

BTLの研究動向と今後の展開

坂西 欣也、花岡 寿明

産業技術総合研究所・バイオマス研究センター

〒739-0046 広島県東広島市鏡山3-11-32

1. はじめに

食料と競合しない農業残渣や建築廃材・製材残材等の木質系、廃棄物系バイオマスから製造されるBDFを、第二世代BDFと呼び、その代表的な製造方法がBTL（バイオマス・ツー・リキッド）プロセスである。BTLはバイオマスのガス化により製造した合成ガス（CO+H₂）を經由し、Fischer-Tropsch（FT）反応により合成した液体燃料自身も指す。FT合成に用いる触媒種や反応条件を変えることで、目的生成物として灯油、ガソリン、メタノール、DMEおよび混合アルコールを得ることができる[1-5]。日本国内でこのプロセスを実用化する場合、低コスト原料、例えば廃棄物系バイオマスを用いることでその処理費を考慮すれば経済的にも有利である。また、乏しい化石資源と比較し、豊富な木材量が国内には存在していることから、効率的な木材収集システムを構築することも重要な研究開発要素である。

合成ガスを經由し、FT合成により液体燃料を製造するプロセスとしては、石炭を原料とするCoal-to-Liquid（CTL）、天然ガスを原料とするGas-to-Liquid（GTL）がある。CTLについては南アフリカ（Sasol）にて商業プラントが稼働、GTLは商業プロジェクトが南アフリカ（Sasol, Mossgas）、マレーシア（Shell）、およびカタール（Sasol）で進行中である[6]。

これらのプロセスに比べBTLは、石油依存度低下や大気へ放出する炭酸ガス量の削減により効果的であることが示されている[7, 8]。また、BTLディーゼルに着目すると、硫黄や芳香族炭化水素を全く含有していないことから、現行のディーゼルエンジンからのNO_x（窒素酸化物）やPM（粒子状物質；いわゆる黒煙）を著しく低減できる可能性がある。さらに硫黄フリーな排ガスであるため、NO_x除去触媒を併せて搭載することにより、非常にクリーンな排ガスになることが期待されている。

2. BTLの研究動向

現在、BTLは研究開発段階であり、ドイツ、ノルウェー、米国、日本にて実証試験が実施されている。ドイツのCHOREN社は、同社の石炭ガス化技術（Carbo-V®プロセス）をバイオマスに応用し、ShellからFT触媒と水素化分解触媒技術を導入し、プロセス開発を進めている。2008年には、45MWのガス化プラントを含む年間15000トンのBTLを製造するベータプラントをドイツのFreibergに建設すると発表したものの、建設資金の調達が困難となり2011年7月に破産を宣言した[9]。所有しているBTLプラントの運転は継続するとの報道から、今後の動向に注目しつつ、日本国内の状況に適応した独自のBTLプロセス開発が必要となるであろう。

3. BTLに関するAISTの取組み

著者らはベンチスケールでのBTLプラント運転試験を通して木質系バイオマスからのFTディーゼル製造プロセスの開発を進めている。提案するプロセスの開発方針としては、以下の3つの工程に着目した。①不純物が少なく、ガス化剤として水蒸気量を低減することによる高効率なガス化工程、②排水処理の負担軽減、プラント規模の縮小化を念頭に置いた乾式ガス精製工程、③高い性能とコストパフォーマンスを持つ触媒を用いたFT合成工程である。そのため、本研究で開発中のBTLプロセスは、①固定床ダウンドラフト型ガス化炉を用いた酸素富化空気/CO₂ガス化、②活性炭を中心とした炭素質物質を用いた脱タール、脱硫、脱塵、③リサイクルを念頭に置いた高性能なRu触媒を用いたFT合成工程から成る。

