

講演1:大阪大学

高等共創研究院 先導的学際研究機構 分子光触媒共同研究部門

先導的学際研究機構 創薬サイエンス部門 教授・博士[工学] 大久保 敬 氏

「二酸化塩素を用いたメタンの光酸化反応～反応活性種は除菌消臭剤の有効成分～」

大阪大学の久保でございます。今日は、このような発表の機会を与えていただき、関係者の皆様に、篤く御礼を申し上げます。



今日は二酸化塩素という物質を用いまして、メタンの酸化反応の紹介をしたいのですが、二酸化塩素というのは除菌消臭剤の有効成分として最近話題になっていることが多いのですが、除菌消臭剤の研究からこの研究が始まりましたので、タイトルに「除菌消臭剤」という言葉を入れさせていただいております。

私、大阪大学で高等共創研究院と、あまり聞き慣れない所属なのですが。この高等共創研究院というのは、2017年に発足した、大阪大学の新しい組織でして、教育は免除されている、そういう部署になります。研究だけを100%やることができるというポジションです。ですので、例えば、授業もありませんし、学内の様々なこと、入試問題を作る、採点をするとか、学内の委員をするとかは一切ない、免除されているという、特別なポジションになっております。先導的学際研究機構を兼任してまして、その中で、分子光触媒共同研究部門、次に少しだけ紹介したいと思うのですが、そこ、創薬サイエンス部門というところを兼任しております、3か所で(研究活動を)やっております。

分子光触媒共同研究部門ということで、2019年に発足した部門なのですが、テクのアライアンスC棟という新しい建物が、大阪大学の中に、ちょうど3月に竣工しました。本当は1月に竣工する予定だったのですが、去年、大阪は台風とか地震とか、色々と災害に見舞われましたので、竣工が2か月ほど遅れて、3月に無理やり建ったという、そういう建物です。3月に建ったのですが、色々とまだ問題がありまして、水道がついていないとか、うちの研究室も、今はもう8月ですので5か月経っていますが、やっと実験の流し台に水道が来たのが、つい先日です。一応、建物の外枠は、このように綺麗な建物が建っていて、竣工式も3月5日に行われまして、分子光触媒共同研究部門が2月に発足したのですが、共同研究部門ということで、企業がスポンサーについております。それが、大塚ホールディングスがスポンサーでして、その傘下に大塚化学、大塚製薬、製薬工場、大鵬薬品、これはグループ会社なのですが、そこ共同研究をしながら、私たちは、分子光触媒共同研究部門でニーズを満たした共同研究を進めていくということです。

ここで私は高等共創研究院に所属していて、こちらで部門長をさせていただいています。創薬サイエンス部門では、創薬関係の様々な先生がおられますので、相談しながら共同研究を良い方向に導いていきたいと考えております。

高等共創研究院というのは、教育免除ということですので、学内から、私の給料を払うということできないので、それに対してもスポンサーがついておりまして、理研財団というところの阪大理研というのが、そこがスポンサーとなって、2017年に大阪大学へ10億円を寄付しまして、それが原資になりまして、私の給料が支払われています。それに私は恩返ししないといけないので、高等共創研究のプロジェクトを何としてでも成功させたいという風に考えており、色々と研究を展開しているところです。(スライド3)

本題に戻りますけれども、今日紹介したのは、メタンガスと空気から、常温常圧、メタノールを合成する、そういう技術です。反応式で書きますと、メタンガスと酸素でメタノールができるという、ごく単純です。高校の有機化学の教科書にでも載ってきそうな反応です。これは非常に難しいのです。その難しさについては、先ほどの人見先生のお話で、散々説明していただきましたので、皆さんも大分知識を得られたと思います。本当に難しい反応になります。これができるようになったというのが、ちょうど今から1年半くらい前に見つけました、2018年に発表しました。(スライド4)



その前に何を研究していたのかと言いますと、私はずっと酸化反応を研究していたのですが、その中で、ある企業から相談を受けたことがあります。除菌消臭剤の研究をやっている企業がありまして、A2ケア社という会社なのですね。彼らは、こういう除菌消臭剤を発売前に研究していたのですが、これが色々除菌消臭

に効く、あるいは、色々な効果があるということで、なぜ除菌消臭できるのかという相談があったのが、今日紹介したい研究のきっかけでございます。(スライド5)

その中に二酸化塩素が入っているのが分かったのですが、とにかく、除菌消臭が簡単に効く、普通、除菌消臭剤とつきますと、商品名をあげるのは憚られますが、ファブなんかがあります、これですと、シクロデキストリンが入っていて、臭いの分子を捕まえて、床に落とすことで、臭いが消えます。この場合ですと、どうも分解をしていると。臭い成分と言うと有機分子、有機物ですので、酸化して、分解して、臭いを消しているのではないかというのが着想でした。そこで二酸化塩素の酸化能力を色々調べるという検討を大阪大学の方で調べました。色々調べていくと、他にも色々、医学部の先生にも相談しに行きますと、それが癌に効くとかが分かってくるわけです。大分、気持ち悪い写真を載せていますが、これは口腔癌の末期の患者さんで、これは顔の部分です。膿が沢山ついて、非常に気持ち悪いし膿から臭いが沢山出るので。やはり臭いを消したいというのがありまして、ではこの除菌消臭剤をかけたら臭いは消えるだろう言う風にアドバイスしたら、実は臭いが消えるだけではなく、この膿がどんどんどんどん縮退していき、癌も治っている勢いで、完全には治らないですけど、縮小していることが分かってきました。

おかしいことが色々起こっているなということで、私の研究の中で、もう一つの手で研究を進めているところ です。

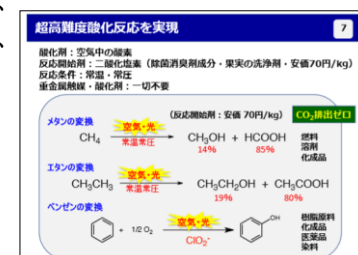
この除菌消臭剤は、大阪大学のアドバイスも受けて発売されたのですが、今は色々展開されておられて、今日は航空機で来られた方もいるかもしれませんが、日本の航空会社の機内の除菌消臭は、全部このA2 ケアの二酸化塩素で行われています。

