

# GTL(Gas to Liquid)技術開発

## Development of GTL (Gas to Liquid) Technology

若 村 修<sup>\*(1)</sup>  
Osamu WAKAMURA

### 抄 録

今後のクリーン燃料製造技術として期待されるGTL製造技術について、JOGMECの開発プロジェクトの枠組みで2001～2004年度の4年間技術開発を行った。新日本製鐵は特にFT合成技術を担当し、触媒開発、プロセス開発を行った。触媒開発においてはコバルト系の触媒を開発し、実験室、パイロットプラントにおいて先行技術レベルを越える触媒性能を確認した。プロセス開発においては、気泡塔反応器のスケールアップ設計手法の確立に向けてシミュレーションモデルの開発を行った。更には開発した技術をベースに実際のガス田での経済性評価を実施し経済性が成立する事を確認した。

### Abstract

We developed the GTL (Gas to Liquid) technology that is expected as clean energy production process in future under the JOGMEC project. Nippon Steel have been responsible for the development of FT synthetic technology. In the process of this development project we developed cobalt basis catalyst and confirmed it's high performance and strong strength those are superior to exiting other competitors, catalyst at the Yufutsu pilot plant test (7BPD). As for the process development, we developed the simulation model and established scale up design method. We also carried out the feasibility study of this developed technology and confirmed the good feasibility in application to actual gas field.

## 1. 背 景

エネルギー分野における環境対応の必要性が世界的に高まりつつある中、石炭、石油に比べ環境負荷が低く、相対的に資源の偏在が小さい天然ガスの需要は今後とも増加傾向にある。しかしながら、パイプラインやLNGインフラストラクチャー(製造、出荷/受入れ、輸送)が必要な点から、これらへの巨額の投資条件を満たせない、小さな埋蔵量、炭酸ガス等不純物を含む未開発ガス田も多く存在する。GTL技術は、天然ガスをクリーンなナフサ、灯油、軽油等の液体燃料に転換する事で、石油と同様な流通ルート、適用先を確保する事を可能にし、環境対応、資源の多様性に貢献出来る。この技術については、Shell, Sasol や ExxonMobil 等が中心に商業化に取り組んでいるが、新日本製鐵が参画するJOGMEC(石油天然ガス・金属鉱物資源機構)のGTL技術開発プロジェクトも以降述べる特徴と優位性ある技術の実用化を目指し研究を進めている。

## 2. GTL技術の開発意義と概要

### 2.1 開発意義

開発意義としては、下記の3E(エネルギーセキュリティ、エコロジー、エコノミー)に整理出来る。

#### (1) エネルギーセキュリティ

- ① 未利用天然ガス有効利用、原油代替品確保による燃料資源多様化
- ② 東南アジア、西豪州の炭酸ガス含有未利用ガス田の活用による中東依存度低減
- ③ 海外メジャーによる将来のGTL事業独占、価格コントロールの抑止

#### (2) エコロジー

- ① 石油系に対してS分、芳香族分フリー燃料の特徴から燃焼排ガスのクリーン化(NO<sub>x</sub>, PM等)が図れる。
- ② GTL軽油導入と連携した効率の高い(炭酸ガス排出の少ない)Diesel車の普及促進
- ③ 産油国、産ガス国での随伴ガス(フレアー化)の削減、有効利用

