

(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
2012 年 4 月 19 日(19.04.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/050192 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/18 (2006.01) *B01J 23/18* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 37/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073674
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 14 日(14.10.2011)
- (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 2010-232193 2010 年 10 月 15 日(15.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 名井 肇 (MYOI, Hajime) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 八島 勇 (YASHIMA, Isamu) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 菅野 明弘 (KANNO, Akihiro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 -

2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 柴田 陽介 (SHIBATA, Yousuke) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 妹尾 雄一 (SENOO, Yuichi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 木下 和也 (KINOSHITA, Kazuya) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo (JP).

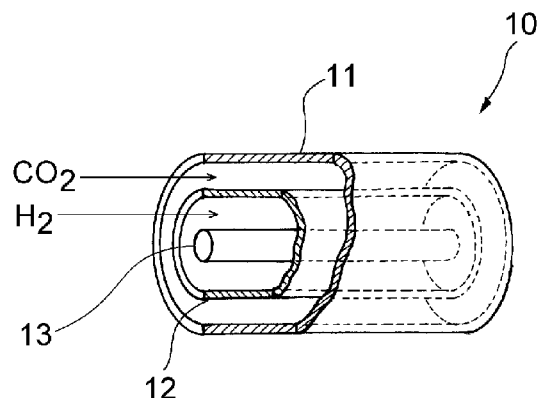
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: CARBON MONOXIDE PRODUCTION METHOD AND PRODUCTION DEVICE

(54) 発明の名称: 一酸化炭素の製造方法及び製造装置

【図1】



(57) Abstract: A carbon monoxide production method according to the present invention that brings a carbon dioxide-containing gas into contact with a metal oxide having oxide ionic conductivity and having a reversible oxygen deficiency under pressure, and reduces the carbon dioxide by stoichiometric reaction to produce carbon monoxide, is characterized in that a cerium oxide comprising bismuth or a zirconium oxide comprising bismuth is used as the metal oxide. In the cerium oxide comprising bismuth, the ratio of the number of moles of bismuth to the total amount in number of moles of cerium and bismuth is preferably 0.001~0.5. Furthermore, in the zirconium oxide comprising bismuth, the ratio of the number of moles of bismuth to the total amount in number of moles of zirconium and bismuth is also preferably 0.001~0.5.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/050192 A1



(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の一酸化炭素の製造方法は、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物と二酸化炭素含有ガスとを加熱下に接触させ、化学量論反応によって二酸化炭素を還元して、一酸化炭素を生成させる一酸化炭素の製造方法であって、前記の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いることを特徴とする。ビスマスを含む酸化セリウムにおいて、セリウム及びビスマスのモル数の合計量に対するビスマスのモル数の割合が0.001～0.5であることが好ましい。また、ビスマスを含む酸化ジルコニウムにおいて、ジルコニウム及びビスマスのモル数の合計量に対するビスマスのモル数の割合が0.001～0.5であることも好ましい。

明 細 書

発明の名称：一酸化炭素の製造方法及び製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素を原料とする一酸化炭素の製造方法及び製造装置に関する。また本発明は、該製造方法に用いられる変換剤に関する。

背景技術

[0002] 二酸化炭素は温室効果ガスとして知られている。大気中の二酸化炭素の濃度は上昇を続けており、地球温暖化の一因とされている。したがって地球温暖化防止の観点から、環境中に放出される二酸化炭素を回収する技術は、非常に重要である。

[0003] 二酸化炭素を回収する技術として、例えば酸素欠損状態の鉄の酸化物を用いて二酸化炭素ガスを一酸化炭素ガスと酸素ガスとに分解し、生成した酸素ガスによって酸素欠損状態の鉄の酸化物を元の鉄酸化物に戻し、一酸化炭素ガスのみを回収する技術が提案されている（特許文献1参照）。

[0004] 前記の技術は、酸素欠損を有する鉄の酸化物を用いた二酸化炭素との化学量論的な反応によって二酸化炭素から一酸化炭素ガスを生成する技術であるのに対して、触媒的な接触還元によって二酸化炭素から一酸化炭素ガスを生成する技術も提案されている。例えば非特許文献1においては、 WO_3 、 Y_2O_3 、 ZnO などの金属酸化物を触媒とし、水素やメタンなどを還元剤として用いた二酸化炭素の接触還元によって、一酸化炭素ガスや炭素の生成が可能であることが報告されている。

[0005] これらの技術とは別に、特許文献2には、 CeO_2 からなる酸素イオン伝導体と触媒とを有する固体反応膜を用いて二酸化炭素を一酸化炭素と酸素に分離する方法が提案されている。この方法においては、 CeO_2 からなる酸素イオン伝導体に担持された触媒によって二酸化炭素から酸素を分離させて、この酸素を、酸素濃度差のために生じる電位によって酸素イオン伝導体内を拡散させている。

[0006] また、特許文献3には、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 等及びこれらの混合物からなる群から選ばれ、希土類金属酸化物等でドーピングされたセラミック物質である酸素イオン伝導性セラミック導体について記載されている。また同文献には、酸素イオン伝導性セラミック導体を二酸化炭素に接触させて酸素で飽和させ、一酸化炭素を生成すること、及び酸素で飽和した酸素イオン伝導性セラミック導体を炭化水素ガスに接触させて酸素イオン伝導性セラミック導体から酸素を除去することが記載されている。しかし同文献には、酸素イオン伝導性セラミック導体においてビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムが可逆的な酸素欠損を有することや二酸化炭素から一酸化炭素を生成するには可逆的な酸素欠損が必要なことは、何ら記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平5-68853号公報

特許文献2：特開2001-322958号公報

特許文献3：US2002/0064494A1

非特許文献

[0008] 非特許文献1：石原、滝田、「二酸化炭素の固体炭素への化学的固定のための触媒の開発」、ファインケミカル、vol 21、No. 14、1992年、pp. 5-13

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1に記載の技術によれば、確かに二酸化炭素ガスから一酸化炭素ガスが生成する。しかし、鉄の酸化物は、酸素イオン導電性が低く、表面が酸化されてしまうと、たとえ該酸化物の内部に酸素欠損が存在していても、該酸素欠損は二酸化炭素ガスと接触することができない。したがって二酸化炭素ガスから一酸化炭素ガスへの変換効率を高めたい場合には、酸素欠損を

有する鉄の酸化物を多量に使用する必要があり、経済的に不利になる。

[0010] 非特許文献 1 に記載の技術では、二酸化炭素と同時に水素やメタンを投入する必要があり、生成物としての一酸化炭素や炭素の他に、未反応の二酸化炭素や水素、メタンなどが混在してしまうので、最終的に分離工程を要するという点で経済的に不利であり、しかも生成物が炭素である場合には、それが触媒上に析出することに起因して触媒活性が低下しやすい。

[0011] 特許文献 2 に記載の技術では、二酸化炭素を一酸化炭素と酸素に分解させるために貴金属触媒を用いているので経済的に不利である。また、貴金属触媒を担持している酸化セリウムは、酸素イオンを拡散させるためのイオンポンプとして使用されているに過ぎず、酸化セリウムは二酸化炭素からの一酸化炭素の生成に直接関与していない。

[0012] したがって本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る二酸化炭素からの一酸化炭素の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物と二酸化炭素含有ガスとを加熱下に接触させ、化学量論反応によって二酸化炭素を還元して、一酸化炭素を生成させる一酸化炭素の製造方法であって、

