

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4722932号
(P4722932)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl.	F I
B09B 3/00 (2006.01)	B09B 3/00 304Z
C02F 11/08 (2006.01)	B09B 3/00 303Z
C02F 11/18 (2006.01)	C02F 11/08 ZAB
C02F 11/00 (2006.01)	C02F 11/18
	C02F 11/00 Z
請求項の数 13 (全 19 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2007-532773 (P2007-532773)	(73) 特許権者	507094913
(86) (22) 出願日	平成17年9月23日(2005.9.23)		キャンビ・バイオエタノール・アンパルト
(65) 公表番号	特表2008-514391 (P2008-514391A)		セルスカブ
(43) 公表日	平成20年5月8日(2008.5.8)		Cambi Bioethanol ApS
(86) 国際出願番号	PCT/DK2005/000603		デンマーク、デーコーー2400コペンハーゲン・エンヴェー、ラズヴァッズヴァイ15番
(87) 国際公開番号	W02006/032282	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成18年3月30日(2006.3.30)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成20年9月9日(2008.9.9)	(74) 代理人	100084146
(31) 優先権主張番号	PA200401459		弁理士 山崎 宏
(32) 優先日	平成16年9月24日(2004.9.24)	(74) 代理人	100106231
(33) 優先権主張国	デンマーク(DK)		弁理士 矢野 正樹
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 望ましい生物系産物を生成することを目的としてバイオマスおよび有機廃棄物を処理する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リグノセルロース性材料を含有するバイオマスまたは有機廃棄物からなる材料を処理する方法であって、該材料の炭水化物を酵素的加水分解および/または発酵によってつづく反応により利用可能とすることを目的として、該材料を：

- ・ 140-200 の温度の熱加水分解に付すことにつづいて
- ・ 15-35 barの圧力および170-210 の温度の酸化につづいて
- ・ 5-35 barから大気圧まで圧力を下げることによって蒸気爆発に付す

該方法。

【請求項2】

該方法の全ての工程をバッチプロセスとして行う請求項1記載の方法。

【請求項3】

該材料が10-50%の乾物率を有する請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

該材料が、わら、木材、繊維、飼料、紙パルプ、スラリーおよび家庭廃棄物よりなる群から選択される請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

該材料が、2-50 cmの粒子サイズを有する請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前処理として該リグノセルロース性材料を酸で処理する請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

該熱加水分解を、飽和圧力で140-200 まで加熱し、その条件を5-30分間維持することによって行う請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

該酸化を、

- 該材料のCOD量の2-20%に対応する量で酸素、過酸化水素および/または空気を添加し、
- これらの条件を1-30分間維持することによって行い、ここに所望により、湿式酸化反応の終了後のバイオマスの圧力を5-10 barに開放することを特徴とする、請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 9】

該材料が、5-20 cmの範囲の粒子サイズを有する請求項 5 記載の方法。

【請求項 10】

該熱加水分解を、160-180 に加熱することによって行う請求項 7 記載の方法。

【請求項 11】

該条件を、10-20分間維持する請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】

該酸化を、160-200 に加熱することによって行う請求項 8 記載の方法。

20

【請求項 13】

該条件を、10-20分間維持する請求項 8 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

最近の数十年のうちに、復活し得る資源に対する注目がかなり増大している。バイオマスおよび他の有機物質の複雑な化学構造、主としてリグニン、セルロースおよびヘミセルロース間の結合は、各々セルロースおよびヘミセルロース中に存在する糖の利用の可能性を限定している。

【0002】

30

好ましくはわら、木材、繊維、飼料、紙パルプ、スラリーおよび家庭廃棄物のような5% (w/w)を超えて、かなりの量のリグニンを含むリグノセルロース性のバイオマスまたは有機廃棄物からなるすべてのタイプの物質は、本発明による方法により有利に処理し得、ここでは、炭水化物画分(例えば、セルロースおよびヘミセルロース)がさらなる加水分解および発酵に利用し得るようになる。

【0003】

発明の分野

本発明は、リグノセルロース性の有機廃棄物またはバイオマスの処理を含み、それによって処理した基質の糖内容物などが、例えば酵素の添加または1もしくはそれを超える望ましい産物に直接発酵されることにより、加水分解により利用可能となる技術分野に関する。本発明は、より詳細には、以下のプロセス工程：1)熱加水分解、2)湿式酸化、および3)蒸気爆発(wet explosion)(瞬間的な減圧による「フラッシング」)の組合せを含む方法に関する。このプロセスの組合せの合計エネルギー消費は低い。

40

【0004】

発明の説明

湿式酸化プロセス前の前処理

処理すべき材料は、必要ならば、50cm未満の粒子サイズ、好ましくは0.5ないし25cmのサイズまで細分化する。材料の前処理および加熱は、再循環プロセス水、再循環した蒸気および新鮮な蒸気を加えながら行う。材料および目的最終産物の組成に依存して、pH値および塩バランスは酸/塩基および/または他の化学剤で調節し得る。さらに、エタノール

50

の最終収率を増大するために、リグノセルロース性材料は、所望により、例えば後記の実施例4にさらに記載するように酸処理に付してもよい。前処理の時間は、典型的には、室温にて0.1-48時間である。しかしながら、前処理の時間は、温度を上昇することにより短縮し得る。かかる場合において、好ましい温度は50-110 である。

【0005】

リグノセルロース性材料の乾物率は、材料中の塩の含有率に依存して10-50%とし得るが、好ましくは15-50%、より好ましくは25-50%のような20-50%、なおより好ましくは35-50%のような30-50%、および最も好ましくは45-50%のような40-50%の間である。

