(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年9月7日(07.09.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/167287 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/83 (2006.01) *C01F 17/32* (2020.01)
C01B 32/40 (2017.01) *C01G 49/00* (2006.01)
C01F 17/235 (2020.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/007870

(22) 国際出願日： 2023年3月2日(02.03.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-032781 2022年3月3日(03.03.2022) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 櫻井 理沙 (**SAKURAI, Risa**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 滝沢 昂嗣 (**TAKIZAWA, Koji**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 飯島 圭祐 (**IIJIMA, Keisuke**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＩＰＸ (**IPX PATENT PARTNERS**); 〒1070052 東京都港区赤坂八丁目５番３４号 ＴＯＤＡ ＢＵＩＬＤＩＮＧ青山５階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** REDUCING AGENT, AND GAS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称： 還元剤およびガスの製造方法

(57) **Abstract:** [Problem] To provide: a reducing agent for which the occurrence of a high conversion efficiency of carbon dioxide into a valuable carbon substance, most prominently carbon monoxide, may be assessed by a simple and convenient analytic procedure; and a gas production method that uses this reducing agent. [Solution] According to an embodiment of the present invention, there is provided a reducing agent that produces a valuable carbon substance by the catalytic reduction of carbon dioxide. This reducing agent contains cerium (Ce) and iron (Fe) and contains an oxygen carrier that exhibits oxygen ion conductivity. The following relationship is satisfied: the ratio of the chroma a^* to the brightness L^* of the oxygen carrier ($a^*/L^*_{\text{-oxygen carrier}}$) as provided by a colorimetric test is at least 0.01.

(57) 要約：【課題】簡便な分析手法により、二酸化炭素の一酸化炭素をはじめとする炭素有価物への変換効率が高いと判断される還元剤、およびかかる還元剤を使用したガスの製造方法を提供する。【解決手段】本発明の一態様によれば、接触により二酸化炭素を還元して炭素有価物を生成する還元剤が提供される。この還元剤は、セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）を含み、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有する。測色試験により得られた酸素キャリアの明度Ｌ*対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ$^*_{\text{－酸素キャリア}}$）が０．０１以上なる関係を満足する。

WO 2023/167287 A1

明　細　書

発明の名称 ： 還元剤およびガスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、還元剤およびガスの製造方法に関し、より詳しくは、例えば、ケミカルループ法に利用可能な還元剤、およびかかる還元剤を使用したガスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、温室効果ガスの一種である二酸化炭素は、その大気中の濃度が上昇を続けている。大気中の二酸化炭素の濃度の上昇は、地球温暖化を助長する。したがって、大気中に放出される二酸化炭素を回収することは重要であり、さらに回収した二酸化炭素を有価物質に変換して再利用できれば、炭素循環社会を実現することができる。

従来、二酸化炭素から一酸化炭素を製造する方法として、逆水性ガスシフト反応を利用した方法が知られている。しかしながら、この従来の逆水性ガスシフト反応は、生成物である一酸化炭素と水とが系内に共存するため、化学平衡の制約により二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が低くなるという点で問題があった。

[0003] そこで、上記問題を解決するため、ケミカルループ法を利用して二酸化炭素から一酸化炭素の変換（合成）が行われる。ここで言うケミカルループ法とは、上記逆水性ガスシフト反応を、水素による還元反応と、二酸化炭素からの一酸化炭素の生成反応との２つの反応に分割し、これらの反応を酸素キャリア（例えば、金属酸化物：MO_x）によって橋渡しさせるという方法である（下記式参照）。

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

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

なお、上記式中、MO_{x-1}は、金属酸化物の一部または全部が還元された状態を示す。

[0004] かかるケミカルルーピング法では、それぞれの反応時には、逆反応の基質である水および一酸化炭素が共存しないため、逆水性ガスシフト反応の化学平衡よりも高い二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率を得られる可能性がある。

このケミカルルーピング法において、反応を橋渡しする金属酸化物としては、酸素欠損が生じ易い酸化セリウムのような金属酸化物や、これらの混合物等が広く用いられている（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０２０／１７５４２６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記金属酸化物を単に混合するだけでは、二酸化炭素から一酸化炭素への変換効率を十分に高めることができないことが判明した。２種以上の金属酸化物を使用する場合、これらを十分に固溶させることが重要である。ところが、この固溶状態を確認するのには、複数の分析手法（ＸＲＤ、ラマン分光分析、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ等）を組み合わせて行わざるを得ず、分析に要する時間および費用が莫大になる。

本発明では上記事情に鑑み、簡便な分析手法により、二酸化炭素の一酸化炭素をはじめとする炭素有価物への変換効率が高いと判断される還元剤、およびかかる還元剤を使用したガスの製造方法を提供することとした。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様によれば、接触により二酸化炭素を還元して炭素有価物を生成する還元剤が提供される。この還元剤は、セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）を含み、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有する。測色試験により得られた酸素キャリアの明度Ｌ*対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）が０．０１以上なる関係を満足する。

[0008] かかる態様によれば、簡便な分析手法であっても、二酸化炭素の一酸化炭素をはじめとする炭素有価物への変換効率が高い還元剤を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の還元剤およびガスの製造方法について、好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

［還元剤］

本発明の還元剤は、二酸化炭素を含む原料ガスを還元剤と接触させることにより、二酸化炭素を還元して一酸化炭素（炭素有価物）を含む生成ガスを製造する際に使用される（すなわち、本発明のガスの製造方法に使用される）。また、二酸化炭素との接触により酸化された還元剤は、水素（還元物質）を含む還元ガスと接触させることにより還元（再生）され得る。

この際、好ましくは、本発明の還元剤を充填した反応管（反応容器）内に、原料ガスおよび還元ガスを交互に通過させることにより、還元剤による二酸化炭素の一酸化炭素への変換と、還元ガスによる酸化状態の還元剤の再生とが行われる。

[0010] 本発明の還元剤は、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有する。

ここで、酸素キャリアとは、可逆的な酸素欠損を生じ得る化合物であり、それ自体から還元により酸素元素が欠損するが、酸素元素が欠損した状態（還元状態）で、二酸化炭素と接触すると、二酸化炭素から酸素元素を奪い取って還元する作用を示す化合物のことを言う。

本発明における酸素キャリアは、セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）を含む化合物であり、好ましくは金属酸化物である。かかる酸素キャリアでは、ＣｅとＦｅとの相乗効果により、二酸化炭素からの一酸化炭素の生成が促進される。

[0011] 本発明では、測色試験により得られた酸素キャリアの明度Ｌ*に対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）が０．０１以上なる関係を満足する。なお、測色試験のタイミングは、還元剤をガスとの反応に使用する前、すなわち還元

