

IIII 特集：生態工学 IIIII  
(原著論文)

## 宇宙実用化を目指したサバチエ反応触媒の開発

島 明日香<sup>1</sup>・桜井 誠人<sup>1</sup>・曾根 理嗣<sup>2</sup>・大西 充<sup>1</sup>  
米田 晶子<sup>3</sup>・阿部 孝之<sup>4</sup>

### Development of the Sabatier Reaction Catalyst for Practical Space Systems

Asuka SHIMA<sup>1</sup>, Masato SAKURAI<sup>1</sup>, Yoshisugu SONE<sup>2</sup>, Mitsuru OHNISHI<sup>1</sup>  
Akiko YONEDA<sup>3</sup>, Takayuki ABE<sup>4</sup>

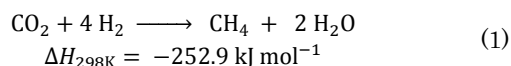
#### Abstract

The Sabatier reaction catalyzed by titania-supported ruthenium (Ru/TiO<sub>2</sub>) was investigated for the aim of practical water (H<sub>2</sub>O) generation from reduction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) with hydrogen (H<sub>2</sub>) at lower temperatures. Various Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts in powder form were prepared by a dry processing named “barrel-sputtering”. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane successfully proceeded on the catalysts at temperatures below 300°C without the formation of carbon monoxide (CO) even if pretreatment of the catalysts was carried out. It is noteworthy that catalytic activity of Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst was enhanced when the catalyst was immobilized in a three-dimensional structure. In addition, use of the immobilized catalysts resulted in significant alleviation of not only catalyst weight but also temperature differences in the reactor.

**Keyword(s):** the Sabatier reaction, air-revitalization, titania-supported ruthenium catalyst, immobilization of catalyst

#### 1. 序論

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の水素 (H<sub>2</sub>) 還元は、反応条件によって様々な化合物を生み出すことが可能であり、近年の環境問題意識による CO<sub>2</sub> 再利用の機運の高まりや、新エネルギー源の開発の中で CO<sub>2</sub> の水素化を化学的な水素貯蔵プロセスとして捉え、活用する動きの活発化等によって世界的にも注目を集めている<sup>1)</sup>。中でも、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> とからメタン (CH<sub>4</sub>) と水 (H<sub>2</sub>O) とを得るサバチエ反応(式(1))は、合成ガスの製造や水素キャリアとしてのメタン生成、アンモニア合成用水素の精製など、工業的に重要な反応の一つである。一方、宇宙用技術としては、人体から排出される CO<sub>2</sub> と、水電解によって人体に酸素を供給する際に副生する H<sub>2</sub> とから水を作り、それを水電解



に用いて酸素を再生する、CO<sub>2</sub> からの酸素再生技術用の反応としてその実用化に注目が集まっている<sup>2)</sup>。

国際宇宙ステーションに代表される現在の有人宇宙活動は、酸素供給に必要な水の全てを地上からの輸送に頼っている。そのため、火星探査などより長距離の有人活動を将来にわたって展開していくためには、地上からの補給に頼らないシステムの確立が不可欠とされている。サバチエ反応は、現在独立したシステムである二酸化炭素除去と水電解とをリンクさせ、循環型の空気再生システムとすることで、地上からの水の補給を軽減できると期待されている (Fig. 1)。CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> とから水を精製する反応は種々見出されているが、サバチエ反応は他の反応とは異なり熱力学的に有利であり、また必要とする反応温度も約 350°C 程度と他の反応に比較して低い等、実用化に向けた利点を有する。そのため、各国宇宙機関はいずれもサバチエ反応の宇宙技術としての実用化を検討し

- 
- 1 (独)宇宙航空研究開発機構 研究開発本部未踏技術研究センター, 〒182-8522 東京都調布市深大寺東町 7-44-1 Innovative Technology Research Center, Aerospace Research and Development Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency, 7-44-1, Jindaiji-higashi-machi, Chofu, Tokyo 182-8511, Japan  
2 (独)宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部, 〒252-5210 神奈川県相模原市中央区由野台 3-1-1 Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, 3-1-1, Yoshinodai, Chuo-ku, Sagami-hara, Kanagawa 252-5210, Japan  
3 日本ピラー工業株式会社, 〒669-1333 兵庫県三田市下内神字打場 541-1 Nippon Pillar Packing co.,Ltd., 541-1, Aza-Uchiba Shimouchigami, Sanda, Hyogo 669-1333, Japan  
4 富山大学 水素同位体科学研究センター, 〒930-8555 富山県富山市五福 3190 番地 Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, 3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555, Japan (E-mail: shima.asuka@jaxa.jp)

