



バイオマスからのエタノールの生産 省エネ低コストの地域分散型生産システムの開発を目指して

著者	片倉 啓雄
雑誌名	理工学と技術 : 関西大学理工学会誌 = Engineering & technology
巻	17
ページ	37-42
発行年	2010-11-10
その他のタイトル	Production of ethanol from biomass Development of energy- and cost-saving system for territorially-distributed production
URL	http://hdl.handle.net/10112/3225

バイオマスからのエタノールの生産

—省エネ低コストの地域分散型生産システムの開発を目指して—

片倉 啓 雄*

Production of ethanol from biomass
Development of energy- and cost-saving system for territorially-distributed production

Yoshio KATAKURA

1. はじめに

バイオマスは再生可能で炭酸ガスの増加を伴わないカーボンニュートラルな資源であり、化石資源を子孫のために温存し、地球温暖化を防止するために、その有効利用は急務となっている。中でも、持ち運び可能な燃料となり、化学繊維などの原料にもなるエタノールは、世界中でその生産方法が研究されている。

ブラジルではサトウキビを原料として1984年には既に年間1000万kL以上のエタノールが生産されており、アメリカでも主としてトウモロコシを原料として実生産が行われ、その生産量は2000年以降急増している(図1)¹⁾。しかし、トウモロコシなど可食部を原料とするエタノール生産は食糧と競合し、食料品の値上がりや途上国の食糧不足などの問題を生じるため、2008年の洞爺湖サミットでは「非食用植物や非可食バイオマスから生産される第二世代バイオ燃料の開発・商業化を加速する」という共同声明が出された。

バイオマスを利用するそもそもの目的は、化石資源の節約にあるのだから、エネルギー収支(エタノール生産に投入するエネルギーをエタノールとして得られるエネルギーで割った値)は1よりも大きな値でなければならない。また、石油を大きく上回らないコストで製造できなければ普及は進まない。ところが、食糧と競合しない稲ワラなどのリグノセルロースを原料とする場合、その確保、輸送、保管、前処理、糖化、発酵、蒸留(精製)、廃水・廃棄物処理まで、様々なプロセスにおいて、省エネルギーとコスト低減のための

技術開発が必要になる。

本稿では、各プロセスの現状と課題を概説したうえで、地域分散型小規模生産でありながら、省エネ低コストを実現できるエタノール生産システムを紹介する。

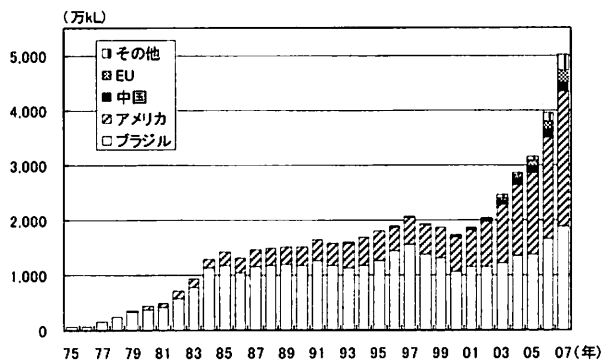


図1 バイオエタノールの生産量(エネルギー白書 2009年版¹⁾より転載)

2. 各プロセスの現状と課題

2.1 原料の確保

2006年に閣議決定された「バイオマス・ニッポン総合戦略」²⁾においては、バイオマスを未利用バイオマス、廃棄物系バイオマス、資源作物の3つに区分している。未利用バイオマスは、農作物非食用部(稲ワラが約700万トン、他はもみ殻、麦わらなど)と間伐材などの林地残材である(表1)。林地残材は年間300万トン以上が利用可能であるが、急峻な山地から搬出するコストとエネルギーの問題を解決する必要がある。廃棄紙は、その生産量から再利用分を除いた量は年間1500万トン近くあるものの、一般廃棄物として生ゴミ