【0006】

熱加水分解

任意に前処理してもよい材料は反応器に移し、そこでリグノセルロース性材料を混合し、直接的または間接的な蒸気で飽和圧力にて140-200 、好ましくは150-190 、より好ましくは160-180 、および最も好ましくは170 に加熱する。所望の温度および所望の圧力に達したら、材料をこれらの条件下に5-30分間、好ましくは10-25分間、より好ましくは10-20分間および最も好ましくは15-20分間維持する。

【0007】

湿式酸化

熱加水分解を終了した後に、適当な酸化剤をリグノセルロース性材料に添加し、かかる酸化剤は好ましくは酸素、過酸化水素または空気であり、リグニンの含量に依存する量、典型的には材料のCOD（化学的酸素要求量）量の2-20%、好ましくは3-19%、より好ましくは7-16%のような5-17%、より好ましくは9-14%のような8-15%、より好ましくは10-13%に対応し、反応器中の圧力発生により決定される。

【0008】

湿式酸化に関連して上昇させる圧力および温度は、各々、15-35 bar、好ましくは20-35 bar、より好ましくは25-35 bar、および最も好ましくは30-35 barで170-210 、好ましくは180-200 、より好ましくは190-200 である。酸化剤の添加後に所望の圧力および所望の濃度が到達する場合は、この条件は1-30分間、好ましくは5-25分間、より好ましくは10-20分間、および最も好ましくは15-20分間維持する。所望により、湿式酸化反応の終了後に、リグノセルロース性材料の圧力を5-10 barに開放して瞬間的な減圧（すなわち、蒸気爆発）を行い得る特許請求する圧力の間、5-25 barとしてもよい。

【0009】

蒸気爆発

その後に酸化された材料をフラッシング槽に導き、そこで圧力を5-35 bar、好ましくは15-35 barからほぼ1 bar、すなわち大気圧まで低下する。この蒸気爆発の間に、大部分の細胞構造は崩壊する。蒸気爆発からの排蒸気は捕捉し、前記した材料の前処理に利用する。蒸気爆発の直後に、酸化材料の温度は好ましくは材料を無菌にする95-110 である。

【0010】

さらなるプロセッシング

最終産物に依存して所望の温度まで冷却した後に、処理した材料をエタノール、水素、乳酸、メタン、コハク酸、有機酸または他の望ましい産物までさらにプロセッシングし得る。

【0011】

背景技術

糖などの処理した基質内容物がより利用可能となる材料の異なる種類の処理は、文献に記載されている。最もよく知られているのは：a) 強酸および弱酸加水分解、b) 蒸気爆発 (STEX)、c) 湿式酸化 (WO)、d) 塩基性繊維爆発 (アンモニア繊維爆発 - AFEX)、e) 熱加水分解 (液体熱水 - LHW) および e) 塩基および酸化剤の添加を含む熱加水分解である。

【0012】

強酸および弱酸加水分解

記載したタイプの強酸および弱酸の加水分解は、ヘミセルロースが加水分解し、それによって溶解し、同時にその後の酸ベースまたは酵素加水分解についてセルロースの利用度が高まることを特徴とする。これらの方法を用いる場合、不溶性および溶解した画分の分離後に、これらの画分を数ある中でも発酵によってさらにプロセスすることが可能である。

【0013】

強酸加水分解は、数ある中でもLightner (米国特許第6,258,175号)によって記載されており、そこでは、エタノールで沈殿した後に加えた酸を再使用する可能性も記載されている。プロセスの主な目的は、例えば、発酵によるエタノール生産のような、つづいて使用するセルロースおよびヘミセルロースを溶解することである。米国特許第6,022,419号、第5,705,369号、第5,503,996号、第5,424,417号、第5,125,977号、フランス国特許第2,580,669号は、バイオマス中の他の成分からセルロースおよびヘミセルロースを分離するのに使用する弱酸加水分解(単一-および複数-工程プロセス)を記載している。ヘミセルロースは酸加水分解で溶解し、リグニンのより小さな画分がさらに溶解する。さらに、記載されているプロセスには、ヘミセルロース(溶解した形態の)およびセルロース(固体画分として)の分離がさらに含まれる。

【0014】

バイオマスの酸加水分解と関連する幾つかの問題が存在する。第1に、材料を非常に細かい粒子(<1mm)まで細分化する必要がある、これは非常にエネルギー要求性である。さらに、処理した材料の中和が必要であり、これは通常CaCO₃(石灰石)の添加によって行う。このことは、方法における化学剤の消費が中和プロセスによってかなりの量の硫酸カルシウム水和物が蓄積することと組み合わせて同時に起こることを意味している。さらに、酸加水分解からの処理した材料は、他の形態の処理(以下を参照されたい)から生じた材料と比較して、酵素加水分解および微生物発酵に対して阻害効果を有する。最後に、ポンプ、反応器などが、酸触媒プロセスの結果としての腐食に曝される。

【0015】

蒸気爆発

蒸気爆発(STEX)は、1928年に遡って記載されており、そこではMasonがハードボードの製造方法を開発した(米国特許第1,824,221号および第2,759,856号)。STEX法は、高圧下での熱加水分解、その後いわゆる「フラッシング効果」で圧力を開放し、そこで圧力の大きな降下に起因して各繊維の爆発が起こる-それゆえに、名称は蒸気爆発(または水蒸気爆発)。処理のこの方法は、例えばエタノール(Morjanoff and Gray, 1987)および紙(WO 98/27.269)を製造するために後にさらに開発された。英国特許出願2,145,090号は、高温高圧によってリグノセルロース性有機材料を処理するための3段階加水分解法に関し、それによって、ペントース、ヘキソース-およびリグニン-画分が3の別の工程で分離される。さらに、方法には、得られる糖が解離するのを防ぐことを目的とした「フラッシュ蒸発」による冷却が含まれる。しかしながら、これらのプロセスの工程は、高度の機械的細分化を必要とし、その使用が本発明による方法と結合すると有利であることが示されている酸化剤の添加を含まない。

