

平成 2 4 年度成果報告書

平成 2 4 年度森林整備効率化支援機械開発事業のうち 「木質バイオマスの大規模利用技術の開発」

平成 2 5 年 3 月

林野庁委託事業

(委託先) 独立行政法人 森林総合研究所

目次

まえがき

成果報告書[概要版]

1. 事業の概要
 - 1-1 事業の背景と目的
 - 1-2 事業の概要
2. 実施体制
 - 2-1 実施体制及び事業運営体制
 - 2-2 バイオエタノール事業推進委員会
3. 実証プラント（平成20年度～平成24年度）
4. 実証内容（平成20年度～平成24年度）
5. 実証の目標と達成度、構築した製造システム
6. まとめ

成果報告書（平成20年度～平成24年度）

1. 事業の概要
 - 1-1 事業の背景
 - 1-2 事業目的
2. 全体計画の概要
 - 2-1 全体事業計画
 - 2-1-1 全体計画内容
 - 2-1-2 課題と目標との関連
 - 2-1-3 事業実施により期待される効果
3. 事業実施体制
 - 3-1 実証体制及び事業運営
 - 3-1-1 受託者
 - 3-1-2 再委託者
 - 3-1-3 バイオエタノール事業推進委員会
 - 3-1-4 地元関係者
4. 実証プラント等施設（平成20年度～平成24年度）
 - 4-1 実証プラントの製造システム
 - 4-1-1 製造システムの内容
 - 4-1-1-1 製造システムの特徴
 - 4-1-1-2 製造の基本プロセス
 - 4-1-2 製造技術フロー図
 - 4-1-3 提案する製造システムによる効果
 - 4-2 実証プラント
 - 4-2-1 技術・実証施設内容
 - 4-2-1-1 設置施設
 - 4-2-1-2 施設設置に係る行政手続
 - 4-2-1-3 施設配置図
 - 4-2-2 施設設置場所
 - 4-3 実証施設整備状況（初年度）

- 4-4 実証施設改良工事
 - 4-4-1 21年度
 - 4-4-1-1 蒸解工程の改良
 - 4-4-1-2 チップ圧入用高圧プラグスクリーフィーダー液抜きラインの改良
 - 4-4-1-3 蒸解チップブロー部分の改良
 - 4-4-1-4 その他の部分の改良
 - 4-4-2 22年度
 - 4-4-2-1 第1種圧力容器検査に伴う蒸解装置の改修
 - 4-4-2-2 冬季凍結防止対策の実施
 - 4-4-2-3 黒液濃縮装置導入
 - 4-4-3 23年度
 - 4-4-3-1 酵素生産槽、発酵槽の改良
 - 4-4-3-2 その他の改良
 - 4-4-4 24年度
 - 4-4-4-1 冬季損傷部分の修理、点検
 - 4-4-4-2 ロータリーバルブ短管置換え作業
- 4-5 周辺対策（産廃、廃液処理等）
 - 4-5-1 産業廃棄物処理
 - 4-5-2 廃水処理
- 4-6 施設保守・管理（第一種圧力容器検査、ボイラー等点検）
 - 4-6-1 第一種圧力容器継続検査
 - 4-6-2 ボイラー自主点検
- 4-7 施設整備結果の検証及び考察
- 5. 実証計画及び実証結果
- 6. 技術実証
 - 6-1 小型連続蒸解技術の針葉樹対応
 - 6-1-1 実証目的及び課題
 - 6-1-1-1 実証目的
 - 6-1-1-2 実証課題
 - 6-1-2 解決方法
 - 6-1-3 達成目標
 - 6-1-4 達成状況及び問題点
 - 6-1-4-1 試運転
 - 6-1-4-2 スギの産地による蒸解性の際の検討
 - 6-1-4-3 連続蒸解装置運転条件の検討
 - 6-1-4-4 スクリュープレスによる圧縮がチップの蒸解性に及ぼす影響の検討
 - 6-1-4-5 アルカリサルファイト法による前処理条件の検討
 - 6-1-4-6 蒸解液循環ポンプの効果確認
 - 6-1-4-7 蒸解方法の変更
 - 6-1-4-8 蒸解温度の低温化検討
 - 6-1-4-9 本プラントの現設備で導入可能な漂白方法の検討
 - 6-1-4-10 半バッチ式蒸解運転法の確立
 - 6-1-4-11 24時間連続運転
 - 6-1-4-12 破砕チップによるプラグ形成試験
 - 6-1-4-13 林地残材の蒸解試験

- 6-1-4-14 パルプの大量製造
- 6-1-4-15 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-2 活性の高い糖化酵素および糖化・発酵条件の設定・最適化
 - 6-2-1 実証目的及び課題
 - 6-2-2 解決方法
 - 6-2-3 達成目標
 - 6-2-4 達成状況及び問題点
 - 6-2-4-1 市販酵素の特性と酵素活性
 - 6-2-4-2 市販酵素による蒸解スギの糖化試験
 - 6-2-4-3 *T. reesei* および微生物集団の培養試験
 - 6-2-4-4 プラントから得られた蒸解スギの糖化試験・集団微生物群の構築
 - 6-2-4-5 酵素群の構造解析・集団微生物群の解析および糖液の評価
 - 6-2-4-6 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-3 糖化技術の効率化
 - 6-3-1 実証目的及び課題
 - 6-3-2 解決方法
 - 6-3-3 達成目標
 - 6-3-4 達成状況及び問題点
 - 6-3-4-1 アルカリ蒸解パルプの実証施設での同時糖化発酵試験および糖化・発酵工程の分離への変更
 - 6-3-4-2 オンサイト酵素生産実証の準備・確認
 - 6-3-4-3 ジャーファーマンターによるセルロース粉末を炭素源とした酵素生産培養試験
 - 6-3-4-4 実証プラントにおけるセルロース粉末を炭素源としたオンサイト酵素生産
 - 6-3-4-5 糖化条件の検討
 - 6-3-4-6 プラントで製造したパルプを活用した酵素のオンサイト生産と糖化実証
 - 6-3-4-7 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-4 グルコース存在下でもキシロースを分解利用できるエタノール生産微生物の育種
 - 6-4-1 実証目的及び課題
 - 6-4-2 解決方法
 - 6-4-3 達成目標
 - 6-4-4 達成状況及び問題点
 - 6-4-4-1 アルカリセルラーゼ生産菌のスクリーニング
 - 6-4-4-2 キシロース資化性酵母の造成と育種
 - 6-4-4-3 キシロース選択的資化性酵母の変異育種
 - 6-4-4-4 実糖液からのエタノール生産
 - 6-4-4-5 2段階発酵プロセスによるエタノール生産
 - 6-4-4-5 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-5 発酵技術の効率化
 - 6-5-1 実証目的及び課題
 - 6-5-2 解決方法
 - 6-5-3 達成目標
 - 6-5-4 達成状況及び問題点
 - 6-5-4-1 同時糖化発酵実証試験と糖化・発酵工程の分離

- 6-5-4-2 改良により導入した装置を活用した実証
- 6-5-4-3 糖液濃縮工程の改良
- 6-5-4-4 高濃度糖液の発酵と発酵収率
- 6-5-4-5 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-6 蒸煮処理によるヘミセルロースの分離
- 6-6-1 実証目的及び課題
- 6-6-2 解決方法
- 6-6-3 達成目標
- 6-6-4 達成状況及び問題点
- 6-6-4-1 実施内容・結果・成果・問題点
- 6-6-4-2 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-7 蒸留技術の効率化
- 6-7-1 実証目的及び課題
- 6-7-2 解決方法
- 6-7-3 達成目標
- 6-7-4 達成状況及び問題点
- 6-7-4-1 実施内容・結果・成果・問題点
- 6-7-4-2 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-8 黒液濃縮装置の実証運転
- 6-8-1 実証目的及び課題
- 6-8-2 解決方法
- 6-8-3 達成目標
- 6-8-4 達成状況及び問題点
- 6-8-4-1 黒液濃縮の実施内容
- 6-8-4-2 黒液濃縮濃度の変更
- 6-8-4-3 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-9 蒸解リグニンの分離とコンクリート用減水剤等のマテリアル製造
- 6-9-1 実証目的及び課題
- 6-9-2 解決方法
- 6-9-3 達成目標
- 6-9-4 達成状況及び問題点
- 6-9-4-1 黒液粉体化試験の実施
- 6-9-4-2 濃縮黒液粉体化試験の実施
- 6-9-4-3 蒸解リグニンの誘導体化と減水剤性能
- 6-9-4-4 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-10 木質プラスチック複合材（混練型 WPC）等のマテリアル製造
- 6-10-1 実証目的及び課題
- 6-10-2 解決方法
- 6-10-3 達成目標
- 6-10-4 達成状況及び問題点
- 6-10-4-1 アルカリリグニンを用いた混練型 WPC の製造と評価
- 6-10-4-2 アルカリリグニンを用いた土壌改良資材の作成と評価
- 6-10-4-3 実施期間全体の達成状況・問題点
- 6-11 マテリアルバランス、エネルギー収支、エタノール製造ランニングコストの試算
- 6-11-1 実証目的及び課題

- 6-11-2 解決方法
- 6-11-3 達成目標
- 6-11-4 達成状況及び問題点
 - 6-11-4-1 マテリアルバランス
 - 6-11-4-2 エネルギー収支
 - 6-11-4-3 エタノール製造ランニングコストの試算
 - 6-11-4-4 実施期間全体の達成状況・問題点
- 7. 普及・啓発（再委託事業も含む）
 - 7-1 事業実施期間中の外部視察等の対応
 - 7-1-1 平成 21 年度
 - 7-1-2 平成 22 年度
 - 7-1-3 平成 23 年度
 - 7-1-4 平成 24 年度
 - 7-2 事業実施期間中の学会等の発表（学会発表・文章掲載・展示会発表等）
 - 7-2-1 平成 20 年度
 - 7-2-2 平成 21 年度
 - 7-2-3 平成 22 年度
 - 7-2-4 平成 23 年度
 - 7-2-5 平成 24 年度
 - 7-3 平成 24 年度に実施した成果報告（アグリビジネス創出フェアの発表内容等）
- 8. 事業実施期間に得られた特許等の成果
- 9. まとめ
 - 9-1 構築した製造システム
 - 9-2 ビジネスモデルの検討（事業の内容・規模、コスト試算、エネルギー収支等）
 - 9-2-1 ビジネスモデル検討のための生産規模の決定
 - 9-2-2 マテリアルバランス、エネルギーバランス及びコスト試算
 - 9-2-2-1 前処理工程のマテリアルバランス、エネルギーバランス及びコスト試算
 - 9-2-2-2 全工程のマテリアルバランス、エネルギーバランス及びコスト試算
 - 9-2-3 ビジネスモデルとしての条件（前処理部分）
 - 9-2-4 ビジネスモデルの検討
 - 9-3 今後期待される展開及び課題
 - 9-4 推進委員等の事業に対するコメント
- 10. 巻末添付資料
 - 10-1 実施した研究発表・講演・特許等の概要
 - 10-2 参考資料（参考文献）
 - 10-2-1 実証課題と達成状況
 - 10-2-2 アグリビジネス創出フェア（7-3-2）の参考資料
 - 10-2-3 エネルギー収支、コスト試算のための参考資料

まえがき

森林の重要な機能の一つに木材生産があります。森林で生産された木材を住宅や建築材料等に使用すれば、そこに炭素を貯蔵することができます。製材品や合板・集成材等の建築材料を製造する過程では、用材としては使えない間伐材や端材、枝葉、樹皮等の様々な木質バイオマスが多量に発生します。現在の木質バイオマスの発生量は、林地残材が約 2,000 万 m³、製材工場等残材が約 1,070 万 m³、建設発生木材が約 1,180 万 m³と推計されています。これらの木質バイオマスはカーボンニュートラルであり、燃料や石油代替のマテリアルとして有効利用すれば、地球温暖化軽減に貢献できます。

平成 18 年 3 月 31 日にバイオマス・ニッポン総合戦略フェーズ 2 が閣議決定され、バイオマスを輸送用燃料として利用することが政府の政策として明記されました。引き続き農林水産省は、平成 19 年 2 月に国産バイオ燃料の生産拡大に向けた工程表を発表し、平成 27 年頃までに製材工場残材から、平成 32 年頃までに林地残材からのエタノール製造を実用化するとしました。

さらに平成 22 年 12 月には、バイオマス活用の推進に関する施策の基本を定めたバイオマス活用推進基本計画が策定されました。同基本計画では、バイオマス活用の推進に関して国が達成すべき 2020 年における目標として、年間約 800 万トン発生している林地残材等の利用率を 30%以上にする 것을掲げています。また、バイオマス活用に関する技術的な研究開発の重要点として、セルロース系バイオマスの糖化・発酵技術、リグニン等の未利用成分からの高付加価値製品の製造技術、バイオマス全体を物資やエネルギーとして利用する「バイオマスリファイナリー」の構築等の技術開発の推進が示されました。

最近では、平成 24 年 9 月に政府 7 府省によるバイオマス事業化戦略が決定され、セルロース系発酵によるバイオエタノール製造技術については産学官の研究機関の連携により、実用化を目指す技術開発を加速化する技術戦略が纏められました。

森林総合研究所では、平成 18 年度農林水産技術会議委託プロジェクト「地球温暖化が農林水産業に与える影響の評価及び対策技術の開発」において、アルカリ蒸解法と酵素糖化法を組み合わせたスギ材からのバイオエタノール製造の基礎技術を開発しました。引き続き、平成 19 年度林野庁木質バイオ燃料製造技術開発促進事業においてパイロットプラントの仕様を検討し、平成 20 年度林野庁森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業において秋田県北秋田市に実証プラントを建設しました。平成 21 年 6 月に実証プラントが完成し、その後、必要な改良整備を行いながら、①小型連続蒸解技術の針葉樹対応、②糖化技術の効率化、③発酵技術の効率化、④蒸解リグニンの分離とマテリアル変換に取り組んできました。この報告書は、5 年間の事業全体の成果を取り纏めたものです。なお、本実証プラントは木村化工機株式会社が設計・施工を行い、秋田県北秋田市の協力の下で実施しました。また、東京大学大学院農学生命科学研究科、早稲田大学理工学術院、秋田県立大学木材高度加工研究所に改良技術開発の一部を委託して行いました。

本事業を遂行するに当りご協力頂いた多くのエンジニアリングメーカー、糖化酵素及びリグニン化学等の専門家の方々のご意見、ご助言に感謝申し上げますとともに、本報告書が資源量が最も多く、かつバイオリファイナリーが最も難しいとされるスギバイオマスの利活用の推進に貢献できれば幸いです。

成果報告書[概要版]

1. 事業の概要

1-1 事業の背景と目的

年間約 800 万トン発生している未利用林地残材の利用を推進するため、日本の森林条件に適した低コスト・効率的なバイオマス収集・運搬システム及びそれに必要な収集・運搬機械の開発が行われている。収集・運搬された木質バイオマスを大量かつ安定的に利用する方法として、燃料等の大規模低コスト型製造システムの構築が挙げられる。

本事業では、日本で最も資源量の多いスギを主たる対象樹種とし、これまで当所で研究開発を進めてきたアルカリ蒸解前処理と酵素糖化・発酵技術およびリグニンの化学・微生物変換技術を基本技術とし、実証プラントレベルでのランニングコストを最低限としたバイオエタノール生産技術とリグニンを付加価値の高いマテリアルとして利用する技術を実証する。

1-2 事業の概要

本事業では、木質資源に含まれるセルロース・ヘミセルロースを酵素糖化し、これを発酵してバイオエタノールを生産する。酵素（セルラーゼ）糖化を進み易くするための脱リグニン前処理には、「ソーダ蒸解法」を用いる。本システムでは生産物はエタノールであり、副次的にアルカリ蒸解リグニン（黒液）が得られる。副産物として得られる黒液は回収エネルギー量の評価に用いるとともに、一部を黒液濃縮装置による濃縮を通して蒸解リグニンを回収し、付加価値の高いマテリアル製品の原料として用いる。また、本バイオエタノール生産のマテリアルバランス、エネルギー収支及びランニングコストの試算を行う。

本事業で実施した実証項目を下記に記す。

- (1) 小型連続蒸解技術の針葉樹対応
- (2) 糖化技術の効率化
- (3) 発酵技術の効率化
- (4) 蒸解リグニンの分離とマテリアル変換
- (5) マテリアルバランス、エネルギー収支、エタノール製造ランニングコストの試算

2. 実施体制

2-1 実施体制及び事業運営体制

事業の受託者は、独立行政法人森林総合研究所である。受託者の事業執行のための体制及び事業担当者を下記に記す。

- (1) 統括：山本幸一・研究コーディネータ（平成 20 年度）、大原誠資・研究コーディネータ（平成 21～24 年度）
- (2) 技術実証及び改良技術開発
 - ・アルカリ蒸解前処理：真柄謙吾、池田努（バイオマス化学研究領域）
 - ・糖化・発酵技術：野尻昌信（きのこ・微生物研究領域）
 - ・酵素のオンサイト生産技術：渋谷源（きのこ・微生物研究領域）
 - ・リグニンのマテリアル変換：山田竜彦（バイオマス化学研究領域）
- (3) プラントの運転管理・保守：真柄謙吾（バイオマス化学研究領域）
- (4) 木質バイオエタノール事業支援委員会（森林総合研究所内）

森林総合研究所内に、理事（企画・総務担当）を総括責任者とする事業支援委員会を設立し、安全衛生、財務経理、物品調達、財産・施設管理、研究企画、委託契約事務、プレス対応等に関する全所的な支援を行った。

また、事業を迅速、効率的に遂行するため、以下の業務について再委託を行った。再委託先と委託業務名を下記に記す。

- (1) 東京大学大学院農学生命科学研究科：糖化酵素の選定及び生産業務
- (2) 早稲田大学理工学術院：アルカリセルラーゼ生産菌の選別及び C5C6 同時発酵技術の開発業務
- (3) 秋田県立大学木材高度加工研究所：リグニン利用技術の開発業務
- (4) 実証プラントの維持管理業務：株式会社佐藤庫組
- (5) 廃水处理業務：株式会社エコシステムジャパン
- (6) プラント施設解体工事のための設計図書作成業務：株式会社旭設計
- (7) プラント施設解体業務：株式会社佐藤庫組

さらに、事業実施に当たってチップ原料の調達、林地残材の調製、プラント施設見学対応、成果発表会の共催等に関し、北秋田市総務部総合政策課、秋田県生活環境部をはじめとする秋田県の自治体、企業、研究機関等に多大の協力を頂いた。

2-2 バイオエタノール事業推進委員会

事業の進捗状況、設備の改良、事業の進め方とうについての専門家の立場から助言、指導を頂くため、バイオエタノール事業推進委員会を設置した。委員会委員の氏名・所属・専門分野を下記に記す・

- ・飯塚堯介・東京家政大学教授・リグニン化学
- ・高田克彦・秋田県立大学木材高度加工研究所教授・木材の材質特性
- ・安戸饒・バイテクAD・発酵・酵素コンサルタント・糖化発酵
- ・近藤和博・株式会社豊田通商事業開発部・化学工学
- ・松倉紀男・元株式会社日本紙パルプ研究所長・紙パルプ製造
- ・志水一允・元日本大学生物資源学部教授・糖化学

3. 実証プラント（平成20年度～平成24年度）

実証プラントは平成21年6月に完成した（写真）。プラントは3階建てであり、中には蒸解設備、パルプ洗浄設備、糖化設備、発酵設備及びユーティリティ設備が設置された。その後、実証設備改良工事を行い、平成21年度には廃水处理設備と糖液膜濃縮設備、平成22年度には黒液濃縮設備、平成23年度にはpH自動調整設備が導入された。



写真 バイオエタノール実証プラント（秋田県北秋田市）

主なバイオエタノール製造実証機器は、チップ投入機（ホッパー）、蒸解機、二連洗浄フィルター、酵素生産タンク、糖化槽、RO糖液濃縮機、発酵タンク、黒液濃縮装置である。各機器の目的、仕様を下記に記す。

- (1) チップ投入機（ホッパー）：チップの受入れ、容量 1m³
- (2) 蒸解機：アルカリ蒸解、170℃
- (3) 二連洗浄フィルター：蒸解パルプの洗浄、二連ウォッシャー式
- (4) 酵素生産タンク：糖化に使用する酵素のオンサイト生産、500L 容量
- (5) 糖化タンク：パルプスラリーの糖化または同時糖化発酵、5000L 容量
- (6) RO糖液濃縮機：糖液の濃縮、スパイラル膜式
- (7) 発酵タンク：濃縮した糖液を酵母で発酵、1000L 容量
- (8) 黒液濃縮機：蒸解廃液（黒液）の濃縮、液膜降下式熱交換器による単効用蒸発濃縮

4. 実証内容（平成20年度～平成24年度）

(1) 小型連続蒸解技術の針葉樹対応

これまで主として広葉樹や非木材のパルプ化に用いられてきたソーダ・アントラキノン蒸解法を蒸解の最も困難な針葉樹であるスギに適用し、その酵素糖化前処理としての最適蒸解条件（167℃、活性アルカリ 15%、液比 5、滞留時間 2 時間の半バッチ運転）を決定した。この条件では、糖化工程に必須であるパルプ中のリグニン量 3%以下を実現できる。これにより、国内に最も多く蓄積されている森林資源であるスギを木質バイオエタノール生産の原料に使用できることを実証した。また、スギ材部のみでなく枝・葉・伐根等の林地残材も同様にその原料とすることが可能であることを実証した。

(2) 活性の高い糖化酵素および糖化同時発酵条件の設定・最適化

スギパルプを炭素源としてセルラーゼ生産菌（*Trichoderma reesei*）から誘導された酵素タンパクは、他の基質によって誘導されたものよりもスギパルプを効率的に分解することが示された。スギを堆肥化することを経て得られた微生物群をバイアル瓶で継体培養することにより、スギ分解微生物群を構築することができた。スギで構築された微生物群は、稲わらで構築されたものとは異なる微生物で構成されており。また培養上清のタンパク質も異なっていた。

(3) 糖化技術の効率化

蒸解工程で得られるスギパルプを炭素源とした酵素のオンサイト生産を行った。本実証運転では、pH 自動調整装置を導入することで培養液の pH を菌培養の最適値（pH4.8）に維持することができた。最終的には、パルプ 30.4kg を用いて 130FPU/g-C の酵素を 120 FPU/[L・H]の生産性で生産することができた。

糖化工程では、糖化槽にエアノズルを設置することにより、エアレーションによるパルプと酵素の混合攪拌が可能になったことから、糖化時のパルプ濃度 3.5%を達成した。これに加えて、前処理工程でパルプ中のリグニンを 3.0%以下にする蒸解条件が確立されていることから、市販酵素（GC220）23FPU/g-pulp を用いた時に、糖化パルプ濃度 3.5%、糖化時間 72 時間の条件で C6 糖糖化率 97.1%を達成した。

(4) グルコース存在下でもキシロースを分解利用できるエタノール生産微生物の育種

デオキシグルコース耐性を指標とした変異育種により、キシロース選択的資化酵母（*Pichia stipitis* NBR43 株）を取得した。得られた NDR43 株と *Saccharomyces cerevisiae* X33 を組み合わせた 2 段階発酵プロセスによるエタノール生産では、wild type の *P.stipitis* NBRC10063 単独でのエタノール生産量を上回ったが、X33 株単独使用時のエタノール生産は下回った。1 段階目のキシロース消費速度の向上、あるいはグルコース消費の更なる抑制が必要となった。

(5) 発酵技術の効率化

RO 膜を用いて C6 糖濃度 7.4%まで濃縮した糖液を乾燥酵母で発酵することにより、45 時間の発酵時間で発酵収率 96.5%のエタノールを製造することができた。また、糖化液の RO 膜濃縮については、最大で 12.46%まで糖濃度を高めることができた。

(6) 蒸煮処理によるヘミセルロースの分離

スギチップを常温常圧下でオゾン酸化してリグニンの一部をシュウ酸に変換した後、150 または 170℃で 30-120 分間熱水処理することにより、チップに含まれるヘミセルロースの約 50%以上を分離することができた。

(7) 蒸留技術の効率化

(株) 総合環境研究所 (長野県信濃町) のバイオマス実験棟の蒸留装置を用いて発酵液のもろみ蒸留、精留を行った。供試液は、実証プラントで得られたエタノール濃度 4.2%の発酵液を用いた。また、モレキュラーシーブ 3 Aを用いた無水化試験を行った。無水化後の試料の水分は JIS 規格を大きく下回っており、本法による脱水は充分に行われたと判断した。メタノール等の有機不純物や銅・硫黄分等の成分についてはすべて品質規格を満たしており、スギ材成分に由来する不純物の存在は認められなかった。

(8) 黒液濃縮装置の実証運転

1 回の蒸解運転毎に発生する黒液は、蒸解釜の洗浄液も含めて約 2000L であった。平成 23～24 年度の実証運転において、約 88,000L の黒液を約 10,000L まで濃縮した。濃縮黒液はポリタンク (20L 容量) に入れ、239 缶を森林総研本所に送付した。

(9) 蒸解リグニンの分離とコンクリート用減水剤等のマテリアル製造

プラントの黒液濃縮装置で得られた濃縮黒液を噴霧乾燥することで、蒸解リグニン粉末の連続的に製造することができた。また、黒液中のリグニンのコンクリート用減水剤としての利用のため、スギ林地残材の蒸解で得られた濃縮黒液に単官能化したグリシジルエーテルを加え、両親媒化反応を行った。両親媒化リグニンの減水剤としての性能を評価するペースト試験において、黒液中のリグニンから製造した減水剤は、市販の比較品と比較して 3 倍以上の高い流動付与性を示した。また、JIS A 6204 に基づく減水剤としての特性評価を行ったところ、調製したリグニン系減水剤は、コンクリート用減水剤としての標準的使用に十分に対応できることが確認された。

