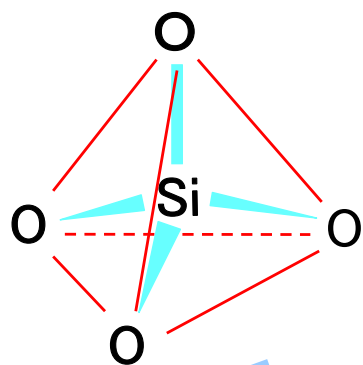


ゼオライト

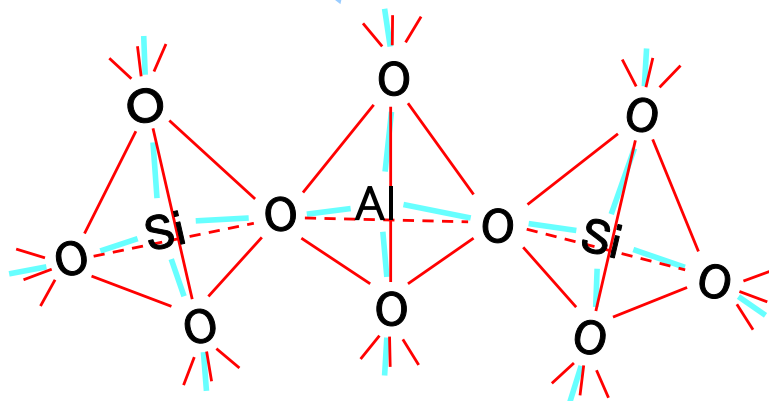
SiとAlの結晶性複合酸化物



[ゼオライトの構造単位]
正四面体構造
中心は **Si** または **Al**

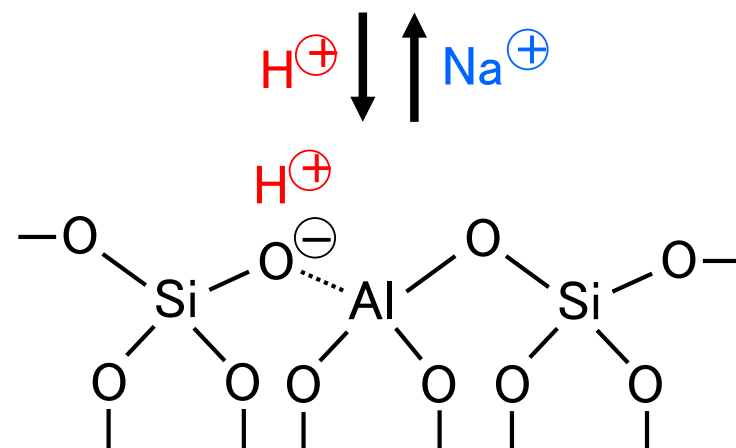
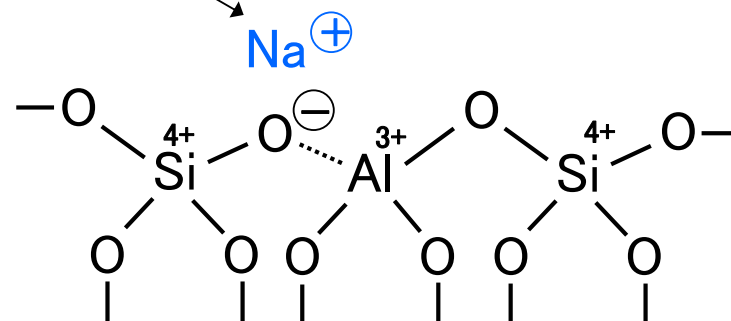
 化学結合

