

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 9 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340098

研究課題名(和文)電気化学的手法を用いた廃棄物系有機物からの高純度水素の製造技術の開発

研究課題名(英文)High pure hydrogen formation from waste materials using electrochemical chemistry

研究代表者

加茂 徹 (Kamo, Tohru)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境管理研究部門・上級主任研究員

研究者番号：10186017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：フェノール樹脂を窒素と水蒸気との混合気流中で加熱すると900℃以上で水蒸気ガス化反応が観測されたが、ニッケル微粒子を添加すると触媒効果によって550℃以上で開始された。混合炭酸塩に微粒化ニッケルを添加した場合、水蒸気ガス化に対する触媒効果は675℃では混合炭酸塩が優勢であるが、温度の低い550℃では同程度で、ニッケル微粒子は低温での水蒸気ガス化反応の促進に効果的であることが分かった。固体電解質の両面に金属網を張り付けた反応ユニットを650～800℃に加熱し、水蒸気を導入しながら0～3Vを印加すると極微量の水素が生成した。しかし混合炭酸塩共存下での水蒸気の電気分解を検証することはできなかった。

研究成果の概要(英文)：Steam gasification of phenol board was carried out and weight decrease was observed at 900℃. In the presence of nickel particles, the steam gasification was accelerated remarkably and occurred at 550℃. Similar catalytic effect of nickel particles was observed in the presence of ternary eutectic carbonates at 550 - 675℃. The catalytic effect of the carbonate mixture was dominant at 675℃. However, catalytic effect of nickel particles was almost equal to that of molten carbonate at 550℃. These experimental results imply that unsupported nickel metal powder or small nickel pieces in molten carbonate could be used as catalyst to produce hydrogen on steam gasification of e-waste at low temperature.

Electrolysis of steam using solid electrolyte was carried out at 650 - 800℃. When 0-3 volt was applied on the surface of the solid electrolyte film, slight amount of hydrogen was observed as products. However, electrolysis of steam could not be operated in the presence of carbonate mixture.

研究分野：リサイクル工学

キーワード：水蒸気ガス化

### 1. 研究開始当初の背景

家庭や小規模事業者からは年間 4800 万トンもの一般廃棄物が排出され、これらは有望な国産エネルギー資源として効率的な利用が期待されている。しかし自治体のごみ処理施設の多くは処理規模が小さいためにエネルギー回収装置が設置されている施設は少なく、また設置されている場合でもエネルギー回収効率は 11% 程度に過ぎなかった。また、家電リサイクルセンターから排出される低品質なプラスチックや、使用済み自動車からのシュレッダダスト (ASR) 等からもエネルギー回収が行われているが、規模が比較的小さく、また原料中に有害なハロゲン化合物や窒素化後物が多く含まれているため、現状技術ではエネルギー利用効率を飛躍的に高めることは困難であった。

分散型発電は送電ロスが小さく、コジェネレーションと組み合わせた場合の総合エネルギー利用効率が 80% を上回ることが知られている。特に固体電解質燃料電池はエネルギー効率高く、小型で消費地に隣接して設置できる特徴を有している。しかし廃棄物を従来のガス化法で処理すると生成ガス中に一酸化炭素、ハロゲン化水素、窒素・硫黄化合物等が多く残留するために触媒が急速に劣化する。また従来のガス精製プロセスは高価で装置が非常に大きく、石炭ガス化等の大規模な施設を対象にしたものであった。有害な物質を多く含む有機系廃棄物から高純度水素を直接製造できる小型水素製造装置の開発が必要とされている。

### 2. 研究の目的

本研究では、ハロゲン化合物等の有害物を含む多様な廃棄物系有機物から燃料電池用の高純度水素を 1 段で製造するプロセスを開発する。本プロセスでは、固体酸化物電解質膜に接して熔融炭酸塩浴を配置し、水蒸気を固体酸化物電解質膜のカソード側で電気分解して水素を発生させ、アノード側に透過した酸素イオンを炭酸塩共存下で有機系廃棄物を水蒸気ガス化して生成した水素と反応させる。この系では、有機系廃棄物の水蒸気ガス化によって発生した水素が固体酸化物電解質膜を透過した酸素イオンと反応して固体酸化物電解質膜間に燃料電池が形成されるため、水の電気分解に必要な外部印加電圧を大幅に低減できる。

### 3. 研究の方法

当研究グループでは、これまでプラスチックの水蒸気ガス化に対する炭酸塩の影響 [1]、混合炭酸塩組成の影響 [2] および試料粒子径の影響 [3] を検討してきた。実際の使用済み電子機器に使用されている基板には端子等にニッケルが多く含まれているため、本研究では、(1) 混合熔融塩共存下にけるフェノール樹脂の水蒸気ガス化におけるニッケル微粒子の影響、および (2) 固体酸化物電解質を用

いた水蒸気の電気分解反応セルの開発の 2 つの実験項目について研究を行った。

水蒸気ガス化反応に対しては、図 1 に示す半流通式水蒸気ガス化装置を用い、試料投入後の水素生成反応速度を測定して水蒸気ガス化反応に対するニッケル微粒子の影響を検討した。

