



低環境負荷の塩化水素酸化による 塩素製造プロセスの開発と工業化

住友化学株式会社
関 航平

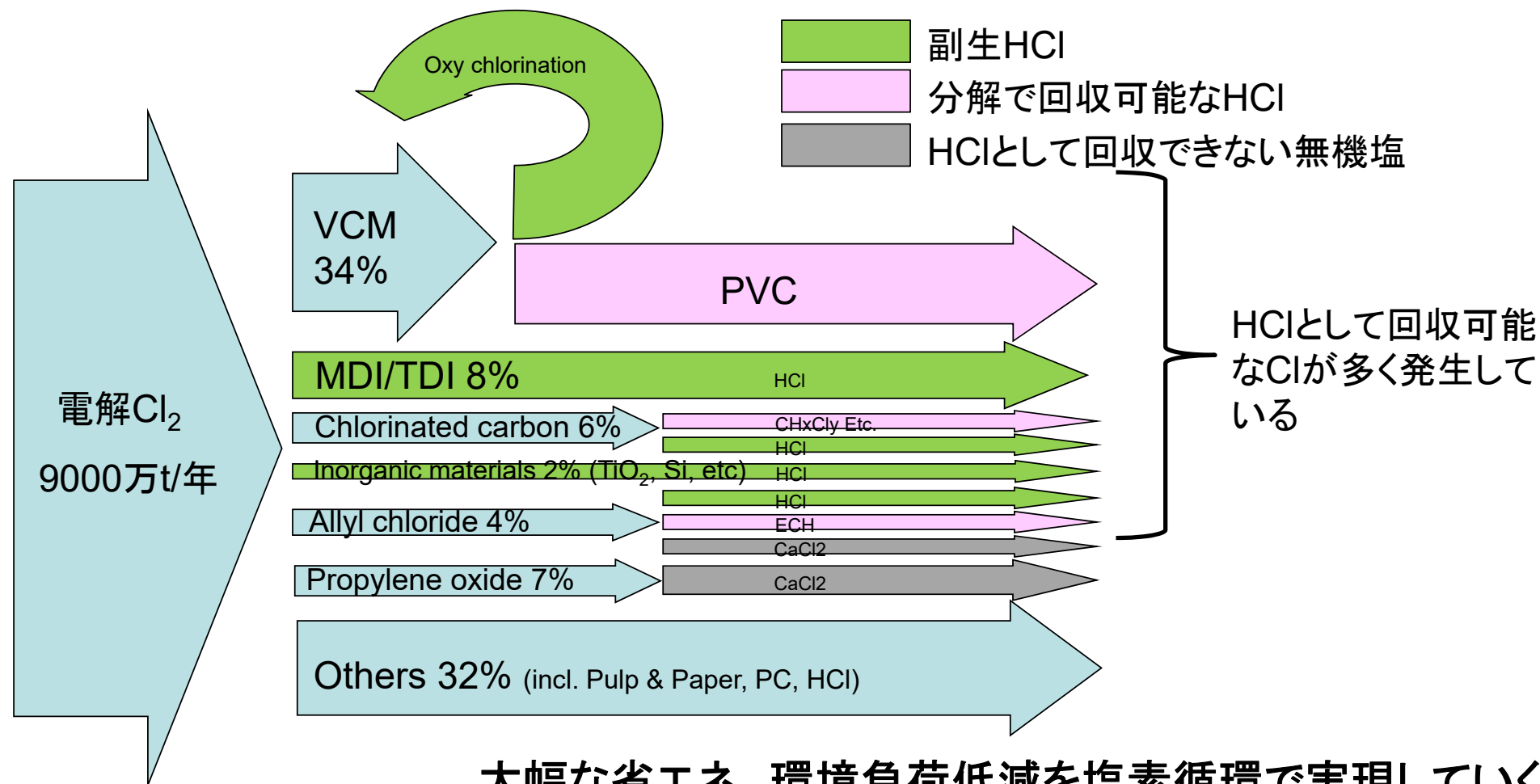
2022年7月22日



発表内容

- 塩化水素触媒酸化－革新的な塩素循環プロセス
- 住友化学法塩化水素酸化プロセスの特長
- 圧倒的な低CO₂排出量を実現する低電力原単位
- ライセンス実績と受賞歴
- まとめと今後の展望

