

第4章 バイオマスから液体燃料への工学的変換法

第4回 研究会 (2008年2月5日)

中央農業総合研究センター

谷脇 憲

はじめに

バイオマスから液体燃料へ変換するにはいくつかの方法がある。もっとも簡単な方法はアルコール発酵によって、生物学的プロセスを経てアルコールを得る方法である。

これには微生物の生命活動を利用するために、反応時間が長くなる傾向にある。これに対して、工学的方法は、加水分解剤や圧力、温度により短時間で反応を進めるものである。

ここでは、まず、セルロースやリグニンなどグルコース（ブドウ糖）が重合してできたグルコシド結合からなるバイオマスの工学的な変換方法について紹介する。ついで、光合成と生合成によって合成されたバイオマス油脂の工学的な変換法について述べる。これらの変換法には石炭液化技術開発過程で開発されてきた手法が流用されることが多い。

1. セルロースやリグニンなどの液体燃料への工学的な変換方法

まず、セルロースやリグニンなどグルコース（ブドウ糖）が重合してできたグルコシド結合からなるバイオマスの工学的な変換方法では大きく分けて以下の3つの方法がある。（図1参照）

(1) 熱分解法

パイロリシスと呼ばれ、バイオマスを酸素遮断環境下で200℃～400℃に加熱、いわば蒸し焼き状態にすると、重油状のオイルが生成される。これを重油の代替としてバーナーの燃料などに直接利用するものである。この方法で生成される重油状のものをバイオオイルと呼ぶ。反応は複雑で、生成物も多様で、高温安定性に欠けるために、これを改質して均質な燃料を得る方法がいろいろと開発されている。

(2) ガス化法

かつて木炭バスの動力源として使われていた方法と同様に、バイオマスを一度燃焼させて発熱させ、その熱でバイオマスを還元状態で800℃～1000℃に加熱すると、バイオマスはガス化

され、CO と H₂ が生成される。このガス化法で生成するガスを syngas と呼んでいる。これは加熱した石炭などの炭素に水蒸気を接触させて発生させる水性ガスの組成に近い。ここで発生した CO と H₂ を原料として、目的に応じた触媒を使用して液体燃料を合成する方法を FT 法（フィッシャートロプシュ法）といいバイオガス由来の液体炭化水素合成に広く使われている。フィッシャートロプシュ法では、炭化水素が生成すると同時に重合が起き、炭素が 100 個程度直線的につながった直鎖の炭化水素が生成される。これを触媒などによって小さくするとともに、分岐化（イソ化）、環状化して炭素数が 10 個程度の炭化水素に改質し、イソ化や環状化によってオクタン価を上げたガソリンや、灯油やディーゼル燃料として利用する。こうしてできたガソリンやディーゼル燃料を合成ガソリンや合成軽油、合成重油などと呼んでいる。第 2 次世界大戦時のドイツや日本、現在の南アフリカ、中国などでは原料を石炭にした石炭液化燃料の開発が行われているが、この FT 法によるものである。

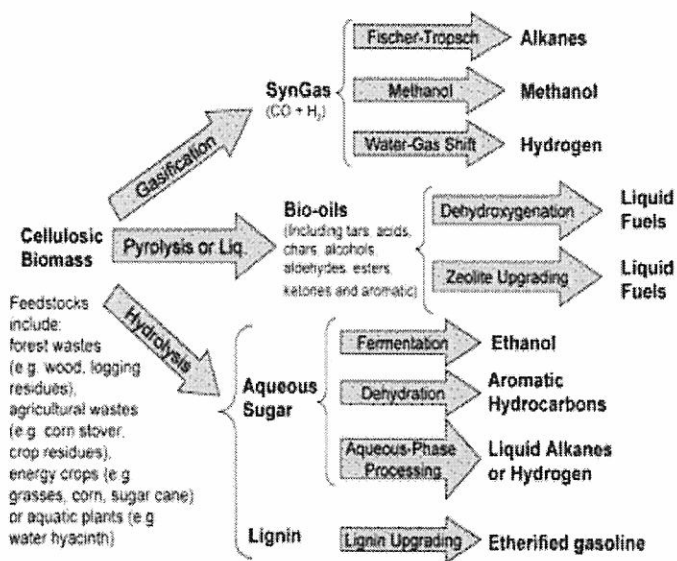


Figure 2. Strategies for production of fuels from lignocellulosic biomass adapted from Huber and Dumesic.²²

