流動床法オキシクロリネーションによる EDC製造

佐藤 良生*・赤堀 浩之*

Fluidized-bed Oxychlorination Process for EDC Manufacture by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

Yoshio SATO*, Hiroyuki AKAHORI*

Oxychlorination is the key reaction for the manufacture of vinyl chloride monomer (VCM) starting from ethylene.

Research and development of the Mitsui Toatsu Chemicals' oxychlorination process is described. Characteristic features are "Fluidized-bed reactor" and "Oxygen based total recycle gas system".

The fluidized-bed technology using the catalyst, prepared by mixed-gel process, with high performance and selectivity for EDC, enables efficient heat-removal and use of oxygen, not air, which in turn realizes the excess ethylene recycling process, compact facilities and low investment cost.

The operation is run within non-flammable region throughout the reaction and after-treatment, so the process is highly safe though pure oxygen is used as the oxidant.

The process is almost care-free for pollution problem because of the negligibly small amount of off-gas compared with the air-based process.

Processes for producing VCM other than Mitsui Toatsu Chemicals' are also outlined.

1. ま え が き

塩化ビニルモノマー（以下 VCM と略記）はポリ塩化ビニル樹脂の基本的原料であり、わが国における生産能力は約 200 万トン／年に達する。VCM の製造法は、古典的なカーバイドアセチレン法から、ここ 10 余年の間に石油化学的方法に転換してきたが、そのなかでも、エチレンのオキシクロリネーション（以下 OC 法と略記）による 1,2-ジクロロエタン（以下 EDC と略記）製造工程をプロセスの核とするものが主流を占めている。三井東圧化学（株）では、昭和 40 年（1965 年）に OC 法 EDC 製造研究を開始し、ベンチスケール、パイロット試験を経て、昭和 44 年（1969 年）6 月流動床反応器を用いた OC 法工業装置第 1 号がか動に入った。以後、国内第 2

号のほか、ルーマニア、アルジェリアで実動中であり、台湾、米国および中国（2 基）で建設中、さらに契約進行中のものなど海外においても評価が高い。

三井東圧の OC 法 EDC 製造プロセスは、酸素源に空気でなく酸素を用い、流動床ガスリサイクル方式であるため、コンパクトな装置とともに原料・用役原単位にすぐれ、環境問題にも有利な、競争力の大きいプロセスである。本項では、このプロセスについて技術開発の経過と背景を紹介したい。

2. 三井東圧法 VCM 製造プロセスの概要¹⁾

三井東圧法 VCM 製造プロセスは、次の 3 つの反応工程と、EDC および VCM の精留工程で構成されている。

- 1) 液相沸点法による直接塩素化工程
- 2) OC 法による EDC 製造工程
- 3) EDC 熱分解による VCM 製造工程

プロセスフローは図 1 のとおりである。

2.1. 直接塩素化工程 エチレンは塩素に対し若干過剰に付加反応器へ導入され、EDC の沸点付近、ほぼ常

* 三井東圧化学（株）名古屋工業所
（ 〇〇〇〇〇〇〇 ）

* Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. （ 〇〇〇〇〇〇〇 ）
（ 〇〇〇〇〇〇〇 ）

Fig. 1 Mitsui toatsu VCM process.

圧下で反応する。触媒は塩化第二鉄で、その寿命は半永久的である。反応熱は EDC の蒸発により反応器外に持ち出される。反応器出の EDC 蒸気は凝縮器で冷却液化され、一部は反応熱除去のため反応器に循環され、残りは EDC 精留工程に送られる。得られる EDC は、反応器上部より蒸留されて出るためにきわめて純度が高く（純度 99.8 wt % 以上）、沸点法のため触媒の抽出分離等が不要でプロセス排水が皆無であり、排水汚染の問題がないと言うのも大きな利点である。

2.2. OC 法 EDC 製造工程 EDC 熱分解により副生した塩化水素は、エチレン、酸素および循環ガスと混合されて OC 反応器に導入され、反応温度 250℃ 以下、比較的圧力の低い条件下で反応する。反応は塩化銅-アルミナ系触媒を用いた流動床反応器で行われる。反応熱は反応器内に装入した冷却管内の熱水の蒸発により蒸気として回収され、精留工程で利用される。反応器出口ガスは OC 急冷塔で冷却後、かせい洗浄塔で洗浄され、さらに凝縮器により EDC および副生水が凝縮される。未凝縮ガスは少量をパージ後反応器に循環される。得られる EDC の純度は 99.2 wt % 以上である。

