

# 塩化水素から塩素を製造する 技術開発動向とその展望

住友化学(株) 基礎化学品研究所  
安東 博 幸  
内田 洋 平  
関 航 平  
クナップ カルロス\*  
生産技術センター  
大本 宣 仁  
木下 正 博

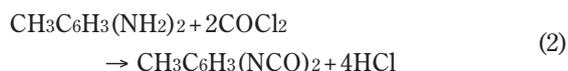
## Trends and Views in the Development of Technologies for Chlorine Production from Hydrogen Chloride

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Basic Chemicals Research Laboratory  
Hiroyuki ANDO  
Youhei UCHIDA  
Kohei SEKI  
Carlos KNAPP  
Process & Production Technology Center  
Norihiro OMOTO  
Masahiro KINOSHITA

Sumitomo Chemical Co., Ltd. has developed a catalytic process that is highly recognized and applied worldwide as a technology for recycling the hydrogen chloride generated as by-product in isocyanate plants into chlorine. In this article we outline the trends and views in the development of various technologies for chlorine production from hydrogen chloride, and present the recent advances in catalyst technology for the Sumitomo Chemical process.

### はじめに

塩素 (Cl<sub>2</sub>) は塩ビモノマー、イソシアネート (TDI、MDI等)、エピクロロヒドリン、各種フルオロカーボンなどの原料として用いられている。しかし、例えばトリレンジイソシアネート (TDI) は下式(1)および(2)により製造されるが、TDI 1 モルに対し4モルの塩化水素 (HCl) が副生する。



このような形で副生するHClや各種塩化物の量はCl<sub>2</sub>の年間生産量である4200万トンに対し、約半分を占めるといわれている<sup>1)</sup>。

副生したHClは通常35%塩酸として外販するか、塩ビモノマーのオキシクロリネーション用原料として用いられるが、余剰分は中和処理などにより廃棄されている。しかし、塩ビモノマーの需要の伸びはイソシアネートの伸びに比べ低く、今後、余剰のHClが増えると予想される。

また、原料であるCl<sub>2</sub>は通常食塩電解により生産されているが、併産される苛性ソーダ (NaOH) の需要に比べ塩素需要の伸びが大きいため、Cl<sub>2</sub>とNaOHの需給バランスも崩れる恐れがある。

こうした状況下で副生するHClをCl<sub>2</sub>に変換し再利用する技術は、余剰HClの有効利用に役立つばかりでなく、食塩電解のバランスにも役立ち、ひいては省資源、省エネルギーにもつながるため、100年以上前から研究されていた。

本稿では、HClからの塩素製造プロセスの動向を報告すると共に国内外数社へライセンスしている住友化学法HCl酸化プロセスの最近の改良技術についても紹介する。

\* 現職：有機合成研究所

## HClからの塩素製造法とその特徴

HClからCl<sub>2</sub>を製造する方法は電解法、酸化剤循環法および触媒酸化法の3つに大別される。

### 1. 塩酸水電解プロセス

この方法はUhde法と呼ばれ、1960年代に実用化され世界中で複数の工場が稼働している<sup>2)</sup>。原料のHClを水に吸収させて22%の塩酸水溶液とした後、陽・陰極へ送られ、陽極からCl<sub>2</sub>、陰極からH<sub>2</sub>が得られる。HClの転化率は20%であり、電解後の17%の塩酸水は濃度調整後、電解工程へリサイクルされる。陽極で発生したCl<sub>2</sub>ガス中にはHCl、水が含まれているので、これらを分離して製品Cl<sub>2</sub>を得る。

本技術開発の動向としてはBayer、UhdeNora (UhdeとDenoraのジョイントベンチャー) 及びDeNoraが酸素還元陰極 (ODC: Oxygen Depolarized Cathode) を使用することで電解電圧を下げ、電力消費量を30%程度削減できる技術を共同開発した<sup>3)</sup>。Fig. 1に電解槽の概略図、Fig. 2に電解電圧の従来法との比較を示す。Bayerは2003年からドイツ・ブルンスビュッテル工場において2万t/yの実証プラントを稼働させた後、2008年に、中国の上海工業特区のTDI、MDI工場に塩素生産能力21.5万t/yの商業プラントを稼働させている。

