

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・アップグレーディング
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

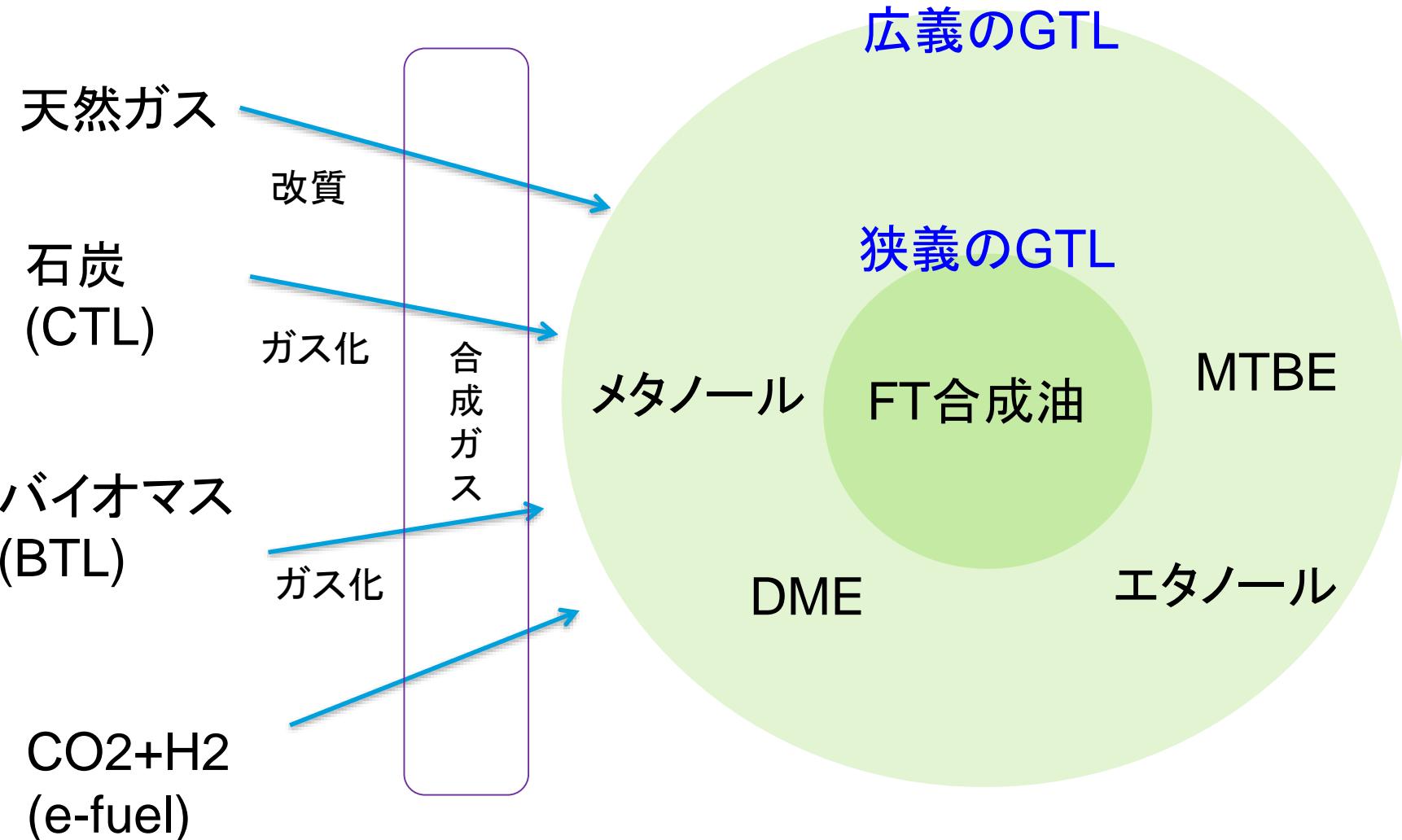
- Developed during WW II in order to satisfy the demand for fuel with the abundant coal supply.
- High pressure hydrogenation of CO over metal or transition metal carbide catalysts.
- The process leads to oligomer like large saturated and mostly unbranched alkanes, as well as some oxygenates.
- **Fe, Co and Ru** are the most widely used 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