#### (3) エコノミー

- ① 独自性、優位性ある国産技術による開発プロジェクトへの参画、技術供与
- ② 自国ガス田開発促進、技術の優位性を生かした産ガス国との連携

### 2.2 各社のGTL技術の開発動向

GTL技術開発に取り組む各社の合成ガス製造技術、FT合成技術、開発ステージについて表1にまとめる。

\*<sup>(1)</sup> 新事業開発部 グループリーダー  
東京都千代田区大手町2-6-3 〒100-8071 TEL:(03)3275-5572

表1 各社GTL技術の比較整理  
Comparison of GTL technology

	O <sub>2</sub> plant	Singes production	FT synthesis (cat)	Production
JOGMEC (Japan)	No need	Tubular reformer <Chiyoda>	Slurry bed (Co) <NSC>	7B/day Pilot
Sasol (South Africa)	Need	Auto thermal reformer <Topsoe>	Slurry bed (Co) <Sasol>	17 000B/day Commercial (×2)
Shell (Malaysia)	Need	POX <Shell>	Fixed bed (Co) <Shell>	3 000B/day Commercial (×4)
ExxonMobil (USA)	Need	Auto thermal reformer <ExxonMobil>	Slurry bed (Co) <ExxonMobil>	200B/day Demonstration
Conoco (USA)	Need	CPOX <Conoco>	Slurry bed (Co) <Conoco>	400B/day Demonstration
BP (USA)	Need	Compact reformer <BP>	Slurry bed (Co) <BP>	300B/day Demonstration

## (1) 合成ガス製造技術

各社は開発思想、適用目的によって、様々な方式で開発に取り組んでいる。大きな流れとしては、酸素を用いたATR (Auto Thermal Reforming) の方向であるが、設備コストの面では酸素プラントを必要とし、これが大きな負担にもなっている。

## (2) FT合成技術

BPとShellが多管式固定床方式を採用しているが、方式はFT合成での反応熱の徐熱効率に優れ、設備のコンパクト化が図れるスラリー床式の方向に向かっていると考えられる。しかし、この方式はスケールアップ設計手法の確立等今後取組まなければならない技術課題も残している。

## 2.3 JOGMEC/GTL技術の特徴(図1参照)

JOGMEC-GTLプロセスと最新の代表的な既存GTLプロセス(ATR)とを比較した。既存プロセスでは合成ガス製造のために酸素プラントや炭酸ガス除去設備を必要とし、また、FT合成に最適な水素：一酸化炭素=2：1(モル比)の合成ガス組成を得るためには合成ガス中の水素濃度の調整装置も必要となる。一方、JOGMEC-GTLでは、炭酸ガス改質を採用することで、原料に炭酸ガスを含む天然ガスをそのまま利用して、FT合成に最適な組成の合成ガスを一段で得ることが出来、建設費および運転費の面で優位性を持つ。こ

れは従来技術では炭素析出のため運転継続出来なかった条件においても安定運転可能な触媒の開発により達成された。

また新日本製鐵が開発を担当したFT合成部については、(1)界面の最適組織制御にもとずいた高性能で高い耐摩耗性を有する触媒の開発(特許出願済)、(2)開発触媒の評価として、研究室での試験に続き、北海道勇払でのパイロット試験機で先行技術レベルを超える性能とその安定性を確認、(3)伝熱性に優れ、コンパクト化が容易なスラリー床反応型式について開発を進め、伝熱特性、触媒スラリーの均一流動可能な反応器構造を検討、パイロット試験機においても安定したスラリー循環、プロセス性能を確認した(特許出願済)。

## 3. 開発への取組み経緯と成果

## 3.1 取組み経緯

新日本製鐵は、2001年度からJOGMECと民間5社(石油資源開発、千代田化工建設、コスモ石油、新日本製鐵、国際石油開発)フォーメーションでの天然ガス液体燃料化(GTL)技術開発計画に参画した。その研究計画を図2に整理する。新日本製鐵は研究計画の中でも特にFT合成技術を中心に、1)パイロット運転研究、2)FT合成用触媒開発、3)経済性評価(プラタミナFS)、及びプロセス研究に

