

# メタン光酸化によるカーボンニュートラル 循環型酪農システム

## Carbon Neutral Circular-Type Dairy System by Methane Photooxygenation

大久保 敬\*

### 1. はじめに

地球温暖化の問題が語られない日はもはやないと言っても過言ではない。その解決策のキーワードは「二酸化炭素削減」であり、その提案は1972年の国連ストックホルム会議にさかのぼる。この会議では、環境問題が国際的な焦点となり、その中で二酸化炭素の排出削減についての議論が始まった。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（主に二酸化炭素）の削減目標を設定することが合意された。これ以降、我々は二酸化炭素削減に向けて様々な取り組みを行ってきた。

二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）が増えると地球温暖化が進む主な理由は、二酸化炭素が大気中で効果的に赤外線を吸収するためである。しかし、大気中には二酸化炭素の25倍の赤外線を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。

これまで二酸化炭素削減問題の解決法の議論を行ってきた国連の会議においても、当然のようにメタン排出の議論が行われてきた。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では石油プロダクションにおけるフレアリングの削減などが提案された。これらの取り組みは、石油産業における温室効果ガスの排出削減に貢献し、気候変動への対処に向けた取り組みの一環として注目されている。

二酸化炭素にかわって一気に社会の悪者になったメタン。このメタンのほとんどは発電、燃料として利用されている。すなわちメタンは空気中の酸素と反応して二酸化炭素を生成する（式1）。



これでは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完全にゼロにはできない。そこでメタンの部分酸化（式2）を行うとガスではなく常温で液体のメタノールに変換される。これにより100リットルのメタンは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変わることになる。液体にすることにより運搬・貯蔵のコストを一気に削減できるだけでなく、地球温暖化ガスとして大気に放出されることもない。



農業や酪農から排出されるメタンガスは、全体の約70%を占め、その削減には農業・酪農システムの改善が必要である。酪農におけるメタンガス削減の取り組みとしては、ウシのげっぶ量を減らす方法が検討されている。例えば、餌を変えてゲップを抑えたり、口にマスクを装着してメタンを燃やす方法

\*大阪大学 先導的学際研究機構 教授

などがあるが、これらの方法はウシにストレスを与える可能性がある。一方で、メタンガスは都市ガスの主成分であり、削減するのではなく、利用する技術の開発が進められている。我々は、メタンガスを液体エネルギーとして活用することを研究・開発し、社会に実装する取り組みを行っている。本稿では、北海道で産官学が連携して実施しているプロジェクトについて紹介したい。

## 2. メタン酸化の従来技術

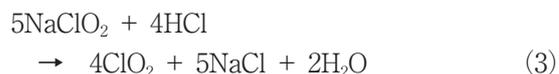
メタンから酸素（空気）を使ってメタノールを一段階で作りに出す反応（前記式2）は、アメリカ化学会が1990年代当時に21世紀に開発を望んでいる10個の化学反応の1つに含まれ、その難度の高さから、「ドリームリアクション」と言われていた。現在においても、メタンを基質とした化学反応の開発が盛んに行われているが、メタンの安定なC-H結合を活性化させることは非常に困難であり、特に常温・常圧反応となると今日に至るまで有用な反応は見いだされていなかった。

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、1000度、20気圧といった高温・高圧を必要とするだけでなく、部分燃焼によって副生するCO<sub>2</sub>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（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）や亜酸化窒素（N<sub>2</sub>O）、メタクロロ安息香酸（mCPBA）、過硫酸アンモニウムなど高価な酸化剤をする。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。

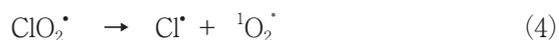
## 3. 二酸化塩素によるC-H切断

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、活性化する

ためには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。通常、塩素ラジカルは、塩素分子（Cl<sub>2</sub>）に光照射を行うことで生成させるが、基質から水素を引き抜いた後、即座に塩素付加が起こるなど連鎖反動的に塩化メタン（CH<sub>3</sub>Cl）のみを与える。仮にこの反応系に酸素分子があったとしても中間体のメチルラジカルは酸素分子と出会うことなく即座に塩素化されるのでメタノールへの酸素化反応は進行しない。この方法では2分子の塩素ラジカルが同時に生成することが問題であり、塩素ラジカルが水素を引き抜いた後に即座に酸素が付加するような反応系を設計すればうまくいくことになる。そこで我々が着目したのが二酸化塩素（ClO<sub>2</sub>）である。二酸化塩素は常温では気体（沸点11度）の安定なラジカル種であり取り扱いも容易である。合成法も非常に簡便で、亜塩素酸ナトリウム（NaClO<sub>2</sub>）に酸を加えるだけで式3に従って調製できる<sup>1)</sup>。水によく溶解するので水溶液として扱うことが好ましい。この水溶液は除菌剤として市販されているだけで無く、実験室においても利用可能な二酸化塩素発生装置も購入可能で特殊な知識や技術、設備が無くとも純度の良い状態で容易に入手・利用することができる。



