

© 1985 ISIJ

石炭液化



神谷佳男*

Coal Liquefaction

Yoshio KAMIYA

1. はしがき

固体状高分子である石炭を分解して低分子の液体燃料に変換するプロセスを石炭液化という。通常、石炭といえば、石炭を直接水素化分解して液体燃料を合成する直接液化法を指すが、広義には、石炭を数百度以上に加熱・乾留して得られるタール分から液体燃料を誘導する乾留液化法、および石炭をガス化して一酸化炭素と水素に変換してから炭化水素を合成するフィッシャー・トロプシュ法およびメタノール経由でガソリンを合成するモービル法を間接液化法と名づけて、石炭液化の範囲に含めている。

石炭液化の重要性が強く認識されたのは第一次世界大戦の頃からである。欧州諸国は石炭資源に恵まれているが、石油資源には乏しいため、とくに軍事的見地から重視された。ドイツ、英国、日本などが大規模な研究を展開した。石炭を高圧水素の存在下で接触分解するベルギウス法は、1930年にはドイツにおいて IG Farben 社により工業化の段階に達し、第二次大戦中は年間 400 万 t におよぶ液体燃料が生産された。490°C、300~700 kg/cm² という厳しい条件での工業技術は、当時世界最高の化学技術を保有していたドイツにおいてのみ可能とされた至難の技術であった。

フィッシャー・トロプシュ法は、ドイツにおいて発明されたプロセスであり、第二次大戦前には大規模な工業化には至らなかったが、戦後南ア連邦の Sasol 社によって工業化され、最近では 3000 万 t/年の石炭を処理する規模にまで発展している。

乾留液化法による蒸留油の収率は低い、プロセスとしての問題点が少なく、過去においては、ドイツ、日本で工業化された。現在でも、高性能プロセスの開発が各国で進められている。

2. 直接液化

2.1 開発の経過と液化機構の概要

IG 社の直接液化技術¹⁾は、第二次大戦後アメリカに

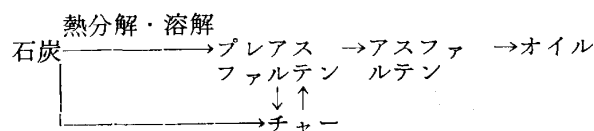
おいて追試されたが、その後アメリカで発展したプロセスは石油精製用高活性触媒により、よりゆるやかな条件において石炭を水素化分解し、大型化によつて経済性を向上させようとするものであつた。

第 1 段階でまず石炭を溶媒に溶解させ、第 2 段階で活性の高い触媒により選択的な水素化分解を行い、高収率で蒸留油を製造しようというアイディアは、現在なおアメリカにおける主流をなしており、溶剤抽出法あるいは 2 段階液化法として開発が進められている。英国においても同様な 2 段階液化法が開発途上にある。

西ドイツでも、石油危機以降石炭液化の研究が再開されたが、いずれも鉄系触媒を用いる旧 IG 法の改良型である。しかし、高沸点留分の分離を減圧蒸留により行い、反応温度および圧力を下げるなど、より近代的な経済的大型プロセスを指向している。

わが国でも、サンシャイン計画では歴青炭液化法と褐炭液化法を開発中であるが、いずれも大型パイロットプラントの設計あるいは建設の段階にあり、独自の発展が期待されている。

つぎに石炭液化の化学²⁾について概説する。石炭を 400°C 前後に加熱すると、結合解離エネルギーの小さい共有結合が熱分解により開裂し、不安定な低分子化合物を生成する。液化ではこの不安定中間体に水素を与えて安定化する過程が重要であり、水素が迅速に供与されないと、中間体は重合して固体成分を生成する。従つて、水素供与性溶媒³⁾の果たす役割は非常に重要である。溶媒の水素供与作用が近い状態で石炭を熱処理すると、石炭を乾留した場合と同様に、チャーとガスの生成割合が高くなり、蒸留油の収率が低下することになる。

(a) 溶剤³⁾

水素を供与する溶剤²⁾としては、部分的に水素化された多核芳香族化合物 (たとえばテトラヒドロナフタレ

昭和 59 年 9 月 25 日受付 (Received Sep. 25, 1984) (依頼解説)

* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

ン、ジヒドロフェナントレンなど)が適当である。実際には、あらかじめ水素化した芳香族系溶剤を使用するほか、多くの場合、反応系が水素不足にならないように加圧水素を送入する方式をとる。

石炭を水素供与性溶剤の存在下、400~450°C で熱処理することにより、通常、95% 程度の有機質を溶解できることが明らかになっている。このとき、石炭に対して 2 wt% 程度の水素が消費され、主生成物は分子量 1000 前後のピッチ状物質で、溶剤精製炭⁴⁾⁵⁾ (Solvent Refined Coal) と呼ばれる。SRC は石炭の種類によって元素組成があまり変わらず、通常 C86~88%、H6~8% の範囲にあり、石炭化度の低い褐炭を原料としても、類似の性状の生成物が得られる。

