(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
2023年6月22日(22.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/112845 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 3/26 (2021.01) *C25B 9/00* (2021.01)
C07C 1/02 (2006.01) *C25B 9/23* (2021.01)
C07C 9/04 (2006.01) *C25B 13/07* (2021.01)
C25B 3/03 (2021.01) *C25B 15/021* (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/045408

(22) 国際出願日： 2022年12月9日(09.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

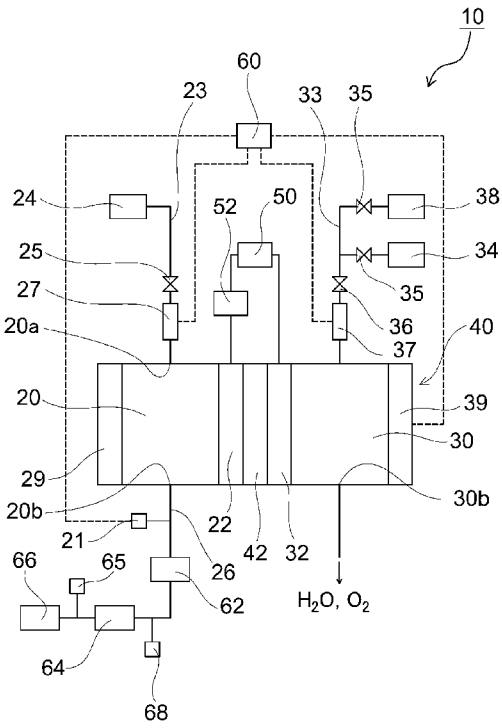
(30) 優先権データ：
特願 2021-204310 2021年12月16日(16.12.2021) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(**MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 北畠 拓哉(**KITABATAKE Takuya**); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333－2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 茂木 暁(**MOGI Satoshi**); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333－2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 樋口 勉(**HIGUCHI Tsutomu**); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333－2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 中原 祐之輔(**NAKAHARA Yunosuke**); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333－2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(54) **Title:** PRODUCTION DEVICE AND PRODUCTION METHOD FOR HYDROCARBON-BASED COMPOUND

(54) 発明の名称： 炭化水素系化合物の製造装置及び製造方法



(57) **Abstract:** [Problem] To provide a production device and a production method for a hydrocarbon-based compound with which the overheating or overcooling of the production device is efficiently suppressed without using a dedicated cooling device or heating device and the efficient production of a hydrocarbon-based compound can be continued, when producing a hydrocarbon-based compound such as methane in a PCEC co-electrolysis system. [Solution] A production device, which is for a hydrocarbon-based compound and with which a hydrocarbon-based compound is synthesized from H_2O and CO_2 by energization, comprises: an electrolytic tank which has a fuel synthesis unit that includes a cathode, a proton generation unit that includes an anode, and an electrolyte membrane that is disposed between the cathode and the anode; an H_2O supply unit which supplies H_2O to the proton generation unit; a cathode gas supply unit which supplies a cathode gas containing CO_2 to the fuel synthesis unit; a temperature adjustment system which has at least one among an H_2O preliminary temperature adjustment unit that adjusts the temperature of H_2O supplied to the proton generation unit, a cathode gas preliminary temperature adjustment unit that adjusts the temperature of the cathode gas supplied from the cathode gas supply unit, and a proton generation unit temperature adjustment unit that adjusts the temperature of the proton generation unit; a fuel synthesis unit temperature measurement unit which measures the temperature of the fuel synthesis unit; and a control unit which controls the quantity of heat generated from the temperature adjustment system on the basis

WO 2023/112845 A1

[続葉有]

(74) 代理人: 弁理士法人エスエス国際特許事務所(SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目１３番６号 五反田山崎ビル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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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, 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)）

of the temperature of the fuel synthesis unit measured by the fuel synthesis unit temperature measurement unit.

(57) 要約：[課題]ＰＣＥＣ共電解システムでメタンなどの炭化水素系化合物を製造するにあたり、専用の冷却装置や加熱装置を用いずに、製造装置の過熱や過冷却を効率的に抑え、効率的な炭化水素系化合物の製造を継続することができる炭化水素系化合物の製造装置及び製造方法を提供する。[解決手段]通電によりH_2O及びCO_2から炭化水素系化合物を合成する炭化水素系化合物の製造装置であって、カソードを含む燃料合成部と、アノードを含むプロトン発生部と、カソード及びアノード間に配置された電解質膜とを有する電解槽と、プロトン発生部にH_2Oを供給するH_2O供給部と、燃料合成部にCO_2を含むカソードガスを供給するカソードガス供給部と、プロトン発生部に供給されるH_2Oの温度を調節するH_2O予備温度調節部、カソードガス供給部から供給されるカソードガスの温度を調節するカソードガス予備温度調節部、プロトン発生部の温度を調節するプロトン発生部温度調節部のうち少なくとも一種を有する温度調節系統と、燃料合成部の温度を測定する燃料合成部温度測定部と、燃料合成部温度測定部により測定された燃料合成部の温度に基づいて、温度調節系統の発熱量を制御する制御部とを備える。

