塩酸酸化プロセスの	住友化学工業(株)石油化	氰 株)石油化学品研究所			
	岩	永	清	司	
開発と上葉化	関		航	平	
	В	日比		卓男	
	筑波研究所				
	研究	尾	公元	太郎	
	生産打	「術セ	ンター	-	
	鈴	田	哲	也	
	中	田	幹	俊	
	森		康	彦	
	住友ケミカルエンジニア	リング	(株)		
	ßەر	部		忠	
The Development of Improved Hydrogen	Sumitomo Chemical Co.	, Ltd.			
Chloride Oxidation Process	Petrochemicals Resea	rch L	abora	atory	
	Ki	yoshi	IWAN	JAGA	
	Ко	ouhei	Seki		
	Такио Ніві				
	Tsukuba Research Laboratory				
	K(htaro	Isso	H	
		teuvo	Suzi	Iter	
	Tetsuya Suzuta Mikitoshi Nakaba				
	Y:	suhik	0 M)RI	
	Sumitomo Chemical Engin	eering	Co.,	Ltd.	
	Ta	dashi	Abe		

Sumitomo Chemical has developed a new low temperature HCl oxidation process with a fixed bed reactor and a RuO₂/TiO₂ catalyst that has high activity and high thermal conductivity. The main feature of our technology is that the hydrogen chloride conversion is high, the product chlorine is more pure than that obtained by electrolysis of sodium chloride, and high quality muriatic acid with food additive grade is also obtained as by-product. As the fixed bed reactor is compact, it deals with up to 400,000t/y of chlorine with only one reactor. The chlorine manufacturing cost is very low due to the small electric power consumption and the heat recovery from the reaction heat.

はじめに

塩素は、塩ビモノマー、TDIやMDIに代表される イソシアネート、その他クロロフルオロカーボン等の 各種工業薬品の製造において原料として利用される が、副生物として塩化水素が発生する。この副生塩 化水素から塩素を製造するのが塩酸酸化技術であり、 従来から本技術に対しては高いニーズがあるものの効 率的・経済的に塩素を回収することは難しく、実用 化された例は数少ない。

今回、当社は低温で高活性を有する熱伝導性に優れたRuO2/TiO2触媒を開発し、これを充填した固定 床反応器による塩酸酸化プロセス技術を確立した。 2000年12月に実証パイロット設備を稼動させ工業化 技術を確立した後、本技術を国内化学メーカーにラ イセンス供与し、2003年5月には10万t/y規模のプ ラントを稼動させ、現在順調に操業している¹)。 住友化学技術の特長は、転化率が高く、食塩電解 塩素よりも高純度な塩素が得られ、副生塩酸水も食添 グレードの高品質なことである。反応器はコンパクト で40万t/y規模でも一基で対応でき、しかも反応熱は スチームとして回収するなど低コストに仕上げている。 更に排水量は少なく環境にも優しい技術である。

プロセスの歴史

塩化水素から塩素を製造する技術には電解法、酸 化剤を循環使用する方法、および接触酸化法があり、 その多くは次の反応によるものである。

 $2HCl + 1/2O_2 \iff Cl_2 + H_2O + 14kcal/mol \quad (1)$

電解法は技術的には確立されてはいるが電力原単位 が大きいため、その適用は電力コストが安価な立地 条件に限られる。

酸化剤を循環使用する方法としてはKellogが開発 したKel-Chlor法によるプロセスがあり、窒素酸化物 を触媒とし硫酸を循環媒体として用いるのが特徴であ る。高級材質を使用しプロセスが複雑なため機器数 が多く、建設費が高いので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おり、Du-pontが1974 年に20万t/yのプラントを稼動したが、現在は運転 されていない。

接触酸化法は1868年に発明されたDeacon法以来、 多数の改良触媒およびプロセスに関する特許・文献が 報告されている。Deacon触媒は活性が低いため450 ~500 で使用する必要があり実用化されることはな かったが、1960年代にShellはDeacon触媒を改良し た塩化銅・塩化カリウム・希土類化合物/SiO2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。3万t/yの設備を稼動させた がその後まもなく停止したと伝えられている。また三 井東圧化学(株)(現・三井化学(株))はCr2O3・SiO2触 媒を使用した純酸素酸化法流動床プロセスを開発し、 1988年に同社大牟田工場で実用化され、約6万t/y の商業運転が行われている。ここでは反応温度が350 ~400 、転化率は75%以上とのことである²⁾³。

