

水熱条件下における炭酸水素ナトリウムの水素還元反応の速度論的研究

Kinetic Studies on Hydrogen Reduction of NaHCO_3 under Hydrothermal Conditions

郡 寿也*

Toshinari Kori

抄 録

水熱条件下で炭酸水素ナトリウムの水素還元反応を行い、反応機構の考察と見掛けの活性化エネルギーを計算した。反応系内に水が存在しない状態では炭酸水素ナトリウムはギ酸ナトリウムに変化せず、水溶液中で炭酸水素イオンからギ酸イオンへの還元反応が進行した。また、ギ酸イオン生成量は添加水素量の 1/2 乗に比例し、反応容器表面に解離吸着した水素分子によって炭酸水素イオンが還元された。還元反応の初期段階における反応速度式を $d[\text{HCOONa}]/dt = [\text{NaHCO}_3][\text{H}_2]^{1/2}$ と仮定すると、見掛けの活性化エネルギーは約 73kJ/mol と見積もられた。

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中において、各種触媒を利用した二酸化炭素の還元反応に関する多くの研究が行われており¹⁾⁻⁶⁾、反応機構等についての詳細な考察がなされている。しかし、水を反応場とする研究は少なく⁷⁾⁻¹²⁾、還元生成物としてギ酸イオンやメタンが報告されている。著者はハステロイ C 合金製の小型オートクレーブを用い、金属触媒を添加することなく、水熱条件下で炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)の水素還元反応を行った¹³⁾。その結果、 NaHCO_3 はギ酸ナトリウム(HCOONa)に還元されたが、メタンまでの還元反応は進行しなかった。また、高温処理におけるギ酸イオンへの還元率は長時間反応においても変化せず、還元反応とギ酸イオンの分解に伴う炭酸水素イオンの生成反応が平衡状態となった。

本研究では、水熱条件下における NaHCO_3 から HCOONa への還元反応に対する反応機構及び速度論的考察を行った。

2 実験方法

実験には、ハステロイ C 合金で内張りされた内容積 45cm^3 の小型オートクレーブと誘導加熱式電気炉を用いた¹³⁾。

反応容器に 5.5mmol の NaHCO_3 と 31.5cm^3 の蒸留水を入れて密閉した。容器内のガスは窒素ガスで置換した後、所定量の水素ガスを圧入した。小型オートクレーブを $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 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。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。

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・定量分析を行った。ガス相は、活性炭カラム(Shincarbon-T, $3\text{mm}\phi \times 6\text{m}$)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 結果と考察

3. 1 水充填率の影響

NaHCO_3 から HCOONa への還元反応に対する水充填率の影響を調べるため、各充填率で 300°C 、3 時間の処理を行った。添加水素量は、 $\text{H}_2/\text{NaHCO}_3=5/1$ となるように充填圧力を調整した。

図 1 に液相中の HCO_3^- 、 HCOO^- 及びガス相中の二酸化炭素量を示す。本実験では、処理後の溶液は弱アルカリ性を示し、水充填率に関わらずガス相にメ

*材料技術課

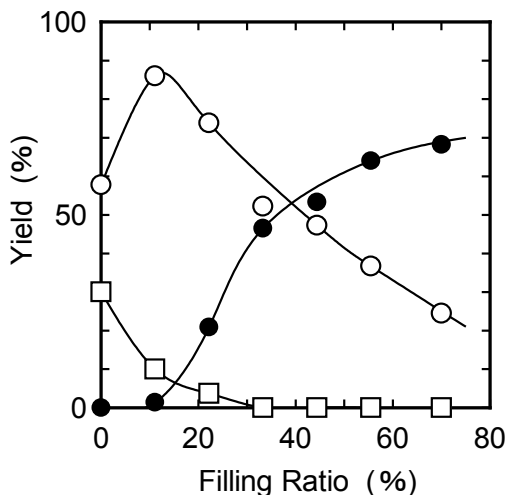
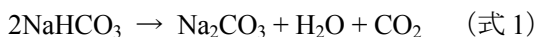


図1 NaHCO₃の還元反応に対する水充填率の効果

□ : CO₂ ○ : HCO₃⁻ ● : HCOO⁻

タン及び一酸化炭素は検出されなかった。

充填率0%ではNaHCO₃の熱分解反応が生じた。



この反応で生成する水の量は僅かであり、熱分解によって発生した二酸化炭素の大部分はガスとして存在した。本実験で用いた高速液体クロマトグラフではCO₃²⁻とHCO₃⁻を分離することは出来なかったが、液相中にHCOO⁻は確認されなかった。

