

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2016/103762

発行日 平成30年2月8日 (2018.2.8)

(43) 国際公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30)

| | | |
|-------------------------------------|--------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| C10G 2/00 (2006.01) | C10G 2/00 | 4G169 |
| C07C 1/02 (2006.01) | C07C 1/02 | 4H006 |
| C07C 9/14 (2006.01) | C07C 9/14 | 4H039 |
| C07C 9/22 (2006.01) | C07C 9/22 | 4H129 |
| B01J 35/02 (2006.01) | B01J 35/02 J | |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く | | |

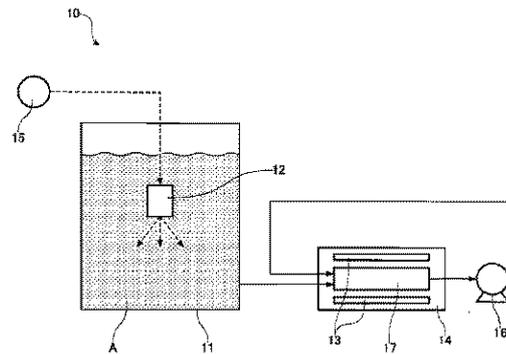
出願番号 特願2016-565945 (P2016-565945)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2015/066657
 (22) 国際出願日 平成27年6月10日 (2015.6.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-261441 (P2014-261441)
 (32) 優先日 平成26年12月25日 (2014.12.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 516210872
 S I エナジー株式会社
 大阪府大阪市中央区備後町四丁目2-3
 (74) 代理人 110001298
 特許業務法人森本国際特許事務所
 (72) 発明者 今中 忠行
 大阪府吹田市藤白台2丁目28番11号
 (72) 発明者 竹本 正
 岡山県津山市小原501番地
 Fターム(参考) 4G169 AA02 BA04B BA48A CC22 CC23
 DA05 HA01 HB01 HE10 HF02
 4H006 AA02 AC29 BA10 BA30 BA95
 BB31 BE41
 4H039 CA19 CB20 CL35
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の合成方法及び合成装置

(57) 【要約】

水中において二酸化炭素を還元させて炭化水素を合成する方法において、二酸化炭素を含む水に酸素を供給することにより酸素のナノバブルを生じさせ、光触媒の存在下において、前記酸素のナノバブルを含む水に紫外線を照射することにより活性酸素を生成させ、前記活性酸素の存在下において、二酸化炭素を還元させる方法である。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水中において二酸化炭素を還元させて炭化水素を合成する方法であって、
二酸化炭素を含む水に酸素を供給することにより酸素のナノバブルを生じさせ、
光触媒の存在下において、前記酸素のナノバブルを含む水に紫外線を照射することにより活性酸素を生成させ、
前記活性酸素の存在下において、二酸化炭素を還元させること
を特徴とする炭化水素の合成方法。

【請求項 2】

別途調製した液状炭化水素と、前記酸素のナノバブルから生成される前記活性酸素と、
の存在下において、二酸化炭素を還元させること
を特徴とする請求項 1 に記載の炭化水素の合成方法。

【請求項 3】

水中において二酸化炭素を還元させて炭化水素を合成する炭化水素の合成装置であって、
二酸化炭素を含む水に酸素を供給することにより酸素のナノバブルを発生するナノバブル発生手段と、
光触媒の存在下において、前記ナノバブル発生装置により発生した酸素のナノバブルを含む水に紫外線を照射する紫外線照射手段と、
を備え、
前記紫外線照射手段が前記酸素のナノバブルを含む水に紫外線を照射することにより生成される活性酸素の存在下において、二酸化炭素を還元させるようにしたこと
を特徴とする炭化水素の合成装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水中において二酸化炭素を還元させて炭化水素を合成する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、水中において二酸化炭素を還元させて炭化水素を合成する方法としては、高温高圧の条件下において水素を添加して合成する方法等が知られている。しかしながら、従来の方法においては、高温高圧の条件下において水素を添加して合成を行うため、装置コストが高くなり、また装置メンテナンスが煩雑であるという問題点があった。

