

〈特集〉

バイオガス中メタンからの常温常圧メタノール・ギ酸変換

大久保 敬

大阪大学 先導的学際研究機構

(〒565-0871 大阪府吹田市山田丘1-6 E-mail: ohkubo@irdd.osaka-u.jp)

概要

メタンと酸素をメタノールへ変換する反応は有機化学の中でも最も難しい反応の一つといわれてきた。二酸化塩素を光活性化することによって、メタンガスと空気から二酸化炭素排出無しでメタノールへ変換することが可能になった。解決の鍵は光反応技術とフルオラス溶媒の使用である。メタンガスを高濃度に含むバイオガスへの応用などが進行中であり、国内酪農地域における早期の社会実装、地産地消システムの構築を目指している。

キーワード：バイオガス、循環型酪農、酸化反応、二酸化塩素、光反応

原稿受付 2025.1.10

EICA: 29(4) 56-60

1. はじめに

1.1 二酸化炭素削減に向けた取り組み

1700年代に始まった産業革命以降、人類は大量の化石燃料を消費し二酸化炭素(CO₂)を排出してきた。1889年スウェーデンの科学者スパンデ・アレニウスがCO₂濃度の増大に伴い地球温暖化が進行するということを初めて提唱した。興味深いことに、ここでは地球が温暖化した方が食糧供給の面で好都合だとポジティブに捉えている。しかし、現代においては環境問題への危機感の広がりとともに地球温暖化は阻止すべき人類の重要課題となりCO₂は悪ものになっている。

国際的にCO₂の排出削減について議論が始まったのは1972年ストックホルムで開催された国連人間環境会議である。その後、1980年代に入ると、この議論が本格化し、1992年の地球温暖化に関する国際連合枠組条約(UNFCCC)の採択に至った。その後、1997年の京都議定書では、先進国に対して具体的な温室効果ガス(主にCO₂)の削減目標を設定することが合意された。これ以降、全世界を挙げてCO₂削減に向けて様々な取り組みを行ってきている。

1.2 メタン削減に向けた取り組み

地球温暖化が進む主な理由はCO₂による赤外線吸収である。大気中には二酸化炭素の25倍の赤外線吸収するガスが存在する。それがメタンである。メタンの主な発生源は、原油や天然ガスの生産や利用、家畜の消化、ごみ処理施設、湿地の排水などである。このようなメタンの世界年間放出量は6億トンと言われているが、メタンの地球温暖化ガス係数25を乗じると、二酸化炭素換算で150億トンとなる。二酸化炭

素の排出量は全世界で年間335億トン(2019年)であることを考えると、メタンの排出量は地球温暖化問題を考える上で無視できない数値となる。

メタンの削減については、CO₂と同様に国連で議論が進んでいる。2021年の英国・グラスゴーで開催された気候変動枠組条約締約国会議(COP26)が締結され、100カ国以上が参加国で、世界のメタン排出量を2030年までに20年比で30%削減する「グローバル・メタン・プレッジ」が発足した。2022年にエジプトで開催されたCOP27では石油生産におけるフレアリングの削減などが提案された。昨年2024年にはCOP29がアゼルバイジャンのバクーで開催された。ここでは有機性廃棄物からのメタン削減について議長宣言が発表され、日本を含む35カ国が賛同した。

メタン排出源となる有機性廃棄物というのは、人や家畜のふん尿、食品残渣、農業廃棄物、下水汚泥などがあげられる。これらはバクテリアなどの浄化設備で分解あるいは焼却処理がされている。いずれの処理法においても炭化水素(C_nH_m)は酸素と反応して二酸化炭素を産生する(式1)。



最近では、有機性廃棄物を嫌気発酵処理することによってメタン(CH₄)をバイオガスとして生産し、ガスエンジンで発電するバイオガス発電施設が建設されている。ここではメタンガスを燃焼させ、その排熱でガスタービンを駆動させるので式2の反応式となる。