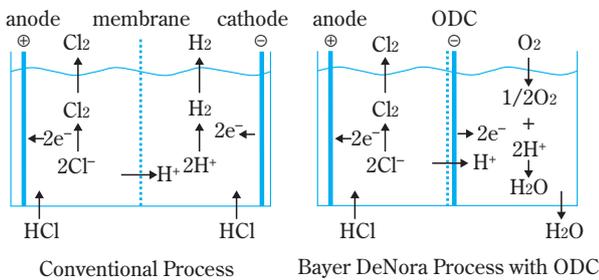


Fig. 1 Comparison of HCl electrolysis

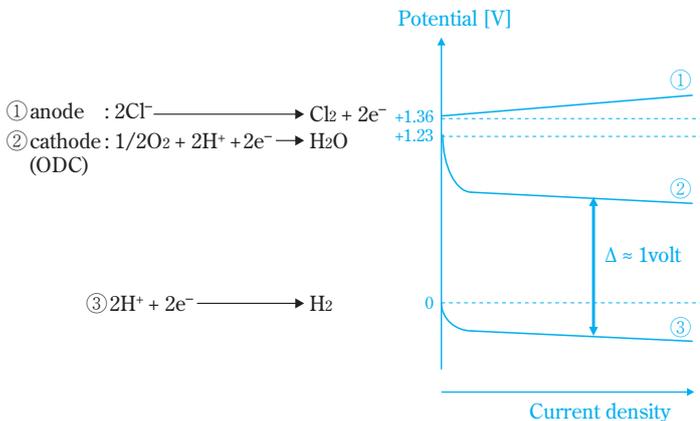


Fig. 2 Electrode potentials in HCl electrolysis

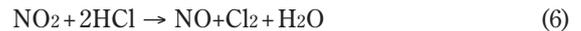
### 2. HClガス電解プロセス

HClガス電解プロセスとして、Nafionイオン交換膜を使用したDuPont法が知られている<sup>4)</sup>。電解膜としてPtやRuなどの貴金属を含む多孔質触媒で覆われたイオン交換膜を使用し、陽極室に供給したHClガスは陽極の表面で酸化されて塩素ガスを発生する。生成するプロトン (H<sup>+</sup>) はイオン交換膜を透過して陰極へ到達し、H<sub>2</sub>に還元される。陰極には膜の湿潤・温度制御のために希塩酸が供給される。HClの転化率は70~85%であるが、HClはガスとして反応させるのでHClの吸収工程が不要という利点がある。得られるCl<sub>2</sub>とHClガスは硫酸乾燥後、精留によりCl<sub>2</sub>とHCl、不活性ガスを分離し、Cl<sub>2</sub>を得る。未反応のHClは電解工程へリサイクルされる。1990年代に実証プラントによる評価が行われていたが、工業化されたという報告は無い。

以上述べた塩酸水およびHClガス電解プロセスの技術的改良はなされているものの、依然、消費電力が高いという課題がある。

### 3. 酸化剤循環法

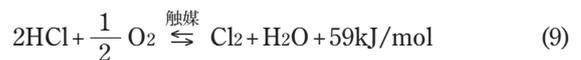
Kellogが開発したKel-Chlor法プロセスがあり、窒素酸化物を触媒とし硫酸を循環媒体とするのが特徴である<sup>5)</sup>。素反応は(3)~(7)式で示され、全体反応は(8)式である。



プロセスが複雑でかつ高級材質を使用した機器数が多く、建設費が高いため、スケール効果のある大規模プラントに適すると言われている。DuPontが1974年に20万t/yのプラントの運転を開始したが、現在は稼働していない。

### 4. HClガス触媒酸化法

触媒酸化法は1868年のCuCl<sub>2</sub>系触媒を用いたDeaconプロセス<sup>6)</sup>の発明以降、改良触媒やプロセス文献が多数報告されている。触媒酸化法による塩素の生成反応は反応式(9)で示され、副反応は無い。



Shellは1960年代にDeacon触媒を改良した塩化銅-塩化カリウム-希土類化合物/SiO<sub>2</sub>触媒を用いて、より低温で反応が可能となる空気酸化法流動床プロセスを開発した<sup>7)</sup>。この触媒系はCuCl<sub>2</sub>にアルカリ金属塩化物、希土類塩化物を添加した系であり、反応時はそれぞれの塩が相互に溶融した状態で反応に作用して、高性能化を達成している。1970年代に3万t/yの商業生産設備を稼動させたが、その後まもなく停止したと伝えられている。

三井東圧化学(株) (現・三井化学(株))はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>触媒を使用した純酸素酸化法流動床プロセスであるMTクロル法を開発し、1988年に同社大牟田工場で実用化され、現在約6万t/yの商業運転が行われている。

本触媒は反応条件下においても溶融することなく存在し、反応はDeacon系のように塩化物-酸化物の反応サイクルを経ずに酸化還元反応のみで進行するため、活性種のクロミアは酸化物の状態を維持し、触媒の安定性を大幅に向上させた。流動床反応器における反応温度は350~400℃、1パスでのHClの転化率は75%以上とのことである<sup>8)</sup>。

実用化には至っていないが、MortensenらはDeacon系触媒を利用した2段流動床システムを報告している<sup>9)</sup>。概略フローをFig. 3に示す。1段目の酸化塔ではCuClを360~400℃、HCl、酸素下で酸化し、Cl<sub>2</sub>とCuOを得る。このCuOを2段目の塩素化塔にフィードし、180~200℃の低温下で未反応HClをCuOに吸着、反応させ、CuClを生成させる。2つの流動床に触媒を循環使用することによりほぼ100%収率のCl<sub>2</sub>を得ている。

