

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

日本で行われた FT 合成

アイシーラボ 代表 室井 高城

はじめに

20 世紀初め内燃機関が発明され、輸送機関の燃料として液体燃料が使われ始めた。ガソリンエンジンは、最初はエタノール、ディーゼルエンジンは落花生油を用いて開発された。直ぐに石油(ガソリンと軽油)に置き換わったが、石油の生産は米国のペンシルバニアとカスピ海東部沿岸のバクーに限られていた。石油資源を持たないドイツは第二次大戦中、石炭をガス化した合成ガスから FT(FischerTropsch)合成により液体燃料を製造した。日本もドイツから技術導入し FT 合成により液体燃料を製造した。戦後、石油が大量に供給されるようになり南アを除いて FT 合成プラントは消滅したが、21 世紀に入ると石油価格の高騰化し、安価な天然ガスの開発と利用が進み、天然ガスから液体燃料を合成する FT 技術が再び脚光を浴び、カタールでは大規模な FT 合成が行われるようになった。

FT 合成の歴史

1926 年ドイツの Kaiser Wilhelm 石炭研究所の Fischer らはアルカリ含有鉄触媒を用いて石炭合成ガスから炭化水素とアルコールが合成できることを見つけた。その後、Fischer と Tropsch により工業化研究が行われ、第二次大戦中コバルト触媒が開発され石炭合成ガスから液体燃料が製造された。ドイツでは 9 基のプラントで計 656,000 トン/年の生産能力の設備が造られ、フランスでは 30,000 トン/年のプラントが建設された。日本では 1936 年ドイツから技術導入し 4 基のプラントで合計 142,000ton/年の設備が建設された。第二次大戦後、1950 年、米

国はドイツの技術を基に Fe 触媒を用いた固定流動床 Hydrocol プロセスを開発したが安定運転ができず研究を中断した。その後、石油が中東などから安価に大量に入手できるようになり FT 合成プラントは世界から消滅したが、南アはアパルトヘイト政策による国連制裁により石油の輸入ができなかったため、当時国営の Sasol 社は 1955 年ドイツの Lurgi 社と Ruhrchemie 社からガソリン製造用の高温 FT 合成プロセス ARGE (固定床多管冷却反応器)と米国 Kellogg からディーゼル油製造用、低温 FT 合成 Synthol(循環流動床反応器)プロセスを導入し石炭合成ガスから 20 万トン/年の FT 合成油の製造を開始した。Synthol は Down Flow の懸濁層で触媒スラリーが反応器の外部に循環することにより反応熱を除去するタイプであるので触媒の詰りによる爆発事故を何度となく経験し、Sasol は独自でプロセスの改良を進めた。改良プロセスは、反応器の下部から原料ガスを導入し、熱除去は反応器内部の熱交により行い、生成油は反応器上部から取り出し、未反応ガスは循環される SAS (Sasol Advanced Synthol)プロセスである。触媒は当初の輸入 Co 触媒は南ア独自の Fe 触媒に切り替えられている。低温 FT では、原料ガスは触媒スラリー懸濁床内に下方から気泡状で導入され気泡で混合攪拌が行われ、反応器内部は熱交換パイプで冷却され生成物は反応器から抜き出される SBCR (Slurry- bubble-colum Reactor: 懸濁層気泡塔反応器)を開発した。触媒は Co-Pt/Al₂O₃である。Shell は独自で Co/ZrO₂-SiO₂を用いた固定層多管のプロセス(SMDS)を開発し、1993 年マ

レーシア Bintulu で実証プラントを稼働させた。

1980年代、石油は高騰化した。天然ガスの開発が進み、カタールでは大規模の FT 合成プラントの建設が行われた。2003年には Shell の SMDS を用いた Pearl GTL、2006年には Sasol SBCR を用いた Oryx GTL が稼働し始めた。中国では石炭原料の FT プラントが稼働し始めている。(表-1)