図 1 バイオマスの工学的変換法概念図

(出所) Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, George W. Huber, Sara Iborra, and Avelino Corma, chemical review 2006 Sep:106(9)4044-98

(3)水熱法

ハイドロシスといわれ、高温高压の水と比較的高水分のバイオマスを接触させて油化する方法である。熱分解法に近いが、バイオマスを乾燥する必要がなくこのため熱効率が改善される。水熱法では、水を高温高压にすると、誘電率が下がるとともに水素イオン濃度が高まり、油などの極性を持たない物質によく溶解するとともに、強酸としての性格を持つようになるという性質を利用している。すなわち強酸触媒によるグルコース重合体であるバイオマスの加水分解作用を利用している。ただし、反応速度がかなり速いために、高温高压の反応管の中でこれを制御することは非常に困難であり、均一な条件を得ることができず、ねらった高純度の生成物を得ることは難しい。

以上の工学的な変換法の中で2のガス化法について、特に農林水産省と長崎科学技術大学によって開発された農林バイオマス3号機について、やや詳細に紹介する。農林水産バイオマス3号機では、バイオマスの加熱に過熱蒸気を利用している。これにより、空気に含まれる窒素分によって薄まることなく高品質なCOとH₂のガスを得ている。システムの模式図を図2に示す。

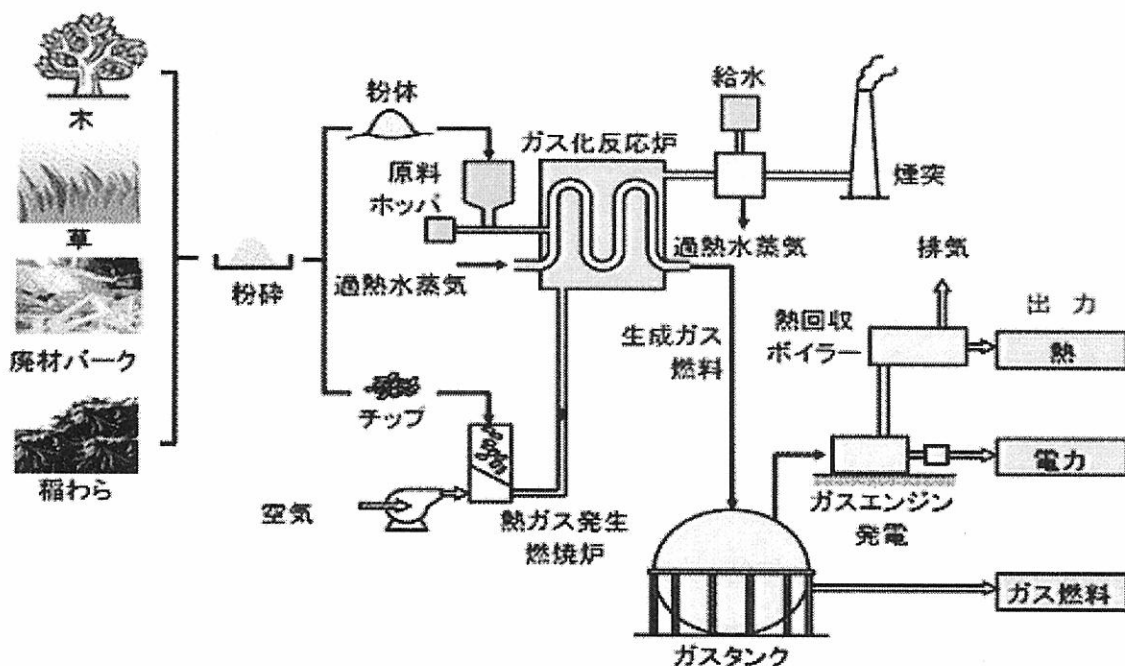


図2 農林バイオマス3号機(九冲研プレス資料、薬師堂、2004)

バイオマス原料は、木質系、草本系を問わない。このバイオマス原料を 2mm 程度に粉砕して粉体状になったものをフィーダーでガス化反応炉に供給する。このガス化反応炉では、一方で過熱蒸気を生成しておき、この過熱蒸気とバイオマスの混合が進む中でガス化が非常に短い時間で進行する。このガス化反応は吸熱反応であるために反応炉の温度を維持する必要がある。そのため、この反応炉では、熱源を外部から供給する浮遊反応層という独特の構造をとっている。この熱源として別にチップ等を燃焼して得た熱を利用する。さらに、このチップの燃焼で生成した熱を過熱蒸気の生成にも使用するものである。粉砕することによるガス化反応の均一化のため、反応中にタールの発生はほとんどなく、生成したガスはほとんど CO と H₂ と CH₄ である。これをガスホルダーに保存し、一部をガスエンジンを用いて必要な電力を供給するとともに、大半のガスをガス燃料として利用する。

