

論文

微粉炭火力排ガスを利用したギ酸製造プロセスの開発

(Development of Formic Acid Production Process Using Pulverized Coal-fired Exhaust Gas)

難波 一夫^{*1}・荒田 浩輔^{*1}・竹村 亮介^{*1}

(K. Namba) (K. Arata) (R. Takemura)

佐々木 ゆりの^{*2}・谷村 勇亮^{*2}・白下 拓哉^{*2}・長谷川 慎吾^{*2}・本倉 健^{*2}

(Y. Sasaki) (Y. Tanimura) (T. Shiroshita) (S. Hasegawa) (K. Motokura)

眞中 雄一^{*3}

(Y. Manaka)

微粉炭火力排ガスおよび廃棄太陽光パネル由来のSiを原料としてギ酸を生成するカーボンリサイクル技術を開発した。本プロセスはCO₂源として微粉炭火力の排ガスをそのまま使用することができ、CO₂分離回収装置は必須ではない。また、還元力の強いSiを使用することから温和な条件下でカーボンリサイクルできる特長がある。原料とともに触媒前駆体（フッ化ナトリウム、トリエチルアミン、硫酸等）を反応容器に加えることで、反応系内で触媒が合成され、ギ酸を生成できることから、比較的経済性の高いカーボンリサイクル技術であることが確認できた。

Carbon recycling technology has been developed to produce formic acid from pulverized coal-fired power plant exhaust gas and Si derived from waste photovoltaic panels. This process uses exhaust gas from pulverized coal-fired power plants as CO₂ source as is, and CO₂ separation and recovery system is not required. Another feature is that carbon recycling can be performed under mild conditions by using Si with strong reducing power. Catalysts are synthesized in the system by feeding catalyst precursors (sodium fluoride, triethylamine, sulfuric acid etc.) in the reaction vessel along with the raw materials, confirming that this is promising carbon recycling technology with relatively high economic potential.

1. はじめに

「カーボンリサイクル（以下、「CR」と略す）」は、CO₂を資源としてとらえ、排出源から分離・回収してさまざまな製品や燃料として再利用することでCO₂排出を抑制する取り組みである。コンクリート等への鉱物化、メタネーション等による燃料化、人工光合成等による化学品への転換などさまざまな分野でCR技術が確立されつつあるが、社会実装するためにはいくつかのハードルを越えなければならない。最も高いハードルは①製造コストである。多くのCR技術は原料にCO₂フリー水素が

必要であるうえ、安定物質であるCO₂を有用物質に転換するためにエネルギー投入が必要である。結果として、原料やプロセスが高コストとなり、CR技術により生成する物質の価格は従来プロセスで製造される既存製品よりも高額となる。また、②CO₂を消費する量が少なく、CO₂削減量が限定的であり、③CO₂の分離・回収、輸送・貯蔵などのインフラが整備されていないなどの課題もある⁽¹⁾。

化学的に安定なCO₂を強力な還元剤でCRする取り組みも注目されている。Ozinらは、水素終端されたシリコンナノ粒子を光照射下でCO₂をCOに変換できること

^{*1}電源開発株式会社

(Electric Power Development Co., Ltd.)

^{*2}横浜国立大学

(Yokohama National University)

^{*3}国立研究開発法人 産業技術総合研究所

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

原稿受付 2025年7月24日

を示した⁽²⁾。また、Dasogらは、水素終端された多孔質Siナノ粒子との反応によりCO₂からメタノールを生成した⁽³⁾。これらの手法では、いずれもSiナノ粒子（未使用材）と大量のフッ化水素を使用するなど、安全性や経済性に課題がある。

本倉らはCO₂を廃棄太陽光パネル由来のSiで還元することによりギ酸を生成できることを実証した⁽⁴⁾。この研究はCR技術とSiリサイクル材の有効活用を両立する独創的なアプローチであり社会的意義も大きい。そこで、筆者らは本倉らのCR技術をもとに微粉炭火力発電所への実装を想定した経済性の高いCRプロセスの開発に着手した。本論文では、本プロセスのコンセプトを紹介するとともに、実機微粉炭火力発電所の排ガスを使用したギ酸生成試験の結果および経済性改善の試みについて報告する。

2. プロセスのコンセプト

本プロセスの模式図を図1に示す。原料はCO₂、Si、H₂Oである。微粉炭火力発電所など産業プラントから排出される排ガス由来のCO₂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）を生成するものである。本プロセスの特長は下記のとおりである。

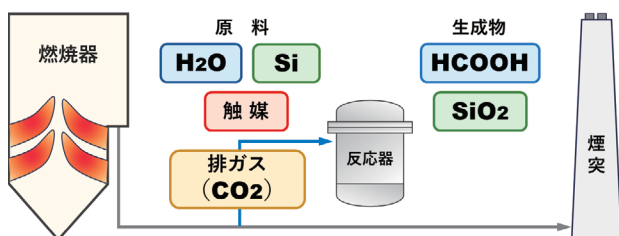


図1 本プロセスの模式図

(1) 安価な原料

本プロセスでは産業プラントの排ガスをそのままCO₂源として利用する。すなわち、付帯設備としてCO₂分離回収装置は必須ではない。そのため、当該装置の導入、維持・管理にかかわるコストや設置スペースを省くことができる。

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。Siスラッジは、半導体デバイスとして使用されるSiウエハの製造過程で発生する切粉である。高純度Siインゴットをワイヤーソーなどの専用機器で薄くウエハにスライスする際、Siインゴットのおよそ

