

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 4 月 4 日(04.04.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/046622 A1

- (51) 国際特許分類:
C12P 7/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/006048
- (22) 国際出願日: 2012 年 9 月 24 日(24.09.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-218034 2011 年 9 月 30 日(30.09.2011) JP
- (71) 出願人: 川崎重工業株式会社 (KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町 3 丁目 1 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 楠田 浩雅 (KUSUDA, Hiromasa); 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町 3 丁目 1 番 1 号 川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP). 和泉憲明 (IZUMI, Noriaki); 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町 3 丁目 1 番 1 号 川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP). 田尻 浩範 (TAJIRI, Hironori); 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町 3 丁目 1 番 1 号 川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP). 辻田 章次 (TSUJITA, Shoji); 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町 3 丁目 1 番 1 号 川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP). 西野 毅 (NISHINO,

Takashi); 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町 3 丁目 1 番 1 号 川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町 1 2 3 番地の 1 貿易ビル 3 階 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ETHANOL USING CELLULOSIC BIOMASS AS STARTING MATERIAL

(54) 発明の名称: セルロース系バイオマスを原料とするエタノール製造方法

【図1】

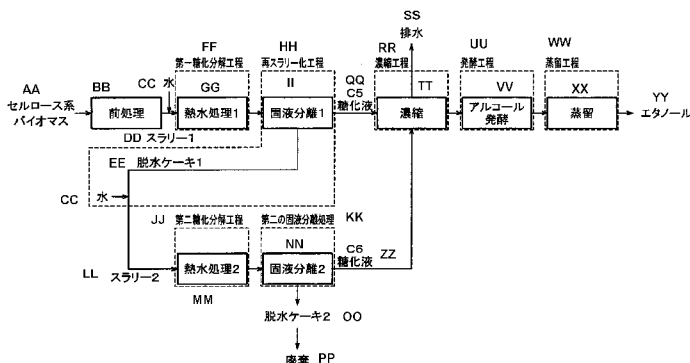


FIG.1

- | | |
|---|------------------------------|
| AA Cellulosic biomass | NN Solid-liquid separation 2 |
| BB Pre-treatment | OO Dehydrated cake 2 |
| CC Water | PP Discard |
| DD Slurry 1 | QQ C5 saccharide |
| EE Dehydrated cake 1 | RR Concentrating step |
| FF First saccharification/dissolution step | SS Water discharge |
| GG Hot water treatment 1 | TT Concentration |
| HH Re-slurrification step | UU Fermentation step |
| II Solid-liquid separation 1 | VV Alcohol fermentation |
| JJ Second saccharification/dissolution step | WW Distillation step |
| KK Second solid-liquid separation treatment | XX Distillation |
| LL Slurry 2 | YY Ethanol |
| MM Hot water treatment 2 | ZZ C6 saccharide |

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to prevent the loss of C5 and C6 saccharides and to inhibit the generation of fermentation-inhibiting substances in a method for producing ethanol which involves independently hydrolyzing the hemicellulose and the cellulose within a cellulosic biomass and subjecting a saccharification liquid to alcohol fermentation. In this method for producing ethanol, first a hemicellulose is saccharified and dissolved into a C5 saccharide by subjecting the slurry of a cellulosic biomass, in which the concentration of the cellulosic biomass is between 1 and 5 mass %, to hot water treatment at a temperature between 140 and 200°C under a pressure between 1 and 5 MPa. Subsequently, a cellulose is saccharified and dissolved into a C6 saccharide by turning a dehydrated cake after the hot water treatment into a slurry having a solid content between 1 and 5 mass% and by subjecting the dehydrated cake to hot water treatment at a temperature between 240 and 300°C under a pressure between 4 and 10 MPa. A saccharification liquid is concentrated to a saccharide concentration of 10 mass% or more by using a concentration device such as a reverse osmosis membrane device and is employed during alcohol fermentation.

(57) 要約:

[続葉有]



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、セルロース系バイオマス中のヘミセルロース及びセルロースを別個に加水分解し、糖化液をアルコール発酵させてエタノールを製造する方法において、C5 糖類及び C6 糖類のロスを防止し、発酵阻害物質の生成を抑制することを目的とする。本発明のエタノール製造方法は、まず、セルロース系バイオマスの濃度が 1 質量%以上 5 質量%以下であるセルロース系バイオマスのスラリーを、温度 140°C 以上 200°C 以下、圧力 1MPa 以上 5MPa 以下で熱水処理することにより、ヘミセルロースを C5 糖類へと糖化分解する。次に、熱水処理後の脱水ケーキを、固形物濃度 1 質量%以上 5 質量%以下となるようにスラリー化し、温度 240°C 以上 300°C 以下、圧力 4MPa 以上 10MPa 以下で熱水処理することにより、セルロースを C6 糖類へと糖化分解する。糖化液は、逆浸透膜装置のような濃縮装置を用いて糖類濃度 10 質量%以上に濃縮し、アルコール発酵に供される。

明 細 書

発明の名称：

セルロース系バイオマスを原料とするエタノール製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース系バイオマスを超臨界状態又は亜臨界状態で加水分解して糖類を製造し、その後、糖類をアルコール発酵させることによってエタノール（バイオエタノール）を製造するための方法に関する。

背景技術

[0002] バイオマスエネルギー利用の一環として、植物の主成分であるセルロース又はヘミセルロースを分解し、エタノールを得ようとする試みがある。ここでは、得られたエタノールを、燃料用として主として自動車燃料に一部混入させたり、ガソリンの代替燃料として利用したりすることが計画されている。

[0003] 植物の主な成分には、セルロース（炭素6個から構成されるC6糖類であるグルコースの重合体）、ヘミセルロース（炭素5個から構成されるC5糖類とC6糖類の重合体）、リグニン、デンプンが含まれるが、エタノールはC5糖類、C6糖類、それらの複合体であるオリゴ糖のような糖類を原料として、酵母菌のような微生物の発酵作用によって生成される。

