

論文

微粉炭火力排ガスを利用したギ酸塩生成プロセスの開発

(Development of Formate Production Process Using Pulverized Coal-Fired Flue Gas)

難波 一夫^{*1}・出口 光^{*1}・野本 晃汰^{*2}・天野 史章^{*2}

(K.Namba)

(H.Deguchi)

(K.Nomoto)

(F.Amano)

微粉炭火力発電所の排ガスからCO₂を分離・回収することなくアルカリ水溶液へ直接吸収させた後、電解還元によりギ酸塩へと転換する一貫プロセスを開発した。本プロセスはCO₂吸収から電解・晶析工程までが直列フローで構成されており、既存の多様なCO₂排出源への追設が容易と考えられる。排出係数0.223kg-CO₂/kWh以下の低炭素電源を適用することで炭素固定量がプロセス全体のCO₂排出量を上回るカーボンネガティブを達成できる。経済性試算において生成物価値が製造原価を上回る可能性もあり、低炭素電源を活用したカーボンネガティブ型Power-to-X技術となりうることが確認された。

An integrated process has been developed for the direct conversion of CO₂ captured from pulverized coal-fired flue gas into formate. The process is designed with a sequential flow encompassing CO₂ absorption, electrolysis, and crystallization, ensuring high feasibility for retrofitting onto various existing CO₂ emission sources. By applying low-carbon electricity with an emission factor of 0.223 kg-CO₂/kWh or less, the process can achieve “carbon negativity,” where the amount of fixed carbon exceeds the total CO₂ emissions of the entire process. It was confirmed that the product value could potentially surpass the production cost. This indicates the feasibility of establishing a carbon-negative Power-to-X process through the utilization of low-carbon power sources.

1. はじめに

「カーボンリサイクル（以下、「CR」という）」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課題を解決しなければならない^{(1)~(3)}。

第一の課題は、CRプロセスにおけるエネルギー消費量を低減することである。熱力学的に安定なCO₂を有用物質に転換するためには外部からのエネルギー投入が必要となる。その際、エネルギー源が化石燃料由来であれば、エネルギー収支の観点からプロセス全体のCO₂排出量が回収量を上回り、カーボンネガティブの達成は困難となる。また、再生可能エネルギーを使用する場合であっても、プロセスのエネルギー要求量が大きい場合

には、同様にカーボンネガティブを実現できないケースも少なくない。

第二の課題は、既存製品に対する経済的優位性の確保である。CRにより得られる生成物は、概して従来プロセスで製造される既存製品に対し、価格競争力が低い傾向にある。これはCRプロセスそのもののコスト低減が途上にあることに加え、原料となる高濃度CO₂の供給に不可欠なCO₂分離・回収設備の導入コストおよび運用時のエネルギー損失（熱的・圧力的損失）がプロセス全体の経済性を著しく損なうためである。

筆者らはこれまで、微粉炭火力発電所の排ガス由来CO₂を有効利用するCR技術として、廃棄太陽光パネル由来Siを還元剤に用いたギ酸生成技術を報告してきた^{(4),(5)}。このプロセスはSiの強力な化学的還元力を活用し、CO₂分離・回収工程を介さず温和な条件下でCRを実現する独創的なアプローチである。さらに、筆者らは多様なエネルギー源の活用を目指した新たな試みとして、電気化学的プロセスを用いた一貫CRシステムの開

*1電源開発株式会社（Electric Power Development Co.,Ltd.）

*2東京都立大学（Tokyo Metropolitan University）

原稿受付 2026年3月17日

発に着手した。本プロセスは、アルカリ水溶液の高いCO₂吸収特性に着目して排ガスからCO₂を選択的に吸収し、天野らの電解触媒反応⁽⁶⁾によって、当該吸収液からギ酸塩へと効率よく転換・固定化するものである。本稿では、本プロセスのコンセプトを紹介するとともに、実機微粉炭火力排ガスのアルカリ水溶液へのCO₂吸収試験および得られた吸収液を使用した電解・晶析試験の結果について報告する。

2. プロセスのコンセプト

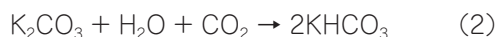
本プロセスのコンセプトを図1に示す。CO₂の捕捉と変換を一体化したRCC（Reactive CO₂ Capture）プロセス⁽⁷⁾であり、常温・大気圧下において微粉炭火力発電所など産業プラントから排出される排ガス由来のCO₂をアルカリ水溶液に吸収させ、当該吸収液を電解・晶析することでギ酸塩を生成するものである。本プロセスの主な特長を下記に示す。

2.1 アルカリ水溶液によるCO₂吸収

本プロセスは産業プラントの排ガスをそのままCO₂源として利用するものであり、CO₂の分離・回収工程を必要としない。大気圧下の吸収塔において、酸性ガスであるCO₂は強塩基のアルカリ水溶液（例：KOH）と速やかに反応（中和）し、炭酸塩へと変換される（式（1））。



CO₂分圧に依存してル・シャトリエの原理に基づく平衡移動が誘起されるが、低CO₂分圧下でも液相中でCO₂が迅速に消費されることで排ガス中のCO₂吸収が促進される。吸収液は最終的に炭酸水素塩（KHCO₃）水溶液となり（式（2））、カソード電解液として次工程に供給される。

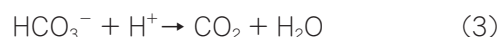


このように、従来の化学吸収法によるCO₂の分離・

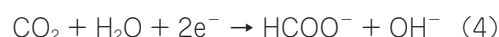
回収工程および熱による再生工程（加熱脱気）を不要とし、排ガス中の低濃度CO₂を直接原料化できることは、実用面における本プロセスの特筆すべき利点である。

2.2 高効率電解プロセス

本研究では天野らが開発した電解触媒反応プロセス⁽⁶⁾を採用した。本電解プロセスはKHCO₃水溶液を電解原料に用い、カソードでの還元反応によりギ酸塩を生成するものである。電解セルは、酸素発生用アノードとCO₂還元用カソードを高分子電解質膜（PEM; Polymer Electrolyte Membrane）および親水性多孔質膜で隔てた構造を有する（図2）。アノードの酸素発生反応（OER; Oxygen Evolution Reaction）に伴い生成・輸送されたプロトン（H⁺）と、カソード側から供給された炭酸水素イオン（HCO₃⁻）は膜の境界領域での中和反応（式（3））を介して系内でCO₂を再生成する。



