

研究論文

金属酸化物膜を用いたプレート型メタネーション触媒の開発

阿部祥忠*1

Development of Plate-type Methanation Catalyst Using Metal Oxide Film

Yoshitada ABE*1

Industrial Research Center *1

エッチング処理を行ったアルミニウムプレートに、ジルコニウムブトキシドを主成分とする触媒液をディップコーティングすることで、膜の剥離の無いプレート型触媒を作製した。作製したプレート型触媒について、キャラクターゼーションや固定床流通式反応によるメタネーション活性評価を行った結果、いずれも活性を示したが、触媒コーティング液に使用するニッケル源によって、膜の状態や活性に差が生じることが明らかとなった。

1. はじめに

窯業・金属加工・鉄鋼業の工場等では、中小型焼成炉、浸炭炉等の化石燃料加熱炉が多く使用されている。これら工場から排出される CO₂ を分離回収し利用することで、カーボン循環システムを構築することが可能となる。CO₂ を利用する様々な技術の中で、CO₂ を水素エネルギーキャリアであるメタンへ転換するメタネーション技術は、CO₂ を回収し有効利用する方法の一つとして注目されている。

メタネーション反応における触媒は、粒状触媒を反応管に充填して使用方法が一般的である。しかし、粒状触媒は、圧力損失や管入口温度が高くなることで触媒劣化の要因となる等課題がある。ここでは、反応管の内壁を直接触媒化し、管壁型触媒反応器の設計を可能とするプレート型メタネーション触媒の開発を目指した。既報¹⁾では、担体の CO₂ 脱離量(塩基点量)と塩基点の強さが活性に影響を与え、ニッケルをジルコニア担持した触媒が高活性を示すことを報告した。そこで本研究では、プレートとして熱伝導性に優れるアルミニウムを選択し、ニッケル/ジルコニア触媒膜のプレート型触媒の作製及びキャラクターゼーションとメタネーション活性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 プレート型メタネーション触媒の作製

2.1.1 基材金属プレートの表面処理

基材に用いる金属プレートは、熱伝導性に優れる純アルミニウムプレート(0.5mm)(以下 A1050P)を用いた。表面処理は、化学エッチング法により行った。化学エッ

チングは、50℃に調温した水酸化ナトリウム溶液(5wt%)と塩酸溶液(5wt%)にそれぞれ 2min 含浸後、蒸留水で洗浄し乾燥した。また、走査電子顕微鏡 JSM-6510A(日本電子(株)製)(以下 SEM)を用いて、エッチング処理後の表面観察を行った。

エッチング処理後の A1050P についてエタノール、蒸留水の順に超音波洗浄後、DRY 洗浄及び触媒膜との化学的結合を目的とした表面改質(官能基付与)を行うため、大気圧プラズマ処理を行った。処理条件は、照射時間 0.6sec/mm²、ガス種 N₂(99.5%)+Air(0.5%)、ガス流量 5.0L/min、照射距離 1mm とした。大気圧プラズマの処理効果を確認するため、接触角測定を行った。接触角測定は LSE-B100((株)ニック製)を用いて、0.5μL の蒸留水を処理した A1050P に滴下することで行った。接触角は、蒸留水の滴下後 2sec 後の値とした。比較として、A1050P(無処理)、A1050P(硫酸アルマイト封孔無し処理)(以下アルマイト処理)についても同様に接触角測定を行った。

2.1.2 触媒コーティング液の作製

ジルコニア(以下 Zr)源として Zr ブトキシド(東京化成工業(株)製)を用いた。ニッケル(以下 Ni)源として硝酸ニッケル六水和物(富士フィルム和光純薬(株)製)又は酸化ニッケル粉末 20nm 99.5%(関東化学(株)製)を用いた。

Zr ブトキシドを含むブタノール溶液を調製し、加水分解反応抑制剤としてジエチレングリコール(富士フィルム和光純薬(株)製)(以下 DEG)を、DEG/Zr ブトキシド=2.0 となるように混合した。次に、Zr ブトキシドを部分加水分解させるため、ブタノールと混合した蒸留水を H₂O/Zr ブトキシド=1.4 となるように添加した。さ

