

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,
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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

CO₂; a catalyst supply device 29 that is provided in the cathode-side circulation line and supplies a CO production catalyst to the cathode solution; and a gas composition detection device 35 that measures the ratio of H₂ to CO in the produced gas which is produced in the cathode chamber. This synthesis gas production system 1 performs at least one of the control of the amount of CO production catalyst to be supplied by the catalyst supply device and the control of the voltage to be applied between an anode 15 and a cathode 16 by the electrolysis device for the purpose of keeping the ratio of H₂ to CO in the produced gas within a predetermined target range on the basis of the detection result of the gas composition detection device.

(57) 要約: 【課題】 合成ガス生成システムにおいて、生成される水素及び一酸化炭素の比を制御する。【解決手段】 CO₂を含む水溶液の電気還元によってCO及びH₂を生成する合成ガス生成システム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、カソード室に接続され、CO₂を含むカソード液を循環させるカソード側循環ライン7と、カソード側循環ラインに設けられ、カソード液にCO生成触媒を供給する触媒供給装置29と、カソード室において生成した生成ガスのCO及びH₂の比を測定するガス組成検出装置35とを有し、ガス組成検出装置の検出結果に基づいて、生成ガスにおけるCOに対するH₂の比を所定の目標範囲にすべく、触媒供給装置によるCO生成触媒の供給量の制御、及び電解装置によるアノード15及びカソード16間に印加する電圧の制御の少なくとも一方を実行する。

明 細 書

発明の名称： 合成ガス生成システム

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素を含む水溶液の電気還元によって一酸化炭素及び水素を生成する合成ガス生成システムに関する。

背景技術

[0002] 二酸化炭素の電気還元によって一酸化炭素及び水素を生成する合成ガス生成システムが公知である（例えば、特許文献１）。合成ガス生成システムは、アノード及びカソードを有する電解装置と、電解液に二酸化炭素を吸収させる二酸化炭素吸収槽とを有する。この合成ガス生成システムでは、カソードにおいて二酸化炭素及び水が還元されて一酸化炭素及び水素が生成され、アノードにおいて水が電気分解されて酸素が生成される。

[0003] カソードで生成された一酸化炭素及び水素は、フィッシャー・トロプシュ反応（F T 反応）等の反応物として使用される。上記の特許文献１に係る合成ガス生成システムでは、F T 反応の効率を向上させるために、電解液に溶存する二酸化炭素の濃度を制御することによって、水素に対する一酸化炭素のモル比を 1 / 2 に調節している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開 2 0 1 3 - 2 5 3 2 7 9 号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 電解液の二酸化炭素濃度は、応答性良く制御することが難しいという問題がある。そのため、合成ガス生成システムは、電解液の二酸化炭素濃度の他にも、生成される水素及び一酸化炭素のモル比を調節するための手段を有することが好ましい。

[0006] 本発明は、以上の背景を鑑み、合成ガス生成システムにおいて、生成され

る水素及び一酸化炭素の比を制御することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明の一態様は、 CO_2 を含む水溶液の電気還元によって CO 及び H_2 を生成する合成ガス生成システム（１）であって、アノード（１５）を有するアノード室（４）、カソード（１６）を有するカソード室（５）、及び前記アノード室と前記カソード室とを区画する隔膜（３）を有する電解装置（６）と、前記カソード室に接続され、 CO_2 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、前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液に CO 生成触媒を供給する触媒供給装置（２９）と、前記カソード室において生成した生成ガスの CO 及び H_2 の比を測定するガス組成検出装置（３５）とを有し、前記ガス組成検出装置の検出結果に基づいて、前記生成ガスにおける CO に対する H_2 の比を所定の目標範囲にすべく、前記触媒供給装置による CO 生成触媒の供給量の制御、及び前記電解装置による前記アノード及び前記カソード間に印加する電圧の制御の少なくとも一方を実行することを特徴とする。

[0008] この態様によれば、生成ガスにおける CO に対する H_2 の比を所定の目標範囲にすることができる。 CO 生成触媒の量を増加させると CO の生成量が増加するため、生成ガスにおける CO に対する H_2 の比が低下する。一方、電解装置の印加電圧を増加させると、電流密度が増加し、 H_2 の生成量が増加するため、生成ガスにおける CO に対する H_2 の比が増加する。

[0009] 上記の態様において、前記カソード側循環ラインと並列に設けられ、上流端及び下流端が前記カソード側循環ラインに接続されたバイパスラインと、前記バイパスラインに流れる前記カソード液の流量を制御する流量制御弁と、前記バイパスラインに設けられた固液分離装置とを更に有するとよい。

[0010] この構成によれば、 CO 生成触媒が水に対して不溶性である場合、流量制御弁を制御して固液分離装置にカソード液を供給することによって、カソード液から CO 生成触媒を除去することができる。すなわち、カソード液中の CO 生成触媒量を低減させることができる。これにより、生成ガスにおける

COに対するH₂の比を増加させることができる。また、CO生成触媒が初期状態において水溶性であり、かつ失活状態において水に不溶性である場合、失活した触媒をカソード液から回収することができる。

