

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## 中国エチレン, プロピレン近況

室井 高城

### 1. 中国のエチレン生産

中国の化学産業の発展は凄まじい。2014年のエチレンの生産量は1,960万トンと日本の約3倍となり、2030年には日本の約7倍の5,060万トンとなると予測されている。今後、増加するのはほとんどがMTO、すなわち、メタノールからのエチレン合成とエタンのクラッキングが少しである(図-1)。

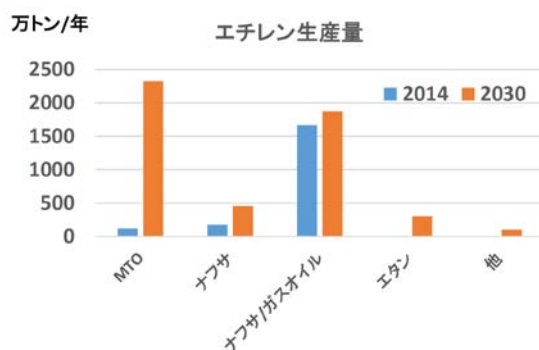


図-1 中国エチレン生産量予測

### 2. CTO, MTO

石炭を原料として合成ガスからメタノールを経由してエチレンを合成するプロセスをCTO(Coal to Olefins)と呼んでいる。輸入メタノールを用いてエチレンを製造するプロセスはMTO(Methanol to Olefins)と区別されている。前者はメタノールの国際相場に支配されないが、後者はメタノールの国際相場により製造するオレフィン価格が

大きく影響する。メタノールからエチレン, プロピレンを製造するプロセスは同じである。既にSINOPECの開発したSMTOプロセスと大連化学物理研究所の開発したDMTOプロセスが9基稼働している。UOPの開発したMTOは1基一昨年稼働を始めた。いずれの触媒もSAPO-34が流動層で用いられている。

### 3. MTO プロセス反応

石炭又は天然ガスは水蒸気改質や自己熱改質により合成ガスとされた後、メタノールが合成され、メタノールから一部C<sub>4+</sub>も合成されるが主としてエチレンとプロピレンが合成される。



### 4. MTO 反応機構

ZSM-5 や SAPO によりメタノールからオレフィンが生成する反応機構は明確ではない。従来、メタノールからDMEを経由し脱水されCH<sub>2</sub>:が生成し二量化又はカルベニウムを経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、炭化水素プールメカニズムが提唱されている。炭化水素プールメカニズムとは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芳

香族の反応である。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<sup>1)2)</sup>。

## 5. MTO 触媒

MTO 反応には SAPO-34 が用いられている。SAPO-34 の細孔は小さく約 4.2Å である。キセノンを吸着する大きさ(4.3Å)でイソブタン(5Å)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。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で用いられているので 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)が用いられていて Spry dry で製造されている。

## 6. UOP MTO プロセス

### 6.1 MTO プロセスの収率

MTO プロセスは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 TOTAL 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<sup>-1</sup> (MeOH) で行われている。触媒上に生成したカーボンは流動層で循環再処理されている。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。図-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。

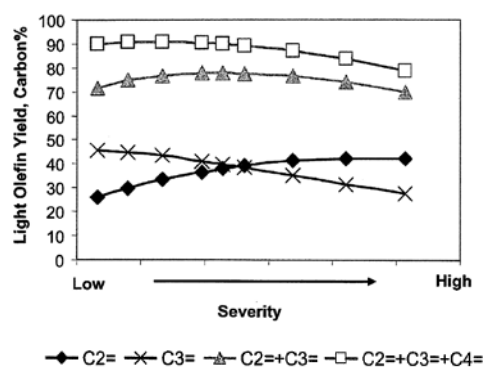


図-2 反応温度と収率

### 6.2 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が生成しても良ければ全体の収率は 90%に向上するので OCP(Olefin Cracking Process)と組み合わせると副生する C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>+オレフィン 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 80%から 90%に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(図-3)。

