

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-528519

(P2014-528519A)

(43) 公表日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int.Cl.

C25B 3/04 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
C25B 15/02 (2006.01)

F 1

C 25 B 3/04
C 25 B 1/04
C 25 B 15/02

テーマコード(参考)

4 K 0 2 1

3 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-535150 (P2014-535150)
(86) (22) 出願日 平成24年10月11日 (2012.10.11)
(85) 翻訳文提出日 平成26年6月9日 (2014.6.9)
(86) 國際出願番号 PCT/FR2012/052319
(87) 國際公開番号 WO2013/054053
(87) 國際公開日 平成25年4月18日 (2013.4.18)
(31) 優先権主張番号 1159223
(32) 優先日 平成23年10月12日 (2011.10.12)
(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 514144803
アレヴア
AREVA
フランス国, 92400 クールベヴォワ
, トゥール アレヴア, プラース ジャン
ミリエ 1
1 Place Jean Millie
r, Tour AREVA, 92400
COURBEVOIE, France
(74) 代理人 100092897
弁理士 大西 正悟
(72) 発明者 サラ, ペアトリス
フランス国, エフ-34980 サン ジ
エリ デュ フエスク, メル デゾ ドウ
サン ジエリ 142

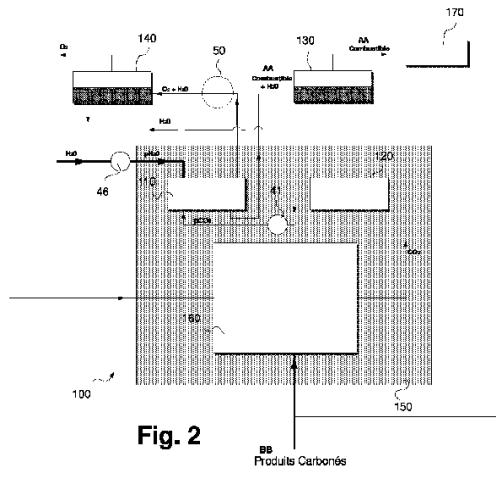
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 $C_x H_y O_z$ 化合物を得るために炭素ガスを電気化学的水素化によって処理する方法およびシステム

(57) 【要約】

本発明は、 CO_2 を電気化学的水素化によって処理する方法に関する。この方法は以下の工程を含む。・加熱手段(160)からの熱を、プロトン伝導電解槽(110)が水蒸気を電解するために適した動作温度(T_1)に到達するようにプロトン伝導電解槽へ移動させる、・加熱手段(160)によって生産された CO_2 をプロトン伝導電解槽の陰極に供給する、・陽極に水蒸気を供給する、・陽極で水蒸気を酸化する、・プロトン伝導膜のなかにプロトン化種を発生させる、・プロトン伝導膜のなかでプロトン化種を移動させる、・陰極(33)の表面でプロトン化種を反応性水素原子の形態に還元する、・プロトン伝導電解槽(110)の陰極(33)の表面で CO_2 を前記反応性水素原子によって水素化する、これにより、 $C_x H_y O_z$ タイプの化合物(ここで $x = 1, 0 \leq y \leq 2x + 2$ 、および $0 \leq z \leq 2x$ である)を形成することができる。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$C_xH_yO_z$ タイプの化合物（ここで $x = 1, 0 \leq y \leq (2x + 2)$ ）、および z は 0 と 2 との間に含まれる。）を得るために、加熱手段（160）を介した炭素製品の燃焼によって得られている CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法であって、

加熱手段（160）からの熱を、陽極（32）と陰極（33）との間に配置されたプロトン伝導膜（31）を備えるプロトン伝導電解槽（110）が水蒸気を電解するために適した動作温度（T1）に到達するように前記プロトン伝導電解槽（110）へ移動させるステップと、

前記加熱手段（160）によって生産された CO_2 および / または CO を前記プロトン伝導電解槽（110）の前記陰極（33）に供給するステップと、

前記プロトン伝導電解槽（110）の前記陽極（32）に水蒸気を供給するステップと、

前記陽極（32）で水蒸気を酸化するステップと、

前記酸化ステップの後で、前記プロトン伝導膜（31）のなかにプロトン化種を発生させるステップと、

前記プロトン伝導膜（31）のなかで前記プロトン化種を移動させるステップと、

前記陰極（33）の表面で前記プロトン化種を反応性水素原子の形態に還元するステップと、

前記プロトン伝導電解槽（110）の前記陰極（33）の表面で CO_2 および / または CO を前記反応性水素原子によって水素化するステップであって、 $C_xH_yO_z$ タイプの化合物（ここで $x = 1, 0 \leq y \leq (2x + 2)$ 、および $0 \leq z \leq 2x$ である）を形成することができるステップと、を有する、 CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 2】

水素化によって生産された $C_xH_yO_z$ タイプの化合物を前記加熱手段（160）の燃料として使用するステップを含む、請求項1に記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 3】

前記加熱手段（160）の燃料としての $C_xH_yO_z$ タイプの化合物の使用に先立って、ガス状の $C_xH_yO_z$ タイプの化合物を独自に前記加熱手段（160）に注入することを可能にする相分離のステップを含む、請求項1または2に記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 4】

