[Technical Report]

Introduction of Dehydration Process into Mechanochemical Pretreatment for Bioethanol Production

Takashi YANAGIDA ^{†1)}, Shinji FUJIMOTO ^{†1)}, Lyudmyla BESPATKO ^{†1)}, Kenichiro TSUKAHARA ^{†1)},
Akihiro HIDENO ^{†2)}, Shigeki SAWAYAMA ^{†1), †3)}, and Tomoaki MINOWA ^{†1)*}

^{†1)} Biomass Technology Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
3-11-32 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-0046, JAPAN

^{†2)} Center of Advanced Technology for the Environmental, Faculty of Agriculture, Ehime University,
3-5-7 Tarumi, Matsuyama 790-8566, JAPAN

^{†3)} Div. of Applied Biosciences, Graduate School of Agriculture, Kyoto University,
Kitashirakawa Oikawa-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, JAPAN

(Received October 21, 2010)

Ethanol production from lignocellulosic biomass requires pretreatment methods to increase the efficiency of enzymatic saccharification and so establish the whole process as economically viable. Hydrothermal and/or wet disk milling is a mechanochemical process that operates under wet conditions, so the process water might increase the energy consumption of the distillation process. Application of a dehydration process to the mechanochemical pretreatment process of the bioethanol production system has been proposed for process energy saving and cost reduction. However, the dehydration process has problems with the loss of sugars eluted in the liquid phase during the hydrothermal process. This study describes the incorporation of a dehydration process into the mechanochemical pretreatment of the bioethanol production system. Introduction of the dehydration process resulted in 9-17% reduction of production cost and 43-57% reduction of process energy.

Keywords

Biomass, Ethanol production, Mechanochemical pretreatment, System evaluation, Dehydration process,
Rice straw

1. 緒 言

バイオエタノールの導入は温室効果ガスの排出削減、農業振興、エネルギー自給率の向上等の効果をもたらすと期待されている。そのため、バイオエタノールの効率的な生産ならびに普及に関する研究開発が世界各国で盛んに行われている^{1)~7)}。日本においても、国内の農業残渣、森林資源等のリグノセルロースを原料としたバイオエタノール生産のための研究開発が進められているところである。農業残渣としての稲わらは、賦存ポテンシャルが大きいことから原料候補として注目されているが、克服すべき技術的・経済的な課題は多い^{8)~10)}。これらの課題は、稲わらがリグノセルロース系バイオマスであるために、デンプン系・糖質系バイオマスからエタノールを生産する場合と比較して、原料からエタノールへと変換するプロセスが複雑になることに起因している。そのため、効率的な生産技術の開発が急務とされている。稲わらからのエタノール生産プロセスは、一般的に、糖化、発酵、蒸留、精製で構成されており、この中でも特に糖化は重要な工程である。この糖化方法の一つとして、メカノケミカル前処理酵素糖化法が提案されている^{11)~14)}。

このメカノケミカル前処理酵素糖化法は、糖化の前処理として水熱反応や微粉砕技術を用いるもので、基質への酵素アクセスシビリティーを高め、酵素糖化性を向上させることを目的としている。この方法では、基本的に水のみを用いるため、後段の工程で発生する副産物（たとえば、リグニン）の材料利用のメリットも期待され、硫酸法等の薬剤を用いる硫酸加水分解前処理法とは基本的に異なる。しかしながら、水熱あるいは微粉砕（湿式ディスクミル）処理は、含水率90%以上で運転される湿式法であるため、プロセス後段の発酵終了時のエタノール濃度が低くなり、エタノール蒸留工程で投入エネルギーを多く必要とすることが懸念されている。これらの対策としては、前処理と酵素糖化の間に脱水工程を導入する方法が考えられるが、この場合、前処理工程で原料中の一部の糖類が液相に分解・溶出しており、脱水することにより、生成糖類を損失してしまう。つまり、脱水工程の導入は、原料ロスと蒸留工程の投入エネルギー削減の経済的トレードオフの関係の要素を含んでおり、このバランスを考慮しながら検討されなければならない。しかしながら、稲わらバイオエタノール生産におけるプロセスの中で脱水工程を導入した時のエタノール製造コストへの影響について検討された報告事例はない。そこで、本研究は、水熱・微粉砕（湿式ディスクミル）前処理酵素糖化法による稲わらバイオエタノール生産プロセスにおいて、脱水工程を導入することに

