

2023年3月31日

報告書

実施期間 2022年7月25～2023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
助教 別府 孝介
特任助教 Surya Pratap, SINGH

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

2022年7月25日～2023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

助教 別府 孝介

特任助教 Surya Pratap, SINGH

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 CO₂ を樹脂原料化することを目指し、CO₂ 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。光触媒および光電気化学システムの開発をそれぞれ進め、各反応プロセスについてメタンの転換効率・選択率および供給エネルギーの利用効率を求めた。また、光電気化学システムについてメタン分圧やガス流量 (接触時間) 依存性や光量依存性等の反応条件の影響を検討した。なお今年度は、水蒸気を含むメタンガスを模擬ガスとして検討した。

メタン供給条件に対して高い転換効率・低い供給エネルギー・高い利用効率が見込まれる

条件を提示し、エタン化全体に供給されたエネルギーの中で、本システムで消費するエネルギー絶対量および割合からエネルギー効率を算出し、反応システムの比較を行った。

成果

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、金粒子を担持した酸化ガリウム (Au/Ga₂O₃) 光触媒について金粒子の担持方法がエタン生成速度に及ぼす影響を評価した。また、パラジウム粒子を担持した Ga₂O₃ (Pd/Ga₂O₃) 光触媒について、ビスマス (Bi) を共添加することでエタン生成速度が増加することを見出した。これらの光触媒反応系について、低位発熱量を利用してエネルギー利用効率を算出した。

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) 光電極を用いた系について検討した。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 CO₂ 生成速度が増加していた。メタン分圧の影響が大きく、エタンの生成速度を向上させるには高いメタン濃度が必要であった。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。電圧依存性の検討の結果、電圧を増加すると光電変換効率が上昇したが、エタン生成の選択率はわずかに低下した。これらの光電気化学反応系について、低位発熱量を利用してエネルギー利用効率を算出した。

エネルギー効率の算出の結果、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可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。両者ともに検討の価値があることがわかったが、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する必要性も示された。

(詳細 技術報告書参照)

目次

1. 研究の背景
2. 光触媒反応によるメタンからエタンへの転換
 2. 1 Au/Ga₂O₃ 光触媒の開発
 2. 2 Pd-Bi/Ga₂O₃ 光触媒の開発
3. 光電気化学反応によるメタンからエタンへの転換
 3. 1 照射光強度およびメタン分圧依存性
 3. 2 ガス流量および電圧依存性
4. エネルギー効率の算出
 4. 1 光触媒反応のエネルギー効率
 4. 2 光電気化学反応のエネルギー効率
5. まとめ

1. 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、CO₂の排出が問題となる。焼成/ガス化溶融時に ASR が排出する CO₂ 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 CO₂ 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。

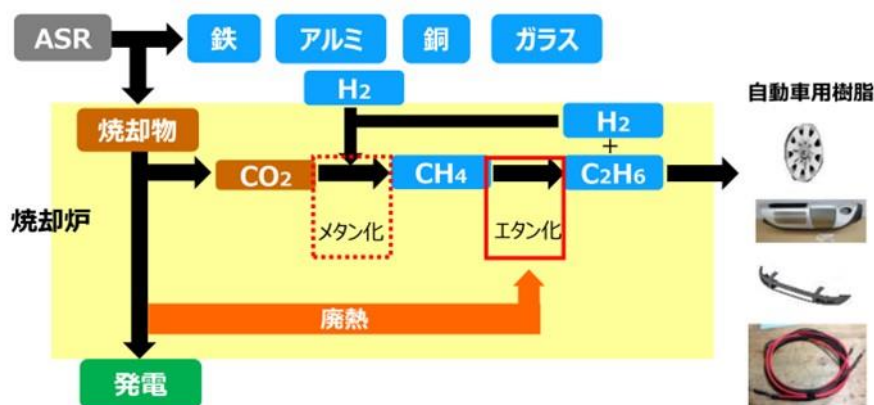


図1 ASR 焼却排ガスの有価物化プロセス

ここでは、焼却炉で排出された CO₂ をメタン化 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) し、このメタンのエタン化 ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$) 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 CO₂ 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。光触媒および光電気化学システムの開発をそれぞれ進め、各反応プロセスについてメタンの転換効率・選択率および供給エネルギーの利用効率を求めた。また、光電気化学システムについてガス流量 (接触時間) 依存性や光量依存性等の反応条件の影響を検討した。今年度は、水蒸気を含むメタンガスを模擬ガスとして検討した。これらに加えて、プロセス全体に供給されたエネルギーに対するエタン化のエネルギー効率を算出し、光触媒反応と光電気化学反応システムの比較を行った。

