

### 3 技術開発の成果

#### 3-1 得られた知見

##### 3-1-1 ナトリウム除去工程－抽出塔の運転状況

(抽出塔の性能)

図 3-1 に抽出塔のフローシートを、表 3-1 に抽出実験の物質収支を示す。抽出前の供給液は F 原料と S 溶剤であり、F 原料は塔頂から供給し S 溶剤は塔底から供給する。F 原料は乳酸ナトリウム水溶液を硫酸で中和したものであり、乳酸と水と硫酸ナトリウムが含まれている。S 溶剤は乳酸を抽出する溶剤であるが、溶剤の繰返し利用を想定して飽和量の水を含ませている。F 原料を 268.0 g/min、S 溶剤を 335.0 g/min の流量でそれぞれ抽出塔に供給した。

抽出後の排出液は E 抽出液と R 抽残液に相分離され、E 抽出液は塔頂から R 抽残液は塔底からそれぞれ排出される。抽出実験の結果、E 抽出液の流量は 408.0 g/min で R 抽残液の流量は 195.0 g/min であった。このとき、抽出液中に回収された乳酸は 99.9 wt% であり、大部分の乳酸を回収することができた。乳酸回収については十分満足な性能といえる。一方、硫酸ナトリウムの除去率は 96.8 wt% であったが、抽出液中には 0.34 wt% の硫酸ナトリウムが残留している。抽出液中の硫酸ナトリウムは次の蒸留工程で装置に悪影響を与える可能性があるため、さらに除去すべきかもしれない。硫酸ナトリウムが残留する原因は、抽出相セトラーにおける液液分離が不十分であったことが推測される。セトラーを大きくするか、別に液液分離器を増設することで、ナトリウムの除去率は改善されると推測される。

水の除去率は約 58.6 wt% であったが、水は後の溶剤分離工程で溶剤と一緒に蒸留分離する計画なので、この工程でそれほど多く除く必要はない。

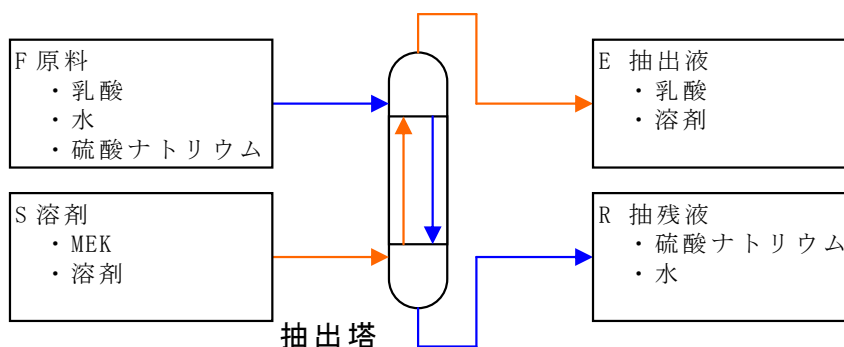


図 3-1 抽出塔のフローシート

表 3-1 抽出実験の物質収支

	抽出前-供給		抽出後-排出		評価		
	F 原料 g/min	S 溶剤 g/min	E 抽出液 g/min	R 抽残液 g/min	乳酸回収率 mol%	Na 除去率 mol%	水除去率 mol%
総量	268.0	335.0	408.0	195.0	268.0	335.0	408.0
組成							
乳酸	61.9	0.0	61.0	0.9	61.9	0.0	61.0
水	161.9	33.2	73.4	121.7	161.9	33.2	73.4
溶剤	0.0	301.8	272.1	29.7	0.0	301.8	272.1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44.2	0.0	1.4	42.8	44.2	0.0	1.4

(S/F=溶剤供給量と原料供給量の供給比の影響)

図 3-2 に S/F (S 溶剤供給量/F 原料供給量) と乳酸回収率の関係を示す。S 溶剤供給量が多くなるほど、乳酸抽出率が高くなることが分かる。ほぼ 100 mol%の抽出率を得るためには、S/F は 1.0 以上必要であることが分かる。また、F 原料中の乳酸濃度は乳酸抽出率に余り大きな影響を及ぼさずむしろ、S/F による効果の方が大きいことが分かる。

図 3-3 に S/F と硫酸ナトリウム除去率の関係を示す。S 溶剤供給量が多くなるほど硫酸ナトリウム除去率が高くなるが、S 溶剤供給量を大きくしても硫酸ナトリウムの除去率は 100 mol%に至らなかった。また、原料中の乳酸濃度は硫酸ナトリウム除去率に余り大きな影響を及ぼさなかった。硫酸ナトリウムの除去率 100 mol%を達成するには前述のように、抽出相セトラーにおける液液分離を十分に行う必要があると思われる。

図 3-4 に S/F と水除去率の関係を示す。S/F の値に依らず水除去率はほぼ一定であり、S 溶剤供給量は水除去率に余り影響を及ぼさないことが分かる。乳酸濃度が高くなると水除去率が低下する傾向がある。

