

バイオマスエタノール化技術の開発 ～第二世代につながる要素技術開発への取り組み～

Development of Bioethanol Production Technology
～Advanced technology leading to the
2nd-generation bioethanol～

前川 夏季 Natsuki MAEKAWA

バイオマス事業推進部
企画・開発室

木内 崇文 Takafumi KIUCHI

技術開発第二研究所
プラント商品開発室マネージャー

加藤也寸彦* Yasuhiko KATO

バイオマス事業推進部
企画・開発室長

石橋 洋一 Yoichi ISHIBASHI

バイオマス事業推進部
企画・開発室
シニアマネージャー

吉田 昌義 Masayoshi YOSHIDA

バイオマス事業推進部
プロジェクト推進室
マネージャー

抄 録

当社は、第一世代バイオエタノール製造システムとして、廃棄物系バイオマスを原料とした食品廃棄物バイオエタノール製造技術開発に続き、みかん搾汁残さからのバイオエタノール製造技術の開発に取り組んできた。現在は NEDO 委託事業として、木質系バイオマスを原料とした第二世代のセルロース系エタノール技術開発事業に参画している。

本誌では、みかん搾汁残さからのバイオエタノール製造技術開発の取り組みの中から、自社酵母の性能評価や実証プラントの稼働状況、エタノール蒸留廃液の有効利用技術について、更に、セルロース系エタノール製造技術開発の取り組みから酵素回収と省エネルギーを両立した自己熱再生型蒸留システムの概要とその試験運転結果について述べる。

Abstract

NIPPON STEEL & SUMIKIN ENGINEERING CO., LTD. has been committed to developing production system of the first-generation bioethanol from waste biomass, which does not compete with food supply. We then achieved development of the efficient and integrated bioethanol production technologies converting biomass such as food waste and orange-squeeze residue (bagasse) into ethanol. In parallel, we also have been engaged in the woody-biomass-based 2nd-generation cellulosic bioethanol project commissioned by NEDO.

In this paper, the property of our uniquely-developed yeast, that is one of our achievements through the development of bioethanol production technology using orange bagasse as a raw material, and the operation with the yeast at demo plant are reported as well as Recovery of Limonene, a by-product of ethanol fermentation, and beneficial use of the distillation waste liquid as fertilizer.

Furthermore, regarding the Enzyme Recovery Process in Ethanol Distillation with Self-Heat Recuperation being developed in NEDO's project, the demonstration test has been successfully made and its result is also reported here.

1 はじめに

現在、地球温暖化防止や持続可能エネルギーへの転換、高騰を続ける石油の代替のエネルギーとして自国内農業資源を利用したバイオエタノール製造技術の導入が世界中で盛んに行われている。現在商業稼動しているバイオエタノール製造設備のほとんどは、トウモロコシやサトウキビなどの可食部を原料とした第一世代技術によるものであるが、可食部のバイオ燃料への使用が近年の食糧価格の高騰の原因であるとの議論もあり、廃棄物系バイオマス、未利用バイオマス、資源作物などの非可食系バイオマスを原料とした第二世代技術のセルロース系バイオエタノール製造技術の開発が数多く進められている。

当社はこれまでは、非可食系バイオマスを原料とした第一世代バイオエタノール製造技術開発への取組みとして、食品廃棄物¹⁾、及び飲料工場より排出されるみかん搾汁残さを原料としたバイオエタノール製造技術の開発²⁾を進めてきた。2010年度からは、NEDO(独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)のセルロース系エタノール革新的生産システム開発事業に参画し、エタノール製造プロセスの中で、エネルギー消費の大きい蒸留・濃縮工程の省エネルギー化の技術開発³⁾を主に担当してきた。現在、本報で報告する要素技術に加え、第二世代技術であるセルロース系エタノール製造技術開発を進めている。

本報では、みかん搾汁残さを原料としたバイオエタノール製造技術開発の中から自社開発酵母の性能評価と、それをを用いた実機稼働状況、蒸留廃液の肥料としての利用技術を、また、NEDOセルロース系革新的生産システム開発事業の中で確立した酵素回収を可能とする省エネ蒸留システムについて報告する。

