

β ゼオライトを用いたエチレン生成実験

—実験方法に関する研究と授業実践—

伊藤 崇由

工業的に重要な原料であるエチレンの合成実験を授業で扱うことは、生徒へ有機化学の興味・関心を向上させるのに有効であり、近年アルミナやY型ゼオライトを触媒とする合成法が紹介されている。

今回、Y型ゼオライトより触媒能が高い β ゼオライトを用い、エタノールを脱水することでエチレンを簡便に得る生徒実験を行うことを目指して種々検討を行い、基本的な実験条件を決定した。また、別途メタンとアセチレンを合成し、3種の気体の性質を比較する生徒実験を実施した。

【キーワード】エチレン エタノールの脱水 β ゼオライト

1 従来のエチレン合成法

エチレンは多くの製品の原料となる、工業的に非常に重要な物質である。また、二重結合を有することから様々な実験の基質となりうるため、教育的にも非常に魅力ある物質である。教科書では実験室的製法として、酸触媒に濃硫酸を使う合成法が紹介されている¹⁾。しかし、生徒実験で扱うには安全上大きな不安がある。

濃硫酸法に代わり徐々に広がっているのが活性アルミナを用いる合成法^{2)・3)}である。エタノールを含ませた脱脂綿を試験管に入れ、アルミナを入れて加熱するだけで、エチレンが発生するという、非常に簡単な合成法である。しかし、副生成物としてジエチルエーテルが多くできてしまうという難点があった。

2 ゼオライトを用いるエチレン合成

ここ数年、アルミナに代わりY型ゼオライトを用いると、純度の高いエチレンが得られるとの研究結果が報告された(図1)^{4)・5)}。一般に内部に隙間を持つゼオライトは、その隙間のサイズにあった適切な分子を取り込むことができるため、ある程度生成物は規制され、副生成物が少なくなった可能性が高い。Y型では1回に約2gを用いているゼオライトの量を大きく減らすとともに

基本的実験条件を確立すれば、安全で高純度なエチレンが得られるゼオライト法は、今後高校の化学実験に普及する可能性を秘めている。今回は、道研フリープラン研修に参加し、Y型より高い触媒能を示す可能性がある β ゼオライトを用いたエチレン合成の検討と、別途メタンとアセチレンを合成し、3種の気体の性質を比較する生徒実験プログラムの確立を目指し検討を行った。以下詳細について報告する。

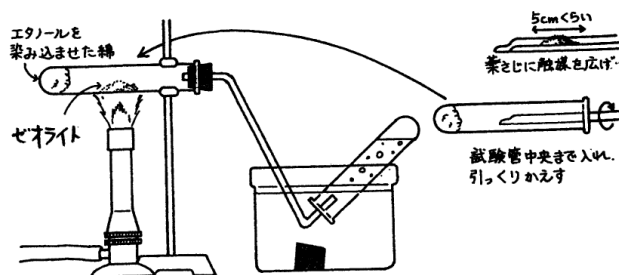


図1 ゼオライトを用いるエチレン合成方法
(文献4の図を引用。Y型・ β とも同じ実験方法で実施。)

3 β ゼオライトを用いた合成法の検討

3-1 β ゼオライトは利用可能か

はじめに、 β でもY型と同じように実験に使えるか確認した。実験方法はY型の場合と同じで⁴⁾、以下の通りである(図1)。

＜試薬＞βゼオライト，エタノール，硫酸酸性 0.01 %過マンガン酸カリウム (KMnO₄) 水溶液，臭素水 (10 倍希釈)

＜器具＞試験管 ((大) : 18 mm 径×1, (小) : 15 mm 径×4), 気体誘導管付き No.2 ゴム栓, No.1 ゴム栓×4, ガスバーナー, ガスマッチ, 脱脂綿

＜手順＞

- 1 試験管 (小) 4 本, No.1 ゴム栓 4 つを水に沈める。
- 2 試験管 (大) に脱脂綿を入れ, エタノールを加え染み込ませる。
- 3 試験管 (大) を図 1 のようにセットする。
- 4 βゼオライトを紙のさじで試験管に入れる。
- 5 気体誘導管付きゴム栓を取り付け, ゼオライト部を加熱し, 気体を 4 本分集める。

