

ハイドレートへの誘電体バリア放電照射による反応物調査

Investigation of Reactants by Dielectric Barrier Discharge Irradiation of Hydrate

愛媛大¹ ○(M2)東瀬 平幹¹, 向笠 忍¹, (M1)山本 舜也¹, 野村 信福¹

Ehime Univ.¹, °Taiki Higashise¹, Shinobu Mukasa¹, Shunya Yamamoto¹, Shinfuku Nomura¹

E-mail: mukasa2.shinobu.me@ehime-u.ac.jp

クラスレートハイドレート（以下、ハイドレート）は、水分子が水素結合によって規則的なゲージとよばれる籠状構造を形成し、その内部にゲスト分子とよばれる他種の分子が原則として 1 ゲージに 1 分子入り込んだものである。また、ハイドレートは気相の約 150~180 倍の体積のゲスト分子を取り込むことができる。我々はハイドレートの規則的な結晶構造と高い分子密度を利用して、液中や気中とは異なる特異な化学反応場が得られるのではないかと考えた。一方、非平衡プラズマを形成する誘電体バリア放電（DBD）はエネルギーの熱への変換が少ないため、低温で安定するハイドレートを維持しながら化学反応を起こすのに好都合となる。

ゲスト分子として、テトラヒドロフラン（THF）、シクロペンタン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼンを使用した。水とゲスト分子の物質質量比を理論的なハイドレート（構造Ⅱ型）の物質質量比である 17:1 にしてハイドレートの形成を行った。ただし、C6 以上の分子は単体でハイドレートを形成しないためヘルプガスとしてメタンを導入した。ハイドレートの形成を行うため、THF ハイドレートは大気圧下で静置、シクロペンタンハイドレートは大気圧下で攪拌、それ以外はメタンを 5MPa 導入して約 24 時間攪拌を行った。形成したハイドレート 2.0 g をガラス容器に投入し、容器上部から銅棒電極を挿入し、容器外側底部に銅板の接地電極を敷いた。DBD の印加電圧として周波数 6 kHz, Duty 比 0.1, 振幅 5 kV の矩形波を与えた。放電時間を 10 分とし、容器内にアルゴンを 1 L/min 流した。また、ハイドレートの溶融を防ぐために、実験中はドライアイスを入れたメタノールに容器を浸して冷却した。ハイドレートの化学反応場としての特異性を調べるために、ハイドレートを溶融し 2 層に分離した混合液（THF は水溶液）にも同様の DBD 照射実験を行った。生成物の分析を GC-MS で行った。その際、水層と油層に生成物が分離することから、水層中の物質に対しては極性カラム、油層中の物質に対しては非極性カラムを使用した。

実験結果から以下の知見が得られた。すべてのゲスト分子について 2 量体が生成した。2 量体は、極性が低いものほどハイドレートの場合に生成しやすく、シクロペンタンやシクロヘキサンではハイドレートの場合のみに生成がみられた。一方、極性が最も高い THF ではハイドレートの場合の生成量は水溶液の場合に比べて明らかに少なくなった。混合液（THF は水溶液）のときに生成がみられた酢酸やギ酸等のカルボン酸がハイドレートの場合にはほとんどみられず、ハイドレートには酸化の進行を抑制する働きがみられる。このことから生成物の選択率を高める効果が期待できる。また、すべてのゲスト分子に対して水酸基の置換反応が主であるが、ハイドレートの場合と混合液の場合で位置異性体の生成割合に違いがみられる等、ハイドレートの化学反応場としての特異性を実験的に明らかにした。