

令和3年度環境省委託業務

令和3年度

〈脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業〉

(バイオポリプロピレン実証事業) 委託業務

成果報告書

令和4年2月

三井化学株式会社

要旨

バイオポリプロピレンは、化石資源ではなくバイオマス資源を原料とするポリプロピレンである。ポリプロピレンは世界で2番目に生産量が多いプラスチックであり、様々な製品に使用されているため、原料代替による二酸化炭素(CO₂)排出量の大きな削減効果が期待できる。今回、弊社では、発酵をキー反応とする独自の製造法により、バイオポリプロピレンの実証試験に取り組む。この中で技術面・品質面・経済性・LCA の評価を多面的に行う予定である。非可食を中心とした多様なバイオマス原料を使用し、かつ、製造残渣も有効活用するサステイナブルな技術の確立を目指す。

弊社のバイオポリプロピレンの製造方法は、遺伝子改変による代謝制御を施した大腸菌（IPA 生産菌）を用い、バイオマス原料から得られる糖から中間体となるイソプロパノール（IPA）を製造する。IPA 製造過程で少量のアセトンを生じるが、これは水添（水素化）反応を行い IPA に誘導し中間体に足す。その IPA を用いて脱水反応を行うことによりプロピレンに誘導する。プロピレンの炭素はバイオマス由来の炭素であり、これを重合することによりバイオマス由来のポリプロピレン、すなわちバイオポリプロピレンが得られる。共同実施者の株式会社開成は、発酵で生じる廃菌体やバイオマス残渣などの廃棄物を用いたメタン発酵の実証とともに、バイオマス原料の候補となるソルゴの栽培実証を行う。弊社は、ソルゴ以外にも国内外のバイオマスについて情報収集と品質確認を行う。

今年度は、発酵工程において、1,500L スケールでの発酵試験を実施した。その結果、良好な IPA 収率が得られた。また、メタン発酵試験のため IPA 発酵液残渣を株式会社開成に提供した。

得られた IPA は、外注先のフクデ化学工業（株）において、蒸留・濃縮を実施した。水添・脱水工程および精製工程において、この IPA を用いて、昨年度導入した実証設備による実証をおこなった。その結果、想定どおりのバイオプロピレンが得られた。

メタン発酵においては、昨年導入した実証用設備において検討を行い、良好なガス生成の結果を得た。

バイオマスについては、沖縄の耕作地にてソルゴーの栽培を行い、4 回収穫を実施した。昨年同様、良好な生育結果となったが、一部に生育のばらつきがみられたため、育成条件については引き続き検討していく。また、国内外のバイオマス原料について情報収集を実施し、6 社から提供を受けたバイオマス 6 種類について小スケールでの発酵試験を完了した。

これまでの実証データをもとに LCA 計算を行い、数値を算出した。不足データの収集、データ精度の向上については今後も検証を続ける。

実証で得られたプロピレンを用いて、ポリプロピレンの重合評価を行った。その結果、化石由来のプロピレンと同様の条件で、バイオポリプロピレンが得られた。樹脂物性測定により、このバイオポリプロピレンが石化原料由来のポリプロピレンと同等品質であることを確認した。

事業性評価に関して、実機を想定したプラントの概念設計を行い、コスト等を算出した。

本実証事業から、事業化に向けてコスト面を含む課題が明確となった。これら課題の解決に向け、引き続き検討を行っていく。

Summary

Bio-polypropylene is a polypropylene that is derived from biomass resources instead of fossil resources. Polypropylene is the world's second most produced plastic, and is used in a variety of products. Therefore, it could be anticipated to significantly reduce carbon dioxide (CO₂) emission by substituting its raw material. In this project, we will show a bio-polypropylene demonstration production with a unique manufacturing method that uses fermentation as a key reaction. The technical, quality, economic, and LCA evaluations will be conducted from various perspectives. Furthermore, we aim to establish a sustainable technology that uses a variety of biomass raw materials, primarily non-edible biomass, as well as production residues.

Our bio-polypropylene production method uses genetically modified *Escherichia coli* (IPA-producing bacterium) under metabolic control to produce isopropanol (IPA) as an intermediate from sugar obtained from biomass raw materials. A small amount of acetone is produced during the IPA production process, which is subjected to a hydrogenation reaction to produce IPA. The IPA produced undergoes dehydration reaction to derive propylene. The carbon atoms in propylene are derived from biomass, and by polymerizing the molecules, bio-

polypropylene is obtained.

Co-operator Kaisei Co., Ltd. will demonstrate methane fermentation using wastes, such as waste microbial cells and biomass residues generated during fermentation, as well as cultivation of sorghum, a candidate for biomass raw material. We will collect information and examine the quality of biomass in Japan and overseas other than sorghum.

This year, we examined the fermentation conditions on 1500L scale in the fermentation process. As the result, we obtained good IPA yields. The residue of the IPA fermented liquid was provided to Kaisei Co., Ltd for methane fermentation test.

At the subcontractor Fukude chemical Co., Ltd, we conducted the IPA concentrated and distillation test. In the hydrogenation / dehydration / defecation process, we conducted a demonstration experiment using this IPA. As a result , we got the bio-propylene we expected.

In methane fermentation, we conducted fermentation tests with the demonstration equipment. As a result, we observed good gas generation.

For biomass, sorghum was cultivated in Okinawa, and we harvested four times this year. The growth results were as good as last year, but there were some variations. We will continue to consider cultivation conditions.

Information was collected from six other companies on biomass raw materials in Japan and overseas, and evaluation was completed for six types of biomass raw materials on a small scale.

We calculated the LCA based on the empirical data so far. We will continue to collect insufficient data and review the data in order to improve the accuracy of the LCA .

Using the bio-propylene obtained in this demonstration, we conducted a polymerization test. As a result, the bio-polypropylene was obtained under the same conditions as the propylene derived from fossil resources. By measuring the physical characteristics of the resin, it was confirmed that this bio-polypropylene has the same quality as the polypropylene derived from the fossil resources.

Regarding the business feasibility evaluation, we made a conceptual design of the plant assuming a commercial plant and calculated the cost etc.

From this demonstration project, issues including costs for commercialization became clear. We will continue to consider ways to resolve these issues.

目次

はじめに	- 11 -
1. 発酵工程	- 13 -
1.1. 要旨	- 13 -
1.2. 1,500L 発酵槽による IPA 発酵試験	- 14 -
1.2.1. 発酵微生物の構成	- 14 -
1.2.2. IPA 発酵生産のプロセス	- 16 -
1.2.3. 1,500L 発酵槽による IPA 発酵連続試験結果	- 19 -
1.2.4. IPA 発酵液の出荷（蒸留委託先）	- 29 -
1.2.5. 菌体懸濁液の調製検討	- 30 -
1.2.6. 菌体懸濁液の出荷	- 35 -
2. 水添・脱水工程に関する技術開発	- 36 -
2.1. 培養液の濃縮による IPA 回収	- 36 -
2.2. IPA 濃縮フロー	- 37 -
2.3. 蒸留試験	- 38 -
2.3.1. 蒸留 1. …IPA 濃縮	- 41 -
2.3.2. 蒸留 2. …アセトン回収	- 43 -
2.3.3. 蒸留 3. …IPE 添加による共沸蒸留	- 45 -
2.3.4. 蒸留 4. …IPA 回収	- 47 -
2.3.5. 蒸留 1. ~4. 結果まとめ	- 48 -
2.4. 実証設備の設計・導入	- 49 -
2.4.1. 水添工程検討	- 52 -

2.4.2. 脱水工程検討	56
3. 精製工程に関する技術開発	62
3.1 実証設備の設計・導入	62
3.1.1. 精製工程検討	64
4. 廃棄物有用化に関する技術開発	69
4.1 IPA 廃菌体のスケールアップメタン発酵試験の実施	69
4.2. IPA 廃菌体試験について	71
4.3. 試験方法	76
4.4. 試験結果	77
5. 製造用バイオマスの選定に向けた検討	80
5.1. ソルゴの栽培検討	80
5.1.1. 栽培実証	80
5.1.2. ソルゴ栽培データ	86
5.1.3. 考察とまとめ	90
5.2. バイオマス原料の評価	92
6. バイオプロピレン 10 万トンプロセス構築	96
6.1. プロセス検討	96
6.1.1. 全体プロセス概要	96
6.1.2. 発酵槽検討	97
6.2. 経済性評価	98
7. LCA の検証・評価	101
7.1. 要旨	101
7.2. データの入手・整理	101

7.3.	GHG 排出量の算定	- 107 -
8.	重合評価による物性確認とリサイクル性の考慮	- 115 -
8.1.	チーグラール・ナッタ触媒を用いた重合評価	- 116 -
8.1.1.	小試験重合評価	- 116 -
8.1.2.	中試験設備の重合プロセスフロー	- 118 -
8.1.3.	石化由来ポリプロピレンとの比較	- 119 -
8.2.	メタロセン触媒を用いた重合評価	- 121 -
8.3.	重合結果まとめ	- 123 -
9.	まとめ	- 124 -

はじめに

三井化学では環境省・令和元年脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業に採択され、令和3年度までの3年間の計画でバイオポリプロピレン実証事業に取り組んできた。

バイオポリプロピレンは、化石資源ではなくバイオマス資源を原料とするポリプロピレンである。ポリプロピレンは世界で2番目に生産量が多いプラスチックであり、様々な製品に使用されているため、原料代替による二酸化炭素(CO₂)排出量の大きな削減効果が期待できる。

今回、三井化学では、発酵をキー反応とする独自の製造法により、バイオポリプロピレンの実証試験に取り組んだ。この中で技術面・品質面・経済性・LCAの評価を多面的に実施した。合わせて、共同実施者として株式会社開成の協力を得て、バイオマス原料のモデルとしてソルゴーの栽培と、発酵後の製造残渣を有効活用する手法についても合わせて検討し、サステイナブルな技術の確立を目指した。

三井化学のバイオポリプロピレンの製造方法は、遺伝子改変による代謝制御を施した大腸菌（IPA生産菌）を用い、バイオマス原料から得られる糖から中間体となるイソプロパノール（IPA）を製造する手法である。IPA製造過程で少量のアセトンを生じるため、これも水添（水素化）反応によりIPAに誘導し中間体として活用するプロセスを構築した。そのIPAを用いて脱水反応を行うことによりプロピレンに誘導し、これを重合することによりバイオマス由来のポリプロピレン、すなわちバイオポリプロピレンが得られる。共同実施者の株式会社開成では、発酵で生じる廃菌体やバイオマス残渣などの廃棄物を用いたメタン発

酵の実証とともに、バイオマス原料の候補となるソルゴの栽培実証を実施した。

本報告では、発酵工程からバイオポリプロピレンの重合工程まで、工程毎に今年度の実証結果を報告するとともに、実機スケールを想定した事業性評価、バイオポリプロピレン製造における LCA 評価の結果について報告する。

1. 発酵工程

1.1. 要旨

令和2年度では5L、30L、1,500L発酵槽でスケールアップ検討後、IPA発酵連続試験を開始した。検討時には排気ガス中IPA濃度は安全基準である爆発下限界の1/4濃度を下回り、基準値を上回った場合には窒素上面通気による希釈を行うことで安全運転が可能と判断した。さらに、1,500L発酵槽におけるIPA生産推移は30L発酵槽と同等であり、スケールアップ因子である発酵中の酸素供給速度（oxygen transfer rate: OTR）推移も同等であったことから、同様のOTRを再現出来ればさらなるスケールアップも可能という示唆が得られた。

令和3年度は前年度に引き続き1,500L発酵槽によるIPA発酵連続試験を継続し、26バッチを完了した。死菌化・pH調整後のIPA発酵液の積算は29,397kg（IPA：1,349kg、アセトン：83kg）となった。IPA発酵液は全て、バイオポリプロピレン製造用IPAを取得するため、令和2年度に検討した死菌化及び腐敗防止処理を施した後に蒸留委託先であるフクデ化学工業株式会社にて蒸留を実施した。蒸留残渣は三井化学にて濃縮し、菌体懸濁液としてエネルギー回収検討のため株式会社開成へ計1,400kg発送した。

1.2. 1,500L 発酵槽による IPA 発酵試験

1.2.1. 発酵微生物の構成

本発酵試験に用いた微生物は、昨年度および一昨年度のものと同様である。すなわち、宿主として大腸菌 B 株に不活性化変異の導入および活性強化遺伝子を組み込んだ発現プラスミドを導入した株を用いた。

不活性化：

グルコン酸代謝の負の制御因子 (gntR)

グルコース-6-リン酸イソメラーゼ (pgi)

ホスホグルコン酸デヒドロゲナーゼ (gnd)

活性強化

CoA トランスフェラーゼとチオラーゼ (atoDAB)

発現プラスミドの構成は、弊社開発の pGAP48 プラスミド (pBR322 由来プラスミドにグリセルアルデヒド 3 リン酸デヒドロゲナーゼ遺伝子の改良したプロモータを有する) に、*Clostridium acetobutylicum* ATCC824 由来のアセト酢酸デカルボキシラーゼ (a)、*Clostridium beijerinckii* NRRL B-593 由来のイソプロピルアルコールデヒドロゲナーゼ (I)、エシェリヒア・コリ B 株由来のグルコース 6 リン酸-1-デヒドロゲナーゼ遺伝子 (z) を連結したものをを用いた。(引用文献 1)

本報告書では IPA 生産菌を *Escherichia coli* B atoDAB⁺ pgi::agp-5

$gntR^- gnd^- (Km^r) / pGAP-Iaz$ と表記し、簡略して IPA 発酵菌と表記する。

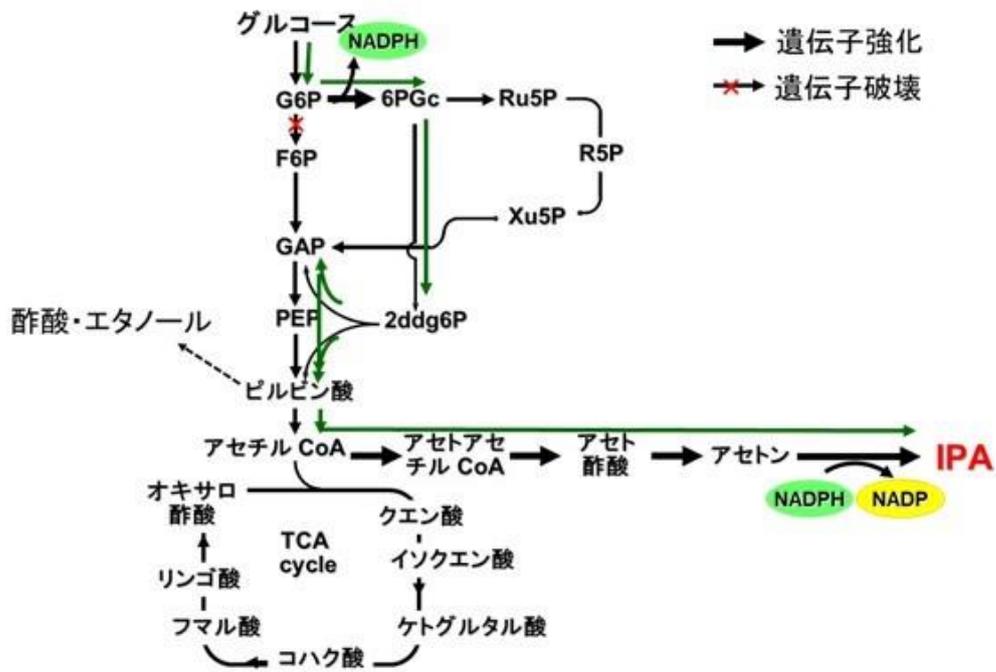


図 1-0 IPA 発酵菌の代謝制御図

引用文献

1. WO/2012/020833

1.2.2 IPA 発酵生産のプロセス

前年度実施のスケールアップ検討に基づき、1,500L 発酵槽の運転条件を設定した。発酵試験のブロックフロー及びプロセスフローは図 1-1、1-2 に記載した。

発酵液のアセトン/IPA 比率が 10%以上になると危険物第 4 類第二石油類 水溶性液体に分類される可能性がある。発酵液は蒸留委託先へ発送するまでの期間、三井化学で保管する必要があるが、当該試験設備では危険物第 4 石油類水溶性を指定数量（2,000L）以上保管ができないため、アセトン/IPA 比率を 10%未満に制御する必要があった。本発酵は 48 時間と設定したが、発酵中は定期的に液中アセトン、IPA 濃度を測定し、アセトン/IPA 比率が 10%以上になる前に停止した。