原稿受付 平成22年10月2日

*化学生命工学部 生命・生物工学科 教授

に混ぜて廃棄されるものの割合が多く、その収集方法が課題である。製材工場等の残材および建設発生材木は、既に収集システムが整備されているものの、整備されているが故に、チップ化して燃料として用いられるものの割合が大きくなってきている。廃綿繊維はその約95%をセルロースが占め、脱リグニンが不要な高品質のバイオマスでありながら、生産量の9割が焼却や埋め立てで処分されており、収集方法さえ確立できれば、量的にも質的にも有望なバイオマスである。食品廃棄物の2/3は家庭から排出される生ゴミであり、取り扱いが難しいが、ある程度まとまった量が出る事業所系廃棄物から利用が進められている。なお、家畜排泄物と下水汚泥は、高水分で炭水化物含有率が低いため、バイオエタノール生産にはあまり適していない。

表1 日本のバイオマス^{2,3)}

廃棄物	賦存量 (万t/年)	未利用率 (%)	利用可能量 (万t/年)
農作物非食用部	1400	0.7	980
林地残材	340	0.98	333
廃棄紙	3700	0.4	1480
製材工場等残材	430	0.05	22
建設発生材木	470	0.3	140
廃綿繊維	100	0.9	90
食品廃棄物	2000	0.8	1600
家畜排泄物	8700	0.1	870
下水汚泥	7500	0.3	2250

さて、バイオマスからエタノールはどれくらい得られるだろうか。バイオマスの主成分であるセルロースは、分子量180のグルコースが脱水縮合したものであるから、グルコース1ユニットあたりの分子量は162(=180-18、18は水の分子量)である。1分子のグルコースから、発酵によってエタノール(分子量46)と二酸化炭素が2分子ずつできるので、エタノールの理

論収率は、 $46 \times 2 / 162 \approx 0.57$ g/gとなる。稲ワラの炭水化物含有率は55%程度であり、これを85%の収率で糖化し、理論収率の90%でエタノールに変換できたとすれば、エタノールの密度は0.79 kg/Lであるから、乾燥重量として1tの稲ワラから $1 \times 0.55 \times 0.57 \times 0.85 \times 0.90 / 0.79 \approx 0.3$ kLのエタノールが得られる。すると、700万トンの稲ワラからは210万kLのエタノールが得られることになるが、日本の年間ガソリン消費量6000万kLのわずか3.5%である。

このように、実は、日本はバイオマスに乏しい国である。このため、エタノール生産のための技術開発を進めるとともに、廃棄物系のバイオマスを収集する社会システムを整備し、新たにバイオマスを増産すべく、休耕田で高収量米を栽培する、荒地、道路のり面、河川敷などを利用して、施肥や灌水をせずとも生育が早いミスカンサスやスイッチグラスなどの資源作物を栽培するなどの試みがなされ³⁾、海洋で藻類や海藻を育てる研究も始まっている。

2.2 生産スケール

生産スケールを大きくすれば、単位エタノールあたりの生産コストとエネルギーは節減できるが(図2細線)、原料の収集・輸送に要するコスト(破線)は増大する。このため、トータルコスト(太線)はある生産スケールにおいて最少となる。サトウキビやトウモロコシを原料とする場合(図2A)に比べて、稲ワラなどのリグノセルロースを原料とする場合(図2B)、後述するように、前処理と糖化の工程が複雑になるため、生産コストは上昇する(図2B細線)。また、単位耕作面積当たり得られる炭水化物量もサトウキビやトウモロコシの1/3程度しかないため、輸送コストも増大する(図2B破線)。このため、最適なスケールで生産したとしてもトータルコストはサトウキビやトウモロコシよりも著しく上昇する(図2B太線)。従って、稲ワラなどのリグノセルロースを原料として