(b) 触媒¹⁾⁶⁾

ドイツにおいて工業的に使用された触媒は、硫化鉄系の化合物である。硫化鉄は液化残渣とともに焼却処理すれば廃棄可能であり、価格も低いので、実用的な触媒であるが、活性がやや低いのが欠点である。

近年、石油重質分の水素化脱硫用として発展した Co-Mo、Ni-Mo、Ni-W 系触媒は、炭素質物質や重金属の析出による被毒が少なく、石炭および SRC 成分の水素化分解にも有効である。しかし、石炭は石油に比べて芳香族性が高く、炭素質物質を析出しやすいこと、およびアルカリ金属や遷移金属が灰分中に含まれているために、活性の低下はかなり速やかに進行する。触媒重量の数百倍の石炭を処理すると、触媒の水素化活性は脱硫活性とともに著しく低下することが認められている。

粒状触媒を沸騰床型反応器で使用する H-Coal 法や LC-Fining 法は、触媒の送入、取り出し、再生を容易に行い得る利点がある。

2.2 溶剤抽出液化法および 2 段階液化法

石炭を水素供与性溶剤中で熱分解抽出して残渣と分離し、第 2 段階で触媒と加圧水素により水素化分解するのが 2 段階液化法である。第 1 段階のみで SRC を製造することができ、また第 1 段階のみでも、反応条件の選択により、蒸留油を収率よく取得することができる。

(a) SRC-I 法 (PAMCO 法)

図 1 に示すようなプロセスで、水素供与性溶剤と 100 kg/cm² 程度の水素加圧下、約 450°C で石炭を熱分解抽出すると、約 60% の収率で SRC が得られる。このとき有機不溶分は数%であり、十数%の軽質油と数%の炭化水素ガスが併産される (表 1)。SRC は C 86~88%、融点 200°C 前後、平均分子量数 100~1000 程度のピッチ状物質である。加熱すれば流体として扱うことができるので、はじめは無灰燃料として使用することを目的として開発されたが、現在ではコークス用粘結剤や炭素材原料とするか、またはさらに水素化分解して軽質油に変換する方式が検討されている。ICRC⁷⁾ (International Coal Refining Co) では SRC の一部を次に示

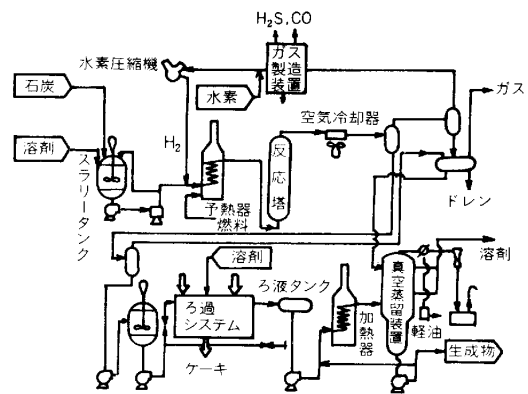


図 1 SRC プラントのフローシート⁴⁾

表 1 SRC-I 法による生成物⁴⁾

(試料 ケンタッキー炭 (C79%)
450°C 105 kgf/cm², 溶剤/石炭=1.56)

生成物 [%] (乾燥炭基準)	ガス	5.9
	水	4.9
	軽油 (<249°C)	9.4
	溶剤油 (>249°C)	3.5
	SRC	63.5
	有機不溶分	5.6
	灰分	9.4
	反応水素量	2.2

註) SRC の組成 C 87.1%, H 5.8%, N 2.1%, S 0.8%,
O 4.1%, 灰分 0.16%
軽油の組成 C 84.5%, H 11.0%, N 0.4%, S 0.4%, O 3.7%

表 2 TSL 法による生成物収量

	SRC-I による 生成物 (wt%, 乾燥炭)	LC-Fining による 生成物* (wt%)	全生 成物 (wt%)
H ₂	-2.4	-6.8	-7.7
C ₁ ~C ₄	3.7	19.9	16.2
CO ₂ , H ₂ S, NH ₃	2.2	3.4	4.3
H ₂ O	5.0	4.7	8.0
C ₅ ~390°F	5.9	14.0	14.7
390~500°F	3.7	23.7	18.6
500~650°F	1.8	14.0	10.6
650~850°F	2.1	13.7	10.7
850°F ⁺	63.0	13.4	8.4
灰分	9.6		9.6
有機不溶分	5.4		5.4

