2024年3月31日

## 報告書

実施期間 2023 年 5 月 25 日~2024 年 3 月 31 日

# ASR 焼却排ガスの有価物化プロセス開発 に関する共同研究

東京都立大学 都市環境科学研究科 教授 天野 史章 特任研究員 Surya Pratap Singh リサーチアシスタント 津代 啓佑

### 概要

#### 名称

ASR 焼却排ガスの有価物化プロセス開発に関する共同研究

#### 実施期間

2023年5月25日~2024年3月31日

#### 開発/調査 代表者

東京都立大学 都市環境科学研究科

教授 天野 史章

#### 実施者

東京都立大学 都市環境科学研究科

教授 天野 史章

特別研究員 Surya Pratap, SINGH

リサーチアシスタント 津代 啓佑

#### 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の開 発を行う。

#### 実施内容

光触媒および光電気化学的な手法を用いたメタンからエタンへの転換プロセスの開発を 行った。各反応プロセスについて、ガス種およびガス濃度の影響をそれぞれ調べた。光電気 化学反応においては、水蒸気分圧および反応温度の影響を調べた。光触媒反応においては、 水素、酸素、および二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)といった共存ガスの影響の他、メタン濃度依存性に ついて調べた。さらに微量酸素の導入による反応促進の効果について検討した。

#### 成果

光電気化学反応によるメタンからエタンへの転換においては、酸化タングステン(WO3) 光電極を用いた。共存ガス種の影響を調べるために、5または10 vol%の酸素、水素、ある いは CO2 を含むメタンを光電極に供給したところ、酸素の存在によってエタンの生成速度 が低減し、CO2生成速度が増加した。原料メタンの純度によって、反応が阻害される影響が 示唆され、特に酸素による阻害効果が大きいことがわかった。次に、反応温度および水蒸気 分圧の影響について調べた。水蒸気分圧を3kPaに固定し、反応温度を上昇させると、光電 流値が大きく減少し、結果としてエタン生成能が失われた。一方、反応温度の上昇時に相対 湿度を 90%に保つと、エタン生成速度の大幅な低下を避けることができた。エタン選択率 は反応温度 45℃において最大となり、30℃における 52%から 61%に向上した。これは従来 の光電気化学反応のなかで最も高いエタン選択率である。さらに、エタン選択率に寄与する 表面組成の影響について原子層堆積(ALD)法による酸化被膜形成の効果を調べた。酸化物 の堆積によってエタン選択率が低下したことから、WO3表面の露出が重要なことがわかっ た。

光触媒反応によるメタンからエタンへの転換においては、光析出法で調製した Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Pd-Bi/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒について、共存ガス種の影響を調べた。光電気化学反応と同様に、 酸素による阻害効果が大きかった。メタン濃度の影響を調べたところ、両光触媒のエタン生 成速度に大きな差が見られた。一方、CO<sub>2</sub> 生成速度のメタン濃度依存性は、両触媒間で同程 度であった。結果として、Pd-Bi/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒が高いエタン選択性を示すことがわかった。 次に、酸素濃度の影響について詳しく調べたところ、メタンに対する酸素の割合を極端に少 なくすることによって、エタン選択率が大きく向上することがわかった。エタン生成速度が 増加する一方で、CO<sub>2</sub> 生成速度が大きく減少した。O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>比が 1:40 のときのエタン選択率 は 12%であったが、O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>比を 1:7637 とするとエタン選択率は 95%に向上した。

本研究で各システムの反応条件を詳細に検討した結果、それぞれのエタン選択率を向上 させることに成功した。光電気化学反応では、反応温度を 45℃にすることで、エタン選択 率が 61%まで改善した。光触媒反応では、微量の酸素を導入することでエタン選択率が 95% まで向上した。微量酸素によるエタン生成の促進は、通常濃度における阻害効果と真逆であ り、興味深い発見と言える。

(詳細 技術報告書参照)

3

- 1. 研究の背景
- 2. 光電気化学反応によるメタンからエタンへの転換
  - 2.1 ガス種・ガス濃度などの依存性
  - 2.2 水蒸気分圧・反応温度の影響
  - 2.3 エタン選択率の向上要因の検討
- 3. 光触媒反応によるメタンからエタンへの転換
  - 3.1 ガス種・ガス濃度などの依存性
  - 3.2 微量酸素濃度の影響
- 4. まとめ

