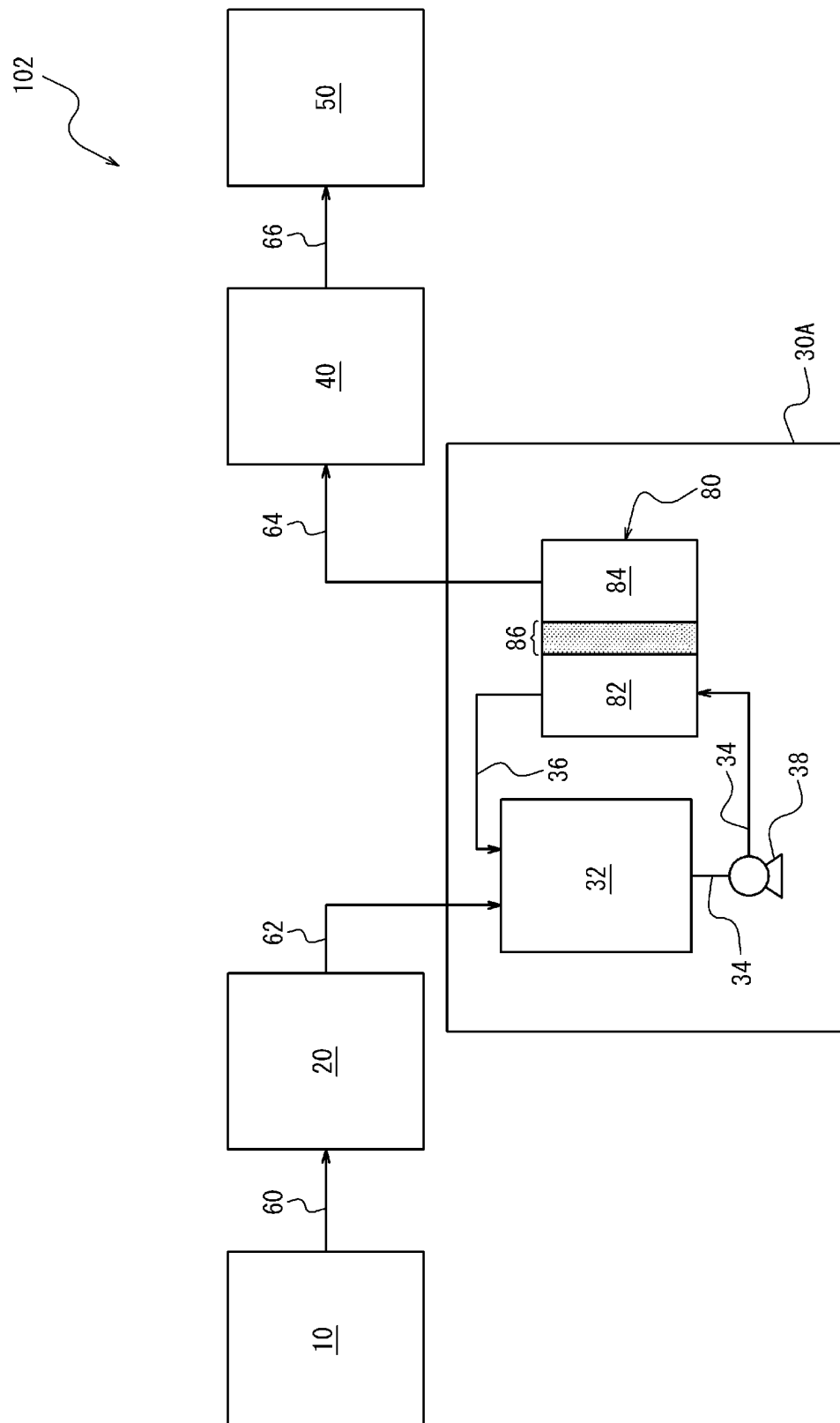
[請求項3] 重水を含む原料水を第1タンクに収容する工程と、
 前記原料水を前記第1タンクから電気分解装置に送液する工程と、
 前記電気分解装置にて前記原料水を電気分解して水素ガスを発生させる電気分解工程と、
 前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを貯留器に送気する工程と、
 を有し、
 前記電気分解装置内に残存する前記原料水の量の減少に伴い、前記第1タンクから前記電気分解装置に前記原料水を補充し、
 前記補充の前後にわたり継続的に、前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを前記貯留器に送気し、前記貯留器が、前記補充の前後にわたり前記電気分解装置で発生した前記水素ガスを貯留することを特徴とする水素ガス製造方法。