表-1 F/T 合成の歴史

年	
1913	ドイツで、アルカリ活性 Co, Os/アスベストによる合成燃料研究が行われた。高圧では主に含酸素化合物が生成 7atm ではオレフィンとパラフィンが生成 Ni, Co では、常圧、200~250°Cの条件でメタンと高級炭化水素が生成するが直ぐ失活。
1926	ドイツの Kaiser Wilhelm 石炭研究所の Fischer らはアルカリ含有 Fe により 400-450°C, 100-150 atm で液体油の合成に成功 Synthol プロセスを開発。
1926 ~ 1945	第二次大戦中 Co 触媒を用いたプラント稼働。(BASF 社) ドイツ: 9 基 656,000 ton/y フランス: 1 基 30,000 ton/y
1936	日本: ドイツから技術導入 4 基のプラントを建設。142,000ton/y
1950	米国ドイツの技術を基に Fe 触媒を用いた固定流動床 Hydrocol 開発 安定運転できず循環型流動床反応器開発
1955	南アは、アパルトヘイト政策による国連制裁のため石油輸入困難となり FT プロセスを導入。
1993	Shell マレーシアの Bintulu で実証プラント稼働
2003	カタールで Shell の SMDS 稼働
2006	カタールで Sasol の SBCR 稼働

日本における F/T 合成

日本では第二次世界大戦前に石炭からの液体燃料製造の必要性が叫ばれ1937(昭12)に人造石油製造事業法が制定された。同年三井鉱山(三井化学)がドイツから特許を取得し Ruhrchemie 社の指導の下に福岡県の大牟田に FT 合成プラントを建設した。主要装置や機械類は大部分ドイツから輸入され

1940年(昭和15)に FT 合成油の製造を開始した。その後、1945年(昭和20)に爆撃破壊されるまで操業は順調に行われ1943年(昭18)には1.1万トン/年の生産を行っている。



出所) 三井化学ホームページ(三井化学大牟田工場)

図-1943 (昭和18)年に設立した三池石油合成

続いて1942年(昭和17年)北海道人造石油は北海道の滝川で FT 合成油の製造を開始した。満州では1937年(昭和12) 満州合成燃料が設立され、10万klを目標とした第1期4万klの工場を錦州に建設を開始し、主要機器をドイツに発注したが第二次大戦が勃発し大幅に機器の到着が遅れ、設備完成の1944年(昭和19)4月にはコバルトが不足し三池石油合成の大牟田から触媒の輸送が困難となったことと原料炭が三井炭と異なりガス発生炉の運転が順調に進まず運転は軌道に乗らずに終戦を迎えた。製造設備と資材はソ連軍に接取された。日本石油は尼崎に4~10万kl年という最大規模の人造石油を製造する尼崎人造石油を設立し1943年(昭和18)に運転を開始した。反応管には臨時に軍艦の大砲の砲身が充てられたと言われている。その後、原料ガスが入手できず、また、触媒原料のCoの入手が困難となり僅か100 kl生産しただけで1944年(昭和19)運転を停止した。1944年には北海道人造石油と三池人造石油と尼崎人造石油は合併して日本人造石油となったが、尼崎工場は1945年(昭和20)7・8月の空襲で壊滅されてしまった。¹⁾²⁾

戦時中の日本の石油の消費量は300~400万kl/年であったから当時日本で生産された FT 合成油は全消費量の1%にも満たない量であった。(表-2)

表-2 FT 合成による合成石油製造実績

稼働開始	製造会社	生産実績

1940(昭17)	三池石油合成	11,00 ton/年
1942(昭19)	北海道人造石油	14,000 kl
1942(昭19)	満州合成燃料	—
1943(昭18)	尼崎人造石油	100 kl

大牟田の三池石油合成と尼崎の日本石油尼崎人造石油は完全に爆撃破壊されてしまった。満州合成燃料はロシア軍に没収されてしまった。北海道滝川の北海道人造石油は爆撃されなかったが米軍に押収されてしまった。そのため当時の資料はほとんど無いに等しい。

