(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115335326 A
(43)申请公布日 2022.11.11

(21)申请号 202180024593.3
(22)申请日 2021.03.03
(30)优先权数据
2020-054283 2020.03.25 JP
2020-054284 2020.03.25 JP
2020-159850 2020.09.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/008250 2021.03.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/192871 JA 2021.09.30
(71)申请人 积水化学工业株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 泷泽昂嗣 F·穆克吉 新明健一 柳桥宣利 樱井理沙
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李照明 段承恩
(51)Int.Cl.
C01F 17/241(2006.01)
C01G 25/00(2006.01)
C01G 27/00(2006.01)
C01G 49/00(2006.01)
C01B 32/40(2006.01)

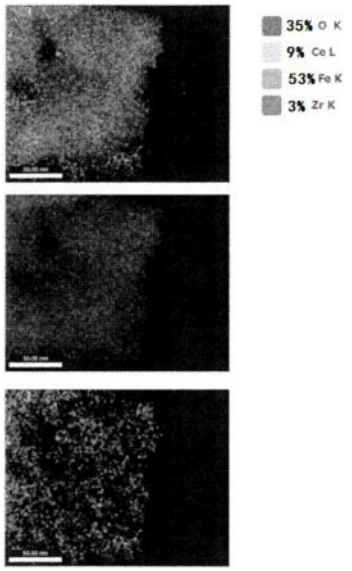
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

还原剂和气体的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种二氧化碳向一氧化碳转换的效率高、例如可用于化学链法的还原剂、以及使用该还原剂的气体的制造方法。本发明的还原剂，是在通过与含有二氧化碳的原料气体接触来还原所述二氧化碳、从而制造含有一氧化碳的生成气体时所使用的还原剂，其特征在于，含有$Ce_{1-x}(M)_xO_y$(M是其离子半径比相同价数且相同配位数的Ce的离子半径小的金属元素，x表示正实数，y表示1～4的实数)表示的复合金属氧化物。



CN 115335326 A

1.一种还原剂，是在通过与含有二氧化碳的原料气体接触来还原所述二氧化碳、从而制造含有一氧化碳的生成气体时所使用的还原剂，其特征在于，

含有$Ce_{1-x}(M)_xO_y$表示的复合金属氧化物，其中，M是其离子半径比相同价数且相同配位数的Ce的离子半径小的金属元素，x表示正实数，y表示1～4的实数。

2.根据权利要求1所述的还原剂，所述Ce的离子半径与所述金属元素M的离子半径之差，在价数为3、配位数为6时为大于0pm且47pm以下，在价数为4、配位数为8时为大于0pm且24pm以下。

3.根据权利要求2所述的还原剂，所述复合金属氧化物具有氧离子传导性，具有作为氧载体的功能。

4.根据权利要求2或3所述的还原剂，所述金属元素M是选自钐(Sm)、铪(Hf)、钇(Y)、钆(Gd)、铌(Nb)、镨(Pr)、钛(Ti)、钕(Nd)、铕(Eu)、银(Ag)、金(Au)和钪(Sc)中的至少一种。

5.根据权利要求2～4中任一项所述的还原剂，所述x为0.05～0.4。

6.根据权利要求2～5中任一项所述的还原剂，相对于所述还原剂100质量份，所述复合金属氧化物的量为60质量份以上。

7.根据权利要求2所述的还原剂，还包含担载所述复合金属氧化物的载体，所述载体具有氧离子传导性、具有作为氧载体的功能。

8.根据权利要求7所述的还原剂，所述金属元素M为选自钐(Sm)、锆(Zr)和铪(Hf)中的至少一种。

9.根据权利要求7或8所述的还原剂，所述载体包含选自钒(V)、锰(Mn)、铁(Fe)、钛(Ti)、钼(Mo)、钇(Y)、铬(Cr)、镧(La)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钨(W)、铌(Nb)和铈(Ce)中的至少一种。

10.根据权利要求7～9中任一项所述的还原剂，相对于所述还原剂100质量份，所述复合金属氧化物的量为50质量份以下。

11.根据权利要求1～10中任一项所述的还原剂，该还原剂用于通过与含有二氧化碳的原料气体接触来还原所述二氧化碳、从而制造含有一氧化碳的生成气体。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的还原剂，被氧化了的该还原剂通过与含有氢气的还原气体接触而被还原。

13.根据权利要求1～12中任一项所述的还原剂，该还原剂用于二氧化碳的还原反应和被氧化了的该还原剂的还原反应的各自反应工序。

14.一种气体的制造方法，其特征在于，通过使权利要求1～13中任一项所述的还原剂与含有二氧化碳的原料气体接触来还原所述二氧化碳，从而制造含有一氧化碳的生成气体。

还原剂和气体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及还原剂和气体的制造方法，更具体地说，涉及例如可用于化学链法(chemical looping method)的还原剂和使用该还原剂进行的气体的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来，作为温室气体的一种的二氧化碳，其在大气中的浓度持续上升。大气中二氧化碳浓度的上升助长了全球变暖。因此，回收被释放到大气中的二氧化碳是很重要的，而且如果能够将回收得到的二氧化碳转换为有价物质并再利用，则能够实现碳循环社会。

[0003] 以往，作为由二氧化碳制造一氧化碳的方法，已知利用了逆水性气体转移反应的方法。但是，该以往的逆水性气体转移反应，由于作为产物的一氧化碳和水共存于体系内，因此存在因受到化学平衡的制约而二氧化碳向一氧化碳转换的效率低的问题。

[0004] 于是，为了解决上述问题，利用化学链法进行从二氧化碳到一氧化碳的转换(合成)。这里所说的“化学链法”是将上述逆水性气体转移反应分为通过氢气进行的还原反应、和由二氧化碳生成一氧化碳的反应这两反应，通过金属氧化物(MO_x)使这些反应牵连的方法(参照下述式)。

[0005] $H_2+MO_x \rightarrow H_2O+MO_{x-1}$

[0006] $CO_2+MO_{x-1} \rightarrow CO+MO_x$

[0007] 另外，在上述式中，MO_{x-1}表示金属氧化物的一部分或全部被还原了的状态。

[0008] 在化学链法中，在各自的反应时，作为逆反应的基质的水和一氧化碳不共存，因此有可能得到比逆水性气体转移反应的化学平衡更高的二氧化碳向一氧化碳转换的转换效率。

[0009] 在该化学链法中，作为使反应有牵连的金属氧化物，广泛使用具有氧离子传导性的氧化铈、或与二氧化碳的反应性高的氧化铁等。

[0010] 例如，专利文献1中记载了使用含有具有可逆性氧缺损的锆的氧化铈的方法。另外，在非专利文献1中记载了使用含有锆的氧化铈和氧化铁的混合金属氧化物的方法。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特许5858926号

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1:Journal of CO2 Utilization 17(2017)60－68

发明内容

[0016] 发明要解决的课题

[0017] 但是，在专利文献1中，仅对掺杂了锆的氧化铈进行了研究，未调查掺杂了其他金属的氧化铈的结构变化、和生成与之相伴的氧缺损所需的能量的变化，从二氧化碳到一氧化碳的转换效率还不充分。

[0018] 另外，在非专利文献1中，对于氧化铁与含有锆的氧化铈的混合金属氧化物的制备方法、它们的混合比的研究不充分。因此，在混合金属氧化物中，金属氧化物的分散或存在比产生偏差。其结果，氧离子和电子的交换所需的金属氧化物彼此的相互作用降低，从二氧化碳向一氧化碳转换的效率没有提高。

