

ハロゲン循環プロセスに向けた 取り組み



住友化学株式会社
石油化学品研究所

池口 真之
関 航平
森 康彦

Hydrogen Halide Oxidation Process for Sustainable Halogen Recycling

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Masayuki IKEGUCHI
Kohei SEKI
Yasuhiko MORI

The hydrogen chloride oxidation process that Sumitomo Chemical Co., Ltd. has developed is an environmentally friendly chlorine production process. In this article we propose a plan for a sustainable future from the perspective of halogen recycling, in which by-product hydrogen halides are converted into halogens, and also introduce the features of the Sumitomo Chemical's process.

はじめに

ハロゲンは反応性が高く、各種化学製品に用いられており、例えば2018年の世界の塩素製造能力は9000万t/yに達する¹⁾。塩素 (Cl_2) の用途は塩ビモノマー (VCM)、イソシアネート (TDI、MDI等)、プロピレンオキシド (PO)、水処理剤、塩素中間体、エピクロルヒドリン (ECH) などの有機材料製造、チタニア、シリコンなどの無機材料製造、パルプ製造、各種ハロカーボンの製造など多岐にわたる。臭素 (Br_2) は2006年の生産量が55.6万t/yであり、 Cl_2 の1/100以下の生産量となっている²⁾。一方で価格は Cl_2 の10倍程度であり、 Br_2 の主な用途である難燃剤の成長に伴い需要増が見込まれる。

Cl_2 の用途は (1) 製品内にClを取り込むことにより、難燃性、耐候性、反応性、加工性などのCl特性を付与するもの (VCM、ECHなど)、(2) Clの反応性を利用して製品を得るが、製品中にはClを取り込まないもの (イソシアネート、PO、塩素中間体、 TiO_2 など) に分類できる。どの分類に入るかにより、ハロゲン循環の形態を考慮する必要がある。Table 1にハロゲンを原料とする各種化学品の例と副生物を示す。

分類(1)の場合、製品中にClが取り込まれるため、副生するHClを Cl_2 にリサイクルするだけではなく、新たに Cl_2 を製造し、追加投入する必要がある。従って、完全なハロゲン循環プロセスの実現のためには、こ

れらの用途であるClを含む廃プラスチックを分解してHClを回収し、 Cl_2 としてリサイクルする必要がある。一方で、分類(2)のうち、副生物がHClであるものは副生HClガスをリサイクルすることで Cl_2 のクロードシステムを構築することが可能となる。

塩素のみならず、近年では反応性に富む Br_2 を循環利用することで省エネを実現する試みも報告されている³⁾。

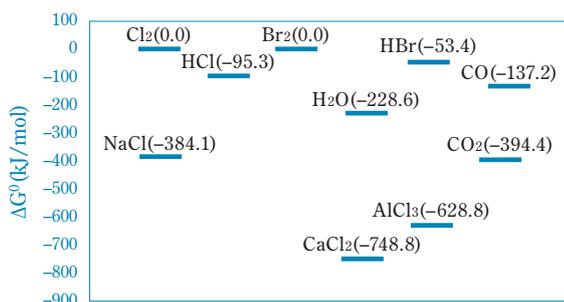
なお、ハロゲン循環プロセスの実現においては、リサイクルに用いる副生物と得られるハロゲン分子 (Cl_2 、 Br_2) のギブスの自由エネルギー (ΔG^0) 差を考慮する必要がある。Fig. 1に副生物のギブス自由エネルギーを示す。ハロゲン化水素は CaCl_2 、 AlCl_3 といった他の副生物と比較して ΔG^0 が高く、 Cl_2 や Br_2 に戻すために必要なエネルギーが小さい。従って、PO製造の場合、極めて低い ΔG^0 を有する CaCl_2 を副生、循環使用する製法ではなく、 Cl_2 を使用しない製法⁴⁾への転換が望まれる。また、ハロゲン化水素は、NaClと比較しても ΔG^0 が高いため、副生したHClやHBrを Cl_2 や Br_2 に戻す方が後述する食塩電解により Cl_2 を新たに製造するよりエネルギー必要量が少なく、環境負荷を大幅に低減できる可能性がある (Fig. 1)。

本稿では一般的なハロゲンの製造法を説明するとともに、上述したハロゲンが関与する化学製品をハロゲン循環という視点でとらえた際の革新的なハロゲン循環プロセスへの可能性について報告する。

Table 1 Examples of various chemicals produced by using halogens

Products	Raw materials	By-products	Classification*
VCM 	C ₂ H ₄ , Cl ₂ , HCl, O ₂	HCl, H ₂ O	(1)
ECH 	C ₃ H ₆ , Cl ₂	HCl	(1)
MDI 	Amines, CO, Cl ₂	HCl	(2)
TDI 	Amines, CO, Cl ₂	HCl	(2)
PO 	Chlorohydrin, Ca(OH) ₂	CaCl ₂ , H ₂ O	(2)
CHxCl _y CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , CCl ₄	CH ₃ OH, Cl ₂ , HCl	HCl, H ₂ O	(1)
TiO ₂	TiO ₂ , Cl ₂ , H ₂ O, C, O ₂	HCl, Cl ₂ , CO, CO ₂	(2)
Si	Si, Cl ₂ , Al	AlCl ₃	(2)
TBBPA 	Bisphenol A, Br ₂	HBr	(1)

*: (1) halogen-containing products, (2) halogen-free products

**Fig. 1** Gibbs free energy of chlor-alkali related compounds

ハロゲン製造技術

ハロゲンの製造技術のうち、Cl₂、Br₂の製造方法を述べる。

1. 塩素の製造方法

Cl₂の製造は主に①食塩電解、②塩酸の電解、③塩化水素の接触酸化に大別される。Cl₂は化学品の原料として有用な反面、毒性、腐食性が強いいため、大量に輸送するものとしてはリスクが高く、生産拠点で消費される傾向にある。

食塩電解ではCl₂のほかにH₂とNaOHが副生するため、必要な量のCl₂を生産したい場合に、H₂とNaOHの需給バランスに注意する必要がある。最近では、副生H₂は陰極を酸素還元陰極 (Oxygen Depolarized

Cathode = ODC) とすることで酸素供給下に陰極側の生成物を水とし、Cl₂とNaOHのみを得て、電解電力を通常の食塩電解に比べて約7割に抑制することも検討されている⁵⁾。