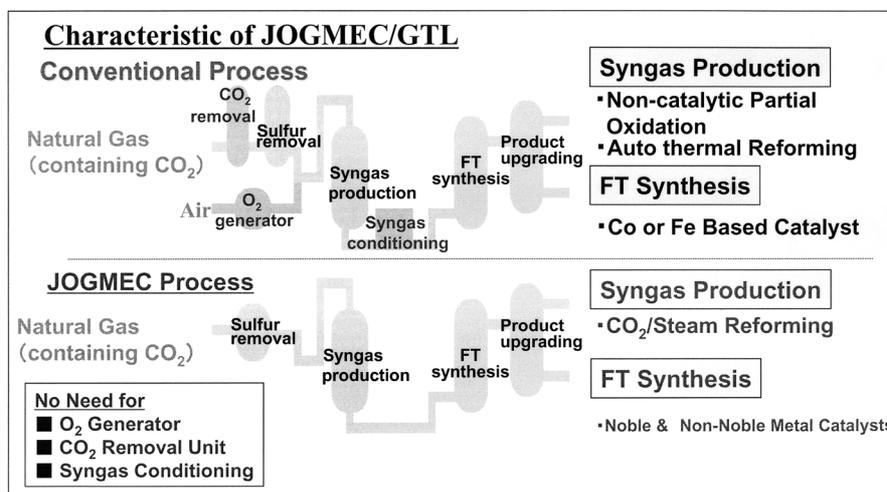
図1 JOGMEC GTLの特徴  
Characteristic of JOGMEC/GTL

図2 天然ガス液体燃料化(GTL)技術開発計画  
JOGMEC GTL R&D schedule

2000～2004FY (4 Years)		2000	2000	2001	2001	2002	2002	2003	2003
ITEM									
1) Pilot Plant Test									
• Construction									
• Operation									
• Product evaluation									
• Improvement									
2) Synthetic Catalyst									
3) FT Catalyst									
4) Feasibility									

ついて取り組んだ。

### 3.2 開発成果

上記の技術開発では、2.3に述べた合成ガス製造、FT合成部で特徴、優位性ある技術について北海道勇払に建設したパイロット試験機で所定の開発目標値を達成出来た。また平行して進められたインドネシアでのプラタミナとの共同FSについては、実際のガス田への適用評価、FS検討を行い、商業プラントに展開した場合の経済性について確認出来た。ここでは新日本製鐵が実施した部分を取り上げ以下具体的に述べる。

#### 3.2.1 FT合成触媒開発、試験評価

FT合成触媒について、新日本製鐵はシリカ系担体の物性とコバルト担持方法の最適化を図り、研究室での評価、パイロット試験機への適用を行った。開発にあたっては、①金属組織制御技術、②セラミックス(担体)制御技術、③界面の分析、解析、制御技術を活用し、最適組織制御を行うことで、高活性、高強度の触媒を開発に繋げることができた

##### (1) 触媒性能

触媒の開発目標としては、CO転化率(%), C5+選択率(%), 連鎖成長確率 $\alpha$ (-)があり、これらを満足し、かつ高い生産性(C5+g/kg-cat·h)を発現する高性能触媒の開発を目指し、種々試作を行い、研究室での評価、スクリーニングで選ばれた触媒をパイロット試験用の触媒として採用、評価した。

##### (2) パイロットプラントFT合成反応器概要

パイロットプラントFT合成反応器はスラリー床型式を採用している。図3にパイロット試験機でのFT反応器まわりのフローを示す。

原料である合成ガスは、反応器底部の分散板から気泡となって供給され、触媒と媒体油から成るスラリー内を通過し、懸濁状態の中で反応する。FT合成反応は発熱反応であるため、反応温度の効率的な制御が重要となる。そのため、反応器は内部に除熱管が設置された熱交換器型になっており、冷却媒体としてはBFW(Boiler Feed Water)を供給し、熱交換によりスチームとして回収するシステムを採用している。スラリー床反応器では、重質反応生成物と触媒がスラリー状に存在しているため、これらの分離が必要となる。これについては反応器外部に沈降分離槽を設置し、触媒と反応生成物との密度差を利用した分離を行っている。分離された触媒は再度反応器底部へ戻される。以上からスラリー床に適用される触媒としては、その性能のみならず、スラリー循環においても機械的ダメージを受けない高い耐摩耗性を有する触媒の開発を進めた。