実験の結果, エチレンの生成が, 臭いや燃焼, 臭素水や KMnO₄ 水溶液の色変化から確認することができた。ジエチルエーテル臭は全く感じなかった。また, ゼオライトが黒くなっているのは脱脂綿側のごく一部だけで, ほとんどのゼオライトは使われていないように見え, ゼオライト使用量を大きく減らせる可能性を見出すことができた。

3-2 ゼオライト使用量の検討

βゼオライトは 2010 年 1 月現在, 教育目的であれば触媒学会より無償提供頂けることになって

いる⁶⁾が提供量には制限があり, また環境的にも, 生徒の実験操作を容易にするためにも, より少ない使用量となることが望ましい。種々検討の結果, ゼオライトの変更のほか, エチレンを採集する試験管を 30mL (18mm 径) のものから 18mL (15mm 径) に変更することで, エチレン採集量 (6 本分) が 180mL から 108mL と約半分になり, βゼオライト使用量を 0.25 g まで減らすことが可能になった (表 1)。

3-3 加熱位置の検討

脱脂綿がゼオライトに近すぎると, 加熱の際, 必要量のエチレンを回収する前に脱脂綿に染み込ませたエタノールがなくなり, 脱脂綿が焦げてしまうことがあった。またその際, ジエチルエーテル臭がし, 一気に加熱すると分子間脱水が多く起きてしまうことが示唆された。そこでゼオライトを試験管内に置く位置が重要ではないかと考え, 検討を行った。

図 2 のように, エタノール量(2 mL), ゼオライト(0.25 g)の量と試験管内で広げる長さ (3 cm), および炎の高さ (約 5 cm, 炎の先端が試験管につく程度の距離) を固定し, エタノールを含ませた脱脂綿とゼオライトの位置を少しずつずらして, 最適な位置を探し出す実験を行った。その結果, 表 2 のように, 脱脂綿から約 2~2.5 cm のところにゼオライトを置き, 約 3.5~4 cm の場所をバーナーで加熱するとよいことがわかった。

表 1 ゼオライト使用量の検討

entry	Zeolite		Ethanol	結果	コメント
	種類	量			
1	Y	2 g	4 mL	◎	文献4を再現できた。
2	β	2 g	4 mL	◎	ゼオライトが半分以上白い。
3	β	1 g	3 mL	◎	ゼオライトにまだ白い部分が見られる。
4	β	0.5 g	2 mL	◎	ゼオライトはすべて変色。
5	β	0.25 g	2 mL	◎	ゼオライトはすべて変色。

◎ : エチレンが発生し, かつ必要量採集できた

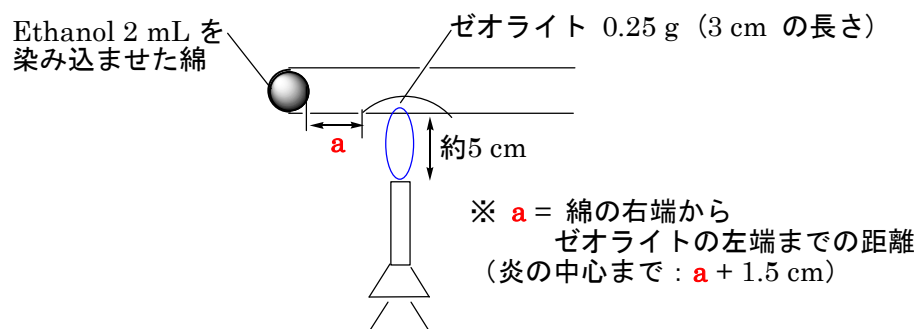


図2 ゼオライトの最適位置を確認する実験

表2 ゼオライトの最適位置の検討結果

	a [cm]	綿の様子	採集時間	Ethylene	泡の数	コメント
1	0	やや乾固	2分	△	10個以上/秒	気体発生が早すぎる
2	0.5	湿っている	3分	○	5～6個/秒	気体発生が早すぎる
3	1.0	湿っている	5分	○	3～4個/秒	生徒には早い (教師実験なら可能)
4	1.5	湿っている	7分	○	2～3個/秒	
5	2.0	湿っている	8分	○	1.5～2個/秒	適している
6	2.5	湿っている	10分	○	1～2個/秒	
7	3.0	湿っている	20分	△	0.5～1個/秒	逆流しそうで危険