[0011] 本発明の他の態様は、CO₂を含む水溶液の電気還元によってCO及びH₂を生成する合成ガス生成システム(1)であって、アノード(15)を有するアノード室(4)、カソード(16)を有するカソード室(5)、及び前記アノード室と前記カソード室とを区画する隔膜(3)を有する電解装置(6)と、前記カソード室に接続され、CO₂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、前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液にCO生成触媒を供給する触媒供給装置(29)と、前記カソード室において生成した生成ガスのCO及びH₂の比を測定するガス組成検出装置(35)と、前記カソード側循環ラインと並列に設けられ、上流端及び下流端が前記カソード側循環ラインに接続されたバイパスライン(31)と、前記バイパスラインに流れる前記カソード液の流量を制御する流量制御弁(26)と、前記バイパスラインに設けられた固液分離装置(37)とを有し、前記ガス組成検出装置の検出結果に基づいて、前記生成ガスにおけるCOに対するH₂の比を所定の目標範囲にすべく、前記触媒供給装置によるCO生成触媒の供給量の制御、前記流量制御弁による前記固液分離装置に供給する前記カソード液の流量の制御及び前記電解装置による前記アノード及び前記カソード間に印加する電圧の制御の少なくとも1つを実行することを特徴とする。

[0012] この構成によれば、生成ガスにおけるCOに対するH₂の比を所定の目標範囲にすることができる。CO生成触媒の量を増加させるとCOの生成量が増加するため、生成ガスにおけるCOに対するH₂の比が低下する。一方、電解装置の印加電圧を増加させると、電流密度が増加し、H₂の生成量が増加するため、生成ガスにおけるCOに対するH₂の比が増加する。CO生成触媒が水に対して不溶性である場合、流量制御弁を制御して固液分離装置にカソード液を供給することによって、カソード液からCO生成触媒を除去することが

できる。すなわち、カソード液中のCO生成触媒量を低減させることができる。これにより、生成ガスにおけるCOに対するH₂の比を増加させることができる。また、CO生成触媒が初期状態において水溶性であり、かつ失活状態において水に不溶性である場合、失活した触媒をカソード液から回収することができる。

[0013] 上記の態様において、前記目標範囲は、COに対するH₂のモル比率が0.25以上2.5以下に設定されているとよい。

[0014] この構成によれば、生成されたCO及びH₂を使用してFT反応等の各種有機合成反応を行う場合に、反応効率を向上させることができる。

[0015] 上記の態様において、前記CO生成触媒は、粉末、水溶液、及び懸濁液の少なくとも1つの状態で前記カソード液に供給されるとよい。

[0016] この態様によれば、CO生成触媒をカソード液に容易に添加することができる。

[0017] 上記の態様において、前記CO生成触媒が、Zn、ZnO、ZnO₂、ZnO₃、ZnSO₄、Zn(NO₃)₂、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、Zn(OCOCH₃)₂、Ag、AgO、Ag₂O、Ag₂O₃、AgNO₃、AgCl、AgBr、Ag(OCOCH₃)、Au、AuCl、AuCl₃、H[AuCl₄]、AuBr₃、H[AuBr₄]、Au(OCOCH₃)、Au(OCOCH₃)₃からなる群の少なくとも1つを含むとよい。

[0018] 上記の態様において、前記カソード液は、LiOH、NaOH、KOH、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、LiHCO₃、NaHCO₃、及びKHCO₃からなる群の少なくとも1つを含むとよい。

[0019] 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、気体のCO₂を前記カソード液に接触させ、前記カソード液にCO₂を吸収させる二酸化炭素吸収槽(30)を更に有するとよい。また、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、前記生成ガスと前記カソード液とを分離する気液分離装置(25)を更に有するとよい。また、上記の態様において、前記カソード側循環ラインと独立して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）を更に有するとよい。

[0020] これらの態様によれば、合成ガス生成システムを循環型のシステムとして構成することができる。

発明の効果

[0021] 以上の態様によれば、合成ガス生成システムにおいて、生成される水素及び一酸化炭素の比を制御することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]実施形態に係る合成ガス生成システムの概略図

[図2]電解装置を示す概略図

[図3]カソード及びアノード間の電流密度と生成ガスにおける $H_2/C O$ 比との関係を示すグラフ

[図4] $C O$ 生成触媒の濃度と生成ガスにおける $H_2/C O$ 比との関係を示すグラフ

[図5]生成ガスにおける $H_2/C O$ 比の経時変化を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明に係る合成ガス生成システムについて説明する。実施形態に係る合成ガス生成システム1は、二酸化炭素を含む水溶液を電気還元（電気分解）して一酸化炭素及び水素を含む合成ガスを生成する。

[0024] 図1に示すように、合成ガス生成システム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。

[0025] 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、電解質を含む水溶液である。カソード液は、電解質、 $C O$ 生成触媒、及び二酸化炭素を含む水溶液である。カソード液において、電解質及び二酸化炭素は水に溶解している。

カソード液において、CO生成触媒は水に溶解していてもよく、懸濁していてもよい。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、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、及び KHCO_3 からなる群の少なくとも1つを含むとよい。

[0026] CO生成触媒は、二酸化炭素還元触媒として知られている触媒であり、Zn、Ag、及びAuの少なくとも1つを含む。CO生成触媒は、具体的には、Zn、ZnO、ZnO₂、ZnO₃、ZnSO₄、Zn(NO₃)₂、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、Zn(OCOCH₃)₂、Ag、AgO、Ag₂O、Ag₂O₃、AgNO₃、AgCl、AgBr、Ag(OCOCH₃)、Au、AuCl、AuCl₃、H[AuCl₄]、AuBr₃、H[AuBr₄]、Au(OCOCH₃)、Au(OCOCH₃)₃からなる群の少なくとも1つを含むことが好ましい。CO生成触媒は、水に対して溶解性であることが好ましいが、不溶性であってもよい。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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、炭酸水素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。