最初は全日空から使われたので、もともとエースネットという会社名のAとANAのAを合わせてA2ケアという商品名になっています。

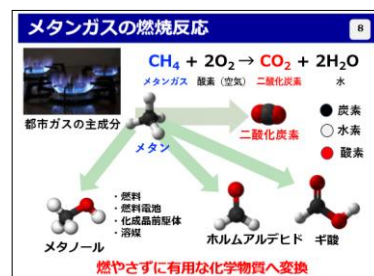
ちょうど、今年の3月に羽田空港の国際線ターミナル108か所にトイレがありますが、トイレの除菌消臭に使われています。最初は羽田空港から始まったのですが、羽田空港で実績が積まれると、全国のトイレに使われていくのかなと考えております。(スライド6)

今日、この後に色々を紹介していきたいと思いますが、メタンからメタノールを作れます。二酸化塩素は使えます。収率は14%で、蟻酸が85%できます。合計99%で、メタンを酸化するのですが、CO₂は全く出ない反応になります。エタンの場合は、エタノールと酢酸ができます。これも19%、80%で合計99%ですので、CO₂はできません。ベンゼンからフェノールにする、こういう反応で二酸化塩素を使いますと、どんどん行うことができます。色々良いことに、空気中の酸素が酸化剤に使えますので、酸素は無料のものを使い反応を行うことができます。二酸化塩素というのは、実は除菌消臭剤以外に昔から使われておりまして、例えばパルプの漂白とか果実の洗浄などに使われています。例えば、イチゴとかに二酸化塩素の水溶液をパパッとかけますと、非常に長持ちします。それは、イチゴの回りにバクテリアとかがありますので、それが撃退されて、非常に長持ちします。切り花の切り口とかに、二酸化塩素をひっかけると、切り花も非常に長持ちします。そのように実際、使われています。(スライド7)

メタンガスの酸化反応ですが、難しさは先ほどの人見先生が少々説明していただきましたので、私の方から申し上げることは、ほぼ無いのです。メタンは燃えます。酸素と反応します。そして二酸化炭素と水ができる反応は、高校生くらいなら知っているのですが、実際、この反応は世の中にありふれています。例えば、ガスコンロの上で火が燃えます。これは都市ガスにメタンガスが入っていますので、この反応が起こって発熱反応として熱が出ますので、それで私たちはヤカンのお湯を沸かしているわけです。メタンガスが熱を出してCO₂になるのですが、CO₂はなかなか使うのが難しく、排出するのも、なかなか問題があります。メタンガスは、完全に燃えてしまうとCO₂になりますが、中途半端に燃やすことをしたいのです。中途半端に燃やすと、途中の反応成分のメタノールやアルデヒド、蟻酸というのが、必ずあるはずなのです。このメタノールが得られると、燃料、燃料電池、化学製品の前駆体とか溶媒にも使えるわけです。蟻酸ですと色々使用方法があります。とにかく、反応の途中で、中途半端に燃やしたいのです。でも、メタンとメタノール、どちら



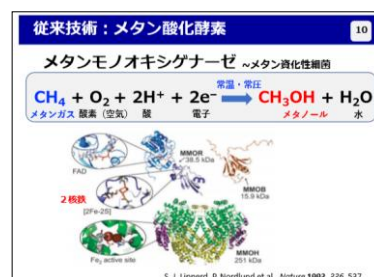
が燃えやすいかという議論が、先ほどもありましたが、メタノールが燃えやすいのです。ですので、メタンガスを燃やし始めたら、その途中でメタノールができたとしても、絶対にメタノールを止めることができず、二酸化炭素ができてしまうのが、この反応の難しいところです。よくよく見ますと、例えば、メタンガスと空気は、混ぜても反応しないのです。圧縮すると別なのですが、混ぜておいても燃えません。コンロの上で、お湯を沸かすときに、いつも何をしているのかというと、つまみをひねりますよね。種火を付けますよね。種火が無いと、これは燃え始めないのです。種火は何をしているのかというと、メタンガスCH₄のC-Hの結合を切っている役割をしています。火なので、エネルギーなので、C-Hを切っているのです。一旦、C-Hが切れてしまうと、その後はグルグルグルグルグルグル、自動的に燃え始めて、CO₂になっていくという反応です。それを、できるだけエネルギーをかけないようにして反応を起こせば、途中で反応を止めることはできます。種火なしで燃やせばいいというわけですが、種火が無いと燃え始めません。種火と、種火の代わりになるものを見つけてくればこの反応ができるわけです。それが除菌消臭剤の二酸化塩素になるわけです。(スライド8)



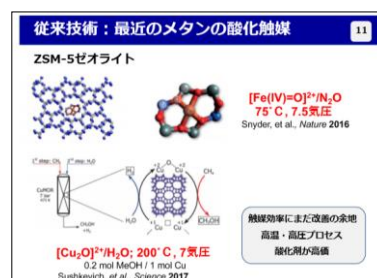
メタンの反応なのですが、なぜこんなに日本中でこの反応が注目されているかというと、日本の回りにはメタンハイドレートがありまして、日本地図で赤く示しているところは、メタンハイドレートが埋蔵しているところです。ここからメタンが採れるらしいのですが、日本人が使う100年分のメタンガスが埋蔵されているといわれています。実際に三河湾でも試掘や研究が進められて、何とか、少しずつ採れていくような技術ができています。2013年、安倍首相、まだ若いんですね、その時に政府が海洋政策の指針とする新たな「海洋基本計画」というものを策定しまして、メタンハイドレートを、意地でも日本は採れるような技術を開発すること謳いました。この時には確か、5年以内にこの技術を確認するというので、今年は2019年ですので、すでに5年以上が経っているのですが、まだやっています。これがうまく採れてきますと、日本は資源大国になるはずなのです。でも、実際私が色々なところ聞いてみますと、仮にメタンハイドレートを採れる技術ができたとしても、これは大陸棚にあります。大陸棚というのは、魚が沢山取れるところですので、メタンガスを発掘するようなことをやると、魚が採れなくなったらどうなるのだろうか、漁業関係の問題など、色々話を聞いてきて、なかなかこれは簡単ではないなと思いました。メタンガスは海洋から採るのではなく、別のところから採った方が良くはないかと。日本の場合は、なかなか資源がありませんので、メタンガス田が無いですけれども、それ以外のところからも出るのではないかと。ということも、後ほど少し紹介したいと思います。それも、頭の中に置いておいていただきたいと思います。(スライド9)