明　細　書

発明の名称 ： 炭化水素系化合物の製造装置及び製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、通電によりH_2O及びCO_2から炭化水素系化合物を合成する炭化水素系化合物の製造装置及び製造方法に関し、特に、炭化水素系化合物の合成時に発生する熱によって温度が上昇した製造装置を冷却し、また、発熱を抑えるために過度に冷却された製造装置を加熱し、H_2O及びCO_2の電解による変換効率の低下を抑制することができる炭化水素系化合物の製造装置及び製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への意識の高まりから、地球温暖化の原因であるCO_2を原料としたメタネーション反応を利用したシステムが提案されている（例えば、特許文献１）。このようなメタネーションシステムのうち、プロトン伝導性セラミックスを用いた水電解システム（ＰＣＥＣ）（例えば、非特許文献１）では、アノード側でH_2Oを電気分解することで、プロトン（H^+）が電解質中を移動し、カソード側にH_2が発生する。このとき、同時にカソード側でCO_2を電気分解することで、メタンの生成が可能である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０２１－９８２０号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：李　坤朋、荒木　拓人、森　昌史、「プロトン伝導体／酸化物イオン伝導体形水蒸気電解による水素製造システムの効率検討」、燃料電池、一般社団法人燃料電池開発情報センター、令和２年７月３０日、第２０巻、第１号、ｐ．７６－８３

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このようなＰＣＥＣ共電解システムでのCO_2からのメタン生成においては、メタン化反応平衡の観点から常圧では７００℃以下、また、CO_2の変換効率の観点からは５５０℃以下の温度とすることが好ましいが、アノードにおける水電解反応での過電圧の影響と、カソードでの反応が発熱反応であることから、反応の進行に伴い温度が上昇してしまい、メタンの生成効率が低下するという課題がある。一方で、発熱を抑えるために過度に冷却を行うと、ＰＣＥＣの電解効率が低下してしまい、やはり、メタンの生成効率が低下してしまう。

[0006] 本発明では、このような現状に鑑み、ＰＣＥＣ共電解システムでメタンなどの炭化水素系化合物を製造するにあたり、ＰＣＥＣ共電解システムの他に専用の冷却装置や加熱装置を増設せずに、製造装置の過熱や過冷却を効率的に抑え、効率的な炭化水素系化合物の製造を継続することができる炭化水素系化合物の製造装置及び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

[0007] 本発明は、上述するような従来技術における課題を解決するために発明されたものであって、本発明の炭化水素系化合物の製造装置及び製造方法は、以下のように構成されたものを含む。

[0008] ［１］ 通電によりH_2O及びCO_2から炭化水素系化合物を合成する炭化水素系化合物の製造装置であって、

カソードを含む燃料合成部と、アノードを含むプロトン発生部と、カソード及びアノード間に配置された電解質膜と、を有する電解槽と、

前記プロトン発生部にH_2Oを供給するH_2O供給部と、

前記燃料合成部にCO_2を含むカソードガスを供給するカソードガス供給部と、

前記プロトン発生部に供給されるH_2Oの温度を調節するH_2O予備温度調節部、前記カソードガス供給部から供給されるカソードガスの温度を調節するカソードガス予備温度調節部、前記プロトン発生部の温度を調節するプロトン発生部温度調節部、のうち少なくとも一種を有する温度調節系統と、

前記燃料合成部の温度を測定する燃料合成部温度測定部と、

前記燃料合成部温度測定部により測定された前記燃料合成部の温度に基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する制御部と、を備える、炭化水素系化合物の製造装置。

[0009] ［２］ 前記電解質膜が、プロトン伝導性材料を含む、［１］に記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[0010] ［３］ 前記プロトン伝導性材料が、プロトン伝導性セラミックスである、［２］に記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[0011] ［４］ 前記燃料合成部温度測定部は、前記燃料合成部の入口側温度と出口側温度との温度差、前記燃料合成部の入口側温度と前記カソードの温度との温度差、前記燃料合成部の出口側温度の少なくともいずれかを測定する、［１］から［３］のいずれかに記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[0012] ［５］ 前記燃料合成部における生成ガスの生成量を測定する生成ガス測定部をさらに備え、

前記制御部は、

前記燃料合成部の温度と、前記生成ガス測定部により測定された前記生成ガスの生成量に基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、［１］から［４］のいずれかに記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[0013] ［６］ 前記カソードガス供給部からのCO_2供給量に対する、前記燃料合成部において生成された炭化水素系化合物の生成率Ｒを測定する炭化水素系化合物生成率測定部をさらに備え、

前記制御部は、

前記燃料合成部の温度と、前記炭化水素系化合物生成率測定部において測定された前記生成率Ｒに基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、［１］から［５］のいずれかに記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[0014] ［７］ 前記カソードに対する前記アノードへの電圧値、前記カソードと前記アノードとの間に流れる電流値、前記カソードと前記アノードとの間の電気抵抗値の少なくともいずれかを測定する電流電圧測定部をさらに備え、

前記制御部は、

前記電流電圧測定部において測定された前記電圧値、前記電流値、前記電気抵抗値の少なくともいずれかに基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、［１］から［６］のいずれかに記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[0015] ［８］ カソードを含む燃料合成部と、アノードを含むプロトン発生部と、カソード及びアノード間に配置された電解質膜と、を有する電解槽と、

前記プロトン発生部にH_2Oを供給するH_2O供給部と、

前記燃料合成部にCO_2を含むカソードガスを供給するカソードガス供給部と、

前記プロトン発生部に供給されるH_2Oの温度を調節するH_2O予備温度調節部、前記カソードガス供給部から供給されるカソードガスの温度を調節するカソードガス予備温度調節部、前記プロトン発生部の温度を調節するプロトン発生部温度調節部、のうち少なくとも一種を有する温度調節系統と、を備える炭化水素系化合物の製造装置を用いて、通電によりH_2O及びCO_2から炭化水素系化合物を合成する炭化水素系化合物の製造方法であって、

