

微粉炭火力排ガスを利用したギ酸製造プロセスの開発

電源開発株式会社 難波 一夫 荒田 浩輔 竹村 亮介
横浜国立大学 佐々木 ゆりの 谷村 勇亮 白下 拓哉 長谷川 慎吾 本倉 健
産業技術総合研究所 眞中 雄一

1. はじめに

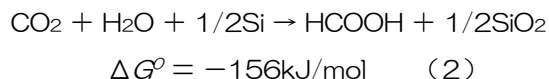
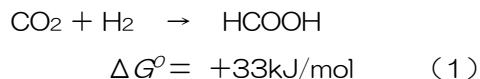
本発表は横浜国立大学で開発されたカーボンリサイクル（以下、「CR」）技術※をもとに、実機微粉炭火力発電所への実装を目的に開発したギ酸製造プロセスの研究結果について報告する。

2. 本プロセスのコンセプト

本プロセスの概要を図1に示す。原料は CO₂、H₂O、Si である。微粉炭火力発電所等の排ガス（CO₂ 源）を廃棄物由来の Si で触媒還元することによりギ酸（HCOOH）と酸化ケイ素（SiO₂）を生成する。

原料として、産業プラントの燃焼排ガスをそのまま CO₂ 源として利用する。すなわち、本プロセスでは付帯設備として CO₂ 分離回収装置は必須ではない。還元剤には Si スラッジまたは廃棄太陽光パネル由来の Si を用いる。プロトン源には H₂ ではなく H₂O を使用する。H₂O は、常温常圧で液体の安価な物質であり、輸送・貯蔵コストも低廉である。

ギ酸の生成プロセスにおいて H₂ を CO₂ の還元剤に使用した場合、標準反応自由エネルギーは正（ $\Delta G^\circ > 0$ ）であり、反応を進行させるために外部からのエネルギー投入が必要となる（式（1））。一方、Si を還元剤とすれば、 $\Delta G^\circ < 0$ であり、反応が自発的に進行する（式（2））。すなわち、Si は比較的還元力が強いのでプロセスを温和にできる特長がある。



生成物について、ギ酸は年間約 2 万トンの国内需要があり、需要は拡大基調にある。防腐剤等の用途のほか、最近では、温和な加熱で H₂ ガスを発生できることから水素キャリアや燃料電池の燃料として直接利用するなど新たなエネルギー源としても期待されている。

3. 試験方法

図2に試験方法を示す。Si 粉末、TBAF-3H₂O（Tetrabutylammonium fluoride trihydrate、純度

>99%）触媒、NMP（N-Methyl-2-pyrrolidone、純度>99%）溶媒、蒸留水、を SUS316 製オートクレーブ（容量 26mL、以下、「AC」と略す）に加え、内部を表1のガスで置換した後、0.91MPa に加圧し、100℃で 24 時間加熱した。反応終了後、生成したギ酸を ¹H-NMR（核磁気共鳴分析）によって定量した。

4. 試験結果

（1）雰囲気ガスのギ酸生成量に及ぼす影響

図3に各種ガス雰囲気におけるギ酸生成量を示す。CO₂ ガスと比較して、O₂ を含まない模擬ガスのギ酸生成量は約 3 割低下した。これは化学量論的に CO₂ 量に対して Si が過剰となっているためと考えられる。O₂ を含む模擬ガスのギ酸生成量は、酸素を含まない模擬ガスの生成量と比較すると半減した。また、O₂ を含まない模擬ガスと実ガスのギ酸生成量は同等であった。

（2）反応系内における活性触媒の合成

TBAF-3H₂O 触媒は産業プロセスとして使用するには高価な薬品であるため、安価な前駆体から反応系内で触媒の合成を試みた。具体的には TBAF（第四級アンモニウムカチオン）の構造を参考とし、前駆体の基本成分として①アミン、②フッ化物、③酸を選定した。その結果、第三級アミン（トリエチルアミン等）、フッ化物（NaF、KF 等）、酸（H₂SO₄ 等）を組み合わせることで活性触媒を系内で合成できた（図4、図5）。

（3）スケールアップ試験

図6に 26mL および 300mL AC についてギ酸生成量を比較した。300mL 容器は、26mL 容器と比べて若干のギ酸生成量低下が認められた。AC の体積増加と比較して、受熱面積が低下したためと考えられる。

5. まとめ

廃棄 Si および微粉炭火力排ガスなどの廃棄物を原料として温和な条件で CR する技術を紹介した。今後も反応条件の改善、スケールアップを通じて経済性の向上に取り組み、本技術の社会実装を目指す所存である。