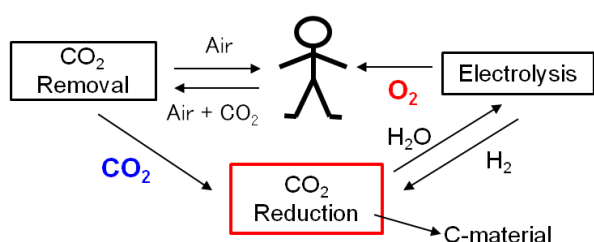


Fig. 1 Schematic drawing of closed-loop air revitalization

ている。しかしその一方で、サバチエ反応は化学的には  $\text{CO}_2$  から  $\text{CH}_4$  への 8 電子過程であり、実用に望ましい反応速度と選択性を達成するのは速度論的に難しい<sup>3)</sup>。事実、先行する米国が実施しているサバチエ反応の ISS 実証では、反応の高効率維持に理論値より高い温度設定を要している<sup>4)</sup>。さらに、反応器中に非常に大きな温度差を内包する等、課題が多いことも明らかとなっている<sup>4)</sup>。反応器内の大きな反応温度差に関しては、JAXA の前身である NASDA が実施した一般的な市販粒状触媒を用いたサバチエ反応の要素研究でも、反応器出口温度が  $300^\circ\text{C}$  の時入り口温度が約  $600^\circ\text{C}$  まで上昇することが観測されている<sup>5)</sup>。このような高温度点の偏在は触媒過熱による副反応の促進や触媒失活を招き、予測された反応速度や選択性を達成できなくなる可能性がある。結果として、反応スケールの大型化やシステム運用の長期化が予想される将来の有人宇宙活動においては、上記のような要因による反応性低下を防ぐため、触媒反応器や触媒、引いてはその周辺機器も含めたシステム全体の大型化や重量化が懸念される。これを踏まえ JAXA は、従来の宇宙用二酸化炭素還元技術の課題である高温化と熱の偏在化を緩和し、システムサイズや質量の軽減にも資する新しい触媒系の探索を行った。

学術研究においては、反応に用いる固体触媒の金属種や担体となる物質の選択およびその組み合わせ、触媒の調整法や反応条件の検討等を通した新しい触媒系の探索、反応速度と選択性の向上、反応機構の提唱などが種々報告されている<sup>1)</sup>。反応発見当時の触媒で使用されていた金属ニッケル (Ni) を用いた研究は今日でも活発であるが、触媒の反応活性や安定性の観点から、金属ルテニウム (Ru)<sup>2)</sup> やロジウム (Rh)<sup>6)</sup> などを利用した研究も多く報告されている。特に Ru を用いた系では担体の違いによる反応活性への影響が報告されており<sup>7)</sup>、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 表面上に担持した触媒 (Ru/ $\text{TiO}_2$ ) が最も安定性の高い組み合わせの一つであることが知られている<sup>8)</sup>。また、Pt 粒子を  $\text{TiO}_2$  ナノチューブに高分散担持させた報告<sup>9)</sup>のように、金属粒子の粒径を制御してナノ粒子化させようという報告もある。さらに複数の金属種を用いることで反応選択性を向上させた例もある<sup>3)</sup>。しかしながら、報告され

ている触媒の中には大型装置による大量製作に不向きなものや、工業的な使用条件ではその高い性能が発現しないものなど、単純に実用化には至らないケースが少なからずある。更に、一般的な実用触媒では触媒体積当たりの反応速度を向上させるために金属粒子の高担持が求められるが、担持量の増大は粒径成長に繋がりがやすい上に、高担持量と高分散担持とを両立させるのは難しく、学術的に得られた知見をそのまま実用化するのは容易ではない。そこで我々は、後述するようにサバチエ反応を小スケール実験ながら従来研究 (約  $350^\circ\text{C}$ ) よりも温和な条件下で促進する触媒<sup>10)</sup>を開発した富山大学との共同研究および企業との連携とを通して、これまでよりも低い反応温度下でも高反応速度を維持し得る、実用性の高い新しいサバチエ反応触媒の開発に取り組んできた。その結果、触媒条件を調整することで、触媒体積当たりの反応速度で学術成果を凌ぐ触媒の大型装置による大量製作に成功した。さらにその触媒の二次成形を検討することで、熱特性に優れた実用性の高い触媒を新たに開発することにも成功したので報告する

## 2. JAXA での研究コンセプト

富山大学が開発した「バレルスパッタリング (BS) 触媒」は、乾式の触媒調製によって平均粒径を数 nm 且つ非常に狭い粒度分布の Ru 粒子を  $\text{TiO}_2$  表面上に高分散担持した粉末触媒である。この形態の特長によって、従来の触媒に比べて低温下でもサバチエ反応に対する高い触媒性能を維持でき、小スケールな実験条件ながら  $160^\circ\text{C}$  においてサバチエ反応を定量的に促進させたことが報告されている<sup>10)</sup>。JAXA では、この触媒系が従来よりも運転温度を下げても高い反応速度を示す点に注目し、有人宇宙用技術に取り入れることを採用、BS 触媒による実用化スケールのサバチエ反応の低温化を図った。

触媒の実用性を考える上で重要となるのが、実用システムが求める反応条件である。BS 触媒による上記評価では、反応ガスである  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  とを希釈ガスであるアルゴン (Ar) に混合して使用しており ( $\text{CO}_2 : \text{H}_2 : \text{Ar} = 1 : 4 : 9$ )、ガス流量も全体で約  $14 \text{ SmLM}$  と非常に小さい条件下で触媒の評価を実施している。一方、現在 JAXA が検討しているシステムでは、一人当たり 1 日に約  $1 \text{ kg}$  排出される  $\text{CO}_2$  を Fig. 1 で表わされるシステム全体が要求する速度で処理して水へと変換する必要がある。全体的なシステムスケールは目下検討中であるが、従来の触媒系 [ref] と同様に  $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2$  は Ar など不活性ガスで希釈せずに  $\text{SV} = 250 \text{ h}^{-1}$  程度で反応器へ導入され、その際の運転温度は  $160\text{--}250^\circ\text{C}$  で検討されている。したがって、触媒は広い温度帯での高い反応速度、高濃度の反応ガス下における高い反応安定性と耐久性が要求される。加えて、従来触媒程度かそれ以上のコンパクトなシステムサイズが要求されることから、反応の評価基準では触媒反