前記燃料合成部の温度に基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、炭化水素系化合物の製造方法。

[0016] ［９］ 前記燃料合成部の温度が、前記燃料合成部の入口側温度と出口側温度との温度差、前記燃料合成部の入口側温度と前記カソードの温度との温度差、前記燃料合成部の出口側温度の少なくともいずれかである、［８］に記載の炭化水素系化合物の製造方法。

[0017] ［１０］ 前記燃料合成部の温度と、前記燃料合成部において生成された生成ガスの生成量に基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、［８］または［９］に記載の炭化水素系化合物の製造方法。

[0018] ［１１］ 前記燃料合成部の温度と、前記カソードガス供給部からのCO_2供給量に対する、前記燃料合成部において生成された炭化水素系化合物の生成率Ｒに基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、［８］から［１

０］のいずれかに記載の炭化水素系化合物の製造方法。

[0019] ［１２］ 前記カソードに対する前記アノードへの電圧値、前記カソードと前記アノードとの間に流れる電流値、前記カソードと前記アノードとの間の電気抵抗値の少なくともいずれかに基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、［８］から［１１］のいずれかに記載の炭化水素系化合物の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、カソードを含む燃料合成部の温度に基づき、プロトン発生部に供給されるH_2O、カソードガス供給部から供給されるカソードガス、プロトン発生部のうち少なくともいずれかの温度を制御することにより、製造装置の冷却や加熱を図り、電解効率の低下や、炭化水素系化合物の生成効率の低下を抑制し、効率的な炭化水素系化合物の製造を継続することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図１は、本実施形態における炭化水素系化合物の製造装置の構成を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施の形態（実施例）を図面に基づいて、より詳細に説明する。

図１は、本実施形態における炭化水素系化合物の製造装置の構成を説明するための模式図である。なお、図１においては、図面が煩雑になることを回避するため、制御部６０との電気的接続を示す線を一部図示していない。

[0023] 本実施形態では、燃料（本明細書においては、「炭化水素系化合物」とも言う。）としてメタン（CH_4）を製造する例を説明しているが、本発明はメタンやエタンなどの炭化水素に限られない。例えば、メタノールやエタノールなどのアルコール類、さらにはホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどのアルデヒド類、蟻酸や酢酸などのカルボン酸類、ジメチルエーテルなどのエーテル類などを含む、炭素と水素からなる炭化水素系化合物を製造する製

造装置及び製造方法にも適用することが可能である。製造する炭化水素系化合物の種類は、例えば、カソードの材質を選択したり、製造装置に供給するCO_2とH_2Oの量を調整したりすることで選択することができ、二種類以上の炭化水素系化合物を同時に製造することもできる。

[0024] 図１に示すように、本実施形態の炭化水素系化合物の製造装置１０は、カソード２２を含む燃料合成部２０と、アノード３２を含むプロトン発生部３０と、カソード２２とアノード３２との間に配置された電解質膜４２と、を有する電解槽４０を有する。

[0025] アノード３２とカソード２２は、電源５０に接続されており、カソード２２から電源５０へ電流が流れ出すとともに、電源５０からアノード３２へ電流が流れ込むように構成されている。

[0026] 電解質膜４２は、主に電荷キャリアとしてイオンを通す性質を有する膜であって、アノード３２とカソード２２とが電気的に短絡しないような性質を有していれば、特に限定されるものではないが、例えば、プロトン伝導性材料を含む電解質膜４２とすることができる。このように、電解質膜４２がプロトン伝導性材料を含むことにより、アノード３２を含むプロトン発生部３０においてH_2Oが電気分解されることで生成されたプロトンは、この電解質膜４２を通過してカソード２２に移動する。このようなプロトン伝導性材料としては、プロトン伝導性セラミックスを用いることが好ましい。

[0027] また、プロトン発生部３０には、プロトン発生部３０にH_2Oを供給するH_2O供給部３４が接続され、一方で、燃料合成部２０には、燃料合成部２０にCO_2を含むカソードガスを供給するカソードガス供給部２４が接続されている。カソードガス供給部２４から供給するカソードガスは、少なくともCO_2を含むガスであれば、特に限定されるものではないが、例えば、CO_2のみからなるガスでもよいし、N_2やＡｒなどの不活性ガスとの混合ガスや、ＮＯｘやＣＯとの混合ガスであってもよい。また、空気であってもよい。

[0028] H_2O供給部３４からプロトン発生部３０へのH_2O供給経路３３上及びカソードガス供給部２４から燃料合成部２０へのカソードガス供給経路２３上に

は、それぞれ圧力調整弁３５，２５が設けられている。また、H_2O供給部３４からプロトン発生部３０へのH_2O供給経路３３上には、逆止弁３６が設けられており、プロトン発生部３０の圧力上昇により、プロトン発生部３０からH_2O供給部３４へとH_2Oが逆流してしまうことを防止している。

[0029] また、図１に示すように、炭化水素系化合物の製造装置１０は、H_2O供給部３４から供給されるH_2Oを搬送するキャリアガスを供給するキャリアガス供給部３８を備えている。なお、キャリアガス供給部３８からプロトン発生部３０への経路上にも、圧力調整弁３５が設けられている。

