

解説 1

第二世代バイオエタノール製造技術と開発状況

JX 日鉱日石リサーチ (株) エネルギー技術調査第 1 部 たからべ あきら
財部 明郎



1. 第二世代バイオエタノールとは何か

バイオエタノールはガソリン代替エネルギー源として、1970年代からブラジルやアメリカで使われてきた。これは当時発生した石油危機への対応策として始められたものであるが、現在も石油に頼らない資源としてエネルギー安全保障の観点から、その使用が推進されている。

またバイオエタノールは余剰農作物の活用先という性格も持っており、農業所得の向上策としても推進されてきた。さらに近年になるとバイオエタノールのカーボンニュートラル特性から地球温暖化対策としての意義も持つようになってきている。このようなことから世界的に見た場合、バイオエタノールの使用量は今後、ますます増加していくものと考えられる。

我が国においては、バイオエタノールは専ら地球温暖化対策として取り上げられることが多いが、世界的に見た場合、実はエネルギー安全保障や農業所得の向上という意味合いの強い燃料である。

従来のバイオエタノールはブラジルではサトウキビ、アメリカではトウモロコシ、ヨーロッパにおいては小麦やテンサイなどが原料として使われている。これは、これらの原料から抽出される糖蜜やデンプンから発酵法によって容易にエタノールを生産することができるからである。

しかしながら、今後、バイオエタノールの製造量を増加させようとする場合、従来のデンプンを用いた方法では、栽培技術の向上、遺伝子組み換え作物の導入などで対応したとしても限界があると考えられる。

第二世代バイオエタノールは、従来のようにデンプンや糖蜜を原料とするのではなく、木質系や草本類などのバイオマスを原料としてバイオエタノールを製造する技術である。

この技術が完成すれば従来、廃棄されていたトウモロコシや穀物の葉や茎、林業残渣などからバイオエタノールを製造することが可能となり、大幅な増産が可能となると期待されている。

2. リグノセルロースの構造

第二世代バイオエタノールの原料となるバイオマスは図1に示すようなリグノセルロースとよばれる構造をしている。

この構造はセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンと呼ばれる成分から成っている。

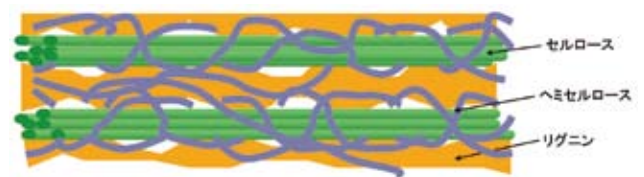


図1 リグノセルロース構造

セルロースは、植物の引っ張り強さや、しなやかさのもととなる成分で、グルコースとよばれる糖が直線的につながった高分子多糖の繊維である。

このセルロース成分に絡みあっているヘミセルロース成分は、セルロースと同様に高分子多糖構造であるが、糖の種類は単一ではなく数種類の糖が枝分かれしてつながった構造をしている。

さらにセルロースとヘミセルロースを接合する接着剤の役割を果たすのがリグニンである。リグニンは植物の硬さや曲げに対する強さの元となる成分で、芳香族を含む複雑な高分子化合物である。

このようにリグノセルロース構造はセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンが複雑に絡み合っ結合し、全体として植物体の強度を維持し、さらにさまざまな外部の影響から身を守る構造となっている。

バイオマスがこのような構造を持っているため、われわれが木材を使って家を作ることができたり、家具や紙などが実用的な強度と耐久性を持つことになるわけであるが、一方で従来法でエタノールを作るときに用いられる酵素や酵母の作用を容易に受け付けられない原因となっているわけである。

3. 第二世代バイオエタノール製造技術

このような強固なリグノセルロース構造を持つ木質系や草本類を原料としてエタノールを作る技術が第二世代のバイオエタノール製造技術であるが、従来の方法をそのまま用いることはできない。