2.3. EDC 熱分解工程 EDC は EDC 精留工程で、脱水および低沸分・高沸分を除去精製されて、EDC 分解炉にフィードされる。分解炉では、温度 500℃ 以上、圧力 20 kg/cm²G 程度の条件下で熱分解されて、VCM と塩化水素を生成する。熱分解は高温・高圧方式のため、装置がコンパクトでコーキング傾向が少なく、安定した運転が可能である。

分解ガスは、急冷された後塩酸塔に入り、ここで分離

された塩化水素は OC 反応器に送られ、OC 反応の原料となる。塩酸塔底液はモノマー塔に送られ、かせい塔を経て製品 VCM となる。未反応の EDC はモノマー塔より EDC 精留工程に循環される。

3. VCM 製造プロセスの概観²⁾

わが国における VCM の製造は、昭和 30 年代前半まで、カーバイドアセチレンに塩化水素を付加する方法が主であったが、電力単価の高騰によるカーバイドの価格上昇から、炭素源をより安価な石油化学原料であるエチレンに移行する試みがなされた。

まず採用されたのはアセチレン-EDC 法である。これはエチレンに塩素を付加反応させて EDC を得、これを熱分解して VCM を得る一方、副生する塩化水素をアセチレンと反応させて VCM を得る方法であり、塩ビ第 3 次増設期から実施された（図 2）。

Fig. 2 Balanced ethylene/acetylene process.

アセチレン・塩化水素付加反応を利用し、しかも高価なカーバイドアセチレンに依存せぬ方法として、ナフサ

あるいは原油分解による、アセチレン・エチレン混合ガスを炭素源とする混合ガス法プロセスが、呉羽化学工業で開発され企業化された(昭和39年, 1964年)³⁾。これは、ナフサ熱分解, 塩ビ合成, EDC 合成, 熱分解の4反応の組合せから成る(図3)。また, 混合ガスをアセチレンとエチレンに分離し, それぞれ独立に塩化水素・塩素と反応させるのは, 日本ゼオンのGPA法(昭和42年, 1967年)であるが, 両プロセスの国内設備は業界の集約化もあって, 昭和54年現在運転を停止している⁴⁾。

Fig. 3 Mixed gas process.

エチレンコストがさらに低下すると, エチレンと塩素とから VCM を製造するプロセスである OC 法 (Balanced oxychlorination process) が採用され, 塩ビ第4次増設以後主流となった。このプロセスは, 直接塩素化, EDC 熱分解, OC 反応の3工程を組合せたもので, 各工程は次式によって示される。

全工程を集約した反応式は,

で示され, ブロックフローシートは図4のようである。この場合, 酸素源として空気を用いるか高濃度(98%以上)酸素を用いるかの問題があり, 三井東圧プロセスは後者を原料としているが, これについては後に述べる。

Fig. 4 Balanced oxychlorination process.

OC 法においては, 直接塩素化と EDC 熱分解をおの独立した工程・設備で行うものであるが, この両反応を同時に同一反応器で行わせるプロセスがある。その代表的なものに「東圧一段法」があり, 東洋高压工業(三井化学工業と合併, 現当社)において開発された⁵⁾。ブロックフローを図5に示す。

Fig. 5 One-step reaction process.

一段反応工程では, エチレンの塩素置換反応(発熱)と EDC 熱分解(吸熱)の2つの VCM 生成を同時に進行させ, 有利な熱収支を狙っている。しかし, エチレンの高温塩素化による VCM の直接合成は, 選択率的に付加・分解の二段反応に比べて不利であり, 高次塩素化物, カーボンなどによる操作性の問題もあって企業化に至らなかった。ともあれ, 反応工程の短縮と言う面で東圧一段法はユニークなプロセスであった。

最近 Lummus 社の提案した TRANSCAT プロセスは, エタン・塩素・空気を原料として VCM を得るものであるが, 工程はさらに短縮されており, 溶融塩浴において, エタンからエチレンの生成・エチレンの塩素化・OC 反応などが同時に行われる(図6)⁶⁾。この方法によるクロロメタン製造設備が建設中と言われるが, VCM ではまだ企業化されていない。しかし, 工程短縮, 未利用資源の利用など, 今後の方向を示唆するものと思われる。

Fig. 6 Lummus TRANSCAT process.

