

石炭の間接液化プロセス

Indirect Liquefaction of Coal

富 永 博 夫*
Hiroo Tominaga

1 はじめに

石炭をひとまずガス化し、水素と一酸化炭素に変換し、次にこのガスを用いて液体燃料を合成する。この方式による石炭の液化を間接液化と呼ぶ。Fischer-Tropsch法はその最も著名な例であるが、より広義にはメタノール合成、あるいはメタノールからのガソリン合成（Mobil法、後述）も、この類型に属する。これらのほか、合成ガスから直接にガソリンやエタノールを生産する新合成法が研究されている。石炭の間接液化の体系を図-1に示した。

石炭の間接液化は、直接液化にくらべて、反応のステップ数が多く、熱効率や経済性の面で劣るのではないかと、という意見がある。しかし、製品の種類や品位を勘案すると、必ずしもそういえない。直接液化法により高品位のガソリンやディーゼル燃料を生産するには、一次液化工程のあとに水素化脱硫・脱窒素、接触改質、水素化分解などの精製工程の追加が不可欠である。これに対して、間接液化の場合は、ガス化の工程で不純物が除去されているので液体製品はSやNを含まない。また、触媒や反応条件を択べば、そのまま用途に適する製品が得られる。

なお間接液化は、反応条件が直接液化にくらべれば温和であり、また商業規模での実績がある。さらに、ガス化プロセスは原料とする石炭の種類について、直接液化ほどに注文が厳しくない。

とはいえ間接液化にも問題点がないわけではない。気体を扱う反応であるから、その速度（あるいは空時収率）の向上が重要であり、さらに必要なのは、生成物の選択性（炭素数および含酸素化合物）の改善である。反応速度と生成物選択性の鍵は触媒が握っている。優れた触媒が開発できれば、間接液化法の将来はいつそう豊かなものとなろう。

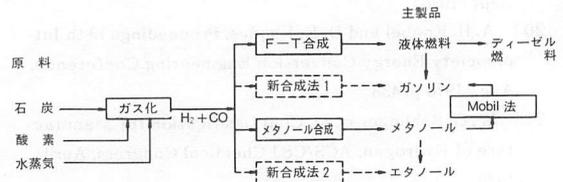


図-1 石炭の間接液化技術とその製品

この小論では石炭の間接液化技術の開発の歴史と現況を概説し、その将来を展望し、研究開発課題の所在について述べる。

2 F-T合成法の歴史と現況

F. FischerとH. Tropschが合成ガスからの炭化水素の製造法（自らはSyntholと呼んだ）に関する最初の論文をBrennstoff-Chemie誌上に発表したのは、今から約60年前、1922年のことである。この研究に着目したRuhrchemie A. G.はその工業化に取組み、1936年には年産20万t規模の人造石油（自動車燃料）生産設備（常圧、多段法）を完成した。その後、さらに改良が加えられ（加圧、リサイクル法）、1944年にはドイツは合計約60万tの規模で生産を行なったと伝えられる¹⁾。

わが国でも、1937年にRuhrchemie社の特許を導入し、三井化学㈱が大牟田にF-T合成工場の建設を開始し、1940年に完成をみた。このプラントはCo系触媒を用いる常圧法で、Koppers式ガス化炉から得られる90万m³/dの合成ガスを原料とし、年産3万tの人造石油の生産を目標とした。このため50基以上の合成炉（固定床、多管熱交換式）が用いられた²⁾。この他にも、常圧法のプラントが当時の満州の錦県に、また中庄（10 atm）のプラントが北海道の滝川と近畿の尼崎に建設されたが、順調な操業を実現するに至らず、

* 東京大学工学部合成化学科教授

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

1944年のわが国の人造石油生産量は合計2万tに及ばなかったと推定されている³⁾。

これらの事業は軍事的目的のための国家的支援のもとでこそ成立し得たが、第二次大戦後はいずれも廃止のやむなきに至った。

石炭から石油へのエネルギー流体化革命が始まるとういうとき、南ア共和国は、同国の特別の政治・経済事情をふまえて、F-T合成法の導入を計画し、1955年にいわゆる Sasol * I プロジェクトを完成した。その大要は図-2に示すとおりである。