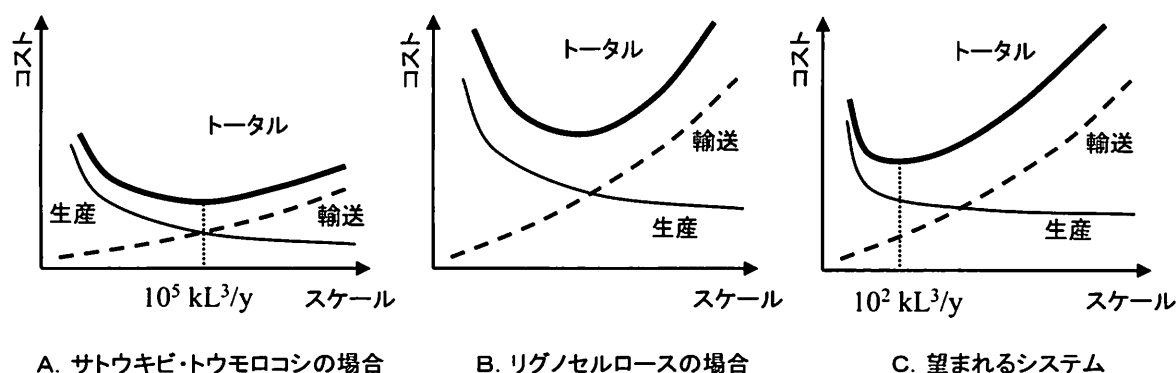


図2 生産スケールと単位エタノールあたりのコスト(エネルギー投入量)の関係

エタノールを生産する場合、原料の輸送コストを低減する（破線の傾きを小さくする）努力も必要だが、バイオマスの輸送距離を最小限にし、かつ、廃棄物のような多品種のバイオマスに柔軟に対応するためには、小規模生産であっても生産コストとエネルギーが大きくなならないシステム（図2C細線）が必要である。

2.3 輸送と保管

例えば稲ワラの場合、ロールペイラーと呼ばれる機械で円筒状に圧縮して収穫しても、その密度は0.1 t/m³ほどしかない。原料の輸送には化石燃料を消費するので、その距離は最小限に抑えなくてはならないので、このように密度が低い原料を長距離輸送するのは明らかに好ましくない。また、稲ワラのように秋にしかり収穫できない原料の場合、製造設備を年間を通して稼働させて設備コストを抑えるためには、原料を保管しておかなければならない。例えば、年間10万 kLのエタノールを製造するプラントなら、2.1の試算に基づけば30万トンの稲ワラが必要であり、300万 m³（東京ドーム2杯分強）の稲ワラを保管しなければならない。稲ワラを低コストで収穫、保管する方法の研究も進められているが^{3,4)}、収穫時期が異なる複数のバイオマスを組み合わせるなどの柔軟な考え方が必要である。

2.4 前処理^{2,5)}

植物は主としてセルロース、ヘミセルロース、リグニンからなり、セルロースは鉄筋、ヘミセルロースは鉄筋を束ねる針金、リグニンはその隙間と表面を覆うコンクリートに例えられる。セルロースはグルコースがβ-1,4結合した多糖、ヘミセルロースはキシロース、アラビノースなどの5炭糖、マンノース、ガラクトース、グルコースなどの6炭糖から成る多糖である。リグニンはモノリグノールが重合した複雑な網目構造をもち、酵素を含めた分子量10k以上の物質はその網目を通過することができない。このため、セルロースやヘミセルロースを酵素で糖化するためには、リグニンの障壁を除去する前処理が必要となる。

これまでに様々な脱リグニン法が開発されているが（表2）、物理的・化学的な方法は何れもエネルギー消費が大きく、設備も高額になり、現時点でそのコストはエタノール1Lあたり100円を超えるという試算もある。また、亜臨界水処理や酸・アルカリによる処理では、糖の過分解によって生じる酢酸、ギ酸、フルフラール類、リグニンの分解によって生じるフェノール化合物が、その後の微生物による発酵を阻害することが少なくない。これに対して、白色あるいは褐色腐朽

菌を用いる生物的な方法は、エネルギー消費、コスト共に小さく、発酵阻害物の生成も問題にならないが、処理に月単位の長時間を要し、腐朽菌自身が炭水化物を消費してしまうという課題が残されている。