この系内発生したCO₂はカソード触媒上で効率的に還元され、最終的にギ酸イオン（HCOO⁻）へと転換される。



本電解プロセスの特長は、親水性多孔質膜内の中和反応で生じる微細なCO₂気泡を電極近傍でその場（*in situ*）生成させることで、CO₂の供給効率を飛躍的に向

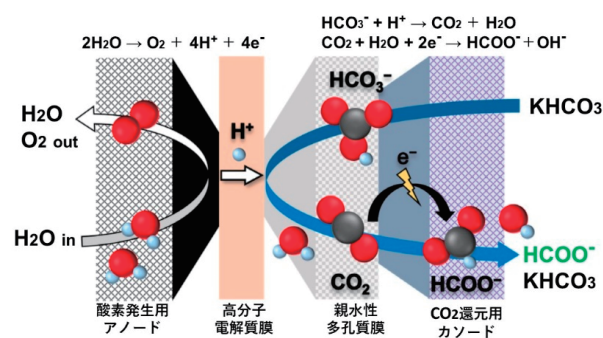


図2 電解装置の模式図

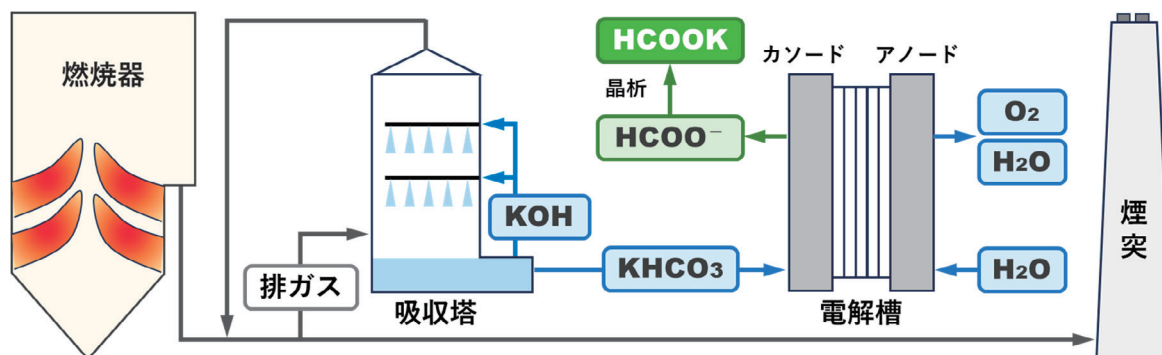


図1 本プロセスの模式図

上させた点にある。また、この親水性多孔質膜はカソード近傍のプロトン濃度を低減する拡散障壁として機能し、競合する水素発生反応 (HER; Hydrogen Evolution Reaction) を抑制するため、高いギ酸塩選択性およびファラデー効率を実現している。実証実験では、100~300mA/cm²の高電流密度領域で85~91%のファラデー効率を得られ、89%のCO₂利用効率を達成した⁽⁶⁾。さらに、本電解プロセスでは電気化学的な酸素発生反応でH₂Oから得られるプロトンを用いてCO₂を還元するため、外部から還元剤であるH₂を連続的に供給する必要がない。

以上のとおり、前節のCO₂吸収プロセスと本電解プロセスは直列的な逐次フローに適しており、原料供給から生成物分離・精製までを統合した一貫CRプロセスとして既存設備 (CO₂発生源) への追設も容易と考えられる。

2.3 エネルギーキャリアとして有望な生成物

本電解プロセスで得られたHCOO⁻を含むカソード液を晶析させることで、原料由来のカチオンを含む高純度のギ酸塩 (ギ酸カリウム、ギ酸ナトリウム等) を固体として回収できる。ギ酸塩は共鳴安定化されたカルボキシラト基 (-COO⁻) がアルカリ金属イオン (K⁺, Na⁺等) と強固にイオン結合している。その熱分解温度は160~180℃ (ギ酸カリウムの場合) と高く、常温・常圧下での長期貯蔵や輸送に適した特性を有する。さらに、ギ酸塩からの脱水素反応による水素生成は複数の先行研究⁽⁸⁾により立証されている。このように、ギ酸塩は、極低温

や高圧での貯蔵・輸送を前提とする水素と比較して取り扱い性に優れており、固体水素キャリアとしての活用が期待される。

3. 試験方法

アルカリ水溶液中へのCO₂吸収挙動および化学吸収プロセスを定量的に把握し、最適な吸収液を選定するため、化学プロセスシミュレータ Aspen Plus (Aspen Technology 社製 version 14) を用いた熱力学的解析を行った。この解析結果に基づき、図3に示すCO₂吸収試験を実施した。供試ガスには、模擬ガス (15%CO₂-残空気) および実機微粉炭火力発電所から採取した排ガス (以下、「実ガス」という) を使用した。供試ガスの組成を表1に示す。実ガスは当社磯子火力発電所 新1号機の煙突から現地でボンベにサンプリングしたものを使用した。当該ガスは脱硝・集塵・脱硫処理が施されており、サンプリング箇所 (煙突) のガス温度は130.2℃であった。吸収液には1 mol/LのKOH水溶液100mLを用い、常温・大気圧下でCO₂吸収試験を実施した。気液接触方式として一般的なバブリング法および中空系膜モ

表1 供試ガスの組成 (vol%)

