

水熱条件下での炭酸水素ナトリウムの水素還元反応

Study on Hydrogen Reduction of NaHCO_3 under Hydrothermal Conditions

郡 寿也*

Toshinari Kori

抄 録

小型オートクレーブを用いて、水熱条件下での炭酸水素ナトリウムの水素還元反応を行った結果、炭酸水素イオンはギ酸イオンに還元された。低温での還元反応は遅く、 150°C では6時間反応においてもギ酸転換率は僅か10%程度であった。250°C処理における還元率は反応時間とともに増加し、6時間で約70%を示した。また、300°Cでの還元反応は短時間で急激に進行したが、長時間反応における還元率は一定の値(約75%)となった。水熱条件下において、炭酸水素ナトリウムの水素還元によるギ酸ナトリウムの生成反応と、ギ酸ナトリウムの分解による炭酸水素ナトリウムの生成反応は可逆反応であった。また、本研究では、ギ酸イオンの最終還元生成物であるメタンは確認されなかった。

1 はじめに

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快適な生活を営んできた結果、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問題となってきた。近年、環境保全の観点から、二酸化炭素ガスの排出量削減と、既に大気中に存在するガスを化学原料として再利用することが望まれている。

ガス相や有機溶媒相における二酸化炭素の還元反応に関する研究は多数行われているが、水を反応場とする研究は少ない。HoritaとBerndt¹⁾は、地質学的なメタン生成機構を解明するために、水素ガスの豊富な水溶液を用いて炭酸水素ナトリウムの還元反応を行った。Ni-Fe合金がメタン化触媒として作用し、メタンへの反応中間体としてギ酸生成の可能性を示唆した。また、KudoとKomatsu^{2), 3)}はラネー合金系触媒を利用した炭酸水素ナトリウム水溶液の還元実験を行った。その結果、250°Cで約20mol%がギ酸に還元されたが、高温での還元率は低下した。一方、メタン生成量は処理温度とともに増加し、380°Cで最大(26mol%)の収率を示した。

大気中の二酸化炭素が水に溶解すると、その溶液は弱酸性となる。一方、アルカリ水溶液(NaOH)は、水よりも多量の二酸化炭素ガスを炭酸イオンとして溶解することが可能である。さらに、この溶液

に二酸化炭素が溶解すると、炭酸イオンは炭酸水素イオンとなり、弱アルカリ性を示す。

本研究では、大気中の二酸化炭素の削減を目的として、水酸化ナトリウム水溶液に溶解した二酸化炭素ガス(NaHCO_3)を水熱条件下で水素還元し、その反応性について検討を行った。

2 実験方法

実験には、ハステロイC合金(表1)で内張りされた内容積45cm³の小型オートクレーブと誘導加熱式電気炉を用いた。(図1)

表1 ハステロイC合金の化学組成

組成	Ni	Cr	Mo	Fe	W	Mn	Si
(mass%)	59	15.5	16	5	3.3	0.8	0.4

5.5mmolの炭酸水素ナトリウムと31.5cm³の蒸留水を反応容器に入れて密閉した。容器内のガスは窒素ガスで置換した後、27.5mmolの水素ガスを圧入した。小型オートクレーブを30°C/minの速度で所定の温度まで昇温し、その温度を一定時間保持した。誘導加熱式電気炉の首振り運動(0.5回/s)によって容器内のハステロイC製ボール(直径:10mm)を移動させ、内容物の攪拌を行った。反応後、小型オートクレーブを室温まで冷却した後、容器内のガスは水上置換法で捕集し、溶液は全量を回収した。

