

セルロース系バイオエタノール 製造技術の開発

～高収量バイオエタノール製造技術の実証試験成果～

Development of Cellulosic Ethanol Production Technology
～Results of pilot test for high yield bioethanol process～

古賀 吏 Tsukasa KOGA
ソリューション共創センター
低炭素エネルギービジネス部 商品技術室

土谷 肇太 Keita TSUCHIYA
ソリューション共創センター
低炭素エネルギービジネス部 商品技術室

茗荷 菜月 Natsuki MYOGA
ソリューション共創センター
低炭素エネルギービジネス部 商品技術室

道上 掌 Sho MICHIEU
技術開発研究所 バイオマス技術室
マネージャー

木内 崇文 Takafumi KIUCHI
ソリューション共創センター
低炭素エネルギービジネス部 商品技術室
シニアマネージャー

加藤也寸彦 Yasuhiko KATO
技術開発研究所 バイオマス技術室
シニアマネージャー

西 猛 Takeshi NISHI
ソリューション共創センター
低炭素エネルギービジネス部 商品技術室長

若村 修 Osamu WAKAMURA
技術開発研究所 バイオマス技術室長

抄 録

セルロース系バイオエタノールは非可食である草本や木質などのセルロース系バイオマスから製造されるエタノールの総称であり、第二世代エタノールとも呼ばれている。このセルロース系バイオエタノールは、可食バイオマスを原料とする第一世代バイオエタノールと異なり食糧と競合しないため、早期普及が期待されている。当社は高収量のセルロース系バイオエタノール製造技術を開発し、2015年度に実証設備の設計を開始、2019年度に実証試験を完了した。本論文では、実証試験の成果と今後の展望について述べる。

Abstract

Cellulosic ethanol, also called second-generation ethanol, is bioethanol produced from cellulosic biomass, e.g., grasses, wood, and other plant materials that are non-edible biomass. In contrast to first-generation ethanol, which uses food crops as feedstock and negatively impacts food security, cellulosic ethanol does not compete with food and feed supplies. So it is hoped that cellulosic ethanol production and use will spread rapidly and widely. We developed our own high yield cellulosic ethanol production technology following a successful pilot test. We worked on engineering and construction of the pilot plant starting in 2015, and completed the pilot test in 2019. This paper shows achievements in the pilot test, and discusses the future prospects of our developed process.

1 緒言

バイオエタノールはバイオマスを原料として製造されるエタノールの総称であり、原料のバイオマスには、再生可能であり、大気中の二酸化炭素を吸収して成長するという特徴がある。よって、バイオエタノールは、燃焼利用しても大気中の二酸化炭素を増やさないカーボンニュートラルなエネルギー源として世界中で注目されている。実際に世界では、脱化石燃料化による地球温暖化防止、農業国のエネルギー自給と農業振興の強化など多様な目的で、10%エタノール混合ガソリン(E10)や20%エタノール混合ガソリン(E20)等が普及しており、日本でも3%エタノール混合ガソリン(E3)が認められている。生産量の観点では、例えば米国でのバイオエタノール生産量は約6,000万 kL/年と、米国のみで日本のガソリン消費量約5,100万 kL/年を上回る量を生産しており、世界ではバイオエタノール導入量が2018年現在で1億 kL/年を超えているなど、バイオエタノール産業は世界の一大産業となっている。

一方で、現在生産されているバイオエタノールのほとんどは、糖やでんぷんからエタノールを作る第一世代技術によるものであり、そのほとんどはトウモロコシやサトウキビなどの可食バイオマスを原料としているため、食糧価格高騰の原因となっているとの議論もある。そこで、農業残渣や資源作物と

いった木質や草本由来の非可食系バイオマスを原料としたセルロース系バイオエタノール(第二世代バイオエタノール)製造技術の早期普及が期待されている。

当社はこれまでに、廃棄物系バイオマスを原料とした第一世代バイオエタノール製造技術開発への取り組みとして、食品廃棄物¹⁾、及び飲料工場より排出されるみかん搾汁残さを原料としたバイオエタノール製造技術の開発²⁾を完了しており、今年度、第二世代技術であるセルロース系バイオエタノール製造技術の開発を完了した(表1)。

本論文では、草本系バイオマスを原料としたセルロース系バイオエタノール製造技術に関して、フィリピンで行った実証試験の成果と今後の展望について述べる。

2 セルロース系バイオエタノール製造技術の特徴

図1にセルロース系バイオエタノール製造プロセスのフローを示す。

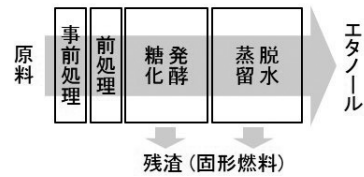






図1 セルロース系バイオエタノール製造プロセスのフロー
Fig. 1 Process Flow of Biomass-to-Ethanol Conversion

表1 バイオエタノール技術開発への取り組み経緯
Table 1 Development History of Bioethanol Production Technologies