4. 三井東圧法 OC 法プロセスの開発

4.1. プロセス開発の背景 当社の前身である三井化学工業では, 名古屋工業所において, カーバイドアセ

チレンを炭素源として塩ビ樹脂を製造していた。昭和 30 年代後期におけるアセチレンの価格は約 80 円/kg, これに対し同じ C_2 源のエチレンは石油化学センターでは約 40 円/kg であった。昭和 39 年 (1964 年), EDC の供給をうけて EDC 熱分解プロセスを同所に設置し, 旧アセチレン法プロセスに連結させたが, これとて炭素源の 1/2 を石油化学すなわちエチレンに転換したにすぎなかった。OC 法技術の完成は, 石油化学進出に出おけていた当社にとって至上命令であり, 若干の予備実験後, 昭和 40 年 (1965 年) に組織的な研究が開始された。この研究は泉北石油化学計画の一環としての技術確立を指向したものであったが, 同計画のおくれによって, 結果的には名古屋工業所で, 泉北よりも先に企業化されることになった。

この間, 国内他社 VCM プロセスの石油ソース転換は, 前記呉羽化学の混合ガス法, 日本ゼオンの GPA 法のほか, 昭和 41 年 (1966 年) に東洋曹達工業の OC 法設備がか動に入った。東洋曹達 OC 法プロセス⁷⁾は, 固定床空気法で, 当社の指向した流動床酸素法とは異なっているが, 目的は当然のことながら共通であり, この企業化のニュースは大きな刺激となった。

一方, 東洋高压における VCM 製造研究は昭和 36 年 (1961 年) に開始され, パイロット試験段階は三井化学での研究とほぼ同一ペースで進行していたが, 両社の合併が確定されるとともに技術交流が行われた。泉北石油化学計画では三井化学プロセスが採用され, 工業装置第 1 号が名古屋工業所に, 第 2 号が三井泉北石油化学 (現当社大阪工業所) に建設された。

4.2. プロセス開発の経過

4.2.1. 触媒 触媒の有効成分を担体に担持させる方法には, 既存の担体, 例えばケイソウ土, シリカ, アルミナなどに金属塩溶液を浸漬, 担持させる浸漬法と, 有効成分と同時に担体成分をも同時に溶液からゲル状沈殿させた後乾燥する, 混合ゲル法があげられる。混合ゲル法は次のような利点を有する。

- 1) 有効成分の分散がきわめて均一である。
- 2) 有効成分濃度を広範囲にわたって任意に調節できる。
- 3) 混合ゲルをスプレー乾燥することにより, 流動床に適した Micro-spherical (MS) に成形できる。

三井東圧法 OC プロセスは, 混合ゲル法によって得られる銅-アルミナ触媒が, 大きな反応速度と高い選択性を持つことを見出したことからスタートした。

触媒の製造法は, たとえば次の通りである⁸⁻¹⁰⁾。塩化第二銅の塩酸溶液と, アルミン酸ナトリウム溶液とを混

合して, 水酸化アルミニウムと水酸化銅のゲル状混合物を得, これをスプレー造粒により乾燥, さらに焼成して MS 触媒とする。

触媒の具備すべき条件として, 高活性, 高選択率, 化学的長寿命のほか, 特に流動床反応に適する物理的性質—粒子の形状, 粒径およびその分布, かさ比重, 耐摩耗性—が要求されるが, ゲル状沈殿を得る諸条件, スプレー乾燥および焼成の条件が上記触媒の要求条件を満たすものである。

4.2.2. 触媒の反応特性 塩化銅を触媒とした場合の OC 反応機構は次のように考えられる。

すなわち全体として

小試験において, 内径 27 mm のパイレックス製流動床および固定床反応器を用いて, 種々の反応要因を検討した¹¹⁾。反応速度, 選択性ともに温度の影響が著しい。温度特性を図 7~9 に示す。実験条件は次のとおりである。

触媒 Cu 12 wt %, 流動触媒, 10 g
 ガス空間速度 (対触媒重量, 入口基準)
 10 500 (l·gas (NTP)/kg-cat·hr)
 モル比 C_2H_4 1.7 : HCl 2.0 : O_2 0.8

一般に OC 反応の反応速度は, 温度に対して極大値を持ち, それより高温では減少することが報告¹²⁾されているが, 本触媒の場合も図 7 のように 270~280℃ で極大値に達している。図 8 は EDC 選択率 (塩素ベース)

Fig. 7 Temperature dependence of reaction velocity.

