(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117042876 A
(43)申请公布日 2023.11.10

(21)申请号 202280021852.1
(22)申请日 2022.03.16
(30)优先权数据
2021-043335 2021.03.17 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/011954 2022.03.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/196729 JA 2022.09.22
(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 饭岛圭祐 滝泽昂嗣 樱井理沙
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 张涛
(51)Int.Cl.
B01J 23/83(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

还原剂和气体的制造方法

(57)摘要

技术问题:本发明提供一种在钙钛矿氧化物中,通过设定金属元素的组合、其组成比等,实现二氧化碳的充分削减,并且二氧化碳向碳有价值物质的转换效率(即,碳有价值物质的收率)高,利用氢的还原效率高的还原剂及使用了所述还原剂的气体的制造方法。解决手段:本发明的还原剂通过二氧化碳的还原而生成碳有价值物质,容易被氢还原。所述还原剂具有由组成式:ABO_x表示的钙钛矿型的晶体结构,式中x表示2～4的实数,所述还原剂包含具备氧离子传导性的氧运载体,A位元素包含属于周期表第一族～第三族的金属元素中的至少1种,B位元素包含与所述A位元素不同的至少1种金属元素,在将所述A位元素的电负性设为A_x、将所述B位元素的电负性设为B_x、并且将使二氧化碳与还原剂接触的温度设为T(K)时,满足$A_x<B_x$且$10^4\times[(B_x-A_x)/T]<8.31$的关系。

CN 117042876 A

1.一种还原剂,其为通过二氧化碳的还原而生成碳有价值物质的还原剂,其中,

所述还原剂具有由组成式:ABO_x表示的钙钛矿型的晶体结构,式中x表示2～4的实数,所述还原剂包含具备氧离子传导性的氧运载体,

A位元素包含属于周期表第一族～第三族的金属元素中的至少一种,

B位元素包含与所述A位元素不同的至少一种金属元素,

在将所述A位元素的电负性设为Ax、将所述B位元素的电负性设为Bx、并且将使二氧化碳与还原剂接触的温度设为T(K)时,满足Ax<Bx且$10^4\times[(Bx-Ax)/T]<8.31$的关系。

2.根据权利要求1所述的还原剂,其中,

所述电负性Ax、所述电负性Bx和所述温度T(K)满足$10^4\times[(Bx-Ax)/T]\leqslant8.07$的关系。

3.根据权利要求1所述的还原剂,其中,

所述电负性Ax、所述电负性Bx和所述温度T(K)满足$10^4\times[(Bx-Ax)/T]\leqslant7.47$的关系。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的还原剂,其中,

所述电负性Ax和所述电负性Bx还满足Bx-Ax为0.90以下的关系。

5.根据权利要求1～3中任一项所述的还原剂,其中,

所述电负性Ax和所述电负性Bx还满足Bx-Ax为0.75以下的关系。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的还原剂,其中,

所述电负性Ax为0.93～1.3。

7.根据权利要求1～5中任一项所述的还原剂,其中,

所述电负性Ax为1～1.2。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的还原剂,其中,

所述电负性Bx为1.40～1.88。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的还原剂,其中,

所述A位元素包含镧(La)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钕(Nd)、钐(Sm)、钆(Gd)和镨(Pr)中的至少1种。

10.根据权利要求9所述的还原剂,其中,

A位元素中还包含选自锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)和镁(Mg)中的至少1种元素。

11.根据权利要求9所述的还原剂,其中,

所述A位元素包含电负性大于1的第一金属元素和电负性为1以下的第二金属元素,

所述第一金属元素相对于所述第二金属元素的摩尔比为2.5以下。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的还原剂,其中,

所述B位元素包含镁(Mg)、钪(Sc)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和镓(Ga)中的至少1种。

13.根据权利要求12所述的还原剂,其中,

所述B位元素包含电负性为1.83以下的至少1种金属元素。

14.根据权利要求12所述的还原剂,其中,

所述B位元素包含电负性为1.81以下的至少1种金属元素。

15.根据权利要求1～14中任一项所述的还原剂,其中,

相对于所述还原剂100质量份,所述氧运载体的量超过90质量份。

16.根据权利要求1～15中任一项所述的还原剂,其中,

所述还原剂用于通过与包含所述二氧化碳的原料气体接触而将所述二氧化碳还原,而制造包含作为所述碳有价值物质的一氧化碳的生成气体。

17.根据权利要求1～16中任一项所述的还原剂,其中,

所述还原剂通过与包含氢的还原气体接触而被还原。

18.根据权利要求17所述的还原剂,其中,

与所述还原剂接触的所述氢的量相对于所述还原剂1g为0.01～50mmol。

19.根据权利要求17所述的还原剂,其中,

与所述还原剂接触的所述氢的量相对于所述还原剂1g为1～50mmol。

20.根据权利要求16～19中任一项所述的还原剂,其中,

与所述还原剂接触的所述二氧化碳的量相对于所述还原剂1g为0.01～50mmol。

21.根据权利要求16～19中任一项所述的还原剂,其中,

与所述还原剂接触的所述二氧化碳的量相对于所述还原剂1g为1～50mmol。

22.根据权利要求1～21中任一项所述的还原剂,其中,

所述还原剂用于所述二氧化碳的还原反应和所述还原剂的还原反应各自的反应工序。

23.一种气体的制造方法,其中,

通过使权利要求1～22中任一项所述的还原剂与包含二氧化碳的原料气体接触,而将所述二氧化碳还原,制造包含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，更详细而言，本发明涉及例如能够用于化学链法的还原剂和使用了所述还原剂的气体的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来，作为温室效应气体之一的二氧化碳在大气中的浓度不断上升。大气中的二氧化碳的浓度上升助长全球变暖。因此，回收释放到大气中的二氧化碳是重要的，此外，如果能够将回收的二氧化碳转换为有价值物质而再利用，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，已知有利用逆水煤气变换反应的方法。但是，该以往的逆水煤气变换反应中，由于作为生成物的一氧化碳和水在体系内共存，因此在因化学平衡的制约而使二氧化碳向一氧化碳的转换效率降低的方面存在问题。

[0004] 因此，为了解决所述问题，利用化学链法进行从二氧化碳到一氧化碳的转换(合成)。此处所说的化学链法是指如下方法：将所述逆水煤气变换反应分成利用氢的还原反应和由二氧化碳生成一氧化碳的反应这2个反应，利用氧运载体(例如金属氧化物：MO_x)将这些反应进行桥接(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] 需要说明的是，在所述式中，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] 在该化学链法中，在各个反应时，作为逆反应的基体的水和一氧化碳不共存，因此可能得到比逆水煤气变换反应的化学平衡高的二氧化碳向一氧化碳的转换效率。

[0009] 例如，专利文献1中公开了一种催化剂复合体，其为可用于化学链法的催化剂复合体，所述催化剂复合体包含式ABO_3的钙钛矿氧化物(A为碱土金属元素、稀土元素、碱金属元素、金属元素或它们的组合，B为过渡金属元素、金属元素或它们的组合)和具有与钙钛矿氧化物不同的式的氧化物载体。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1：国际公开第2018/222749号

