

木質系バイオマスからのエタノール製造技術

月島機械（株）

バイオ事業推進部

佐藤正則

1. バイオエタノールへの取り組み

月島機械は戦前から、砂糖工場の建設を行っており、タイ、インドネシア、ベトナムなどに砂糖関連のお客様とのビジネスネットワークを構築している。砂糖の生産量は緩やかな成長を遂げており、老朽機器の更新、高品位製品ラインの追加などが見込まれるものの、新規大型工場建設は当面望めない状況にある。

当社は2001年に米国BC International社が保有する木質系バイオマスエタノール製造技術の導入を行い、東南アジアでのバガス（サトウキビの絞りかす）からのエタノール製造技術を当社の保有する砂糖顧客ネットワークに営業展開をすすめている。一方、日本国内でも様々なバイオマスが存在するが、バイオマス特有の問題である収集運搬ルートが比較的確立しており、経済的に採算性が期待できる資源として建設廃木材に注目している。この建設系廃木材を原料としたプロセス開発にあたり「建設廃木材からの燃料エタノール製造技術」の実用化開発をNEDOの助成事業に応募、採択され、平成13年度から3カ年計画で開発を進めている。

2. 日本、世界でのエタノール利用

エタノールは飲料用、工業用としての歴史は長いですが、近年ではブラジル、米国を中心に自動車燃料用のアルコールでの利用が進んでいる。エタノールを燃料として使用するメリットは、主に植物系バイオマスを原料として生産されるため、化石燃料の代替としてCO₂の排出量を削減できることが挙げられる。また、これまでガソリン添加剤として使用されてきたMTBE（メチルターシャリーブチルエーテル）が発ガン性の疑いがあることから、米国を中心に規制の動きもあり、オクタン価向上剤の代替としてのエタノール利用も進んでいる。

（1）海外でのエタノール生産量

この20年ほどの間にブラジル、米国ではエネルギーの自立、国内農業の保護などを背景に、エタノール生産を推進し、自動車燃料用として用いられるようになってきている。現在全世界で年間約3,400万KLのエタノールが生産されている¹⁾が、図1に示すように1,260万KLがブラジル、960万KLが米国と全体の2/3がこの2国で生産されている。特に最近ではこの燃料用エタノールの使用の動きが欧州、アジアにも広がりを見せている。

米国では自動車燃料として使用する場合、ガソリンに10%混入したE10と言われる燃料が一般的となっている。燃料用エタノールはガソリンと比べて製造コストが高いため、米国ではブレンダーに対し、ガソールガロンあたり54¢の免税がある。つまりE10と呼ばれる10%エタノール含有ガソリンとすると、エタノールあたり5.4¢の免税となり、国の補助による価格調整がされている。

(2) 日本国内での燃料用アルコールの動き

地球温暖化対策の必要性が叫ばれる中、日本においても京都議定書の批准に同意し、平成14年12月には「バイオマス・ニッポン総合戦略」が閣議決定された。その中でバイオマス資源の有効利用技術としてバイオマスエタノールへの変換技術が注目されている。エタノールの燃料利用は環境省より中核的温暖化対策技術のひとつとして報告されており、経済産業省では平成15年8月に「揮発油等の品質の確保等に関する法律（品確法）」でアルコール混合許容値がエタノールの場合は3%までと規格に追加されるなど法的整備も進んでいる。2002年の国内ガソリン販売量は6,000万KLで石油製品の25%を占めている。日本国内でガソリンに3%のエタノールが混合された場合、年間約180万KLの燃料用エタノール市場の創出が見込まれる。