ガス	CO ₂	O ₂	N ₂	Air
模擬ガス	15.0	—	—	bal.
実ガス	14.0	5.0	bal.	—

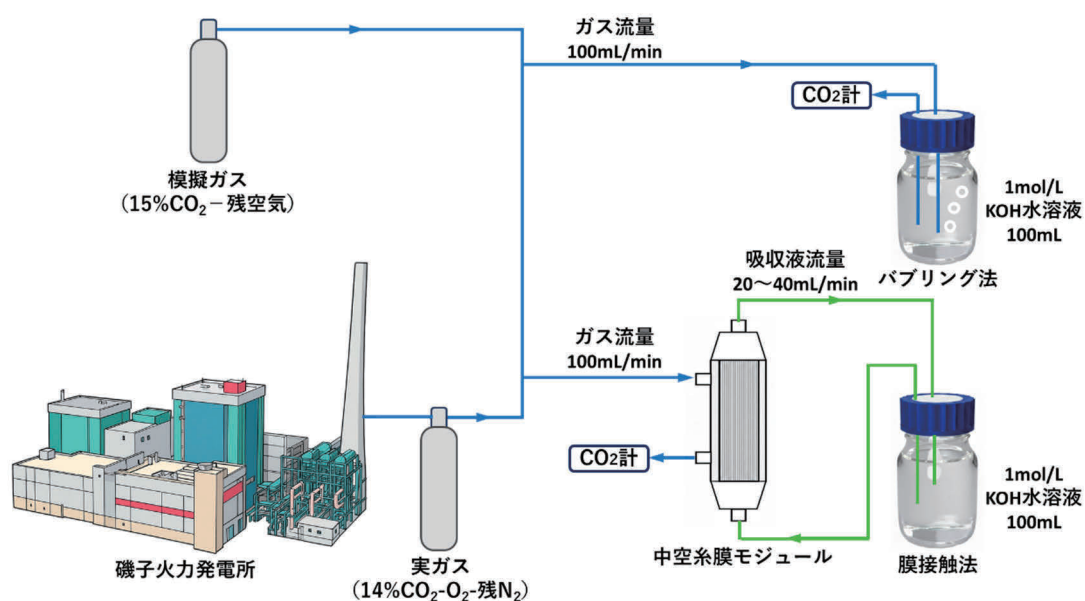


図3 CO₂吸収試験方法

ジュールを用いた膜接触法を比較評価した。供試ガス流量は100mL/min一定とし、膜接触法では吸収液流量(20~40mL/min)のプロセスに及ぼす影響を評価した。吸収液出口ガス中のCO₂濃度は赤外線式CO₂センサ(Vaisala製GMP251)を用いて連続測定した。

吸収液の電解試験は、電極面積4 cm² (2 cm × 2 cm)の単セルを用い、二電極系にて実施した。電解セルは、エンドプレート、金メッキを施した集電体、流路プレートおよび膜電極接合体(MEA; Membrane Electrode Assembly)で構成した。PEMには、Nafion膜(Chemours製N212, 厚さ51 μm)を5 cm × 5 cmに切り出して使用した。また、カソードとPEM間の中間層として、2 cm × 2 cmに裁断した親水性多孔質膜を挿入した。

アノード触媒には、白金担持カーボン粉末(田中貴金属工業Pt/CB Pt 46wt%)を用いた。触媒インクを疎水性カーボンペーパー(SGL Carbon Sigracet 39BB)上にスプレーコーティングし、触媒担持量が約1 mg/cm²となるよう調製した。なお、触媒層におけるアイオノマーの重量比(I/C比)は0.5とした。CO₂を還元するカソードには電析法により作成したビスマス(Bi)触媒を用いた。カーボンペーパーの下端から2.0cmの部分電析液に浸漬し、定電流密度-8 mA/cm²を5.0分間印加することで、金属Bi結晶を堆積(電析)させた。

電流密度100mA/cm²で1時間あるいは24時間の定電流電解を実施し、電解特性の評価を行った。この際、セル温度は約25℃に保持し、カソード側へCO₂吸収液を30mL/minの流速で循環供給した。

4. 試験結果

4.1 アルカリ水溶液へのCO₂吸収シミュレーション

化学プロセスシミュレータAspen Plusを用いて各種アルカリ水溶液(25重量%)に対するCO₂吸収挙動を評価した。図4に常温(25℃)・大気圧下におけるCO₂吸収量の計算結果を示す。調製時における各25重量%水溶液のモル濃度は、KOH:5.5mol/L, NaOH:7.9mol/L, NH₃:13.3mol/Lであり、KOHが最も低いモル濃度でありながら最大のCO₂吸収量を示した。いずれの水溶液においても溶存CO₂種の95%以上が炭酸水素イオン(HCO₃⁻)として存在しており、炭酸イオン(CO₃²⁻)および溶存CO₂はそれぞれ約1%程度の微量であった。これは、CO₂吸収量がアルカリ水溶液のモル濃度よりも

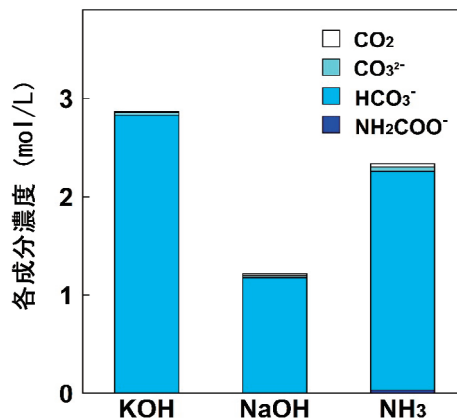


図4 アルカリ水溶液(25重量%)へのCO₂吸収量

生成する炭酸水素塩(KHCO₃等)の溶解度に強く依存していることを示唆している。アルカリ水溶液中におけるHCO₃⁻濃度におよぼす温度の影響を図5に示す。いずれの水溶液においても温度上昇に伴いHCO₃⁻濃度が増加することがわかる。38℃を超えるとNH₃水溶液がKOH水溶液を上回るが、常温域(35℃以下)ではKOH水溶液が最も高い濃度を示した。図6にHCO₃⁻濃度におよぼす圧力の影響を示す。常温・0~1 MPaGの圧力範囲ではHCO₃⁻濃度はほぼ一定であり、加圧によるCO₂吸収量の増加は認められなかった。これは、本反応系におけるCO₂吸収がヘンリーの法則に従う物理吸収ではなく、アルカリ種との中和による化学吸収が支配的であることに起因し、大気圧下で反応が既に平衡に達しているためと考えられる。

アルカリ水溶液の濃度が高くなるほどOH⁻濃度も上昇するため、CO₂との反応速度は向上する。しかしながら、最終的なCO₂吸収量は生成種である炭酸水素塩の飽

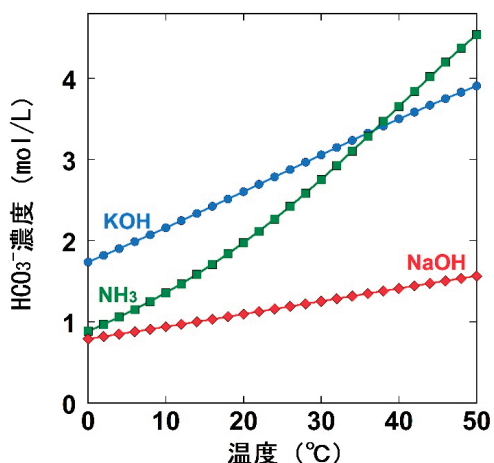


図5 炭酸水素イオン濃度におよぼす温度の影響(大気圧)

