

液体バイオ燃料の次世代革新技術

Innovation Technologies of the Next Generation for Liquid Biofuels

坂 志 朗
SHIRO SAKA

京都大学大学院エネルギー科学研究科 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

TEL/FAX: 075-753-4738

E-mail: saka@energy.kyoto-u.ac.jp

Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

キーワード: リグノセルロース, 油脂, バイオエタノール, バイオディーゼル, 酢酸発酵

Key words: Lignocellulosics, Oils and Fats, Bioethanol, Biodiesel, Acetic Acid Fermentation

(原稿受付 2012 年 9 月 28 日 / 原稿受理 2012 年 10 月 7 日)

1. はじめに

温暖化で代表されるエネルギー・環境問題が 21 世紀に入って地球レベルで深刻化してきた。その結果、化石資源から得られる化学物質や燃料を循環型、更新型バイオマス資源から造り出そうとする動きが活発化し、バイオマス資源によるポスト石油化学が注目されている。さらに、2011 年 3 月の未曾有の東日本大震災により福島原発の原子炉が被災したことを受けて、バイオマス資源の有効利用の気運がさらに高まってきている。このような背景のもと、我々は環境負荷の小さい超臨界流体技術を用いた独自の液体バイオ燃料の創製について検討を加えてきた。そこで本講では液体バイオ燃料の次世代革新技術として、加圧熱水・酢酸発酵・水素化分解によるリグノセルロースからのバイオエタノールや超臨界カルボン酸エステルや超臨界中性エステルによる油脂類からのバイオディーゼルの次世代を担う新規な製造プロセスについて紹介する。

2. バイオエタノール

エタノールには、バイオマスからの発酵バイオエタノールと化石資源由来のエチレンを原料とする合成エタノールがあるが、地球の温暖化防止の観点から二酸化炭素削減に寄与し得るのは前者である。このバイオエタノールには、一般によく知られている糖蜜やデンプン資源を用いた酵母による第一世代バイオエタノールとセルロース系資源を用いた酵母による第二世代バイオエタノール、さらには、現在研究開発中の次世代バイオエタノールとして、リグノセルロースを用いた酢酸発酵によるバイオエタノールなどがある。以下にそれらについて解説する。

2.1 酵母による第一世代及び第二世代バイオエタノール

酵母を用いたバイオエタノールには、図 1 に見られるように種々の生産形態があり、原料となるバイオマス資源に依存している。

サトウキビなどで見られる糖蜜資源は、主成分がグル

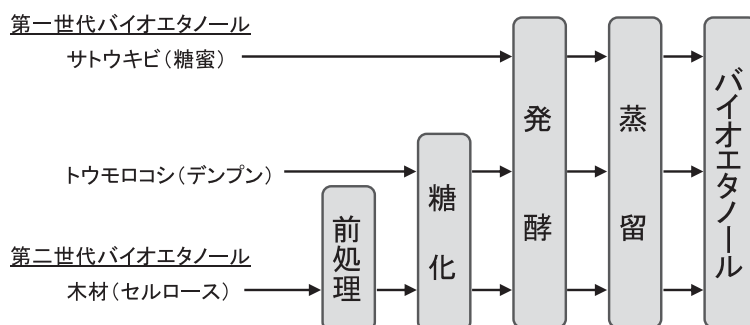


図 1. 酵母を用いた第一世代及び第二世代バイオエタノールの生産形態

コース（ブドウ糖）、フルクトース（果糖）、スクロース（ショ糖）であり、*Saccharomyces cerevisiae*（酵母）や *Zymomonas mobilis*（細菌の一種）によって容易に発酵してエタノールになる。また、トウモロコシで見られるデンプン資源は、アミロペクチンとアミロースから構成され、アミラーゼによって糖化されてグルコースとなり発酵が容易である。これらは第一世代バイオエタノールと呼ばれており、バイオマス資源の炭素の利用効率が高いが食糧資源を用いるためエネルギー利用は好ましくない。そこで非食糧資源である木材などを構成するセルロース及びヘミセルロースからのエタノール生産が第二世代バイオエタノールとして注目されている。しかし、セルロースは結晶構造を有し、かつリグニンで取り囲まれているため、グルコースにまで糖化するためには前処理が不可欠である。その前処理として脱リグニン後の酵素糖化法¹⁾、濃硫酸や希硫酸を用いた多糖類の酸加水分解法²⁾及び超臨界水などの水熱反応³⁾が利用できる。