9割が微細な切粉（Siスラッジ）となる⁽⁵⁾。スライシング過程で金属不純物が混入するもののSiスラッジは99%以上の高純度を維持している。国内の半導体産業で発生するSiスラッジは年間3000トン（乾燥基準）と推定され⁽⁵⁾、一部は製鋼プロセスにおいて脱酸剤や合金添加剤として利用される。余剰分は埋立処分されるなど有効利用されていないことから、比較的安価かつ恒常的に入手できる特長がある。

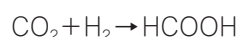
中長期的には、太陽光パネル由来のSiも有望である。固定価格買取制度（FIT）により大量導入された太陽光パネルが2030年以降、年間数十万トン規模で大量廃棄されることが予測される⁽⁶⁾。これに対処するため、太陽光パネルのリサイクル技術は実用化段階まで発展してきた。主要構造材のAl、ガラス、貴金属であるAgのリサイクルは確立されつつあるものの、重量比率が3%程度⁽⁷⁾で重量単価の低いSiのリサイクルは進んでおらず、将来、廃棄太陽光パネル由来のSiも比較的安価かつ多量に入手できることが期待される。

プロトン源にはH₂ではなくH₂Oを使用する。H₂の製造にはエネルギーが必要であり、その過程でCO₂が排出される場合もある。また、H₂は無色・無臭で可燃範囲の広いガスであり、取り扱いに注意を要するだけでなく、液化温度が−253℃の極低温かつエネルギー密度が低いため輸送・貯蔵コストがかかる。一方、H₂Oは、常温常圧で液体の安全かつ安価な物質で、可燃性や爆発のリスクもなく、輸送・貯蔵コストも低廉である。

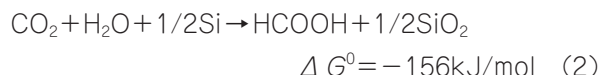
(2) 温和なプロセス

CRでは還元剤としてH₂を使用することが一般的である。CRによるギ酸の生成においてH₂を使用した場合(式(1))、熱力学的に標準反応自由エネルギーは正（ $\Delta G^0 > 0$ ）であり⁽⁸⁾、反応を進行させるために外部からエネルギー投入が必要となる。さらに、H₂の還元力が比較的弱いことに起因して、高圧プロセス（6 MPa程度）⁽⁹⁾となるなど、設備コスト、運用コスト面で不利である。

一方、式(2)に示すようにSiで還元すれば、 $\Delta G^0 < 0$ であり⁽⁸⁾、いったん活性化エネルギーを超えてしまえば反応は自発的に進行する。すなわち、Siは比較的還元力が強くプロセス条件を温和（低温・低圧）にでき、設備コスト、運用コストの低減化が図れるなど経済的なメリットが大きい。



$$\Delta G^0 = +33 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$



(3) 販売可能性の高い生成物

本プロセスでは主生成物としてギ酸、副生成物として酸化ケイ素が生成される。ギ酸は無色透明で刺激臭のある液体で、分子量が最小のカルボン酸である。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⁽¹⁰⁾。主な用途は、牧草サイレーシ用の防腐剤⁽¹¹⁾、養鶏業ではサルモネラ菌の除去など農業分野での利用が多い。他に皮革・繊維のなめし剤、強力な還元作用を利用した金属の洗浄剤など各種産業において幅広く活用されている。最近では、常温常圧において液体で、温和な加熱で H_2 ガスを発生できる特長を活かし、水素キャリアとしての利用が期待されるほか⁽¹²⁾、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⁽¹³⁾。

安全性について、生体蓄積性、発がん性はないが、濃度90%以上のギ酸水溶液は毒物および劇物取締役法上の劇物である。また、濃度78%以上のギ酸水溶液は可燃性の液体（引火点約69℃）であることから、消防法において危険物第四類に分類される。しかしながら、濃度78%未満であれば、劇物・危険物のいずれにも該当せず、刺激臭も緩和されるなど、適度な濃度調整により安全性と利便性を両立できる特長がある^{(12), (13)}。

副産物の酸化ケイ素は土壌改良剤として利用することができる。また、本プロセスで生成する酸化ケイ素は孔径1 nmの規則的な細孔構造を有する。メソポーラスシリカ（孔径2～50 nm）やゼオライト（孔径0.5 nm）とは異なる孔径であるうえ、比表面積も大きい⁽¹⁴⁾こと

から、触媒担体や特定分子の選択的な吸着材としての利用も期待される。

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（以下、「AC」と略す）に加え、内部を表1に示すガスで置換した後、0.91 MPaに加圧し、100℃で24時間保持した。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。

表1 供試ガスの組成（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.

Siは廃棄太陽光パネルから回収されたシリコンセルに由来し、熱処理法（高温加熱で封止材（樹脂）を熱分解する方式）によりリサイクルされたものである。このシリコンセルをアルミナ乳鉢で粉砕し、ふるい分けにより粒径40 μm以下の粉末を得た。当該粉末からCO₂還元反応に悪影響を及ぼすAlを除去するため⁽¹⁴⁾、35%塩酸水溶液中に室温で12時間浸漬し、水洗およびアセトンで洗浄した後、乾燥させた粉末を原料とした。なお、後述する反応系内における活性触媒の合成試験にはSi試薬（純度99.5%）を使用した。