メタンの酸化は、先ほどもありましたが、メタンモノオキシナーゼという酵素が、メタノールに変えて、それをエネルギー源にして生きているわけです。この反応というのは、実はメタンと酸素、空気で行っているのですが、酸と電子が必要なのです。これを試験管の中で行おうと思いますと、酸は酸を入れればよいのですが、電子は電子源が必要になりますので、別の化合物を使わなければなりません。安いメタノールを作ろうと思いますと、コスト的に合わないという問題があります。電子源で無料のものがあれば良いのですが、なかなかありません。試験管の中で行うのは難しいのかなと、今は思っているところです。(スライド10)



ゼオライトの件もありましたが、例えばN₂Oガスを使わないといけなとか、N₂Oガスも、無料ではなく、結構高いものです。なかなかメタノールを作るにはコスト的に合わないだろうと。水でできるものもありますが、2工程になりますので、なかなかこれも難しい。どんどん技術の開発も進むと思いますが、まだ少し先の技術なのかなと思っています。メタンを酸素、あるいは笑気ガスで酸化してメタノールを作ろうとしており、私もそれを狙っています。酸化は難しいのです。(スライド11)



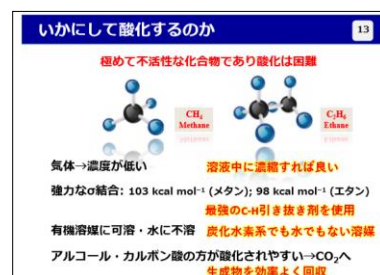
実際は、還元してメタンをメタノールにして作っています。三菱ガス化学さんのホームページにあったのですが、三菱ガス化学さんは1日600トンのメタノールを作っていたのです。これは日本にもあったプラントの略図なのですが、今、日本にはメタノールのプラントは 1 基もありません。今、日本はメタノール自給率“ゼロ”なのです。何とか日本で作りたく、この技術を見てみますと、水蒸気改質プロセス、合成ガス反応プロセスの2工程になります。一段階目のこの水蒸気改質のプロセスなのですが、メタンと高温の水蒸気を反応させて、一酸化炭素と水素を取り出し、これらを取り出せたら、メタノールが次の反応で行うことができます。ここでCOガスを水素で還元し、メタノールを作るという反応になります。

問題は、一段階目です。COガスと水素が定量的に採れれば良いのですが、どうしても、もう一つの反応であるCO₂ができてしまう反応が混ざってしまいます。メタンに含まれる炭素の 4 分の 1 はCO₂として改質されてしまいます。大量の温室効果ガスを排出しながらこの反応を行っているというのが実情です。高温・高圧のプロセスですので、やはりプラントの保守管理とかエネルギーを使いますので、エネルギー消費型の反応というのは否めません。もっとマイルドな、常温常圧のプロセスで、しかも、この反応は安くはないといけません。メタノールは、キロ40～50円で売られていますので、1 キロ40～50円で作らないといけません。これはそう簡単なことではないなと言う風に、この研究を始める前は思っていました。(スライド12)

では、メタンガスを何とか酸化しようということにぶち当たるわけです。メタンガス、エタンガスも同じですが、メタン、エタンというのは、極めて不活性な化合物です。酸化は困難を極めます。昔から研究者はトライしてきたのですが、なかなか上手くいかない。このメタンガス、エタンガスは、ガスと付くくらいですから気体です。気体と、何か触媒なり、酸化剤と反応させようと思えば、気体中のメタンの濃度は、非常に薄いので、なかなか上手くいきません。では、圧縮すればよいのですが、メタンガスと、例えば酸素ガスを酸化剤に使うと、メタンと酸素を、高圧にすると爆発します。エンジンと同じです。なかなか圧縮するのは難しい。では温度をかけるのも、メタンガスは可燃性ガス、酸素は支燃性ガス、これらの温度を上げるのは、やはり燃えてしまいますので、なかなか難しいので、絶対、常温・常圧でやらなければならないのです。

ではどのようにしてやるのか、というと、溶液中に何らかの方法で濃縮すれば良いと思うわけです。

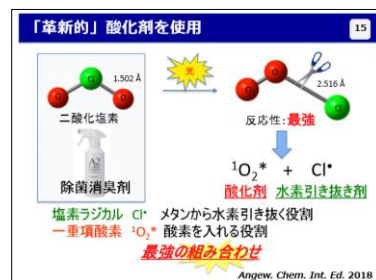
あと、難しいのは炭素と水素の結合が非常に強い、103kcal/mol です。103kcal/mol の結合を切ろうと思えば、普通に 400℃、500℃の温度が必要になります。種火レベルの温度が必要になるわけです。エタンの場合でも、98kcal/mol です。同じくらい、炭素と水素の結合を切るのが難しくなるわけです。何とかこれを切れるような C-H 引き抜き材があれば良く、それを使用すれば、種火の代わりになるわけです。あと溶媒に、メタンガス、エタンガスもですが、水でいくつか反応がうまくいくこともあったのですが、水というより、油に近いような化合物ですので、有機溶媒の方が沢山溶けます。非常に有機溶媒には沢山溶けます。有機溶媒を濃縮すれば良くなります。有機溶媒を濃縮しようとしますと、できたとしても、有機溶媒が C-H の結合が沢山ありますので、有機溶媒の中にメタンガスを溶かしているの、有機溶媒の濃度が高いのです。こういう引き抜き材が持ってきたとしても、有機溶媒と反応して、すぐに失覚してしまい、メタンガスは酸化されないわけです。では、炭化水素系でも水でもない溶媒を探して来なければなりません。あとの問題は、メタンガスをメタノールにできたとしても、メタノール、もしくは蟻酸の方が燃えやすい。酸素が入っていますので燃えやすいので、その問題も解決しなければなりません。ではメタノールができた瞬間に、何か回収するような、そうしたシステムが反応系に絶対に必要です。では、問題を解決すると、メタンガスの C-H の結合を切る、種火の代わりになるものなのですけれども、一つの候補として、Cl[•] (ドット)、塩素のラジカルで連鎖反応ということで、グーグルなどで調べていただきますと、こんな反応式が出てきます。塩素ラジカルがあると、メタンと反応してCHを引き抜いて、塩酸とメチルラジカルができます。メチルラジカルがあれば、Cl₂と反応して塩化メタンと塩素ラジカルができて、この塩化メタンがまたメタンと反応してぐるぐる回って反応が進行します。こうした反応が知られています。ではこれを見ますと、塩素ラジカルはメタンの C-H から水素を引き抜くことが分かりますが、これが種火なのですね。では、塩素でやれば良いと思うのですが、塩素はCl₂で、これに光や熱を与えますと、塩素ラジカルが2つできます、2つできると、この連鎖反応が起こって、結果として塩化メタンしかできません。メチルラジカルはできた瞬間にもう一つのメチルラジカルと塩素のラジカルがカップリングして塩化メタンしかできません。(スライド13)



