

食塩電解工業における副生水素利用の現状

福岡 正雄

(株) トクヤマ 化成品第一製造部
〒745-8648 山口県周南市御影町 1-1

Utilization of Hydrogen from Chlor-Alkali Industry in Japan

Masao FUKUOKA

Tokuyama Corporation

1-1, Mikage-cho, Syunan-shi, Yamaguchi 745-8648

Through brine electrolysis a lot of hydrogen is generated from Chlor-alkali industry. Hydrogen from brine electrolysis is very pure and easy to use for industry, also is expected as clean energy resources. To consider of possibility for clean energy resources, utilization of hydrogen from Chlor-alkali industry is analyzed. Hydrogen from brine electrolysis is utilized effectively for raw materials and fuels. To utilize of hydrogen from Chlor-alkali industry as clean energy resources, economical discussion is very important.

Key words: brine electrolysis, hydrogen utilization, clean energy resources, Chlor-alkali industry

1. はじめに

食塩電解工業において、電解槽からは汎用化学製品である苛性ソーダ(水酸化ナトリウム)、塩素と共に水素が発生する。水素は化学工業において重要な物質であると共に、現在ではクリーンエネルギーとしても注目されている。特に、食塩電解の水素は純度も高く、その取り扱いの容易さから種々の利用が図られていると共に、発生量も多く今後の活用に期待されている。

ここでは、わが国における食塩電解工業及び副生水素の利用について、その現状を述べる。

2. わが国における食塩電解工業の概要

苛性ソーダは、古くはルブラン法により製造されていたが、1915年に隔膜法・水銀法による電解ソーダが事業化されたのが、わが国における食塩電解工業の始まりである。水銀法を中心に各地で電解工場が建設され 1974年には 35 社 54 工場を数えた。その後、水銀法から隔膜法へ、更にイオン交換膜法への製法転換、並びに工場再編を経て、2003 年 3 月末現在、国内で 27 社、34 の電解工場が稼働している。

わが国における過去約 20 年間の製法別苛性ソーダ生産量と生産能力の推移を図 1 に示した[1]。1986 年に水銀法はすべて停止し、1999 年度には隔膜法もすべてイオン交換膜法への転換が完了している。その間、国内需要の伸びに呼応し、生産能力の増加と共に生産量も増え、1999 年度の国内苛性ソーダ生産量は過去最高の年間 431 万トン(固形 100%換算)を記録した。2000 年度以降、経済環境の悪化から生産量は頭打ちとなり、2001 年度には、特に塩ビ樹脂の落ち込み等に引きずられ、年間生産量は 409 万トンにとどまっている。

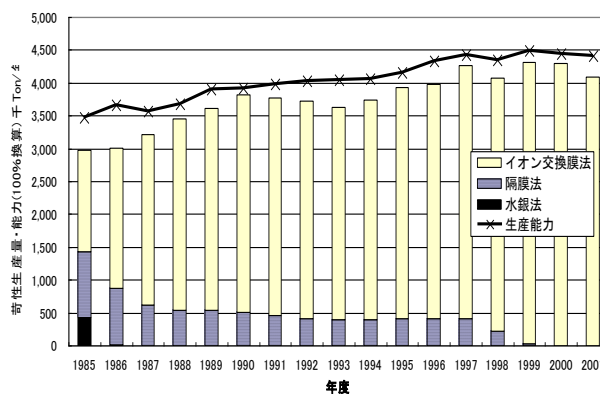


図 1. 苛性ソーダ生産量・生産能力の推移

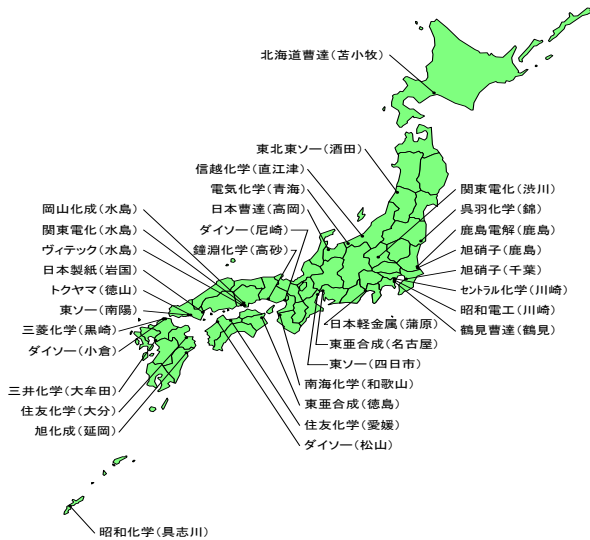


図2. 国内における電解工場の分布

2003年3月末における国内の食塩電解工場(34工場)の分布を図2に示した。その内訳としては、苛性ソーダ年産20万トンを超える大規模工場が5工場、年産5万トンから20万トンの中規模工場が19工場、年産5万トン以下の比較的小規模な工場が10工場となっている。