この方法でも地球温暖化ガス係数25のメタンが1の二酸化炭素にかわっただけで地球温暖化ガスを完全

にゼロにはできない。そこでメタンの部分酸化(式3)を行うことができれば、液体であるメタノールとなり、地球温暖化ガスをゼロにすることを達成できる。



メタノールは燃料として使用できるので、前記において有機性廃棄物としていた原料は有機性有価物・有機性資源となり得る。メタンガスや電気は貯蔵しにくい、メタノールなどの液体に変えることによって運搬・貯蔵のコストを一気に削減できる。たとえば、100リットルのメタンガスは130ミリリットル、すなわちコップ1杯分の液体メタノールに相当する。そして常温保存・運搬が可能である。

このようなメタンの有効利用を達成するためには、前述式3のメタンの部分酸化法の開発が必須である。本稿では筆者らが開発したメタン酸化反応とその社会実装に向けての取り組みについて紹介したい。

2. メタン酸化の従来技術

メタンと酸素(空気)を使ってメタノールを一段階で作り出す反応(前述式3)は、アメリカ化学会が1990年代当時に21世紀に開発を望んでいる10個の化学反応の1つに含まれ、その難しさから、「ドリームリアクション」と長らく呼ばれていた。現在においても、メタンを基質とした化学反応の開発が盛んに行われているが、メタンの安定なC-H結合を活性化させることは非常に困難であり、特に常温・常圧反応となると今日に至るまで有用な反応系は見いだされていなかった。

現行ではメタンからメタノールの製造工程は上述空気酸化では無く還元反応によって行われている。すなわち、メタンの部分燃焼させることによって一酸化炭素を合成し(水蒸気改質工程)、その後、水素によってメタノールへ還元する(合成工程)プロセスで実施されている。このような化学プラントでは、1,000度、20気圧など高温・高圧条件を必要とするだけでなく、部分燃焼によって副生するCO₂が省エネルギー、グリーンケミストリーの観点から大きな問題となっている。具体的にはメタンの炭素の1/4が二酸化炭素として環境に排出される。このような水蒸気改質を経由せず、メタンからメタノールへの直接変換ができたとしたら、転換率10%が商業的採算ラインと言われおり、その値を目指し世界中で研究が競争的に進められている。実験室における小規模合成では、酸化剤として過酸化水素(H₂O₂)や亜酸化窒素(N₂O)、メタククロ過安息香酸(*m*CPBA)、過硫酸アンモニウムなど高価な酸化剤を必要とする¹⁻⁵⁾。一方、最も安価で安全な酸化剤である酸素(空気)を使用したメタンからメ

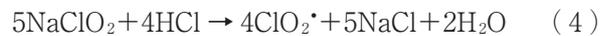
タノールへの変換反応は、効率が不十分であるものが多かった。

メタンは強固な炭素-水素σ結合が4つからなる非常に安定な分子である。そのためメタンを反応剤とした化学反応は例が非常に少なく、強力な水素引き抜き剤が必要である。このメタンの強力なC-H結合を開裂させることができる化学種として塩素ラジカルが知られている。塩素ラジカルの発生には通常、塩素分子(Cl₂)に光照射を行うことでできる。しかし、塩素の光分解では2分子の塩素ラジカルが生成するので、片方の塩素が基質から水素を引き抜いた後、即座に別の塩素ラジカルが付加するため塩化メタン(CH₃Cl)のみを与える。そこで我々は光分解で塩素ラジカルと酸素を1分子ずつ生成する二酸化塩素(ClO₂)に着目した。

3. 二酸化塩素によるメタン酸化

3.1 二酸化塩素の光活性化

二酸化塩素は古くから果実・野菜の洗浄剤や、パルプの漂白剤などとして使用されてきた。近年のコロナ禍では除菌剤として大いに活躍した。二酸化塩素は、沸点が11度の比較的安定なガス分子であり、その製造方法は、亜塩素酸ナトリウム(NaClO₂)と塩酸を水溶液中で混合することで、黄色の水溶液として得られる(式4)⁶⁻⁸⁾。