发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 然而，根据本发明人等的研究，在专利文献1中，作为钙钛矿氧化物的具体例，仅公开了$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$，判明了为了使该钙钛矿氧化物成为还原状态，需要使用大量的氢。氢的生成需要消耗大量的能量，在得到该能量时，也伴随着二氧化碳的产生，因此很难说二氧化碳的削减效果高。

[0015] 本发明是鉴于所述状况而完成的，其目的在于提供一种通过在钙钛矿氧化物中设

定金属元素的组合、其组成比等来实现二氧化碳的充分的削减，并且二氧化碳向碳有价值物质的转换效率(即，碳有价值物质的收率)和/或基于氢的还原效率高的还原剂、以及使用了所述还原剂的气体的制造方法。

[0016] 解决技术问题的技术手段

[0017] 所述目的通过以下的本发明来实现。

[0018] (1)本发明的还原剂是通过二氧化碳的还原而生成碳有价值物质的还原剂，其中，

[0019] 所述还原剂具有由组成式：ABO_x表示的钙钛矿型的晶体结构，式中x表示2～4的实数，所述还原剂包含具备氧离子传导性的氧运载体，

[0020] A位元素包含属于周期表第一族～第三族的金属元素中的至少一种，

[0021] B位元素包含与所述A位元素不同的至少一种金属元素，

[0022] 在将所述A位元素的电负性设为Ax、将所述B位元素的电负性设为Bx、并且将使二氧化碳与还原剂接触的温度设为T(K)时，满足Ax<Bx且$10^4\times[(Bx-Ax)/T]<8.31$的关系。

[0023] (2)在本发明的还原剂中，优选所述电负性Ax、所述电负性Bx和所述温度T(K)满足$10^4\times[(Bx-Ax)/T]\leqslant8.07$的关系。

[0024] (3)在本发明的还原剂中，优选所述电负性Ax、所述电负性Bx和所述温度T(K)满足$10^4\times[(Bx-Ax)/T]\leqslant7.47$的关系。

[0025] (4)在本发明的还原剂中，优选所述电负性Ax和所述电负性Bx还满足Bx-Ax为0.90以下的关系。

[0026] (5)在本发明的还原剂中，优选所述电负性Ax和所述电负性Bx还满足Bx-Ax为0.75以下的关系。

[0027] (6)在本发明的还原剂中，所述电负性Ax优选为0.93～1.3。

[0028] (7)在本发明的还原剂中，所述电负性Ax优选为1～1.2。

[0029] (8)在本发明的还原剂中，所述电负性Bx优选为1.40～1.88。

[0030] (9)在本发明的还原剂中，优选所述A位元素包含镧(La)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钕(Nd)、钐(Sm)、钆(Gd)和镨(Pr)中的至少1种。

[0031] (10)在本发明的还原剂中，优选在A位元素中还具有选自锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)和镁(Mg)中的至少1种元素。

[0032] (11)在本发明的还原剂中，优选所述A位元素包含电负性大于1的第一金属元素和电负性为1以下的第二金属元素，所述第一金属元素相对于所述第二金属元素的摩尔比为2.5以下。

[0033] (12)在本发明的还原剂中，优选所述B位元素包含镁(Mg)、钪(Sc)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和镓(Ga)中的至少1种。

[0034] (13)在本发明的还原剂中，优选所述B位元素包含电负性为1.83以下的至少1种金属元素。

[0035] (14)在本发明的还原剂中，优选所述B位元素包含电负性为1.81以下的至少1种金属元素。

[0036] (15)在本发明的还原剂中，优选相对于所述还原剂100质量份，所述氧运载体的量超过90质量份。

[0037] (16)本发明的还原剂优选用于通过与包含所述二氧化碳的原料气体接触而将所

述二氧化碳还原，而制造包含作为所述碳有价值物质的一氧化碳的生成气体。

[0038] (17)在本发明的还原剂中，所述还原剂优选通过与包含氢的还原气体接触而被还原。

[0039] (18)在本发明的还原剂中，优选与所述还原剂接触的所述氢的量相对于所述还原剂1g为0.01～50mmol。

[0040] (19)在本发明的还原剂中，优选与所述还原剂接触的所述氢的量相对于所述还原剂1g为1～50mmol。

[0041] (20)在本发明的还原剂中，优选与所述还原剂接触的所述二氧化碳的量相对于所述还原剂1g为0.01～50mmol。

[0042] (21)在本发明的还原剂中，优选与所述还原剂接触的所述二氧化碳的量相对于所述还原剂1g为1～50mmol。

[0043] (22)本发明的还原剂优选用于所述二氧化碳的还原反应和所述还原剂的还原反应各自的反应工序。

[0044] (23)本发明的气体的制造方法中，通过使本发明的还原剂与包含二氧化碳的原料气体接触，而将所述二氧化碳还原，制造包含一氧化碳的生成气体。

[0045] 发明效果

[0046] 根据本发明，能够在实现二氧化碳的充分削减的同时，由二氧化碳高效地生成碳有价值物质。此外，本发明的还原剂例如可用于化学链法。

附图说明

[0047] 图1是示意性地表示钙钛矿型的晶体结构的图。

具体实施方式

[0048] 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。

[0049] [还原剂]

[0050] 本发明的还原剂在通过与包含二氧化碳的原料气体接触而将二氧化碳还原来制造包含一氧化碳(碳有价值物质)的生成气体时使用(即，在本发明的气体的制造方法中使用)。此外，通过使被氧化了的还原剂与还原气体接触，能够将还原剂还原(再生)。

[0051] 此时，优选通过使原料气体和还原气体交替地通过填充有本发明的还原剂的反应管(反应容器)内，来进行基于还原剂的二氧化碳向一氧化碳的转换和利用还原气体的氧化状态的还原剂的再生。

[0052] 本发明的还原剂包含具备氧离子传导性的氧运载体。

[0053] 此处，氧运载体是指能够产生可逆性的氧缺失的化合物，其自身由于还原而缺失氧元素，但在氧元素缺失的状态(还原状态)下与二氧化碳接触时，显示从二氧化碳夺取氧元素而进行还原的作用的化合物。

[0054] 本发明中的氧运载体具有由组成式：ABO_x(x表示2～4的实数)表示的钙钛矿型的晶体结构(参照图1)。组成式：ABO_x只要是钙钛矿型的晶体结构即可，x在2～4的范围内可取任意的实数。

[0055] 此处，钙钛矿型的晶体结构是指如下结构体：由组成式ABO_x表示的结构中B位元素

存在于晶体结构中以6个氧元素为顶点的八面体结构的内部，在排列有多个该八面体的间隙中存在A位元素。以该氧元素6个为顶点构成的八面体结构可以是正八面体，也可以不是正八面体，并且作为晶体结构整体可以具有各向同性，也可以具有各向异性。

[0056] 更具体而言，钙钛矿型的晶体结构可以采用立方晶系(Cubic)、菱面体晶系(Rhombohedral)、正方晶系(Tetragonal)、斜方晶系(Orthorhombic)等晶系。需要说明的是，根据晶体结构中所含的氧元素的数量，在所述八面体结构的至少1个顶点可以不存在氧元素。此外，也可以存在不属于八面体结构的顶点的氧元素。

