バイオディーゼル燃料の最新動向*

坂 西 欣 也** 村 田 和 久**
劉 彦 勇** 花 岡 寿 明**

1. はじめに

バイオディーゼル燃料(Bio-Diesel Fuel)は、通例、植物油、動物油脂や廃食用油等を原料として、アルカリ触媒等を用いてメタノールによってメチルエステル化して製造されたバイオマス由来のディーゼル燃料で、FAME (Fatty Acid Methyl Ester) と呼ばれる。BDF は、カーボンニュートラルで再生可能なバイオマスを原料としているため温室効果ガスを低減でき、また石油由来のディーゼル軽油等を代替できることから、菜種やひまわり等の国産バイオマス原料の利活用や廃食用油等のリサイクル促進にも役立っている。

ヨーロッパでは、バイオ燃料優遇税制により軽油税を免除することで広く普及しており、日本では、2007年3月に「揮発油等の品質の確保等に関する法律(品確法)」でB5(ディーゼル燃料へのBDF5体積%混合)が認められているが、導入に対する法的な強制措置ではなく、その原料確保から製造、貯蔵・流通、品質維持、規格・標準化等の問題を抱えている。今後、このようなBDFに関する諸問題を解決しながら、バイオ燃料優遇税制等のような導入策により、日本でのB5を実現するための道筋を明示すべき時期に来ている。

上述したような植物油、動物油脂や廃食用油等を原料に製造されたディーゼル燃料は、第一世代BDFと呼ばれているが、第一世代BDFの世界的な需要増大に伴い、大豆、パーム油等の価格を高騰させる事態を招いている。ヨーロッパや日本でも、菜種やひまわり等の資源作物からのBDF製造プロセスの開発が進められているが、このような資源作物であっても食料生産のための耕地との競合が発生し、農業生産のための水資源確保の問題と併せて、各国でバイオ燃料生産のための土地利用効率の向上が重要な課題になっている。今後このような食料と競合するような原料からの大幅な生産拡大は難しく、世界的に石油代替燃料として普及させるのは量的に限界がある。このような状況のため、

食料と競合しないような *Jatropha* (和名：南洋油桐) 由来のBDF製造、あるいはガス化経路・触媒合成による第二世代バイオディーゼル燃料製造技術の研究開発が進められている。

BDFは、本来は自動車燃料として利用されていなかったため、その自動車燃料としての利用に当って、特にBDF特有の酸化安定性や低温流動性、水分量・アルカリ金属含量等の制限が定められている。国の気候や燃料政策等に応じたBDFの品質や規格を決める必要があり、特にBDF生産国が国内で利用する場合と海外から輸入して利用する場合で、個別に厳密なBDFの品質や規格を定める必要性が高まっている。

2. 新しいBDFの製造技術

植物油由来のBDFをメチルエステル化して製造するFAME(Fatty Acid Methyl Ester)としてではなく、CPO(粗パーム油)等を水素化処理によって脱酸素・分解して、ディーゼル燃料として利用する方法の開発が進められている。この方法を適用すると、植物油由来のBDFで問題となる低温流動性や酸化安定性が改善され、市販のディーゼル軽油へのブレンドが容易となり、冬場に一部固化する問題の解決や長期貯蔵性の向上につながると言われている。このような水素化処理したバイオディーゼル燃料は、水素化バイオ燃料と呼ばれ、石油精製会社等による製造や既存の石油由来ディーゼル軽油とのブレンド・貯蔵等が可能になり、BDFを普及させるには有利であると考えられる。但し、このような水素化バイオ燃料は、水素や高圧の水素化処理装置が必要になるため、コストアップになるとともに、製造法は異なっても、植物油由来のバイオ燃料であることには違いがないため、バイオ燃料の根本的な問題である食料との競合は避けられないといえる。従って、最近、非食用油由来の *Jatropha* 等を絞って得られたオイル分を水素化処理して利用する方法も研究されている。ジャトロファ由来のオイル分には、毒性物質が含まれているとの問題点も指摘されており、このような水素化処理によって、ジャトロファ油に含まれる毒性物質が分解・除去されるようなことが期待できれば、