現在、提案されている技術の代表的なものは、図2に示すように前処理、糖化、発酵、濃縮を組み合わせたものである。

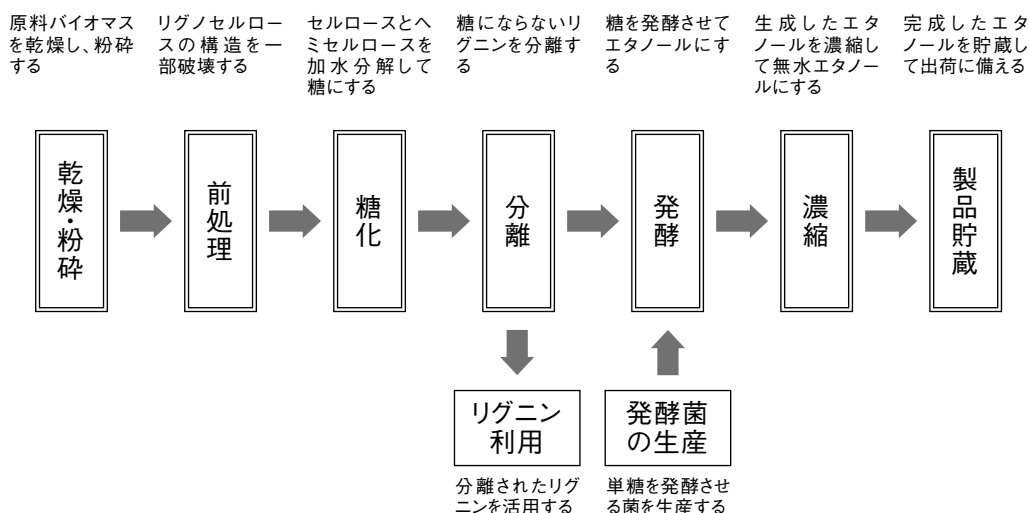


図2 第二世代バイオエタノール製造工程の例

3.1 前処理工程

リグノセルロース構造のバイオマスからエタノールを製造する場合に行われる最初の処理が前処理工程である。この工程はリグノセルロースを構成するセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの結合を緩めて、その後の糖化や発酵をやりやすくすることが目的である。

したがって、前処理工程の良否によって次の糖化や発酵の工程の効率が左右されることになる。効果的な前処理が行われれば、糖化や発酵が容易となり、最終的なエタノールの収率が増え、製造コストも削減されることになる。

その意味から前処理工程は第二世代バイオエタノールを製造する工程の中でも、特に重要であり、設備費用でも、運転費用の点でも全体工程の中で大きな割合を占めることになる。

前処理工程については、表1に示すように様々な方法が提案されている。例えば高温高圧の水をリグノセルロースに含浸させ、急激に圧力を下げることによってリグノセルロースの構造を緩める方法（水蒸気爆砕法）や酸やアルカリのような薬品を用いる方法がある。

一般に、水蒸気爆砕法や水熱法のように水を使う方法は高温、高圧を必要とするため設備を耐圧構造とする必要があり、大量の処理が難しいともいわれている。また、フルフラールや酢酸などの発酵阻害物質を生成する場合もある。

一方、酸やアルカリを使う方法ではそれほど反応条件を過酷にする必要はないが、耐酸性あるいは耐アルカリ性の設備とする必要がある。さらに酸やアルカリを回収して再利用するために設備の構造が複雑になり、設備コストが上昇する。あるいは酸やアルカリを中和するための薬品コストがかかるという課題がある。

前処理法には、現在のところまだ確立した方法がなく、各研究機関でそれぞれ開発が進められているが、これによって、次の糖化工程や発酵工程に大きな影響を及ぼすことから非常に重要な開発課題である。