[0004] セルロース又はヘミセルロースのようなセルロース系バイオマスを糖類に分解するには、1）硫酸など強酸の酸化力により加水分解する方法、2）酵素により分解する方法、3）超臨界水又は亜臨界水の酸化力を利用する方法、の3種類が工業的に利用されようとしている。しかし、1）の酸分解法は、添加した酸が酵母菌の発酵に対して阻害物質となることから、セルロース又はヘミセルロースを糖類に分解した後、糖類をアルコール発酵させる前に添加した酸の中和処理が必須であり、その処理費用の点で経済的に実用化困難な面がある。2）の酵素分解法は、常温定圧処理が可能ではあるが、有効な酵素が見出されておらず、発見されたとしても酵素の生産コストが高くな

ることが予想されており、経済性の面で未だ工業規模では実現の目処が立っていない。

[0005] 3) の超臨界水又は亜臨界水によってセルロース系バイオマスを加水分解して糖類とする方法として、セルロース粉末を240～340℃の加圧熱水と接触させて加水分解することを特徴とする非水溶性多糖類の製造方法が、特許文献1に開示されている。特許文献2は、細片されたバイオマスを140～230℃で飽和水蒸気圧以上に加圧した熱水で所定時間加水分解してヘミセルロースを分解抽出し、その後セルロースの分解温度以上に加熱した加圧熱水で加水分解してセルロースを分解抽出する方法を開示している。特許文献3は、平均重合度100以上のセルロースを、温度250℃以上450℃以下、圧力15MPa以上450MPa以下の超臨界水又は亜臨界水と0.01秒以上5秒以下接触反応させ、その後冷却して温度250℃以上350℃以下、圧力15MPa以上450MPa以下の亜臨界水と1秒以上10分以下接触させて加水分解することを特徴とするグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖の製造方法を開示している。

[0006] 特許文献4は、木質バイオマスから、高収率、高効率で糖類を得ることに加え、C5糖類とC6糖類を含む糖類と、C6糖類を含む糖類を分離して回収することができる糖類の製造方法を開示している。特許文献4の糖類の製造方法は、木質バイオマスに、高温高圧水を加えたスラリーを加熱処理する第1スラリー加熱工程(S1)と、加熱処理されたスラリーを、液体成分と、固体成分とに分離する第1分離工程(S2)と、分離された固体成分に、水を加えてスラリーとし、当該スラリーを加熱処理する第2スラリー加熱工程(S3)と、加熱処理されたスラリーを、液体成分と、固体成分とに分離する第2分離工程(S4)と、分離された液体成分から水を除去して糖類を取得する有用成分取得工程(S5)と、を含み、有用成分取得工程(S5)において、糖類を取得することに加え、さらに、第1分離工程(S2)で分離された液体成分から水を除去して、糖類を取得することを特徴とする。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2000-186102号公報

特許文献2：特開2002-59118号公報

特許文献3：特開2003-212888号公報

特許文献4：特開2010-81855号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 超臨界水又は亜臨界水によってセルロース系バイオマスを加水分解して糖類とする従来技術においては、熱水処理するセルロース系バイオマススラリー中のバイオマス濃度（固形物濃度）が高い方が、より多くのバイオマス进行处理できるため、エネルギーを節約し得る。

[0009] ここで、通常の加水分解法においては、バイオマス中のヘミセルロースを熱水処理（1回目の熱水処理）してC5糖類に加水分解し、残渣を脱水処理して、固形分（固形残渣）を再度スラリーとして、よりシビアな条件で熱水処理（2回目の熱水処理）してバイオマス中のセルロースをC6糖類に加水分解する。ところが、1回目の熱水処理後、脱水処理によって得られる残渣には、1回目の熱水処理によって生成されたC5糖類が1割程度残存している。このC5糖類は、2回目の熱水処理によって有機酸のような、後続する発酵工程におけるアルコール発酵の阻害物質へと酸化される。

[0010] このため、加水分解効率を向上させるためにセルロース系バイオマススラリー中のバイオマス濃度を高めると、1回目の熱水処理後の残渣に残存するC5糖類量が増加する。その結果、C5糖類のロスがより多くなり、アルコール発酵の効率低下の原因ともなる。スラリー濃度を高くすると、スラリーの流動性が低下して、配管を用いてスラリーを輸送することが困難となる。さらに、間接熱交換器における熱伝導率も低下する。

[0011] 本発明は、セルロース系バイオマス中のヘミセルロース及びセルロースを別個に加水分解し、糖化液をアルコール発酵させてエタノールを製造する方法において、ヘミセルロース及びセルロースの糖化工程におけるC5糖類のロスを防止し、発酵阻害物質の生成を抑制することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、ヘミセルロースを加水分解するための熱水処理に供するセルロース系バイオマスの濃度（固形物濃度）を低く抑えれば、熱水処理後のスラリーを固液分離した場合に、残渣である脱水ケーキにC5糖類が残存しにくいことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] 具体的に、本発明は、セルロース系バイオマスを原料とするエタノール製造方法であって、

固形物濃度が1質量%以上5質量%以下であるセルロース系バイオマスのスラリーを、温度140℃以上200℃以下、圧力1MPa以上5MPa以下で熱水処理することにより、セルロース系バイオマスに含有されているヘミセルロースをC5糖類へと糖化分解する第一糖化分解工程と、

前記第一糖化分解工程後のスラリーを固液分離する第一固液分離工程と、

前記第一固液分離工程で得られた脱水ケーキに水を添加して、固形物濃度が1質量%以上5質量%以下となるようにスラリー化する再スラリー化工程と、

前記再スラリー化工程で得られたスラリーを、温度240℃以上300℃以下、圧力4MPa以上10MPa以下で熱水処理することにより、セルロース系バイオマスに含有されているセルロースをC6糖類へと糖化分解する第二糖化分解工程と、