充填率11%の場合、溶液中に1.4%のHCOO⁻が生成し、ガス相に10%の二酸化炭素が存在していた。33%以上の水充填率では、ガス相にCO₂は存在しなかった。水の充填率が増加すると溶液中のHCO₃⁻の減少に伴って、HCOO⁻生成量が急激に増加した。

Inoue等⁴⁾は有機溶媒相中で遷移金属錯体を触媒として用いる二酸化炭素の還元反応を行い、少量の水の添加はギ酸生成量に効果的であると報告している。また、Jessop等¹⁴⁾は二酸化炭素の超臨界状態中で遷移金属錯体を用いた還元反応を行った結果、少量の水添加はギ酸生成量を増加させるが、逆に大量の添加は生成量を低下させた。彼らはその理由として、水には溶解するが超臨界状態の二酸化炭素に溶解しない炭酸塩が生成するためであると説明している。

水熱条件下におけるNaHCO₃からHCOONaへの還元反応は、水がほとんど存在しない場合には二酸化炭素ガスはギ酸に還元されないことから、有機溶媒相中で遷移金属錯体に二酸化炭素が挿入後、ギ酸が生成する反応機構とは異なっている。また、水充

填率の増加に伴ってHCOO⁻生成量が増えるため、溶液中のHCO₃⁻がHCOO⁻に還元されたと考えられる。

3. 2 水素圧の影響

水熱条件下でのHCO₃⁻からHCOO⁻の還元反応は、反応容器表面上で活性化(吸着)された水素分子によって進行すると考えられる。

還元反応に対する水素圧の効果を検討するために、各温度で6時間処理(NaHCO₃:5.5mmol, 水充填率:70%)を行った。図2に各水素圧・温度によるHCOO⁻生成量を示す。なお、1MPaの水素圧は5.5mmolの水素量に相当する。

200℃では、水素量とともにHCOO⁻生成量は徐々に増加した。250℃及び300℃処理では、水素量が少ない場合にはHCOO⁻生成量は水素量に比例したが、高圧処理における生成量の増加は低下した。

固体表面での分子の吸着は、吸着分子と固体表面間の分子間力による物理吸着と、吸着分子と固体表面に化学結合を形成する化学吸着に分類される。化学吸着の代表的な例としてラングミュアーモデルが知られている。吸着反応としては分子吸着と解離吸着が存在し、分子間の結合力よりも固体表面との吸着力が強い場合は、分子は分解して解離吸着する。分子吸着が起こる場合、吸着反応式は式2で表され、吸着速度(v_a)及び脱着速度(v_d)は式3、式4となり、平衡吸着率(θ_A)は式5と計算される。ここで、Aは固体表面、sは吸着種、P_Aは気体の圧力、K=k_A/k'_Aは平衡定数である。

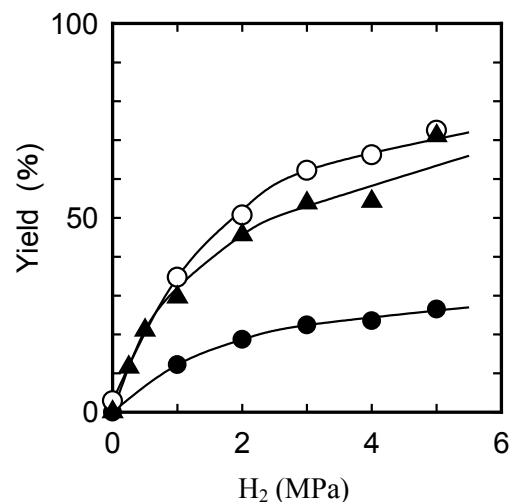
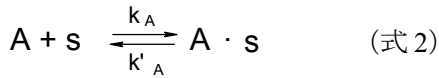


