

第36回 水素エネルギー協会大会

2016/11/28

# 発酵水素生産のコスト試算と低減の試み

沖縄糖蜜の発酵水素生産パイロットプラント運転報告 IV

谷生重晴\*、宮平博通、林俊宏、長谷川幸教

バイオ水素株式会社



# 発酵実験のプラントと運転条件など

## 廃糖蜜の発生量(沖縄県H27/28年期)

砂糖生産量: 754,671 ton  
内分蜜糖: 693,557 ton  
含蜜糖: 61,114 ton  
糖蜜発生量: 23,985 ton  
(砂糖生産量の約3.4%)

## 廃糖蜜の成分(一定ではない)

スクロース: 約 30%  
グルコース: 約 4%  
フラクトース: 約 7%  

---

全糖量 : 約 40%



沖縄県産業振興公社の補助を得て沖縄県糸満市に建設した糖蜜を200kg/day処理できるパイロットプラント

## 運転条件

操作方法: 半回分連続  
発酵液量: 160L  
入替液量: 80L  
発酵温度: 40°C  
発酵時間: 6, 12, 24時間  
発酵制御pH: 5.0 or 5.5  
糖濃度: 2%

# これまでの運転報告

## ◆ 2012年HESS大会発表

糖蜜一水素発酵の経済性試算を行い、コストが**30円/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>**を切る可能性を発表した。

ton当たり水素生産量	124	124	121	m <sup>3</sup> /ton
水素製造コスト	16.2	13.5	17.6	¥/m <sup>3</sup> -H <sub>2</sub>
原料コスト(1500¥/ton)	12.1	12.1	12.4	¥/m <sup>3</sup> -H <sub>2</sub>
総コスト(原料費含む)	28.2	25.6	29.9	¥/m <sup>3</sup> -H <sub>2</sub>

但し、廃液処理費、償却費は  
含まない。

## ◆ 2013年HESS大会(運転報告Ⅰ) (2012.10~2014.3 沖縄産業振興公社補助)

発酵槽体積200L、発酵液体積160Lの**パイロットプラントを建設**。

試運転のガス発生量は予測値と完全に一致し、発生速度も**600L-H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>-液・h**と高速であった。

## ◆ 2014年HESS大会(運転報告Ⅱ)

沖縄県公社の補助が3月までだったので、十分な運転データを得ることができなかったが、

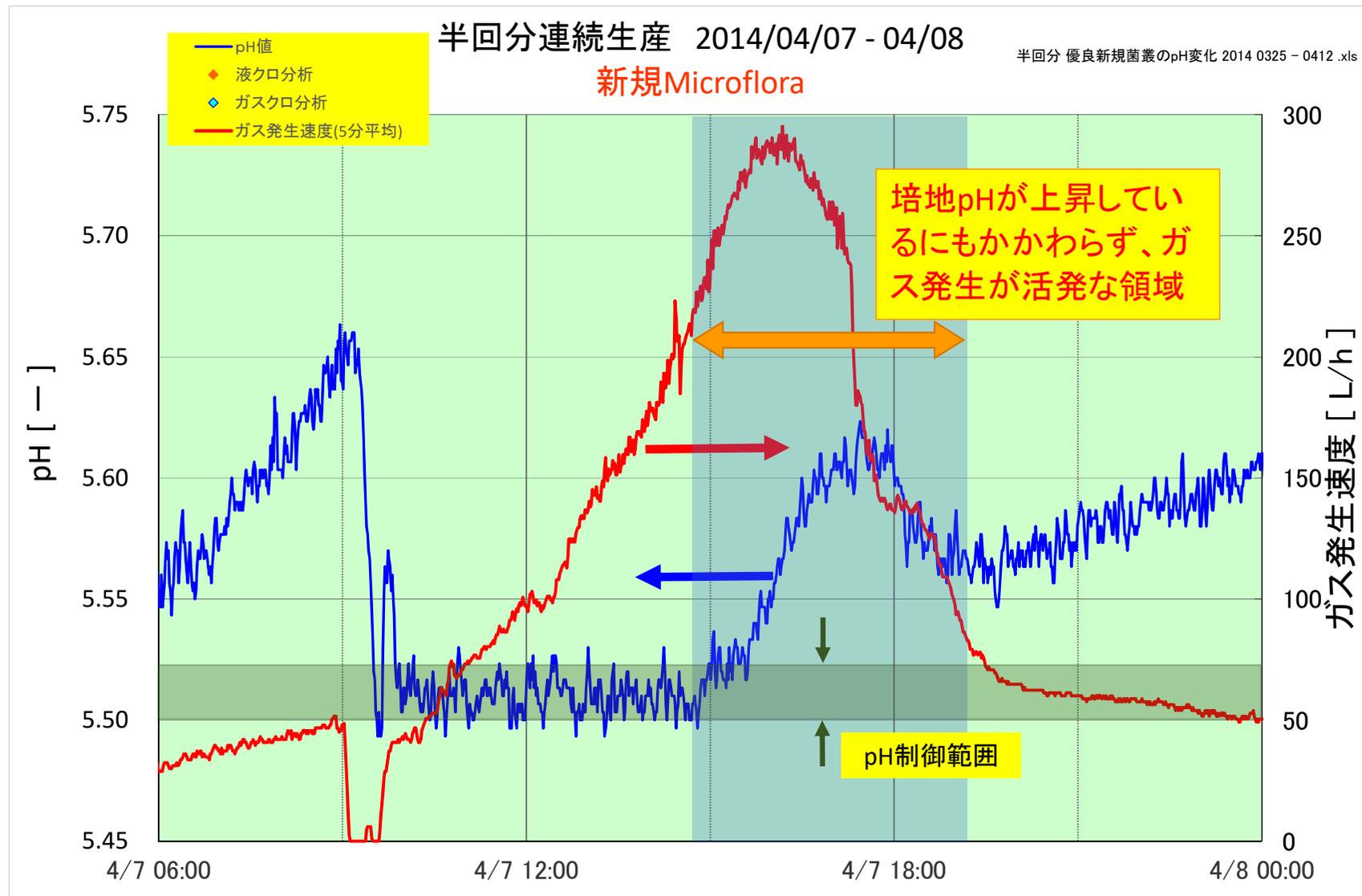
**半回分操作**で良好な運転結果を得た。

発酵制御に使用する**NaOHコスト**が**数十円/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>**にもなることが判明、そのコスト低下策に**菌叢利用**が効果的であることを示した。