本プロセスの適用分野

本プロセスはウレタン原料であるイソシアネート類 や各種有機塩化物の合成工程で副生する塩化水素から 塩素を製造しこれをリサイクルするクローズドプロセ スとして利用できる。Fig.1 に本技術をトリレンジイ ソシアネート(TDI)プラントに適用した例を示す。



Fig. 1An example of application of the SumitomoHCl oxidation process

通常、副生塩化水素は塩ビ・オキシクロリネーショ ン用原料として利用するか、あるいは35%塩酸とし て外販されている。しかしながら今後、世界的にイソ シアネートの需要が伸び、副生塩化水素の発生が増 加する一方で、塩ビモノマーの需要の伸びは低いた め塩化水素の余剰が予想される。本技術を適用すれ ば、35%塩酸の需要変動やウレタンと塩ビモノマー の需要バランスの変化による副生塩酸処理の問題から 開放される利点がある。また通常塩素は食塩電解に より得る場合が多いが、最近は塩素側の需要の伸び が大きいので、副生する塩化水素ガスを塩素として 回収、リサイクルすれば余剰苛性ソーダの発生を抑 えられる。液体塩素を購入しているプラントでは本プ ロセスの適用により、危険度の高い液体塩素の輸送 や受込みを回避できる。

また、塩ピモノマー合成に本プロセスを適用すれ ば、オキシクロリネーションプロセスを用いることな く、塩素とエチレンから直接EDCを得ることができ るため、よりシンプルなプロセスを構築することが できる。

技術的課題

塩化水素を塩素に接触酸化する触媒としては、前 述した銅系のDeacon触媒やCr2O3・SiO2触媒などが 知られている。しかしこれらの触媒は活性が十分で はなく、高温で使用することが必要なため、平衡転 化率低下の制約を受け収率が低くなる問題があった。 また過去の触媒酸化プロセスでは流動床反応器が採 用されてきたが、固定床反応器を利用すれば、反応 後半に高活性触媒を用いて低温で反応させることに より高転化率を得ることができる点で有利と考えた。 しかしながら固定床反応器を採用する場合、触媒は 長寿命でなければならないし温度制御が難しい問題 もある。当社ではこれら問題を解決すべく開発に取 り組んだ。

触媒開発

当社では、RuO2系の触媒が従来の触媒よりもはる かに高い活性を有していること、またTiO2に担持す ることにより特異的に活性が向上することを見いだし た。さらに、ルチル型のTiO2担体を用いることによ り、低温でも工業的に必要な十分な反応速度が得ら れる高活性触媒の開発に成功した^{4)~7}。

このRuO2/TiO2 触媒について、精査にキャラクタ リゼーションを行った結果および触媒の長寿命化や熱 伝導性改良による工業触媒の開発について以下に紹介 する。

RuO2/TiO2 触媒のキャラクタリゼーション
 RuO2 の観察

アナターゼ型およびルチル型 TiO2 を用いて、同一 の調製法で調製した RuO2/TiO2 触媒のTEM 観察像 を Fig.2 に示す。アナターゼ型 TiO2 に RuO2 を担持 した触媒は、RuO2 粒子が TiO2 上に観察される一般 的な担持状態であるのに対し (Fig.2 (a))、ルチル型 TiO2 に RuO2 を担持した触媒では、RuO2 粒子が観測 できないことが分かる (Fig.2 (b))。

そこで、ルチルTiO2 上のRuO2 の担持状態を確認 するために、電界放射型走査透過電子顕微鏡(FE-STEM)を用いてRuO2/ルチルTiO2 触媒の表面を Fig.3 の通り観察した。その結果、TEM 観察像 (Fig3 (a))ではRuO2 が観察されないのに対し、同 一視野内のFE-STEM によるZ コントラスト像(Fig3 (b))では、TiO2 一次粒子上にナノオーダーの薄層 状RuO2 が形成されていることが分かった。



(a) TEM of RuO₂/anatase TiO₂ catalyst

(b) TEM of RuO2/rutile TiO2 catalyst

Fig. 2



- (a) TEM of RuO₂/rutile TiO₂ catalyst
- (b) FE-STEM of RuO₂/rutile TiO₂ catalyst