[0019] 本发明是鉴于上述情况而完成的，其目的在于提供一种二氧化碳向一氧化碳转换的效率高、例如可用于化学链法的还原剂、以及使用该还原剂的气体的制造方法。

[0020] 解决课题的手段

[0021] 这样的目的通过下述的本发明来实现。

[0022] [1].本发明的还原剂，是在通过与含有二氧化碳的原料气体接触来还原所述二氧化碳、从而制造含有一氧化碳的生成气体时所使用的还原剂，其特征在于，

[0023] 含有$Ce_{1-x}(M)_xO_y$(M是其离子半径比相同价数且相同配位数的Ce的离子半径小的金属元素，x表示正实数，y表示1～4的实数)表示的复合金属氧化物。

[0024] [2].本发明的还原剂，优选所述Ce的离子半径与所述金属元素M的离子半径之差，在价数为3、配位数为6时为大于0pm且47pm以下，在价数为4、配位数为8时为大于0pm且24pm以下。

[0025] [3].本发明的还原剂，优选所述复合金属氧化物具有氧离子传导性，具有作为氧载体的功能。

[0026] [4].本发明的还原剂，优选所述金属元素M是选自钐(Sm)、铪(Hf)、钇(Y)、钆(Gd)、铌(Nb)、镨(Pr)、钛(Ti)、钕(Nd)、铕(Eu)、银(Ag)、金(Au)和钪(Sc)中的至少一种。

[0027] [5].本发明的还原剂，优选所述x为0.05～0.4。

[0028] [6].本发明的还原剂，优选相对于所述还原剂100质量份，所述复合金属氧化物的量为60质量份以上。

[0029] [7].本发明的还原剂，优选还包含担载所述复合金属氧化物的载体，所述载体具有氧离子传导性、具有作为氧载体的功能。

[0030] [8].本发明的还原剂，优选所述金属元素M为选自钐(Sm)、锆(Zr)和铪(Hf)中的至少一种。

[0031] [9].本发明的还原剂，优选所述载体包含选自钒(V)、锰(Mn)、铁(Fe)、钛(Ti)、钼(Mo)、钇(Y)、铬(Cr)、镧(La)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钨(W)、铌(Nb)和铈(Ce)中的至少一种。

[0032] [10].本发明的还原剂，优选相对于所述还原剂100质量份，所述复合金属氧化物的量为50质量份以下。

[0033] [11].本发明的还原剂，优选该还原剂用于通过与含有二氧化碳的原料气体接触来还原所述二氧化碳、从而制造含有一氧化碳的生成气体。

[0034] [12].本发明的还原剂，优选被氧化了的该还原剂通过与含有氢气的还原气体接触而被还原。

[0035] [13].本发明的还原剂，优选该还原剂用于二氧化碳的还原反应和被氧化了的该还原剂的还原反应的各自反应工序。

[0036] [14].本发明的气体的制造方法，其特征在于，通过使本发明的还原剂与含有二氧化碳的原料气体接触来还原所述二氧化碳，从而制造含有一氧化碳的生成气体。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明,可以由含有二氧化碳的原料气体高效率地制造含有一氧化碳的生成气体。另外,本发明的还原剂例如可用于化学链法。

附图说明

[0039] 图1是表示实施例B2得到的还原剂的STEM-EDS分析的结果的照片。

具体实施方式

[0040] 以下基于优选实施方式对本发明的还原剂和气体的制造方法进行详细说明。

[0041] [还原剂]

[0042] 本发明的还原剂是在通过与含有二氧化碳的原料气体接触,来还原二氧化碳,制造含有一氧化碳的生成气体时使用的(即,用于本发明的气体的制造方法)。另外,通过使还原气体与被氧化了的还原剂接触,可以使还原剂还原(再生)。

[0043] 此时,优选通过使原料气体和还原气体交替通过填充有本发明的还原剂的反应管(反应容器)内部,通过还原剂进行从二氧化碳向一氧化碳的转换、且通过还原气体进行氧化状态的还原剂的再生。

[0044] <第1实施方式>

[0045] 第1实施方式的还原剂包含具有作为氧载体的功能的复合金属氧化物。

[0046] 在此,氧载体是指具有氧离子传导性、能够产生可逆性氧缺损的化合物,从其自身通过还原而发生氧元素缺损,但在氧元素缺损了的状态(还原状态)下,若与二氧化碳接触,则从二氧化碳中夺取氧元素而显示还原作用的化合物。

[0047] 本发明的复合金属氧化物由通式$Ce_{1-x}(M)_xO_y$表示。在该通式:$Ce_{1-x}(M)_xO_y$中,M是可取3价或4价的金属元素,其离子半径小于相同价数且相同配位数的Ce的离子半径。

[0048] 在该复合金属氧化物中,Ce的离子半径与金属元素M的离子半径之差,优选在价数为3、配位数为6时为大于0pm且47pm以下,在价数为4、配位数为8时为大于0pm且24pm以下。

[0049] 例如,各金属元素的配位数为8时的Ce^{4+}的离子半径为97pm,因此金属元素M优选为其四价离子(M^{4+})的离子半径为73pm以上且97pm以下的金属元素。另外,各金属元素的配位数为6时的Ce^{3+}的离子半径为101pm,因此金属元素M优选为其三价离子(M^{3+})的离子半径为54pm以上且小于101pm的金属元素。

[0050] 通式:$Ce_{1-x}(M)_xO_y$表示的复合金属氧化物含有满足上述条件的金属元素M,从而更有效地生成氧缺损,并且在该晶格缺陷中产生变形,通过该变形而从二氧化碳中夺取氧元素变得容易。

[0051] 另外,单纯的金属氧化物或其混合物容易吸附原料气体或还原气体中含有的杂质,稳定性低。与此相对,复合金属氧化物难以吸附杂质,能够长时间维持从二氧化碳夺取氧元素的能力。其结果,能够提高还原剂从二氧化碳向一氧化碳转换的效率。

[0052] 在此,x为正的实数,优选为0.05～0.4,更优选为0.1～0.25,进一步优选为0.1～0.19。这种情况下,在复合金属氧化物中更容易产生氧缺损,并且该晶格缺陷的变形程度容易适度。

[0053] 另外,y为1～4的实数,优选为1～3的实数,更优选为1～2的实数。此时,复合金属

氧化物的稳定性提高容易。

[0054] Ce离子半径与金属元素M的离子半径之差，在各金属元素为价数3且配位数为6时，优选为大于0pm且47pm以下，在各金属元素为价数4且配位数为8时，优选为大于0pm且24pm以下，在任一种情况均更优选大于0pm且20pm以下，进而优选大于0pm且15pm以下，特别优选大于1pm且8pm以下。

[0055] 通过设定在上述范围内，可以防止金属元素M从复合金属氧化物脱离，同时使复合金属氧化物的晶格缺陷产生适当的变形。

[0056] 作为该金属元素M可以列举出钐(Sm)、锆(Zr)、铪(Hf)、钇(Y)、钆(Gd)、铌(Nb)、镨(Pr)、钛(Ti)、钕(Nd)、铕(Eu)、银(Ag)、金(Au)、钪(Sc)等。其中，作为金属元素M，优选选自钐(Sm)、铪(Hf)、钇(Y)、钆(Gd)、铌(Nb)、镨(Pr)、钛(Ti)、钕(Nd)、铕(Eu)、银(Ag)、金(Au)和钪(Sc)中的至少一种，更优选钐、锆和铪中的至少一种。如果使用上述金属作为金属元素M，则产生具有充分变形的晶格缺陷，可以显著提高通过还原剂从二氧化碳向一氧化碳转换的效率。