すなわち、水分約10%、灰分約34%という低品位の石炭(褐炭)を原料とし、Lurgi式ガス化炉(一基あたり処理能力600t/d)により合成ガスを得る。F-T合成反応器はLurgi社とRuhchemie社の共同開発になるARGE型(固定床)と、Kellogg社とSasol社の共同開発になるSynthol型(気流反応型)の2種類で、いずれもFe系触媒が用いられる。合成燃料の生産能力は、現在は約2,000kl/d、すなわちおよそ60万kl/yと推定されている⁴⁾。

1973年の石油危機の経験から、南ア共和国は合成燃料生産事業の拡張を計画し、1976年にはSasol - IIの建設が開始され、1979年にはSasol - IIIの計画が発表された。

Sasol - IIは、昨年ほぼ完成したと伝えられるが、その生産能力は自動車燃料150万t/y、のほかエチレン、含酸素化合物、タール製品、アンモニア、硫黄など合計64万t/yである。このため石炭4万t/d(その30%はスチーム発生用)を用い、Lurgi式ガス化炉(前より大型化し900t/d)36基により合成ガス(精製後)110万m³/hrを生産する。F-T合成にはSynthol型反応器

(7基、1基あたり能力25万t/y)のみが採用されている⁴⁾。

Sasol - Iで用いられているARGE型反応器は固定床式熱交換器タイプで、2,000本の反応管にペレット状の鉄触媒が充填されている。反応条件は230℃、25atmで、ワックスの生成量が多い。これに対してSynthol型反応器は図-3にみられるような気流反応型で、微粉末の鉄触媒が160℃に予熱された合成ガス気流により反応器へ搬送される。反応条件はSyntholよりも高温、

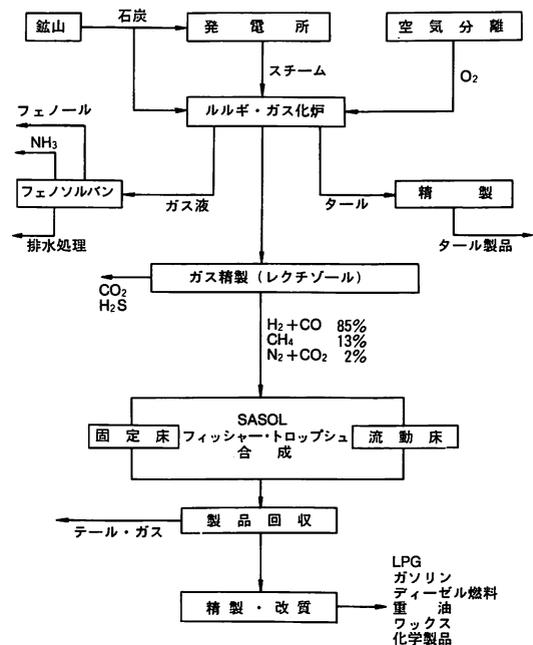


図-2 Sasol-Iの工程概要

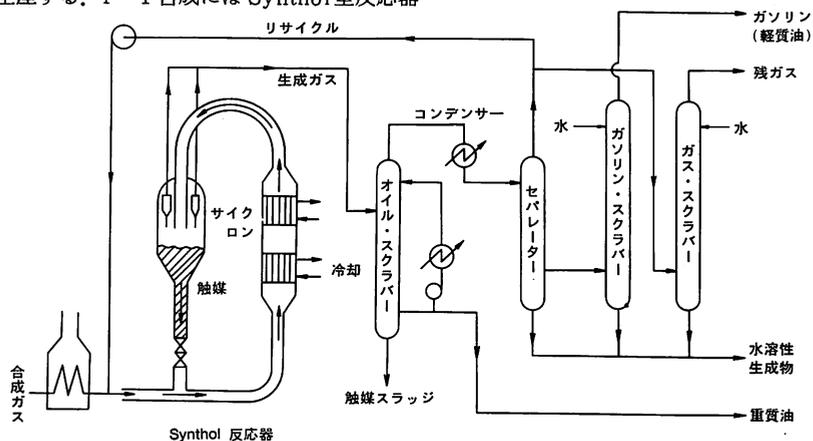


図-3 Synthol プロセスの概要

* 脚注 South African Synthetic Oil Co

低圧であり、330°C、22atmといわれる。このため軽質油の収率が高く、ワックスが少ない。

これらの両反応器を用いる F-T 合成反応の実績例を表 1 に紹介する。炭化水素はメタンから炭素数 30 以上のワックスにまで及ぶ広い分子量分布を持っている。ARGE 型反応器の場合にはガソリン留分よりも灯・軽油留分が多い。炭化水素のほかに、かなりの含酸素化合物が副生するが、その内容はアルコール、アルデヒド、ケトンなどの中性化合物のほか、有機酸からなっている。