*1 産業技術センター 化学材料室

らに、Ni 源として硝酸ニッケル又は酸化ニッケル粉末を、Ni が担体の酸化物量に対して 10wt%となるように添加して触媒コーティング液を作製した。以下、硝酸ニッケルを添加したものを触媒液 1、酸化ニッケル粉末を添加したものを触媒液 2 とする。

2.1.3 触媒膜のコーティング

触媒膜のコーティングは、ディップコーティング法で行った。ディップコーティング装置としては、ディップコーターYN2-TKB((株)魁半導体製)を用いた。触媒コーティング液中の Zr ブトキシドは空気中の水分と反応しやすいため、コーティング装置をグローブ BOX 内に設置し、N₂ 雰囲気で行った。コーティングは、大気圧プラズマ処理直後の A1050P について、5mm/sec で液に含浸し、1min 静置後 5mm/sec で引き上げることで行った。成膜後の各試料について、130℃で乾燥後 500℃で焼成を行った。焼成後に、触媒膜の状態をデジタルマイクロSCOPE VHX-6000((株)キーエンス製)でマクロ観察した。触媒の成膜量は、成膜前後の重量を比較することで求めた。さらに、触媒膜の観察や成膜量の確認後、触媒の活性成分である酸化ニッケル(以下 NiO)を Ni に還元するため 500℃の水素還元を 30min 行い、プレート型メタネーション触媒を作製した。

2.2 触媒のキャラクタリゼーション

作製した触媒について、以下の条件で各種キャラクタリゼーションを行った。X 線回折は MiniFlex600((株)リガク製)を用いて行った。X 線管球は Cu 管球、特性 X 線は CuKα 線を用い、出力 40kV・15mA、スキャンスピード 2deg/min の条件で測定した。比表面積測定は、BEL-SORP MAX(マイクロトラック・ベル(株)製)を用いて、140℃で 30 分真空熱処理後、N₂ 吸着法による BET 比表面積を測定した。また、SEM による表面観察を行った。

2.3 触媒のメタネーション活性評価

作製した触媒のメタネーション活性は、触媒分析装置 BELCAT II (マイクロトラック・ベル(株)製)を用いて測定した。活性は、固定床流通式反応により評価した。反応は、調製したプレート型触媒を 11×60×0.5mm の 3 枚に切り出し、石英製反応管に石英ウールを用いて互いが重ならないように設置し、電気炉温度を 300℃に制御して行った。原料ガスとして CO₂:H₂:He=1:4:5 の混合ガスを総流量 20sccm(standard cc/min)で流通させて行った。反応後のガス組成は、出口ガスから測定し、原料ガスである CO₂、生成ガスである CH₄、副生ガスである CO を、ガスクロマトグラフ GC2014((株)島津製作所製)を用いて測定した。また、同時に生成する水はガス組成分析前に凝縮器で取り除いた。なお、CO₂ の転化

率や CH₄ 選択率は次式に基づいて算出した。

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率 [\%]} = \frac{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - N_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \times 100$$

$$\text{CO}_4 \text{ 選択率 [\%]} = \frac{N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - N_{\text{CO}_2}^{\text{out}}} \times 100$$

$N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}$: CH₄ 出口モル流量[mol/min]

$N_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$: CO₂ 入口モル流量[mol/min]

$N_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$: CO₂ 出口モル流量[mol/min]

さらに、作製した触媒について CO₂ 脱離量を測定するため、BELCAT II を用いて二酸化炭素一昇温脱離測定(CO₂-TPD)を行った。CO₂ 脱離量は、2.1.3 で作製したプレート型触媒を石英製反応管に設置し 500℃で水素還元を行い、50℃で CO₂ を飽和吸着し、He を流通させることで物理吸着した吸着ガスを除去後、50~400℃まで He 雰囲気下で昇温した際のピーク面積より算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 表面処理効果の確認