剤の製造直後とされる。

測色試験に供する測色対象物の形態は、粉体であってもよく、粉体を造粒した成型体であってもよい。

なお、粉体の場合、粒子同士の間の隙間や粒子の表面の凹凸が少ない程、測色精度が高くなることから好ましい。

また、成型体は、例えば、打錠、転動造粒、押出成形等により製造することができる。ただし、測色装置の測色部の視野の大きさに応じて、成型体のサイズが設定される。例えば、測色視野が６ｍｍΦの場合、成型体のサイズは１０ｍｍΦ以上に設定される。

[0012] ここで、ＣＩＥ　Ｌ*ａ*ｂ*（ＣＩＥＬＡＢ）は、国際照明委員会（ＣＩＥ）が策定した色空間である。Ｌ*ａ*ｂ*色空間では、明度をＬ*で、色度をａ*およびｂ*で表すことができる。そして、Ｌ*は０以上１００以下の値をとり、Ｌ*＝０は黒、Ｌ*＝１００は白である。また、ａ*およびｂ*は、それぞれ－６０～６０の値をとり、ａ*＝－６０は緑、ａ*＝６０は赤であり、ｂ*＝－６０は青、ｂ*＝６０は黄色である。

本明細書において、測色試験は、ＪＩＳ　Ｚ　８７２２：２００９に準拠して行うことができる。なお、還元剤が酸素キャリア単体（単独）で構成される場合、還元剤に対して測色試験を行って得られた比（ａ*／Ｌ*）をそのまま比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）とすることができる。

[0013] また、還元剤が酸素キャリアを結合する結合剤（後に詳述する。）を含有する場合、上記比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）は、測色試験により得られた還元剤および結合剤のそれぞれの明度Ｌ*対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ*$_{-還元剤}$）および比（ａ*／Ｌ*$_{-結合剤}$）に基づいて、下記（１）式によって計算されることが好ましい。

（数１）

比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）＝［比（ａ*／Ｌ*$_{-還元剤}$）－比（ａ*／Ｌ*$_{-結合剤}$）×還元剤に対する結合剤の割合］／還元剤に対する酸素キャリアの割合

・・・（１）

この場合、酸素キャリアにおける比（ａ＊／Ｌ＊$_{-酸素キャリア}$）を比較的簡便かつ正確に測定することができる。

なお、還元剤および結合剤に対する測色試験の条件は、同一に設定することが好ましい。

[0014] 本発明のように、比（ａ＊／Ｌ＊$_{-酸素キャリア}$）が０．０１以上である場合、Ｌ＊が比較的小さな値をとり、ａ＊が正の値をとる。

Ｆｅは、酸素キャリア（酸化セリウム）の結晶内部に固溶しきれない場合（すなわち、非固溶状態の場合）、Fe_2O_3相として存在することになる。この場合、Fe_2O_3相は、そのサイズが大きくなるに従って、明色から暗色に変化するため、還元剤は、その全体としてFe_2O_3相を含んでいない場合と比較してＬ＊が小さく、かつａ＊も正の値を取り易くなることが、本発明者らの検討により判明した。

したがって、比（ａ＊／Ｌ＊$_{-酸素キャリア}$）が０．０１以上である場合、Ｆｅは、酸素キャリア（酸化セリウム）の結晶内部に十分に固溶していると判断することができる。このため、酸素キャリア内において、ＣｅとＦｅとが相互作用し易くなり、二酸化炭素から一酸化炭素への変換効率を向上させることができる。

[0015] 上記比（ａ＊／Ｌ＊$_{-酸素キャリア}$）は、０．０１以上であればよいが、０．１以上１．２以下であることが好ましく、０．３５以上１以下なる関係を満足することがより好ましく、０．４５以上１以下なる関係を満足することがさらに好ましく、０．４５以上０．７以下を満足することが特に好ましい。かかる関係を上記比（ａ＊／Ｌ＊$_{-酸素キャリア}$）が満足すれば、Ｆｅが酸素キャリアの結晶内部に必要かつ十分に固溶しており、ＣｅとＦｅとが相互作用がより高まっていると考えられる。その結果、ＣｅとＦｅとの相乗効果により、二酸化炭素からの一酸化炭素の生成がさらに促進される。

なお、測色試験により得られた還元剤の明度Ｌ＊は、１０以上９０以下であることがより好ましく、１０以上７０以下であることがより好ましく、２０以上５０以下であることがさらに好ましく、３０以上４５以下であることが

特に好ましい。このように明度Ｌ*が低過ぎない還元剤であれば、酸素キャリア（還元剤）内でのFe_2O_3相（非固溶相）の生成または増大が防止されていると考えられる。このため、非固溶相の焼結による還元剤の不安定化が好適に抑制される。

[0016] 酸素キャリアは、さらに、セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）以外の遷移元素を含むことが好ましい。酸素キャリアが追加の遷移元素を含むことにより、酸素キャリアに対する酸素元素の出入りがより円滑になされるようになる。

なお、酸素キャリアに含まれる金属元素の合計のモル量に対するセリウムのモル量の比（モル比）は、特に限定されないが、０．６以上であることが好ましく、０．６５以上であることがより好ましく、０．７以上であることがさらに好ましい。なお、モル比の上限は、通常、０．９８以下である。

また、酸素キャリアに含まれる金属元素の合計のモル量に対するセリウムおよび鉄のモル量の比（モル比）は、特に限定されないが、０．８以上であることが好ましく、０．８５以上であることがより好ましく、０．９以上であることがさらに好ましい。なお、遷移元素を含む場合、モル比の上限は、通常、０．９８以下である。

[0017] 遷移元素は、周期表の第４周期および第５周期に属する元素のうちの少なくとも１種であることが好ましい。かかる元素は、そのイオン半径がＣｅおよびＦｅのイオン半径と比較的近くなるため、酸素キャリアの結晶がイオン半径の差により不安定になるのを防止または抑制することができる。

遷移元素の具体例としては、スカンジウム（Ｓｃ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ニオブ（Ｎｂ）等が挙げられる。これらの遷移元素は、１種または２種以上を組み合わせて使用することができる。中でも、遷移元素としては、Ｍｎおよび／またはＺｒであることが好ましく、Ｚｒであることがより好ましい。これらの遷移元素を使用することにより、上記効果をより向上することができる。

[0018] 本発明の還元剤は、酸素キャリア単独で構成されてもよいが、酸素キャリアと酸素キャリアを結合する結合剤と含有して構成されてもよい。後者の態様としては、酸素キャリアの微粒子を結合剤（担体）で結合した態様が挙げられる。この場合、還元剤の形状保持性をより高めることができるとともに、還元剤の比表面積も調整し易くなる。