2. 光触媒反応によるメタンからエタンへの転換

光触媒反応に用いた常圧固定床流通式の反応装置を下記にしめす。調製した光触媒 50 mg をガラス基板の上に塗布し、高純度 CH₄ を流量 20 mL min⁻¹ でイオン交換水にバブリングし、3.3 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 15 mW cm⁻²）を用いた。

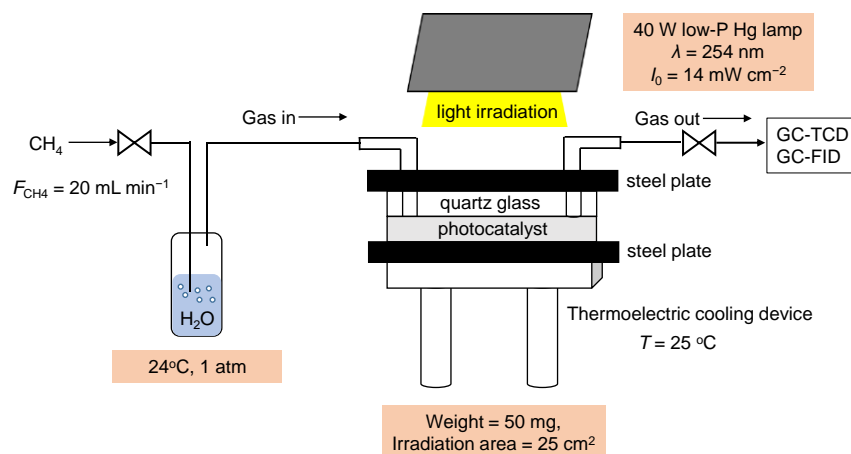


図2 常圧固定床流通式の光触媒反応装置

光触媒性能は、各生成物 x の生成速度 R_x [$\mu\text{mol min}^{-1}$]、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^+/e^-) から求めた。炭素を含む生成物が C₂H₆、CO₂、CO、C₃H₈ のときの炭素基準の選択率および h^+/e^- の算出方法は下記のとおりである。

$$S_{\text{C}_2\text{H}_6}(\%) = \frac{2R_{\text{C}_2\text{H}_6}}{2R_{\text{C}_2\text{H}_6} + R_{\text{CO}_2} + R_{\text{CO}} + 3R_{\text{C}_3\text{H}_8}} \times 100$$

$$S_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{R_{\text{CO}_2}}{2R_{\text{C}_2\text{H}_6} + R_{\text{CO}_2} + R_{\text{CO}} + 3R_{\text{C}_3\text{H}_8}} \times 100$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{R_{\text{CO}}}{2R_{\text{C}_2\text{H}_6} + R_{\text{CO}_2} + R_{\text{CO}} + 3R_{\text{C}_3\text{H}_8}} \times 100$$

$$\frac{h^+}{e^-} = \frac{2R_{\text{C}_2\text{H}_6} + 8R_{\text{CO}_2} + 6R_{\text{CO}} + 4R_{\text{C}_3\text{H}_8}}{2R_{\text{H}_2}}$$

2. 1 Au/Ga₂O₃ 光触媒の開発

析出沈殿法による Au/Ga₂O₃ 光触媒の調製を検討した。光析出法 (Photo Deposition: PD) 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、Ga₂O₃ 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 (Deposition Precipitation with Ammonia: DPA) を利用した。調製した 1 wt% Au/Ga₂O₃ 光触媒の光触媒性能結果を表 1 と表 2 に示す。

表 1 調製法の異なる 1 wt% Au/Ga₂O₃ 光触媒によるメタン変換反応

Au/Ga ₂ O ₃ photocatalyst	Production rate / $\mu\text{mol min}^{-1}$							h^+/e^-
	H ₂	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO	CO ₂	
Au(1, PD)	1.17	0	0	0.40	0.035	0.036	0.14	0.96
Au(1, DPA)	0.90	0	0.003	0.05	0.018	0.052	0.15	0.95
Au(1, DPA-r)	0.56	0	0.002	0.03	0.010	0.032	0.095	0.93
Au(1, DPA-PD)	1.00	0	0.002	0.11	0.012	0.039	0.17	0.93
Au(1, PDPA)	1.77	0	0	0.63	0.078	0.047	0.21	1.00