応の活性点となる Ru 量当たりの反応速度も重要であるが、実用スケールにおいては触媒質量、更には触媒層体積当たりの反応速度も考慮する必要がある。しかしながら、このような条件や観点での触媒評価は、現在のところ実施されていない。また詳細は後述するが、宇宙技術としての実用に当たっては、触媒は粉末以外の形状へ成形する必要があるが、粉末触媒が成形後もその触媒活性を維持できるかは未知である。さらに、触媒自体の再現性の高い大量製作も必要であるが、それには大型装置による触媒製作の再現性が必須である。そこで我々は、TiO<sub>2</sub>の粒径や Ru 担持量による触媒の反応活性の変化に注目した触媒調整法の最適化とともに、特に以下 1–4 の観点で触媒の実用化検討を実施した。

1. 大学で調整された触媒と大型装置で大量製作された触媒との触媒性能比較による、触媒調製手法の大型化の有効性検討
2. 希釈ガス (Ar) のない条件での BS 触媒と市販粉末触媒 (Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) との反応活性の比較
3. 大量製作の条件検討による触媒の低温下条件での更なる正味の反応速度向上と還元率向上の検討
4. 粉末触媒の成形による反応特性への検討

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Ru/TiO<sub>2</sub> 粉末触媒の検討

##### 3.1.1 粉末触媒の大量製作・入手

Ru 担持量および TiO<sub>2</sub> 特性の異なる量産型 BS 触媒は、株式会社ケミックスに製作を依頼した。触媒の製作は文献 5 に記された製法に基づき、大型のバレルスパッタリング装置を用いて行われた。1 回の調整で製作する触媒の量は 10 g 以上とし、担持する Ru 量は担持条件を適宜変更することで調整した。一方、市販の 0.8wt%Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末触媒 (以下、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は N.E. ケムキャットより購入した。

Ru 担持量、平均粒径など、調製した量産型 BS 触媒 1–6 および大学で調整された BS 触媒 (以下、Ru/TiO<sub>2</sub>) の仕様を Table 1 に示す。なお、各 TiO<sub>2</sub> の結晶構造は購入時の仕様である。各触媒の Ru 粒子の平均粒径  $D$  [nm] は一酸化炭素 (CO) の Ru 粒子への物理吸着を用いて Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法により計測した。触媒層中の Ru ナノ粒子の総表面積  $S_{\text{Ru,cat}}$  [m<sup>2</sup>] は、次のように求めた。まず、充填した触媒  $W$  [g] の Ru 担持量  $w_{\text{cat}}$  [wt%] と平均粒径  $D$  [nm] 並びに金属 Ru の密度 ( $\rho_{\text{Ru}}$ ) 12.41 g cm<sup>-3</sup> から式(2)および式(3)で Ru 粒子 1 個当たりの質量  $W_{\text{Ru nanoparticle}}$  [g] と表面積  $S_{\text{Ru nanoparticle}}$  [m<sup>2</sup>] を算出した。

$$W_{\text{Ru nanoparticle}} = \rho_{\text{Ru}} \times \frac{1}{6} \pi D^3 \times 10^{-21} \quad (2)$$

$$S_{\text{Ru nanoparticle}} = \pi D^2 \times 10^{-18} \quad (3)$$

したがって、式(4)から充填された触媒に含まれる Ru 粒子の数  $N_{\text{Ru nanoparticle}}$  が求められる。

$$N_{\text{Ru nanoparticle}} = \frac{w_{\text{cat}}}{100} \times \frac{W}{W_{\text{Ru nanoparticle}}} \quad (4)$$

すなわち、 $S_{\text{Ru,cat}}$  は式(5)で表わせる。

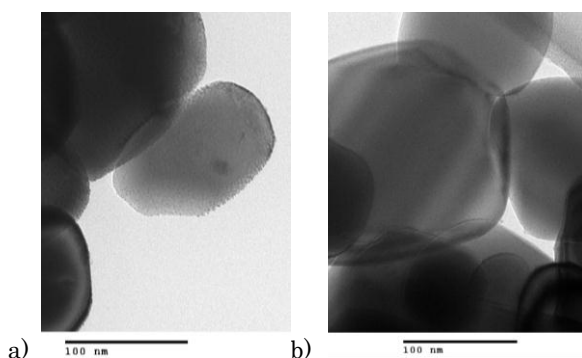
$$S_{\text{Ru cat}} = N_{\text{Ru nanoparticle}} \times S_{\text{Ru nanoparticle}} \quad (5)$$

触媒 1 の表面の様子を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、粒径の揃った非常に微細な粒子が表面上に高分散している TiO<sub>2</sub> 粒子と、ほとんど微細な粒子の担持が見られない TiO<sub>2</sub> 粒子とがそれぞれ存在することが明らかとなった (Fig. 2)。微細な粒子が Ru であることは、走査透過電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線

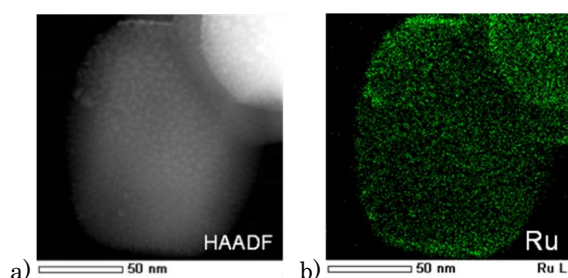
Table 1 Properties of Ru/TiO<sub>2</sub> sample catalysts.