【0016】

STEXにおいては、通常ヘミセルロースの部分的分解(>80%)が起き、セルロースがつづく加水分解に利用可能となる。STEXの効果は酸加水分解の効果に似ている-しかしながら、STEXプロセスはプロセスの器具をはるかに低い摩耗に曝し、化学剤の使用および廃棄物の蓄積に関してそのように要求しない。しかしながら、STEXにおいては、特に材料が酸で以前に液化されている場合は(SO₂またはH₂SO₄(Martin et al., 2002))、可能なつづく発酵プロセスを阻害する物質のかなりの形成がいまだに存在する(Palmqvist and Hahn-Haegerdal, 2000)。さらに、STEXにおいてはリグニンのかなりの分解が起こらず、それゆえに、リグニンはいまだ可能な酵素加水分解に作用することができる。

【0017】

湿式酸化

湿式酸化(WO)は、有機廃棄物画分を酸化するために開発され(米国特許第2,690,425号)、その後リグノセルロース含有バイオマスおよび有機廃棄物からヘミセルロースの溶液を得るように修飾された(WO 00/14120)。湿式酸化には、過剰な圧力の酸素の添加ならびに塩基性触媒を使用する熱プロセスが含まれ、それによってヘミセルロースが部分的に分解され、存在するリグニンの一部分が酸化される。それによって、セルロースの利用度が増加する。STEXおよび酸加水分解と比較して、WOにおいてはヘミセルロースの部分的溶解しか起こらない(Bjerre et al., 1996)。通常、WOでは阻害物質を除去する余分の方法工程は必要でない。Klinkeら(2002)は、これらの阻害物質の濃度は、STEXおよび酸加水分解と比較して湿式酸化方法においてはかなり低いことを記載している。WO 00/14120は、リグノセルロース含有材料(主に、マメ科植物原)中のヘミセルロースを溶解する方
10
法を記載している。方法には、酸化剤、この場合においては酸素、の存在下で水性媒体中のバイオマスを加熱することが含まれる。しかしながら、この方法には、本発明の方法のように「フラッシングプロセス」が含まれない。湿式酸化方法は、100g乾物/lを超えるバイオマス濃度または10mmを超える粒子サイズを有する材料に有効であることが以前に示されている。これらの制限は両方とも、大スケールで生産する場合にプロセス経済に損害を与える。記載された両方のプロセスは、いずれも蒸気の再使用を許容するものでなく、それはここでもプロセス経済に負の影響を有する。

【0018】

塩基性繊維爆発

塩基性繊維爆発(AFEX)は、飼料を改良するためのまたは例えばエタノールにさらに発酵するための異なるタイプのバイオマスを処理するための蒸気爆発および塩基性触媒の添加を結合する方法である(米国特許第5,171,592号)。米国特許第5,865,898号は、酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムおよび酸化剤の添加につづく比較的高温まで(しかしながら、リグノセルロース含有バイオマスを分解しないために常に100 未満である)の加熱を含むリグノセルロース含有バイオマスを処理する方法を記載している(しかしながら、リグノセルロース含有バイオマスを分解させないために常に100 未満である)。典型的なAFEXにおいては、バイオマスを適度な温度(〜50)のアンモニア水中で液化し、その後圧力を適当に開放(爆発)する。このプロセスによって、セルロースおよびリグニンは修飾され、それはヘミセルロースの放出と協力して、セルロースがより反応性(利用可能)になる。プロセスは、酸触媒方法よりもかなり少ない阻害物質しか生成しないが、典型的に、さらなるエネルギーの供給を必要とする、ほぼ1.5cmの粒子サイズに材料をさら
20
30
に細分化することを必要とする(Holtzapfle et al., 1991)。さらに、可能なつづく酵素加水分解および発酵と関連して問題になり得るリグニンの修飾しか起こらない。

【0019】

熱加水分解

熱加水分解(LHW)は、リグニンの部分的溶解およびセルロースの改善された利用度(酵素加水分解のための)と同時にヘミセルロースの高度の溶解が生じるプロセス(170-230)である。以前に細分化されておらず、LHWで前処理されたサトウキビの廃棄物は、適量の酵素を添加した後の酵素加水分解および発酵後には90%にのぼる理論エタノール収率を生じる(Van Walsum et al., 1996)。米国特許第4,461,648号は、セルロースおよびリグ
40
ノセルロース含有材料の利用度を上昇する方法を記載している。方法には、一定圧力、熱処理および蒸気爆発下での水蒸気の添加が含まれる。酸化剤の添加は、記載されている方法と関連して記載されていない。方法の欠点は、より高濃度のバイオマスを加工する際の効率の欠損である。

【0020】

LHWは100g/lにのぼるバイオマス濃度で唯一試験されており、プロセスが経済学上有益なプロセス - 例えばエタノール製造のための方法、を得るために必要なより高濃度で有効であるかは明確でない。

