

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

MTO (Methanol to Ethylene and Propylene)プロセス

室井 高城

1. はじめに

MTO プロセスとはメタノールからエチレンとプロピレンを製造するプロセスである。中国では石炭から合成ガスを製造しメタノールからエチレン、プロピレンの大規模製造が開始された。産ガス国では天然ガスの改質により得られる合成ガスからのメタノールを用いてエチレン、プロピレンを製造しようとしている。触媒には SAPO-34 が用いられるが不思議なことにメタノールからエチレンが約 40%、プロピレンが約 40%生成される。

2. 天然ガス

石油の生産と市場価格は政治情勢により不安があり価格は高止まりしている。それに対し天然ガスは全世界的に分散していることや米国で未利用資源のシェールガスの利用が始まったこともあり安定供給が期待されている。DOE は米国の天然ガス価格は USD2.0/百万 BTU 前後と 2035 年までほとんど変わらないと予測している。発熱量換算で石油の約 1/7 の価格である。そのため燃料や化学品原料としての利用が進んでいる。エチレンやプロピレンは従来、石油からのナフサやエタンの熱分解で製造されているが石炭や天然ガスから製造されることになる。天然ガスは、水蒸気改質又は自己熱改質により合成ガス(CO, H₂)を製造し、合成ガスから従来技術によりメタノール

を合成しメタノールからエチレン、プロピレンが合成される。中国では合成ガスは石炭から合成されている。従来のナフサ分解による石油化学コンビナートに新たに天然ガスや石炭からの合成ガスから製造されたメタノールを原料としエチレンとプロピレンを用いたコンビナートが参入してきた。

3. MTO プロセス

開発されている MTO プロセスは中国大連化学物理研究所の DMTO プロセス、Sinopec 上海石油化工研究所(SRIPT)の開発した S-MTO プロセスと UOP の開発した MTO プロセスである。

3.1 MTO プロセスフロー

DMTO(Dalian Methanol to Olefin)プロセスでは触媒には最初、修飾 ZSM-5 が用いられていたが現在は SAPO-34 が用いられている。メタノールの転化率はほぼ 100%で、エチレン+プロピレンは約 80%の収率である。エチレン/プロピレンはほぼ 1/1 で生成する。(Fig.1)

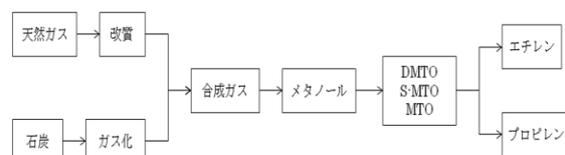


Fig.1 MTO プロセスフロー

3.2 MTO プロセス反応

メタノールからオレフィンが生成する反応機構は明確になっていない。従来、メタノールから DME を経由し脱水され $\text{CH}_2=$ が生成し二量化又はカルベニウムを經由してエチレンやプロピレンが生成すると考えられてきたが、最近、UOP から炭化水素プールメカニズムという反応機構が提唱されている。ゼオライト細孔内に最初芳香族が生成しゼオライト内にシッフインボードで閉じ込められた分子のアルキル化の反応である。具体的には SAPO-34 の細孔内に Heptamethylbenzenium cation が生成し、Heptamethylbenzenium cation に一個メタノールがアルキル化するとエチレンが生成しメタノールが二個アルキル化するとプロピレンが生成する機構である。大連物理化学研究所はヘプタメチルベンゼンの存在を確認している。¹⁾²⁾

4. MTO 触媒

MTO 触媒には約 4.2Å の細孔を有している SAPO-34 が用いられている。キセノン を吸着する大きさ(4.3Å)でイソブタン(5 Å)を吸着しないサイズであるためエチレン、プロピレンを生成しやすいと思われる。又、SAPO-34 の酸性は中程度で水素移行によるパラフィンの副生が少ない。実際の触媒は流動床触媒であるので FCC 触媒のように微粒子の球状触媒の成型のためバインダー(マトリックス)が用いられていると思われる。Spray dry で成型されている。

5. DMTO プロセス

5.1 DMTO プロセスの開発経過

中国科学院大連化学物理研究所(DICP)、陝西新興煤化工科技發展公司と中国石化洛陽石化工程公司是国家プロジェクトとして中国政府の支援を受けて DMTO プロセスを共同開発した。最初の触媒(第一世代)は修飾 ZSM-5 が用いられていた。最初固定床で検討されていた

