

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656547

研究課題名(和文) 高効率フェントン法を用いたCO₂還元および増炭反応によるアルコール生成研究課題名(英文) Preparation of Alcohol by CO₂ reduction and carbon-carbon bond formation using high efficiency Fenton reaction

研究代表者

大和田 秀二 (Shuji, Owada)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：60169084

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：CO₂を飽和させた硫酸溶液に、硫酸第一鉄と過酸化水素、pH調整剤を少しずつ断続的に添加させることによって高効率にラジカルを発生させる高効率フェントン法を用いて、CO₂をメタノールやエタノールへ変換させることに成功した。中間生成物として、ギ酸、酢酸、シュウ酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが生成することがわかった。また、各種触媒の使用や、プロセス条件の最適化によって収率が向上した。さらに、フェントン反応の結果生じる汚泥は水酸化第二鉄とシュベルトマナイトの混合物であるが、水酸化第二鉄の割合が大きくなるようにプロセス条件を制御することによって、アルコール生成の収率が向上することがわかった。

研究成果の概要(英文)：CO₂ could be transformed to methanol and ethanol using high efficiency Fenton reaction in which radical generation could be promoted by the repetitive supply of ferrous sulfate, hydrogen peroxide and pH regulator to CO₂ saturated sulfate solution. Formic acid, acetic acid, oxalic acid, formaldehyde, acetaldehyde were also formed as intermediate products. Alcohol yield was increased by usage of several catalysts and optimization of process conditions. Furthermore, component of resulting sludge by Fenton reaction was combination of ferrihydrite and schwertmannite, and alcohol yield was increased by control of process conditions such that the ratio of ferrihydrite was maximum in the sludge.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 地球・資源システム工学

キーワード：フェントン反応 CO₂還元 アルコール生成

1. 研究開始当初の背景

CO₂ のアルコール化は、CO₂ 削減対策として有望視されている手段の一つである。メタノールは従来、CO と H₂ から触媒を用いて生成されるが、本反応において CO₂ を一時的に通過していることが知られている。このことは、CO₂ からメタノールを生成することができる可能性を示すものであり、これまでも CO₂ から直接メタノールを生成する反応が多くの研究者により研究されており、一部は既に工業化が見込まれている。メタノールはホルムアルデヒドや酢酸、メタクリル酸メチル等、多くの工業製品の材料として使用されている物質であり、CO₂ から直接メタノールを生成することができれば、CO₂ 削減技術の1つとしてインパクトは大きい。しかし、水素源が高価であることや、枯渇が心配される特殊な金属を用いた触媒を必要とする場合が多いことなどの課題を抱えている。

2. 研究の目的

難分解性物質の廃水処理の1手法として用いられているフェントン法を改良し、硫酸第一鉄、過酸化水素といった安価な薬剤と、常温、常圧といった温和な条件で CO₂ を還元させ、メタノールやエタノールに変換する手法を試みる。本プロセスにおける中間生成物を詳細に把握することによって反応経路を明らかにするほか、安価な触媒の使用やプロセス条件の最適化によって、アルコール生成量を増加させる。

3. 研究の方法

硫酸溶液中に CO₂ を飽和させ、硫酸第一鉄と過酸化水素水、pH 調整剤を少しずつ断続的に添加することによって高効率にラジカルを発生させる方法である高効率フェントン法を用い、生成されたラジカルの強い酸化力によって生じた水素ラジカルを利用することで、CO₂ からメタノール、エタノールへの変換を目指した。初期 pH、H₂O₂/Fe モル比、触媒がアルコール生成量に与える影響を定量的に評価し、その際の中間生成物を詳細に分析することによって反応経路を解明した。また、反応の結果生じる汚泥の成分分析詳細に行い、生成メカニズムの解明による最適なプロセス条件を提案した。

4. 研究成果

(1) 中間生成物の把握

図1に、各 H₂O₂/Fe モル比において得られた TOC 値と中間生成物およびメタノール、アルコールの生成量を示す。CO₂ 還元実験終了後の溶液を分析したところ、ギ酸、酢酸、シュウ酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、メタノール、エタノールの計7種類の有機化合物の存在を確認できた。この結果から、以下の3つの反応経路を考察した。

(1) CO₂ ギ酸 ホルムアルデヒド メタノール

(2) CO₂ 酢酸 アセトアルデヒド エタノール

(3) CO₂ シュウ酸 (グリオキサル エチレングリコール)

また、図1より、H₂O₂/Fe モル比は1または2の場合に最も CO₂ を還元できることがわかった。このことは、フェントン法で知られている化学反応式を用いた量論的考察と一致しており、フェントン反応が効率よく進めば、CO₂ の還元が進むことを示している。

