

多孔質アルミナ層を有する伝熱材料

亀山 秀雄

東京農工大学工学部 小金井市中町2-24-16

Heat transfer materials with porous alumina layer

The new heat transfer material using anodic oxidation technique of aluminum was developed. As for this material which has high heat transfer performance and porous surface, various application is expected as the energy conversion material. Here, it introduces about the nature of the material and some application.

1. はじめに

アルマイト材料や電気部品材料等の表面処理に利用されている陽極酸化技術は、新しい処理を組み合わせることでより付加価値の高い材料製造技術として種々の分野での応用が期待できる。陽極酸化により生成するアルミナ皮膜は表面に垂直な直径数百オングストロームの円筒状ポアとその孔壁によって構成されている。また、溶液中での酸化であるため、複雑な形状のアルミニウム材料表面にも皮膜を形成できる。さらに、アルミニウム母材は、高い加工性と伝熱性を有しており、ステンレスなど他の材料との複合化も行われている。近年、アルマイト皮膜の表面積を増大させる処理が開発されたことにより、アルマイト材料は、多孔質なアルミナ皮膜を有する熱交換材料に変身し、様々な用途へ展開することが可能となった。本稿では、多孔質なアルマイトの製造法と性質を説明し、それをエネルギー変換材料として展開している例を紹介する。

2. アルマイトから触媒へ

陽極酸化の皮膜構造を利用し、さらに封孔処理（水和処理）と焼成処理とを組み合わせることでアルミニウムの表面に多孔質なアルミナ層を形成させることができる¹⁾。水和・焼成処理を行うことでアルミナが多孔質化する様子を図1に示す。クロム酸を使用した例では、陽極酸化直後のアルミナのBET表面積は、 $3.5 \text{ m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ であるが、 80°C での封孔処理（熱水処理）により $33 \text{ m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ に増大し、さらに 300°C での焼成を行うことで、脱水されて多孔質化が進み、 $176 \text{ m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ と、陽極酸化直後に比べてアルミナ当たり50倍に表面積を増加させることができる。これは、市販触媒に匹敵する表面積であり、触媒担体としての利用が可能になる。

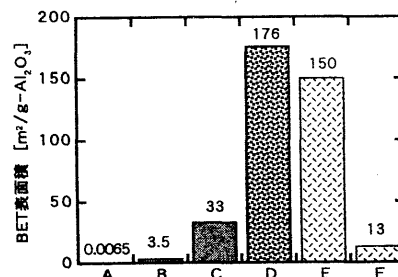


図1 BET表面積の比較

- A: アルミニウム板
- B: 陽極酸化後
- C: 熱水処理後
- D: 板状触媒 (熱水処理、焼成後)
- E: DASH-220 日本エンゲルハルト社製 粒状触媒
- F: DASH-20M 日本エンゲルハルト社製 ハニカム触媒

また本方法で作られるプレート状多孔質体は、母材に伝熱性に優れたアルミニウムを有してしていることから、伝熱面と反応面を表裏一体化することで、反応場となる触媒層（触媒が担持されたアルミナ層）に、速やかに熱を供給・除去できる高伝熱性触媒という特長を持たせることができる。また、高度なアルミニウム加工技術と複雑な構造体を陽極酸化処理する技術により、写真1に示すように様々な形状の触媒体の調製が可能である。その結果、従来の充填層型反応器に比べて圧損が少なく高い伝熱性を特長とする熱交換器型触媒反応器の設計が可能となる。

