

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空果房（E F B）を原料としてエタノールを製造する際に、糖化处理前に行う前処理方法であって、

前処理反応器内の処理温度・pH・処理時間からなるパラメータのうち、処理温度を 140 以上に調整し、下記数式から求められる CS 値が、1.40～2.50 の範囲になるような条件下で前処理を行うことを特徴とする E F B 糖化の前処理方法。

【数 1】

$$CS = \text{Log} \left[t \exp \left(\frac{(T - T_{\text{ref}})}{14.75} \right) \right] - \text{pH}$$

10

（式中、t は処理時間（分）、T は処理温度（ ）、 T_{ref} は 100 である。）

【請求項 2】

前記 CS 値が、1.70～2.40 の範囲になるような条件下で前処理を行うことを特徴とする請求項 1 記載の E F B 糖化の前処理方法。

【請求項 3】

前記前処理反応器に E F B を投入して前処理を行う際に、該前処理反応器内に高圧蒸気を導入して 140 以上の温度環境、及び 0.25～1.0 MPa の高圧環境を形成し、高温高圧処理した後、0.1～1 秒の範囲で一気に圧力を下げる操作を行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の E F B 糖化の前処理方法。

20

【請求項 4】

請求項 1～3 の何れかに記載の前処理方法を行った後、固液分離をして液体成分と固形分に分け、

前記液体成分はアルカリ剤を加えた後に再び固液分離をして、C5 糖液とし、C5 糖液の少なくとも一部を、エタノール発酵槽に導入し、

前記固形分は、酵素処理を行って、又は行わずに、前記エタノール発酵槽に導入し、前記エタノール発酵槽内では、前処理及び酵素処理で遊離した糖分を酵母によってエタノールに変換するエタノール発酵を行うことを特徴とするエタノールの製造方法。

30

【請求項 5】

前記固形分を糖化する酵素処理と、エタノール発酵を前記エタノール発酵槽内で同時に行うことを特徴とする請求項 4 記載のエタノールの製造方法。

【請求項 6】

前記酵母は、C5 糖資化能力を有することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載のエタノールの製造方法。

【請求項 7】

前記酵母の予備培養に、前記 C5 糖液の少なくとも一部を用いることを特徴とする請求項 4～6 の何れかに記載のエタノールの製造方法。

40

【請求項 8】

前記酵母の予備培養に、前記 C5 糖液の少なくとも一部及び POME（Palm Oil Mill Effluent）を用いることを特徴とする請求項 4～6 の何れかに記載のエタノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は糖回収率が高い空果房糖化の前処理方法及びその前処理方法を用いたエタノールの製造方法に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

セルロース系バイオマスを原料としてバイオエタノールを製造する研究が進められている。

【 0 0 0 3 】

セルロース系バイオマスからエタノールを製造する際には、発酵に供する前に、セルロースを糖化することが必要であり、糖化には濃硫酸や希硫酸による物理化学的な加水分解や、希硫酸や水蒸気で処理した後にセルラーゼ等の酵素を用いて加水分解する方法などがある。

【 0 0 0 4 】

空果房 (E F B : E m p t y F r u i t B u n c h) は、パーム油製造において排出される廃棄物で、油椰子房 (F F B) を加熱した後、油を多く含む実を分離した残渣物であり、セルロース系バイオマスに分類される。この空果房は、従来はそのほとんどが肥料として使用されるのみであった。

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 0 7 5 0 0 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 2 0 2 5 1 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、エタノール原料としてこの空果房を利用できないかと、希硫酸および酵素による糖化実験を開始した。

【 0 0 0 6 】

すると、この空果房は、他のセルロース系バイオマスよりも過分解されやすい性質を持ち、希硫酸のみを用いる方法や、酵素の前に希硫酸で前処理を行う従来の方法の一部の条件では、糖の回収率が大きく低下してしまうことがわかった。