同一の化学製品が、各地でこのように多くの企業・工場で生産されるのは他の製品では見られず、また、大規模工場から小規模工場まで共存している事も、他に例を見ない。これは、苛性ソーダ、塩素が多方面に幅広く使用される基礎化学製品であることと同時に、塩素、水素が長距離運搬に適しない製品であり、小規模でも自家消費や地域密着型の事業モデルが成立している事を示している。

3. 食塩電解及び水素精製の工程

イオン交換膜法食塩電解及び水素ガス精製工程の概略フローを図3に示した。原料となる工業塩は、海水を原料としオーストラリア、メキシコ等の塩田で生産される天日塩が輸入され使用される。工業塩は溶解された後、イオン交換膜の劣化防止のため、Ca, Mg等の2価の陽イオンや硫酸根等を除去する塩水精製工程を経て、電解槽の陽極室に導入される。陰極室には、純水または希薄苛性ソーダ溶液が供給される。陽極で塩素が発生し、陰極では水素発生と共に陽イオン交換膜を通過してきたNaイオンにより苛性ソーダが生成する。

塩素ガスは水洗後、濃硫酸を用いて乾燥され、塩素ユーザープラントに送気される。苛性ソーダは32~33%程度の濃度で電解槽から抜き出され、そのほとんどは三重効用蒸発缶等で48%程度に濃縮され出荷される。

水素ガスは、同伴する苛性ソーダのミストを除去するため水洗塔に送られて純水で水洗・冷却され、そのままユーザープラントで使用されるもの(以後電解水素と表記)と、精製工程を経たのち使用されるもの(以後精製水素と表記)に分かれる。精製方法は様々だが、例えばスクリー圧縮機で2MPa程度に昇圧しドレン水を分離した後、油分除去のため活性炭吸着を経て、白金・パラジウム触媒で微量に含有する酸素を還元し、最後にモレキュラーシーブ等で脱湿される。図3には、脱酸素を含んだ圧縮精製のフローを示したが、この他に脱水のみを実施して使用される場合もある。

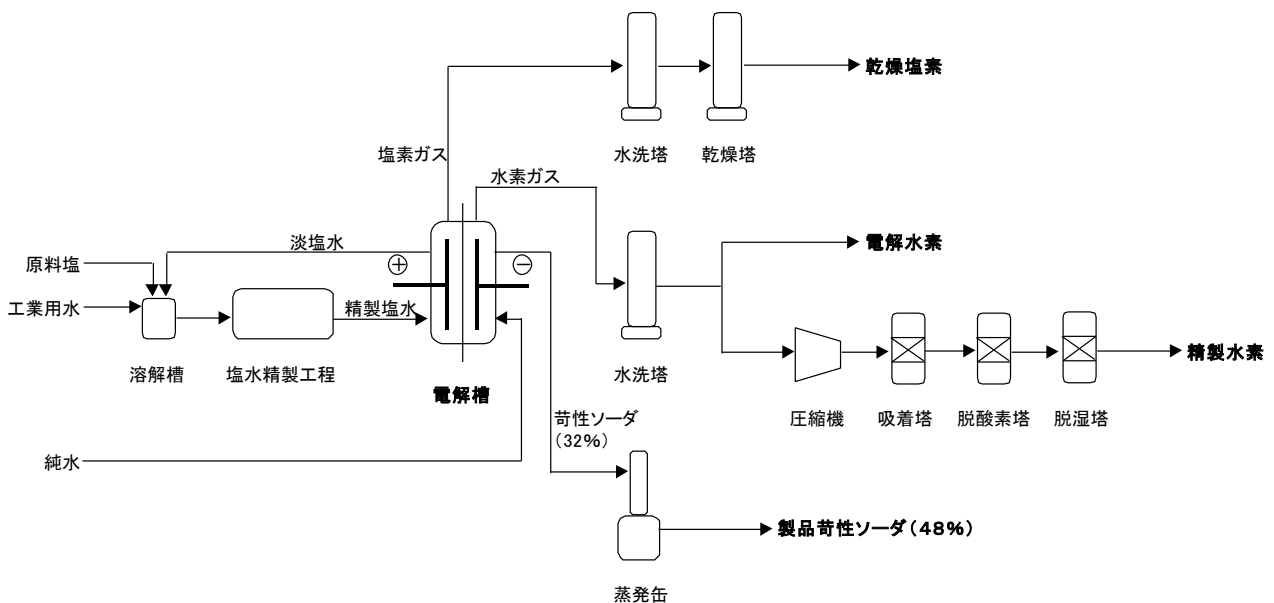
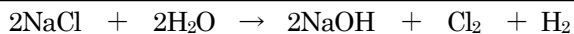
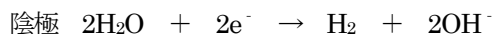
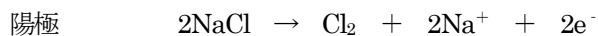