図2 水素量によるギ酸生成量の変化

● : 200℃ ▲ : 250℃ ○ : 300℃

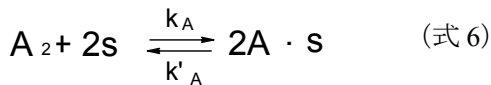


$$v_a = k_A(1 - \theta_A)P_A \quad (\text{式 3})$$

$$v_d = k'_A \theta_A \quad (\text{式 4})$$

$$\theta_A = \frac{KP_A}{1 + KP_A} \quad (\text{式 5})$$

一方、解離吸着では、吸着反応式は式 6 で表され、吸着速度、脱着速度及び平衡吸着率はそれぞれ式 7、式 8、式 9 となる。



$$v_a = k_A(1 - \theta_A)^2 P_A \quad (\text{式 7})$$

$$v_d = k'_A \theta_A^2 \quad (\text{式 8})$$

$$\theta_A = \frac{\sqrt{KP_A}}{1 + \sqrt{KP_A}} \quad (\text{式 9})$$

もし、 $K \ll 1$ ならば、分子吸着及び解離吸着における平衡吸着率はそれぞれ式 10、式 11 と表すことが可能である。

$$\theta_A = KP_A \quad (\text{式 10})$$

$$\theta_A = \sqrt{KP_A} \quad (\text{式 11})$$

図 2 の HCOO⁻ 生成量に対して水素圧の 1/2 乗で作

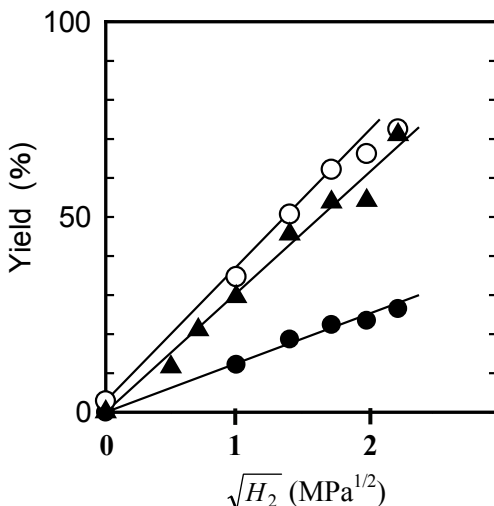


図 3 水素量によるギ酸生成量の変化
● : 200°C ▲ : 250°C ○ : 300°C

図した結果、各温度とも良い直線性が得られた (図 3)。ただし、HCOO⁻ 生成量が 70% を超える実験条件では、還元生成物である HCOONa の分解反応が進行するため、直線から外れた¹³⁾。この結果から、反応容器表面に解離吸着した水素ガスによって HCO₃⁻ から HCOO⁻ への還元反応が進行していると考えられる。

3. 3 反応速度論

水熱条件下での還元反応に対する反応速度及び活性化エネルギーについて検討を行った。反応温度・時間を変化させた場合の HCOO⁻ 生成量を図 4 に示す。ただし、十分な還元反応を行うため、 $H_2/NaHCO_3=5/1$ 、水充填率=70%とした。

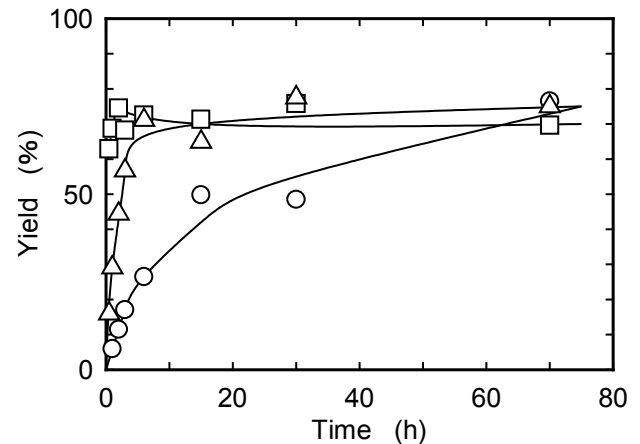


図 4 ギ酸生成量に対する温度、時間の効果
○ : 200°C △ : 250°C □ : 300°C

200°C 処理では、HCOO⁻ 生成量は反応時間とともに増加し、6 時間で約 30%、70 時間で約 75% であった。250°C の場合、6 時間で約 70% の生成量を示したが、それ以上の長時間反応においてもその値は変化しなかった。300°C 反応では 1 時間で HCOO⁻ 生成量は平衡に達した。反応温度が高くなるに従って HCOO⁻ 生成量は短時間で平衡となったが、生成量自体は低下した。これは、処理温度が高いほど、HCOO⁻ の分解速度が速くなるためであると考えられる。