これらの触媒酸化方法の内、現在、商業的に稼動しているプロセスは日本で発明されたMTクロル法と後述の住友化学法のみである。

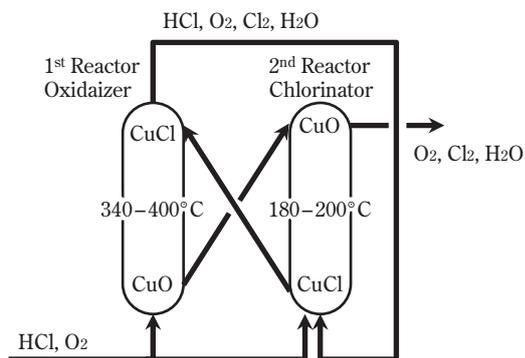


Fig. 3 Schematic of circulating dual fluidized-bed reactor

### 住友化学法塩素製造プロセス

住友化学(株)では環境にやさしい省エネルギープロセスを目指し、触媒酸化法としてRuO<sub>2</sub>/ルチル形TiO<sub>2</sub>

触媒を用いた、固定床反応プロセスを開発した<sup>10)</sup>。RuO<sub>2</sub>/ルチル形TiO<sub>2</sub>触媒は、従来の触媒に比べ活性が高く、(9)式の反応において平衡上有利な低温(Fig. 4)においても十分な反応速度が得られるため、転化率が高く、また、高い熱安定性を有しているため、固定床反応器での長期連続運転が可能であるのが特徴である。

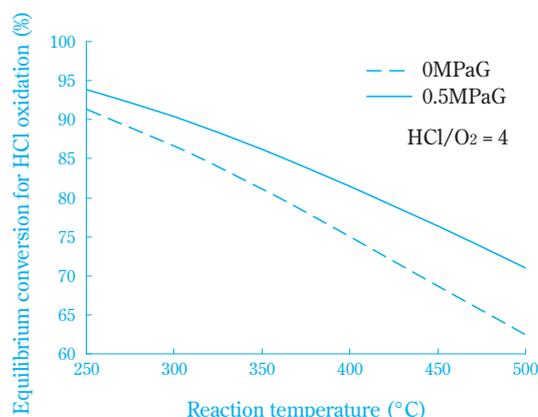


Fig. 4 Equilibrium conversion curves for HCl oxidation reaction as a function of reaction temperature

### 1. 高活性触媒RuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>の採用

住友化学法では活性が高く、長寿命である触媒としてRuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒を採用している。これまでのHClのO<sub>2</sub>による酸化触媒としては主にCu、Cr、Fe、Mn、Niなどの卑金属分野に研究が集中しており、貴金属を用いた検討はShell社の報告<sup>11)</sup>のみであったが、本触媒はPt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osなど貴金属の最外殻d電子の反応性に着目し、検討を重ねた結果、得られた触媒である。Fig. 5に触媒のスクリーニング結果を示すが、貴金属系触媒としてRu金属触媒が特異的な活性を示し、活性種を金属RuからRuO<sub>2</sub>、担体TiO<sub>2</sub>をルチル形とすることにより従来の触媒に比べ50倍程度の高活性を示す。

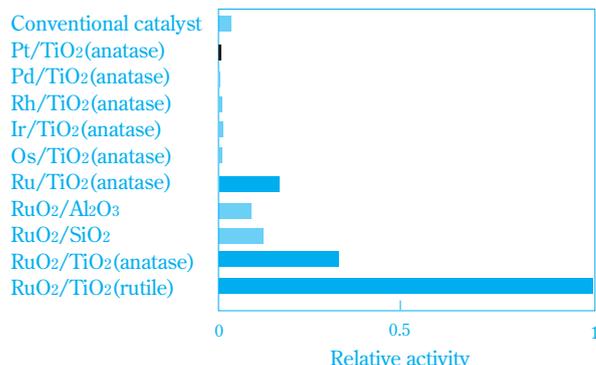
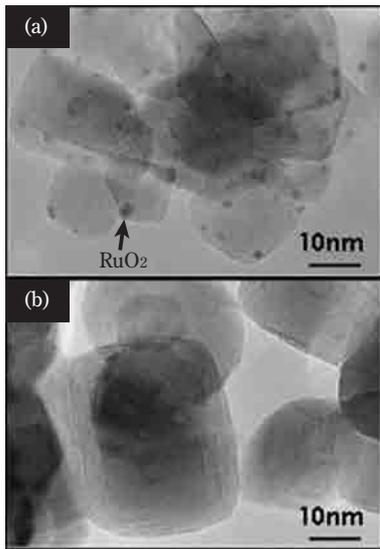


Fig. 5 Relative activities of the HCl oxidation catalysts

(1) RuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒の構造

RuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒はルチルチタニア上にRuO<sub>2</sub>サイズとして0.3×0.9nmの結晶子が覆っているという特異な構造を有している。

Fig. 6はRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒のTEM像を示したものである。アナターゼTiO<sub>2</sub>上のRuO<sub>2</sub>は通常の担持触媒と同様nmオーダーのRuO<sub>2</sub>粒子が観察される (Fig. 6 (a)) が、ルチルTiO<sub>2</sub>上のRuO<sub>2</sub>は観測されない (Fig. 6 (b))。さらにRuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒をFE-STEMで観察したところ、Fig. 7の通り、nmオーダーの薄層状RuO<sub>2</sub>がTiO<sub>2</sub>一次粒子表面に担持されていることが確認できる。