【 0 0 0 7 】

さらに、糖回収率を高めるように研究を重ねたところ、前処理の処理温度を 1 4 0 以上に調整し、処理温度、処理時間、及び pH から計算される C S (C o m b i n e d s e v e r i t y) 値が特定の範囲にあるようにし、後段に酵素による糖化を行うと、高い糖回収率を得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明の課題は、空果房糖化の前処理方法及びその前処理方法を用いたエタノールの製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

また本発明の他の課題は、以下の記載によって明らかになる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記課題は以下の発明によって解決される。

【 0 0 1 1 】

(請求項 1)

空果房 (E F B) を原料としてエタノールを製造する際に、糖化処理前に行う前処理方法であって、前処理反応器内の処理温度・pH・処理時間からなるパラメータのうち、処理温度を 1 4 0 以上に調整し、下記数式から求められる C S 値が、1 . 4 0 ~ 2 . 5 0 の範囲になるような条件下で前処理を行うことを特徴とする E F B 糖化の前処理方法。

【数 2】

$$CS = \text{Log} \left[t \exp \left(\frac{(T - T_{\text{ref}})}{14.75} \right) \right] - \text{pH}$$

10

20

30

40

(式中、 t は処理時間 (分)、 T は処理温度 ()、 T_{ref} は 100 である。)

【0012】

(請求項2)

前記CS値が、1.70～2.40の範囲になるような条件下で前処理を行うことを特徴とする請求項1記載のEFB糖化の前処理方法。

【0013】

(請求項3)

前記前処理反応器にEFBを投入して前処理を行う際に、該前処理反応器内に高圧蒸気を導入して140以上の温度環境、及び0.25～1.0MPaの高圧環境を形成し、高温高圧処理した後、0.1～1秒の範囲で一気に圧力を下げる操作を行うことを特徴とする請求項1又は2記載のEFB糖化の前処理方法。

10

【0014】

(請求項4)

請求項1～3の何れかに記載の前処理方法を行った後、固液分離をして液体成分と固形分に分け、前記液体成分はアルカリ剤を加えた後に再び固液分離をして、C5糖液とし、C5糖液の少なくとも一部を、エタノール発酵槽に導入し、前記固形分は、酵素処理を行って、又は行わずに、前記エタノール発酵槽に導入し、前記エタノール発酵槽内では、前処理及び酵素処理で遊離した糖分を酵母によってエタノールに変換するエタノール発酵を行うことを特徴とするエタノールの製造方法。

【0015】

20

(請求項5)

前記固形分を糖化する酵素処理と、エタノール発酵を前記エタノール発酵槽内で同時に行うことを特徴とする請求項4記載のエタノールの製造方法。

【0016】

(請求項6)

前記酵母は、C5糖資化能力を有することを特徴とする請求項4又は5記載のエタノールの製造方法。

【0017】

(請求項7)

前記酵母の予備培養に、前記C5糖液の少なくとも一部を用いることを特徴とする請求項4～6の何れかに記載のエタノールの製造方法。

30

【0018】

(請求項8)

前記酵母の予備培養に、前記C5糖液の少なくとも一部及びPOME(Palm Oil Mill Effluent)を用いることを特徴とする請求項4～6の何れかに記載のエタノールの製造方法。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、糖回収率が高い空果房糖化の前処理方法及び空果房を原料としたエタノールの製造方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0021】

<前処理>

始めに本発明の空果房糖化の前処理方法(以下、必要により本発明の前処理方法という)について説明する。

【0022】

本発明の前処理は、空果房(EFB)を前処理反応器に導入して、CS(Combined severity)値が一定の条件下で、前処理を行うが、中でも加熱処理の好ま

50

しい態様としては、前処理反応器にEFBを投入して前処理を行う際に、該前処理反応器内に高圧蒸気を導入して140以上の温度環境、及び0.25～1.0MPa（ゲージ圧）の高圧環境を形成し、高温高圧処理した後、0.1～1秒の範囲で一気に圧力を下げる操作を行うことである。

【0023】

図1には、前処理装置の一例が示されており、同図において、1は、前処理反応器であり、10は原料であるEFBを投入する投入口である。反応器1は耐食性、耐圧性を有するものであれば、特に限定されない。