前記プロトン伝導電解槽（110）の陰極（33）に前記加熱手段（160）によって生産された CO_2 および / または CO を前記供給するステップに先立って、純粋な CO_2 および / または CO を得るために前記加熱手段によって生産された CO_2 および / または CO を浄化するステップを含む、請求項1から3のいずれかに記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 5】

前記陽極（32）での水蒸気の酸化のステップは、前記プロトン伝導電解槽（110）の出口で酸素を発生させる、請求項1から4のいずれかに記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 6】

前記プロトン伝導電解槽（110）によって生産された酸素の相分離のステップを含む、請求項5に記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 7】

前記加熱手段（160）のなかにガス状の酸素を再注入するステップを含む、請求項5

10

20

30

40

50

または 6 に記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 8】

前記プロトン伝導電解槽 (110) の陰極 (33) または端子に印加される電位および / または電流の作用によって、形成される $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ タイプの化合物の種類を制御するステップを含む、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 9】

形成される前記 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ タイプの化合物は、それぞれの誘導体も含むアルカン、アルケン、またはアルキンの群であって、置換されているもの、いないものも含む群に属し、さらに、1 またはそれ以上のアルコール、アルデヒド、ケトン、アセタール、エーテル、過酸化物、エステル、無水物を含むことができる、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

10

【請求項 10】

形成される $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ タイプの化合物は、炭素化合物燃料である、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 11】

前記加熱手段 (160) から前記プロトン伝導電解槽 (110) への熱伝達ステップは熱交換器によって行われる、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

20

【請求項 12】

前記加熱手段 (160) からプロトン伝導前記電解槽 (110) への前記熱伝達ステップは、直接的な熱伝達によって行われ、前記プロトン伝導電解槽 (110) は、前記加熱手段 (160) の近傍の加熱領域 (150) に位置している、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 13】

前記加熱手段 (160) から前記プロトン伝導電解槽 (110) への熱伝達は前記プロトン伝導電解槽 (110) が 200 以上 800 未満、好ましくは 350 と 650 との間の温度 (T1) に到達するように行われる、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

30

【請求項 14】

前記加熱手段 (160) から前記プロトン伝導電解槽 (110) への熱伝達は前記プロトン伝導電解槽 (110) が 500 と 600 との間の温度 (T1) に到達するように行われる、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の CO_2 および / または CO を電気化学的水素化によって処理する方法。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 のいずれかに記載の方法を実施するための、炭素ガスを電気化学的水素化によって処理するシステム (100) であって、

炭素製品の燃焼によって CO_2 および / または CO を放出する加熱手段 (160) と、

プロトン伝導膜の形態の電解質 (31) と陽極 (32) および陰極 (33) を備えて、前記加熱手段 (160) の近傍に位置しているプロトン伝導電解槽 (110) と、

水蒸気を前記陽極 (32) を経由して前記電解質 (31) のなかに圧力下で注入する手段 (42) と、

前記加熱手段 (160) によって生産された CO_2 および / または CO を前記プロトン伝導電解槽 (110) の前記陰極 (33) の表面に圧力下で供給する手段 (41) と、

前記プロトン伝導電解槽 (110) の前記陰極 (33) の表面で水素化によって形成された $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ タイプの化合物を排出する手段と、

水蒸気の電気分解反応によって、前記陽極で発生された酸素および水を排出する手段と、を備える、炭素ガスを電気化学的水素化によって処理するシステム (100)。

40

【請求項 16】

前記加熱手段がボイラーカから形成される、請求項 15 に記載の、炭素ガスを電気化学的

50

水素化によって処理するシステム(100)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $C_xH_yO_z$ タイプの化合物(特にここで $x = 1, 0 < y < (2x + 2)$ 、および $0 < z < 2x$ である)を得るために、炭素ガスすなわち二酸化炭素(CO_2)および/または一酸化炭素(CO)を、水の電気分解により発生した非常に反応性のある水素によって処理する方法およびシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

今日、セラミック伝導膜は、それらの性能を向上させる広範な研究の主題であり、前記膜は、とりわけ、次の分野において特に興味深い用途を見出されている。すなわち：

- 水素を製造するための高温での水の電気分解、
- $C_xH_yO_z$ タイプの化合物($x = 1, 0 < y < (2x + 2)$ 、および $0 < z < 2x$)を得るために電気化学的水素化による炭素ガス(CO_2 、 CO)の処理。国際公開WO 2009/150352号公報は、このような方法の例を記載している。

【0003】

現在のところ、次の2つの水蒸気電解生産方法が知られている。

- 通常、750と1000との間の温度で動作する O^{2-} 陰イオン伝導体を用いた電解；
- 本特許に関係しているプロトン伝導体を用いた電解。

【0004】

図1に示された生産方法は、プロトンを伝導することができ、通常、200と800の間の温度で動作する電解質を使用している。

【0005】

より具体的には、この図1は、陽極12および陰極13によって分離された電解質の機能を確実にするプロトン伝導セラミック膜11を有する電解槽10を図式的に示す。

【0006】

陽極12と陰極13との間に電位差を印加することによって、陽極12の側で H_2O 蒸気の酸化を引き起こす。この水蒸気は陽極12に流入し、従って酸化されて酸素 O_2 および H^+ イオン(またはクレーガー=ピンク(Kroeger-Vink)の表記法では OH^-)を形成し、この反応は式：



