

平成19年度次世代廃棄物処理技術基盤整備事業補助金 技術開発報告書(概要版)

事業名： バイオディーゼルの副産物から生分解性プラスチック原料製造装置の開発 (J1901)
分野名： 「廃棄物リサイクル技術」
事業者名： 日立造船株式会社
補助金交付額： 29,160,000円

1 技術開発者名

1-1 代表技術開発者（照会先）

- ・住所： 〒551-0022 大阪市大正区船町2丁目2番11号
- ・所属名・職名： 日立造船株式会社 事業・製品開発センター 企画開発部長
- ・氏名： 家山 一夫
- ・TEL/FAX： 06-6551-9101／06-6551-9111
- ・E-mail： ieyama@hitachizosen.co.jp

1-2 共同技術開発者

- ・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 研究開発センター環境・電気利用G研究室長
- ・氏名： 登坂 滋
- ・TEL/FAX： 022-278-0356／022-278-2176
- ・E-mail： w750227@tohoku-ecpo.co.jp

2 技術開発の目的と開発内容

2.1 目的と開発内容

本開発の最終的な目標はグリセリンからポリ乳酸を製造するシステムを構築することであるが、今年度の開発では、まず、グリセリンを乳酸に転換する装置の開発を目的とする。グリセリンから乳酸製造装置の開発および実用化に向けて、20L/Hのパイロット試験装置を設計し製作する。本装置を用いて実験運転を行い、機器構成や制御方法など運転性能の確認を行う。また、装置設計の基礎データやスケールアップデータの採取を目的として、物質収支や熱収支などの各種の計測を行う。また、乳酸収率の向上や乳酸精製工程の検討を行うために、得られた乳酸水溶液の性状分析を行う。乳酸製造装置には高濃度アルカリかつ高温高圧水の反応条件を必要とすることから、反応器材質の選定を行う目的で、各種金属材料の試験片を用いて耐久性や耐食性の検証を行う。

2.2 乳酸製造装置の仕様

図1に連続型乳酸製造装置の写真を示す。本装置は、アルカリ性の高温高圧水の作用によってグリセリンを乳酸に転換するための反応装置である。グリセリンは水酸化ナトリウムと共に水溶液として反応装置に供給する。水溶液の供給量は20 L/Hで、グリセリン濃度は400 kg/m³で水酸化ナトリウム濃度は174 kg/m³である。グリセリンは300℃、10 MPaに保持された反応塔内を滞留時間60 minで通過して連続的に乳酸に転換される。このとき副産物として約1 Nm³/Hの水素ガスが発生する。水素ガスは気液分離の後、窒素ガスにより爆発限界濃度以下に希釈して排出する。反応塔の温度制御は外周の熱媒ジャケットにより行う。反応器材質にはインコネル600 (JIS NCF600相当)を採用した。本装置は高圧ガス保安法に準じた仕様としている。

3 技術開発の成果

3.1 乳酸製造装置の運転状況

図 2 に乳酸製造装置の運転状況の一例を示す。運転状況は、(原液供給と反応塔内温度/圧力の制御状態)、(熱媒による反応塔温度の制御状態)、(反応塔内の温度分布) の 3 項目に分けて図示した。原液の供給速度と反応塔出口温度および反応塔内の圧力などは安定した運転制御ができることを確認した。また、反応塔内部の温度は入口から出口まで約± 5℃の差で安定して推移しており、熱媒による反応塔内の温度制御も良好であることを確認した。

3.2 反応生成物の物質収支 (質量基準)

図 3 に、一例として反応温度が 280 °C と 310 °C の条件における反応生成物の質量基準の物質収支を示す。乳酸収率は 50~55 wt% で、水素ガス収率は 0.5~1.0 wt%、グリセリンの残存率は 10~35 wt% であった。反応温度が高いほど乳酸収率が大きく、グリセリンの残存率は小さかった。また、乳酸以外の反応副生成物が 16~35 wt% の収率で生成しており、反応温度が高いほど多く生成される傾向であった。残存したグリセリンを回収して原料にリサイクルすることで、乳酸収率をより向上することができると考えられる。反応温度が低いとき、乳酸収率は小さくなるが乳酸以外の副生成物が少ないために、後の乳酸精製工程がより効率的に行える利点が考えられる。

3.3 反応塔における熱収支

表 1 に反応塔における熱収支の計算結果を示す。グリセリンの反応自体は発熱反応であるが、反応塔内では水が蒸発しているため蒸発潜熱による吸熱反応も存在すると考えられる。反応による発熱量と蒸発による吸熱量を算出した結果、両者の絶対値はほぼ等しいことが分かった。また、熱媒による反応塔への供給熱量はグリセリンを供給しない水運転時と同程度であることから、反応で必要とされる熱量は比較的少なく済むことを確認した。

