

# シリカゲルを用いたエタノール脱水反応の考察

前田 祐作（奈良県立畝傍高等学校）

## あらまし

シリカゲルやゼオライトによって、エタノールから脱水しエチレンが得られることを探究・考察した。

## キーワード

シリカゲル、エタノール、エチレン、ゼオライト、物理吸着、化学吸着、

## 1 はじめに

令和元年度の奈良県高等学校理化学会第2回化学部会で、畝傍高校の石谷純一先生から「シリカゲルを用いたエチレンの生成」の実験を紹介していただいた。

この実験のレシピを紹介すると、(図1)

[準備物] 試験管、気体誘導管、スタンド、ガスバーナー、脱脂綿、ゴム栓、ガラス棒

[試薬類] 粉末シリカゲル、エタノール、臭素水、

[操作]

- ① 試験管の底にガラス棒で脱脂綿を詰めて、エタノール4mLを染みこませる。
- ② 試験管をスタンドに水平になるように固定する。
- ③ 試験管中央部に約1gのシリカゲルを広げて入れる。
- ④ 気体誘導管をつけてから、試験管中央部をバーナーの中火で約5分間で加熱する。
- ⑤ 発生する気体を水上置換で試験管に捕集したら、臭素水を試験管に加えて振り混ぜ、エチレンの生成を確認する。

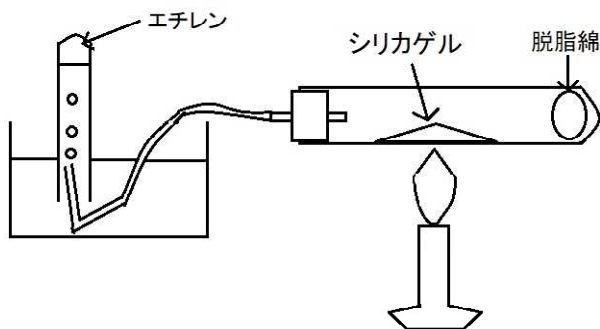
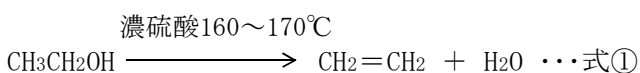


図1 シリカゲルを用いたエチレンの生成実験

化学部会でこの実験を紹介していただいたときとても驚いたというのが率直な感想であった。

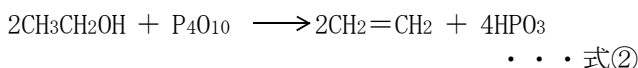
各社の教科書では、エタノールからエチレンを合成する実験室的製法は、濃硫酸を触媒として用いて160～170℃の反応温度で分子内脱水を行わせて得られる、と記述されている。(式①)



濃硫酸が強い脱水作用をもつのは、エタノールのヒドロキシ基の酸素原子に対して脱離反応をお

こさせる力を有するからである。

また、濃硫酸以外に十酸化四リン(P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)を用いてもエタノールからエチレンを合成することができ、反応後メタリン酸(HPO<sub>3</sub>)を生成する。(式②)



このとき、反応は比較的穏やか進行するので、危険が少なく扱いやすい。上式①②の方法はいずれも化学反応が脱水の原因になっているが、なかでも式①の方法は、160～170℃に加熱した濃硫酸に強力な脱水作用を発揮させてエタノール中のヒドロキシ基を切断し、水を脱離させる反応なので、シビアな条件下で初めて起こる反応だという認識だった。

さらにシリカゲルは、ケイ酸(H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)を加熱乾燥して得られる三次元網目構造からなる物質で、SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>Oの組成式をもち、多孔質のきわめて大きな表面積に水蒸気やアンモニアを物理的に吸着する乾燥剤であるという認識だったので、乾燥作用はあっても脱水作用はないと思っていたことが、とても驚いたという感想に繋がる。

## 2 目的

シリカゲル、ゼオライトの構造・反応性・反応機構について探究・考察する。

ここでもう一度教科書を読み返してみると、数研出版の「改訂版 化学」には、「シリカゲルには微細な空間が多数あるため、単位質量当たりの表面積がきわめて大きく、表面に気体や色素分子などが吸着しやすい。また、表面に親水性の-OHの構造があるので、水蒸気を吸着する力が強い。」と記述されている。この記述からは、シリカゲルが濃硫酸に匹敵する脱水作用をもつ物質であるとは読み取れない。