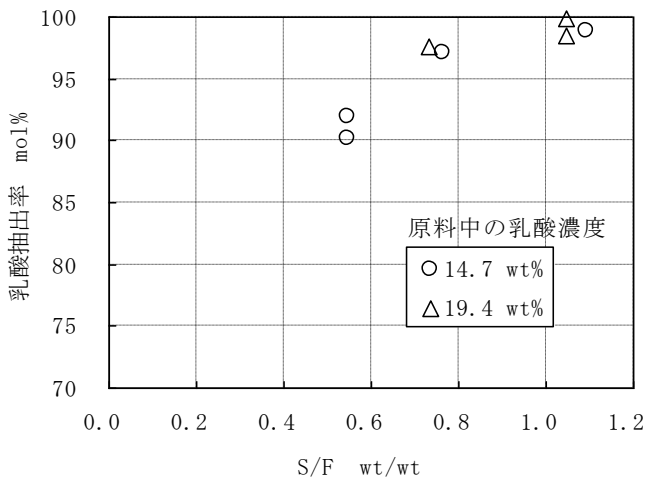


図 3-2 S/F と乳酸回収率の関係

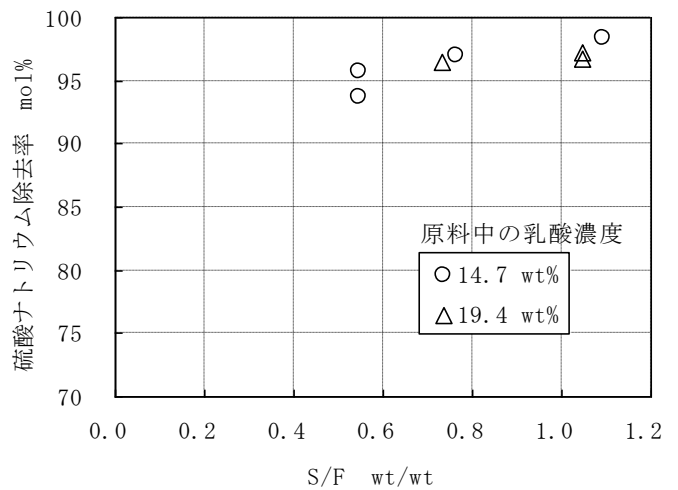


図 3-3 S/F と硫酸ナトリウム除去率の関係

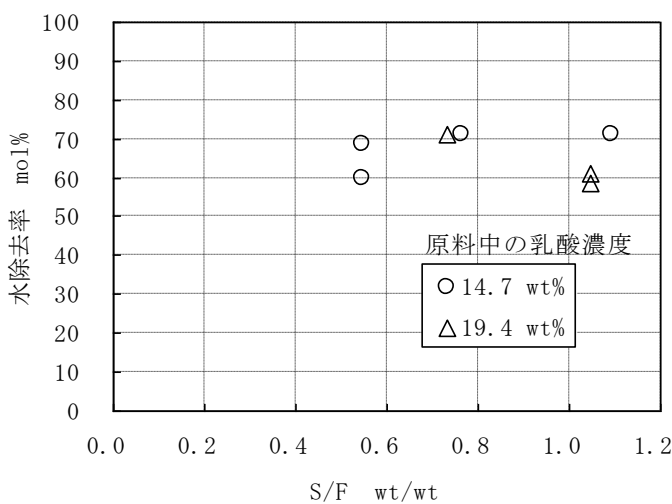


図 3-4 S/F と水除去率の関係

### 3-1-2 溶剤除去工程、蒸留塔

(蒸留塔の安定運転状況)

図 3-5 に蒸留実験の計測モニタを、図 3-6 に蒸留実験の温度トレンドを示す。原料は乳酸および水を含んだ溶剤溶液であり、供給量は 21 g/min である。カラムへの供給温度を約 70 °C、フラスコのヒータ温度を 364 °C に設定した。

この運転条件のとき、フラスコ内液温度は 157 °C で塔頂温度は 86 °C であった。フラスコ内部温度は缶出液の沸点を、留出成分のガス温度を示している。いずれの温度も約 3 時間に渡り安定しており、蒸留塔の安定運転が確認された。また、蒸留塔の温度が安定している期間中は缶出液および留出液の組成はほぼ一定に保たれていると推測される。