3.4 反応生成物の定性分析

反応液中の副生成物を分析した結果、乳酸以外に、酢酸、蟻酸、メタノール、プロピオン酸、プロピレングリコール、エチレングリコール、アクリル酸および乳酸メチルエステルが検出された。このうちメタノールが最も多く全体収率の 4~8 wt% を占めることが分かった。次に酢酸、蟻酸であり、それぞれ約 4 wt% を占める。これらの副反応生成物は、反応温度が高いほど多く生成される傾向であった。また、生成したガスの組成分析を行った結果、生成した水素ガスの純度は 98 vol% 以上であることが分かった。不純物としてエチレンやメタン、プロピレンなどが検出された。これらも、液中の不純物と同様に反応温度が高いほど多く生成される傾向であった。これらの副生成物の生成メカニズムを検討して、副反応が起こりにくい反応条件を検索することによって、乳酸収率の向上を図る必要がある。

3.5 反応器材質の耐食性試験

SUS316L (JIS SUS316L 相当)、800 合金 (JIS NCF800 相当)、カーペンター 20 (UNS N08020 相当)、600 合金 (JIS NCF600 相当) の 4 種類の材質を用いて耐食性試験を行った。耐食試験は、表面腐食速度と応力割れの有無判定について評価した耐食試験条件は、15wt% 水酸化ナトリウム水溶液、温度 300℃、浸漬 500 時間とした。雰囲気はアルゴンガス脱気して、還元雰囲気下とした。耐表面腐食性は SUS316L および 600 合金が優れており、腐食速度は、0.02~0.26 mm/y であった。耐久性についても、SUS316L と 600 合金が優れており応力割れは観察されなかった。以上の実験結果より、SUS316L および 600 合金が乳酸製造装置の材質として適応できる可能性が高い。また、800 合金およびカーペンター 20 は不適であることが分かった。

4 まとめ

項目	結果	達成度
乳酸製造装置の設計と製作	乳酸製造装置（パイロット装置）を製作した。原液の供給量は 20 L/H で、原液中のグリセリン濃度は 400 kg/m ³ で水酸化ナトリウム濃度は 174 kg/m ³ である。反応条件は温度 300 °C、反応圧力 10 MPa である。	100
乳酸製造装置の運転性能評価	反応温度や反応圧力、あるいは原液の供給や反応液の排出などの操作因子が安定的に制御可能であることを確認した。反応塔内部の温度は入口から出口まで約± 5°Cの差で推移しており、熱媒による反応塔内の温度制御も良好であることを確認した。	100
物質収支による乳酸収率の評価	乳酸収率は 50～55 wt% であった。グリセリンの残存率は 10～35 wt% であり、反応温度が高いほど少ない。また、乳酸以外に 16～35 wt% の副生成物が生成していることがわかった。副生成物は、反応温度が高いほど多く生成された。更なる乳酸収率の向上に課題がある。	80
設計データとスケールアップデータの採取	グリセリンの反応による発熱量と水の蒸発による吸収熱量の絶対値はほぼ等しいことが分かった。熱媒による供給熱量は水運転時と同程度であることが分かった。	90
乳酸水溶液の性状調査	乳酸以外の副生成物として、酢酸、蟻酸、メタノール、プロピオン酸、プロピレングリコール、エチレングリコール、アクリル酸および乳酸メチルエステルが検出された。メタノールが最も多く全体収率の 4～8 wt% を占める。生成する水素ガスの純度は 98 vol% 以上であった。不純物としてエチレン、メタンおよびプロピレンが検出された。副生成物は、反応温度が高いほど多く生成される傾向であった。副生成物の生成メカニズムを解明することで、副生成を抑制できる反応条件を検索することが課題である。	90
反応器材質の耐食性の評価	耐表面腐食性は SUS316L と 600 合金が優れており、腐食速度は、0.02～0.26 mm/y であった。耐久性についても、SUS316L と 600 合金が優れており応力割れは観察されなかった。SUS316L または 600 合金が反応器材質に適応できる可能性が高い。また、800 合金およびカーペンター 20 は不適であった。さらに種々の耐食試験を実施して、材質の耐食性を検証することが課題である。	90
総合達成度		90
国内の廃棄物処理全般に与える影響	カーボンニュートラルであるバイオディーゼル燃料（BDF）は各地で盛んに製造されているが、製造時に副生する約 10 wt% のグリセリンの有効利用方法の確立に課題があった。一方、ポリ乳酸は植物由来であることと生分解性を有することから注目されているが、その製造コストが高いことが課題であった。BDF の副生グリセリンからポリ乳酸を製造し有効利用するようなシステムを確立することによって、BDF とポリ乳酸の普及促進および植物資源の有効利用に通じると考えられる。	

（英語要約）

Company: Hitachi Zosen Corporation.