[0030] このようにキャリアガスによってH_2Oを搬送するように構成することで、例えば、ガスクロマトグラフやマスフローメーターなどの分析機器や測定器を用いて、プロトン発生部３０へ供給するH_2Oの供給量を正確に把握することが可能である。すなわち、上記の分析機器や測定器から得られる値を基に、H_2O供給部３４からプロトン発生部３０へ供給するH_2Oの供給量の制御をより正確に行うことが可能となる。

[0031] また、燃料合成部２０には、カソードガス温度調節部２９が設けられ、プロトン発生部３０には、H_2O温度調節部３９が設けられている。燃料合成部２０及びプロトン発生部３０において、それぞれ、CO_2及びH_2Oを電気分解する際に、カソードガス温度調節部２９及びH_2O温度調節部３９が発熱することによって、CO_2及びH_2Oの電解効率が向上する。

[0032] また、炭化水素系化合物の製造装置１０は、カソードガス供給部２４から燃料合成部２０に供給されるカソードガスの温度を調節するカソードガス予備温度調節部２７を備えている。

このように燃料合成部２０に供給するカソードガスの温度を調節し、例えば、カソードガスの温度を０℃以上４００℃以下としておくことにより、燃料合成部２０における炭化水素系化合物の生成率を向上させることができる。なお、カソードガスの温度としては、より好ましくは、１００℃以上４００℃以下であり、さらに好ましくは、３００℃以上４００℃以下である。

[0033] また、本実施形態の炭化水素系化合物の製造装置１０は、H_2O供給部３４

からプロトン発生部３０に供給されるH_2Oの温度を調節するH_2O予備温度調節部３７を備えている。

このようにプロトン発生部３０に供給するH_2Oの温度を調節し、例えば、H_2Oの温度を２００℃以上３００℃以下とすることで、低温水蒸気の状態でプロトン発生部３０に供給することができ、プロトン発生部３０におけるH_2Oの電解効率を向上させることができる。

[0034] 本明細書において、プロトン発生部温度調節部であるH_2O温度調節部３９、H_2O予備温度調節部３７、カソードガス予備温度調節部２７を温度調節系統と呼ぶ。なお、本実施形態においては、温度調節系統として、H_2O温度調節部３９、H_2O予備温度調節部３７、カソードガス予備温度調節部２７の３つが含まれているが、少なくとも一種が含まれていればよい。

[0035] 燃料合成部２０において生成された炭化水素系化合物を含む生成ガスは、燃料合成部２０の出口２０ｂから排出される。なお、燃料合成部２０の出口２０ｂから排出される生成ガスには、炭化水素系化合物の他に、生成反応が生じなかったCO_2やＣＯ、H_2、H_2Oなどが含まれる場合がある。

[0036] また、プロトン発生部３０においてH_2Oを電気分解することにより生じたO_2は、プロトン発生部３０の排出部３０ｂから排出される。排出部３０ｂは、プロトン発生部３０内のガスが排出できる位置であれば、どの位置に設けても構わない。なお、電気分解されなかったH_2Oも同様に排出部から排出される。また、図示しないが、排出されたH_2Oが、例えば、排出部３０ｂからH_2O供給部３４まで流れる経路を設けて循環させ、H_2Oを再利用可能な構成にすることもできる。

[0037] また、燃料合成部２０には、燃料合成部２０の温度を測定するための燃料合成部温度測定部２１が設けられている。燃料合成部温度測定部２１によって測定された燃料合成部２０の温度は、電気信号として出力され、後述するように制御部６０に送信される。

[0038] 本実施形態においては、燃料合成部温度測定部２１を、燃料合成部２０の出口２０ｂ側に設けた構成とし、燃料合成部２０から排出される生成ガスの

温度を燃料合成部２０の温度として測定するようにしているが、これに限らず、例えば、燃料合成部温度測定部２１を、燃料合成部２０の入口２０ａ側と出口２０ｂ側の両方に設けて、入口側温度（供給されるカソードガスの温度）と出口側温度（排出される生成ガスの温度）との温度差を測定するようにしてもよい。また、燃料合成部温度測定部２１を、燃料合成部の入口２０ａ側と、カソード２２表面に設けて、入口側温度（供給されるカソードガスの温度）とカソード２２の温度との温度差を測定するようにしてもよい。

[0039] また、燃料合成部温度測定部２１及び温度調節系統（H_2O温度調節部３９、H_2O予備温度調節部３７、カソードガス予備温度調節部２７）が、それぞれ電気的に接続された制御部６０を備え、制御部６０は、燃料合成部温度測定部２１の出力信号に基づいて、温度調節系統の発熱量を制御するように構成されている。なお、制御部６０としては、例えば、演算手段、記憶手段、入出力手段などを備えたマイクロコントローラなどを用いることができる。

[0040] なお、制御部６０は、電気的に接続されたH_2O供給部３４から、H_2O供給量をリアルタイムで取得できるように構成することができる。また、制御部６０は、カソードガス供給部２４と電気的に接続され、CO_2供給量をリアルタイムで取得できるように構成することができる。カソードガス供給部２４からCO_2以外の物質を含むカソードガスを供給する場合、CO_2供給量は、公知の分析機器や測定器を用いて、カソードガスに含まれるCO_2の量を測定するようにすることができる。