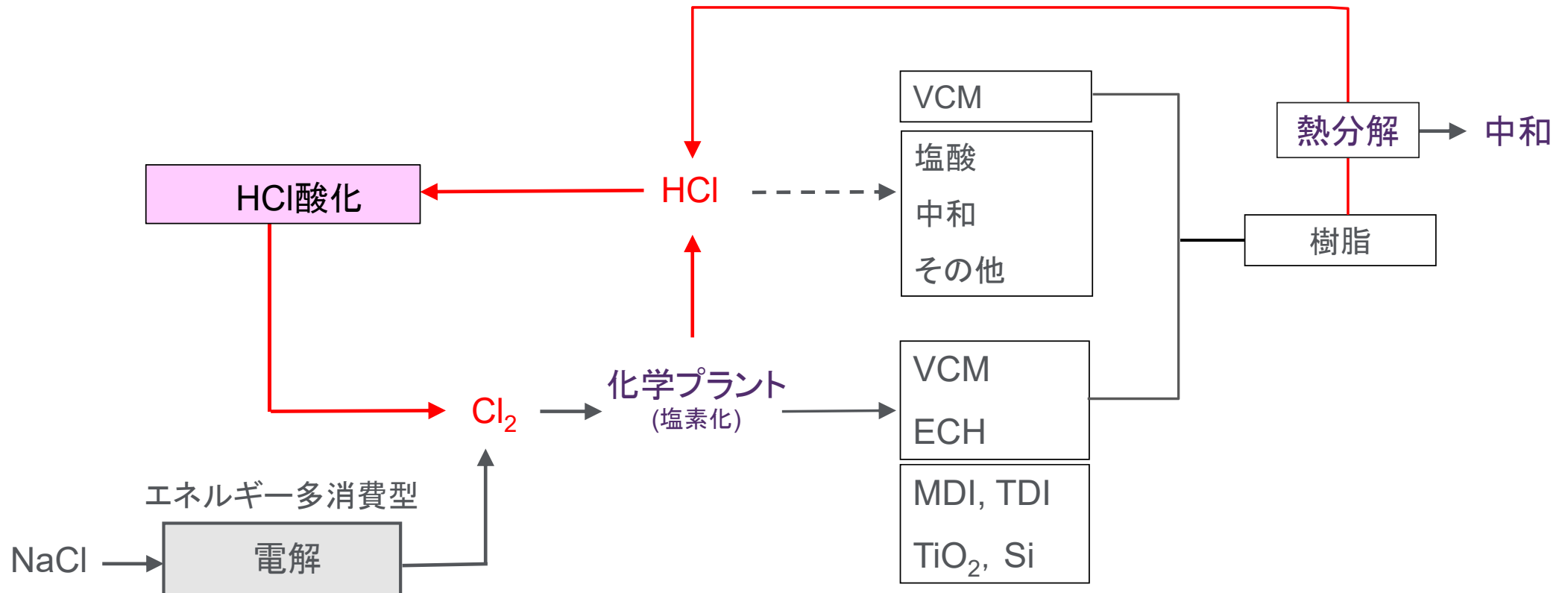
塩素需要は年9,000万t*、排出されるCO₂は1億tを優に超える



大幅な省エネ、環境負荷低減を塩素循環で実現していく

* Ana Lopez, Clorosur Technical Conference, Monterrey, Mexico, 15 November, (2018).

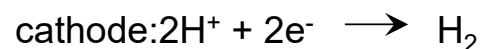
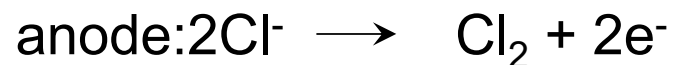
塩化水素触媒酸化－革新的な塩素循環プロセス



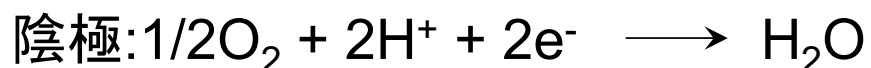
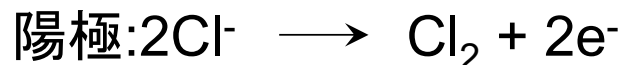
塩化水素触媒酸化は食塩電解に比べ圧倒的に環境負荷低減効果が期待できる