### F-T Process of Pilot Plant

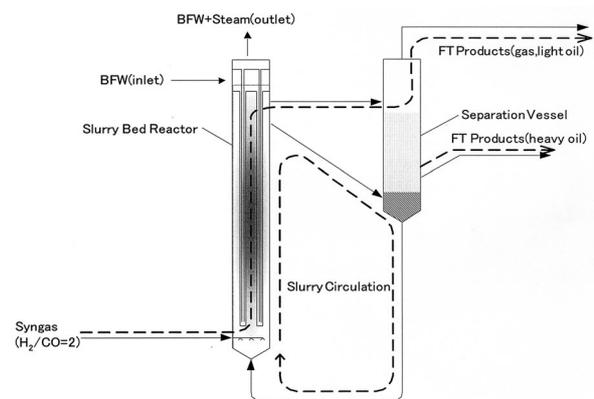


図3 FT合成部まわりフローシート  
Flow sheet of FT reactor

##### (3) パイロット試験結果

表2にパイロット試験での確認性能の概要をまとめる。勇払パイロット試験機での開発目標値は、1パスでのCO転化率、C5+選択率、及び連鎖成長確率 $\alpha$ において設定され、温度条件やW/F(g·h/mol)条件を調整する事により評価を実施した。

表中①の試験では、触媒充填量を抑えて低いW/F条件にて評価を実施した。この条件は性能目標達成には厳しい条件ながらも、CO転化率、C5+選択率及び連鎖成長確率 $\alpha$ はそれぞれの目標値を超える結果を確認することができた。また、この条件において、C5+生産性(C5+g/kg-cat·h)について、論文や特許などで報告されている既存技術レベルを越える、高い値を示すことも確認出来た。

②の試験では、①と同量の触媒充填量で温度を低下させ、合成ガス導入量を絞り、高いW/F条件にて評価を実施した。本条件では①よりも更に余裕を持って各目標値(CO転化率、C5+選択率、連鎖成長確率 $\alpha$ )をクリア出来ることを確認した。

③の試験では、触媒の充填量を増し、高いW/F設定条件においてデータを採取し評価を実施した。①、②においてすでに開発目標値のクリアを確認したが、本条件では、このパイロット試験機でのGTL油最大生産能力を確認することを目的に運転を実施した。その結果、公称設計能力の7BPDを超える値を記録することができた。以上の試験を行った際の総運転時間は約1500時間を達成した。

##### (4) FT合成触媒性能安定性

触媒をスラリー床反応プロセスに適用し商業化を図る際には、運

表2 パイロット試験結果  
Operation results of Yufutsu pilot plant

	Temp. (°C)	Press. (MPaG)	W/F (g · h/mol)	CO conv. (%)	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> sel. (%)	α	Productivity (g/kg-cat · h)	BPD (bbl/day)
Target			-	≥60	≥85	≥0.9	-	-
①	240	2.2	1.8	62.3 (60.0)	85.2 (82.6)	0.91	1325 (1243)	5.0 (4.6)
②	230	2.2	4.5	75.3 (75.6)	88.7 (88.0)	0.91	689 (668)	2.6 (2.5)
③	234 - 239	2.4	4.2	87.5	79.5	0.92	761	7.2

( ) : Lab. date at same condition

転条件にて安定した性能を発揮できる触媒を開発することが重要である。スラリー床反応での触媒活性低下要因としては、反応により副生する水(CO転化率の増加に伴い増える)に起因する活性金属の酸化が想定されるが、反応操作条件の調整により適切なCO転化率範囲を考慮することにより対応し、その条件で起こる僅かな低下については、その低下率を適切に評価する事とした。また原料ガス空塔速度が大きい流領域で運転されるスラリー床での反応では、触媒粒子の衝突による触媒粒子の破損、粉化が予想され、耐水性が高く高強度を有する球状シリカ系担体を採用して触媒を調製することで対応した。

### 3.2.2 プロセス研究

プロセス研究においては、スラリー床反応器のスケールアップ設計技術の確立を目的に、性能に影響を及ぼすスラリー床反応器内現象の整理、反応器設計のための二つのシミュレータ導入の検討とその評価、精度検証、連携方法の検討、パイロット試験データとの比較評価を実施した。