[0041] また、制御部６０は、キャリアガス供給部３８と電気的に接続され、キャリアガス供給量をリアルタイムで取得するとともに、燃料合成部温度測定部２１によって測定された燃料合成部２０の温度に基づき、H_2O供給部３４から供給されるH_2O供給量やキャリアガス供給部３８から供給されるキャリアガス供給量を制御することにより、プロトン発生部３０へ供給するH_2Oの供給量を制御している。

[0042] このように構成された本実施形態の炭化水素系化合物の製造装置１０は、燃料合成部温度測定部２１によって測定された燃料合成部２０の温度に基づ

き、制御部６０によって、温度調節系統の発熱量を制御する。

[0043] 具体的には、燃料合成部２０の温度が、所定の温度範囲よりも高くなった場合には、温度調節系統の発熱量を低下させる。一方で、例えば過冷却によって、燃料合成部２０の温度が、所定の温度範囲よりも低くなった場合には、温度調節系統の発熱量を上昇させる。また、燃料合成部２０の温度が、所定の温度範囲の場合には、温度調節系統の発熱量を標準値とする。ここで、温度調節系統の発熱量の「標準値」とは、炭化水素系化合物の製造に際し、電解効率が低下せず、所望の炭化水素系化合物の生成効率が得られる発熱量を意味し、製造装置１０の設計や大きさなどにより異なる。

[0044] なお、H_2O温度調節部３９、H_2O予備温度調節部３７、カソードガス予備温度調節部２７のそれぞれの発熱量を個別に制御してもよいし、H_2O温度調節部３９、H_2O予備温度調節部３７、カソードガス予備温度調節部２７の発熱量を同時に低下または上昇させるように制御してもよい。

[0045] また、温度調節系統の発熱量の制御は、H_2O温度調節部３９、H_2O予備温度調節部３７、カソードガス予備温度調節部２７のそれぞれの温度に基づいて行うようにしてもよいし、H_2O温度調節部３９、H_2O予備温度調節部３７、カソードガス予備温度調節部２７への印加電圧などを制御することで行うようにしてもよい。

[0046] また、所定の温度範囲は、メタン化反応平衡やCO_2の変換効率の観点などから適宜設定することができる。具体的には、例えば、燃料合成部２０の温度として、燃料合成部２０から排出される生成ガスの温度を測定する場合には、温度範囲を３００℃以上７００℃以下と設定することが好ましい。より好ましくは、３３０℃以上６５０℃以下であり、さらに好ましくは、３５０℃以上６００℃以下である。

[0047] このように温度調節系統の発熱量を制御することによって、製造装置１０の温度が上昇した場合には、温度調節系統の発熱量を抑えることで、製造装置１０全体の冷却を図ることができる。一方、製造装置１０の温度が低下した場合には、温度調節系統の発熱量を上昇させることで、製造装置１０全体

の加熱を図ることができる。このように制御することで、カソード２２におけるCO_2の電解効率の低下や、メタンの生成効率の低下を抑制し、効率的なメタンの製造を継続することができる。

[0048] また、本実施形態の炭化水素系化合物の製造装置１０は、図１に示すように、カソードガス供給部２４からのCO_2供給量に対する、燃料合成部２０における炭化水素系化合物の生成率Ｒを測定する炭化水素系化合物生成率測定部６２を備えている。本実施形態において炭化水素系化合物生成率測定部６２は、燃料合成部２０の出口側配管２６に設けられている。また、炭化水素系化合物生成率測定部６２は、制御部６０と電気的に接続されており、カソードガス供給部２４からのCO_2供給量を、制御部６０を介して取得することにより、CO_2供給量に対する炭化水素系化合物の生成率Ｒを算出している。算出された生成率Ｒは、電気信号として制御部６０に送信される。

[0049] 炭化水素系化合物生成率測定部６２は、生成した炭化水素系化合物生成量とCO_2供給量との比により生成率Ｒを算出し、制御部６０に出力する。ここで、生成率Ｒ＝（炭化水素系化合物生成量（体積））／（CO_2供給量（体積））によって算出することができる。なお、炭化水素系化合物生成量（体積）は、ガスクロマトグラフなどの公知の測定装置を用いて測定することも可能であるし、また、後述するCH_4測定部６５で測定されるメタン生成量の値を用いて算出することもできる。

[0050] 制御部６０は、燃料合成部２０の温度と、炭化水素系化合物生成率測定部６２から得られた生成率Ｒに基づき、温度調節系統の発熱量を制御する。すなわち、生成率Ｒが、所定の生成率閾値以下の場合、燃料合成部２０が過熱または過冷却して炭化水素系化合物の生成効率が低下していると判定し、温度調節系統の発熱量を低下または上昇させる。一方で、生成率Ｒが所定の生成率閾値を超えている場合、制御部６０による制御は行わない。なお、生成率閾値は、例えば、炭化水素系化合物の製造装置１０の蓄熱や放熱の設計に基づき適宜設定することができる。

[0051] また、本実施形態の炭化水素系化合物の製造装置１０は、図１に示すよう

に、燃料合成部２０における生成ガスからメタンのみを分離する生成ガス分離部６４を備えている。本実施形態において、生成ガス分離部６４は、燃料合成部２０の出口側配管２６において、炭化水素系化合物生成率測定部６２の下流側に設けられている。

[0052] 生成ガス分離部６４で分離されたメタンは、CH_4回収部６６において回収・貯蔵される。なお、本実施形態においては、生成ガス分離部６４において、メタンのみを分離するように構成しているが、分離後のメタン以外の生成ガスはそのまま排出することもできるし、例えば、生成ガスを成分毎に分離し、生成ガスに含まれるCO_2やH_2Oを再利用するように構成することもできる。