[請求項4] 前記電気分解装置が、陽極を収容する陽極室と陰極を収容する陰極室とがイオン交換膜を介して隣り合う電気分解セルと、前記第1タンクから供給される前記原料水を収容する第2タンクと、を有し、
 前記電気分解工程では、前記第2タンクと前記陽極室とを連結する送液配管を介して、前記第2タンクから前記陽極室に前記原料水を供給しつつ、前記陽極室と前記第2タンクとを連結する返送配管を介して、前記陽極室から前記第2タンクに前記原料水を返送することで、前記送液配管及び前記返送配管を介して、前記第2タンクと前記陽極室との間で前記原料水を循環させる、請求項3に記載の水素ガス製造方法。

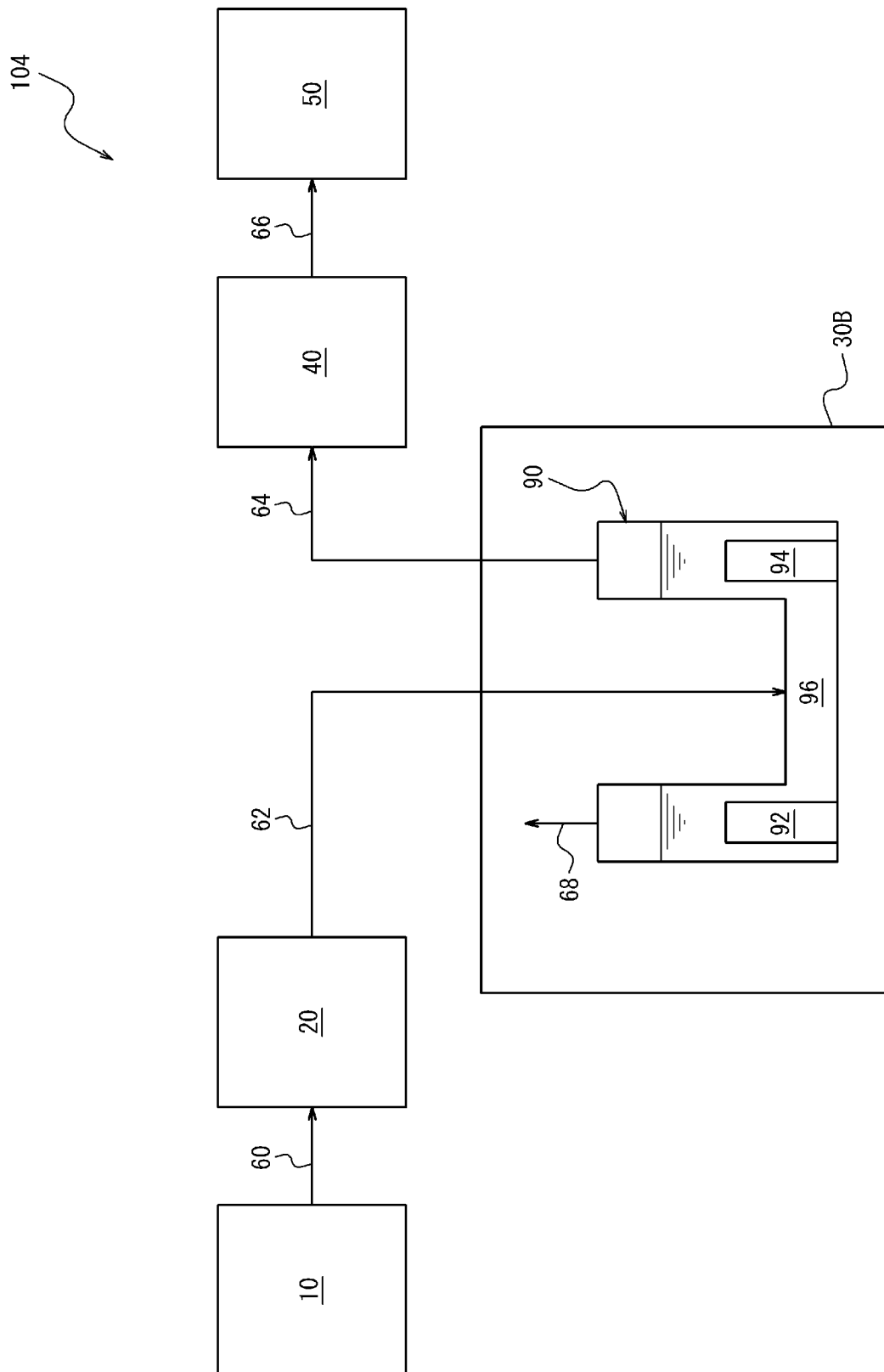
[図1]