塩酸の電解および塩化水素の接触酸化はいずれもNaOHを副生することなくCl₂を製造できる技術となっている。塩酸電解の生成物はCl₂とH₂のみであり、消費電力は食塩電解の約6割である。H₂の需要があり、安価な電力が使用できれば有利なプロセスとなる。塩化水素の接触酸化はCl₂のほかの副生物は水のみであるため、Cl₂の需給バランスのみを考えればよく、反応熱によりエネルギー使用量を最小限に抑えることができるため、塩酸電解よりもさらに環境負荷が低い技術となっている。

2. 臭素の製造方法

通常、Br₂は臭化物イオン (Br⁻) 濃度の高い死海の水や地下塩水を利用してBr⁻をCl₂で酸化することで製造される。Br₂の使用で副生するHBrは通常テレフタル酸製造用触媒などに用いられるが、コスト面だけでなく環境負荷や需給バランスを整える意味でもHBrからBr₂を製造する意義は高い。HBrからBr₂を回収する方法としては下式(1)が挙げられる。



この反応にはCl₂が必要となるため、副原料を用いずHBrからBr₂を回収する方法が望まれる。

HClから塩素を製造する技術に関する最近の動向

HClからCl₂を製造する方法において現在工業的に実施されている技術は塩酸の電解プロセスと塩化水素の触媒酸化プロセスである。ここでは環境負荷の低いODCによる塩酸電解法と塩化水素の触媒酸化法について最近の動向を紹介する。

1. ODCによる塩酸電解プロセス

塩酸電解においても、ODCを用いてさらに電力消費量を削減する製法が工業化されている。Bayer AG、Uhdenora S.p.A. (Uhde GmbHとDe Nora S.p.A.のジョイントベンチャー) およびDe Nora S.p.A.はODCを使用し、陰極側の生成物を水とすることで電解電圧を下げ、電力消費量を大幅に削減できる工業化技術を共同開発している (Bayer-UhdeNora法)⁶⁾。陽極および陰極での反応を式(2)に示す。Bayer AG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。

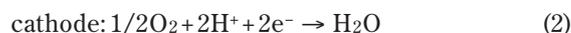
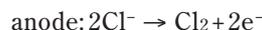


Table 2にODCを利用した塩酸電解、従来の塩酸電解、および食塩電解との比較を示す^{7), 8)}。通常の塩酸電解は食塩電解に比べNaOHの併産がないため電気エネルギーを約3割削減できている。陰極にODCを用いることで、セル電圧を1V程度にまで抑えられ、従来の塩酸電解に比べさらに3割以上の電気エネルギーを削減している。

さらに電力使用量を削減するプロセスとして、近年マックス・プランク研究所のSimonらは塩化水素電解をベースとしたODCプロセスの検討を報告している^{9), 10)}。

Table 2 Comparison of power consumption between the HCl electrolysis with ODC method and other conventional electrolysis methods

Electrolysis method	Major supplier	Reaction temp. (°C)	Power consumption (kWh/t-Cl ₂)	Cell voltage (V)
HCl electrolysis with ODC	Bayer AG, Uhdenora S.p.A.	55	1070	1
HCl electrolysis	thyssenkrupp Uhde Chlorine Engineers GmbH etc.	65-70	1670	2.2
NaCl electrolysis	Asahi Kasei Corp.	80-95	2338	3-4

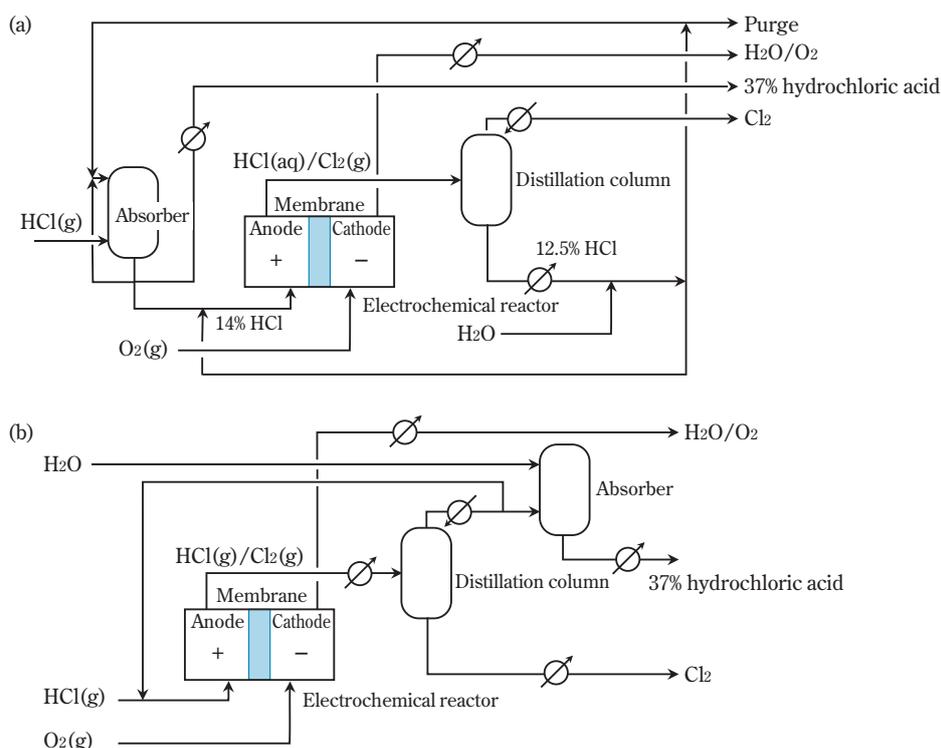
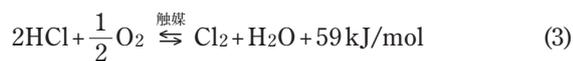


Fig. 2 Schematic flow diagrams of the (a) Bayer-UhdeNora method and the (b) ELECTRO-DIST method

Fig. 2にBayer-UhdeNora法の典型的な塩酸電解プロセスとSimonらの塩化水素電解プロセス（ELECTRO-DIST法）の概略フロー図を示す。Bayer-UhdeNora法とELECTRO-DIST法の決定的な違いはHCl源として塩酸を用いるか塩化水素を用いるかの違いとなる。Bayer-UhdeNora法では得られたCl₂と塩酸の分離にかかるエネルギーが非常に大きい。一方、ELECTRO-DIST法では、反応器出口はCl₂ガスと未反応の塩化水素であるためHClを大きなエネルギー投入なしで分離回収し、リサイクルすることが可能となる。結果としてELECTRO-DIST法のプロセス全体のエクセルギーはBayer-UhdeNora法の約6割と推算されている。

2. 塩化水素の触媒酸化法

触媒酸化法は1868年のCuCl₂系触媒を用いたHenry Deaconの発明¹¹⁾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(3)で示され、副反応は無い。