[0053] また、本実施形態の炭化水素系化合物の製造装置１０は、図１に示すように、燃料合成部２０における生成ガスの生成量を測定する生成ガス測定部６８を備えている。本実施形態において、生成ガス測定部６８は、燃料合成部２０の出口側配管２６において、生成ガス分離部６４の上流側に設けられている。生成ガス測定部６８において測定された生成ガスの生成量は、電気信号として制御部６０に送信され、制御部６０は、この生成ガスの生成量と燃料合成部２０の温度とに基づいて、温度調節系統の発熱量を制御している。

[0054] 具体的には、制御部６０は、生成ガスの生成量が低下した場合には、カソード２２におけるCO_2の電解効率の低下や、メタンの生成効率の低下が発生している、すなわち、燃料合成部２０が過熱または過冷却してしまっていると判断し、温度調節系統の発熱量を低下させるように制御する。

[0055] また、本実施形態の炭化水素系化合物の製造装置１０は、燃料合成部２０において生成されたメタン生成量を測定するCH_4測定部６５を備えている。

[0056] 本実施形態において、CH_4測定部６５は、燃料合成部２０の出口側配管２６において、生成ガス分離部６４の下流側、かつ、CH_4回収部６６の上流側に設けられている。

[0057] また、本実施形態の炭化水素系化合物の製造装置１０は、カソード２２に対するアノード３２の電圧値を測定する電圧測定部５２（電流電圧測定部）

を備えている。電圧測定部５２は、制御部６０と電気的に接続されており、電圧測定部５２において測定されたカソード２２に対するアノード３２の電圧値は、電気信号として制御部６０に送信される。

[0058] 制御部６０は、電圧測定部５２より得られた電圧値に基づき、温度調節系統の発熱量を制御する。すなわち、電圧値が、所定の電圧範囲よりも低くなった場合、メタン生成反応が進行し、燃料合成部２０の温度が上昇していると判断し、温度調節系統の発熱量を低下させる。一方で、電圧値が所定の電圧範囲を超えている場合、メタン生成反応が十分に進行しておらず、燃料合成部２０の温度が低下していると判断し、温度調節系統の発熱量を上昇させる。ここで、所定の電圧範囲は、炭化水素系化合物の製造装置１０の蓄熱や放熱の設計などに基づき適宜設定することができる。

[0059] なお、本実施形態においては、カソード２２とアノード３２との間に流れる電流値を一定として動作させ、カソード２２に対するアノード３２の電圧値を測定するために、電流電圧測定部として電圧測定部５２を設けているが、これに限らず、例えば、カソード２２に対するアノード３２への電圧値を一定として動作させる場合には、カソード２２とアノード３２との間に流れる電流値を測定する電流測定部としてもよいし、また、カソード２２とアノード３２との間の電気抵抗値を測定する電気抵抗測定部としてもよい。

[0060] なお、カソード２２とアノード３２との間に流れる電流値としては、電源５０に流れる電流値を利用することもできる。また、カソード２２とアノード３２との間の電気抵抗値としては、カソード２２の燃料合成部２０側表面と、アノード３２のプロトン発生部３０側表面との間の電気抵抗値を測定するように構成することが好ましい。

[0061] 上記印加電圧値の場合と同様に、制御部６０は、電流値及び電気抵抗値に基づいて、温度調節系統の発熱量を制御する。

[0062] 以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、本発明の目的を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。例えば、燃料合成部２０にガス拡散層や水素化触媒層を設けてもよい

。このような構成にすることで、炭化水素系化合物の生成効率を向上させることができる。

符号の説明

[0063] １０　製造装置
２０　燃料合成部
２０ａ　燃料合成部入口
２０ｂ　燃料合成部出口
２１　燃料合成部温度測定部
２２　カソード
２３　カソードガス供給経路
２４　カソードガス供給部
２５　圧力調整弁
２６　出口側配管
２７　カソードガス予備温度調節部
２９　カソードガス温度調節部
３０　プロトン発生部
３０ｂ　排出部（プロトン発生部出口）
３２　アノード
３３　H_2O供給経路
３４　H_2O供給部
３５　圧力調整弁
３６　逆止弁
３７　H_2O予備温度調節部
３８　キャリアガス供給部
３９　H_2O温度調節部
４０　電解槽
４２　電解質膜
５０　電源

５２　　電圧測定部

６０　　制御部

６２　　炭化水素系化合物生成率測定部

６４　　生成ガス分離部

６５　　CH_4測定部

６６　　CH_4回収部

６８　　生成ガス測定部

請求の範囲

[請求項1] 通電によりH_2O及びCO_2から炭化水素系化合物を合成する炭化水素系化合物の製造装置であって、

カソードを含む燃料合成部と、アノードを含むプロトン発生部と、カソード及びアノード間に配置された電解質膜と、を有する電解槽と、

前記プロトン発生部にH_2Oを供給するH_2O供給部と、

前記燃料合成部にCO_2を含むカソードガスを供給するカソードガス供給部と、

前記プロトン発生部に供給されるH_2Oの温度を調節するH_2O予備温度調節部、前記カソードガス供給部から供給されるカソードガスの温度を調節するカソードガス予備温度調節部、前記プロトン発生部の温度を調節するプロトン発生部温度調節部、のうち少なくとも一種を有する温度調節系統と、