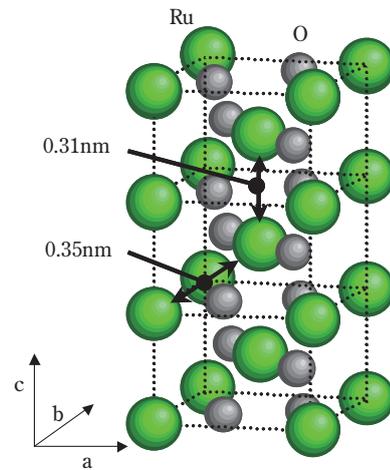
**Fig. 6** TEM images of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts<sup>12)</sup>  
(a) RuO<sub>2</sub>/anatase-TiO<sub>2</sub> catalyst  
(b) RuO<sub>2</sub>/rutile-TiO<sub>2</sub> catalyst



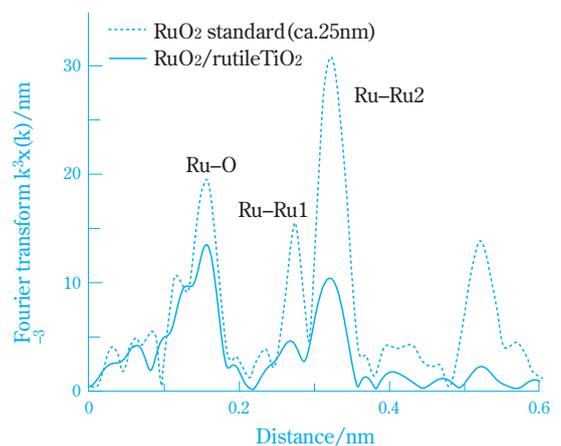
**Fig. 7** FE-STEM image of RuO<sub>2</sub>/rutile-TiO<sub>2</sub> catalyst<sup>12)</sup>

この薄層状のRuO<sub>2</sub>の結晶子サイズはEXAFSのフーリエ変換スペクトルから解析した。Fig. 8に示すように、RuO<sub>2</sub>はルチル構造をとり、任意のRu原子から、2配位の最近接Ru (原子間距離=0.31nm以後Ru-Ru1と略す) と8配位の次近接Ru (原子間距離=0.35nm以後Ru-Ru2と略す) が存在し、6配位のO (原子間距離=

0.19nm (2配位)、0.20nm (4配位) 以後Ru-Oと略す) が存在する。Fig. 9はRuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒のフーリエ変換スペクトルを示したものであり、Ru-Ru1、Ru-Ru2、Ru-Oに帰属されるピークが確認できる。このピーク強度は十分大きな結晶子を持つRuO<sub>2</sub>標準サンプルと比較して低強度であり、RuO<sub>2</sub>のRu配位数が少なく、RuO<sub>2</sub>が非常に微結晶で存在していることが示唆される。このEXAFS振動を解析して、Ru-Ru1およびRu-Ru2の配位数を求め、ab軸を縦横、c軸を高さとした直方体に近似したシミュレーションを行い、得られた配位数の組み合わせからRuO<sub>2</sub>結晶子の大きさを0.3×0.9nmと推定した。

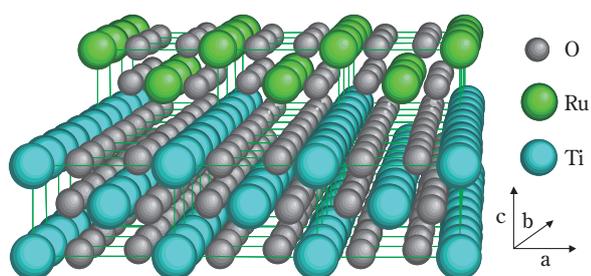


**Fig. 8** Ball model showing a bulk RuO<sub>2</sub> crystal<sup>12)</sup>



**Fig. 9** Fourier transforms of the EXAFS spectra of (a) RuO<sub>2</sub> standard and (b) RuO<sub>2</sub>/rutile-TiO<sub>2</sub> catalyst<sup>12)</sup>

FE-STEM および EXAFS 解析の結果から、RuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒はFig. 10の通りルチル形TiO<sub>2</sub>の一次粒子表面を約0.3×0.9nmの結晶子が覆っていると結論付けられる。この0.3nmはRuO<sub>2</sub>結晶子のユニットセル1つ分の厚さに相当し、さらに言えば、TiO<sub>2</sub>比表面積と



**Fig. 10** Ball model of RuO<sub>2</sub>/rutile TiO<sub>2</sub> catalyst surface<sup>12)</sup>

RuO<sub>2</sub>担持量の関係から RuO<sub>2</sub>結晶子はほぼ90%程度の TiO<sub>2</sub>表面を覆っていると推定される。