還元剤が結合剤を含有する場合、結合剤の割合は、還元剤１００質量部に対して９０質量部以下であることが好ましく、８０質量部以下であることがより好ましく、７０質量部以下であることがさらに好ましく、５０質量部以下であることが特に好ましい。還元剤に含まれる結合剤の量を上記範囲とすることにより、還元剤の高い形状保持性を維持しつつ、還元剤による二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率をより向上することができる。なお、還元剤に含まれる結合剤の割合は、ＩＣＰ質量分析法等により測定することができる。

[0019] このような結合剤を含有する還元剤は、酸素キャリアと結合剤とを、例えば乳鉢や混合機・混錬機を使用して混合することにより製造することができる。結合剤は、固体状（粉体状）であっても、液体状（ゾル状）であってもよい。後者の場合、後述するような焼成により固体状になる。例えば、結合剤がアルミナの場合、結合剤としてアルミナゾルを使用し、焼成後に固体状のアルミナになる。

押出成形（押出造粒）の場合には、上記還元剤は、酸素キャリアと結合剤とを混錬して得られたペーストを、ダイに通して押し出すことにより製造することができる。

転動造粒の場合には、上記還元剤は、酸素キャリアと結合剤とを混合機により混合した後、スプレー液（水）を吹きかけつつ造粒すること、または酸素キャリアに結合剤を含むスプレー液（水＋結合剤）を吹きかけつつ造粒することにより製造することができる。

打錠成型の場合には、上記還元剤は、酸素キャリアと結合剤とを混合機により混合した後、打錠を行うことにより製造することができる。

なお、酸素キャリアは、後述するようなゾルーゲル法、共沈法、固相法、水熱合成法等を使用して製造することができる。

[0020] 転動造粒や押出造粒のような湿式造粒の場合には、造粒により得られる造粒物を焼成することにより強度を向上させることができる。

造粒物の焼成は、好ましくは３００℃以上１２００℃以下、より好ましくは７００℃以上１０００℃以下での温度で、好ましくは１時間以上２４時間以下、より好ましくは１．５時間以上２０時間以下の時間で行うとよい。上記焼成条件で焼成すれば、還元剤の過度の粒子成長を防ぐこともできる。

また、上記焼成温度に到達するまでは、昇温速度１℃／分以上２０℃／分以下、好ましくは昇温速度２℃／分以上１０℃／分以下で昇温するとよい。これにより、還元剤の粒子の成長を促進させるとともに、結晶（粒子）の割れを回避することもできる。

[0021] 結合剤としては、原料ガスとの接触や反応条件等に応じて変性し難い化合物であればよく、特に限定されないが、例えば、酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物のような無機材料、炭素材料（グラファイト、グラフェン等）等が挙げられる。

中でも、結合剤としては、酸化物であることが好ましく、マグネシウム（Ｍｇ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、アルミニウム（Ａｌ）およびケイ素（Ｓｉ）のうちの少なくとも１種を含む酸化物であることがより好ましく、酸化アルミニウムであることがさらに好ましい。これらの酸化物は、熱に対する安定性が高く、かつ酸素キャリアの微粒子を安定的に結合し易いことから好ましい。

[0022] 還元剤の充填密度は、４ｇ／ｍＬ以下であることが好ましく、０．５ｇ／ｍＬ以上３ｇ／ｍＬ以下であることがより好ましく、１ｇ／ｍＬ以上２．５ｇ／ｍＬ以下であることがさらに好ましい。この充填密度が低過ぎると、ガスの通過速度が速くなり過ぎ、還元剤と原料ガスおよび還元ガスとが接触する時間が減少する。その結果、還元剤による二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率や、還元ガスによる酸化状態の還元剤の再生効率が低下し易い。一方

、この充填密度が高過ぎると、ガスの通過速度が遅くなり過ぎ、反応が進行し難くなったり、生成ガスを製造するのに長時間を要するようになったりする。

[0023] 還元剤の細孔容積は、０．１ｃｍ^3／ｇ以上であることが好ましく、１ｃｍ^3／ｇ以上３０ｃｍ^3／ｇ以下であることがより好ましく、５ｃｍ^3／ｇ以上２０ｃｍ^3／ｇ以下であることがさらに好ましい。この細孔容積が小さ過ぎると、原料ガスおよび還元ガスが還元剤の内部にまで入り難くなる。その結果、還元剤と原料ガスおよび還元ガスとの接触面積が減少し、還元剤による二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率や、還元ガスによる酸化状態の還元剤の再生効率が低下し易い。一方、この細孔容積の上限値を超えて大きくしても、それ以上の効果の増大が期待できず、還元剤の種類によっては機械的強度が低下する傾向を示す。

[0024] 還元剤の形状としては、特に限定されないが、例えば、粒状が好ましい。粒状であれば、還元剤の充填密度を上記範囲に調整し易い。

ここで、粒状とは、粉末状、粒子状、塊状、ペレット状等を含む概念であり、その形態も球状、板状、多角状、破砕状、柱状、針状、鱗片状等のいずれでもよい。

還元剤の平均粒径は、１μｍ以上５ｍｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以上１ｍｍ以下であることがより好ましく、２０μｍ以上０．５ｍｍ以下であることがさらに好ましい。かかる平均粒径を有する還元剤であれば、その充填密度を上記範囲に調整し易い。

[0025] なお、本明細書において、平均粒径とは、電子顕微鏡で観察される一視野中の任意の２００個の還元剤の粒径の平均値を意味する。この際、「粒径」とは、還元剤の輪郭線上の２点間の距離のうち最大の長さを意味する。なお、還元剤が柱状である場合、その端面の輪郭線上の２点間の距離のうち最大の長さを「粒径」とする。また、平均粒径は、例えば、塊状などであり、一次粒子が凝集している場合には、二次粒子の平均粒径を意味する。

還元剤のＢＥＴ比表面積は、１ｍ^2／ｇ以上５００ｍ^2／ｇ以下であること

が好ましく、３ｍ^2／ｇ以上４５０ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましく、５ｍ^2／ｇ以上４００ｍ^2／ｇ以下であることがさらに好ましい。ＢＥＴ比表面積が上記範囲内であることで、還元剤による二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率を向上させ易くなる。

[0026] また、本発明では、Ｆｅが酸素キャリア（酸化セリウム）に安定的に固溶されているため、低温（４００℃程度）～高温（８５０℃程度）の広い範囲において、還元剤の酸素容量を高い状態に維持することができる。すなわち、本発明の還元剤は、広い温度範囲で二酸化炭素を一酸化炭素へ効率よく変換することができ、水素を含む還元ガスによって効率的に還元されることができる。

還元剤の４００℃における酸素容量は、０．５～４０質量％であることが好ましく、１．５～３０質量％であることがより好ましい。還元剤の低温における酸素容量が上記範囲であれば、実稼働時の温度（６５０℃以上）においても酸素容量が十分に高いことを意味しており、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が極めて高い還元剤であると言える。