発想を変えますと、種火があつて、メタンからC-Hを引き抜いてメチルラジカルができて、すぐその横に酸素があれば、酸素とくっついて、メチルラジカルができて、メタンが酸化されたようなものができて、これが、この後分解されていけば、メタノールとか酸素の酸化反応ができるのではないかと、というのが着想です。(ス

ライド14)

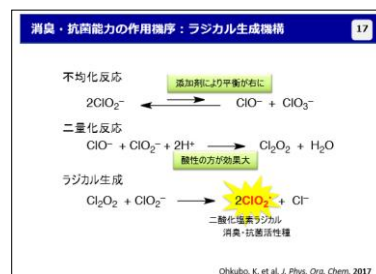
やっと二酸化塩素に戻ってきましたが、二酸化塩素というのは、化合物としては、たった3原子からなるものですが、これが有機化合物を分解出来て除菌消臭に使われているのですが、エタンは参加できないのです。工夫として、光を当てます。二酸化塩素というのは薄黄色しておりますので、光を吸収します。そうしますと、構造が変化して OClO から OOCl に変わります。そうすると酸素と塩素の結合が切れて、一重項酸素と塩素のラジカルが同時に生成します。この塩素のラジカルがメタンと反応して水素を引き抜いて、すぐそこに一重項の酸素ありますので、メチルラジカルが酸化されて、メタノールができます。そういう仕組みです。(スライド15)



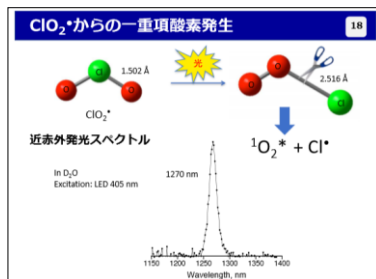
二酸化塩素をどのようにして作るのかは、亜鉛酸ナトリウム、これは水道水にも入っているような、そうした単純なものです。1kg70円くらいで買えます。これに塩酸を加えますと、二酸化塩素がどんどんどんどんガスとして出てきます。沸点が 12°C です。常温ではガスです。少し冷やすと液体になるのですが、水とか有機溶媒によく溶けます。これは吸収スペクトルの変化なのですが、黒が亜鉛酸ナトリウムの吸収スペクトルで、これに塩酸を加えますと、二酸化塩素の吸収線が358nmの吸収局大を持つような化合物です。吸収線は500nm近くまでありますので、全体としては黄色い色をしています。これはラジカルですので、当然ESRで検出することができ、それに由来する4本のESRのスペクトルが検出できます。(スライド16)

(ESR: 電子スピン共鳴。分光法の一つで、不対電子を持つ遷移金属イオンや、ラジカル等の構造・化学反応を調べる方法。)

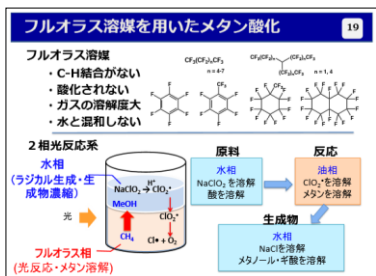
生成の反応ですが、除菌消臭のプロジェクトで調べていました。二酸化亜鉛酸ナトリウムがあると、こういう平衡があります。水中では ClO^- と ClO_3^- の平衡があり、除菌消臭に入っている、ある添加剤を加えると、この平衡が少し傾いて、除菌消臭が有効に効くと、そのようなメカニズムを調べていくのですが、こういう反応で二酸化塩素が得られるということが分かりました。(スライド17)



では、二酸化塩素に光を当てて、一重項酸素ができていないのかの検証ですが、一重項酸素というのは、活性酸素種です。この空気に含まれている酸素は3重項です。それが励起されたのが一重項ですけど、また戻るときは、弱い発光を示します。その弱い発光は、近赤外域に出てきます。1270nmに微弱な発光を示しています。これを調べる装置が、うちの研究室にあり、それで調べてみますと、やはり一重項酸素ができていたことが分かるわけです。(スライド18)