②RuO2 粒径の解析

触媒のナノオーダーの粒子構造を決定する手法とし て広域X線吸収微細構造法(EXAFS)を用いた担持 金属の粒径解析がしばしば行われてきている⁸⁾⁹。 本触媒においても薄層状に担持されているRuO2の微 細な構造を確認するために、EXAFSスペクトルを測 定し、RuO2の粒子構造を推定した。

Fig.4 に示す通り、RuO2 結晶はルチル構造をとり、 バルクの場合Ru原子の周囲にはc軸方向に最近接Ru 原子が2個(R=3.1071Å、Ru-Ru1とする)、次近接 Ru原子が8個(R=3.5406Å、Ru-Ru2とする)、およ び O が 6 個(R=1.9471Å に 2 個、1.9843Å に 4 個、 Ru-Oとする)存在する。本触媒のEXAFS フーリエ 変換スペクトルをFig.5 に示すが、Ru-Ru1, Ru-Ru2 にそれぞれ強度の弱いピークが観測され、RuO2 は微 粒子で担持されていることが示唆される。



(extended x-ray absorption fine structure) oscillation($k^3\chi(k)$). (a) RuO₂ standard and (b) RuO₂/rutile TiO₂ catalyst.

このEXAFS 振動を解析して、Ru-Ru1, Ru-Ru2 そ れぞれの配位数を求めた。さらに、RuO2 粒子のa, b 軸を縦横、c 軸を高さとする直方体に近似してシミュ レーションを行い、得られた配位数の組み合わせか ら、Table 1 に示す通り RuO2 粒子径を0.9nm × 0.3nm と算出した。

Table 1 Calculated RuO₂ Particle Size of RuO₂/ rutile TiO2 catalyst

Catalyst	Coordination Number		Particle Size(nm)		
	Ru-Ru1	Ru-Ru2	a,b-axis	c-axis	
RuO ₂ /TiO ₂ (R)	0.54	2.81	0.9	0.3	

③RuO2/**ルチル**TiO2 触媒の構造

FE-STEM による薄層状RuO2 観察像とEXAFS によ る超微粒子RuO2解析結果から、RuO2/ルチルTiO2 触媒はFig.6 に示すようにTiO2 一次粒子表面上を 0.9nm × 0.3nm 程度の超微粒子 RuO2 が薄層状に覆っ ている構造であると推定した。TEM 像においてRuO2 が観察できない理由は、RuO2が薄層状に担持されて おり、その上、Table 2 に示す通り RuO2 とTiO2 が 共に格子定数の酷似したルチル構造でありコントラス トがつかないためと推定される。



Fig. 6 Model of RuO₂/rutile TiO₂ catalyst surface

Table 2 Lattice constant of Rutile structure of TiO2 and RuO₂

Compounds	Lattice constant (nm)		
-	a,b-axis	c-axis	
TiO ₂ (Rutile)	0.46	0.30	
RuO2(Rutile)	0.45	0.31	

2.工業触媒の開発

・

塩酸酸化反応は発熱反応であり、しかも通常の有 機化合物の空気酸化とは違い純塩化水素と純酸素と を希釈なしで反応させる場合は、固定床反応方式に よって発熱速度を上回る除熱能力を確保することは困 難であるとされており、これまで工業化された例はな かった10)。

当社では、担体に改良を加えることにより、熱伝導 性に優れた触媒の開発に成功した。Table 3のデータ は、円筒法による熱伝導率の測定法に沿って触媒の 熱伝導度を相対的に比較したものである。

 Table 3
 Heat conduction of catalyst

Catalyst	Heat conduction (W/m-K)
Normal type	0.13
Improved type	0.21

この良熱伝導触媒を用いることにより、工業的な 使用条件下でも、触媒層のホットスポットを抑制し て、触媒層全体を有効に使うことが可能になり、塩 酸酸化としては初めて固定床の工業化に成功した。

② 長寿命触媒の開発

RuO2のシンタリングは触媒の活性劣化と相関があ ると考えられるため、使用後触媒のFE-STEM 観察 を行い、RuO2の状態を調べた。Fig.7のZコントラ スト像では薄層状のRuO2粒子の層高がシンタリング により増加し、担体 TiO2 表面が露出していることが 確認できる。