## ◆ 2015年HESS大会(運転報告Ⅲ) (2015.6~2016.3 NEDO新エネ・ベンチャー)

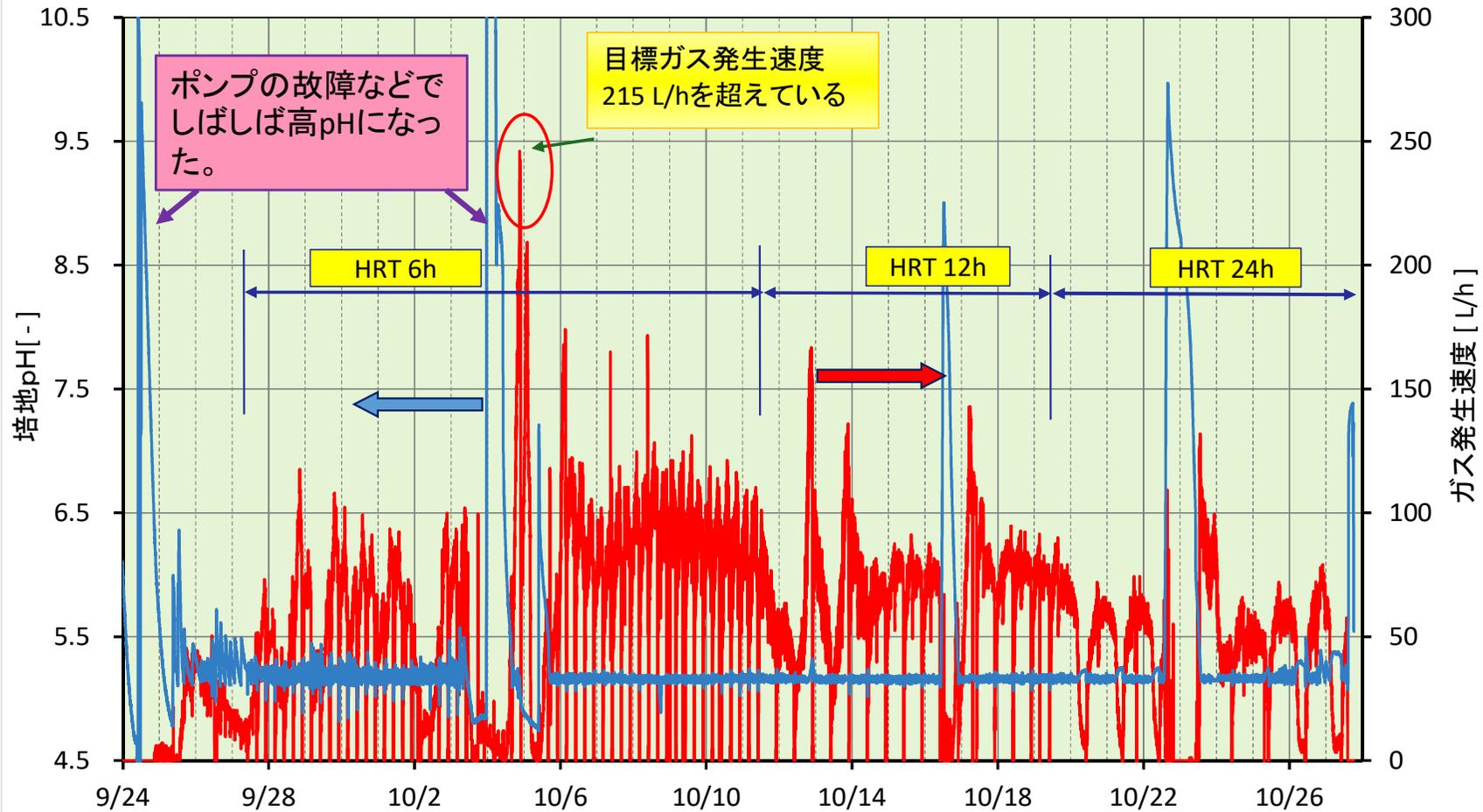
沖縄高専がメタゲノム解析で菌叢を解析し、主に2属がpH調整に寄与していることを報告した。