[0027] ［還元剤の製造方法］

次に、還元剤の製造方法について説明する。

還元剤の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、ゾルーゲル法、共沈法、固相法、水熱合成法等が挙げられる。

還元剤は、一例として、例えば、次のようにして製造することができる。まず、還元剤を構成する金属元素の塩（上記無機結合剤を使用する場合、無機結合剤を構成する元素の塩を含んでもよい。）を水に溶解して水溶液を調製する。次いで、この水溶液をゲル化した後、乾燥および焼成する。すなわち、本発明の還元剤は、いわゆるゾルーゲル法により、容易かつ確実に製造することができる。

なお、水溶液の調整には、例えば、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、酒石酸、塩酸、硝酸またはこれらの混合物等で酸性に調整した酸性水を用いてもよい。

[0028] 金属元素の塩としては、例えば、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、水酸化物、炭酸塩またはこれらの複合物等が挙げられるが、これらの中でも硝酸塩であることが好ましい。また、金属元素の塩には、必要に応じて、水和物を使用してもよい。

ゲルの乾燥は、好ましくは２０℃以上２００℃以下、より好ましくは５０℃以上１５０℃以下の温度で、好ましくは０．５時間以上２０時間以下、より好ましくは１時間以上１５時間以下の時間で行うとよい。このように乾燥することで、ゲルを均一に乾燥させることができる。

[0029] ゲルの焼成は、好ましくは３００℃以上１２００℃以下、より好ましくは７００℃以上１０００℃以下での温度で、好ましくは１時間以上２４時間以下、より好ましくは１．５時間以上２０時間以下の時間で行うとよい。ゲルは、焼成により、好ましくは酸化物となるが、上記焼成条件での焼成により還元剤に容易に変換され得る。また、上記焼成条件で焼成すれば、還元剤の過度の粒子成長を防ぐこともできる。

上記焼成温度に到達するまでは、昇温速度１℃／分以上２０℃／分以下、好ましくは昇温速度２℃／分以上１０℃／分以下で昇温するとよい。これにより、還元剤の粒子の成長を促進させるとともに、結晶（粒子）の割れを回避することもできる。

[0030] ［還元剤の使用方法］

本発明の還元剤は、上述したように、例えば、ケミカルルーピング法で利用することができる。また、本発明の還元剤は、上述したように、接触により二酸化炭素を還元して一酸化炭素（炭素有価物）を生成する用途に使用することができる。

より具体的には、二酸化炭素の還元反応と、還元剤の還元反応とを行うとよく、還元剤は、二酸化炭素の還元反応と還元剤の還元反応との間で循環するように使用することが好ましい。なお、還元剤の還元反応では、他の還元物質を含む還元ガスを使用する。

[0031] また、本発明の還元剤は、いわゆる逆水性ガスシフト反応に使用すること

が好ましい。逆水性ガスシフト反応とは、二酸化炭素と水素とから、一酸化炭素と水とを生成する反応である。逆水性ガスシフト反応は、ケミカルルーピング法を適用する場合、還元剤の還元反応（第１プロセス）と二酸化炭素の還元反応（第２プロセス）とに分割して行われ、還元剤の還元反応が下記式（Ａ）で示す反応となり、二酸化炭素の還元反応が下記式（Ｂ）で示す反応となる。

[0032] H_2（ガス）　＋　MO_x（固体）　→　H_2O（ガス）　＋　MO_{x-1}（固体）　（Ａ）

CO_2（ガス）　＋　MO_{x-1}（固体）　→　ＣＯ（ガス）　＋　MO_x（固体）　（Ｂ）

なお、式（Ａ）および（Ｂ）において、ｘは、通常２である。

すなわち、還元剤の還元反応では、還元物質の一種である水素が酸化されて水が生成される。また、二酸化炭素の還元反応では、二酸化炭素が還元されて炭素有価物の一種である一酸化炭素が生成される。

[0033] 還元剤の還元反応における反応温度は、還元反応が進行できる温度であればよい。

反応温度の下限値は、３００℃以上、３５０℃以上、４００℃以上、４５０℃以上、５００℃以上、５５０℃以上、６００℃以上、６５０℃以上、７００℃以上、７５０℃以上、８００℃以上とすることができる。かかる温度範囲で、効率的な還元剤の還元反応を進行させることができる。

一方、反応温度の上限値は、１０５０℃以下、１０００℃以下、９５０℃以下、９００℃以下、８５０℃以下とすることができる。反応温度の上限を上記範囲に設定することにより、経済性の向上を図ることができる。

なお、下限値と上限値とは、任意に組み合わせて、反応温度の範囲を規定することができる。

[0034] また、還元剤の還元反応の際、酸化状態の還元剤に接触させる水素（還元ガス）の量は、還元剤１ｇに対して１ｍｍｏｌ以上５０ｍｍｏｌ以下であることが好ましく、２．５ｍｍｏｌ以上３５ｍｍｏｌ以下であることがより好

ましく、５ｍｍｏｌ以上２０ｍｍｏｌ以下であることがさらに好ましい。本発明の還元剤は、酸素元素の出入りが円滑になされるため、水素利用率が高い。したがって、本発明の還元剤は、少量の水素で十分に還元（再生）される。よって、水素の生成に必要なエネルギーを減少させること、ひいてはエネルギーを得る際に発生する二酸化炭素の削減にも寄与する。

なお、水素利用率（％）は、還元剤１ｇに接触させた水素投入量（モル数）に対する生成した一酸化炭素の量（モル数）の比率を１００分率で表した値である。

[0035] さらに、還元剤の還元反応の際、水素を含む還元ガスと接触させることにより、還元剤には、所定の割合で可逆的な酸素欠損量を生じる。この具体的な割合は、還元剤に含まれる酸素キャリアの質量に対して１．６％以上であることが好ましく、２％以上であることがより好ましく、２．５％以上であることがさらに好ましい。かかる割合で、酸素欠陥を生じさせることにより、二酸化炭素の一酸化炭素への変換をさらに促進させることができる。酸素欠損量の上限は、特に限定されないが、通常、１０％程度である。

なお、酸素欠損量は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0036] また、二酸化炭素の還元反応における反応温度は、還元反応が進行できる温度であればよい。

反応温度の下限値は、３００℃以上、３５０℃以上、４００℃以上、４５０℃以上、５００℃以上、５５０℃以上、６００℃以上、６５０℃以上、７００℃以上、７５０℃以上、８００℃以上とすることができる。かかる温度範囲で、効率的な二酸化炭素の還元反応を進行させることができる。