Fig. 8 Temperature dependence of selectivity.
(Chlorine based)

Fig. 9 Temperature dependence of ethylene combustion.
(reacted ethylene based)

を示す。230~250°Cで選択率にも極大値があり、それより低温では副生物はほとんど塩化エチルであるが、高温ではトリクロルエタンが主となり、ジクロルエチレン、VCMも生成する。エチレンの燃焼反応は、250°C以下ではほとんど無視できることが図9からわかる。因みに、塩化エチルの副生は触媒が鉄で汚染された場合に著しく増加することが認められた。パイレックス製反応管を軟鋼製とした場合、時間の経過とともに塩化エチルの副生は数倍にもなり、とり出した触媒の表面は酸化鉄で被われていた。軟鋼はOC反応器の材質として不適当である。

エチレン過剰・酸素方式では、未反応エチレンを循環する必要がある、このとき燃焼生成ガスのうち、分離の容易でない一酸化炭素も同時に再循環されるが、この一酸化炭素の挙動について検討したところ、クロロメタン、ホスゲンなどの生成は無視できる程度で、OC反応にとっては不活性ガスとしてよいことがわかった。

4.2.3. 速度式 EDC 選択率が高く、エチレン燃焼率の無視できる230°C付近において、エチレン、塩化水素、酸素の反応への影響を調べた。入口ガス中のエチレン、塩化水素の各濃度および入口ガス流速を一定に保ち、酸素濃度のみを変化させたときの反応速度の変化を図10

Fig. 10 Oxygen dependence of reaction velocity.

に示す。図10から明らかなように、反応速度は酸素の一定濃度までは酸素濃度に比例するが、それ以上では酸素濃度と無関係に一定値となる。すなわち、酸素に関する反応次数は0とおいてよい。

エチレンおよび塩化水素のモル分率の異なる実験結果から、EDC生成速度は次のように導かれた¹¹⁾。

$$v = k [C_2H_4] [HCl]^{0.3} \quad (A)$$

(A)式はかなり広範囲のモル比および反応率、さらに固定床による空気使用のOC反応においても成立する。この速度式から、エチレンのOC反応においては、エチレン分圧を大きくすることが、EDC生成速度を大きくするのにもっとも有効であることがわかる。OC反応では水が生成するため、未反応塩化水素のハンドリングは用役的にも材質的にも不利であり、塩化水素の反応率は100%とすることが好ましい。エチレンの反応次数が高いことはこの意味でも好都合である。特に、空気使用のOC反応では未反応エチレンの回収循環は実際的でないので、原料はほぼ化学量論比で用いねばならないが、実際にはエチレンをわずかに過剰に用いて、塩化水素を完全に反応させることになる。 (A)式はこのことが速度論的にも合理的であることを示している。

4.2.4. 流動床の採用 エチレンのOC反応が比較的発熱量の大きな反応であり、除熱、反応系内の温度の均一化の点からは流動床が適していると考えられるが、スケールアップの点では固定床の方が容易である。つまり単位反応管を数多く束ねればよい。したがって、パイロット試験を行う場合、試験項目は精製工程等、むしろ付帯設備に関するものが多いと考えられる。これに対して流動床では、塔径スケールアップと接触効率の関係、流動化条件、ガス分散形式、伝熱、触媒の飛散防止など反応

器に関して直接問題となる項目が多く、スケールアップの各段階において重点を置くべき対象が異なるむずかしさがある。

それにも拘らず、本 OC 法技術の開発は当初より流動床指向で進められた。固定床はむしろ第二の手段、あるいは流動床優位の確認のため、並行的に検討されたと言っても過言でない。予備実験において、固定床の熱点形成のさけられぬことを確認した上に、当社にとって流動床反応が未経験でなかったことなどがあつたにしろ、流動床方式、そして酸素方式を指向したことは、研究開発リーダーの卓見として評価されてよい。