図 1 に各 A1050P の表面の SEM 像を示す。表面の観察から、エッチング処理後の A1050P は、数 μm の空隙を形成し複雑な形状に粗化していることが確認された。また、表面上に不溶解物は確認されなかった。無処理とアルマイト処理については、表面の状態に大きな差は見られなかった。

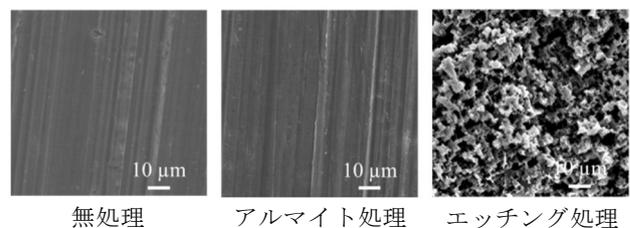


図 1 エッチング前後の A1050P

図 2 に各 A1050P の大気圧プラズマ処理前後の接触角の変化を示す。

大気圧プラズマ処理により、全ての A1050P で接触角が低下する様子が確認された。このことから、試料表面が改質され水酸基等の官能基が生成したことで濡れ性が向上した結果、接触角が低下したと考えられる²⁾。また、エッチング処理後の A1050P は、大気圧プラズマ処理の有無に依らず接触角が小さかった。これは、エッチングによる脱脂と表面酸化膜の除去の相乗効果によると推察される。

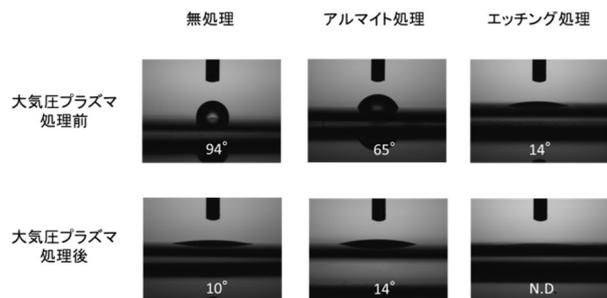


図 2 接触角測定

3.2 触媒コーティングと表面状態観察

エッチング処理と大気圧プラズマ処理した A1050P を、触媒コーティング液(触媒液 1、触媒液 2)にディップコーティングして触媒を成膜した。図 3 に、引き上げ速度 5mm/sec でコーティングした際のマイクロスコープによる表面の観察結果を示す。観察の結果から、エッチング処理を行った A1050P に形成された触媒膜は、大きな剥離は無いことが確認された。一方で、比較として検討した無処理及びアルマイト処理した A1050P については、触媒液 2 をアルマイト処理した A1050P に成膜した試料以外は剥離が見られ、成膜が困難であった。従って、大気圧プラズマ処理のみではアンカー効果としては不十分であり、エッチング処理を併用することで強固な成膜が可能であることが分かった。

エッチング処理した A1050P に、触媒液 1 と触媒液 2 を成膜したプレート型触媒(以下 NiO(1)、NiO(2))触媒膜の面積あたりの成膜量(n=3)を図 4 に示す。成膜量は、NiO(1) > NiO(2)であった。これは、触媒液の粘度と関連していると考えられる³⁾。粘度に影響を与える触媒液中の化学種は、Ni 源と水が想定される。本系では水は 2 試料共に同量であるため、Ni 源のみが異なる。特に、触媒液 1 は調製直後から粘度が高かった。従って、硝酸塩を添加した触媒液 1 と固体である酸化物粉末を直接分散させた触媒液 2 では、触媒液の粘度に違いが生じ成膜量に影響を与えたと考えられる。

