

製紙工場施設を活用するバイオエタノール生産 米・ノースカロライナ州立大学における Wood to Ethanol プロジェクト

野 中 寛

三重大学大学院生物資源学研究科

Bioethanol production from wood using paper mill facilities Wood to ethanol project at North Carolina State University

Hiroshi NONAKA

Graduate School of Bioresources, Mie University 1577 Kurimamachiya-cho, Tsu, Mie, 514-8507, JAPAN

Abstract

Department of Wood & Paper Science, North Carolina State University (NCSU) is carrying out an exciting project on "Wood to Ethanol". The project is aiming at converting an old paper mill to "bioethanol mill" by introducing some facilities required for the production of bioethanol. Produced pulp is enzymatically hydrolysed to glucose and then fermented to ethanol. Then, the ethanol is distilled and dehydrated. The whole process was evaluated using WINGEMS, a process simulation software specialized for the pulp and paper industry. Production of ethanol from hardwood without paper making is found the best feasible. The simulation would be more reliable by applying experimental data like the relationship between lignin content in the pulp and the yield of glucose.

Key Words: bioethanol, wood, paper mill, pulp, enzymatic hydrolysis, process simulation, biorefinery

1. はじめに

地球温暖化問題および化石資源の枯渇問題から、再生可能資源の中で唯一の有機炭素資源であるバイオマス資源（主として植物体）を石油代替資源として利活用する技術開発の重要性が欧米諸国を中心として世界的に認識されてきている。石油を原料として化学製品を生産する「石油リファイナリー」に対して、バイオマス資源を変換して、電力、燃料、化合物のすべてを生産しようとする「バイオリファイナリー」（またはバイオマスリファイナリー）^{1, 2)}という言葉が生まれて久しい。

日本においては、2002年末のバイオマス・ニッ

ポン総合戦略^{1, 3)}の閣議決定により、バイオマス利用研究が本格化してきたといえる。しかしながら、この政策では、フェーズ1（～2005）で廃棄物系バイオマス（古紙、生ゴミ等）、フェーズ2（～2010）で未利用バイオマス（稲わらなど）の利活用を目標としており、廃棄物の処理・有効利用や地域振興の色彩が強い。小規模なバイオマス利用の取り組みは増えているが、バイオマス資源によって大規模に石油代替を行うべく、新しくバイオ産業を興すというムーブにはまだ遠いという印象である。

これに対しアメリカでは、エネルギー省（DOE）のバイオマス・プログラム⁴⁾による先導

で、バイオリファイナリーシステムを構築しようとする動きがすでに活発化しており、多くの大手企業も参加している。中でもエタノール生産に関する研究や事業化はさかんで、2006年1月31日に行われたブッシュ米大統領の一般教書演説*では、コーンだけでなく、木材チップ、茎、スイッチグラス（牧草の一種）を原料としたエタノール生産を進め、中東石油への依存度を下げていく方針が明確に打ち出されている。2007年1月23日の同演説**もさらに同様の言及があった。

2. 木材からエタノール

木材の主要な構成成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンである。セルロースとヘミセルロースは糖が脱水重合してできた高分子、リグニンは芳香族系の高分子であり、エタノールの原料となるのは前者である。木材からエタノールを作るには、木材中のセルロースとヘミセルロースを加水分解して糖を得て（木材糖化）、糖をエタノール発酵する必要がある。Table 1 に各木材糖化プロセスの特徴を、Fig. 1 に濃硫酸法の原理を示した。濃硫酸はセルロース分子間の水素結合に勝り、セルロース結晶領域の膨潤、加水分解が可

能である。グルコースにまで加水分解を進めるためには、さらに希酸加水分解を行う必要がある。ヘミセルロースを別途糖化抽出するには前加水分解を行う。濃硫酸法でも希硫酸法でも単糖の分解を完全に抑制することは困難で、一部過分解してフルフラール類が生成する。これらは続く発酵反応を阻害することが知られ³⁾、除去する必要がある。これに対し、酵素を用いた加水分解は、基質