*原稿受付 平成23年10月19日。

** (独) 産業技術総合研究所。

非常に有望な組合せ処理になると考えられる。

食料と競合しない農業残渣や建築廃材・製材残材等の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) というプロセスである。上述したような残渣系のバイオマスのガス化反応で生成する合成ガスから触媒反応によって製造される合成ディーゼル燃料である。このようなディーゼル軽油は、食料と競合しない農業残渣や建築廃材・製材残材の廃棄物系バイオマス等の低コスト原料から製造され、廃棄物系バイオマスの処理費をカウントすれば経済的にも有利である。他の GTL 等の化石資源由来の合成ディーゼル燃料の製造プロセスに比べて、BTL が石油依存度低下や炭酸ガス削減により効果的であることが示されている。また、次世代の低環境負荷ディーゼル燃料として重要視されているディーゼルエンジンから排出される NO_x (窒素酸化物) や PM (粒子状物質; いわゆる黒煙) 低減効果をみると、BTL ディーゼル燃料は硫黄や芳香族炭化水素を全く含有していないことから、PM を殆ど生成せず、NO_x 除去触媒を搭載可能なため、非常にクリーンな排ガスになることが期待されている。

次節に、BTL ディーゼル燃料製造、及び水素化処理による BDF 製造に関する最近の研究例を紹介する。

3. 新しい BDF の研究動向

3.1 BTL ディーゼル燃料 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。提案するプロセスは、酸素富化空気ガス化による合成ガス製造、活性炭を用いた乾式ガス精製 (主に脱タール、脱硫)、FT 合成から成る。本節では木質系バイオマスガス化ガスを用いた FT 合成によるディーゼル製造について概説する。

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。

木質系バイオマスガス化により得られたガスは、脱塵、脱タール、脱硫、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%, C₂H₄: 1.3%, N₂: 6.9% であった。

図 1 に FT 合成に用いたスラリー床型反応装置¹⁾を示す。反応器は内径 100 mm、高さ 1500 mm である。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。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・軽油及びワックスは反応器内に留まり、反応後に回収される (反応中に系外へ取出すことも可能)。

図 1 FT 合成装置

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。触媒を反応器に投入後、200℃、2 MPa で 5 時間水素還元を行った。脱圧、冷却後、溶媒としてヘキサデカン (3.5 L) 反応器へ投入し、スラリーを形成した。反応圧力 4.0 MPa、原料ガス流速 4.0 Nm³/h とした。図 2 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℃ の範囲でスラリー温度を保つことができた。運転試験中、投入ガス流速、圧力が断続的に変動しているが、凝縮した低沸点成分を回収したためである。触媒の劣化、反応装置のトラブルはなかった。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²⁾。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。連続運転が可能となれば生成物としてのディーゼルを溶媒として使用することが可能である。表 1 に運転試験結果を示す。

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。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。

図2 ベンチスケールFT合成運転試験

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

図3に得られた液体サンプルの写真を示す。低沸点成分であるガソリン留分および水は2相に分離した。また、高沸点成分である灯油、軽油、ワックスおよび溶媒としてのヘキサデカンは一相として得られた。

図3 生成物の写真

左：ワックス、軽油、灯油留分の混合物
右：ガソリン留分(上層)および水(下層)

図4に高沸点成分を分析したGCチャートを示す。炭素数7から53の直鎖炭化水素が検出された。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BTL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³⁾。投入エネルギーの低減の観点から、触媒性能として軽油収率の向上と共に、FT合成反応由来の反応熱を利用した蒸留工程不要の軽油合成工程開発が望まれる。

図4 高沸点成分のGCチャート

3.2 植物油の水素化によるBDF製造研究

3.2.1 NiMo系触媒による植物油の水素化処理

硫酸化したニッケル・モリブデン (NiMo) 触媒は水素化と脱酸素の機能を有する。NiMo触媒を弱い酸点を持つアルミナシリカ (Al₂O₃-SiO₂) に担持し、植物油から水素化バイオ軽油の製造に用温度は350°C、水素圧は4 MPa、接触時間 LHSV は7.6 h⁻¹、H₂/oil 比は 800 mL/mLであった⁴⁾。