註) LC-Fining では 850°F⁺の成分を処理した。反応率 86.6%

す 2 段階液化法で軽質化し、一部を炭素材および固定燃料とする方式で、6000 t/日の液化実証プラントの建設を計画している。

(b) TSL 法および ITSL 法

SRC を水素化分解する触媒として Co-Mo/Al₂O₃ など石油精製用触媒を用いると、高収率で良質な軽質油を得ることができる。SRC-I と LC-Fining (沸騰床触媒による水素化精製法) を組み合わせたプロセス⁸⁾ が TSL (Two-Stage Liquefaction) 法として開発されている。この時得られる生成物は表 2 のような組成を有し、原料石炭当たり C₁~C₄ 16%、C₅~850°F 留分 52% のような収率が発表されている。

このプロセスの問題点は、第 1 段階後の固液分離にある。トルエンのような溶剤を臨界温度付近で使用するカーマギー法⁹⁾ (溶剤抽出法) や逆溶剤を添加することにより残渣の沈降を促進するアンチソルベント法などの技術開発が重点的に検討されている。なお、上述のように

TSL 法を SRC-I 法の応用と考えることがある。

最近、第 1 段の溶解反応を短時間で終了し、熱分解反応を最少限に抑制することによって、炭化水素ガスの生成量を抑え、蒸留油の収率を増加する方式が ITSL あるいは SCT-SRC 法¹⁰⁾として注目され、パイロットプラントが運転されている。技術的には解決すべき点が多いが、将来有望な最も経済的なプロセスとなると予想されている。

(c) NCB (National Coal Board) 法

英国で開発中の 2 段液化法¹¹⁾であるが、第 1 段では高沸点留分の水素供与性溶剤を用い、水素を選入せず、従って低い反応圧で溶解反応を行っている。抽出物の水素化分解には Mo 系触媒を用いるが、分解率を高くしないで固定床方式を採用するという現実的なプロセスである。ナフサ 13%、軽油分 35% の収率を得ており、現在 25 t/D 規模の試験装置を計画中の段階である。

第 1 段階を、臨界温度以上に加熱した気体状溶剤により抽出する超臨界抽出法¹²⁾も検討されており、抽出率はあまり高くないが、ユニークなプロセスである。

(d) EDS¹³⁾¹⁴⁾ (Exxon Donor Solvent) 法

石炭液化の初期段階において水素供与性溶剤が重要な役割を果たすことは前述のようであるが、水素化分解によりさらに低分子化する過程における効果も大きい。従って、無触媒でも溶剤の水素供与性が十分に高ければ、留出油が好収率で得られることを示したのが本法である。蒸留油の水素化処理は容易であり、分解反応の進行によつてガソリン留分の収率をあげることができる。EDS 法はおだやかな条件における液化プロセスであるが、ピッチ状物質の分解が十分でない欠点があるため、減圧蒸留残渣を循環して分解する方式(Bottom recycle)が検討されている。