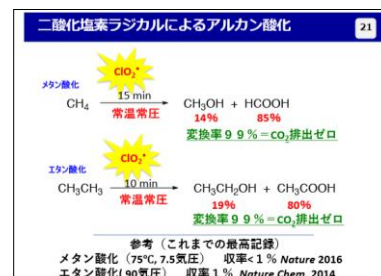
次に溶媒の選定なのですが、水はメタンガスが溶けないので使えません。有機溶媒はダメ。そこで見つけたのがフルオラス溶媒という溶媒です。フルオラス溶媒というのは、例に示していますが、炭素とフッ素だけからなる溶媒です。これは C-H が無いので、メタンと反応できるような、例えば塩素のラジカルあったとしても、 C-H が無いので引き抜くということはないので、塩素のラジカルが、安定にメタンと作用することができます。あと良いのは、フルオラス溶媒というフロンに近いようなものですが、ガスを非常によく溶かします。今回は3種類のガスを使います。二酸化塩素ガス、酸素ガス、メタンガス、このいずれをも非常によく溶かします。もう一つの性質として、水と全く混ざり合わないのです。そうしますと、二相の反応系を作ることができます。上の層が、水相です。下がフルオラス溶媒の相です。このような二相系になります。水相の方では、亜鉛酸ナトリウムと塩酸を加えて二酸化塩素を作り出します。この二酸化塩素はフルオラス溶媒にもよく溶けますので、ここに移動してきます。ここに光をバツと当てますと、塩素のラジカルで一重項酸素ができて、メタンはフルオラス溶媒に非常によく溶けますが、水にはほとんど溶けません、ここにメタンガスが待っていますので、また酸素も待っていますので、ここで反応してメタノールができます。ここにいつまでもメタノールがいますと、またこの光反応が起こり、塩素のラジカルがやってくるので、その前にメタノールだけ逃げてもらいたいです。ちょうど都合が良いことに、このメタノールというのはフルオラスに全く溶けないので、水の方にどんどん逃げていくのですね。できた生成物は水の



方に逃げる、反応が終われば、この水相を回収すれば、メタノールが得られる、そういうシステムで反応は進行します。(スライド19)

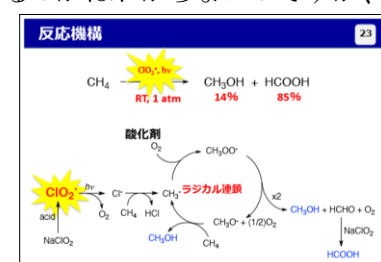
実際の生のデータなのですが、メタンガスを入れておいて、水のところを見ているのですが、反応前と反応後です。反応前は、メタンガスしか見えないのですが、反応後になりますと、メタンガスのピークは全くなくなって、出てくるのはメタノールと蟻酸だけです。(スライド20)

この収率を計算しますと、メタノールは14%、蟻酸は85%と、先ほども申し上げたとおり、合計で99%ですので、CO₂の排出も“ゼロ”です。エタンの場合は、エタノールと酢酸が出て参ります。こちらも合計99%です。これまでいろいろの「ネイチャー」や「ネイチャーケミ」の論文を見てみますと、収率で調べますと、1%に満たない反応が沢山あります。私たちの反応は99%以上を変えることができますので、世界記録を更新できたのかなと思っています。(スライド21)

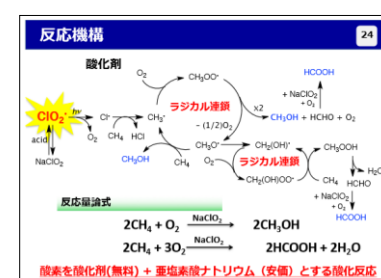


では、本当にこれは、酸素と反応しているのか。メタンガスと酸素なのか、メタンガスと水なのか、あるいは二酸化塩素の酸素成分なのか、色々あるのですが、同位体ラベル実験というものをしました。これは、空気中の酸素ガスにラベルを付けるのです。普通の酸素分子 O₂ は、分子量が32なのですが、分子量が36の酸素同位体の酸素を使いますと、生成物であるメタノールの分子量が変わってくるのですね。完全に変わりますので、このメタノールの酸素は空気中の酸素であることが、この実験で分かります。(スライド22)

これが、どういう反応機構で起こっているのかを調べるのですが、計算化学とか、そういう方法で色々駆使して考えるわけです。なかなかメタンの酸化反応は複雑で、これが合っているのかはわからないのですが、燃焼工学とかをひっくり返して調べてみて、一番妥当だと思っています。二酸化塩素が亜鉛酸ナトリウムからできまして、これに光が当たりますと塩素ラジカルー重項酸素でできまして、塩素のラジカルがメタンと反応してメチルラジカルができて、これが空気中の酸素と反応してメチルペルオキシラジカルと反応します。その後、これが分解してメタノールとホルムアルデヒドができて、放る務アルデヒドが反応するのか、メトキシラジカルができて、メトキシラジカルとメタンが反応してメタノールができるラジカル連鎖反応になるかのどちらかです。調べてみますと、このサイクルで結構綺麗に回ってまして、量論以上にメタノールができてきます。(スライド23)

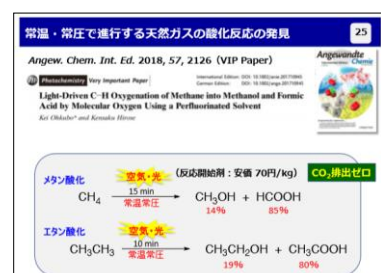


この反応を見てみますと、ここで、どんどんメタノールができます。蟻酸はほんの少ししかできないはずですが、実際見てみますとメタノールより蟻酸の方が圧倒的に多いのです。メタノールと二酸化塩素でこんな反応を起こしますと、なかなか蟻酸が出てこないで、調べて参りますと、もう一つラジカル連鎖のプロセスを追加しないと反応を説明できないということになりました。メトキシラジカルがさらに異性化しまして、CH₂O ラジカルができて、これが酸素と反応して、こちらのラジカルは連鎖反応で蟻酸しかできてきませんので、こっちの反応のラジカル連鎖が、非常に効率よく回って、蟻酸ができていないかと、今のところは考えています。(スライド24)



これを公表したのが、ちょうど2018年の1月になるわけです。(スライド25)

その時に、色々言おうと思っていたのですが、例えば、日本の天然ガスは全量輸入なのですね。天然ガスを現地で液体燃料に変えることができれば、輸送コストは明らかに下がるのです。メタンガス、天然ガスはLNGタンカーで運んでくるのですが、マイナス163°Cで液化して運搬してきますので、運搬するコストは、やはり莫大です。その前に現地の問題として、こういう写真は油田の写真でよく見たことがあると思いますが、石油掘るときに