【0003】

そこで、高温高圧の条件及び水素の添加を必要としない炭化水素の合成方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 に示す炭化水素の合成方法においては、水中に二酸化炭素のガス柱を形成すると共にこのガス柱の周りに水の旋回流を生じさせることで、水中に二酸化炭素を微細な気泡にして供給し、大気圧雰囲気中の光触媒の存在下において二酸化炭素の微細な気泡を含む水に紫外線を照射することにより二酸化炭素を還元して炭化水素を合成する方法である。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特許第 5 1 3 1 4 4 4 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、特許文献 1 に示すような炭化水素の合成方法においては、常時、水中に二酸化炭素のガス柱を形成させる必要があるとともに、二酸化炭素のガス柱の周りに水の旋回流を生じさせる必要があるため、二酸化炭素のガス柱及び水の旋回流を形成する機構

10

20

30

40

50

が必要となり反応機構が複雑になるという問題があった。

【0006】

そこで、本発明は、容易な反応機構により水中の二酸化炭素を還元させて炭化水素を効率良く合成可能な炭化水素の合成方法及び合成装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の請求項1に係る発明は、水中において二酸化炭素を還元させて炭化水素を合成する方法であって、二酸化炭素を含む水に酸素を供給することにより酸素のナノバブルを生じさせ、光触媒の存在下において、前記酸素のナノバブルを含む水に紫外線を照射することにより活性酸素を生成させ、前記活性酸素の存在下において、二酸化炭素を還元させることを特徴とする方法である。

10

【0008】

本発明の請求項2に係る発明は、請求項1に係る炭化水素の合成方法において、別途調製した液状炭化水素と、前記酸素のナノバブルから生成される前記活性酸素と、の存在下において、二酸化炭素を還元させることを特徴とする方法である。

【0009】

本発明の請求項3に係る発明は、水中において二酸化炭素を還元させて炭化水素を合成する炭化水素の合成装置であって、二酸化炭素を含む水に酸素を供給することにより酸素のナノバブルを発生するナノバブル発生手段と、光触媒の存在下において、前記ナノバブル発生装置により発生した酸素のナノバブルを含む水に紫外線を照射する紫外線照射手段と、を備え、前記紫外線照射手段が前記酸素のナノバブルを含む水に紫外線を照射することにより生成される活性酸素の存在下において、二酸化炭素を還元させるようにしたことを特徴とするものである。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、酸素のナノバブルを含む水に紫外線を照射することにより生成される活性酸素の存在下において二酸化炭素を還元させて炭化水素を合成することから、二酸化炭素を含む水を単に用いるのみで炭化水素を合成できる。そのため、容易な反応機構により炭化水素を合成できるとともに、効率良く炭化水素を合成できる。

【0011】

また、本発明によれば、別途調製した液状炭化水素と、前記酸素のナノバブルから生成される前記活性酸素と、の存在下において、二酸化炭素を還元させることから、炭化水素をより多く合成できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明に係る炭化水素の合成方法により炭化水素を合成する合成装置の一実施形態の概略構成を示す模式図である。

【図2】本発明に係る炭化水素の合成方法により炭化水素を合成する合成装置の他の実施形態の概略構成を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0013】

まず、本発明に係る炭化水素の合成方法（第1の方法）及びその合成装置について説明する。

【0014】

図1に示すように、本発明に係る炭化水素の合成方法により炭化水素を合成する合成装置10は、二酸化炭素が溶存する水Aを収容するための水槽11と、酸素のナノバブル（数100nm以下の酸素の超微細気泡）を発生するナノバブル発生装置12（「ナノバブル発生手段」の一例）と、光触媒（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等）の存在下において、酸素のナノバブルを含む水Aに紫外線を照射する光触媒装置14（「紫外線照射手段」の一例）と、を備える。

50

【 0 0 1 5 】

水槽 1 1 には、逆浸透膜を通過させた水 A が所定量収容されている。水槽 1 1 に収容されている水 A には、二酸化炭素が溶存している。なお、図 1 には図示していないが、水槽 1 1 の外部に二酸化炭素ポンプ等の二酸化炭素供給源を設け、当該二酸化炭素供給源から水槽 1 1 に二酸化炭素を供給する構成（水槽 1 1 内を二酸化炭素で充満させる構成）としても構わない。また、水 A は、逆浸透膜を通過させた水に限定されるものではなく、二酸化炭素が溶存している水であればよい。なお、水 A は、逆浸透膜を通過させてイオン或いは塩類等の不純物を除去したものが好ましい。

