令和２年度環境省委託業務

令和２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（電子機器および住宅設備(インテリア)製品への多糖類系高機能バイオプラスチックの適用とリサイクルシステムの実証事業）委託業務成果報告書

令和３年３月

日本電気株式会社

令和２年度　成果概要

「プラスチック資源循環戦略」に基づく、枯渇性資源から再生可能資源への転換に向けた政策を背景に本実証事業では、非可食バイオマスから得られる天然多糖類（セルロースやパラミロンなど）を用いて、高機能バイオプラスチックを開発し、電子機器や住宅インテリア製品への適用を実証するとともに、そのマテリアルフロー把握や劣化予測を含めたリサイクルシステムを構築し、その有効性について実証を行う。

そのために本事業では、日本電気株式会社／東京大学／株式会社ＬＩＸＩＬ／株式会社ユーグレナの研究グループでこれまでに蓄積した知見をベースとして、下記に示す最終目標の達成を目指す。

【最終目標】

- 電子機器筐体や水回りの住宅建材に適用するために必要な各種特性（耐熱性：HDT 90 °C 以上、難燃性：UL94 V-1 or V-2 相当以上、耐水性：温水浸漬試験の試験水 pH 6 ~ 7、リサイクル性：５回以上の再成形時の各種特性保持率 90 %以上、量産性：バイオマス原料の安定供給性の確保を含めた生産性 1 t/月と製造コスト 5,000 円/kg）の達成
- 多糖類系バイオプラスチックを用いた製品から新たな製品を製造する効率的なマテリアルリサイクルの実証

初年度となる昨年度は、耐熱性・難燃性・耐水性・リサイクル性などの各物性項目やリサイクルプロセスの現状把握および課題抽出を実施するとともに、最終目標の達成に向けた対策の立案を行った。また、多糖類バイオプラスチックのベースとなる多糖類エステル誘導体の合成方法（酸クロ法、TFAA 法）について LCA、経済性の評価を実施し、酸クロ法の方が LCA、経済性の観点から有利であることを見出した。

２年目となる今年度は、昨年度に立案した対策を検討し、下記に示す成果を創出した。

実証内容１．多糖類系バイオプラスチックの耐熱性および難燃性の検討

本事業は、電子機器や住宅インテリア製品へ適用可能な多糖類系バイオプラスチックを開発することを目指している。そのために要求される耐熱性と難燃性について、今年度は、昨年度立案した対策による改良を検討し、耐熱性(HDT)

90 °C 以上、および難燃性(UL94) V-2 レベルを実現すること、および、多糖類エステル誘導体の構造と熱流動性および成形加工性の相関を解明することを目標にして、以下を実施した。

まず、側鎖の構造、及び結合比率が異なるセルロースエステル誘導体、パラミロンエステル誘導体を合成し、または合成した誘導体と添加剤の複合材を作製することで、目標レベルの耐熱性と難燃性を実現する多糖類系バイオプラスチックの最適な分子構造、および材料設計を見出した。

また、パラミロンエステル誘導体の構造と熱流動性および成形加工性の相関について解明した。さらに、パラミロンエステル誘導体からフィルムや射出成形品だけでなく、繊維としての実用化も目指し、溶融紡糸を行うとともに、大型放射光施設 SPring-8 にて X 線回折を実施し、結晶弾性率の測定、分子鎖構造および三次元結晶構造解析を行った。

実証内容２．多糖類系バイオプラスチックの耐水性の検討

住宅インテリア製品への適用を目指した多糖類系バイオプラスチックの開発において要求される耐水性について、今年度は、射出成形品の温水浸漬試験水 pH 6～7 の実現、及び、耐水性とその他物性の両立の実現を目標として以下を実施した。

まず、ベース樹脂となる多糖類エステル誘導体としてセルロースエステル誘導体、及び、パラミロンエステル誘導体を環境負荷が低い処方（酸クロ法）で合成し、その耐水性、機械物性、熱物性を評価した。その結果、耐水性についてはいずれのエステル誘導体においても、射出成形品の温水浸漬試験水が pH 7 となり目標を達成できた。また、3ヶ月間の長期水浸漬試験でも異常は確認されなかった。機械物性と熱物性については、セルロースエステル誘導体において目標である現行品相当（ポリプロピレン製）を実現できていることを確認した。一方、パラミロンエステル誘導体では機械物性、熱物性 共に目標達成には及ばなかった。また、成形品から水への溶出成分を把握するために溶出性評価を実施した結果、セルロースエステル誘導体、パラミロンエステル誘導体のいずれも合成反応に用いた溶媒由来物質の溶出が確認された。そこでメタノールリンスによる精製を検討したものの、残留合成溶媒の溶出が再確認された。

上記の結果を踏まえ、今後の対策として、残留合成溶媒の完全除去を目指した精製処方の改善検討、及び、パラミロンエステル誘導体では、現行品と同等以上の機械物性、熱物性への改善検討を行うこととした。

実証内容３．多糖類系バイオプラスチックの量産性の検討

多糖類系バイオプラスチックの量産性を実証するため、その製造工程（特に排液工程）の技術課題を抽出、および経済性を把握することを目標にして、以下を実施した。

まず、量産性が高い酸クロ法を用いた多糖類エステル誘導体の製造工程から、得られる排液を回収・分析し、洗浄工程の基本設計に向けた情報収集を行った。その過程で技術課題を抽出するとともに、その経済性を把握（フィージビリティスタディ）した。その結果、目標設定値を上回る精度での蒸留回収プロセスのシミュレーションに成功し、成分の回収益によって極めて良好な経済性を示す廃液回収蒸留設備の設計が完了した。

加えて、農業の持続性の観点から、油糧作物や、藻類由来の多糖類パラミロンと脂肪酸の調達に関して、電子機器筐体や水回りの住宅建材の需要量に対応可能な安定供給性について調査、検討した。その結果として、バイオプラスチック素材の調達可能性については、多糖類（セルロース、パラミロン）、脂肪酸それぞれ、目標とする生産量に足る供給が可能であることを示した。

実証内容４．多糖類バイオプラスチックのリサイクルシステムの検証

本事業は、多糖類系バイオプラスチックを用いた製品から新たな製品を製造する効率的なマテリアルリサイクルを実証する。今年度は、多糖類系バイオプラスチックの光劣化特性の評価・検討、実機でのリサイクル性把握とリサイクル率の最適化、および実現可能なプロセスフロー案の決定を目標にして、以下を実施した。

日本電気株式会社が先行して検討を行っているセルロースエステル誘導体（酸クロ法による、プロピオニル基とステアロイル基を有するセルロースエステル誘導体）を対象として、まず、加速試験による光劣化性の評価を行い、その原因を明らかにするとともに、対策として光劣化防止剤について検討し、効果のある配合処方を見出した。また、実機でのリサイクル時の熱劣化についても原因を明確化し、押出温度の調整によりリサイクル率 100%での物性維持が可能であることが判明した。

また、リサイクル回数が 0 から 10 回までの多糖類バイオプラスチックを作成し、リサイクル性と各樹脂物性の相関性について評価した結果、加熱流動性、分子量、面衝撃強度において強い相関性があることを明らかにした。この結果を受けて、実際のリサイクルプロセスに導入可能な小型選別機を設計・作製し、その

効果について検証した。

さらに、従来樹脂のリサイクルプロセスにバイオプラが混入した際の影響を評価し、5 %以下であれば物性への影響は小さいものの、10 %混入すると IZOD 衝撃強度が大幅に低下し、従来樹脂のリサイクルプロセスに影響を及ぼすことが判った。

実証内容５．ＬＣＡの検証・評価

本事業では、多糖類系バイオプラスチックの合成処方、および分子構造が LCA に及ぼす影響を評価する。今年度は、そのために必要な情報を収集するため、各要素（工程）の CO_2 排出量（バックグラウンドデータ、フォアグラウンドデータ）を算出することを目標として、以下を実施した。

まず、多糖類や、側鎖成分ごとの CO_2 排出量、および製品製造工程、リサイクル工程の CO_2 排出量を適切なバッググラウンドデータとフォアグラウンドデータにより取得し、LCA 評価・検証を実施した。その結果、原材料調達・生産工程においては、エネルギー起源の CO_2 排出量は多糖類系バイオプラスチックの方がポリカーボネート(PC)樹脂よりも大きいものの、非エネルギー起源では小さくなり、合計値は多糖類系バイオプラスチックの方が低い結果となった。また、生産工程（ペレット化、成形）では CO_2 排出量を 30 %ほど削減可能であることがわかった。

また、電子機器適用時の使用電力量への影響を調査するため、多糖類系バイオプラスチックを用いた電子機器を試作し、その使用時の電力量を測定した。その結果、多糖類系バイオプラスチックの電子機器適用時の消費電力量は、PC 樹脂と同等であった。

R1 Fiscal Year Summary

Using natural polysaccharides (cellulose, paramylon, etc.) obtained from non-edible biomass, we will develop highly functional bioplastics and demonstrate their application to electronic devices and home interior products. We will also demonstrate the effectiveness of out recycling system.

Therefore, this project aims to achieve the following final goals based on the knowledge accumulated so far in the research group of NEC Corporation / The University of Tokyo / LIXIL Corporation / euglena Co., Ltd.

[Final goals]

- Achieving various characteristics required for application to electronic products and home interior products (heat resistance: HDT 90 °C or higher, flame retardancy: UL94 V-1 or V-2 or higher, water resistance: hot water immersion test pH 6 ~ 7, recyclability: 90 % retention of various properties when remolded five times, mass productivity: demonstrate productivity of 1 t / month and production cost of 5,000 yen / kg while ensuring a stable supply of biomass raw materials).
- Demonstration of efficient material recycling for manufacturing new products from the products using polysaccharide-based bioplastics.

Last year (as the first year), we had determined each current physical property such as the heat resistance, flame retardancy, water resistance, and recyclability. We had also determined the current recycling process and identified issues with it. Finally we had formulated the future development plans needed to achieve our final goals.

This year (as second year), the development plans were implemented and verified, and the following results were produced.

Subject 1. Examination of heat resistance and flame retardancy of polysaccharide-based bioplastic

This project aims to develop polysaccharide-based bioplastics applicable to electronic products and residential interior products. This fiscal year, we tried improvements to the heat resistance and flame retardancy required for these applications, and implemented the

following with the goal of realizing heat resistance (HDT) of 90 °C or higher and flame retardant (UL94) V-2 levels. Also we elucidated the correlation between the structure of polysaccharide ester derivatives and their melt flowability and moldability.

First, an optimal molecular structure or material design of a polysaccharide bioplastic that achieves a target level of heat resistance and flame retardancy was found by synthesizing cellulose ester derivatives and paramylone ester derivatives synthesized with a different side chain structure and binding ratio.

In addition, the relationship between the structure of paramylon ester derivatives and their melt flowability and moldability was clarified. Furthermore, we carried out melt spinning of paramylon ester derivatives for practical use as fibers as well as films and injection-molded products, and carried out X-ray diffraction to analyze crystal modulus, molecular conformation, and three-dimensional crystal structure at SPring-8.

Subject 2. Examination of water resistance of polysaccharide-based bioplastic

As for the water resistance required for the development of polysaccharide-based bioplastics for the residential interior products, the development of injected mold products balancing to have three points was carried out below in this physical year. One is it withstands of immersing hot water with pH 6-7. Second is it has the water resistance. The third is it has other physical characteristics.

First, a cellulose ester derivative and a paramylon ester derivative were synthesized as a polysaccharide ester derivative as a base resin with a formulation having a low environmental load (acid chloride method), and their water resistance, mechanical properties, and thermophysical properties were evaluated.

As a result, as for the water resistance in all ester derivatives, the targeted pH of the hot water immersion test with injected mold products was obtained as pH7. In addition, no abnormality had not seemed in the long-term water immersion test for 3 months. As for the mechanical and thermal characteristics, it was verified that they have almost the same characteristics as the targeted current product as of polypropylene for the cellulose ester derivative. On the other hand, the targeted characteristics were not obtained both mechanical and thermal properties as for the paramylon ester derivative. Furthermore, it was confirmed that the solvent-derived substance used in the synthesis reaction was eluted from both the cellulose ester derivative and the paramylon ester derivative in the elution evaluation test to detect the elution component from the molded product to water.

Although purification by methanol rinsing was examined, the elution of the residual

synthetic solvent was reconfirmed.

Based on these results, the improvement of the refined formulation aiming at the complete removal of the residual synthetic solvent and the improvement of mechanical and thermal characteristics either equaling or surpassing the current products for the paramylon ester derivative will be studied as future measures.

Subject 3. Examination of mass productivity and recyclability of polysaccharide bioplastic

In order to demonstrate the mass productivity of the polysaccharide bioplastics, the following were carried out with the goal of extracting technical issues in the manufacturing process (especially the drainage treatment process) and understanding economic efficiency.

First, the obtained drainage was collected and analyzed from the manufacturing process of polysaccharide ester derivatives, and information was collected for the basic design of the cleaning process. In the process, technical issues were extracted, and the economic efficiency was understood (feasibility study). As a result, the simulation of the distillation recovery process with accuracy exceeding the target setting value was succeeded, and the design of the drainage recovery distillation facility which showed extremely good economy by the turn of the component was completed.

In addition, from the viewpoint of agricultural sustainability, we investigated and examined the stable supply of oil-based crops and polysaccharide paramyrons and fatty acids derived from algae to meet the demand for electronic products and home interior products. As a result, it was shown that polysaccharides (cellulose and paramyron) and fatty acids, respectively, could be supplied in enough for the target production volume.

Subject 4. Verification of material recycling system

This project demonstrates efficient material recycling to manufacture new products from recoverd products using polysaccharide bioplastics. In this fiscal year, we conducted the following with the goal of evaluating and examining the photo degradation characteristics of polysaccharide bioplastics, understanding recyclability in actual machines, optimizing recycling rates, and determining a possible recycle process flow plan.

First, the photo degradability by acceleration test was evaluated, and the photodegradation inhibitor was examined. In addition, by determinating the mechanism of thermal degradation during recycling in the actual machine, we found that adjusting the extrusion temperature was important to maintain the mechanical properties at the recycling rate of 100 %.

In addition, polysaccharide bioplastics with a recycling frequency of 0 to 10 times were created, and as a result of evaluating the correlation between recyclability and each properties, it was clarified that there was a strong correlation in heating fluidity, molecular weight, and surface impact strength. Based on this result, a small sorting machine that can be introduced into the actual recycling process was designed and fabricated, and the effect was verified.

Furthermore, we evaluated the effect of biopla mixing in the recycling process of conventional resins, and found that alcause the effect on the mechanical properties is small if it is 5% or less, the IZOD impact strength is greatly reduced when mixed by 10%, and it affects the recycling process of conventional resins.

Subject 5. Verification and evaluation of LCA

In this project, we will evaluate the synthetic formulation of polysaccharide bioplastics and the effect of molecular structure on LCA. In order to collect the necessary information for this fiscal year, the following were implemented with the goal of calculating CO2 emissions (background data and foreground data) of each element (process).

First, CO2 emissions for polysaccharides and side chain components, and CO2 emissions for product manufacturing processes and recycling processes were acquired using appropriate background data and foreground data, and LCA evaluation and verification were performed. As a result, in the raw material procurement and production process, the CO2 emissions from energy were larger in polysaccharide bioplastics than in polycarbonate (PC) resins, but smaller in non-energy origins, and the total value was lower in polysaccharide bioplastics. In addition, it was found that CO2 emissions can be reduced by about 30% in the production process (pelletization and molding).

Moreover, in order to investigate the effect on the amount of power used when applying electronic devices, an electronic device using polysaccharide bioplastics was prototyped and the amount of power at the time of use was measured. As a result, the amount of power consumed when applying electronic devices of polysaccharide bioplastics was equivalent to that of PC resin.

目次

1. 本事業の背景と目標 11

2. R1 年度の成果 13

実証内容１．多糖類系バイオプラスチックの耐熱性および難燃性の検討 13
1.1. 多糖類系バイオプラスチックの耐熱性の検討 13
1.2. 多糖類系バイオプラスチックの難燃性の検討 18
1.3. 多糖類系バイオプラスチックの合成スケールアップ検討 20
1.4. パラミロンエステル誘導体の物性および構造解析 23
1.5. パラミロンエステル誘導体の熱流動性と溶融紡糸繊維の作製 33
1.6. 結晶構造解析による物性と構造の相関解明 48
1.7. 今後の開発方針 55

実証内容２．多糖類系バイオプラスチックの耐水性の検討 56
2.1. 酸クロリド法の検討 57
2.2. 機械物性、耐熱性の評価 58
2.3. 耐水性、溶出性の評価 62
2.4. 洗浄処方の改善検討 64
2.5. 長期耐水性の評価 66
2.6. 成形加工性の評価 67
2.7. 今後の開発方針 68

実証内容３．多糖類系バイオプラスチックの量産性の検討 70
3.1. 合成廃液の成分分析による計算値との整合性確認 70
3.2. 多糖類系バイオプラスチック合成の廃液回収蒸留設備設計 71
3.3. バイオプラスチック素材の調達可能性の検討 100

実証内容４．多糖類バイオプラスチックのリサイクルシステムの検証 .. 101
4.1. 多糖類バイオプラスチックの光劣化性の把握と対策検討 101
4.2. 実機でのリサイクル性把握とリサイクル率の最適化 103
4.3. リサイクル性と各種物性の相関性評価 107
4.4. リサイクルシステムの実用的プロセス案 122
4.5. 従来樹脂のリサイクルプロセスへの影響評価 126
4.6. 今後の開発方針 128

実証内容５．ＬＣＡの検証・評価 129
5.1. 条件設定 129
5.2. 原材料調達・生産の LCA 評価 131
5.3. 生産の LCA 評価 141
5.4. 製品使用時の LCA 評価 147
5.5. リサイクル工程の LCA 評価 150
5.6. LCA 評価まとめと今後の予定 151

3. 学会発表、著書・論文投稿、報道、特許等の実績 153

1. 本事業の背景と目標

プラスチックは、セメント、鉄鋼、非鉄金属に次ぐ主要材料であり、全世界で年間約 3 億トン（国内 1100 万トン）生産されている。しかし、製造～廃棄工程で年間 5 億トン以上の CO_2 などの温室効果ガスを排出し、さらに枯渇する石油原料を使用したポリマーを主要素材として利用しているため、温暖化や資源枯渇の対策上、大きな課題がある。このため、CO_2 を光合成により利用して生育する再生可能な植物を原料とするバイオプラスチックは、温暖化対策に役立つ新素材として注目されており、すでに世界で年間 約 300 万トン生産され、汎用（非耐久）製品向けだけでなく耐久製品向けも含めて年々生産が拡大している。しかし、食用植物のデンプンを主原料にしたものが主体であるため、原料の安定供給性に課題がある。そこで、安定供給が見込める非食用の植物原料を使用し、低エネルギーで製造が可能なバイオプラスチックが求められている。

このような「プラスチック資源循環戦略」に基づく、枯渇性資源から再生可能資源への転換に向けた政策を背景に本実証事業では、非可食バイオマスから得られる天然多糖類（セルロースやパラミロンなど）を用いて、高機能バイオプラスチックを開発し、電子機器や住宅インテリア製品への適用を実証するとともに、そのマテリアルフロー把握や劣化予測を含めたリサイクルシステムを構築し、その有効性について実証を行うことを目的とする（図 1）。

図 1　本事業の概要

日本電気株式会社／東京大学／株式会社ＬＩＸＩＬの研究グループでは、これまでに、非可食バイオマスから得られる天然多糖類（セルロースやパラミロンなど）が有する水酸基に対して、２種類のエステル基を効率的に導入して多糖類系バイオプラスチック（多糖類エステル誘導体）を合成する処方（酸クロ法、および TFAA 法など）を基本開発し、電子機器筐体や水回りの住宅建材に適用可能となる強度特性を中心に検討している。本事業では、これまで蓄積した知見をベースとして、下記に示す最終目標の達成を目指す。

【最終目標】

- 電子機器筐体や水回りの住宅建材に適用するために必要な各種特性（耐熱性：HDT 90 °C 以上、難燃性：UL94 V-1 or V-2 相当以上、耐水性：温水浸漬試験の試験水 pH 6 ~ 7、リサイクル性：５回以上の再成形時の各種特性保持率 90 %以上、量産性：バイオマス原料の安定供給性の確保を含めた生産性 1 t/月と製造コスト 5,000 円/kg）の達成
- 多糖類系バイオプラスチックを用いた製品から新たな製品を製造する効率的なマテリアルリサイクルの実証

初年度となる昨年度は、耐熱性・難燃性・耐水性・リサイクル性などの各物性項目やリサイクルプロセスの現状把握および課題抽出を実施するとともに、最終目標の達成に向けた対策の立案を行った。また、多糖類バイオプラスチックのベースとなる多糖類エステル誘導体の合成方法（酸クロ法、TFAA 法）について LCA、経済性の評価を実施し、酸クロ法の方が LCA、経済性の観点から有利であることを見出した。

２年目となる今年度は、パラミロンをはじめとした多糖類系バイオマス製造の知見を多く保有するユーグレナ社を新たに共同実施者に加え、量産性の評価を強化するとともに、各項目について昨年度に立案した対策を検討し、次頁以降に示す成果を創出した。

2. R1 年度の成果

実証内容１．多糖類系バイオプラスチックの耐熱性および難燃性の検討

本業務では、電子機器や住宅インテリア製品へ適用可能な多糖類系バイオプラスチックを開発するにあたって、要求される耐熱性と難燃性について検討することを目的としている。

今年度は、当研究グループがこれまでに確立してきた酸クロ法によって、側鎖エステル基(アセチル基、プロピオニル基、ヘキサノイル基、ステアロイル基など)を導入したセルロースエステル誘導体、パラミロンエステル誘導体を合成し、その分子構造設計および添加剤との複合材設計により、目標の耐熱性および難燃性を付与した結果について報告する。

1.1. 多糖類系バイオプラスチックの耐熱性の検討

昨年度、酸クロ法で合成したセルロースエステル誘導体およびパラミロンエステル誘導体について、耐熱性をガラス転移温度（Tg）および射出成形体を用いた荷重たわみ温度（HDT）で評価した。その結果、いずれの多糖類エステル誘導体も最終年度目標を下回り、現状の側鎖の構造（長鎖／短鎖）および結合量では耐熱性が不足していることがわかった。そこで今年度は、側鎖の構造や置換度を変えて多糖類エステル誘導体を合成し、その耐熱性を評価した。以下、セルロースエステル誘導体、パラミロンエステル誘導体に関する検討結果を分けて述べる。

セルロースエステル誘導体の耐熱性を上げる分子設計として、柔軟成分である長鎖ステアロイル(St)基の置換度（Degree of Substitution (DS)：グルコース 1 ユニットあたりの結合数)、を減らし、水酸基による水素結合を増やす方向で設計を行った。酸クロ法によるセルロース誘導体の合成スキームを図 1-1 に示す。

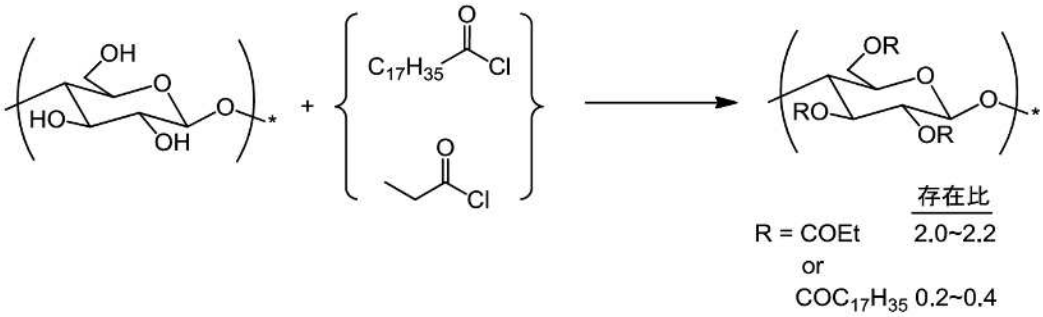


図 1-1　セルロースエステル誘導体の合成スキーム

表 1-1　セルロースエステル誘導体の組成と耐熱性および強度特性

	生成物組成 (NMR)		機械強度			耐熱性		MFR [g/10min]
	長鎖DS	短鎖DS	曲げ強度* [MPa]	曲げ弾性率* [GPa]	IZOD 衝撃強度 [kJ/m²]	ガラス転移温度 Tg[℃]	荷重たわみ温度 HDT[℃]	
最終年度目標							90	
セルロースエステル①	St 0.32	Pr 2.32	44	1.3	13.0	116	74	11 210℃5kgf
セルロースエステル②	St 0.24	Pr 2.34	64	1.7	10.6	131	**94**	13 220℃10kgf
セルロースエステル③	St 0.18	Pr 2.37	69	1.9	3.9	133	**100**	14 220℃10kgf

*自社規格(2.4mmt試験片)

分子設計の目論見通り、セルロースエステル誘導体の長鎖 DS を低下させることで耐熱性（Tg および HDT）が向上する傾向がみられ、最終的にはフィラーなどの添加剤の補強なしで最終年度目標（HDT 90 °C 以上）を上回る耐熱性が得られた。その中で、代表的な物性が発現したセルロースエステルの組成及び評価結果を表 1-1 にまとめる。セルロースエステル②においては、耐熱性と高い IZOD 衝撃強度の両立を実現した。耐熱性が向上した理由として、長鎖ステアロイル基 DS の低下による柔軟成分の減少、残存水酸基の増加（①DS_{OH} 0.36 ⇒ ②0.42、③0.45）による分子間力（水素結合）の増加が挙げられる。また、セルロースエステル誘導体の機械強度は、長鎖ステアリル基（柔軟成分）の減少により、剛性（曲げ強度、弾性率）は向上し衝撃強度は低下する結果となった。

一方、パラミロンエステル誘導体においても耐熱性向上の分子設計はセルロースエステル誘導体と同様であるが、パラミロンエステル誘導体についてはエステル化前工程として分子量の調整についても検討した。

パラミロンエステル誘導体の原料であるパラミロンの分子量は重量平均分子量(Mw)34 万であり、セルロースの分子量（Mw 7.9 万）に比べてかなり高いため、反応溶液の高粘度化による反応不均一化が懸念される。そこで、酸加水分解反応によるパラミロンの分子量調整を行った。分子量調整方法としては、7 %塩酸水溶液中でパラミロンを 90 °C に加熱しながら 4 時間撹拌後、ろ過および水での洗浄により塩酸を除去した。

分子量調整前後のパラミロンの分子量測定結果を表 1-2 および GPC チャートを図 1-2 に示す。分子量は Mw 8.6 万まで低下し、セルロースの分子量に近いパラミロンが得られた。

表 1-2　分子量調整パラミロンの分子量測定結果

Run	分子量調整条件	GPC*		
		Mn x10^4	Mw x10^4	Mw/Mn
セルロース	-	1.8	7.92	4.5
パラミロン（調整前）	-	9.6	33.5	3.5
パラミロン（調整後）	7%HCl 90℃4h	3.4	8.62	2.5

*DMAc/LiCl

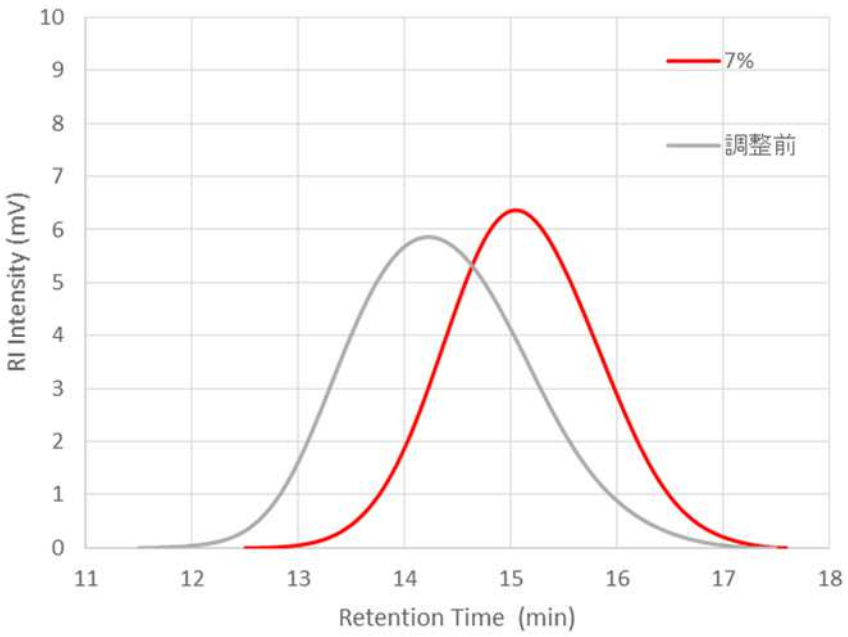


図 1-2　分子量調整前後のパラミロン　GPC チャート

また、パラミロンに残存するタンパク質について、ケルダール法により測定した。タンパク質は藻類に含まれる高分子物質であり、熱可塑性を持たないため樹脂物性や外観に影響を及ぼす。

パラミロン中のタンパク質残留量の測定結果を表 1-3 に示す。分子量調整前のパラミロンにはタンパク質が 0.13%残存していたが、分子量調整により 0.01%以下(検出限界値以下)となった。分子量調整によりタンパク質も酸で加水分解され、水で洗浄されたためと推察した。

表 1-3　分子量調整パラミロンのタンパク質残留量

Run	分子量調整条件	たんぱく質(%)
セルロース	-	<0.01
パラミロン（調整前）	-	0.13
パラミロン（調整後）	7%HCl 90℃4h	<0.01

分子量調整後のパラミロンを用いて、パラミロンエステル誘導体の耐熱性向上のための分子設計を行った。リファレンスとして、分子量調整前のパラミロンを原料としたパラミロンエステル誘導体も合成した。また、セルロースエステル誘導体では短鎖にプロピオニル基を用いたが、パラミロンエステル誘導体はセルロースエステル誘導体に比べて耐熱性が低いため、短鎖をプロピオニル基からアセチル基に変更して合成を行った。

酸クロ法によるパラミロンエステル誘導体の合成スキームを図 1-3 に示す。

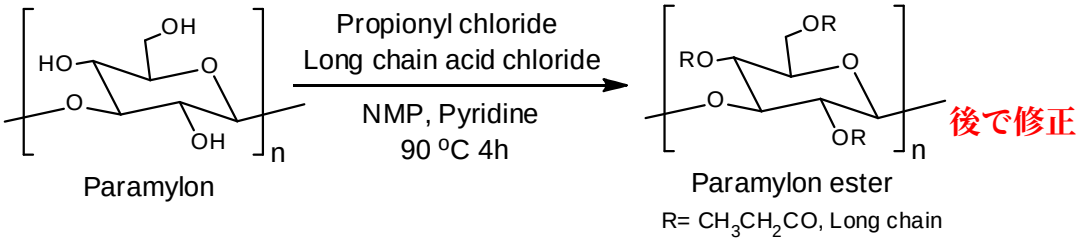


図 1-3　パラミロンエステル誘導体の合成スキーム

表 1-4　パラミロンエステル誘導体の組成と耐熱性および強度特性

	生成物組成 (NMR)		機械強度			耐熱性		MFR [g/10min] 210℃5kgf
	長鎖DS	短鎖DS	曲げ強度* [MPa]	曲げ弾性率* [GPa]	IZOD 衝撃強度 [kJ/m²]	ガラス転移温度 Tg[℃]	荷重たわみ温度 HDT[℃]	
最終年度目標							90	
パラミロンエステル①	St 0.43	Ac 2.29	39	1.0	8.5	111	66	16
パラミロンエステル②	St 0.33	Ac 2.42	50	1.3	6.0	116	77	11
パラミロンエステル③	St 0.24	Ac 2.48	68	1.7	2.6	132	90	4.0
パラミロンエステル**(Ref)	St 0.39	Ac 2.21	52	1.2	5.8	118	76	測定不可 (流動せず)

*自社規格(2.4mmt試験片)，**分子量調整前パラミロンを使用

パラミロンエステル誘導体においても、セルロースエステル誘導体と同様、長鎖 DS を減らすことで耐熱性（Tg および HDT）は向上し、添加剤の補強なしで最終年度目標の耐熱性（HDT90℃以上）を実現した。その中で、代表的な物性が発現したパラミロンエステルの組成及び評価結果を表 1-4 にまとめる。機械強度に関しては、長鎖ステアロイル基（柔軟成分）の減少により、剛性（曲げ強度、弾性率）は向上する一方で衝撃強度は低下する結果となった。ただ、パラミロンエステル誘導体の場合、セルロースエステル誘導体で見いだされたような耐熱性と IZOD 衝撃強度を両立する分子組成が得られていない。今後、添加剤や新たな分子設計により、耐熱性と耐衝撃性の両立を目指す。また、原料パラミロンの分子量調整をしない場合、パラミロンエステル②と Ref で比較されるように、強度や耐熱性は保たれるものの熱可塑性（MFR）は低下する結果が得られた。

1.2. 多糖類系バイオプラスチックの難燃性の検討

昨年度、酸クロ法で合成したセルロースエステル誘導体およびパラミロンエステル誘導体について、UL94 難燃試験により難燃性を評価した。その結果、いずれの多糖類エステル誘導体も UL94 HB レベルであり、最終年度目標である V-1/V-2 レベルより低いことがわかった。そこで、今年度は難燃剤の添加を検討した。

表 1-5　セルロースエステル誘導体の難燃性評価（1）

	水酸化アルミニウム添加量	機械強度			耐熱性		難燃性 UL94
		曲げ強度 [MPa]	曲げ弾性率 [GPa]	IZOD 衝撃強度 [kJ/m²]	ガラス転移温度 Tg[℃]	荷重たわみ温度 HDT[℃]	
最終年度目標							V-1/V-2
セルロースエステル	なし	49	1.4	8.7	112	77	HB
↑	少	56	2.0	4.2	116	-	HB
↑	多	63	2.7	3.0	118	-	HB

まず、土壌成分であり安全な難燃剤である水酸化アルミニウムを含むセルロースエステル樹脂複合材を作成し、物性および難燃性を評価した。結果を表 1-5 に示す。水酸化アルミニウムの添加量を変えて（少、多）複合材を作成したが、

難燃性についてはいずれも HB であった。また、機械強度、耐熱性においては、水酸化アルミニウムの添加量が増えると曲げ強度・弾性率、耐熱性（Tg）は向上するが IZOD 衝撃強度は大幅に低下し、水酸化アルミニウムはセルロースエステル誘導体の衝撃強度に大きく影響することがわかった。

続いて、衝撃強度との両立を目的として、リン系難燃剤と水酸化アルミニウムの併用を検討した。セルロースエステル誘導体とリン系難燃剤を一定の比率で混合したものに、水酸化アルミニウムを添加することでセルロースエステル誘導体複合材を作成し、物性および難燃性を評価した。結果を表 1-6、成形体の外観写真を図 1-4 に示す。水酸化アルミニウムの添加量が多い系において V-0 レベルの難燃性が確認され、最終年度目標（V-1/V-2）を大幅に達成した。一方、リン系難燃性を併用することで、機械強度および耐熱性は大きく低下した。これは、リン系難燃剤が可塑剤として働いたためと考えられる。今後、機械強度、耐熱性を向上するリン系難燃剤の選定やフィラーでの補強などを行い、機械強度、耐熱性と難燃性を両立するセルロースエステル誘導体複合材について検討する。また、パラミロンエステル誘導体においても同様に検討を行う。

表 1-6　セルロースエステル誘導体の難燃性評価（２）

	水酸化アルミニウム添加量	機械強度			耐熱性		難燃性 UL94
		曲げ強度 [MPa]	曲げ弾性率 [GPa]	IZOD 衝撃強度 [kJ/m²]	ガラス転移温度 Tg[℃]	荷重たわみ温度 HDT[℃]	
最終年度目標							V-1/V-2
セルロースエステル＋リン系難燃剤	なし	18	0.56	38	検出されず	-	HB
↑	少	19	0.65	9.3	↑	-	HB
↑	多	21	0.87	3.4	↑	今後測定	**V-0**

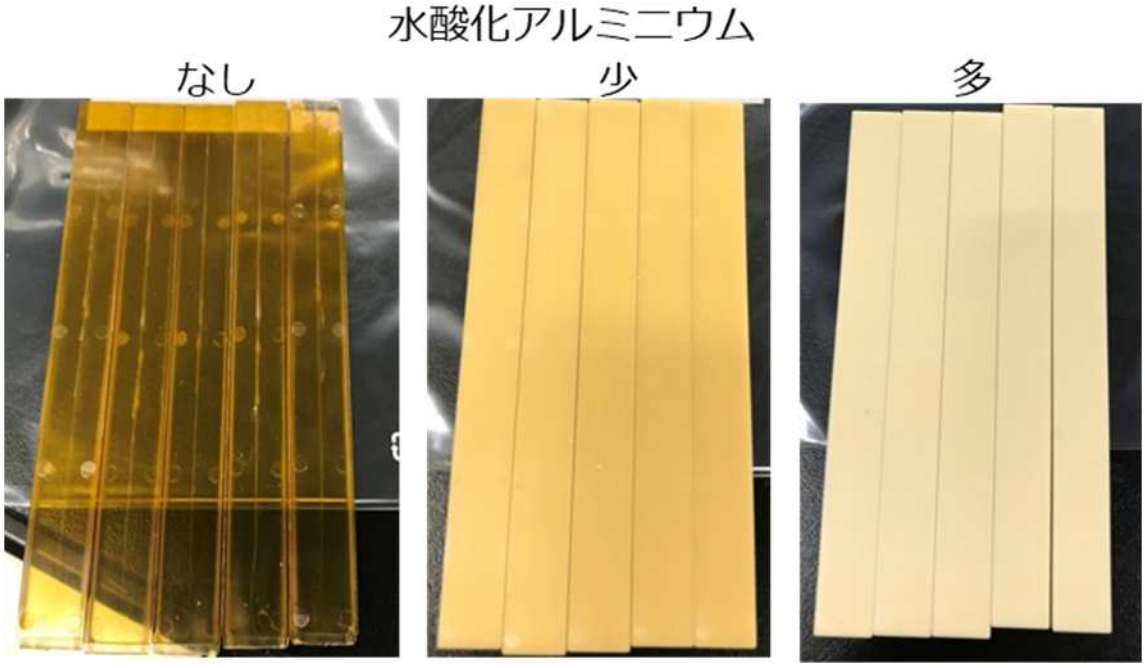


図 1-4　成形体の外観
（セルロースエステル系樹脂、リン系難燃剤、水酸化アルミニウムの混合物）

1.3.　多糖類系バイオプラスチックの合成スケールアップ検討

多糖類エステル誘導体のリサイクル性実証実験において、来年度は実機に組み込んで現場での評価を予定しているため、1 評価あたり 30 ~ 50 kg の多糖類エステル誘導体を用意する必要がある。そこで、今年度は、セルロースエステル誘導体の合成において、ラボスケール（収量 100g）から 200 L 反応器（収量 10 kg）までスケールアップして実施した。200 L 反応器の写真を図 1-5 に示す。

今回の 200 L 容器での合成により、10.4 kg のセルロースエステル誘導体が得られた。また、ラボスケールから 200 L にスケールアップしたことにより、反応時間は 4 時間から 6 時間まで 2 時間延長され、メタノールでの洗浄回数は 5 回から 7 回に増えた。反応時間の違いについては、反応終点はセルロース結晶の消失確認により判断しているが（図 1-6）、スケールアップにより撹拌効率が悪くなるため、反応が遅くなったと推察される。メタノール洗浄回数が増えた理由は、ろ過器(100L)のサイズが適切でなく、ろ過ケーキの厚さが厚かったため、洗浄効率が悪くなったためと考えている。

図 1-5　200L 反応器の外観（アヅマ株式会社）

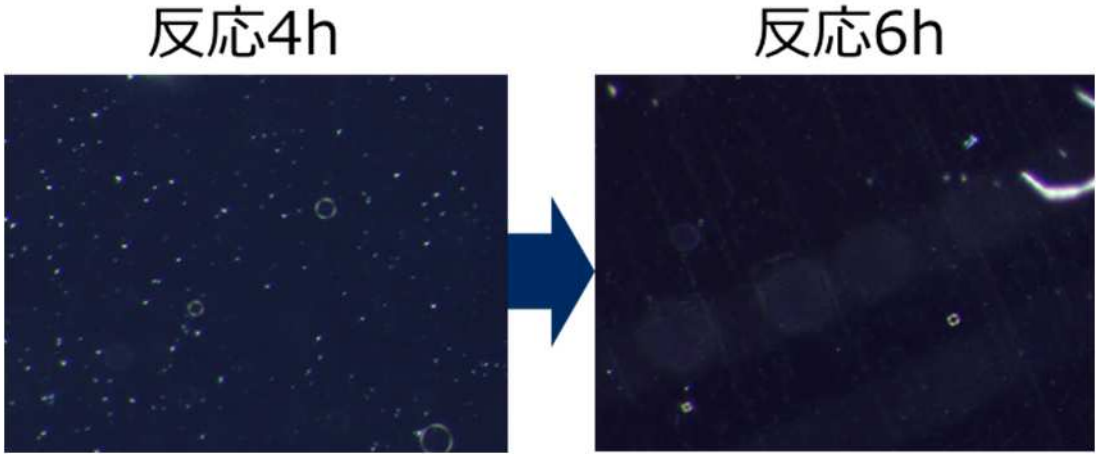


図 1-6　偏光顕微鏡観察による反応中のセルロース結晶確認

ラボスケールと 200 L 容器で製造したセルロースエステル誘導体の合成結果を表 1.7 に示す。生成物組成、機械強度、耐熱性において、ラボスケールとほぼ同等のものが 200L 容器でも合成可能であることを確認した。今後、さらにスケールの大きな 1000 L 容器で合成を実施し、実製品を使ったリサイクル性評価に用いる。

表 1-7　セルロースエステル誘導体　スケールアップ合成時の物性

セルロースエステル誘導体	生成物組成 (NMR)		機械強度			耐熱性	
	長鎖DS	短鎖DS	曲げ強度 [MPa]	曲げ弾性率 [GPa]	IZOD 衝撃強度 [kJ/m²]	ガラス転移温度 Tg[℃]	荷重たわみ温度 HDT[℃]
最終年度目標							90
ラボスケール	St 0.24	Pr 2.34	64	1.7	10.6	131	**94**
200L	St 0.23	Pr 2.31	60	1.7	6.3	126	今後測定

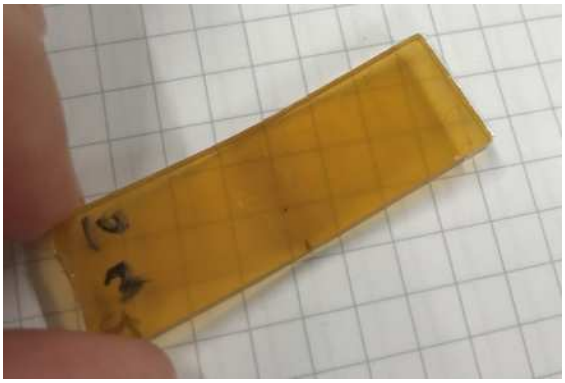


図 1-7　セルロースエステル誘導体の成形体

1.4. パラミロンエステル誘導体の物性および構造解析

本節の検討では、３種類のパラミロンエステル誘導体から配向結晶性フィルムを作製し、大型放射光施設 SPring-8 を用いて、結晶弾性率を測定した。

＜実験方法＞

（１）パラミロンエステルの合成と熱延伸フィルムの作製

パラミロンエステルは、トリフルオロ酢酸無水物(TFAA)、カルボン酸を用いた不均一反応により作製を行った。TFAA とカルボン酸を均一に攪拌した後、真空乾燥したパラミロンを投入した。反応は 50 °C、1 h で行い、反応後の溶液はメタノール/水混合溶液で再沈殿させ、さらにメタノール/水で洗浄を行った。ろ過でサンプルの回収をし、真空乾燥を行った。

まず、DSC から求めた融点を基に、溶融クエンチフィルムを作製した。融点より 20 ~ 30 °C 以上の温度で溶融プレスを行い、そのあと室温で急冷した。プレスの圧力は 3 ~ 15 MPa で調整しながら行った。プレスの際にスペーサーを使用し、フィルムの厚さを 100 μm 程度に制御した。

作製した溶融クエンチフィルムは、長さ 20 mm、幅 5 mm に切り取り、手回し延伸機に取り付け、ガラス転移点より 10~20 °C 高いオーブンの中で延伸を行った。フィルムは初期長を基に、4 倍まで延伸した。延伸直後は延伸機に固定したまま、融点より低い結晶化温度で 1 h アニーリング処理を行い、結晶化を促進させた。このように作製された熱延伸フィルムは、いずれのパラミロンエステルにおいても、二次元広角 X 線繊維図より配向度が 95 %近くと非常に高いことがわかった。

熱延伸フィルムは、分析用電子天秤(Shimadzu AUW120D, Japan)を用いた浮沈法により、密度を算出した。蒸留水を密度媒質として使用し、測定時の水温が 21 °C だったため、水の密度を 0.9980 g/cm^3 とした。

（２）大型放射光施設 SPring-8 を用いた広角 X 線回折測定

熱延伸フィルムの二次元 X 線繊維図は、播磨の大型放射光施設 SPring-8 の BL45XU および BL03XU にて行った。X 線の波長は 0.1000 nm、カメラ長は 266 mm とし、検出器には PILATUS-2M を用いた。 サンプルと検出器の間には真空パスを設置し、回折の減衰を緩和した。測定で得られた二次元広角 X 線繊維図は、フリーソフトの Fit 2-D と ImageJ を用いて解析を行った。

（３）広角 X 線回折と引張試験の時分割測定

播磨の大型放射光施設 SPring-8 の BL45XU および BL03XU にて、熱延伸フィ

ルム(配向結晶化している)の延伸と広角 X 線回折の同時時分割測定を行い、結晶弾性率の解析を行った（図 1-8）。フィルムの延伸には、顕微鏡用延伸ステージ(Linkam 10073B, Japan High Tech Co.)を用いた。延伸速度は 0.2 mm/min とした。X 線の波長は 0.1000 nm、検出器には PILATUS-2M を用いた。X 線の照射時間は 0.5 s、回折図の導出周期は 1 s とした。これらにより、フィルムへ加える力と X 線回折図の情報を同時に入手できる。

結晶弾性率は結晶領域の応力とひずみがそれぞれ必要となる。結晶弾性率を求める研究では、フィルムに加える力が均一分散していると仮定され、結晶領域の応力はフィルムが負担する応力と同等とすることが報告されているため、本研究でも同じとした。結晶領域のひずみは、子午線上回折の面間隔の経時変化より算出した。結晶領域のひずみが 1 %変化するまで解析を行い、結晶弾性率は E_l = σ（結晶領域の応力）/ ε（結晶領域のひずみ）により求めた。