図3. 食塩電解工程及び水素ガス精製工程フロー

4. 食塩電解より発生する水素の特徴と品質

食塩電解は以下に示す電極反応により、ほぼ量論的に進行する。



このため、食塩水の電気分解により、苛性ソーダ1トン(固形100%換算)、塩素0.89トン(乾燥)、水素280Nm³(乾燥)が同時に生成する。従って、2001年度において、国内の苛性ソーダ総生産量409万トンに対応し、食塩電解工業全体として11.8億Nm³(乾燥)の水素発生量となっている[1]。

イオン交換膜法食塩電解槽の例を写真1に示した。本写真に示したものは、有効通電面積2.7m²×110対からなるフィルタープレス型複極式電解槽で、標準5kA/m²の運転条件において、苛性ソーダの生産能力は約14千トン/年、これに伴い年間約4百万Nm³の水素が発生する。

食塩電解槽より発生する水素ガスの純度を、表1に示した。食塩電解からの水素ガスは、原理的に副生物や不純物を含有しないため純度は高く、他の副生水素ガスのような分離・濃縮等の必要は無い。

電解水素は、水洗塔出口で約30℃のため、その温度における平衡水蒸気を同伴している。不純物としては、陽極反応の副生物である酸素や純水その他プロセス中に混入する微量の空気等を含んでいる。塩酸合成や燃料とする場合では、この電解水素が十分使用できる。

圧縮・脱酸素・脱湿工程を経た精製水素は更に純度が高く、酸素濃度0.01ppm、露点も-90℃以下となっている。このレベルの純度であれば、半導体工業におけるエピタキシャルウエハー製造用にもまったく問題なく使用されている。

表1. 食塩電解副生水素の純度

項目	O ₂	N ₂	CO ₂	CO	油分	露点	H ₂ 純度
単位	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	℃	%
電解水素	20	2	-	-	-	-	-
精製水素	0.01	2	0.01	ND	0.1以下	-90以下	99.999以上

[データ：(株)トクヤマ]

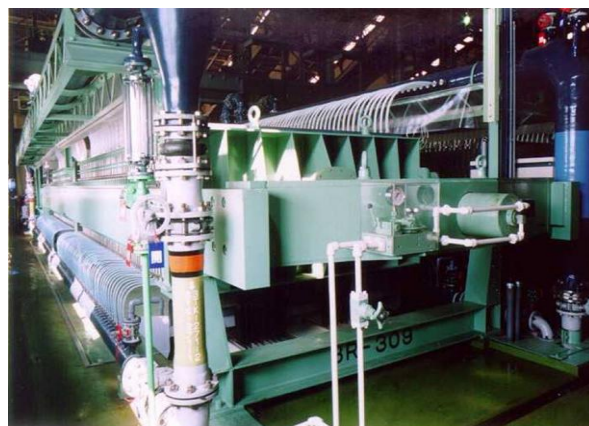


写真1. 複極式食塩電解槽

5. 食塩電解より発生する水素の用途

水素は、石油精製、石油化学製品・無機化学製品の工業用原料、ロケット燃料などに使用されている。近年では、電子・半導体工業向けの高純度水素ガスの需要も増加している。水素の供給源としては、直接製造のほか、製油所・製鉄所・食塩電解工場からの副生水素が挙げられる。副生水素ガス全体の需給・利用については他の調査報告に譲り、ここでは食塩電解工業に絞った水素利用について述べる。