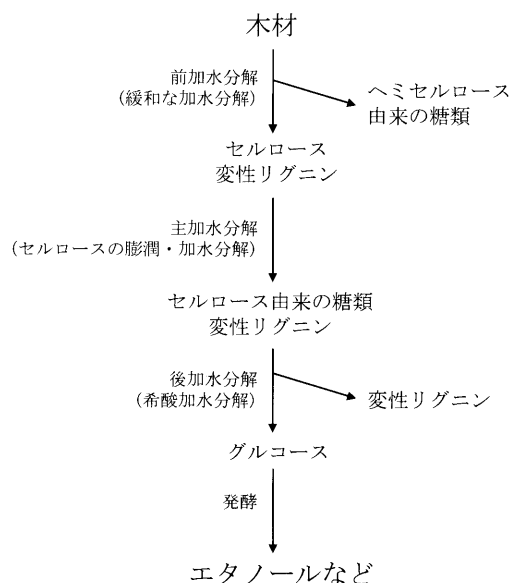


Fig. 1 酸加水分解法（濃硫酸法）の原理

Table 1 木材糖化プロセスの比較

手法	特徴
濃硫酸法	糖の過分解あり。高濃度のまま硫酸を回収するシステムが課題。セルロースの結晶領域の膨潤・加水分解が可能なので、糖収率は高い。
希硫酸法	糖の過分解あり。セルロース結晶領域の加水分解が困難で、糖収率が低い。希硫酸をアルカリにより中和する必要がある。
パルプ化＋ 酵素加水分解	酵素反応なので、反応が基質選択的で過分解がない。薬剤の回収等含めて既に工業化されたプロセス。ただしパルプ化では、セルロースのロスがある。

* 2006年 アメリカ大統領一般教書演説（State of the Union Address）;

<http://www.whitehouse.gov/news/releases/2006/01/0060131-10.html>

"We'll also fund additional research in cutting-edge methods of producing ethanol, not just from corn, but from wood chips and stalks, or switch grass. Our goal is to make this new kind of ethanol practical and competitive within six years. (Applause) Breakthroughs on this and other new technologies will help us reach another great goal: to replace more than 75 percent of our oil imports from the Middle East by 2025. (Applause) By applying the talent and technology of America, this country can dramatically improve our environment, move beyond a petroleum-based economy, and make our dependence on Middle Eastern oil a thing of the past. (Applause)"

** 2007年 アメリカ大統領一般教書演説（State of the Union Address）;

<http://www.whitehouse.gov/news/releases/2007/01/20070123-2.html>

"We must continue investing in new methods of producing ethanol —(applause)— using everything from wood chips to grasses, to agricultural wastes."

特異性があるため過分解がおこらず、50°C程度かつ常圧下で可能である。近年酵素の急激な低価格化、高性能化により現実味を帯びてきた。しかしながら、木材を形成する細胞壁は、いわば、セルロースからなるフレームワークに、ヘミセルロースとリグニンがマトリックスとして充填された構造をしており、酵素をセルロースに効率よく接触させるための前処理が必要である。近年アメリカでは、コーンストーバー（とうもろこしの実を除いた部分）の酵素加水分解のための前処理法の検討が盛んに行われている^{6, 7)}が、木材、特に針葉樹材に対しては有効な手法が開発されていない。

3. Wood to Ethanol プロジェクト

ノースカロライナ州立大学で行われている“Wood to Ethanol”プロジェクトは、老朽化が進み閉鎖された製紙工場を活用して、エタノール生産を行おうとするものである。製紙工場では、木材チップをクラフト蒸解（パルピング）によってパルプ（繊維の集合体）化し、必要に応じて漂白したのち、抄紙工程を経て、紙が生産される（Fig. 2）。製紙プロセスにおける蒸解の目的は、植物繊維同士を結合しているリグニンを化学的に溶解除去して、繊維を離解することである。パルプは繊維化しているため、セルロースの露出が多く、酵素加水分解が可能である。つまりクラフト蒸解を酵素糖化前処理として、木材をパルプ化、得られたパルプの酵素加水分解によりエタノール製造を行うことができる（Fig. 2）。クラフト法は、