代表的なHCl→Cl₂製造方法とエネルギー消費

塩酸電解

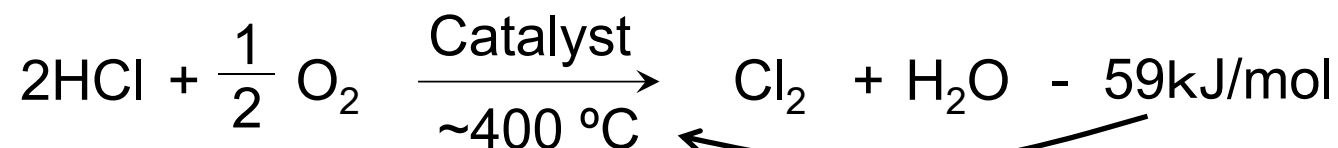


酸素還元陰極(ODC)を用いる塩酸電解 (Oxygen Depolarized Cathode)



エネルギー多消費型プロセス
(高いCO₂排出量)

触媒接触酸化(住友化学法)



省エネプロセス
(グリーンかつ環境にやさしいプロセス)

- 反応系では外部電力は不要
- 反応熱をスチームとして回収することでエネルギー原単位を削減

塩化水素触媒酸化方式の歴史と住友化学法との比較

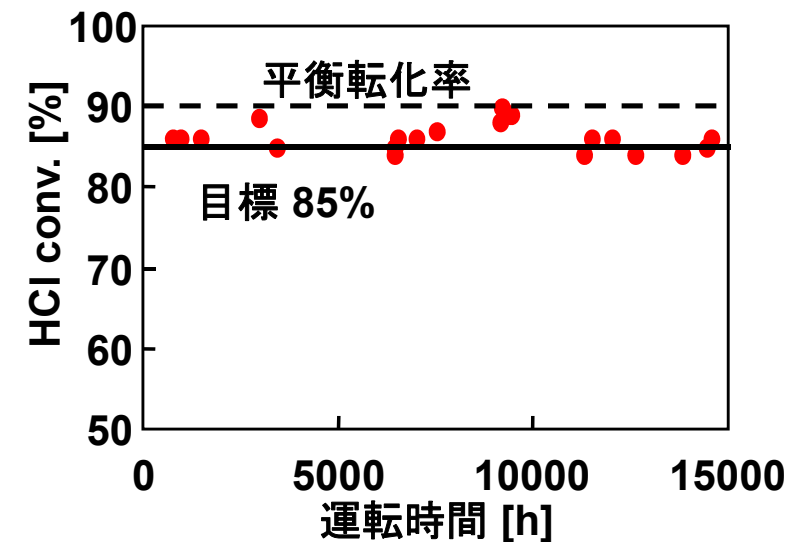
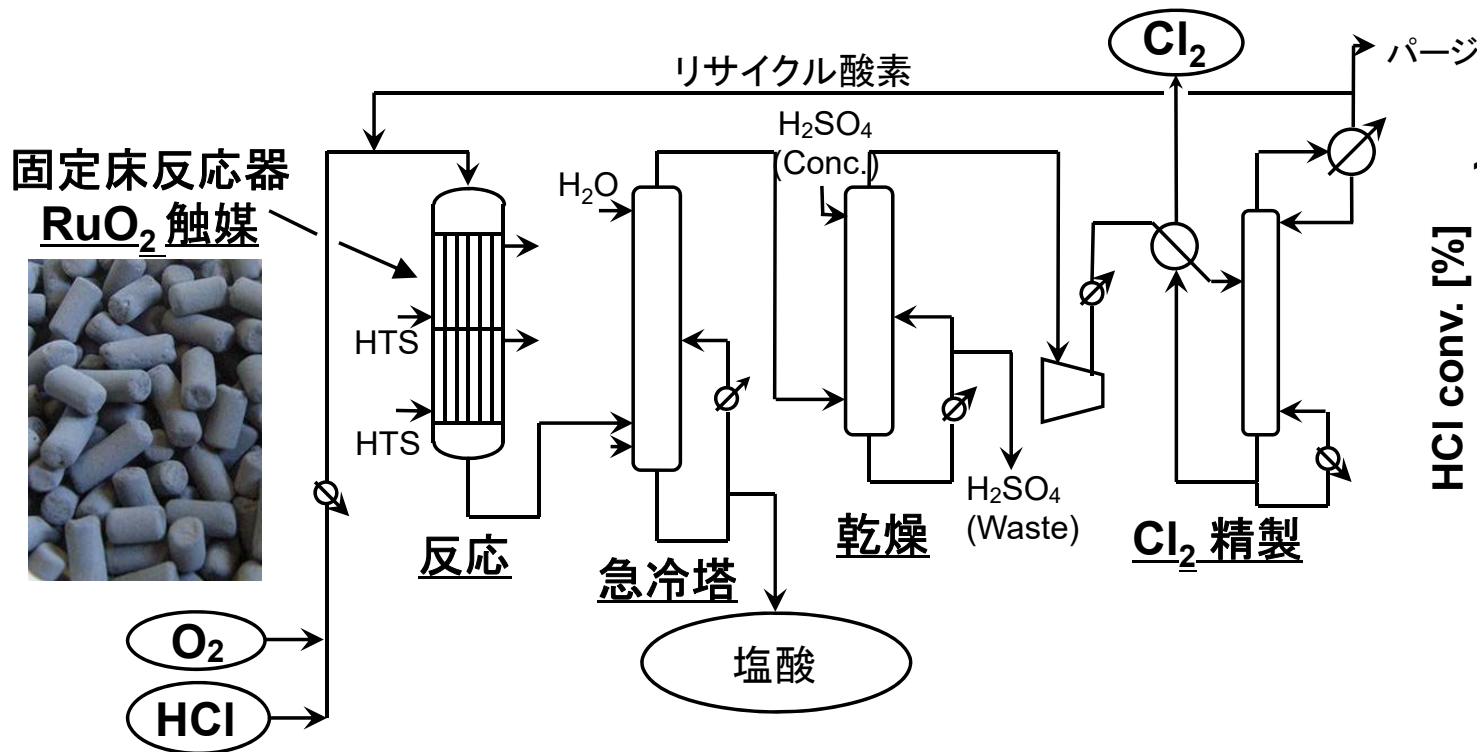
プロセス	発明者	触媒	反応方式	運転実績
Deacon		CuCl_2		1868
Shell-Chlor	Shell	$\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$	流動床	1970s 40,000 t/y 稼働停止
MT-Chlor	三井化学	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	流動床	1988 30,000 t/y 1990 60,000 t/y 稼働中
Minet	USCA	$\text{CuO}+\text{CuCl}_2$	二段流動床	1993 パイロット運転のみ
SUMITOMO	住友化学	$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$	固定床	2003 100,000 t/y ↓ 2021 1,000,000 t/y(10ライセンス)

