報 告

石油公団の GTL 技術開発*

末 廣 能 史**

(Received September 1, 2003; accepted November 7, 2003)

Development of JNOC GTL technology

Yoshifumi Suehiro

Abstract: This paper introduces the feature of JNOC GTL process and part of the results of Yufutsu GTL pilot plant test. JNOC GTL process and catalysts have been developed by collaboration with five Japanese companies such as Japan Petroleum Exploration Co., Ltd, CHIYODA CORPORATION, COSMO OIL Co., Ltd, NIPPON STEEL CORPORATION, and INPEX CORPORATION. We succeeded in producing the first GTL from natural gas November in 2002 at Yufutsu GTL pilot plant. We have been verifying the performance of syngas catalysts and FT catalysts and seizing the engineering data for scale-up under the pilot plant's operation.

Key words: GTL, gas to liquids, Steam/CO₂ reforming, FT synthesis, gas utilization, monetize

1. はじめに

1.1 GTL 技術とは?

GTL とは Gas To Liquids の略であり、GTL 技術とは、主に天然ガスを原料として液体燃料を製造する技術のことである。天然ガスを液体燃料化する技術は、「物理変化」を利用した技術と「化学変化」を利用した技術に分けることができる (Fig. 1)。前者は温度・圧力を変化させることによって、ガスの状態を変化させて利用する技術であり、LNG 化や研究段階であるがハイドレートを天然ガスの輸送媒体として利用される NGH (Natural Gas Hydrate) 化がこれに相当する。LNG、

NGH はともに輸送手段として用いられるものであり、最終的に利用するときは、再びガスの状態に戻すことを行う。この点において、ガスとは違うものを作り出す GTL 技術とは異なる。一方、後者の化学変化を利用する GTL 技術については、広義には、天然ガスから合成されるメタノール、DME などの酸素化合物製造技術も含まれるが、本報告において述べる GTL 技術は、狭義の GTL 技術とする。すなわち、天然ガスから合成ガス製造、FT (Fischer-Tropsch, フィッシャー・トロプシュ) 合成工程を経由して灯・軽油、ワックスといった炭化水素を製造する技術についてとする。

1.2 GTL が注目される要因

GTL が注目される要因は以下の4点である。

(1) 原料が天然ガス

天然ガスは確認埋蔵量が豊富であり、可採年数が、石油の40年と比較し、60年と20年長い。また、天然ガス資源は確認埋蔵量で中東に36%あるが、旧ソ連邦に35%、アジア太平洋地域に8%存在し、石油より偏在性が少ない資源である¹⁾。

(2) 地下ガス資源の現金化手段 (monetize)

LNG やパイプラインで販売できない stranded gas を、GTL 製品にすることによって資源を現金化する手

* 平成15年6月25日、平成15年度石油技術協会春季講演会開発・生産部門シンポジウム「ガス開発ビジネスと技術課題」で講演 This paper was presented at the 2003 JAPT Development and Production Technology Symposium entitled "Gas Development Business and Technical Challenges" held in Makuhari, Chiba, Japan, June 25, 2003.

** 石油公団石油開発技術センター天然ガス有効利用技術研究プロジェクトチーム Japan National Oil Corporation Technology Research Center, Research Project Team for Emerging Gas Technologies

Fig. 1 Flow Chart of GTL

段に用いる動きがある。また、LNG マーケットを飽和状態と考える立場の者はガスを液体化し、GTL 製品として販売する動きがある。

(3) フレア防止・随伴ガス液体化手段

産油国・産ガス国では、環境保護の観点から、ガスを液体化し、GTL 製品として販売する動きがある。

(4) 低環境負荷性燃料への期待

GTL 製品はサルファーフリー・アロマフリーの低環境負荷性燃料であり、クリーン燃料であることが注目・期待されている。

2. JNOC-GTL プロセスの特徴

石油公団では、東南アジア地域に多い、 CO_2 を含有する中小規模の天然ガス田のガスを、 CO_2 を除去すること

なく液体燃料に転換する技術を平成10年度より研究実施しており、現在、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㈱）との共同研究として実施中である。共同研究により研究開発している GTL プロセスをここでは「JNOC-GTL プロセス」と呼ぶことにする。