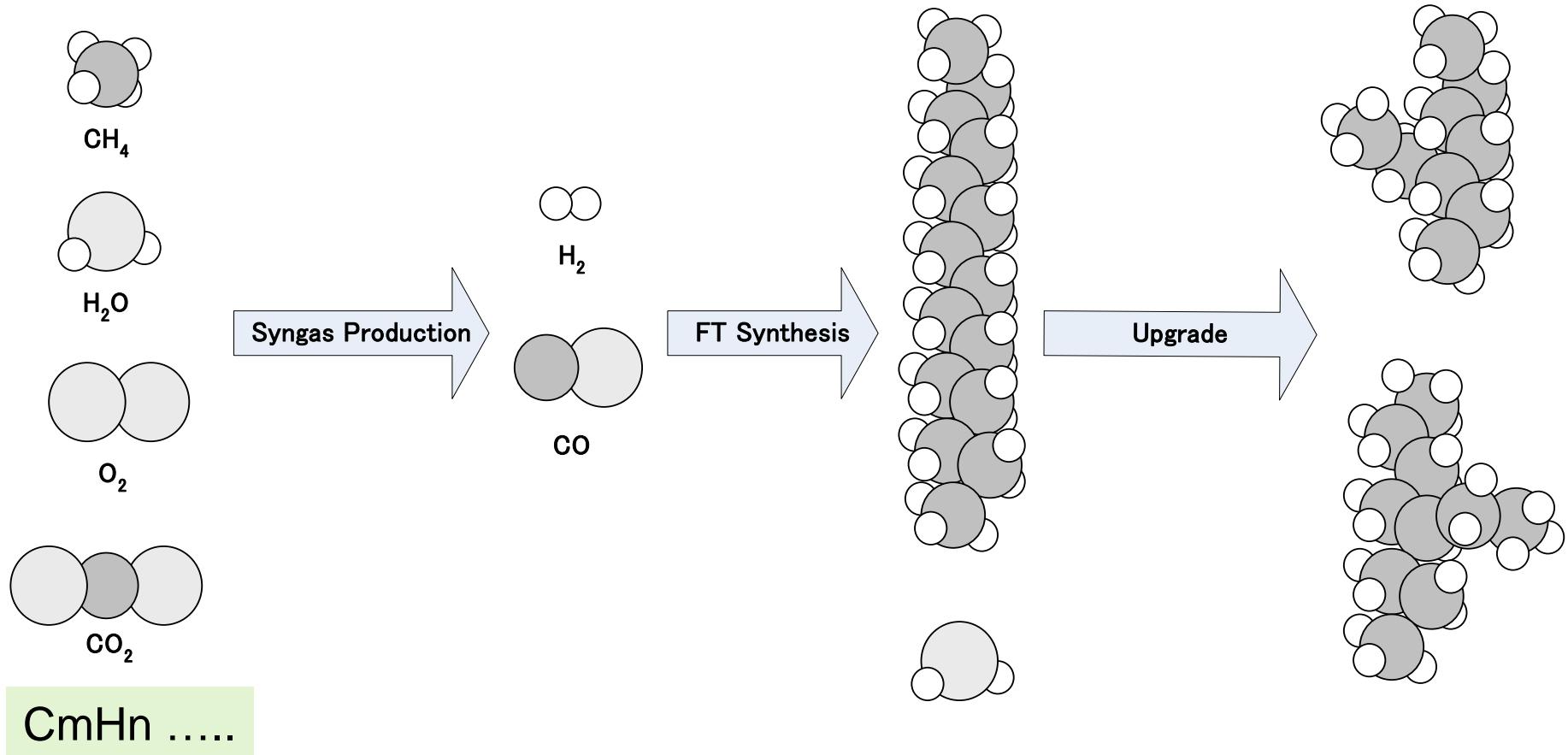
Prof. Franz Fischer

Dr. Hans Tropsch

GTL(Gas To Liquid)



GTL(Gas To Liquid)



GTL: 天然ガス(CH_4 が主成分)から合成ガス(H_2 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>

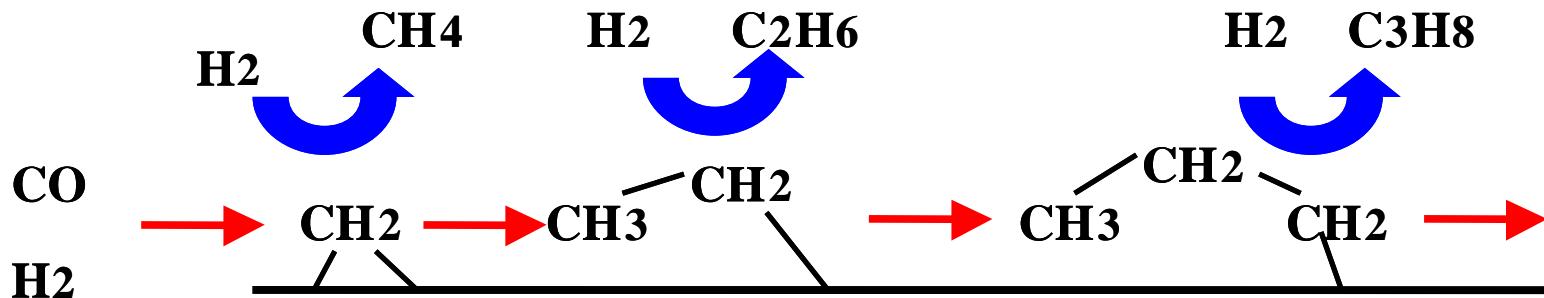
FT合成反応

● FT反応

$$H_2/CO = 2/1$$

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: $\alpha = K_p / (K_p + K_d)$

