

オゾンを使ったバイオガスの化学変換の研究

研究年度 令和6年度

研究期間 令和6年度～令和7年度

研究代表者名 倉橋 拓也

共同研究者名

緒言

オゾンは、酸素ガスを原料とし、無声放電や紫外線照射によって生成される強力な酸化剤である。生成されたオゾンは短時間で分解し酸素分子へ戻るため、環境中に残留しにくい特性を持つ。このため、オゾンは環境負荷の低い化学試薬として位置づけられている。実際に、排水処理やプール水の浄化をはじめ、食品の殺菌、医療・衛生分野での消毒、脱臭処理など、多岐にわたる用途で活用されている。次亜塩素酸塩などの塩素系酸化剤と比較して、高い反応活性と低残留性を有することから、特定の用途における優位性が社会的に広く認識されている。

有機物を完全に分解するこれらの用途に加えて、オゾンは安価な原料から付加価値の高い化学製品を生み出す目的でも利用されてきた。オゾンの発見は1840年のChristian Friedrich Schönbeinまで遡るが、この時点ですでに、オゾンが炭素-炭素二重結合と反応する性質が確認されている¹。その後、Carl Dietrich Harriesがオゾンとアルケン（炭素-炭素二重結合を持つ有機化合物）との反応を精力的に研究して、1905年にその成果を発表した（図1）^{2,3}。

化学変換を目的とする酸化反応では、クロム、オスミウム、マンガンといった重金属を含む試薬や触媒がしばしば用いられる。これらの重金属試薬・触媒に比べて、オゾンは環境負荷が低いという明確な利点を持つ。しかし、実際にオゾンが活用される反応例は、発見当初から知られているアルケンのオゾン酸化にほぼ限られていた。近年、オゾンと紫外線照射を併用することで重金属触媒なしで環状炭化水素を酸化した反応例が見出されたが、この発見は学術的に大きな驚きを持って受け止められ、世界的な一流科学誌で報告された⁴。

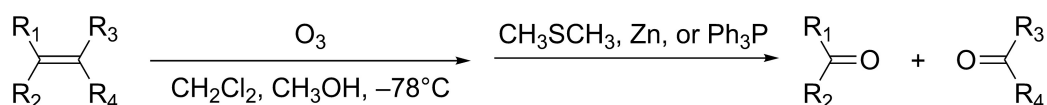


図1 アルケンのオゾン酸化

アルケンのオゾン酸化は、アルケンをメタノールやジクロロメタンなどの有機溶媒に溶解し、そこにガス状のオゾンを吹き込むことで実施される⁵。この反応は通常、 -78°C の低温条件で行う必要がある。これは、(1) 反応容器内にオゾンを滞留させること、(2) オゾンがアルケンの二重結合以外の部位と無分別に反応するのを防ぐこと、の二点を目的としている。しかし、低温条件で反応を行わざるを得ないことがオゾン本来の反応活性を抑制し、結果として反応対象がアルケンに限定される一因となっていた。

本研究では、精密化学変換におけるオゾン酸化剤の用途拡大を目指し、オゾンファインバブルの活用について検討した。オゾン気泡を水溶液中で微細化することで得られるオゾンファインバブルは、水溶液中でのオゾンの滞留時間を大幅に延ばすことができる。このため、室温条件下でも反応容器内にオゾンを滞留させることが可能となり、オゾン本来の反応性を十分に引き出すことができると期待される。