F-T 合成油(精製前)の化学組成は表 2 のようであり、炭化水素は主としてパラフィンおよびオレフィンであり、それも直鎖型が大部分である。反応温度の高い Synthol 型反応器の場合に特にオレフィンが多く、少量の芳香族が生成する。したがって、この F-T 合成油の軽油留分はジゼル燃料に適するが、ガソリン留分はオクタン価向上のために接触改質を行なう必要がある。灯・軽油留分はオレフィンが多い点がやゝ問題である。含酸素化合物の分離も重要であり、低分子量アルコール類(C₁~C₄)や有機酸は図-3のフローシート中の水洗塔で除去されるが、残存するその他の

含酸素化合物、とくにアルデヒド類は、臭気、色相、安定性などの観点から好ましくない。この点について Sasol 計画でどのような精製法が採られているかは明らかでない。

以上のように、現在商業規模で生産が行なわれているとはいえ、F-T 合成技術にはまだまだ改良・工夫の余地が多いといえよう。第一にその生産規模が小さい。たとえば新型 Synthol 反応器の生産能力 25 万 t/y は約 5,000 BSD(運転日あたりバレル)に相当し、これは石油精製プラントの一般的な設備能力の約 1/10 である。ガスを扱う反応器、しかも大きな発熱(反応に消費される合成ガス/Nm³あたり約 600 kcal)があり、さらに炭化水素油の理論収率そのものが小さい(同上 208.5 g のオレフィン)という制約がある。触媒の改良や反応工学的工夫によって、どこまで合成反応器の規模の拡大が達成されるであろうか。規模の拡大、あるいは生産性の向上は石炭からの合成ガス製造のためのガス化炉についても必要であろう。

第二の問題点は生成物分布の制御である。すなわち炭化水素の炭素数分布を目的に合わせ、せまい範囲に、自由に制御すること、および不要の含酸素化合物の生成をなるべく抑制すること、が重要である。これが可能になれば F-T 合成油生産スキーム全体の合理化と経済性の改善に大きく役立つであろう。

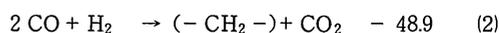
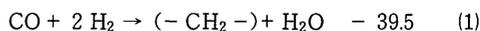
第三は石炭という不純物(硫黄、窒素、酸素、重金属、灰分など)の多い固体、それも不均質で、物理・化学的特性の変動の大きい原料を取扱う技術的な困難性である。環境保全の見地からも特別の配慮が要求されることはいうまでもない。また、石油化学時代にくれてきた固体処理技術の進歩、そして不均質で変動の大きい原料を取扱う技術哲学が必要とされるであろう。これは直接液化にも共通する問題である。

さて、これらの課題のうちとくに第二の問題点の解決のための研究開発におけるアプローチの現状を次に紹介したい。

3 F-T 合成反応生成物の制御

F-T 合成の基本反応は次のとおりである。

$$\Delta H_r \text{ (500K, kcal)}$$



このほかに、

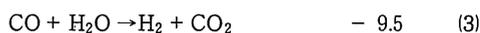


表 1 Sasol-I の F-T 合成の生成物分布

反 応 器	ARGE	Synthol
H ₂ /CO 比	1.7	2.8
(CO+H ₂)転換率, %	65	85
選択率, wt%		
CH ₄	5.0	10.0
C ₂ H ₄	0.2	4.0
C ₂ H ₆	2.4	6.0
C ₃ +C ₄	10.0	21.0
C ₅	3.5	8.0
C ₆ ~C ₁₂	19.0	31.0
C ₁₃ ~C ₁₈	15.0	5.0
C ₁₉ ~	41.0	6.0
中性含酸素化合物	3.5	6.0
有機酸	0.4	1.0

