

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7282725号
(P7282725)

(45)発行日 令和5年5月29日(2023.5.29)

(24)登録日 令和5年5月19日(2023.5.19)

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 B 9/00 (2021.01)

C 2 5 B 9/00 G

C 2 5 B 3/25 (2021.01)

C 2 5 B 3/25

請求項の数 12 (全13頁)

(21)出願番号	特願2020-156121(P2020-156121)	(73)特許権者	000003078
(22)出願日	令和2年9月17日(2020.9.17)		株式会社東芝
(65)公開番号	特開2022-49861(P2022-49861A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43)公開日	令和4年3月30日(2022.3.30)	(74)代理人	110001092
審査請求日	令和4年2月7日(2022.2.7)		弁理士法人サクラ国際特許事務所
		(72)発明者	北川 良太
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会
			社東芝内
		(72)発明者	御子柴 智
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会
			社東芝内
		(72)発明者	水口 浩司
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会
			社東芝内
		審査官	坂本 薫昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学反応システム、化学反応方法、および有価物製造システム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成するためのカソードと、水を酸化して酸素を生成するためのアノードと、前記カソードに面するとともに二酸化炭素を含む気体を前記カソードと接するように流通させるカソード流路と、前記アノードに面するアノード流路と、前記アノードと前記カソードとの間の隔膜と、を備える電気化学反応装置と、

前記アノード流路から流出される第2の流体に含まれる電解液を分離する気液分離器と、前記カソード流路から流出される第1の流体に前記炭素化合物とともに含まれる水素を、前記水素と、前記気液分離器から供給される前記第2の流体に含まれる酸素と、を化学的に反応させて水を生成することにより、除去する脱水素装置と、

を具備する、化学反応システム。

【請求項2】

二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成するためのカソードと、水を酸化して酸素を生成するためのアノードと、前記カソードに面するとともに二酸化炭素を含む気体を前記カソードと接するように流通させるカソード流路と、前記アノードに面するアノード流路と、前記アノードと前記カソードとの間の隔膜と、を備える電気化学反応装置と、

前記アノード流路から流出される第2の流体に含まれる電解液を分離する気液分離器と、前記気液分離器から供給される前記第2の流体に含まれる二酸化炭素を分離する第2の二酸化炭素分離器と、前記カソード流路から流出される第1の流体に前記炭素化合物とともに含まれる水素を、

前記水素と、前記第 2 の二酸化炭素分離器から供給される前記第 2 の流体に含まれる酸素と、を化学的に反応させて水を生成することにより、除去する脱水素装置と、
を具備する、化学反応システム。

【請求項 3】

前記カソード流路と前記脱水素装置とを接続し、前記第 1 の流体に含まれる二酸化炭素を分離する第 1 の二酸化炭素分離器をさらに具備する、請求項 1 または請求項 2 に記載の化学反応システム。

【請求項 4】

前記第 1 の二酸化炭素分離器から前記カソード流路に、分離された前記二酸化炭素を供給する第 1 の流路をさらに具備する、請求項 3 に記載の化学反応システム。

【請求項 5】

前記第 1 の二酸化炭素分離器は、二酸化炭素物理吸着分離装置、二酸化炭素化学吸着分離装置、または二酸化炭素膜分離装置を含む、請求項 3 または請求項 4 に記載の化学反応システム。

【請求項 6】

前記カソード流路と前記第 2 の二酸化炭素分離器とを接続し、前記第 2 の二酸化炭素分離器から前記カソード流路に、分離された前記二酸化炭素を供給する第 2 の流路をさらに具備する、請求項 2 に記載の化学反応システム。

【請求項 7】

前記第 2 の二酸化炭素分離器は、二酸化炭素物理吸着分離装置、二酸化炭素化学吸着分離装置、または二酸化炭素膜分離装置を含む、請求項 2 または請求項 6 に記載の化学反応システム。

【請求項 8】

前記脱水素装置は、前記水素と、空気に含まれる酸素または前記空気から回収された酸素と、を化学的に反応させて水を生成することにより、前記水素を除去する、請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載の化学反応システム。

【請求項 9】

前記脱水素装置から前記アノード流路に、生成された前記水を供給するための第 3 の流路をさらに具備する、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか一項に記載の化学反応システム。

【請求項 10】

電気化学反応装置に設けられたカソードに面するカソード流路に二酸化炭素を含む気体を流入して前記カソードと接触させるとともに、前記電気化学反応装置に設けられたアノードに面するアノード流路に水を含む電解液または水蒸気を流入するステップと、

前記カソードと前記アノードとの間に電圧を印加することにより、前記カソードで前記二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成するとともに、前記アノードで水を酸化して酸素を生成するステップと、

前記アノード流路から流出される第 2 の流体に含まれる電解液を分離するステップと、

前記カソード流路から流出される第 1 の流体に前記炭素化合物とともに含まれる水素を、前記水素と、前記電解液が分離された前記第 2 の流体に含まれる酸素と、を化学的に反応させて水を生成することにより、除去するステップと、