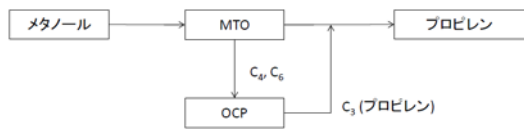


図-3 MTO と OCP の組み合わせ

### 6.3 MTO プロセスフロー

図-4 に MTO プロセスフローを示す。

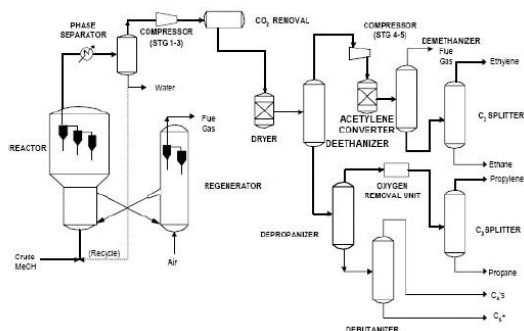


図-4 MTO プロセスフロー

### 6.4 UOP, MTO プロセスの商業化

中国電力投資集団と TOTAL 社の中国内モンゴルのオルドス市で建設した石炭メタノールを用いた 100 万トンの MTO/OCP プラントは 2016 年完成し順調に稼働している。ユーロケム社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計画である。原料には天然ガスの合成ガスが用いられる。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/年 と HD ポリエチレン 40 万トン/年の製造に用いられる。

### 7. DMTO プロセス

中国科学院大連化学物理研究所, 陝西新興煤化工科技发展公司与 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 が用いられ固定床で検討されていたが、独自のテンプレートを用いた SAPO-34 が開発され 1995 年流動床の pilot プラントを稼働させた。

1980 年 Labo test (DICP)  $C_2=C_3=90\%$   
1993 年 Pilot test (DICP) (固定層)  $C_2=C_3+C_4=85\%$  達成。

1995 年 Pilot test (DICP) 上海 (流動層)  $C_2=C_3 >80\%$  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。

開発された MTO プロセスは DMTO プロセスと呼ばれているが、 $C_2'+C_3'$  の収率は約 80% である。収率を向上させるため UOP と同じように 副生物の  $C_4$  をエチレン, プロピレンに転換するプロセスが開発され付け加えられた。改良タイプは DMTO-II プロセスと呼ばれている。 $C_4$  の改質には ZSM-5 が固定層で用いられている。DMTO プロセスの反応条件は  $400\sim 500^\circ\text{C}$ , 接触時間は 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。

### 8. S-MTO プロセス

S-MTO プロセスは Sinopec 上海石油化工研究所 (SRIPT) が開発した同じ流動層プロセスで、同じく SAPO-34 が用いられている。中国最初の MTO プロセスが導入された中原石化には 170 tons の S-MTO 触媒が出荷されている。

### 9. 触媒の供給

DMTO プロセスの SAPO-34 触媒は大連物理化学研究所傘下の正大集団大連能源材料会社が製造供給している。SMTO プロセスの SAPO-34 触媒は SCC(Sinopec Catalyst Company)が製造している。UOP の MTO 触媒は UOP が供給している。これらのプラントに供給される触媒量はプラント規模によって異なるが平均約 200ton/基と推測される。

### 10. 米国シェールガス由来のメタノールの輸入

上海碧科清潔能源技術は BP と契約し北米の太平洋岸に新たなメタノールプラントを建設し、巨大なタンカーを用いて大連港に輸送し、大連で MTO による 100 万トンプラントを建設する計画を進めている。更に、米国で中国の資本 100%の会社が中国

輸出目的でシェールガス由来の巨大なメタノールプラントの建設計画を進めている。つい最近、山東玉皇化工集団子会社である玉皇化工工業 (Yuhuang Chemical Industries Inc.) は Koch Methanol Investments, LLC と共同出資で、天然ガスから 180 万トンメタノール製造プラントの米国での建設の基本合意書をヒューストン (米国) で締結した(図-5)。