[0030] アノード 15 及びカソード 16 は、例えば、チタニウム、ニッケル、モリブデン、白金、金、銀、銅、鉄、鉛等の金属材料又はこれらの金属合金材料、カーボン等の炭素系材料又は導電性セラミックで構成されている。アノード 15 及びカソード 16 の形状は、平板、複数の開口を備えた平板、メッシュ、及び多孔体であってよい。平板に形成される開口の形状は、円形、ひし形、星形等であってよい。平板は、波形や湾曲に形成されてもよく、表面に凹凸を有してもよい。

[0031] アノード 15 は電源装置 23 の正極に接続され、カソード 16 は電源装置 23 の負極に接続されている。電源装置 23 は、アノード 15 及び複数のカソード 16 間に印加する電圧を変化させることができる。電源装置 23 は、制御装置 24 から受ける信号に基づいて印加電圧を変化させる。電源装置 23 は、例えば、アノード 15 及び複数のカソード 16 間に、水溶液の電気分解に適切な電圧（例えば、電流密度が 800 mA/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）を印加する。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 では二酸化炭素が還元されて一酸化炭素及び水素が生成され、アノード 15 ではアノード液の電気分解によって酸素が生成される。

[0032] 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。

[0033] 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、切替弁 26、水供給装置 27、電解質供給装置 28、CO 生成触媒供給装置 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。

[0034] 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、例えば公知のノ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は、カソード 16 において生成された水素及び一酸化炭素を含む。

[0035] 切替弁 26 は、カソード側循環ライン 8 とバイパスライン 31 の上流端との接続部に設けられている。バイパスライン 31 は、カソード側循環ライン 8 と並列に設けられ、上流端及び下流端がカソード側循環ライン 8 におけるカソード側気液分離装置 25 と水供給装置 27 との間に接続されている。切替弁 26 は、バイパスライン 31 に流れるカソード液の流量を制御する流量制御弁として機能する。切替弁 26 は、制御装置 24 によって開度が制御される電動弁である。本実施形態では、切替弁 26 は、バイパスライン 31 に分配するカソード液量を調節可能な三方弁として構成されている。他の実施形態では、切替弁 26（三方弁）に代えて、流量制御弁をバイパスライン 31 に設けてもよい。

[0036] バイパスライン 31 には、固液分離装置 37 が設けられている。固液分離装置 37 は、カソード液に含まれる固体（固形物）を分離する。固液分離装置 37 は、例えばろ過装置や遠心分離装置であってよい。CO 生成触媒が水に対して不溶性である場合、固液分離装置 37 は、カソード液から CO 生成触媒を分離する。また、CO 生成触媒が初期状態において水溶性であり、か

つ失活状態に水に対して不溶性である場合、固液分離装置 37 は、カソード液から失活した CO 生成触媒を分離する。

[0037] 水供給装置 27 は、水をカソード側循環ライン 8 に供給する。水供給装置 27 は、液位計（不図示）によって検出されたカソード液の液量に基づいて、カソード液の液量が目標範囲となるように水の供給量を制御するとよい。

[0038] 電解質供給装置 28 は、電解質をカソード側循環ライン 8 に供給する。電解質供給装置 28 は、導電率計（不図示）によって検出されたカソード液の導電率に基づいて、カソード液の導電率が目標範囲となるように電解質の供給量を制御するとよい。電解質供給装置 28 は、電解質を水溶液の状態、又は粉末の状態のカソード側循環ライン 8 に供給する。

[0039] CO 生成触媒供給装置 29 は、CO 生成触媒をカソード側循環ライン 8 に供給する。CO 生成触媒供給装置 29 は、制御装置 24 から受ける信号に基づいて CO 生成触媒の供給量を変化させる。CO 生成触媒供給装置 29 は、CO 生成触媒を水溶液の状態、懸濁液の状態又は粉末の状態のカソード側循環ライン 8 に供給する。

[0040] 二酸化炭素吸収槽 30 は、その内部において、液体のカソード液に二酸化炭素を含む被処理ガスを接触させ、二酸化炭素をカソード液に吸収させる。二酸化炭素吸収槽 30 は、内部に被処理ガスを供給する配管と、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。被処理ガスは、例えば炭化水素燃料を燃焼させた燃焼排気ガスである。

[0041] カソード側気液分離装置 25 において分離された気体である生成ガスは、生成ガスライン 32 を通って生成ガスタンク 33 に送られる。生成ガスライン 32 には、カソード側気液分離装置 25 から順に除湿塔 34 及びガス組成検出装置 35 が設けられている。

[0042] 除湿塔 34 は、トリエチレングリコールやモノエチレングリコール等の吸収液、又はモレキュラーシーブやシリカゲル等の吸収剤と生成ガスとを接触させることによって、生成ガスから水分を除去する。

[0043] ガス組成検出装置 35 は、水分が除去された生成ガスの組成を連続的に検出する。ガス組成検出装置 35 は、生成ガスライン 32 における除湿塔 34 と生成ガスタンク 33 との間の部分から一部の生成ガスを採取し、その組成を検出する。ガス組成検出装置は、一酸化炭素及び水素を検出し、生成ガスにおける一酸化炭素に対する水素のモル比率（以下、 H_2/CO 比という）を取得する。ガス組成検出装置は、例えばガスクロマトグラフィーであってよい。ガス組成検出装置は、検出した H_2/CO 比に応じた信号を出力する。 H_2/CO 比を連続的にモニタリングすることによって、 CO 生成触媒の状態及び量を推定することができる。