[0057] 另外，关于各金属离子的离子半径，配位数8的Zr^{4+}为84pm，配位数8的Hf^{4+}为83pm，配位数8的Nb^{4+}为79pm，配位数8的Ti^{4+}为74pm，配位数6的Sm^{3+}为95.8pm，配位数6的Y^{3+}为90pm，配位数6的Gd^{3+}为93.8pm，配位数6的Nd^{3+}为98.3pm，配位数6的Pr^{3+}为99pm，配位数6的Eu^{3+}为94.7pm，配位数6的Ag^{3+}为75pm，配位数6的Au^{3+}为85pm，配位数6的Sc^{3+}为74.5pm。

[0058] 相对于还原剂100质量份，复合金属氧化物的量优选为60质量份以上，更优选为80质量份以上，进一步优选为90质量份以上，还可以为100质量份。通过将还原剂中含有的复合金属氧化物的量设为上述范围，可以促进通过还原剂将二氧化碳向一氧化碳的转换，即进一步提高转换效率。

[0059] 作为还原剂的整体不由复合金属氧化物构成的方式，可以举出用粘合剂(载体)结合复合金属氧化物微粒的方式。粘合剂只要是难以根据原料气体或反应条件等进行改性即可，没有特别限定。作为粘合剂的具体例，可以举出例如碳材料(石墨、石墨烯等)、沸石、蒙脱石、SiO_2、ZrO_2、TiO_2、V_2O_5、MgO、Al_2O_3或含有它们的复合氧化物等。

[0060] 还原剂的填充密度优选为1.1g/mL以下，更优选为0.4～1g/mL，进一步优选为0.5～0.9g/mL。如果该填充密度过低，则气体的通过速度过快，还原剂与原料气体及还原气体接触的时间减少。其结果，通过还原剂从二氧化碳向一氧化碳转换的效率、通过还原气体从氧化状态的还原剂再生的效率容易降低。另一方面，如果该填充密度过高，则气体的通过速度变得过慢，反变形得难以进行，制造生成气体需要较长时间。

[0061] 还原剂的细孔容积优选为0.4cm^3/g以上，更优选为1～30cm^3/g，进一步优选为5～20cm^3/g。如果该细孔容积过小，则原料气体及还原气体难以进入还原剂的内部。其结果，还原剂与原料气体及还原气体的接触面积减少，通过还原剂从二氧化碳向一氧化碳转换的效率、通过还原气体从氧化状态的还原剂再生的效率容易降低。另一方面，即使大到超过该细孔容积的上限值，也不能期待进一步的效果增大，根据还原剂的种类，有的显示机械强度降低的倾向。

[0062] 作为还原剂的形状，没有特别限定，例如优选粒状。如果是粒状，则容易将还原剂的填充密度调整到上述范围。

[0063] 在此，粒状是包括粉末状、粒子状、块状、颗粒状等的概念，其形态也可以是球状、

板状、多角状、破碎状、柱状、针状、鳞片状等中的任一种。

[0064] 还原剂的平均粒径优选为1μm～5mm，更优选10μm～1mm，进而更优选20μm～0.5mm。如果是具有该平均粒径的还原剂，则其填充密度容易在上述范围内。

[0065] 另外，在本说明书中，平均粒径是指通过电子显微镜观察到的一个视野中的任意200个还原剂的粒径的平均值。此时，“粒径”是指还原剂的轮廓线上的两点间的距离中最大的长度。另外，还原剂为柱状时，将其端面的轮廓线上的2点间的距离中的最大长度设为“粒径”。另外，平均粒径例如为块状等，在一次粒子凝聚的情况下，是指二次粒子的平均粒径。

[0066] 还原剂的BET比表面积优选为1～500m^2/g，更优选为3～450m^2/g，进一步优选为5～400m^2/g。通过使BET比表面积在上述范围内，容易提高还原剂将二氧化碳向一氧化碳转换的效率。

[0067] 另外，在第1实施方式中，由于能够充分增大复合金属氧化物的晶格缺陷的变形，所以能够在低温(400℃左右)～高温(650℃左右)的大范围内，将还原剂的氧容量维持在高的状态。即，还原剂可以在较宽的温度范围内将二氧化碳有效地转化为一氧化碳。

[0068] 还原剂在400℃下的氧容量优选为1～40质量％，更优选为2～30质量％。如果还原剂在低温下的氧容量在上述范围内，则意味着即使在实际运转时的温度(650℃左右)下氧容量也足够高，可以说是二氧化碳向一氧化碳转换的效率极高的还原剂。

[0069] [第1实施方式的还原剂的制造方法]

[0070] 接着，对第1实施方式的还原剂的制造方法进行说明。

[0071] 作为还原剂的制造方法，没有特别限定，例如可以举出溶胶-凝胶法、共沉淀法、固相法、水热合成法等。

[0072] 还原剂，作为一个例子例如可以如下制造。首先，将构成还原剂的金属元素的盐溶解于水中，调制水溶液。接着，将该水溶液凝胶化后，进行干燥和烧成。即，本发明的还原剂可以通过所谓的溶胶-凝胶法容易且可靠地制造。

[0073] 另外，在水溶液的调制中，例如也可以使用用柠檬酸、乙酸、苹果酸、酒石酸、盐酸、硝酸或它们的混合物等调整为酸性的酸性水。

[0074] 作为金属元素的盐，可以举出例如硝酸盐、硫酸盐、氯化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的复合物等，其中优选为硝酸盐。另外，金属元素的盐可以根据需要使用水合物。

[0075] 凝胶的干燥优选在20～200℃、更优选在50～150℃的温度下进行优选0.5～20小时、更优选1～15小时的时间。通过这样干燥，可以使凝胶均匀干燥。

[0076] 凝胶的烧成优选在300～1200℃、更优选在350～800℃的温度下进行优选1～24小时、更优选1.5～20小时的时间。凝胶通过烧成可以很好地变为氧化物，但通过在上述烧成条件下的烧成可以容易地转化为还原剂。另外，如果在上述烧成条件下烧成，则还可以防止还原剂的过度粒子生长。

[0077] 在达到上述烧成温度之前，以升温速度1～20℃/分钟、优选升温速度2～10℃/分钟进行升温。由此，在促进还原剂的粒子的生长的同时，也可以避免结晶(粒子)的破裂。

[0078] <第2实施方式>

[0079] 第2实施方式的还原剂包含具有作为氧载体的功能的载体和担载于该载体的复合金属氧化物。

[0080] 如第1实施方式中的记载，氧载体是指：具有氧离子传导性、能够产生可逆性的氧

缺损的化合物，其自身通过还原而氧元素缺损，但在氧元素缺损的状态(还原状态)下，若与二氧化碳接触则显示从二氧化碳中夺取氧元素并还原作用的化合物。

[0081] 另一方面，第2实施方式的复合金属氧化物优选具有以下功能：通过与具有作为氧载体的功能的载体相互作用，使载体被夺取氧元素，使生成的氧缺损(缺陷)在载体中更有效地移动(迁移)而保持氧缺损。另外，复合金属氧化物由于其自身不参与反应或即使参与也仅为一部分，因此优选还具有作为还原剂的结构维持体的功能。

[0082] 这样，具有作为氧载体的功能的载体本身具有二氧化碳向一氧化碳转换的充分高的转换效率，但通过进一步担载复合金属氧化物，能够提高氧缺损在载体中的迁移的速度，进一步提高上述转换效率。