食塩電解は、元来、基礎化学製品である苛性ソーダの製造を目的に始まったものであり、同時に生成する塩素は合成塩酸や次亜塩素酸ソーダ、さらし液、液化塩素など無機薬品の製造に用いられ、水素はアンモニア合成等に使用されるいわゆる副産品であった。その後、石油化学の発展に伴い、塩化ビニル、ホスゲン等の塩素需要の高まりにつれて食塩電解の規模が拡大し、それと共に電解副生水素量も増大している。

イオン交換膜食塩電解技術は、わが国において1975年に実用化されて以来、技術改良を積み重ねながら常にその性能は世界でもトップレベルにある。しかしながら、食塩電解工業は、それ自体エネルギー多消費産業であり、オイルショックを経て食塩電解各社でも省エネルギー化・省コスト化が相当進んでいる。その中であって、必然的に水素の利用も種々工夫されて来た。従って、食塩電解により発生する水素の利用用途は、電解工場の立地と大きく関わり、また各企業を取り巻く状況により異なる。そのため水素利用の詳細は公表されておらず、全体の把握は困難である。

ソーダ工業会の調査によれば、1997年度における水素の利用用途は、図4に示すような比率となっている[2]。

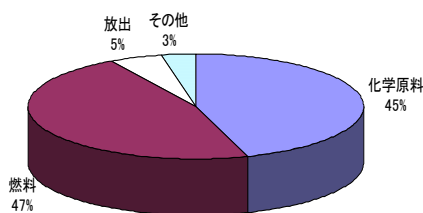


図4. 食塩電解副生水素の用途

放出が5%あるが、その内容としては、まったく使用されずに大気放出される場合もわずかにあろうが、大半は電解プラント及び水素使用プラントの負荷変動に伴い、水素ガス圧力調整のためにやむを得ず大気放出することによると推定される。また、電子工業に多く使用される外販用圧縮水素は、その他及び化学工業用にまたがって分類されていると考えられる。従って、化学工業用・その他工業向けが約半分、残りの半分为燃料として消費されている事がわかる。現状においても、化学工業用が若干増えた程度と推定され、その用途は大きく変わってはいないと考えられる。

食塩電解から発生する水素利用の形態としては、配管によって自家消費用として自社工場内に、または外販用として隣接するユーザー工場に送られる場合がほとんどで、圧縮水素メーカーはその水素を購入し、必要に応じて精製した後ボンベ・カードル等に充填して販売されている。

5. 1 電解水素・精製水素の化学工業用途（外販用圧縮水素を含む）について

化学工業用としての利用について、その詳細は明らかではないが、重要な視点は、食塩電解工業は苛性ソーダ工業であるとともに、塩素工業であるということである。塩素も、大量貯蔵・大量輸送が困難な製品で、食塩電解から発生する塩素は、そのまま塩素誘導品等に加工され、製品または中間製品として貯蔵・輸送されている。

図2からわかるように、大規模及び中規模でも比較的大きな食塩電解工場は、ほとんどが石油化学コンビナートの中に位置しており、塩素に関して自社塩素消費設備及び近隣各社と密接な関係を持ちながら運営されている。一方、比較的小規模の食塩電解工場においては、塩素は自家消費または近隣需要向けの無機塩化物製品として完結している場合が多い。

食塩電解工業における2000年度の塩素の消費先を図5に示した[3]。最も多いのが塩ビ工業関係で38%、次いでイソシアネート(TDI, MDI)・酸化プロピレン(PO)のウレタン工業向け12%となっており、この2つで約半分の塩素が消費されている事がわかる。合成塩酸をはじめとする無機薬品向けは、8%にとどまっている。食塩電解工場における個別の塩素利用方法は、各社の事業戦略に関わり、近年では水素と同様に詳細は公にされていない。

1989年に発行されたソーダ工業会編集の資料[4]には、各食塩電解工場における塩素、苛性ソーダ、水素の利用経路がまとめられており、これをもとに現状における食塩電解から発生する水素利用の経路を、塩素消費との関わり、及び次項で述べる燃料としての利用を含めて推定を試み、図6に示した。