さて、図1に示すいずれの場合においてもD-グルコースがアルコール発酵の主原料となり、酵母などの微生物によって反応1に示すように嫌気性条件下、1モルの糖質は2モルのエタノールに変換されるが、2モルの二酸化炭素を同時に発生し、重量ベースで糖質の約半分が二酸化炭素と化している。これに加え、糖質の数%は酵母により消費されるため、炭素源の利用効率は高くない。本来、このプロセスは糖からの酒造のためのアルコール発酵であり、二酸化炭素を排出するためバイオ燃料製造には適していない。特に、セルロース系資源の場合には前処理が不可欠であるため、得られたエタノールの利用による二酸化炭素排出の削減効果は、後述のように糖蜜やデンプン資源に比べてさらに低く、その効果は期待できない。しかし、世界各地でリグノセルロースからの第二世代バイオエタノールの開発が進められている。

2.2 酢酸発酵による次世代バイオエタノール

酢酸発酵によるリグノセルロースからの次世代バイオエタノール製造では、図2に示すように、加圧熱水によりリグノセルロースを加水分解して得られた分解生成物を *Clostridium aceticum* などの真正細菌目のパチルス科に属する嫌気性の孢子形成細菌で酢酸に変換し、さらに酢酸を酢酸エステルとしてエタノールに変換する⁴⁾。この変換プロセスには、(1) 加圧熱水分解物の生産と、(2) それらの酢酸発酵による酢酸の生産、(3) 得られた酢酸のエステル化及び水素化分解によるエタノール生産の3ステップが関与している。究極のバイオ燃料とするためには、3段階目での水素化分解にバイオ水素を用いることが必要となる。

第一世代及び第二世代の酵母によるバイオエタノール製造に比べ、出発原料の糖はヘキソース（6炭糖；C6）のみならずペントース（5炭糖；C5）、酸性糖であるウロン酸、さらにはリグニン由来物質を含むその他の分解生成物もエタノールに変換できる点が有利である。これによって、たとえば反応2に示すように、1モルの糖質（D-グルコース）が二酸化炭素を排出することなく3モルのエタノールに変換され、酵母によるアルコール発酵に比べ、バイオマス資源の炭素の利用効率が高く、したがって、エネルギーの回収率も高いプロセスとなる⁴⁾。

現在このプロセスの研究（図2）は、NEDO バイオマスエネルギー先導技術研究開発プロジェクト（2007.7～2011.3）⁵⁾ から JST 先端的低炭素化技術開発事業（ALCA）（2011.3～）⁶⁾ へと引き継がれており、これまでに得られた成果を以下に紹介する。