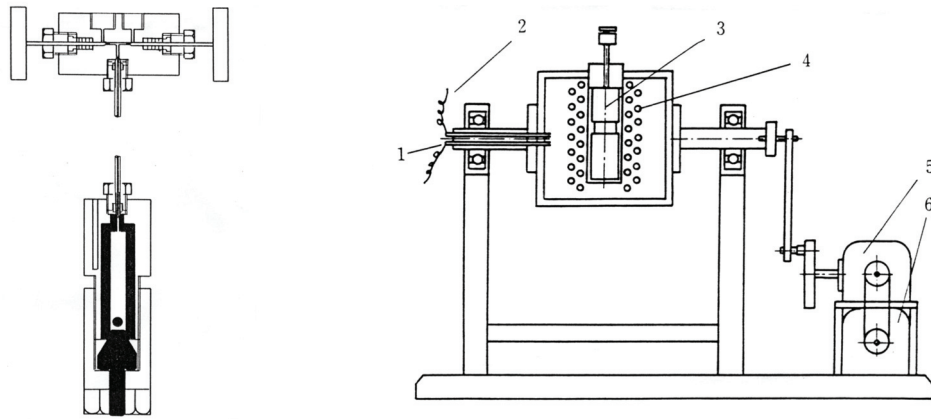


図1 小型オートクレーブと誘導加熱式電気炉

1 : 冷却水 2 : 導線 3 : 小型オートクレーブ 4 : 銅コイル 5 : 変速ギア 6 : モーター

液相中の炭酸水素イオン (HCO_3^-) およびギ酸イオン (HCOO^-) は、高速液体クロマトグラフ (カラム : Shodex C-811) を用い、高感度可視光検出器 (445nm) で定性・定量分析した。ガス相は、活性炭カラム (Shincarbon-T, 3mm ϕ x6m) を装着したガスクロマトグラフを用い、熱伝導度検出器 (TCD) で分析した。

3 実験結果

3・1 炭酸水素ナトリウムの水素還元

150°Cから300°Cの温度で6時間の水熱還元反応を行った。反応温度に関らず、ガス相にはメタン、一酸化炭素は確認されなかった。Horita¹⁾及び Kudo³⁾の実験において、触媒無添加の場合は本研究と同様に、メタンは生成しなかった。

溶液中の炭酸イオンとギ酸イオン量の変化を図2に示す。

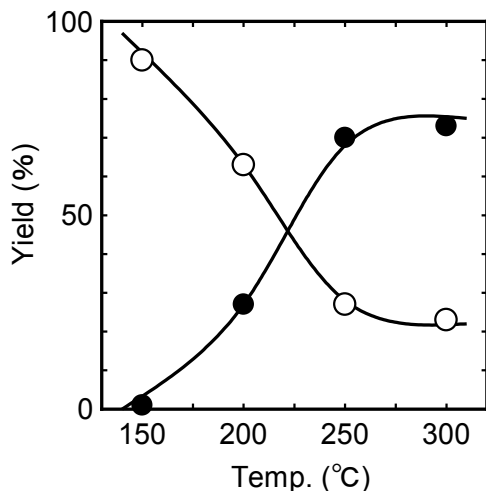


図2 HCO_3^- の水素還元にあつた温度の効果
○ : HCO_3^- ● : HCOO^-

150°C処理におけるギ酸イオン生成量は微量であつた。反応温度が高くなるにしたがってギ酸イオン生成量は増加し、250°Cでのギ酸イオン収率は約75%となつた。300°C処理におけるギ酸イオン生成量は250°Cの場合とほぼ同じ値であつた。一方、炭酸水素イオン量はギ酸イオン生成量と全く反対の挙動を示し、処理温度の増加にしたがってその値は低下し、250°C以上では約25%となつた。

各反応温度において、還元反応後の液相中に存在する炭酸水素イオンとギ酸イオンの総量は出発原料として用いた炭酸水素ナトリウム量と等しいことから、式1で示される還元反応が進行していると考えられる。



触媒として遷移金属錯体を用いる有機溶媒相での二酸化炭素ガスの還元反応機構として、金属-水素結合に二酸化炭素が挿入した金属ギ酸塩の生成が提案されている⁴⁾。また、工藤等⁵⁾は、水酸化カリウム水溶液中で二酸化炭素ガスの還元実験を行った結果、触媒表面上で炭酸水素イオンと水素が反応した錯合体を経てギ酸カリウムが生成するとした。本研究では、水熱条件下での炭酸水素ナトリウムの水素還元反応機構に関する検討を行わなかったが、反応容器表面上で還元反応が進行する可能性が考えられる。