固定床による検討は、27 mm φパイレックス製反応管で行われ、温度制御、触媒希釈、副反応など種々の問題点が明らかとなった。酸素酸化の場合、触媒は有効成分を希釈して用い、熱点温度をあまり高くないように操作しても、エチレンの燃焼反応が著しく、固定床酸素方式は有利と言えぬことがわかった。したがって、固定床では空気を酸化剤とするプロセスが必然と考えられた。いずれにしても固定床の場合、除熱のために多管多段形式が必要で、高活性触媒はそのままでは使用されず、 α -アルミナ、グラファイト等で希釈されるため、反応器が大きくなることはさけられない。空気酸化方式での反応率向上をはかるため、反応圧力を高めることは有効であるが、これによって反応器をコンパクト化する効果はきわめて小さい。

一方流動床反応器では、大型化された場合でも、触媒の流動と反応器内に設置された冷却コイルとで、大きな除熱能力が得られる。すなわち、高活性触媒を用いて、触媒単位重量あたり大量の EDC を生成でき、固定床反応器に比べて 1/5～1/10 の反応器容積および触媒充てん量となる。しかも、エチレンの OC 反応では、生成 EDC が比較的安定で、分解など逐次反応が起こりにくく、一般に逆混合をも考慮せねばならない流動床に適している。また酸素酸化方式では、反応次数の高いエチレンを過剰に用いて、一段の反応器で塩化水素をほぼ完全に反応させることができる。過剰のエチレンはリサイクルされ、結果的に高収率のプロセスが組立てられる。さらにこのガスリサイクル方式を採用することで、流動床方式でも広範囲な負荷変化に対応することができる。また、除去された反応熱は直接水蒸気の形で回収され、用役に有利かつコンパクトとなる。したがって要は、反応特性を満足させながら良好な流動状態を、触媒物性と反応器の構造とで、いかに実現するかということになる。

4.2.5. 流動床のスケールアップ^{13,14)} 流動床反応器のスケールアップは 1 (27 mm), 2, 4, 16 in 径を經過して行われ、ここで確立したスケールアップ手法により工業装置 (第 1 号器, 直径 3100 mm) が設計、建設された。16in パイロット試験まで、各ステップでの試験目的、反応状況などを表 1 にまとめた。

小試験の 1 in (27 mm) 反応器は、ガス流速が小さく、

Table 1 Scaling up of fluidized-bed reactor.

項 目 \ サイズ	1 in	2 in	4 in	16 in (パイロットテスト)
試 験 目 的	触媒探索 (化学的) 反応機構解明 触媒寿命試験	触媒層高の増加 ガス流速の増加 スラッグの防止	触媒探策 (物理的) 材質の検討 ガス分散方式の検討 流動床用触媒製造技術 開発併行	チャンネリングの防止 伝熱データの採取 触媒捕集方式確立 原料純度の影響
条件および結果				
触 媒 形 状	粉 砕 品	粉 砕 品	マイクロスフェリカル	マイクロスフェリカル
反 応 温 度 MAX	240 °C	230 °C	250 °C	250 °C
ガ ス 流 速	2~5 cm/sec	5~15 cm/sec	10~35 cm/sec	20~50 cm/sec
塩 酸 反 応 率	90.7 %	94.3 %	99.9 %	99.7 %
EDC 選 択 率 (対エチレン)	99.3 %	98.7 %	98.9 %	98.7 %
EDC 生 成 規 模	90 g/hr	800 g/hr	10 kg/hr	120 kg/hr
備 考	固定床反応器試験並行実施	スラッグ防止の基本的対策を得たことが成果である。	ガス速度を充分増加しつつ酸化反応率をほぼ 100 % に高められた。	チャンネリング防止技術の確立および触媒捕集・除熱システムの設計データ採取

工業装置の条件とは大幅に異なるが、反応各因子の定性的把握には有効で、スケールアップ段階だけでなく、工業装置が動後も種々の問題を解決するのに活用された。

2 in 反応器の試験はスケールアップの可能性をみるのが目的だったので、検討期間はごく短かったが、スラッグ現象が簡単なインターナルバップルのそう入で効果的に防止できることを確認した。

4 in 反応器によるベンチスケールテストでは、ガス流速を実用範囲まであげ、工業装置的に可能な構造でのスラッキング防止法を確立し、きわめて良好な反応成績を得るとともに、ガス分散方式、触媒捕集方式、材質等の基礎的検討を行った。