表 2 調製法の異なる 1 wt% Au/Ga₂O₃ 光触媒によるメタン変換反応の選択性

Au/Ga ₂ O ₃ photocatalyst	Selectivity (% , carbon-based)				
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO	CO ₂
Au(1, PD)	0	74	10	3	13
Au(1, DPA)	2	26	15	15	42
Au(1, DPA-r)	1	28	13	14	44
Au(1, DPA-PD)	1	46	8	8	37
Au(1, PDPA)	0	72	13	3	12

析出沈殿後に 350°C で焼成した試料を DPA、350°C で水素処理した試料を DPA-r としている。析出沈殿後にメタノール水溶液で光還元したものを DPA-PD、析出沈殿中の懸濁液にメタノール水溶液を加えて光還元したものを光析出沈殿 (PDPA) としている。PDPA で調製した Au(1, PDPA)/Ga₂O₃ が最も高いエタン生成速度を示した。 h^+/e^- はほぼ 1 であり、還元

生成物である水素と酸化生成物の物質収支に問題はなく、全ての酸化生成物を定量できている。Au(1, PD)/Ga₂O₃ および Au(1, PDPA)/Ga₂O₃ のエタン選択率は、74%と72%であり同程度であった。

走査電子顕微鏡 (SEM) による Au 粒子サイズの観察結果を図3に示す。光析出法 (PD) では Au 粒子の平均粒径が 39 nm であったのに対して、光析出沈殿 (PDPA) では平均粒径が 15 nm と小さくなっている。粒子サイズが小さくなった結果として、光触媒活性が向上したと考えられる。