を具備する、化学反応方法。

【請求項 11】

請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか一項に記載の化学反応システムと、

前記脱水素装置から供給される前記炭素化合物を用いた反応により有価物を製造するための反応装置と、

を具備する、有価物製造システム。

【請求項 12】

前記反応装置は、前記炭素化合物を用いた生物学的変換反応により前記有価物を製造する、請求項 11 に記載の有価物製造システム。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、化学反応システム、化学反応方法、および有価物製造システムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー問題や環境問題の観点から、植物の光合成を模倣して人工的に太陽光等の再生可能エネルギーを用いて二酸化炭素を電気化学的に還元して、貯蔵可能な化学エネルギー源を作り出す人工光合成技術の開発が進められている。人工光合成技術を実現する化学反応システムは、水（ H_2O ）を酸化して酸素（ O_2 ）を生成するアノードと、二酸化炭素（ CO_2 ）を還元して炭素化合物を生成するカソードを有する電気化学反応装置を備えている。電気化学反応セルのアノードおよびカソードは、太陽光発電、水力発電、風力発電、地熱発電等の再生可能エネルギーに由来する電源に接続される。

10

【0003】

アノードは、例えば金属基材の表面に水を酸化する酸化触媒を設けた構造を有する。カソードは、例えばカーボン基材の表面に二酸化炭素を還元する還元触媒を設けた構造を有する。カソードは、再生可能エネルギーに由来する電源から二酸化炭素の還元電位を得ることによって、二酸化炭素を還元して一酸化炭素（ CO ）、ギ酸（ $HCOOH$ ）、メタノール（ CH_3OH ）、メタン（ CH_4 ）、エタノール（ C_2H_5OH ）、エタン（ C_2H_6 ）、エチレングリコール（ $C_2H_6O_2$ ）等の炭素化合物を生成する。

20

【0004】

上記のように再生可能エネルギーなどの電源を用いて二酸化炭素を電気化学的に還元させる場合、副反応として、水の電気分解が生じ、生成ガス中に水素が混入するといった問題があった。また、生成ガスを原料として有価物を製造する場合、水素の影響で収率が低下するといった問題もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2017-48442号公報
特表2017-31467号公報

30

【非特許文献】

【0006】

【文献】Colin Oloman et al., "Electrochemical Processing of Carbon Dioxide" ChemSusChem 2008, 1, 385-391

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、還元生成物の純度を高めることである。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

実施形態の化学反応システムは、二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成するためのカソードと、水を酸化して酸素を生成するためのアノードと、カソードに面するとともに二酸化炭素を含む気体をカソードと接するように流通させるカソード流路と、アノードに面するアノード流路と、アノードとカソードとの間の隔膜と、を備える電気化学反応装置と、アノード流路から流出される第2の流体に含まれる電解液を分離する気液分離器と、カソード流路から流出される第1の流体に炭素化合物とともに含まれる水素を、上記水素と、気液分離器から供給される第2の流体に含まれる酸素と、を化学的に反応させて水を生成することにより、除去する脱水素装置と、を具備する。

【図面の簡単な説明】

50

【0009】

【図1】第1の実施形態の化学反応システムの構成例を示す模式図である。

【図2】電気化学反応装置1の構成例を示す模式図である。

【図3】第2の実施形態の化学反応システムの構成例を示す模式図である。

【図4】第3の実施形態の有価物製造システムの構成例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、実施形態について、図面を参照して説明する。以下に示す各実施形態において、実質的に同一の構成部位には同一の符号を付し、その説明を一部省略する場合がある。図面は模式的なものであり、厚さと平面寸法との関係、各部の厚さの比率等は現実のものとは異なる場合がある。

10

【0011】

図1は第1の実施形態の化学反応システムの構成例を示す模式図である。図1に示す化学反応システムは、電気化学反応装置1と、気液分離器2と、脱水素装置3と、を具備する。

【0012】

図2は、電気化学反応装置1の構成例を示す模式図である。カソード（還元電極）11と、二酸化炭素を含む気体をカソード11と接するように流通させるカソード流路13と、水を含む電解液また水蒸気をアノード12と接するように流通させるアノード流路14と、カソード11と電気的に接続されたカソード集電板15と、アノード12と電気的に接続されたアノード集電板16、カソード11とアノード12との間に配置された隔膜17と、を備える。

20

【0013】

電解液は、例えば水を含む溶液、例えば任意の電解質を含む水溶液を含む。この溶液は水の酸化反応を促進する水溶液であることが好ましい。電解質を含む水溶液は、例えばリン酸イオン (PO_4^{2-})、ホウ酸イオン (BO_3^{3-})、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、カルシウムイオン (Ca^{2+})、リチウムイオン (Li^+)、セシウムイオン (Cs^+)、マグネシウムイオン (Mg^{2+})、塩化物イオン (Cl^-)、炭酸水素イオン (HCO_3^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-})、水酸化物イオン (OH^-) 等を含む水溶液を含む。

30

【0014】

カソード11は、気体として供給される二酸化炭素を還元して炭素化合物等の還元生成物を生成するための電極である。カソード11は、二酸化炭素の還元反応により炭素化合物を生成するための還元触媒を含む。還元触媒としては、二酸化炭素を還元するための活性化エネルギーを減少させる材料が用いられる。言い換えると、二酸化炭素の還元反応により炭素化合物を生成する際の過電圧を低下させる材料が用いられる。