【0024】

2は、減圧タンクであり、側面に反応器1から送られる反応物を導入する導入口20を備えており、該導入口20は前記反応器1の下部の排出口11と連結管12を介して連結されている。反応器1の下部には高圧の水蒸気を供給可能な水蒸気管13が連結されている。減圧タンク2の下部には、反応物取り出し管21が接続されている。

10

【0025】

前処理の際に、原料として反応器1に投入される空果房は、処理の前に粉碎して30mm以下に破碎処理されていることが糖化を効率的に行う上で好ましい。破碎処理手段は特に限定されない。

【0026】

前処理を行う際には、始めに、反応器1とは別の容器に、希硫酸を所定量入れておいて、粉碎した空果房を投入して浸漬してもよい。

20

【0027】

希硫酸と空果房の重量比は、液/固＝2～10が好ましく、より好ましくは4～6である。

【0028】

希硫酸の濃度は、0.5～5%が好ましく、より好ましくは1.5～2.5%程度である。希硫酸については、これより濃度が高いと前処理によって加水分解される成分（主にヘミセルロース）の過分解が起きて糖回収率が低下するので好ましくない。

【0029】

浸漬の後、余分な希硫酸を容器から除き、反応器1に浸漬処理された空果房を投入して加熱処理を行う。

30

【0030】

加熱処理の際には、前記の水蒸気管13から140以上で、高圧の水蒸気を供給する。

【0031】

加熱時間と、加熱温度と、pHは、上記数式によって求められるCS値が、1.40～2.50、より好ましくは、1.70～2.40の範囲にあるように調整・設定することが好ましい。

【0032】

このCS値が1.40～2.50の範囲であると糖化処理終了時の糖回収率（合計糖回収率）が70%を超え、また1.70～2.40の範囲であれば80%を超える優れた効果を発揮する。

40

【0033】

前述のように、前処理反応器にEFBを投入して前処理を行う際に、該前処理反応器内に高圧蒸気を導入して140以上の温度環境、及び0.25～1.0MPaの高圧環境を形成し、高温高圧処理した後、0.1～1秒の範囲で一気に圧力を下げる操作を行うと、後段の固形物の糖化工程で糖化が促進されるので好ましい。

【0034】

<エタノール製造方法>

図2は、本発明のエタノール製造方法を示すフロー図である。

【0035】

50

100は前処理工程であり、前述の前処理方法を採用できる。

【0036】

200は前処理工程を経た後、前処理反応液を固液分離するための固液分離工程である。固液分離工程では、含水率がより低くなるように脱水することが糖回収率を向上させる上で好ましく、脱水に用いられる脱水機としては、遠心分離機、フィルタプレスなどが挙げられるが、含水率を50～60%に定常的に維持でき、結果として糖回収率の向上に寄与する上ではフィルタプレスが好ましい。

【0037】

300は中和工程であり、脱水機で分離されたる液をpH4～11に調整する。ろ液には、前処理で希硫酸を使用しているために硫酸イオンが含まれる。硫酸イオンは、発酵阻害物質となる場合があるため、ろ液中から除外することが好ましい。この中和工程で、アルカリ剤、例えば消石灰（粉末またはスラリー）を加えると、液中の硫酸イオンは硫酸カルシウム（石膏）を生成し、分離除去することができる。

10

【0038】

前処理後のろ液中に、酢酸、フルフラール、5-ヒドロキシメチルフルフラールなどの発酵阻害物質が多く含まれ、発酵への影響が懸念される場合、最初に過剰に消石灰を加えて、pHをアルカリ側まで調整し、その後、発酵が可能なpHまで酸性側に再度下げることが好ましい。

【0039】

発酵阻害物質が上記で十分に除去できない場合は、さらに蒸煮（液を加熱して低沸点成分を除去する）操作を行い、発酵阻害物質を除去してもよい。

20

【0040】

本発明における中和工程は、中和剤を添加して反応させる中和反応槽以外に、凝集物の生成を促進するための促進槽を設けることもできる。また2種以上の中和剤を組み合わせるために、たとえば各々添加反応する反応を別に設けることもできる。たとえば前段の反応槽で消石灰による硫酸イオン除去を行い、後段の反応槽で、苛性ソーダなどのアルカリ剤によってpH調整することもできる。

