

セルロース系バイオエタノール製造システム —非食料系原料によるエネルギー創造—

Cellulosic Ethanol Production System — Energy Creation from Non-food Sources



辻田 章次① Shoji Tsujita
和泉 憲明② Noriaki Izumi
田尻 浩範③ Hironori Tajiri
西野 毅④ Takashi Nishino
政本 学⑤ Manabu Masamoto
津澤 正樹⑥ Masaki Tsuzawa

当社では、2008年度から2012年度まで実施した農林水産省の助成事業である秋田でのバイオエタノール製造実証をもとに、商用化に向けた取り組みとして熱水糖化の高濃度化対策を行った。そして、糖化収率を低下させることなく設備をコンパクト化するとともに、必要な熱量の低減を実現した。

Kawasaki constructed a demonstration plant of bioethanol production in Akita Prefecture in FY 2008 and demonstrated its operation until FY2012 under a subsidized project of the Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries. With a view to commercialization, we developed our technologies based on demonstration to produce the bioethanol more economically and make our process compact by increasing the concentration of raw material in hot-water saccharification.

まえがき

近年、化石燃料使用のリスクとして資源の枯渇や二酸化炭素排出による温室効果が指摘されており、化石燃料の使用量低減が求められている。一方、植物の世界では炭素が増減せずに循環する「カーボンニュートラル」が形成されている。このような特性を持つ植物資源を石油代替エネルギーとして活用することで、二酸化炭素の発生を抑えることができる。化石燃料の代替品の一つとしてエタノールが注目されており、中でも食料と競合しない非食料系原料から作られるバイオエタノールへの期待が高まっている。

1 目的

非食料用のバイオマス資源を取り扱いの容易な液体燃料へ転換する方法として、植物に含まれるセルロースからエタノールを製造する方法があり、この中で要となるセルロースの糖化手法については、硫酸を使用する方法（硫酸法）および酵素を使用する方法（酵素法）などが開発されている。

当社では、化石燃料と競争可能な価格を達成できるセルロース由来のエタノール製造プロセスの確立を目的として、硫酸を使用しない熱水による糖化技術とこれによって得られた糖化液の高効率発酵技術の開発を進めてきた。この方式の採用は、反応時間を厳密に設定することで、生成した

糖の過分解を防ぎ、糖収率の向上・過分解物による発酵阻害の低減を狙ったものである。この方式は硫酸法や酵素法に比べ糖化率は低くなるが、ランニングコストを含めたエタノール製造のトータルコストを抑えることが可能となる。

具体的には、2006年度から2008年度まで新エネルギー・産業技術開発機構（NEDO）との共同研究として、サトウキビの絞り粕であるバガスからエタノールを製造する技術開発を行い、2008年度後半から2012年度まで、農林水産省の助成事業として秋田県の支援の下、(株)秋田県農業公社とともに、稲わらからエタノールを製造する技術実証を行った。

2 稲わらからのエタノール製造技術実証の概要

本技術実証事業で、当社はバイオ燃料（エタノール）製造実証および走行実証を担当した。バイオ燃料製造設備は、原料となる稲わらの受け入れから無水エタノール製造までの全工程を対象としており、当社は設計・製作および運転を担当することで、エタノール製造技術を実証するとともに商用化における課題の抽出を進めた。

(1) 実証設備

口絵写真に示すバイオ燃料製造実証設備を、2009年度に秋田県湯上市の工業団地内に建設した。

本設備におけるエタノール製造フローを図1に示す。ロー

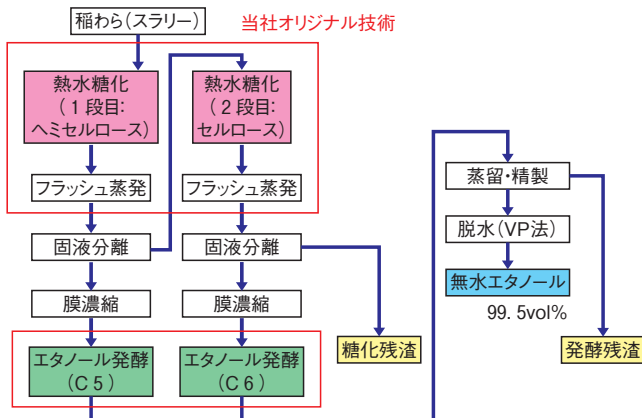


図1 概略システムフロー
Fig.1 System flow overview



図2 各工程生産物
Fig.2 Products of each process

ル状で保管されている稲わらを受け入れ、粉碎、スラリー化を経て、糖化、濃縮、発酵、蒸留、無水化の手順で製品エタノールを製造する。

本設備のプロセスの特徴は、糖化工程で熱水条件を変えて稲わらの主成分であるヘミセルロース、セルロースを、別々に糖化することである。得られた2種の糖化液は、非遺伝子組み換え酵母を使用して発酵後、発酵液を合一して蒸留、ゼオライト膜を用いた蒸気透過 (VP) 法により脱水して、エタノール濃度99.5vol%の無水エタノールとする。各工程で得られる生産物を図2に示す。