当研究センターでは、日本で初めての木質系バイオマスからディーゼルおよびDMEまで一貫して製造するBTLベンチ試験装置（図1参照）による研究開発を行っている。

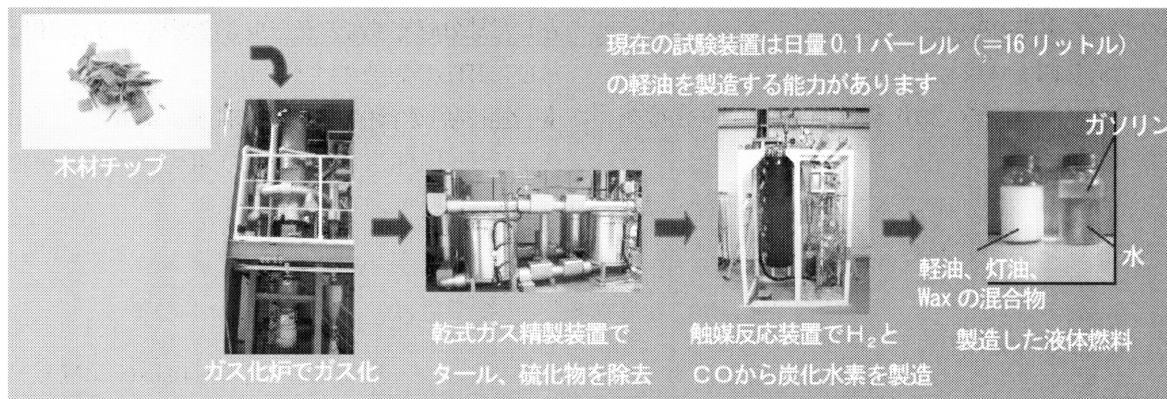


図1. AISTのBTLベンチプラント概要図

ガス化工程では木材処理能力1 t/dの固定床ダウンドラフト型ガス化炉を用いた (図2参照)。

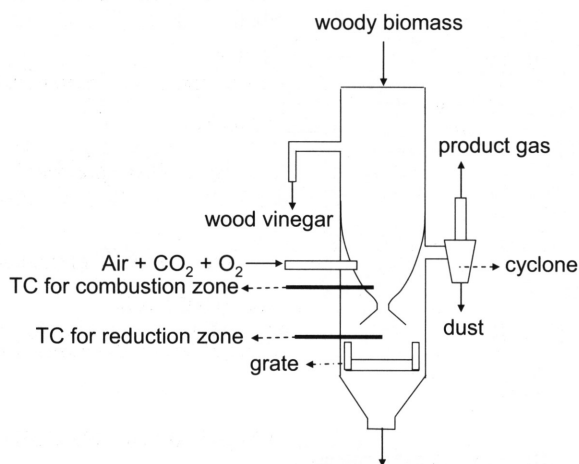
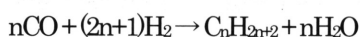


図2. 固定床ダウンドラフト型ガス化炉

ガス化剤としての酸素富化空気/CO₂は、LGC-O₂、LGC-CO₂および空気を混合したガスをルーツフロアを用いてガス化炉へ導入した。木材はユーカリチップ (20–30 mm : 含水率10–15 wt%) を用いた。木材供給速度は33 kg (wet basis)/hとした。ガス化剤中の酸素のモル流速と木材中の炭素基準での供給速度の比 ([O₂]/[C]) は0.3であった。燃焼部、還元部の温度はそれぞれ900–1200°C、800–900°Cであった。生成ガス流速は40 Nm³/hであり、その組成は、H₂: 28 vol%, CO: 41 vol%, CO₂: 21 vol%, CH₄: 4 vol%, C₂: 1 vol%, N₂: 5 vol%であった。また炭素基準での各生成物への分配は、ガス 90%、木酢液0.2%、すす1%、チャー8%であった。

合成ガスからの炭化水素製造は以下の化学反応式に従い進行する。



パラフィンを目的生成物とする場合、FT合成工程へ供給するガスのH₂/CO比としては約2が適当である。そのため、ガス化により得られたガスは、脱塵、脱タール、脱硫の後、水性ガスシフト反応によるH₂/CO比調整を行い、FT合成用ガスを製造した。ガス組成はH₂: 57.4%, CO: 28.5%, CO₂: 0.9 vol%, CH₄: 5.0%, C_{2+HC}: 1.3%, N₂: 6.9%であった。

FT合成にはスラリー床型反応器を用いた。反応器は内径100 mm、高さ1500 mmであった。また、攪拌器、電気炉、低沸点成分凝縮器、マスフローコントローラー、流量計から構成されている。溶媒として沸点が軽油の範囲内のヘキサデカンを用い、後述するRu触媒と共にスラリーを形成させた。生成物のうち、低沸点成分であるガソリン留分および水は蒸気として反応器外へ流出し、冷却により凝縮する。一方、灯油、軽油およびワックスは反応器内部に留まり、反応後に回収される。

触媒として、含浸法で調製したRu/Mn/Al₂O₃触媒 (285g) を用いた。Ru担持量は5wt%であった。反応圧力4.0 MPa、原料ガス流速4.0 Nm³/hとした。図3に、FT合成運転試験でのガス流速、圧力、温度の経時変化を示す。原料ガスを

