

平成22年度次世代循環型社会形成推進技術基盤整備事業補助金 技術開発報告書（概要版）

事業名： バイオディーゼル副産物からバイオプラスチック原料製造装置の開発
(J2204)
分野名： 環境（循環型社会システム）
事業者名： 日立造船株式会社
補助金交付額： 24,311,000円

1 技術開発者名

1-1 技術開発担当者（照会先）

・住所： 〒625-8501 京都府舞鶴市余部下 1180
・所属名・職名： 日立造船株式会社 事業・製品開発本部
・氏名： 岸田 央範
・TEL/FAX： 0773-62-8791／0773-62-4450
・E-mail： kishida@hitachizosen.co.jp

1-2 共同技術開発担当者

・住所： 〒981-0952 仙台市青葉区中山 7 丁目 2 番 1 号
・所属名・職名： 東北電力株式会社 研究開発センター 電源・環境 G
・氏名： 守谷 武彦
・TEL/FAX： 022-799-9305／022-278-0506
・E-mail： moriya@rdc-tohoku.jp

2 技術開発の目的と開発内容

2-1 目的

近年、「地球温暖化」への懸念から動植物油脂を原料とした再生可能な燃料であるバイオディーゼル燃料の生産量が増加しており、Glycerin market report⁽¹⁾によると2010年の世界生産量は1,600万トンと報告されている。ところが、バイオディーゼル燃料の製造時には約1/10の重量のグリセリンが副生成されるためこの有効利用が課題であった。一方、「カーボンニュートラル」の観点から、植物を原料とした再生可能なプラスチックであるバイオプラスチックの需要が高まっており、PRO-BIP2009⁽²⁾によると世界生産量は36万トンと報告されている。ポリ乳酸はバイオプラスチックの代表例であり古くから開発されているが、主にトウモロコシやサトウキビを原料とするため食糧との競合が問題視されている。

本事業の目的は、グリセリンを原料としてポリ乳酸を製造する装置の開発である。グリセリンはバイオディーゼル燃料だけでなく石鹸や脂肪酸といった生活必需品の製造過程でも副生成される。本技術で製造するポリ乳酸は廃グリセリンを原料とするため、直接的に食糧と競合しない。このように、本技術を確立することで、バイオ燃料市場とバイオプラスチック市場を繋ぐ新たな流通経路を創出し、循環型社会の形成を推進することが期待される。

2-2 開発内容

2-2-1 技術開発の全体イメージ

図1に本事業の技術開発の全体イメージを示す。グリセリンからポリ乳酸を製造する工程は、①乳酸製造、②乳酸精製、③ラクチド製造、④ラクチド精製、⑤ポリ乳酸重合から成る。H19年度の次世代廃棄物処理技術基盤整備事業⁽³⁾において、①乳酸製造工程に相当する50トン/年の乳酸製造装置を

建設した。そこで今回は、前回と同じく 50 トン/年の規模の②乳酸精製装置と③ラクチド製造装置を建設する。④ラクチド精製と⑤ポリ乳酸重合は別途開発している。

2-2-2 今年度の技術開発の内容

グリセリンから製造される乳酸は乳酸ナトリウム水溶液の状態であるため、ラクチドを製造するにはナトリウムと水を除く必要がある。乳酸精製装置は、溶媒抽出と蒸留を組み合わせた方法で乳酸ナトリウム水溶液からナトリウムを分離するための装置である。まず、抽出塔において乳酸ナトリウム水溶液から乳酸は溶剤によって抽出され、次いで蒸留塔において乳酸は溶剤から蒸留分離される。抽出塔は乳酸処理量 50t/y の連続式向流多段抽出塔で、蒸留塔は乳酸処理量 5t/y の連続式の充填塔式蒸留塔である。

乳酸からポリ乳酸に重合するためには、まず、ラクチドと呼ばれる乳酸環状 2 量体を合成する方法が一般的であり、ラクチド製造装置は乳酸からラクチドを製造する装置である。ラクチド製造装置は乳酸の脱水重縮合によりオリゴマーと呼ばれる乳酸の 10~20 量体を製造するプロセスと、オリゴマーの平衡反応によりラクチドを生成させて減圧下で系外に取出すプロセスで構成される。ラクチド製造装置は乳酸処理量 50t/y の連続槽型反応装置である。