2 みかん搾汁残さを原料としたバイオエタノール製造

2-1) 実証試験概要

みかん飲料製造工程で排出されるみかん搾汁残さは、脱水処理により脱汁液と脱汁残さに分離された後、各々濃縮、乾燥され飼料化されているが、その

工程で多量のエネルギーが使用されている。一方、脱汁液には8~10%の糖分が含まれており、バイオエタノールの良質な原料となり得ると認識されていたものの、発酵阻害物質リモネンが液中に存在するため、エタノール発酵が困難であった。

当社は、愛媛県からの再受託により、みかん搾汁残さを原料とし、経済的・効率的バイオエタノール製造技術を確立することを目的とした環境省実施の地球温暖化対策技術開発事業「みかん搾汁残さを原料としたバイオエタノール効率的製造に関する技術開発」を2008年度より実施した。この事業で、国内最大の柑橘ジュース会社である(株)えひめ飲料様の既存工場に商業規模のエタノール製造設備を併設、2010年度から実機による実証運転を開始した。

この設備は、脱汁液受入量100m³/日、エタノール製造量5KL/日を定格容量として建設した。設備プロセスフローを図1に示す。既存の脱汁機で脱汁された脱汁液は、三相遠心分離機により発酵阻害物質であるリモネンを一次除去した後、貯蔵槽を經由して連続発酵槽へ供給され、酵母による連続エタノール発酵を行う。連続発酵槽より排出された発酵液は蒸留設備に送られ、90%エタノールに濃縮後、ジュース工場用エタノールポイラの燃料として利用する。

また、90%エタノールの一部は低沸分離塔及び脱水膜に送られ、リモネンやメタノール等の不純物や水分を除去し、自動車燃料用規格に適合する無水エタノール(99.5%)とする。

通常のエタノール発酵酵母では、リモネンを一次除去した脱汁液においても十分な発酵効率を得ることが出来なかったが、当社は新たにリモネン耐性酵母(以下、E-NSE3と呼ぶ。酵母種：*Saccharomyces cerevisiae*)を同定し、連続発酵運転に成功した。図2、3より、E-NSE3は一般的な酵母に比べて0.1%の高濃度リモネン条件下でも高速、効率的なエタノールの生産が可能なが分かる。また、土日、夜間にジュース工場が操業を停止し、脱汁液の供給が長時間停止するという悪条件下でも、酸添加による雑菌の繁殖防止技術を確立したことも本技術開発の成果である。これらの技術を用いることで、2010年度の運転開始以降、正月の長期休暇を除き、シーズンを通して連続運転に成功している。