➤ 住友化学法は高活性触媒を用い、コンパクトかつ効率的な固定床プロセスに仕上がっている

住友化学法塩化水素酸化プロセスの特長

- コンパクト・高収率・高安定性プロセス
- 高いワンパス転化率; 85%
- プロセスを支える高活性、高熱安定性 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 触媒
- 触媒性能を極限まで引き出すコンパクトな固定床反応器
- 高純度 Cl_2
- 圧倒的な低 CO_2 排出量を実現する低電力原単位

コンパクト・高収率・高安定な住友化学法塩化水素酸化プロセス



- コンパクトかつ運転が容易な固定床プロセスによりエネルギー使用量を最小化
- 多段式多管固定床反応器に充填する触媒はワンパス転化率85%以上かつ期待寿命2年以上
- 未反応HClの吸収/放散により塩素収率99%も可能
- 塩素・塩酸・硫酸に耐える高級材質を適所に用いて安定性あるプロセスを実現

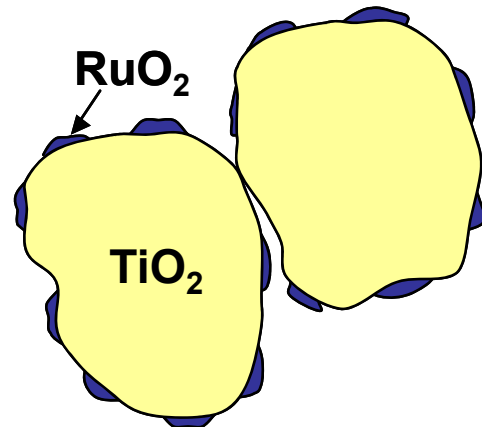
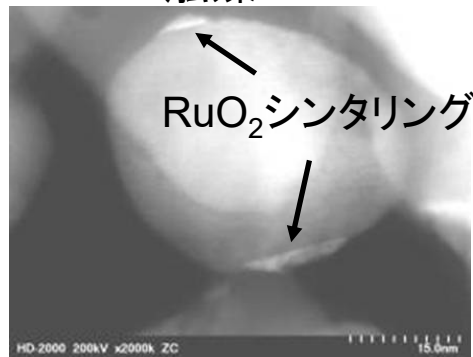
プロセスを支える高活性、高熱安定性RuO₂/TiO₂触媒-新規次世代触媒

シンタリング現象(従来触媒)