ほとんどの種類の木材が利用可能であり、産業化されたプロセスである。製紙工場では、木材が短い時間で連続的に大量にパルプ化され、使用される薬剤や所内の熱は有効に回収利用されていることから、汎用性の高い大規模なバイオエタノール製造への応用に適している。また、木材原料確保のための立地に優れ、原料貯蔵スペースやチップ化施設を有することも利点である。閉鎖製紙工場を利用することにより、プラント建造初期コストを大幅に低減することが可能で、人材の再雇用にもつながる。ただし、リグニンとともに、ヘミセルロースの多くが溶出し、セルロースも一部ピーリング反応等で失われるため、えられる糖収率がやや低下するのが欠点である。著者は、本プロジェクトにおいて、主としてプロセス評価のためのシミュレーション構築を担当した。成果の一部を報告するとともに、日本における可能性にもふれる。

4. プロセス評価

プロセスの評価には、製紙プロセスに特化した定常状態シミュレーションソフト WINGEMS（Metso 社）を用いた。全米のほとんどの製紙会社、林産系大学で使用されているが、日本ではあまり使用されていないようである。ノースカロライナ州立大学にて製作された製紙工場の WINGEMS シミュレーションに、バイオエタノール製造のために必要な、前加水分解（Pretreatment）、酵素加水分解（Enzymatic hydrolysis）、発酵（Fermentation）、蒸留（Distillation）、エタノール脱水（Dehydration）のユニットを新たに追加した。前加水分解は、蒸解で失われるヘミセルロースを事前に糖化抽出してエタノール原料とするためである。化学反応を伴うユニットには REACTION ボックス（転化率反応器）を用いた。蒸解反応には、針葉樹、広葉樹それぞれについて、クラフト製紙工場における典型的な値を設定した。酵素加水分解や発酵の転化率、副反応の種類は、NREL によるコーンストーバーの酵素加水分解プロセスの評価⁸⁾における仮定に従った。例えば、セルロース、ヘミセルロースの酵素加水分解による単糖生成（式①、式②）の転化率はいずれも 0.9 と設定した。

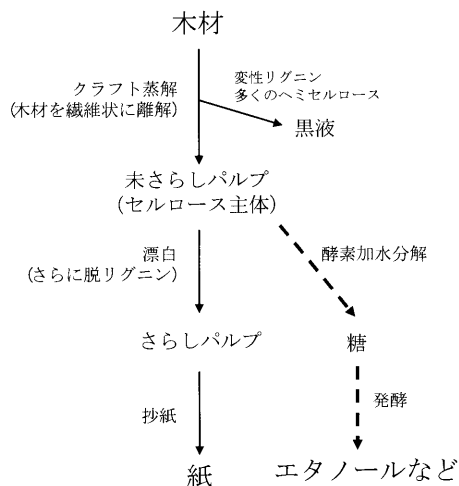
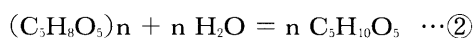


Fig. 2 製紙プロセスとパルプの酵素加水分解

セルロースと六炭糖からなるヘミセルロース



五炭糖からなるヘミセルロース



発酵には、遺伝子導入により五炭糖の利用が可能となったアルコール発酵細菌 *Zymomonas mobilis* の利用が仮定されている。六炭糖、五炭糖の発酵反応を Table 2 に示す。糖の一部が *Z. mobilis* の増殖に消費されることも考慮されている。Dissolved wood solid とは、あらゆる溶存状態の有機化合物を表す WINGEMS 特有の表現である。通常、蒸解で溶出する黒液に対して用いる。製紙プロセスに存在しない単位操作や物質、例えばエタノールや副生成物である酢酸の物性データは含まれていない。そのため WINGEMS 上で動作するエタノール蒸留ユニットの製作は困難を極め、出口エタノール濃度や必要な熱量のデータは NREL⁹⁾に従った。蒸留塔の設計や各種熱力学計算には ASPEN (Aspentech 社) や ProII (SimSci 社) など汎用プロセスシミュレーターが有利であり、今後、ASPEN で製紙工場シミュレーションを製作してもよいだろう。

Fig. 3 にケーススタディの例を示す。紙のみの製造を基本ケース (1. Base case) とし、前加水分解の有無 (2. Value prior pulping)、紙の併産の有無 (3. Half repurpose, 4. Repurpose)、原料の違いなどを変化させてシミュレーションを実行