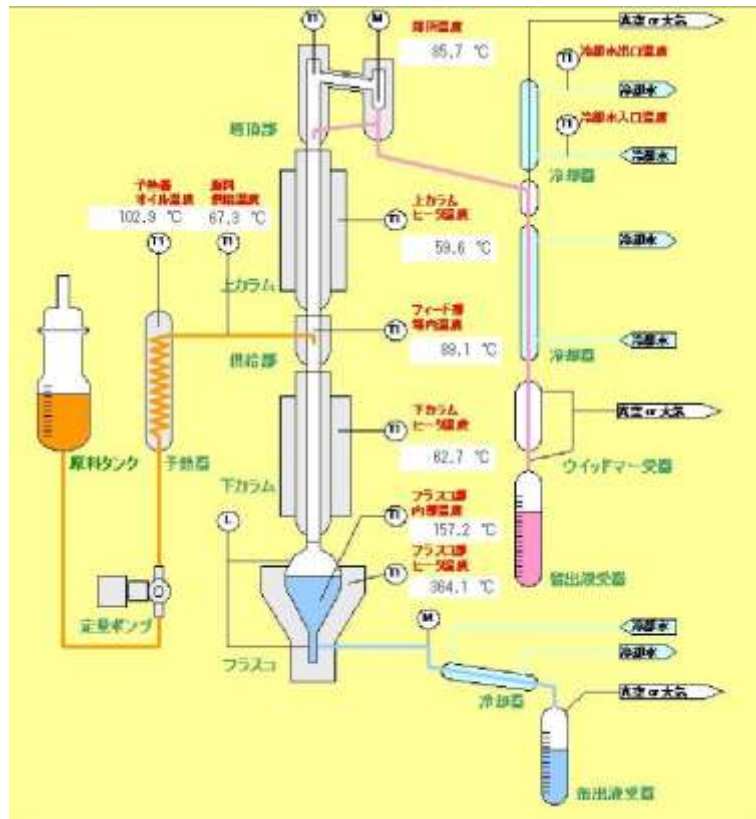


図 3-5 蒸留実験の計測モニタ

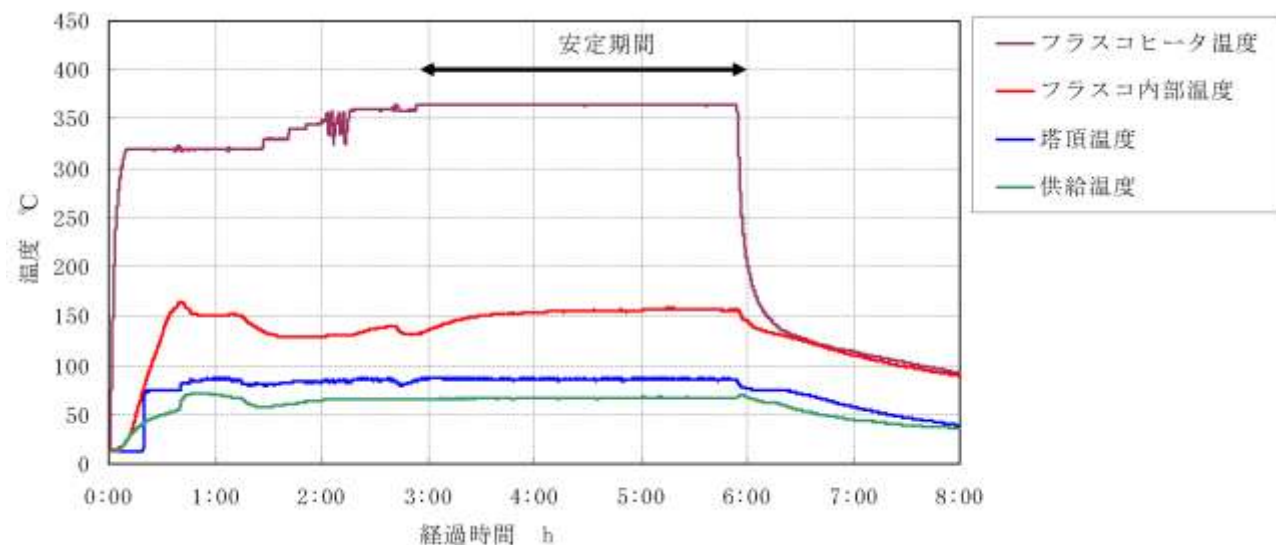


図 3-6 蒸留実験の温度トレンド

(蒸留塔の性能と物質収支)

表 3-2 に蒸留塔の性能を示す。図 3-7 に蒸留塔のフローシートを表 3-3 に蒸留実験の物質収支を示す。

乳酸重縮合物はほとんど缶出液として回収され、回収率は 99.7 mol% であった。また溶剤はほとんど留出液として除去され、除去率は 100 mol% であった。したがって蒸留塔の乳酸回収能力および溶剤除去能力については十分な性能であったといえる。

乳酸重縮合物の物質収支について、出口の量が減少しているが、これは脱水縮合により乳酸分子中の水分子が脱離したためである。供給液の乳酸重縮合物の重合度は 1.21 であったが、缶出液の重合度は 1.47 に増加している。重合度が大きくなると缶出液の沸点や粘度が高くなるため、蒸留時に脱水縮合しすぎないように注意する必要がある。

表 3-2 蒸留性能の一覧

乳酸回収率	99.7 mol%
溶剤除去率	100.0 mol%
水除去率	93.6 mol%

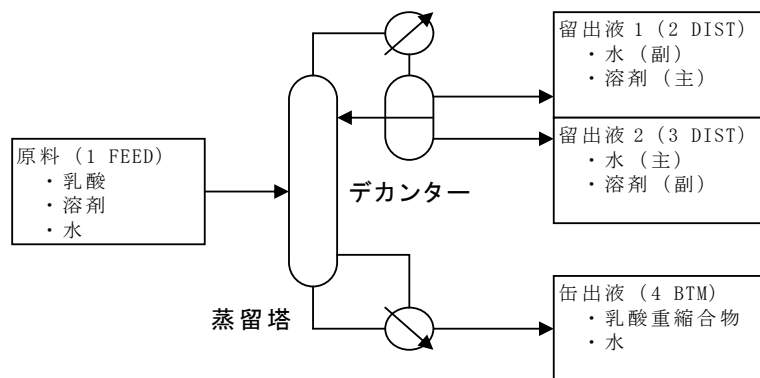


図 3-7 蒸留塔のフローシート

表 3-3 蒸留実験の物質収支

			入口	出口			
			1 FEED 供給	2 DIST 留出-溶剤相	3 DIST 留出-水相	4 BTM 缶出	total
流量	乳酸重縮合物	g/min	5.59	0.014	0.003	5.40	5.42
	水	g/min	4.48	1.31	3.04	0.30	4.65
	溶剤	g/min	11.87	11.39	0.48	0.001	11.87
	計	g/min	21.94	12.71	3.53	5.70	21.94
組成	乳酸重縮合物	wt%	25.29	0.11	0.09	94.78	
	溶剤	wt%	55.01	89.61	13.72	0.01	
	水	wt%	19.71	10.28	86.19	5.21	
乳酸重縮合物の重合度		Np	1.21	1.00	1.00	1.47	

### 3-1-3 ラクチド製造工程

(ラクチド製造装置の安定運転状況)

図 3-8 にラクチド製造装置の運転時の温度・真空度トレンドを、図 3-9 に生成物の積算値を示す。初めの 23 時間はオリゴマー調整期間であり、この期間で脱水縮合槽内の乳酸重縮合物の重合度を 4～8 に調節する。定常状態における脱水縮合槽では、90 % 乳酸水溶液が連続的に供給されて、重合度 4 のオリゴマーが連続的に排出される。23～29 時間期間が粗ラクチド留出期間である。ラクチドは蒸気状態で、未反応オリゴマーは液状態で槽外に排出される。定常状態におけるラクチド合成槽では、オリゴマーが連続的に供給されて、ラクチドおよび未反応オリゴマーが連続的に排出される。

脱水縮合槽は、実験開始から徐々に真空度を高めていき 10 時間後に 75 mmHg に設定した。その後約 10 時間定常化運転を行った。脱水縮合槽の滞留時間は 7.5 時間なので、真空度を設定してから定常状態に達するまで約 10 時間必要である。20 時間後にラクチド合成槽の真空度を 15 mmHg とし、ラクチドを生成させる条件に設定した。それから約 3 時間後にラクチドの生成が確認され、その後 5 時間に渡って安定運転状況が確認できた。

図より実験開始から 23 時間後にラクチドの生成量が増加していることが分かる。また、ラクチドの生成に伴ってオリゴマーの積算量が減少している。オリゴマーがラクチドに転換しているものと考えられる。