(2) 熱水糖化技術

本設備で採用した熱水糖化技術は、高温・高圧条件下では、水分子が有機系高分子の結合部位に入り込み、高分子を分解する反応 (加水分解反応) を利用した技術である。

本システムでは、図3に示すように、1段目の熱水糖化

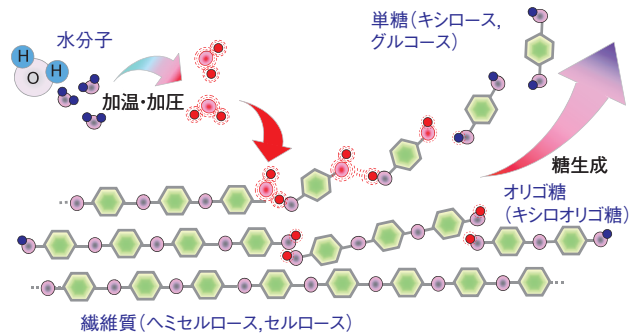


図3 熱水糖化プロセスの概念
Fig.3 Concept of saccharification process

(150~200℃, 0.5~1.2MPa) で、ヘミセルロースをキシロースとキシロオリゴ糖に分解、2段目の熱水糖化 (220~260℃, 2~5 MPa) でセルロースをグルコースに分解する。実証設備の糖化反応器は、管内をスラリー化した粉碎稲わらを通して、外側から蒸気で所定の温度条件まで加熱するシェルアンドチューブ形式とし、加熱部位通過後にフラッシュ蒸発にて急冷させる。

(3) 発酵プロセス

本技術実証事業に先立つNEDOとの共同研究では、神戸大学と共同開発した特殊な酵母を用いて発酵を行った。この微生物は、バガスを糖化して得られる2種の糖質、キシロースとグルコースを同時にエタノールへ変換させる能力を遺伝子組み換え技術により賦与したものであった。

今回の実証事業では、上記の遺伝子組み換え酵母は使用できなかったため、通常のアアルコール製造用酵母で発酵できないヘミセルロース糖化液に対しては、当社独自に非遺伝子組み換え酵母の改良を行った。

基となる酵母には、キシロースの資化能力を有する *Pichia Segobiensis* (JCM No. 10740) を採用、独自の変異選抜による改良を行い、エタノール発酵能向上を図った。

その結果、図4の変異株K5-611Δが得られた。図5では、変異選抜前の酵母 (野生株) に比べ、変異株K5-611Δはエタノール収率が20ポイント以上向上したことを示している。

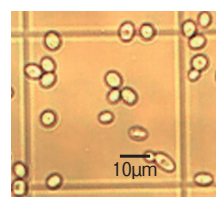


図4 変異株K5-611Δ
Fig.4 Mutant strain K5-611Δ

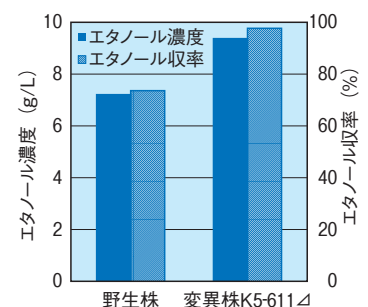


図5 発酵能力比較試験結果
Fig.5 Fermentation test results

表1 糖化率および発酵効率（原料：稲わら）

Table 1 Saccharification rate and fermentation efficiency (raw material: rice straw)

項目	目標値	2012年度結果
ヘミセルロース糖化率 (%)	70	70
セルロース糖化率 (%)	50	46
C5発酵効率 (%)	70	88
C6発酵効率 (%)	80	91
製造効率 (L/t-dry)	150	153

※ 製造効率に蒸留，無水化のロス含まず

表2 エタノール品質分析結果

Table 2 Ethanol quality analysis results

項目	結果	JIS規格
外観	無色	無色透明
エタノール分 (vol%)	99.8	≥99.5
メタノール (g/L)	1.0	≤4.0
水分 (Wt%)	0.35	≤0.70
有機不純物 (g/L)	5.6	≤10
電気伝導度 (μS/m)	10	≤500
蒸留残分 (mg/100mL)	0.2	≤5.0
銅 (mg/kg)	<0.10	≤0.10
酸度 (wt%)	0.0031	≤0.0070
pHe (参考)	5.2	(※)
硫黄分 (mg/kg)	<1	≤10

