

論文の内容の要旨

生物・環境工学専攻

平成22年度博士課程進学

氏名 長谷川 文生

指導教員名 芋生 憲司

論文題目 パルプ製造技術を利用したリグノセルロース系バイオマスからのエタノール生産

近年、化石資源代替や地球温暖化対策として、バイオエタノールが世界的に注目されている。しかし、現在生産されているバイオエタノールの原料は、サトウキビなどの糖とトモロコシなどのデンプンであり、食料との競合が問題として指摘されている。そこで、現在、第二世代バイオエタノールと呼ばれるリグノセルロースからのバイオエタノール製造に関する研究が世界的に進められている。中でも、環境負荷の少ない酵素糖化が期待されている。しかし、リグノセルロース、中でも木質バイオマスは、その堅固な構造やリグニンによる酵素の吸着などの影響で、単純な粉碎処理だけでは酵素糖化率が低く、十分な糖化率を得るためには適切な前処理を行う必要がある。現在、様々な前処理法が研究されているが、実用には至っていない。ところで、製紙産業では従来から木材からリグニンとヘミセルロースを除去しパルプを製造している。また、パルプ製造では使用した薬剤を廃液である黒液からエネルギーとともに回収している。これらの技術をそのまま活用できる点も、現在研究中の前処理技術と比べ大きなメリットとなる。したがって、パルプ製造技術は、木質バイオマスの酵素糖化前処理として有効な技術であると考えられる。また、現在の日本におけるパルプ生産設備の稼働率は約70%であり、稼働率を90%まで上げると280万tのパルプの増産が可能である。パルプ製造、黒液からの薬品、エネルギー回収などの技術を活用しリグノセルロースからのエタノール生産を製紙工場に併設したエタノール製造設備で行うことは、日本における第二世代バイオエタノールの実用化を大きく促進すると考えられる。そこで、本研究ではパルプ製造技術を利用したエタノール生産の評価を行い、日本における第二世代バイオエタノールの実用化の促進に資することを目的とする。

第1章では、リグノセルロースからのバイオエタノール生産の研究開発の現状、パルプ製造技術、日本におけるパルプ生産の現状と課題を整理することにより、本研究の位置づけを行った。

第2章では、高基質濃度での糖化発酵実験によりクラフトパルプの酵素糖化特性を把握し、製紙工場に併設したエタノール製造設備の構築しクラフトパルプを原料としたエタノール生産のエネルギー収支を評価した。クラフトパルプは、200g/Lという高い基質濃度でも十分な酵素糖化性

を持ち、一般に発酵液のエタノール濃度として目標とされる濃度である 5%より高い発酵液中のエタノール濃度が得られることが確認された。エタノール生産のエネルギー収支に関しては、3種のパルプに対して2つの基質濃度を設定した合計6つのシナリオに関して評価した。エタノール製造では余剰蒸気が発生するため、製紙工程で余剰蒸気を使用し、A 重油使用量を削減することが可能であることが確認された。エタノールと余剰蒸気を生産物とみなした場合、未漂白パルプを原料としたシナリオでは、エネルギー回収率が 30%を超えた。基質濃度 200g/L では、基質濃度 100g/L に比べ、蒸留工程での蒸気使用量を大きく削減できたが、エタノール収量が低くなったため、基質濃度によるエネルギー収支の差はほとんど見られなかった。

第3章では、エタノール製造の生産性向上のため、糖化残渣中に残存する酵素の再利用を検討した。そのために、糖化残渣中に残存する酵素活性の評価法を提案し、評価法の妥当性を検証した。調製した糖化残渣の一部を、セルロース (Avicel) に加え、そのグルコース精製速度から糖化残渣中の酵素活性を評価した。その結果、糖化残渣中には糖化率 70%で初期添加酵素活性の 70%が、糖化率 99%でも初期酵素活性の 22%が残渣中に残存していることが確認された。この結果は Lee らの実験結果や、Gregg と Saddler による報告と合致する結果であった。また、本研究で提案した方法の妥当性を検証するために、糖化残渣に糖化されたセルロースを補う基質と失われた活性を補う酵素を添加し、酵素糖化を行った。糖化残渣を利用した糖化反応でも、新規の基質と酵素での反応と同様の糖化率が得られた。以上より、本研究で提案した糖化残渣に残存する酵素活性の評価法は妥当であると考えられる。