# 新規菌叢の培地pH変化 2014年の実験から



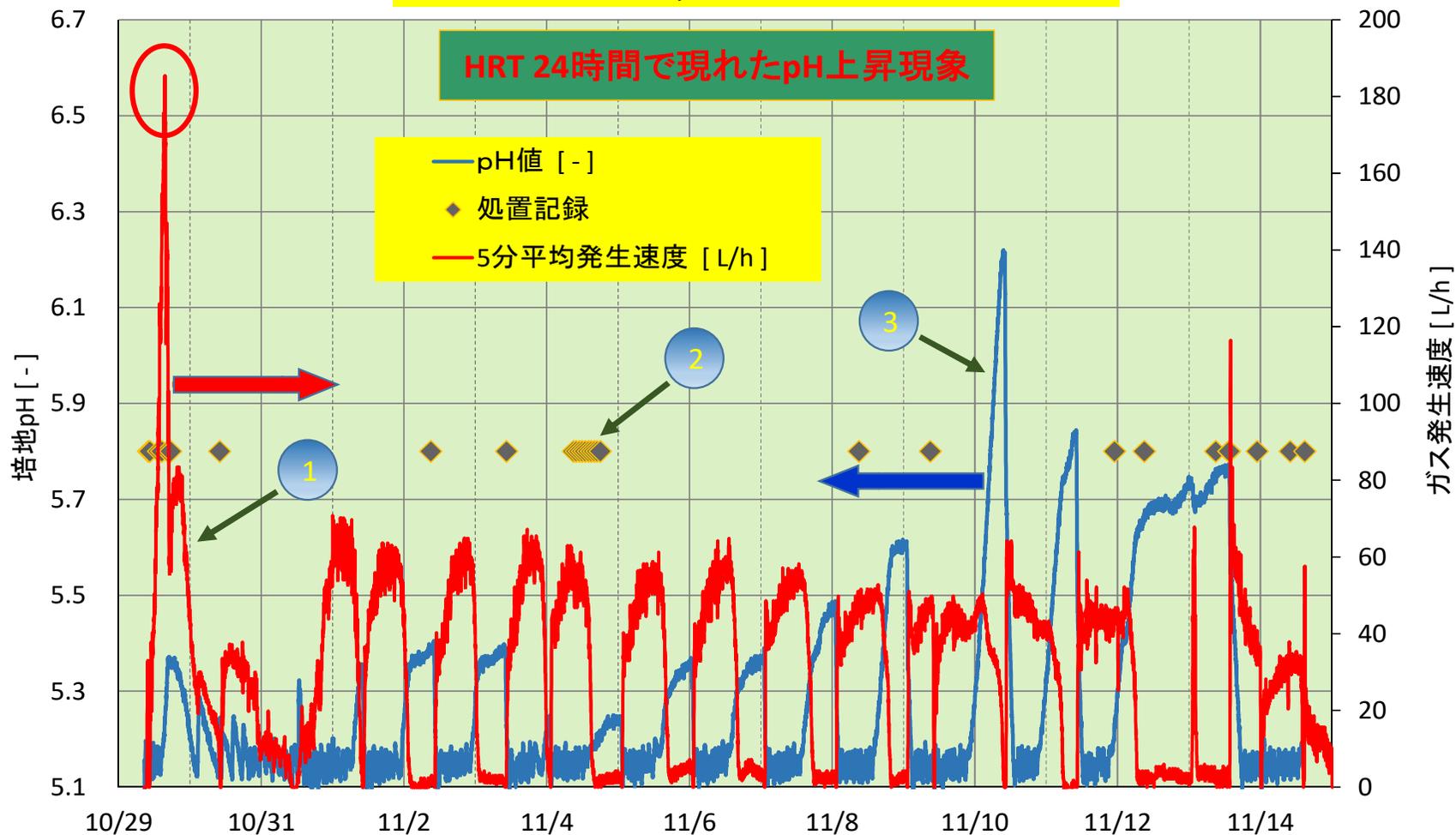
# NEDO事業による実証の継続実験 期間 2015.9~2016.3

第1回半回分連続操作のガス発生速度と培地pH 2015/9/24 - 10/27



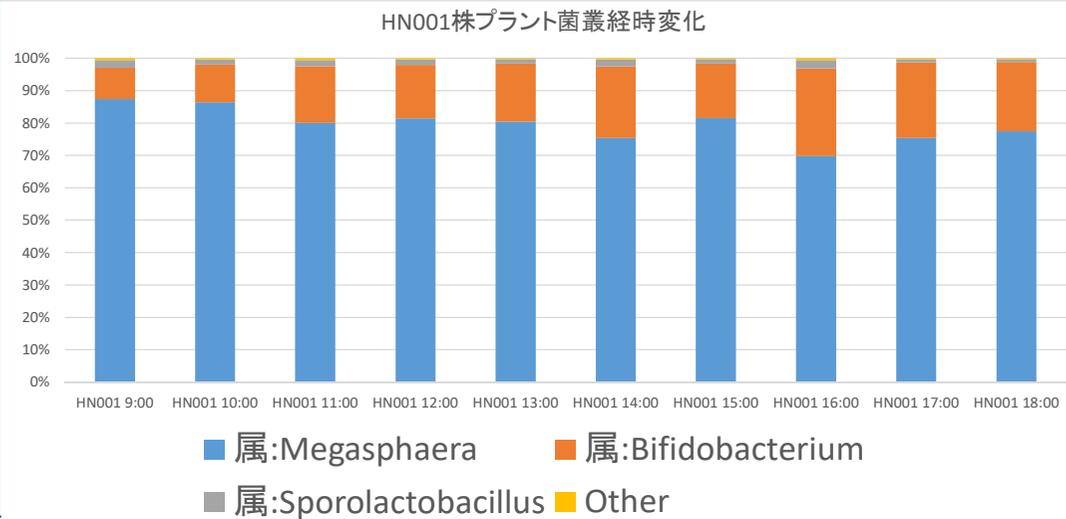
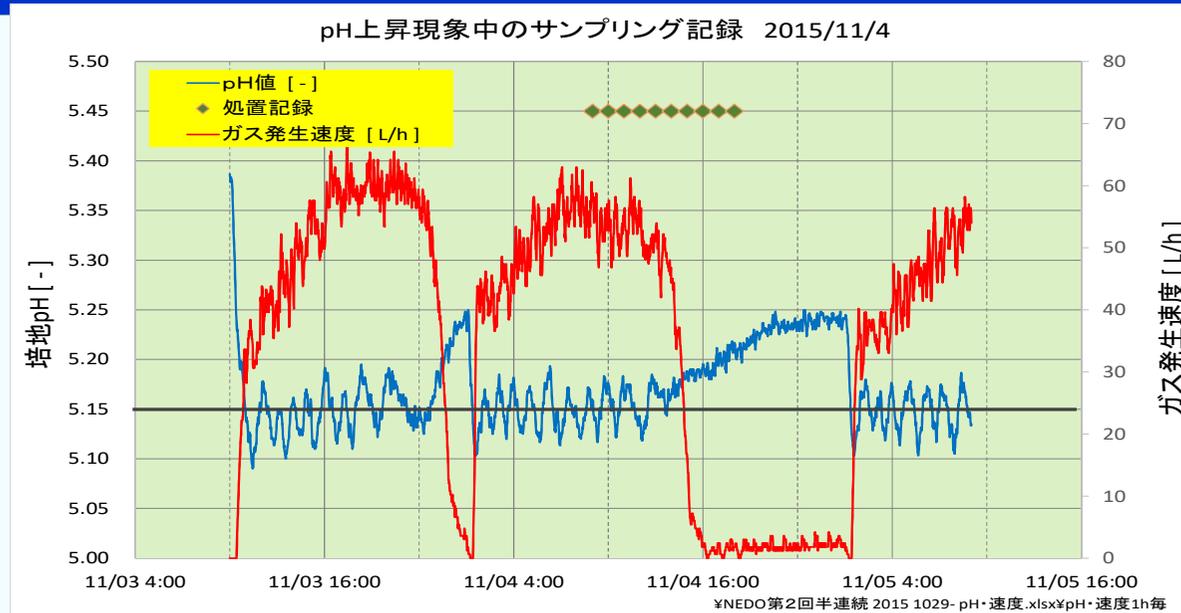
# 第2回半回分連続実験で再現したpH上昇現象