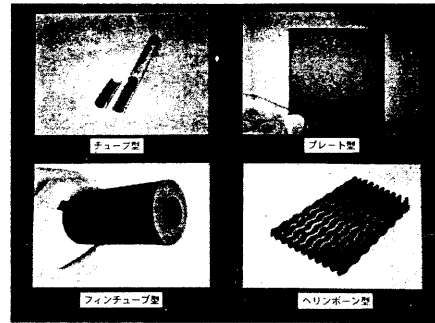


写真1 触媒化した様々な形状の伝熱面

3. 陽極酸化皮膜の触媒化手順

陽極酸化皮膜の触媒化手順を模式的に示したのが図2である。陽極酸化によって生じたアルミナ皮膜を水和・封孔した後、焼成することで多孔質な γ アルミナ担体となる。本調製法では陽極酸化通電量による触媒層アルミナ皮膜厚みの制御および封孔条件による担体細孔径の制御が可能である。

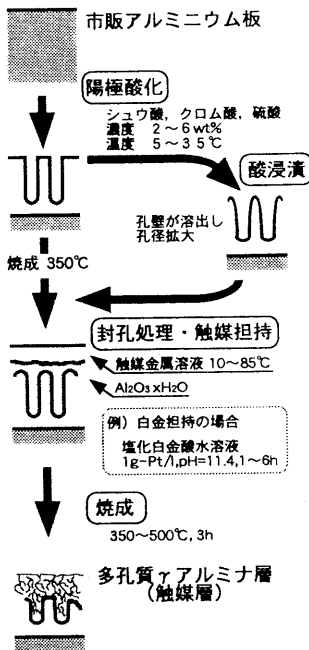


図2 陽極酸化法による触媒化の手順

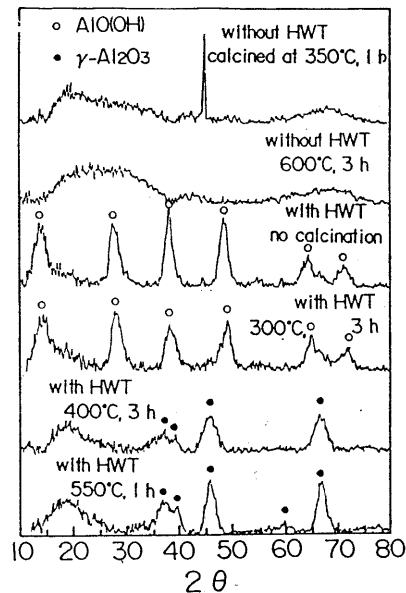


図3 陽極酸化アルミナのX線回折分析結果

4. 多孔質アルミナ皮膜の構造

触媒と特長を知っていただくために、2.5wt%クロム酸、電流密度 $19A/m^2$ 、 $30^\circ C$ 、12時間の条件で陽極酸化を行い、アルミニウム表面に約 $20\mu m$ のアルミナ皮膜を

例として、種々の条件で水和処理と焼成処理を施し比表面積、酸化皮膜厚み、結晶構造、熱重量変化を紹介する。

(1) 結晶構造の変化

陽極酸化後に焼成処理 (350°Cで1時間、600°Cで3時間の2種) したもの、陽極酸化と焼成処理後に水和処理 (pH11.0, 85°C, 3時間) したもの、陽極酸化と水和処理後に焼成処理したアルミナのX線回折を図3に示す。陽極酸化後に焼成したアルミナ皮膜はいずれも回折ピークがブロードで、無定形のアルミナである。しかし水和処理によりアルミナ皮膜はベーマイト ($Al_2O_3 \cdot H_2O$, $AlO(OH)$) ないしは擬ベーマイト (1分子以上の水を層間に含んだベーマイト) となる。300°C、3時間の焼成でもベーマイトの構造を保つが、400°Cで3時間焼成することにより触媒担体として望ましい γ -アルミナとなる。

(2) 焼成による重量、ラフネスファクターの変化

図4に陽極酸化および水和処理後のアルミナ皮膜の熱重量変化及び各温度で3時間焼成した時のラフネスファクター

(BET表面積/見かけ表面積、以下RFと呼称)の変化を示す。陽極酸化後のアルミナ皮膜は重量減少率が小さく、無水に近い状態である。これに対し、水和処理を施したアルミナ皮膜は1分子以上の水を含んでおり、室温から300°Cまで一定の割合で生じる重量減少は擬ベーマイトからベーマイトへの脱水と考えられる。さらに400°C付近での顕著な重量変化はベーマイトの脱水による γ -アルミナへの変化であり、X線回折の結果とも対応している。