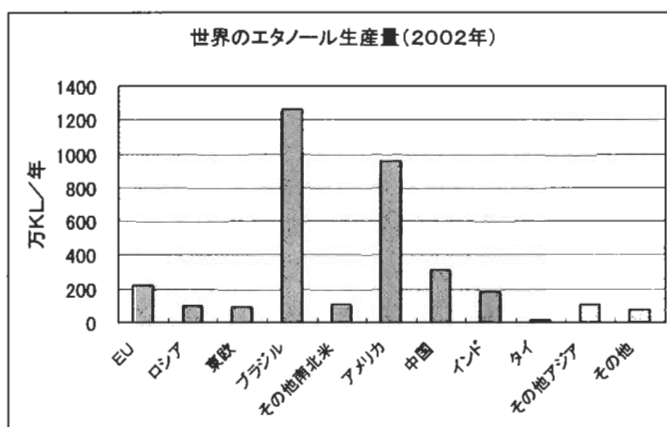


図-1 世界のエタノール生産量

3. エタノール原料としてのバイオマス資源

現在、世界の市場で流通しているバイオマスエタノールの原料は、米国ではトウモロコシ、ブラジルではサトウキビの絞り汁（ケーンジュース）である。これらはどちらも穀物あるいは食品としての価値を持っており、市場の需要により価格が変動する農産物である。バイオマスの組成は図-2に示すようにトウモロコシなどの農産物の場合は7割がデンプンである。これら米、麦、トウモロコシ等に含まれるデンプンを原料とする場合、一般的なエタノールの製造法は液化酵素を加えて加熱、糊化する液化工程と糖化酵素で加水分解する糖化工程を経てブドウ糖液を製造し、酵母により、エタノール発酵をおこなっている。ケーンジュースや砂糖を生産した後の濃縮廃液である廃糖蜜の場合は、必要な前処理を経て同じく酵母により製造されている。

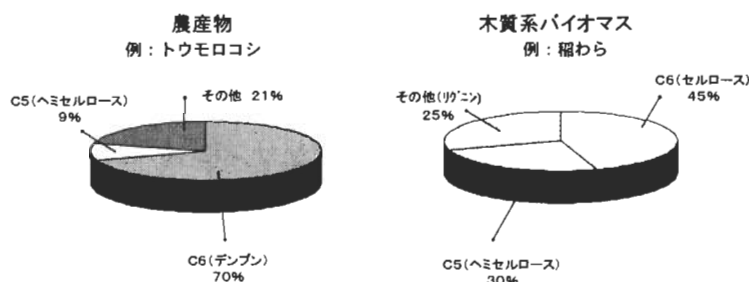
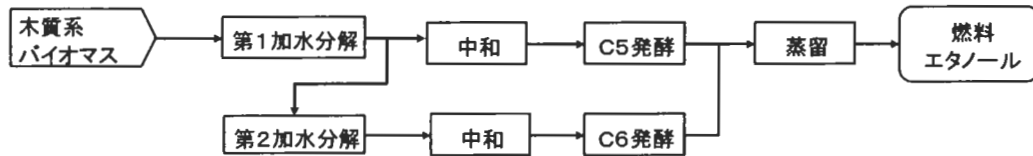


図-2 バイオマスの組成

一方、木質系バイオマスの場合にはブドウ糖の結晶構造体であるセルロース、キシラン（5炭糖類）を含んだアモルファス構造体であるヘミセルロース、フェノール類化合物であるリグニンで構成されているのが特徴である。特にこれまではヘミセルロースの分解で得られる5炭糖類が通常の微生物ではエタノール発酵が行えないために未利用のままであった。

4. 木質系バイオマスからのエタノール製造方法

木材や農業廃棄物など木質系バイオマスをエタノール原料として用いるプロセスは1900年代初頭から数多く開発されてきたが、現在商用設備として稼働しているものはない。これは、木質系バイオマスを処理するコストが高いことと従来の発酵技術ではエタノールに変換可能な糖質、いわゆる6炭糖（炭素数6の糖）の含有量が穀物に比べ少ないためである。穀物類ではデンプン糖化により得られる糖はほとんどが6炭糖であるが、木質系バイオマスではヘミセルロースの糖化物の主成分は5炭糖である。すなわちセルロースとヘミセルロースの一部しかエタノールへと変換されず、原料あたりのエタノール収量が穀物に比べて低かった点にある。しかし、木質系バイオマスの間伐材、建築廃材や農業廃棄物などはいわゆる未利用バイオマスとして豊富に存在しており、安価で安定した原料である。よってこれらを原料としてエタノールを製造することの利点は大きい。当社の木質系バイオマスからの製造プロセス(BCI プロセス)を図3に示す。