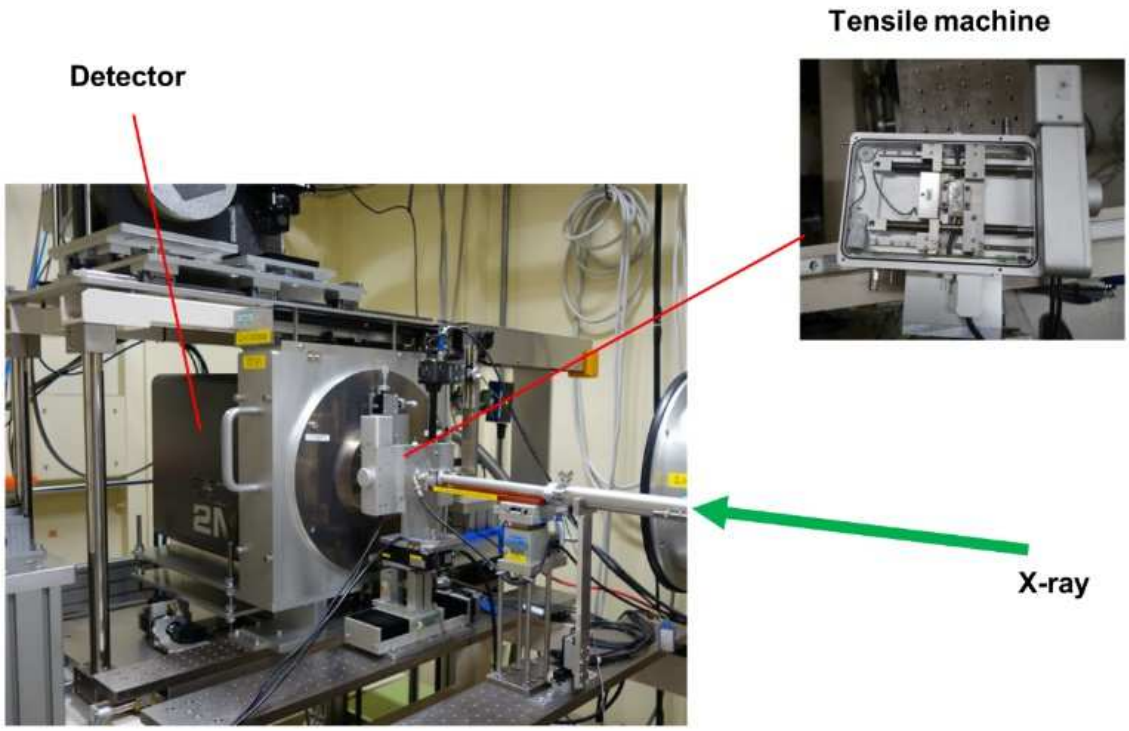


図 1-8　大型放射光施設(SPring-8)における時分割 X 線回折測定装置

＜結果と考察＞

（1）各パラミロンエステル熱延伸フィルムの指数付けおよび構造解析

側鎖構造が異なる３種類のパラミロンエステル（PaPr：パラミロンプロピオネート）、PaBu（パラミロンブチレート）、PaVa（パラミロンバレレート）の二次元広角 X 線繊維図は図 1-9 に示す。丸林らの研究より、PaPr は 5 層線目の子午線上に強い回折がみられ、らせん構造因子より分子鎖が 5 回らせんになっていることが報告されている。PaBu と PaVa も PaPr と同様に 5 層線目の子午線上に強い回折がみられることから、これらも同じく 5 回らせんの分子構造を有していると考えられた。

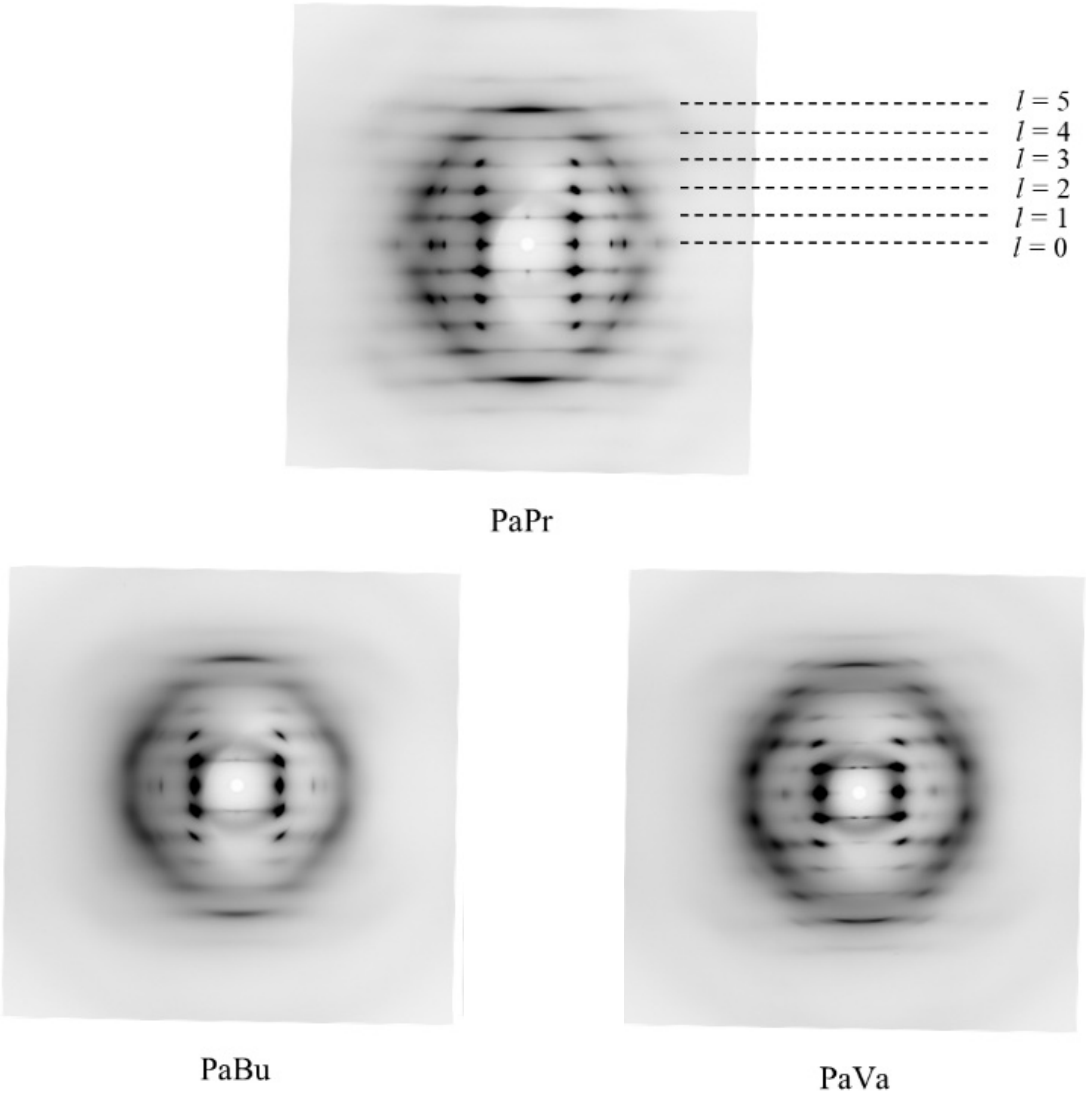


図 1-9　PaPr、PaBu、PaVa の X 線繊維図

また、PaPr の結晶構造解析では、丸林らが疑六方晶の格子でパッキングを行い、指数付けと良く合致したことが分かっている。したがって、PaPr の二次元 X 線繊維図より 15 個の回折を用いて指数付けを行い、および格子定数の再計算をした。その結果、表 1-8(a)に示すように、 $a = b = 1.181$ nm、c (fiber axis) = 1.847 nm となり、丸林らの結果とほぼ一致した。

表 1-8　X 線繊維図より得られた PaPr、PaBu、PaVa のミラー指数、実測値面間隔値および計算値面間隔値

(a) PaPr

h	k	l	d_{cal}[1] (nm)	d_{obs}[2] (nm)
1	0	0	1.023	1.028
1	1	0	0.591	0.590
2	0	0	0.511	0.511
1	2	0	0.387	0.387
1	0	1	0.895	0.895
1	1	1	0.562	0.536
2	0	1	0.493	0.441
1	0	2	0.685	0.681
1	1	2	0.497	0.494
2	0	2	0.447	0.446
1	0	3	0.527	0.524
1	1	3	0.426	0.428
1	0	4	0.421	0.411
1	1	4	0.364	0.344
0	0	5	0.369	0.370

1 *d*-spacing of calculated value
2 *d*-spacing of observed value

(b) PaBu

h	k	l	d_{cal}[1] (nm)	d_{obs}[2] (nm)
1	0	0	1.083	1.093
1	1	0	0.626	0.629
2	0	0	0.542	0.541
1	2	0	0.409	0.445
1	0	1	0.942	0.951
1	0	2	0.716	0.718
1	1	2	0.523	0.520
2	0	2	0.471	0.458
1	0	3	0.548	0.547
1	1	3	0.446	0.446
1	0	4	0.436	0.430
0	0	5	0.381	0.382

(c) PaVa

h	k	l	d_{cal}[1] (nm)	d_{obs}[2] (nm)
1	0	0	1.199	1.179
1	2	0	0.453	0.452
1	0	1	1.022	1.007
1	1	1	0.652	0.676
1	0	2	0.758	0.743
1	1	2	0.565	0.569
2	0	2	0.511	0.493
1	0	3	0.573	0.563
1	1	3	0.475	0.443
1	1	4	0.399	0.413
0	0	5	0.391	0.382
1	0	5	0.372	0.376

PaBu と PaVa に関しては、二次元 X 線繊維図が PaPr と類似し、分子構造も 5 回らせんと示唆したため、同じく疑六方晶で指数付けを行った。PaBu と PaVa の二次元 X 線繊維図よりそれぞれ 12 個の回折を抽出し、指数付けを行った。表 1-8(b) と 表 1-8(c)に示す通り、面間隔の測定値と計算値の誤差が小さく、疑六方晶格子へのパッキングにおいて良い合致性を示した。これらを基に、格子定数を算出すると、PaBu ($a = b = 1.251$ nm, and $c = 1.907$ nm)、 PaVa ($a = b = 1.384$ nm, and $c = 1.957$ nm) となった（表 1-9）。 PaPr ($a = b = 1.181$ nm、$c = 1.847$ nm)と合わせて比較すると、 側鎖が長くなるにつれ、格子定数が上がる傾向にあり、分子鎖間の距離が増加することが考えられる。また、浮沈法により算出したフィルム密度を基に、結晶格子に含まれる分子鎖の数および結晶格子の密度を求めた。結果では、PaPr、PaBu と PaVa の結晶密度がそれぞれ 1.24, 1.21, and 1.07 g/cm^3 となり、いずれも結晶単位格子に 1 本の分子鎖がパッキングしていることがわかった。以上から、側鎖が長くなるにつれ、分子鎖のパッキングが緩くなる傾向にあることが示唆された。

表 1-9　PaPr、PaBu、PaVa の結晶格子定数、密度および分子鎖構造

	PaPr	PaBu	PaVa
a,*b* (nm)	1.181	1.251	1.384
c (nm)	1.847	1.907	1.957
ρ_{obs}[1] (g/cm^3)	1.22	1.16	1.01
ρ_{cal}[2] (g/cm^3)	1.24	1.21	1.07
Helix	5	5	5
Chain number	1	1	1

1 Density of crystal lattice (observed value)
2 Density of crystal lattice (calculated value)

（２）PaPr、PaBu、PaVa の結晶弾性率

図 1-10 に、二次元 X 線繊維図の子午線方向に強度抽出した一次元広角 X 線回折図を示した。指数付けでは、強度が一番強いピークを(005)に帰属し、結晶領域のひずみは (005)の面間隔変化を利用して算出した。

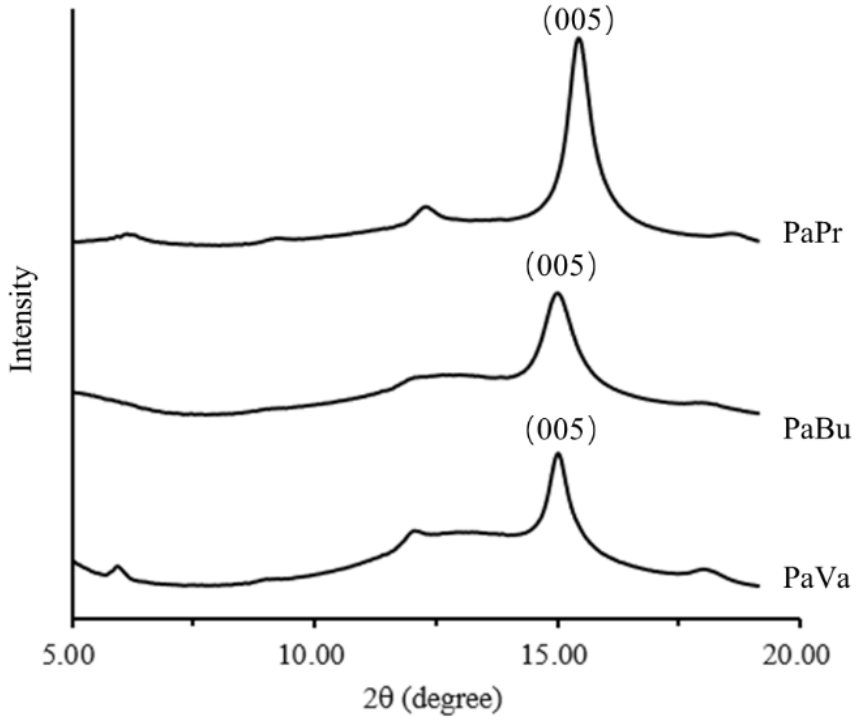


図 1-10　PaPr、PaBu、PaVa の X 線繊維図における子午線方向の回折強度

配向結晶化フィルムの延伸過程において、(005)の面間隔を各時間で導出し、これらを基に計算した結晶のひずみが 1 %変化するまでの応力-ひずみ点グラフを図 1-11 に示した。その後に、点グラフを基に回帰曲線を導入したところ、いずれのサンプルも高い直線への相関性を示した。結晶弾性率 $E_l = \sigma$（結晶領域の応力）/ ε（結晶領域のひずみ）により、回帰直線の傾きを結晶弾性率として導出した。結晶弾性率の算出結果は表 1-10 に示す通り、PaPr、PaBu、PaVa がそれぞれ 2.5、1.9、1.0 GPa となった。側鎖が長くなるにつれ、結晶弾性率が低下する傾向がみられた。結晶格子から算出した 1 本の分子鎖が占める断面積は、PaPr、PaBu、PaVa がそれぞれ 1.208、1.255、1.659 nm^2 となった。また、結晶弾性率と 1 本の分子鎖が占める断面積から算出した、1 本の分子鎖を 1 %伸ばすのに必要な力(*f*-value)は、PaPr、PaBu、PaVa がそれぞれ 0.30、0.26、0.17 N^{-10} となった。以上から、側鎖が長くなるにつれ、分子鎖のパッキングが緩くなり、分子間作用力が下がることで分子鎖が伸びるのに必要な力が減少する傾向にあるため、結晶が動きやすくなり、結晶弾性率の減少につながると考察した。

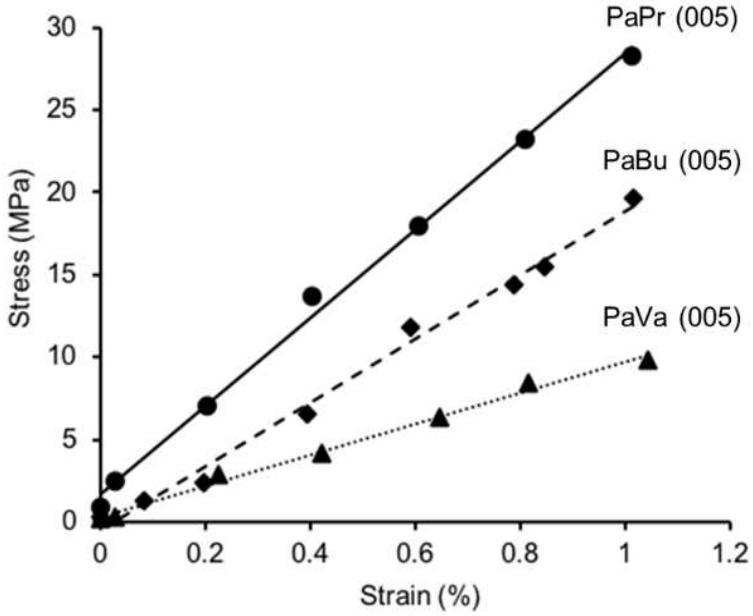


図 1-11　PaPr、PaBu、PaVa の(005）回折点を用いて、結晶が 1%ひずむまでの応力―ひずみ曲線

表 1-10　パラミロンエステル誘導体とセルロースエステル誘導体の結晶弾性率の比較

	PaPr	PaBu	PaVa	CTP*	CTB*	CTV*
E_l (GPa)	2.5	1.9	1.0	21.6	17.6	17.9
Cross-sectional area[1] (nm^2)	1.208	1.355	1.659	0.865	0.970	1.132
f-value[2] (10^{-10} N)	0.30	0.26	0.17	1.86	1.71	2.03
Density (g/cm^3)	1.24	1.21	1.07	1.23	1.17	0.92
Fiber period (nm)	1.847	1.907	1.957	1.508	1.030	1.043
Molecular structure	5/1 helix+	5 helix	5 helix	3/2 helix	2/1 helix	2/1 helix
Crystallinity of specimen (%)	61.4	47.6	39.1	-	-	-
Y_l *(GPa)*[3]	1.2	0.8	0.4	-	-	-

1 Cross-sectional area: cross-sectional area of one molecular in the crystal lattice.
2 *f*-value: The force required to stretch a molecular by 1%.
3 Elastic modulus of the speciemen.
* Nishino *et al, J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **1995**, 33, (4), 611-618.
+ Marubayashi *et al, ACS Macro Lett.* **2016**, 5, 607-611.

（3）パラミロンエステルとセルロースエステルの結晶弾性率の比較

分子鎖構造が結晶弾性率に及ぼす影響について調べるため、先行研究で報告されているセルロースエステルと本研究で求めたパラミロンエステルの結晶弾性率を比較した。3 種類のパラミロンエステルに対し、対応したエステル基をもつセルロースプロピオネート(CTP)、セルロースブチレート(CTB)、セルロースバレレート(CTV)の結晶弾性率はそれぞれ 21.6、17.6、17.9 GPa であった。パラミロンエステルと同じく、側鎖が長くなるにつれ結晶弾性率が小さくなる傾向にあり、これは分子鎖 1 本の断面積の増加および結晶密度の低下に起因していることが示唆された。

また、パラミロンプロピオネート(PaPr)、パラミロンブチレート(PaBu)、パラミロンバレレート(PaVa)の結晶弾性率はそれぞれ 2.5、1.9、1.0 GPa であることから、セルロースエステルより約 10 倍小さいことがわかった。分子鎖構造の視点からみると、CTP は 3 回らせん、CTB、CTV は 2 回らせん、PaPr、PaBu、PaVa はいずれも 5 回らせんの分子構造を有している。これらはグルコースが β-1,4 結合、パラミロンが β-1,3 結合と異なる結合からなることに起因している可能性が高い。このパラミロンエステルの緩やかならせん構造が、比較的低い結晶弾性率

につながると考えられる。

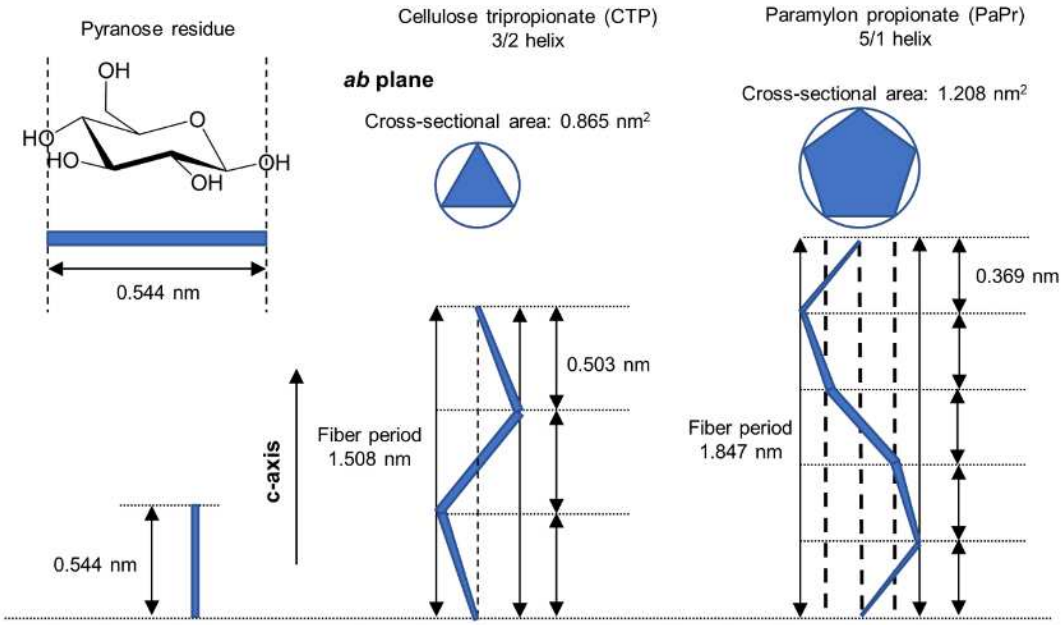


図 1-12　セルローストリプロピオネートとパラミロントリプロピオネートの分子鎖構造の比較

同じエステル基を有する CTP と PaPr の比較では、図 1-12 に 1 本の分子鎖構造をそれぞれ模式図として表した。CTP はほぼ伸び切った分子鎖構造をとるのに対し、PaPr は繊維軸に対し大きく傾斜している。したがって、1%結晶格子を伸ばす場合、セルロース分子鎖を繊維軸方向に変形させるには、主に共有結合に起因する結合角や結合長を変形させる必要があるが、PaPr の場合はグルコース残基をつなげるコンフォメーション角を回転させることで十分である。1 本の分子鎖を 1 %伸ばすのに必要な力(*f*-value)は CTP が 1.86 N^{-10}、PaPr が 0.30 N^{-10} となっていることからも、このような観点を支持している。

このように、側鎖長が変わっても、CTB、CTV がほぼ伸び切った分子構造、PaBu、PaVa が緩いらせんを巻いている傾向は継続しているため、同じ原因でパラミロンエステルの結晶弾性率がセルロースエステルより小さいことが示唆された。

1.5. パラミロンエステル誘導体の熱流動性と溶融紡糸繊維の作製

本節の検討では、パラミロンエステル誘導体の更なる実用化を目指して、溶融紡糸繊維を作製することを目的とした。その際、熱流動性が非常に重要であることから、メルトフロー測定を行うとともに、分子鎖構造と熱流動性の相関について考察した。

＜実験＞

（1）PaPr、PaBu、PaVa 粉体の DSC 測定

DSC8500 (Perkin Elmer) を利用して窒素雰囲気下で DSC 測定を行った。サンプルは 2 ~ 4 mg 投入し、1st run では 30 °C ~ 250 °C で昇温し、そのあと−50 °C まで急冷し、さらに−50 °C ~ 250 °C まで 2nd run の測定を行った。

（2）メルトフロー測定による熱流動性考察

メルトフロー測定は CFT-500EX レオメーター(Shimadzu, Japan)を用いて行い、サンプルは粉体を用いた（図 1-13）。測定は昇温モードを利用し、30 °C から 5 °C/min の昇温速度で行った。サンプルに加える力は統一して 10 kgf とした。ダイ径は 1.0 mm であった。熱流動の温度は、炉体の樹脂が 5 mm 移動したときの温度を基準とし、流動温度を決定した。

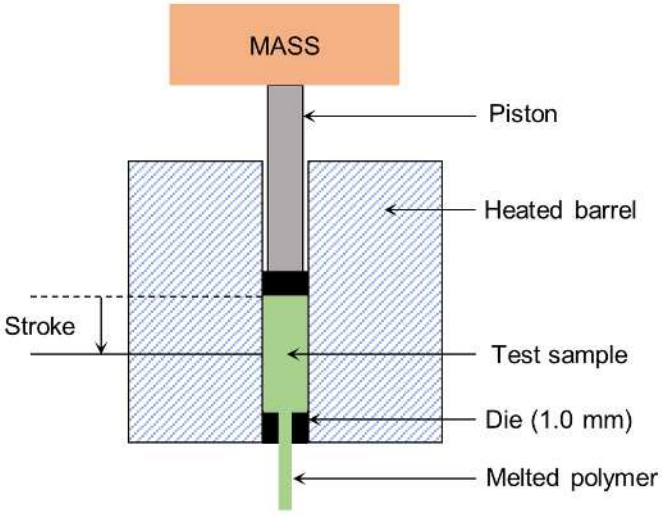


図 1-13　メルトフローレート測定装置の模式図

（3）溶融紡糸

溶融紡糸は特注の溶融紡糸装置(IMC-19F8, Imoto, Japan)および巻取り装置を用いて行った（図 1-14）。紡糸装置のダイ径は 1.0 mm、有効長は 2 とした。粉体のポリマーを溶融炉体の中に詰め込み、3 min 溶融を行った。そのあと押し出し棒により 0.5 mm/s の速度で溶融ポリマーをダイから押し出し、押し出された部分を巻き取り機のローラーに取り付け、巻き取りを行った。ダイの吐出口から巻き取りローラーへの距離は 40 mm に設定し、巻き取り速度は 18 ~ 180 m/min とした。その中で、18、36、108、180 m/min の 4 種類の巻き取り速度で作製した繊維に対し、さらなる物性評価を行った。

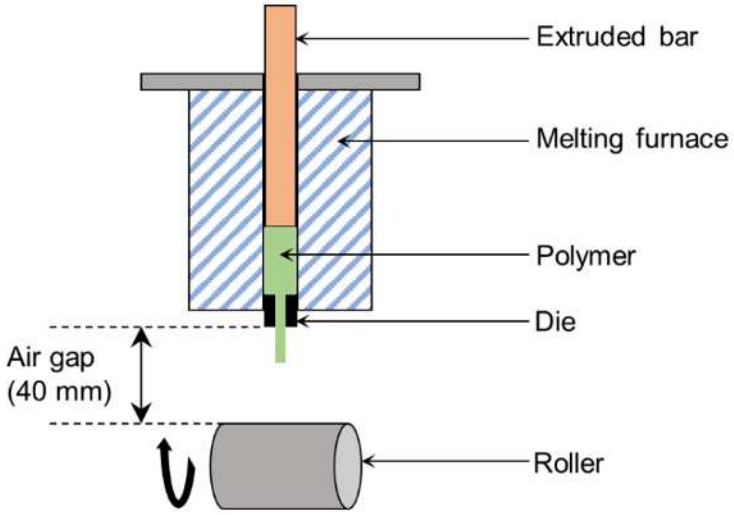


図 1-14　溶融紡糸繊維作製装置の模式図

（4）分子量測定

数平均分子量と重量平均分子量(M_n and M_w)は、GPC 測定を用いて行った。 検出器は RID-20A (Shimadzu) を用い、温度は 40 °C とした。カラムは K-806M, K-802 を用い、流速は 0.8 mL/min に設定した。標準物質にはポリスチレン(PS)を用いた。

（5）繊維のアニーリング処理

結晶化が繊維強度に及ぼす影響の考察として、溶融紡糸で得られた PaPr 繊維を固定し、150 °C で 30 min 熱処理を行った。

（6）偏光顕微鏡による繊維の観測

偏光顕微鏡(ECLIPSE E600, Nikon, Japan) に CCD カメラ(DFC450, Leica) を搭載し、繊維径および配向性について観察を行った。

（7）繊維の広角 X 線回折測定

二次元 X 線回折測定は、透過型 X 線回折装置 Rigaku MicroMax-007HF)を用いて行った。管電圧と管電流はそれぞれ 40 kV と 30 mA に設定し 、Cu K· 線 (· = 0.15418 nm)を使用した。X 線の回折パターンはイメージングプレート(Fujifilm Corp.; 2540 × 2540 pixels, 50 × 50 μm^2 $pixel^{-1}$)に記録し、イメージングプレートリーダーの RAXIA-D*i* (Rigaku Corp.)を用いて回折図を導出した。カメラ長は 83 mm とした。サンプルは真空下において、測定を行った。二次元 X 線回折図の解析はソフトウェア 2DP software (Rigaku Corp.)を用いて行った。一部の測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2 と BL03XU で行い、その際の波長は 0.1 nm とした。 配向度の計算式には **F = (180-Wh) / 180** を使用して計算した。式の中では、F は配向度、Wh は方位角平均の 1 次元回折図よりピークの半値幅を意味している。

（8）繊維の引張試験

繊維の引張試験は卓上引張試験装置 EZ-test (Shimadzu, Japan)を用いて行った。ロードセルには 10 N のものを使用した。引張速度は 10 mm/min、繊維の初期長は 10 mm に設定した。測定は 5 回行い、平均値を計算した。

＜結果と考察＞

（1）熱特性および熱流動性

DSC 測定およびメルトフロー測定を用いて PaPr、PaBu、PaVa の熱特性および熱流動性を評価した。図 1-15 に DSC 曲線を示した。表 1-11 にガラス転移点、結晶化温度、融点をそれぞれ示した。DSC 曲線からは、PaPr において 1st run で 2 つの吸熱ピークが見られるため、融点を 2 つ有していることが確認された。PaPr に関しては結晶多型性を有していることが丸林らより報告されている [8,9]。本研究の紡糸過程では高い融点の方を超えた温度で溶融させているため、X 線回折測定では 1 つの結晶系しか現れなかった。また、パラミロンエステルの側鎖が長くなるにつれ、融点とガラス転移点がそれぞれ 220 ~ 170 °C、114 ~ 55 °C 下がる傾向にあった。

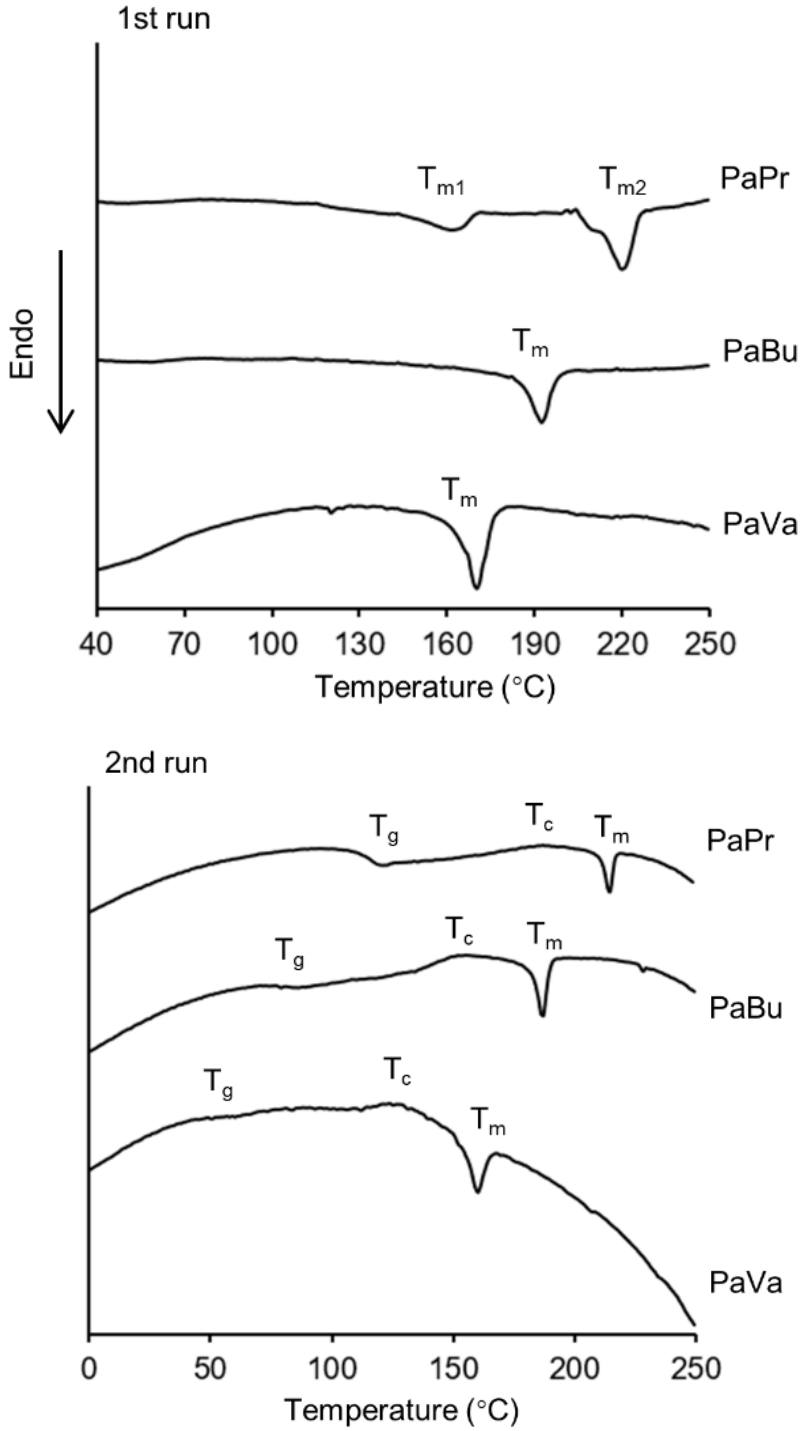


図 1-15　パラミロンエステル誘導体の DSC 曲線

表 1-11　パラミロンエステル誘導体の熱的性質

	Glass transition temperature (°C)	Crystallization temperature (°C)	1st run melting temperature (°C)	2nd run melting temperature (°C)	Flow-starting temperature (°C)	5 mm offset temperature (°C)
PaPr	114	187	220 (T_{m2})	215	218	232
PaBu	81	152	192	186	201	219
PaVa	55	129	170	160	183	200

メルトフロー測定の昇温過程において、炉体の中でポリマーが押された距離をストロークとする。図 1-16(a)と(b)にそれぞれストローク-温度曲線と溶融粘度-温度の関係曲線を示した。流動開始温度と炉体中の樹脂が 5 mm 移動したときの温度(熱流動温度)は、表 1-11 に示した。図 1-16(a)から、すべてのパラミロンエステルにおいて、昇温過程のストローク変化に同じ傾向性がみられ、主に 2 段階に分けられる。第 1 段階では、ガラス転移点と融点の間に小さいストロークの増加がみられた。これは、ガラス転移点以上で分子鎖の流動が始まり、定荷重が流動を促進していることに起因していると考えられる。第 2 段階では、融点以上の温度においてストロークの著しい上昇がみられた。これは、樹脂の熱流動に起因していると考えられた。いずれのパラミロンにおいても、熱流動の挙動は DSC から得られたガラス転移温度と融点に基づいて変化することがわかり、２つの熱挙動測定で良い合致性がみられた。図 1-16(b)では、いずれのサンプルでも温度の上昇にしたがって、溶融粘度が減少する傾向がみられた。炉体中の樹脂が 5 mm 移動したときの温度(熱流動温度)は PaPr、PaBu、PaVa がそれぞれ 232、219、200 °C だった。これらの温度はいずれも融点より 20 ~ 30 °C 高いことがわかった。以上から、PaPr、PaBu、PaVa の紡糸時の溶融温度は、それぞれ 240、220、220 °C に設定した。

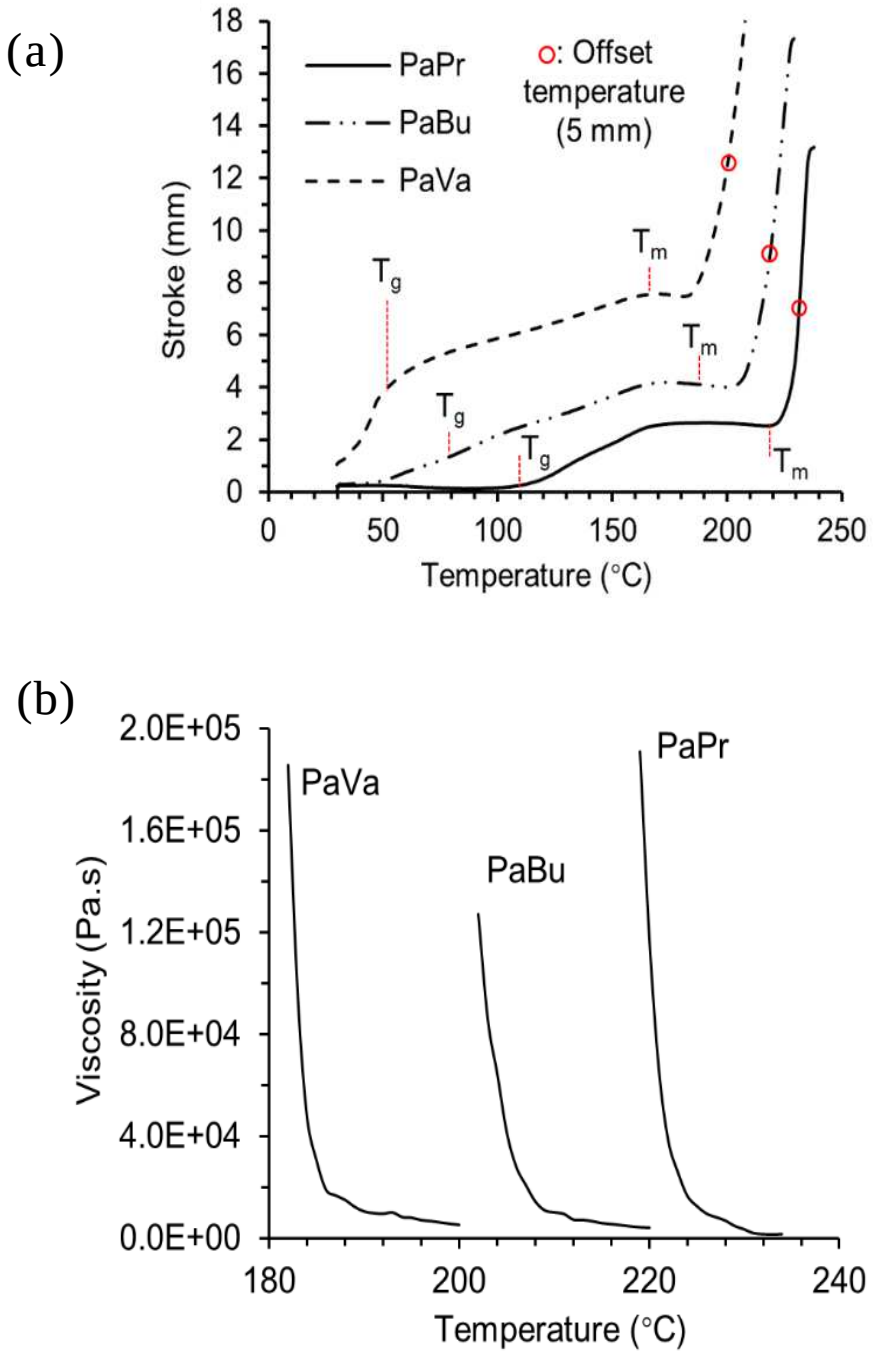


図 1-16　メルトフローレート測定装置から得られた押出量(a)と溶融温度および溶融粘度と溶融温度(b)の関係

（2）PaPr、PaBu、PaVa の溶融紡糸

熱挙動測定から設定した溶融温度において、いずれのパラミロンエステルにおいても連続的な紡糸ができ、図 1-17 に示したようにきれいな繊維が作製できた。また 18、36、108、180 m/min いずれの巻き取り速度においても紡糸することができた。偏光顕微鏡より測定した平均繊維径は、18、36、108、180 m/min の巻き取り速度でそれぞれ 0.144、0.142、0.096、0.052 mm だった。さらに、108 m/min の巻き取り速度で作成した繊維の二次元 X 線繊維図を示した。いずれにおいても配向結晶化した回折図がみられた。

図 1-17　パラミロンエステルの溶融紡糸繊維

溶融紡糸過程で熱分解などによる分子量低下が発生しているかを確認するため、PaPr を対象に GPC より紡糸前後および紡糸後のアニーリング過程の分子量をそれぞれ測定した。結果を表 1-12 にまとめた。紡糸前の粉末の分子量は 3.14 × 10^5 であり、紡糸後あるいはアニーリング処理後でも分子量はほぼ変化がなかった。また、表 1-12 にはまとめていないが、PaBu、PaVa も紡糸前後では分子量に変化はみられなかった。

さらに、本研究で用いた PaPr、PaBu、PaVa はいずれも可塑剤などの添加剤を使用しておらず、良い熱成形性を示したと考えられる。特に PaPr は比較的高いガラス転移点および融点を有しており、熱安定性が良いことから材料としての応用性が広がることが期待できる。

表 1-12　異なる溶融紡糸条件で作製した繊維の分子量

	$M_w \times 10^5$	M_w / M_n
PaPr_powder	3.14	2.10
PaPr_50 rpm	2.98	2.10
PaPr_100 rpm	3.01	2.17
PaPr_300 rpm	3.03	1.94
PaPr_500 rpm	3.17	2.09
PaPr_50 rpm_annealed	3.00	2.05
PaPr_100 rpm_annealed	3.08	2.22
PaPr_300 rpm_annealed	2.96	2.05
PaPr_500 rpm_annealed	2.94	1.73

（3）PaPr 繊維の配向性および結晶性

PaPr 繊維の配向性および結晶性はそれぞれ偏光顕微鏡と広角 X 線回折を用いて評価した。異なる巻き取り速度で作製した PaPr 繊維の偏光顕微鏡写真を図 1-18 に示す。いずれの巻き取り速度でも繊維の回転することで視野の明るさが変わるのがみられ、繊維中の分子鎖が配向し、複屈折を起こしていることに起因していると考えられた。

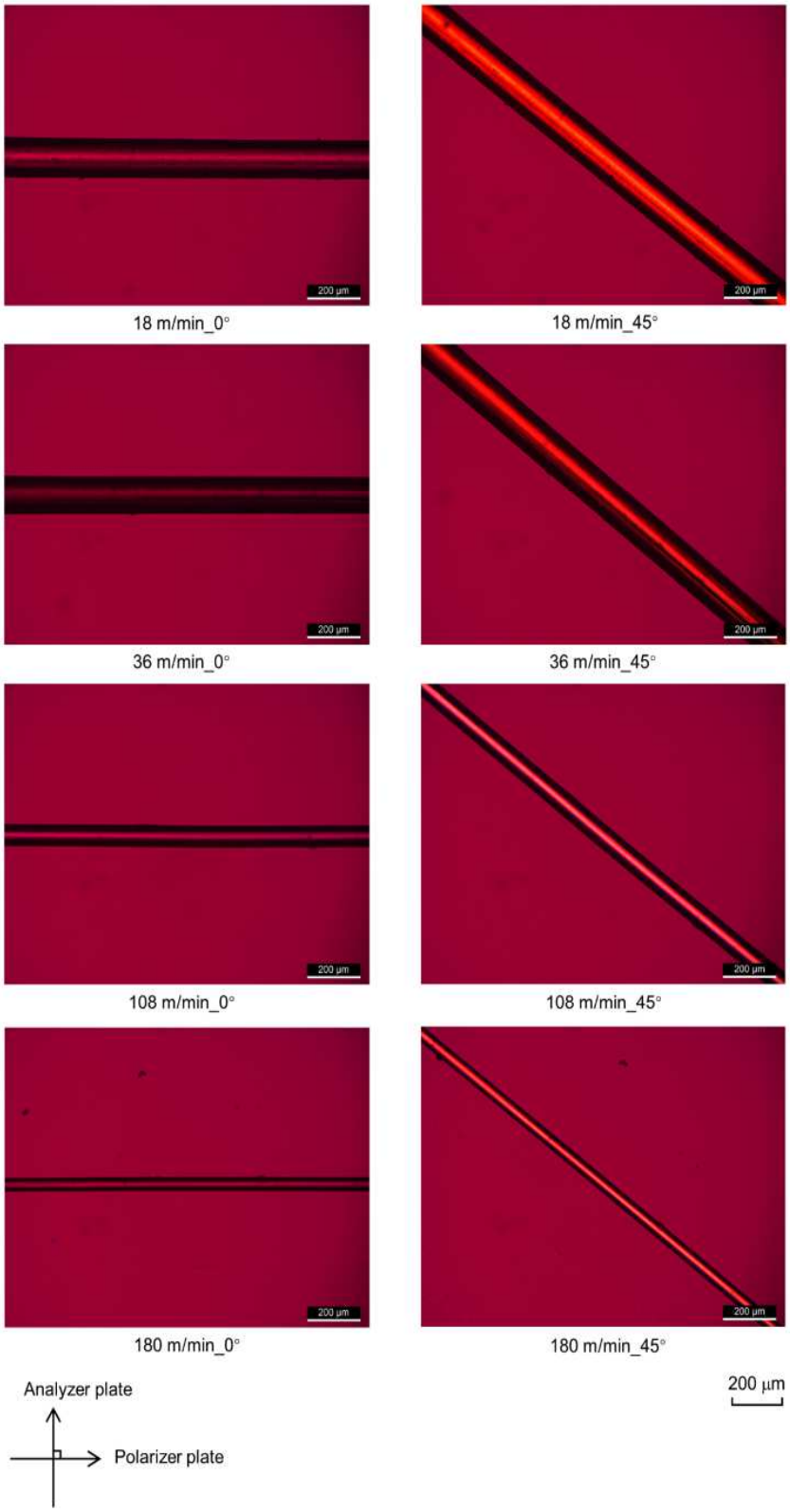


図 1-18　パラミロンプロピオネートの溶融紡糸繊維の偏光顕微鏡写真

図 1-19(a)に異なる巻き取り速度で作製した PaPr 繊維の二次元 X 線繊維図を示した。18、36 m/min と低い巻き取り速度で作成した繊維は、偏光顕微鏡で配向していたが、ほぼ非晶性の回折図がみられた。108、180 m/min と高い巻き取り速度で作製した繊維は、配向結晶化した回折図がはっきりとみられた。これは、紡糸過程において、高い巻き取り速度ではダイから吐出した樹脂へ付加する力が増え、せん断力による配向結晶化が促進されることに起因すると考えられる。