【0015】

還元触媒としては、例えば金属材料や炭素材料を用いることができる。金属材料としては、例えば金 (Au)、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、亜鉛 (Zn)、水銀 (Hg)、インジウム (In)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti) 等の金属、当該金属を含む合金等を用いることができる。炭素材料としては、例えばグラフェン、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT)、フラーレン、ケッチェンブラック等を用いることができる。なお、これらに限定されず、還元触媒として例えばルテニウム (Ru) 錯体またはレニウム (Re) 錯体等の金属錯体、イミダゾール骨格やピリジン骨格を有する有機分子を用いてもよい。還元触媒は複数の材料の混合物であってもよい。カソード11は、例えば導電性基材上に薄膜状、格子状、粒子状、ワイヤ状等の還元触媒を設けた構造を有していてもよい。

40

【0016】

カソード11での還元反応により生成される炭素化合物としては、還元触媒の種類等によって異なり、例えば一酸化炭素 (CO)、蟻酸 (HCOOH)、メタン (CH_4)、メ

50

タノール (CH_3OH)、エタン (C_2H_6)、エチレン (C_2H_4)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、ホルムアルデヒド (HCHO)、エチレングリコール ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) 等が挙げられる。また、カソード 11 は、二酸化炭素の還元反応と同時に、水の還元反応により水素を発生する副反応を生起してもよい。

【0017】

アノード 12 は、電解液中の物質やイオン等の被酸化物質を酸化する電極である。例えば、水 (H_2O) を酸化して酸素や過酸化水素水を生成したり、塩化物イオン (Cl^-) を酸化して塩素を生成する。アノード 12 は、水等の被酸化物質の酸化触媒を含む。酸化触媒としては、被酸化物質を酸化する際の活性化エネルギーを減少させる材料、言い換えると反応過電圧を低下させる材料が用いられる。

10

【0018】

酸化触媒材料としては、例えば、ルテニウム (Ru)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn) 等の金属が挙げられる。また、二元系金属酸化物、三元系金属酸化物、四元系金属酸化物等を用いることができる。二元系金属酸化物としては、例えば酸化マンガン (Mn-O)、酸化イリジウム (Ir-O)、酸化ニッケル (Ni-O)、酸化コバルト (Co-O)、酸化鉄 (Fe-O)、酸化スズ (Sn-O)、酸化インジウム (In-O)、酸化ルテニウム (Ru-O) 等が挙げられる。三元系金属酸化物としては、例えば Ni-Fe-O 、 Ni-Co-O 、 La-Co-O 、 Ni-La-O 、 Sr-Fe-O 等が挙げられる。四元系金属酸化物としては、例えば Pb-Ru-Ir-O 、 La-Sr-Co-O 等が挙げられる。なお、これらに限定されず、酸化触媒としてコバルト、ニッケル、鉄、マンガン等を含む金属水酸化物、ルテニウム (Ru) 錯体や鉄 (Fe) 錯体等の金属錯体を用いることもできる。また、複数の材料を混合して用いてもよい。

20

【0019】

アノード 12 は、酸化触媒と導電性材料の両方を含む複合材料でもよい。導電性材料としては、例えばカーボンブラック、活性炭、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン、ケッチェンブラック、ダイヤモンド等の炭素材料、インジウム錫酸化物 (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、フッ素がドーピングされた酸化錫 ($\text{Fluorine-doped Tin Oxide: FTO}$)、アルミニウムがドーピングされた酸化亜鉛 ($\text{Aluminum-doped Zinc Oxide: AZO}$)、アンチモンがドーピングされた酸化錫 ($\text{Antimony-doped Tin Oxide: ATO}$) 等の透明導電性酸化物、 Cu 、 Al 、 Ti 、 Ni 、 Ag 、 W 、 Co 、 Au 等の金属、それら金属を少なくとも 1 つ含む合金が挙げられる。アノード 12 は、例えば導電性基材上に薄膜状、格子状、粒子状、ワイヤ状等の酸化触媒を設けた構造を有していてもよい。導電性基材としては、例えばチタン、チタン合金、またはステンレス鋼を含む金属材料が用いられる。

30

【0020】

カソード流路 13 は、カソード 11 に面する。カソード流路 13 は、図 1 に示す第 1 の収容部 1a として機能する。カソード流路 13 は、例えば流路板に設けられる。

【0021】

アノード流路 14 は、アノード 12 に面する。アノード流路 14 は、図 1 に示す第 2 の収容部 1b として機能する。アノード流路 14 は、例えば流路板に設けられる。

40

【0022】

隔膜 17 は、第 1 の収容部 1a と第 2 の収容部 1b とを分離し、第 1 の収容部 1a と第 2 の収容部 1b で生成する物質を分離することができる。隔膜 17 には、アニオンまたはカチオン等を選択的に流通させることができる膜を用いることもできる。また、アニオンおよびカチオンの両方を流通させることができる膜を用いてもよい。

【0023】

隔膜 17 としては、例えばアストム社のネオセプタ (登録商標)、旭硝子社のセレミオン (登録商標)、Aciplex (登録商標)、Fumatech 社の Fumasep (登録商標)、fumapem (登録商標)、デュポン社のテトラフルオロエチレンをスル

