



石炭の液化

吉川 彰 一*

種々の異論はあるにせよ、一般の見解では、1980年代の石油事情は極めて深刻であり、我々は多かれ少なかれ石炭からの代替エネルギーに頼らざるを得ないと思われている。エネルギー問題の緊急性は昨年（1980年）の東京サミットでも強調され、またカーター政権や我国政府の代替エネルギー開発法案でも裏書きされている。この法案が成立すれば、膨大な研究組織と巨大な資金に裏付けされた開発プロジェクトがスタートし10年後の1990年には輸入石油の相当量が石炭からの合成油でおきかえられる筈である。

今回はこれらの計画の中心となる石炭液化の技術開発の現状について概要を述べる。

石炭液化反応の考え方

現在の燃料体系は石油の使用を前提として成り立っているため、固体の石炭をそのまま使用することは色々の観点から極めて困難であって、水素含量の少ない石炭 ($CH_{0.8}$) を何らかの方法によってガソリンや重油のようなより水素含量の多い液体燃料 ($CH_{1.6\sim 2.0}$) にかえてやるとともに、石炭に含まれている数%~数十%の無機灰分や環境汚染源となる硫黄 (S) と窒素 (N) とを取除きクリーン化してやる必要がある。そのための方策は多種多様であるが図2に示したように低温乾留法、水素添加分解法、溶剤抽出法、間接液化法の4つに大別でき

表1 各種燃料の化学組成 (%)

	無煙炭	瀝青炭	かつ炭	原油	ガソリン	メタン (天然ガス)	メタノール
炭素 (C)	93.7	84.5	72.7	83~87	86	75	37.5
水素 (H)	2.4	5.6	4.2	11~14	14	25	12.5
酸素 (O)	2.4	7.0	21.3	1.0	—	—	50
窒素 (N)	0.9	1.6	1.2	0.2	—	—	—
硫黄 (S)	0.6	1.3	0.6	1.0	—	—	—
水素/炭素 (H/C) ※	0.31	0.79	0.69	1.8	1.94	4	4