ガス発生速度と培地pHとの関係 2015/10/29 - 11/15

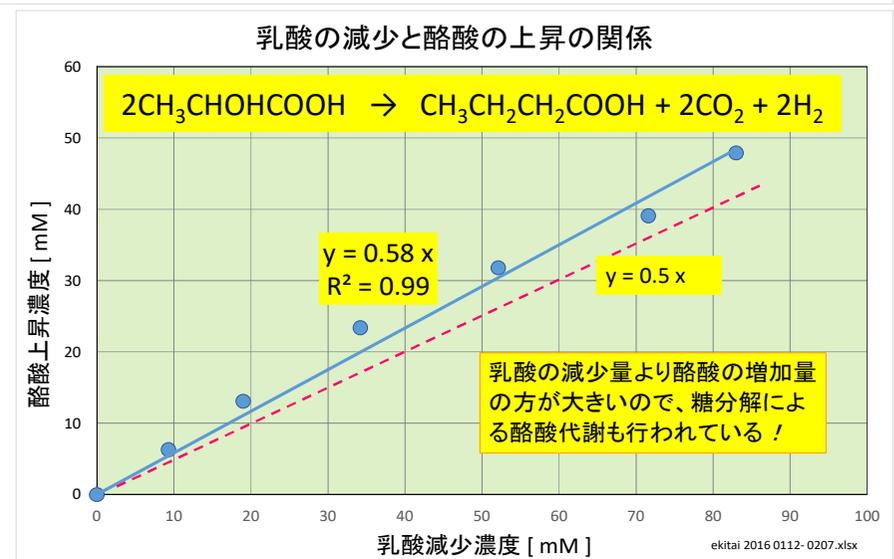
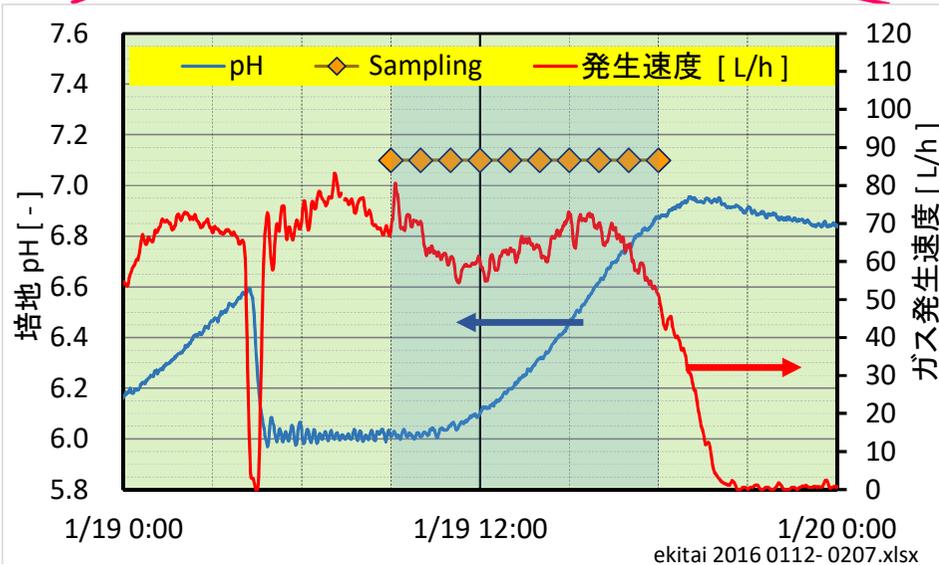
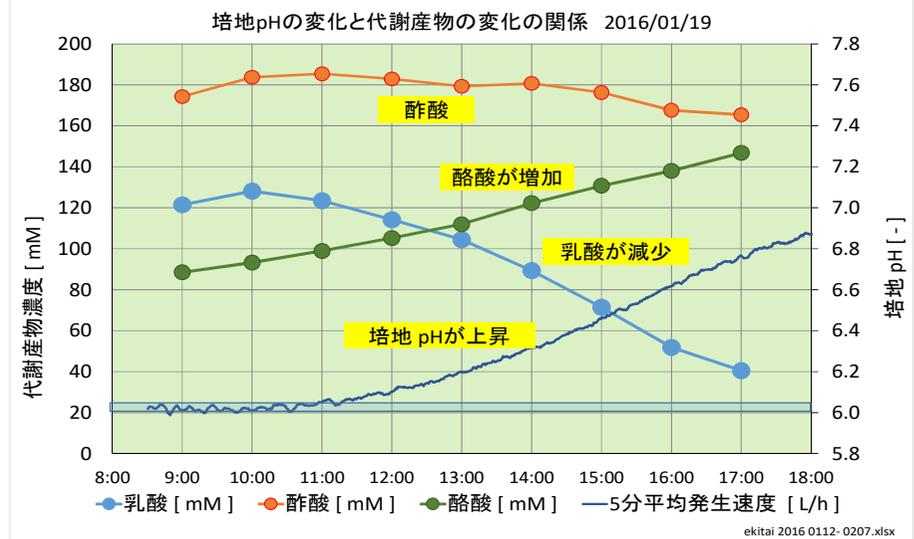
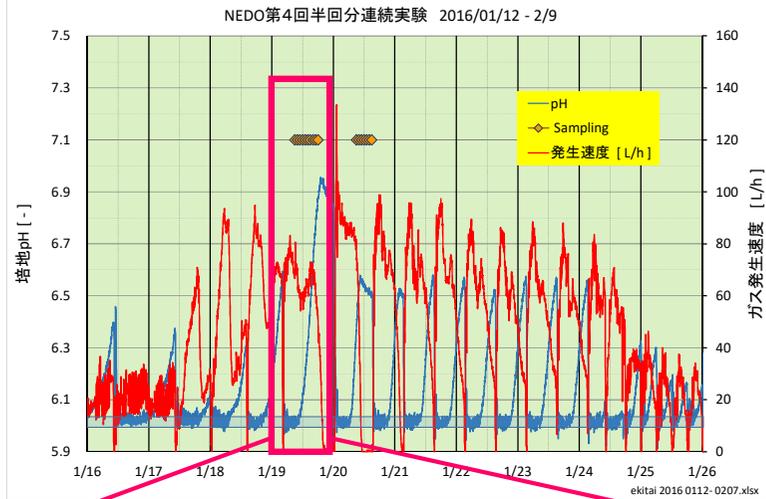


