

研究論文

アルミニウム合金を用いた CO₂ メタネーション用構造体触媒の開発阿部祥忠*¹、鈴木正史*¹Development of Structural Catalysts for CO₂ Methanation
Using Aluminum AlloysYoshitada ABE*¹, and Masashi SUZUKI*¹Industrial Research Center*¹

表面処理後のアルミニウム合金(A3003、A3004、A5052)に、Zr ブトキシドを主成分とする触媒ゾル液をディップコーティングすることで、板状の構造体触媒を作製した。作製した構造体触媒(Catalyst-A3003、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052)は、純アルミニウム(A1050)を母材に用いた場合と比較して、触媒活性が高まった。物性評価の結果から、Catalyst-A3003 の活性はエッチング後の表面粗さによる比表面積の影響を受け、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052 の活性は合金表面への Mg 拡散による塩基性の向上が影響することが示された。

1. はじめに

2020 年 12 月、経済産業省より 2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略が策定され、あらゆる産業において二酸化炭素(以下 CO₂)排出抑制が求められている。中でもアルミニウム工場では、溶解炉、熱処理炉等の工業炉多く使用されている。これらの工業炉から排出される CO₂ を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(以下 CH₄)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。メタネーションに用いる触媒としては、担体に活性成分を担持した触媒を造粒したペレットを充填する形が一般的である。しかし、充填触媒は、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の課題がある。そこで既報¹⁾では、エッチング処理を施した純アルミニウム展伸材に、Ni/ZrO₂ 触媒を塗布した構造体触媒に関する研究を行ってきた。

本研究では、触媒塗布技術を純アルミニウムより強度に優れる各種アルミニウム合金展伸材に応用し、CO₂メタネーション用構造体触媒の試作と活性評価を行った。

2. 実験方法

2.1 アルミニウム展伸材の表面処理

本研究では、0.5mm 厚のアルミニウム合金展伸材 A2024P-T3、A3003P-H24、A3004P-H32、A5052P-H34、A6061P-T6、ならびに比較材として純アルミニ

ウム展伸材 A1050P-H24 を用いた。表1に、波長分散型蛍光 X 線分析装置(Primus II (株)リガク製 以下 XRF)で化学組成を測定した結果を示す。エッチングによる酸処理条件は、水酸化ナトリウム(1wt%、55℃、5 min)による脱脂後、酸処理(表 2)を行った。エッチング処理後の試料は、スマット除去のため 20wt%硝酸溶液による処理を実施し、さらに超音波洗浄、及び乾燥(105℃)を行った。エッチング後の表面は、走査型電子顕微鏡(JSM-6510A 日本電子(株)製 以下 SEM)により観察した。エッチング後の表面の粗さは、触針式粗さ計(フォームタリサーフ PGI NOVUS アメテック(株)製)により測定した。さらに、大気圧プラズマ処理装置(Tough Plasma FPE20 (株)FUJI 製)を用いて、DRY 洗浄を行った。処理条件は、照射時間 3.3mm/sec、Air 流量 0.6L/min、N₂ 流量 60L/min、照射距離 10mm とした。

表 1 アルミニウム展伸材の化学組成

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
A1050P-H24	0.11	0.31	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
A2024P-T3	0.12	0.17	4.5	0.57	1.3	0.01	0.04	0.01
A3003P-H24	0.30	0.52	0.10	1.1	<0.01	0.02	0.01	0.03
A3004P-H32	0.25	0.38	0.19	1.1	1.5	0.13	0.01	0.03
A5052P-H34	0.08	0.24	0.02	0.03	2.4	<0.01	0.21	<0.01
A6061P-T6	0.61	0.32	0.27	0.06	0.93	0.02	0.19	0.03

表 2 エッチング処理条件

	塩酸溶液濃度[wt%]	温度[℃]	時間[min]
A1050P-H24	5	55±5	5
A2024P-T3	5	55±5	15
A3003P-H24	5	40±5	10
A3004P-H32	5	55±5	5
A5052P-H34	5	55±5	15
A6061P-T6	5	55±5	5

