

アルミニウムドrossを利用した 新規固体触媒材料の開発

徳島大学大学院社会産業理工学研究部理工学域応用化学系
助教 霜田 直宏

2022年8月30日

アルミニウムドロスの問題点

◆ アルミニウム廃材のリサイクル工程で、溶解する際に副生する(国内で年間約20万トンが発生)産業廃棄物。

□ 金属Alの他、その塩化物や酸化物、窒化物、その他Mg, K, Cl, Fおよび微量金属成分など様々な物質が含まれている。

- ✓ 鉄鋼業で助燃剤(脱酸剤、発熱剤)として利用される
→成分規格が厳しく、使用できないドロスも多く発生する
- ✓ 中国へ輸出して処理される
→国際的な環境規制の高まりから不可能に
- ✓ 路盤材、セメント剤として使うには無害化処理が必要



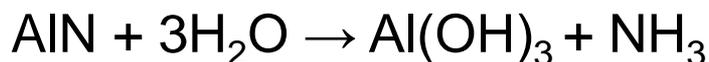
埋め立て処理するにしても

×窒化物と水分が反応してアンモニアを発生

×無害化するためのコストがかかる



アルミニウムドロス中に含まれる金属Alや窒化アルミニウム (AlN)が水と反応し、有毒ガスを発生したり火災を引き起こすことが問題となる



鉄鋼業界での利用においても、スラグの汚染や増加を引き起こすため、今後は需要減少が予測されている



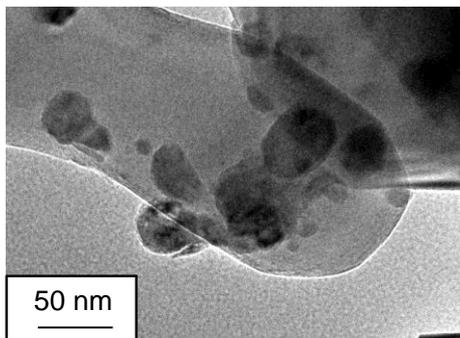
国内で新たなアルミニウムドロスのリサイクル用途を
確立することが喫緊の課題となっている

アルミニウムドロスの新規用途の創成

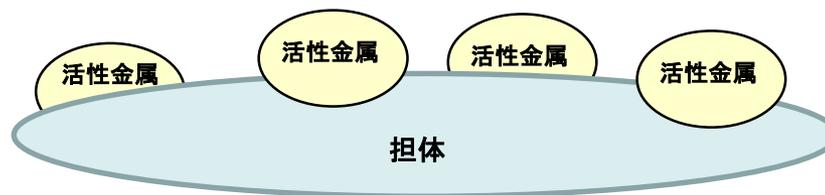


担持金属触媒の担体材料としての利用

◆ 固体触媒(担持金属触媒)の構成



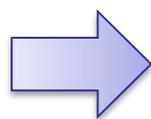
Ni/Al₂O₃触媒の電子顕微鏡像



活性金属: Ni, Cu, Co, Pt, Ru, Pd, Rh, Ag, Auなど

担体材料: Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, CeO₂, La₂O₃, TiO₂, MgO, 炭素系材料など

- 用いる・組み合わせる元素種によって触媒性能は大きく変化し、種々の反応プロセスごとに適した触媒が開発されている



産業廃棄物であるアルミニウムドロスを担持材料として利用できないか検討する

- 石油資源の枯渇
- 地球環境への影響



クリーンなエネルギーとして**水素**に注目

水素の**貯蔵性・可搬性**に問題

改善策

水素を一時的に**水素キャリア物質**に変換し貯蔵・運搬を行う

水素キャリア物質として**アンモニア**に着目

利点

- 狭い爆発限界、高い水素容量を持つ
- 温和な条件で液化できる

水素利用プロセスの一例

水素(H_2)

ハーバーボッシュ法によって NH_3 に変換

NH_3 を液化して運搬

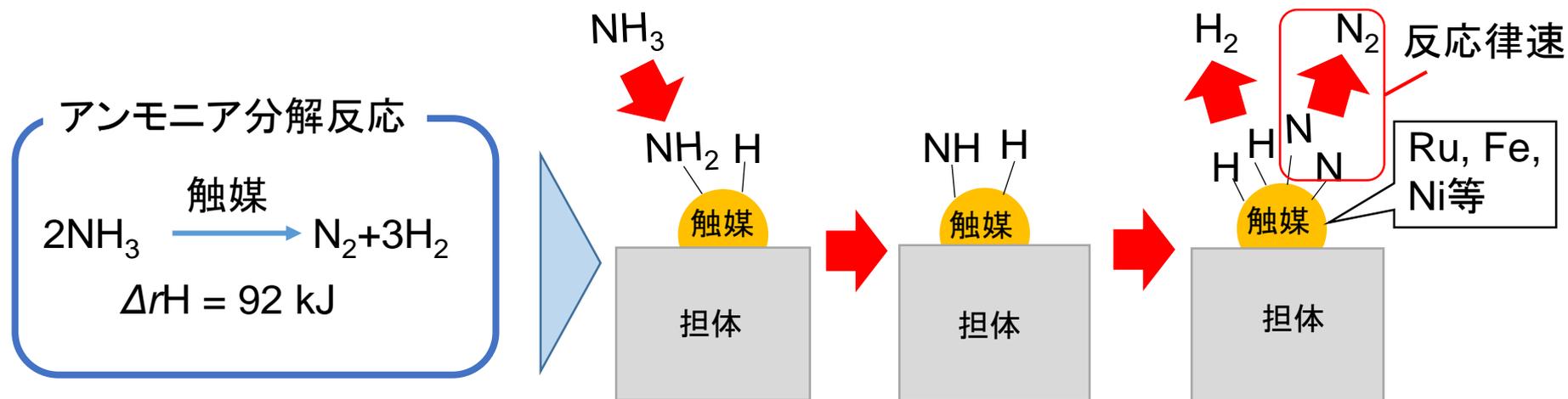
触媒を用いて NH_3 を分解し H_2 を取り出す

膜分離などで H_2 精製

燃料として H_2 使用

例:燃料電池

効率的にアンモニアを分解できる触媒の開発が不可欠



先行研究

- ▶ 活性種としてRuが高い活性を示す
- ▶ 担体の塩基性、電子供与性が反応を促進
- ▶ Ruをカーボンナノチューブ(CNT)や希土類酸化物に担持した触媒が高性能

(Ref) S. Muk et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 226 (2018) 162-181