二酸化塩素はUV光を吸収するとO-Cl-Oの結合様式がO-O-Clと組み替わり塩素ペルオキシラジカルを与える。この塩素ペルオキシラジカルはO-Cl結合が長く容易に切断され、一重項酸素と塩素ラジカルが生成する(Fig. 1)。メタンは塩素ラジカルにより水素を引き抜かれ、その後一重項酸素が付加して酸化生成物へと変換される。

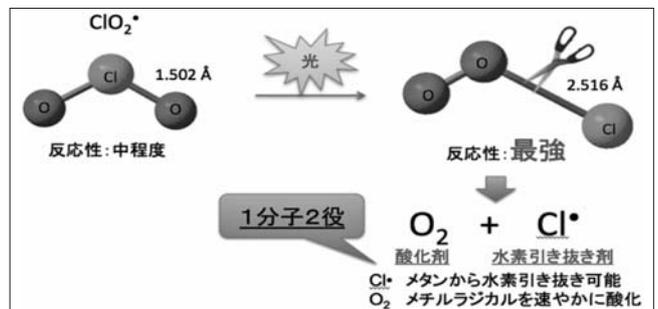


Fig. 1 Mechanism of photochemical activation of chlorine dioxide (ClO₂)

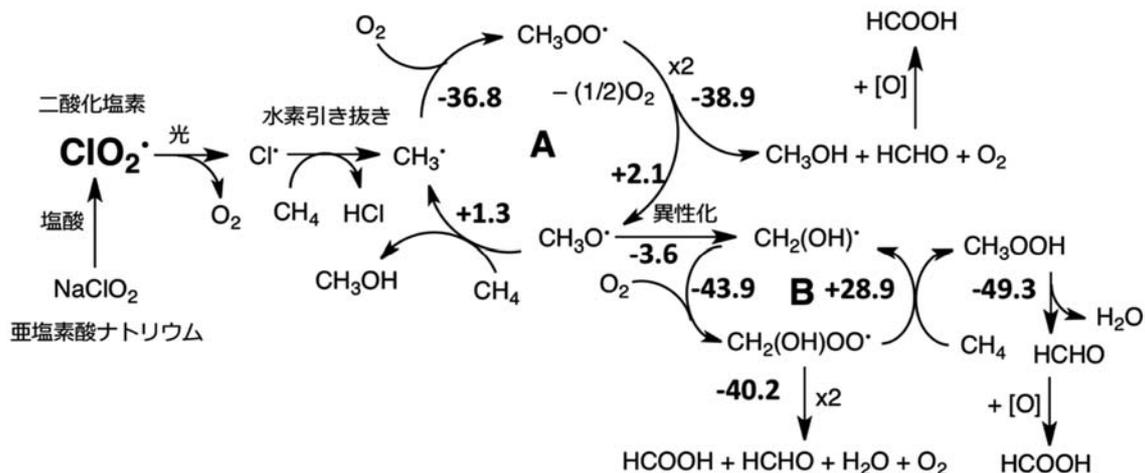
3.2 フルオラス溶媒/水の二層反応系

塩素を使用した光反応は気相中あるいは無溶媒条件で行うのが一般的である。活性種の塩素ラジカルが反応させたい基質（ここではメタン）ではなく、溶媒のC-H結合と反応してしまうためである。これを避けるために我々はフルオラス溶媒の使用を選択した。フルオラス溶媒とは炭素とフッ素原子のみから構成される溶媒であり、一般的には電子材料の洗浄などで使用されている。このフルオラス溶媒（例えばパーフルオロヘキサン）は、本反応で使用する原料のメタン、酸素、二酸化塩素といったガス状分子すべてを非常に良く溶かす性質もあることがわかり、最適な溶媒であることがわかった。