【0041】

400は前記の中和工程で、石膏として沈殿した固形分とC5糖（主にキシロース）を含む液体成分を分離するための固液分離工程である。この固液分離工程には、重力式の沈殿槽を用いてもよいが、特に固液分離できれば限定されない。

30

【0042】

固液分離された液体成分には、C5糖（キシロース）の他、グルコースなどのC6糖も含まれている。ここで分離した液成分を単糖液と称する。

【0043】

500は並行糖化発酵工程であり、固液分離工程200で分離された固形物（主にセルロース分）の酵素糖化と回収した単糖のアルコール転換を行う。

【0044】

並行糖化発酵工程500は、並行糖化発酵槽を備え、糖化に必要な酵素と、発酵に必要な酵母を加える。

40

【0045】

並行糖化発酵槽の維持温度は、30℃以上が好ましく、発酵菌の耐熱性によっては40℃付近にも上げることができる。

【0046】

pHは、使用する酵母および酵素の最適pHに調整すればよいが、通常4.0～7.0の範囲に制御することが好ましく、より好ましくは4.8～5.0の範囲である。

【0047】

酵素の添加量は、基質1g（乾物）あたり5～50FPU（フィルタペーパーユニット＝ろ紙崩壊法）が好ましい。

【0048】

50

並行糖化発酵槽内の固形物濃度は、2～30%の範囲であればよく、好ましくは5～20%、より好ましくは、8～15%の範囲である。

【0049】

固形物濃度調整のために使用する液は、発酵後の液を固液分離して得た液を使用することもでき、その場合、発酵液に残留する活性が残留する酵素を無駄なく使用できるので好ましい。

【0050】

発酵に使う酵母は、C5糖を資化できるように改良された酵母を用いることが好ましい。キシロースを資化する酵母は、発酵阻害の影響を受けやすい場合がある。この場合、発酵阻害耐性の強い、一般酵母と、キシロースを資化する酵母を同時または時間をずらして(1～2日程度)加える方法が有効である。

10

【0051】

上記の実施態様は、糖化と発酵を同時に行う場合の例であるが、糖化と発酵を分離して行う方法でもよい。

【0052】

その場合の酵素糖化反応条件は、固形分濃度10～30%、温度40～50、滞留日数は1～3日間が好ましい。

【0053】

600は酵母予備培養工程である。糖源としてプロセスで得られる糖(C5糖)を使用することが好ましい。

20

【0054】

使用する酵母がキシロースを資化できるので、キシロースが多く含まれる単糖液(前処理液を中和処理等して得た液)を使用する。必要に応じて糖を含むもの、廃糖蜜等を使用することもできる。

【0055】

窒素などの栄養源として、パーム工場から排出される廃液(POME)を使用することも好ましいことである。上記の廃糖蜜にも若干の栄養成分は含まれていることが多い。

【0056】

培地の成分比として、例えば、廃糖蜜10%、POME50%、希釈水40%等が例示できる。また培地成分として、栄養成分を含む物質も使用できる。例えばコーンステイプリカー(CSL)、硫酸、リン酸、尿素などが挙げられる。

30

【0057】

700は蒸留工程であり、固形物を多く含む液からエタノールを分離回収する。

【0058】

蒸留工程は、一般的に、蒸留成分を分離回収するもろみ塔と、もろみ塔で得た蒸留成分からエタノールを濃縮回収する精留塔等を備える。

【0059】

蒸留の性能として、もろみ塔濃縮後のエタノール濃度は40%程度、精留塔濃縮後のエタノール濃度として80%程度で設計することが多い。

【0060】

またさらに、蒸留で得た高濃度エタノールから水分を除去し、エタノール製品の目標濃度(例えば99.5%以上)になるよう脱水濃縮する。

40

【0061】

800は固液分離工程であり、もろみ塔から排出される残留液を固液分離(フィルタープレス)し、液を排水処理系に移送して処理し、一方の固形分を、燃料として利用することができる。

