

2010.11.27

ソフトバイオマスからの最新バイオエタノール製造技術




新エネルギー技術開発
「バイオマスエネルギー等効率的転換技術開発」
(先端技術開発)より

富山大学大学院 理工学研究部
星野 一宏

バイオ燃料研究背景

原油の高騰とCO₂等による気候変動問題への対応

バイオ燃料 に対する期待

IPCCの予測?

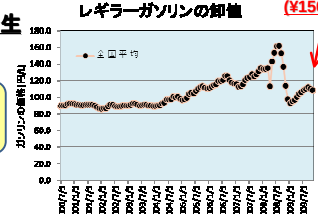
バイオ燃料の中でも**バイオエタノール**が期待されている。

2010.5.17
¥139.5/L
(¥150.2/L)

新たな問題の発生

原料が穀類
(食料との競合、穀物の高騰)

レギュラーガソリンの卸値



未利用バイオマス資源であるソフトバイオマス(農業残渣)を利用したエタノール生産法の確立が必要

サトウキビ、トウモロコシなど食料と競合しないソフトバイオマス資源の利用

草本系バイオマス
木質系バイオマス

- 樹木 (針葉樹チップ、広葉樹チップ、草など)
- 農産物 (米、麦、サトウキビなど) + 農産物残渣
- 海藻 (寒天、アルギン酸など)
- 植物油 (ナタネ、ヒマワリなど)
- 生活ゴミ (残飯、草刈り)
- ワラ、もみ殻、コーンストーク (トウモロコシの茎や葉)
- パグス (サトウキビの糖を搾ったかす)

国内未利用バイオマスの賦存ポテンシャル

種類	内容	賦存量 (発生量) (万t/年)	集約性 (発生場所)	概利用率	利用可能量 (万t/年)
草本	稲わら、もみ殻、麦わら	1,400	農地、ライスセンター	30%	980 (70%)
木質	林地残材	340	林地	2%	330 (98%)
木質	製材工場等残材	430	工場	95%	20 (5%)
木質	建設発生木材	470	工場	70%	140 (30%)
その他	古紙	3,063	都市部	91%**	278 (9%)

データ出所: 賦存量農水省「バイオマスニッポン総合戦略推進会議資料(07年2月)」
古紙版ほか、アイピーシー「バイオマス・エネルギー環境」(01年7月)

*稲わらは堆肥利用、木質系であればチップ化等の利用が考えられることから、利用可能量について、すべてエタノール仕向けが可能ではない。
**現在、56%の紙が古紙として回収されて活用されている。35%の紙は、廃書、製紙、衛生用品として利用されていると考えられており回収は困難。

デンプン系バイオマス

成分.....**アミロース**

アミロース: α-1,4結合のみでできた鎖状分子。分子はグルコース6単位で1巻きのをらせん構造をしている。

グルコース(ブドウ糖)

アミロペクチン α-1,4結合の鎖状部分とα-1,6結合による枝分かれをもつ。平均鎖長は20~25。枝分かれのため、分子全体は球状。

種類	アミロース (%)	アミロペクチン (%)
モチ米	0	100
うるち米	17	83
小麦	24	76
ジャガイモ	22	78

セルロース系バイオマス

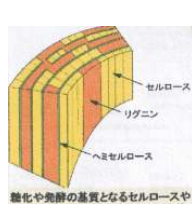
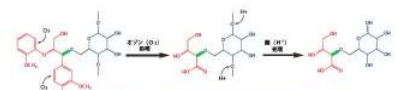
成分.....**セルロース**.....地球全体で生産されるバイオマスの40-50%

β-D-グルコースがβ-1,4結合で多数重合したもの。直鎖状の分子である。木綿や麻の主成分。植物の細胞壁を構成する。

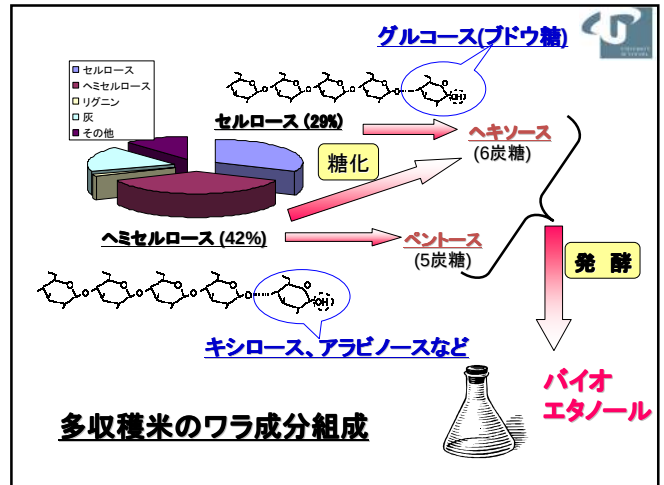
ヘミセルロース.....グルコース(ブドウ糖)