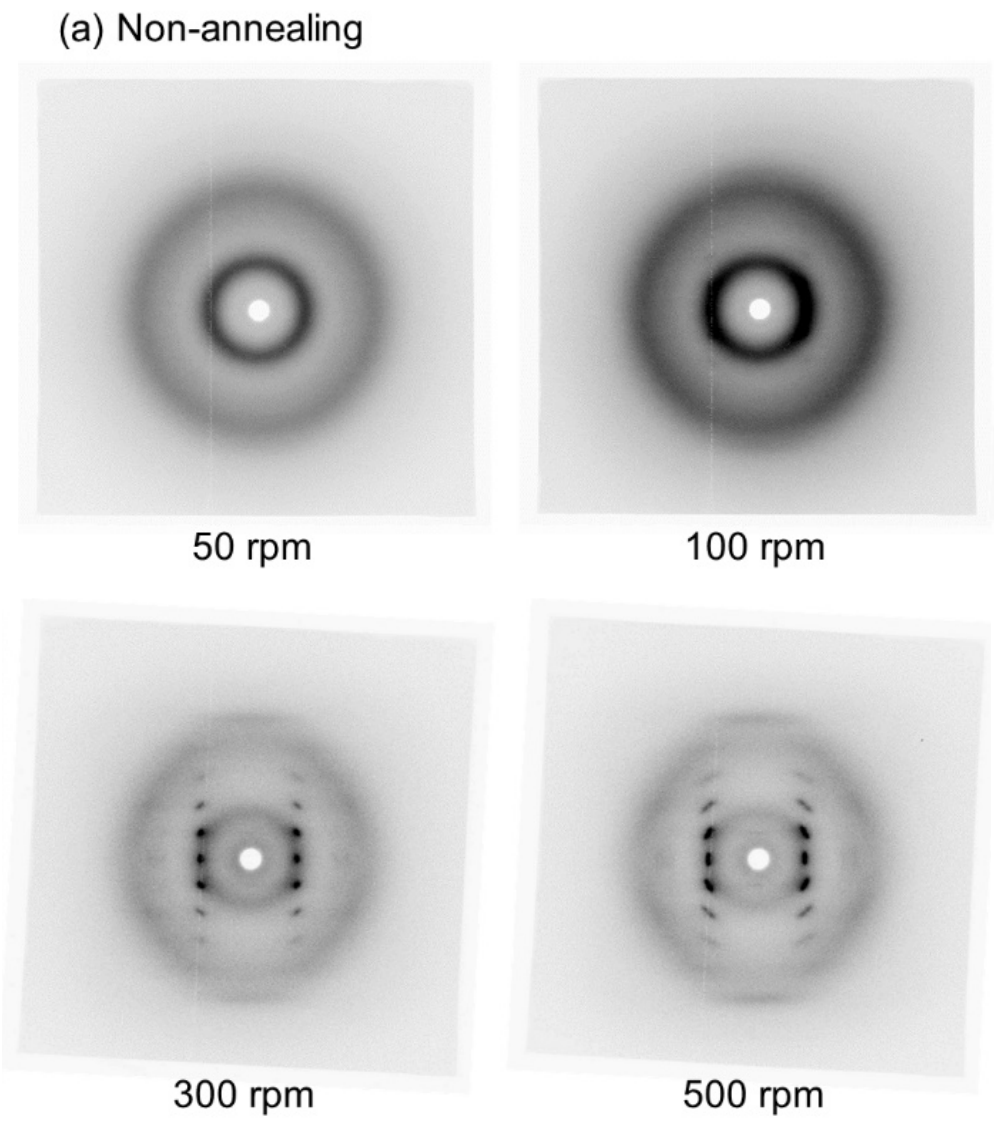


図 1-19(a)　パラミロンプロピオネートの溶融紡糸繊維（熱処理なし）の X 線繊維図

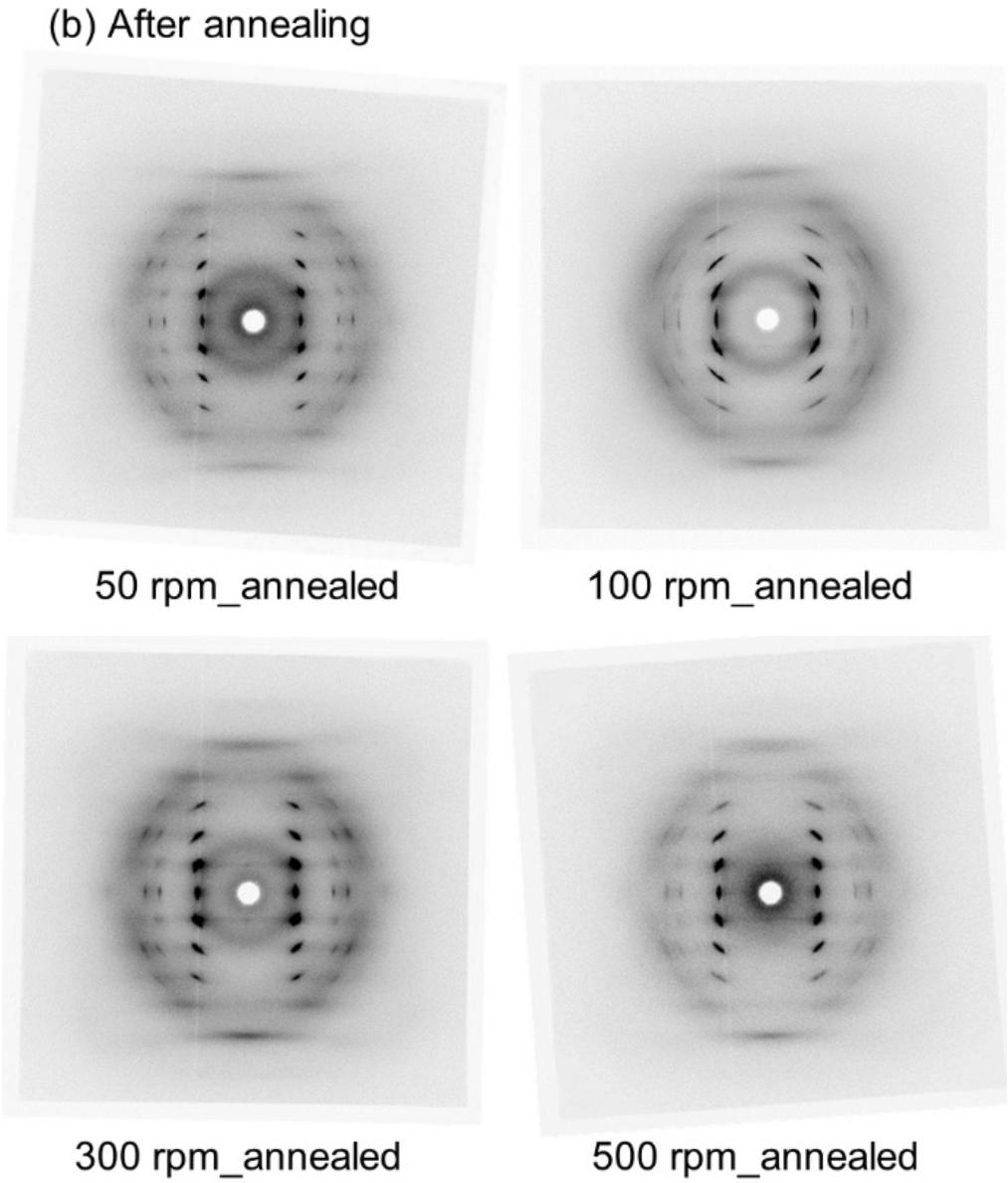


図 1-19(b)　パラミロンプロピオネートの溶融紡糸繊維（熱処理あり）の X 線繊維図

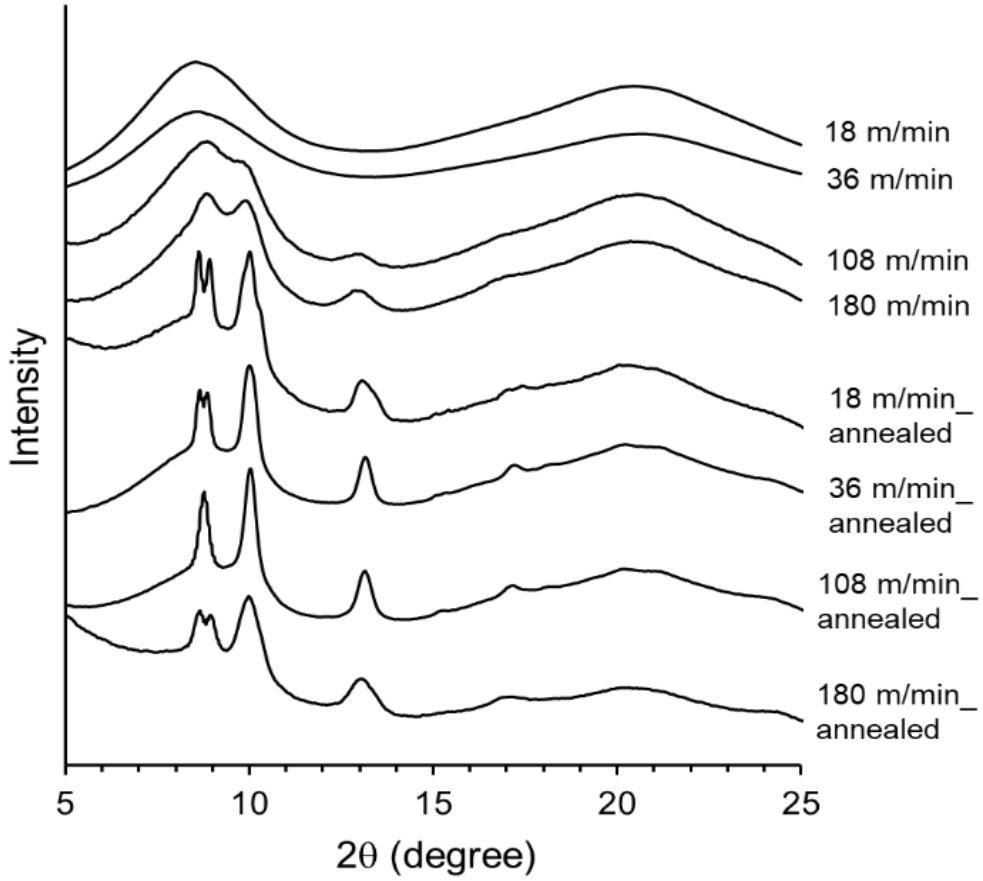


図 1-20　パラミロンプロピオネートの紡糸速度の異なる溶融紡糸繊維の X 線回折パターン

また、結晶化を促進させるため、それぞれの巻き取り速度で作製した繊維に対しアニーリング処理を行った。図 1-19(b)にはアニーリング処理後の二次元 X 線繊維図を示した。低い巻き取り速度の 18、36 m/min で作成した繊維でも、アニーリング処理後には配向結晶化の回折図がみられ、結晶化が促進されたことがわかった。

図 1-20 には二次元 X 線繊維図から円環平均し、導出した一次元 X 線パターン図を示した。表 1-13 には、(100)結晶面から計算した配向度と、結晶および非晶ピークの面積比から算出した結晶化度をそれぞれまとめた。

低い巻き取り速度の 18、36 m/min で作成した繊維は、アニーリング後に結晶化が促進され、結晶の配向度がいずれも 90 %以上と高い値を示した。高い巻き取り速度の 108、180 m/min で作製した繊維は、アニーリング処理により結晶化

度が約 20 %から 50 %まで上昇し、結晶化がさらに促進されたことがわかった。

以上から、溶融紡糸過程においては、高い巻き取り速度が結晶化を促進させ、後処理のアニーリングを行うことでさらなる結晶化をさせることが可能であるとわかった。

（4）繊維の引張特性

巻き取り速度が 108 m/min で作製した PaBu と PaVa 繊維および異なる巻き取り速度で作製した PaPr 繊維の引張特性をすべて表 1-13 にまとめた。

108 m/min の巻き取り速度で作製した繊維では、PaPr が 138 MPa、PaBu と PaVa がそれぞれ 28 MPa、58 MPa の引張強度を示し、側鎖が長くなるにつれ強度が下がる傾向を示した。これは側鎖が長くなるにつれ、結晶性が下がる傾向に起因していると考えられた。

表 1-13　異なる溶融紡糸条件で作製した繊維の機械強度と結晶配向度および結晶化度

	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (GPa)	Degree of orientation (%)	Degree of crystallization (%)
PaPr_18 m/min	106 ± 21	100 ± 31	1.12 ± 0.19	–	–
PaPr_36 m/min	112 ± 13	58 ± 25	1.16 ± 0.18	–	–
PaPr_108 m/min	138 ± 13	31 ± 6	1.57 ± 0.21	95	22
PaPr_180 m/min	157 ± 8	34 ± 10	1.94 ± 0.20	92	23
PaPr_18 m/min _annealed	59 ± 11	52 ± 11	0.95 ± 0.11	97	54
PaPr_36 m/min _annealed	103 ± 9	52 ± 8	1.19 ± 0.09	93	48
PaPr_108 m/min _annealed	151 ± 12	35 ± 3	1.53 ± 0.19	97	45
PaPr_180 m/min _annealed	200 ± 14	34 ± 4	1.64 ± 0.30	95	58
PaBu_108 m/min	28 ± 3	54 ± 17	0.48 ± 0.13	–[a]	–[a]
PaVa_108 m/min	58 ± 14	25 ± 6	0.31 ± 0.06	–[a]	–[a]

[a] Not calculated due to low crystallinity.

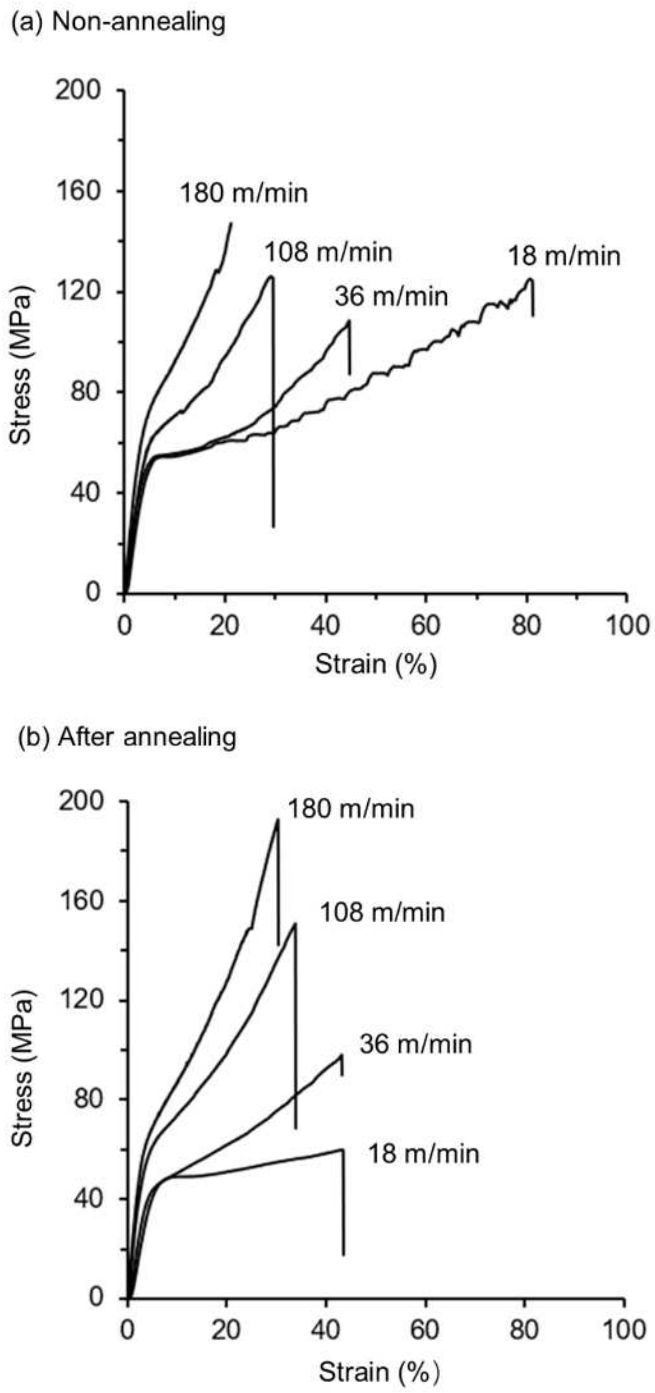


図 1-21　パラミロンプロピオネートの溶融紡糸繊維の応力－ひずみ曲線：(a)熱処理なし、(b)熱処理あり

図 1-21 には 18、36、108、180 m/min の巻き取り速度で作製した PaPr 繊維の応力―ひずみ曲線を示した。表 1-13 より、18、36、108、180 m/min の巻き取り速度で作製した PaPr 繊維の引張強度はそれぞれ 106、112、138、157 MPa、弾性率はそれぞれ 1.12、1.16、1.57、1.94 GPa であった。したがって、巻き取り速度が上がるにつれ、引張強度および弾性率が上がる傾向にあった。また、図 1-3-9b にそれぞれの巻き取り速度で作成した PaPr アニーリング繊維の応力―ひずみ曲線を示した。高い巻き取り速度の 180 m/min で作製した繊維はアニーリング後に引張強度が 157 MPa から 200 MPa まで上がることがみられた。

以上から、高い巻き取り速度で作製した繊維、さらに後処理でアニーリングした繊維は結晶化が促進され、強度の向上につながることが示唆された。

（5）PaPr の射出成形

射出成形品は、押出温度、押出圧、サンプルの分子量などにより、その物性は微妙に変化する。それらは、射出成形品の内部構造に大きく起因する。本年度は、短冊片またはダンベル片と形状の異なる成形品を、ことなる押出温度や押出圧で作製した。図 1-22 には、射出成形品の一例を示す。今後は、試験片の強度評価と SPring-8 におけるマイクロビーム回折を行い、成形体内での局所的な分子鎖構造および結晶配向度などが物性に及ぼす影響を解明する。

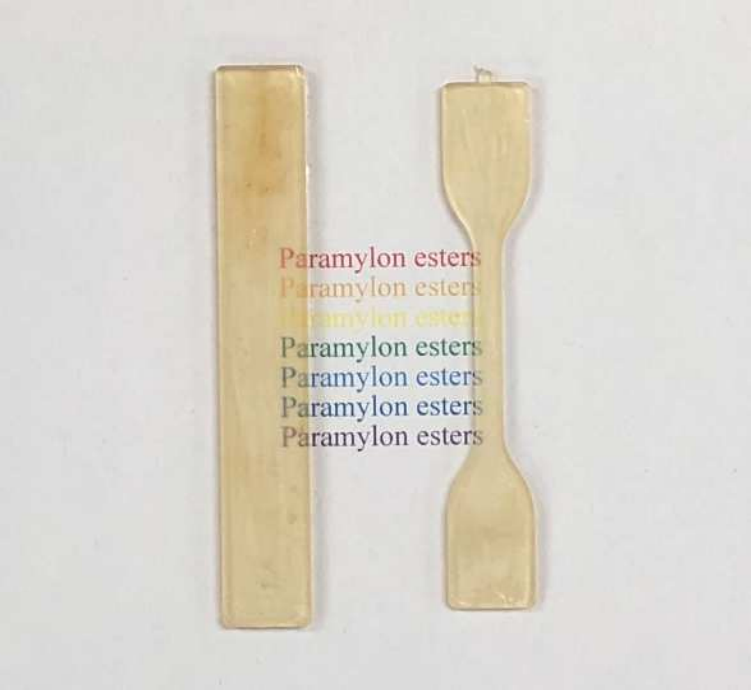


図 1-22　パラミロンプロピオネートの射出成形品：
（左）短冊片、（右）ダンベル片

1.6. 結晶構造解析による物性と構造の相関解明

本節の検討では、多糖類誘導体の物性と構造の相関を解明するために、パラミロンエステルの X 線回折とコンピューターシミュレーションの手法を用いて、分子鎖構造解析と結晶構造解析を行った。

＜実験＞

（1）広角 X 線回折測定

二次元広角 X 線回折測定は VARI-MAX (Rigaku MicroMax-007HF)を用いて行った。ターゲット金属はモリブデンを用い、Mo Kα 線($\alpha\lambda$ = 0.71073 nm)を用いて試験を行った。管電圧と管電流はそれぞれ 50 kV、24 mA とした。イメージングプレートを検出器として使用し、カメラ長は 127.4 mm とした。測定は室温で行い、2DP (Rigaku Corp.)ソフトを使用して解析を行った。

（2）コンピューターシミュレーションによるモデル構築

分子鎖モデルの構築および結晶格子へのパッキングは、分子モデル解析ソフトの Cerius2 を使用して行った。構築した結晶モデルから、理論的な 1 次元プロファイルを導出するため、パラメーターとして、GLOBAL ISO, Biso 5.000 Å、結晶のサイズ: *a*: 100.0 Å; *b*: 100.0 Å; *c*: 100.0 Å、格子ひずみ: *a*: 0.100 %; *b*: 0.100 %; *c*: 0.100 %,と設定し、最終的にはエネルギー最小化処理を行った。

＜結果と考察＞

（1）二次元 X 線繊維図を用いた指数付け

広角 X 線測定により得られた二次元 X 線繊維図およびそれらの拡大図を図 1-23 に示した。いずれのパラミロンエステルにおいても、赤道線から第 4 層線まで回折を読み取り、逆格子を用いて指数付けを行った。結晶格子には六方晶を用いた。各層線での逆格子内での指数付けを図 1-23 に示し、指数付けの結果から算出した格子定数を表 1-14 にまとめた。

結果として、本部分で再検討した格子定数は、結晶弾性率の部分で算出したものとほぼ一致した。ただし、側鎖が長くなるにつれ、指数付けが困難な回折が存在することがあった。解決策として、PaVa の *a*、*b* をいずれも 2 倍すること(単位格子に 4 本の分子鎖が入ることになる、拡大する前は 1 本)で、指数付けを確認できた。ただし、格子の形としては、2 倍するにかかわらず、変化はしないため、側鎖が長いパラミロンエステルは結晶の規則性がさがるが、基本的には単位格子に 1 本の分子鎖をパッキングした六方晶が妥当だといえる。

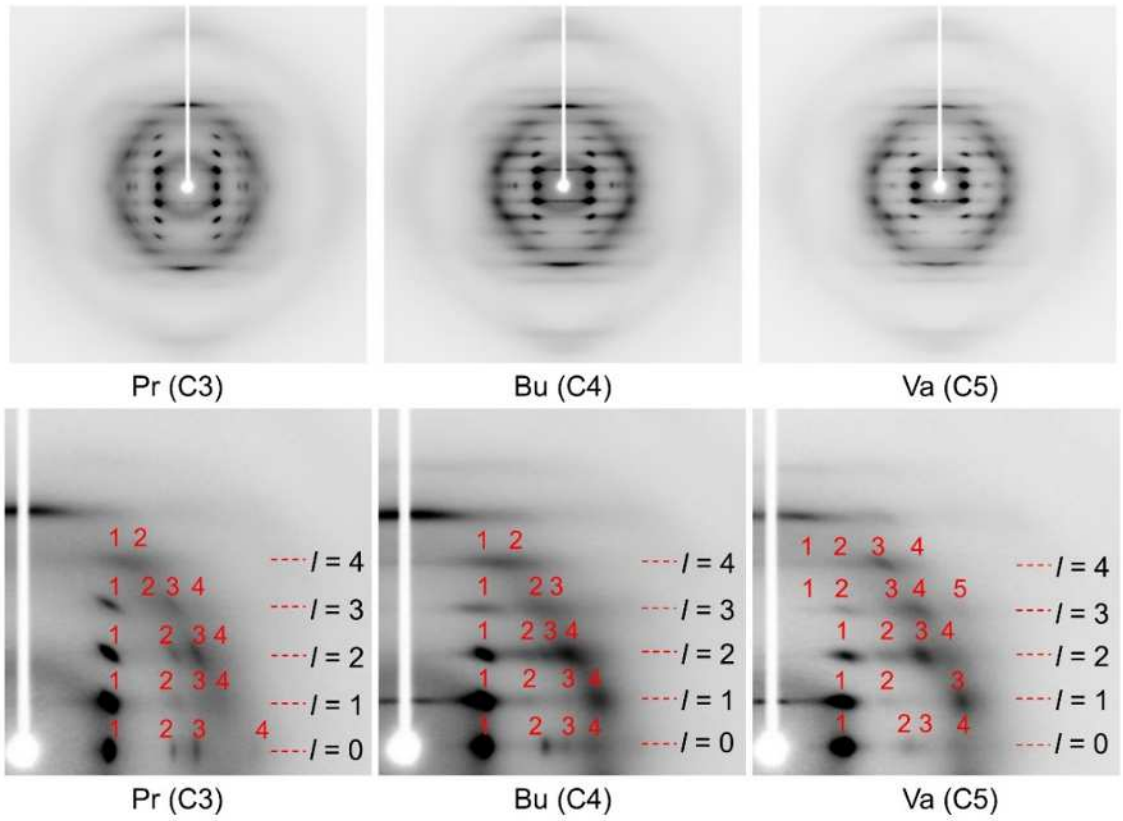


図 1-23　パラミロンエステル誘導体の X 線繊維図

表 1-14　パラミロンエステル誘導値の結晶構造

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	α (degree)	β (degree)	γ (degree)	ρ_{obs}[a] (g/cm^3)	ρ_{calc}[b] (g/cm^3)	*Z*[c]
Pr (C3)	11.80	11.80	18.68	90	90	120	1.22	1.22	1
Bu (C4)	12.68	12.68	19.38	90	90	120	1.16	1.14	1
Va (C5)	27.44	27.44	19.50	90	90	120	1.12	1.08	4

[a] Densities measured from experiment.
[b] Densities calculated from crystal lattice constants.
[c] Number of molecular chain per unit cell.

（2）コンピューターシミュレーションを用いた分子鎖構造の構築

図 1-24 に示したように、PaPr の分子鎖モデルは以前丸林らが報告したモデルのパラメーターを基に構築した。PaBu と PaVa に関しては、側鎖に PaPr よりそれぞれメチレン基が 1 つ、2 つ多いことから、PaPr の側鎖に対応したメチレン基を入れ、エネルギーの最小化を考慮し、側鎖は一番安定しているトランスコンフォメーションでモデルを構築した。PaBu、PaVa のモデルも同じく図 1-24 に示した。

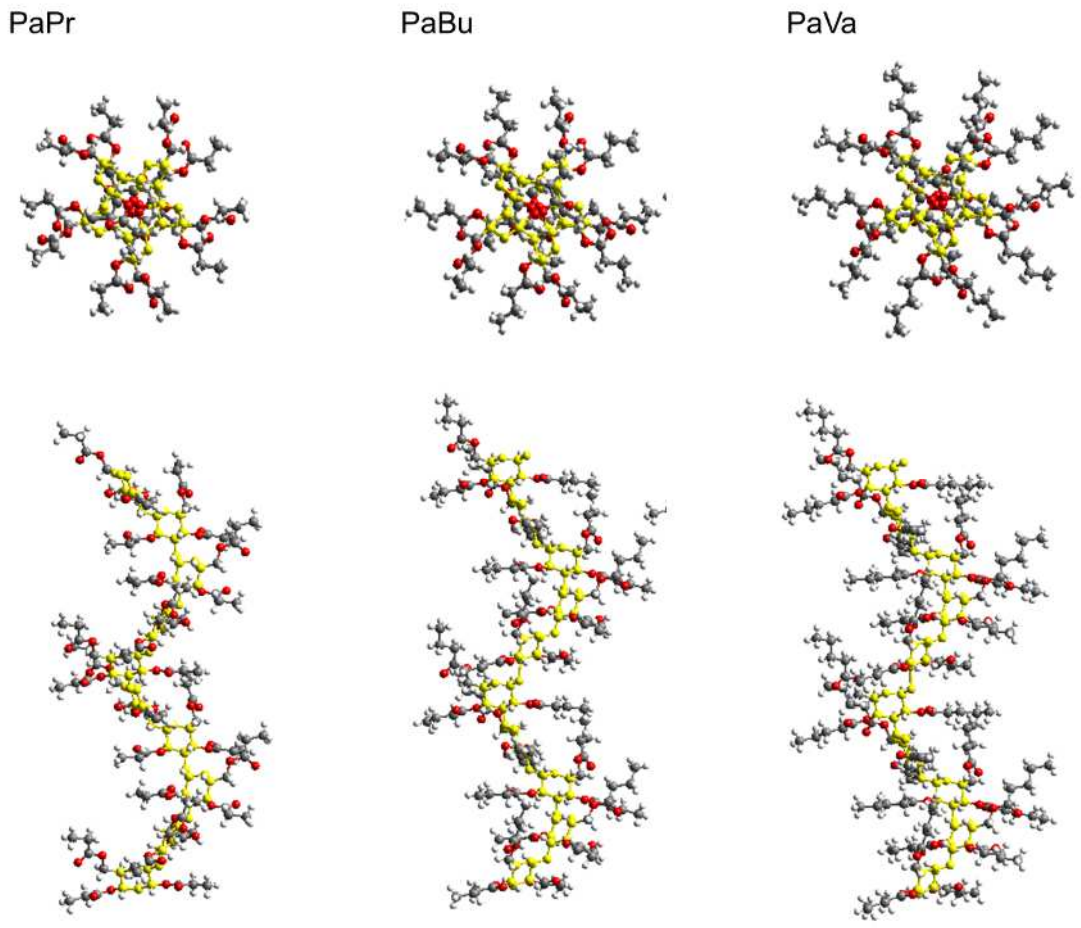


図 1-24　パラミロンエステル誘導体の分子鎖構造

（3）結晶構造に関する考察

図 1-25 では、表 1-14 に示した格子定数を基に結晶格子を構築し、計算した分子鎖モデルをそれぞれの格子にパッキングした。側鎖が長くなるにつれ、結晶格子定数が拡大するところが顕著にみられ、側鎖同士の干渉が強くなる傾向性を示した。側鎖同士が干渉すると、結晶の規則性が下がり、結晶格子のエネルギーも安定しないことが考えられる。

図 1-26、図 1-27、図 1-28 に、現時点でエネルギー的に最も安定な構造であるパラミロンプロピオネート、パラミロンブチレート、パラミロンバレレートの分子鎖構造および結晶構造を示す。側鎖のコンフォメーション角が、オールトランス構造の完全な伸びきり構造からゴーシュあるいはゴーシュインバースに一部変化したことにより、エネルギー的に安定な構造に変化したことがわかった。

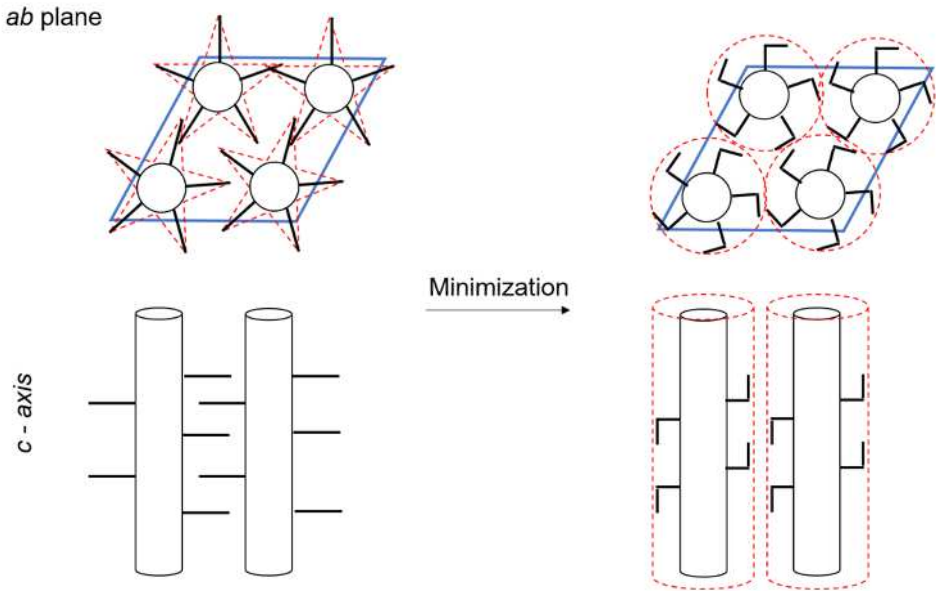


図 1-25　側鎖構造安定化のモデル図

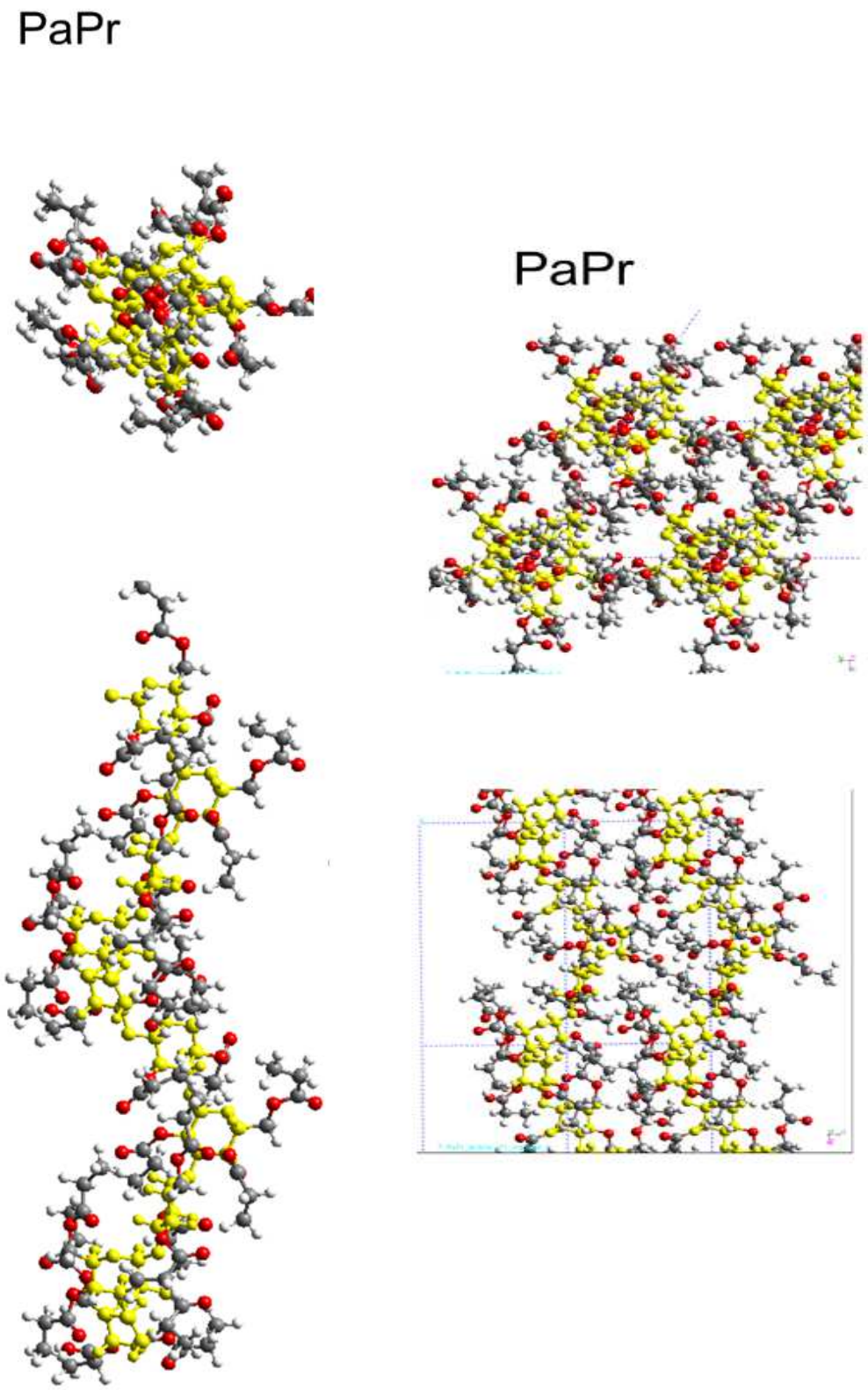


図 1-26　パラミロンプロピオネートのエネルギー的安定構造

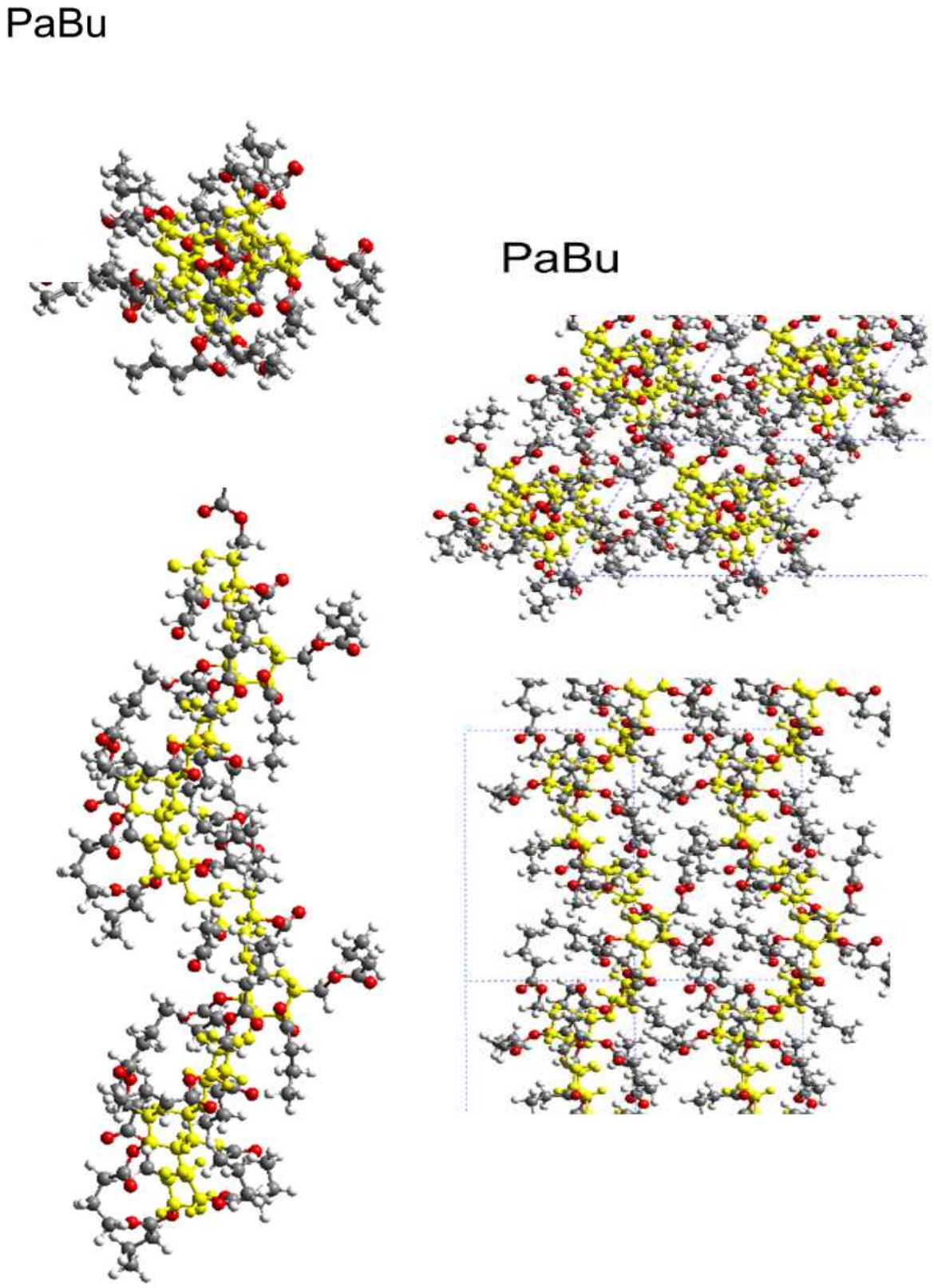


図 1-27　パラミロンブチレートのエネルギー的安定構造

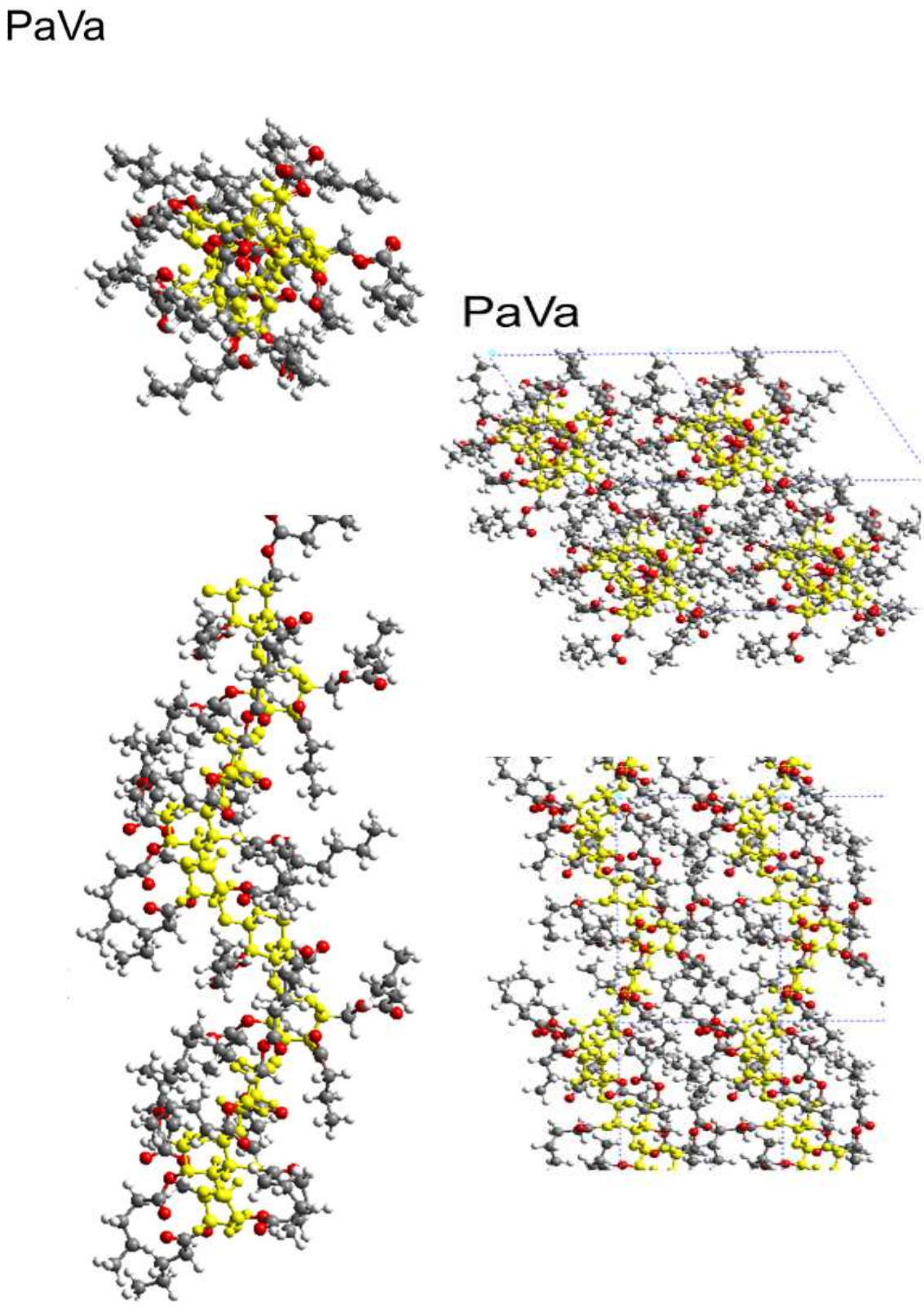


図 1-28　パラミロンバレレートのエネルギー的安定構造

最後に、多糖類エステル誘導体の分子設計において、各要素が物性に及ぼす影響を表 1-15 にまとめた。

表 1-15　多糖類バイオプラスチック　各要素が物性におよぼす影響

要素	耐熱性	強度(曲げ)	熱可塑性
結合量（DS） ↘	↗	↗	↘
鎖長 ↘	↗	↗	↘
分子量 ↘	→	→	↗

多糖類エステル誘導体の結合量や側鎖の鎖長（炭素数）を下げることで、多糖類エステル誘導体の耐熱性および強度は向上し熱可塑性は低下する。また、多糖類の分子量を下げることで、耐熱性や強度は保持しつつ熱可塑性は向上することがわかった。

1.7.　今後の開発方針

今年度は、多糖類エステル誘導体の耐熱性を向上するための分子設計を行い、セルロースエステル誘導体およびパラミロンエステル誘導体において目標値（HDT90 °C 以上）を達成した。セルロースエステル誘導体は耐熱性だけでなく物性（耐衝撃性）も良好な物性が得られた。また、難燃性の評価においては、セルロースエステル誘導体に難燃剤として水酸化アルミニウムとリン系難燃性を混合することで、目標値 V-1,V-2 を上回る V-0 レベルの難燃性を有するセルロースエステル誘導体が得られた。また、特にパラミロンエステルを中心に結晶構造解析の結果から、分子構造と物性の相関を明らかにした。

次年度は、パラミロンエステル誘導体で耐熱性と耐衝撃性を両立するための分子設計と、リン系難燃剤やフィラーなどの複合化技術について検討し、機械強度、耐熱性、難燃性を両立する多糖類エステル誘導体を作成する。さらに、セルロースエステル誘導体を 1000L 反応器で合成し、リサイクル性実証のための樹脂サンプルを確保する。

実証内容２．多糖類系バイオプラスチックの耐水性の検討

本業務では、住宅インテリア製品への適用を目指した多糖類系バイオプラスチックを開発するにあたって、要求される耐水性を満足するベース樹脂 多糖類エステル誘導体を検討することを目的とする。

昨年度の成果として、多糖類を誘導体化する合成処方の環境負荷は、TFAA 法と酸クロリド法を比較すると酸クロリド法の方が低いことが明らかになった。そこで、今年度は酸クロリド法によるセルロースエステル誘導体、パラミロンエステル誘導体の合成を検討した。側鎖エステルとしてヘキサノイル基とプロピオニル基を導入し、全体置換度は多糖類の水酸基を全て置換する 3.0 を目指した。確立した処方によってエステル誘導体を合成し、その耐水性、機械物性、熱物性を評価した。また、成形品から水への溶出成分を把握するために溶出性を評価した。耐水性については、水回りインテリア製品への適用を見据えて長期水浸漬試験を実施して長期耐水性を評価した。さらに、射出成形における成形加工性を評価するため、メルトフローレート測定を行った。これらの評価結果を踏まえて、最終目標の達成に向けて今後の開発方針を立案した。

表 2-1　酸クロリド法の検討結果

多糖類		合成プロセス	生成物（エステル誘導体）			
種類	分子量 (Mw)	外観	外観	分子量 (Mw)	Tm/Tg (℃)	全体置換度/ He:Pr※1
パラミロン①	35万	粘稠性 液体	白色 粉末	62万 PDI：2.3	166/79	3.0/ 1.2:1.8
パラミロン②	18万	粘稠性 液体	白色 粉末	34万 PDI：2.0	161/75	3.0/ 1.2:1.8
パラミロン③	13万	粘稠性 液体	白色 粉末	26万 PDI：2.6	158/73	3.0/ 1.2:1.8
セルロース①	23万	高粘度 (攪拌不良)	淡黄色 凝集物	(160万, PDI:21)※2	N.D./97	3.0/ 1.1:1.9
セルロース②	8万	粘稠性 液体	淡黄色 凝集物	19万 PDI：3.4	N.D./101	3.0/ 1.0:2.0

※1 He：ヘキサノイル、 Pr：プロピオニル、※2 検出感度不足のため参考値。PDI：多分散度

2.1. 酸クロリド法の検討

2 種類の多糖類、パラミロンとセルロースそれぞれに酸クロリド法によってヘキサノイル(He)基とプロピオニル(Pr)基を適切な比率(He : Pr = 1.0 ~ 1.2 : 2.0 ~ 1.8)で導入する処方を検討した。全体置換度は多糖類の水酸基を全て置換する 3.0 を目指した。多糖類の分子量が合成プロセスに与える影響を把握するため、分子量水準を振って各エステル誘導体を合成し、その合成プロセスと生成物（エステル誘導体）について外観、置換度、熱物性（融点、ガラス転移点）を評価した。その結果を表 2-1 に示す。

パラミロンでは分子量を 3 水準振ってエステル誘導体を合成した。これらの合成プロセスにおいては、多糖類分子量が大きいほど粘性が増すものの攪拌に支障をきたすほどではなかった。生成物のパラミロンエステル誘導体は、いずれも全体置換度 3.0 、側鎖エステルの置換度比率はヘキサノイル：プロピオニル(He : Pr)が 1.2 : 1.8 となり狙い通りの比率で導入できていることが確認された。エステル誘導体の分子量はいずれもパラミロン分子量の 2 倍前後となった。これはパラミロンの水酸基を全てヘキサノイル基とプロピオニル基で置換した場合の理論値と概ね一致しており、酸クロリド法によって所望のエステル誘導体化を達成できていることが示された。生成物の外観はいずれも白色粉末であった。

セルロースでは分子量を 4 水準振ってエステル誘導体を合成した。表 2-1 にはそのうち代表的な 2 水準を掲載した。分子量が 23 万と大きいセルロースでは、合成プロセスにおいて反応液が高粘度化し攪拌不良を生じた。生成物のセルロースエステル誘導体は、全体置換度 3.0 、He：Pr＝1.1：1.9 となり適切な置換度比率となったが、エステル誘導体の分子量の多分散度(PDI)は 21（参考値） を示し、通常の 2 ~ 4 に対してとても大きな値となった。これは合成プロセスにおいて攪拌不良を起こした結果、エステル基の導入に大きなバラツキを生じて分子量分布が幅広くなったことによるものと考えられる。分子量が 8 万のセルロースでは、合成プロセスで攪拌不良を起こすことはなかった。全体置換度は 3.0 、He : Pr = 1.0 : 2.0 となり適切な置換度比率を示した。また、エステル誘導体の分子量はセルロース分子量の 2.4 倍となりほぼ理論値と一致した。生成物の外観はいずれも淡黄色を示した。