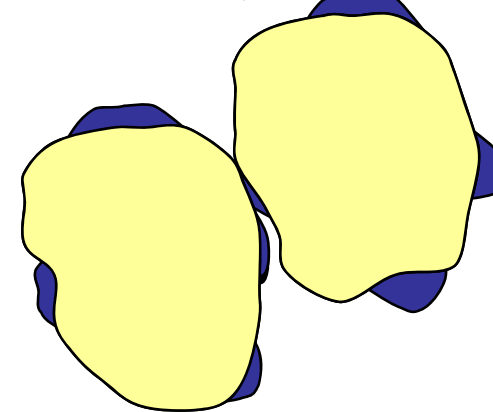
Fresh触媒



Used触媒

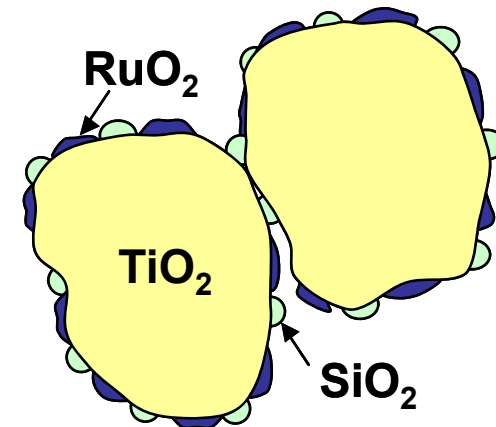


反応後

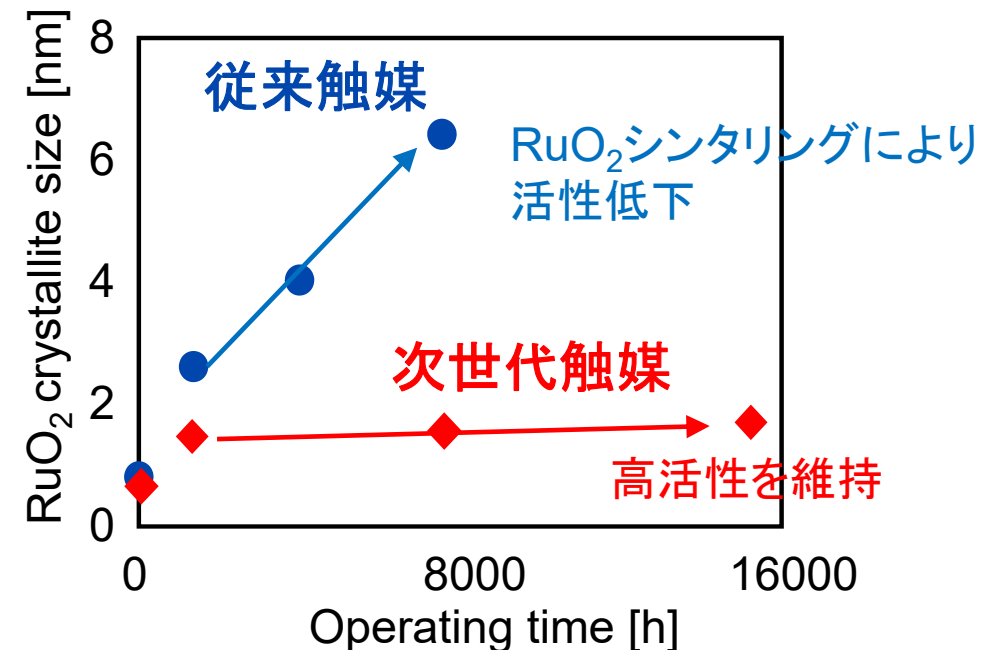
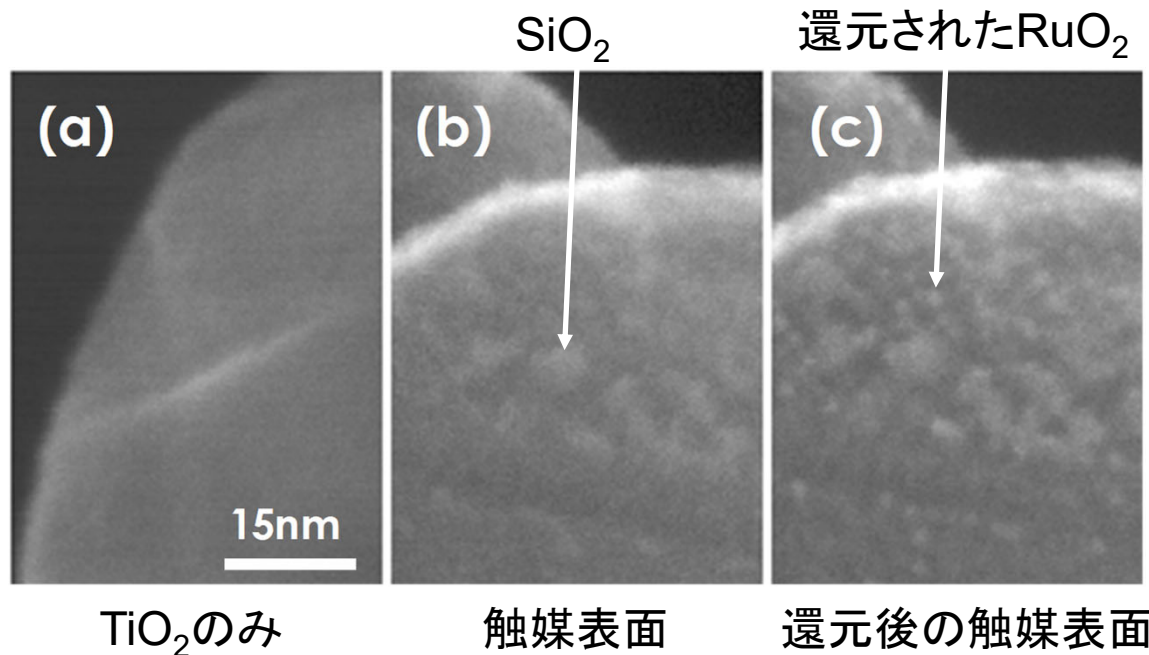