前記燃料合成部の温度を測定する燃料合成部温度測定部と、

前記燃料合成部温度測定部により測定された前記燃料合成部の温度に基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する制御部と、を備える、炭化水素系化合物の製造装置。

[請求項2] 前記電解質膜が、プロトン伝導性材料を含む、請求項１に記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[請求項3] 前記プロトン伝導性材料が、プロトン伝導性セラミックスである、請求項２に記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[請求項4] 前記燃料合成部温度測定部は、前記燃料合成部の入口側温度と出口側温度との温度差、前記燃料合成部の入口側温度と前記カソードの温度との温度差、前記燃料合成部の出口側温度の少なくともいずれかを測定する、請求項１から３のいずれか一項に記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[請求項5] 前記燃料合成部における生成ガスの生成量を測定する生成ガス測定

部をさらに備え、

前記制御部は、

前記燃料合成部の温度と、前記生成ガス測定部により測定された前記生成ガスの生成量に基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、請求項１に記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[請求項6] 前記カソードガス供給部からのCO_2供給量に対する、前記燃料合成部において生成された炭化水素系化合物の生成率Ｒを測定する炭化水素系化合物生成率測定部をさらに備え、

前記制御部は、

前記燃料合成部の温度と、前記炭化水素系化合物生成率測定部において測定された前記生成率Ｒに基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、請求項１に記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[請求項7] 前記カソードに対する前記アノードへの電圧値、前記カソードと前記アノードとの間に流れる電流値、前記カソードと前記アノードとの間の電気抵抗値の少なくともいずれかを測定する電流電圧測定部をさらに備え、

前記制御部は、

前記電流電圧測定部において測定された前記電圧値、前記電流値、前記電気抵抗値の少なくともいずれかに基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、請求項１に記載の炭化水素系化合物の製造装置。

[請求項8] カソードを含む燃料合成部と、アノードを含むプロトン発生部と、カソード及びアノード間に配置された電解質膜と、を有する電解槽と、

前記プロトン発生部にH_2Oを供給するH_2O供給部と、

前記燃料合成部にCO_2を含むカソードガスを供給するカソードガス供給部と、

前記プロトン発生部に供給されるH_2Oの温度を調節するH_2O予備

温度調節部、前記カソードガス供給部から供給されるカソードガスの温度を調節するカソードガス予備温度調節部、前記プロトン発生部の温度を調節するプロトン発生部温度調節部、のうち少なくとも一種を有する温度調節系統と、を備える炭化水素系化合物の製造装置を用いて、通電によりH_2O及びCO_2から炭化水素系化合物を合成する炭化水素系化合物の製造方法であって、

前記燃料合成部の温度に基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、炭化水素系化合物の製造方法。

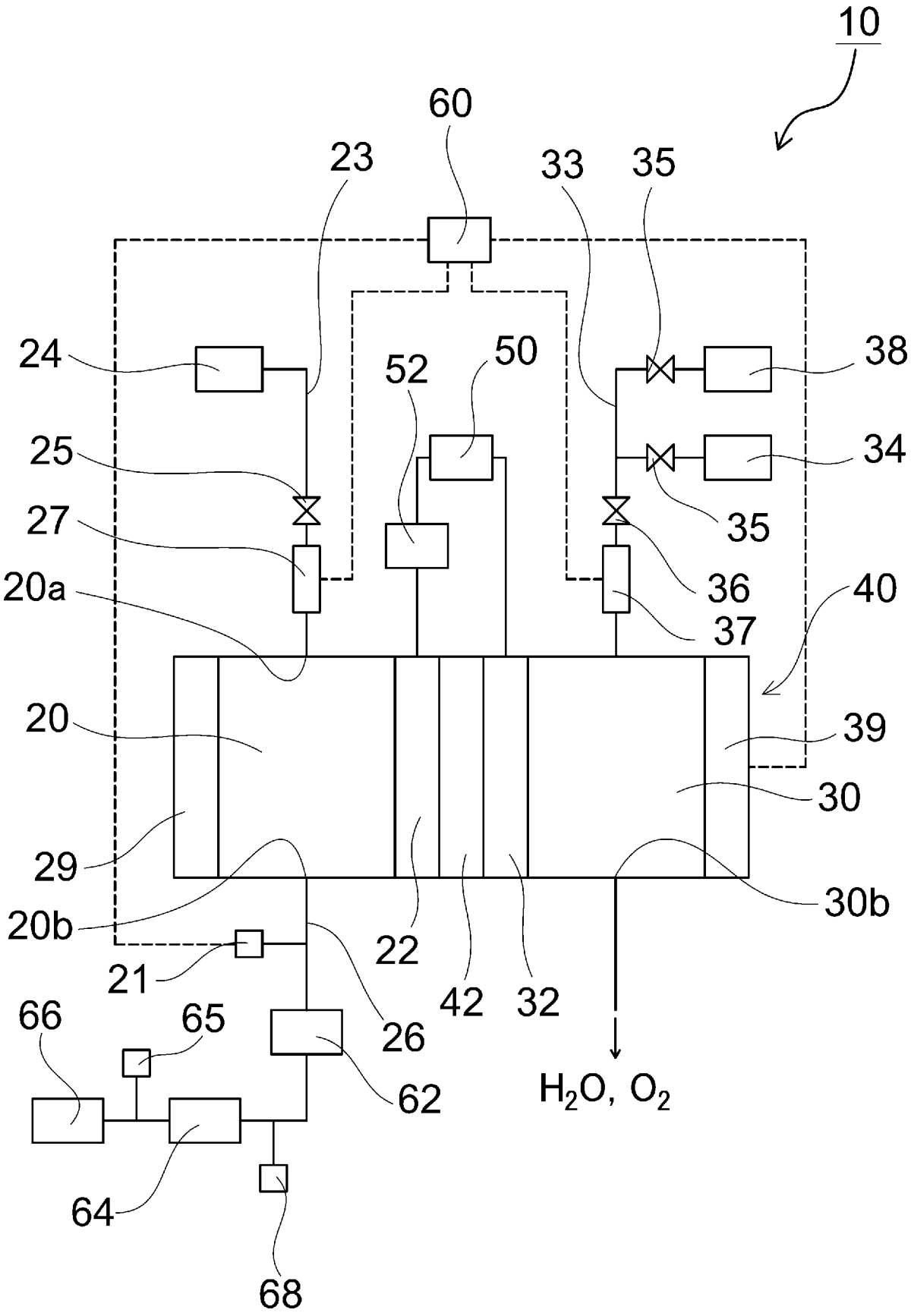
[請求項9] 前記燃料合成部の温度が、前記燃料合成部の入口側温度と出口側温度との温度差、前記燃料合成部の入口側温度と前記カソードの温度との温度差、前記燃料合成部の出口側温度の少なくともいずれかである、請求項８に記載の炭化水素系化合物の製造方法。