[0083] [载体]

[0084] 构成载体的化合物(氧载体)只要是能够产生可逆性的氧缺损的化合物即可，没有特别限定，优选为通式$M1O_y$表示的金属氧化物。

[0085] 上述通式$M1O_y$中，M1表示属于周期表的第2族～第13族的金属元素中的至少1种，y表示正的实数。

[0086] 在此，y优选为0.5～6，更优选为1～5，进一步优选为1～4。

[0087] 通式$M1O_y$表示的化合物可以通过还原气体进行还原而生成通式$M1O_{y-n}$表示的化合物。通式$M1O_{y-n}$中，M1及y与上述通式$M1O_y$相同，n为正实数。

[0088] 另外，n通常为比y小的值，优选为0.05～5，更优选为0.1～3，进一步优选为0.15～2。

[0089] 通式$M1O_y$表示的化合物通过与还原气体的接触而被还原，转化为通式$M1O_{y-n}$表示的化合物。通式$M1O_{y-n}$表示的化合物通过与含有二氧化碳的原料气体接触而被氧化，转化为通式$M1O_y$表示的化合物。由此，还原剂能够在二氧化碳的还原反应和还原剂的还原反应中循环利用。

[0090] 如上所述，构成载体的化合物只要是使$M1O_y$被还原为$M1O_{y-n}$、且使$M1O_{y-n}$被氧化为$M1O_y$的化合物即可，没有特别限定。如果能够进行这样氧化和还原，则可用于化学链法那样的伴随二氧化碳还原反应的系统。

[0091] 构成载体的化合物所具有的金属元素M1是具有多个氧化概念状态的元素。这里，所谓“具有多个氧化概念状态的金属元素”，例如在铁(Fe)的情况下，是指能够如Fe^{2+}、Fe^{3+}那样取多个价数的金属元素。

[0092] 作为构成载体的化合物所具有的金属元素M1，例如可以举出属于周期表的第3族～第12族的金属元素。作为金属元素M1优选是选自钒(V)、锰(Mn)、铁(Fe)、钛(Ti)、钼(Mo)、钇(Y)、铬(Cr)、镧(La)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钨(W)、铌(Nb)和铈(Ce)中的至少一种。其中，作为金属元素M1，优选铈、铬、铁等。通过使用由具有这些金属元素M1的化合物构成的载体，二氧化碳向一氧化碳转换的效率进一步提高，并且即使在比较低的温度下也容易进行该反应。

[0093] 另外，构成载体的化合物可以是无定形的，也可以是具有结晶性的。此外，晶体可以具有任何结构。

[0094] [复合金属氧化物]

[0095] 在第二实施方案中，复合金属氧化物是能够使氧缺损在载体中迁移的化合物，是

通式$Ce_{1-x}(M)_xO_y$表示的化合物。复合金属氧化物通过将构成的金属元素复合在一起，它们相互靠近地排列，因此与载体有效地相互作用，由此在载体中的氧缺损的迁移效果优异。与此相对，在单纯的金属氧化物的混合物中，这些粒子彼此仅在表面附近接触，难以提高金属元素彼此的相互作用，不能提高氧缺损的迁移效果。另外，复合金属氧化物是与构成载体的化合物不同的化合物。

[0096] 在上述通式$Ce_{1-x}(M)_xO_y$中，M是可以取3价或4价的金属元素，其离子半径比相同价数且相同配位数的Ce的离子半径小。

[0097] 在该复合金属氧化物中，Ce的离子半径与金属元素M的离子半径之差，优选在价数为3、配位数为6时为大于0pm且47pm以下，在价数为4、配位数为8时为大于0pm且24pm以下。

[0098] 例如，各金属元素的配位数为8时的Ce^{4+}的离子半径为97pm，因此金属元素M优选为其四价离子(M^{4+})的离子半径为73pm以上且小于97pm的金属元素。另外，各金属元素的配位数为6时的Ce^{3+}的离子半径为101pm，因此金属元素M优选为其三价离子(M^{3+})的离子半径为54pm以上且小于101pm的金属元素。

[0099] 通过使通式$Ce_{1-x}(M)_xO_y$表示的复合金属氧化物含有满足上述条件的金属元素M，由此其晶格缺陷发生变形，为了补偿该变形，与载体的相互作用力增强，因此，氧缺损容易顺畅地在载体中迁移。

[0100] 另外，单纯的金属氧化物或其混合物容易吸附原料气体或还原气体中含有的杂质，稳定性低。与此相对，复合金属氧化物难以吸附杂质，能够长时间维持氧缺损的迁移能力。其结果，能够提高还原剂从二氧化碳向一氧化碳转换的效率。

[0101] 这里，x是正的实数，优选为0.1～0.8，更优选为0.3～0.7。此时，复合金属氧化物的晶格缺陷的变形程度容易适度。

[0102] 另外，y为1～4的实数，优选为1～3的实数，更优选为1～2的实数。此时，复合金属氧化物的稳定性容易提高。

[0103] Ce离子半径与金属元素M的离子半径之差，在各金属元素为价数3且配位数为6时，优选为大于0pm且47pm以下，在各金属元素为价数4且配位数为8时，优选为大于0pm且24pm以下，但在任一情况下，更优选为大于1pm且20pm以下，更优选大于5pm且小于15pm。

[0104] 通过设定在上述范围内，可以防止金属元素M从复合金属氧化物脱离，同时使复合金属氧化物的晶格缺陷产生适当的变形。

[0105] 作为该金属元素M，可以举出钐(Sm)、锆(Zr)、铪(Hf)、钇(Y)、钆(Gd)、铌(Nb)、镨(Pr)、镧(La)、钛(Ti)、铟(In)、钕(Nd)、钪(Sc)等。其中，作为金属元素M优选为选自钐(Sm)、锆(Zr)和铪(Hf)中的至少一种，更优选钐、锆和铪中的至少一种。如果使用上述金属作为金属元素M，则能够充分加快氧缺损的迁移，因此能够显著提高通过还原剂从二氧化碳向一氧化碳转换的效率。

[0106] 另外，关于各金属离子的离子半径，配位数8的Zr^{4+}为84pm，配位数8的Hf^{4+}为83pm，配位数8的Nb^{4+}为79pm，配位数8的Ti^{4+}为74pm，配位数6的Sm^{3+}为95.8pm，配位数6的Y^{3+}为90pm，配位数6的Gd^{3+}为93.8pm，配位数6的Pr^{3+}为99pm，配位数6的In^{3+}为80pm，配位数6的Nd^{3+}为98.3pm，配位数6的Sc^{3+}为74.5pm。

[0107] 复合金属氧化物的量相对于还原剂100质量份优选为50质量份以下，更优选为40质量份以下，进一步优选为30质量份以下，特别优选为10～25质量份。通过将载体与复合金

属氧化物的量的关系设为上述范围，可以使如果载体进行的二氧化碳向一氧化碳的转换进行，促进通过复合金属氧化物进行的、在载体中的氧缺损的迁移。因此，可以进一步提高通过还原剂进行的二氧化碳向一氧化碳转换的效率。另外，如果复合金属氧化物的量过多(换言之，载体的量过少)，则有使二氧化碳向一氧化碳转换的效率维持在高状态的时间变短的倾向。