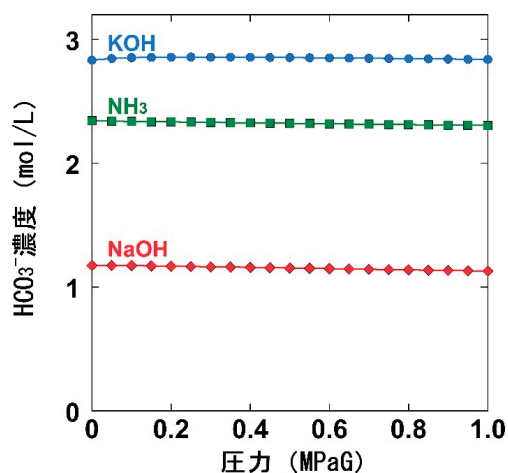
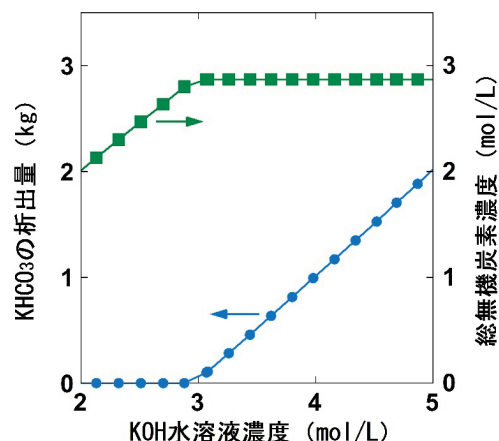


図6 炭酸水素イオン濃度に及ぼす圧力の影響 (25°C)

図7 KOH水溶液濃度とKHCO₃析出量および総無機炭素濃度との関係

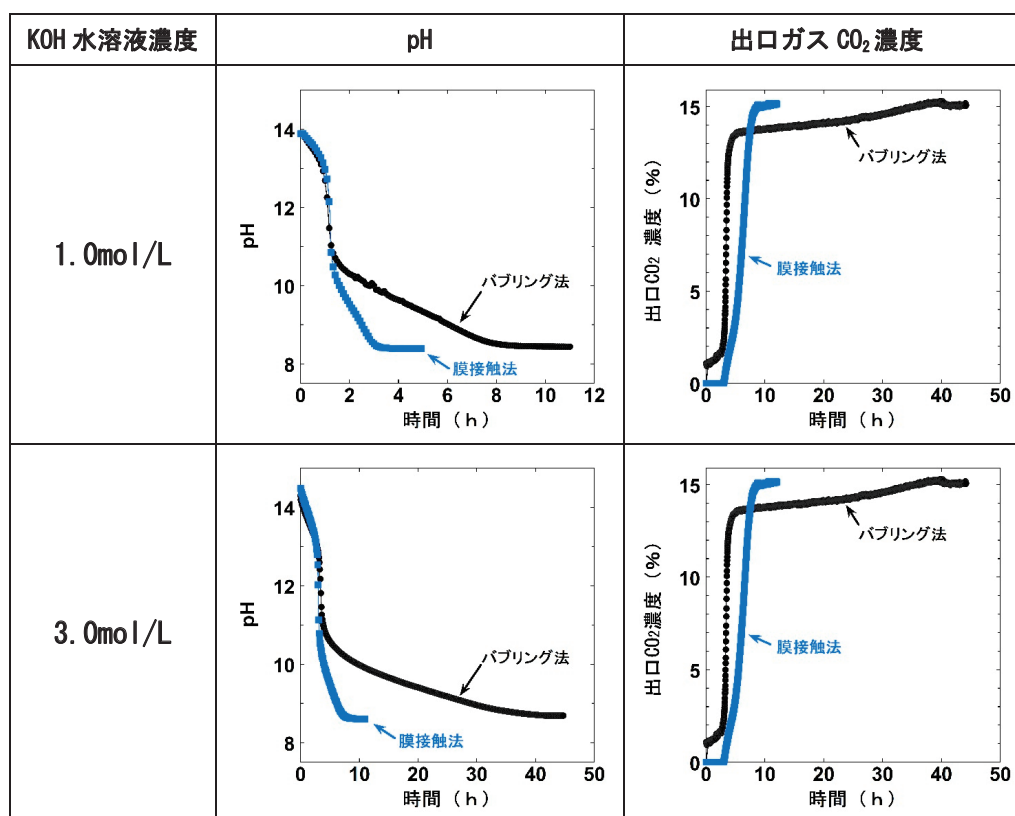
和溶解度によって制限される。この挙動を確認した結果を図7に示す。KOH水溶液において無機炭素の濃度が溶解度限界 (2.9mol/L) を超えるとKHCO₃ (固体) が析出し、全炭素種 (CO₂, CO₃²⁻, HCO₃⁻) の総和である総無機炭素濃度 (TIC; Total Inorganic Carbon) も同限界値で一定 (飽和) となった。この結果は、可溶な炭素源としての吸収量には限界があることを示唆している。

以上のシミュレーション結果により、アルカリ水溶液へのCO₂吸収は常温・大気圧下で十分に成立することが

確認できた。この結果に基づき、アルカリ水溶液としてCO₂吸収能が最も高いKOH水溶液を吸収液として選定した。濃度については、溶解度限界を考慮するとともに、CO₂吸収速度の維持や吸収液の粘性上昇に伴う液接触効率の低下を回避する観点から1.0~3.0mol/Lとした。

4.2 アルカリ水溶液へのCO₂吸収試験

模擬ガス (15%CO₂-残空気) を使用したKOH水溶液へのCO₂吸収試験結果を図8に示す。1 mol/L KOH水溶液について、バブリング法および膜接触法のいずれ

図8 模擬ガスによるKOH水溶液へのCO₂吸収試験結果

も2段階で吸収が進行した。第一段階は、吸収開始からpH10.5付近までの急激なpH低下を伴う領域である。当該領域では強塩基の中和反応($\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$)が支配的であり、 CO_2 を吸収した瞬間に OH^- が速やかに消費される。第二段階はpH10.5以下から一定値へと漸近し、平衡状態に達する領域である。この領域では $\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^-$ の反応が支配的となり、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ の共役酸塩基対による緩衝作用が働いたためpHの低下が抑制される。その結果、最終的に液中の HCO_3^- 濃度が気相との平衡（飽和状態）に達することでpHは一定となり、液相内には電解反応の原料となる HCO_3^- が高濃度に蓄積される。