課題

- ✓ より温和な条件で反応できる触媒の開発
- ✓ 安価な触媒の開発

産業廃棄物であるアルミニウムドロス(以下、AD)の利用を検討

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{THF}$

担体:アルミニウムドross (AD)の添加

攪拌 2 h

蒸発乾固 60°C、減圧下

乾燥 80°C、一晚

2wt%Ru粉末触媒

アルミニウムドross触媒は触媒:シリカ=6:4の重量割合でシリカ (JRC-SIO-13)を混合

2wt%Ru粉末触媒

一軸成型 5~4.5 t

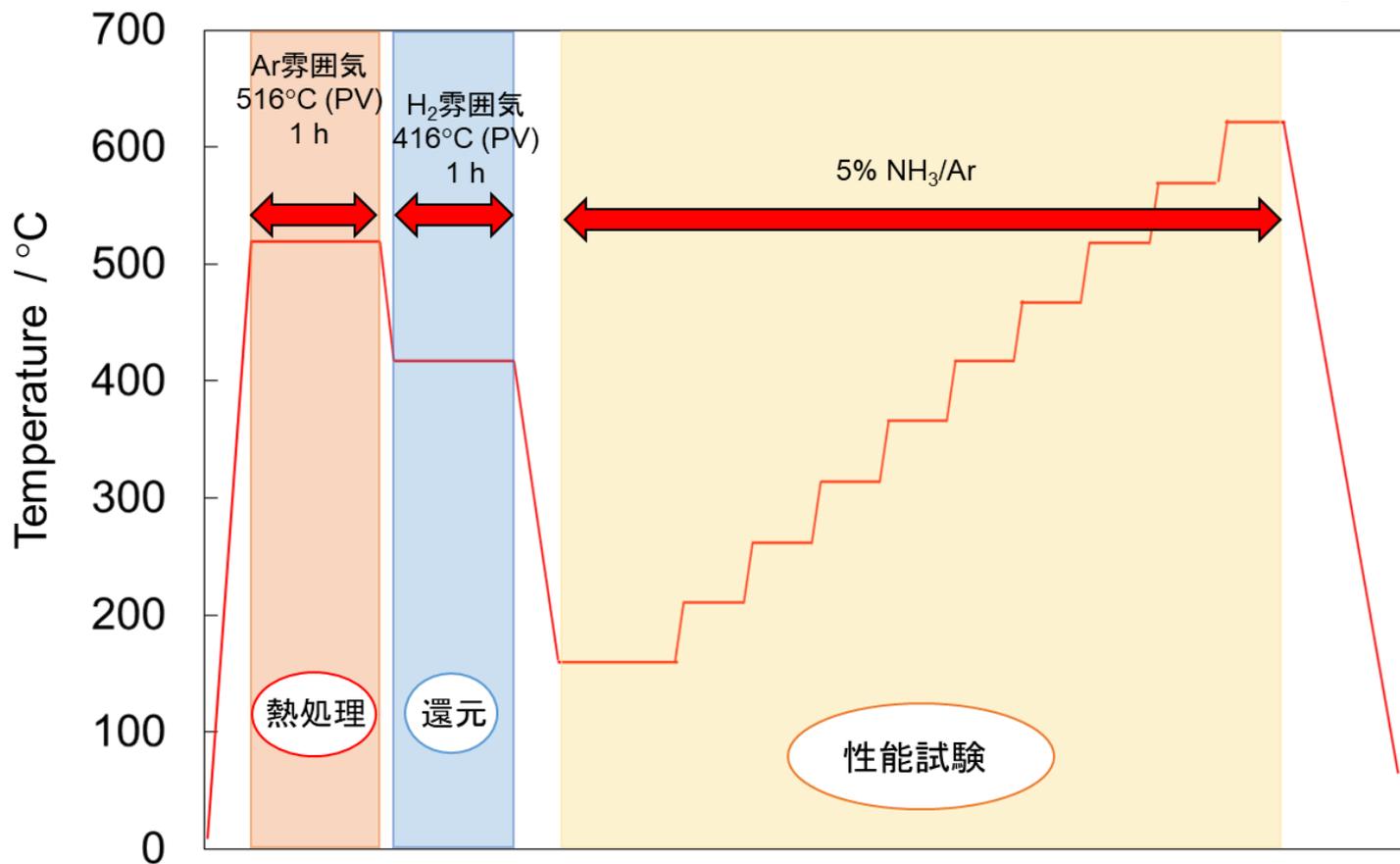
ふるい分け 10~18メッシュ

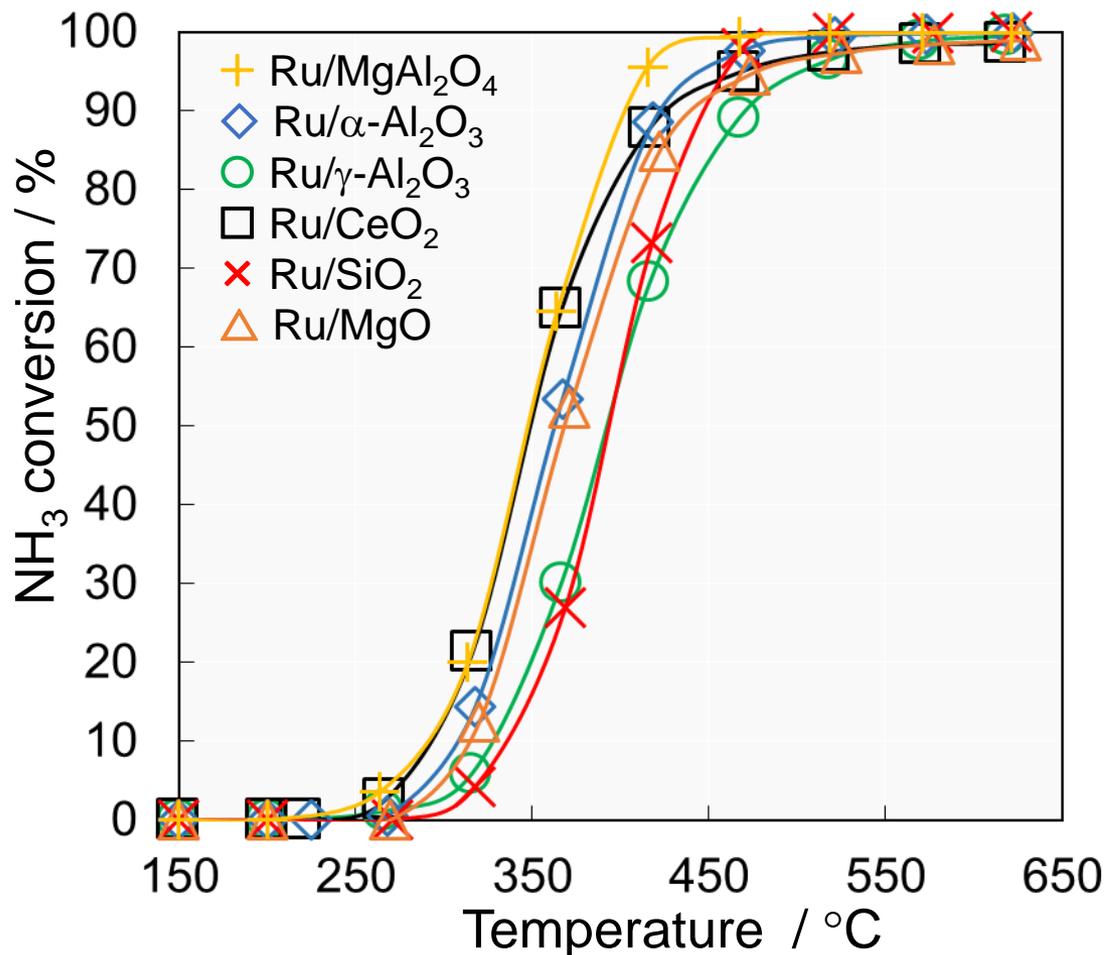
2wt%Ru整粒触媒(10~18メッシュ)