[0057] 钙钛矿型的晶体结构中的金属组成、晶体结构，例如可以通过能量色散型X射线光谱法(EDX法)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP法)、荧光X射线分析法(XRF法)、X射线光电子能谱法(XPS法)、X射线衍射法(XRD)等发射光谱分析法来测定。作为所述方法，优选ICP法、XRD法、扫描型电子显微镜-能量色散型X射线光谱法(SEM-EDX法)和透射型电子显微镜-能量色散型X射线光谱法(TEM-EDX法)等，可以通过该至少1种方法确定钙钛矿型的还原剂。更优选组合使用上述分析方法，可以将得到的解析结果复合来分析或确定本发明的还原剂。

[0058] 本发明中的氧运载体在钙钛矿型的晶体结构中，A位元素包含属于周期表第一族～第三族的金属元素中的至少1种，B位元素包含与A位元素不同的至少1种金属元素。

[0059] 本发明人等着眼于构成该钙钛矿型的晶体结构的A位元素和B位元素的电负性，反复进行了深入研究。需要说明的是，在本说明书中，电负性是指鲍林电负性。

[0060] 此外，在各位元素由2种以上的金属元素构成的情况下，各位元素的电负性设为构成其的金属元素的电负性×该金属元素在各位元素中所占的摩尔比的和(加权平均)。

[0061] 具体而言，A位元素的金属元素组成为$A1_{x1}A2_{x2}\cdots An_{xn}$(n为自然数，xn表示摩尔比，x1+x2+...+xn＝1)，将An的电负性设为xn时，A位元素的电负性Ax为x1×x1+x2×x2+...+xn×xn。

[0062] 此外，B位元素的电负性Bx也与A位元素的电负性Ax相同。

[0063] 根据本发明人等的研究，推定A位元素的电负性Ax有助于氧元素(氧离子)相对于氧运载体(钙钛矿型的晶体结构)的出入容易度，B位元素的电负性Bx有助于提高相对于氧运载体的二氧化碳的吸附性和二氧化碳的活性。

[0064] 并且，在本发明中，A位元素的电负性Ax与B位元素的电负性Bx以及使二氧化碳与还原剂接触的温度T(K)设定为满足Ax<Bx且$10^4\times[(Bx-Ax)/T]<8.31$的关系。

[0065] 在本发明中，优选将A位元素的电负性Ax和B位元素的电负性Bx设定为还满足Ax<Bx且Bx-Ax为0.90以下的关系。

[0066] 在钙钛矿型的晶体结构中，A位元素和B位元素可以接近地存在。特别是在本发明中，A位元素的电负性Ax与B位元素的电负性Bx不会过度背离。因此，在A位元素与B位元素之间，容易顺畅地传递氧元素。其结果，即使在少量的还原气体的情况下，也能够从氧化状态的氧运载体中抽出氧元素，稳定地进行其再生。

[0067] 这样，通过减少还原气体的使用量，能够降低生成还原气体时的能量的消耗量，进而能够削减在得到能量时产生的二氧化碳，因此二氧化碳的削减效果高。

[0068] 此外，以往在预测具有钙钛矿型的晶体结构的还原剂的性能时，需要利用VASP等专用软件对所制造的每个还原剂(氧运载体)计算其氧缺失生成能量。氧缺失生成能量是用

于预测氧扩散的、氧运载体的性能预测的重要参数。另一方面，若添加金属种类增加，成为复杂的组成式，则离子配置自由度、缺失生成位置等原子、晶格水平的局部环境中的多样性无限地增加，因此其计算花费庞大的过程和时间。

[0069] 与之相对，在本发明中，在具有钙钛矿型的晶体结构的氧运载体中，通过A位元素和B位元素各自的种类选择、A位元素的电负性Ax与B位元素的电负性Bx的关系、Ax、Bx与使还原剂接触的温度的关系等的设定，能够在某种程度上预测还原剂的性能。因此，能够省略专用软件中的氧缺失生成能量的计算，极其简便。

[0070] $10^4\times[(Bx-Ax)/T]$小于8.31即可，优选为8.07以下，更优选为7.47以下。此外，所述$10^4\times[(Bx-Ax)/T]$优选为3.50以上。

[0071] 通过将$10^4\times[(Bx-Ax)/T]$设定为所述范围，能够在各温度区域中适当地发挥氧运载体所具有的氧元素的吸收和释放能力、二氧化碳的吸附性和活化能力，能够进行二氧化碳向碳有价值物质的高效转换。此外，钙钛矿型的晶体结构容易稳定化。

[0072] Bx-Ax为0.90以下即可，优选为0.75以下，更优选为0.65以下，进一步优选为0.55以下。Bx-Ax优选为0.3以上，更优选为0.35以上，进一步优选为0.4以上。通过将Bx-Ax设定为所述范围，能够进一步提高所述效果。此外，钙钛矿型的晶体结构容易稳定化。

[0073] 此外，具备钙钛矿型的晶体结构的氧运载体不易吸附杂质，能够长时间维持从二氧化碳夺取氧元素的能力。其结果，能够提高基于还原剂的从二氧化碳向一氧化碳的转换效率，另一方面，能够提高基于包含氢的还原气体的还原效率。

[0074] A位元素的电负性Ax优选为0.93～1.3，更优选为1～1.2，进一步优选为1.025～1.15，更进一步优选为1.05～1.1。由此，氧元素相对于氧运载体的出入变得更顺畅。

[0075] A位元素只要包含属于周期表第一族～第三族的金属元素中的至少1种即可，优选包含镧(La;1.1)、钙(Ca;1.00)、锶(Sr;0.95)、钡(Ba;0.89)、钕(Nd;1.14)、钐(Sm;1.17)、钆(Gd;1.2)和镨(Pr;1.13)中的至少1种。需要说明的是，元素符号之后的数字表示鲍林电负性。在A位元素包含这些金属元素的情况下，氧元素相对于氧运载体的出入更顺畅。

[0076] 此外，A位元素优选包含电负性大于1的第一金属元素和电负性为1以下的第二金属元素。通过在该组合中使A位元素包含2种以上的金属元素，容易调节氧元素相对于氧运载体的出入程度。

[0077] 第一金属元素相对于A位元素中所含的第二金属元素的摩尔比优选为2.5以下，更优选为1.5以下，进一步优选为1.2以下。此时，容易将A位元素的电负性Ax调节为所述范围。

[0078] 作为第一金属元素，可举出属于镧类元素和锕类元素的金属元素，优选属于镧类元素的金属元素，优选镧、钐、钕和钆中的至少1种，更优选钕、镧。

[0079] 另一方面，作为第二金属元素，可举出属于碱金属和碱土金属的金属元素，优选锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶和钡中的至少1种，更优选锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙和锶中的至少1种。

[0080] 通过选择这些金属元素，使得A位元素与B位元素更高度地相互作用，在它们之间更顺畅地传递氧元素。

[0081] 另一方面，B位元素的电负性Bx优选为1.40～1.88，更优选为1.50～1.85，进一步优选为1.55～1.75。由此，能够进一步提高相对于氧运载体的二氧化碳的吸附性和二氧化碳的活性。