図－3 木質系バイオマスからのエタノール製造方法

1) 加水分解（糖化）工程

1900年代初頭におこなわれた木材を糖化する技術は、硫酸、塩酸を触媒とするSCHOLLER法等の酸糖化プロセスであった。本プロセスではそれら加水分解法の中で信頼性が高く、設備費も安価な希硫酸加水分解法を採用している。本法は2段の希硫酸分解法であり連続化を主眼にした米国での開発（MADISON法、TVA法）をベースに、BCI社が改良した分解法である。標準的な希硫酸法での加水分解条件を表－1に示す。

加水分解の1段目は約150℃にてヘミセルロースの分解を行い、1段目で加水分解され得られた糖液を回収後、未分解残渣については2段目の加水分解を行う。この条件は更に厳しく、約200℃にて行い、セルロースを分解する。加水分解を2段で行うことにより単糖の過分解を抑制し、ヘミセルロースおよびセルロース両方から効率的に単糖を得ることが可能である。

表－1 標準的な希硫酸法での加水分解反応条件

	第1加水分解	第2加水分解
酸濃度	0.5－1.5%	1－2%
運転温度	140－190℃	180－240℃
運転圧力	0.4－1.4MPa	1.4－2.0MPa
反応時間	4分	1.5分

2) 中和工程

後段の発酵工程に供するため、加水分解液を消石灰によって中和する。この際、発酵条件の pH よりも若干高めにする”over liming”を行う。これにより furfural や 5-hydroxymethyl furfural など糖の過分解によって生成する発酵阻害物質の濃度が低減される²⁾。

3) 発酵工程

1次加水分解から回収された糖液は中和後、遺伝子組み換え菌 (K011) により発酵される。K011 はフロリダ大のイングラム教授により開発され、宿主の大腸菌にアルコール発酵菌の遺伝子を挿入したものである。具体的には、アルコール発酵は行わないが5炭糖を代謝する能力を持つ大腸菌に、テキーラの製造に使われるザイモナス属菌の遺伝子を組み込んだものである (図4)。K011 の利用によりヘミセルロース中の主成分である5炭糖のアルコール発酵が可能となり、木質バイオマスからのエタノール収率を大幅に向上させることとなった。現時点では K011 の生産性から、ヘミセルロース由来の糖は K011、セルロース由来の糖は酵母で発酵を行っている。今後、生産性向上の技術改良が進めば、両工程共に K011 菌で発酵することも可能である。また、2次加水分解のセルロースから得られるブドウ糖液は、従来技術である酵母により発酵をおこなっている。

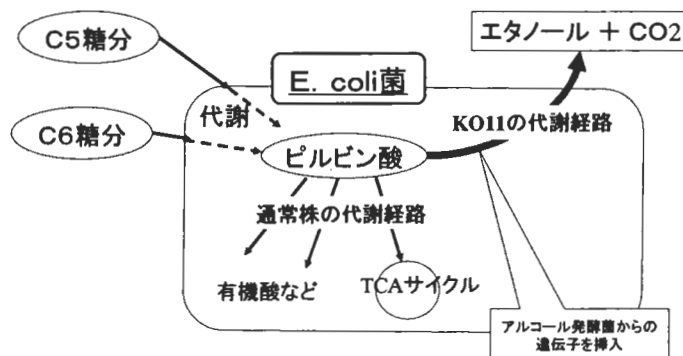


図-4 遺伝子組換え菌 K011 によるエタノール生産

4) 蒸留工程

各々発酵により得られたエタノール溶液は蒸留により水とエタノールに分離する。通常、エタノールは水と共沸組成を持ち 95 wt.% 以上には濃縮できないため、燃料用エタノールを製造する場合には脱水工程が必要となる。従来は共沸防止剤として、シクロヘキサンなどが添加されてきたが、最近ではモレキュラシーブを用いた脱水が一般的となってきた。この脱水法により、水分を 1% 以下としたものが、米国では燃料用エタノールとして用いられている。