## (2) 工業触媒

本触媒は工業触媒としての性能を満足する触媒活性および、寿命を兼ね備えている。高い触媒活性を示す要因は、RuO<sub>2</sub>とルチルTiO<sub>2</sub>の特異的な構造によるRuO<sub>2</sub>の高分散化が挙げられる。また、高い熱安定性はRuO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>との強い相互作用のためと考えている。金属RuとTiO<sub>2</sub>との強い相互作用の報告<sup>13)</sup>は有名であるが、RuO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>との相互作用に関する報告<sup>14)</sup>もあり、その報告によれば、RuO<sub>2</sub>単独に比べ、RuO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>の複合酸化物とした場合、排ガス燃焼時の高温反応におけるRu成分の揮散は1/40に抑えられている。

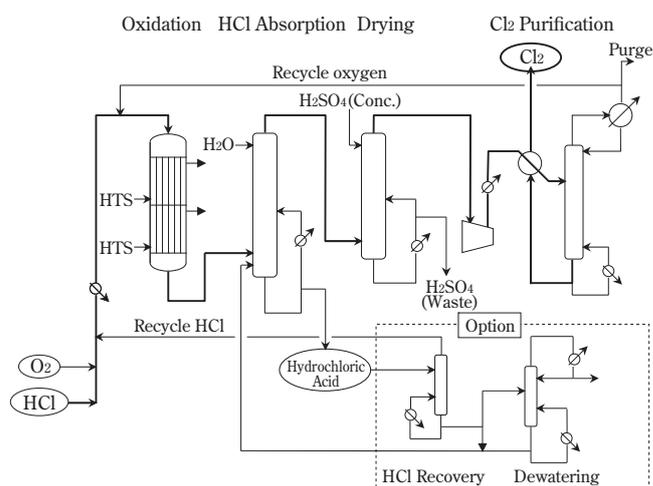
上述のように触媒の活性、熱安定性の向上に加え、固定床反応器用の工業触媒としてはHClと純O<sub>2</sub>による酸化反応で生じる反応熱を効率的に除去するため、高い熱伝導度が要求される。そこで、工業用触媒の開発に当り、触媒の物性を種々改良することによって触媒の熱伝導度を開発当初触媒に対し、約1.5倍高めることができた。

## 2. プロセスの概要

住友化学法の特徴は高活性・長寿命触媒の開発により実現したコンパクトな固定床反応器である。これにより、食塩電解よりも高純度のCl<sub>2</sub>を高収率で安価に得ることが可能となった。Fig. 11にプロセスの一例を示す。

### (1) 酸化反応工程

HClと酸素を多管式固定床反応器へ供給しRuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒による気相反応でCl<sub>2</sub>と水が得られる。触媒層全体を効率的に活用するために反応器は複数のゾーンに分割し各ゾーンで独立して温度を制御できるよう工夫している。各ゾーンのシェル側にHTS (Heat Transfer Salt)を循環し反応熱を除去することで目標の反応温度に調整できる。除去された熱は熱回収ボイラーでスチームとして回収しプロセス内で有効利用する。



**Fig. 11** An example of HCl oxidation process flow<sup>12)</sup>

### (2) HCl吸収工程

反応ガスを急冷し未反応HClは水に吸収させて生成水とともに塩酸として塔底から分離する。塔頂から得られるCl<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>を主成分とするガスは次の乾燥工程に送られる。

塔底から得られる塩酸は前工程の酸化反応が比較的低温であるため触媒成分の揮散によるコンタミがなく容易に副生塩酸として製品化することができる。原料HClあたりのCl<sub>2</sub>の収率を高めたい場合は、分離した塩酸から加圧下でHClを放散させ、反応にリサイクルすることも可能である。さらにCl<sub>2</sub>の収率を上げたい場合は、放散塔缶液を脱水塔へ供給し真空下で蒸留して塔頂から水だけを抜き、缶液をプロセスに戻すことで原料HClのほぼ全量をCl<sub>2</sub>として回収することも可能である<sup>15)</sup>。

### (3) 乾燥工程

HCl吸収工程で得られた水分を含むガスは乾燥塔へ供給され濃硫酸と接触させることで乾燥される。塔底からは含水硫酸が得られる。

### (4) 塩素精製工程

乾燥工程で得られるCl<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、イナート成分を含む乾燥ガスは圧縮、冷却することでCl<sub>2</sub>を液化する。さらに溶存する不純物を放散除去することで高純度のCl<sub>2</sub>が得られる。O<sub>2</sub>を含む未凝縮ガスのほとんどは反応工程へリサイクルされ、一部はイナート成分等の蓄積を防ぐために除害塔へパージされる。

## 3. 触媒性能とプロセスの実証

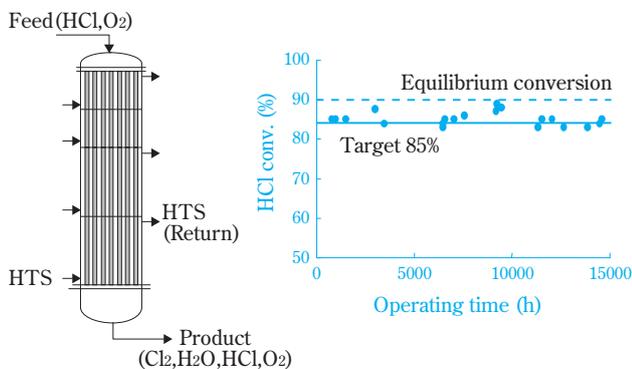
Fig. 12に示す1000t/yの実証プラントを建設し、開発したRuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>触媒およびプロセス全体の性能を確認した。