プロセスの特徴は以下の6点である。

- 原料ガスとして炭酸ガスを利用
- 合成ガス製造プロセスに水蒸気/炭酸ガス改質法を採用
- 耐炭素析出性を有する合成ガス製造触媒
- 酸素製造装置・炭酸ガス除去装置・合成ガス調整装置が不要 (Fig. 2)

既存 GTL プロセスに用いているこれら3装置が

Fig. 2 Comparison of JNOC GTL Process with Conventional Process

不要であり、プラントコストを削減できる可能性がある。

(E) 高活性・高寿命 FT 合成触媒

(F) FT 合成プロセスにスラリー床反応器を採用

なお、本プロセスの開発にあたっては、石油資源開発㈱、千代田化工建設㈱が合成ガス製造触媒/プロセスの開発、コスモ石油㈱、新日本製鐵㈱が FT 合成触媒/プロセスの開発、また国際石油開発㈱、石油資源開発㈱が開発プロセスのフィジビリティスタディーを担当している。

2.1 合成ガス製造プロセスの特徴

特徴の(A), (B), (C), (D)について述べる。

2.1.1 水蒸気/炭酸ガス改質法

合成ガス製造プロセスには水蒸気/炭酸ガス改質法を用いている。天然ガスの主成分であるメタンの水蒸気/炭酸ガス改質法に関する平衡反応 (Eq. 1), (Eq. 2), (Eq. 3) を以下に示す。

水蒸気のみによる改質反応条件下では (Eq. 1)・(Eq. 2) の反応が起こる。また、炭酸ガスのみによる改質反応条件下では、(Eq. 3)・(Eq. 2) の反応が起こる。つまり、(Eq. 1) の化学量論よりメタンの水蒸気改質反応では H_2/CO モル比=3 の合成ガスが製造され、同様に (Eq. 3) よりメタンの炭酸ガス改質反応により H_2/CO モル比=1 の合成ガスが製造される。(Eq. 1)・(Eq. 2)・(Eq. 3) を組み合わせることにより、 H_2/CO モル比=1~3 の合成ガスが製造できる。したがって、これらを組み合わせることにより、後述するように FT 合成反応に最適な H_2/CO モル比=2/1 の合成ガスが製造される。また、天然ガスには C_2 以上の炭化水素が存在し、以下の式により同様に合成ガスが製造される。

改質対象が飽和炭化水素である場合、 $m = 2n + 2$ であることから、水蒸気のみ・炭酸ガスのみ、の改質反応において、化学量論上の H_2/CO モル比はそれぞれ $1 + m/2n = 2 + 1/n < 3$, $m/4n = 1/2 + 1/2n < 1$ となる。結局、(Eq. 1)~(Eq. 5) の平衡反応において、原料ガス組成・反応温度・反応圧力を調整することにより、FT 合成反応に最適な H_2/CO モル比=2/1 の合成ガスが製造

される。

2.1.2 炭素析出反応・カーボン活性

天然ガスの水蒸気/炭酸ガス改質時に、副反応である炭素析出が触媒の被毒、ひいては触媒の破壊を引き起こす可能性がある。炭素生成に関する反応が (Eq. 6), (Eq. 7), (Eq. 8), (Eq. 9) である。それぞれ、メタンからの炭素析出 ((Eq. 6)), 生成ガスである一酸化炭素からの炭素析出 ((Eq. 7), (Eq. 8)), C_2 以上の炭化水素の熱分解による炭素析出を表している ((Eq. 9))。

