

(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
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



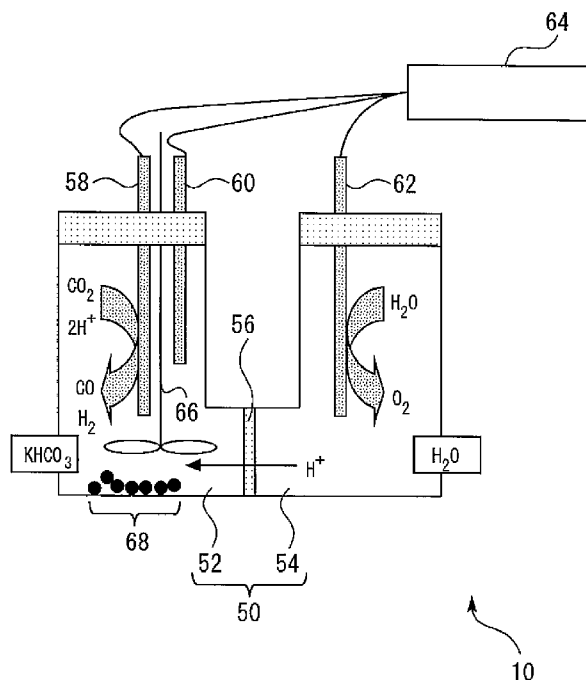
(10) 国際公開番号
WO 2012/137344 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 9/00 (2006.01) *C25B 1/02* (2006.01)
C01B 31/18 (2006.01) *C25B 3/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058895
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 8 日(08.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 設楽 正樹 (SHITARA, Masaki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 高橋 英樹, 外(TAKAHASHI, Hideki et al.); 〒1600007 東京都新宿区荒木町 20 番地 インテック 88ビル5階 特許業務法人 高田・高橋国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: DEVICE FOR GENERATING MIXED GAS

(54) 発明の名称: 混合ガス生成装置

[図2]



(57) Abstract: The present invention relates to a device for generating a mixed gas, and the purpose thereof is to provide a device for mixed-gas generation which is capable of simultaneously generating CO and H₂ in a desired molar ratio. The device includes an electrolytic cell (50) which comprises a cathode chamber (52) filled with an aqueous KHCO₃ solution and an anode chamber (54) filled with water. A WE (58), an RE (60), and a mixer (66) have been disposed in the cathode chamber (52). The WE (58), which corresponds to the cathode of the electrolytic cell (50), is constituted of a metal that is less apt to reduce CO₂ during electrolysis. The mixer (66) is a blade stirrer which stirs the aqueous KHCO₃ solution present in the cathode chamber (52). A CO₂ reduction catalyst (68) that functions as a reduction catalyst with which CO₂ is selectively reduced into CO has been disposed in a sedimented state around the bottom of the cathode chamber (52). The CO₂ reduction catalyst (68) is a hydrophobic compound and disperses inside the cathode chamber (52) upon operation of the mixer (66) to come into contact with the surface of the WE (58).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/137344 A1



この発明は、混合ガス生成装置に関し、所望の物質質量比でCOおよびH₂を同時生成可能な混合ガス生成装置を提供することを目的とする。電解槽50は、KHCO₃水溶液で満たされたカソード室52と、水で満たされたアノード室54とを備えている。カソード室52には、WE58、RE60およびミキサ66が配置されている。WE58は、電解槽50のカソードに相当するものであり、電気分解時にCO₂を還元しにくい金属から構成されている。ミキサ66は、カソード室52内のKHCO₃水溶液を攪拌する羽根型攪拌装置である。また、カソード室52の底面付近には、CO₂を選択的にCOに還元する還元触媒として機能するCO₂還元触媒68が沈殿した状態で配置されている。CO₂還元触媒68は、疎水性の化合物であり、ミキサ66の駆動によりカソード室52内部に分散し、WE58の表面に接触する。

明 細 書

発明の名称： 混合ガス生成装置

技術分野

[0001] この発明は、混合ガス生成装置に関する。より詳細には、電解装置を用いて H_2 、 CO からなる混合ガスを生成する混合ガス生成装置に関する。

背景技術

[0002] 石油、石炭、天然ガスといった化石燃料は、熱、電気の生成の原料や、運輸燃料として使用され、現代のエネルギー消費社会を支えている。しかし、このような化石燃料は使い切り燃料であり、その埋蔵量には限りがある。そのため、化石燃料が枯渇した場合の備えが必要であることは言うまでもない。また、化石燃料の燃焼による CO_2 の大気中への放出は、地球温暖化の一要因となることが知られている。そのため、 CO_2 の排出量を低減することが、近年の課題となっている。

[0003] これらの課題を解決する一つ的手段として、 CO_2 を原料とした代替燃料が検討されている。例えば、特許文献1には、 CO_2 を原料として炭化水素系燃料(HC)を製造するシステムが開示されている。このシステムは、固体酸化物電解質から構成される酸素イオン伝導膜と、その両面にそれぞれ配置されたカソードおよびアノードと、を有する電解質セルを備えている。この電解質セルによれば、 CO_2 ガスおよび水蒸気から CO ガスおよび H_2 ガスをそれぞれ生成することができる。また、生成した CO ガスおよび H_2 ガスを上記電解質セルから回収し、公知の製造装置内でフィッシャー・トロプシュ反応(FT 反応)させれば HC が得られる。