【0062】

この固液分離工程800は、図3に示すように、発酵後、蒸留工程700の前に行い、固液分離した液体の一部を並行糖化発酵工程500において、固形物濃度調整のために使用することもできる。

50

【実施例】

【0063】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はかかる実施例によって限定されない。

【0064】

実施例 1

容器に 1.93% の希硫酸を入れておき、そこに 30mm 以下に粉碎した空果房を投入し、希硫酸に 1 時間浸漬した。浸漬後、吸引ろ過して余分な水分を除いた（含水率 70%）。

【0065】

得られた浸漬済の空果房 200 ~ 300 g を反応器に投入した。反応器を密封し、下部から水蒸気を 140 °C に昇温した。温度が到達した時点から反応時間（5 分間）保持した後、反応器下部バルブを開放し、減圧タンクに排出し、冷却及び脱圧して回収した。

【0066】

この前処理条件は、CS の値が、1.47 であった。

【0067】

前処理終了後、吸引ろ過により固液分離を行い、液体成分の重量と糖濃度を測定した。固形分は、重量を測定後、酵素糖化を行った。

【0068】

酵素糖化は、200 ml フラスコに固形分濃度 2% になるように測り入れ、クエン酸バッファ（0.05 M、pH 5）を合計量が 100 ml になるように入れた。

セルラーゼを 400 FPU 添加し、振とう器で攪拌しながら 45 °C で 72 時間反応させた。

【0069】

ブランクとして、同様に調整した 200 ml フラスコに、不活化処理した酵素を同様に添加した。

【0070】

このように前処理・糖化を行い、下記の計算方法によって前処理糖化率、酵素糖化率、合計糖回収率を求めた。なお、キシロース及びグルコースの分析には YSI 社製バイオケミストリーアナライザー 2700 を用いた。

【0071】

前処理糖化率

前処理で得られた糖の量（A）=（前処理後のろ液の量）×（糖濃度（キシロース、グルコース））

前処理糖化率 =（A）/（絶乾原料固形物）

【0072】

酵素糖化率

酵素糖化で得られた糖の量（B）=（酵素糖化で遊離した糖）-（ブランクの糖）

酵素糖化率 =（B）/（前処理後の絶乾原料固形物）

【0073】

合計糖回収率

合計糖回収率 =（A + B）/（絶乾原料固形物）×（原料資化成分割合（75%））

【0074】

評価の結果を表 1 及び図 4 に示す。

【0075】

実施例 2 ~ 4

前処理を表 1 に示す酸濃度、処理温度、処理時間とした以外は、実施例 1 と同様に処理を行い評価した。その結果を表 1 及び図 4 に示す。

【0076】

比較例 1、2

前処理を表 1 に示す酸濃度、処理温度、処理時間とした以外は、実施例 1 と同様に処理

10

20

30

40

50

を行い評価した。その結果を表 1 及び図 4 に示す。

【 0 0 7 7 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
処理温度(°C)	140	140	160	160	120	180
処理時間(分)	5	10	10	5	10	5
酸濃度(%)	1.93	1.81	1.84	1.89	1.80	2.14
CS	1.47	1.75	2.35	2.06	1.16	2.70
前処理糖化率(%)	21.58	27.20	20.74	22.00	11.11	11.90
酵素糖化率(%)	40.3	42.3	52.3	49.7	19.7	52.7
合計糖回収率(%)	77	83	77	82	39	56