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: minowa.tom@aist.go.jp

ンク、酵母培養タンク、発酵タンク、蒸留塔、ポンプ、ベルトコンベアである。これらの主要機器の能力およびサイズは、各種設定条件から導出した年産1.5万kLのエタノール製造に必要な物質フローをベースに算出し、余裕率係数1.3を乗じて決定した。ただし、各装置の最大容量あるいは最大能力を超える場合は、平均能力の装置を複数台設置することとした。

2.4. プロセスエネルギーおよびエタノール製造コストの試算方法

プロセスエネルギーはプロセス中で必要な電力量と熱量を合計して算出した。ここで、電力量は単位のみをkWhからMJへ変換（1kWh=3.6MJ）し、一次エネルギーへは変換していない。

エタノールの製造コストは、原料費、装置償却費、修繕費、

Fig. 2 Sugar Yield after Pretreatment and Enzymatic Saccharification (C5 pentose, C6 hexose)^{(14),(16)}

材料費、光熱費、人件費を一年間あたりの費用に割り戻して算出し、その合計を年間エタノール生産量で除して、エタノール一単位あたりの製造コストとして表した。原料費は、稲わら購入価格15円/kg-dryとし、これに必要な量を乗じて算出した。装置償却費は、プラントの総建設費用を減価償却年数9年と設定し、単純投資回収で一年間あたりの費用に割り戻して算出した。プラントの総建設費用は、主要機器の装置コスト（余裕率係数含み）を積み上げ、建設に関する係数（計装、建物、配管等の費用込み）として3.3を乗じて試算した。主要機器の装置コストは、2.3.項で決定された各主要機器のスペックに対して文献^{(15),(19)}および従来より産総研バイオマス研究センターが保有している機器費基礎データをもとに試算した。

修繕費はプラントの総建設費用の3%として計上した。

材料費は酵素費と酵母生産の培地費用の合計とした。酵素費は300円/kg-proteinと設定し、これに必要な酵素量を乗じて酵素費とした。

光熱費は電気費および熱費の合計とした。電気費は消費電力に電気購入単価10円/kWhを乗じて算出した。また、熱費は、熱をA重油で賄うものと仮定して、必要熱量に重油単価1.5円/MJを乗じて算出した。

人件費の算出方法については既報⁹⁾に従った。

3. 結果と考察

3.1. エタノール製造コスト全体の試算結果

稲わらからのエタノール生産における水熱・微粉砕（湿式ディスクミル）前処理法の製造コストの試算を行った。結果をFig. 3に示す。

水熱処理と湿式ディスクミルを組み合わせた前処理によるエタノール製造コストは、水熱反応温度121°C、135°C、150°Cの違いを考慮しており、それぞれ209円/L、185円/L、189円/Lであった。水熱処理のみの場合は、水熱反応温度121°C、135°C、150°Cで、それぞれ213円/L、227円/L、176円/L、湿式ディスクミル処理のみの場合は240円/Lであった。

一方、脱水工程を導入した場合では、水熱処理と湿式ディスクミルを組み合わせた前処理によるエタノール製造コストは、水熱の反応温度121°C、135°C、150°Cで、それぞれ181円/L、

Fig. 3 Breakdown of Costs of Ethanol Production from Rice Straw

153 円/L, 166 円/L であった。水熱処理のみの場合は、水熱の反応温度 121℃, 135℃, 150℃ で、それぞれ 190 円/L, 204 円/L, 160 円/L, 湿式ディスクミル処理のみの場合は 203 円/L であった。