次に、熱物性について検討した。3 水準間のパラミロンエステル誘導体の融点(Tm)とガラス転移点(Tg)を比較すると、エステル誘導体の分子量が大きいほ

ど Tm と Tg が大きくなっており、これらの間には相関があることが示唆された。また、パラミロンとセルロースのエステル誘導体同士を比較すると、エステル誘導体の分子量や側鎖エステルの置換度比率が類似していてもセルロースエステル誘導体の方が 20 ~ 30 °C 高い Tg を示した。

以上の結果から、パラミロンとセルロースいずれにおいても酸クロリド法による合成処方を確立することができた。セルロースでは多糖分子量が大きいと合成プロセスで攪拌不良を起こしやすいため、適正範囲があることが明らかとなった。エステル誘導体の分子量と熱物性の間に相関があることも踏まえると、検討した全体置換度と側鎖エステルの置換度比率においては、パラミロン分子量は 35 万程度、セルロース分子量は 8 万程度が適正値と考えられる。

表 2-2　各エステル誘導体の機械強度と耐熱性の評価結果

種類	生成物組成			機械強度			耐熱性	
	長鎖DS	短鎖DS	分子量 (Mw)	曲げ強度 [MPa]	曲げ弾性率 [MPa]	ｼｬﾙﾋﾟｰ衝撃強度 [kJ/m²]	ガラス転移温度 Tg[℃]	荷重たわみ温度 HDT[℃]
目標（現行品）				32	900	10		48
パラミロン誘導体①	He 1.2	Pr 1.8	62万	30	797	–	79	–
パラミロン誘導体②	He 1.2	Pr 1.8	26万	23	743	9.7	73	45
セルロース誘導体①	He 1.2	Pr 1.8	(74万)※	36	1070	12.1	93	53
セルロース誘導体②	He 1.0	Pr 2.0	19万	39	1150	–	101	–

※ 検出感度不足のため参考値

2.2.　機械物性、耐熱性の評価

確立した酸クロリド法の処方によってパラミロンエステル誘導体、セルロースエステル誘導体を合成し、射出成形で試験片を作製してその機械物性と耐熱性を評価した。生成物組成は、全体置換度 3.0 、側鎖エステルの置換度比率は He：Pr = 1.0～1.2：2.0～1.8 とした。機械物性では、曲げ強度、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度を、耐熱性では、ガラス転移温度と荷重たわみ温度（HDT）を指標として目標値（現行品 ポリプロピレン）と比較した。曲げ試験、及びシャ

ルピー衝撃試験の雰囲気温度は 23℃、荷重たわみ温度の曲げ応力は 1.80MPa とした。それぞれのエステル誘導体について、代表的な 2 水準の結果を表 2-2 に示す。

セルロースエステル誘導体では、機械強度、耐熱性共に目標を達成することができた。しかし、パラミロンエステル誘導体では、いずれも目標値に及ばなかった。この結果から、全体置換度、側鎖エステルの置換度比率、エステル誘導体の分子量が類似していても、パラミロンエステル誘導体とセルロースエステル誘導体では機械強度や耐熱性が異なり、いずれもセルロースエステル誘導体の方が高い値を示すことが明らかになった。

次に、高温環境中、及び、試験片を吸水させた状態で機械強度を評価した結果を表 2-3 に示す。80℃曲げ強度・80℃曲げ弾性率は、試験雰囲気温度 80℃で曲げ試験を行った結果である。吸水曲げ強度・吸水曲げ弾性率は、予め試験片を 80℃温水に一晩浸漬することで意図的に飽和状態まで吸水させた後、雰囲気温度 23℃の中で曲げ試験を行った結果である。吸水率は、現行品 ポリプロピレンが 0.5wt% 、パラミロンエステル誘導体が 1.1wt% 、セルロースエステル誘導体が 2.5wt% であった。

表 2-3　各エステル誘導体の高温環境、吸水状態での機械強度の評価結果

種類	生成物組成			機械強度			
	長鎖DS	短鎖DS	分子量 (Mw)	80℃ 曲げ 強度 [MPa]	吸水 曲げ 強度 [MPa]	80℃ 曲げ 弾性率 [MPa]	吸水 曲げ 弾性率 [MPa]
目標（現行品）				8.3	35	254	1090
パラミロン誘導体②	He 1.2	Pr 1.8	26万	0.6	25	121	673
セルロース誘導体①	He 1.2	Pr 1.8	(74万)※	7.5	34	638	927

※ 検出感度不足のため参考値

セルロースエステル誘導体では、80 ℃ 曲げ強度、吸水曲げ強度・弾性率でやや目標に達しなかったものの、80 ℃ 曲げ弾性率では目標を大きく上回る結果となった。一方、パラミロンエステル誘導体では、いずれの指標でも目標値に及

ばなかった。表 2-2 と表 2-3 を元に、試験雰囲気温度が曲げ強度と弾性率に及ぼす影響を図示した結果を図 2-1、図 2-2 に示す。

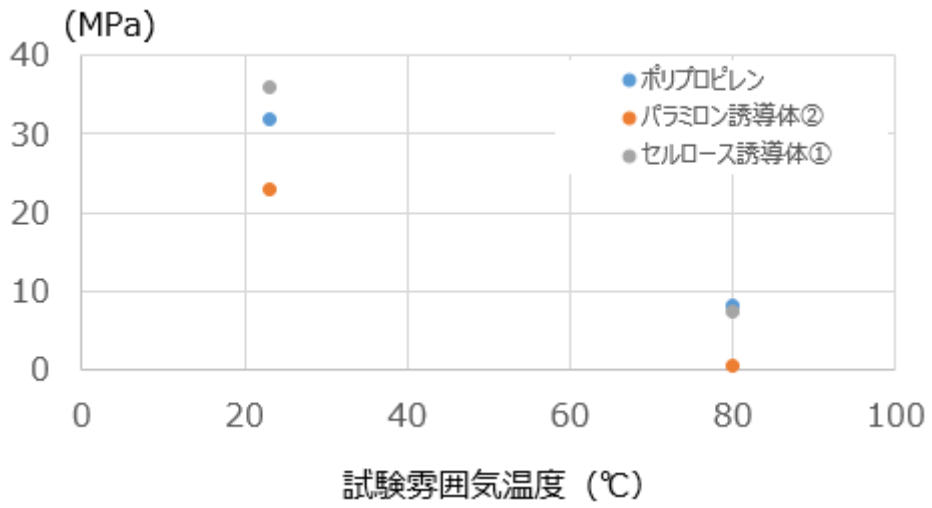


図 2-1　曲げ強度の温度影響

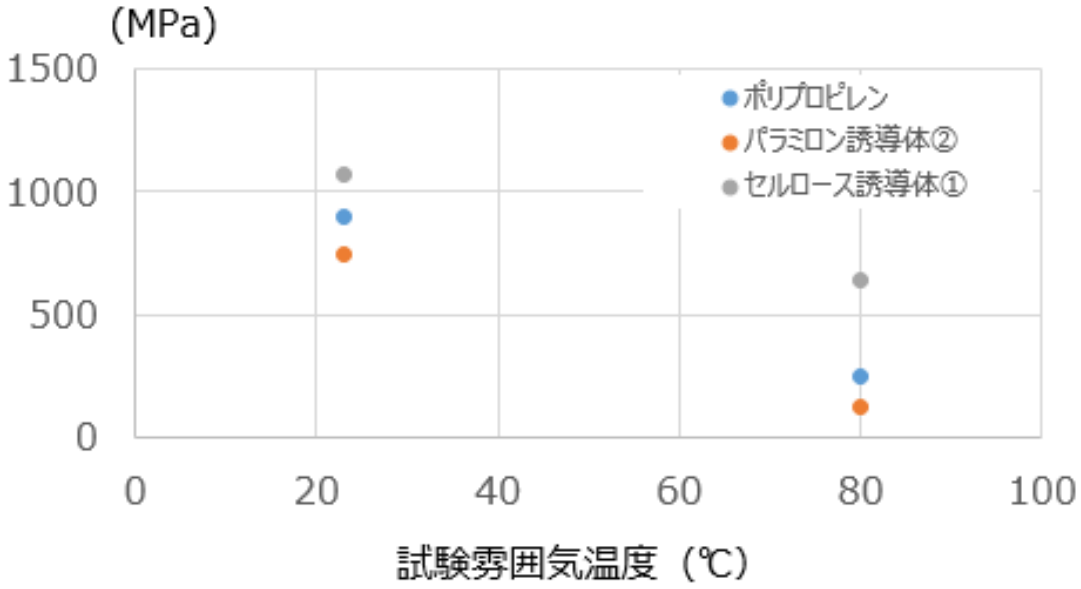


図 2-2　曲げ弾性率の温度影響

図 2-1 から、雰囲気温度 80 °C では 23 °C と比較して 3 水準とも概ね似通った曲げ強度の低下を示した。一方で、図 2-2 を見ると、ポリプロピレンやパラミ

ロンエステル誘導体と異なり、セルロースエステル誘導体では雰囲気温度 23℃に対して 80 °C での曲げ弾性率の低下は緩やかである。つまり、セルロースエステル誘導体はポリプロピレンやパラミロンエステル誘導体よりも高温環境下でたわみにくい性質があることがわかる。このことは、表 2-2 に示した荷重たわみ温度の結果と整合的であった。

次に、水が曲げ強度と弾性率に及ぼす影響を図示した結果を図 2-3 と図 2-4 に示す。

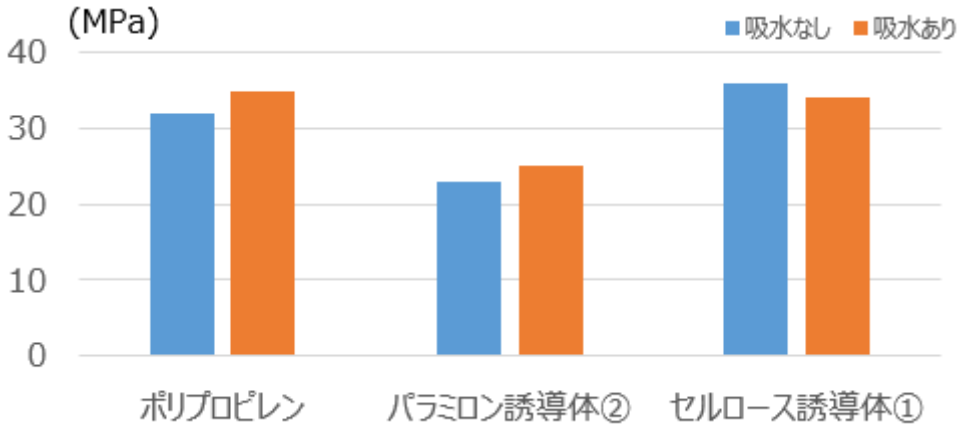


図 2-3　曲げ強度の吸水影響

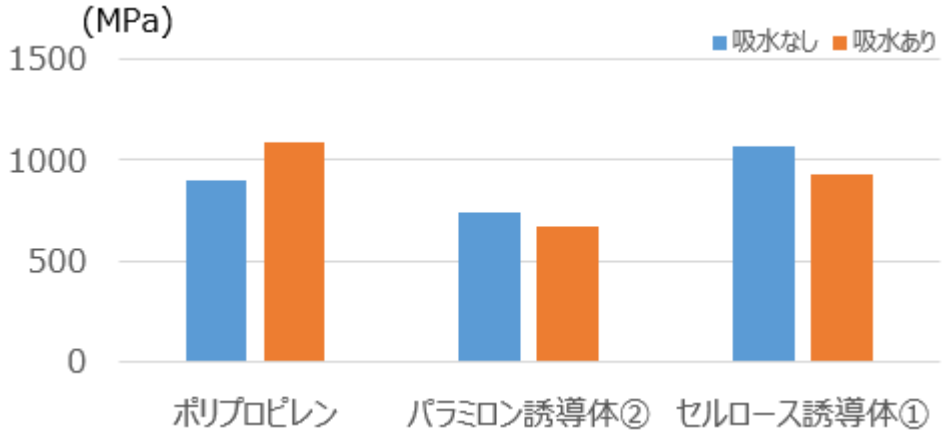


図 2-4　曲げ弾性率の吸水影響

水の影響については、パラミロンエステル誘導体では曲げ弾性率が、セルロ

ーエスエステル誘導体では曲げ強度・弾性率のいずれもが、吸水なしと比較してやや低下したが、雰囲気温度ほどの影響が現れないことが明らかとなった。これは、吸水率がパラミロンエステル誘導体では 1.1 wt%、セルロースエステル誘導体では 2.5 wt% と比較的小さかったためと考えられる。

以上の結果から、検討した全体置換度と側鎖エステルの置換度比率において、セルロースエステル誘導体は目標であるポリプロピレン相当の強度・弾性率を発現できることがわかった。特に、高温環境下ではポリプロピレンよりもたわみにくい性質を有していることが明らかになり、想定している水回りインテリア製品での実使用環境を考えると有利な性質であると考えられる。パラミロンエステル誘導体については、総じて強度が不足していることが明らかになった。今後は側鎖エステルの置換度比率を見直すなど、対策を検討していく。

2.3. 耐水性、溶出性の評価

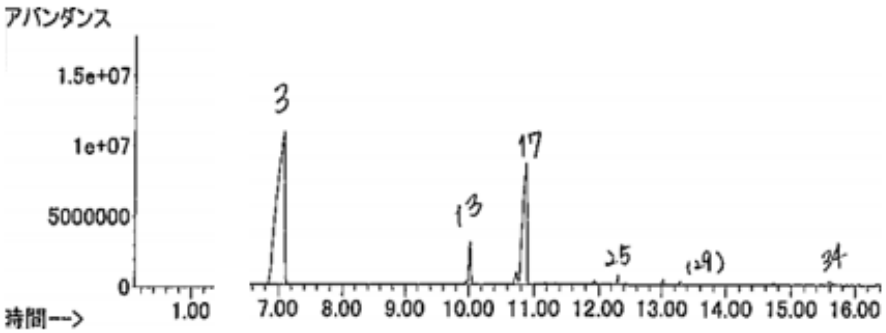
酸クロリド法で合成したパラミロンエステル誘導体、セルロースエステル誘導体を用いて試験片を射出成形で作製し、その耐水性と溶出性を評価した。生成物組成は、全体置換度 3.0 、側鎖エステルの置換度比率は He : Pr = 1.0 ~ 1.2 : 2.0 ~ 1.8 とした。耐水性は、試験片を密封容器中で 80 °C の蒸留水に 3 時間浸漬した試験水の pH で評価した。溶出性は、この試験水を 80 °C で 30 分間加熱して揮発したガス成分を GC/MS 分析し、酸クロリド法に用いた合成溶媒由来の物質が溶出しているかを定性的に評価した。射出成形で試験片を作製する際に用いた離型剤成分はピークの検出対象から除外した。

表 2-4 にパラミロンエステル誘導体とセルロースエステル誘導体の耐水性、溶出性の評価結果を示す。いずれのエステル誘導体でも試験水の pH は 7 となり、耐水性の目標を達成できた。しかし、溶出性では、合成溶媒由来の物質が検出された。

表 2-4　各エステル誘導体の耐水性、溶出性の評価結果

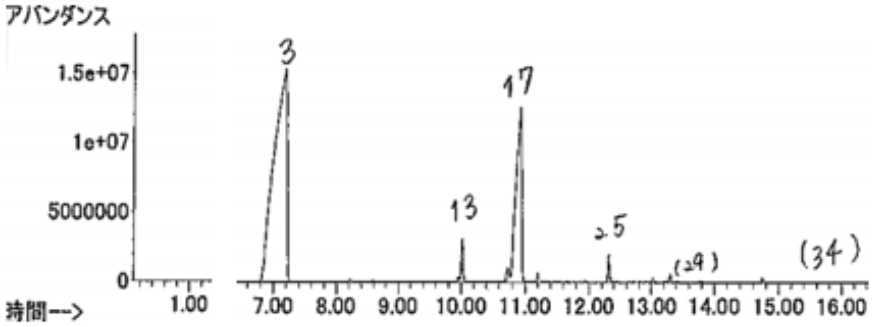
種類	生成物組成			耐水性	溶出性
	長鎖DS	短鎖DS	分子量 (Mw)	80℃温水 3時間浸漬	80℃温水 3時間浸漬
目標（現行品）				pH 6～7	
パラミロン誘導体	He 1.2	Pr 1.8	34万	pH 7	溶出物質 有り
セルロース誘導体	He 1.1	Pr 1.9	19万	pH 7	溶出物質 有り

※Pr：プロピオニル、He：ヘキサノイル



（ ）：拡大すると確認されるピーク

図 2-5 パラミロンエステル誘導体の GC/MS スペクトル



（ ）：拡大すると確認されるピーク

図 2-6 セルロースエステル誘導体の GC/MS スペクトル

図 2-5 にパラミロンエステル誘導体、図 2-6 にセルロースエステル誘導体の GC/MS 分析結果を示す。

パラミロンエステル誘導体とセルロースエステル誘導体では同一の 6 物質が検出された。表 2-5 に GC/MS 分析のピーク番号と検出成分の対応表を示す。6 物質のうちプロピオン酸（ピーク番号 29）とヘキサン酸（ピーク番号 34）はチャートを拡大することでようやく確認されるほど微量であった。

表 2-5　GC/MS 分析の検出成分一覧

ピーク番号	GC/MS 検出成分
3	3-ペンタノン
13	ピリジン
17	3-オクタノン
25	4-エチルピリジン、もしくは、2,5-ジメチルピリジン
29	プロピオン酸
34	ヘキサン酸

ピリジン（ピーク番号 13）は酸クロリド法の合成溶媒そのものであり、4-エチルピリジン、もしくは、2,5-ジメチルピリジン（ピーク番号 25）は、このピリジン由来の物質である。3-ペンタノン（ピーク番号 3）とプロピオン酸（ピーク番号 29）は、エステル基の短鎖成分として用いた塩化プロピオニル由来の物質である。ヘキサン酸（ピーク番号 34）はエステル基の長鎖成分として用いた塩化ヘキサノイル由来の物質であり、3-オクタノン（ピーク番号 17）は塩化プロピオニルと塩化ヘキサノイルから派生した物質と推定される。従って、検出された 6 物質は全て酸クロリド法の合成処方に用いた成分の残留物、もしくは、その残留物から派生した物質であることが判明した。つまり、パラミロンエステル誘導体、セルロースエステル誘導体にはこれらの合成時の残留物や派生物質が内包されており、射出成形を経ても成形物に残留し、その後、成形物を水に浸漬した際、試験水に溶出したと考えられる。

2.4.　洗浄処方の改善検討

水回りインテリア製品での使用を想定すると表 2-5 に示した化学物質の溶出は好ましくない。そこで、これらの残留物を除去すべくメタノールリンスによる

洗浄を検討した。

酸クロリド法でセルロースエステル誘導体を合成し、反応終了後のスラリーにメタノールを加えて攪拌した。これを濾過してセルロースエステル誘導体を回収した後、再びメタノール中で攪拌洗浄する操作を複数回行った。パラミロンエステル誘導体では、濾過後の再洗浄をメタノールと水の混合液で行った。このメタノールリンスによる洗浄を施したエステル誘導体を用いて射出成形によって試験片を作製し、溶出性を再評価した。ここで用いたエステル誘導体の長鎖成分はステアロイル基、短鎖成分はプロピオニル基である。パラミロンエステル誘導体の結果を図 2-7 に、セルロースエステル誘導体の結果を図 2-8 に示す。

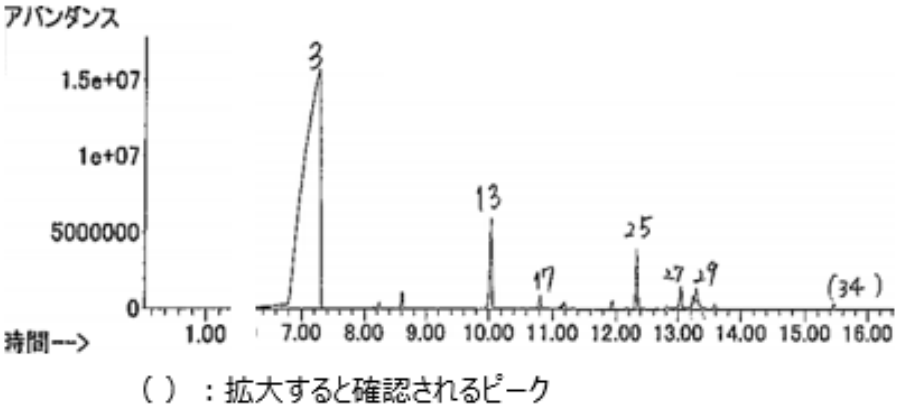


図 2-7 メタノールリンス洗浄を実施した
パラミロンエステル誘導体 GC/MS スペクトル
（エステル誘導体の長鎖成分はステアロイル基）

パラミロンエステル誘導体の GC/MS 分析結果（図 2-5 と図 2-7）を比較すると、定性分析のため定量的な比較は難しいものの、3-オクタノン（ピーク番号 17）の減少を確認できた。しかし、3-ペンタノン（ピーク番号 3）、ピリジン（ピーク番号 13）、4-エチルピリジン、もしくは、2,5-ジメチルピリジン（ピーク番号 25）については減少を確認できなかった。一方、セルロースエステル誘導体の GC/MS 分析結果（図 2-6 と図 2-8）を比較すると、3-ペンタノン（ピーク番号 3）以外の物質については減少していることを確認できた。

以上の結果から、メタノールリンスによる洗浄は酸クロリド法の合成時残留物質の除去に一定の効果があることが確認された。しかし、3-ペンタノンの除去には効果を確認できなかった。また、パラミロンエステル誘導体ではピリジンやピリジン由来物質の除去にも課題が残った。そこで今後は、3-ペンタノンを中心

とする合成時残留物質の完全除去を目指して、さらなる洗浄処方の改善を検討することとした。

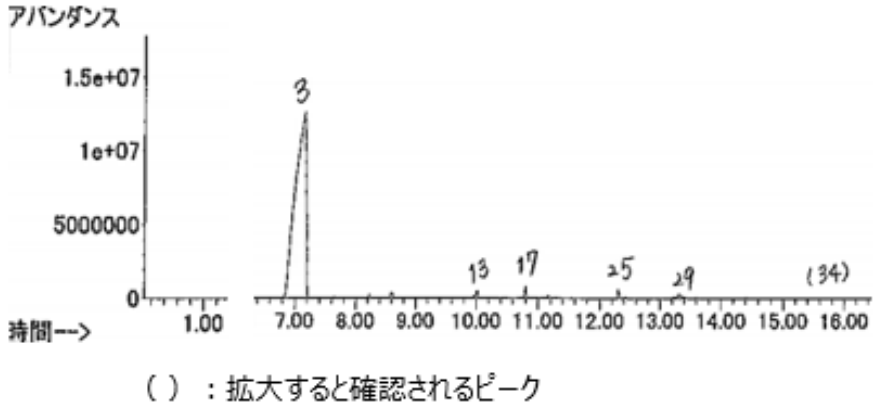


図 2-8 メタノールリンス洗浄を実施した
セルロースエステル誘導体 GC/MS スペクトル
（エステル誘導体の長鎖成分はステアロイル基）

2.5. 長期耐水性の評価

酸クロリド法で合成したパラミロンエステル誘導体、セルロースエステル誘導体を用いて試験片を射出成形で作製し、2020 年 9 月から 12 月までの 3 ヶ月間常温の水道水に浸漬してその外観変化を確認した。生成物組成は、全体置換度 3.0 、側鎖エステルの置換度比率は He : Pr = 1.0 ~ 1.2 : 2.0 ~ 1.8 とした。エステル誘導体にはメタノールリンス洗浄を行っていないものを用いた。

表 2-6 に長期浸漬試験前後の外観変化を示す。

パラミロンエステル誘導体、セルロースエステル誘導体 共に長期浸漬試験によって外観変化は観察されなかった。セルロースエステル誘導体について、試験前後の分子量を測定した結果、その重量平均分子量はいずれも 15 万となり分子量の低下も確認されなかった。

以上の結果から、一定期間 水中に浸漬された場合でも著しい劣化は発生せず、その耐水性に問題がないことを確認できた。

表 2-6　長期浸漬試験前後の外観変化

エステル誘導体	水浸漬前	常温 3ケ月 浸漬後
パラミロン誘導体 (He：Pr＝1.2：1.8)		 外観：異常なし
セルロース誘導体 (He：Pr＝1.0：2.0)		 外観：異常なし

2.6.　成形加工性の評価

酸クロリド法で合成したパラミロンエステル誘導体、セルロースエステル誘導体の射出成形における成形加工性を評価するため、メルトフローレート(MFR)を測定した。生成物組成は、全体置換度 3.0 、側鎖エステルの置換度比率は He : Pr = 1.0 ~ 1.2 : 2.0 ~ 1.8 とした。試験温度は 220 °C、試験荷重は 1.2 kgf とした。

MFR の測定結果を図 2-9 に示す。

パラミロンエステル誘導体の MFR は分子量が小さいほど大きく、反比例の関係となった。また、セルロースエステル誘導体（重量平均分子量 19 万、MFR 6.4 g/10min）は、パラミロンエステル誘導体（重量平均分子量 26 万、17.1g/10min）と比較して、分子量が小さいにも関わらず小さな MFR となった。

以上の結果から、分子量が小さいほどその成形加工性は良好となる傾向があることがわかった。また、パラミロンエステル誘導体とセルロースエステル誘導体では、側鎖エステルの置換度比率が類似していても、分子量と MFR の関係性が必ずしも同一線上には乗らず、パラミロンエステル誘導体の方が成形加工性に優れることが明らかになった。

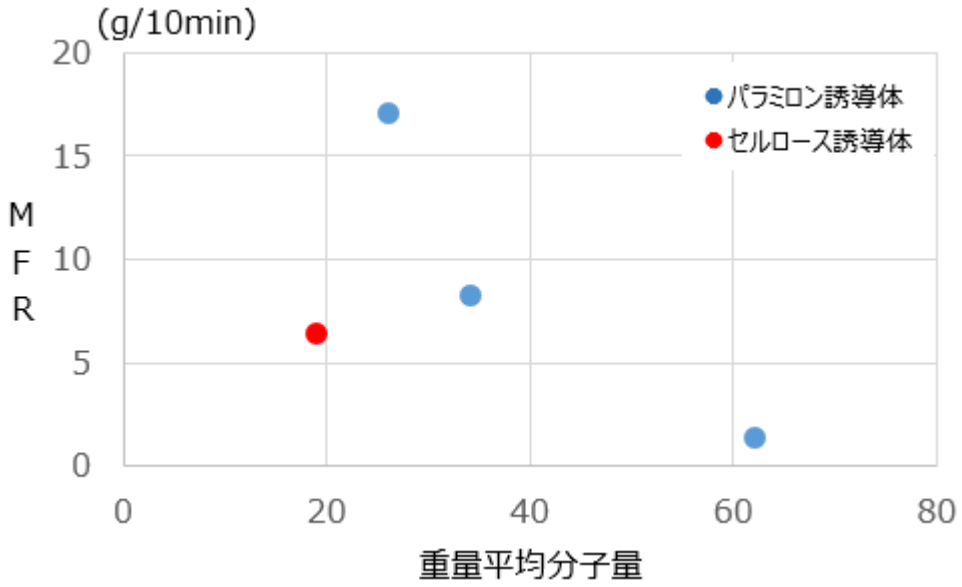


図 2-9 各エステル誘導体のメルトフローレート

（試験温度 220℃、試験荷重 1.2kgf）

2.7. 今後の開発方針

水回りの住宅インテリア製品への適用を目指して、今年度は耐水性を有するベース樹脂 多糖類エステル誘導体の検討を行った。まず TFAA 法よりも環境負荷が低い酸クロリド法によるセルロースエステル誘導体、パラミロンエステル誘導体の合成処方を確立した。その結果、狙いとした全体置換度、側鎖エステル置換比率においては、分子量に適正範囲があることが明らかとなった。熱物性を考慮するとその適正分子量はパラミロンで 35 万程度、セルロースで 8 万程度であることが判明した。

次に、確立した処方によって作製したエステル誘導体の機械物性、熱物性、を評価した。セルロースエステル誘導体では、目標であるポリプロピレン相当の機械強度を発現できること、高温環境下ではポリプロピレンよりもたわみにくい性質を持つことが示された。一方、パラミロンエステル誘導体では、その機械強度が目標に届かないことが明らかとなった。耐水性、溶出性の評価では、パラミロンエステル誘導体、セルロースエステル誘導体、いずれも温水浸漬試験水の目標 pH をクリアした。また、その長期耐水性に問題がないことも明らかとなっ

た。しかし、どちらのエステル誘導体の試験水からも合成処方に用いた成分由来の残留物質が検出された。メタノールリンスによる洗浄によって一定の除去効果を確認できたものの、不完全であった。成形加工性については、両エステル誘導体を比較するとパラミロンエステル誘導体の方が優れることが明らかになった。

以上の今年度の成果を踏まえて、最終目標達成に向けた 3 つの開発方針を立案した。

① パラミロンエステル誘導体の機械物性・耐熱性の改善、及び、耐水性との両立
② エステル誘導体からの溶出物質完全除去を目指した洗浄処方の改善
③ 形状のある試作部材による製品適用性の評価

キッチン水栓　　浄水カートリッジ

図 2-10　想定用途

実証内容３．多糖類系バイオプラスチックの量産性の検討

本業務では、電子機器や住宅インテリア製品へ適用可能な多糖類系バイオプラスチックの量産性と経済性について検討することを目的とする。特に、今年度は多糖類系バイオプラスチックの製造工程の内、排液工程（図 3-1 の赤枠内）の技術課題を抽出、および経済性を把握することを目標とした。

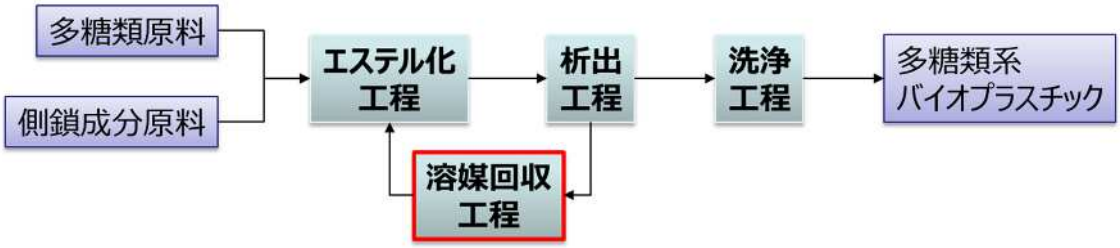


図 3-1　多糖類系バイオプラスチックの誘導体化プロセス

3.1.　合成廃液の成分分析による計算値との整合性確認

まず、量産性が高い酸クロ法を用いた多糖類エステル誘導体の製造工程から、得られる排液を回収・分析し、洗浄工程の基本設計に向けた情報収集を行った。

分析方法としては、想定される成分の内、N-メチルピロリドン、メタノール、ピリジン、ピリジン塩酸塩（試料液をアルカリ溶液とした後のピリジン増加分から換算した値）、プロピオン酸メチル、ステアリン酸メチルはガスクロマトグラフィー質量分析、水分はカールフィッシャー法、灰分は強熱残分、塩酸は電位差滴定法にて、分析を行った。表 3-1 に、化学反応量論量から推算した計算値と、測定で得られた実測値を示す。

分析の結果、合成排液の各成分組成の計算値は実測値に近い値であることが判明した。そこで、計算値と実測値との間で大きな差が無いものと見做し、後述の基礎設計に向けた情報として本計算値を用いることとした。

表 3-1　合成廃液の組成 計算値と実測値

成分	計算値（ｗｔ％）	実測値（wt%）	備考
N-メチルピロリドン	31.54	32.0	
メタノール	53.49	51.8	
ピリジン	4.19	4.46	ピリジン塩酸塩含む
水分	7.91	8.25	
塩酸	1.78	1.81	
プロピオン酸	0.52	1.1	プロピオン酸メチルがメイン
ステアリン酸	0.57	0.49	ステアリン酸メチルがメイン

3.2.　多糖類系バイオプラスチック合成の廃液回収蒸留設備設計

続いて、多糖類系バイオプラスチックの製造工程の内、排液工程の技術課題を抽出、および経済性を把握するため、プロセスのシミュレーションにより、同工程の設備設計を実施した。シミュレーションにおける廃液の条件、成分の回収条件、ならびに用役条件は、表 3-2（廃液シミュレーション条件）、表 3-3（廃液成分の回収条件）と、表 3-4（用役条件）に記載の通り。

表 3-2　廃液シミュレーション条件

組成	分量（kg/h）	割合（%）	目標純度（wt%）
N-メチルピロリドン	63.64	31.82	99.5
ピリジン	3.24	1.62	99.5
メタノール	101.94	59.97	99.0
水	21.04	10.52	99.5
塩酸	0.76	0.38	
ピリジン塩酸塩	7.62	3.81	
短鎖脂肪酸	1.56	7.80	99.5
長鎖脂肪酸	0.20	0.10	99.5

※処理量：200 kg/h で連続処理するものとする。

表 3-3　廃液成分の回収条件

回収製品	目標純度（%）	取合温度（℃）	圧力（MPaG）
メタノール	99.0	40	0.05
ピリジン	99.5	40	0.05
短鎖脂肪酸	99.5	40	0.05
NMP	99.5	40	0.05
長鎖脂肪酸	99.5	40	0.05

表 3-4　用役条件

用役	圧力（MPaG）	温度（℃）	電圧
蒸気	1.6	204.3（飽和蒸気）	
冷却水	0.3	入口32 出口37	
計装空気	0.6		
電力（動力			220V x Φ3 x 60Hz
電力（制御用）			110V x 60Hz

※全ての用役は配管あるいは配線により供給あるいは戻されるものとする。

また、プロセスの構築にあたり、回収対象成分の沸点を調べ沸点の低い順に並べた（表 3-5）。

表 3-5　回収対象成分の性質

組成	分子量	沸点（℃）	割合（wt%）	Feed Flow Rate	
				(kg/h)	(kgmol/h)
メタノール	32.04	64.70	59.97	101.94	3.1816
塩酸	36.46	85.05	0.38	0.76	0.0208
水	18.02	100.00	10.52	21.04	1.1676
ピリジン	79.10	115.20	1.62	3.24	0.0410
短鎖脂肪酸	74.08	141.00	7.80	1.56	0.0211
NMP	99.13	202.00	31.82	63.64	0.6420
長鎖脂肪酸	284.48	383.00	0.10	0.20	0.0007
ピリジン塩酸塩	115.56	223.00	3.81	7.62	0.0659
ヘキサン	86.18	69			
食塩	58.44	1413			
計			100	200	5.1407

この結果、回収蒸留の順序は、メタノール、水、ピリジン、短鎖脂肪酸、NMP の順となり、長鎖脂肪酸とピリジン塩酸塩の混合液は NMP 回収塔の塔底液として分離される。塩酸と長鎖脂肪酸は、流量が小さく単独の回収は考慮しないこととした。

高価格のピリジンを含むピリジン塩酸は、無視し得ない流量であることから、苛性ソーダ液で中和し、ピリジンにした後、ピリジン再回収塔で処理することとした。ピリジン/水の共沸液をピリジン再回収塔の塔頂液として分離回収し、抽出塔へリサイクルしてピリジンを回収することとした。はじめから廃液を中和せず、短鎖脂肪酸の回収後、中和することとしたのは、短鎖脂肪酸の中和による回収率の低下を抑えるためである。また、NMP の回収後に中和することで、NMP 回収塔の負荷を小さくした。

水とピリジンは、共沸物を作るため共沸蒸留で回収分離することとした。エントレーナーとしては、ヘキサンを使用とすることとした。他のエントレーナーに関しても検討を行ったが、沸点、蒸発潜熱、ハンドリングの難易等から、ヘキサンが妥当であるとの結果となった。

上記の検討結果から回収成分の蒸留分離の順序は図 3-2 に示す通りとした。

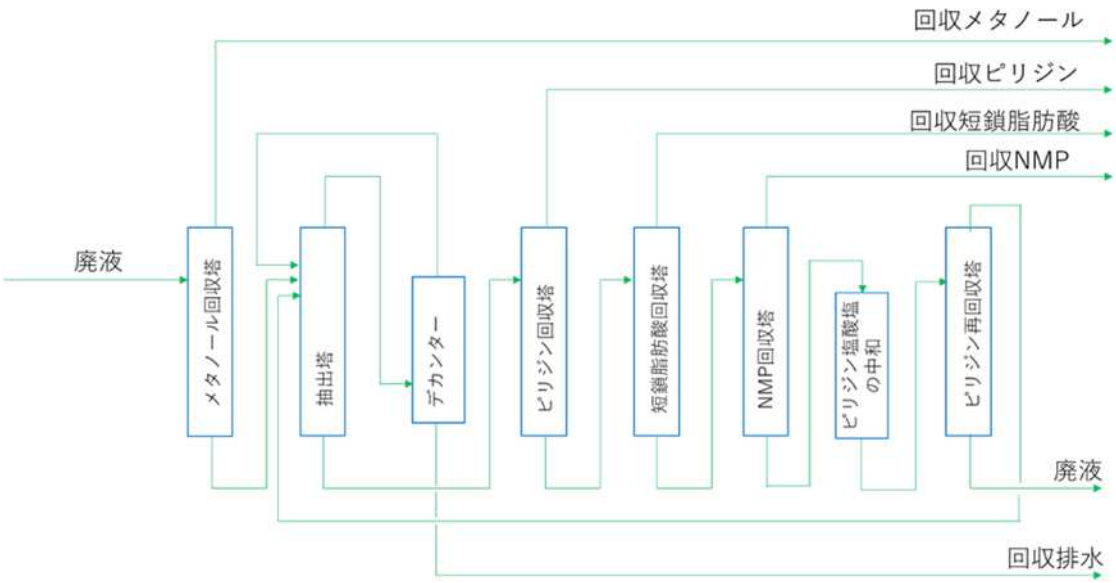


図 3-2　回収成分の蒸留分離の順序

プロセスフローはメタノール回収・排水分留と他溶液回収の２つの蒸留ブロックから構成される。それぞれのプロセス説明を下記に示す。

（1）メタノール回収・排水分離

メタノール回収塔、抽出塔の２塔とデカンターで構成される。廃液は、メタノール回収塔へ供給され、塔頂液としてメタノールが蒸留分離される。回収されたメタノールには、若干の塩酸が含まれるが、冷却器により 40 °C に冷却され、取合点（BL）に送液される。メタノール回収塔は、若干の正圧で、塔頂は 67 °C の温度で運転される。塔頂受槽は、66.6 °C であり、若干のメタノール蒸気が放出される可能性があるため、ベントコンデンサーで冷却凝縮回収し、系外への排気を極力減らしている。塔底運転温度は 115.1 °C となる。

メタノール回収塔の塔底液は抽出塔へ供給され、塔頂液としてピリジン/水の共沸物とエントレーナーであるヘキサンが蒸留分離される。塔頂蒸気は、コンデンサーで凝縮され、さらに留出液冷却器により 40 °C まで過冷却され、デカンターで上層液と下層液の 2 相に分離される。上層液は、ピリジン、水とヘキサンの混合物で、抽出塔のフィード段へ還流される。下層液は、ピリジン、メタノールおよびヘキサンを微量含む水である。水の純度は 99.5 重量%以上であり、排水として BL へ送液される。抽出塔は、若干の正圧で塔頂は、66.5 °C の温度で運転される。デカンターで若干のヘキサン蒸気が放出される可能性があるため、ベントコンデンサーで冷却凝縮し、系外への排気を極力減らしている。塔底運転温度は 184.2 °C となる。

ヘキサンは、エントレーナーとして運転開始時にドラム缶から供給され、その後、循環使用される。また、装置の定期修理時等で、ヘキサンを装置外へ排出する場合は、ドラム缶に回収される。

（2）他溶液回収

抽出塔の塔底液はピリジン、短鎖脂肪酸、NMP、長鎖脂肪酸および、ピリジン塩酸塩の混合溶液である。これらの溶液を低沸点順に、順次蒸留操作により分離回収する。

抽出塔の塔底液は、ピリジン回収塔へ供給され、塔頂液としてピリジンが蒸留分離される。回収されたピリジンは、冷却器により 40 °C に冷却され、BL に送液される。ピリジン回収塔は、塔頂で負圧-89.5kPaG、54.9 °C で運転される。塔底の運転温度は 149.0 °C となる。塔が負圧で運転されるのは、塔底の温度を下げるためで、出来るだけ低い圧のスチームを熱源として使用するためである。これにより溶液が高温になることを避け、温度による劣化を防ぐことになる。

ピリジン回収塔の塔底液は、短鎖脂肪酸回収塔へ供給され、塔頂液として短鎖脂肪酸が蒸留分離される。回収された短鎖脂肪酸は、冷却器により 40 °C に冷却され、BL に送液される。短鎖脂肪酸回収塔は、塔頂で負圧-89.5 kPaG、

83.8 °C で運転される。塔底運転温度は 141.8 °C となる。

短鎖脂肪酸回収塔の塔底液は、NMP 回収塔へ供給され、塔頂液として NMP が蒸留分離される。回収された NMP は、冷却器により 40 °C に冷却され、BL に送液される。NMP 回収塔は、塔頂で負圧-89.5 kPaG、131.7 °C で運転される。塔底運転温度は 163.7 °C となる。

NMP 回収塔の塔底液は、長鎖脂肪酸とピリジン塩酸塩の混合物である。ピリジン塩酸塩からピリジンを回収するため、苛性ソーダ水溶液を注入し、スタティックミキサーで混合することにより、ピリジンと NaCl に中和し、ピリジンを分離する。この中和された液は、ピリジン再回収塔へ供給され、塔頂液としてピリジンと水の共沸物として回収し、抽出塔のフィードにリサイクルされる。塔底液は、長鎖脂肪酸ナトリウム、NaCl、および水の混合廃液で、廃液冷却器により 40 °C に冷却され、BL に送液される。ピリジン再回収塔は、若干の正圧で、塔頂は 101.6 °C の温度で運転される。塔底運転温度は 116.8 °C となる。

上記のプロセスフローダイアグラムは、図 3-3（プロセスフローダイアグラム１/３）、図 3-4（プロセスフローダイアグラム２/３）、図 3-5（プロセスフローダイアグラム３/３）の通りである。

また、各蒸留塔の主要設計パラメーターと主要回収製品の回収量およびその純度を表 3-6（蒸留塔の主要設計パラメーター）、表 3-7（主要回収製品の回収量・純度）に示す。

ピリジン塩酸塩の中和は、10 wt%苛性ソーダ水溶液を使用する。NMP 回収塔の塔底液には、ピリジン塩酸塩と長鎖脂肪酸（ステアリン酸）が存在する。ピリジン塩酸塩の中和処理を確実に行うため、苛性ソーダの注入量は、ピリジン塩酸塩とステアリン酸との合計の理論当量（表 3-8）を使用する。ピリジンの中和処理での生成量は 5.21 kg/h で、苛性ソーダ 2.67 kg/h(苛性ソーダ液量は 26.7 kg/h)となる。

プロセスフローダイアグラムのストリーム番号に対応するマテリアルバランス、ヒートバランス、フロー毎の使用電力量を表 3-9（プロセスマテリアルバランスとフロー毎の使用電力量）に示す。