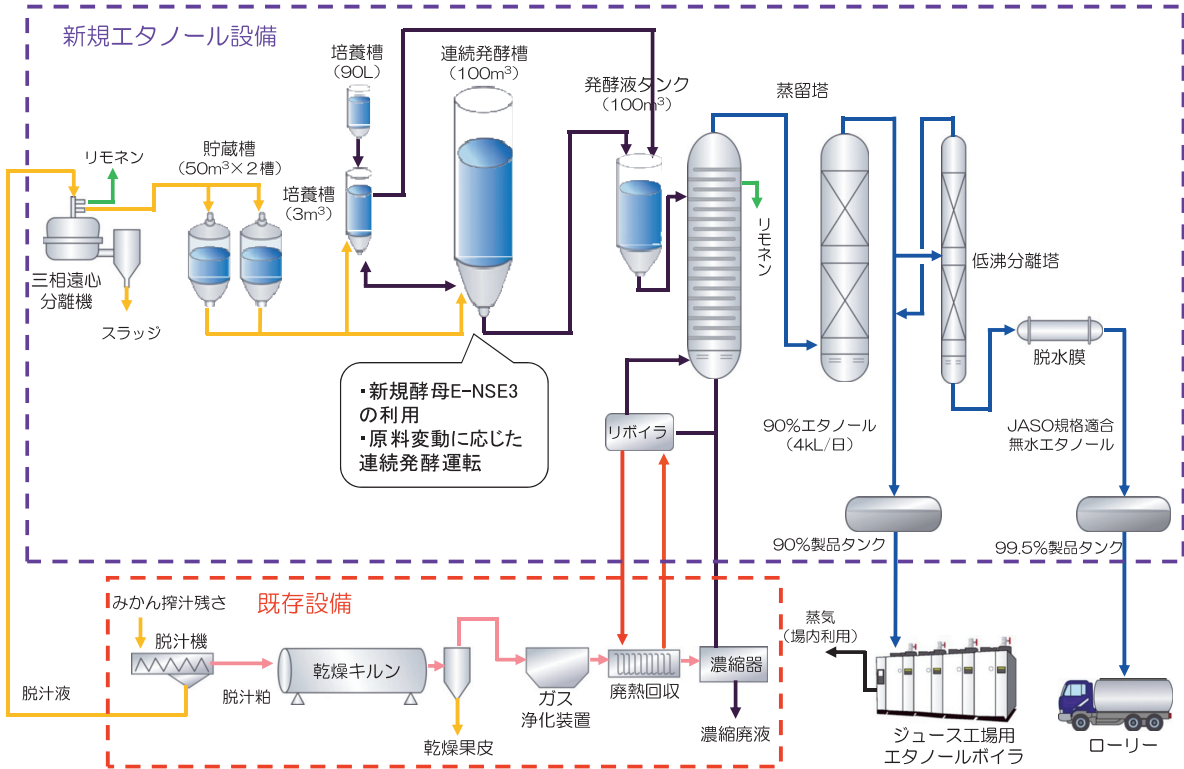


図1 みかん搾汁残さエタノール化フロー
Fig.1 Process Flow of Orange Bagasse-to-Ethanol Conversion

2-2)稼動状況

2010年度及び2011年度の設備稼動状況を表1に示す。年度による脱汁液の総量が大きく異なるのは、2010年度がみかん栽培の裏年に加えて猛暑の影響で不作であったこと、一方、2011年度は表年に当たったことから、みかん収穫量が増加したためである。いずれの年度においても、設備は安定的に運転することが出来ている。2011年度には、リモネン耐性のあ

る E-NSE 3 の特色を活かし、更なる運転コスト低減のため、消費動力の25%を占める三相遠心分離機によるリモネン一次除去を行わずに連続発酵運転を実施した。その結果、リモネン濃度は、2010年度の0.03～0.07%に対して、2011年度では0.12～0.19%と大幅に上昇しているが、リモネン除去を実施した2010年度と同等の高い発酵性を維持して連続運転できた。

