

触媒を利用した水熱条件下での炭酸水素ナトリウムの水素還元反応

Hydrogen Reduction of NaHCO₃ under Hydrothermal Conditions using Catalysts

郡 寿也*

Toshinari Kori

抄 録

各種金属触媒を用いて、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。Ni系、Pd系触媒では低温からギ酸イオンへの還元が観察されたが、Rh系、Ru系触媒での還元反応は遅かった。一方、高温では、Ru系、Ni系触媒でギ酸イオンからメタンへの還元反応が進行したが、Rd系、Rh系触媒ではギ酸イオンが安定的に存在した。

水熱条件下における炭酸水素ナトリウムからギ酸ナトリウムへの還元反応に対する活性化エネルギーは、Ni系触媒では26kJ/mol、Pd系触媒では17kJ/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社会問題となってきた。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の存在が報告されている。

工藤等⁸⁾は、水産化カリウム水溶液中で塩化パラジウム(II)を触媒とした二酸化炭素の水素還元反応を行い、ギ酸カリウム生成に対する見かけの活性化エネルギーを29kJ/molと報告した。一方、HoritaとBerndt¹⁰⁾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。その結果、Ni-Fe系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^{11),12)}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い、メタンへの還元反応に対する活性化エネルギーを求めた。

著者は以前の報告^{13),14)}において、触媒無添加の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。その結果、還元生成物としてギ酸ナトリウムを得たが、メタンへの還元は確認されなかった。さらに、高温処理では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であることを明らかにした。また、還元反応の速度式が $d[\text{HCOONa}]/dt=[\text{NaHCO}_3][\text{H}_2]^{1/2}$ と表され、ギ酸ナトリウム生成に対する見掛けの活性化エネルギーを73kJ/molと見積もった。

本研究では、炭酸水素ナトリウムからギ酸ナトリウムへの還元反応に対する触媒の効果、およびギ酸生成反応の見かけの活性化エネルギーを求めた。

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45cm³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の炭酸水素ナトリウムと31.5cm³の蒸留水および市販(日揮化学、和光純薬工業)の金属触媒を入れて密閉した。容器内のガスは窒素ガスで置換した後、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。反応後、小型オートクレーブを室温まで冷却し、容器内のガスは水上置換法で捕集、溶液は全量を回収した。

*材料技術課

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, 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 結果と考察

3・1 触媒効果

120mg の Ni 系 (63%Ni/SiO₂), Pd 系 (3%Pd/Al₂O₃), Rh 系 (5%Rh/Al₂O₃), Ru 系 (5%Ru/Al₂O₃) 触媒を用いて炭酸水素ナトリウムの還元反応を行い、それぞれの金属の触媒効果を検討した。各温度で 5 分間処理を行った場合の反応生成物収量を図 1 に示す。

Ni 系触媒を用いた場合、ギ酸収率は 150°C 反応で 45%, 200°C で 80% となったが、250°C 以上の高温ではメタン収量の増加に伴ってギ酸ナトリウムは減少した。Pd 系触媒における 150°C, 200°C のギ酸収率は、

Ni 系触媒と同等であった。しかし、高温反応ではメタン生成が確認されず、ギ酸ナトリウムが安定的に存在した。Rh 系触媒は Ni 系, Pd 系触媒に比べてギ酸イオンへの還元反応が遅く、250°C, 300°C でのギ酸転換率は 40%, 65% であった。また、高温反応でのメタン生成量はごく僅かであった。Ru 系触媒では 150°C で僅か数%のギ酸が生成するだけであったが、200°C でのギ酸収率は 25% 程度となり数%のメタンも確認された。処理温度が高くなるとメタン生成量が急激に増加し、300°C では約 70% のメタン転換率を示した。

水熱条件下における炭酸水素イオンの水素還元反応は、式 1, 2 で表される。



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ギ酸カリウムの生成反応実験ではメタンの生成を報告していない。しかし、