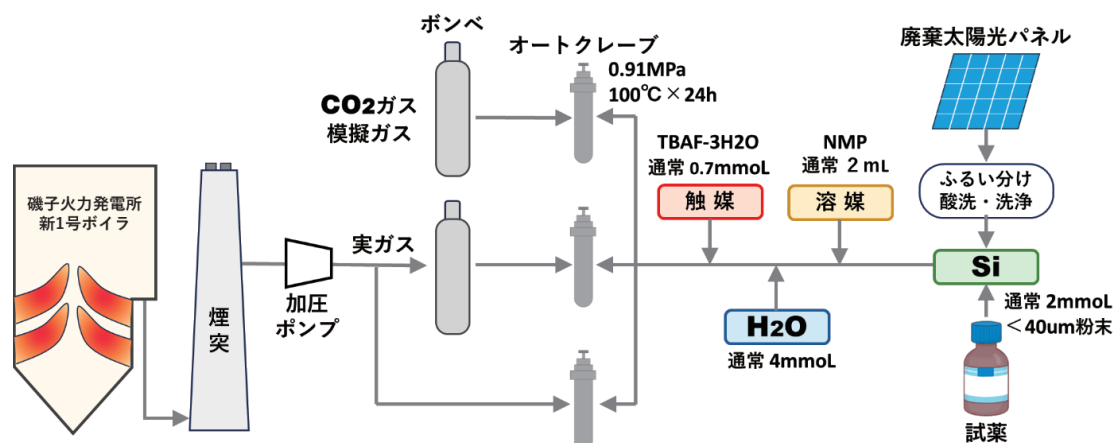


図2 本プロセスの試験方法

供試ガスには、CO₂ガス（純度99.9999%）、模擬ガスおよび実ガスを使用した（表1）。実ガスは当社 磯子火力発電所 新1号機の煙突から採取したものであり、脱硝装置、電気集塵機、脱硫装置により環境処理されたガスである（採取時のガス温度は130.2℃）。実ガスは発電所現地でポンペに採取後、実験室でACに圧入あるいはポンペを介することなく発電所現地で直接ACに圧入した。

ACについて、雰囲気ガスの影響試験、系内触媒合成試験には耐圧硝子工業製 ポータブルリアクター TVS-1-30型（以下、「26mL AC」という）を、スケールアップ試験には同社製 ポータブルリアクター TVS-1-300型（以下、「300mL AC」という）を使用した。

4. 試験結果

4.1 ガス雰囲気中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。O₂を含まない模擬ガスでは化学量論的にCO₂量に対してSiが過剰となっていると考えられ、AC内のCO₂全量が反応した場合のギ酸生成量と概ね一致する。O₂を含む模擬ガスのギ酸生成量はO₂を含まない模擬ガスと比較すると半減した。これはギブス自由エネルギー変化（ΔG）の観点からSiの酸化がCO₂の還元反応より優先的に進行することで、CO₂還元消費できるSi量が減少したためと予想される。なお、O₂を含む模擬ガスと実ガスでギ酸生成量が同等である

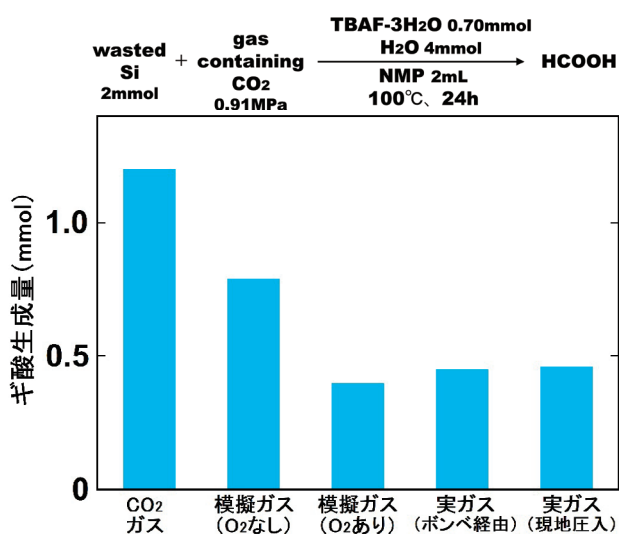


図3 各種ガス雰囲気におけるギ酸生成量

ことから実ガスにppmオーダーで含まれるNOX、SOXなどの微量ガス成分の影響は微小と判断される。また、ACへの実ガス圧入について、ポンペを介しても発電所現地で直接圧入した場合でもギ酸の生成量が同じであることから、実ガス採取過程において反応系内への不純物混入は無く、数か月程度の保存期間も反応に影響を及ぼさないことがわかった。

4.2 反応系内における活性触媒の合成

4.2.1 前駆体の検討

前節ではTBAF-3H₂O触媒を用いて試験を実施した。当該触媒は非常に活性が高い反面、産業プロセスとして使用するには比較的高価なため、経済的な触媒に代替すべく、種々の代替物質の探索を試みた。まず、単一の化合物、具体的にはフッ化物以外の各種ハロゲン化物、炭酸塩、水酸化物で代替したものの、いずれもギ酸の生成は認められなかった。

そこで、安価な前駆体から反応系内で触媒の合成を試みることにした⁽¹⁵⁾。具体的にはテトラブチルアンモニウムカチオンとフルオリドアニオンがイオン結合するTBAF（第四級アンモニウムカチオン）の構造（図4）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。これはアミンと酸の酸塩基反応を利用し、さらにフッ化物と反応させることでフルオリドアニオンとカウンターカチオンがイオン結合したアンモニウム塩を合成するとの着想に基づくものである。

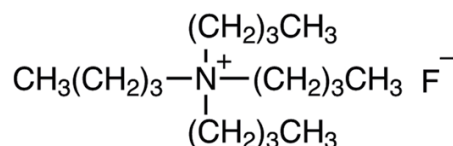


図4 TBAFの構造式

まず、トリエチルアミン（以下、「TEA」と略す）と硫酸を用いる反応において種々のフッ化物を添加し、CO₂ガスのSi試薬による還元を試みた。その結果、図5に示すようにNaF、KFを使用すると比較的収率良くギ酸を生成できることがわかった。NaFとKFのギ酸生成量は同等であるが、NaFの方がコスト的に有利である。その他、K₃AlF₆を除くフッ化物のギ酸生成量は0.1mmol以下であった。