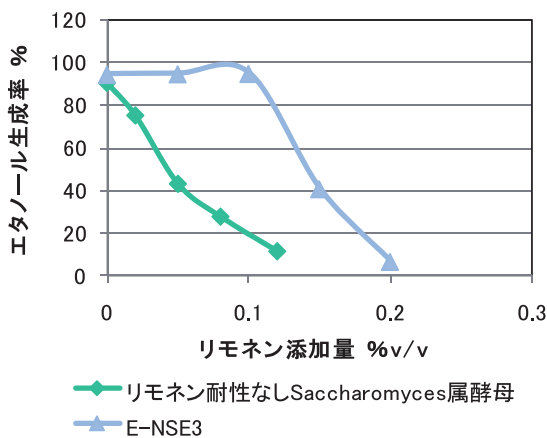


図2 E-NSE3のリモネン耐性特性
Fig.2 Limonene-Tolerance Properties of E-NSE3

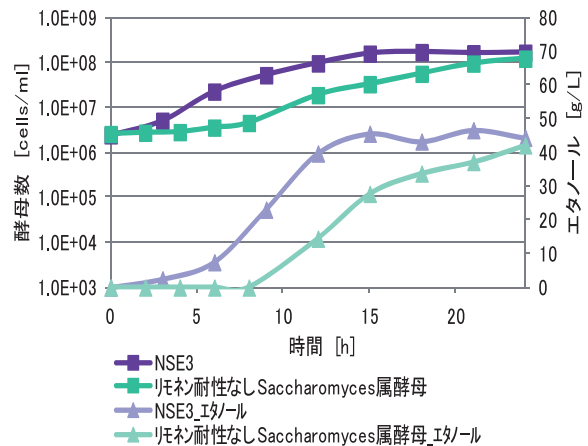


図3 E-NSE3の脱汁液発酵特性
Fig.3 Fermentation Properties of E-NSE3

表1 稼動状況
Table 1 Operation Data in Actual Plant

		2010年度(リモネン除去処理あり)		2011年度(リモネン除去処理なし)	
		温州みかん	伊予柑	温州みかん	伊予柑
脱汁液総量	T	300	554	1,160	1,229
	糖分	86.0	93.0	80.4	93.5
	(一次除去後)リモネン濃度	0.031	0.069	0.124	0.185
エタノール生産総量(99.5%濃度換算)	KL	11.7	19.2	44.7	48.8
脱汁液当たりのエタノール量	L/T	39.0	34.6	38.5	39.7

本設備では、発酵液中に残存するリモネンを、高濃度リモネン液として蒸留塔から抽出・回収することにも成功した。この技術の確立により蒸留廃液や製品エタノールへのリモネン混入を防ぐことができ、回収した高濃度リモネン液(柑橘臭の無色透明液体)は、溶剤や香料等の高付加価値原料として有効利用することも可能となった。

2-3) 蒸留廃液の液肥への利用

柑橘系の脱汁液には、カリウムや窒素成分が豊富に含まれ、肥料としての活用が期待できるものの、C/N比が25以上と高いためそのままでは肥料として利用することはできない。本エタノール製造設備では、脱汁液のエタノール発酵により脱汁液の糖分がエタノールに変換され、蒸留によるエタノール分離回収後の蒸留廃液では、C/N比を10以下に低く抑えることが可能となり、肥料としての高い施肥効果が期待された。

この効果を実証する為、蒸留廃液を液肥としてトウモロコシのポット栽培実験(愛媛大学との共同研究)を実施した。蒸留廃液は濃縮保管後、10倍又は20倍に希釈して液体肥料として使用した。蒸留廃液の組成を表2に示す。栽培条件は表3に示したとおり、無肥料区/化学肥料区(化肥区)/蒸留廃液標準区(液標区)/蒸留廃液2倍区(液2倍区)の4区間とし、化肥区と液標区は投入肥料中窒素量が同一になるように調整し、液標区及び液2倍区は液肥以外の施肥は行わなかった。なお、化肥区に使用した化学肥料はN:P:K=1:1:1の固形肥料を使用した。栽培風景を図4に示す。

栽培実験における各結果を、図5、図6に示す。図5に示す通り、無肥料区はトウモロコシの生育は見られず、収穫物はなかったが、その他の栽培条件では栽培・収穫状況も安定し再現性も高く、肥料と

しての効果が定量化できた。可食部収穫重量(湿ベース)は蒸留廃液2倍区において最も収穫量が多くなった。また、図6に示す植物体の各部の窒素含有量より、蒸留廃液2倍区において最も植物体の窒素吸収量が高く、蒸留廃液由来の窒素は植物吸収性が高いことが分かった。以上の結果より、蒸留廃液は、窒素当量で化学肥料の1.5倍程度施肥すれば化

表2 蒸留廃液組成
Table 2 Composition of Distillation Waste Liquid

比重(g/cm ³)	1.30
有機物含量(g/L)	375
全C(gC/L)	117
全N(gN/L)	15.2
全リン(gP/L)	1.91
全カリ(gK/L)	20.7
C:N比	7.68
NO ₃ -N(g/L)	13.0

表3 栽培実験条件
Table 3 Conditions of Cultivation Test

	希釈倍率	窒素投入量 (基肥、追肥、追肥) g-N/m ²
無肥料区	—	0
化学肥料区 (化肥区)	—	30 (10、10、10)
蒸留廃液標準区 (液標区)	20倍	30 (10、10、10)
蒸留廃液2倍区 (液2倍区)	10倍	60 (20、20、20)