(10) 木質プラスチック複合材 (混練型 WPC) 等のマテリアル製造

蒸解リグニンを相溶化剤 (無水マレイン酸変性ポリプロピレン) と共に添加した混練型 WPC は、引張り強度、寸法安定性に優れた WPC 原料として利用可能であった。得られたリグニン含有 WPC は、秋田県下で市販されている混練型 WPC より優れた諸特性を示した。

アルカリリグニンの土壌改良剤としての評価を行ったところ、pH5.0 及び 6.0 の土壌での試験においてアルミニウムに対する生育阻害抑制効果を示した。しかし、その効果は現在、市場で用いられている炭酸カルシウムに比べると低かった。

(11) マテリアルバランス、エネルギー収支、エタノール製造ランニングコストの試算

前処理収率 44%、除塵洗浄収率 88%、糖化率 97.1%、発酵収率 96.5%を達成したことから、スギ切削チップ 1 トンから 216L のバイオエタノールを製造することができた。本実証プラントでは C5 糖の発酵を実施しなかったが、C5 糖の発酵は既存データを適用すると、目標とした 220L を超えるエタノール製造が試算された。

原料 (スギ切削チップ) の使用規模を 250t/日とした場合のエタノール製造工程のエネルギー収支を試算すると、全工程のエネルギー消費量は蒸気量 824.56T/日、電気量 122.14MWh/日であった。一方、黒液のボイラー燃焼時に発生するエネルギーは蒸気量 1102.2T/日、電気量 189.75MWh/日であった。従って、全工程における余剰エネルギーは蒸気量 277.64T/日 (発生量の 25.2%)、電気量 67.61MWh/日 (発生量の 35.6%) と試算され

た。

原料使用規模を 250t/日、年間 330 日運転、エタノール収率 0.22kL/t、パルプ製造工程の設備は既存パルプ工場を使用するとした場合のエタノール製造コストを試算すると、変動費 1,771,543 千円/年、固定費 3,010,050 千円/年、合計 4,781,593 千円となった。年間のエタノール生産量は 18,150kL であることから、エタノール製造のランニングコストは 98 円/L、固定費を含めた全体の製造コストは 260 円/L と試算された。なお、ランニングコストの 60.5%は原料購入費 (13,000 円/t) であった。

5. 実証の目標と達成度、構築した製造システム

実証の目標と達成度を下記に記す。

実証の目標は、エタノール収率を 220L/t、エタノール製造コスト 100 円/L、市販品の 2 倍以上の流動性を付与するリグニン系コンクリート減水剤の製造であった。

エタノール収率は 216L/t-スギ切削チップであった。本実証プラントでは C5 糖の発酵を実施しなかったが、C5 糖の発酵に既存データを適用すると、目標とした 220L/t を超えるエタノール生産が試算された。エタノール製造のランニングコスト (原料使用規模 250t/日、年間 330 日運転) は、98 円/L と試算され、ランニングコストでは目標値を達成した。スギチップの蒸解黒液から調製した両親媒性リグニンは、コンクリート用減水剤としてのペースト試験において、市販品の 3 倍以上の高い流動付与性を示した。

本事業で構築した製造システムを下記に記す。

構築した木質バイオエタノール製造システムは、前処理としてのアントラキノン添加ソーダ蒸解工程、糖化酵素のオンサイト生産工程、酵素糖化、糖液膜濃縮工程、発酵工程及び蒸解リグニンの分離とマテリアル変換工程から成る。当該システムの各工程の特徴を下記に記す。

(1)前処理工程

プレスチーム 100℃・20 分、昇温 170℃・30 分、滞留 170℃・120 分、チップ搬出 100℃・15 分の加熱温度スケジュール、活性アルカリ 15%、液比 5 の条件でスギチップをアルカリ蒸解した後、ハイポ漂白を行うことで糖化用パルプを製造。

(2)糖化酵素のオンサイト生産

実証プラントで生産したスギパルプを炭素源としてセルラーゼ分解菌 (*Trichoderma reesei*) を培養。パルプの小分け投入及び pH 自動調整装置の整備により、酵素コストを低減化。

(3)酵素糖化・発酵

エアレーションによる攪拌方式の採用、ハイポ漂白導入による酵素糖化の効率化、膜濃縮装置による糖液濃縮後の発酵の実施。

(4)リグニンの分離とマテリアル変換

固形分 2~3%の黒液を 40~50%にする濃縮黒液製造、濃縮黒液の噴霧乾燥による粉末化、コンクリート用減水剤及びリグニン含有混練型 WPC の製造システムの構築。

6. まとめ

実証課題と解決方法、達成目標及び達成度を次表に記す。

表 技術実証課題とその解決方法、実証の達成目標及び達成度

課題項目	解決方法	達成目標	達成度
1 小型連続 蒸解技術 の針葉樹 対応	<ul style="list-style-type: none"> ・別事業で開発した針葉樹蒸解の成果や委託調査結果を基に、実証装置を設計・開発し、実証を行う。 ・蒸解温度、アルカリ濃度を検討し、小型連続蒸解の収率及び脱リグニンのデータ精度を向上させることにより、スギ材に適した小型連続蒸解条件を確立する。 ・ハイポ漂白処理の糖化効率に及ぼす効果を検証。 ・スギ材を常温常圧下でオゾン酸化してリグニンの一部をシュウ酸に変換し、水洗後に蒸煮処理することによりヘミセルロースを分離する（実験室）。 		<ul style="list-style-type: none"> ・平成21年度：実験室で50-70%のヘミセルロースを分離し、アルカリ蒸解前処理前に蒸煮処理工程を追加すれば収率が約30L/t向上することを確認。 ・平成23年度：スギ切削チップによる半バッチ式蒸解運転法を確立（167℃、滞留2時間、活性アルカリ15%）し、パルプ収率 44%を達成。実証施設での24時間連続運転を実施。破碎チップ、林地残材によるプラグ形成を確認し、蒸解試験実施。
2 糖化技術 の効率化	<ul style="list-style-type: none"> ・前処理パルプ濃度、パルプスラリーの攪拌条件を検討し、糖化条件の最適化を図る。 ・糖化活性の高い安価な酵素選別のため、スギパルプを唯一の炭素原料とする堆肥を作製し、成果を活用（東京大学農学生命科学研究科再委託）。更に、酵素のオンサイト生産の炭素源としてスギパルプを使用し、培養工程でのpH自動調整を行うことで、酵素生産量の向上、生産コストの低減を図る。 ・アルカリ条件下で高い活性を維持するセルラーゼを開発（早稲田大学理工学術院先進理工学部応用化学科木野研究室再委託） 	エタノール 収率を 220L/ t エタノール 製造コスト 100円/L	<ul style="list-style-type: none"> ・平成21年度：糖化タンクの攪拌装置を改良。 ・平成22年度：ハイポ漂白効果を実証施設で検証。酵素の選別を実施。 ・平成23年度：ハイポ漂白処理パルプの最適酵素使用量を決定。セルロース粉末を炭素源とした酵素のオンサイト生産で酵素コストを110円から56円に削減。 ・平成24年度：パルプを炭素源とした酵素のオンサイト生産で酵素コストを15円に削減。糖化率C6糖当たり 97.1%を達成（GC220使用）。
3 発酵技術 の効率化	<ul style="list-style-type: none"> ・膜濃縮装置で糖化液の糖濃度を高め、発酵条件の最適化を図る。 ・グルコース存在下でもキシロースを分解利用できるエタノール生産変異株NDR43を造成し、グルコースからの生産収率の高い<i>Saccharomyces cerevisiae</i>を組み合わせ、発酵途中でエタノール分離を必要としない効率的プロセスを検証。また、<i>S. cerevisiae</i>のみによる発酵で得られた発酵液の蒸留残渣にキシロース発酵酵母を作用させた場合のエタノール生産の可能性を検討（早稲田大学理工学術院先進理工学部応用化学科再委託）。 		<ul style="list-style-type: none"> ・平成22年度：<i>S. cerevisiae</i>への遺伝子導入は安定した発現がなく断念。<i>P. stipitis</i>の育種では、遺伝子破壊カセット構築に成功。 ・平成23年度：膜濃縮装置による発酵を検証し、糖液濃度2.6%の糖化液から95.6%の発酵効率でのエタノール生産を実証。 ・平成24年度：糖液濃度7.4%、発酵時間45時間で発酵収率96.5%を達成。
4 蒸留技術 の効率化	<ul style="list-style-type: none"> ・発酵工程で得られたエタノール液を蒸留し、95%のエタノール液を製造（他のプラントを活用し、燃料用エタノールとしての品質評価を行う。） 		<ul style="list-style-type: none"> ・平成23年度：他のプラントの蒸留装置で99.5%エタノール液を製造、JAS規格製品を製造できることを確認。
5 蒸解リグ ニンの分 離とマテ リアル変 換	<ul style="list-style-type: none"> ・蒸解リグニンの高付加価値化のための製造技術の開発として、黒液から大量の蒸解リグニン粉末を調製する技術及び得られたリグニンからコンクリート減水剤等の機能性リグニンを製造する技術の検証を行う。 ・蒸解リグニンを重金属吸着性土壌改良剤等のマテリアル製品として利用するため、森林総合研究所及び秋田県立大学のほか、関連企業等へのサンプル提供を通じて幅広く検証する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・製造コスト100円/Lを達成するリグニンの有価物化 ・リグニン粉末の効率的調製 ・市販品の2倍以上のコンクリート流動性付与 ・リグニンサンプル提供2件 	<ul style="list-style-type: none"> ・平成22年度：黒液濃縮装置設置。 ・平成23年度：黒液を濃縮しリグニン粉末を調製する効率的な方法を検証。また、黒液リグニンから土壌改良剤の試作、糖化残渣からWPC成形体を作成し、スギ木粉と糖化残渣をWPCに混練したものは引張強度が増大することを確認した。リグニン粉末試料を2件提供。 ・平成24年度：市販品より3倍程度高い流動性を示すコンクリート減水剤の製造を実証。スギ木粉と黒液リグニンをWPCに混練したものは市販品より優れた引張強度、寸法安定性を示すことを確認した。

成果報告書（平成20年度～平成24年度）

1. 事業の概要

1-1 事業の背景

未利用間伐材等の林地残材が年間約800万トン発生しているが、ほとんどが未利用の状況にある。そこで傾斜地の多い日本の森林条件に適した低コスト・効率的なバイオマス収集・運搬システム及びそれに必要な収集・運搬機械の開発が行われている。収集・運搬された木質バイオマスを大量かつ安定的に利用する方法として、燃料等の大規模低コスト型製造システムの構築が挙げられる。本事業では、林地残材等の森林資源を持続的に活用し、森林・林業・木材産業を基盤とした地域活性化に資するため、木質系リグノセルロースを酵素糖化してバイオエタノールを生産するとともに、前処理工程で副産物として回収されるリグニンの一部を高付加価値マテリアルとして利用する技術の実証規模での検証を行う。

農林水産省が木質バイオマスで賄うべきとした国産バイオエタノール200万kL達成の観点からは、大規模化が可能な製造システムが必要であり、国産材利用拡大と林業・木材産業活性化の観点からは、樹皮・枝葉を含む間伐材・林地残材・製材工場残材を利用できる生産技術でなければならない。

このため、本提案では、日本で最も資源量の多いスギを主たる対象樹種とし、これまで当所で研究開発を進めてきたアルカリ蒸解前処理と酵素糖化・発酵技術およびリグニンの化学・微生物変換技術を基本技術とし、実証プラントレベルでのランニングコストを最低限としたバイオエタノール生産技術とリグニンを付加価値の高いマテリアルとして利用する技術を実証する。

1-2 事業目的

林地残材等の森林資源を持続的に活用し、森林・林業・木材産業を基盤とした地域活性化に資するため、木質系リグノセルロースを酵素糖化してバイオエタノールを生産するとともに、前処理工程で副産物として回収されるリグニンを高付加価値マテリアルとして利用する技術の実証規模での検証を行う。

本事業は、木質バイオマスからのバイオエタノール製造技術及びリグニンの高度利用技術の組み合わせにより、バイオエタノール等の安定生産を可能とする製造システムを構築するため、木質バイオマスのアルカリ蒸解前処理（ソーダ蒸解）、連続固液分離洗浄、酵素糖化、糖化液膜濃縮及び発酵を組み合わせた木質バイオエタノール製造技術と、この製造工程で副次的に回収されるリグニンの高付加価値マテリアル利用技術の実証規模での検証を行うことを目的としている。

2. 全体計画の概要

2-1 全体事業計画

2-1-1 全体計画内容

事業の運営計画を表1に示す。事業は施設整備、施設運転、施設改良、改良技術開発及び施設解体・撤去に沿って計画した。施設整備は平成20～21年度に実施し、平成21年6月に完成した。その後、施設運転を継続するとともに、施設改良（廃水処理設備、糖液膜濃縮設備、黒液濃縮設備、セルラーゼタンク用pH自動調整設備）を行った。また、糖化酵素、5単糖発酵、リグニンからのマテリアル製造については、東京大学、早稲田大学、秋田県立大学に一部を再委託して改良技術開発を行った。平成24年9月末日をもってプラントでの実証運転を終了し、10月から施設解体・撤去工事を実施した。

表 1 事業の運営計画

項目	森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業		森林整備効率化支援機械開発事業		
	20年度	21年度	22年度	23年度	24年度
施設整備	←→				
施設運転		←→	←→	←→	←→
施設改良		←→	←→	←→	
改良技術開発	←→	←→	←→	←→	←→
施設解体・撤去					←→

2-1-2 課題と目標との関連

技術実証に関する課題項目は次の5つである。①小型連続蒸解技術の針葉樹対応、②糖化技術の効率化、③発酵技術の効率化、④蒸留技術の効率化、⑤蒸解リグニンの分離とマテリアル変換。①～④の課題を解決することにより、エタノール収率 220L/t、エタノール製造コスト 100 円/L を達成目標とする。

また、⑤の課題を解決することにより、エタノール製造コスト 100 円/L を達成するリグニンの有価物化、リグニン粉末の効率的調製、市販品の 2 倍以上の流動性を有するコンクリート減水剤の製造、リグニン試料提供 2 件以上を達成目標とする。

2-1-3 事業実施により期待される効果

本事業により、ハードバイオマスであるスギ材を中心とした針葉樹林地残材、製材工場残材を原料として、脱リグニンのための前処理を適切に行うことで、糖化・発酵を経てアルコールに変換できることが検証される。特にスギ材の場合には、リグニンだけでなくテルペン類をはじめとするヤニ成分が多量に含まれており、従来から行われてきた蒸煮爆砕法等の手法では効果的な糖化を達成することが出来なかった。前処理としてアルカリ蒸解法を使用すれば、一定の脱リグニン度のレベルを達成することでリグニン、テルペン成分の問題を解決でき、100 円/L 程度のコストで十分にエタノール原料としての利用が可能となる。

さらに、リグニンからコンクリート用減水剤等の高付加価値マテリアル利用を可能にすることで、バイオエタノール製造コストの低減が図られるとともに、石油代替原料としてのバイオマス利用促進、地球温暖化軽減にも大きく貢献する。

3. 事業実施体制

3-1 実証体制及び事業運営

3-1-1 受託者

受託者は、独立行政法人森林総合研究所（茨城県つくば市松の里 1）である。受託者の事業執行のための体制及び受け持った事業担当者及び内容を表 2 に示す。実証施設でのエタノール製造と黒液濃縮及びリグニン粉末の製造などの実証は受託者が行ったが、糖化酵素の選定と生産や酵母の改良の一部、リグニン利用技術の開発の一部は、効率的に実証を行うために森林総合研究所の指揮管理の下、外部委託して実証を進めた。

本事業の実施に当たり、森林総合研究所内の各部署からなる委員会（木質バイオエタノール事業支援委員会）を設置することにより、必要な事業運営体制の支援を行った。表 3 に

支援委員会の事業運営体制を示す。

表 2 事業執行のための受託者（森林総合研究所）の体制

担当	氏名・所属
統括	山本幸一・研究コーディネータ（平成 20 年度） 大原誠資・研究コーディネータ（平成 21～24 年度）
副統括	大原誠資・バイオマス化学研究領域長（平成 20 年度） 山本幸一・東北支所長（平成 21～24 年度） 田中良平・バイオマス化学研究領域長（平成 21～24 年度）
技術実証 改良技術開発	眞柄謙吾・バイオマス化学研究領域（アルカリ蒸解前処理） 池田 努・バイオマス化学研究領域（アルカリ蒸解前処理） 野尻昌信・きのこ・微生物研究領域（糖化・発酵技術） 渋谷源・きのこ微生物研究領域（酵素のオンサイト生産技術） 山田竜彦・バイオマス化学研究領域（リグニンのマテリアル変換）
原料の収集・運搬 （経費対象外）	陣川雅樹・林業工学研究領域
原料の粉碎・調整	藤本清彦・木材加工研究域
プラントの運転管理・保守	眞柄謙吾・バイオマス化学研究領域

表 3 木質バイオエタノール事業支援委員会（森林総合研究所内）の事業運営体制

役割	組織
実行委員長	研究コーディネータ（木質バイオエタノール利用研究担当）
総括責任者	理事（企画・総務担当）
総務関係	安全衛生、財務経理、物品調達、財産・施設管理
企画関係	研究企画、委託契約事務、プレス対応
技術実証関係	バイオマス化学研究領域、きのこ・微生物研究領域、東北支所

3-1-2 再委託者

本事業を迅速、効率的に遂行するため、以下の業務について再委託を行った。

①糖化酵素の選定及び生産業務

再委託先機関名：国立大学法人東京大学大学院農学生命科学研究科 五十嵐泰夫教授

実施期間：平成 20 年度～平成 24 年度

再委託の業務範囲：スギ前処理パルプに対する糖化活性の高い安価な酵素の選定及び生産業務

再委託の必要性：東京大学大学院農学生命科学研究科応用生命工学専攻は、セルラーゼ酵素研究で世界的な研究実績と知見を有している。スギパルプに対する分解活性の高い糖化酵素を本事業へ導入することにより、実証規模でのエタノール製造技術の開発が加速化・効率化されることから、再委託先として選定した。

②アルカリセルラーゼ生産菌の選別及び C5C6 同時発酵技術の開発業務

再委託先機関名：学校法人早稲田大学理工学術院 木野邦器教授

実施期間：平成 20 年度～平成 23 年度

再委託の業務範囲：アルカリ媒体中でも活性を示すセルラーゼ生産菌のスクリーニング、及びグルコース存在下でもキシロースを分解利用できるエタノール生産微生物の育種業務
再委託の必要性：早稲田大学理工学術院先進理工学部応用化学科は、キシロース発酵酵母

の育種及び C5・C6 同時発酵プロセスに関して世界的な研究実績と知見を有している。C5・C6 同時発酵プロセスを本事業に導入することにより、実証規模でのエタノール製造技術の開発が加速化・効率化されることから、再委託先として選定した。

③リグニン利用技術の開発業務

再委託先機関名：公立大学法人秋田県立大学木材高度加工研究所 谷田貝光克教授（平成 21～22 年）、栗本康司教授（平成 23～24 年）

実施期間：平成 21 年度～平成 24 年度

再委託の業務範囲：蒸解リグニンからの重金属吸着性土壌改良材、木質プラスチック複合材などのマテリアル製造技術の開発業務

再委託の必要性：秋田県立大学木材高度加工研究所では、リグニンの熱成型や重金属吸着能に基づく土壌改良材としての利用開発に世界的な優れた研究実績がある。これらのリグニン利用技術を本事業に導入することにより、実証規模での蒸解リグニンのマテリアル利用技術が加速化・効率化されることから、再委託先として選定した。

④実証プラントの維持管理業務

再委託先機関名：株式会社佐藤庫組

実施年度：平成 21 年度～平成 24 年度

再委託の業務範囲：実証施設の維持管理に関する装置運転、管理、保守

再委託の必要性：当該業務は、実証施設の維持管理に関する装置運転・管理・保守を行うもので、プラント運転日を含む年間を通じて現地に滞在する必要がある。また、A 重油等を取り扱うことから危険物第 4 類の取扱資格者が必要である。これらの業務については、実証施設運転管理請負業務仕様書に従った業務遂行能力を持つ事業者として競争入札の結果、当該株式会社を選定した。

⑤廃水処理業務

再委託先機関名：株式会社エコシステムジャパン

実施期間：平成 21 年度～平成 24 年度

再委託の業務範囲：木質バイオエタノール製造実証プラントから発生する廃水の産業廃棄物処理

再委託の必要性：実証プラントでバイオエタノール製造実証を行う際に排出される黒液やパルプ洗浄水、糖化・発酵廃液等は、廃液として廃水タンクに集められる。黒液の一部は濃縮してリグニンの分離に用い、また糖化・発酵液の洗浄廃水は廃水処理設備で生物処理後に放流するが、残りの廃液は産業廃棄物として処理するため、十分な能力と資格を有する事業者として競争入札の結果、当該株式会社を選定した。

⑥プラント施設解体工事のための設計図書作成業務

再委託先機関名：株式会社旭設計

実施期間：平成 24 年度

再委託の業務範囲：木質バイオエタノール製造実証プラント施設解体工事に関する設計図書作成

再委託の必要性：プラント施設の解体工事に関して発注仕様書の作成が必要であるが、これについては、専門の業者に請け負わせて実施する必要がある。競争入札の結果、当該株

⑦プラント施設解体業務

再委託先機関名：株式会社佐藤庫組

実施期間：平成 24 年度

再委託の業務範囲：木質バイオエタノール製造実証プラント施設解体工事

再委託の必要性：今年度末の事業終了に伴い、機器架台、受電設備、冷却設備及びその他のプラント内設備の解体工事を行うが、これらについては、専門の業者に請け負わせて実施する必要がある。一般競争入札の結果、当該株式会社を選定した。

3-1-3 バイオエタノール事業推進委員会

バイオエタノール事業推進委員会（委員長 飯塚堯介東京家政大学教授）を年3回開催し（平成24年度は年2回開催）、事業の進捗状況、設備の改造、次年度以降の事業の進め方等について助言、指導を頂いた。委員会委員の構成メンバーを表4に記す。14回開催した委員会のうちの2回の委員会（平成21年11月7～8日、平成23年10月7～8日）は実証プラント施設内事務室で開催し、プラント施設を視察頂くとともに、酵素糖化の効率を上げるための設備の改造に関する貴重な意見を伺った。

また、上記事業推進委員会とは別に、検討内容に応じて一部の委員の方に出席頂く現地検討会を5回開催した。開催場所は、①秋田県立大学木材高度加工研究所（平成23年11月22日、志水委員出席）、②（株）総合環境研究所（平成23年12月10日開催、安戸、高田、志水委員出席）、③北秋田実証プラント（平成24年9月18～19日、安戸、志水委員出席）、④東京大学農学生命科学研究科応用生命工学研究室（平成24年11月13日、安戸委員出席）、⑤秋田県立大学木材高度加工研究所（平成24年12月7日、志水委員出席）、である。

表4 バイオエタノール事業推進委員会（外部事業推進委員会）

担当	氏名・所属
委員長	飯塚 堯介（東京家政大学）
副委員長	高田 克彦（秋田県立大学木材高度加工研究所）
委員	安戸 饒（バイテクAD（発酵・酵素コンサルタント））
委員	近藤 和博（株式会社豊田通商事業開発部）
委員	松倉 紀男（前株式会社日本紙パルプ研究所長）（平成20～21年度）
委員	志水一允（元日本大学生物資源学部教授）（平成22～24年度）
オブザーバ 委託元 請負施工業者	林野庁研究・保全課技術開発推進室 木村化工機株式会社
事務局	森林総合研究所

3-1-4 地元関係者

事業実施に当たってチップ原料の調達、林地残材の調製、施設見学対応、成果発表会の共催等に関し、秋田県の地域市町村の自治体、企業、研究機関等に多大な協力を頂いた。主な協力内容を表5に記す。

表5 事業実施に当たって協力を得た地域市町村等

協力内容	地域市町村名あるいは機関名
施設見学対応協力	北秋田市総務部総合政策課
チップ原料の調達	森吉チップセンター、大館北秋田森林組合、（株）鈴光
成果発表会の共催	秋田県生活環境部
林地残材の粉碎	秋田県立大学木材高度加工研究所

4. 実証プラント等施設（平成 20 年度～24 年度）

4-1 実証プラントの製造システム

4-1-1 製造システムの内容

本製造システムの名称は、「木質バイオマスの大規模利用技術の開発」である。

4-1-1-1 製造システムの特徴

木質資源に含まれるセルロースやヘミセルロースを糖化・発酵してエタノールを生産することは、18 世紀からその研究開発が行われ、実際にエタノールを生産するプラントが稼働してきた。しかし、それらは硫酸や塩酸による酸加水分解によってセルロースやヘミセルロースを糖化しており、酸を使うことによる装置の腐食や糖の過分解による収率低下、酸回収によるコスト増などの問題を解決できず、共産国や戦時下以外では経済的に成立し得なかった。一方、酵素セルラーゼを用いたセルロースやヘミセルロースの糖化は、酸の使用が抱えていた様々な問題を解決できる可能性を秘めており、世界中でその活性向上とコストダウンに関する研究が盛んに行われている。

木材の細胞壁中に存在するリグニンが酵素のセルロースへの接触を妨げることが知られており、酵素を木質資源に作用させる場合には、まず前処理としてリグニンを除く必要がある。工業的に確立された脱リグニン手法としては、紙を生産する時に用いるパルプ化法がある。本製造システムでは、この手法および生産技術を応用して木質資源からリグニンを除去し、酵素がセルロースやヘミセルロースに作用できるようにする。また、パルプ化法には、亜硫酸ガスを使用するサルファイトパルプ化（SP）法および水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムを用いるクラフトパルプ化（KP）法が知られているが、本製造システムでは、水酸化ナトリウムのみを使用して有害物質の排出を抑えたソーダ蒸解法を脱リグニン前処理に用い、得られたパルプを酵素で糖化し、糖化液を濃縮後発酵してエタノールを製造することを特徴とする。