2.3 バイオエタノール利用による二酸化炭素削減効果

バイオエタノールの利用は地球の温暖化の元凶である二酸化炭素排出の削減効果を期待したものであることは

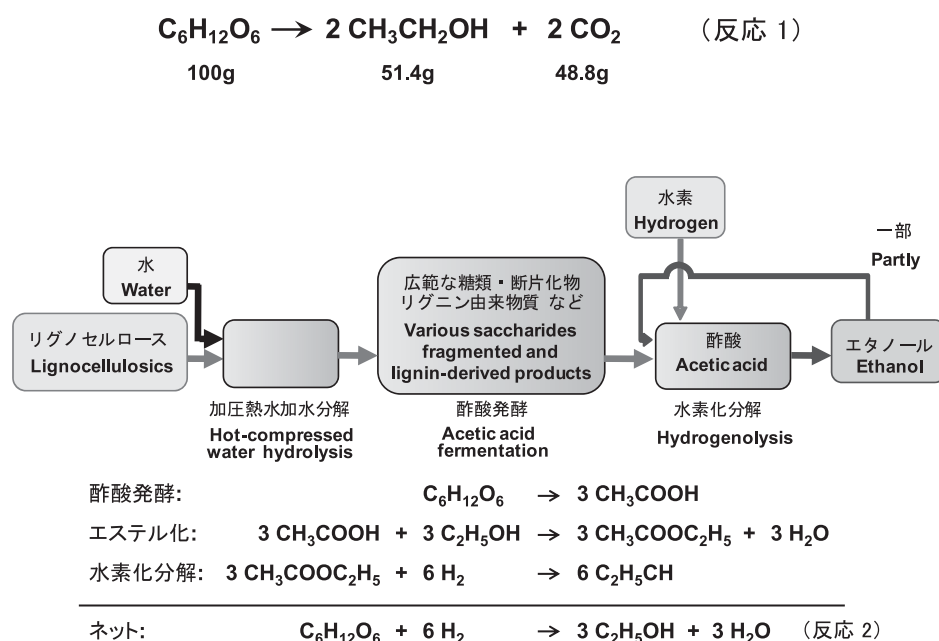


図2. 加圧熱水・酢酸発酵・水素化分解によるリグノセルロースからの次世代バイオエタノール製造プロセス⁴⁾

自明である。しかし、上述の如く、用いるバイオマス種とエタノールへの変換技術の組み合わせにより、その削減効果に大きな差があることが指摘されている。

図3には種々のバイオエタノール生産形態におけるバイオマスの炭素利用効率を示している。第一世代バイオエタノールでは、生産プロセスが単純であるため、アルコール発酵で二酸化炭素を排出しても比較的多くがバイオエタノールに変換される。特に糖蜜資源でのエタノールへの炭素変換効率は66.7%と高い⁷⁾。デンプン資源の場合も34.8%と比較的高い値を示している⁸⁾。一方、第二世代バイオエタノールにおいては、図1でも明らかに前処理及び糖化工程で有効な単糖の収率が低下するため、木材の炭素のエタノールへの変換効率は18.0%と極めて低くなっている⁹⁾。その第一の理由は、第一世代及び第二世代のバイオエタノール生産が酵母を用いたアルコール発酵に依存しているためであり、反応1に示すように基質となる単糖の炭素の約50%を二酸化炭素として排出する点にある。

したがって、バイオマス資源からの効率的なエタノール生産を見い出すには、根本となる原理・原則を見直し、二酸化炭素排出削減に寄与し得るエタノール生産に結び付ける必要がある。そこで、著者らはペントース(C5)やヘキソース(C6)といった単糖に限定せず、より広範なバイオマス由来の化合物をエタノールへと変換することを試みた結果、上述の酢酸発酵による次世代バイオエタノールの生産にたどり着いた⁴⁾。このプロセスは反応2に示すように発酵の過程で二酸化炭素を排出しない。さらに酢酸発酵の基質としてヘキソース(C6)のみならず、ペントース(C5)、酸性糖であるウロン酸や、セロオリゴ糖、キシロオリゴ糖、さらにはこれらの過分解物や有機酸、そしてリグニン由来物質をも酢酸へと変換でき、水素化分解によりさらにエタノールへと変換できることが見い出された⁴⁾。結果としてバイオマスを構成している炭素の65.1%がエタノールへと変換され得ることが明らかとなっており¹⁰⁾、今後の研究の進展いかんで、この変換効率はさらに向上することが期待できる。

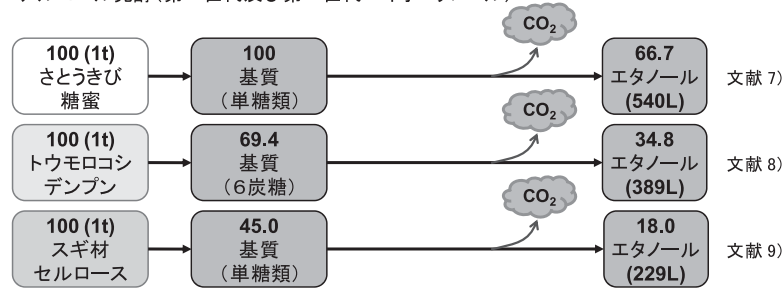
2.4 バイオエタノールの政策とゆくえ

バイオエタノール生産に適する資源は、上述の通り、糖質・デンプン資源及びセルロース系資源であるが、前者は現在、宮古島などでのさとうきびからの廃糖蜜や北海道での規格外小麦が利用の対象となっている。しかし、食糧問題との関連で、長期的に利用可能な資源は後者のセルロース系資源であり、森林資源、林産廃棄物、農産廃棄物などが含まれるが、その利用可能量は年間約3,000万トン、そこから得られるエタノールは約840万klと推定される¹¹⁾。

日本政府は2003年6月にバイオエタノールを3%混合したガソリン(E3)の使用を解禁した。3%と低濃度であるためエンジンの腐食の問題はなく、現在の自動車をもそのまま利用することができる。沖縄、宮古島では、全島上げてのE3ガソリン利用が府省庁連携のプロジェクトとして2007年度からスタートしている。このE3ガソリンの利用は将来E10ガソリンへと伸びることを想定したものであり、現在わが国で利用されるガソリン約6,000万klのうち600万klをバイオエタノールで代替することを示唆している。今後この量をどのようにして確保するかが課題であると同時にバイオエタノールの利用が地球の温暖化の元凶である二酸化炭素排出の削減につながるものが不可欠である。

さらに近年、バイオ燃料技術革新計画に基づく、リグノセルロース系資源からのバイオエタノール製造の技術革新が推進されている。バイオマス・ニッポン総合戦略では製造コスト100円/ℓに対し、この技術革新ケースでは40円/ℓを目指している。そのために、経済的かつ多量、安定的なエタノール生産を可能とするバイオマスの利用が不可欠であり、高収量の草本系(被子植物、単子葉類)の多年生植物エリアンサス(*Erianthus*)やネピアグラス(*Pennisetum purpureum*)などを用いた技術の開発が求められている¹²⁾。しかし、これらの植物は高収量であるが、セルロースやヘミセルロースなどの炭水化物含量は他のバイオマスと比較して高含量のものではなく、また、C5糖を多く含むエタノール生産原料として必ずしも優れたものとは言えない¹³⁾。

アルコール発酵(第一世代及び第二世代バイオエタノール)



