

# MTBプロセスの要素技術開発 — 温室効果ガスからプラスチックを生み出すクリーン・プロセス —

🔗 材料技術, MTB触媒, 省資源, 石油化学

\* 山本 陽 Yo Yamamoto  
\* 馬 洪涛 Hongtao Ma

\* 小川裕治 Yuji Ogawa  
\* 倉元政道 Masamichi Kuramoto

## 概 要

MTB (Methane To Benzene) プロセスは、石油に依存しない新しいベンゼン製造プロセスとして注目されている。当社ではこれまで培ってきたゼオライト系環境浄化触媒の技術をベースに、MTBプロセス中で特に重要な役割を果たすMTB触媒の開発を行っている。MTB反応では反応時間の経過と共に触媒表面に析出炭素が堆積し、触媒劣化の直接原因となることが多い。当社開発のMTB触媒は、触媒活性として最大12%のベンゼン収率を得ることができた。更に、これら触媒に水素ガスを用いた触媒再生プロセスを適用して寿命試験を行い、炭素析出を効果的に抑制することができ、10%以上の高いベンゼン収率を維持したまま1000時間以上の連続運転が可能であることを確認した。



MTBプロセスの概略

## 1. ま え が き

世界的な地球温暖化などの環境問題と石油資源枯渇問題の解決のために、環境負荷を継続的に低減する形で化石燃料（天然ガスや石炭を含む）を細く長く有効利用するクリーン・プロセスの構築が世界中で研究されている。MTB (Methane To Benzene) 反応は、メタンからベンゼンと水素を直接作り出す化学反応である。メタンは温室効果ガスの一つであり、原油からの有効成分回収時に生じる残渣として、現状では燃焼処理され、熱源としての利用など用途が限定されている。また、メタンは天然ガスの主成分でもあり、コークス炉の排ガスにも含まれており、比較的安価な原料として利用することができる。一方ベンゼンは、各種合成樹脂・合成繊維・合成ゴムなど、社会生活に欠かせない化学製品の基礎原料であり、ほとん

どが原油由来の原料から製造されているのが現状である。このような背景で、MTBプロセスは、利用価値が限られた排出ガスから有用で付加価値の高い物質を生み出す技術として石油化学メーカーを中心に注目を集めている。

また、ベンゼンと同時に生成される水素は、今日の環境問題を解決する次世代のクリーンエネルギー源として高い関心が払われている<sup>(1)</sup>。このようにMTBプロセスは今後20年近くにわたって進むと考えられるエネルギーシフトに即した、多くの利用可能性を秘めた技術である<sup>(2)</sup>。

MTBプロセス開発の鍵となるのが反応をつかさどる「触媒」の開発である。MTB触媒に用いる材料はゼオライトと呼ばれ、優れた吸着能を持つ固体酸触媒として利用されている。とりわけMTB反応においては、ゼオライトの細孔径が5オングストロームとベンゼン分子とほぼ同じ大きさであるた