[0044] 制御装置 24 は、ガス組成検出装置 35 からの信号に基づいて、 H_2/CO 比が目標範囲内となるように、電源装置 23 及び CO 生成触媒供給装置 29 の少なくとも一方を制御する。目標範囲は、例えば 0.25 以上 2.5 以下に設定されている。また、目標範囲は、1.5 以上 2.5 以下に設定されていることが好ましい。

[0045] 制御装置 24 は、電源装置 23 による印加電圧を変化させることによって、 H_2/CO 比を変化させることができる。印加電圧を増加させるとアノード 15 及びカソード 16 間の電流密度が増加する。電流密度が増加すると、水素の生成反応が促進されるため、水素の生成量が一酸化炭素の生成量に対して増加する。そのため、 H_2/CO 比が増加する。

[0046] 制御装置 24 は、 CO 生成触媒供給装置 29 による CO 生成触媒の供給量を変化させることによって、 H_2/CO 比を変化させることができる。 CO 生成触媒の供給量を増加させると、カソード液中の CO 生成触媒の濃度が増加する。 CO 生成触媒の濃度が増加すると、一酸化炭素の生成反応が促進されるため、一酸化炭素の生成量が水素の生成量に対して増加する。そのため、 H_2/CO 比が低下する。

[0047] 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、水供給装置 42、及び電解質供給装置 43 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 における電解質供給装置 43 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。

[0048] 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。

[0049] 水供給装置 42 は、水をアノード側循環ライン 7 に供給する。水供給装置 42 は、液位計（不図示）によって検出されたアノード液の液量に基づいて、アノード液の液量が目標範囲となるように水の供給量を制御するとよい。

[0050] 電解質供給装置 43 は、電解質をアノード側循環ライン 7 に供給する。電解質供給装置 43 は、導電率計（不図示）によって検出されたアノード液の導電率に基づいて、アノード液の導電率が目標範囲となるように電解質の供給量を制御するとよい。電解質供給装置 43 は、電解質を水溶液の状態、又は粉末の状態であノード側循環ライン 7 に供給する。

[0051] 以下、合成ガス生成システム 1 の動作、及び合成ガス生成システム 1 を使用した合成ガスの製造方法について説明する。合成ガス生成システム 1 では、カソード液はカソード側送液ポンプ 12 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 11 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及び水素が還元されて一酸化炭素及び水素が生成し、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）。

[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 25 において一酸化炭素及び水素を含む生成ガスがカソード液から分離される（生成ガス分離工程）。分離された生成ガスは、除湿塔 34 において水分が除去された後（除湿工程）、生成ガスタンク 33 に貯蔵される。生成ガスの一部は

、生成ガスタンク 33 に送られる前に採取され、ガス組成検出装置 35 によって生成ガスの組成が検出される（成分検出工程）。

[0054] 固液分離装置 37 を通過したカソード液には、水供給装置 27 によって水が供給され（水供給工程）、電解質供給装置 28 によって電解質が供給され（電解質供給工程）、CO 生成触媒供給装置 29 によって CO 生成触媒が供給される（CO 生成触媒供給工程）。

[0055] CO 生成触媒供給装置 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] また、切替弁 26 を制御することによって、カソード側気液分離装置 25 を通過したカソード液の一部は、バイパスライン 31 に流れ、固液分離装置 37 において固形物が除去される（固形物除去工程）。固形物は、水に対して不溶性の CO 生成触媒や、失活することによって析出した CO 生成触媒である。これにより、一部の CO 生成触媒がカソード液から回収される。回収された CO 生成触媒は、再生処理を行った後に再利用するとよい。

[0057] 制御装置 24 は、 H_2/CO 比に基づいて電源装置 23、CO 生成触媒供給装置 29、及び切替弁 26 の少なくとも 1 つを制御し、 H_2/CO 比を目標範囲内に維持する（組成制御工程）。ガス組成検出装置 35 によって検出された H_2/CO 比が目標範囲に対して小さい場合には、電源装置 23 が印加電圧を増加させ、 H_2/CO 比を増加させる。一方、ガス組成検出装置 35 によって検出された H_2/CO 比が目標範囲に対して大きい場合には、CO 生成触媒供給装置 29 が CO 生成触媒を供給することによってカソード液中の CO 生成触媒濃度を増加させ、 H_2/CO 比を低下させる。また、ガス組成検出装置 35 によって検出された H_2/CO 比が目標範囲に対して小さい場合には、切替弁 26 がバイパスライン 31 及び固液分離装置 37 に流すカソード液の流量を増加させることによって、カソード液中の CO 生成触媒濃度を低下させ、 H_2/CO 比を増加させる。CO 生成触媒が水に対して不溶性である場合、バイパスライン 31 に流れるカソード液の流量が増加すると、固液分離装置

37においてカソード液から取り除かれるCO生成触媒量が増加する。その結果、カソード液中のCO生成触媒濃度が低下し、 H_2/CO 比が増加する。

[0058] 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）。

[0059] 生成ガスタンク33に貯蔵された一酸化炭素及び水素を含むガスは、反応物として、例えばFT反応に基づく有機物合成装置等に供給される。FT反応では、一酸化炭素及び水素を反応物として、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、及び酢酸等の有機物が生成される。

[0060] 以上のように、合成ガス生成システム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。合成ガス生成システム1は、生成ガスの H_2/CO 比を監視し、 H_2/CO 比を所定の目標範囲内に維持するために電源装置23及びCO生成触媒供給装置29の少なくとも一方を制御する。その結果、合成ガス生成システム1の連続運転によって、CO生成触媒の失活、カソード液中の二酸化炭素濃度の変動、水の蒸発、水の補給、電解質濃度の変動等が連続的に生じる場合においても、生成ガスにおける H_2/CO 比が所定の目標範囲内に維持される。