炭素析出を把握する指標として、例えば (Eq. 7) に関し、以下のように、カーボン活性 (A_c) が定義されている。

$$A_c = K \times (P_{\text{CO}})^2 / P_{\text{CO}_2} \quad (\text{Eq. 10})$$

K : (Eq. 7) の平衡定数, P_{CO} : CO 分圧, P_{CO_2} : CO_2 分圧

(Eq. 1), (Eq. 2), (Eq. 3) の反応平衡が成立する場合、(Eq. 6), (Eq. 7), (Eq. 8) のカーボン活性はすべて同一の値になる²⁾。したがって、ここでは (Eq. 10) をもとに考える。(Eq. 10) の $A_c \geq 1$ である場合、平衡的に炭素が析出する条件であることを意味するので、通常の水蒸気改質による合成ガス製造プロセスでは、反応器各部において、 $A_c < 1$ となるように条件設定および設計を行う。なお、(Eq. 6), (Eq. 7), (Eq. 8) の平衡定数を計算する際には、通常、カーボンの形態としてウィスカ状の炭素を考えればよい。

横軸に合成ガス H_2/CO モル比=2/1 を製造するのに最適な原料ガス組成比を、縦軸に単位容量の合成ガス

Fig. 3 Optimal $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ and CO_2/CH_4 Molar Ratio in Feed to Produce Syngas ($\text{H}_2/\text{CO}=2/1$)

製造するのに必要な原料ガス容量をとり、(Eq. 1)～(Eq. 3) の平衡計算より求めたものを示す (Fig. 3)。最小量の原料ガスから最大量の合成ガスを製造できる条件が最適条件である。Fig. 3 において、縦軸が 1 となる原料ガス組成 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=1/0.4/1$ 付近が最適条件である。しかし、この条件では生成ガスのカーボン活性が 1 以上となり、上述のように、平衡論的に炭素析出条件である。従来の水蒸気改質プロセスにおいては、反応条件が炭素析出領域に入る場合には炭素析出を防ぐために、水蒸気を必要量以上に導入していた。その結果、過剰の水を加熱するために反応装置が大きくなり、エネルギー効率が悪くなっていた。しかし、我々のプロセスでは、上述の最適条件である必要最低量の水蒸気/炭酸ガスの導入だけで、炭素析出を起すことなく H_2/CO モル比=2/1 の合成ガスを得ようというものである³⁾。すなわち、炭素析出条件下において、炭素析出を回避する主コンセプトを支えるのは、触媒機能によるものである。

2.1.3 合成ガス製造触媒の開発コンセプト

以下の 2 つ ((a), (b)) の性質を考慮した担体と担持金属の組み合わせによる触媒設計・触媒開発によって可能になるのではないかと推察した²⁾。

- (a) H_2O と CO_2 が容易に解離吸着できるような化学的性質を持つ担体。
- (b) 活性化された酸素源が、容易に活性金属まで移動し、 CH_x を酸化出来ること。

具体的には、以下のようなメカニズム ((c), (d), (e)) を推定している (Fig. 4)。

- (c) メタンは担持金属上で水素が引き抜かれ、活性化されて CH_x 種となる。引き抜かれた水素は主に気相に脱離する。
- (d) H_2O は担体に H と OH の形で解離吸着し、H は水素分子として気相に脱離する。OH は担持金属の方に移動し、 CH_x 種を酸化する。 CH_x 種は CO となり気相に脱離し、H は水素分子となって気相に脱離する。
- (e) CO_2 は担体に CO と O の形で解離吸着し、 CO は

気相に脱離し、O は担持金属の方に移動し、 CH_x 種を酸化する。 CH_x 種は CO となり気相に脱離し、H は水素分子となって気相に脱離する。

すなわち、 CH_x 種が孤立せず、X の値が高く保たれ、すばやく O や OH に酸化され、 H_2 , CO になることにより炭素析出を防ぐメカニズムが推定されている。また、金属表面に付着した CO の不均化反応による炭素析出は、担持金属と担体の組み合わせにより抑えられていると推定されている。

