

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

MTP (Methanol to Propylene)プロセス

アイシーラボ 室井 高城

1. はじめに

新興国特にアジアでは生活の近代化に伴いポリエチレンやポリプロピレンの需要が急激に増加している。日本ではポリオレフィン（ナフサ）のスチームクラッキングにより得られているがプロピレン/エチレンの生成割合は 0.45~0.65 でプロピレンの生産率を上げることはできない。FCC 装置の副生ガスからも得られるが副産物である。そのため中東では石油随伴ガスのエタンを利用したスチームクラッキングによる大規模なエチレンプラントが建設され稼働を始めた。そのため日本のナフサ原料のエチレンクラッカーは競合が困難になり縮小せざるを得ない。エチレンクラッカーでのエチレンの生産が減少するとプロピレンの生産も減少する。プロピレンはエタンからは生産できないのでプロピレン製造目的のプロセスが注目されている。Lummus のエチレントブテンのメタセシスによる OCT プロセスやプロパンの脱水素プロセスも注目されているが、ここでは、Lurgi のメタノールからのプロピレン(MTO)について紹介する。中国では石炭を原料とした合成ガスからのメタノールを原料とした MTP プラントが稼働を始めている。

2. MTP 触媒の歴史

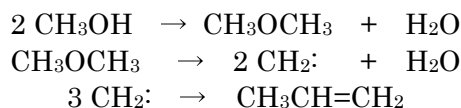
ExxonMobil (旧 Mobil) の開発した MTG(Methanol to Gasoline) プロセスはメタノールからガソリンを製造するプロセスで ZSM-5 が用いられていた。メタノールからガソリン(C5+, 芳香族)の生成は DME→低級オレフィンを経由した反応である。1) 反応時間(接触時間)を短くする。

2) 反応温度を高くする。ことによりオレフィン収率は向上する。

触媒はオレフィンからパラフィンと芳香族が生成する水素移行化反応を抑制することが必要である。そのため Si/Al 比の最適化による酸性度の抑制とアルカリ金属による修飾が研究された。その結果、Mg-Mn/ZSM-5(180/13)は極めて高いプロピレン収率を与えることを見つけた。1) 産総研は Ca/ZSM-5 を見つけている。2) しかし、カーボン析出が速く工業化は困難であった。又、当時、プロピレンの供給は十分でプロピレンをメタノールから製造する必要はなく、企業化されることはなかった。

3. MTP 反応機構

メタノールからプロピレンの生成機構はまず、メタノールが脱水し DME が生成し、次に DME が脱水されカルベニウムイオン(CH₂:)が生成しカルベニウムイオンが 3 量化しプロピレンが生成すると考えられている。



4. MTP プロセス開発の経過

Lurgi (2007 年フランスの Air Liquid 買収され Air Liquid のエンジニアリンググループになる。) は、2000 年以前からドイツの Lurgi の開発研究所で基礎研究を行っていた。その結果修飾 ZSM-5 を見つけ出し 9,000 時間以上の試験を行った。3) 2001 年に Lurgi は実証装置をドイツで組み

立てノルウェーの Statoil 社の Lurgi の建設したメタノールプラント (Tjeldbergodden) に移設し試験を開始した。2002 年にはポリプロピレンメーカーである Borealis も 共同研究に参加し Demo Plant を スタートした。2003 年 8 月には再生を含め連続 8,000 hr の運転を達成した。続いて 2nd バッチ の触媒では 3,000 hr 以上の連続運転を行った。製造されたプロピレンは Borealis のポリプロピレンプラントでポリプロピレンの製造実証試験が行われた。そして、11,000 hr 運転達成後、デモ装置を再び Lurgi の研究開発センターに移設しプロセスの調査、関連プロセスの微調整、リサイクルの研究を行い PDU(Process Development Unit) の製作を行った。又、副生ガソリン(S, Aromatics free)の試験も行っている。プロセスはスケールアップが容易で投資額が少ない固定床が採用された。触媒は SüdChemie 社の修飾 ZSM-5 が用いられている。修飾 ZSM-5 はコークの生成量が少なくプロパンと副生物の生成少なく Reduced cold box system だけで精製が容易だと説明されている。

5. MTP プロセス

MTP プロセスは、大きな発熱反応であるためプロセスは水蒸気による希釈ガスを用い触媒層を多段としそれぞれの触媒層に導入している。エチレン、プロピレン以外のオレフィンはいリサイクルされメタノールと反応させることによりプロピレンの収率を向上させている。触媒塔は 3 塔ありその内 1 基は交替で触媒の再生が行われている。(図-1) 1) メタノールは最初に DME 反応器で平衡上メタノールを含む DME と水に転化され次いで DME/メタノール/水は循環オレフィンを含むスチームと共に MTP 反応器に導入される。メタノール/DME は 99%以上転化されプロピレンと炭化水素が生成する。触媒層は発熱を抑制するために 5 段又は 6 段に分けて設計され原料とスチームはそれぞれの触媒層の間から導入されている。反応塔は 3 基用いられ 2 基の反応塔は並列で用いられ 3 基目は触媒の再生切り替えに用いられる。副反応によるカーボン付着の再生