\*基盤技術研究所 材料研究部

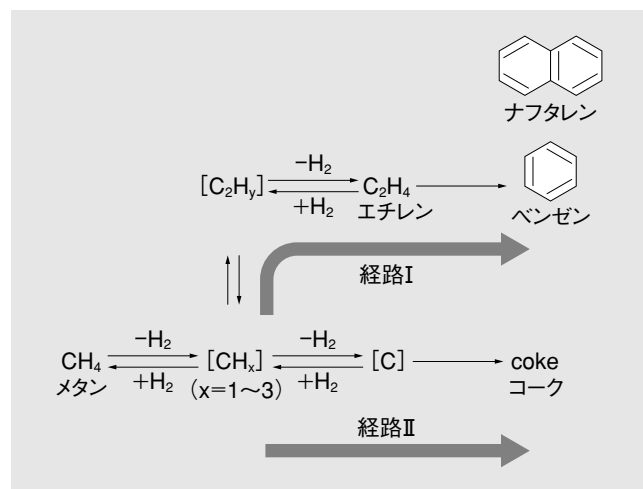
めに高い反応選択性を持っている。

当社では、これまでに開発実績のある排ガス脱硝用のゼオライト系環境浄化触媒<sup>(3)(4)</sup>のノウハウをベースに長年培ってきた化学分析技術を生かし、MTB触媒の開発を開始した。現在は、実用化に向けて触媒性能の更なる向上とその触媒を利用するためのプロセス研究を進めている<sup>(5)</sup>。本稿では、MTB触媒技術の概略について解説すると共に、当社開発のMTB触媒の機能を検証した試験結果について紹介する。

## 2. MTBプロセスと触媒

第1図にMTB反応の反応機構を示す<sup>(6)(7)</sup>。同反応は原料ガスとなるメタン→メタン脱水素化合物→C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>前駆体、エチレン→ベンゼンというルートで反応が進む(経路I)。実際にはすべてのメタンが100%の選択率でベンゼンに変換されるわけではなく、複数の反応経路が存在するため、エチレン・ナフタレンなど様々な副生成物が排出される。この時、特定の反応を促進させる役割を担うのが触媒である。MTB触媒はゼオライトの持つ細孔構造により、生成したベンゼンがそれ以上に成長することを物理的に阻害することができるため、高い選択率でベンゼンを生成すると考えられている。

一方、第1図でメタン→メタン脱水素化合物のルートから完全分解して炭素(C)に至る経路(経路II)をたどった場合、反応時間の経過と共に触媒表面にコークと呼ばれる析出炭素が堆積し、高い触媒活性を長時間維持することができなくな



第1図 MTB反応の反応機構

メタンから水素の脱離を伴い経路Iをたどってベンゼンなど芳香族を得る。経路IIをたどった場合、炭素が析出し触媒が劣化する。

てしまい、これが触媒劣化の主要因とされている。

そのため、これまでに炭素の蓄積を抑止あるいは除去する様々な方法が検討されてきた。市川、大西は反応ガスと共に少量の炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) を添加して反応を行い、触媒上の析出炭素量が減少することを見いだした<sup>(8)</sup>。これは、触媒上でCO<sub>2</sub>中の酸素と析出炭素Cが反応して炭素を除去しながら反応を継続させるためと考えられている。また、より強制的に析出炭素を除去する方法として、一定の反応時間ごとに酸素あるいは水素などの再生ガスと切り替えて表面に析出した炭素と反応させる方法が提案されている。

MTB触媒の機能を十分に発現させるためには、これら炭素析出を防ぐ方法を互いに組み合わせ、用途に応じた触媒の調製と反応条件を設定することが望ましい。

当社のMTB触媒開発では、基本構成となるモリブデン担持ゼオライト触媒Aに対して様々な第二金属添加を試みた結果、高活性を示すMTB触媒Bと反応安定性に優れたMTB触媒Cを得た。以下の項ではこれら触媒の性能の特長について検証すると共に、CO<sub>2</sub>添加及び再生ガス切り替えの炭素除去プロセスを組み合わせ適用した場合の効果を調査したので紹介する。