50

ホン化して重合したフッ素樹脂であるナフィオン（登録商標）、LANXESS社のIewabrane（登録商標）、IONTECH社のIONSEP（登録商標）、PALL社のムスタング（登録商標）、mega社のralex（登録商標）、ゴアテックス社のゴアテックス（登録商標）等のイオン交換膜を用いることができる。また、炭化水素を基本骨格とした膜や、アニオン交換ではアミン基を有する膜を用いてイオン交換膜が構成されていてもよい。また、カチオン交換膜とアニオン交換膜を積層させたバイポーラ膜を用いることで、第1および2の収容部におけるpHを安定に維持したまま使用することができる。

【0024】

隔膜17は、イオン交換膜以外に、例えばシリコン樹脂、フッ素系樹脂（パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー（FEP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン・クロロトリフルオロエチレンコポリマー（ECTFE）等）、ポリエーテルスルホン（PES）、セラミックスの多孔質膜、ガラスフィルタや寒天等を充填した充填物、ゼオライトや酸化物等の絶縁性多孔質体等を用いることができる。特に、親水性の多孔質膜は、気泡による目詰まりを起こすことがないため、隔膜17として好ましい。

【0025】

カソード11、アノード12、カソード流路13、アノード流路14、および隔膜17は、一つの電気化学反応セルを構成する。電気化学反応装置1は、一体的に積層された複数の電気化学反応セルを有するスタックを具備していてもよい。上記スタックにより、単位面積当たりの二酸化炭素の反応量を増加できるため、処理量を増加できる。電気化学反応セルの積層数は、例えば10以上150以下が好ましい。

【0026】

電気化学反応装置1の温度は、室温（例えば25℃）から150℃までの範囲で電解液が気化しない温度とすることが好ましい。より好ましくは40℃から150℃までの範囲の温度であり、さらに好ましくは60℃から150℃までの範囲の温度である。室温未満の温度とするためには、チラー等の冷却器が必要となり、総合的なシステムのエネルギー効率を低下させるおそれがある。150℃を超える温度の場合、電解液の水が水蒸気に変化して抵抗が上昇し、電解効率が低下するおそれがある。

【0027】

カソード11の電流密度は特に限定されないが、単位面積当たりの還元生成物の生成量を上げるためには電流密度は高い方が好ましい。電流密度は100mA/cm²以上1.5A/cm²以下が好ましく、さらに好ましくは300mA/cm²以上700mA/cm²以下である。100mA/cm²未満では単位面積当たりの還元生成物の生成量が低く、大きな面積を必要とする。1.5A/cm²を超えると水素発生の副反応が増加し、還元生成物の濃度が低下する。電流密度を上げることによりジュール熱も増加する場合、適切な温度以上に上昇してしまうため、電気化学反応装置1またはその付近に冷却機構を設けてもよい。冷却機構は水冷でも空冷でもよい。電気化学反応装置1の温度が室温よりも高い場合であっても、150℃以下の温度であればそのままの温度としてもよい。

【0028】

カソード流路13およびアノード流路14の内部の圧力は、二酸化炭素が液化しない圧力とすることが好ましく、具体的には0.1MPa以上6.4MPa以下の範囲内で調整することが好ましい。収容部内の圧力が0.1MPa未満であると、二酸化炭素の還元反応効率が低下するおそれがある。収容部内の圧力が6.4MPaを超えると二酸化炭素が液化し、二酸化炭素の還元反応効率が低下するおそれがある。なお、カソード流路13とアノード流路14との差圧により隔膜17の破損等が生じる場合がある。そのため、カソード流路13の圧力とアノード流路14の圧力との差（差圧）は、0.5MPa以下とすることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0029】

カソード集電板15およびアノード集電板16は、電源（図示せず）と電氣的に接続されている。電源は、電気化学反応装置1に酸化還元反応を生起する電力を供給することが可能であり、カソード11およびアノード12と電氣的に接続される。電源から供給される電気エネルギーを用いて、カソード11による還元反応およびアノード12による酸化反応が行われる。電源とカソード11との間、および電源とアノード12との間は、例えば配線で接続されている。電気化学反応装置1と電源との間には、必要に応じてインバータ、コンバータ、電池等の電気機器を設置してもよい。電気化学反応装置1の駆動方式は、定電圧方式でもよいし、定電流方式でもよい。

【0030】

電源は、通常の商用電源や電池等であってもよいし、また再生可能エネルギーを電気エネルギーに変換して供給する電源であってもよい。このような電源の例としては、風力、水力、地熱、潮汐力等の運動エネルギーや位置エネルギーを電気エネルギーに変換する電源、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子を有する太陽電池のような電源、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する燃料電池や蓄電池等の電源、音等の振動エネルギーを電気エネルギーに変換する装置等の電源が挙げられる。光電変換素子は、照射された太陽光等の光のエネルギーにより電荷分離を行う機能を有する。光電変換素子の例としては、p i n接合型太陽電池、p n接合型太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、多接合型太陽電池、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、色素増感型太陽電池、有機薄膜太陽電池等を含む。