¥NEDO第2回半連続 2015 1029- pH・速度.xlsx¥pH・速度 1029-1115

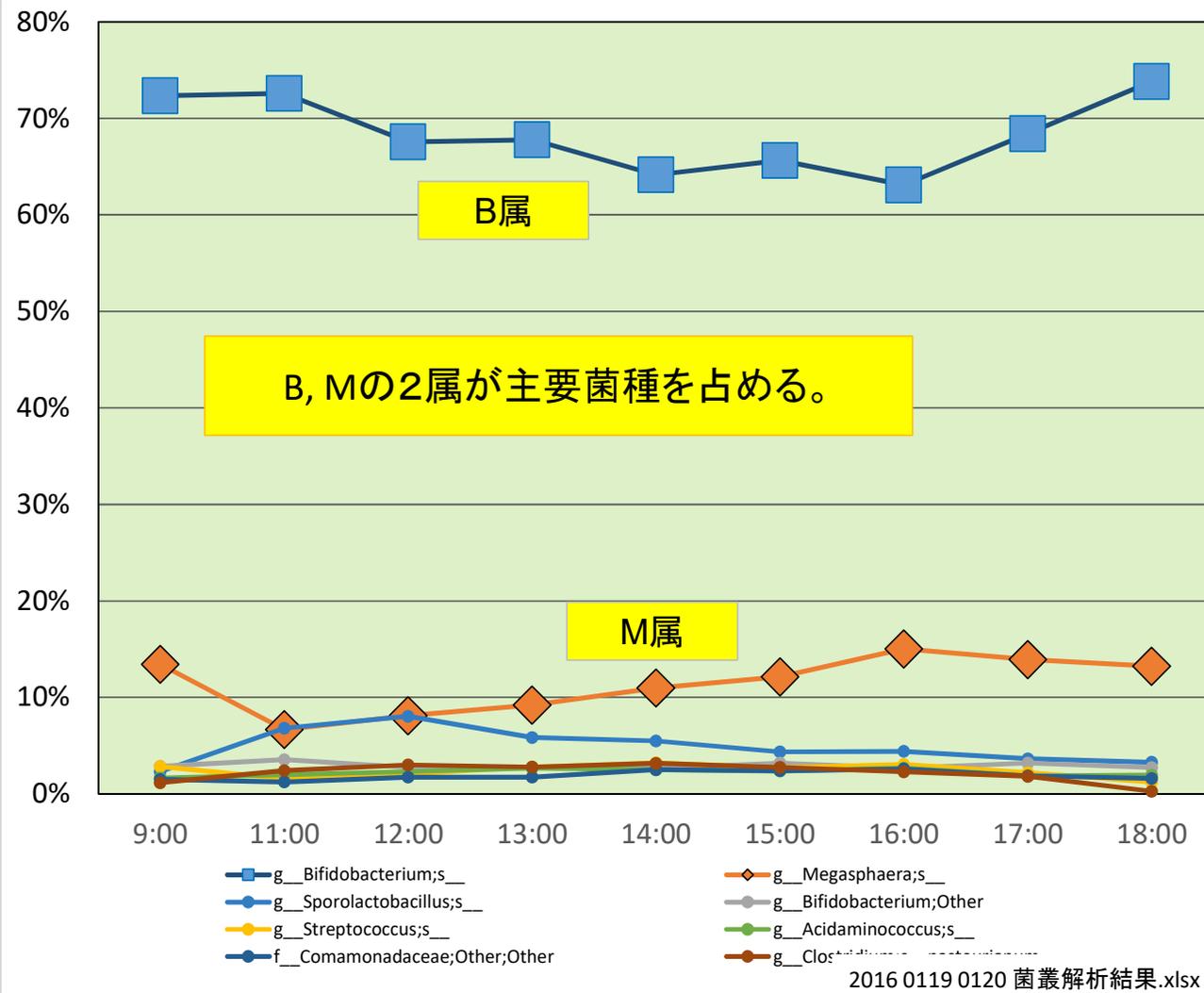
# 第2回半回分連続実験での菌叢解析 ②の部分



# 第4回半回分連続実験での発酵解析 代謝産物解析

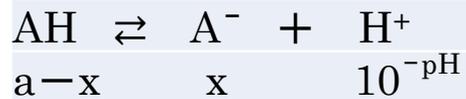


# 第4回半回分連続実験での発酵解析 菌叢解析 (沖縄高専田邊准教授による)



# 必要なNaOH量を少なくするための新菌株の探索指針

特定のpHにおける[A<sup>-</sup>]/[AH]の比はヘンダーソン-ハッセルバルハの式で計算できる。



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$= \frac{(x) * (10^{-\text{pH}})}{(a-x)}$$

$$x = a * K_a / (K_a + 10^{-\text{pH}})$$

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

解離している[A<sup>-</sup>]と等量のNaOHが特定のpHに保つために必要。

## *E. aerogenes*

H<sub>2</sub> 103mol, CH<sub>3</sub>COOH 21mol

NaOH = 21\*40/(103\*22.4) g/L-H<sub>2</sub> = 0.36kg/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>

## *C. acetobutylicum*

H<sub>2</sub> 135mol, CH<sub>3</sub>COOH 19mol

NaOH = 19\*40/(135\*22.4) g/L-H<sub>2</sub> = 0.25kg/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>

HN001菌の場合、約0.8kg/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub> 必要であるから、NaOHが40円/kgで入手可能なら32円のコストアップ。

*C. acetobutylicum*を使用すれば10円程度のコストアップか？

すなわち、酸代謝の少ないバクテリアを探索すれば良い。

(e) FERMENTATION BALANCES FOR CLOSTRIDIA

Products	mMoles/100 mmoles glucose fermented					
	<i>Clostridium butyricum</i> <sup>1a</sup>	<i>Clostridium lacto-acetophilum</i> <sup>1a</sup>	<i>Clostridium perfringens</i> <sup>1a, 2a</sup>	<i>Clostridium acetobutylicum</i> <sup>1a</sup>	<i>Clostridium butylicum</i> <sup>1a</sup>	<i>Butyrivibrio reitzgeri</i> <sup>1a</sup>
Butyric acid	76	73	9 <sup>a</sup> 34 <sup>b</sup>	4.3	17.2	29
Acetic acid	42	28	15 60	14.2	17.2	88
Lactic acid	—	—	160 33	—	—	107
Carbon dioxide	183	190	24 176	221	203.5	48
Hydrogen	235	182	21 214	135	77.6	74
Ethanol	—	—	10 26	7.2	—	—
Butanol	—	—	—	56	58.6	—
Acetone	—	—	—	22.4	—	—
Acetoin	—	—	—	6.4	—	—
Isopropanol	—	—	—	—	12.1	—
Carbon recovered, %	96.0	91.0	98.3 97.1	99.6	96.2	110.0 <sup>c</sup>
O/R balance	0.97	1.16	0.81 1.05	1.01	1.06	0.74

代謝産物をpH6.0に保つために必要なNaOH量の計算 pK値.xls  
2014 糖蜜水素生産プラントLCAフロー図.xls

# 結び

- ◆ 小型のパイロットプラントで、糖蜜を使用した発酵水素生産が計画通り行われることを確認した。
- ◆ 高速水素発酵菌のHN001株を使用すると、発酵制御に使用するNaOHが約0.8kg/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>必要になり、水素製造コストが数十円高くなることが分かった。
- ◆ NaOH使用量を少なくするためには、単一菌種による水素発酵ではなく、菌叢 (micro flora) を利用した水素発酵の方が効果があることが示された。
- ◆ 菌叢を構成する主なバクテリアは、2属程度であることが分かった。
- ◆ これまでは高速水素発生菌株を探索してきたが、代謝産物を分析することで、NaOHの使用量が少なくて済むバクテリアの探索に指針を得た。

ご清聴有難うございました。



# NaOH量を計算する式

代謝産物をpH6.0に保つために必要なNaOH量の計算  
 ヘンダーソン-ハッセルバルハの式で計算できる。  
 特定のpHにおける[A-]/[AH]の比は pKa で決まる。



$$a \cdot x \quad x \quad 10^{-pH}$$

$$K_a = (x \cdot 10^{-pH}) / (a - x)$$

$$x = a \cdot K_a / (K_a + 10^{-pH})$$

$$K = [A^-][H^+] / [AH]$$

$$pK_a = pH - \log[A^-]/[AH]$$

解離している[A-]と等量のNaOHが特定のpHに保つために必要。

Glucose		2%	1.50%
酢酸	濃度 a [mol/L]	0.111	0.083333
	pKa=4.76	1.7378E-05	
	pH=5.5	3.16228E-06	
	a*Ka=	1.92896E-06	
	[A-] = a*Ka / (Ka + [H+])	0.093911006	
	必要NaOH量 [g/L]	3.76	
	[A-] = a*10 <sup>(pH-pKa)</sup>	0.60999037	
	[A-] = a*Ka / [H+]	0.60999037	
	x = a*Ka / (Ka + 10 <sup>-pH</sup> )	0.093911006	
	必要NaOH量 [g/L]	3.76	
乳酸	pH=6	0.000001	
	pKa=3.86	0.000138038	