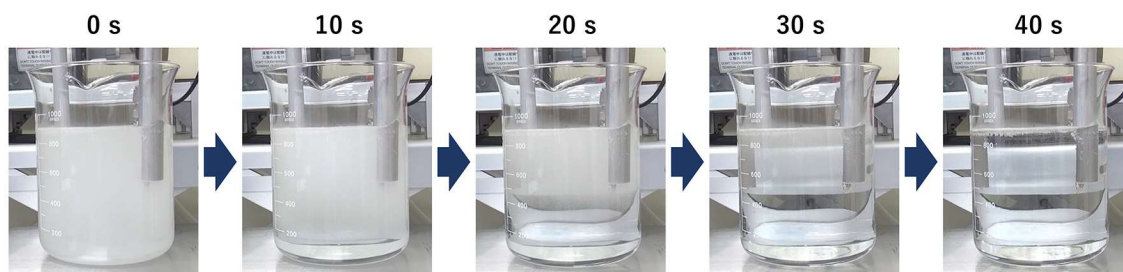


図2 ファインバブル水溶液を放置した際の時間変化

さらに、オゾンファインバブル反応は、近年注目を集めている microdroplets (微小液滴) 反応場⁶との関連性からも興味深い。これまでに均一溶液では進行しない反応がいくつも報告されており、microdroplets 界面の重要性が指摘されている。オゾンと水の標準酸化還元電位は、それぞれ $+2.07\text{ V (vs. SHE)}$ および $+1.23\text{ V (vs. SHE)}$ と見積もられている⁷。均一溶液中では、水からオゾンへの電子移動が生じ、水がオゾンに酸化される。しかし、オゾンは気体であり水とは混じらないため、気液界面で大きな電位差や局所的な電子移動が生じると予想される。オゾン気泡を微細化して気液界面を最大化したファインバブル溶液では、従来のオゾンとは異なる反応が気液界面で顕在化することも期待される。

これまで、アルコールを基質としてオゾンファインバブルとの反応を検討してきた。本研究では、性質の大きく異なる低級アルカン（メタン、エタン、プロパン、ブタン）との反応を検討した。これまでに検討してきたオゾンファインバブル反応の実用上の意義として、エタノールを酸化して酢酸を生成する反応は酢酸菌による酢酸発酵と同じで、古くから食酢を作る目的で用いられてきた（図3）。オゾンファインバブルを用いると、反応溶液に残留物を残すことなくこの反応を迅速に完結させることが可能で酢酸発酵を補完することができるかもしれない。ただし、研究の主目的は必ずしも実用上の課題解決ではなく、将来の応用可能性を見据えてオゾンファインバブルの反応特性を明らかにすることに重点をおいて進めてきた。

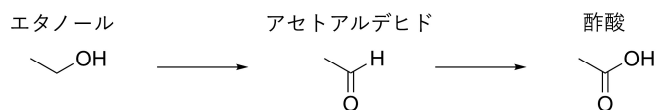


図3 エタノール酸化、酢酸発酵とオゾンファインバブル反応

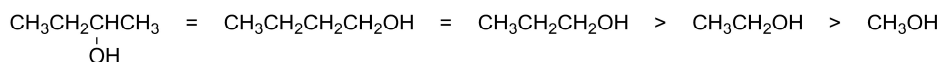
これまでの研究経緯

水溶性アルコールを基質として実施した研究のうち、オゾンファインバブルの反応特性を理解する上で重要な実験結果を紹介する。まず、オゾンファインバブルと各基質を個別に反応させ、反応速度を比較した。その結果、2-ブタノール = 1-ブタノール = 1-プロパノール > エタノール > メタノールの順に反応性が高いことがわかった（図4）。単一基質反応での反応性の違いは律速段階に関係している。化学構造を比較すると、炭素数が多く疎水性の高いアルコール基質が優先的に酸化されていることがわかる。またアルコール基質存在下でファインバブルの粒度分布測定を行うと、1-ブタノールと1-プロパノールではバブル径が顕著に小さくなっていることもわかった。これらのことから、基質がオゾンファインバブルに取り込まれるステップが、律速段階として反応効率に影響を与えていると考えられる。

一方、2つの基質を混合して行う競争反応では、上記の単一基質反応とは異なる結果が得られた。具体的には、二級アルコールの2-ブタノールが最も反応性が高く、メタノールが最も反応性が低かった。1-ブタノール、1-プロパノール、エタノールの反応性はその中間に位置するが、これら3つの一級アルコール間に反応性の差は検出されなかった（図4）。一般的に、競争反応では律速段階でないステップの情報が得られる。律速段階でオゾンファインバブルに取り込まれた後の反応性の違いを反映している。

得られた結果の中で、2-ブタノールと1-ブタノールの違いが興味深い。2-ブタノールは1-ブタノールに比べて電子豊富であると言えるが、オゾンファインバブルはこの電子的な違いを見分けて反応している。一方、2-ブタノールの反応点は1-プロパノールの反応点に比べて立体的に混み合っており、反応剤分子の接近を妨げる。つまりオゾンファインバブル反応では立体混雑が抑制因子にはなっていない。この結果は、立体効果が観測されるアルケンとオゾンの低温反応とは異なる。microdroplets 反応場との関連で、水とオゾンの気液界面で顕在化した反応選択性が観測されている可能性がある。