一方、反応温度の上限値は、１０５０℃以下、１０００℃以下、９５０℃以下、９００℃以下、８５０℃以下とすることができる。還元剤は、低温下でも高い効率で二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応を行うことができるので、二酸化炭素の還元反応を比較的低温に設定することができる。また、反応温度の上限を上記範囲に設定することにより、廃熱活用が容易になるばか

りでなく、更なる経済性の向上を図ることができる。

なお、下限値と上限値とは、任意に組み合わせて、反応温度の範囲を規定することができる。

[0037] また、二酸化炭素の還元反応の際、還元剤に接触させる二酸化炭素の量は、還元剤１ｇに対して１ｍｍｏｌ以上５０ｍｍｏｌ以下であることが好ましく、２．５ｍｍｏｌ以上３０ｍｍｏｌ以下であることがより好ましく、５ｍｍｏｌ以上２０ｍｍｏｌ以下であることがさらに好ましい。本発明の還元剤は、酸素元素の出入りが円滑になされる。このため、本発明の還元剤は、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が高く（すなわち、一酸化炭素の生成量が多く）、かかる観点からも、二酸化炭素の削減に寄与する。一方、水素を含む還元ガスによって効率的に還元反応が行われるため、少ない水素量により還元剤を再生することができる。

本発明の還元剤における上記一酸化炭素の生成量は、還元剤１ｇに対して０．３ｍｍｏｌ以上１ｍｍｏｌ以下程度であることが好ましい。

[0038] なお、本発明では、二酸化炭素の還元反応で得られる還元物（炭素有価物）は、一酸化炭素を含むが、一酸化炭素以外の他の物質を含んでもよく、一酸化炭素と他の物質との混合物であってもよい。他の物質の具体例としては、例えば、メタンが挙げられる。上記二酸化炭素の還元反応で得られた一酸化炭素等の還元物は、さらに微生物発酵等により有機物質等に変換されることが好ましい。微生物発酵としては、嫌気性発酵が挙げられる。得られる有機物質としては、メタノール、エタノール、酢酸、ブタノール、これらの誘導体、またはこれらの混合物、イソプレン等のＣ５以上の化合物等が挙げられる。

さらに、一酸化炭素等の還元物は、金属酸化物等により、従来石油化学により合成される炭化水素、アルコールを含むＣ１からＣ２０までの化合物に変換されてもよい。得られる具体的な化合物としては、メタン、エタン、プロピレン、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトアルデヒド、ジエチルエーテル、酢酸、酪酸、炭酸ジエチル、ブタジエン等が挙げられる。

[0039] ［還元剤の特性］

本発明の還元剤は、次のような特性を有することが好ましい。

すなわち、流路内に圧力計を配置した内径８ｍｍのステンレス鋼製の反応管内に、還元剤を４０ｃｍの高さで充填し、濃度１００体積％の窒素ガスを３０ｍＬ／分で通過させたとき、１０分間での圧力上昇が０．０３ＭＰａＧ以下であることが好ましく、０．０１ＭＰａＧ以下であることがより好ましい。

かかる特性を示す還元剤は、充填密度および細孔容積が上記範囲を満たすと判断することができ、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率を十分に高めることができる。

[0040] 以上のような本発明では、測色試験という簡便な分析手法により、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が高い還元剤を判断して、かかる特性の高い還元剤およびこの還元剤を使用したガスの製造方法を提供することができる。

[0041] さらに、次に記載の各態様で提供されてもよい。

[0042] （１）接触により二酸化炭素を還元して炭素有価物を生成する還元剤であって、セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）を含み、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有し、測色試験により得られた前記酸素キャリアの明度Ｌ*対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）が０．０１以上なる関係を満足する、還元剤。

[0043] （２）上記（１）に記載の還元剤において、さらに、前記酸素キャリアを結合する結合剤を含有し、前記比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）は、前記測色試験により得られた前記還元剤および前記結合剤のそれぞれの明度Ｌ*対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ*$_{-還元剤}$）および比（ａ*／Ｌ*$_{-結合剤}$）に基づいて、下記（１）式によって計算される、還元剤。（数１）比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）＝［比（ａ*／Ｌ*$_{-還元剤}$）－比（ａ*／Ｌ*$_{-結合剤}$）×還元剤に対する結合剤の割合］／還元剤に対する酸素キャリアの割合 ・・・（１）

[0044] （３）上記（１）または（２）に記載の還元剤において、前記測色試験によ

り得られた前記還元剤の前記明度Ｌ*は、１０以上９０以下である、還元剤。

[0045] （４）上記（１）～（３）のいずれか１つに記載の還元剤において、前記酸素キャリアは、さらに、セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）以外の遷移元素を含む、還元剤。

[0046] （５）上記（４）に記載の還元剤において、前記遷移元素は、周期表の第４周期および第５周期に属する元素のうちの少なくとも１種である、還元剤。

[0047] （６）上記（１）～（５）のいずれか１つに記載の還元剤において、前記炭素有価物は、一酸化炭素を含む、還元剤。

[0048] （７）上記（１）～（６）のいずれか１つに記載の還元剤において、前記二酸化炭素との接触により酸化された前記還元剤は、水素を含む還元ガスと接触させることにより還元される、還元剤。

[0049] （８）上記（１）～（７）のいずれか１つに記載の還元剤において前記水素を含む還元ガスと接触させることにより、前記還元剤に含まれる前記酸素キャリアの質量に対して１．６％以上の可逆的な酸素欠損量を生じる、還元剤。

[0050] （９）上記（１）～（８）のいずれか１つに記載の還元剤において、前記比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）が０．４５以上１以下なる関係を満足する、還元剤。

[0051] （１０）二酸化炭素を含む原料ガスを還元剤と接触させることにより、前記二酸化炭素を還元して炭素有価物を含む生成ガスを製造するガスの製造方法であって、前記還元剤は、セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）を含み、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有し、測色試験により得られた前記酸素キャリアの明度Ｌ*に対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）が０．０１以上なる関係を満足する、ガスの製造方法。

もちろん、この限りではない。

[0052] 既述のとおり、本発明に係る種々の実施形態を説明したが、これらは、例として提示したものであり、発明の範囲を何ら限定するものではない。当該新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことがで

きる。当該実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

[0053] 例えば、本発明の還元剤およびガスの製造方法は、上記実施形態に対して、他の任意の追加の構成を有していてもよく、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてよく、一部の構成が省略されていてもよい。

上記実施形態では、還元ガスとして水素を含むガスを代表に説明したが、還元ガスには、還元物質として、水素に代えてまたは水素に加えて、炭化水素（例えば、メタン、エタン、アセチレン等）およびアンモニアから選択される少なくとも１種を含むガスを使用することもできる。