5) アルコール収量

木質系バイオマスからのアルコールの生産量は組成にもよるが、木材の場合、乾燥 1 トンあたり約 200 L 程度が見込まれている。

5. 廃建材からのエタノール生産技術の開発

「廃建材からの燃料用エタノール製造技術」の開発では、廃建材中に接着剤や防腐剤

などが含まれており、加水分解液中に発酵を阻害する物質の存在が想定される。このような条件下で安定した発酵技術を確認することが本開発では重要なことである。実際に廃建材の加水分解液を K011 で発酵した際の特徴を以下にまとめる。

1) 廃建材組成

中間処理業者に収集される木質系廃建材は主に住宅解体や新築現場から発生するものであり、柱や梁に使われる無垢材や下地、型枠材として使用される合板などで構成される。これら無垢材以外の加工材には接着剤や防腐処理薬品である CCA（銅、クロム、砒素）剤が含まれている。よって、廃建材中にこれらの物質が混入する割合を把握して発酵への影響調査をする必要がある。そこで廃建材の典型的な組成を木造家屋の樹種構成および建材の使用量より想定した結果を表 2 に示す。無垢材が 8 割を占め、合板を含む加工材は 1 割以下であった。また、廃建材中の CCA 各金属の平均混入量は防腐土台の構成比から算出すると Cr : 18~35mg/kg、Cu : 16~17mg/kg、As : 13~30mg/kg と推定された。この値を参考として、発酵性能試験を行った。

表-2 住宅建材の構成

用途	樹種	スギ	ベイマツ	ベイツガ	ヒノキ	マツ	防腐土台	合板 (ラワン)	その他	計
構造材		18.8%	24.8%	11.3%	7.5%	3.8%	2.3%		6.8%	75.0%
仕上材		8.4%						3.0%	3.6%	15.0%
造作・下地材他		5.6%						2.0%	2.4%	10.0%
計		32.8%	24.8%	11.3%	7.5%	3.8%	2.3%	5.0%	12.8%	100.0%

無垢材 80.0%
加工材 7.3%

(財)日本住宅・木材技術センター編 在来工法木造住宅の木材使用量調査(平成6年3月)より

2) 1次加水分解液の組成、各成分の阻害濃度調査

無垢材、加工材単独および実廃建材を原料として1次加水分解を行い、分解液の組成分析を行った。この成分のうち発酵阻害が予測される物質については、単独で添加した際の発酵阻害許容濃度を調べた。これらの結果を表3に示す。加工材においては阻害物質の濃度が無垢材に比べると高く、特にレブリン酸、プロピオン酸は阻害の許容濃度を上回る可能性があった。