酢酸発酵(次世代バイオエタノール)

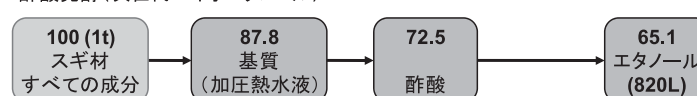


図3. 種々のバイオエタノール生産形態におけるバイオマスの炭素利用効率⁷⁻⁹⁾

一方、ガソリンへのバイオエタノール混合にはいくつかの問題点がある。その一つはエタノールとの共沸現象により混合ガソリンの蒸気圧が上昇し、蒸発ガスが増加する点にある。さらに、吸水しやすいエタノールの添加による水分の混入が混合ガソリンの相分離を招き、燃料品質の劣化を引き起こす恐れがある。このような視点から、バイオ ETBE (エチルターシャリーブチルエーテル) をガソリンに添加することが検討され、2007 年 4 月 27 日より首都圏中心に 50 のガソリンスタンドで 7% ETBE (エタノール 3% に相当) 添加ガソリンである“バイオガソリン”が販売されだした。さらに、2010 年度以後に全国に販売を広げ、ETBE84 万 kℓ (エタノール換算; 36 万 kℓ, 原油換算; 21 万 kℓ) が利用されようとしている。

今後、バイオエタノールに対する注目は益々大きくなるものと思われる。とりわけセルロース系資源からのバイオエタノール変換技術の確立は、わが国にとって“国産のエネルギー”を産出する点で極めて重要であり、科学技術創造立国を自負するわが国に課せられた大きな課題である。

3. バイオディーゼル

植物油／動物脂及びその廃油脂のバイオディーゼルへの変換研究は、欧州、米国、日本など世界各地で行われ、すでに実用化されている。動物脂は固体で、植物油は粘度が約 50 mm²/s、引火点が 300°C と高く、このままではディーゼル燃料として用いることはできない。そこで、工業的には常圧下、50～60°C にて油脂のトリグリセリドにメタノールとアルカリ触媒を加えてエステル交換し、粘度と引火点の低い脂肪酸メチルエステル (FAME) に変換して、第一世代のバイオディーゼルとして用いられる^{14,15)}。しかし、このプロセスはアルカリ触媒として水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが用いられるため環境への負荷が大きい。また、廃食用油に特に

多く含まれる遊離脂肪酸は触媒と反応してアルカリ石鹸となり、その分離・精製も不可欠であり、触媒が必要以上に必要となる^{14,15)}。したがって、数%の脂肪酸を含有するパーム油や廃油ではアルカリ触媒法は使い難く、多種多様な油脂類への適用が困難であり、アルカリ触媒法に替わる新規技術の開発が不可欠であった。

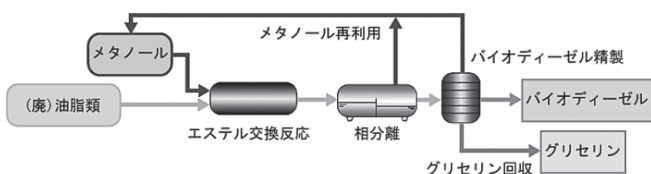
そこで、第二世代及び次世代バイオディーゼル製造に向けて、超臨界流体技術を駆使した無触媒系での種々のバイオディーゼル製造法を以下に紹介する。

3.1 超臨界メタノールによる油脂からのバイオディーゼル (第二世代バイオディーゼル)

アルカリ触媒法における種々の問題を解決すべく、第二世代バイオディーゼルとして超臨界メタノール法による無触媒でのバイオディーゼル製造法 (一段階超臨界メタノール法 (Saka 法)) (図 4) が著者らの研究によって 10 年余りに開発された。すなわち、反応 3 で示されるように、原料油脂のトリグリセリドが無触媒で超臨界メタノール (臨界点; $T_c=239^{\circ}\text{C}$, $P_c=8.1\text{ MPa}$) とエステル交換して FAME となる¹⁴⁾。このとき、同時に遊離脂肪酸からもエステル化反応 (反応 4) によって FAME が生成するため、油脂原料中に遊離脂肪酸が多く含まれていても高収率で FAME が得られ、アルカリ石鹸などを生成することもない。さらに、無触媒下のプロセス故に反応後の分離・精製が容易である。しかしながら、本法では 350°C/43 MPa という過酷な反応条件を必要とするため、不飽和脂肪酸の分解やトランス型への異性化が引き起こされ、燃料の低温流動性を悪化させるなどの影響を及ぼす。

そこで、より穏やかな反応条件でのバイオディーゼル製造法として、二段階超臨界メタノール法 (Saka-Dadan 法) (図 4) を 10 年前に開発した^{15,16)}。この二段階法において、水 (臨界点; $T_c=374^{\circ}\text{C}$, $P_c=22.1\text{ MPa}$) はプロトン供与性が強く、亜臨界状態で高いイオン積を有している。そのため一段階目の反応 (反応 5) で亜臨