*1 産業技術センター 化学材料室

2.2 触媒ゾル液の作製

所定の濃度の Zr ブトキシド(東京化成工業(株)製 以下 ZrBt)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 $\text{DEG/ZrBt}=2.0$ の比率になるように混合した(触媒液 A)。また、ブタノールに蒸留水を $\text{H}_2\text{O/ZrBt}=1.5$ の比率で加え、さらに分散剤(PVPK90 東京化成工業(株)製)を 2.8wt%になるように添加した。その後、Ni 源として 99.5%酸化ニッケル粉末(関東化学(株)製)を ZrO_2 に対し Ni 含有量が 5wt%となるように添加した(触媒液 B)。最後に、触媒液 A と B を混合し、触媒ゾル液を作製した。

2.3 メタネーション構造体触媒の作製

触媒ゾル液のコーティングには、ディップコーター(YN2-TKB (株)魁半導体製)を用いた。表面処理後の各アルミニウム($40 \times 120\text{mm}$)に、作製した触媒ゾル液を 1mm/sec でディップコーティングした。その後、 130°C で乾燥させ、 500°C で焼成する工程を 3 回繰り返し板状構造体触媒(Catalyst-A1050、Catalyst-A3003、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052)を作製した。

2.4 触媒のキャラクタリゼーション

作製した触媒について、各種キャラクタリゼーションを行った。触媒表面・断面の構造観察と元素分析は、走査型電子顕微鏡+エネルギー分散型 X 線分析装置(JSM-6510A 日本電子(株)製 以下 SEM-EDX)で行った。触媒表面の結晶構造は、X 線回折装置(MiniFlex600 (株)リガク社製 以下 XRD)を用いて測定した。BET 比表面積は、高精度ガス吸着量測定装置(BELSORP MAX マイクロトラック・ベル(株)製)を用いて測定した。測定は、水素還元後の構造体触媒について 150°C で 2 時間真空熱処理後、 N_2 吸着法で行った。 CO_2 -TPD は、触媒活性評価と同様の装置を用いて測定した。測定は、焼成後の構造体触媒を石英製反応管に充填し、 450°C (H_2 雰囲気下)で水素還元後、 50°C で CO_2 を飽和吸着させた。その後、He を流通させることで物理吸着した吸着ガスを除去し、 50°C から 300°C まで He 雰囲気下で昇温することにより行った。触媒の Ni 担持量は、XRF を用いて測定した。

2.5 触媒のメタネーション活性評価

メタネーション活性評価は、 $11 \times 60\text{mm}$ の板状構造体触媒を 3 枚(総面積 40cm^2)に切り出し、 450°C で水素還元処理した後に行った。活性評価には、触媒評価装置(BELCAT II マイクロトラック・ベル(株)製)を用いた。反応は、原料ガスをマスフローコントローラー(以下 MFC)でガス組成($\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2=1:4:5$)、総流量 10sccm (Standard cc/min)に調整し、 300°C に制御された石英ガラス管内に設置した触媒に流通させることで行った(図

1)。出口ガスの組成はガスクロマトグラフ(GC-2014 (株)島津製作所社製 以下 GC)で測定し、 CO_2 転化率、 CH_4 選択率、及び CH_4 生成速度を算出した。

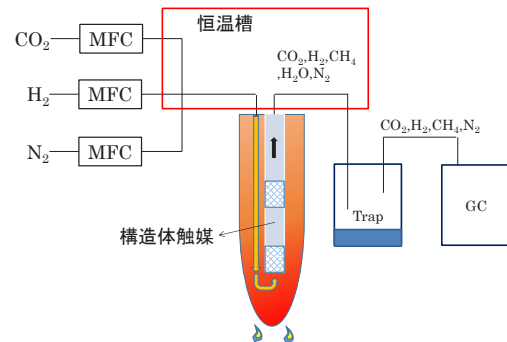


図1 触媒評価法(固定床流通式)