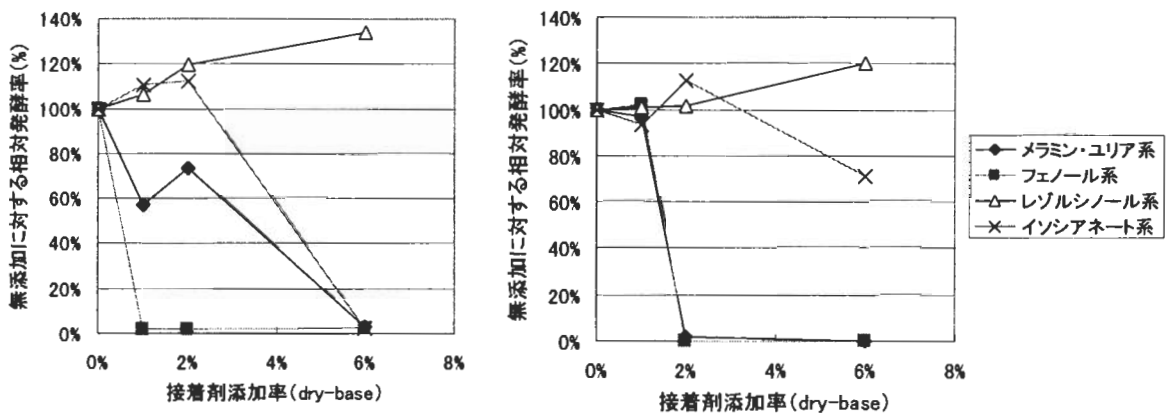
表-3 C5発酵(菌株 K011)に対する阻害物質の影響

由来	物質	分析値(g/L)(加水分解液中和後)			阻害許容値(g/L)
		無垢材	加工材	廃建材(A社)	個別テスト結果
木材、 接着剤	酢酸	2~5	4~8	2	10<
	ギ酸	1~3	2~4	1	10
糖	フルフラール	~0.5	~0.3	0.2	3
	5-HMF	~2	~2	0.5	4<
	レブリン酸	~5	~10	4	3
接着剤 等	ホルムアルデヒド	ND	ND	ND	1~2
	フェノール	ND	~0.5	NA	7
	アンモニア	ND	2~5	2	10
	プロピオン酸	0.3	2~7	1	3
防腐剤 (CCA)	Cu	-	-	0.005	0.1~0.2
	Cr	-	-	0.3	1<
	As	-	-	0.004	0.1~0.2

(※)阻害許容値は発酵率を20%阻害する濃度とした。

3) 各接着剤成分の発酵への影響

建材に用いられる代表的な接着剤4種（メラミン・ユリア系、フェノール系、レゾルシノール系、イソシアネート系）を希硫酸で加水分解したものを純粋培地に添加して発酵への影響を調べた。結果を図5に示す。発酵に対する阻害はフェノール系、メラミン・ユリア系、イソシアネート系の順に強く、レゾルシノール系は6%の添加でも全く阻害しなかった。比較として従来技術である酵母に対する影響を同様の方法で試験した。その結果フェノール系、メラミン・ユリア系に顕著な阻害がみられたがイソシアネート系の影響は少なく、K0-11との違いがみられた。接着剤の種類によりK0-11と酵母への阻害の程度は違うが、接着剤は合板などに重量比率で3~15%添加されており³⁾、加水分解後の濃度は1~5%と想定される。この場合発酵への影響が想定されるため、加工材の混入割合を一定以下にすることや、前処理によって接着剤の一部を除去するなどの処理が必要と考えられる。



(a) K0-11 に対する接着剤の影響

(b) 酵母に対する接着剤の影響

図-5 K0-11 に対する接着剤の影響

4) 発酵阻害物質の前処理による除去

接着剤による K011 への発酵阻害を抑えるために加水分解前に蒸煮を行い阻害成分の一部を除去する方法を加工材の代表であるラワン合板について検討した。結果を表4に示す。常圧での煮沸は効果が見られなかったが、加圧下で蒸煮を行うことによって、加水分解液中に含まれるレプリン酸は20%程度、プロピオン酸では60%、アンモニアでは50%程度減少し、未処理に比べて発酵率が約2倍に向上した。

5) 廃建材からのエタノール生産

廃建材の特徴である接着剤や防腐剤など各種発酵への影響はこれまでの検討で阻害物質、許容濃度を把握することができ、またその除去方法も確認できている。これにより無垢材と同様に廃建材が有用なエタノール原料となり、今後、木質系バイオマスからのエタノール製造設備として事業化提案できるレベルになってきている。

表4 加水分解前処理の影響（原料：ラワン合板type II）
培地中濃度(g/L)

		前処理なし	温水蒸煮 (90℃)	温水蒸煮 (126℃)	エタノール 洗浄 (10% 80℃)	エタノール 洗浄 (20% 80℃)
		糖	単糖	51.0	54.0	45.9
有機酸	酢酸	7.4	7.2	5.9	4.8	6.6
	ギ酸	0.3	0.3	0.3	0.5	0.8
	レブリン酸	3.0	3.3	2.5	2.0	2.5
	プロピオン酸	3.5	3.4	0.7	1.6	3.4
フラン	フルフラール	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
	5-HMF	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
その他	アンモニア	4.2	NA	2.0	NA	NA