表 2 Sasol-I 生成油の化学組成

反 応 器	ARGE		Synthol	
	C ₅ ~C ₁₂	C ₁₃ ~C ₁₈	C ₅ ~C ₁₀	C ₁₁ ~C ₁₄
パラフィン	53	65	13	15
オレフィン	40	28	70	60
芳香族	0	0	5	15
アルコール類	6	6	6	5
カルボニル化合物	1	1	6	5

通常は(1)式が主反応であるが、(2)式は Fe 系触媒などでみられ、内容的には(1)式と(3)式(シフト反応)の和からなる。(4)式は Boudouard 反応と呼ばれ、メタン生成に関連する好ましくない副反応である。

(1)式が繰返されればオレフィン炭化水素 C_nH_{2n} だけが生成することになるが、現実にはパラフィンや芳香族炭化水素も生成し、またアルコールその他の含酸素化合物も副生する。

熱力学的には合成ガスからの炭化水素生成反応はすべて発熱反応である。このため高温ほど自由エネルギー変化は大きくなり(負から正へ)、平衡は生成系に不利となるが、350°C以下の反応温度では大部分の反応の平衡定数は1以上である。なかでも、自由エネルギー変化からみれば、メタンの生成が最も起りやすい。

アルコール類の生成反応も F-T 合成反応条件下で熱力学的に可能であり、アルコール経由でオレフィンが生成する可能性もある。またオレフィンの水素化によるパラフィン生成もまた熱力学的に許される。

さらに、F-T 合成反応はモル数減少を伴うので、加圧下で生成系に有利である。

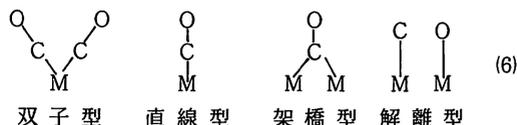
以上の熱力学的考察からも明らかとなり、F-T 合成反応を制御しようとすれば、触媒の改良、反応条件や反応器形式の工夫などの速度論的手法による以外はない。

反応生成物の選択性を支配する最大の要因が触媒であることは言うまでもない。合成ガスの CO と H_2 がそれぞれ触媒表面に吸着され、活性化される。これらの吸着種相互の反応によって触媒表面にある種の反応中間体が生成し、それらの化学変化によって多種多様な反応生成物が得られる。この複雑な反応経路の特定の部分を促進することが触媒への期待であり、この作用によって F-T 合成反応の速度と生成物分布(選択性)が決まる。

F-T 合成における触媒反応のこのような機作については、多くの研究があるが、未だ不明の部分が多い。金属触媒上で H_2 が解離吸着する、

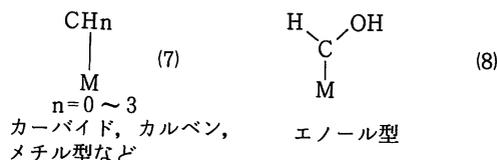


(ただし M は触媒表面の活性点とする)ことは良く知られている。他方、CO の吸着は炭素原子の側で起り、その型には次の4種類があることが赤外分光法などの観測手段によって明らかにされている。ただしこれらの結合の直線は結合の次数を表現するものではない。

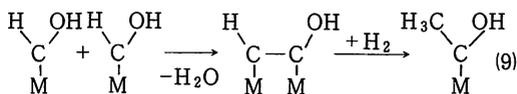


これらのうちのいずれが重要な化学吸着種であるかについては異説があり、確定しない。ともあれ CO はその 5 σ 軌道の孤立電子対を金属の空の d 軌道に供与し、また金属の d 軌道から CO の反結合性 π 軌道に電子が供与されることで、吸着の化学結合が成立つ。この結果、C-O 間の結合が弱まり、甚しい場合は切断され、解離型の吸着種を生ずるものと考えられる。

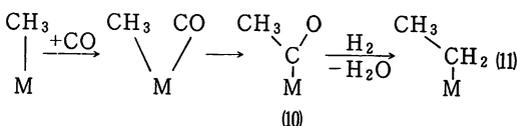
さてこれらの吸着種と水素の反応によって、次のような反応中間体が生成することが推測されている。