(一段階法: Saka Process)



(二段階法: Saka-Dadan Process)

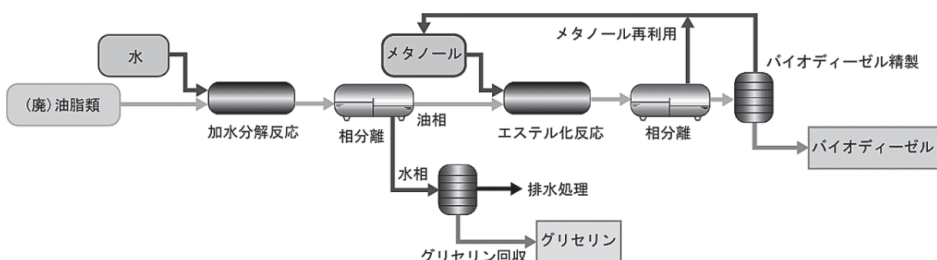
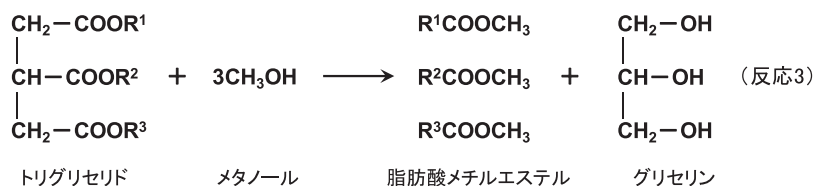


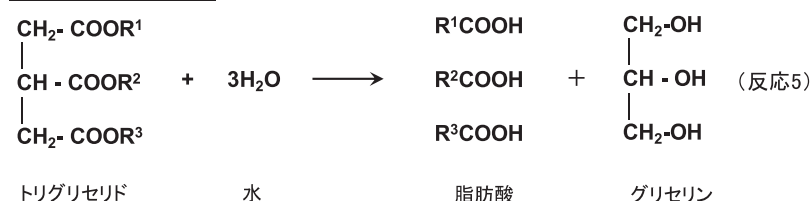
図 4. 超臨界メタノールを用いたバイオディーゼル製造プロセス^{15,16)}



R¹, R², R³, R'; 炭化水素基

反応 3, 4 一段階超臨界メタノール法 (Saka 法) での油脂の化学反応^{15,16)}

加水分解 (第一段階)



エステル化反応 (第二段階)



R¹, R², R³, R'; 炭化水素基

反応 5, 6 二段階超臨界メタノール法 (Saka-Dadan 法) での第一段階 (加水分解) と第二段階 (エステル化反応) の化学反応¹⁵⁾

界水 (270°C/7 MPa) は油脂類 (トリグリセリド) を無触媒で効果的に加水分解して、脂肪酸とグリセリン (グリセロール) に変換する。これらは高温、高压状態で相分離して容易に分別できる。二段階目の反応 (反応 6) では、得られた脂肪酸はプロトン供与性の強い亜臨界メタノール (270°C/7 MPa) により無触媒にてエステル化され、FAME となる。またグリセリンは、一段階目で反応系から除去されるため、二段階目で生成したバイオディーゼルとの逆反応が起こらず、高品位のバイオディーゼルが得られる。結果として、従来法ではアルカリ触媒の存在のため純度よく回収できなかったグリセリンが、本法では高純度で容易に分離される。

さらに、本法では反応条件が 270°C/7 MPa と比較的温和であるため、不飽和脂肪酸の分解等もほとんど起こらない。したがって、二段階法は一段階法に比して、より実用化に適したプロセスであると言える。