実施例

[0054] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0055] １．還元剤の製造

（実施例１）

まず、還元剤の前駆体として、硝酸セリウム（ＩＩＩ）六水和物（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９８．０％）と、硝酸ジルコニウム二水和物（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９７．０％）と、硝酸鉄（ＩＩＩ）九水和物（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．９％）とを、それぞれ所定量を計量した。

[0056] 次いで、６．０６ｇのクエン酸（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．５％）を計量し、９６ｍＬの脱イオン水に溶解してクエン酸水溶液を得た。その後、上記前駆体（硝酸金属塩）を、攪拌しつつクエン酸水溶液に室温で添加して、前駆体水溶液を調製した。なお、前駆体水溶液中におけるＣｅ：Ｚｒ：Ｆｅ（モル比）を、０．６：０．０８：０．３２とした。

３０分経過後、２．１５ｇのエチレングリコール（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．５％）を前駆体水溶液に添加し、温度を８０℃に上昇させた。

[0057] 粘性のゲルが形成されるまで、連続して撹拌しつつ、８０℃の温度を維持した。その後、ゲルを乾燥炉へ移動させた。

ゲルの乾燥は、１２０℃、５時間で行った。

生成された有機および無機化合物の膨潤した塊状物を粉砕し、大気雰囲気下で、室温から４５０℃まで８℃／分の速度で昇温した後、４５０℃で４時間焼成した。その後、さらに９５０℃まで８℃／分の速度で昇温した後、９５０℃で８時間焼成した。

最後に、焼成した塊状物を機械的に細かく粉砕して、目的とする酸素キャリア単独で構成される還元剤を得た。なお、還元剤は粒状であった。

[0058] （実施例２）

前駆体水溶液中におけるＣｅ：Ｚｒ：Ｆｅ（モル比）を、０．８：０．１５：０．０５とした以外は、実施例１と同様にして、還元剤を得た。

（実施例３）

前駆体水溶液中におけるＣｅ：Ｚｒ：Ｆｅ（モル比）を、０．９：０．０７：０．０３とした以外は、実施例１と同様にして、還元剤を得た。

（実施例４）

実施例２で得られた酸素キャリア９０質量部と酸化アルミニウム（結合剤）１０質量部とを、乳鉢で混合することにより還元剤を得た。

[0059] （実施例５）

酸化セリウム（株式会社高純度化学社製）と酸化マンガン（ＩＶ）（富士フイルム和光純薬工業株式会社製社製）と酸化鉄（ＩＩＩ）（富士フイルム和光純薬工業株式会社製社製）とを、それぞれ所定量を計量した。なお、酸化セリウムと酸化マンガンと酸化鉄のモル比を０．９４：０．０４：０．０２とした。ジルコニア製の容器に、計量した各酸化物の粒子とイオン交換水１００ｍＬと４ｍｍΦのジルコニアビーズを加えた。ボールミルを用いて、これらを４００ｒｐｍの回転数で１６時間粉砕した後、１２０℃で乾燥させた。

生成された酸化物の塊状物を粉砕し、大気雰囲気下で、室温から４５０℃

まで８℃／分の速度で昇温した後、４５０℃で４時間焼成した。その後、さらに９５０℃まで８℃／分の速度で昇温した後、９５０℃で８時間焼成した。最後に、焼成した塊状物を機械的に細かく粉砕して、目的とする酸素キャリア単独で構成される還元剤を得た。

[0060] （実施例６）

ボールミルでの粉砕時間を４時間に変更した以外は、実施例５と同様にして、還元剤を得た。

（実施例７）

実施例２で得られた酸素キャリア３０質量部と酸化アルミニウム（結合剤）７０質量部とを、乳鉢で混合することにより還元剤を得た。

（実施例８）

酸化セリウム（株式会社高純度化学社製）と酸化鉄（ＩＩＩ）（富士フイルム和光純薬工業株式会社製社製）とを、それぞれ所定量を計量した。なお、酸化セリウムと酸化鉄のモル比を０．６：０．４とした。乳鉢に、軽量した各酸化物の粒子を加え、乳棒で混合・粉砕した。大気雰囲気下で、室温から４５０℃まで８℃／分の速度で昇温した後、４５０℃で４時間焼成した。その後、さらに９５０℃まで８℃／分の速度で昇温した後、９５０℃で８時間焼成した。最後に、焼成した塊状物を機械的に細かく粉砕して、目的とする酸素キャリア単独で構成される還元剤を得た。

（比較例１）

酸化セリウム単体を打錠することにより還元剤を得た。

なお、実施例１～８で得られた還元剤の充填密度は、２ｇ／ｍＬ以上２．５ｇ／ｍＬ以下であった。

[0061] ２．還元剤の同定

還元剤（金属酸化物）中の金属組成は、ＡＭＥＴＥＫ社製のＳＰＥＣＴＲＯ　ＡＲＣＯＳを用いてアルゴンガスによるＩＣＰ発光分光分析法により分析、同定した。

測定溶液は、以下の手法により調製した。還元剤５０～１００ｍｇを１％

硝酸ないし１％フッ酸１００ｍＬに溶解させ、得られた溶液をさらに１０倍に希釈した。

上記測定溶液を分析した結果（金属元素のモル比）を表１に示す。

[0062] ３．測色試験

ＪＩＳ　Ｚ　８７２２：２００９に準拠した測色色差計（日本電色工業株式会社製、「ＺＥ６０００」を校正した。その後、各還元剤の粒子を粉末用試験セルに均一に敷き詰めて入れ、測色試験を行った。

なお、測色試験における測定条件は、以下の通りである。

校正：　標準薄板

測定条件：　光源Ｄ６５，視野１０℃

測定回数：　３回測定

表色種類：　Ｌ*、ａ*、ｂ*

[0063] そして、３回の測定で得られた明度Ｌ*および彩度ａ*の平均値をそれぞれ求め、Ｌ*の平均値に対する彩度ａ*の平均値から比（ａ*／Ｌ*）を計算した。

実施例１～３、５、６、８および比較例１で得られた還元剤については、この値を比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）とした。

また、実施例４および７で得られた結合剤を含有する還元剤については、上記値を比（ａ*／Ｌ*$_{-還元剤}$）とし、別途結合剤に対して測色試験を行って得られた比（ａ*／Ｌ*$_{-結合剤}$）に基づいて、以下の式（１）式によって、比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）を計算した。なお、還元剤に含まれる結合剤の割合は、ＩＣＰ質量分析法等により測定した。

（数３）

比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）＝［比（ａ*／Ｌ*$_{-還元剤}$）－比（ａ*／Ｌ*$_{-結合剤}$）×還元剤に対する結合剤の割合］／還元剤に対する酸素キャリアの割合

