

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

BTL はどのように変質したか？

村田和久

1. はじめに

BTLとはBiomass-to-Liquidの略で、バイオマス原料から液体燃料を得る技術の総称であり、非化石燃料の本命として、バイオマスブームの2000年代以降に大いに注目された(石炭から液体燃料はCTL、天然ガスからはGTL、アスファルテンからはATLなど類似の略称は化石資源由来)。開発の柱の一つは発酵法エタノール製造であり、米国やブラジルでは可食トウモロコシ原料の約1/2はバイオエタノール製造に向けられ、2030年にはガソリン添加E15を目標としている。他方非可食のセルロース原料などからのエタノール製造の研究開発は行われているが、当初の目標へは遠く及ばない状況のようである¹⁾。

他方、EUが熱心なのはバイオディーゼル(BD)であり、BDとHVO(水素化植物油)の生産量は1700万KLほどである。

BTLのもう一方の柱は、バイオマスガス化で得られた合成ガスを経由するものであり、当初は燃料電池利用を意識してメタノール製造であったが、フィッシャー・トロプシュ(FT)合成による灯油製造に移っていった。中でも現在の注目はEV化が困難なジェット燃料や一部船舶燃料などになっているようである。本レターでは、熱反応に焦点

をあてながら、BTLの流れを述べてみたい²⁾。

2. ガス化用原料は量的に問題ないか？

日本全体で消費される紙パルプ用木材1600万トン／年をすべてジェット燃料用としても、せいぜい300-400万KLであり、国内のジェット燃料の需要500万KLをまかなえない(液体燃料収率0.25kL/トンバイオマスで仮定)³⁾。林地残材などの利用では、集積コスト、賦存量を考えれば、原料の一部にしかない。結局、日本では、ガス化原料は、木質系や草本系バイオマス、廃プラスチック、下水汚泥、一般の都市ゴミなどの寄せ集めということになると想像する(一部は石油由来であっても)。

3. 生成燃料として何が現実的か？

2050までに温室効果ガスの排出量をゼロにするという昨年末の菅首相の宣言から、ガソリン・ディーゼル車販売を2035年までに終了させ、電動化するという方針が示された。バイオ燃料も当面はガソリン・ディーゼル・ハイブリッド車用途のdrop-in fuelから、今後数十年かけてEV化不可能なジェット燃料や一部船舶燃料開発にシフトしていくと予想される⁴⁾。

周知の通り、FT反応はC1からC40以上に

も及ぶ炭化水素の混合物が生成するため、通常は水素化分解により目的炭素数範囲に収めるステップが必要である。最近では、CoやRuなどのFT触媒に適当なゼオライト等を混在させて(方法は物理混合、両者混ねい、ゼオライト担体にCoなどを担持など)、直接炭素数範囲を灯軽油(C10-C20)、ガソリン(C6-C11)程度に納めることも可能になってきている。とりわけジェット燃料では、10000メートルの上空で燃料が凍結しないで流動するために、炭素数C10-C14、疎水性のパラフィン系で、異性体を多く含むなどの条件がある。最近椿らは、ランタンとコバルトを担持したゼオライト系触媒を用いて、直接ジェット燃料の製造に成功している⁵⁾。またランタンからセリウムに代えるとガソリンが、カリウムに代えると軽油が生成することも併せて見いだしている。

4. ガス化・FT以外のルートの現実性は？

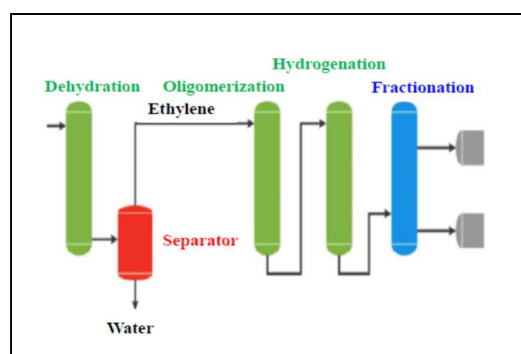
1) バイオエタノールからジェット燃料

(ATJ)

LanzaTech(米国ベンチャー企業)は最先端の微生物による合成ガス発酵技術を用いて製造したエタノールからバイオジェット燃料の製造につながる技術を米国エネルギー省(DOE)のパシフィック・ノースウェスト国立研究所(PNNL)と共同開発し、その商用化にも取り組んでいる。LanzaTechに出資している三井物産のプレスリリースによれば、「LanzaTechはすでにこのガス発酵技術を使用する商業プラントを中国で稼働させており、PNNLと共同でエタノールからバイオジェット燃料を生成する触媒技術も確立している⁶⁾。

なお、燃料用途ではないが、積水化学工業

(株)はバイオプラスチックを念頭に、上述のLanzaTechと共同で、可燃性ゴミ(我が国で年間6000万トン)の焼却条件をCOリッチのガス生成向けに変えて、そのCOと水素を、微生物発酵法によりエタノールにする技術を開発した⁷⁾。積水化学の目的はバイオエタノール由来のプラスチックであるが、BTLも燃料一辺倒ではなく、出口を多様化することも必要であると考える。