第4章では、第3章での結果をもとに、糖化残渣に残存する酵素再利用を組み込んだ糖化プロセスを構築し、糖化発酵実験を行った。また、糖化発酵実験の結果を基に、この糖化プロセスを組み込んだエタノール生産のエネルギー収支と二酸化炭素削減効果を評価した。糖化発酵実験では各サイクルのグルコース濃度は安定しており、本研究で提案した糖化残渣中に残存する酵素活性の評価法は高基質濃度で酵素糖化を行った糖化残渣からの酵素回収でも有効であることが確認された。また、5サイクルの通算で、糖化率は 90%を超え、生成グルコースあたりの酵素使用量は半減した。エタノール生産のエネルギー収支の評価では、酵素の再利用による酵素使用量削減により、酵素製造時の消費電力の削減、糖化率上昇と酵素製造の原料の削減によるエタノール原料の増加によるエタノール収量の向上が確認された。その結果、エネルギー収支は大幅に改善され、エネルギー回収率は 37%となった。二酸化炭素削減は、エタノールによるガソリン代替だけでなく、余剰蒸気による A 重油代替も二酸化炭素削減で大きな比率を占めることが確認された。余剰蒸気の有効利用という点でも、エタノール製造設備を製紙工場に併設することは大きな意味があると考えられる結果であった。また、糖化残渣に残存する酵素を再利用し、酵素使用量を削減することは、二酸化炭素削減にも大きな効果があることが確認された。本研究で構築した糖化残渣に残存する酵素再利用を組み込んだ糖化プロセスは、酵素糖化後に固液分離を行い、固形分のみを酵素糖化に戻すという簡便な方法ではある。しかし、この糖化プロセスを利用することにより、糖化率を大きく向上させるとともに酵素使用量を半減させることが可能であり、結果として、エタノール製造のエネルギー収支を大幅に改善し、二酸化炭素削減効果を大きく高めることが確認された。したがって、この糖化プロセスは非常に有効な糖化プロセスであると考えられる。

第5章では、パルプ製造技術を利用したリグノセルロースからのエタノール生産に関して、本研究で得られた知見を次のようにまとめた。(1) クラフトパルプは高基質濃度でもエタノール生産に十分は酵素糖化性を持ち、発酵阻害がなかった。酵素糖化時の基質濃度 200g/L とすると、発酵後のエタノール濃度が一般的に目標とされている 5% (w/v) を越えた。(2) 製紙工場にエタノール製造設備を併設した場合、エタノール生産で発生する余剰蒸気を製紙工程で利用できるためエネルギーの有効活用が可能であった。(3) 酸素晒クラフトパルプ (OKP) はリグニン含有率が低いいため、酵素糖化後の残渣を酵素糖化工程に戻し、残渣中の未糖化の基質と残存する酵

素を有効に再利用することが可能であった。この糖化方法を利用するとエタノール収率は大幅に改善され、酵素使用量も半減した。その結果、エタノール生産のエネルギー回収率は37%となった。(4) エタノール生産による二酸化炭素削減効果は、エタノールのガソリン代替効果だけでなく、余剰蒸気利用によるA重油代替効果も大きいことが確認された。(5) 日本の現在のパルプ製造設備の稼働率は70%程度であり、これを90%にあげることで、約280万tのパルプの増産が可能である。この余剰生産能力を利用してエタノール生産を行うと約125万KLのエタノールが生産可能である。これらの知見から、パルプ製造技術を利用したリグノセルロースからのエタノール生産に関して、次の結論を述べた。製紙工場にエタノール生産設備を併設し、クラフトパルプ製造技術や黒液からの薬品エネルギー回収技術などのパルプ製造技術を利用してリグノセルロースからエタノール生産を行うことは、リグノセルロースからのエタノール生産の有望な選択肢であると考えられる。特に、300万t近いパルプの余剰生産能力を持つ日本においては、パルプ製造技術を利用したリグノセルロースからのエタノール生産は、第2世代バイオエタノールを実用へと導く有望な技術であると考えられる。

本研究は以上の結論を持って、日本における第二世代バイオエタノールの実用化の促進に資するものであると考える。