3.2 糖化工程

糖化工程は、セルロースやヘミセルロースを加水分解する工程である。セルロースとヘミセルロースはいずれも糖が結合した高分子構造をしており、加水分解されることに

表1 前処理法の例²⁾ほか

	前処理法	温度(℃)	反応時間(分)	化学薬品	薬品濃度
水を使った処理	水蒸気爆砕	190	5	SO ₂	3%
	水熱処理	200	24	-	-
酸を使った処理	濃硫酸法	60		H ₂ SO ₄	
	希硫酸法	160	20	H ₂ SO ₄	0.49%
アルカリを使った処理	アンモニア冷凍爆砕法	90	5	無水アンモニア	100%
	アンモニア浸透法	170	10	アンモニア	15%
	アルカリ蒸解法	170	120	水酸化ナトリウム	
	石灰法	55	4週間	石灰	0.08gCaO/g
有機溶剤を使った処理	酢酸法			酢酸	
	エタノール法	200		エタノール	50%

※前処理法として提案されている方法をまとめたもので、ここに掲げた処理条件は一例に過ぎない

よって、糖を生成する。このためこの工程は糖化といわれる。

なお、リグノセルロースの構成成分のひとつであるリグニンは糖ではないので、加水分解を受けない。リグニンはこの工程のあと、生成した糖から分離されることになる。

糖化は酸による方法と酵素による方法がある。また、前処理工程で硫酸を使った場合や、水熱法の場合は、前処理と同時に加水分解まで進めてしまう場合もある。

バイオマスの糖化には、硫酸を使った方法がよく用いられる。この方法は酵素を使う方法よりも安価であるが、設備を耐酸性としなければならず、硫酸を回収、濃縮する必要があり、設備や運転が複雑となる。

一方、酵素法は従来のデンプンを原料とした場合と同様に、酵素を用いてセルロースやヘミセルロースの糖化を行う方法である。この方法では比較的温和な条件で反応を起こさせることができ、従来のエタノール糖化と同様の設備を使用することができる。

ただし、デンプン糖化の際に用いられるアミラーゼ酵素はセルロースやヘミセルロースに対してはほとんど活性を示さない。このため新たな糖化酵素が必要となる。

従来、このような酵素は価格が高く、酵素法で第二世代バイオエタノールを製造する場合にコストを引き上げる大きな要因となっていた。しかし、近年は酵素価格が劇的に低下してきており、糖化工程については酵素法が主流になりつつあるようである。

3.3 発酵工程

糖化工程でできた糖は発酵によってエタノールにすることができる。発酵は酵母のような微生物が嫌気条件下で糖をエタノールとCO₂に分解する反応である。ただし、糖には炭素を5個含むペントース(C5糖)と6個含むヘキソース(C6糖)があり、従来の酵母はC6糖しかエタノールに変えることができない。

リグノセルロースの成分のうち、セルロースを糖化すると全てC6糖となるが、ヘミセルロースはC5糖を含む。このためリグノセルロースを糖化して得られた糖はC5糖とC6糖が混合したものとなり、このまま従来の酵母で発酵させるとC6糖だけがエタノールに転換され、C5糖は反応せずにそのまま残ることになる。

このため、遺伝子組み換えによってC5糖を発酵させる酵母やその他の微生物(ザイモナスや大腸菌)が作製されている。我が国においては遺伝子組み換えによらずに品種改良によってC5糖を発酵させる酵母が開発されている。

酵母は発酵を終えると廃酵母として排出され、肥料として活用することが考えられているが、遺伝子組み換えでない酵母であれば、肥料として自然界に戻した場合の安全性という点で有利であるといわれている。

3.4 濃縮工程

発酵によって生成するエタノールは、濃度が十数%であるが、燃料として用いるには100%近いものが必要となる

ため濃縮を行う必要がある。一般にエタノールの濃縮には蒸留法が用いられるが、エタノールと水は共沸混合物をつくるために、通常の蒸留法では95%程度にしか濃度が上昇しない。この濃度のエタノールは含水エタノールといわれている。