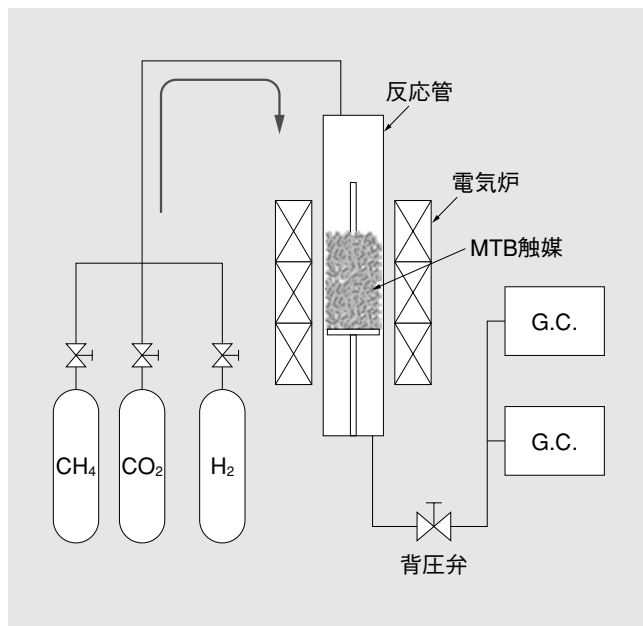
## 3. 試験

### 3.1 触媒調製

MTB触媒は、担体となるゼオライトに活性種としてモリブデンを担持することによって得られる担持粉末を、ペレット状に成型することによって作製した。また、用途に応じた第二金属を添加し、モリブデンのみを担持した触媒Aに対して、それぞれ高活性を示す触媒B、反応安定性を示す触媒Cを作製した。

### 3.2 触媒評価方法

第2図にMTB触媒評価装置の概略を示す。装置は固定床流通式と呼ばれる反応管上部から、反応ガスとしてメタンガス (CH<sub>4</sub>)、添加ガスとして炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) をそれぞれマスフローにより流量制御した混合ガスを供給した。なお、再生プロセスを適用する条件では再生ガスとして水素ガス (H<sub>2</sub>) を用いた。反応管中央部に触媒を充填し電気炉で外部加熱により所望の条件に昇温した。また、



第2図 MTB触媒評価装置概略

反応管中央にMTB触媒がセットされている。反応管上部から供給された原料ガスは高温に加熱されたMTB触媒層でベンゼン等に変換され、ガスクロマトグラフィーにより検出される。

反応管出口には圧力調整弁を設け反応中は一定圧力に保たれるようにした。

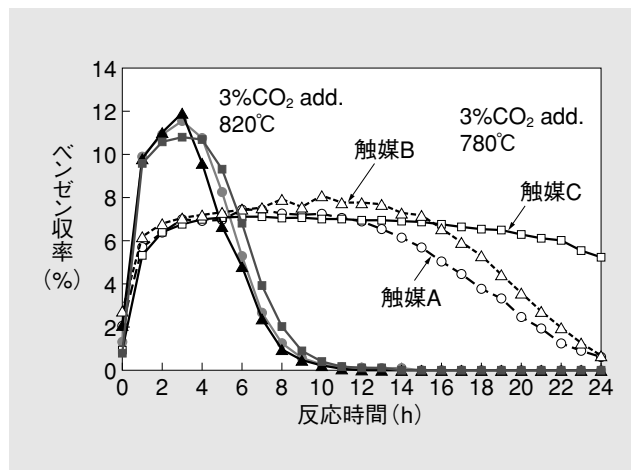
反応管出口から排出された混合ガスをガスクロマトグラフィーにより分離・定量し、その結果から供給したメタンの内、何パーセントが他の物質に変換されたかを示す「メタン転化率」、及び変換された炭化水素生成物の内、何パーセントが目的のベンゼンとして生成されたかを示す「ベンゼン選択率」を求め、触媒評価の指標として用いた。また、これらに乗じて最終的に供給したメタンの内、何パーセントのベンゼンを得たかを示す「ベンゼン収率」を定義し性能評価に用いた。

## 4. 結果と考察

### 4.1 MTB触媒の性能評価

第3図に当社MTB触媒3種を用いた時のベンゼン収率の経時変化について、反応温度780℃と820℃で比較した結果を示す。なお実験では、連続運転で長期に反応を持続させるために原料メタンガスに対して3%のCO<sub>2</sub>を添加した。

反応温度を780℃に設定した場合比較的安定して反応が推移した。高活性を示す触媒Bではベンゼン収率が最大7%に達し、その後触媒劣化が進み24時間後にはほぼ失活した。一方、安定性に優れた触媒Cにおいては24時間反応後もベンゼン収率が