メタンガスが含まれています。この出てくるメタンガスを使わずに、そのまま大気に放出したいのですが、メタンガスの地球温暖化係数はCO₂の20倍と言われています。そのまま出してしまうと問題なので、燃やして二酸化炭素として放出しています。やはりこういうメタンはもったいないのです。これも回収して液化して、巨大なエネルギーに変えることができれば良いなと思っていたのです。そうして日本に運んで来たら貯蔵するのですが、タンクに入れてマイナス163℃で冷やしながら貯蔵しているわけです。これが、メタンガスではなくメタノールであれば、室温で保存できるわけです。保温をしていますマイナス163℃はメタンガスの沸点近くですので、ある一定量が沸騰しながらロスしているのですね。そのロスしているガスをボイルオフガス(BOG)と言います。大体どれくらいメタンガスをロスしているかというと、約10%が蒸発してロスしていると言われていました。今はもう少し技術革新されて4~5%と言われてはいますが、やはりロスしているのももったいない訳です。改革しており、BOG圧縮機で何とかメタンガスに戻してそれを使うなど、方法はあるのですが、漏れてきたものを、そのままメタンガスとして使っても良いのですが、漏れてきたものは液化したいなと言うのがあります。保存しておいて、メタノールに変えて燃料電池で回した方が、同じ火力発電で電気に変えるなら燃料電池の方が効率は良いのかなと考えています。(スライド26)

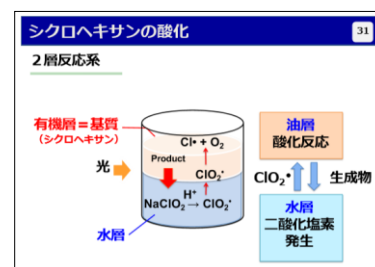
私たちの取組としては、北海道に興部町という小さな町があります。ちょうど先日の6月26日に連携協定を、私が所属しています先導的学際研究機構の、これは機構長ですが、ここと興部町。オホーツク海があって、網走、紋別がこのあたりにあるのですが、紋別の隣に興部町があります。人口は3800人、牛が11000頭の町です。ここは乳牛が沢山いますので、糞尿が常に出てくるわけです。1日40トンくらい出るのですが、ここからバイオガスが採れます。バイオガスの成分はメタンガスが60%、CO₂が40%、臭いの成分硫化水素とかが含まれています。ほぼメタンガス60%と非常にすごいエネルギー源になります。それが興部北興バイオガスプラントで作られています。これに注目して、このバイオガスから有用なケミカルを作り、それを事業化に向けて検討を開始しますというのを記者会見した学術協定の時の写真がこれです。

彼らは、バイオガスプラントとして、どんどん作っているのですが、糞尿を得て、バイオガスを採った後の残りをどうしているのかというと、彼らはきちんと使っていて、バイオガスを採った後の残りを「消化液」と言いますが、きちんと溜めておいて、これを液肥として畑に撒いて、牧草を育てて、それを牛に使っているのです。こうした地産地消システムと一緒に作りたいということで、協定を締結し、私たちの反応系を、ここで展開することを考えているところです。バイオガスプラントでは、彼らは実際には、メタンガスを売電することで生計を立てています。今は、興部町の11000頭の牛のうち、たった560頭分の糞尿を集めて、それを北海道電力に売電しているのですが、それをさらに1000頭、2000頭と増やしたいところですが、なかなか、そうはいきません。なぜかという、北海道は非常に広いので、送電線が足りないのです。これ以上売電しようと思うと、送電線を建てることを考えなければいけないので、そうすると採算が合わなくなります。あと、FIT制度と言いまして、電力を固定価格で売電しているのですが、FIT制度が20年しか持たないので、20年を経過すると、売電価格が下がり、更に採算が合わないということです。それに加えて、蟻酸やメタノールができれば、更に町の産業になるのではないかと思います。蟻酸というのは、我々の反応系では沢山出来るのですが、実は、牛の食品添加物になります。牛は草を食べますが、干し草を発酵させてサイレージというものを食べるのですが、そこに蟻酸を入れておくと、食欲が増すらしいので、入れているのです。そこで、興部町だけで、年間1000万円くらい蟻酸を買っているらしいのですが、そこに使えるのではないかと。地産地消システムを後押ししたいと考えています。(スライド27~29)

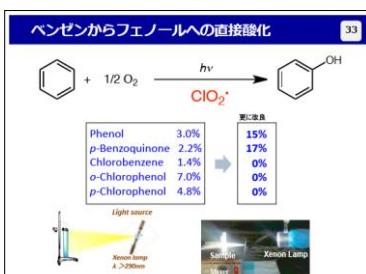
メタンガスからメタノールがどのくらいできるのかと皮算用したくなるのです。バイオガスには60%メタンガスが含まれています。二酸化炭素が40%含まれています。バイオガスが560頭分から54万立方メートル得られるのですが、そのうち60%として、33万立方メートルのメタンガスが得られたとすると、(反応系の収率)14%を掛け合わせると、年間82トンのメタノールを作ることができます。この値は小さいと思うのですが、日本の乳牛135万頭いるのですが、これを対象にすると35万トン作り出すことができ、日本の年間輸入量の2割を、海ではなく、陸で賄うことができます。日本のエネルギーは海ではなくて、地上にあったのです。世界の牛15億頭いるので、こんな計算をして良いのかわかりませんが、世界中の牛のウンコを集めれば、世界のメタノール年間使用量3200万トンの10倍をウンコから作れるという話です。蟻酸は、もっと沢山出来まして、余ってくるかもしれませんが、蟻酸の用途も、その後も考えたら良いと思っています。(スライド30)



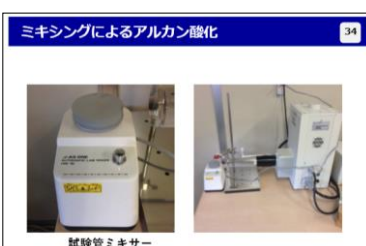
シクロヘキサンの酸化については、メタンより酸化されやすいと言われていますが、これは水相と溶媒相をそのまま使うことができます。上がシクロヘキサン相で、下が水相で、反応しますと、シクロヘキサンのケトン体とアルコール体ができます。反応機構を我々調べますと、やはり酸化反応、連鎖反応のプロセスとなります。(スライド31、32)