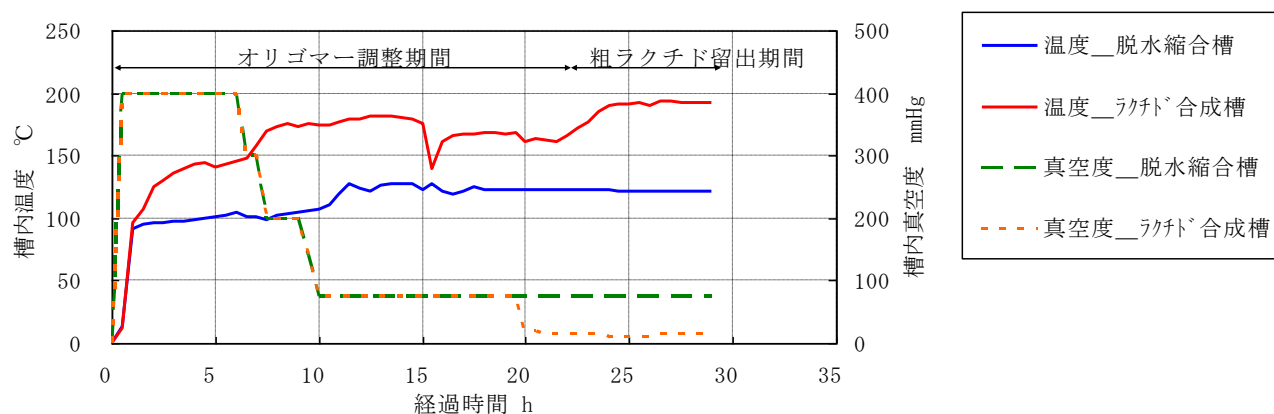


図 3-8 ラクチド製造装置の温度、真空度トレンド

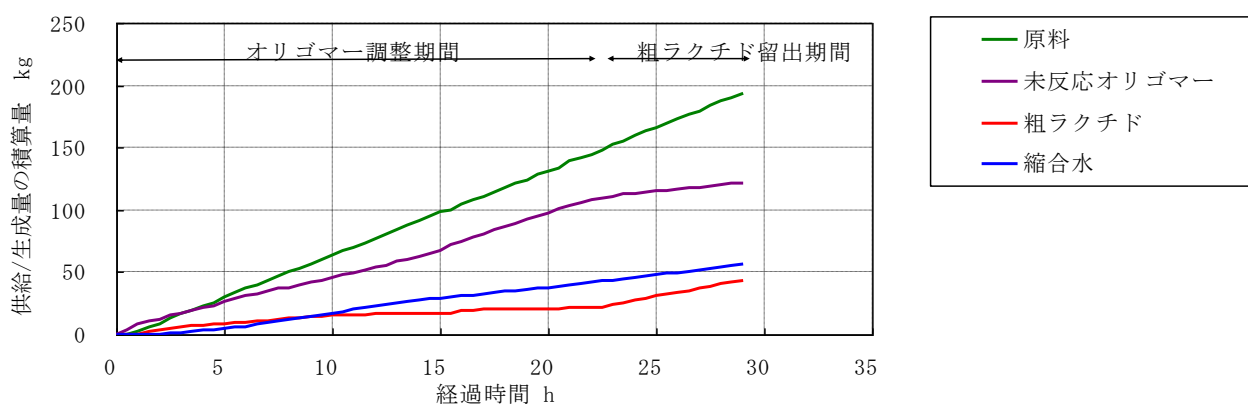


図 3-9 ラクチド製造装置の生成物の積算値

(ラクチド製造実験の物質収支)

図 3-10 にラクチド製造装置のフローシートを、表 3-4 にラクチド製造実験の乳酸収支を示す。また、表 3-5 に物質収支を示す。原料は乳酸重縮合物の水溶液で、生成物は粗ラクチド、縮合水および未反応のオリゴマーである。粗ラクチド中には、純ラクチドの他に副産物として直鎖 2 量体などの乳酸重縮合物が含まれる。縮合水中には、縮合水のほかに水とともに蒸発した乳酸が含まれている。未反応オリゴマーは重合度 19.98 の乳酸重縮合物であった。供給した乳酸はラクチドや乳酸重縮合物および未反応オリゴマーに転換されるが、それぞれの収率は、表に示すように純ラクチド 45.3 mol%、乳酸重縮合物 18.9 mol%、未反応オリゴマー 35.8 mol%であった。

純ラクチドの収率が 45.3 mol%と低い原因は、未反応オリゴマーおよび粗ラクチド中に含まれる乳酸重縮合物が多いことである。これらを回収して再びラクチド原料として脱水縮合槽へフィードバックすることで、ラクチド収率は大きく改善されると考えられる。未反応オリゴマーはそのまま脱水縮合槽へフィードバックすることができる。しかし、粗ラクチド中から重縮合物を回収するためには、溶融晶析装置や蒸留塔などの分離装置の追加が必要である。