Baytown に建設された 250 t/D の大型パイロットプラントは、図 2 に示すようなプロセスであるが、順調に運転を終了した。

2.3 直接水素化分解法

石炭の水素化分解による蒸留油の生成を一段階で行うもので、機構上は溶解反応過程と水素化分解反応過程に分けられる。

(a) H-Coal 法¹⁵⁾

重質油の水素化精製に活性を示す Mo 系触媒 (アルミ

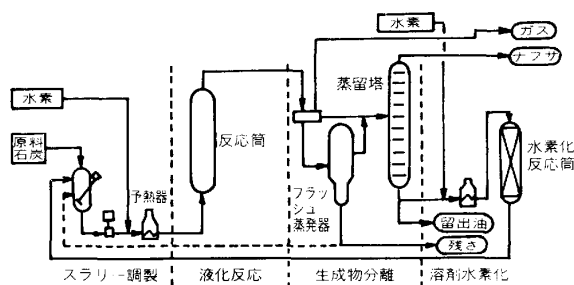


図 2 EDS 法フローシート

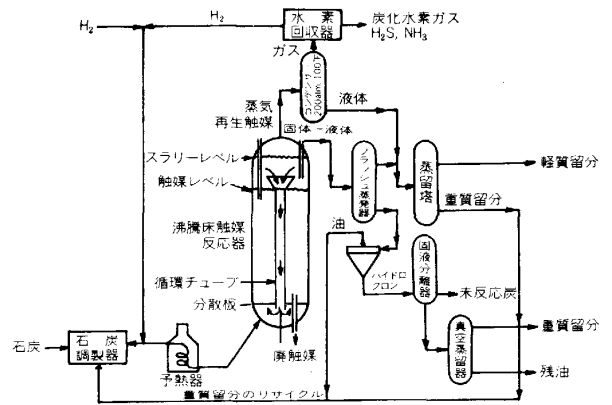


図 3 H-Coal プロセス

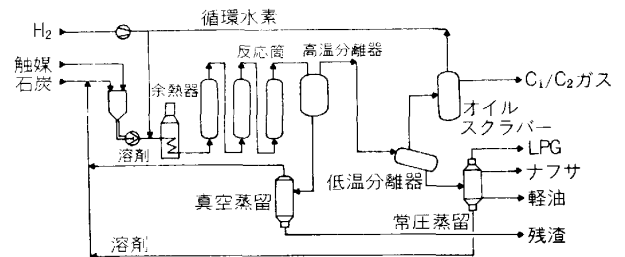


図 4 新ドイツ法の概略図

ナ担体、粒状)を沸騰床で使用し、微粉碎した石炭と溶剤、加圧水素を送入し、440°C 前後で反応させる。反応筒内の溶液は循環ポンプにより強制対流をうけ、反応液と残渣は上部から排出される。劣化した触媒の取り出し、新触媒の送入は連続的に実施できる。HRI 社と Ashland Oil 社により建設された 250 t/D の大型試験装置 (図 3) は運転段階を終了している。

(b) SRC II 法¹⁶⁾

アメリカ東部産の歴青炭は鉍物質中に相当量の硫化鉄を含有するため、これによる触媒効果を期待できる。Gulf Oil 社では反応生成物の約 3/4 を循環し、これに試料炭を混合して液化反応を進行させる方式をとり、溶液中の硫化鉄濃度を上げ軽質油の生成を促進している。

30 t/D の試験段階を終了し、日、米、西独 3 国協同で実証プラント (6000 t/D) を建設する計画は設計なかばで中止されている。

(c) 新ドイツ法^{17)~19)} (New German 法, Ruhrkohde-Veba Öl 法)

第 2 次大戦中ドイツで IG 社により大規模に工業化された方式は最近改良され、200 t/D の大型試験装置 (図 4) が西ドイツ Bottrop に建設・運転されている。旧法との著しい相違は、生成油を蒸留法により分離し、蒸留油を溶剤とする方式をとり、ピッチ分を含む蒸留残渣をテキサコ法によりガス化する計画にある。

反応圧 300 kg/cm²、温度 475°C、赤泥触媒という反応条件で好成績をあげている。次の商業プラントの段階では、一列で 2500 t/D 規模のものを考慮しており、

1980 年代に工業化が可能であると述べている。

西ドイツでは、ほかに二つの方式を Rheinbraun 社²⁰⁾²¹⁾と Saarberg 社¹⁸⁾で開発中であるが、いずれも硫化鉄系触媒を用いる IG 法の改良型である。

2.4 日本で開発されているプロセス²²⁾²³⁾

第一次石油危機以降、わが国でも代替エネルギーの開発がサンシャイン計画の下に推進されてきたが、歴青炭の液化については i) 溶剤抽出法、ii) ソルボリス法、iii) 直接水添法の三つのプロジェクトが平行して推進され、ほかに褐炭液化法が日豪両国政府の協力の下に発展している。

(a) 歴青炭液化法 (NEDOL 法)

最近、サンシャイン計画の実施母体である新エネルギー総合開発機構 (NEDO) では、三つのプロジェクトを一本化し、NEDOL 法として 250 t/D の大型パイロットプラントの設計段階に入った。プロセスの概略を図 5 に示す。

石炭、循環溶剤および鉄系触媒を混合し、450°C、全圧 150~200 kg/cm² において、加圧水素の存在下で液化反応を行う方式で、生成物からガスと軽質油を分離し、減圧蒸留によつて中重質油と残渣を分離する。ピッチと固型分より成る残渣は部分酸化法によりガス化する。

中重質油は一部を製品とし、他は Mo 系触媒により水素化後に循環溶剤として使用する。原料としては反応性の大きな亜歴青炭を想定し、蒸留油を 50% 程度の収率

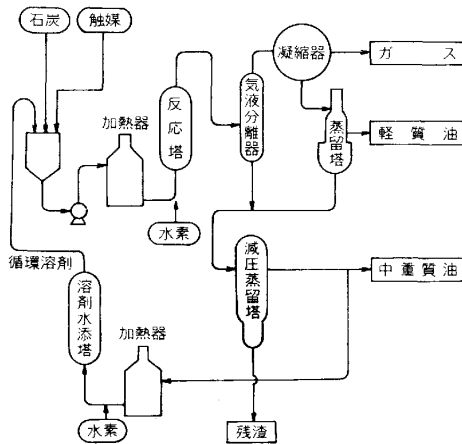


図 5 NEDOL 法フローシート

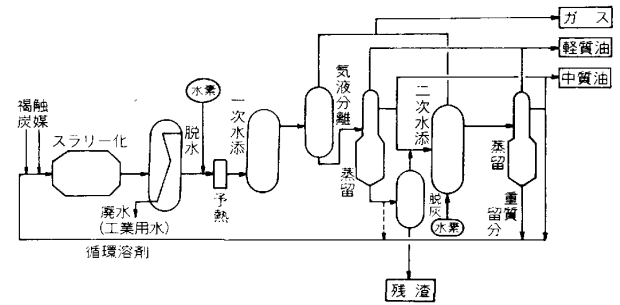


図 6 褐炭液化法フローシート

を得ることができる。

水素供与性の高い溶剤と反応性の大きな石炭を使用することにより、初期の液化反応が円滑に進行し、さらに鉄系触媒の効果によつて、比較のおだやかな条件下においても高収率で留出油が生成すると考えられる。