ClO<sub>2</sub>は光エネルギーで活性化され、酸化力がさらに高まることで、最強の酸化剤として働く。ClO<sub>2</sub>は黄色を呈するため、青色の光を効率良く吸収し光励起された状態になる。光源はいろいろあるが筆者の研究室ではLED光（λ = 365nm）あるいはキセノンランプ光などを使用している。もちろん太陽光でも十分に光励起される。光照射した結果、ClO<sub>2</sub>のO-Cl結合が切断され分解し、酸素と塩素ラジカルを放出する（式4）<sup>2)</sup>。



一方、ClO<sub>2</sub>の光励起によって放出される酸素は一重項酸素として生成する。一重項酸素は空気中に含まれている三重項酸素に比べ酸化力が極めて強く、活性酸素種としてよく知られた化学種である。メタンは塩素ラジカルと反応してC-H開裂反応によりメチルラジカルとなり、その後即座に高活性の

一重項酸素が付加することによってメタン酸化反応を達成できる。生成物はメタノールとギ酸で止まり二酸化炭素生成などの逐次酸化は起こらない<sup>2)</sup>。

#### 4. 水・フルオラス溶媒二相反応系

メタンはガス状分子であり、通常、反応は気相で行う。一般的に気相反応では、必要な濃度を得るために高圧をかける必要がある。しかし、空気とメタンガスの混合ガスに圧力をかけると爆発が起こる。メタンは有機分子であり、有機溶媒に良く溶けるため、通常は有機溶媒あるいは気相で反応が行われる。気相法の場合、固体触媒を利用した反応が知られているが、反応に必要な濃度を稼ぐために高圧をかける必要がある。しかし、空気とメタンガスの混合ガスを高圧にすると爆発が起こる。一方、有機溶媒にはかなり濃縮できるが、溶解しているメタンと反応はおこらず、溶媒分子のC-H酸化反応が優先して起こるため、メタンの酸化反応はなかなか進まない。

実際に、アセトニトリルやクロロホルムなどを溶媒として使用して反応を行うと、メタン酸化はほとんど進行しなかった。また、ベンゼンやトルエンなどを溶媒として使用した場合も、芳香環への塩素付加がうまくいかなかった。そこで次に着目したのがフルオラス溶媒であった。フルオラス溶媒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。溶媒分子内にはC-H結合が全くなく、化学的に極めて安定であるため、例えば反応性の高い塩素ラジカルやメチルラジカルが反応中に生成したとしても影響を受けない。

我々はいくつかのフルオラス溶媒の中でパーフルオロヘキサン（別名FC72,  $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$ ）を選択した。このパーフルオロヘキサンには、さらに良いことに、

反応剤であるメタン、酸素、二酸化塩素ラジカルといったガス状分子を非常に良く溶かすことも分かった。フルオラス溶媒中でメタン酸化が起こり、メタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸が生成したとしても、生成物がそのまま留まっていたら、反応系中でさらに酸素酸化を受けて最終的には二酸化炭素まで酸化されてしまう。そこで、生成した酸化生成物を回収するためにフルオラス溶媒と水の二相反応系で行った（図1）。パーフルオロヘキサンと水は全く混じり合わず、比重の軽い水層は上でパーフルオロヘキサンは下層となる。まず、水中では亜塩素酸ナトリウムと酸が反応して二酸化塩素ラジカルが発生し、その後フルオラス溶媒に溶け易いので層間移動してメタンと光反応が起こる。一方、生成物のメタノールやギ酸は、フルオラス溶媒に溶けにくく、速やかに水層に移動するのでこれらが二酸化炭素などへ過剰酸化されることなく生成物は次々に水層に濃縮される。この反応の副生成物は塩化ナトリウムのみであり反応後は水層に移動するため、フルオラス溶媒は容易にリサイクルできる。反応条件を整えた結果、メタンの転化率は、メタンは仕込んだ分だけすべて消費され、メタノールが14%、ギ酸が85%の収率となった。収率の合計は99%となり、本反応により二酸化炭素は全く排出されない。また、二酸化塩素ラジカル1モルあたりメタンは2.1モル反応することがわかった。光反応の反応速度のパラメータである反応量子収率は130%と異常に高い値を示した。このような大きな量子収率を示すのは、相当効率の良いラジカル連鎖反応が関与していることを示している。照射に用いる光源も上記実験ではLEDやキセノンランプを用いたが、太陽光でも反応は同様に進行する（図2）。