3-4 「触媒」利用の可能性

βゼオライトを繰り返し利用できるか検討を行った。0.25 gで1回使用後のゼオライトを5ロット分回収し、乾燥後均一にかき混ぜたものを0.25 g試験管に入れ、新品同様にエチレンの生成実験を行った。すると、新品同様エチレンの生成が確認できた。しかし、新品でも微量発生する黄色物質（詳細後述）が新品より多く発生した。ゼオライトは「触媒」として働いていることを、実験結果でもって生徒に説明することはできると分かったが、副生成物の発生を考えると、実際に実験で利用するのは今のところ新品の方がよいと考えている。

3-5 エチレンの確認実験（臭素の付加反応） 方法の検討

エチレンの確認方法の1つ、臭素の付加反応は教科書に必ず取り上げられる重要な反応であるが、臭素は毒物であり、同じハロゲンである塩素と同様の刺激性をもつ。また、発がん性、生殖毒

性も疑われている。また、臭素水を放置すると1, 2時間で色が薄くなっていくことから、臭素は液体であるが、空気中への揮発量が多いと予想される。

こうしたことから、臭素を誤って吸い込んだり生徒の手に触れたりしないような実験方法を考え、10倍希釈液をシリンジに入れて配布し、試験管の中に注入して黄色の消失を確認してもらう実験方法を採ることにした（図3）。

今回使用したシリンジは、100円ショップで化粧水を小分けのボトルに移し替えるための道具として売られているもので、医療用と違い先が尖っていない。また、シリンジの危険性の1つに、使い慣れていない生徒が思い切り押して針が本体から抜け、中身が漏れるというものがあるが、針は太めなので、そうした危険もかなり少ない。今回は、このシリンジに臭素水を入れ、ゴム栓に挿して中身が出ないようにしたものを生徒に配布した。使用時は針先をゴム栓から外し、試験管に直接注入してもらった。

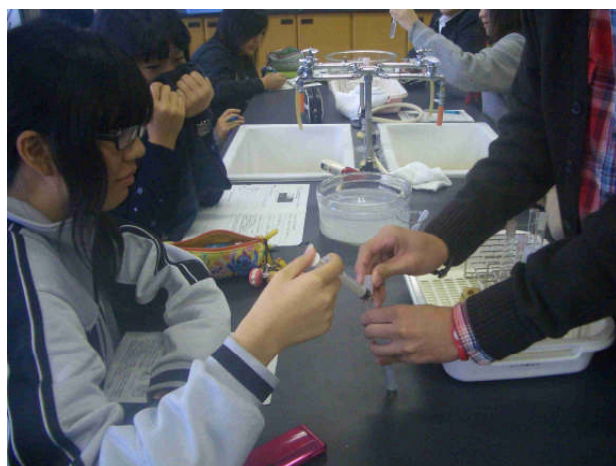
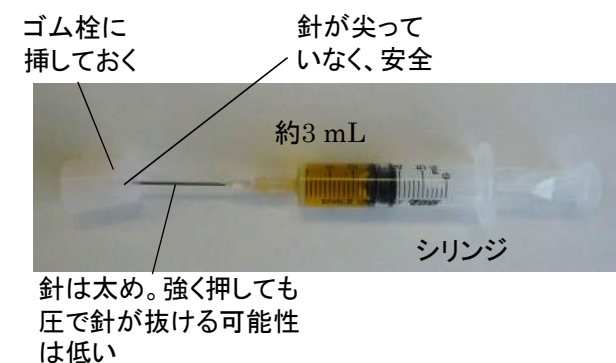


図3 臭素水配布用のシリンジと使用の様子

4 授業での実践

4-1 授業の実施概要

授業は北海道苫小牧西高等学校で化学Ⅱを履修する生徒（理系10名，文理（看護）系35名）を対象に10月に1校時（50分）実施した。（文理系は翌週に続きの実験を実施，詳細後述）。

実験は，以前北海道清水高等学校で，Y型ゼオライトで行った実践を参考に組み立てた。今回のテーマであるβゼオライトを用いたエチレン合成のほか，教科書に載っているメタン⁷⁾（水酸化ナトリウムと酢酸ナトリウムを混ぜ合わせて試験管につめ，加熱・融解して反応），アセチレン¹⁾