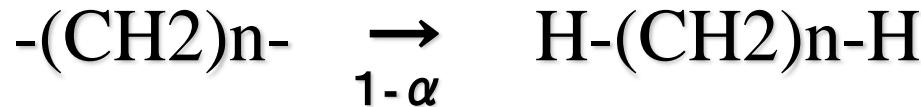
α が1に近いほど炭素鎖が出来る傾向

FT合成反応

Schulz-Flory 分布

1.連鎖成長確率(α)で規定

2.生成 -(CH₂)_n- のうち、さらに炭素鎖が伸びる確率

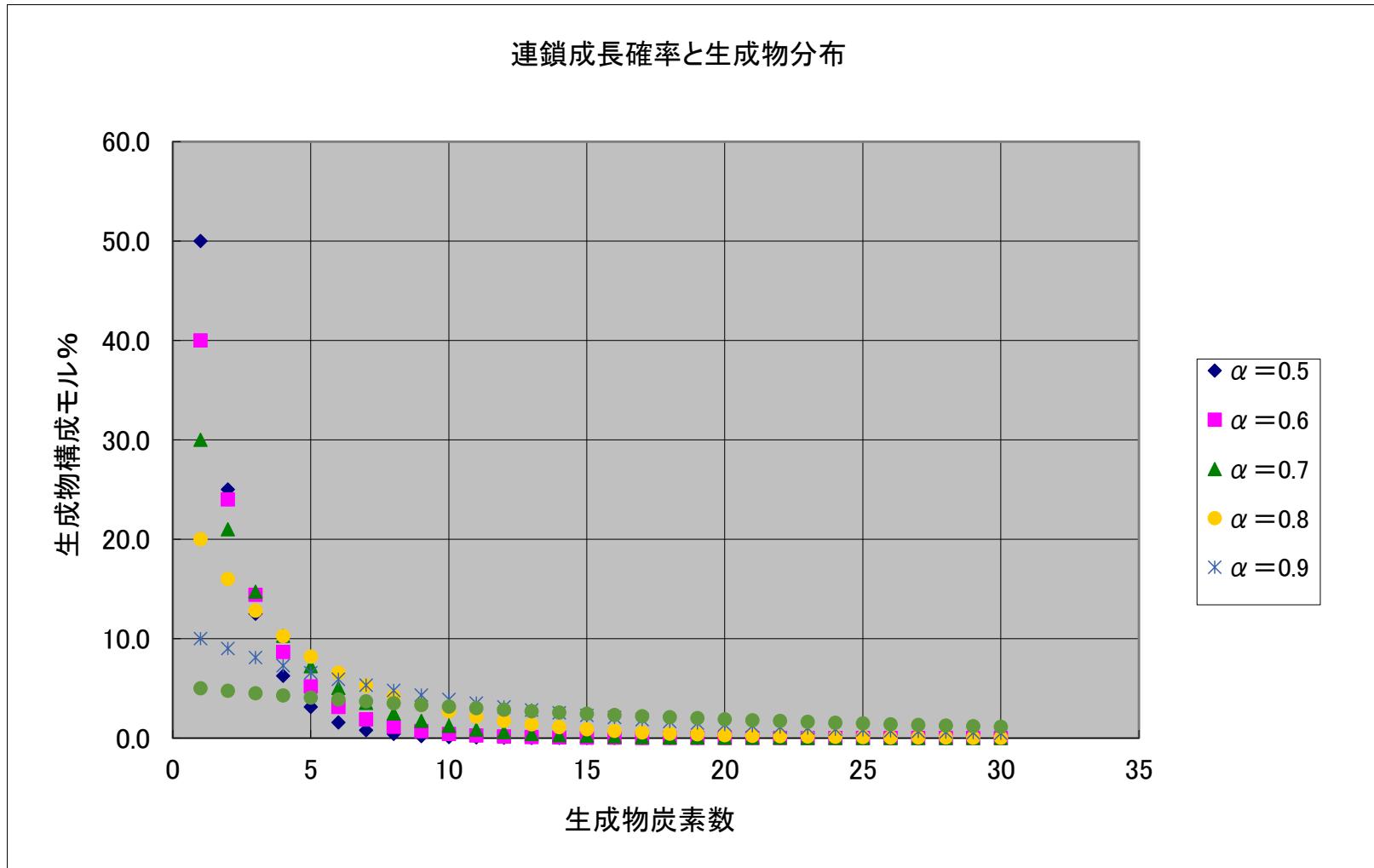


☆ α 大→液収率大

⇒ 通常のGTL目的では $\alpha = 0.9$ 以上が望ましい