炭素結合の成長には(7)の重合反応のほか、(8)の脱水縮合反応、



さらにメチル型への CO 挿入反応



などが提案されている。

(9)、(10)などの中間体が酸素原子を含んだまま水素化を受けるなどして触媒表面から脱離すればアルコールなどの含酸素化合物を与える。また酸素原子を水として失ない、残されたアルキル基が水素原子を放出するか、水素化を受けるかなどにより、オレフィンまたはパラフィンを与えることになると考えられる。

F-T 合成反応の詳細な機構が明らかになるためにはなお多くの研究が必要であろう。しかし、概括的には、CO と H_2 の吸着の様式と濃度によって反応の速度と選択性が左右される、といえよう。そして、これらを支配する要因は触媒と反応条件に大別されるが、とくに前者についての研究課題を関連樹の形式で示したのが図-4である⁵⁾。

主触媒の金属の種類としては Fe, Co, Ni, Ru など

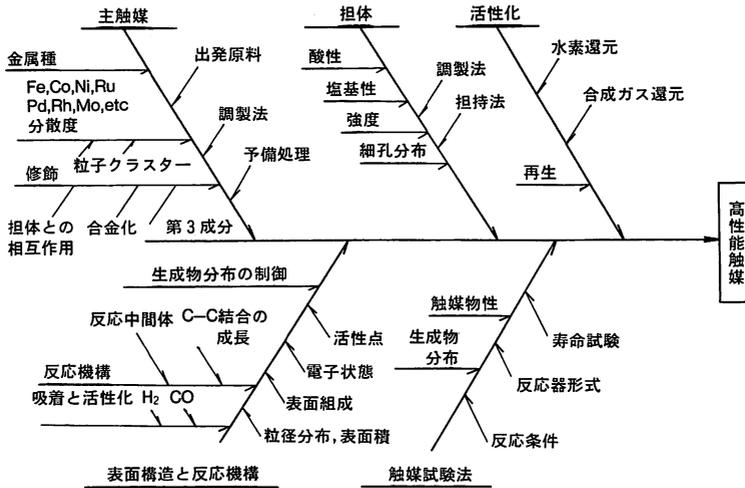


図-4 CO/H₂ 合成反应用触媒の研究課題

が注目される。初期の実用触媒は Co 系で、ケイソウ土を担体とし、第 3 成分（助触媒）として ThO₂ や MgO などが添加された。Sasol の Synthol 型反応器に用いられている触媒は溶融鉄で、Fe₃O₄-Al₂O₃-K₂O から成るといわれ、また H. Koelbel の創案になるスラリー法⁶⁾の沈殿鉄触媒の一例は 100 Fe : 0.3Cu : 0.6K₂CO₃ である。Ru は活性が高く、炭素鎖の成長に有利で、含酸素化合物の生成がない、などの特長が知られており、多くの研究があるが、実用例は未だない。

高価な金属を用いる場合は、担体上に金属を高度に分散させて使用する。担持金属触媒はシンタリングが起り難いので活性が安定に維持されるという効果もある。金属が高度に分散し、数 10 オングストローム以下に微粒化すると、その電子状態や表面構造がバルク金属とは異なるようになり、したがって特異な触媒活性や選択性を示すようになる。また微粒の金属ほど、担体との相互作用が大きく、担体の影響を強く受けるようになる。このような原理を利用して F-T 合成触媒の改良、開発が試みられているが、これまでの研究では金属の分散度があまり高すぎると、比活性が低下したり、炭素鎖の成長が阻害される。なお合金触媒や 2 元系クラスター触媒を用いる CO/H₂ 系合成反応の試みも行なわれている。

助触媒の添加によって触媒の活性や選択性を大きく変えることができる。活性が向上すれば、低温での反応が可能になり、メタンの生成を抑制できる。K₂O などの強塩基を添加すれば、その電子供与効果により触媒金属の電子密度が高まり、M-CO 結合が強められるとともに、H₂ の解離吸着が抑制される結果、炭素鎖の

成長が促進されることが期待される。

担体自身のもつ触媒作用を積極的に利用する工夫も重要であろう。Ru などの金属をゼオライトに担持し、その細孔径を利用して炭素鎖の成長を規制し、いわゆる Schulz-Flory 分布の束縛をまめかれる試みがある。また担体の酸性を利用して、異性化反応を行なわせ、オクタン価の高い脂肪族系ガソリンを合成する可能性も研究されている。