シンタリングによりRuO₂が肥大化

- ・シンタリングブロッキング材としてSiO₂を採用
- ・SiO₂はRuO₂と同レベルの粒子径を想定
- ・ナノ粒子を繊細に配置する必要
- ・繊細かつ高温、腐食下にも安定
- ・経済的に工業使用に耐える

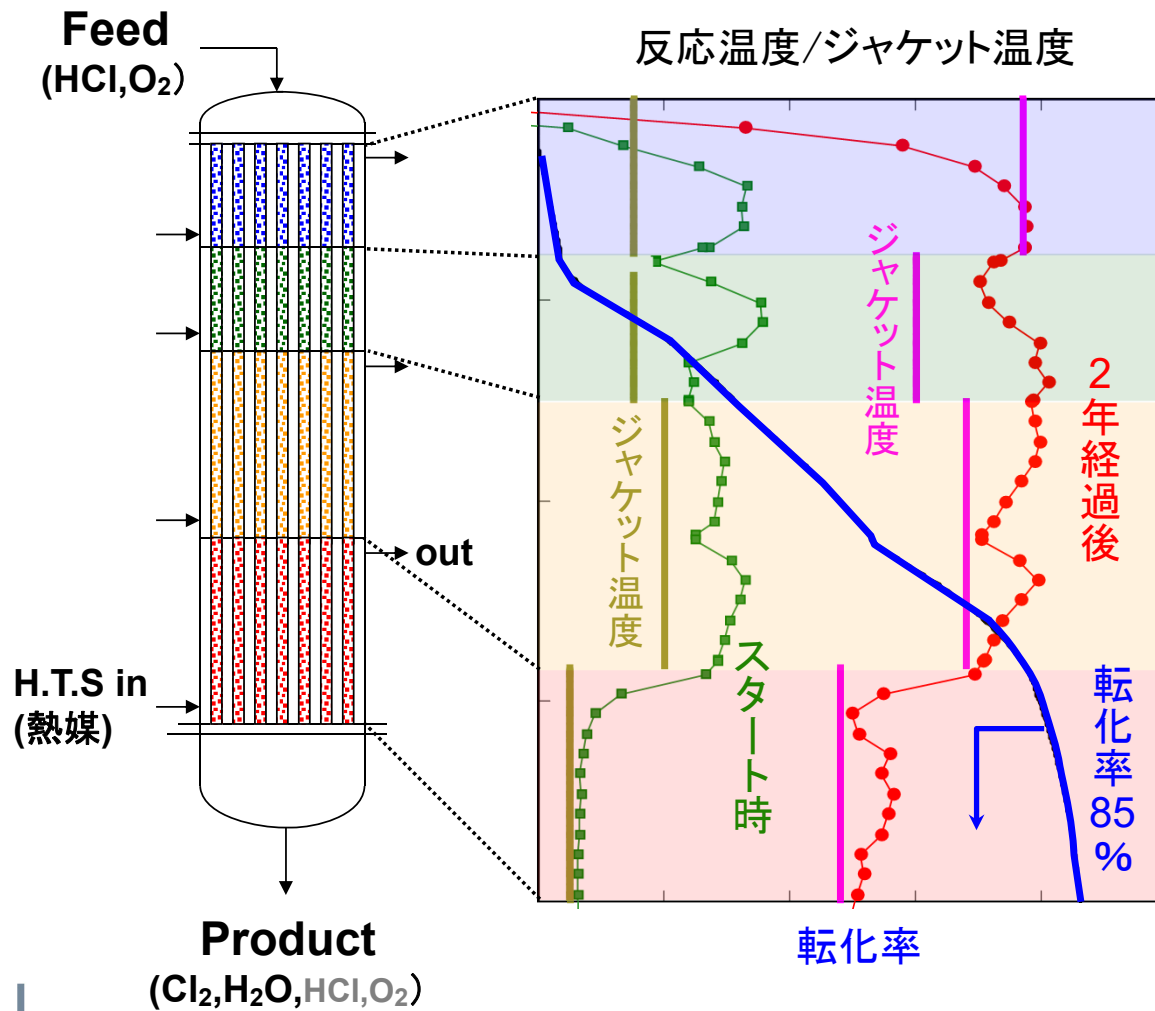


新規次世代触媒の実証テスト結果をベースに2017年に実機適用



- 試行錯誤の末コンセプト通りのナノオーダーに制御した触媒が完成
- 工業的(技術的、経済的)に生産可能なレシピにて2017年に実機適用
- シンタリングブロック技術により圧倒的な触媒安定性を確保
- Ru使用量40%削減、触媒期待寿命は1.5倍に改善
- 既存触媒に比べ20倍以上の触媒性能を達成

触媒性能を極限まで引き出すコンパクトな固定床反応器



- 反応器を1つにして多段とする発想の具体化
- コンパクトかつ経済的な多管式、多段反応器
- 独立性の高いジャケットで触媒の性能を極限まで引き出す

圧倒的な低CO₂排出量を実現する低電力原単位

	住友化学法	食塩電解法	塩酸電解法	
方式	固定床触媒酸化法	液相電解法	液相電解法	
触媒など	RuO ₂ /TiO ₂	イオン交換膜 隔膜 水銀等	イオン交換膜	
			従来法	ODC法
電解電力原単位[kwh/t-Cl ₂]	-	2650-3360 ²⁾	1740 ³⁾	1080 ⁴⁾
Total電力原単位[kwh/t-Cl ₂]	165	2970-3580 ²⁾	-	-
CO ₂ 排出量[t/t-Cl ₂]	0.08 ¹⁾	2.1 ²⁾		

1) The value was calculated with CO₂ emission factor of Ministry of environment, Japan