(b) 褐炭液化法

オーストラリア・ビクトリア州に賦存する巨大な褐炭資源を開発する目的で、日豪両国政府の協力の下に推進されたプロジェクトである。ビクトリア州褐炭は、現在は火力発電用に採掘消費されているが、灰分含有量が極めて低く、液化しやすい特徴を有するもので、未利用資源の高度利用法として有望な対象である。

図 6 に示すような、2 段液化方式をとつており、第 1 段工程では褐炭、鉄系触媒および循環溶剤を混合して脱水後、加圧水素の存在下 460°C 以下の温度で液化する。

第 1 段での液化生成物は、軽・中質油を蒸留により分離した後、溶剤脱灰法により蒸留残渣中の固型残渣とブレアスファルテンを除去する。

第 2 段では、脱灰した液化油を Ni-Mo 系触媒 (固定床) により水素化分解して 50% 以上の高収率で蒸留油を製造することを目的としている。

(c) SRC 製造プロセス

民間独自では、三井石炭液化により 5 t/D の SRC-I プロセスが建設・運転され、粘結剤を製造するための最適条件の決定などが実施された。また、川鉄化学により 8 t/D の SRC-I 試験装置が建設・運転された。いずれも、一般炭から良質なコークスを製造することを目的とした粘結剤の開発に主眼を置いたものである。

2.5 石炭液化油の性状と用途²⁶⁾²⁷⁾

石炭液化による各種生成物の分布は表 3 に示すよう

表 3 各種石炭液化プロセスにおける生成物収率

プロセス	EDS		SRC-II	H-Coal	NCB	Ruhrkohle IG	Saarberg
	Once through	Bottom recycle					
生成物収率 [wt%] (d.a.f.)							
C ₁ ~C ₄	5.5	17	12.4	10	10	21.5	15
ナフサ留分 (<200°C)	20	34.4	9	24	13	16	15
軽油留分 (>200°C)	17	14	31	23	35	36	40
蒸留残渣	47		34	25	37	21.2	24.5
無機ガス、水	11		12	11	11	11.1	12
水素消費量 [wt%] (d.a.f.)	3.3	6	3.8	—	6	5.8	—

表 4 EDS 法によるナフサ留分 (C₅~204°C) の組成²⁹⁾

成分 [wt%]	原料石炭	
	Illinois 炭	Wyodak 炭
飽和炭化水素	69.9	60.8
パラフィン	13.4	19.4
シクロパラフィン	56.5	41.4
オレフィン類	0.5	3.7
芳香族化合物	17.0	28.6
アルキルベンゼン	11.7	25.1
テトラリン, インダン類	5.1	3.5
インデン	0.2	0.0
ナフタレン類	0.01	0.0
フェノール類	12.6	6.9
フェノール	3.80	5.46
クレゾール類	8.26	1.47
キシレノール類	0.59	0.00
硫黄	0.57	0.10
窒素	0.15	0.18
酸素	1.60	2.49

表 5 ナフサの水素化精製および接触改質²⁸⁾

	水素化精製		接触改質反応の過酷度		
	原料	生成油	低	中	高
収率 [C ₅ +wt%]			92.5	91.1	88.1
オクタン価	80.3	66.8	94.2	97.7	102.6
比重 [API]	43.7	46.8			
沸点範囲 [°F]	132~396	153~393			
極性化合物 [%]	4.2	—			
芳香族 [%]	18.6	17.6	65.3	71.7	83.3
オレフィン [%]	5.5	—			
ナフテン [%]	55.5	63.4	16.4	9.4	5.0
パラフィン [%]	16.2	19.0	17.8	18.9	11.7
S [ppm]	1289	0.5			
N [ppm]	1930	0.6			
O [ppm]	5944	34			
Cl [ppm]	23	4			
水素消費量 [m ³ /kI]		80			
水素生成量 [m ³ /kI]			210	252	286

あり、プロセスによりかなり異なるが、これは反応条件および触媒が異なるだけでなく、原料石炭による影響も大きいことに起因する。

歴青炭を原料としたときの標準的なパターンは、C₁~C₄ 10 数%, ナフサ留分 (C₅~200°C) 10 数%, 軽油留分 (200°C 以上) 30~35% であり、ほかに蒸留残渣としてピッチ状物質が 20~35% 生成する。