によって、電子 e^- を放出する。

【0007】

H^+ イオン(またはクレーガー=ピンクの表記法では OH^-)は、電解質11のなかを通って移動して式：



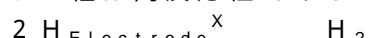
によって、陰極13の表面に水素 H_2 を形成する。

【0008】

従って、この方法は、電解槽10の出口で、純粋な水素-陰極室、および水蒸気と混合された酸素-陽極室、を提供する。

【0009】

より厳密に言えば、 H_2 の形成は、陰極の表面で可変エネルギーおよび相互作用度を有して吸収された水素原子および/または水素原子ラジカル $H\cdot$ (またはクレーガー=ピンクの表記法では $H_{Electrode}^{2-}$ (Electrode:電極))である中間化合物の形成を経る。これらの種は高反応性であるので、それらは通常、式：



によって再結合して水素 H_2 を形成する。

【0010】

10

20

30

40

50

これらの高反応性の種は、電解槽10の出口で、次の関係式による $C_xH_yO_z$ タイプの化合物($x=1, 0 \leq y \leq 2x+2$), および $0 \leq z \leq 2x$)を得るための電気化学的水素化による炭素ガス(CO_2 、 CO)の処理に用いられる。



【発明の概要】

【0011】

本発明の目的は、水素化による処理を行うことによって、炭素製品(石炭、木材、石油)からの熱の生産、または焼却、または廃棄によって生じた炭素ガスを再生利用すること、および、温室効果ガスの生産を最善の方法で削減することである。

【0012】

この目的を達成するために、本発明は、 $C_xH_yO_z$ タイプの化合物(ここで $x=1, 0 \leq y \leq 2x+2$ 、および $z=0$ と $2x$ との間に含まれる。)を得るために、電気化学的水素化によって CO_2 および/または CO を処理する方法を提案する。前記 CO_2 および/または CO は、加熱手段(160)を介した炭素製品の燃焼によって得られており、前記方法は、以下を有する。

- 加熱手段からの熱を、プロトン伝導電解槽が水蒸気を電解するために適した動作温度T1に到達するようにプロトン伝導電解槽へ移動させるステップと、なお、前記プロトン伝導電解槽は、陽極と陰極との間に配置されたプロトン伝導膜を備えており、

- 前記加熱手段によって生産された CO_2 および/または CO をプロトン伝導電解槽の陰極に供給するステップと、

- 前記電解槽の陽極に水蒸気を供給するステップと、
- 陽極で水蒸気を酸化するステップと、
- 前記酸化ステップの後で、プロトン伝導膜のなかにプロトン化種を発生させるステップと、
- 前記プロトン伝導膜のなかで前記プロトン化種を移動させるステップと、
- 陰極の表面で前記プロトン化種を反応性水素原子の形態に還元するステップと、
- 前記反応性水素原子によって電解槽の陰極の表面で CO_2 および/または CO を水素化するステップと、なお、前記水素化ステップは、 $C_xH_yO_z$ タイプの化合物(ここで $x=1, 0 \leq y \leq 2x+2$ 、および $0 \leq z \leq 2x$ である)を形成することができる、を有する。

【0013】

反応性水素原子は、陰極の表面で吸着している水素原子および/または水素原子ラジカル $H\cdot$ (またはクレーガー=ピンクの表記法では $H_{\text{Electrode}}^{\times}$)を意味するように理解される。

【0014】

従って本発明による方法によれば、電解槽の陰極で高反応性水素を発生する水蒸気の電気分解と一緒に電解槽の陰極に注入された炭素製品の高反応性水素との反応による電極触媒水素化を用いることにより、炭素製品の燃焼に由来して加熱手段により作られる炭素ガスを再利用することができる。

【0015】

例として、前記 $C_xH_yO_z$ タイプの化合物は、パラフィン C_nH_{2n+2} 、オレフィン $C_{2n}H_{2n}$ 、アルコール $C_nH_{2n+2}OH$ または $C_nH_{2n-1}OH$ 、アルデヒドおよびケトン $C_nH_{2n}O$ である。

【0016】

好ましくは、生産される $C_xH_yO_z$ 化合物は、炭素製品の外部からの投入を削減するために加熱手段の燃焼を供給することができる化合物である。好ましくは、形成される化合物は、例えば、脂肪族または芳香族であってもよく、アルカン、アルケン、またはアルキンに属する群であって、それぞれの誘導体も含み、置換されているものいなものも含む群であってもよく、(化合物は)1またはそれ以上のアルコール、アルデヒド、ケトン、アセタール、エーテル、過酸化物、エステル、無水物を含むことができるような炭素製品

10

20

30

40

50

燃料である。

【0017】

本発明は、好ましくは加熱手段（炭素製品の燃焼によって生じた）によって生産された熱をプロトン伝導電解槽を加熱するために用いることができる。ここで電解槽の加熱は電気分解反応および電極触媒水素化反応を行うために必要とされている。従って、電解槽は温室効果ガスを発生する特別な費用のかかる加熱手段の使用を必要としない。