前記第二糖化分解工程後のスラリーを固液分離する第二固液分離工程と、

前記第一固液分離工程で得られたC5糖化液と、前記第二固液分離工程で得られたC6糖化液とを、糖類濃度10質量%以上に濃縮する濃縮工程と、

前記濃縮工程後の濃縮糖化液をアルコール発酵させる発酵工程と、

前記発酵工程によって得られた発酵液を蒸留してエタノールを濃縮する蒸留工程と、

を有することを特徴とする。

[0014] 固形物濃度（セルロース系バイオマスの濃度）を1質量%以上5質量%以下に調整することにより、第一糖化分解工程後のスラリーを固液分離する際に

、脱水ケーキにC5糖類が残存しにくくなる。この脱水ケーキに水を加えてスラリー化し、該スラリーを対象として第二糖化分解工程を行う際にも、スラリー濃度（固形物濃度）を、1質量%以上5質量%以下に調整すると、第二糖化分解工程後のスラリーを固液分離する過程においても、脱水ケーキにC6糖類が残存しにくくなる。

[0015] 第一糖化分解工程及び第二糖化分解工程のスラリー濃度を、固形物濃度1質量%以上5質量%以下に調整することにより、スラリーの流動性が増し、配管による輸送が容易となる。さらに、間接型熱交換器において、スラリーへの熱伝導が良くなる。

[0016] ここで、第一糖化分解工程及び第二糖化分解工程におけるスラリー濃度（固形物濃度）を、それぞれ1質量%以上5質量%以下、及び1質量%以上5質量%以下に調整するだけでは、脱水スラリー中に残存するC5糖類及びC6糖類を減少させることはできても、第一糖化分解工程及び第二糖化分解工程によって得られる糖化液の濃度（糖濃度）も低下する。その結果、後続する発酵工程において、アルコール発酵の効率が低下する。

[0017] しかし、本発明のエタノール製造方法では、アルコール発酵前に糖化液を逆浸透膜装置（RO膜装置）のような濃縮装置によって濃縮し、糖化液中の糖類濃度（C5糖類及びC6糖類を合計した糖類全体の濃度）を10質量%以上になるように濃縮することにより、後続する発酵工程に好適な糖類濃度を維持し、アルコール発酵効率の低下を防止し得る。

[0018] 前記第一固液分離工程が、前記第一糖化分解工程後のスラリーを固液分離し、得られた脱水ケーキを水洗した後、さらに固液分離する工程であり、かつ、前記第一固液分離工程において、脱水ケーキを水洗した後、分離された水を回収して前記濃縮工程に供することが好ましい。

[0019] 第一糖化分解工程後のスラリーから得られた脱水ケーキを水洗し、分離された水を回収して濃縮工程に供することにより、脱水ケーキ中に残存するC5糖類を回収することが可能となる。

[0020] 前記第二固液分離工程が、前記第二糖化分解工程後のスラリーを固液分離

し、得られた脱水ケーキを水洗した後、さらに固液分離する工程であり、

かつ、前記第二固液分離工程において、脱水ケーキを水洗した後、分離された水を回収して前記濃縮工程に供することも好ましい。

[0021] 第二固液分離工程において、第二糖化分解工程後のスラリーを固液分離し、得られた脱水ケーキを水洗し、さらに固液分離し、分離された水を回収して濃縮工程に供することにより、脱水ケーキ中に残存するC6糖類を回収することが可能となる。

[0022] 第一固液分離工程で脱水ケーキを水洗した後に分離される水と、第二固液分離工程で脱水ケーキを水洗した後に分離される水は、第一固液分離工程で得られたC5糖化液及び第二固液分離工程で得られたC6糖化液と混合して濃縮工程に供してもよく、別個に濃縮工程に供してもよい。作業時間短縮の観点からは、すべての糖化液及び洗浄液を混合した液について、濃縮工程を行うことが好ましい。

[0023] 前記濃縮工程の前に、C5糖化液及びC6糖化液を活性炭によって吸着処理することが好ましい。

[0024] C5糖化液及びC6糖化液を逆浸透膜装置によって濃縮する前に、精密ろ過膜装置（MF膜装置）によって微細な固形物を除去することが好ましいが、セルロース系バイオマスの糖化液中にはリグニンのような有機物、又は無機析出物が含有されることがある。このような有機物又は無機析出物を含有する糖化液を逆浸透膜装置に供給すると、有機物又は無機析出物によってRO膜が閉塞されやすい。そこで、濃縮工程の前に、糖化液を活性炭によって吸着処理し、糖化液中に含有される有機物又は無機析出物を除去することにより、RO膜の閉塞（目詰まり）を防止し得る。

[0025] 活性炭によって吸着処理されるC5糖化液及びC6糖化液には、第一糖化分解工程後のスラリーから得られた脱水ケーキを水洗した洗浄水、及び／又は第二糖化分解工程後のスラリーから得られた脱水ケーキを水洗した洗浄水、並びにこれら洗浄水と混合されたC5糖化液及びC6糖化液も含まれる。

[0026] 前記発酵工程前に濃縮されたC5糖化液及びC6糖化液は、中和処理されるこ

とが好ましい。

[0027] 糖化液中にはヘミセルロース又はセルロースの加水分解に際し、酢酸又は乳酸のような有機酸が生成する。このため、糖化液の液性はpH2～4程度の酸性となる場合が多い。そのまま糖化液を濃縮して発酵工程に移行させたのでは、糖化液はエタノール発酵に不適當な低いpHとなる。そこで、発酵工程の前に、糖化液を中和し、pHを4.0～6.0程度に調整することが好ましい。中和処理には、糖化液に含有される成分を分解したり、発酵工程を阻害したりしない苛性ソーダ又は消石灰のようなアルカリ剤を使用することが好ましい。

[0028] 中和処理するC5糖化液及びC6糖化液には、第一糖化分解工程後のスラリーから得られた脱水ケーキを水洗した洗浄水、及び／又は第二糖化分解工程後のスラリーから得られた脱水ケーキを水洗した洗浄水、並びにこれら洗浄水と混合されたC5糖化液及びC6糖化液も含まれる。