上述のように(A), (B), (C), (D)の特徴、すなわち、最小量の水蒸気/炭酸ガスで H_2/CO モル比=2/1 の合成ガスを一回の反応で製造するということが合成ガス製造プロセスにおける特徴である。

2.2 FT 合成プロセスの特徴

特徴の(E), (F)について述べる。

2.2.1. FT 合成反応

FT 合成は H_2 と CO から以下の式により炭化水素を合成する反応である。

(Eq. 11) より、2.1.1 で述べたように、FT 合成に最適な合成ガスは H_2/CO モル比=2/1 であることが分かる。FT 合成反応の推定されているメカニズムの一例を示す (Fig. 5)。

Fig. 5 のように、FT 合成反応は炭素鎖 (CH_2) 種がつながって行く反応と、水素化されて脱離する反応で構成されている。この炭素鎖 (CH_2) 種がつながって行く反応速度 k_p と水素化されて脱離する反応速度 k_d に着目し、連鎖成長確率 α を以下のように定義する。

$$\alpha = k_p / (k_p + k_d) \quad (\text{Eq. 12})$$

k_p : 連鎖成長速度, k_d : 水素化脱離速度

k_d が小さいほど、すなわち α が 1 に近づくほど、炭素鎖が長くなる傾向になる。また、FT 合成反応で得られる生成物はメタンから灯・軽油、ワックス分までの幅広い分布を示す。一般に、FT 反応で得られる生成物は SF (Shultz-Flory, シュルツフローリー) 則にした

Fig. 4 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ Reforming Mechanism

Fig. 5 FT Reaction Mechanism

がった分布を示す (Fig. 6)。したがって、灯・軽油の生成物を最大にするには、C5+選択率が高く、ワックス分の分解を考慮して $\alpha=0.85\sim0.90$ を実現する触媒が望ましいことが分かる。

実験ではSF則が成立すると仮定し、以下の式により α を求めている。

$$\ln(Wn/n) = \ln((1-\alpha)2/\alpha) + n \ln \alpha \quad (\text{Eq. 13})$$

n : 炭化水素の炭素数, Wn : 炭化水素数 n 化水素

Fig. 6 Shultz-Flory Plot

Fig. 7 FT Reactor

重量分率%

2.2.2 スラリー床反応器

FT合成反応は、(Eq. 11)より発熱反応であり、プロセス上、除熱が重要であることが分かる。したがって、反応器の温度制御を容易に行え、かつ、スケールアップを比較的容易に行うために、パイロットプラントにはスラリー床反応器を用いている (Fig. 7)。

ゆえに、採用した反応器を考慮すると、触媒性能として、スラリー循環とスラリー中での生成物との分離に耐え得る、物理的・化学的安定性を有していなければならない。

3. 結果・考察

3.1 合成ガス製造触媒 (ラボ) (千代田化工建設機製 (CYD) 触媒)

触媒の還元はラボでの寿命試験前に、大気圧下、900℃

Fig. 8 Catalyst Life Test with $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ Reforming (Laboratory)
 Temperature (catalyst bet outlet)=850°C, Pressure=2.1 MPa, GHSV=6000hr⁻¹,
 Feed Molar Ratio $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=1.0/0.38/0.85$