陽極酸化後のアルミナ皮膜のRFは、500程度であり焼成温度による変化は非常に少ない。水和処理を施したアルミナ皮膜のRFは、300°Cまで重量減少に対応して増加し、アルミ

ナの構造が変化する400°C以降は減少の傾向を示す。200°Cから300°Cにかけての表面積増加はベーマイトの層間水の脱離によるものであり、400°Cでの表面積の減少は水が脱離した後の隙間を埋めるような原子の再配列が結晶構造の変化により生じているためと考えられる。

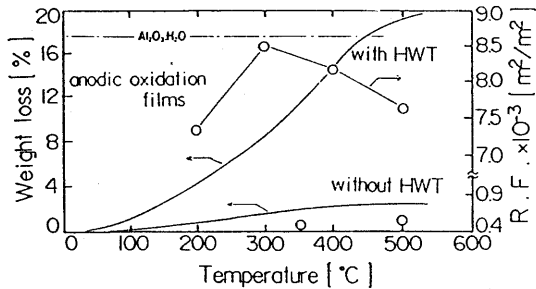


図4 陽極酸化アルミナの熱重量分析結果

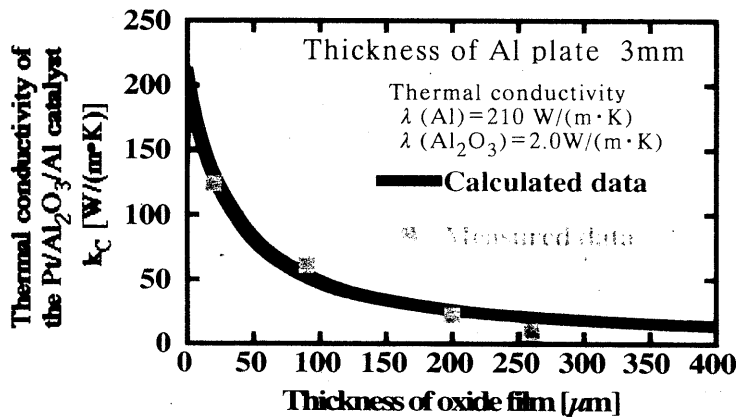


図5 陽極酸化アルミナ皮膜厚みと熱伝導度の関係

5. 多孔質アルマイトの熱伝導度

高い伝熱性をもつ触媒材料の構成は、伝熱性の良い金属を母材にして、その表面に多孔質なアルミナ皮膜を形成させ、それを触媒担体として反応に応じて必要な触媒を担持させたものである。図5は、厚さ3mmのアルミニウムの表面を陽極酸化・水和処理し、焼成して多孔質なアルミナ層を形成させた板の熱伝導度と膜厚の関係を示したものである。アルミニウムよりやや劣るものの熱交換器材料に十分使用できる熱伝導度を持つことがわかる。

熱交換器の表面に本方法を用いて触媒層を形成させた場合、反応場が反応器の壁となる。反応が発熱反応の場合には速やかな熱除去を、吸熱反応の場合には反応器外壁から直接反応場への熱供給を行い、反応の促進を図ることができる。従来の粒状触媒を用いた充填層型反応器と比べて図6のように伝熱面近傍の境界膜熱係数は、充填層の約140倍と優れた伝熱特性を有する。このため廃熱利用の反応器や、発熱・吸熱反応を組み合わせて熱回収を行うケミカルヒートポンプ用反応器や、有機排ガスの燃焼や改質など大きな発熱や吸熱を伴う反応への利用が期待される。

6. 陽極酸化皮膜触媒の細孔径制御

触媒量増加のため触媒層を厚くしていくと、原料が触媒層内部まで拡散しにくくなる。そこで触媒層厚みの増加をはかる場合、担体中には原料および生成物が拡散しやすい細孔が必要となる。本触媒は次の方法によって必要な細孔を有する担体調製が可能である。

アルミナは酸に侵されるため、長時間酸中にて陽極酸化を行うと表層付近では陽極酸化によって生じたポアの孔壁アルミナが酸中に溶出し、皮膜の空隙率が大きくなる。そこで陽極酸化後の基板をシュウ酸中に浸漬・孔壁アルミナを積極的に溶出させると陽極酸化によって生じたポアを拡大することができる。これにより以降の封孔操作可能な空隙が増加し、細孔径の制御を容易にする。

陽極酸化基板を熱水中に浸漬すると孔壁アルミナが水和され水酸化アルミニウムゾルが生成する。このゾルが孔壁に堆積し、陽極酸化によって生じたポアを封孔する。封孔処理温度を下げることで水和反応を抑制し、封孔の制御を行った結果が図7

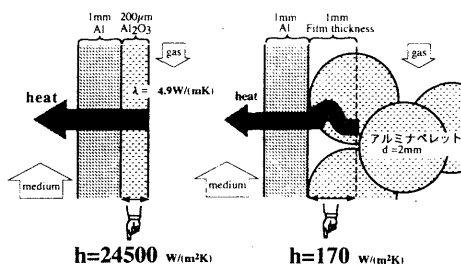


図6 管壁型と充填層型の触媒反応器壁近傍の伝熱係数の比較

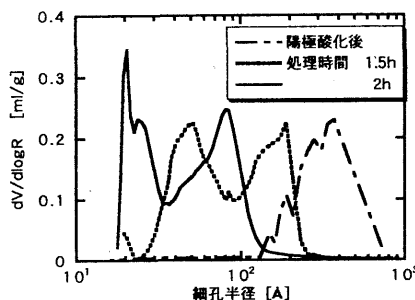


図7 40°Cで封孔処理における処理時間と細孔径分布

である。処理時間が長くなるにつれピーク細孔径が小さい方にシフトしていく。低温の封孔処理では皮膜が完全に封孔されずに陽極酸化で生じたポアの形骸が残されマクロな細孔を形成する。またポア壁に針状に析出物が生じ、これらの空隙がよりマイクロな細孔を形成し二元細孔構造をなすと考えられる。

7. 多孔質アルマイトの熱交換型反応器への応用

(1) 熱交換機能を持つ反応器の必要性

一般的に反応熱の大きな反応を扱う場合、反応熱の除去や供給用に熱交換器を触媒充填層反応器内に組み込んだ複雑な構造を持つ反応器が使われている。しかし充填層内の伝熱性が低いために反応の熱供給や除去のスピードに限界があり、層内の温度制御が難しくホットスポットを生じやすい。従っていかにして安定した反応を行なうかが重要な課題になっている。例えば、燃料電池用改質反応器がこの例にあたる。

また化学反応を利用して熱エネルギーを化学エネルギーに変換し、貯蔵、再利用するシステムにケミカルヒートポンプ (CHP) がある²⁾。その中で、気固反応を利用する金属水素化物系、無機反応系、吸着系、有機物の脱水素、水素化反応系などでは、圧損が少なく、伝熱に伴う温度低下を極力少なくして速やかに熱エネルギーを供給や取出しができる新しいタイプの反応器が必要である。また有機排ガスを触媒燃焼し、燃焼熱をガスの予熱に利用する自己熱交換型触媒反応器、燃料電池用ケミカルヒートパイプ用のメタノール改質反応器にも熱の利用を目的とした反応器が必要になる。

(2) 管壁型反応器への応用

多管式熱交換器の伝熱管内壁に触媒層を形成することで熱交換型管壁型反応器が製作できる。図8は内径25mmの円管に粒径3mmの白金/アルミナ粒状触媒を充填した充填層型反応器についてシクロヘキサン流量0.04m/s、シクロヘキサン分圧0.1atmとして管内の温度、転化率分布を計算した結果である。反応管中心部分の温度低下は最大で40Kであり管壁部と充填層中心部の温度および転化率の差が大きい。中心部分では温度の低