(e) FERMENTATION BALANCES FOR CLOSTRIDIA

Products	mMoles/100 mmoles glucose fermented					
	<i>Clostridium butyricum</i> <sup>a</sup>	<i>Clostridium lacto-acclophilum</i> <sup>aa</sup>	<i>Clostridium perfringens</i> <sup>aa</sup>		<i>Clostridium acetobutylicum</i> <sup>aa</sup>	<i>Butyribacterium rufigeris</i> <sup>a</sup>
Butyric acid	76	73	9*	34*	4.3	29
Acetic acid	42	28	15	60	14.2	88
Lactic acid	—	—	160	33	—	107
Carbon dioxide	183	190	24	176	221	203.5
Hydrogen	235	182	21	214	135	77.6
Ethanol	—	—	10	26	7.2	—
Butanol	—	—	—	—	50	53.6
Acetone	—	—	—	—	22.4	—
Acetoin	—	—	—	—	6.4	—
Isopropanol	—	—	—	—	—	12.1
Carbon recovered, %	96.0	91.0	98.3	97.1	99.6	96.2
O/R balance	0.97	1.16	0.81	1.05	1.01	1.06

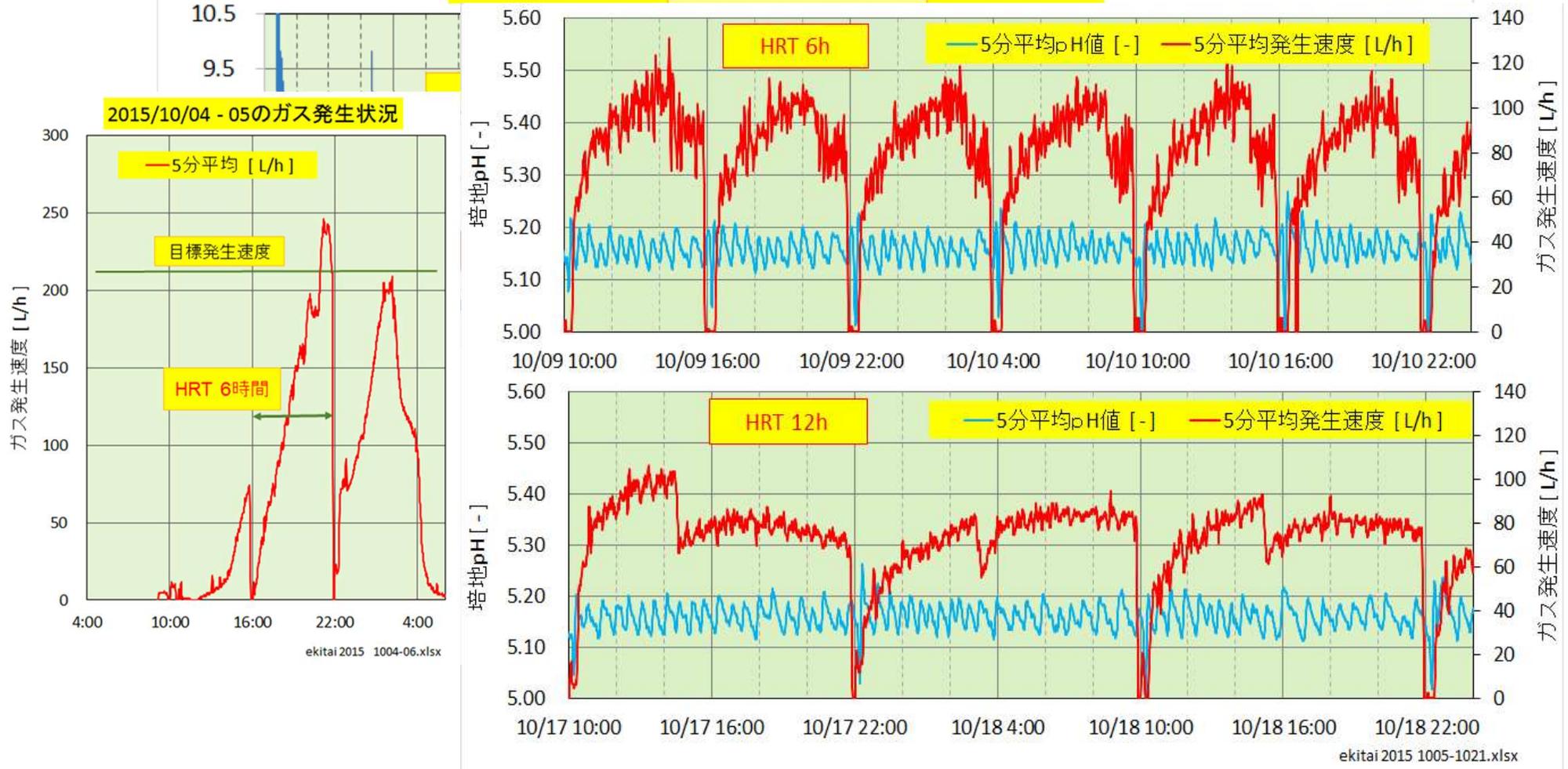
(b) ANAEROBIC DISSIMILATION OF GLUCOSE BY *Aerobacter aerogenes*  
 Fermentations run under the same conditions as for *B. polymyxa* (Table I)