にて実施した。触媒寿命試験には、ヒーター内に設置した管状固定床反応器を用い、反応圧力 2.1 MPa、触媒層入口温度、出口温度をそれぞれ 650°C、850°C に制御して行われた。ラボでのメタン転化率と実験時間に関する図を示す (Fig. 8)。縦軸に、メタン転化率の実測値とメタンの平衡転化率 (計算値) の比を百分率表示した値、横軸に実験時間をとった。原料ガスモル組成比 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=1.0/0.38/0.85$ において、8,000 時間にわたり H_2/CO モル比=2/1 合成ガスを製造し、メタンの転化率とその平衡値の値がほぼ一定値の 100% を示していることが分かる。これは 2.1.2、2.1.3 の炭素析出条件下での、最小量の水蒸気/炭酸ガス導入による H_2/CO モル比=2/1 合成ガス製造を裏付けるものである。本寿命試験において、5,000 時間以降に若干の活性低下が見られるが、これは、3,300 時間と 6,500 時間に予期せぬ実験装置のトラブルがあり、高圧下で生成ガスが触媒層に封じ込められたためであり、この際に加速度的に生成した炭素によるものである。以上より、開発触媒が耐炭素析出性を有することが分かる。

3.2 合成ガス製造触媒 (パイロットプラント)

(CYD 触媒)

パイロットプラントの反応管は内径 11 cm、長さ 12 m、触媒容積 0.11 m³ であり、4 つのラジエントウォールタイプバーナーが反応管の左右加熱炉の壁に設置されている。1141 の触媒を反応管に投入し、パイロットプラント運転前に大気圧下にて還元した。定格運転時は、反応圧力 1.9 MPa、触媒層出口温度 898°C に制御した。パイロットプラントでのメタン転化率と運転時間に関する図を示す (Fig. 9)。Fig. 8 と同様に、縦軸に、メタン転化率の実測値とメタンの平衡転化率 (計算値) の比を百分率表示した値、横軸に運転時間をとった。900 時間以降において、原料ガスモル組成比 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=1.0/0.40/1.15$ の条件下で、1,100 時間にわたり H_2/CO モル比=2/1 合成ガスを製造し、メタンの転化率とその平衡値の値がほぼ一定値の 100% を示していることが分かる。これにより、2.1.2、2.1.3 のアイデアを裏付けたこと、および 3.1 のラボ実験と同様の結果をパイロット運転にて得たことが分かる。また、Table 1 に合成ガス製造触媒の開発目標と結果を示す。CYD 触媒は、運転時間の制限による触媒寿命以外の開発目標を達成して

Fig. 9 Catalyst Life Test with $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ Reforming (Pilot Plant)
 Temperature (catalyst bet outlet) =898°C, Pressure=1.9 MPa at Feed Molar
 Ratio $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=1.0/0.4/1.15$

Table 1 Result of Syngas Catalyst Performance at Pilot Plant

Items	Target Value	Measured Value
Operation Condition		
1) Mol Ratio of Chemical Composition : $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	1.0/0.4/1.0	1.0/0.4/1.15
2) Operation Pressure [MPa]	2.1	1.9
3) Operation Temperature [°C]	900	898
3) (Synthetic gas : H_2/CO Ratio)	2.0	1.95 to 2.05
Result		
1) Syngas Yield (%)	more then 65	69
2) Hydrocarbon Conversion (%)	more then 71	76
3) Hydrogen Conversion (%)	more then 63	64
4) Expected Operation Hours [hr]	more than few thousands	1,100

Fig. 10 FT Catalyst Life Test (Laboratory)

Temperature=270°C, Pressure=2.1 MPa, W/F=4.7 g-cat · hr/mol

いることが分かる。さらに、運転時の反応管における温度分布は一定であり、かつ、触媒層の差圧上昇は全くなかったことから、合成ガス製造部の健全性も確認できたと考えられる。

3.3 FT 合成触媒 (ラボ) (コスモ石油精製 (CSM) 触媒)

ラボでの触媒寿命試験には、オートクレーブを用いた。寿命試験の前に触媒の還元を、圧力 2.1 MPa、温度 170°C、攪拌 1,500 rpm にて、水素 100 ml/min 通気を 4 時間 (hr) 行った。寿命試験は、反応圧力 2.1 MPa、反応温度 270°C、攪拌 1,500 rpm、W/F (=触媒量/1 時間当たりの合成ガスモル量)=4.7 g · hr/mol に制御して行われた。ラボでの CO 転化率、メタン選択率と実験時間に関する図を示す (Fig. 10)。実験開始 100 時間後から CO 転化率とメタン選択率の挙動は一定になり、それぞれ 60%、8% を示している。また、炭化水素の重量