表2 主な前処理（脱リグニン）法^{2,5)}

	方法	主な課題
物理的	ボールミル	投入エネルギー
	マイクロ波	投入エネルギー
	蒸煮・爆砕 (亜臨界水処理 ^{a)})	発酵阻害物
化学的	希硫酸処理	耐酸設備、中和、 発酵阻害物
	アルカリ処理 ^{b)}	運転コスト、中和
生物的	腐朽菌	処理時間、糖収率

a) 水を臨界点（374℃、22.1 MPa）近くまで加熱すると、誘電率が低下して物質の溶解性が増すとともに、水のイオン積（[H⁺] [OH⁻]）が増加し、酸あるいはアルカリ加水分解と同様の効果が生じる。また、加圧状態から一気に常圧に戻せば、バイオマス内部の水が瞬時に気化し、物理的な破砕効果が得られる。

b) Ammonia fiber explosion (AFEX) 法はアンモニアの回収が容易でセルロースの消化性も向上することから注目されている。

2.5 糖化^{2,5)}

超臨界水処理や濃硫酸による加水分解を行えば、バイオマスを単糖にまで分解できるが、上述の発酵阻害物が高濃度に生じる。このため、前処理はリグニンとヘミセルロースの部分分解にとどめ、セルロースは酵素によって糖化する方法が主流になっている。

セルロースはβ-1,4結合したグルコースからなるポリマーであり、これを分解する酵素は、非結晶領域のセルロースに作用する endo-β-glucanase (EG)、セルロースの還元末端もしくは非還元末端からセロビオース（グルコース2分子がβ-1,4結合した二糖）を切り出す cellobiohydrolase (CBH)、セロビオースを含むセロオリゴ糖をグルコースに分解する β-glucosidase (BG) の3種からなり、市販のセルラーゼ製剤はこれらの混合物である。

セルロースの大部分は、セルロース分子同士が水素結合を形成し、α-1,4結合したグルコースからなるデンプンに比べて固い結晶構造をとっている。このため酵素による消化性が悪く、酵素の使用量、および、酵素の調製コストの低減が重要な課題である。ブラジル産のエタノールの価格は40円/L程度であるが、1g

の酵素で1 kgの糖を得て、酵素を2円/gで調達できるようになって、ようやくエタノール1 Lあたりの酵素のコストを約4円に抑えることができる。

市販セルラーゼ製剤の多くは *Trichoderma reesei* の培養液から調製され、この糸状菌は数十 g/Lものセルラーゼを生産する能力をもつが、上述の2円/gを達成することは容易ではない。また、後述するように蒸留コストの節減には、高濃度のグルコース溶液を得る必要があるが、酵素糖化の最終生産物であるグルコースはBGを阻害し、さらに、CBHを阻害するため、上述の1 gの酵素で1 kgの糖を得ることも、やはり容易ではない。生産物阻害を受けにくく、高比活性のセルラーゼの開発も進められているが²⁾、*T. reesei* なみの生産性を実現できなければ、実プロセスにおけるコスト低減には結びつかないところに難しさがある。

なお、糖化と同時に発酵を行えば、グルコースが蓄積しないのでこの問題を回避することができるが、セルラーゼの至適温度が50℃前後であるのに対して、酵母の発酵上限温度は40℃に満たないため、耐熱性の酵母の育種も進められている⁶⁾。

2.6 発酵^{2,5)}

リグノセルロースは、2.4で述べたように6炭糖と5炭糖で構成され、5炭糖は糖全体の4割前後を占める。エタノール発酵に用いられる微生物として、まず、*Saccharomyces cerevisiae* (パン酵母)と *Zymomonas mobilis*⁷⁾ (細菌) が挙げられるが、これらは5炭糖を利用できない。このため、5炭糖を発酵できる *Pichia stipitis*⁸⁾ などの酵母を併用したり、5炭糖を発酵するために必要な酵素の遺伝子を組み込んだパン酵母が用いられる。また、5炭糖を発酵できる *Corynebacterium* 属の細菌⁹⁾ や大腸菌¹⁰⁾ に pyruvate decarboxylase (PDC) と alcohol dehydrogenase (ADH) を組み込んでエタノール発酵能を付与する方法も開発されている。