表 3-4 ラクチド製造実験の乳酸収支

純ラクチド	mol%	45.3
乳酸重縮合物	mol%	18.9
オリゴマー	mol%	35.8

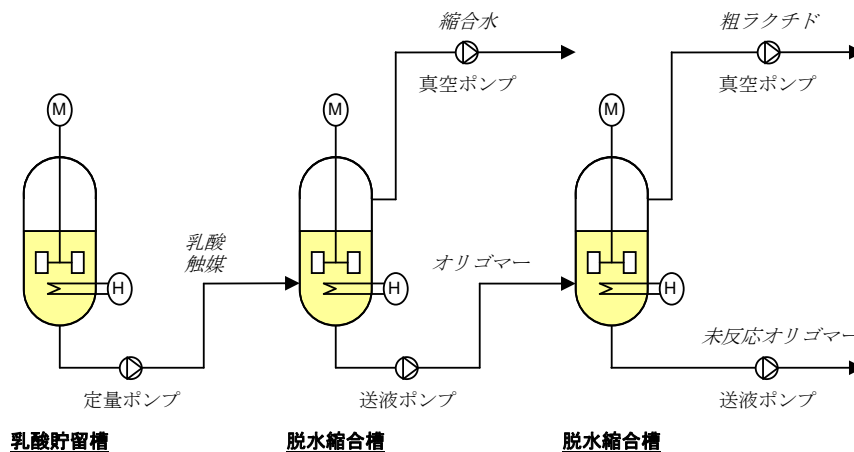


図 3-10 ラクチド製造装置のフローシート

表 3-5 ラクチド製造実験の物質収支

			入口	出口		
			原料	粗ラクチド	縮合水	未反応オリゴマー
物質	水	kg/h	0.93	0.00	1.89	0.00
	純ラクチド	kg/h	0.00	2.34	0.00	0.00
	乳酸重縮合物	kg/h	5.98	0.85	0.15	1.79
	合計	kg/h	6.91	3.19	2.04	1.79
組成	水	wt%	13.4	0.00	92.5	0.0
	純ラクチド	wt%	0.0	73.5	0.0	0.0
	乳酸重縮合物	wt%	86.6	26.5	7.5	100.0
乳酸重縮合物の重合度	Pn		1.22	1.30	1.00	19.98

(粗ラクチドの性状)

表 3-6 に粗ラクチドの性状を、図 3-11 に粗ラクチドの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す。1.43 ppm は乳酸、1.49 ppm は乳酸重縮合物、1.53 ppm はラセミラクチド、1.56 ppm はメソラクチドの  $\text{CH}_3$  基の  $^1\text{H}$  スペクトルを示す。ラセミラクチドは DD-ラクチドと LL-ラクチドの等モル混合物を示し、メソラクチドは DL-ラクチドを示す。また、スペクトルの面積比から各物質の存在比を算出できる。純ラクチドは 73.5 wt% で、乳酸は 22.8 wt% で、乳酸重縮合物は 3.7 wt% であった。純ラクチドの光学異性体組成は DL-ラクチドが 39.6 wt%、DD-ラクチドが 30.2 wt%、LL-ラクチドが 30.2 wt% であった。

表 3-6 粗ラクチドの性状

項目		値	単位
粗ラクチド組成	純ラクチド	73.5	wt%
	乳酸	22.8	wt%
	乳酸重縮合物	3.7	wt%
光学異性体組成	DL-ラクチド	39.6	wt%
	DD-ラクチド	30.2	wt%
	LL-ラクチド	30.2	wt%

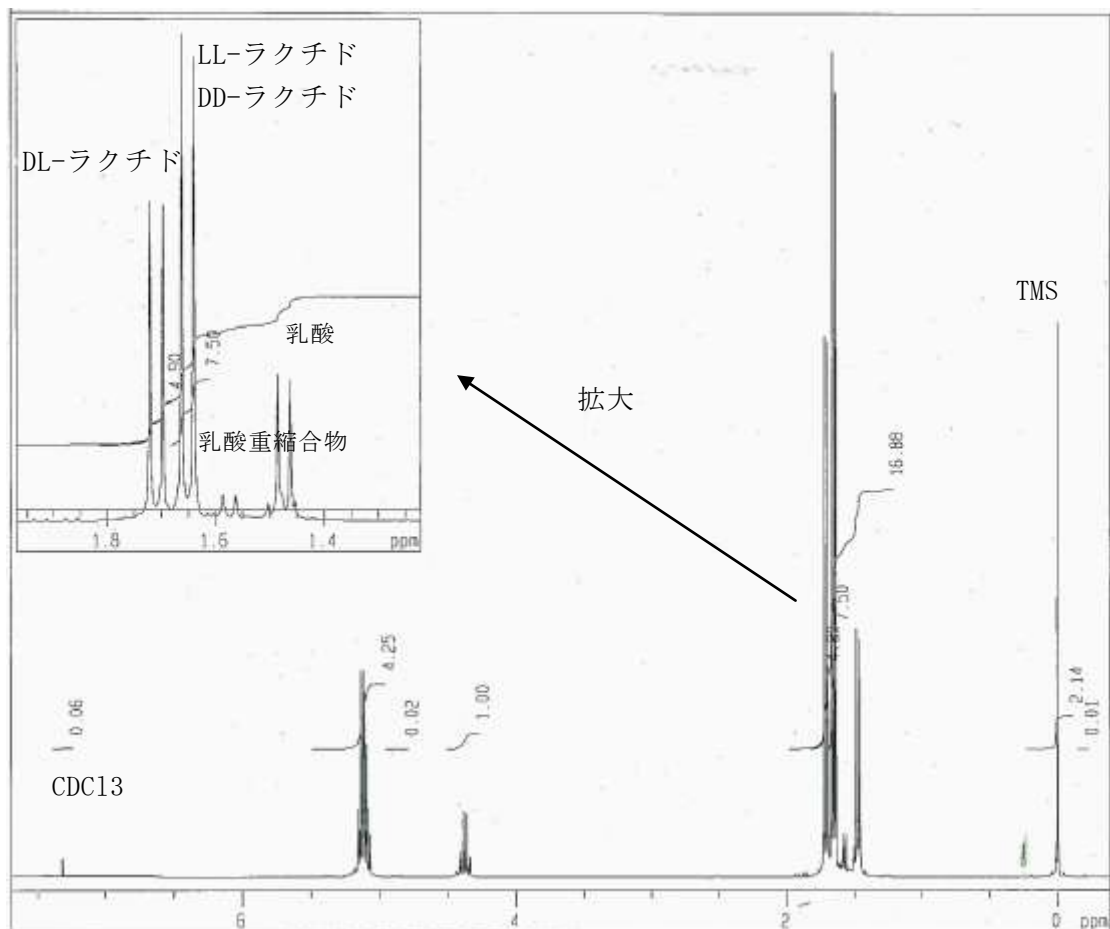


図 3-11 粗ラクチドの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

(オリゴマーの性状)

図 3-12 に未反応オリゴマーの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す。4.4 ppm のピークが末端に位置する乳酸のメチン基で、5.3 ppm のピークが内部に位置する乳酸のメチン基を示している。これらのピーク面積の比率からオリゴマーの重合度を算出したところ、19.98 であった、