本製造システムに選択したソーダ蒸解法によるパルプ化の利点を下記に記す。

- ①ソーダ蒸解法は現行の KP 法が開発される前に使われていた技術であるが、蒸解助剤のアントラキノン量を極少量添加することにより、広葉樹及び非木材については KP 法と同等の脱リグニン効果を発揮できることが明らかになっている。また、生産設備に関しては国内のほとんどの製紙工場で実施されている現行 KP 法と同様のものを使用することができ、技術的に確立されている。但し、針葉樹、特にスギ材を対象とした場合は、薬液の浸透性やリグニンとの反応性の点で実証すべき項目が残されていた。しかし平成 18 年度の農林水産省委託プロジェクト「地球温暖化防止」の研究開発において、スギ材に適したアントラキノン添加ソーダ蒸解条件をほぼ解明できている。
- ②ソーダ蒸解によるパルプ化＋酵素による糖化法は、酸による加水分解法と比較して装置の腐食が少なく、かつ反応が緩やかであり、糖やリグニンの過分解による発酵阻害物質が殆ど生成しない。また、仮に生成しても、パルプ洗浄・固液分離工程で除去することが可能である。
- ③酸による加水分解法では、原料の破砕粒度を小さくする必要があるのに対して、蒸解によるパルプ化＋酵素による糖化法は、製紙用チップ程度の破砕（3×3×0.5cm）で済み、破砕に必要なエネルギー消費量が少ない。
- ④硫酸法ではリグニンは燃焼しにくい固形物で回収されるのに対し、蒸解法で得られる副産物リグニンは、黒液として液状で回収されるため、ボイラーでの燃焼が容易であり、リグニンの持つエネルギーを回収し易い。
- ⑤ソーダ蒸解法は、水酸化ナトリウムと極少量（対木材 0.05-0.1%）のアントラキノン以外の薬剤を用いないので、他の SP や KP 蒸解法から排出される亜硫酸ガスや硫化水素、メルカプタン類などの有害物質及び臭気物質を全く排出しない。よって、工業地帯だけでなく

原料供給林の近隣に原料立地型プラントを建設することが可能である。

⑥薬品の回収について、KP 法では黒液をボイラーで燃焼させ、生じた炭酸ナトリウムを水酸化カルシウムでイオン交換して水酸化ナトリウムに再生している。この方法は間接苛性化と呼ばれ、イオン交換後に生じる炭酸カルシウムを石灰キルン炉で焼成して酸化カルシウムに再生する必要があるが、この焼成エネルギーは黒液の燃焼で賄うことができない。一方、ソーダ蒸解法では、イオウ系薬剤を添加しないので、黒液燃焼時に酸化鉄粉末を混合し、高熱条件下で鉄酸ソーダを生成させ、これを蒸解ブロー時に排出される水蒸気を利用して加水分解し、水酸化ナトリウム水溶液を再生する直接苛性化法を用いることが可能である。この方法では、酸化鉄は鉄酸ソーダを経て再度酸化鉄として回収されるので、外部からエネルギーを補う必要はない。

⑦ソーダ蒸解で得られるリグニンは、木材中のリグニンに比べてフェノール性水酸基量が増加しており、化学反応性に富むという性質を有する。本事業は、リグニンを化学変換することで高付加価値マテリアルを生産することを目的の一つとしており、ソーダ蒸解法はリグニン利用の面でも優れた利点を有する。

4-1-1-2 製造の基本プロセス

本実証プラントで用いる製造の基本プロセスは、「ソーダ蒸解法によるパルプ化」＋「酵素（セルラーゼ）によるセルロースの糖化」＋「蒸解リグニンの分離とマテリアル変換」であり、糖化以降の発酵、蒸留は既に事業化されている技術と同様である。これらのプロセスは既に開発されたものであり、これをランニングコスト削減の観点から評価できる要素技術を組み合わせて、その実証規模での検証を図るものである。使用する要素技術を以下に述べる。

（要素技術 1）小型連続蒸解技術

製紙工場で用いられるクラフトパルプ蒸解プロセスでは、最低でも木材 300t/d の処理量を必要とする大型のタワー型連続蒸解釜が使用されている。これは主としてイオウを回収するための黒液燃焼ボイラーの構造によるところが大きい。しかし、ソーダ蒸解ではイオウを使用しないためボイラーの制約が無く、より小型化することが可能となる。また、本事業の目的である国内の林地残材等からのエタノール生産では、製紙工場と比較して処理量が少ないためバッチ式の小型蒸解装置を用いるべきところであるが、将来の中規模化に備えた実証データ蓄積のため、及びエネルギー原単位を削減してコストダウンを図るため、非木材パルプ製造に用いられている小型連続蒸解技術を使用する。

（要素技術 2）連続固液分離洗浄技術

蒸解工程で脱リグニンされたパルプと黒液を分離し、パルプを洗浄する技術である。パルプ工場で確立されているスクリュープレスと洗浄・精選技術を使用する。

（要素技術 3）糖化発酵技術

バッチ式による糖化発酵技術を採用する。ランニングコストを低減するため、活性の高い酵素をオンサイト生産するとともに、糖化液を濃縮した後に発酵工程に供する。

（要素技術 4）発酵・蒸留技術

既に事業化された技術を用いる。

（要素技術 5）リグニンの分離とマテリアル変換

黒液濃縮装置、噴霧乾燥装置を用いてリグニンを分離し、土壌改良材やコンクリート用減水剤などのマテリアル製品を試作するとともに、用途開発を目指す他機関に提供して検

証結果を確認する。

その他、実証施設のプロセスには組み込んでいないが、C5C6 同時分解利用プロセスの開発及び蒸煮等へミセルロース分離・回収処理の針葉樹適用条件の探索を行い、成果を反映させることとした。

4-1-2 製造技術フロー図

実証プラントの製造技術フローを図1に示す。原料収集・粉砕工程は本事業では対象外の技術である。また、粗蒸留及び精留工程は、(株)総合環境研究所(長野県信濃町)のバイオマス実験棟で実施した。一方、苛性化、回収ボイラー及び膜脱水施設は未設置であり、既存の検証結果を活用することとした。

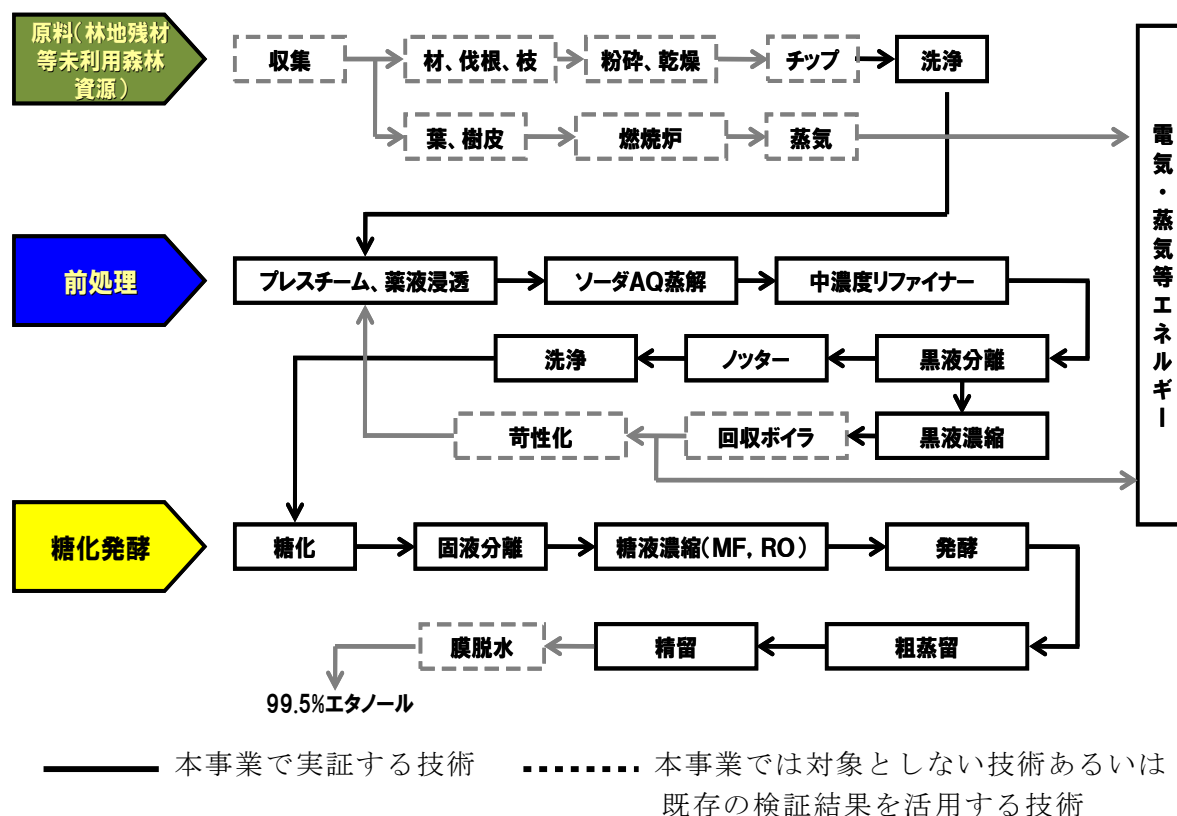


図1 実証プラントにおける製造技術フロー図

4-1-3 提案する製造システムによる効果

本事業により、ハードバイオマスであるスギ材を中心とした針葉樹林地残材、製材工場残材を原料として、脱リグニンのための前処理を適切に行うことで、糖化・発酵を経てアルコールに変換できることが検証される。特にスギ材の場合には、リグニンだけでなくテルペン類等のヤニ成分が多量に含まれており、従来から行われてきた蒸煮爆砕法等の手法では効果的な糖化を達成することが出来なかった。前処理としてアルカリ蒸解法を使用すれば、一定の脱リグニン度のレベルを達成することでリグニン、テルペン成分の問題を解決でき、100 円/L 程度のコストで十分にエタノール原料としての利用が可能となる。

さらに、リグニンからコンクリート用減水剤等の有用マテリアル製品への変換を可能にすることで、バイオエタノール製造コストの低減が図られるとともに、石油代替原料とし

てのバイオマス利用促進、地球温暖化軽減にも大きく貢献する。

4-2 実証プラント

4-2-1 技術・実証施設内容

4-2-1-1 設置施設

本プラントに設置された設備施設は、蒸解設備、パルプ洗浄設備、糖化設備、糖液濃縮設備、発酵設備、黒液濃縮設備、ユーティリティー設備及び廃水処理施設である。各々についての詳細は、次節以降で述べる。表 6 に実証施設の能力・規模を示す。また、以下に本プラントの施設設置基準を記す。

本プラントは、針葉樹切削チップ他を原材料として、1.5 t / 日の公称受入れ能力を有するものとした。この原材料のおよその成分組成は、セルロース 50%、ヘミセルロース 18%、リグニン 30% および灰分 2% とし、ヘミセルロース 18% 中にヘキソースが 12 ポイント、ペントースが 6 ポイント含まれるものとした。これらを前処理する装置は 1 系列とし、稼働時間は 8 時間稼働または 24 時間稼働を基本とした。

本プラントの公害防止基準のうち、排ガス基準は 1) ばいじん量 0.3g / m³(NTP) 以下、2) 硫黄酸化物 K=17.5 以下および 3) 窒素酸化物 350ppm 以下 (酸素濃度 4% 換算値) とした。騒音基準は、敷地境界線において測定した値が、6:00~8:00 で 70 デシベル以下、8:00~19:00 で 70 デシベル以下、19:00~23:00 で 70 デシベル以下および 23:00~6:00 で 65 デシベル以下とした。振動基準は同じく敷地境界線において 8:00~19:00 で 65 デシベル以下、19:00~8:00 で 60 デシベル以下とした。また、悪臭基準は、敷地境界線において臭気強度 3 以下であることとした。また工場排水は、全量アルカリ廃液として産業廃棄物として処分することとした。(平成 22 年度以降、糖化発酵工程廃液については、秋田県公害防止条例 第二種水域の河川放流規制値以下に廃水処理を行い、河川放流することとした。)

本プラントは、敷地面積約 2000 m² に各施設・装置を展開するものである。建設用地は、都市計画事項の用途地域および防火地区共に無指定であり、プラントへの物品・機器等の搬入出に当たっては既存の北秋田市クリーンセンターの道路を使用するものとした。また、敷地周辺設備として東北電力より受電電圧 6600V を、構内第一柱を取り合い点として受電することとした。用水は、生活用水、プラント用水、建設設備用水ともに上水道水を使用することとし、北秋田市より購入することとした。ガスは、プロパンガスを使用した。

なお、プラント構造物を設置するにあたって、地質調査を行ったところ、土壌分布状況は大きく 8 層に大別され、上層部 13m 付近までは概して軟弱な腐植土層および粘性土層が卓越し、13m 以深、調査深度の 17m までは砂質土、礫質土、軟岩の順に分布が確認された。よって、地耐力 2 t / m² 以上を必要とする場合には、12m 杭が必要であることが判明したため、施設設置に先立ち、地盤強化のための杭埋設を行った。

施設名称：木質バイオエタノール製造実証施設

目的：木質バイオマスからバイオエタノールを製造するための実証を行う。

能力・規模：表 6 のとおり

実証施設の改良：4-4 のとおり

設置工事・改良等の費用：

平成 20 年度 約 686,585 千円 敷地整備・土木工事、設計・実証施設設置等

平成 21 年度 約 227,325 千円

改良・補修費 (廃水処理設備・糖液膜濃縮装置設置等)

平成 22 年度 約 105,000 千円 改良・補修費 (黒液濃縮装置設置等)

平成 23 年度 約 23,940 千円

改良・補修費（セルラーゼタンク pH 自動調整装置設置等）
合計 約 1,042,850 千円

表 6 実証施設の能力や規模等

項目	能力や規模等	備考
原料木材量	乾燥重量 1.5t/日	
稼働時間	8時間/日	蒸解工程は24時間連続運転可能な設備
稼働日数	330日/年（最大）	22年度：40日 23年度：90日 24年度：90日

4-2-1-1-1 蒸解設備

1) ホッパー

- ① 目的 チップの受入れ
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 鋼板製
 - b 容量 1 m³
 - c 主要材質 SUS304



- ④ 付属品 アーチブレイカー（チップの詰まり防止装置）

本装置は、約 1 m³の容量を持つ鋼板製の躯体に杉切削チップを貯留し、その下部に設置されたチップ定量供給装置に少量ずつチップを供給する目的を有する。チップを多量に詰め込むと、下部にはその重量を受けてチップアーチが形成され供給不良を起こすことが知られているので、そのアーチを破壊するために回転軸にパドルを着けたアーチブレイカーを設置した。

2) チップ定量供給機

- ① 目的 チップの定量供給
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 ロータリーバルブ式
 - b 処理能力 0.125t/h（チップ含水率 100% 想定）、
0.413 m³/h（嵩比重 0.3 想定）
 - c 主要材質 SUS304
 - d 電動機 0.75kW



- ④ 付属品 安全カバー他

本装置は、インバータモーターでロータリーバルブを回転させてチップを定量的にチップウォッシャーへ供給する目的を有する。インバータ周波数を変更することによりチップ供給量を無段階に変化させることが可能であるが、重量では無く容積で計量するため、供給量はチップの含水率に左右されないが、スギ以外の樹種への変更等嵩比重が大きく異なる場合には検量線の作成が必要となる。

3) チップウォッシャー

- ① 目的 チップの洗浄
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目

- a 型式 スクリューコンベア式
- b 処理能力 0.125t/h (チップ含水率 100% 想定)、
0.413 m³/h (嵩比重 0.3 想定)
- c 主要材質 SUS304
- d 電動機 1.5kW
- e 洗浄水量 0.25t/h



- ④ 付属品 安全装置一式

本装置は、チップに砂泥が付着している場合に、それが後段の装置に送られる前に水洗して装置の破損を防ぐ目的を持つ。しかし、定量供給装置の後段に設置したため、林地残材等砂泥が多く混入した原料を使用する場合は、供給量が減少することになるため、あらかじめ一部を洗浄して嵩比重を測定する等の注意が必要である。

4) 低圧プラグスクリュー

- ① 目的 シール機構付き定量供給機
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目

- a 型式 テーパースクリュー方式
- b 処理能力 0.125t/h (チップ含水率 100% 想定)
0.413 m³/h (嵩比重 0.3 想定)
- c 主要材質 SUS304
- d 電動機 2.2kW



- ④ 付属品 安全弁他安全装置一式

本装置は、後段の傾斜プレスチーマーへチップを供給するための目的を持つ。傾斜プレスチーマーは低圧蒸気が導入されており、チップ導入部分からその蒸気が漏れるのを防ぐため、プラグスクリー形式としてチップ自体にマテリアルシールを形成させている。また、本装置で圧縮された杉チップが傾斜プレスチーマー内で蒸煮されてスプリングバックを起こす時に蒸解液を吸い込むので、蒸解液浸透の役目も兼ねている。

5) No.1 インレットチャンバー

- ① 目的 排出口解砕機構付きチャンバー
 - ② 数量 1 基
 - ③ 主要項目
- a 型式 耐アルカリ性低圧型チャンバー
 - b 処理能力 0.417 m³/hr
 - c 主要材質 SUS304
 - d 電動機 無し
 - e 加熱温度 98℃



- ④ 付属品 排出口解砕機、安全弁他安全装置一式

本装置は、低圧プラグスクリー出口で、ノーズコーンにより解砕されたチップを受け止め、蒸解液および低圧蒸気と混合して前加熱したのち、傾斜プレスチーマーへそれらを供給する目的を持つ。

6) 傾斜プレスチーマー

- ① 目的 原材料の予熱機構
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 傾斜スクリー式
 - b 処理能力 0.063BDt/h
 - c 主要材質 SUS304
 - d 電動機 5.5kW
 - e 加熱温度 98℃

- ④ 付属品 安全装置一式、圧力調整装置一式

本装置は、チップの予備加熱とチップ内部へ蒸解液を浸透させる目的を持つ。低圧プラグスクリー部で圧縮されたチップが傾斜プレスチーマー内（98℃）で蒸煮されてスプリングバックを起こす時に、スチーマー内にあらかじめ供給されている蒸解液を吸い込み、チップ内部に薬液が浸透する。その状態で約 20 分間余熱され、柔らかくなったチップが内部のスクリーフィーダーによって後段の高圧プラグスクリーへ供給される。



7) 高圧プラグスクリー

- ① 目的 シール機構付き定量供給機
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 テーパースクリー方式
 - b 処理能力 0.063BDt/h（出口圧力条件 7.2kg/cm²、170℃）
 - c 主要材質 SUS304
 - d 電動機 3.7kW

- ④ 付属品 排出口解砕機構付きチャンバー 一式、安全弁他安全装置一式

本装置は、チップを蒸解機へ供給するとともに、蒸解機内の 170℃、7.2kg/cm² の温度・圧力をチップ自体のマテリアルシールによって維持する目的を持つ。このため、低圧プラグスクリーで形成されるマテリアルシールより密度の高いシールが必要となるが、傾斜プレスチーマーで蒸解液が浸透し蒸煮されて柔らかくなったチップをより早い速度でプレスすることにより、それを達成・維持している。



8) No.2 インレットチャンバー

- ① 目的 排出口解砕機構付きチャンバー
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 耐アルカリ性高圧型チャンバー
 - b 処理能力 0.417 m³/hr
 - c 主要材質 SUS304
 - d 電動機 無し
 - e 加熱温度 170℃

- ④ 付属品 排出口解砕機、安全弁他安全装置一式

本装置は、高圧プラグスクリー出口で、ノーズコーンにより解砕されたチップを受け止め、No.1 連続アルカリ蒸解機へそれらを供給する目的を持つ。



9) No.1 連続アルカリ蒸解機

- ① 目的 アルカリ蒸解 7.2kg/c m²、170℃
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 パンディア式コントロールスク
リュー (ブラッククロソン型)
 - b 処理能力 0.063BDt/h
アルカリ蒸解液 滞留部液比 6
NaOH 26% 対原料
滞留時間 50 分
 - c 主要材質 SUS304+316
 - d 電動機 22kW



- ④ 付属品 圧力調整装置一式、安全弁他安全装置一式

本装置は、予備加熱された杉チップを 167-170℃で 2 時間蒸解することを目的とする。装置の内部にはスクリーフィーダーが設置されており、二本の蒸解機の滞留時間は各 1 時間で合計 2 時間の蒸解時間となる。また、それ以上の蒸解時間が必要な場合は、スクリーフィーダーを一時的に止めることにより延長することが可能である。また、2 本の蒸解機それぞれで蒸解温度を変えて設定できるように、No.1 と No.2 の接続にはロータリーバルブを設置した。チップ充填重量に対してその 6 倍容量の蒸解液を添加すると、チップのすべては蒸解液の中に沈み液-液蒸解となるが、液比 5 程度でチップの一部が蒸解液に沈まない状態の気-液蒸解でも蒸解は可能である。また、No.2 の中央部分から蒸解液を抜き取り No.1 の入り口部に戻す循環ラインが設置されており、蒸解液を攪拌して添加アルカリをより有効に使用することが可能である。

10) No.2 連続アルカリ蒸解機

- ① 目的 アルカリ蒸解 7.2kg/c m²、170℃
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 パンディア式コントロールスク
リュー (ブラッククロソン型)
 - b 処理能力 0.063BDt/h
アルカリ蒸解液 滞留部液比 6
NaOH 26% 対原料
滞留時間 70 分
 - c 主要材質 SUS304+316
 - d 電動機 22kW



- ④ 付属品 圧力調整装置一式、安全弁他安全装置一式、入り口ロータリーバルブ一式 No.1 に同じ。

11) ロータリーバルブ

- ① 目的 チップ蒸解液混合物の定量供給
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 ロータリーバルブ
 - b 処理能力 0.063BDt/h



- c 主要材質 SUS304
- d 電動機 3.7kW

④ 付属品 トルクリミッター他安全装置一式

本装置は、蒸解機 No.1 と No.2 の間で温度設定を変えて圧力差が生じた場合でも、チップと蒸解液を蒸解機 No.1 から No.2 へ供給することを目的とする。

12) 二軸スクリュウポンプ

- ① 目的 シール機構付き送液
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 スクリューポンプ
 - b 処理能力 0.032BDt/h
背圧条件 最大 1.5kg/c m²
 - c 主要材質 SUS304
 - d 電動機 5.5kW

④ 付属品 ブロー弁、安全弁他安全装置一式

本装置は、蒸解機 No.2 より排出された蒸解チップをプラント 3F に設置された蒸解コンデンサーまで輸送するための目的を持つ。また、当初、蒸解機 No.2 よりチップ排出形態をホットブローとする意図があったので、蒸解機 No.2 と本ポンプの間にブロー弁を設置せず、本ポンプが圧力のシールを担う予定であった。しかし、プラント竣工直後の試験運転でシールが不可能であることが判明したため、本ポンプよりブロー弁としての役目を解除し、新たにブロー弁を設置するに至った。



13) 一軸シュレッター

- ① 目的 蒸解チップの解砕
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 一軸せん断方式
 - b 処理能力 0.032BDt/h
 - c 主要材質 SUS304+CS
 - d 電動機 1.5kW

④ 付属品 安全装置一式

本装置は、蒸解コンデンサーで余剰な蒸気を抜き取った蒸解チップを粗解砕するための目的を持つ。



14) ソフトニーダ

- ① 目的 蒸解物の解繊
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 パドル式ニーダ
 - b 処理能力 0.032BDt/h
 - c 主要材質 SUS304
 - d 電動機 18.5kW

④ 付属品 安全装置一式



本装置は、一軸シュレッダーで解砕した蒸解チップをさらに解繊し、パルプ化するための目的を持つ。

15) スクリュープレス

- ① 目的 蒸解物からの脱水
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 スクリュープレス方式
 - b 処理能力 0.032BDt/h
 - c 主要材質 SUS304
 - d 電動機 3.7kW
- ④ 付属品 安全装置一式

本装置は、黒液とパルプの混合物からパルプをプレスして分離する目的を持つ。エアダンパーの操作により、パルプ濃度を 50%まで高めることが可能である。しかし、パルプがプレス本体に入る前の黒液濾過メッシュ部分に黒液中に混入する微細繊維を回収するフィルターが設置されていないため、パルプの全量を回収することはできない。



4-2-1-1-2 パルプ洗浄設備

1) 二軸シュレッダー

- ① 目的 脱水物の解砕
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 二軸せん断方式
 - b 処理能力 0.032BDt/h
 - c 主要材質 接液部 SUS304
 - d 電動機 2.2kW
- ④ 付属品 安全装置一式

本装置は、スクリュープレスでパルプ濃度 40-50%までプレスして塊状となったパルプを再度解砕して水に分散しやすくする目的を持つ。



2) バッファタンク

- ① 目的 解砕物の一次貯留および一次洗浄
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 自立型鋼板製
 - b 容量 2 m³
 - c 主要材質 接液部 SUS304
 - d 外形寸法 1.5m×高さ 1.5m

- ④ 付属品 横型攪拌機 350rpm 1.5kW、送液ポンプ

本タンクは、後段に設置されたノットプレッシャースクリーンの許容パルプ濃度が 3%以下なので、パルプに水を加えて濃度 3%に調整するための目的を持つ。



3) ノットプレッシャースクリーン

- ① 目的 未蒸解物の分離
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式
 - b 孔径 4-5mm
 - c 主要材質 接液部 SUS304
 - d 電動機 5.5kW



- ④ 付属品 安全装置一式

本装置は、蒸解中に完全に蒸解されなかった部分を除いて、パルプの性状を均一に調整するための目的を持つ。装置に装備されたスクリーンの形状がスリット型ではなく 5mm の網目状であるため、チップの蒸解度合いによっては未蒸解粕が多量に混じることがあるので、注意が必要である。