水熱条件下における NaHCO₃ から HCOONa への還元反応が素反応であれば、その速度式を反応式の動的質量作用の法則から導くことが可能であるが、本研究における還元反応が素反応であるか否かは不明である。しかし、一般的には反応速度式は式 12 で表される場合が多い。

$$d[\text{HCOONa}]/dt = [\text{NaHCO}_3]^n [\text{H}_2]^m \quad (\text{式 12})$$

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いるが、 HCOO^- 生成量が水素圧の 1/2 乗に比例して増加することから、 $m=1/2$ とした(図 3). 次に、 NaHCO_3 濃度に対する反応次数を決定するために n の値を変化させて速度式を計算した結果、 $n=1$ の場合に良い直線性が得られた。しかし、反応温度が高くなると速度定数は短時間で直線から外れ、逆反応の進行¹³⁾を示した。

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 5)を作成した。

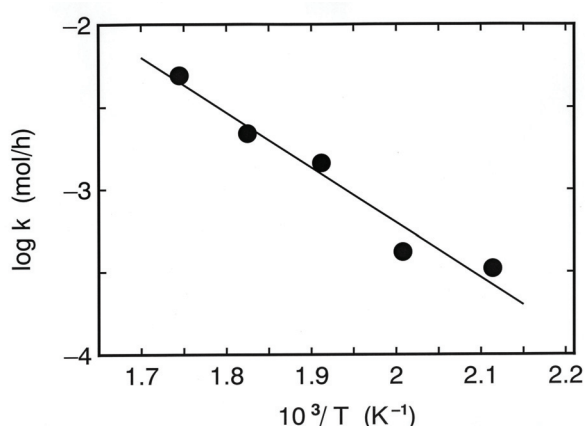


図 5 ギ酸イオン生成のアレニウスプロット

アレニウスプロットの傾きから、水熱条件下における NaHCO_3 の水素還元反応による HCOONa 生成の見かけの活性化エネルギーは、約 73KJ/mol と見積もられた。

工藤等⁸⁾は、水酸化カリウム水溶液中で塩化パラジウムを触媒とすると二酸化炭素と水素からギ酸カリウムが高生成量で生成することを報告している。そのときの見かけの活性化エネルギーは約 30kJ/mol であるが、触媒無添加の場合にはギ酸イオンへの転換率は低く反応速度は遅かった。

本研究における活性化エネルギーは工藤等の値の 2 倍以上であったが、反応系内に触媒は添加しておらず、適当な触媒を利用することによって活性化エネルギーの大幅な低下が期待される。

4 まとめ

水熱条件下での NaHCO_3 の水素還元反応過程について考察を行った。

水の存在しない状態(充填率 0%)では、 NaHCO_3 の

熱分解によって二酸化炭素が生成したがギ酸は得られず、水充填率の増加とともにギ酸生成量が増大した。この結果から、二酸化炭素ガスでなく HCO_3^- が HCOO^- へと還元することが明らかとなった。

また、 HCOO^- 生成量は水素圧の 1/2 乗に比例することから、反応容器の壁面に解離吸着した水素分子によって還元反応が進行した。

還元反応の初期段階における反応速度式を $d[\text{HCOONa}]/dt = [\text{NaHCO}_3] [\text{H}_2]^{1/2}$ と仮定すると、 HCO_3^- から HCOO^- への還元反応に対する見掛けの活性化エネルギーは約 73kJ/mol と見積もられた。

参考文献

- 1) A. Misono, Y. Utida, M. Hidai, T. Kuse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 981.
- 2) L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3896(1968).
- 3) Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 718.
- 4) Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett*, **1976**, 863.
- 5) E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 623.
- 6) W. Leitner, E. Dinjus, F. Gassner, *J. Organomet. Chem.*, **475**, 257(1994).
- 7) J. C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5117(1992).
- 8) 工藤清, 杉田信之, 竹崎嘉真, 日本化学会誌, **1977**(3), 302.
- 9) M. E. Berndt, D. E. Allen, W. E. Seyfried, Jr., *Geology*, **24**, 351-354(1996)
- 10) J. Horita, M. E. Berndt, *Science*, **285**, 1055-1057(1999)
- 11) K. Kudo, K. Komatsu, *J. Mol. Catal. A:Chemical*, **145**, 159-167(1999)
- 12) K. Kudo, K. Komatsu, *J. Mol. Catal. A:Chemical*, **145**, 257-264(1999)
- 13) 郡寿也, 徳島県立工業技術センター研究報告, 平成 21 年度, 1-4
- 14) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature*, **368**, 231(1994).