膜接触法による平衡到達時間はバブリング法の約1/3に短縮され、 CO_2 吸収速度の顕著な向上が確認された。この吸収速度の向上は比較的表面積の大きい中空糸膜を介した気液接触が CO_2 吸収を促進したことを示唆している。3 mol/L KOH水溶液でも同様な挙動が確認されたが、平衡到達時間は1 mol/L KOH水溶液の3倍以上となった。これは一定のガス供給条件下において反応に寄与する OH^- 量が3倍存在することが主因であり、反応容量の増大に見合うものである。出口ガスの CO_2 濃度もpH挙動と相関しており、第一段階では1%未満であった CO_2 濃度が第二段階への移行に伴い CO_2 の破過が始まり、出口濃度が漸増しながら最終的に原料ガス濃度に到達した。

膜接触法による吸収液流量の影響を図9に示す。吸収液流量を2倍に増加させた場合でも、pHおよび出口ガス CO_2 濃度の推移に有意差は認められなかった。本実験条件下では、液側の物質移動抵抗は全体の吸収速度にほとんど影響を及ぼさず、気液接触界面での反応速度や

ガス側の拡散プロセスが全体の吸収速度を律速していると考えられる。

1 mol/L KOH水溶液を用いた膜接触法による実ガスの CO_2 吸収試験結果を、模擬ガス（15% CO_2 -残空気）を用いた場合と比較して図10に示す。実ガスの CO_2 濃度が模擬ガスに比べ1%程度低いため、平衡到達までの時間は若干長くなるものの、両者の吸収挙動はほぼ一致した。また、実ガスに含まれる N_2 、 O_2 、窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)による吸収への影響は認められなかった。

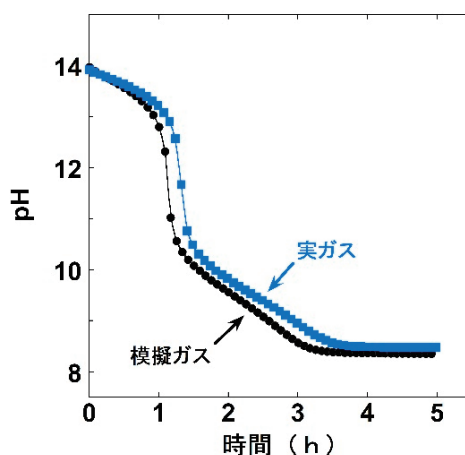


図10 1 mol/L KOH水溶液への実ガス吸収試験結果

4.3 電解・晶析試験

試薬より調製した1 mol/L KHCO_3 水溶液、模擬ガス吸収液および実ガス吸収液を用いて、100mA/cm²にて1時間の電解触媒反応特性を比較した結果を図11に示す。全ての条件について、総ファラデー効率は96%を上回る高い値を示した。主生成物であるギ酸イオンのファラデー効率は80%以上（実ガスでの実測値81.4%）

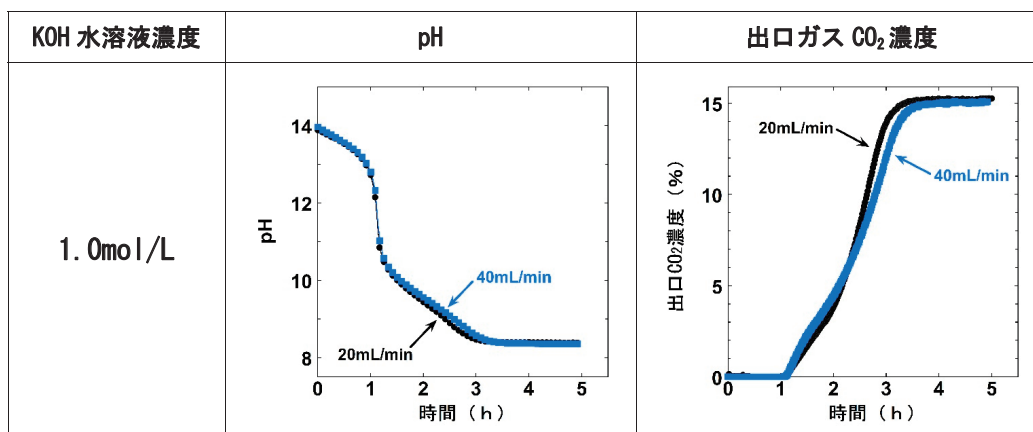
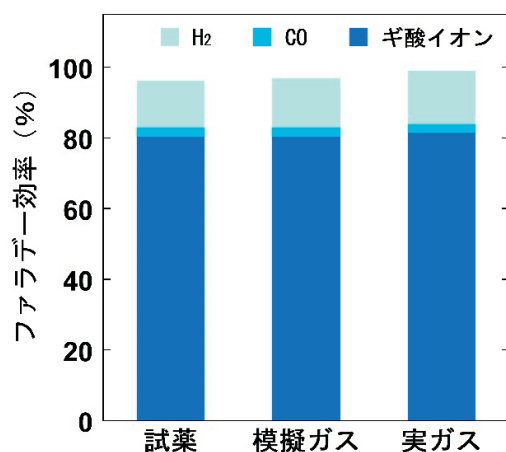


図9 膜接触法における吸収液流量の影響

図11 電解触媒反応特性の比較 (100mA/cm²)

を占め、残分は副生したH₂、COに起因するものである。本系におけるセル電圧は3.0Vであり、高電流密度領域でも安定した電解が可能であった。このうちアノードの酸素発生反応に伴う電位は1.5Vと低く抑えられており、カソード反応の過電圧およびMEA内の抵抗損も実用的な範囲であった。

続いて、電流密度100mA/cm²において24時間の電解触媒反応を行った。この過程では、反応時間の経過に伴って、ギ酸イオンのファラデー効率が80%程度から徐々に低下した。これは、電解液非循環条件下（バッチ式）での電解に伴う電解液中のHCO₃⁻（反応基質）の消費に起因するものである。HCO₃⁻の多くが変換されるとH₂生成が主となった。また、24時間反応後にはカソードの電解液量が増加していた。これは、PEMのプロトン伝導に伴い、アノード側からカソード側へのクロス