[0061] 合成ガス生成システム1は、 H_2/CO 比が一定した生成ガスを生産することができる。そのため、生成ガスの H_2/CO 比を0.25以上2.5以下、より好ましくは1.5以上2.5以下にすることによって、生成ガスをFT反応の反応物に適した組成比にすることができる。その結果、FT反応の効率を向上させることができる。

[0062] （実験1）

実験1では、電解装置におけるアノード及びカソード間の電流密度が、生成ガスの H_2/CO 比に与える影響を確認した。使用した電解装置は、容器と、容器の内室をアノード室及びカソード室に区画するアニオン交換膜と、アノード室に配置された白金メッシュ電極であるアノードと、カソード室に配置された黒鉛電極であるカソードとを有する。アノード室及びカソード室に

は、電解質として KHCO_3 、 CO 生成触媒として $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$ を含む水溶液を満たした。水溶液には、二酸化炭素ガスのバブリングを常時行い、水溶液中の二酸化炭素濃度を飽和状態にした。アノード及びカソード間の電流密度が $5 \sim 40 \text{ mA/cm}^2$ の所定の値となるように印加電圧を調節し、定電流を30分間流した。この間、水溶液の温度は 25°C に維持した。電圧の印加開始から30分後にアノード室の生成ガスを回収し、ガスクロマトグラフィーによって組成分析を行った。

[0063] 図3は、実験1の結果であり、電流密度と生成ガスにおける H_2/CO 比との関係を示すグラフである。図3に示す結果から、電流密度が増加すると、 H_2/CO 比が増加することが確認された。電流密度が増加すると、水素及び一酸化炭素の生成が促進される。しかし、一酸化炭素の生成は CO 生成触媒の量によって制限されるため、生成物における水素の増加量が一酸化炭素の増加量を上回る。その結果、 H_2/CO 比が増加する。実験1の結果から、アノード及びカソード間の電流密度（印加電圧）を変化させることによって、生成ガスにおける H_2/CO 比を変化させることが可能であることが理解できる。

[0064] （実験2）

実験2では、 CO 生成触媒の濃度が、生成ガスの H_2/CO 比に与える影響を確認した。使用した電解装置は、実験1と同様である。アノード室及びカソード室には、電解質として KHCO_3 、 CO 生成触媒として $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$ を含む水溶液を満たした。水溶液は、 $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$ の濃度を変化させたものを複数用意した。水溶液には、二酸化炭素ガスのバブリングを常時行い、水溶液中の二酸化炭素濃度を飽和状態にした。アノード及びカソード間の電流密度が 5 mA/cm^2 の所定の値となるように印加電圧を調節し、定電流を30分間流した。この間、水溶液の温度は 25°C に維持した。電圧の印加開始から30分後にアノード室の生成ガスを回収し、ガスクロマトグラフィーによって組成分析を行った。

[0065] 図4は、実験2の結果であり、 CO 生成触媒の濃度と生成ガスにおける H_2

／CO比との関係を示すグラフである。ここで、CO生成触媒の濃度は、アノードの表面積（ cm^2 ）当たりのZn量（ mg ）で表している。図4に示す結果から、CO生成触媒の濃度が増加すると、 H_2 ／CO比が減少することが確認された。これは、CO生成触媒の濃度の増加に応じて一酸化炭素の生成量が増加することに起因する。CO生成触媒の濃度が $7\text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上では、 H_2 ／CO比は約0.25で一定になる。実験2の結果から、CO生成触媒の濃度（添加量）を変化させることによって、生成ガスにおける H_2 ／CO比を変化させることが可能であることが理解できる。

[0066] （実験3）

実験3では、生成ガスの H_2 ／CO比の経時変化を確認した。使用した電解装置は、実験1と同様である。アノード室及びカソード室には、電解質として KHCO_3 、CO生成触媒として ZnCO_3 を含む水溶液を満たした。水溶液には、二酸化炭素ガスのバブリングを常時行い、水溶液中の二酸化炭素濃度を飽和状態にした。アノード及びカソード間の電流密度が $30\text{ mA} / \text{cm}^2$ の所定の値となるように印加電圧を調節し、定電流を100時間流した。この間、水溶液の温度は 25°C に維持した。また、任意の時間においてアノード室の生成ガスを回収し、ガスクロマトグラフィーによって組成分析を行った。また、組成分析の結果、 H_2 ／CO比が1.8以上になった時点において ZnCO_3 を水溶液に添加した。

[0067] 図5は、実験3の結果であり、経時時間と生成ガスにおける H_2 ／CO比との関係を示すグラフである。図5に示す結果から、時間が経過すると、 H_2 ／CO比が増加することが判る。これは、CO生成触媒が失活し、一酸化炭素の生成量が低下することに起因する。また、 H_2 ／CO比が増加した時点でCO生成触媒を添加すると、 H_2 ／CO比を低下させることができることが確認された。これは、CO生成触媒の添加によって、一酸化炭素の生成量が増加することに起因する。実験3の結果から、CO生成触媒の濃度（添加量）を変化させることによって、生成ガスにおける H_2 ／CO比を変化させることが可能であることが理解できる。