食塩電解より発生する水素の化学工業用途として、塩素と混合燃焼させ塩化水素を合成したのち無機薬品を製造するもの、有機化合物の還元・水添反応への利用、鉄系材料の還元用、四塩化珪素との反応から合成石英の製造、外販向け圧縮充填などに、実際に使われている。

合成塩酸は、塩化水素を水に吸収させて得られる。合成塩酸(35%)は、2001年度に国内で72万トン製造されている。塩素/水素は等モルの反応であるが、通常20%程度水素過剰で燃焼させるため、上記量の合成塩酸を得るためには、0.92億Nm³の水素が必要で、その量は食塩電解全体から発生する水素の8.0%に相当する。合成塩酸以外の用途もあるので、塩化水素合成の経路で約10%程度の水素が消費されていると推定される。

食塩電解から発生する水素は、最も多く有機化合物の還元・水添反応に利用されている。ソーダ工業会編集資料に挙げられているだけでも、油脂類・シクロヘキサン・ジアミノトルエン・アニリン・アミノフェノール・アミ

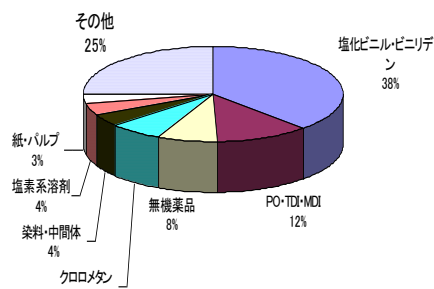


図5. 食塩電解塩素の用途

ノアンラキノン・ナフチルアミンをはじめとし、多くの有機化学製品の製造に食塩電解からの水素が使われていることがわかる。

食塩電解メーカーは、すなわち化学会社であり、石油化学の発展の中で、使いやすい食塩電解からのいわゆる副生水素を最大限に利用したといえる。従って、上記に述べた有機化学製品のすべてに高純度の電解副生水素が必要とは限らず、品質的には製油所からの副生水素でも使用可能な場合もあると考えられる。

電解副生水素を使用した製品の中で、ジアミノトルエンとアニリンは塩素化学工業との関わりの中で、特に重要である。ジニトロトルエンを還元して作られるジアミノトルエンから、塩素と一酸化炭素から得られるホスゲンと反応させてトリレンジイソシアネート (TDI) が作られる。ニトロベンゼンを還元して作られるアニリンからは、ホルマリン・ホスゲンと反応させてジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) が得られる。これらと、やはり塩素を用いるクロルヒドリン法で作られる酸化ブ

ロピレン (PO) から得られるポリプロピレングリコール (PPG) とを組み合わせ、ウレタン樹脂が製造されている。すなわち、イソシアネートを中心とする大きな塩素化学の輪に、食塩電解から発生する水素がその需要の一部を満たすため必然的に組み込まれたといえる。(尚、PO については、塩素を用いないハルコン法によっても製造されている。)

TDI, MDI やその原料となるジアミノトルエンとアニリンの生産拠点から考えて、これらの製品だけで食塩電解全体から発生する水素の 10~20% は使用されていると推定される。従って、それら以外も含めると有機化合物製造には、相当量の電解副生水素が利用されているといえる。

この他、食塩電解メーカーが事業拡大を市場規模の大きい電子工業に求めるのも必然の方向であり、高純度の精製水素を磁性材料や合成石英、高純度多結晶シリコン製造のプロセス用に活用している例もある。