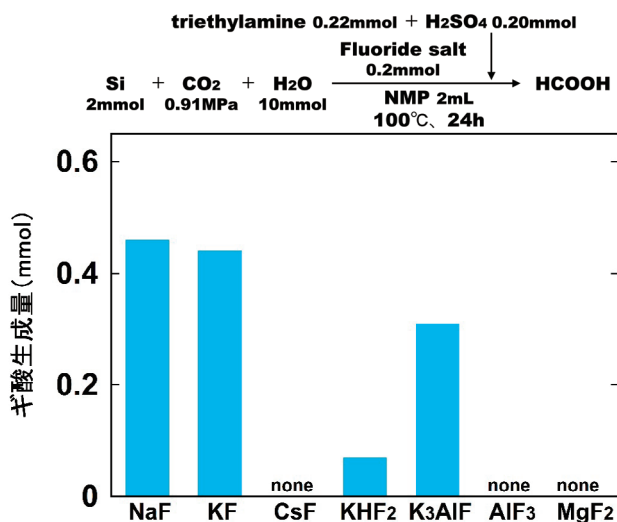


図5 フッ化物の影響

次に、収率の高かったフッ化物を使用してアミンのスクリーニングをおこなった。ここで、第一級アミンおよび第二級アミンは CO_2 と反応するため除外し、5種類の第三級アミンを候補とした。図6に示すとおりNaFを用いた反応ではTEA、トリプロピルアミン、シアザビシクロウンデンセン(DBU)のギ酸生成量が高かった。KFを用いた反応では、TEA、トリヘキシルアミン、DBUを用いたときギ酸生成量が増加した。NaF、KFと組み合わせる場合、TEAが経済的に最適と判断した。

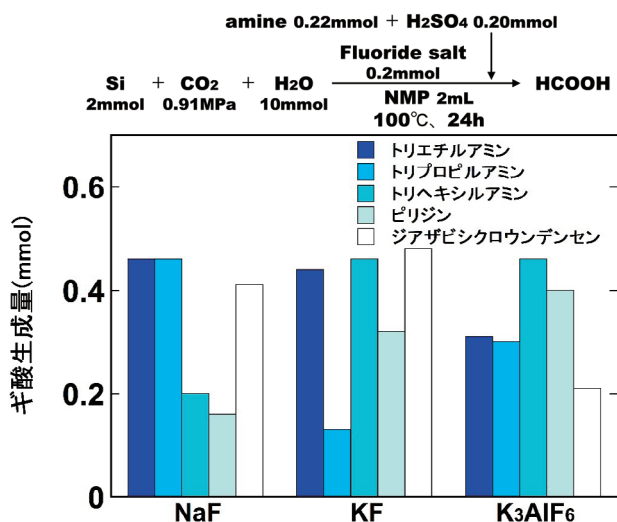


図6 アミンの影響

さらに酸の影響について、KFおよびTEAを使用して調査した結果を図7に示す。硫酸を用いると良好に反応が進行するが、硫酸ナトリウムではギ酸が生成しなかった。これは、反応にプロトン酸が不可欠であることを示

唆している。硫酸水素ナトリウム、リン酸、p-トルエンスルホン酸でもギ酸は生成するが、硫酸を使用したときに最もギ酸生成量が高い結果となった。

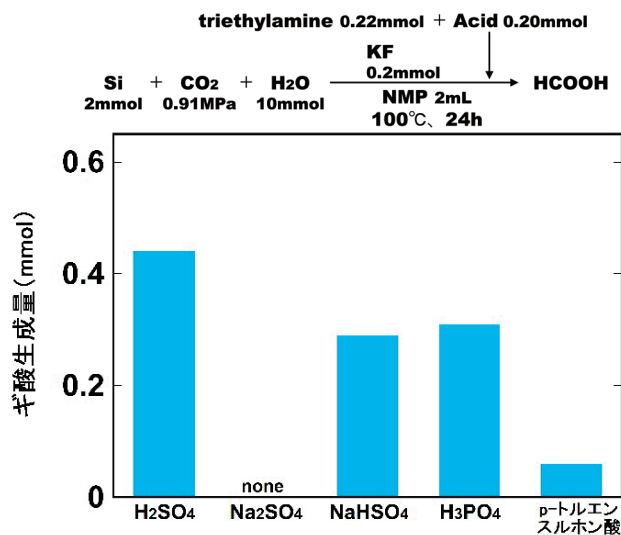


図7 酸の影響

4.2.2 前駆体の最適値

前駆体の最適値を検討するため、NaF、TEA、硫酸濃度のギ酸生成量に及ぼす影響を調査した。NaF量については添加量の増加とともにギ酸生成量が増加し、0.1mmol程度で概ね飽和する傾向を示した(図8)。TEA量は0.1mmol前後でピークを示し、これが最適値であることがわかった(図9)。一方、硫酸は比較的少