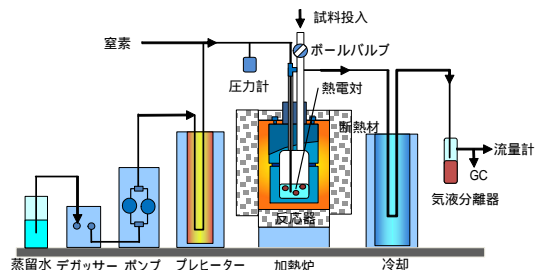


図 1 半流通式水蒸気ガス化装置

電気分解反応セルの開発では、外径 30φ の円板状の固体電解質を金属網で挟み、アルミナの円筒管をセラミック系接着材で固定した反応セルをステンレス製反応器内に設置し、外部から 500~800 に加熱しながら水蒸気を供給し電気分解を行った。

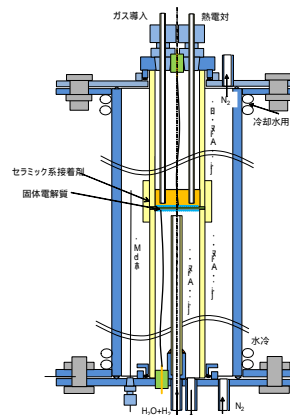


図 2 水蒸気の電気分解反応セルの概要

### 4. 研究成果

#### 4.1 ニッケル微粒子の影響

直径 0.15 mm 以下に粉碎したフェノール樹脂 (住友ベークライト社, PL-1102) 2.5 g に 5 μm に微粉碎されたニッケル微粒子 (シグマアルドリッチ社、純度 99.7%) 7.5 g を加えてよく攪拌した混合試料を約 20 mg 取り出し、熱天秤 (リガク社、サーモプラス TG-8120) を用いて 20 /min の昇温速度で室温から 1000 まで窒素気流中あるいは窒素及び水蒸気の混合気流中加熱した。窒素雰囲気では、反応器末端及び側面に接続された枝管から窒素をそれぞれ 50 ml/min の流量で反応器へ導入した。また水蒸気雰囲気では、反応器末端から窒素を 50 ml/min、75 に加熱された純水中を 50 ml/min の流量の窒素でパブリックさせて水蒸気を含む窒素を側面の枝管から反応器へ導入した。

フェノール樹脂単独の試料を窒素気流中で加熱した場合、300 付近から熱分解が始

まり、軽質生成物が揮発するために重量減少が観測された。試料を 350 以上に加熱すると反応温度が高くなるに従って漸次分解が進み重量減少が観測されるが、1000 付近でも初期重量の約 30%が残渣として残った。フェノール樹脂とニッケル微粒子との混合試料を用いても窒素雰囲気下ではほぼ同様な分解挙動が観測された。フェノール樹脂を窒素と水蒸気との混合気流中で加熱した場合、900 以上で残渣の水蒸気ガス化による急激な試料重量の減少が観測され、ニッケル微粒子が共存すると 650 以上では急速な残渣重量の減少が観測され、水素および二酸化炭素の生成が質量分析計で確認された。以上の結果から、ニッケル微粒子によって残渣の水蒸気ガス化反応が促進されたと考えられる。

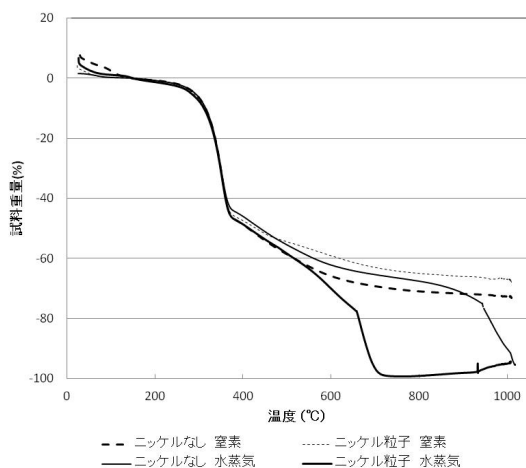


図 3 水蒸気ガス化に対するニッケル粒子の影響

#### 4.2 混合炭酸塩共存下におけるニッケル微粒子の影響

炭酸カリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸リチウムを等重量混合した混合炭酸塩 30 g、あるいはこの混合炭酸塩に粒径 5 μm のニッケル微粒子 1.5 g を入、550 ~ 675 の温度範囲でフェノール樹脂の水蒸気ガス化を行った。

水素と二酸化炭素が主に生成、この他にメタンや一酸化炭素及びタール状生成物が観測された。混合炭酸塩にニッケル微粒子を添加した場合、タールの収率は減少して二酸化炭素の収率が大幅に向上し、ニッケル微粒子がタールの分解及びガス化に有効であることが分かった。