Fig. 7 FE-STEM of RuO₂/rutile TiO₂ catalyst after reaction

当社では、担体の表面状態を制御する前処理技術 により、RuO2のシンタリングを抑制することがで きることを見出した。Table 4 に同一反応条件で使 用した触媒のEXAFS によるa, b 軸、c 軸方向の粒 径解析結果を示す。この前処理技術により、特に RuO2結晶のa. b 軸のシンタリングを大幅に抑制す ることができ、工業触媒として重要な長寿命化が達 成された。

Table 4 Calculated RuO₂ Particle Size of RuO₂/ pretreated rutile TiO2 catalyst

Catalyst	Pretreatment		After rea	action	
	of TiO ₂	Coordination Number		Particle Size(nm)	
	surface	Ru-Ru1	Ru-Ru2	a,b-axis	c-axis
RuO2/TiO2	Treated	1.83	6.67	3.3	3.5
	Non-treated	1.48	6.82	17.3	1.1

プロセス開発

1.プロセスの概要

当社技術の特長は、高活性かつ長寿命の触媒を用 いたコンパクトな固定床反応器により、高収率で食 塩電解塩素を上回る高純度な塩素を安価に得られるこ とである。

プロセスはFig.8 に示す各工程より構成される¹¹)。





① 酸化反応工程

塩化水素と酸素を固定床反応器にフィードし、RuO2 触媒により気相反応させ塩素と水を得る。管内で発生 **する反応熱はシェル側に流通する**HTS (Heat Transfer Salt)によって除去し、反応温度を目標値に保 つ。除去した熱でスチームを発生し有効利用する。

②HCI吸収工程

反応ガスを急冷し、未反応塩化水素を生成水と共 に塩酸として塔底から分離する。

得られた塩酸は前段の反応が低温で行われるため触 媒成分の揮散によるコンタミがなく、副生物として の製品化が容易である。

またここで分離した塩酸から加圧下で塩化水素を放 散させ、反応にリサイクルすると原料塩化水素あた りの塩素の収率を高めることができる。また更に塩素 の収率を上げたい場合は、放散塔缶液を真空下で蒸 留すると塔頂から水だけを抜くことができ、缶液をプ ロセスに戻すことで原料塩化水素のほぼ全量を塩素と して回収することも可能である12)。一方、塔頂から 得られる塩素および酸素を主成分とするガスは次の乾 燥工程に送られる。

③ 乾燥工程

HCI吸収塔からのガス中の水分を濃硫酸との接触に

より除去する。塔底からは含水硫酸が得られる。

④塩素精製工程

乾燥工程からのガスを圧縮、冷却し、ガス中の塩 素を凝縮させ分離する。この際溶解する不純物を放 散除去して塩素純度を高める。酸素を主成分とする 未凝縮ガスは不純物の蓄積を避けるため一部をパージ し、残りは全て反応にリサイクルされる。

2.固定床反応技術の確立

従来塩化水素の気相接触酸化を純酸素で行うのは温 度制御が難しいとされ、工業化プロセスでは流動床 が採用されてきた13)。これに対し、われわれは良熱 伝導性と高活性を併せ持つ触媒の特長を生かし、固 定床によるシンプルで競争力のあるプロセスの確立を

2HCl + 1/2O2 = Cl2 + H2O + 14kcal/mol





HCl oxidation chemical equilibrium



目指して開発に取り組んだ。

まず、ラボで反応速度データを取得し、合理的と思 われる空間速度や反応管径などの条件を絞り込んだ。

次に単管での長時間ベンチテストを実施した。本 反応は発熱反応で、化学平衡上はFig.9¹⁴)のように 低温の方が転化率を上げる上で有利である。低温下 で反応を高転化率まで進行させるには活性の高い触媒 が必要だが、一方反応速度の大きい低転化率域では ホットスポットを生じやすい。そこで反応進行による 速度低下に合わせ後半部に前半部より活性の高い触媒 を充填し、Fig.10のように触媒層全体を有効に使え るようにした。反応を継続したところ、時間と共に触