#### (1)性能に影響を及ぼすスラリー床反応器内現象の整理

スラリー床反応器の性能に影響を与える因子として、①触媒そのものの反応特性、②反応器内の流体混合等マクロな物質移動速度、

③気泡や触媒界面における境膜物質移動(ミクロな物質移動速度)が考えられる。

研究室試験、パイロット実験により得られたデータをもとに規模の大きい装置の設計をする際には、スケールアップに伴う上記因子の影響を定量的に把握しておくことが重要となる。パイロット試験機と商業機を比較すると、1)商業機では触媒、反応条件(温度、圧力、原料ガス組成)、ガス空塔速度、除熱管の径、ピッチ等はほぼ同じ条件で計画することになり、上記①~③の因子のうち、ミクロなスケールに関する①、③は実機とはほぼ同じ、もしくは従来経験式で予測可能と考えられる。2)スケールに関する因子②は、スケールアップに伴う反応器の塔径増大を中心に実機では異なることも予想される。

これらについての影響予測は複雑な気液固混相流のため容易ではない。また、これらの因子に関して公開されている影響予測式も稀少であるため、商用規模FT反応器設計の重要なポイントは、1)反応塔内における流体混合といったマクロな物質移動速度のスケールアップに伴う変化をシミュレート出来る、CFD(Computational Fluid Dynamics)によるリアクター内流動解析技術を確立する事。2)パイロット実験結果を基に開発した反応モデルとを組み合わせ、商用規

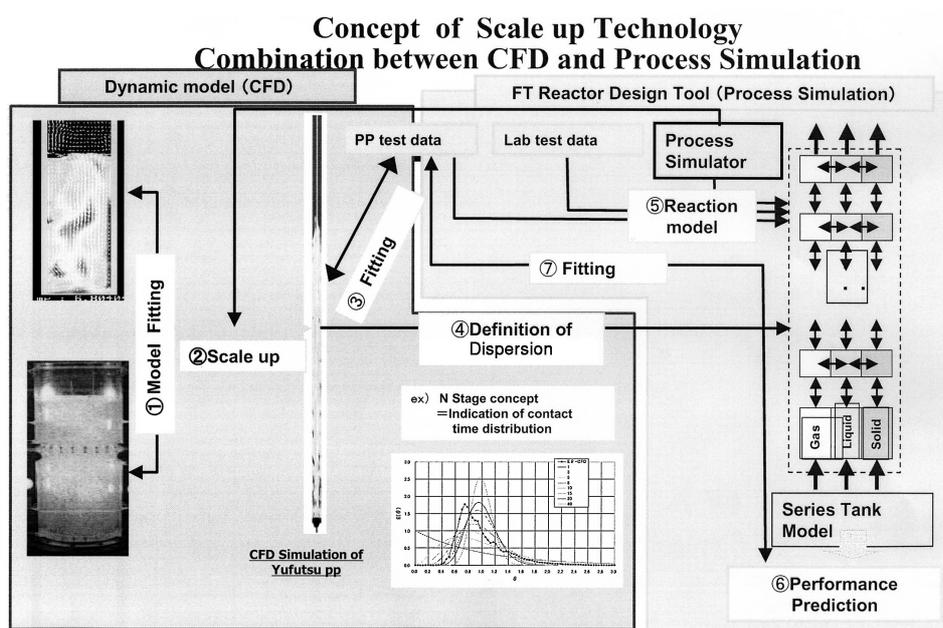


図4 FT反応器プロセスシミュレーターの概要  
Concept of scale up simulation technology

模FT反応器の性能を評価出来る設計用プロセスシミュレーターを開発する事になる。

## (2) シミュレーションモデル検討

上記の考え方を踏まえ、下記の二つのシミュレーションツールを組み合わせ効率的で信頼性ある手法の開発を行った。その考え方を図4にまとめる。

### 1) FTリアクター設計ツール

従来設計手法である槽列モデルに、勇払Pilot Plant試験結果を基にしたFT合成反応モデルを組み合わせたシミュレーターを検討した。計算負荷が低く多ケースの計算にも対応出来るが、流動パラメーター(ガスホールドアップ、段数)に関する精度ある相関式が必要となる。これを補うために、次のCFDによる流動解析ツールを用い高精度化を図った。