反応はフラスコにフルオラス溶媒、メタン、酸素、二酸化塩素を入れ、常温常圧でLED光を照射するだけの非常にシンプルなものである（Fig. 2）。二酸化塩素が光活性化することによって、メタン酸化が起こりメタノールとギ酸が生成した。これらの反応条件の改良検討の結果、メタンの酸化反応の収率は、メタノールが14%、ギ酸が85%と飛躍的に向上した。二酸化塩素1モルあたりメタンは2.1モル反応することから見かけ反応は触媒的に進行しているように見える。また反応生成物の量子収率は130%と異常に高い値を示す⁶⁾。



Fig. 2 Photochemical reaction setup for methane oxygenation



The values in kcal/mol are free energy changes determined by DFT calculations⁶⁾

Fig. 3 Reaction mechanism of methane oxygenation

3.3 反応機構

本反応の反応機構を Fig. 3 に示すが、自動酸化によるかなり効率の良いラジカル連鎖サイクルが関与していることがわかった。サイクル A だけで進行することをまず想定したが、我々の反応はメタノールよりもギ酸が多く生成する。当初は、反応中に生成したメタノールがさらに酸化されてギ酸に変換されていると予測したが、反応初期の生成比を調べると最初からギ酸が同じ比で生成していることがわかり、メタノールがさらに酸化されたわけではなかった。サイクル A だけでは、どうしてもメタノールの生成比が多くなりこの矛盾を解決する必要があった。そこで、メトキシラジカルの異性化を経由しサイクル B が進むことを考案することによって、ギ酸の収率が多くなる反応機構で説明できることがわかった。すなわちギ酸とメタノールの生成比は、メトキシラジカル ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) の異性化反応の速度により決まっている。Fig. 3 には数字で密度汎関数 (DFT) 計算によって求めた各反応過程の自由エネルギー変化を示しているが、メタンの炭素-水素結合が開裂しメチルラジカルさえできてしまえばあとは酸素と反応して生成物へ向けて発熱的に反応が進むことが分かる⁶⁾。

この反応機構をようようするとメタンやエタンなどの低炭素アルカン以外に、トルエン類⁹⁾、スルフィド類¹⁰⁾などの低分子化合物、さらにはポリプロピレンやポリエチレンなどの炭化水素ポリマー^{11,12)}も同様に酸素化出来ることがわかっている。

4. 社会実装への取り組み

4.1 酪農業への実装化検討

日本にはメタン資源に乏しく、国内で使用するメタンは液化天然ガスとして海外からはほぼ全量輸入している。

10年以上前から日本近海にメタンハイドレートやシェールガスなどの非在来型天然ガス資源が多く埋蔵していることはわかっているがまだ採掘して商用利用するには技術革新のための時間を要しそうである。

海の代わりに陸を眺めてみると、メタンを生産している拠点が数多くあることがわかった。特に北海道では酪農が盛んであるため、家畜ふん尿の処理法としてバイオガスプラントを使用している。バイオガスプラントではふん尿を37度で嫌気性発酵を行うことでバイオガスを得てそれを発電機で電気に変え、売電で収益をあげている。処理量を増やし、売電収益の増加を目指し、さらにバイオガスプラントの増設をしたいところだが、バイオガス発電建設費は国や北海道の補助金に頼らなければならないのが現状である。さらに、売電については電力会社の固定価格買取 (FIT) 制度に依存している。バイオガス発電のFIT制度はもうしばらく継続される見込みだが、太陽光発電の売電価格の顕著な値下がりを見比べると未来は明るくない。

筆者の研究グループは、この畜産由来のバイオガスに含まれているメタンガスに着目した。バイオガスの

メタンガス濃度は約60%にも達する。北海道のオホーツク海側にある興部町と縁ができて、町内に2021年に共同研究ラボを設置した。以来、興部北興バイオガスプラント (Fig. 4) で生産するバイオガスを提供してもらって、前述の方法でバイオガスに含まれているメタンガスを常温・常圧で空気とメタンからギ酸とメタノールを作り出す開発を行ってきた。

本技術が確立された場合、北海道興部町の興部北興バイオガスプラントで生産されている年間54万立米のバイオガスを使って化学反応を施すと年間で約80トンのメタノールと400トンのギ酸が得られる試算である。