ドラム缶充填後の発酵液は雑菌汚染を防止するため、加熱殺菌後に硫酸添加し pH4.0 に調整した後にドラム缶へ移液/窒素封印してから保管することとした。

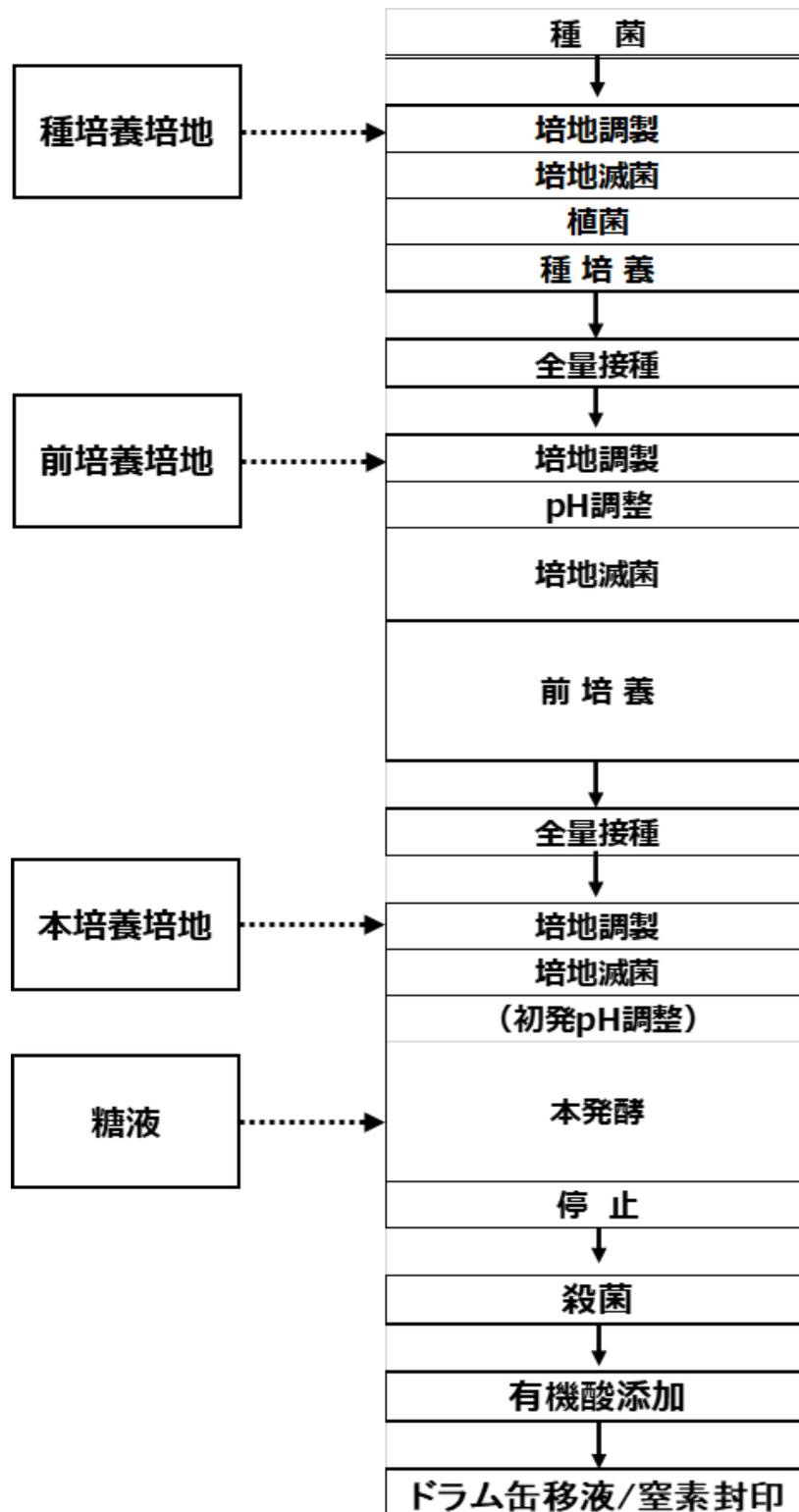


図 1-1 ブロックフロー

1.2.3 1,500L 発酵槽による IPA 発酵連続試験結果

1,500L 発酵槽における IPA 発酵連続試験は令和 2 年 11 月から令和 3 年 7 月まで計 26 バッチ実施した。全 26 バッチのうち 2 バッチ(バッチ.15、24)は機器トラブルおよび停電により運転を中断したため、発酵が完結した計 24 バッチ分の IPA 発酵液をバイオポリプロピレン製造用にドラム缶へ充填し確保した。表 1-1 に発酵が完結した 24 バッチ分の発酵液、IPA、アセトン量の積算を記載した。表 2 は IPA およびアセトン生産量と、流加した糖重量に対する IPA、アセトンの収率である。生産量、収率の値は 1,500L 発酵試験全体の平均値と、前年度実施の 5L、30L 発酵試験の結果を比較として記載している。

1,500L IPA 発酵連続試験中の物質収支は安定しており、30L 発酵試験と同等だった。平均的なバッチ(バッチ.7)の物質収支の詳細は前年度報告書に記載している。

表 1-1 加熱殺菌・有機酸添加後の発酵液量、IPA、アセトン積算

発酵液重量 (kg)	発酵液量(L) ※比重概算: 1.07	IPA (kg)	アセトン (kg)	ドラム缶充填数 (本)
29,397	27,474	1,349	83	178

表 1-2 IPA、アセトン生産量と収率

	5L ※令和2年度 実施	30L ※令和2年度 実施	1,500L 平均
IPA生産量[%]	4.60	4.96	4.95
アセトン生産量[%]	0.252	0.295	0.32
収率(IPA)[%]	20.1	23.5	23.7
収率(IPA+アセトン)[%]	21.2	24.9	25.2

各バッチにおける発酵成績を表 1-3 に記載した。バッチ.1 とバッチ.23 はその他と比較して IPA 生産量が低い。原因は糖液の送液ラインの詰まりにより糖液流加量が低下したためである。図 1-3 (a) ~ (d) にバッチ.23 と平均的な発酵成績であるバッチ.7 の IPA 濃度、アセトン濃度、菌体増殖、糖液流入量の推移を示した。糖液流入量経時変化のグラフ(図 3)において、バッチ.23 が発酵時間 27~30hr で液増加が停止している理由は、糖液流加ラインの閉塞を解消するために糖液流加を一時中断したためである。発酵中の平均的な発酵成績であるバッチ.7 に対して、バッチ.23 は糖液流加量が全体的に低く推移しており、同様に IPA 濃度、アセトン濃度も低く推移している。一方で菌体増殖は糖液流入量が低いバッチ.23 の方が高く推移した。

表 1-3 発酵成績

バッチ番号	IPA (%)	アセトン (%)	アセトン/IPA (%)	発酵液中のIPA、アセトンの対糖収率 (%)
1	3.27	0.221	6.77	21.2
2	4.88	0.311	6.38	24.4
3	5.34	0.496	9.29	24.9
4	4.72	0.305	6.47	24.7
5	5.37	0.430	8.01	28.2
6	5.52	0.330	5.98	25.8
7	5.12	0.396	7.74	26.3
8	5.12	0.503	9.83	27.3
9	5.48	0.379	6.91	26.9
10	5.23	0.236	4.51	23.2
11	5.44	0.367	6.74	28.5
12	5.01	0.436	8.71	25.4
13	5.18	0.326	6.29	25.7
14	5.17	0.424	8.21	25.6
15※	—	—	—	—
16	5.35	0.103	1.93	25.0
17	4.83	0.422	8.73	25.8
18	5.09	0.339	6.66	25.4
19	4.01	0.145	3.61	22.2
20	4.97	0.483	9.72	26.9
21	4.78	0.260	5.43	25.1
22	5.09	0.328	6.44	26.6
23	3.27	0.113	3.47	19.3
24※	—	—	—	—
25	4.80	0.254	5.29	25.9
26	4.07	0.000	0	20.8

※バッチ.15, 24は発酵中断したためデータ無し。

IPA濃度の経時変化

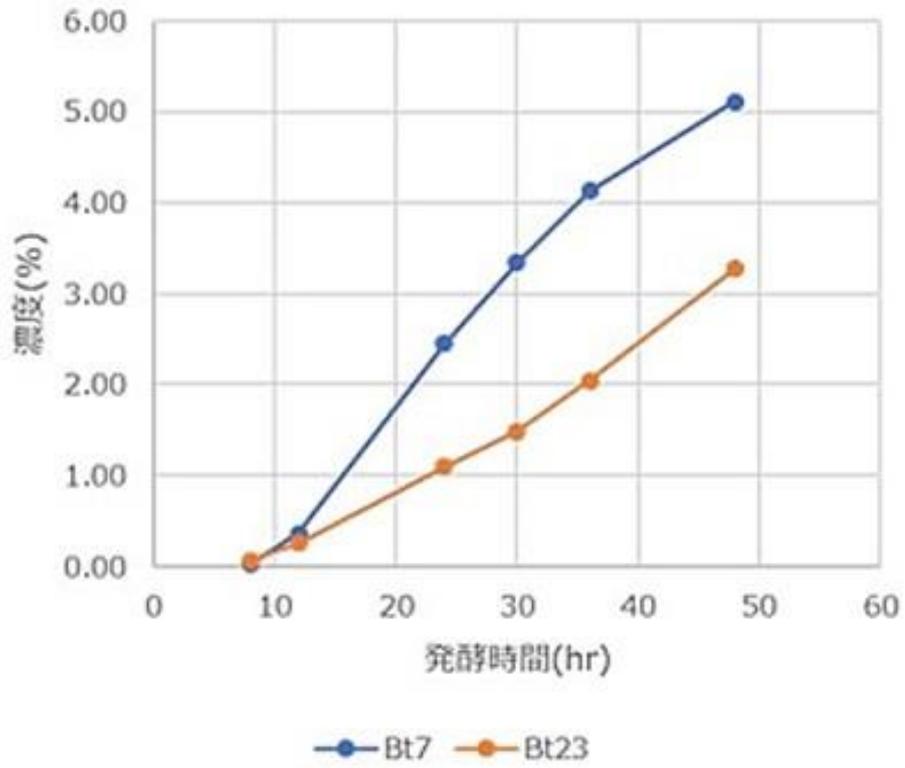


図 1-3(a) IPA 濃度の推移

アセトン濃度の経時変化

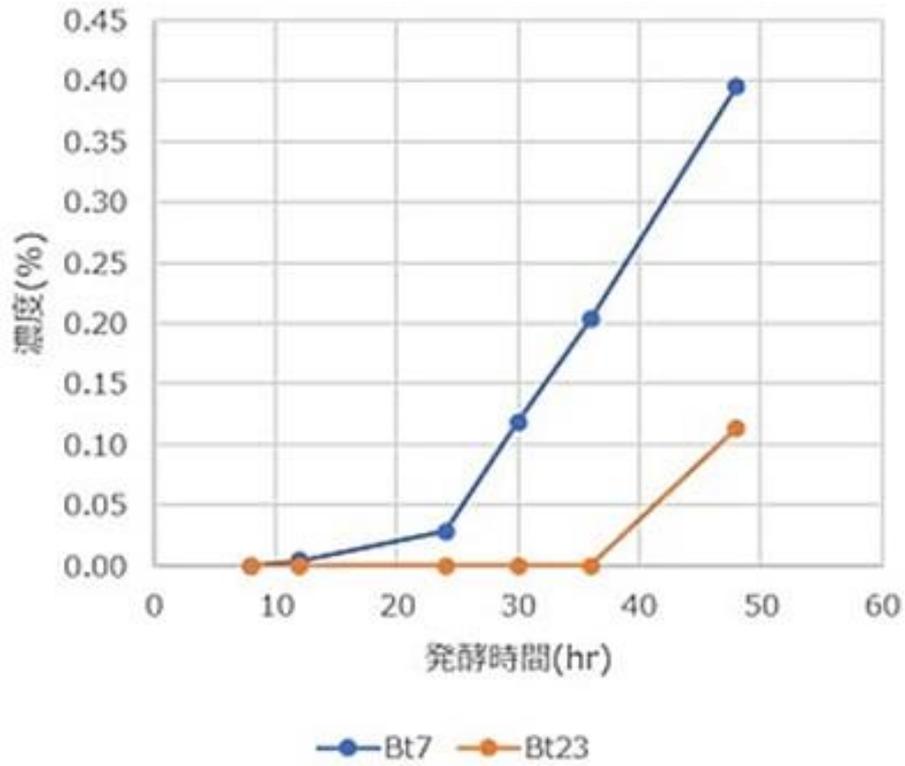


図 1-3(b) アセトン濃度の推移

菌体増殖の経時変化

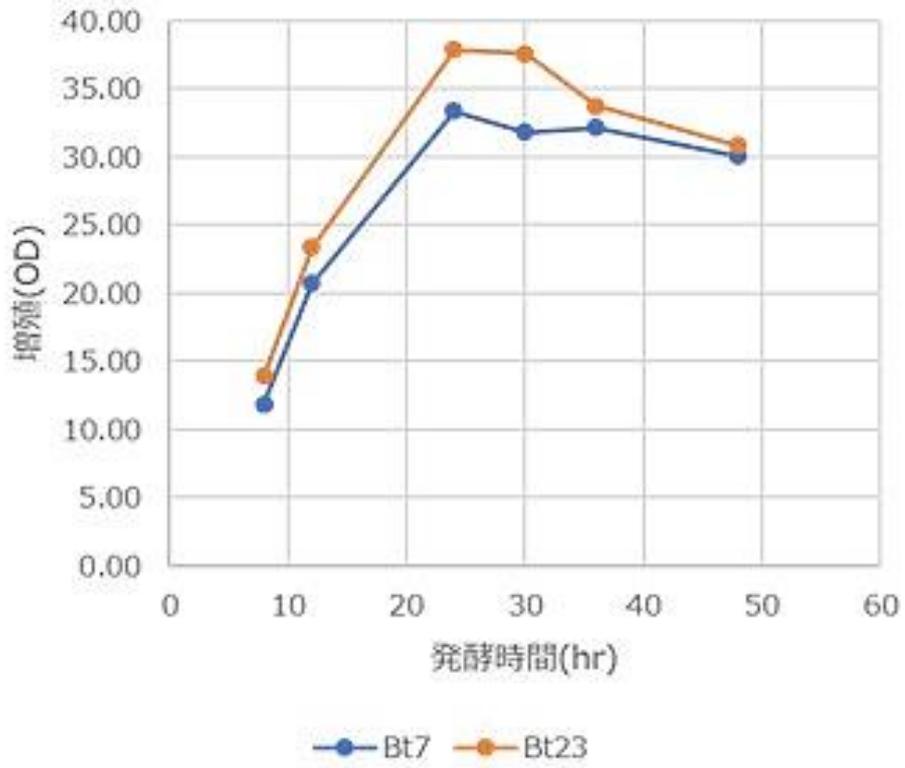


図 1-3(c) 菌体増殖の推移

糖液流入量の経時変化

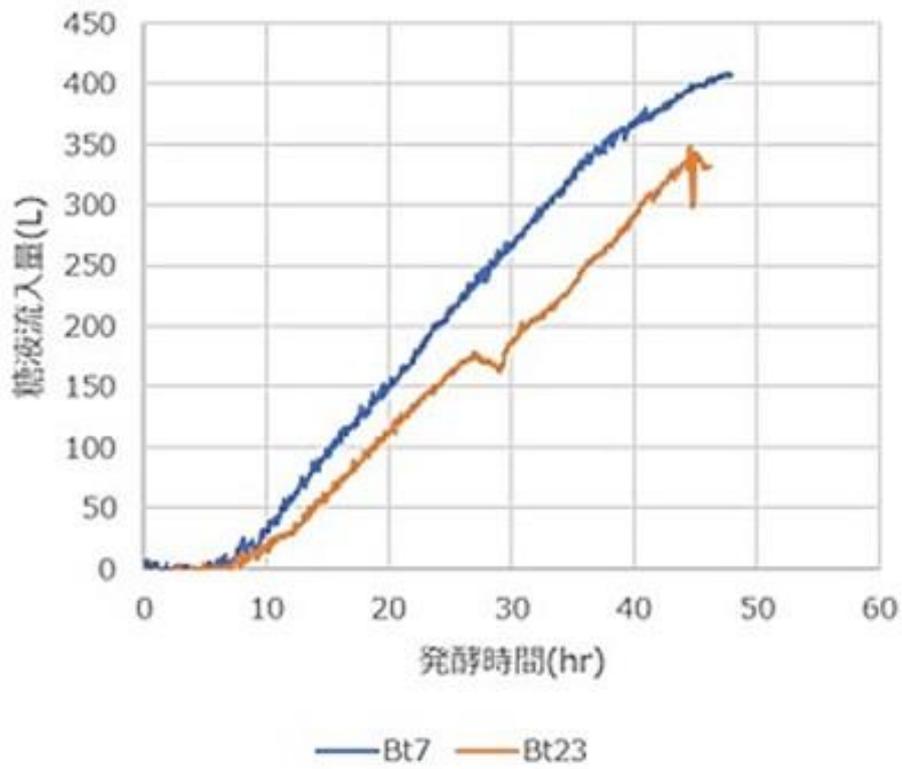


図 1-3(d) 発酵液増分の推移

図 1-4 はバッチ.7、バッチ.23 の排ガス中 IPA 濃度の推移である。排ガスの分析には有限会社アルコシステム社の ARCO-2000FA を用いて測定した。発酵液中の IPA 濃度と同様に排ガス中 IPA 濃度もバッチ.23 はバッチ.7 より低く推移している。発酵時間 27~30hr でバッチ.23 の排ガス IPA 濃度が低下している理由は、糖液流加を中断していたため IPA が生産されなかったためである。

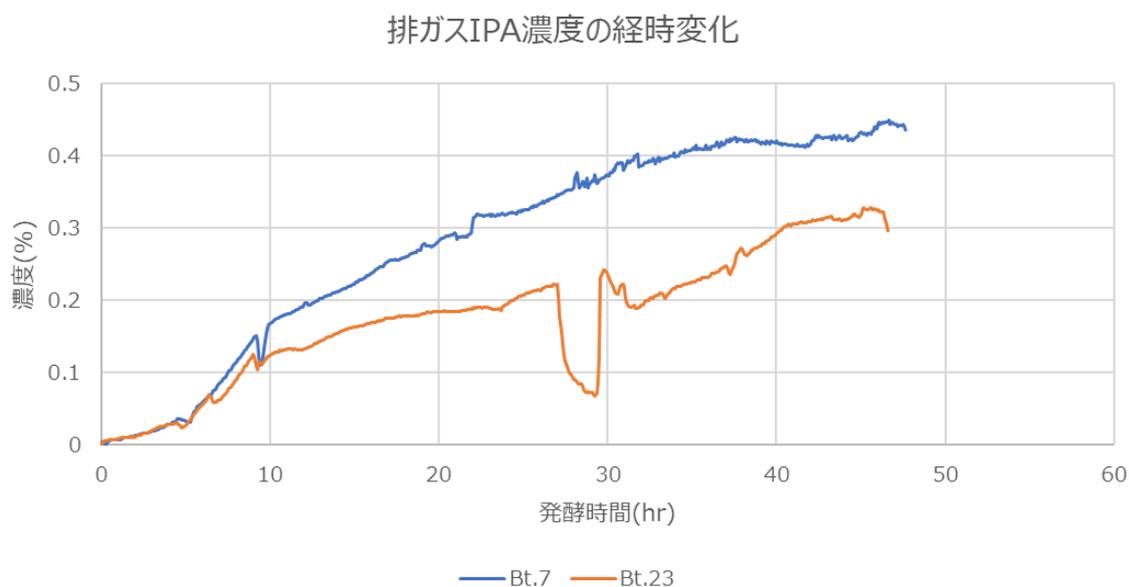


図 1-4 発酵試験中の排ガス IPA 濃度

バッチ.7 とバッチ.23 の発酵終了時の成分分析を示した（表 1-4）。糖液流入量が少ないバッチ.23 では乾燥菌体重量が高く、ギ酸や酢酸といった有機酸の蓄積が見られたことから、菌体増殖により酸素要求量が上がリ、菌体量が少ないバッチ.7 と比較してやや嫌気的な状態だったと推察される。この結果から、糖液の流速が低いと菌体増殖に関わる代謝経路が亢進し、糖が菌体増殖に使われるようになるため IPA やアセトンの対糖収率が低下する可能性が示唆された。糖液流速と IPA 生産の関係を詳細に把握するにはさらなる検討が必要である。