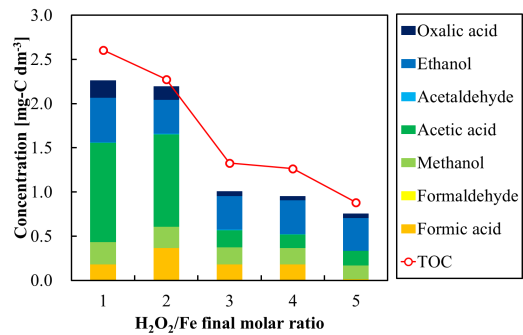


図1 H₂O₂/Fe モル比と中間生成物生成量との関係

(2) 各種触媒が CO₂ 還元には及ぼす影響

さらに CO₂ 還元の効率を増加させるために、マグネタイト、パイライト、次亜リン酸ナトリウム、硫酸銅の添加を試みた。その結果得られた TOC 値と、中間生成物であるギ酸および酢酸の生成量を図2に示す。図より、触媒の添加によって TOC 値が増加し、CO₂ 還元効率が上昇することが確認できるが、最も効果が高かったのは硫酸銅であった。マグネタイトやパイライトは、Fe(II)の酸化を促進させることによって・OH ラジカルの生成を促進し、次亜リン酸ナトリウムの場合には、Fe(III)還元を促進することによって、やはり・OH ラジカルの生成を促進するものと予測される。一方、硫酸銅は、Cu(II)がシュウ酸と錯形成しやすいことから、溶液中のフリーの Fe(II) および Fe(III)のイオンの量が増え、結果としてフェントン反応が良好にススムのではないかと推察される。

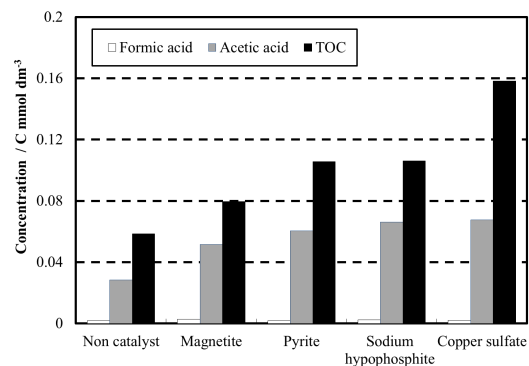


図2 各種触媒の効果

(3) 汚泥の成分がフェントン反応に及ぼす影響調査

図3は、CO₂還元実験で生じる汚泥を10分ごとに採取し、FT-IR分析を行った結果である。図3より、反応開始から10分まではフェリハイドライト、それ以降はシュベルトマナイトが優勢であることが確認できた。さらに詳細な考察を行なうために、化学熱力学平衡計算、pHの経時変化測定を実施したところ、高効率フェントン反応によるCO₂還元実験では、pH3.8以上ではフェリハイドライトが、3.8以下ではシュベルトマナイトが優勢となるが、pH3.8以下でもpHの変動が大きい場合はフェリハイドライトが優先的に生成することが推測された。実際に、図3に示した汚泥が得られた際のpH変動を図4に示す。図4より、フェリハイドライトが選択的に生成する反応初期10分では、pH変動が大きいことが確認できる。

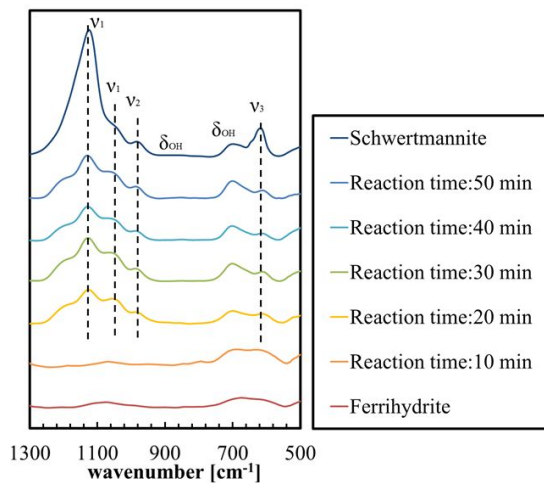


図3 反応中に得られた汚泥の成分分析結果

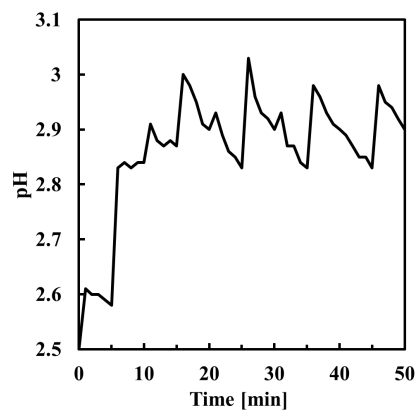


図4 図3に示した汚泥発生中のpH変動

汚泥中の主成分であるフェリハイドライトとシュベルトマナイトを別途それぞれ調整し、H₂O₂消費実験および酒石酸分解実験を行なった。図5に、その際に得られたH₂O₂消費量を示す。図5より、シュベルトマナイトを懸濁させた系ではH₂O₂は消費されないが、フェリハイドライトを懸濁させた系にお

いては大幅なH₂O₂の消費と酒石酸の分解が確認された。また、実験終了後に溶液中のFe濃度を測定したところ、溶液中にはFeがほとんど存在していないことがわかった。これらの結果から、フェリハイドライトの方が、シュベルトマナイトよりもH₂O₂と活発に反応し、ラジカルに発生に寄与していることが示唆された。すなわち、フェントン反応によるCO₂還元を促進させるためには、シュベルトマナイトではなくフェリハイドライトが優勢に生成される条件に設定することが重要であることがわかった。