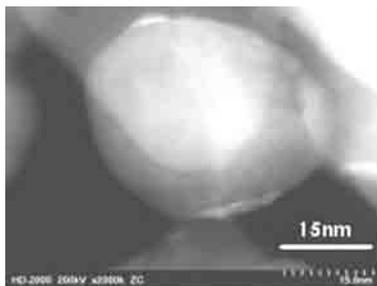
**Fig. 12** HCl oxidation demonstration pilot plant<sup>12)</sup>

Fig. 13に示すように2年間の実証運転でHCl転化率は目標とする85%を維持することができ、装置材料の耐食性・耐久性、運転操作性も問題ないことを確認できた。Fig. 14に2年間使用した触媒のFE-STEM Zコントラスト像を示す。シンタリングによりTiO<sub>2</sub>担体表面に露出したRuO<sub>2</sub>結晶層の厚みが増加していることがわかった。このRuO<sub>2</sub>のシンタリングは触媒の失活と関係していると推定されるが、触媒寿命は問題なく目標を達成できた。さらにこの実証プラントから得られたCl<sub>2</sub>はTable 1の通り電解塩素よりも高純度であった。

本技術は実証を経て2002年に国内化学メーカーへライセンス供与し塩素製造10万t/y規模のプラントが



**Fig. 13** HCl conversion as a function of time in operation in the demonstration reactor<sup>12)</sup>



**Fig. 14** FE-STEM image of the used catalyst after two years operation<sup>12)</sup>

**Table 1** Comparison of the quality of chlorine obtained by Sumitomo HCl oxidation and by electrolysis of sodium chloride<sup>12)</sup>

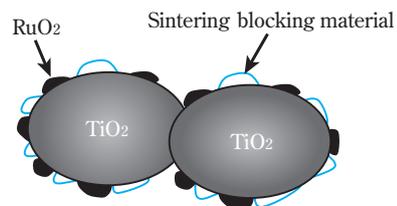
Component	Sumitomo HCl oxidation (%)	Electrolysis (%)
Cl <sub>2</sub>	99.90	99.1
O <sub>2</sub>	0.08	0.6
N <sub>2</sub>	0.01	0.2
H <sub>2</sub>	N.D.	0.1

現在も稼働中である他、国内外の数社へライセンス供給している。

#### 4. 触媒改良技術

##### (1) 開発コンセプト

一般的に担持金属のシンタリングは次の3つのケースがあると考えられている。1) 結晶子同士が担体上をマイグレーションし、衝突融合するケース、2) 結晶中の原子が担体上を移動し、他の結晶子へ吸収されるケース、3) 結晶中の構成物が蒸発し、再び別の結晶子へ吸収されるケースである<sup>16)-18)</sup>。本触媒系のRuO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>は前述の通り相互作用が強く、高い熱安定性を有している点を考慮して、シンタリングのメカニズムは上記1) または2) の二次元的であると推定した。そこで、Fig. 15の通り担体表面にRuO<sub>2</sub>の粒子径と同等の大きさの粒子を添加することにより、RuO<sub>2</sub>のシンタリングを抑制できるのではないかと考えた。



**Fig. 15** Conceptual model of the preventing RuO<sub>2</sub> of sintering on the RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst surface

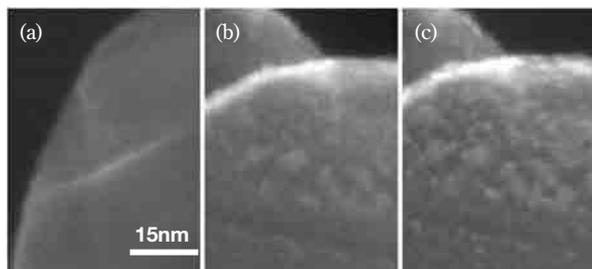
##### (2) 改良触媒の開発

シンタリングを防止する目的で触媒中に第三成分を添加する報告例はいくつかある。例えば、担体のシンタリングを防止する方法としてγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>などを添加する方法<sup>19), 20)</sup>、ZrO<sub>2</sub>にYを添加する安定化ジルコニア<sup>21)</sup>などが挙げられる。一方、高分散した活性種のシンタリングを防止する方法としては、Zr、Hf、Tiの化合物とRuCl<sub>3</sub>との混合水溶液を担体に共浸漬する方法<sup>22)</sup>、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒にCeO<sub>2</sub>、MgOなどを添加し、Pdシンタリングを防止する方法<sup>20), 23)</sup>などがある。

HClの酸化反応は腐食性の高いガスが存在するため、反応雰囲気での化学的安定性、熱的安定性を考慮してシンタリングブロッキング剤を選定する必要がある。加えて、ナノオーダーのRuO<sub>2</sub>のシンタリングを抑制するためにはシンタリングブロッキング剤もナノオーダーに担持する必要がある。