2) 藻類産生油の改質

CO₂を吸収して油脂を産生する藻類はかねてからバイオ燃料への期待が大きかった。代表的な藻類はユーグレナとボトリオコッカスである。

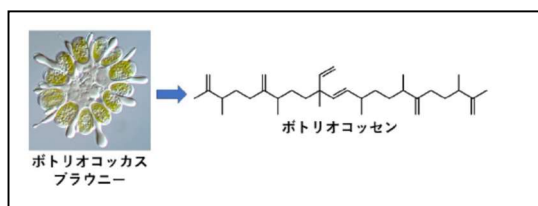
i) ユーグレナ産生ワックスエステル⁸⁾

主成分がミリスチン酸ミリスチルエステル(C14エステル)であるため、脱酸素改質により、ディーゼルやジェット燃料に適する。Chevron Lummus Global / ARA社よりライセンス供与された技術を用いた実証プラントが現在横浜市鶴見区に建設され、稼働中である。年産125KLでありまだ少量であるが、藻類関係では最も進んでいるようである。

ii) ボトリオコッカス(ボトリオコッセン)

ボトリオコッセンは炭素数34程度の不飽

和炭化水素で酸素を含まないため、改質時



の水素消費量が少ないと期待されている⁹⁾。

筆者らは実際の藻類油を用いて、Pt-Re/SiO₂-Al₂O₃触媒存在下、320°Cで反応させたところ、約60%のC10-C20炭化水素の収率を得た。なお藻類の培養条件により結果は変動すると思われる¹⁰⁾。

IHIとNEDOは鹿児島やタイ(サラブリー県)において高速増殖型ボトリオコッカスの大量培養試験を行い、バイオジェット燃料の国際規格(ASTM D7566 Annex7)も取得している¹¹⁾。藻類油の生成速度が依然として不十分であるが、今後の発展を注視したい。

3) 急速熱分解

急速熱分解は、林地残材やパーム油搾油後の EFB(エンプティーフフルーツパンチ)などから、500°C 程度の温度で急速に熱分解(接触時間 1-3 秒)することにより原料に対して 60-70 重量%の収率で製造される油性・水性液体混合物の総称であり¹²⁾、酸素含有率が高い。含水率 20-30%、pH2.0-3.5、密度 1.1-1.3g/cm³、熱量 16-19MJ/kg、炭素／水素／酸素＝32-49／6-8／44-60(重量%などの特性があり、炭素含有率 90%、含水率 0%の石油系燃料と比べて、発熱量は 1/2 程度で、常温安定性が良くないことが想像できる。カナダの Ensyn 社などがプロセスを開発しているが、得られた液体の用途は大

部分熱源利用であり、液体燃料へのアップグレーディングの状況にはなっていないようである¹³⁾。

5. 終わりに

以上のように、当初は、1)ガス化メタノールで燃料電池自動車向け、2)ガス化軽油でディーゼル車向け、3)とうもろこしからのバイオエタノールをガソリン車に混合、など、自動車用燃料を念頭においていたBTLも、EV化に向かない航空機燃料向けが主流となってきた。筆者の勝手な憶測であるが、今後のBTLは、大規模な輸送用燃料ではなく、地産地消の燃料、例えば地元のバイオマスから得たバイオ燃料を耕運機やトラクターの燃料として使うなど、分散型・小規模の燃料として展開していくのではないかと。もともとバイオマスは資源量的にも大規模燃料製造には必ずしも適さない、と勝手に考えている次第である。小規模の実用化を取るか、大規模のCO₂削減効果の夢を追いつけるか、さらなるBTLの向かう方向を注視したい。

参考資料

- 1) <https://www.pecj.or.jp/wp-content/uploads/2020/06/jf007.pdf>
- 2)i) https://www.eneos.co.jp/newsrelease/20191105_01_1040054.pdf
ii) 触媒懇談会ニュースNo.143
- iii) <https://www.nedo.go.jp/content/100764464.pdf>
- iv) <https://www.nedo.go.jp/content/100920836.pdf>
- 3) <http://www.mhi.co.jp/technology/review/pdf/534/534129.pdf>

- 4)i)https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100127.html
- ii)<https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/koudokahou/biojetfuel.html>
- 5)N.Tsubaki, et al., Nat.Catal.,
DOI:10.1038/s41929-018-0144-z
- 6)<https://www.lanzajet.com/>
- 7)i)https://www.sekisui.co.jp/news/2020/1348992_36493.html)
- ii)https://www.sekisui.co.jp/news/2017/1314802_29186.html
- 8)<https://www.euglena.jp/news/20181102-2/>
- 9)<http://www.trems.tsukuba.ac.jp/pdf/event/191210.pdf>
- 10)K.Murata, et al., Energy & Fuels, 2014,
28,6999-7006.
- 11)https://www.ihl.co.jp/ihl/all_news/2020/other/2020-6-08/index.html
- 12)https://link.springer.com/chapter/10.1007/10_2016_68
- 13) <http://www.ensyn.com/>