分率と炭素数に関する図を示す (Fig. 11)。この図において、C5+ 選択率が 83.4%、 $\alpha=0.87$ であることが分かる。これらから、上記図の特徴を裏付けていることが

Fig. 11 Products Distribution of FT Oil (Laboratory)

分かる。

3.4 FT 合成触媒 (パイロットプラント) (CSM 触媒)

パイロットプラントは内径25 cm, 有効高さ13 m の 7 BPD(=bbl/day) の生産能力を有する外部循環式スラリー床反応器である (Fig. 7)。シェル・チューブ型反応器のシェル側にスラリー, チューブ側に冷却水を導入している。60 kg の触媒を反応器に投入し, 圧力 2.4 MPa, 温度170~200℃, 反応時間 5 hr にて還元を行った。運転時は反応圧力 2.5 MPa, 反応温度254℃に制御した。CO 転化率, メタン選択率と運転時間に関する図を示す (Fig. 12)。一定運転条件下では, 一定の CO 転化率を示していることが分かる。また, 開発目標値とパイロットプラントにおける結果を示す (Table 2)。運転条件に制約があり, 触媒寿命以外では, 開発目標値を平均 6 % 下回るが, Fig. 12 が示すように300時間にわたり, 一定の触媒活性を発現していたと考えられる。また, 運転経時々間ごとに抜き出した触媒強度試験では, 粒子径分布の偏りはないことが分かる (Fig. 13)。これ

により, 触媒強度がスラリー床反応器運転において, 耐え得ることが確認された。また, 運転を通じ, スラリー床反応器の改善点が明らかになった。

3.5 GTL 油

3.5.1 GTL 油の性状

国産初の天然ガスから製造された GTL 油を示す (Fig. 14)。左がヘビーオイル, 右がライトオイルである。また, これらの性状を示す (Table 3)。GTL 油のサルファーフリー・アロマフリーが確認できる。なお, これらオイルには, 水素化および水素化分解を施していない。

3.5.2. GTL 実灯油・軽油の性状

ライトオイルを蒸留し, 灯油相当留分 (kerosene) と軽油相当留分 (gasoil) を製造した。蒸留温度はそれぞれ150~200℃, 250~300℃で行った。GTL 灯軽油の性状を示す (Table 4)。注目すべき指標は灯油の煙点 (smoke point) である。例えば, 他のグループの報告値50 mm と比べ⁵⁾, 26 mm と小さい値を示している。

Fig. 12 FT Catalyst Life Test (Pilot Plant)

Table 2 Result of FT Catalyst Performance at Pilot plant

Note: Syngas volume is about 40% load at pilot plant test.

Items	Target Value	Measured Value (Laboratory)	Measured Value (Pilot Plant)
Operation Conditions			
1) Operation Pressure(MPa)	2.1~3.1	2.1	2.5
2) Operation Temperature(℃)	250~300	270	253.5
3) (Synthetic gas: H ₂ /CO Ratio)	2.0	2.0	1.95 to 2.05
Result			
1) CO Conversion(%)	more than 60	63	55.7
2) C ₅ +Yield(%)	more than 85	83.4	79.8
3) Chain Growth Probability(%)	more than 0.9	0.87	0.87
4) Expected Operation Hours(hr)	more than few thousands	900	300
5) CH ₄ Selectivity(%)	—	8	2.6

Fig. 13 Attrition Resistance of FT Catalyst (Pilot Plant)

Note: % means the rate of the count of 20 μ m under dispersed particles.

Table 3 Properties of Light Oil and Heavy Oil

Note: "N. D." stands for "Not Detected".