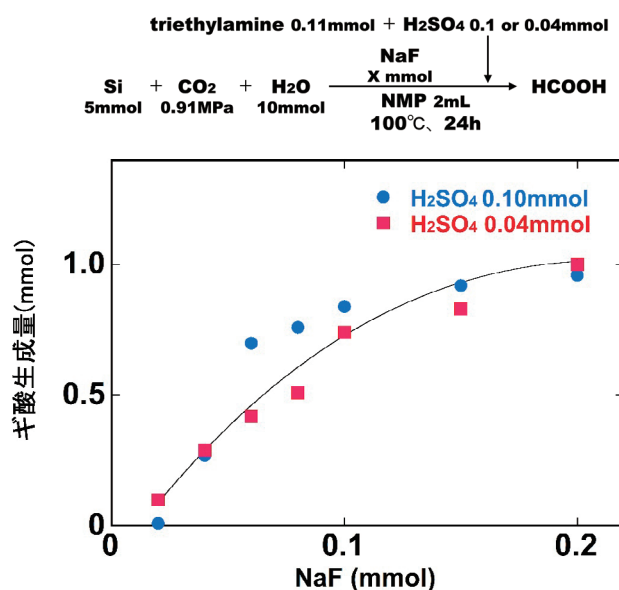


図8 フッ化物濃度の影響

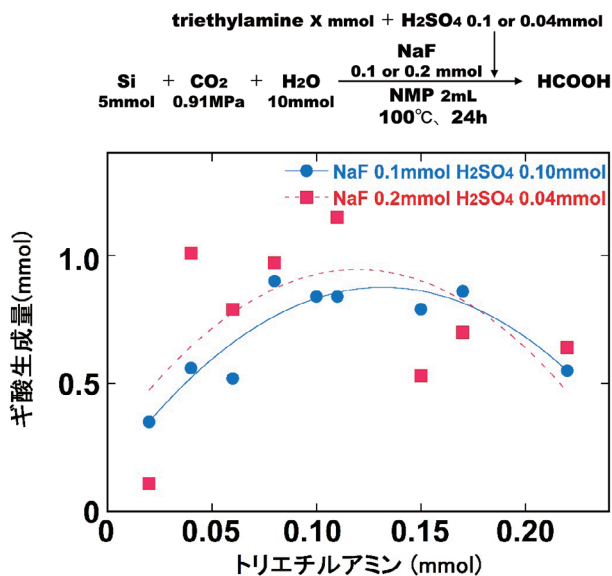


図9 アミン濃度の影響

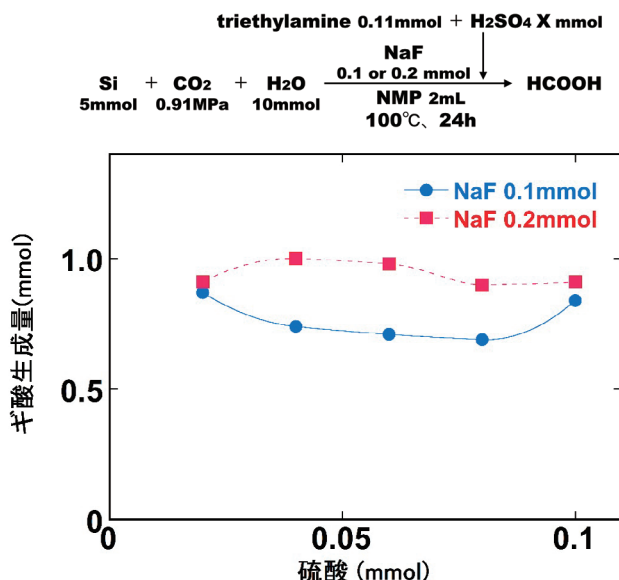


図10 硫酸濃度の影響

量 (0.02 mmol) の添加でギ酸が生成し、ギ酸生成量との依存性が低いことが確認できた (図10)。以上より、NaF、TEA、硫酸のモル比率1:1:0.2が、前駆体の最も経済的かつ効率的な組み合わせであることがわかった。

4.3 スケールアップ試験

実験室での反応を商業規模で再現するための初期検討としてスケールアップ試験を実施した。26 mL ACおよび300 mL ACについて単位体積当たりのギ酸生成量を比較した結果を図11に示す。26 mL ACと比較して300 mL ACでは若干のギ酸生成量低下が認められた。これは伝熱的に、いわゆる「2乗3乗の法則」から、

ACの体積増加に伴う受熱面積の増加は当該体積の2/3乗に比例すると考えられ (今回の事例では体積は11.5倍増加したが、受熱面積は5.1倍の増加にとどまる)、AC外部からの受熱量が相対的に低下したためと推察される。また、内部流体の流動について、混合状態を均一に保つことが肝要であり、その指標として単位体積当たりの攪拌に要する動力値 (Pv値 [kW/m³]) をスケールアップ前後で維持することが求められる⁽¹⁶⁾。今回の事例では、体積増加に見合う大型攪拌子を採用したため、当該影響は軽微であった。

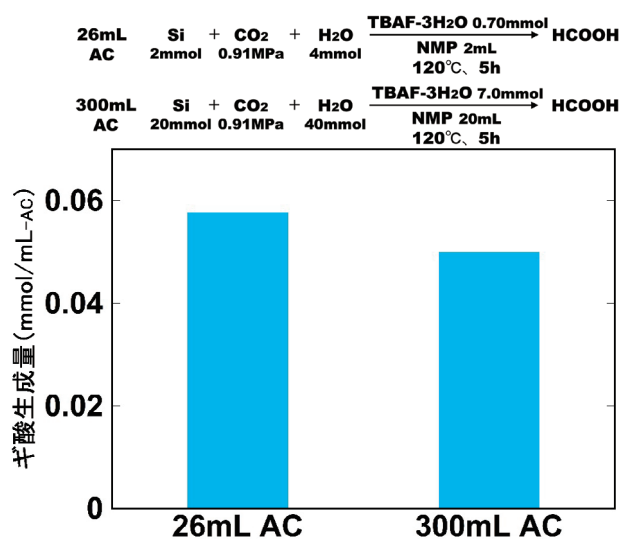


図11 スケールアップ試験結果

5. 考察

5.1 各種産業排ガスへの適用性

図3でCO₂濃度の低い微粉炭火力排ガス (実ガス) でもギ酸が生成できることを示した。また、O₂を含まない模擬ガスのギ酸生成量と比較するとO₂を含む模擬ガスでのギ酸生成量は約半分となり、O₂がギ酸生成量に影響を及ぼすことが判明した。