図4 栽培風景(写真)
Fig. 4 Cultivation Scene(Photo)

学肥料と同等の生育や収穫量が得られる有効な肥料であることを確認した。

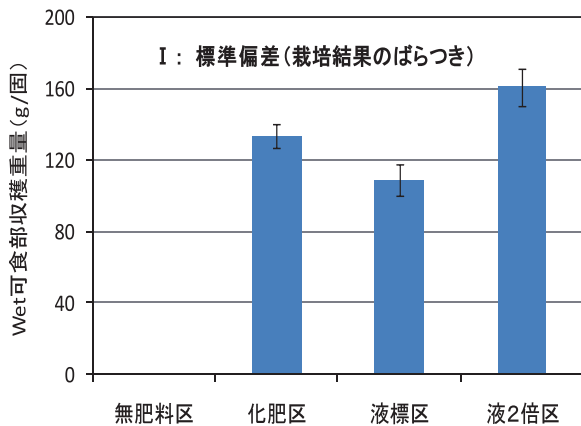


図5 可食部収穫重量 (湿ベース)
Fig. 5 Yield Amount of Edible Part

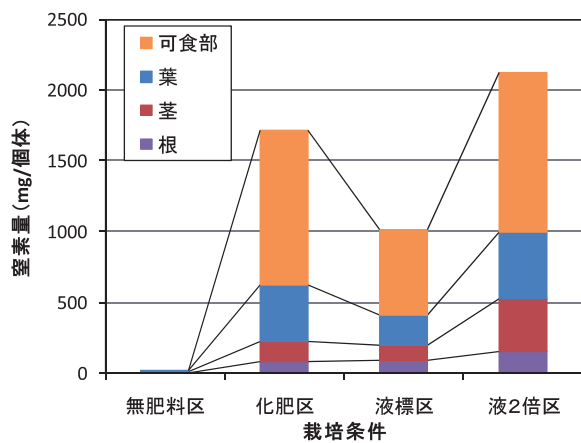


図6 植物体の各部分における窒素含有量
Fig. 6 Nitrogen Content in Plant

3 セルロースエタノール化プロセスにおける自己熱再生型蒸留の実証試験

3-1) セルロースエタノール化プロセスの概要

トウモロコシやサトウキビなどのでんぷん質や糖質等、可食系バイオマスを原料としたものに比べ、木質や草本などのセルロース系バイオマスからのエタノール製造プロセスでは、原料となるバイオマスが①セルロース、ヘミセルロース、リグニンが複雑に組みあった構造をしており、それを解きほぐす前処理が必要であること、②解きほぐされたセルロー

ス自体が結晶構造を形成しているため、それをさらにグルコースに分解する時に酵素が多量に必要であることなどの技術課題があり、実用化へ向けた世界的な開発競争が展開されている。

当社は、王子ホールディングス株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所と共に、NEDO「セルロース系エタノール革新的生産システム開発事業」において、「早生樹からのメカノケミカルパルピング前処理によるエタノール一貫生産システムの開発」に取り組んでいる。この開発事業では、製紙プロセスにおけるパルプ化技術を応用したメカノケミカル処理を行うことによりリグニンを除去し、木質をナノサイズの繊維にすることで酵素がセルロースに接触しやすい構造にする前処理の開発とともに、結晶セルロースをグルコースまで加水分解する糖化工程において必要な多量のセルロース糖化酵素を蒸留・固液分離を経て液として回収し、再度糖化発酵工程に利用する『酵素回収技術』の開発を行っている。ここでは、この事業で当社が主に担当している酵素回収プロセスにおいて必須となる蒸留プロセスの省エネルギー化について記す。