4) 二連洗浄フィルタ

- ① 目的 蒸解パルプの洗浄
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 二連ウォッシャー式
 - b 処理能力 0.032BDt/h
 - c 主要材質 接液部 SUS304
 - d 電動機
 - スクリーン駆動 2.2kW
 - レパルパ部駆動 2.0kW×2 基
 - パドルシュレッダー部駆動 2.2kW
 - ブローオフファン部駆動 2.0kW



- ④ 付属品 安全装置一式

本装置は、前段のドラムスクリーンと間にレパルパを挟んで後段のドラムスクリーンから構成され、ノットプレッシャースクリーンで除塵したパルプを洗浄する目的を持つ。

4-2-1-1-3 糖化設備

1) 糖化・発酵槽

- ① 目的 パルプスラリーの糖化または同時糖化発酵
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式
 - b 処理能力 最大処理容量 50000ℓ
 - c 主要材質 SUS304, SS400
 - d 外形寸法 φ1.6m×高さ 3m
- ④ 付属品 洗浄用ノズル、エアレーションノズル、電気ヒーター

本装置は、当初、洗浄されたパルプに酵素と酵母を投入し、同時糖化発酵を行う目的で設置された。ただし、糖液の濃縮実証が開始された平成 22 年度以降は、同時糖化発酵ではなく、パルプスラリーの酵素糖化のみを行う目的に変更された。タンク下部に配されたスパージャーノズルから無菌化されたエアーを吹き込むことでパルプスラリーを攪拌し、酵素反応を行う。また、タンク周りに電気ヒーターを巻き、酵素糖化反応温度 50℃にコントロールできるようにした。

2) 糖化・発酵液送液ポンプ

① 目的 糖化液または同時糖化発酵液の送液および循環

② 数量 1 基

③ 主要項目

a 型式 回転容積型一軸偏心ねじポンプ

b 処理能力 100ℓ/min×45m

c 主要材質 SUS304

d 電動機 11kW

④ 付属品 pH メーター、熱交換器、中和剤供給ポンプ、中和剤タンク 500ℓ

本装置は、糖化・発酵槽で得られた糖液を送液する目的のほか、糖化・発酵槽のパルプスラリーを循環させ、熱交換器を通して温調を行うことができる。また、配管に pH メーターが設置され、付属の中和剤供給ポンプから濃硫酸を添加し、パルプスラリーを所定の pH に調整することができる。

3) 酵素生産槽

① 目的 糖化に使用する酵素の生産

② 数量 1 基

③ 主要項目

a 型式 ジャケット付き培養タンク

b 処理能力 500ℓ

c 主要材質 SUS304, SS400

d 外形寸法 φ0.7m×高さ 1.8m

④ 付属品 pH 調整ユニット 15W、30mℓ/min、設定 pH 値±0.2、攪拌機 0.4kW

本装置は、糖化に使用する酵素の生産を目的とする 500 リットルの微生物培養タンクである。攪拌、温調、pH 調整、エアレーション機能を有する。pH 調整ユニットではアンモニア水注入ポンプと連動し、設定 pH に調整可能である。また、タンク上部の点検口に手動ポンプ類をつなぎ、消泡剤・リン酸水を添加できるように改造して実証運転を実施した。

4-2-1-1-4 糖液濃縮設備

1) ろ過フィルター

① 目的 糖化液中の残渣の除去

② 数量 No.1 フィルターおよび No.2 フィルターの 2 基

③ 主要項目

a 型式

b 処理能力 2000ℓ/hr

c 主要材質 SUS304

④ 付属品 スラッジバッファータンク 1 m³

本装置は、精密ろ過前の前処理として糖化液のろ過を行う目的で設置された。ただし、残渣の目詰まりがひどく、目的を達成できなかった。そのため、遠心分離機を仮設で導入し、平成 23 年度まで代用した。その間、残渣量の軽減法などが進んだため、静置沈殿法による糖化残渣の簡易除去を実証し、平成 24 年度からはろ過工程を省略することができるようになった。

2) MF 膜ユニット

① 目的 糖化液の精密ろ過

② 数量 2 本

③ 主要項目

a 型式 中空糸膜式

b 膜面積、孔径 9.3 m²/本、0.2μm

c 主要材質 ポリエーテルスルホン、SUS316

d 電動機 MF 膜供給ポンプ 2.2kW

④ 付属品 MF 膜供給液タンク 2.5 m³×2、UV 殺菌器

本装置は、RO 膜への供給前処理として糖化液の精密ろ過を行う目的で設置された。実液では 1000ℓ/hr の処理能力であった。RO 膜透過水を使った逆洗によるろ過能力回復機構を有する。2 本ある MF 膜供給液タンクの 1 本を糖化液の静置タンクとすることで残渣の簡易除去を行い、上清部分をもう 1 本のタンクに移液し、MF 膜への供給液とした。タンクには UV 殺菌器が付属し、腐敗防止の機能を有する。

3) RO 膜ユニット

① 目的 糖液の濃縮

② 数量 3 本

③ 主要項目

a 型式 スパイラル膜式

b 膜面積、塩阻止率 37.2 m²/本、99.5%

c 主要材質 ポリアミド、SUS316

d 電動機 RO 膜供給ポンプ-1 7.5kW

RO 膜供給ポンプ-2 15kW

透過水移送ポンプ 0.75kW

④ 付属品 RO 膜供給液タンク 2.5 m³、濃縮糖液タンク 2.5 m³、透過水タンク 1 m³、上水フィルター、RO 膜循環熱交換器 1.08 m²、Brix 計、UV 殺菌器

本装置は、糖液の濃縮を行う目的で設置された。実液では 3% 糖液を 12% まで濃縮することができた。3 本の RO 膜モジュールは直列、並列、単独の運転が可能な配管となっている。タンクには UV 殺菌器が付属し、腐敗防止の機能を有する。

4) 濃縮糖液移送ポンプ

① 目的 濃縮糖液の発酵タンクへの移送

② 数量 3 本

③ 主要項目

a 型式

b 処理能力 50ℓ/min×15m

c 主要材質 PFA

d 電動機 1.5kW

④ 付属品 熱交換器

本装置は、濃縮糖液の移送を行う目的で設置された。熱交換器を付属し、濃縮糖液タンク中で循環させることで殺菌することができるが、実証運転では濃縮糖液タンクで貯液することがなかったため、発酵タンクで殺菌することとした。

4-2-1-1-5 発酵設備

1) 発酵槽

① 目的 濃縮糖液の発酵

② 数量 1 基

③ 主要項目

- a 型式 ジャケット付き培養タンク
- b 処理能力 1,000ℓ
- c 主要材質 SUS304, SS400
- d 外形寸法 $\phi 1.0\text{m} \times$ 高さ 2.0m

④ 付属品 pH 調整ユニット 15W、30mℓ/min、設定 pH 値 ± 0.2 、攪拌機 1.5kW

本装置は、濃縮された糖液を酵母で発酵することを目的とする 1,000 リットルの微生物培養タンクである。攪拌、温調、pH 調整、エアレーション機能を有する。発酵中の pH の低下を抑えるため、水酸化ナトリウム溶液で pH 調整を行った。

4-2-1-1-6 黒液濃縮設備

1) 黒液濃縮装置

① 目的 黒液の濃縮

② 数量 1 基

③ 主要項目

- a 型式 液膜降下式熱交換器による単効用蒸発濃縮
- b 処理能力 5.4t/day
- c 主要材質 接液部 SUS304
- d 電動機等 中圧蒸気 220L/h

④ 付属品 黒液濃縮ヒーター

黒液コンデンサー

熱圧縮機

濃縮黒液タンク 1 m³

黒液供給ポンプ 0.75kW

黒液濃縮ヒーター循環ポンプ 3.7kW

黒液ドレンポンプ 1.5kW

黒液真空ポンプ 1.5kW



本装置は、スクリュープレスでの固液分離によって得られた黒液を濃縮する目的を持つ。本装置は、液膜降下式熱交換器を用いた単効用蒸発濃縮装置により黒液を濃縮する。濃縮濃度は、黒液初期濃度を元に概算されるが、装置本体に固形分量計測機が無いいため、サンプル採取して実測する必要がある。濃縮の熱源として 1MPa の中圧蒸気を 220L/h で供給するが、熱交換後の余剰蒸気は内部で循環され再利用される。

4-2-1-1-7 ユーティリティー設備

1) A 重油貯留タンク

① 目的 ボイラ燃料の貯留

② 数量 1 基

③ 主要項目

- a 型式 自立鋼板製
- b 容量 10 m³
- c 主要材質 SS
- d 外形寸法 2.25m \times 高さ 3.2m

④ 付属品 現場指示レベル計



ボイラー燃料として A 重油を 10000L 貯留することを目的とする。消防法上、危険物第 4 類第 3 石油類である A 重油を法定量 2000L を越えて貯留するため、第 4 類の取り扱い資格者を運転作業者に 1 名置いた。

2) ボイラ

- ① 目的 蒸気の発生
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 水管式
 - b 構造企画 JIS
 - c 換算蒸発量 1500kg/h
 - d 最高圧力 0.98MPa
 - e 使用燃料 A 重油
 - f 本体設備電力 10.15kW

- ④ 付属品 給水、給油、軟化水、薬注設備

本装置は、プラント各部へ中圧および低圧蒸気を供給することを目的とする。初年度に設置したプラント機器に加え、次年度以降平成 24 年度までに改良のため増設した機器すべてに同時に十分な量の蒸気を供給するには能力が不足気味となったが、ボイラ運転資格者無しに運転できる最大の大きさのボイラである。



3) 冷却塔

- ① 目的 冷却水製造
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 クーリングタワー
 - b 数量 1 基
 - c 能力 200 m³/h
 - d 主要材質 樹脂
 - e 電動機 3.7kW×2

本装置は、プラント各機器へ供給する冷却水を製造する目的を持つ。夏場でも 28℃以下の冷却水を供給可能である。



4) コンプレッサー

- ① 目的 計装空気供給用
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 オイルフリー型
 - b 能力 2000L/min、0.69MPa
 - c 主要材質 CS
 - d 電動機 15kW

- ④ 付属品 ドライヤー他 1 式

本装置は、プラント機器に計装用空気を供給することを目的とする。オイルフリーの食品工業用コンプレッサーを採用したため、停止時間の長い本プラントでは、ローター部に錆が発生しないよう定期的な運転が必要となるなど、取り扱いに注意を必要とする製品であった。



5) 上水タンク

- ① 機能 上水貯留用
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 樹脂製
 - b 容量 30 m³
 - c 主要材質 FRP
 - d 外形寸法 3.0m×高さ 4.3m
- ④ 付属品 現場指示レベル計



本プラントは、工業用水等の設備が無い土地に建設したため、用水関係は上水道をそのまま使用した。パルプ洗浄時など、一度に多量の上水を必要とする場合、周辺民家への給水に支障が出るため、一度本タンクに貯留してから上水を各機器へ供給することとした。

6) 排水タンク

- ① 機能 プラント排水貯留用
- ② 数量 3 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 自立型樹脂製
 - b 容量 20 m³
 - c 主要材質 ポリエチレン
 - d 外形寸法 2.82m×高さ 3.78m
- ④ 付属品 現場指示レベル計



本プラントでは、強アルカリ性の黒液やそれに性質の類似した排液が排出されるが、これらは中和・凝集沈殿法では完全に処理することが困難である。よって、プラントから排出される排液はすべて本タンクに貯留し、運搬・廃棄処理を産業廃棄物処理業者に委託することとした。

7) 冷却水循環ポンプ

- ① 目的 冷却水循環
- ② 数量 1 基
- ③ 主要項目
 - a 型式 遠心式
 - b 吐出量 120 m³/h×20mH
 - c 主要材質 CS
 - d 電動機 15kW



本装置は、プラント各機器に冷却水を供給する目的を持つ。実証事業の進行により改良・増設した機器のため冷却水量が増加し、クーリングタワー内に貯留できる冷却水量を越えて運用するようになったため、装置停止時に余剰の冷却水がタワー外に溢水することとなった。

8) 上水供給ポンプ

- ① 目的 上水供給
- ② 数量 1 基

③ 主要項目

- a 型式 遠心式
- b 吐出量 $30 \text{ m}^3/\text{h} \times 10\text{mH}$
- c 主要材質 CS
- d 電動機 11kW

④ 付属品 定圧供給機能設備

本装置はプラント各機器へ上水を供給する目的を持つ。



9) 排水ポンプ

① 目的 排水タンクからの排出用

② 数量 1 基

③ 主要項目

- a 型式 遠心式
- b 吐出量 $60 \text{ m}^3/\text{h} \times 10\text{mH}$
- c 主要材質 SUS
- d 電動機 3.7kW



本装置は、排水タンクから排液を排出するための目的を持つ。しかし、実際には排液を引き取る運搬車へ直接送液するには能力が高すぎるため、排液の抜き取りはタンクドレンバルブから運搬車の吸引による抜き取りとなった。よって、本ポンプは、3本の排液タンク内の pH を調整する場合に排液を循環させるために使用した。

4-2-1-1-8 廃水処理設備

1) 廃水処理装置

① 目的 河川放流するための工場廃水の生物処理

② 数量 1 式

③ 主要項目

- a 槽
 - 原水ピット 1 m^3
 - 枕砂ピット 1 m^3
 - 回分式曝気槽 35 m^3
 - 処理水槽 3 m^3
 - 汚泥貯留槽 5 m^3
- b 主要材質 鉄筋コンクリート
- c 電動機
 - 活性剤注入設備 0.015kW
 - 原水移送ポンプ $0.4\text{kW} \times 2$ 基
 - 傾斜スクリーン 0.1kW
 - 曝気ブロワー $0.75\text{kW} \times 2$ 基
 - 汚泥移送ポンプ 0.4kW
 - 汚泥貯留槽用曝気ブロワー 0.4kW
 - 処理水移送ポンプ 0.4kW

④ 付属品 廃水タンク 20 m^3

本装置は、アルカリを含まない工場廃水を河川放流するため、バチルス菌による生物処理を目的とする。専用の廃水タンクに糖化・発酵槽等の洗浄水や発酵液原液を貯留し、処理を行った。処理水は水質分析し、河川放流基準合致を確認後、放流した。

4-2-1-2 施設設置に係る行政手続き

施設設置に関する各種行政手続きの名称、該当法令名及び届出先を表 7 に記す。

表 7 実証プラント設置に係る各種行政手続き一覧表

名称	法令名	届出先	該当事項
道路占有許可申請書	道路交通法	北秋田市長	実証施設設置・解体工事
ばい煙発生施設設置届出書	大気汚染防止法	秋田県知事	重油ボイラーの排ガス
指定ばい煙発生施設設置届出書	秋田県公害防止条例	秋田県知事	重油ボイラーの排ガス
特定施設設置届	水質汚濁防止法	秋田県知事	廃水処理施設の廃水
酒類製造免許申請書	酒税法	大館税務署長	発酵及び濃縮
解体届出	リサイクル法	北秋田地域振興局	実証施設解体・撤去工事

4-2-1-3 施設配置図

実証プラントの施設配置図を図 2 に示した。

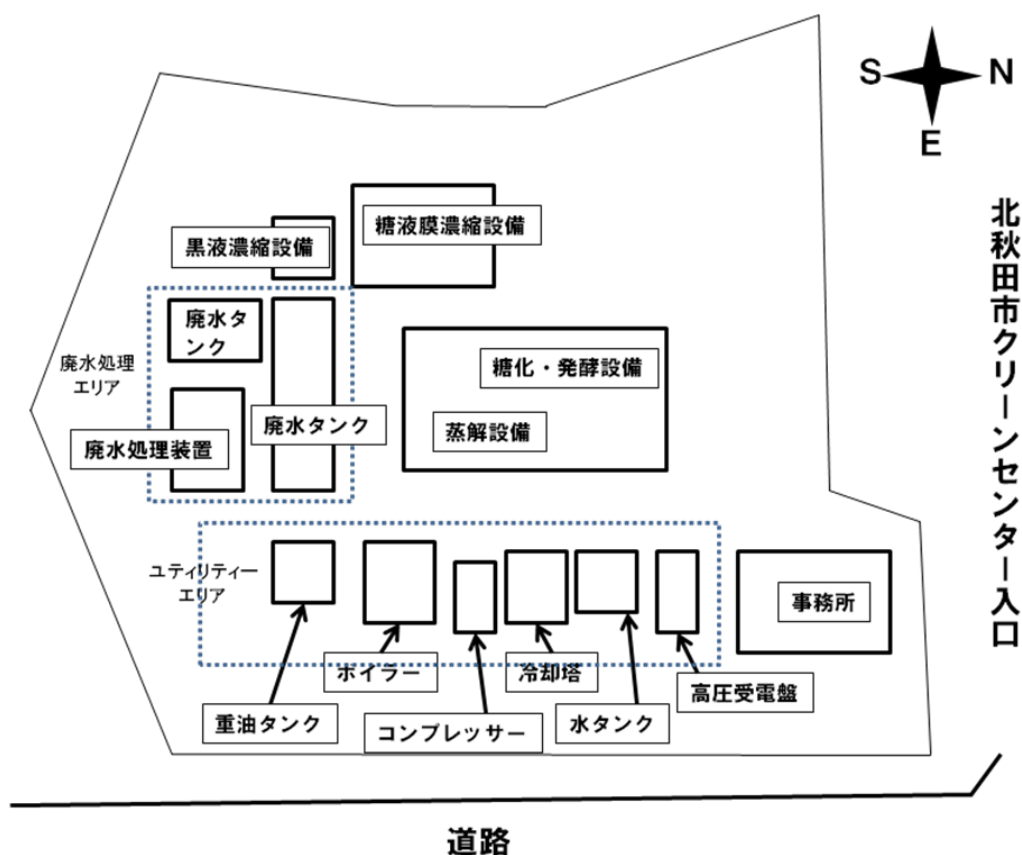


図 2 プラント施設配置図

4-2-2 施設設置場所

施設設置場所の住所は、「秋田県北秋田市坊沢字大野宮後 150 番地」である。土地所有者は北秋田市であり、施設設置に当たっての使用形態は借地である。設置場所の位置図を図 3 に示す。

本事業は、スギ材を中心とした国産針葉樹の林地残材、製材工場残材を原料としたエタ

ノール製造を実証するものであり、北秋田市に施設を設置することは原料調達の面から有利である。また、北秋田市からは、バイオエタノール製造実証プラント設置場所として当該地を平成 20 年度から 24 年度までの 5 年間、無償での提供を受けた。さらに、プラント施設内の洗浄液廃水処理水を県の専用廃水路に放流するための土地使用も許可された。



図 3 プラント建設地の位置図

4-3 実証施設整備状況（初年度）

初年度は、下記の機器を導入した。なお、蒸解・洗浄及び糖化工程の装置のフロー図は図 4 に示すとおりである。

1) 蒸解設備

- M-01 ホッパー
- M-02 チップ定量供給機
- M-03 チップウォッシャ
- M-04 低圧プラグスクリュー
- M-05 No.1 インレットチャンバー
- M-06 傾斜プレスチーマー
- M-07 高圧プラグスクリュー
- M-08 No.2 インレットチャンバー
- M-09-1 No.1 パンディア式コントロールスクリュー（蒸解釜 1）
- N-09-2 No.2 パンディア式コントロールスクリュー（蒸解釜 2）
- M-10 ロータリーバルブ
- M-11 二軸スクリューポンプ
- M-12 一軸シュレッダー

M-13 ソフトニーダー
M-14 スクリュープレス
T-02 リテンションチューブ
T-03 ろ液タンク
P-01 チップ洗浄用循環ポンプ
P-02 薬液循環ポンプ
P-03 上水加圧ポンプ
P-04 黒液移送ポンプ

2) 洗浄設備

M-15 二軸シュレッダー
M-16 希釈ノズル
M-17 バッファータンク
M-18 ノットプレッシャースクリーン
M-19 原料受け入れタンクアジテーター
M-20 二連洗浄フィルタ
レパルパ
シュレッダ
M-21 ブローオフファン
M-22 糖化原料タンクアジテータ
M-23 ミックスチャンバー
M-24 スチームミキサー
M-25 白水冷却機
T-04 バッファータンク
T-05 原料受け入れタンク
T-06 No.1 シール水タンク
T-07 No.2 シール水タンク
T-08 糖化原料タンク
P-05 スクリーン送りポンプ
P-06 二連洗浄フィルター送りポンプ
P-07 洗浄フィルタ入口希釈ポンプ
P-08 バット希釈ポンプ
P-09 洗浄水ポンプ
P-10 糖化原料供給ポンプ
P-11 目洗いポンプ A
P-12 目洗いポンプ B

3) 糖化・発酵設備

M-405A 糖化・発酵槽
M-406 糖化液・発酵液送液ポンプ
M-409 酵素生産槽 (C6 酵母培養液タンク)
M-458 酵素生産槽攪拌機 (C6 酵母培養液タンク攪拌機)
M-411 スチームフィルター
M-412 エアーフィルター
M-902 発酵槽 (セルラーゼタンク)

M-950 発酵槽攪拌機（セルラーゼタンク攪拌機）

M-904 発酵液移送ポンプ（酵素供給ポンプ）

*（ ）は、発注当初の名称

4) ユーティリティー設備

4-2-1-1-7に記したものと同一である。

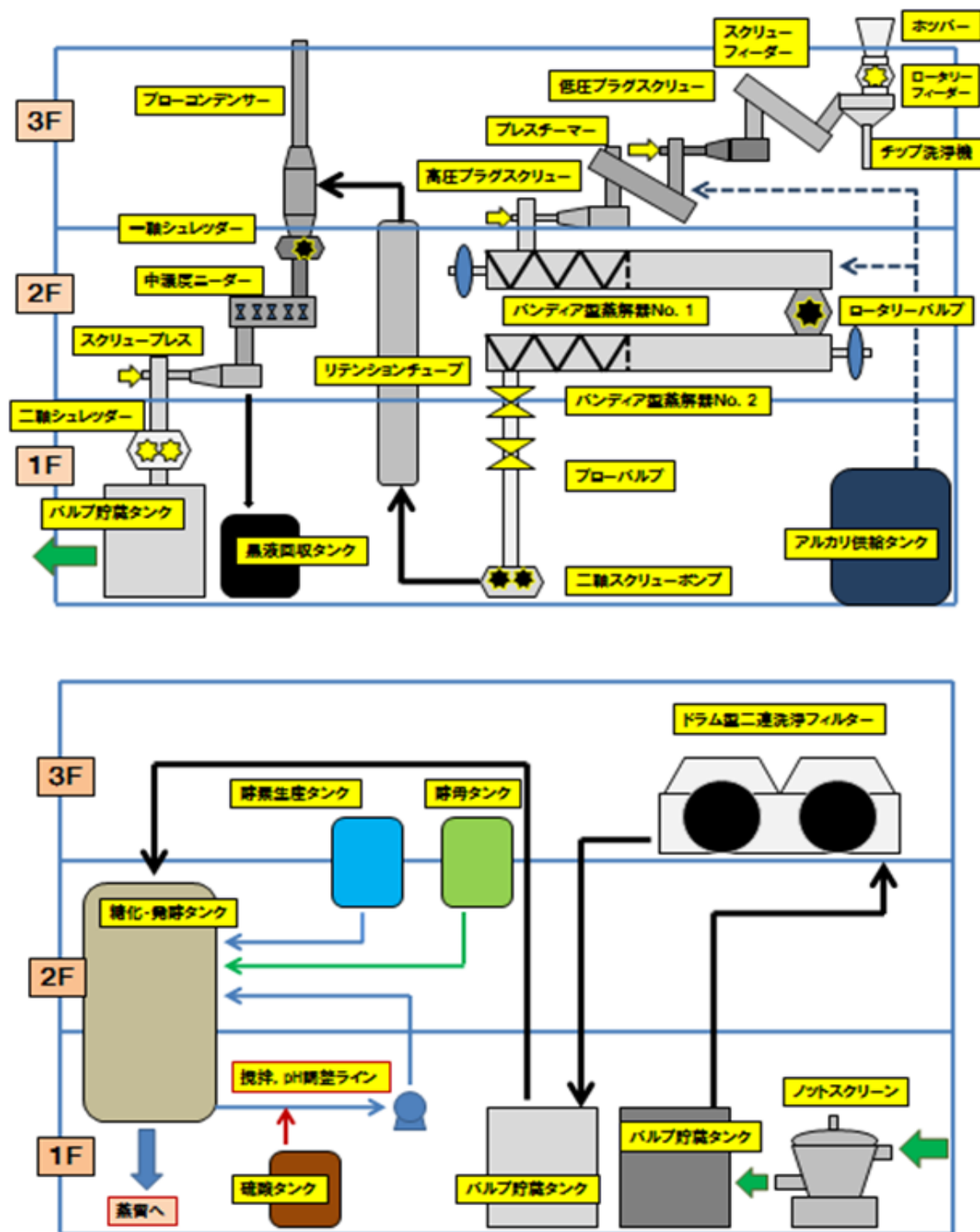


図4 蒸解・洗浄および糖化工程（一部）のフロー図

4-4 実証施設改良工事

4-4-1 21 年度

4-4-1-1 蒸解工程の改良

本プラントでは、木材の酵素糖化前処理として、高温の水酸化ナトリウム水溶液中で木材を蒸解し、その細胞壁よりリグニンを除いて繊維化するソーダ蒸解法を用いている。これは、現在稼働中の製紙工場で採用されているクラフト蒸解法と、使用する薬剤の種類を除いてほぼ同様の生産技術を用いている。よって、前処理では、図 4 に示すように 1) チップの洗浄、2) 薬液の浸透 [低圧プラグスクリュウー～プレスチーマー]、3) 蒸解 [高圧プラグスクリュウー～ブローコンデンサー]、4) 解繊 [一軸シュレッター～二軸シュレッター] といった 4 段階の工程が必要となる。H20 年度に行った試運転の結果、本前処理工程でスギ材を安定して前処理するには、改良すべき箇所が数か所存在したので、その改良を行った。