16 in パイロット試験は、未反応エチレンのリサイクルを取り入れ、正に工業装置のミニチュア版であった。ここでは触媒層でのチャンネリング現象に直面した。この防止には、冷却管コイルにフィンチューブ、スタッドチューブ等を用い相当直径を小さくすることが試みられた。これは有効ではあったが、工業装置の経済面、保守面を考慮して工業装置設計には採用されず、結局バップル板を装入することでチャンネリングは防止された。装置条件の違いは、同一触媒、同一反応条件下でも、反応成績、伝熱能力に大きな影響を及ぼし、伝熱係数(流動層側境膜伝熱係数)として $260 \sim 1300 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ の差を与える場合があった。流動床反応器の設計には慎重なパイロット試験でのデータ解析が必要である。

4.3. 酸素方式について OC 反応の酸素源に高濃度酸素を用いることは、前述のように、エチレン濃度を高くし、反応速度を増し、収率を高くできるなどだけでなく、環境問題からも有利である^{15,16)}。

空気酸化方式では、窒素を主成分とする大量のガスを排出し、収率維持のためこれに伴われる EDC を溶剤吸収、深冷などの方法で捕そく回収する。したがってこのための設備投資、変動コストが必要になる。酸素酸化方式では、過剰エチレンのリサイクルに伴い、系内に蓄積するイナートガスを一部パージして、反応系での成分組成を一定に保つが、このためのパージ量はきわめてわずかで、同一 EDC 製造能力で比較して排ガス量は空気法の約 1/100 にすぎない。環境基準に適合するために排ガス焼却を行う場合に、このガス負荷量の差は補助燃料の要否を含めて大である。

以上の考察は、酸素のコスト如何により影響されることは当然であるが、石油化学コンビナート立地の場合、他に多く窒素のユーザーもあって空気分離工場の併設は通常であり、酸素コストは、空気法に伴う設備費償却ならびに運転コストの増加分に比べてはるかに小さい¹⁵⁾。

当社名古屋工業所の場合は石油化学コンビナート立地ではないが、建設当時名古屋地区進出をはかっていた空気分離企業を、工場隣接地に誘致することによって、パイプラインでの酸素受給が実現された。

酸素か、空気かの問題は、安全の問題でもある。高濃度酸素はそれだけで危険と言う、いわば本能的な拒否感覚とつながっている。本プロセスの場合も、単に経済的有利と言う説明だけでは企業化決定には至らなかった。もち論、禁油の計装機器、配管材料・ガスケットの選択など通常の配慮のほか、インターロック機構など酸素方式はそれなりの装備が必要である。しかし酸素方式は空気に比べ、むしろ安全と言ってよい。反応系のガス組成を、本プロセスの場合と空気方式の場合について図 11 で説明する。

Design points (Normal operation)

- A Reactor feed
- B Reactor outlet
- C Recycle gas

Start-up and Shut-down operation

Start-up operation condition: (S₀-S_u-A)
Shut-down operation condition: (B-S₀)

Fig. 11 Safeness of mitsui toatsu process.

定常運転時反応器入口のガス組成はA点で示される。運転停止中系内は不活性ガスで満たされているので、スタートアップの際、反応器入口ガス組成はS₀よりエチレン濃度を上げてS_uとし、ここから次第にAに達する。反応器では、エチレン、塩化水素、酸素が消費されてガス組成はBになり、ここで EDC および水蒸気が分離されリサイクルガス組成Cとなる。以後定常運転時はA→B→C→Aのループをくり返す。シャットダウンの際は出口ガス組成からイナート(窒素)を増し、エチレン、

酸素が減らされて S_D にもどる。したがって、本プロセスは反応のあらゆる時点において、燃焼限界外の安全圏で操作されることがわかる。一方空気方式の場合は、スタートアップの際 $S_A \rightarrow A$ の経過をとるため、ガス組成は燃焼限界内を通過する。このため空気方式は酸素方式に比べてむしろ危険が大きいと言える。

現在酸素方式 OC プロセスを採用しているのは当社のほか、PPG 社¹⁵⁾、Kellogg 社¹⁵⁾であり、空気方式の方が多い。しかし今後は、環境問題、経済性、安全性など理由から、酸素方式への転換が推進され、主流になって行くものと思われる²⁾。

5. プロセスの経済性

本 OC プロセスの主要原料原単位と工程収率 (EDC 収率) を表 2 に示す。

本プロセスを核とする三井東圧法 VCM 製造プロセスの原料および用役原単位を表 3 に示す。

Table 2 Raw material consumption and process yield of oxychlorination.