表2に各種産業排ガスの概略組成⁽¹⁷⁾を示す。完全燃焼を促進させる目的で、理論空気量を超える過剰な空気が供給されるため、産業排ガスには未反応のO₂が残存する。また、過剰空気が多すぎると燃焼温度が下がりエネルギー効率が低下するため、産業プラントでは燃焼状態をリアルタイムで監視するなど過剰空気率の最適化を図っている。

ここでLNG焚ガスタービン・コンバインドサイクル

表2 各種産業排ガスの概略組成⁽¹⁷⁾

成 分	微粉炭焚 汽力発電所	LNG 焚 GTCC 発電所	LNG 焚 汽力発電所	セメント 工場
CO ₂ vol%	12.4	3.8	8.4	18.0
O ₂ vol%	4.8	13.0	3.2	9.0
H ₂ O vol%	10.8	7.0	15.4	15.0
SO ₂ ppm	45	0	0	1~30
NOX ppm	45	9.5	19.0	250
N ₂ vol%	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
CO ₂ /O ₂ 比	2.58	0.29	2.63	2.00

発電所（GTCC）の排ガスは、CO₂濃度が3.8%と薄く、O₂濃度は10%を超える。燃焼安定性や効率の観点からガスタービンの理論空燃比は空気：燃料比がおおよそ15:1であるのに対し、実際は60~100:1程度のより希薄な条件で運転される⁽¹⁸⁾。そのためCO₂/O₂比は1を下回り、CO₂の還元よりもSiの酸化が支配的になると予想されることから、GTCCの排ガスは本プロセスには不適と考える。

一方、汽力発電用ボイラの空気比は、固体燃料で1.20~1.45、気体燃料で1.05~1.10、セメント焼成炉は1.05~1.25であり⁽¹⁹⁾、過剰空気率は最大1.45に過ぎない。そのためCO₂/O₂比は2を超え、O₂による酸化により優

先的にSiが消費されてもCO₂を十分還元できるものと考えられる。本試験で使用したO₂を含む模擬ガスおよび実ガスのCO₂/O₂比はそれぞれ2.78、2.80であり、当該比でもギ酸が生成していることから、燃料の種類によらず過剰空気率が最大1.45程度で燃焼管理される産業プラントの排ガスであれば、本プロセスに利用できるものと判断される。

5.2 CO₂還元メカニズム

5.2.1 系内合成触媒の同定

NMRのスペクトルから系内合成触媒を図12のように同定した。¹H NMRのスペクトル（図13）においてTEAに硫酸を加えるとメチル基とメチレン基のピーク

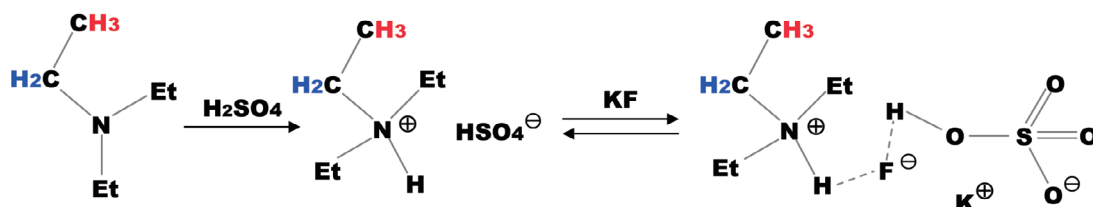
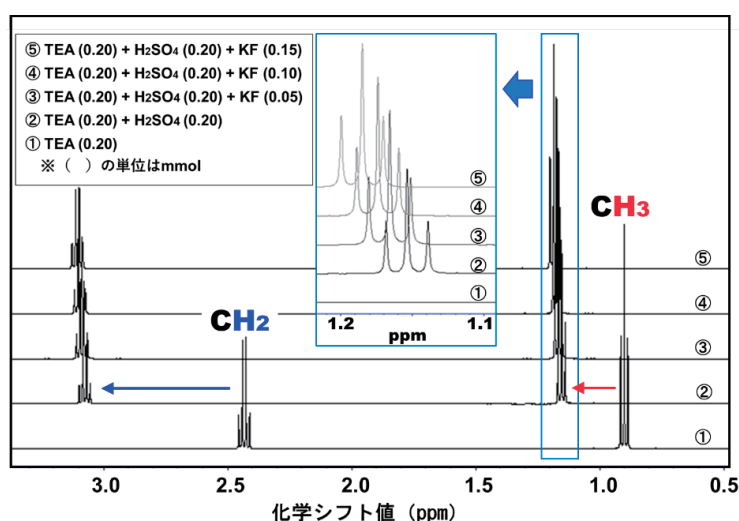


図12 系内合成触媒の生成プロセス

図13 各種前駆体の¹H NMR スペクトル比較

が低磁場側にシフトする。これはTEAが硫酸によりプロトン化されたことを示唆する。さらにKFを加えていくと、メチル基のピークはさらに低磁場側にシフトしていく。これは会合体の平衡状態が変化していることを示しており、TEAがプロトン化された状態のまま一部がKFと相互作用し、KF量の増加に伴い徐々に会合体、すなわち複数の分子が静電的相互作用によって集めた構造体へと平衡が移動しているものと考えられる。

^{19}F NMRのスペクトル(図14)において、系内合成触媒(KF + TEA + H_2SO_4)のピークは、KFのピークと比較して高磁場側で観察されることから、プロトンとFの相互作用が示唆される。なお、系内合成触媒のピークはTBAFのピークより高磁場側にあることから、TBAFとは異なる物質である。