研究の背景

自動車シュレッダーダスト(Automobile Shredder Residue: ASR)とは、樹脂を主成分とす る使用済み自動車破砕残さである。回収した ASR は燃焼熱を利用した発電で「サーマルリ サイクル」されているが、CO<sub>2</sub>の排出が問題となる。焼成/ガス化溶融時に ASR が排出する CO<sub>2</sub>排出量は、ASR 1 t あたり 1.2 t となる。

ASR のサーマルリサイクルで生じる CO<sub>2</sub>を触媒技術により樹脂化できれば、カーボンニ ュートラルにも貢献できる。そこで下記のリサイクルプロセスが考案されている。



図1 ASR 焼却排ガスの有価物化プロセス

ここでは、焼却炉で排出された CO<sub>2</sub>をメタン化(CO<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O)し、このメタ ンのエタン化(2CH<sub>4</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>)によって、最終的にはエチレン等の樹脂合成原料にリサ イクルすることを目指している。また、メタン化に必要となる水素の一部を、エタン化の際 に副生する水素で補うことも想定している。このような ASR の有価物化プロセスを実現す るには、ASR リサイクル時に排出される CO<sub>2</sub> 由来のメタンをエタン化する技術の開発が必 要となる。

そこで本研究では、光触媒および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の開発を行った。各反応プロセスについて、ガス種およびガス濃度の影響をそれぞれ調べた。光電気化学反応においては、水蒸気分圧および反応温度の影響を調べた。光触媒反応においては、水素、酸素、および CO<sub>2</sub> といった共存ガスの影響の他、メタン濃度依存性について調べた。さらに微量酸素の導入による反応促進の効果について検討した。

#### 2. 光電気化学反応によるメタンからエタンへの転換

WO3 光電極はディップコート法により作製した。基材には多孔質でガス拡散性を有し、 高い電子伝導性と酸化耐性を併せもっている Ti 繊維焼結体を用いた。WO3 前駆体として メタタングステン酸アンモニウムと、増粘剤としてポリエチレングリコールを溶かしてデ ィップコート溶液とした。ガス拡散性導電基材に溶液をディップコートして乾燥させた 後、650 ℃ で焼成して WO3 光電極を作製した。光電極表面上のプロトン伝導性を確保する ために、調製した WO3 光電極にパーフルオロスルホン酸(PFSA) アイオノマー分散液を 滴下して乾燥させて、光電極の表面を PFSA アイオノマーで被覆した。プロトン交換膜 (PEM) には Nafion 膜を用いた。アイオノマー被覆 WO3 光電極を PEM に 140 ℃、10 kN で4 分間ホットプレスすることで、膜電極接合体を作製した。対極のガス拡散電極は、炭 素担持白金(Pt/C) 触媒粉末と PFSA アイオノマーを分散させた触媒インクを基材にスプ レーコートして作製した。膜電極接合体とその他の部材で流通式 PEM 型光電解セルを組 み立てた。

光電解セルに加湿した各種ガスを両極共に流しながら、青色光を照射し、電圧を印加す ることでメタン変換反応を行った(図2)。光電極側にメタンガス(純度 99.999%)を、対 極側に Ar ガス(純度 99.999%)を流した。各種ガスの流量はマスフローコントローラで 40 mL/min に制御し、大気圧にて供給した。各種ガスはバブリングして加湿した。水蒸気 分圧はバブラーの温度で制御して、光電極側では露点計で計測した露点から水蒸気分圧を 計算した。



図2 常圧固定床流通式の光電気化学反応装置

光電解反応は2極式で行い、WO<sub>3</sub>光電極への印加電位はPt/C対極に対して1.2Vとした。波長454 nmの青色LED(光量12 mW/cm<sup>2</sup>)を光源とした。光電流値、各生成ガスの 生成速度から光電変換効率(Incident Photon-to-current Conversion Efficiency, IPCE)、電流 効率(Faraday Efficiency, FE)、炭素基準の選択率(Selectivity, *S*)を求めた。IPCE は式(1) で計算した。

$$IPCE[\%] = \frac{1240[J \text{ nm/C}] \times i_{\text{photo}}[\text{mA}]}{\lambda[\text{nm}] \times I[\text{mW/cm}^2] \times A[\text{cm}^2]} \times 100$$
(1)