以上の結果より、脱水工程の導入は 9~17% のコスト削減効果があることが確認できた。すなわち、本プロセスにおいて、脱水工程を導入することは経済的に有利であることが明らかとなった。

3.2. 脱水工程導入による製造コスト内部要因への影響

本プロセスにおける脱水工程導入の製造コストへの影響を確認するためコスト分析を行った。影響を受けている要因を定量的に把握するために、項目分類をした。まず、製造コストの内訳として装置償却費、装置修繕費、電気費、熱費、原料費、材料費に分類した。さらに、各内訳の詳細を把握するために前処理、糖化、発酵、蒸留、その他に分類した。分類した項目に対して、脱水工程の導入によるコストの増減を比較した。

結果の代表例としてエタノール製造コストが最小であった水熱 (135℃)・ディスクミル前処理のケースを取り上げ、Fig. 4 に示す。

装置償却費は全体として 8.9 円/L の減少であった。これは、前処理工程の増加分 (8.9 円/L) を、後段の糖化 (6.7 円/L 減)、

Fig. 4 Comparison of Costs with and without Dehydration Process for Hydrothermal (135°C) and Wet Disk Milling Pretreatment

発酵 (8.3 円/L 減), 蒸留工程 (2.8 円/L 減) の減少分が上回り、全体として装置償却費が削減されたためである。脱水装置導入による前処理工程の装置コスト増加分の経済的デメリットを、脱水後プロセスの装置縮小化による装置コスト削減の経済的メリットが上回り、装置償却費全体の削減効果が生じたことが確認された。

電気費も同様に、前処理工程の増加分を、後段の糖化、発酵、蒸留工程の減少分が上回り、3.1 円/L の削減であった。これも上記と同様の理由で、脱水装置導入によりその消費電力が増加した分を後段プロセス (タンク攪拌動力、ポンプ動力等) の消費電力減少分が上回り、電気費全体の削減効果が生じたためである。

熱費は削減効果の最も大きかった項目で 21.1 円/L の減少であった。前処理工程で消費される熱は原料処理量が増加した分の追加投入が必要であったが、この値は相対的に小さく、それ以上に蒸留工程における投入熱量が減少したため、熱費全体で見ると大幅な削減となった。

材料費は糖化工程 (酵素費用) の増加分を発酵工程 (酵母用培地費用) の減少分が上回り、全体で 1.7 円/L の削減であった。全体からすると、この項目の影響は少ない。

原料費は、脱水工程を導入したことにより唯一増加した項目であり、その値は 5.1 円/L であった。これは水熱・微粉砕前処理で液相に溶出した糖類 (Fig. 2 の液相をろ液と仮定し、ここに含まれる糖類を意味) が、脱水工程において、ろ液とともに排出されロスするために、原料必要量が増加することに起因している。脱水工程導入の有無における年間原料必要量はそれぞれ、59,935 t-dry/y, 65,053 t-dry/y であり、脱水工程導入による増加分は 5118 t-dry/y であった。

修繕費は 2.4 円/L の減少となった。この理由は装置償却費と同様である。

以上の結果から、脱水工程導入による経済的トレードオフ関係を整理すると、脱水工程導入により前処理工程の装置償却費、電気費、熱費の合計として 11.0 円/L 増加したが、全体としての製造コスト削減は 32.0 円/L となった。代表例として水熱 (135℃)・ディスクミル前処理のケースを取り上げてコストの

Fig. 5 Breakdown of Energy Requirements for Ethanol Production from Rice Straw

Fig. 6 Comparison of Process Energy with and without Dehydration Process for Hydrothermal (135°C) and Wet Disk Milling Pretreatment

分析結果を示したが、他のケースでも同様の傾向が確認できた。

3.3. プロセスエネルギー全体の試算結果

稲わらからのエタノール生産における水熱・微粉碎(湿式ディスクミル)前処理法のプロセスエネルギーの試算を行った。各処理におけるプロセスエネルギー全体の試算結果を Fig. 5 に示す。