【0021】

塩基および酸化剤を添加する熱加水分解

10

20

30

40

50

最後に、米国特許第6,419,788号は、紙、プラスチック、エタノールおよび他の化学剤を製造するためにバイオマスからセルロースを精製する処理の方法を記載している。プロセスは、熱加水分解および湿式酸化の組合せからなり、ここでは、細分化したバイオマス (<1") を、酸化剤の添加ならびに逆流反応器中のアルカリ触媒の添加下、蒸気圧 (180-240) 下で処理する。処理において、ヘミセルロースの部分溶解ならびにリグニンの酸化が起こり、それによってセルロースが固体画分で精製される。しかしながら、これには、残渣リグニンおよびヘミセルロースを洗い流すために、熱および圧力下で固形画分を洗浄することが必要である。プロセスには、さらに、プロセス経済学を最適化することに寄与するエネルギー回収が含まれる。しかしながら、結合した熱加水分解および湿式酸化は、エネルギー上高価なバイオマスの細分化を実際に必要とし、このプロセスによって実際に除去されたリグニンの部分がどれほど大きいのかもさらに未知である。

10

【 0 0 2 2 】

先行技術と比較した本発明の利点

熱加水分解、湿式酸化および蒸気爆発を合する本発明の方法は、先行技術に記載されている方法と比較して幾つかの利点を有する。

【 0 0 2 3 】

方法は、効率の低下なしに50%にのぼる乾物率を用いて操作し、リグノセルロース性のバイオマスおよび廃棄物の細胞構造の有効な破裂を供する。このことは、つづくプロセッシングが、以前に記載した湿式酸化方法と比較してより経済学上有益となることを意味している。

20

【 0 0 2 4 】

本発明の方法の一部分としての蒸気爆発工程の実行を介して、材料中の全ての細胞構造の有効な破裂が得られる。このことは、材料が簡単に汲み上げられ、酵素加水分解に直接的に利用可能であることを意味している。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法を用いることによって、処理の他の方法と比較してなお少量の酵素の添加によって高収量のヘキソースおよびペントースの両方を得ることが可能である。

【 0 0 2 6 】

例えば、本発明の方法において酸化剤として過酸化水素を用いることによって、大きな部分のリグニンが有機化合物に酸化され、それは発酵によってさらにエタノール、メタン、水素、有機酸または他の産物に変換し得る。

30

【 0 0 2 7 】

同時に、酸加水分解または蒸気爆発のような処理の他の方法と比較して、本発明の方法によって低濃度の阻害化合物しか生成しない。したがって、発酵/プロセッシング後の処理水は大きな程度まで再使用し得る。

【 0 0 2 8 】

本発明の方法は、蒸気爆発からの排蒸気を利用し、それは外部のエネルギー、すなわち、電気、天然のガスまたは油の必要性を低下する。内部の有用なエネルギーは、さらに、湿式酸化と関連して生成される。

【 0 0 2 9 】

同時に、材料は処理後に無菌であり、このことは、本発明の方法が病原菌の破壊に特に好適であることを示している。したがって、処理した材料は所望により無菌条件下で長期間保存してもよい。塩基添加と組み合わせて方法を使用する場合、方法は、材料中に存在している可能性のあるプリオンの破壊に通じるであろう。

40

【 0 0 3 0 】

また、他の方法を用いる場合には費用がかさむ可能性のある熱交換および熱交換器の浄化に関する問題は、本発明の方法を用いて回避される。

【 0 0 3 1 】

湿式酸化および蒸気爆発ならびに本発明による直接蒸気噴射の組合せにより、細分化されていないかまたはあまり細分化されていない材料をプロセスすることができ、これは材

50

料が、好ましくは1.5cmを超える粒子／繊維サイズを有する、好ましくは5-20cmの粒子／繊維サイズを有する材料をプロセスし得ることを意味する。本発明による方法は、したがって、1.5cmを超える、好ましくは3cmよりも大きいような2cmよりも大きい、すなわち、好ましくは5cmよりも大きいような4cmよりも大きい、すなわち、好ましくは15cmよりも大きいような10cmよりも大きい、すなわち、好ましくは25cmよりも大きいような20cmよりも大きい、すなわち、好ましくは35cmよりも大きいような30cmよりも大きい、すなわち、好ましくは45cmよりも大きいような40cmよりも大きい、すなわち50cmまでの粒子サイズを有する材料に対して使用し得る。

【0032】

本発明による方法は、圧力、温度、処理時間および酸化剤の濃度のようなプロセス・パラメータを独立して変化することを許容するバッチプロセスと同様に行う。これは阻害物質の発達、糖の燃焼ほかの制御の可能性に好ましい効果を有する。

10

【0033】

通常、湿式酸化からの低分子有機酸（ならびに発酵からの有機残渣）からなるであろう本発明の方法からの残渣は、メタンの製造に有利に利用し得る。

【0034】

蒸気爆発およびメタンの製造からの排蒸気の回収は、全体のプロセスが最小限の外部エネルギー消費を有し、ある種の場合においてはエネルギー余剰を生成することを生じる。

【0035】

実施例 1- わらの組合せ熱加水分解、湿式酸化（過酸化水素）および蒸気爆発

20

170 の温度で、0%、2%、4%、6%、12%および18%の過酸化水素を各々用いて実験を行った。実験は、処理の前日にバイオマスの重量を計量し、水をバイオマスに添加するように行った。この混合物を反応器に運搬し、望ましい温度まで加熱した。これをほぼ10分間維持し、その後、望ましい量の過酸化水素を添加し、プロセスの圧力を20-24 barまで上昇させた。反応の終了後に（圧力および温度の降下によって示される）、バイオマスの圧力を15 barで膨張槽に放出した。ほぼ50 まで冷却した後に、分析のためにバイオマス試料を採取した。