酸素原子を介して隣の構造単位と結合し、
3次元的に連結した構造となる



ゼオライトのイオン交換作用

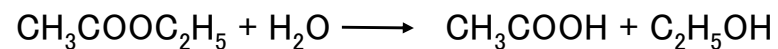
交換可能なカチオン 骨格の負電荷をバランス



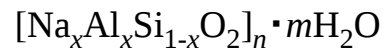
プロトン交換ゼオライト

濃硫酸に匹敵する強い酸性を示す

酸触媒反応を促進



ゼオライトの組成と性質



$x \leq 0.5$ すなわち $[\text{Al}] \leq [\text{Si}]$

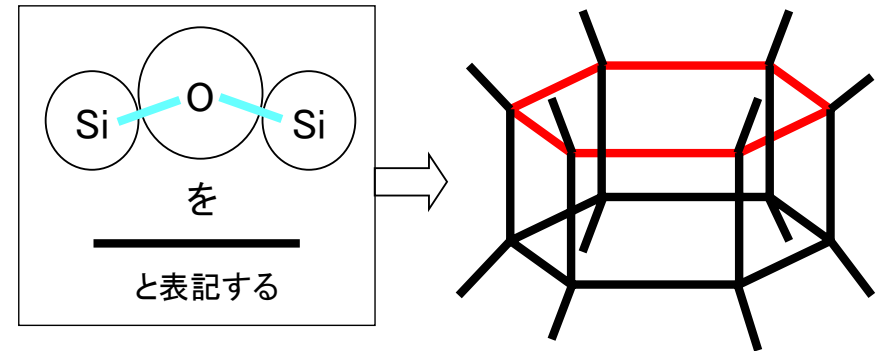
- $x = 0.5$ 最も高濃度でAlを含有する(A型など)
イオン交換容量最大
親水性→脱水剤
- $x < 0.15$ Al濃度が低いゼオライト(ZSM-5など)
疎水性
 H^+ 交換により**強い酸性**
- $x = 0$ シリカライト(組成 SiO_2)
強い疎水性
イオン交換しない→ほぼ中性