亜歴青炭および褐炭では、炭素含有量が低くだけ生成油の収率も低くなり、歴青炭の場合の 80~90% 程度となる。

液化油を石油製品と同様な用途に向けるためには、アップグレーディング²⁴⁾²⁵⁾を行う必要がある。最も重要な用途としては、ガソリンやディーゼル油など輸送用燃料への使用が考慮されている。

ナフサ留分 (表 4)²⁸⁾²⁹⁾はシクロパラフィンと芳香族成分に富むために、水素化精製後に改質反応を行うと、アルキルベンゼンを主成分とする高オクタン価ガソリンが得られる。

改質反応の苛酷度によりガソリンの品質は若干変化するが、このとき多量の水素が回収される。ナフサ留分からガソリンを製造するプロセスに技術上の問題点はなく、水素が回収される利点がある。

軽油留分は表 6 に示すように、芳香族性が高く、若干

表 6 軽油留分 (204~565°C) の組成²⁹⁾

成分	Synthoil 法生成物	EDS 法生成物	パラフィン基原油
飽和炭化水素 [%]	4.53	7.60	55.70
パラフィン類	0.60	1.03	25.61
ナフテン類	3.93	6.57	30.09
芳香族化合物 [%]	54.97	60.40	41.60
平均分子量	230	188	344
平均側鎖炭素数	4.3	2.8	12.0
平均芳香族環数	2.53	2.01	2.47
炭化水素類	52.75	57.13	30.57
チオフェン類	0.39	0.27	10.50
フラン類	1.83	3.00	0.53
極性ヘテロ芳香族 [%]	26.17	24.50	2.70
アスファルテン類 [%]	14.33	7.50	0.00
元素分析値 [%]			
O	1.57	2.08	0.03
S	0.20	0.37	1.76
N	0.80	0.45	0.05

のヘテロ化合物を含むため、ディーゼル燃料を得るためには、かなりの水素化および水素化精製を行う必要がある。むしろ、水素化分解を行ってガソリンを製造する方が、水素の消費量が少なく、良質な製品が得られる利点がある。

中・重質油を精製せずに燃料油とする考え方もあるが、未精製油は空気にはけしきく着色する欠点があるため、水素化精製は不可欠の手段である。なお、軽油留分中に相当量の *n*-パラフィンが含まれているので、この成分は良質な灯・軽油として利用可能である。

ピッチ状物質は粘結材や炭素材としての用途が期待されるが、大規模生産の場合には大部分をテキサコ法のような部分酸化法によりガス化し、生成ガスは水素源、化学原料あるいは気体燃料などとしての用途を考慮する必要がある。メタン、メタノール、炭化水素の合成も有力である。

炭化水素ガスの組成は、一例をあげると C₁ 4.5%, C₂ 3.7%, C₃ 2.9%, C₄ 1.3% であり、C₂~C₄ 成分は熱分解によつてエチレン、プロピレンなどを生成し、石油化学原料³⁰⁾として活用することができる。

なお、ナフサ留分中には多量のフェノールおよびクレゾールが含まれている。高価な化学原料であるフェノール類は抽出分離して利用するのが得策であろう。改質ナフサに含まれるアルキルベンゼンを化学原料として利用する方式も有望である。

3. 乾留液化法

コールタールから良質な液体燃料を得るためには、水素化精製および分解を必要とするうえに、油の対石炭収率も高くないが、技術的には問題が少なく、乾留過程は短時間で完了するなどの利点がある。そのため液体成分の収率をあげるくふうが行われ、ガスは気体燃料として、チャーは燃料あるいはガス化原料とする方式が開発されている。

3.1 多段乾留法

COED 法³¹⁾は段階的に石炭を乾留することにより、ターールの収率が最大になるようにくふうしたプロセスで、

表 7 FISCHER-TROPSCH 法による生成物分布³³⁾

	ARGE 法 (固定床)	Synthol 法 (噴流床)	生成物 C [%]	ARGE 法 (固定床)	Synthol 法 (噴流床)
反応温度 [°C]	220~240	320~340	炭化水素		
反応圧 [atm]	26	22	アチレン類	3.0	8.0
H ₂ /CO 比	1.7/1	3/1	ブタン類	2.2	1.0
生成物 C [%]			ガソリン留分	22.5	39.0
炭化水素			ディーゼル油留分	15.0	5.0
メタン	5.0	10.0	C ₁₉ ~C ₂₁ 油	6.0	1.0
エチレン	0.2	4.0	C ₂₂ ~C ₃₀ 油	17.0	3.0
エタン	2.4	6.0	ワックスC ₃₁ 以上	18.0	2.0
プロピレン	2.0	12.0	含酸素化合物	3.9	7.0
プロパン	2.8	2.0			

