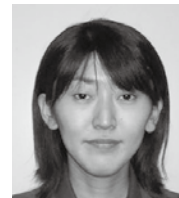


報 文 1

# JAPAN-GTL実証プラントにおけるアップグレーディング触媒設計について

中央技術研究所  
燃料研究所 燃料油・プロセスグループ いわま まりえ  
岩間 真理絵



## 1. 概要

GTL (gas to liquids)とは天然ガスを原料として液体燃料を製造するプロセスの総称である。昨今の原油価格の高騰や輸入原油の中東依存度の高さを受け、石油代替エネルギーへの注目が集まっている。その候補の一つとして天然ガスが挙げられるが、東南アジアには大規模なインフラ整備が必要となる LNG 基地の建設に適さない未開発の中小ガス田が多数存在しており、その有効利用の手段として GTL 技術が有望である<sup>1)</sup>。また天然ガスは石油製品と比較して低硫黄・低芳香族の低環境負荷エネルギーであるとされ、以上エネルギーセキュリティおよびエコロジーの両観点から、GTL 技術への注目が高まっている。

我々は 2006 年度より、石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) および民間 6 社 (石油資源開発株、国際石油開発帝石株、新日本石油株、コスモ石油株、新日鉄エンジニアリング株、千代田化工建設株) によって設立された日本 GTL 技術研究組合<sup>2)</sup> による国家プロジェクト「JAPAN-GTL 実証研究」に参画し、独自の GTL 技術「JAPAN-GTL」の確立を目指して研究開発を行っている。2009 年度からは新潟県に建設した 500BD 規模の実証プラント (写真 1) において、2 年間の予定での実証試験を開始した。

本稿では、JAPAN-GTL プロセスの概要と製品の特長、JAPAN-GTL 実証プラントの稼働状況について紹介すると共に、我々が開発に携わっているアップグレーディング工程のプロセスおよび触媒設計について報告する。



写真 1 JAPAN-GTL 500BD 規模実証プラント (新潟市) (2009 年 3 月 5 日撮影)

## 2. JAPAN-GTL について

JAPAN-GTL とは、JOGMEC と日本 GTL 技術研究組合によって開発している独自の GTL 技術 / プロセスの名称である。JAPAN-GTL プロセスは 3 つの工程で構成されている (図 1)。①原料である天然ガスを改質して水素および一酸化炭素の混合ガスを得る合成ガス製造工程、②合成ガスを長鎖の炭化水素 (FT 粗油) へと転換する FT 合成工程、③ FT 粗油を製品 (GTL ナフサ・GTL 灯油・GTL 軽油) へと精製するアップグレーディング工程、である。それぞれのプロセス技術は、千代田化工建設株、新日鉄エンジニアリング株、新日本石油株により開発されたものである。以下に JAPAN-GTL プロセスの各工程の概要を述べる。

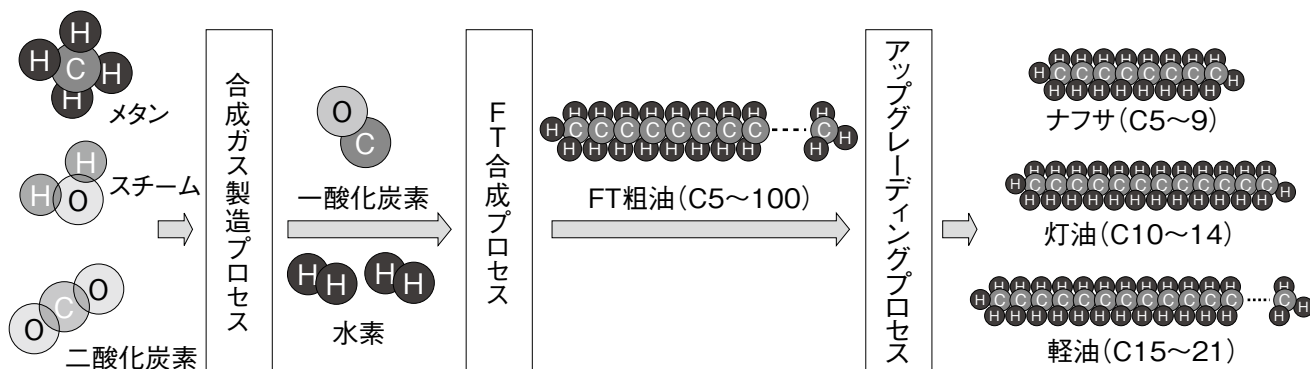


図 1 JAPAN-GTL プロセスの概要

## 2.1 合成ガス製造工程

合成ガス製造工程では、原料である天然ガスを改質して水素および一酸化炭素の混合ガスを製造する。合成ガス製造工程には一般に、天然ガスとスチームを高温高压にて反応させる水蒸気改質法 (Steam Reforming)、酸素と反応させる部分酸化法 (POX)、自己熱改質法 (ATR) などいくつかの手法があるが、JAPAN-GTL プロセスでは水蒸気 / 炭酸ガス改質法 (式 1・2) を採用している<sup>3,4)</sup>。



この手法によれば、POX や ATR に要する大規模な酸素製造装置を必要としない。さらにガス田に数～数十% 含まれる二酸化炭素を原料として使用することができるため、合成ガス製造装置の前に炭酸ガス除去装置を必要としない。このために設備を簡略化することができるという特長がある。JAPAN-GTL 実証プラントでは、原料天然ガスには市販の LNG のほか新潟県岩船沖で産出した山ガスを利用し、さらに市販の炭酸ガスを原料に添加することで炭酸ガス含有天然ガスを模擬した実験を行っている。

合成ガス製造工程は吸熱反応である。そのため反応はチューブリアクター内に貴金属触媒を充填し、輻射バーナーにて周囲から加熱する設計となっており、反応温度は約 900℃ にも及ぶ。合成ガス組成は  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$  が望ましく、このため圧力や反応温度、スチーム / 天然ガス比などを厳密に制御している。

## 2.2 FT 合成工程

製造された合成ガスは FT 合成工程において長鎖の炭化水素 (FT 粗油) へと転換される (式 3)。



JAPAN-GTL では反応器底部から生成油中に触媒が懸濁した反応器へと合成ガスを吹き込むバブルカラム・スラリー床方式 (図 2) を採用している<sup>5,6)</sup>。未反応ガスおよび軽質生成ガスは反応器上部から抜き出され、未反応ガスは余剰成分を除去しリサイクルされる。また液体の重質生成油は反応器側部から触媒と分離され連続的に抜き出される。用いられている触媒は  $\mu$  オーダーの粒状担体にコバルトを担持した微粉末である。反応器内部には重合反応による発熱を除熱するための冷却管など独自の機構が組み込まれており、プロセスおよび触媒の両面からの開発が行われている。

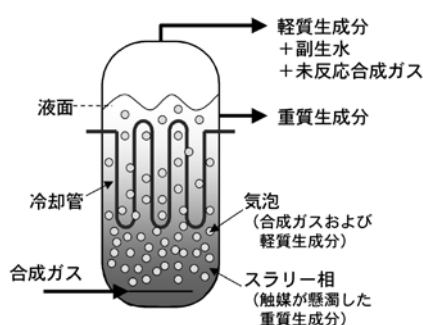


図 2 JAPAN-GTL FT 合成プロセス

FT 反応は触媒上に CO 分子が吸着し、水素で還元されたメチレンが重合することで成長する。そのため生成物は長鎖の炭化水素であるパラフィンが主成分であるが、副反応によって数% オーダーの含酸素化合物やオレフィンが副生する。また反応した天然ガスと等モルの副生水が生成するが、これは FT 粗油と分離された後に排水処理される。炭化水素の重合する確率を連鎖成長確率  $a$  と呼ぶ。製品灯油収率を上げるためには  $a > 0.9$  であることが望ましく、反応器および触媒の設計はこの値を目指したものになっている。FT 反応によって生成した油を FT 粗油と称する。FT 粗油の組成は C5 ~ C100 までの幅広い炭素数分布をもち、一般的な原油の蒸留性状とさほど変わらない。

## 2.3 アップグレーディング工程

前述のように FT 粗油は含酸素化合物やオレフィンを含有しているため、安定性や部材対応の観点から、このままでは製品として出荷するには適さない。そこで、水素化処理を行ってそれぞれの規格を満足するような製品へと精製する必要がある。これをアップグレーディング工程と呼び、我々はこのプロセスおよび触媒開発に携わってきた。JAPAN-GTL では主製品を GTL 灯油、副製品を GTL ナフサと設定しており、なるべく高い灯油収率を達成するようにプロセスおよび触媒設計を行った<sup>7)</sup>。

アップグレーディング工程のプロセスフローを図 3 に示す。まず第 1 精留塔にて、FT 粗油を粗ナフサ、粗中間留分 (粗 MD) および粗 Wax に分留する。沸点で表すと粗ナフサには IBP ~ 150℃、粗 MD には 150℃ ~ 360℃、粗 Wax には 360℃ 以上の留分が含まれる (表 1)。その後、粗ナフサはナフサ水素化処理装置にて、粗 MD は MD 水素化異性化装置にて、粗 Wax は Wax 水素化分解装置にて処理される。SOR と EOR で FT 粗油の留分組成が大きく変動するため、各反応器は運転期間を通じた処理流量の変動に対応するよう設計されている。得られた生成油は第 2 精留塔で GTL ナフサ、GTL 灯油、GTL 軽油、BTM 留分へと分留される。GTL ナフサはスタビライジングされ、また GTL 灯油、GTL 軽油はコアレッサーによって余剰水分を除去した後に、製品として出荷される。BTM 留分は Wax 水素化分解装置の原料としてリサイクルされる。各反応器の詳細は次項で記述する。

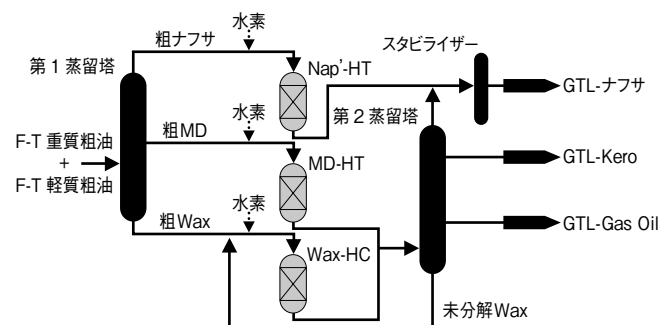


図 3 JAPAN-GTL アップグレーディングプロセス

表 1 アップグレーディングプロセス原料の FT 粗油の分留

	沸点範囲	炭素数
F-T 粗ナフサ	150℃以下	C5 ~ C9
F-T 粗中間留分(MD)	150℃以上, 360℃以下	C10 ~ C21
F-T 粗 Wax	360℃以上	C22 以上

### 3. アップグレーディング工程の反応について

本項では、我々が特に開発に注力したアップグレーディング工程のプロセスおよび触媒設計の詳細について述べる。

アップグレーディング工程では、ナフサ留分と中間留分の水素化処理に用いる NUP-25i、および Wax 留分の水素化分解触媒である NUP-75c、さらにそれぞれの反応器の上部にガード触媒 NUP-G が充填される。これらの触媒は新日本石油の各製油所・製造所において展開されている既存の商業触媒、および新エネルギー・(独) 産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成を受けて平成 13 ~ 18 年度に実施した「重質残油クリーン燃料転換プロセス技術開発」(NEDO-ATL プロジェクト) において会得した水素化分解触媒技術を元に触媒組成と製造レシピを最適化したもので、アップグレーディング触媒の探索からわずか 3 年の短期間で商業規模製造までの道筋をつけた。

#### 3.1 ナフサ水素化処理装置

粗ナフサには、含酸素化合物やオレフィンの除去を目的とした水素化処理が行われる。粗ナフサは数%程度のオレフィン含有しているため、水添の際の発熱反応により最大約 140℃もの発熱が起きる。そこで生成油の一部を原料油にリサイクルし、原料油中のオレフィン濃度を希釈することで BED ΔT を緩和する設計となっている。また反応器内の触媒充填形式とクエンチ水素についても、この発熱に対応できるよう設計されている。

#### 3.2 MD 水素化異性化装置

製品灯軽油には、ディーゼル燃料として冬場でも問題なく車両が走行できるだけの低温性能が求められる。しかし粗 MD は分岐のない直鎖炭化水素であるノルマルパラフィンが主成分であり、このままでは 5℃程度にて重質ノルマルパラフィンが Wax 結晶として析出しまうため、冬季利用の燃料としては不適である。そこで、水素化異性化反応によってノルマルパラフィンを結晶化しにくいイソパラフィンへと異性化することで、製品ディーゼル燃料の低温性能を大幅に改善することが本装置の目的である。

我々はまず結晶性重質ノルマルパラフィンと燃料油流動点の相関を把握した。この相関を図 4 に示す。この相関よりノルマルパラフィン許容残存量を決め、LHSV、反応温度、水素分圧、水素 / 油比などの反応条件を策定した。さらに触媒寿命や原料油性状に対するロバスト性を加味した検討の結果、開発触媒 NUP-25i を採用した。NUP-25i

を用いて最適運転条件範囲で反応実験を行った結果を図 5 に示す。従来触媒と比較して、NUP-25i は分解ナフサ生成を抑制しつつ、結晶性重質ノルマルパラフィンを大幅に低減して生成油の流動点を著しく改善できることがわかる。担体組成の最適化による酸強度の調整と高分散した担持貴金属による活性点の発現が、優れた異性化性能に繋がっていると考えられる。

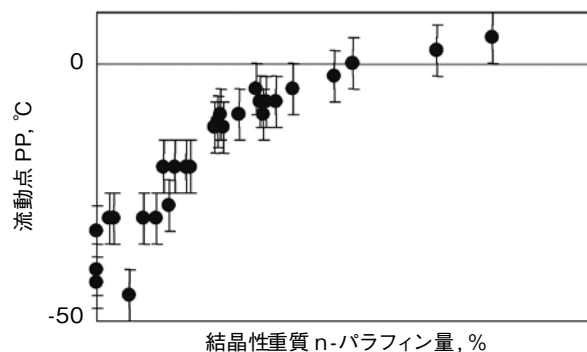


図 4 結晶性重質 n-パラフィン量と流動点の関係

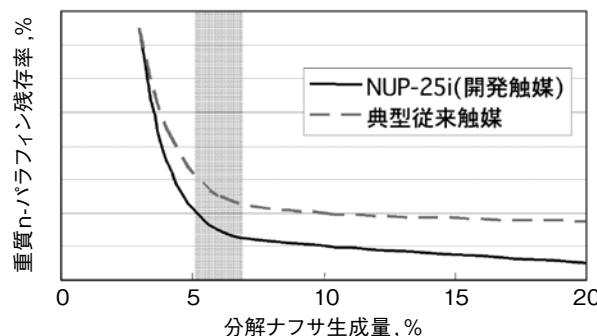
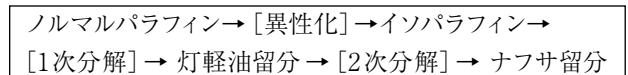


図 5 開発触媒 NUP-25i の性能

#### 3.3 Wax 水素化分解装置

本装置の目的は、粗 Wax を水素化分解反応によって付加価値の高い灯軽油へと転換することである。一般に、炭化水素の分解反応は以下の反応スキームを経る。



ここで重要となるのは、異性化活性と分解活性のバランスである。異性化性能のみが良好では目的の灯軽油留分が満足に得られず、また分解活性のみが良くても製品灯軽油の異性体率が低下して低温性能が悪化することになる。そこで、前述の NEDO-ATL プロジェクトの成果である触媒技術<sup>8,9)</sup>を活用し、NUP-75c 触媒を開発した。NUP-75c 触媒は、分解活性に優れたゼオライトと異性化性能に優れたアモルファス相を混練したハイブリッド担体に貴金属を担持した触媒である。図 6 に反応温度と分解率の関係を示す<sup>9,10)</sup>。従来のアモルファス担体を用いた触媒と比較して、NUP-75c では分解活性が著しく向上している。さらに重要となるのは灯軽油選択性で、分解活性が強すぎると 2 次分解が進行し灯軽油留分よりも軽質なナフ

サ留分へと過分解されてしまうため好ましくない。このため、NUP-75c では微結晶ゼオライトを採用した。従来のゼオライトは結晶子が大きいために、細孔内に拡散した炭化水素の分解が繰り返され、より軽質な炭化水素へと過分解されてしまい灯軽油収率が低くなる。そこでゼオライトを微結晶化すれば、細孔内で一次分解により生成した灯軽油留分が、速やかに細孔外へと拡散し2次分解が抑制されると考えたためである。図7に分解率と灯軽油選択率の関係を示す。従来のゼオライト触媒と比較して、本触媒では優れた灯軽油選択性を保持していることが分かる。これら NEDO-ATL プロジェクトによって得られた成果に加え、触媒の耐水熱性や圧壊強度についても改良を重ね、NUP-75c 触媒の製造レシピを完成させた。

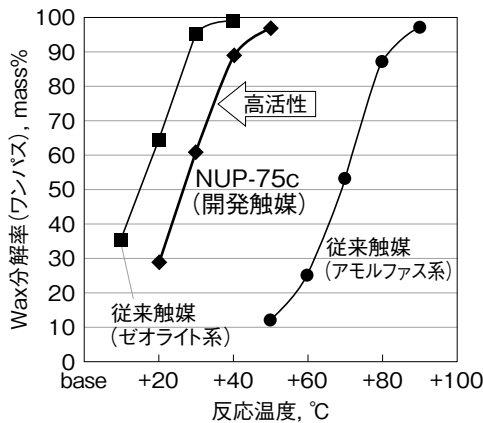


図6 反応温度と Wax 分解率の関係

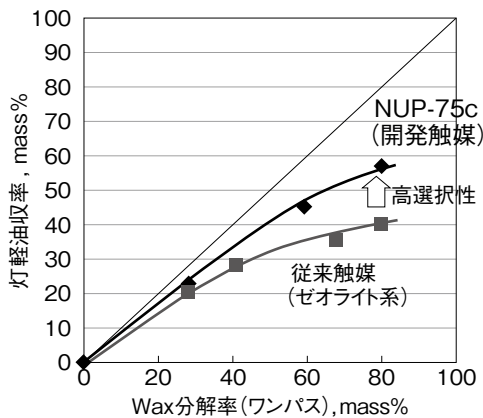


図7 Wax 分解率と灯軽油収率の関係

図7から分かるように、触媒の種類に関わらず、高分解率では炭化水素の過分解が進行し、灯軽油収率が減少する傾向にある。これを避けるために、JAPAN-GTL では原料 Wax の分解率を抑え、未分解 Wax を原料にリサイクルすることで灯軽油収率の減少を防いでいる。また生成油のリサイクル量を増やすことによって、スタートアップ時などフレッシュ原料の粗 Wax 量が極端に少ない状況下においても、分解率を低く抑えてトータル通油を一定以上

に保つことができる。このように、触媒とプロセスの両面からの工夫によって、高い灯軽油収率と流量変動に影響されにくい運転システムを構築したところが JAPAN-GTL のアップグレーディング工程の特長である。

4. 製品の特長

JAPAN-GTL プロセスの主製品であるディーゼル燃料の特長について述べる。

MD 水素化異性化装置、Wax 水素化分解装置からの生成油は第2精留塔にてGTLナフサ、GTL灯油、GTL軽油へと分留される。GTL 灯油とGTL 軽油の半製品はディーゼル燃料基材として、動粘度や流動点などの規格に見合うように混合する。混合量を調整することで、運転変動による半製品性状のブレを吸収し、規格に適合したディーゼル燃料を製造することができる。

GTL プロセスによって得られる灯軽油はパラフィンリッチであり、一般に高いセタン価を保持していることが知られている。さらに JAPAN-GTL プロセスでは Wax 結晶析出の原因となる重質ノルマルパラフィンを選択性により減少させることができるため、優れた低温性能を示す。図8にGTL 灯油とGTL 軽油のブレンドによるJIS2号規格(動粘度@30°Cと流動点PP) 適合化の概念を示す。GTL 灯油は動粘度規格を外れ、GTL 軽油は流動点規格を外れるが、この2つをある割合で混合することによって、JIS2号規格を満足したディーゼル燃料を製造することができる。この規格はJIS2号に留まらず、運転のシビアリティを調整することでJIS 特3号や北欧規格といったより低温性能を重視したディーゼル燃料も製造することができる。表2に、GTLディーゼル燃料性状の一例を、市販の既存JIS2号軽油と比較して示す。

JAPAN-GTL 実証プラントで得られたこれらの製品性状については外部機関による実用性能試験を行い、製品としての安全性を確認するのも日本GTL技術研究組合の重要な課題の一つである。

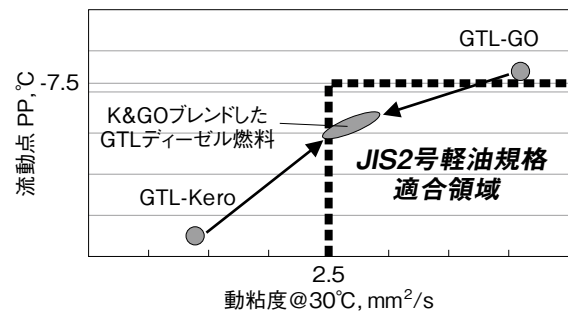


図8 JAPAN-GTL ディーゼル燃料のブレンド概念

表2 JAPAN-GTL ディーゼル燃料の性状

	GTLディーゼル燃料	市販JIS2号(例)	JIS2号軽油規格
引火点 ℃	62	67	≥ 50
蒸留T90 ℃	316	332	≤ 350
流動点 ℃	-20	-20	≤ -7.5
目詰り点 ℃	-11	-11	≤ -5
10%残油残炭分 mass%	0	0	≤ 0.1
セタン指数	84	58	≥ 45
動粘度@30℃ mm <sup>2</sup> /s	2.6	3.7	≥ 2.5
硫黄分 massppm	0	7	≤ 10
密度@15℃ g/cm <sup>3</sup>	0.77	0.83	≤ 0.86

9) 関浩幸：アスファルトからの超クリーン燃料製造－ワックス水素化分解触媒の開発－，触媒，48巻4号，pp.259-263 (2006)

10) 佐藤一仁ら：JOGMEC 平成16年度成果報告会(2004)

## 5. JAPAN-GTL 実証プラントの運転状況と今後の展開

2009年4月に1年目の運転を開始したJAPAN-GTL実証プラントは、6月初旬に500BDを達成した後、10月末まで約3,400時間の運転を達成して定期修理に入った。アップグレーディングに関しては、目標の500BDの生産量およびGTL灯軽油収率を達成することができた。定期修理期間中には各機器のメンテナンスや法定点検、1年目運転の課題を受けた装置改造、また塔槽部材の適合性評価や触媒の残活性評価を行う。2010年春からは2年目運転を開始し、より経済性の高い運転条件の探索を行っていく予定である。さらには2年間の実証プラントの運転データを元に、最終目的である商業規模JAPAN-GTLのデザイン・パッケージを完成させることが期待されている。

### － 引用文献 －

- 1) 末廣能史：GTL技術の最新動向，エンジンテクノロジー，第8巻5号，pp.40-43 (2006)
- 2) <http://www.nippon-gtl.or.jp>
- 3) F. Yagi, et al.: Development of CO<sub>2</sub> Reforming Technology, Natural Gas Conversion VIII, pp.385-390 (2007)
- 4) 八木冬樹：CO<sub>2</sub>を原料として合成ガスを製造するCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oリフォーミングプロセス，触媒，1巻5号，p.331 (2009)
- 5) 藤本健一郎ら：高性能触媒の開発とJOGMEC-GTLプロジェクトでの検証，PETROTECH第29巻第1号，p.16 (2006)
- 6) 藤本健一郎ら：F-T合成プロセスの開発，JNOC「GTL技術の研究開発」平成16年度成果報告会
- 7) 田中祐一：エンジンテクノロジーレビュー，第1巻5号，pp. 32-37 (2009)
- 8) H. Seki：Catalyst Development for Wax Hydrocracking in Asphalt to Liquid (ATL) Process, Prepr. 14th Saudi-Japanese Joint Symposium on Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemicals, p.85 (2004)