【0018】

本発明による方法は、また個別に、またはそれらの技術的に可能な組み合わせを考慮した、以下の1またはそれ以上の特徴を有してもよい。

- 本方法は、水素化によって生産された $C_xH_yO_z$ タイプの化合物を前記加熱手段の燃料として使用するステップを含む。 10

- 前記加熱手段の燃料としての $C_xH_yO_z$ タイプの化合物の使用に先立って、前記方法は、 $C_xH_yO_z$ タイプの化合物をガスの形態で独自に加熱手段に注入することを可能にする相分離のステップを含む。

- 電解槽の陰極室のなかに前記加熱手段によって生産された CO_2 および/または CO を前記供給するステップに先立って、前記方法は、純粋な CO_2 および/または CO を得るために前記加熱手段によって生産された CO_2 および/または CO を浄化するステップを含む。

- 陽極での水蒸気の酸化の前記ステップは、陽極室の出口で酸素を発生させる。

- 前記方法は、前記電解槽によって生産された酸素の相分離のステップを含む。 20

- 前記方法は、前記加熱手段のなかに前記酸素をガスの形態で再注入するステップを含む。

- 本方法は、電解槽の陰極または端子に印加される電位および/または電流の作用によって、形成される $C_xH_yO_z$ タイプの化合物の種類を制御するステップを含む。

- 形成される $C_xH_yO_z$ タイプの化合物は、それぞれの誘導体も含むアルカン、アルケン、またはアルキンの群であって、置換されているもの、いなものも含む群に属し、（また、化合物は）1またはそれ以上のアルコール、アルデヒド、ケトン、アセタール、エーテル、過酸化物、エステル、無水物を含むことができる。

- 形成される $C_xH_yO_z$ タイプの化合物は、炭素化合物燃料である。

- 加熱手段から前記電解槽への前記熱伝達ステップは、熱交換器によって行われる。 30

- 加熱手段から前記電解槽への前記熱伝達ステップは、直接的な熱伝達によって行われ、前記電解槽は、前記加熱手段の近傍の加熱領域に位置している。

- 加熱手段からプロトン伝導電解槽への熱伝達は前記電解槽が200以上800未満の温度、好ましくは350と650との間の温度に到達するよう行われる。

- 加熱手段からプロトン伝導電解槽への熱伝達は前記電解槽が500と600との間の温度に到達するよう行われる。

【0019】

本発明の主題はまた、本発明による方法を実施するための電気化学的水素化によって炭素ガスを処理するシステムであり、前記システムは以下を備える。

- 炭素製品の燃焼によって CO_2 および/または CO を放出する加熱手段と、 40
- プロトン伝導膜の形態の電解質と陽極および陰極を備えて、加熱手段の近傍に位置しているプロトン伝導電解槽と、
- 水蒸気を前記陽極を経由して前記電解質のなかに圧力下で注入する手段と、
- 加熱手段によって生産された CO_2 および/または CO を電解槽の陰極の表面に圧力下で供給する手段と、
- 電解槽の陰極の表面で水素化によって形成された $C_xH_yO_z$ タイプの化合物を排出する手段と、
- 水蒸気の電気分解反応によって、陽極で発生された酸素および水を排出する手段と、を備える。

【0020】

10

20

30

40

50

本発明の好ましい1実施形態によれば、加熱手段はボイラーから形成される。

【0021】

他の特徴および利点は、添付図面を参照して、指摘としておよび限定することなく以下に与えられた説明から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】すでに述べたように、プロトン伝導蒸気電解槽の簡略化した配置図である。

【図2】炭素製品の燃焼の際にボイラーによって生産された炭素ガスを処理するシステムの配置図である。

【図3】本発明による方法の実施のための電解セルの一般的な簡略化した配置図である。 10

【発明を実施するための形態】

【0023】

図2は、本発明による方法の実施を可能にする炭素ガス処理システム100を図式的に示す。

【0024】

処理システム100は、以下を備える。

- 熱の生産のために用いられた炭素製品の燃焼によって生じたCO₂および/またはCOと同様に他のガスも放出するボイラーのような加熱手段160、

- CO₂および/またはCOを単離するためにボイラー160によって放出されたガスを浄化することができる浄化器120、 20

- プロトン伝導膜の形態の電解質31と、陽極32と陰極33とを備えるプロトン伝導電解槽110(図3)、

- 電解槽の陽極32と陰極33との間に循環する電流を誘導する手段34(図3)、

- 陽極32を介して、電解質のなかに水蒸気pH₂Oを、好ましくは圧力下で注入するための手段41、

- 電解槽110の陰極33の表面に、好ましくは圧力下で、浄化された二酸化炭素(pCO₂)および/または一酸化炭素(pCO)を供給するための手段42、

- 電解槽110の陰極33の表面に水素化によって形成されたC_xH_yO_zタイプの化合物を排出する手段、

- 水蒸気の電気分解反応によって、陽極32で発生された酸素を排出する手段、を備える。 30

【0025】

陽極32と陰極33との間に循環する電流を誘導する手段34は、電圧、電流発生器、または、ポテンショスタット(この場合、セルはまた、すくなくとも1つの陰極または陽極の参照電極を有する)である。

【0026】

図3は、CO₂および/またはCOを還元した後で、C_xH_yO_zタイプの化合物(ここでx 1、0 y (2x+2)、および0 z 2xである)を形成するために用いられる電解槽110の電解セル30の実施形態の例をより詳細に示す。 40