触媒性能評価装置

試験装置名: BELCAT-A-SP, マイクロトラック・ベル
分析装置名: 四重極型質量分析計 Pfeiffer QMS200

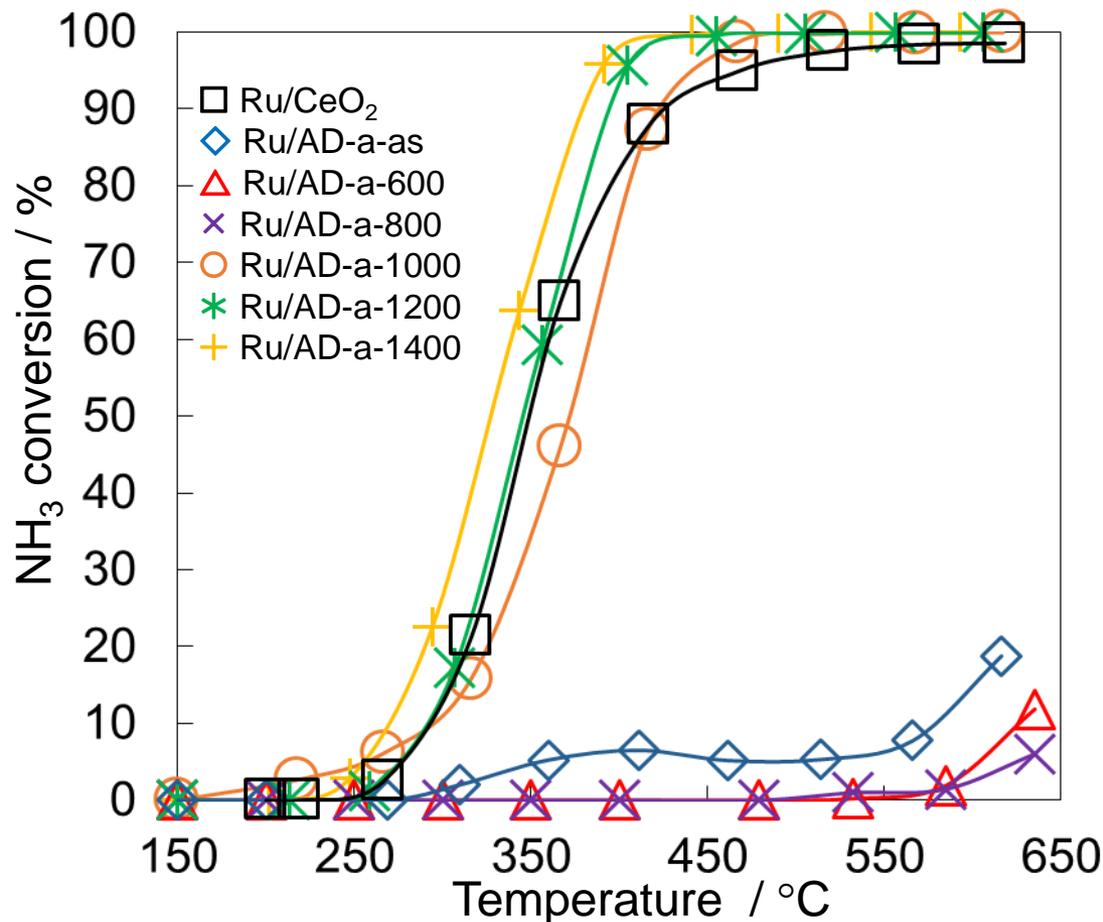
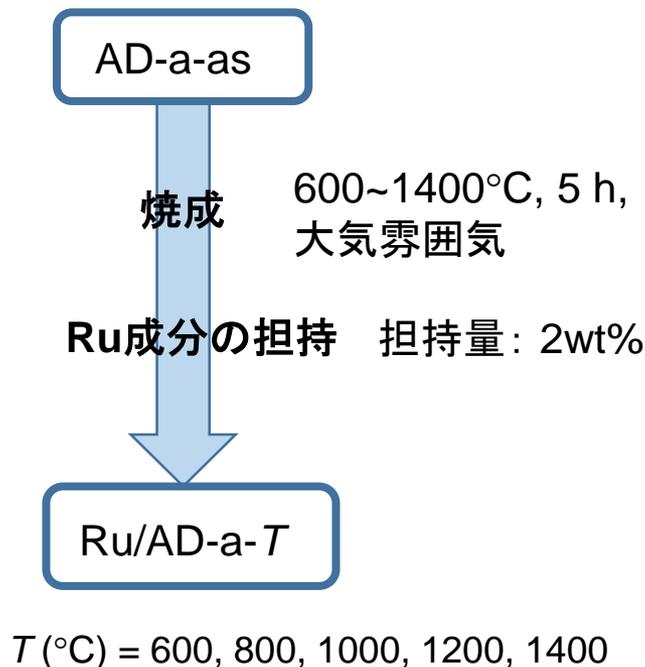
熱処理: 500°C, Ar, 1 h
還元処理: 400°C, H₂, 1 h
性能試験: 150~600°C, 約5%NH₃/Ar
総流量: 48 mL min⁻¹
触媒量: Ru/AD: 0.1 g (SiO₂ 0.067 g添加)