Single-Substrate Conditions



Competitive Conditions

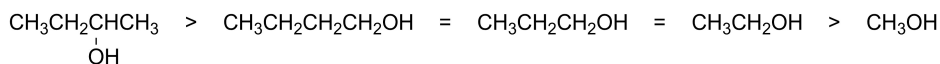


図4 反応検討に用いた水溶性アルコールの化学構造

結果と考察

本年度は、ガス状アルカンの中で炭素数1のメタンと炭素数4のブタンとの反応を検討した。メタンとの反応では生成物が検出できなかったため、ブタンとの反応を最適化した後に取り組むこととし、次年度以降、ブタンからプロパン、エタンと反応性が低下する順に検討を進める予定である。

炭素数4のブタンは、1つの反応点しか持たないアルコールとは異なり、同一分子内に2つの反応点を持つ（図5）。オゾンファインバブルとアルコールとの反応では、2つの基質と同時に反応させる競争反応を実施したが（図4）、反応点が分離している点で違いがありデータ解釈では注意が必要になる。

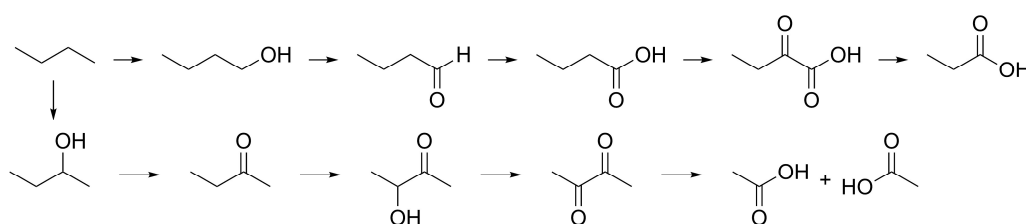
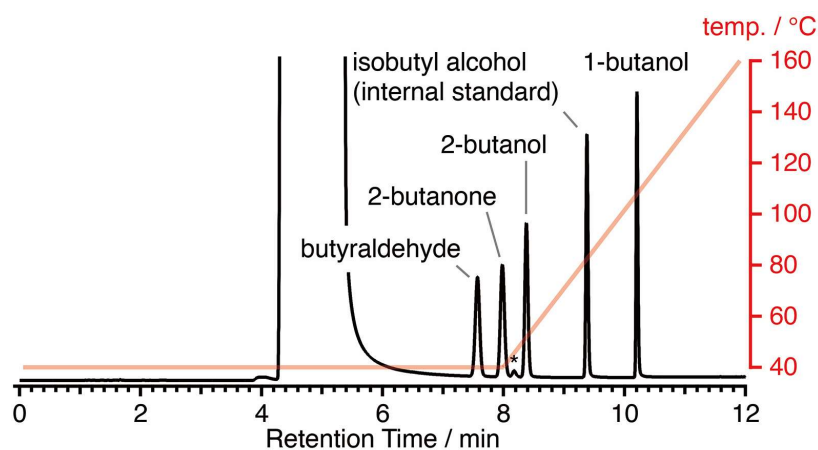


図5 ブタンの2つの反応点と予想される酸化生成物

反応溶液の化学分析では、出発原料のブタンがどの程度消費されたかを把握したいところではあるが、ブタンがガス状で定量分析が困難であるため実施することができなかった。アルコール、ケトン、アルデヒドについては、FID 検出器付きの GC で定量分析を行った（図6）。カルボン酸の分析は、同じく FID 検出器付きの GCで行っているが、吸着を抑制する特殊処理を施した別装置で定量分析を実施した（図7）。一方、ギ酸は FID 検出器には感度がないため、TCD 検出器を用いた（図8）。ただし FID に比べて TCD 検出器の感度は低く、検出限界は約 0.20mM であった。ホルムアルデヒドも FID 検出器に感度がないが、化学修飾を行うことによって高感度で定量分析することができた（図9）。