[0082] B位元素只要包含与A位元素不同的至少1种金属元素即可，优选包含镁(Mg；1.31)、钪(Sc；1.36)、铬(Cr；1.66)、锰(Mn；1.55)、铁(Fe；1.83)、钴(Co；1.88)、镍(Ni；1.91)、钨(W；2.36)、钯(Pd；2.20)、铝(Al；1.61)、铟(In；1.78)、铜(Cu；1.90)和镓(Ga；1.81)中的至少1种，优选包含镁(Mg)、钪(Sc)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和镓(Ga)中的至少1种。需要说明的是，元素符号之后的数字表示鲍林电负性。在B位元素包含这些金属元素的情况下，能够进一步提高相对于氧运载体的二氧化碳的吸附性和二氧化碳的还原活性，能够提高基于包含氢的还原气体的还原效率。

[0083] B位元素优选包含电负性为1.83以下的至少1种金属元素，更优选包含1.81以下的至少1种金属元素，进一步优选包含1.7以下的至少1种金属元素，更进一步优选包含1.6以下的至少1种金属元素。此时，容易将B位元素的电负性Bx调节为所述范围。

[0084] 作为该金属元素，可举出镁、钪、铬、锰、镓，优选镁、钪、铬和锰中的至少1种，更优选锰。通过选择这些金属元素，使得A位元素与B位元素更高度地相互作用，在它们之间更顺畅地传递氧元素。

[0085] 需要说明的是，在B位元素包含2种以上金属元素的情况下，作为其组合，优选铁与锰的组合、锰与镁的组合、锰与钴的组合等。

[0086] 相对于还原剂100质量份，氧运载体的量优选超过90质量份，更优选为95质量份以上，也可以为100质量份。通过将还原剂中包含的氧运载体的量设为所述范围，能够维持二氧化碳的充分的削减效果，并且促进基于还原剂的二氧化碳向一氧化碳的转换，即能够进一步提高转换效率，并且能够提高基于包含氢的还原气体的还原效率。

[0087] 作为还原剂的整体不由氧运载体构成的方式，可举出用粘合剂(载体)将氧运载体的微粒进行了结合的方式。粘合剂只要不易根据原料气体、反应条件等发生改性即可，没有特别限定。

[0088] 作为粘合剂的具体例，例如可举出碳材料(石墨、石墨烯等)、沸石、蒙脱石、SiO_2、ZrO_2、TiO_2、V_2O_5、MgO、Al_2O_3或包含它们的复合氧化物等。

[0089] 还原剂的填充密度优选为4g/mL以下，更优选为0.5～3g/mL，进一步优选为1～2.5g/mL。若该填充密度过低，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，基于还原剂的二氧化碳向一氧化碳的转换效率、基于还原气体的氧化状态的还原剂的再生效率容易降低。另一方面，若该填充密度过高，则气体的通过速度变得过慢，反应难以进行，或者制造生成气体需要较长时间。

[0090] 还原剂的细孔容积优选为0.1cm^3/g以上，更优选为1～30cm^3/g，进一步优选为5～20cm^3/g。若该细孔容积过小，则原料气体和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，基于还原剂的二氧化碳向一氧化碳的转换效率、基于还原气体的氧化状态的还原剂的再生效率容易降低。另一方面，即使增大至超过该细孔容积的上限值，也无法期待效果进一步的增大，根据还原剂的种类而表现出机械强度降低的倾向。

[0091] 作为还原剂的形状，没有特别限定，例如优选粒状。若为粒状，则容易将还原剂的填充密度调节为所述范围。

[0092] 此处，粒状是指包含粉末状、粒子状、块状、颗粒状等的概念，其形态也可以是球状、板状、多边形、破碎状、柱状、针状、鳞片状等中的任一种。

[0093] 还原剂的平均粒径优选为1μm～5mm，更优选为10μm～1mm，进一步优选为20μm～0.5mm。如果是具有该平均粒径的还原剂，则其填充密度容易成为所述范围。

[0094] 需要说明的是，本说明书中，平均粒径是指用电子显微镜观察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2点间的距离中最大的长度。需要说明的是，在还原剂为柱状的情况下，将其端面的轮廓线上的两点间的距离中最大的长度设为“粒径。”此外，平均粒径例如为块状等，在一次粒子发生了凝聚的情况下，是指二次粒子的平均粒径。

[0095] 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比表面积在所述范围内，容易提高基于还原剂的二氧化碳向一氧化碳的转换效率。

[0096] 此外，在本发明中，能够充分增大氧运载体(钙钛矿型的晶体结构)的晶格缺失的应变，因此能够在低温(400℃左右)～高温(1000℃左右)的宽范围内将还原剂的氧容量维持在较高的状态。即，本发明的还原剂能够在宽温度范围内将二氧化碳高效地转换为一氧化碳，能够通过含氢的还原气体高效地进行还原。

[0097] 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为所述范围，则意味着即使在实际运转时的温度(650℃以上)下氧容量也足够高，可以说是二氧化碳向一氧化碳的转换效率极高的还原剂。

[0098] [还原剂的制造方法]

[0099] 接着，对还原剂的制造方法进行说明。

[0100] 作为还原剂的制造方法，没有特别限定，例如可举出溶胶-凝胶法、共沉淀法、固相法、水热合成法等。

[0101] 作为一个实例，还原剂例如可以如下制造。首先，将构成还原剂的金属元素的盐溶解于水而制备水溶液。接着，将该水溶液凝胶化后，进行干燥和烧制。即，本发明的还原剂能够通过所谓的溶胶-凝胶法容易且可靠地制造。

[0102] 需要说明的是，水溶液的制备可以使用例如用柠檬酸、乙酸、苹果酸、酒石酸、盐酸、硝酸或它们的混合物等调节为酸性的酸性水。

[0103] 作为金属元素的盐，例如可举出硝酸盐、硫酸盐、氯化物、氢氧化物、碳酸盐或它们的复合物等，其中优选硝酸盐。此外，金属元素的盐可以根据需要使用水合物。

[0104] 凝胶的干燥可以优选以20～200℃，更优选以50～150℃的温度，优选以0.5～20小时，更优选以1～15小时的时间进行。通过这样进行干燥，能够使凝胶均匀地干燥。

[0105] 凝胶的烧制可以优选以300～1200℃，更优选以700～1000℃的温度，优选以1～24小时，更优选以1.5～20小时的时间进行。凝胶通过烧制优选成为氧化物，通过所述烧制条件下的烧制能够容易地转换成还原剂。此外，若在所述烧制条件下进行烧制，则也能够防止还原剂的过度的粒子生长。

[0106] 可以以升温速度1～20℃/分钟，优选以升温速度2～10℃/分钟进行升温直至达到所述烧制温度。由此，能够促进还原剂的粒子的生长，并且能够避免结晶(粒子)的破裂。

[0107] [还原剂的使用方法]

[0108] 如上所述，本发明的还原剂例如可以通过化学链法来利用。此外，如上所述，本发明的还原剂可以用于还原二氧化碳的用途。

[0109] 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与还原剂的还原反应之间循环的方式使用。此外，在还原剂的还原反应中，使用其他还原剂(还原气体)。

[0110] 此外，本发明的还原剂优选用于所谓的逆水煤气变换反应。逆水煤气变换反应是指由二氧化碳和氢生成一氧化碳和水的反应。逆水煤气变换反应在应用化学链法的情况下，分为还原剂的还原反应(第一工艺)和二氧化碳的还原反应(第二工艺)进行，还原剂的还原反应成为下述式(A)所示的反应，二氧化碳的还原反应成为下述式(B)所示的反应。