Contact: Kazuo Ieyama

E-mail: ieyama@hitachizosen.co.jp

Tel/Fax: 06-6551-9101/06-6551-9111

Company: Tohoku Electric Power Co., Inc.

Contact: Shigeru Tosaka

E-mail: w750227@tohoku-ecpo.co.jp

Tel/Fax: 022-278-0356/022-278-2176

Keywords; Bio diesel, lactic acid, glycerin, pilot plant.

Summary

The purpose of the research is to produce 20 L/H pilot plant for converting the glycerin to the lactic acid. Condition of reaction are temperature 280 - 310 °C, pressure 8 - 10 MPa, glycerin conc. 300 - 400 kg/m³, sodium hydroxide conc. 130 - 174 kg/m³.

As a result of the test operation, it was confirmed that the operation control could be stabilized. At

observed material balance, the lactic acid yield was 50 – 55 wt%, the hydrogen gas yield was 0.5 – 1.0 wt% and survival glycerin yield was 10 – 35 wt%. The by-product yield except for the lactic acid was 16–35 wt%. The purity of got hydrogen gas was over 98 vol%. By-products were methanol, acetic acid, formic acid and methane gas, ethylene gas. These by-product yields higher, as the reaction temperature is higher. The heat balance was measured in order to collect design data and scale-up data for the practical plant. The corrosion test was carried out in order to select the metal quality of the reactor. As the result, the corrosion resistance might be verified on SUS316L(JIS SUS316L) and 600 alloy(JIS NCF600).

表 1 熱収支の計算結果

実験条件	RUN No.	RUN4	水運転	
	グリセリン濃度	400	0	kg/m ³
	NaOH濃度	174	0	kg/m ³
	反応温度	310	300	°C
	反応圧力	11	10	MPa
	原液供給速度	20	20	L/H
熱収支	原液の持込熱量	-0.14	-0.09	MJ/H
	熱媒の持込熱量	0.14	0.15	MJ/H
	反応による発熱量	4.41	0.00	MJ/H
	蒸発潜熱	-4.23	0.00	MJ/H
	放熱、その他	-0.18	-0.06	MJ/H
	合計（熱収支）	0.00	0.00	MJ/H