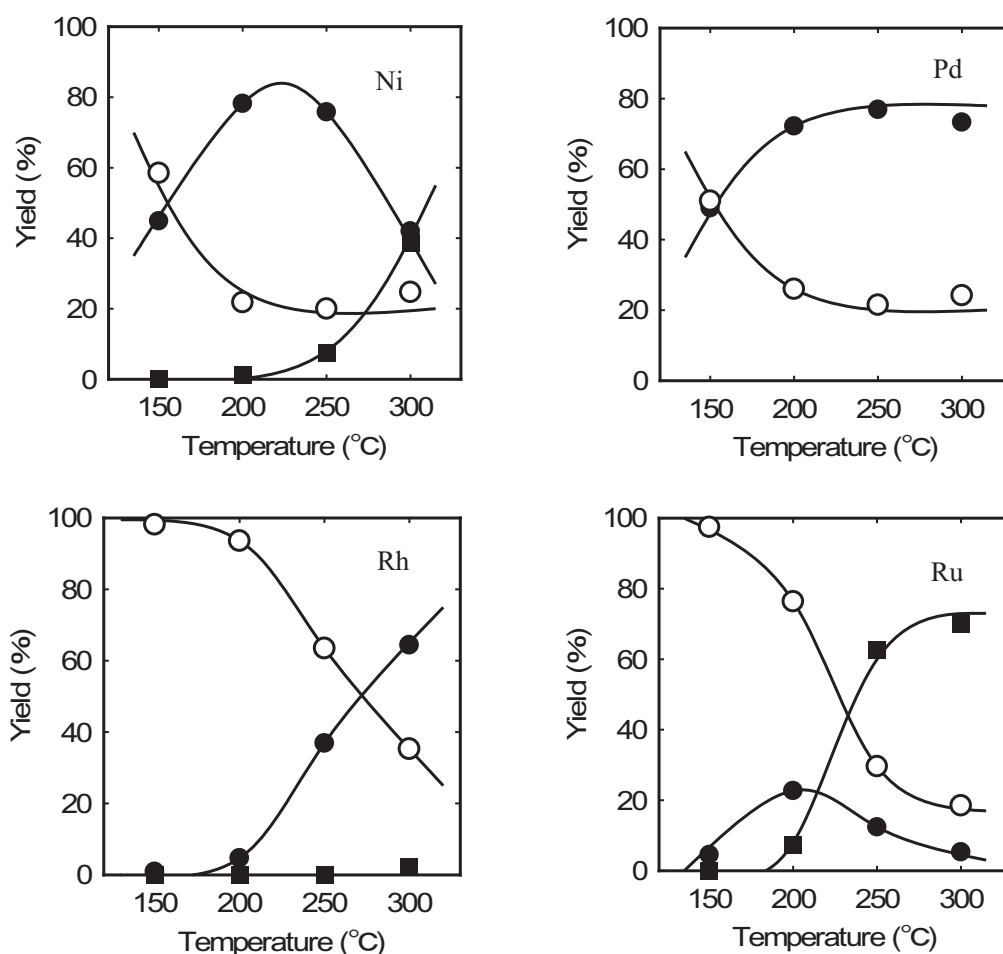


図 1 触媒添加による生成物収量

○ : HCO_3^- ● : HCOO^- ■ : CH_4

ラネー合金を触媒とした水熱条件下におけるアルカリ炭酸塩の還元反応において、反応の初期にはギ酸塩が生成し、高温、長時間反応ではメタンに還元されることを示した^{11),12)}。

本研究では使用する触媒によって還元特性が大きく変化し、Pd系、Rh系触媒ではメタンまでの還元反応は観察されなかった。Ni系、Pd系触媒はギ酸への還元反応活性が高く、メタン化に対してはRu系触媒が高活性を示した。

3・2 触媒量の検討

Ni系触媒の添加量効果を検討するため、各温度で5分間の水熱還元反応を行った(図2)。

200℃処理を行った場合、10mg添加で約30%、20mg添加で約50%のギ酸転換率を示したが、それ以上の触媒添加量ではギ酸転換率の増加割合が減少し、ギ酸転換率は約80%で飽和した。また、触媒添加量に関わらず、メタン生成量はごく僅かであった。

250℃処理では10mg添加での転換率は70%であったが、触媒添加量が増加するとギ酸転換率は徐々に減少し、逆にメタン生成量が増加した。300℃処理の場合、触媒無添加で約30%のギ酸転換率を示した。また、触媒添加量の増加に伴ってメタン転換率は増加し、ギ酸転換率は減少した。