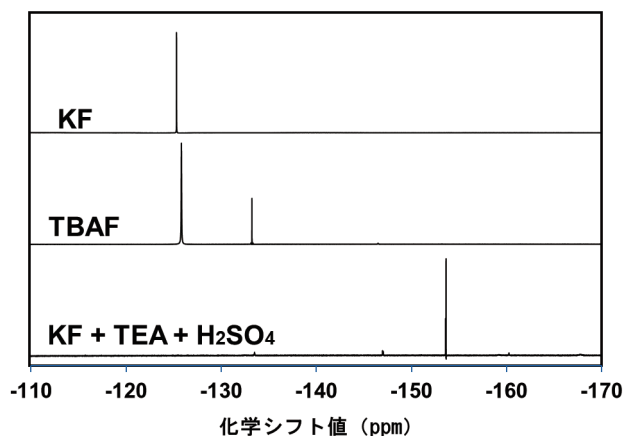


図14 ^{19}F NMR スペクトルの比較

これらの結果から、系内合成触媒はFを含有する多価アニオンとカウンターカチオンで構成される会合体(図12)と判断される。

5.2.2 CO_2 還元触媒の反応メカニズム

本プロセスの基盤となるCR技術の既報^{(4), (8)}によれば、反応前後のXPS測定およびXRDの結果、反応前に認められたSiに由来するピークが反応後には大幅に低下し、代わりにアモルファス SiO_2 に由来するピークが認められた。これは、 CO_2 の還元反応に伴いSiが酸化され SiO_2 へと変化したことを示している。また、in-situでのFTIR(フーリエ変換赤外分光法)測定結果でもSi粉末とTBAFを混合するとSi-Hに由来するピークが確認されるものの、 CO_2 導入に伴い当該ピークが低下することも確認されている⁽²⁰⁾。

これらの結果から、反応経路を図15のように推定した。まず、①Si表面のSi-Si結合がフッ素イオンにより活性化されて水と反応することでSi-F種およびSi-H種がSi表面に形成される。②Si-H種は CO_2 を還元してホルマート種が生成し、③その後、さらに水と反応することでギ酸が生成する。Si-F種については反応系に存在する水酸化物イオンと反応することで、フッ素イオンが再生し、触媒サイクルが形成される。Si-F結合とSi-O結合では、結合解離エネルギーの観点から、後者が熱力学的により安定であることも($\Delta_f H_{298}$, Si-F 540kJ/mol, Si-O 798kJ/mol), Si-F結合からSi-O結合への生成を示唆している。生成したSi-OH種は付近のSi-OH種と脱水結合することで安定なシロキサン結合

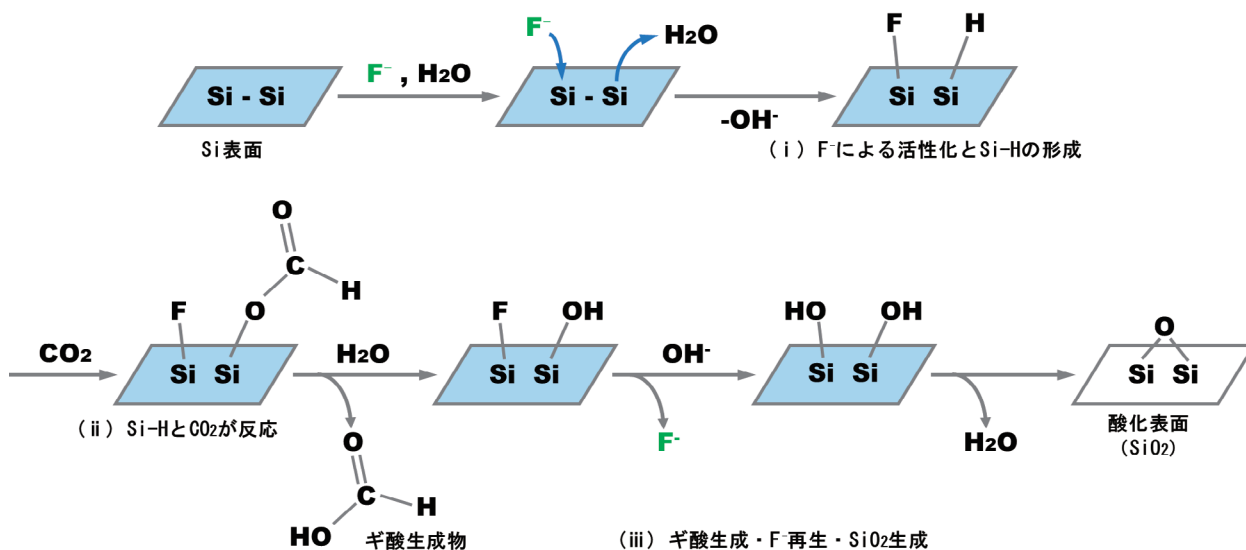


図15 CO_2 のSiによる還元反応の推定反応機構

(Si-O-Si)へと変化し、 SiO_2 が徐々に形成されると判断される。

5.3 プロセスの経済性

系内触媒合成反応において、還元剤であるSiと触媒コストの総和を原料コストとし、ギ酸価格に対する原料コスト比として経済性を試算した結果を図16に、また、本試算で使用した物質の市中価格（工業用途ベース）を表3に示す。なお、廃棄太陽光パネル由来のSiは現在、市中には流通していないため、Siスラッジの市中価格を採用した。 CO_2 は廃棄物である排ガスから回収するため、また、水も極めて安価であることから、いずれも0円/kgとした。副生成物の SiO_2 は有価販売が期待されるものの定量していないため除外した。また、NMP溶媒（沸点202℃）は、生成物であるギ酸水溶液（共沸点107.6℃）と分離可能であり、リサイクルできるものと仮定して、同様に除外した。