ベンゼンの酸化というのも、ドリーム反応で、メタン酸化と対等なくらい難しい反応なのですが、これはベンゼンから、フェノールがどんどん出来ます。収率はもう少し良くしないといけないのですが、今のところ15%の収率で、ベンゼンからフェノールができます。(スライド33)

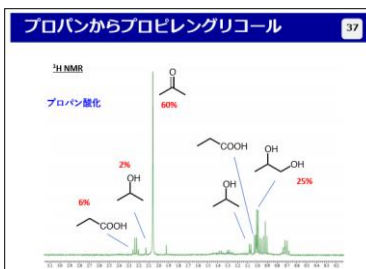
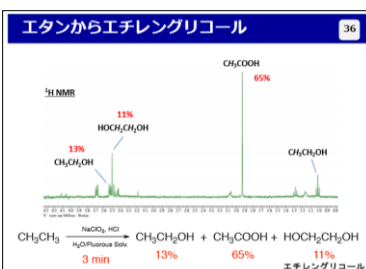
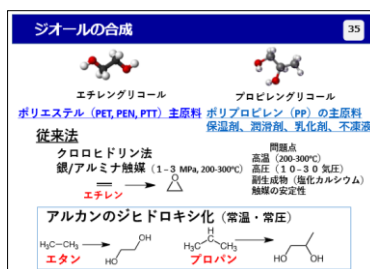


これは2相系を使っているのですが、更に工夫を加えます。2相系の反応は混ぜ方によって反応が変わります。混ぜるとしても、私の研究室を見ますと、本格的な混ぜる装置が無いので、手近な試験管ミキサーがあるわけです。これが光反応装置、この中にキセノンランプが入っていますが、ここから光が出て反応するのですが、この先に試験管ミキサーを置いて反応させますと、反応性が非常に変わります。エタンからエチレングリコールができるような反応が起きます。(スライド34)



エチレングリコールやプロピレングリコールは、色々用途がありますが、クロロフィドリン法とか銀アルミナ触媒で作るのです。例えばエチレングリ

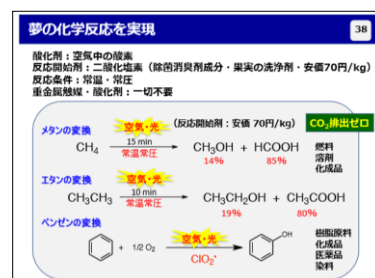
ールですと、エチレンから作ってエポキシを経由してエチ



レングリコールを作るのですが、やはり問題点は高温高压、副生成物ができる、触媒が不安定で問題があるなどですけれども、試験管ミキサーでかき混ぜながら反応しますと、そのまま反応しますとエタンからエタノールと酢酸しかできないのですが、エチレングリコールができると、まだもう少し収率をあげるためには、試験管ミキサーではなく、激しく攪拌する装置さえあれば、この収率は上昇すると思うのですが、反応性が変わります。

プロパンの場合も、そのままやりますとアセトン、プロピオン酸しかできないのですが、混ぜながら反応させるとプロピレングリコールができてきます。普通、こうした反応は、普通に酸化反応しますと、プロパンというのは OH が両末端にできるのですが、1位と2位にできるものができてきます。(スライド35~37)

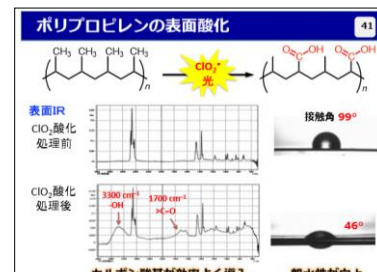
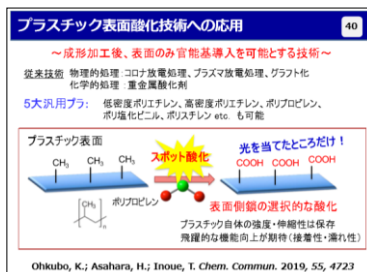
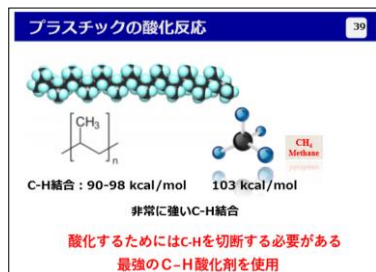
今紹介したのは、この反応3種類です。これを混ぜながら反応させるということです。(スライド38)



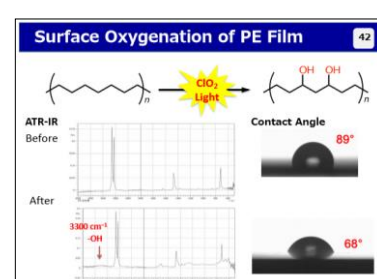
あと5分程度で、更に紹介したいと思います。

メタンは C-H の王様で、C-H を切るのが非常に難しいのです。プラスチックにも C-H の王様います。ポリプロピレン、ファイルとかで挟むものに使うようなプラスチック材料です。この C-H の結合は、90~98 kcal/mol でそうそう切ることができないのですが、私たちがメタンを酸化するのも103kcal/mol で切れるということは、ポリプロピレンの C-H は切ることができると。これに二酸化塩素と反応させるとどうなるのかということに着目しました。ポリプロピレンは主鎖にメチル基がぶら下がっているのですが、C-H をカルボン酸に変えることができます。表面酸化ができます。表面だけですと、プラスチック全体のしなやかさとか、伸縮性