*i*photoはクロノアンペロメトリーにおける消灯前の電流値から消灯後の電流値を差し引いた 光電流値、λは青色光の中心波長、*I*は光量、Aは照射面積を示す。FEは式(2)で計算した。

$$FE[\%] = \frac{n_j \times F[C/mol] \times v_j[\mu mol/s]}{i[\mu A]} \times 100$$
(2)

iは光照射中の電流値を示す。njは各反応の反応電子数であり、水素生成反応では2、酸素生成反応では4、メタンの脱水素カップリングでは2、メタンの水蒸気改質では6、メタンの 完全燃焼反応では8を代入した。Fはファラデー定数、vjは各生成物jの生成速度を示す。各 生成物の炭素基準の選択率は式(3)で計算した。

$$S_{j}[\%] = \frac{a_{j} \times v_{j}}{2v_{C_{2}H_{6}} + v_{CO} + v_{CO_{2}}}$$
(3)

 $a_j$ は各生成物の分子内炭素数であり、 $C_2H_6$ は2、 $CO \ge CO_2$ は1を代入した。

2.1 ガス種・ガス濃度などの依存性

光電気化学反応によるメタンからエタンへの転換における共存ガス種の影響を調べるために、5または10vol%の酸素、水素、あるいはCO2を含むメタンをWO3光電極に供給したところ、酸素の存在によってエタンの生成速度が低減し、CO2生成速度が増加した(図3および表1)。原料メタンの純度によって、反応が阻害される影響が示唆され、特に酸素による阻害効果が大きいことがわかった。



図3 メタン光電解反応におけるガス種及びガス濃度の影響 (光電流応答・各生成物の生成速度・露点)

	IPCE	電流効率 (%)							
混合ガス	(%)	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	$C_2H_6$	СО	$CO_2$	SUM		
Not add	4.11	104.6	1.8	11.1	7.7	68.9	89.4		
O <sub>2</sub> 5%	4.18	103.6		0.0	2.1	156.1	158.2		
H <sub>2</sub> 10%	4.08	115.7	0.0	5.6	9.9	75.4	90.8		
O <sub>2</sub> 10%	4.29	100.9		0.0		139.9	139.9		
CO <sub>2</sub> 10%	3.62	104.4	11.3	5.3	4.3		20.9		

表1 各混合ガスの影響(LED 消灯直前における IPCE 及び電流効率)

2.2 水蒸気分圧・反応温度の影響

反応温度および水蒸気分圧の影響について調べた。セルの温調にはシリコンラバーヒー タ、カートリッジヒータ、及び光照射窓を備えたマントルヒータを用いた。水蒸気分圧を 3 kPa に固定し、反応温度を上昇させた場合には、光電流値が大きく減少し、結果として エタン生成能が失われた。一方、反応温度の上昇時に相対湿度を 90%に保つと、エタン生 成速度の大幅な低下を避けることができた(図4および表2)。エタン選択率は反応温度 45℃において最大となり、30℃における 52%から 61%(45℃)に向上した(図5)。これ は従来の光電気化学反応のなかで最も高いエタン選択率である。



図4 相対湿度 90%における反応温度依存性(光電流応答・各生成物の生成速度・露点)

	IPCE	電流効率(%)						選択率(C%)			
反応温度	(%)	$\mathrm{H}_{2}$	O <sub>2</sub>	$\mathrm{C_{2}H_{6}}$	СО	$CO_2$	SUM	$C_2H_6$	СО	$CO_2$	
30°C	5.13	107.3	0.0	13.5	14.3	81.5	109.3	51.7	9.2	39.1	
45°C	6.34	106.4	0.7	15.5	8.3	66.7	91.2	61.4	5.5	33.1	
60°C	7.28	96.1	2.2	10.4	5.6	66.6	84.8	52.9	4.8	42.3	
75°C	4.69	78.9	6.8	6.3	3.3	53.9	70.3	46.2	4.0	49.8	