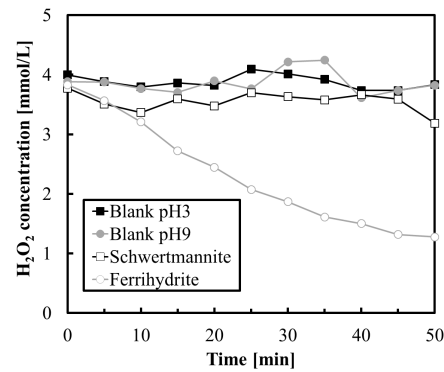


図5 フェリハイドライトおよびシュベルトマナイトによるH₂O₂消費量

(4) 汚泥形態に着目したCO₂還元の促進

汚泥形態に着目してNaOH添加量を変化させた実験を実施した結果を図6に示す。またこの際に得られた汚泥をXRDにより分析した結果を図7に示す。図6より、NaOHの添加量を増やすほどCO₂還元が促進されることが確認できる。また、図7より、NaOHの添加量を増やすほど、XRDパターンはシュベルトマナイト特有のものから、フェリハイドライトへ変化することがわかる。このことにより、NaOH添加量が多い場合には、pH変動幅や最終pHの上昇に伴いフェリハイドライトの生成が促されH₂O₂の消費量およびラジカルの生成量が増加したことによって、CO₂還元が促進されたと考えられる。

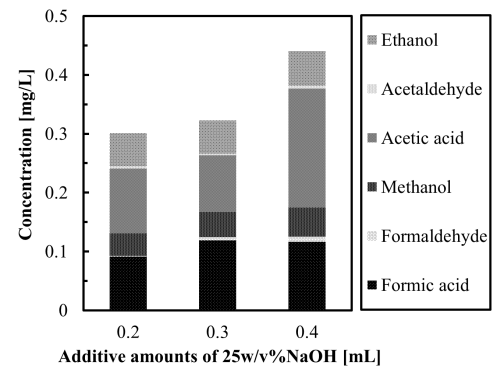


図6 NaOH添加量とアルコール生成量の関係

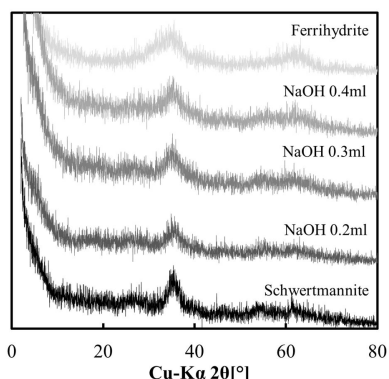


図7 NaOH添加量と污泥のXRDパターンの関係

なお1回当たりのNaOH添加量が0.5 mL以上の場合には、フェントン反応最適pHを超えてしまうためにCO₂還元は逆に抑制される結果となった。したがって、本条件ではNaOH添加量には上限値が存在し、0.4 mL添加が最適条件であることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

山岸史弥, 原口大輔, 所千晴, 村田逞詮: “高効率フェントン法によるCO₂還元アルコール化における污泥形態の影響”, J. of MMIJ, 掲載決定.

F.Yamagishi, C.Tokoro, D.Haraguchi, T.Murata: “Fundamental Study on the Reduction of Carbon Dioxide to Methanol/Ethanol Using a Cyclic Fenton Reaction”, Resources processing, Vol.60, p.22-27, 2013.

〔学会発表〕(計5件)

F.Yamagishi, D.Haraguchi, C.Tokoro, T.Murata: ”Investigation of Intermediate Products on the Reduciton of Carbone Dioxide to Methanol/Ethanol Using a Cyclic Fenton Reaction”, The 12th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (3rd-5th November, Hunan, China), p.198, -02-21, 2013.

山岸 史弥・原口 大輔・所 千晴・村田 逞詮 ; “高効率フェントン法によるCO₂還元アルコール化における中間生成物の把握”, 化学工学会 第78年会(3月17日-19日, 大阪), I309, 2013.

C.Tokoto, S.Izawa, D.Haraguchi, S.Owada: “Sorption mechanism of dilute As(V) to ferrihydrite in coprecipitation or adsorption process in aqueous solution”, Water, air & Land: Sustainability Issues in Mineral & Metal Extraction(9月30日-10月3日, ONTARIO), pp.299-310, 2012.

山岸 史弥・原口 大輔・所 千晴・村田 逞詮 : “高効率フェントン法によるCO₂還元アルコール化での触媒の影響”, SCEJ Regional Meeting in Yokohama 2012(8月30日, 横浜), p.91, 2012.

Yamagishi, D.Haraguchi, C.Tokoro, T.Murata: “Fundamental Study on the Reduction of Carbone Dioxide to Methanol/Ethanol using a Cyclic Fenton Reaction”, The 10th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science(5月28日-30日, Deajeon), P.338, 2012.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

大和田 秀二 (Shuji Owada)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 60169084

(2)研究分担者

所 千晴 (Chiharu Tokoro)
早稲田大学・理工学術院・准教授
研究者番号: 90386615