図7は、現在取り組んでいるセルロース系エタノール製造プロセスのパイロットプラントのプロセスフローである。糖化発酵槽で生成された糖化発酵液は、粗い固液分離工程を経て減圧蒸留工程に供給される。減圧蒸留工程では、エタノールが水よりも揮発しやすいという特徴を生かし塔頂部からエタノールを留出させ、塔底部から水やその他の高沸点成分を含む液を排出させる。このとき、蒸留塔に供給される糖化発酵液中に含まれるセルロース糖化酵素は塔底部より排出される液に残留するが、この排出液は微細な残さが除去された後、C5発酵槽を経由して糖化発酵槽に循環されることで酵素は再利用される。ここでセルロース糖化酵素は一般に50℃以上で活性を失うため、本プロセスでは圧力を10 kPaA まで減圧することで、酵素を含む液をその温度以下に維持している。トウモロコシやサトウキビを原料とした一般的なバイオエタノール製造での蒸留が90℃、80kPaA 程度であるが、それに比べ真空度の非常に高い条件で蒸留を行う必要がある。また、酵素の回収・再利用率を上げるためには、糖化発酵に供給される前処理後のバイオマスに付着した

水が系内に蓄積しないように、これを酵素液から除去するプロセスが必要となる。そこで濃縮塔で付着水に相当する水分をエタノールと共に留出させて、その後精留塔でエタノールと水分とを分離する2段階蒸留プロセスを採用した。しかしながら、濃縮塔では、蒸発潜熱の大きな水分を蒸発させる必要があるため、エタノールのみを蒸留するプロセスに比べ約2～3倍のエネルギーが必要となり、酵素回収を蒸留で行うエタノール製造プロセスはエネルギーコストが過大になるという問題がある。こうした技術課題に対し、当社では、東京大学生産技術研究所・堤敦司教授が提唱している自己熱再生型蒸留⁴⁾に着目し、その効果について共同で検討を行ない、実証実験によりその効果を検証することとした。自己熱再生技術とは、蒸留プロセスの塔頂蒸気を断熱圧縮することで潜熱と顕熱を最大限に回収する技術であり、外部蒸気を使わず圧縮機動力のみで蒸留を行うため、使用エネルギー量を数分の1に削減できるものである。

3-2) 酵素回収プロセスにおける自己熱再生型蒸留の実証試験

大幅な省エネルギー効果が期待される自己熱再生型エタノール蒸留であるが、これまで実際のプラントでの適用例は少なく、立上時および定常運転時の圧力と熱バランスの制御などエンジニアリング上克服すべき技術課題がいくつか考えられた。また、前

述のとおり、酵素を回収するプロセスでは塔内の圧力を約10kPaAと高真空状態にするため、濃縮塔と精留塔の2段階構成として濃縮塔でエタノールと共に水も必要量蒸発除去するプロセスが必要となり、自己熱再生技術の導入においては圧縮比等最適なプロセス設計が必要であった。そこで、プロセスシミュレーションにより効率的なプロセス条件の検討を行い、図8のような濃縮塔、精留塔にそれぞれ圧縮機を2段階設置し、それぞれに最適な圧縮条件を設定するプロセスを確定させた。

図9は、呉市に設置されているセルロース系エタノール製造一貫プラントに追加設置した自己熱再生設備の写真である。点線部で囲った部分が自己熱再生設備で、その奥に濃縮塔および精留塔が配置されている。圧縮機は濃縮塔と精留塔それぞれに設置している。この設備を用いた性能確認試験では、エタノール濃度を6%に調整した模擬液を使用し立上期を除き外部蒸気を使用せずに所定の蒸留性能を満足した安定運転が実現できることが実証できた。表5に実測値から計算した濃縮塔、精留塔それぞれで消費された熱量と運転状況を示す。データが示すように、濃縮塔で8.0MJ/L-EtOH、精留塔で2.2MJ/L-EtOH、合計10.2MJ/L-EtOH使用していた外部蒸気による熱量は、自己熱再生技術によって2基の圧縮機動力合計で2.9MJ/L-EtOHに低減できた。設備が小規模であったため、いずれの圧縮機とも実測された断熱圧縮効率率は30%前後に留まったが、実機