※原子比

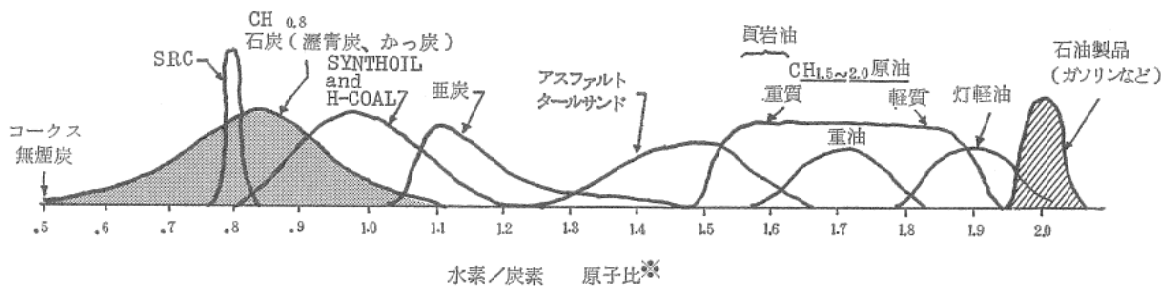


図1 各種燃料の 水素/炭素 原子比

*吉川彰一 (Shōichi KIKKAWA), 大阪大学, 工学部, 応用化学, 教授, 工学博士, 有機工業化学

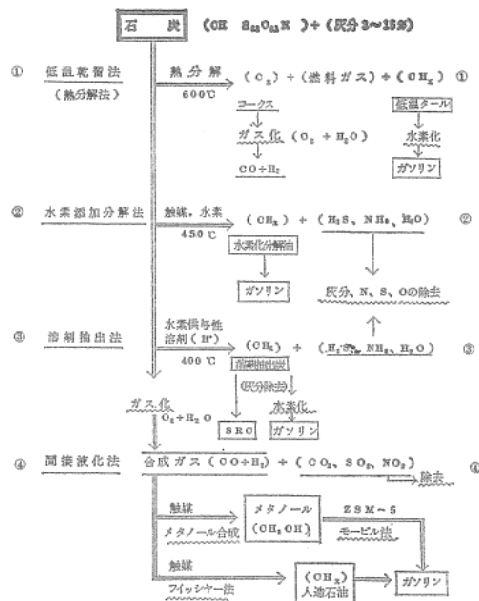


図2 石炭液化プロセスの系統的分類

よう。現在石炭の液化プロセスとして開発中のものは多数にわたるが代表的なものをその特徴や反応条件とともに表2に示した。

石炭は炭素含量の高い有機物質であるがグラファイトの様な蜂の巣構造の炭素質ではなく、強固な芳香族環の単位体を弱い炭素・炭素（または酸素或は硫黄）結合でつなぎ合わせた図3のような三次元の高分子構造のものであると考えられており、400°C程度に加熱すると矢印で示した弱い結合の部分が熱的に切断され不安定な中間体が生じる。図4に従って石炭の液化過程を説明すると、600°C程度に石炭を加熱して分解する低温乾留法①では、熱で切断された小さな断片はガスやタールとなって留出するがその他の大部分の不安定中間体は再重合して巨大分子となりコークスとして残留する。

コークスの生成量は原料炭の70%以上、液体燃料となる低温タールは10%程度である。

熱分解で生成した不安定中間体の再重合を起こさせないように石炭と水素供与性溶剤を共存させて400°Cに加熱する溶剤抽出法③では、不安定中間体の末端に溶剤から生じた水素原子(H・)が付加して安定な分子となるので、コークスを生成することなく分子量300~1000の芳香族性の炭化水素からなる溶剤抽出炭（融点130°C位の固体燃料）が得られる。

この芳香族性の炭化水素に触媒をつかって更

に水素を付加させながら熱分解と水素化とを次々と進め低分子化させてゆくと、分子量の小さいガソリンや燃料油が得られる。これが水素添加分解法②の原理である。

開発中の石炭液化プロセス

①低温乾留法は戦前にも実施され、低温タールを水素化分解して航空ガソリンを製造することは独乙や日本でも行われた実績があるので経済性は低い技術的には最も確実であり、米国でテスト中の多段熱分解方式のCOED法がその代表である。得られたコークス中には硫黄分が多くてボイラー用燃料には使用できないので、コークスのガス化法とCOED法とを併用するCOGAS法が提案されている。

Flash Pyrolysis法は急速加熱を特長とする低温乾留法であって、粉炭を600~800°Cに1分間程度瞬間的に加熱してやるとタールの収率が従来の低温乾留法に比べて倍加するという原理にもとづいている。水素存在下におこなうFlash Hydro Pyrolysisも研究されており将来の発展が囑望されている新技術であるが石炭やコークスが装置内で凝結するなど技術的には問題が多いと言われている。

②水素添加分解法は1913年に独乙人ベルギウスによって発明された方法でベルギウス法とも呼ばれ、戦前戦中にかけて操業された実績がある。鉄、スズなどの触媒と石炭とをタール系溶剤の存在下に450°C、300~500気圧程度のきびしい反応条件で水素添加分解を行うが、反応装置や運転上の難点が多い上に高価な水素を大量に消費するので、戦後米国においてかなりの改良研究がなされたけれども経済ベースでは成り立たなかった。その後石油精製工業において進歩をかさねた水添分解技術を取り入れ、耐硫黄性のコバルト-モリブデン系触媒を利用した固定床式のSynthoil法と粉末触媒を用いる沸騰床式のH-Coal法とが米国で開発された。何れも450°C、200気圧程度で操業するパイロットプラントが進行中であり、1トンの石炭から3パーレル程度の液化油がえられているが、触媒の再生や操業性の点では後者の方が有望であると言われている。