※ 受け渡し当事者間の合意による

表3 糖化反応器の変遷

Table 3 Transition of saccharification reactor

項目	NEDO共同研究	秋田農水実証設備	秋田要素試験実証設備
開発年度	2006~2008	2008~2012	2011~2015
方式	中濃度バッチ式	低濃度連続式	高濃度連続式
機器型式	縦型容器	シェル&チューブ	二軸パドル
濃度	5~10%	2~5%	25~30%

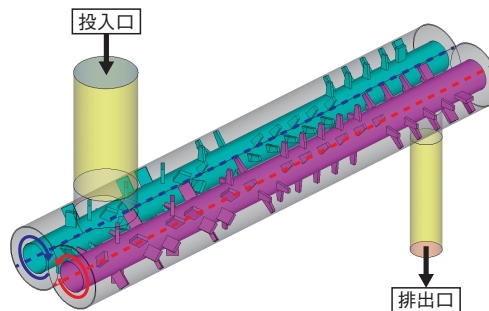


図6 高濃度連続式2軸パドル式糖化反応器模式図

Fig. 6 Schematic diagram of a high-concentration continuous two-axis paddle-type saccharification reactor

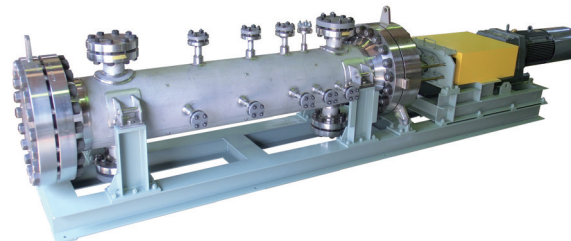


図7 秋田要素試験実証設備の糖化反応器

Fig. 7 Saccharification reactor used for the demonstration test in Akita

(4) バイオ燃料製造実証結果

最終年度で得られた糖化率，発酵効率，製造効率を表1に示す。ここで，C5，C6はそれぞれヘミセルロース，セルロースからの糖化液のことである。セルロースの糖化率は目標値に対して若干低い値となったが，全体として稲わら1 dry-tonから150L以上のエタノールが製造され，当社技術の有効性を実証できた。

製造したエタノールの品質分析結果を表2に示す。自動車燃料用として使用するエタノールの品質に関しては，JIS規格で規定されている。製造したエタノールは，JIS規格を満足するものとなっている。

3 商用化に向けた技術改良状況

秋田農水実証事業では，技術の実証と合わせてスケールアップにおける課題の抽出を行った。最大の課題は，設備・ランニングコストの低減で，処理原料を高濃度化することで設備のコンパクト化を目指した。秋田農水実証事業では熱水糖化工程のスラリー濃度が5%であったが，秋田要素試験実証設備では糖化反応器を2軸パドルを用いた高濃度連続式とすることで，スラリー濃度を30%まで高濃度化した(表3)。これにより設備容量および加熱に必要な熱量を1/6まで低減した。次にセルロースの糖化率向上のため，酵素の費用が高価でコストアップの要因となっている

酵素法について，酵素コストを低減する手法の一つとして酵素オンサイト生産技術の検討を行っている。

(1) 熱水糖化における高濃度処理

処理原料を高濃度化すると原料と熱水との接触頻度が低下し，加水分解反応が停滞する。この対策として，反応時間を一定に維持するためのプラグフロー（前後の混合がない押し出し流れ）を形成しつつ，熱水と原料とを均一接触させるための軸垂直断面方向の攪拌が同時にでき，かつセルフクリーニングが可能な2軸パドル式の糖化反応器を採用した(図6)。秋田要素試験実証設備の糖化反応器を図7に示す。

また，高圧系である糖化反応器への原料供給は，図8に示すプラグスクリーンプンプを採用した。供給する原料は固液分離性が高く，従来から高濃度原料の供給に用いていたモノポンプやニーダーといった機器では供給できなかったことが分かった。そのため，本来は食品用に用いられてきた非接触の容積式ポンプである二軸スクリーンプンプを改