植物油はトリグリセリドと遊離脂肪酸を含める。パーム油、菜種油、ジャトロファ油の遊離脂肪酸の量はそれぞれ6%、1%、15%であった。ジャトロファ油に、炭素数16の遊離脂肪酸は全体の17%を占め、炭素数18の遊離脂肪酸は全体の83%を占める。一方、炭素-炭素二重結合を含めない飽和脂肪酸は全体の23%を占め、二重結合を含める不飽和脂肪酸は全体の77%を占める。

NiMo系触媒による遊離脂肪酸の水素化処理は二段階を含める。第一段階では、不飽和脂肪酸の炭素-炭素二重結合は水素化され、飽和脂肪酸になる。第二段階では、飽和脂肪酸の酸素は脱離され、飽和炭化水素になる。脂肪酸の脱酸素には還元、脱CO、及び脱CO₂の三つの反応がある。還元反応で脂肪酸と同じく炭素数が偶数の炭化水素を生成する。一方、脱COと脱CO₂反応で炭素数が一つ減り、炭素数が奇数の炭化水素を生成する。

トリグリセリドの水素化処理もまず炭素-炭素二重結合は水素化される。その後、飽和トリグリセリドはジグリセリドと脂肪酸に分解される。さらに、ジグリセリドはモノグリセリドや脂肪酸に分解される。最後、脂肪酸は酸素がとられて炭化水素になる。一方、グリ

セリン基は酸素がとられてプロパンになる。

水素化処理によって植物油の酸素は全て脱離され、生成した水素化バイオ軽油は飽和炭化水素の混合物である。現有のディーゼルエンジンには市販軽油を燃料にして設計されている。水素化バイオ軽油を直接にディーゼルエンジンに利用できれば、製造コストの削減に繋がる。そのため、我々は市販軽油に近い化学組成と物理性質を持つ水素化バイオ軽油の製造を目指している。

ジャトロファ油の水素化から得た液体炭化水素生成物の GC チャートを図 5 に示す。市販一号軽油 (Petro-diesel) は C_{10} から C_{20} までの直鎖パラフィンを中心とし、側鎖パラフィンも若干含めており、流動点は -15°C であった。NiMo/SiO₂ 触媒の液体生成物の中、植物油の脱酸素による生成された $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ は全体の 98% 以上を占めている。この四つ直鎖パラフィンは高い融点 ($n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$: 10°C ; $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$: 18°C ; $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$: 22°C ; $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$: 28°C) を持つ。そのため、NiMo/SiO₂ の液体生成物の流動点は 20°C と高く、低温流動性が悪くなった。低温流動性を改善するため、NiMo 触媒の担体に酸点を導入した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は僅かな酸点しか持たないので、NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の液体生成物の流動点が 10°C で、また高かった。一方、NiMo を大量な弱い酸点を持つ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ に担持した NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 触媒は液体生成物の流動点が -10°C と低くなり、組成も市販軽油に近くなったため、後処理しなくても軽油として使える。

図5 各触媒によるジャトロファ油の水素化から得た液状炭化水素生成物の FIG-GC チャート

NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 触媒において、NiMo サイドでは植物油を $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}\text{-}n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ の直鎖パラフィンに変換し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ の酸点では異性化とクラッキングが起こり、 $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}\text{-}n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ の一部を融点の低いイソパラフィンや軽いパラフィンに変換し、低温流動性を改善した。そのため、NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ は炭素-炭素二重結合の水素化、遊離脂肪酸・トリグリセリドの脱酸素、 $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}\text{-}n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ パラフィンの異性化・クラッキングといった能力を持つ三元機能触媒である。

NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 触媒を用いて遊離脂肪酸の量が異なったパーム油、菜種油、ジャトロファ油の水素化処理を行ったところ、どの植物油からも液体炭化水素の収率は 80% を超えた。それぞれの液体炭化水素生成物の組成と流動点は市販軽油に近く、直接にディーゼルエンジンに利用できる。