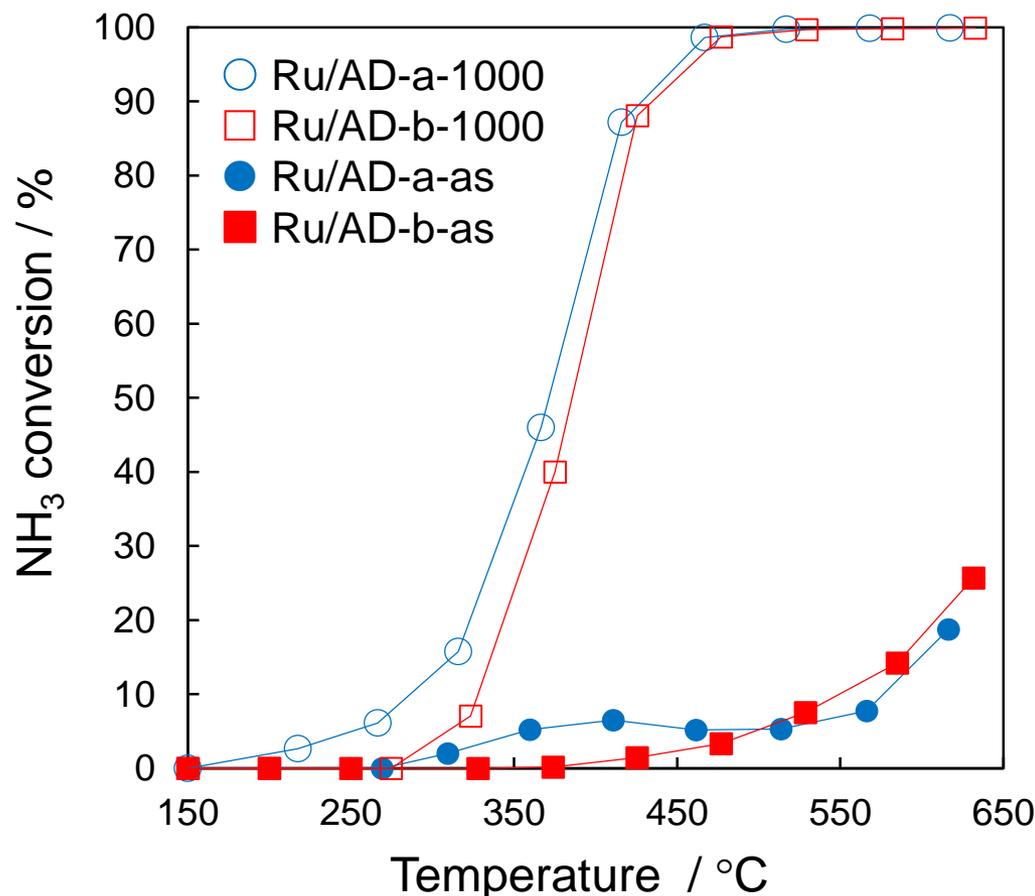
- 酸化物を担体として用いた触媒の中ではRu/CeO₂, Ru/MgAl₂O₄が高性能