3. 実験結果及び考察

3.1 エッチング処理後の表面状態の評価

アルミニウム合金 A2024、A3003、A3004、A5052、A6061、及び純アルミニウム A1050 について、エッチング後表面の算術平均粗さと SEM 画像をそれぞれ表 3 と図 2 に示す。算術平均粗さ測定の結果から、A3003 が最も粗く、他 5 種は同等の粗さであることが確認できた。また表面 SEM 画像から、非熱処理型アルミニウムである A1050、A3003、A3004、A5052 については、表面全体に海綿状のエッチング面が観察され、特に A3003 は表面粗さ測定の結果を反映した粗い表面構造であった。また、A1050、A3004、A5052 については、立方体が集積したような幾何学的なエッチング形状が観察されたことから、 Cl^- による表面全体への孔食が発生したと考えられる。一方で、熱処理型アルミニウムである A2024、A6061 については、A2024 は局所的な孔食によるエッチング面を示し、A6061 は粒界腐食によるエッチング面が観察された。そのため A2024 は、均一なエッチング面が得ることが難しく、A6061 は、結晶粒の脱落による触媒剥離が生じる可能性がある。以上の結果から、触媒母材として使用するアルミニウム合金は、非熱処理型アルミニウムである A3003、A3004、A5052 を選定し、比較材として A1050 を採用した。

表 3 エッチング後表面の算術平均粗さ

試料名	Ra [μm]
A1050	4.3
A2024	3.1
A3003	7.3
A3004	3.1
A5052	4.3
A6061	4.3

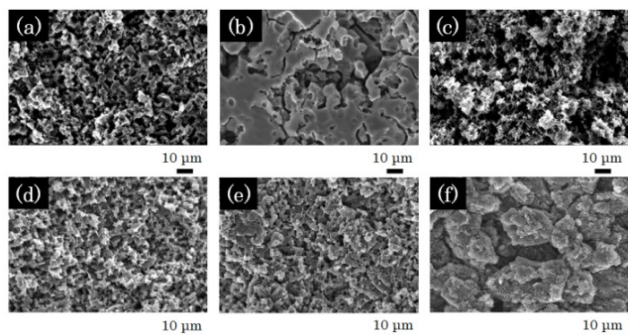


図2 エッチング表面のSEM画像(a):A1050、(b):A2024、(c):A3003、(d):A3004、(e):A5052、(f):A6061

3.2 触媒のキャラクタリゼーション

水素還元後の構造体触媒の表面について、SEM観察を行った結果を図3にそれぞれ示す。触媒表面のSEM観察の結果から、Catalyst-A3003については他の触媒と比較し触媒間の空隙が大きい状態で定着している様子が確認された。この原因としては、エッチング面が他の試料に比べて粗く、触媒の一部が脱離することで密に定着できなかったためと考えられる。また、BET比表面積測定の結果からは、Catalyst-A1050(20.5m²/g)と比較し、Catalyst-A3003(30.4m²/g)が最も比表面積が大きくCatalyst-A3004(16.7m²/g)、Catalyst-A5052(18.2m²/g)には小さな値を示した。これらの結果から、エッチング面の粗さがBET比表面積の大きさに影響を及ぼしていると考えられる。

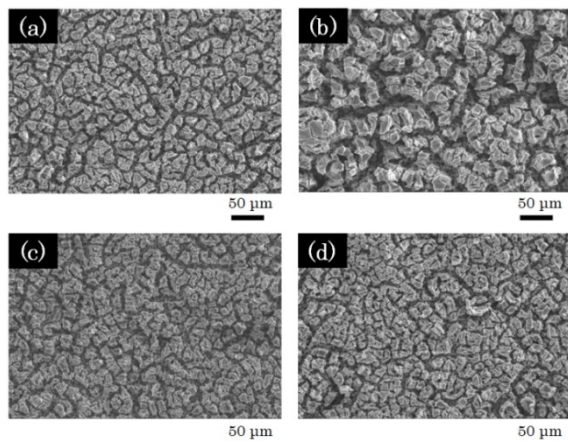


図3 触媒表面のSEM画像(a):Catalyst-A1050、(b):Catalyst-A3003、(c):Catalyst-A3004、(d):Catalyst-A5052

触媒表面のXRD測定を行った結果と触媒のNi担持量(酸化物換算)をXRFで測定した結果を図4と表4にそれぞれ示す。XRD測定の結果から、全ての触媒について正方晶又は立方晶ジルコニアに帰属されるピークが明確に確認された。一方で、XRF測定においては全ての触媒でNiが検出されたが、XRD測定においてはNiに関連するピークは確認されなかった。これらの結果から、Niは微粒子の状態で存在していると考えられる。