北海道人造石油

北海道人造石油は三井鉱山が帝国燃料興業の国家資金の半額出資を受け北海道炭鉱汽船と共同で 1938 年(昭和 13) に設立された。現在の金額で約 1 兆円が投入され、北海道滝川に工場が建設された。最盛期には 2,000 人ももの技術者が終結した。800 戸を超える社宅、寮、ドイツ人宿舎、洪基館(劇場)、為徳殿(武道場)などの福利厚生施設も建設された。ドイツ人宿舎の白滝荘には庭園とテニスコートが備えられていた。1942 年にプラントの操業が開始し、ガソリンやディーゼル油が合成された。(図-1)

戦後は滝川化学として肥料などの製造を行ったが 1952(昭 27)年倒産してしまった。滝川には記念の人造石油記念塔が作られている。現在残っている建物はほとんどなく唯一、陸上自衛隊滝川駐屯地本部として当時の研究棟だけが残っている。滝川郷土館には当時の写真や FT 合成油、FT 合成に用いられた Co 触媒と Fe 触媒が展示してある。(図-2) 注)

注) 2013 年 3 月日本化学会化学遺産委員会から京都大学研究所田村研究室所蔵試料および資料ともに化学遺産第 020 号として認定された。

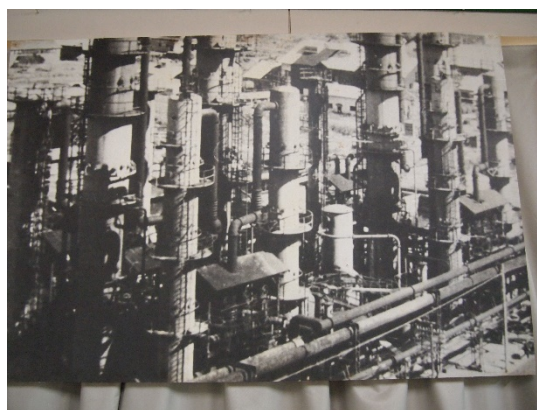
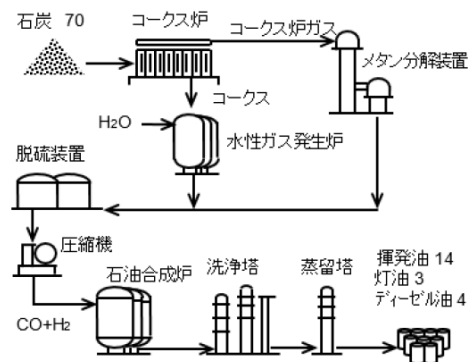


図-1 当時の北海道人造石油プラント



図-2 滝川郷土館展示 FT 合成触媒

FT 合成油は石炭を原料としてコークス炉を用いコークス炉で発生するメタンを分解した合成ガスとコークスによる水成ガスを脱硫した CO、H₂ ガスを合成炉で反応させ洗浄、蒸留して得られている。計画では石炭 70 万トン/年からガソリン 14 万トン/年、灯油 3 万トン/年、ディーゼル油 4 万トン/年が得られる計画であった。(図-3)



数値は計画量, 単位は万トン/年

出所: 伊東章, 化学工学, 12号, 855-857 (2013)

図-3 北海道人造石油製造フロー 3)

製造フローの詳細を図-7, 製品と生産量の詳細は図-8に示す。これらの図は東京工業大学の伊東章教授が化学工学誌12号に「化学プロセス集成, 北海道人造石油物語」から引用させて頂いた。

滝川工場の合成油の生産実績は合計 1.1 万トンであった。(表-3)

稼働率が低く 1/4~1/3 だったと言われている。そのため熱源に石炭燃焼熱を用いたため石炭の必要量は計画の 2 倍近く要した。

表-3 北海道人造石油生産実績

年	万トン
1942(昭 17)	0.12
1943(昭 18)	0.23
1944(昭 19)	0.48
1945(昭 20)~終戦	0.34
合計	1.1

北海道人造石油の FT 合成触媒

滝川で用いられた FT 合成触媒は, 最初は大牟田で製造された Co 触媒が用いられた。三井石油合成にはドイツで製造されたパラフィン漬け触媒があったと記されているので触媒は大牟田で水素還元された後, CO₂ で表面を安定化させた後, パラフィンに浸漬されて輸送されたものと思われる。Co 触媒による FT 合成の反応温度は 200℃である。Co 触媒の寿命は 200 時間程度と短かったため大牟田で還元して滝川に輸送された安定化 Co ではなく滝川で Co 触媒の還元を行うべく北海道人造石油の牧克己は大牟田に実習に派遣され, ドイツ人技師のシエンカ氏に指導されたことが滝川郷土館の資料に記載されている。しかし, その後, Co が入手困難となり Co 触媒の水素還元(活性化)は滝川では行われなかった。注)