【 0 0 1 6 】

ナノバブル発生装置 1 2 は、超微細孔式のナノバブル発生装置である。ナノバブル発生装置 1 2 は、酸素ポンプ等の酸素供給源 1 5 に接続され、酸素供給源 1 5 から供給される酸素に基づいて、水槽 1 1 内において酸素のナノバブルを発生させる。

10

【 0 0 1 7 】

ナノバブル発生装置 1 2 は、酸素の気層（気泡）を噴出する酸素噴出部分と、水槽 1 1 中の水 A を噴出する水噴出部分と、を備える。ナノバブル発生装置 1 2 においては、上記酸素噴出部分及び上記水噴出部分を水槽 1 1 内に投入する。

【 0 0 1 8 】

上記酸素噴出部分には、ナノレベルの微細孔を有する特殊セラミックフィルターが設けられ、当該微細孔から酸素の気層（気泡）が噴出される。また、上記水噴射部分においては、水槽 1 1 中の水 A が上記特殊セラミックフィルターに噴射されることで、上記特殊セラミックフィルターの表面を水 A の液流で流す。

20

【 0 0 1 9 】

ナノバブル発生装置 1 2 においては、上記特殊セラミックフィルターの微細孔の境界に水槽 1 1 中の水 A の液流を与えることにより、上記酸素噴出部分（微細孔）より噴出された酸素の気層（気泡）が微細に切断される。そして、切断された酸素の気層（気泡）が水槽 1 1 中の水 A の表面張力により圧縮されることで酸素のナノバブル（超微細気泡）が生じる。なお、ナノバブル発生装置 1 2 は、超微細孔式のものに限定されるものではなく、酸素のナノバブルを発生可能な装置であれば、他の公知なナノバブル発生装置であっても構わない。

【 0 0 2 0 】

図 1 に示すように、光触媒装置 1 4 は、酸素のナノバブルを含む水 A に紫外線を照射するための UV ランプ 1 3 と、光触媒を内部に備えた反応管 1 7 と、を備える。UV ランプ 1 3 は、反応管 1 7 の周辺に配置され、反応管 1 7 に向けて紫外線を照射する。反応管 1 7 は、紫外線が透過可能な管状の容器であり、その内部を酸素のナノバブルを含む水 A が通過可能に構成されている。

30

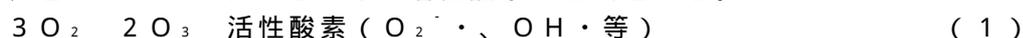
【 0 0 2 1 】

光触媒装置 1 4 においては、光触媒を充填させた反応管 1 7 の内部に酸素のナノバブルを含む水 A が所定の流量で供給されるとともに、反応管 1 7 内を通過する当該水 A に対して紫外線が照射される。そして、光触媒装置 1 4 を通過した水 A を、循環ポンプ 1 6 によって再度光触媒装置 1 4 に戻し、所定時間循環させる。

40

【 0 0 2 2 】

合成装置 1 0 においては、まず、水槽 1 1 内の二酸化炭素を含む水 A 中で、酸素のナノバブルをナノバブル発生装置 1 2 により発生させる。これにより、発生させた酸素のナノバブルが、水槽 1 1 内の水 A 中に滞留する（肉眼では透明である）。そして、発生させた酸素のナノバブルを含む水 A を光触媒装置 1 4 に供給することで、光触媒の存在下において、紫外線を酸素のナノバブルを含む水 A に照射させる。これにより、反応式（1）に示すように、ナノバブル状態の酸素からオゾンを経由してスーパーオキシドアニオンラジカル、ヒドロキシルラジカル等の活性酸素が生成される。



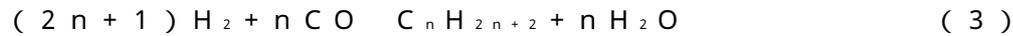
また同時に、反応式（2）に示すように、水 A に溶存する二酸化炭素の還元反応が起こ

50

る。



そして、上記反応式(2)の二酸化炭素の還元反応は、上記反応式(1)において生成された活性酸素の存在下で起こるため、反応式(3)に示すような反応が進行し、これにより炭化水素が合成される。