原料		実証機、商業規模	2005	~	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
第一世代	食品廃棄物	 400 L/日	技術開発 実証試験											
	みかん残渣	 5,000 L/日	技術開発 運転試験		商業運転									
第二世代	木質系バイオマス	 250 L/日	研究開発		実証試験									
	草本系バイオマス	 300 L/日	研究開発		パイロットプラント試験									

セルロース系バイオエタノール製造プロセスは、①主にバイオマスの破碎・洗浄を行う事前処理工程、②セルロース系バイオマスを糖化しやすいように薬品や蒸気で処理する前処理工程、③前処理したバイオマスを酵素により糖化する糖化工程、④糖を酵母によりエタノールに転換する発酵工程、⑤蒸留・脱水工程の5つの工程から構成される。また、糖化発酵工程や蒸留工程から得られた残渣は固形燃料として利用可能であり、ボイラー・タービン・発電機を用いることで、蒸気と電気を生産することができる。

①事前処理工程：サトウキビバガスは製糖工場から排出される際にすでに長さ数 cm の細かい繊維状(図2)になっており、エタノール原料として破碎は不要である。一方、資源作物(図3)や農地残渣は葉や茎が残った状態で運ばれてくるため、エタノール設備にて細かく破碎する必要がある。また、バイオマスは屋外での保管や、農地からの収集により、砂や石等の夾雑物が混入している場合がある。そのため、本工程にて、バイオマスの破碎、洗浄機による夾雑物の除去を行う。



図2 サトウキビバガス(写真)
Fig. 2 Sugarcane Bagasse (Photo)



図3 資源作物(写真)
Fig. 3 Energy crop (photo)

②前処理工程：当社プロセスでは原料としてサトウキビバガス等の草本系バイオマスを利用しているため、前処理工程では草本系バイオマスに向く希硫酸を用いた蒸煮処理を採用している。本工程で処理強度を高めると後工程の糖化が容易になるが、バイ

オマスそのものが分解、揮発し少なくなる課題がある。当社では、原料残存率が高く、糖化率も確保できる対象原料特有の条件を見出している。

③糖化工程：本工程は前処理されたバイオマスに酵素(セルラーゼ)を添加して、バイオマス中のセルロース、ヘミセルロースを糖(グルコース、キシロース)に転換するものである。セルロース系エタノール製造コストの中で酵素費用が多くを占めており、添加する酵素量をいかに削減しつつ糖収量及びエタノール収量を確保するかが大きな課題であり、当社は前処理条件の最適化により酵素量の削減に成功している。

④発酵工程：本工程は前工程で生成された糖をエタノール発酵酵母でエタノールに転換する工程である。セルロース系バイオマス由来の糖にはキシロースが含まれ、一般的な酵母ではキシロースが発酵できないが、当社ではグルコースとともにキシロースも同時に発酵できる高性能な改良酵母を外部の酵母開発機関から導入して使用している。

⑤蒸留・脱水工程：発酵工程で生成したエタノール発酵液のエタノール濃度は低く、そのままではエタノールを燃料としては利用が出来ないため、本工程において燃料用エタノールの基準となるエタノール濃度99.5%以上まで濃縮・脱水を行う。

3 バイオエタノール製造技術実証試験の概要

セルロース系バイオエタノール製造技術の開発完了を目標とし、2015年より実証設備の設計・建設、その後2016年10月より実証試験を行った。表2に実証設備の仕様、図4に実証設備の写真を示す。実証設備は、事前処理(原料破碎、洗浄)、前処理、糖化発酵、固液分離の工程で構成されており、蒸留は既

表2 実証設備概要
Table 2 Overview of Pilot Plant

原料	草本系バイオマス(サトウキビバガス等)
設備処理能力	1 t-dry/day (乾燥換算) (エタノール製造250~300L/day 相当)
構成	事前処理工程(破碎・洗浄) 前処理工程(蒸煮) 糖化発酵工程 固液分離工程
敷地面積	約45m×35m
場所	フィリピン



図4 実証設備(写真)
Fig. 4 Pilot plant(photo)