Distance from Catalyst Bed Inlet



Fig. 11 Catalyst deactivation with time



媒活性が緩やかに低下したので、転化率を保つよう 管を浸漬したHTS の温度を徐々に上げていった。し かしある時間が経過するとFig.11のように前半/後半 の反応量にアンバランスが生じてきた。これは各触媒 の活性低下の度合いに差が生じたためで、同一浴温 下でこの解消は難しいことがわかった。そこで反応器 を分割し、前半/後半の浴温を独立に変えられるよう にしたところ、Fig.12のように反応量のバランスを 保って長時間運転を継続できるようになった。この ように反応を多段化することで固定床反応実用化の目 途を得た¹⁵)。

3.シミュレーションモデルの開発と整備

本プロセスの開発においては、研究段階からプラン ト建設に至る各段階で各種のシミュレーションを活用 して検討の迅速化を図った。

例えば反応器については、Fig.13のようにラボで 得た反応速度、触媒劣化等の基礎データから固定床 内温度分布や触媒寿命予測のためのモデルを構築し、 ベンチ、パイロットでの実験結果との比較検証によ リプラッシュアップしていった。また実機設計におい ては、これに除熱シェル側のHTS の流れ解析も組み 合わせて最適化を行っている。



Fig. 13 Approach for optimal reactor design

装置材料

本プロセスでは塩酸、塩化水素ガス、塩素ガス、 液体塩素、硫酸などの腐食性の大きな流体を取り扱 うため、装置を構成する工業材料にとって極めて過酷 な腐食環境となる。したがって、このプロセスの工業 化および長期安定運転の実現には適切な材料の選定が 重要なポイントとなる。本プロセスでは工程ごとに組 成、状態、温度条件などが異なって腐食特性も大き く変化するため、さまざまな材料を使い分けている。 以下に使用材料の要点や使用上の注意点を紹介する。

①酸化反応工程

この工程では,SUS316L,SUS310Sのステンレス 鋼は、高温環境における全面腐食や開放時のウェット な環境における局部腐食の発生が問題となる。本プロ セスでは高温の塩化水素ガスや塩素ガスに対して最も 優れた耐食材料であるニッケルを用いることにした。

②HCI吸収工程

吸収塔内は塩素を含んだ塩酸環境のため、強酸化 性でかつ強酸環境となり、非常に厳しい腐食環境とな る。金属で優れた耐食性を示す材料としてはタンタル が考えられるが、非常に高価な材料のため、フッ素樹 脂ライニング材が経済的である。しかし、フッ素樹脂 の場合、ガスの透過による缶体の腐食が問題となる が、Fig.14に示すような二重ライニングを採用して内 側のライニングを透過したガスは強制的に系外に排出 し、外側のライニングによって透過したガスと缶体の 炭素鋼との接触を防ぎ防食する方法を開発した¹⁶)。



③ **乾燥工程**

濃硫酸を用いて水分含みの塩素より水分を除去する 工程で、通常、食塩電解工場の塩素乾燥塔の材料と してはポリ塩化ビニル(PVC)のライニング材が使用 されることが多いが、操作圧力が比較的高いことや 大型機器製作の問題などからPVCの使用に問題があ る。ここでは、フッ素樹脂ライニング材やハステロイ などのNi基合金を適材として用いることができる¹⁷)。

触媒性能とプロセス全体の実証

ベンチテストで固定床反応器実用化の目途を得たの で、引き続き当社が保有する長年の塩酸・塩素製造 技術の知見をもとに、精製工程も含む塩素生産能力 1,000t/yの実証パイロット設備を建設し、未反応酸 素のリサイクルなども含めた実証運転を行った。この 設備の外観をFig.15 に示す。



Fig. 15 The

The HCl oxidation demonstration plant (Plant capacity : 1000t/y)

実証パイロットテストでは、Fig.16のように一つ の反応器のシェル側を仕切り板で複数のゾーンに区切 り独立に温度調節する方式¹⁵⁾を採用した。反応以外 の工程でいくつかの問題に遭遇したが、いずれも科学 的に原因を追求し解決することができた。2年間の連 続運転を通じて目標の触媒寿命を達成でき、材料の 耐食性・耐久性、運転操作性も問題ないことを確認 した。またスタート、ストップ方法等についても数多 くの知見を得た。本テストで得られた塩素の品質は、 Table 5の通り食塩電解塩素よりも高純度であった。