以下に、現在、商業プラントとして稼働している触媒酸化法プロセスとして、三井東圧化学株式会社（現 三井化学株式会社）のMTクロール法および住友化学株式会社の住友化学法について述べる。

三井東圧化学株式会社はCr₂O₃・SiO₂触媒を使用した純酸素酸化法流動床プロセス（MTクロール法）を開発し、1988年に同社大牟田工場で実用化した。現在約6万t/yの商業運転が行われている。MTクロール法の特徴は高活性なCr₂O₃・SiO₂触媒と除熱制御が容易な流動床技術の組合せである。流動床反応器における反応温度は350～400℃、ワンパス転化率は75%以上となっている¹²⁾。

住友化学株式会社ではRuO₂/ルチル型TiO₂触媒を用いた、固定床反応プロセス（Fig. 3）を開発し、2000年に工業化技術をライセンスして以来、これまでに国内外の企業にライセンスしている¹³⁾。塩化水素の酸化は発熱反応であり、平衡上は低温ほど有利である。RuO₂/ルチル型TiO₂触媒は、低温においても高活性を有し、十分な反応速度が得られるため、85%程度の高い転化率での運転が可能である。触媒についてはRuO₂/ルチル型TiO₂にSiO₂を添加することにより、大幅に熱安定性を向上した改良触媒も提案されている¹⁴⁾。住友化学株式会社による環境負荷低減については、後述する。

他の触媒系としては、CeO₂を活性点とするものが報告されている。Amolらは、未担持のCeO₂、Cr₂O₃、MnO₂について既往のRuO₂、CuOと比較し、活性序列はRuO₂>Cr₂O₃>CeO₂=CuO>MnO₂であることを報告している¹⁵⁾。また、CeO₂を活性成分とし、ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂への担体効果を確認し、CeO₂/ZrO₂が高活性であるとした¹⁶⁾。Covestro AG（旧Bayer AG）は、9 wt%Ceを担持した直径3 mmのCeO₂/ZrO₂ペレット触媒を用い、パイロット設備で評価を行い、360℃において700 h以上、転化率70%以上で安定した性能を示すことを報告している¹⁷⁾。

前述のように、塩化水素の酸化反応は低温の方が平衡上高い転化率が得られるため、前段において反応速度の高い高温で反応を行い、後段において低温でさらに反応を進行させる方法がいくつか報告されている。Nanjing Tech Universityからは、流動床と固定床を組み合わせたシステムが提案されている¹⁸⁾。前段において高温の流動床で反応を行った後、熱交換器により温度を下げ、続いて1塔あるいは直列に複数接続した断熱の固定床反応器で反応を行う。これにより、CeCuK/Y型ゼオライト触媒を用い、最大

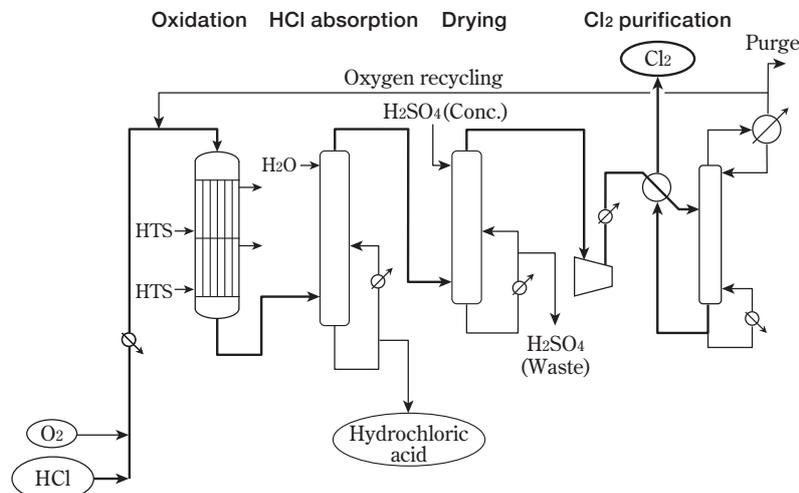


Fig. 3 Process flow diagram of the Sumitomo HCl oxidation method

92.1%の高いHCl転化率を達成している。また、後段を流動床ではなく固定床とすることで、コストを低減できるとしている。

また、後段を低温で反応させるために、循環流動床反応器内に温度の異なる2ゾーンを設けて2段階で反応を行う方式も提案されている¹⁹⁾。Minghan Hanらは、Cu-K-Ce系触媒を用い、前段のoxychlorination zoneを390~400℃、その上部（下流側）に位置するchlorination zoneを200~240℃にすることで、HCl転化率95%を達成している。

固体触媒を使用しない反応形式として、Eric W. McFarlandらから、KCl-CuCl₂の熔融塩を用いた気泡塔反応器が報告されている²⁰⁾。熔融塩に塩化水素、酸素の混合ガスをバブリングさせるラボスケール装置において、450℃で反応を行い、HCl転化率80%以上を達成している。また、熔融塩であるため、固体触媒でみられる塩化物-酸化物間の体積変化による劣化がなく、24h評価において安定した性能を示している。熔融塩のメリットとして、熱伝導がよいため、大きな発熱反応によるホットスポットが避けられることも挙げている。

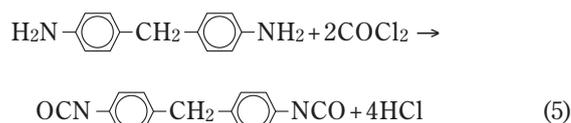
光触媒を用いた酸化プロセスも報告されている。Covestro AGはRuO₂/TiO₂触媒を用い、室温において波長365nmの紫外線を照射して酸化反応を行い、HCl転化率90.1%を達成している²¹⁾。低温で反応を進めることができるため高い転化率が期待でき、高温での触媒反応の後に続けて光触媒反応を行うプロセスも想定されている。

ハロゲン循環に向けたプロセス適用例

ハロゲン化水素を副生する化学製品の製造プロセスにおいて、ハロゲン化水素からハロゲンを再生し循環使用することで、環境負荷を低減するとともに経済性を向上することができる。以下では、HCl、HBrを副生する製造プロセスへの塩化水素酸化、臭化水素酸化適用について述べる。

1. イソシアネートへの塩素循環の適用例

イソシアネート（MDI、TDI等）はウレタン原料として用いられ、2017年における世界の生産量は約850万t/y²²⁾で、塩素需要の約8%を占める。例えばジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）は下式(4)および(5)により製造されるが、MDI 1モルに対し4モルのHClが副生する。