* impurities from the acetonitrile solvent used in the analysis

図6 アルコール、ケトン、アルデヒドの定量分析

図10にオゾンファインバブルとブタンの反応条件を示した。ブタンとオゾンの物質質量比を5:1に保ったまま、一定流速（オゾンガス流量＝標準状態で1分間に10mL）で10mM水酸化ナトリウム水溶液に導入した。ブタンとオゾンの気泡は、水溶液中で混合しながら微細化してファインバブルを生成した。導入したブタンとオゾンは速やかに反応容器外に排出されるが、4時間ほど継続してブタンガスとオゾンガスを導入した。30分おきに反応溶液を採取して、GC分析を行った。

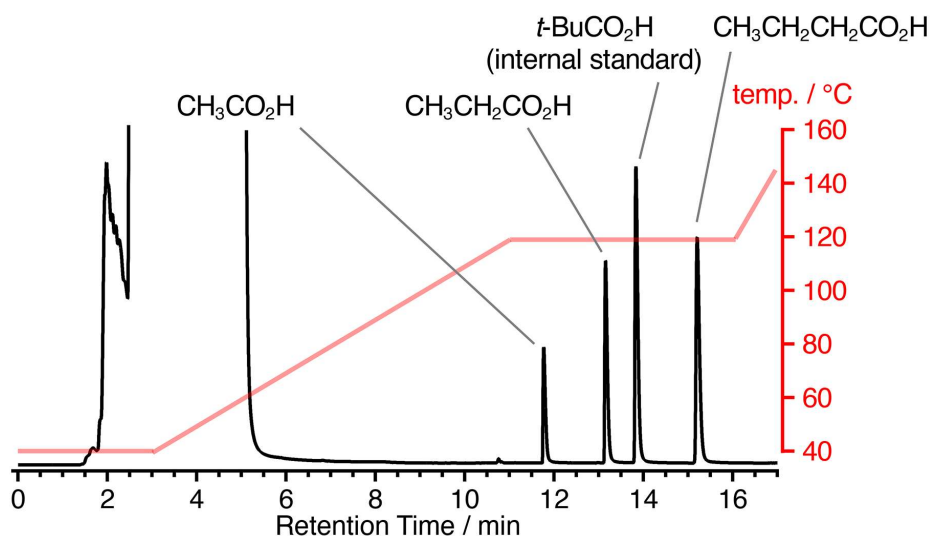


図7 カルボン酸の定量分析（FID 検出器）

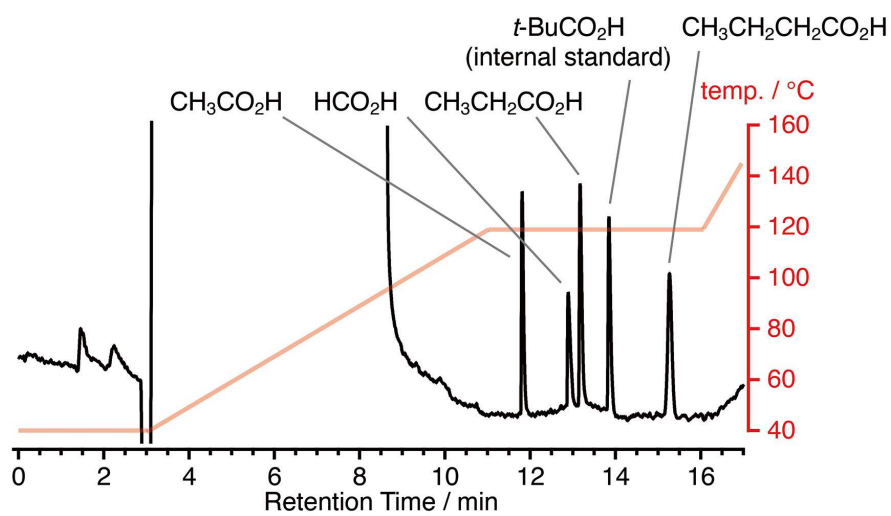