100%近い純度にするためには、共沸蒸留法やPSA法が用いられているが、最近では膜分離法が提案されている。膜分離法は我が国が得意とする分野である。

このような濃縮工程によって純度が99.5%以上のエタノールを得ることができ、無水エタノールとよばれる。無水エタノールはガソリンに直接混合して、あるいはETBEに転換したのちにガソリンに混合する方法で自動車燃料として用いられる。

なお、ブラジルではエタノールをガソリンに添加せずに、そのまま自動車燃料に用いる場合があるが、この場合は含水エタノールが用いられる。

3.5 熱化学法

以上、述べてきた第二世代バイオエタノールの製造法は、従来のバイオエタノールの場合と同じように、酵素や酵母などの働きによってエタノールを作る方法であり、生化学法とよばれている。

これに対して、まったく違った方法によってバイオマスからエタノールを作ろうという試みがある。これは原料バイオマスを一旦ガスに転換し、生成したガスを合成してエタノールを作ろうとする試みである。高温によってバイオマスを分解するため熱化学法とよばれている。

この方法はバイオマスを一旦ガスにする方法であるため、ガスにしてしまえば、原料がどのようなものでも関係ない。リグノセルロースでなくてもよく、実際に石炭や天然ガスを使った方法も実用化されている。そのためか、熱化学法は木質系のようなハードなバイオマスを原料とする例が多いようである。

また、ガスにしてしまえば、必ずしもエタノールにする必要はなく、そのまま気体燃料として用いることもでき、フィッシャー・トロプシュ合成によってワックスや軽油にすることもできる。

4. 第二世代バイオエタノールの原料

第二世代バイオエタノールはリグノセルロースであれば、基本的に何でも原料になる可能性がある。つまりありふれた木や草でも原料となりうるということであるが、実際に経済的にバイオエタノールを製造しようとすれば、規模の経済を追求するためにプラントは大型化せざるを得ない。したがって、原料バイオマスも大量に安価かつ安定的に入手できるものでなければならない。

具体的にどのようなリグノセルロースが原料として考えられているかを以下に紹介する。

4.1 農林業残渣物

現在、第二世代バイオエタノールの原料としてもっとも検討が進んでいるのは、農林業残渣物である。特にアメリカにおいてはトウモロコシの茎や葉であるコーンストバーや穂の芯の部分であるコーンコブ、あるいは麦ワラなど、農業生産に伴って副生する残渣物が候補としてあがっている。

また、林業で木材切り出しの際に発生する木の頂部、枝、切り株、樹皮など残渣物も候補である。

我が国においては、稲ワラや間伐材が候補として挙げられているが、アメリカの農林業のように規模が大きくないので、大量に安定的に収集する上ではかなり不利になるだろう。



図4 エリアンサスの株再生状況

4.2 エネルギー作物

コーンストバーやワラ、林業残材などのように、農林業の廃棄物として得られるものではなく、エネルギーを得ることを目的として栽培された作物をエネルギー作物とよんでいる。バイオエタノールを製造するために専用に栽培された作物も当然、エネルギー作物である。

エネルギー作物は穀物や野菜のように風味や栄養価、口に入れたときの安全性などを考慮する必要がない。できるだけ施肥や除草、灌漑などの作業を必要とせず、短期間に大量に繁茂し、収穫が容易、かつできれば荒地や耕作不適地でも栽培できるものが選択されることになる。

このような植物として木質系としてはポプラやユーカリ、ヤナギなどの成長の早いものが候補となっている。

草本類としては、エリアンサス、ネピアグラス、スイッチグラスなどが候補にあがっている。北海道ではススキも研究されている。これらの植物はいずれもイネ科の草本であり、非常に成長が早く、比較的荒れた土地でも栽培することができる。一般に草本類は木質系よりも成長の早いものが多いため、同じ量のエタノールを製造する場合には、木質系よりも栽培面積を小さくすることができる。