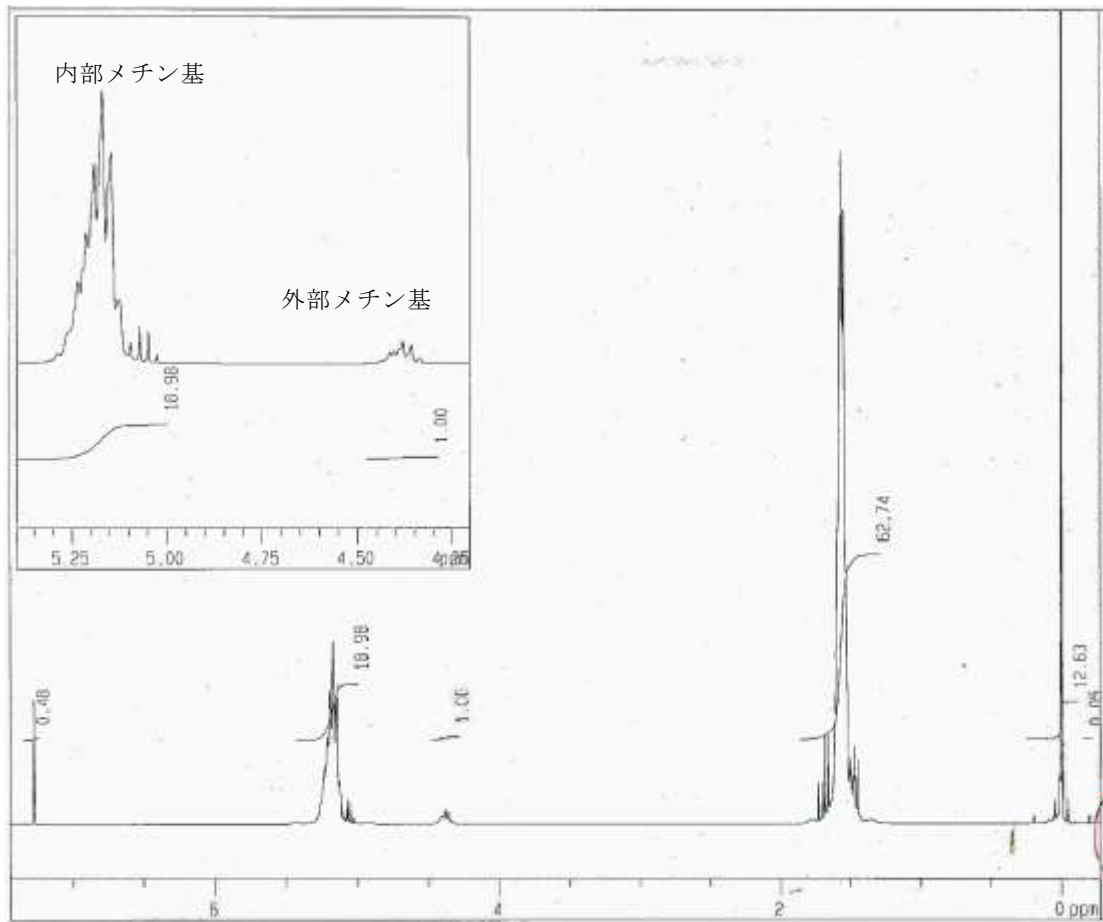


図 3-12 オリゴマーの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル



### 3-1-4 全体プロセスの構築

(ラクチド製造装置の全体フローシート)

今年度の補助金事業では、乳酸ナトリウム水溶液からラクチド製造までの装置開発を行った。また、H19 年度の環境省補助金事業（次世代廃棄物処理技術基盤整備事業）<sup>(3)</sup>では、グリセリンから乳酸ナトリウム製造の装置開発を行った。ここでは、これらをまとめてグリセリンからラクチドまで一貫して製造するプロセスの構築を行う。

図 3-13 にこれまでの実験結果を元に構築したラクチド製造装置の全体フローシートを示す。表 3-7 にラクチド製造装置の設計条件を示す。生産規模の設定は、グリセリンの処理量を 500 トン/年、稼働日数を 300 日とした。各機器の性能は、これまでの実験結果を元に設定した。表 3-8 にこれまでの実験結果および上記設定条件をもとに計算したラクチド製造装置の物質収支を示す。

**乳酸製造装置**は、グリセリンを原料として乳酸を製造する装置である。ここで、グリセリンは水酸化ナトリウムと水とともに 300 °C、10 MPa の高温高压状態で 90 分間アルカリ水熱反応されて乳酸と水素ガスに分解される。水酸化ナトリウムの添加量はグリセリンの 1.2 モル倍で、乳酸収率は 75 mol%とした。反応器は連続管型である。

**中和槽**は、乳酸ナトリウム水溶液を硫酸で中和して乳酸を遊離化する装置である。本装置に供給する原料は乳酸ナトリウム水溶液と 70 %の硫酸水溶液である。硫酸の添加量は水酸化ナトリウムの 0.5 モル倍とした。反応器は連続槽型である。

**抽出塔**は、乳酸ナトリウム水溶液から溶媒によって乳酸のみを抽出してナトリウムと分離するための装置である。本装置の原料は乳酸ナトリウム水溶液と溶媒であり、製品は乳酸の溶媒溶液であり、廃液は硫酸ナトリウム水溶液である。溶媒の添加量 S/F は 1.0 とした。抽出能力は、乳酸回収率 98.8 mol%、グリセリン除去率 100 mol%、硫酸ナトリウム除去率 100 mol%とした。抽出塔は向流多段式である。

**蒸留塔**は、乳酸の溶媒溶液から溶媒を蒸発させて溶媒と乳酸を分離する装置である。分離回収した溶媒は抽出塔へフィードバックして再利用する。本装置の原料は乳酸と水の溶媒溶液であり、製品は乳酸水溶液と回収した溶媒である。蒸留能力は、乳酸回収率 99.7 mol%、溶剤去率 100 mol%とした。蒸留塔は連続式で、カラムは充填式である。