図8 ギ酸の定量分析（TCD 検出器）

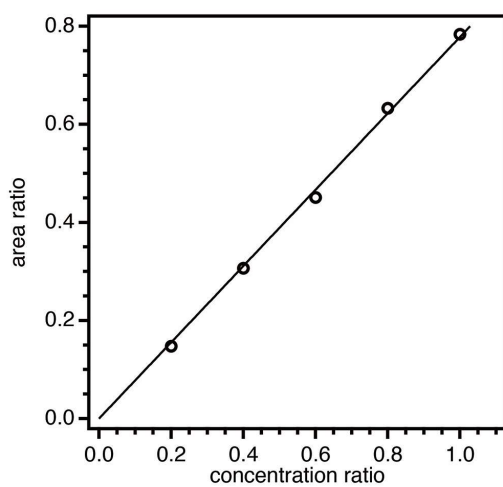
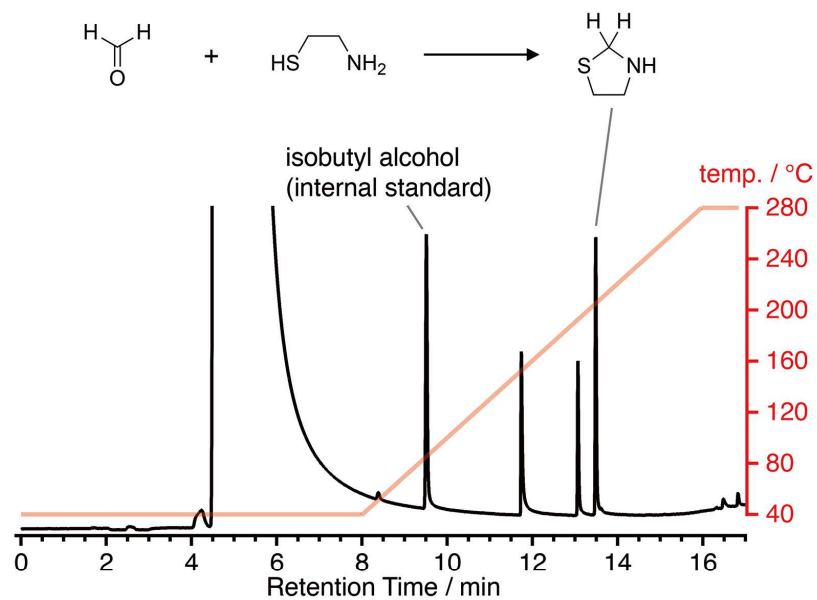


図9 ホルムアルデヒドの定量分析

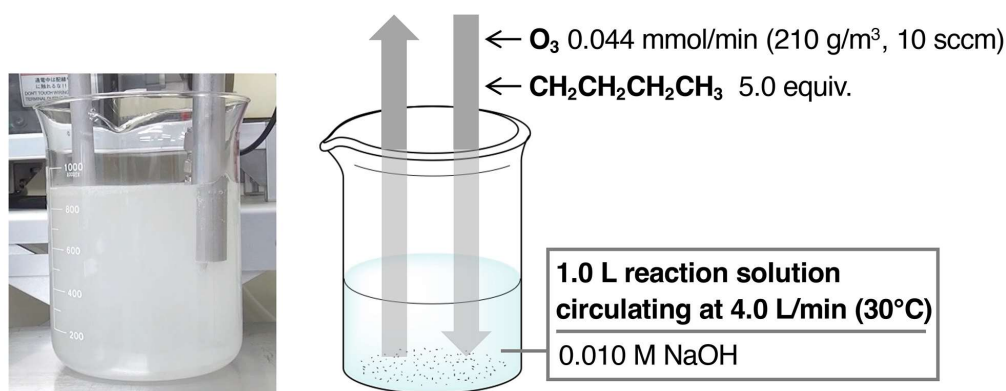


図10 オゾンファインバブルとブタンの反応検討

アルコール、ケトン、アルデヒドの分析条件（図6）で反応溶液を分析した際の GC データを図11に示す。ブタンの2位が酸化された結果生成する2-ブタノールと2-ブタノンが検出された。一方、ブタンの1位が酸化されて生成する1-ブタノールやブチルアルデヒドは検出されなかった。図12には、2-ブタノールと2-ブタノンの濃度変化をプロットしたグラフを示す。2-ブタノールと2-ブタノンともに、時間経過とともに濃度が単調に増加するのではなく、飽和曲線を示すことがわかった。