符号の説明

- [0068] 1 : 合成ガス生成システム
- 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
- 14 : 電気分解槽
- 15 : アノード
- 16 : カソード
- 23 : 電源装置
- 24 : 制御装置
- 25 : カソード側気液分離装置
- 26 : 切替弁
- 27 : 水供給装置
- 28 : 電解質供給装置
- 29 : CO生成触媒供給装置
- 30 : 二酸化炭素吸収槽
- 31 : バイパスライン
- 32 : 生成ガスライン
- 33 : 生成ガスタンク
- 34 : 除湿塔
- 35 : ガス組成検出装置
- 37 : 固液分離装置
- 41 : アノード側気液分離装置
- 42 : 水供給装置
- 43 : 電解質供給装置

請求の範囲

- [請求項1] CO_2 を含む水溶液の電気還元によって CO 及び H_2 を生成する合成ガス生成システムであって、
- アノードを有するアノード室、カソードを有するカソード室、及び前記アノード室と前記カソード室とを区画する隔膜を有する電解装置と、
- 前記カソード室に接続され、 CO_2 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、
- 前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液に CO 生成触媒を供給する触媒供給装置と、
- 前記カソード室において生成した生成ガスの CO 及び H_2 の比を測定するガス組成検出装置とを有し、
- 前記ガス組成検出装置の検出結果に基づいて、前記生成ガスにおける CO に対する H_2 の比を所定の目標範囲にすべく、前記触媒供給装置による CO 生成触媒の供給量の制御、及び前記電解装置による前記アノード及び前記カソード間に印加する電圧の制御の少なくとも一方を実行することを特徴とする合成ガス生成システム。
- [請求項2] 前記カソード側循環ラインと並列に設けられ、上流端及び下流端が前記カソード側循環ラインに接続されたバイパスラインと、
- 前記バイパスラインに流れる前記カソード液の流量を制御する流量制御弁と、
- 前記バイパスラインに設けられた固液分離装置とを更に有することを特徴とする請求項1に記載の合成ガス生成システム。
- [請求項3] CO_2 を含む水溶液の電気還元によって CO 及び H_2 を生成する合成ガス生成システムであって、
- アノードを有するアノード室、カソードを有するカソード室、及び前記アノード室と前記カソード室とを区画する隔膜を有する電解装置と、

前記カソード室に接続され、 CO_2 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、

前記カソード側循環ラインに設けられ、前記カソード液に CO 生成触媒を供給する触媒供給装置と、

前記カソード室において生成した生成ガスの CO 及び H_2 の比を測定するガス組成検出装置と、

前記カソード側循環ラインと並列に設けられ、上流端及び下流端が前記カソード側循環ラインに接続されたバイパスラインと、

前記バイパスラインに流れる前記カソード液の流量を制御する流量制御弁と、

前記バイパスラインに設けられた固液分離装置とを有し、

前記ガス組成検出装置の検出結果に基づいて、前記生成ガスにおける CO に対する H_2 の比を所定の目標範囲にすべく、前記触媒供給装置による CO 生成触媒の供給量の制御、前記流量制御弁による前記固液分離装置に供給する前記カソード液の流量の制御及び前記電解装置による前記アノード及び前記カソード間に印加する電圧の制御の少なくとも1つを実行することを特徴とする合成ガス生成システム。

[請求項4] 前記目標範囲は、 CO に対する H_2 のモル比率が0.25以上2.5以下に設定されていることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1つの項に記載の合成ガス生成システム。

[請求項5] 前記 CO 生成触媒は、粉末、水溶液、及び懸濁液の少なくとも1つの状態で前記カソード液に供給されることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1つの項に記載の合成ガス生成システム。

[請求項6] 前記 CO 生成触媒が、 Zn 、 ZnO 、 ZnO_2 、 ZnO_3 、 ZnSO_4 、 $\text{Zn(NO}_3)_2$ 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 $\text{Zn(OCOCH}_3)_2$ 、 Ag 、 AgO 、 Ag_2O 、 Ag_2O_3 、 AgNO_3 、 AgCl 、 AgBr 、 $\text{Ag(OCOCH}_3)$ 、 Au 、 AuCl 、 AuCl_3 、 $\text{H[AuCl}_4]$ 、 AuBr_3 、 $\text{H[AuBr}_4]$ 、 Au(OC

OCH_3)、 $\text{Au}(\text{OCOCH}_3)_3$ からなる群の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1つの項に記載の合成ガス生成システム。

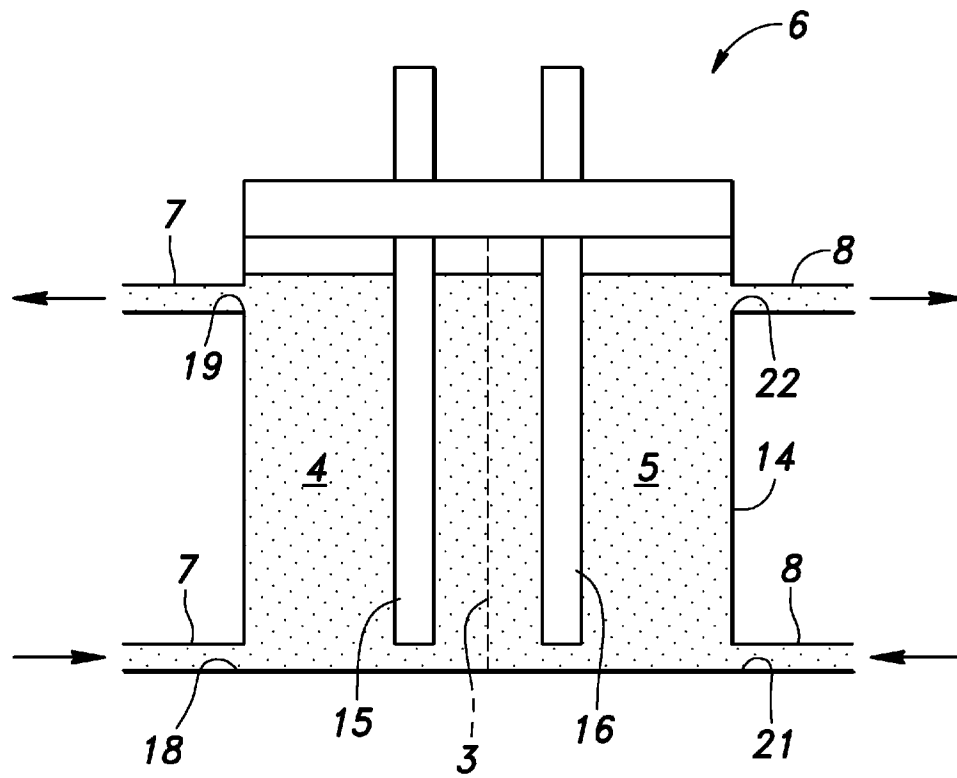
[請求項7] 前記カソード液は、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、及び KHCO_3 からなる群の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1つの項に記載の合成ガス生成システム。