[0004] また、特許文献2には、 FT 反応時の原料ガス中の H_2 に対する CO の物質質量比を $1/4 < CO/H_2 < 2$ としたことが開示されている。原料ガス中の物質質量比を上記範囲とすれば、エネルギー効率(投入エネルギーに対する生成物の発熱量をいう。以下同じ。)良く HC を製造できる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特表2009-506213号公報

特許文献2：日本特開2008-214563号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献1のシステムによれば、上記電解質セルからHCの原料ガスとなる H_2 およびCOを同時に生成できる。そのため、エネルギー効率良くHCを製造するためには、上記電解質セルからCOおよび H_2 を同時生成する際に、 H_2 に対するCOの物質質量比が $1/4 < CO/H_2 < 2$ となるように電気分解すればよいことになる。しかし、上記電解質セルで生成するCOや H_2 の生成量は、上記電解質セルに供給する CO_2 ガスや水蒸気の単位時間当りの供給量といった電気分解条件に左右されてしまう。従って、所望の物質質量比でCOおよび H_2 を同時生成するためには、その生成装置の構成レベルで更なる改良を行う必要があった。

[0007] この発明は、上述のような課題を解決するためになされたものである。即ち、所望の物質質量比でCOおよび H_2 を同時生成可能な混合ガス生成装置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] 第1の発明は、上記の目的を達成するため、二酸化炭素と水とをそれぞれ電気分解して、一酸化炭素と水素とを含む混合ガスを生成する混合ガス生成装置であって、

所定濃度の二酸化炭素を含む電解質水溶液と、前記電解質水溶液に不溶であると共に、二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応時に触媒として機能する不溶性還元触媒と、を内部に備える電解槽と、

前記電解槽に設けられたアノードおよびカソードと、

前記アノードおよびカソード間に電圧を印加する電圧印加手段と、

前記電解槽に設けられ前記電解槽内の電解質水溶液を攪拌する攪拌手段と

、
を備えることを特徴とする。

[0009] また、第２の発明は、第１の発明において、
前記攪拌手段は、前記不溶性還元触媒が前記カソードに接触するように前記攪拌手段を制御する制御手段を備えることを特徴とする。

[0010] また、第３の発明は、第２の発明において、
前記電解槽で生成した混合ガス中の水素に対する一酸化炭素の物質質量比を取得する物質質量比取得手段を更に備え、
前記制御手段は、前記物質質量比に応じて、前記不溶性還元触媒の前記カソードへの接触頻度を変更することを特徴とする。

[0011] また、第４の発明は、第３の発明において、
前記制御手段は、前記物質質量比が設定比よりも小さい場合には前記接触頻度が増加するように前記攪拌手段を制御し、前記物質質量比が前記設定比よりも大きい場合には前記攪拌手段の制御を停止することを特徴とする。

[0012] また、第５の発明は、第１乃至第４何れか１つの発明において、
前記電解槽は、前記電解質水溶液で満たされたカソード室と、水で満たされたアノード室と、前記アノード室と前記カソード室とを隔てるプロトン伝導性の隔膜と、を備えることを特徴とする。

[0013] また、第６の発明は、第５の発明において、
前記不溶性還元触媒および前記攪拌手段が、前記カソード室に設けられたことを特徴とする。

発明の効果

[0014] アノードおよびカソード間に電圧を印加すれば、電解質水溶液中の水が還元されてカソードにおいて H_2 が生成する。一方、電解質水溶液中の CO_2 は、電圧の印加だけでは還元され難いので、触媒の存在が必要となる。この点、第１の発明によれば、不溶性還元触媒を電解槽内に備えているので、電圧印加時に、その内の一部がカソードに接触することで CO_2 を還元できる。従って、本発明によれば、 CO および H_2 を同時に生成できる。

- [0015] 第2の発明によれば、制御手段によって、不溶性還元触媒がカソードに接触するように攪拌手段を制御できる。上述したように、電圧印加時に、不溶性還元触媒がカソードに接触すれば CO_2 が還元される。そのため、この電圧印加時に更に攪拌手段を制御すれば、不溶性還元触媒のカソードへの接触頻度（以下、単に「接触頻度」と称す。）を制御できる。例えば、不溶性還元触媒を、攪拌手段の非制御時に電解槽の底面に沈殿させて接触頻度を低下させ、攪拌手段の制御時に電解質水溶液中に分散させて接触頻度を増加させることが可能となる。従って、本発明によれば、水や CO_2 の還元反応の進行を制御できるので、所望の物質質量比で CO および H_2 を同時に生成できる。
- [0016] 第3の発明によれば、物質質量比取得手段によって取得した物質質量比に応じて、接触頻度を変更できる。上述したように、第2の発明によれば、接触頻度を制御して、水や CO_2 の還元反応の進行を制御できる。そのため、物質質量比取得手段によって取得した物質質量比に応じて接触頻度を変更すれば、生成する混合ガス中の H_2 に対する CO の物質質量比を変更できる。従って、本発明によれば、 H_2 に対する CO の物質質量比を、所望の物質質量比に調整できる。
- [0017] 第4の発明によれば、物質質量比取得手段によって取得した物質質量比が設定比よりも小さい場合には接触頻度が増加するように攪拌手段を制御できる。混合ガス中において、 H_2 に対する CO の物質質量比が設定比よりも小さい場合とは、 H_2 の物質質量が多く CO の物質質量が少ないことを意味する。従って、接触頻度が増加するように攪拌手段を制御すれば、 CO_2 の還元反応の進行を促進し CO の生成量を増やすことができる。また、第4の発明によれば、物質質量比取得手段によって取得した物質質量比が設定比よりも大きい場合には攪拌手段の制御を停止することができる。混合ガス中において、 H_2 に対する CO の物質質量比が設定比よりも大きい場合とは、 H_2 の物質質量が少なく CO の物質質量が多いことを意味する。従って、攪拌手段の制御を停止すれば、水の還元反応のみ進行して H_2 の生成量を増やすことができる。以上のことから、本発明によれば、 CO と H_2 との物質質量比が設定比となるように調整できる。
- [0018] 第5の発明によれば、プロトン伝導性の隔膜により、カソード室の電解質