[0111] H_2(气体)+$A_aB_bO_x$(固体)→H_2O(气体)+$A_aB_bO_{x-n}$(固体) (A)

[0112] CO_2(气体)+$A_aB_bO_{x-n}$(固体)→CO(气体)+$A_aB_bO_x$ (B)

[0113] 需要说明的是，式(A)和(B)中，n通常为小于3的值，优选为0.02～1.5，更优选为0.1～1.2，进一步优选为0.15～1.0。如果为所述范围，则能够良好地维持氧运载体的钙钛矿型的晶体结构，并且提高还原剂的氢利用率。

[0114] 即，在还原剂的还原反应中，作为还原气体的一种的氢被氧化而生成水。此外，在二氧化碳的还原反应中，二氧化碳被还原而生成一氧化碳。

[0115] 还原剂的还原反应中的反应温度只要是能够进行还原反应的温度即可，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，能够进行高效的还原剂的还原反应。

[0116] 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800℃以下。通过将反应温度的上限设定为所述范围，能够实现经济性的提高。

[0117] 此外，在还原剂的还原反应时，与氧化状态的还原剂接触的氢的量相对于还原剂1g优选为0.01～50mmol。所述氢的量相对于还原剂1g优选为0.1mmol以上，更优选为1mmol以上。所述氢的量相对于还原剂1g优选为35mm ol以下，更优选为20mmol以下。所述氢的量也优选相对于还原剂1g为1mm ol～50mmol。

[0118] 就本发明的还原剂而言，由于如上所述的理由，氧原子的出入顺畅地进行，因此氢利用率高。因此，本发明的还原剂以少量的氢被充分还原(再生)。因此，也有助于减少氢的生成所需的能量，进而有助于削减在得到能量时产生的二氧化碳。

[0119] 本发明的还原剂的具体的氢利用率，在相对于还原剂1g接触5.2mmol的氢时，与具有$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$所示的钙钛矿型的晶体结构的还原剂(氧运载体)的氢利用率相比，优选为1.05倍以上，更优选为2倍以上，进一步优选为3倍以上，特别优选为4倍以上，最优选为5倍以上。氢利用率的上限通常为18倍以下。

[0120] 需要说明的是，氢利用率(%)是将生成的一氧化碳的量(摩尔数)相对于与还原剂1g接触的氢投入量(摩尔数)的比例以100分率表示的值。

[0121] 此外，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，能够进行高效的二氧化碳的还原反应。

[0122] 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800℃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的温度。此外，通过将反应温度的上限设定为所述范围，不仅废热利用变得容易，并且能够实现经济性的进一步提高。

[0123] 此外，在二氧化碳的还原反应时，与还原剂接触的二氧化碳的量相对于还原剂1g

优选为0.01～50mmol。所述二氧化碳的量相对于还原剂1g优选为0.1mmol以上，更优选为1mmol以上。所述二氧化碳的量相对于还原剂1g优选为30mmol以下，更优选为20mmol以下。根据如上所述的理由，本发明的还原剂容易吸附二氧化碳，并且氧原子的出入顺畅。因此，本发明的还原剂的二氧化碳向一氧化碳的转换效率高(即，一氧化碳的生成量多)，从该观点出发，也有助于二氧化碳的削减。另一方面，由于利用包含氢的还原气体高效地进行还原反应，因此能够利用较少的氢量使还原剂再生。

[0124] 本发明的还原剂的具体的一氧化碳的生成量，当相对于还原剂1g接触5.2mmol的二氧化碳时，与具有$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$所示的钙钛矿型的晶体结构的还原剂(氧运载体)的一氧化碳的生成量相比，优选为1.05倍以上，更优选为2倍以上，进一步优选为3倍以上，特别优选为4倍以上，最优选为5倍以上。一氧化碳的生成量的上限通常为18倍以下。

[0125] 本发明的还原剂中的所述一氧化碳的生成量相对于还原剂1g优选为0.95～3.75mmol左右。

[0126] 需要说明的是，本发明中，通过二氧化碳的还原反应而得到的还原物(碳有价值物质)可以为一氧化碳以外的物质，具体而言，可举出甲烷。通过所述二氧化碳的还原反应而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换为有机物质等。作为微生物发酵，可举出厌氧性发酵。作为得到的有机物质，可举出甲醇、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。

[0127] 此外，一氧化碳等还原物也可以通过金属氧化物等转换为以往通过石油化学合成的包含烃、醇的C1～C20的化合物。作为得到的具体的化合物，可举出甲烷、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。

[0128] [还原剂的特性]

[0129] 本发明的还原剂优选具有如下特性。

[0130] 即，在流路内配置有压力计的内径8mm的不锈钢制造的反应管内，以40cm的高度填充还原剂，使浓度100体积％的氮气以30mL/分钟通过时，10分钟内的压力上升优选为0.03MPaG以下，更优选为0.01MPaG以下。

[0131] 表现出该特性的还原剂能够判断为填充密度和细孔容积满足所述范围，能够充分提高二氧化碳向一氧化碳的转换效率。

[0132] 以上，对本发明的还原剂和气体的制造方法进行了说明，但本发明并不限定于这些。

[0133] 例如，本发明的还原剂和气体的制造方法也可以相对于所述实施方式具有其他任意的追加的构成，也可以置换为发挥同样的功能的任意的构成，也可以省略一部分的构成。

[0134] 实施例

[0135] 以下，举出实施例及比较例，对本发明进行更具体的说明，但本发明并不限定于这些实施例。

[0136] (实施例1)

[0137] 1.还原剂的制造

[0138] 首先，作为还原剂的前体，分别称量给定量的硝酸镧六水合物(富士胶片和光纯药工业株式会社制，纯度:99.9％)、硝酸镁六水合物(富士胶片和光纯药工业株式会社制，纯度:99.9％)、硝酸铁(III)九水合物(富士胶片和光纯药工业株式会社制，纯度:99.9％)。

[0139] 接着,称量4.32g的柠檬酸(富士胶片和光纯药工业株式会社制,纯度:99.5%),溶解于60mL的去离子水中,得到柠檬酸水溶液。然后,将所述前体(硝酸金属盐)一边搅拌一边在室温下添加到柠檬酸水溶液中,制备前体水溶液。需要说明的是,将前体水溶液中的La:Mg:Fe(摩尔比)设为0.3:0.7:1。

[0140] 经过30分钟后,在前体水溶液中添加2.09g的乙二醇(富士胶片和光纯药工业株式会社制,纯度:99.5%),使温度上升至80℃。

[0141] 一边连续搅拌,一边维持80℃的温度,直至形成粘性的凝胶。然后,使凝胶向干燥炉移动。

[0142] 凝胶的干燥在120℃下进行5小时。

[0143] 将生成的有机和无机化合物的溶胀而成的块状物粉碎,以8℃/min的速度从室温升温至450℃后,在450℃下烧制4小时。然后,进一步以8℃/min的速度升温至950℃后,在950℃下烧制8小时。