した。広葉樹を原料として、紙の併産はせず、すべてをエタノールに変換するケースで、104 トン (絶乾) の木材から、26 トンのエタノールが得られ、最も経済性に優れるという結果を得た。

今回は酵素加水分解転化率として固定値を用いたが、実際は、コーンストーバーとは異なるし、樹種やパルプ中のリグニン量にも影響される。クラフト蒸解を木材糖化プロセスの一部として考えたとき、紙を製造する際に作るパルプが最適とは限らない。一般的にパルプ中のリグニン含有量が多いほど、糖収率は小さくなるという関係がある^{9, 10)}。リグニン含有量の少ないパルプを得るためには、蒸解時間を増加、または、漂白する必要があるが、同時にパルプ収率が低下¹¹⁾、失われるセルロースが増加し、木材当たりの糖収率が減少してしまう。これらを実験的に検討し、関数として実装することにより、より信頼性の高いプロセス評価が可能となる。エタノール収率が最大になる条件を見出すだけであれば、少しの実験と簡単な計算で可能である。しかし、プロセス全体のシミュレーションを構築し実行することは、プロセス内の各ユニットの状態把握を可能にするだけでなく、エタノール価格、紙価格、燃料価格、酵素価格など、一見関係ないが、実は相互に複雑に絡み合った因子の影響 (Fig. 4) を正しく評価するために、非常に重要な意義をもつ。

Table 2 六炭糖、五炭糖に対して仮定されている発酵反応⁹⁾

Reaction for hexose	Conversion
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$	0.9
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow Z. mobilis$	0.04
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3 CH_3COOH$	0.015
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow$ Dissolved wood solid	0.015
(Unchanged: 0.03)	
Reaction for pentose	Conversion
$3 C_5H_{10}O_5 \rightarrow 5 C_2H_5OH + 5 CO_2$	0.8
$C_5H_{10}O_5 \rightarrow$ Xylitol	0.05
$C_5H_{10}O_5 \rightarrow Z. mobilis$	0.04
$2 C_5H_{10}O_5 \rightarrow 5 CH_3COOH$	0.015
$C_5H_{10}O_5 \rightarrow$ Dissolved wood solid	0.01
(Unchanged: 0.085)	