プロセス配管と用役配管の取合を表 3-10（取合配管）に示す。

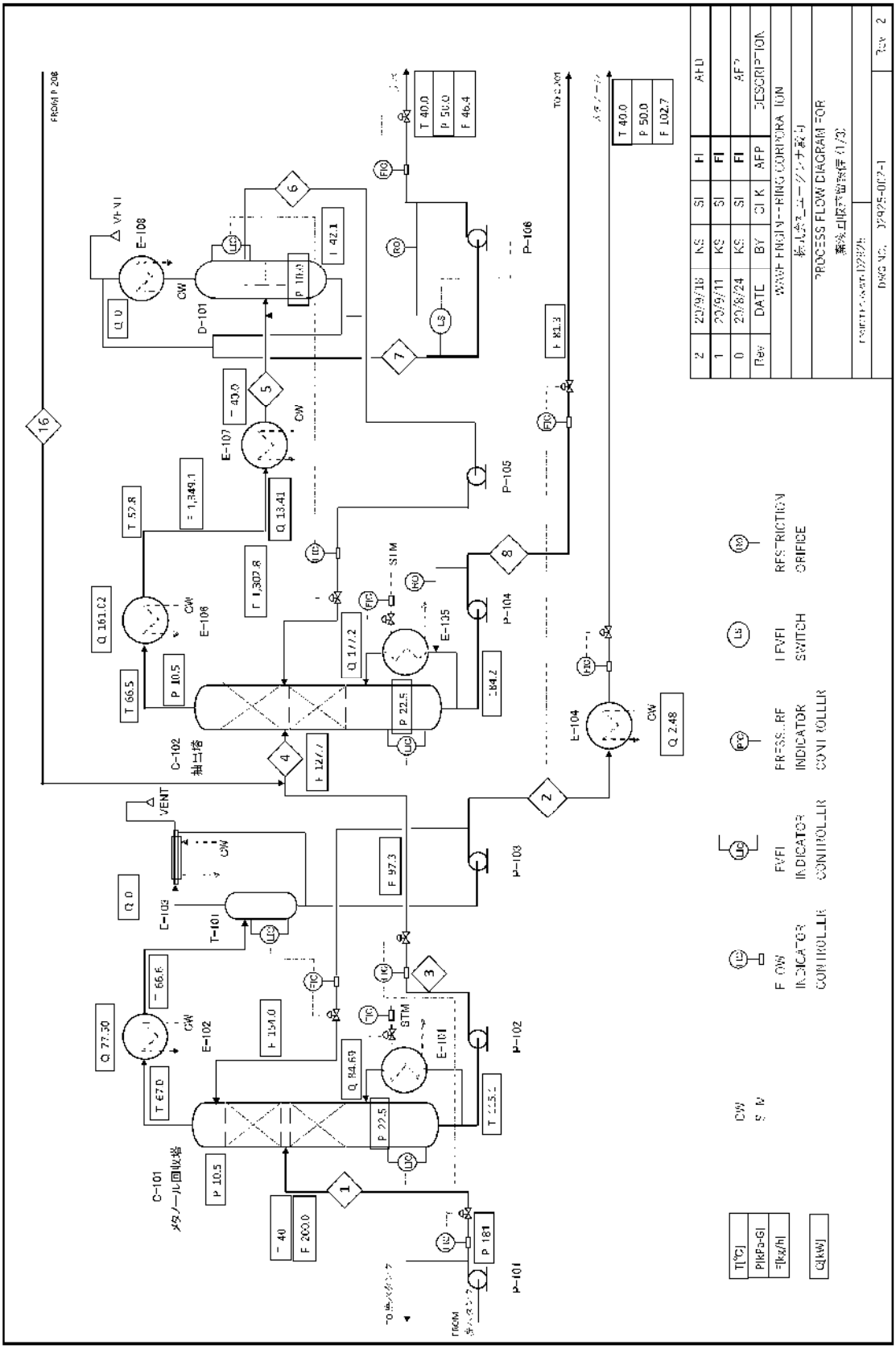


図 3-3　プロセスフローダイアグラム 1/3

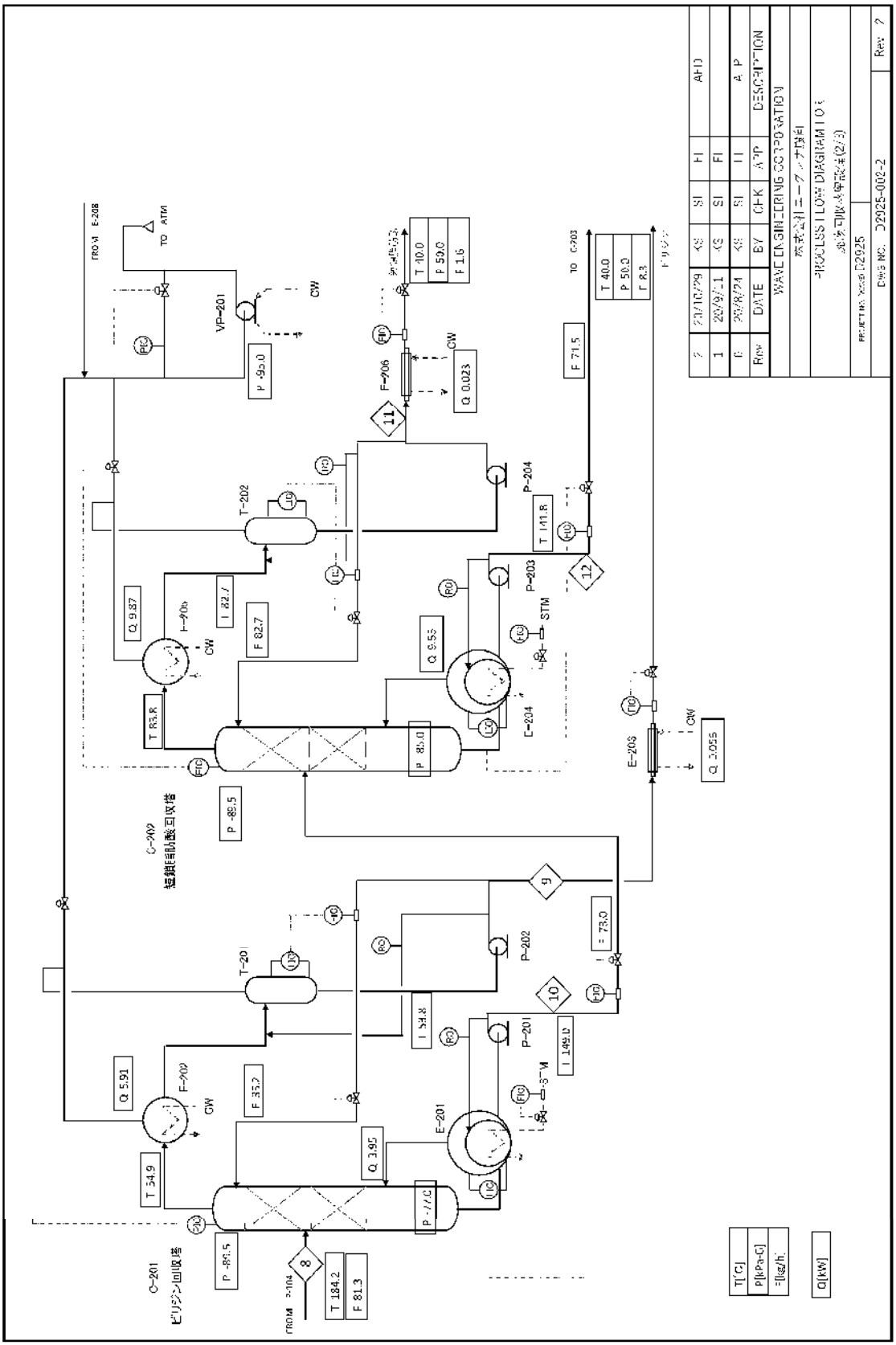


図 3-4　プロセスフローダイアグラム 2/3

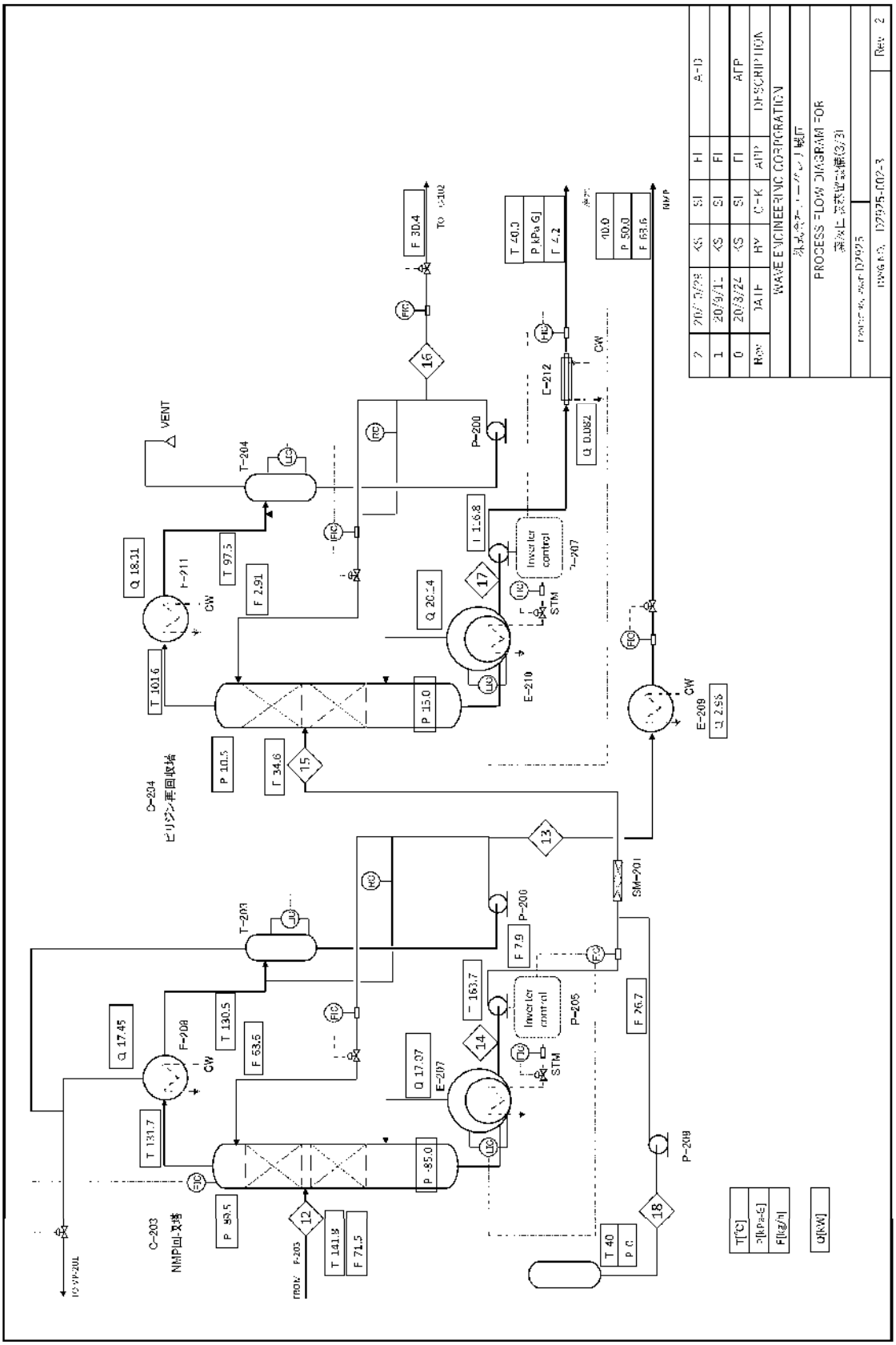


図 3-5　プロセスフローダイアグラム 3/3

表 3-6　蒸留塔の主要設計パラメーター

Item	機器名称	塔頂運転圧（kPaG）	理論段数	還流比
C-101	メタノール回収塔	10.5	24	1.5
C-102	抽出塔	10.0	25	ヘキサン/水＝28.18（重量）
C-201	ピリジン回収塔	-89.5	26	
C-202	短鎖脂肪酸回収塔	-89.5	10	
C-203	NMP回収塔	-89.5	10	
C-204	ピリジン再回収塔	10.5	10	

表 3-7　主要回収製品の回収量・純度

組成	純度（wt%）	仕様純度（wt%）	フィード量（kg/h）	回収量（kg/h）	回収率（%）	対象蒸留塔
メタノール	99.23	99.00	101.93	101.89	99.96	C-101
水	99.54	99.90				C-102
ピリジン	99.97	99.50	8.46*1	8.28	97.87	C-201
短鎖脂肪酸	99.69	99.50	1.57	1.56	99.68	C-202
NMP	99.996	99.50	63.64	63.57	99.89	C-203

注*1　3.25+5.21=8.46、3.25 は原料廃液中の量で、5.21 はピリジン塩酸塩の中和で生成した量

表 3-8　ピリジン塩酸塩とステアリン酸の中和処理の理論当量

中和対象物	分量（kg/h）
ピリジン塩酸	7.616
ステアリン酸	0.209
中和試薬	
苛性ソーダ	2.67
中和後の生成物	
ピリジン	5.21
ステアリン酸ナトリウム	0.22
食塩	3.85
水（中和反応による）	1.21

表 3-9　プロセスマテリアルバランスとフロー毎の使用電力量

Stream No on PFD		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SIM	Units	FEED	S3	S9		S10	S7	S13	S5	S15	S16	S11	S12	S14	S17	S19	S22	S21	S18
Temperature	C	40.0	65.5	115.1		40.0	47.1	47.1	183.0	53.5	146.0	82.7	141.5	130.3	163.7	40.0	67.5	116.8	40
Pressure	kPag	35	192	194		10	13	10	722	140	39	105	30	34	-64.5	15	134	15.5	0
Average MW		39.01	32.06	30.21		76.17	88.01	13.07	97.43	78.10	100.08	74.11	100.35	98.13	117.72	31.63	70.77	30.77	18.20
Mole Flow	kmol/hr	3.173	3.202	1.938		1.772	15.347	2.565	0.835	0.105	0.730	0.021	0.709	0.641	0.067	1.597	1.467	0.070	1.435
Mass Flow	kg/hr	100.00	102.68	97.32	127.85	1343.14	1302.78	46.36	81.32	8.28	73.03	1.57	71.47	63.57	7.90	34.55	30.35	4.20	26.85
NMP	kg/hr	63.64	0.00	63.64	63.84	0.00	0.00	0.00	63.64	0.00	63.84	0.00	63.64	**63.57**	0.07	0.07	0.00	0.07	0.00
ドルツ	kg/hr	3.23	0.00	3.23	8.46	2.29	2.12	0.17	8.28	**8.28**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.21	0.00	0.00
ﾌﾟﾗﾁﾅ	kg/hr	101.93	**101.89**	0.04	0.04	0.09	0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
水	kg/hr	21.04	0.03	21.01	46.16	48.79	0.60	**46.14**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	25.19	25.14	0.05	23.99
塩酸	kg/hr	0.75	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ドルツ塩酸塩	kg/hr	7.62	0.00	7.62	7.62	0.00	0.00	0.00	7.62	0.00	7.62	0.00	7.62	0.00	7.62	0.00	0.00	0.00	0.00
4-硝酸塩酸	kg/hr	1.56	0.00	1.56	1.56	0.00	0.00	0.00	1.56	0.00	1.56	**1.56**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2-硝酸塩酸	kg/hr	0.71	0.00	0.71	0.71	0.00	0.00	0.00	0.71	0.00	0.71	0.00	0.71	0.00	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00
ﾅﾄﾘｳﾑ	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	1302.00	1300.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NaCl	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.95	0.00
NaOH	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.67
反応脂肪酸	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.22	0.00
密度	kg/m3	909.3	749.0	1003.7		651.8	642.0	991.3	938.0	347.9	966.0	931.0	1.2	933.5	784.1	1069.4	949.7	1436.8	1062.0
Mass Fractions																			
NMP		0.6182	0.0000	0.6539	0.4995	0.0000	0.0000	0.0000	0.7826	0.0000	0.8714	0.0012	0.8905	**1.0000**	0.0091	0.0021	0.0000	0.0171	0.0000
ドルツ		0.0162	0.0000	0.0332	0.0662	0.0017	0.0016	0.0036	0.1018	**0.9998**	0.0000	0.0019	0.0001	0.0000	0.0000	0.1509	0.1718	0.0000	0.0000
ﾌﾟﾗﾁﾅ		0.9897	**0.9923**	0.0004	0.0003	0.0001	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
水		0.1052	0.0003	0.2159	0.3614	0.0347	0.0005	**0.9954**	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.7293	0.8282	0.0125	0.8900
塩酸		0.0038	0.0074	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ドルツ塩酸塩		0.0381	0.0000	0.0783	0.0597	0.0000	0.0000	0.0000	0.0937	0.0000	0.1043	0.0000	0.1065	0.0000	0.9665	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4-硝酸塩酸		0.0078	0.0000	0.0161	0.0122	0.0000	0.0000	0.0000	0.0192	0.0002	0.0214	**0.9969**	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2-硝酸塩酸		0.0010	0.0000	0.0021	0.0016	0.0000	0.0000	0.0000	0.0026	0.0000	0.0029	0.0000	0.0023	0.0000	0.0254	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ﾅﾄﾘｳﾑ		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9686	0.9979	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NaCl		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9386	0.0000
NaOH		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1000
反応脂肪酸ﾅﾄﾘｳﾑ		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0065	0.0000	0.0635	0.0000

熱エネ総量(MW)		0.34	0.34	0.34			1.67	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.17		0.34	0.17	0.17
Note			*1				*2	*2		*1		*1			*2		*1	*2	*2

Note

*1　リサイクルストリーム

*2　ユーティリティ出口ストリーム

2	20/10/29	KS	SI	FI	AFD
1	20/9/11	KS	SI	FI	
0	20/8/24	KS	SI	FI	AFP
Rev	DATE	BY	CHK	APP	DESCRIPTION
WAVE ENGINEERING CORPORATION					
突き合せ ユーグレナ設計					
燃料用炭化水素 マテリアルバランス					
DOC NO. D2925-003					Rev 2

表 3-10　取合配管

プロセス配管	サイズ	配管材質	圧力区分
原料廃液	3/4B	SUS316L	JIS10K
回収メタノール	3/4B	SUS329	JIS10K
廃水	3/4B	SUS316L	JIS10K
回収ピリジン	3/4B	SUS316L	JIS10K
回収短鎖脂肪酸	3/4B	SUS316L	JIS10K
NMP	3/4B	SUS316L	JIS10K
廃液	3/4B	SUS329	JIS10K
用役配管	**サイズ**	**配管材質**	**圧力区分**
冷却水（供給）	4B	CS	JIS10K
冷却水（戻）	4B	CS	JIS10K
1.6MPaGスチーム	2B	CS	JIS16K
コンデンセイト	1B	CS	JIS16K
計装空気	1B	白ガス	JIS10K

廃液回収蒸留設備の主要機器数は、機器数は全数 50 **基である。**

塔	6 **基**
槽	7 **基**
熱交換器	20 **基**
ポンプ	15 **基**
真空ポンプ	1 **基**
スタティックミキサー	1 **基**
計	50 **基**

表 3-11（**機器リスト** CLASS “C”**塔類**）、**表** 3-12（**機器リスト** CLASS “T&D” **槽類**）、**表** 3-13（**機器リスト** CLASS “E”**熱交類１**）、**表** 3-14（**機器リスト** CLASS“E”**熱交類２**）、**表** 3-15（**機器リスト** CLASS“P”**ポンプ類**）、**表** 3-16（**機器リスト** CLASS”SM”**スタティックミキサー類**）、**表** 3-17（**機器リスト** CLASS ”VP” **真空ポンプ類**）**に主要な仕様を記載した。**

表 3-11 機器リスト CLASS “C” 塔類

プロジェクト名	パラミロンエステル合成	作成	KS	日付		
装置名称	廃液回収蒸留設備	照査		日付	2020/10/29	AFD
ジョブ番号	D-2925	承認	FI	日付	2020/9/18	Preliminary

機 器 リ ス ト CLASS "C" 塔 類

改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	トレイ段数&充填量高さ	サイズ 内径 (mm)	サイズ T-T長さ (mm)	材質	運転条件 温度 (℃)	運転条件 圧力 (kPaG)	設計条件 温度 (℃)	設計条件 圧力 (kPaG)	保温	適用法規	備考
1	C-101	メタノール回収塔	1	Packed Column	6,000 x 2 Structured Packing	250	14,400	SUS329	67 / 115	10.50	125	195 & FV	Hot		
1	C-102	抽出塔	1	Packed Column	4,000 x 2 / 4,500 Structured Packing	600	15,460	SUS316L	67 / 184	10.50	195	195 & FV	Hot		
	C-201	ピリジン回収塔	1	Packed Column	3,000 / 5,000 x 2 Structured Packing	200	15,100	SUS316L	55 / 149	-89.50	160	180 & FV	Hot		
	C-202	短鎖脂肪酸回収塔	1	Packed Column	2,500 x 2 Structured Packing	200	6,600	SUS316L	84 / 142	-89.50	155	180 & FV	Hot		
	C-203	NMP回収塔	1	Packed Column	2,500 x 2 Structured Packing	250	6,600	SUS316L	132 / 164	-89.50	175	180 & FV	Hot		
1	C-204	ピリジン再回収塔	1	Packed Column	2,500 x 2 Structured Packing	200	6,600	SUS329	102 / 117	10.50	130	195 & FV	Hot		

表 3-12　機器リスト　CLASS "T&D" 槽類

プロジェクト名	パラミロンエステル合成												作成	KS	日付		
装置名称	廃液回収蒸留設備												照査		日付	2020/10/29	AFD
ジョブ番号	D-2925												承認	FI	日付	2020/9/18	Preliminary
改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	サイズ・容量		材質	運転条件		設計条件		付属品	保温	適用法規	備考		
					内径 (mm)	T-T長さ (mm)		温度 (℃)	圧力 (kPaG)	温度 (℃)	圧力 (kPaG)						
1	T-101	メタノール回収塔塔頂受槽	1	V-Cylindrical	350	1,090	SUS 329	67	10	80	190 & FV		HOT		ρ =0.742		
	T-201	ピリジン回収塔塔頂受槽	1	V-Cylindrical	210	650	SUS316L	54	-90	65	180 & FV		HOT		ρ =0.9334		
	T-202	短鎖脂肪酸回収塔塔頂受槽	1	V-Cylindrical	250	760	SUS316L	83	-90	95	180 & FV		HOT		ρ =0.931		
	T-203	NMP回収塔塔頂受槽	1	V-Cylindrical	280	840	SUS316L	131	-90	145	180 & FV		HOT		ρ =0.9335		
	T-204	ピリジン再回収塔塔頂受槽	1	V-Cylindrical	200	610	SUS 329	98	10	110	180 & FV		HOT		ρ =0.950		
	T-205	苛性ソーダタンク	1	V-Cylindrical	1,300	3,150	SUS 304	40	Full Liquid	110	180 & FV		No		ρ =1.108		
	D-101	デカンター	1	V-Cylindrical	1,100	3,300	SUS316L	40	0	60	180 & FV		Operating Stability		ρ =0.991		

表 3-13　機器リスト　CLASS “E” 熱交類 1

プロジェクト名	パラミロンエステル合成	作成	KS	日付		
装置名称	廃液回収蒸留設備	照査		日付	2020/10/29	AFD
ジョブ番号	D-2925	承認	FI	日付	2020/10/9	Preliminary

機 器 リ ス ト　CLASS "E"　熱交 類

改訂	機器番号	機器名称	数量	流体名		型式	熱負荷 (kW)	伝熱面積 (m²)	仕様 径/本数 (mm/-)	仕様 長さ (mm)	仕様 シェル径 (mm)	材質	設計条件 温度 (℃)	設計条件 圧力 (kPaG)	保温	適用法規	備考
2	E-101	メタノール回収塔リボイラー	1	S	スチーム	V-AEL	101.6	1.96	19.0	2,000	240	CS	220	1760&FV	Hot	第一種圧力容器	
				T	プロセス液+水				16			SUS329	125	205&FV	Hot		
1	E-102	メタノール回収塔コンデンサー	1	S	メタノール+HCl	H-AEU	93.0	5.51	19.0	2,000	320	SUS329	80	195&FV	PP		
				T	冷却水				23U			SUS329	60	480	No		
	E-103	メタノール回収塔ベントコンデンサー	1	S	メタノール+HCl	ヘアーピン	0.15	0.06	19.0	500	外管径 40	SUS329	80	180	No		
				T	冷却水				2			SUS329	60	480	No		
2	E-104	回収メタノール冷却器	1	S	メタノール	H-AEU	2.73	1.57	19.0	2,000	220	SUS316L	80	220	PP		
				T	冷却水				7U			SUS316L	60	480	No		
1	E-105	抽出塔リボイラー	1	S	スチーム	V-AEL	212.6	16.28	19.0	3,000	410	CS	220	1760&FV	Hot	第一種圧力容器	
				T	NMP				91			SUS316L	195	205&FV	Hot		
1	E-106	抽出塔コンデンサー	1	S	ヘキサン	H-AEU	193.2	15.19	19.0	3,000	400	SUS316L	80	195&FV	PP		
				T	冷却水				42U			SUS316L	60	480	No		
1	E-107	抽出塔留出液冷却器	1	S	ヘキサン	H-AEU	16.1	4.42	19.0	2,000	300	SUS316L	65	195&FV	No		
				T	冷却水				19U			SUS316L	60	480	No		
1	E-108	抽出塔ベントコンデンサー	1	S	ヘキサン	H-AJU	1.0	1.08	19.0	2,000	200	SUS329	65	180&FV	No		
				T	冷却水				5U			SUS329	60	480	No		
1	E-201	ピリジン回収塔リボイラー	1	S	NMP	H-BKU	4.7	0.25	19.0	500	200/400	SUS316L	160	180&FV	Hot	第一種圧力容器	
				T	スチーム				4U			SUS316L	220	1760&FV	Hot		
1	E-202	ピリジン回収塔コンデンサー	1	S	ピリジン	H-AJU	7.1	0.69	19.0	1,000	220	SUS316L	65	180&FV	No		
				T	冷却水				6U			SUS316L	60	480	No		
	E-203	回収ピリジン冷却器	1	S	ピリジン	ヘアーピン	0.062	0.033	19.0	600	外管径 40	SUS316L	65	290	No		
				T	冷却水				1			SUS316L	60	480	No		
1	E-204	短鎖脂肪酸回収塔リボイラー	1	S	NMP	H-BKU	11.5	0.69	19.0	500	280/400	SUS316L	155	180&FV	Hot	第一種圧力容器	
				T	スチーム				12U			SUS316L	220	1760&FV	Hot		
1	E-205	短鎖脂肪酸回収塔コンデンサー	1	S	短鎖脂肪酸	H-AJU	11.9	0.47	19.0	1,000	200	SUS316L	95	180&FV	PP		
				T	冷却水				4U			SUS316L	60	480	No		
	E-206	回収短鎖脂肪酸冷却器	1	S	短鎖脂肪酸	ヘアーピン	0.025	0.007	19.0	200	外管径 40	SUS316L	95	245	PP		
				T	冷却水				1			SUS316L	60	480	No		
1	E-207	NMP回収塔リボイラー	1	S	ピリジン塩酸塩	H-BKU	20.5	1.84	19.0	1,000	280/400	SUS316L	175	180&FV	Hot	第一種圧力容器	
				T	スチーム				15U			SUS316L	220	1760&FV	Hot		
1	E-208	NMP回収塔コンデンサー	1	S	NMP	H-AJU	20.9	0.41	19.0	1,000	190	SUS316L	145	180&FV	PP		
				T	冷却水				4U			SUS316L	60	480	No		
1	E-209	回収NMP冷却器	1	S	NMP	H-AEU	3.3	0.89	19.0	1,000	230	SUS316L	145	180	PP		
				T	冷却水				8U			SUS316L	60	480	No		

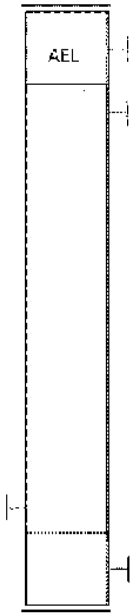
表 3-14 機器リスト CLASS "E" 熱交類 2

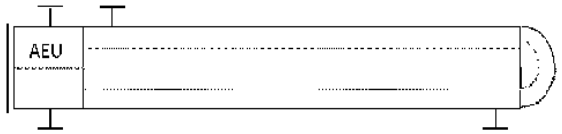
プロジェクト名	パラミロンエステル合成	作成	KS	日付		
装置名称	廃液回収蒸留設備	照査		日付	2020/10/29	AFD
ジョブ番号	D-2925	承認	FI	日付	2020/10/9	Preliminary

機 器 リ ス ト CLASS "E" 熱交 類

改訂	機器番号	機器名称	数量		流体名	型式	熱負荷 (kW)	伝熱面積 (m^2)	仕様 径/本数 (mm/-)	仕様 長さ (mm)	仕様 シェル径 (mm)	材質	設計条件 温度 (℃)	設計条件 圧力 (kPaG)	保温	適用法規	備考
1	E-210	ピリジン再回収塔リボイラー	1	S	長鎖脂肪酸ナトリウム	H-BKU	24.2	0.68	19.0	500	260/400	SUS316L	125	195&FV	Hot	第一種圧力容器	
				T	スチーム				12U			SUS316L	220	1760&FV	Hot		
1	E-211	ピリジン再回収塔コンデンサー	1	S	ピリジン+水	H-AEU	22.0	0.65	19.0	1,000	210	SUS316L	115	195&FV	PP		
				T	冷却水				6U			SUS316L	60	480	No		
	E-212	廃液冷却器	1	S	長鎖脂肪酸ナトリウム	ヘアーピン	0.090	0.022	19.0	400	外管径 10	SUS316L	110	305.00	PP		
				T	冷却水				1			SUS316L	60	480	No		

熱交換器形式





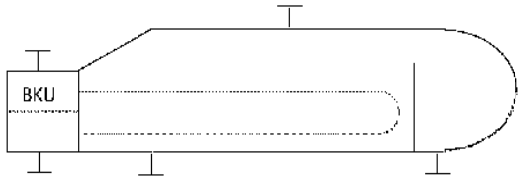


表 3-15 機器リスト CLASS “P” ポンプ類

プロジェクト名	ﾊﾟﾗﾐﾛﾝｴｽﾃﾙ合成	作成	KS	日付		
装置名称	廃液回収蒸留設備	照査		日付	2020/10/22	AFD
ジョブ番号	D-2925	承認	FI	日付	2020/9/18	Preliminary

機 器 リ ス ト CLASS "P" ポンプ 類

改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	仕様 設計容量 (L/min)	仕様 揚程 (m)	圧力 吸込 (kPaG)	圧力 吐出 (kPaG)	運転温度 温度 (°C)	密度 (kg/m3)	粘度 (cP)	材質	モーター 定格 (kW)	BHP (kW)	適用法規	備考
	P-101	メタノール回収塔供給ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.00	19.7	0	181	40	909.1	0.563	Casing : SUS329 Internal : SUS329	0.4		防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙｼｰﾙ付き
	P-102	メタノール回収塔塔底ポンプ	1+0	渦流ポンプ	2.06	17.9	23	194	115	942.4	0.325	Casing : SUS329 Internal : SUS329	0.4		防爆仕様	
	P-103	メタノール回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	6.90	23.9	12	192	87	742	0.333	Casing : SUS329 Internal : SUS329	0.4		防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙｼｰﾙ付き
	P-104	抽出塔塔底ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.68 + 0.32	22.2	23.0	222	164	886.7	0.318	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.4		防爆仕様	
	P-105	デカンター上層液ポンプ	1+0	キャンドポンプ	40.60	31.8	3.0	2'0	40	642	0.26	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	2.2		防爆仕様	
	P-106	デカンター下層液ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.0 + 1.0	11.2	6.0	1'8	40	991	0.68	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.4		防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙｼｰﾙ付き
	P-201	ピリジン回収塔塔底ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.34 + 0.66	11.3	-75.0	39	149	996	0.443	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.4		防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙｼｰﾙ付き
	P-202	ピリジン回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	0.92 + 1.08	23.7	-88.0	140	54	947.9	0.615	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.4		防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙｼｰﾙ付き
	P-203	短鎖脂肪酸回収塔塔底ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.42 + 0.58	11.2	-83.0	30	142	992	0.44	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.4		防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙｼｰﾙ付き
	P-204	短鎖脂肪酸回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.81 + 0.19	20.5	-88.0	105	83	931	0.531	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.4		防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙｼｰﾙ付き
	P-205	NMP回収塔塔底ポンプ	1+0	ダイアフラム	0.15	33.9	-84.0	185	164	784.1	0.826	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.2		防爆仕様	ｲﾝﾊﾞｰﾀによる流量制御
	P-206	NMP回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.37 + 0.63	15.0	-88.0	54	131	933.5	0.486	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.4		防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙｼｰﾙ付き
	P-207	ピリジン再回収塔塔底ポンプ	1+0	ダイアフラム	0.05	6.7	17.0	1'6	117	1468.8	0.177	Casing : SUS329 Internal : SUS329	0.2		防爆仕様	ｲﾝﾊﾞｰﾀによる流量制御
	P-208	ピリジン再回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	0.7 + 1.3	20.0	2.0	194	98	949.7	0.29	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.4		防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙｼｰﾙ付き
	P-209	苛性ソーダポンプ	1+0	ﾌﾟﾛﾎﾟｰｼｮﾆﾝｸﾞ	0.48	16.3	2.0	185	40	1108	1.4	Casing : SUS316_ Internal : SUS316L	0.2		防爆仕様	

注：渦流ポンプの流量 XX + YY XX:プロセス要求流量、YY:ミニフローバイパス

表 3-16 機器リスト CLASS "SM" スタティックミキサー類

プロジェクト名	パラミロンエステル合成	作成	KS	日付	
装置名称	廃液回収蒸留設備	照査		日付	2020/10/22
ジョブ番号	D-2925	承認	FI	日付	2020/9/18

AFD

Preliminary

機器リスト CLASS "SM" スタティックミキサー類

改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	運転仕様 設計流量 (kg/h)	密度 (kg/m3)	粘度 (cP)	供給圧 (kPaG)	供給温度 (℃)	設計条件 圧力 (kPaG)	温度 (℃)	材質	適用法規	備考
	SM-201	スタティックミキサー	1	スタティックミキサー(2エレメント)	26.7 7.9	1,108 1,466.8	1.4 0.177	185	40 117	230	58	SUS329		

表 3-17 機器リスト CLASS "VP" 真空ポンプ類

プロジェクト名	パラミロンエステル合成	作成	KS	日付		
装置名称	廃液回収蒸留設備	照査		日付	2020/10/22	AFD
ジョブ番号	D-2925	承認	FI	日付	2020/9/18	Preliminary

機器リスト CLASS "VP" 真空ポンプ類

改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	設計流量 (L/min suct P,T)	分子量 (-)	運転仕様 吸込圧 (kPaA)	吐出圧 (kPaA)	吸入温度 (℃)	材質	モーター定格 (kW)	BHP (kW)	適用法規	備考
	VP-201	真空ポンプ	1+0	Centri	10.7	29.00	5	106.30	84.6	by Vender	3.7 + 7.5		防爆仕様	メカニカルブースタ付き真空ポンプ

本設備で使用する用役の常用運転時の消費量は、表 3-18（廃液回収蒸留設備ユーティリティサマリー）のとおりである。また、機器ごとの必要量は、表 3-19（廃液回収蒸留設備　機器毎のユーティリティサマリー）に示す。

表 3-18　廃液回収蒸留設備のユーティリティサマリー

用役	必要量	設備容量（注）
1.6MPaGスチーム	568 kg/h	675 kg/h
冷却水	54,833 kg/h	65,000 kg/h
電力	15.64 kW	18 kW
計装空気	25 Nm³/h	30 Nm³/h

注パラミロンエステル合成全体設備として用役設備を計画する際に計上する量

廃液回収蒸留設備の概略機器配置図は、図 3-6（廃液回収蒸留設備の概略機器配置　平面図）と図 3-7（廃液回収蒸留設備の概略機器配置　立面図）に示すとおりである。

表 3-19　廃液回収蒸留設備　機器毎のユーティリティサマリー

Rev0

ユーティリティサマリー

ユーティリティサマリー WAVE ENGINEERING CO.,CORPORATION	DOC. No.	D2025-003	Date 2020/9/23
	Job No.	L2025	Rev. No. 0
	Customer	株式会社ユーグレナ殿向	Approved by F.Inoumo
	Project	廃液回収蒸留	Checked by S.Ishida
	Location		Design K.Suzuki

Equipment			電力		蒸気			SC(at16bar G Sat.)		冷却水	計装空気	Remarks
				動力								
ITEM No.	SERVICE	kw	熱量 kw	用途 kw	供給 kg/h	戻り kg/h	Δt ℃	Nor kg/h	Max kg/h	kg/h	Nm³/h	
C-101	メタノール中間槽											
C-102	ギ酸槽											
C-201	清水槽											
C-202	ピリジン中間槽											
C-203	アセトニトリル中間槽											
C-204	NMP中間槽											
E-101	メタノール中間槽ヒーター	84.09						147.6		147.6		
E-102	メタノール回収塔コンデンサー	77.59			13,330	+13,330	5					
E-103	メタノール中間槽ハンドクーラー	0.14			24	+24	5					
E-104	回収メタノール冷却器	2.48			427	+427	5					
E-105	七色分離ヒーター	177.29						389.3		389.3		
E-106	七色分離コンデンサー	161.02			27,695	−27,695	5					
E-107	七色分離塔底液冷却器	13.41			2,307	+2,307	5					
E-108	七色分離ハンドクーラー	0.98			335	+335	5					
E-201	ピリジン中間槽ヒーター	3.95						7.1		7.1		
E-202	ピリジン中間槽コンデンサー	5.91			1,017	+1,017	5					
E-203	回収ピリジン冷却器	0.06			10	+10	5					
E-204	低沸物除去塔リボイラー	8.53						17.2		17.2		
E-205	低沸物除去塔コンデンサー	9.87			1,698	+1,698	5					
E-206	回収酢酸冷却器	0.02			4	−4	5					
E-207	NMP中間槽ヒーター	17.07						30.8		30.8		
E-208	NMP中間槽コンデンサー	17.48			3,001	−3,001	5					
E-209	回収NMP冷却器	2.93			504	+504	5					
E-210	ピリジン再生塔リボイラー	20.54						35.1		35.1		
E-211	ピリジン再生塔コンデンサー	18.31			3,149	−3,149	5					
E-212	廃液冷却器	0.08			14	+14	5					
P-101	メタノール中間槽生産ポンプ	0.40	0.8									
P-102	メタノール回収塔入口ポンプ	0.40	0.8									
P-103	ギ酸中間槽生産ポンプ	0.40	0.8									
P-104	回収酢酸冷却器ポンプ	0.40	0.8									
P-105	ジクロロ　二酸残液ポンプ	2.20	1.0									
P-106	ジクロロ　二酸残液ポンプ	0.40	0.8									
P-201	ピリジン中間槽生産ポンプ	0.40	0.8									
P-202	ピリジン中間槽ポンプ	0.40	0.8									
P-203	低沸物除去塔底液ポンプ	0.40	0.8									
P-204	低沸物除去塔留出液ポンプ	0.40	0.8									
P-205	NMP中間槽生産ポンプ	0.20	0.2									
P-206	NMP回収塔入口ポンプ	0.40	0.8									
P-207	ピリジン再生塔留出ポンプ	0.20	0.2									
P-208	ピリジン再生塔底液ポンプ	0.40	0.8									
P-209	廃液ハンドポンプ	0.20	0.2									
VP-201	真空ポンプ	11.20	9.6		1,500	−1,500	5					
SM-201	スクラバーセパレーター											
Total			15.61		54,833	+54,833		568.1	0.000	568.1	25	
			Note 5	熱計算外	Note 3			Note 1		Note 4		

NOTE 1 月産20トンベンゼン生産を基にスケールアップ
　　3:雨天
　　4:晴天
2: 上記消費量は計算値であり、ユーティリティ会社からの供給条件などを考慮の上、変動があります。
5: 冷却水は冷却温度=30℃、戻り温度37℃

4: 7 bargでの飽和凝縮水基準（E-101&210）
11.3 bargでの飽和凝縮水基準（E-201,204&207）
15.4 bargでの飽和凝縮水基準（E-105）

5: 電力消費量はモーターkWの85%

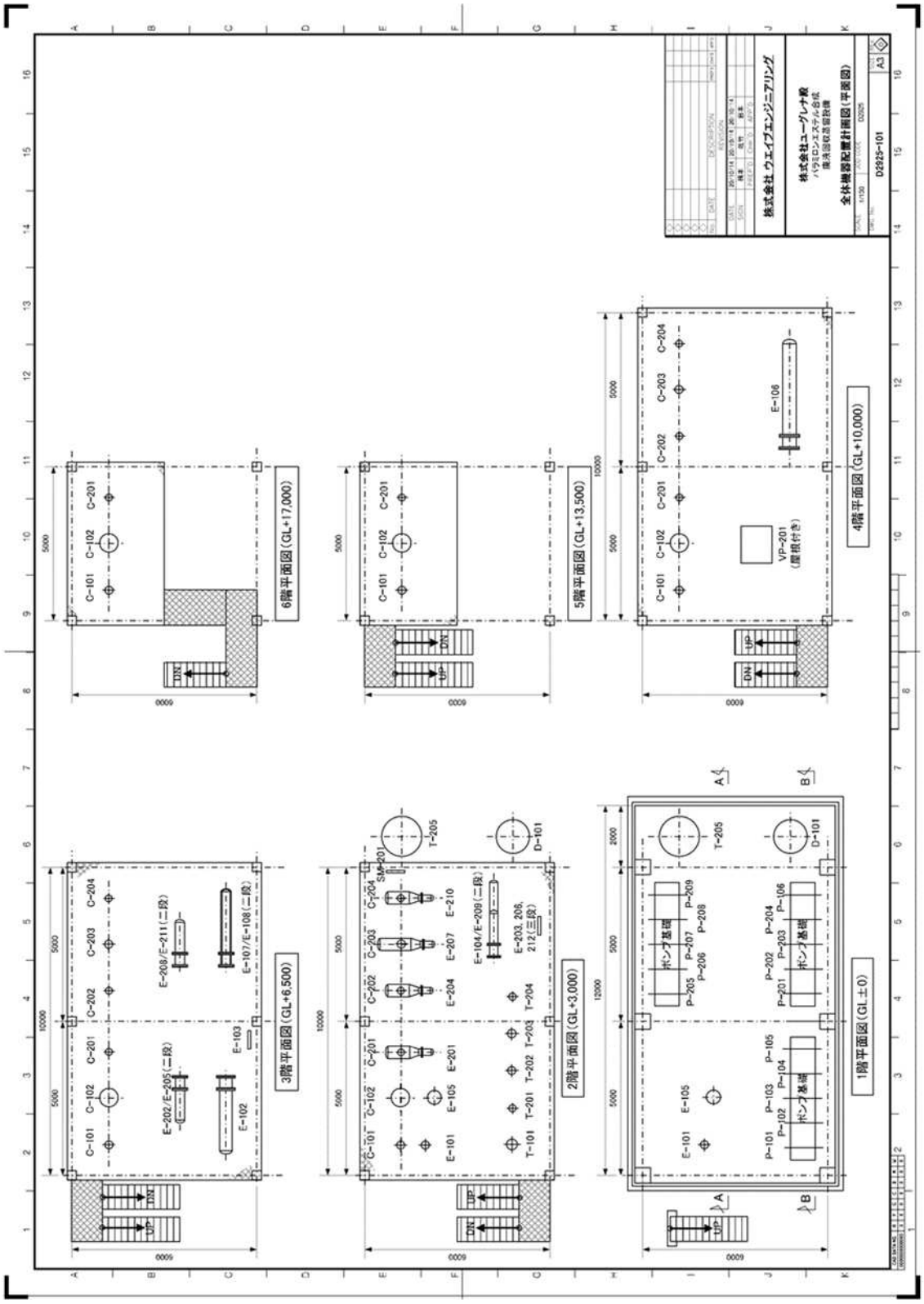


図 3-6　廃液回収蒸留設備の概略機器配置　平面図

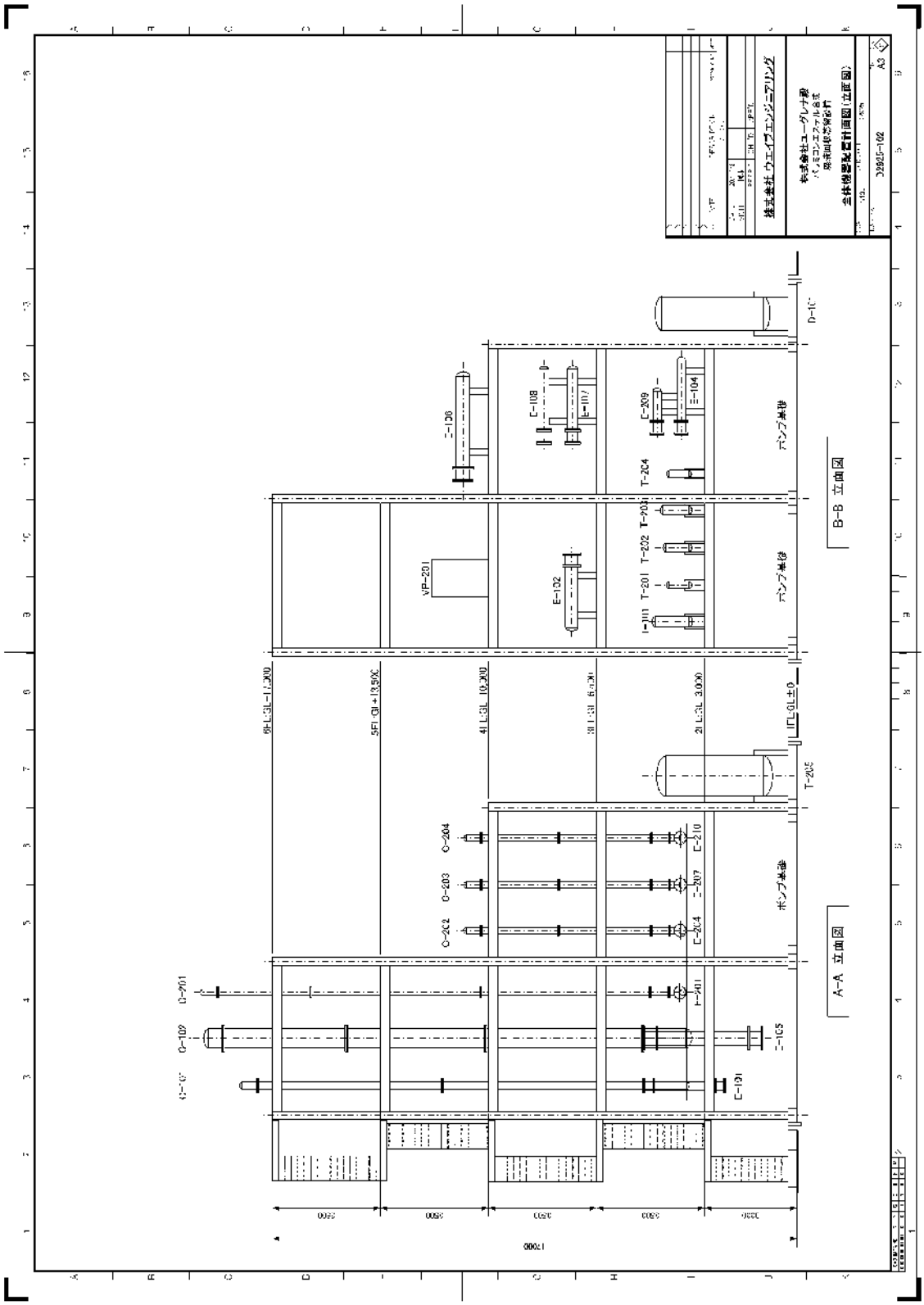


図 3-7　廃液回収蒸留設備の概略機器配置　立面図

廃液回収蒸留設備の建設費試算のための範囲及び条件を下記に示す。建設費は工事費（直接工事費、間接工事費）と間接費（設計費、一般管理費、予備費等）に分類される。建設費の試算範囲は下記のとおりである。

・設備は屋外設置とした
・配置に必要な面積は 91 ㎡（13m x 7m）である
・機器の最高高さはグランドレベルから 19.5m である
・プロセスフローの流れに従って蒸留塔配置した
・大半の塔は小口径であり、架構内に設置し、架構で支持される
・#200 番台のリボイラーは伝面が小さくケトルタイプとし、塔と
　ケトルリボイラーをフランジで直結する形とした
・塔および塔頂受槽の下部タンジェンシャルラインの高さは対応するポンプの
　NPSH required を考慮し、EL３m以上の位置に設置した
・デカンター(D-101)はグランドレベルに設置した
・苛性ソーダタンクは 10 重量%苛性ソーダを外部からローリーで
　毎週購入することで敷地内の外周部に設置した
・各コンデンサーは各塔の塔頂受槽より高い位置に設置した
・真空ポンプには屋根を設置した
・配管の取合位置は、２階東側中央とした
・架構の階段は架構西側に設置した
・架構下の地面はコンクリート舗装し、外周にスピルウオールを設置した

（1）　機器及び工事範囲
- 建設場所は屋外で整地された土地とする
- 機器は機器リストに示す範囲とし、機器点数は 50 基となる
- 工事範囲は全体機器配置計画図の内、土建工事、据付/配管工事、
  電気・計装工事、保温・塗装工事となる
- 制御盤は PLC とする
- 試運転は含まない

（2）　取合条件
- 配管の取り合いは、D-101（デカンター）、T-205（苛性ソーダタンク）
  側の防液提内とする
- 動力/制御盤は既設建屋内に設置するものとし、動力/制御ケーブルは
  上記配管取り合い部から 30m 以内とする
  また、動力は 220V の受電を基本として、動力盤の一次側の

ケーブル敷設工事は含まないものとする。

直接工事費は、機器費と現場工事費（土建工事、据付・配管工事、電気・計装工事、保温・塗装工事）に分類される。

機器費はコスト試算ツール（Aspen Process Economic Analyzer (APEA)　Ver.11）を用いて試算した。但し、APEA で装備されていない材質や仕様については、ベースを APEA で試算し、不足部分を弊社の実績や調査などにより調整を行った。調整方法は下記のとおりである。

※APEA とは、各機器のコストデータが装備されており、機器の仕様を入力して機器費などを試算する ASPEN 社のコスト試算ツールである。

（1）　材質について

- SUS329　　：SUS316L の 1.3 倍程度
- SUS316L　　：CS の 2.5 倍程度（CS 材のみの機器の場合）

（2）　ポンプタイプ、防爆仕様等について

- 防爆仕様　　：対象ポンプの 1.2 倍程度
- キャンドポンプ　　：通常のプロセスポンプの 1.2 倍程度
- インバータ付き　　：対象ポンプの 1.2 倍程度

現場工事費は、機器費から弊社の実績より比率で試算した。塔、槽、熱交換器、ポンプ類を有している一般プラントでは、直接工事費を 100 %とした場合、機器費は 35 ~ 40 %、現場工事費は 65 ~ 60 %程度としている。本プラントでは、数億円程度の小規模プラントとなるため、工事費の方が高めになると想定し、機器費 35 %に対して現地工事費を 65 %に設定して試算した。

間接工事費は、直接工事費から弊社の実績より比率で試算した。一般的に間接工事費は、直接工事費の 15 ~ 20 %程度であり、本検討のプラントサイズは小規模であるため、20 %に設定し試算した。

間接費は工事費との比率で試算したが、請負会社の業種（ゼネコン、エンジニアリング会社等）や会社規模により異なるため、設定が困難である。一般的には、工事費の 30 %（設計費：10 %、一般管理費：10 %、予備費：10 %程度）~ 40 %（設計費：10 %、一般管理費：15 %、予備費：15 %程度）と考えられるので、間接費は工事費の 30 ~ 40 %の幅で試算した。