【0031】

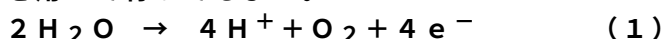
気液分離器2は、配管等の流路を介してアノード流路14に接続される。気液分離器2は、アノード流路14から流出される流体に含まれる電解液を分離する。これにより、アノード流路14から供給される流体を気体と液体に分離し、気体を脱水素装置3に供給するとともに、液体をアノード流路14に供給する。気液分離器2は、配管等の流路を介して脱水素装置3に接続されていてもよい。気液分離器2は、必ずしも設けられなくてもよい。

【0032】

脱水素装置3は、配管等の流路を介してカソード流路13に接続される。脱水素装置3は、第1の収納部1a（カソード流路13）から流出されるガス中の水素を、酸素を用いて除去する。水素は、例えば水素と酸素との脱水素反応により水を生成することにより除去される。上記脱水素反応は、例えば上記ガスの収容部に設けられた触媒を用いて行うことができる。

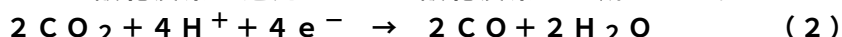
【0033】

次に、本実施形態の化学反応システムを用いた化学反応方法例について説明する。まず、カソード流路13に二酸化炭素を含む気体を流入するとともに、アノード流路14に例えば水を含む電解液また水蒸気を流入する。さらに、カソード11とアノード12との間に電圧を印加して電流を供給すると、電解液また水蒸気と接するアノード12で水の酸化反応が生じる。具体的には、下記の式（1）に示すように、水を酸化することにより、酸素（ O_2 ）と水素イオン（ H^+ ）とを生成する。なお、各流入は、各流路に接続されるポンプを用いて行ってもよい。



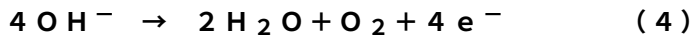
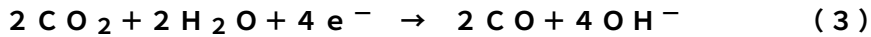
【0034】

アノード12で生成された H^+ は、隔膜17を介してカソード11付近に到達する。電源からカソード11に供給される電流に基づく電子（ e^- ）とカソード11付近に移動した H^+ とによって、二酸化炭素の還元反応が生じる。例えば還元反応により一酸化炭素が生成される場合、下記の式（2）に示すように、カソード流路13からカソード11に供給された二酸化炭素が還元されて一酸化炭素が生成される。



【0035】

また、カソード 11 付近において、下記の式 (3) に示すように、水と二酸化炭素が還元されて、一酸化炭素と水酸化物イオンとが生成される。水酸化物イオンはカソード 11 付近に拡散し、下記の式 (4) に示すように、水酸化物イオンが酸化されて酸素が生成される。さらに、副反応として水を還元して水素を生成することがある。



【0036】

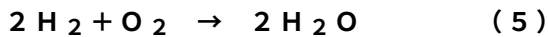
アノード 12 により生成された酸素は電解液また水蒸気とともにアノード流路 14 から流出され、気液分離器 2 に供給される。気液分離器 2 は、気体と液体とを分離して酸素と電解液また水蒸気とを分離する。分離された電解液また水蒸気を再度アノード流路 14 に供給する。これにより、電解液また水蒸気は循環される。

【0037】

気液分離器 2 により分離された酸素は脱水素装置 3 に供給される。この際、分離された酸素以外に空気に含まれる酸素または空気中から分離回収した酸素をさらに脱水素装置 3 に供給できる。また、カソード 11 により二酸化炭素還元物および副反応物の水素のガス成分も脱水素装置 3 に供給される。

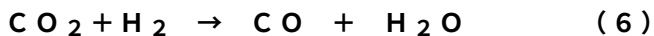
【0038】

脱水素装置 3 は、水素と酸素とを化学的に反応させて水を生成することにより、カソード流路 13 から流出される流体に含まれる水素を除去する。水素と酸素との化学反応は、下記の式 (5) で表される。



【0039】

カソード流路 13、アノード流路 14 から流出される流体中に二酸化炭素が含まれる場合、脱水素装置 3 は、水素と二酸化炭素との化学反応により水素を除去することもできる。水素と二酸化炭素との化学反応は、下記式 (6) で表される。



【0040】

以上のように、本実施形態の化学反応システムでは、カソード流路 13 から流出される流体に炭素化合物とともに含まれる水素を酸素を用いて除去する。これにより、還元生成物の純度を高めることができる。

【0041】

水素と酸素との反応は、触媒反応を用いた熱化学的手法や電気化学触媒を用いた電気化学的手法を利用できる。この際、脱水素反応により生成される水は、気液分離器 2 を介してまたは直接的にアノード流路 14 に供給することにより有効利用できる。例えば、脱水素装置 3 からアノード流路 14 に生成された水を供給するための配管等の流路を設けてもよい。

【0042】

式 (5) は発熱反応であるため、得られるエネルギーはシステム内の動力として活用することができる。例えば、脱水素装置 3 として燃料電池を用いる場合、水素と酸素の反応により発電することが可能となるため、得られた電力をシステムの動力として使用することでシステムの効率を高めることができる。通常、気体中の水素を除去する方法としては、深冷分離法や膜分離法、圧力変動吸収法 (PSA) 等があるが、これらの分離においては、冷却や加圧操作により分離時にエネルギー消費を伴う。本実施形態は、脱水素時の反応ガスとして気液分離器 2 から供給される流体に含まれる酸素を利用するとともに、脱水素反応により生成された水やエネルギーを再利用することから、物質の利用効率が高く、低コストなシステムを提供することができる。