- ▶ アルミニウムドrossを担体として使用する前に焼成処理を実施



- 1000°C以上の焼成処理によって触媒性能が著しく向上
- 焼成温度が高くなるにつれて触媒性能は向上
- CeO₂担持触媒と同等の性能

➤ アルミニウムドrossを担体として使用する前に焼成処理を実施

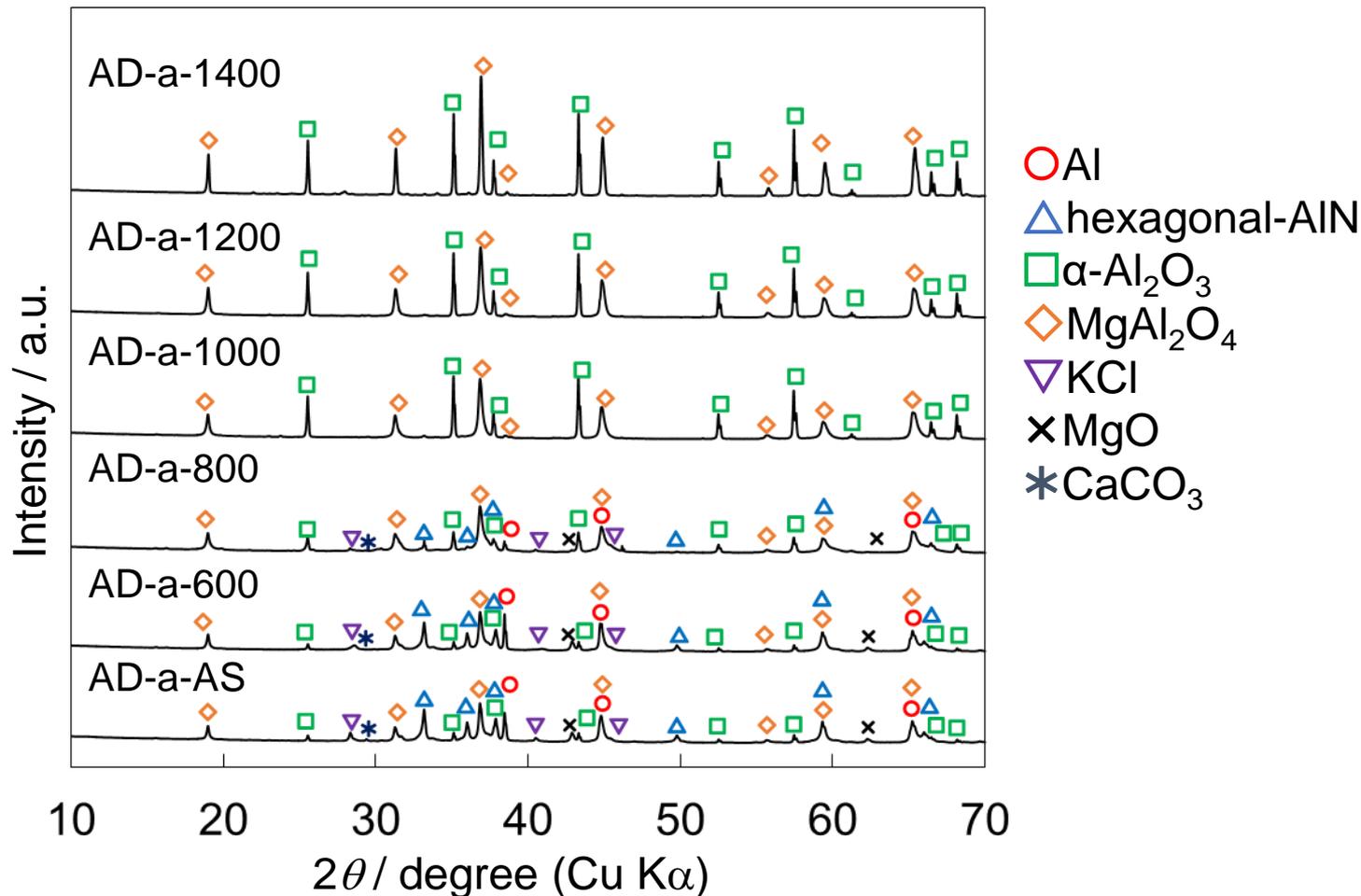


XRF測定結果

分析成分	AD-a	AD-b
Al ₂ O ₃	80.236	73.801
MgO	11.907	14.625
Cl	2.171	5.172
K ₂ O	1.507	2.83
CaO	1.075	0.973
SiO ₂	1.191	0.929
C	1.031	-
SO ₃	-	-

1%以下・・・Fe₂O₃, TiO₂, MnO, ZnO, V₂O₅, Cr₂O₃, CuO, ZrO₂, SiO, NiO, S, Br

- ADの種類によって触媒性能は若干異なる
- いずれのドrossを用いた場合も焼成処理によって、触媒性能が大きく向上



- 金属Al, AlN, MgO, KCl, CaCO₃は1000°C以上の焼成処理で概ね消失
- ➡ 高温での焼成処理によって不純物(Cl)が除去され、触媒性能が向上

アルミニウムドrossを担体材料に 用いたメタンドライリフォーミング 反応用触媒開発

地球温暖化の進行に伴い、**温室効果ガスの削減**が求められている

メタンドライリフォーミング(DRM)



✓ DRM用触媒

Ni系触媒

- ◎ 安価
- ◎ 貴金属系触媒と同等の初期性能
- × 高温条件下でのシンタリング
- × メタンの分解などによる炭素析出

✎ 先行研究

メソポーラスシリカを担体とする**Ni系触媒**が高い活性と安定性を示す

Ref.) F. Pola-Albores et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019) 10473-10483

💡 安価な触媒開発

アルミニウムドロス(産業廃棄物)

研究目的

アルミニウムドross担持Ni系触媒のDRM反応における触媒性能および物性評価

- アルミニウムドrossにNiを含浸担持した触媒を合成
→性能試験

還元処理

ガス: $N_2/H_2 = 4/1$
時間: 1時間
温度: $800^\circ C$

DRM反応試験

ガス: $CH_4/CO_2/N_2 = 10/15/25$
総流量: 50 mL/min
温度: $800^\circ C$

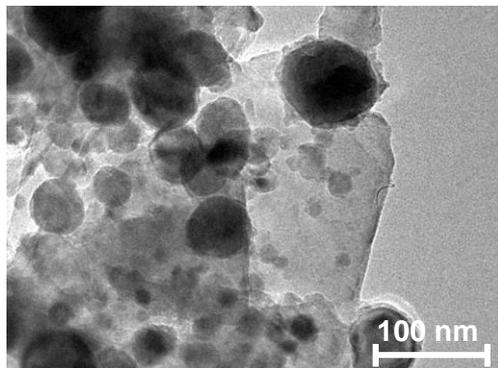
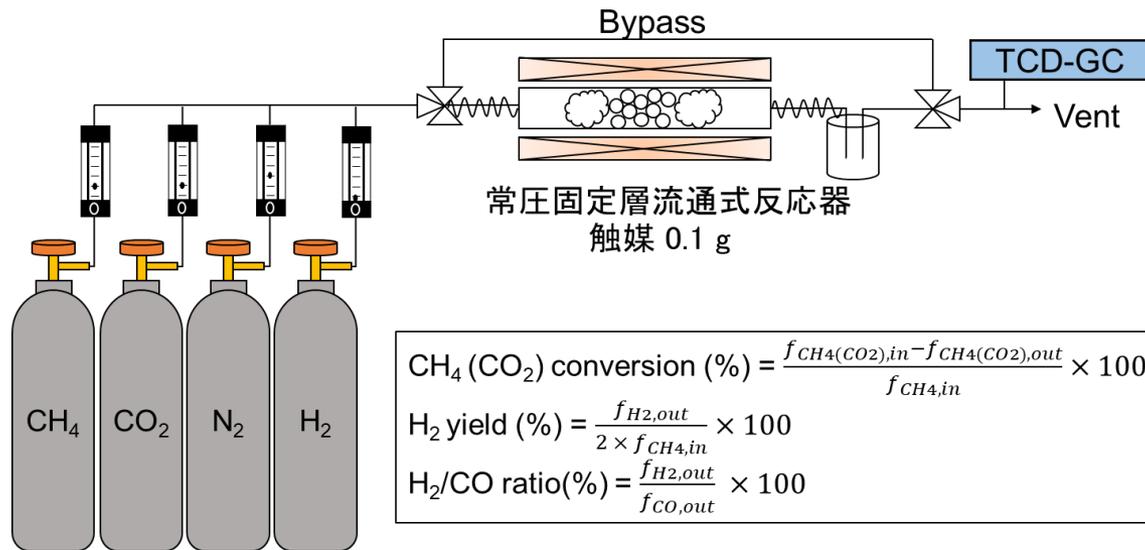
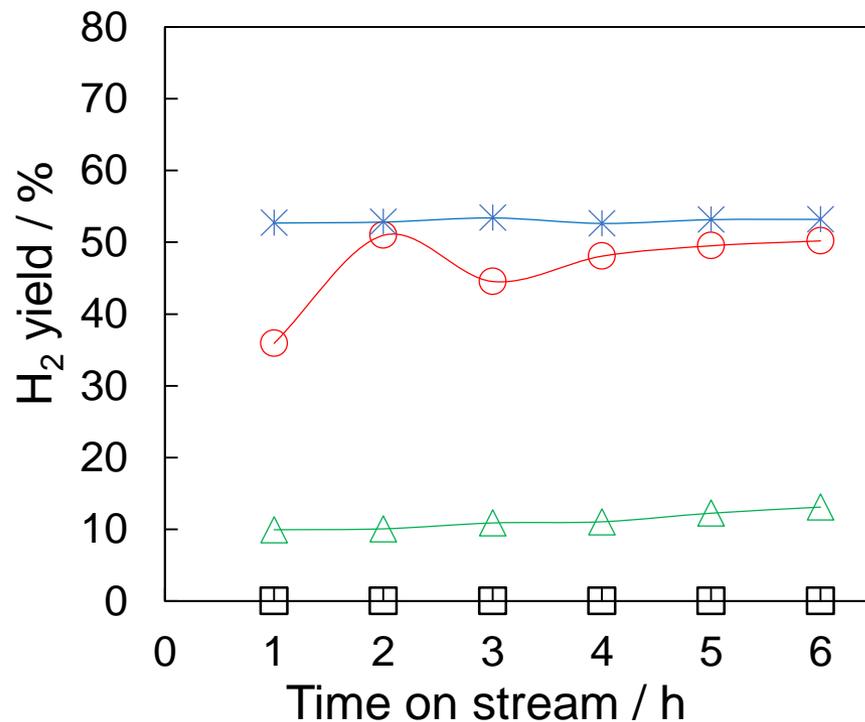
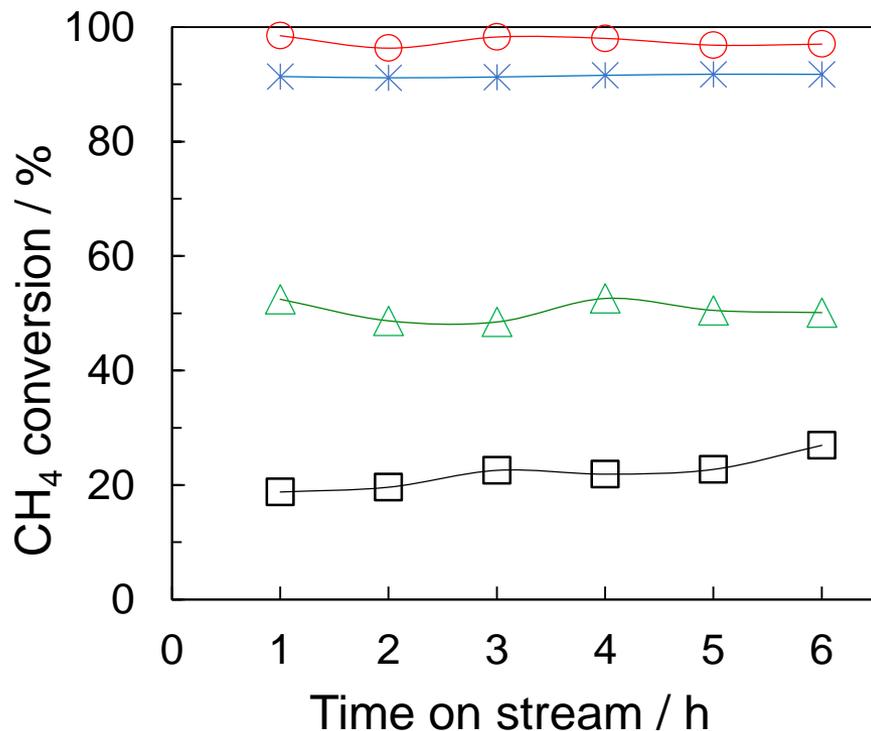