図3に示される本反応の反応機構は、かなり効率

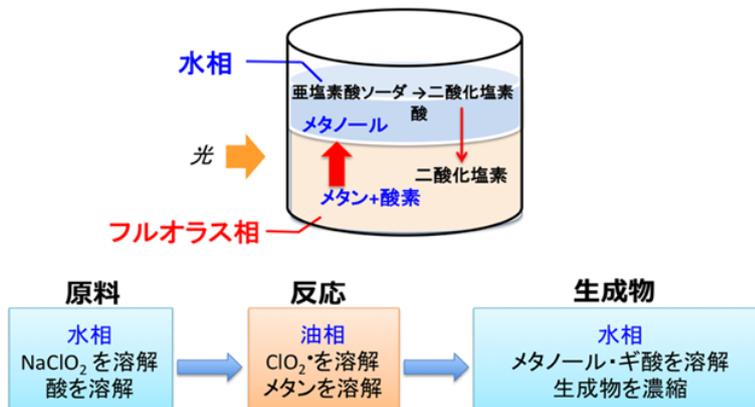


図1 フルオラス溶媒・水溶液の二層反応系によるメタン酸化<sup>2)</sup>

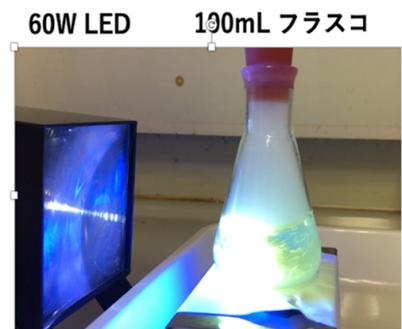


図2 メタン酸化の反応の様子

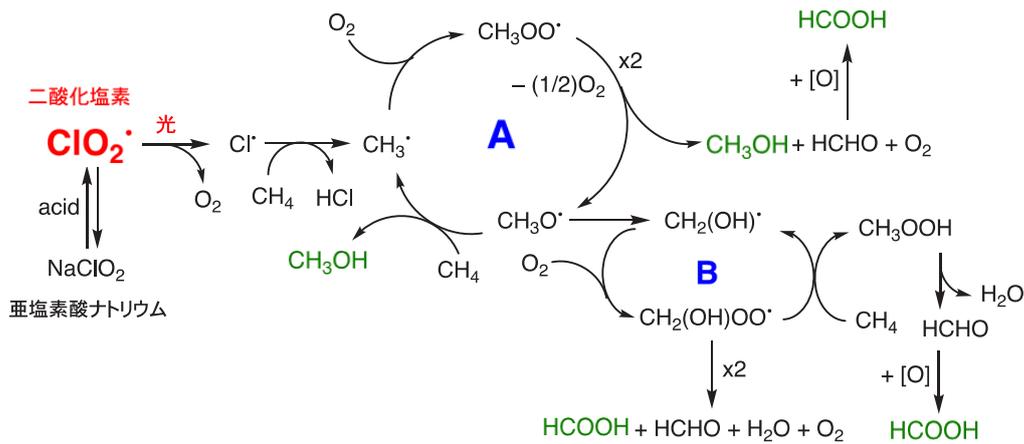


図3 二酸化塩素によるメタン酸素酸化の反応機構<sup>2)</sup>



写真1 興部北興バイオガスプラント（興部町提供）

の良い連鎖サイクルによって推進されている。最初はサイクル A だけで反応が進行すると考えられたが、実際にはメタノールよりもギ酸が多く生成された。最初は、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ると予想されたが、反応初期の生成比を調べると、最初からギ酸が同じ比率で生成されていることが分かった。つまり、速度論的にはメタノールとギ酸の生成比が制御されており、サイクル A だけでは、なぜかメタノールの生成比が多くなるという矛盾が生じた。そこで、メトキシラジカル ( $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ ) の異性化を経由した炭素中心ラジカル ( $\text{CH}_2(\text{OH})^\cdot$ ) からの連鎖サイクル B を考えることによって、ギ酸の収率が高くなる反応機構で説明できることが分かった。つまり、ギ酸とメタノールの生成比は、 $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$  の異性化反応の速度によって決まる。