又、BASF は米国テキサス州においてシェールガス由来のメタノールから 47.5 万トン/年のプロピレンの製造計画を発表している。

### 11. 稼働プラント

稼働中の MTO プラントは 16 プラントでオレフィン 633 万トン/年生産されている。更に 6 プラントが計画されている(表-1)。

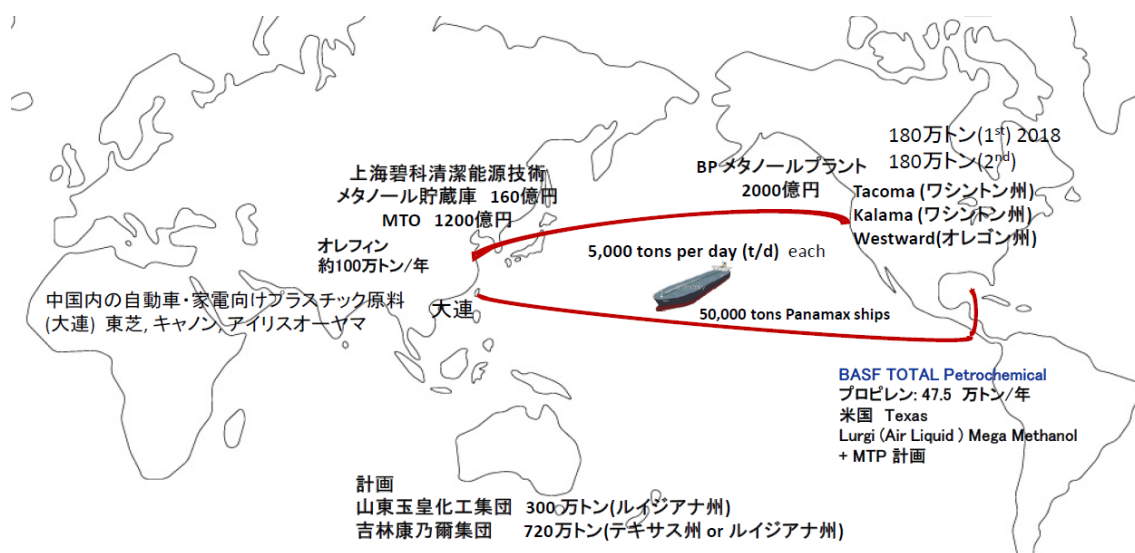


図-5 米国メタノールの中国への輸出

表-1 中国 CTO, MTO 稼働状況

## CTO 稼働プラント

生産者	場所	生産量,万トン/年		誘導体 万トン/年	稼働年
		エチレン	プロピレン		
神華 包頭	内モンゴル自治 区包頭	30	30	PE:30, PP:30	2010
延長石油 & 中煤榆林	陝西省榆林市	30	30	PE:30, PP:30	2014
中煤陝西省榆林	陝西省榆林市	30	30	PE:30, PP:30	2014
寧夏寶豐化工	寧夏回族自治区	30	30	PE:30, PP:30	2014
浦城清潔能源	陝西省浦城	30	40	PE:30, PP:40	2014
神華 新疆	新疆烏魯木齊(ウ ルムチ)	27	45	PE:27, PP:45	2016
中天合創鄂能源 No.1	内モンゴル自治 区(オルドス)	30	35	PE:30, PP:35	2016
青海塩湖	海青海省海西	16	17	PVC:30, PP:17	2016
中天合創鄂能源 No.2	内モンゴル自治 区(オルドス)	30	35	PE:30, PP:35	2017
神華 凝眉 No.1	寧東寧夏	—	50	PP:50	2012
大唐国際	内モンゴル自治 区デウオルン	—	46	PP:46	2014
神華 凝眉 No.2	寧東寧夏	—	50	PP:50	
延長能源	陝西省延長	30	30		
Sub-Total		2,830	4,680		

## CTO 計画

陝西延長能源	陝西省延長	30	30	PE:30, PP:30	2018
山東魯西化学	山東省聊城	12	18	Oxo-Alcohol:75	2018
中安聯煤	淮南 安胡爾	35	35	PE:35, PP:35	2019
青海達美	青海西寧	30	30	PE:30, PP:30	2019
寧夏寶豐 No.2	寧東寧夏	30	30	PE:30, PP:30	2019
山西焦化飛鴻	山西省洪洞	30	30	CU:100, PE:30, PF:40	2019
神華包頭 No.2	内モンゴル自治区包頭	30	40	PE:30, PP:40	2019
延長石油 & 中煤 No.2	陝西省榆林市	30	30	LD/EVA:30, PP:30	2020