外販用圧縮水素の供給源は、食塩電解65%, 鉄鋼16%,

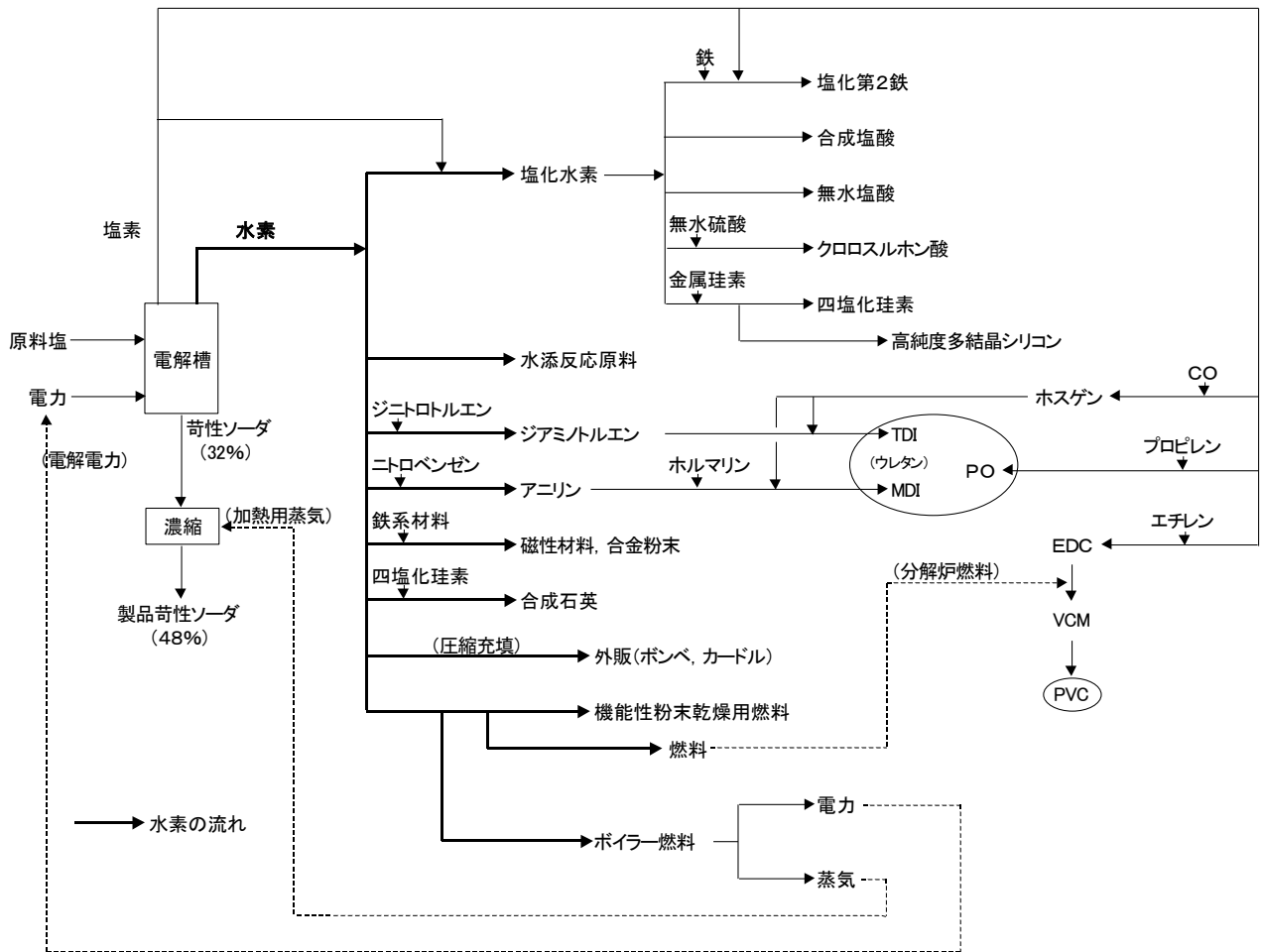


図 6. 食塩電解工業における副生水素の利用経路

石油精製 10%、その他 9%とされている[5]。ここからも食塩電解から発生する水素の純度は高く、利用しやすいことがうかがえる。圧縮水素の出荷量は 2001 年度で約 1.3 億 Nm³で[6]、食塩電解工場からが 65%とすると、0.86 億 Nm³の水素が供給されたことになる。その量は、食塩電解全体から発生する水素の 7.5%に相当する。

以上のように、電解副生水素の化学工業用途としては、塩酸等の無機薬品製造に 10%、外販用圧縮水素に 7.5%、残りの 30%程度は石油化学・有機化学製品、電子工業向け材料の製造用に利用されていると考えられる。

5. 2 電解副生水素の燃料としての利用について

化学工業用として利用されない余剰電解副生水素は、燃料として消費されている。水素は、単位重量あたり最も発熱量が大きいという特徴を持つ[7]。食塩電解工業において、必要な電力の 70%は自家発電（コンビナートの共同火力発電所を含む）によってまかなわれ、買電は 30%である[3]。従って、余剰水素は自家発電所に送られ石炭や重油と共に燃焼される場合が多い。また、発電以外にも燃料として利用されることもある。燃料としての利用を考える上で重要なのは、苛性ソーダ濃縮用熱源と、化学工業用途と同様に塩素化学工業との関わりである。