植物油の水素化処理の特徴は、炭素-炭素二重結合は先に水素化されることと、遊離脂肪酸とトリグリセリドは一緒に脱酸素されることである。そのため、植物油の炭素-炭素二重結合の数や遊離脂肪酸の量と関係なく、どの植物油も一段の水素化処理で飽和炭化水素に変換できる。

図6 NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 触媒によるジャトロファ油の水素化から得た気体炭化水素生成物の GC チャート

率は 80% を超えた。それぞれの液体炭化水素生成物の組成と流動点は市販軽油に近く、直接にディーゼルエンジンに利用できる。

NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 触媒によるジャトロファ油の水素化から得た気体炭化水素生成物の GC チャートを図 6 に示す。この GC チャートに、プロパン (C_3H_8) のピークはとて大きく、プロパンの量は全体の 95% 以上を占

めている。そのため、植物油の水素化処理から得た気体炭化水素生成物はLPG燃料として利用できる。

硫黄化したNiMo系触媒は耐硫黄性が優れて、硫黄成分を含有する原料の処理に適している。一方、硫黄を全く含まない原料を処理する際に、触媒自身の硫黄成分は少しずつ流失し、補償されない場合は、触媒の活性は少しずつ低下する。そのため、触媒の再硫黄化処理は必要となる。

3.2.2 PtRe 系触媒による植物油の水素化処理

3.2.1 で記載の通り、植物油から直接水素化により軽油相当の炭化水素を製造する方法は、既存の水素化精製触媒を用いて検討されているが、その他の触媒ではあまり検討例はない⁵⁾。再生可能な油脂類からの炭化水素燃料製造という観点から、今後ますます重要性を増すことが予想される。著者らは、グリセロールの水素化分解によるプロパン等の炭化水素生成に活性が認められたPt修飾H-ZSM-5触媒^{6,7)}が、ジャトロファ油の水素化・脱酸素反応に活性を有し、反応条件によって、オレフィン性2重結合の水素化だけでなく、脱酸素により、軽油相当の炭化水素混合物が得られることを見出した。さらにReで修飾することによりジャトロファ油/触媒重量比10でも触媒活性が低下しないことを併せて見いだした。

触媒は、ジクロロテトラアンミン白金(II)所定量を水に溶解後、H-ZSM5などの担体に含浸させ、373Kで一晩乾燥後、773Kで5時間焼成することにより調製した。Reは過レニウム酸アンモニウムを白金原料と共にH-ZSM-5に含浸し、同様に乾燥・焼成した。使用前の水素還元は473K、水素2MPaで4時間行った。ゼオライト類やジャトロファ油は市販品を用いた。反応は100mlのオートクレーブを用い、還元処理後の触媒1g、ジャトロファ油1g、水9g、混合ガス6.0MPa ($H_2/N_2=91/9$ (Vol. %))をそれぞれ導入し、270°Cで12時間反応させた。反応後、ガス分析をTCD-GCにより行った。また液体炭化水素生成物はテトラデカンにより抽出し、ヘキサコサン(C26)を内部標準とするGC-FID分析を行い、ガス相の分析結果と併せて、炭化水素生成物への転化率とC15-C18等の各炭化水素及びCO/CO₂の選択率を見積もった。

ジャトロファ油/触媒の重量比=1にてPt/H-SZM5 ($Si/Al_2=23$)を触媒として用いると、炭化水素生成物への転化率約100%で反応が進行し、C15-C18炭化水素選択率約79%、またこの内C18選択率は47.6%であった。

より固体酸性の弱いUSYやほとんど酸性のない炭素チューブ担体では、炭化水素への転化率が10-30%程度まで低下し、また、触媒量を減らして、ジャトロファ油/触媒の重量比=2または10としても、同様に転化率が14-20%程度まで低下した。これらの場合には、不飽和トリグリセリド構造の飽和への水素化が主として進行し、モノマー構造への分解/脱酸素は不完全であることが推定され、実際反応後に飽和カルボン酸の白色固体を確認した。実用的な水素化精製では少なくとも油/触媒比10程度が必要なため、このような条件で有効な触媒系の探索し、Re修飾が有効であることを見いだした。