【0036】

材料の濃度

リグノセルロース性材料の濃度は、200gわら/1水ないし350gわら/1水、好ましくは250gわら/1水または20%懸濁液とした。

30

【0037】

温度

使用した材料（わら）の点火（ignition）を保証するために、温度は通常155 を超え、好ましくは160 ないし180 とした。

【0038】

後処理

冷却した後に、エタノールに発酵する前に炭水化物をヘキソースおよびペントースに変換するために、処理した材料を酵素（セルラーゼ）でさらに処理した。さらに、酵素処理した媒体に対して阻害試験を行った。

40

【0039】

結果

【0040】

【表 1】

表 1. 実施例 1 の点火圧力および温度

実験後における測定データ	蒸気温度 (°C)	点火圧力 (bar)
5.1	185	
4.1	170	
4.2	172	14
4.3	174	13
1.1	160	13
1.2	174	14
1.3	184	14
2.1	160	13
2.2	170	13
2.3	180	14
3.1	160	13
3.2	174	14
3.2b	172	13
GNS		13.5
GNS n.1	160.0	13.5
GNS n.2	172.7	13.5
GNS n.3	182.0	13.5

10

20

【 0 0 4 1 】

【表 2】

表 2. 異なる温度および異なる濃度の酸化剤（過酸化水素）でわらの本発明の方法から生じる炭水化物の合計収率（%）

酸化剤の濃度	温度160° C	温度170° C	温度180° C
0%		20%	
1.60%		48%	
3.20%		52%	
5%	44%	57%	47%
10%	41%	64%	51%
15%	43%	32%	

30

【 0 0 4 2 】

【表 3】

表 3. 酸化剤として過酸化水素を使用した、25%の乾物率を有するわらの本発明の方法（170℃にて処理した）から生じる炭水化物の合計収率

酸素/COD	収率 (g/l)
0%	41.1
2%	98.25
3%	103.2

酸素/COD	収率 (g/g)
0%	0.13
2%	0.33
3%	0.35

10

酸素/COD	炭水化物の合計収率 (%)
0%	20
2%	48
3%	52

【 0 0 4 3 】

20

【表 4】

表 4. 3の異なる温度および異なる濃度の酸化剤のわらの本発明の方法から生じるグルコースの収率

酸化剤（過酸化水素）の濃度	温度160℃	温度170℃	温度180℃
0%		22	
1.60%		52	
3.20%		57	
5%	53	71	60
10%	54	86	72
15%	51	44	

30

【 0 0 4 4 】

【表 5】

表 5. 酸化剤として過酸化水素を使用した、25%の乾物率を有するわらの処理（170℃にて処理した）から生じるグルコースの収率

酸素/COD	収率 (g/l)
0%	25.45
2%	59.60
3%	63.85

酸素/COD	収率 (g/g)
0%	0.08
2%	0.20
3%	0.22

10

酸素/COD	収率 (%)
0%	22
2%	52
3%	57

【 0 0 4 5 】

20

【表 6】

表 6. 3の異なる温度および異なる濃度の酸化剤でのわらの本発明の方法から生じるキシロースの収率

酸化剤（過酸化水素）の濃度	温度160℃	温度170℃	温度180℃
0%		17%	
1.60%		43%	
3.20%		45%	
5%	32%	40%	30%
10%	25%	36%	24%
15%	33%	16%	

30

【 0 0 4 6 】

【表7】

表7. 酸化剤として過酸化水素を使用した、25%の乾物率を有するわらの本発明の方法（170℃にて処理した）から生じるキシロースの収率

酸素/COD	収率 (g/l)
0%	15.65
2%	38.65
3%	39.35

酸素/COD	収率 (g/g)
0%	0.05
2%	0.13
3%	0.13

10

酸素/COD	収率 (%)
0%	17
2%	43
3%	45

【0047】

20

熱加水分解、湿式酸化および蒸気爆発プロセス

160 -180 の間隔においては、温度と処理した材料におけるTCOD（合計COD）、OCOD（溶解した材料のCOD）との間の依存性は観察されなかった。

【0048】

無機材料は処理によっては明らかに分解されず、したがってこれは参照の基礎として使用することが可能である。

処理した材料のTCOD/g乾物は、すべてのバッチにおいて1.3と測定された。蒸気爆発においては、入ってくる量の水のほぼ25%が蒸発する。

【0049】

160 -180 の間隔の温度では、材料を酸化するために、蒸気圧および酸素圧の合計を13.5ないし14.0 barに維持した。13.5ないし14.0 barを超える酸素の遊離時の合計圧力を引き起こすであろう過酸化水素の少なくともかかる量を添加することと理解される、温度に唯一基づいて過酸化水素の添加前の蒸気圧力を固定した。

30

【0050】

反応器を出た合計CODは投入量の60ないし95%を構成する。入るCODと比較して酸化量が10%を超える場合には、ほぼ60%の安定したTCOD、ほぼ25%のOCODおよびほぼ35%のUCODが観察される。10%よりも少ない酸化量では、特有の依存性が観察される。CODの損失した量は部分的に酸化（少量）、および部分的に蒸気爆発において蒸発する酢酸の形成によるものである。最大の損失は酢酸の蒸発と関連して生じる。pH値はほぼ2であり、酢酸の蒸気圧は117 にて1 barだからである。商業的な設備においては、酢酸を集め、例えばバイオガス生産に利用し得るであろう。

40

【0051】

酸化剤の添加が0%である場合には、TCODは投入量の95%、OCODは13%およびUCODは82%を構成する。5%の損失は、主にフラッシングプロセスにおいて蒸発する酢酸から構成される（前記を比較されたい）。

【0052】

炭水化物の遊離

一般的に、グルコースおよびキシロースの両方の最高の収率は、ほぼ170 の温度で得られる。160および180 における収率は、170 におけるよりも小さい。幾つかの測定では、各々0.32gグルコース/gおよび0.12gキシロース/gのわら中の炭水化物の含量をもって