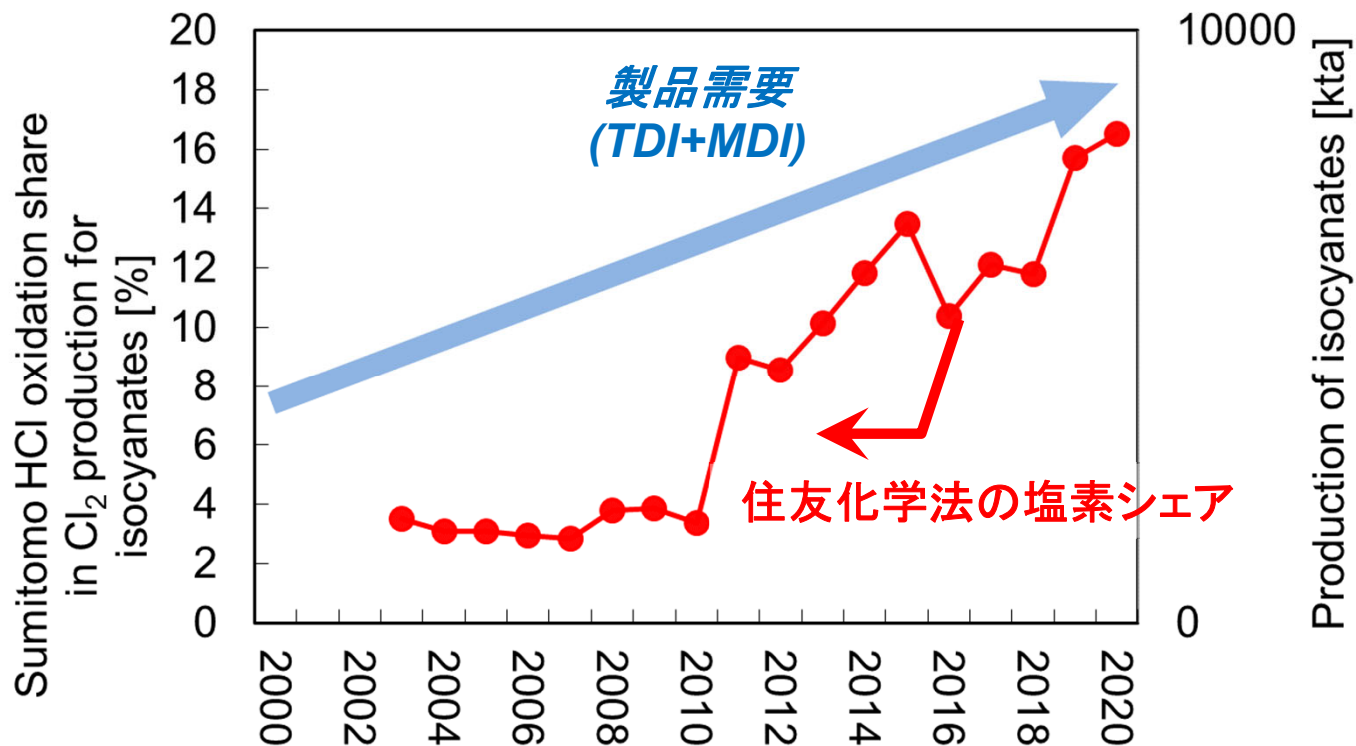
2) Euro Chlor, "The European Chlor-Alkali industry: an electricity intensive sector exposed to carbon leakage" (2010).

3) IHS Markit, PEP review 2019-05, "Hydrochloric Acid (HCl) Recycle to Chlorine by the Sumitomo Catalytic Oxidation Process" (2019)

4) J. Moorhouse, Modern chlor-alkali technology, 8 Royal Soc. Chem., Cambridge, (2001) 49

➤ 圧倒的なエネルギー原単位削減と低CO₂排出量を実現

イソシアネートプロセスに用いる住友化学法塩素のシェア推移



- イソシアネートの生産量は20年間で倍増
- 住友化学法の塩素シェアは15%以上に拡大

ライセンス実績と受賞歴

Licensed Units

稼働開始	国	HCI原料
2003	Japan	TDI
2008	Japan	ポリカ
2011	China	TDI
2013	China	MDI
2014	China	MDI
2015	EU	MDI
2018	China	MDI
2019	China	MDI

新たなライセンスも進行中

- 世界6社10ライセンス
- **200万t/y以上のCO₂排出量削減に貢献**(NaCl電解比)
- 複数のライセンス引き合い有
- 住友化学の塩化水素酸化法は圧倒的な省エネ効果をベースに塩素循環を通じて来るべき炭素循環社会に貢献する

Excellence Awards and Honors

2005 GSC賞
 2005 ソーダ工業会 技術賞
 2008 化学工学会賞 技術賞
 2009 触媒学会賞(技術部門)

高い技術評価、実績を
ベースにライセンスを
拡大

ライセンスプラントの全景



Bayer employing new process at
chlorine recycling plant
17 Nov 2008

Technology for the catalytic oxidation
of hydrogen chloride using oxygen
was developed by Sumitomo
Chemical Co. Ltd, and licensed to
Bayer.

出典

<https://processengineering.co.uk/article/1309019/bayer-employing-new-process-at-chlorine-recycling-plant>

Covestro AGの上海サイトにあるHCl酸化プラント Covestro AG様より提供いただきました。

まとめと今後の展望

- 住友化学法は次世代を担う省エネで効率的な塩素循環プロセス
- 世界初の革新的な多段式固定床反応方式と圧倒的な高活性を有する $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 触媒を採用した塩化水素から塩素を製造する画期的なプロセスとなった
- 高い技術レベルが融合した本プロセスは食塩電解プロセスの1/10以下の CO_2 排出量を達成しただけでなく、非常にコンパクトに仕上がっている
- イソシアネートを中心として世界に向け10ライセンスを行ってきたが、近年開発した次世代触媒をベースに様々なアプリケーションに塩素循環プロセスを適用すべく、今後も研究開発を進めていく