### 2) プロセス流動現象解析ツール(CFD)

リアクター内の気泡流動状態をCFD技術にて解析し、上記設計ツールにて必要となる商用規模での流動パラメーターを推算する。気泡流に関するCFDは前例も少なく発展段階にあるので、今後とも実験による精度検証を進め新日本製鐵の技術基盤とする。モデルの精度検証と両者の連携の流れは以下となる。

- ① CFDを用いた流動シミュレーション：コールドモデル試験の結果との比較による計算手法の精度検証。
- ② 精度検証されたこの手法を用い、実際の反応時の物性等を反映させたシミュレーションを実施。
- ③ 実運転データ(勇払Pilot Plant試験結果)と比較する事で、反応時におけるモデルの検証、修正により精度向上。
- ④ 精度向上が行われたプロセス流動現象解析ツールにより、FTリアクター設計ツールにおける流動パラメーターを算出する。
- ⑤ 反応モデルについては、幅広い実験条件で行われた研究室試験結果をもとに反応速度解析を行い、これに勇払Pilot Plant試験結果を反映させ、反応モデルを構築。
- ⑥ 以上の流動パラメーター、反応モデルを、槽列モデルに組み込み、反応器をスケールアップした場合のシミュレーション計算を実施。

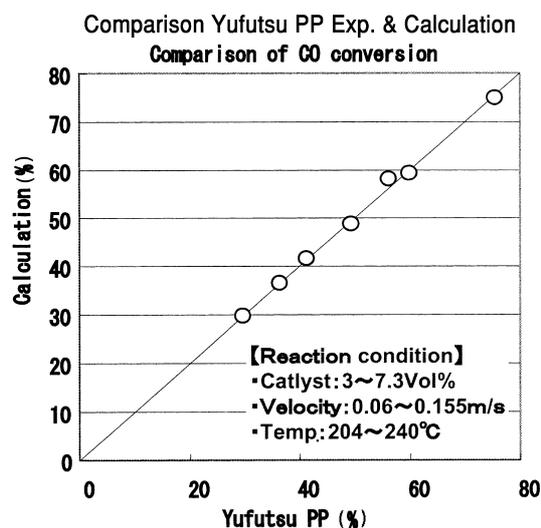


図5 シミュレーションの精度検証結果  
Verification results of simulation

⑦ 計算結果については、勇払Pilot Plant試験結果による検証、修正を実施。

以上の流れを踏まえ、プロセス流動現象解析ツール(CFD)により得られた、流動パラメーターと研究室での試験、勇払Pilot Plant試験から得られた反応モデルパラメーターを用い、勇払PPにおけるCO転化率の再現計算を行った結果の一例を図5にまとめる。広い反応条件において本設計ツールは精度良くCO転化率を再現でき、FT反応器設計ツールとして実用的なレベルであると評価出来る。

### 3.2.3 経済性評価(プラタミナフェス)

開発の結果得られたデータを基に、東南アジアを想定した商業機の試設計(設備イメージ図6参照)を実施した。東南アジアの实在ガス田での原料天然ガス条件をベースとしたJOGMEC-GTLプロセスの物質収支、熱収支の算出では、プラント規模が15 000 bbl/dayの場合、原料天然ガス約20万Nm<sup>3</sup>/hから、約44万Nm<sup>3</sup>/hの合成ガス(H<sub>2</sub>及びCO(H<sub>2</sub>/CO=2.0))が製造され、この合成ガスが約74t/hのFT合成油に変換される。