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 8 】

【 図 1 】 前処理装置の一例を示す図

【 図 2 】 本発明のエタノール製造方法を示すフロー図

20

【 図 3 】 本発明のエタノール製造方法の別の態様を示すフロー図

【 図 4 】 実施例及び比較例の前処理糖化率、酵素糖化率、合計糖回収率を示すグラフ

【 符号の説明 】

【 0 0 7 9 】

1 : 前処理反応器

1 0 : 投入口

1 1 : 排出口

1 2 : 連結管

1 3 : 水蒸気管

2 : 減圧タンク

2 0 : 導入口

2 1 : 反応物取り出し管

1 0 0 : 前処理工程

2 0 0 : 固液分離工程

3 0 0 : 中和工程

4 0 0 : 固液分離工程

5 0 0 : 並行糖化発酵工程

6 0 0 : 酵母予備培養工程

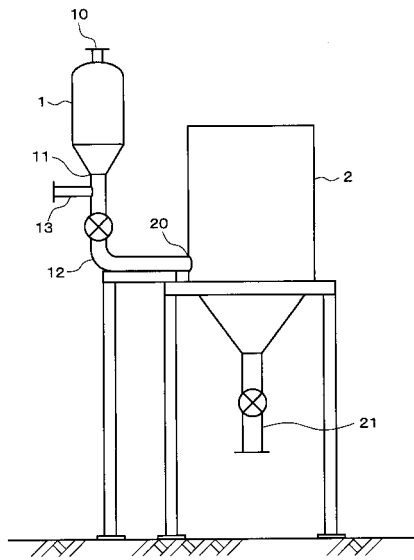
7 0 0 : 蒸留工程

8 0 0 : 固液分離工程

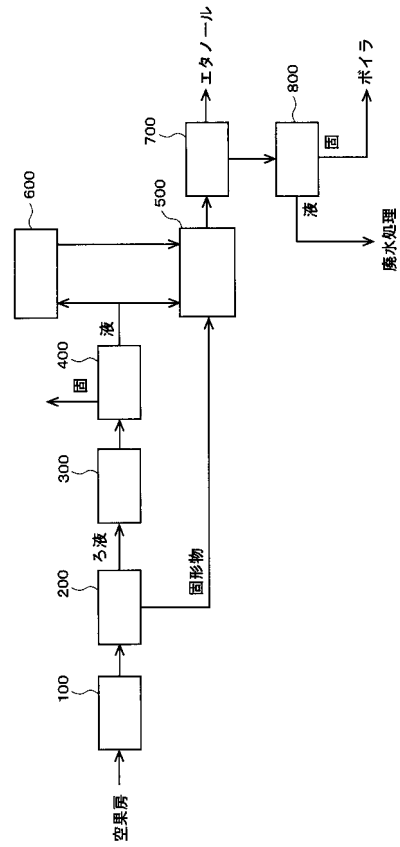
30

40

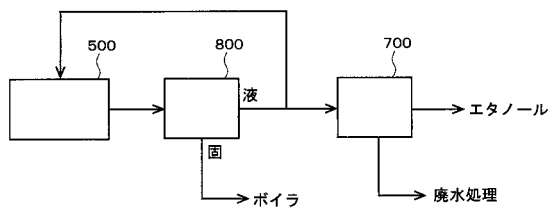
【図 1】



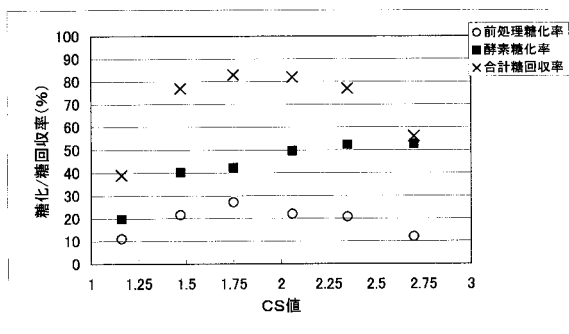
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 菊地 理

東京都中央区築地 5 丁目 6 番 4 号 三井造船株式会社内

(72)発明者 松本 奈美

東京都中央区築地 5 丁目 6 番 4 号 三井造船株式会社内

F ターム(参考) 4B064 AC03 AF02 CA06 CA21 CB07 CB12 CC06 CC07 CC30 CD24
DA16
4D004 AA04 BA06 CA04 CA13 CA18 CA20 CA22 CA34 CA35 CC03
CC07 CC12 DA03 DA06 DA07 DA20