[0108] 还原剂的填充密度及还原剂的细孔容积与上述第1实施方式的这些相同。

[0109] 另外，还原剂的形状、还原剂的平均粒径及还原剂的BET比表面积，包括其定义及优选范围都与上述第1实施方式的这些相同。

[0110] 另外，在第2实施方式中，由于能够通过复合金属氧化物促进载体中的氧缺损的迁移，所以能够在低温(400℃左右)～高温(650℃左右)的大范围内，将还原剂的氧容量维持在高的状态。即，还原剂可以在较宽的温度范围内将二氧化碳有效地转化为一氧化碳。

[0111] 还原剂在400℃下的氧容量优选为1～40质量％，更优选为2～30质量％。如果还原剂在低温下的氧容量在上述范围内，则意味着即使在实际运转时的温度(650℃左右)下氧容量也足够高，可以说是二氧化碳向一氧化碳转换的效率极高的还原剂。

[0112] [第2实施方式的还原剂的制造方法]

[0113] 接着，对第2实施方式的还原剂的制造方法进行说明。

[0114] 在载体上担载复合金属氧化物而成的还原剂可以如下制造。首先，将构成载体和复合金属氧化物的金属元素的盐溶解于酸性水中而调制水溶液。接着，将该水溶液凝胶化后，进行干燥和烧成。即，第2实施方式的还原剂可以通过所谓的溶胶-凝胶法容易且可靠地制造。

[0115] 作为用于制备酸性水的酸，可以列举出例如，柠檬酸、乙酸、苹果酸、酒石酸、盐酸、硝酸或它们的混合物等。

[0116] 作为金属元素的盐，可以举出例如硝酸盐、硫酸盐、氯化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的复合物等，其中优选为硝酸盐。另外，金属元素的盐可以根据需要而使用水合物。

[0117] 凝胶的干燥优选在20～200℃、更优选在50～150℃的温度下进行优选0.5～20小时、更优选1～15小时的时间。通过这样干燥，可以使凝胶均匀干燥。

[0118] 凝胶的烧成优选在300～1200℃、更优选在350～800℃的温度下优选进行1～24小时、更优选1.5～20小时的时间。凝胶通过烧成可以很好地变为氧化物，但通过在上述烧成条件下的烧成，可以容易地转化为载体和复合金属氧化物。另外，如果在上述烧成条件下烧成，则还可以防止还原剂的过度粒子生长。

[0119] 在达到上述烧成温度之前，可以以升温速度1～20℃/分钟，优选升温速度2～10℃/分钟进行升温。由此，在促进还原剂的粒子的生长的同时，也可以避免结晶(粒子)的破裂。

[0120] 另外，如果此时使构成载体的金属元素的盐的量充分大于构成复合金属氧化物的金属元素的盐的量，则以载体为芯，形成担载于该芯的复合金属氧化物。此时，认为复合金属氧化物在载体(芯部)的周围以被覆或粒状分散而形成表面层(壳部)。

[0121] [还原剂的使用方法]

[0122] 如上所述，本发明的还原剂例如可以在化学链法中使用。另外，如上所述，本发明的还原剂可以用于还原二氧化碳的用途。

[0123] 更具体而言，可以进行二氧化碳的还原反应和还原剂的还原反应，还原剂优选以在二氧化碳的还原反应和还原剂的还原反应之间循环的方式加以使用。另外，在还原剂的还原反应中，使用其他还原剂(还原气体)。

[0124] 另外，本发明的还原剂优选用于所谓的逆水性气体转移反应。逆水性气体转移反应是由二氧化碳和氢气生成一氧化碳和水的反应。逆水性气移反应在应用化学链法时，分为还原剂还原反应(第一步骤)和二氧化碳还原反应(第二步骤)而进行，还原剂的还原反应为下述式(A1)[第1实施方式]或下述式(A2)[第2实施方式]所示的反应，二氧化碳的还原反应为下述式(B1)[第1实施方式]或下述式(B2)[第2实施方式]所示的反应。

[0125] H_2(气体)+$Ce_{1-x}(M)_xO_y$(固体)

[0126] →H_2O(气体)+$Ce_{1-x}(M)_xO_{y-n}$(固体) (A1)

[0127] CO_2(气体)+$Ce_{1-x}(M)_xO_{y-n}$(固体)

[0128] →CO(气体)+$Ce_{1-x}(M)_xO_y$ (B1)

[0129] 另外，在式(A1)和(B1)中，n通常为比2小的值，优选为0.05～1.7，更优选为0.1～1.5，进一步优选为0.15～1.3。

[0130] H_2(气体)+$M1O_y$(固体)

[0131] →H_2O(气体)+$M1O_{y-n}$(固体) (A2)

[0132] CO_2(气体)+$M1O_{y-n}$(固体)

[0133] →CO(气体)+$M1O_x$(固体) (B2)

[0134] 另外，在式(A2)及(B2)中，M1、y及n分别与上述相同。

[0135] 即，在上述式(A1)或式(A2)所示的还原剂的还原反应中，作为还原气体的一种的氢气被氧化而生成水。另外，在上述式(B1)或式(B2)所示的二氧化碳的还原反应中，二氧化碳被还原而生成一氧化碳。

[0136] 作为还原剂的还原反应中的反应温度，只要是还原反应能够进行的温度即可，优选为300℃以上，更优选为400℃以上，进一步优选为500℃以上，特别优选为550℃以上。在该温度范围内，可以进行有效的还原剂的还原反应。

[0137] 该反应温度的上限优选为850℃以下，更优选为750℃以下，进一步优选为700℃以下。通过将反应温度的上限设定在上述范围，可以实现经济性的提高。

[0138] 另外，二氧化碳的还原反应中的反应温度优选为300℃以上，更优选为350℃以上，进一步优选为400℃以上。在该温度范围内，可以进行有效的二氧化碳还原反应。

[0139] 该反应温度的上限优选为1000℃以下，更优选为850℃以下，进一步优选为700℃以下，特别优选为650℃以下。还原剂即使在低温下也能够以高效率进行二氧化碳向一氧化碳的还原反应，因此能够将二氧化碳的还原反应设定为比较低温。另外，通过将反应温度的上限设定在上述范围内，不仅废热的灵活利用变得容易，而且能够进一步提高经济性。

[0140] 另外，在本发明中，通过二氧化碳的还原反应得到的还原物也可以是一氧化碳以外的物质，具体而言可以举出甲烷。通过上述二氧化碳的还原反应得到的一氧化碳等还原物，优选进一步通过微生物发酵等转化为有机物质等。作为微生物发酵，可以举出厌氧发酵。作为得到的有机物质，可以举出甲醇、乙醇、乙酸、丁醇、它们的衍生物、或它们的混合物、异戊二烯等C5以上的化合物等。

[0141] 另外，一氧化碳等还原物也可以通过金属氧化物等，转化为以往通过石油化学合

成的包括烃、醇的C1至C20的化合物。作为得到的具体化合物，可以举出甲烷、乙烷、丙烯、甲醇、乙醇、丙醇、乙醛、二乙醚、乙酸、丁酸、碳酸二乙酯、丁二烯等。

[0142] [还原剂的特性]

[0143] 本发明的还原剂优选具有以下特性。

[0144] 即，在流路内配置有压力计的、内径8mm的不锈钢制的反应管内，以40cm的高度填充还原剂，以30mL/min通过浓度100体积％的氮气时，10分钟的压力上升优选为0.03MPaG以下，更优选为0.01MPaG以下。