水溶液と、アノード室の水との混合を防止できる。プロトン伝導性の隔膜で混合を防止できれば、カソード室における CO_2 濃度やプロトン濃度の制御や、アノード室における水量の制御が容易となる。従って、本発明によれば、上記カソード室において生成する混合ガス中の H_2 に対する CO の物質質量比を容易に調整できる。

- [0019] 第6の発明によれば、不溶性還元触媒および攪拌手段が上記カソード室に設けられているので、不溶性還元触媒をカソードへ確実に接触させることができる。従って、接触頻度の制御の精度を高めることができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明の実施の形態の混合ガス生成装置の全体構成図である。
[図2]図1の電解装置10の概略図である。
[図3]触媒攪拌制御時におけるミキサ66の動作を説明するための図である。
[図4]実施の形態において、制御装置70により実行される触媒攪拌制御を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

- [0021] [混合ガス生成装置の構成の説明]

以下、図1乃至図4を参照しながら、本発明の実施の形態について説明する。図1は、本発明の実施の形態の混合ガス生成装置の全体構成図である。図1に示すように、本実施形態の混合ガス生成装置は、電気分解により CO ガスおよび H_2 ガスを同時に生成する電解装置10を備えている。電解装置10は、その装置内温度を所定範囲内に制御する温度制御装置12付きの電気分解装置である。電解装置10の詳細な構成は、図2の説明の際に説明する。

- [0022] 電解装置10の上流側には、内部に炭酸水素カリウム(KHCO_3)水溶液が貯留された KHCO_3 タンク14が設けられている。 KHCO_3 タンク14は、電解装置10と流路16を介して接続されている。流路16上には、 KHCO_3 タンク14に貯留された KHCO_3 水溶液を所定圧で流路16に供給するように構成された送液ポンプ18が設けられている。また、 KHCO_3 タ

ンク 14 は、内部に CO_2 ガスが充填された CO_2 タンク 20 と CO_2 バルブ 22 を介して接続されている。

[0023] CO_2 バルブ 22 は、 CO_2 タンク 20 内の CO_2 ガスを KHCO_3 タンク 14 内に供給するように構成されている。 CO_2 バルブ 22 は電磁弁等により構成され、その開度は制御信号に応じて制御される。 CO_2 バルブ 22 を開くことで、 CO_2 タンク 20 と KHCO_3 タンク 14 とが相互に連通され、 KHCO_3 タンク 14 内の KHCO_3 水溶液の CO_2 濃度が常時一定（例えば、 CO_2 飽和状態）に保たれる。

[0024] また、電解装置 10 の上流側には、内部に水が貯留された水タンク 24 が設けられている。水タンク 24 は、電解装置 10 と流路 26 を介して接続されている。流路 26 上には、水タンク 24 に貯留された水を所定圧で流路 26 に供給するように構成された送液ポンプ 28 が設けられている。

[0025] 一方、電解装置 10 の下流側には、気液分離器 30 が設けられている。後述するように、電解装置 10 のカソード室において、 CO 、 H_2 および H_2O が生成される。これらの生成物は、 KHCO_3 水溶液と混合した状態で電解装置 10 から排出され、気液分離器 30 に送られて気液分離される。

[0026] 気液分離器 30 の下流側には、混合ガスタンク 32 が設けられている。混合ガスタンク 32 は、密閉構造を有する耐圧容器（容積既知）であり、流路 34 を介して気液分離器 30 と接続されている。流路 34 には、開度を制御可能に構成された混合ガスバルブ 36 が設けられている。混合ガスバルブ 36 は、 CO_2 バルブ 22 同様、電磁弁等により構成され、その開度は制御信号に応じて制御される。混合ガスバルブ 36 を開くことで、気液分離器 30 と混合ガスタンク 32 とが相互に連通され、気液分離器 30 で分離された CO 、 H_2 からなる混合ガスが、混合ガスタンク 32 に流入する。

[0027] 気液分離器 30 は、流路 38 を介して KHCO_3 タンク 14 に接続されている。流路 38 上には、濃縮装置 40、送液ポンプ 42 が設けられている。濃縮装置 40 は、内部に加熱装置と冷却装置とを備えたものであり、 KHCO_3 水溶液から生成水相当量の水分を加熱除去し、その後、混合ガスタンク 32

内の KHCO_3 水溶液の温度と略等しい温度まで冷却するように構成されている。送液ポンプ42は、冷却後の KHCO_3 水溶液を所定圧で流路38に供給するように構成されている。送液ポンプ18、42は、 KHCO_3 タンク14、電解装置10、気液分離器30、濃縮装置40に KHCO_3 水溶液を循環させる循環ポンプとして機能する。