実用触媒としては、活性、選択性とならんで、寿命が重要である。時間経過とともに起る触媒活性の低下の原因の第一は合成ガス中の硫化水素による被毒である。これを防止するため、ガスを精製して 0.1 ppm 以下とするが、耐硫黄性の優れた触媒が開発されれば、経済的効果は大きい。触媒の失活の第二の原因は、Boudouard 反応による炭素析出、F-T 反応による高分子量ワックスの蓄積などである。この原因による活性低下は水素還元や溶剤洗浄などによって、部分的にせよ回復可能であるが、触媒自身の改良による寿命の延長が実現されれば申し分ない。ちなみに Synthol 型反応器の触媒寿命は約 50 日と伝えられる。

反応条件および反応器形式が生成物の選択性を支配する第二の要因であるが、一般的に、低温、高压の条件下では炭素鎖の成長反応が促進される。H₂/CO 比は通常 2/1 であるが、この比を小さくするとオレフィンが増え、平均分子量が大きくなり、またアルコール類も増加する。反応器形式には気相の固定床および流動床（気流反応）があることは前述したが、これらのほかスラリー法がある。この方法は触媒微粒子を炭化水素油中に懸濁させ、その中に合成ガスを吹込む、気泡

塔型反応器によって行なわれる。この方法はCO分の多い合成ガスを原料とすることができ、反応熱の除去と温度制御が容易であり、生成物の炭素数分布やオレフィン含有率をかなり自由に調整できる利点があり⁶⁾、今後の発展が期待される。

4 メタノールを経由するガソリン合成法

合成ガスからのメタノールの製造はすでに工業的に確立された技術である。古くは酸化亜鉛-酸化クロム系の触媒が用いられ、温度400℃、圧力300 atmという厳しい条件で生産が行なわれたが、その後、合成ガスの脱硫技術が進歩したため、硫黄に弱い銅系の触媒が使用できるようになり、反応条件は250℃、100 atmと著るしく緩和され、経済性が向上した。

他方、石油あるいは天然ガス産出国においてメタノールを生産し、わが国へ化学原料として輸入する計画が進められている。安価な石炭が入手できれば、あるいは国内の製鉄所の副生ガスもその機会原価の評価の視点を変えれば、これらを原料とするメタノールの生産事業が成立する可能性が生ずるであろう。

そのような時点で、メタノールを化学原料とするだけでなく、液体燃料、とくに自動車燃料として利用することがわが国でも起り得るかも知れない。

メタノールをガソリン・エンジンに用いるとき、次の3通りの方法がある。第一はそのまゝ単味で燃焼する方法である。このとき on-board リフォーミング法を用い、排気もつ熱を利用してメタノールをCOとH₂に分解し(吸熱反応)、このガスを燃焼すれば熱効率が大きく改善される。しかし、このためにはエンジン・システムの開発、実用、普及が必要である。

第二はガソリンへ混合する方法である。10~15%の混合は大きな支障なく可能であると推定されるが、湿度の高いわが国では水の吸収による相分離の発生、燃料タンク系統の腐食、低湿始動性その他のドライバビリティの低下、燃費の増大といった問題が予想される。エンジンの調整や改造によって、これらの問題の多くは解決できようが、そのために手間も費用もかかる。

第三の方法はメタノールをガソリンに変換する方法である。熱経済的には不利ではあるが(この変換プロセスが発熱反応であるため)、この方法によればガソリンの配給流通システムやエンジン・システムの変更あるいは複雑化を避けることができる。

メタノールをガソリンに変換するプロセスは Mobil 社によって数年前に発明されたもので、ZSM-5 と呼

ばれる特別のゼオライト触媒が用いられる。このゼオライトはシリカ成分が多く、酸素10員環構造に由来する約6 Åの細孔径を持つため、いわゆる分子ふるい作用が期待できる。

メタノールからガソリンへの転換反応は2段階に行なわれ、まずメタノールを脱水してジメチルエーテルとし、次にジメチルエーテルをオレフィンを経由して芳香族およびイソパラフィンに富むガソリンに変える。先に述べた細孔径効果により、C₁₀以上のポリメチルベンゼン類や縮合多環芳香族の生成が抑制され、コーク生成による触媒の失活が少ない。