九州沖縄農業研究センターでは、さらにこの syngas を原料にメタノールを合成 (図 3) しており、将来の液体燃料の需要をにらんでいる。ただし、ここから得られる syngas 由来のメタノールの純度は天然ガスを原料とする製造プロセスで生成されるメタノールに比べて低い。

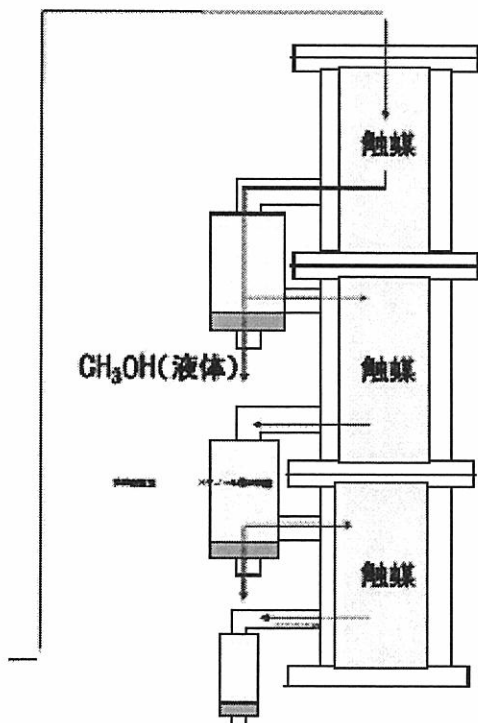


図 3 多段低圧型メタノール合成装置(九沖研レポート、薬師堂 2006)

この農林バイオマス 3 号機は、従来のガス発生炉や合成装置に比較して、コンパクトに作られており、トラックに搭載した可搬型システムとして完結し、散在するバイオマスに対応するポータブルなシステムとして構築するが可能なシステムとなっている。

以上のような工学的変換法は、総じて、生物学的変換法に比べて初期の設備費がかさむ。実用化にむけては常に原油価格に影響され、原油価格が 60 ドル/バレル以上でなければ競争力がないと試算されている。戦争状態や貿易制限などの特殊な状況の下では常に液体燃料生産の選択肢の一つとして検討されてきた。