オーバー（随伴水の移動）が生じたためであり、電解液濃度の低下が観察された。

この24時間反応後の電解液30mLから水分を蒸発させたところ、2.31gの白色結晶が得られた。当該結晶のX線回折パターンを図12に示す。得られた結晶の回折ピークはHCOOKの標準パターンと一致した。未反応のKHCO₃や副生するK₂CO₃のピークは確認できなかった。以上より、得られた結晶は比較的高純度のHCOOK結晶であると判断される。

5. 考察

5.1 電解触媒反応特性の経時変化

電解開始1時間後において、ギ酸イオンのファラデー効率は81.4%に達しており、水素発生反応（HER）は15.1%に抑制されていた。これは、反応初期において反応基質（HCO₃⁻）濃度が十分に高く、触媒表面での電気化学的還元反応が効率的に進行したためと考えられる。一方、時間の経過とともにギ酸イオンのファラデー効率は漸減し、24時間後には15.3%まで低下した。これはバッチ式電解特有の反応基質の消費に伴うHERへのシフトとアノード側からカソード側への随伴水の移動に起因するものである。

このように、本試験で採用したバッチ式電解の結果には、反応基質の消費に伴う効率低下の影響が含まれるため、プロセス本来の性能を過小評価する結果となる。これに対し、反応基質の濃度変化が軽微な反応初期（1時間時点）の測定値は、本プロセス固有の反応特性を反映していると判断される。したがって、後述するカーボン

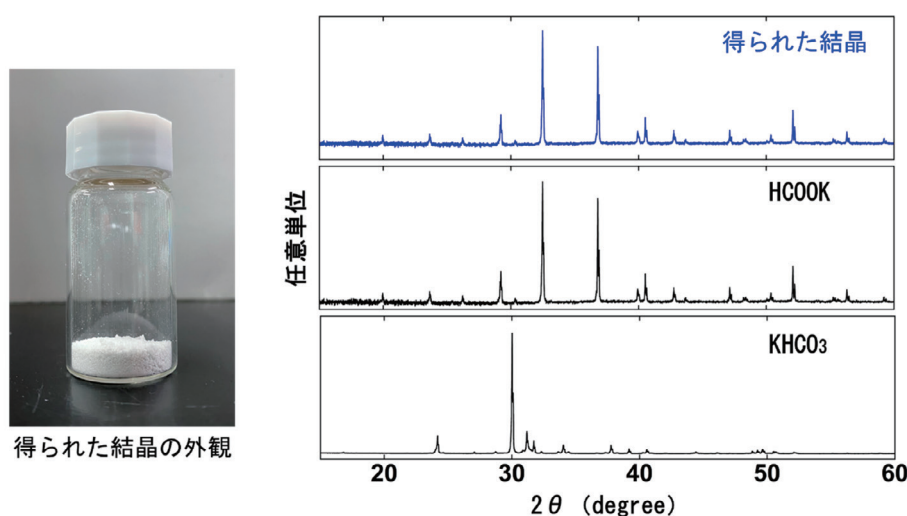


図12 得られた結晶の外観とX線回折測定結果

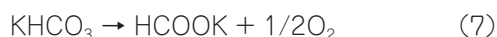
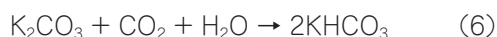


得られた結晶の外観

バランスの評価においては、バッチ式試験の影響が局限された1時間時点の測定値を指標として採用した。一方で、カーボンリサイクル効率および経済性評価においては、白色結晶の析出を確認した24時間時点の測定値を用いることとした。

5.2 カーボンリサイクル効率の評価

本プロセスは、KOH水溶液によるCO₂の吸収およびそれに続く中間生成物の電解還元を経て、HCOOKを生成するものである。各素反応を以下に示す。

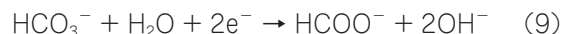


中間生成物であるK₂CO₃、H₂OおよびKHCO₃を消去すると、本反応系における化学量論的な総括反応式は式(8)で表される。



本試験では、1 mol/L KOH水溶液(30mL; 3.00×10⁻²mol)に実ガスを吸収させた後に電解を行い、2.31gの白色結晶を得た。これをHCOOKとして換算すると、その物質量は2.75×10⁻²molに相当する。式(5)および式(6)の反応を経て、吸収液中にはKと等モルのCO₂がKHCO₃として固定されるため、式(8)に基づき、CO₂固定量を基準としたギ酸塩回収率(CO₂利用率)は91.7%に達する。この値は、KHCO₃水溶液を電解原料とした天野らの先行研究⁽⁶⁾の数値(89%)と良好な整合性を示すものであり、先行研究で示された高い回収率が実ガスを対象とした一貫プロセスでも維持されていることが確認された。

本プロセスの電解工程においては、吸収液中では炭酸水素イオンを原料とする次式の反応が主反応となる。



上式に示すとおり、カソード反応に伴いOH⁻が生成されるため、系内は炭酸水素イオンが安定に存在可能なアルカリ性に維持される。これにより、化学平衡および物理的溶解度の両面からガス状CO₂の逸走が抑制されたと考えられる。また、副生成物であるCOのファラデー効率が反応開始1時間時点で1.5%と極めて低く抑制されていることも、高回収率の達成に寄与したものと推察される。

以上の結果は、本プロセスが理論上の化学量論比(1:1)に近い高い効率でCO₂を固定化できることを裏付けている。すなわち、CO₂ 1 molを安定な固体結晶であるHCOOK 1 molとして資源化できる本プロセスは、実ガスを対象としたCR技術としての高い実用性を実証したものである。

5.3 カーボンバランスの評価

本プロセスのカーボンバランスを評価するため、電力消費に伴うCO₂排出量とHCOOK生成によるCO₂固定量の収支を試算した。本プロセスの化学量論に基づくHCOOK 1 kgあたりのCO₂固定量は0.523kg(対生成物重量比52.3%)である。電力原単位として、本プロセス固有の特性を示す1時間の反応で得られた実測値(2.35kWh/kg-HCOOK)を用いた場合、カーボンネガティブを達成するための電源の排出係数閾値(損益分岐点)は0.223kg-CO₂/kWh以下と算出された。この閾値に基づけば、LNGガスタービンコンバインドサイクル(GTCC)発電(0.474kg-CO₂/kWh)⁽⁹⁾を電力源とした場合、排出超過となる(図13(a))。しかしながら、排出量が0.223kg-CO₂/kWhを下回る低炭素電源(例:水力0.011, 地熱0.013, 原子力0.019, 陸上・洋上風