水熱処理と湿式ディスクミルを組み合わせた前処理によるプロセスエネルギーは、水熱反応温度 121°C, 135°C, 150°C で、それぞれ 36.8 MJ/L, 32.3 MJ/L, 33.0 MJ/L であった。水熱処理のみの場合は、水熱反応温度 121°C, 135°C, 150°C で、それぞれ 29.6 MJ/L, 31.5 MJ/L, 24.2 MJ/L, 湿式ディスクミル処理のみの場合は 37.1 MJ/L であった。

一方、脱水工程を導入した場合では、水熱処理と湿式ディスクミルを組み合わせた前処理によるプロセスエネルギーは、水熱反応温度 121°C, 135°C, 150°C で、それぞれ 20.7 MJ/L, 17.2 MJ/L, 18.7 MJ/L, 水熱処理のみの場合は水熱反応温度 121°C, 135°C, 150°C で、それぞれ 14.7 MJ/L, 15.9 MJ/L, 12.2 MJ/L, 湿式ディスクミル処理のみの場合は 17.1 MJ/L であった。

以上の結果より、脱水工程の導入は 43～57% のプロセスエネルギーを削減する効果があることが確認できた。したがって、本プロセスにおいて、脱水工程を導入することは経済性のみならずプロセスエネルギーの観点からも有効であることが明らかとなった。

3.4. 脱水工程導入によるプロセスエネルギー内部要因への影響

脱水工程導入によるプロセスエネルギーへの変化を把握するためプロセスエネルギーの分析を行った。プロセスエネルギーは、電気と熱で構成されるが、これらを前処理、糖化、発酵、蒸留に分類し、脱水工程の導入によるそれぞれのプロセスエネルギーの増減を比較した。

水熱 (135°C) ・ディスクミル前処理のケースを取り上げ、結果を Fig. 6 に示す。

前処理工程において、電気、熱は、それぞれ 0.8 MJ/L, 0.3 MJ/L 増加した。しかしながら、全体に及ぼす影響としては小さいということが言える。これらの増加分のうち、脱水装置とベルトコンベアに消費されるプロセスエネルギーは、それぞれ 0.082 MJ/L, 0.007 MJ/L で、前処理工程の増加分に占める割合は 8.2% であり、相対的に少なかった。残りの大部分は原料処理量が増えたことによる間接増加によるものであり、水熱処理

Fig. 7 Relationships between Ethanol Production Cost, Process Energy, and Solid Content Percentage during Hydrothermal and Wet Disk Milling

の投入熱量とディスクミルの消費電力がその要素であった。

糖化および発酵工程はどちらも消費電気が削減されており、その値はそれぞれ 0.8 MJ/L, 0.9 MJ/L であった。これは脱水により処理容量が減量したために、ポンプ動力ならびにタンクの搅拌動力が削減できたことに起因する。

蒸留工程では、プロセスエネルギーが 14.4 MJ/L 削減された。これは、エタノールの低位発熱量が 1 L あたり 21.2 MJ (LHV) であることを考えれば、生産するエタノールの約 68% に相当する熱量を削減できることになる。脱水工程導入は、蒸留工程のプロセスエネルギー削減に大きく寄与することが明らかとなった。

以上の結果を整理すると、脱水工程を導入することは、前処理工程のプロセスエネルギーを 1.1 MJ/L とわずかに増加させるが、蒸留工程の削減効果が大きく、全体として 15.1 MJ/L の削減が確認された。代表例として水熱 (135°C) ・ディスクミル前処理のケースを取り上げてプロセスエネルギーの分析結果を示したが、他のケースでも同様の傾向が確認できた。