Re/Al=0.04(モル比)では、油/触媒比に関わらず炭化水素への転化率は10%以下であったが、Re/Al=0.4(Reで20wt%担持)では非常に転化率は向上し、Re/Al=0.8では、油/触媒比=10でも80%以上の炭化水素への転化率となった。この場合、水相中の水溶性有機物(グリセロールや1,2-プロパンジオールなど)の全炭素量は3.8%、触媒表面上の析出炭素は10%、飽和脂肪酸は検出されなかったため、炭素収支は約94%となった。

図7には炭化水素生成物への転化率、各炭化水素の選択率に対するRe/Al比の影響を示す。転化率はRe/Al比0.8で最大となり、それ以上Re/Al比が増えると低下した。同様にC18炭化水素選択率もRe/Al比の増加と共に10.2%から68.8%まで増加し、それ以降は59%まで低下した。C15-C17炭化水素の傾向も類似であった。こうして最適触媒組成は1wt%Pt-20wt%Re/H-ZSM-5(23)であった。Pt以外には、Pdが良好であり、C18+C17選択率は89.6%で、Pt系の69.8%より高かった。炭化水素への転化率の序列は以下の通り(ZはH-ZSM-5を示す)：Pt-Re-Z>Pd-Re-Z>Re-Z>Ru-Re-Z>Co-Re-Z>Ni-Re-Z>Pt-Z。

反応スキームは図8のように想定した。第一段階では、不飽和脂肪酸の2重結合がPt-Reにより水素化され飽和脂肪酸となり、さらに水素化されて、モノまたはジグリセリドやカルボン酸、ワックス等に変換される。次に主としてReの作用によりカルボン酸等が脱酸素(脱カルボン酸、脱カルボニル、水素化脱酸素などの複合反応)されて、C15-C18の炭化水素が生成する。ゼオライトの酸点により生成した炭化水素が過分解するとC1-C14の軽質な炭化水素となる。以上のように、Pt/H-ZSM-5触媒をReで修飾すると、油/触媒比10でも有効な触媒となることが分かった。

図7 Re/Al比の影響

(ジャトロファ油/触媒重量比=10)

図8 想定される反応スキーム

4. 終わりに

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、船舶用や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) Hanaoka et al., Fuel Processing Technology, 91, 859 (2010)
- 2) Nurunnabi et al., Journal of the Japan Petroleum Institute, 54(1), 36 (2011)
- 3) Fujimoto et al., International Energy Journal, 9, (2008), 73-80

- 4) Y. Liu et al, Chem. Lett. Vol. 38, No. 6 (2009), 552-553.
- 5) G.W. Huber, P.O'Connor, A. Corma, Appl. Catal. A: Gen., 329, 120 (2007).
- 6) K. Murata, I. Takahara and M. Inaba, Reac. Kanet. Catal. Lett., 93 (1), 59 (2008).
- 7) K. Murata, Y. Liu, M. Inaba, I. Takahara, Energy & Fuels, 24, 2404-2409 (2010)

著者紹介

坂西 欣也

- ・所属. (独)産業技術総合研究所 バイオマス研究センター長
- ・最終学歴. 1985 年九州大学総合理工学研究科修士課程分子工学専攻修了, 工学博士
- ・専門分野. 石油・石炭・炭素工学・バイオマス熱化学変換, 触媒化学

村田 和久

- ・所属. (独)産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 BTL 触媒グループ長
- ・最終学歴. 1977 年東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻修了, 工学博士
- ・専門分野. 触媒化学

劉 彦勇

- ・所属. (独)産業技術総合研究所 バイオマス研究センターBTL 触媒チーム主任研究員
- ・最終学歴. 1998 年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 工学博士
- ・専門分野. 触媒化学

花岡 寿明

- ・所属. (独)産業技術総合研究所 バイオマス研究センターBTL トータルシステムチーム・研究員
- ・最終学歴. 2000 年九州大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻博士後期課程修了, 工学博士
- ・専門分野. バイオマス熱化学変換, 触媒化学