さらに、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052については、Mg酸化物(MgO又はMgAl₂O₄)に帰属される微小ピークがそれぞれ確認された。

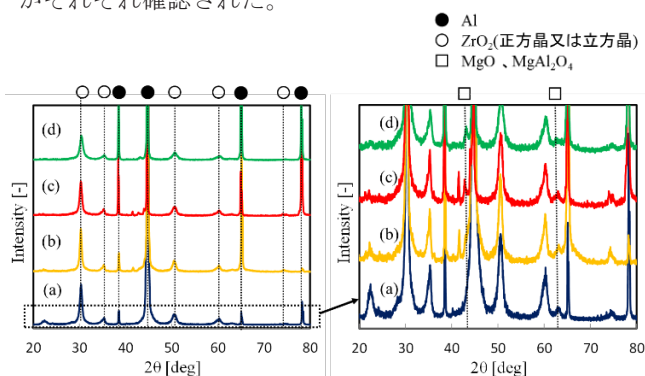


図4 触媒のXRD測定(a):Catalyst-A1050、(b):Catalyst-A3003、(c):Catalyst-A3004、(d):Catalyst-A5052

表4 触媒のNi担持量(wt%:酸化物換算)

触媒名	Catalyst-A1050	Catalyst-A3003	Catalyst-A3004	Catalyst-A5052
担持量	3.1	3.3	3.4	2.9

原料ガスであるCO₂の構造体触媒への吸着特性を評価するため、CO₂-TPDを測定した結果を図5に示す。CO₂-TPD測定の結果から、Catalyst-A3003、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052はCatalyst-A1050と比較してCO₂脱離量が多いことが分かった。Catalyst-A3003については、BET比表面積を反映していると考えられる。一方で、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052は、BET比表面積の影響を反映していない。このことから、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052は、表面の塩基性が高いことが影響してCO₂脱離量が増えたと考えられる。

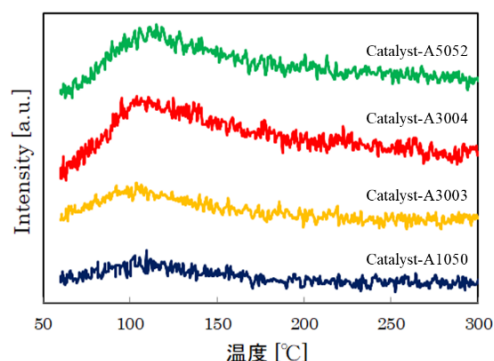


図5 構造体触媒のCO₂-TPD

3.3 メタネーション活性評価

Catalyst-A1050、Catalyst-A3003、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052について、反応ガスの流速を一定に保ち300℃でメタネーション反応を行った際の、CO₂転化率、CH₄選択率、及びXRFより求めた触媒活性成分量(NiO)あたりのCH₄生成速度を図6、図7、図8にそれぞれ示す。

す。Catalyst-A3003、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052は、Catalyst-A1050と比較しCO₂転化率、CH₄生成速度が高かった。CH₄選択率は、全ての触媒で差が無く、消費された反応ガス中のCO₂は、ほぼCH₄に転換されることが分かった。XRFの結果から、それぞれの触媒のNi担持量は、約3wt%と同等であった。この結果は、触媒活性との相関性を示していない。したがって、Catalyst-A3003の活性の高さは、比表面積が大きいことが要因である。一方で、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052の活性の高さは、表面の塩基性が高いことが要因であると考えられる。

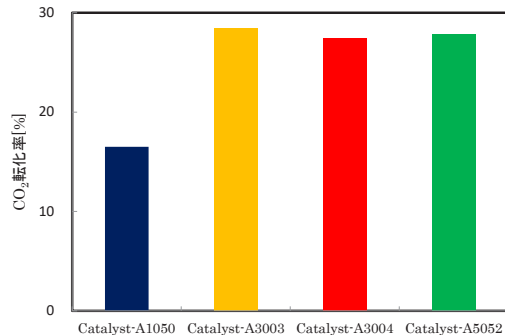


図6 触媒活性評価結果(CO₂転化率)