副生するHClはVCM用のオキシクロロネーションに用いる、塩酸として外販するあるいは中和処理するなどにより消費されることが一般的である。副生塩化水素を塩化水素酸化技術にてリサイクルする例をFig. 4に示す。副生した塩化水素は酸素により酸化してCl₂に戻すことで再びホスゲン原料として使用可能となる。この場合、4,4'-ジアミノフェニルメタン（MDA）、CO、O₂からMDIと水ができることとなり、Clは循環物質として機能する。これにより電解Cl₂の消費量を大幅に削減できるため、高い経済性と低い環境負荷を両立することができる。

また、従来イソシアネートプラントは、VCMプラントのような副生塩化水素の消費先と併設されることが多かった。しかし、Fig. 4の塩素循環プロセスを組み合わせることでイソシアネートの立地的な制約も緩和される。

2. 塩ビモノマー（VCM）への塩素循環の適用例

VCMは塩素需要の約34%を占め、2015年における世界の塩ビ樹脂生産量は約4040万t/y²³⁾にのぼる。Fig. 5に典型的なVCM製造プロセスに塩化水素酸化技術を適用した場合の例を示す。

VCMの製造ではEDC分解工程でHClが副生する。通常、この副生HClはエタン、エチレン、アセチレン

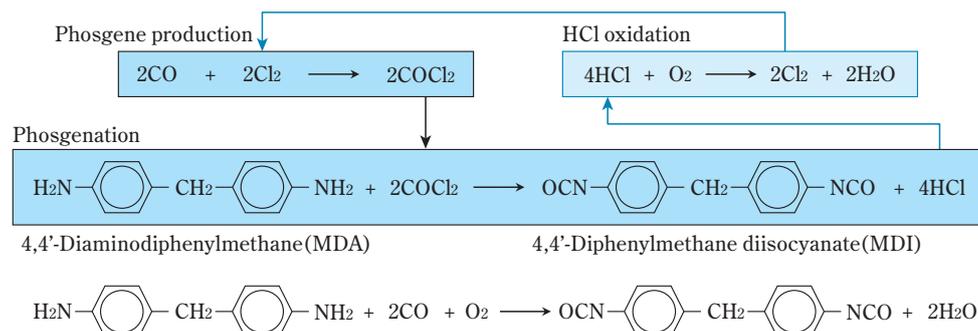


Fig. 4 Example of HCl oxidation applied to the MDI manufacturing process

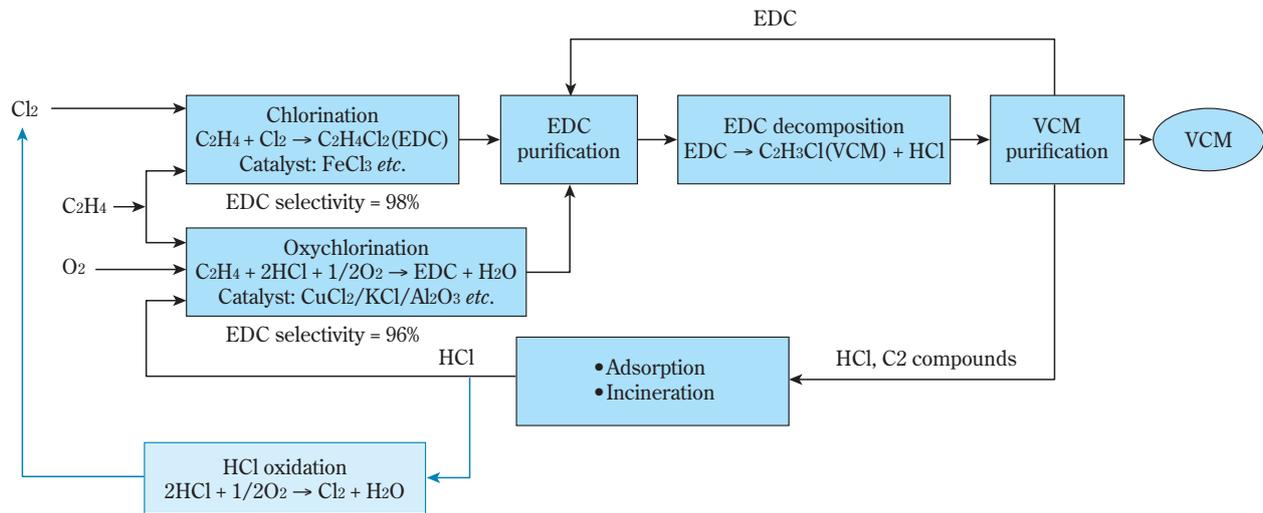


Fig. 5 Example of HCl oxidation applied to the VCM manufacturing process

などのC2成分などを除去されたのち、 $CuCl_2/KCl/Al_2O_3$ 触媒などの存在下220~240℃にてオキシ塩素化に用いられる。この反応は239 kJ/molの高い発熱反応であるため、流動床や多管式の固定床反応器を用いて効率的に熱を除去する必要がある。副生する塩化水素を塩化水素酸化技術にて Cl_2 としてリサイクルした場合、EDC収率が低いオキシ塩素化工程を設置しなくとも塩化水素を処理することが可能となり、エチレン原単位改善が見込まれる。

3. エピクロロヒドリンへの塩素循環の適用例

エピクロロヒドリン (ECH) は世界の塩素需要の約4%を占めるエポキシ樹脂の原料である。ECHの代表的な製造法はFig. 6の通りとなる。

ECHの製造において、プロピレンの気相熱塩素化で塩化アシル (AC) を得る工程がある。この工程においてACと等モルの塩化水素が発生する。発生した塩化水素は余剰のプロピレンをリサイクルするため

に水に吸収し、通常、塩酸として回収される。この塩酸中のHClを気化して塩化水素酸化技術にて Cl_2 としてリサイクルした場合、原料として用いたClの半分をリサイクルすることができる。残り半分のClはECHのクロロ基として製品中に取り込まれる。

一方で塩化アシルを次重塩素化する工程に用いたClは脱塩酸時に ΔG^0 の低い塩化カルシウムとして回収されるため、 Cl_2 へのリサイクルには不適である。

4. 塩素化中間体への塩素循環の適用例

Cl_2 を用いて塩素化中間体を製造するケースも塩素の用途としてかなりのシェアを有し、塩素需要の約6%を占める。塩素化中間体の約8割を占める CH_xCl_y の生産スキームをFig. 7に示す。

メタンと Cl_2 から塩素化メタンを得る反応において、反応は通常多段階の熱塩素化が用いられ、例えば350~370℃、メタン過剰下で行われる。 Cl_2 の転化率はトータルで100%となり、加えるメタンのモル比を変