・・・（１）

[0064] ４．酸素欠損量

還元剤の酸素欠損量は、熱重量測定（ＴＧ）を用いて測定した。還元剤の

水素によって還元されて質量が減少したときの質量と、二酸化炭素によって再酸化されて質量が増加したときの質量との差を、充填した還元剤に含まれる酸素キャリアの質量で除算し、１００倍することにより酸素欠損量（％）を求めた。

具体的には、まず、試料容器に１００ｍｇの還元剤を充填した。次に、ヘリウムを流しながら１０℃／分で８５０℃まで昇温させた。

[0065] その後、８５０℃に維持したまま、水素とヘリウムとの混合ガス（水素１０容積％）を１００ｍＬ／分で１０分間流し、還元剤を還元した。１０分後、ガス交換のためにヘリウムガスを１００ｍＬ／分で３０分間流した。このときの還元剤の重量を「Ａ」とする。

次に、二酸化炭素とヘリウムとの混合ガス（二酸化炭素１０体積％）を１００ｍＬ／分で１０分間流し、還元剤を酸化した。１０分後、ガス交換のためにヘリウムガスを１００ｍＬ／分で３０分間流した。このときの還元剤の重量を「Ｂ」とする。

そして、酸素欠損量（％）は、（Ｂ－Ａ／還元剤に含まれる酸素キャリアの質量）×１００で求めた。

[0066] ５．一酸化炭素の生成量（ＣＯ生成量）

固定床流通式反応装置と、反応装置に直結するガスクロマトグラフ質量分析計（ＧＣ／ＭＳ）とを備える迅速触媒評価システムを用いて、以下の手順により還元剤による一酸化炭素の生成量を測定した。

具体的には、内径４ｍｍの石英反応管を用意し、長径３ｍｍに成型した円柱状の還元剤を積層高さが３０ｍｍになるように充填した。

[0067] その後、５ｍＬ／分の流量でヘリウムガスを流しつつ、１５℃／分の昇温速度で８５０℃に昇温させ、温度安定化のため同じ温度で５分間加熱した。次に、酸素キャリアを賦活化するために、水素ガス（還元ガス）を流量５ｍＬ／分で２０分間流して酸素キャリアの還元反応（第１プロセス）を実施して、酸素キャリアを還元した。このとき、排出口から排出されるガスには、水蒸気が含まれていた。

その後、ガス交換のために、ヘリウムガスを流量５ｍＬ／分で１０分間流した後、二酸化炭素ガスを流量５ｍＬ／分で２０分間流して、二酸化炭素の還元反応（第２プロセス）を実施して、二酸化炭素ガス（原料ガス）を還元した。このとき、排出口から排出される生成ガスには、一酸化炭素が含まれていた。

[0068] 次に、本試験のため、以下のプロセスを行った。

まず、ガス交換のために、ヘリウムガスを流量５ｍＬ／分で１０分間流した。

次に、水素ガス（還元ガス）を流量３ｍＬ／分で８分間流して還元剤の還元反応（第１プロセス）を実施して、還元剤を還元した。このとき、排出口から排出されるガスには、水蒸気が含まれていた。

その後、ガス交換のために、ヘリウムガスを流量３ｍＬ／分で５分間流した後、二酸化炭素ガスを流量３ｍＬ／分で８分間流して、二酸化炭素の還元反応（第２プロセス）を実施して、二酸化炭素ガス（原料ガス）を還元した。このとき、排出口から排出される生成ガスには、一酸化炭素が含まれていた。

なお、以上のプロセスでは、いずれのガスを流す際にも、還元剤の温度を８５０℃に維持するとともに、大気圧条件で行った。

[0069] 一酸化炭素の生成量は、二酸化炭素ガス（原料ガス）を流通させた後、単位秒あたりの一酸化炭素の生成量が０．００１ｍｍｏｌ以上となってから、０．００１ｍｍｏｌ以下になるまでに、生成した一酸化炭素の合計量を還元剤の重量（ｇ）で除算した値で規定した。

[0070] なお、ガスクロマトグラフ質量分析（ＧＣ／ＭＳ分析）は、島津製作所製、「ＱＰ－２０２０」を使用した。ＧＣ部における条件は、以下の通りである。

カラム温度：　２００℃

インジェクション温度：　２００℃

検出器温度：　２５０℃

カラム： ＥＧＡチューブ（Ｌ：２．５ｍ、φ（内径）：０．１５ｍｍ、ｔ：０ｍｍ）

カラム流量： ０．５５ｍＬ／分

スプリット比： ４００

パージ流量： ５．０ｍＬ／分

[0071] また、ＭＳ部（検出部）については、以下の条件で検量した状態で使用した。

すなわち、二酸化炭素で校正された、吐出フルスケールが１０ｍＬ／ｍｉｎまたは５０ｍＬ／ｍｉｎ、流量精度が±１．０％、再現精度が±０．２％のマスフローコントローラーを用いて、二酸化炭素を１、２、３ｍＬ／ｍｉｎで流した際の検出信号強度をプロットし、最小二乗法を用いて原点を通る直線で近似した際の検量線が、R^2>０．９８なる関係を満足するよう、検出信号強度を調節した。これに基づき、二酸化炭素の検出信号強度に対する、検出量（単位秒あたりの二酸化炭素の生成量）を算出した。

また、一酸化炭素についても同様に以下の手順で検量した。当該マスフローコントローラーを用いて一酸化炭素を１、２、３、５ｍＬ／ｍｉｎで流した際の検出信号強度をプロットし、最小二乗法を用いて原点を通る直線で近似した際の検量線が、R^2>０．９８なる関係を満足していること、の両方を満たすよう、検出信号強度を調節した。これに基づき、一酸化炭素の検出信号強度に対する、検出量（単位秒あたりの一酸化炭素の生成量）を算出した。

ただし、上記二酸化炭素や一酸化炭素等のガスは、マスフローコントローラーから、上記条件に設定したＧＣ部を経由してＭＳ部に投入されるものとし、また、一酸化炭素を流す際にはコンバージョン・ファクターを用いてマスフローコントローラーの設定を変更するものとし、二酸化炭素、一酸化炭素それぞれのコンバージョン・ファクターの値は０．７４および１．００とする。

[0072] 比（ａ＊／Ｌ＊$_{-酸素キャリア}$）および一酸化炭素の生成量を、以下の表１に示す

。

[表1]