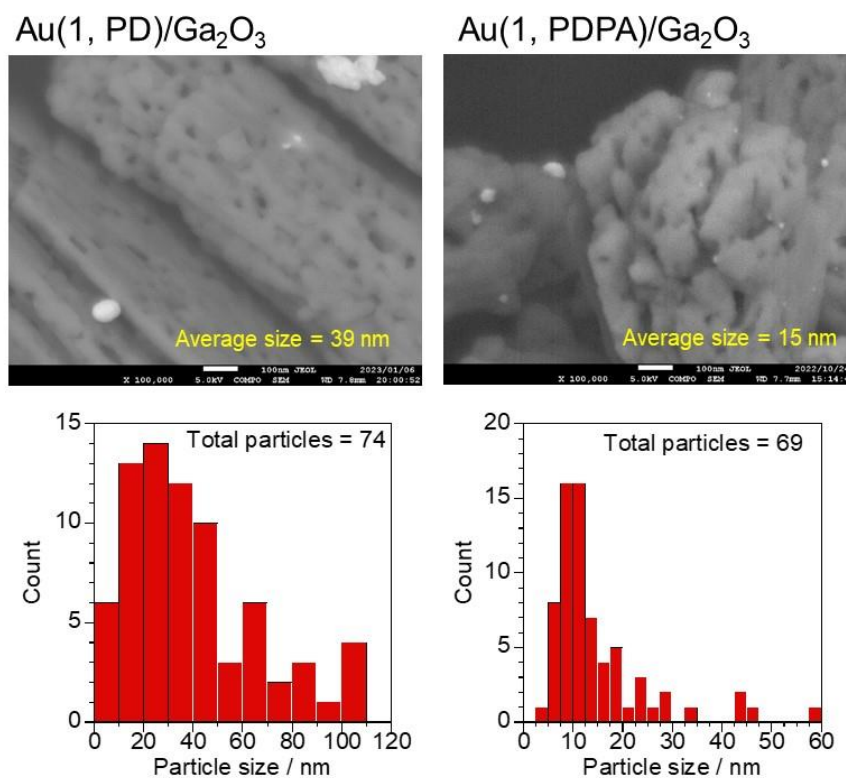


図3 Au(1, PD)/Ga₂O₃ と Au(1, PDPA)/Ga₂O₃ の SEM 像

2. 2 Pd-Bi/Ga₂O₃ 光触媒の開発

Pd/Ga₂O₃ 光触媒について Bi の添加効果を検討した。Pd の担持量は 0.1 wt% とし、光析出法にて Pd/Ga₂O₃ を調製した (Pd(0.1) (PD)/ Ga₂O₃)。また、Pd の担持量を 0.1 wt%、Bi の担持量を 0.2 wt% とし、光析出法 (PD) および含浸法 (IMP) で Pd(0.1)-Bi(0.2)/Ga₂O₃ を調製した。これらの光触媒を用いたメタン変換反応の結果を表3に示す。Pd(0.1) (PD)/ Ga₂O₃ に Bi を添加した Pd(0.1)-Bi(0.2) (PD)/Ga₂O₃ が最も高いエタン生成速度を示した。一方で、含浸法で調製した Pd(0.1)-Bi(0.2) (IMP)/Ga₂O₃ のエタン生成速度は低かった。

表3 Pd-Bi/Ga₂O₃ 光触媒によるメタン変換反応

Photocatalyst	Production rate / $\mu\text{mol min}^{-1}$							h^+/e^-
	H ₂	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO	CO ₂	
Ga ₂ O ₃	0.13	0	0	0.002	0	0.01	0.02	0.79
Pd(0.1) (PD)/ Ga ₂ O ₃	1.94	0	0.01	0.41	0.005	0.011	0.35	0.96
Pd(0.1)-Bi(0.2) (PD)/Ga ₂ O ₃	1.93	0	0.01	0.66	0.017	0.020	0.27	0.95
Pd(0.1)-Bi(0.2) (IMP)/Ga ₂ O ₃	0.41	0	0.01	0.16	0	0.008	0.04	0.89
Bi(0.2) (PD)/ Ga ₂ O ₃	0.27	0	0	0.003	0.003	0.015	0.05	0.89

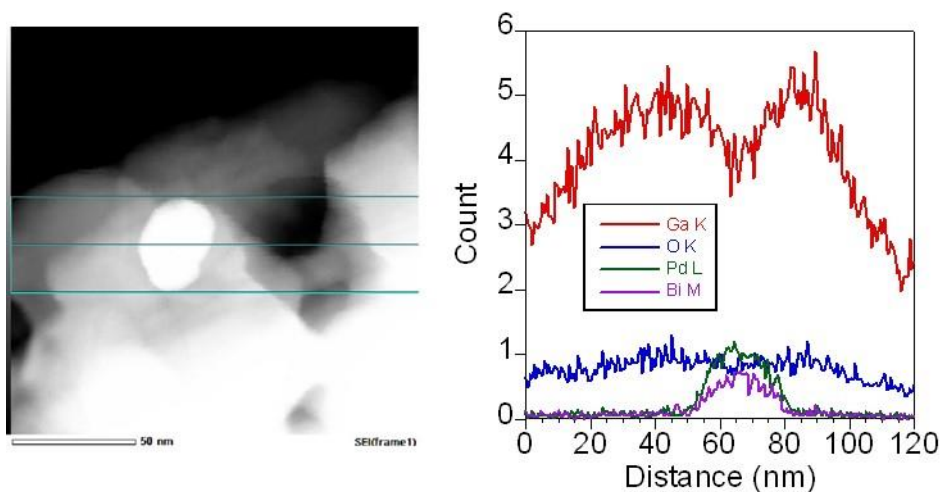


図4 Pd(0.1)-Bi(0.2)/Ga₂O₃ の STEM 像と EDS によるラインスキャン分析

Pd(0.1)-Bi(0.2)/Ga₂O₃ の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像を図4に示す。エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) のラインスキャン分析より、粒径 25 nm 程度の粒子は Pd および Bi から構成されており、両者が均一に分布していることがわかった。また、Pd-K 殻の X 線吸収分光法より、Pd と Bi は合金を形成していることが示唆された。Bi との合金化によって、エタンの生成速度が増加したと考えられる。光析出法による Pd/Ga₂O₃ 光触媒の調製時に Bi を共添加することで、Pd-Bi の合金粒子が形成し、エタン生成速度が増加することがわかった。