すなわち、ナノバブル状態の酸素から生成した活性酸素の存在下において二酸化炭素を還元させることにより炭化水素を合成する。

【0023】

このように、合成装置10は、二酸化炭素が溶存する水Aにおいて酸素のナノバブルを発生させ、当該酸素のナノバブルを含む水Aを循環させながら光触媒装置14にて紫外線を照射して二酸化炭素を還元させて炭化水素を合成する構成であるため、二酸化炭素と酸素のナノバブルとを含む水を単に用いるのみで(二酸化炭素のガス柱或いは水の旋回流を形成することなく)容易に炭化水素を合成することができる。そのため、容易な反応機構により炭化水素を合成できるとともに、効率良く炭化水素を合成できる。

【0024】

次に、本発明に係る炭化水素の合成方法の他の合成方法(第2の方法)及びその合成装置について説明する。

【0025】

本発明に係る炭化水素の合成方法の他の方法は、別途調製した液状炭化水素及び上述の合成方法(第1の方法)で生成した活性酸素の存在下において、二酸化炭素を還元することにより新たに液状炭化水素を合成する方法である。

【0026】

ここで、別途調製した液状炭化水素とは、当該第2の方法以外の方法により予め調製した液状炭化水素であって、第2の方法により合成すべき液状炭化水素と同程度の成分の液状炭化水素(元油)のことをいう。すなわち、上述の第1の方法及び当該第2の方法以外の別の方法で予め調製した液状炭化水素(元油)をいう。また、上述の第1の方法で予め液状炭化水素を合成した場合には、その液状炭化水素も含まれる。さらに、別途調製した液状炭化水素(元油)としては、炭素数が6から36の炭化水素が挙げられ、例えば、軽油、灯油等が挙げられる。

【0027】

この方法(第2の方法)により炭化水素を合成する合成装置20は、別途調製した液状炭化水素E(元油)を供給する第1供給槽21と、上述の第1の方法で生成した活性酸素を含む水Aを供給する第2供給槽22と、液状炭化水素Eと活性酸素を含む水Aとを反応させるための反応槽23と、反応後の液状炭化水素E(新油)及び水Aを静置するための静置槽24と、を備えている。

【0028】

合成装置20においては、まず、別途調製した液状炭化水素E(元油)と、上述の第1の方法で生成した活性酸素を含む水Aと、の混合液を、所定の圧力で噴霧しながら反応槽23に供給する。これにより、液状炭化水素Eと活性酸素を含む水Aとの間でミセルが形成される。またこれと同時に、二酸化炭素ポンプ等の二酸化炭素供給源25より反応槽23に二酸化炭素を供給することで、反応槽23内を二酸化炭素で充満させる。これにより、上記で形成されたミセルに二酸化炭素が取り込まれる。さらに同時に、二酸化炭素で充満させた反応槽23内において液状炭化水素Eと活性酸素を含む水Aとを反応槽23の攪拌機26により攪拌する。なお、反応槽23内の温度は室温から40程度が好ましく、30程度がより好ましい。また、反応槽23内の圧力は大気圧雰囲気である。

【0029】

上記攪拌後(反応後)、液状炭化水素Eと水Aとの混合液Dを反応槽23から静置槽24に供給し、当該混合液Dを所定時間(例えば24時間)静置させる。これにより、液状炭化水素Eが、静置槽24中の混合液Dの上澄み液として、混合液Dの上層に生成される

。この混合液Dの上層に生成される液状炭化水素E（新油）の量は、別途調製した液状炭化水素E（元油）の量より10～15%増加する。すなわち、上記第2の方法により新たな液状炭化水素E（新油）が生成する。

【0030】

また、混合液Dの上層に生成された液状炭化水素E（新油）を混合液Dから単離し、上記活性酸素を含む水Aと混合して再度反応槽23に供給し、上記第2の方法を繰り返し行うことも可能である。これにより、混合液Dの上層に生成される液状炭化水素Eの量（新油）は、別途調製した液状炭化水素E（元油）の量より20～30%増加する。すなわち、上記第2の方法を複数回繰り返し行うことで新たに生成される液状炭化水素E（新油）の量がさらに増加する。