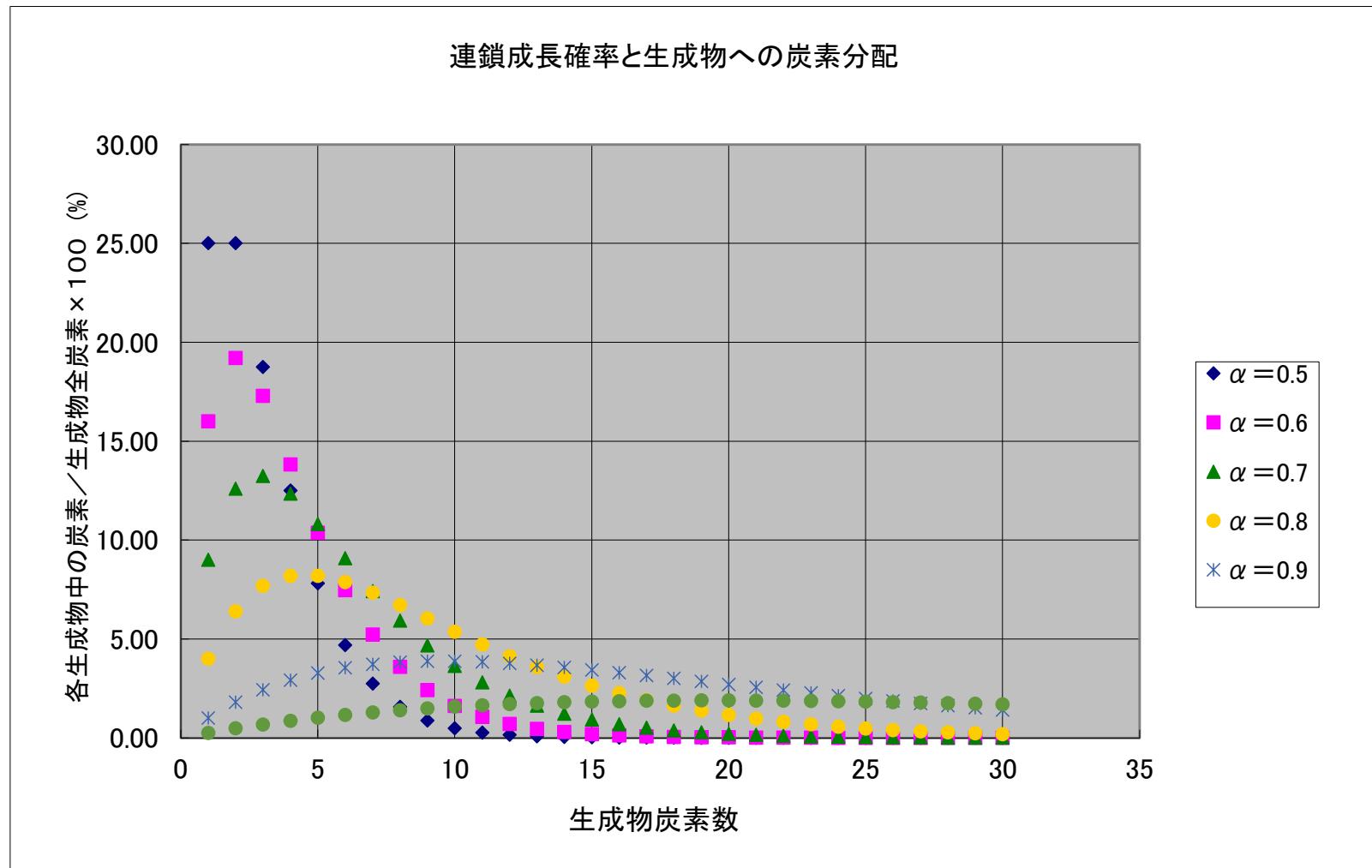
FT合成反応

Schulz-Flory 分布

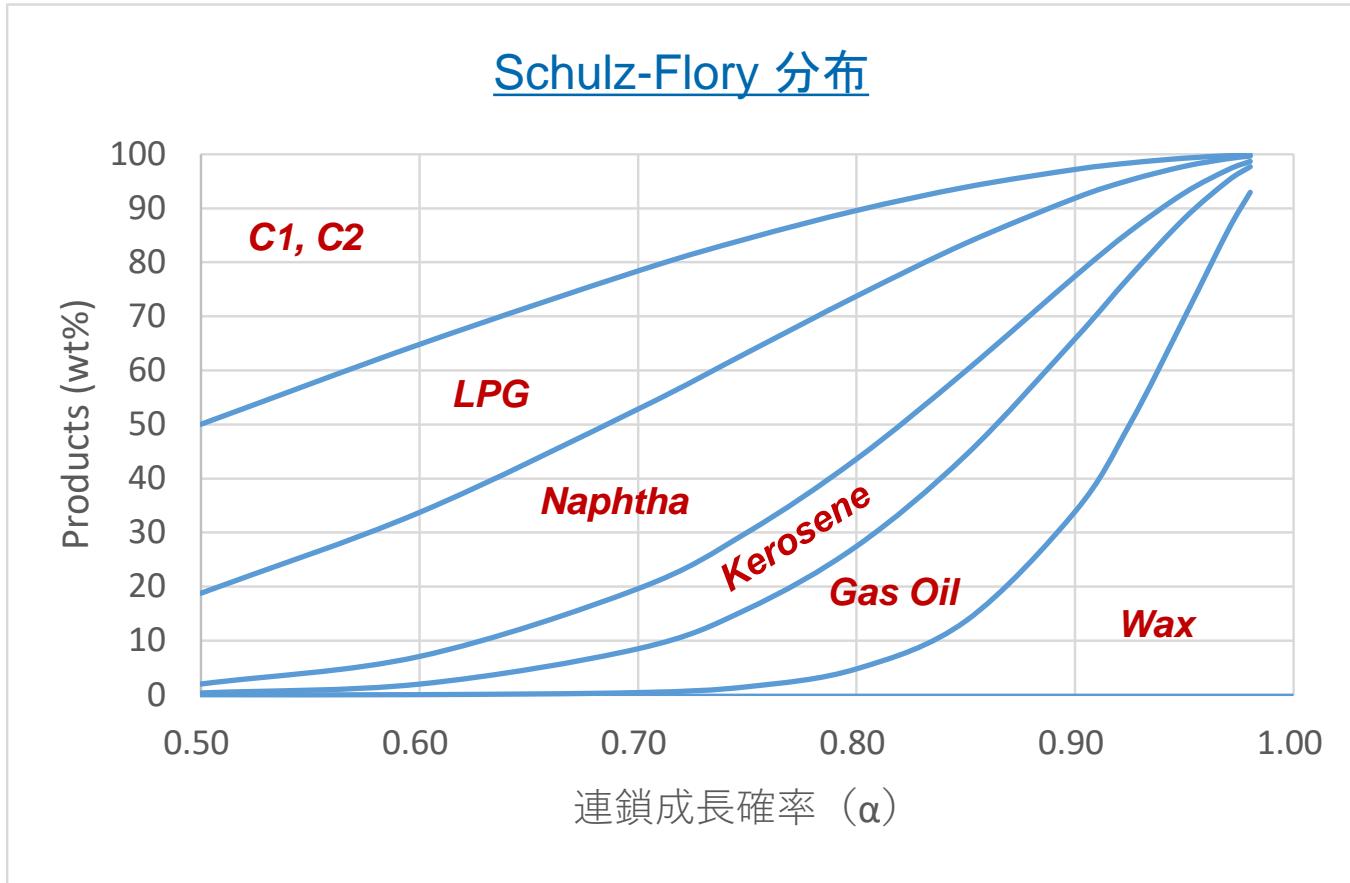


FT合成反応

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

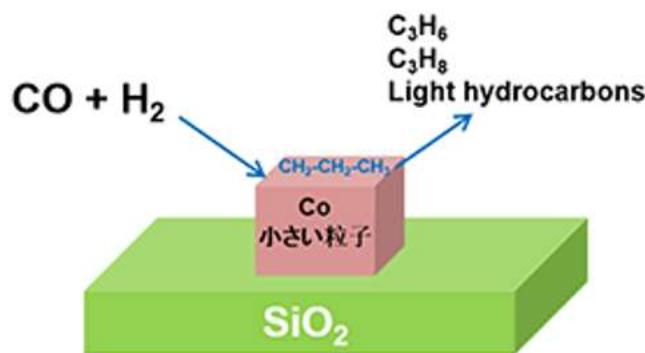