3. 光電気化学反応によるメタンからエタンへの転換

3. 1 照射光強度およびメタン分圧依存性

光電気化学反応によるメタンからエタンへの転換においては、酸化タングステン (WO_3) 光電極を用いた系について検討した。波長 453 nm の青色光及び波長 365 nm の紫外光について光強度依存性を調べた結果を図5に示す。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。 CO_2 の生成速度も増加した。一方、紫外光照射下ではエタンの生成速度はほとんど変化がなく、メタンの酸化分解による CO_2 の生成速度が増加した。エタン生成には紫外光よりも青色光が適しており、エタン生成速度を向上させるには青色光の照射強度を増加させることが有効であると言える。

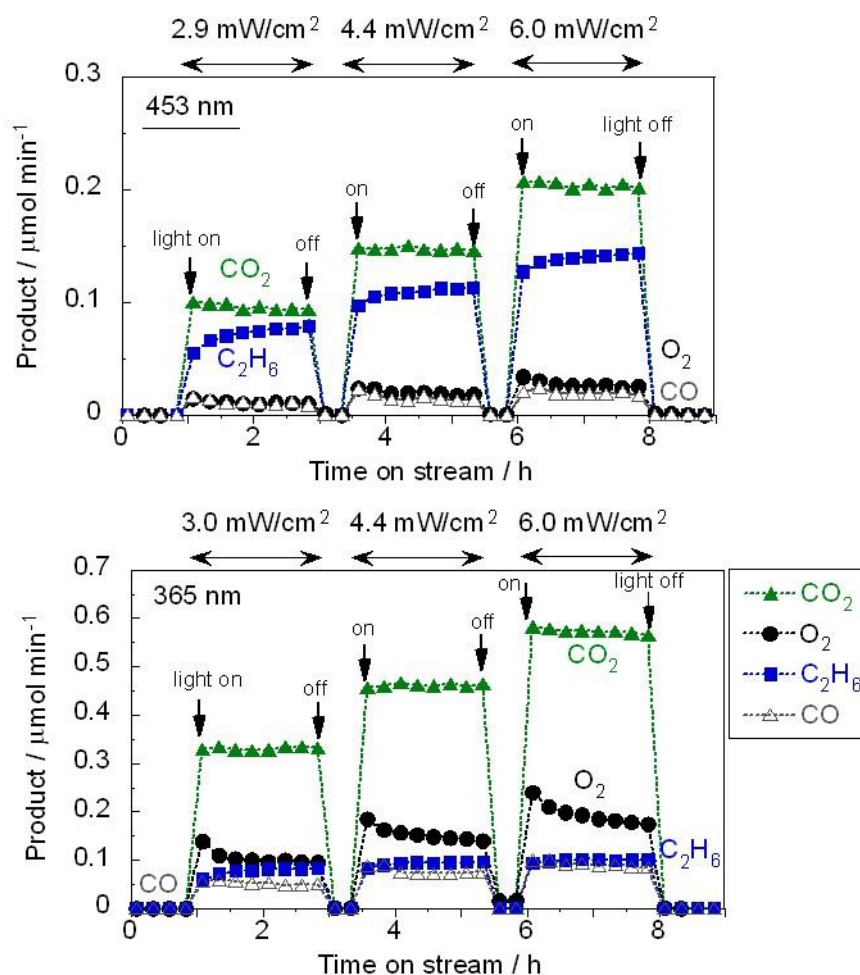


図5 WO_3 光電極を用いたメタン変換反応における照射光強度依存性：
(上) 波長 453 nm の青色光の結果、(下) 波長 365 nm の紫外光の結果
(照度 3–6 mW cm^{-2} 、印加電圧 1.2 V、ガス流量 20 mL min^{-1})

波長 453 nm の青色光照射下においてメタン分圧依存性を調べた結果を図 6 に示す。メタンの分圧が 0.1 atm のときは、水蒸気分解による酸素発生が見られた。メタン分圧を 0.5 atm に上昇させると、酸素の生成速度が低下し、CO₂ の生成速度が増加した。また、エタンの生成も見られた。現在の WO₃ 光電極を用いてメタンをエタンに変換するには、常圧において 50%以上のメタン濃度が必要なことがわかった。メタン分圧を上げていくと、エタン生成速度は単調に増加した。一方、CO₂ の生成速度には大きな変化が見られなかった。