発酵プロセスでは以下の点に留意する必要がある。

(1) 収率

リグノセルロースを構成する糖の約4割は5炭糖であるため、これを発酵できる微生物を用いなければ高いエタノール収率は望めない。

(2) エタノール終濃度

1 Lのエタノールを得ようとする場合、発酵終了時のエタノール濃度が10%(v/v)であれば10 Lの発酵液を蒸留すれば良いが、終濃度が5%(v/v)であれば20 Lの発酵液を蒸留しなければならず、蒸留に必要なエネルギーは倍増する。省エネとコストダウンのためには、エタノール終濃度は可能な限り高くする必要

があり、最低でも数%(v/v)は必要とされている。

(3) 発酵速度

発酵に要する時間が延びれば発酵槽の設備コストが増大する。酵母濃度を上げて発酵速度を上げれば、単位時間あたりの発酵熱が大きくなり、比表面積が小さくなる大スケールの発酵槽では強制冷却が必要になる場合もある。また、酵母の発酵力(単位酵母あたり時間あたりのエタノール生産量)は、エタノール濃度の上昇と共に低下するため、エタノール耐性のある酵母を用いる必要がある。

(4) 酵母の調製コスト

パン酵母の場合、発酵力は最大でも1.0~1.5 g-ethanol·g-dry-cell⁻¹·h⁻¹程度であり、平均の発酵力を0.5とすれば、1 L(約800 g)のエタノールを得るには、1600 g-dry-cell·hが必要になる。酵母の調製には安く見積もっても1 g-dry-cellあたり0.2円は必要であるため、エタノール1 Lあたりの酵母の調製コストを1円に抑えようとするなら、使用できる酵母は5 gとなり、これを320時間使用できなければならない。これは、仮に20時間の発酵を行い、酵母を回収せずに使い捨てにすれば、その調製コストは16円/Lにもなることを意味している。このため、酵母に凝集性をもたせ、発酵終了後に沈降させて上澄みを蒸留するなどの工夫がなされている。また、リグノセルロースの脱リグニンプロセス(特に亜臨界水処理や酸あるいはアルカリ処理)では、糖の過分解によって生じる酢酸やフルフラール類、リグニンの分解によって生じるフェノール化合物が生じ、これらが酵母の発酵力を低下させ、場合によっては死滅させることもある¹¹⁾。このため、これらの発酵阻害物質ができるだけ生じない脱リグニンプロセスを検討するとともに、阻害物に耐性のある酵母の育種も行われている。

(5) 雑菌対策

糖化・発酵プロセスが乳酸菌などの雑菌に汚染されればエタノールの収率は低下するが、工業スケールの生産において、原料、糖化酵素、副原料などの滅菌はエネルギー的、コスト的に現実的ではない。このため、酵母が低pHに耐性があることを利用して、発酵工程から回収した酵母を希硫酸処理で滅菌するなどの対策が講じられている。また、乳酸菌などの雑菌が生育できないpH4以下でも発酵力を維持できる酵母の育種も進められている。

2.7 蒸留・精製^{2,5)}

エタノールをガソリンに添加する場合、現状ではエタノール濃度を99.5%以上に高める必要がある。水とエタノールは96%で共沸するため、ベンゼンなどの

第三成分を加えた共沸蒸留の他に、よりエネルギー消費が少ないゼオライトなどによる水分の吸着除去、水を選択的に透過する膜を利用したパーバレーション法などが開発されている。90%程度のエタノールを使用できる自動車エンジンの開発も進められているが、省エネの観点から言えば、ポリプロピレンの製造や燃料電池など、通常の蒸留で得られる濃度のエタノールでも使用できる用途に用いるべきであろう。

2.8 廃水・廃棄物の処理

エタノール濃度が10%の発酵液を得たとしても、得られるエタノールの9倍の廃水を処理しなければならず、廃水処理設備に要するコストは全設備コストの1/3以上になるという試算もある。また、リグニンを主とする不溶性の残渣の処理方法も大きな課題である。廃水からはメタン発酵によって、リグニンからは燃焼によってエネルギーを回収することができるが、これらの処理方法では、バイオマスに含まれる窒素、リン酸、カリ、およびその他の微量元素を回収してバイオマスを収穫した土地に戻すことが難しい。例えば、現在、水田に鋤き込むことによって処理されている稲ワラを原料にエタノールを製造する場合、これらの元素を農地に戻さないのであれば、これに相当する肥料が必要になり、その製造にはエネルギーとコストが必要になる。