[0029] 本発明の上記目的、他の目的、特徴及び利点は、添付図面参照の下、以下の好適な実施態様の詳細な説明から明らかにされる。

発明の効果

[0030] 本発明のエタノール製造方法によれば、ヘミセルロース及びセルロースを加水分解することによって得られるC5糖類及びC6糖類を最大限有効利用し、かつ、アルコール発酵の効率も維持することが可能である。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1は、本発明の実施形態1を説明する概略フロー図を示す。

[図2]図2は、本発明の実施形態2を説明する概略フロー図を示す。

[図3]図3は、本発明の実施形態3を説明する概略フロー図を示す。

[図4]図4は、本発明の実施形態4を説明する概略フロー図を示す。

[図5]図5は、本発明の実施形態5を説明する概略フロー図を示す。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明の実施の形態について、適宜図面を参照しながら説明する。本発明は、以下の記載に限定されない。

[0033] <実施形態1>

図1は、本発明の実施形態1を説明する概略フロー図を示す。まず、セルロース系バイオマス（例えば、バガスや甜菜かす、わら等の草木系バイオマス）を、前処理として数mm以下に粉砕する。粉砕後、水を加えて固形物濃度1質量%以上5質量%以下のスラリー1とする。固形物濃度が低いために、スラリー1の流動性は高く、配管を用いた輸送は、従来技術と比較して容易である。

[0034] （第一糖化分解工程）

次に、固形物濃度1質量%以上5質量%以下のスラリー1は、温度140℃以上200℃以下、圧力1MPa以上5MPa以下で熱水処理される（熱水処理1）。熱水処理1は、例えば、間接加熱型圧力容器内でスラリーを加熱及び加圧することによって行われる。熱水処理1によって、セルロース系バイオマス中のヘミセルロースは、C5糖類に加水分解される。このとき、スラリー1の流動性が高いことによって、間接加熱型圧力容器内における熱伝導性は、従来技術と比較して良好となる。

[0035] （第一固液分離工程）

次に、熱水処理1されたスラリー1は、ドラムフィルター、ベルトフィルター、ディスクフィルター又はフィルタープレスのような固液分離装置を用いて、C5糖化液と脱水ケーキ1とに固液分離される（固液分離1）。C5糖化液は、後続する濃縮工程に供給される。このとき、本発明では、熱水処理されるスラリー1の固形物濃度が、従来のヘミセルロース加水分解法におけるスラリーの固形物濃度よりも低いために、脱水ケーキ1にC5糖類が残存しにくい。

[0036] （再スラリー化工程）

脱水ケーキ1は、水を添加され、固形物濃度が1質量%以上5質量%以下となるようにスラリー化され、スラリー2が調製される。

[0037] （第二糖化分解工程）

スラリー2は、熱水処理1と同様にして、温度240℃以上300℃以下、圧力4MPa以上10MPa以下で熱水処理される（熱水処理2）。熱水処理2によって、

セルロース系バイオマス中のセルロースは、C6糖類に加水分解される。このとき、スラリー2の流動性が高いことによって、間接加熱型圧力容器内における熱伝導性は、従来技術と比較して良好となる。

[0038] 本発明では、脱水ケーキ1中のC5糖類の残存量が少ないため、熱水処理2において、有機酸のようなアルコール発酵に対する阻害物質の生成が、従来技術と比較して少ない。

[0039] (第二固液分離工程)

熱水処理2されたスラリー2は、ドラムフィルター、ベルトフィルター、ディスクフィルター又はフィルタープレスのような固液分離装置を用いて、C6糖化液と脱水ケーキ2とに固液分離される(固液分離2)。C6糖化液は、後続する濃縮工程に供給される。脱水ケーキ2は、適宜系外に廃棄される。

[0040] (濃縮工程)

C5糖化液及びC6糖化液は、R0膜装置のような濃縮装置を用いて糖類濃度10質量%以上に濃縮される。濃縮装置としてR0膜装置が使用される場合、C5糖化液及びC6糖化液は、それぞれ単独でR0膜装置によって濃縮されてもよく、両者が混合された後、R0膜装置によって濃縮されてもよい。濃縮後の糖類濃度は、R0膜装置の性能によって変動するが、より高い濃度とされることが好ましい。濃縮後の糖類濃度は、10質量%~50質量%程度とされることが実用的である。R0膜装置のR0膜の目詰まりを防止するために、C5糖化液及びC6糖化液は、MF膜装置などを用いて固形物を除去されることが好ましい。R0膜装置によって糖化液から分離された水分は、適宜系外に排水される。

[0041] (発酵工程)

次に、濃縮された糖化液は、発酵工程において、酵母を利用してエタノールへと変換される。発酵工程は、公知の発酵方法を採用することができる。発酵工程によって、糖化液に含有されていたC5糖類及びC6糖類は、エタノールへと変換される。

[0042] (蒸留工程)

次に、発酵工程後のアルコール発酵液は、蒸留され、エタノールが濃縮さ

れる。蒸留工程によって得られる蒸留液は、固形物及びエタノール以外の成分が除去されている。蒸留工程は、蒸留酒の製造方法として公知の蒸留方法を採用することができる。

[0043] <実施形態 2>

図 2 は、本発明の実施形態 2 を説明する概略フロー図を示す。本実施形態の基本的なフローは、実施形態 1 と同一であるため、ここでは実施形態 1 との相違点についてのみ説明する。実施形態 1 と同じ構成には、同じ用語を使用する。

[0044] 本実施形態は、実施形態 1 において、固液分離 1 によって得られた脱水ケーキ 1 を熱水処理 2 に供する前に、水洗 1 と固液分離 3 の処理が追加された構成である。すなわち、本実施形態では、固液分離 1 によって得られた脱水ケーキ 1 が水洗される（水洗 1）。これにより、脱水ケーキ 1 は、再度スラリー化され、スラリー 3 となる。スラリー 3 は、固液分離 1 と同様にして、洗浄水 1 と脱水ケーキ 3 とに固液分離される（固液分離 3）。本発明は、脱水ケーキ 1 に残存する C5 糖類が少ないことを特徴としている。しかし、本実施形態によれば、脱水ケーキ 1 中にわずかに残存した C5 糖類を水洗 1 によって最大限回収し、発酵工程へと供給することが可能となる。