50

、90%を超えるグルコースおよびキシロースの収率が示された。

【0053】

酸化剤

最高の収率は5ないし10% (COD量と比較した酸化量) の間で得られる。しかしながら、水中の35%にのぼる懸濁液を処理することも可能であった。

【0054】

わらペレットの組合せ熱加水分解、湿式酸化および蒸気爆発

以下の実施例2-6において、わらペレットからのグルコース、キシロースおよびエタノール収率の見積りは、1gのわらペレット(乾物)が各々0.36gのグルコースおよび0.22gのキシロースを含有するという情報に基づいた(Koege, DenmarkにおけるE2によって作製されたわらペレットのインデックスリストによる)。エタノール収率の算出は、0.50gエタノール/gグルコースのグルコース発酵からの理論収率および0.40gエタノール/gキシロースのキシロース発酵からの理論収率に基づく。より詳細には、先の酸処理の有無の両方でのわらペレットからのグルコース、キシロースおよびエタノール収率の計算は、以下の式に基づいた。

【0055】

酸処理なしでのわらペレットからのグルコース、キシロースおよびエタノール収率の計算

【0056】

【数1】

$$\frac{L_{ethanol}}{t_{TS}} = \frac{G \cdot Y_{enz} \cdot Y_{ferm} + X \cdot Y_{enz} \cdot Y_{ferm}}{\rho_{ethanol}}$$

$$\frac{L_{ethanol}}{t_{TS}} \quad \text{湿式酸化後のLエタノール/トン乾物 (TS)}$$

G 0.36g グルコース/g乾物のわらペレットのグルコース含量

X 0.22g キシロース/g乾物のわらペレットのキシロース含量

Y_{enz} 前処理および酵素加水分解の合計収率

Y_{ferm} 0.50g エタノール/gグルコースおよび0.40g エタノール/gキシロースの発酵の収率

$\rho_{ethanol}$ 0.789g/mlのエタノールの密度

【0057】

酸処理したわらペレットからのグルコース、キシロースおよびエタノール収率の計算

【0058】

【数2】

$$\frac{L_{ethanol}}{t_{TS}} = \frac{G \cdot Y_{enz} \cdot Y_{ferm} + X \cdot Y_{enz} \cdot Y_{ferm} + X \cdot Y_{acid} \cdot Y_{ferm}}{\rho_{ethanol}}$$

$\frac{L_{ethanol}}{t_{TS}}$ 湿式酸化後のLエタノール/トソ乾物 (TS)

G 0.36g グルコース/g乾物のわらペレットのグルコース含量

X 0.22g キシロース/g乾物のわらペレットのキシロース含量

Y_{enz} 前処理および酵素加水分解の合計収率

Y_{ferm} 0.50g エタノール/gグルコースおよび0.40g エタノール/gキシロースの発酵の収率

Y_{acid} 酸処理による75%のキシロース排除

$\rho_{ethanol}$ 0.789g/mlのエタノールの密度

10

【0059】

さらに、グルコース、キシロースおよびエタノールの最高収率を達するために、以下の実施例においては、高い酵素負荷、およびpH制御装置のない単純な振盪装置を利用した長時間加水分解を用いて酵素加水分解を行う。酵素加水分解のさらなる最適化、およびしたがってグルコース、キシロースおよびエタノールの最終収率の最適化は、酵素の至適pHに従って基質におけるpHを確立するために、最適攪拌を行い、同一pH表示を有する軌道、回転式または同様の振盪装置を用いることによって達成し得る。以下の実施例のすべてにおいて、各々グルコースおよびキシロースの収率は、市販されているセルラーゼ、Celluclast (登録商標) およびNovozymes (登録商標) 188を利用した酵素加水分解後に測定した。

20

【0060】

つづく実験は、最大25 barに設定された安全バルブによって圧力の上昇が制限されているバッチ設備において行った。したがって、以下の実施例 (実施例3は除かれる) では、蒸気爆発の間の全体減圧はほぼ20-25 bar、すなわちほぼ25 barからほぼ0 barであった。

30

【0061】

実施例2 - 温度の効果

グルコース、キシロースおよびエタノールの収率に対する温度の効果を評価するために、酸化剤として25 barの大気空気を利用しつつわらペレットを用いて実験を行った。温度は、酸化剤を添加した後に反応器の底部で測定した。

【0062】

【表8】

表8

温度	170° C	180° C
材料	わらペレット	わらペレット
酸化剤	25 bar 大気空気	25 bar 大気空気
グルコースの収率	57%	87-90%
キシロースの収率	67%	85-94%
Lエタノール/トソ 湿式酸化後の乾物	205	293-310

40

【0063】

リグノセルロース性材料としてわらペレット (実施例1で使用したわらと比較して) を

50

用い、170 から180 の温度の10 の上昇は、グルコース、キシロースならびにエタノールの顕著に改善された収率を生じた。したがって、リグノセルロース性材料の組成、例えば、乾物率、繊維サイズ、リグニン、セルロースおよびヘミセルロースの比、ならびに使用した酸化剤が、特許請求する方法における至適温度に影響した。

【0064】

実施例3 - 蒸気爆発（フラッシング）の効果

蒸気爆発の効果を確認するために、わらペレットを熱加水分解、湿式酸化および蒸気爆発に付した。蒸気爆発における圧力の正味の降下は、各々20 barおよび0 bar、すなわち各々20 barから0 barおよび0 barから0 barであった。窒素および大気空気を各々「対照剤」および酸化剤として使用した。すべてのバッチは、180 の温度および0 barの圧力で10