[0145] 显示该特性的还原剂可以判断为填充密度和细孔容积满足上述范围，可以充分提高二氧化碳向一氧化碳转换的效率。

[0146] 以上，对本发明的还原剂和气体的制造方法进行了说明，但本发明不限于此。

[0147] 例如，本发明的还原剂和气体的制造方法可以相对于上述实施方式，具有其他任意的追加结构，可以替换为发挥同样功能的任意结构，也可以省略一部分结构。

[0148] 实施例

[0149] 以下，举出实施例及比较例，进一步具体说明本发明，但本发明并不限定于这些实施例。

[0150] (实施例A1)

[0151] A1.还原剂的制造

[0152] 首先，将1.94g硝酸钐(III)六水合物(富士フイルム株式会社制，纯度:99.9％)和12.61g硝酸铈(III)六水合物(Sigma Aldrich公司制，纯度:99.0％)溶解于100mL的蒸馏水中，得到水溶液。

[0153] 接着，在剧烈搅拌该水溶液的同时，缓慢滴加到含有10.29g碳酸钠的200mL溶液(80℃)中。

[0154] 然后，将沉淀物从溶液中过滤，用蒸馏水反复洗涤直至滤液变为pH7(中性)。

[0155] 然后，为了增加还原剂的BET比表面积，并且提高钐(掺杂剂)的分散性，将沉淀物在200mL的正丁醇中一边搅拌一边浸渍，在80℃下加热除去正丁醇。通过将该沉淀物悬浮在正丁醇中，可以控制粒径并使铈和钐在还原剂中均匀分散。

[0156] 接着，将回收物进一步在120℃的烤箱中干燥10小时后，在500℃的马弗炉中烧成6小时。

[0157] 最后，将烧成的块状物机械地细细地粉碎，得到目标还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0158] A2.还原剂的鉴定

[0159] A2-1.比表面积

[0160] 使用Brunauer－Emmett－Teller(BET)分析仪(BELSORP Mini2)通过氮气的吸附/脱附来测定还原剂的比表面积。

[0161] A2-2.X射线衍射(XRD)

[0162] 晶体学数据由RINT－TTRIII装置(CuKα放射线，50kV，300mA)收集。

[0163] 结果，得到的还原剂由$Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_y$(y＝1～2的实数)构成。

[0164] 即，相对于100质量份还原剂，$Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_y$(复合金属氧化物)约为100质量份。

[0165] (实施例A2)

[0166] 除了使复合金属氧化物中含有的钐(Sm)的量为10mol％以外，与实施例A1同样地

制造还原剂。另外,还原剂为粒状。

[0167] (实施例A3)

[0168] 除了将复合金属氧化物中含有的金属元素从钐(Sm)变更为钆(Gd)以外,与实施例A2同样地制造还原剂。另外,作为复合金属氧化物的前体,使用了氯化钆六水合物(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:99.9%)。另外,还原剂为粒状。

[0169] (实施例A4)

[0170] 使用$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_y$(y=1～2的实数)表示的复合金属氧化物的粒子(American Elements公司制,"CEO-GD20-01")作为还原剂。另外,$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_y$(复合金属氧化物)相对于还原剂100质量份大致为100质量份。

[0171] (实施例A5)

[0172] 除了将复合金属氧化物中含有的金属元素从钐(Sm)变更为钇(Y)以外,与实施例A2同样地制造还原剂。另外,作为复合金属氧化物的前体,使用了硝酸钇六水合物(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:99.999%)。另外,还原剂为粒状。

[0173] (实施例A6)

[0174] 除了将复合金属氧化物中含有的金属元素从钐(Sm)变更为镨(Pr)以外,与实施例A2同样地制造还原剂。另外,作为复合金属氧化物的前体,使用了硝酸镨n水合物(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:99.5%)。另外,还原剂为粒状。

[0175] (实施例A7)

[0176] 除了将复合金属氧化物中含有的金属元素从钐(Sm)变更为铪(Hf)以外,与实施例A2同样地制造还原剂。另外,作为复合金属氧化物的前体,使用了氯化铪(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:99.5%)。另外,还原剂为粒状。

[0177] (比较例A1)

[0178] 除了变为复合金属氧化物中不含钐(Sm)以外,与实施例A1同样地制造还原剂。另外,还原剂为粒状。

[0179] (比较例A2)

[0180] 除了将复合金属氧化物中含有的金属元素从钐(Sm)变更为铝(Al)以外,与实施例A2同样地制造还原剂。另外,作为复合金属氧化物的前体,使用了硝酸铝(III)九水合物(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:99.9%)。另外,还原剂为粒状。

[0181] (比较例A3)

[0182] 除了将复合金属氧化物中含有的金属元素从钐(Sm)变更为镧(La)以外,与实施例A2同样地制造还原剂。另外,作为复合金属氧化物的前体,使用了硝酸镧六水合物(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:99.9%)。另外,还原剂为粒状。

[0183] (比较例A4)

[0184] 除了将复合金属氧化物中含有的金属元素从钐(Sm)变更为钒(V)以外,与实施例A2同样地制造还原剂。另外,作为复合金属氧化物的前体,使用氯化钒(III)(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:95.0%)。另外,还原剂为粒状。

[0185] A3.还原剂的特性评价(转换效率)

[0186] 使用具有微反应器和直接与微反应器连接的气相色谱质谱仪(GC/MS)的快速催化剂评价系统(フロンティア・ラボ株式会社制造、「シングルμ－リアクターRx－3050SR」),按

照以下步骤评价还原剂的特性。

[0187] 首先，在内径3mm、长度78mm的石英反应管内填充0.2g的还原剂。然后，在以20mL/min的流量流通氦气的同时，以40℃/min的升温速度升温，加热20分钟。

[0188] 然后，在微反应器中，以30mL/min的流量流通氢气(还原气体)20分钟，进行还原剂的还原反应(第一步骤)，还原剂被还原。此时，从微反应器的排出口排出的气体中含有水蒸气。

[0189] 然后，为了气体交换，将氦气以20mL/min的流量流通10分钟，再将二氧化碳气体以3mL/min的流量流通20分钟，实施二氧化碳的还原反应(第二步骤)，还原二氧化碳气体(原料气体)。此时，从反应器的排出口排出的生成气体中含有一氧化碳。

[0190] 然后，将氦气以20mL/min的流量流通10分钟以进行气体交换。

[0191] 另外，在正式试验中，在使任何气体流通时，都将微反应器的温度维持在550℃，并且在大气压条件下进行。

[0192] 通过下式计算通过还原剂将二氧化碳转化为一氧化碳的转换效率。

[0193] 另外，转换效率是二氧化碳气体向石英反应管内流通开始后1分钟内的平均转换效率。

[0194] $X_{CO}(\%)=n_{CO,出}/(n_{CO2,进})\times100$

[0195] 在上述式中，n是原料气体或生成气体中的二氧化碳或一氧化碳的摩尔分数。

[0196] 另外，由于反应的选择性为100％，所以总$n_{CO2}=n_{CO2,进}+n_{CO,出}$。

[0197] 另外，在表1中，将各实施例A1～A7、比较例A2～A4的还原剂的X_{CO}的值表示为将比较例A1的还原剂的X_{CO}的值设为“1”时的相对值(X_{CO},r)。

[0198] 另外，气相色谱质谱仪中的测定条件如下。

[0199] 色谱柱温度:200℃

[0200] 注入温度:200℃

[0201] 检测器温度:250℃

[0202] 色谱柱:EGA管(L:2.5m，Φ(内径):0.15mm、t:0mm)

[0203] 色谱柱流量:1.00mL/min

[0204] 分流比:250

[0205] 净化流量(Purge flow rate):3.0mL/min

[0206] 这些结果如下表1所示。

[0207] [表1]

[0208]