表 1-4 発酵終了時の成分分析

	バッチ.7	バッチ.23
湿菌体濃度 (g-WC/kg)	62.3	71.7
固形分率(%)	22.1	22.4
乾菌体濃度 (g-DC/kg)	13.8	16.1
OD660(Abs)	30.1	30.8
IPA(%)	5.12	3.27
Ace(%)	0.40	0.11
Ace/IPA(%)	7.74	3.47
Glc(%)	0.193	0.124
ピルビン酸(%)	0.252	0.237
コハク酸(%)	0.115	0.115
乳酸(%)	0.000	0.000
ギ酸(%)	0.000	0.449
酢酸(%)	0.230	0.434
EtOH(%)	0.092	0.039

1.2.4. IPA 発酵液の出荷（蒸留委託先）

バイオポリプロピレン実証事業において、三井化学にて 1,500L 発酵槽で IPA 発酵を実施し、フクデ化学工業株式会社の 7,000L の蒸留設備を用いて蒸留により IPA を回収した。

1,500L 発酵槽で生産した発酵液は前年度に検討した腐敗防止処理として死菌化後に 10%硫酸で pH4.0 に調整してからドラム缶へ移液、窒素封入して常温保管した。フクデ化学工業株式会社へ 3 回に分けて出荷した（表 1-5）。

表 1-5 蒸留委託先への発送

出荷日	液量(kg)	IPA(kg)	アセトン(kg)	ドラム缶数(本)
2021/2/22	12549.8	608.3	18.48	78
2021/6/14	13184.2	596.7	35.4	78
2021/7/15	3663	144	29.12	22
合計	29397	1349	83	178

1.2.5. 菌体懸濁液の調製検討

バイオポリプロピレン実証事業において、IPA 発酵生産から IPA を蒸留した後の発酵廃菌体から嫌気発酵によるエネルギー回収を株式会社開成で実施する。嫌気発酵に使用する発酵廃菌体は固形分率 $\geq 5\%$ である必要がある。三井化学はフクデ化学工業株式会社から返送された蒸留釜残液を濃縮した菌体懸濁液の調整を担当した。フクデ化学工業株式会社から返送された釜残を表 1-6 に示す。ドラム缶計 73 本、12,201kg の釜残が返送された。

表 1-6 フクデ化学工業株式会社より返送された蒸留釜残

Lot.No.	重量	ドラム缶
BC2102	103 kg	1本
BC2101	6,120 kg	36本
	87 kg	1本
BC2102	83 kg	
	5,780 kg	34本
	28 kg	1本
	12,201 kg	73本

フクデ化学工業株式会社から返送された釜残はドラム缶毎に固形分率にばらつきがあることが分かった。ドラム缶には蒸留塔から抜き出した順に No. 1~73 の通し番号がついている。図 1-5 に No. 61 と No. 2 から抜き出した釜残液の沈殿を例に示したが、蒸留塔の下部から釜残を抜き出す関係上、先に抜き出した蒸留残渣に沈殿物が多く含まれることが分かった。

No. 2 のドラム缶をドラムシェーカーで攪拌した後にサンプリングした蒸留釜残液を静置すると、19 時間で静置前の 63%まで沈降することが分かった。沈殿液の固形分率は 7.2%であったことから、嫌気発酵に使用する菌体懸濁液の要件（固形分率 \geq 5%）を満たす。この結果から、固形分率が比較的高い No. 1-7、39-45 を選定し、ドラム缶内で約 1 日沈降させた後に上清をポンプで除去し濃縮することで、菌体懸濁液を調製することにした。

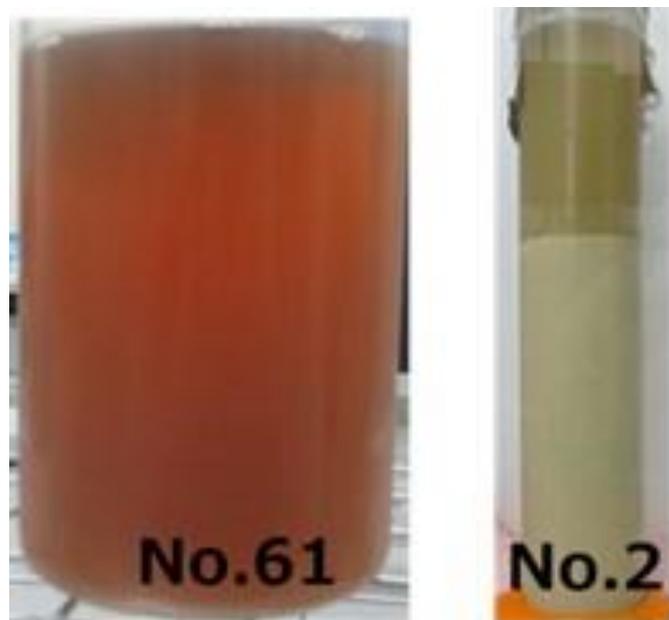


図 1-5 釜残の沈殿

表 1-7 蒸留釜残の沈降

静置時間(hr)	沈降距離(cm)	メスシリンダー目盛(ml)
0	0	500
4	4.2	415
4.7	5.3	390
5.5	5.5	380
19	8.7	315

図 1-6 で示すフロー通り、蒸留釜残を濃縮した後に 1,000L 発酵槽で均一化し、液重量 170kg 充填×8 本、77kg×1 本の菌体懸濁液を調製した。

菌体懸濁液の調製

No.1~7(770kg), No.39~45(770kg)を選定し、施設内で静置



上清をサイフォンで抜液



沈殿液を1,000L発酵槽へ移液



1,000L発酵槽で沈殿液を攪拌し均一化



ドラム缶へ充填

図 1-6 菌体懸濁液の調整

調製した菌体懸濁液の分析結果を表 1-8 に示す。固形分率、強熱残分、アンモニア濃度は前年度報告のサンプルと同等である。前年度に報告した 2021 年 9 月調製の菌体懸濁液はコロナ対応によるテレワーク期間が影響し、室温保管していた菌体懸濁液が腐敗してしまった。今回報告の 2021 年 3 月調製分は腐敗防止措置として冷蔵保管した。

表 1-8 菌体懸濁液の分析結果

	2021年9月調製 ※前年度報告	2021年3月調製
色調	茶色	茶色
臭い	腐敗臭	特異臭
pH	7.0	5.6
固形分率(%)	6.5	6.8
強熱残分(%)	0.71	1.0
アンモニア濃度 (mg/L)	4193	3720
調製量	8kg×6	175kg×8、77kg×1

1.2.6. 菌体懸濁液の出荷

サンプルは全て冷蔵保管し、株式会社開成へ出荷した。出荷時期は株式会社開成の担当者と打合せを実施し調整し、計 1,400kg 相当の菌体懸濁液を出荷した。出荷量およびその日程は表 1-9 に示した通りである。

表 1-9 株式会社開成への菌体懸濁液の出荷

出荷日	数量
2021/6/4	175kg × 2
2021/11/25	175kg × 6
	計 1400kg

2. 水添・脱水工程に関する技術開発

2.1. 培養液の濃縮による IPA 回収

図 2-1 バイオプロピレン製造フローによるバイオ PP 製造を行うにあたり、図 2-1 中の【菌体分離】、【濃縮】について検討を実施した。菌体分離および濃縮工程では、培養工程の試験で得られる IPA 5%、アセトン 0.3%程度を含有した発酵液から、IPA およびアセトンを蒸留操作により分離・濃縮する。また、この際 IPA と水は共沸組成を形成するため、80%以上の IPA を得るためには第 3 成分添加による共沸蒸留が必要となる。

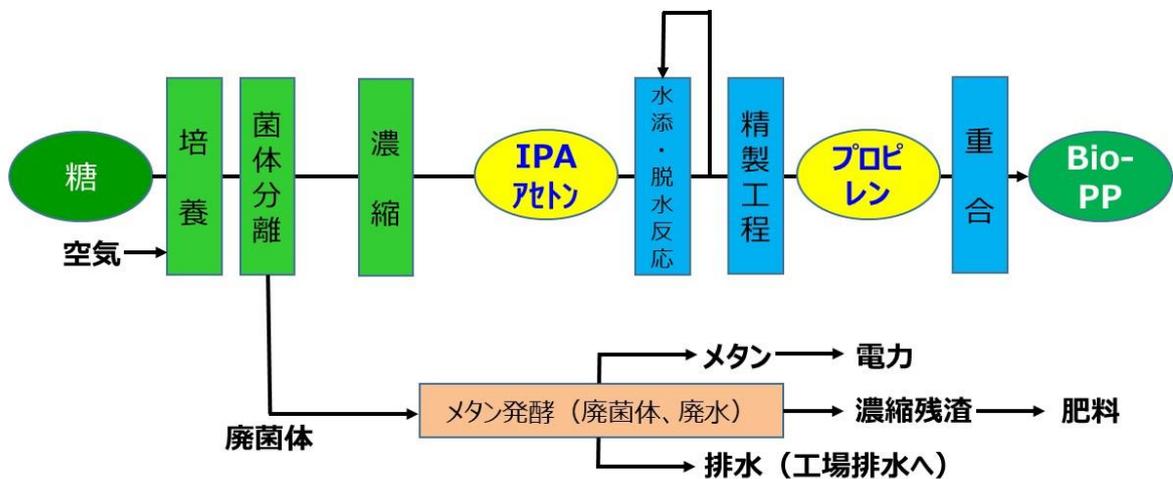


図 2-1 バイオプロピレン製造フロー

2.2. IPA 濃縮フロー

図 2-2 に IPA 濃縮の実機想定フローを示す。培養工程で得られた IPA/アセトン/水を含む培養液は 1. 共沸組成までの IPA 濃縮、2. アセトンの回収、3. 第 3 成分(イソプロピルエーテル：以下 IPE と表記)添加による共沸蒸留、4. IPE 回収、5. IPA 精製により、2. アセトンの回収にてアセトンおよび IPA の混合物を、5. IPA 精製にて高純度 IPA を回収する。

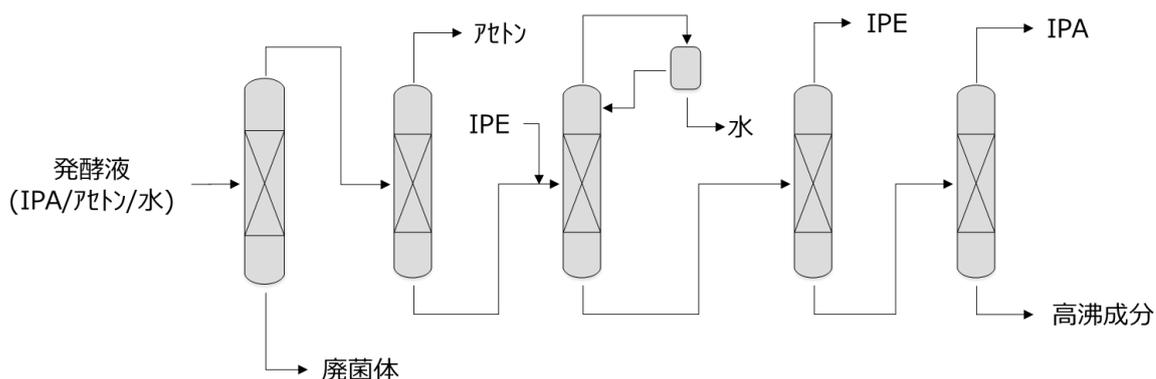


図 2-2 実機想定フロー

2020～2022 年の 3 か年における実証においては、使用する蒸留塔の様からバッチ蒸留を主として以下の工程での実施を試みた。

IPA 濃縮

アセトン回収

第 3 成分添加による共沸蒸留

IPA 回収

2.3. 蒸留試験

図 2-3 にバッチ蒸留のフローを示す。さらに、表 2-1 に設備能力および蒸留条件を示す。蒸留塔を 2 塔使用するのは処理量の違いによるもので、1. IPA 濃縮蒸留は IPA 5 wt%程度であるため液量が多いのに対し、2. アセトン蒸留以降は IPA 80 wt%と処理液量が減少するためである。

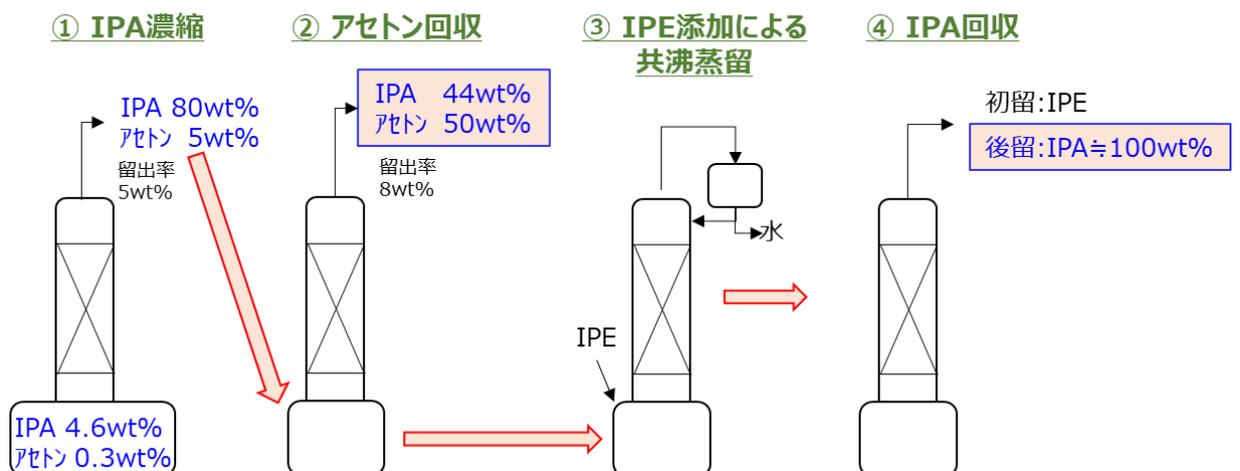


図 2-3 蒸留フロー

表 2-1 設備能力および蒸留条件

	蒸留塔 1	蒸留塔 2
工程	STEP. 1	STEP. 2~4
実施設備	7000L 段数 70 段 還流比 10	100L 段数 40 段 還流比 3~10
小試試験設備	数 L スケール	
	段数 40 段	
	還流比 6~10	還流比 3~10

表 2-2 に各工程の 1 バッチあたりの処理量と獲得量をまとめた。蒸留 1. では発酵液を仕込み、IPA/水共沸組成の液を留出回収する。蒸留 2. では蒸留 1. の留出液を仕込み、アセトンを留出回収する。蒸留 3. では蒸留 2. の缶出液を仕込み、IPE を添加して、IPE/水の共沸蒸留による水カットを行い、引き続いて蒸留 4. として IPE を留出回収するとともに、IPA を留出回収する。

表 2-2 1 バッチ当たりの処理量と獲得量

	蒸留 1.	蒸留 2.	蒸留 3. 4.
仕込み [kg]	6,600 kg	80 kg	90 kg
留出回収量 [kg]	350 kg	5 kg	50 kg
缶出回収量 [kg]	6,250 kg	70 kg	3 kg

2.3.1. 蒸留 1. …IPA 濃縮

発酵液の組成は以下のとおりである。

原料組成

IPA	4.6wt%
アセトン	0.3wt%
水	95.1wt%

この原料を用いて図 2-3 に示す 1. IPA 濃縮を実施した。IPA は図 2-4 に示すように水と共沸するため、蒸留 1. では IPA 共沸組成まで濃縮を行う操作となる。なおアセトンについては IPA より軽沸成分であるため、IPA と共に蒸留塔留出液として回収される。

表 2-3 に発酵液の総仕込量 29.5 トンに対し得られた、各成分濃度および回収率をまとめた。濃度は IPA/水の共沸組成となっており、想定通りの結果が得られた。IPA 回収率が 96%であるが、これは共沸組成での留出以降に得られる IPA 濃度が低い組成の留分のリサイクルを、不純物濃縮の観点から、数回取りやめたためである。