【0027】

陽極32で水が酸化されてそれと同時に電子が解放され、それと同時にH⁺イオン(OH⁻の形状である)が発生する。

【0028】

これらのH⁺イオンは、電解質31のなかを通って移動する。従って、陰極33で注入が行われれば異なる化合物と反応することができる。CO₂および/またはCOのタイプの炭素化合物が陰極33で前記H⁺イオンと反応すればC_xH_yO_zタイプの化合物(ここで、x 1、0 y (2x+2)、および0 z 2xである)と水を陰極33で形成する。

【0029】

異なる反応の化学反応式は、特に以下のように書かれててもよい。

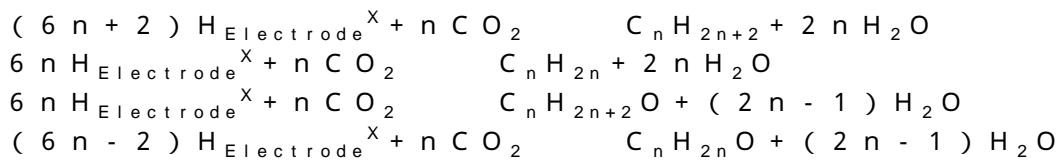
10

20

30

40

50



【0030】

形成される化合物の種類は作動条件に依存するが、 $C_xH_yO_z$ の形成反応全体は以下のように書いててもよい。



【0031】

陰極で合成される $C_xH_yO_z$ 化合物の種類は、種々の作動パラメータ、たとえば、陰極室の圧力、ガスの分圧、動作温度T1、陰極33または電解槽の端子に印加される電位/電流の組み合わせ、ガスの滞留時間、および電極の特性などに依存する。

【0032】

電解槽の動作温度T1は、範囲200から800の間で、好ましくは350と650との間で構成される。この範囲の温度での動作温度T1は、また、発生させたい炭素化合物 $C_xH_yO_z$ の種類に依存する。

【0033】

これらの作動パラメータは、電解槽110の陰極33の出口で形成される燃料化合物が、ボイラーレンジの燃焼に供給できるように形成されるように決められる。

【0034】

これらの作動パラメータが水素を生産すると同時に $C_xH_yO_z$ タイプの化合物も生産するように決められることがまた好ましい。水素/ $C_xH_yO_z$ タイプの化合物の混合物は、加熱手段の中で $C_xH_yO_z$ タイプの化合物の燃焼を助けるという利点を有する。

【0035】

1実施形態によれば、作動パラメータは $C_xH_yO_z$ タイプの化合物90%および水素10%から形成された混合物が得られるように決められる。

【0036】

第1の実施形態によれば、陽極32および陰極33は、優先的に、プロトン伝導セラミックと電子伝導不動態合金との混合物から構成されるサーメットから形成される。ここで、電子伝導不動態合金とは、酸化環境において(例えば、電解槽の陽極で)それを保護するための受動的な保護層を形成することができる合金である。この不動態合金は、優先的に金属合金である。

【0037】

不動態合金は、温度で酸化されることのない特殊性を有するサーメットを得るために例えばクロム(優先的には少なくとも40%のクロム)を含む。合金中のクロム含有量は、合金の融点がセラミックの焼結温度を超えるように決定される。焼結温度は、電解質膜をガス漏れがないように焼結するために必要な焼結温度を意味するように理解される。

【0038】

クロム合金は、また、不動態層の電子伝導特性を保持するために遷移金属を含んでもよい。従って、クロム合金は、クロムおよび次の遷移金属の1つの合金である:コバルト、ニッケル、鉄、チタン、ニオブ、モリブデン、タンタル、タンゲステン。

【0039】

陽極および陰極の電極32および33のセラミックは、好ましくは、電解質31の電解質膜を形成するために用いられたセラミックと同一のセラミックである。

【0040】

本発明の好ましい実施形態によれば、電極32および33のサーメットの形成、および電解質31の形成に用いられているプロトン伝導セラミックは、好ましくは、ランタナイト(lanthanide)から選択された要素Aによってドープされることができる一般式が A_2O_3 のジルコン酸塩タイプのペロブスカイトである。

【0041】

10

20

30

40

50

膜の形成のためのセラミックのこのタイプの使用は、従って、ガス漏れがなく十分な焼きしまり得るために高い焼結温度の使用を必要とする。電解質 3 1 の焼結温度は、セラミック特性への作用としてのみならず、望ましい空孔率への作用としてより具体的に定められる。従来方法では、ガス漏れがないためには、電解質 3 1 は空孔率の水準が 6 % 未満（または密度 9 4 % を超える）でなければならない。

【 0 0 4 2 】

好ましくは、セラミックの焼結は、高温における金属の酸化を避けるために、例えば、水素（H₂）およびアルゴン（Ar）、または、増熱（carburation）のリスクが無ければ一酸化炭素（CO）の雰囲気のような、還元性雰囲気で行われる。