表1

	还原剂[复合金属氧化物: $Ce_{1-x}M_xO_y$]								转换效率 ($X_{CO,r}$) 550℃
	Ce			M					
	配位数	价数	含量 [mol%]	种类	配位数	价数	含量 [mol%]	与Ce的离子半径之差 [pm]	
实施例A1	6	3	85	Sm	6	3	15	5.2	2.01
实施例A2	6	3	90	Sm	6	3	10	5.2	1.86
实施例A3	6	3	90	Gd	6	3	10	7.2	2.02
实施例A4	6	3	80	Gd	6	3	20	7.2	1.07
实施例A5	6	3	90	Y	6	3	10	11	1.14
实施例A6	8	4	90	Pr	8	4	10	1	1.54
实施例A7	8	4	90	Hf	8	4	10	14	1.56
比较例A1	8	4	100	—	—	—	—	—	1.00
比较例A2	6	3	90	Al	6	3	10	47.5	0.56
比较例A3	6	3	90	La	6	3	10	-2.2	0.35
比较例A4	8	4	90	V	8	4	10	25	0.62

[0209] 各实施例的还原剂的二氧化碳向一氧化碳转换的效率高。另外,通过改变构成还原剂的金属元素M(掺杂金属元素)的种类和量,能够调整二氧化碳向一氧化碳转换的效率。

[0210] 与此相对,各比较例的还原剂的从二氧化碳向一氧化碳转换的效率低。

[0211] (实施例B1)

[0212] B1.还原剂的制造

[0213] 首先,作为还原剂的前体,分别计量36.12g的硝酸铁(III)九水合物(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:99.9%)和2.58g的硝酸氧锆(II)二水合物(キシダ化学株式会社制,纯度:99.0%)4.20g硝酸铈(III)六水合物(Sigma Aldrich公司制,纯度:99.0%)。

[0214] 接着,计量27.42g柠檬酸(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:99.5%),溶解于200mL的去离子水中,得到柠檬酸水溶液。然后,一边搅拌一边在65℃下将上述前体(硝酸金属盐)添加到柠檬酸水溶液中。

[0215] 经过30分钟后,将3.78g乙二醇(富士フイルム和光純薬工業株式会社制,纯度:99.5%)添加到柠檬酸水溶液中,使温度上升到80℃。另外,金属:柠檬酸:乙二醇的摩尔比为1∶1.2∶0.48。

[0216] 在连续搅拌的同时保持80℃的温度,直到形成粘性凝胶。然后,将凝胶转移到干燥炉中。

[0217] 凝胶的干燥在100℃下进行20小时。

[0218] 将生成的有机和无机化合物的膨润了的块状物粉碎,以750℃、4小时、3℃/分钟的速度烧成。

[0219] 最后,将烧成的块状物机械性地细细粉碎,得到目标还原剂。另外,还原剂为粒状。

[0220] B2.还原剂的鉴定

[0221] B2-1.比表面积

[0222] 使用Brunauer－Emmett－Teller(BET)分析仪(BELSORP Mini2)通过氮气的吸附/脱附来测定还原剂的比表面积。

[0223] B2-2.X射线衍射(XRD)

[0224] 晶体学数据由RINT－TTRIII装置(CuKα放射线,50kV,300mA)收集。

[0225] 在刚制备出的还原剂的XRD数据中,确认了对应于Fe_2O_3(33.158、35.618、40.858、49.488、54.098)和$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_y$(29.108、33.708、48.508、57.508)相的衍射峰。

[0226] Fe_2O_3的衍射峰被明确地确定,而$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_y$(y＝1～2的实数),由于不存在CeO_2(28.558)的衍射峰,所以能够明确地加以区分。然而,$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_y$的衍射峰与CeO_2以外的衍射峰(33.088、47.478、56.338)紧密重叠。

[0227] 因此,使用XRD数据的相对强度比计算进一步明确了CeO_2相不存在。XRD结果表明在Ce和Zr固溶体中Ce的存在。

[0228] 另外,没有确认到ZrO_2的个别衍射峰。

[0229] 由以上可知,得到的还原剂为含有Fe_2O_3表示的载体和担载于该载体上的$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_y$表示的复合金属氧化物的结构。

[0230] 另外,$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_y$(复合金属氧化物)的量相对于还原剂100质量份为22.33质量份(即,还原剂中所含的复合金属氧化物的量为22.33质量%)。

[0231] 另外,Fe(金属元素M1)的量相对于还原剂100质量份为50质量份(即,还原剂中所含的金属元素M1的量为50质量%)。

[0232] (实施例B2)

[0233] 除了使复合金属氧化物中含有的锆(Zr)的量为10mol％以外，与实施例B1同样地制造还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0234] (实施例B3)

[0235] 除了将复合金属氧化物中含有的金属元素从锆(Zr)变更为钐(Sm)以外，与实施例B1同样地制造还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0236] (实施例B4)

[0237] 除了将复合金属氧化物中含有的金属元素从锆(Zr)变更为铪(Hf)以外，与实施例B1同样地制造还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0238] (实施例B5)

[0239] 除了将还原剂中所含的铁(Fe)的量从50质量％变更为40质量％以外，与实施例B1同样地制造还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0240] (实施例B6)

[0241] 除了将还原剂中所含的铁(Fe)的量从50质量％变更为30质量％以外，与实施例B1同样地制造还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0242] (实施例B7)

[0243] 除了将还原剂中所含的铁(Fe)的量从50质量％变更为20质量％以外，与实施例B1同样地制造还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0244] (实施例B8)

[0245] 除了将还原剂中所含的铁(Fe)的量从50质量％变更为10质量％以外，与实施例B1同样地制造还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0246] (实施例B9)

[0247] 除了将载体中含有的铁(Fe)变更为铈(Ce)以外，与实施例B1同样地制造还原剂。另外，载体由Ce_2O_3构成。另外，还原剂为粒状。

[0248] (比较例B1)

[0249] 除了变为将复合金属氧化物省略以外，与实施例B1同样地制造还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0250] (比较例B2)

[0251] 除了变为将复合金属氧化物省略以外，与实施例B9同样地制造还原剂。另外，还原剂为粒状。

[0252] B3.还原剂的特性评价(转换效率)

[0253] 使用具有微反应器和直接与微反应器连接的气相色谱质谱仪(GC/MS)的快速催化剂评价系统(フロンティア・ラボ株式会社制造、「シングルμ－リアクターRx－3050SR」)，通过以下步骤评价还原剂的特性。

[0254] 首先，在内径3mm、长度78mm的石英反应管内填充0.2g的还原剂。然后，在以20mL/min的流量流通氦气的同时，以40℃/min的升温速度升温至650℃，加热20分钟。

[0255] 然后，在微反应器中，以30mL/min的流量流通氢气(还原气体)20分钟，进行还原剂的还原反应(第一步骤)，将还原剂还原。此时，从微反应器的排出口排出的气体中含有水蒸气。

[0256] 然后，为了气体交换，将氦气以20mL/min的流量流通10分钟，再将二氧化碳气体以3mL/min的流量流通20分钟，实施二氧化碳的还原反应(第二步骤)，还原二氧化碳气体(原料气体)。此时，从微反应器的排出口排出的生成气体中含有一氧化碳。