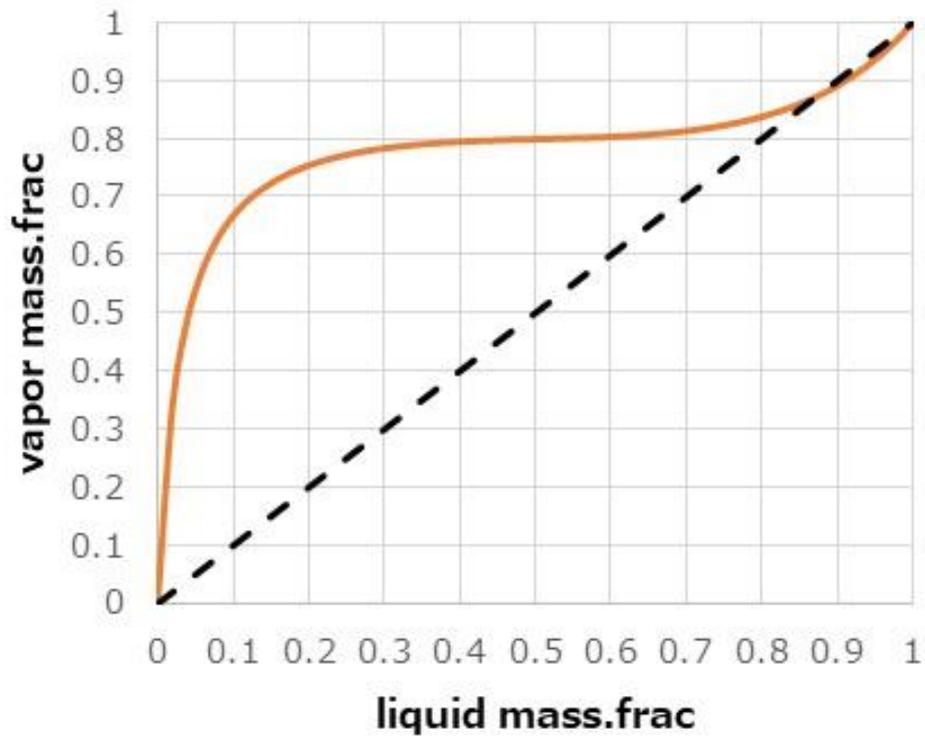


圖 2-4 IPA/水 氣液平衡線圖

表 2-3 蒸留 1. 結果

	成分濃度 [wt%]	回收率 [wt%]
IPA	82 wt%	96 wt%
Acetone	5.4 wt%	100 wt%
TOTAL	-	5.5 wt%

2.3.2. 蒸留 2. …アセトン回収

次に、蒸留 1. IPA 濃縮で得た回収液を用いて、図 3 に示す蒸留 2. アセトン回収を行った。アセトンは取り扱い物質において軽沸な成分であるため、次工程の IPE 添加による共沸蒸留まで持ち込まれた場合は、水と一緒に排出されロスとなってしまうため、本工程において回収する必要がある。ただし、留出液中のアセトンを高純度で回収する必要はなく、最終的には蒸留 4. IPA 回収で得られた高純度 IPA と混合し、次工程の反応原料として用いられるため、もう一方の目的回収物である IPA の混合物として留出液を回収すればよい。また、缶出液であるアセトンが除かれた IPA 水溶液は次工程にて IPE 添加による共沸蒸留原料として用いられる。

表 4 に総仕込み量 1.6 トンに対し得られた、各成分濃度および回収率をまとめた。想定獲得量は達成したものの、アセトン回収率が 86% となった。これは初期留出液中に含まれる低沸点成分の除去のために、初期留出液のパーズを行ったためである。

課題としてアセトン回収液中の分析により、液中に N 含有化合物が 1300ppm 程度含まれることが判明している。N 化合物は、後工程の水添反応や重合反応において反応成績・ライフに大きく寄与する可能性があるため、プロピレン品質確保のために本実証では、アセトン回収液は使用しないこととし、アセトン回収液中の N 分除去については今後の課題とした。

表 2-4 蒸留 2. 結果

	成分濃度 [wt%]	回收率 [wt%]
IPA	38 wt%	4 wt%
Acetone	57 wt%	86 wt%
TOTAL	-	8 wt%

2.3.3. 蒸留 3. … IPE 添加による共沸蒸留

次に、蒸留 2. の缶出液を用いて、図 3 に示す蒸留 3. IPE 添加による共沸蒸留を行った。図 4 に示したように IPA と水は最低共沸系を形成するため、単純な水と IPA の蒸留では共沸組成以上の IPA を得ることができない。そこで、第 3 成分を添加することで塔頂から第 3 成分と水の共沸混合物を得る共沸蒸留により、水を分離することとした。第 3 成分としては IPA/水の蒸留で知られている IPE を使用した。図 5⁽¹⁾に 35℃における IPA/H₂O/IPE の液液平衡データを三角線図で示すが、IPE と水は油水分離するため、留出部に設置したデカンターにて水相を破棄、油相を還流することで、水を効率的にカットすることができる。

表 5 に総仕込量 1.5 トンに対し、分離した水相中各成分の回収率をまとめた。共沸蒸留により、水をおおよそ全量分離可能であることを確認した。

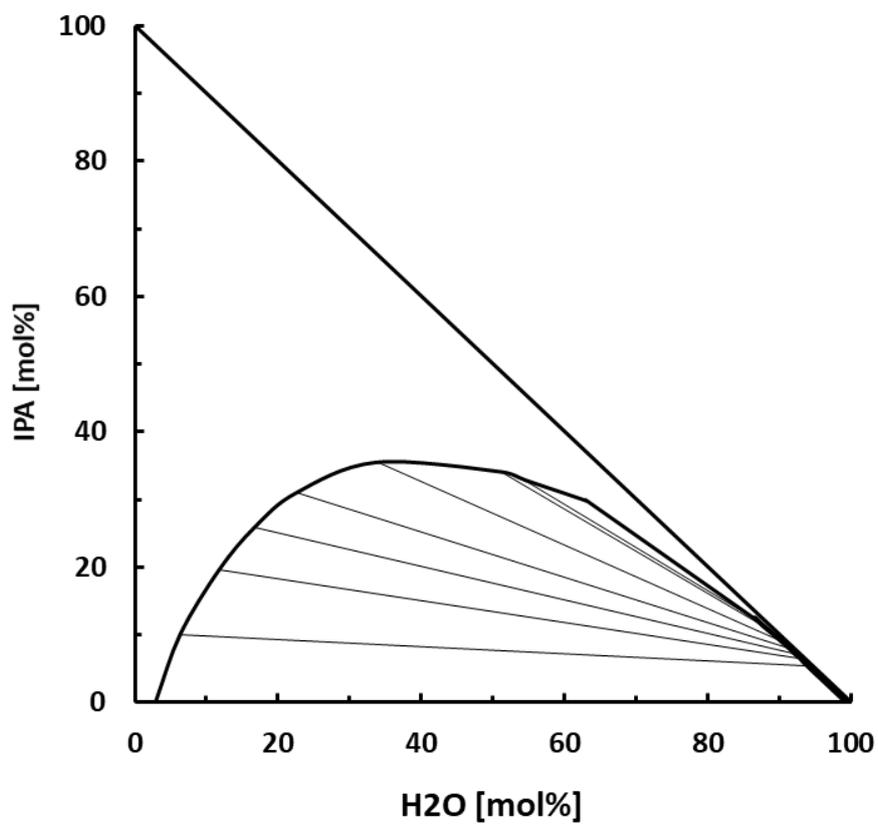


圖 2-5 IPA/H2O/IPE 三角線圖 (35°C)

表 2-5 蒸留 3. 結果

	回收率 [wt%]
IPA	2 wt%
水	99.9 wt%<
IPE	5 wt%
TOTAL	16 wt%

2.3.4. 蒸留 4. …IPA 回収

蒸留 3. IPE 添加による共沸蒸留に続いて、図 3 に示す蒸留 4. IPA 回収により、初留にて IPE を分離回収したのち、続いて IPA を回収した。初留で回収した IPE 溶液は蒸留 3. にリサイクルした。

表 6 に総仕込み量 1.2 トンに対し、回収 IPE 液中の成分濃度と回収率をまとめた。IPE の回収率が 79% と低い結果となった原因は、共沸蒸留で水相側へロスする以外にも、IPE 溶液中の不純物であるギ酸イソプロピルや酢酸エチルがリサイクルに伴い濃縮し、後留へ影響を及ぼすことを懸念し、数回 IPE のリサイクルしなかったことに起因する。

表 7 に IPA の目標規格及び、回収 IPA 中の各成分濃度と回収率をまとめた。製品規格を満たす純度 99.9% 以上の IPA を 1,087kg 獲得した。

表 2-6 蒸留 4. IPE 回収液

	成分濃度 [wt%]	回収率 [wt%]
IPA	12 wt%	0.4 wt%
Acetone	-	-
水	2.8 wt%	0.6 wt%
IPE	82 wt%	79 wt%
TOTAL	-	3.0 wt%

表 2-7 蒸留 4. 回収 IPA

	目標規格 [wt%]	成分濃 度 [wt%]	回収率 [wt%]
IPA	99.9wt%<	99.9 wt%<	87 wt%
Acetone	-	-	-
水	-	<0.1 wt%	0.2 wt%
IPE	-	< 0.1 wt%	0.8 wt%
TOTAL	-	-	73 wt%

2.3.5. 蒸留 1. ~4. 結果まとめ

本プロジェクト計画のプロセス実証のためのバイオ法由来のポリプロピレンの確保において、発酵液中 IPA およびアセトンの濃縮を実施した。その結果、目標規格を満たした IPA 回収液を 1,087kg 取得した。分析の結果、IPA 回収液中には、懸念される不純物は含まれていなかった。一方、アセトン回収液については N 成分といった後工程への影響を及ぼす不純物を含むため、商業化に向けては除去検討が必要である。

2.4 実証設備の設計・導入

水添工程および脱水工程を実施する固定床反応設備を設計した（図 2-6、図 2-7）。反応器と一部付帯設備を水添、脱水反応の共通設備とし、反応器サイズは反応性に加えて除熱能力等の安全性を考慮して決定した。

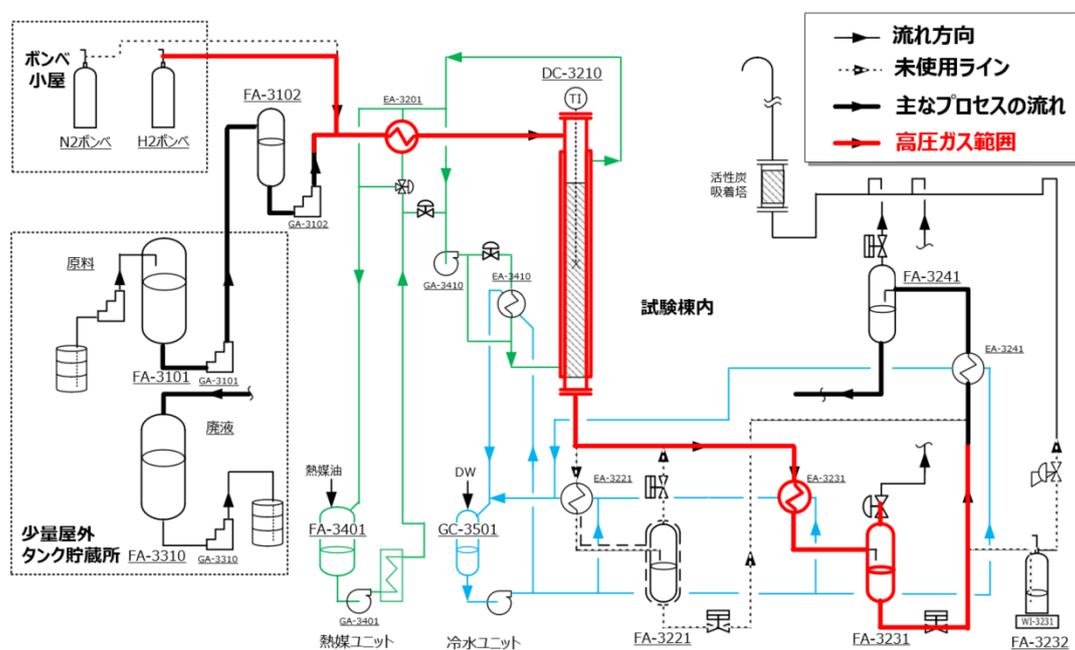


図 2-6. 固定床反応設備（水添反応）

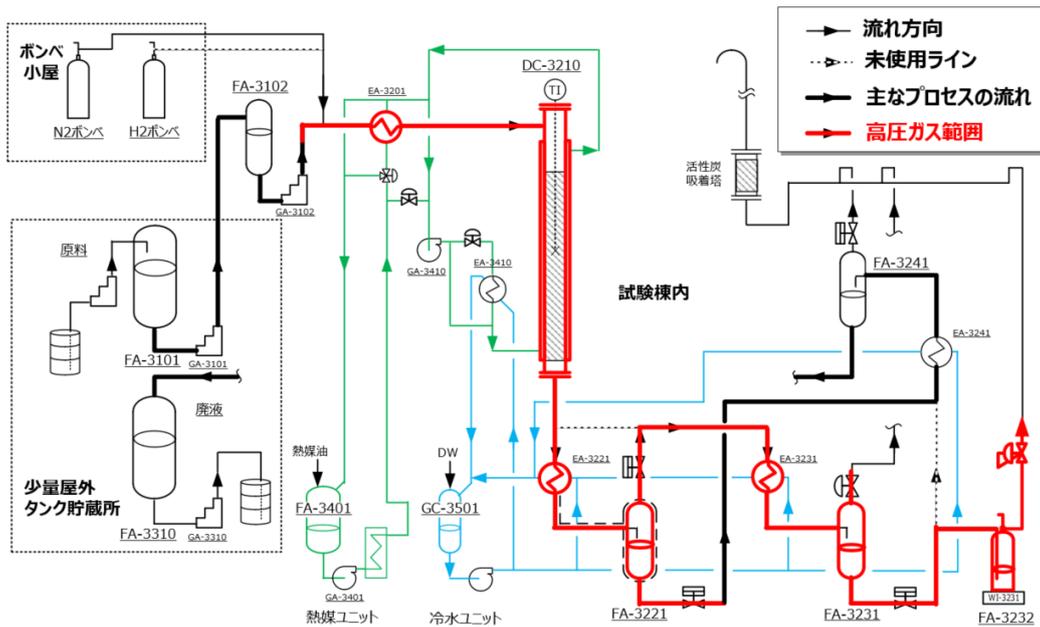


図 2-7. 固定床反応設備（脱水反応）

水添工程では、原料に含まれるアセトン (AC) を固定床反応器にて水素と反応させてイソプロパノール (IPA) を得て、気液分離により回収する。

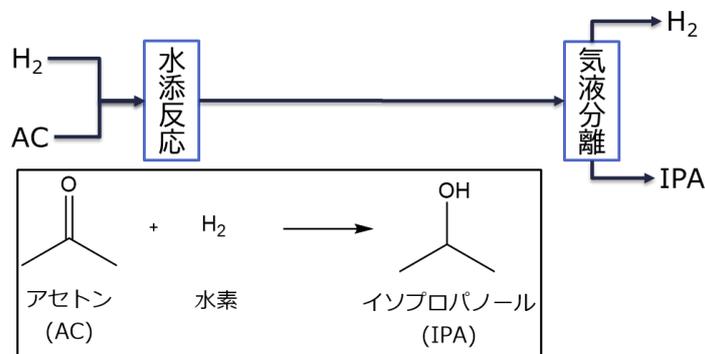


図 2-8. 水添工程の反応式と気液分離フロー

また、脱水工程では、固定床反応器にて IPA を脱水し、プロピレンと副生水を得る。水をプロピレンから分離するための高圧分離槽を設置し、分離後の粗プロピレンのボンベ充填までを固定床反応設備で実施する。

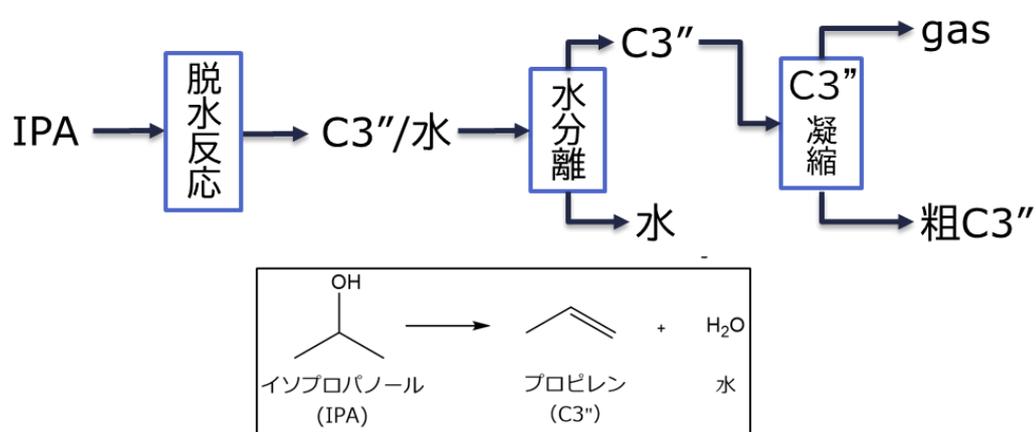


図 2-9. 脱水工程の反応式と気液分離フロー

設備の安全対策として、緊急放出弁、安全弁を設置し、設定温度・圧力以上に対して装置を自動的に停止させるインターロックシステムを導入している。本設計に基づき、21 年度に各機器の試運転を実施し、問題なく動作する事を確認した。

2.4.1. 水添工程検討

2.3.2. のアセトン回収にて得られたバイオアセトンには無機組成分析の結果、含 N2 化合物が含まれている事が判明した。そのため、バイオアセトンはプロピレン原料としては使用せず、水添反応成績の確認のみを行った。水添工程検討の運転期間は、2021 年 11 月 28 日~12 月 8 日に実施した。

水添工程での運転条件一覧を下記表に示す。Cu/Zn 系触媒 200mL に対して、圧力 2.0MPaG で原料を 10 hr^{-1} あるいは 15 hr^{-1} で供給し、 $\text{H}_2/\text{アセトン (AC) mol 比}=1.05$ あるいは 1.2 で水素をフィードした。

水添反応は発熱反応のため、温度上昇による触媒活性低下の懸念がある。そのため、原料には発熱を希釈するために試薬 IPA を大過剰で用いた。また、副反応抑制のため原料には一定量の水を添加した。