【0043】

(第 2 の実施形態)

図 3 は第 2 の実施形態の化学反応システムの構成例を示す図である。図 3 に示す化学反応システムは、電気化学反応装置 1 と、気液分離器 2 と、脱水素装置 3 と、を具備する。

電気化学反応装置 1、気液分離器 2、脱水素装置 3 の具体的な構成は、第 1 の実施形態と同様であり、前述のとおりである。

【0044】

第 2 の実施形態の化学反応システムは、二酸化炭素分離器 4 と、二酸化炭素分離器 5 と、をさらに具備する。

【0045】

二酸化炭素分離器 4 は、カソード流路 13 と脱水素装置 3 とを接続する。これらは、例えば配管等の流路を介して接続される。二酸化炭素分離器 4 は、カソード流路 13 から流出される流体に含まれる二酸化炭素を分離する。これにより、カソード流路 13 からの一酸化炭素等の炭素化合物と水素と二酸化炭素との混合ガスから二酸化炭素を分離できる。

10

【0046】

二酸化炭素分離器 5 は、気液分離器 2 を介してアノード流路 14 に接続される。これらは、例えば配管等の流路を介して接続される。二酸化炭素分離器 5 は、気液分離器 2 から供給される流体に含まれる二酸化炭素を分離する。これにより、気液分離器 2 からの二酸化炭素と酸素との混合ガスから二酸化炭素を分離できる。

【0047】

二酸化炭素分離器 4 および二酸化炭素分離器 5 としては、例えば二酸化炭素化学吸収装置、二酸化炭素物理吸着分離装置、二酸化炭素膜分離装置等を適用できる。二酸化炭素化学吸収装置としては、アミン溶液を吸収液として使用し、排出ガス中の二酸化炭素を吸収液に吸収させた後、加熱することで二酸化炭素を吸収液から分離・回収する装置が挙げられる。二酸化炭素化学吸収装置におけるアミンを溶液として用いることに代えて、化学吸収剤であるアミンを多孔質支持体に担持させた固体吸収剤を用いて化学吸収装置を構成できる。

20

【0048】

二酸化炭素物理吸着分離装置としては、ゼオライトやモレキュラーシーブ等の吸着材に二酸化炭素または酸素を吸着し、圧力や温度などを変化させることで主成分または不純物成分を分離する装置が挙げられる。二酸化炭素膜分離装置としては、活性炭やモレキュラーシーブ等を含む分離膜、分子ゲート膜のような高分子膜等を用いて、二酸化炭素を選択的に分離して回収する装置が挙げられる。

【0049】

気液分離器 2 から流出されるガス成分は二酸化炭素分離器 5 に供給され、二酸化炭素分離器 5 からの酸素ガスが脱水素装置 3 に供給される。さらに、二酸化炭素分離器 4 および二酸化炭素分離器 5 により分離された二酸化炭素はカソード流路 13 に供給することができる。例えば、カソード流路 13 と二酸化炭素分離器 4 とを接続し、二酸化炭素分離器 4 からカソード流路 13 に分離された二酸化炭素を供給する配管等の流路を設けてもよい。また、カソード流路 13 と二酸化炭素分離器 5 とを接続し、二酸化炭素分離器 5 からカソード流路 13 に分離された二酸化炭素を供給する配管等の流路を設けてもよい。

30

【0050】

第 2 の実施形態の化学反応システムにおいては、電気化学反応装置 1 のカソード流路 13 で未反応の二酸化炭素がガス成分として排出する際や、カソード流路 13 の二酸化炭素がクロスオーバーによりアノード流路 14 に移動し、アノード流路 14 から流出される場合においても、目的とする二酸化炭素還元物の高純度化、並びに物質の利用効率を高めたシステムを提供することができる。

40

【0051】

(第 3 の実施形態)

第 3 の実施形態では、第 1 の実施形態ないし第 3 の実施形態の化学反応システムにより生成される炭素化合物を用いた有価物製造システムについて、図 4 を参照して説明する。図 4 は、第 3 の実施形態の有価物製造システムの構成例を示す図である。

【0052】

図 4 に示す有価物製造システムは、図 3 に示す化学反応システムに加え、反応装置 6 を

50

具備する。図 4 に示す有価物製造システムは、上記実施形態の化学反応システムにより高純度の一酸化炭素等の炭素化合物を生成する。さらに一酸化炭素等の炭素化合物を原料として、反応装置 6 により有価物を製造できる。電気化学反応装置 1、気液分離器 2、脱水素装置 3、二酸化炭素分離器 4、二酸化炭素分離器 5 の具体的な構成は、第 2 の実施形態と同様であり、前述のとおりである。なお、これに限定されず、図 1 に示す構成に反応装置 6 を適用してもよい。