ブロッキング添加剤の種類、添加方法等種々検討を行った結果、TiO<sub>2</sub>表面にナノオーダーのSiO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>が担持された触媒がシンタリング抑制に高い効果を示すことがわかった。Fig. 16は(a) TiO<sub>2</sub>表面、(b) RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒、(c) (b)に電子線を5min照射した後のSEM像を示す。(a)に示す通り、TiO<sub>2</sub>表面は平面的な像であるのに対し、(b)ではTiO<sub>2</sub>表面に凹凸が見られる。(b)の視野に電子線を5分間照射するとRuO<sub>2</sub>が還元され、ナノオーダーの金属Ruと見られる粒子が凹凸面の間に出現した。

これらの結果から(b)の像に見られる凹凸は主にSiO<sub>2</sub>と見られ、その隙間にRuO<sub>2</sub>が存在していると推定でき、Fig. 15のコンセプトモデルとほぼ同等の触媒であると推定している。

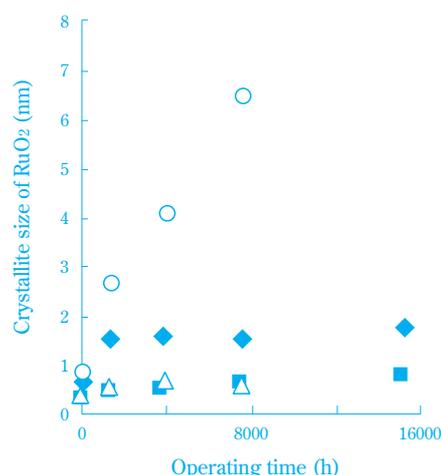


**Fig. 16** SEM images of catalyst surface<sup>12)</sup>  
 (a) TiO<sub>2</sub> surface  
 (b) RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> surface  
 (c) RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> surface after irradiation of electrons for 5 minutes

### (3) 改良触媒の熱安定性評価

Fig. 17に同一空間速度、同一転化率条件下でHClと純O<sub>2</sub>ガスの反応を行った際のSiO<sub>2</sub>添加ありと無しにおけるRuO<sub>2</sub>結晶子径の経時変化を示す。本触媒系においても、RuO<sub>2</sub>は電子顕微鏡による観察が困難であるため、EXAFSのフーリエ変換スペクトルを解析して結晶子径を算出した。反応前はSiO<sub>2</sub>添加の有無に関わらず同等のRuO<sub>2</sub>結晶子径を示していたが、SiO<sub>2</sub>を添加した系(RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)では反応開始1000時間までにRuO<sub>2</sub>結晶子径が安定し、ナノオーダーの結晶子径を維持することを確認した。

本反応系の場合、RuO<sub>2</sub>と同じオーダーのSiO<sub>2</sub>でシンタリング抑制効果が確認された点を考慮するとシ



**Fig. 17** RuO<sub>2</sub> crystallite size as a function of time in operation under HCl oxidation reaction<sup>12)</sup>  
 RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (O; a,b-axes, Δ; c-axis),  
 RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (◆; a,b-axes, ■; c-axis).

ンタリング機構としては結晶子同士のマイグレーションが主に起っていると推定される。

開発した改良触媒は、RuO<sub>2</sub>のシンタリングを抑止し、高い活性を維持できるため、Ruの使用量を削減することができ、また、貴金属特有の価格の変動にも影響しにくく、より競争力の高い触媒として期待している。

### 経済性

住友化学法は高活性・長寿命触媒と信頼性の高いプロセスにより2年間連続運転できるだけではなく、経済性においても優れている。その理由としては(1)高活性かつ長寿命の触媒により触媒コストを低減できること、(2)固定床反応器の採用により1パス転化率が高いこと、(3)ほぼ全量の未反応塩酸を回収し高収率でCl<sub>2</sub>が得られること、(4)電力原単位が電解法に比べて数分の1で済むこと、(5)反応熱をスチームにて回収するなど省エネルギーであること、(6)反応器をはじめとする各機器がコンパクトであり建設コストが安いこと、(7)高品質のCl<sub>2</sub>が得られることなどがあげられる。

Table 2に住友化学法と塩酸電解法であるBayer-DeNora法<sup>24)</sup>の原単位を比較した。Bayer-DeNora法は酸素還元陰極の採用により従来の電解法よりも電力使用量を30%程度削減している。それでも電力原単位には大きな差があり、立地条件にもよるが本技術の方が低コストでCl<sub>2</sub>を製造できると考えられる。また電力消費を抑えることでCO<sub>2</sub>排出量が少ないため地球温暖化対策の側面からも優れており非常に競争力が高い塩素製造方法といえる。

**Table 2** Comparison of unit consumption between Sumitomo HCl oxidation method and Bayer-DeNora electrolysis method<sup>12)</sup>

Unit consumption (Units/T-Chlorine)	Sumitomo HCl oxidation	Bayer-DeNora electrolysis
HCl (Ton)	1.05	1.03
O <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> )	163	159
Power (kwh)	165	1100