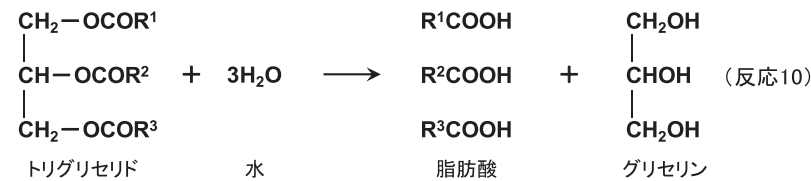
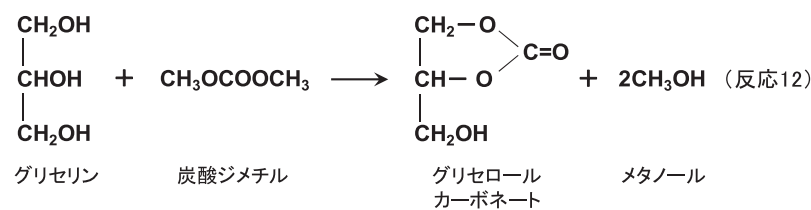
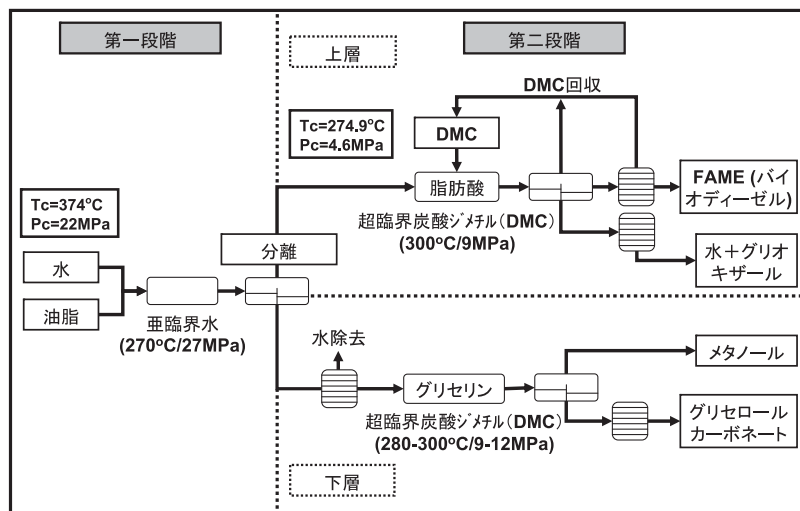
3.2 超臨界カルボン酸エステルによる油脂からのバイオディーゼル (次世代バイオディーゼル)

以上のメタノールを用いた第一世代及び第二世代のバイオディーゼルの製造プロセスでは、グリセリンの副生は避けられない。したがって、近年のバイオディーゼルの生産量の拡大に伴ってグリセリンの生産量も急増している。しかしながらアルカリ触媒法においては、グリセリンはメタノールや水、アルカリ触媒等との混合物として

排出される。このような粗グリセリンの売却価格は、精製グリセリンの約 \$1.3 ~ 2.0/kg と比較して約 \$0.1/kg と極めて安く、運搬コストなどを考慮した場合には売却が経済的に見合わないと言われている。したがって、今後グリセリンの有効な利用法が確立されない限り、これが大きな問題となると考えられる。

このような問題に対し、エステル交換反応の一種であるエステル相互反応に着目し、カルボン酸エステルの一種、酢酸メチル (臨界点; Tc=233°C, Pc=4.7 MPa) を超臨界状態で用いることでグリセリンを副生しない油脂からの新規の次世代バイオディーゼル製造法を提案した。その結果、350°C/20 MPa の超臨界状態では酢酸メチルとトリグリセリドのエステル相互反応が無触媒で進行し、FAME とトリアセチンが生成することを見出した (反応 7)¹⁷⁻¹⁹⁾。

生成したこの二成分は互いに溶解するためトリアセチンが FAME の燃料特性に及ぼす影響について検討した結果、主要な燃料特性に悪影響を及ぼさないのみならず、トリアセチンの混合はバイオディーゼルの酸化安定性を向上させ、流動点にも好影響を及ぼすことが判明した。また、FAME とトリアセチンを合わせてバイオディーゼルとして定義すると、油脂の超臨界酢酸メチル処理によって従来の製造法をはるかに上回る 125% の理論収率でバイオディーゼルが得られることが明らかとなった¹⁷⁻¹⁹⁾。

加水分解(第一段階)**エステル化反応(第二段階)****第2段階下部**R¹, R², R³, R'; 炭化水素基反応 10-12 油脂からのバイオディーゼル製造の二段階超臨界炭酸ジメチル法 (Saka-Ilham 法)²²⁾図 5. 油脂からのバイオディーゼル製造の二段階超臨界炭酸ジメチル法 (Saka-Ilham 法)²³⁾

ロールカーボネートやシトラマル酸などの付加価値の高い有用ケミカルスが得られる²⁰⁻²²⁾。

グリセロールカーボネートは無色の液体で、その誘導体とともに、塗料、染料、接着剤、その他高分子材料等の溶剤として注目されている。またシトラマル酸についても、高純度に精製することにより医薬品の原料等としての利用が期待でき、グリセリンよりも付加価値の高い化学物質として回収できる。このように超臨界炭酸ジメチルを用いたバイオディーゼル製造プロセスでは、本来の目的であるバイオディーゼルの製造すると同時に、有用なケミカルスも生産可能であることが明かとなった。

3.5 バイオディーゼルの燃料特性、生産量と政策

得られたバイオディーゼルは、酸性雨の原因となる硫酸化物 (SO_x) や黒煙が軽油に比べて少なく、浮遊粒子状物質が減少するため、排ガスのクリーン化効果がある。さらにバイオマス起源であるため、地球上の炭素バランスを崩さないが、炭素、水素以外に酸素が含まれ、軽油と比較して発熱量が低下する。しかし、黒煙が少なく、軽油に比べより完全燃焼し走行にはそれ程の性能低下は見られず、環境・安全の観点から法律的にも軽油の強制規格基準を満足している^{14,15)}。