第3図 MTB触媒評価結果 ベンゼン収率の経時変化  
基本触媒Aに対して触媒Bでは比較的高収率である。触媒Cでは高安定性を示す。820℃ではすべての触媒で収率が大幅に向上する。

約6%を維持した。これは、同触媒に添加した金属がCO<sub>2</sub>と析出炭素の反応を促進した結果であると考えている。但し、最大ベンゼン収率は他の触媒に比べて低くなることが分かった。

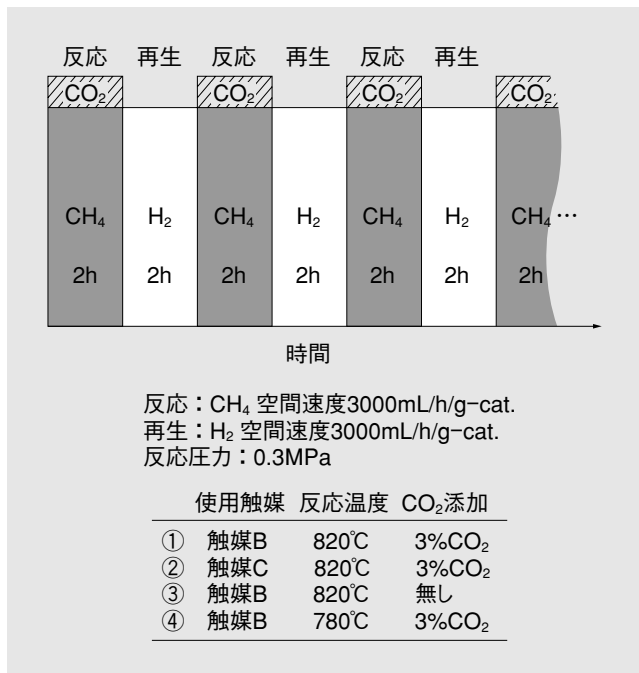
反応温度を820℃と高くした場合、逐次的に起こる各反応が大きく促進されるために初期のベンゼン収率は大きく向上し、最大ベンゼン収率は約12%にも達する。しかしながらこの場合、メタンの分解反応も促進されるため析出炭素の堆積が進み、触媒活性は4時間をピークにその後急激に低下した。各触媒間の違いは780℃の場合に比べて小さいものの、ここでも触媒Cが安定性に優れ、最大ベンゼン収率は他の触媒に比べて1%程度低下した。

触媒安定性の向上は、反応工程中でプロセスを停止して実施する触媒交換の工程を省くことにつながり、運転コスト面でも有利である。その反面、比較的穏やかな条件で反応が進行するために収率をある程度犠牲にすることになる。

そこで、高い活性を維持したまま長時間反応を継続させるため、反応2時間ごとに水素ガスに切り替えて触媒を再生する反応—再生プロセスの適用を試みた。

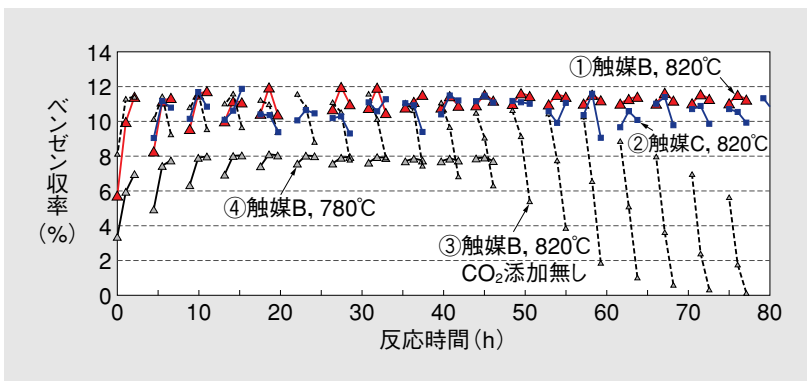
第4図に触媒及び反応条件を示す。主として820℃反応、3%CO<sub>2</sub>添加の条件で行い、触媒B、Cについて比較した。また、比較のために触媒Cについては温度の効果とCO<sub>2</sub>添加の効果についても検証した。第5図に実験結果を示す。