10

【0031】

このように、合成装置20においては、別途調製した液状炭化水素（元油）と、酸素のナノバブルを含む水と、を混合させることにより二酸化炭素を還元させることから、別途調製した液状炭化水素（元油）を含まない場合と比較して、二酸化炭素の還元が促進され、炭化水素をより多く合成することができる。すなわち、酸素のナノバブルを含む水に紫外線を照射することにより生成した活性酸素の存在下において、別途調製した液状炭化水素をさらに追加することで、二酸化炭素の還元が促進され、炭化水素が効率良く合成される。

【0032】

以下、本発明の実施例1及び実施例1に対する比較例1及び比較例2について説明する。なお、本発明は、実施例1に何ら限定されるものではない。

20

【実施例1】

【0033】

上記合成装置10において、水道水を逆浸透膜に通過させ、50Lの水を水槽11に収容した。そして、水槽11内でナノバブル発生装置12を稼働させて当該水中に酸素のナノバブルを吹き込むとともに、水槽11の外部に設けた二酸化炭素ポンプから当該水中に二酸化炭素を吹き込んだ。

【0034】

さらに、酸素のナノバブル及び二酸化炭素を吹き込んだ上記水を流速18L/minで光触媒装置14に供給しながら、酸化チタン（光触媒）の存在下においてUVランプ13により紫外線を照射した。そして、当該水を光触媒装置14と、水槽11との間で24時間循環させた。

30

【0035】

なお、水槽11内に酸素のナノバブル及び二酸化炭素を十分に滞留（溶存）させるために、上記水を光触媒装置14と、水槽11との間で24時間循環させている間も、水槽11内に酸素のナノバブル及び二酸化炭素を継続して吹き込み溶存させた。また、生成した炭化水素の揮発を防止するために、水槽11の上部表面をシール材によりシールした。

【比較例1】

【0036】

上記合成装置10において、水道水を逆浸透膜に通過させ、50Lの水を水槽11に収容した。そして、水槽11の外部に設けた酸素ポンプから水槽11内に酸素を供給して当該水中に酸素を吹き込むとともに、水槽11の外部に設けた二酸化炭素ポンプから当該水中に二酸化炭素を吹き込んだ。すなわち、ナノバブルの状態ではない酸素を上記水中に供給した。

40

【0037】

さらに、酸素及び二酸化炭素を吹き込んだ上記水を流速18L/minで光触媒装置14に供給しながら、酸化チタン（光触媒）の存在下においてUVランプ13により紫外線を照射した。そして、当該水を光触媒装置14と、水槽11との間で24時間循環させた。

【0038】

50

なお、実施例 1 と同様に、水槽 1 1 内に酸素及び二酸化炭素を十分に滞留（溶存）させるために、上記水を光触媒装置 1 4 と、水槽 1 1 との間で 2 4 時間循環させている間も、水槽 1 1 内に酸素及び二酸化炭素を継続して吹き込み溶存させた。また、生成した炭化水素の揮発を防止するために、水槽 1 1 の上部表面をシール材によりシールした。

【比較例 2】

【0039】

上記合成装置 1 0 において、水道水を逆浸透膜に通過させ、50 L の水を水槽 1 1 に收容した。そして、当該水を流速 1 8 L / m i n で光触媒装置 1 4 に供給しながら、酸化チタン（光触媒）の存在下において UV ランプ 1 3 により紫外線を照射した。さらに、当該水を光触媒装置 1 4 と、水槽 1 1 との間で 2 4 時間循環させた。すなわち、比較例 2 においては、水槽 1 1 に收容した水に溶存する溶存酸素及び溶存二酸化炭素のみを用い、実施例 1 及び比較例 1 と比べ、上記水に供給する酸素及び二酸化炭素の量を少なくした。また、生成した炭化水素の揮発を防止するために、水槽 1 1 の上部表面をシール材によりシールした。

10

【0040】

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 においては、光触媒装置 1 4 と、水槽 1 1 との間で 2 4 時間循環させた水から一定量の水を採取し、採取した水からジエチルエーテルを用いて炭化水素を抽出した。そして、抽出した炭化水素を完全に脱水した後、GC - M a s s (S H I M A Z U G C - 2 0 1 0) により分析を行った。

【0041】

上記 GC - M a s s による分析を行った結果、実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 において抽出した炭化水素が、炭素数 1 5 ~ 2 0 の飽和炭化水素であることがわかった。