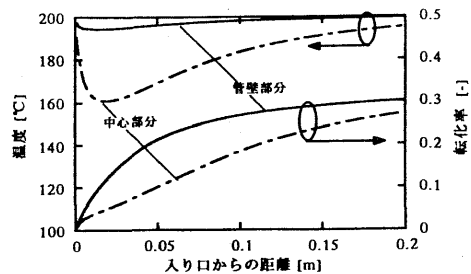


図8 充填層型反応器内部の温と転化率分布

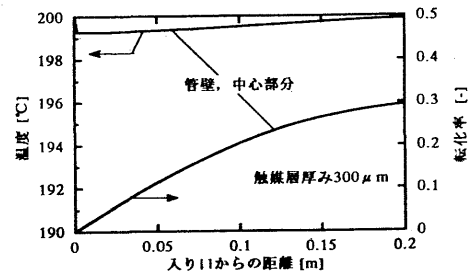


図9 管壁型反応器内部の温と転化率分布

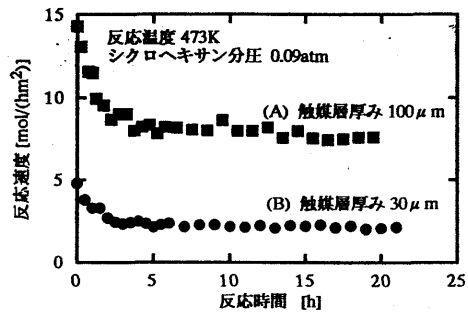


図10 触媒層厚みがシクロヘキサン脱水素活性に与える影響
 $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$

下によって反応がほとんど停止しており、この部分での温度と転化率の向上は反応管半径方向の伝導と拡散によるものである。このように充填層型反応器では反応管内部で伝熱律速になるためにエネルギー変換効率が悪くなる。

図9は管径10mmの反応管内壁に触媒層300 μ mが形成した高伝熱性触媒を仮定した時の管壁型反応器の計算結果である。反応条件は充填層型反応器と同じである。反応管内壁即ち触媒面の温度降下は1K以下と小さく触媒の伝熱性に優れていることを示している。管径方向には温度および転化率分布はほとんどない。また管壁型反応器は反応管内部に充填物がないので反応管の圧力損失も充填層型反応器に比べて二桁から三桁小さい。これは反応器全体の消費エネルギーの低減につながり装置の運転効率の向上が見込まれる。

(3) フィンチューブ型反応器への応用

写真1の左下に示したものは、熱交換器用のフィンチューブの伝熱面を触媒化したもので、長さ100mm、直径25mmの伝熱管に幅11mmのフィンが2mmのピッチ間隔で刻まれている。この反応管全体の見掛け触媒表面積は0.5m²である。現状でもっとも活性の高い図10の触媒(A)をこのフィンチューブ型に成型すれば、写真の反応管サイズでシクロヘキサン脱水素反応において220Wの吸熱反応管になる計算になる。

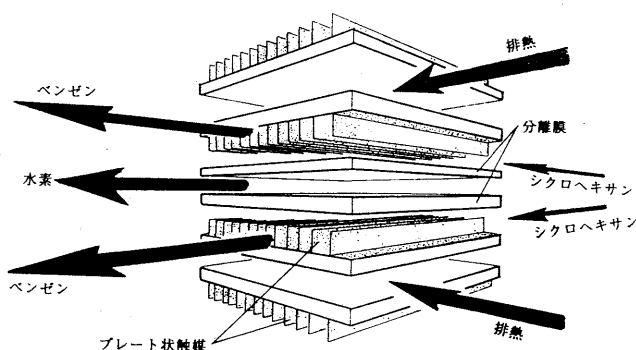


図11 反応分離型触媒反応器

(4) プレートフィン型反応器

写真1の右下はプレートフィン型反応器の一部分を構成する、波型の板(コルゲーション)を触媒化したものである。このように部品を触媒化しておけば、規模に応じて構成する部品を多層化することで柔軟な反応器設計が可能になる。また、分離膜と組み合わせると図11に示すような反応分離型反応器も設計することができる。