## 5. 畜産由来バイオメタンへの適用

北海道のオホーツク海沿岸には、人口約 3600 人（2024 年 1 月現在）の小さな町である興部（おこっぺ）町が位置している。この町の市街地から車で数分の距離に、興部北興バイオガスプラントが設置されて

いる（写真 1）。このプラントでは、乳牛のふん尿のほかに、町内で発生する下水汚泥（2018 年より受け入れ開始）、生ごみ・食品加工残渣（2019 年より）の処理を行っている。しかし、このプラントが受け入れているふん尿は、成牛 560 頭分であり、興部町全体で飼育されている約 11000 頭のうちの 1 割にも満たない程度だ。ふん尿に関しては、ここ以外にも民間プラントでの受け入れ・処理が行われているが、それでも 8 割以上のふん尿が未処理の状態にある。受け入れたふん尿は 37 度で嫌気性発酵を行い、得られたバイオガスを発電機で電気に変換し、売電によって収益を得ている。処理量を増やし、売電収益を増加させるためには、バイオガスプラントの増設が必要であり、その建設費用は国や北海道の補助金に頼らざるを得ない。また、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 制度は継続される見込みであるが、太陽光発電の売電価格の大幅な値下がり懸念されるなか、未来に対する不透明感が漂っている。この問題は興部町に限らず、北海道全体でバイオガス産出に関する大きな課題となっている。

そこで、興部町ではバイオガス発電以外の有効な利用方法を模索していた。その際、大阪大学から発表されたメタン酸化技術と出会った。大阪大学の筆者らのグループは、常温・常圧で空気とメタンからギ酸とメタノールを生成することに世界で初めて成功している。筆者らのグループでも、開発した反応の実用化検証を行う場を探していた。この両者の思惑が一致して、2019 年 6 月に大阪大学と興部町の間で連携協定を締結した。2021 年 7 月には共同研究ラボ OKPOU（Okoppe + Osaka University）を町営のオホーツク農業科学研究センター内に設置して、ここでは、家畜ふん尿から得られるバイオガス

からギ酸やメタノールを製造することで、大阪大学と興部町で連携して技術開発を推進している。

実験結果は良好で、バイオガスのまま二酸化塩素を作用させて反応させると、メタノールとギ酸が高収率で得られた。バイオガスはメタンガス 60%と二酸化炭素 40%の組成だが、バイオガスに含まれているメタンガスだけが選択的に反応することもわかった。バイオガスを直接メタノールとギ酸に変換することができたのはこれが世界初である。

ここから事業化へ向けた検討を行うためには、興部町（自治体）と阪大（アカデミア）だけではどうしても役不足だった。そこで、民間企業 2 社を加え 4 者連携協定を 2021 年 2 月に締結し、その後、4 者で申請をした NEDO プロジェクトが採択され、産官学連携の研究開発が始まった。ここでは反応のスケールアップを課題として取り組み先に示した 100mL フラスコサイズの反応スケールを 10L の反応器で検討を行った。このときは光の照射方法や攪拌の方法に少し工夫が必要であったが、問題なくメタノールとギ酸が得られた。それぞれ反応条件の最適化や必要な情報を得た後、それらをパイロットプラントの設計に活用した。コロナ禍や半導体不足などの困難を乗り越え、2022 年 5 月に 1000L 反応器のパイロットプラントを兼ね備えた実験棟が興部北興バイオガスプラントの敷地内に完成した。現在はこの施設において、連続反応プロセスなどの開発を行い、3 年後を目途に実用化を目指している（写真 2）。

## 6. 本技術の将来展望

本技術の確立が成された場合、北海道興部町の興部北興バイオガスプラントが生産している年間 54 万立米のバイオガスを活用することにより、化学反

応を施すことが可能となり、その結果、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という試算が得られている。この技術を全国の乳用・肉用牛 135 万頭から得られるふん尿で計算すると、年間 350 万トン（約 1700 億円相当）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と見積もられる。この技術は、発展途上国の非電化地域や電力供給不安定地域に燃料供給する上で貢献するものであり、さらには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も寄与する先駆的な技術として期待することができる。