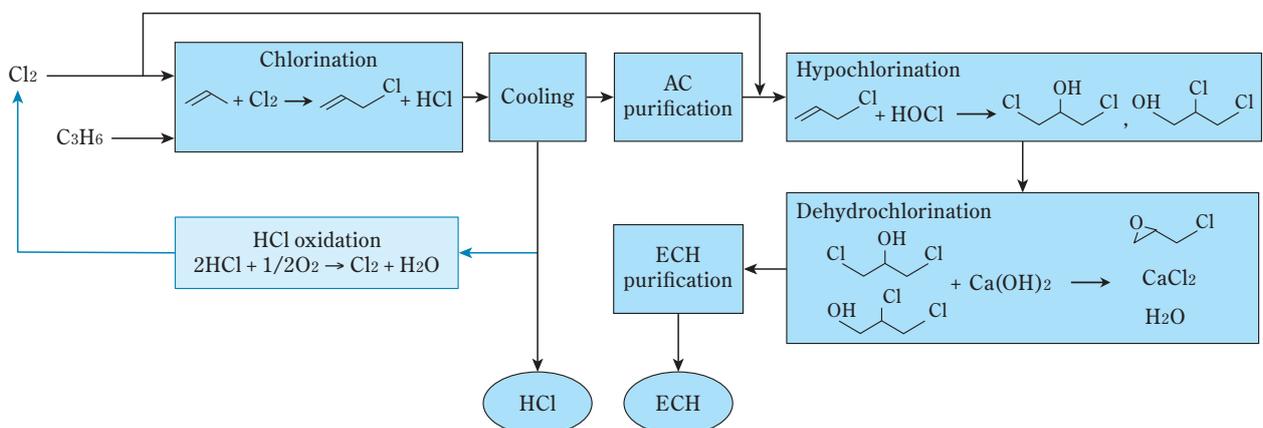


Fig. 6 Example of HCl oxidation applied to the ECH manufacturing process

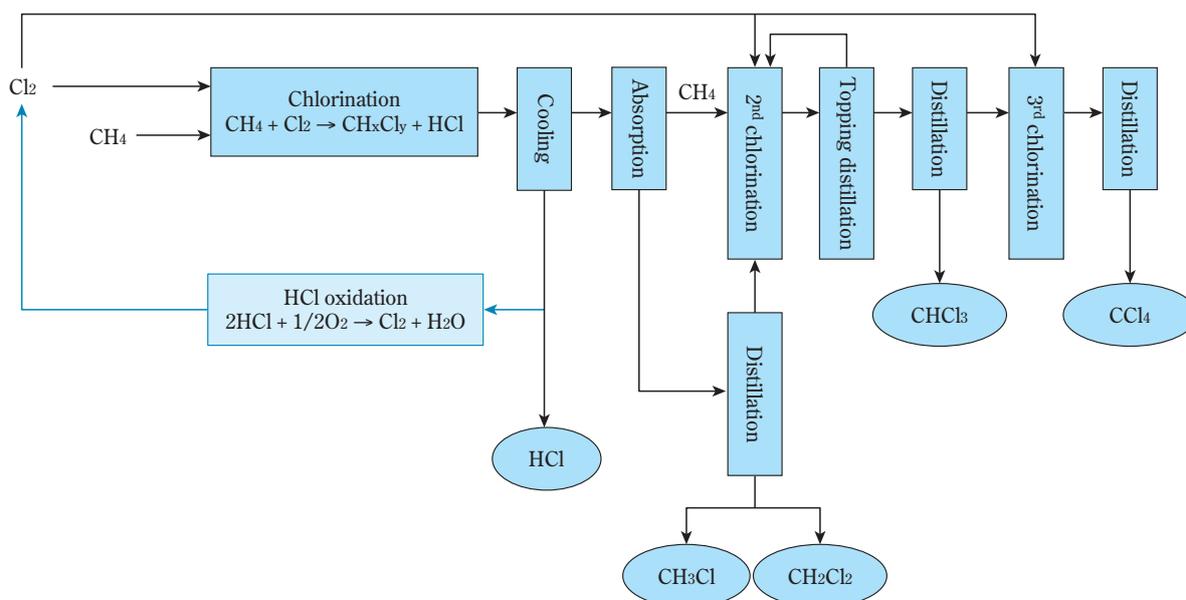


Fig. 7 Example of HCl oxidation applied to the CH_xCl_y manufacturing process

更することで塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素の比率を制御する。メタン/ Cl_2 = 1.7であれば、塩化メチル：塩化メチレン：クロロホルム：四塩化炭素 = 6：3：1：0.3程度である。得られた塩素化メタンと塩化水素は水で冷却分離し、HClを塩酸として回収することが多い。この塩酸中のHClを気化するか、水に吸収させずに塩化水素として回収したHClを塩化水素酸化技術にて Cl_2 としてリサイクルした場合、電解塩素の消費を最大1/2程度にすることができる。

一方で副生塩化水素の活用方法としては、式(6)の通りメタノールと塩化水素から塩化メチルを生成するヒドロクロ化を用いることも可能である。この場合、安価なメタノールが必要となる。



5. 無機材料への塩素循環の適用例

無機材料の製造に用いられる塩素は塩素需要の約

2%を占める。ここではチタニア、シリコン、アルカリ金属硫酸塩への適用例について紹介する。

(1) チタニア

チタニアは主に乳白剤として塗料、樹脂、紙、化粧品、食料品などに用いられ、2019年の生産能力は766万t/yとなっている²⁴⁾。製法は四塩化チタンから製造する塩素法、硫酸チタンから製造する硫酸法に大別され、約半分が塩化水素を副生する塩素法 (Fig. 8) にて製造される。

塩素法は天然の粗チタニア、カーボン、 Cl_2 を流動層にて反応させて四塩化チタンを得る工程、四塩化チタンを蒸留精製したのち含水酸素で焼成してチタニア、 Cl_2 、塩化水素を得る工程からなる。酸化工程での水蒸気の導入量により、チタニアの結晶形、比表面積などを制御する。目的の物性により副生する Cl_2 と塩化水素の比は変動する。仮に副生する塩化水素を塩化水素酸化技術にて Cl_2 としてリサイクルした場合、電解塩素の消費量はほぼゼロとできる。