表 1

	還元剤							評価		
	酸素キャリア					結合剤		測色試験		CO 生成量
	Ce	Fe	その他		質量部	種類	質量部	a*/L*	L*	mmol/g
実施例 1	0.6	0.32	Zr	0.08	100	—	0	0.464	34.7	0.649
実施例 2	0.8	0.05	Zr	0.15	100	—	0	0.551	45.9	0.580
実施例 3	0.9	0.03	Zr	0.07	100	—	0	0.503	49.7	0.583
実施例 4	0.8	0.05	Zr	0.15	90	Al_2O_3	10	0.601	45.9	0.572
実施例 5	0.94	0.02	Mn	0.04	100	—	0	0.099	38.5	0.426
実施例 6	0.94	0.02	Mn	0.04	100	—	0	0.146	54.8	0.498
実施例 7	0.8	0.05	Zr	0.15	30	Al_2O_3	70	0.938	45.9	0.310
実施例 8	0.6	0.4	—	0	100	—	0	0.679	32.7	0.638
比較例 1	1	0	—	0	100	—	0	0.007	95.6	0.291

[0073] 各実施例の還元剤は、比較例１の酸化セリウム単体の還元剤に比べて、一

酸化炭素の生成量が多かった。また、還元剤（酸素キャリア）を構成する金属元素の種類、その比率を変更して比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）を調整することにより、一酸化炭素の生成量を調整することができた。

[0074] また、酸素欠損量を、以下の表２に示す。

[表2]

表２

	還元剤							評価
	酸素キャリア					結合剤		酸素欠損量
	Ce	Fe	その他		質量部	種類	質量部	%
実施例１	0.6	0.32	Zr	0.08	100	—	0	2.77
実施例７	0.8	0.05	Zr	0.15	30	Al_2O_3	70	2.76
比較例１	1	0	—	0	100	----	0	1.52

[0075] 各実施例の還元剤に含まれる酸素キャリアは、比較例１の還元剤を構成する酸化セリウム単体に比べて、酸素欠損量が多かった。この結果は、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が高い結果とよく一致する。

請求の範囲

[請求項1] 接触により二酸化炭素を還元して炭素有価物を生成する還元剤であって、

セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）を含み、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有し、

測色試験により得られた前記酸素キャリアの明度Ｌ*対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）が０．０１以上なる関係を満足する、還元剤。

[請求項2] 請求項１に記載の還元剤において、

さらに、前記酸素キャリアを結合する結合剤を含有し、

前記比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）は、前記測色試験により得られた前記還元剤および前記結合剤のそれぞれの明度Ｌ*対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ*$_{-還元剤}$）および比（ａ*／Ｌ*$_{-結合剤}$）に基づいて、下記（１）式によって計算される、還元剤。

（数１）

比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）＝［比（ａ*／Ｌ*$_{-還元剤}$）－比（ａ*／Ｌ*$_{-結合剤}$）×還元剤に対する結合剤の割合］／還元剤に対する酸素キャリアの割合 ・・・（１）

[請求項3] 請求項１または請求項２に記載の還元剤において、

前記測色試験により得られた前記還元剤の前記明度Ｌ*は、１０以上９０以下である、還元剤。

[請求項4] 請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の還元剤において、

前記酸素キャリアは、さらに、セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）以外の遷移元素を含む、還元剤。

[請求項5] 請求項４に記載の還元剤において、

前記遷移元素は、周期表の第４周期および第５周期に属する元素のうちの少なくとも１種である、還元剤。

[請求項6] 請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の還元剤において、

前記炭素有価物は、一酸化炭素を含む、還元剤。

[請求項7] 請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の還元剤において、

前記二酸化炭素との接触により酸化された前記還元剤は、水素を含む還元ガスと接触させることにより還元される、還元剤。

[請求項8] 請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の還元剤において

前記水素を含む還元ガスと接触させることにより、前記還元剤に含まれる前記酸素キャリアの質量に対して１．６％以上の可逆的な酸素欠損量を生じる、還元剤。

[請求項9] 請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の還元剤において、

前記比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）が０．４５以上１以下なる関係を満足する、還元剤。

[請求項10] 二酸化炭素を含む原料ガスを還元剤と接触させることにより、前記二酸化炭素を還元して炭素有価物を含む生成ガスを製造するガスの製造方法であって、

前記還元剤は、セリウム（Ｃｅ）および鉄（Ｆｅ）を含み、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有し、

測色試験により得られた前記酸素キャリアの明度Ｌ*に対する彩度ａ*の比（ａ*／Ｌ*$_{-酸素キャリア}$）が０．０１以上なる関係を満足する、ガスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/007870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/83(2006.01)i; ***C01B 32/40***(2017.01)i; ***C01F 17/235***(2020.01)i; ***C01F 17/32***(2020.01)i; ***C01G 49/00***(2006.01)i
FI: B01J23/83 M; C01B32/40; C01F17/235; C01F17/32; C01G49/00 A

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)

B01J23/83; C01B32/40; C01F17/235; C01F17/32; C01G49/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/192872 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 30 September 2021 (2021-09-30) claims 1-11, paragraphs [0053]-[0055]	1-10
A	WO 2018/221357 A1 (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD) 06 December 2018 (2018-12-06) claims 1-19, paragraph [0318]	1-10
A	JP 2012-512127 A (CERION TECHNOLOGY INC) 31 May 2012 (2012-05-31) entire text, all drawings	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 May 2023	**23 May 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/007870

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/192872 A1	30 September 2021	CN 115335148 A	
WO 2018/221357 A1	06 December 2018	US 2020/0087554 A1 claims 1-19, paragraphs [0654]-[0655] EP 3632848 A1 CN 110582465 A KR 10-2019-0141741 A	
JP 2012-512127 A	31 May 2012	US 2010/0152077 A1 entire text, all drawings WO 2010/071641 A1 EP 2379221 A1 KR 10-2011-0106884 A CN 102281945 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/007870

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 23/83(2006.01)i; C01B 32/40(2017.01)i; C01F 17/235(2020.01)i; C01F 17/32(2020.01)i; C01G 49/00(2006.01)i
FI: B01J23/83 M; C01B32/40; C01F17/235; C01F17/32; C01G49/00 A

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））

B01J23/83; C01B32/40; C01F17/235; C01F17/32; C01G49/00

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

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

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	WO 2021/192872 A1 (積水化学工業株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 請求項1-11,段落[0053]-[0055]	1-10
A	WO 2018/221357 A1 (日揮触媒化成株式会社) 06.12.2018 (2018-12-06) 請求項1-19,段落[0318]	1-10
A	JP 2012-512127 A (セリオン テクノロジー インコーポレイテッド) 31.05.2012 (2012-05-31) 全文,全図	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12.05.2023	23.05.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
森坂　英昭 4G 4760

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/007870

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/192872 A1	30.09.2021	CN 115335148 A	
WO 2018/221357 A1	06.12.2018	US 2020/0087554 A1 請求項1-19,段落[0654]-[0655] EP 3632848 A1 CN 110582465 A KR 10-2019-0141741 A	
JP 2012-512127 A	31.05.2012	US 2010/0152077 A1 全文,全図 WO 2010/071641 A1 EP 2379221 A1 KR 10-2011-0106884 A CN 102281945 A	