発酵率(%対理論 仕込み糖ベース)	37%	40%	63%	48%	29%
-------------------	-----	-----	-----	-----	-----

(※)単糖 : Glucose, Xylose, Arabinose, Mannose, Galactose の合計

6. 廃建材でのビジネス展開

H14年の建設リサイクル法の改正により、建設廃材の処理は適正処分の義務が元請けにまで及ぶことになり、廃材の処理が急務となっている。建設廃木材の発生量は年間630万トンと言われ、このうち230万トンがパーティクルボードなどの原料として再利用されている。建設廃木材の未利用400万トンについては図6に示すリサイクルルートの提案を行ないビジネス展開を図る予定である。

建設廃木材の再利用以外の400万トン、都市圏で発生する剪定枝、更に間伐材を合わせた木質系バイオマスの処理には焼却、発電、エタノール化のいずれかの技術単独で全てを処理するのではなく、立地条件、処分物質の発生量、生産物の需給に応じた技術の棲み分けが必要と考える。

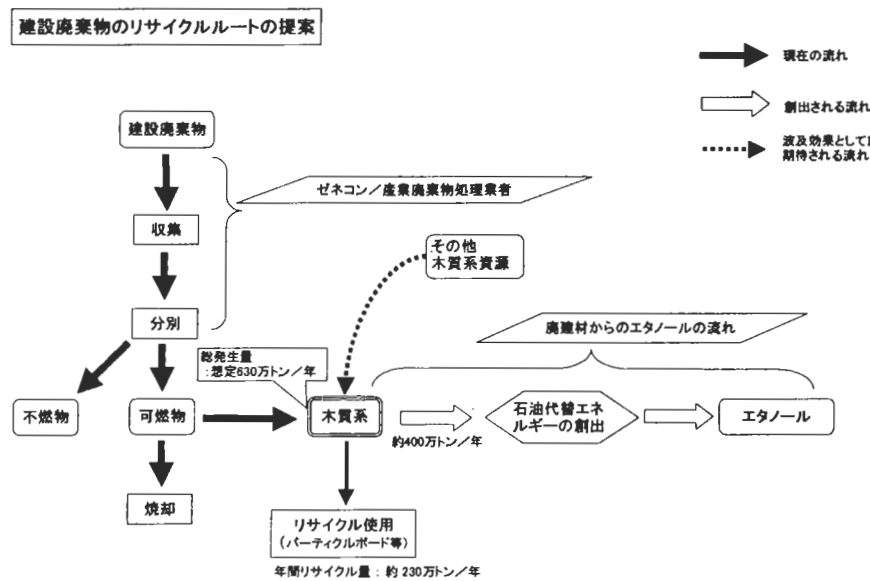


図-6 廃建材リサイクルルート

7. 技術開発の展望

酸触媒による木質の加水分解は成熟された技術であるが、穀物原料と同じように酵素での加水分解が可能となれば、酸や中和用アルカリの使用量が削減でき、装置も簡易なものとなる。以前からセルラーゼを利用した酵素法による木質系バイオマスの加水分解技術の開発は行われてきたが、酵素コストの関係から工業化には至っていない。現在、米国では現状の10分の1の酵素価格を目標とした酵素開発に対しエネルギー省が約30億円の補助金を出し強力に推進しており、その成果が期待されている。将来的には、このセルラーゼ酵素を使用した酵素法、更にはセルラーゼによる加水分解とエタノール発酵を同時に行う同時糖化発酵へと発展していくものと期待される。

<参考文献>

- 1) F.O.Licht' s World Ethanol and Biofuel Report Vol. 1, NO. 19 (2003)
- 2) Alfredo Martinez et al., *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 69, No. 5, Sep. 5, 2000
- 3) (社)日本木材加工技術協会編, 木材の接着・接着剤, 産調出版, 1996