キシロースなど

リグニン.....フェニルプロパンの重合物

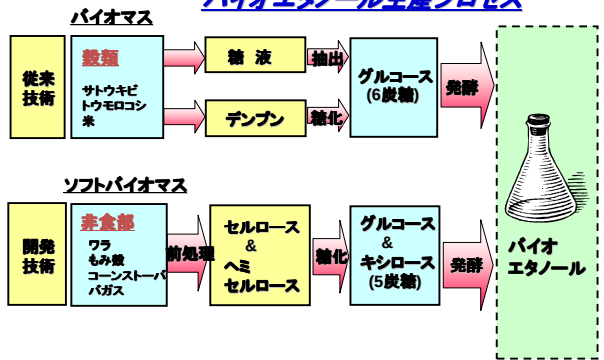
富山県南砺市における多収穫米の栽培 (2008)



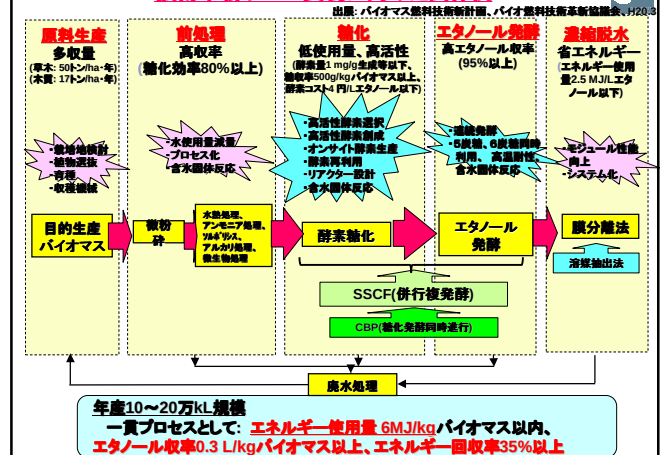
従来技術とその問題点

ソフトバイオマスからの

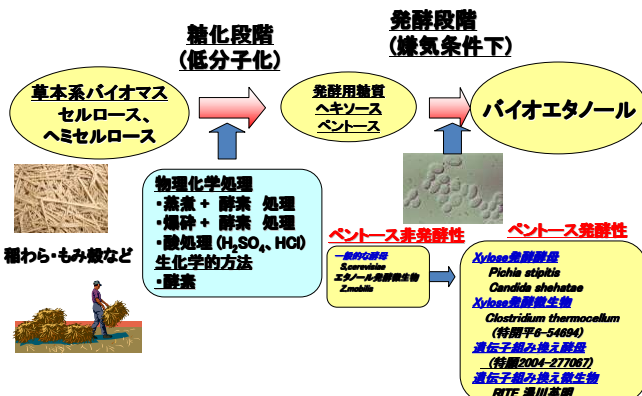
バイオエタノール生産プロセス



技術革新ケース実現に向けた具体例



草本系(稲わら、麦わら、バグガスなど)ソフトバイオマスからのエタノール製造法 (最近開発された方法)



バイオエタノール生産のための微生物

	エタノール発酵能		加水分解酵素の生産	特 徴
従来の微生物	6炭糖	5炭糖		
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	○	×	×	嫌気性
<i>Zymomonas mobilis</i>	○	×	×	嫌気性
<i>Candida shehatae</i>	○	○	×	
<i>Phichia stipitis</i>	○	○	×	微好気
開発された遺伝子組換え微生物	6炭糖	5炭糖	加水分解酵素の生産	特 徴
<i>Escherichia coli</i>	○	○	×	KO11
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	○	○	△	アーミング酵母
<i>Zymomonas mobilis</i>	○	○	×	
<i>Zymobactor palmae</i>	○	○	×	C5,C6同時発酵能
<i>Corynebacterium glutamicum</i> R	○	○	×	RITE菌

5炭糖発酵能

SSF (併行複発酵)
CBP (糖化発酵同時進行)

ソフトバイオマスからのエタノール発酵の目標

1. エタノール収率(対理論収率)95%以上
2. 6炭糖と5炭糖の同時利用
3. 発酵菌の高温耐性
4. 連続発酵……エタノール発酵の速度を高めるため
5. 全体プロセスの統合化、簡素化による低コスト化