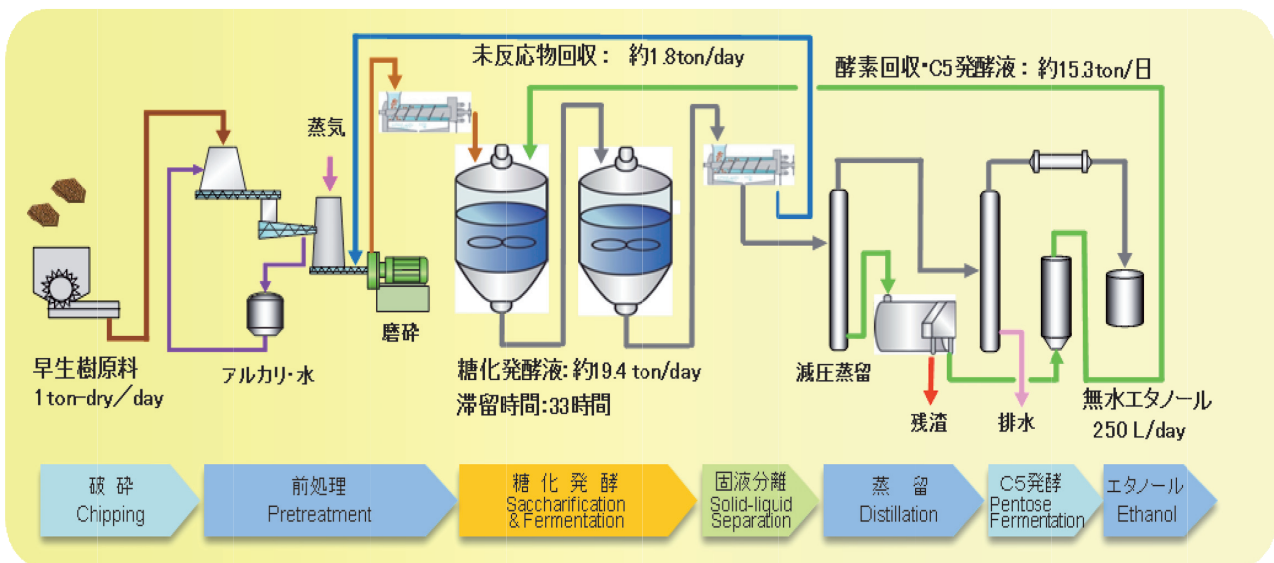


図7 木質バイオマスエタノール化プロセスフロー
Fig. 7 Process Flow of Woody Biomass-to-ethanol Conversion

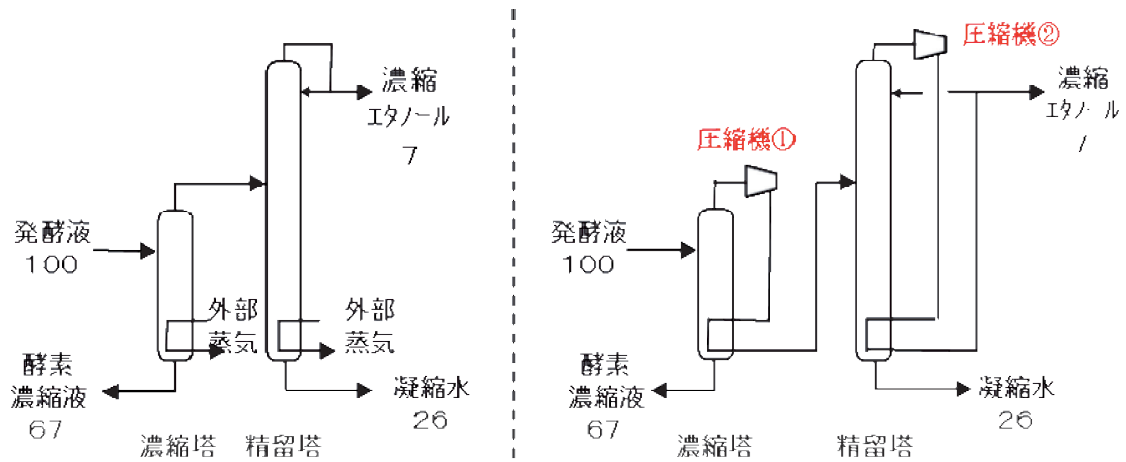


図8 自己熱再生型酵素回収蒸留のプロセスフロー(圧縮機2段)
Fig. 8 Process Flow of Ethanol Distillation with Self-Heat Recuperation