[請求項10] 前記燃料合成部の温度と、前記燃料合成部において生成された生成ガスの生成量に基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、請求項８または９に記載の炭化水素系化合物の製造方法。

[請求項11] 前記燃料合成部の温度と、前記カソードガス供給部からのCO_2供給量に対する、前記燃料合成部において生成された炭化水素系化合物の生成率Ｒに基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、請求項８に記載の炭化水素系化合物の製造方法。

[請求項12] 前記カソードに対する前記アノードへの電圧値、前記カソードと前記アノードとの間に流れる電流値、前記カソードと前記アノードとの間の電気抵抗値の少なくともいずれかに基づいて、前記温度調節系統の発熱量を制御する、請求項８に記載の炭化水素系化合物の製造方法。

[図1]


10
60
23
33
35
24
52
50
38
25
34
27
35
20a
36
40
37
20
39
30
29
30b
20b
22
21
42
32
26
66
65
62
H_2O, O_2
64
68

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/045408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 3/26(2021.01)i; ***C07C 1/02***(2006.01)i; ***C07C 9/04***(2006.01)i; ***C25B 3/03***(2021.01)i; ***C25B 9/00***(2021.01)i; ***C25B 9/23***(2021.01)i; ***C25B 13/07***(2021.01)i; ***C25B 15/021***(2021.01)i
FI: C25B3/26; C07C1/02; C07C9/04; C25B3/03; C25B9/00 G; C25B9/23; C25B13/07; C25B15/021

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)

C25B1/00-C25B15/08

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0113003 A (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSUTY) 14 October 2011 (2011-10-14) paragraphs [0007]-[0077], fig. 1-3	1-12
A	XIE, Kui et al. Electrochemical reduction of CO2 in a proton conducting solid oxide electrolyser. Journal of Materials Chemistry. 2011, vol. 21, pp. 195-198 in particular, Experimental, Results and discussion	1-12
A	WO 2019/048016 A1 (DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET) 14 March 2019 (2019-03-14) p. 8, line 23 to p. 38, line 17, fig. 1-9	1-12
A	JP 2013-119556 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 17 June 2013 (2013-06-17) entire text, fig. 1	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 February 2023	**21 February 2023**
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/JP2022/045408

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2011-0113003 A	14 October 2011	(Family: none)	
WO 2019/048016 A1	14 March 2019	(Family: none)	
JP 2013-119556 A	17 June 2013	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/045408

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25B 3/26(2021.01)i; C07C 1/02(2006.01)i; C07C 9/04(2006.01)i; C25B 3/03(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/23(2021.01)i; C25B 13/07(2021.01)i; C25B 15/021(2021.01)i
FI: C25B3/26; C07C1/02; C07C9/04; C25B3/03; C25B9/00 G; C25B9/23; C25B13/07; C25B15/021

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））

C25B1/00-C25B15/08

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　１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２３年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	KR 10-2011-0113003 A (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSUTY) 14.10.2011 (2011-10-14) [0007]-[0077], 図1-3	1-12
A	XIE, Kui et al., Electrochemical reduction of CO2 in a proton conducting solid oxide electrolyser, Journal of Materials Chemistry, 2011, Vol. 21, p. 195-198 特に Experimental, Results and discussion	1-12
A	WO 2019/048016 A1 (DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET) 14.03.2019 (2019-03-14) 第8ページ第23行-第38ページ第17行, 図1-9	1-12
A	JP 2013-119556 A (三菱重工業株式会社) 17.06.2013 (2013-06-17) 全文, 図1	1-12

☐ 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	国際調査報告の発送日
14.02.2023	21.02.2023

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）
酒井　英夫 4E 9631
電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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/JP2022/045408

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR 10-2011-0113003 A	14.10.2011	（ファミリーなし）	
WO 2019/048016 A1	14.03.2019	（ファミリーなし）	
JP 2013-119556 A	17.06.2013	（ファミリーなし）	