シリカゲルには多くの微細孔と脱水されずに残る親水性のヒドロキシ基があるため、水素結合によって水蒸気を吸着できる。吸湿したシリカゲルを穏やかに加熱すると、吸着した水分子は追い出され、再び乾燥剤として使用できるようになるのが、本来のシリカゲルの乾燥剤としての取り扱いである。

しかし、この実験では加熱して脱水作用を起こさせているので、シリカゲルの微細孔に物理的に水蒸気を吸着させて乾燥作用を示す反応機構とは

異なっていると考えられる。

### 3 方法

シリカゲルの乾燥作用と脱水作用は、吸着媒に対する吸着の強さによって分けることができる。比較的弱い吸着が乾燥作用にあたる「物理吸着」といわれる吸着であり、強い吸着が脱水作用にあたる「化学吸着」といわれる吸着である。これらをその特色で比較してみる。(表1)

表1 物理吸着と化学吸着

	物理吸着	化学吸着
吸着力	ファンデルワールス力	共有結合 水素結合
吸着熱	~20kJ/mol	~100kJ/mol
温度依存性	低温が有利	高温が有利
吸着・脱着	可逆的	不可逆的
吸着速度	比較的早い	比較的遅い
吸着層	多分子層	単分子層
吸着質	非選択的	選択的
活性化エネルギー	小さい	大きい

ここで吸着熱とは、物質の吸着により発生または吸収される熱量のことで、一定温度において吸着される物質1molあたりの熱量kJで表される。

気体分子が吸着されたとき、一般的には発熱を伴う。これは吸着された物質(吸着質)が、吸着媒との間に形成する結合の種類に大きく関係し、吸着熱を測定すると吸着状態を推測する手がかりになる。そのため、「物理吸着」はファンデルワールス力によってゆるやかに吸着されるので吸着熱も小さく何でも吸着されるが、高温にすると脱着も進みやすい。反対に「化学吸着」は水素結合や共有結合によってしっかりと吸着されるので吸着熱も大きく、高温にしても容易に脱着されない、という違いを生じる。

今回取り上げたシリカゲルによるエタノールからの脱水は、反応が「比較的遅い」、「高温が有利」、という条件が化学吸着の特徴によく合致する。

シリカゲルは2種類の吸着作用をもつので、その特徴が分かるように実験を行った。

既に吸湿し桃色になったシリカゲルをステンレスの片手鍋でから煎りし元の青色に戻した。(図2)



図2 左:吸湿済み 右:から煎りしたシリカゲル

#### <実験1>

図1のように、試験管底に2mLのエタノールを浸みこませた脱脂綿を置き、中央部に2gの青色のシリカゲルを撒き、気体誘導管を取り付けてメスシリンダーに気体を導入した。

#### <実験2>

図1のように、試験管底に2mLのエタノールを浸みこませた脱脂綿を置き、中央部に2gの桃色のシリカゲルを撒き、気体誘導管を取り付けてメスシリンダーに気体を導入した。

#### <実験3>

図1のように、試験管底に2mLのエタノールを浸みこませた脱脂綿を置き、中央部に2gのゼオライトを撒き、気体誘導管を取り付けてメスシリンダーに気体を導入した。

実験123とも、どの時点からエチレンが生成し始めているかは分からないので、加熱開始時から気体をメスシリンダーに捕集した。

### 4 結果

実験1では、75.1mLの気体を捕集した。反応が進むとシリカゲル表面が黒くなり、炭素の生成を視認した。

実験2では、86.6mLの気体を捕集した。反応開始時には桃色のシリカゲルが、外側から青色に変わっていき、試験管口には水滴の付着を確認した。反応終盤にはシリカゲル表面が黒くなり炭素の生成を視認した。(図3、図4)

実験123の全てで、発生した気体により臭素水の赤褐色が消失し、エチレンの生成が認められた。(図5)



図3 シリカゲルが桃色→青色になり管壁に水滴がつく



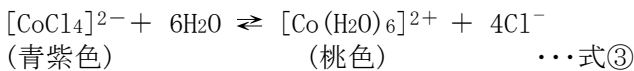
図4 反応終盤シリカゲルが黒くなる

### 5 考察

シリカゲルの桃色⇔青色の変化は、シリカゲルに含まれる塩化コバルト(II)が六水和物に変化して生じた錯体の色である。(③式)