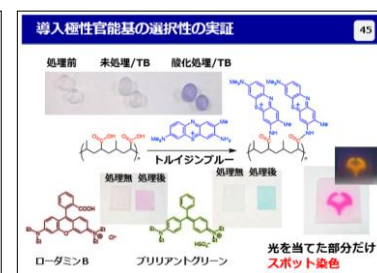
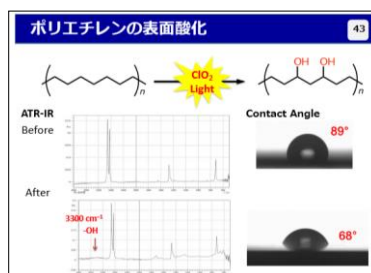
はそのまま、表面だけカルボン酸に変えた機能化ができます。これができると、接着性とか水との親和性というのが向上することが最近分かりました。実際にどのようなになるのか生データで、反応前、反応後ですが、実際使っておりますのが、ポリプロピレンのフィルムです。そこに二酸化塩素を吹きかけて、光を当てるだけの処理で、表面の IR を取りますと、CO と OH が出て参りますので、カルボン酸基が効率よく導入されています。接触角というのは、水との親和性なのですが、ポリプロピレンというのは、水を弾きますので、接触角99度が、反応しますと46度になりますので、水との親和性、親水性が向上するわけです。(スライド39～41)



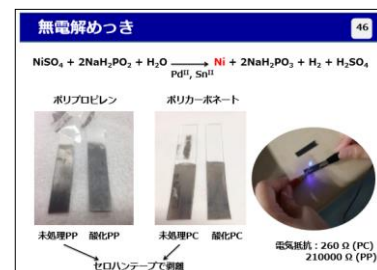
ポリエチレンになりますと、エチレンは主鎖しかないのですが、メチル基の代わりに主鎖と反応しまして、OH がどんどん入ってきます。やはり親水性が上がります。(スライド42)



ポリスチレンもポリマーとして非常に用途が多いものです。これは主鎖があってベンゼン環がぶら下がっています。先ほど、ベンゼンをフェノールにできるという反応を紹介しましたが、ベンゼンからフェノールができるので、ポリスチレンのベンゼン環に OH が入っている、進みますと、ポリスチレンの間に、16刻みで炭化されたものが見えてきますので、ベンゼン環に入るか、主鎖の CH に OH が入るか、どちらかの反応と思っています。これを今は区別できていませんが、とにかく親水性が向上します。あと、これで何ができるか、何で役に立つかですが、例えばプラスチックで色を塗ることができないのですが、例えばポリプロピレンのペレットの未処理に青の水性インク付けて、水で洗い流すと、酸化処理しておく、色が付きます。赤にしようとか緑にしようとか、処理をして、非常に染色性が上がります。また光反応ですので、二酸化塩素を塗るなりして、レーザーポインターのようなもので、光を当てると、光を当てたところだけにカルボン酸を生成させることができますので、大阪大学のマークのように、パターンニングをし、そこだけ光らせるスポット染色もすることができます。(スライド43～45)

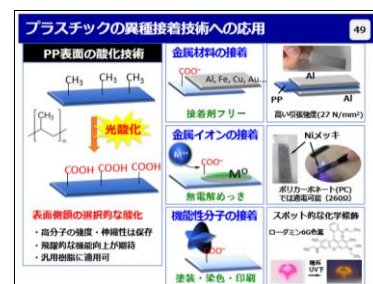
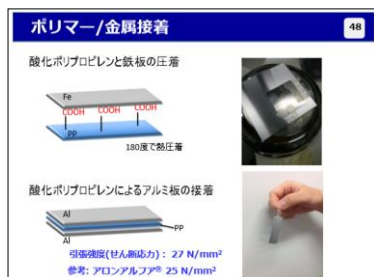


あと、無電解めっきという方法がありまして、プラスチックの上で、パラジウムとスズの触媒にニッケルゼロ価にして金属化する方法です。現在六価クロムを使うことが問題になっているのですが、欧州は既に使用が禁止されていて、日本も間もなく禁止されると思います。それを使わずに二酸化塩素で金属のめっきをすることができます。ポリプロピレンの上に金属めっきというのは、できないことはないのですが、めっき後に、例えば、セロハンテープを貼り付けてはがすと、めっきがはがれてしまいます。この酸化処理をしておきますと、全くはがれなくなります。ポリプロピレンでもできますし、ポリカーボネートでもできます。金属を並べますので、通電も行えます。(スライド46)



接着は、LCP という携帯電話のコネクターとかに使われていますが、問題としては、金属と全くつきません。接着剤で着きません。例えば、LCP のシートにアロンアルファを一滴付けて乾くと、指ではじくと粒は飛んでしまいます。酸化処理をしておきますと、アロンアルファがきれいに塗れて、アルミなどをつけるときれいにくっつきます。銅板でもくっつき、引っ張り強度を調べると98ニュートンと、人間の力では絶対離れない程度にくっつけることができます。樹脂と樹脂など、くっつけられなかったものがくっつけられるようになります。ポリプロピレンにカルボン酸をはやしておく、普通は鉄板とくっつきませんが、接着剤なしでも、カルボン

酸が接着剤代わりになり、加熱して押し付けるだけで接着ができるようになります。アルミでもくっつくようになりまして、どれくらいの強度かというと、普通の接着剤で金属とプラスチックをくっつけるのと、ほぼ同じくらいの強度で、押し付けるだけでポリプロピレンとアルミをつけることができます。ポリプロピレンとアルミというのは、何に使いたいかというと、車なのですね。やはり車を軽くしたいので、軽いアルミと軽いプラスチックでバンパーやボンネットを作れば良いと思っています。(スライド47～49)



メタン、エタンから始まったのですが、プラスチックの応用に展開しておりまして、接着とか金属材料、イオン、分子もつけることができるということでやっております。

配布の資料にもありますように、私たちの反応系は色々報道もされておりまして、メタンの反応ですと、記者会見後すぐに、NHK ニュースに流れたり、興部町との取組みもNHKの、その日の夕方のニュースで流れたりYouTubeで見ていただけたります。各種のメディアにも報道されまして、世界的にも報道されています。(スライド50～54)

最後に、除菌消臭剤の成分から見つけることができました。この研究というのは、私たちの研究室で、准教授やアサハラハルヤスと一緒にやっている研究で、研究員の皆さんに参加していただいています。(スライド55)

ご清聴ありがとうございました。



以上