存技術で対応が可能であるため、実証の範囲外とした。エタノール収量は、発酵液のエタノール濃度で確認した後、発酵液は廃棄物として処理した。

実証試験においては、

- ①エタノール収量250L/t-dry 以上達成
- ②前処理装置15日連続運転達成
- ③実機エンジニアリングデータ取得

の3点を目標とし、30ヶ月(2度の休止期間含む)で140回以上の実証運転を行った(図5)。

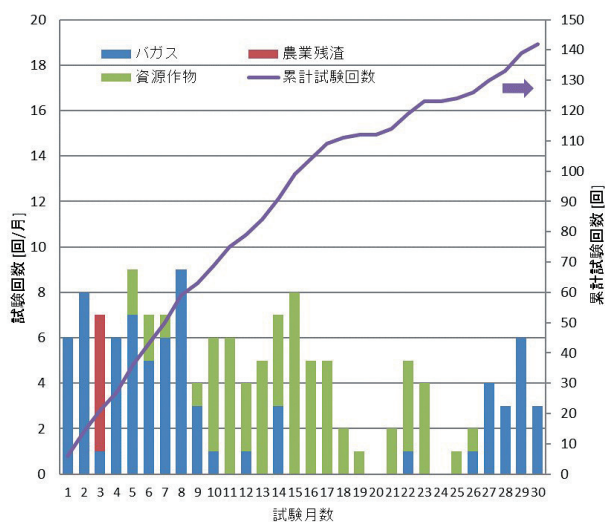


図5 月間試験回数
Fig. 5 Monthly Number of Pilot Tests

4 実証試験の結果

4-1. エタノール収量目標達成に向けて

4-1-1. バガスにおける前処理条件探索

当社が前処理方法として採用している希硫酸法において、前処理強度(原料を分解する強さ)は一般的に①添加する硫酸のpH、②蒸煮を行う温度、③蒸煮時間の3つによって制御される³⁾。実証試験で

は、前処理強度を変えた種々の前処理物を作成し、ラボスケールでの糖化試験によって最適な前処理条件の探索を行った。図6にその一例として、pH・蒸煮時間を一定とし、前処理温度を変更した場合の結果を示す。このグラフは横軸に前処理温度、縦軸に最適温度における糖収量を100%としたときの各温度における糖収量を示している。

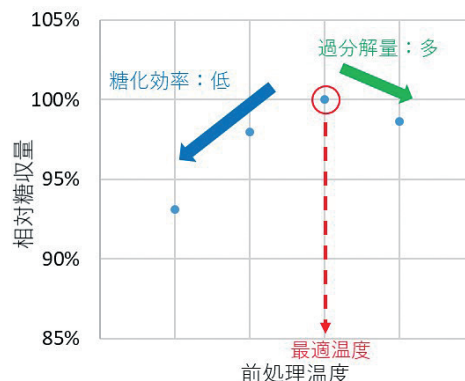


図6 前処理温度と糖収量
Fig. 6 Relation between Pretreatment Temperature and Sugar Yield

前処理強度が弱い場合(蒸煮温度が低い、もしくは、pHが高い・蒸煮時間が短い場合も同様)、後工程である糖化工程での効率が下がるため、糖化により得られる糖量は最適強度より少なくなる。一方で、前処理強度が強い場合(蒸煮温度が高い、もしくは、pHが低い・蒸煮時間が長い場合も同様)、前処理工程での原料の過分解によって、糖化工程で糖に成り得る成分(セルロース、ヘミセルロース)の量が減少し、結果的に糖化により得られる糖量が最適強度より少なくなる。この前処理条件探索により、少ない酵素添加量でありながら304L/t-dryと目標を上回るエタノール収量を達成した。

4-1-2. 資源作物からのエタノール収量向上策

資源作物においても前項のバガス同様に最適な前処理条件探索を行ったが、前処理強度を変更するだけでは目標のエタノール収量250L/t-dryを達成することはできなかった。そこで、エタノール収量向上を目標として①前処理物からの糖収量向上②遊離糖回収の2点に取り組んだ。

1つ目の①糖収量向上を目指すにあたり、まず原料の物理的特性に着目した。図2に示したサトウキビバガスは製糖プロセスにおいて4~5回の圧搾機

を通るため、繊維がほぐれているのが確認できるが、一方、破碎後の資源作物はあまり繊維がほぐれていない(図7)。このことより、資源作物の場合、前処理工程における硫酸の均一性に問題があると推定し、事前に硫酸への浸漬工程を設けることとした。図8に浸漬工程の有無における糖収量比較を示す。このグラフが示すように、浸漬工程追加によって糖収量の22%向上を達成した。



図7 破碎後の資源作物(写真)
Fig. 7 Energy Crop after Crushing (photo)