3・2 反応時間の影響

水熱条件下での炭酸水素ナトリウムの水素還元反応挙動を明らかにするために、反応温度・時間を変化させて実験を行った。

ギ酸イオン生成量と炭酸水素イオン残量を図3に示す。

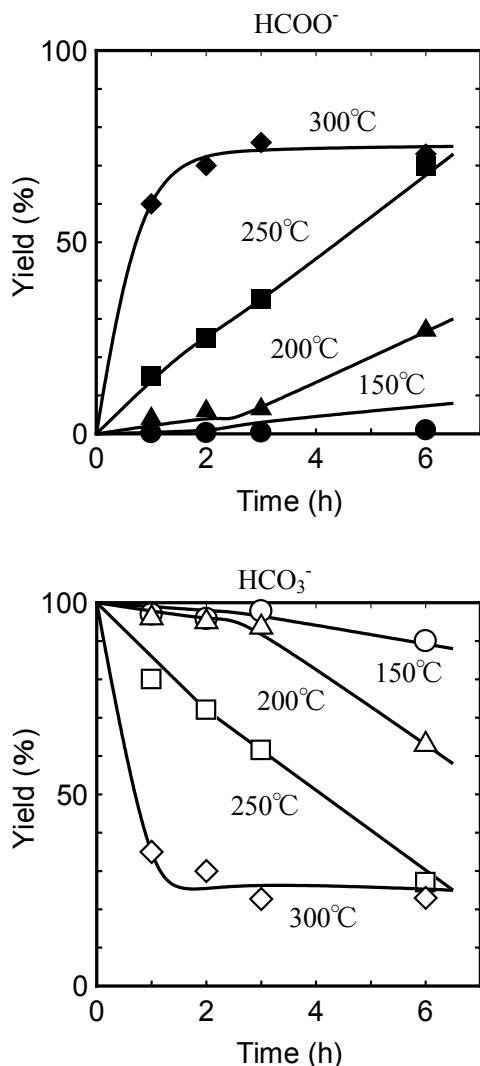


図3 HCOO⁻生成量とHCO₃⁻残量

低温反応 (150°C) におけるギ酸イオンへの還元速度は遅く、6時間の長時間反応においても僅か10%程度の還元率であり、90%程度の炭酸水素イオンが残存していた。200°C処理の場合、3時間までの還元率は150°C処理と大差なかったが、6時間では約25%の還元率を示した。250°C処理では、反応時間に比例して還元率が増加した。300°Cでのギ酸イオンへの還元率は急激に増加し、1時間で60%となったが2時間以上の長時間反応ではほぼ一定の値(75%)を示した。

一方、液相中に残存する炭酸水素イオンは、低温では長時間まで安定的に存在していたが、処理温度が高くなると短時間でギ酸イオンに還元された。また、残存する炭酸水素イオン量は、出発原料から還

元生成物であるギ酸イオン量を差し引いたものと一致し、ガス相にメタンや一酸化炭素は確認されなかった。

3・3 ギ酸ナトリウムの反応性

炭酸水素イオンからギ酸イオンへの還元率が高温・長時間反応において一定の値を示すことから、水熱条件化でのギ酸ナトリウムの反応性について検討を行った。

300°C, 3時間の水熱条件で、水素ガスの有無によるギ酸ナトリウム (5.5mmol) の反応性を比較した。

ガス相には水素以外の生成物は存在せず、ギ酸イオンと炭酸水素イオンが液相に確認された。表2に反応後の各組成を示す。

表2 反応後の組成 (単位: mmol)

H ₂ 添加量	HCOO ⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ 発生量
無し	2.46(44.7%)	3.06(55.6%)	3.22(58.7%)
27.5	4.35(79.1%)	1.00(18.2%)	—

水素ガスを添加しない場合、反応後には水素ガスが存在し、水素発生量と炭酸水素イオン量はほぼ同じであった。また、反応後のギ酸イオンと炭酸水素イオンの含量が原料として用いたギ酸ナトリウムと等しいことから、水熱条件下でのギ酸ナトリウムは炭酸水素ナトリウムと水素に分解すると考えられる (式2)。



一方、水素ガス添加の場合、水素無添加に比較してギ酸ナトリウムの分解率 (炭酸水素イオンの生成率) は小さく、約20%であった。この値は、図3に示した300度、3時間処理での炭酸水素ナトリウムの水熱還元反応によるギ酸イオンの生成量とほぼ等しく、式1と式2は平衡反応であると考えられる。

4 まとめ

水熱条件下で炭酸水素ナトリウムの水素還元反応を行った結果、炭酸水素ナトリウムはギ酸ナトリウムに還元されたが、メタンまでは還元されなかった。

低温処理における還元反応は遅かったが、高温 (300°C) では1時間程度で還元反応は終了した。

高温・長時間反応では、ギ酸ナトリウムへの還元

反応とギ酸イオンの分解による炭酸水素イオンの生成反応は平衡反応であった。

参考文献

- 1) J. Horita, M. E. Berndt, *Science*, **285**, 1055-1057(1999)
- 2) K. Kudo, K. Komatsu, *J. Mol. Catal. A:Chamical*,

145, 159-167(1999)

- 3) K. Kudo, K. Komatsu, *J. Mol. Catal. A:Chamical*, **145**, 257-264(1999)

- 4) P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, **95**, 259(1995)

- 5) 工藤清, 杉田信之, 竹崎嘉真, 日本化学会誌, **1977**, 302