【 0 0 4 3 】

セル 3 0 の電極 3 2 および 3 3 は、また、1 5 0 0 を超える温度（ジルコン酸塩タイプの焼結の例による）で焼結される。

【 0 0 4 4 】

第 2 の実施形態によれば、陽極 3 2 および陰極 3 3 は、また、ランタナイトを用いてドープされたペロブスカイトからなるセラミック材料から形成されてもよい。ペロブスカイトは、化学式 A Zr O₃ のジルコン酸塩でもよい。ジルコン酸塩は、ランタナイト、たとえばエルビウムによってドープされる。加えて、ランタナイトによってドープされるペロブスカイトは、次の群から採用されるドーピング元素でもよい：ニオブ、タンタル、バナジウム、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス。これらのドーピング元素は、セラミックをドープするために選択される。なぜならば、それらは 5 に等しい酸化状態から 3 の酸化状態に移ることができる、すなわち、焼結の際にそれらは酸素を解放することができるからである。より具体的には、ドーピング元素は、好ましくは、ニオブまたはタンタルである。それぞれの電極はまた、サーメットを形成するためにセラミックと混合された金属を有する。セラミックは、例えば、0.1 重量 % と 0.5 重量 % との間のニオブ、4 重量 % と 4.5 重量 % との間のエルビウム、および残りはジルコン酸塩を含む。セラミックにニオブ、タンタル、バナジウム、リン、ヒ素、アンチモン、またはビスマスをドーピングするという事実によって、電子伝導セラミックにすることができる。そのセラミックはその後、混合伝導を有するセラミックである。換言すれば、それは、電子およびプロトンを伝導する。一方、これらのドーピング元素の不存在、つまり、単一の酸化状態を有するランタナイトをドープされたペロブスカイトは、電子を伝導しない。そのような構成（混合伝導）は、固体電解質と同じ性質の材料から作られた電極を有することを可能にする。それは、プロトンおよび電子の双方に良い伝導性を有し、セラミックがたとえ金属と混合（第 1 の実施形態の場合のように）されなくても良い伝導性を有する。

【 0 0 4 5 】

システム 1 0 0 は、さらに、電解槽 1 1 0 の陰極 3 3 で合成された C_xH_yO_z タイプの化合物をその入口で受け取る凝縮器 1 3 0 を備える。凝縮器 1 3 0 は、水素化反応によって生産されたガスの形態の C_xH_yO_z タイプの化合物および水を分離することができる。従って、凝縮器 1 3 0 は、水を液体の形状でトラップすることにより凝縮器 1 3 0 の出口で、合成された C_xH_yO_z タイプの化合物をガスの形態で独自に得ることができる（図 2 に示された実施形態の炭素化合物燃料）。この C_xH_yO_z タイプの化合物は、その後、乾燥剤カートリッジ 1 7 0 のなかで脱水された後で、ボイラーレンジ 1 6 0 の炭素製品供給回路のなかへ注入される。合成された C_xH_yO_z タイプの化合物の投入によって、炭素製品の個別の投入を削減することができる。本発明によるシステムは、従って、このようなセミ閉回路で作動することができ、合成された C_xH_yO_z タイプの化合物をボイラーに供給することによって燃料の外部からの投入を削減することができる。

【 0 0 4 6 】

凝縮器 1 3 0 のなかで回収された水は、水の外部からの投入を制限するために、その後、水供給回路のなかに再注入される。

【 0 0 4 7 】

前段落と同様な方法で、システム 1 0 0 は、また、陽極 3 2 で水蒸気の電気分解によっ

10

20

30

40

50

て生産された酸素をその入口で受け取る凝縮器 140 を備える。酸素は電解槽 110 の出口で水と混合されているが、凝縮器 140 は酸素から水を分離することができる。酸素は、その後、炭素製品の燃焼に供給するためにボイラー 160 に再注入され、水は、水供給回路のなかへ再注入される。その結果注入された酸素によって、空気の代わりの酸化剤として電解槽から出されている酸素を直接的に用いて酸素燃焼を行うことができる。

【0048】

凝縮器 130 および 140 は、冷却した化合物をシステム 100 の異なる回路に 80 から 85 の間の温度で再注入するために、凝縮器に注入される化合物を冷却する機能も有している。

【0049】

電解槽 110 の加熱は、電解槽が、200 以上 800 未満であり、好ましくは 350 と 650 の間に含まれる温度である温度 T1 に到達するように、ボイラー 160 から電解槽 110 への熱伝達によって行われる。

【0050】

水素化された有機化合物を得るために、電解槽の温度 T1 は、好ましくは 500 と 600 の間に含まれなければならない。

【0051】

第 1 の実施形態によれば、熱伝達はボイラー 160 の周りの加熱領域 150 に電解槽 110 が位置することによって達成される。

【0052】

第 2 の実施形態によれば、熱伝達はボイラーによって生産された熱エネルギーを電解槽に伝達することができる熱交換器（図示せず）を用いることによって達成される。

【0053】

特に限定しない実施形態によれば、システムはさらに、電解槽の出口、より厳密には電解槽の陽極（水蒸気）および / または陰極の出口、に位置しているタービンを備える。図 2 においては、このようなタービンは、例として参考記号 50 による点線によって示されている。この実施例においては、タービンは、電解槽の陽極で出てくるガス流の経路に位置している。このようなタービンは、ガス流の通過によって電力を発生するように構成されている。本発明の好ましい実施形態によれば、生産された電力はその後、電解槽に電気的に供給することができる。従って、この個別の実施形態によれば、電解槽の端子で電位差を発生させるための個別の発電機の消費電力を削減することができる。

【0054】

特に限定しない実施形態によれば、本発明によるシステムは、好ましくは、水の電気分解反応によって形成された熱の形態の生産物を回収するために設けられた熱電変換デバイスを備える。