水素の生成速度(対数値)は反応時間に対して直線的に減少し、その傾きから水蒸気ガス化反応速度定数(k)がニッケル微粒子を共存することによって促進されることが分かった。(図 4、表 1)。反応温度 550 では、ニッケル微粒子による水蒸気ガス化反応速度定数は混合炭酸塩と同程度であった。一方、反応温度 675 では混合炭酸塩による水蒸気ガス化反応速度定数はニッケル微粒子によるガス化反応速度定数の 2 倍近くなり、水蒸気ガス化反応に対するニッケル微粒子の効果は、低温時に顕著であることが分かった。

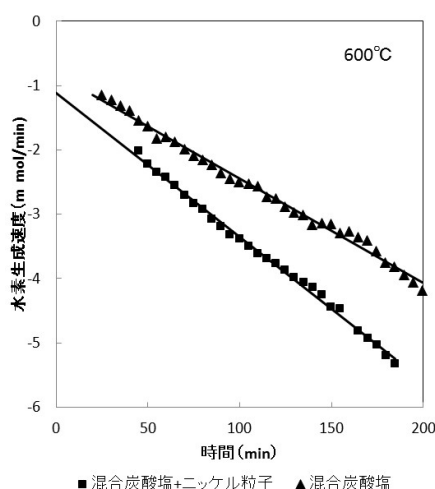


図 4 水素生成速度に対するニッケル粒子の添加効果

表 1 ニッケル粒子共存下における水蒸気ガス化反応速度定数

温度 ( )	混合炭酸塩 +Ni 粒子	Ni 粒子	混合炭酸塩
550	0.0066	0.0036	0.0030
600	0.0249	0.0086	0.0164
675	0.0734	0.0253	0.0481

#### 4.3 電気分解反応セルの開発

電気分解反応セルを用いた実験では、直径 25 mm 厚さ 150μm の固体電解質 (Hionic) に Ni-YSZ (ニッケルと YSZ の複合材) と LSM (ランタンストロンチウムマンガンナイト) を張り付けた (Nexceris 社製) ボタンセルと、直径 30 mm 厚さ約 300 ミクロンの固体電解質 (YSZ) に Ni-YSZ と LSM を張り付けた (Elcongen 社製) ボタンセルの 2 種類を用いた。各ボタンセルに銀網 (アノード側) およびニッケル網 (カソード側) で挟み、更に 2 本の高純度アルミナ管 (直径 30 mm、長さ 282 mm) で挟み込み、各種セラミック接着材を用いて貼り付けた。また各金属網と端子は銀線で接続した。反応ユニットを 650 ~ 800 に加熱し、固体電解質に 0 ~ 3 V の電圧を印加してカソード側から飽和水蒸気を導入し、生成物を四重極質量分析計を用いて観測した。2 V 以上の印加電圧を加えると、極微量の水素の生成が観測された。しかし熱膨張率の異なる素材を張り付けたために薄膜状のボタンセルが直ぐに割れ、アノード側に混合炭酸浴を作り水素の生成を確認することはできなかった。

#### < 引用文献 >

[1] Shangzhong Zhang, Kunio Yoshikawa, Hideki Nakagome, Tohru Kamo, "Steam gasification of plastic electronic equipment components in the presence of carbonates", J. Mater. Cycles Waste Manage., 14(4), 2012, 294-300.

[2]Tohru Kamo, Beili Wu, Yuriko Egami, Hajime Yasuda, Hideki Nakagome, "Influence of the Mixed Molten Carbonate Composition on Hydrogen Formation by Steam Gasification", J. Mater. Cycles Waste Manage., 13(1), 2011, 50-55

[3]Shangzhong Zhang, Kunio Yoshikawa, Hideki Nakagome, Tohru Kamo, "Kinetics of the Steam Gasification of a Phenolic Circuit Board in the Presence of Carbonates", Appl. Energy, 101, 2012, 815-821.

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

J.A.Salbidegoitia,  
E.G.Fuentes-Ordóñez,  
M.P.González-Marcos,  
J.R.González-Velasco, T.Bhaskar, T.Kamo,  
"Steam gasification of printed circuit board from e-waste: Effect of coexisting nickel to hydrogen production", Fuel Proces. Technol. 133, 2015, 69-74.

DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.01.006

〔学会発表〕(計 1 件)

J.A.Salbidegoitia,  
M.P.González-Marcos,  
J.R.González-Velasco, T.Bhaskar, T.Kamo,  
"Effect of Coexisting Materials on Steam Gasification of E-Waste" 7th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, 2013/10/23, ニューデリー (インド).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：水蒸気ガス化による廃電子機器等からの有価物の回収方法及び回収装置

発明者：J.A.Salbidegoitia, T.Bhaskar, T.Kamo

権利者：加茂徹

種類：特許出願

番号：特願 2014-35799

出願年月日：平成 26 年 2 月 26 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 無し

## 6. 研究組織

(1)研究代表者 加茂徹 (KAMO, Tohru)  
産業技術総合研究所・環境管理研究部門・

上級主任研究員

研究者番号：10186017

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし