

FT合成について Fischer-Tropsch Synthesis

2020.12.17

Chiyoda Corporation

内容

1. 歴史
2. GTL (Gas to Liquid)
3. FT合成反応
4. FT合成反応器
5. FT合成油のプロセス・アップグレード
6. FT-LPGに関する方向性考察

FT合成の歴史

Historical development

- 1902 Sabatier and Sendersen report that methane is formed from CO and hydrogen over Ni and Co catalysts.
- 1908 Orlov finds ethene from synthesis gas over NiPd catalysts.
- 1913 BASF patent for "Preparation of a liquid oil from synthesis gas", Co and Os catalysts.
- 1924 **Fischer** and **Tropsch** report about the preparation of hydrocarbons over an Fe catalyst, the catalyst deactivates rapidly.
- 1936 The first 4 plants are commissioned (200,000 t/year capacity), Pichler finds that by increasing the pressure to 15 bar, the lifetime of the catalyst increases
- 1944 9 plants and a total of 700,000 t/year; Co catalyst (Co, ThO₂, MgO, Kieselguhr)
- 1955 **Sasol** I starts (combination of fixed and fluid bed reactors)
- 1994 **Shell** starts operating plant in Malaysia (SMDS process)
- 2005- Several large GTL processes under construction

FTプロセスの基礎

Process Basics

- Developed during WW II in order to satisfy the demand for fuel with the abundant coal supply.
- High pressure hydrogenation of CO over metal or transition metal carbide catalysts.
- The process leads to oligomer like large saturated and mostly unbranched alkanes, as well as some oxygenates.
- **Fe, Co and Ru** are the most widely use catalysts.
- Alkali metal oxide promoters seem essential for good catalytic performance.
- The two main catalytic functions are
 - **CO bond activation and dissociation**
 - **Formation of C-C and C-H bonds**

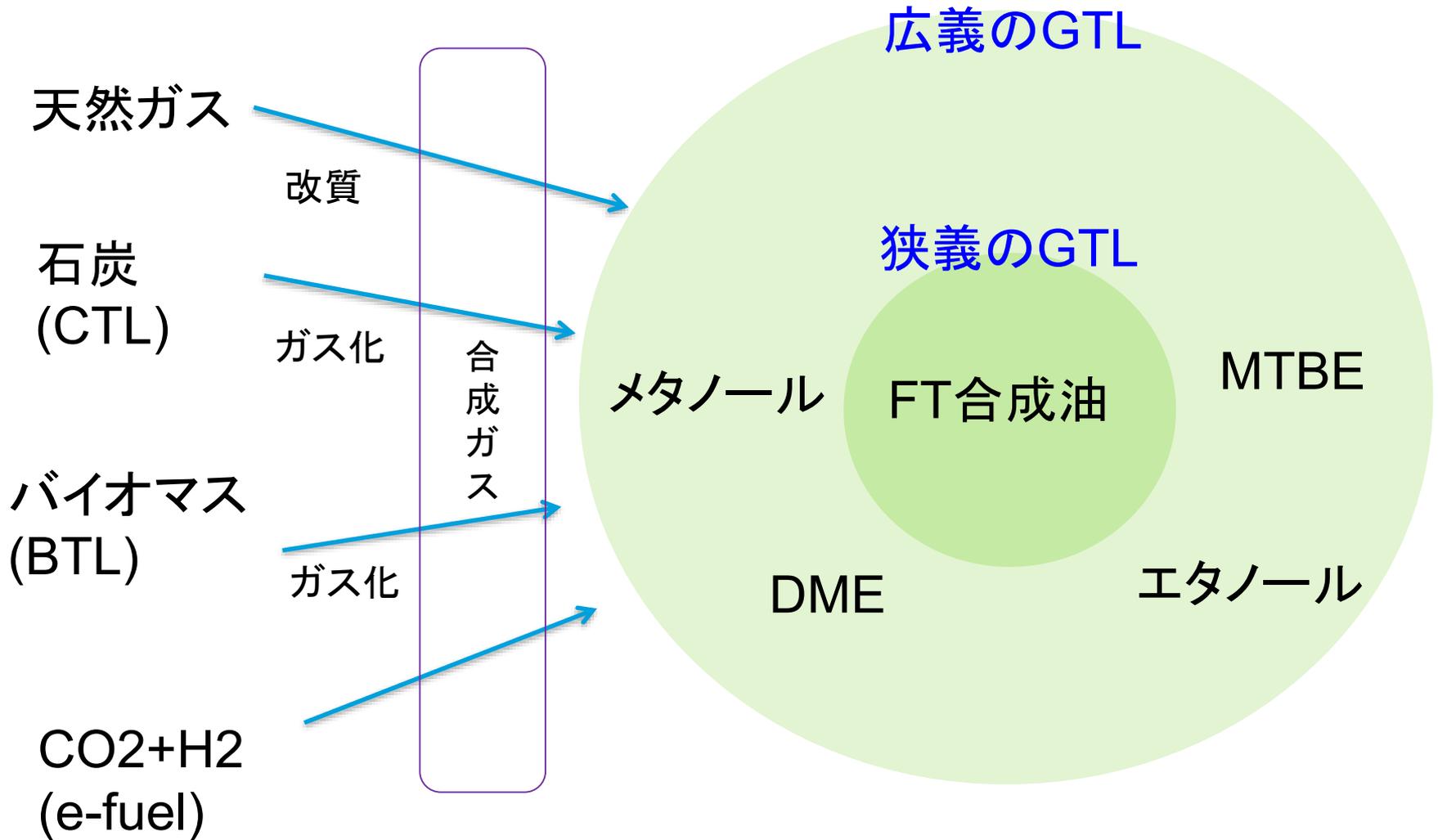


Prof. Franz Fischer

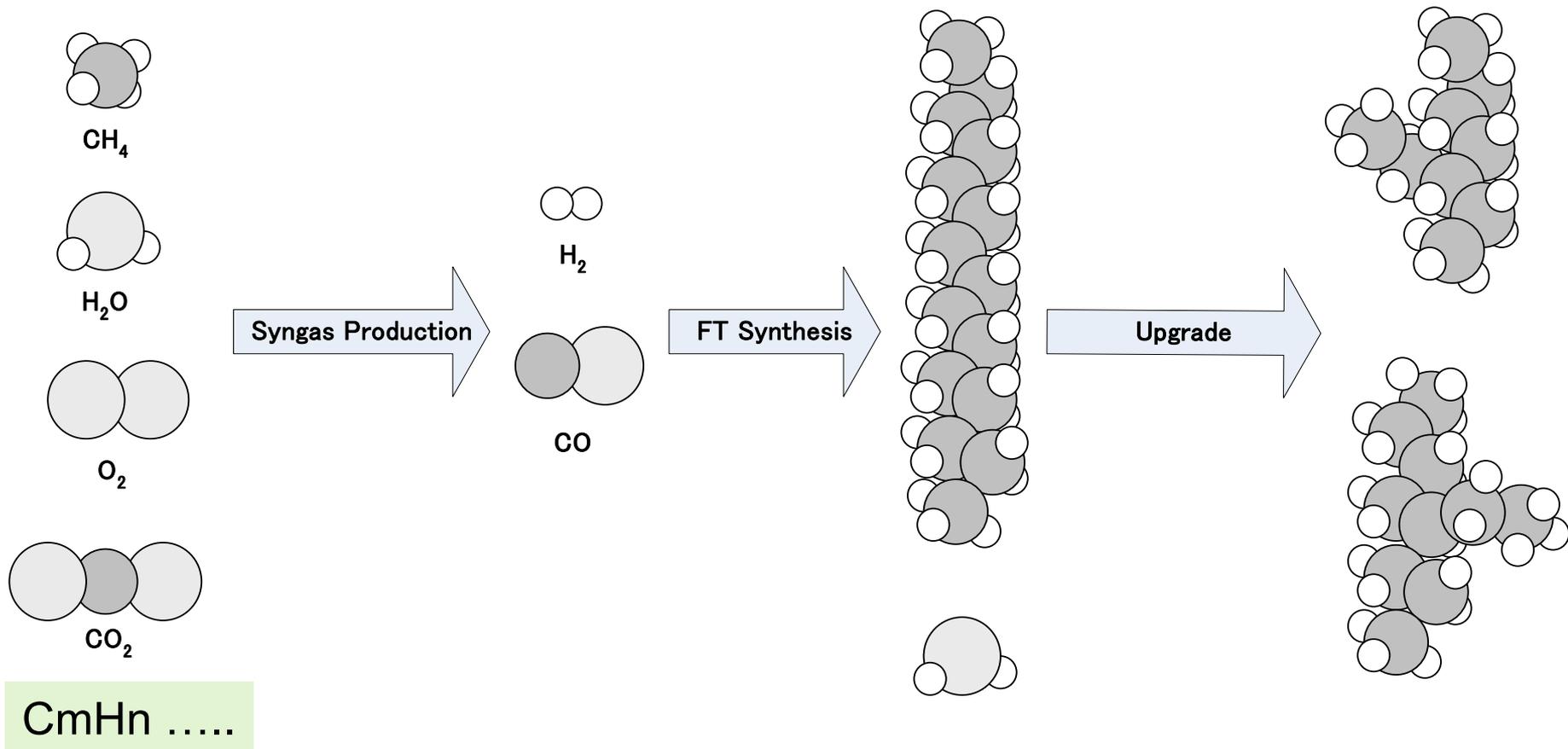


Dr. Hans Tropsch

GTL(Gas To Liquid)



GTL(Gas To Liquid)



GTL:天然ガス(CH₄が主成分)から合成ガス(H₂とCOの混合ガス)を製造し、さらにFT合成により液体Hydrocarbonを作る技術
⇒ 合成ガスは、バイオマスなどからも製造できる＝多様な原料が使える

Japan GTL Demonstration Plant (500bpsd)



<http://japan-gtl.com/index.html>

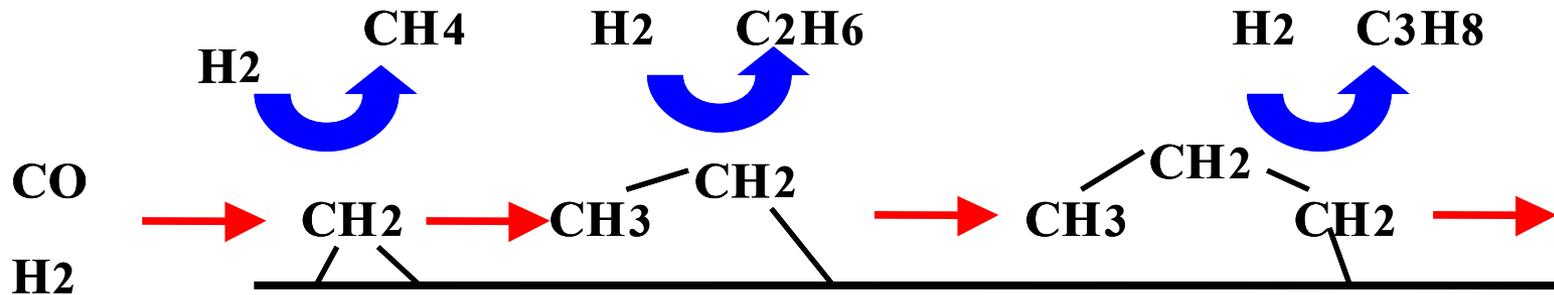
FT合成反応

●FT反応

$$\text{H}_2/\text{CO}=2/1$$

発熱反応

除熱が重要



連鎖成長 (K_p)

炭素鎖が増加する速度



水素化脱離 (K_d)

水素化されて脱離する速度

1つの説明用モデルです

●連鎖成長確率: $\alpha = K_p / (K_p + K_d)$

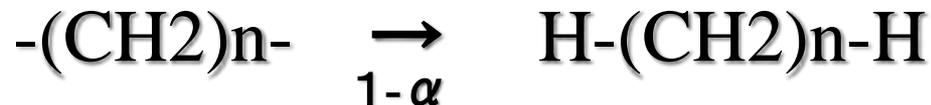
α が1に近いほど炭素鎖が出来る傾向

FT合成反応

Schulz-Flory 分布

1.連鎖成長確率 (α) で規定

2.生成 $-(\text{CH}_2)_n-$ のうち、さらに炭素鎖が伸びる確率

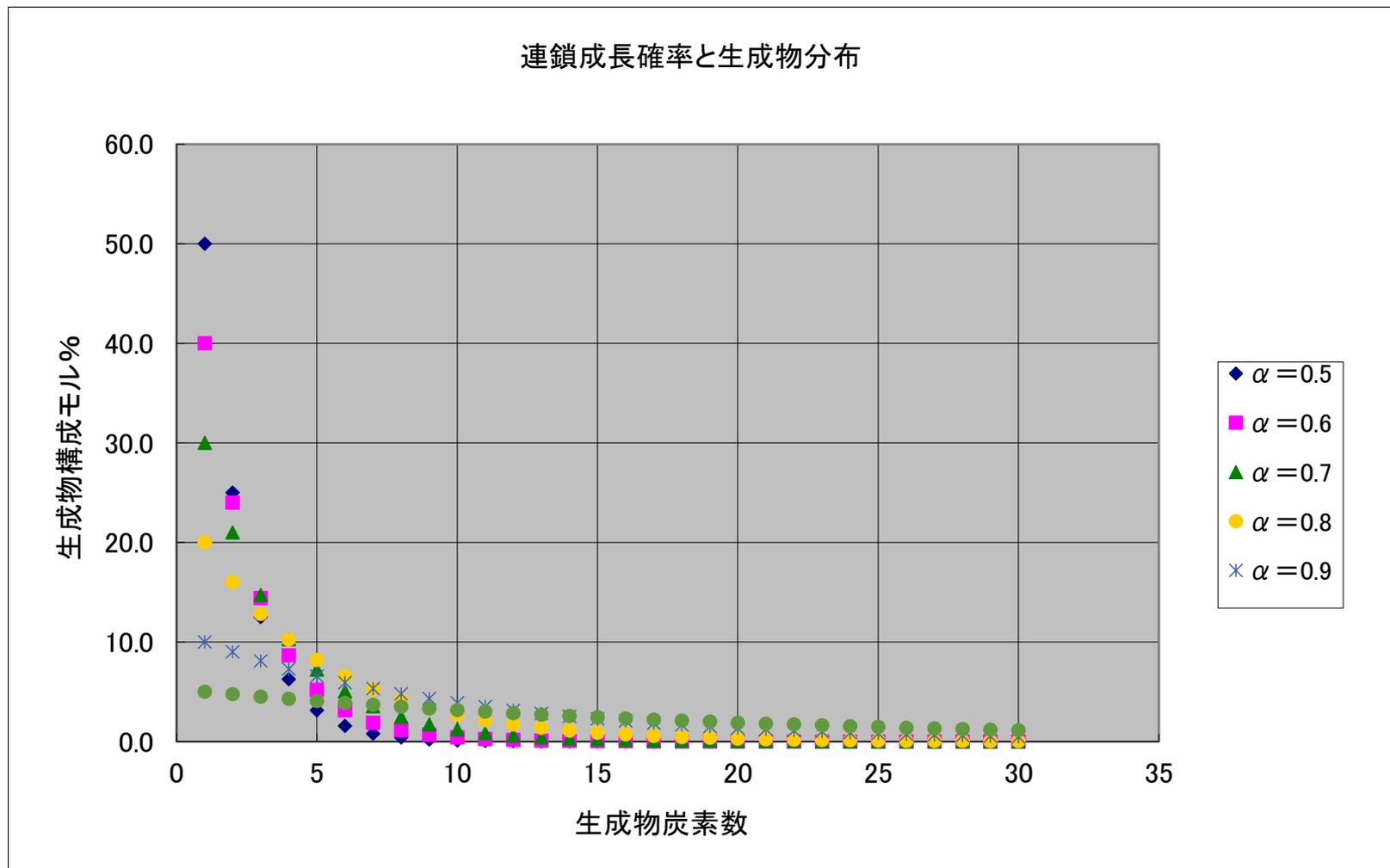


☆ α 大 \rightarrow 液収率大

\Rightarrow 通常のGTL目的では $\alpha = 0.9$ 以上が望ましい

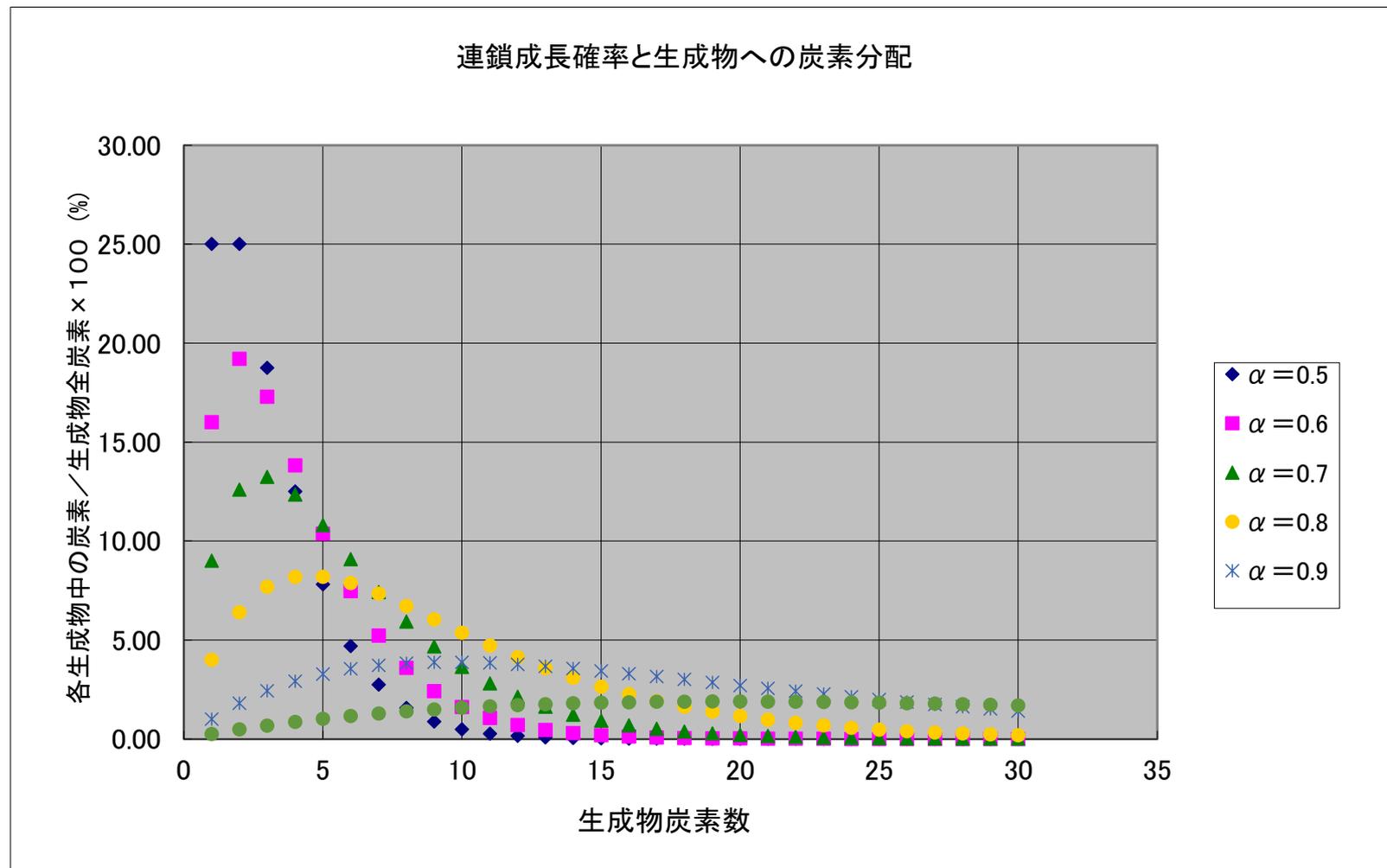
FT合成反応

Schulz-Flory 分布

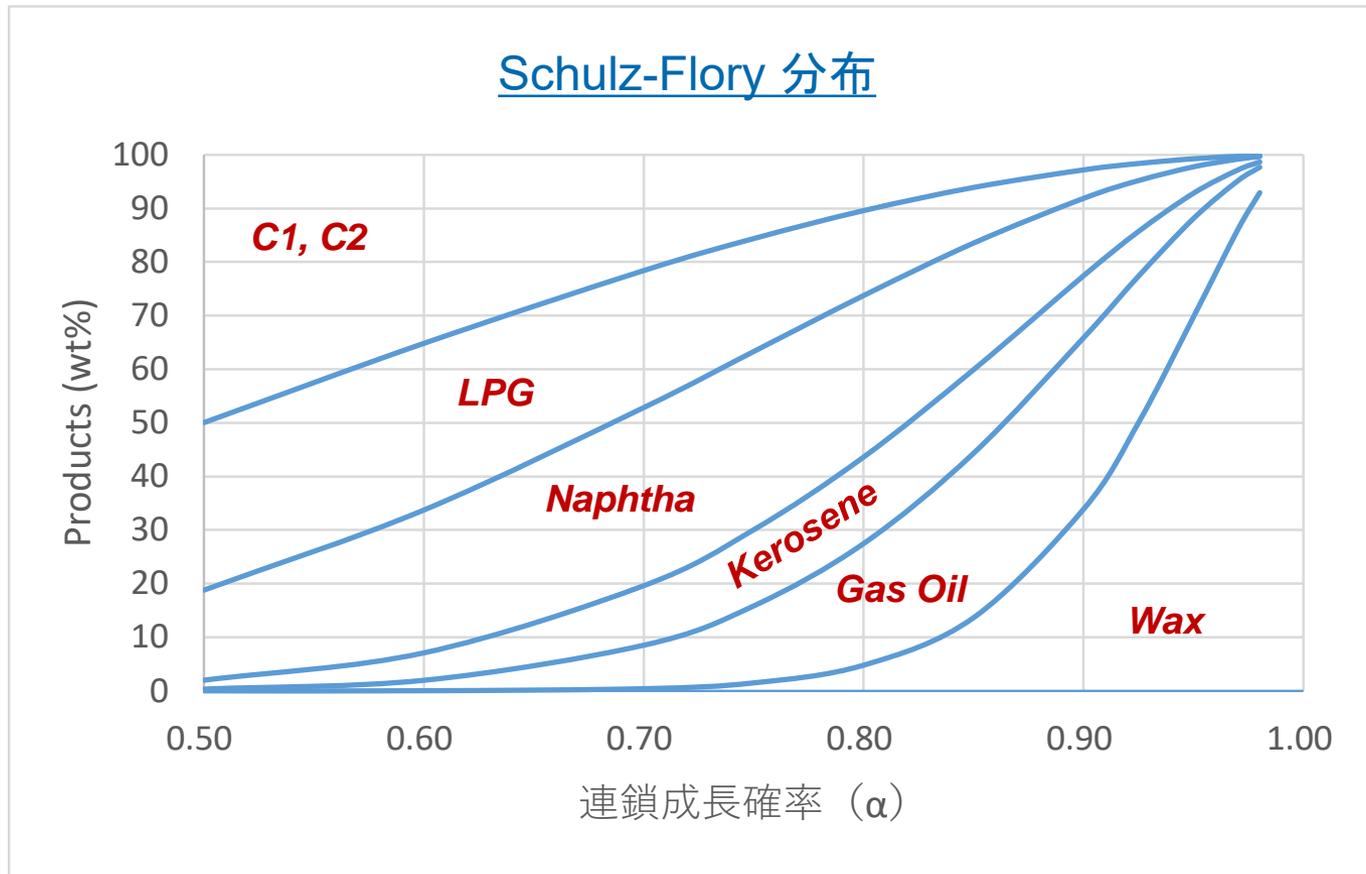


FT合成反応

Schulz-Flory 分布



FT合成反応



- 生成炭化水素の割合はASF(Anderson-Schulz-Flory)則に従う
- 灯油・軽油留分を最大→ $\alpha=0.85\sim0.9$, 分解込みで $\alpha>0.9$
- LPG留分を最大→ $\alpha=0.6$ 前後

FT合成反応

連鎖成長確率のコントロール

触媒

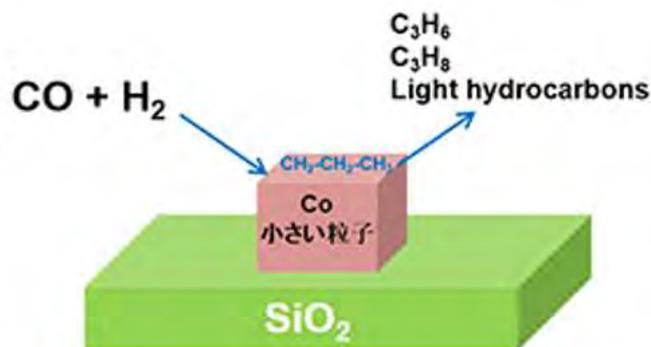


図1

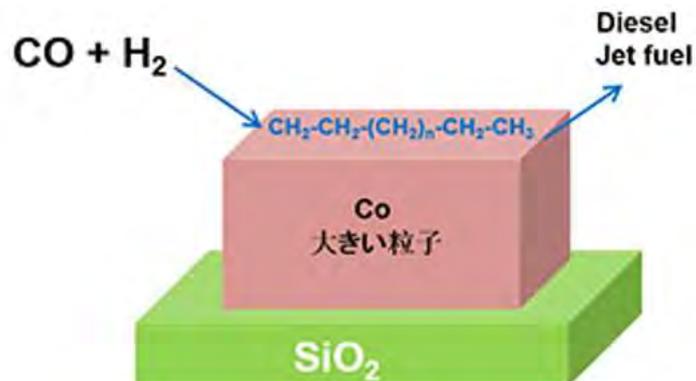


図2

連鎖成長確率 α は、触媒の粒子径に依存

触媒粒子が小さい場合(図1) : α 小→LPG等の軽質炭化水素向け

触媒粒子が大きい場合(図2) : α 大→軽油、ジェット燃料向け

組成

滞留時間

温度

JSTプレスリリース

<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20180814/index.html>

FT合成反応

FT合成製品例

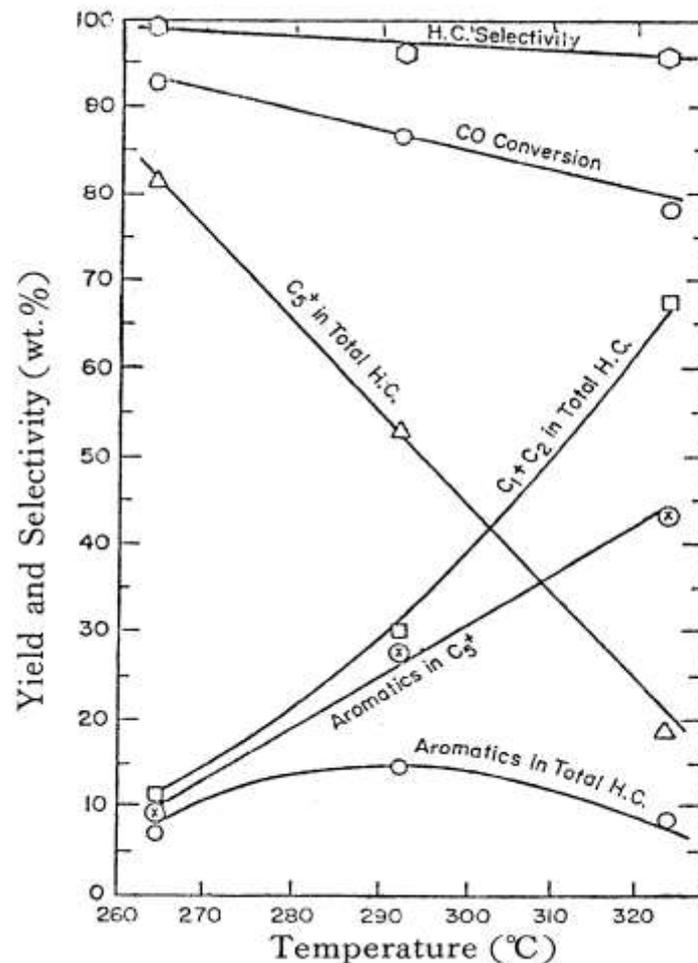
Table 8 Product pattern of Fischer-Tropsch synthesis.

	ARGE	Synthol
Temp. (°C)	230	330
Pressure, atm.	25	22
Conversion of (CO+H ₂), (%)	65	85
H ₂ : CO Ratio	1.7	2.8
Selectivity, (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 H ₆	2.0	12.0
C ₃ H ₈	2.8	2.0
C ₄ H ₈	3.0	8.0
C ₄ H ₁₀	2.2	1.0
C ₅	3.5	8.0
C ₆ ~C ₁₂	19.0	31.0
C ₁₃ ~C ₁₈	15.0	5.0
C ₁₉ ~C ₃₀	23.0	4.0
C ₃₁ ~	18.0	2.0
NAC*	3.5	6.0
Acids	0.4	1.0

(Selectivity is C-atoms converted)

* Non acidic compounds

温度感度の例



Effect of temperature on syn gas conversion over 5 % Ru (as RuO₂)/ZSM-5 (294.C,GHSV= 480 and H₂/CO=2/1).

FT合成反応

- 理論的に、 $C_1 \sim C_\infty$ の炭化水素が生成(Schulz-Flory 分布)
 - ⇒ ・有用留分(灯・経由)の収率が低い
 - ・重質分を水素化分解して灯・軽油に変換することがほぼ必須

➡ 選択性のある触媒の開発
- FT合成反応で副生する水により、触媒活性が低下
 - ➡ 触媒の改良
 - ➡ 運転中の触媒の連続的入れ替え
- ワンパスのCO Conversionは50～60%程度
 - ⇒ 未反応分をリサイクルすることにより、Total CO Conversionを上げるのが一般的(80～90%程度まで)＝プロセスが複雑化
- 反応器の単位容積当たりの油の生成量が小さい
 - ⇒ 大型の反応器

➡ 設備費の増大

FT合成反応器

Fischer-Tropsch合成のリアクター

1. 非常に大きな発熱反応

反応CO 1モル当たり 150～167 kJ/mol

(Cf. MeOH : 91 kJ/mol)

2. 3相の反応

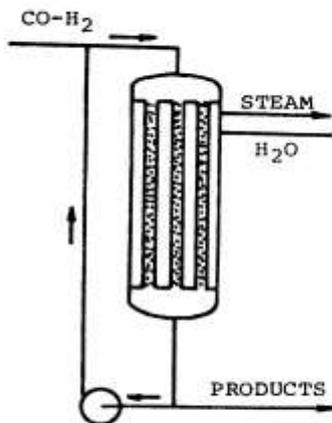
原料 : ガス

生成物 : 液

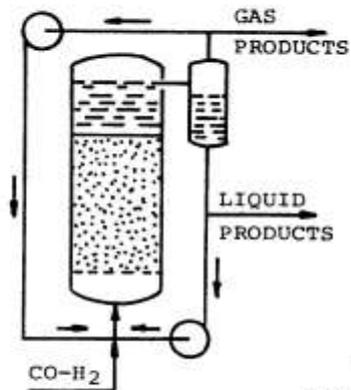
触媒 : 固体

FT合成反応器

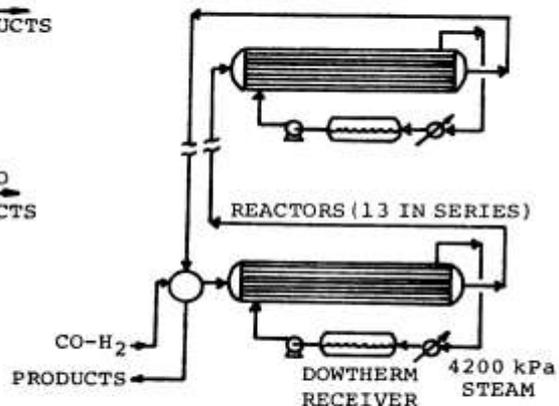
(a) TUBE REACTOR



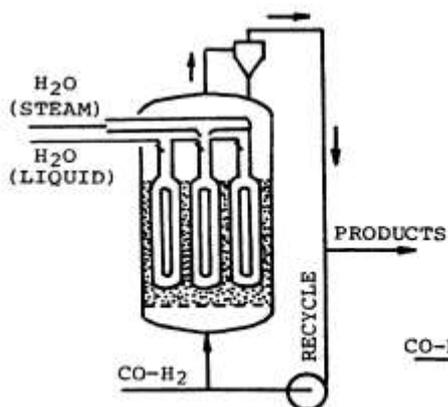
(b) OIL RECIRCULATION REACTOR



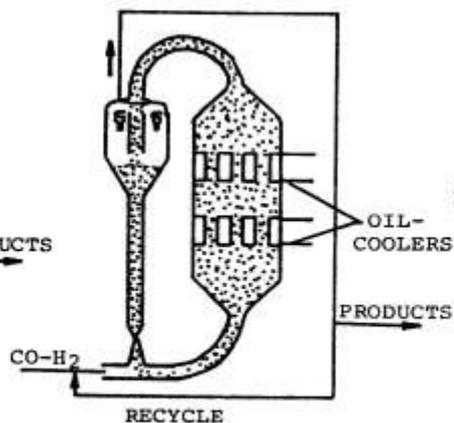
(c) TUBEWALL REACTOR



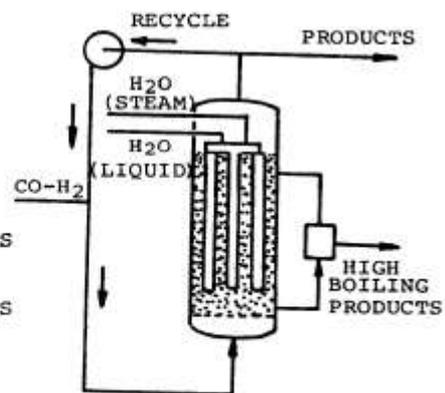
(d) FLUIDIZED BED



(e) ENTRAINED BED



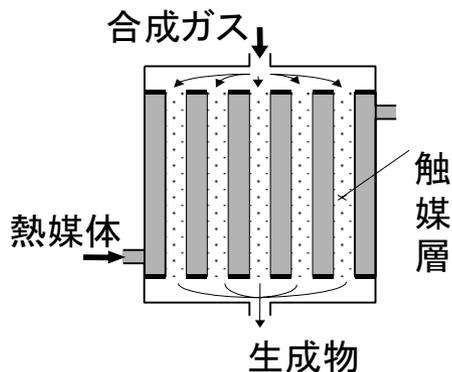
(f) LIQUID PHASE SUSPENSION



FT合成反応器

代表的FT合成プロセスの長短所

外部熱交換式 固定床リアクター



長所

- 単位的構造が単純
- 反応率が高い
- 接触時間の調節が容易

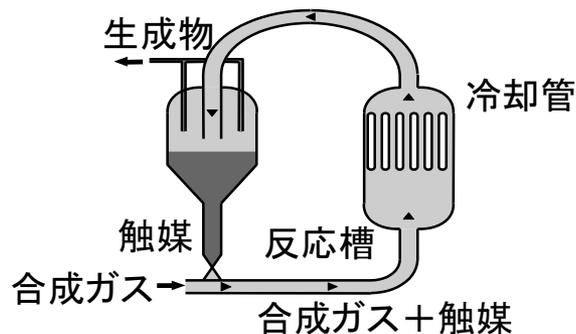
短所

- 触媒層に温度分布が生じやすい
- 大型化すると複雑な構造となる
- 圧力損失が大きい
- 触媒の充填・交換が困難

採用されている主なプロセス名と規模

FT合成 Shell Malaysia SMDs 12,500 BPSD
Shell Qatar/Pearl GTL 140,000 BPSD (70,000x2)(現在は改良型に置換済)
 Sasol Arge 1,000 BPSD
 DME合成 Halder Topsoe 2 TPSD
 メタノール合成 Halder Topsoe、Lurgi他

循環流動床リアクター



長所

- 槽内の温度を均一に保持可能
- 伝熱効率が高い
- 触媒の連続的再生が可能
- 圧力損失が小さい

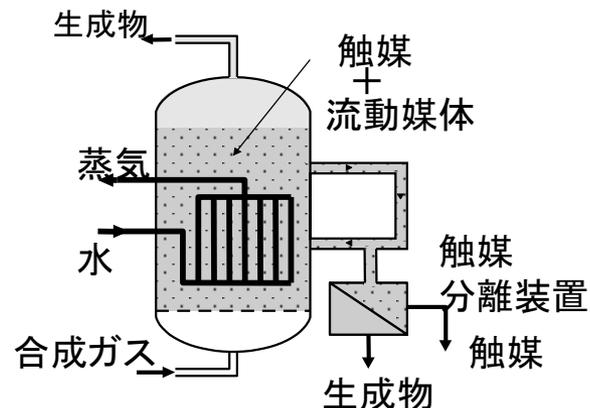
短所

- 構造が複雑
- 反応率は低下する場合が少なくない
- 流動状態が複雑なため設計法が確立していない
- 安定な操作に熟練を要する

採用されている主なプロセス名と規模

FT合成 SASOL Synthol 約70,000 BPSD

スラリー床リアクター



長所

- 温度の制御性が高い
- 混合性が良い
- 構造が比較的簡単であり、大型化が容易
- 触媒の物理的損傷が流動床より小さい

短所

- 反応率は低下する場合が少なくない
- 流動状態が複雑なため設計に検討が必要
- 安定な操作に熟練を要する
- 触媒と生成物の分離装置が必要

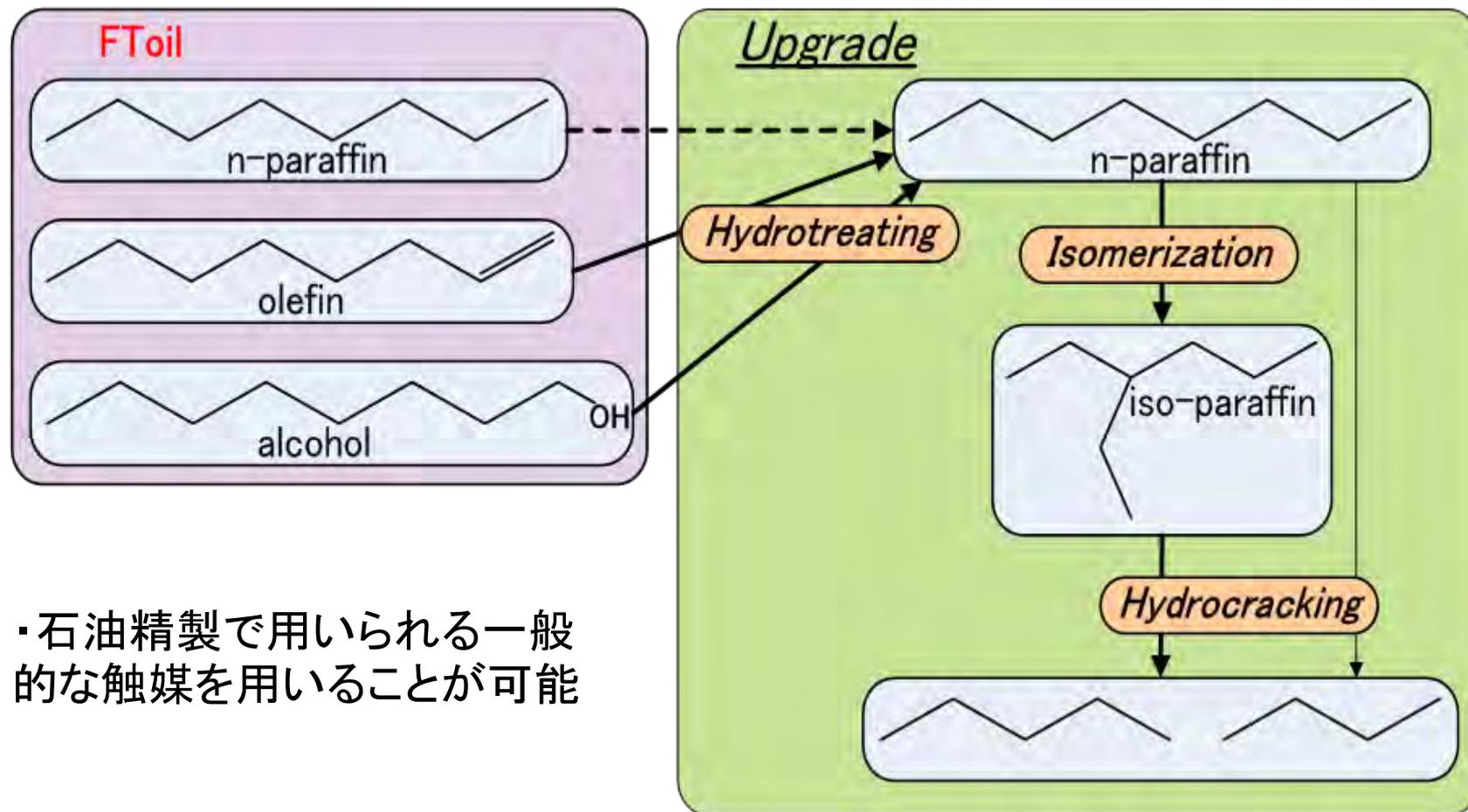
採用されている主なプロセス名と規模

FT合成 SASOL SSPD 2,500 BPSD
SASOL Qatar/Oryx GTL 34,000 BPSD
 ExxonMobil AGC-21 200 BPSD
 Rentech 235 BPSD
 DME合成 JFE 100 TPSD
 メタノール合成 Air Products 250 TPSD

FT合成粗油のプロセス / 合成油の特徴

- ・直鎖状のパラフィンが主
 - ⇒ 融点が高い(固まりやすい)
 - ⇒ 水素化分解処理、異性化処理
 - ⇒ オクタン価が低い(Naphtha留分)
 - ⇒ 異性化処理
- ・1-オレフィンを多く含む
 - ⇒ 重合しやすい(ガム分の生成)
 - ⇒ 水素化精製処理(直鎖状のパラフィンへ)
- ・1-アルコールを多く含む
 - ⇒ 腐食性に懸念
 - ⇒ 水素化精製処理(直鎖状のパラフィンへ)
- ・炭素鎖が長い(分子量が大きい)
 - ⇒ 水素化分解処理

FT合成油のプロセス・アップグレード

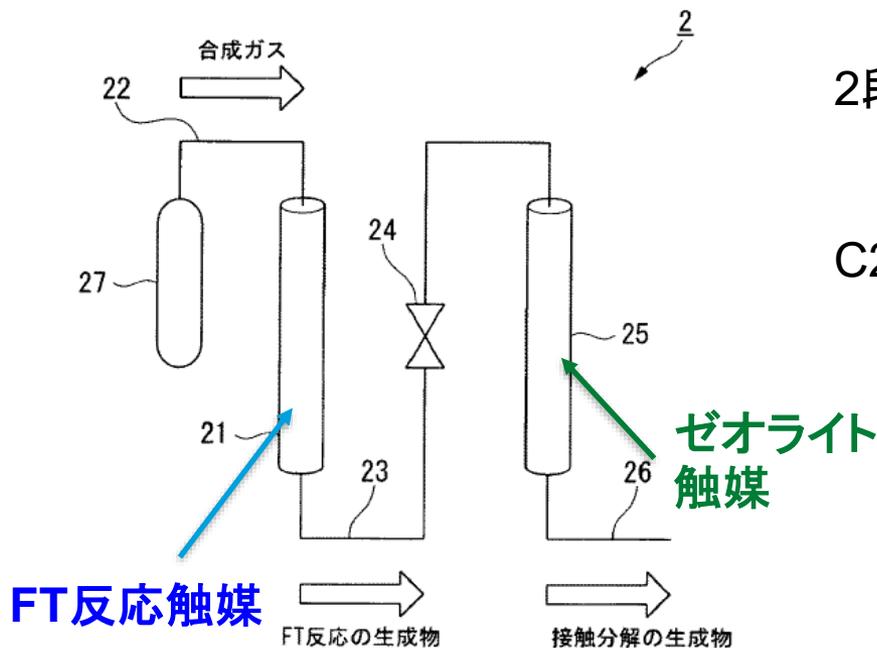


・石油精製で用いられる一般的な触媒を用いることが可能

●アップグレード反応のイメージ

FT合成油のプロセスの考え方一例

多段反応による低級オレフィン製造(富山大 椿研究室)



- 1段目: FT合成反応を行い、炭化水素化合物を製造
- 2段目: ゼオライト触媒で1段目の反応器で製造した炭化水素をクラッキングしてC2-C4オレフィンに変換
- C2-C4オレフィン選択率45~55%を報告

	CO転化率 (%)	選択率 (%)	
		プロピレン	軽質オレフィン
実施例 8	98	22	45
実施例 9	95	23	50
実施例 10	95	25	48
実施例 11	93	25	51
実施例 13	85	26	54
実施例 14	96	27	55
比較例 2	90	22	40

特開2014-166973
特開2015-164909

FT-LPGに関する方向性考察

触媒開発、FT合成反応：

- $\alpha=0.6$ 程度（要経済性検討）
- 小粒径、高分散、抗シンタリング
- 反応温度高
- 滞留時間小

プロセス：

- アップグレーディングはリファイナリーと共有
- ガソリン・軽油留分をバイプロ
- 重質分、ナフサ留分を分解してLPG化
- オレフィン是要検討

Thank you for your kind attention !!



All Rights Reserved. CHIYODA 2020