**乳酸重縮合槽**は、乳酸を脱水縮合させて乳酸のオリゴマーを製造する装置である。本装置の原料は乳酸と三酸化アンチモン触媒であり、製品はオリゴマーで、副産物は縮合水である。オリゴマーの重合度は 10 とし、縮合水に伴ってロスする乳酸は 2.5 mol%とした。触媒の添加量は 0.3 wt%とした。反応器は連続槽型で、反応温度は 150°C~170 °C、真空度は 400~75 mmHg、滞留時間は 450 分とした。

**ラクチド合成槽**は、オリゴマーからラクチドを製造する装置である。本装置の原料はオリゴマーと三酸化アンチモン触媒で、製品は粗ラクチドである。未反応のオリゴマーは乳酸縮合槽へフィードバックする。粗ラクチドの乳酸収率は 90 mol%で、粗ラクチドは 75 mol%の純ラクチドと 25 mol%の乳酸重縮合物を含有する。反応器は連続槽型で、反応温度は 190~210 °C、真空度は 15 mmHg、滞留時間は 150 分とした。

**ラクチド精製塔**は、粗ラクチドから乳酸重縮合物を除去して純ラクチドを回収する装置である。本装置の原料は粗ラクチドであり、製品は純ラクチドと分離した乳酸重縮合物である。乳酸重縮合物は乳酸縮合槽へフィードバックする。蒸留塔は連続式で、カラムは充填式である。

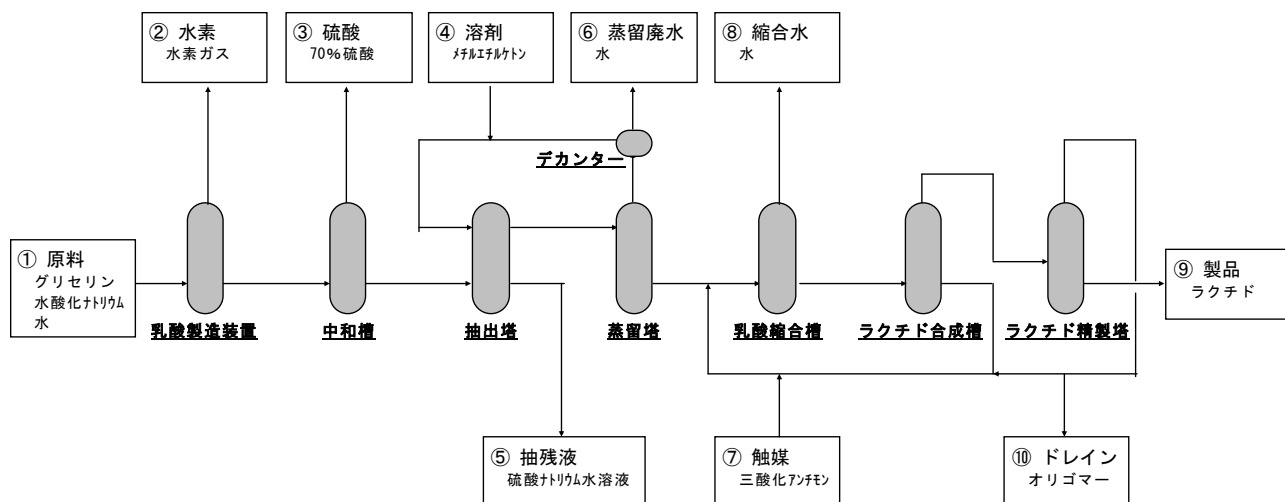


図 3-13 ラクチド製造装置の全体フローシート

表 3-7 ラクチド製造装置の設定条件

生産規模	グリセリン処理量	重量	5,000 t/y
	稼働日数		300 日
乳酸製造装置	NaOH 量	NaOH/グリセリン比	1.2 mol/mol
	グリセリン濃度		300 kg/m <sup>3</sup>
	乳酸収率		75 mol%
中和槽	硫酸量	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaOH 比	0.5 mol/mol
	硫酸性状	pH 調整	2.0 -
抽出塔	溶媒量	S/F	1.0 wt/wt
	抽出能力	乳酸回収率	98.8 mol%
		グリセリン除去率	100.0 mol%
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 除去率	100.0 mol%
蒸留塔	蒸留能力	乳酸回収率	99.70 mol%
		溶剤除去率	100.00 mol%
	廃水からの溶剤回収		70.0 mol%
脱水縮合槽	乳酸ロス		2.50 mol%
	オリゴマーの重合度		5.0 Pn
ラクチド合成槽	ラクチド転換率		90.0 mol%
ラクチド精製塔	ラクチド回収率		95.0 mol%

表 3-8 ラクチド製造装置の物質収支

トン/年	入口				出口						備考
	1 原料	3 硫酸	4 溶剤	7 触媒	2 水素	5 抽残液	6 廃水	8 縮合水	9 ラクチド <sup>△</sup>	10 ドレイン	
グリセリン	500.0					125.0					
乳酸						4.3		9.0			
NaOH	260.9										
H <sub>2</sub>					8.2						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		319.6									
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						463.0					
水	1,185.3	137.0				1,175.5	332.6	72.3			注 1
溶剤			41.8			63.6	75.8				注 2
オリゴマー										28.2	注 3
ラクチド <sup>△</sup>									241.0		
三酸化アンチモン				0.1						0.1	注 4

- 注 1； 水は乳酸の脱水縮合で生成されるため、出口の方が水の量が多い。  
 注 2； 抽残液と廃液に含まれる溶剤の 70wt%は回収されるとした。  
 注 3； ラクチド合成槽で 10mol%のオリゴマーはドレインとして排出されるとした。  
 注 4； 触媒はの大部分は循環利用されるが、ドレインとして少し排出される。

(ラクチド製造装置の物質収支)

以上の試算結果から表 3-8 の物質収支に示すように、500 トンのグリセリンから 241 トンのラクチドを製造することができと見込まれる。また、副産物として 82 トンの水素ガスが製造される。一方で 463 トンの硫酸ナトリウムを含む廃液が 1,831 トン排出される。