前記の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いる一酸化炭素の製造方法を提供するものである。

[0014] また本発明は、前記の製造方法を実施するための好適な装置として、

外管と、該外管内に配置された内管とを備え、

該内管は、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物を含んで構成されており、

該外管と該内管との間に二酸化炭素含有ガスを流通させ、かつ該内管内に還元性ガスを流通させるように構成されているか、又は

該外管と該内管との間に還元性ガスを流通させ、かつ該内管内に二酸化炭素含有ガスを流通させるように構成されており、

前記の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いる一酸化炭素の製造装置を提供するものである。

[0015] 更に本発明は、前記の製造方法を実施するための別の好適な装置として、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物を含んで構成される板状体と、板状のセパレータとが交互にスタックされてなる一酸化炭素の製造装置であって、

各セパレータの各面には、一方向に延びる複数の凸条部及び凹条部が交互に配置されており、

前記の板状体を挟んで対向する2つのセパレータにおける一方のセパレータと該板状体との対向面に位置する凹条部に二酸化炭素含有ガスを流通させ、かつ他方のセパレータと該板状体との対向面に位置する凹条部に還元性ガスを流通させるように構成されており、

前記の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いる一酸化炭素の製造装置を提供するものである。

[0016] 更に本発明は、製鉄所、精錬所又は火力発電所から発生した二酸化炭素を含む排気ガスと、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物とを、精錬所、製鉄所又は火力発電所から発生した廃熱を用いた加熱下に接触させ、化学量論反応によって該排気ガス中の二酸化炭素を還元して、一酸化炭素を生成させることを特徴とする二酸化炭素を一酸化炭素に変換するシステムであって、

前記の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いる二酸化炭素を一酸化炭素に変換するシステムを提供するものである。

[0017] 更に本発明は、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物からなり、金属酸化物が、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムからなる二酸化炭素の一酸化炭素への変換剤を提供するものである。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、二酸化炭素を原料として、効率的に一酸化炭素を生成させることができる。一酸化炭素の生成に際して、炭素の副生もない。特に、本発明で用いるビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムは、ビスマスを含まない酸化セリウム又は酸化ジルコニウムに比べて、二酸化炭素から一酸化炭素を生成する反応が起こる温度を低くすることができ、かつ酸素欠損を生じさせる温度を低くすることができる点で有利である。なお、一酸化炭素を生成する反応が起こる温度と、酸素欠損を生じさせる温度とは必ずしも相関はない。一酸化炭素を効率的に生成するための要因は、酸素欠損を生じさせる温度が低いことだけではなく、ビスマスを含むことで二酸化炭素から一酸化炭素を生成する反応が起こる温度が下がることも要因の一つである。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本発明の一酸化炭素の製造方法に好適に用いられる装置を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明の一酸化炭素の製造方法に好適に用いられる別の装置を示す模式図である。

[図3]図3は、本発明の一酸化炭素の製造方法に好適に用いられる更に別の装置を示す模式図である。

[図4]図4は、実施例で用いた装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明においては、二酸化炭素含有ガスを特定の金属酸化物（以下、この金属酸化物のことを「二酸化炭素の一酸化炭素への変換剤」又は単に「変換剤」とも言う。）と加熱下に接触させて一酸化炭素ガスを生成させる。この変換剤と、二酸化炭素ガスとの反応は、この変換剤の還元力を利用した化学量論反応である。つまり、この金属酸化物からなる変換剤は、触媒として用いられるものではなく、反応物そのものとして用いられるものである。本発明においては、特定の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸

化ジルコニウムを用いる。

[0021] 前記の特定の金属酸化物からなる変換剤としては、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有するものが用いられる。この変換剤が、可逆的な酸素欠損を有することによって、該変換剤は二酸化炭素の還元性を獲得する。可逆的な欠損とは、強力な還元条件下の処理によって金属酸化物から酸素が強制的に引き抜かれることで生成するものである。可逆的な欠損は、欠損したサイトに酸素が取り込まれることが可能な欠損である。例えば金属酸化物が、ビスマスを含む酸化セリウムである場合、可逆的な欠損を有する、ビスマスを含む酸化セリウムにおいては、酸素不足に起因する電荷のアンバランスな状態を、四価のセリウムの一部が三価に還元されることで補償している。三価のセリウムは不安定であり、四価に戻りやすいものである。したがって、欠損したサイトに酸素が取り込まれることで、三価となっているセリウムが四価に戻り、電荷のバランスが常にゼロに保たれる。欠損したサイトに酸素が取り込まれることで、該欠損は消失するが、再び強力な還元条件下の処理によって酸素欠損が生成する。「可逆的な酸素欠損」とは、この意味で用いられる。ビスマスを含む酸化ジルコニウムに関しても同様である。

[0022] これに対して、不可逆的な酸素欠損も知られている。不可逆的な酸素欠損とは、金属酸化物に、該金属の価数よりも低価数の元素をドーピングすることで形成されるものである。不可逆的な酸素欠損は、可逆的な酸素欠損と異なり、強力な還元条件下の処理で発生した欠損ではない。不可逆的な酸素欠損は、例えば、金属酸化物に、該金属の価数よりも低価数の元素の酸化物を混合し、大気下で焼成するなどして低価数の元素で置換固溶させることによって得られる。無機酸化物が、例えば酸化セリウムである場合、不可逆的な酸素欠損を有する酸化セリウムにおけるセリウムの価数はすべて四価である。したがって、欠損したサイトに酸素が取り込まれることはない。例えば、 CeO_2 に20mol%のCaを固溶させた場合、陽イオンの平均価数は $4 \times 0.8 + 2 \times 0.2 = 3.6$ なので、酸素の電荷をこの価数にバランスさせるた

めに必要な酸素原子の数は $3 \cdot 6 \div 2 = 1 \cdot 8$ 個となる。この数は、化学量論量の酸素原子の数である 2 個よりも少なく、その分だけ酸素欠損が生じる。しかし、この酸素欠損は酸素の吸収が可能なものではない。このように、不可逆的な酸素欠損は、酸素の強制的な引き抜きによって生じるものではなく、金属酸化物における電荷補償によって生じるものである。

[0023] 本発明において用いられる前記の金属酸化物からなる変換剤は、上述のとおり酸素イオン伝導性を有している。酸素イオン伝導性は、本発明の製造方法を実施する温度において発現すればよい。この変換剤が酸素イオン伝導性を有することで、この変換剤中に存在する可逆的な酸素欠損の概ねすべてが二酸化炭素との反応に有効活用できる。その理由は次のとおりである。すなわち、本発明の製造方法は、固体である金属酸化物と、気体である二酸化炭素ガスとの反応なので、反応は主として固体表面において進行する。そして、金属酸化物の表面に存在する酸素欠損が、二酸化炭素中の酸素と結合することで、該表面における酸素欠損が消失するとともに、二酸化炭素が一酸化炭素へ変換される。この場合、該金属酸化物が酸素イオン伝導性を有することで、該金属酸化物の表面に存在する酸素欠損と結びついた酸素は、酸素イオン (O^{2-}) の状態で該金属酸化物の内部に移動し、該金属酸化物の内部において酸素欠損が消失するとともに、該金属酸化物の表面には可逆的な酸素欠損が再び生成する。この繰り返しによって、変換剤中に存在する可逆的な酸素欠損の概ねすべてを二酸化炭素との反応に寄与させることができる。これに対して、例えば背景技術の項で述べた特許文献 1 に記載の酸素欠損を有する鉄の酸化物は、酸素イオン伝導性を有していないので、該酸化物の内部に酸素欠損が残存していても、該酸化物の表面に存在するすべて酸素欠損が消失した時点で、二酸化炭素との反応性が非常に低下してしまう。

[0024] 本発明において用いられる前記の金属酸化物からなる変換剤が酸素イオン伝導性を有することには次の利点もある。すなわち、この変換剤においては、その内部に存在する可逆的な酸素欠損も二酸化炭素との反応に寄与できるので、この変換剤の比表面積を過度に大きくしなくても、二酸化炭素との反