図3はネピアグラスの例であるが、6月に植え付け8月下旬には約3mまで成長している。日本では冬には枯れてしまうが、図4のエリアンサスの例に示すように熱帯地方であれば刈り取ったあとから再び成長するので、年に何回も収穫することが可能である。



図3 ネピアグラス

4.3 その他

その他の原料として建築廃材や食品廃棄物、下水汚泥などが検討されている。近年では藻類が注目されている。我が国では特に建築廃材が注目されてきたが、これはそのままでもボイラで燃焼させて発電等に利用することができることから、発電用との取り合いになることが予想される。

トピックスとして綿の古着を回収してエタノールにする事業が行われている。綿は良質なセルロースであるから、酵素によって糖化し、従来の酵母によって発酵させることができる点で有利である。しかし、まだセルロースを糖化する酵素の価格が高いことと、採算が採れるほど大量の原料を収集できるかという課題があると推定される。

5. 第二世代バイオエタノールの開発状況と展望

5.1 世界の第二世代バイオエタノール開発の状況

第二世代のバイオエタノール製造技術の開発は広く世界的に行われているが、特にアメリカで盛んであり、つづいてヨーロッパ、カナダ、日本などで実証プラントが建設されている。アメリカについては、1970年代からエタノールを自動車燃料として使ってきたという歴史があり、主にエネルギー安全保障の観点から国の方針として強力に推進されている。

ヨーロッパでは林業や製紙業の盛んなスウェーデンが木質系や黒液を用いた研究開発を行っており、伝統的に酵素技術に強いデンマークでは、ワラなどを原料としたバイオエタノール製造技術の開発が行われている。

カナダは農業国であり、大量の農林残渣が得られることから、これを使った第二世代バイオエタノールの製造プロジェクトが進められている。特に商業規模を狙ったプラントの建設がいくつか行われており、既に年間1,000kℓ以上の第二世代バイオエタノールを継続的に生産している例がある³⁾。

5.2 アメリカの開発事例

アメリカでは2007年に成立した「エネルギー自立・安全保障法」に基づいて第二世代バイオエタノールの開発が進められており、米国エネルギー省(DOE)が中心となって様々なプロジェクトが進められている。さらに2009年に成立した「米国再生・再投資法(グリーン・ニューディール)」

によって、新たな実用化プロジェクトが追加されており、現在、DOEは28件の第二世代バイオエタノールの実証、商業化プラントの建設を支援しているほか、基礎研究や原料生産、流通インフラの整備等を行っている。

また2010年には米国環境庁(EPA)が再生可能燃料基準(RFS2)を改定し、図5に示すようなバイオ燃料の導入目標を定めている。この基準では2022年までに年間360億ガロン(1,325万kl)のバイオ燃料を導入し、そのうち約半分を第二世代バイオエタノールでまかなう計画である。

アメリカの特徴として、既存のエタノールメーカーが自社の従来型のバイオエタノールプラントに第二世代のバイオエタノールプラントを併設する形で建設する例がある。このような方法は、原料のコーンストーパーやコーンコブの収集が容易であることや、貯蔵・出荷設備が整っていること、一部の既存機器を転用できること、経験を積んだ技術者やオペレーターが存在することなど有利な条件が整っていると考えられる。

特に、かれらはエタノール販売事業を既に成立させているわけであるから、第二世代バイオエタノール製造技術が完成すれば、すぐに商業化できるという点できわめて有利である。

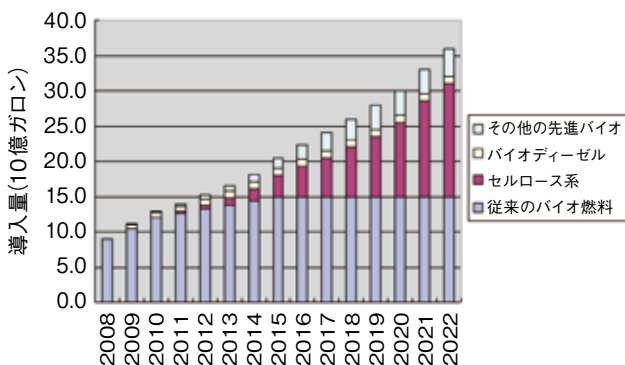


図5 アメリカの再生可能燃料基準(RFS2) 1)

