

CO<sub>2</sub>還元触媒の高温反応ガス雰囲気中での in-situ XAFS 分析

川崎重工業株式会社 清瀧 元、馬場広太郎、尾角英毅

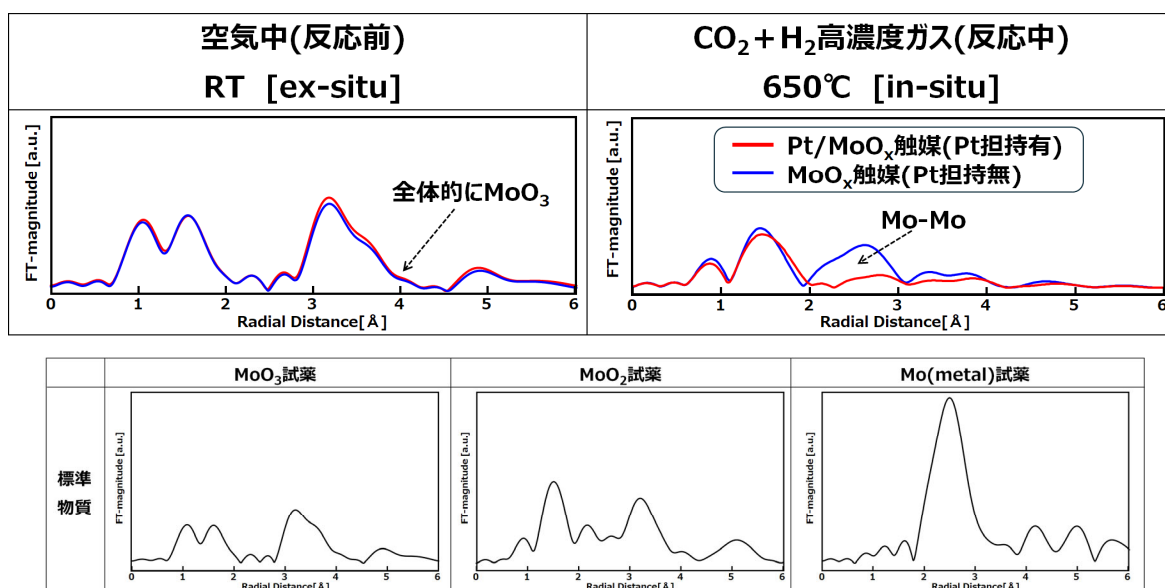
川重テクノロジー株式会社 濱田明信

はじめに:本研究では CO<sub>2</sub>を原料に、合成燃料の中でも SAF(Sustainable Aviation Fuel)を製造するプロセスを開発し、国内外のカーボンニュートラル達成に貢献することを目的としている。CO<sub>2</sub>と水素から合成燃料を製造するには『逆シフト反応』(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→CO+H<sub>2</sub>O)により、CO<sub>2</sub>をCOに還元した後、FT(Fischer-Tropsch)合成により燃料を得る方法がある。逆シフト反応は吸熱反応であり、反応平衡上、高温ほど転化率が高いことが知られている。一方、高温域では、触媒担体として用いている酸化物の細孔の熱崩壊による表面積低下や、metal 化の懸念がある。最終製品である液体燃料の収率向上には、高温耐久性の高い新たな触媒が求められる。そのうち新規 Pt/MoO<sub>x</sub>触媒は、650°Cで 100H 耐久後も、性能低下は数%以下であることが既に報告されている<sup>1),2)</sup>。本検討においては、その反応メカニズム解明のため、650°Cでの高温反応ガス中での in-situ XAFS 実験を行い、FT 後の EXAFS スペクトルを求め、主として酸化物担体である Mo 周りの化学結合の挙動を追跡した。

実験: In-situ XAFS 実験は BL16B2(サンビーム共同体)にて実施し、ガスは CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 高濃度反応ガスを用いた。650°C条件下・反応ガス雰囲気中の触媒の Mo-K 吸収端の XAFS 実験を行った。触媒は、Pt を Mo 酸化物に担持したものを Pt 担持有、Pt を担持しないものを Pt 担持無として 2 種類、供試した。

結果: 反応前は Pt 担持有・Pt 担持無触媒共に、全体的に MoO<sub>3</sub>となっていた。高温 650°C・反応ガス(高濃度)雰囲気中では、R=2~3 Å の Mo-Mo 結合ピークが、Pt 担持無触媒で増加した一方、Pt 担持有触媒はそれほど増加しなかった。

これらの結果より、Pt/MoO<sub>x</sub>系逆シフト触媒の Mo 酸化物担体は、高温 650°Cで部分的に metal 化が生じ始めるものの、Pt 担持により metal 化が抑制された結果、触媒性能維持に貢献した可能性がある。



謝辞:本研究は大阪大学大学院工学研究科との共同研究により実施しています。情報を提供頂いた桑原泰隆准教授に御礼申し上げます。

1) Y. Kuwahara, H. Yamashita et al., Chem. Sci., **12**, 9902 (2021). 2) 中元ら, 化学工学会 第89回年会, J223 (2024).