図1

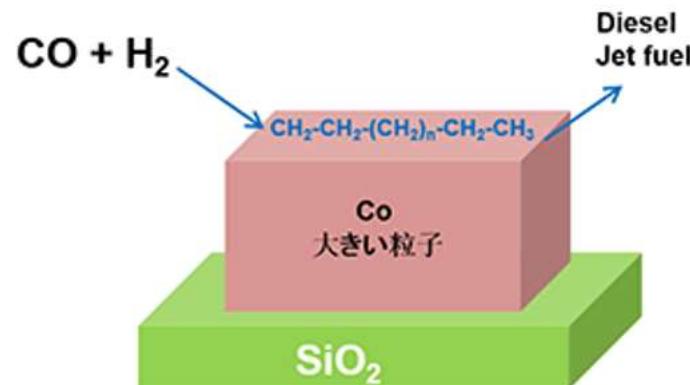


図2

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

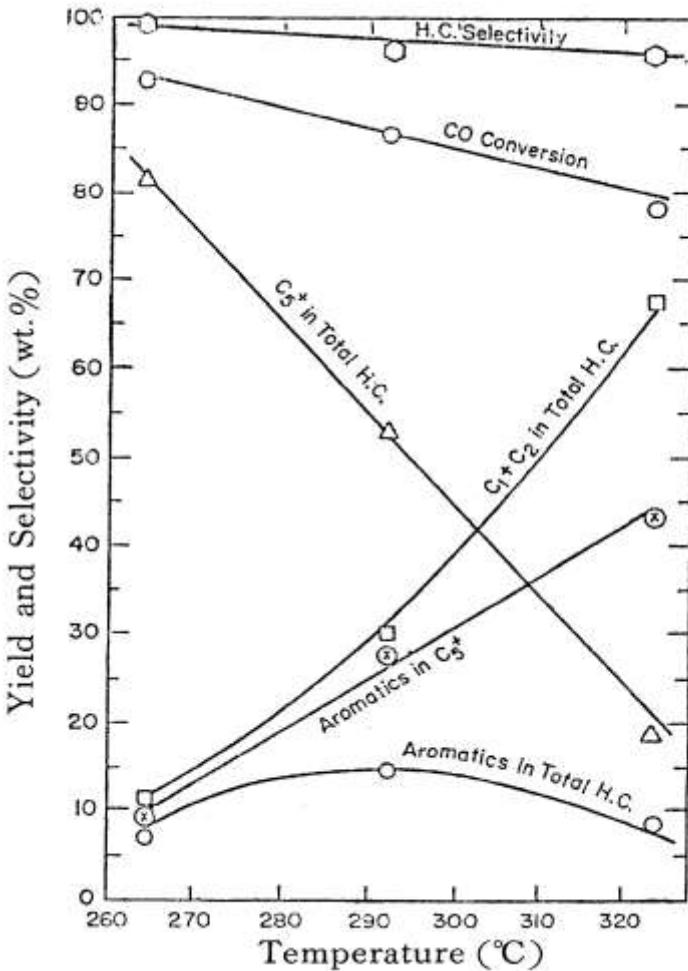
Table 8 Product pattern of Fischer-Tropsch synthesis.

	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/C₀=2/1).

FT合成反応

●理論的に、C1～C ∞ 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

- 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)