概略建設費の試算結果を表 3-20（概略建設費試算まとめ）に示す。また、機器費試算の内訳を表 3-21（機器費内訳　塔類）、表 3-22（機器費内訳　槽類）、表 3-23（機器費内訳　ポンプ類）、表 3-24（機器費内訳　熱交類）、表 3-25（機器費内訳　真空ポンプ類）、表 3-26（機器費内訳　スタティックミキサー類）に示す。

結果として、概略建設費は、約 5.5～5.9 億円となった。機器費については、各機器が小型のため、APEA での下限値で高めに試算されている可能性がある。但し、材質的には市場性の低い SUS329 や SUS316L となるため、現段階では高めの金額であっても整合性は取れているものと考えられる。また、SUS329 のポンプに関しては、市場性が低いため、実際には SUS316L に置き換えられる可能性がある。機器費の見積精度などを求める場合は、今後メーカーへ見積引合する必要があると思われる。

現場工事費については、部分的に基本となる工事物量（基礎：コンクリートm^3、架構：鉄骨トン、配管：BM 等）を概略で算出し、弊社の工事単価にて試算して、機器費 35 %に対して全体的に現場工事費が 65% 程度で大幅にずれていないことを確認しており、整合性が取れているものと考える。

表 3-20　概略建設費試算まとめ

	機器項目	数量（基）	金額（千円）	比率	備考
1	直接工事費				
1.1	機器費				
1)	塔	6	41,830		
2)	槽	7	13,826		
3)	ポンプ	15	13,255		
4)	熱交換器	20	50,117		
5)	真空ポンプ	1	4,050		
6)	スタティックミキサー	1	182		
	機器費合計	50	約123,300	35%	
1.2	現場工事費		約229,000	65%	現場工事費率（機器費35%に対して65%）で試算した
	直接工事費合計		約352,300	100%	
2	間接工事費		約70,500	20%	仮設費・工事管理費等 直接工事費の20%とした
	工事費合計		約422,800	120%	
3	間接費		約126,900～169,200		設計費、一般管理費、予備費等 （工事費合計の30%～40%想定）
	建設費合計		約549,700～592,000		

表 3-21　機器費内訳　塔類

機器費内訳：塔

改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	トレイ段数＆充填量高さ	サイズ 内径 (mm)	サイズ T−T長さ (mm)	材質	APEA 機器タイプ	APEA材質	APEA機器費（千円）	係数	機器費（千円）	備考
	C−101	メタノール回収塔	1	Packed Column	6,000 x 2 Structured Packing	250	14,400	SUS329	DTW PACKED	SS316L	5,600	1.3	7,280	SS329はSS316Lの1.3倍とした
	C−102	抽出塔	1	Packed Column	4,000 x 2 / 4,500 Structured Packing	600	15,460	SUS316L	DTW PACKED	SS316L	19,800	1.0	19,800	
	C−201	ピリジン回収塔	1	Packed Column	3,000 / 5,000 x 2 Structured Packing	200	15,100	SUS316L	DTW PACKED	SS316L	6,100	1.0	6,100	
	C−202	短鎖脂肪酸回収塔	1	Packed Column	2,500 x 2 Structured Packing	200	6,600	SUS316L	DTW PACKED	SS316L	2,500	1.0	2,500	
	C−203	NMP回収塔	1	Packed Column	2,500 x 2 Structured Packing	250	6,600	SUS316L	DTW PACKED	SS316L	2,900	1.0	2,900	
	C−204	ピリジン再回収塔	1	Packed Column	2,500 x 2 Structured Packing	200	6,600	SUS329	DTW PACKED	SS316L	2,500	1.3	3,250	SS329はSS316Lの1.3倍とした
										合計	39,400		41,830	

1/1

表 3-22　機器費内訳　　槽類

機器費内訳：槽

改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	サイズ・容量 内径 (mm)	サイズ・容量 T−T長さ (mm)	材質	APEA 機器タイプ	APEA材質	APEA機器費（千円）	係数	機器費（千円）	備考
	T−101	メタノール回収塔塔頂受槽	1	V−Cylindrical	350	1,090	SUS 329	DVT CYLINDER	SS316L	1,000	1.3	1,300	SS329はSS316Lの1.3倍とした
	T−201	ピリジン回収塔塔頂受槽	1	V−Cylindrical	210	650	SUS316L	DVT CYLINDER	SS316L	630	1.0	630	
	T−202	短鎖脂肪酸回収塔塔頂受槽	1	V−Cylindrical	250	760	SUS316L	DVT CYLINDER	SS316L	680	1.0	680	
	T−203	NMP回収塔塔頂受槽	1	V−Cylindrical	280	840	SUS316L	DVT CYLINDER	SS316L	710	1.0	710	
	T−204	ピリジン再回収塔塔頂受槽	1	V−Cylindrical	200	610	SUS 329	DVT CYLINDER	SS316L	620	1.3	806	SS329はSS316Lの1.3倍とした
	T−205	苛性ソーダタンク	1	V−Cylindrical	1,300	3,150	SUS 304	DVT CYLINDER	SS304	4,500	1.0	4,500	
	D−101	デカンター	1	V−Cylindrical	1,100	3,300	SUS316L	DVT CYLINDER	SS316L	5,200	1.0	5,200	
									合計	13,340		13,826	

1/1

表 3-23　機器費内訳　ポンプ類

機器費内訳:ポンプ

改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	仕様 設計容量 (L/min)	仕様 揚程 (m)	材質	モーター 定格 (kW)	適用法規	備考	APEA 機器タイプ	APEA材質	APEA機器費 (千円)	係数	機器費 (千円)	備考
	P-101	メタノール回収塔供給ポンプ	1+0	渦流ポンプ	4.00	19.7	Casing : SUS329 Internal : SUS329	0.4	防爆仕様	メカニカルシール付き	DCP CENTRIF	SS316L	650	1.5	975	SS329はSS316Lの1.3倍とした。防爆タイプは標準の1.2倍とした。
	P-102	メタノール回収塔塔底ポンプ	1+0	渦流ポンプ	2.06	17.3	Casing : SUS329 Internal : SUS329	0.4	防爆仕様		DCP CENTRIF	SS316L	650	1.5	975	SUS329:1.3倍、防爆タイプ:1.2倍
	P-103	メタノール回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	6.90	23.3	Casing : SUS329 Internal : SUS329	0.4	防爆仕様	メカニカルシール付き	DCP CENTRIF	SS316L	680	1.5	1,020	SUS329:1.3倍、防爆タイプ:1.2倍
	P-104	抽出塔塔底ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.68 + 0.32	22.2	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.4	防爆仕様		DCP CENTRIF	SS316L	680	1.2	816	防爆タイプ:1.2倍
	P-105	デカンター上層液ポンプ	1+0	キャンドポンプ	40.60	31.8	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	2.2	防爆仕様		DCP CENTRIF	SS316L	800	1.4	1,120	防爆タイプ:1.2倍、キャンド:1.2倍
	P-106	デカンター下層液ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.0 + 1.0	11.2	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.4	防爆仕様	メカニカルシール付き	DCP CENTRIF	SS316L	650	1.2	780	防爆タイプ:1.2倍
	P-201	ピリジン回収塔塔底ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.34 + 0.66	11.3	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.4	防爆仕様	メカニカルシール付き	DCP CENTRIF	SS316L	650	1.2	780	防爆タイプ:1.2倍
	P-202	ピリジン回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	0.92 + 1.08	23.7	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.4	防爆仕様	メカニカルシール付き	DCP CENTRIF	SS316L	680	1.2	816	防爆タイプ:1.2倍
	P-203	短鎖脂肪酸回収塔塔底ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.42 + 0.58	11.2	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.4	防爆仕様	メカニカルシール付き	DCP CENTRIF	SS316L	650	1.2	780	防爆タイプ:1.2倍
	P-204	短鎖脂肪酸回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.81 + 0.19	20.5	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.4	防爆仕様	メカニカルシール付き	DCP CENTRIF	SS316L	680	1.2	816	防爆タイプ:1.2倍
	P-205	NMP回収塔塔底ポンプ	1+0	ダイアフラム	0.15	33.3	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.2	防爆仕様	インバータによる流量制御	EP DIAPHRAGM	SS316	750	1.4	1,050	防爆タイプ:1.2倍 インバータ:1.2倍
	P-206	NMP回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	1.37 + 0.63	15.0	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.4	防爆仕様	メカニカルシール付き	DCP CENTRIF	SS316L	650	1.2	780	防爆タイプ:1.2倍
	P-207	ピリジン再回収塔塔底ポンプ	1+0	ダイアフラム	0.05	6.7	Casing : SUS329 Internal : SUS329	0.2	防爆仕様	インバータによる流量制御	EP DIAPHRAGM	SS316	750	1.7	1,275	SUS329:1.3倍、防爆タイプ:1.2倍 インバータ:1.2倍
	P-208	ピリジン再回収塔塔頂ポンプ	1+0	渦流ポンプ	0.7 + 1.3	20.0	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.4	防爆仕様	メカニカルシール付き	DCP CENTRIF	SS316L	650	1.2	780	防爆タイプ:1.2倍
	P-209	苛性ソーダポンプ	1+0	プロポーショニング	0.48	16.3	Casing : SUS316L Internal : SUS316L	0.2	防爆仕様		EP RECIP MOTR	SS316L	410	1.2	492	防爆タイプ:1.2倍
注:渦流ポンプの流量 XX + YY XX:プロセス要求流量、YY:ミニフローバイパス																
												合計	9,980		13,255	

1/1

表 3-24　機器費内訳　熱交類

機器費内訳:熱交換器

改訂	機器番号	機器名称	数量		流体名	型式	伝熱 面積 (m2)	仕様 径/本数 (mm/-)	仕様 長さ (mm)	仕様 シェル径 (mm)	材質	適用法規	APEA 機器タイプ	APEA材質	APEA機器費 (千円)	係数	機器費 (千円)	備考
1	E-101	メタノール回収塔リボイラー	1	S T	スチーム	V-AEL	1.96	19.0 16	2,000	240	CS SUS329	第一種圧力容器	DHE TEMA EXCH	CS SS316L	2,600	1.15	2,990	SS329はSS316Lの1.3倍とし、シェル部とチューブ部は案分とした
1	E-102	メタノール回収塔コンデンサー	1	S T	メタノール 冷却水	H-AEU	5.51	19.0 23U	2,000	320	SUS329 SUS329		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	2,800	1.3	3,640	SS329はSS316Lの1.3倍とした
	E-103	メタノール回収塔ベントコンデン	1	S T	メタノール 冷却水	ヘアーピン	0.06	19.0 2	500	外管径40	SUS329 SUS329		EHE JACKETED	SS SS	690	1.3	897	SS329はSSの1.3倍とした
1	E-104	回収メタノール冷却器	1	S T	メタノール 冷却水	H-AEU	1.57	19.0 7U	2,000	220	SUS316L SUS316L		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	2,400	1.0	2,400	
1	E-105	抽出塔リボイラー	1	S T	スチーム NMP	V-AEL	16.28	19.0 91	3,000	410	CS SUS316L	第一種圧力容器	DHE TEMA EXCH	CS SS316L	4,400	1.0	4,400	
1	E-106	抽出塔コンデンサー	1	S T	ヘキサン 冷却水	H-AEU	15.19	19.0 42U	3,000	400	SUS316L SUS316L		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	3,600	1.0	3,600	
1	E-107	抽出塔留出液冷却器	1	S T	ヘキサン 冷却水	H-AEU	4.42	19.0 19U	2,000	300	SUS316L SUS316L		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	2,700	1.0	2,700	
1	E-108	抽出塔ベントコンデンサー	1	S T	ヘキサン 冷却水	H-AJU	1.08	19.0 5U	2,000	200	SUS329 SUS329		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	2,400	1.3	3,120	SS329はSS316Lの1.3倍とした
1	E-201	ピリジン回収塔リボイラー	1	S T	NMP スチーム	H-BKU	0.25	19.0 4U	500	200/400	SUS316L SUS316L	第一種圧力容器	DRB U TUBE	SS316L SS316L	3,200	1.0	3,200	
1	E-202	ピリジン回収塔コンデンサー	1	S T	ピリジン 冷却水	H-AJU	0.69	19.0 6U	1,000	220	SUS316L SUS316L		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	2,300	1.0	2,300	
	E-203	回収ピリジン冷却器	1	S T	ピリジン 冷却水	ヘアーピン	0.033	19.0 1	600	外管径40	SUS316L SUS316L		EHE JACKETED	SS SS	690	1.0	690	
1	E-204	短鎖脂肪酸回収塔リボイラー	1	S T	NMP スチーム	H-BKU	0.69	19.0 12U	500	260/400	SUS316L SUS316L	第一種圧力容器	DRB U TUBE	SS316L SS316L	3,300	1.0	3,300	
1	E-205	短鎖脂肪酸回収塔コンデンサー	1	S T	短鎖脂肪 冷却水	H-AJU	0.47	19.0 4U	1,000	200	SUS316L SUS316L		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	2,200	1.0	2,200	
	E-206	回収短鎖脂肪酸冷却器	1	S T	短鎖脂肪 冷却水	ヘアーピン	0.007	19.0 1	200	外管径40	SUS316L SUS316L		EHE JACKETED	SS SS	690	1.0	690	
1	E-207	NMP回収塔リボイラー	1	S T	ピリジン塩 スチーム	H-BKU	1.84	19.0 15U	1,000	280/400	SUS316L SUS316L	第一種圧力容器	DRB U TUBE	SS316L SS316L	3,400	1.0	3,400	
1	E-208	NMP回収塔コンデンサー	1	S T	NMP 冷却水	H-AJU	0.41	19.0 4U	1,000	190	SUS316L SUS316L		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	2,200	1.0	2,200	
1	E-209	回収NMP冷却器	1	S T	NMP 冷却水	H-AEU	0.89	19.0 8U	1,000	230	SUS316L SUS316L		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	2,200	1.0	2,200	
1	E-210	ピリジン再回収塔リボイラー	1	S T	長鎖脂肪 スチーム	H-BKU	0.68	19.0 12U	500	260/400	SUS316L SUS316L	第一種圧力容器	DRB U TUBE	SS316L SS316L	3,300	1.0	3,300	
1	E-211	ピリジン再回収塔コンデンサー	1	S T	ピリジン+ 冷却水	H-AEU	0.65	19.0 6U	1,000	210	SUS316L SUS316L		DHE TEMA EXCH	SS316L SS316L	2,200	1.0	2,200	
	E-212	廃液冷却器	1	S T	長鎖脂肪 冷却水	ヘアーピン	0.022	19.0 1	400	外管径40	SUS316L SUS316L		EHE JACKETED	SS SS	690	1.0	690	
														合計	47,960		50,117	

表 3-25　機器費内訳　真空ポンプ

機器費内訳：真空ポンプ

改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	適用法規	備考	APEA 機器タイプ	APEA材質	APEA機器費（千円）	係数	機器費（千円）	備考
	VP-201	真空ポンプ	1+0	Centri	防爆仕様	ﾒｶﾆｶﾙﾌﾞｰｽﾀ付き真空ポンプ	EVP MECH BOOST	CS	1,500	2.7	4,050	材質はSSと想定して、CSの2.5倍とした。防爆タイプは標準の1.2倍とした。
								合計	1,500		4,050	

1/1

表 3-26　機器費内訳　スタティックミキサー

機器費内訳：スタティックミキサー

改訂	機器番号	機器名称	数量	型式	材質	APEA 機器タイプ	APEA材質	APEA機器費（千円）	係数	機器費（千円）	備考
	SM-201	スタティックミキサー	1	スタティックミキサー（2エレメント）	SUS329	DMX STATIC	SS316L	140	1.3	182	SS329はSS316Lの1.3倍とした。
							合計	140		182	

1/1

本検討での廃液回収蒸留設備での NMP やピリジンなどの回収純度、回収率の妥当性に関して、投入コスト、排水処理の負荷などの内容から検討を行った。

まず、本検討での廃液回収蒸留設備の運転費用は、表 3-27（廃液蒸留回収設備運転費用概算）に示す通り、年間の運転コスト（人件費等除く）は、約 2,100 万円と想定される。次に、年間の廃液回収益は、表 3-28（排液回収蒸留設備の回収益）の通り、約 5.2 億円を想定と想定される。よって、廃液回収益と運転コストの差分である約 4.98 億円が、年間の運転収益として想定される。この運転収益で、廃液回収蒸留設備の概略建設費を除算すると、約 1.1 となる。つまり、本検討における廃液回収蒸留設備の投資回収期間は 1.1 年と見做すとこができる。規模や設備の種類に依る部分が大きいが、投資回収期間は一般には４年以内が多く、今回設計を行った設備の経済性は、現時点で極めて良好であると見做すことができる。

コスト削減の検討として、蒸留塔の削減や排液成分の回収純度低下による設備/運転費の低減は、再利用への悪影響や排水処理に係る費用の増大など、逆に経済性を悪化させる要因となり得る。一方、今回の小規模な設備での検討で良好な経済性が見込めたため、大型化した場合にはスケールメリットにより、経済性の更なる向上が見込まれる。

表 3-27　廃液蒸留回収設備　運転費用概算

費目	消費量		単価		年間費用 [円/y]	割合 [%]
電力	15.64	[kW]	20	[円/kW]	2,502,400	12
スチーム	568.1	[kg/hr]	2500	[円/1000kg]	11,362,000	54
冷却水	54.833	[㎥/hr]	10	[円/㎥]	4,386,640	21
清掃空気	25	[N㎥/h]	5	[円/N㎥]	1,000,000	5
苛性ソーダ	2.67	[kg/hr]	50	[円/kg]	1,068,000	5
ヘキサン	1.3	[kg/hr]	70	[円/kg]	728,000	3
				合計	21,047,040	100

注　年間の運転時間は 8000 時間を想定

表 3-28　排液回収蒸留設備の回収益

成分	回収量 [kg/hr]	単価 [円/kg]	年間回収益[円/y]	割合 [%]
メタノール	101.89	40	32,604,800	6.3
ピリジン	8.28	1120	74,188,800	14.3
短鎖脂肪酸	1.56	440	5,491,200	1.1
NMP	63.57	800	406,848,000	78.4
		合計	519,132,800	

3.3.　バイオプラスチック素材の調達可能性の検討

本検討での多糖類系バイオプラスチックの市場規模に関して、家庭用電化製品向けポリカーボネート、ABS 樹脂の生産量 2000 万 t/年から、25%を代替したと想定しておおよそ 500 万 t/年と見積もることができる。バイオマス原料の調達目標量としては、2021 年度の実証終了時で 10t/y（原料多糖類：5t/年、原料脂肪酸：3t/年）、2025 年で 1 万 t/年（原料多糖類：5000t/年、原料脂肪酸：3000t/年）、2030 年で 20 万 t/年（原料多糖類：10 万 t/年、原料脂肪酸：6 万 t/年）となっている。

それぞれの原料の主な調達先は、多糖類では、セルロースの場合は国内パルプメーカー、パラミロンの場合はユーグレナ社、脂肪酸では、RSPO 所属メーカーが見込まれる。セルロースや脂肪酸に関しては、既に市場への供給が純分にあり、調達に問題が無いものと思わる。2025 年、2030 年目標量に相当する供給が、現時点で無いパラミロンに関しては、現在バイオ燃料生産に向けた大規模培養の実証が進んでおり、藻体からのバイオ燃料用脂質の抽出残渣として得られるパラミロンを活用することで、技術的には供給可能と考えられる。

実証内容４．多糖類バイオプラスチックのリサイクルシステムの検証

本業務では、電子機器や住宅インテリア製品へ適用可能な多糖類バイオプラスチックのリサイクル性および製造現場でのリサイクルシステムについて検討することを目的とする。

昨年度、小型機および中型機を用いたリサイクル性の確認において、セルロースエステル誘導体の熱加工時の劣化に着目し、複数回の熱加工によるリサイクル性を評価した結果、成形体の濃色化や流動性(MFR)、耐衝撃性の低下など熱による劣化を確認した。また、マテリアルリサイクルシステムの検証においては、現状のリサイクルプロセスを整理し、樹脂をクローズドリサイクルするための課題について検証した。その結果、選別工程において、リサイクル性を判別するための劣化予測やリサイクルの可否を現場で簡単に判別できるシステム作りが必要であることがわかった。

プラスチックの劣化の大きな要因としては、熱劣化と共に経時的な光劣化が挙げられる。そこで今年度は、まず多糖類バイオプラスチックの光劣化性の評価を行い、光劣化対策として光劣化防止剤について検討した。

次に、多糖類バイオプラスチックの実機でのリサイクル性把握とリサイクル率の最適化を実施した。また、リサイクル回数と樹脂の各種物性との相関性について評価し、リサイクル回数と面衝撃強度の相関性が高いことを確認した。そして、物性の劣化状態を簡易に評価する小型面衝撃試験機を設計し、実現可能なプロセスフロー案を決定した。従来樹脂のリサイクルプロセスにバイオプラが混入した際の影響評価について実施した。

4.1. 多糖類バイオプラスチックの光劣化性の把握と対策検討

本実証事業で対象とする電子機器製品は、長期間の使用が想定されており（本実証事業では 2 年間）、筐体材料の光劣化性について把握し対策する必要がある。そこで、多糖類バイオプラスチックの光劣化性について評価を実施した。

セルロースエステル誘導体を対象とし、屋内の窓ガラス越しによる光劣化を想定した環境（キセノンランプ耐光試験 50 W/m^2 (300 ~ 400 nm)、ウインドウガラスフィルター、65 °C)で耐光性試験を行った。光劣化防止剤として HALS（ヒンダードアミン系光安定剤）と UVA（紫外線吸収剤）を選定し、HALS の添加量および種類を変えたセルロースエステル誘導体を用いて試験を実施した。耐光性の評価結果を表 4-1、耐光試験前後の成形体の写真を図 4-1 に示す。

表 4-1　セルロースエステル誘導体 光劣化防止剤の評価

セルロース誘導体	光劣化防止剤			シャルピー衝撃強度 (kJ/m2)		GPC Mw*10⁴	
	HALS -1	HALS -2	UVA	0h	360h	0h	360h
ref	-	-	-	15.3	8.6	87	- cross-link
1	少	-	有	-	11.5	91	130
2	多	-	有	-	9.7	96	877
3	-	少	有	-	13.7	102	220
4	-	多	有	-	9.0	108	594

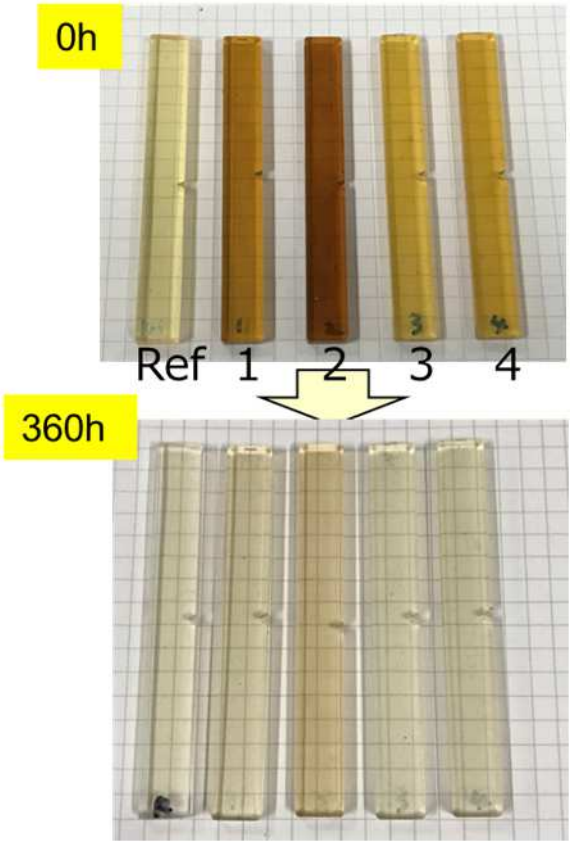


図 4-1　セルロースエステル誘導体(含光劣化防止剤)　耐光試験成形体外観

光劣化防止剤を含まないセルロースエステル誘導体（表 4-1, ref）は、光照射によりシャルピー衝撃強度が低下しクロロホルムに不溶となったことから、光によって架橋化が起こると推察された。一方、HALS-1,2 の添加量「少」のセルロース誘導体においては（表 4-1, Sample 1 and 3）、光照射により分子量は増加するもののクロロホルムに可溶であり、シャルピー衝撃強度の低下も抑制され、光劣化への効果が確認された。特に、酸で失活しにくい構造を有する HALS-2 で高い効果を示した。しかし、HALS の添加量を増やすと（Sample 2 and 4）、光照射により分子量は増加し、シャルピー衝撃強度も低下した。これは、HALS がラジカル捕捉効果を持つと同時に、セルロースエステル誘導体の架橋反応に関与していることを示す。HALS がセルロースエステル誘導体の側鎖や誘導体に残留する不純物などと反応することにより架橋化が起きたと推察している。今後、光劣化防止剤（特に HALS の選定、添加量）の最適化を行う。また、リサイクルによる光劣化防止剤への影響についても検証する。

成形体の色については、耐光試験前の成形体においては光劣化防止剤の種類や添加量により色が濃くなるものもあるが、いずれの成形体も光により退色した。紫外線により色素が分解したためと推定した。

4.2. 実機でのリサイクル性把握とリサイクル率の最適化

昨年度、セルロースエステル誘導体を対象として、小型機および実機（中型機）を用いて複数回熱加工したリサイクル品を作成し、それらのリサイクル性について評価した。その結果、小型機での評価では曲げ強度が保持され、一定のリサイクル性を有したが、中型機では成形体の濃色化、流動性(MFR)の増加および衝撃強度の低下など、熱による劣化が確認された。

今年度は、劣化原因を明らかにするため、まず昨年度の小型機での評価に、分子量、シャルピー衝撃強度および側鎖の置換度(DS)のデータを追加した。評価結果を表 4-2、リサイクル成形体の外観写真を図 4-2、試験に用いた小型 2 軸押出機、小型射出成型機の写真を図 4-3 に示す。なお、小型機での評価条件は下記の通りである。

＜小型機での評価条件＞

・ラボ用の小型 2 軸押出機、小型射出成型機を用いて 5 回の模擬的なリサイクル（200℃射出成型⇒切断⇒190℃再ペレット化の熱加工工程を 5 回繰り返し。

・リサイクル時にバージン材を混合せず、リサイクル率 100%の条件で実施）を実施

表 4-2　セルロースエステル誘導体 小型機を用いたリサイクル性評価

	リサイクル回数			0	1	5
	曲げ強度	JIS K 7171 (ISO178) 準拠	MPa	36	37	36
	曲げ弾性率		GPa	1.1	1.2	1.1
	曲げひずみ		%	>10	>10	>10
	MFR	自社条件 190℃5kgf	g/10min	1.3	1.2	3.0
今回評価	GPC	クロロホルム	Mw*10^4	52	52	39
今回評価	シャルピー衝撃強度	JIS K 7111-1 準拠 ノッチあり	KJ/m2	15	15	22
今回評価	NMR		短鎖DS 長鎖DS	2.34 0.30	2.33 0.30	2.29 0.30

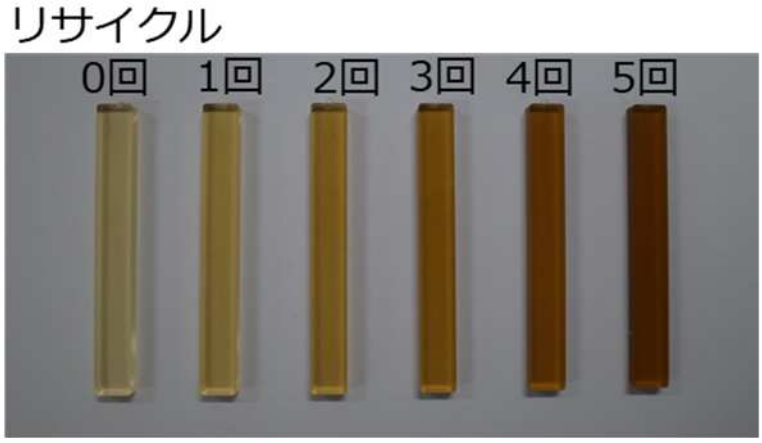


図 4-2　セルロースエステル誘導体　リサイクル成形体外観

図 4-3　リサイクル性の確認に用いた小型射出成形機（左）、
およびラボ用小型２軸押出機（右）

その結果、5 回のリサイクル工程により、分子量の低下が確認された。側鎖の DS には変化がなかったため、セルロースエステル樹脂の熱による劣化原因は、分子量低下（セルロース主鎖のグリコシド結合が熱により切断）と推定した。

さらに、昨年度の中型機（図 4-4）を用いた評価材（条件下記）についても、分子量の低下がみられた（表 4-5 昨年度評価）。

＜中型機の評価条件＞

・中型の射出成形機（20 ton クラス）、粉砕機、１軸押出機（図 4-4）を用いて、セルロースエステル誘導体の１回の模擬的なリサイクル（射出成形⇒粉砕⇒再ペレット化）を実施

・リサイクル時にバージン材を混合せず、リサイクル率 100%の条件で実施）を実施

中型機の評価では１回のリサイクルで MFR の増加と衝撃強度の低下を確認したが、その原因は分子量低下によるものであることがわかった。さらに、中型機で作成したリサイクル品の分子量は小型機のものよりもかなり小さい（小型機５回リサイクルで Mw 39 万、中型機１回で 17 万）。これは、中型の押出機によるリサイクル（ペレット化）工程において、ラボ機での温度条件（190 °C）では溶融粘度が高すぎて吐出が安定せず、温度設定を 220 °C まで高めたため、より熱分解が進んだと推察した。

以上より、中型機でのリサイクル性の実証のためには、再ペレット時の押出温度の制御が重要であることが示唆された。

そこで、今年度は中型機でのリサイクル性評価において、セルロースエステル誘導体の熱分解抑制のため、押出温度を 210 °C まで下げてペレット化を実施した。押出温度 210 °C でのリサイクル性評価結果を表 4-5（今年度評価）、成形体の外観を図 4-5 に示す。押出温度を 210 °C に下げることで、MFR 増加および分子量低下は多少見られたものの衝撃強度は低下せず、リサイクル率 100 %であっても物性を維持できることがわかった。

本節の検討では、小型機、中型機を用いたセルロースエステル誘導体のリサイクル性実証において、熱による劣化原因は分子量低下（セルロース主鎖のグリコシド結合が熱により切断）と推定した。そして、ペレット化工程において押出温度を 210 °C 以下とすることで、リサイクル率 100 %でのリサイクルが可能であることを実証した。

来年度は、リサイクル 5 回以上で各種特性保持率 90%以上を目指す。酸化防止剤など添加剤による熱劣化の抑制やバージン材とリサイクル材の混合などを検討する。

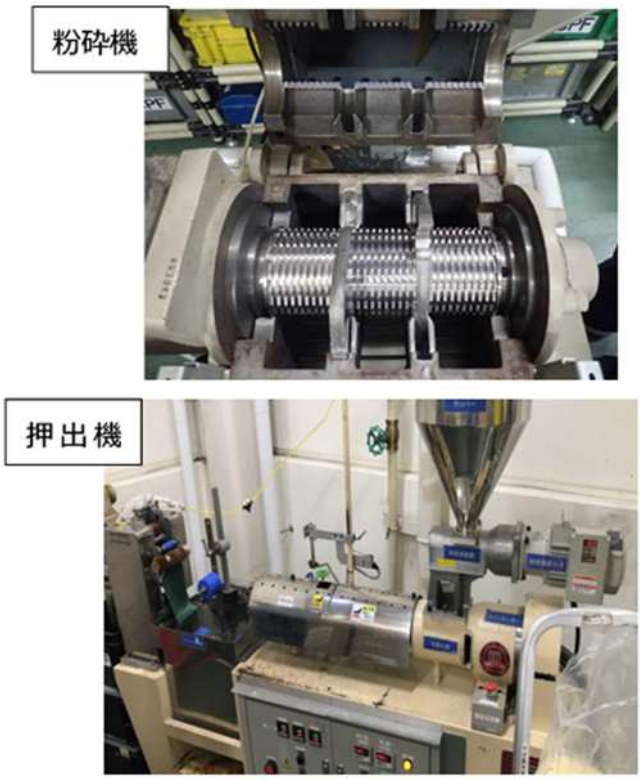


図 4-4　リサイクル性の確認に用いた粉砕機（上）、
および１軸押出機（下）

表 4-5　セルロースエステル誘導体 中型機を用いたリサイクル性評価

	リサイクル回数		0 190℃	1 220℃ 昨年度評価	1 210℃ 今年度評価
曲げ強度	JIS K 7171 (ISO178) 準拠	MPa	35	36	36
曲げ弾性率		GPa	1.1	1.1	1.1
曲げひずみ		%	>9	>9	>9
衝撃強度	JIS K 7111-1準拠 ノッチあり	kJ/m2	14	8.1	15
MFR	NEC法 190℃ 10kg	g/10min	4.8	21	12
GPC	Mw*10^4		37	17	32
NMR	置換度	短鎖DS 長鎖DS	2.32 0.32	2.28 0.31	2.32 0.30

図 4-5　セルロースエステル誘導体　リサイクル成形体外観

4.3.　　リサイクル性と各種物性の相関性評価

昨年度のマテリアルリサイクルシステムの検証において、本実証事業で活用するモデル製品として、ＮＥＣプラットフォームズ株式会社(NECPF)掛川事業場で製造している家庭用ネットワークルータ（ホームゲートウェイ：HGW）製品（図 4-6）を選定した。本製品はレンタル品としてお客様へ工場から直送され、レンタル終了と共に工場へ返送されるインフラが形成されているため、リサイクルプロセスの実証に適している。

そして、この製品における現状のリサイクルプロセスを整理し、クローズドリサイクルプロセスに向けた課題の抽出を行った。その結果、クローズドリサイクルを実現するためには、選別工程において、落下衝撃（面衝撃）試験のように簡易な評価での物性確認が必要であることがわかった。

図 4-6　モデル製品：家庭用ネットワークルータ―外観（HGW）

図 4-7　セルロース樹脂　リサイクル品のペレット外観

そこで、今年度は、セルロース樹脂のリサイクル回数と面衝撃強度および通常の強度特性（曲げ強度、引張強度、シャルピー衝撃強度など）との相関を明らかにし、選別工程での物性確認方法について検討した。

リサイクル性と各物性の相関性評価においては、セルロース樹脂を対象とし、0~10 回までのリサイクル（1 軸押出機による混練⇒ペレット化の繰り返し）サンプルを作成し、これらの物性について評価した。図 4-7 に 0 回、10 回リサイクル後のペレットの外観写真を示す。

以下に、リサイクル回数と各種物性の相関性についての評価結果を示す。

＜加熱流動性（MFR）、分子量＞

セルロースエステル誘導体のリサイクル回数と加熱流動性(MFR)および分子量(GPC)の評価結果を表 4-7 に示す。また、リサイクル回数と MFR および分子量をプロットした図（図 4-8）と相関関係のヒートマップを図 4-9 に示す。相関関係と値の関係については表 4-8 に示す。

その結果、図 4-9 に示すとおり、リサイクル回数と MFR との相関値は 0.95、および分子量との相関値は–0.99 (Mn)と、正および負の非常に強い相関を示した。このことから、セルロースエステル誘導体のリサイクル性と MFR および分子量は非常に強い相関性を持つことがわかった。

表 4-7 リサイクル性と MFR,分子量の評価結果

リサイクル回数		0	1	5	7	10
MFR	g/10min	8.07	9.55	10.2	10.5	11.9
分子量（GPC）	Mn×10⁴	10.6	10.4	10.1	9.67	9.23
	Mw×10⁴	19.4	18.4	18.6	17.8	17.8

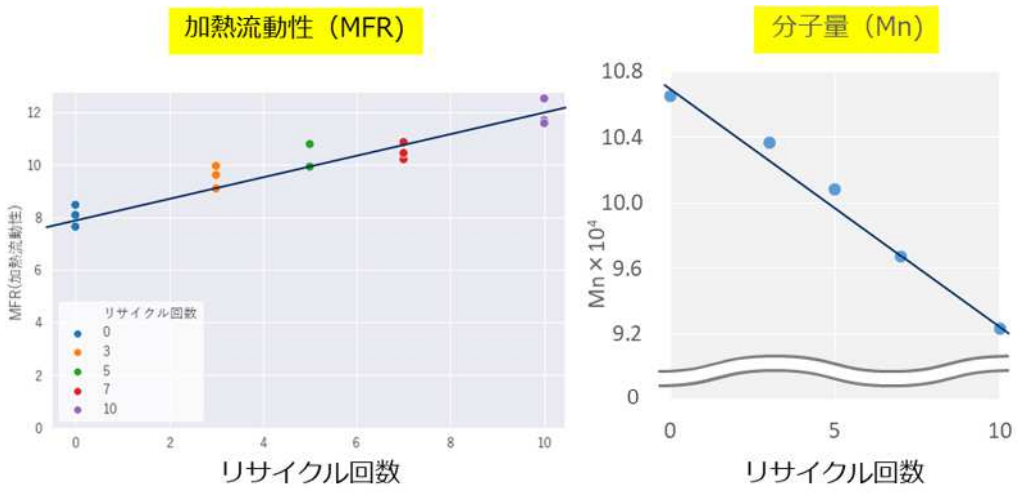


図 4-8　加熱流動性（MFR）および分子量とリサイクル回数の相関性

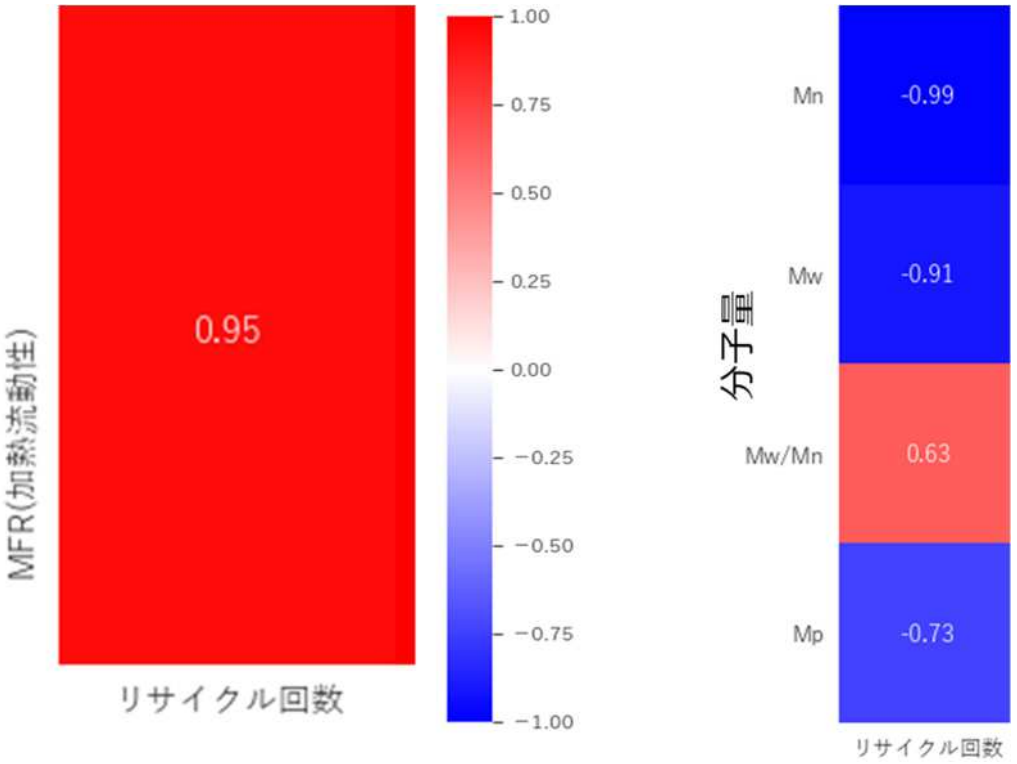


図 4-9　MFR、分子量とリサイクル回数の相関性（ヒートマップ）

表 4-8 ヒートマップの相関関係と値の範囲

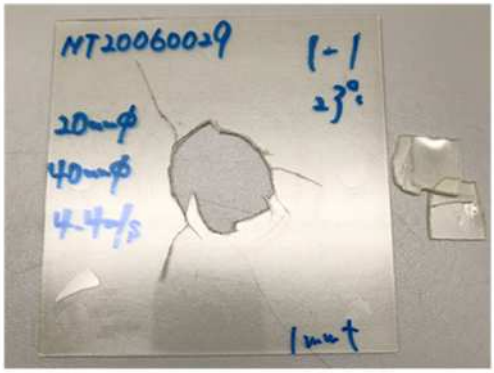
相関関係	値の範囲
正の非常に強い相関	0.75 ~ 1.00
正の強い相関	0.50 ~ 0.74
正の弱い相関	0.25 ~ 0.49
非常に弱い相関もしくは相関なし	-0.24 ~ 0.24
負の弱い相関	-0.25 ~ -0.49
負の強い相関	-0.50 ~ -0.74
負の非常に強い相関	-0.75 ~ -1.00

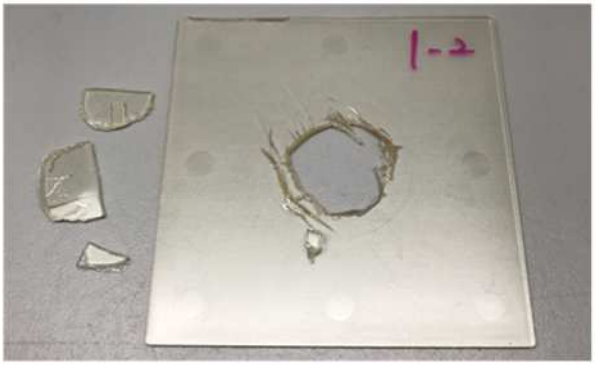
＜面衝撃強度＞

リサイクル回数の異なるセルロースエステル誘導体で平板プレート（10cm×10cm、1 mmt または 2 mmt）を成形し、高速面衝撃試験機での衝撃強度測定を実施した。セルロースエステル誘導体の平板プレートの写真を図 4-10、面衝撃試験後の写真を図 4-11、セルロースエステル誘導体のリサイクル回数と面衝撃強度の評価結果を表 4-9、表 4-10 に示す。面衝撃強度の評価項目として、最大衝撃力、最大衝撃力点までのエネルギー、パンクチャー点までの衝撃エネルギー、破壊形態について記載した。また、リサイクル回数と衝撃エネルギーの相関性（図 4-12）および相関関係のヒートマップを図 4-13 に示す。

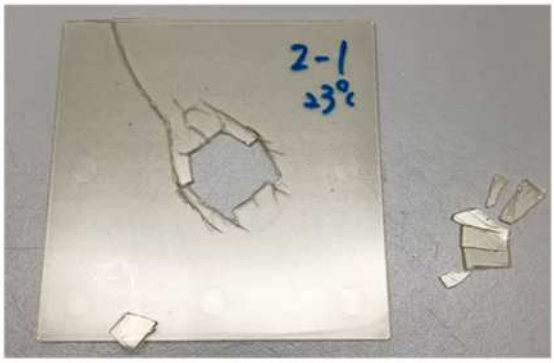
図 4-10　セルロースエステル誘導体　平板プレート外観写真
左側 1 ㎜ t、右側 2 ㎜ t

リサイクル0回

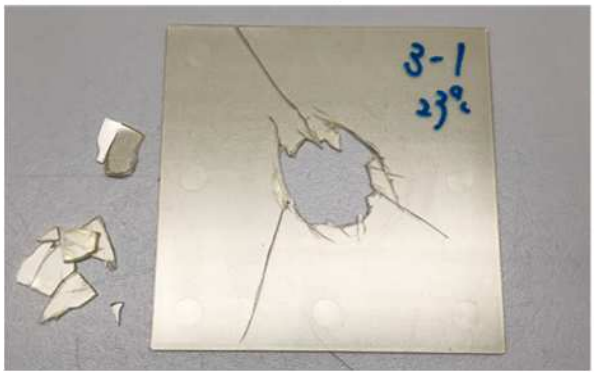




リサイクル5回



リサイクル10回



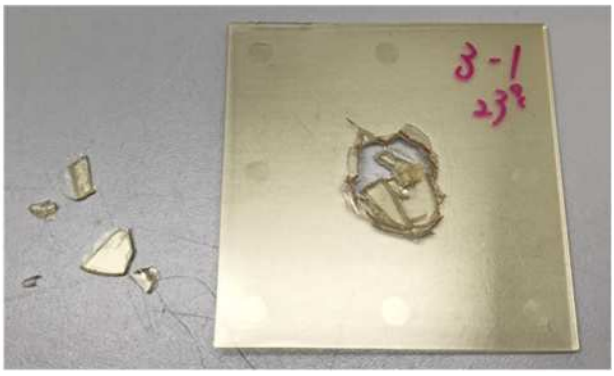


図 4-11　セルロースエステル誘導体　平板プレート
面衝撃試験後　外観写真
左側 1 mmt、右側 2 mmt

表 4-9　セルロースエステル誘導体のリサイクル回数と面衝撃強度評価結果
（1 mmt 試験板）

1㎜厚　リサイクル回数		0	5	10
最大衝撃力	kN	1.9	1.1	1.5
最大衝撃力点エネルギー	J	5.2	2.4	3.5
パンクチャー点エネルギー	J	5.9	2.8	4.0
破壊形態		NY	NY	NY

表 4-10　セルロースエステル誘導体のリサイクル回数と面衝撃強度評価結果
（2 mmt 試験板）

2㎜厚　リサイクル回数		0	5	10
最大衝撃力	kN	3.1	1.8	1.8
最大衝撃力点エネルギー	J	9.1	4.4	4.2
パンクチャー点エネルギー	J	10	5.9	5.0
破壊形態		NY	NY	NY

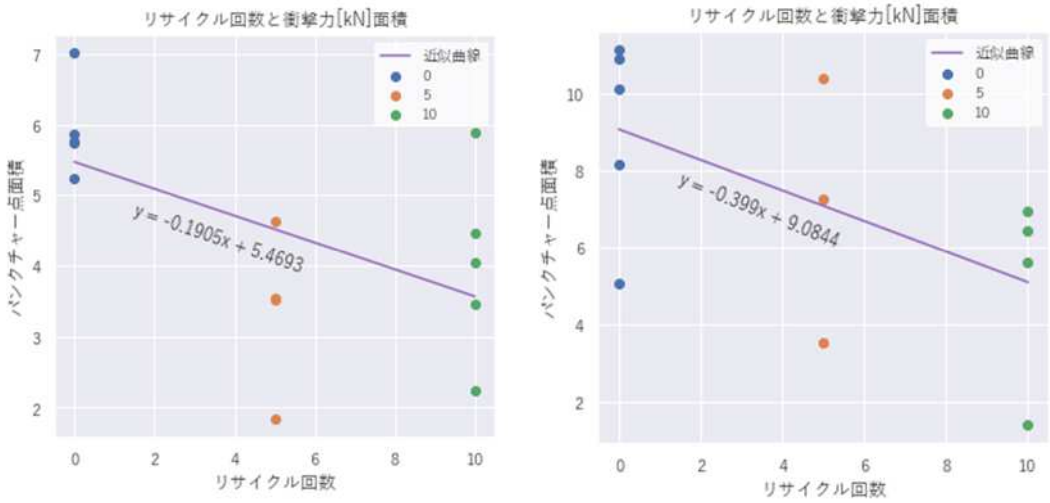


図 4-12　リサイクル回数とパンクチャー点での衝撃エネルギーの相関性

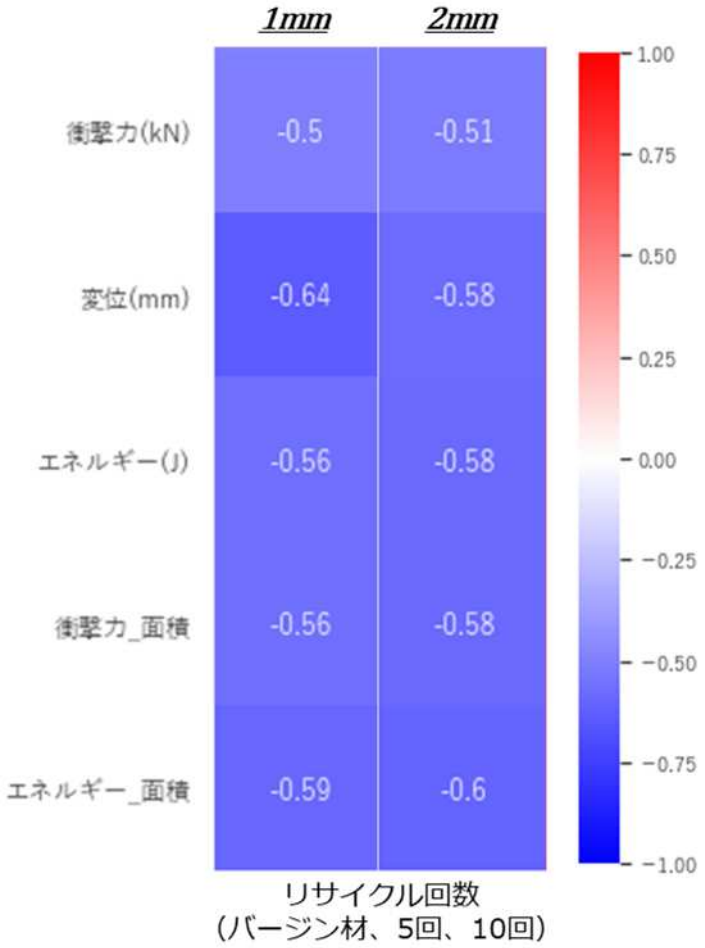


図 4-13　リサイクル回数と面衝撃強度の相関性(ヒートマップ)