溶融塩化亜鉛を大量に使用する水素化分解法

表2 石炭の代表的液化プロセス

分類	特徴	反応条件	
低温乾留法	COED (Char-Oil-Energy Development)	◦ 4つの異なる反応温度の乾留塔、ガス、油状物、チャーを製造	[36T PD] 316°C, 454°C, 538°C, 871°C (-200 mesh) 水素化精製: 413°C, 211 atm
	COED COGAS (Cogas Developing Co)	◦ 上記 COED 法と生成チャーのガス化を組み合わせたもの 瀝青炭からガス(60%), 油状物(40%)	COED からのチャーは Koppers-Totzek ガス化器でガス化 (O ₂ , H ₂ O と共に 1500°C)
	Flash Pyrolysis (Brookhaven NL)	◦ 褐炭の急速添加熱, ガス (35%), 軽質油 (25%), チャー (40%). 高温	704°C, 102 atm (-200 mesh)
	Catalytic Pyrolysis (Univ. of Utah)	◦ 水素気流に 6 Wt% ZnCl ₂ 担持石炭を乗せ, 熱分解. 50~60%の合成原油製造	471-504°C, 99-128 atm 20-240 sec (40-100 mesh)
溶剤抽出法	SRC I	◦ プロセス油共存下で可溶化(93%以上) 固体燃料	[6 T PD] 454°C, 102 atm 30 min
	SRC II (Solvent Refined coal)	◦ SRCI より反応条件苛酷 液状燃料	[50 T PD] 455-465°C, 169 atm 45-75 min
	EDS (Exxoh Donor Solvent)	◦ プロセス油を水添して溶剤として使用 触媒を使う, 重質分はフレキシコカーで処理	[250 T PD] 427-471°C 102-136 atm Ni-Mo, Co-Mo 触媒
	CSF (Console Synthetic Fuel)	◦ 石炭から溶剤抽出で SRC 製造, 次に水添して合成原油製造	[20 T PD] ① 407°C, 10-27 atm ② 427°C, 204 atm
	ソルボリス液化法 (サンシャイン計画推進本部など)	◦ 石炭とアスファルトを混合し, ソルボリスピッチとガス油を製造	[1 T PD] 380-430°C, 常圧
三井 SRC 法 (三井鉱山, 三井コークスなど)	◦ 石炭を石炭系溶剤として混合, 強粘度 質代替物をえる	[5 T PD] 400°C, 70kg/cm ²	
水素添加分解法	H-Coal	◦ 沸とう床, 高硫黄石炭から Co-Mo 触媒でボイラー燃料, 合成原油製造	[3 T PD] 454°C, 200 atm (-60 mesh)
	Synthoil	◦ 固定床, 高硫黄石炭から Co-Mo 触媒で合成原油製造	[10 T PD] 449°C, 200 atm (-200 mesh)
	ZnCl ₂ 法 (Conoco 法)	◦ 多量の溶融 ZnCl ₂ で SRC や石炭からガソリン, 燃料油製造	[1 T PD] 343-441°C, 102-306 atm
間接液化法	Fischer-Tropsch (SASOL)	◦ 石炭ガス化により合成ガス製造, これより炭化水素類, アルコール類製造	[SASOLの商業プラント] 鉄触媒 ① 固定床: 550 BPD, 230°C, 26 atm ② 流動床: 2000 BPD, 240-320°C, 22 atm
	M-Gasoline (Mobil-Gasoline)	◦ ZSM-5 触媒でメタノールをガソリンに転化	360-400°C, 常圧, 20 atm

である ZnCl₂ 法は当初 CSF 法で製造される溶剤抽出炭の二次処理のために Conoco 社で開発された新しい型の水素化分解法であったが石炭の直接液化にも好成績をおさめている。反応温度410°C, 200気圧の操業条件での経済評価は H-Coal 法に匹敵すると言われ, 高オクタン価ガソリンが一段階で得られることが特長である。

③軽質油の製造を目的とした前記の直接水添法では水素消費量が5%程度であり, その水素価格は液化費用の30%を占めると試算されているが, 水素消費を最低限におさえて, ボイラー用の重質油を製造する溶剤抽出法が10年位前に開発された。ガルフ社の開発した SRC I, II 法