- 3相の反応

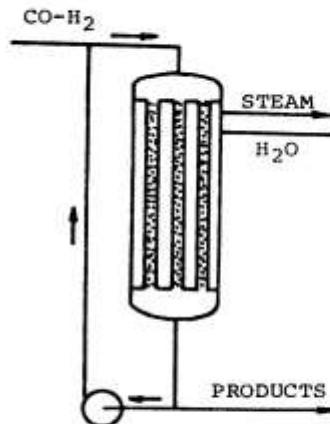
原料：ガス

生成物：液

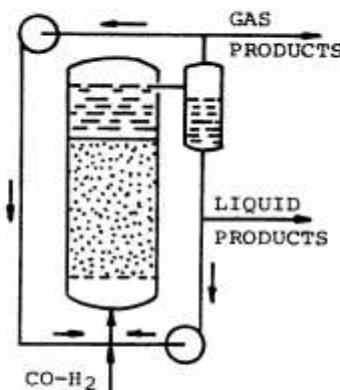
触媒：固体

FT合成反応器

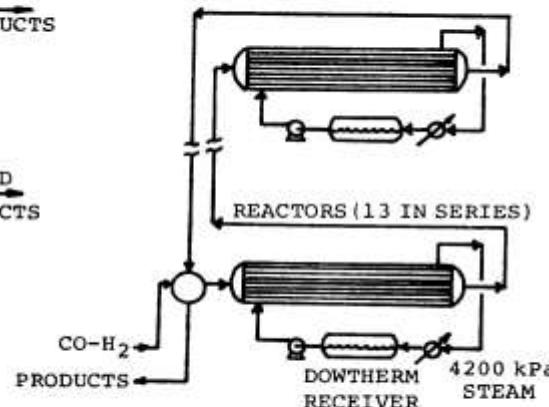
(a) TUBE REACTOR



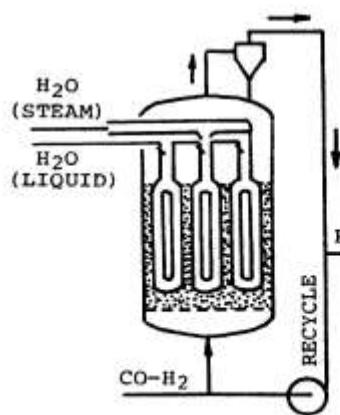
(b) OIL RECIRCULATION
REACTOR



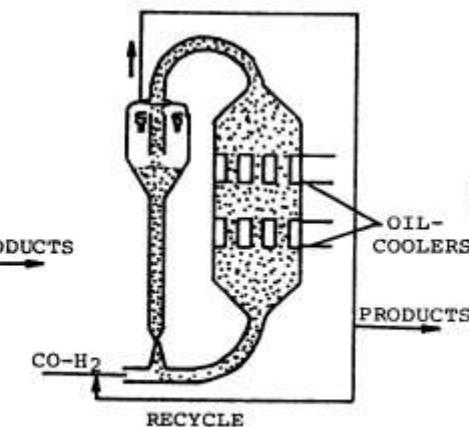
(c) TUBEWALL REACTOR



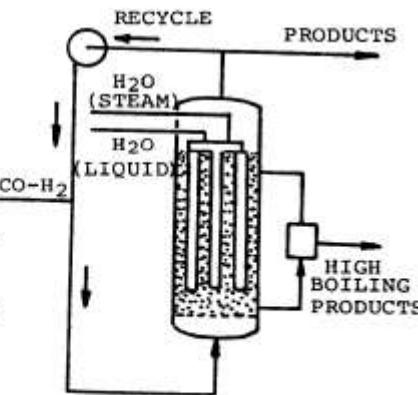
(d) FLUIDIZED BED



(e) ENTRAINED BED



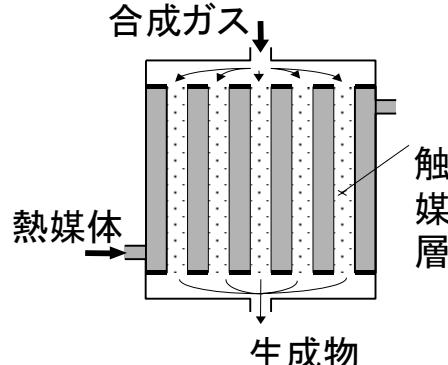
(f) LIQUID PHASE SUSPENSION



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
反応収率が高い
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

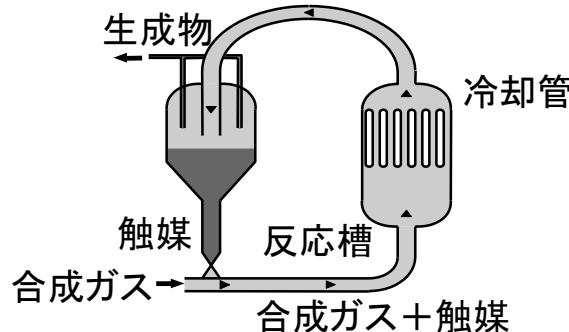
FT合成 Shell Malaysia SMDS 12,500 BPSD
Shell Qatar/Pearl GTL 140,000 BPSD (70,000x2)(現在は改良型に置換済)

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



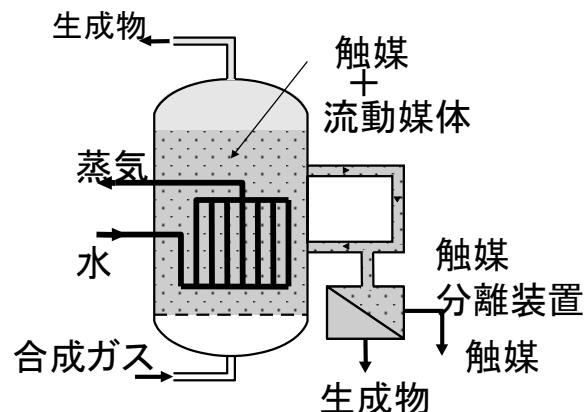
長所

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
反応収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