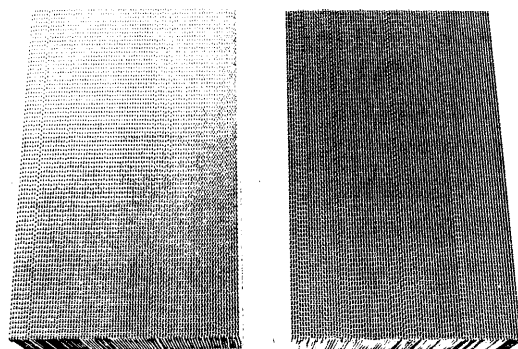


写真2 アルミハニカム器材とその触媒体

(5) アルミハニカム型触媒反応器

写真2に示すのは、左がアルミニウム製のハニカム構造体で、右はそれを触媒化したものである。大きさは、縦30cm×横50cm×高さ15cmで、このような構造体を丸ごと触媒化する技術が確立されている³⁾。コージライト系のハニカム触媒では製作できない大きな構造体もアルミニウム製なら可能であり、製造コストも安いと見積もられている。

8. 希薄有機ガスの触媒燃焼への応用^{4, 5, 6)}

希薄有機ガスを完全酸化燃焼するとともに燃焼熱を回収し未燃焼排ガスの余熱に利用する省エネルギー型の有機ガス燃焼システムにプレート状触媒が使用できる。表1に各種触媒を用いてアセトン濃度600ppmの空気を温度200℃で触媒燃焼したときの速度定数と触媒物性との関係を示した。速度定数は、アセトン濃度に1次で表される反応速度式のもので、触媒見かけ面積あたりと白金重量あたりでそれぞれ表わしている。触媒表面あたりの活性では、現在のところ市販アルミニウムを母材にした触媒が最も高い活性を示し、非水メッキ材とアルミ含有ステンレス材の順となっている。低温での希薄ガスの反応では、触媒担体のラフネスファクターが高く触媒担持量を多くできる陽極酸化法の触媒が適していると言える。用途としては、さまざまな工程から発生する有機排ガスの処理装置、悪臭物質の除去

装置、NO_xを発生しないメタンの燃焼装置など環境保全技術としての応用が期待される。荏原製作所は、農工大学内の共同研究開発センターにおいて陽極酸

表1 各種触媒のアセトン燃焼活性と触媒物性の比較

触媒の種類	アルミニウム素材		スチール材	ステンレス材	市販板状金属触媒
	板状 [99.5%Al]	管状 [99.5%Al]	板状 [30μm非水メッキAl]	板状 [アルミニウム5%含有]	
ラフネスファクター [m ² /m ²]	10,000	3,900	6,000	740	~100
白金担持量 [g-Pt/m ²]	0.54	0.46	0.88	0.098	0.036
200℃での見かけ面積当たりの反応速度定数 [10 ⁻³ m ³ /m ² ·sec]	4.75	1.46	1.47	0.44	0.10
200℃での白金重量当たりの反応速度定数 [10 ⁻³ m ³ /g-Pt·sec]	8.80	3.18	1.13	4.45	2.81

化触媒を使用した排ガス処理装置の共同開発研究を開始し、熱交換器メーカーとアルマイト処理メーカーの協力を得て、年内に実用化の目処をつける計画である。

9. 水素化・脱水素反応への応用^{7, 8, 9)}

水素化の発熱反応と脱水素の吸熱反応を組合せて構成するケミカルヒートポンプにベンゼン/水素/シクロヘキサン系ヒートポンプとアセトン/水素/2-プロパノール系ヒートポンプがある。前者は、白金触媒を使用し、200℃以下の排熱を350℃以上に汲み上げる圧縮式ヒートポンプである。後者はニッケルもしくは白金・ルテニウム合金触媒を使用し、80℃以下の排熱を200℃以上に汲み上げる熱駆動式ヒートポンプである。システムの詳細は文献4)を参照された