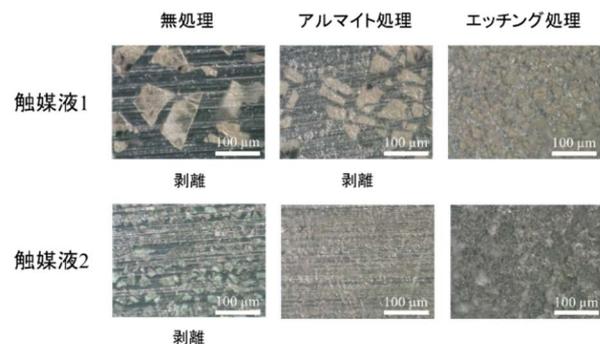


図 3 プレート型触媒表面の観察

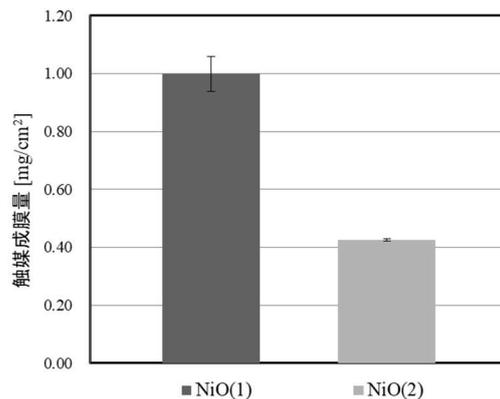


図 4 プレート型触媒の成膜量

3.3 触媒のキャラクタリゼーション

3.2 で強固な成膜が可能であったエッチング処理した A1050P に触媒液 1、2 を成膜した水素還元後のプレート型触媒について、キャラクタリゼーションを行った。図 5 に、各触媒の X 線回折結果を示す。Zr については、Ni(1)、Ni(2)共に正方晶ジルコニアの生成が確認された。また、単斜晶ジルコニアと見られる微小ピークも確認された。触媒液 1 と触媒液 2 は、共に安定化剤を添加していないため、温度変化によって単斜晶ジルコニアが一部生成したと考えられる。

一方で、Ni についてはピークが確認されず、微粒子又は非晶質粒子として存在していると考えられる。また、プレート型触媒の比表面積は、Ni(1)(0.26m²/g) > Ni(2)(0.059m²/g)であった。4.4 倍の比表面積の差が見られたことから、成膜量の影響以外に膜そのものの比表面積にも差が生じていると言える。これは、Ni 源の違いにより触媒コーティング液のイオン組成が異なることで、Zr ブトキシドの加水分解や重縮合反応に差が生じ、より反応が進んだすなわち粘度が高くなった Ni(1)は触媒膜の比表面積が大きくなったと推察される。

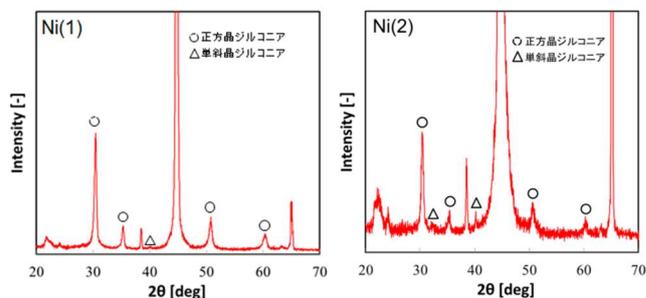


図 5 プレート型触媒の X 線回折

さらにミクロな表面の状態と元素の存在を確認するため、SEM 観察と EDX 分析を行った結果を図 6 に示す。Ni(1)に形成された膜は、クラックを形成し粗大粒子が

定着した様子が確認された。一方で、Ni(2)に形成された膜は、エッチングにより粗化された A1050P の表面に触媒粒子が被覆した様子が確認された。Ni(1)は、5mm/sec の塗工速度においては成膜量が多く厚膜化し、クラックが生じる要因となったと考えられる。また、EDX 分析から、Ni(1)と Ni(2)共に Zr と Ni がそれぞれ検出され、XRD では確認が困難であった活性成分の Ni の存在を確認した。

