

メタノールから水素を発生させる反応

金沢桜丘高等学校 アクティブサイエンス部

納口颯汰 中居洸汰 増井瑞希 太田惺也 有谷祐軌 尾田結杜 新屋來輝 村上育久遙

【これまでの経緯】

- ①アルミニウムを塩化銅メタノール溶液に入れると、銅を析出するとともに水素が発生することが確認された。
- ②ホルムアルデヒドは検出されなかった。
- ③塩化銅の代わりに塩化スズ、塩化ニッケルを用いても水素は発生するので、アルミニウムよりイオン化傾向の小さい金属塩化物の存在下でメタノールから水素が発生すると考えている。
- ④実験に用いた塩化銅は二水和物であり、メタノールではなく水から水素が発生する可能性を否定できていない。

【実験①】無水塩化銅を用いた場合での水素発生

《仮説》

水素がメタノールに含まれる水分から発生しているのであれば、実験に用いる水和物を無水に変更しても水素が発生する。実際に発生する水素量とメタノールから発生できる水素量の大きさを比較してこれを確かめる。

《方法》

試験管にアルミニウム 0.006mol を入れ、別の試験管でメタノール 5mL に無水物塩化銅 0.006mol を溶解し、アルミニウムの入った試験管にメタノールと無水物塩化銅を入れ、水上置換法を用いて水素の発生量を調べた。

《結果》

3 回実験を行ったところ、水素の発生量は 82mL,48mL,29mL となった。

《考察》

実験により発生した水素の量 82mL,48mL,29mL は、いずれもメタノール中に含まれる水から発生できる水素の最大量 13.5mL より多い。したがって、水素はメタノールから発生していると考えられる。

図1

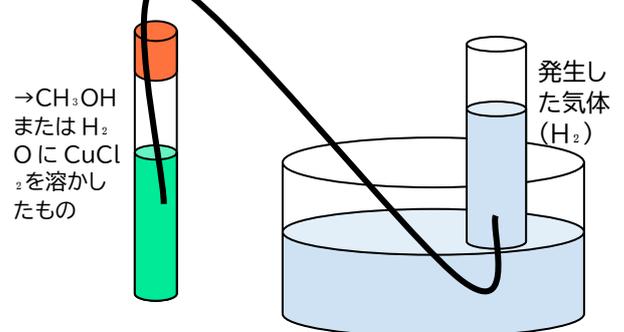


図2

CuCl₂ mol と Al mol

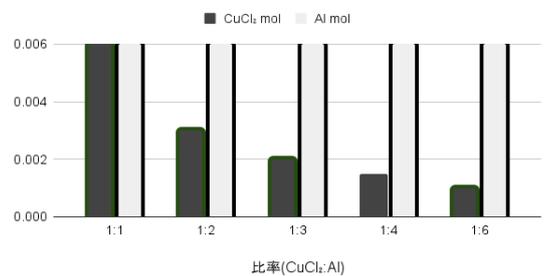
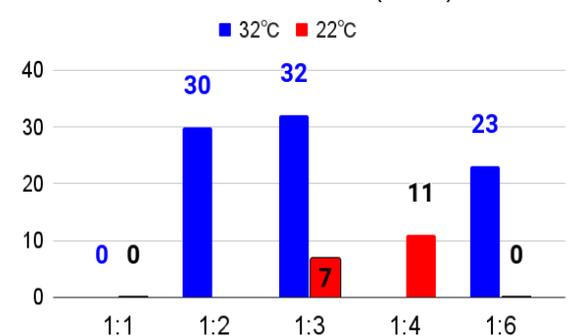


図3

CuCl₂:Alのモル比率と水素発生速度(mL/分)



【実験②】塩化銅とアルミニウムのモル比率と水素発生量

《仮説》

銅イオンを減らすことにより水素イオンに電子が行きやすくなり、より多くの水素が発生する。

《方法》

溶媒をメタノール、塩化銅二水和物とアルミニウムのモル比率を 1:1,1:2,1:3,1:4,1:6 の 5 つに変えて実験した。また、溶媒を水、塩化銅二水和物とアルミニウムのモル比率を 1:1,1:2,1:3 に変えて実験した。

《結果》

溶媒がメタノールの場合、気温が 32°C のときは塩化銅とアルミニウムのモル比率 1:3 が最も水素が発生したが、気温が 22°C のときは 1:3 よりも 1:4 の方が水素が発生した。また、溶媒が水の場合は気温が 23°C のときも 18°C のときも 1:1 の場合が最も水素が発生した。

表1 CH₃OH

発生開始時間(s)	1:1	1:2	1:3	1:4	1:6
32°C	—	100	100	—	140
22°C	—	—	280	240	—
発生速度(mL/分)	1:1	1:2	1:3	1:4	1:6
32°C	0	30	32	—	23
22°C	0	—	7	11	0
最終水素量(mL)	1:1	1:2	1:3	1:4	1:6
32°C	0	100	100	—	100
22°C	0	—	96	100	0

H₂O

発生開始時間(s)	1:1	1:2	1:3
23°C	40	—	—
18°C	40	80	—
発生速度(mL/分)	1:1	1:2	1:3
23°C	34	0	—
18°C	35	12	0
最終水素量(mL)	1:1	1:2	1:3
23°C	63	0	—
18°C	94	45	0

《考察》

溶媒がメタノールの場合、塩化銅とアルミニウムの mol 比が 1:4 のとき最も水素が発生した。このことから、アルミニウムの割合が多ければ多いほど水素が発生するわけではなく、ある適切な比率で最も水素が発生するといえる。しかし、溶媒が水の場合、1:1 が最も水素が発生した。したがって、溶媒が水の場合と、メタノールの場合で、水素の発生する反応が大きく違うのではないかと考えている。