3.5. 脱水工程導入条件

Figs. 4, 6 より、製造コストおよびプロセスエネルギーに対する脱水工程の導入による影響の大きな要因は、蒸留工程の投入エネルギーであることが分かる。蒸留工程の投入エネルギーは、蒸留塔リボイラーの投入エネルギーであり、発酵液の処理量と濃度に相関関係がある。本プロセスでは、発酵液の処理量と濃度は前処理工程の水熱・ディスクミル処理時の固形分濃度に制限される。そこで、水熱・ディスクミル処理時の固形分濃度の変化とエタノール製造コストおよびプロセスエネルギーの関係について検討した。結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 では、水熱・ディスクミル処理時の固形分濃度が低い場合は、脱水工程の有無によりエタノール製造コストあるいはプロセスエネルギーに大きな差が生じた。たとえば、ベースケースのエタノール製造コストは、脱水工程の有無のシステム

では、それぞれ153円/L、185円/Lである。このことより、脱水工程を導入することでエタノール製造コストを約17%削減でき、経済的な優位性があることが分かる。しかしながら、水熱・ディスクミル処理時の固形分濃度が高くなるにつれて、脱水工程の有無によるエタノール製造コストの差は縮まり、固形分濃度約20%で、その差はなくなる。

一方のプロセスエネルギーについても同様の傾向があり、水熱・ディスクミル処理時の固形分濃度25%程度で両者の差はなくなる。

したがって、技術革新により固形分濃度約20%程度で運転可能な水熱・ディスクミル装置が開発されれば、脱水工程の導入の優位性を担保することは困難になる。しかしながら、固形分濃度20%で運転可能、かつ消費動力も本設定条件と同等レベルを満足させる装置の開発が現状として困難であると考えられるため、既存技術である脱水を本システムに導入することは経済的・エネルギー的に有効であると言える。

4. 結 言

本研究では、稲わらからのエタノール生産プロセスにおいて、水熱・微粉砕前処理酵素糖化法に脱水工程導入の経済性およびプロセスエネルギーの評価を行った。本プロセスに脱水工程を導入した場合は9～17%のコスト削減効果ならびに43～57%のプロセスエネルギーを削減する効果があることが確認できた。脱水工程導入は経済・エネルギーの両方の観点から優位であることが明らかとなった。

謝 辞

本研究は、農林水産省委託研究「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発」の一環として行われた。