が 1995 年流動床の pilot プラントを稼働させた。

1980 年 Labo test (DICP) $\text{C}_2= + \text{C}_3= = 90\%$

1993 年 Pilot test (DICP) (固定床) $\text{C}_2= + \text{C}_3= + \text{C}_4= = 85\%$ 達成。

1995 年 Pilot test(DICP) 上海(流動床) $\text{C}_2= + \text{C}_3= > 80\%$ 達成。

2004 年 8 月～2006 年 8 月 (DICP) (Xinxing Co., LPEC) Demo plant(メタノール 50ton/d 規模)建設。

5.2 DMTO プロセス

DMTO プロセスの反応条件は 400～500°C, 接触時間 0.04 sec. メタノールの転化率は 100%である。原料のメタノールは反応器の下部から供給され再生塔から挿入される再生触媒と接触し反応する。反応後の触媒は反応器最下部に沈降し再生塔に導入されている。正大集団大連能源材料公司是 2,000 t/y の DMTO 触媒工場を建設した。

6. S-MTO プロセス

Sinopec 上海は独自で燕山で 50ton のパイロットを稼働させ Sinopec 中原に工業プラントを稼働させた。DMTO と同じ SAPO-34 を用いた流動床プロセスである。

7. UOP の MTO プロセス

7.1 MTO プロセス

MTO プロセスは DMTO プロセスと同様メタノールからエチレンとプロピレンの合計収率を約 80%で得ることができる。反応条件によりエチレン/プロピレンの生成比を変えることも可能である。MTO プロセスは UOP と Norsk Hydro によって開発された。原料はメタノール/水=1/0.44 (mol 比) 反応条件は 435°C, 5 psig, WHSV = 2.5 h⁻¹ (MeOH) で行われている。触媒上に生成したカーボンは循環再生処理されている。触媒の循環により発熱反応の熱も除

去されている。低メタノール濃度では全体の収率は向上する。20wt%の水を含む原料では収率は高い。高温での反応では全体の収率は若干低下するがプロピレンに対してエチレンの収率は向上する。Fig.2 は 400°C から 550°Cでの反応温度と収率の関係である。エチレンとプロピレンの生成比が 1/1 の時、全体の収率も 80%と最も高い。C4 を水素化分解することにより全体の収率を 90%にすることができる。

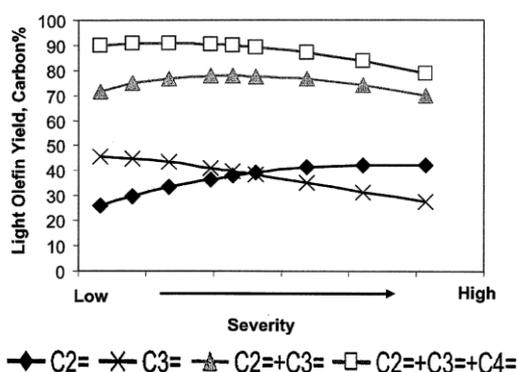


Fig.2 反応温度と収率

7.2 MTO/OCP (C₄+留分分解プロセス)プロセス

Total社はUOP/Hydroと共同でUOPのMTOプロセスとOlefin-Cracking-Process (OCP)を組み合わせた実証パイロットプラントを総工費 € 45 million をかけ 2008年 BelgiumにあるTotal社のFeluyプラントにおいて稼働させた。MTOプロセスではブテンを加えると全体の収率は90%に向上するのでOCP(Olefin Cracking Process)と組み合わせると副生するC₄~C₆+オレフィンもOCPプロセスで処理することによりエチレン+プロピレン収率を向上させることができる。OCPプロセスで生じる軽質分と重質分はRecycle中にページされる。³⁾ (Fig.3)

