

環境対応型水素化溶剤

Environmentally Compatible Hydrogenated Solvent

1. はじめに

日鉄ケミカル&マテリアル(株)は日本製鉄(株)が製鉄事業に必要なコークスを製造する際に副生されるコールタール留分の一部である粗軽油を集約し、脱硫、分留等を経てベンゼン、トルエン、キシレンといった芳香族等の製品に転換することで高付加価値化を行っている。これらの製品は各種誘導体の出発原料として、また工業用溶剤といった様々な需要に対応している。近年その中において、特に工業用溶剤の分野で“人にやさしい”、“環境にやさしい”という視点を導入する動きがみられ、工業用溶剤のマーケットニーズに変化が現れている。これまで万能溶剤と称されているトルエン、キシレンといった芳香族は健康被害があることが報告されている他、エチルベンゼン、ベンジルアルコールといった特定の溶剤を使用した作業従事者による“がん罹患率”が高いことが追跡調査等で判明しており、これらの溶剤は使用禁止や使用時の保護具等の対応義務化等、“労働安全衛生法”による規制や、業界による“自主規制管理”、また海外においても欧州 REACH に代表される各国の化学物質監督機関による管理、規制等の対象になっている。また作業員だけでなく使用施設から環境への漏洩を防ぐために排水中濃度について管理基準を設けるなどの対応についても進められている。

2. 環境対応への取り組み

このような状況下において、日鉄ケミカル&マテリアルではトルエン、キシレンに替わる、より毒性の低い溶剤ニーズに応えるべく、早くから芳香族の水素化溶剤の開発を行ってきた。

1964年(当時の富士製鉄(株)広畑製鉄所)にベンゼンを水素化することで生成されるシクロヘキサンの操業運転を開始した(公称33000t/年)。シクロヘキサンは国内ナイロン繊維製造で使用されるカプロラクタム向け原料で、鉄鋼と併せて日本の高度経済成長を支えてきた商品であり、ベンゼンの更なる高付加価値化を実現した。

このシクロヘキサン生産により、工業レベルの水素化プロセス技術を30年以上にわたり蓄積してきた日鉄ケミカル&マテリアルは、次の展開としてトルエンを水素化したメチルシクロヘキサンを1998年(当時の新日鐵化学(株)広畑製鉄所)に商用化に成功し、シクロヘキサンとのスイング生産(原料切り替えによる同一設備生産)による販売活動を開始した。

当初、“環境対応”、“芳香族トルエンに替わる水素化溶剤”、“低毒性”をキーワードに掲げて販売活動を行ったが、

現状使用しているトルエンを切り替える動機付けとしては弱く、特にトルエンを原料にして水素化プロセスを付加するためのコストアップに抵抗があったと認識している。それでも大量にトルエン、キシレンを使用する塗料、インキ、接着剤業界においては、徐々にその危険性に対する作業員保護、あるいは環境への配慮に対する社会的な必要性への理解が醸成され、現在では国内で10000t/年を超える需要が確認されており、現時点でも需要は伸長している。

日鉄ケミカル&マテリアルのシクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンは、純度が高いことで好評を得ている。これは原料のベンゼンおよびトルエンが高純度であるという理由もあるが、製造プロセス上の管理もまた重要である。特に、触媒の品質管理には留意する必要がある。日鉄ケミカル&マテリアルでは触媒としてNi/珪藻土を使用しているが、珪藻土の鉱床は採掘し尽くされて替わることがある。その場合、製品中の不純物(微量の副生物)の量の増加や分布が変わる可能性があるため、触媒メーカーから提出される後継触媒の候補を事前に評価し、従来と同等の性能を示すものを採用することで、製品の高純度を維持する必要がある。

3. 多品種生産に向けて

メチルシクロヘキサンとは別に、水素化による芳香族溶剤の低毒性化や、水素化による独自製品の開発も行ってきた。2002年(当時の新日鐵化学 広畑製造所)には少量でも水素化が可能なバッチ式水素化プラントを建設し、商用運転を開始した。この設備ではエチルベンゼン、ナフタリンの水素化や研究開発中の新規水素化製品の試作、また水素化プロセスの受託を請け負っている。

現在の製品ラインナップを表1に示す。日鉄ケミカル&マテリアルの水素化溶剤の大きな特徴として高純度が挙げられる。これにより溶剤として不純物が殆ど無いということだけでなく、狭い沸点範囲による揮発性の制御、使用後の回収～蒸留再生といったプロセスに対し、沸点に幅がある混合溶剤を使用する場合よりも負荷を軽減することが可