【0065】

【表9】

表9

蒸気爆発圧力	0 bar	20 bar	0 bar	20 bar
材料	わらペレット	わらペレット	わらペレット	わらペレット
酸化剤または「対照剤」	窒素	窒素	25 bar大気空気	25 bar大気空気
グルコースの収率	65%	63%	83%	87-90%
キシロースの収率	75%	73%	89%	85-94%
L エタノール／トン湿式酸化後の乾物	232	225	289	293-310

【0066】

わらペレットの処理における蒸気爆発工程の圧力の降下は、窒素を使用した場合の最終グルコース、キシロースまたはエタノール収率に何ら影響を有していなかった。25 barの大気空気を酸化剤として使用した場合、蒸気爆発工程を導入することによる小さいがなお有意な増加が存在した。この効果は、25 barを超える上限を有する反応器の設計を使用して増大することが期待し得る。20

【0067】

実施例4 - 酸化剤および酸性処理の効果

酸化剤の重要性ならびにわらペレットからのグルコース、キシロースおよびエタノールの収率に関連する酸性処理（例えば、酸性前加水分解）の最適な使用の効果を確認することを目的としたこの実験は、酸化剤として大気空気および過酸化水素、および「対照剤」として窒素を用いて行った。酸性処理においては、10%の乾物率を有するわらペレットを130 の0.7% H₂SO₄で1時間処理した。30

【0068】

【表 10】

表 10

材料	酸で前処理したわらペレット	酸で前処理したわらペレット	わらペレット	わらペレット	酸で前処理したわらペレット	わらペレット
酸化剤および「対照剤」	0 bar大気空気	25 bar大気空気	10 bar窒素	5% H ₂ O ₂	3.3% H ₂ O ₂	25 bar大気空気
グルコースの収率	95-100%	97%	63%	100-104%	98%	87-90%

10

【0069】

基質としてわらペレットを使用した場合、「対照剤」窒素と比較した場合に酸化剤（空気ならびに過酸化水素）の添加でもって、グルコース、キシロースおよびエタノールの収率に対して有意な陽性の効果を示されている。過酸化水素を使用することは、グルコース収率についてみた場合に空気と比較して有利である。実験からさらに観察されるように、グルコースの収率は、酸化剤として25 barの大気空気をういたわらペレットの酸性処理の後に有意に改善される。

20

【0070】

実施例5 - わら - 対 - わらペレットの効果

グルコース、キシロースおよびエタノールの最終収率に関連する可能性のある影響、例えば粒子/繊維のサイズおよび乾物率の影響を確立するために、2のリグノセルロース性バイオマスの直接比較を行った。

【0071】

【表 11】

表 11

温度	180° C	180° C
材料	わら	わらペレット
酸化剤	25 bar大気空気	25 bar大気空気
グルコースの収率	89%	87-90%
キシロースの収率	93%	85-94%
湿式酸化後のL エタノール/ト乾物	307	293-310

30

【0072】

本発明の方法におけるリグノセルロース性材料としてわらおよびわらペレットを使用することによっては、各々グルコース、キシロースおよびエタノールの収率に関連する有意な差異は観察されず、例えばわらペレットよりもより大きな繊維サイズを有するバイオマスに対しても当該方法を好都合に適用し得ることを示唆している。

40

【0073】

実施例6 - 乾物率の効果

異なる乾物率を有するわらペレットから得たキシロース、グルコースおよびエタノールの収率における可能性のある差異を確立するために、酸化剤として過酸化水素および空気を使用する実験を行った。わらペレットおよび酸で処理したわらペレットの乾物率は、湿式酸化後に測定した。

【0074】

50

【表 1 2】

表 1 2

乾物率 (%)	4	21.5	26.8	11.4	17.6
材料	わらへレット	わらへレット	わらへレット	わらへレット	わらへレット
酸化剤	5% H ₂ O ₂	5% H ₂ O ₂	10 bar 大気空気	25 bar 大気空気	25 bar 大気空気
グルコースの収率	89%	95%	95%	90%	87%
キシロースの収率	70%	74%	24%	94%	85%
湿式酸化後のL エタノール/トン乾物	281	299	327	310	293

10

【 0 0 7 5 】

表 1 2 に示すように乾物率を上昇することによって、使用した酸化剤にかかわらず、グルコース、キシロースおよびエタノール収率の顕著な低下が観察される。しかしながら、低下した収率（有意ではあるが）は比較的大きくなく、おそらくは、乾物率の増加の結果よりも不十分な振盪の結果である。

【 0 0 7 6 】

参考文献

Bjerre, A.B., Olesen, A.B., Fernqvist, T., Ploeger, A., and Schmidt, A.S. (1996) Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. *Biotechnol. Bioeng.* 49(5), 568-577. 20

Holtzapple, M.T., Jun, J.H., Ashok, G., Patibandla, S.L., and Dale, B.E. (1991) The Ammonia Freeze Explosion (AFEX) Process-A Practical Lignocellulose Pretreatment. *Appl. Biochem. Biotech.* 28-9, 59-74.

Klinke, H.B., Ahring, B.K., Schmidt, A.S., and Thomsen, A.B. (2002) Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 82(1), 15-26. 30

Martin, C., Galbe, M., Nilvebrant, N.O., and Jonsson, L.J. (2002) Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolyzates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. *Appl. Biochem. Biotech.* 98 699-716.

Morjanoff, P.J. and Gray, P.P. (1987) Optimization of steam explosion as a method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification. *Biotechnol. Bioeng.* 29(6), 733-741. 40

Palmqvist, E. and Hahn-Haegerdal, B. (2000) Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresour. Technol.* 74(1), 25-33.