【0053】

カソード流路 13 には、二酸化炭素排出源 7 の排ガスから二酸化炭素分離器 8 により分離回収された二酸化炭素ガスが供給される。これらは、例えば配管等の流路を介して接続される。二酸化炭素排出源 7 としては、例えば火力発電所、ゴミ焼却炉のような各種焼却炉や燃焼炉を有する施設、製鉄所、溶鋳炉を有する施設等が挙げられる。二酸化炭素排出源 7 は、これら以外の二酸化炭素を発生する各種工場等であってもよく、特に限定されない。二酸化炭素分離器 8 は、二酸化炭素分離器 4 または二酸化炭素分離器 5 と同じ構成を適用できるため、ここでは説明を省略する。

10

【0054】

反応装置 6 は、脱水素装置 3 に接続されており、脱水素装置 3 から流出される一酸化炭素等の炭素化合物を含む流体は反応装置 6 に供給される。これらは、例えば配管等の流路を介して接続される。このとき、脱水素装置 3 から流出される炭素化合物を貯蔵するタンク等の容器を脱水素装置 3 と反応装置 6 のガス排出部に設けてもよい。

【0055】

20

反応装置 6 は、脱水素装置 3 から流出される高純度の炭素化合物を原料として有価物を製造する。脱水素装置 3 から流出される炭素化合物は、直接利用または消費してもよいが、化学反応システムの後段に反応装置 6 を設けることで高い付加価値を有する有価物を製造することができる。

【0056】

反応装置 6 による還元生成物の反応は、化学反応、電気化学反応、藻類、酵素、酵母、細菌（バクテリア）等の生物を用いた生物学的変換反応等の反応を含む。反応時に原料ガス中に水素があることで反応効率低下や製品純度の低下を招く場合がある。特に、生物学的変換反応においては、嫌気性微生物により燃料またはメタノールやエタノール、ブタノール等の化学物質を生成する反応装置 6 の原料ガスとして高純度の一酸化炭素ガスが好適な場合がある。これに対し、本実施形態の有価物製造システムでは、脱水素装置 3 により水素を除去して、還元生成物の純度を高めることができるため、有価物の反応効率低下や純度の低下を抑制できる。

30

【0057】

化学反応、電気化学反応、細菌等の生物学的変換反応は、室温よりも温度が高い場合、反応効率および反応速度の少なくとも一つのパラメータが向上する場合がある。反応装置 6 に導入する一酸化炭素ガスを 60℃以上 150℃以下の温度とした場合、化学反応システムのエネルギー変換効率を向上させることができる。細菌等の生物学的変換反応は 80℃付近で最も効率的に反応が進行するために、60℃以上 100℃以下の温度で還元生成物を反応装置 6 に供給すると、さらに効率が向上する。反応装置 6 は反応効率を向上させるために外部からエネルギーを加えて昇温してもよいし、加圧してもよい。

40

【0058】

反応装置 6 から得られる有価物としては、エタノールやブタノールなどのアルコール類、イソシアネート類の原料であるホスゲン、鉄などの金属製品がある。これら有価物はその合成時に高純度な炭素化合物であることが好適な場合があり、化学反応システムで水素除去された高純度な炭素化合物を用いることにより、有価物を効率的に製造することが可能となる。

【0059】

反応装置 6 で一酸化炭素等の炭素化合物が還元剤と使用され、反応の結果、二酸化炭素を生成する場合がある。この場合、生成した二酸化炭素を分離回収して、電気化学反応装

50

置 1 のカソード流路 1 3 に再度供給することで、物質の利用率を向上させたシステムの構築が可能となる。

【 0 0 6 0 】

なお、上述した各実施形態の構成は、それぞれ組合せて適用することができ、また一部置き換えることも可能である。ここでは、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図するものではない。これら実施形態は、その他の様々な形態で実施し得るものであり、発明の要旨を逸脱しない範囲において、種々の省略、置き換え、変更等を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同時に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

【符号の説明】

【 0 0 6 1 】

1 …電気化学反応装置、1 a …第 1 の収容部、1 b …第 2 の収容部、2 …気液分離器、3 …脱水素装置、4 …二酸化炭素分離器、5 …二酸化炭素分離器、6 …反応装置、7 …二酸化炭素排出源、8 …二酸化炭素分離器、1 1 …カソード、1 2 …アノード、1 3 …カソード流路、1 4 …アノード流路、1 5 …カソード集電板、1 6 …アノード集電板、1 7 …隔膜。