[0144] 最后,将烧制后的块状物进行机械粉碎,得到目标还原剂。需要说明的是,还原剂为粒状。

[0145] 2.还原剂的确定

[0146] 氧运载体(金属氧化物)中的金属组成使用AMETEK公司制造的SPECTR O ARCOS,通过利用氩气的ICP发射光谱分析法进行分析、确定。

[0147] 测定溶液通过以下的方法制备。使还原剂50～100mg溶解于1%硝酸或1%氢氟酸100mL中,将所得的溶液进一步稀释至10倍。

[0148] 分析所述测定溶液的结果,氧运载体中的La:Mg:Fe(摩尔比)为0.3:0.7:1。

[0149] 此外,结晶学数据通过使用了RINT-TTRIII装置(CuKα放射线、50kV、300mA)的X射线衍射(XRD)来收集。

[0150] 其结果,包含La、Mg和Fe的氧运载体(金属氧化物)具有钙钛矿型的晶体结构,La:Mg:Fe(摩尔比)与利用ICP发射光谱分析法得到的比例同样为0.3:0.7:1。此外,其含量相对于还原剂100质量份大致为100质量份。

[0151] (实施例2～实施例54和比较例1～12)

[0152] 除了将构成还原剂(氧运载体)的金属元素的种类及量比变更为表1～表3以外,与实施例1同样地制造及确定还原剂。此处,在实施例51中,将实施例1中生成的有机及无机化合物的溶胀而成的块状物粉碎,以8℃/min的速度从室温升温至450℃后,在450℃下烧制4小时,然后,进一步以8℃/min的速度升温至750℃后,在750℃下烧制8小时,除此以外,与实施例1同样地制造及确定还原剂。

[0153] 需要说明的是,各还原剂为粒状。此外,各氧运载体(金属氧化物)具有钙钛矿型的晶体结构,其含量相对于还原剂100质量份大致为100质量份。

[0154] 3.还原剂的特性评价

[0155] 使用具备微型反应器和与微型反应器直接连接的气相色谱质谱仪(GC/MS)的迅速催化剂评价系统(Frontier Laboratories株式会社制,“Singleμ-Reactor Rx-3050SR”),按照以下的步骤评价还原剂的特性。

[0156] 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,一边以20mL/min的流量流通氦气,一边以40℃/min的升温速度升温,加热20分钟。

[0157] 接着，为了氧运载体的活化，以流量5mL/min流通氢气(还原气体)20分钟，实施氧运载体的还原反应(第一工艺)，将氧运载体还原。此时，从排出口排出的气体中包含水蒸气。

[0158] 然后，为了进行气体交换，以流量5mL/min流通氦气10分钟后，以流量5mL/min流通二氧化碳气体20分钟，实施二氧化碳的还原反应(第二工艺)，将二氧化碳气体(原料气体)还原。此时，从排出口排出的生成气体中包含一氧化碳。

[0159] 接着，为了评价还原剂的特性，在微型反应器中，以流量5mL/min或15mL/min流通氢气(还原气体)5分钟，实施还原剂的还原反应(第一工艺)，将还原剂还原。因此，氢投入量相对于每1g还原剂为5.2mmol或约15mmol。此时，从微型反应器的排出口排出的气体中包含水蒸气。

[0160] 然后，为了进行气体交换，以20mL/min的流量流通氦气10分钟后，以5mL/min的流量流通二氧化碳气体5分钟，实施二氧化碳的还原反应(第二工艺)，将二氧化碳气体(原料气体)还原。因此，二氧化碳投入量相对于每1g还原剂为5.2mmol。此时，从反应器的排出口排出的生成气体中包含一氧化碳。

[0161] 然后，为了进行气体交换，以20mL/min的流量流通氦气10分钟。

[0162] 需要说明的是，本试验中，在流通任意气体时，均将微型反应器的温度如表1～3所示那样维持在650℃(923.15K)、800℃(1073.15K)或850℃(1123.15K)中的任一者，并且在大气压条件下进行。

[0163] 需要说明的是，实施例18和比较例13的氢投入量0.78mmol/g时的还原剂的特性评价通过以下的步骤进行评价。

[0164] 首先，在内径4mm、长度430mm的石英反应管内填充成型为长径3mm的圆柱状的还原剂0.514g。然后，一边以20mL/min的流量流通氦气，一边以40℃/min的升温速度升温，加热20分钟。

[0165] 接着，为了氧运载体的活化，以流量5mL/min流通氢气(还原气体)20分钟，实施氧运载体的还原反应(第一工艺)，将氧运载体还原。此时，从排出口排出的气体中包含水蒸气。

[0166] 然后，为了进行气体交换，以流量5mL/min流通氦气10分钟后，以流量5mL/min流通二氧化碳气体20分钟，实施二氧化碳的还原反应(第二工艺)，将二氧化碳气体(原料气体)还原。此时，从排出口排出的生成气体中包含一氧化碳。

[0167] 接着，为了评价还原剂的特性，在微型反应器中以流量3mL/min流通氢气(还原气体)3分钟，实施还原剂的还原反应(第一工艺)，将还原剂还原。因此，氢投入量相对于每1g还原剂为0.78mmol。此时，从微型反应器的排出口排出的气体中包含水蒸气。

[0168] 然后，为了进行气体交换，以20mL/min的流量流通氦气10分钟后，以3mL/min的流量流通二氧化碳气体3分钟，实施二氧化碳的还原反应(第二工艺)，将二氧化碳气体(原料气体)还原。因此，二氧化碳投入量相对于每1g还原剂为0.78mmol。此时，从反应器的排出口排出的生成气体中包含一氧化碳。

[0169] 然后，为了进行气体交换，以20mL/min的流量流通氦气10分钟。

[0170] 需要说明的是，本试验中，在流通任意气体时，均将微型反应器的温度维持在850℃(1123.15K)，在大气压条件下进行。

[0171] 需要说明的是,气相色谱质谱仪中的测定条件如下所述。

[0172] 柱温:200℃

[0173] 注射温度:200℃

[0174] 检测器温度:250℃

[0175] 柱:EGA管(L:2.5m,φ(内径):0.15mm,t:0mm)

[0176] 柱流量:1.00mL/min

[0177] 分流比:250

[0178] 吹扫流量:3.0mL/min

[0179] 基于还原剂的氢利用率通过下式来计算。

[0180] 氢利用率(%)=一氧化碳生成量(mmol/还原剂1g)÷氢投入量(mmol/还原剂1g)×100

[0181] 将氢利用率示于以下的表1～表3。

[0182] 需要说明的是,在表1～表3中,各实施例1～54、比较例2～12的还原剂的氢利用率表示为将比较例1的还原剂的氢利用率设为“1”时的相对值。

[0183] 其中,相对于还原剂的氢投入量为每1g为0.78mmol时的氢利用率表示为将比较例13的氢利用率设为“1”时的相对值。

[0184] 将这些结果示于以下的表1～表3。

[0185] [表1]

[0186]