[水溶液中の反応] 本実験の反応など

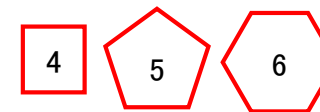
親水性ゼオライト: 酸点に水が配位するため触媒作用を示さない

疎水性ゼオライト: 酸点に反応物(有機分子)が優先的に配位するため触媒作用を示す

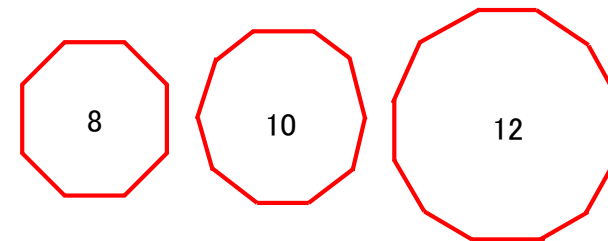
ゼオライト構造の表記



各頂点にSiまたはAl原子、各辺の中点にO原子
赤で示したような環構造を通して、分子が出入りする



径が狭すぎてほとんどの分子が出入りできない



簡単な分子が出入りできる

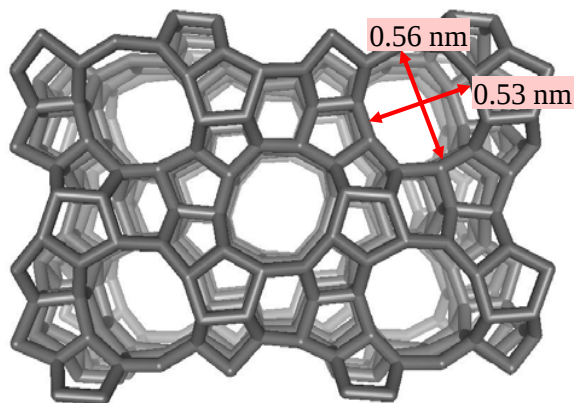


高比表面積 300~1000 m^2/g

代表的なゼオライトの構造

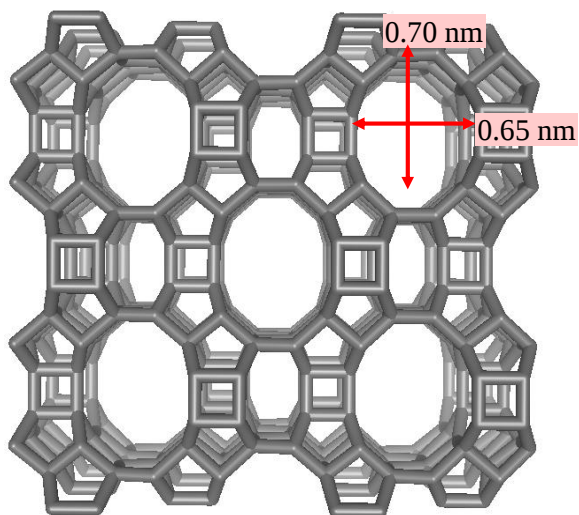
ZSM-5

酸素10員環、トンネル状、3次元



モルデナイト

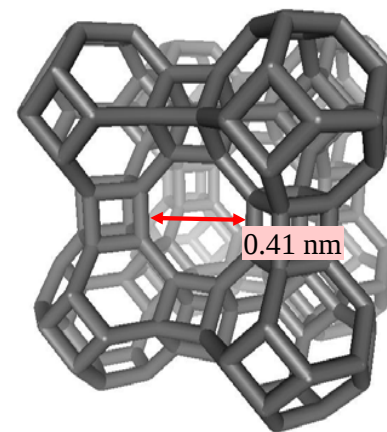
酸素12員環、トンネル状、1次元



代表的なゼオライトの構造

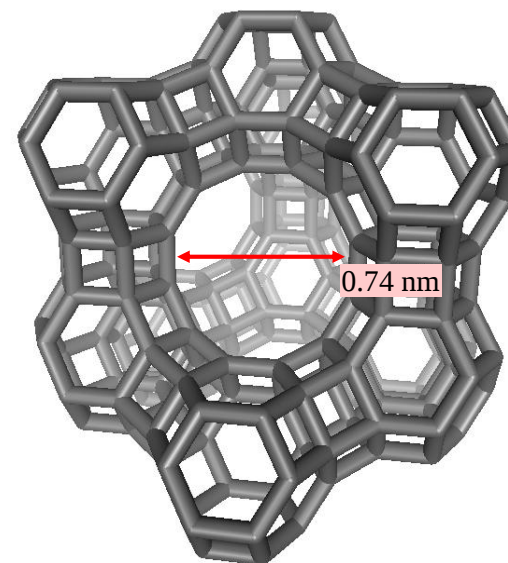
A型

酸素8員環、かご状、3次元



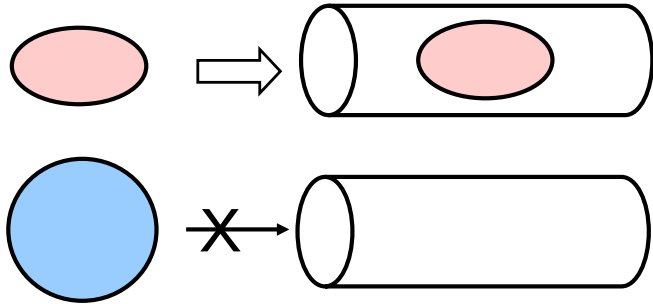
Y型

酸素12員環、かご状、3次元

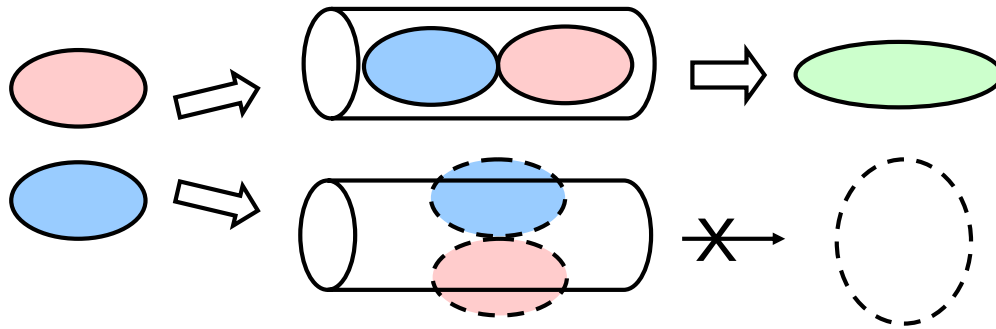


分子ふるい作用

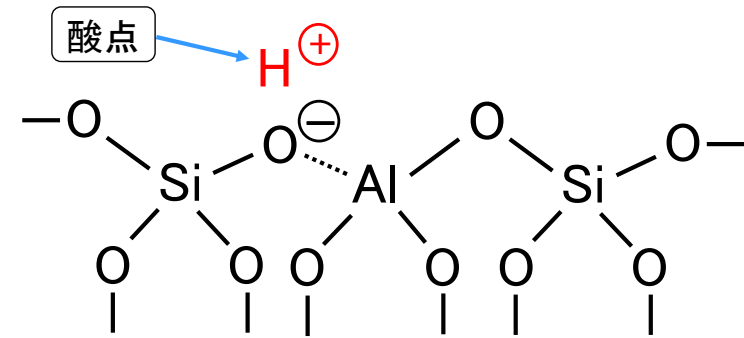
[吸着における分離]