一方、カルボン酸の分析条件（図7）で反応溶液を分析した際の GC データを図13に示す。時間経過とともに酢酸濃度が顕著に増加することがわかった。プロパン酸やブタン酸も検出されているが、主たる生成物ではない。図14には、これらカルボン酸の濃度変化をプロットしたグラフを示す。時間経過とともに酢酸濃度が直線的に増加していることがわかった。プロパン酸やブタン酸の生成量は酢酸の1/10程度であった。なおギ酸やホルムアルデヒドの分析を行ったところ、ギ酸は0.10mM、ホルムアルデヒドは0.01mMの濃度で検出された。

これらの結果から、オゾンファインバブル中ではブタンの末端炭素ではなく、内部炭素で優先して酸化反応が進行することが明らかになった。無分別に有機物を酸化すると思われていたオゾンが、ファインバブル中では特徴的な反応選択性を示したものと考えられる。

酸化剤の物質収支に注目すると、導入したオゾンの物質量は反応時間4時間で11mmolである。一方、生成物のうち主要なものにのみ注目すると、2-ブタノンの生成量が0.42mmolで酢酸の生成量が0.75mmolであった。ブタンから2-ブタノールへは2等量のオゾンが、ブタンから酢酸へは5等量のオゾンが必要となる（図5）。これらのことを考慮すると、ファインバブル中でブタンと反応して生成物に取り込まれたオゾンの物質量は $0.42\text{mmol} \times 2 + 0.75\text{mmol} \times 5 = 4.59\text{mmol}$ と計算できる。ファインバブルとして投入したオゾンのうち、実に42%ものオゾンがブタンと反応したことになる。

まとめと今後の展開

反応溶液中にファインバブルとしてごくごく短時間滞留するガス状基質とガス状酸化剤が、42%もの高効率で反応することがわかった。この値は現時点でのチャンピオンデータであるが、今後、ガス流速の最適化や水溶液への添加物の検討を行うことで、さらに向上させていきたい。ブタンのどの位置で反応するかについて、オゾンファインバブルが電子豊富なブタン中央部の炭素原子で反応するという非常に特徴的な反応選択性を示すこともわかった。ただし、酸化反応をアルコールやケトンで停止させる反応制御について、今回は十分に検討することができなかった。水溶液への添加物を工夫することで制御できるのではないかと予想しており、今後、重点的に検討を進めたい。