[請求項8] 前記カソード側循環ラインに設けられ、気体の CO_2 を前記カソード液に接触させ、前記カソード液に CO_2 を吸収させる二酸化炭素吸収槽を更に有することを特徴とする請求項1～請求項7に記載の合成ガス生成システム。

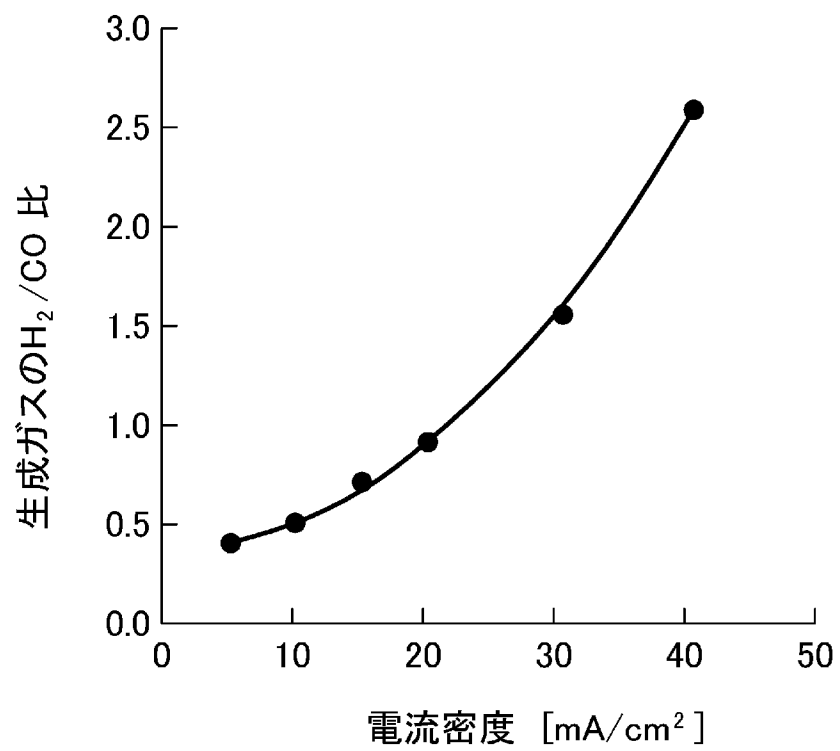
[請求項9] 前記カソード側循環ラインに設けられ、前記生成ガスと前記カソード液とを分離する気液分離装置を更に有することを特徴とする請求項1～請求項8に記載の合成ガス生成システム。

[請求項10] 前記カソード側循環ラインと独立して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を更に有することを特徴とする請求項1～請求項9に記載の合成ガス生成システム。

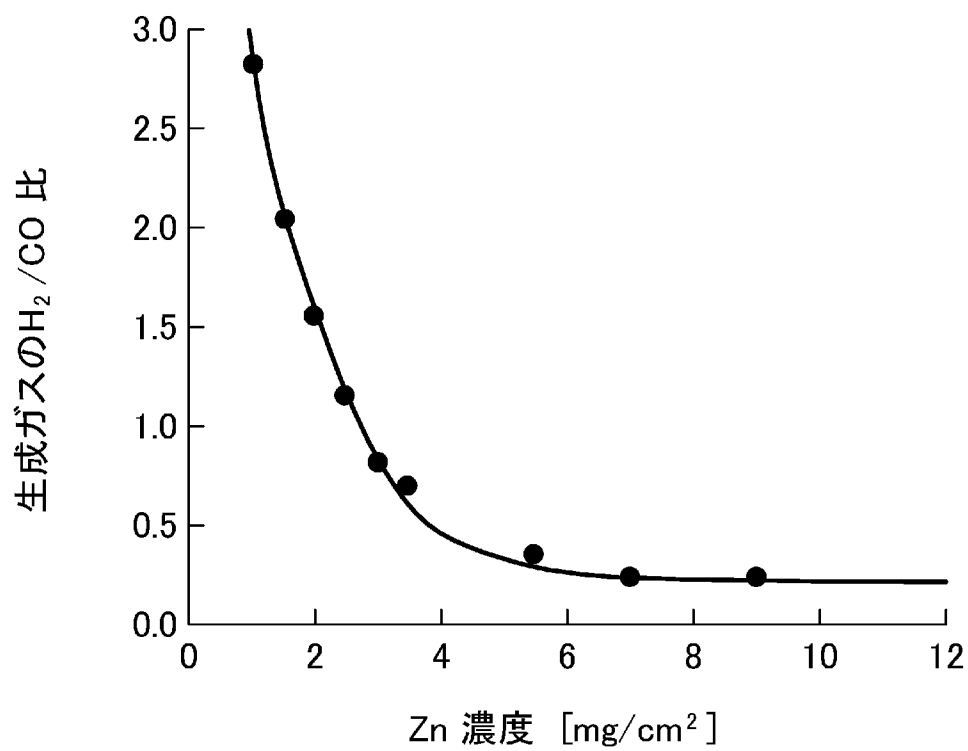
[図2]