（カルシウムカーバイドをアルミ箔に包み，穴をあけて水に入れて少しずつ反応）の合成実験を併せて行った。その後，臭い，臭素の付加反応，KMnO₄水溶液による酸化反応，燃焼による違いからこれら気体の違いを確認する，という手順で実験を行った。

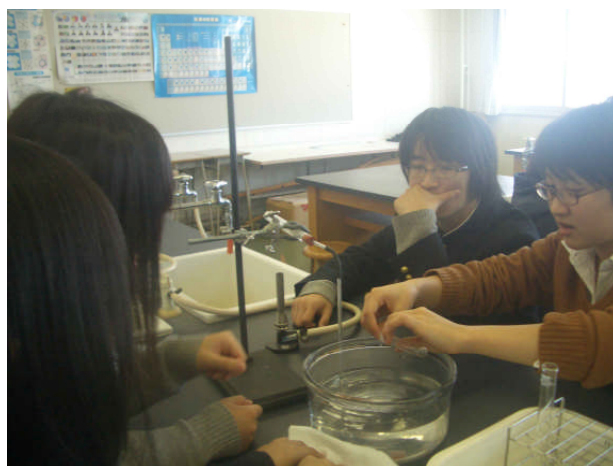


図4 実験の様子

（上：エチレンの捕集，下：エチレンの燃焼）

4-2 実験の成果

成果は主に，以下の3点にまとめられる。

- ・βゼオライトを用いたエチレン合成実験が，**生徒実験で安全・簡単に実施できる**と確認できたこと。
- ・エチレン（および他の気体）の合成および確認の実験が，**50分の授業時間内で実施できる**目処がついたこと。
- ・目に見えなく理解しにくい気体の有機化学実験を，臭い，色の変化，燃焼時の変化など，**五感をフル活用しながら楽しく学習できる**ことが確認できたこと。

また，生徒の感想（抜粋）を掲載する。

(肯定的なもの)

- ・ 1時間で様々な反応を体験でき楽しかった。
- ・ 目に見えないものが臭素水や火を近づけると大きな変化を起こすことにびっくりした。
- ・ 3つの実験、気体の採集法はほとんど同じだが、各々の気体の性質は異なり面白かった。
- ・ 無色気体のアセチレンに火を近づけるとすすが出た。「実験やってるー！」って感じ。
- ・ 水上置換の操作が懐かしい／久々にやった。

(課題点その他)

- ・ 実験操作が多かった／難しかった。
- ・ アセチレンが臭い。

生徒の感想で印象に残ったものは、水上置換に関するものであった。中学1年の「気体の発生と性質」で、多くの学校で気体発生の実験が行われており、そこで触れた生徒たちの感想である。高校では無機化学分野と本項で主に気体を扱うが、時間の都合もありなかなか実験を実施できない部分である。しかし生徒の感想をみると、こうした中学で実施した実験を導入に生徒を引きつけ、有機化学という新しい学習内容、ゼオライトという新しい物質をその上に積み上げてあげること、生徒の知識の定着はより確実なものになるのではないかと感じた。中学校までの学習内容との接続を、実験でも考えていかななくてはいけないと改めて考えさせられた感想であった。

4-3 実験上の課題

1点目はメタンの実験についてである。強塩基の水酸化ナトリウムをガラスに入れ加熱するため、パイレックス製試験管でも融解が起きてしまう。生徒実験後の試験管を調べると、今回実験を行った2クラス計12班全てでガラスに気泡が入るなど融解が起きたことが確認され、さらに7班では亀裂が入っていた。強熱すると実験中にガラスが割れ強塩基が飛び散る事態も考えられ、非常に危険な状況であった。しかしこの実験はほぼ全ての教科書に紹介されており、一部では生徒実験

としても取り上げられている。

2点目は実験時間である。10人の理系クラスは約5分の超過で収めたが、35人の文理系クラスは時間が足りず、2校時にわたる実験となってしまった。前の時間に事前説明を行い、考察を次の授業に回していることを加味すると、生徒・教員双方の実験の手際が多少良くなっても、時間不足は否めない状況である。