応性は低下しづらい。したがって、この変換剤を含む反応体を、例えば粒状やペレット状、板状、筒状などの所望の形状に成形できるという自由度がある。これに対して、酸素イオン伝導性を有していない金属酸化物、例えば背景技術の項で述べた特許文献1に記載の酸素欠損を有する鉄の酸化物は、その内部に存在する酸素欠損は二酸化炭素との反応にほとんど寄与しないので、該酸素欠損を有効活用しようとするれば、該酸化物の比表面積を非常に大きくする必要がある。換言すれば、微粉末の状態で使用する必要がある。それに起因して取り扱い性や、反応装置の設計の自由度が低い。

[0025] 以上のとおり、本発明の製造方法で用いられる金属酸化物からなる前記の変換剤は、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有することが必須であるところ、そのような性質を有する金属酸化物として、本発明においては、上述のとおり、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いる。ビスマスは、酸化セリウム及び酸化ジルコニウム中において、固溶体として存在していてもよく、あるいは酸化物の状態で存在していてもよい。一般的に言って、酸化セリウム及び酸化ジルコニウム中のビスマスの割合が低い場合には、ビスマスは固溶体として存在している傾向にある。

[0026] 本発明の製造方法で用いられる金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム（以下、ビスマス含有酸化セリウム）を用いる場合、セリウム及びビスマスのモル数の合計量に対するビスマスのモル数の割合は、好ましくは0.001～0.5、更に好ましくは0.02～0.5、特に好ましくは0.02～0.2である。一方、本発明の製造方法で用いられる金属酸化物として、ビスマスを含む酸化ジルコニウム（以下、ビスマス含有酸化ジルコニウムと言う）を用いる場合、ジルコニウム及びビスマスのモル数の合計量に対するビスマスのモル数の割合は、好ましくは0.001～0.5、更に好ましくは0.02～0.2である。ビスマス含有酸化セリウム及びビスマス含有酸化ジルコニウムにおけるビスマスの割合がこの範囲内であることによって、二酸化炭素を原料として効率的に一酸化炭素を生成させることができる。

。しかも、後述するように、二酸化炭素との反応によって酸素欠損が消滅したビスマス含有酸化セリウム及びビスマス含有酸化ジルコニウムに、再び酸素欠損を生じさせるときに行う還元雰囲気下での熱処理の温度を低くできるという利点もある。ビスマスの割合が上述の範囲のビスマス含有酸化セリウム及びビスマス含有酸化ジルコニウムを得るためには、後述するビスマス含有酸化セリウム及びビスマス含有酸化ジルコニウムの製造時に、使用するセリウム及びジルコニウム並びにビスマスの量を調節すればよい。

[0027] ビスマス含有酸化セリウム及びビスマス含有酸化ジルコニウムは、例えば、以下の方法で好適に製造することができる。炭酸セリウム又は炭酸ジルコニウムと Bi_2O_3 とを、ボールミル等のメディアミルを用いて粉碎・混合する。得られた混合粉を大気雰囲気下で、好ましくは $150 \sim 600^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $250 \sim 500^\circ\text{C}$ で、好ましくは $0.5 \sim 10$ 時間、更に好ましくは $2 \sim 10$ 時間仮焼成する。得られた仮焼成物を乳鉢等によって粉碎し、粉碎物を大気雰囲気下で、好ましくは $400 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $730 \sim 820^\circ\text{C}$ で本焼成する。本焼成の温度は、仮焼成の温度よりも高く設定する。本焼成の時間は、焼成温度は前記の範囲内であることを条件として、好ましくは $0.5 \sim 10$ 時間、更に好ましくは $2 \sim 10$ 時間とする。この操作によって、可逆的な酸素欠損が未だ生じていないビスマス含有酸化セリウム及びビスマス含有酸化ジルコニウムが得られる。

[0028] 上述の方法で得られたビスマス含有酸化セリウム及びビスマス含有酸化ジルコニウムを強還元し、可逆的な酸素欠損を生成させることで、本発明の製造方法で用いられる可逆的な酸素欠損を有するビスマス含有酸化セリウム及びビスマス含有酸化ジルコニウムを得ることができる。強還元においては、還元雰囲気として、水素濃度が爆発下限以上、好ましくは 20 体積%以上の含水素雰囲気が用いられる。もちろん水素濃度が 100 体積%でもよい。強還元時の温度は、比較的低温でも十分であることが本発明者らの検討の結果判明した。この理由は、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムにビスマスを添加していることに起因するものであると、本発明者らは考えている。特にビ

スマスが酸化セリウム及び酸化ジルコニウムに固溶していると、強還元時の温度を低く設定しても可逆的な酸素欠損を首尾よく生成させられる点から有利である。強還元時の温度は、具体的には好ましくは $300\sim1050^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $320\sim820^{\circ}\text{C}$ である。強還元の時間は、温度が上述の範囲であることを条件として、好ましくは $0.5\sim10$ 時間、更に好ましくは $2\sim10$ 時間である。

[0029] ところで、本発明で用いられる、可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物の他に、酸素の吸収が可能な金属酸化物として、OSC（酸素吸蔵放出能力）材料が知られている。OSC材料は自動車用触媒の助触媒としてよく用いられる。OSC材料は酸化セリウムが有する酸素イオン伝導性と価数変化を利用して、酸化反応に対しては酸素を放出し、還元反応に対しては酸素を吸収することで、排気ガス中のガス組成を安定化し、三元触媒による排気ガスの浄化を安定的に行うことを目的として用いられるものである。したがって、OSC材料は排気ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素へ変換するための助触媒であって、二酸化炭素から一酸化炭素を生成させる本発明の製造方法とは、正反対の反応プロセスに用いられるものである。

[0030] 本発明の製造方法において用いられる前記の変換剤と二酸化炭素含有ガスとの反応は、加熱下に行われる。加熱温度は例えば $400\sim1000^{\circ}\text{C}$ 、特に $400\sim800^{\circ}\text{C}$ 、とりわけ $400\sim600^{\circ}\text{C}$ に設定することが、二酸化炭素から一酸化炭素への変換効率を高める点、及び一旦生成した一酸化炭素の作用によって、前記の変換剤が還元されかつ二酸化炭素が再生されることを効果的に防止する点から好ましい。反応はバッチ式で行ってもよく、あるいは連続式で行ってもよい。変換剤と二酸化炭素含有ガスとの量は、本製造方法の反応が化学量論反応であることから、反応をバッチ式で行う場合、二酸化炭素1当量に対して、該変換剤を1当量以上、特に3当量以上とすることが好ましい。ここで言う1当量とは、例えば変換剤が $\text{Ce}_{(1-y)}\text{Bi}_y\text{O}_{(2-y/2-x)}$ （式中、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq x < 2$ ）で表されるビスマス含有酸化セリウムである場合、該ビスマス含有酸化セリウムに対し、 $x/2 \text{ mol}$ の二酸化炭素

が反応することを言う。

[0031] 前記の変換剤は、種々の形態で二酸化炭素含有ガスと接触させることができる。例えばバッチ式反応装置であれば、粉末状の前記の変換剤を静置（又は充填）して反応を行うことができる他、前記の変換剤を造粒したもの、ペレット状、塊状、板状、ハニカム状、ラシヒリング状、ベルサドル状等の形状へ成型したものも静置（又は充填）して使用することも可能である。一方、連続式反応装置であれば、筒状、板状、円盤状等の緻密膜で二酸化炭素を一酸化炭素へ変換する反応面と還元性ガスで酸素欠損を生成する再生面とが隔絶されている構造であればよい。いずれの形態を採用する場合であっても、前記の変換剤と二酸化炭素との反応によって、炭素が副生されないことを本発明者らは確認している。