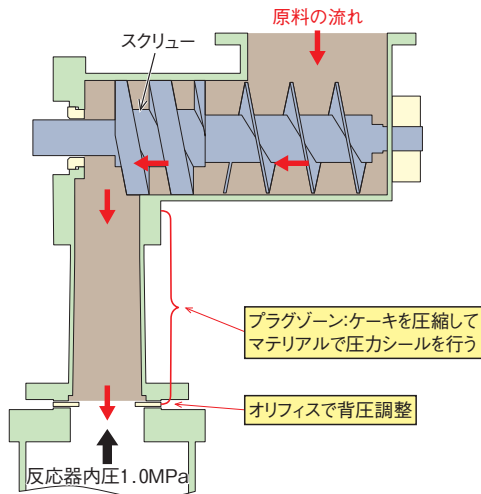


図8 1段目ヘミセルロース用プラグスクリーポンプの例
Fig. 8 First-stage plug screw pump for hemicellulose

表4 糖化効率および発酵効率 (原料: バガス)
Table 4 Saccharification and fermentation efficiency (raw material: bagasse)

項目	目標値	C5熱水糖化 +C6熱水糖化	C5熱水糖化 +C6酵素糖化
エタノール収率 (L/ton-dry)	206	151	242
糖化効率 (%)			
全体	65	60	72
ヘミセルロース	80	80	80
セルロース	55	50	70
発酵効率 (%)			
全体	78	60	80
キシロース (C5)	75	60	80
グルコース (C6)	80	60	80

良することで、固液分離しながらも原料を圧送することに成功した。圧送時に固液分離されるため、液は先に反応器に入り固形分は遅れて送られる。含水率が下がることで反応器入口の原料はさらに圧密され、反応器内からの高圧蒸気の逆流を防ぐプラグ（栓）の役割を果たしながら連続供給を行っている。

(2) 酵素糖化における高濃度処理

セルロース糖化については、表4に示す通り、原料あたりのエタノール収量を高くできる酵素糖化に対するユーザー要望も多く、当社では前述のヘミセルロース高濃度糖化に対応した酵素糖化プロセスの改良を進めている。

また、酵素法の課題である酵素製剤コストについては、酵素糖化効率を向上できる同時糖化発酵法を採用するとともに、エタノール製造プラント内に酵素生産設備を設け、酵素を含む溶液を精製することなく直接糖化プロセスに供給する酵素オンサイト生産設備を導入することにより、酵素コストの低減を図っている（図9）。

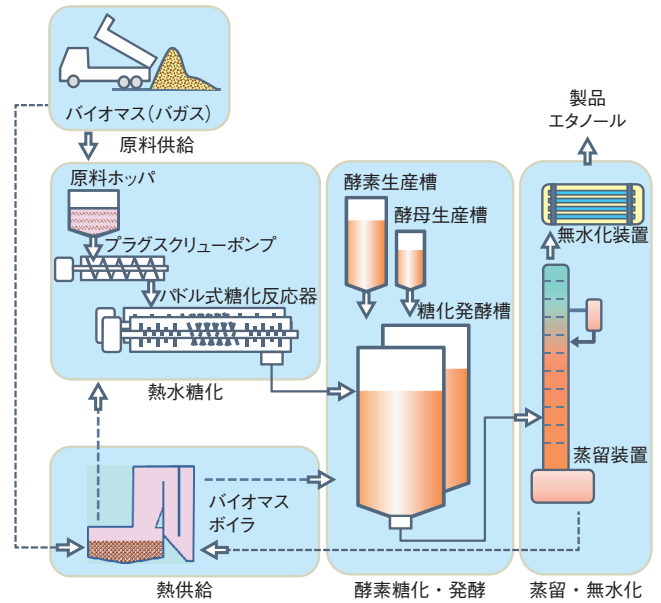


図9 セルロース由来エタノール製造商用プロセス概略
Fig. 9 Outline of cellulosic ethanol production commercial process

あとがき

秋田の実証設備を利用した試験で、高濃度での糖化技術は完成した。現在、商用化に向けて酵素オンサイト生産と同時糖化発酵のシステムを検証中である。これらの検証を早期に完了し、商用機の受注を達成したい。

なお本研究の一部は、農林水産省の「ソフトセルロース利活用技術確立事業」の一環として実施した成果である。

参考文献

- 1) 和泉, 長浜, 田尻, 五十嵐, 熊谷, 谷山: “繊維状農業残さから自動車用バイオマス—カワサキ熱水式バイオエタノール製造技術”, 川崎重工技報, No. 165, pp. 58-61 (2007)
- 2) 五十嵐, 和泉: “非食用バイオマスからのバイオマス製造技術”, 公益社団法人日本伝熱学会, 伝熱 Vol. 53, No. 224, pp. 34-37 (2014)



辻田 章次



和泉 憲明



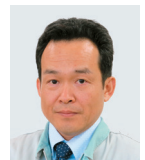
田尻 浩範



西野 毅



政本 学



津澤 正樹