表 1 に装置の仕様と実験条件を示す。本事業では建設した装置の装置構成と制御方法を検証し製造されるラクチド性状を把握し実用化に向けた問題点の抽出を行う。

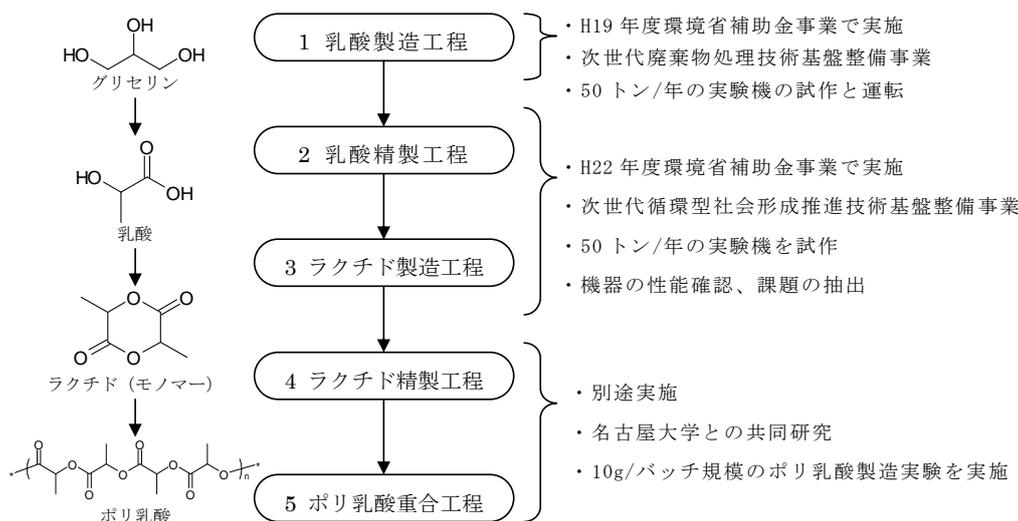


図 1 技術開発の全体イメージ

2-2-3 本事業で使用する廃棄物について

本事業で対象とする廃棄物は、バイオディーゼル燃料や石鹸、脂肪酸（界面活性剤類）や高級アルコール（化粧品類）などを製造する際に副生産されるグリセリンである。本事業で使用する乳酸は本来ならこのような副生グリセリン由来の乳酸を使用すべきであるが、本事業の目的は装置自体の性能確認であるため試薬の乳酸を使用した。

2-2-4 分析項目と評価項目

表 2 に各装置の評価項目を示す。抽出塔の性能はナトリウム除去率と乳酸回収率で評価する。蒸留塔の性能は溶剤除去率と水除去率と乳酸回収率で評価する。ラクチド合成装置の性能はラクチドの回収率とラクチドの光学活性体の組成で評価する。微生物による発酵法で製造される乳酸は通常 L-乳酸であるが、グリセリンから化学的に製造した乳酸は L-乳酸と D-乳酸の等モル混合物である。このような乳酸から製造したラクチドは、DL-ラクチド、DD-ラクチド、LL-ラクチドの混合物となる。これらの存在比はラクチドの製造方法によって変化する可能性がある。

表 1 装置の仕様と実験条件

抽出塔	抽出塔	内径	50 mm
		高さ	2,000 mm
	供給速度	原料	0.24 L/min
		溶剤	0.36 L/min
	原料組成	乳酸	19.4 wt%
硫酸ナトリウム		15.4 wt%	
蒸留塔	蒸留塔	内径	30 mm
		高さ	860
		相当段数	14 段
		還流比	0 -
		運転圧力	760 mmHg
	原料	供給速度	22.2 mL/min
		原料組成	乳酸
	溶剤		55.0 wt%
	水		19.7 wt%
	フラスコヒーター温度	365 °C	
ラクチド製造装置	原料供給量	6.9 kg/h	
	原料組成	水	13.4 wt%
		乳酸	86.6 wt%
	反応器	容量	15 L
		槽内温度	190 °C
		真空度	15 mmHg
		滞留時間	2.5 h