250℃、300℃処理では、10mg以上の触媒添加量において炭酸水素ナトリウムの残量は約20%程度で一定の値を示した。しかし、触媒添加量が増加するとギ酸収率の低下に伴ってメタン生成量が増加することから、ギ酸の水素還元反応によってメタンが生成

すると考えられる。また、処理温度に関わらず触媒添加量によって還元生成物の収率が変化することから、5分間の短時間反応では還元反応が十分に平衡に達していないことが明らかであった。

3・3 反応速度と活性化エネルギー

水熱条件下における炭酸水素ナトリウムからギ酸ナトリウムへの還元反応過程を明らかにするために、50mgのNi系、Pd系触媒を用い、反応温度、時間を変化させてギ酸イオン収率を調べた(図3)。

Ni系触媒では、メタンへの還元反応が進行しない200℃までの検討を行った。100℃処理では6時間反応においてもギ酸収率は僅か10%程度であった。反応温度が高くなるとギ酸収率は増加し、175℃処理におけるギ酸収率は30分で約30%、1時間で50%となり、3時間以上では約80%であった。また、200℃では、1時間以上で75%のギ酸収率を示した。

Pd系触媒は、Ni系触媒よりもギ酸イオンへの還元反応が速く、100℃、1時間反応において約30%のギ酸転換率を示した。反応温度が高くなると短時間でギ酸収率は増加し、200℃、30分で80%以上のギ酸収率となった。高温反応では短時間でギ酸収率は一定の値(70-80%)に飽和したが、その値は処理温度が高いほど若干低下した。しかし、ガスクロマトグラフによるメタン生成等は確認されず、その理由は明らかではない。