固定床および流動床による実験結果を表3に紹介する⁷⁾。反応条件は温和である。高い選択率で炭化水素類が生産される。製品収率の合計を100から差引けば水の生成率が得られるが、その値56%はほぼ化学量論値である。炭化水素類のうちC₅+ガソリンの割合は固定床の例で約80%、流動床の例で60%であるが、副生するC₃、C₄オレフィンとイソブタンをアルキル化法によってガソリンに転換すれば、ガソリン収率はそれぞれ85%、88%に達する。流動床の場合のガソリンの組成はパラフィン56%、オレフィン7%、ナフテン4%、芳香族33%であり、オクタン価(リサーチ法、単味)は96.8である。

この Mobil 法を Sasol の F-T 法と比較すると、生成物分布が単純であり、高オクタン価ガソリンが選択率良く生産される点が特長である。アメリカ合衆国の DOE ではこれら両法の詳細な比較検討を行なっているが、熱効率は Mobil 法62%、F-T法58%、ガソ

表3 Mobil 法の実験成績

成績	反応装置	
	固定床	流動床 (4b/dパイロット)
反応温度, °C	380→416	413
圧力, kg/cm ²	22	2.8
リサイクル比(モル)	9.0	—
WHSV	2.0	1.0
製品収率, wt %		
炭化水素類	43.4	43.5
CO+CO ₂	0.4	0.1
コーク他	0.2	0.4
生成物分布, wt %		
ガソリン*	85.0	88.0
LRG	13.6	6.4
燃料ガス	1.4	5.6

*副生するプロピレン、ブテン、イソブタンなどを用いて生産したアルキレートを含む

リンの生産コストは Mobil 法にくらべて F-T 法が 10% 以上割高になるとしている。しかし、F-T 法の主目的製品はジーゼン軽油であり、また F-T 法にも改良の余地があることは念頭におくべきであろう。

5 合成ガスからの直接的なガソリン合成法

合成ガスから、メタノールを経由することなく（あるいは経由してもよいが）、一段で高オクタン価ガソリンを生産できれば、技術的にも、経済的にも、格段の合理化が実現できよう。

メタノール合成機能を持つ触媒に、メタノールのガソリンへの変換機能を持つ触媒とを組合せた、二元触媒の開発が研究課題になる。あるいは F-T 合成機能、とくに低級オレフィン合成機能を持つ触媒に、オレフィンの重合、異性化、環化、脱水素などの機能を持つ触媒を組合せても良いであろう。

このような発想にもとづく研究が Mobil 社の研究陣を始めとする諸外国で、またわが国で精力的に進められている。その例を紹介する余裕がないので、関心のある読者はたとえば川田の総説⁸⁾を参照されたい。

Mobil 法を凌駕するためには、高い選択率で高オクタン価ガソリンを生産し得ること、および ZSM-5 その他の特許に低触しないこと、が目標になることはいうまでもない。

6 むすびにかえて

石炭の間接液化法の現況について、またその研究開発課題について、紹介した。直接液化法にくらべて、間接液化法の研究の再開は少しおくれたが、諸外国でもこの方面の研究の重要性が再認識され、数年来、活発に研究が行なわれるようになった。わが国でも新燃料油開発技術研究組合や C₁ 化学技術研究開発組合が通産省主導のもとに組織された。また、われわれ大学の研究者も、文部省の科学研究費のエネルギー特別研究の一環として、石炭の間接液化グループを結成し、本年度より活動を開始した。関係各位の御支援をお願いしてむすびにかえたい。

引用文献

- 1) Ed. by J. Falle, "New Synthesis with Carbon Monoxide", Springer-Verlag, 1980
- 2) 北島武夫, 日本学術振興会 炭素材料第 117 委員会 石炭転換利用技術小委員会 会議資料, 1981
- 3) 村田富二郎 石炭資源開発・液化技術総合資料集, (株)サイエンスフォーラム, 1981
- 4) 功刀泰碩, CPC 研究会編 "炭素原料の化学原料化" P. 91 昭和 56 年 3 月
- 5) 富永博夫, 触媒学会誌, 22 (No. 3) 136 (1980)
- 6) 酒井朝也, 功刀泰碩, 石油学会誌 17, 863 (1974)
- 7) B. M. Harney & G. A. Mills, Hydrocarbon Processing, Feb., 67 (1980)
- 8) 川田襄, 触媒学会誌, 23 (No. 1) 34 (1981)