[0032] 前記の変換剤と接触させる二酸化炭素含有ガスは、二酸化炭素ガス100体積%からなるものであってよいし、二酸化炭素ガスと、1種又は2種以上のその他のガスとからなるものであってよい。その他のガスとしては、酸素ガス、窒素ガス、一酸化炭素ガス、メタンガス、アセチレンガス等が挙げられる。二酸化炭素含有ガスがその他のガスを含んでいる場合、該二酸化炭素含有ガスにおいては、二酸化炭素ガスの濃度に特に制限はないが、コスト面を考えると二酸化炭素ガスが1体積%以上含まれていることが好ましく、15体積%以上含まれていることが更に好ましい。その他のガスが酸素ガスである場合、供給するガス全量に対する酸素ガスの割合は極力少量であることが望ましい。

[0033] その他のガスを含む二酸化炭素含有ガスの具体例としては、高炉ガス、転炉ガス等が挙げられる。高炉ガスは、高炉において銑鉄を製造するときに発生するガスであり、その主成分は窒素、一酸化炭素及び二酸化炭素である。高炉ガス中には、窒素が約52～53体積%、一酸化炭素が約18～25体積%、二酸化炭素が約20～24体積%含まれている。転炉ガスは、転炉で鋼を製造するときに発生するガスであり、その主成分は一酸化炭素及び二酸化炭素である。転炉ガス中には、一酸化炭素が約50～80体積%、二酸化

炭素が約 15 ～ 17 体積%含まれる。

[0034] 本発明の製造方法においては、二酸化炭素との接触によって酸化された前記の変換剤を、還元性ガスと接触させて該変換剤を再生することが好ましい。変換剤と還元性ガスとを接触させるときの温度は、例えば 300 ～ 1050℃、特に 320 ～ 820℃に設定することが好ましい。還元性ガスとしては、例えば後述する水素含有ガスやアセチレン含有ガスを用いることができる。水素含有ガスとしては、例えば、コークス炉ガスが挙げられる。コークス炉ガスは、コークス炉においてコークスを製造するときに発生するガスであり、その主成分は水素及びメタンである。コークス炉ガス中には水素が約 50 ～ 60 体積%、メタンが約 25 ～ 30 体積%含まれている。

[0035] 図 1 には、本発明の製造方法で好適に用いられる一酸化炭素の製造装置が模式的に示されている。同図に示す装置は連続式のものであり、二重管構造になっている。詳細には、同図に示す装置 10 は、外管 11 と、該外管 11 内に配置された内管 12 とを備えている。内管 12 内にはヒーター等の加熱装置 13 が配置されている。内管 12 は前記の変換剤を含有している。この装置においては、外管 11 と内管 12 との間の空間に二酸化炭素含有ガスを流通させる。この空間内を二酸化炭素含有ガスが流通する間に、二酸化炭素と、内管 12 に含まれる前記の変換剤とが反応して一酸化炭素が生成する。

[0036] 図 1 に示す装置 10 においては、外管 11 と内管 12 との間の空間に二酸化炭素含有ガスを流通させるに加えて、内管 12 内に還元性ガスを流通させるように構成されている（図 1 においては、還元性ガスの代表例である水素が記載されている。）。これによって、二酸化炭素との接触によって酸化された前記の変換剤から酸素が引き抜かれ、消失した酸素欠損が再び生成する。このように、同図に示す装置 10 を用いれば、前記の変換剤を二酸化炭素と接触させて一酸化炭素を生成させた後に、二酸化炭素との接触によって酸化された該変換剤を還元性ガスと接触させて強還元を行い、該金属酸化物を再生することができる。このような繰り返しの再生処理が可能な理由は、前記の変換剤が酸素イオン伝導性を有しているからである。還元性ガスと

しては、例えば水素含有ガスやアセチレン含有ガスを用いることができる。特に水素含有ガスを用いることが好ましい。そのような還元性ガスにおける水素ガスの濃度は、好ましくは爆発下限以上～１００体積％、更に好ましくは２０体積％～１００体積％である。処理温度に関しては、先に述べたとおり、比較的低温でも十分である。この理由が、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムにビスマスを添加しているからであることも、先に述べたとおりである。処理温度は、具体的には好ましくは３００～１０５０℃、更に好ましくは３２０～８２０℃である。強還元ガスは一般に常圧である。

[0037] 図１に示す装置においては、内管１２の内部に加熱装置１３を配置したが、これに代えて外管１１の周囲に加熱装置を配置してもよい。一般に、二酸化炭素と変換剤２４との反応が起こる温度に比べて、酸化された変換剤２４から酸素を強制的に引き抜く温度の方が高いことから、内管１２の内部に加熱装置１３を配置することが、酸素の強制的な引き抜きの一の点から有利である。尤も、本発明においては、変換剤２４がビスマスを含んでいることに起因して、ビスマスが含まれていない場合に比べて、酸素の強制的な引き抜きの温度を低く設定することができるので、変換剤２４と二酸化炭素とを反応させる温度と、酸化された変換剤２４を強還元処理する温度とをほぼ同一に設定することもできる。したがって、加熱装置１３の配置位置の制限は少ない。すなわち、装置１０は設計の自由度が高いものである。

[0038] なお図１に示す装置においては、二酸化炭素含有ガスの流通方向と還元性ガスの流通方向が同方向であったが、これに代えて二酸化炭素含有ガスの流通方向と還元性ガスの流通方向を反対方向にしてもよい。また、図１に示す装置の変形例として、外管１１と内管１２との間の空間に還元性ガスを流通させ、内管１２内に二酸化炭素含有ガスを流通させるように構成することもできる。この場合には、内管１２に含まれている前記の変換剤の再生を効率的に行うために、外管１１の周囲に加熱装置を配置することが好ましい。

[0039] 図２に示す装置２０は、二基のバッチ式反応装置２１、２２を備えている。更に装置２０は、切替弁２３を備えている。切替弁２３は、二酸化炭素含

有ガス源及び還元性ガス源（図2においては、還元性ガスの代表例である水素が記載されている。）にそれぞれ接続する入力部23a, 23bを有している。更に切替弁23は、各反応装置21, 22のそれぞれに接続する出力部23c, 23dを有している。反応装置21, 22内には、前記の変換剤24の配置が可能になっている。また、各反応装置21, 22の周囲には、加熱装置25が配置されている。

[0040] 図2に示す装置20においては、切替弁23を介して各反応装置21, 22に二酸化炭素含有ガス又は還元性ガスが択一的にかつ同時に供給されるようになっている。これに加えて、切替弁23の切り替えによって、各反応装置に供給されるガスの種類を切り替えられるようになっている。

[0041] 図2に示す装置を運転する場合には、まず、切替弁23を図2に示す位置に設定し、二酸化炭素含有ガスが第2反応装置22に供給され、かつ還元性ガスが第1反応装置21に供給されるようにする。そして、加熱装置25によって各反応装置21, 22を加熱して、各反応装置21, 22に還元性ガス及び二酸化炭素含有ガスを供給する。このようにすると、第1反応装置21においては、その内部に静置された前記の変換剤24が強還元されて、酸素が強制的に引き抜かれ、可逆的な酸素欠損が変換剤24に生じる。一方、第2反応装置22においては、二酸化炭素と、あらかじめ強還元した変換剤24との反応によって一酸化炭素が生成するとともに、該変換剤24中の酸素欠損の数が次第に減少してくる。そして、第2反応装置22における一酸化炭素の生成量が減少してきたら、切替弁23を切り替えて、二酸化炭素含有ガスが第1反応装置21に供給され、かつ還元性ガスが第2反応装置22に供給されるようにする。第1反応装置21内に静置されている変換剤24は、二酸化炭素と接触していない活性の高いものなので、これを二酸化炭素と接触させることで、一酸化炭素の生成量が増加に転じる。一方第2反応装置22においては、酸素欠損の数が減少して活性の低下した変換剤24が強還元されて、酸素が強制的に引き抜かれ、可逆的な酸素欠損が変換剤24に再び生じる。