【実験③】混合溶媒の mol 比率の変化に伴う水素発生量の変化

《仮説》

溶媒には水、メタノール、エタノールがあり、これらの混合溶液について、以前の実験で塩化銅を溶かす溶媒を、水、メタノールと水の混合液に変えて試した際、水素発生開始時間が最も速く、反応速度が速かったのは体積比 1:1 の水・メタノールであった。このことから水とメタノールの体積比が 1:1 に近づく、mol 比 1:3 のときに最も水素が発生すると考えられる。

《方法》

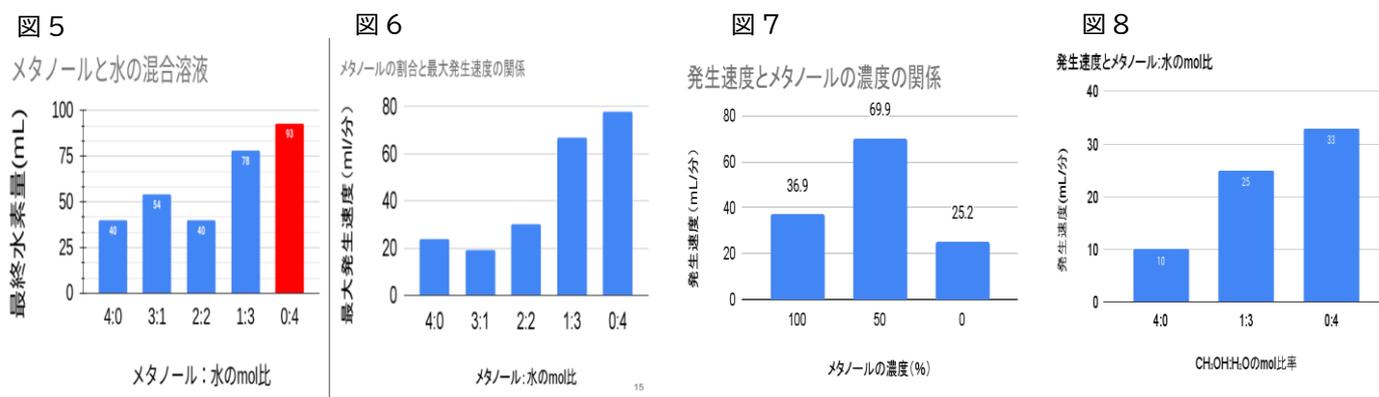
メタノール 5mL(水とメタノールの mol 比 0:4,1:3,2:2,3:1,4:0 の 5 つと、水とエタノールの mol 比 0:4,1:3,2:2,3:1,4:0 の 5 つと、メタノールとエタノールの mol 比 1:3,2:2,3:1,4:0 の 4 つで発生した最終水素量と最大反応速度を比較した。

《結果》

水とメタノールの混合溶媒と水とエタノールの混合溶媒では、水の mol の量が増えるほど水素発生量が多くなり、最大反応速度が早くなっていく傾向にあった。また、メタノールとエタノールの混合溶媒ではそもそも水素発生量が少ないという結果になった。

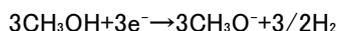
《考察》

混合溶液を用いる場合、メタノールと水の mol 比 1:3 が最も水素が発生したが、水の単体の方がより水素が発生した。溶液の mol 数の合計を揃えたことにより、体積が変わってしまい、溶液ごとの濃度が変わったことも原因ではないかと考えたが、追加で溶液の体積を 5mL に揃えて実験してみたところ、(図 8)のように、ほぼ同様の結果となった。



【結論】

溶媒にメタノールを用いた場合、水素はメタノールから



という反応で発生したと考えられる。また、塩化銅とアルミニウムの mol 比率は、溶媒がメタノールの場合 1:4 が最も水素が発生し、溶媒が水の場合 1:1 が最も水素が発生したことから、水とメタノールで反応が大きく異なっていると考えられる。世利、佐々木(2010)の、アルミニウム合金(0.15%銅を含む)を用いて、AlCl₃を触媒として 25°Cでアルミナを作成する研究では、アルコキシドの発生と H₂の発生について述べられている¹⁾。本実験ではメキシドの生成は確認できなかったが、メキシドができていない可能性は高いと考えている。

混合溶液の中ではメタノールと水の mol 比 1:3 が最も水素が発生したものの、水の単体の方が水素が発生し、R3 年度とは異なり、水での発生速度が大きくなった。溶液の体積が違うことによる濃度の差や、温度条件の違いも可能性として考えられる。試行回数を重ねて検討していきたい。

【今後の課題】

- 還元された Cu や Cl⁻ が触媒となる可能性について調べていきたい
- 発生した気体が水素だけなのか、水に溶けない CO や CH₄ が混ざっている可能性はないのか、アルミニウムトリメキシドができていないか調べていきたい
- 水を用いた場合は、反応後に白色沈殿ができて、Al(OH)₃か Al₂O₃が生成していると考えられるがメタノールのときには見られなかったため、そこも調べていきたい

【参考文献】

- 世利修美・佐々木大地,メタノール中のアルミニウム腐食生成物からのアルミナの作製,2010
笠島光司・中富瞬・岩田大輝・姫野侑敏,メタノールから水素は発生するのか, 紀の国わかやま総文 2021 自然科学部門論文集 p154~p155

図 9