仮に全国の乳用・肉用牛135万頭から得られるふん尿で試算すると350万トン (約1,700億円) のメタノールに相当し、日本の総使用量の約2割を賄うことができる。発展途上国の非電化地域や電力供給不安定地域への燃料供給に貢献する技術で、電力系統が脆弱な国内地域でのバイオガスプラント普及に貢献する技術の先駆けとなることを目指している。

ここで特筆すべき点は、ここで使用する二酸化塩素は二酸化炭素と反応しないため、バイオガス中のメタンガスと二酸化炭素の分離工程を必要しない。またメタンの空気酸化による二酸化炭素排出は無く、ほぼ100%の収率で有用ケミカル (ギ酸・メタノール) へ変換することができる。金属触媒を必要としないので低コスト・低環境負荷の反応ということも大きな特徴である。



(Photograph was provided by Okoppe town)

Fig. 4 Okoppe-Hokko biogas plant

4.2 カーボンニュートラル循環型酪農システム

将来的には Fig. 5 に示すカーボンニュートラル循環型酪農システムの構築を目指している。ここでは、乳牛は生乳を生産すると同時に毎日ふん尿を排泄する。

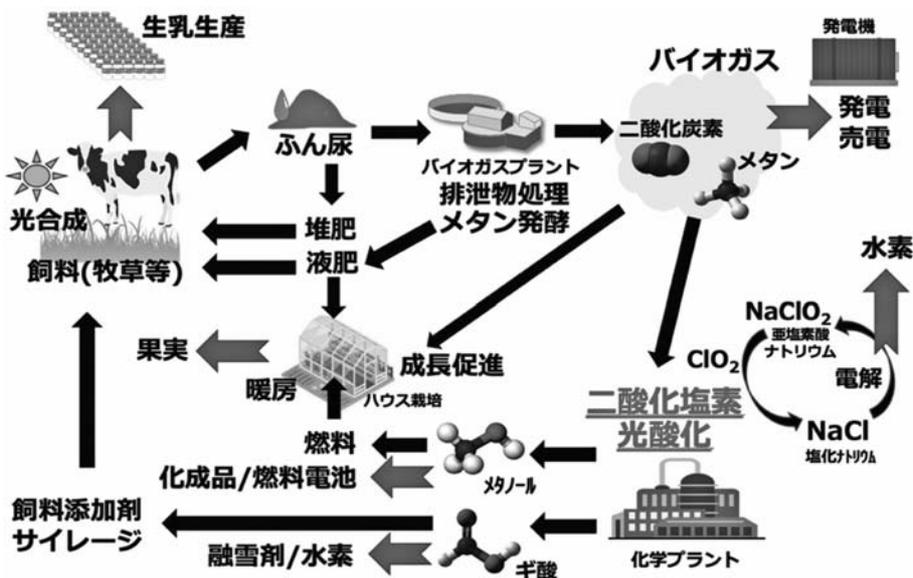


Fig. 5 Carbon neutral circular dairy system

このふん尿は、従来は好気性発酵で堆肥化して牧草地に散布することによって循環していた。しかし、臭気の問題などが深刻であった。最近ではバイオガスプラントが普及しつつあり、嫌気性メタン発酵処理によってバイオガスを生産し売電収益をあげてきた。ここでは同時に得られる液肥（消化液）を牧草地に散布することで炭素循環を行っている。ここで、我々のメタン酸化技術を導入することが叶えば、バイオガスをギ酸とメタノールに変換することができ、ギ酸は乳牛飼料の添加剤として使用することができ、ウシが食べることによって炭素の循環が達成される。一方で、メタノールはハウス栽培の暖房燃料として使用することができる。さらにバイオガスのメタンを酸化した後に残る高純度二酸化炭素はハウス栽培の植物成長促進に使用することができるので、北海道のような寒冷地で南国のフルーツが栽培できるようになることを期待している。