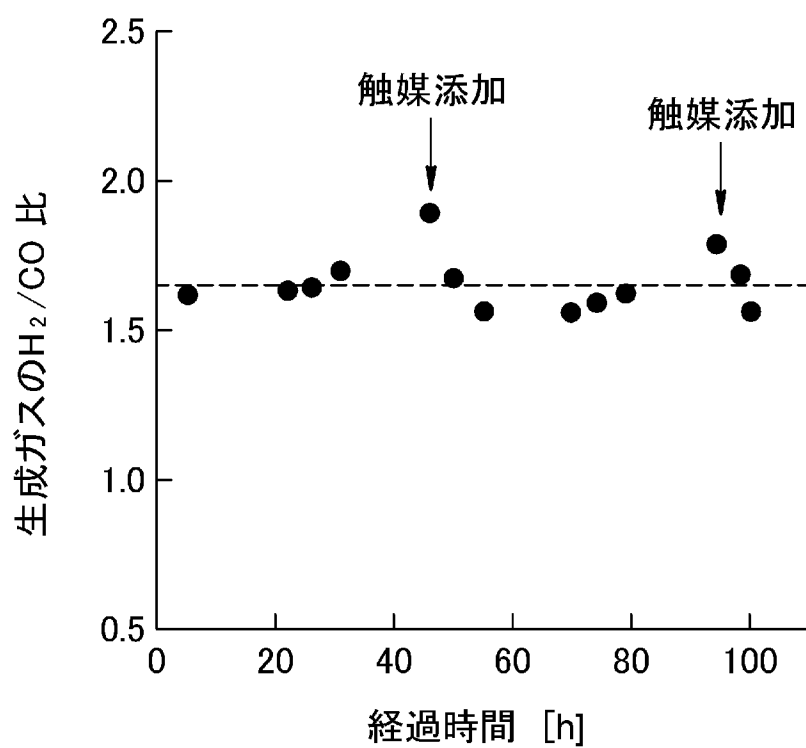
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/024393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C25B15/02 (2006.01) i, B01J27/232 (2006.01) i, B01J31/12 (2006.01) i, C01B3/02 (2006.01) i, C01B3/56 (2006.01) i, C01B32/40 (2017.01) i, C25B1/00 (2006.01) i, C25B1/10 (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. C25B15/02, B01J27/232, B01J31/12, C01B3/02, C01B3/56, C01B32/40, C25B1/00, C25B1/10

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/077199 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 14 June 2012, claims, paragraphs [0008], [0017], [0021], [0025]-[0088], all drawings (Family: none)	1-10
A	WO 2012/137344 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 11 October 2012, claims, paragraphs [0006], [0007], [0021]-[0048], all drawings (Family: none)	1-10
A	WO 2016/124611 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 11 August 2016, claim 12 & JP 2018-512498 A & US 2018/0023204 A1 & EP 3253905 A1 & CN 107636202 A	1-10



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
24.08.2018

Date of mailing of the international search report
04.09.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/024393

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-532774 A (LIQUID LIGHT INC.) 19 August 2013, claim 8, paragraph [0008] & US 2011/0114504 A1, claim 8, paragraph [0009] & WO 2012/015921 A1 & EP 2598670 A1 & AU 2011282783 A & CA 2805852 A & CN 103119204 A & KR 10-2014-0012018 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25B15/02(2006.01)i, B01J27/232(2006.01)i, B01J31/12(2006.01)i, C01B3/02(2006.01)i, C01B3/56(2006.01)i, C01B32/40(2017.01)i, C25B1/00(2006.01)i, C25B1/10(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. C25B15/02, B01J27/232, B01J31/12, C01B3/02, C01B3/56, C01B32/40, C25B1/00, C25B1/10

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)

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
A	WO 2012/077199 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2012.06.14, 特許請求の範囲、第 [0008] 段落、第 [0017] 段落、 第 [0021] 段落、第 [0025] - [0088] 段落、図 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2012/137344 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2012.10.11, 特許請求の範囲、第 [0006] - [0007] 段落、 第 [0021] - [0048] 段落、図 (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

24.08.2018

国際調査報告の発送日

04.09.2018

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)

國方 康伸

4 E

6217

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
A	WO 2016/124611 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 2016.08.11, 請求項 1 2 & JP 2018-512498 A & US 2018/0023204 A1 & EP 3253905 A1 & CN 107636202 A	1-10
A	JP 2013-532774 A (リキッド・ライト・インコーポレーテッド) 2013.08.19, 請求項 8、第 [0008] 段落 & US 2011/0114504 A1 請求項 8、第 [0009] 段落 & WO 2012/015921 A1 & EP 2598670 A1 & AU 2011282783 A & CA 2805852 A & CN 103119204 A & KR 10-2014-0012018 A	1-10