References

- Kim, J. S., Park, S. C., Kim, J. W., Park, J. C., Park, S. M., Lee, J. S., *Bioresour. Technol.*, **101**, (13), 4801 (2010).
- Mabee, W. E., Saddler, N. J., *Bioresour. Technol.*, **101**, (13), 4806 (2010).
- Fang, X., Shen, Y., Zhao, J., Bao, X., Qu, Y., *Bioresour. Technol.*, **101**, (13), 4814 (2010).
- Soccol, C. R., Vandenberghe, L. P. S., Medeiros, A. B. P., Karp, S. G., Buckeridge, M., Ramos, L. P., Pitarelo, A. P., Ferreira-Leitão, J. S., Gottschalk, L. M. F., Ferrara, M. A., Bon, E. P. S., Moraes, L. M. P., Araújo, J. A., Torres, F. A. G., *Bioresour. Technol.*, **101**, (13), 4820 (2010).
- Sukumaran, R. K., Surender, V. J., Sindhu, R., Binod, P., Janu, K. U., Sajna, K. V., Rajasree, K. P., Pandey, A., *Bioresour. Technol.*, **101**, (13), 4826 (2010).
- Goh, C. S., Tan, K. T., Lee, K. T., Bhatia, S., *Bioresour. Technol.*, **101**, (13), 4834 (2010).
- Gnansounou, E., *Bioresour. Technol.*, **101**, (13), 4842 (2010).
- Binod, P., Sindhu, R., Singhanian, R. R., Vikram, S., Devi, L., Nagalakshmi, S., Kurien, N., Sukumaran, R. K., Pandey, A., *Bioresour. Technol.*, **101**, (13), 4767 (2010).
- Yanagida, T., Fujimoto, S., Hiden, A., Inoue, H., Tsukahara, K., Sawayama, S., Minowa, T., *J. Jpn. Soc. Energy Resour.*, **30**, (5), 8 (2009).
- Yanagida, T., Fujimoto, S., Bespyatko, L. Y., Inoue, S., Tsukahara, K., Sawayama, S., Minowa, T., *J. Jpn. Soc. Energy Resour.*, **31**, (3), 15 (2010).
- Inoue, H., Yano, S., Endo, T., Sakaki, T., Sawayama, S., *Biotechnol. Biofuels*, **1**, **2**, 1 (2008).
- Hiden, A., Inoue, H., Tsukahara, K., Fujimoto, S., Minowa, T., Inoue, S., Endo, T., Sawayama, S., *Bioresour. Technol.*, **100**, (10), 2706 (2009).
- Endo, T., *Synthesiology*, **2**, (4), 310 (2009).
- Hiden, A., Inoue, H., Tsukahara, K., Inoue, S., Inoue, S., Endo, T., Sawayama, S., Annual Meeting of Japan Society for Bioscience, Biotechnology, and Agrochemistry 2009, Fukuoka, March 2009, Proceedings, p. 334.
- Aden, A., Ruth, M., Ibsen, K., Jechura, J., Neeves, K., Sheehan, J., Wallace, B., National Renewable Energy Laboratory Technical Report, NREL/TP-5108 (2002).
- Tsukahara, K., Inoue, H., Hiden, A., Inoue, S., Endo, T., Fujimoto, S., Yanagida, T., Minowa, T., Sawayama, S., Interim Meeting for the Regional Biomass Energy Project, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Japan, Tokyo, December 2009, Proceedings, II-6.
- Matsushika, A., Watanabe, S., Kodaki, T., Makino, K., Sawayama, S., *J. Biosci. Bioeng.*, **105**, (3), 296 (2008).
- Matsushika, A., Inoue, H., Murakami, K., Takimura, O., Sawayama, S., *Bioresour. Technol.*, **100**, (8), 2392 (2009).
- Saito, Y., "Cost Estimation Handbook for Chemical Engineers, 3rd Edition," Kogyo Chosakai Publishing, Inc., Tokyo (2000). 斎藤義己, "化学装置コストハンドブック改訂三版," 工業調査会, 東京 (2000).

要 旨

メカノケミカル前処理バイオエタノール生産システムにおける脱水工程導入の評価

柳田 高志^{†1)}, 藤本 真司^{†1)}, Lyudmyla BESPYATKO^{†1)}, 塚原 建一郎^{†1)},
 秀野 晃大^{†2)}, 澤山 茂樹^{†1),3)}, 美濃輪 智朗^{†1)}

^{†1)} (独)産業技術総合研究所 バイオマス研究センター, 739-0046 広島県東広島市鏡山3-11-32

^{†2)} 愛媛大学農学部環境先端技術センター, 790-8566 松山市樽味3-5-7

^{†3)} 京都大学大学院農学研究科応用生物科学専攻, 606-8502 京都市左京区北白川追分町

リグノセルロース系バイオマスを原料としたエタノール製造では、糖化前処理技術の経済性向上が求められている。この前処理技術の一つとして、水熱反応や湿式微粉砕を組み合わせるメカノケミカル法が検討されている。しかしながら、この方法は湿式方式のため、プロセス後段の発酵終了時のエタノール濃度が低くなり、蒸留工程での投入エネルギーを多く必要とすることが懸念されている。一方、脱水工程を導入した場合、水熱

反応で溶解した糖類の損失が懸念される。そこで、前処理と酵素糖化の間に脱水工程を導入するシステムについて、エタノール製造全体におけるコストとプロセスエネルギーの評価をした。その結果、脱水工程の導入は9～17%のコスト削減効果、ならびに43～57%のプロセスエネルギーを削減する効果のあることが確認できた。

.....