[0045] C5 糖類を溶解させた洗浄水 1 は、固液分離 2 によって得られる C6 糖化液と混合された後、R0 膜装置によって糖類濃度 10 質量%以上に濃縮される。一方、脱水ケーキ 3 は、水を添加され、固形物濃度（セルロース系バイオマス濃度）が 1 質量%以上 5 質量%以下となるようにスラリー化され、スラリー 2 が調製される。

[0046] <実施形態 3>

図 3 は、本発明の実施形態 3 を説明する概略フロー図を示す。本実施形態の基本的なフローは、実施形態 1 と同一であるため、ここでは実施形態 1 との相違点についてのみ説明する。実施形態 1 と同じ構成には、同じ用語を使用する。

[0047] 本実施形態は、実施形態 1 において、固液分離 2 によって得られた脱水ケ

一キ 2 に、水洗 2 と固液分離 4 の処理を行い、固液分離 4 によって得られた洗浄水 2、及び固液分離 2 によって得られた C6 糖化液を、濃縮工程において濃縮する処理が追加された構成である。すなわち、本実施形態では、固液分離 2 によって得られた脱水ケーキ 2 が水洗される（水洗 2）。これにより、脱水ケーキ 2 は、再度スラリー化され、スラリー 4 となる。スラリー 4 は、固液分離 2 と同様にして、洗浄水 2 と脱水ケーキ 4 とに固液分離される（固液分離 4）。本発明は、脱水ケーキ 2 に残存する C6 糖類が少ないことも特徴としている。しかし、本実施形態によれば、脱水ケーキ 2 中にわずかに残存した C6 糖類を水洗 2 によって最大限回収し、発酵工程へと供給することが可能となる。

[0048] C6 糖類を溶解させた洗浄水 2 は、固液分離 2 によって得られる C6 糖化液と混合された後、R0 膜装置によって糖類濃度 10 質量%以上に濃縮される。一方、脱水ケーキ 4 は、適宜系外に廃棄される。

[0049] 図 2 及び図 3 に開示されている構成を組み合わせ、脱水ケーキ 1 及び脱水ケーキ 2 の両方を水洗し、洗浄水 1 及び洗浄水 2 を濃縮工程に供給して、回収する構成とすることも可能である。その場合、C5 単類及び C6 糖類の両方を最大限回収し、発酵工程へと供給することが可能となる。

[0050] <実施形態 4>

図 4 は、本発明の実施形態 4 を説明する概略フロー図を示す。本実施形態の基本的なフローは、実施形態 1 と同一であるため、ここでは実施形態 1 との相違点についてのみ説明する。実施形態 1 と同じ構成には、同じ用語を使用する。

[0051] 本実施形態では、固液分離 1 によって得られる C5 糖化液と、固液分離 2 によって得られる C6 糖化液とを、R0 膜装置によって濃縮する前に活性炭処理することを特徴としている。活性炭処理は、例えば、糖化液を活性炭吸着塔に供給したり、活性炭を充填したカラムに供給したりすることによって行い得る。糖化液を活性炭処理することにより、糖化液中に含有されているリグニンのような有機物又は無機析出物が除去され、後続する濃縮工程で使用され

るR0膜装置のR0膜の目詰まりを防止し得る。C5糖化液及びC6糖化液は、それぞれ単独で活性炭処理されてもよく、両者が混合された後、活性炭処理されてもよい。

[0052] 活性炭処理後の糖化液は、活性炭の微粒子が混入し、R0膜装置のR0膜が目詰まりすることを防止するために、R0膜装置の上流側において、固形物除去工程によって固形物を除去することが好ましい。活性炭処理後の糖化液から活性炭の微粒子のような固形物を除去する手段は、例えば、MF膜装置が使用されるが、それに限定されない。

[0053] 活性炭吸着塔のような活性炭処理手段は、定期的に逆洗浄されることが好ましい。逆洗浄時には、逆洗排水1は、固液分離1に用いられる固液分離手段の上流側に供給される。同様に、MF膜装置の逆洗浄時には、逆洗排水2は、活性炭処理に用いられる活性炭処理手段の上流側に供給される。

[0054] 図4に示される活性炭処理及び固形物除去に関する構成を、図1～3に示される実施の形態1～3と組み合わせることも可能である。

[0055] <実施形態5>

図5は、本発明の実施形態5を説明する概略フロー図を示す。本実施形態の基本的なフローは、実施形態1と同一であるため、ここでは実施形態1との相違点についてのみ説明する。実施形態1と同じ構成には、同じ用語を使用する。

[0056] 本実施形態は、実施形態1において、濃縮工程によって濃縮された糖化液を、アルカリ剤を添加することによって、アルコール発酵の前に中和する処理が追加された構成である。上述したように、糖化液の液性はpH2～4程度の酸性となる場合が多い。そのまま糖化液を濃縮して発酵工程に移行させたのでは、糖化液はエタノール発酵に不適当な低いpHとなる。そこで、本実施形態では、濃縮された糖化液にアルカリ剤を添加することによって中和し、pHを4.0～6.0程度に調整する。濃縮された糖化液のpHは、pHメータのようなpH測定装置によって測定可能である。

[0057] 中和に使用されるアルカリ剤は、糖化液に含有される成分を分解したり、

エタノール発酵を阻害したりしないアルカリ剤であれば、特に限定されない。しかし、糖化液のpH調整が容易の観点から、強アルカリ剤よりも弱アルカリ剤を使用することが好ましい。好ましいアルカリ剤の具体例は、苛性ソーダ又は消石灰である。アルカリ剤は、水溶液として添加されてもよく、糖化液中に溶解するのであれば粉末のような固体として添加されてもよい。