3. CCSSF システム

上述のようにリグノセルロースからエタノールを生産するには、原料の収集から廃液処理と元素循環にまで配慮した省エネ低コストのプロセスが必要である。

既往のバイオエタノール生産プロセスは液体発酵であるため、得られる発酵液の9割以上は水であり、蒸留によってエタノールを分離し、残った大量の廃水を処理しなければならない。見方を変えれば、わざわざ水を入れ、再び水を取り除く非効率的なシステムとも言える。ところで、パン生地は、水分が50%前後しかないが、酵母は旺盛に発酵する。ただし、水が少ないので発酵を続けるとエタノール濃度がすぐに上昇し、酵母の活性は低下してしまう。

そこで筆者らは、前処理したバイオマスに糖化酵素、酵母、及び、最小限の水を加えて半固体状とし、糖化と発酵を行うと同時に、発酵槽のヘッドスペースからエタノールを連続的に回収するConsolidated Continuous Solid State Fermentation (CCSSF) Systemを開発した¹²⁾(図3)。

図4はトウモロコシデンプンをモデルバイオマスとしてCCSSFを行った結果で、反応槽内のエタノール

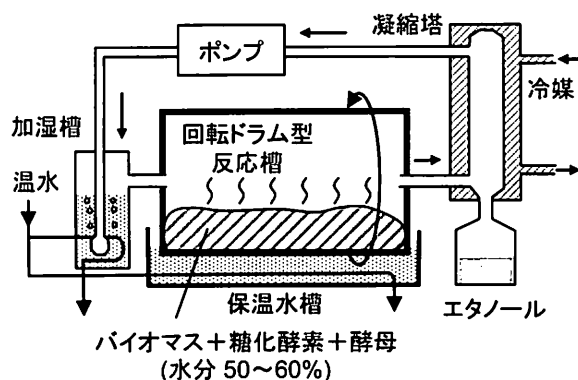


図3 CCSSF System

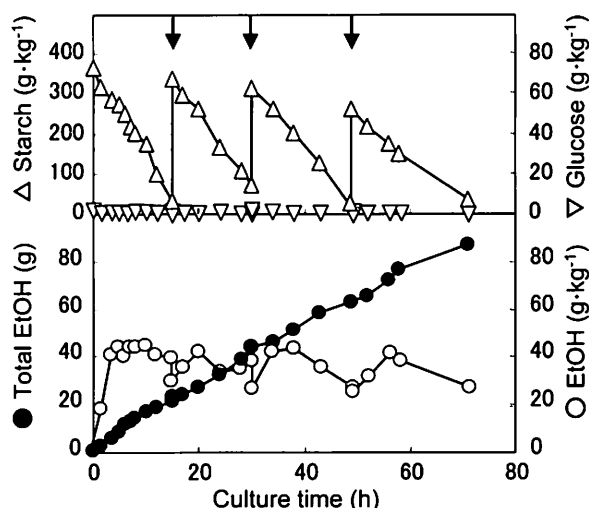


図4 コーンスターチのCCSSF

コーンスターチ50 g、酵母30 g (湿重量)、 α -アミラーゼ及びグルコアミラーゼ各2000 units、YP培地(1%酵母エキス、2%ペプトン、0.5%二亜硫酸二カルcium) 65 mLをアクリル製円筒形反応槽(内径10 cm)に入れ、37℃の恒温チャンバー内で8 rpmで回転させた。槽内エタノールが40 g·kg⁻¹に達した時点でヘッドスペースのガスを-10℃の凝縮塔と47℃の加湿槽に循環させた。

濃度を、循環ポンプの流速を調節して40 g·kg⁻¹前後に保った。デンプンがほぼ消化された時点で40 gずつデンプンを追加して運転を継続したところ、凝縮塔から20~25%(w/v)のエタノールを連続的に回収できた。槽内エタノール濃度を50~70 g·kg⁻¹に制御すれば、回収エタノール濃度を38~43%(w/v)に高めることができたが、比生産速度が時間と共に有意に低下した。より高い濃度のエタノールを持続的に得るためには、よりエタノール耐性が高い酵母が必要であり、さらに、糖化酵素の至適温度により近い高温にも耐える酵母の開発が課題である。