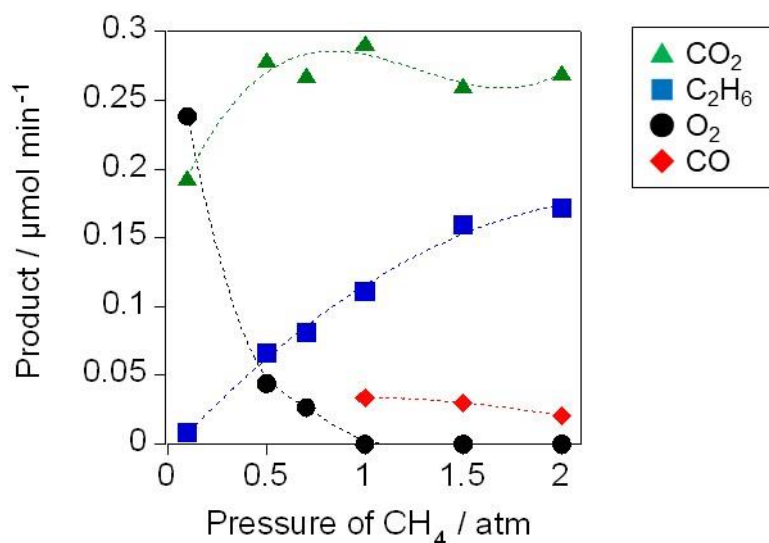


図 6 WO₃ 光電極によるメタン変換反応におけるメタン分圧依存性
(波長 453 nm の青色光照射下、印加電圧 1.2 V、ガス流量 20 mL min⁻¹)

3. 2 ガス流量および電圧依存性

WO₃ 光電極を用いた光電気化学反応においてガス流量の影響を検討した結果を図 7 に示す。メタン分圧 1 atm にてガス流量を 40 mL min⁻¹ から 20 mL min⁻¹ まで変化させたが、生成物の生成速度はほとんど変化しなかった。メタンのガス流量による影響はほとんどないことがわかった。

電圧依存性を検討した結果を図 8 に示す。対極の炭素担持 Pt 触媒電極と WO₃ 光電極との間に印加する電圧を 0.8 V から 1.2 V に増加すると、それぞれの生成物の生成速度は上昇した。しかし、生成物の選択率には大きな変化はなく、エタン生成の選択率がわずかに低下し、CO₂ に変化する割合がわずかに増加した。印加電圧が大きくなると全体の反応速度は高くなるが、エタンの一部が CO₂ に変化しやすくなることがわかった。

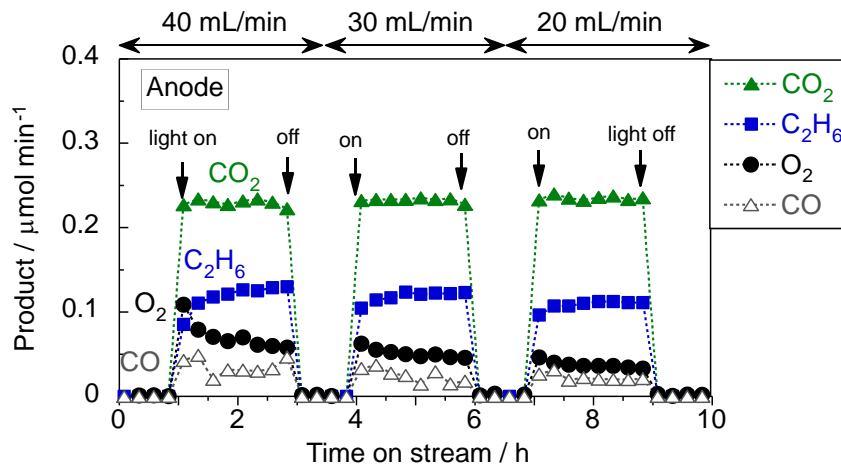


図7 WO_3 光電極によるメタン変換反応におけるガス流量依存性
(波長 453 nm の青色光照射下、印加電圧 1.2 V、メタン分圧 1 atm)