表2 相対湿度 90%における反応温度依存性 (LED 消灯直前の IPCE、電流効率、及び選択率)



図5 IPCE およびエタン選択率に対する反応セル温度の影響(相対湿度 90%)

#### 2.3 エタン選択率の向上要因の検討

エタン選択率に寄与する表面組成の影響について原子層堆積 (ALD) 法による酸化被膜形成の効果を調べた。ALD による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層形成のサイクル数を多くすると光電流減少した。6 サイクルにおいて、光電流の低下が少なかったことからメタン光電解反応に用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の他、TiO<sub>2</sub> 層および Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層についても検討した結果を表3に示す。酸化物の堆積によ ってエタン選択率が低下し、CO<sub>2</sub> 選択率が増加したことから、WO<sub>3</sub>表面の露出が重要なこと がわかった。

	選択率(C%)							
光電極	$C_2H_6$	СО	$CO_2$					
bare WO <sub>3</sub>	56.5	8.8	34.7					
$Al_2O_3/WO_3$	54.9	8.4	36.7					
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	52.3	9.4	38.3					
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WO <sub>3</sub>	43.0	10.2	46.8					

表3 メタン光電解反応の生成生物選択率に対する酸化被膜形成の影響

- 3. 光触媒反応によるメタンからエタンへの転換
- 3.1 ガス種・ガス濃度などの依存性

光触媒反応に用いた常圧固定床流通式の反応装置を図6にしめす。調製した光触媒 50 mg をガラス基板上に塗布し、高純度 CH4を流量 20 mL min<sup>-1</sup> でイオン交換水にバブリングし、 3 kPa 程度の水蒸気を含ませた。このときの相対湿度は約90%である。光源には波長 254 nm の紫外光(光量 14 mW cm<sup>-2</sup>)を用いた。



図6 常圧固定床流通式の光触媒反応装置

光触媒の性能は、各生成物 j の生成速度  $v_j$  [ $\mu$ mol min<sup>-1</sup>]、炭素基準の選択率、励起電子由来の還元生成物と正孔由来の酸化生成物の比 (h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>) で評価した。炭素を含む生成物が  $C_3H_8$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$ 、CO、CO<sub>2</sub>のときの炭素基準の選択率および h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>の算出方法は、式(4)および(5) のとおりである。

$$S_{j}[\%] = \frac{a_{j} \times v_{j}}{3v_{C_{3}H_{8}} + 2v_{C_{2}H_{6}} + 2v_{C_{2}H_{4}} + v_{CO} + v_{CO_{2}}}$$
(4)

 $a_j$ は各生成物の分子内炭素数であり、 $C_3H_8$ は3、 $C_2H_4$ と $C_2H_6$ は2、COとCO<sub>2</sub>は1を代入した。

$$\frac{h^{+}}{e^{-}} = \frac{2v_{C_{2}H_{6}} + 8v_{CO_{2}} + 6v_{CO} + 4v_{C_{2}H_{6}} + 4v_{C_{3}H_{8}}}{2v_{H_{2}}}$$
(5)

光触媒反応によるメタンからエタンへの転換においては、光析出法で調製した Pd-Bi/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒について共存ガス種の影響を調べた。混合ガスの流量は 20 mL min<sup>-1</sup>とし、 水蒸気を併給する場合には 3 kPa 程度の水蒸気を含ませた。Pd(1.0)-Bi(0.4)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒の結 果を表4に示す。水蒸気の存在下でエタン生成速度が約 18 倍向上した。一方、10 vol%の酸 素を併給すると、ほとんどエタンは生成しなくなった。光電気化学反応と同様に、酸素によ る阻害効果が大きいことがわかった。

表4 Pd(1.0)-Bi(0.4)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒によるメタン変換反応における共存ガスの影響

Reactant	Production rate / $\mu$ mol min <sup>-1</sup>							$h^+/e^-$
	$H_2$	$O_2$	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	CO	$CO_2$	
100% CH <sub>4</sub>	0.091	0	0	0.038	0	0.003	0.003	0.75
100% CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O(g)	1.96	0	0.017	0.70	0.013	0.014	0.28	0.97
90% CH <sub>4</sub> + 10% O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O(g)	0.002	_	0	0.002	0	0.06	1.15	_
90% CH <sub>4</sub> + 10% H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O(g)	-	0	0.001	0.13	0.002	0.002	0.09	-