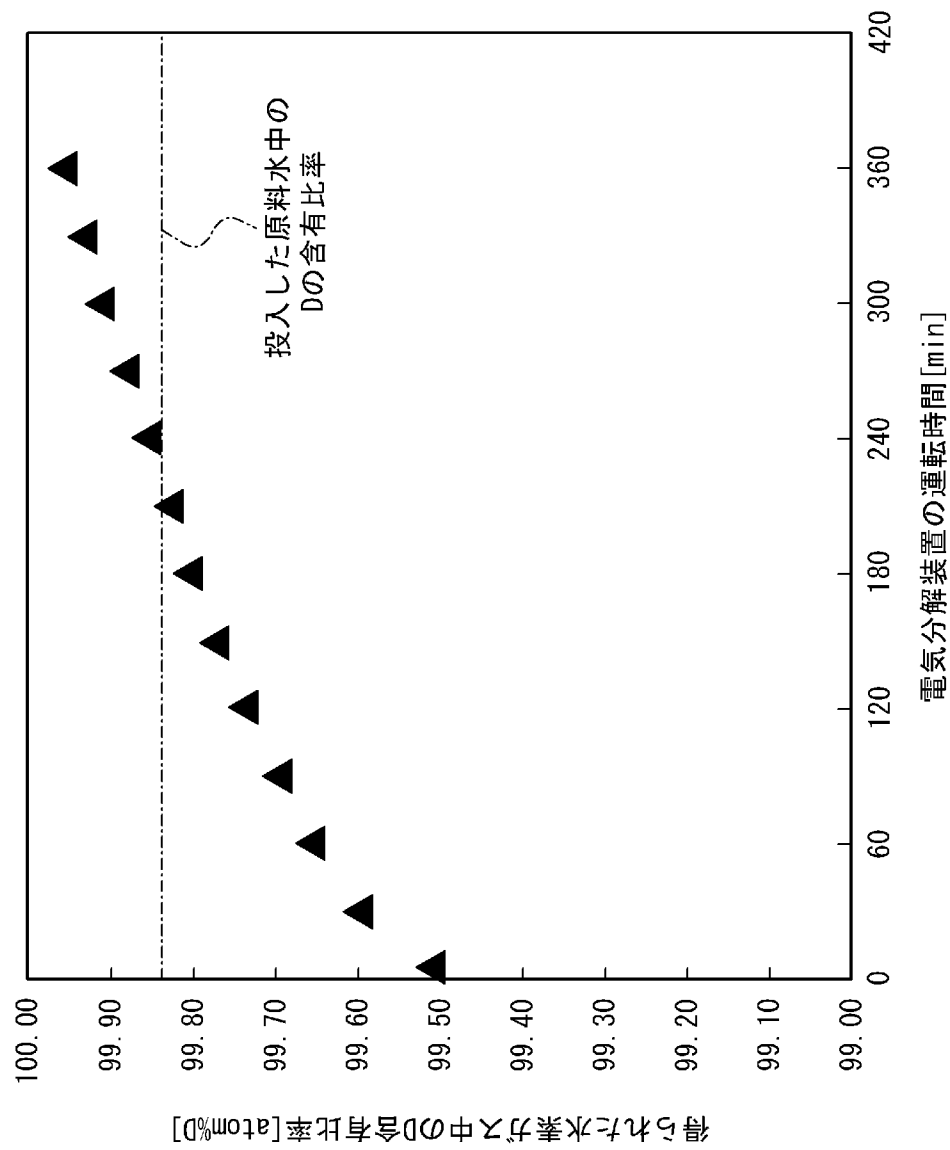
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/015484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C25B 9/00**(2021.01)i; **C25B 1/04**(2021.01)i; **C25B 9/19**(2021.01)i; **C25B 15/02**(2021.01)i