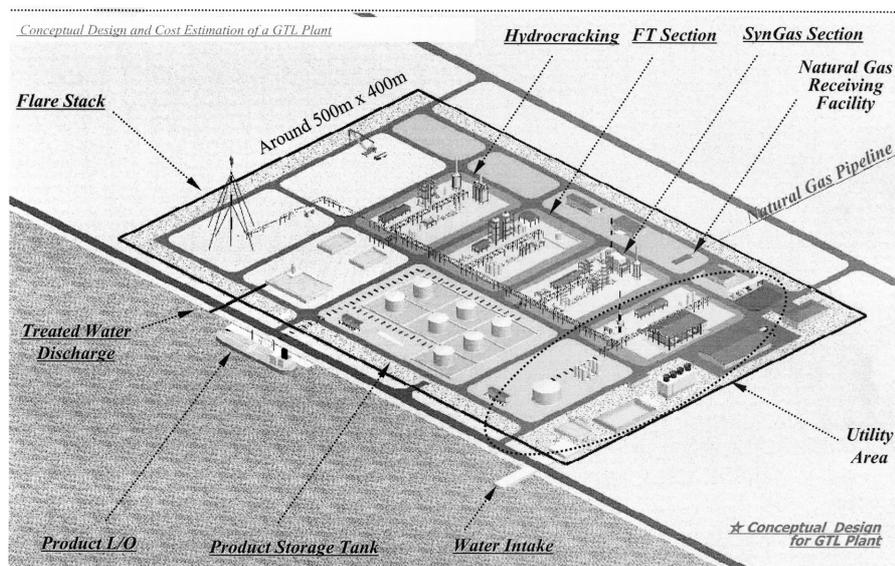


図6 商業GTL設備イメージ  
Commercial GTL plant

これを基に、天然ガス単価US\$1.0/MMBTU前提でFTオイル価格の試算を行った(図7参照)。ここで扱うFTオイルの価値としては、原油に精製+輸送コスト(5US\$/BLL)を加え、更にナフサ等製品に

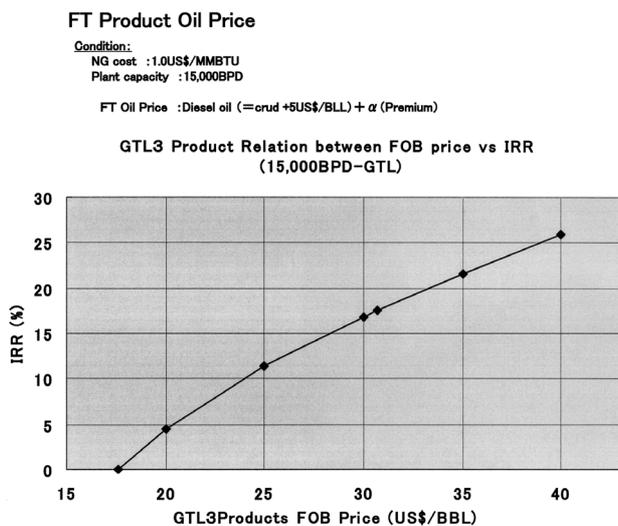


図7 GTLオイル価格試算  
Feasibility study result of GTL

よっては環境プレミアム等を踏まえて比較すべきと思われる。検討結果はGTL3製品の平均FOB価格と算定IRRの関係で整理した。平均価格を30~35US\$/BLLとすると投資IRRは20%前後を期待出来る算定結果となっている。又紙面の都合上割愛するが、天然ガス単価を始めいくつかの重要なパラメータに対しての感度解析も実施している。

#### 4. まとめ

JOGMECの枠組みで進めてきたGTL技術開発の概要とこれまでの開発成果の概要をまとめ報告した。将来を担う新しいエネルギー技術開発において海外技術に対し特徴や優位性を持つ技術開発を推進する事は重要である。このGTL技術開発については更に原油の中東依存度対策やDiesel車普及と連携させた大気環境、炭酸ガス対策の視点からも、まさにナショナルプロジェクトとして関係する各産業界の主要メンバーと国が連携を取って進めるべき開発テーマでもある。現在、勇払での開発成果も踏まえ、商業化に向けた次ステップへの取り組み中であり、これまで海外技術の後塵を拝して来た感のある石油関連、天然ガス関連の技術開発で、競争力ある技術開発が進められるよう取り組んでいきたい。