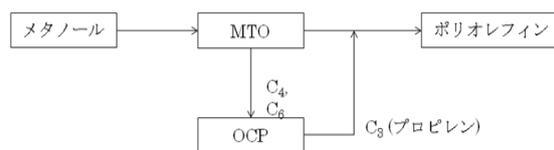


Fig.3 MTOとOCPの組み合わせ

7.3 MTO プロセスフロー

Fig.4にUOPのMTOプロセスフローを示す。

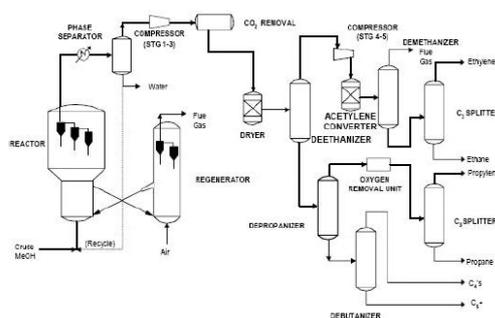


Fig.4 MTO プロセスフロー

7.4 UOP, MTO プロセスの工業化

7.4.1 中国電力投資集団/Total

中国電力投資集団とTotal社は中国内モンゴルのオールドス市で2015年完成目処で石炭メタノールを用いた100万トンのMTO/OCPの建設を決定した。MTO, OCPはTotalが提供し石炭は中国電力投資集団が供給する。

7.4.2 Nigeria/Eurochem

ユーロケム社(香港)はナイジェリアにおいてJVで100万トン/年のMTOプラントを建設する。天然ガスベースのMTOである。UOP/HydroのMTOプロセスが採用された。UOPがbasic designを行いEurochem Technologiesがエンジニアリング, procurementと建設を行う。MTOで生産されたプロピレンとエチレンはポリプロピレン40万トン/yとHDポリエチレン40万トン/yに用いられる。

8. 工業化プラント

MTO 工業化プラント又は建設決定プラントを Table-1 に示す。

Table-1 MTO 工業化プラント
又は建設決定プラント

DMTO プロセス

会社	場所	原料	万トン/年	稼働
陝西新興煤化工	中国 陝西省	石炭	Ey 10 Py 10	2009
神華石炭	中国内モンゴル	石炭	Ey 30 Py 30	2009
織金新型能源化工	中国 貴州	石炭	Ey 30 Py 30	2011 着工
一陝延長中煤榆林能源	中国 陝西省	石炭	Ey 30 Py 30	2013
神華集団/Dow Chemical	中国 陝西省榆林	石炭	Ey 61 Py 61	2016

S-MTO プロセス

会社	場所	原料	万トン/年	稼働
Sinopec 中原石化	中国中原	石炭	Ey 10 Py 10	2011
Sinopec 貴州省	中国貴州省	石炭	Ey 30 Py 30	
Sinopec 安徽省	中国安徽省	石炭	Ey 30 Py 30	1013
南煤業化工	河南省	石炭	Ey 30 Py 30	

MTO プロセス

会社	場所	原料	万トン/年	稼働
中国電力投資 Total	中国 オルドス	石炭	Ey 50 Py 50	2015
ナイジェリア	Eurochem	天然ガス	Ey 40 Py 40	

Ey: エチレン, Py: プロピレン

9. 今後の MTO 計画

採用技術は未定であるが中国では数十社がメタノールからのオレフィンの設備投資計画を中国政府に申請中である。中国は石

炭が中心であるが中国以外では天然ガスをベースに考えられている。大連化学物理研究所は Lummus との間で中国以外の海外の DMTO 技術のライセンス契約を締結した。今後、中国以外は Lummus が licensing 活動を行うと思われる。

10. 他の MTO プロセス

MTG プロセスを開発した Exxon Mobil は MTO には実績はないが独自の MTO プロセスを licensing できると言っている。

11. おわりに

天然ガスや石炭を原料とした新たな化学コンビナートが出現してきた。ポリエチレン、ポリプロピレンの原料が天然ガスや石炭に変わると石油化学の需給関係は大きく変わると予想される。日本の石油化学も変化を余儀なくされると思われる。天然ガスや石炭を原料とした新たなコンビナートの出現は他の国の出来事ではないと思われる。

参考文献

- 1) Arstad, B., et.al. JACS. (2004) 126, 2991-3001
- 2) Jinzhe Li., et.al. JACS, (2012)
- 3) J.Q.Chen, B.V.Vora, P.R.Pujado, A Gronvold, T. Fuglerud, S. Kvisle, Studies in Surface Science and Catalysis, volume 147 (2004)