[0042] 図2に示す装置20においては、第1反応装置21と第2反応装置22の加熱温度は同じに設定してもよく、あるいは異なる温度に設定してもよい。一般に、二酸化炭素と変換剤24との反応が起こる温度に比べて、酸化された変換剤24から酸素を強制的に引き抜く温度の方が高いことから、還元性ガスを供給する方の反応装置の加熱温度を、一酸化炭素を生成させる方の反応装置の加熱温度よりも高く設定することが好ましい。しかし変換剤24を用いた装置20においては、変換剤24がビスマスを含んでいることに起因して、変換剤24と二酸化炭素含有ガスとを反応させる温度と、酸化された変換剤24を強還元処理する温度とをほぼ同一に設定することもできる。したがって、第1反応装置21と第2反応装置22の加熱温度については、特に制限なく決定することができる。すなわち、装置20は設計の自由度が高いものである。

[0043] このように、二酸化炭素ガスと変換剤24との反応を、第1反応装置21と第2反応装置22とで交互に行うことで、該変換剤24を再生しつつ、一酸化炭素の生成を半連続的に行うことが可能になる。なお、図2に示す装置20においてはバッチ式反応装置を二基用いたが、これに代えて三基以上の反応装置を用いてもよい。

[0044] 図3に示す装置30は、前記の変換剤を含んで構成される板状体31と、板状のセパレータ32とが交互にスタックされた構造を有している。各セパレータ32の各面には、一方向に延びる複数の凸状部33及び凹条部34が交互に配置されている。これによって、板状体31と、これを挟んで対向する一対のセパレータとの間には、凹条部34によって形成されたガスの流通が可能な空間が形成される。また図示していないが、装置30は、スタック構造体の周囲に配置された加熱装置を備えている。

[0045] 図3に示す装置30を運転する場合には、加熱装置（図示せず）によってスタック構造体を所定温度に加熱した状態下に、板状体31を挟んで対向する2つのセパレータ32a、32bにおける一方のセパレータ32aと板状体31との対向面に位置する凹条部34aに二酸化炭素含有ガスを流通させ

る。この凹条部 3 4 a 内を二酸化炭素含有ガスが流通する間に、二酸化炭素と、板状体 3 1 に含まれる前記の変換剤とが反応して一酸化炭素が生成する。これに加えて、かつ他方のセパレータ 3 2 b と板状体 3 1 との対向面に位置する凹条部 3 4 b に還元性ガスを流通させるように構成する（図 3 においては、還元性ガスの代表例である水素が記載されている。）。これによって、二酸化炭素との接触によって酸化された前記の変換剤から酸素が引き抜かれ、消失した酸素欠損が再び生成する。このように、装置 3 0 を用いれば、先に説明した図 1 に示す装置 1 0 と同様に、前記の変換剤を二酸化炭素含有ガスと接触させて一酸化炭素を生成させた後、二酸化炭素含有ガスとの接触によって酸化された該変換剤を還元性ガスと接触させて強還元を行い、該金属酸化物を再生することができる。

[0046] 図 3 に示す装置 3 0 の各セパレータ 3 2 は、その一方の面と他方の面に形成されている凸状部 3 3 及び凹条部 3 4 の延びる方向が 9 0 度ずれている。しかし、セパレータ 3 2 の各面に形成されている凸状部 3 3 及び凹条部 3 4 の延びる方向は、これに限られない。例えばセパレータ 3 2 の各面に形成されている凸状部 3 3 及び凹条部 3 4 の延びる方向は、9 0 度以外の角度で交差していてもよく、あるいは同方向でもよい。セパレータ 3 2 の各面に形成されている凸状部 3 3 及び凹条部 3 4 の延びる方向が同方向である場合、セパレータ 3 2 の一方の面側の凹条部 3 4 に流通させるガスの方向と、他方の面側の凹条部 3 4 に流通させるガスの方向とは同方向でもよく、あるいは反対方向でもよい。

[0047] なお、図 2 及び図 3 に示す装置に関して、特に説明しない点については、図 1 に示す装置に関する説明が適宜適用される。

[0048] また、本発明によれば、前記の変換剤を用いた、二酸化炭素を一酸化炭素に変換するシステムも提供される。このシステムにおいては、産業上、二酸化炭素の主要な発生源である製鉄所、精錬所又は火力発電所から発生した二酸化炭素を含む排気ガスと、前記の変換剤とを接触させる。製鉄所、精錬所又は火力発電所から発生する二酸化炭素を含む排気ガスとしては、高炉ガス

、転炉ガス等が挙げられる。このとき、製鉄所、精錬所又は火力発電所から発生した廃熱を用いた加熱下に接触させれば、エネルギー効率を高めることができて有利である。この加熱下の接触によって一酸化炭素が生成する。このシステムによれば、二酸化炭素が大気中に放出されることが抑制されるだけでなく、生成した一酸化炭素を、C1ケミストリーの原料として有効活用できるという利点がある。あるいは、生成した一酸化炭素を、例えば製鉄所の高炉にフィードバックして、再使用することもできる。

[0049] 製鉄所又は精錬所においては、二酸化炭素を含むガス排気ガスが生成する他、水素含有ガスも生成する。特に製鉄所においては、水素含有ガスが多量に生成する。この水素含有ガスを、二酸化炭素との接触によって酸化された前記の変換剤の再生に用いれば、別途水素ガスを用意することなく、可逆的な酸素欠損を有する前記の変換剤を得ることができるので、エネルギー効率が一層高くなり有利である。製鉄所又は精錬所において生成する水素含有ガスとしては、コークス炉ガス等が挙げられる。しかも、本発明で用いられる前記の変換剤は、ビスマスを含んでいることに起因して、該変換剤に可逆的な酸素欠損を生成させるための温度を低く設定できるので、精錬所、製鉄所又は火力発電所から発生した廃熱を利用して、前記の変換剤の再生を首尾よく行うことができるという利点もある。本システムが適用される施設は製鉄所又は精錬所に限られず、コークス炉を有する施設等、水素を多量に副生する施設に有利に適用することができる。

実施例

[0050] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

[0051] [実施例1]

(1) 可逆的な酸素欠損を有するビスマス含有酸化セリウムの製造

(a) ビスマス含有酸化セリウムの合成

炭酸セリウム・八水和物（和光純薬製）を、120℃で12時間乾燥させ

て炭酸セリウムを得た。得られた炭酸セリウム 92.0308 g 及び Bi_2O_3 (和光純薬製、純度 99.9%) 0.0932 g を、ボールミルにて 12 時間粉碎及び混合した。セリウムとビスマスの合計量に対するビスマスの割合は 0.001 であった。得られた混合粉 50 g を加熱炉内に静置し、空気を流通させながら加熱して仮焼成を行った。加熱は、室温から開始し、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱を行い、 300°C に到達したのち、この温度を 2 時間保持した。空気の流通量は $0.5\text{ L}/\text{min}$ とした。仮焼成によって得られた仮焼成物を更に乳鉢によって粉碎及び混合した。この粉碎物を加熱炉内に静置し、空気を流通させながら加熱して本焼成を行った。加熱は、室温から開始し、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で行い、 750°C に到達した後、この温度を 2 時間保持した。その後、自然放冷し、可逆的な酸素欠損を有さないビスマス含有酸化セリウムを得た。空気の流通量は $0.5\text{ L}/\text{min}$ とした。XRD による測定で、このビスマス含有酸化セリウムにおいては Bi_2O_3 に由来する回折ピークは観察されず、 CeO_2 に由来する回折ピークのみ観察された。この結果から、ビスマスは酸化セリウムに固溶していることが確認された。