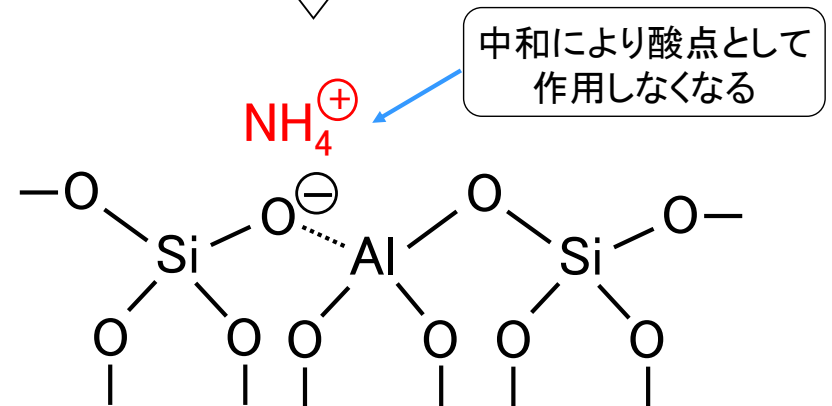
[触媒反応における分離]



塩基による酸点の被毒(中和)

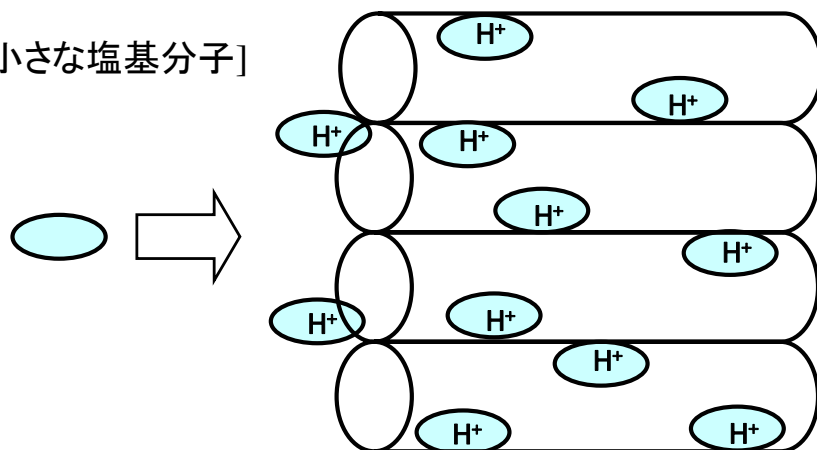


塩基性物質
例えば NH_3



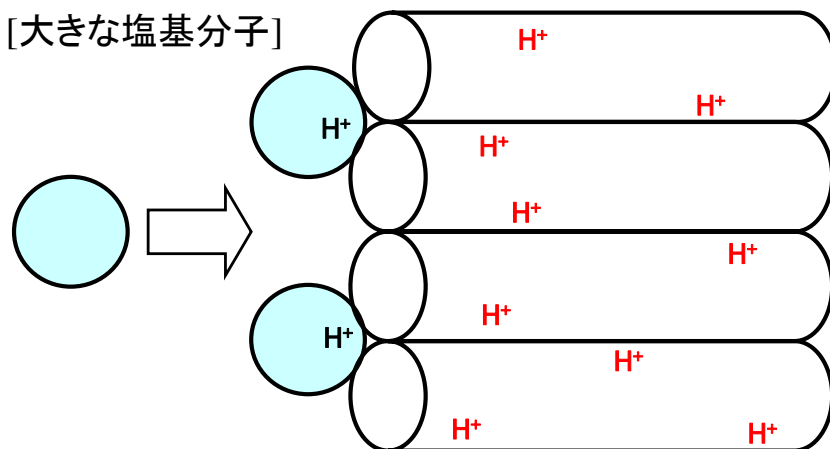
塩基の被毒における分子ふるい効果

[小さな塩基分子]



全ての酸点を中和 → 触媒作用が無くなる

[大きな塩基分子]