4-4-1-2 チップ圧入用高圧プラグスクリュウーフィーダー液抜きラインの改良

高圧スクリュウーフィーダーは、前段のプレスチーマーでチップの含水率を調整するとともに、蒸解液の 1/3 から 1/2 を加えてチップの軟化を図っており、プラグスクリュウーには大量の蒸解液が同時に送液されることとなる。このためチップが浮遊してスクリュウー部に噛み込まず、押し込み不良となった。また、この為に前段のプレスチーマー部分でチップの滞留が生じ、度々の開放点検が必要となった。よって、高圧スクリュウーフィーダー部は図 5 に示すように液抜きラインの容量を 40A から 50A に変更して拡大するとともに、余分な蒸解液を蒸解釜へ圧入するための蒸気の圧力変動下限を 0.8MPa とし、十分な圧送能力を持たせることとした。

4-4-1-3 蒸解チップブロー部分の改良

本プラントで採用したソーダ蒸解や製紙工場のクラフト蒸解では、細胞壁からアルカリによって除かれたリグニンが蒸解終了後の温度低下によってパルプ化された繊維表面に再吸着するので、酵素糖化時に酵素の働きを阻害することになる。これを防止するためには、

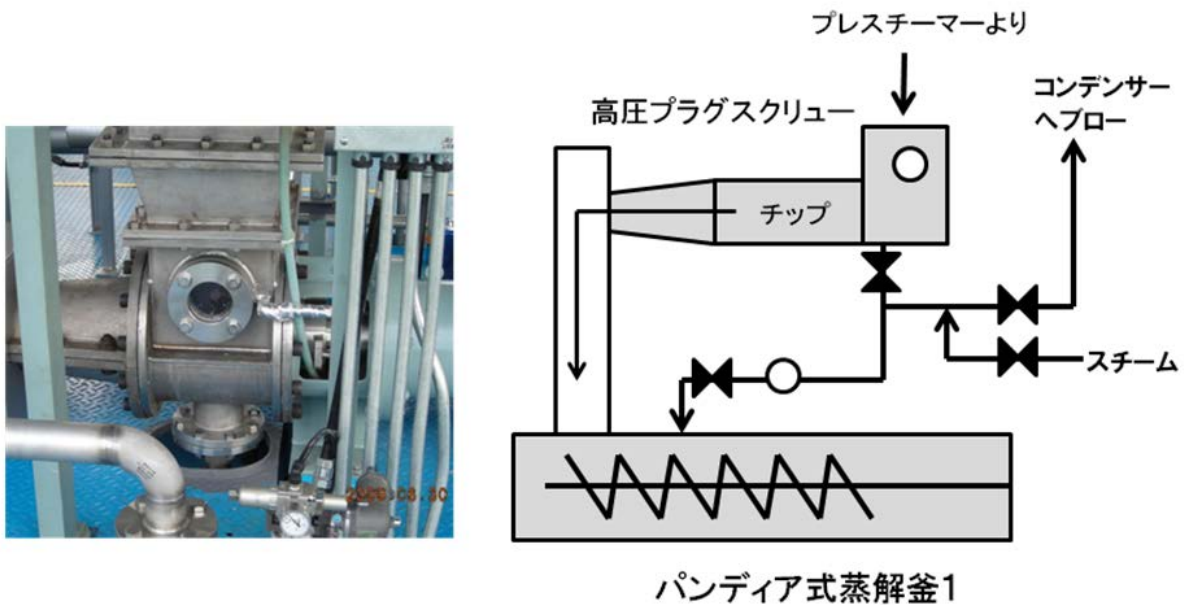


図5 高圧プラグスクリュー液抜きラインの改良

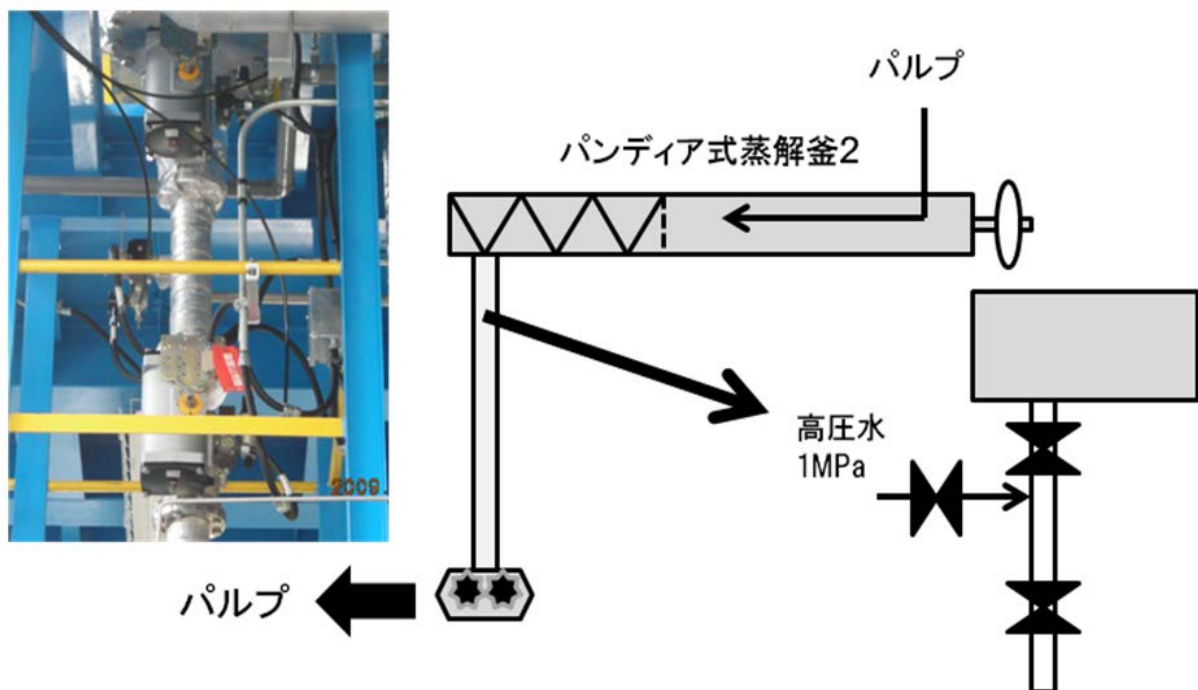


図6 ブローバルブと押し水ラインの増設

100℃以上の温度で蒸解チップを大気中にブローする（ホットブロー）必要があるが、スギ材の場合、蒸解温度は170℃、圧力は0.7MPaにも達するため、その高温高压液体のシールが問題となる。本プラントでは、図4に示すように二軸スクリーポンプでこれをシールし、低回転でわずかずつ排出し、その後の気化による体積膨張をリテンションチューブで受け止める設計としたが、二軸スクリーポンプによる蒸解液体のシールは、ポンプを作動させた状態では不可能であった。よって図6に示すように、スクリーポンプ前段に二連のブローバルブを備えて、さらに下段のブローバルブをボール弁に変更し、間欠的に少

量の蒸解チップをブローする形態とし、スクリーンプンプは単に蒸解チップの送りポンプとした。加えて 1MPa の押水ラインを追加して安定した蒸解チップのブローが可能となった。ブロー速度は 4 L / 1 回で 30 秒間隔となり、ホットブローで 400A のブローチューブ中にチップと蒸解液を排出した後、40A の加圧水ラインから 1MPa の圧力で 2 秒押し水を入れてブローバルブの詰まりを防止した。

4-4-1-4 その他の部分の改良

1) M-18ノットプレッシャースクリーン配管の変更：ノットプレッシャースクリーン出口は、これまで100φを40φへ絞るためのレデューサーが設置されていたが、パルプ詰まりが生じるため、レデューサーを撤去し（写真1）、原料タンクまでの配管を40φから100φに変更した。また、ノットプレッシャースクリーンが閉塞した場合に備えて、バイパスラインを設けた。さらに、ノットプレッシャースクリーンで排除した蒸解粕を取り除くリジェクトボックスのフタ固定方法を改めた。

2) P-02薬液循環ポンプドレン配管：薬液循環ポンプのドレン配管は、蒸気トラップドレン配管と共通になっていたが、蒸解液をサンプリングする時に蒸気トラップが作動すると強アルカリの蒸解液が飛び散って危険なため、これらを分離してそれぞれ別配管とした。

3) M-01：ホッパー

（改良目的及び改良点）

ホッパー内に重力分散用井桁を設置するとともに、エアーを投入しチップブリッジの発生を防止する。

（効果）

少量ずつ投入した場合、定量供給機へのチップ取り込みは改善されたが、ホッパー内に 1 m³のチップを充填した場合は供給が不可能となることが判明した。これを改善するためには、ホッパー躯体の根本的な形状変更が必要であるため、供給量をコントロールして使用することとした。

4) 薬液戻し弁サイトグラス

（改良目的及び改良点）

液漏れを起こしていたサイトグラスをアルカリ耐性の高いテフロン被膜製品に交換す



写真1 撤去したノットプレッシャースクリーン配管レデューサー部分

る。

(効果)

強アルカリ性の蒸解液によるサイトグラスの腐食がなくなり、液漏れが改善された。

5) M-09：パンディア式コントロールスクリュースील水排出ライン

(改良目的及び改良点)

170℃のパンディアパッキン部をシールするシール水が高温蒸気となってドレンに排出されるため、銅管で出口ラインを延長して冷却水配管に巻き付け、冷却してから排出する。

(効果)

冷却効果が限定的なため、改善は認められなかった。

6) M-09：パンディア式コントロールスクリュースの保温カバー現状復帰

(改良目的及び改良点)

試験運転時にロータリーバルブパッキン部より漏れた蒸解液がパンディア No.2 の保温カバーを一部汚損したので、これを再施工して現状復帰する。

(効果)

外見は、プラント竣工時に回復。

7) M-09：パンディア式コントロールスクリュース入口配管の径変更

(改良目的及び改良点)

No.1 パンディアの入り口配管に 400A を使用していたが、この部分が第一種圧力容器に該当して法令違反となるので、300A に変更した。

(効果)

第一種圧力容器に該当しなくなった。

8) M-11：二軸スクリュースポンプ

(改良目的及び改良点)

蒸解チップのホットブローを二軸スクリュースポンプで制御する予定であったが、スクリュース間のギャップが圧力のシールに不適切と判明したので、コールドブローに変更した。それに伴い、パンディア No.2 出口にボール弁を二個直列に設置し、タイマーにより交互に開閉させ、圧力を解放したのち二軸スクリュースポンプで後段へ送るようにした。

(効果)

パンディア内の温度・圧力を維持した状態で安定した蒸解チップの排出が可能となった。

9) M-14：スクリュースプレス

(改良目的及び改良点)

スクリュースプレス出口で脱水されたパルプの塊が閉塞するので、希釈水を注水する配管を追加した。

(効果)

パルプ塊の閉塞が改善された。

10) M-18：二連洗浄フィルター

(改良目的および改良点)

二連洗浄フィルターの上蓋を二分割し、点検口を拡大した。

(効果)

洗浄時の運転状態が目視し易くなった。

1 1) pHIC : pH 計

(改良目的及び改良点)

pH 計出口配管にサイトグラスを追加し、点検口として使用できるようにした。

(効果)

糖化・発酵タンク循環ラインの液流を目視で確認できるようになったので、調節が容易になった。

1 2) M-238 : スクラバー

(改良目的及び改良点)

スクラバーへの上水供給用ボールタップが小さく、オーバーフローが生じていたの
で、ボールサイズを大型化しオーバーフローを防止した。

(効果)

オーバーフローが改善された。

1 3) 糖液濃縮設備

(改良目的及び改良点)

エタノールの蒸留エネルギーを抑制するため、発酵終了時のエタノール濃度を可能な限り高くする必要があり、低エネルギーで原料糖液を濃縮し、糖液濃度を高くする。

(効果)

糖化時のパルプ濃度を 1~2% としたため、糖化液の糖濃度も 1~2% と非常に低く、
発酵で得られるエタノール濃度も低いままであった。糖液濃縮設備を導入したことにより、
能力上、15% の糖液が得られることとなり、これは計算上 9% 程度のエタノールとなる。
実証運転時は糖化液量が不足したため、最高で C6 糖濃度 12.46% まで濃縮することができた。

1 4) 廃水処理設備

(改良目的及び改良点)

工場廃水を減量し、産業廃棄物排出量を抑制することを目的とした。

(効果)

アルカリを含まない工場廃水については廃水処理が可能となり、産業廃棄物排出量を抑制することができた。

1 5) 臭気対策設備

(改良目的及び改良点)

スクラバーを設置し、排出するガスの臭気強度を基準値以下にする。

(効果)

発酵時の発酵臭などが抑えられ、環境基準値以下を維持することができた。

1 6) M-405A 糖化・発酵槽洗浄殺菌自動化設備

(改良目的及び改良点)

糖化・発酵槽を殺菌するため、次亜塩素酸ソーダを自動で供給できるように、薬剤
タンクおよび薬注ポンプを設置する。

(効果)

糖化・発酵槽を薬液で殺菌できるようになり、反応中の腐敗リスクを軽減することができるようになった。

1 7) M-405A 糖化・発酵槽 pH 調整自動化設備

(改良目的及び改良点)

糖化・発酵槽の pH 調整を目的として、中和剤である硫酸を自動で供給し、糖化・発酵に最適な pH に自動で調整する。中和剤タンク、中和剤供給ポンプ、pH メーターを設置する。

(効果)

パルプスラリーを糖化液・発酵液送液ポンプを使って循環させながら、配管中の pH メーターで測定し、自動で pH 調整が可能となった。ただし、濃硫酸の配管が腐食され、弁の閉塞が数回発生し、硫酸による調整は困難であると考えられた。pH 調整剤をクエン酸としても発酵に影響しないことを確認し、クエン酸による pH 調整に切り替えた。また、pH 調整のために糖化液・発酵液送液ポンプを使うことで、配管中にパルプのロスが発生することから、24 年度には高濃度パルプ (3%以上) の攪拌をエアレーションに切り替えたことにより、循環ラインを使った pH 自動調整ができなくなったため、手動調整に戻すことになった。

1 8) M-405A 糖化・発酵槽温度調整自動化設備

(改良目的及び改良点)

糖化・発酵運転時の温度調節を自動で行えるようにするため、糖化液・発酵液の循環ラインに加熱・冷却を切り替えて制御可能な熱交換器を設置する。また、温調完了後の保温のため、スチームを使用せずに温度調整できる電気ヒーターをタンク壁に設置する。

(効果)

パルプ糖化液残渣が熱交換器の配管に詰まり、温度調節が行えなくなる状況が発生したが、この改良により、50℃の温調が配管閉塞時でも行えるようになった。さらに、液の循環が不要になることで、ポンプの常時稼働がなくなり、電気エネルギーの抑制につながると同時に温調のためのボイラー稼働時間も大きく減らすことができるようになった。

1 9) M-405A 糖化・発酵槽エア投入配管改造

(改良目的及び改良点)

糖化・発酵槽での高濃度パルプ(3%)の攪拌効率を向上するため、スパージャー式のエアノズルを設置し、タンクの全面で攪拌できるように改造する。

(効果)

ポンプ循環で攪拌していた時と比較し、酵素反応初期の攪拌効率が格段に向上し、糖化反応効率が良くなった。これにより、高濃度パルプの糖化が可能となり、生産効率の向上につながった。

2 0) 酵母・酵素溶解ユニット

(改良目的及び改良点)

ステンレス製の移動式溶解ユニットを設置し、ハンディー攪拌機とハンディーポンプを付属し、酵母や酵素などの溶解が現場で行えるようにする。

(効果)

移動式ユニットのため、酵母や酵素だけでなく、MF 膜や RO 膜の保存液などを作る際にも薬剤の溶解・注入が容易に実施できるようになった。

2 1) M-902 発酵槽 (セルラーゼタンク) 攪拌翼改造

(改良目的及び改良点)

発酵槽の攪拌翼を攪拌力の強い攪拌翼に変更し、パルプスラリーの攪拌ができるように改造する。

(効果)

発酵槽での酵素のオンサイト生産に備えるため、攪拌力の強い攪拌翼に交換したが、酵素のオンサイト生産液量を拡大しなかったため、発酵槽を使ったオンサイト生産は実施しなかった。酵素のオンサイト生産実証は酵素生産槽（C6 酵母培養液タンク）を用い、3000ℓ規模で実施した。

4-4-2 22年度

4-4-2-1 第一種圧力容器検査に伴う蒸解装置の改修

蒸解釜2本の第一種圧力容器検査を受けるにあたり、プラント施工者である木村化工機株式会社へ委託し、5月6日に安全弁を取り外し事前の自主検査を行ったところ、蒸解釜No.2に設置されていた安全弁の不良が確認され、製造元責任での修理となったため、検査当日は安全弁修理を前提として受検した。

検査は、5月12日に（社）ボイラ・クレーン安全協会により行われた。ファイバースコープによる内部の検査は異常無であったが、各蒸解釜に取り付けられた圧力計に、その温度が80℃を超えないようにする措置が講じられておらず、指導を受けた。

このため、圧力計にサイホン管を取り付けて（写真2）改めて再検査を受け、合格と判定された。なお、不良品であった安全弁については、修理後試験成績証明書を同協会に提出し、受理された。

4-4-2-2 冬季凍結防止対策の実施

二軸スクリーンプンプ、スクリーン送りポンプおよび黒液移送ポンプの三点（写真3）について、冬季凍結防止のために必要な冷却水ラインの水抜き弁が無かったため、5月11日にプラントより取り外して製造元工場において冷却水ラインの水抜き弁の追加を行い、6月18日に再度プラントに設置を完了した。

4-4-2-3 黒液濃縮装置導入

ソーダパルプ製造工程においては、多量の黒液が生成する（パルプ1トン当たり、7-10トン）。黒液にはパルプ蒸解に使用したアルカリ薬品とスギチップから溶出したリグニン等の有機物が合わせて15-20wt/v%含まれている。これを固形分60%以上に濃縮することで回収ボイラでの燃焼が可能となる。回収ボイラでは、黒液固形分中の約50%（有機分）が燃焼し多量の熱を発生するので、この熱を利用して蒸解に必要な多量の蒸気を発生させることができる。また、回収ボイラからソーダ灰（炭酸ナトリウム）として回収されたアルカリは苛性化工程を経て水酸化ナトリウムへと変換され、再利用されることになる。このように、回収ボイラでの黒液燃焼は、ソーダパルプ製造薬品とエネルギーの回収の中心であり、エネルギー多消費産業である紙パルプ工業を成立させる重要な役割を担っている。

今回導入した黒液濃縮装置は、チューブ式液膜流下型エバポレーターを採用しており、減圧下で黒液を濃縮する構造となっている。濃縮フローを図7に示す。

本装置の機器構成は下記のとおりである。

- 1) M-300 黒液濃縮ヒーター SUS $\phi 350 / \phi 1200 \times H6650$ (mm)
- 2) M-301 黒液コンデンサー SUS/SGP $\phi 300 / \phi 500 \times H2950$
- 3) M-302 熱圧縮機 SUS 125A \times L1210
- 4) M-303 濃縮黒液タンク FRP $\phi 1000 \times H1500$ 、1 m³
- 5) M-304 黒液供給ポンプ SUS 110L/min \times 8mH

- 6) M-305 黒液濃縮ヒーター循環ポンプ SUS 180L/min×25mH
- 7) M-306 黒液ドレンポンプ SUS 10L/min×13mH
- 8) M-307 黒液真空ポンプ SUS 0.27m³/min (於 13.3kPaA)

また、本装置は5.4トン／日の黒液処理能力を持ち、黒液のアルカリ濃度にもよるが、約60wt/v%まで固形分を濃縮することが可能である。その濃縮予想図を以下に示す（図8）。濃縮は、黒液の供給と濃縮が交互に行われるため、その濃度は鋸歯状となる。

本装置は図9に示すように、排液処理タンクに近接して設置されている。写真は、製造元の木村化工機株式会社工場における本設備主要装置構成部の気密試験（平成22年12月9日）の際のものである（写真4、5、6）。



写真3 凍結防止用水抜きラインを取り付けたポンプ類



写真2 追加したサイホン管

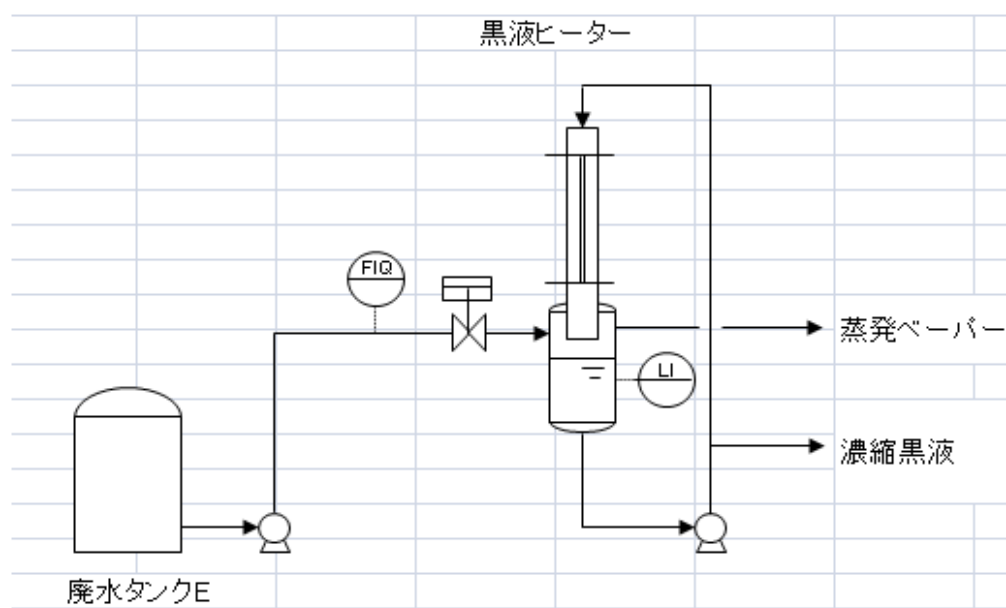


図7 黒液濃縮装置フロー

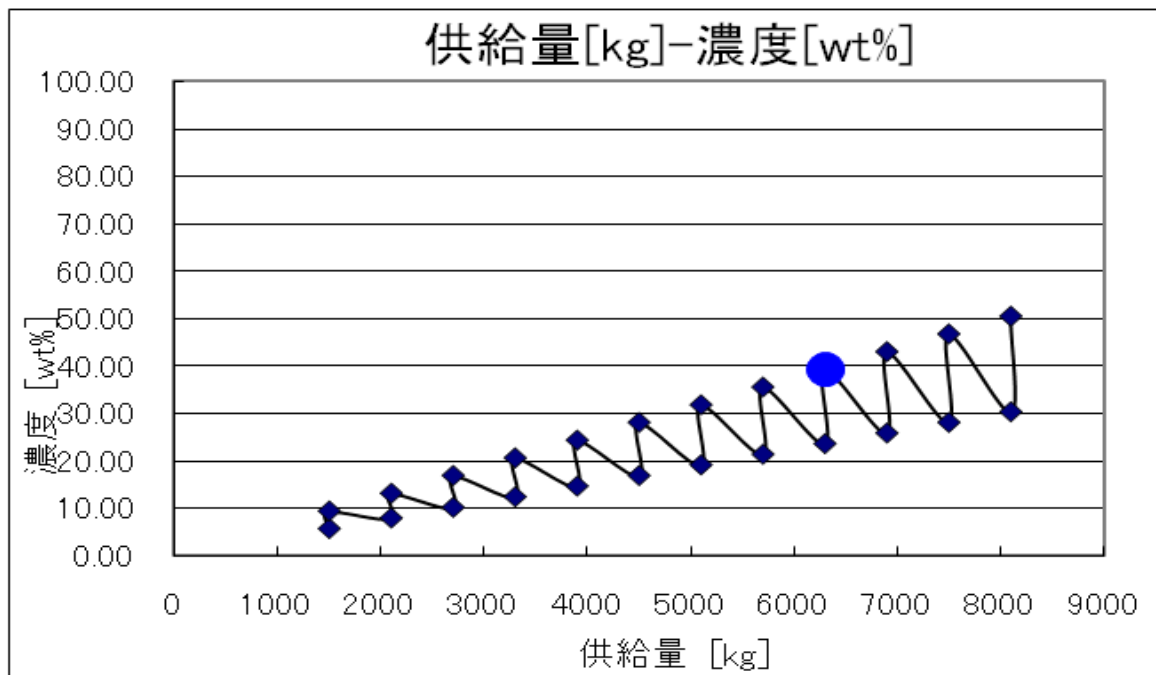


図8 黒液濃縮装置の濃縮予想図

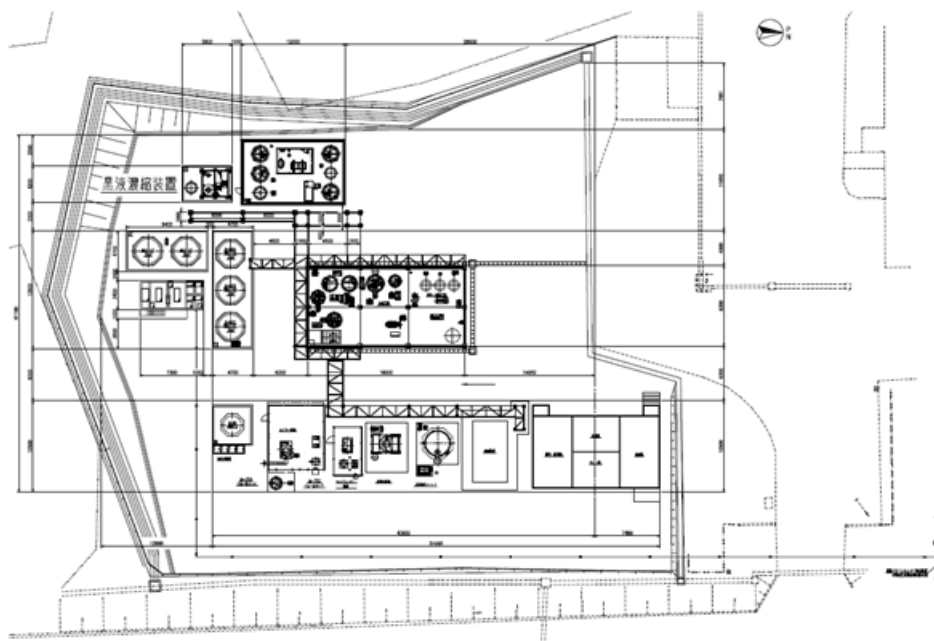


図9 黒液濃縮装置プラント内設置場所



写真 4 黒液濃縮ヒーター M300



写真 5 黒液コンデンサー M301



写真 6 熱圧縮機 M302

(改良目的及び改良点)