【0055】

特に限定しない実施形態によれば、このシステムは、電気分解反応によって陽極に発生された酸素 / 水の混合物を冷却するように構成されているとともに、陽極を経由して電解質のなかに注入されることができる水蒸気を形成するために電解槽の入口で水を加熱するように構成されている熱交換器を備える。

【0056】

本発明は、炭素製品（石炭、木材、石油）からの熱の生産、または廃棄物の焼却の結果としての炭素ガスを回収するためのとりわけ興味深い応用を見出している。

【0057】

(補足説明)

PCT 出願書類における符号は、翻訳文においては、下記のように表現した。

（出願書類の符号）

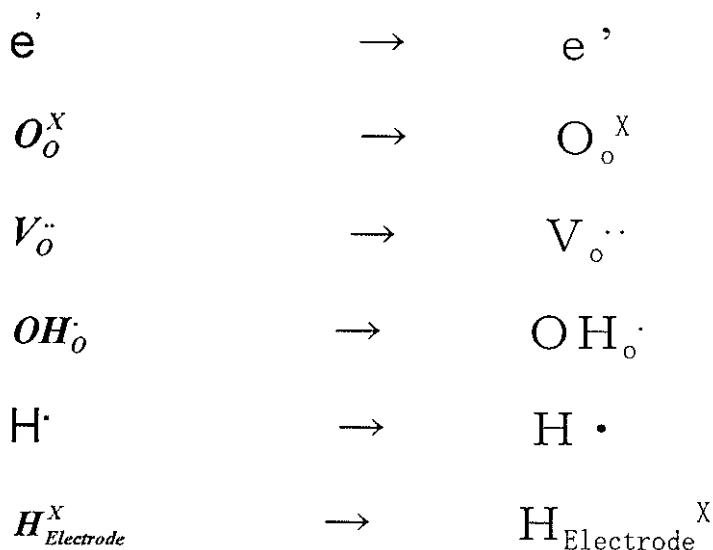
（翻訳文の符号）

10

20

30

40



10

【図1】

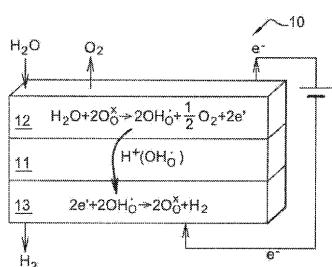


Fig. 1

【図3】

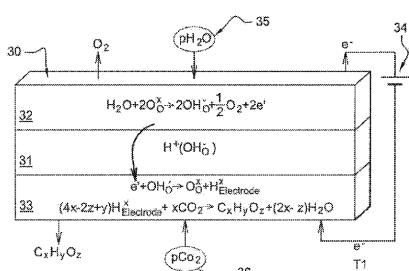


Fig. 3

【図2】

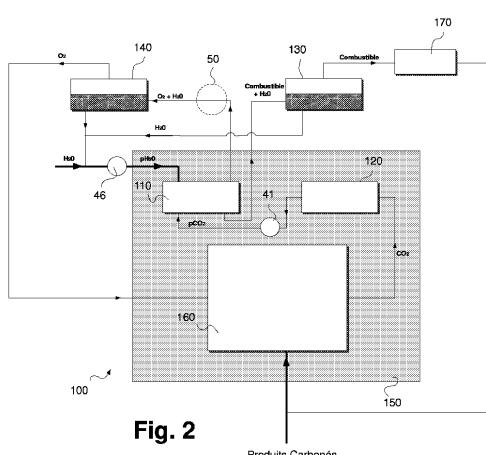


Fig. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25B1/04 C25B15/00 C25B15/08 B01D53/32
ADD.

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)
C25B B01D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 931 168 A1 (AREVA SA [FR] AREVA [FR]) 20 November 2009 (2009-11-20) cited in the application claims 1,12; figure 3 -----	1-16
Y	FR 2 939 450 A1 (ROUSTAEI ALEX HR [FR]) 11 June 2010 (2010-06-11) page 34, lines 6-14; figure 1 page 36, line 44 - page 37, line 8; figure 5 page 34, lines 34-38 -----	1-16
Y	FR 2 919 618 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 6 February 2009 (2009-02-06) page 6, lines 5-11 page 7, lines 7-19 claims 1,24 -----	11,12
		-/-

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

"V" 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

22 March 2013

04/04/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Desbois, Valérie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052319

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/307975 A1 (WOLF BODO MAX [DE]) 17 December 2009 (2009-12-17) the whole document -----	1-6, 8-10, 13-15
A	US 6 428 678 B1 (RENNEBECK KLAUS [DE]) 6 August 2002 (2002-08-06) claim 1 -----	1,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052319