細孔内の酸点は中和されない
→ 触媒作用はあまり変化しない

触媒はどこに使われているか？

□化学工業

石油の水素化脱硫	Co-Mo/ Al_2O_3	サルファーフリーガソリン
石油の接触分解	ゼオライト	燃料、化学工業原料
石油の接触改質	Pt/ Al_2O_3	高オクタン価ガソリン
アンモニア合成	Fe	肥料、化学工業原料
エチレン酸化	Ag	繊維、樹脂、塗料
プロピレン酸化	Mo-Bi酸化物	繊維、樹脂
プロピレン重合	メタロセン	プラスチック
パラキシレン酸化	Co	PETボトル

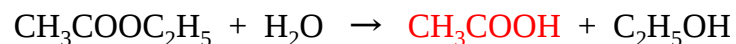
□その他

排ガス処理		
火力発電所	V_2O_5/TiO_2	アンモニアによるNO除去
ガソリン自動車	Pt-Rh/ Al_2O_3	CO, NO, 炭化水素の除去
燃料電池	Pt, Pd	電極触媒、宇宙船
触媒燃焼	Pt, Pd	発電用ボイラー、家電製品
センサー	Pt, Pd	都市ガス漏れ警報機
光触媒	Pt/ TiO_2 , Ag	抗菌タイル、(水の分解、人工 光合成)

□酵素

1日目の実験

H-ZSM-5ゼオライトを酸触媒として、酢酸エチルの加水分解反応を行う。

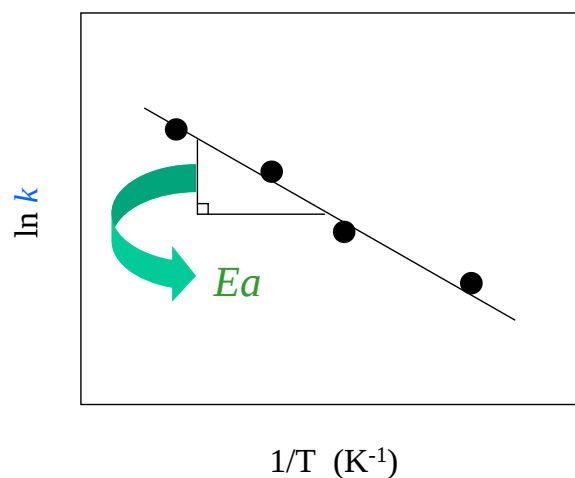


生成する酢酸を滴定により定量し、反応速度定数 k を求める。

$$R = k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+] \doteq k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

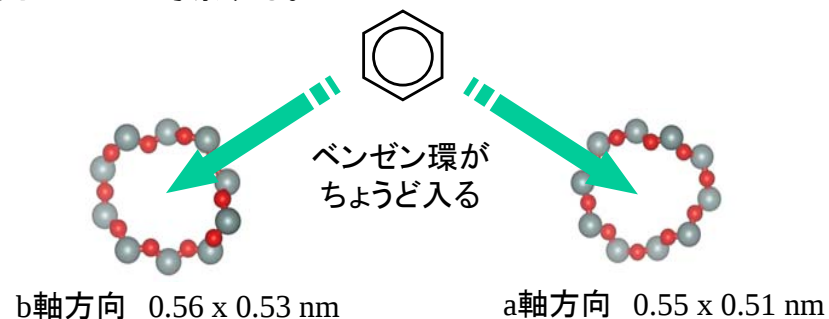
異なる反応温度(4点)で k を求め、アレニウスの式から活性化エネルギー E_a を求める。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



2日目の実験

分子サイズの異なる有機塩基の存在下で反応を行い、ゼオライトの酸点が被毒(中和)される様子から、分子ふるい作用について考察する。



[H-ZSM-5ゼオライトの細孔入口]

[用いる塩基]

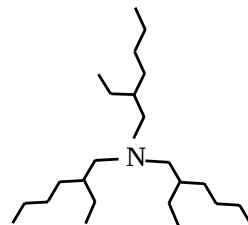
下記の中からH-ZSM-5の細孔に入ると考えられるものと、入らないと考えられるもの両方を含むように、3種の塩基を選択する。

n-propylamine

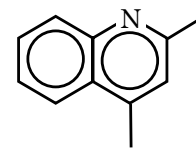
Diethylamine, di-*n*-propylamine, diisopropylamine, diisobutylamine

Triethylamine, tri-*n*-propylamine, tris(2-ethylhexyl)amine

Pyridine, 2,4-dimethylquinoline



tris(2-ethylhexyl)amine



2,4-dimethylquinoline