原料費 1 kg13 円の杉チップ 5kg を用いてエタノール 1L を 100 円で製造する場合、原料価格だけで 65 円が必要となる。本実証事業で採用しているソーダ・アントラキノン蒸解はパルプ工場で用いられているクラフト蒸解と同様に生じた黒液からエネルギーを回収することが可能であり、漂白まで含めたパルプ製造工程で使用するエネルギーの 1.8 倍のエネルギーを取りだしている。このエネルギー源である黒液の一部を系外に取り出し、含まれるリグニンを精製してマテリアル原料として利用できれば、エタノール製造価格の一部を補うことが可能となる。よって、黒液を回収ボイラで利用できる固形分 60%濃度まで濃縮し、その一部を取り出して用途開発に資することを実証するため、黒液濃縮装置を導入した。

(効果)

分離したリグニンを原料とした製品開発は、6－9 蒸解リグニンの分離とコンクリート用減水剤等のマテリアル製造に詳述する。この他に、1 回の蒸解で洗浄液と併せて約 2000L の黒液が排出されるが、これを 10 倍濃縮して 200L まで濃縮すると 1800L の水が除かれる。これまでは、この水も併せて産業廃棄物として 1 トン 15000-18000 円で処理していたので、黒液濃縮装置の導入により 1 回の蒸解当たり 27000-32400 円の排液処理経費を節減できるようになった。

4－4－3 23年度

4－4－3－1 酵素生産槽、発酵槽の改良

1) M-409 酵素生産槽 (C6 酵母培養液タンク) pH 自動調整設備

(改良目的及び改良点)

酵素生産槽での酵素生産時の pH 自動制御のため、pH メーター、アンモニア注入ユニットを設置する。

(効果)

手動での pH 制御では pH が大きく変動したため、酵素生産性が低かったが、自動制御できるようになって、酵素生産性は約 1.7 倍向上した。また、pH の測定もサンプリング時にしかできなかったが、連続してモニタリングできるようになり、酵素生産技術開発に重要なデータが蓄積できるようになった。

2) M-902 発酵槽 (セルラーゼタンク) pH 自動調整設備

(改良目的及び改良点)

発酵槽でのエタノール発酵時の pH 自動制御のため、pH メーター、アンモニア注入ユニットを設置する。

(効果)

pH 値はサンプリング時にしか測定できなかったが、連続してモニタリングできるようになり、発酵時の pH 変化データが蓄積できるようになった。また、pH を制御することにより、pH の低下を抑制できたため、発酵速度の向上につながった(写真 7、8)。

3) M-902 発酵槽 (セルラーゼタンク) サンプリング口追加

(改良目的及び改良点)

発酵槽直下にサンプリング口を設置し、発酵液のサンプリングを行えるように改造する(写真 9)。

(効果)

これまで、サンプリングは発酵液廃棄口から行っていたが、配管が長く、液のロスも大きかった。サンプリング口をタンク直下に設置したため、ロスが少なくなるとと

もに、取り出しも容易に行えるようになった。



写真7 pH調整液タンク・ポンプ



写真8 セルラーゼタンク下部のpH電極



写真9 セルラーゼタンク下部配管に取り付けたサンプルロ（写真中央）

4-4-3-2 その他の改良



写真 10 破裂した薬液戻しラインサイトグラス



写真 11 ステンレス製盲板に置き換えたサイトグラス

1) 薬液戻しラインサイトグラスの修理

7月5日の蒸解（第二回運転）で薬液戻しラインのサイトグラスが運転中に破裂した（写真 10）。破損したサイトグラスは、対薬剤性を向上させるために、ガラスの一方にテフロン膜をコートした製品であったが、使用中にその膜が剥がれたため、ガラスがアルカリで浸食を受け、破裂に至ったものと推定する。そこで、そのサイトグラスを写真 11 のようにステンレス製の板に置き換えた。これにより、内部の薬液の流れは観察できなくなったが、高温高圧のアルカリ溶液が噴き出すサイトグラス破裂事故は防止できるようになった。

2) ロータリーバルブパッキン補修

ロータリーバルブの回転軸シールにはグランドパッキンが6本（片側）使用されているが、170℃、7気圧の黒液をシールすることは困難であり、漏れた黒液がシール水に混じり回収水ラインにアルカリが混入する結果となる。また、運転中に黒液を含んだ蒸気が漏れることにより、蒸解温度を維持することが困難となるため、パルプの蒸解不良の原因となる（写真 12, 13）。これまで、蒸気漏れの度にパッキンの締め付けや交換を行ってきたが、今回の24時間運転において、13時に交換したパッキンは次の日の朝4時に再度蒸気漏れを生じており、パッキンの寿命の短さが問題となっている。これを完全に解決するには、ロータリーバルブ自体の撤去が必要である。

3) 薬液循環ライン配管改造工事

薬液循環ラインには、先の運転で破裂したサイトグラスと同様の物が取り付けられている。こちらは、薬液戻し弁ラインとは異なり運転時に大きな圧力変動が加わるわけではないが、運転の安全を考えてサイトグラスを取り外し、ステンレス製の円盤に交換した。また、このラインは蒸解釜2からダイレクトにサイトグラスまで配管が繋がっており、サイトグラス部分で漏れが発生した場合に、それを阻止するバルブが存在しない。よって、サイトグラス部の運転中のメンテナンスを可能とするため、サイトグラス上部にボール弁を増設した（写真 14）。

4) 廃水処理設備補修

平成23年3月の東日本大震災の影響とみられる配管の破断や配管の沈み込み、さらに、地下埋設配管からの漏出も確認されたため（写真 15）、平成23年度の実証運転前に補修工

事を実施した。（木村化工機が実施）



写真 12 黒液の混じった蒸気が漏洩したロータリーバルブ

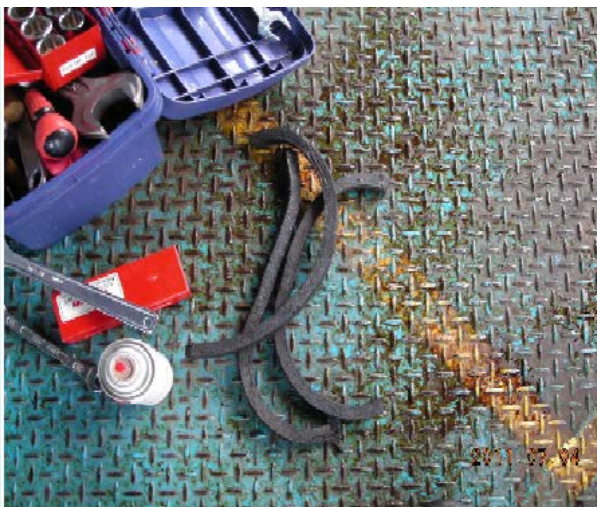


写真 13 取り外したグランドパッキン(アルカリで劣化)



写真 14 薬液循環ラインサイトグラス上部にボール弁を増設



写真 15 廃水処理設備配管の破損部

4-4-4 24年度

4-4-4-1 冬季損傷部分の修理、点検

当年度は例年に比較してかなり降雪量が多かったため、運転開始前に主としてユーティリティー関係の立ち上げを行い、凍結により破損している箇所の調査を行った。上水及び冷却水を通水したところ、プラント架台内、黒液濃縮塔および糖液濃縮建屋内でフランジ接続部分のパッキン破損による漏水箇所が数か所認められたので、これを修理した。また、冷却水については、冬季停止中に生じた配管内の錆びにより、通水後に冷却塔およびコンプレッサー配管に断水が生じたため、これら断水部分を解放し内部の錆を除去した。さらにボイラーの凍結破損調査を行ったところ、軟水製造装



写真 16 凍結により損傷したボイラー部品

ングの状態を確認しオイルパン内を清掃した後、新たなクーリングコイルを取り付けて冷却ラインを復旧した。また、管理棟内の小便器水洗用フラッシュバルブが凍結破壊していたので、これを交換して修理した。

置配管接続部分の亀裂、ボールタップバルブの破損および蒸気圧力センサ部分チーズの亀裂および蒸気ドレン配管の凍結割れが認められた（写真 16）。このうち、ボールタップ以外は応急処置を行って復旧させたが、ボールタップについては新たな補修部品が必要となったため、製造業者である日本サーモエナーに修理見積もりを依頼し、ボイラーの起動を断念した。

その他に、昨年度の運転中に水漏れを生じた二軸スクリープポンプオイルパン内冷却配管をオイルパンごと取り外し、ベアリ

4-4-4-2 ロータリーバルブ短管置換え作業

平成 23 年度までの実証運転で、前処理としてのアルカリ蒸解条件を確立したので、平成 24 年度は 5 月 28 日より、オンサイト酵素生産および糖液高度濃縮試験に供するパルプ約 150kg(乾燥換算)を製造するためにスギチップの蒸解を行った。28 日は、日本サーモエナーによるボイラーの修理が午前中に予定されていたため、ロータリーバルブのグランドパッキン交換を行ったところ、グランドパッキン押えリングを支持するためのスタッドボルトが 1 本折損し、蒸解運転不能となった。ボルトは、写真 17 に示すように折損断面の 1/3 が黒く変色しており、金属疲労によりクラックが入っていたため強度が著しく低下していたものと推定する。



写真 17 スタッドボルトが折損したロータリーバルブ基部（左）と、ボルトの破断面(右)

この折損したボルトをロータリーバルブ本体から取り除くため、ポンチで叩いて折損部分を回転させることを試みたが、好ましい結果は得られなかった。よって、製造メーカーである新菱工業（株）に連絡を取り善後策を検討したが、修理するためには工場に送り返す必要があるとの見解であった。しかし、次の運転を 7 月 2 日から予定しているため、このロータリーバルブを撤去して蒸解釜 1 と 2 を短管で接続し、運転を可能とした。



写真 18 配管取り外し中のロータリーバルブ

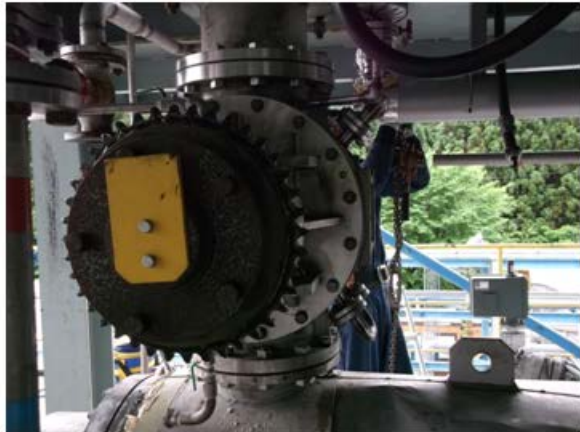


写真 19 周辺配管を外したロータリーバルブ

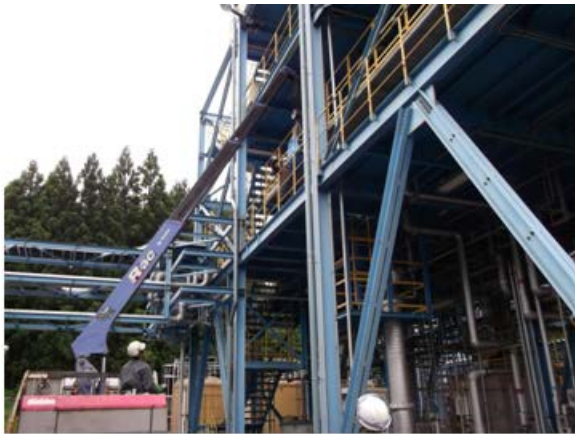


写真 20 ユニックで引き出し中のロータリーバルブ



写真 21 短管で接続した蒸解釜

グランドパッキン押え用スタッドボルトが折損して運転不能となったロータリーバルブを取り外し、蒸解釜 1 と 2 を短管で接続する工事を 6 月 22 日に行った。

写真 18, 19 に示すように、工事はロータリーバルブへの蒸気、シール水配管等を取り外し、蒸解釜との接続ボルトを取り去り、本体からモーター等の補機を取り外したのち、ユニックによりバルブ本体を引き抜いて撤去し、最後に蒸解釜を短管で接続して終了した（写真 20, 21）。

ロータリーバルブは、蒸解釜 1 と 2 の運転温度を別個に変えるために設置したが、針葉樹の蒸解では蒸解釜は 1, 2 とも 170℃に設定しており、取り外しに伴う悪影響は無いと考える。

4-5 周辺対策（産廃、廃液処理等）

実証施設には 5 本（20 m³×5）の廃液タンクを設置し、排出される廃液は、直接廃液タンクに廃棄されるほか、すべての機器に設置されたピットの中に排出され、外部に漏れないようになっており、ピットに排出された廃液も廃液タンクへポンプで移送できる仕様になっている。廃液タンクは、アルカリ性の廃液（3 本）、生物処理可能な廃液（1 本）、黒液（1 本）に分類して貯留した。このうち黒液は黒液濃縮設備により濃縮し、事業で使用した。

4-5-1 産業廃棄物処理

アルカリ性の廃液は産業廃棄物の廃アルカリとして適正に処分した。

蒸解廃液のうち黒液が混入し、廃アルカリの基準 pH を超える場合には、クエン酸により中和し、pH12 以下の基準値に調整した。実証運転期間中の廃液の運搬は協業組合タイセイが行い、焼却処分はエコシステム秋田株式会社が行った。平成 21 年度の廃水処理設備や平成 22 年度の黒液濃縮設備が設置されるまでは全ての廃液を産業廃棄物として処分した。

4-5-2 廃水処理

工場で排出される糖化液、発酵液、各種洗浄液など、生物処理により河川放流可能な廃液については、廃水処理設備設置後は廃水処理を行い、処理水を水質分析して基準値を確認後、河川放流した。

河川放流の基準は、秋田県公害防止条例、第二種水域の規制値である pH5.8~8.6、BOD:60mg/ℓ未満、COD:60mg/ℓ未満、SS:120mg/ℓ未満、N-hexane 抽出物: 30mg/ℓ未満とした。pH は実証施設で測定し、そのほかの項目の水質分析は株式会社環境研究センターに発注し、測定値は計量証明書で確認した。確認が取れるまでは、廃液タンクおよび廃水処理設備の回分式曝気槽、汚泥貯留槽で貯留した。

4-6 施設保守・管理（第一種圧力容器検査、ボイラー等点検）

4-6-1 第一種圧力容器継続検査

実証施設の装置の中で、（簡易）容器及び小型圧力容器のいずれにも該当しない規模の大きい圧力容器で、第一種圧力容器に該当する装置があったことから所定の検査を実施した。具体的には、製造許可をはじめ、製造又は輸入、設置などの各段階で都道府県労働局などによる検査が義務付けられていた。第一種圧力容器は、労働安全衛生法施行令第 1 条第 5 号に定義され、ゲージ圧力 0.1MPa 以下で使用する容器で、内容積が 0.04m³ 以下のもの又は胴の内径が 200mm 以下で、かつ、その長さが 1000mm 以下のもの及びその使用する最高のゲージ圧力を MPa で表した数値と内容積を m³ で表した数値との積が 0.004 以下の容器を除く、となっている。

本プラントでは、平成 20 年度に設置した M-09 パンディア式コントロールスクリー

No.1 と No.2 がこれに該当し、化学設備関係第一種圧力容器区分の反応器に分類されている。この取り扱い責任者は化学設備関係第一種圧力容器取扱作業主任者技能講習修了者となるので、山本幸一氏（東北支所長）が担当した。

ボイラーや第一種圧力容器は、使用中に高温、高圧を受けることから、使用とともに部材に変化が生じ、胴や管などに過熱、腐食、割れ等の損傷を生じる恐れがある。このため労働安全衛生法第 41 条第 2 項で、定期的に損傷の有無等の状況をチェックして、継続して使用できるかを見極める検査の実施を義務付けている。

平成 20 年度の容器性能検査は、ボイラ・クレーン安全協会秋田県支部が行った。また性能検査前の安全弁等のチェックはプラント設計施工者である木村化工機に委託した。

平成 21 年度の継続検査は、平成 22 年 5 月 11 日～13 日に実施した。蒸解釜 2 本の第一種圧力容器検査準備は、プラント施工元である木村化工機株式会社に委託し、5 月 6 日に安全弁を取り外して事前検査を行ったところ、No.2 パンディア式コントロールスクリュース蒸解釜に設置されていた安全弁に漏れが発見され、不良品であることが明らかとなった。よって、これは製造元責任で修理を行う事とした。従って、検査当日は安全弁不良を前提として検査を行った。5 月 12 日、(社)ボイラ・クレーン安全協会秋田支部検査員が来場してファイバースコープを用いて内部の検査を行ったところ、内部は異常無しとなった。しかし、それぞれの蒸解釜に取り付けられた圧力計に、その温度が 80℃を超えないようにする措置が講じられておらず、検査不合格となった（竣工時の検査では合格とされていたので、検査員の見落としとの事）。そこで、圧力計にサイフォン管を取り付け、5 月 13 日の再検査で合格と判定され、検査証の交付をうけた。尚、不良品であった安全弁は、修理後試験成績証明書を 5 月 28 日の期限までに提出することで、不問とされた。

ところで、第一種圧力容器の検査では、内部の目視による劣化度の検査を必要とされているが、本蒸解釜は内部にスクリュース式フィーダーを持つ密閉構造であるため、これを開放するためには蒸解釜 2 本で 4 百～5 百万円の工事費が必要になると概算される。安全協会から、蒸解釜壁面の浸食を超音波厚み計で測定することで代替するとの提案があったことを付記する。

平成 22 年度検査は、平成 23 年 3 月 7 日に実施した。事前に超音波厚さ計 DM5E（GE センシング&インスペクション・テクノロジーズ株式会社製）により No.1 および No.2 パンディアの入り口、中央、出口の下部側を測定したところ、設計値 5mm に対して 4.9～5.1mm の範囲であった。また、昨年不良が発見された安全弁も木村化工機株式会社に委託した事前の性能検査で異常は認められなかった。当日、検査員によりファイバースコープで内部確認が行われ、異常が認められなかったので検査合格となった。検査後、自主点検簿に検査員と取り扱い主任の押印を行うよう指導があった。

平成 23 年度検査は、平成 24 年 3 月 1 日に実施した。平成 22 年度と同様に、事前に超音波厚さ計により No.1 および No.2 パンディアの入り口、中央、出口の下部側を測定したところ、設計値 5mm に対して 4.9～5.1mm の範囲であった。また、安全弁も木村化工機株式会社に委託した事前の性能検査で異常は認められなかった。当日、検査員によりファイバースコープで内部確認が行われ、異常が認められなかったので検査合格となった。検査後、自主点検簿に事業主（理事長）の押印を行うよう指導があった。

平成 24 年度は、事業最後年度でプラントを解体するため、第一種圧力容器の継続検査は行わなかった。

4-6-2 ボイラー自主点検

平成 24 年の実証運転前にボイラーの自主点検をボイラーのメーカーである株式会社日本サーモエナジーに発注し、実施した。

4-7 施設整備結果の検証及び考察

プラントに設置した設備は、主として蒸解設備、パルプ洗浄装置、糖化・発酵設備及びユーティリティー設備である。蒸解設備については、当初、プレスチーマー部分でのチップの滞留、蒸解釜からのパルプの排出不良が起こったが、蒸解液を釜へ押し込むスチームの圧力を上げること、蒸解釜出口に二連ボール弁を追加する改良によって解決した。パルプ洗浄装置については、当初、パルプ詰まりが頻繁に生じたが、ノットプレッシャースクリーン配管のレデューサーを撤去して原料タンクまでの配管を 100φに変更することで解決した。糖化・発酵設備では、エアレーションによるパルプと酵素の混合攪拌が可能にしたことから、糖化時のパルプ濃度を 3.5%まで上げることができた。また、セルラーゼタンクに pH 自動調整設備を設置したことにより、酵素生産効率が大きく増大した。ユーティリティー設備については、冬季にボイラーやコンプレッサー配管接続部に亀裂が生じることがあったが、適宜修理することで対応した。上記のことから、アルカリ蒸解・酵素糖化法によるエタノール製造実証プラントとしての施設整備は、ほぼ達成できたと判断する。

残された大きな問題点としては、酸素漂白設備の導入が挙げられる。本施設ではパルプの漂白にハイポ漂白を用いたが、ハイポ漂白は酵素糖化率の改善には有効であったが、酵素使用量の低減には効果的ではなかった。酸素漂白設備の導入によって酵素工程の更なるコスト低減の実証が必要である。

5. 実証計画及び実施結果

事業全期間の実証計画を表 8 に記す。また、各技術実証課題項目とその解決方法、達成目標及び達成状況を表 9 に示す。

表 8 実証計画

項目	森林資源活用型 ニュービジネス創造		森林整備効率化支援機械開発事業		
	20年度	21年度	22年度	23年度	24年度
小規模連続蒸解技術		←→	←→		→
糖化技術の最適化	←		←→		→
発酵技術の最適化	←		←→		→
蒸煮処理によるヘミセルロースの分離		←→			
蒸留技術の効率化				←→	
蒸解リグニンの分離とマテリアル変換		←→	←→		→

表 9 技術実証課題とその解決方法、実証の達成目標及び達成度

課題項目	解決方法	達成目標	達成度
1 小型連続 蒸解技術 の針葉樹 対応	<ul style="list-style-type: none"> ・別事業で開発した針葉樹蒸解の成果や委託調査結果を基に、実証装置を設計・開発し、実証を行う。 ・蒸解温度、アルカリ濃度を検討し、小型連続蒸解の収率及び脱リグニンのデータ精度を向上させることにより、スギ材に適した小型連続蒸解条件を確立する。 ・ハイポ漂白処理の糖化効率に及ぼす効果を検証。 ・スギ材を常温常圧下でオゾン酸化してリグニンの一部をシュウ酸に変換し、水洗後に蒸煮処理することによりヘミセルロースを分離する（実験室）。 		<ul style="list-style-type: none"> ・平成21年度：実験室で50-70%のヘミセルロースを分離し、アルカリ蒸解前処理前に蒸煮処理工程を追加すれば収率が約30L/t向上することを確認。 ・平成23年度：スギ切削チップによる半バッチ式蒸解運転法を確立（167℃、滞留2時間、活性アルカリ15%）し、パルプ収率 44%を達成。実証施設での24時間連続運転を実施。破碎チップ、林地残材によるプラグ形成を確認し、蒸解試験実施。
2 糖化技術 の効率化	<ul style="list-style-type: none"> ・前処理パルプ濃度、パルプスラリーの攪拌条件を検討し、糖化条件の最適化を図る。 ・糖化活性の高い安価な酵素選別のため、スギパルプを唯一の炭素原料とする堆肥を作製し、成果を活用（東京大学農学生命科学研究科再委託）。更に、酵素のオンサイト生産の炭素源としてスギパルプを使用し、培養工程でのpH自動調整を行うことで、酵素生産量の向上、生産コストの低減を図る。 ・アルカリ条件下で高い活性を維持するセルラーゼを開発（早稲田大学理工学術院先進理工学部応用化学科木野研究室再委託） 	エタノール 収率を 220L/ t エタノール 製造コスト 100円/L	<ul style="list-style-type: none"> ・平成21年度：糖化タンクの攪拌装置を改良。 ・平成22年度：ハイポ漂白効果を実証施設で検証。酵素の選別を実施。 ・平成23年度：ハイポ漂白処理パルプの最適酵素使用量を決定。セルロース粉末を炭素源とした酵素のオンサイト生産で酵素コストを110円から56円に削減。 ・平成24年度：パルプを炭素源とした酵素のオンサイト生産で酵素コストを15円に削減。糖化率C6糖当たり 97.1%を達成（GC220使用）。
3 発酵技術 の効率化	<ul style="list-style-type: none"> ・膜濃縮装置で糖化液の糖濃度を高め、発酵条件の最適化を図る。 ・グルコース存在下でもキシロースを分解利用できるエタノール生産変異株NDR43を造成し、グルコースからの生産収率の高い<i>Saccharomyces cerevisiae</i>を組み合わせ、発酵途中でエタノール分離を必要としない効率的プロセスを検証。また、<i>S. cerevisiae</i>のみによる発酵で得られた発酵液の蒸留残渣にキシロース発酵酵母を作用させた場合のエタノール生産の可能性を検討（早稲田大学理工学術院先進理工学部応用化学科再委託）。 		<ul style="list-style-type: none"> ・平成22年度：<i>S. cerevisiae</i>への遺伝子導入は安定した発現がなく断念。<i>P. stipitis</i>の育種では、遺伝子破壊カセット構築に成功。 ・平成23年度：膜濃縮装置による発酵を検証し、糖液濃度2.6%の糖化液から95.6%の発酵効率でのエタノール生産を実証。 ・平成24年度：糖液濃度7.4%、発酵時間45時間で発酵収率96.5%を達成。
4 蒸留技術 の効率化	<ul style="list-style-type: none"> ・発酵工程で得られたエタノール液を蒸留し、95%のエタノール液を製造（他のプラントを活用し、燃料用エタノールとしての品質評価を行う。） 		<ul style="list-style-type: none"> ・平成23年度：他のプラントの蒸留装置で99.5%エタノール液を製造、JAS規格製品を製造できることを確認。
5 蒸解リグ ニンの分 離とマテ リアル変 換	<ul style="list-style-type: none"> ・蒸解リグニンの高付加価値化のための製造技術の開発として、黒液から大量の蒸解リグニン粉末を調製する技術及び得られたリグニンからコンクリート減水剤等の機能性リグニンを製造する技術の検証を行う。 ・蒸解リグニンを重金属吸着性土壌改良剤等のマテリアル製品として利用するため、森林総合研究所及び秋田県立大学のほか、関連企業等へのサンプル提供を通じて幅広く検証する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・製造コスト100円/Lを達成するリグニンの有価物化 ・リグニン粉末の効率的調製 ・市販品の2倍以上のコンクリート流動性付与 ・リグニンサンプル提供2件 	<ul style="list-style-type: none"> ・平成22年度：黒液濃縮装置設置。 ・平成23年度：黒液を濃縮しリグニン粉末を調製する効率的な方法を検証。また、黒液リグニンから土壌改良剤の試作、糖化残渣からWPC成形体を作成し、スギ木粉と糖化残渣をWPCに混練したものは引張強度が増大することを確認した。リグニン粉末試料を2件提供。 ・平成24年度：市販品より3倍程度高い流動性を示すコンクリート減水剤の製造を実証。スギ木粉と黒液リグニンをWPCに混練したものは市販品より優れた引張強度、寸法安定性を示すことを確認した。