[0052] (b) 可逆的な酸素欠損を有するビスマス含有酸化セリウムの合成

前項 (a) で得られたビスマス含有酸化セリウム (50 g) を雰囲気制御型加熱炉内に静置し、100 体積%の水素ガスを流通させながら加熱して還元を行った。加熱は、室温から開始し、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱を行い、 600°C に到達したのち、この温度を 3 時間保持した。その後、自然放冷した。水素ガスの流通量は $1.5\text{ L}/\text{min}$ とした。このようにして、可逆的な酸素欠損を有するビスマス含有酸化セリウムを得た。

[0053] (2) 二酸化炭素ガスからの一酸化炭素ガスの変換評価

図 4 に示す装置を用いた、管状炉を窒素ガス雰囲気のグローブボックス内に設置した。管状炉内には、前項 (1) で得られた可逆的な酸素欠損を有するビスマス含有酸化セリウムの粉末 8.5 g が静置されている。まず、バルブ V5 を閉じ、他のバルブはすべて開けて、管状炉内を真空吸引した。この状態のまま、バルブ V1 を閉じて管状炉を 600°C まで加熱した。次いでバ

バルブV 2 及びV 3 を閉じた後に管状炉内の吸引を停止した。バルブV 4 を締めて管状炉内に二酸化炭素ガス（100体積%）を供給した。供給量は280 mLとした（0℃、1 atm換算値）。そしてバルブV 1 を閉じて1時間放置した。その後バルブV 2 を開け、更にガス回収袋が少し膨らむまで窒素ガスを管状炉内に供給した。次いで、バルブV 2 を閉じるとともに、ガス回収袋を熱シールして管から切り離れた。この状態のまま管状炉を降温し、室温になるまで冷却した。冷却完了後、バルブV 1 を開けて管状炉内に窒素ガスを供給した。供給は、管状炉内の圧力が大気圧になるまで行った。最後に、バルブV 3 及びV 5 を開け、窒素ガスによって管状炉内の一酸化炭素を押し出した。回収された反応後のガスは、ガスクロマトグラフィーを用いて定性と定量を行い、以下の基準で、600℃における二酸化炭素から一酸化炭素への変換を評価した。この評価とは別に、管状炉の加熱温度を400℃に低下させた以外は上述の方法と同様にして、400℃における二酸化炭素から一酸化炭素への変換を評価した。これらの結果を、以下の表1に示す。

○：0.5%以上の二酸化炭素が一酸化炭素に変換された。

×：0.5%未満の二酸化炭素が一酸化炭素に変換された。

[0054] （3）酸素欠損の生成温度

実施例1で用いた可逆的な酸素欠損を有しないビスマス含有酸化セリウム及び酸素欠損を有しない酸化セリウムが、可逆的な酸素欠損を生成する温度（以下「 T_{red} 」と言う。）を以下の方法で測定した。その結果を以下の表1に示す。

[0055] 示差熱重量同時測定装置（TG／DTA）（SII社製 EXSTAR 6000）を用いて、可逆的な酸素欠損を有しないビスマス含有酸化セリウム及び可逆的な酸素欠損を有しない酸化セリウム30～35 mgを還元ガス雰囲気下で昇温させた。酸素の離脱に起因する重量変化が観察される温度を T_{red} とした。還元ガスとしては水素・窒素混合ガス（水素4体積%、窒素96体積%）を用いた。還元ガスの流通速度は300 mL／min、昇温速度は20℃／minとした。TG曲線における、重量減が生じ始める前の接線と、

重量減が生じ始めた後の接線との交点における温度を T_{red} とした。

[0056] 〔実施例 2 ～ 9 及び参考例 1〕

セリウムとビスマスの合計量に対するビスマスの割合が、表 1 に示す値となるように炭酸セリウムと Bi_2O_3 の混合の割合を調整した以外は実施例 1 と同様にしてビスマス含有酸化セリウムを得た。XRD による測定で、各実施例のビスマス含有酸化セリウムにおいては、 Bi_2O_3 に由来する回折ピークは観察されず、 CeO_2 に由来する回折ピークのみ観察された。この結果から、各実施例のビスマス含有酸化セリウムにおいては、ビスマスは酸化セリウムに固溶していることが確認された。これ以外は実施例 1 と同様にして可逆的な酸素欠損を有するビスマス含有酸化セリウム（参考例 1 では可逆的な酸素欠損を有する酸化セリウム）を得た。得られたビスマス含有酸化セリウム（実施例 2 ～ 9）及び酸化セリウム（参考例 1）について、実施例 1 と同様の変換評価及び T_{red} の測定をした。その結果を以下の表 1 に示す。

[0057] 〔参考例 2〕

実施例 6 において、可逆的な酸素欠損を有さないビスマス含有酸化セリウムを水素還元せずに、そのまま二酸化炭素ガスとの反応に供した。結果を以下の表 1 に示す。

[0058]

[表1]

	Ce及びBiのモル数の合計量に対するBiのモル数の割合	CO ₂ からCOへの変換の有無		T _{red} (°C)
		CO ₂ からCOへの変換温度(°C)		
		600	400	
実施例 1	0.001	○	○	475
実施例 2	0.005	○	○	425
実施例 3	0.01	○	○	440
実施例 4	0.02	○	○	370
実施例 5	0.05	○	○	350
実施例 6	0.1	○	○	320
実施例 7	0.2	○	○	360
実施例 8	0.3	○	○	340
実施例 9	0.5	○	○	381
参考例 1	0	○	×	760
参考例 2	0.1	×	×	—

[0059] 表 1 に示す結果から明らかなように、各実施例で得られた変換剤を用いると、二酸化炭素を一酸化炭素に変換させられることができることが判る。特に温度 400°C における実施例 1 と参考例 1 との対比から明らかなように、酸化セリウムにビスマスを追加させることで、一層低温でも二酸化炭素から一酸化炭素を生成させられることが判る。更に、参考例 2 に示す結果から明らかなように、ビスマス含有酸化セリウムに、可逆的な酸素欠損を生じさせない場合には、二酸化炭素ガスとの反応が起こらないことが判る。

[0060] また、同表に示す結果から明らかなように、ビスマスの添加量の増加に伴い T_{red} が低下していき、酸素欠損が生成する温度を低くできることが判る。T_{red} は、ビスマスの添加の割合が 0.1 のとき極小となり、それ以上にビスマスの添加量を増やしていくと、T_{red} が上昇に転じることが判る。

[0061] なお表には示していないが、各実施例においては、炭素の副生は観察されなかった。

[0062] [実施例 10]

本実施例は、可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物として、ビスマス含有

酸化ジルコニウムを用いた例である。炭酸ジルコニウム・水和物（和光純薬製）を、 120°C で12時間乾燥させて炭酸ジルコニウムを得た。得られた炭酸ジルコニウム及び Bi_2O_3 （和光純薬製、純度99.9%）100gを、ボールミルにて12時間粉碎及び混合した。ジルコニウムとビスマスの合計量に対するビスマスの割合は0.02であった。得られた混合粉50gを加熱炉内に静置し、空気を流通させながら加熱して仮焼成を行った。加熱は、室温から開始し、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱を行い、 300°C に到達したのち、この温度を2時間保持した。空気の流通量は $0.5\text{ L}/\text{min}$ とした。仮焼成によって得られた仮焼成物を更に乳鉢によって粉碎及び混合した。この粉碎物を加熱炉内に静置し、空気を流通させながら加熱して本焼成を行った。加熱は、室温から開始し、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で行い、 750°C に到達した後、この温度を2時間保持した。その後、自然放冷し、可逆的な酸素欠損を有さないビスマス含有酸化ジルコニウムを得た。空気の流通量は $0.5\text{ L}/\text{min}$ とした。XRDによる測定で、このビスマス含有酸化ジルコニウムにおいては Bi_2O_3 に由来する回折ピークは観察されず、 ZrO_2 に由来する回折ピークのみ観察された。この結果から、ビスマスは酸化ジルコニウムに固溶していることが確認された。得られたビスマス含有酸化ジルコニウムから、実施例1と同様にして可逆的な酸素欠損を有するビスマス含有酸化ジルコニウムを得た。得られたビスマス含有酸化ジルコニウムについて、実施例1と同様の変換評価及び T_{red} の測定をした。その結果を以下の表2に示す。