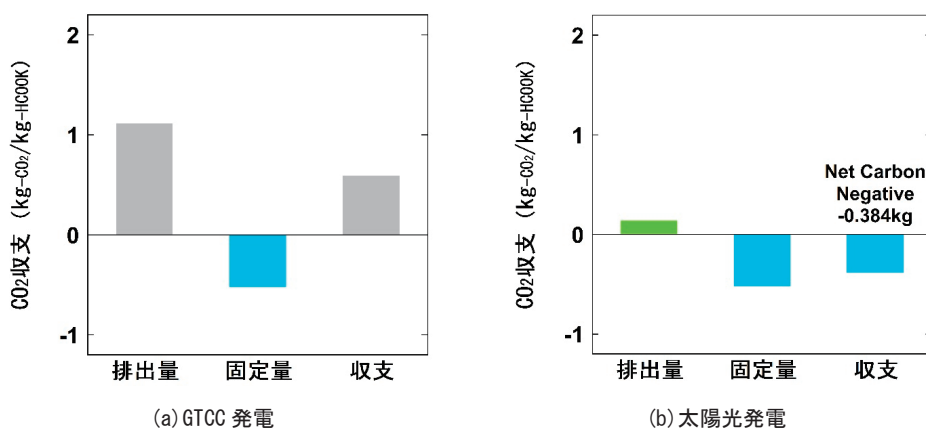


図13 カーボンバランスの評価

力0.024~0.103, 太陽光0.059 各kg-CO₂/kWh)⁽⁹⁾を電力源として活用すれば, 固定されるCO₂量がエネルギー消費に伴う排出量を上回り, プロセス全体でカーボンネガティブを達成できる(図13 (b))。

以上の結果から, 本プロセスは単なるCO₂の資源化にとどまらず, 低炭素電源を使用することで有用な固体資源(HCOOK)へと変換・固定する実効性の高いカーボンネガティブ型Power-to-X (P2X) 技術として位置づけられる。さらに, 大規模集中型のCCS (Carbon Capture and Storage) を補完し, 立地制約のある地下貯留に依存しない分散型炭素固定も可能としうる。これにより中規模工場等の分散排出源におけるCO₂削減や余剰再生可能エネルギーの有効活用に寄与するなど, 既存の社会インフラと高い親和性を有するシステムとしての展開が期待される。

5.4 プロセスの経済性

今回の試験では, 1 mol/L KOH水溶液30mL (3.00 × 10⁻² mol) を吸収液として実ガス中のCO₂を固定化し, 電解プロセスを経てHCOOK結晶を回収した。得られた結晶の重量は2.31g (2.75 × 10⁻² mol) であった。この試験結果に基づき, 人件費を除く製造原価(材料費および電力消費量の和)と生成物(HCOOK)の市場価値を比較評価した。ここで, CO₂は排ガス由来であることから0円/kgとし, KOHおよびHCOOKは工業用バルク価格⁽¹⁰⁾(KOH 154.78円/kg, HCOOK 125.40円/kg[融雪剤等に使用する純度90~95%程度の汎用品グレードの価格])を適用した。また, 電解セルにおける消費電力は結晶回収に至る24時間の連続電解で得られた電力原単位の実測値(12.5kWh/kg-HCOOK)を用い, 産業用電力単価18.55円/kWh⁽¹¹⁾に基づき算出した。なお, 電解工程で副生するH₂およびCOは, 回収・精製コストを考慮し生成物価値には含めず除外した。また, HCOOKの晶析については, 実験室レベルの液量に対し, 排ガスの熱容量が数桁以上大きく, 水の蒸発潜熱を考慮しても排ガス(120℃以上)の顕熱をカスケード利用することで十分賄えると判断し, 製造原価の試算から除外した。

製造原価と生成物価値を比較した経済性の試算結果を図14に示す。現時点での電解性能において製造原価は生成物価値の約2.7倍であり, 直接的な売買益のみで採算性を確保できない。しかしながら, 生成物価値(125.40円/kg-HCOOK)が原料コスト(103.24円/kg-

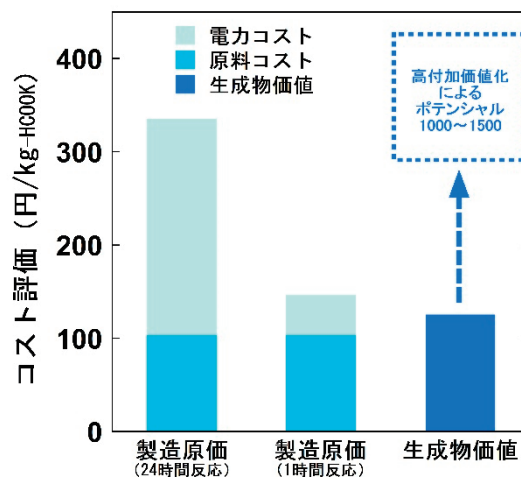


図14 経済性の試算結果

HCOOK)を上回っていることに着目すると, 電力単価を1.77円/kWh以下に抑えることができれば, 現行の電解性能でも経済的に成立しうることが示唆される。これは, 出力制御等により供給過剰となる再生可能エネルギーの活用が本プロセスの社会実装における有力な選択肢となることを示している。また, 仮に, 反応初期(1時間時点)の電力原単位(2.35kWh/kg-HCOOK)を維持できれば, 損益分岐点となる電力単価は9.43円/kWhまで引き上げられ, 安価な再生可能エネルギーの活用による採算性向上が期待できる。

一方で, 本プロセスの技術的な優位性は生成物を固体の結晶として回収可能な点にある。晶析工程では, 結晶格子の構造選択性に基づく不純物排除機構と, 固液界面における不純物分配係数(結晶中濃度/液相中濃度)が極めて小さいことに起因して, 結晶相の高純度化が期待できる⁽¹²⁾。また, 晶析による不純物混入の主要因は, 母液の表面付着やインクルージョン(結晶間の物理的な巻き込み)であることが知られており⁽¹²⁾, 高純度化のための再結晶工程を導入することで高品質な中間原料グレード(純度97~98%, 想定価格1000~1500円/kg)⁽¹⁰⁾と同等以上の純度達成は十分に可能と見込まれる。図14に示すとおり, このような生成物の高付加価値化は, 電力コストに由来する経済的課題を抜本的に解決し, 収益性を備えたCRシステムを実現することが可能である。

5.5 各種産業排ガスへの適用性

前述の吸収・晶析プロセスにおいてCO₂濃度の比較的低い微粉炭火力排ガス(実ガス)を用いた条件下でもギ酸塩の生成が可能であることを示した。表2⁽¹³⁾に示

表2 各種産業排ガスの概略組成⁽¹³⁾

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
NO _x ppm	45	9.5	19.0	250
N ₂ vol%	bal.	bal.	bal.	bal.