次世代のプロセス

出典: バイオマス燃料技術開発計画、
バイオ燃料技術革新協議会、H20.3

同時糖化発酵(SSF)………酵素糖化とエタノール発酵を同時
糖化発酵同時進行(CBP)……同一の菌により酵素生産と

エタノール発酵

ペントース発酵微生物として要求される点

- ・5・6炭糖エタノール発酵微生物
- ・安全性の高い菌株
- ・培養条件が容易な微生物
- ・連続培養
- ・高温耐性
- ・エタノール高収率、高生産性
- ・バイオマスの加水分解時に発生する発酵阻害物質に対する耐性

遺伝子組換え微生物の問題点

・高いエタノール生産収率および生産性を示すけど？

- ・安全性？
- ・組換え菌の拡散防止
- ・生産設備における生物流注対策(付帯設備、シールド対策)
- ・小規模な生産に適さない。(小規模事業所での生産は無理)
- ・当然、酒としては認められない。

新規なエタノール発酵微生物の検索

ケカビは、菌界、接合菌門・接合菌綱・ケカビ目・ケカビ科に属するカビであり、**ケカビ属(Mucor)**の総称である。湿気の多い有機物上に出現する、ごく普通のカビである。

- ・Mucor属………Lipase生産
- ・Rhizopus属………酵素生産、乳酸生産



ケカビによるバイオエタノールの生産

「好気」「キシロース発酵」をキーワードに、150株以上のケカビを調査

Strains	No.	Carbon type	Growth (g/l)	Residual sugar (g/l)		Ethanol (g/l)	YE/S (g/g)
				Glucose	Xylose		
ケカビA	578	G	0.58	0.00	-	22.00	0.44
		X	0.46	-	32.0	2.15	0.12
		G+X	0.51	0.00	7.1	11.49	0.29
ケカビB	740	G	0.94	0.00	-	0.05	0.00
		X	0.41	-	46.2	0.05	0.00
		G+X	0.60	0.00	20.9	0.06	0.00
ケカビC	744	G	0.91	0.00	-	0.06	0.00
		X	0.71	-	46.1	0.04	0.01
		G+X	0.90	0.00	24.9	0.05	0.00
ケカビD	856	G	0.80	0.00	-	0.04	0.00
		X	0.58	-	44.3	0.05	0.00
		G+X	0.66	0.00	23.8	0.05	0.00

炭素源 50 g/L, 好気条件, 培養120hr,
培養温度 28℃

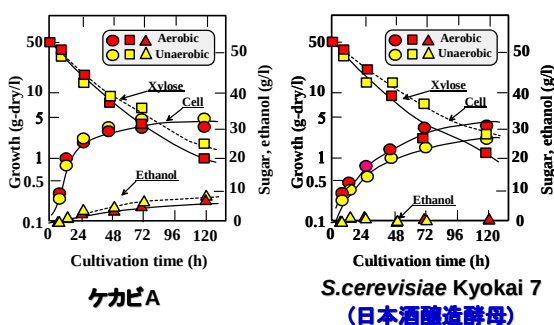
極めて高い
エタノール収率

キシロース発酵能

数株の有能な
エタノール発酵
ケカビを発見!

特願2008-213586

キシロース発酵に対するS.cerevisiaeとの比較



Mucor 変異株 の特徴

好気の培養条件

Glucoseを基質 : 発酵効率 91 %

生産性 0.64 g/L/h

Xyloseを基質 : 発酵効率 73 %

生産性 0.27 g/L/h

高濃度基質で増殖

Xylose 200 g/L with 25% ethanol

多様な基質特異性(消化・発酵)

Glucose, Mannose, Galactose, Fructose, Xylose, Maltose, Cellobiose, Sucrose, Soluble starch, CMC, Avicel