表 1. 種々の超臨界流体技術により得られるバイオディーゼルと副産物

溶媒 (流体)	バイオディーゼル	副産物	備考	文献
メタノール	FAME (>97%)	純品グリセリン	副産物をケミカルとして使用可, しかし世界的に過剰	14-16)
酢酸メチル	FAME (>97%)	トリアセチン	FAME・トリアシン混合体をバイオディーゼルとして利用可 (収率 125%)	17-19)
炭酸ジメチル	FAME (>97%)	グリセロールカーボネートなど	副産物は高付加価値ケミカルス	20-23)

バイオディーゼルに対し, EU-27 では 2008 年において 881 万トンの生産量に達しているが, わが国では京都市を中心に 0.4 ~ 0.5 万トン程度の利用にとどまっている。今後, 休耕田を有効に利用して菜種栽培を推進するか, 東南アジアに目を向け, アブラヤシのパーム油やナンヨウアブラギリ (*Jatropha curcas*) からのクルカス油を利用するなど原料の確保が課題である²⁴⁾。また, 廃油の回収・再利用においてわが国の廃油量は年間 42 ~ 56 万トンで¹¹⁾ このうち数万トン程度しか回収が見込めず, わが国で利用されている軽油約 4,100 万 kℓ (2003 年度) の 0.1 ~ 0.2% 程度しかまかなうことができない。

さらに, 原料の廃油脂には, 図 6 に示すようにトリグリセリドの他に脂肪酸や水が含まれる。アルカリ触媒法では前者はアルカリ石鹸となり, 後者の水は触媒活性を低下させるため, 水や脂肪酸含量が数%以下の高品位な廃油脂しか利用できない。また酸触媒法では, 10% 程度までの脂肪酸しかバイオディーゼルへの変換が可能でない。また, リパーゼ酵素法やイオン交換樹脂法ではわずかな水の存在で触媒機能が低下し, バイオディーゼル収率が著しく減少する。しかし前述の二段階超臨界メタノール法や二段階超臨界炭酸ジメチル法では, 一段階目で水を, 二段階目で脂肪酸を用いるため, 水や脂肪酸を多く含む低品位の廃油脂でも利用が可能で, わが国で利用可能なすべての多種多様な廃油脂をバイオディーゼルに変換して利用できる唯一の技術となっている。

さらに, 地球温暖化と連動して, バイオディーゼルは, EU を中心に税の優遇措置のもと実用化がかなり進んでいる。またドイツでは非課税であったバイオディーゼルに対し, 2006 年 8 月より 9% の課税に踏み切り, 段階的に 2012 年までに 45% の税が課せられるところまで進んでいるが, わが国においてはようやく品質規格が定められたところで, B100 (100% バイオディーゼル) でない限り依然として地方税法による課税の対象となっている。一日も早く, わが国においても税の優遇措置によりバイオディーゼルに市民権が与えられることを強く希望する。

4. おわりに

本稿で取り上げた次世代バイオ燃料はいずれも, 未来技術として著者が現在進めている研究に基づくものである。したがって, これらの新規プロセスのエネルギー効率や経済性については今後の研究に待たねばならない。しかし, 本稿での次世代バイオ燃料は, いずれも従来法に比べてバイオマスの持つカーボンニュートラル性をより有効にバイオ燃料やバイオケミカルに反映している。バイオマスからの二酸化炭素の排出はカーボンニュートラルと見なされているが, バイオマスのバイオ

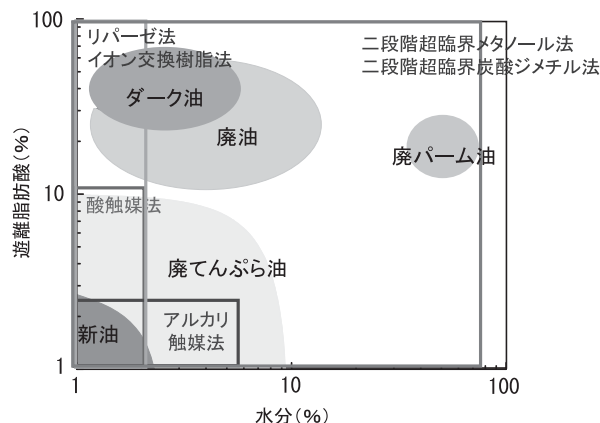


図 6. 多種多様な油脂類に対する適用可能なバイオディーゼル燃料製造方法

燃料やバイオケミカルへの変換に際して排出される二酸化炭素は, 極力抑えて有効にバイオ燃料などに保存し得るプロセスの模索が必要である。そのためには, 本稿で述べたバイオマスの炭素利用効率の高いプロセスを視野に入れた研究を積極的に進めることが重要である。読者の方々の新規なバイオ燃料の研究に向けて, 一つの指針としてお役に立てれば幸いである。