Catalyst	Metal content, $w_{\text{cat}}$ [wt%]	Mean Ru particle size, $D$ [nm] <sup>a)</sup>	TiO <sub>2</sub> properties (mean particle size [nm] and crystal structure)	Catalyst weight, $W$ [g]	Total surface area of Ru nanoparticles, $S_{\text{Ru,cat}}$ [m <sup>2</sup> ]
<b>Ru/TiO<sub>2</sub><sup>b)</sup></b>	0.80	2.5	200, anatase	1	1.55
<b>1</b>	0.75	2.3		1	1.6
<b>2</b>	1.3	2.7		1	2.3
<b>3</b>	1.9	3.7		1	2.5
<b>4</b>	1.0	2.5	100, anatase	1	1.9
<b>5</b>	3.0	2.5		1	5.8
<b>6</b>	4.2	5.1		1	4.0
<b>7</b>	1.3	1.9	20, mixture of anatase and rutile	1	3.3

<sup>a)</sup> Measured by BET method. <sup>b)</sup> Produced by University of Toyama, Properties of the catalyst are referred from ref, respectively.



**Fig. 2** TEM images of catalyst 1 with a) TiO<sub>2</sub> supported Ru nanoparticles and b) TiO<sub>2</sub> supports on which Ru nanoparticles were not observed.



**Fig. 3** STEM-EDX analysis of catalyst 1 with a) a High Angle Annular Dark Field (HAADF) imaging and b) an elemental mapping of Ru.

(STEM-EDX) 分析による表面観察 (Fig. 3) で確認した。大型装置によって一度に大量に調整したため、TiO<sub>2</sub> 粒子上の Ru 担持の様子にばらつきが生じると考えられる。ただし、Ru が高分散している TiO<sub>2</sub> の様子は、Ru/TiO<sub>2</sub> の TEM 像<sup>10)</sup>と良く一致しており、粒径制御された Ru 粒子を担持させることには成功している判断した。Ru 担持のばらつきが反応に及ぼす影響については、3.1.3 にて考察する。

### 3.1.2 サバチエ反応に対する触媒活性の評価方法

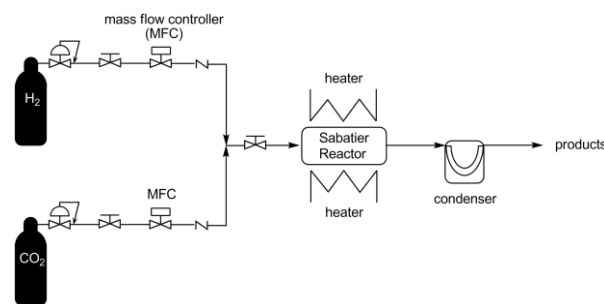
触媒のサバチエ反応に対する活性の評価は、各サンプルを化学量論比の CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガス (体積比 1:4) 気流下、触媒を充填した反応層を外部ヒーターで設定温度まで加熱して反応を促進させ、反応層温度が定常になった時の CO<sub>2</sub> の還元率から評価した。実験装置の概念図を Fig. 4 に示す。触媒はφ 2 cm の反応器にガラスウールと共に層高 3 cm になるように充填し、水素雰囲気下での加熱など前処理を行わず反応に用いた。混合ガスはマスフローコントローラで体積流量を制御し、予熱および Ar などの不活性ガスで希釈することなく反応器上部入口から下部の出口へと通過させた。その間、反応器は外側より電気炉で設定温度になるよう加熱制御した。触媒層の温度が各測定点でいずれもほぼ一定になったところで (反応器の

温度制御は加熱のみで、反応によって生成した熱エネルギーを除く機構を有さないため、触媒活性の違いにより触媒層の温度自体にはばらつきが生じる) 反応が定常状態に達したと判断し、反応器出口でガスをガスバックで収集し、その成分をガスクロマトグラフィー (以下、「GC」) により同定した。ただし、反応中に生成した水はガスバックに収集される前に冷却部で凝縮し、系外に除いた。CO<sub>2</sub> 還元効率は GC 測定結果から得られたガス中の未反応 CO<sub>2</sub> 濃度と反応で生成した CH<sub>4</sub> 濃度より算出した。