[0058] 上記説明から、当業者にとっては、本発明の多くの改良や他の実施の形態が明らかである。従って、上記説明は例示としてのみ解釈されるべきであり、本発明を実行する最良の態様を当業者に教示する目的で提供されたものである。本発明の精神を逸脱することなく、その構造及び／又は機能の詳細を実質的に変更できる。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明のエタノール製造方法は、セルロース系バイオマスを分解し、エタノールを製造するための方法として、バイオエネルギー分野において有用である。

請求の範囲

[請求項1]

固形物濃度が1質量%以上5質量%以下であるセルロース系バイオマスのスラリーを、温度140℃以上200℃以下、圧力1MPa以上5MPa以下で熱水処理することにより、セルロース系バイオマスに含有されているヘミセルロースをC5糖類へと糖化分解する第一糖化分解工程と、

前記第一糖化分解工程後のスラリーを固液分離する第一固液分離工程と、

前記第一固液分離工程で得られた脱水ケーキに水を添加して、固形物濃度が1質量%以上5質量%以下となるようにスラリー化する再スラリー化工程と、

前記再スラリー化工程で得られたスラリーを、温度240℃以上300℃以下、圧力4MPa以上10MPa以下で熱水処理することにより、セルロース系バイオマスに含有されているセルロースをC6糖類へと糖化分解する第二糖化分解工程と、

前記第二糖化分解工程後のスラリーを固液分離する第二固液分離工程と、

前記第一固液分離工程で得られたC5糖化液と、前記第二固液分離工程で得られたC6糖化液とを、糖類濃度10質量%以上に濃縮する濃縮工程と、

前記濃縮工程後の濃縮糖化液をアルコール発酵させる発酵工程と、

前記発酵工程によって得られた発酵液を蒸留してエタノールを濃縮する蒸留工程と、

を有するセルロース系バイオマスを原料とするエタノール製造方法。

[請求項2]

前記第一固液分離工程が、前記第一糖化分解工程後のスラリーを固液分離し、得られた脱水ケーキを水洗した後、さらに固液分離する工程であり、かつ、前記第一固液分離工程において、脱水ケーキを水洗した後、分離された水を回収して前記濃縮工程に供する、請求項1に記載のエタノール製造方法。

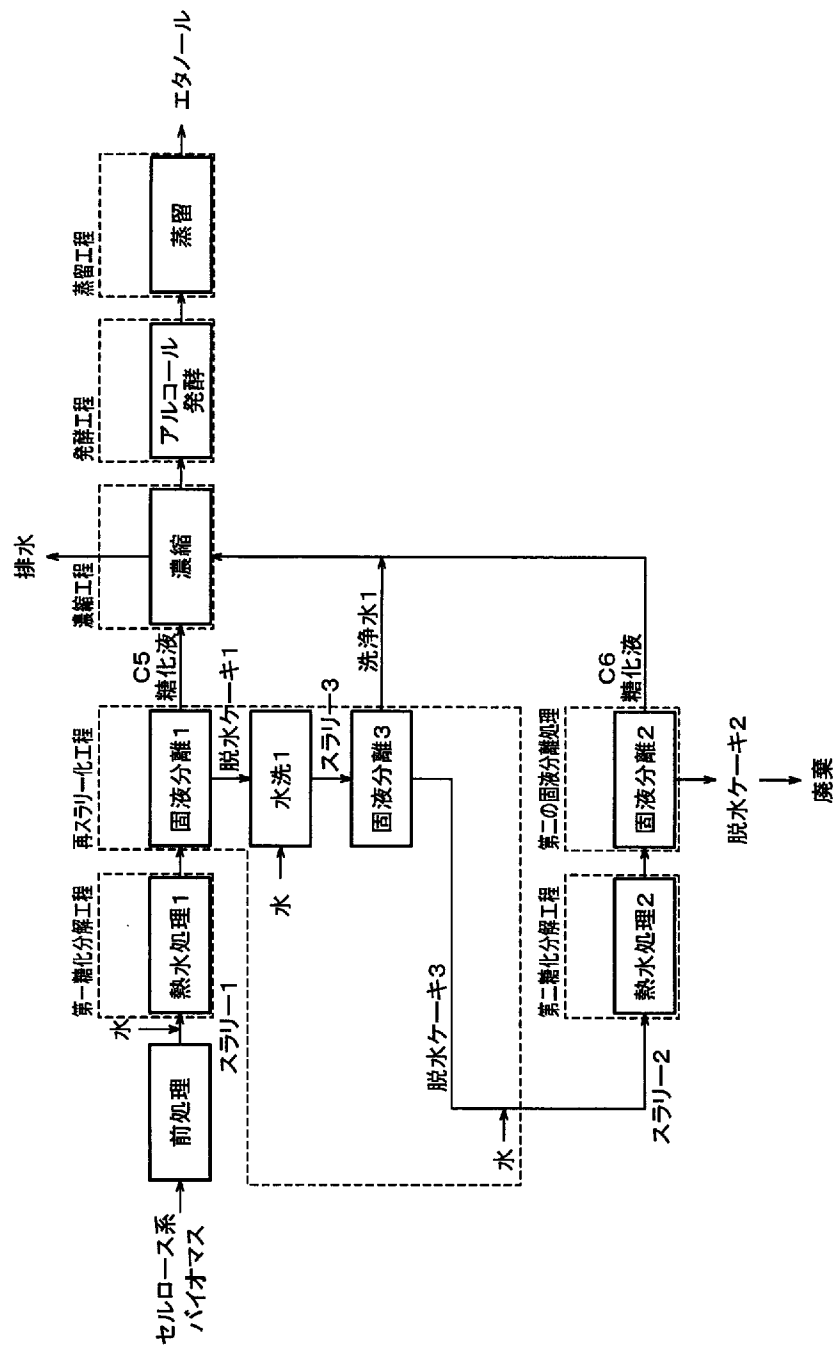
[請求項3] 前記第二固液分離工程が、前記第二糖化分解工程後のスラリーを固液分離し、得られた脱水ケーキを水洗した後、さらに固液分離する工程であり、かつ、