(ラクチド製造コストの試算)

表 3-9 および図 3-14 にラクチド製造コストの試算結果を示す。グリセリン処理量 500 トン/年でラクチド生産量 241 トン/年で、設備費の償却は 5 年とした。また、原料価格は、グリセリンが 35 円/kg、48%苛性ソーダが 30 円/kg、70%硫酸が 20 円/kg、68%硝酸が 60 円/kg、溶剤が 230 円/kg とした。ラクチド製造コストは約 400 円/kg であり、通常トウモロコシなどの発酵によって製造されるポリ乳酸と同等のコストであった。ラクチド製造コストの中でグリセリン、NaOH、硫酸など原価の占める割合が大きいため、コストダウンに向けてはこれらの割合を下げるのが先決と考えられる。

表 3-9 ラクチド製造条件

グリセリン処理量	500	t/y
ラクチド生産量	241	t/y
原料価格	グリセリン	35 円/kg
	48% NaOH	30 円/kg
	70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 円/kg
	68%硝酸	60 円/kg
	溶剤	230 円/kg

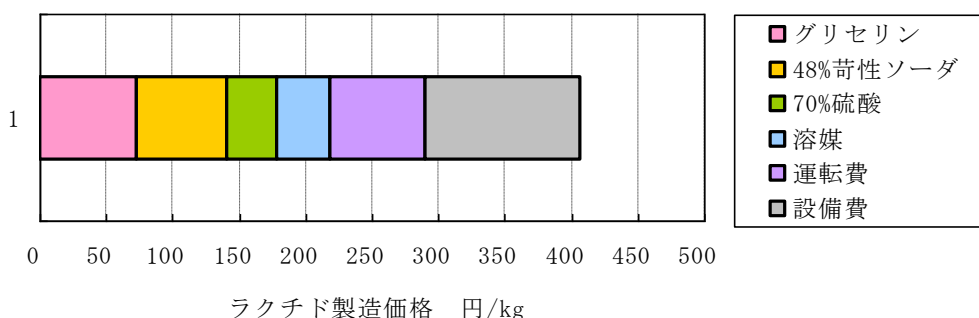


図 3-14 ラクチド製造コスト

## 3-2 今後の展開

### 3-2-1 事業モデルの考察

ラクチド製造の全体プロセスの構築結果およびラクチド製造コストの試算結果をもとに事業モデルの考察を行った。図 3-15 に事業モデルを示す。事業モデルでは原料としてグリセリンを仕入れてラクチドやポリ乳酸を販売する。また、グリセリンからラクチドの製造、プラント建設、工場運営、品質管理なども行う。事業の利益は売上と原価の差である。売上はラクチドの販売価格×生産量であり、原価はラクチド製造コストである。

### 3-2-2 事業モデルの利益試算

表 3-10 に事業モデルの利益試算の結果を示す。試算条件として、グリセリン処理量を 500 トン/年、ラクチド製造コストを 400 円/kg、ラクチド販売価格を 400 円/kg 以上に設定することで、採算性のある事業が見込まれる。現時点では採算性のある事業モデルであるが、グリセリンの入手価格やラクチドの販売価格が変動すると、採算性も大きく変動することが予測される。また、石油由来の汎用プラスチックの価格は 200～300 円/kg であることから、更なる市場調査や技術の確立が必要と思われる。

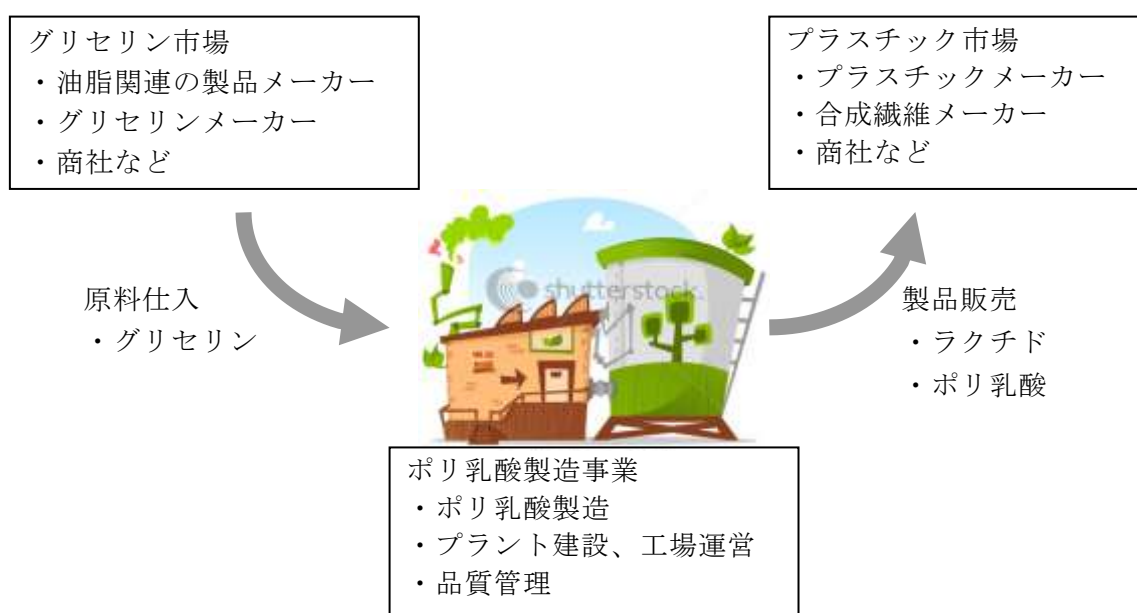


図 3-15 事業モデルの考察

表 3-10 事業モデルの利益試算

項目			備考
グリセリン処理量	500	トン/年	
ラクチド生産量	250	トン/年	
ラクチド製造コスト	400	円/kg	
販売価格	450	円/kg	
原価	1.0	億円/年	製造コスト
売上	1.1	億円/年	販売価格×生産量
利益	0.1	億円/年	売上－原価