図 1 連続型乳酸製造装置の外観写真

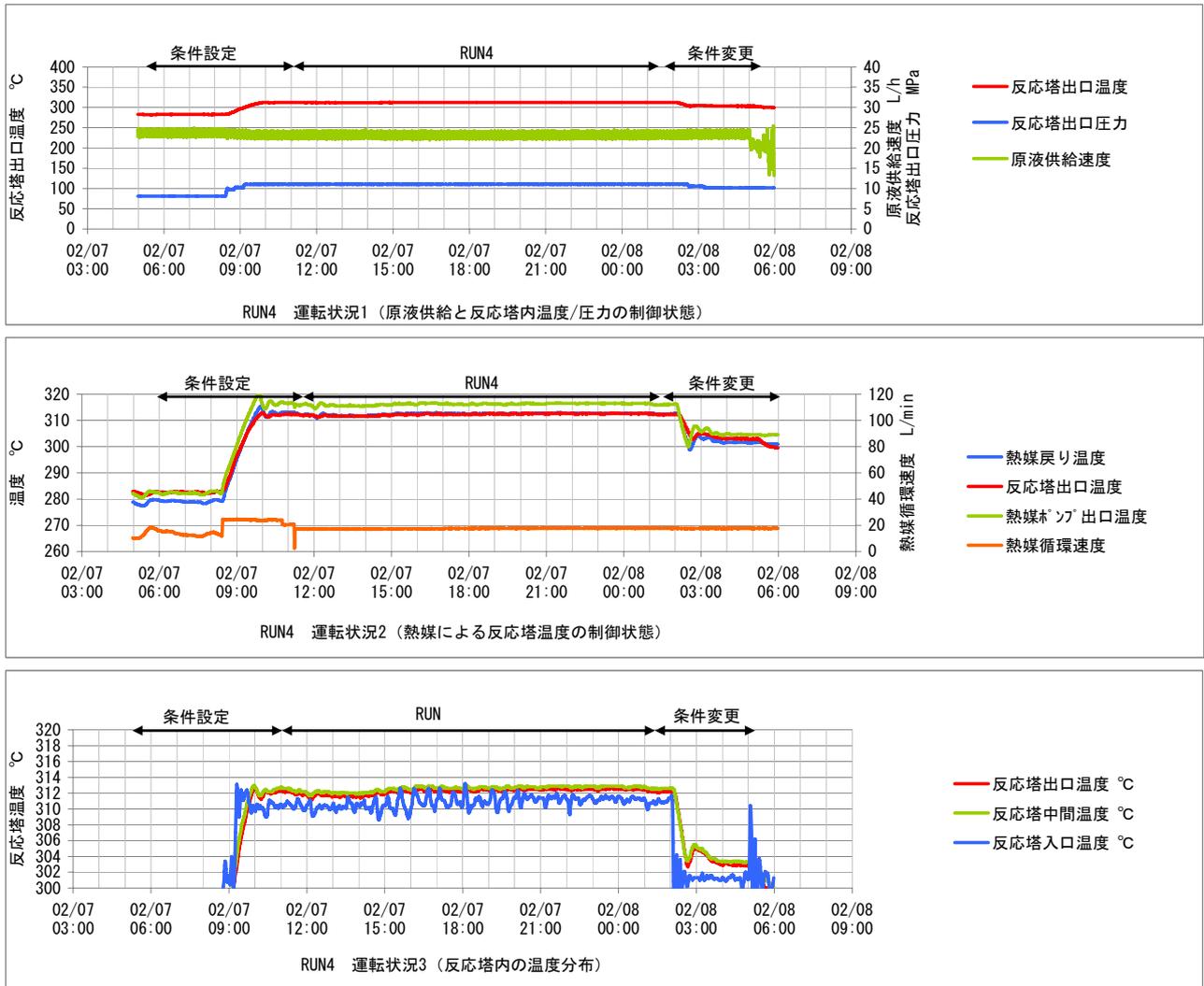


図2 乳酸製造装置の運転状況 (温度 310 °C、圧力 11 MPa、グリセリン濃度 400 kg/m³)

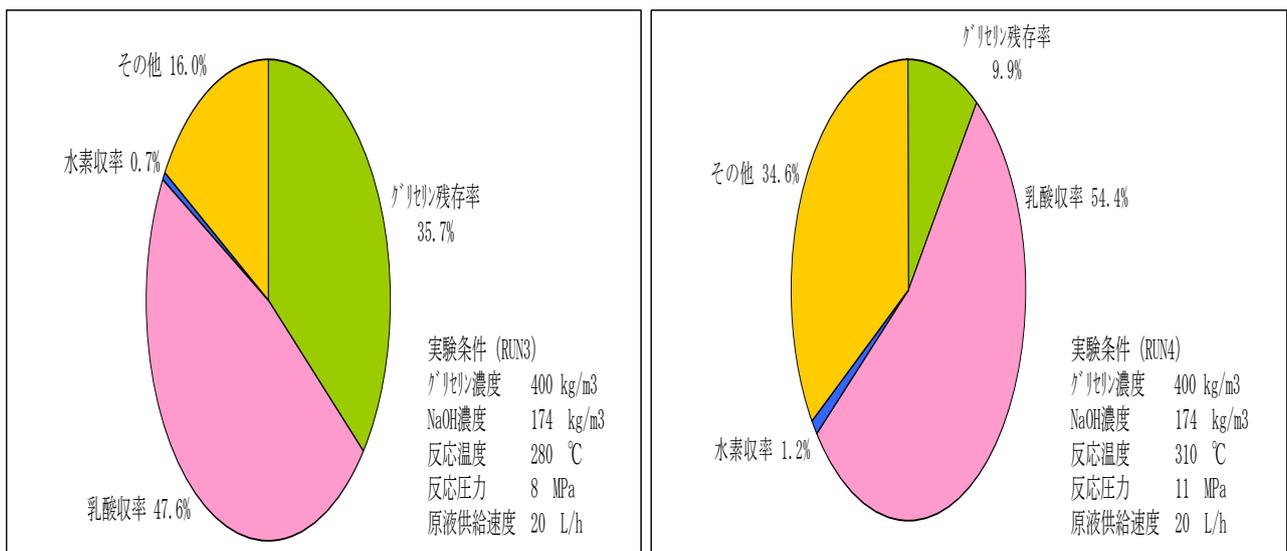


図3 反応生成物の物質収支 wt% (左 RUN3、右 RUN4)