20

【0042】

また、実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 において生成した飽和炭化水素の量を測定した結果、実施例 1 においては、500 m g の飽和炭化水素が、比較例 1 においては、200 m g の飽和炭化水素が、比較例 2 においては、100 m g 以下の飽和炭化水素が、それぞれ生成されたことが確認できた。すなわち、酸素のナノバブルを含む水を光触媒装置 1 4 内で処理させることにより、高い収率で飽和炭化水素が生成することがわかった。また、高い収率で飽和炭化水素を生成するためには、処理を行う水に十分な量の酸素及び二酸化炭素を供給する必要があることがわかった。

30

【0043】

次に、本発明の実施例 2 及び実施例 2 に対する比較例 3 について説明する。なお、本発明は、実施例 2 に何ら限定されるものではない。

【実施例 2】

【0044】

上記合成装置 1 0 において、水道水を逆浸透膜に通過させ、100 L の水を水槽 1 1 に收容した。そして、水槽 1 1 内でナノバブル発生装置 1 2 を 1 2 0 分間稼働させ、上記水中に酸素のナノバブルを吹き込み滞留させた。

【0045】

さらに、酸素のナノバブルを含む水を流速 1 8 L / m i n で光触媒装置 1 4 に供給しながら、酸化チタン（光触媒）の存在下において UV ランプ 1 3 により紫外線を照射した。そして、酸素のナノバブルを含む水を光触媒装置 1 4 内で 3 0 分間循環させた。

40

【0046】

さらに、予め調製した軽油 2 . 5 L (元油) と、上記光触媒装置 1 4 で処理した酸素のナノバブルを含む水 2 . 5 L と、の混合液を 1 . 0 M P a の圧力で噴霧しながら反応槽 2 3 に供給した。また、同時に、二酸化炭素を 0 . 3 M P a の圧力で 5 0 0 L 以上反応槽 2 3 に供給し、反応槽 2 3 を二酸化炭素で充満させた。さらに同時に、二酸化炭素で充満させた反応槽 2 3 内において上記軽油と上記水とを 4 分間攪拌した。なお、反応槽 2 3 内の温度を 3 0 とした。また、反応は大気圧雰囲気中で行った。

【0047】

50

4分間の攪拌後（反応後）、軽油と水との混合液を反応槽23から静置槽24に供給し、静置槽24にて当該混合液を24時間静置させた。なお、静置槽24内の温度を35とした。また、当該混合液の静置は大気圧雰囲気中で行った。

【比較例3】

【0048】

比較例3については、水槽11に収容した水に供給する酸素を、上記実施例2における「酸素のナノバブル」から、水槽11の外部に設けた酸素ポンペから吹き込まれる「ナノバブル状態でない酸素」（酸素ポンペから供給される酸素を直接水槽11に吹き込んだ状態）に変更する以外は、上記実施例2と同条件で処理を行った。

【0049】

実施例2においては、24時間静置後、静置槽24内の当該混合液から上澄み液を単離し、単離した当該上澄み液（新油）を分析した。分析は、表1に示す項目で行った。また、比較として反応槽23での処理前の軽油（元油）を同様の項目で分析した。その結果、表1に示すように、上記上澄み液（新油）は、反応槽23での処理前の軽油（元油）と同等の軽油であることがわかった。