Product	pH 5.00*	pH 5.00	pH 5.20	pH 5.60	pH 6.00	pH 6.60	pH 7.00	pH 7.60	pH 8.00
	Millimoles per 100 millimoles of glucose dissimilated								
2,3-Butanediol	40.2	38.7	48.8	47.9	47.5	38.8	10.78	Nil	Nil
Acetoin	2.43	2.46	1.39	2.39	1.58	2.10	3.08	3.85	5.82
Ethanol	56.4	60.5	61.2	56.3	57.4	55.2	57.7	54.7	60.9
Glycerol	4.13	2.22	1.81	3.91	3.34	4.37	5.79	7.72	6.55
Acetone	Nil	Nil	0.53	Nil	0.07	Nil	Nil	Nil	Nil
Butyric acid	1.07	0.59	0.29	0.07	Nil	0.44	0.68	1.79	3.95
Acetic acid	23.7	20.8	3.89	4.23	7.96	12.95	42.3	52.7	52.6
Formic acid	0.50	0.26	0.43	0.36	0.77	0.44	22.5	52.4	119.6
Succinic acid	1.25	1.29	2.17	2.04	1.80	3.08	6.19	4.10	9.29
Lactic acid	3.15	3.49	2.34	2.64	3.35	7.59	25.0	36.5	9.80
Carbon dioxide	188.0	190.5	183.8	171.1	174.0	167.0	106.8	77.4	19.60
Hydrogen	98.9	103.0	69.8	57.6	74.2	80.7	81.4	69.7	10.37
Glucose carbon assimilated	—	37.0	42.5	66.2	65.1	93.0	87.6	53.2	83.1
Fermentation time, hr.	143	142	94	291	141	101	10	91	21
% glucose used	65.5	68.0	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9	93.4
% carbon accounted for	91.1	96.9	97.0	97.9	99.0	101.8	98.6	94.9	95.9
O/R Index	1.10	1.10	1.07	1.06	1.03	1.06	1.00	1.07	1.07

\* Duplicate runs were made at pH 5.00 because the sudden increase in acetic acid and hydrogen was unexpected and needed confirmation.