6. 技術実証

6-1 小型連続蒸解技術の針葉樹対応

6-1-1 実証目的及び課題

6-1-1-1 実証目的

木材に含まれるセルロースやヘミセルロースを糖化・発酵してエタノールを生産する試みは18世紀から行われ、実際に硫酸や塩酸で木材を加水分解して得た糖類を原料にエタノールを生産するプラントが稼働してきた。しかし、それらは酸を使うことによる装置の腐食や困難な操業性、糖の過分解による収率低下、酸回収によるコスト増などの問題を解決できず、共産国や戦時下以外では経済的に成立し得なかった。

一方、酵素セルラーゼを用いたセルロースやヘミセルロースの糖化は、酸の使用が抱えていた製造コスト以外の様々な問題を解決したが、残されたそのコスト問題を解決するため、世界中で酵素の比活性向上やコストダウンに関する研究が盛んに行われている。

木材の細胞壁中に存在するリグニンが糖化酵素のセルロースへの接触を妨げることはよく知られており、酵素を木材に作用させる場合には前処理としてリグニンを除く操作が必要となる。この処理は、すでに製紙工場において紙の原料であるパルプを生産する蒸解法として確立されており、亜硫酸塩を使用するサルファイト蒸解（SP）法および水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムを用いるクラフト蒸解（KP）法がよく知られている。しかし、前者は亜硫酸ガス、後者は硫化水素を始めとする悪臭物質を排出するので、本製造システムでは、こういった有害物質を排出しないソーダ・アントラキノン蒸解法を用い、この蒸解法の、蒸解の最も困難なスギ材への適用を実証することとした。

6-1-1-2 実証課題

1) 針葉樹蒸解条件の決定

水酸化ナトリウムのみを用いるソーダ蒸解法は現行のKP法が開発される前に使われていた技術であるが、蒸解助剤のアントラキノンを追加することにより、広葉樹及び非木材についてはKP法と同等の脱リグニン効果を発揮できることが明らかになっている。また、生産設備に関しては国内のほとんどの製紙工場で実施されている現行KP法と同様のものを使用することができ、技術的に確立されている。但し、針葉樹、特にスギ材への適用は世界的にも例がないので、その蒸解条件を確立する必要がある。

6-1-2 解決方法

プラントで使用する原料、設置された機器の稼働条件に合わせて実験室スケールで基礎データを収集し、それを元にプラント実機で蒸解条件の検討を行う。

6-1-3 達成目標

スギ製紙用切削チップ（含水率50%）を原料とした時、パルプ収率40%以上、残留リグニン量4%以下、未蒸解残さ（粕率）5%以下（対チップ）を蒸解前処理の達成目標とする。

6-1-4 達成状況及び問題点

6-1-4-1 試運転

平成20年度に配管、タンクの洗浄を兼ねて機械設備の水運転を実施し、設計通りの設備であることを確認した。これに引き続き、蒸解設備にチップを投入し、昇温テストおよび高温による配管部などのボルトの増し締め（ホットボルディング）を実施した。また、スギチップの定量投入のための試験を実際に使用するチップを使って実施し、チップ定量供給機の運転周波数と供給量の関係を調べた（図10）。また、アルカリ液投入ラインの定量供給ポンプの測定も実施し、所定濃度のアルカリ液投入を確認した。試運転では、蒸解を行うパンディア式コントロールスクリュウの168℃までの昇温を確認した。各種シール水やドレン水の漏れについては、排水ラインへ配管することにより漏れが生じないようにした。また、蒸解後のパルプと黒液の分離、二連洗浄機によるパルプ洗浄を確認した。パルプはpH8まで洗浄されていた。これにより、20年度設置設備により、パルプ製造が可能であることを確認し、蒸解工程の試運転を完了した。

糖化発酵工程では水による昇温テスト、冷却テスト、殺菌テストを行い、また、無菌フィルターを通した無菌エアによるエアレーションテストを実施した。さらに、移液用のポンプの稼働を確認し、試運転を完了した。

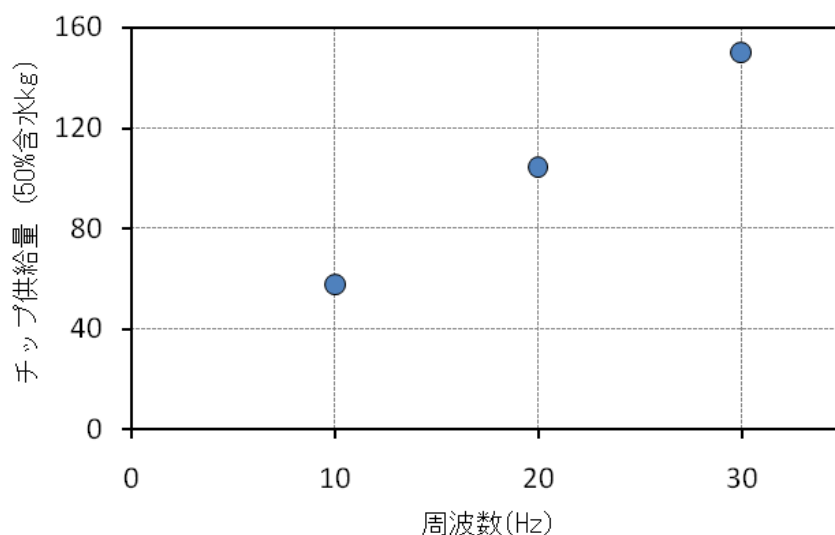


図10 供給機のインバータ周波数とチップ供給量の関係

6-1-4-2 スギの産地による蒸解性の差異の検討

スギは、その産地によって心材と辺材の比率や抽出物の含有量などが変動し、パルプ蒸

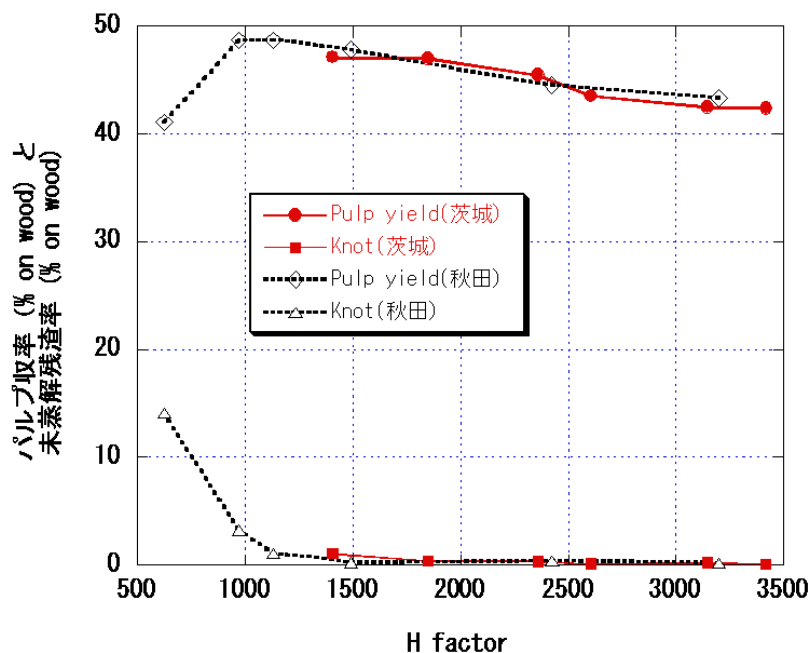


図 11 茨城産スギと秋田産スギのアルカリ蒸解によるパルプ収率と未蒸解残さの比較

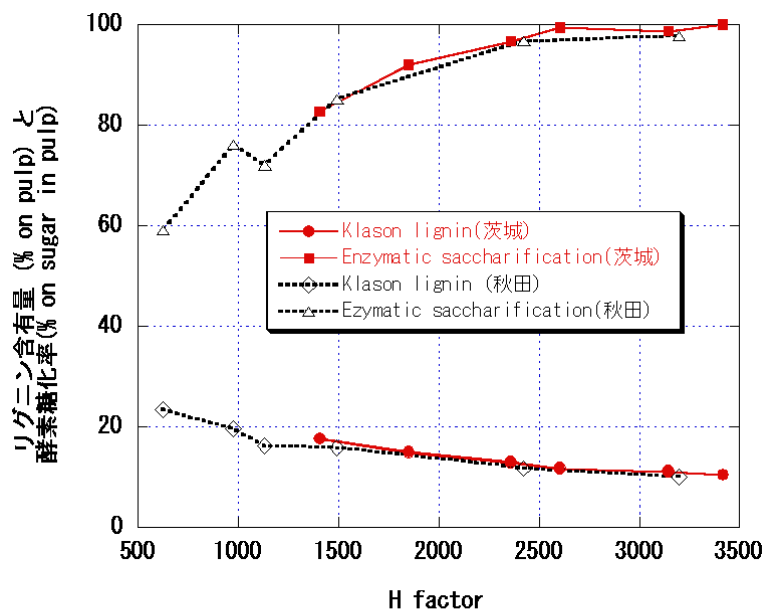


図 12 茨城産スギと秋田産スギのアルカリ蒸解によるリグニン量と酵素糖化の関係

製したパルプは、JIS 法により Klason リグニン量を定量するとともに、セルラーゼ製剤（メイセラーゼ、明治製菓）をパルプ乾燥重量当り 20%添加し、pH4.8, 40℃で~96 時間加水分解して糖化率を算出した。

解性が大きく異なることがよく知られている。よって平成 21 年度に、これまで実験室での前処理条件開発に使用してきた茨城県産スギと、木質バイオマス製造実証プラント建設地の周辺で入手できるスギとのソーダ（アルカリ）蒸解前処理適性の比較を行った。

試験に用いた秋田県産製紙用スギ切削チップは、秋田県北秋田市森吉チップセンターより購入した。このチップを気乾状態まで乾燥し、約 150 g（乾燥重量）を 2 L 容ステン

レス製オートクレーブに充填した。蒸解液として 900ml の水酸化ナトリウム水溶液（活性アルカリ 20%、液比 6、対チップ当り 0.1% のアントラキノンを含む）を加え、室温から 170℃まで 90 分、その後 170℃を 0.5~3.0 時間維持してアルカリ蒸解した。蒸解の程度は H ファクター（蒸解温度×蒸解時間×脱リグニン反応速度定数）で表した。

スギチップは蒸解後黒液を除き、ディスインテグレーターで解繊し、フラットスクリーンで洗浄した後、パルプ収率を算定した。また、未蒸解残渣である Knot は、フラットスクリーンに残留したものの乾燥重量%として示した。調



写真 22 4L オートクレーブ（左）と 150ml オートクレーブによる試験蒸解の様子

秋田産スギチップと茨城産スギチップのアルカリ蒸解によるパルプ収率と未蒸解残渣率を図 11 に示した。ここで H ファクター1000 は蒸解時間約 1 時間、1500 は 1.5 時間、2000 は約 2 時間に相当する。H ファクター1500 以下では、これまでの基礎検討（農林水産技術会議委託プロジェクト「稲わら等の作物の未利用部分や資源作物、木質バイオマスを効率的にエタノールに変換する技術の開発」）において満足な酵素糖化率が得られないことが明らかとなっているので、1500 以上の H ファクターで比較した。その結果、パルプ収率と未蒸解残渣率に秋田と茨城の産地の差はほとんど認められなかった。次に、Klason リグニン量と酵素糖化率（図 12）について検討したところ、茨城と秋田の産地間の差異は認められず、パルプ中の残留リグニン量を 10% 程度まで削減することができれば、パルプに含まれる糖分のほぼ全量を酵素糖化することが可能であった。よって、秋田産スギチップのアルカリ蒸解適性は、これまで試料として使用してきた茨城県産スギチップと同等であり、これまで蓄積したデータを適応できるものと結論した。

6-1-4-3 連続蒸解装置運転条件の検討

実験室でアルカリ蒸解に用いるバッチオートクレーブは、室温から 170℃まで 90 分かけて昇温し、その後約 2 時間 170℃でスギチップの蒸解を行っている。これに対して、プラントに設置する連続アルカリ蒸解装置は、図 4 に示すようにチップを水で洗浄したのち、98℃の水蒸気で約 20 分間前加熱し、その後パンディアチューブ式の反応管中で 170℃、120 分のアルカリ蒸解を行う設計となっている。このように、バッチ式と連続式の違いに起因して昇温条件に大きな違いが生じるので、平成 21 年度にその蒸解性への影響について検討した。なお、2 または 4L 容量のオートクレーブでは、熱容量が大きいため連続式を模した急激な昇温条件を付与することは不可能なので、写真 22 に示す 150ml 容の小型オートクレーブを用いて、本検討を行った。

連続式蒸解装置の蒸解条件は、耐圧硝子工業製ステンレスオートクレーブ TVS-1 型 150ml 容を 170℃の油浴に浸漬して再現した。2 または 4L の蒸解用ステンレスオートクレーブは、活性アルカリ 20%、アントラキノン 0.1%、液比 6 の蒸解条件を採用しているので、蒸解液中の初期水酸化ナトリウム濃度は 26g/600ml で 4.3%となる。TVS-1 型オートクレーブでは内容量 150ml のため、チップを蒸解液中に浸漬するには液比を 10 まで上げねばならない。パルプ蒸解の場合、活性アルカリは対チップ当りで算出するが、液比 10 で全活性

アルカリを大型オートクレーブと同率で添加すると、初期アルカリ濃度は 2.6% となり蒸解を進めるための十分なアルカリ濃度が得られない。よって、これまでの予備検討から、液比 10 で初期アルカリ濃度およびアントラキノン濃度を大型オートクレーブと同一の 4% および 0.1% とすることとした。

蒸解後、パルプは黒液をろ過して分離し、蒸解チップはホモジナイザーで解繊し 60℃ の水で洗浄したのち秤量してパルプ収率を算出するとともに、TAPPI T249-cm85 で硫酸加水分解不溶分（リグニン）を定量した。

4 L オートクレーブを用いたバッチ式アルカリ蒸解では、スギチップを蒸解する場合、初期アルカリ濃度 4.3%（液比 6 の場合）および 120 分の蒸解時間が必要であることが明らかとなっている。これに対して、連続式蒸解条件を再現した小型オートクレーブによる蒸解では、表 10 に示すように 4% の初期アルカリ濃度で 120 分間蒸解しても、バッチ式の 90 分の蒸解結果に相当する程度であった。これは、バッチ式の場合、加熱温度には 170℃ の蒸解温度に到達するまでの約 90 分の昇温工程が含まれているが、これを含まない連続式では加熱時間が不足するため、脱リグニンが不十分になると考える。連続式の場合、2 本のパンディア式反応管を用いた滞留時間を装置最大の 2 時間と設計しているの、これ以上滞留時間を延ばすためには蒸解の途中で送りスクリュウを停止することになる。或いは、滞留時間は 120 分としてアルカリ濃度を表 10 に示すように 5% に上げて対処すべきであると考えられる。

表 10 実験室規模での秋田スギアルカリ蒸解性評価

初期アルカリ濃度 (% in solution)	蒸解温度 (℃)	蒸解時間 (分)	パルプ収率 (% on dry wood)	リグニン量 (% on dry pulp)
小型オートクレーブによる連続式装置加熱条件の再現				
2. 6	170	120	73. 4	22. 0
3. 2	170	120	52. 4	17. 3
4. 0	170	120	49. 8	14. 3
4. 0	170	150	44. 7	10. 9
5. 0	170	120	45. 5	10. 5
4 L オートクレーブバッチ式蒸解装置による蒸解結果				
4. 3	170	90+30	55. 1	23. 5
4. 3	170	90+45	51. 9	19. 6
4. 3	170	90+60	49. 7	16. 2
4. 3	170	90+90	48. 0	15. 8
4. 3	170	90+120	45. 8	12. 9
4. 3	170	90+150	44. 5	11. 7

6-1-4-4 スクリュープレスによる圧縮がチップの蒸解性に及ぼす影響の検討

連続式蒸解装置では、容器の圧力シール部分にスギチップによるマテリアルシールを用いており、チップは高温高压のアルカリ蒸解液と接するまでに 2 箇所のマテリアルシールを通過することになる。装置設計時の試験で、3 cm×3 cm×0.5 cm の製紙用チップは、シール通過時に圧縮・粉砕されることを確認している。この時、チップは圧縮されると密度が上がって薬液の浸透性が低下し、蒸解適性が悪くなると思われるが、また一方、圧縮に伴う割れや粉砕により薬液の浸透性が向上して蒸解性が改善される可能性もある。よって、

これを確認するために、平成 21 年度に新菱製作所にてスクリュープレス試験に用いたスギ製紙用チップを用い、その蒸解性を検討した。

実験方法は 6－1－4－3 に準じ、150ml 容小型オートクレーブを用いて 170℃の油浴中で 120 分間加熱し、のち黒液を分離してパルプを解繊・洗浄し、パルプ収率と残留リグニン量を求めた。

表 11 に、スクリュープレス未通過のスギチップと、スクリュープレスを 3 回通したスギチップの 170℃120 分における蒸解結果を示す。スクリュープレスを通じたチップは、未通過のチップに比較してパルプ収率およびリグニン含有量とも若干低下していた。パルプ収率は、表 10 の結果から 45%程度を標準と考えると、スクリュープレス通過によりその値に近づいており、また脱リグニンも進行していることを考えると、通過により蒸解性が向上したと考える。これは、プレスを通する時に生じるチップの粉碎が蒸解薬液の浸透性を改善したためと考える。しかし、粉碎により微粉末が生じると、装置内に設置される薬液循環のためのストレーナーの目詰まりを誘発する可能性があるため、6－1－4－3 に示したアルカリ濃度 5 % と関連して実機で検討する。

表 11 スクリュープレス通過スギチップのアルカリ蒸解性評価

初期アルカリ濃度 (% in solution)	蒸解温度 (℃)	蒸解時間 (分)	パルプ収率 (% on dry wood)	リグニン量 (% on dry pulp)
スクリュープレス通過前				
4. 0	170	120	49. 8	14. 3
スクリュープレス3回通過後				
4. 0	170	120	46. 0	10. 8

6－1－4－5 アルカリサルファイト法による前処理条件の検討

連続式蒸解装置でアルカリ前処理されたスギチップは、ソフトニーダー、スクリュープレス、ノッターを経てドラムフィルター型洗浄機に入る。このドラムフィルターはパルプ工場で最も一般的に使用されている洗浄機でありその信頼性は高いが、使用水量が最新の DD ウォッシャー型洗浄機に比較して多くなる難点がある。本プラントにおける設計時の推定排水量は、24 時間連続運転をした場合約 120 m³とされており、この使用水量の削減は

表 12 アルカリ・サルファイト法によるスギチップの蒸解性評価

初期アルカリ濃度 (% in solution)	亜硫酸ソーダ (%)	蒸解温度 (℃)	蒸解時間 (分)	パルプ収率 (% on dry wood)	リグニン量 (% on dry pulp)
4. 0	1. 7	170	120	45. 4	10. 5
3. 2	1. 7	170	120	45. 9	13. 4
3. 2	1. 7	170	180	42. 1	6. 3
2. 4	1. 7	170	180	49. 2	13. 4
1. 6	1. 7	170	180	59. 6	24. 3
1. 6	2. 4	170	180	58. 7	24. 6
4. 0	1. 7	150	120	64. 6	28. 9
4. 0	1. 7	150	180	65. 7	27. 4
4. 3	6. 7	170	120	50. 5	15. 4
4. 3	6. 7	170	180	44. 9	11. 3

洗浄コストおよび排水処理コストの低下に直結する。

一方、ドラムフィルターでの洗浄の進行によりアルカリ濃度が下がると、細胞壁中に残留するリグニンが凝集固化して溶出が困難となり洗浄効率が低下する。よって、より多くの洗浄水が必要とされるが、これを改善する方法の一つに、前処理中にリグニンを水溶性化するアルカリ・サルファイト蒸解がある。サルファイト蒸解ではリグニンはスルホン化され水溶性となり細胞壁から除かれる。この蒸解は一般的に酸性または中性条件下で亜硫酸ガスを吹き込んで行われるが、アルカリ性で行う場合亜硫酸ガスは亜硫酸ソーダとして添加できるので、その安全性は高い。そこで、平成 21 年度に蒸解液中に亜硫酸ソーダを添加しアルカリ・サルファイト蒸解を行った場合の、前処理条件の検討を行った。

実験方法は 6-1-4-3 に準じ、150ml 容小型オートクレーブを用いて 150-170℃の油浴中で 120-180 分間加熱し、のち黒液を分離してパルプを解繊・洗浄し、パルプ収率と残留リグニン量を求めた。

表 12 に、蒸解結果を示す。プラントの蒸解装置の運転条件を 170℃、120 分とすると、スギチップの蒸解性は蒸解液中の初期水酸化ナトリウム濃度に大きく影響されているが、ソーダ蒸解がアルカリ濃度 5 %を必要としたことに比較して 4 %で十分に脱リグニンが進行しており、添加した亜硫酸ソーダによるリグニンのスルホン化効果が出ているものと考ええる。また、添加する亜硫酸ソーダ濃度はパルプ収率やリグニン量に顕著な影響を与えな

かったことから、検討した添加量より少量で蒸解性やリグニンの水溶性化に寄与していると思われる。しかし、初期亜硫酸ソーダ濃度 1.7%に比較して 6.7%では、脱リグニン度が若干低下していたことから、pH の低下を及ぼすような多量の亜硫酸ナトリウムの添加は蒸解性を低下させることが明らかとなった。よって、アルカリ処理をベースとした本前処理プロセスに亜硫酸ソーダを添加してアルカリ・サルファイト蒸解を行うことは可能であるが、その添加量はさらに検討が必要であると判断した。一方、その洗浄性の実験室レベルでの検討については、ドラムフィルター型洗浄装置の洗浄時間と透水量等のデータが必要となるので、プラント機器を用いて検討する必要がある。

蒸解運転の安定化

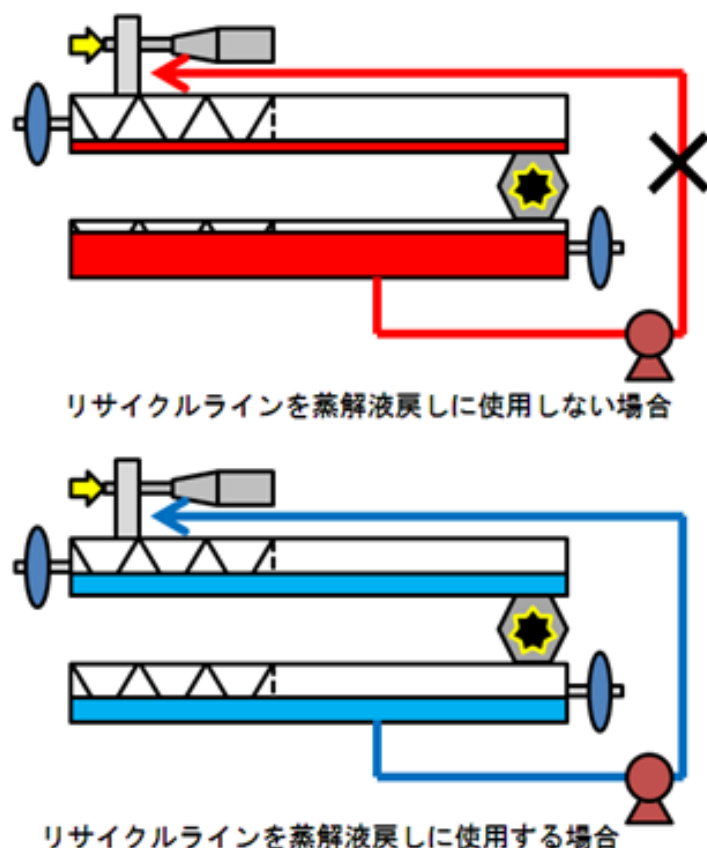


図 13 薬液（黒液）循環ラインを利用した蒸解液配分比率の適性化

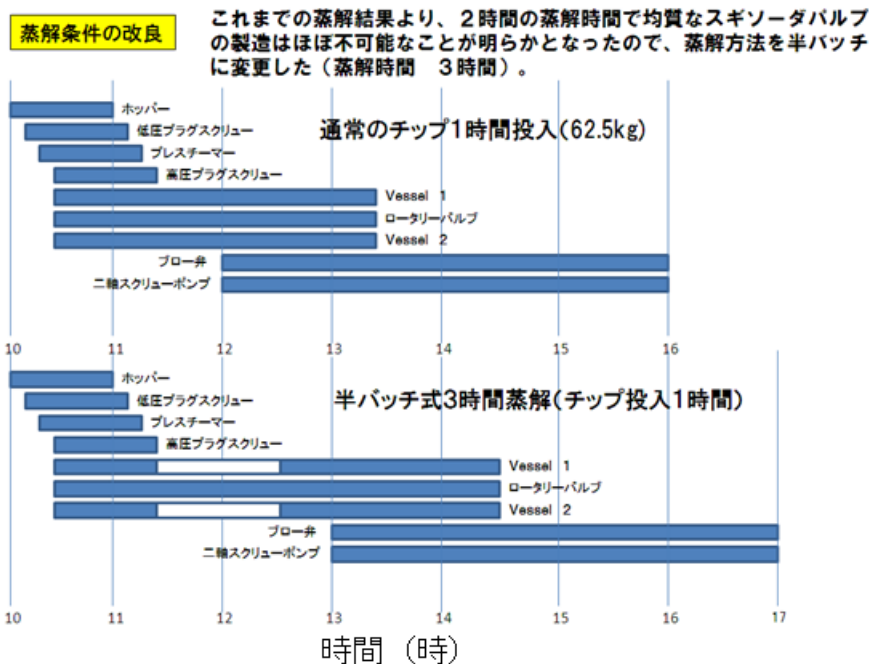


図 14 連続運転と半バッチ運転の運転スケジュール比較

下が生じる(図 13 上)。実際に、平成 22 年 6 月 29 日の運転では、No.2 の温度は設定値 165℃ に対して蒸解中に 151℃ まで低下した。このように、双方の蒸解釜とも蒸解不良が生じる条件変化となるため、この蒸解液の偏在を修正する必要がある。そこで、平成 22 年度に、蒸解釜 No.2 から蒸解釜 No.1 へ蒸解液を戻してアルカリ原単位を削減するために設けられた蒸解液循環ラインを用いて、蒸解釜 No.1 と No.2 の間の蒸解液の均衡を図ることを試みた。通常の運転では、1 時間当たり 297.9 L の蒸解液を供給しているが、1 割が No.1 に、残りの 9 割が No.2 に偏在すると仮定し、蒸解液循環ポンプにより毎分 2 L で蒸解釜 No.2 から No.1 に蒸解液を循環すると、No.1 の蒸解液は 149.8 L、No. 2 の蒸解液は 148.0 L となりほぼ偏在を防ぐことが可能となる(図 13 下)。