図 4-12 に示すとおり、リサイクル回数と衝撃力には成形体の厚さ(1 mm, 2 mm)に関わらず相関性が見られた。(衝撃力最大点またはパンクチャー点での衝撃エネルギーにおいても、傾きと切片は異なるが同様に線形比例するグラフが得られている。）また、図 4-13 に示すとおり、リサイクル回数と面衝撃強度に関するヒートマップでは強い負の相関係数が示されたことから、セルロースエステル誘導体のリサイクル性と面衝撃強度は強い相関性を持つことがわかった。

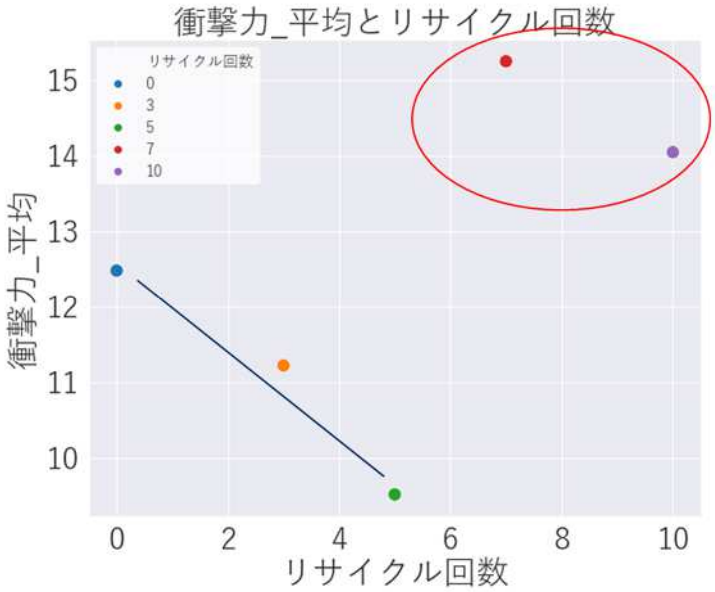


図 4-14　リサイクル回数とシャルピー衝撃強度の相関性

＜シャルピー衝撃強度＞

リサイクル回数の異なるセルロース樹脂でダンベル試験片(4 mmt)を成形し、シャルピー衝撃試験を実施した。リサイクル回数とシャルピー衝撃強度の相関性を図 4-14 に示す。シャルピー衝撃強度は、リサイクル 5 回までは衝撃強度は低下し負の相関性を示していたが、7 回、10 回目で数値が上がり衝撃強度低下から外れる結果となった。衝撃試験後の成形体について破断面を観察したところ、リサイクル回数が増えると複雑化していることがわかった（図 4-15）。破断面の断面積とリサイクル回数についてプロットした結果を図 4-16 に示す。リサイクル回数 0 ~ 5 回までは微増傾向だが、7, 10 回目で断面積が大幅に大きくなっていることがわかる。

これらの結果について、リサイクル回数を①（全リサイクル数）と②（0~5 回まで）に分けてヒートマップを作成した（図 4-17）。リサイクル 5 回（②）までであれば衝撃強度と相関性を示すものの、リサイクル 10 回まで含めると（①）相関性は弱くなった。一方、断面積（平均値）に関しては、全リサイクルに対して非常に強い正の相関性が確認された。

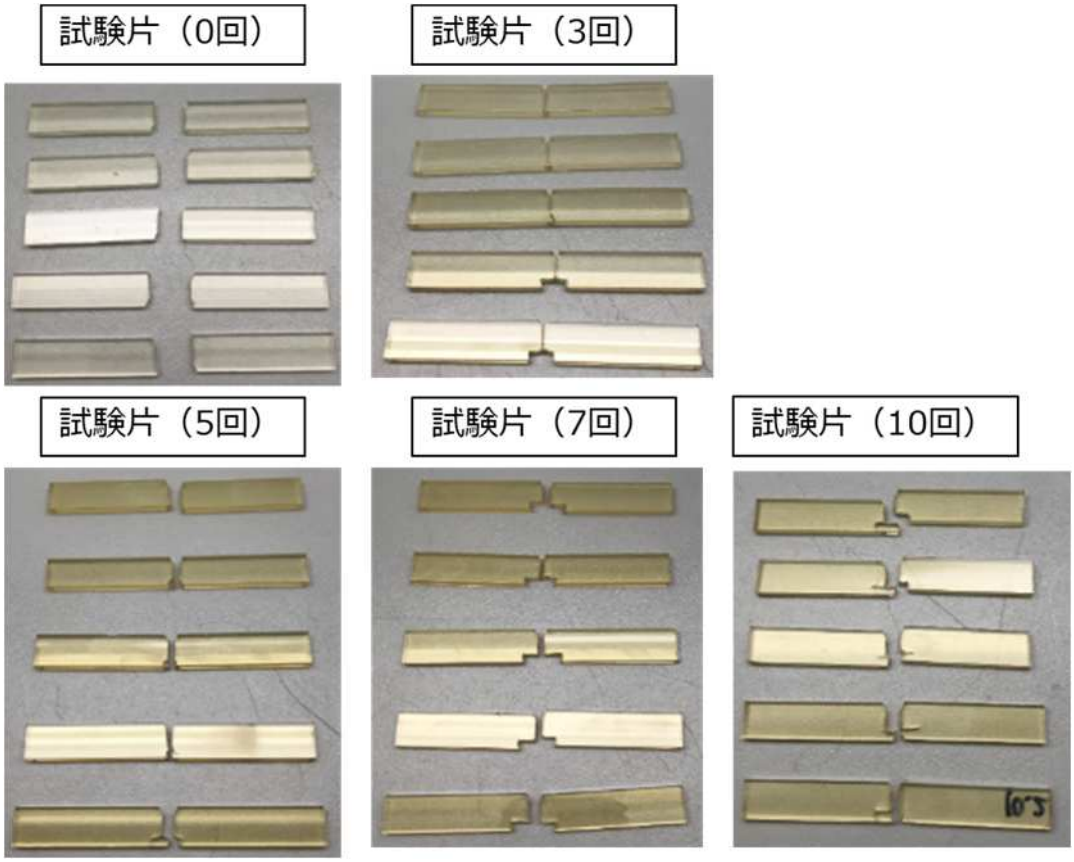


図 4-15　シャルピー衝撃試験後の成形写真

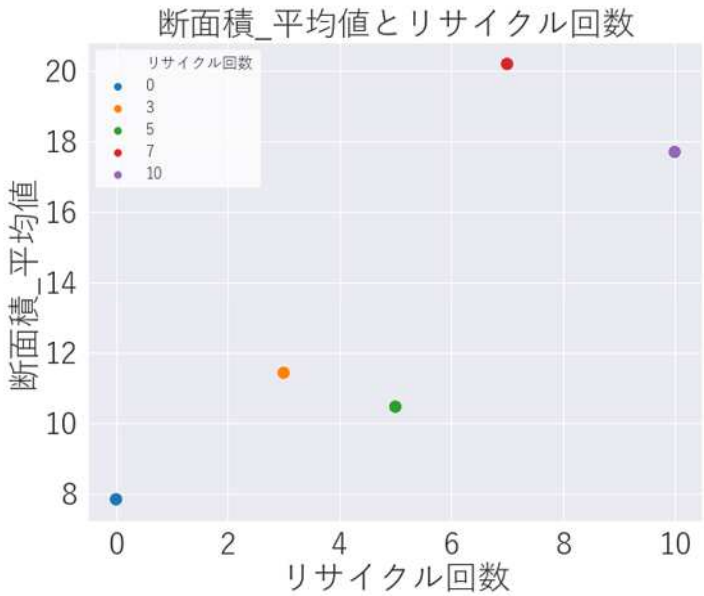


図 4-16 破断面の断面積とリサイクル回数

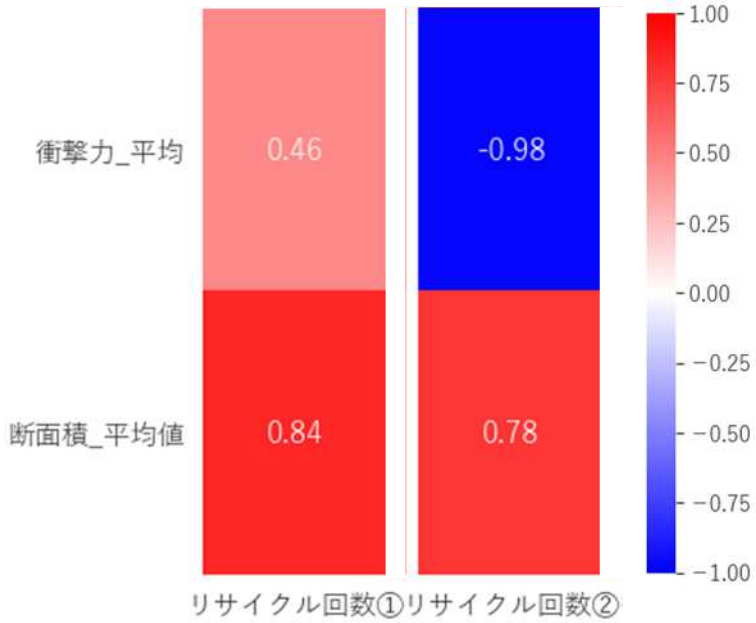


図 4-17　リサイクル回数とシャルピー衝撃強度の相関性評価
リサイクル回数①：全リサイクル回数
リサイクル回数②：特定リサイクル回数（7, 10 回は除く）

＜曲げ強度＞

リサイクル回数の異なるセルロース樹脂でダンベル試験片(4 mmt)を成形し、曲げ強度試験を実施した。リサイクル回数と曲げ強度（最大曲げ応力）の相関性を図 4-18 に示す。また、曲げ強度特性（最大曲げ応力、破断伸びなど）とリサイクル回数の相関性を解析したヒートマップを図 4-19 示す。リサイクル７回までであれば（リサイクル②）、リサイクル回数と曲げ強度特性は非常に高い相関性を示していたが、10 回目を含めた全リサイクル回数（リサイクル①）で見ると、リサイクル性と曲げ強度は相関性を示さない結果となった。

＜引張強度＞

リサイクル回数の異なるセルロース樹脂でダンベル試験片(4 mmt)を成形し、引張強度試験を実施した。リサイクル回数と引張強度（最大引張応力）の相関性を図 4-20 に示す。また、引張強度特性（最大曲げ応力、破断伸びなど）とリサイクル回数の相関性を解析したヒートマップを図 4-21 に示す。リサイクル７回までであれば、リサイクル回数と引張強度（最大点での荷重、強度）に高い相関性が見られたが、曲げ強度と同様、10 回目を含めた全リサイクル回数で見ると相関性を示さなくなった。破壊点による伸びや面積については相関性を示した。

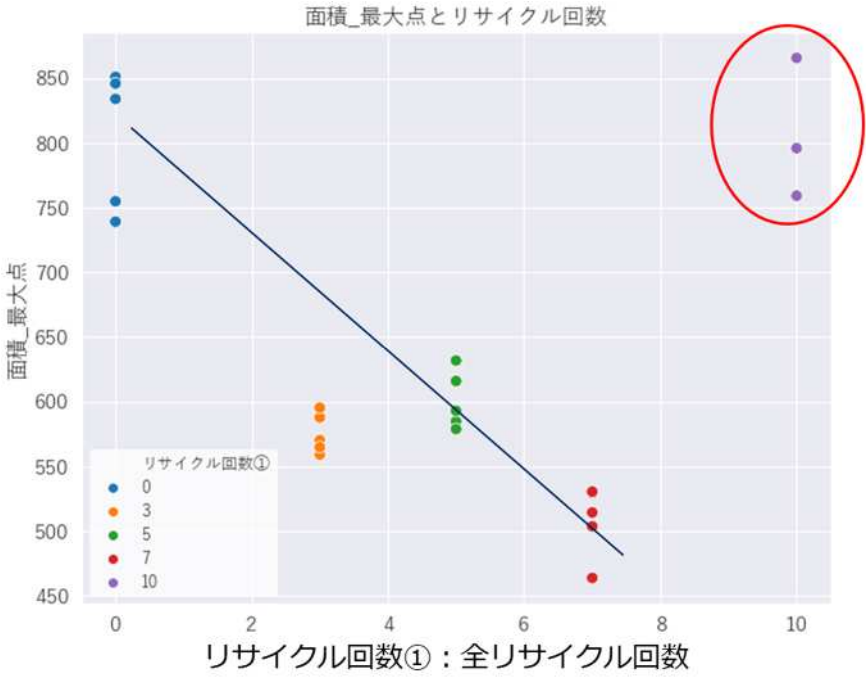


図 4-18　リサイクル回数と曲げ強度（最大曲げ応力）の相関性

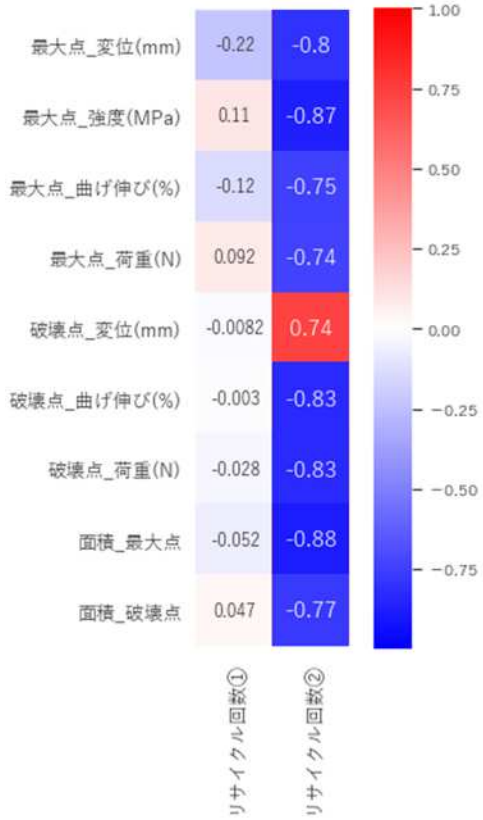


図 4-19　リサイクル回数と曲げ強度特性の相関性評価

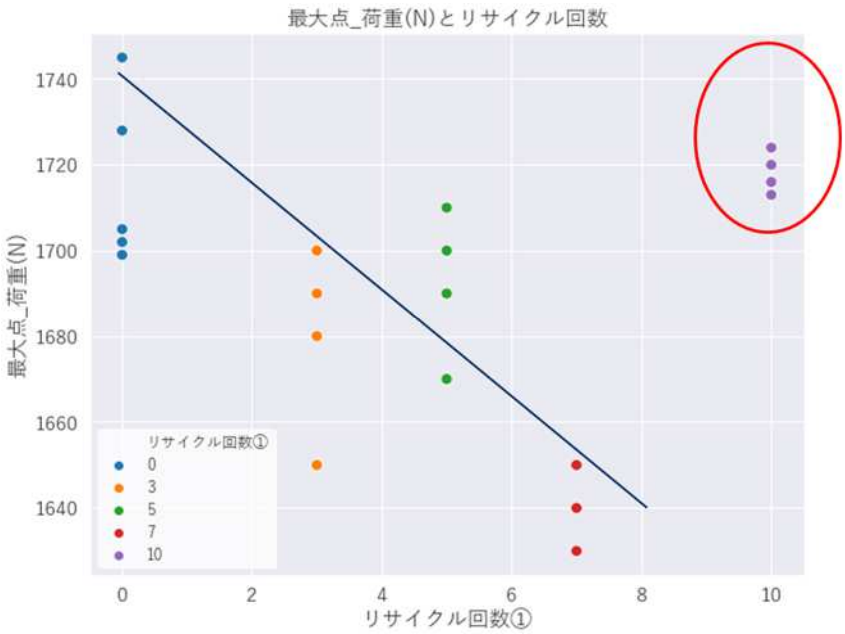


図 4-20　リサイクル回数と引張強度（最大引張応力）の相関性

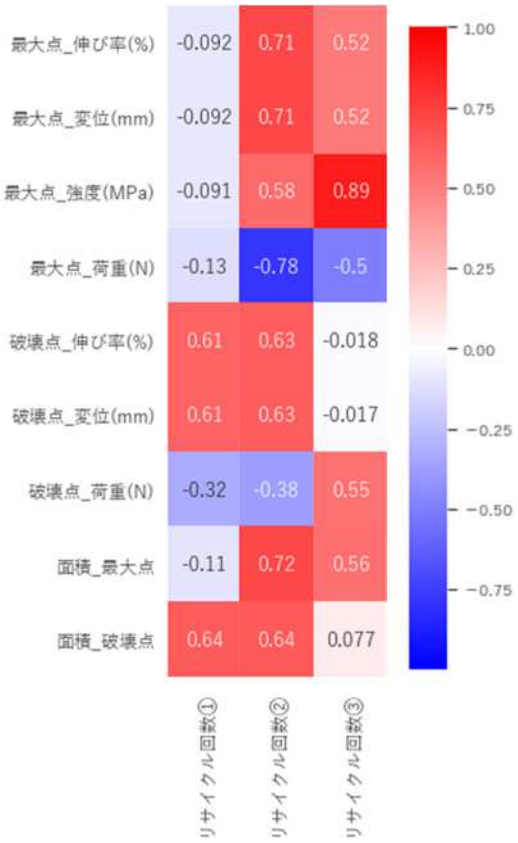


図 4-21　リサイクル回数と引張強度特性の相関性評価

リサイクル回数①：全リサイクル回数

リサイクル回数②：特定のリサイクル回数（10 回目を除く）

リサイクル回数③：特定のリサイクル回数（7, 10 回目を除く）

＜まとめ＞

セルロース樹脂のリサイクル回数と各種物性（MFR、分子量、面衝撃強度および通常の強度特性（曲げ強度、引張強度、シャルピー衝撃強度））との相関性について検証した結果、加熱流動性(MFR)、分子量、面衝撃強度においては高い相関性を示すことがわかった。その中で、選別工程において簡便に物性確認が可能な方法として、面衝撃強度を選定した。

＜リサイクル回数が増えると非連続的に物性値が上昇する原因考察＞

セルロース樹脂のリサイクル回数と各種物性の評価結果において、シャルピー衝撃強度、曲げ強度および引張強度においては、5 回までは（曲げ強度、引張強度は 7 回まで）負の相関性を示したが、さらにリサイクル回数を増やすと非連続的に強度が上昇した。以下、この原因についての評価・考察を述べる。

いずれも評価途中のため、来年度も継続して評価を実施する。また、セルロース樹脂のリサイクル回数と物性について評価し、再現性を確認する。

◎推定原因①：試験片の残留応力

面衝撃強度試験は平板プレート、その他の強度試験（シャルピー衝撃強度、曲げ強度、引張強度）はダンベル試験片を用いたため、試験片の形状によって残留応力に差が生じ、強度の非連続的な挙動が起きている可能性を考えた。そこで、リサイクル回数の異なるセルロース樹脂の流動解析を実施し、残留応力を確認している。

今回はリサイクル 0 回、10 回のセルロース樹脂について流動解析を実施した。流動解析により得られた残留応力の結果を表 4-11、残留応力シミュレーション結果を図 4-22（0 回）、図 4-23（10 回）に示す。

残留応力が大きいと各種物性は低下することが予想される。平板プレートの残留応力については、0 回と 10 回では 10 回の方が残留応力は高く、面衝撃強度と相関する結果となった。そして、ダンベル試験片については、0 回と 10 回での残留応力の差は小さく、その他強度とやはり相関する結果となった。（その他強度試験の結果は、0 回と 10 回でほぼ同じ。）

今後、非連続的に物性値が変わるリサイクル回数での流動解析を実施し、非連続的である原因が残留応力であるかについて確認する。

表 4-11　各成形体のリサイクル回数と残留応力

残留応力結果	プレート MPa	ダンベル MPa
0回	25.08	31.04
10回	31.94	33.38

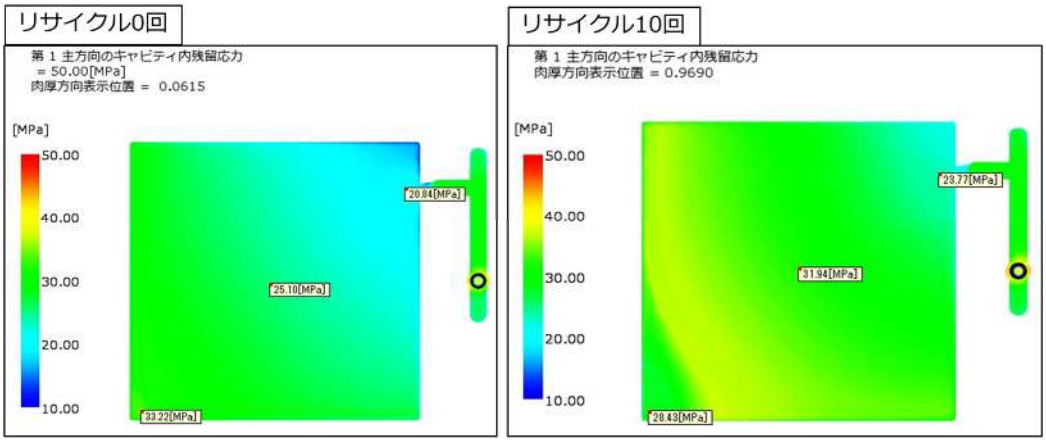


図 4-24　残留応力シミュレーション結果（リサイクル回数 0 回）

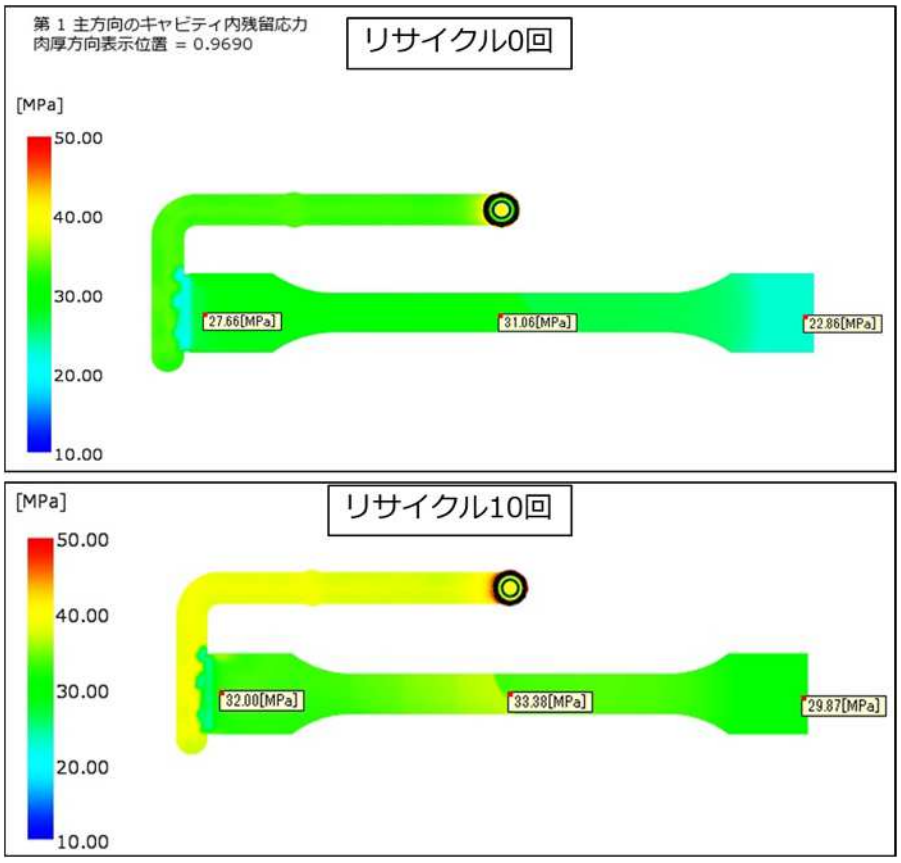


図 4-26　残留応力シミュレーション結果（リサイクル回数 10 回）

◎推定原因②：樹脂の結晶化

セルロース樹脂のリサイクル回数が増えると分子量は低下するため、樹脂は結晶化しやすくなる。樹脂の結晶化度が高くなると、衝撃強度や物性は低下することが予想される。そこで、リサイクル回数の異なるセルロース樹脂（ペレット）について DSC により結晶化度を確認した。その結果、リサイクル 0, 3, 5、7 回については結晶化による発熱ピークおよび融解による吸熱ピークに大きな差は見られなかったが、10 回では発熱ピークが小さくなり吸熱ピークは大きく見られた（図 4-27）。これは、リサイクル 7 回までは樹脂は非晶状態であったが、10 回では結晶状態の樹脂が存在することを示す。

今後、平板プレートおよびダンベル試験片での DSC 測定を実施し、リサイクル回数と結晶性について確認する。

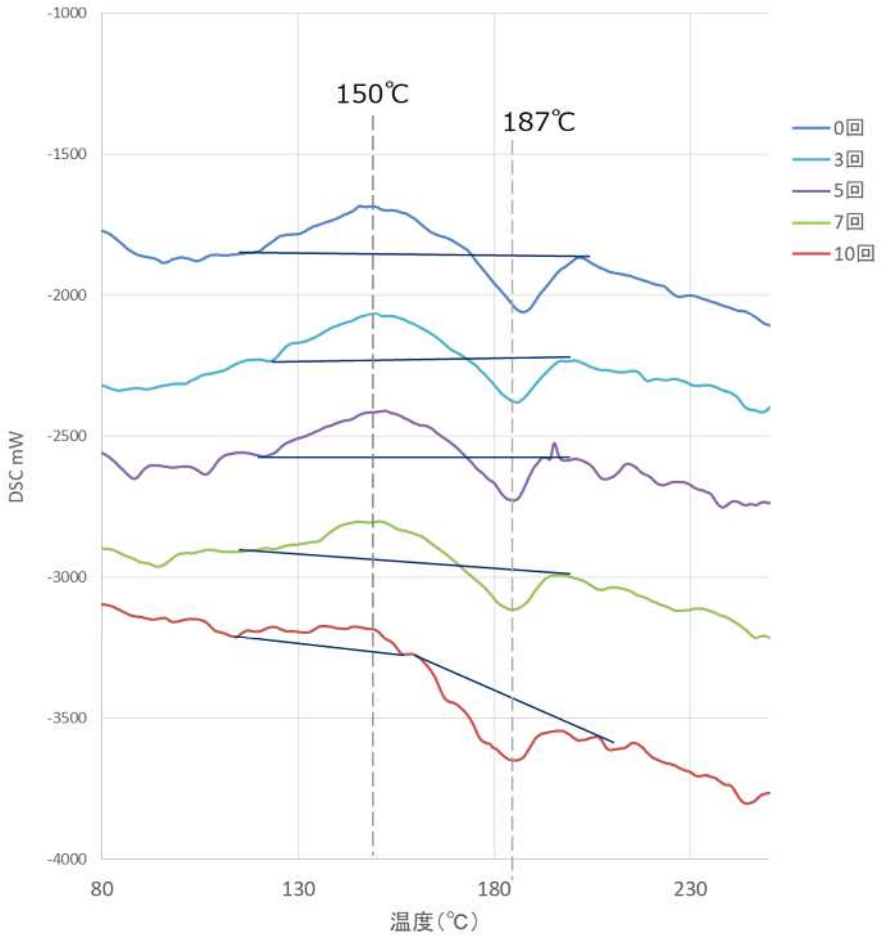


図 4-27　リサイクル樹脂の結晶性評価（DSC）

20 °C ⇒ 260 °C, 10 °C/min

4.4. リサイクルシステムの実用的プロセス案

昨年度、樹脂をクローズドリサイクルするための課題について検証した結果、選別工程において、リサイクルの可否を現場で簡単に判別できるシステム作りが必要であることがわかった。そして、4.3 節で述べた通り、リサイクル材の各種物性の結果、面衝撃エネルギー値がリサイクル性と相関性が高いことを確認した。そこで、劣化度合を簡単に判別するプロセスとして、小型の面衝撃試験機を設計・作製し、その効果について検証した（図 4-28）。

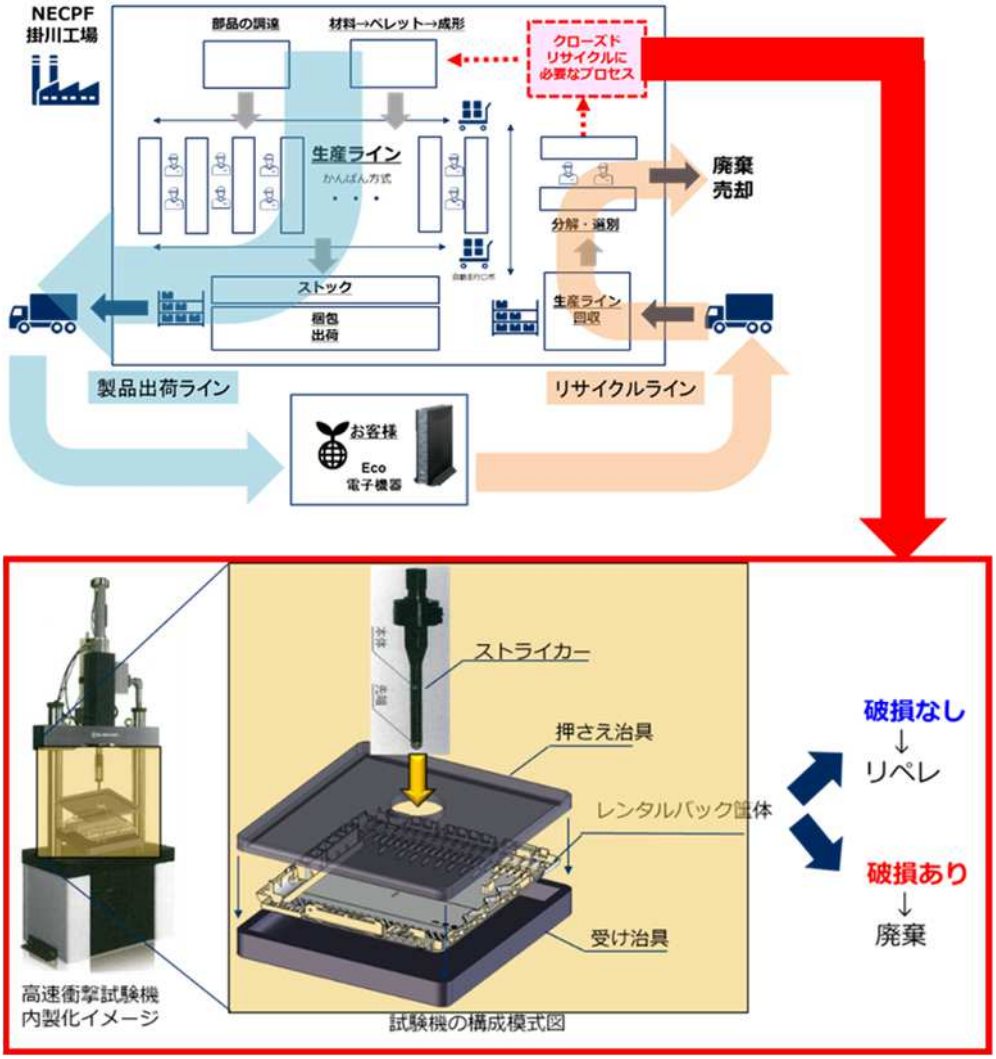


図 4-28　小型面衝撃試験機によるクローズドリサイクルのイメージ

＜小型面衝撃試験機の設計・試作＞

4.3 節の面衝撃強度は高速衝撃試験機での測定結果である。高速衝撃試験には、プレートを高速で打ち抜いたときの衝撃力や変位などが数値化されるため有用ではあるが、高価格であり設備サイズも大きく、製品のリサイクル現場に置くのは難しい。そこで、今年度は、リサイクル現場での使用を想定した、小型で安価な面衝撃試験機を設計した。そして、4.3 節の高速衝撃試験機による面衝撃強度との相関性を確認した。

まず、小型面衝撃試験機の模式図を図 4-29 に示す。成形体を装置下の治具に設置後、ボタンを押すとシリンダが下降し、成形体に衝撃を与えることができる。スプリングとストライカにより、成形体に与える衝撃力を調整する。スプリングとストライカはボルトを外し、ストライカを含む下側部品を抜いて交換する。

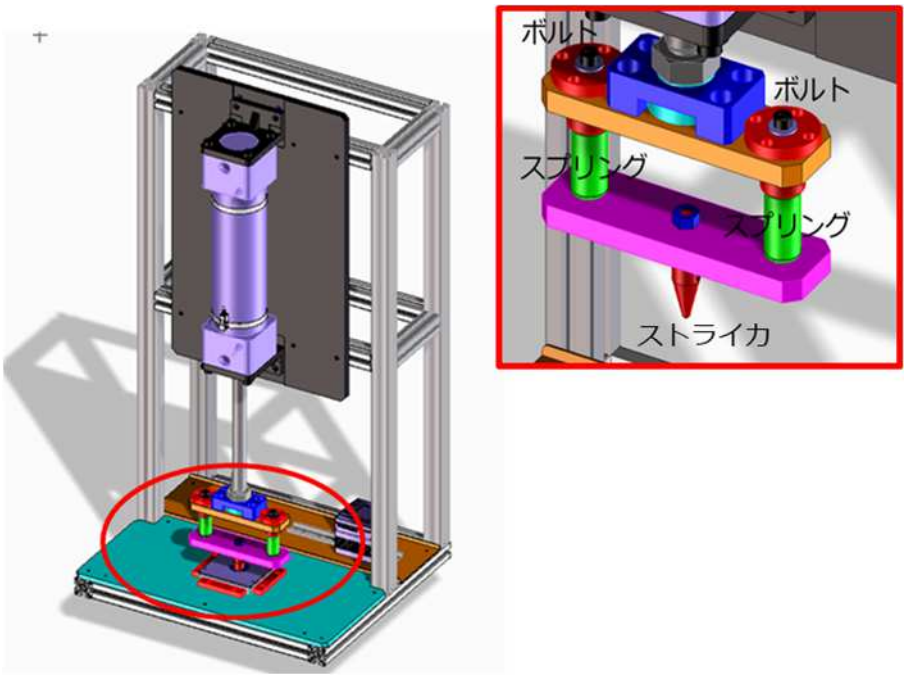


図 4-29　設計された小型面衝撃試験機の模式図

図 4-30　小型面衝撃試験機　試作機実物

＜小型面衝撃試験機の評価＞

小型面衝撃試験機を用いてセルロースエステル誘導体、PC 樹脂およびポリスチレン(PS)樹脂の面衝撃試験を実施し、高速面衝撃試験の結果と比較した。

試験荷重の調整はスプリングとストライカ径により調整した。スプリングの荷重はデジタル加圧計により測定した。ストライカ径は 5.8 mmφ および 20 mmφ を用いた。

まず、表 4-12、表 4-13 に示すとおり、スプリングおよびストライカ径の組み合わせにより樹脂の破損結果が異なることから、衝撃力を調整できることがわかった。そして、高速衝撃試験機で得られたエネルギー値と小型衝撃試験機で実施した結果を比較することで、小型衝撃試験機で樹脂に伝わるエネルギー量を推定できることがわかった（表 4-14）。ストライカ径 20 mmφ、スプリング DC672：2.2 ~ 3.9 [J]相当、ストライカ径 5.8 mmφ、スプリング DC672：5.9 ~ 7.2 [J]相当と推定した。また、衝撃試験後の写真を表 4-15 に示す。小型試験機で実施した試験の破壊タイプは、高速衝撃試験機で実施したものと差異がないことを確認した。

表 4-12　小型面衝撃試験の結果(20 mmφ, 2 mmt)

使用樹脂	種類	スプリング					
		C266	DC672	P559	P578	P545	P567
セルロース樹脂	バージン材	–	–	NY	NY	NY	NY
	5回リペレ材	–	–	NY	NY	NY	NY
	10回リペレ材	–	–	NY	NY	NY	NY
ポリカーボネート樹脂	バージン材	–	–	–	–	–	YS
	5回リペレ材	–	–	–	–	–	YS
	10回リペレ材	–	–	–	–	–	YS
ポリスチレン樹脂	バージン材	–	NY	NY	NY	NY	NY

表 4-13　小型面衝撃試験の結果(5.8 mmφ, 1 mmt)

使用樹脂	種類	スプリング					
		C266	DC672	P559	P578	P545	P567
セルロース樹脂	バージン材	–	NY	NY	NY	NY	NY
	5回リペレ材	–	NY	NY	NY	NY	NY
	10回リペレ材	–	NY	NY	NY	NY	NY
ポリカーボネート樹脂	バージン材	–	–	YS	YS	YS	YS
	5回リペレ材	–	–	YS	YS	YS	YS
	10回リペレ材	–	–	YS	YS	YS	YS
ポリスチレン樹脂	バージン材	NY	NY	NY	NY	NY	NY

－　：破損なし、NY：降伏しない挙動、YS：安定き裂

表 4-14　高速面衝撃試験機と小型面衝撃試験機の比較

使用樹脂	種類	エネルギー(J)		20㎜φ、DC672の場合		5.8㎜φ、DC672の場合	
		1㎜厚	2㎜厚	1㎜厚	2㎜厚	1㎜厚	2㎜厚
セルロース樹脂	バージン材	5.9	10.0	–	–	NY	–
	5回リペレ材	3.9	8.0	–	–	NY	–
	10回リペレ材	4.0	7.2	–	–	NY	–
ポリカーボネート樹脂	バージン材	20	50	–	–	–	–
	5回リペレ材	19	47	–	–	–	–
	10回リペレ材	20	44	–	–	–	–
ポリスチレン樹脂	バージン材	2.2	5.4	NY	–	NY	

*NY：降伏しない挙動

表 4-15　面衝撃試験後　平板試験片の写真

使用樹脂	高速面衝撃試験（外部試験機関）		高速面衝撃試験（社内製造品）	
セルロース樹脂				
ポリカーボネート樹脂				
ポリスチレン樹脂				

＜リサイクルシステムの実証＞

今年度は平板を用いた小型面衝撃試験機の有効性を確認した。これを受けて来年度は、セルロース樹脂を用いて製品筐体を作成し、実際のリサイクル現場において模擬的なリサイクルを実施する。その際には、小型面衝撃試験機にサンプルをセットするジグの汎用化を検討するとともに、リサイクル現場に小型面衝撃試験機を設置し、その有効性を確認する。

4.5.　従来樹脂のリサイクルプロセスへの影響評価

製品リサイクルの現場において、従来樹脂（PC 樹脂）のリサイクルプロセス多糖類バイオプラスチックが混入した際の影響について評価した。

PC 樹脂にセルロース樹脂が 1 %, 5 %, 10 %混入した場合を想定し、PC 樹脂にセルロース樹脂を 1 %, 5 %, 10 %混練したサンプルを作成し機械特性（曲げ強度、IZOD 衝撃強度）および MFR を測定した。結果を表 4-16、試験片の外観を図 4-31 に示す。

セルロース樹脂の混入により、PC 樹脂の物性は低下し熱可塑性は向上する方向であることがわかった。また、混入率 5 %以下であれば物性（特に IZOD 衝撃強度）への影響は小さいものの、10 %混入すると IZOD 衝撃強度が大幅に低下し、従来樹脂のリサイクルプロセスに影響を及ぼすことがわかった。

表 4-16　セルロース樹脂が混入した PC 樹脂の物性評価

PC樹脂中のセルロース樹脂混入率 (wt%)	機械強度			MFR [g/10min] 240℃5kgf
	曲げ強度 [MPa]	曲げ弾性率 [GPa]	IZOD 衝撃強度 [kJ/m^2]	
0	113	2.7	76	4.4
1	111	2.5	75	4.6
5	101	2.5	68	4.8
10	97	2.4	20	5.7

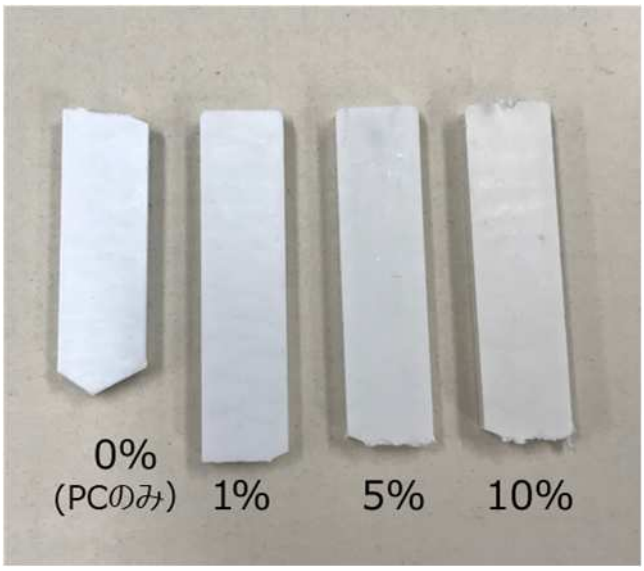


図 4-31　　セルロース樹脂が混入した PC 樹脂

4.6. 今後の開発方針

今年度は、多糖類バイオプラスチックの熱や光劣化について検討し、原因を明らかにした。また、リサイクル性を判別するためのシステムとして、リサイクル回数が 0 から 10 回までの多糖類バイオプラスチックを作成し、リサイクル性と各樹脂物性の相関性について評価し、加熱流動性、分子量、面衝撃強度において強い相関性があることを明らかにした。さらに、小型選別機を設計・作製し、その効果について検証した。

次年度は、実機でのリサイクル性を把握し、リサイクル率を最適化する。具体的には、セルロースエステル誘導体を用いて実製品（HGW）を成形し、NECPF 掛川工場のリサイクルラインにてクローズドリサイクルを実施する。この時に選別機として小型面衝撃試験機での実証を行い、その有効性を評価する。

実証内容５．ＬＣＡの検証・評価

本業務では、多糖類バイオプラスチックの LCA 評価を目的とする。

昨年度は、CO_2 削減効果を算出するための条件設定および多糖類バイオプラスチックの合成処方と側鎖エステル基に利用する長鎖成分の LCA 評価を実施した。

今年度は、昨年度の検討内容をさらに精査し、ライフサイクルフロー全体の LCA 評価を実施した。具体的には、原材料調達・生産（原料採取から合成工程まで）の CO_2 排出量を昨年度よりも実情に近い条件で算出した。また、生産工程、使用工程およびリサイクル工程においては、ＮＥＣプラットフォームズ株式会社(NECPF)掛川事業場他の実設備を活用してフォアグラウンドデータを取得し、より実情に近い条件での LCA 評価を実施した。

5.1. 条件設定

昨年度、LCA 評価・検証の対象製品、ベースライン、機能単位として下表（表 5-1）のように設定した。また、LCA 評価・検証に用いるライフサイクルフロー図と評価範囲として、図 5-1 のように策定した。今年度は、機能単位の筐体重量をより実情に近い数値（200g）に変更した。また、セルロース原料の木材チップの製造について、樹種を広葉樹に限定し、産出国をベトナムに変更した。

表 5-1　LCA 評価・検証する対象製品、ベースライン、機能単位

評価対象製品	電子機器筐体部品
ベースライン	ポリカーボネート樹脂
機能単位	1台の電子機器（ホームゲートウェイ機器、レンタル販売品）の筐体（約200g）として２年使用し、回収する（化石燃料由来の材料を用いたケースとバイオ由来の材料を用いたケース）。

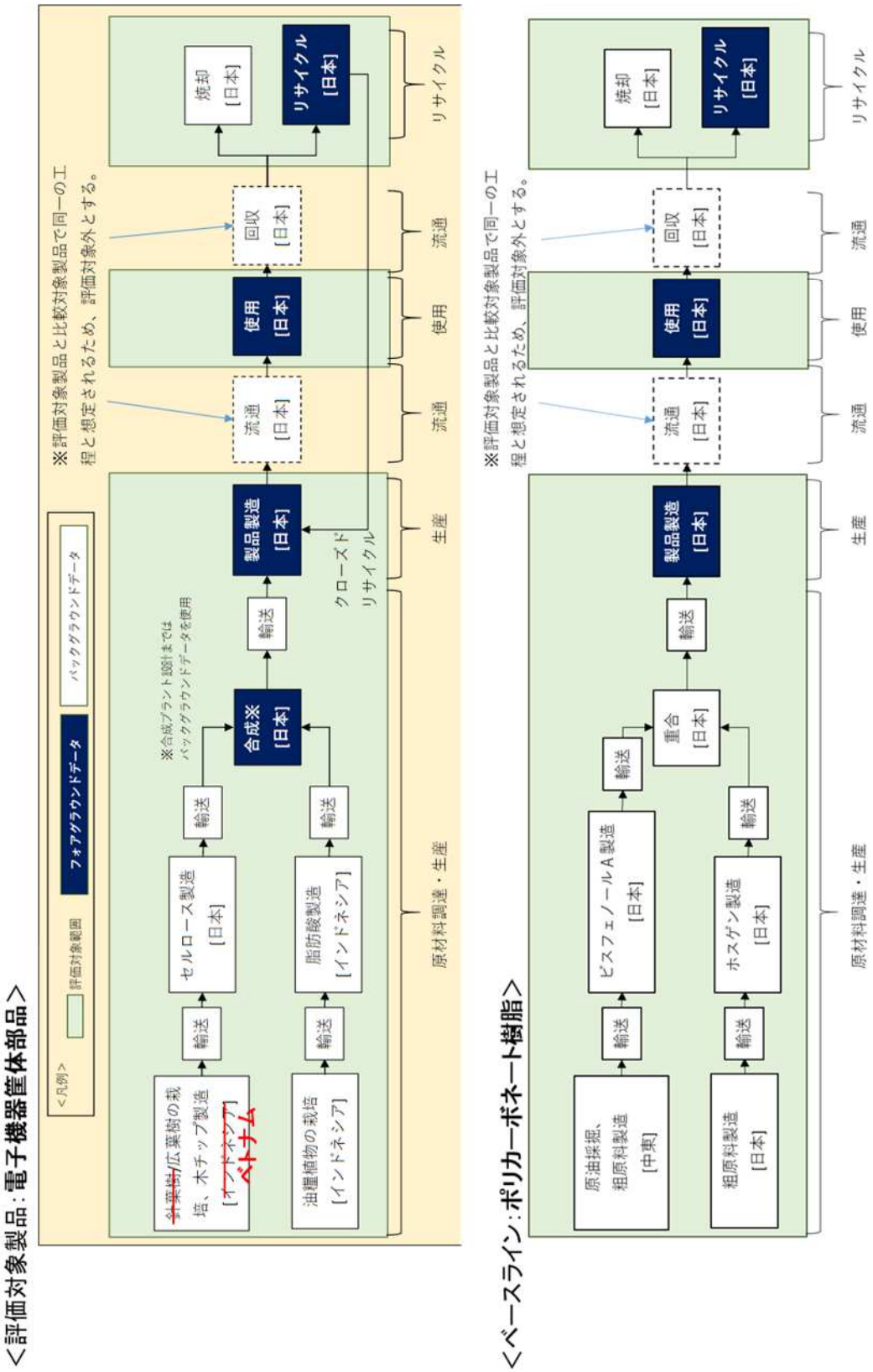


図 5-1　ライフサイクルフロー図と評価範囲

5.2. 原材料調達・生産の LCA 評価

昨年度は、図 5-1 に示したライフサイクルフロー図のうち、原材料調達・生産（原料採取から合成工程まで）の範囲について、当研究グループで確立してきた２つの合成処方（酸クロ法、TFAA 法）について LCA 評価を実施した。各処方のエネルギー起源 CO_2 排出量の計算結果を表 5-2 に示す。比較した結果、酸クロ法で合成する多糖類バイオプラスチックは 3.99 kg-CO_2/kg、TFAA 法では 41.41 kg-CO_2/kg であり、TFAA 法は酸クロ法のおよそ 10 倍であることが判明した。このことから、今年度以降の本実証事業における多糖類バイオプラスチックの合成処方は酸クロ法での検討を実施することとした。

表 5-2　多糖類バイオプラスチックの合成処方　昨年度の LCA 評価結果

	エネルギー起源 CO_2排出量 [kg-CO_2/kg]	CO_2排出量 削減効果 [kg-CO_2/kg]
多糖類系バイオプラスチック（酸クロ法）	**3.99**	**1.68**
多糖類系バイオプラスチック（TFAA法）	41.41	-35.74
【ベースライン】ポリカーボネート樹脂	5.67	—

今年度は、昨年度の検討内容をさらに精査し、より実情に近い条件で LCA 評価を実施した。具体的には、多糖類（セルロース）および長鎖脂肪酸の LCA においては、樹種や輸入先など設定条件を精査し、輸送による CO_2 排出量を追加した。合成工程においては、廃液の蒸留回収シミュレーションで得られた溶媒の回収率を用いて、LCA 評価を行った。

＜セルロースの LCA＞

多糖類バイオプラスチック（セルロースエステル誘導体）の原料であるセルロースの LCA について調査した。前提として、バイオプラスチックの原料セルロースはセルロース純度の高いものが求められることから、溶解パルプを使用することと設定した。また、パルプの原料となる木材について調査した結果、ベトナムから輸入される広葉樹が多くを占めるため [1]、木材チップの樹種は広葉樹であり、輸入先はベトナムと設定した。

1)日本製紙連合会 HP より　https://www.jpa.gr.jp/states/pulpwood/index.html

セルロース（パルプ）の生産者単価および CO_2 原単位を表 5-3 に示す。パルプは日本国内での製造を想定しているため、3EID では輸入控除型の数値を使用した。また、多糖類バイオプラスチックの合成に必要なパルプの使用量および木材チップの生重量を表 5-4 に示す。木材チップの生重量は、木材チップの換算係数（林野庁 HP[2]）より算出し、輸送船のサイズ選定に使用した。そして、CO_2 排出原単位と使用量を用いて、パルプ製造に関する CO_2 排出量を算出した（表 5-5）。

2)https://www.rinya.maff.go.jp/kanto/apply/publicsale/wood/attach/pdf/sisutemu20200225-5.pdf

表 5-3　セルロース（パルプ）の生産者単価および CO_2 排出原単位

	生産者単価 円/t	CO2排出原単位 (エネルギー起源) [kgCO2/kg]	CO2排出原単位 (非エネルギー起源) [kgCO2/kg]
パルプ	67060	0.594	0.0022

A. 南斉規介 (2019) 産業連関表による環境負荷原単位データブック(3EID), 国立研究開発法人国立環境研究所, http://www.cger.nies.go.jp/publications/report/d031/index.html

B. Keisuke Nansai, Jacob Fry, Arunima Malik, Naoki Kondo (2020), Carbon footprint of Japanese health care services from 2011 to 2015, Resources, Conservation & Recycling, 152, 104525.