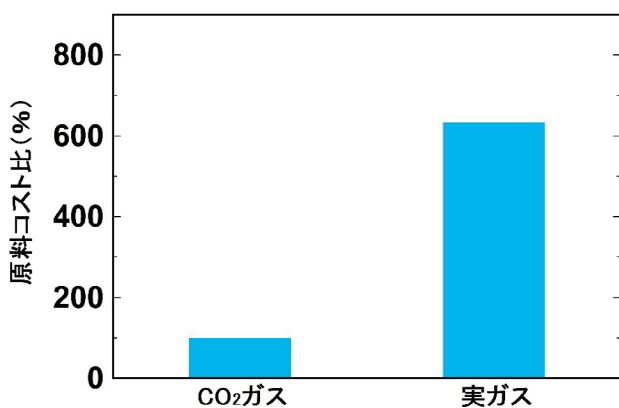


図16 経済性の評価結果

表3 薬品の市中価格

区 分	品 名	市中価格 (円/kg)
還元剤	Si スラッジ	150
触媒 前駆体	NaF	1040
	TEA	700
	硫酸	133
生成物	ギ酸	900

CO_2 ガス（純度99.9999%）を使用した場合、原料コスト比は99.8%となり、ギ酸価格が原料コストをわずかに上回る結果となった。一方、実ガスの原料コスト比は600%を超える値となった。すなわち、 CO_2 ガスでは原料コストを回収しうる経済性が認められたものの実ガ

スではさらなる反応率の向上など低コスト化に向けたプロセス改善の必要があることがわかった。

なお、本プロセスの反応温度は100℃前後であり、ギ酸水溶液の共沸点が107.6℃（大気圧）であることから、ACの加熱やギ酸の蒸留プロセスに排ガスを熱源（120～130℃）として活用できる可能性がある。また、本プロセスはユニットサイズによるスケールアップが比較的容易であり、規模の経済を追求しやすい特長もある。

6. まとめ

微粉炭火力排ガスおよび廃棄Siなど廃棄物を原料として温和な条件でCRする技術を紹介するとともに、反応系内における触媒合成など経済性改善の試みについて報告した。今後もプロセスの改善を通じて既存製品と競合し得るコスト競争力を備え、社会実装を目指す所存である。

- (1) 前駆体としてフッ化物、アミン、酸を反応系内に加えることでTBAF相当の活性触媒を反応系内で合成することができた。
- (2) NaF、TEAおよび硫酸のモル比率1:1:0.2が、前駆体の最も経済的かつ効率的な組み合わせであることがわかった。
- (3) 系内合成触媒はTBAFとは異なる物質であり、Fを含有する多価アニオンとカウンターカチオンで構成される会合体と判断される。
- (4) 空気過剰率が最大1.45程度で燃焼管理される排ガスであれば、本プロセスの CO_2 源としてそのまま使用可能と判断される。
- (5) CO_2 ガスでは原料コストを回収しうる経済性が確認できたが、実ガスでは反応率を向上させるなどプロセス改善の必要がある。

謝 辞

排ガス採取についてご協力いただきましたJ-POWERジェネレーションサービス株式会社 磯子火力運営事業所の西澤萌佳様に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 経済産業省資料 カーボンリサイクルロードマップ 令和5年6月23日
- (2) A. Ozin et al. Nat. Commun. 2016, 7, 12553.
- (3) M. Dasog et al. Chem. Commun. 2017, 53

- (21), 3114–3117.
- (4) K. Motokura et.al. Energy Adv., 2022, 1, pp. 385-390
- (5) 中戸ら 精密工学会誌 Vol.72, No.5, 2006 pp. 573-577
- (6) 佐々木 健 立法と調査 2020.12 No.430 pp. 137-142
- (7) Mark Peplow ACS Cent Sci. 2022, 8, pp. 299-302
- (8) 本倉 健ら 二酸化炭素回収・有効利用の最新動向 pp 171-179 2024年3月1日 シーエムシー出版
- (9) 福住俊一 化学と教育 60巻 8号 (2012) pp. 354-357
- (10) REPORT OCEAN Japan Formic Acid Market April 2025
- (11) 安宅一夫 畜産技術 2012年3月号 pp. 17-21
- (12) 姫田雄一郎 水素エネルギーシステム Vol.45, No.4 (2020) pp.191-195
- (13) 古橋資丈, 齋藤利幸 JTEKT ENGINEERING JOURNAL No.1020 (2023) pp.50-56
- (14) K. Motokura et.al. Conversion of CO₂ in Exhaust Gas to Formic Acid and Formamides with Wasted Silicon Recovered from End-of-Life Solar Panels ACE Sustainable Resource Management <https://doi.org/10.1021/acssusresmg.5c00056>
- (15) 杉本勇人 北海道大学 博士論文 テトラブチルアンモニウムフルオリド (TBAF) の効率的系内発生法と合成化学的応用 (2002) 国立国会図書館書誌ID 000003538792
- (16) 渡辺和則 化学と教育 66巻 11号 (2018) pp. 548-549
- (17) シーエムシー出版 二酸化炭素回収・貯留 (CCS) 技術の最新動向 (2022) ISBN 978-4-7813-1668-0
- (18) 東海大学出版会 ガスタービンの基礎と応用 2012年8月20日発行 ISBN-10 : 4486018605
- (19) 経済産業省告示第六十六号 工場等におけるエネルギーの使用の合理化に関する事業者の判断の基準 平成21年3月31日
- (20) R. Wang, K. Nakao, Y. Manaka, K. Motokura CO₂ conversion to formamide using a fluoride catalyst and metallic silicon as a reducing agent COMMUNICATIONS CHEMISTRY (2022) 5:150 <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00767-4>