図 Ni/AD触媒のTEM画像



DRM反応試験(@800°C)の結果



- (*) Ni/AD-a-1400
- (○) Ni/AD-a-1200
- (△) Ni/AD-a-1000
- (□) Ni/AD-a-800

- Ni/AD-a-800はH₂がほとんど生成せず
- 1000°C以上で焼成したドrossを用いたNi/AD触媒が高いDRM反応性を示す



アルミニウムドrossを担体材料に 用いたCO₂メタン化用触媒開発

- ★水素エネルギー(水素合成例:余剰電力による水の電気分解, $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)
化石エネルギーに代わる新たなクリーンなエネルギーとして注目
しかし、水素のままでは運搬、貯蔵に問題

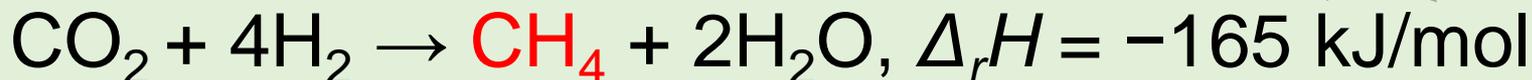


水素キャリア物質による貯蔵と利用

サバチエ反応によりメタンに変換
→貯蔵や都市ガスとして利用可能

アンモニア, ギ酸
ジメチルエーテル

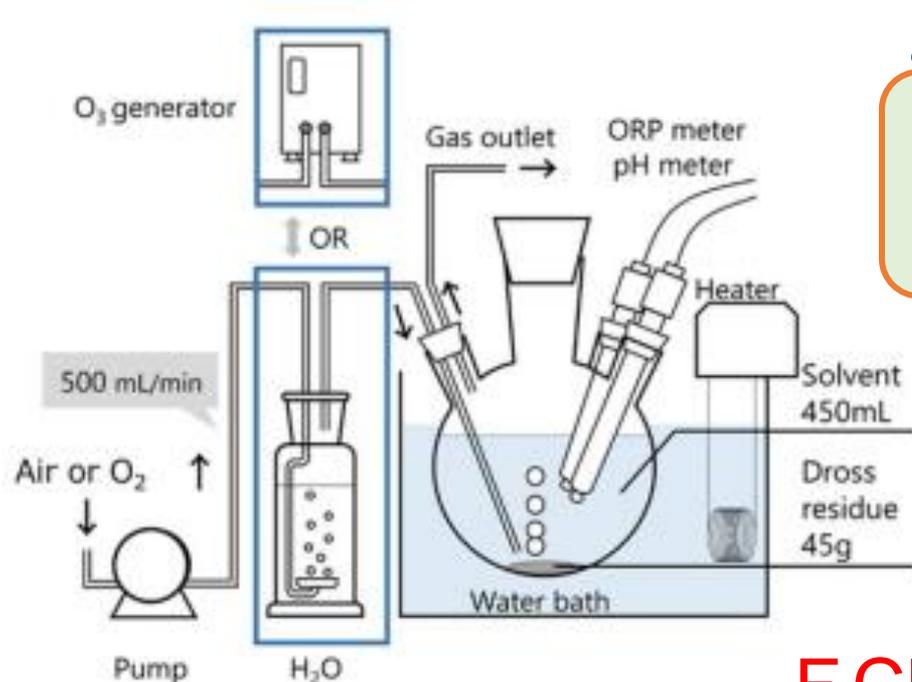
サバチエ反応



再注目

温室効果ガスの軽減にもつながる





オゾン水処理



$\text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_3$ による酸化

ドロスをオゾン水処理(50°C, 45 h)