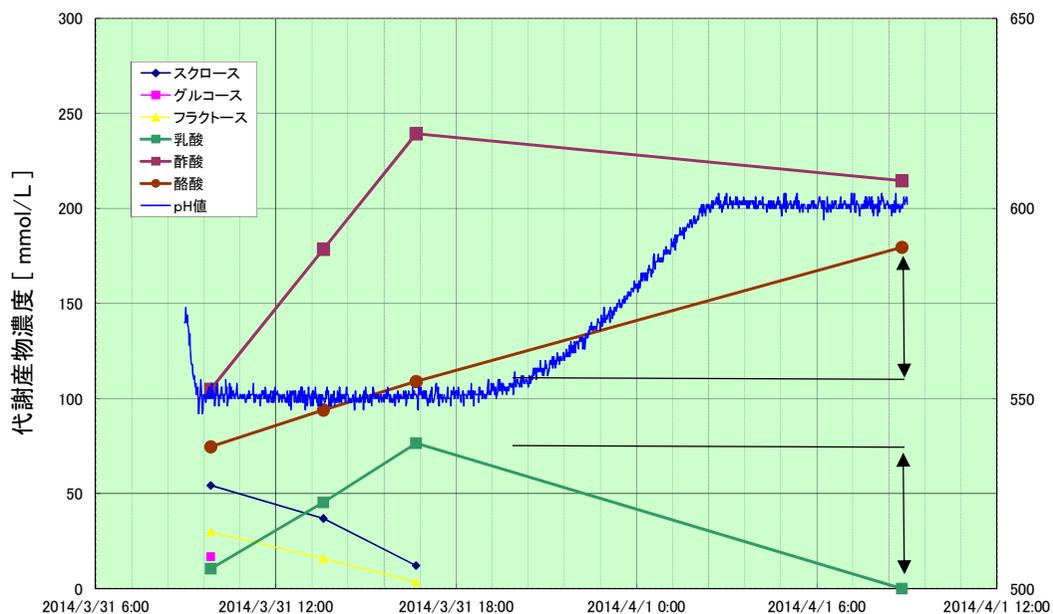
# 長期半回分連続水素発酵 ガス発生速度とpHの変化

ガス発生速度と培地pHとの関係 2015/9/24 - 10/27

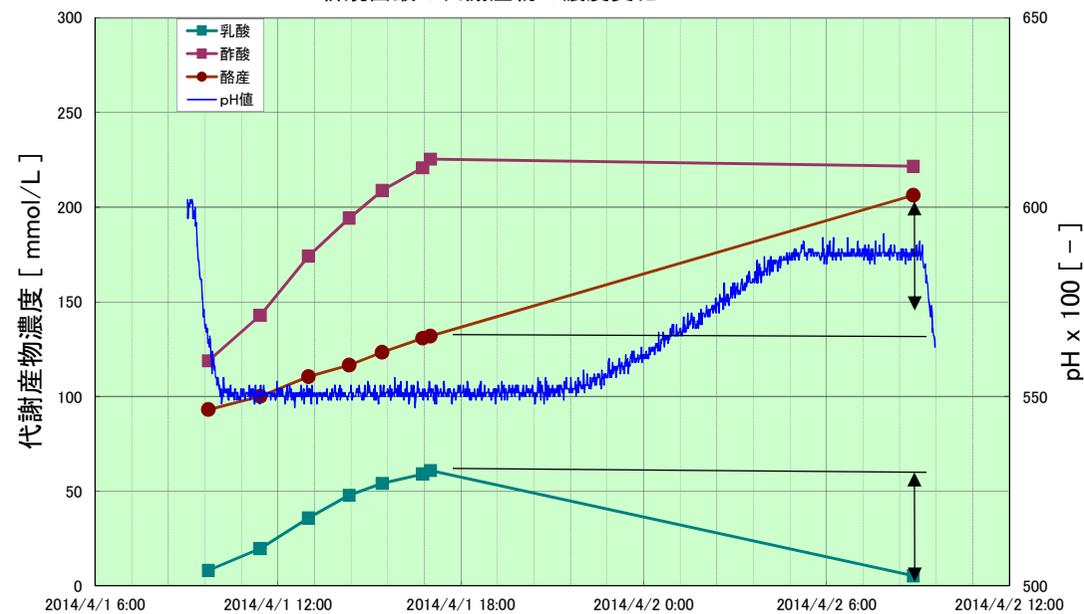


# 新規水素発生細菌叢の代謝産物と濃度変化

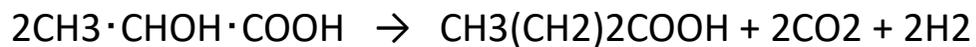
新規菌叢の代謝産物の濃度変化 2014 0331



新規菌叢の代謝産物の濃度変化 2014 0401



乳酸→酪酸反応

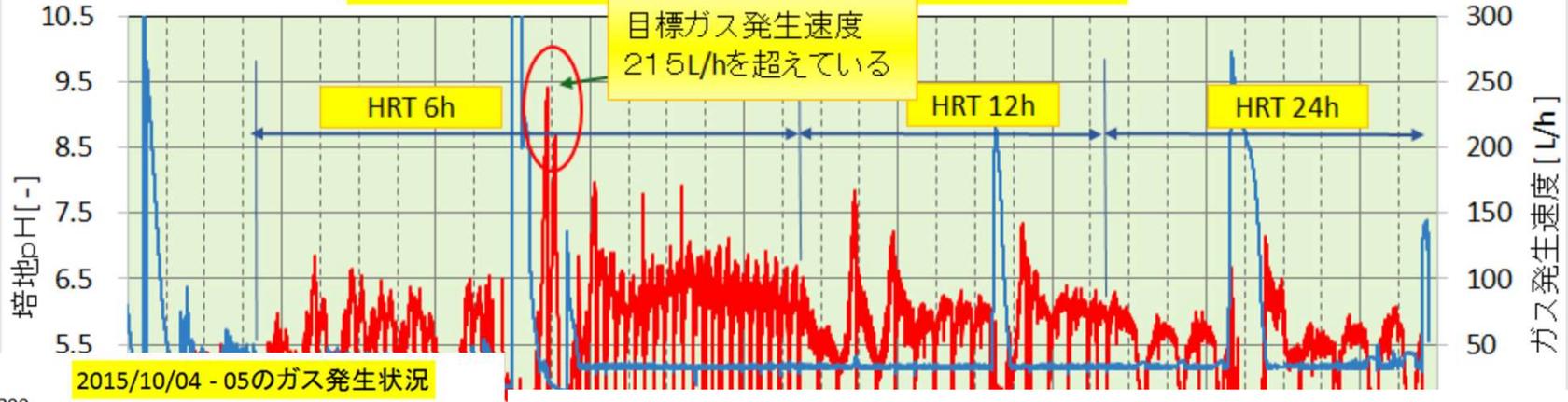


スクロース→酪酸反応

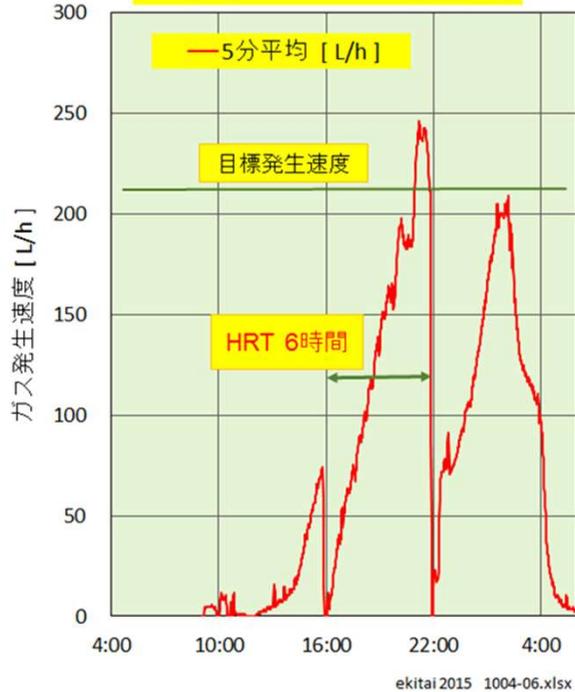


# 長期半回分連続水素発酵 ガス発生速度とpHの変化

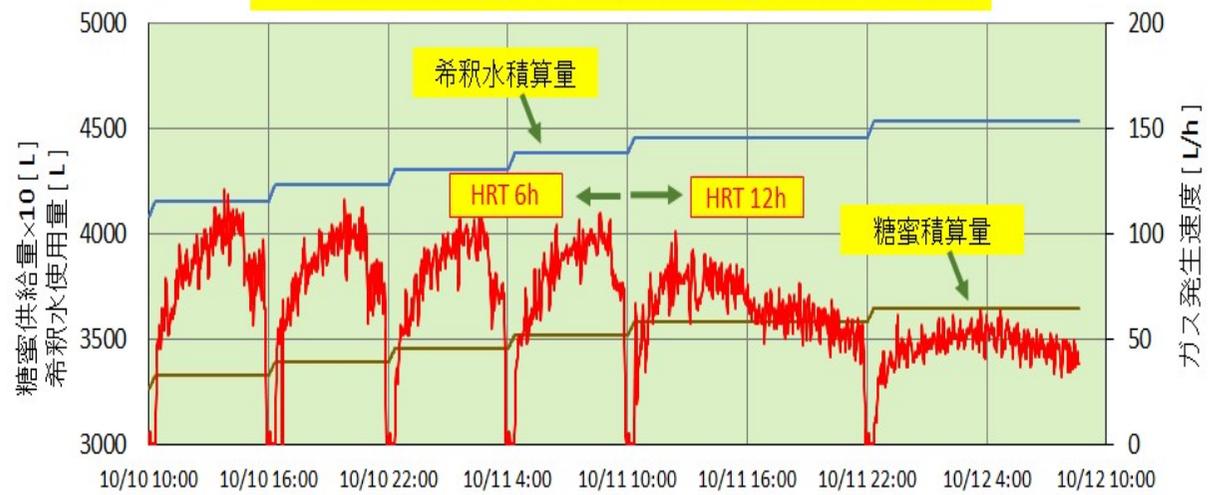
ガス発生速度と培地pHとの関係 2015/9/24 - 10/27

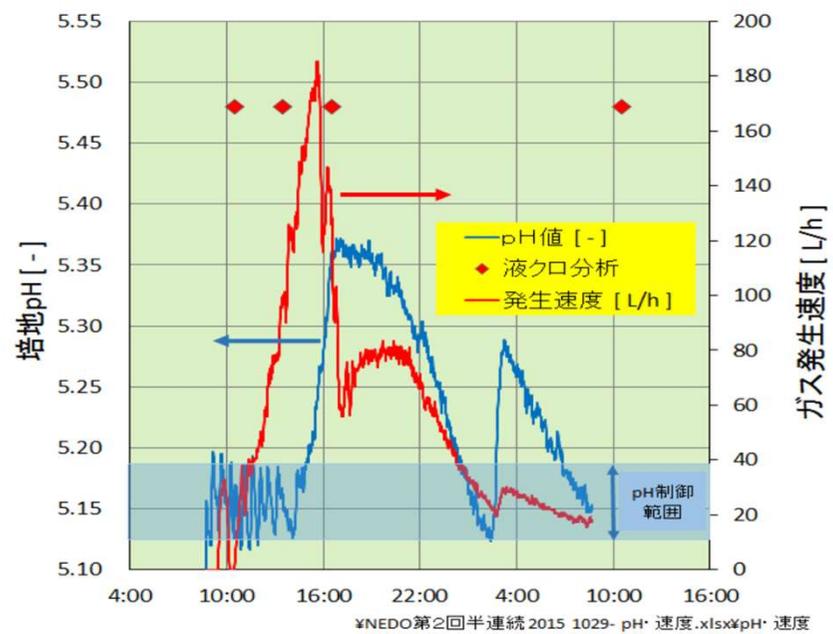


2015/10/04 - 05のガス発生状況



— 糖蜜積算量×10 [L] — 希釈水積算量 [L] — 5分平均 [L/h]





# 長期半回分連続水素発酵 ガス発生速度とpHの変化