現在、国内の食塩電解はすべてイオン交換膜法に転換されている。食塩電解槽からは、イオン交換膜の特性を生かすため、32~33%の苛性ソーダが抜き出される。通常、この苛性ソーダは 48~49%まで濃縮されて販売される。これは苛性ソーダ濃度が低いと当然水分が多く輸送費が割高になるため、濃縮濃度 48%というのは、苛性ソーダが通常の輸送中固化せずに取り扱える最大濃度である。

苛性ソーダの濃縮には、省エネのため通常三重効用の蒸発缶が使用される。苛性ソーダを 32.5%から 48.5%まで濃縮するとして、最終濃縮缶に 1.1MPa の蒸気が供給される場合を想定し、その蒸気を発生させるボイラー用の燃料として水素を供給するとすると、苛性ソーダ 1 トン（固形 100%換算）を濃縮するためには、計算上 141Nm³の水素燃焼エネルギー、すなわち苛性ソーダ 1 トンに同伴して生成する水素の約 50%の熱エネルギーが必要となる（ボイラー熱損失 15%を含む）。33%の濃度のまま使用される自家消費を除いた外販用苛性ソーダ濃縮量が仮に生産量の 80%とすれば、食塩電解副生水素

が電熱供給型の高効率自家発電設備にすべて燃料として使用された場合、その発生熱量の 40%は苛性ソーダ濃縮用の蒸気発生として利用された事になる。

一方、自家発電所で消費された水素エネルギーは、蒸気と共に電気エネルギーとなり、間接的に電解電力として循環してくる。熱-電気変換のロスを考慮すると、水素を発電燃料用として捕らえた場合その利用効率は低い。

もう一つの重要な視点は、塩ビ樹脂工業との関わりである。食塩電解から生成する塩素の 38%は、塩ビ工業に使用されていることは先に述べた。塩素をエチレンと反応させて二塩化エチレン(EDC)を合成し、EDC は分解炉で塩ビモノマー (VCM) と塩化水素になり、塩化水素はオキシクロリネーションによりエチレンと反応し EDC を生成し分解炉に送られる、という一般的なモデルを想定すると、塩素 1 モルから VCM 2 モルが生成する事になる。EDC 分解炉に、余剰の電解副生水素が燃料源として使用されている例がある。分解炉の形式にもよるが、仮に分解に必要な熱エネルギーを副生水素でまかなうとした場合は、VCM 工程に投入された塩素 0.89ton に対し 380 Nm³の水素燃焼熱エネルギー、すなわち塩素と共に生成する水素の 1.3 倍以上の水素の熱エネルギーが必要と試算される。すなわち、食塩電解から生成する 38%の塩ビ工業向け塩素（図 5 参照）に対し、副生する 52%の水素の燃焼熱エネルギーが必要となる。

従って、現状の食塩電解工業において、エネルギー的には、副生する水素ガスは、苛性ソーダ濃縮用蒸気と EDC 分解炉の燃料に使用する事でちょうどバランスが取れていることになる。電解副生水素は約半分が化学工業用途に使用されていることから、当然エネルギー的には不足となり、不足分のエネルギーは化石燃料等で補われている。

この他に、水素をクリーンな熱源としての利用方法もある。例えば、ホワイトカーボン（湿式法シリカ）や炭酸マグネシウム等の白色粉末製品の直接加熱乾燥に余剰の電解副生水素が使用されている。重油等の精製度の低い化石燃料を使用すると着色するためである。

5. 3 電解副生水素のクリーンエネルギーとしての利用ポテンシャルについて

食塩電解から発生する水素は、先に述べたように純度も高く、利用しやすい。例えば、燃料電池用の燃料とす

るには、既に技術確立されている圧縮・精製装置を導入し、現在開発が進められている高圧充填設備を設ければよい。既に水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術プロジェクト（略称 WE - NET）の中で、2002年7月には、食塩電解副生水素を利用した水素ステーションが横浜市に完成し、現在、実証運転試験に入っている[8]。図2に示したように、全国には34の食塩電解工場が分布しており、他の天然ガス改質型、固体高分子電解質水電解型の水素ステーションと共に、重要なインフラになり得る可能性を持っている。