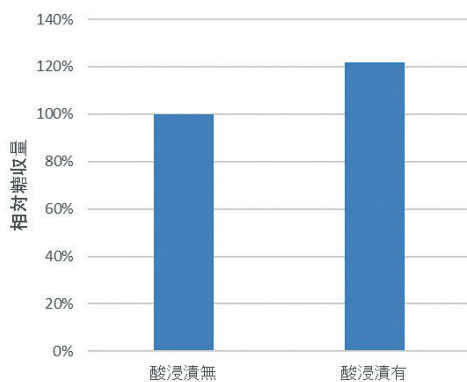


図8 浸漬工程の有無における糖収量比較
Fig. 8 Difference of Sugar Yield with or without Soaking Process

2つ目の改善策として②遊離糖回収にも取り組んだ。遊離糖とはサトウキビの搾汁液や果汁などに含まれる糖の総称で、糖化工程を経ることなくエタノール発酵の原料として使用することができる。遊離糖は草本系のバイオマスにも一定量含まれていることが知られており⁴⁾、成分分析の結果、当社が実証試験に使用した資源作物にも含まれていることが分かった。この遊離糖は前処理工程において過分解されてしまうため、前処理工程以前に回収することが重要となる。実証試験において、破碎・洗浄を行う事前処理工程内に遊離糖回収工程を加えた結果、38L/t-dryのエタノール増産が可能となった。

これら①②を含む運転条件検討等により、資源作物からのエタノール収量は282L/t-dryとなり、目標の250L/t-dry以上を達成した。

4-2. 前処理装置15日連続運転達成に向けて

当社のエタノール製造プロセスは糖化発酵工程がバッチ処理ということもあり、前処理工程までの連続運転可能日数によってプラントの稼働日数が決まる。また、ボイラーなどの要メンテナンス機器による計画停止を考慮した場合、前処理装置が15日連続で運転できれば、商業機で目標とするプラント全体の稼働日数が確保できることが明らかとなった。このことより、実証試験における連続運転日数の目標は15日間とした。また、連続運転達成の評価は①前処理装置起因の運転停止がないこと②連続運転中における前処理物の性状変化がないことの二つの観点から評価した。

①の前処理装置起因の運転停止に関して当初最も危惧したのは、前処理装置内におけるバイオマスの堆積である。図9に前処理装置のイメージ図を示す。

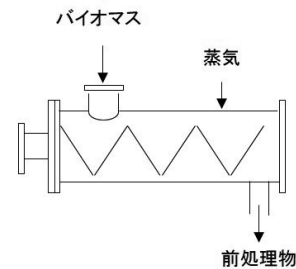


図9 前処理装置イメージ図
Fig. 9 Pretreatment Equipment

前処理装置は、飽和蒸気雰囲気下でバイオマスを定速搬送する装置であるため、バイオマスの堆積が起きた場合、搬送用モーターの負荷上昇による運転停止が懸念された。しかし、実際の連続運転においては、停電や消耗品の交換、後段のトラブル等により完全に連続とはならなかったものの、モーター負荷上昇などの前処理装置起因の運転停止はなく、延べ15日間の運転を達成した。

②の連続運転中における前処理物の性状変化については、各時間における前処理物をラボスケールで糖化試験し、糖収量の経時変化により確認した。図10に初期の糖収量を100%としたときの糖収量の経時変化を示す。

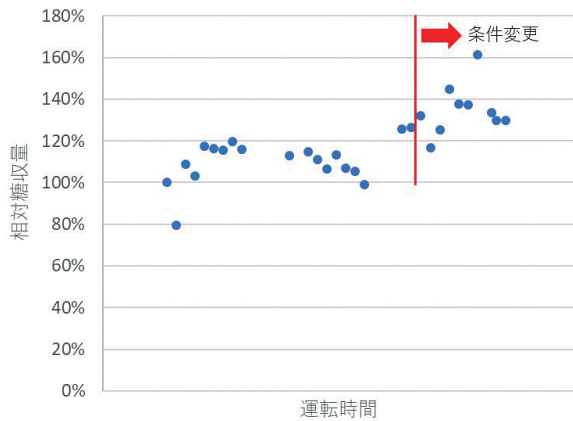


図10 糖収量の経時変化
Fig. 10 Time Course of Sugar Yield

この試験結果より、運転後期に条件変更による糖収量の変動が見られるが、経時的な糖収量の低下は見られず、連続運転中における前処理物の性状変化は少ないことが分かった。

5 今後の展望

本実証試験完了により、当社のセルロース系バイオエタノール製造技術の開発は完了した。今後は本実証試験の結果を基に、事業化を推進して行くが、並行して①技術適用先拡大に関する検討②セルロース系バイオエタノールの経済性向上に寄与する開発を引き続き行って行く予定である。これらの一例を以下に示す。