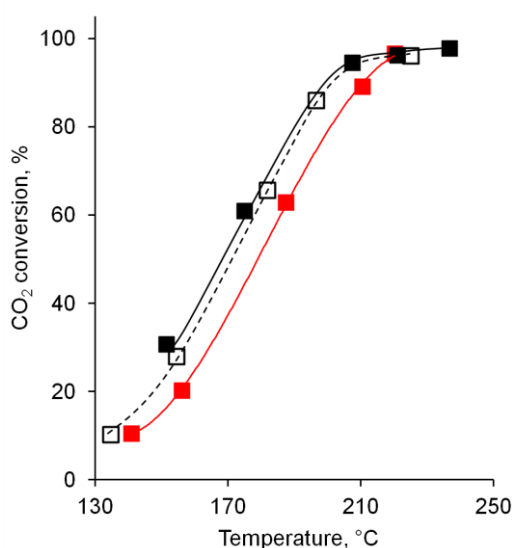
### 3.1.3 BS 触媒の大量製作検討と市販触媒との比較

まず、BS 触媒が大型装置で大量製作可能かを検証するため、大学で製作・評価された Ru/TiO<sub>2</sub><sup>9)</sup>と、同じ担体を用いた触媒 1 および 3 とでサバチエ反応に対する温度依存性を比較した。実験は各触媒 1 g に対して CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスを体積流量 10 SmLM で作用させ、各温度での CO<sub>2</sub> の転換率を測定した。その結果、いずれの触媒を用いた場合でも CO の副生を伴うことなく 200℃程度で 90%以上の CO<sub>2</sub> を CH<sub>4</sub> へ還元することに成功した。反応温度が 200℃を下回る範囲では、触媒 1 の反応速度が Ru/TiO<sub>2</sub> に対して若干低下する傾向にあった。これは Fig. 2 で観察されたように、量産された触媒 1 には Ru 粒子の担持にばらつきがあるために触媒層中での Ru 粒子の分散性が Ru/TiO<sub>2</sub> に対して低下していることが原因と考えられる。しかしながら、触媒 3 による CO<sub>2</sub> 還元率が Ru/TiO<sub>2</sub> と良く一致しているように、量産触媒の場合は本触媒調整法の特長である粒径制御の効果により、担持量を増加させる際に極端な粒子成長を抑えつつ Ru 粒子を高分散させることで、触媒活性の向上が図れることを示唆する。すなわち、大型装置による量産のばあいは触媒調整条件の最適化をすることで、温和な温度条件下でも高い反応速度を維持できる触媒の調整が可能であると言える。

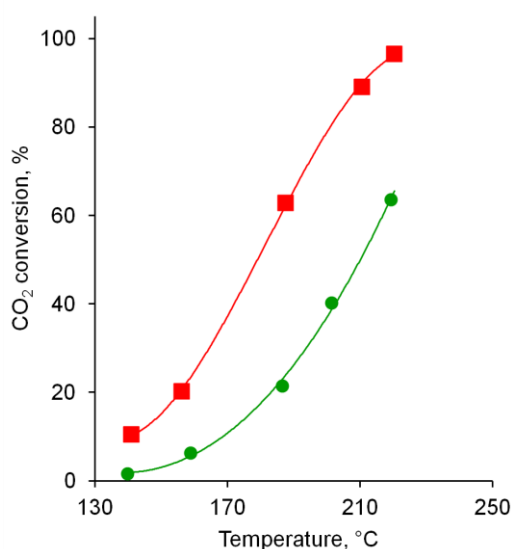
次に、市販触媒と量産 BS 触媒の触媒性能を比較するため、触媒 1 と Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> それぞれの反応活性を評価した。各触媒 1 g に対して総体積流量 10 SmLM の CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混



**Fig. 4** Schematic drawing of the experimental setup.

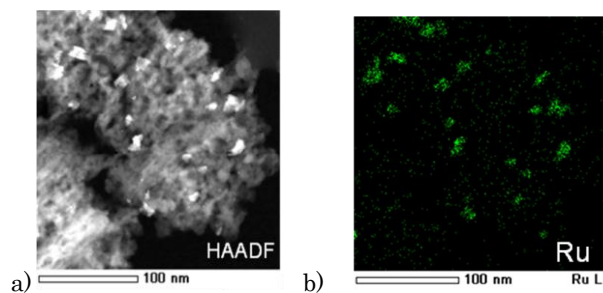


**Fig. 5** Temperature dependence of the CO<sub>2</sub> conversion at the Sabatier reaction over 1 g of catalysts **1** (■), **3** (■) and Ru/TiO<sub>2</sub> (□), respectively. The flow rate of mixed gas was 10 SmLM.



**Fig. 6** Temperature dependence of the CO<sub>2</sub> conversion at the Sabatier reaction over 1 g of catalysts **1** (■) and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), respectively. The reaction curve of catalyst **1** is the same as that in Fig. 5. The flow rate of mixed gas was 10 SmLM.

合ガスを作用させ、各温度での CO<sub>2</sub> の転換率を測定したところ、それぞれ Fig. 6 のような転換率の温度依存性を示した。触媒 **1** (■) は、CO の副生を伴うことなく 220°C で最大 97% の CO<sub>2</sub> を CH<sub>4</sub> に還元した。一方 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合 (●) は、触媒 **1** と同様 CO の副成は観測されなかったものの、同程度の触媒温度で還元率 64% にとどまった。このことから、予熱や前処理、希釈ガスのない



**Fig. 7** STEM-EDX analysis of catalyst Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a) a High Angle Annular Dark Field (HAADF) imaging and b) an elemental mapping of Ru.

実用度の高い反応条件下であっても、量産された BS 触媒の方が市販触媒に対してより高い反応性を示すことが明らかとなった。

この反応活性の相違は、触媒の形態と組成とに起因すると考えられる。Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の STEM-EDX 分析では平均粒径 10 nm の Ru 粒子が非常にまばらに分散している様子が観察されたのに対し (Fig. 7), Fig. 3 で観察された触媒 **1** の Ru 粒子は同程度の質量の Ru 担持であるにもかかわらず高い Ru 粒子の分散性を有していた。すなわち、触媒 **1** の組成に反応性や安定性が高い Ru と TiO<sub>2</sub> の組み合わせを採用していることに加えて、序論でも述べた触媒の反応効率の向上に寄与する平均粒径の小さい金属 Ru 粒子の高分散担持が量産条件でも維持されたことで触媒量当たりの反応効率が低温下でも向上したと言える。