図5 気体を臭素水に通じたところ色が消失した



上記③式の反応は、シリカゲルが吸湿しているのか否かを目で見て簡単に判別できる変化である。

シリカゲルが吸湿するのは物理吸着に相当し、簡単に水蒸気が吸着・脱着されるので、鍋でから煎りするだけで乾燥した状態に戻せる。これは、シリカゲルの微細孔に侵入した水蒸気分子が、シラノール基(Si-OH)とファンデルワールス力によって結びつき吸着された図2左の状態になるが、加熱すると水蒸気の熱運動が活発になって、ファンデルワールス力に打ち勝って微細孔から飛び出していく、容易に脱着された図2右の状態になるからである。実験2の開始時(図3)の時点でも少しは気体が得られているが、この後完全に青くなってからも気体の発生は続いている。つまり、物理吸着されていた水蒸気は最初の加熱によって脱着されており、続いて起こる脱水反応が抑止されたり制限されたりはしないということが言える。

シリカゲルについて探究・考察していく過程で、ゼオライトにもシリカゲルと同じ脱水作用があることがわかった。ゼオライトは粉末洗濯洗剤のビルダーとして、1μm程度に粉碎されたものが洗剤に混合されており、水道水中のCa<sup>2+</sup>をNa<sup>+</sup>に置き換えたり、吸湿して洗剤が固まるのを防いだりする役割がある。

ゼオライトの組成式は、金属酸化物と酸化アルミニウムと二酸化ケイ素の水和物の形で表される、M<sub>2/x</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・mSiO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oであるが、この組成は200種類以上あるゼオライトによって変わる。(図6)

ここで組成式中のMは、ゼオライト微細孔に存在するx価の金属陽イオンで、他の金属陽イオンと交換が可能である。mはシリカアルミナ比と呼ばれ、2~∞の値をとり、m=2のときゼオライト中におけるAlの個数とSiの個数が等しくなる。また、m=5以上のものをハイシリカゼオライトと呼ぶ。陽イオンを交換したり、シリカアルミナ比を変えることで目的の物質を選択的かつ高濃度で吸着・触媒できるようにしたものが合成ゼオライトであり、さ

まざまな化学工業に利用されている。

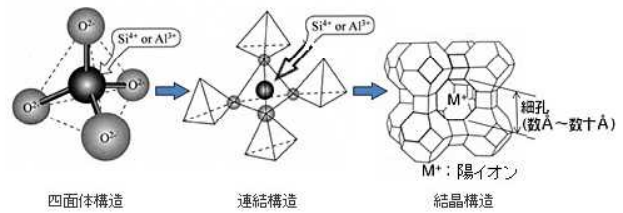


図6 ゼオライトの構造と微細孔の大きさ

ゼオライトには天然・人工・合成の3種類があり、均一な構造・微細孔径をもつ合成ゼオライトは高価だが、天然のものは安価で園芸やアクアリウムの脱臭・吸湿・水質浄化等に用いられる。

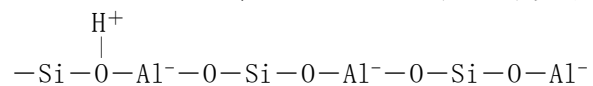
合成ゼオライトが高い吸着能をもつのは、広大な表面積に無数のシラノール基(Si-OH)があることに加えて、目的の吸着質の大きさに合わせた均一な微細孔径をもつ構造を100%化学合成できるからである。

例えば、東ソー株式会社の合成ゼオライト製品「ゼオラム」は、0.3~0.5nmの微細孔径をもち、ここに0.23~0.38nmの水分子をすっぽりとはめ込んで脱水することができる。

## 6 課題と展望

ゼオライトによる化学吸着についてさらに探究してみた。

ゼオライトには、シラノール基(Si-OH)以外に、



のように微細孔の表面に存在している酸性ヒドロキシ基が、ブレンステッドの酸としてはたらくH<sup>+</sup>を供給することで反応が起こる。

ゼオライトを用いたエタノールからの脱水によるエチレン生成反応では、ゼオライト表面のヒドロキシ基と吸着したエタノールから脱水を伴ってエトキシ基(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-)が生成する。(図789)