前記第二固液分離工程において脱水ケーキを水洗した後、分離された水を回収して前記濃縮工程に供する、請求項 1 又は 2 に記載のエタノール製造方法。

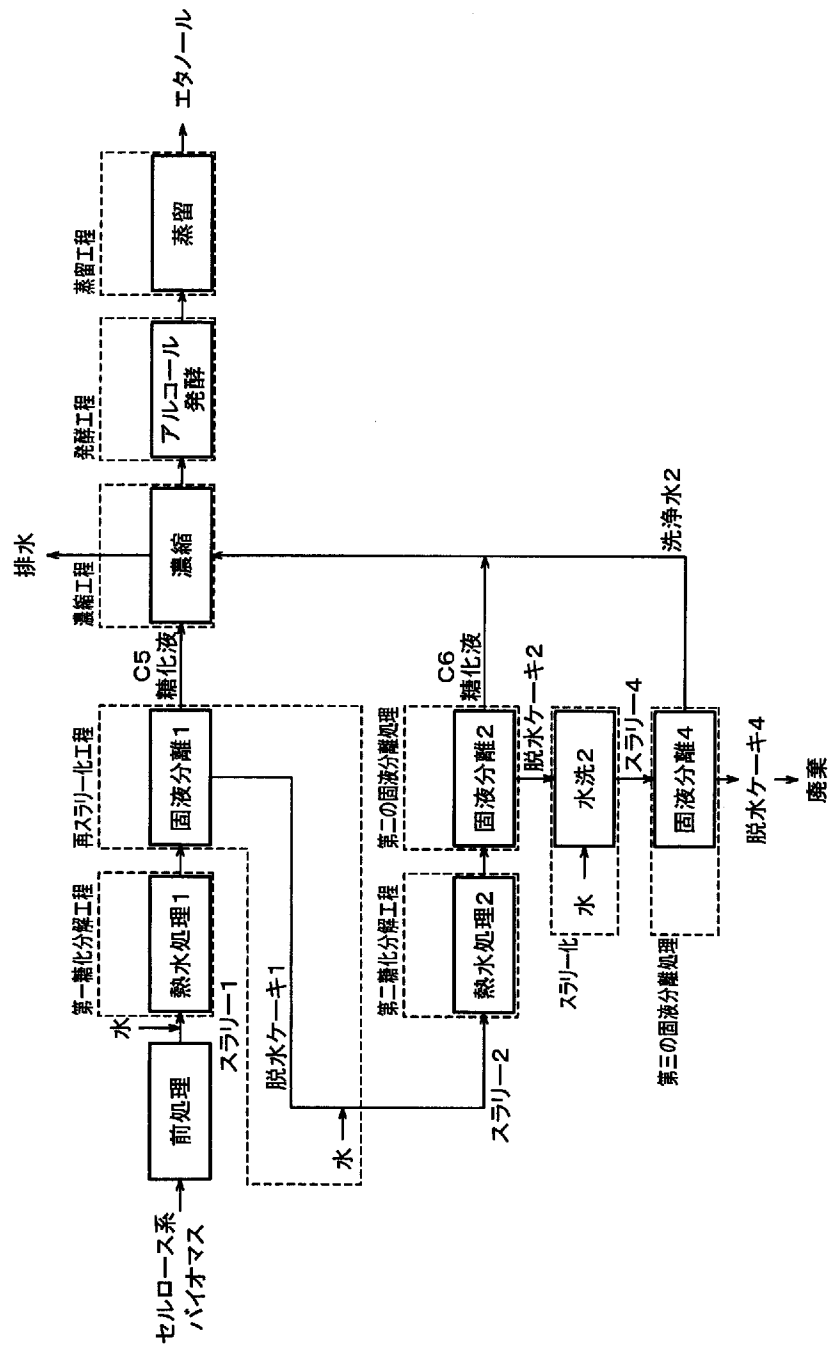
[請求項4] 前記濃縮工程の前に、C5糖化液及びC6糖化液を活性炭によって吸着処理する、請求項 1 に記載のエタノール製造方法。

[請求項5] 前記発酵工程前に濃縮されたC5糖化液及びC6糖化液を中和処理する、請求項 1 に記載のエタノール製造方法。

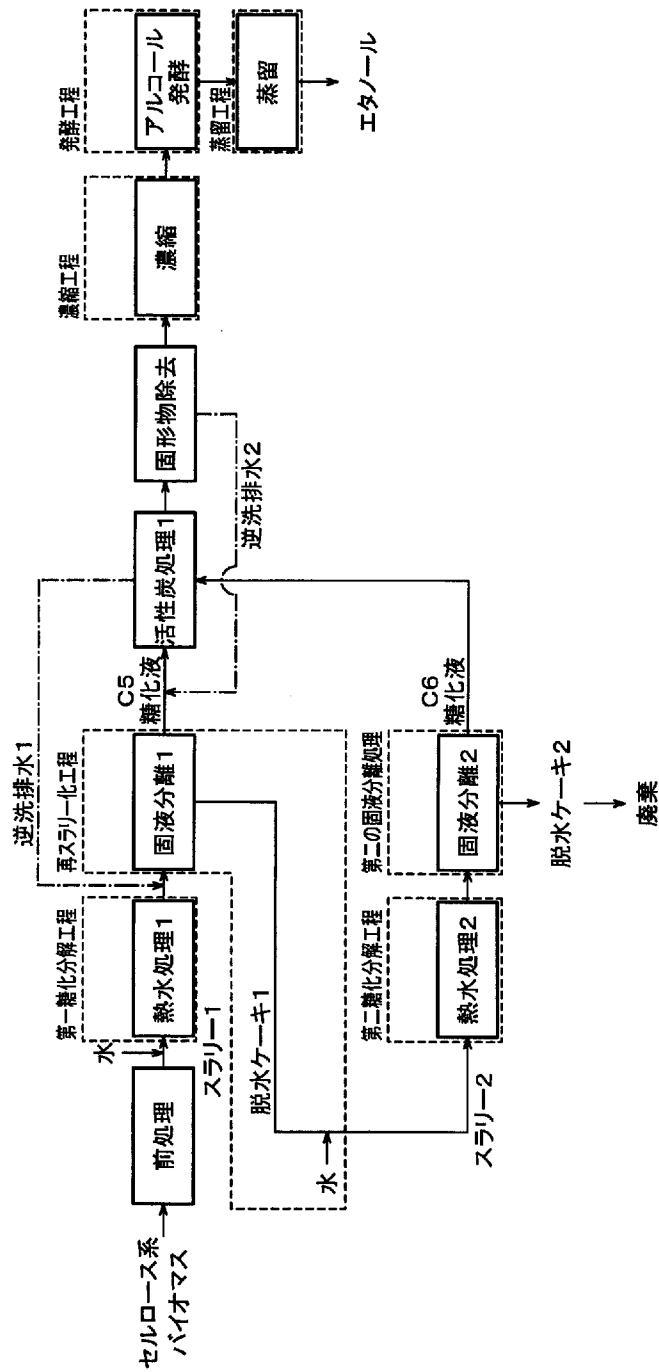
[図2]