Ru 金属粒子径が小さいことと実測される反応速度の向上、および反応温度との相関は次のように説明できる。実測される反応速度から算出される見かけの活性化エネルギー  $E_a$  は反応成分  $j$  の触媒表面上への吸着エンタルピー  $\Delta H_j$  および速度式中の次数に依存する (式(6))<sup>11)</sup>。

$$E_a = E_t + \sum n_j \Delta H_j \quad (6)$$

サバチエ反応の反応機構について検討した報告によると、サバチエ反応のエンタルピーは水素の吸着率が減少すると増大する<sup>12)</sup>。また、金属粒子と担体との境界は反応活性種 (触媒表面上に結合した CO 種) の生成に強く影響する<sup>13)</sup>。このことから、粒子径の小さい Ru 粒子が高分散担持された触媒ほど、表面上の CO 種の生成が促進され、その反面水素の吸着率は減少、結果として水素の吸着エンタルピーが増大する。その結果、実測される見かけの活性化エネルギーが低下し、より低温下でも反応が進行すると推定されている<sup>14)</sup>。Fig. 5 および 6 の各温度における CO<sub>2</sub> 転換率から算出される単位時間当たりの CO<sub>2</sub> 消費量と、触媒中の Ru 粒子の表面原子数とから求められる turnover frequency (TOF) [s<sup>-1</sup>] の温度  $T$  [K] の逆数に対するアレニウスプロットを取ったところ、170–220°C の間で良い直線性が得られたので、その傾きから触媒 **1**, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の上記反応における見かけの活性化エネルギー  $E_a$  を求めたところ、それぞれ 57.8

kJ/mol, 54.7 kJ/mol, 82.7 kJ/mol であった.  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の活性化エネルギーはこれまでに報告されている  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の活性化エネルギーの範囲である<sup>11)</sup>. これに対して, 2種類のBS触媒の活性化エネルギーは大学による小スケール実験での評価 (59.8 kJ/mol: 120–160°C)<sup>10)</sup> と同様の小さい値を示した. これは, BS触媒が  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  より温和な温度条件下でも反応速度を維持できることを示唆するとともに, 上記Ru粒子径と反応機構との関係を支持するものである.

### 3.1.4 Ru/TiO<sub>2</sub> 粉末触媒の最適化検討

量産されたRu/TiO<sub>2</sub> BS触媒は実用条件下でも既存の市販触媒より高い反応活性を維持することが明らかとなったが, 量産ではRu担持の不均一性を含むことから触媒調整条件には最適化が必要であることも示された. そこで我々は次に, Ruの担持量や担体であるTiO<sub>2</sub>の選択が反応に及ぼす影響を検証し, 実用化に適した触媒の仕様を探索した.

量産した触媒サンプル1–7 1 gを2.2.2の実験に準じた反応器に充填し, 50 SmLMの混合ガス(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/4)を流通させた時のヒーター温度を140–220°C(触媒5と6は200°Cまで)で変化させた時の各触媒によるCO<sub>2</sub>還元効率をFig. 5に示す. 今回のサンプルの中では, 触媒6(◆)を用いた時に最もCO<sub>2</sub>還元率が高い, すなわち触媒量及び体積当たりの反応速度が大きかった. ただし, 触媒5(◇)によるCO<sub>2</sub>還元率には6と比べて大きな差が生じなかった. これは, 触媒6では担持されたRuが凝集し, Table 1にもあるようにRu平均粒径の増大ならびに表面積の減少を引き起こしたために, 触媒5で担持されたRuと同程度の効果しか得られなかったことに起因すると考えられる. Ru担持量の増加が反応を阻害する傾向は触媒1–3ではより顕著に観察されており, 触媒2(□)の方がよりRu担持量の多い触媒3(■)よりも高い還元率を示している. このことから, 触媒の活性を維持するにはTiO<sub>2</sub>の表面積に応じたRu量を担持することが重要であると言える. 一方, より大きなTiO<sub>2</sub>表面積を有する触媒7(▲)では, 触媒1–6の反応特性の傾向及び触媒7の形態の特性評価結果(Table 1)から期待されるよりも低い還元率しか得られなかった. これは, 触媒7で選択した担体の特性上触媒粉末が凝集しやすいために触媒が触媒層内で偏在し, 効率良く混合ガスと接触しなかったことが原因と考えられる. また, 担体であるTiO<sub>2</sub>の結晶構造がアナターゼ型とルチル型との混合であったために, 反応への担体の寄与が低下していることも可能性がある. これは, バレルスパッタリング手法を用いた場合, 予備実験でルチル型TiO<sub>2</sub>が担体の触媒はアナターゼ型TiO<sub>2</sub>が担体の触媒よりも活性が低下することが観測されたことから支持される. しかしながら, 一方でアナターゼ型TiO<sub>2</sub>よりもルチル型TiO<sub>2</sub>を担体に用いた触媒の方が高い反応活性を示す傾向にあるという報告もある<sup>15)</sup>. 触

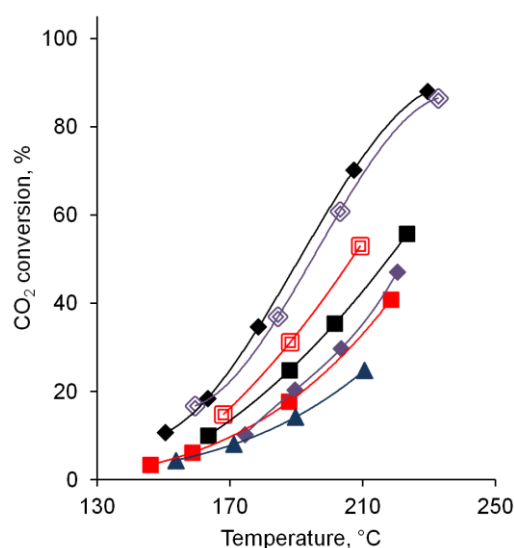


Fig. 8 Temperature dependence of the CO<sub>2</sub> conversion at the Sabatier reaction over 1 g of catalysts 1 (■), 2 (□), 3 (■), 4 (◆), 5 (◇), 6 (◆), and 7 (▲), respectively. The flow rate of mixed gas was 50 SmLM.