FI: C25B9/00 A; C25B1/04; C25B9/19; C25B15/02

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)

C25B9/00; C25B1/04; C25B9/19; C25B15/02

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-29921 A (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 16 February 2015 (2015-02-16) paragraphs [0021]-[0026], fig. 1	1-4
A	JP 8-109006 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 30 April 1996 (1996-04-30) entire text, all drawings	1-4
A	CN 112408326 A (XUZHOU YAXING MEDICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 February 2021 (2021-02-26) entire text, all drawings	1-4
A	CN 101092704 A (KE XIANGWEN) 26 December 2007 (2007-12-26) entire text, all drawings	1-4

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 July 2024

Date of mailing of the international search report

16 July 2024

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/JP2024/015484

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-29921	A	16 February 2015	US 2016/0368789 A1 paragraphs [0029]-[0051], fig. 1 WO 2015/014716 A1 EP 3027554 A1 AU 2014298623 A CA 2915763 A1 CN 105408243 A KR 10-2016-0037936 A MX 2016001213 A HK 1215700 A RU 2016106887 A ES 2644446 T IL 243382 A CL 2016000211 A BR 112016001840 A	
JP	8-109006	A	30 April 1996	(Family: none)	
CN	112408326	A	26 February 2021	(Family: none)	
CN	101092704	A	26 December 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C25B 9/00(2021.01)i; C25B 1/04(2021.01)i; C25B 9/19(2021.01)i; C25B 15/02(2021.01)i
FI: C25B9/00 A; C25B1/04; C25B9/19; C25B15/02

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））

C25B9/00; C25B1/04; C25B9/19; C25B15/02

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 1971-2024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

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	JP 2015-29921 A（ペルメレック電極株式会社）16.02.2015（2015-02-16） [0021] - [0026]、図1	1-4
A	JP 8-109006 A（三菱重工工業株式会社）30.04.1996（1996-04-30） 全文・全図	1-4
A	CN 112408326 A（XUZHOU YAXING MEDICAL TECHNOLOGY CO., LTD.）26.02.2021 （2021-02-26） 全文・全図	1-4
A	CN 101092704 A（KE XIANGWEN）26.12.2007（2007-12-26） 全文・全図	1-4

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日 03.07.2024

国際調査報告の発送日 16.07.2024

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）

池ノ谷 秀行 4E 4142

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

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/JP2024/015484

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-29921	A	16.02.2015	US 2016/0368789 A1 [0029]-[0051], Fig. 1	
				WO 2015/014716 A1	
				EP 3027554 A1	
				AU 2014298623 A	
				CA 2915763 A1	
				CN 105408243 A	
				KR 10-2016-0037936 A	
				MX 2016001213 A	
				HK 1215700 A	
				RU 2016106887 A	
				ES 2644446 T	
				IL 243382 A	
				CL 2016000211 A	
				BR 112016001840 A	
JP	8-109006	A	30.04.1996	(ファミリーなし)	
CN	112408326	A	26.02.2021	(ファミリーなし)	
CN	101092704	A	26.12.2007	(ファミリーなし)	