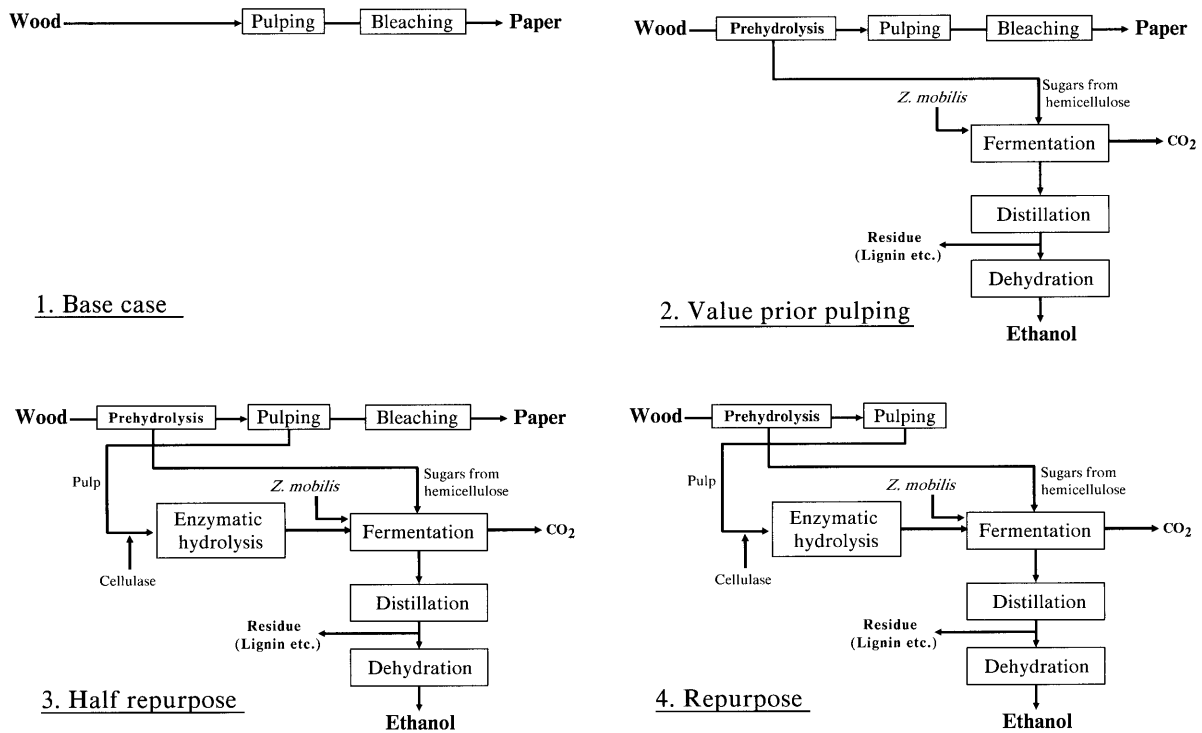


Fig. 3 本プロジェクトにおけるケーススタディの例

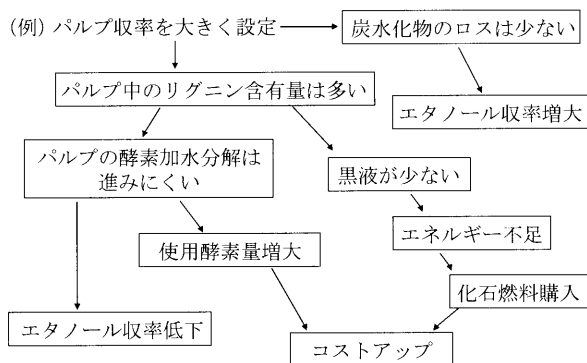


Fig. 4 パルプ収率と様々な因子との関係の一部

5. 日本における可能性

エネルギー自給率が低い日本において、豊富な森林資源を用いて自前のエネルギーを製造する技術をもつことはわろくない。しかし、樹木は大気中 CO_2 を長い時間かけて固定し、倒れたのちはゆっくり生分解されて大気中に CO_2 を放出する。この生態系における CO_2 のサイクルを考えたとき、木材を大量に切り出してエタノールを製造し、燃焼して瞬時に CO_2 に変換するのは、動的にカーボンニュートラルと言いがたい。生態系の破壊や地球温暖化の促進につながりかねず、計画的かつ慎重であるべきだろう。

日本における紙・板紙生産量は年間 3100 万トン（平成 18 年）¹²⁾、古紙回収率は 7 割を超えている¹³⁾。逆に、約 1000 万トンの紙は廃棄されていることになる。紙の組成にもよるが、酵素加水分解、発酵により、エタノール 500~600 万 kL の製造が可能である。これは、日本における年間ガソリン消費量 6000 万 kL の 10% に相当する。まずは、古紙の回収を徹底し、リサイクル利用を繰り返したのち、物理的、色彩的に、紙やファイバーボードへの再生が難しくなった段階で、焼却処分の代わりに、糖、さらにはエタノールなど化学品へと変換する。昨今製紙会社による古紙配合率偽装が明らかとなったが、こうしたプロセスの確立により古紙が重要な糖質供給源として認識されるようになれば、回収したが使わない、ということもなくなるのではないかと。

6. おわりに

バイオリファイナリーといえど、実際はセルロース・ヘミセルロースの利用ばかりに目が向けられている。エタノール生産もそのひとつである。木材の 30% を占めるリグニン、製紙工場では、ヘミセルロースとともに、黒液として回収、熱源

として利用されている。石油代替を考えたとき、リグニン唯一現実的な再生可能な芳香族供給源である。出来るだけ生態系におけるサイクルに沿ったCO₂排出を行うため、また、バイオマス資源利用の経済性向上のためにも、リグニンを芳香族系化合物として活用するための技術開発が重要である。著者が所属する三重大学・木質分子素材制御学分野では、木材中のリグニンはリサイクル性、カスケード性に優れる機能性高分子として、セルロースとヘミセルロースは糖として回収することができる画期的なプロセス「相分離変換プロセス」^{14, 15)}を基盤としたバイオリファイナリー構築を目指している。