神華陝西	陝西省榆林市	30	38	PE:30, PP:38	2020
中石化織金	貴州 織金	30	30	PE:30, PP:30	2020
青海鋁業	格爾木 青海	26	42	PE:26, PP:42	~2020
中煤榆林 No.2	陝西省榆林市	30	30	PE:30, PP:30	2021
神華寧夏-SABIC	寧東寧夏	34.5	42.3	PE:34.5, PP42.3	2021
Sub-Total		377.5	425.3		

#### MTO 稼働プラント

		購入メタノール 万トン/年	生産オレフィン 量万トン/年	誘導体 万トン/年	稼働年
中石化中原乙炔	河南省濮陽	60	20	PE:26	2011
寧波基金能源	浙江省寧波	180	60	MEG:50, PP:40	2013
承志南京清潔能源	江蘇省南京	40	30	Oxo- Alcohol:25	2013
山東申達化工	山東省滕州	102	34	EO:12, EVA:10, PP:20	2014
浙江興興化工	浙江省嘉興	180	69	EO:30/EG swing	2015
楊梅恆通	山東省臨沂	90	30	PVC:30	2015
神華榆林	陝西省榆林市	120	60	PE:30, PP:30	2016
中煤孟達能源	内モンゴル自 治区(オールドス)	120	60	PE:30, PP:30	2016
常州基金能源	江蘇省常州	100	33	—	2016
江蘇帆船化工	江蘇省連雲港	240	83	EO:18, EVA/LDPE: 30, AN:26, MMA:8	2016
吉林康奈爾	吉林省吉林	90	300		
九台能源	内モンゴル自 治区(オールドス)	80	60	PE:25, PP:35	2017

蘆神發石化	山東省東營	30	10	—	2015
山東華彬科技	山東省東營	54	18	—	2015
山東大澤化工	山東省荷澤	60	20	PO:50	2016
華亭煤	甘肅省平涼	—	20	PP:20	2016
Sub-Total		1,546	637		

### MTO 計画

吉林康奈爾化工	吉林省吉林	90	30	—	delayed
九台能源	内モンゴル自治区(オルドス)	180	60	PE:35, PP:35	2018
誠志化工 No.2	江蘇省南京	180	60		2019
天津柏華 No.1	天津	180	60	PO/SM,PP,PE,PVC	2020
古雷煉油廠	福建省古雷	180	60	—	2020-21
華亭煤	甘肅省平涼	60	20	PP:160	2020-21
Sub-Total		870	290		

製造されたエチレン、プロピレンは、一部エチレンオキシドと Oxo アルコールが製造されるが、大部分はポリエチレンとポリプロピレンである。汎用プラスチック以外の付加価値の高い誘導体の計画は未だ本格化していない。

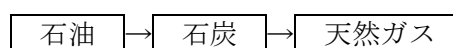
#### 11. 米中貿易戦争

トランプ大統領の仕掛けた米国の中国品への輸入関税に対して中国政府は対抗措置として米国品の石油化学品への輸入関税の大幅引き上げを検討している。その中には米国産の HDPE, LLDPE が含まれている。米国企業は安価なシェールガス由来の PE を中国へ輸出する前提でエチレンプラントを建設してきたが、中国への輸出が減少すると、輸出の矛先を東南アジアと日本へ変えてくることが予想される。いずれ米国のエチレン誘導体が日本市場に流入することは予想されているが、時期が早まる可能性

が出てきた。もう一つの懸念材料は、米国の対イラン制裁である。東南アジア、主として中国、インドはイランから大量のメタノールを輸入している。このメタノールが不足するとメタノールが高騰し、メタノールを輸入してエチレンを製造している中国のメーカーは打撃を受けることになる。

#### 12. おわりに

中国では MTO プロセスの導入が始まり、今後、急速にエチレン、プロピレンの生産が増加する。石炭原料の合成ガスも今後、天然ガスに替わると考えられている。中国は、液体燃料は別にして化学品原料は石油から石炭そして C1 化学を用いて天然ガスへと変わりつつあると考えて良い。



化学品原料としての石油は終わりを迎える

つあるかもしれない。

**参考文献**

- 1) Arstad, B., et.al. JACS. (2004) 126, 2991-3001
- 2) Jinzhe Li., et.al. JACS, (2012) 134 (2) pp 836-839
- 3) USP20100196262