	氧运载体									电负性		特性评价温度		相对氢利用率		
	金属元素的种类					金属元素的比例(投料比)				AX	BX	BX-AX	T[K]	$10^{-4}\times$ (BX-AX)/T	氢投入量 0.78mmol/g	氢投入量 5.2mmol/g	氢投入量 约15mmol/g
	A1	A2	A3	B1	B2	A1	A2	A3	B1	B2								
实施例1	La	Mg	—	Fe	—	0.3	0.7	—	1	—	1.247	1.83	0.583	1123.15	5.19	—	15.55	—
实施例2	La	Sr	—	Mn	—	0.7	0.3	—	1	—	1.055	1.55	0.495	923.15	5.36	—	7.90	4.31
实施例3	La	Mg	—	Fe	—	0.3	0.7	—	1	—	1.247	1.83	0.583	1073.15	5.43	—	12.44	—
实施例4	La	Sr	—	Mn	—	0.5	0.5	—	1	—	1.025	1.55	0.525	923.15	5.69	—	6.65	4.88
实施例5	La	Ca	—	Mn	Fe	0.5	0.5	—	0.8	0.2	1.05	1.606	0.556	923.15	6.02	—	10.33	7.12
实施例6	La	Ca	—	Mn	Fe	0.5	0.5	—	0.7	0.3	1.05	1.634	0.584	923.15	6.33	—	10.14	7.43
实施例7	La	Ca	—	Fe	Mn	0.5	0.5	—	0.5	0.5	1.05	1.69	0.64	923.15	6.93	—	10.38	7.67
实施例8	La	Sr	—	Co	Fe	0.6	0.4	—	0.2	0.8	1.04	1.84	0.8	1123.15	7.12	—	9.35	—
实施例9	La	Sr	—	Fe	Mn	0.5	0.5	—	0.5	0.5	1.025	1.69	0.665	923.15	7.20	—	6.83	5.17
实施例10	La	Ca	—	Co	Mn	0.5	0.5	—	0.5	0.5	1.05	1.715	0.665	923.15	7.20	—	3.32	—
实施例11	La	Sr	—	Fe	Al	0.3	0.7	—	0.9	0.1	0.995	1.808	0.813	1123.15	7.24	—	9.52	—
实施例12	La	Sr	Mg	Fe	—	0.2	0.7	0.1	1	—	1.016	1.83	0.814	1123.15	7.25	—	8.56	—
实施例13	La	Sr	—	Fe	Cr	0.3	0.7	—	0.9	0.1	0.995	1.813	0.818	1123.15	7.28	—	4.69	—
实施例14	La	Sr	—	Fe	In	0.3	0.7	—	0.7	0.3	0.995	1.815	0.82	1123.15	7.30	—	6.95	—
实施例15	Nd	Ba	—	Co	Fe	0.5	0.5	—	0.1	0.9	1.015	1.835	0.82	1123.15	7.301	—	10.87	—
实施例16	La	Cs	—	Fe	—	0.7	0.3	—	1	—	1.007	1.83	0.823	1123.15	7.33	—	17.44	—
实施例17	Nd	Sr	—	Fe	—	0.3	0.7	—	1	—	1.007	1.83	0.823	1123.15	7.33	—	8.68	—
实施例18	La	Sr	—	Fe	—	0.3	0.7	—	1	—	0.995	1.83	0.835	1123.15	7.43	5.66	8.36	—
实施例19	La	Ba	—	Co	Fe	0.7	0.3	—	0.1	0.9	1.037	1.835	0.798	1073.15	7.44	—	6.51	—
实施例20	La	Sr	—	Co	Mn	0.5	0.5	—	0.5	0.5	1.025	1.715	0.69	923.15	7.47	—	4.54	—
实施例21	La	Sr	—	Fe	Co	0.3	0.7	—	0.9	0.1	0.995	1.835	0.84	1123.15	7.479	—	10.79	—
实施例22	La	Sr	—	Fe	Cu	0.3	0.7	—	0.9	0.1	0.995	1.837	0.842	1123.15	7.50	—	3.60	—
实施例23	La	Sr	—	Fe	Ni	0.3	0.7	—	0.9	0.1	0.995	1.838	0.843	1123.15	7.51	—	7.60	—
实施例24	La	Na	Sr	Fe	—	0.25	0.05	0.7	1	—	0.9865	1.83	0.8435	1123.15	7.51	—	8.47	—
实施例25	La	K	Sr	Fe	—	0.25	0.05	0.7	1	—	0.981	1.83	0.849	1123.15	7.56	—	8.75	—

[0187] [表2]

[0188]

	氧运载体										电负性		特性评价温度	相对氢利用率		
	金属元素的种类					金属元素的比例(投料比)					AX	BX	BX-AX	T[K]	$10^4\times$(BX-AX)/T	氢投入量 0.78mmol/g	氢投入量 5.2mmol/g	氢投入量 约15mmol/g
	A1	A2	A3	B1	B2	A1	A2	A3	B1	B2								
实施例26	La	Rb	Sr	Fe	—	0.25	0.05	0.7	1	—	0.981	1.83	0.849	1123.15	7.56	—	8.04	—
实施例27	La	Cs	Sr	Fe	—	0.25	0.05	0.7	1	—	0.9795	1.83	0.8505	1123.15	7.57	—	7.39	—
实施例28	La	Li	Sr	Fe	—	0.15	0.15	0.7	1	—	0.977	1.83	0.853	1123.15	7.59	—	5.13	—
实施例29	La	Cs	—	Fe	—	0.7	0.3	—	1	—	1.007	1.83	0.823	1073.15	7.67	—	16.16	—
实施例30	Nd	Sr	—	Fe	Ni	0.3	0.7	—	0.9	0.1	1.007	1.838	0.831	1073.15	7.74	—	7.38	—
实施例31	La	Sr	—	Fe	Ga	0.3	0.7	—	0.9	0.1	0.995	1.828	0.833	1073.15	7.76	—	7.16	—
实施例32	La	Sr	—	Fe	Pd	0.3	0.7	—	0.9	0.1	0.995	1.867	0.872	1123.15	7.76	—	5.80	—
实施例33	La	Sr	—	Fe	—	0.3	0.7	—	1	—	0.995	1.83	0.835	1073.15	7.78	—	7.41	—
实施例34	La	Ba	—	Fe	—	0.3	0.7	—	1	—	0.953	1.83	0.877	1123.15	7.81	—	7.81	—
实施例35	La	Sr	—	Fe	Co	0.3	0.7	—	0.9	0.1	0.995	1.835	0.84	1073.15	7.827	—	8.76	—
实施例36	Sr	Ba	—	Fe	—	0.7	0.3	—	1	—	0.932	1.83	0.898	1123.15	8.00	—	3.29	—
实施例37	La	—	—	Ga	Co	1	—	—	0.5	0.5	1.1	1.845	0.745	923.15	8.07	—	1.37	—
比较例1	La	Sr	—	Fe	—	0.75	0.25	—	1	—	1.0625	1.83	0.7675	923.15	8.31	—	1.00	1.00
比较例2	Sr	Ba	—	Fe	—	0.7	0.3	—	1	—	0.932	1.83	0.898	1073.15	8.37	—	0.81	—
比较例3	La	—	—	Cu	—	1	—	—	1	—	1.1	1.9	0.8	923.15	8.67	—	0.44	0.57
比较例4	La	Sr	—	Co	—	0.5	0.5	—	1	—	1.025	1.88	0.855	923.15	9.26	—	0.39	0.18
比较例5	Sr	—	—	Sn	—	1	—	—	1	—	0.95	1.96	1.01	1073.15	9.41	—	0.76	—
比较例6	La	—	—	Pd	—	1	—	—	1	—	1.1	2.2	1.1	1123.15	9.79	—	0.09	—
比较例7	Sr	—	—	Co	—	1	—	—	1	—	0.95	1.88	0.93	923.15	10.07	—	0.13	—
比较例8	La	—	—	Pd	—	1	—	—	1	—	1.1	2.2	1.1	1073.15	10.25	—	0.22	—
比较例9	Sr	—	—	Cu	—	1	—	—	1	—	0.95	1.9	0.95	923.15	10.29	—	0.43	0.16
比较例10	La	—	—	Rh	—	1	—	—	1	—	1.1	2.28	1.18	1123.15	10.51	—	0.90	—
比较例11	Ba	—	—	Cu	—	1	—	—	1	—	0.89	1.9	1.01	923.15	10.94	—	0.24	0.14
比较例12	La	Sr	—	Mo	—	0.5	0.5	—	1	—	1.025	2.16	1.135	923.15	12.29	—	0.47	0.52
比较例13	La	Sr	—	Fe	—	0.75	0.25	—	1	—	1.0625	1.83	0.7675	1123.15	8.31	1.00	—	—