[0257] 然后，将氦气以20mL/min的流速流通10分钟以进行气体交换。

[0258] 另外，在正式试验中，将微反应器的温度维持在650℃或550℃，并且在大气压条件下进行。

[0259] 通过下式计算由还原剂将二氧化碳转化为一氧化碳的转换效率。

[0260] 另外，转换效率是二氧化碳气体在石英反应管内流通开始后1分钟内的平均转换效率。

[0261] $X_{CO}(\%)=n_{CO,出}/(n_{CO2,进})\times100$

[0262] 在上述式中，n是原料气体或生成气体中的二氧化碳或一氧化碳的摩尔分数。

[0263] 另外，由于反应的选择性为100％，所以总$n_{CO2}=n_{CO2,进}+n_{CO,出}$。

[0264] 另外，在表2中，将各实施例B1～B8的还原剂的X_{CO}的值表示为将比较例B1的还原剂的X_{CO}的值设为“1”时的相对值($X_{CO,r}$)。另外，将实施例B9的还原剂的X_{CO}的值表示为将比较例B2的还原剂的X_{CO}的值设为“1”时的相对值($X_{CO,r}$)。

[0265] 另外，气相色谱质谱仪中的测定条件如下。

[0266] 色谱柱温度:200℃

[0267] 注入温度:200℃

[0268] 检测器温度:250℃

[0269] 色谱柱:EGA管(L:2.5m，Φ(内径):0.15mm、t:0mm)色谱柱流量:1.00mL/min

[0270] 分流比:250

[0271] 净化流量(Purge flow rate):3.0mL/min

[0272] 将这些结果示于下表2中。

[0273]

表2

	载体		复合金属氧化物 $[Ce_{1-x}M_xO_y]$								还原剂中的 $Ce_{1-x}M_xO_y$ 量[质量%]	转换效率 ($X_{CO,r}$) 650℃	转换效率 ($X_{CO,r}$) 550℃
			Ce			M							
	M1的种类	还原剂中的M1量[质量%]	配位数	价数	含量[mol%]	种类	配位数	价数	含量[mol%]	与Ce的离子半径之差[pm]			
实施例B1	Fe	50	8	4	50	Zr	8	4	50	13	22.33	1.56	–
实施例B2	Fe	50	8	4	90	Zr	8	4	10	13	22.33	–	–
实施例B3	Fe	50	6	3	90	Sm	6	3	10	5.2	22.33	1.50	–
实施例B4	Fe	50	8	4	90	Hf	8	4	10	14	22.33	–	–
比较例B1	Fe	69.94	–								0	1.00	–
实施例B5	Fe	40	8	4	50	Zr	8	4	50	13	33.54	1.41	–
实施例B6	Fe	30	8	4	50	Zr	8	4	50	13	44.73	1.23	–
实施例B7	Fe	20	8	4	50	Zr	8	4	50	13	55.93	–	–
实施例B8	Fe	1	8	4	50	Zr	8	4	50	13	67.13	1.81	–
实施例B9	Ce	50	8	4	50	Zr	8	4	50	13	22.33	1.28	2.10
比较例B2	Ce	81.4	–								0	1.00	1.00

[0274] 各实施例的还原剂的将二氧化碳向一氧化碳转换的效率高。另外，通过改变构成复合金属氧化物的金属元素M(掺杂金属元素)的种类、构成氧载体的金属元素M1的量，能够

调整二氧化碳向一氧化碳转换的效率。

[0275] 与此相对，各比较例的还原剂的由二氧化碳向一氧化碳转换的效率低。另外，比较例B2的650℃下的X_{CO}的值是比较例B1的650℃下的X_{CO}的值的约1.78倍。

[0276] B3.还原剂中各元素的分布状态的确认

[0277] 对于实施例B2中得到的还原剂，使用透射电子显微镜(HD2700)，通过STEM-EDS分析进行映射(mapping)测定。

[0278] 其结果如图1所示。

[0279] 与非专利文献1的图2所示的各元素的分布状态相比，可以确认各元素的分布状态良好(分散性高)。根据该分布状态的差异可以断定的是，通过本发明的还原剂，从二氧化碳向一氧化碳转换的效率高。

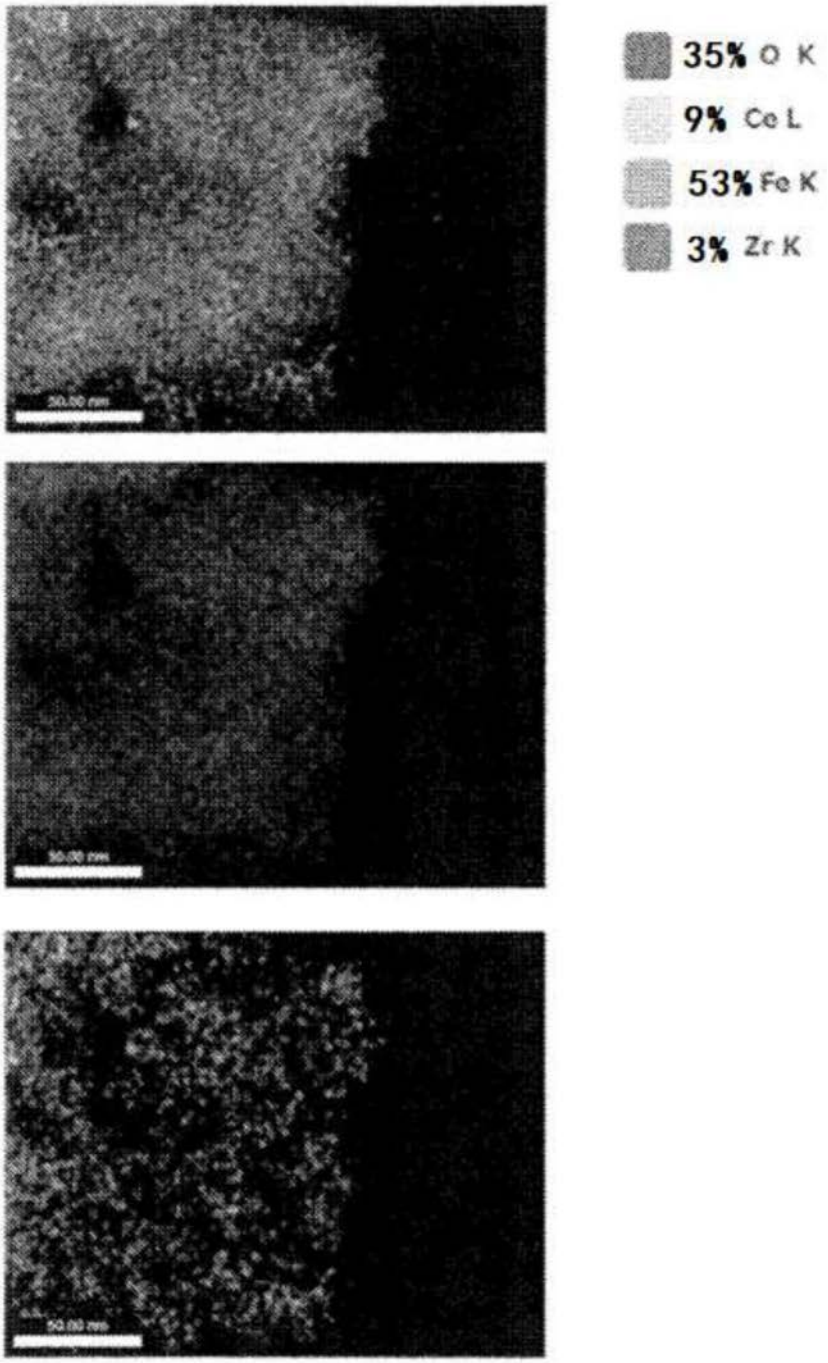


图1