※ K. Motokura et.al. *Energy Adv.*, **2022**, *1*, pp 385-390

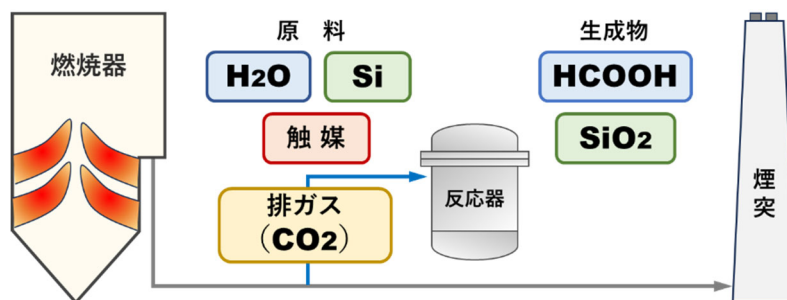


図1 本プロセスの模式図

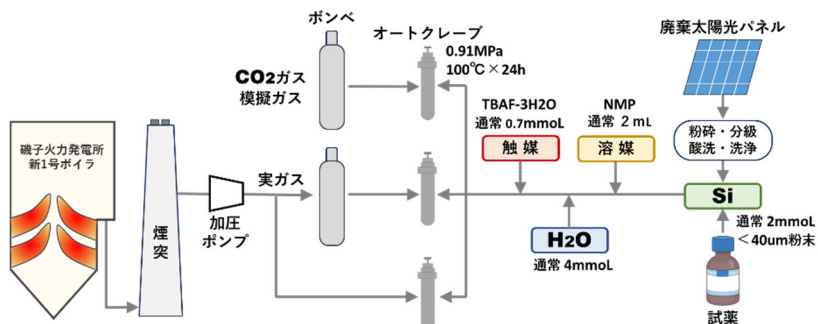


図2 試験方法

表1 各種ガス成分 (vol%)

ガス	CO ₂	O ₂	N ₂
CO ₂ ガス	99.9999	—	bal.
模擬ガス O ₂ なし	14.3	—	bal.
模擬ガス O ₂ あり	14.2	5.1	bal.
実ガス	14.0	5.0	bal.

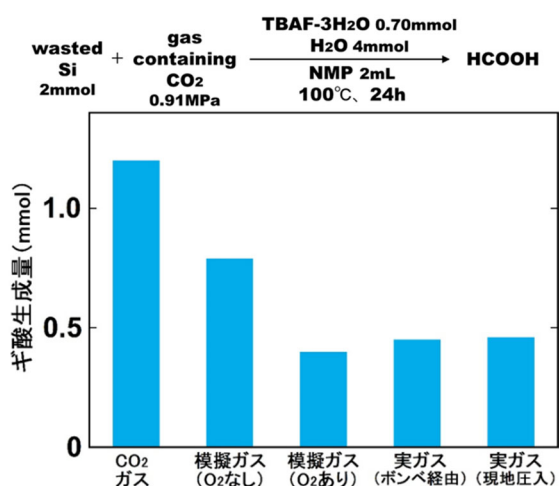


図3 各種ガス雰囲気におけるギ酸生成量

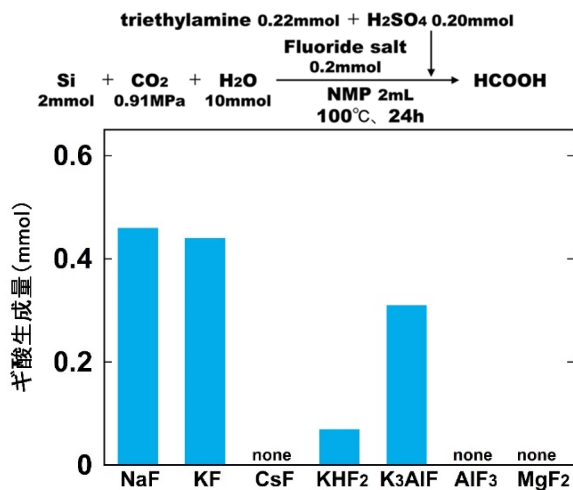


図4 フッ化物の影響

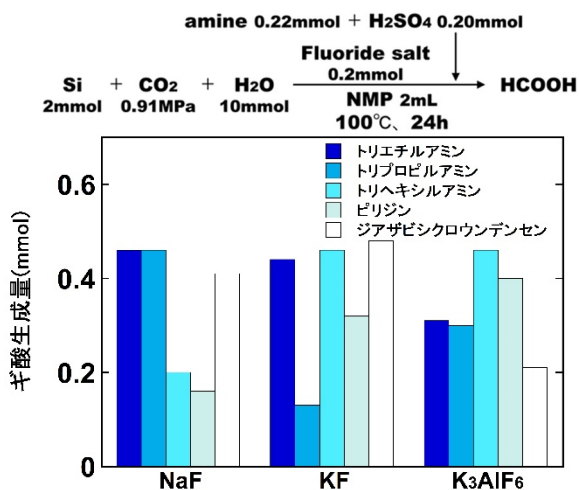


図5 アミン類の影響

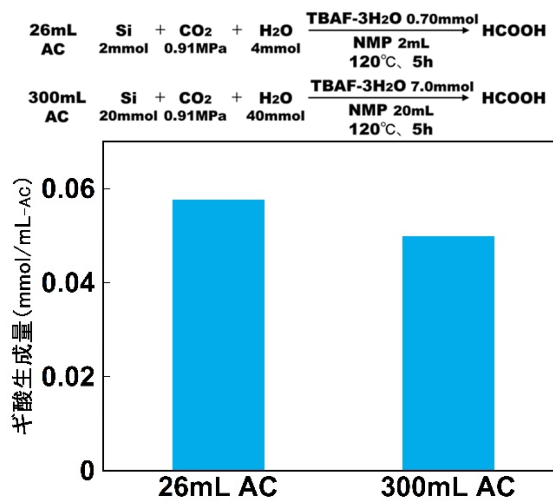


図6 スケールアップ試験結果