[0028] 本実施形態の混合ガス生成装置は、更に、制御装置70を備えている。制御装置70の入力側には、上述した温度制御装置12の他、混合ガスタンク32内の CO 、 H_2 の濃度を検出する濃度センサ44が接続されている。また、制御装置70の出力側には、電解装置10、温度制御装置12、 CO_2 バルブ22、送液ポンプ18、28、42、混合ガスバルブ36や濃縮装置40が接続されている。

[0029] [電解装置10の構成の説明]

次に、図2を参照しながら、電解装置10の構成について詳細に説明する。図2は、図1の電解装置10の概略図である。電解装置10は、3電極式の電解槽50を備えている。電解槽50は、 KHCO_3 水溶液で満たされたカソード室52と、水で満たされたアノード室54と、カソード室52とアノード室54とを仕切る隔膜56とを備えている。

[0030] カソード室52には、図1の KHCO_3 タンク14や気液分離器30が接続されている。また、カソード室52には、作用極(WE)58、参照極(RE)60およびミキサ66が配置されている。WE58は、電解槽50のカソードに相当するものであり、電気分解時に CO_2 を還元しにくい金属(例えば、Pt)から構成されている。ミキサ66は、カソード室52内の KHCO_3 水溶液を攪拌する羽根型攪拌装置である。

[0031] また、カソード室52の底面付近には、 CO_2 を選択的に CO に還元する還元触媒として機能する CO_2 還元触媒68が沈殿した状態で配置されている。 CO_2 還元触媒68は、疎水性の化合物(即ち、 KHCO_3 水溶液に不溶な化合物)であり、例えば、日本特開平4-13883に開示された有機金属錯体が挙げられる。なお、図面中における CO_2 還元触媒68は、説明の便宜上

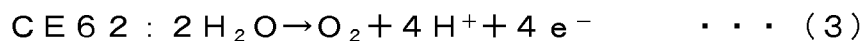
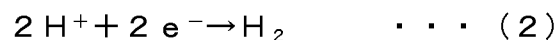
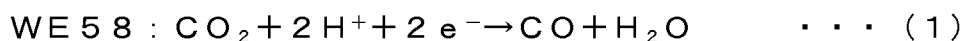
可視化したものであり、必ずしも図示した様に沈殿するとは限らない。

[0032] また、アノード室 54 には、図 1 の水タンク 24 が接続されている。また、アノード室 54 には、対極 (CE) 62 が配置されている。CE 62 は、電解槽 50 のアノードに相当するものであり、電気分解時に溶解しない金属 (例えば、Au、Pt) から構成されている。

[0033] また、隔膜 56 は、アノード室 54 側からカソード室 52 側にプロトンを運搬する機能を有するものであり、例えば NAFION (登録商標) 等の高分子電解質から構成されている。

[0034] また、電解装置 10 は、電源 64 を備えている。電源 64 は、WE 58、RE 60、CE 62、図 1 の制御装置 70 に接続されている。電源 64 は、RE 60 と WE 58 の間の電圧が所定値となるように WE 58 と CE 62 の間に流す電流値を制御する。

[0035] ここで、電解装置 10 における電気分解について説明する。ミキサ 66 を駆動して KHCO_3 水溶液を攪拌しつつ、電源 64 を制御して WE 58 と CE 62 の間に電流を流すと、WE 58、CE 62 において、下記式 (1) ~ (3) の電気化学反応が起こる。



[0036] 上記式 (1) の反応は、ミキサ 66 の駆動により WE 58 と電氣的に接続された CO_2 還元触媒 68 が、 KHCO_3 水溶液に接する箇所において進行する。また、上記式 (2) の反応は、WE 58 の本体部分が KHCO_3 水溶液に接する箇所において進行する。また、上記式 (3) の反応は、CE 62 が水に接する箇所において進行する。

[0037] WE 58 と CE 62 の間に電流を流しながら、送液ポンプ 28 を駆動して水をアノード室 54 に供給すれば、CE 62 上において、プロトンを連続的に生成することができる (上記式 (3))。この際、送液ポンプ 18 を駆動して KHCO_3 水溶液をカソード室 52 に供給すれば、カソード室 52 に CO

2、プロトンを連続的に供給できる。従って、WE 58とCE 62の間に電流を流しつつ送液ポンプ18, 28およびミキサ66を駆動すれば、WE 58上において、COおよびH₂を連続的に生成し続けることができる（上記式（1）、（2））。COおよびH₂は、KHCO₃水溶液に対する溶解度が低いので、生成したCOおよびH₂のほぼ全量は、ガスとして存在することになる。

[0038] [実施の形態の特徴]

上述したように、COおよびH₂からHCを合成する反応としてFT反応が公知である。また、COとH₂の混合比率を $1/4 < \text{CO}/\text{H}_2 < 2$ とすればエネルギー効率よくHCを合成でき、 $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ とすれば、特にエネルギー効率よくHCを合成できることが分かっている。この点、電解装置10によれば、WE 58上でCOおよびH₂を同時に生成できる。そのため、生成比率を予め $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ としておけば、原料生成と比率調整とを同時進行させることができる。原料生成と比率調整とを同時進行できれば、生成したCOおよびH₂をそのままFT反応に投入できる。従って、HCを原料段階からエネルギー効率よく製造できる。

[0039] ところで、本発明者らの知見によれば、RE 60とWE 58の間に定電位を印加すれば、H₂に対するCOの生成比率を一定にできることが明らかとなっている。しかしながら、定電位での電気分解では、その電位に対応する生成比率に固定されてしまうので、目的の生成比率以外の生成比率となるような場合には、その微調整が必要となる。そこで、本実施の形態においては、濃度センサ44の検出値に基づいて、ミキサ66の駆動を制御することとした（触媒攪拌制御）。

[0040] 図3は、触媒攪拌制御時におけるミキサ66の動作を説明するための図である。図3（A）はミキサ66の駆動前を、同図（B）はミキサ66の駆動後を、それぞれ示す。上述したように、CO₂還元触媒68は疎水性の化合物であり、ミキサ66の攪拌前はそれらが集積しカソード室52の底面付近に沈殿した状態となる（図3（A））。従って、図中に示すように、ミキサ6

6の攪拌前においては、WE 58上でプロトンの還元反応のみが進行する（上記式（2））。

[0041] 一方、ミキサ66を駆動して KHCO_3 水溶液を攪拌すると、 CO_2 還元触媒68がカソード室52内部に分散し、その一部はWE 58の表面に接触することになる（図3（B））。従って、図中に示すように、ミキサ66の攪拌後においては、WE 58に接触した CO_2 還元触媒68上で CO_2 の還元反応が進行し（上記式（1））、それ以外のWE 58上でプロトンの還元反応が進行する（上記式（2））。

[0042] このようにミキサ66を作動させれば、ミキサ66の停止時に H_2 ガスのみを生成し、ミキサ66の駆動時に CO および H_2 を生成することができる。つまり、ミキサ66の駆動により H_2 や CO の生成量を調整できる。そのため、例えば濃度センサ44の検出値によって、 CO の生成量が少ないと判断される場合に、ミキサ66の攪拌を継続させて CO の生成量を増加させることができる。従って、触媒攪拌制御によれば、 H_2 に対する CO の生成比率を所望値に調整可能となるので、 $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ への調整も容易に可能となる。

[0043] [実施の形態における具体的な処理]

次に、図4を参照しながら、上述した触媒攪拌制御を実現するための具体的な処理について説明する。図4は、本実施形態において、制御装置70により実行される触媒攪拌制御を示すフローチャートである。なお、図4に示すルーチンは、混合ガス生成装置の稼働中に繰り返し実行されるものとする。

[0044] 図4に示すルーチンでは、まず制御装置70は、ミキサ66の攪拌を開始する（ステップ100）。これにより、カソード室52内は図3（B）の状態となる。続いて、制御装置70は、RE 60とWE 58の間の電圧が所定値となるように、WE 58とCE 62の間に電流を流す（ステップ110）。これにより、WE 58に接触した CO_2 還元触媒68上では CO_2 の還元反応（上記式（1））が進行し、それ以外のWE 58上ではプロトンの還元反応（上記式（2））が進行する（ステップ120）。なお、ステップ110、120の処理の実行に際し、制御装置70は、温度制御装置12、 CO_2 バ

ルブ 22、送液ポンプ 18、28、42 や、混合ガスバルブ 36 を起動する。これにより、上記式 (1) および (2) の反応が連続的に進行するので、CO ガス、H₂ ガスが発生し混合ガスタンク 32 内に流入する。

[0045] 続いて、制御装置 70 は、濃度センサ 44 から、混合ガスタンク 32 内の CO、H₂ 濃度を検出する (ステップ 130)。続いて、制御装置 70 は、ステップ 130 で検出した CO、H₂ 濃度から CO/H₂ を求め、 $CO/H_2 > 1/2$ を満たすか否かを判定する (ステップ 140)。上述したように、混合ガスタンク 32 は容積既知であるため、濃度センサ 44 からの検出値を利用して、CO/H₂ を求めることができる。

[0046] ステップ 140 において、 $CO/H_2 > 1/2$ と判定された場合は、CO の生成量を減らし、H₂ の生成量を増やせばよいと判断できる。従って、制御装置 70 は、ミキサ 66 の攪拌を停止し (ステップ 150)、再びステップ 110 に戻る。ミキサ 66 の攪拌を停止した状態でステップ 110 に戻れば、カソード室 52 内は図 3 (A) の状態となるので、WE 58 上で H₂ のみを生成することができる。一方、ステップ 140 において、 $CO/H_2 > 1/2$ を満たさないと判定された場合には、制御装置 70 は、 $CO/H_2 < 1/2$ を満たすか否かを判定する (ステップ 160)。

[0047] ステップ 160 において、 $CO/H_2 < 1/2$ と判定された場合は、CO の生成量を増やせばよいと判断できる。従って、制御装置 70 は、ステップ 110 に戻る。ステップ 110 に戻れば、カソード室 52 内は図 3 (B) の状態が維持されるので、WE 58 上で CO および H₂ を生成することができる。一方、 $CO/H_2 < 1/2$ を満たさない、即ち、 $CO/H_2 = 1/2$ と判定された場合は、CO や H₂ の生成量の調整が不要と判断できるので、電気分解を終了する (ステップ 170)。

[0048] 以上、図 4 のルーチンによれば、濃度センサ 44 から取得した CO、H₂ 濃度から CO/H₂ を求め、求めた CO/H₂ と 1/2 との比較によって、ミキサ 66 による KHC O₃ 水溶液の攪拌を制御することができる。従って、混合ガスタンク 32 内の CO/H₂ を、常に 1/2 に維持することが可能となる。

- [0049] ところで、本実施の形態においては、ミキサ 66 を用いてカソード室 52 内の KHCO_3 水溶液を攪拌したが、 KHCO_3 水溶液の攪拌は、他の攪拌装置を用いてもよい。例えば、ミキサ 66 の代わりに、マグネチックスターラーといった攪拌子を用いてもよい。
- [0050] また、本実施の形態においては、3 電極式の電解槽 50 を使用し、電源 64 により RE 60 と WE 58 の間に電圧を印加したが、3 電極式の電解槽 50 の代わりに、CE 62 が RE 60 を兼ねる 2 電極式の電解槽を使用してもよい。即ち、WE 58 と CE 62 の間に電圧を印加できる構成であれば、本実施の形態の電解装置 10 の変形例として適用が可能である。
- [0051] また、本実施の形態においては、カソード室 52 とアノード室 54 との間に隔膜 56 を使用したが、隔膜 56 は省略されていてもよい。
- [0052] また、本実施の形態においては、カソード室 52 等に KHCO_3 水溶液を循環させたが、循環させる溶液は必ずしもこれに限られない。即ち、一般的な電解質（支持電解質）が添加された CO_2 吸収特性を有する液体であれば、 KHCO_3 水溶液の代わりに用いることができる。同様に、本実施の形態においては、アノード室 54 等に水を設けたが、電気分解によりプロトンを生じ可能な液体であれば、水の代わりに用いることができる。
- [0053] なお、本実施の形態においては、電源 64 が上記第 1 の発明における「電圧印加手段」に、ミキサ 66 が上記第 1 の発明における「攪拌手段」にそれぞれ相当する。

また、本実施の形態においては、制御装置 70 が上記第 2 の発明における「制御手段」に、夫々相当する。

また、本実施の形態においては、濃度センサ 44 が上記第 3 の発明の「物質質量比取得手段」に相当する。

符号の説明

- [0054] 10 電解装置
 12 温度制御装置
 14 KHCO_3 タンク

16, 26, 34, 38 流路

18, 28, 42 送液ポンプ

20 CO₂タンク

22 CO₂バルブ

24 水タンク

30 気液分離器

32 混合ガスタンク

36 混合ガスバルブ

40 濃縮装置

44 濃度センサ

50 電解槽

52 カソード室

54 アノード室

56 隔膜

58 作用極

60 参照極

62 対極

64 電源

66 ミキサ

68 CO₂還元触媒

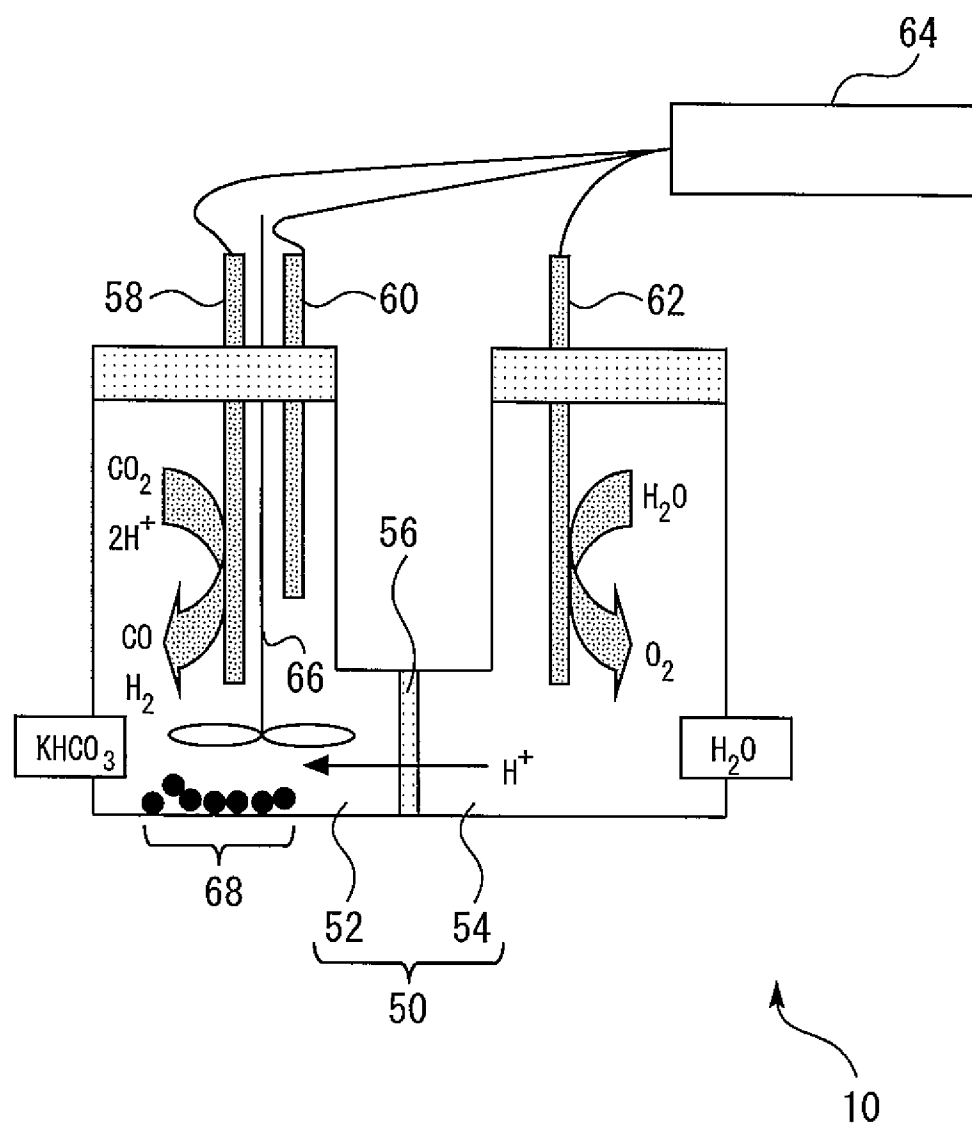
70 制御装置

請求の範囲

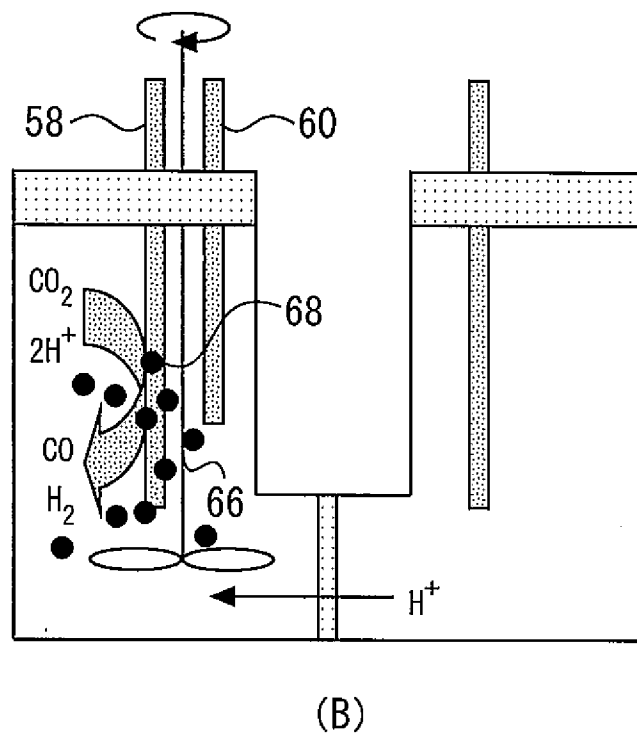
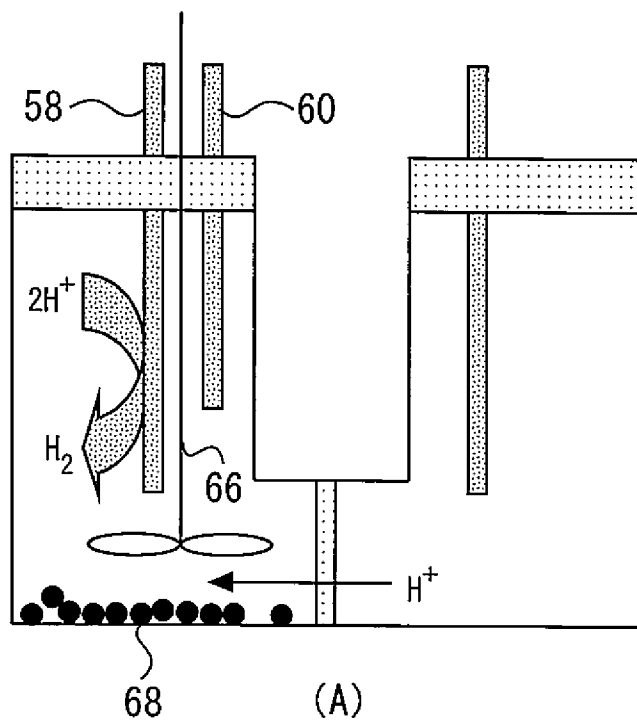
- [請求項1] 二酸化炭素と水とをそれぞれ電気分解して、一酸化炭素と水素とを含む混合ガスを生成する混合ガス生成装置であって、
- 所定濃度の二酸化炭素を含む電解質水溶液と、前記電解質水溶液に不溶であると共に、二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応時に触媒として機能する不溶性還元触媒と、を内部に備える電解槽と、
- 前記電解槽に設けられたアノードおよびカソードと、
- 前記アノードおよびカソード間に電圧を印加する電圧印加手段と、
- 前記電解槽に設けられ前記電解槽内の電解質水溶液を攪拌する攪拌手段と、
- を備えることを特徴とする混合ガス生成装置。
- [請求項2] 前記攪拌手段は、前記不溶性還元触媒が前記カソードに接触するように前記攪拌手段を制御する制御手段を備えることを特徴とする請求項1に記載の混合ガス生成装置。
- [請求項3] 前記電解槽で生成した混合ガス中の水素に対する一酸化炭素の物質質量比を取得する物質質量比取得手段を更に備え、
- 前記制御手段は、前記物質質量比に応じて、前記不溶性還元触媒の前記カソードへの接触頻度を変更することを特徴とする請求項2に記載の混合ガス生成装置。
- [請求項4] 前記制御手段は、前記物質質量比が設定比よりも小さい場合には前記接触頻度が増加するように前記攪拌手段を制御し、前記物質質量比が前記設定比よりも大きい場合には前記攪拌手段の制御を停止することを特徴とする請求項3に記載の混合ガス生成装置。
- [請求項5] 前記電解槽は、前記電解質水溶液で満たされたカソード室と、水で満たされたアノード室と、前記アノード室と前記カソード室とを隔てるプロトン伝導性の隔膜と、を備えることを特徴とする請求項1乃至4何れか1項に記載の混合ガス生成装置。
- [請求項6] 前記不溶性還元触媒および前記攪拌手段が、前記カソード室に設け