北海道人造石油(株)の当初の計画では少なくとも

も Fischer-Tropch 法のコバルト触媒の還元(活性化)だけは滝川工業所において実施する計画であった。したがって私が三池合成にて実習中(昭和十五年六月より昭和十六年十二月の間)本社の関係者が触媒水素還元の実務について別紙報告書を提出した。然し実体は戦局苛酷となり, この計画は元よりコバルト触媒さえも昭和二十年には到着せず沈殿鉄触媒及び黄土(鉄)触媒を使用して石油合成運転がおこなわれた。(牧 克己)

注) 資料 滝川郷土館

FT 合成工場

牧克己の記録によると原料の酸化 Co の製造は Co を濃硫酸に溶解後, 炭酸 Co とし回収する。炭酸 Co の硫酸イオン除去は慎重にやる。硫酸不溶解の残渣は更に再処理されるとある。

酸化 Co の還元は触媒還元炉を用いて行われた。還元炉には 1,350 x 1,350 mm のトレイに 4 個の 450 x 510 x 200 mm の金網張りのサブトレイに酸化 Co を層厚 80 mm に充填して行われた。サブトレイの下部はガラスウールの布が 2.54 cm 敷かれていた。還元条件は水素ガス 200~400 m³/h, 温度 300℃, 還元時間は 2 時間, 冷却は 900 m³N₂/h を用い 9 時間である。その後 CO₂ を 30 分間吸着させて安定化している。4)

北海道人造石油は大牟田から輸送されるパラフィン浸漬還元 Co 触媒ではなく Co 触媒の還元を滝川で計画していたが実際は Co が入手困難となり, 1945 (昭 20)年にはコバルト触媒も大牟田から到着せず以前から研究を続け研究に成功していた京都大学の黄土をベースにした Fe 触媒を用いて製造が行われることになった。資料には道内の黄土は研究中とあるので黄土は北海道以外の地域で採取されたものが用いられている。Fe 触媒は京都帝国大学の喜多源逸教授, 児玉信次郎教授らが開発した触媒で, 最初の Fe 触媒は Fe/Cu/K₂CO₃/珪藻土=100/25/2/125 の珪藻土担持触媒で原料ガス 1m³当たり 78ml の合成油の製造能力があったが, 1939 年 3 月には, 原料ガス 1m³当たり合成油 133ml が得られる Fe/Cu/Mn/B/K₂CO₃/珪藻土=100/25/2/20/4/125 触媒が開発されている。滝川での触媒製造は京都大学の間接工業試験で用いた触媒製造装置と関係資材を北海

道に運んで行われた。20L の瀬戸物の薬品壺だけでも二千数百個あったと言われている。⁵⁾

京都大学の開発した Fe 触媒による FT 合成触媒製造フロー(案)を図-9 に示す。

滝川では Co 触媒を用いた合成炉 42 基の他に Fe 触媒のため 30 基の合成炉が設置された。(図-4)(図-5)(表-4)



出所: 伊東章, 化学工学, 12 号, 855-857 (2013)

図-4 石油合成炉(2重管式, 1,000Nm³/h, コバルト触媒 42 基, 鉄触媒 30 基)

表-4 滝川に設置された反応塔

合成炉	設置基数
Co 触媒	42
Fe 触媒	30
合計	72

合成炉は 1,000Nm³/hr,



出所: 伊東章, 化学工学, 12 号, 855-857 (2013)