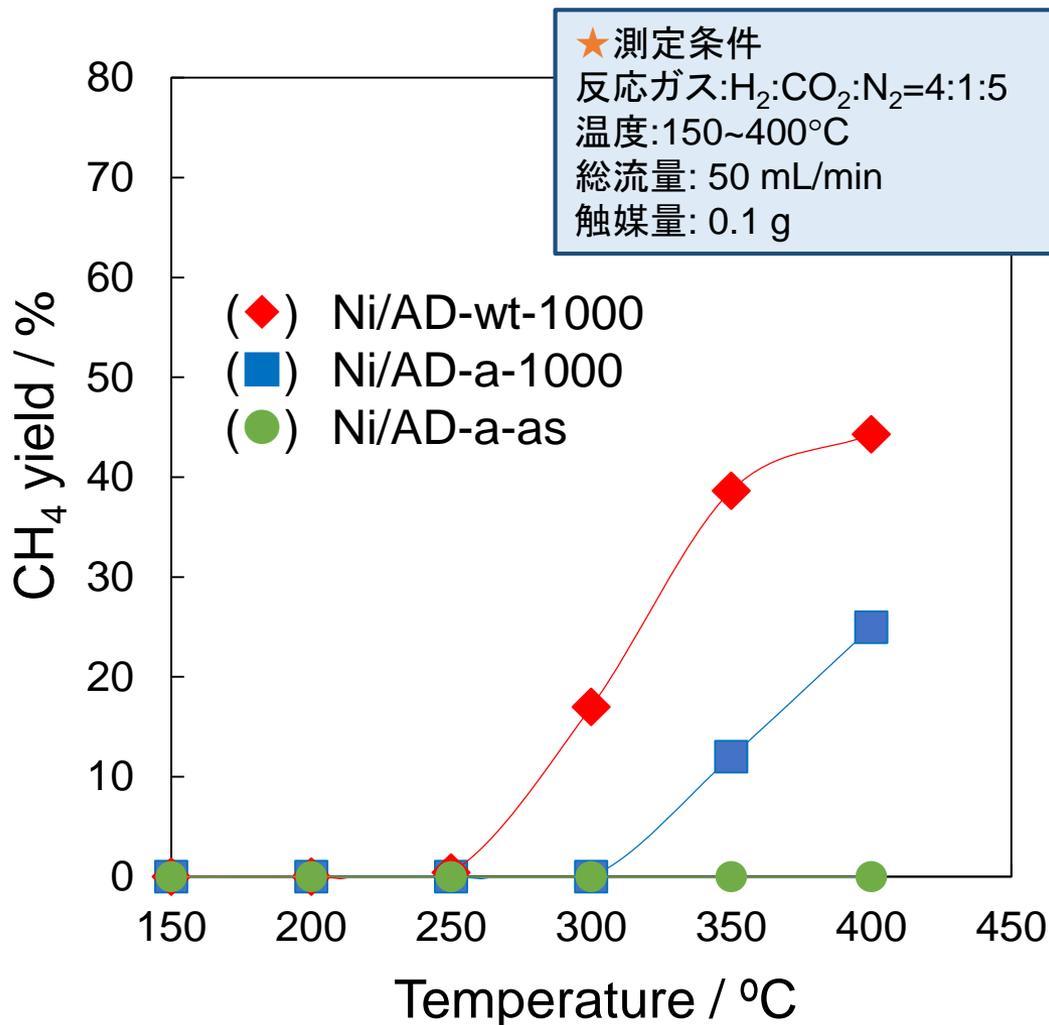
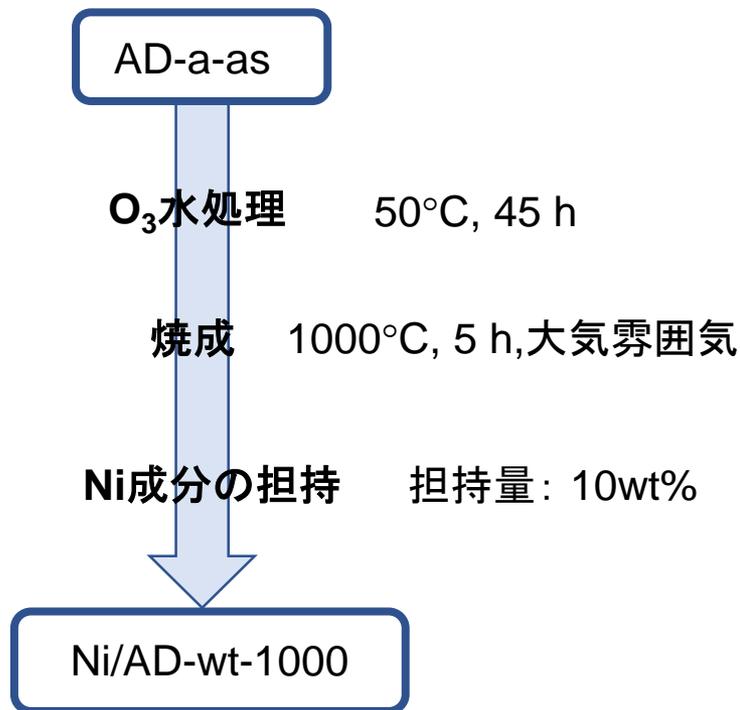
F, Clの除去

AD-wt

	M-Al (wt%)	N (wt%)	Cl (wt%)	F (wt%)
未処理ドロス	11.1	5.84	2.01	0.56
50°Cオゾン水処理 45h	0.3	0.04	0.2	0.2