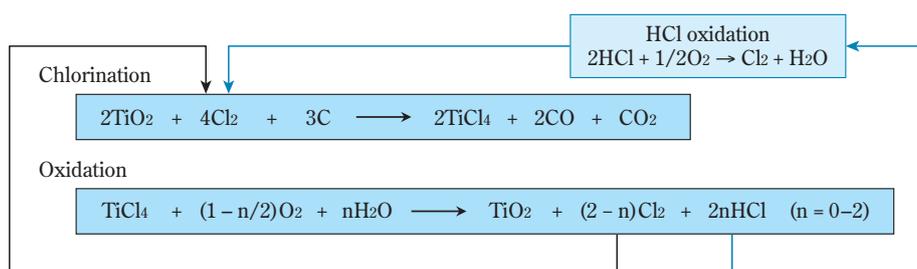


Fig. 8 Example of HCl oxidation applied to the TiO_2 manufacturing process

(2) シリコン

塩素を利用するシリコン製造は高純度のシリコンが得られ、コンピュータチップや太陽電池チップに用いられる。2019年のシリコン生産量は700万t/yでその6割が還元剤であるフェロシリコン、4割がシリコンメタルとして製造されている²⁵⁾。シリコンメタルの高純度グレードはFig. 9にて製造される。

高純度シリコンは粗シリコンをCl₂にて塩素化したのち金属アルミニウムで還元して得られる。この方法で副生する塩化アルミニウムが高純度である場合、気相加水分解により高純度アルミナ製造が可能である。気相加水分解時に副生する塩化水素を塩化水素酸化技術にてCl₂としてリサイクルした場合、電解塩素の使用をほぼゼロにできる。

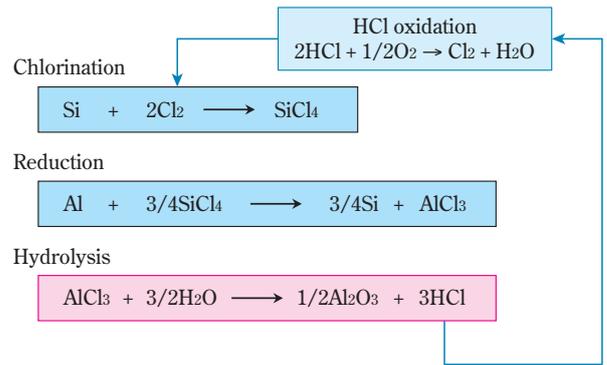
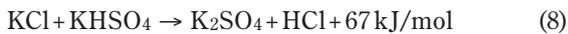
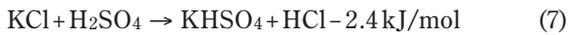


Fig. 9 Example of HCl oxidation applied to the high-purity silicon manufacturing process

(3) アルカリ金属硫酸塩

アルカリ金属の硫酸塩である硫酸カリウムは肥料として用いられる化学品であり、2016年の世界消費量は760万t/yである。硫酸カリウムの50~60%が式(7)、(8)のマンハイム法にて生産される²⁶⁾。



反応(7)は発熱反応であるが、反応(8)は吸熱反応でありFig. 10に示すマンハイム炉にて熱供給下600~700℃にて製造する。

プロセス内の塩素循環とは異なるが、排出された塩化水素をより利用価値の高いCl₂に変換し、塩素誘導体を製造することで、電解塩素の消費量を削減し、広義の塩素循環に寄与できる。

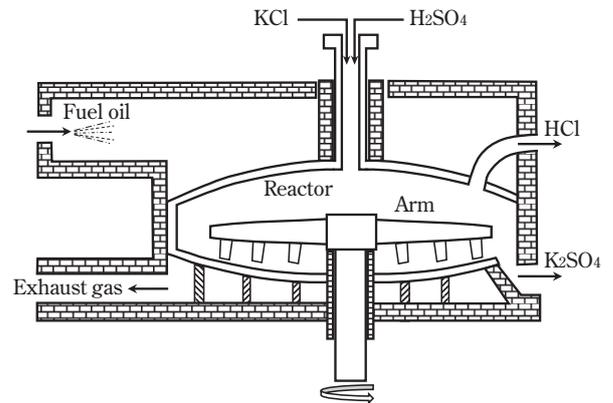


Fig. 10 Example of a Mannheim furnace

6. 廃棄物からの塩素循環

廃棄物からの塩素循環としては、塩ビ樹脂を含む使用済みプラスチックを分解し、塩化水素を回収した後、Cl₂へ変換する方法が挙げられる。塩ビ樹脂は、他素材との複合化や添加剤の配合により優れた性能が発揮されるため、例えば、壁紙や床材など、我々

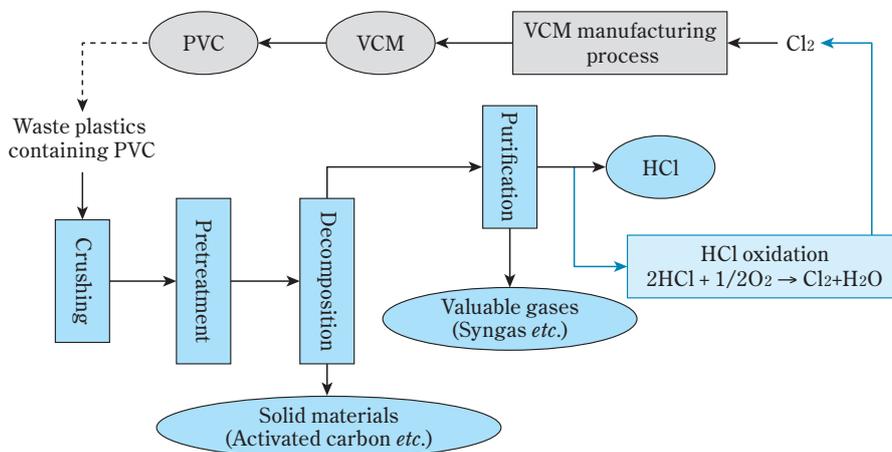


Fig. 11 Example of the combination of HCl oxidation and chemical recycling of waste plastics containing PVC

の生活の中で幅広い用途で有用に使われている。サーキュラーエコノミーの観点から、使用後の製品はリサイクルされることが望ましいが、一般に複合材のリサイクルは容易ではない。また、単一素材であっても使用済みプラスチックは混合物として排出されることも多く、廃プラスチック混合物中の塩ビがリサイクルを難しくする側面がある。このため、複合材や廃プラスチック混合物をケミカルリサイクルする場合、プロセス中に熱分解工程を持ち、塩ビ中の塩素元素を塩化水素として回収する方法がある (Fig. 11)²⁷。