[0063] [参考例3]

ジルコニウムとビスマスの合計量に対するビスマスの割合が0となるようにした以外は、実施例10と同様にして、可逆的な酸素欠損を有する酸化ジルコニウムを得た。得られた酸化ジルコニウムについて、実施例1と同様の変換評価及び T_{red} の測定をした。その結果を以下の表2に示す。

[0064] [参考例4]

実施例10において、可逆的な酸素欠損を有さないビスマス含有酸化ジルコニウムを水素還元せずに、そのまま二酸化炭素ガスとの反応に供した。結

果を以下の表 2 に示す。

[0065] [表2]

	Zr及びBiのモル数の 合計量に対するBiの モル数の割合	CO ₂ からCOへの変換の有無		T _{red} (°C)
		CO ₂ からCOへの変換温度(°C)		
		600	400	
実施例 1 0	0.02	○	○	432
参考例 3	0	○	×	780
参考例 4	0.02	×	×	—

[0066] 表 2 に示す結果から、実施例 10 で得られた変換剤を用いると、二酸化炭素を一酸化炭素に変換させることができることが判る。特に温度 400°C における実施例 10 と参考例 3 との対比から明らかなように、酸化ジルコニウムにビスマスを追加させることで、一層低温でも二酸化炭素から一酸化炭素を生成させられることが判る。また、同表に示す結果から明らかなように、ビスマスの添加によって T_{red} を低下させることができ、酸素欠損が生成する温度を低くできることが判る。更に、参考例 4 に示す結果から明らかなように、ビスマス含有酸化ジルコニウムに、可逆的な酸素欠損を生じさせない場合には、二酸化炭素ガスとの反応が起こらないことが判る。

[0067] なお表 2 には示していないが、実施例 10 においても、炭素の副生は観察されなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物と二酸化炭素含有ガスとを加熱下に接触させ、化学量論反応によって二酸化炭素を還元して、一酸化炭素を生成させる一酸化炭素の製造方法であって、
- 前記の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いる一酸化炭素の製造方法。
- [請求項2] ビスマスを含む酸化セリウムにおいて、セリウム及びビスマスのモル数の合計量に対するビスマスのモル数の割合が0.001～0.5であり、
- ビスマスを含む酸化ジルコニウムにおいて、ジルコニウム及びビスマスのモル数の合計量に対するビスマスのモル数の割合が0.001～0.5である請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記の金属酸化物として、ビスマスが固溶した酸化セリウム又はビスマスが固溶した酸化ジルコニウムを用いる請求項2に記載の製造方法。
- [請求項4] 二酸化炭素含有ガスとして高炉ガス又は転炉ガスを用いる請求項1ないし3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記の金属酸化物を二酸化炭素含有ガスと接触させて一酸化炭素を生成させた後、二酸化炭素含有ガスとの接触によって酸化された該金属酸化物を還元性ガスと接触させて該金属酸化物を再生する請求項1ないし4のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項6] 還元性ガスとしてコークス炉ガスを用いる請求項5に記載の製造方法。
- [請求項7] 外管と、該外管内に配置された内管とを備え、
- 該内管は、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物を含んで構成されており、
- 該外管と該内管との間に二酸化炭素含有ガスを流通させ、かつ該内

管内に還元性ガスを流通させるように構成されているか、又は

該外管と該内管との間に還元性ガスを流通させ、かつ該内管内に二酸化炭素含有ガスを流通させるように構成されており、

前記の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いる一酸化炭素の製造装置。

[請求項8]

酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物を含んで構成される板状体と、板状のセパレータとが交互にスタックされてなる一酸化炭素の製造装置であって、

各セパレータの各面には、一方向に延びる複数の凸条部及び凹条部が交互に配置されており、

前記の板状体を挟んで対向する2つのセパレータにおける一方のセパレータと該板状体との対向面に位置する凹条部に二酸化炭素含有ガスを流通させ、かつ他方のセパレータと該板状体との対向面に位置する凹条部に還元性ガスを流通させるように構成されており、

前記の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いる一酸化炭素の製造装置。

[請求項9]

製鉄所、精錬所又は火力発電所から発生した二酸化炭素を含む排気ガスと、酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物とを、精錬所、製鉄所又は火力発電所から発生した廃熱を用いた加熱下に接触させ、化学量論反応によって該排気ガス中の二酸化炭素を還元して、一酸化炭素を生成させることを特徴とする二酸化炭素を一酸化炭素に変換するシステムであって、

前記の金属酸化物として、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムを用いる二酸化炭素を一酸化炭素に変換するシステム。

[請求項10]

前記の排気ガスとして高炉ガス又は転炉ガスを用いる請求項9に記載のシステム。

[請求項11]