文 献

- 1) 鮫島正浩. 2001. 酵素糖化, pp. 261-278. 坂 志朗編著, バイオマス・エネルギー・環境. アイビーシー.
- 2) 江原克信, 坂 志朗. 2001. 酸加水分解, pp. 251-260. 坂 志朗編著, バイオマス・エネルギー・環境. アイビーシー.
- 3) 坂 志朗, 江原克信. 2002. 超臨界流体によるバイオマス研究の試み (II). *Cellulose Communications*. 9: 137-143.
- 4) 坂 志朗. 2009. 加圧熱水・酢酸発酵・水素化分解法によるリグノセルロースからのエコエタノール生産. (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, バイオマスエネルギー先端技術研究開発. 17.
- 5) 坂 志朗. 2012. 加圧熱水・酢酸発酵・水素化分解法によるリグノセルロースからのエコエタノール生産. pp. 44-49. 平成 23 年度 NEDO バイオマスエネルギー関連事業成果報告会予稿集, 東京コンファレンスセンター (H24.2.2).
- 6) 坂 志朗. 2012. 酢酸発酵によるリグノセルロースからの高効率エタノール生産. JST 戦略的創造研究推進事業 (先端的低炭素化技術開発事業 (ALCA)). <http://www.jst.go.jp/alca/kadai.html>.
- 7) Doelle, M.B. and H.W. Doelle. 1990. Sugar-cane molasses fermentation by *Zymomonas mobilis*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 33: 31-35.
- 8) Bothast, R.J. and M.A. Schlocher. 2005. Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67: 19-25.
- 9) Yamashita, Y., C. Sasaki and Y. Nakamura. 2010. Effective

- enzyme saccharification and ethanol production from Japanese cedar using various pretreatment methods. J. Biosci. Bioeng. 110: 79–86.
- 10) Nakamura, Y., H. Miyafuji, H. Kawamoto and S. Saka. 2011. Acetic acid fermentability with *Clostridium thermoaceticum* and *Clostridium thermocellum* of standard compounds found in beech wood as produced in hot-compressed water. J. Wood Sci. 57: 331–337.
- 11) 南 英治, 坂 志朗. 2001. 日本でのバイオマス資源量, pp. 61–103. 坂 志朗編著, バイオマス・エネルギー・環境. アイビーシー.
- 12) バイオ燃料技術革新協議会. 2008. バイオ燃料技術革新計画.
- 13) Rabemanolontsoa, H. 2012. Quantification of chemical composition for various biomass species as biorefinery feedstocks, 平成 23 年度学位論文, 京都大学大学院エネルギー科学研究科.
- 14) 坂 志朗. 1999. 超臨界流体のポスト石油化学への応用—超臨界メタノールによる植物油のバイオディーゼル燃料への変換—. Jasco Report. 3: 28–31.
- 15) 坂 志朗, D. Kusdiana. 2001. バイオディーゼル燃料, pp. 454–462. 坂志朗編著, バイオマス・エネルギー・環境. アイビーシー.
- 16) 坂 志朗, D. Kusdiana. 2003. 超臨界流体のポスト石油化学への応用 (2)—2 段階超臨界メタノール法による油脂からのバイオディーゼル燃料—. Jasco Report. 7: 10–13.
- 17) Goembira, F. 2012. Glycerol-free biodiesel production by supercritical carboxylate esters, 平成 24 年度学位論文, 京都大学大学院エネルギー科学研究科.
- 18) Saka, S. and Y. Isayama. 2009. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. Fuel. 88: 1307–1313.
- 19) Saka, S., Y. Isayama, Z. Ilham and J. Xin. 2010. New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol. Fuel. 89: 1442–1446.
- 20) Ilham, Z. 2012. Biodiesel production by non-catalytic supercritical dialkyl carbonates, 平成 24 年度学位論文, 京都大学大学院エネルギー科学研究科.
- 21) Ilham, Z. and S. Saka. 2009. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. Bioresource Technol. 100: 1793–1796.
- 22) Ilham, Z. and S. Saka. 2010. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. Bioresource Technol. 101: 2735–2740.
- 23) Ilham, Z. and S. Saka. 2011. Production of biodiesel with glycerol carbonate by non-catalytic supercritical dimethyl carbonate. Lipid Technol. 23: 10–13.
- 24) 今原裕章, 南 英治, 服部 亮, 村上洋司, 松井信彰, 坂志朗. 2007. バイオディーゼル燃料製造のための油脂資源の現状と展望. エネルギー・資源. 28: 175–179.