

題名	ASR焼却排ガスの有価物化プロセス開発		
実施者	東京都立大学	期間	2022/4~2023/3

### 課題

#### <取り組んだ課題>

- ①リサイクル料金低減（ASRの削減、処理費低減等）
- ②自動車の新素材、新技術採用へのリサイクル対応（軽量化、電動化等）

#### <目的>

自動車シュレッダーダスト（Automobile Shredder Residue: ASR）のリサイクルのため、サーマルリサイクル時の焼却排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>を樹脂原料化することを目指し、CO<sub>2</sub>のメタネーション反応によって得られるメタンをエタンに変換する有価物化プロセス [図1] の開発を行う。

#### <課題>

以下、2手法のエタン生成速度向上条件およびエネルギー利用効率算出

- ①光触媒によるメタンからエタンへの転換プロセス [図2]
- ②光電気化学手法を用いたメタンからエタンへの転換プロセス [図3]

#### <取組体制>

東京都立大学 都市環境科学研究科  
 教授 天野 史章  
 助教 別府 孝介  
 特任助教 Surya Pratap, SINGH  
 日産自動車総合研究所 白鳥一幸、伊藤淳二

#### <取り組み>

- ①微粒子を担持した酸化ガリウム（Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）光触媒の開発
- ②酸化タングステン（WO<sub>3</sub>）光電極を用いた系の検討
- ③エネルギー利用効率の算出

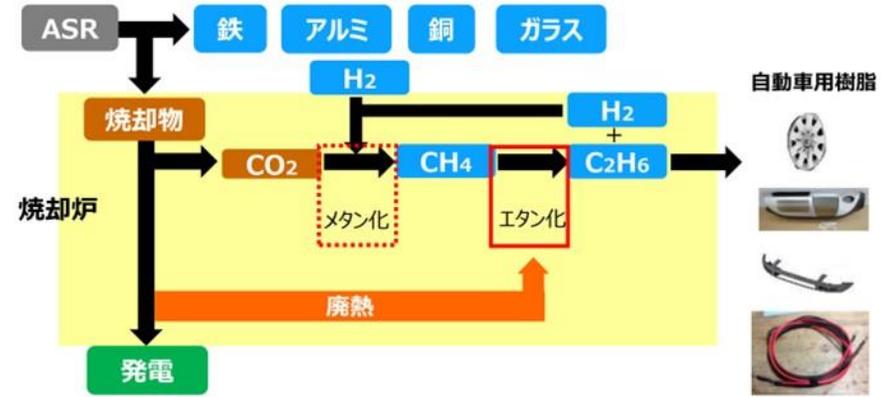


図1 ASR焼却排ガスの有価物化プロセス

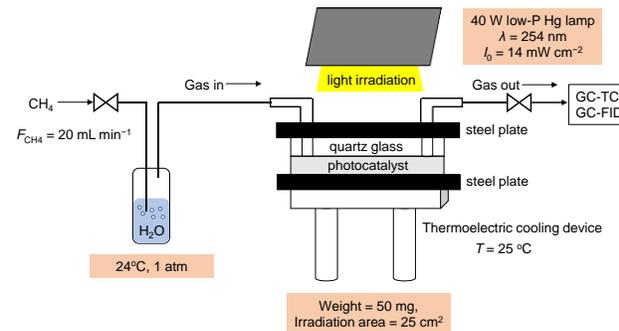


図2 固定床流通式光触媒反応装置

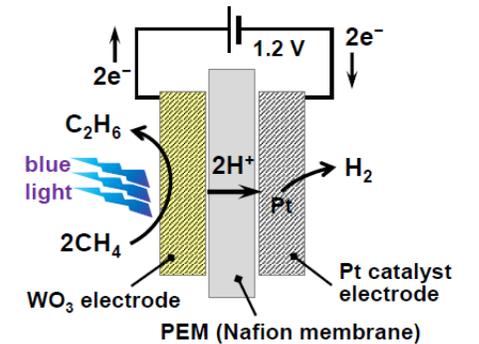


図3 光電気化学メタン変換反応装置

題名	ASR焼却排ガスの有価物化プロセス開発		
実施者	東京都立大学	期間	2022/4~2023/3

### 結果

取り組み①-1：  
金微粒子を担持したGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒の開発

析出沈殿法によるAu/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒の調製を検討した。光析出（PD）法では、粗大なAu粒子が生成し、Au粒子の個数を増やすことができない。そこで、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体とのAu錯体との静電相互作用を利用したAuナノ粒子の担持法として、アンモニアを用いた析出沈殿法を利用した。PD法では平均粒径が39 nmであったのに対して、光析出沈殿（PDPA）法ではAu粒子の平均粒径が15 nmと小さくなった [図4]。粒子サイズが小さくなった結果、光触媒活性が向上した。

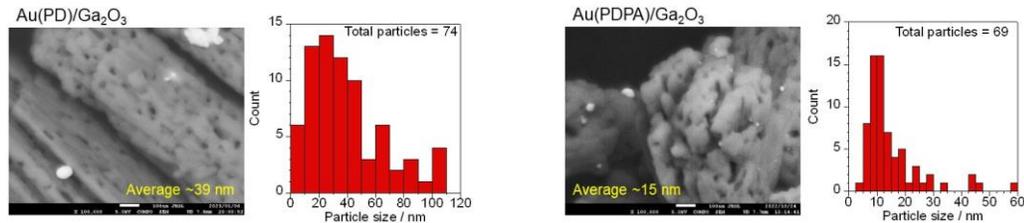


図4 PD法とDPA法で調製したAu/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒のSEM像

取り組み①-2：  
パラジウム微粒子を担持したGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒の開発

Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒についてBiの添加効果を検討した。Pdの担持量を0.1wt%、Biの担持量を0.2wt%とし、PD法でPd-Bi/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製した。エネルギー分散型X線分光のラインスキャン分析より、粒径25 nm程度の粒子がPdとBiから構成されており、両者が均一に混合していることがわかった [図5]。PdとBiの合金微粒子が形成し、メタン転換プロセスにおけるエタン生成速度が増加した。

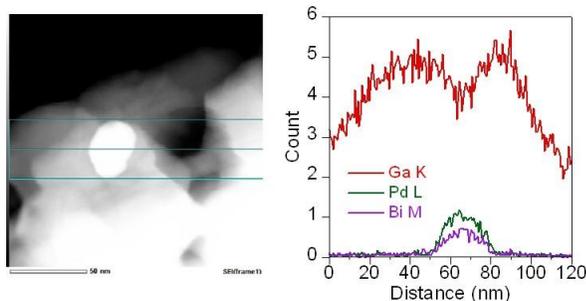


図5 Pd-Bi/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒のSTEM像とEDSラインスキャン分析

取り組み②：  
WO<sub>3</sub>光電極を用いた系の検討

光電気化学反応によるメタン転換反応において、照射光強度やメタン分圧依存性、ガス流量および電圧依存性を検討した。波長453 nmの青色光と波長365 nmの紫外光について光量依存性を調べたところ、青色光においてエタンの生成速度が高く、光量の増加にともなって単調にエタン生成速度が向上した。一方、紫外光照射下ではメタンの酸化分解によるCO<sub>2</sub>生成速度が増加した [図6]。

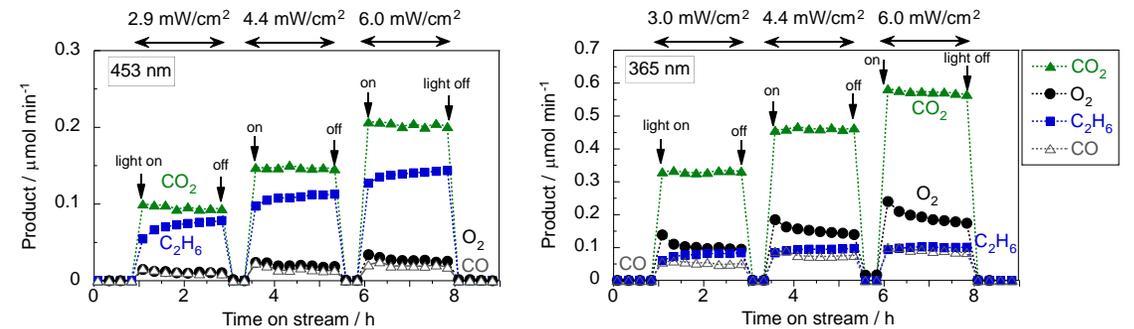


図6 照射光強度依存性：波長453 nmの青色光、波長365 nmの紫外光

メタン分圧が低いときにはエタンの生成速度は低く、0.5 atm以上の分圧が必要であった。常圧において50%以上の高濃度のメタンの利用が好ましいことが示唆された。光電気化学反応ではガス流量による影響はほとんどなかった [図7]。印可電圧を増加するとエタンの生成速度が上昇したが、CO<sub>2</sub>生成速度も同等以上に上昇したため、エタン生成の選択率はわずかに低下することがわかった [図8]。

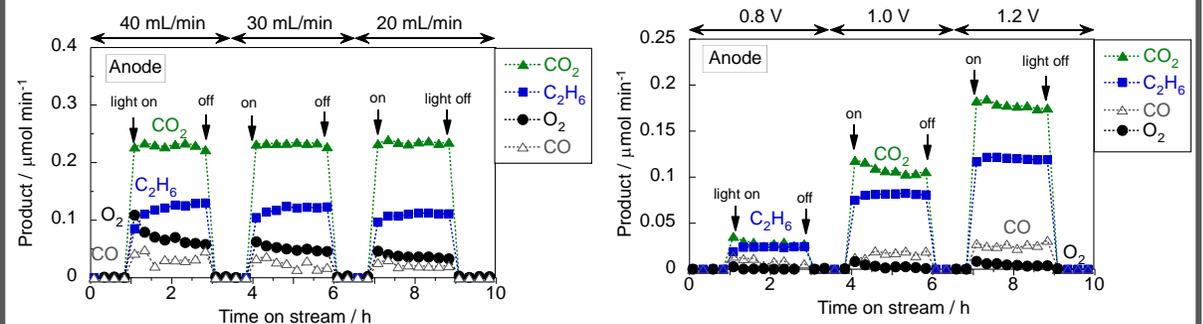


図7 ガス流量依存性

図8 印可電圧依存性

題名	ASR焼却排ガスの有価物化プロセス開発		
実施者	東京都立大学	期間	2022/4~2023/3

## 結果

取り組み③：  
エネルギー利用効率の算出

Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒を用いたメタン変換反応系について、エネルギー利用効率を算出した。ここでは、それぞれの物質の化学的なエネルギーを燃焼時の熱エネルギーとして評価し、水蒸気の凝縮潜熱を含まない低位発熱量を採用した。光照射面積25 cm<sup>2</sup>、照度15 mW cm<sup>-2</sup>における水素、エタン、一酸化炭素の生成速度から、光触媒反応のエネルギー効率を算出したところ7.8%であった。エネルギー効率に対する水素発生の量子効率AQEとエタン選択率S(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)の影響を算出した結果を図9に示す。ここでは、生成物がエタンとCO<sub>2</sub>の二種類の場合を想定した。エタン選択率が100%の場合は、DHCM (2CH<sub>4</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>) のみが進行したことを意味する。一方、エタン選択率が0%のときは、SRM (CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>) のみが進行したことになる。エネルギー効率はエタン選択率に大きく依存し、エタン化反応の重要性が明らかとなった。

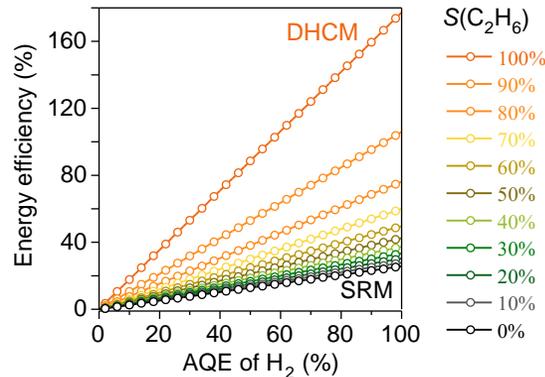


図9 光触媒反応のエネルギー効率における量子効率及びエタン選択率の影響

WO<sub>3</sub>光電極を用いた光電気化学反応系について、光触媒反応系と同様にエネルギー利用効率を算出した。光照射面積16 cm<sup>2</sup>、照度6.8 mW cm<sup>-2</sup>、印加電圧1.20 Vにおいて光電気化学反応のエネルギー効率を算出したところ、7.5%であった。このエネルギー効率は、先に求めたAu/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒系のエネルギー効率7.8%と同等であった。深紫外光（波長254 nm）を用いた光触媒反応と、可視光（波長453 nm）を利用するものの電圧の印加が必要な光電気化学反応において、ほぼ同等の効率が得られていることが判明した。どちらの反応系においてもさらなる検討の価値があり、量子効率やエタン選択率の向上によってエネルギー効率を改善できることが示された。

## <将来の展望>

自動車シュレッダーダスト（Automobile Shredder Residue: ASR）のリサイクルのため、サーマルリサイクル時の焼却排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>をメタネーション反応によってメタンとし、得られたメタンをエタンに変換することで自動車に使用する樹脂原料作成技術の開発

## 次年度以降の取り組み

### - 東京都立大 :

メタンをエタンに変換する有価物化プロセスの量子効率およびエタン選択率の向上

### - 名古屋大 -

シミュレーションによる最適プロセス提案およびコスト試算

## 最終的なアウトプット（2024年3月）

自動車シュレッダーダスト（Automobile Shredder Residue: ASR）のリサイクルのため、サーマルリサイクル時の焼却排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>を樹脂原料化するためのプロセス提案、およびCO<sub>2</sub>のメタネーション反応によって得られるメタンをエタンに変換する光触媒あるいは光電気化学プロセスの提案