

研究主論文抄録

論文題目

Development of an Environment-friendly Process for Production of Ethanol from Bamboo by Using Concentrated Sulfuric Acid Hydrolysis
〔濃硫酸糖化法による竹からの環境調和型バイオエタノール生産プロセスの開発〕

熊本大学大学院自然科学研究科産業創造工学専攻物質生命化学講座
(主任指導 森村 茂 准教授)

論文提出者 孫 照勇

主論文要旨

中国やインド等アジア地域における経済活動の急速な発展により、国際社会におけるエネルギー需要の急増と資源権益確保をめぐる各国間の競争が激化する一方、日本では 2010 年に「エネルギー基本計画」の第二次改正と 2011 年の原発事故により、化石燃料の代替として再生可能エネルギーに期待が高まっている。中でも直接的なガソリン代替燃料としてバイオエタノールが注目され、資源の乏しいわが国では、原料としてセルロース系バイオマスが注目されている。

本研究では食糧と競合しないバイオマス資源を探索する中で、九州で大量に繁茂し針葉樹林を侵食している竹に着目した。セルロース系バイオマス資源である竹から、濃硫酸糖化・エタノール連続発酵によるエタノール生産プロセスの検討を行い、硫酸の回収とリサイクル、また生物学的処理水の工程水としての再利用により環境調和型バイオエタノール生産プロセスの開発を目指した。

竹は稲科に属するが、リグニン含量が約 30%と高く、そのためにハードバイオマスに属している。リグニン含量や予備検討の結果に基づき、前処理法として濃硫酸糖化法を採用した。濃硫酸糖化工程は可溶化と糖化から構成されているので、粗粉碎した竹を用いてそれぞれの条件検討を行った。その結果、75%硫酸で 30 分間混練を行った後(可溶化工程)、27%硫酸溶液で 80℃、1 時間反応(糖化工程)させることにより、竹に含まれる糖の約 82%を回収することができた。糖化液の着色物質を活性炭により除去後、改良型擬似移動床装置により連続的に酸と糖を分離した結果、糖回収率 98.4%、酸回収率 90.5%を達成することができた。糖液側に含まれるオリゴ糖を連続的に加水分解した後、残存する硫酸を電気透析で回収後、糖液の pH を 3.5 に調整し、凝集性酵母を用いた発酵工程に連続的に供給した。発酵温度 33℃、pH 4.0、 $D=0.3 \text{ h}^{-1}$ の条件においても生成エタノール濃度は 27.2 g/L で、この時のグルコースに対する発酵収率は 92%、生産性は 8.2 g/L/h と非常に高い結果を得ることができたが、構成糖の一つであるキシロースは全く発酵されなかった。

擬似移動床に用いた陰イオン交換樹脂 MA03SS (三菱化学) は汎用的樹脂でなかったため、他メーカーの樹脂についても単カラムを用いて評価した。その結果、ダウケミカルの DOWEX™1×4 および DOWEX™1×8 は、MA03SS と酸・糖分離能で遜色なかった。そこで、両樹脂を用いて擬似移動床でその性能を評価したところ、DOWEX™1×4 は架橋度が低いのでカラム圧が高くなったが、DOWEX™1×8 は操作条件を若干変更することにより MA03SS と遜色ない糖および酸回収率を得ることができた。

濃硫酸糖化の最大の欠点は、使用した硫酸をどう処分するかである。また、セルロース系バイオマスからのエタノール生産の問題点は生成エタノール濃度が低い、すなわちデンプン系バイオマスに比較して工程水が多く必要となることである。そこで、酸糖分離で回収した硫酸溶液をエバポレータで 70%まで濃縮した後、補酸により 75%硫酸溶液を調製し、この

硫酸溶液を用いて同一条件で濃硫酸糖化試験を行った。その結果、遜色ない糖回収率を得ることができた。一方、工程水を削減するために蒸留工程から排出される蒸留廃液をメタン発酵処理後、好気性処理した処理水を用いて濃硫酸糖化残渣の洗浄試験を行ったところ、水道水と遜色ない残渣からの糖回収率を達成できた。この洗浄水をさらに濃硫酸糖化工程での希釈水（75%→27%硫酸）として用いたが、洗浄水中のキシロースの過分解により糖回収率は約 3%低下する程度であった。また、回収硫酸を濃縮する過程で排出される凝縮水が、酸糖分離での溶離水として使用できるか水質面から評価した。凝縮水には酢酸が約 8500 mg/L 含まれていたが、陰イオン交換樹脂で容易に酢酸ナトリウムとして回収できた。回収後の凝縮水の水質は、水道水に比較して TOC 濃度は若干高かったが、Cl⁻ は 0.1 mg/L と極端に低く、また導電率も 139 μS/mL であり、水道水よりも溶離水に適していることがわかった。

以上の検討結果から、使用する硫酸を 78%、工程水を 86%削減することができ、竹からの環境調和型バイオエタノール生産プロセスを確立することができた。