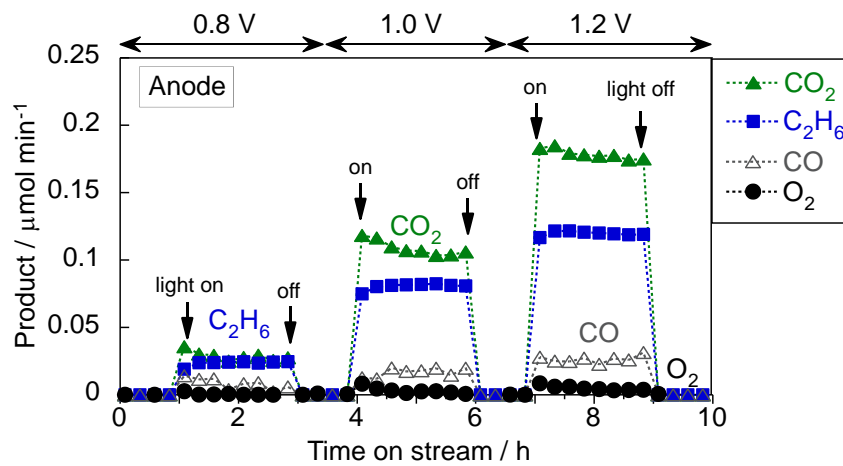


図8 WO_3 光電極によるメタン変換反応における印加電圧依存性
(波長 453 nm の青色光照射下、メタン分圧 1 atm、ガス流量 20 mL min⁻¹)

4. エネルギー効率の算出

4. 1 光触媒反応のエネルギー効率

Au/Ga₂O₃ 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た。水蒸気の凝縮潜熱を含まない低位発熱量を採用し、以下の燃焼エンタルピーを使った。

- $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \Delta_c H_{298\text{K}}(\text{H}_2) = -241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}), \Delta_c H_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_6) = -1427.82 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \Delta_c H_{298\text{K}}(\text{CO}) = -282.98 \text{ kJ mol}^{-1}$

担持量 0.1 wt% の Au/Ga₂O₃ 光触媒における反応成績を計算に用いた。光照射面積 25 cm²、照度 15 mW cm⁻²（投入エネルギー 375 mW）におけるそれぞれの生成物の生成速度は下記のとおりである。

- $R(\text{H}_2) = 1.63 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$
- $R(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.95 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$
- $R(\text{CO}) = 0.02 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$

これらの数値を用いて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量子効率とエタン選択率の影響を算出した結果を図9に示す。ここで、量子効率とは、照射光子の個数に対する反応電子数を表している。反応電子数は、水素発生生成速度から求めるものとした。エタン選択率については、系を単純にするため、生成物がエタンと CO₂ の二種類の場合を想定した。エタン選択率が 100% の場合は、 $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ のエタン化反応（Dehydrogenative coupling of methane: DHCM）のみが進行したことを意味する。一方、エタン選択率が 0%（CO₂ 選択率が 100%）のときは、 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ の水蒸気改質反応（Steam Reforming of Methane; SRM）のみが進行したことになる。図9より、量子効率に比例してエネルギー効率が増加することがわかる。エネルギー効率はエタン選択率に大きく依存し、エタン化の重要性が明らかである。

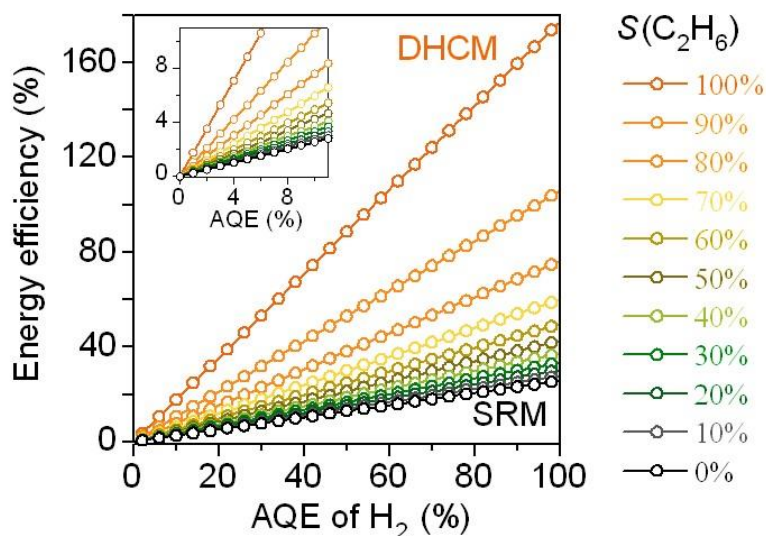


図9 光触媒反応のエネルギー効率における量子効率 (AQE) 及びエタン選択率 ($S(\text{C}_2\text{H}_6)$) の影響

4. 2 光電気化学反応のエネルギー効率

WO_3 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低位発熱量を利用してエネルギー利用効率を算出した。光照射面積 16 cm^2 、照度 6.8 mW cm^{-2} (投入した光エネルギー 109 mW)、印加電圧 1.20 V におけるそれぞれの生成物の生成速度は下記のとおりである。