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2931168	A1 20-11-2009	CN	102056866 A	11-05-2011
		EP	2282983 A2	16-02-2011
		FR	2931168 A1	20-11-2009
		JP	2011521104 A	21-07-2011
		RU	2010151465 A	20-06-2012
		US	2011132770 A1	09-06-2011
		WO	2009150352 A2	17-12-2009
FR 2939450	A1 11-06-2010	NONE		
FR 2919618	A1 06-02-2009	CN	101842521 A	22-09-2010
		EP	2181203 A1	05-05-2010
		FR	2919618 A1	06-02-2009
		JP	2011504205 A	03-02-2011
		RU	2010107449 A	10-09-2011
		US	2010200421 A1	12-08-2010
		WO	2009016228 A1	05-02-2009
US 2009307975	A1 17-12-2009	AU	2007280823 A1	07-02-2008
		CA	2659744 A1	07-02-2008
		CN	101573171 A	04-11-2009
		DE	102006035893 A1	07-02-2008
		DK	2049232 T3	04-03-2013
		EP	2049232 A1	22-04-2009
		EP	2491998 A1	29-08-2012
		PT	2049232 E	13-02-2013
		US	2009307975 A1	17-12-2009
		WO	2008014854 A1	07-02-2008
US 6428678	B1 06-08-2002	AT	293711 T	15-05-2005
		AU	3254699 A	20-09-1999
		DE	19908863 A1	02-09-1999
		EP	1066417 A1	10-01-2001
		JP	2002505515 A	19-02-2002
		US	6428678 B1	06-08-2002
		WO	9945172 A1	10-09-1999
		ZA	9901624 A	01-09-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n° PCT/FR2012/052319
--

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C25B1/04 C25B15/00 C25B15/08 B01D53/32 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C25B B01D
--

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 931 168 A1 (AREVA SA [FR] AREVA [FR]) 20 novembre 2009 (2009-11-20) cité dans la demande revendications 1,12; figure 3 -----	1-16
Y	FR 2 939 450 A1 (ROUSTAEI ALEX HR [FR]) 11 juin 2010 (2010-06-11) page 34, ligne 6-14; figure 1 page 36, ligne 44 - page 37, ligne 8; figure 5 page 34, ligne 34-38 -----	1-16
Y	FR 2 919 618 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 6 février 2009 (2009-02-06) page 6, ligne 5-11 page 7, ligne 7-19 revendications 1,24 ----- -/-	11,12

<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents
--

<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
--

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
--

22 mars 2013

04/04/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016
--

Fonctionnaire autorisé

Desbois, Valérie

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n° PCT/FR2012/052319
--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/307975 A1 (WOLF BODO MAX [DE]) 17 décembre 2009 (2009-12-17) le document en entier -----	1-6, 8-10, 13-15
A	US 6 428 678 B1 (RENNEBECK KLAUS [DE]) 6 août 2002 (2002-08-06) revendication 1 -----	1,15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/FR2012/052319

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2931168	A1 20-11-2009	CN 102056866 A EP 2282983 A2 FR 2931168 A1 JP 2011521104 A RU 2010151465 A US 2011132770 A1 WO 2009150352 A2	11-05-2011 16-02-2011 20-11-2009 21-07-2011 20-06-2012 09-06-2011 17-12-2009
FR 2939450	A1 11-06-2010	AUCUN	
FR 2919618	A1 06-02-2009	CN 101842521 A EP 2181203 A1 FR 2919618 A1 JP 2011504205 A RU 2010107449 A US 2010200421 A1 WO 2009016228 A1	22-09-2010 05-05-2010 06-02-2009 03-02-2011 10-09-2011 12-08-2010 05-02-2009
US 2009307975	A1 17-12-2009	AU 2007280823 A1 CA 2659744 A1 CN 101573171 A DE 102006035893 A1 DK 2049232 T3 EP 2049232 A1 EP 2491998 A1 PT 2049232 E US 2009307975 A1 WO 2008014854 A1	07-02-2008 07-02-2008 04-11-2009 07-02-2008 04-03-2013 22-04-2009 29-08-2012 13-02-2013 17-12-2009 07-02-2008
US 6428678	B1 06-08-2002	AT 293711 T AU 3254699 A DE 19908863 A1 EP 1066417 A1 JP 2002505515 A US 6428678 B1 WO 9945172 A1 ZA 9901624 A	15-05-2005 20-09-1999 02-09-1999 10-01-2001 19-02-2002 06-08-2002 10-09-1999 01-09-2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 グラッセ,フレデリック

フランス国,エフ-34090 モンペリエ,レジデンス エグランティエール,アヴェニュー
デュ ヴァル ドゥ モンフェラン 526

(72)発明者 ラクロワ,オリヴィエ

フランス国,エフ-34000 モンペリエ,アヴェニュー デュ マルシェ ガル 797,ア
パルトマン ベー13,レジデンス ヌーヴォー パラス

(72)発明者 シラ,アブデルカデ

フランス国,エフ-34000 モンペリエ,リュ サレソン 310,レジデンス ドルチェ
ヴィータ ベー302

(72)発明者 テール,エロディ

フランス国,エフ-34090 モンペリエ,リュ ソニア エニエ 264,レジデンス ル
クロ デュ ヴァル ドゥ モンフェラン アパルトマン 103

(72)発明者 ラムニ,カマル

フランス国,エフ-34090 モンペリエ,リュ デ ユーカリプトゥス 164,ル ミシュ
レ バ アー24

(72)発明者 マツイエ,ジョエル

フランス国,エフ-30800 サン-ジル,リュ サン-ピエール 34

F ターム(参考) 4K021 AA01 AC04 AC05 AC07 AC10 BA01 BA02 BB05 BC01 BC04
BC05 CA08 CA09 CA11 CA12 DB18 DB40 DB53 DC01 DC11