

戦略的創造研究推進事業(ALCA)  
技術領域(実用技術化プロジェクト)「E7 生物資源  
の制御によるバイオマス・有用成分の増産」

課題名「酢酸発酵によるリグノセルロースからの先  
進高効率エタノール生産」

## 終了報告書

研究開発期間 平成23年3月～平成31年3月

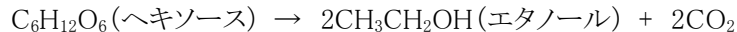
研究開発代表者:坂 志朗  
(京都大学大学院エネルギー科学研究  
科、特任教授)

## ○報告書要約 (和文)

研究開発代表研究者：京都大学大学院エネルギー科学研究科 特任教授 坂 志朗  
研究開発課題名：酢酸発酵によるリグノセルロースからの先進高効率エタノール生産

### 1. 研究開発の目的

実用化されている酵母によるエタノール生産法は、食糧と競合するサトウキビ(糖蜜)やトウモロコシ(デンプン)を原料とするため、非可食性のリグノセルロースからのエタノール生産が検討されている。しかし、下式のようにグルコース 1 mol から 2 mol のエタノールしか生産できず、2 mol もの CO<sub>2</sub> が排出され、原料の炭素利用効率が低い。そこで、リグノセルロースを無触媒で加圧熱水によ



り分解し、広範な分解物を酢酸発酵によりエタノールに変換する新規プロセスを構築する。

### 2. 研究開発の概要

本エタノール生産プロセスは、リグノセルロースの加圧熱水処理、酢酸発酵及び水素化分解の 3 つの要素技術から成り、CO<sub>2</sub> 削減効果が大い。低炭素社会の構築に向けてこの効率的な新規エタノール生産プロセスについて、以下に研究成果をまとめる。

#### 2.1 原料としての各種リグノセルロース

分類学上異なる種々のリグノセルロース(裸子植物としてスギ、被子植物・双子葉類としてブナ、被子植物・単子葉類としてニッパヤシ、イネ(稲わら、もみ殻)、トウモロコシ(穂軸)など)を対象に、原料としてのポテンシャルを検討した結果、いずれのリグノセルロースも本プロセスへの利用が可能であることを明らかにした。

#### 2.2 加圧熱水処理

アセトン抽出済みリグノセルロース粉末を加圧熱水処理装置により 2 段階処理(1 段目: 230℃/10 MPa/15~30 分、2 段目: 270℃/10 MPa/15~30 分)する。1 段目処理でヘミセルロース由来の糖類及びリグニン由来の分解物、2 段目処理でセルロース由来の糖類を得る。さらに糖の過分解物として脱水化物、断片化物や有機酸類を得ることを明らかにした。これらの分解物を含む水可溶部を低濃度で酢酸発酵に供し、酢酸を得る。

#### 2.3 酢酸発酵

上記の分解物を共生微生物系(*Clostridium thermocellum* 及び *C. thermoaceticum*)で酢酸発酵するが、必要に応じて微生物を活性炭と共にアルギン酸塩ビーズで処理した固定化微生物と遊離の微生物を使い分ける。両微生物の生育可能な最適 pH は 6.5~7.0、pH 調整剤には NaOH もしくは Ca(OH)<sub>2</sub> を使用する。また、流加培養方式により、ニッパ汁液(インベルターゼ酵素糖化後)、ペーパースラッジ(前処理なし)及びスギ(加圧熱水処理後)の酢酸発酵の処理条件の最適化を試みた。得られた酢酸は NaOH や Ca(OH)<sub>2</sub> により酢酸塩となっているため、三室法でのバイポーラ電気透析により酢酸塩を酢酸に変換すると同時に、最大 200g/L 程度まで濃縮する。

#### 2.4 水素化分解

得られた酢酸水溶液を直接ルイス酸担持金属触媒(Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>)を用いた回分式または流通式プロセスにおいて処理し 90 mol% 以上のエタノール水溶液へと変換する。

#### 2.5 各要素技術統合による高効率エタノール生産

本エタノール生産プロセスは、上述の 3 要素技術より成っており、定常プロセスシミュレータ Pro/II によりプロセス全体のエネルギー回収率と CO<sub>2</sub> 削減量を評価した。その結果、エネルギー回収率、エネルギー収支比(EPR; Energy Payback Ratio)及び CO<sub>2</sub> 排出原単位ともアルコール発酵による従来法に比べ酢酸発酵法が優位であり、バイオエタノール生産において、より高いポテンシャルを有することを明らかにした。

#### 2.6 社会実装に向けたエタノール生産事業の採算性検討

ペーパースラッジを原料とした場合の採算性を検討し、エタノール生産量を 2 万 kL/年、建設費 100 億円、補助率 50%と仮定すると、必要なペーパースラッジ量(水と無機物を含む)は、収集可能な約 16 万 t/年であり、9 年で投資回収が可能であるとの試算結果が得られた。ペーパースラッジは、現在有償で処分されているため、これを考慮するとより採算性が向上することが期待できる。