は 500-600 時間で行われる。再生は触媒の熱劣化を避けるため反応温度近くで行われる。反応条件は圧力 1.3-1.6 bar, 420-490℃である。生成物は冷却されガス、有機液体と水に分離される。生成ガスは加圧され微量の水、CO₂と DME は除去される。生成プロピレンは更に精製され分離されたオレフィン含有ガスはプロピレン原料としてリサイクルされる。イナートな軽質分と C₄/C₅ パラフィンを含む少量のガスはパージされる。副生物はガソリンである。全体のマスバランスはメタノール 5,000 tpd (1.67 million t/y), でプロピレン約 471,000 t/y (100%として)である。カーボンベースのメタノールからプロピレンの収率は 63.5%である。少量のエチレンも副生するのでポリプロピレンのコポリマーの製造に用いることができる。副生物は燃料ガス、LPG、ガソリン、水である。(表-1) (図-1) 3)

表-1 MTP プロセス生成物組成

	原料	生成物		
	メタノール	プロピレン	LPG	ガソリン
kton/年	1,667	474	41	185

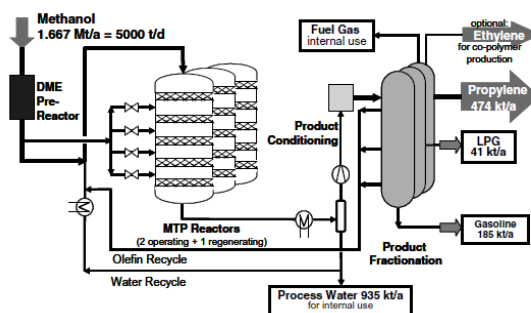


図-1 ルルギー社の MTP プロセスフロー 3)

6. MTP 触媒

MTP プロセスに用いられている触媒はアルカリ修飾ゼオライトである。触媒はクラリアント(旧ブードケミー)社が開発した。4) 触媒の詳細は明らかにされていないが特許によると 380 ppm 未満のアルカリ含有量と 0.1% 未満の CdO 含有量と 300~600m²/g の BET 表面積と 0.3~0.8 cm³/g の細孔容積を有するペンタシル型のプロトン含有触媒が記載されている。5)

7. MTP プロセスの工業化実績

Lurgi はノルウェーの Stat Oil 社においてパイロットプラントで実証後、イランで天然ガス由来のメタノールからプロピレン 10 万トン/年プラントのためのパイロットプラントを設置した。2008 年には石炭由来の合成ガスを用いて中国の内モンゴルシリントン盟に 48 万トン/年、2010 年には神華集団会社に 47.1 万トン/年プラントのプロピレンプラントを完成させている。

Lurgi が受注したプラントは下記のプロセスが含まれている。石炭合成ガスの精製に

はメタノール洗浄プロセス(Rectisol)が用いられている。(図-2)

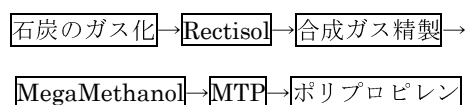


図-2 Lurgi 受注プロセス

更に、最近神華集団公司から 2 基目のプラントを受注している。(表-2)

表-2 MTP プロセス工業化実績

会社	場所	原料	プロピレン Ton/y	備考	開始年
Fanavaran Petrochemical	イラン Bandar Iman	天然ガス メタノール	100,000		
大唐内蒙古多倫倫 売煤化工公司	内モンゴルシリントン 盟(中国)	石炭 メタノール	480,000		2008
神華集団公司 寧煤集団	寧東(中国)	石炭 メタノール	471,000	PP Lummus (Novolen)	2010
神華集団公司 寧煤集団	寧東(中国)	石炭 メタノール	500,000	2 期計画 Engineering 2012	2011 年 9 月契約
安徽淮北集団公司	安徽省	石炭 メタノール	520,000		計画中

参考文献

- 1) 特開昭 60-126233 化技研
- 2) 特開昭 59-82319 Mobil
- 3) W. Liebner, H. Koempel, Lurgi, Block 3, Forum 15, 「Gas to propylene: Report on commercialization by Lurgi」 World

- 4) Harald Koempel, Waldemar Liebner, Natural Gas Conversion VIII, Elsevier (2007)
- 5) 特開平 4-217928 ジュートーヒエミー

Petroleum Congress (2005)