謝 辞

本研究は、文部科学省の海外先進教育研究実践支援による助成をうけ、平成18年9月～平成19年3月の6ヶ月間、アメリカ・ノースカロライナ州立大学・Department of Wood and Paper Scienceにて行われたものである。文部科学省、および、研究員として受け入れ、プロジェクトに参加する機会を与えてくださったノースカロライナ州立大学 Hou-ming 教授、Jameel 教授、Phillips 教授、渡航手続きでお世話になった国際交流チームの皆様、快く海外に送りだしてくださった木質分子素材制御学研究室・船岡教授に感謝申し上げます。

和 文 要 約

ノースカロライナ州立大学の“Wood to Ethanol”プロジェクトは、老朽化が進み閉鎖された製紙工場を活用して、クラフト蒸解を酵素糖化前処理として、木材をパルプ化し、得られたパルプの酵素加水分解によりエタノール製造を行うことを目的としている。製紙に特化したプロセスシミュレーションソフトウェア WINGEMS を用いて、各種ケーススタディを行った。広葉樹を原料として、紙の併産はせず、すべてをエタノールに変換するケースで、最も経済性に優れるという結果を得た。パルプ中のリグニン量と糖収率の関係等、実験結果を反映していくことで、シミュレーション結果の信頼性がより向上することが期待される。

参 考 文 献

- 1) 小宮山宏, 迫田章義, 松村幸彦. (2003) バイオマスリファイナリー, 「バイオマス・ニッポン」(日刊工業新聞社), p.29-43.
- 2) National Renewable Energy Laboratory (NREL), Biomass Research; <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>
- 3) 農林水産省 バイオマス・ニッポン総合戦略; <http://www.maff.go.jp/j/biomass/>
- 4) U. S. Department of Energy (DOE), Biomass Program; <http://www1.eere.energy.gov/biomass/>
- 5) PFEIFER, P. A., BONN, G. and BOBLETER, O. (1984) Influence of biomass degradation products on the fermentation of glucose to ethanol by *Saccharomyces carlsbergensis* W 34. *Biotechnology Letters* **6(8)**: 541-546.
- 6) EGGEMAN, T. and ELANDER, R. T. (2005) Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresource Technology* **96(18)**: 2019-2025.
- 7) WYMAN, C. E., DALE, B. E., ELANDER, R. T., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. R. and LEE, Y. Y. (2005) Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover. *Bioresource Technology* **96(18)**: 2026-2032.
- 8) ADEN, A., RUTH, M., IBSEN, K., JECHURA, J., NEEVES, K., SHEEHAN, J., WALLACE, B., MONTAGUE, L., SLAYTON, A. and LUKAS, J. (2002) Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover. NREL/TP-510-32438.
- 9) MOONEY, C. A., MANSFIELD, S. D., TOUHY, M. G. and SADDLER, J. N. (1998) The effect of initial pore volume and lignin content on the enzymatic hydrolysis of softwoods. *Bioresource Technology* **64(2)**: 113-119.
- 10) DRAUDE, K. M., KURNIAWAN, C. B. and DUFF, S. J. B. (2001) Effect of oxygen delignification on the rate and extent of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic material. *Bioresource Technology* **79(2)**: 113-120.
- 11) 米沢保正ら. (1968) パルプ製造工程と蒸解中の成分変化, 「木材化学 下」(右田伸彦ら編, 共立出版), p.211-220.
- 12) 経済産業省生産動態統計 平成18年年報 紙・パルプ統計; <http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/>

- ichiran/resourceData/06_kami/nenpo/01_kami/h2dggpp2006k.pdf
- 13) 助古紙再生促進センター;
<http://www.prpc.or.jp/statistics/kaisyu-koshi.pdf>
- 14) FUNAOKA, M., MATSUBARA, M., SEKI, N. and FUKATSU, S. (1995) Conversion of native lignin to a highly phenolic functional polymer and its separation from lignocellulosics. *Biotechnology and Bioengineering* **46(6)**: 545-552.
- 15) FUNAOKA, M. (1998) A new type of phenolic lignin-based network polymer with the structure-variable function composed of 1,1-diarylpropane units. *Polymer International* **47(3)**: 277-290.