最も安定して反応が継続したのは条件①（触媒



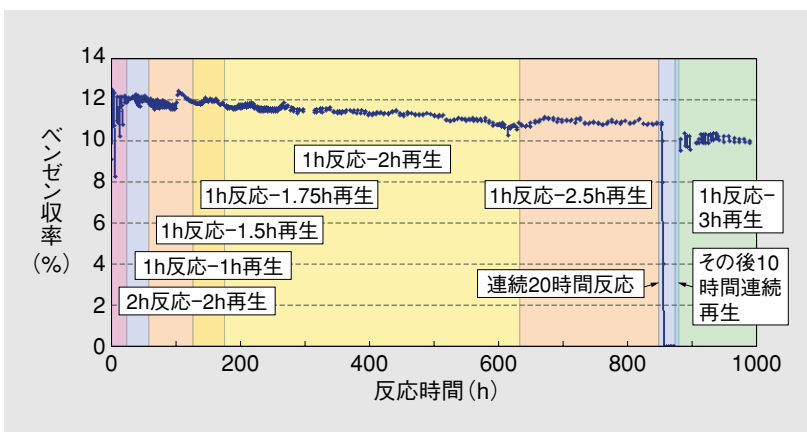
第4図 反応—再生繰り返しプロセスの実験条件

反応時は原料メタン(CH<sub>4</sub>)ガスと添加ガスCO<sub>2</sub>、再生時は水素(H<sub>2</sub>)ガスを供給し、これを一定時間ごとに繰り返す。使用触媒、反応温度CO<sub>2</sub>添加の条件については表にまとめた。



第5図 反応—再生繰り返しプロセスの実験結果

反応—再生繰り返しプロセスの実験では触媒Bが最も高収率で安定してベンゼンを生じた。CO<sub>2</sub>添加しない場合、触媒劣化が顕著になった。



第6図 触媒寿命試験(1000時間)の結果

触媒Bを用いて820℃、0.15MPaで、反応：CH<sub>4</sub>空間速度3000mL/h/g-cat. 3%CO<sub>2</sub>添加、再生：H<sub>2</sub>空間速度3000mL/h/g-cat.の条件で試験を行ったところ、10%以上のベンゼン収率で1000時間連続運転できることを確認した。

B, 820℃, 3%CO<sub>2</sub>)であった。同条件の触媒C(条件②)ではわずかながら収率が低い傾向が見られた。また、最も触媒劣化の傾向が顕著に現れたのは条件③(触媒B, 820℃, CO<sub>2</sub>添加無し)の場合で、最大ベンゼン収率は条件①と同程度であるが、時間と共に劣化の挙動が激しくなる傾向が見られた。また、条件①に対して温度を780℃と低く設定した条件④の場合は、安定性は条件①と同程度であるものの、収率が大きく低下することが分かった。

各条件で行った反応—再生繰り返しプロセスに見られる最大ベンゼン収率はそれぞれ、第3図における最大ベンゼン収率のそれとおおむね対応していることが分かる。すなわち、再生プロセスを適用し、析出炭素を定期的に除去することにより、触媒の持つ最大収率を長時間維持することができたものとする。

以上の2つの試験結果から、触媒劣化の主要因と

考えられる析出炭素の除去プロセス、すなわち原料メタンガスへのCO<sub>2</sub>添加の効果及び反応—再生繰り返しプロセスの効果について、次のように結論づけた。

原料メタンガスへのCO<sub>2</sub>添加は反応時の炭素析出を抑制する効果があるが、触媒活性がピークに達すると次第に炭素析出が起こる。この析出炭素を定期的に除去することにより、最大ベンゼン収率を長時間維持することができる。そのため、反応—再生繰り返しプロセスにおいては、なるべく高活性となる触媒と反応条件(ここでは820℃と高温の条件)を適用することが望ましい。

