

水熱条件下での炭酸ガスの還元反応 (IV)

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⁾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、二酸化炭素ガスがギ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、原料として二酸化炭素ガスをNaOH水溶液に溶解させたNaHCO₃と市販のNi触媒を用いることにより、200℃、5分の低温・短時間反応において約80%のギ酸収率を得た²⁾。

水熱条件下での反応は、海洋底における熱水噴出孔と類似した温度・圧力領域である。この熱水噴出孔付近では独自の生態系が発達しており、生命起源の可能性が指摘されている。また、ガス相中でCO₂からメタノール合成を行う場合、Cu/ZnO系触媒が高い性能を示し、CuおよびZnO上でギ酸塩が生成することが知られている³⁾。

本年度は、熱水孔噴出物(金属硫化物)、海洋底構成鉱物(玄武岩)や各種酸化物による触媒作用、更に触媒保持担体の可能性について検討した。

2. 実験

玄武岩系の天然鉱物及び市販の酸化物、硫化物を用い、水熱条件下での水素還元反応を行った。実験手順及び分析方法は以前の報告^{1),2)}と同様に行った。

3. 結果

3.1 金属硫化物の影響

Ni/SiO₂触媒と市販の金属硫化物を用い、5分間の水熱還元反応を行った。各温度でのHCOO⁻転換率を図1に示す。Ni触媒のみを使用した場合²⁾、反応温度が高くなるとHCOO⁻転換率は増加したが、250℃以上では更にCH₄への還元反応が進行することによってHCOO⁻収率が減少した。ZnSを添加した場合、還元特性はNi触媒のみを使用した場合と類似していたが、300℃におけるCH₄への還元反応は遅く、約60%のHCOO⁻が残存した。一方、FeS、NiS、CuS系では、温度の増加と共にHCOO⁻収率は増加したが、ZnSに比較してその収率は低かった。反応処理後には、原料の金属硫化物は水素ガスによってNi₃S₂やCu₂S等に還元されるとともに、溶液のpHは弱アルカリ性から中性となった。その結果、触媒表面上での還元反応が

進行せず、HCOO⁻転換率が低下したと考えられる。

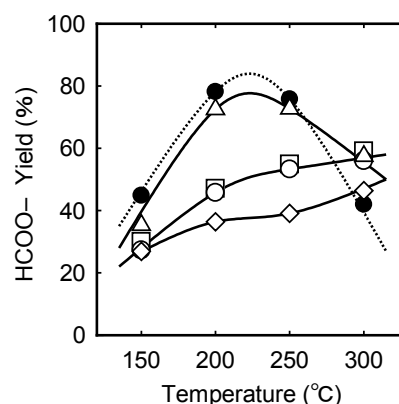


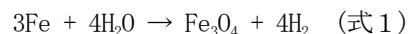
図1 金属硫化物を添加したギ酸収率

● : Ni △ : Ni+ZnS □ : Ni+FeS
○ : Ni+NiS ◇ : Ni+CuS

3.2 酸化物及び天然鉱物の影響

NaHCO₃を原料とする水熱還元反応は弱アルカリ性溶液中で進行するため、本研究で使用したNi/SiO₂触媒は反応終了時に保持担体が完全に溶解した。反応条件下での触媒保持担体の安定性及び触媒特性を評価するために、Ni/SiO₂触媒と共に各種酸化物(NiO, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiO₂, ZnO, Ca₃(PO₄)₂, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)や玄武岩系天然鉱物(普通輝石, 透輝石, 頑火輝石)を添加して水熱還元反応を行った。

各処理温度において、添加酸化物や玄武岩系天然鉱物の種類によるHCOO⁻及びCH₄収率に対する顕著な変化は確認されなかった。Fe系酸化物及びNiOは、水素ガスによって部分的に金属まで還元された。更に、金属Feは高温で水と反応してFe₃O₄に変化することが確認された(式1)。一方、他の酸化物や玄武岩系天然鉱物を使用した場合、結晶相は処理前後において変化しなかった。また、これらの酸化物は完全に溶解することなく、触媒保持担体としての使用が可能であると考えられる。



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.
- 3) 日本化学会編, 高次機能触媒の設計, p. 189, 学芸出版センター.