表 2-8 運転条件一覧表

運転条件	Case		1	2	3	4	1(連続)
圧力		MPaG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
LHSV		hr ⁻¹	15	15	10	10	15
H2/AC		mol比	1.05	1.2	1.05	1.2	1.05
触媒量		ml	200	200	200	200	200
液流量		kg/hr	2.02	2.02	1.34	1.34	2.02
H2流量		NL/hr	39.8	45.5	26.42	30.19	39.8
IPA		wt%	93.0	93.0	93.0	93.0	93.0
水		wt%	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
アセトン		wt%	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8

まず試薬アセトンを用いた場合の反応成績を確認した。その結果、各運転にてアセトン転化率は 90~95%を維持し、Case1 での連続試験でも顕著な活性低下は見られなかった。一方、同じ触媒に対して原料をバイオアセトンに切り替えた結果、アセトン転化率が 80~85%まで低下し、Case1 での連続試験では顕著な活性低下が見られた。バイオアセトン運転終了後、最初に用いた試薬アセトン原料に切り替えて運転したが、元のアセトン転化率までは回復しなかった。

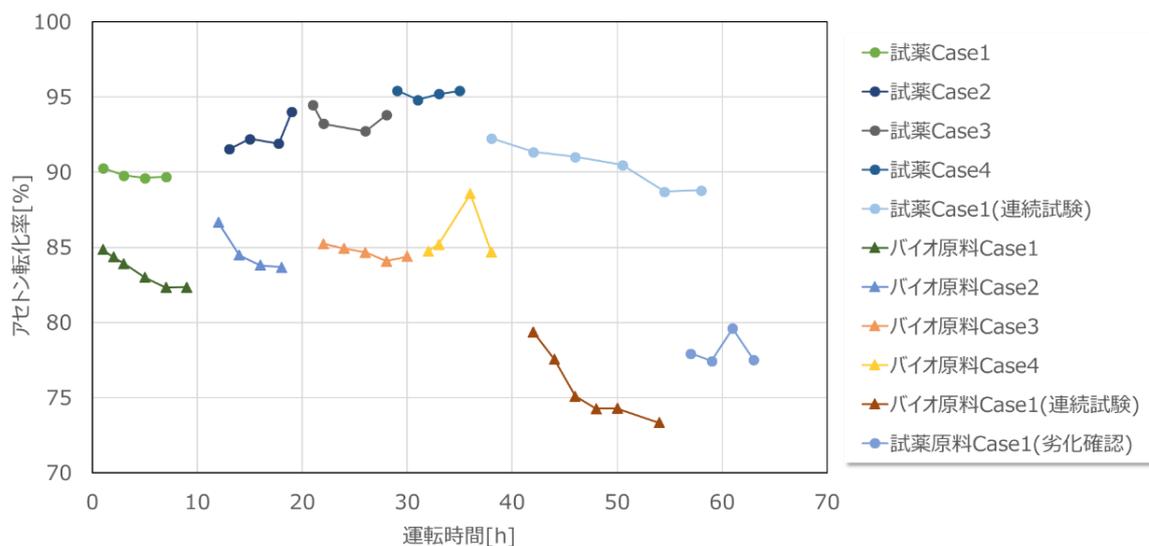


図 2-10 アセトン転化率推移

バイオ原料を用いた際の活性低下要因の確認のため、原料液および反応液の硫黄と含窒素化合物濃度を確認した。その結果、含窒素化合物は反応前後で濃度変化が無かったが、硫黄濃度は顕著な低下が確認されたため、Cu/Zn系触媒の活性低下要因は硫黄である可能性が高いと推定される。

今後は、バイオアセトン原料に含まれる硫黄除去も課題である。

表 2-9 反応前後での硫黄、含窒素化合物濃度

		含窒素	硫黄
バイオ原料液	wtppm	104	32
バイオ反応液	wtppm	102	17

2.4.2. 脱水工程検討

2.3.4. の回収 IPA を用いて 2021 年 6 月 28 日~8 月 27 日の期間、脱水工程検討にて粗プロピレン(粗 C3^{''})を回収した。充填した活性アルミナ触媒 1.2L に対して、圧力 1.85MPaG で原料を 1.2 hr⁻¹ で供給し、反応温度 315°Cにて脱水反応を行った。

脱水工程での概略フローを下記に示す。脱水反応にて得られた C3^{''}および水は、水凝縮槽にて分離し、ガスとして C3^{''}、液として水を回収する。

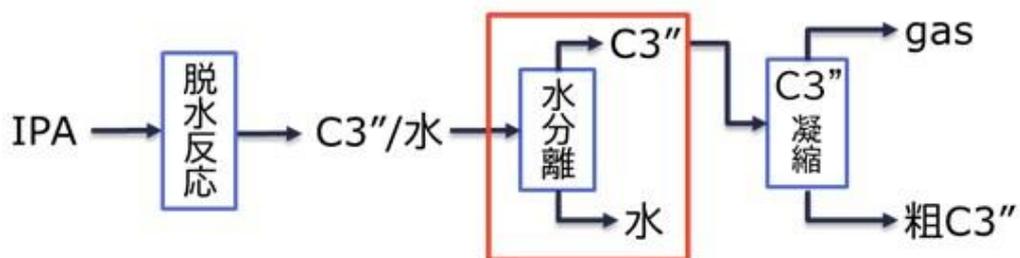


図 2-11 脱水工程の概略フロー

脱水工程の反応成績について、IPA 転化率および C3”選択率を下記に記載する。月～金に運転、土日に設備を停止する間欠運転を行い、粗 C3 を 1 本/週のペースで回収した。目標の IPA 転化率 99%以上はおおむね達成したが、徐々に活性が低下傾向にあった。そのため、粗 C3 “ポンベ 4 本目以降では立ち上げ時に N2 下・300℃以上で触媒再生を実施した事で、5 本目以降は IPA 転化率が徐々に改善する傾向を確認した。この反応成績低下要因は、反応温度が目標 320℃に対して $315 \pm 5^\circ\text{C}$ と若干低めであった事と、通常連続的に運転する反応を間欠運転した事が要因と推定される。

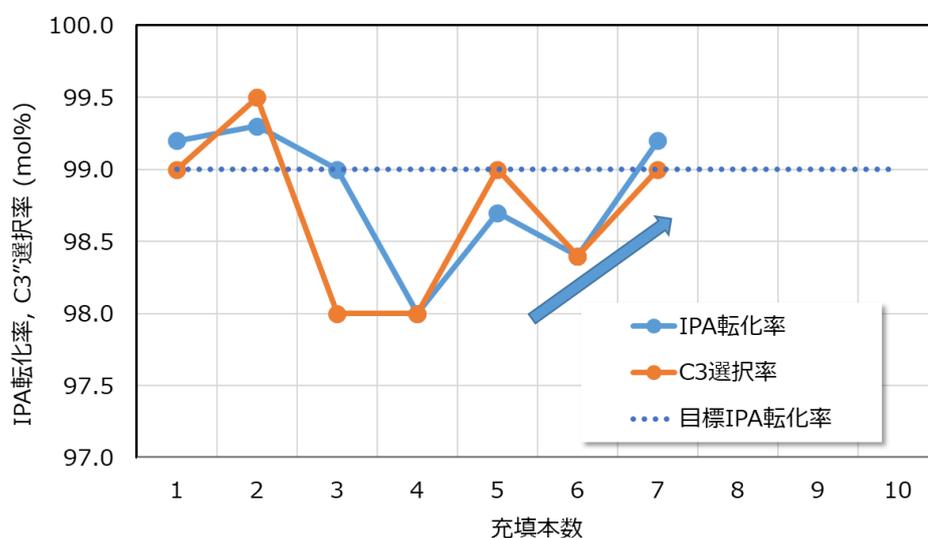


図 2-12 IPA 転化率および C3”選択率の推移

また、運転中に水分離槽での管理温度を 70℃以下にて制御すると、急激に粗 C3”回収量が低下してくることを確認した。蒸留計算ソフトによる推算結果でも、65℃付近を境に C3”回収量が低下する傾向が確認できたため、目標温度を 80℃以上として運転を行った。

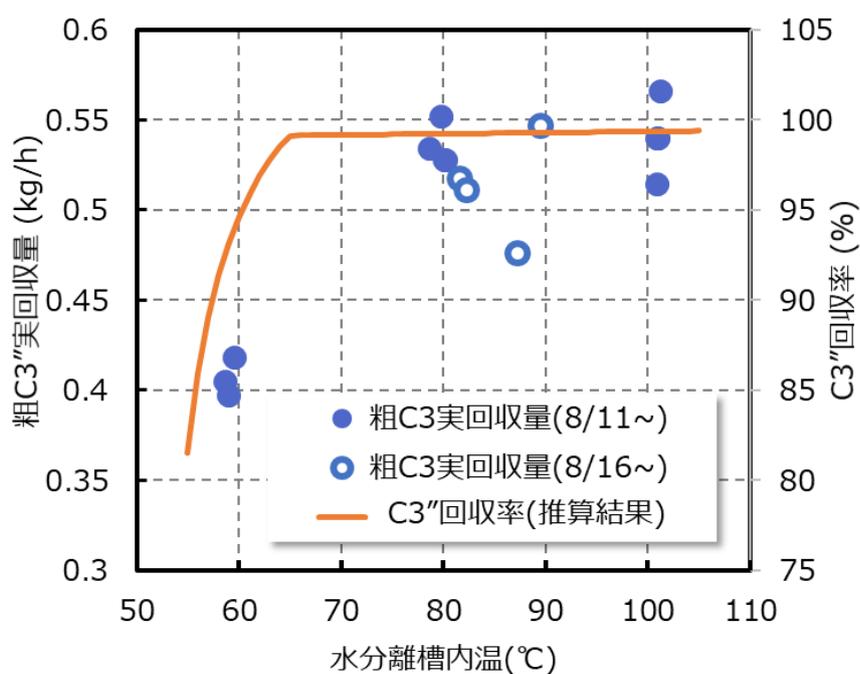


図 2-13 水分離槽の温度と粗 C3”回収量実績値および推算値

上記運転条件での検討の結果、粗 C3”として 450kg の回収を行った。

得られた粗 C3”の分析結果一覧を下記に示す。一般的に C3”中の各不純物には許容濃度があり、一定以上の濃度があると重合活性が低下する事は周知の事実である。そのため、各不純物の許容濃度を設定し、達成可否の判定を行った。その結果、原料 IPA や主要副生物以外では、02 が高濃度である事が判明した。また、水分離槽の温度を上げた事で、粗 C3”中の水分量は目標 1.0%以下に対して 0.6~3.2%と高く、目標未達であった。

表 2-10 粗 C3”分析結果と重合活性低下の許容濃度達成可否

成分	重合活性低下の許容濃度 達成可否(○達成、×未達)	実分析結果
水	×	0.6~3.2%
IPA	×	0.6~1.8 %
アセトン	×	50~200 ppm
アセチレン	○	<1 ppm
メタノール	○	<1 ppm
1,3-ブタジエン	○	<1 ppm
CO	○	<1 ppm
CO2	○	4 ppm
O2	×	0.1~88 ppm
メタノール	○	<1 ppm
COS	○	<1 ppm
ASH3	○	<0.05 ppm
全塩素	○	<1 ppm
アンモニア	○	<1 ppm
H2S	○	<1 ppm

引用文献

- (1) Arce A., Arce Jr. A., Martinez-Ageitos J., Rodil E.,
Rodríguez O., Soto A. *Fluid Phase Equilib.* 170, 113–126 (2000)

3. 精製工程に関する技術開発

3.1 実証設備の設計・導入

脱水工程で得られる粗プロピレンを精製するための蒸留設備の導入を検討した（図 3-1）。想定される不純物を有する粗プロピレンから目標純度のプロピレンが得られるように Aspen plus にて蒸留シミュレーションを実施し、理論段数、還流比、運転圧力・温度等を決定し、蒸留塔を設計した。得られた精プロピレンは液化ガスとして高圧ガスポンペに充填し、次工程である重合工程で使用する。設備の安全対策として安全弁を設置し、設定温度・圧力以上に対して装置を自動的に安全に停止させるインターロックシステムを導入している。本設計に基づき、前項の固定床反応設備と並行して、設備制作・設置工事を行い、21 年度に各機器の試運転を順次実施し、動作上問題のないことを確認した。

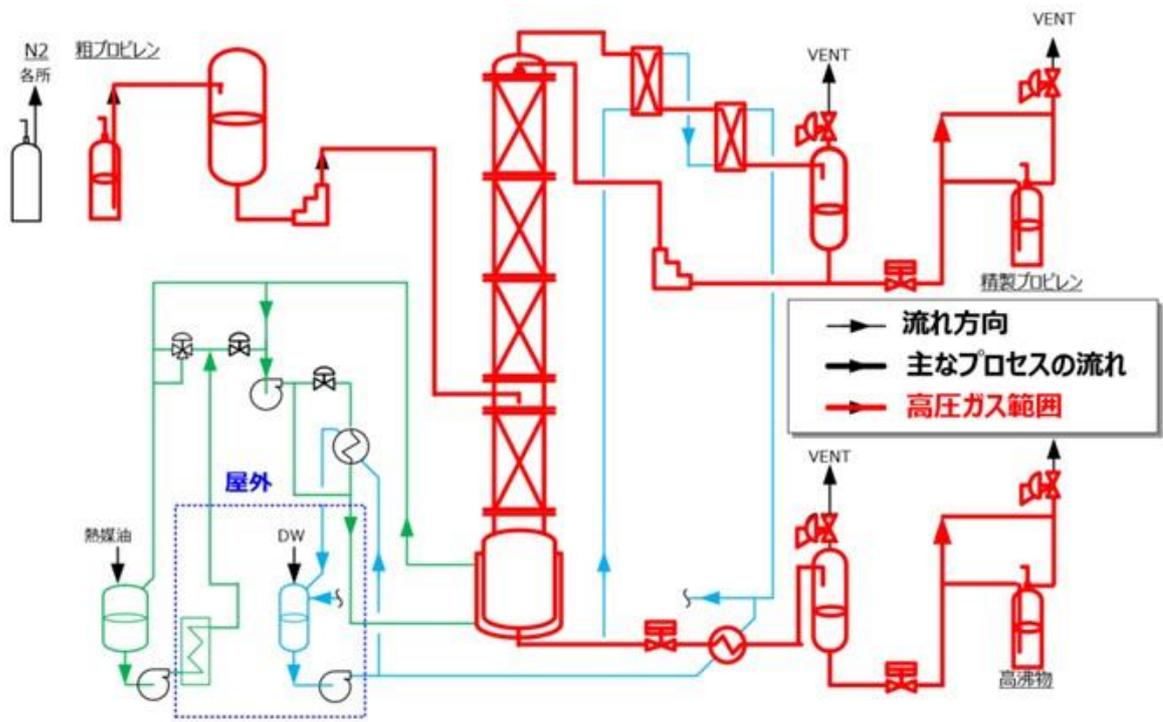


図 3-1. 蒸留設備

3.1.1. 精製工程検討

2.4.2. 脱水工程で得られた粗 C3”の精製条件として、段数=40 段、FEED 段=31 段、還流比=1 の条件で蒸留精製を行った場合の推算結果を下記に示す。

表 3-1 粗 C3”蒸留精製時の推算結果

		粗C3”	精C3”	塔底
流量	kg/hr	0.855	0.769	0.085
	L/hr	1.50	1.48	0.11
組成 (wt%)	プロピレン	93.4	99.96	34.4
	H2O	3.0	Trace	30.0
	IPA	1.5	Trace	15
	IPE*	2.0	Trace	20.0
	アセトン	0.02	Trace	0.2
	エチレン	0.01	0.01	trace
	プロパン	0.02	0.02	0.01
	ブテン	0.0005	Trace	0.005
	エタノール	0.04	Trace	0.4
	CO2	0.0005	0.0005	Trace
	O2	0.01	0.01	Trace
	イソブテン	0.0005	Trace	0.0005

*ジイソプロピルエーテル

本条件では、C3[〃]回収率は 96.3%で C3[〃]純度は 99.9wt%以上を達成可能である事を確認した。また、重合活性低下に起因する主要物質は許容濃度以下に抑えることが可能であるが、CO₂、O₂ は精 C3[〃]側へほぼ全量凝縮する事が判明した。

そこで、精 C3[〃]を回収するラインに C3[〃]精製触媒を充填できるシリンダーを設置した。

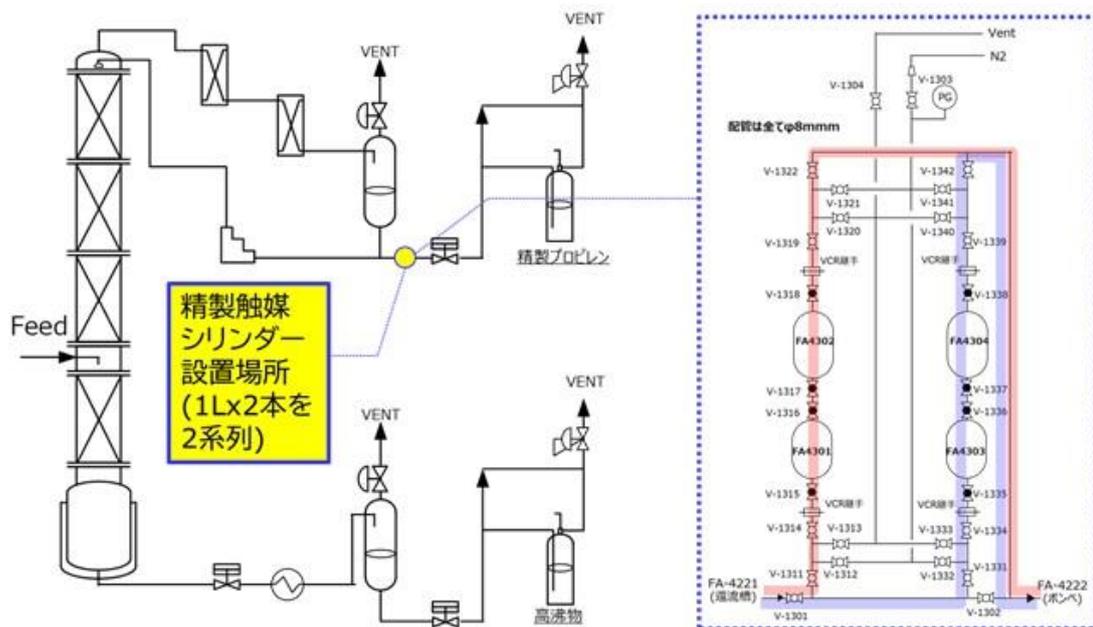


図 3-2. C3[〃]精製触媒シリンダー設置箇所

精製触媒シリンダーは 2 種類 2 系列使用できるラインとし、各系列にはモレキュラーシーブと活性アルミナの 2 種類を精製触媒として充填した。

以上のように精製触媒を設置した後、塔径 1.5 inch (=41.2mm) の蒸留塔に充填物=HELI PUCK No. 1 (HEPT=0.016m) を充填し、段数=40 段、FEED 段=31 段、還流比=0.6~1.0 の条件で蒸留を行った。精製工程実証は 2021 年 9 月 21 日~10 月 15 日の期間で実施し、精 C3"として 350kg の回収を行った。