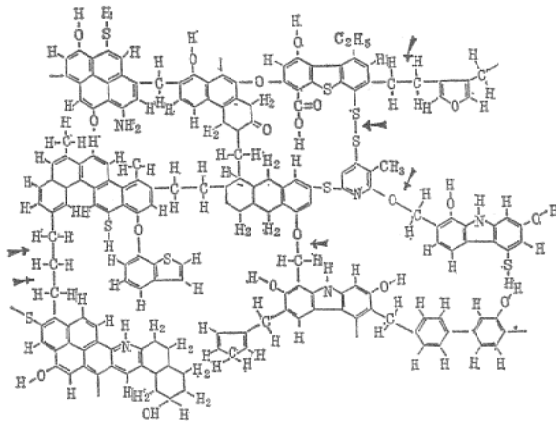


図3 石炭の構造モデル

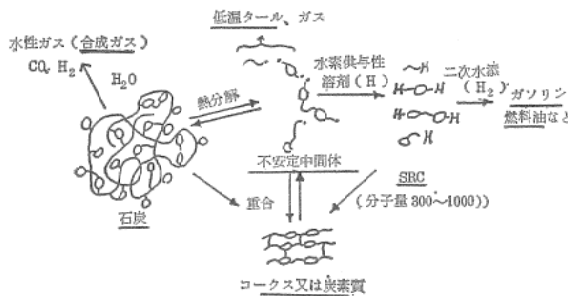


図4 石炭の液化過程

エクソン社の EDS 法，コンソリデーション社の CSF 法などの方式があるが，何れも石炭を水素供与性の溶剤（テトラリンや水素化されたタール油など）と混合し高圧の水素存在下に 400～500℃に加熱，溶解させた後，灰分を除去して無灰の固体燃料を得ようという方式で，実装置建設の直前にある．なお SRC I 法は最も早く開発されたものの技術的には石炭を溶解した液状物から固形物を分離するところに問題を持ち，その後石炭の灰分を使い捨て触媒として利用，反応条件を苛酷化することにより SRC をより軽質化してこの問題の解決を企てたものが SRC II 法である．この SRC II 法や EDS 法などの開発研究には，日本，独乙も参加しているが，わが国では三井コークスが同様の方法（三井 SRC 法）をテスト中であり，九州工業試験所で開発したソルボリス液化法は水素供与性溶剤として，石油重質油（アスファルト）を利用する特色ある方式である．

溶剤抽出炭は融点が高く重油代用の燃料油や製鉄用コークス製造のためのバインダーとして用いられるが，ZnCl₂ 法や Synthoil 法などを

利用して二次的な水素添加分解を行いガソリンなどの軽質油を製造する二段法も開発中である．

④以上の方法を直接液化法と呼ぶのに対して，石炭をいったんガス化し脱硫精製した合成ガスを原料として，一酸化炭素と水素とから液化油を合成する方法を間接液化法と呼んでいる．

1926年，独乙のフィッシャー・トロプシュは鉄，コバルト，ニッケルなどの触媒を利用して合成ガスから燃料油を合成するフィッシャー法を發明し，独乙では第二次大戦中に数百万吨の燃料油を製産した．わが国でも若干の製産を行った実績があるが，戦後南ア連邦では Sasolburg に工場を建設し，1957年の創設以来順調な操業をつづけ，現在も増設工事中である．1982年，1984年と相ついで完成する SASOL II，III の工場規模は各35,000バレル／日で完成の後には同国に必要な石油の大半をまかなえる予定と言われている．

1923年に發明されたメタノール合成法は酸化亜鉛系の触媒を用い，375℃，200～300気圧程度の反応条件で CO : H₂ = 1 : 2 の合成ガスからメタノールを効率よく製造するものであるが，最近では活性な新触媒が発見され，より低温低圧のゆるい条件下で行えるようになった．米国での試算では大量生産した場合のメタノール価格はトン当たり50ドル程度と言われ，クリーンな燃料油として使用可能な価格である．しかしメタノールを自動車用に使用するにはカロリーがガソリンの半分しかなく，その上金属に対

