

注目される「ギ酸」

◆ギ酸からの連続水素製造とエネルギー利用

2023年10月、国立研究開発法人 産業技術総合研究所（産総研）は、筑波大学大学院と共同で、ギ酸から水素を安定的に発生する触媒と、その水素を用いた発電システムを開発した。この触媒は、ポリエチレンイミンをイリジウム錯体触媒と未配位のピピリジンで架橋されており、高活性で且つ触媒成分の溶出が少なく安定性が高い。本技術では、ギ酸を連続的に触媒層へフィードすることにより、連続的に水素を製造できる。さらに、得られた水素を連続的に燃料電池に供給することにより発電試験を行い、5時間以上出力が低下せず、安定して電力が得られることを実証した。

ギ酸は、家畜用飼料の防腐剤や銅のエッチング剤など、工業的に広く使用されている化合物である。また、ギ酸は、ある種の触媒により水素と二酸化炭素に分解するため、水素供給源となり得ることから、近年、水素の輸送媒体の一つとして、さらには二酸化炭素の輸送媒体として期待されており、ギ酸の製造方法の開発も活発かしてきた。

◆酵素による二酸化炭素からのギ酸製造

23年11月、三井化学は九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所との共同研究の成果として、阿蘇くじゅう国立公園内の温泉から新たに単離した細菌の細胞膜から、高活性で安定性高い水素酵素とギ酸脱水素酵素を発見したと発表した。さらに両酵素の精製と特性解析に成功し、また、その酵素を用いて常温・常圧条件下で水素による高効率なギ酸生成系における二酸化炭素に対する還元反応開発に成功したと発表した。これらの酵素は細胞壁に偏在しており、酵素触媒として、カーボン担体と高分子ポリマーでその細胞膜を固定化した。固定化した細胞膜を用いることで、これまで開発された人工細胞膜触媒系と比べ、常温・常圧条件下では216倍以上の高活性でギ酸のみ生成することに成功した。

◆ギ酸製造スタートアップ企業への投資も

23年10月、INPEXは、グリーンなギ酸を製造する技術を開発する米国のスタートアップ企業であるOCOchemに対し出資したと発表した。INPEXは、将来のCCUS事業および水素事業の展開に向けて、OCOchemの技術開発や事業開発をサポートする。OCOchemは、ワシントン州リッチランドに本拠を置き、独自の技術により、リサイクルされた二酸化炭素、水、及びクリーンな電気を用いて、ギ酸およびギ酸塩に電気化学的に変換する新たな製造方法を商業化している。OCOchemは、INPEXなどから新たに調達した資金を用いて、モジュール式炭素変換技術を産業規模に拡大し、商業実証事業用のパイロットプラントを建設する。

◆バイオマスからもギ酸製造

23年12月、日東電工とエア・ウォーターは、家畜ふん尿バイオマス由来の二酸化炭素からギ酸を製造する取り組みを開始したと発表した。日東電工は、高活性触媒による高効率製法と、触媒とギ酸の分離を容易にした精製法に関し、ギ酸製造技術実証とスケールアップに取り組む。一方、エア・ウォーターは、水素製造時に発生する二酸化炭素を回収し、ギ酸製造プラントへ原料として導管供給する。両社は協業で地元自治体と相互に連携・協力、まず家畜飼料である牧草サイレージ生産時の劣化を防ぐための添加剤の事業化に向けた検討を行う予定だ。

◆国内大学でもギ酸製法開発が活発化

23年3月、神戸大学と立教大学の共同研究チームは、希少金属を使用せずに二酸化炭素からギ酸を製造する方法を開発したと発表した。反応条件は室温、一気圧という穏和な条件であり、外部からのエネルギーとして電気エネルギーを注入する必要はなく、太陽光のみで反応が進行する光化学反応だ。

また、23年5月、東京工業大と関西学院大学の共同研究チームは、スズを中心金属とする金属-有機構造体に注目して、二酸化炭素変換の固体光触媒として応用したところ、可視光照射によりこの触媒が構造変化を起こしながら、99%以上の選択率で二酸化炭素をギ酸へと変換することを見出したと発表した。可視光の利用効率である、みかけの量子収率も高い。

ギ酸は二酸化炭素の有効利用や水素発生源、さらにこれらの輸送媒体として他の物質より比較的安全で、今後の研究や事業化動向が注目される。【下田晃義】