精 C3"分析結果一覧を下記に示す。設備起因で混入してしまう N2 を除くと、C3"純度は 99.9%以上を達成した。また、C3"回収率は約 90%(推算では 96.3%)とやや低めではあったが、これは設備起因により蒸留塔塔底に C3"が想定以上に留出した事が要因である。粗 C3"に含まれる不純物として、重合活性低下の懸念のある物質の中では O2 濃度が高く、許容濃度未達であった。

表 3-2 精 C3”分析結果

	mol 濃度	許容濃度 達成可否 (○×)	分析結果							
			No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7	No8
プロピレン	%	-	97.51 (99.96)	97.78 (99.96)	99.51 (99.96)	98.98 (99.95)	98.65 (99.96)	99.43 (99.96)	98.86 (99.93)	98.38 (99.96)
(N2以外の純度)	%									
H2O	ppm	○	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
IPA	ppm	○	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
IPE	ppm	-	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
アセトン	ppm	○	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
エチレン	ppm	-	95	76	82	238	106	99	177	87
プロパン	ppm	-	216	236	239	242	236	242	403	243
CO2	ppm	○	<1	<1	<0.1	1.9	<1	<0.1	<0.1	0.4
O2	ppm	×	10	8	12	5	7	14	20	8
H2	ppm	-	6	4	2	12	43	15	61	22
N2	%	-	2.45	2.18	0.45	0.97	1.01	0.53	1.07	1.58

4. 廃棄物有用化に関する技術開発

4.1 IPA 廃菌体のスケールアップメタン発酵試験の実施

令和3年度事業では、スケールアップした実証用設備を導入し IPA 廃菌体を効率よくメタン発酵させ、将来的なエネルギー利用を予測するため、バイオガスをどの程度生成出来るかの検証を行う。

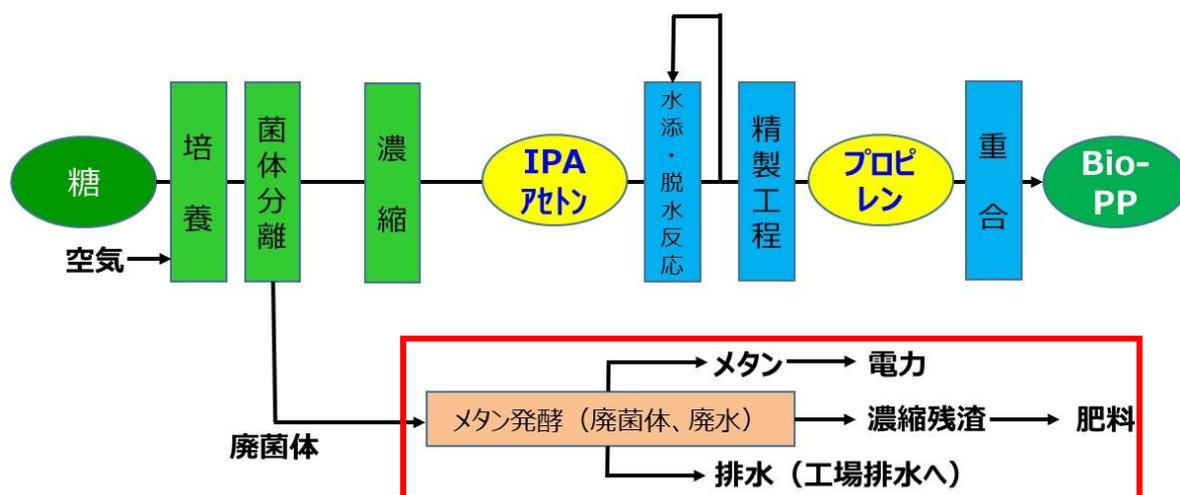


図 4-1 バイオポリプロピレン製造フローと当社の役割範囲

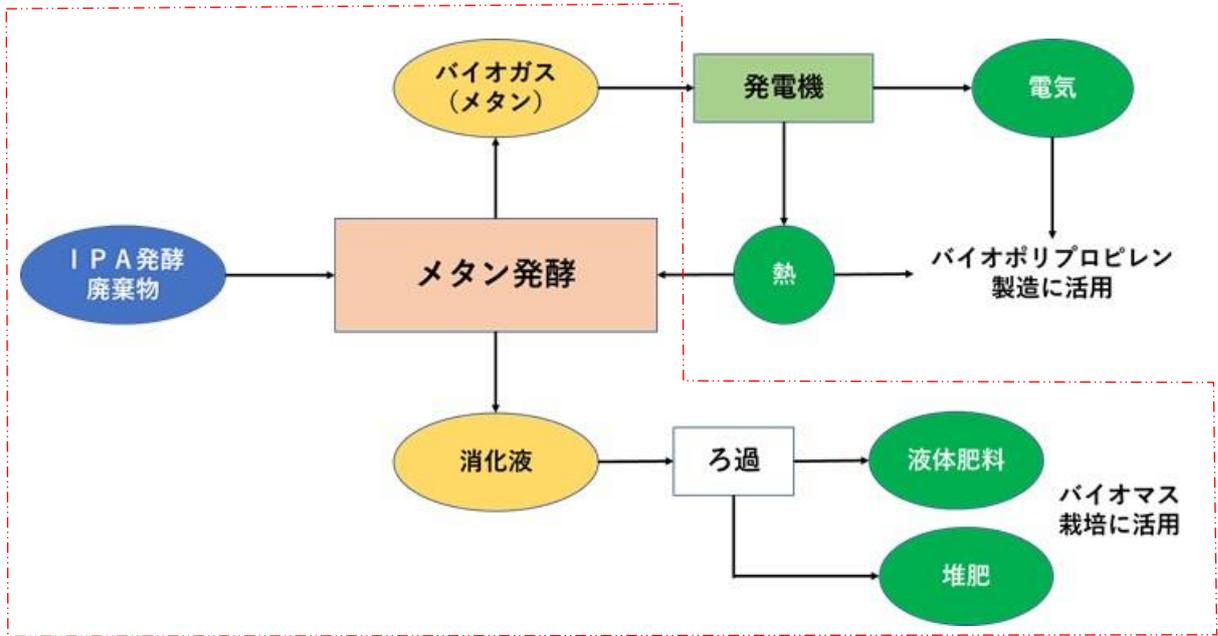


図 4-2 メタン発酵フロー

4.2. IPA 廃菌体試験について

試験設備は 200ℓの発酵槽 2 基設置し、現在稼働している瀬波バイオマスエネルギープラントのメタン発酵液（以下種汚泥という。）を使用し、それぞれ条件設定を変えメタン発酵の適正化を検証する。特に課題となっているアンモニア阻害の回避方法の目処を確認し、重量 IPA 廃菌体辺りのバイオガス生成量を確認する。



図 4-3 メタン発酵装置全景



图 4-4 制御盤



図 4-5 メタン発酵槽（後方）



図 4-6 メタン発酵槽（前方）



図 4-7 循環ポンプ

4.3. 試験方法

試験方法を表 4-1 に示す。この試験ではアンモニア阻害を考慮し、バイオガス発生のパテンシャル量（アンモニア阻害を回避する事で、バイオガスをどれだけ生成できるか。）を検証する。

表 4-1 バイオガス生成試験

バイオガス生成試験	
目的	死菌化 IPA 試料（以下 IPA 試料と言う。）からバイオガスがどの程度生成されるか。課題である、アンモニア阻害の回避方法の検証と、バイオガス発生量が最適なメタン発酵条件の確認を行い、事業化に向けてのデータとする。
試験方法	<p><IPA 試料投入条件></p> <p>種汚泥 150L に、IPA 試料を 5% 投入。</p> <p>種汚泥 150L に、IPA 試料を 10% 投入。</p> <p>種汚泥 150L に、IPA 試料を 20% 投入。</p> <p>種汚泥 150L に、IPA 試料を 30% 投入。</p> <p><メタン発酵環境設定条件></p> <p>流体温度 37 度に設定。</p> <p>種汚泥の TS を 3% 以下。</p> <p>発酵期間 5～10 日</p> <p><試験用種汚泥について ></p>

	種汚泥を発酵槽内で上記環境設定条件にて元加温し続け、バイオガスが発生しなくなるまで循環を続ける。そのバイオガスが発生しなくなった時点のものを試験用培地（種汚泥）とした。
試験日数	5 日間（平均 5 日目でガスの発生が止まったため。）
発酵タンク容量	200L／2 基
種汚泥 TS	3.0%
IPA 試料 TS	6.7%
発酵温度	37 度

4.4. 試験結果

試験結果を表 4-2 に示す。

表 4-2 試験結果

IPA 試料投入条件①			
項目	種汚泥	IPA 試料	試験後消化液
消化液 TS	3%	6.7%	4%
pH	7.21	—	7.3
アンモニア	1,400mg/l	4,010mg/l	1,950mg/l
CH4		62.3%	
CO2		37.5%	
BAL		0.2%	
H2S		12ppm	
バイオガス量	1,035ℓ（IPA 試料 1ℓ辺りのバイオガス量 138ℓ）		

IPA 試料投入条件②			
項目	種汚泥	IPA 試料	試験後消化液
消化液 TS	3%	6.7%	4%
pH	7.21	—	7.35
アンモニア	1,400mg/ℓ	4,200mg/ℓ	2,100mg/ℓ
CH ₄		64%	
CO ₂		35.5%	
BAL		0.5%	
H ₂ S		18ppm	
バイオガス量	2,076ℓ (IPA 試料 1ℓ辺りのバイオガス量 138.4ℓ)		

IPA 試料投入条件③			
項目	種汚泥	IPA 試料	試験後消化液
消化液 TS	3%	6.7%	4%
pH	7.21	—	7.42
アンモニア	1,400mg/ℓ	4,530mg/ℓ	2,800mg/ℓ
CH ₄		61.2%	
CO ₂		38.0%	
BAL		0.8%	
H ₂ S		38ppm	
バイオガス量	4,050ℓ (IPA 試料 1ℓ辺りのバイオガス量 135ℓ)		

IPA 試料投入条件④			
項目	種汚泥	IPA 試料	試験後消化液
消化液 TS	3%	6.7%	4%
pH	7.21	—	7.5
アンモニア	1,400mg/ℓ	5,190mg/ℓ	2,940mg/ℓ
CH ₄		62.3%	
CO ₂		37.5%	
BAL		0.2%	
H ₂ S		9ppm	
バイオガス量	3,600ℓ (IPA 試料 1ℓ辺りのバイオガス量 80ℓ)		

表 4-2 の様に、種汚泥に対して IPA 試料の割合が増えることでアンモニアが増加し、結果アンモニア阻害が発生する傾向であった。アンモニア阻害の回避方法として、IPA 資料に対して活性炭処理した水道水を 10% ずつ添加して試験を行った所、50% 添加でアンモニア阻害が回避された。ただし、その時の発酵環境や菌数によってアンモニア阻害の回避状況も左右されること考えられる為今後の課題としたい。

5. 製造用バイオマスの選定に向けた検討

5.1. ソルゴの栽培検討

5.1.1. 栽培実証

ソルゴの栽培3年目は、より低コストで収穫量を増収させるため、刈取後の耕運はせず、そのまま施肥のみを行い継続した栽培を行い検証する。

<第1回目から4回目までの収穫>

※画像は2回目以降

20.07.29



2回目収穫前の様子



收穫後

<途中経過>



8月28日で平均草丈1.4m



9月17日で平均草丈2.3m



10月13日3回目の収穫



11月3日平均草丈0.3m



12月11日平均草丈 1.8m



令和4年1月17日平均草丈 2.3m

5.1.2. ソルゴー栽培データ

表 5-1 ソルゴー栽培データ

項 目	実証結果			
	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目
収穫日	4 月 29 日	7 月 29 日	10 月 8 日	1 月 17 日
収穫量	4.2kg/m ²	9.5kg/m ²	9.1kg/m ²	9.4kg/m ²
搾汁量		1.5ℓ/m ²	2.9ℓ/m ²	2.7ℓ/m ²
株全体平均糖度	平均約 8% (植物 体全体)	平均約 11% (植 物体全 体)	平均約 12% (植 物体全 体)	平均約 12.5% (植 物体全体)



ソルゴの状態



ソルゴ刈り入れ後



ソルゴー搾汁の様子



ソルゴーバガス



ソルゴーバガス乾燥後

今回の増収を目的とした試験栽培では、年4回の収穫が実証できた。10a 辺りの収穫量に換算すると32.2t/10a となり、作業労力も通常の半分以下である事から増収試験結果としては満足できる結果と言える。ただし、耕運しないで継続的な栽培をすることで糖度が減少することも判明し、この点は今後ミネラル散布でどれだけ効果を出せるかが、課題となる。

5.1.3. 考察とまとめ

ここまでの栽培データをもとに、日照量の差、栽培期間短縮、播種時期、天候との相関を調査した。

表 5-1 にある 1 回目は、昨年度末に播種したものであるが、昨年度は初期成育期において雑草の成長速度が勝ったため、雑草の影となった日射不足の株が数か所で見受けられ、それに伴い生育にばらつきがでたことが確認できたため、今年度は初期育成期間の日照が均等になるように栽培した。

次に、令和 3 年度の気象データを図 5-1 に示す。

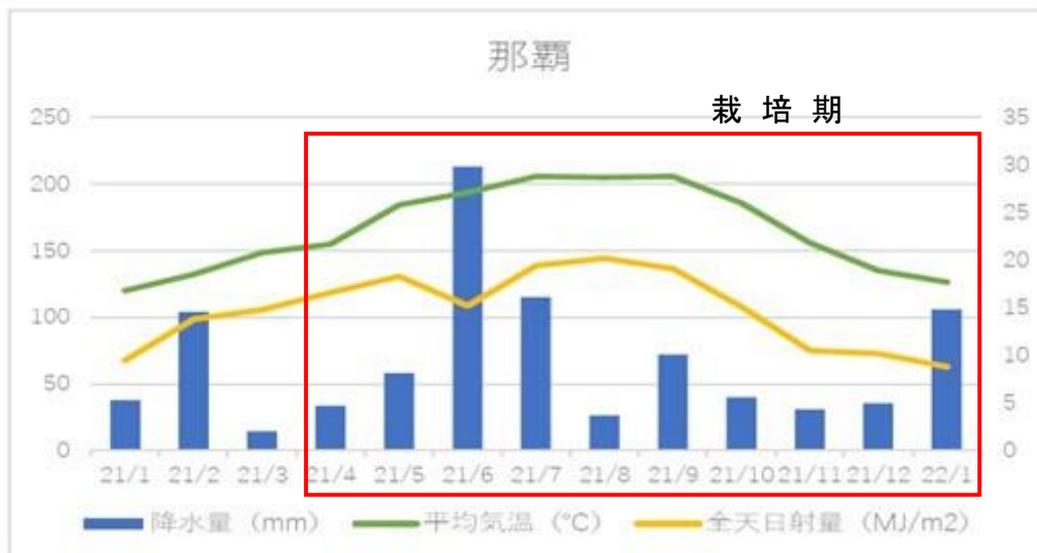


図 5-1 令和 3 年度気象データ

今年度播種した2回目以降については、図5-1の天候データと比較しても、天候、栽培時期による収穫量の差はあまり見られず、昨年度よりも栽培期間を短縮し収穫回数を増やしても十分な収穫量が得られることがわかった。ただし、2回目の搾汁量が少なくなっており、降水量との相関など、今後の調査が必要である。

一方、糖度に関しては、昨年度の良好な状態よりも低下しており、これは、今年度肥料は使用したものの耕運を行わなかったことで、土地の栄養分の状態が悪化したものと思われる。耕運作業の削減による増収結果と、栄養分のバランスを考慮し、今後肥料の適切な量を検討する必要があるが、過去の知見よりミネラル添加（土壌改良もしくは作物に葉面散布）で解決できると想定している。今後、耕作面積を拡大するにあたり、これら栄養の状態が品質のばらつきにつながる可能性もあるため、日照、降水と影響と合わせ、継続して検討する。

5.2. バイオマス原料の評価

バイオポリプロピレンの商業生産に向け、多様な原料供給源を確保する為、令和元年度より、製造用バイオマスの検討を継続している。

昨年度までに発酵試験を行った 4 企業(A~D 社)のバイオマス原料に加えて、本年度は、E 社からバイオマス E、株式会社開成からソルゴー搾汁液を取得して IPA 発酵試験を実施した。株式会社開成より取得したソルゴー搾汁液を用いた評価試験においては、IPA 生産、菌体生育ともに阻害はなく、当糖液は IPA 発酵に用いることが可能という知見が得られた。



図 5-1 バイオマス原料入手に関する情報交換を実施中の企業

なお弊社はバイオマス糖の提供を受けるために、A～E社の各企業と秘密保持契約を締結しているため、社名及び具体的なバイオマス名は勿論の事、先方と交換した情報内容そのものが契約上の秘密事項に該当するため、本成果報告書の記載に際しては、それらを秘匿する必要があります。以下、秘密保持契約に抵触しない範囲で今年度までの調査結果の概要を下記に記す(表 5-1)。