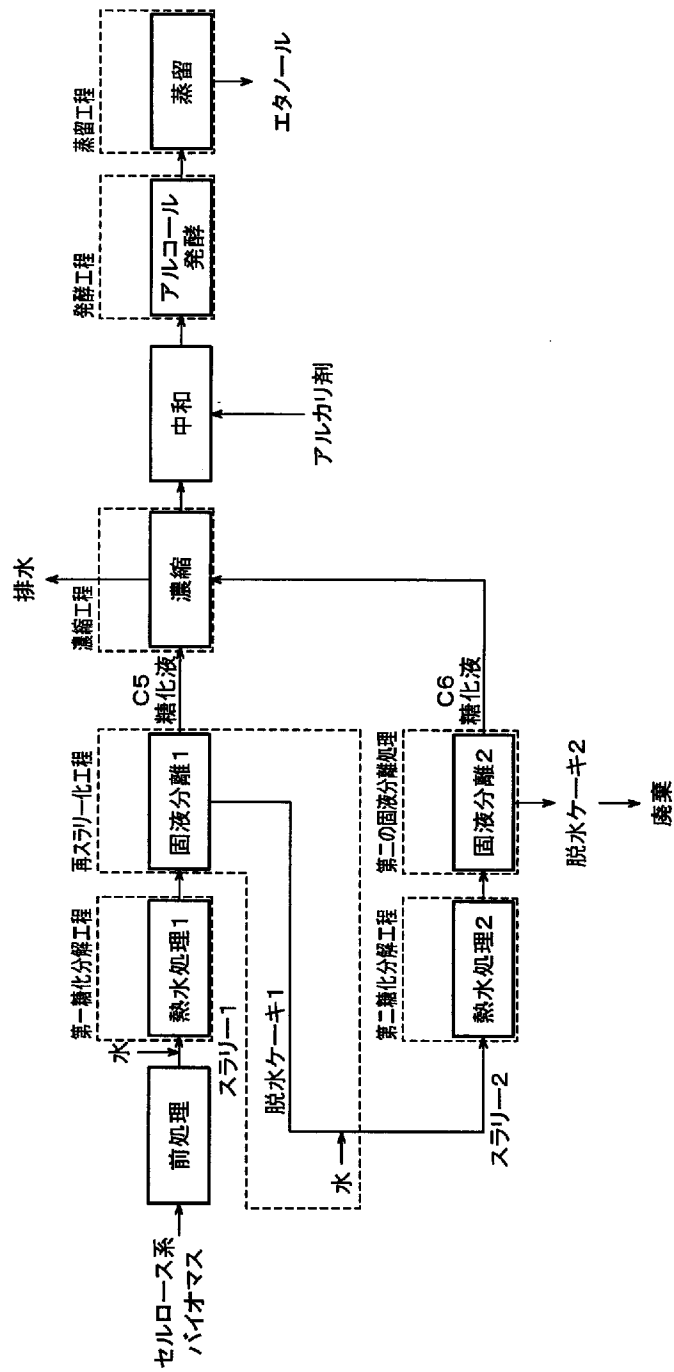
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12P7/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C12P7/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-166831 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 05 August 2010 (05.08.2010), claims 1 to 6; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2010-253348 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd. et al.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims 1 to 5; paragraphs [0011], [0012], [0018] to [0048] (Family: none)	1-5
A	JP 2010-239913 A (Shiro SAKA), 28 October 2010 (28.10.2010), paragraphs [0020] to [0025] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 October, 2012 (26.10.12)

Date of mailing of the international search report
06 November, 2012 (06.11.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006048

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-279255 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd. et al.), 16 December 2010 (16.12.2010), claims 3 to 5; paragraphs [0010] to [0019], [0023] to [0056] (Family: none)	1-5
A	JP 2011-032388 A (Nippon Steel Engineering Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), claims 6 to 9; paragraphs [0006], [0007], [0056] to [0070] (Family: none)	1-5
A	WO 2011/027389 A1 (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), paragraphs [0005] to [0008] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C12P7/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C12P7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-166831 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010.08.05, 請求項 1-6、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-253348 A (出光興産株式会社 他) 2010.11.11, 請求項 1-5、段落[0011][0012][0018]-[0048] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-239913 A (坂 志朗) 2010.10.28, 段落[0020]-[0025] (ファミリーなし)	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鶴 剛史

4 B

4 6 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-279255 A (出光興産株式会社 他) 2010. 12. 16, 請求項 3-5、段落[0010]-[0019], [0023]-[0056] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-032388 A (新日鉄エンジニアリング株式会社) 2011. 02. 17, 請求項 6-9、段落[0006][0007][0056]-[0070] (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2011/027389 A1 (川崎重工業株式会社) 2011. 03. 10, 段落[0005]-[0008] (ファミリーなし)	1-5