表 5-4　セルロース（パルプ）の必要量

使用量	パルプ	木材チップ 生重量（t）
バイオプラ１kg	0.48kg	1.824
実証事業終了時点(1万t/y)	4800t	18240
2030年時点(20万t/y)	96000t	364800

表 5-5　セルロース（パルプ）の CO_2 排出量(製造)

製造	パルプ	CO2排出量 (エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出量 (非エネルギー起源) [tCO2/y]
実証事業終了時点(1万t/y)	4800t	**2853**	**11**
2030年時点(20万t/y)	96000t	**57064**	**212**

次に、パルプの輸送に関わる CO_2 排出量について求めた。前提として、輸入先はベトナムとし、木材チップ（生重量）をベトナムから日本まで（航路 4393 km）輸送する場合の CO_2 排出量を Gabi Professional を用いて調査した。実証事業終了時点、2030 年時点での輸送船サイズおよび輸送にかかる CO_2 排出量を表 5-6 にまとめた。輸送船のサイズ（コンテナ船 5000-20000dwt）は木材チップの生重量より選定した。そして、製造と輸送の和により、パルプの CO_2 排出量を算出した（表 5-7）。

表 5-6　セルロース（パルプ）の CO_2 排出量(輸送)

輸送	木材チップ 生重量（t）	輸送船 サイズ	CO2排出量 (エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出量 (非エネルギー起源) [tCO2/y]
実証事業終了時点 (1万t/y)	18240 18240t×1回	Container Ship 5000 to 200000 dwt	**631**	**0**
2030年時点 (20万t/y)	364800 12160t×1回	↑	**12741**	**0**

表 5-7　セルロース（パルプ）の CO_2 排出量

セルロース（パルプ） 製造＋輸送	CO2排出量 (エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出量 (非エネルギー起源) [tCO2/y]
実証事業終了時点(1万t/y)	**3484**	**11**
2030年時点(20万t/y)	**69085**	**212**

今年度は、輸送にかかる CO_2 排出量を加えてセルロースの CO_2 排出量を算出した。来年度は、溶解パルプに関わる調査や製紙メーカーへのヒアリングなどによりさらに条件を精査し、より実情に近い CO_2 排出量の算出を目指す。

＜長鎖脂肪酸の LCA＞

多糖類バイオプラスチックの側鎖として使用する長鎖脂肪酸について、LCA 評価を実施した。前提として、脂肪酸は RSPO[3](Roundtable on Sustainable Palm Oil) に所属する油脂メーカーより購入する。油脂メーカーの多くは、インドネシア、マレーシアにあるため、長鎖脂肪酸の輸入先はインドネシアと設定した。

3) RSPO の HP　https://www.rspo.org/

長鎖脂肪酸の生産者単価および CO_2 排出原単位を表 5-8 に示す。長鎖脂肪酸

は海外での製造を想定しているため、3EID では輸入品国産仮定型の数値を使用した。また、多糖類バイオプラスチックの合成に必要な長鎖脂肪酸の使用量および長鎖脂肪酸の製造に関わる CO_2 排出量を算出した（表 5-9）。

表 5-8　長鎖脂肪酸の生産者単価および CO_2 排出原単位

	生産者単価 円/t	CO2排出原単位 (エネルギー起源) [kgCO2/kg]	CO2排出原単位 (非エネルギー起源) [kgCO2/kg]
長鎖脂肪酸	113255	0.491	0.0516

A. 南斉規介 (2019) 産業連関表による環境負荷原単位データブック(3EID), 国立研究開発法人国立環境研究所, http://www.cger.nies.go.jp/publications/report/d031/index.html

B. Keisuke Nansai, Jacob Fry, Arunima Malik, Naoki Kondo (2020), Carbon footprint of Japanese health care services from 2011 to 2015, Resources, Conservation & Recycling, 152, 104525.

表 5-9　長鎖脂肪酸の使用量および CO_2 排出量(製造)

製造	長鎖脂肪酸	CO2排出量 (エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出量 (非エネルギー起源) [tCO2/y]
実証事業終了時点(1万t/y)	3400t	**1670**	**176**
2030年時点(20万t/y)	68000t	**33400**	**3511**

次に、長鎖脂肪酸の輸送に関わる CO_2 排出量について求めた。前提として、輸入先はインドネシアとし、長鎖脂肪酸をインドネシアから日本まで（航路 5834 km）輸送する場合の CO_2 排出量を Gabi Professional を用いて調査した。実証事業終了時点、2030 年時点での輸送船サイズおよび輸送にかかる CO_2 排出量を表 5-10 にまとめた。輸送船のサイズは長鎖脂肪酸の重量より選定した。そして、製造と輸送の和により、長鎖脂肪酸の CO_2 排出量を算出した(表 5-11)。

表 5-10　長鎖脂肪酸の CO_2 排出量(輸送)

輸送	重量（t）	輸送船サイズ	CO2排出量 (エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出量 (非エネルギー起源) [tCO2/y]
実証事業終了時点 (1万t/y)	3400 1700t×2回	Average ship 3500t payload	**882**	**0**
2030年時点 (20万t/y)	68000 68000×1回	Container Ship 5000 to 200000 dwt	**3201**	**0**

表 5-11　長鎖脂肪酸の CO_2 排出量

長鎖脂肪酸 製造＋輸送	CO2排出量 (エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出量 (非エネルギー起源) [tCO2/y]
実証事業終了時点(1万t/y)	**2552**	**176**
2030年時点(20万t/y)	**36601**	**3511**

今年度は、輸送にかかる CO_2 排出量を加えて長鎖脂肪酸の CO_2 排出量を算出した。来年度は、長鎖脂肪酸の CO_2 原単位に関する情報を RSPO などより入手し、さらに条件を精査することで、より実情に近い CO_2 排出量の算出を目指す。

＜藻類由来材料（パラミロン、藻類由来脂肪酸）の LCA＞

多糖類バイオプラスチックの原料(多糖類、長鎖脂肪酸)は、藻類（ユーグレナ）から抽出されるパラミロンおよび藻類由来脂肪酸を用いることもできる。藻類は食糧生産と競合せず CO_2 吸収効果の高い生物であるため、藻類由来の多糖類や脂肪酸を用いることでバイオプラスチックの CO_2 削減効果が期待される。ただ、ユーグレナの培養条件について現在検討中のため、今年度の藻類由来材料の LCA 評価は、文献[4]から CO_2 排出原単位を推定するところまで行った。

4) Life Cycle Analysis of Algal Lipid Fuels with the GREET Model
https://greet.es.anl.gov/publication-algal-lipid-fuels

表 5-12　藻類由来材料の CO_2 排出原単位

藻類由来材料	CO2排出原単位 (エネルギー起源) [kgCO2/kg]	CO2排出原単位 (非エネルギー起源) [kgCO2/kg]
パラミロン	0.92	0
藻類由来 脂肪酸	0.92	0

今年度は、藻類由来材料の CO_2 排出原単位はセルロースや油糧植物由来の脂肪酸よりも高い結果となったが、来年度はユーグレナの培養条件を最適化し、より実情に近い CO_2 排出量を算出する。

表 5-13　バイオプラスチック原料（セルロース、長鎖脂肪酸を除く）の CO_2 排出原単位、CO_2 排出量および原料コスト計算

原料	使用量 (Kg/KgBM)	単価 (￥/kg)	CO2原単位		CO2排出量		バイオプラ1kgあたりコスト (￥/KgBM)	備考
			エネルギー起源 [kgCO2/kg]	非エネルギー起源 [kgCO2/kg]	エネルギー起源 [kgCO2/kgBM]	非エネルギー起源 [kgCO2/kgBM]		
パルプ	0.48	76.70	0.65	0.004	0.355	0.002	36.8	
プロピオン酸	0.66	83.00	0.75	0.070	0.491	0.046	54.5	回収：99.68%
ステアリン酸	0.34	128.9	0.54	0.027	0.154	0.008	43.8	
ホスゲン	0.99	350	1.15	0.000	1.139	0.000	346.5	
NMP	0.0060	1100	9.50	0.820	0.057	0.005	6.7	回収：99.89%
ピリジン	0.018	1100	9.50	0.820	0.175	0.015	20.2	回収：97.87%
メタノール	0.0041	50.00	0.45	0.042	0.002	0.000	0.2	回収：99.96%
水	1.6				0.000	0.000	0	
				合計	**2.372**	**0.076**	**508.7**	
セルロース、長鎖脂肪酸を除いた値				合計	1.864	0.066	428.1	

表 5-14　バイオプラスチック（セルロースエステル誘導体）の CO_2 排出量

合成プロセス	バイオプラ1.0kgあたり		
	条件	熱源にかかるCO2排出量	電力他CO2排出量
反応工程	★反応溶媒(NMP+ﾋﾟﾘｼﾞﾝ)7.0kg ★100℃, 4hr	0.072	0.01
溶媒回収工程	★反応溶媒7.0kg, ★分離析出溶媒(水, MeOH, ﾍｷｻﾝ)15.0kg	0.992	0.10
	溶媒ロス分(0.3%)		~~0.243~~
排水処理工程			0.04

プロセス 1.214

＜多糖類バイオプラスチックの合成工程（樹脂製造、廃液蒸留回収）の LCA＞

多糖類バイオプラスチック（セルロースエステル誘導体）の合成工程（樹脂製造、廃液蒸留回収）に関する LCA 評価を実施した。合成工程の LCA 評価は、バイオプラスチック原料の LCA 評価と製造プロセスの LCA 評価に分けて実施した。

まず初めに、セルロースエステル誘導体の合成工程で使用した原料について、CO_2 排出原単位およびバイオプラスチック 1 kg あたりの CO_2 排出量、コストを表 5-13 にまとめた。廃液からの溶媒回収率は、蒸留設備シミュレーションで得られた値を使用した。

次に、セルロースエステル誘導体の製造プロセス（合成および廃液の蒸留）について、バイオプラスチック 1 kg あたりの CO_2 排出量を表 5-14 に示す。今年度に蒸留シミュレーションを実施したものの、パイロットスケールでありスケールアップ要素が考慮されないため、今年度は提案時の値を使用した。来年度、合成設備および蒸留設備に関して量産スケールでのシミュレーションを実施し最適化することで、より実情に近い CO_2 排出量を出す。

＜原材料調達・生産（原料採取から合成工程まで）の LCA 評価＞

これまでの評価結果をもとに、セルロースエステル誘導体の原材料調達・生産（原料採取から合成工程まで）の LCA 評価結果について、CO_2 排出量を表 5-15、コストを表 5-16 にまとめた。

CO_2 排出量に関しては、今年度は 3.90 kg-CO_2/kg となり、輸送 CO_2 を加えても昨年度の計算結果（3.99 kg-CO_2/kg）より若干低い値になった。これは、合成原料の主成分である NMP（N-メチルピロリジノン）の回収率が想定（0.3%ロス）

よりも高かったためと推察した。

また、コストに関しては、バイオプラスチック 1 kg あたりのコストは 509 円/kg（対象製品 1 台あたり 102 円）となった。今年度は、材料と輸送コストのみの結果であり、スケールによって影響される製造プロセスの値は入れていないため、事業終了時点と普及段階時点の差が生じていない。来年度は、合成、蒸留設備シミュレーションにより製造プロセスに関する費用を算出し追加する。また、対象製品 1 台あたりの金額が 102 円になったことに対して、比較対象であるポリカーボネート樹脂においても、同条件で原材料調達段階のコストは同等レベル（100～200 円程度）である。セルロースエステル誘導体の合成プロセスが効率化する普及段階においては、十分に事業性があると考えられる。

＜ベースライン（ポリカーボネート樹脂）の LCA＞

ベースラインであるポリカーボネート(PC)樹脂について、LCA 評価を実施した。PC 樹脂の CO_2 排出量は、PC 樹脂の製造 CO_2 排出量と PC 原料の輸送 CO_2 排出量の和により算出した（表 5-17）。

PC 樹脂の製造に関する CO_2 排出原単位および CO_2 排出量は、3EID（項目：高機能樹脂）より算出した。PC 樹脂の生産者単価および CO_2 排出原単位を表 5-17、PC 樹脂の製造にかかる CO_2 排出量を表 5-18 に示す。

次に、PC 樹脂の輸送にかかる CO_2 排出量について検討した。今回は、PC 樹脂原料であるフェノールとアセトンを中東より輸送し、日本で PC 樹脂を製造する設定となっている。そこで、フェノールとアセトンを輸入する際の CO_2 排出量について、重量より輸送船のサイズを決定し、Gabi Professional により CO_2 排出量を調査した。その結果を表 5-19 に示す。そして、製造と輸送の和により、PC 樹脂の CO_2 排出量および新たに算出した CO_2 排出原単位を表 5-20 に示す。PC 樹脂の CO_2 原単位は、昨年度は 5.67 kg CO_2/CO_2 と算出したが、今年度は実証事業終了時点で 4.39 kg CO_2/CO_2、普及段階(2030 年)では 3.96 kg CO_2/CO_2 となり昨年度よりも低い結果となった。これは、昨年度の計算に使用したデータベースが一部古く、より新しいデータベースを使用したことで実情に合った数値に近づいたためと推察した。

表 5-15　セルロースエステル誘導体の原材料調達・生産（原料採取から合成工程まで）の CO_2 排出量

原料調達・製造	項目	CO2排出量					
		バイオプラ1kgあたり（kgCO2/BM1kg）		実証事業終了時点 1万tスケール (tCO2/t)		2030年時点 20万tスケール (tCO2/t)	
		エネ起源	非エネ起源	エネ起源	非エネ起源	エネ起源	非エネ起源
セルロース	パルプ製造	0.285	0.001	2853	11	57064	212
	輸送	-	-	631	0	12741	0
脂肪酸	脂肪酸製造	0.167	0.0176	1670	176	33400	3511
	輸送	-	-	882	0	3201	0
合成・蒸留	合成原料	1.864	0.0659	18636	659	372710	13176
	合成エネルギー	1.498	0	12140	0	242800	0
合計		**3.814**	**0.084**	**36812**	**845**	**721917**	**16900**

表 5-16　セルロースエステル誘導体の原材料調達・生産（原料採取から合成工程まで）のコスト試算

原料調達・製造	項目	コスト	
		実証事業終了時点 1万tスケール (￥)	2030年時点 20万tスケール (￥)
セルロース	パルプ製造	321,888,000	6,437,760,000
	輸送	46,431,200	1,632,585,000
脂肪酸	脂肪酸製造	385,067,000	7,701,340,000
	輸送	53,213,000	403987000
合成・蒸留	合成原料	4,280,817,912	85,616,358,236
合計		5,087,417,112	101,792,030,236
￥/BM1kg		**509**	**509**
￥/製品1台あたり		**102**	**102**

表 5-17　PC 樹脂の生産者単価および CO_2 排出原単位

	生産者単価 円/t	CO2排出原単位 (エネルギー起源) [kgCO2/kg]	CO2排出原単位 (非エネルギー起源) [kgCO2/kg]
PC樹脂	397526	3.46	0.414

A. 南斉規介 (2019) 産業連関表による環境負荷原単位データブック(3EID), 国立研究開発法人国立環境研究所, http://www.cger.nies.go.jp/publications/report/d031/index.html

B. Keisuke Nansai, Jacob Fry, Arunima Malik, Naoki Kondo (2020), Carbon footprint of Japanese health care services from 2011 to 2015, Resources, Conservation & Recycling, 152, 104525.

表 5-18　PC 樹脂の CO_2 排出量（製造）

製造	CO2排出量 (エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出量 (非エネルギー起源) [tCO2/y]
実証事業終了時点(1万t/y)	**34554**	**4137**
2030年時点(20万t/y)	**691082**	**82750**

表 5-19　PC 樹脂原料の輸送 CO_2 排出量

輸送	重量（t）	輸送船 サイズ	CO2排出量 (エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出量 (非エネルギー起源) [tCO2/y]
実証事業終了時点 (1万t/y)	9700 2425t×4回	Average ship 3500t payload	**4952**	**236**
2030年時点 (20万t/y)	194000 48500t×4回	Container Ship 5000 to 200000 dwt	**18804**	**0**

表 5-20　PC 樹脂の CO_2 排出量と CO_2 排出原単位(製造＋輸送)

PC樹脂 製造＋輸送	CO2排出量 (エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出量 (非エネルギー起源) [tCO2/y]	CO2排出原単位 (エネルギー起源) [kgCO2/kg]	CO2排出原単位 (非エネルギー起源) [kgCO2/kg]
実証事業終了時点(1万t/y)	**39496**	**4373**	**3.95**	**0.44**
2030年時点(20万t/y)	**709886**	**82750**	**3.55**	**0.41**

5.3. 生産の LCA 評価

今年度は、生産工程（ペレット化工程、成形工程）の CO_2 排出量について、実際の量産設備を使ってフォアグラウンドデータを取り、生産工程における CO_2 排出量を算出した。

＜ペレット化工程の LCA＞

セルロースエステル樹脂およびベースライン樹脂について、ペレット化工程での消費電力量を測定し CO_2 排出量を算出した。消費電力量は、使用設備（タンブラー、押出機、ペレタイザー、選別機）の各ブレーカーにクランプオンパワーハイテスターを取り付けて測定した。設備のサイズは、スケールアップメリットが明らかになるように、小型機、中型機、大型機 3 種類について測定した。使用した設備の写真を図 5-2~4 に示す。

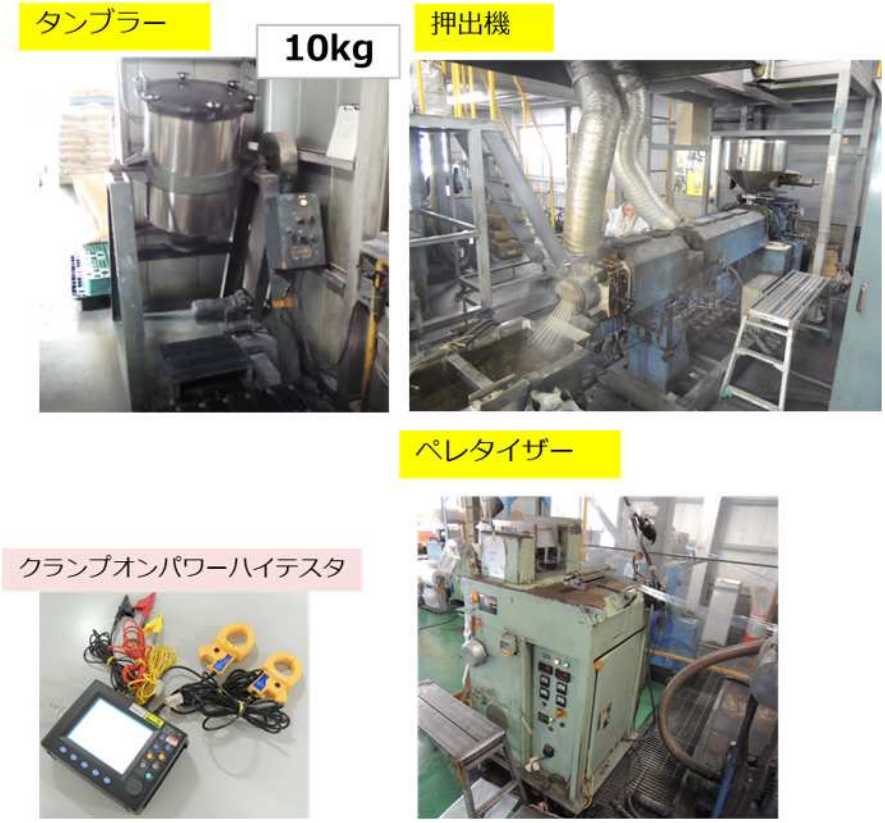


図 5-2　ペレット化　生産工程設備（小型機）

図 5-3　ペレット化　生産工程設備（中型機）

図 5-4　ペレット化　生産工程設備（大型機）

これらのペレット化設備を用いて、ペレット化工程での消費電力量とベースライン樹脂（PC 樹脂）との比較を表 5-21 に示す。ペレット 1 kg 生産時の電力消費量は、大型機においてはセルロース樹脂の方が PC 樹脂よりも 8 %程度低くなった。これは、セルロース樹脂の押出温度が PC 樹脂よりも 30 °C 低く、また、押出機のスクリュー形状がセルロース樹脂に最適化されており、PC 樹脂と同様にペレット化できたためである。一方、中型、小型と設備が小さくなるほど PC 対比の値は大きくなった。これは、中型、小型の押出機についてはセルロース樹脂に対してスクリュー形状が最適化されておらず、ペレット 1 kg あたりにかかる生産時間が長くなったためである。最適化により生産時間は短縮され、PC 対比も下がると思われる。

表 5-21　ペレット化工程の消費電力量と PC 対比

ペレット製造設備	平均消費電力[kW]		PC対比	ペレット1kg生産にかかる時間[s/kg]		PC対比	ペレット1kg生産時の電力量[kWh/kg]		PC対比
	セルロース樹脂	PC樹脂		セルロース樹脂	PC樹脂		セルロース樹脂	PC樹脂	
大型機(1軸)	84.7	85.4	**0.99**	13.9	15.0	**0.93**	0.318	0.346	**0.92**
中型機(1軸)	33.5	41.9	**0.80**	78.0	64.4	**1.21**	0.710	0.737	**0.96**
小型機(1軸)	14.0	20.6*	**0.68**	128.8	67.3*	**1.91**	0.501	0.385*	**1.30**

＜成形工程の LCA＞

セルロース樹脂およびベースライン樹脂について、成形工程での消費電力量を測定し CO_2 排出量を算出した。消費電力量は、ペレット化工程と同様、使用設備（乾燥機、成形機）の各ブレーカーにクランプオンパワーハイテスターを取り付けて測定した。設備のサイズは、スケールアップメリットが明らかになるように、50t 成形機、160t 成形機 2 種類について測定した。

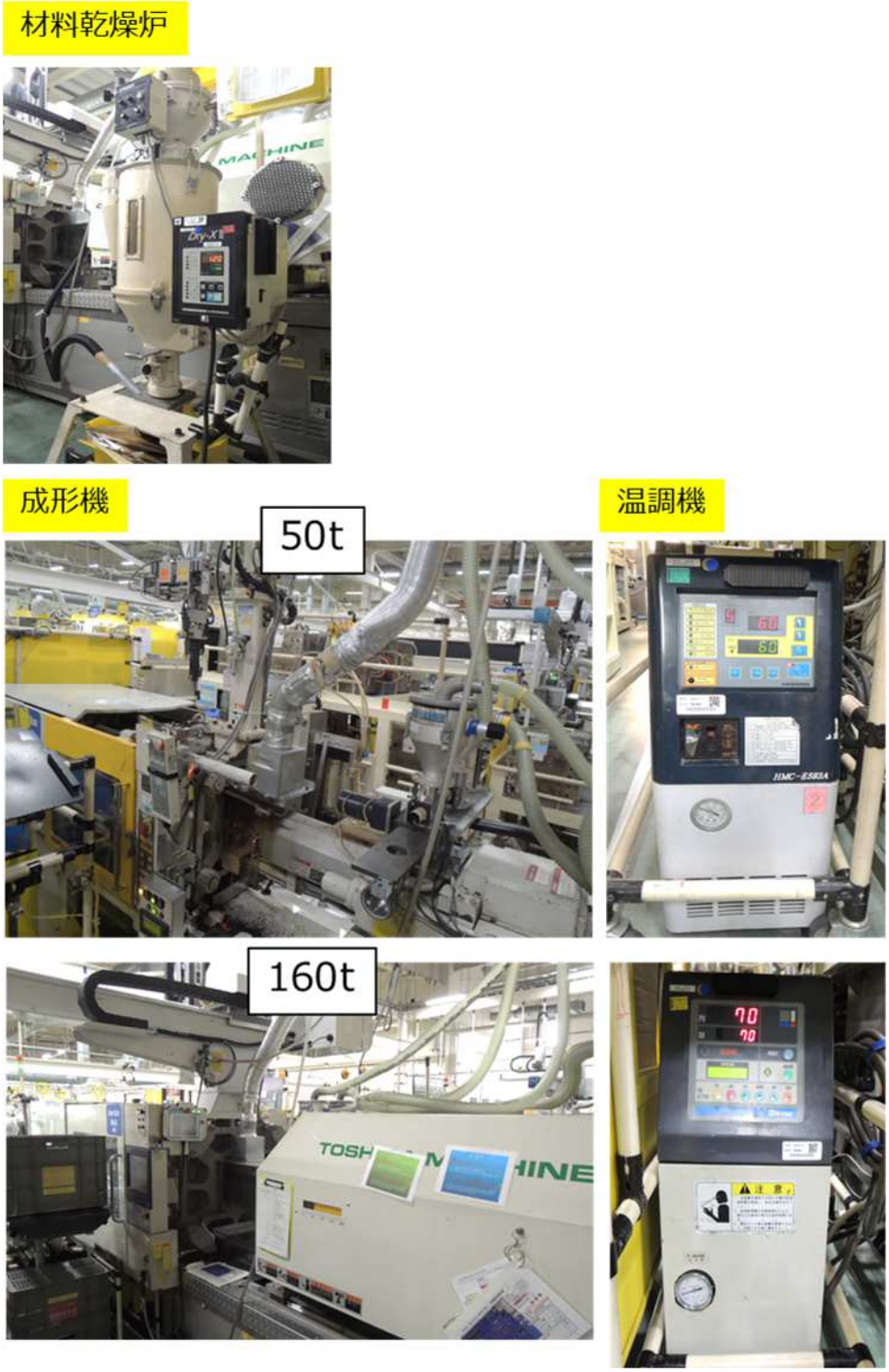


図 5-5　成形工程　関連設備

成形工程での消費電力量について、ベースライン樹脂（PC 樹脂）との比較を行った。成形 1 ショットあたりの消費電力量の測定結果を表 5-22（50t 成形

機）、表 5-23（160ｔ成形機）にまとめた。成形機のサイズに関わらず、セルロース樹脂の方が PC 樹脂よりも 40%程度削減可能であることがわかった。これは、表 5-24 に示すとおり、セルロース樹脂は PC 樹脂よりも材料の乾燥温度、金型温度が低いためである。

表 5-22　成形工程の消費電力量と PC 対比（50t 成形機）

1ショット当たりの消費電力量（50t成形機の場合）　単位:[Ws]

	成形機	設備名		材料名		備考
				PC樹脂	ｾﾙﾛｰｽ樹脂	
1	50t成形機の場合	材料乾燥炉		93,136	36,047	1ショット_31s で算出
				(120℃)	(80℃)	
2		成形機		91,562	74,669	
				(90℃)	(60℃)	
3		温調機		43,792	28,477	
				(90℃)	(60℃)	
4		粉砕機		6,009	6,009	1個当たりの粉砕時間を1sとする
	合計			234,499	145,202	38%低減

表 5-23　成形工程の消費電力量と PC 対比（160t 成形機）

1ショット当たりの消費電力量（160t成形機の場合）　単位:[Ws]

	成形機	設備名		材料名		備考
				PC樹脂	ｾﾙﾛｰｽ樹脂	
1	160t成形機の場合	材料乾燥炉		156,228	60,467	1ショット_52s で算出
				(120℃)	(80℃)	
2		成形機		184,542	145,955	
				(90℃)	(70℃)	
3		温調機		85,012	42,739	
				(90℃)	(70℃)	
4		粉砕機		6,009	6,009	1個当たりの粉砕時間を1sとする
	合計			431,791	255,169	41%低減

表 5-24　樹脂の成形温度条件

成形条件		材料名	
		PC樹脂	セルロース樹脂
材料乾燥温度		120℃	80℃
金型温調	成形機 160t	90℃	70℃
	成形機 50t		60℃

＜生産（ペレット化、成形）の LCA 評価＞

セルロース樹脂および PC 樹脂の生産（ペレット化、成形）において、樹脂 1 kg あたりの消費電力量と実証終了段階（1 万 t/y）から普及段階（20 万 t/y）へスケールアップした時の消費電力量の削減効果を表 5-25 にまとめた。

セルロース樹脂と PC 樹脂の比較において、生産工程での消費電力量（ペレット化と成形の和）はセルロース樹脂の方が PC 樹脂よりも低い結果となった。特に、成形工程での消費電力量が低くなっており、セルロース樹脂の成形温度や乾燥温度が PC 樹脂よりも低いことが要因と推察した。

また、実証終了段階（1 万 t/y）から普及段階（20 万 t/y）へスケールアップした時の消費電力量の削減効果については、ペレット化工程においてスケールアップによる高い効果が見られた。これは、設備のサイズを上げることで、ペレット化の清算効率が上がるためである。一方、成形工程に関しては、スケールアップによる効果は見られなかった。消費電力量がわずかに上がっているのは、設備サイズが大きくなることで稼働時の消費電力が上がるためと推察した。

表 5-25　生産工程での樹脂 1 kg あたりの消費電力量とスケールアップ効果

生産工程	セルロース樹脂 Ws/樹脂1kg			PC樹脂 Ws/樹脂1kg		
	1万tスケール ($\times 10^4$)		20万tスケール ($\times 10^4$)	1万tスケール ($\times 10^4$)		20万tスケール ($\times 10^4$)
ペレット化	255	×0.45 →	115	265	×0.47 →	124
成形	117	×1.06 →	125	192	×1.11 →	213
合計	372	×0.64 →	239	457	×0.74 →	337

そして、セルロース樹脂および PC 樹脂の生産工程での CO_2 排出量を消費電力量より算出した（表 5-26）。なお、消費電力量から CO_2 換算するための基礎排出量として、0.000468 t-CO_2/kWh（東京電力エナジーパートナー）を使用した。

生産工程においては、セルロース樹脂の方が PC 樹脂よりも CO_2 排出量が低いことがわかった。さらに、樹脂の生産スケールアップの効果により、普及段階において(20 万 t/y)、セルロース樹脂は PC 樹脂に比べて約 30 %%の CO_2 削減効果があることがわかった。

表 5-26　生産工程での CO_2 排出量

生産工程	セルロース樹脂		PC樹脂	
	実証事業終了時点 1万tスケール	2030年時点 20万tスケール	実証事業終了時点 1万tスケール	2030年時点 20万tスケール
樹脂1kgあたりの電力量（×10^4）Ws/樹脂1kg	372	239	457	337
1年あたりの消費電力量（×10^4）KWh/y	1035	13290	1270	18740
CO2排出量 t-CO2/y	**4842**	**62195**	**5943**	**87703**

5.4.　製品使用時の LCA 評価

バイオプラスチックを製品に適用した場合の CO_2 排出量について調査した。対象製品（ホームゲートウェイ機器（ルーター）：HGW）にバイオプラスチックを適用した場合の消費電力量を測定し、PC 樹脂との比較を行った。また、得られた消費電力量より対象製品の使用時の CO_2 排出量を算出した。

＜バイオプラスチックの電子機器適用時の消費電力量＞

対象製品(HGW)にバイオプラスチックを適用した場合の消費電力量測定については、次のとおり実施した。

まず、セルロース樹脂で HGW 筐体を作成し HGW 部品を組みこんだ。次に、40℃環境のインキュベータ内に設置し、通電 1 時間後の消費電力を測定した。通電条件を図 5-6、測定時の写真を図 5-7、得られた消費電力量の結果を表 5-27 に示す。その結果、セルロース樹脂を筐体に用いた場合の使用時の消費電力量は、PC 樹脂の場合と全く同等であることがわかった。

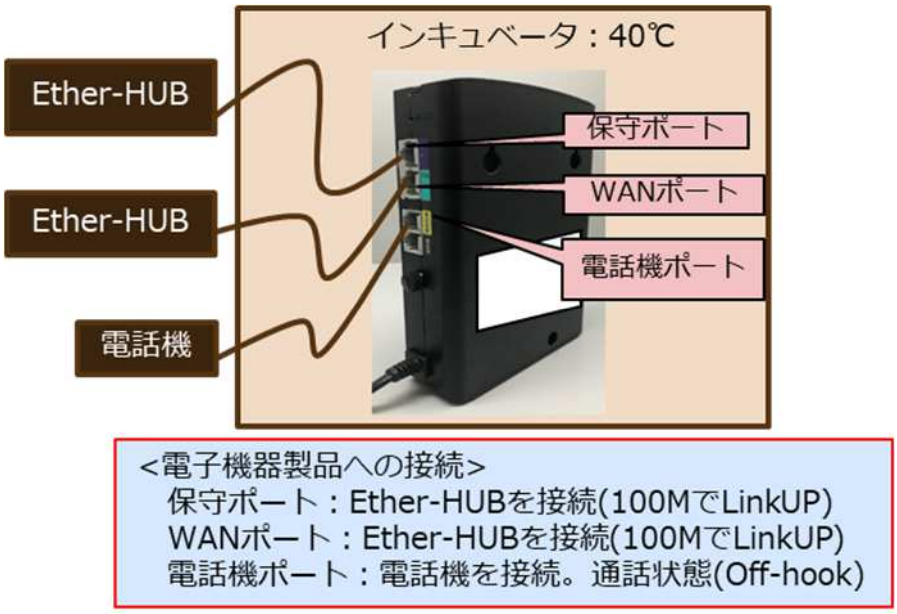


図 5-6　電子機器使用時の消費電力測定条件(通電条件)

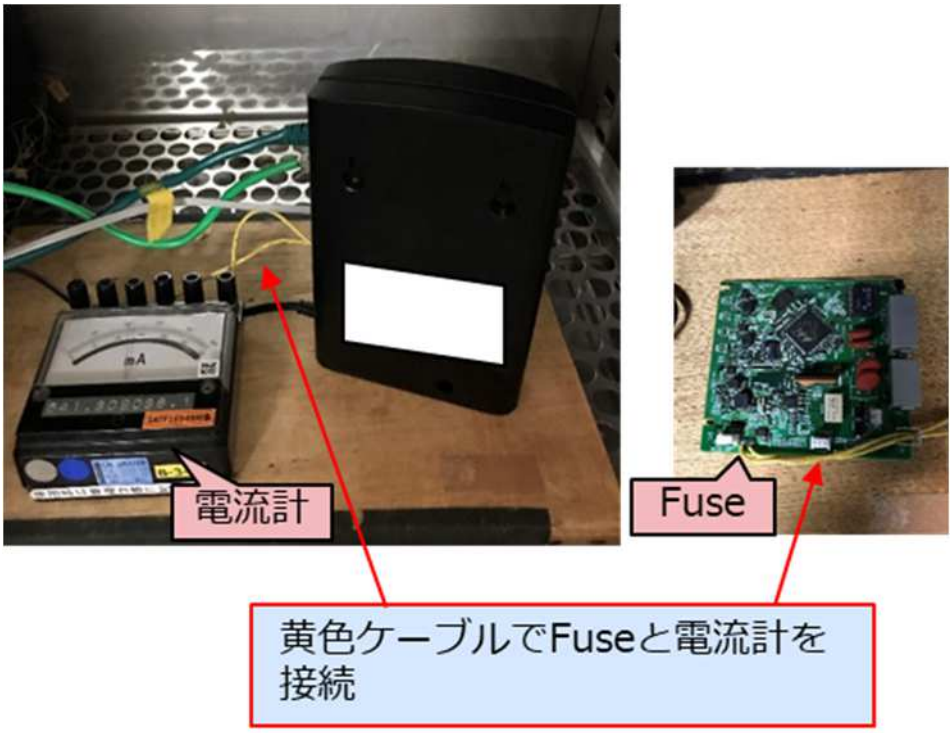


図 5-7　消費電力測定の様子

表 5-27　電子機器使用時の消費電力量

筐体材料	通電時間(min)	消費電流 (mA)	消費電力 (W)
セルロース樹脂	40	175	2.1
	50	175	2.1
	60	175	2.1
ポリカーボネート樹脂	40	175	2.1
	50	175	2.1
	60	175	2.1

＜対象製品使用時の CO_2 排出量＞

対象製品（HGW）の使用時の CO_2 排出量について、上述した消費電力量の測定結果を用いて算出した。製品の使用条件として、一日当たり通話時間を 3 時間、待機時間を 21 時間と仮定した。通話時の消費電力量は上述した測定条件（通話時）より 2.1 Wh とし、待機時の消費電力量は 0.96 Wh（一般家庭の平均的な待機電力量は全電力量の約 6 %：平成 20 年度（2008 年度）の経済産業省 資源エネルギー庁資料より）とした。これらの仮定により算出した、対象製品 1 台当たりの年間消費電力量は 9.66 kWh と算出された。また、1 台当たりの樹脂使用量は 200 g とした。

これらの値を用いて、対象製品使用時の年間消費電力量および CO_2 排出量の算出結果を表 5-28 に示す。なお、セルロース樹脂と PC 樹脂で使用時の電力量に差がなかったため、CO_2 排出量においても同値となる。

表 5-28　電子機器使用時の消費電力量

	実証事業終了時点 1万tスケール	2030年時点 20万tスケール
樹脂使用量（ t /y）	10000	200000
成形体1個あたりの樹脂使用量（kg）	0.2	0.2
成形体個数（個/y）	50,000,000	1,000,000,000
消費電力量(kWh/y)	482,895,000	9,657,900,000
CO2排出量（t-CO2/y）	**225995**	**4519897**

5.5. リサイクル工程の LCA 評価

バイオプラスチックのリサイクル工程は、回収製品の筐体を粉砕機で粉砕し、粉砕品をペレット化し、ペレットを製品に使用するクローズドリサイクルを想定している。今年度は、樹脂の粉砕工程における消費電力量を測定し、CO_2 排出量を算出した。

樹脂のリサイクル工程（成形体の粉砕、ペレット化）を図 5-8、使用した粉砕機の外観写真を図 5-9 に示す。そして、粉砕工程における消費電力量と CO_2 排出量について表 5-29 にまとめた。なお、粉砕工程の消費電力量は PC 樹脂を使用したが、セルロース樹脂も同様の値になると想定している。

今年度はリサイクルのための粉砕工程までの CO_2 排出量を算出したが、来年度は樹脂のクローズドリサイクルによる CO_2 削減効果までを含めて LCA 評価を実施する。

図 5-8　セルロース樹脂のリサイクル工程（粉砕～ペレット化）

図 5-9　粉砕機の外観写真

表 5-29　粉砕工程での CO_2 排出量

リサイクル（粉砕）	実証事業終了時点 1万tスケール	2030年時点 20万tスケール
筐体1個あたりの消費電力量(Ws/個)	5909	5909
成形体個数（個/y）	50,000,000	1,000,000,000
消費電力量(kWh/y)	82069	1641389
CO2排出量（t-CO2/y）	38.4	768

5.6.　LCA 評価まとめと今後の予定

多糖類バイオプラスチックの LCA 評価を目的とし、今年度はライフサイクルフロー全体の LCA 評価を実施した。セルロース樹脂および PC 樹脂について、普及段階(20 万 t/y)での LCA 評価結果を表 5-30 に示す。

ライフサイクルフロー全体で見た結果、セルロース樹脂の CO_2 排出量の合計値はベースラインである PC 樹脂よりも低くなる結果が得られた。

各項目の評価結果まとめと今後について、以下にまとめた。

- 原材料調達、生産：エネルギー起源の CO_2 排出量はセルロース樹脂の方が PC 樹脂よりも大きいものの、非エネルギー起源では小さくなり、合計値はセルロース樹脂の方が小さい結果となった。来年度は、量産プラントのシミュレーションなどにより、さらに実情に近い値を算出する。また、藻類由来材料についても生産プロセスが確立次第、LCA 評価を行う。
- 生産：フォアグランドデータにより CO_2 排出量を算出した結果、セルロース樹脂は PC 樹脂よりも 30%ほど CO_2 削減可能であることがわかった。
- 使用：セルロース樹脂の電子機器適用時の消費電力量は、PC 樹脂と同等であった。
- リサイクル：今年度は粉砕工程までの CO_2 排出量を算出した。来年度は、樹脂のクローズドリサイクルを含めた CO_2 削減効果について検証する。

表 5-30　普及段階(2030 年)　樹脂生産量 20 万 t/y でのLCA 評価結果

(tCO2/y)	①評価対象製品:バイオプラスチック						②ベースライン：PC樹脂						③削減量　(②－①)					
	原材料調達・生産	生産	流通	使用	廃棄・リサイクル	合計	原材料調達・生産	生産	流通	使用	廃棄・リサイクル	合計	原材料調達・生産	生産	流通	使用	廃棄・リサイクル	合計
エネルギー起源	721917	62195	0	4519897	768	5304777	709886	87703	0	4519897	768	5318254	-12031	25508	0	0	0	13477
非エネルギー起源	16900	0	0	0	0	16900	82750	0	0	0	0	82750	65850	0	0	0	0	65850
合計	738816	62195	0	4519897	768	5321677	792636	87703	0	4519897	768	5401004	53820	25508	0	0	0	79328

3. 学会発表、著書・論文投稿、報道、特許等の実績

※2020 年度分のみ

＜プレスリリース、メディア掲載＞

- 2020 年 4 月 2 日 ユーグレナ　プレスリリース
  「ユーグレナ社は、環境省による「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」の採択事業に参画します」
  https://www.euglena.jp/news/20200402/
  ウェブメディア（朝日新聞デジタル、東洋経済オンライン、産経ニュース、財経新聞他 26 件以上）

- 2020 年 4 月 23 日　日経産業新聞　取材記事
  「ユーグレナ社、バイオ樹脂開発」
  ユーグレナ社の本実証事業への中途参画及びパラミロン誘導体化に関する実証概要

- 2020 年 7 月 30 日　化学工業日報　取材記事
  「ＮＥＣ　バイオプラを市場展開　５年内に５０億円」
  NEC が先行して事業化した短鎖付加セルロース誘導体系のバイオプラに関する記事の中で、次世代素材の取り組みとして本実証事業に言及

＜学会発表・講演会＞

- 岩田忠久：バイオマスプラスチックについて；令和 2 年度「愛媛県バイオマス利活用促進連絡協議会」、2020 年 9 月 9 日、オンライン講演

- 岩田忠久：高分子多糖類からの高性能バイオマスプラスチックの創製；20‐1 接着と塗装研究会（高分子学会）、2020 年 9 月 25 日、オンライン講演

- 岩田忠久：生分解性バイオマスプラスチックの現状と課題；第 4 回 SPEED

研究会、2020 年 10 月 2 日、オンライン講演

＜論文、雑誌投稿＞

- 岩田 忠久、田中 修吉、田中 淳：高分子多糖類から高性能バイオマスプラスチックの創製とその応用；JATAFF ジャーナル 2020 年 5 月号

- 岩田 忠久：今，生分解性プラスチックに求められること！；日本包装技術協会誌　2020 年 5 月号

- 甘 弘毅、岩田 忠久、加部 泰三：ミドリムシがつくる多糖からなる新規バイオプラスチック；MATERIAL STAGE（マテリアルステージ） 2020 年 6 月号

- Tadahisa Iwata, Hongyi Gan, Azusa Togo, and Yuya Fukata: Recent developments in microbial polyester fibers and polysaccharide ester deriveative research; Polymer Journal, https://www.nature.com/articles/s41428-020-00404-8

- 深田 裕哉、Wenjia Zhai、檀上 隆寛、木村 聡、岩田 忠久：多糖の特徴を生かした新しい高性能バイオプラスチック；WEB Journal　2020 年 9 月号