5.3 我が国の開発例

我が国においては、既にいくつかの実証プラントが建設されている。例えばNEDOの支援を受けて、建築廃材を使った硫酸法によるプラントが鹿児島県出水市に建設され(現在は撤廃)、環境省の支援を受けた同じく建築廃材を使った硫酸法によるプラントが大阪に建設されている。また、農林水産省の支援を受けて主に稲ワラを原料とする酵素法の実証プラントが4基運転中である。そのほかにもいくつかの小規模なプロセスが開発されている。

しかし、いずれもアメリカに比べると規模が非常に小さく、いまのところ商業化にはまだ遠い状況にあると思われる。

一方、2007年に産学官連携の「バイオ燃料技術革新協議会」が設置され、翌年3月には「バイオ燃料技術革新計画」が策定されたが、これには第二世代バイオエタノールの実用化に向けた具体的な開発目標やロードマップが盛り込まれている。

現在、この計画に沿って様々な開発研究が行われているが、2009年には新日本石油(現・JX日鉱日石エネルギー)、鹿島建設、トヨタ自動車、三菱重工業、東レ、サッポロエンジニアリングが参画してバイオエタノール革新技術研究組合が設立され、2015年度の商業技術完成を目指して、開発が進められている。

5.4 今後の展望

アメリカにおいてはDOEの支援事業だけで28のバイオリアファイナリープロジェクトが進行中である。ヨーロッパやカナダ、日本においても商業化を目指したいくつかのプロジェクトが進行中である。当然、この全てが実用化するわけではないが、このうちのいくつかのプロジェクトが実用化の域に達することになるだろう。

特に既存のエタノールメーカーが進めているプロジェクトが有望と筆者は考えている。当初は原料としてコーンストーパーのような農業残渣が用いられ、技術が完成すれば、ほかの自社のエタノールプラントに適用されるだろう。

そこで技術的な経験が積まれていき、その他の原料(エネルギー作物や木質系、都市廃棄物など)にも適用されていって、適用範囲が次第に広がっていくものと考えられる。

第二世代バイオエタノール製造技術は、革新的な発明によって一気に進む技術ではない。まず、目標が定められ、これに向かって前処理技術や酵素の開発、濃縮技術など関連する様々な技術が少しずつ改良され、アイデアが集積され、次第にブラッシュアップされていくタイプの技術開発である。

実用化という点では現在のところ、規模の点でアメリカが進んでいるが、全ての技術がアメリカ起源というわけではない。日本を含めて世界の企業や研究機関がそれぞれの得意分野を開発し、それぞれのエタノール製造企業が入手可能な原料や製品構成に適合した技術を組み合わせることによって、様々な形態で第二世代バイオエタノール製造が行われるようになると思われる。

謝辞

東京大学大学院農業生命科学研究科附属農場の森田茂紀教授、塩津文隆特任研究員にはエネルギー作物についての解説をしていただき、写真の撮影と掲載を許可していただきました。ここにお礼申し上げます。

— 参考文献 —

- 1) "EPA Finalizes Regulation for the National Renewable Fuel Standard Program for 2010 and Beyond", 米国環境省 Web Page より, (2010)
- 2) R.Sims, M.Taylor, J.Saddler, W.Mabee, "FROM 1st- TO 2nd GENERATION BIOFUEL TECHNOLOGIES", IEA(2008)
- 3) Jeff Passmore " Cellulosic Ethanol Commercialization : What's it going to take?", 15th National Ethanol Conference, RFA (2010)