

水熱条件下での炭酸ガスの還元反応（Ⅲ）

1. 目的

産業革命以降、人類は石炭・石油等の化石燃料を大量消費することによって快適な生活を営んできた。その結果、大気中の二酸化炭素濃度の増加に伴う地球温暖化が大きな社会問題となり、環境保全の観点から、大気中の二酸化炭素の削減と化学原料としての再利用が望まれている。

著者^{1), 2)}は、水熱条件下における二酸化炭素ガスの還元反応について検討を行い、二酸化炭素ガスが蟻酸やメタン等の炭化水素ガスに還元されることを明らかにした。更に、二酸化炭素ガスを NaOH 水溶液に溶解させた NaHCO₃ を原料に用いると、70%以上の転換率で蟻酸が得られた。

効率よく二酸化炭素ガスから蟻酸を合成するためには、低温・短時間反応が必要となる。本研究では、水熱条件下における NaHCO₃ の還元反応に影響を及ぼす触媒添加効果について検討を行った。

2. 実験

実験には市販の Ni 触媒(日揮化学株式会社 担持量：52wt%)を用い、実験手順及び分析方法は以前の報告²⁾と同様に行った。

3. 結果

3. 1 反応温度の影響

触媒無添加で 5 分間反応を行った結果、250℃、300℃処理における HCOO⁻収率はそれぞれ 5%、30%であった。100mg の Ni 触媒を添加し、反応温度を変化させた場合の組成変化を図 1 に示す。HCOO⁻収率は 150℃で約 45%を示し、200℃では約 80%となった。高温反応における HCO₃⁻量はほぼ一定であったが、HCOO⁻収率は CH₄ 収率の増加に伴って減少した。

3. 2 反応時間の影響

Ni 触媒 (100mg) を用いて 200℃及び 250℃で水熱還元反応を行った。10 分以上の反応時間における HCO₃⁻量は反応温度に関らずほぼ一定であったが、CH₄ 生成量は反応時間とともに増加し、それに伴って HCOO⁻収率は低下した。

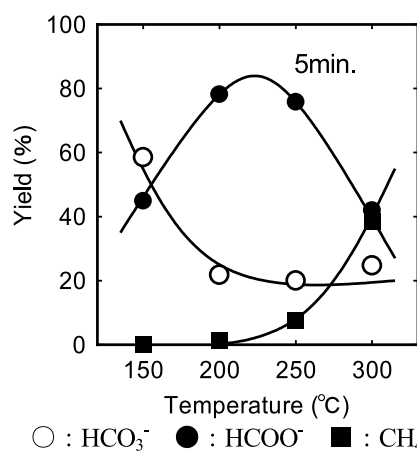
3. 3 触媒添加量の影響

図 2 に Ni 触媒添加量を変化させ、250℃、5 分間反応を行った場合の組成変化を示す。Ni 触媒の添加により、HCO₃⁻は急激に HCOO⁻へと還元された。また、25mg 以上の触媒添加では、CH₄ 量の増加に伴って HCOO⁻収率は徐々に低下した。一方、200℃反応では、10mg の触媒添加量における HCOO⁻収率は約

30%であった。触媒添加量の増加に伴って HCOO⁻収率は増加したが、約 80%の HCOO⁻収率を得るためには 100mg 以上の触媒が必要であった。

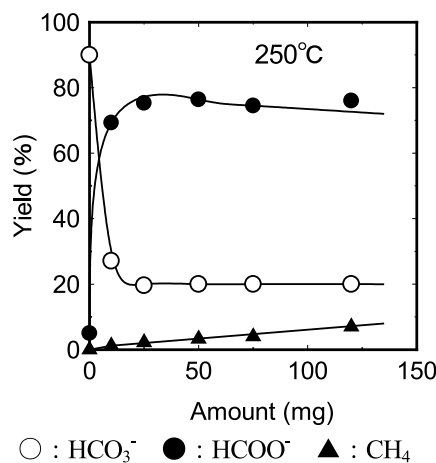
4. まとめ

市販の Ni 触媒は水熱条件下における水素化還元触媒として作用し、200℃、5 分の低温・短時間反応で約 80%の蟻酸収率を示した。また、高温・長時間及び触媒添加量の増加に伴って CH₄ 収率が増加することから、HCOO⁻は Ni 触媒表面上で CH₄ に還元されたと考えられる。



○ : HCO₃⁻ ● : HCOO⁻ ■ : CH₄

図 1 反応温度による生成物の変化



○ : HCO₃⁻ ● : HCOO⁻ ▲ : CH₄

図 2 触媒添加量による生成物の変化

参考文献

- 1) 郡 寿也, 平成 16 年度徳島県立工業技術センター業務報告, p.40.
- 2) 郡 寿也, 平成 17 年度徳島県立工業技術センター業務報告, p.44.