図-5 合成器の写真 ³⁾

滝川郷土館に展示されている触媒は京都大学の開発した Fe 触媒でラベルには

Fe+25%Cu+17.5%白陶土+4%K₂CO₃
と記載されている。

生産量は軍事工場という性格のため一切秘密で, 戦後 GHQ が資料を押収したため, 今でもはっきりしていないが, 操業停止までの生産量は 1 万 4 千 KL, ドラム缶で 7 万本分であったと滝川郷土館の展示資料には記載されている。

製品の灯油には「こぎくら J, ディーゼル、油には「くろゆり」という製品名がつけられている。(図-6)



図-6 ディーゼル油製品名「くろゆり」

製造されたガソリンは, オクタン価 53 程度で低く航空燃料としては適さなかったため自動車燃料として使われた。

ディーゼル油は良質で戦車の燃料に使われた。

表-5 北海道人造石油株式会社関係年表⁶⁾

年	
1936(昭 11)	三井物産ドイツのフッシャー・トロプッシュ法の特許権取得
1937(昭 12)	「人造石油事業法」「帝国燃料興行株式会社法」が公布、国策として人造石油工場が九州、旧満州で建設が始まる。
1938(昭 13)	北海道人造石油株式会社が発足。資本金 7 千万円。神部為蔵町長、短時間で土地を買収。117ヘクタールを確保する。
1939(昭 14) 6月9日	地鎮祭 建設に着手、石油合成工場、イソオクタン製造工場、配合ディーゼル油工場など。
1940(昭 15) 10月11日	滝川研究所開設
1941(昭 16) 6月	コークス炉火入れ
1942(昭 17) 10月	試運転
12月	合成工場スタート
12月21日	人造石油初出荷
1944(昭 19) 10月	日本人造石油会社(三井石油合成会社、尼ヶ崎人造石油会社都合併)に会社名を変更

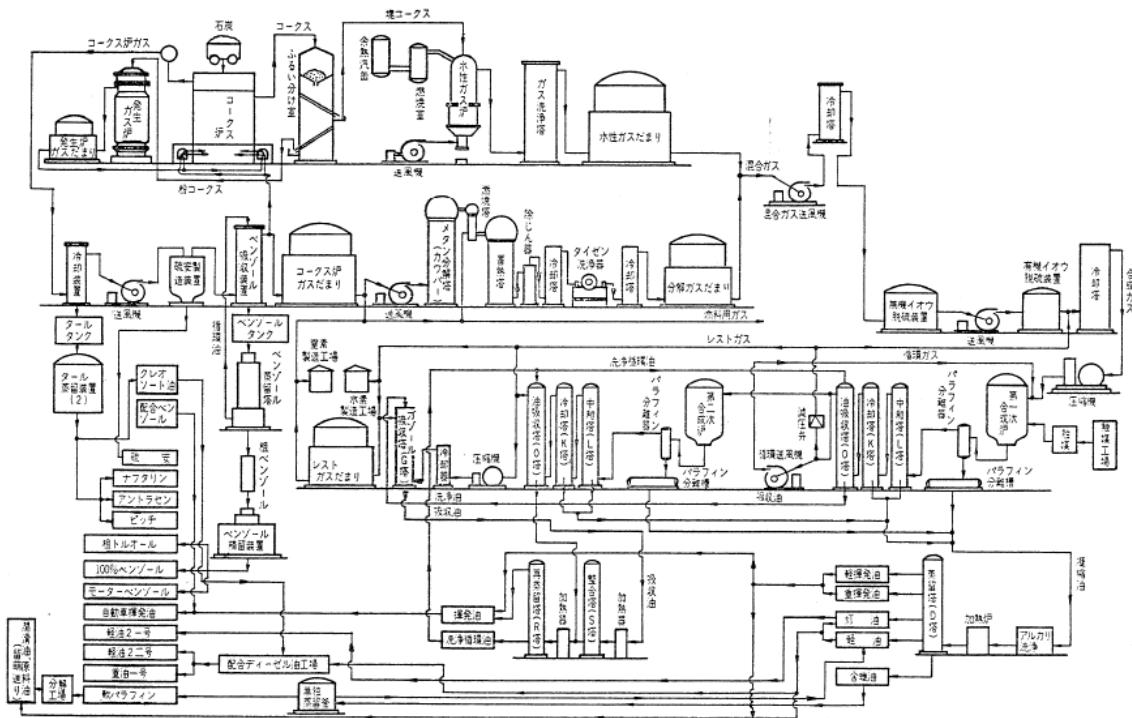
1945(昭 20) 10月	GHQにより操業ストップ指令 合成工場運転停止
1946(昭 21) 9月	滝川化学工業となって再出発。資本金 1 億円
1952(昭 27) 6月10日	倒産