また、塩ビ管や農業用ビニルフィルムのように、単一素材からなる塩ビ製品であっても、汚れが落ちにくいものや経年劣化が大きいものはマテリアルリサイクルが困難である。このような場合、燃焼させてエネルギーリカバリーすることが合理的な場合がある。燃焼過程では塩ビ中の塩素元素が塩化水素となり、後工程で回収される。このような塩化水素をCl₂に変換することにより、廃棄物からの塩素循環が実現される。

7. 臭素循環の適用例

臭化水素のBr₂への触媒接触酸化によるリサイクル技術はいくつかの例が報告されている²⁸が工業技術とはなっていない。ここでは、将来臭化水素の触媒接触酸化が商業化されることを想定し、臭素循環プロセスについて考察した。

(1) テトラブロモビスフェノールAへの臭素循環の適用例

テトラブロモビスフェノールA (TBBPA) は難燃剤として最も重要な化合物の一つである。2015年の難燃剤生産量は249万t/y、成長率約5%で急速に拡大してい

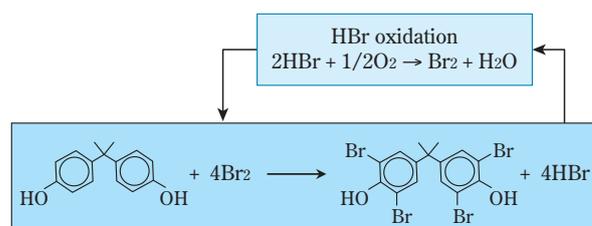


Fig. 12 Example of HBr oxidation applied to the TBBPA manufacturing process

る。難燃剤の中で臭素系難燃剤 (BFRs) は約17%を占め、2016年のBFR生産量は約39万tに上る²⁹。TBBPAの製造はFig. 12にて製造される。

原料Br₂は通常臭化物塩を含む溶液にCl₂を吹き込むことで得られ、通常食塩電解由来のCl₂が用いられる。原料Br₂のうち半分が副生臭化水素となり、これを酸素で触媒接触酸化してBr₂に戻すことで電解塩素の使用量は1/2程度に抑制できることになる。

(2) 臭素循環の天然ガスのアップグレーディングへの展開

天然ガスのアップグレーディング法としてReaction35社はBr₂の反応性を利用したプロセスを提案している³⁰。Fig. 13はメタンを用いた場合の概略フローを示したものである。

メタンはBr₂と450~515℃で反応し臭素化メタンを得た後臭素化メタンとメタンをカップリングすることで臭化水素を生成しながら増炭する。増炭成分と臭素化メタンでさらに反応が進行して増炭成分が増加する。未反応メタンや臭素化メタンは臭素化工程へリサイクルされ、副生した臭化水素は水に吸収し臭化水素酸として回収したのち、酸化してBr₂へリサイクルする。

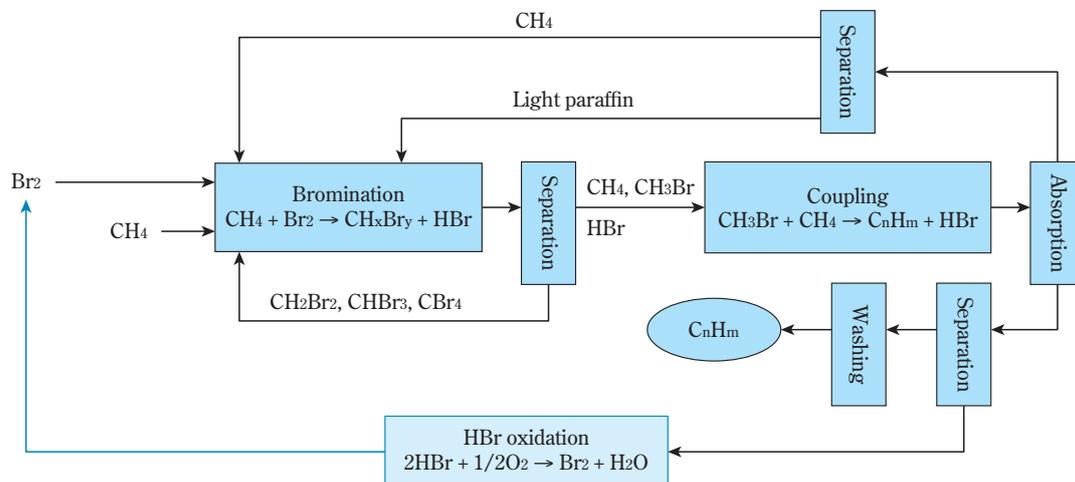


Fig. 13 Example of natural gas upgrading using recycled bromine

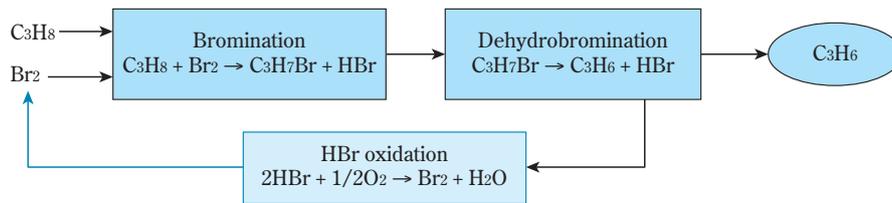
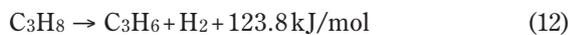


Fig. 14 Example of propylene production using the bromine recycling process

(3) 臭素循環のプロピレン製造への展開

(2)の方法を拡張し、**Fig. 14**の3ステップサイクルも提案されている³⁰⁾。

この3ステップサイクルは式(9)~(11)の通りプロパンを臭素化したのち、脱臭化水素することでプロピレンを得る反応で、臭化水素は酸素で酸化してリサイクルする。式(12)で示される一般的なPDHプロセスに比べてBr₂を循環させることでプロピレン生成時の必要エネルギーが少なく、理論上環境負荷を減らすことが可能となる。



住友化学法による環境負荷低減

食塩電解法、塩酸電解法と比べて塩化水素の触媒酸化法はエネルギーの消費量や有効活用の点で優れている。この理由は、触媒酸化法はCl₂への転換に電力を使わないこと、および発熱反応であり反応熱を蒸気として回収できることである。

触媒酸化法の中でも住友化学法は低温で高活性な触媒が使用され、ワンパス転化率が高いために特に省エネルギー効果が高い。エネルギー使用量は一般的な塩素製造法である食塩電解法と比較して1/15であることが示されている³¹⁾。