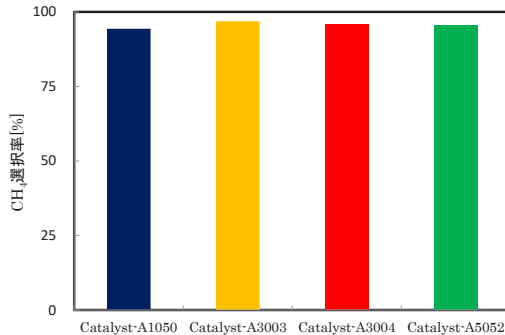


図7 触媒活性評価結果(CH₄選択率)

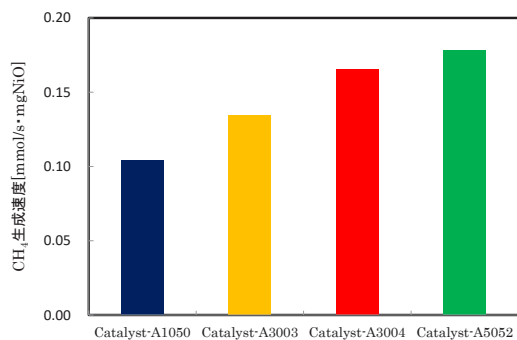


図8 触媒活性評価結果(CH₄生成速度)

触媒活性成分あたりのCH₄生成速度が最も高かったCatalyst-A5052について、構造体触媒断面のSEM-EDX分析を行った結果を図9に示す。AlとMgに着目すると、Mgがアルミニウム表面に濃縮されている様子が確認された。Mgを含有するアルミニウム合金は、高温での熱処理によりMgの優先的な拡散が起これ、最表面にMgO酸化皮膜が形成することが報告されている²⁾。

同様に、本研究で作製したCatalyst-A3004およびCatalyst-A5052においても、触媒調製時の高温熱処理によりMgが合金表面に拡散し、Mg系酸化皮膜が形成することで、表面塩基性が高まったと推定される。その結果、原料ガスであるCO₂の触媒表面への吸着が促進され、触媒活性の向上に寄与したと考えられる。

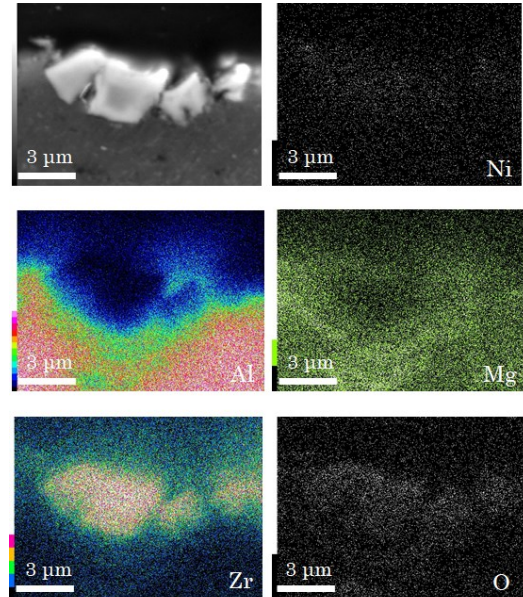


図9 触媒断面のSEM-EDX(Catalyst-A5052)

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) Zrブトキシドを主成分とする触媒ゾル液をディップコーティングすることで、板状の構造体触媒を作製した。作製した構造体触媒(Catalyst-A3003、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052)は、純アルミニウム(A1050)を母材に用いた場合と比較して、高い触媒活性を示した。
- (2) 物性評価の結果、Catalyst-A3003の活性はエッチング後の表面粗さによる比表面積の影響を受け、Catalyst-A3004、Catalyst-A5052の活性は合金表面へのMg拡散による塩基性の向上が影響することが示唆された。また、Ni担持量が活性に与える影響は小さいことが分かった。

付記

本研究の一部は、一般社団法人日本アルミニウム協会令和4年度アルミニウム研究助成を受けて実施した。

文献

- 1) 阿部祥忠, 鈴木正史: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **11**, 34(2022)
- 2) 城敦士, 加藤正明, 山内啓: 軽金属, **74**(3), 150(2024)