加水分解酵素の分泌

α -Amylase, Glucoamylase, β -glucosidase, Xylase, β -xylosidaseなど

発酵阻害物質耐性

フルフラール、5-ヒドロキシメチルフラド(5-HMF)、アセトアルデヒド、酢酸など

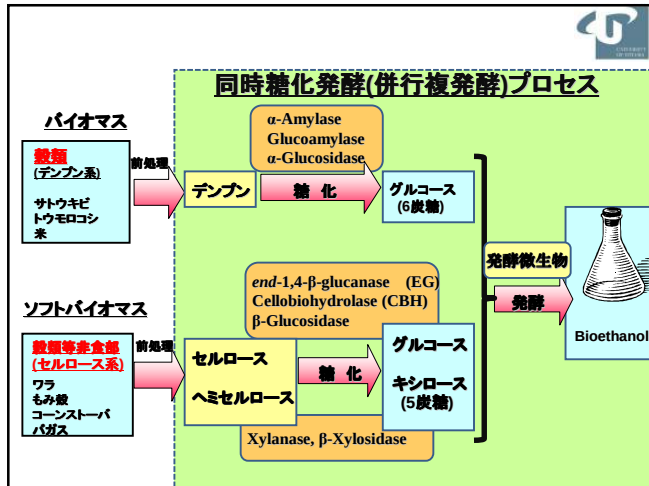
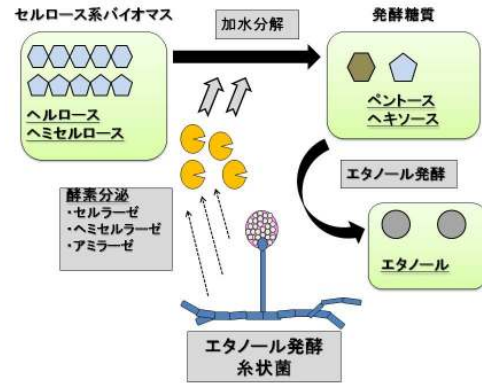


バイオエタノール生産微生物の セルロース系バイオマス加水分解酵素の生産

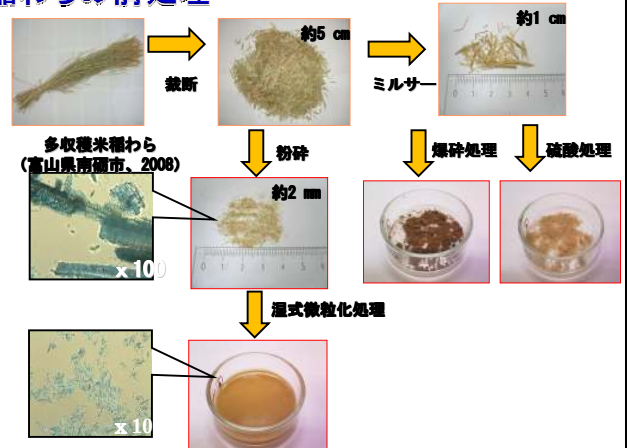
	エタノール発酵能			加水分解酵素生産				
野生微生物	OE	OS	EG	CBH	BQ	Xylanase	β -xylosidase	特 徴
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	○	×	×	×	×	×	×	
<i>Zymomonas mobilis</i>	○	×	×	×	×	×	×	
<i>Candida shehatae</i>	○	○	×	×	×	×	×	
<i>Pichia stipitis</i>	○	○	×	×	×	×	×	
<i>Mucor</i>	○	○	△	○	△	○	△	開発菌
開発された遺伝子組換え微生物	OE	OS	EG	CBH	BQ	Xylanase	β -xylosidase	特 徴
<i>Escherichia coli</i>	○	○	×	×	×	×	×	KO11
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	○	○	△	△	△	×	×	アーミング酵素(開発中) 細胞表面に提示
<i>Zymomonas mobilis</i>	○	○	×	×	×	×	×	
<i>Zymobacter palmae</i>	○	○	△	△	△	×	×	OE, OBT同時発酵後(開発中) 細胞表面に提示
<i>Corynebacterium glutamicum R</i>	○	○	×	×	×	×	×	PETE菌

SSCF (併行複発酵=同時糖化発酵)
CBP (糖化発酵同時進行)