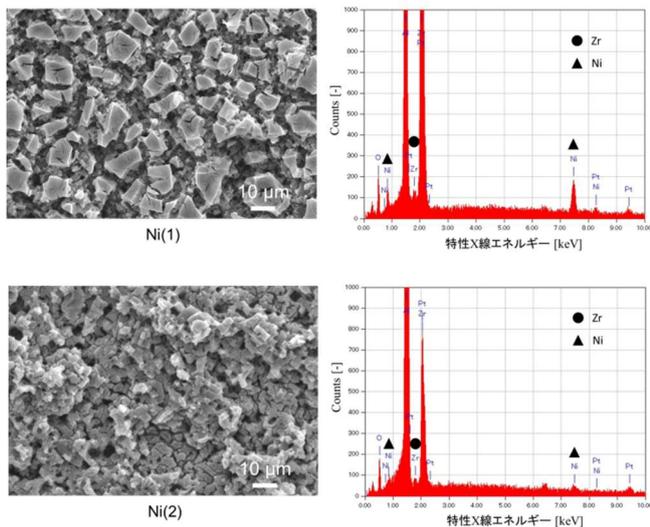


図 6 プレート型触媒表面の SEM 観察と EDX 分析

3.4 触媒のメタネーション活性評価

水素還元後の触媒について、メタネーション活性評価を行った際の CO₂ 転化率、CH₄ 選択率、プレート型触媒重量あたりの CH₄ 生成速度、又 CO₂-TPD より算出した CO₂ 脱離量を表 1 にそれぞれ示す。

メタネーション活性評価の結果から、作製したプレート型触媒は CH₄ を生成し活性を示した。CO₂ 転化率や CH₄ 生成速度は、Ni(1)>Ni(2)となり 3.3 の比表面積と CO₂ 脱離量(原料ガスの吸着量)と相関性を有した。また、CH₄ 選択率は、両触媒共に 90%以上であった。

一方で、Ni(1)の CH₄ 選択率は、Ni(2)と比較し低かった。GC クロマトグラムからでは CO の生成が多く確

認され、選択率を低下させる要因となったと考えられる。さらに、3.3 の表面観察において、Ni(1)はクラックの形成が確認されている。CO の発生や過度のクラックの形成は、活性成分への被毒や膜の密着性に悪影響を与え触媒劣化につながる。従って、CO₂ 転化率や CH₄ 生成速度は、Ni(1)>Ni(2)であったが、膜の状態や CH₄ 選択率を考慮すると触媒液 2 を用いた Ni(2)が妥当であると考えられる。更なる触媒活性の向上には触媒膜の厚膜化が必要であるが、触媒コーティング液の塗工回数の増加による過度のクラック形成の抑制法を検討する必要がある。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) エッチング処理を行った A1050P に、Zr ブトキシドを主成分とする触媒液をディップコーティングすることで、膜の剥離の無いプレート型触媒を作製できた。
- (2) 作製したプレート型触媒は、メタネーション活性を示し、CO₂ 転化率とプレート型触媒重量あたりの CH₄ 生成速度は、Ni(1)>Ni(2)となった。一方で、CH₄ 選択率は、Ni(1)<Ni(2)であった。触媒活性は、Ni(1)>Ni(2)であったが膜の状態と CH₄ 選択率から Ni(2)が妥当であると考えられる。

付記

本研究は、公益財団法人内藤科学技術振興財団の 2021 年度研究助成を受けて実施した。

文献

- 1) 阿部祥忠, 犬飼直樹, 濱口裕昭, 鈴木正史: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **9**, 27(2020)
- 2) 鈴木正史: 樹脂-金属接着・接合部の応用解析と密着性・耐久性評価, **270**(2014), 技術情報協会
- 3) 森教安, 野島直典, 山本剛宏, 中村喜代次: 繊維機械学会誌, **56**(5), 49(2003)

表 1 メタネーション活性評価結果

Sample Name	CO ₂ 転化 [%]	CH ₄ 選択率 [%]	CH ₄ 生成速度 [ml/min · g _{cat}]	CO ₂ 脱離量 [μmol/g _{cat}]
Ni(1)	7.8	90	6.5×10^{-2}	0.97
Ni(2)	3.1	95	2.7×10^{-2}	0.14