【0050】

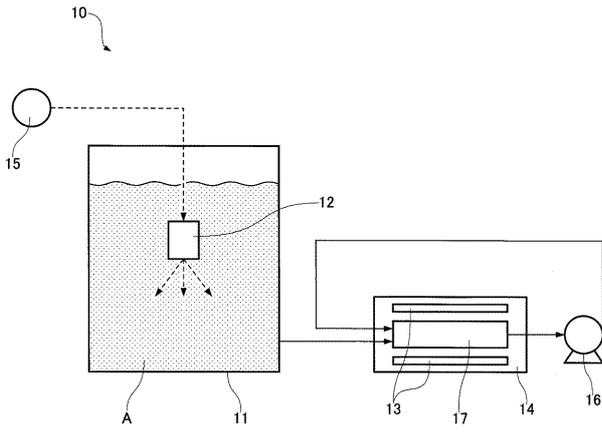
【表1】

| 項目 | 単位 | 結果 | | 試験方法 |
|----------------|--------------------|--------|--------|-------------|
| | | 元油 | 新油 | |
| 1. 反応 | — | 中性 | 中性 | JIS K2252 |
| 2. 引火点 (PMCC) | °C | 73.0 | 82.0 | JIS K2265-3 |
| 3. 動粘度 (30°C) | mm ² /s | 3.479 | 3.710 | JIS K2283 |
| 4. 流動点 | °C | -15.0 | -12.5 | JIS K2269 |
| 5. 10%残油の残留炭素分 | 質量分率% | 0.01 | 0.04 | JIS K2270-2 |
| 6. 水分、KF法 | 質量分率% | 0.0063 | 0.010 | JIS K2275 |
| 7. 灰分 | 質量分率% | 0.001 | 0.001 | JIS K2272 |
| 8. 硫黄分 | 質量分率% | 0.0007 | 0.0007 | JIS K2541-6 |
| 9. 密度 (15°C) | g/cm ³ | 0.8295 | 0.8311 | JIS K2249-1 |
| 10. 蒸留性状 | | | | JIS K2254 |
| 10%留出温度 | °C | 217.0 | 226.0 | |
| 50%留出温度 | °C | 271.5 | 274.5 | |
| 90%留出温度 | °C | 326.0 | 328.5 | |
| 11. セタン指数 | — | 56.2 | 56.9 | JIS K2280-5 |
| 12. 総発熱量 | J/g | 45990 | 46010 | JIS K2279 |
| 13. 目詰まり点 | — | -10 | -10 | JIS K2269 |

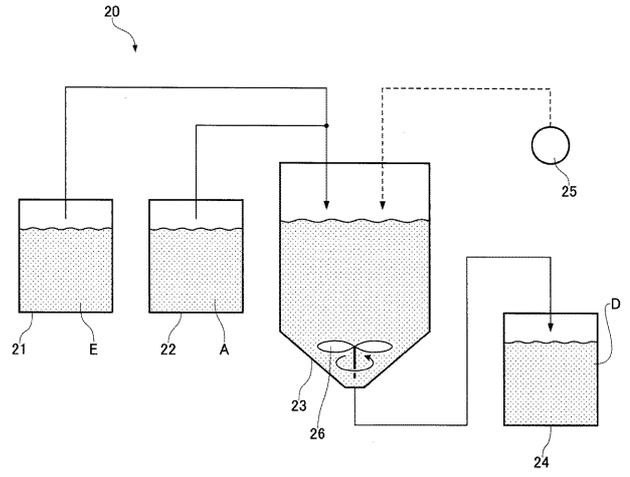
【0051】

また、実施例2及び比較例3においては、静置槽24内の当該混合液から単離した上澄み液（軽油）の量を測定した。その結果、実施例2においては、上澄み液（軽油）の量は2.80Lであった。すなわち、予め調製した軽油が2.5Lであるため、新たに合成された軽油が0.3L（収率12%）であることがわかった。一方、比較例3においては、上澄み液（軽油）の量は2.58Lであった。すなわち、新たに合成された軽油が0.08L（収率3.2%）であることがわかった。以上のことから、「酸素のナノバブル」を用いた方が、新たに合成される軽油の量（収率）が増えることが確認できた。

【図 1】



【図 2】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066657

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C10G1/00(2006.01)i, C07C1/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n | | |
|---|---|-----------------------|
| 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) C10G1/00-2/00, C07C1/00-1/12, C07B61/00 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 | | |
| 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 | JP 55-105625 A (Akira FUJISHIMA), 13 August 1980 (13.08.1980), claims; page 1, right column, lines 10 to 13; page 2, lower left column, line 12 to lower right column, line 9; page 4, upper right column, line 15 to lower right column, line 12; fig. 7 (Family: none) | 1-3 |
| A | JP 5131444 B2 (IHI Corp.), 30 January 2013 (30.01.2013), claims; fig. 1 to 5 (Family: none) | 1-3 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 | "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 | |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 | |
| "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) | "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 | |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |
| Date of the actual completion of the international search 24 August 2015 (24.08.15) | Date of mailing of the international search report 08 September 2015 (08.09.15) | |
| 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/JP2015/066657

| 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 2000-335901 A (Fukui-Ken), 05 December 2000 (05.12.2000), claims; paragraphs [0015], [0019] to [0022] (Family: none) | 1-3 |
| A | US 2010/0213046 A1 (Craig A.Grimes et al.), 26 August 2010 (26.08.2010), claims; paragraphs [0069] to [0074] & WO 2010/080703 A2 & EP 2385878 A2 & AU 2010203826 A & RU 2011133079 A | 1-3 |
| A | US 2013/0239469 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM), 19 September 2013 (19.09.2013), claims (Family: none) | 1-3 |
| A | JP 2010-089055 A (Sharp Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims; paragraph [0046] & US 2010/0089133 A1 & KR 10-2010-0040682 A & CN 101721929 A & TW 201029734 A | 1-3 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066657

Claim 1 includes all of methods each of which can achieve the "generation of oxygen nanobubbles upon the supply of oxygen to water containing carbon dioxide".