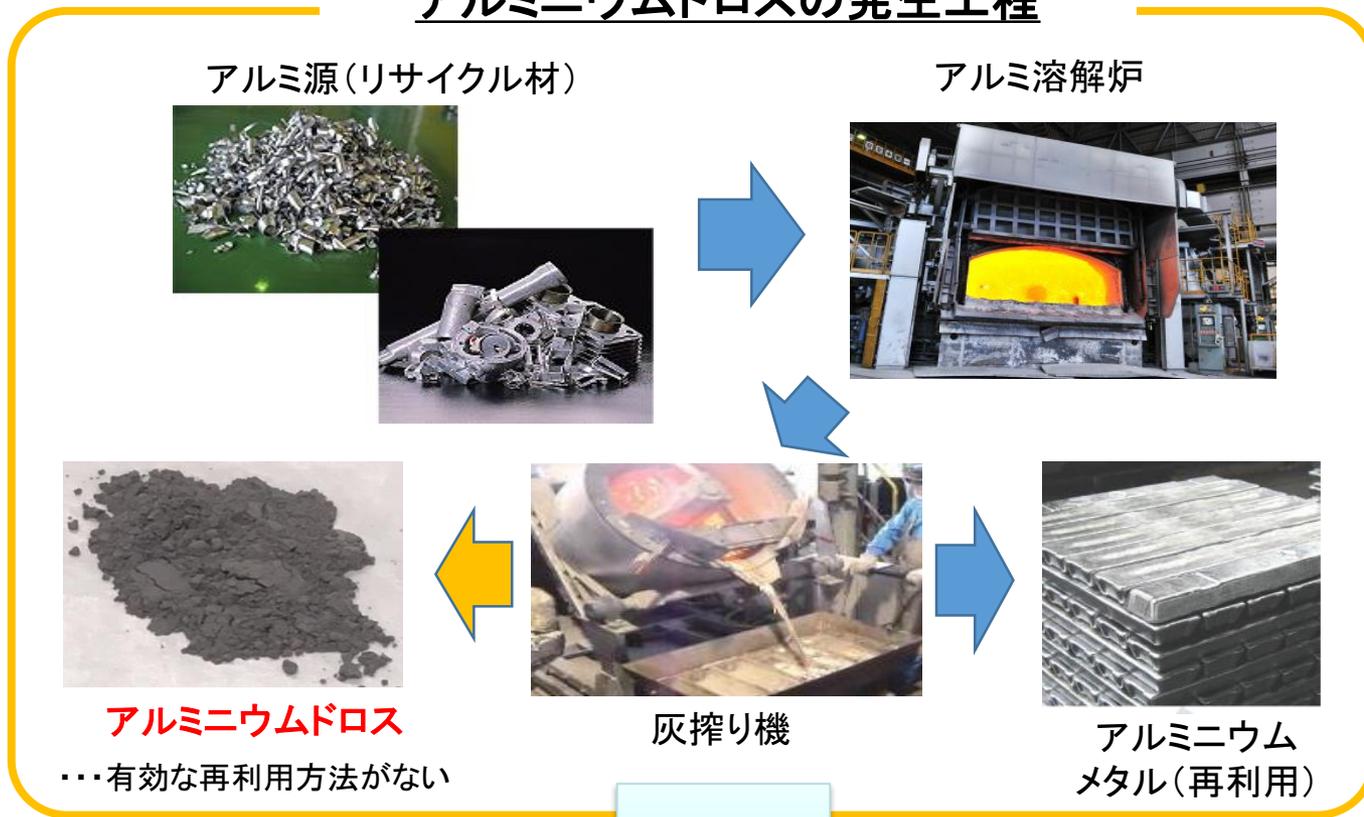
(謝辞) 東北大学 平木岳人先生より提供

- アルミニウムドrossを担体として使う前にオゾン水処理を実施



- オゾン水処理し、高温焼成したドrossを用いたNi/AD-wt-1000触媒が高性能
- 水処理によりドross中のClやF成分が除去され、触媒性能が向上

アルミニウムドロスの発生工程



固体触媒材料の担体原料としての利用

アンモニア合成・分解

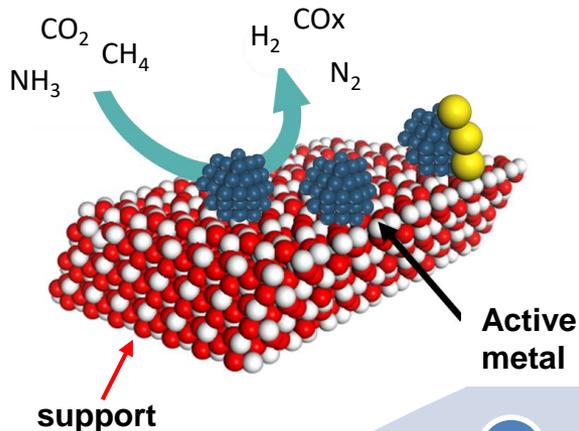
二酸化炭素変換

炭化水素改質(水蒸気改質・二酸化炭素改質) etc. ...

- 既に実用化されているアルミニウムドロスの処理方法は、鉄鋼業界における助燃材として利用されるか、アスファルトに混合するなど建材としての利用が行われているが、
 金属Al成分の濃度が低いドロスの処理
 無害化処理にかかるコストの増大
等の問題があり、今後のアルミニウムドロスを再利用または廃棄処理する際のコスト増大が予想されている。

- 本新技術は、従来技術の問題点であったアルミニウムドロスの処理問題を解決し、より付加価値のある材料としてアップサイクルすることに成功した。
- 従来は、アルミニウムドロスを助燃材として使用することが再利用技術の主流とされていたが、固体触媒材料の担体材料として利用することで、有効再利用技術の選択肢を広げることが可能となった。
- 本技術の適用により、産業廃棄物から触媒担体材料を製造することができるため、担体コストが1/10～1/20程度まで削減されることが期待される。

◆ アルミニウムドrossを原料とした高性能触媒の開発



様々な反応プロセス
への応用

● 固体触媒担体

● アルミニウムドross

アルミニウムドrossの固体触媒材料としての利用

- 担持型固体触媒の担体として利用
→ アンモニア分解やメタンドライリフォーミング反応などにおいて活性を有する触媒開発に成功
- 様々な反応プロセス用触媒として活用
→ 工業化されている様々な担持触媒のコスト削減を目指す



- 現在、アルミニウムドrossを固体担体として利用した触媒を合成し、いくつかの反応プロセスについて有効に機能するところまで開発済み。しかし、実際の工業プラントへと開発した触媒を導入していく上で、触媒ユーザー企業との連携が進んでいない。
- 今後、ニーズの高い反応プロセスに用いるためのアルミニウムドross触媒の開発および有効性を示す実験データを取得し、実用化を目指したい。

- エネルギー、環境分野において固体触媒を利用した反応プロセスを構築している企業との共同研究および本開発触媒を用いた実証化研究を推進したいと考えている。

- ・ 発明の名称 : アルミドロス残灰の用途
- ・ 出願番号 : 特願2021-134216
- ・ 出願人 : 国立大学法人徳島大学
- ・ 発明者 : 霜田直宏



徳島大学

研究支援・産官学連携センター 宮澤 日子太

Mobile: 090-1576-2591

Tel: 088-656-9400

E-mail: miyazawa@s-tlo.co.jp

株式会社テクノネットワーク四国(四国TLO)

Tel: 087-813-5672