Raw materials	Unit consumption per 1000 kg of EDC	Process yield (based on pure EDC)
Ethylene (as 100 %)	287 kg	97.7 %
Hydrogen chloride (as 100 %)	742 kg	98.3 % (based on chlorine)
Oxygen (as 100 %)	177 kg (124 Nm ³)	

Table 3 Raw material, catalyst and utility consumptions of VCM plant.

Raw materials	Unit consumption per 1000 kg of VCM
Ethylene (as 100 %)	466 kg
Chlorine (as 100 %)	592 kg
Oxygen (as 100 %)	142 kg (99.4 Nm ³)
OC catalyst	0.1 kg
[Utilities]	
Steam (15 kg/cm ²)	0.6 MT
Steam (3 kg/cm ²)	0.5 MT
Electric Power	120 kWh
Cooling Water ($\Delta T=10^\circ\text{C}$)	280 MT
Fuel (Gas)	1.1×10^6 kcal

6. む す び

自社技術によって、酸素方式流動床 OC プロセスを開

発したことは、流動床反応器のスケールアップ、流動触媒の開発などに大きな自信をもたらした。さらにその技術の進展として、操作圧力を増すことにより、安全性を損うことなく、反応器単位容積あたりの能力をあげ、装置のコンパクト化を実現することができた。今後、EDC 以外にこの技術を生かして行くことができる。

有形の波及効果としては、技術輸出実績が大きい。海外では、ルーマニア、アルジェリア、台湾、米国、中国 (2 件) の 6 プラントが稼働中あるいは建設中であり、国内当社 2 工場を合わせての本 OC 法による VCM 製造設備能力は 121 万トン/年に達している。このほかにも国内外の引合いが多い。

ルーマニアの OC 設備は、塩化水素を他の塩素系溶剤プラントからも受け入れるバランスになっており、これは OC 法に、化学工場群における塩化水素のバッファー能力を持たせた例で、直接的な波及効果と言えよう。

省資源・省エネルギー、環境規制などの要請が増す中で、本プロセスの優位性はさらに認められて行くものと思われる。

(昭和 55 年 2 月 4 日受理)

文 献

- 1) 宮内 健, プロセスハンドブック, Vol.1 (73/12) B, 石油学会編 (1973)
- 2) R. W. McPherson, C. M. Starks, G. J. Fryar, *Hydrocarbon Processing*, Mar., 75 (1979)
- 3) S. Gomi, *ibid.*, 43, No. 11, 165 (1964)
- 4) 野島康弘, 第 30 回 PVC 討論会予稿集, P. 7 (1979)
- 5) 大塚英二, 高橋 達, 阿部武司, 日特公 昭 41-19888 (1966)
- 6) H. Riegel, H. D. Schindler, M. C. Sze, *Chem. Eng. Progr.*, 69, No. 10, 89 (1973)
- 7) J. A. Buckley, *Chem. Eng.*, Nov. 21, 102 (1966)
- 8) 宮内 健, 佐藤良生, 道木英之, 藤元 薫, 日特公 昭 45-39616 (1970)
- 9) 宮内 健, 佐藤良生, 岡本貞夫, 日特公 昭 46-33010 (1971)
- 10) 宮内 健, 佐藤良生, 藤元 薫, 道木英之, 日特公 昭 49-5119 (1974)
- 11) 宮内 健, 佐藤良生, 樋口欽一, 藤元 薫, 工化, 71, 695 (1968)
- 12) 藤堂尚之, 萩原弘之, 栗田 穰, 触媒, 7, 367 (1965)
- 13) 宮内 健, 小山田尚充, 石油学会誌, 20, 624 (1977)
- 14) 化学工学協会編“プロセス設計”シリーズ 4, 反応・吸収を中心とする設計, p. 143 (1974) 丸善
- 15) W. E. Wimer, R. E. Feathers, *Hydrocarbon Processing*, Mar., 81 (1976)
- 16) P. Reich, *ibid.*, Mar., 85 (1976)