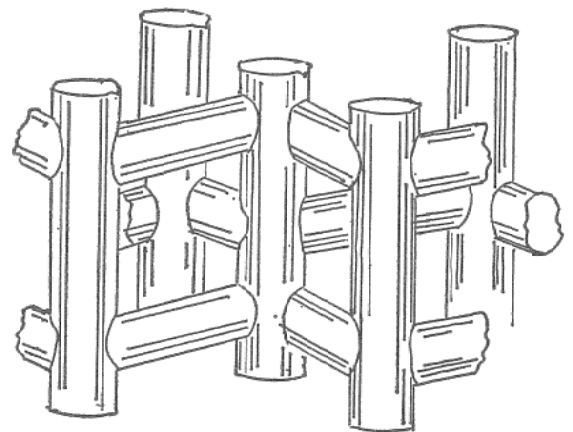


図5 Z SM-5 のチャンネル構造

表3 石炭液化プロセスの経済性評価^{*1)}

	燃料油 ^{*2)} 製造効率	コスト指数 ^{*3)}		製 品 (パーレル/日)
		1978	1970 ^{*4)}	
フィッシャー法	32	20.5	26.0	(19,600 ガソリン 20,300 L P G 3,400 燃料油)
モービル法	44	14.0	14.5	(47,800 ガソリン 5,700 L P G)
H-Coal 法	56	12.6	14.7	(24,700 ナフサ 36,400 合成原油)
EDS 法	65	13.6	18.5	(27,500 ナフサ 10,700 L P G 37,200 重油)
SRC 法	70	13.6	20.1	(13,000 ナフサ 64,400 SRC)

※1) 25,000トン/日の石炭処理量の工場規模.

※2) 原料炭に対する製品収率の%.

※3) 燃料油単位当りの製造コストである.
各プロセスの比較値として見てほしい.

※4) 重油価格が安かった時期.

する腐蝕性、毒性、吸水性など不都合の点が多いので、メタノールをガソリンにかえる研究がモービル社で行われ、ZSM-5 という新型ゼオライト触媒(図5)を用い20気圧、380℃という温和な反応条件ではほぼ定量的にオクタン価90~100の高オクタン価ガソリンを製造できるようになった。モービル法でガソリンを作るコストはメタノールの製造コストの15%にすぎないので、フィッシャー法のガソリンよりも相当安価であると言われている。

石炭液化プロセスの経済性

歴史的に見ても、石炭の液化事業はコストを無視した国の政策的な援助によって進められ、コスト的には成り立たないものとされてきた。

液化技術が進歩し原油価格が急騰してきた今日ではどうであろうか。石炭価格、人件費、物価、工場建設費などが原油価格にスライドして上昇するため、原油価格がどこまで上昇すれば経済的に成り立つかを予見することはむずかしいが、一応の採算点は原油価格パーレル当り40ドルのあたりと思われる。そのひとつの根拠は世界でただ一カ所操業している南ア連邦の

SASOL が黒字経営を続けている事実である。同国の特殊事情によるが、特別に安価な原料炭を利用してフィッシャー法で製造した合成ガソリンの価格は35ドル程度のスポット買原油から製造されている同国のガソリン(1リットル66セント)と対抗できるのだそうである。

それでは上述した色々の液化プロセスの中で何れが最もすぐれているのだろうか。米国で現在パイロット試験が終わり商業プラントへの移行を考えている代表的な5つの先行プロセスのコスト指数を比較した表3のデータを見ると、理論上は直接液化のH-Coal法が最も有利なように思われるが、残された技術的な問題点や未知のファクターも多く、ガソリンを目的とするか、重質油を目的とするか、その時の製品市況や原料価格などの変動要因もあるのでその判定は今後待つほかはないであろう。

Flash Pyrolysis, ZnCl₂法、水素の代わりに安価な合成ガスを用いる水素化分解法など開発中で有望視されているプロセスやアイデア段階のユニークな研究も多いので今後の研究開発の進展が楽しみである。