表 5-1 バイオマス原料の入手と評価に関する進捗状況まとめ

企業名	原料名	原料産地	現況
A社	バイオマス A	日本	サンプル評価終了
B社	バイオマス B	タイ	サンプル評価終了
C社	バイオマス C	タイ	サンプル評価終了
D社	バイオマス D	マレーシア	サンプル評価終了
E社	バイオマス E	日本	サンプル評価終了
開成	ソルゴー搾汁 液	日本	サンプル評価終了

また、ソルゴー搾汁液の評価においては、対照として実施した三井化学の標準発酵(50%スクロース)と共に、詳細な結果を表 5-2 に示す。

表 5-2 ソルゴー搾汁液の IPA 発酵試験結果

バッチ収量	ソルゴー搾汁液	50%スクロース
糖濃度[%]	約 16%	50%
総生産 IPA[g]	1.89	26.47
総生産アセトン[g]	0	1.97
合計[g]	1.89	28.44
原料添加量[g]	382.5	317.9
対糖収率	3.08	17.89

ソルゴー搾汁液を用いた発酵では、C3 生産量が 1.89g であり、対照と比較すると約 6.6%の生産性ではあるものの、当糖液による IPA 生産は可能だと言える。また、菌の生育にも問題は無く、発酵終了時の原料添加量は対照以上であった。

生産性が低い原因としては低糖濃度が挙げられる。入手したソルゴー糖液の濃度が薄かった（10%程度）ため、あらかじめ濃縮を実施したが、濃縮することで粘度上昇などが懸念されるため、取り扱い性を考慮して濃縮度を低く設定した。そのため、IPA 生産性を向上させるためには、糖液の添加速度を上昇させる、もしくはさらなる濃縮の手法を検討する必要がある。

6. バイオプロピレン 10 万トンプロセス構築

経済性評価のため 10 万トンプロセスの検討と、コスト試算を実施した。

6.1. プロセス検討

6.1.1. 全体プロセス概要

図 6-1 にバイオプロピレン年産 10 万トンプロセスの概略フロー図を示す。実証試験結果に基づき、1. 発酵工程、2. 菌体分離工程、3. 濃縮工程、3. 水添・脱水工程、4. 精製工程を含むプロセスを想定した。

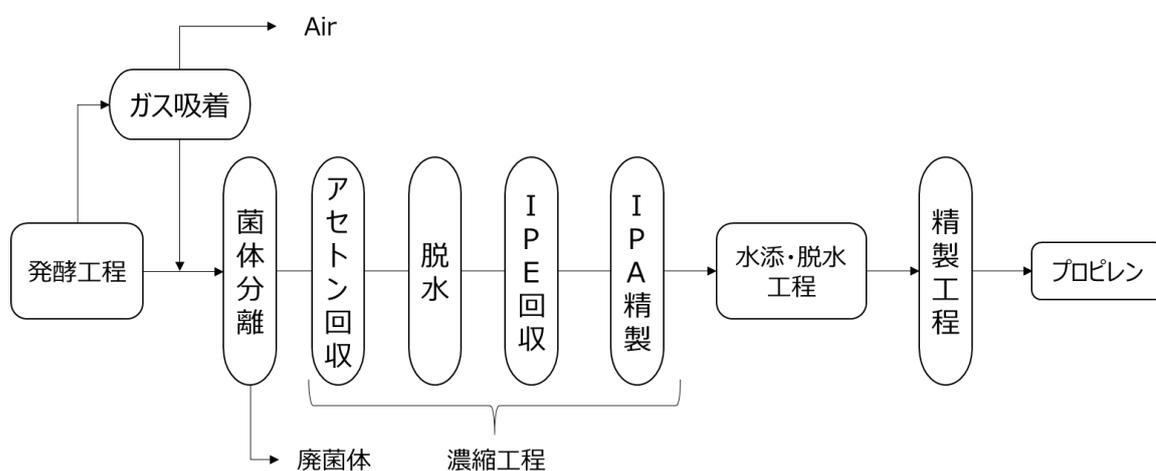
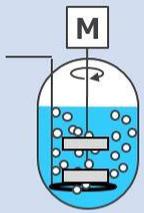
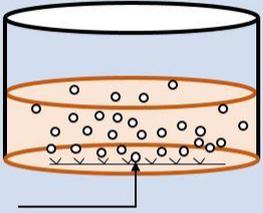


図 6-1 概略フロー

6.1.2. 発酵槽検討

発酵は遺伝子組換え大腸菌を用いた好気発酵であり、培地への酸素供給が重要なスケールアップファクターである。表 6-1 に発酵槽の種類とその特徴を示した。発酵槽は大きく分けて、通気攪拌槽型と気泡塔型に分類できるが、通気攪拌槽型ではスケールアップの制限および電力使用量の点から不利であり気泡塔型を選定した。ただし、発酵槽の基数としては発酵槽の大型化を実施しても 10 基以上の基数が必要であり、建設費への影響が大きいことも判明している。

表 6-1 発酵槽比較

発酵方式	通気攪拌	気泡塔	課題
			
酸素吸収速度(※1)	○ 機械攪拌により酸素吸収有利	△ 通気による攪拌のみで酸素吸収不利	最適形式の検討
槽サイズ	△ 大型化難 ⇒基数(設備費)増	○ 大型化可 ⇒基数(設備費)抑制	仕様/基数の検討
用役費(電力)	△ 攪拌電力大 ⇒電力費大	○ 攪拌機器なし ⇒電力費抑制	比例費試算

6.2. 経済性評価

バイオプロピレン 10 万トンプロセスにおける建設費といった固定費、原料費・用役使用量といった比例費を算出し、製造コストを試算した。試算において考慮した内容は以下になる。

固定費：設備費（建設費の原価償却費）

労務費

修繕費

その他固定費

比例費：原料費（糖、培地成分等）

蒸気費

電力費

冷却水費

その他比例費

各費用の算出は以下により実施した。

固定費

建設費：構築したプロセスを元に各機器仕様等を決定し建設費用を算出

設備費：建設費を 8 年で償却するして算出

労務費：プラント運転に必要な人件費等を考慮し算出

修繕費：プラントの維持・保全に必要な費用を考慮し算出

その他固定費：その他固定費に計上する項目から算出

比例費

原料費：想定したプロセスに必要な原料使用量から算出

蒸気・電力・冷却水費：想定したプロセスに必要な使用量
から算出

その他比例費：その他比例費に計上する項目から算出

上記 10 万トンプロセスの建設・運転にかかわる費用から製造コストを算出した。比較方法として、既存の石化由来のプロピレンコストに対し、今回試算したバイオ由来のプロピレン製造コストが何倍となるかという指標で評価を実施した。なお、使用した単価等については社内情報にかかわる内容のため、本報告書では詳細は非記載とする。

その結果、製造コストは石化由来のプロピレンに対して約 6 倍と試算され、石化由来品に対してコストで大きく不利なことが判明した。

製造コストの内訳について図 6-2 に示すが、設備費と原料費が大きな割合を占めている。設備費は高額な建設費に由来するものであるが、建設費の中でも発酵工程がコストに占める割合が大きい。発酵工程は、必要生産量を確保するため複数の発酵槽を必要とするプロセスとなっていることに加え、発酵槽の基数に応じて付帯機器も増加するため、さらにコストを上げる結果となっている。

また、原料費については、原料となる糖価格が大きな割合を占めて

いる。糖については、廃糖蜜といった副産する原料糖の使用を前提としているものの、必要生産量を確保するためには多くの量を必要とする。また、発酵において糖は菌体の増殖や呼吸に使われるため対糖収率とすると 20%台であることも要因の一つである。

上記要因により、前記したように石化由来のプロピレンに対し約 6 倍と高額になっており、今後、発酵効率の改善による発酵槽の削減による設備費低減、さらなる安価原料の調達による原料費削減といった課題があることが明確となった。

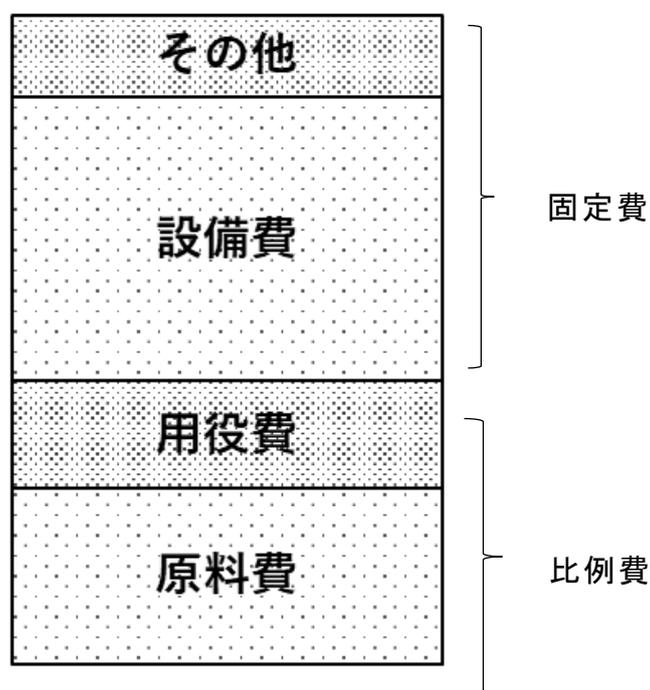


図 6-2 コスト構成

7. LCA の検証・評価

7.1. 要旨

本実証事業においては、LCA は特に重要であり、これにより石化由来のポリプロピレンに比して二酸化炭素の抑制効果を示していく必要がある。ソルゴの栽培からプロピレン製造プロセスまでのデータを手し CO2 発生量の算定を行った。

7.2. データの入手・整理

以下の図 7-1 の破線の範囲内について、試作データの入手・整理を行った。

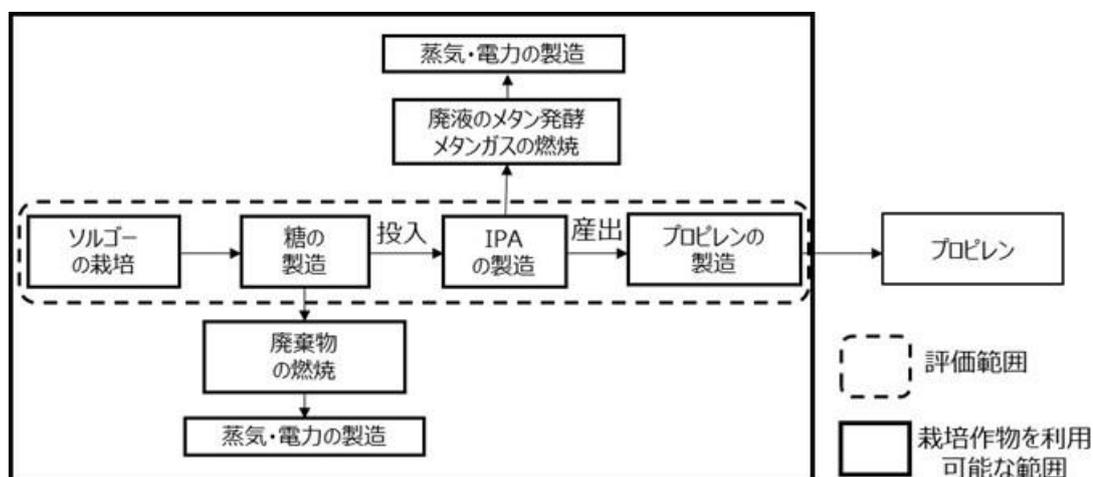


図 7-1 LCA 実施範囲

原料であるソルゴの栽培についてのデータ収集を実施した（表 7-1）。栽培の詳細は「5. 製造用バイオマスの検討」項を参照。

表 7-1 ソルゴー栽培の結果 ((株) 開成)

分類	項目	単位	物量	内容	備考
投入	化学肥料 (アンモニア性窒素)	kg	9	3回分	
	〃 (く溶性リン酸)	kg	12	〃	内水溶性リン酸 9.6kg
	〃 (水溶性加里)	kg	6	〃	
	軽油 1	L	0.2		耕運作業
	軽油 2	L	0.2		刈取作業、その他
	散水 (水道水)	L	500	播種後	初回のみ
産出	ソルゴー	t	9.1		

表 7-2 ソルゴー搾汁の結果（(株) 開成）

分類	項目	単位	物量	内容	備考
投入	ソルゴー	t	9.1		
	搾汁作業	kwh	確認中		
産出	搾汁液	t	2.9		
	搾りかす	t	6.2		畑にすき込み

搾汁の工程に使用した電力については現在確認中である。また搾りかすは適切な処理を行えばバイオボイラーの燃料として有効活用が可能であるが、今回は畑にすき込んでいる。畑で想定されるの N20 の発生量についても検討が必要である。

ソルゴー搾汁液の糖液としての性能の評価結果は以下の通りであった。

表 7-3 ソルゴー搾汁液の発酵試験の結果

バッチ収量	ソルゴー搾汁液	50%スクロース
総生産 IPA[g]	1.89	26.47
総生産アセトン [g]	0	1.97
計[g]	1.89	28.44
原料添加量[g]	382.5	317.9

この結果から、ソルゴー搾汁液を用いて 1g の 50%糖液と同等の生産を得るには、18.11 [g] の搾汁液が必要となることがわかる。

糖液を用いてプロピレンを製造するプロセスについては以下の結果を得た。

表 7-4 プロピレン製造工程 (10 万トン換算)

分類	項目	単位	物量	内容
投入	原料糖	T	547,454	
	CSL	T	38,912	CSL: Corn Steep Liquor
	NH3	T	1,406	
	H2	T	360.06	
	IPE	T	813.68	IPE: cas No. 108-20-3
	NaOH	T	88855.8	
	水添触媒	kg	2.66	
	脱水触媒	kg	21.02	
	MS-4A	kg	88,725	吸着剤。ゼオライトとして評価
	AZ300	kg	48,300	吸着剤。ゼオライトとして評価
	工業用水	T	195,010,323	
	3S 蒸気	T	532,568	エンタルピー 517.1 kcal/kg

	10S 蒸気	T	977,209	エンタルピー 482.0 kcal/kg
	50S 蒸気	T	56,964	エンタルピー 393.5 kcal/kg
	100S 蒸気	T	3,736	エンタルピー 317.5 kcal/kg
	LNG	1000Nm ³	3,510	ファーネス用
	電力	kWh	191,957,646	
産 出	バイオプロ ピレン	T	105,000	製品
	排水	T	3,213,216	培地成分含む
	廃菌体	T	51,980	メタン発酵行き
	廃発酵液	T	2,521,413	廃液
	燃料(IPA)	T	4,605	
	燃料(水素)	T	136	
	燃料(C3)	T	3,428	
	排ガス焼却	T	1,000,771	

7.3. GHG 排出量の算定

IDEA v2 データベースから得られた GHG 排出量原単位を用いて、7.2 節の各表のデータから GHG 排出量を算定した。蒸気については環境省の算定資料*1 から引用した。

表 7-5 ソルゴー栽培の結果 ((株) 開成)

項目	物量		排出量 原単位 (kgCO ₂ e)	GHG 排出量 kgCO ₂ e	
	単 位	数量			
化学肥料(アンモニア性窒素)	kg	9.89 × 10 ⁻⁴	1.86 × 10 ⁻³	1.84 × 10 ⁻⁶	合計 量
〃 (く溶性リン酸)	kg	1.32 × 10 ⁻³	1.08	1.42 × 10 ⁻³	
〃 (水溶性加里)	kg	6.59 × 10 ⁻⁴	3.43 × 10 ⁻¹	2.26 × 10 ⁻⁴	
軽油 1+軽油 2	ℓ	4.40 × 10 ⁻⁵	3.69 × 10 ⁻¹	1.62 × 10 ⁻⁵	
散水 (水道水)	ℓ	5.49 × 10 ⁻²	3.57 × 10 ⁻⁴	1.96 × 10 ⁻⁵	
ソルゴー	kg	1	—	—	

表 7-2 よりソルゴ9.1t から搾汁液が 2.9t 得られているので、ソルゴ搾汁液の GHG 排出量は 5.29×10^{-3} kgCO₂e/kg と算定できる。ただしこの値には搾汁作業への投入電力と廃棄物の処理による排出分を含んでいない。

発酵試験の結果からソルゴ搾汁液 1kg は 50%糖液 1/18.11 kg に相当する性能であったから、ソルゴ由来の原料糖の GHG 排出量は下表のとおり。

表 7-6 ソルゴ由来する原料糖の GHG 排出量

非エネルギー由来 CO ₂	0.190 kgCO ₂ e
エネルギー由来 CO ₂	0.002 kgCO ₂ e
合計	0.192 kgCO ₂ e

次に糖からプロピレンを製造する工程について、表 7-4 のデータを用いて GHG 排出量の算定を行った。

排水は「工業排水処理サービス」で処理し、廃菌体は別用途(メタン発酵)での活用の可能性はあるが「産廃処理サービス, 動植物性残渣」での廃棄処分とした。また、排ガスについては成分の分析ができていないため、今回は算定対象から除いている。

ここで発生する IPA、水素、プロパンは製品として活用するのであれば副生するバイオ製品として環境負荷を配分すべきであるが、数量が少ないため、燃料として化石資源由来の同等品の環境負荷を控除する処理とした。今後プロセス効率が向上し商品として活用可能な量が副生する場合には、経済価値もしくは焼却時熱量を基準に配分を行うことが望ましい。