媒担体であるTiO<sub>2</sub>の構造と触媒の反応性の相関については, 今後計算化学的手法を含めた検討を実施し, より詳細な知見を得る予定である.

以上の検討から, 大型装置による触媒調製の条件および触媒反応器体積および触媒量当たりの反応速度の比較から, BS触媒の実用検討においては担体にはより平均粒径の小さいアナターゼ型TiO<sub>2</sub>を使用し, そのRu担持量は100nmのTiO<sub>2</sub>で3–4.2%の範囲とする指針を得た. なお, 以後の検討では触媒5をそのモデル触媒として使用することとした.

## 3.2 二次成形を経た触媒の実用性向上

### 3.2.1 Ru/TiO<sub>2</sub> 粉末触媒の三次元網目状構造体への固定化

一般的に, サバチエ反応を含む発熱反応を粉末, あるいはペレット状の触媒を充填した固定床反応器を用いて行う場合は, 触媒層内温度を均一に保持することが困難であることや, 反応器内の流体抵抗が比較的高い等の問題があることが知られている. サバチエ反応器でもこれらの問題は同じであり, 既に宇宙実証を開始している米国の研究でも, 前述の通り反応器内の温度は入り口付近が約600°Cに対して出口付近は約150°Cと, 非常に高温かつ大きな温度差を内包している事が分かっている<sup>3)</sup>. また, 微小重力下では粉末の浮遊が重大な機器故障を引き起こすことから, 粉末触媒は何らかの形に二次成形の上, 粉化をおさえる工夫が必要である. これらの条件はBS触媒に対しても同様であり, 我々としては二次成形後も触媒活性を低下させず, 実用スケールにおいても本触媒系の

**Table 2** Characters of immobilized Ru/TiO<sub>2</sub> structural catalyst **5'**, powder catalyst **5**, and a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial catalyst

Catalyst	Form	Catalyst layer size (SV value [h <sup>-1</sup> ])	Catalyst content [g] <sup>a)</sup>	Ru density [g/cm <sup>3</sup> ]	Highest CO <sub>2</sub> conversion [%]
<b>5'</b>	immobilized in SiC structure	φ 2 cm x L 9 cm (372)	6.1 (1.6)	2.1 x 10 <sup>-3</sup>	90@250°C
<b>5</b>	powder (diluted with glass wools)	φ 2 cm x L 15 cm (223)	11.5 (3.0)	2.4 x 10 <sup>-3</sup>	88@250°C
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	pellet	φ 2 cm x L 15 cm (223)	15	1.6 x 10 <sup>-3</sup>	93@350°C

<sup>a)</sup> Numbers shown in parentheses: weight of powder catalyst. <sup>b)</sup> A commercial 0.5wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet catalyst.

特長である低温下での高い反応性を維持しなければならない。そこで、反応器内温度差をできるだけ小さくしつつ触媒性能を維持する方法として、触媒 **5** を炭化ケイ素（以下「SiC」）の三次元網目状構造体上に固定化した新しい形態の触媒の製作を検討した。

今回選定した SiC 骨格は、硬度、耐熱性、化学的安定性に優れること、骨格のメッシュ径を変更できること、更に SV 値が約 16000 [1/hr] のガスであっても流体抵抗が十分小さいことから、BS 触媒の二次成形の支持体に適していると判断した。SiC 三次元網目状構造体上への触媒 **5** の固定化は、一般的な含浸法に基づいて実施した。その結果、Fig. 9 のような触媒 **5'** を得た。

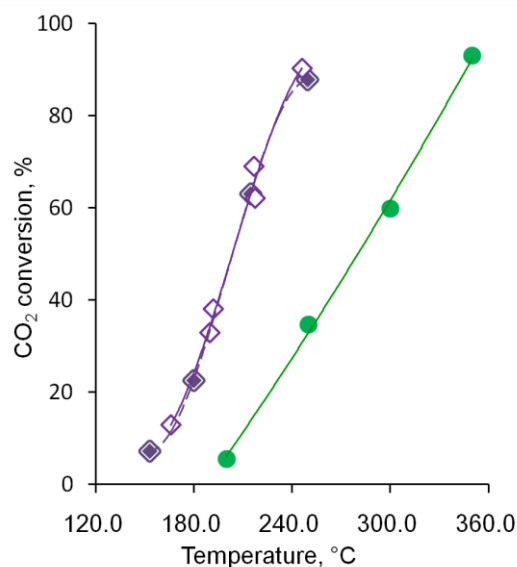
### 3.2.2 Ru/TiO<sub>2</sub> 固定化触媒の触媒性能

固定化触媒の反応活性は、Table 2 に示すように Fig. 9 の触媒セグメントを積層させて 9 cm の触媒層とし、175 SmLM の混合ガス (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/4) に対する CO<sub>2</sub> 還元率から評価した。実験は 2.2.3 および 2.2.4 の粉末触媒の性能評価と同様、触媒の前処理およびガスの予熱は行わずに実施した。その結果を Fig. 10 に示す(◇)。各温度での CO<sub>2</sub> 還元率は、3 g の触媒 **5** を触媒層長さ 15 cm になるように充填した触媒層を用いた場合 (◆) とほぼ同じ値であった。更に、触媒 **5** の場合は充填補助材であるグラスウールを含めると触媒層質量が 11.5 g であるのに対して、触媒 **5'** では SiC 骨格を含めても 6.1 g であった。すなわち、触媒 **5** から触媒 **5'** へと触媒性能の低下を起こすこと