既存のエタノール生産プロセスは、そのコストとエネルギーを節減するため、大規模プラントでの製造を

前提としている。しかし、日本のバイオマスは単位面積あたりの収量が低く、大規模プラントにバイオマスを集約しようとすれば、その輸送に化石燃料を消費し、バイオマス収穫の季節変動や少量多品種のバイオマスへの対応も困難である。これに対して本システムは、バイオマスの輸送距離を最少にした地域分散型の小規模生産であっても、低コスト省エネルギーのエタノール生産を実現できる。また、収穫の季節変動や多品種にも柔軟に対応可能であり、以下のような長所をもつ。

- コンパクトなので、既存工場やゴミ処理場の一角に設置可能。トレーラーに載せれば、バイオマスの収穫時期と場所に合わせて移動することも可能。
- 適当な前処理がなされていれば、基本的にはどのバイオマスにも適用可能。
- バイオマスを連続投入できるので、コストがかさむ糖化酵素と酵母を実質的に再利用できる。
- 反応槽の保温と加湿には、既存工場の低温廃熱が利用でき、更に、冬場は凝縮に外気を利用すれば、更に大幅な省エネが可能。
- 回収されるエタノールは清澄な蒸留液であるため、既存の選択膜での省エネ濃縮が可能。70~80%程度に濃縮して最終精製施設に運べば、輸送エネルギーの最少化とガソリン添加に必要な品質管理を両立できる。
- 水分50~60%で反応させるので廃水はほとんどなく、コストとエネルギーを要する廃水処理が不要。
- 発酵残さは、簡単な後処理を行えば、そのまま堆肥として農地に還元できる。

4. おわりに

バイオマスの有効利用は、私たちの子孫に化石資源を温存し、地球温暖化を防止するために必要不可欠だが、その実現には、バイオマスの確保から廃水・廃棄物処理まで、様々な技術開発が必要である。生物由来の材料を生物によって有用物質に変換するプロセスは、上流のプロセスが最下流のプロセスにまで影響することが多く、ある部分の最適化はプロセス全体として最善ではない場合がむしろ多い。従って、どのプロセスに携わるとしても、プロセス全体を理解した上で、エネルギー収支とコストに配慮して研究開発を進めなければならない。また、原料の確保や元素循環は研究者だけで解決できる問題ではなく、行政、経済、社会科学などの専門家との連携も不可欠である。さらに、遺伝子組換えは、バイオマスの増産や各プロセスの効率化に貢献するが、その実プロセスにおける使用に際しては、市民との十分なリスクコミュニケーションが必要になる。私たち研究・開発に携わる者は、広い視野

と知識が求められていることを自覚しなければならない。

参考文献

- 1) エネルギー白書、環境省 (2009).
- 2) 稲わら等バイオマスからのエタノール生産、(社)地域資源循環技術センター (2008).
- 3) バイオ燃料技術革新計画、バイオ燃料技術革新協議会(2008) <http://www.enecho.meti.go.jp/policy/fuel/080404/hontai.pdf>
- 4) 佐賀清崇ら J. Japan Soc. Energy Res., **29**, 8-13 (2008).
- 5) バイオエタノール製造技術、(社)アルコール協会編、工業調査会 (2007).
- 6) Shi D. J. *et al.*, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., **36**, 139-47 (2009).
- 7) Kalnenieks U., Adv. Microbiol. Physiol., **51**, 74-117 (2006).
- 8) Jeffries T. W., Curr. Opin. Biotechnol., **17**, 320-326 (2006).
- 9) Sasaki M. *et al.*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **81**, 691-699 (2008).
- 10) Okuda. N. *et al.*, J. Biosci. Bioeng., **103**, 350-357 (2007).
- 11) Okuda. N. *et al.*, J. Biosci. Bioeng., **106**, 128-133 (2008).
- 12) Moukamnerd C. *et al.*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **88**, 87-94 (2010).