謝辞

北海道合成石油の資料を快く見せて頂いた郷土館の永井芳仁氏に感謝の意を表したい。東京工業大学伊藤章教授の化学工学誌の図と写真の一部を掲載させて頂いた。

参考資料

- 1) 伊東章, 化学工学, 12号, 855-857 (2013)
- 2) 名和靖恭, 尼崎地域史事典「apedia」
- 3) 伊東章, 化学工学, 12号, 855-857 (2013)
- 4) 牧克己, 北海道人造石油株式会社, 滝川郷土館資料
- 5) 乾智行, PETROTECH, Vol.23, No.5, 29 377 (2000)
- 6) 滝川郷土館



滝川工場の石油合成製造工程

出所: 伊東章, 化学工学, 12号, 855-857 (2013)

図-7 北海道人造石油製造フロー 3)

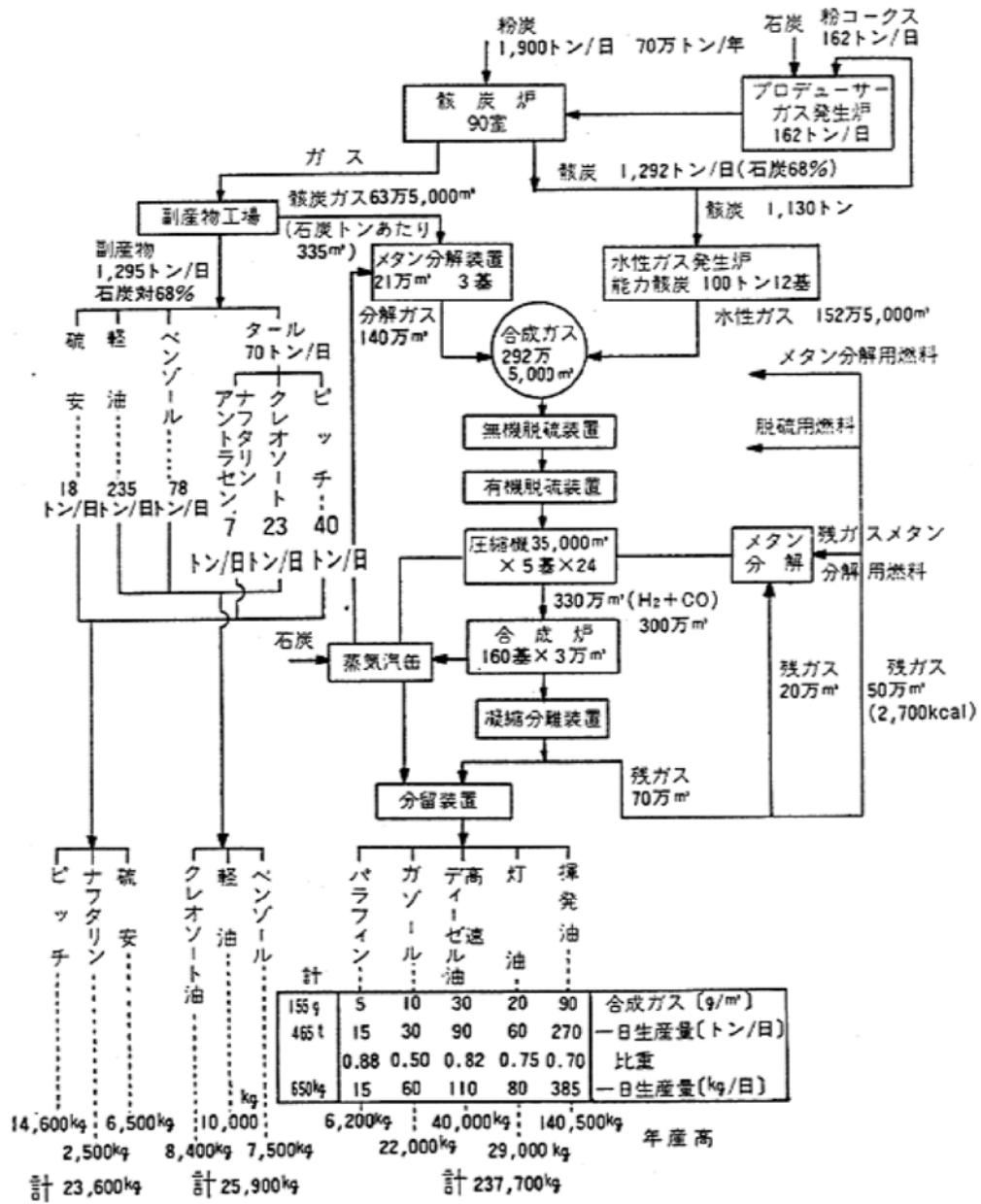


図-8 滝川工場の製品と生産量³⁾

出所: 伊東章, 化学工学, 12号, 855-857 (2013)

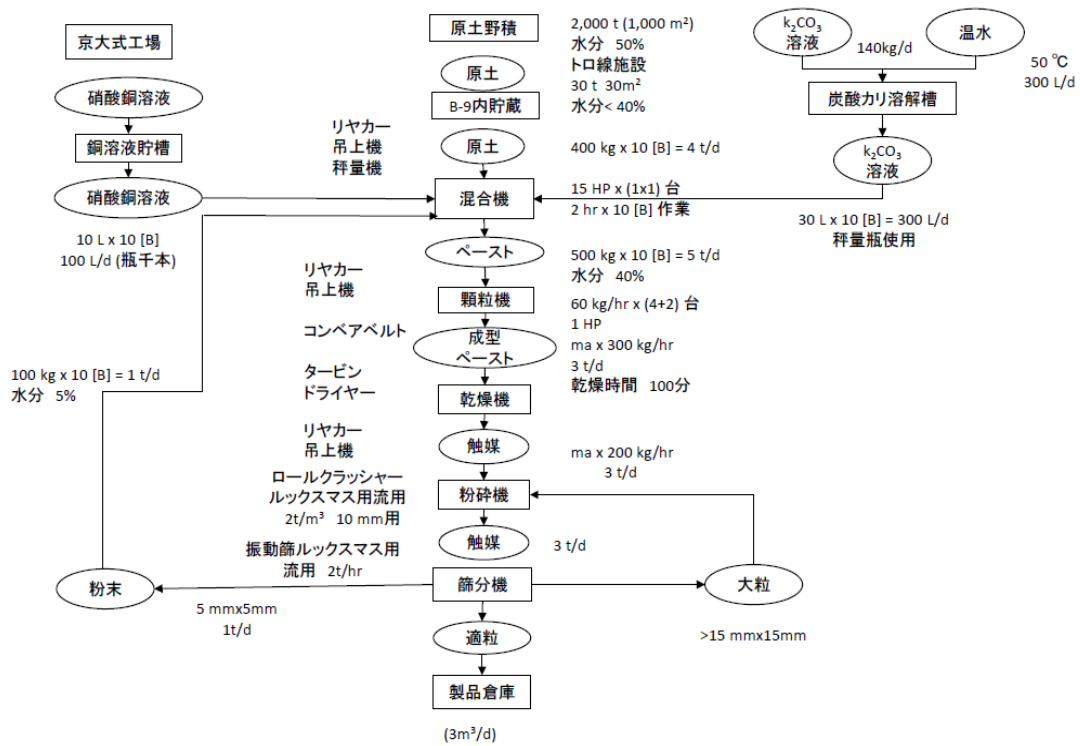


図9 京都大学 Fe 触媒製造フロー(案) 6)