1・2点目の解決には、メタンの実験のあり方を再検討するのがよいと私は考える。解決法の1つはメタンの実験を扱わないことであるが、アルカンとアルケン・アルキンの性質の比較ができなくなるという課題が残る。もう1つの解決法は教員側でメタンを別途用意しておくというものである。都市ガスの主成分はメタンなので、古いガスバーナーをホースの先につけ、出る量を調節しながら水上置換で都市ガスを試験管に集め、実験に使用することができる。実際試してみると安全・簡単に採集でき、燃焼反応も確認ことができた。

課題の3つ目はエチレンの発生後、試験管に微量の黄色物質が残ることである。これは気体（ガラス管の先から白煙がわずかに出る）でも確認できる。これは、今のところY型では発生せず、 β でも短時間では発生しない。ゼオライトを真っ黒になるまで加熱したあとで徐々に発生する。現在のところ、実験結果への影響は確認されていない。

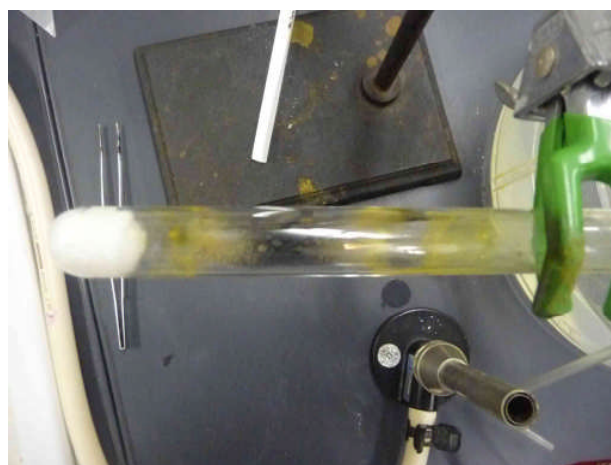


図5 黄色物質の発生

現在のところ何ができているかは不明だが、 β ゼオライトを使ってポリエチレンを油化する実

験を行ったときにできる色によく似ており，生成したエチレンが何らかの理由で一部重合化している可能性もあると考えている。

5 今後に向けて

今後，以下の4点について検討を行いたい。

まず，βゼオライト使用量検討の継続である。黄色の副生成物の発生を抑えながら，0.25gまで減らせた使用量をさらに減らすことができるのか，実験方法などをさらに検討してみたい。

また，黄色の副生成物が何なのか，エチレンの生成や確認に本当に影響が出ないのか，可能であればはっきりさせていく必要もあると思う。

そして，せっかく取り寄せたβゼオライトを他用途へ展開できると，より有効な実験計画を立てることができるので，プラスチックの油化，BDF合成など他の実験に利用する手法も検討してみたい。

本実験は従来法に代わり，安全で確実なエチレン生成実験として展開可能であると考えている。他校でも実施頂きデータ蓄積を進め，生徒がより簡単・安全に有機化学に触れることができる一助となれば幸いである。

6 謝辞

最後になりましたが，今回の研究について，実験のご助言やゼオライトの提供等を頂いた北海道教育大学函館校教授 松橋博美先生，実験実施に際し全般にご指導ご助言を頂いた，北海道立教育研究所附属理科教育センター主査 近藤浩文先生，実験へのご助言や資料提供を頂きました，同理科教育センター 村田一平先生に厚く御礼申し上げます。また，Y型での結果についてご助言下さいました，北海道札幌南高等学校教諭 堀川 伸先生，授業実践の映像を参考にさせて頂きました，北海道清水高等学校教諭 高井隆行先生など，多くの先生方や関係各位のご指導ご協力をもって，結果をまとめることができました。この場をもちまして，御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 高等学校化学 I 改訂版，啓林館.
- 2) NHK 高校講座化学ホームページ.
- 3) 左巻健男，「たのしくわかる化学実験事典」，東京書籍.
- 4) 堀川伸，北海道立教育研究所附属理科教育センター研究紀要第 22 号，2010.
- 5) 北理研化学研究チーム会報 第 107 号（2007）および 109 号（2008）.
- 6) βゼオライトを無償で提供頂くには，触媒学会に所属する大学の先生等に依頼する必要があります。詳細は本センター化学研究班までお問い合わせ下さい。
- 7) 改訂版高等学校化学 I，数研出版.

（いとう たかゆき 北海道苫小牧西高等学校）