## おわりに

最近では、HCl酸化雰囲気下におけるRuO<sub>2</sub>/ルチルTiO<sub>2</sub>に関する研究例がいくつか報告されている。Crihanらによると、HCl酸化反応下ではRuO<sub>2</sub>のブリッジOがClに置き換わった状態(RuO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>)が安定で活性化された状態であると推定している<sup>25)</sup>。Lópezらによれば密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)と実験データから、RuO<sub>2</sub>のCl化の後、Cl<sub>2</sub>への再結合およびO<sub>2</sub>の再吸着がポイントのステップであるとしている<sup>26)</sup>。また、Zweidingerらは、In situの表面X線回折分析を用い、HCl酸化雰囲気下でのRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>表面を解析した結果、高温HCl下でのRuO<sub>2</sub>の高い化学安定性と強酸化雰囲気下での緩やかなシンタリング挙動がRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>の高い性能の要因であると結論付けている<sup>27)</sup>。

住友化学法HCl酸化技術は、副生HClのリサイクルを可能にするばかりか、食塩、塩酸電解技術に比べても省資源・省エネルギー技術として環境負荷も低いため高く評価されている。また、これまでライセンスしたプラントも順調に稼動しており、触媒とプロセスの信頼性も高い。今後、触媒、プロセスの更なるブラッシュアップを図り地球温暖化防止技術として、広く世界に貢献して行きたいと考えている。

## 引用文献

- 1) S. Motupally, D. T. Mah, F. J. Freire, and J. W. Weidner, *Electrochem. Soc. Interface*, **7** (3), 32 (1998).
- 2) Uhdeカタログ, Chlorine and hydrogen from hydrochloric acid by electrolysis (1990).
- 3) Bayer News release, September (2009).

- 4) E. I. Du Pont de Nemours and Company, US patent 5411641 (1995).
- 5) A. G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.*, **61** (7), 23 (1969).
- 6) H. Deacon, GB patent 1403 (1868).
- 7) Shell Oil Company, US patent 3210158 (1965).
- 8) 清浦 忠光, 吉田 研治, 西田 弘, 触媒, **33** (1), 15 (1991).
- 9) M. Mortensen, R. G. Minet, T. T. Tsotsis, and S. W. Benson, *Chemical Eng. Sci.* **54**, 2131 (1999).
- 10) 岩永 清司, 関 航平, 日比 卓男, 磯尾 公太郎, 鈴木 哲也, 中田 幹俊, 森 康彦, 阿部 忠, 住友化学, **2004-I**, 1 (2004).
- 11) Shell International Research Maatschappij, GB patent 1046313 (1966).
- 12) K. Seki, *Catal. Surv. Asia*, **14**, 168 (2010).
- 13) S. J. Tauster et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 170 (1978).
- 14) Johnson Matthey, US Patent 3945948 (1976).
- 15) 住友化学(株), 日本特許4182608 (2008).
- 16) E. Ruckenstein and B. Pulvermacher, *J. Catal.*, **29**, 224 (1973).
- 17) P. C. Flynn and S. E. Wanke, *J. Catal.*, **34**, 390 (1974).
- 18) C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: General*, **212**, 17 (2001).
- 19) M. Ozawa and M. Kimura, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** (3), 291 (1990).
- 20) 早田 輝信, 古屋 富明, 山中 矢, 肥塚 淳次, 触媒, **31** (2), 116 (1989).
- 21) W.H. Rhodes, *J. Am. Cer.Soc.*, **64** (1), 19 (1981).
- 22) 出光興産(株), 特開平7-116516 (1995).
- 23) M. Schmal, A. L. Guimaraes, and L. C. Dieguez, *222nd ACS National Meeting*, Chicago, IL, United States, August 26-30, (2001).
- 24) J. Moorhouse, "Modern chlor-alkali technology, 8", Royal Soc. Chem., Cambridge (2001), p.49.
- 25) D. Crihan, M. Knapp, S. Zweidinger, E. Lundgren, C. J. Weststrate, J. N. Andersen, A. P. Seitsonen, and H. Over, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2131 (2008).
- 26) N. López, J. Gómez-Segura, R. P. Marín and J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.*, **255**, 29 (2008).
- 27) S. Zweidinger, J.P. Hofmann, O. Balmes, E. Lundgren and H. Over, *J. Catal.*, **272**, 169 (2010).



**安東 博幸**  
*Hiroyuki ANDO*

住友化学株式会社  
基礎化学品研究所  
主席研究員



**クナップ カルロス**  
*Carlos KNAPP*

住友化学株式会社  
基礎化学品研究所  
主席研究員 博士（化学）  
（現職：有機合成研究所）



**内田 洋平**  
*Youhei UCHIDA*

住友化学株式会社  
基礎化学品研究所  
研究員



**大本 宣仁**  
*Norihito OMOTO*

住友化学株式会社  
生産技術センター  
研究員



**関 航平**  
*Kohei SEKI*

住友化学株式会社  
基礎化学品研究所  
主席研究員



**木下 正博**  
*Masahiro KINOSHITA*

住友化学株式会社  
生産技術センター  
主任研究員