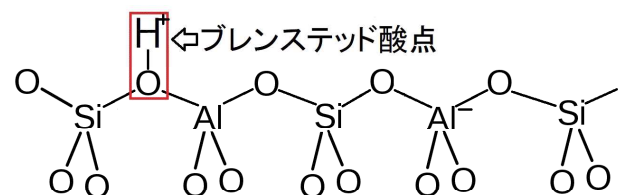


図7 H<sup>+</sup>がブレンステッドの酸になる

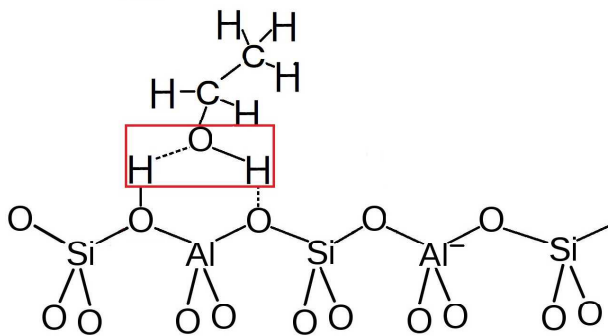


図8 エタノールが吸着される

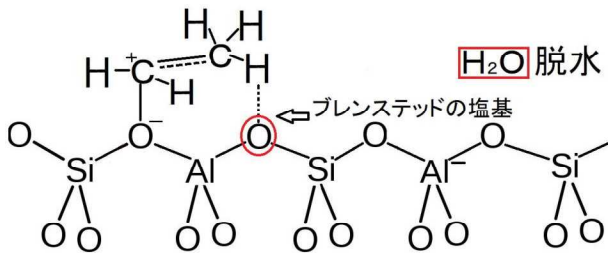


図9 エトキシ基が生成し水が脱離する

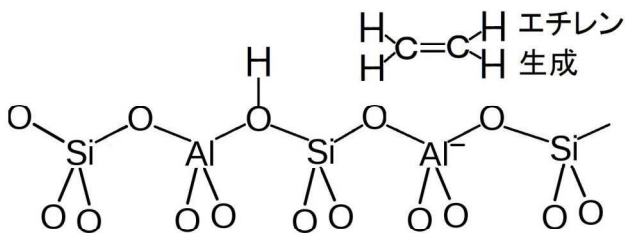


図10 生成したエチレンが脱離する

エトキシ基から脱水素することで最終的にはエチレンが生成する。(図10)この際、ブレンステッド酸点としてはたらいだしたヒドロキシ基-OH<sup>+</sup>の近くに、エトキシ基からのH<sup>+</sup>を受けとる酸素Oが存在し、ブレンステッドの塩基としてはたらいだしていることが予想される。(図9)

さらに、微細孔径や組成を変えることによって、さらに炭素数の多いパラフィンやオレフィンを合成することも可能である。

ここまで見てきたように、ゼオライトには物理吸着による乾燥作用以外に、化学吸着による脱水作用や触媒作用、含まれる金属陽イオンによるイオン交換作用などさまざまなはたらきをさせられる有用な材料であり、工業的にも重要な位置をしめている材料であることがわかった。

## 7 参考文献

- 数研出版「化学」文部科学省検定教科書  
「サイエンスビュー 化学総合資料 四訂版」実教出版  
「化学の新研究」卜部吉庸著 三省堂  
Wikipedia「シリカゲル」「ゼオライト」  
<https://ja.wikipedia.org/wiki/>  
「化学と教育 47巻9号 シリカゲルとその働き」  
西口毅著 小川治雄著 1999年

- 「東ソー株式会社」  
<https://www.tosoh.co.jp/product/functionality/>  
「触媒化学」江口浩一編著 丸善出版 2011年  
「新しい触媒化学(第2版)」菊池栄一著 三共出版  
「CO<sub>2</sub>をプローブ分子とした赤外分光法によるゼオライト格子酸素の塩基性評価」  
東京工業大学 科学技術創成研究  
<http://www.res.titech.ac.jp/news/research/20190801no>  
「環境表面科学」葛西栄輝 村松淳司  
東北大学多元物質科学研究所 2004年  
<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/muramatsu/html/>

## 8 謝辞

いろいろな疑問に答えてくださり、実験にご協力いただいた畝傍高等学校化学科の先生方、東ソーニッケミの高山様に紙面を借りて御礼申し上げます。