#### 今後の展開:

本エタノール生産プロセスの社会実装は、ガソリン代替のエタノール燃料市場が最も大きい北米を中心に進めるのが賢明である。

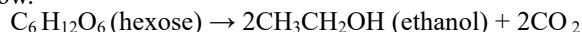
## ○Report summary (English)

Principal investigator: Shiro Saka University professor (presently, professor emeritus) of Kyoto University, Graduate School of Energy Science

R & D title: Advanced Ethanol Production with Acetic Acid Fermentation from Lignocellulosics

### 1. Purpose of R & D

Since practical ethanol production from sugarcane molasses and corn starch as a raw material competes with that from food, ethanol production from non-edible lignocellulosics is being investigated. However, as yeast is used in the conventional method, only 2 mol of ethanol can be produced from 1 mol of glucose with discharging 2 mol of CO<sub>2</sub> as in the following equation. Therefore, carbon utilization efficiency of the raw material is low.



Given such a situation, a novel process of bioethanol production is developed from decomposed products of lignocellulosics by hot-compressed water, followed by acetic acid fermentation and then hydrogenolysis of the obtained acetic acid to ethanol.

### 2. Outline of R & D

The present ethanol production process consists of three key technologies: hot-compressed water treatment of lignocellulosics, acetic acid fermentation and hydrogenation. This efficient process has a large CO<sub>2</sub> reduction effect and the obtained results to construct a low carbon society are summarized below.

#### 2.1 Various lignocellulosics as raw materials

A variety of taxonomically different lignocellulosics (such as Japanese cedar as gymnosperm, Japanese beech as angiosperm/dicots, nipa palm, rice (straw, husk), corn (cob) as angiosperm/monocots, etc.) were studied. As a result of examining the potential as a raw material, it became clear that any lignocellulosics could be used in this process.

#### 2.2 Hot-compressed water (HCW) treatment

The acetone-extracted lignocellulosic flour is subjected to two-stage HCW treatment (first stage: 230°C/10MPa/15-30min, second stage: 270°C/10MPa/15-30min) with a pressurized hot water. Sugars derived from hemicellulose and lignin-derived products are obtained in the first stage, while cellulose-derived sugars in the second stage. In addition, it was clarified that dehydrated, fragmented products and organic acids are obtained as sugar-overdegraded products. The water-soluble portion containing sugars and these overdegraded products in a low concentration was subjected to acetic acid fermentation to obtain acetic acid.

#### 2.3 Acetic acid fermentation

The above-mentioned decomposed products are subjected to acetic acid fermentation in a co-culturing system (*Clostridium thermocellum* and *C. thermoaceticum*). Depending on the conditions, these microorganisms are either used as free cells or immobilized cells in activated carbon and sodium alginate beads. The optimum pH for both microorganisms to grow and well-ferment was between 6.5 and 7.0. To control the pH, NaOH or Ca(OH)<sub>2</sub> was used as a pH adjuster. For optimizing fermentation, nipa sap (after invertase saccharification), paper sludge (without pre-treatment) and Japanese cedar (after HCW treatment) were fermented in a fed-batch system. The obtained acetic acid was unfortunately neutralized to an acetate by the pH adjuster in the fermentation broth, so the acetate was converted to acetic acid by bipolar electrodialysis in a three-compartment method, concomitantly with acetic acid concentrated up to about 200 g / L.

#### 2.4 Hydrogenolysis

The resultant aqueous acetic acid solution is directly treated in a batch or flow process using a Lewis acid-supported metal catalyst (Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>) to convert it into 90 mol% or more aqueous ethanol solution.

#### 2.5 High efficiency ethanol production by integrating key technologies

This ethanol production process consists of the above-mentioned three key technologies. The energy recovery rate and CO<sub>2</sub> reduction of the whole process were evaluated by steady process simulator Pro / II. As a result, in terms of energy recovery rate, energy balance ratio (EPR; Energy Payback Ratio) and CO<sub>2</sub> emission unit, acetic acid fermentation was superior to conventional methods by alcohol fermentation. Thus, it was clarified that the acetic acid fermentation process has higher potential for bioethanol production.

#### 2.6 Profitability study of ethanol production business for social implementation

On profitability study using paper sludge as a raw material, for an ethanol production of 20,000 kL/year, the required paper sludge (including water and inorganic substances) was estimated at 160,000 tons/year. Such a quantity is in a practical range of collection and the investment recovery was estimated to be 9 years.

#### The next deployment and prospects:

It is wise for the social implementation of this ethanol production process to focus on North America, where the ethanol fuel market for gasoline alternatives is the largest.