住友化学法はイソシアネートプラントで副生する塩化水素を中心に2018年までに6社10ライセンスを行っており、今後数年間で住友化学法によるCl₂生産量の総計は約120万t/yを見込む。すべてのイソシアネートプラントで使用する塩素を食塩電解法から住友化学法にリプレイスしたと仮定すると、削減される電力量は一時間あたり合計28万kwhであり、これは小規模発電所一基分の発電量に匹敵する。食塩電解による塩素1t製造あたりの二酸化炭素発生量を2.1 t/t-Cl₂³²⁾

とすると、住友化学法による電力削減量は合計で216万t/yもの二酸化炭素量に相当する。

Table 3に他社が試算したBayer-UhdeNora法と住友化学法の原単位の比較を示した³³⁾。Bayer-UhdeNora法はODCの採用により従来の塩酸電解法よりも電力使用量を30%削減しているが、これと比較しても住友化学法は大幅に電力消費量が小さい。住友化学法のCO₂排出量はBayer-UhdeNora法の約2割と試算されており、本技術と比較しても住友化学法は110万t/yの削減効果がある。従って、住友化学法は他技術と比較して、環境負荷の非常に低い省エネルギープロセスであることを外部評価でも得ているといえる。

Table 3 Comparison of unit consumption between the Sumitomo HCl oxidation method and the Bayer-UhdeNora electrolysis method³³⁾

Unit consumption (Unit/T-Chlorine)	Sumitomo	Bayer-UhdeNora
HCl (t)	1.076	1.108
O ₂ (t)	0.284	0.229
Power (kWh)	153	983
Steam (t)	0.61	1.51
Refrigeration (kWh)	193	276
Natural gas (MJ)	150	-
Cooling water (m ³)	3.1	91.2
Process water (m ³)	0.72	0.17
CO ₂ footprint (t)	0.30	1.43

住友化学法の環境性能は以下の技術的工夫に支えられている。

- 低温でも工業的に必要な反応速度を十分に得られる画期的な高性能触媒 (RuO₂/TiO₂系) を開発し、熱伝導性改善等の工夫を行い工業触媒として仕上げた。
- 触媒充填構成と温度制御法の工夫により、塩酸酸化分野では世界で初めて最低2年間、常に塩化水素のワンパス転化率85%を維持可能な固定床技術を開発した。
- 併せて確立した未反応塩酸の放散・脱水プロセスを組み入れることにより、塩化水素ベースの塩素収率を99%まで高めることが可能である。

- 本プロセスで得られる塩素の品質は食塩電解法塩素よりも高純度である。
- 塩酸・塩素・硫酸を取り扱うため過酷な装置環境ではあるが、高級材料の使用を最小限に留めるとともに種々創意工夫をしてプラント全体の信頼性を高めている。

おわりに

ハロゲンはその反応性や安定性に加え、特異的な物性を発現する重要な化学原料である反面、製造には多大なエネルギーを必要とする。世界のエネルギー需要がすべて再生可能エネルギーで満たされたとしても物をエネルギーロスなく製造する技術はこれからの循環社会において、極めて重要となる。

上で述べたように、住友化学法による塩化水素酸化技術は、副生塩化水素を省エネルギー、低環境負荷でリサイクル可能にする点が高く評価されている。住友化学株式会社は、これからもハロゲン循環の一手段として独自の塩化水素酸化技術を通じて環境負荷低減に貢献していく。

引用文献

- 1) A. Lopez, “Global Chlor-alkali Market Outlook”, Clorosur Technical Conference, Monterrey, Mexico, 15 November, (2018).
- 2) “MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2007”, U. S. Geological Survey (2007), p. 36–37.
- 3) Reaction35, LLC, JP 5940836 B2 (2016).
- 4) 川端 智則 ほか, 住友化学, 2019, 4 (2019).
- 5) I. Moussallem *et al.*, J. Appl. Electrochem., 38, 1177 (2008).
- 6) Bayer AG News release, Sep., (2009).
- 7) N. Paidimarri *et al.*, Int. J. Chem. Eng., 2016, 1 (2016).
- 8) J. Jung *et al.*, J. Cleaner Production, 80, 46 (2014).
- 9) S. Bechtel *et al.*, Chem. Eng. Journal, 346, 535 (2018).
- 10) S. Bechtel *et al.*, Electrochimica Acta, 365, 137282 (2021).
- 11) H. Deacon, US 85370 A (1868).
- 12) 清浦 忠光 ほか, 触媒, 33(1), 15 (1991).
- 13) 岩永 清司 ほか, 住友化学, 2004-I, 4 (2004).
- 14) K. Seki, Catal. Surv. Asia, 14, 168 (2010).
- 15) A. P. Amrute *et al.*, ACS Catal., 1, 583 (2011).
- 16) M. Moser *et al.*, Appl. Catal., B, 132-133, 123 (2013).
- 17) Covestro Deutschland AG, JP 2019-503853 A (2019).
- 18) Nanjing Tech University, CN 104030247 A (2014).
- 19) M. Han *et al.*, Chem. Eng. Process., 50, 593 (2011).
- 20) S. Su *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res. 57, 7795 (2018).
- 21) Covestro Deutschland AG, JP 2019-518695 A (2019).
- 22) “月刊「化学経済」増刊号 2018年版「世界化学工業白書」”, 化学工業日報社 (2018), p. 63–69.
- 23) 塩ビ工業・環境協会, “世界の塩ビ”, https://www.vec.gr.jp/statistics/statistics_5.html, (参照 2020/2/3).
- 24) “MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2020”, U.S. Geological Survey (2020), p. 174–175.
- 25) “MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2020”, U.S. Geological Survey (2020), p. 148–149.
- 26) “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Volume 29, Wiley-VCH (2011), p. 685–692 (Potassium Compounds).
- 27) 新居 宏美, プラスチックス, 55(11), 34 (2004).
- 28) 住友化学(株), WO 2012/133054 A1 (2012).
- 29) O. D. Ekpe *et al.*, Compr. Anal. Chem., 88, 1 (2020).
- 30) Reaction35, LLC, <http://www.reaction35.com/>, (参照2020/2/3).
- 31) “ソーダ技術ハンドブック2009”, 日本ソーダ工業会 (2009), p. 268.
- 32) Euro Chlor, “The European Chlor-Alkali industry: an electricity intensive sector exposed to carbon leakage” (2010).
- 33) IHS Markit, PEP review 2019-05, “Hydrochloric Acid (HCl) Recycle to Chlorine by the Sumitomo Catalytic Oxidation Process” (2019).

PROFILE



池口 真之
Masayuki IKEGUCHI
住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員
博士（工学）



森 康彦
Yasuhiko MORI
住友化学株式会社
石油化学品研究所
グループマネージャー
博士（工学）



関 航平
Kohei SEKI
住友化学株式会社
石油化学品研究所
グループマネージャー