Van Walsum, G.P., Allen, S.G., Spencer, M.J., Laser, M.S., Antal, M.J., and Lynd, L.R. (1996) Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol. *Appl. Biochem. Biotech.* 57-8 157-170.

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 7 】

50

【図1】図1はわらの処理における圧力と温度との間の関係を示す。

【図2】図2はわらの酸化から生じるCOD画分を示す。

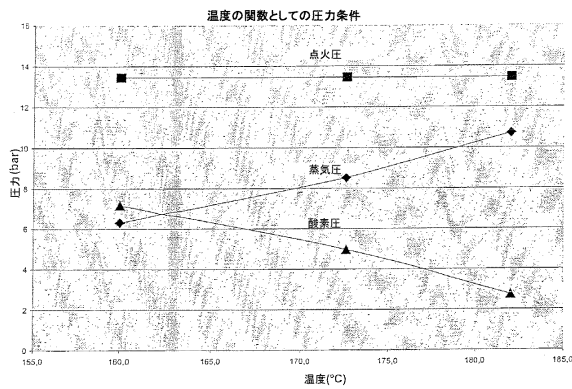
【図3】図3は異なる温度および異なる濃度の酸化剤（過酸化水素）の関数としてのわらの本発明の方法から生じる炭水化物の合計収率（%）を示す。

【図4】図4はわらの本発明の方法から生じるグルコースの収率を示す。

【図5】図5はわらの本発明の方法から生じるキシロースの収率を示す。

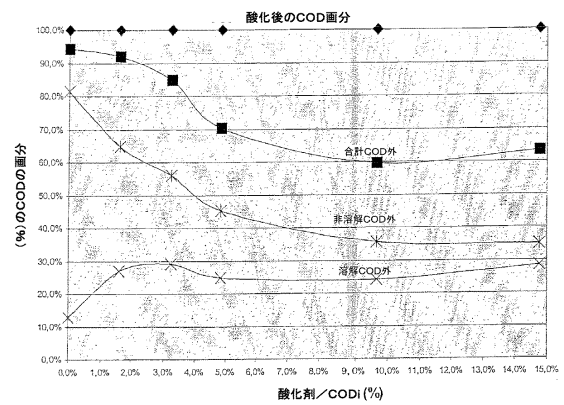
【図1】

Figure 1. わらの処理における圧力と温度との関係



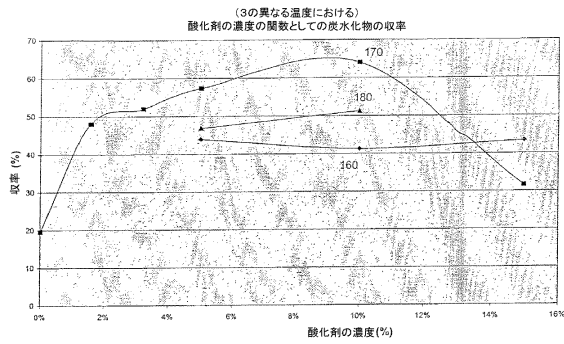
【図2】

Figure 2. わらの酸化から生じるCOD画分



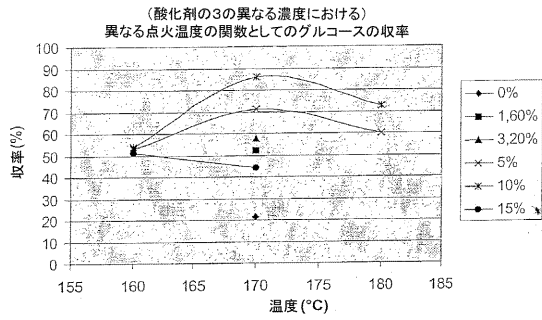
【 図 3 】

Figure 3. 異なる温度および異なる濃度の酸化剤(過酸化水素)の関数としてのわらの本発明の方法から生じる炭水化物の合計収率(%)



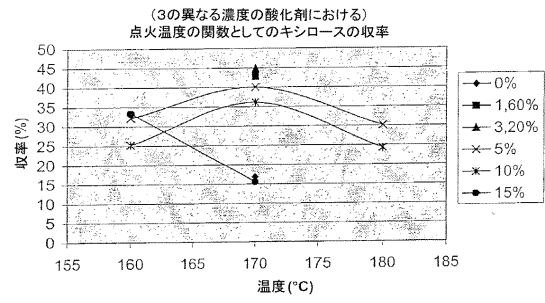
【 図 4 】

Figure 4. わらの本発明の方法から生じるグルコースの収率



【 図 5 】

Figure 5. わらの本発明の方法から生じるキシロースの収率



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 9 B 3/00 Z

(72)発明者 ビルギッテ・キアー・アーリング
デンマーク、デーコー - 2 9 7 0 ヘルシヨルム、スタツケレゼット 2 7 番

(72)発明者 イェンス・ムンク
デンマーク、デーコー - 2 8 5 0 ネルム、イスタズヴァイ 1 0 番

審査官 増田 健司

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 0 3 9 0 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 2 6 7 9 4 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 0 7 9 4 8 3 (W O , A 1)
国際公開第 0 1 / 0 6 0 7 5 2 (W O , A 1)
国際公開第 0 3 / 0 7 1 0 2 5 (W O , A 1)
国際公開第 0 2 / 0 1 4 5 9 8 (W O , A 1)
国際公開第 8 9 / 0 0 9 5 4 7 (W O , A 1)
国際公開第 9 5 / 0 0 8 6 4 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B09B 3/00

C02F 11/00

C02F 11/08

C02F 11/18