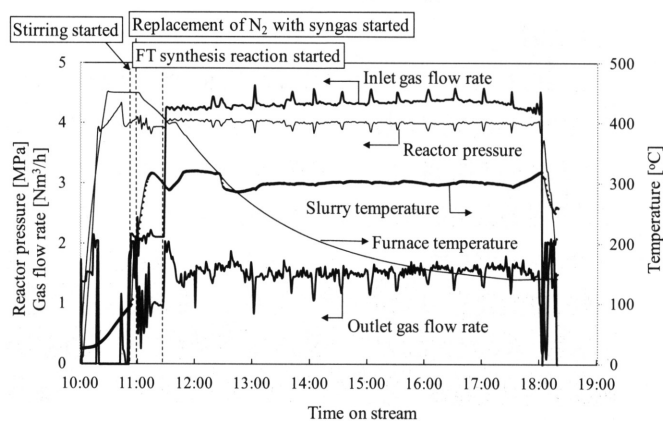


図3. ベンチスケールFT合成運転試験

流通させつつ、電気炉を用いて反応温度まで昇温したが、発熱反応であるFT合成反応が進行すると電気炉による外部加熱の必要がなく、290–320°Cの範囲でスラリー温度を保つことができた。

運転中、触媒の劣化、反応装置のトラブルはなかった。圧力やガス流速が断続的に変動しているのは、低沸点の生成物としてナフサや水蒸気を反応器下流に設置された凝縮器内部でトラップした後、回収していることが原因である。なお、ラボ試験では40時間連続運転試験を行っているが、活性、選択性に劣化は認められなかった。表1に運転試験結果を示す。

表1. Ru/Mn/Al₂O₃触媒性能

CO conv.	H ₂ conv.	α^a	Selectivity [mol%]						STY ^b
%	%	-	C ₅₊	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	CO ₂	kg/(kg-cat. h)
73.5	83.9	0.82	81.4	9.8	2.1	3.0	1.5	2.2	1.793

a) Chain growth probability

b) Space time yield of hydrocarbon with a carbon number greater than 5

連鎖成長確率は0.82であった。また、炭素数5以上の炭化水素の触媒重量あたりの空間時間収率は1.793 kg/(kg-cat. h)であった。反応器内部に残留した高沸点成分の定性分析から、生成物として炭素数7から53の直鎖炭化水素が検出された。なお、プラント全体の炭化水素燃料製造能力は16 L/日 (0.1 BPD: barrel per day) に相当した。今回の製造試験では、溶媒として市販のヘキサデカンを使用したが、連続運転が可能となれば生成物としての軽油留分を溶媒として使用することが可能である。

このような混合物から軽油を得るには蒸留工程が必要となる。水蒸気ガス化、圧縮、FT合成、水素化分解、蒸留から成るBILプロセスについてのシミュレーションから、蒸留工程に投入するエネルギーが16%である[10]。投入エネルギーの低減の観点から、FT合成反応由来の反応熱を利用した蒸留工程不要のFT合成反応器についても開発を進めている。

4. おわりに

上述したように、食料と競合しないバイオディーゼル燃料の製造研究は、FT合成や種々の植物油の水素化処理のための高活性・高選択性触媒の開発がキーテクノロジーとなっている。

今後さらに、様々な未利用の廃棄物系バイオマスを原料

とした熱分解オイルやタール等の選択的な水素化改質ならびにBTLで製造される長鎖パラフィンワックスの高度・選択的な水素化分解触媒の開発によって、自動車用のディーゼル燃料だけでなく、航空用ジェット燃料の製造プロセスへの展開が期待される。

参考文献

1. M. J. A. Tjijmensen, A. P. C. Faaij, C. N. Hamelinck, M. R. M. van Hardeveld, *Biomass Bioenergy*, 23, 129 (2002)
2. J. M. Seiler, C. Hohwiller, J. Imbach, J. F. Luciani, *Energy*, 35, 3587 (2010)
3. V. Subramani and S. K. Gangwal, *Energy & Fuel*, 22, 814 (2008)
4. Y. Li, T. Wang, X. Yin, C. Wu, L. Ma, H. Li, Y. Lv, L. Sun, *Renewable Energy*, 35, 583 (2010)
5. T. Hanaoka, S. Yokoyama, T. Minowa, *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, 2, 1675 (2006)
6. M. E. Dry, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 43 (2001)
7. Oscar P. R. van Vliet, Andre P. C. Faaij, Wim C. Turkenburg, *Energy Conversion and Management*, 50, 855 (2009)
8. K. Sunde, A. Brekke, B. Solberg, *Forest Policy and Economics*, 13, 591 (2011)
9. <http://af.reuters.com/article/energyOilNews/idAFLDE7670QA20110708>
10. S. Fujimoto, T. Yanagida, M. Ogata, T. Minowa, *International Energy Journal*, 9, 73 (2008)