[0189] [表3]

[0190]

	氧运载体										电负性			特性评价温度		相对氢利用率		
	金属元素的种类					金属元素的比例(投料比)					Ax	Bx	Bx-Ax	T[K]	$10^4 \times (Bx-Ax)/T$	氢投入量 0.78mmol/g	氢投入量 5.2mmol/g	氢投入量 约15mmol/g
	A1	A2	A3	B1	B2	A1	A2	A3	B1	B2								
实施例38	La	Ca	—	Mn	—	0.5	0.5	—	1	—	1.05	1.55	0.5	923.15	5.42	—	5.38	3.02
实施例39	La	Ba	—	Mn	—	0.5	0.5	—	1	—	0.995	1.55	0.555	923.15	6.01	—	5.14	3.80
实施例40	La	—	—	Mn	Mg	1	—	—	0.8	0.2	1.1	1.502	0.402	923.15	4.35	—	4.92	4.09
实施例41	La	Ca	—	Mn	—	0.3	0.7	—	1	—	1.03	1.55	0.52	923.15	5.63	—	3.73	—
实施例42	La	Ca	—	Mn	—	0.7	0.3	—	1	—	1.07	1.55	0.48	923.15	5.20	—	3.30	—
实施例43	La	—	—	Mn	—	1	—	—	1	—	1.1	1.55	0.45	923.15	4.87	—	3.00	2.65
实施例44	La	Ca	—	Cr	—	0.5	0.5	—	1	—	1.05	1.66	0.61	923.15	6.61	—	2.96	1.77
实施例45	La	Sr	—	Mn	—	0.3	0.7	—	1	—	0.995	1.55	0.555	923.15	6.01	—	2.16	—
实施例46	La	Sm	—	Mn	—	0.5	0.5	—	1	—	1.135	1.55	0.415	923.15	4.50	—	1.46	1.53
实施例47	La	-	—	Mn	Sc	1	—	—	0.5	0.5	1.1	1.455	0.355	923.15	3.85	—	1.94	1.84
实施例48	La	-	—	Mn	Sc	1	—	—	0.8	0.2	1.1	1.512	0.412	923.15	4.46	—	2.26	2.17
实施例49	Ca	—	—	Mn	—	1	—	—	1	—	1	1.55	0.55	923.15	5.96	—	1.40	—
实施例50	La	—	—	Fe	Mn	1	—	—	0.5	0.5	1.1	1.69	0.59	923.15	6.39	—	1.30	1.50
实施例51	La	Sr	—	Mn	—	0.5	0.5	—	1	—	1.025	1.55	0.525	923.15	5.69	—	1.26	4.88
实施例52	La	—	—	Mn	W	1	—	—	0.8	0.2	1.1	1.712	0.612	923.15	6.63	—	1.26	1.18
实施例53	La	Pr	—	Mn	—	0.5	0.5	—	1	—	1.115	1.55	0.435	923.15	4.71	—	1.10	—
实施例54	La	Gd	—	Mn	—	0.5	0.5	—	1	—	1.15	1.55	0.4	923.15	4.33	—	1.06	1.02

[0191] 各实施例的还原剂的氢利用率高。此外,通过变更构成还原剂(氧运载体)的金属元素的种类、其比例,能够调节氢利用率。

[0192] 与之相对,各比较例的还原剂的氢利用率低。

[0193] 此外,氢利用率高的组成根据反应温度而不同,可通过$10^4\times[(Bx-Ax)/T]$的值来调节各反应温度下的氢利用率。

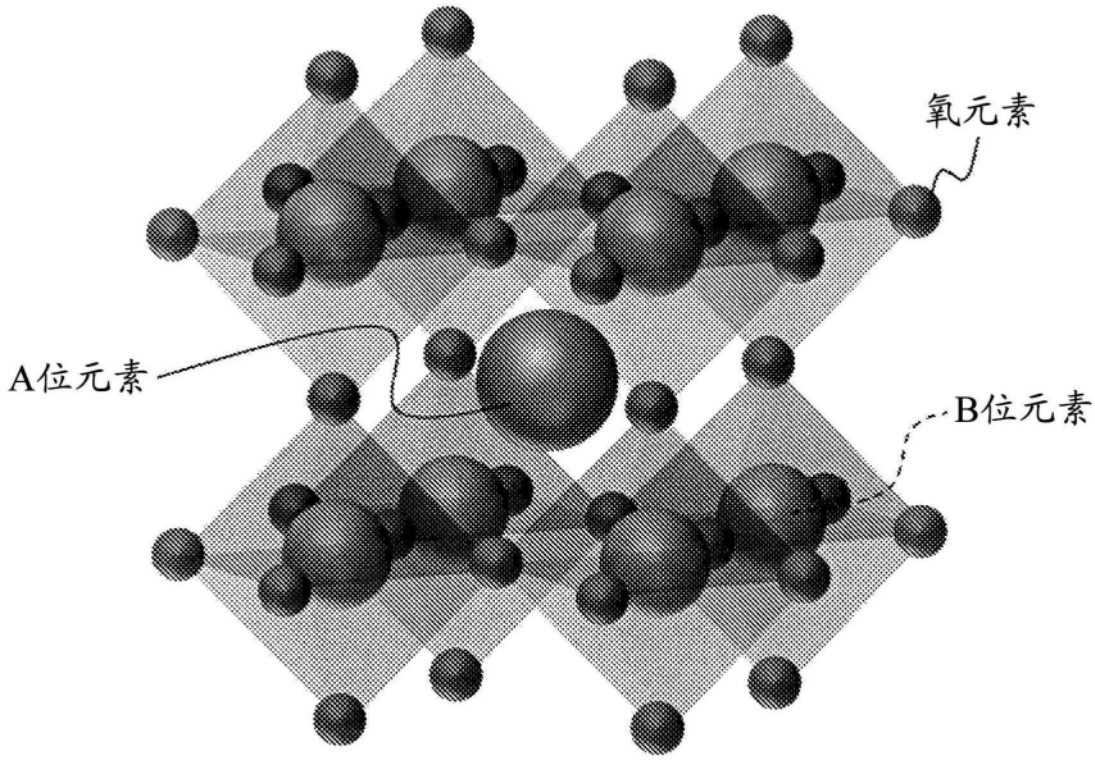


图1