

水熱条件下での炭酸ガスの還元反応 (V)

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削減と化学原料としての再利用が望まれている。

著者は、水熱条件下で NaHCO_3 水溶液の水素還元反応によってギ酸 Na とメタンが得られ、ある種の金属が触媒活性を示すことを明らかにした。

本年度は、 NaHCO_3 水溶液の水熱還元反応に対する水素圧や反応時間の影響を検討し、反応機構や反応速度について考察した。

2. 実験

実験手順及び分析方法は以前の報告と同様に行ったが、本研究では金属系触媒を添加しなかった。

3. 結果と考察

3.1 水素圧の効果

水素圧を変化させて 6 時間処理を行った結果、 NaHCO_3 は HCOONa に還元されたが CH_4 は得られず、式 1 の還元反応が進行した。



水熱条件下では、固体（反応容器）表面上に分子吸着もしくは解離吸着した水素によって還元反応が進行すると考えられる。もし、 $K \ll 1$ ならば、分子吸着、解離吸着の平衡吸着率は式 2 及び式 3 で表される。

$$(\theta_A)_e = KP_A \quad (\text{式 2})$$

$$(\theta_A)_e = (KP_A)^{1/2} \quad (\text{式 3})$$

$(\theta_A)_e$: 平衡吸着率 K : 平衡定数 P_A : 水素の圧力

図 1 に水素圧及び水素圧の 1/2 乗に対する各温度でのギ酸イオン収率を示す。ギ酸イオン収率は水素圧の 1/2 乗に比例し、水素分子の解離吸着によって還元反応が進行した。

3.2 反応速度の計算

5MPa の水素圧下で、処理温度・時間を変化させて NaHCO_3 水溶液の還元反応を行い、ギ酸イオン収率から反応速度と見かけの活性化エネルギーを計算した。

式 1 の反応速度を決定するためには、この反応が素反応であることを証明しなければならないが、一般的

には反応速度は式 4 で表される場合が多い。

$$d[\text{HCOONa}]/dt = [\text{NaHCO}_3]^n [\text{H}_2]^m \quad (\text{式 4})$$

経験的には、 n, m は 0 を含む整数もしくは半整数となることが知られており、水素圧の効果（図 1）から $m=1/2$ とした。

式 4 の n を変化させて速度式を計算した結果、 $n=1$ の場合に良い直線関係が得られた（図 2）。しかし、反応温度が高くなると短時間で直線から外れ、逆反応（ HCOONa の分解反応）も進行していると考えられた。

各反応温度における反応速度の傾きから速度定数を決定し、アレニウスプロット（図 3）を作図した。アレニウスプロットの傾きから、水熱条件下での NaHCO_3 の水素還元反応による HCOONa 生成への見かけの活性化エネルギーは、約 73KJ/mol と見積もられた。

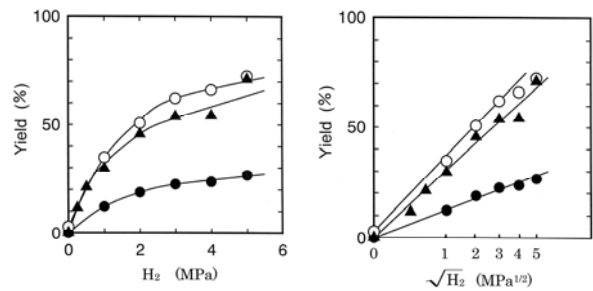


図 1 ギ酸収率に及ぼす水素圧の効果

● : 200°C ▲ : 250°C ○ : 300°C

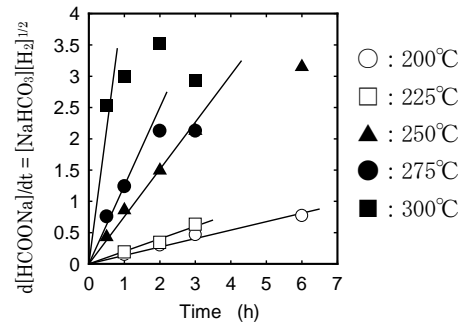


図 2 反応速度

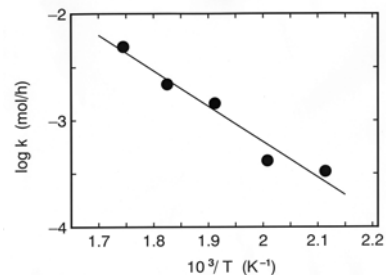


図 3 アレニウスプロット