表 7-7 プロピレン製造工程（10 万トン換算）

項目	物量		排出量 原単位 (kgCO ₂ e)	GHG 排出量 (kgCO ₂)	
	単位	数量			
原料糖	kg	5.214	0.192	0.9995	合 計 値
CSL(コーンステーパー カー)	kg	3.71×10^{-1}	1.026	3.80×10^{-1}	
NH ₃	kg	1.34×10^{-2}	2.518	3.37×10^{-2}	
H ₂	kg	3.43×10^{-3}	1.787	6.13×10^{-3}	
IPE	kg	7.75×10^{-3}	2.062	1.60×10^{-2}	
NaOH	kg	8.46×10^{-1}	1.331	1.13	
触媒	kg	2.26×10^{-7}	26.316	5.94×10^{-6}	
吸着剤(ゼオライト)	kg	1.31×10^{-3}	7.625	9.95×10^{-3}	
工業用水	T	1.857	0.145	2.69×10^{-1}	
蒸気	MJ	30.70	0.060	1.842	
LNG	Nm ³	3.34×10^{-2}	0.620	0.021	
電力	kWh	1.828	0.596	1.09	
排水（工業排水処理 サービス）	kg	3.06×10	0.002	5.71×10^{-2}	
廃菌体(産廃処理、動 植物残渣)	kg	4.95×10^{-1}	0.008	4.11×10^{-3}	
燃料(IPA)	kg	4.39×10^{-2}	2.537	-0.111	

燃料(水素)	kg	1.30×10^{-3}	1.787	-0.002	
燃料(C3)	kg	3.26×10^{-2}	1.757	-0.057	
排ガス焼却	kg	9.53	—	—	
バイオプロピレン	kg	1	—	—	5.4 2

このプロピレンの GHG 排出量は、以下のように分類することができる。

表 7-8 バイオポリプロピレンの GHG 排出量

非エネルギー由来 CO2	2.64 kgCO2e
エネルギー由来 CO2	2.95 kgCO2e
副生品分	-0.17 kgCO2e
合計	5.42 kgCO2e

GHG 排出量の寄与率としては、蒸気が 34.0%ともっとも高く、次いで NaOH(20.8%)、電力(20.1%)、原料糖(18.4%)であり、エネルギーの投入による割合が高い。これは原料の濃度が低くプロセスの効率が予想よりも低かったことが原因と考えられている。

現在、対応策の検討が進められているが、廃菌体処理に使用する蒸気量最適化等のプロセス最適化により、3S 蒸気が 1 割、10S 蒸気が 4 割、NaOH 量が 3 割程度削減できるとの見込みが得られている。この結果を反映し、表 7-7 にあてはめて計算すると、表 7-8 の数値は表 7-9 のようになる。

表 7-9 バイオポリプロピレンの GHG 排出量 (プロセス最適化)

非エネルギー由来 CO ₂	2.30 kgCO ₂ e
エネルギー由来 CO ₂	2.44 kgCO ₂ e
副生品分	-0.17 kgCO ₂ e
合計	4.57 kgCO ₂ e

本検討では、石化由来ポリプロピレンの GHG 排出量を 4.7kgCO₂e と見込んでおり、これと比較しておよそ 0.1 程度ではあるが、CO₂ 削減できる結果となった。

さらに、事業性評価の項目でも述べたように、発酵工程の効率アップが今後の課題となっており、その課題が解決されれば、IPA 濃縮工程での蒸気削減にもつながり、少なくとも元の値から 3S 蒸気が 2 割、10S 蒸気が 5 割程度の削減はできるものと推定している。
仮にこの数値を見込んだ場合は、GHG 排出量は表 7-10 のようになる。

表 7-10 バイオポリプロピレンの GHG 排出量 (発酵工程効率化)

非エネルギー由来 CO ₂	2.30 kgCO ₂ e
エネルギー由来 CO ₂	2.26 kgCO ₂ e
副生品分	-0.17 kgCO ₂ e
合計	4.39 kgCO ₂ e

ここまで実現できれば、石化由来ポリプロピレンに対し、およそ 0.3kgCO₂ の削減となる。

このように、プロセスの最適化によっては、今後さらに削減できる可能性はあるが、今回想定している蒸気等を多量に使用するプロセスでは削減に限界もあるため、薬剤による廃菌体処理プロセスや、IPA 発酵液濃縮のための膜分離プロセスなど、エネルギー負荷の低いプロセスの導入についても検討をする予定である。合わせて、廃棄物の有効活用なども考慮に入れつつ、今後もさらなる GHG 削減の方策を検討する。

引用文献

1 算定・報告・公表制度における算定方法・排出係数一覧、環境省

<https://ghg->

[santeikohyo.env.go.jp/files/calc/itiran_2020_rev.pdf](https://ghg-santeikohyo.env.go.jp/files/calc/itiran_2020_rev.pdf)

8. 重合評価による物性確認とリサイクル性の考慮

本章ではバイオプロピレンの重合工程に関して述べる。本工程での目的と結果は以下となる。

目標

- ✓バイオポリプロピレン（バイオ PP）の試作
- ✓石化由来ポリプロピレン（石化 PP）と同等品質の確認

結果

- ✓バイオ PP を低分子量、中分子量、高分子量の 3 種を
合計 66kg 採取
- ✓重合挙動はバイオプロピレンと石化由来プロピレンで
概ね同等
- ✓機械物性も同様に概ね同等

8.1. チーグラール・ナッタ触媒を用いた重合評価

8.1.1. 小試験重合評価

チーグラール・ナッタ触媒(以下 ZN 触媒)を用いて製造したホモポリプロピレンについて、石油由来プロピレンと本実証事業によって得られた精製バイオプロピレン(以下バイオプロピレン)とに差異がないことを確認するため、バイオプロピレンによる重合評価を小試重合設備にて実施した。

プロピレン重合評価は、容積が 2.0L の小試重合設備(オートクレーブ)を使用し、図 1 に示したスキームで実施した。

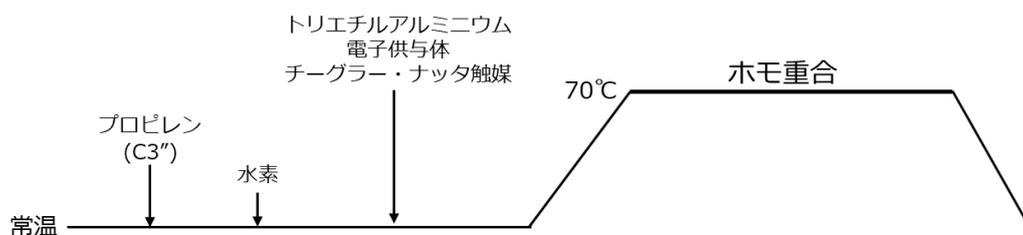


図 8-1 ZN 触媒を用いた小試プロピレンバルク重合スキーム

石油由来・バイオプロピレンによる重合結果、並びに各プロピレン重合により得られたホモポリプロピレンの物性結果を表 1 に示した。Mileage (活性の指標)、mmmm 値 (立体規則性の指標)、MFR (分子量の指標) は、何れも同等であった。また、GPC 測定により得られた分子量分布値 (M_w/M_n)、および DSC 測定に得られた融点 (T_m)・結晶化温度 (T_c) についても同等の値を示した。以上の結果より、石油由来プロピレンとバイオプロピレンによるバルク重合性能には差異が無く、重合により得られたホモポリプロピレンの樹脂品質についても差異は無いと判断した。

表 8-1 石油由来・バイオプロピレンによる重合結果・樹脂品質

C3"種	Mileage (kg/g-cat.)	mmmm (mol%)	MFR (g/10min.)	M_w/M_n (-)	T_m (°C)	T_c (°C)
石油由来	28	94.7	9.5	6.0	162	113
バイオ	30	94.5	9.5	6.2	162	112

8.1.2. 中試験設備の重合プロセスフロー

図 8.2 に中試験設備の重合プロセスフローを示す。各原料を重合器へ投入し、重合を行う。重合後はポリマーと残留オフガスを分離し、ポリプロピレン（PP）パウダーを得ることが出来る。

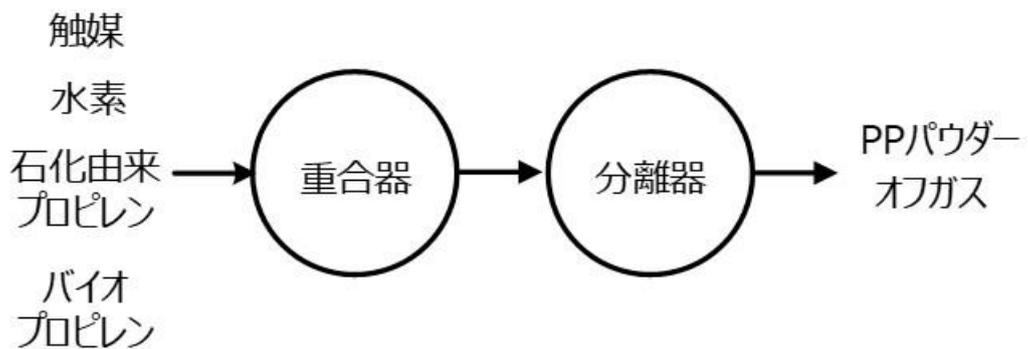


図 8-2 試験設備のポリプロピレン重合プロセスフロー

8.1.3. 石化由来ポリプロピレンとの比較

図 8-3 に石化由来またはバイオプロピレンに対する水素濃度とその時の分子量をプロットしたグラフを示す。石化及びバイオプロピレンで概ね同等であった。

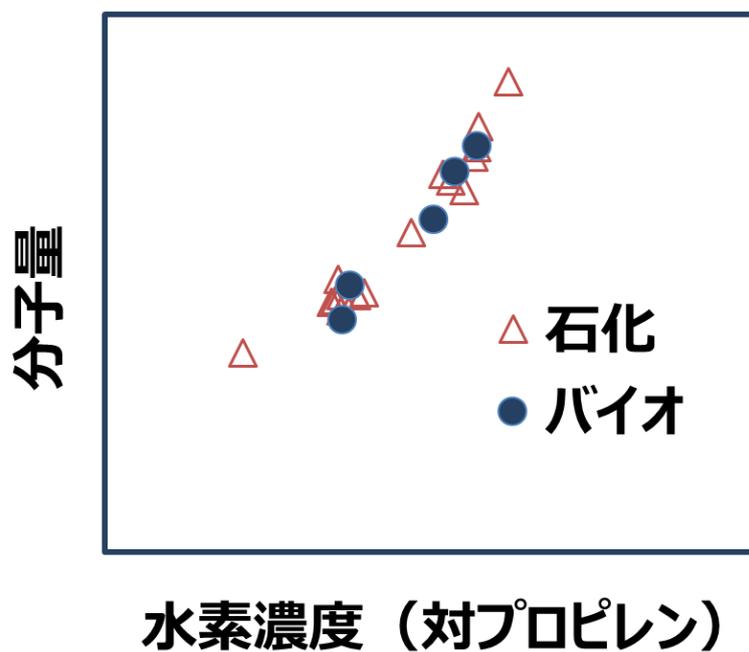


図 8-3 プロピレンに対する水素濃度と分子量の変化

表 8-2 に石化 PP 及びバイオ PP の物性評価結果を記載した。結果からはバイオ PP は石化 PP と比較して、大きな差異は見られず概ね同等と考える。

物性項目		単位	試験条件	測定方法	石化PP			バイオPP		
		(SI)		JIS	高分子量	中分子量	低分子量	高分子量	中分子量	低分子量
機械的 特性	引張 弾性率	MPa	-	K7161	1530	1550	1640	1470	1550	1610
	ロックウェル 硬さ	-	R-scale	K7202	102	104	104	102	103	104

表 8-2 石化 PP 及びバイオ PP 評価結果

8.2. メタロセン触媒を用いた重合評価

メタロセン触媒を用いて製造したホモポリプロピレンについて、石油由来プロピレンと本実証事業によって得られた精製バイオプロピレンとに差異がないことを確認するため、メタロセン触媒を使用し、本実証事業によって得られた精製バイオプロピレンを用いたポリプロピレン重合評価を、小試重合設備を用いて実施した。

メタロセン触媒を用いたポリプロピレン重合評価では、容積が 3.4 L の小試重合設備を使用し、図 8-4 に示した重合操作にてバルク重合を実施した。重合評価条件は、液体プロピレン装入量 1.2 L、スカベンジャー種トリエチルアルミニウム (AlEt_3)、重合温度 60°C 、重合時間 40 分間とした。

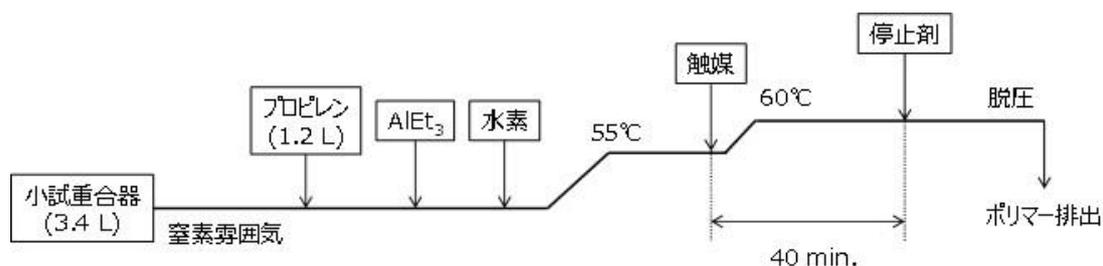


図 8-4 メタロセン触媒を用いた小試バルク重合操作

生成するホモポリプロピレンの分子量制御性（水素レスポンス）を確認した（図 8-5）。まず、石油由来プロピレンを用い、水素装入量を変化させ重合し得られたホモポリプロピレンの GPC 分析によりホモポリプロピレンの数平均分子量（ M_n ）を測定することで、石油由来プロピレンを用いた際の分子量制御性（水素レスポンス）を確認した。次に、本実証事業によって得られた精製バイオプロピレンを用い、水素装入量 3.7 L にて重合評価を実施したところ、得られたホモポリプロピレンの数平均分子量（ M_n ）は、石油由来プロピレンを用いて得られたホモポリプロピレンの数平均分子量（ M_n ）とほぼ同等であったことから、石油由来プロピレンとバイオプロピレンとで、メタロセン触媒を用いた際の分子量制御性（水素レスポンス）は差異がないことを確認した。

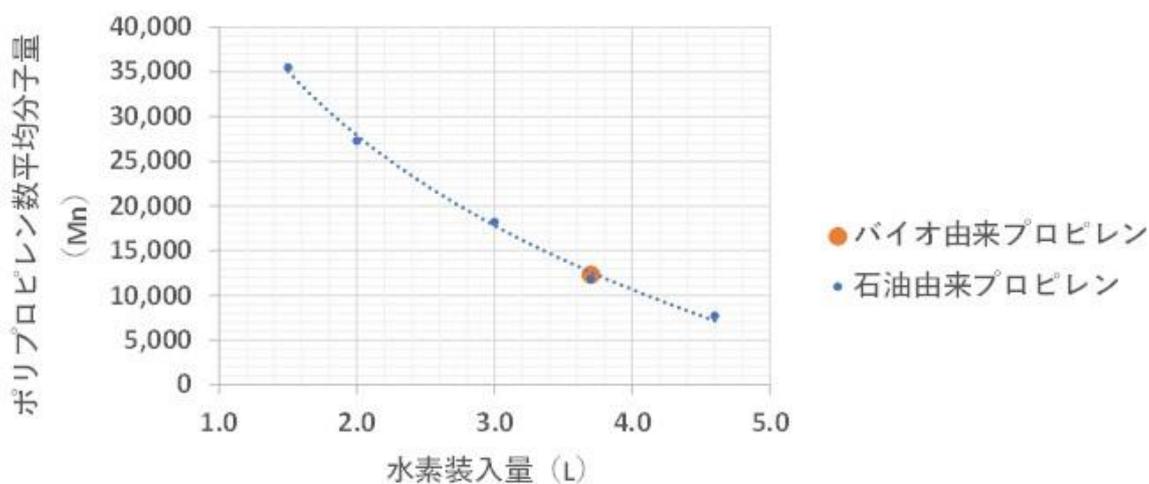


図 8-5 メタロセン触媒を用いた分子量制御性（水素レスポンス）

得られたホモポリプロピレンの物性を測定した（表 8-3）。ホモポリプロピレンの物性として、GPC によりホモポリプロピレンの重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n)、および DSC によりホモポリプロピレンの融点 (T_m) を測定した。その結果、いずれの物性も石油由来プロピレンとバイオプロピレンとで差異がないことを確認した。そのため、メタロセン触媒を用いた場合も、石油由来プロピレンとバイオプロピレンとで得られるホモポリプロピレンの樹脂品質に差異がないと判断した。

表 8-3 ホモポリプロピレンの物性

C3"種	水素装入量	収量	T_m	GPC		
	L	g	℃	M_w	M_n	M_w/M_n
石油由来	3.7	186.2	158.2	30,300	11,800	2.56
バイオ	3.7	188.8	158.5	30,400	12,300	2.48

C3", 1.2 L; H₂, 3.7 L; 60℃/40 min.

8.3. 重合結果まとめ

以上の結果より、本実証で得られたバイオプロピレンは、触媒種によらず石化由来品と変わらない重合性を示すことが分かった。また、得られたバイオポリプロピレンも、物性評価から石化由来ポリプロピレンと物性に違いはなく、同等であると結論づけた。

9. まとめ

令和3年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業として、バイオポリプロピレン製造実証に取り組んだ。三井化学のもつ発酵技術を活用し、糖原料からIPAを生産、そのIPAから脱水によりバイオプロピレンを製造し、さらにそこからバイオプロピレンを製造することを目標とし、LCAデータ、事業化に向けたプラントの概念設計などを合わせて検討をおこなった。IPA生産からバイオポリプロピレンまでの一連の工程を通して実行したことで、糖を原料とした、石化原料由来のポリプロピレンと同等のバイオポリプロピレンの製造が可能であることを実証した。

しかし、事業化に向けては、コスト面や反応効率といった技術面など、いくつかの課題が明確になった。LCAにおけるGHG削減効果もさらなる向上が求められることから、影響の大きい要因の一つである蒸気使用量の削減につながるプロセスの効率化、また蒸気を使用しない代替プロセスの開発といった検討も今後行う必要がある。

三井化学では今後も本技術の社会実装を目標に、これらの課題解決へ向け検討を継続していく。