電解副生水素は、現実的には、塩素工業とのかかわりの中で原料として、また、省コスト・省エネルギーの流れの中で燃料として、各社とも工夫を凝らし有効活用されている。水素を必須とする電解工場において、電解副生水素を燃料電池用等に利用する場合、現在利用している水素を置き換えるために、化学工業用途向けでは他の製造方法による水素の手当てが、燃料利用の場合は他の代替化石燃料が必要となる。従って、電解副生水素をクリーンエネルギー源として利用する場合、今後の実用化に向けて、上記を含めた経済性の検討が重要となる。

一方、国内の食塩電解工業も、中国・台湾・東南アジアとの競争にさらされており、石油化学工業と同様に「2006年問題」が存在する。図7に国内の2001年度の苛性ソーダ需要を示した[3]。国内生産された苛性ソーダのうち、15%が豪州のアルミナ向けを中心に輸出されている。中国・台湾・東南アジアで塩ビ工業やウレタン工業向けの塩素需要に応じた電解工場の増設が計画されているが、余剰となった苛性ソーダが豪州等の輸出に振り向けられると、日本からの輸出と競合することになる。このような状況下においては、少なくとも、国内の食塩電解能力がこれまでのように増加することは考えにくく、むしろ展望としては減少することが想定される。今後の電解副生水素の利用を考えるためには、このような視点も必要になる。

また、現在、食塩電解メーカーを中心に NEDO から

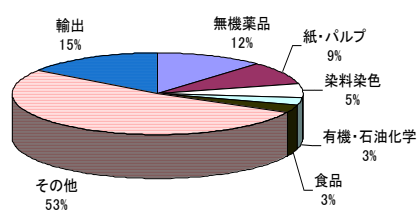


図7. 電解苛性ソーダの用途

の補助金を得て、ガス拡散電極型食塩電解技術の開発が進められている。本技術は、陰極反応において従来の水素発生を伴う食塩電解反応と異なり、酸素を還元して水酸イオンを生成させるため水素を発生しない代わりに、大幅な電解電圧の低減が可能である。これにより、電解電力は35~40%削減され、水素を必須としない電解工場においては、有力な省エネルギー・省炭酸ガス技術となり得る[2]。従って、従来型食塩電解により副生水素を有効利用するか、ガス拡散電極型食塩電解技術を導入し省エネルギーを図るか、これも電解メーカー各社の事業環境にかかわる経済性の検討が重要となる。

6. まとめ

以上述べてきたように、食塩電解からの副生水素は、純度も高く、また、全国に発生源が分布するため、燃料電池用等クリーンエネルギーへの利用が期待される。一方、電解メーカー各社も、副生水素を化学工業原料、燃料源として利用しており、電解副生水素のクリーンエネルギーへの活用には代替水素や燃料が必要となってくる。

食塩電解において、電気化学的には投入された電気エネルギーの56%が水素発生に消費されている[9]。エネルギーコストの高いわが国において、高価な電力を投入して得られる電解副生水素は、そのコストに相当する価値で評価され有効に活用されるべきであろう。

今後、地球環境問題の視点と共に経済性の検討により、電解副生水素が本来持つ価値に見合った利用が図られることを期待している。

参考文献

- [1] 日本ソーダ工業会；ソーダ工業の現状，平成14年7月
- [2] 坂田昭博，相川洋明；分離技術，**31**，p222 - 227(2001)
- [3] 日本ソーダ工業会；ソーダと塩素，**53**，207 - 215(2002)
- [4] 日本ソーダ工業会編；“ソーダナウ（日本のソーダ工業）”，新化学発展協会，1989，p23 - 50
- [5] 大角泰明；ソーダと塩素，**53**，193 - 206(2002)
- [6] 日本産業ガス協会水素専門委員会；日本産業ガス協会ホームページ統計資料(2003)
- [7] 石原顕光，太田健一郎；省エネルギー，**55**(No.1)，18 - 22(2003)
- [8] 岡野一清；省エネルギー，**55**(No.1)，22 - 25(2003)
- [9] 高橋正雄，増子昇；ソーダと塩素，**50**，190 - 195(1999)