触媒を利用した還元反応の速度式が、触媒無添加における反応速度式¹⁴⁾と同様に表されると仮定し、アレニウスプロット(図4)から見かけの活性化エネルギーを求めた。

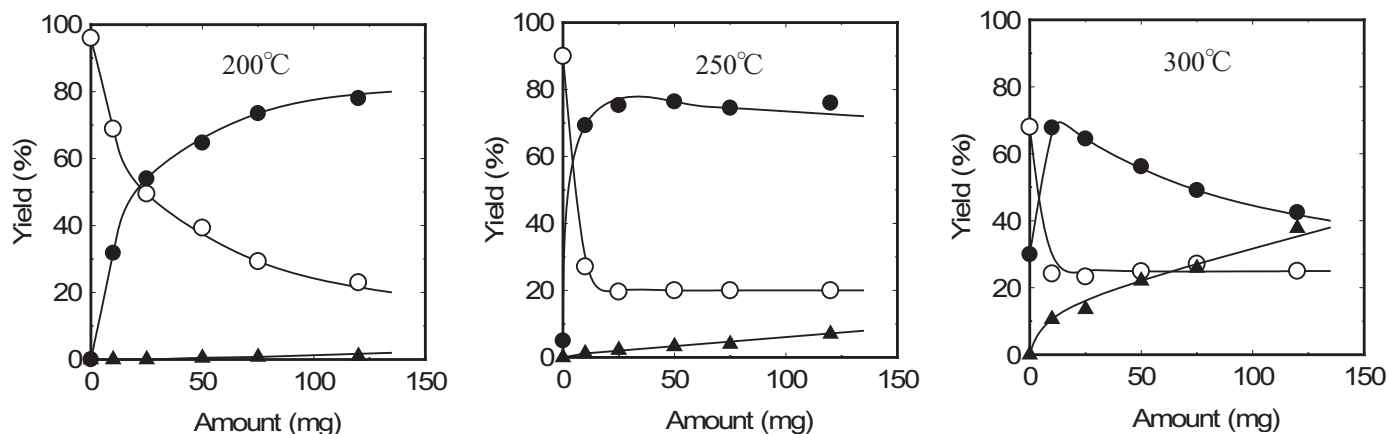


図2 Ni系触媒添加量による生成物収量

○ : HCO_3^- ● : HCOO^- ■ : CH_4

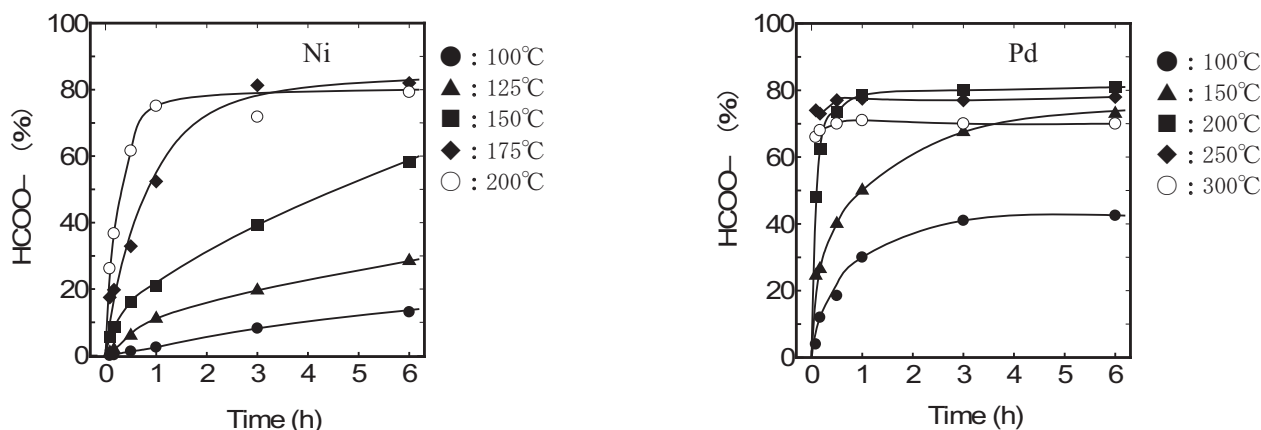


図3 ギ酸収率の変化

触媒無添加の場合の見かけの活性化エネルギーは $73\text{kJ/mol}^{14)}$ であったが, Ni系触媒では 26kJ/mol , Pd系触媒では 17kJ/mol と計算された。

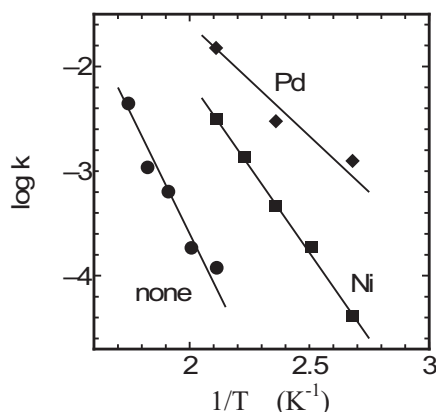


図4 アレニウスプロット

4 まとめ

各種金属触媒を使用した水熱条件下での炭酸水素ナトリウムの水素還元反応過程について考察を行い, ギ酸イオンへの還元反応に対する見かけの活性化エネルギーを求めた。

Ni系触媒を使用した場合, 低温ではギ酸ナトリウムが生成し, 高温ではメタンへと還元反応が進行した. Pd系触媒は低温においてNi系触媒と同様のギ酸転換率を示したが, 高温ではメタンへの還元反応は進まず, ギ酸イオンが安定して存在した. Rh系触媒はギ酸への還元反応が遅かった. 一方, Ru系触媒では, 低温におけるギ酸転換率は低かったが, 高温ではNi系触媒よりも大きなメタン転換率を示した. Ni系触媒を用いて, 各温度で触媒添加量の効果を検討した結果, 5分間処理では水素還元反応が十分に平衡に達していないことが分かった。

触媒を使用した水熱条件下において, 炭酸水素ナトリウムからギ酸ナトリウムへの還元反応速度式が $d[\text{HCOONa}]/dt = [\text{NaHCO}_3][\text{H}_2]^{1/2}$ で表されると仮定し, 反応の見かけの活性化エネルギーを計算した結果, Ni系触媒では 26kJ/mol , Pd系触媒では 17kJ/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) 郡寿也, 徳島県立工業技術センター研究報告,
平成 22 年度,1-4