**Fig. 9** Picture of catalyst **5'** (φ 2 cm x L 3 cm).

なく SiC へ固定化した結果、触媒層体積および触媒量の軽減が同時に達成できたと言える。これは、圧力損失の小さい三次元網目状骨格に触媒を固定したことで、触媒を層内高密度分散できたことによる触媒効率の向上と、触媒とガスとの接触がより効率良く行われたことが理由と考えられる。更に、総質量が既存の Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ペレット触媒 15 g による結果との比較では、既存触媒が 350°C で還元率 93%を達成しているのに対し、触媒 **5'** では 250°C で 90%と、ほぼ同等の CO<sub>2</sub> 還元効率を維持しながら、反応温度を 100°C 近く低減することに成功している。これも、粉末触媒 (触媒 **5**) で反応活性を阻害しない範囲で Ru 粒子を多く担持し、更に一般的なペレット触媒への成形ではなく SiC 構造体上へ固定化したことで、ガス流路を確保できる空隙率を維持しながら触媒層単位体積当たりの Ru 密度を向上させたことが要因と考える。今後の大



**Fig. 10** Temperature dependence of the CO<sub>2</sub> conversion at the Sabatier reaction over catalysts **5** (◆), **5'** (◇) and a commercial Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet (●), respectively. The flow rate of mixed gas was 175 SmLM.

型実用システム設計においては、触媒の高い性能はもちろんのこと、触媒体積なども重要な要因となる。その点、今回の触媒固定化は今後の触媒の実用化設計において、必要加熱エネルギーのみならず、触媒質量や体積の軽減にも繋がる有効な手段であると期待できる。

加えて、高い気孔率を有する三次元網目状構造の利用は触媒の反応効率を高めるだけでなく、発熱反応の課題である温度の偏在にも有効であることが示唆された。各触媒が最も高い CO<sub>2</sub> 還元率を達成した時 (Table 2), 触媒層内の温度勾配は市販ペレット触媒で最大約 80°Cであったのに対し、触媒 5 は約 30°Cと著しく軽減される傾向にあった。また、触媒層高に違いはあるものの触媒 5' は約 15°Cと、温度勾配はさらに軽減される結果となった。反応器内の過剰な温度差の存在は、反応熱を除去するシステムの必要性や、周囲よりも温度が高い箇所が局所的に生じるホットスポット現象による触媒の劣化等を引き起こし、結果的に装置が大型化する原因となる。今回検討した触媒の網目状構造体担持により、触媒が実用サイズとなった場合でも触媒層全体をより均一な温度に保つことができれば、上記のような熱制御、ひいては装置設計にとって、本触媒系は非常に有利に働くものと考えられる。

#### 4. 結論

サバチエ反応は、将来の有人宇宙活動においてその実用化が望まれている、人体から排出される CO<sub>2</sub> から酸素を再生する空気再生技術のサブシステムとして注目されている。しかしながら、その実用化に向けては未だ課題が多く残されている。今回我々は、高効率なサバチエ反応の低温化に寄与することが確認されている触媒系の調整法を大型装置による大量製作条件に最適化し、更にそこで得られた粉末触媒の二次成形を実施することで、反応をスケールアップしても低温での反応の高効率化を維持できる触媒の製造に成功した。今後は 2016 年の宇宙実証実施に向けたシステム開発を中心に研究を進めて行く

予定である。

#### 謝辞

本研究で用いた触媒の開発にあたっては、株式会社ケミックスより技術的サポートを頂戴した。ここに記して深く感謝の意を表する。

#### 参考文献

- 1) W. Wang, S. Wang, X. Ma and J. Gong: Chem. Soc. Rev., **40** (2011) 3703.
- 2) P. J. Lunde and F. L. Kester: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **13** (1974) 27.
- 3) J. N. Park and E. W. McFarland: J. Catal., **266** (2009) 92.
- 4) D. J. Samplatsky, K. Grohs, M. Edeen, J. Crusan and R. Burkey: 41st International Conference on Environmental Systems, Oregon, USA, Jul. 2011, AIAA-2011-5151.
- 5) H. Matsumoto, S. Ito, S. Hatano, Y. Kita and T. Shimoda: 28th International Conference on Environmental Systems, SAE, (1998). Massachusetts, USA, Jul. 1998, SAE-981716
- 6) F. Solymosi, A. Erdöhelyi and T. Bánsági: J. Catal., **68** (1981) 371.
- 7) Z. Kowalczyk, K. Stolecki, W. Rarog-Pilecka, E. Miskiewicz, E. Wilczkowska and Z. Karpinski: Appl. Catal., A, **342** (2008) 35.
- 8) K. P. Brooks, J. Hu, H. Zhu and R. J. Kee: Chem. Eng. Sci., **62** (2007) 1161.
- 9) K. P. Yu, W. Y. Yu, M. C. Ku, Y. C. Liou and S. H. Chien: Appl. Catal., B, **84** (2008) 112.
- 10) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi: Energy Environ. Sci., **2** (2009) 315.
- 11) G. C. Bond: Catal. Today, **19** (1999) 41.
- 12) R. L. Narayan and T. S. King: Thermochim. Acta, **312** (1998) 105.
- 13) M. Marwood, R. Doepper and A. Renken: Appl. Catal., A, **151** (1997) 223.
- 14) M. Kuśmierz: Catal. Today, **137** (2008) 429.
- 15) M. R. Prairie, A. Renken, J. G. Highfield, K. R. Thampi and M. Grätzel: J. Catal., **129** (1991) 130.

(2013年3月5日受理, 2013年4月3日採録)