規模での圧縮機の断熱圧縮効率は65%程度確保できると見込まれることから、実機での外部エネルギー使用量は1.3MJ/L-EtOHまで低減可能となる。

したがって、酵素回収機能を付加したエタノール蒸留においても、2008年に資源エネルギー庁が策定した「バイオ燃料革新計画」の目標値2.5MJ/L-EtOHを下回る目処を得ることができた。



図9 自己熱再生型酵素回収蒸留設備(写真)
Fig. 9 Facility of Ethanol Distillation with Enzyme Recovery and Self-Heat Recuperation (Photo)

表5 自己熱再生型酵素回収蒸留の省エネルギー効果
Table 5 Energy Saving for Ethanol Distillation with Enzyme Recovery and Self-Heat Recuperation

		従来蒸留	自己熱再生型蒸留 実証プラント実測	自己熱再生 実機規模想定
濃縮塔	外部蒸気熱量	8.0MJ/L-EtOH	—	—
	圧縮機熱量(動力)	—	2.2MJ/L-EtOH	1.0MJ/L-EtOH
	圧縮比	—	2.5	2.5
	断熱圧縮効率	—	29.2%	65%
精留塔	外部蒸気熱量	2.2MJ/L-EtOH	—	—
	圧縮機熱量(動力)	—	0.7MJ/L-EtOH	0.3MJ/L-EtOH
	圧縮比	—	3	3
	断熱圧縮効率	—	31.0%	65%
合計	エネルギー投入量	10.2MJ/L-EtOH	2.9MJ/L-EtOH	1.3MJ/L-EtOH

4 おわりに

みかん搾汁残さを原料としたバイオエタノール製造技術においては、①発酵阻害物質リモネンに耐性のある自社開発酵母を用い三相遠心分離を行うことなく低コストでの連続運転に成功し、また、②設備から排出されるリモネンや蒸留廃液を有価物として有効利用できる技術を確立することができた。本実証設備は2010年度より引き続き実用設備として使用され、本年度も稼働する予定である。

また、酵素回収型自己熱蒸留は、第二世代セルロース開発における最大の技術課題である酵素費用削減に大きく寄与する省エネ技術であり、国の定めたセルロース革新計画の目標値を模擬液にて達成した後、現在は実証試験において実際のセルロース原料からの実発酵液を用いて設備の信頼性を確認中である。

当社は、今後もこれら要素技術をベースに、廃棄物やセルロース等の非可食原料でのエタノール製造設備に係る技術開発と事業化を推進していく。

本技術開発は、環境省地球温暖化対策事業「みかん搾汁残さを原料としたバイオエタノール効率的製造に関する技術開発」(2008～2010年度)、およびNEDO委託事業「セルロース系エタノール革新的生産技術開発事業」(2009～2013年度)による支援を受けて実施した。

〈参考文献／References〉

- 1) 日高亮太、木内崇文、Suthasinee Praneetrattananon、加藤也寸彦、石橋洋一、羽島康文、「食品廃棄物からのバイオエタノール化技術の開発」(新日鉄エンジニアリング技報2011年 Vol. 2)
- 2) 愛媛県、「環境白書」平成21年版(2009)、及び平成22年版(2010)
- 3) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)新エネルギー部、「セルロース系エタノール革新的生産システム開発事業」(2012)
New Energy Technology Department, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), "Development of an Innovative and Comprehensive Production System for Cellulosic Bioethanol" (2012)
- 4) Yasuki Kansha, Naoki Tsuru, Chihiro Fushimi, Kaoru Shimogawara and Atsushi Tsutsumi, "An innovative modularity of heat circulation for fractional distillation", *Chemical Engineering Science*, 65, 330-334 (2010).