- $R(\text{H}_2) = 1.21 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$
- $R(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.15 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$
- $R(\text{CO}) = 0.027 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$

このとき光電流値は 4.31 mA であったことから、印加電圧 1.2 V との積 5.17 mW を投入電力とした。これらの数値を用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 $\text{Au}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 光触媒によるメタン変換反応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。

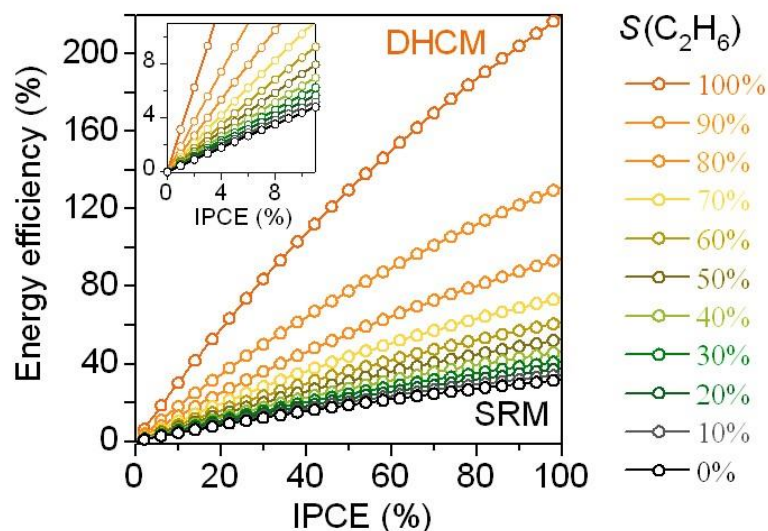


図 1 0 光電気化学反応のエネルギー効率に対する光電変換効率 (IPCE) 及びエタン選択率 ($S(C_2H_6)$) の影響 (印加電圧 1.2 V)

光電気化学反応のエネルギー効率に対する量子効率とエタン選択率の影響を図 1 0 に示す。光触媒における量子効率のかわりに、光電極では光電変換効率 (IPCE) の値を採用している。IPCE とは、照射光子の個数に対して、光電流として移動した電子数の割合であり、量子効率とほぼ同義である。IPCE が増大すると光電流が増加するが、常に印加電圧が一定 (1.2 V) であるため、投入電力も増加する。したがって、エネルギー効率と IPCE の関係は比例にはなっていない。しかしながら、IPCE の増加とともに単調にエネルギー効率が増加するのは同じであり、エタン選択率に対する挙動は光触媒反応系と同様である。量子効率 (AQE や IPCE) およびエタン選択率を向上させると、エネルギー効率を改善できることが示された。

5. まとめ

模擬排ガスとして、水蒸気を含むメタンガスについて検討を行った。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、Au/Ga₂O₃ 光触媒について金粒子の担持方法がエタン生成速度に及ぼす影響を評価した。また、Pd/Ga₂O₃ 光触媒について、Bi を共添加することでエタン生成速度が増加することを見出した。

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、WO₃ 光電極を用いた系について検討した。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 CO₂ 生成速度が増加していた。メタン分圧が低いときにはエタンの生成速度は低く、常圧において 50%以上の濃度（メタン分圧 0.5 atm 以上）が必要であることがわかった。比較的に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。電圧依存性の検討の結果、電圧を増加するとエタンの生成速度が上昇したが、CO₂ 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した。

これらの光触媒反応系および光電気化学反応系について、低位発熱量を利用してエネルギー利用効率を算出した。深紫外光（波長 254 nm）を用いる光触媒反応と、可視光（波長 453 nm）を利用するものの電圧の印可が必要な光電気化学反応において、ほぼ同等のエネルギー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検討の価値があることがわかった。また、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。