石炭 1 t 当たり約 200 l の燃料油が得られる。第 1 段から第 4 段までの反応塔では順次温度をあげ (315~870 °C), 分解に必要な熱量とガスを供給するために最終段ではガス化を行う。

3.2 加圧乾留法

水素加圧下で乾留を行うと、水素化反応のため、タールの収率が著しく増加する。水素分圧に比例してタールの収率が増加するが、Coalcon 法³²⁾では 50~60 kg/cm² における生成油の収率は約 32% で、その 1/4 がガソリン留分である。

3.3 急速乾留法

石炭の乾留を減圧下または短時間で終了させるとタールの収率が高くなることが知られている。たとえば、加熱コークスを熱媒体として、500°C で数分の 1 秒間熱分解させた場合、タールが 35% の収率で得られると報告されている。

900°C において 0.1~0.01 s 反応させる方式や塩化亜鉛のような触媒を添加して生成油の収率をあげる方式も研究されている。

4. 間接液化法

4.1 フィッシャー・トロプシュ合成法 (F-T 法)^{33)~35)}

FISCHER と TROPSCH により発明された一酸化炭素と水素を原料とする炭化水素の合成は、触媒と反応条件により、ガソリン留分や灯油、軽油のほか、炭化水素ガス、オレフィン類、パラフィンワックスあるいはアルコール類などを生成するが、生成物の炭素分布は SCHULZ-FLORY 則に従うので、特定の成分を選択的に合成することは難しい。

触媒としては、鉄系またはコバルト系のものが用いられる。鉄系触媒は K₂CO₃ を助触媒とし、Ti, Mo, W, Mn などの酸化物を添加したものが高活性であり、ガソリン留分の選択性を高くすることができる。

触媒の改良に関する研究は、詳細に検討されており、とくに特定の留分を選択的に生成させるための触媒の開発が注目されている。また、プロセスとしては、高性能なスラリー触媒方式が、将来有望と考えられている。

南ア連邦の Sasol 社では、F-T 法を大規模に工業化しており、固定床型 (ARGE 反応炉) と噴流床型

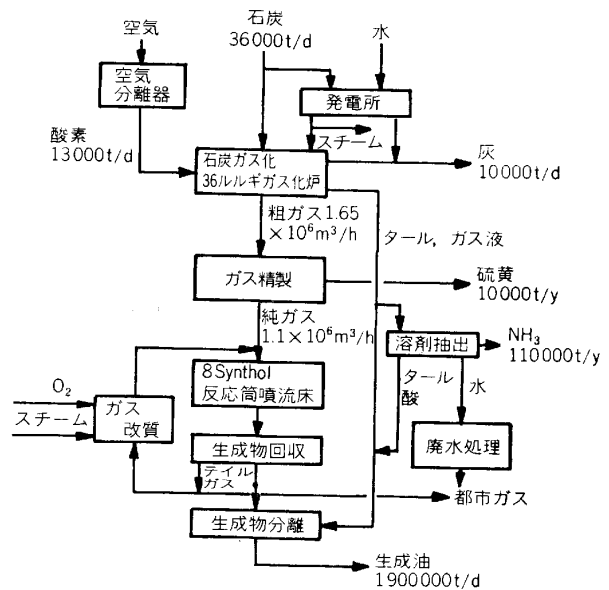


図 7 Sasol-II 法フローチャート³⁴⁾

(Synthol 反応炉) の 2 種類の方式を使用しているが、表 7 に示すように生成物分布には大きな相違が認められる。

Synthol 法は反応温度が高いために、低級炭化水素の生成量が多い。最近建設された Sasol II, III ではこの方式を採用している。フローシートおよび物質収支を図 7 に示す。

4.2 モービル法

石炭のガス化により得られた一酸化炭素と水素から合成したメタノールを原料とし、ガソリンとして適当な炭化水素を合成するのに適したゼオライト系触媒 ZSM-5 が Mobil 社から発表された。反応は 2 段階で行い、第 1 段階では、320~400°C でメタノールを脱水してジメチルエーテルを生成する。第 2 段階では、450°C, 12~24 kg/cm² で炭化水素を生成する。

プロパンとブタンは合計約 18% 生成するが、C₅-以上の脂肪族炭化水素が全体の約 1/2 を占め、C₇~C₈ を主体とするアルキルベンゼンを約 27% 含んでいる。オクタン価は 90~96 であり、ガソリンとして優秀である。