3 技術開発の成果

3-1 装置の性能評価

図 2 に装置のフローシート、表 2 に各装置の評価項目を示す。図 3～5 に装置の写真を示す。

抽出塔の性能はナトリウム除去率 96.8 mol%、乳酸回収率 99.9 mol% であり、蒸留塔の性能は乳酸回収率 99.7 mol%、溶剤除去率 100 mol%、水除去率 93.6 mol% であった。両塔を合わせた乳酸精製装置によると、乳酸ナトリウム水溶液から 96.8 mol% のナトリウムおよび 93.6 mol% の水を除去して且つ、99.6 mol% の乳酸を回収できることが分かった。また、両塔とも安定した連続運転を行うことができ、機器構成や制御方法に大きな問題が無いことが分かった。

ラクチド製造装置によるラクチド回収率は 45.3 mol% であった。収率は低い但未反応オリゴマーを再びラクチド原料としてフィードバックすることで、収率を改善することが期待される。ラクチドの光学異性体の組成は、DL-ラクチドが 39.6 mol%、DD-ラクチドが 30.2 mol%、LL-ラクチドが 30.2 mol% であった。ラクチド製造装置は安定した連続運転を行うことができ、機器構成や制御方法に大きな問題が無いことが分かった。

表 2 各装置の評価項目

装置	評価項目		
抽出塔	ナトリウム除去率	96.8	mol%
	乳酸回収率	99.9	mol%
蒸留塔	溶剤除去率	100	mol%
	水除去率	93.6	mol%
	乳酸収率	99.7	mol%
ラクチド製造装置	ラクチド回収率	45.3	mol%
	光学異性体の組成	DL-ラクチド	39.6 mol%
		DD-ラクチド	30.2 mol%
		LL-ラクチド	30.2 mol%

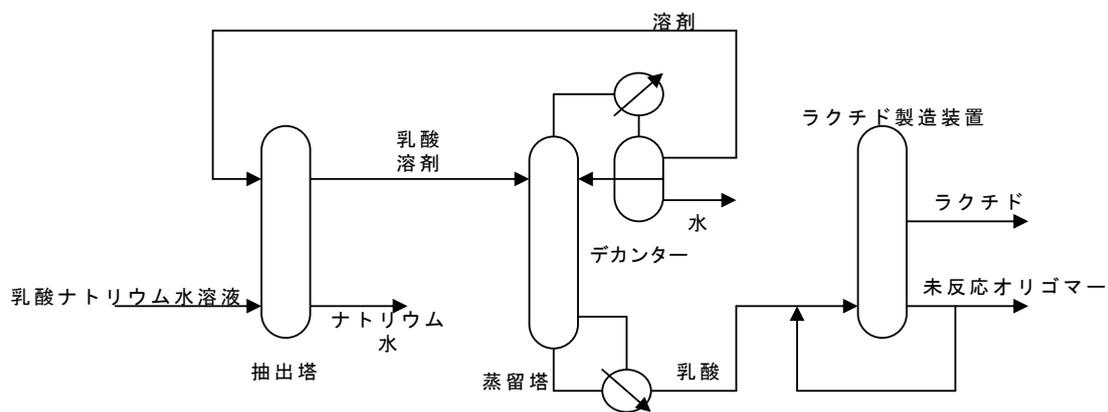


図2 装置のフローシート



図3 抽出塔



図4 蒸留塔



図5 ラクチド製造装置

3-2 今後の展開

今後の展開として、グリセリンを仕入れラクチドを販売する事業モデルを検討する。本事業の実験結果をもとにグリセリンからラクチドを一貫して製造する装置のプロセス設計を行った。また、グリセリン処理量 500 トン/年規模のラクチド製造装置を想定して試算した結果、ラクチドの生産量は 241 トン/年、ラクチドの製造コストは 407 円/kg であった。ラクチド製造コストは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。ラクチド販売価格を 450 円/kg 程度の設定することで採算性のある事業モデルを描くことができる。しかしながら、石油由来の汎用プラスチックの価格は 200～300 円/kg であり、本事業で製造するラクチドよりもまだ安い。採算性のある事業化を達成するには更なるコストダウンとスケールアップによる原価低減が求められると考えられる。