However, those methods which are disclosed in the meaning within PCT Article 5 are only methods each involving a step of driving a nanobubble generation device as described in the description to blow oxygen nanobubbles into the water.

This means a matter that oxygen nanobubbles are blown into water, rather than a matter that oxygen nanobubbles are generated as the result of the supply of oxygen to water. Therefore, the above-mentioned statement in each of claims 1 and 3 is different from the content disclosed in the description. Therefore, claims 1 and 3 are not supported in the meaning within PCT Article 6.

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/JP2015/066657 | | | | | | | | | |
|---|---|---|---------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10G1/00(2006.01)i, C07C1/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n | | | | | | | | | | | |
| 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. C10G1/00-2/00, C07C1/00-1/12, C07B61/00 | | | | | | | | | | | |
| 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table> | | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2015年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2015年 | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015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 | JP 55-105625 A (藤嶋 昭) 1980.08.13, 特許請求の範囲、第1頁右欄第10-13行、第2頁左下欄第12行-同 頁右下欄第9行、第4頁右上欄第15行-同頁右下欄第12行、第7図 (ファミリーなし) | 1-3 | | | | | | | | | |
| A | JP 5131444 B2 (株式会社 I H I) 2013.01.30, 特許請求の範囲、図 1-5 (ファミリーなし) | 1-3 | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 | | の日の後に公表された文献 | | | | | | | | | |
| 「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 | | 「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 | | | | | | | | | |
| 「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 | | 「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 | | | | | | | | | |
| 「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) | | 「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 | | | | | | | | | |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | | | | | | | | | |
| 国際調査を完了した日 24.08.2015 | | 国際調査報告の発送日 08.09.2015 | | | | | | | | | |
| 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) 澤村 茂実 | 4Z 9158 | | | | | | | | |
| | | 電話番号 03-3581-1101 内線 3480 | | | | | | | | | |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 6 6 5 7

| 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 | JP 2000-335901 A (福井県) 2000.12.05, 特許請求の範囲、【0015】【0019】 - 【0022】 (ファミリーなし) | 1-3 |
| A | US 2010/0213046 A1 (Craig A.Grimes 他2名) 2010.08.26, Claims、[0069] - [0074] & WO 2010/080703 A2 & EP 2385878 A2 & AU 2010203826 A & RU 2011133079 A | 1-3 |
| A | US 2013/0239469 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 2013.09.19, Claims (ファミリーなし) | 1-3 |
| A | JP 2010-089055 A (シャープ株式会社) 2010.04.22, 特許請求の範囲、【0046】 & US 2010/0089133 A1 & KR 10-2010-0040682 A & CN 101721929 A & TW 201029734 A | 1-3 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2015/066657

請求項 1 は、「二酸化炭素を含む水に酸素を供給することにより酸素のナノバブルを生じさせ」という作用を有する、あらゆるものを包含する。

しかし、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、明細書に記載されたナノバブル発生装置を稼働させて当該水中に酸素のナノバブルを吹き込む工程を備えるもののみである。これは水に酸素を供給することにより結果として酸素のナノバブルを生じるのではなく、酸素のナノバブルを吹き込むものであるから、請求項 1 及び 3 上記の記載は明細書の開示内容とは相違しており、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード(参考) |
|-------------|-------|-----------|---------|-------|-------|------------|
| C 0 7 C | 1/04 | (2006.01) | C 0 7 C | 1/04 | | |
| C 0 7 B | 61/00 | (2006.01) | C 0 7 B | 61/00 | 3 0 0 | |

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,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,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,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,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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

Fターム(参考) 4H129 AA03 BA12 BA20 BB07 BB10 BC44 HA13 KA20 NA43

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。