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

反応収率は低下する場合が少くない
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

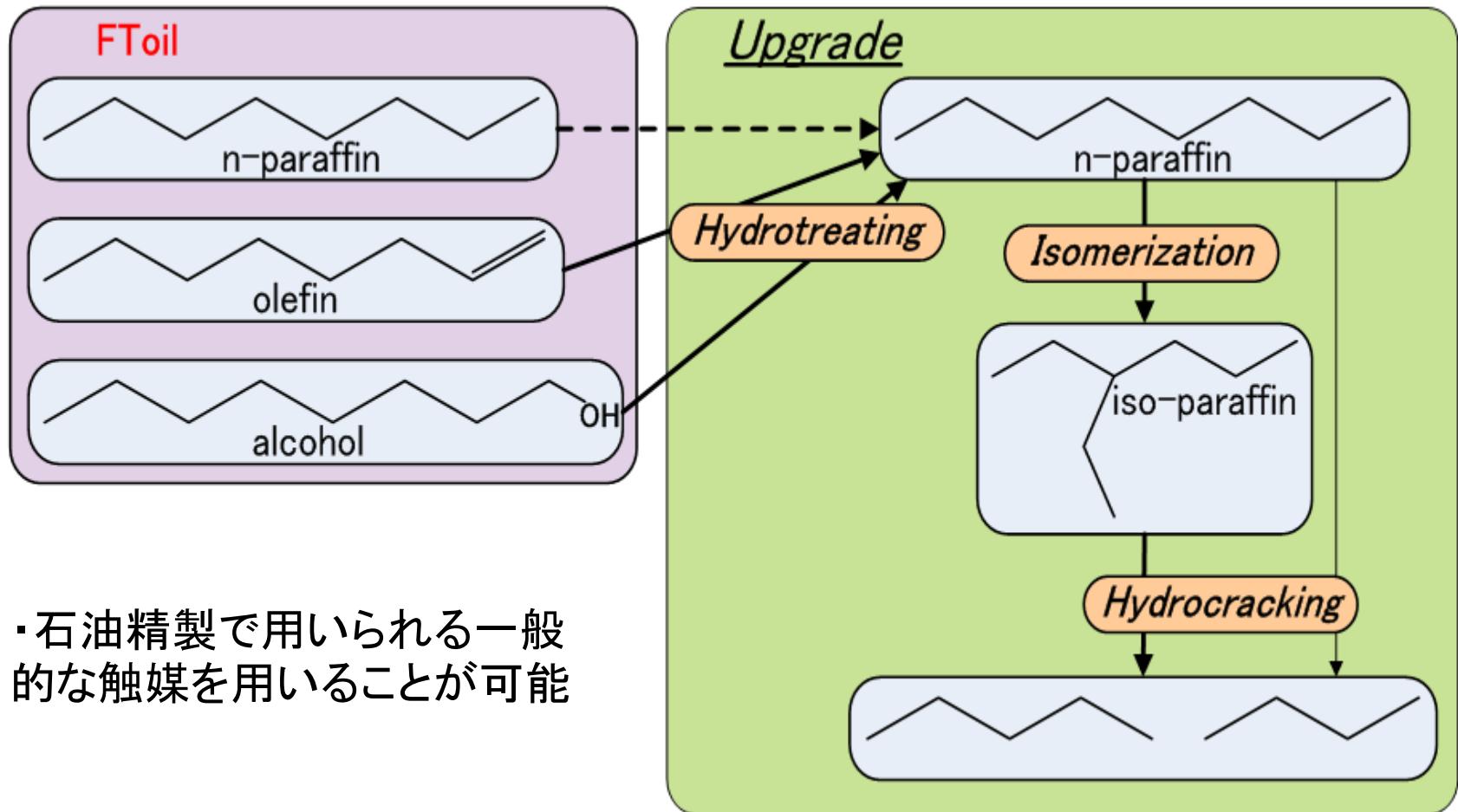
採用されている主なプロセス名と規模

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・アップグレーディング

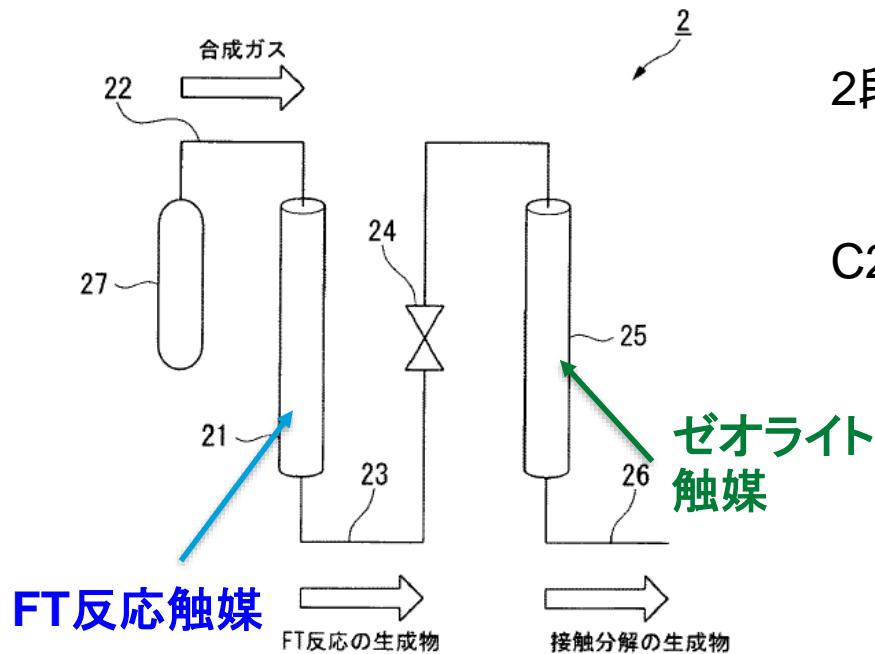


- 石油精製で用いられる一般的な触媒を用いることが可能

●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	9.8	2.2	4.5
実施例 9	9.5	2.3	5.0
実施例 10	9.5	2.5	4.8
実施例 11	9.3	2.5	5.1
実施例 13	8.5	2.6	5.4
実施例 14	9.6	2.7	5.5
比較例 2	9.0	2.2	4.0

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
- オレフィンは要検討

Thank you for your kind attention !!



All Rights Reserved. CHIYODA 2020