特筆すべきは、この技術において使用される二酸化塩素が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が不要である点である。また、メタンの空気酸化による二酸化炭素排出がなく、ほぼ 100% の収率で有用な化学物質であるギ酸・メタノールに変換できる点も大きな特徴である。さらに、金属触媒を必要としないため、低コストで低環境負荷の反応という利点もある。今後は、このような 2 相反応系かつ光照射を行うことができる連続反応装置の開発が急務とされている。

将来的には、図 4 に示すような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。乳牛が生乳を生産する一方で、毎日排泄されるふん尿を活用することで、炭素の循環を実現したい。従来の堆肥化や牧草地への散布における臭気問題を解決し、環境に配慮したサイクルを実現することが期待されている。

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、ガス発電機で電気に変えて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、



写真 2 (左) メタン酸化技術開発研究棟 (北海道興部町内) (右) 研究棟内の 1000L 反応容器と著者

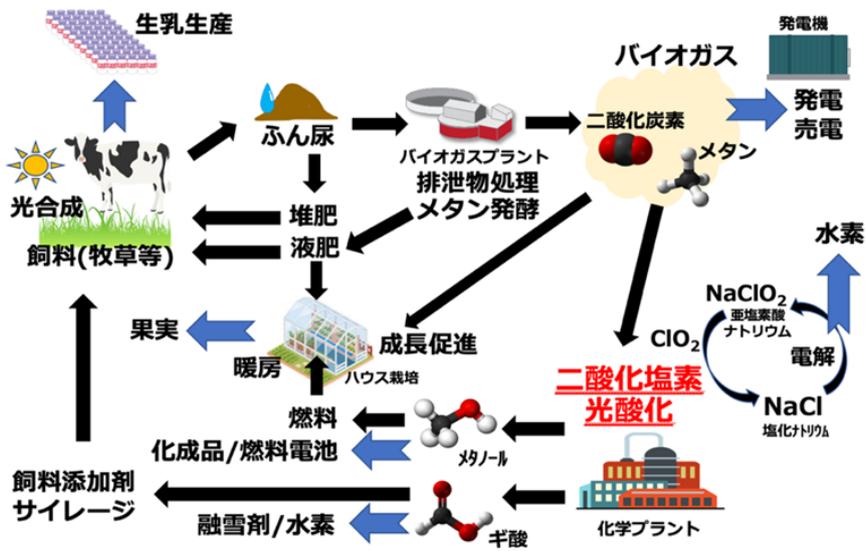


図4 バイオガスの光酸化によるカーボンニュートラル循環型酪農システム

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可能性を期待している。

北海道に限らず、メタンは様々な場所から産生している。その場合、過剰のメタノールは工業利用への展開が望める。メタノール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、2024年までに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。

このような状況下、日本におけるメタノールの自給率はゼロである。汎用ケミカルであるメタノールを全量輸入しているため、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も達成しなければな

らない課題である。

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物の、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いる。

### 謝辞

本研究開発は大阪大学先導的学際研究機構および北海道興部町で実施した者であり、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」、文科省オープンイノベーション機構、JSPS科学研究費助成事業（No. 17H03010, 16K13964, 26620154 and 26288037）、北海道ゼロカーボンイノベーション事業「興部カーボンニュートラルイノベーションコンソーシアム（OCNIC）」、株式会社 MORESCO、エア・ウォーター北海道株式会社、岩田地崎建設株式会社、株式会社 dotAqua、株式会社エースネットの支援を受けて実施されたものである。

## 参考文献

- 1) K. Ohkubo, K. Hirose, T. Shibata, K. Takamori and S. Fukuzumi, *J. Phys. Org. Chem.*, **30**, e3619 (2017).
- 2) K. Ohkubo and K. Hirose, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2126-2129 (2018).

## 著者略歴



大久保 敬 (オオクボ ケイ)

2001年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。日本学術振興会特別研究員、科学技術振興機構博士研究員を経て2005年より大阪大学大学院工学研究科客員准教授。2009年同特任准教授。2015年特任教授。2017年大阪大学高等共創研究院教授。2024年より大阪大学先導的学際研究機構教授(現職)。専門分野:光化学,触媒化学,電子移動化学。主な受賞歴:日本化学会進歩賞(2007年),基礎有機化学会野副記念奨励賞(2013年),光化学協会賞(2018年),科学技術分野の文部科学大臣表彰(2024年)など