られたことを特徴とする請求項 5 に記載の混合ガス生成装置。

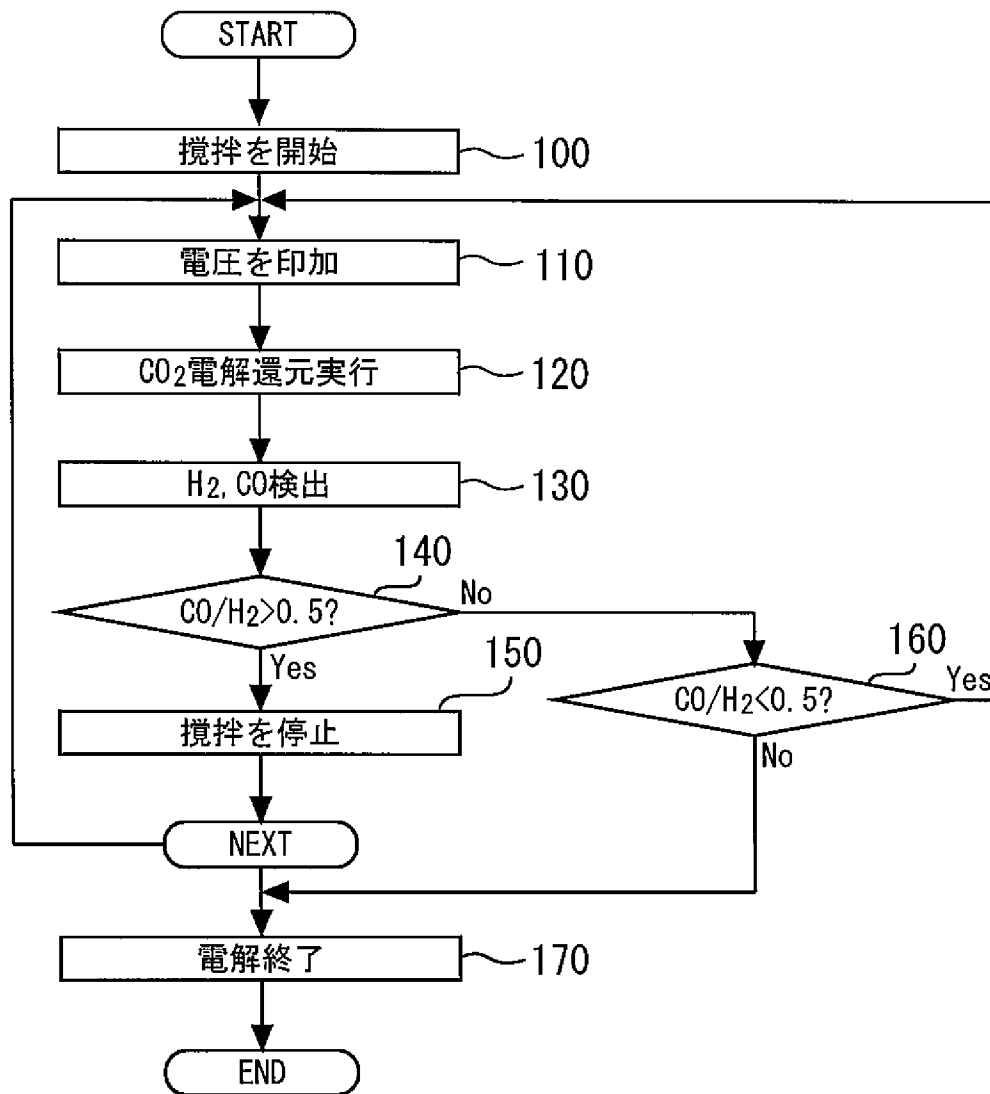
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B9/00(2006.01)i, C01B31/18(2006.01)i, C25B1/02(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)

C25B9/00, C01B31/18, C25B1/02, C25B3/04

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

WPI C25B_003_04/IC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y <u>A</u>	JP 64-15388 A (Terumo Corp.), 19 January 1989 (19.01.1989), examples; fig. 1, 2 (Family: none)	1, 5, 6 <u>2-4</u>
Y <u>A</u>	JP 9-59791 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 04 March 1997 (04.03.1997), paragraph [0009] (Family: none)	1, 5, 6 <u>2-4</u>
Y <u>A</u>	JP 2004-176129 A (Kotaro OGURA), 24 June 2004 (24.06.2004), paragraphs [0014] to [0020]; fig. 1 (Family: none)	1, 5, 6 <u>2-4</u>



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

24 May, 2011 (24.05.11)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25B9/00(2006.01)i, C01B31/18(2006.01)i, C25B1/02(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 (I P C))

Int.Cl. C25B9/00, C01B31/18, C25B1/02, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

WPI C25B_003_04/IC

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 A	JP 64-15388 A (テルモ株式会社) 1989.01.19, 実施例, 第 1, 2 図 (ファミリーなし)	1, 5, 6 <u>2-4</u>
Y A	JP 9-59791 A (三井金属鉱業株式会社) 1997.03.04, 【0009】 (ファミリーなし)	1, 5, 6 <u>2-4</u>
Y A	JP 2004-176129 A (小倉 興太郎) 2004.06.24, 【0014】 - 【0020】, 図 1 (ファミリーなし)	1, 5, 6 <u>2-4</u>

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

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

柰屋 健太郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

4 6 6 1