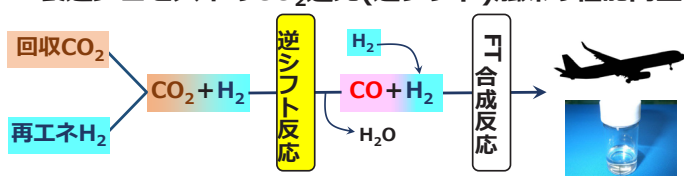


## S-02 CO<sub>2</sub>還元触媒の高温反応ガス雰囲気中でのin-situ XAFS分析

川崎重工業(株) 清瀧 元, 馬場広太郎, 尾角英毅  
川重テクノロジー(株) 濱田明信  
課題番号: 2023A5310

### 背景

航空用燃料(SAF : Sustainable Aviation Fuel)  
製造プロセス中のCO<sub>2</sub>還元(逆シフト)触媒の性能向上



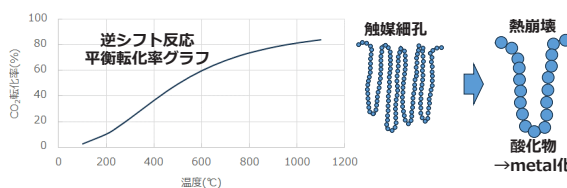
【CO<sub>2</sub>からの燃料製造プロセス上】

- 逆シフト反応触媒ではCO<sub>2</sub>→中間体COに還元
- 燃料製造量を増やすには、CO割合を増やした方が有利

課題 逆シフト反応は吸熱反応であり、反応平衡上、高温ほど転化率が高い

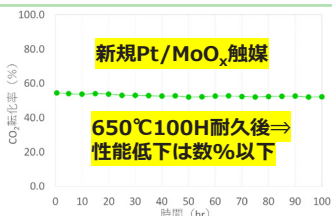


高温雰囲気中触媒の酸化細孔の熱崩壊による表面積低下や、metal化の懸念あり



### 既往の成果

Ref) 中元ら, 化学工学会  
第89回年会, J223 (2024)



本研究の目的—触媒反応メカニズムの解明

650°C高温反応ガス中でのin-situ XAFS実験を行い、Pt/MoO<sub>x</sub>系逆シフト触媒の酸化物担体であるMo周りの化学結合の挙動を追跡した

### 実験方法

#### XAFS実験条件

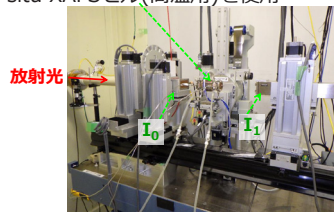
- BL16B2 透過法XAFS用にセッティング
- Mo-K吸収端(E = 20.0033keV)

#### 供試触媒

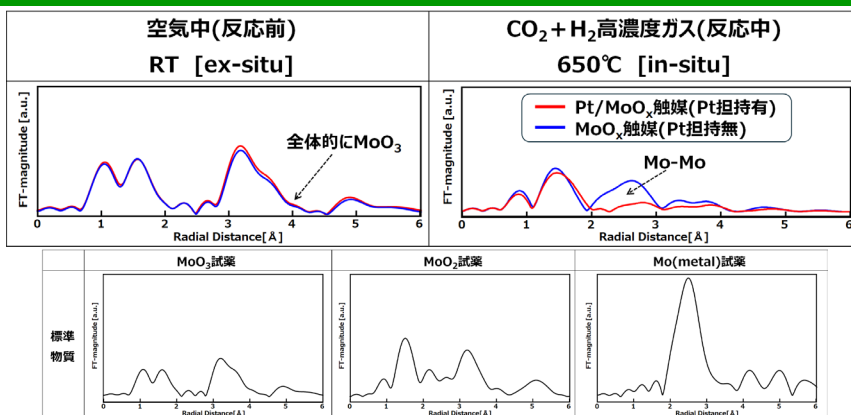
- 新規Pt担持MoO<sub>x</sub>触媒は、Mo酸化物にPtを担持※  
※触媒調製方法は特許化済
- Pt担持有無: Pt担持有・Pt担持無(MoO<sub>x</sub>のみ)の2種類
- Pt/MoO<sub>x</sub>触媒をXAFS実験に最適な所定割合で、BN希釈材と混合してペレット化

#### in-situ高温反応ガス雰囲気条件

- 使用ガス: CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>高濃度反応ガス
- 反応温度: 650°C
- 実験順序: CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>高濃度反応ガス雰囲気中→XAFS測定
- 透過法用in-situ XAFSセル(高温用)を使用



### 結果



#### 実験結果

Mo-Moピークが増大しmetal化し始めるが、Pt担持でそれが抑制される傾向

#### まとめ

- Pt/MoO<sub>x</sub>系逆シフト触媒のMo酸化物担体は、高温650°Cで部分的にmetal化が生じ始めるものの、Pt担持によりそれが抑制された結果、触媒性能維持に貢献した可能性あり

#### 今後の課題

- 650°C高濃度ガス中の、反応メカニズムの更なる解明
- 反応メカニズムの把握により、新規な逆シフト触媒開発

本研究は大阪大学大学院工学研究科との共同研究により実施しています。川崎重工業株式会社 情報を提供頂いた桑原泰隆准教授に御礼申し上げます。

川崎重工業株式会社