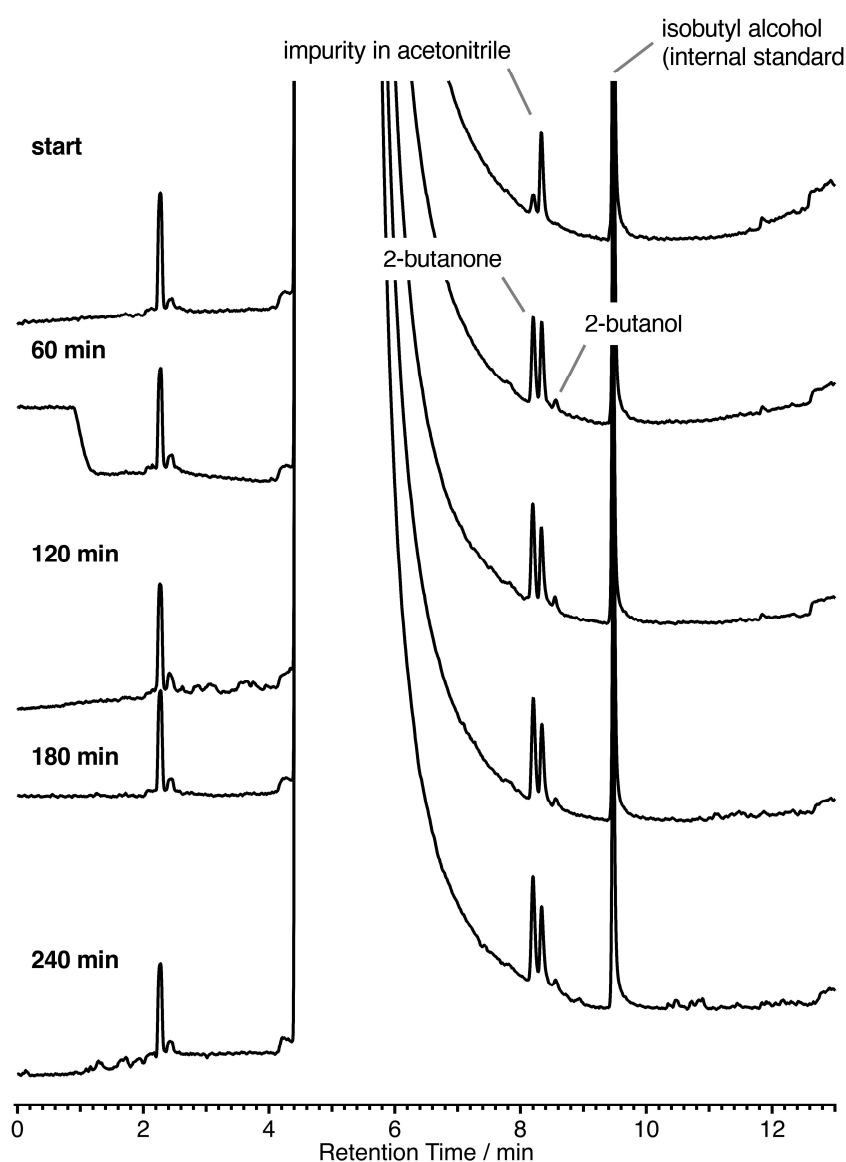


図111 ブタンとオゾンファインバブルの反応の GC 分析

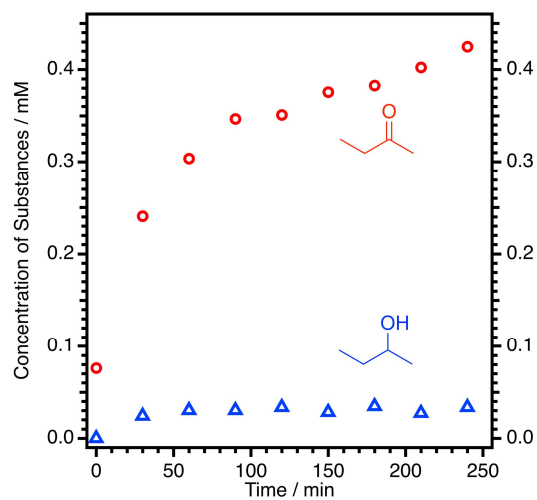


図1-2 2-ブタノールと2-ブタノンの濃度変化

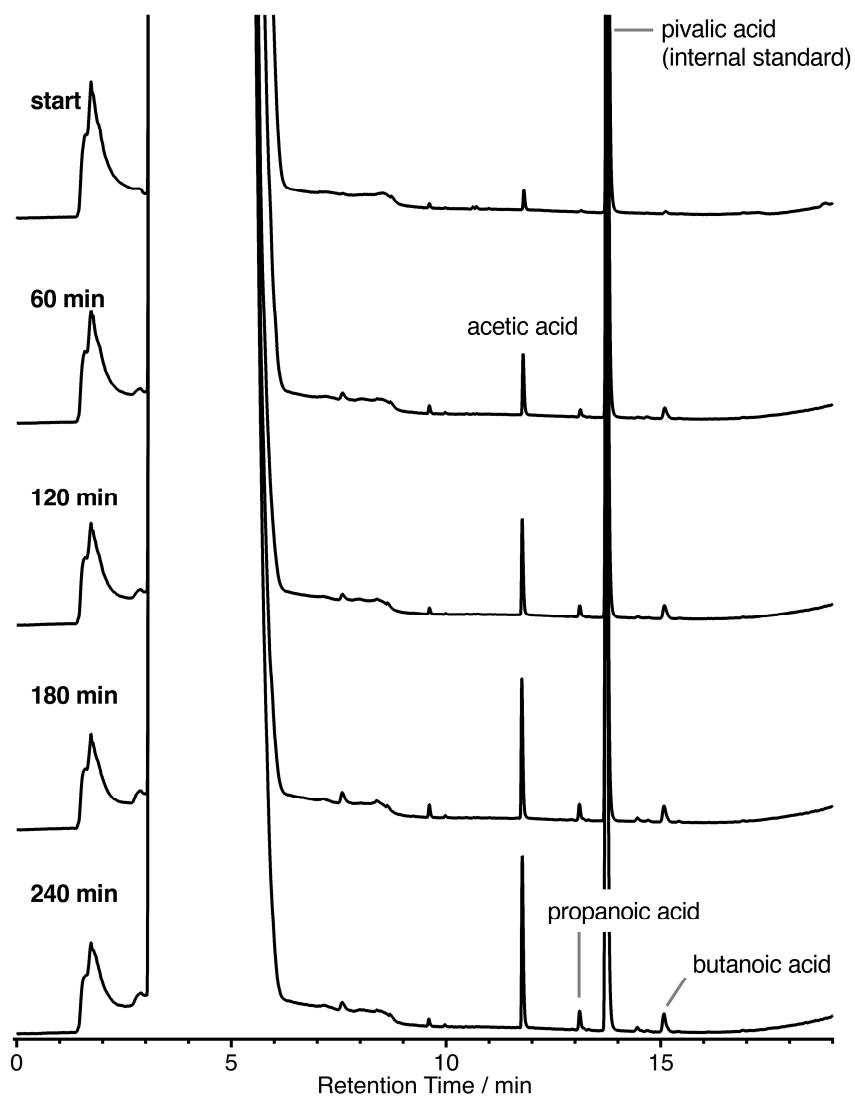


図1-3 ブタンとオゾンファインバブルの反応のGC分析（カルボン酸分析）

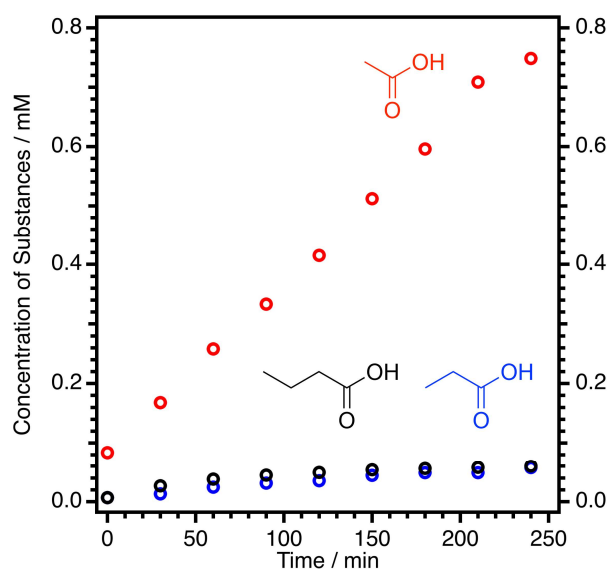


図1-4 酢酸、プロパン酸、ブタン酸の濃度変化

参考文献

- (1) Schönbein, C. F. Ueber Das Verhalten Des Ozons Zum Oelbildenden Gas. *Bericht über die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel* **1847**, 7, 7-9.
- (2) Harries, C. Ueber Die Einwirkung Des Ozons Auf Organische Verbindungen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1905**, 343(2-3), 311-344.
- (3) Rubin, M. B. The History of Ozone. Part Iii. *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86(4), 930-940.
- (4) Hwang, K. C.; Sagadevan, A. One-Pot Room-Temperature Conversion of Cyclohexane to Adipic Acid by Ozone and Uv Light. *Science* **2014**, 346(6216), 1495-1498.
- (5) Claus, R. E.; Schreiber, S. L. Ozonolytic Cleavage of Cyclohexene to Terminally Differentiated Products: Methyl 6-Oxohexanoate, 6,6-Dimethoxyhexanal, Methyl 6,6-Dimethoxyhexanoate. *Org. Synth.* **1986**, 64, 150-153.
- (6) LaCour, R. A.; Heindel, J. P.; Zhao, R.; Head-Gordon, T. The Role of Interfaces and Charge for Chemical Reactivity in Microdroplets. *J Am Chem Soc* **2025**, 147(8), 6299-6317.
- (7) Allen J. Bard, R. P., Joseph Jordan. *Standard Potentials in Aqueous Solution*; CRC Press, 1985.