5. おわりに

本稿では酸化反応の中でも最も困難とされてきたメタンの空気酸化反応を紹介しカーボンニュートラル循環型酪農システムへの展開について解説した。現在日本におけるメタノールとギ酸の自給率はほぼゼロである。汎用ケミカルを全量輸入しており、昨今の複雑な国際情勢を鑑みると国際競争力を高めるために、メタノールの国内製造技術の確立はすぐにでも達成しなければならない。

我々も開発した反応で得られるメタノールは、その市場規模は非常に大きく、石油化学製品、主に接着剤、塗料、プラスチックの用途が広がっていることにより、数年内に1,000億ドルに達すると予測されている。アジア太平洋地域は、ボリュームの面で最も急速に成長している市場であり、8.6%で成長し、予測期間にわたってその優位性を維持することが期待されている。その中でも中国は最大かつ最も急成長している市場であり、主にバイオディーゼル燃料のようなきれいな燃焼燃料および燃料代替品の需要が増加している。さらには、自動車用ガソリン製品に代わるメタノールの研究開発活動の増加が、今後メタノールの需要を牽引すると考えている。一方でギ酸は、工業用途についてはメタノールに比べ乏しいものの、乳牛飼料であるサイ

レージの添加剤として、酪農業、畜産業では非常に大きな需要がある。また水素へ変換する触媒反応の開発が進んできており、水素キャリアとし大きなポテンシャルを有しており、研究開発の革新が待たれる。

謝辞

本稿を執筆するにあたり、本研究開発に協力を頂いている北海道興部町の関係者の皆様にお礼を申し上げます。また、本研究開発の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）エネルギー・環境新技術先導プログラム、科学技術振興機構（JST）OPERA プログラム（酸化制御共創コンソーシアム）、大阪大学共創機構グローバルマーケティングオフィス、JSPS 科学研究費助成事業（No. 17H03010, 16K13964, 26620154 and 26288037）の支援を受けて実施されたものである。

参考文献

- 1) B. E. R. Snyder, P. Vanelderen, M. L. Bols, S. D. Hallaert, L. H. Böttger, L. Ungur, K. Pierloot, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels and E. I. Solomon, *Nature*, **536**, 317-321 (2016).
- 2) V. L. Sushkevich, D. Palagin, M. Ranocchiarri and J. A. van Bokhoven, *Science*, **356**, 523-527 (2017).
- 3) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh and H. Fujii, *Science*, **280**, 560-564 (1998).
- 4) D. J. Xiao, E. D. Bloch, J. A. Mason, W. L. Queen, M. R. Hudson, N. Planas, J. Borycz, A. L. Dzubak, P. Verma, K. Lee, F. Bonino, V. Crocellà, J. Yano, S. Bordiga, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, C. M. Brown and J. R. Long, *Nature Chem.*, **6**, 590-595 (2014).
- 5) H. Fujisaki, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa and T. Kojima, *Nature*, **616**, 476-481 (2023).
- 6) K. Ohkubo and K. Hirose, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2126-2129 (2018).
- 7) B. R. Deshwal, H. -D. Jo and H. -K. Lee, *Can. J. Chem. Eng.*, **82**, 619-632 (2004).
- 8) K. Ohkubo, K. Hirose, T. Shibata, K. Takamori and S. Fukuzumi, *J. Phys. Org. Chem.*, **30**, e3619 (2017).
- 9) S. Ohno, H. Asahara, T. Inoue, K. Ohkubo, *RSC Adv.*, **12**, 31412-31414 (2022).
- 10) Y. Itabashi, S. Ogata, Y. Shimada, M. Kondo, N. Nishiwaki, T. Inoue, H. Asahara, K. Ohkubo, *Chem. -Eur. J.*, **31**, e202404279 (2025).
- 11) K. Ohkubo, H. Asahara, T. Inoue, *Chem. Commun.*, **55**, 4723-4726 (2019).
- 12) K. Yamamoto, H. Asahara, K. Harada, Y. Itabashi, K. Ohkubo, T. Inoue, *J. Mater. Chem. B*, **11**, 5101-5107 (2023).