4 まとめ

4-1 目標に対する達成度の自己評価

目標	達成度
目標 1 装置開発	
(1) 乳酸精製装置によると、乳酸ナトリウム水溶液から 96.8 mol%のナトリウムおよび 93.6 mol%の水を除去して且つ、99.6 mol%の乳酸を回収できることが分かった。安定した連続運転を行うことができ、機器構成や制御方法に大きな問題が無いことが分かった。	90
(2) ラクチド製造装置によるラクチド収率は 45.3mol%で若干低かったが、未反応オリゴマーを原料としてフィードバックすることで収率は改善することが期待される。ラクチド製造装置は安定した連続運転を行うことができ、機器構成や制御方法に大きな問題が無いことが分かった。	
目標 2 プロセス設計とコスト試算	
(1) ラクチド生産量 500 トン/年規模のラクチド製造装置を想定して、グリセリンからラクチドを一貫して製造する装置のプロセス設計を行った結果、ラクチドの生産量は 241 トン/年、ラクチドの製造コストは 407 円/kg であった。	80
目標 3 事業モデルの考察	
(1) ラクチドの販売価格を 450 円/kg 以上に設定することで採算性のある事業化が見込まれる。しながら、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、更なるコストダウンとスケールアップによる原価低減が求められる。	70
総合評価	80

4-2 生じた課題

ラクチド製造コストが高い理由として、グリセリンや水酸化ナトリウムなど原価が約 50%を占めることが挙げられる。グリセリンに関しては安価な入手先を検索すべきである。水酸化ナトリウムに関しては、回収して再生する技術を検討すべきである。たとえば、バイポーラ膜を利用した電気分解法でナトリウム塩を水酸化ナトリウムに再生する技術が知られている。ラクチド製造コストが高い別の理由として、ラクチド収率が低いことが挙げられる。ラクチド製造装置においては、未反応のオリゴマーを原料としてフィードバックすることでラクチド収率は改善すること期待される。

4-3 国内の廃棄物処理全般に与えるメリット

国内各地で廃食用油を利用してバイオディーゼル燃料が製造されているが、製造過程で副生されるグリセリンは利用先が定まらず多くは廃棄されている。本技術はこのような廃グリセリンの有効利用を提案できる。ポリ乳酸は植物を原料とするバイオプラスチックであると同時に微生物によって分解

される生分解性プラスチックである。生分解性を利用することで様々な廃棄物を低減する方法を提案することができる。また、本技術で製造するポリ乳酸は廃グリセリンを原料とするため、直接的に食糧と競合しない。このように、本技術を確立することで、バイオ燃料市場とバイオプラスチック市場を繋ぐ新たな流通経路を創出し、循環型社会の形成を推進することが期待される。

- (1) Glycerin market report, oleoline.com, Dec, 2010.
- (2) Product overview and market projection of emerging bio-based plastics.
(by European Bioplastics and European Polysaccharide Network Of Excellence.)
- (3) H19年度の次世代廃棄物処理技術基盤整備事業
「(J1901) バイオディーゼル燃料副産物から生分解性プラスチック製造装置の開発」

英語要約

Project:

Development of equipment to produce bioplastic raw material from BDF-by-product

Contact:

- Company name : Hitachi Zosen Corporation
- Name : Hisanori Kishida
- TEL/FAX : +81-773-62-8791/+81-773-62-4450
- E-mail : kishida@hitachizosen.co.jp

- Company name : Tohoku Electric Power Co., Inc.
- Name : Takehiko Moriya
- TEL/FAX : +81-22-799-9305/+81-22-278-0506
- E-mail : moriya@rdc-tohoku.jp

Summary:

Although production of biodiesel fuel is increasing globally, effective utilization of glycerin which is by-product from biodiesel fuel manufacturing process remains a unsolved problem. On the other hand, the demand for renewable plastics made from plant is expanding because these are "Carbon neutral". Poly lactic acid is a famous renewable source of plastic and applied widely. However, poly lactic acid has been made from corn or sugar cane. For this reason, production of poly lactic acid competes with food demand.

Therefore, the purpose of this research is to develop a new poly lactic acid producing process of which raw material is glycerin(by-product from biodiesel fuel producing process). In this research we built the lactic acid purifying and lactide(precursor of poly lactic acid) production equipment.

Results obtained by this research are summarized bellow;

- 1)It was confirmed that the new lactic acid purifying and lactide manufacturing processes were stable. Also, the production equipment was founded to be operational.
- 2)Yield of lactide is to be improved by appropriate management. High yield of lactide will contribute to cut down the lactide production cost.

Key words:

Biodiesel fuel, Glycerin, Lactic acid, Lactide, Poly lactic acid