#### 4.2 触媒寿命試験

前項で行った触媒の選定と条件を基に、触媒寿命試験を実施した。第6図にその結果を示す。反応及び再生条件の詳細は図中に示した。反応温度820℃、圧力1.5atm、3%CO<sub>2</sub>添加の条件下で反応時間2h—再生時間2hで連続運転を行ったところ、活性の変動が激しかったため、途中から反応時間

1h—再生時間1hへ変更した。変更後は活性が安定し、ベンゼン収率12%以上を維持した。その後は劣化の兆候に応じて反応—再生のタイムバランスを調整し、最終的に1000時間以上の連続運転が可能であることを確認した。

一定条件の再生プロセスを経ても完全に析出炭素を取り除くことはできないが、条件を再調整することにより蓄積された炭素を一部取り除くことができ、連続運転を継続することが可能となる。

また、途中850h付近で20h連続反応により一度完全に失活させ、その後の再生により高活性を取り戻すことができるか検証した。その結果、10hの連続再生を行うことで、析出した炭素が除去されて触媒の活性がほぼ復活し、再び周期的な反応—再生プロセスで、収率10%以上でベンゼンを生成し続けることを確認した。

## 5. む す び

本稿では、これまでに当社で開発してきたMTB触媒について固定床反応で性能評価を行い、触媒の機能と長時間寿命について検証した。その結果、反応—再生繰り返しプロセスを適用することにより最終的に1000時間以上、10%のベンゼン収率を保ったまま連続運転可能であることを確認した。

MTBプロセス開発には、触媒開発と共にその周辺のプロセス技術の中にも、原料メタンの精製反応や、MTB反応によって得たベンゼンの高純度回収技術など技術的課題も多い。また、今後の国際的エネルギー情勢を見据えた経済性・採算性も検討課題となる。以上を含め今後も、よりMTBプロセス技術の実現に向けた開発に努力する所存である。

### 《参考文献》

- (1) 市川：「新しい水素貯蔵・供給システムの開発」, ケミカル・エンジニアリング, 2003/1月号, pp.172~181
- (2) 経済産業省編：「総合エネルギー効率向上に向けた導入シナリオ」, 技術戦略マップ2007, 2007, p.220
- (3) 近藤, 小椋, 小川, 倉元：「排ガス脱硝用ハニカム触媒の開発」, 明電時報271号, 2000/No.2,

pp.9~12

- (4) 小川：「ディーゼルパーティキュレート燃焼除去触媒の開発」, 明電時報271, 2000/No.2, pp.13~15
- (5) 山本, 馬, 小川, 倉元：「第二金属添加Mo/ZSM-5触媒におけるメタン脱水素芳香族化反応の活性と安定性」, 第103回触媒討論会A予稿集, 2009, p.128
- (6) 大西, 徐, 市川：「メタンの触媒化学的変換—鑄型ゼオライト触媒を用いるベンゼン直接合成」, 表面, Vol.37, No.12, 1999, pp.27~37
- (7) 大西, 市川：「メタンの触媒的脱水素環化反応によるベンゼン合成—触媒の鑄型効果」, ゼオライト, Vol.18, No.2, 2001, pp.49~57
- (8) R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, L. Wang and M. Ichikawa：「Catalytic Dehydrocondensation of Methane with CO and CO<sub>2</sub> toward Benzene and Naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-Modified Mo/HZSM-5」, Journal of Catalysis, 182, 1999, pp.92~103

### 《執筆者紹介》



山本 陽 Yo Yamamoto  
MTBプロセスの実用化検討に従事



小川裕治 Yuji Ogawa  
MTBプロセスの実用化検討に従事



馬 洪涛 Hongtao Ma  
MTBプロセスの実用化検討に従事



倉元政道 Masamichi Kuramoto  
MTBプロセスの実用化検討に従事