反応はジメチルエーテルを経由して、エチレンおよび

プロピレンが中間体となり、付加反応により炭素数が増加するとともに、環化により芳香族が生成するものと考えられる。

5. 結 言

化石燃料資源として最大であり、ほとんど無尽蔵と言つてよい石炭を、近代的で取扱いの便利な液体燃料に変換し、すでに将来の供給に不安の認められる石油と同様な用途に使用しようとする努力は、人類にとって当然達成すべき重要技術開発課題の一つである。

経済性が重要な因子であることは、衆目の認める所であるが、文明の動脈であるエネルギーの供給に石油ショックのような混乱と供給不安が起こることに対して、十分な対策を講じておくことは理の当然である。平穩無事な時にこそ、代替エネルギーの開発を着実に推進して、大型技術の確立と経済性の向上をはかる努力を不断に続けるべきものとする次第である。

文 献

- 1) 例えば, Suppl. Chemistry of Coal Utilization, ed. by H. H. Lowry (1962) [J. Wiley]; 坂部 孜: 燃料協会誌, 55 (1976), p. 809
- 2) 神谷佳男: 燃料協会誌, 56 (1977), p. 319; 63 (1984), p. 224
- 3) 神谷佳男: 化学の領域, 34 (1980) 2, p. 2
- 4) 杉村秀彦: 燃料協会誌, 56 (1977), p. 878
- 5) 神谷佳男: 燃料協会誌, 57 (1978), p. 12
- 6) 神谷佳男, 燃料協会誌, 58 (1978), p. 2; 61 (1982), p. 968
Papers Presented to ACS Div. Fuel Chem. March 25-28 (1980)
- 7) J. C. TAO and J. P. JONES: Energy Progress, 3 (1983), p. 1
- 8) R. S. CHILLINGCOORIH, J. D. POTTS and K. E. HASTINGS: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19 (1980), p. 34
- 9) H. E. LOBOWITZ: Proc. 5th EPRI Contractor's Conf. Coal Liq., Palo Alto (1980) May
- 10) E. C. MORONI: Proc. 5th EPRI Contractor's Conf. Coal Liq., Palo Alto (1980) May
- 11) G. G. THURLOW: Chem. Eng. Prog., 76 (1980) 3, p. 81
- 12) R. R. MEDDOCKS, S. STROBEL and I. ROMÉY: Chem. Eng. Prog., 75 (1979) 6, p. 49
- 13) 池田定昭, 松下薫一: 燃料協会誌, 60 (1981), p. 409
- 14) 吉田昌弘, 志鷹義明: 燃料協会誌, 60 (1981), p. 259
- 15) E. S. JOHNSON and M. G. COMOLLI: Proc. 5th EPRI Contractor's Conf. Coal Liq., Palo Alto (1980) May
- 16) J. FEEL, D. M. JACKSON and B. K. SCHMID: Paper to "Synthetic Fuel-Status and Directions" San Francisco (1980) Oct.
- 17) F. FRIEDLICH, S. STROBEL and I. ROMÉY: Coal Process and Technology, Vol. 6 (1980), p. 174 [AIChE]
- 18) W. PETERS: Glückauf, 115 (1979), p. 325
- 19) R. SPECKS: Glückauf, 119 (1983), p. 1147
- 20) D. BÖCKER: Paper to "Synthetic Fuels-Status and Directions", San Francisco (1980) Oct.
- 21) U. LENZ, W. DOLKEMEYER, G. RITTER, B. WEINER and E. WOLFRUM: Fuel, 61 (1982), p. 947
- 22) 第3回事業報告会分科会予稿集 (昭和58年9月) [新エネルギー総合開発機構]
- 23) 第4回事業報告会分科会予稿集 (昭和59年9月) [新エネルギー総合開発機構]
- 24) A. J. de ROSSET, et al.: API 44th Refining Midyear Meeting No. 39-79 (1979) May
- 25) R. F. SULLIVAN, et al.: 同上, No. 40-79 (1979) May
- 26) 神谷佳男: 燃料協会誌, 59 (1980), p. 229
- 27) 神谷佳男: 発酵と工業, 40 (1982), p. 1011
- 28) A. J. de ROSSET: Hydrocarbon Processing (1979) 5, p. 152
- 29) L. E. SWABB Jr., et al.: Proc. CHEMRAWN-1 Toronto (1978), p. 233 [Academic Press]
- 30) G. A. HARRIS: Hydrocarbon Processing (1980) 5, p. 152
- 31) W. F. JONES: Clean Fuels from Coal Symp. II (1975), p. 323 [IGT]
- 32) J. P. MARTIN: 同上, (1975), p. 869 [IGT]
- 33) G. H. OLIVE: Angew. Chem., International edition, 15 (1977), p. 136
- 34) H. SCHULZ: Proc. CHEMRAWN-1 Toronto (1980), p. 167
- 35) G. BÜSSENMEISER: Hydrocarbon Processing (1976) 5, p. 105