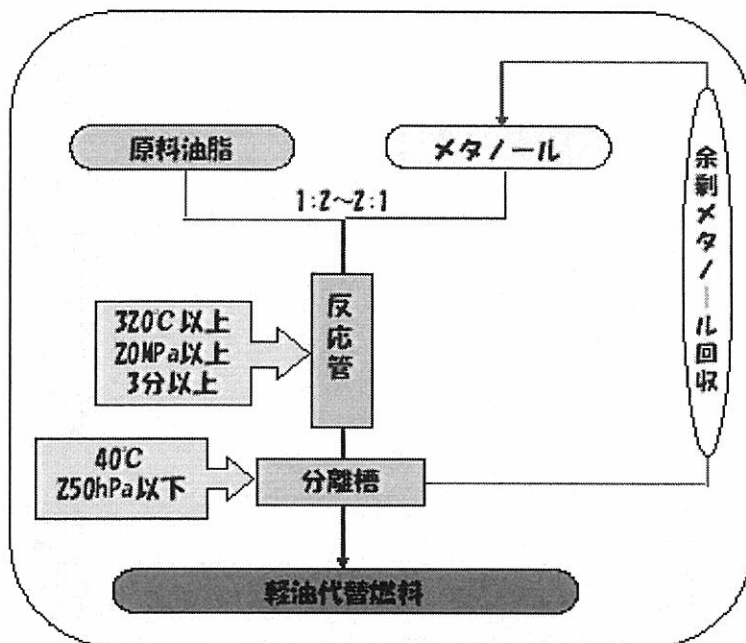
2. 油脂作物の液体燃料への変換法

つぎに油脂作物の変換法について述べる。油脂作物から得られる油脂は脂肪酸とグリセリンがエステル結合したもので、エネルギー蓄積量はセルロースよりも大きい。これを液体燃料として利用する場合の最も簡単な方法は、現在ドイツをはじめとしたヨーロッパで普及しているグリセリンを小さなアルキル基で置き換えた脂肪酸アルキルエステルすなわちバイオディーゼルの変換法である。かつてルドルフディーゼルがディーゼル機関を発明したときに最初に用いられた燃料がピーナツ油であったように、植物油脂そのままでもディーゼル機関の燃料として用いることができる。しかし、粘度が高い燃料をそのまま使っていると燃料の霧化が十分に行われないうえにシリンダ内に未反応物質がデポジットとして蓄積し、エンジンはやがて故障する。この粘度のもとになっているのがグリセリンであり、これを取り除いてメチル基などのアルキル基に置き換えて粘度を下げるのがバイオディーゼルの製造法である。

このエステル交換反応は、原料の油脂（脂肪酸トリグリセリド）にメタノールなどのアルコールをアルカリ触媒もしくは酸触媒の存在下で反応させ、反応後に脂肪酸メチルエステルとグリセリンを分離して得る。このほか酵素や金属触媒などを用いる方法もあるが一般的ではない。反応は単純であるため、広く普及している。

しかし、脂肪酸メチルエステルはいくつかの問題を内包している。酸化されやすく、酸化後は遊離脂肪酸として金属を侵すことである。また低温下では固化しやすく冬季の使用に支障を来す。この問題は、現在賦存量や将来性から最も有力な油糧資源として考えられているパーム油の利用に当たって重要な問題を含んでいる。パーム油の主成分はパームオレインとパームステアリンという脂肪酸からなる油脂であり、このパームステアリンは飽和脂肪酸であることから固化温度が高く冬季にはステアリン酸メチルエステルは液体とはならない。これを有効利用するためにはステアリン酸の液状化変換を考慮する必要がある。

中央農業総合研究センターではこうした問題を解決するために超臨界メタノールを利用した無触媒バイオディーゼルの製造法を開発した。高温高压のメタノールは酸触媒として働き、無触媒でエステル交換を起こす。一方高温高压条件で一種の熱分解が起きるため、長鎖の脂肪酸が短くなると共にグリセリンが分解する。反応はきわめて短時間で進行し、反応管中の滞留時間を制御することである程度の狙った生成物をえることができる。装置の模式図と試験装置を原料油脂とメタノールは攪拌されながら高压ポンプに供給される。20メガパスカルに加圧され、熱交換機を経由して高温炉中の反応管に導かれる。反応管には5分程度滞留し、ここでエステル交換と熱分解が起き、反応後は熱交換機、冷却器を経由して減圧弁から取り出され。この後分留装置で余剰のメタノール等と分離されて製品のみがとり出される。グリセリンも副生せず、アルカリの中和も必要なく、ポータビリティの高いシステムが構築できる。



STING法模式図: Simultaneous reaction of Transesterification and cracking

図4 STING 法模式図

図4にSTING法模式図と図5にSting-BDF製造装置の写真を示す。これを、可搬型にした写真を図6に、その循環利用モデルを図7に示す。

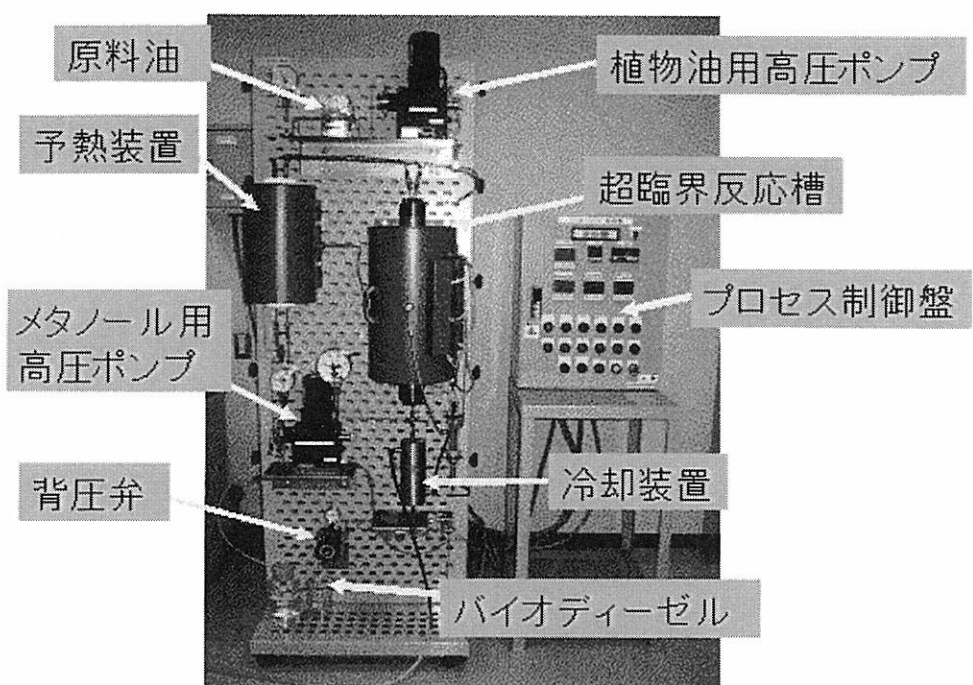
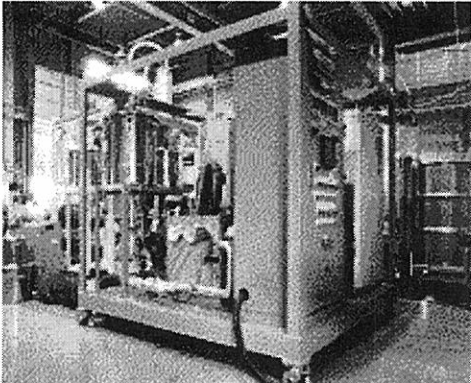