すとおりの、各種産業排ガスはN₂を主要成分とし、数%のO₂やppmオーダーのNO_x、SO_xを含んでいる。ここで、N₂やO₂は中性物質であり、CO₂のように化学反応を伴って吸収されない。これらの物理溶解量は、高濃度電解質を含むアルカリ水溶液中では塩析効果（電解質イオンの親和力によってN₂やO₂などの非電解質ガスの溶解が低下する現象）により抑制され、純水への飽和溶解量を下回るほど微量となる。

一方、NO_x、SO_xはCO₂と同様に酸性酸化物であり、アルカリ水溶液に吸収されると硝酸、亜硝酸あるいは硫酸イオンを生成し、OH⁻を消費して中和される。しかしながら、脱硝・脱硫装置により適切に処理された産業排ガスを使用する場合、これらの濃度はppmオーダーに留まる。そのため、生成酸による中和反応が電解性能に及ぼす影響は、前述の実ガスでの試験結果から類推しても極めて限定的であると推察される。ただし、実ガスには微量の塩素成分やミクロンオーダーのばいじん等も含まれており、長期間の運用により膜やセル内構造の閉塞あるいは電極触媒の被毒が生ずるおそれもある。したがって、これら微量不純物の蓄積による長期間の性能低下の検証が社会実装に向けた今後の重要な課題である。

以上の結果から、アルカリ水溶液は表2に例示する各種産業排ガス中のCO₂を選択的に吸収することが可能であり、得られた吸収液はそのまま本プロセスの電解液として供給可能であると判断される。

6. まとめ

微粉炭火力排ガス由来のCO₂を常温・大気圧下でアルカリ水溶液に吸収させ、電気化学的還元によって有価物へと変換するCR一貫プロセスを開発し、その有効性を検証した。本プロセスは排ガス中の低濃度CO₂を分離・濃縮工程を経ることなく直接原料化できる点に本質的な

優位性を有しており、CO₂の固定化および資源化を通じてカーボンネガティブを実現しうるCR技術である。今後も電解セルのスケールアップや長時間特性の把握に取り組むとともに、CR生成物の生産から利用に至る『つくる』『はこぶ』『つかう』のバリューチェーンを包括するトータルシステムとして社会実装を目指す所存である。

- (1) 微粉炭火力発電所の排ガスからCO₂をKOH水溶液に常温・大気圧下で直接吸収させ、そのまま電解に供する一貫プロセスを開発し、ギ酸塩の生成を実証した。
- (2) 本プロセスは実ガス使用時においても理論上の化学量論比に近い変換効率でCO₂を固定化でき、実ガスを対象としたCR技術としての有効性が確認された。
- (3) 本プロセスは低炭素電源（0.223kg-CO₂/kWh以下）の使用を前提とすることで、CO₂を固体資源として回収するカーボンネガティブなP2X技術となりうる。
- (4) 経済性の試算から、現状の電解性能では製造原価が生成物の市場価値を上回る結果となったが、晶析による高付加価値化を図ることで経済的に成立する可能性がある。
- (5) アルカリ水溶液はCO₂を選択的に吸収することから、本プロセスは微粉炭火力発電に限らず、多様な産業排ガスに対して広く適用可能であると判断される。

謝 辞

排ガス採取について多大なる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) Nagireddi, S.; et al. Carbon Dioxide Capture, Utilization, and Sequestration: Current Status, Challenges, and Future Prospects for Global Decarbonization. *ACS Eng. Au* 2024, 4 (1), 22-48.
- (2) Sun, S.; et al. Recent advances in integrated CO₂ capture and utilization: a review. *Sustainable Energy Fuels* 2021, 5, 4546-4559.
- (3) 経済産業省：カーボンリサイクルロードマップ，令和5年6月23日，https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/carbon_recycle_rm/pdf/20230623_01.pdf，(参照 2026-04-18)
- (4) 難波一夫，本倉 健，眞中雄一ら：微粉炭火力排ガスを利用したギ酸製造プロセスの開発，火力原子力発電 76 (11), 867-876 (2025)
- (5) Motokura, K.; et al.: Conversion of CO₂ in Exhaust Gas to Formic Acid and Formamides with Wasted Silicon Recovered from End-of-Life Solar Panels, *ACS Sustainable Resour. Mgmt.*, 2025, <https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.4c00056>
- (6) Amano, F.; et al.: Highly selective formate formation via bicarbonate conversions, *EES Catal.*, 2024, 2 (5), 1277-1284.
- (7) Siegel, R. E.; et al.: Reactive Capture of CO₂: Opportunities and Challenges, *ACS Catal.*, 2023, 13 (1), 766-784, <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c0501>
- (8) Ono, S.; et al.: Hydrogen Storage and Release via Carbon Dioxide Hydrogenation to Formate Salts under High-Pressure Conditions with Ir Complex and Subsequent Formic Acid Dehydrogenation, *ChemistryOpen*, 2025, 14 (4), e202400216.
- (9) 今村栄一ら：日本における発電技術のライフサイクルCO₂排出量総合評価，電力中央研究所研究報告 Y06.2016.
- (10) 財務省：品目別国別表(輸入)2022年12月累計確報，貿易統計，2022, <https://www.customs.go.jp/toukei/info/>，(参照 2024-05-22)
- (11) 東京電力エナジーパートナー株式会社：「高圧電力（契約電力500kW以上）料金プラン」, https://www.tepco.co.jp/ep/corporate/plan_h/plan10.html，(参照 2026-04-18)
- (12) 松岡正邦著，化学工学会監修：「結晶化学」，培風館 2002
- (13) 山地憲治（監修）：二酸化炭素回収・貯留（CCS）技術の最新動向，シーエムシー出版（2022），ISBN 978-4-7813-1668-0.