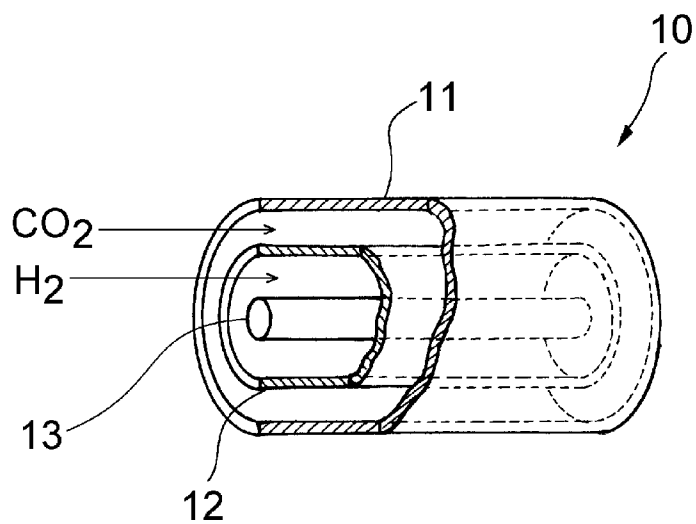
二酸化炭素との接触によって酸化された該金属酸化物を、精錬所又

は製鉄所から発生した水素含有ガスと接触させて、該金属酸化物に可逆的な酸素欠損を生じさせる請求項 9 又は 10 に記載のシステム。

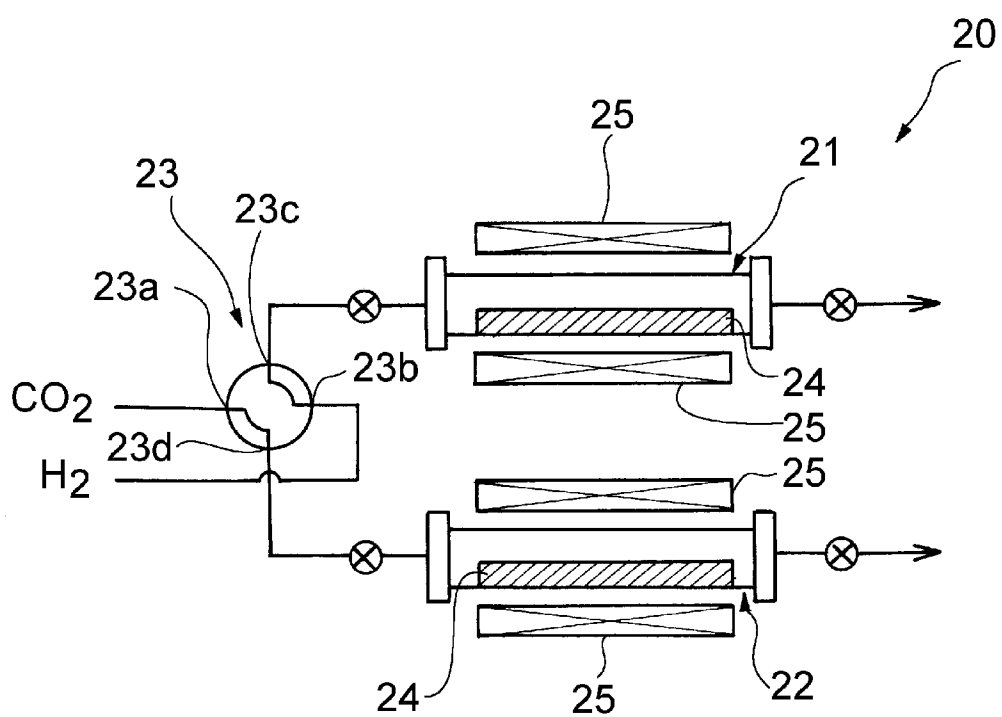
[請求項12] 水素含有ガスとしてコークス炉ガスを用いる請求項 11 に記載のシステム。

[請求項13] 酸素イオン伝導性を有し、かつ可逆的な酸素欠損を有する金属酸化物からなり、金属酸化物が、ビスマスを含む酸化セリウム又はビスマスを含む酸化ジルコニウムからなる二酸化炭素の一酸化炭素への変換剤。

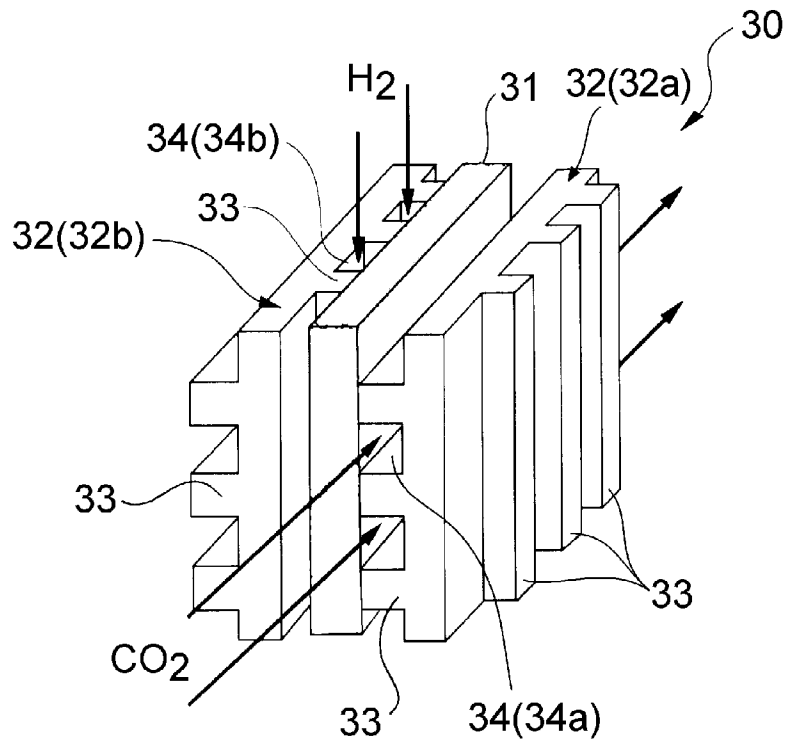
[図1]



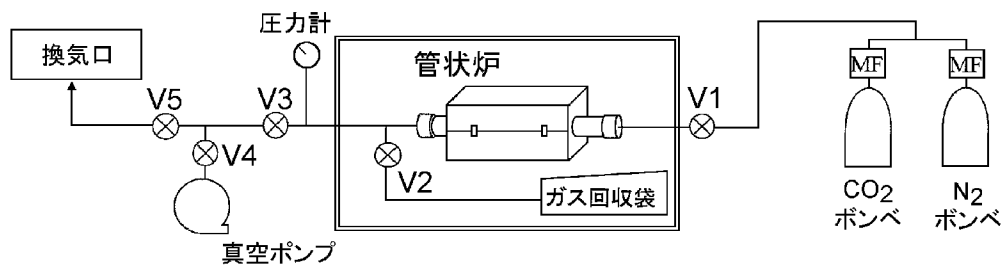
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/18(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/18(2006.01)i, B01J37/18(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)

C01B31/18, B01D53/86, B01J23/18, B01J37/18

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

WPI, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 07-069603 A (Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.), 14 March 1995 (14.03.1995), paragraphs [0003], [0005], [0006], [0008] (Family: none)	1-13
Y	JP 2007-216150 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), paragraphs [0013] to [0015], [0022] & WO 2007/094514 A1	1-13
Y	JP 2007-056159 A (Nippon Steel Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0001], [0003], [0019], [0036] (Family: none)	4, 6, 9-12

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"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
01 December, 2011 (01.12.11)Date of mailing of the international search report
13 December, 2011 (13.12.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073674

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-535434 A (BP Corporation North America Inc.), 24 November 2005 (24.11.2005), claim 1; paragraphs [0022], [0031], [0037] & US 2003/0218991 A1 & US 2007/0140933 A1 & EP 1507581 A & WO 2003/099424 A1 & CA 2485608 A & NO 20045481 A & CN 1655865 A & AU 2003239539 A	7
Y	JP 2009-218170 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraph [0005] (Family: none)	8
A	BECKERS, J. et al, Bismuth-Doped Ceria, Ce _{0.90} Bi _{0.10} O ₂ : A Selective and Stable Catalyst for Clean Hydrogen Combustion, Advanced Synthesis & Catalysis, 2009, Vol.351, p.1557- 1566	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/18(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/18(2006.01)i, B01J37/18(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 (I P C))

Int.Cl. C01B31/18, B01D53/86, B01J23/18, B01J37/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

WPI, JSTPlus(JDreamII)

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
Y	JP 07-069603 A (石油資源開発株式会社) 1995.03.14, 段落【0003】、【0005】、【0006】、【0008】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2007-216150 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2007.08.30, 段落【0013】 - 【0015】 , 【0022】 & WO 2007/094514 A1	1-13

☒ 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
「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

0 1 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

深草 祐一

4 G

4 8 6 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
Y	JP 2007-056159 A (新日本製鐵株式会社) 2007.03.08, 段落【0001】 , 【0003】 , 【0019】 , 【0036】 (ファミリーなし)	4, 6, 9-12
Y	JP 2005-535434 A (ビーピー・コーポレーション・ノース・アメリカ・インコーポレーテッド) 2005.11.24, 【請求項1】 , 段落【0022】 , 【0031】 , 【0037】 & US 2003/0218991 A1 & US 2007/0140933 A1 & EP 1507581 A & WO 2003/099424 A1 & CA 2485608 A & NO 20045481 A & CN 1655865 A & AU 2003239539 A	7
Y	JP 2009-218170 A (パナソニック電工株式会社) 2009.09.24, 段落【0005】 (ファミリーなし)	8
A	BECKERS, J. et al, Bismuth-Doped Ceria, $\text{Ce}_{0.90}\text{Bi}_{0.10}\text{O}_2$: A Selective and Stable Catalyst for Clean Hydrogen Combustion, Advanced Synthesis & Catalysis, 2009, Vol.351, p.1557-1566	1-13