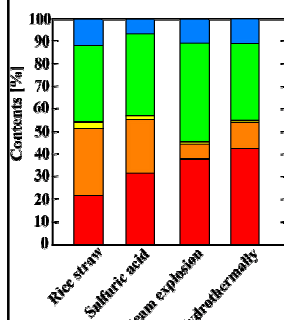
エタノール発酵系状菌による糖化発酵同時進行のモデル



稲わらの前処理



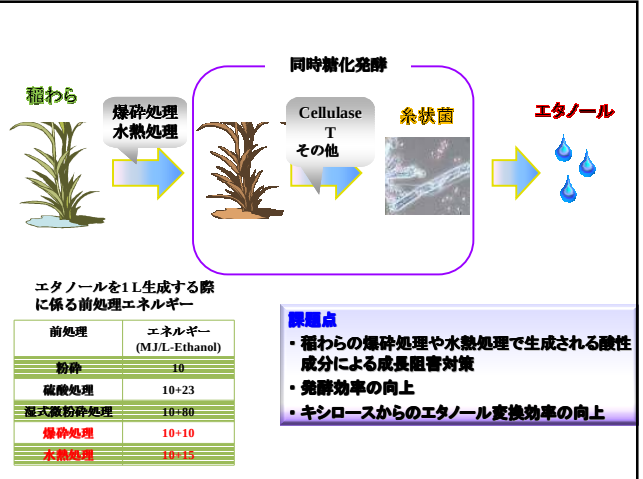
処理稲わらの成分比



Contents rate of each pretreated rice straw

稲わら前処理後も約50%の糖質を保持⇒発酵糖

- ・ 硫酸処理：全糖量は変化せず、Glucoseへの分解が多少改善
- ・ 爆砕処理：Glucoseへの分解が改善されるが、Xyloseの溶出により全糖量が減少
- ・ 水熱処理：Glucoseへの分解が大幅に改善され、Xyloseの溶出もほとんどない



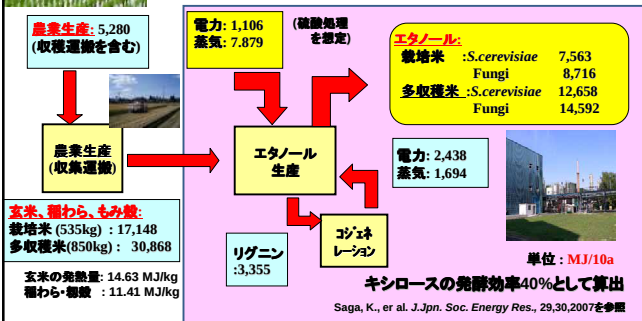
エタノールを1 L生成する際に係る前処理エネルギー

前処理	エネルギー (MJ/L-Ethanol)
粉砕	10
硫酸処理	10+23
湿式粉砕処理	10+80
爆砕処理	10+10
水熱処理	10+15

課題点

- ・ 稲わらの爆砕処理や水熱処理で生成される酸性成分による成長阻害対策
- ・ 発酵効率の向上
- ・ キシロースからのエタノール変換効率の向上

$$\text{エネルギー回収率} = \frac{\text{エタノールが有するエネルギー}}{\text{バイオマスが有するエネルギー} + \text{投入エネルギー}}$$



キシロースの発酵効率40%として算出
 Saga, K., et al. *J.Jpn. Soc. Energy Res.*, 29,30,2007を参照

$$\text{エネルギー収支} = \frac{\text{エタノールが有するエネルギー}}{\text{農業生産と発酵等に投入されたエネルギー}}$$

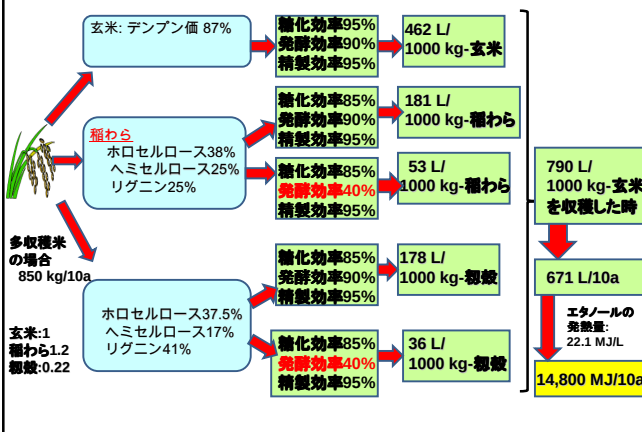
$$= \frac{14,592}{5,280 + 8,985} = 1.02$$

$$\text{エネルギー回収率} = \frac{\text{エタノールが有するエネルギー}}{\text{バイオマスが有するエネルギー} + \text{投入エネルギー}}$$

$$= \frac{14,592}{30,368 + 5,280 + 8,985} = 0.326$$

玄米: デンキ

稲わら
ホクセ
ヘミセ
リグニ


$$\text{エネルギー収支} = \frac{\text{エタノールが有するエネルギー}}{\text{農業生産と発酵等に投入されたエネルギー}}$$

$$= \frac{16,000}{5,280 + 8,985} = 1.12$$

硫酸処理時のデータ ➡ 省エネルギー処理法の採用

$$\text{エネルギー回収率} = \frac{\text{エタノールが有するエネルギー}}{\text{バイオマスが有するエネルギー} + \text{投入エネルギー}}$$

$$= \frac{16,000}{30,368 + 5,280 + 8,985} = 0.358$$

最大の課題
前処理効率の向上と
エネルギーの削減