表1 水素化製品ラインナップ
Product list

Product name	Abbreviation	Purity*	Source
Cyclohexane	PCH	99.9%	Benzene
Methylcyclohexane	MCH	99.9%	Toluene
Ethylcyclohexane	ECH	99.99%	Ethylbenzene
Decahydronaphthalene	DHNA	99.99%	Naphthalene
Tetrahydronaphthalene	THNA	99.84%	Naphthalene

*Actual result

能となっている。

各製品の詳細特性を表2に、代表的な使用例を表3に示す。これらの水素化溶剤は芳香族（ベンゼン環）から脂環族（シクロ環）にすることによって発がん性などの有害性を低減させているが、同時に溶解力も低下している。そのため、例えば単純にトルエンからメチルシクロヘキサンに置き換えられる場合もあるが、多くの場合は溶質に合わせて需要家、あるいはシンナーメーカーといった専門メーカーによって新規に溶剤を調合して使用している。これには独自のノウハウや開発力が必要となるため、需要家自身がマーケットに対して更なる高付加価値化のアピールが可能となる。

加えて芳香族溶剤を始めとする人体、環境に影響を与える物質の管理、不使用については世界的な潮流となっている。実際に製造工程で使用している需要家よりも、最終的に消費者に製品を販売する最終販売者が懸念物質の使用を

禁止、あるいは将来的に禁止することを前提とした製品開発ロードマップを求めるなど、消費者へのアピールが盛んに行われている。

このようなことから、今後も水素化溶剤の需要は伸びていくことが予想され、日鉄ケミカル&マテリアルとしては需要に応えるべく万全の体制をもって臨む所存である。また水素化プロセスの受託についても研究開発部門と連携し、0.2L~20Lサイズの複数の反応容器を使用して検討し、続く試作、量産までの対応を行っている。

お問い合わせ先
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
化学品事業部 化学品第二部
TEL 03-3510-0328

表2 詳細特性
Properties

		Environmentally compatible products					Aromatic	
		PCH	MCH	ECH	DHNA	THNA	Toluene	Xylene
Formula		C ₆ H ₁₂	C ₈ H ₁₄	C ₈ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₈	C ₁₀ H ₁₂	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀
CAS		110-82-7	108-87-2	1678-91-7	91-17-8	119-64-2	108-88-3	1330-20-7
Properties	Boiling point (°C)	81	101	131.8	186	207	110.6	136-139
	Specific gravity (15°C/4°C)	0.78	0.77	0.78	0.88	0.97	0.87	0.87
	Flash point (°C)	-18	-4.3	19	56	72	5	24
	Viscosity (mPa·s)	0.98 (20°C)	0.73 (20°C)	0.78 (25°C)	2.85 (20°C)	2.41 (20°C)	0.59 (20°C)	0.58 (25°C)
	Surface tension (mN/m)	25.3 (20°C)	23.8 (20°C)	23.1 (20°C)	29.7 (20°C)	34.7 (20°C)	28.5 (20°C)	28.6 (20°C)
	Water solubility	58 ppm (25°C)	14 ppm (25°C)	6.3 ppm (20°C)	0.9 ppm (25°C)	45 ppm (25°C)	450 ppm (25°C)	200 ppm (20°C)
Solubility	Solubility parameter	8.1	7.9	8.0	8.5	9.7	8.8	8.8
	Aniline point (°C)	30.2	40.3	43.8	33.6	below 5.0	below -30	below -30
Regulatory	Fire Service Act category 4	First-class petroleum	First-class petroleum	First-class petroleum	Second-class petroleum	Third-class petroleum	First-class petroleum	Second-class petroleum
	Poisonous Material Control Law	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	Deleterious substance	Deleterious substance
	Pollutant Release and Transfer Register (PRTR)	First-class	n/a	First-class	Second-class	n/a	First-class	First-class
	TLV (ppm)	150	400	n/a	n/a	n/a	50	50

表3 代表的な使用例
Usage example

PCH	MCH	ECH	DHNA	THNA
Rubber	Ink, Paint	Ink, Paint	Ink, Paint	Ink, Paint
Forming agent	Adhesion bond	Cleaning agent	Cleaning agent	Cleaning agent
Optical film	Cleaning agent	Dyeing agent	Engineering plastics	Intermediate of medicine
Intermediate of medicine	Intermediate of medicine	Intermediate of medicine		