図 5 Sting 法による変換装置(飯嶋ら 2006)

**可搬型システム
MES(Micro Energy Station)**

中型トラックに積載可能な廃食油からの軽油代替燃料の製造システム



120%/日

STING法: 変換残渣がほとんど発生しない可搬型に適した変換法

1Lを生成するのに0.2Lの燃料による電力が必要→残り0.8Lは生成以外の燃料として利用

図 6 可搬型バイオディーゼル変換装置

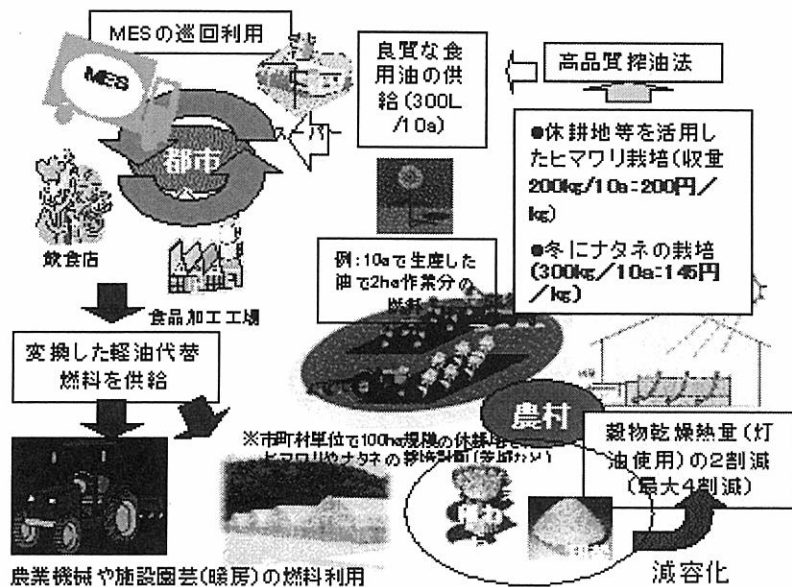


図7 可搬型変換装置の循環利用モデル(谷脇 2008)

注:20万キロリットルの新たな燃料減、10万haの耕作放棄地の利用モデルである。

現在、さらに進んで第2世代のバイオディーゼルの製造法が開発されつつある。これは、油脂の劣化の原因である酸素分を除去して、炭化水素のみの化合物を得ようとするものである。これには油脂に水素を添加して、この水素と油脂中の酸素を結合させて、これを水として分離し、炭化水素を得る方法がある。この結果、直鎖のアルカン炭化水素が得られる。水素添加では2重結合に水素が結合し、粘度が高くなるため触媒によってこれを短くし粘度を下げる必要がある。

この第2世代のバイオディーゼルに加えて、第3世代バイオディーゼルの開発も視野に入ってきている。これは最初に述べたいろいろなバイオマス資源からフィッシュアトロブシュ法によってディーゼル燃料とするものである。この方法では原料はバイオマスすべてとなる。原油の高騰は一段落したため、代替燃料への期待は一頃よりは小さくなったように感じられるが、化石燃料に依存することのない液体燃料製造技術は多面的な意義を背負っている。

(おわり)