Fig. 16 Ten

Temperature profile in the demonstration reactor

Table 5

Comparison of the quality of chlorine obtained by HCl oxidation and by electrolysis of sodium chloride

Component	HCl oxidation(%)	Electrolysis(%)
Cl2	99.9	99.1
O_2	0.08	0.6
N_2	0.01	0.2
H_2	N.D.	0.1

経済性

当社が開発したプロセスは技術面だけでなく経済性 面においても優れている。その理由は、触媒活性が 高く且つ長寿命のため触媒コストが安いこと、未反 応塩酸の回収を行えば塩素をほぼ完全に回収可能であ ること、電解法と比較して電力原単位が数分の一で 済むこと、反応器のみならず各機器がコンパクトに設 計されており機器費が安いこと、などによるものであ る。Table 6 に当社法(収率99%)と電解法(収率 99%以上)との原単位を比較した。電解法にはガス 拡散電極を使用して電力コストを抑えたBayer-DeNora法¹⁸⁾を選んだが、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当社法は数十%も低 コストな塩素を供給することができると考えられ、非 常に競争力が高いプロセスであるといえる。

Table 6Comparison of unit consumption between
Sumitomo HCl oxidation method and
Bayer-DeNora electrolysis method

Unit consumption	Sumitomo	Bayer-DeNora
(Units/T-Chlorine)		
HCl (Ton)	1.05	1.03
O2 (Nm ³)	163	159
Power (kwh)	165	1100

おわりに

触媒を用いて塩化水素から塩素を製造する技術は古 くから取り組まれてきたが、工業化にはさまざまな問 題があり、本格的な大型コマーシャルプラントの稼動 には至っていなかった。今回、当社は優れた特性を 持つ触媒の開発をペースに塩酸酸化プロセスの開発と 工業化に成功し、コマーシャルプラントも順調に稼動している¹。

今後とも技術のブラッシュアップを図ってさらに優れたプロセスとして競争力を強化し、積極的にライ センス業務にも対応してより多くのコマーシャルプラ ントの建設に結び付け、世界に貢献していきたいと 考えている。

引用文献

- 1)日刊工業新聞, 2002/1/8
- 2) **戸塚 安昭,四海 潔,渡辺 哲夫,化学装置** (1989/3)
- 3)ソーダハンドブック,日本ソーダ工業会(1998)
- 4) 住友化学,特許第3284879号
- 5) **住友化学**, 特開平 10-194705
- 6) 住友化学, 特開 2000-281314
- 7)住友化学, 特開2002-79093
- 8) J. de Graff, J. of Catal. (2001), 203, 307 321
- 9)B. S. Clausena, Catal. Today(1994) 21, 49 55
- 10)清浦 忠光, 吉田 研冶, 西田 弘, 触媒, vol.33, No.1, 1991
- 11)住友化学, 特開 2000-272906
- 12)住友化学, 特開 2001-139305
- 13)Y. Tozuka, Science and Technology in Catalysis 1994(1995) p.44
- 14)C. W. Arnold, Kenneth A.Kobe : Chemical Engineering Progress vol.48 No.6 (1952)
- 15)住友化学, 特開 2000-272907
- 16)住友化学,日本バルカー:特開2003-6359
- 17)住友化学, 特願 2003-005393
- 18)F. Gestermanm and A. Ottaviani, Modern Chlor-Alkali Technology (2001), 8, 49 - 56

PROFILE



岩永 *Kiyoshi Iwanaga* 住友化学工業株式会社 石油化学品研究所 主席研究員



 関 航平

 Kouhei SEKI

 住友化学工業株式会社

 石油化学品研究所



<u>
鈴田 哲也</u> Tetsuya Suzuta 住友化学工業株式会社 生産技術センター 主席研究員



<u>中田 幹俊</u> Mikitoshi Nакада

住友化学工業株式会社 生産技術センター 主任研究員



 日比
 卓男

 Takuo HIBI

 住友化学工業株式会社

 石油化学品研究所

 主席研究員



森康彦 Yasuhiko Mori 住友化学工業株式会社

生産技術センター 主任研究員 博士(工学)



磯尾 公太郎
 Kohtaro Isson
 住友化学工業株式会社
 筑波研究所



阿部 忠 Tadashi ABE

住友ケミカルエンジニアリング株式会社 プラントグループ マネージャー