い。これらの反応器では、熱交換器型の反応器を使用し、なるべく伝熱による温度降下を抑えるよう、負荷変動に素早く対応できるようにしている。それぞれの反応の実験結果では、既に市販の粒状触媒を活性の面で上回る値が得られており、耐久性試験の段階に達している。

また、太陽熱を利用する2-プロパノールの脱水素反応では、図12に示すようなプレート状触媒を太陽熱集熱パネル材にそのまま用いて、パネル上で直ちに吸熱反応を起こさせる研究も進められている。

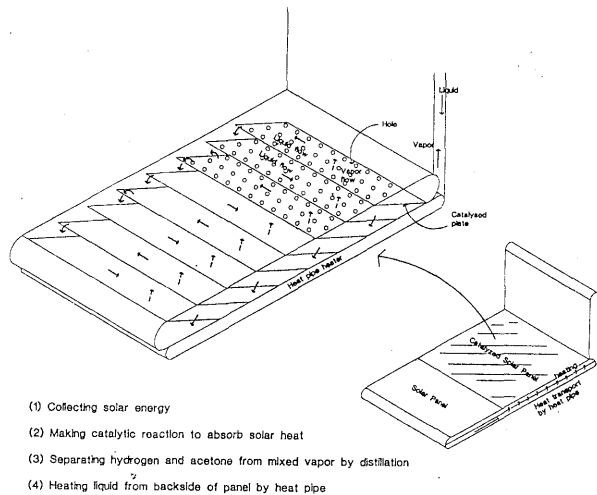


図12 大要熱集熱型触媒反応器

10. おわりに

エネルギーを回収し、リサイクルする技術においては、運転に伴うエクセルギー損失（伝熱損失、圧力損失）を少なくし、負荷変動に迅速に対応する必要がある。アルマイト処理技術とアルミニウム加工技術を応用した新しい多孔質プレート材料は、その問題を解決する技術として期待されている。さらにコンパクト化、そして低コスト化のニーズに対しても十分な可能性を持つ材料である。本稿が、新しい反応システムの商品化戦略に役立てば幸いである。

参考文献

- 1) 亀山、「熱伝導性触媒体及びその製造法」特公開平 2-144154
- 2) 亀山、「ケミカルヒートポンプ」、省エネルギー、Vol. 37, No. 6 (1985).
- 3) 亀山、「構造体の陽極酸化方法及びそれを利用した触媒構造体」特願平 7-78209
- 4) 亀山、伊藤、「陽極酸化アルミニウムを用いた伝熱面上での完全酸化触媒」、ケミカル・エンジニアリング、Vol. 34, No. 4, p. 58 (1989).
- 5) 亀山、井上、山中、村田、「プレート状触媒材料の開発」、ケミカル・エンジニアリング、Vol. 36, No. 2, p. 43 (1991).
- 6) 村田、亀山、「アルミニウム陽極酸化皮膜の触媒化」、アルトピア、Vol. 23, No. 10, p. 9 (1993).
- 7) 山関、亀山、「ベンゼン/水素/シクロヘキサン系ケミカルヒートポンプ用プレート状触媒も開発」、化学工学論文集、Vol. 17, No. 2, p. 267 (1991).
- 8) 村田、亀山、「陽極酸化、熱水処理によるプレート状触媒の調製条件の検討」、化学工学論文集、Vol. 19, No. 1, p. 41 (1991).
- 9) 村田、亀山、「管壁を触媒化した熱交換型反応器の研究」、化学工学論文集、Vol. 19, No. 5, p. 849 (1991).