表5 Pd(1.0)-Bi(0.4)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒によるメタン変換反応における各生成物の選択率

Reactant	Selectivity (%, carbon-based)						
	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	СО	$CO_2$		
100% CH <sub>4</sub>	0	91	0	3	6		
100% CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O(g)	2	79	2	1	16		
90% CH <sub>4</sub> + 10% O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O(g)	0	1	0	5	94		
90% CH <sub>4</sub> + 10% H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O(g)	1	72	2	1	24		

水素の併給によってもエタン生成速度が大きく低下したが、CO2の生成速度も同様に低下 したため、選択性には大きな変化が見られなかった(表5)。

光析出法で調製した Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Pd-Bi/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒について、メタン濃度の影響を調べた結果を図7に示す。両光触媒のエタン生成速度に大きな差が見られた。一方、CO<sub>2</sub> 生成 速度のメタン濃度依存性は、両触媒間で同程度であった。結果として、Pd-Bi/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒 が高いエタン選択性を示すことがわかった(図8)。



図7 Pd(1.0)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および Pd(1.0)-Bi(0.4)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒によるメタン変換反応における メタン濃度の影響(100% CH<sub>4</sub>/Ar + H<sub>2</sub>O(g))



図8 メタン濃度依存性(図7)におけるエタン生成および CO2 生成の選択率

#### 3.2 微量酸素濃度の影響

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系光触媒において酸素濃度の影響について詳しく調べた。ここでは、光析出法で 担持量 0.1 wt%の Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒を調製した。メタンと酸素の流量比を制御することによ って、微量酸素濃度の影響を調べた(表6)。O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>比が 1:40 のときに少量のエタンが生 成し、主生成物は CO<sub>2</sub> であった。さらに O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>比を低下させるとエタンの生成速度が増 加した一方で、CO<sub>2</sub> の生成速度は低下することがわかった。いずれの条件においても CO の生成速度は高くはなかった。このときの各生成物の選択率を表7に示す。O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>比が 1:40 のときのエタン選択率は 12%であったが、O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>比を 1:7637 にするとエタン選択率 は 95%に向上した。メタンに対する酸素の割合を極端に少なくすることによって、エタン 選択率が大きく向上することがわかった。

Flow rate /	mL min <sup>-1</sup>			Production rate	e / µmol min <sup>-1</sup>	
$CH_4$	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub>	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$CO_2$	СО
40	1.0	1:40	0.09	0	1.27	0.06
160	0.50	1:320	0.16	0	1.44	0.094
160	0.105	1:1527	0.37	0	0.89	0
160	0.021	1:7637	0.39	0	0.05	0

表6 Au(0.1)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒によるメタン変換反応における酸素濃度依存性

Flow rate	$mL \min^{-1}$		Selectivity (%, carbon-based)				
CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub>	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$CO_2$	СО	
40	1	1:40	12	0	84	4	
160	0.5	1:320	17	0	78	5	
160	0.105	1:1527	46	0	54	0	
160	0.021	1:7637	95	0	5	0	

表7 Au(0.1)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒によるメタン変換反応における各生成物の選択率

4. まとめ

光触媒および光電気化学的な手法を用いたメタンからエタンへの転換プロセスの開発を 行った。本研究で各システムの反応条件を詳細に検討した結果、それぞれのエタン選択率を 向上させることに成功した。光電気化学反応では、反応温度を 45℃にすることで、エタン 選択率が 61%まで改善した。光触媒反応では、微量の酸素を導入することでエタン選択率 が 95%まで向上した。微量酸素によるエタン生成の促進は、通常濃度における阻害効果と 真逆であり、興味深い発見と言える。

焼却炉で排出された CO<sub>2</sub>をメタン化(CO<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O)し、このメタンをエタン 化(2CH<sub>4</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>)して、最終的にエチレン等の樹脂合成原料にリサイクルするには、 エタン化反応のさらなる効率向上が必要である。