Item		Light Oil	Heavy Oil
Density	15°C, g/cm ³	0.7564	Solid
Kinematic Viscosity	30°C, mm ² /s	1.443	—
Flash Point	degC	<25	—
Distillation	10% degC	109.5	400
	50% degC	196.5	485
	90% degC	317.5	615
CHN	C mass%	82.5	84.9
	H mass%	14.9	15.0
	N mass%	<0.3	<0.3
Water	mass ppm	4940	—
Aromatic	mass%	N. D.	N. D.
Nitrogen	mass ppm	N. D.	N. D.
Sulfur	mass ppm	N. D.	N. D.
Color (Saybolt)		+7	—
Cloud Point	degC	11	—
Pour Point	degC	7.5	—

Fig. 14 Heavy Oil (left) and Light Oil (right)

Note: Heavy Oil: C14-C67, Light Oil: C4-C24

Table 4 Properties of Kerosene and Gas Oil from Light Oil

Note: Light oil is not hydrogenated.

Item		Kerosene	Gas Oil
Distillation (T10/T90)	°C	160/193	260/309
Density (@15°C)	g/cm ³	0.7541	0.7827
Kinematic Viscosity (@30°C)	mm ² /s	1.211	3.430
Flash point	°C	42	90
Color(Saybolt)		+30	+22
Cloud Point	°C	-50	5
Pour Point	°C	-50	+5.0
Smoke Point	mm	26.0	—
Cetane Index	—	57.8	88.1

これは、ライトオイルが水素化されていないためと考えられる。また、軽油相当留分のセタン指数 (cetane index) が88であり、着火性が良好であることが予想される。軽油相当留分の流動点 (pour point) は5.0°Cであり、JIS 規格の2号軽油の流動点が-7.5°C以下であることから、今後は日本市場に合わせた GTL 軽油の品質設計が必要であると考えられる。

4. まとめ

- (1) 国産初の天然ガスからの GTL 油の生産に成功し、GTL 油の性状を評価した。

- (2) 合成ガス製造触媒 (CYD 触媒) の耐炭素析出性能が, ラボ同様パイロットプラントにおいても確認された。
- (3) FT 合成触媒 (CSM 触媒) の安定的生産挙動および強度が, パイロットプラントにおけるスラリー床反応器において, 確認された。
- (4) パイロットプラントの健全個所と改善個所が確認された。

謝 辞

本報告には発表時のFS部を削除し, 代わりに, 最新の結果を追加した。本プロセスの開発において, 多大な協力をいただいている共同研究先の石油資源開発㈱, 千代田化工建設㈱, コスモ石油㈱, 新日本製鐵㈱, 国際石油開発㈱, そして石油公団の各位に感謝の意を表したい。また, パイロットプラント運転にご尽力いただいている (有) 勇払 GTL のオペレーター各位には重ねて感謝の意を表したい。

SI 単位換算定数

$$\text{bbl} \times 1.589874 \quad \text{E}-01 = \text{m}^3$$

引 用 文 献

- 1) <http://www.bp.com/centres/energy/index.asp>
- 2) 石油資源開発㈱, 千代田化工建設㈱, コスモ石油㈱, 1998: 石油公団委託研究「天然ガス有効利用技術調査報告書」, 5.2 章, 石油公団。
- 3) Shimura, M., Yagi, F., Nagumo, A., Wakamatsu, S., and Suzuki, S., 2002: Development of a new $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ Reforming Catalyst and Process for Natural Gas Utilization, Petroleum Chemistry Division, *American Chemical Society*, 47(4), 363-365.
- 4) 清水俊夫, 2002: 天然ガス液体燃料化プロセスの研究開発, 低環境負荷型高品位輸送用燃料の合成, 19-43, 日本学術振興会。
- 5) ㈱日本エネルギー経済研究所, 2002: 石油公団委託調査「各種 GTL 製品の製造技術の最新動向並びに市場性に関する調査」, 67, 石油公団。