10

20

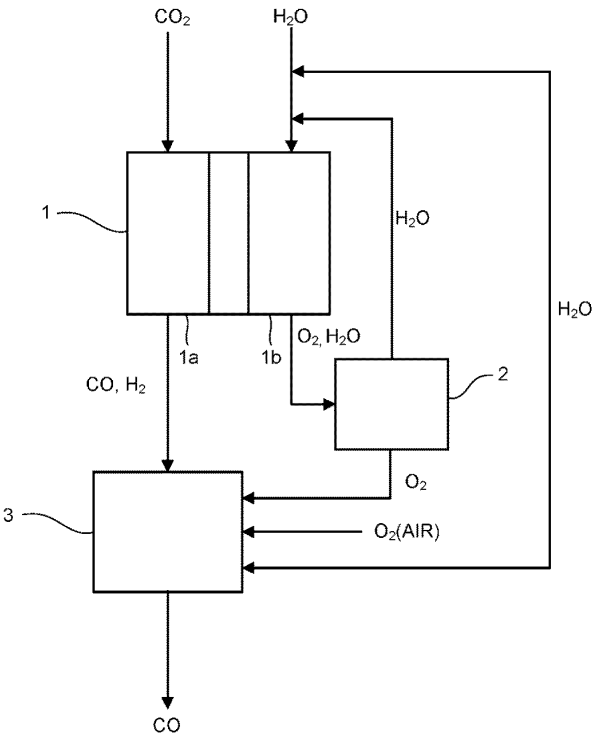
30

40

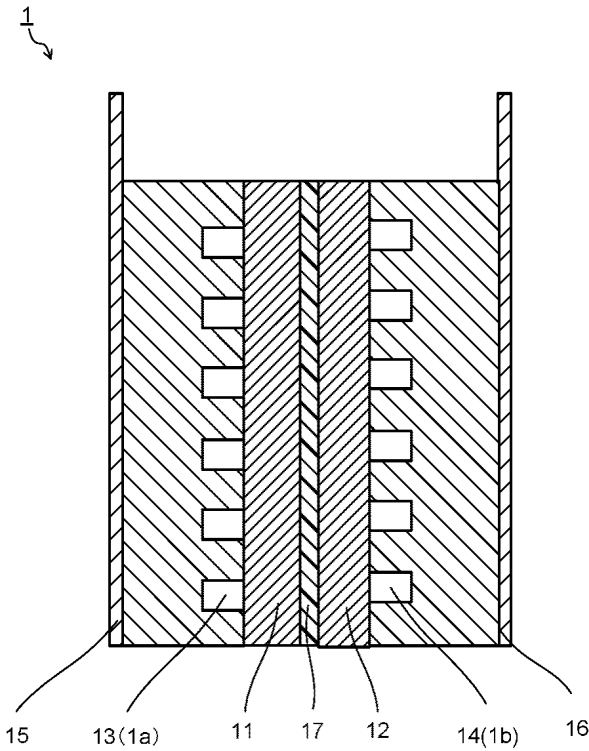
50

【図面】

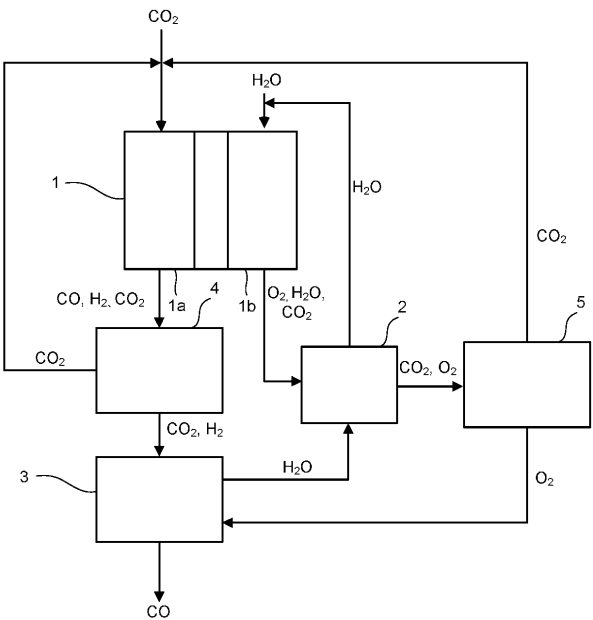
【図 1】



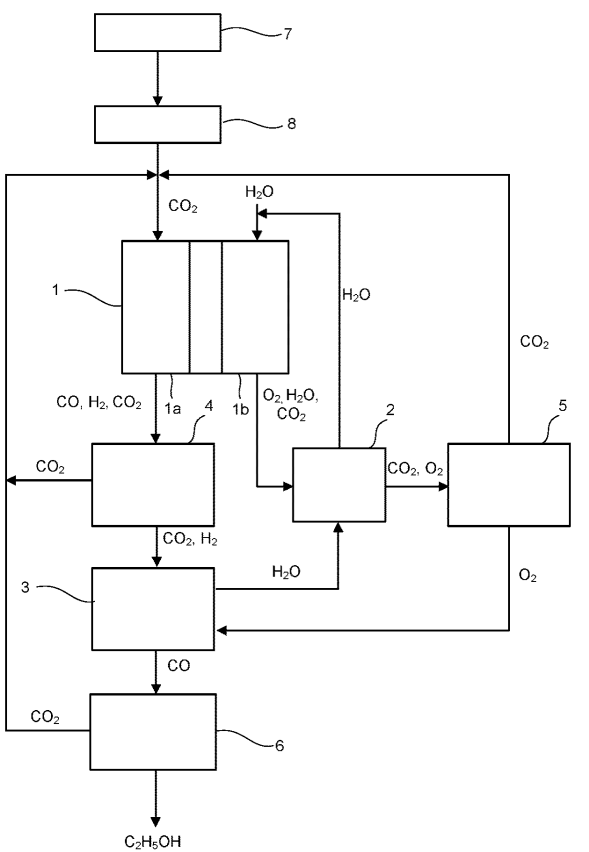
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2020-045515 (JP, A)
特開 2018-070936 (JP, A)
特開 2017-000923 (JP, A)
特表 2015-533944 (JP, A)
特表 2012-522721 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C25B 3/25, 9/00