5-1. 既設バイオエタノールプラントの原料種拡大

前述の通り多くの第一世代バイオエタノールはサトウキビやトウモロコシを原料としているため、原料価格は市場価格の影響を受けやすい。一方、セルロース系バイオマスは未利用である場合や、利用先が限定的である場合が多く、原料価格は比較的低位安定的である。よって、既設の第一世代バイオエタノールプラントに第二世代技術の一部を追加し、原料種を拡大するエタノール製造者が今後増加すると考えられる。この方法では、既設設備の活用や共有化が可能であるため、セルロース系バイオエタノールプラントを新設する場合に比べ初期投資を抑えることができる。第一世代バイオエタノールプラントには糖由来、でんぷん由来の2種類のプラントがあるが、我々の第二世代技術はその双方に比較的容易

に付加することが可能である。

5-2. エタノール残渣の有効利用

当社が使用する草本系バイオマスの原料組成は、主にセルロース約35%、ヘミセルロース約25%、リグニン約25%、その他約15%で構成されている。図1で示した当社のセルロース系エタノール製造工程を経ることにより、原料中のセルロースとヘミセルロースは糖を経由しエタノールへと転換され、リグニン・その他の成分はエタノール残渣(図11)として回収される。そのためエタノール残渣にはリグニンが多く含まれ、リグニン活用の点でコスト的に優位である。また当社プロセスでは、エタノール製造工程においてリグニンの変性が少ないため、原料中のリグニン構造の特徴を活用できるメリットがある。リグニンは、発熱量が高く灰融点も高いため燃料としての価値が高いとともに、芳香族骨格を含み耐火・耐熱、硬度等に優れ、樹脂や化学品原料として活用の可能性がある原料である。当社ではエタノール残渣からのリグニンの抽出技術開発(図12)やリグニンの用途探索も実施しており、現計画では単にエタノールプロセスの燃料としているリグニンを、化学製品原料等の高付加価値物に転換することにより、セルロース系バイオエタノールの経済性をさらに高められると考えている。



図11 エタノール残渣 (写真)
Fig. 11 Residue from Ethanol Production Process (photo)

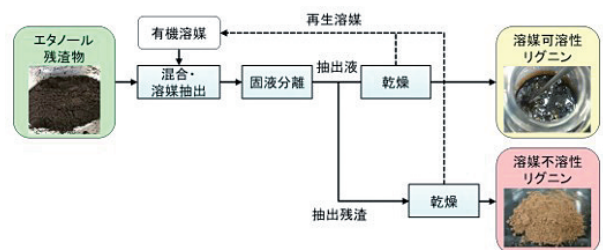


図12 リグニンの抽出技術
Fig. 12 Technology for Extracting Lignin

6 結言

本論文では、非可食バイオマスを原料としたセルロース系バイオエタノール製造技術の開発に関して、実証試験の成果と今後の展望について述べた。

当社保有の製造技術によって、サトウキビバガス、資源作物のどちらの原料においても実証規模で280L/t-dry以上の高収量を達成した。また、前処理工程の連続運転を通して、商業機の目標プラント稼働日数を達成できる見込みを得た。

今後も、セルロース系バイオエタノール製造技術の普及によって、地球温暖化防止、食糧価格の安定化、農業国の農業振興とエネルギー自給という様々な課題解決に寄与できるよう、事業化を推進していく所存である。

謝 辞

本成果は、環境省の途上国向け低炭素技術イノベーション創出事業により得られたものを含む。環境省のご支援に謝意を表する。

参考文献

- 1) 日高亮太, 木内崇文, Suthasinee Praneetrattananon, 加藤也寸彦, 石橋洋一, 羽島康文, 「食品廃棄物からのバイオエタノール化技術の開発」(新日鉄エンジニアリング 技報2011年 Vol. 2)
- 2) 前川夏季, 木内崇文, 加藤也寸彦, 石橋洋一, 吉田昌義, 「バイオマスエタノール化技術の開発」(新日鉄エンジニアリング技報2014年 Vol. 5)
- 3) D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, D. Hsu, A. Aden, P. Schoen, J. Lukas, B. Olthof, M. Worley, D. Sexton, D. Dudgeon「Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol」
(Technical Report NREL/TP-5100-47764 May 2011)
- 4) 関一人, 斎藤直人, 津田真由美, 青山政和, 「クマイザサ稈の糖含有量の変動」(林産試場報第9巻第2号)