その結果、実際に蒸解釜 No.1 と No.2 の間での温度の差が少なくなったので、蒸解液循環ポンプによる蒸解液循環は、効果があると判断した。

6-1-4-7 蒸解方法の変更

本プラントでは、平成 22 年度まで蒸解釜 No.1 で 1 時間、No.2 で 1 時間を蒸解時間としてきたが、得られるパルプには蒸解粕が多く、ノッターでの除塵を困難なものとしていた。また、それら蒸解粕の幾らかはノッターを通り抜け糖化タンクまで達するため、酵素糖化時の残渣となって糖化率の低下と、続く濃縮工程での濾過機閉塞の原因となっていた。この蒸解粕の発生を低減するために、蒸解液中のアルカリ濃度を 10% 近くまで高めたが、顕著な改善はなしであった。この多量の蒸解粕が発生する原因は、単に蒸解時間の不足によると考えられるので、平成 22 年度から図 14 に示すように、これまでの連続式蒸解を変更して半バッチ式とし、1 時間かけて蒸解釜 No.1 へチップを投入した後にスクリュコンベアの作動を 1 時間停止し、チップを 1 時間アルカリ中で煮込んだ後、スクリュコンベアの回転を再開して蒸解釜 No.2 で 1 時間蒸解することで、合計 3 時間の蒸解時間を確保した。

この蒸解時間の 1 時間延長の効果を確認するため、チップ投入量を公称値の 85% である 50 kg/時間に設定し、アルカリ濃度 8%、温度 165℃ でアルカリ蒸解を行った。また、黒液

6-1-4-6 蒸解液循環ポンプの効果確認

本プラントでは、蒸解釜 No.1 および No.2 はメンテナンスを容易にするため、水平に設置されている。よって、蒸解釜 No.1 に供給された蒸解液は、内部に設置されたチップ送りスクリュの回転とは無関係に蒸解釜 No.2 へ流れ込む。その結果、蒸解釜 No.1 では蒸解液不足が生じ、No.2 では蒸解液過多のため釜の熱容量が増大し、温度の低

循環ポンプを使用して10L/minで全量を蒸解釜No. 1へ循環した。従来の2時間蒸解の場合、得られたパルプの性状は

蒸解パルプリグニン量 5.0%

パルプ中の含有粕率 10.3% (対チップ換算4.1%)

であったが、蒸解時間を1時間延長した半バッチ方式では、

蒸解パルプリグニン量 4.2%

パルプ中の含有粕率 3.9% (対チップ換算1.6%)

となり、3時間の半バッチ式に変更することにより、生産性は若干落ちるものの蒸解不良分(粕率で表す)の少ないパルプの製造が可能となった。

6-1-4-8 蒸解温度の低温化検討

本プラントにおける蒸解温度は、最高170℃に設定されているが、ロータリーパルプがその温度での圧力を保持できないトラブルが度々生じた。一方、5℃下げた165℃には3時間以内でほぼ昇温できるため、平成22年度にこの温度でのスギチップの蒸解を検討した。

蒸解時間を変えずに蒸解温度を下げる場合、アルカリ濃度を増加させる必要があるので、まず従来の活性アルカリ20%より高いアルカリ濃度での蒸解における脱リグニン度を検討したところ、165℃でも23%以上のアルカリ濃度であれば、ほぼ同様の脱リグニン効果の得られることが明らかとなった。また、28%以上のアルカリ濃度では、蒸解時間を大幅に短縮できることが明らかとなった(図15左)。しかし、その酵素糖化率は170℃、活性アルカリ20%で蒸解したパルプと比較して著しく低下することが明らかとなった(図15右)。これは、リグニンのパルプ繊維への再吸着によるものと思われ、その解決には酸素漂白の導入が有効であるが、高濃度酸素の使用による火災発生の可能性を回避するため、次亜塩素酸ナトリウム水溶液による漂白で代替することとした。

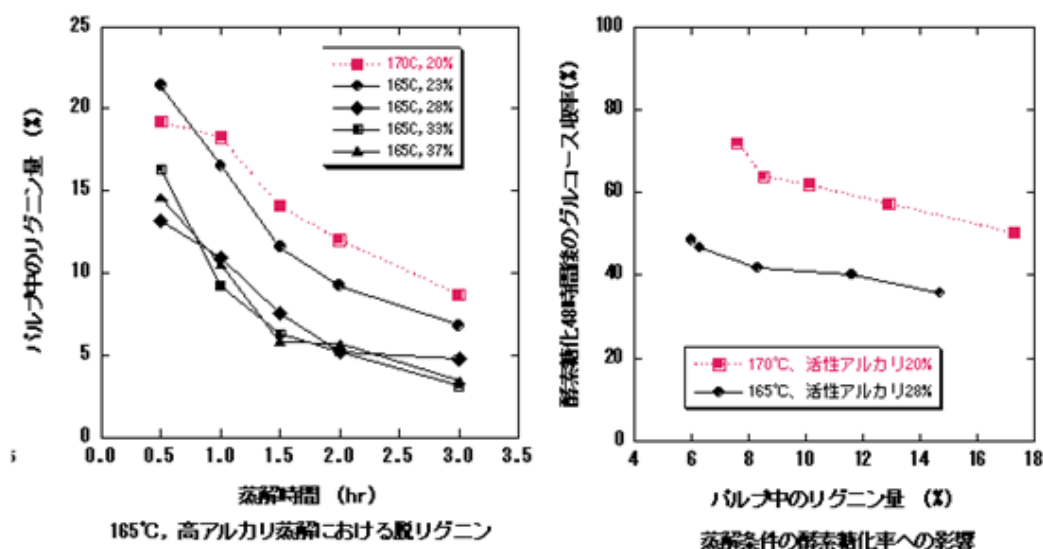


図15 165℃での脱リグニン度と蒸解温度の酵素糖化率への影響

6-1-4-9 本プラントの現設備で導入可能な漂白方法の検討

本プラントで平成22年度まで行ってきたスギ材を対象としたソーダ・アントラキノン蒸解では、パルプ中のリグニン量は7%が下限であった。これをさらにアルカリ酸素漂白で分解することでパルプの酵素糖化率が向上し、かつ残渣量が減ることは既に明らかになっているが、その酸素漂白設備を導入するには多大な費用が必要となる。しかし、平成22年度からR

O膜を用いた糖液濃縮装置の実証運転が始まっており、リグニンを主成分とする糖化残渣は、その前段に設置された濾過器を簡単に閉塞させることが予想される。また、前節に示したように、低温高アルカリ濃度の蒸解によりリグニンの繊維表面への再吸着が危惧されたので、現在のプラント設備で導入可能な漂白方法について検討した。

本プラントには、現在、塩素やオゾンなどの酸化性の気体を安全に取り扱える設備が無いため、液体系の漂白剤を選択すべきと考えた。リグニンを酸化的に分解できる液体系の漂白剤は、二酸化塩素水溶液、過酢酸水溶液、次亜塩素酸ナトリウム水溶液（ハイポ）の三種類であるが、このうちハイポは、本プラントで殺菌用に使用されており、供用が可能である。しかし、この漂白剤はリグニンと反応するとクロロホルムを生成する欠点がある。これを解決するには、pH13以上のアルカリ性条件下で70℃以上の反応温度を与えて、生じたクロロホルムをSN2反応でギ酸へと変換することが有効である。過去の研究（紙パルプ技術協会誌 Vol. 57, No. 9, 79-83 (2003)）では、クロロホルムの発生はほぼ完全に抑えられ、かつホスゲンの発生も皆無であった。

実際にこれをプラントで行う場合には、スクリュypress後のバッファタンクにパルプを5%以下の濃度で貯留し、アルカリを加えてpH13以上とし、蒸気を吹き込んでタンク内の温度を70℃以上に保つことになる。そこで、製造したパルプをバッファタンクに貯蔵し、スラリー中のパルプ濃度を約3%に調整し、対パルプ当たり約6%の有効塩素を含む次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、攪拌しながら一晩放置して漂白した。なお、蒸気による加熱は、蒸気配管の固定が困難だったため、行わなかった。

プラントで漂白したパルプと、それまでの未漂白パルプを写真23および写真24に示した。パルプの色調は漂白により明色となり、クラークソンリグニン量は未漂白6.8%に対してハイポ漂白により3.2%へと低下した。



写真 23 ハイポ漂白パ
ルプ

写真 24 未漂白パルプ

6-1-4-10 半バッチ式蒸解運転法の確立

平成22年度の実証運転で、蒸解時間の不足を補うために、1時間かけてスギチップを蒸解釜に投入し、1時間蒸解温度で滞留させた後1時間かけて排出する半バッチ式運転を行い、糖化に適したスギパルプの製造を可能とした。しかし、その後の蒸解運転で、滞留後にパルプが蒸解釜から排出されるまでの時間が予定の1時間を大きく短縮して約15分となっていることを確認したため、平成23年度の運転から滞留時間を2時間に延長した（図16）。

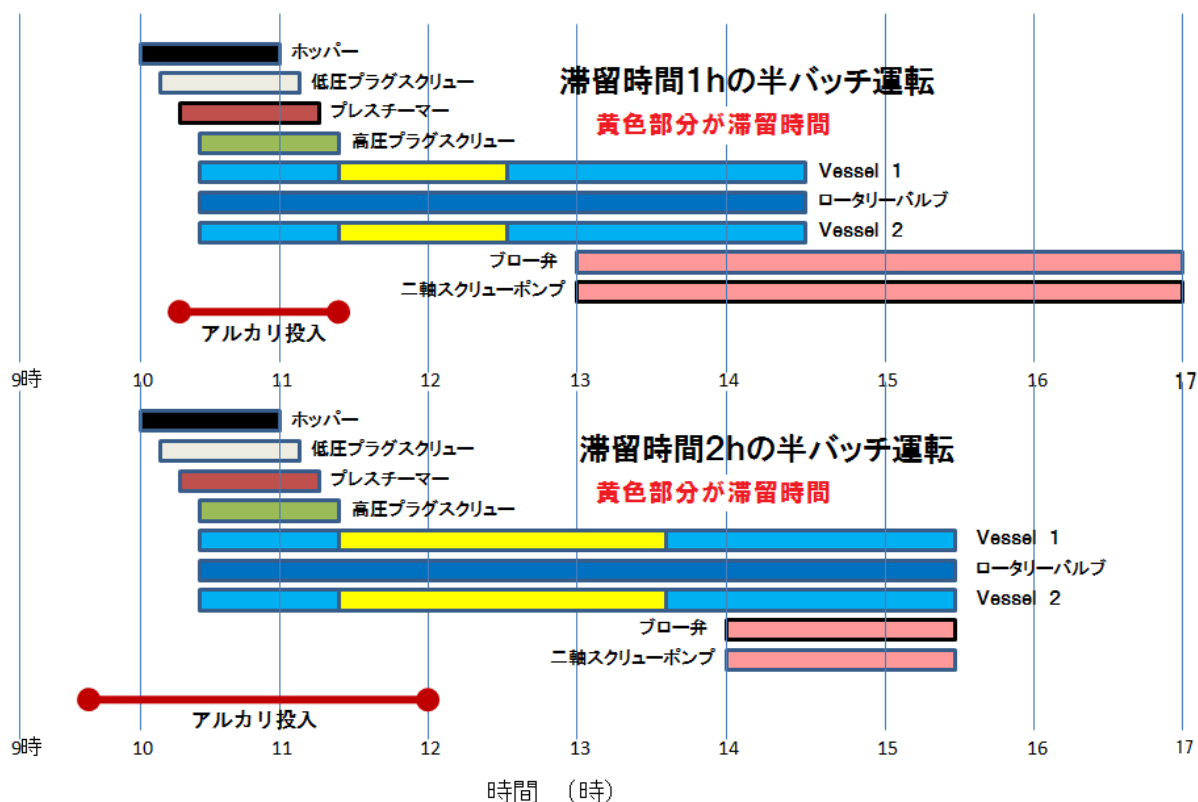


図 16 滞留時間の延長とブロー開始時間の変更による半バッチ運転の改良

また、蒸解中のアルカリ濃度の変動を少なくするため、チップ投入開始と同時に添加しチップ投入終了と同時に停止していたアルカリ蒸解液をチップ投入30分前から入れ始め、さらに投入終了30分後まで添加延長することとした。これにより、チップ投入終了時および



写真 25 アントラキノンの添加状態

滞留時間終了時のアルカリ濃度は4.7%と3.7%となり、得られたパルプ中の粕分は5.2%であった。このパルプの粘度は6.8mPa・s、クラーソンリグニン量は3.3%であった。また、蒸解後、対パルプあたり6%の有効塩素を含む次亜塩素酸ソーダ溶液を加えて12時間漂白したパルプのクラーソンリグニン量は3.0%であった。

6-1-4-11 24時間連続運転

蒸解液アルカリ濃度の平準化をさらに進めるため、平成23年度第2回運転時のアルカリ添加時間を10分延長して第3回運転手順を以下のように設定した。尚、6-1-4-10に示した半バッチ運転での粕分が約5%と高かった原因は、アントラキノン添加量が少なかったためと判明したので、この運転では、添加量を正確に制御するためアントラキノン蒸解液供給ラインの途中から分岐配管により添加した(写真25)。

1 バッチの運転手順

0:00	165℃	アルカリ蒸解液投入開始 300L/hr
0:15	165℃	蒸解液循環ポンプ始動
0:20	165℃	チップ投入開始 (50kg/hr)
1:20	167℃	チップ投入終了
1:25	167℃	蒸解釜スクリーコンベア回転停止 (2時間滞留)
1:55	167℃	アルカリ蒸解液投入終了
3:25	167℃	スクリーコンベア回転再開
3:40	165℃	蒸解チップ排出開始
3:55	165℃	蒸解液循環ポンプ停止
4:40	160℃	チップ排出終了

この手順を元に、24時間連続運転（4 バッチ）を行った。

バッチ 1	9:40	— 18:30
バッチ 2	18:30	— 23:20
バッチ 3	23:30	— 4:20
バッチ 4	4:20	— 9:20

第一バッチ蒸解時にロータリーバルブのグランドパッキンから黒液が噴出したため、一時運転を停止しグランドパッキンの交換と増し締めを行った。その後、第2，3バッチとも蒸解温度は169℃まで上昇し、得られたパルプの性状も良好であったが、第4バッチ蒸解時にロータリーバルブのグランドパッキンから蒸気が漏れ出し、蒸解温度も158℃までとなった。

今回の運転でアルカリ投入時間を10分延長した結果、各バッチ毎に設けた滞留時間前後での蒸解液中アルカリ濃度は、

バッチ 1	滞留開始直前2.9%	—>	終了直後2.2%
バッチ 2	4.5%	—>	4.2%
バッチ 3	4.8%	—>	4.0%
バッチ 4	5.2%	—>	4.4%

となり、滞留前後で1ポイントの差を示した前回の運転と比較してアルカリ濃度の平準化に改善がみられた。尚、バッチ1はロータリーバルブの黒液漏れのため40分でチップ投入を打ち切り、同時にアルカリの投入も中止したためアルカリ濃度は薄いままとなった。

この一連の運転で製造したスギパルプは、2回に分けて対パルプ当り6%の有効塩素を含む次亜塩素酸ナトリウム水溶液で12時間漂白し、洗浄した。

得られたパルプのリグニン含有量とパルプ粘度は

第1回目洗浄パルプ	2.88%	4.78mPa・s
第2回目洗浄パルプ	2.81%	5.04mPa・s

であった。

6-1-4-12 破碎チップによるプラグ形成試験

現在、蒸解条件の確立のため、製紙用のスギ切削チップを原料に用いているが、本事業では最終的に林地残材を用いてエタノールを製造することを目的としている。よって、平成23年8月24-26日に、林地残材の供給形態として予想される破碎チップを用いて、蒸解釜入口のマテリアルシール形成試験および混合針葉樹（マツ、スギ、ヒノキ）破碎チップの蒸解試験を行った。

プラグ形成試験は、インレットチャンバーNo.1を解放し低圧プラグスクリーインバー



写真 26 破砕チップによるプラグ形成



写真 27 洗浄中の破砕チップパルプ

タ周波数を 20、35 および高圧プラグスクリーと同等の 45Hz に設定し、それぞれの場合のプラグの形成状態を触診して判断した。その結果、どの周波数においても良好なプラグが形成され、マテリアルシールによる蒸解釜の圧力シールは可能と判断した（写真 26）。

破砕チップ蒸解試験は、チップ定量ホッパー25Hz で 1 時間破砕チップを蒸解釜に投入し、2 時間滞留させて 167℃で蒸解してのち排出する半バッチ方式で行った。蒸解結果は良好で、このパルプの粕率は 0.7%，クラーソンリグニン量は 3～4%であった（写真 27）。ただ、切削チップと比較して容積比重が低く嵩高であるので、チップを効率的に供給するための検討が必要と考える。



写真 28 プラントに搬入した林地残材

を用いた。用いた林地残材は枝・葉、端材（根株）および枝・葉・端材混合物の 3 種類である。これらは 30mm のスクリーンで異物を除去し、1m³ のフレックスコンテナに詰めてプラントに運び込んだ（写真 28）。

（10月29日蒸解運転）



写真 29 スギ林地残材破砕チップ(枝葉混合)

6-1-4-13 林地残材の蒸解試験

第 5 回実証運転において 10 月 29 日から 11 月 3 日まで林地残材の蒸解を行った。原料は森林総研交付金プロジェクト「森林バイオマスの強度収穫と林地持続性の共存」において収集・粉砕された物

先に記したバッチ運転手順に基づき、葉および枝粉碎物で構成された林地残材（写真 29）を原料にしてソーダ・アントラキノン蒸解を行い、林地残材パルプを製造した。乾燥重量で 48kg の原料を投入し、約 15.5kg のパルプを得た。パルプの固形分率は 47%であったので、パルプ収率は 15%となった。蒸解液中のアルカリ濃度は 3.5%、得られたパルプ中の粕含有率は 16.6%、パルプ中のリグニン量は 5.1%であった。

（11月1日蒸解運転）

29 日運転と同様に半バッチ式の運転方法を用いた。原料には根株粉碎物を用い、原料 50kg

を投入し、33kgのパルプを得た。この固形分率は47%であったのでパルプ収率は31%となった。蒸解液中のアルカリ濃度は4.7%、得られたパルプ中の粕含有率は10.3%、パルプ中のリグニン量は1.2%であった。

(11月2日蒸解運転)

29日運転と同様に半バッチ式の運転方法を用いた。原料には葉・枝・根株粉碎物混合を用い、原料50kg（乾燥）を投入し、30kgのパルプを得た。この固形分率は47%であったのでパルプ収率は28%となった。蒸解液中のアルカリ濃度は4.9%、得られたパルプ中の粕含有率は17.3%、パルプ中のリグニン量は2.1%であった。

(11月4日洗浄運転)

3回の実証運転で得られた林地残材パルプ36.7kgを二回に分けて洗浄した。

(問題点)

林地残材を原料とする場合、糖化原料となるセルロースやヘミセルロースの含有量が少ない部位では当然収率が低下するが、それに加えて砂泥などの無機物の付着量が多い場合も、本プラントの機器配置では収率が低下することになる。また、枝葉を原料とする場合、マテリアルシールの圧力抜けが頻繁に生じるため、本プラントのようなプラグスクリーを利用した圧力シールを用いる形式の蒸解釜では、運転に注意が必要である。特に、一度運転を停止した後、再加熱する場合は、160℃を越えた付近での圧力抜けに注意する必要がある。

6-1-4-14 パルプの大量製造

平成24年度第2回実証運転（糖化用パルプ製造：7月2日～7月23日）

針葉樹に対応する蒸解条件は、平成23年度の半バッチ運転法の開発で完了したため、平成24年度第2回運転では、その運転法に従って1日1バッチ50kgのスギチップを原料とし、糖化・発酵用およびオンサイト酵素生産用パルプ合わせて220kgの生産を目標とした。以下に運転日およびパルプ生産量を示す。

7/3	蒸解温度：170℃	アルカリ濃度：3.3%	製造パルプ量：20kg
7/4	170℃	3.5%	19kg
7/5	170℃	3.5%	17kg
7/6	170℃	3.8%	18kg
7/10	168℃	4.0%	23kg
7/11	168℃	3.9%	20kg
7/12	168℃	5.4%	18kg
7/13	170℃	3.6%	22kg
7/17	170℃	3.3%	25kg
7/18	167℃	3.1%	26kg
7/19	170℃	3.2%	26kg

11回の蒸解を行い、スギチップ合計530kgから234kgのパルプを製造した。全体の収率は44%であった。7/3から7/6のまでの蒸解では、森吉チップセンターより購入した製紙用規格のスギチップ（生材）を用い、7/10から7/12の蒸解では製紙用チップ欠品のため針葉樹破碎チップを用いた。破碎チップはチップ形状が一定でないため、蒸解不良を防ぐ目的でアルカリ濃度を上げて対応した。また、チップコンベアでの運搬性が悪く、投入量は50kgを下回った。7/13以降の蒸解では、（株）鈴光の製造したスギ切削チップを用いた。これは乾燥チップであったため蒸解液の浸透性が良く、チップ供給量を50kgから55kgへと増やしても蒸解性は変わらなかった。この時、蒸解収率は最大47%まで向上した。

平成 24 年度第 3 回実証運転（糖化用パルプ製造：8 月 21 日～9 月 11 日）

第二回実証運転と同様の蒸解条件で、糖化用パルプ 200kg を生産目標とした。

8/21	蒸解温度：168℃	アルカリ濃度：3.8%	製造パルプ量：24kg
8/22	168℃	4.1%	20kg
8/24	169℃	4.2%	20kg
8/27	170℃	4.0%	20kg
8/29	169℃	4.1%	19kg
8/30	170℃	4.0%	23kg
8/31	170℃	3.7%	26kg
9/3	170℃	3.7%	24kg
9/6	169℃	3.5%	26kg

10 回の蒸解を行い、スギチップ合計 450kg から 202kg のパルプを製造し、全体の収率は 45%となった。8/22 から 8/29 までの蒸解では、前回運転時に（株）鈴光が納入したチップの投入効率が森吉チップセンター製造品に比べて良好であり、逆に供給が過剰になった低圧プラグスクリーで頻繁に詰まりが生じたためチップ投入時間の調整が必要になった。これら製造したパルプは、第二回、第三回ともパルプ濃度約3%のスラリーに調整し、対パルプ当たり有効塩素3%になるよう次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加して24時間漂白した。これを濃度1%に調整した後、ノットプレッシャースクリーンで精選し、二連洗浄フィルターを用いて洗浄した。洗浄したパルプは濃度調整せずに袋詰めし、次の糖化工程へ引き渡した。

6-1-4-15 実施期間全体の達成状況・問題点

これまで主として広葉樹や非木材のパルプ化に用いられてきたソーダ・アントラキノン蒸解法を蒸解の最も困難な針葉樹であるスギに適用し、その酵素糖化前処理としての蒸解条件を決定した。これにより、国内に最も多く蓄積されている森林資源であるスギを木質バイオエタノール生産の原料に使用できることを実証した。また、スギ材部のみでなく枝・葉・伐根等の林地残材も同様にその原料とすることが可能であることを実証した。

なお、本実証事業ではスギソーダ・アントラキノンパルプの酵素糖化性向上のために次亜塩素酸塩漂白を用いた。次亜塩素酸塩は安価で製造が容易で、塩素系漂白剤ではあるがアルカリ性で使用する限り塩素化ダイオキシンも発生しない。しかし、その反応機構上、酵素タンパク質のパルプへの吸着を増加させる可能性があり、使用酵素量を削減するには難があった。よって、今後さらにこの前処理技術を発展させるためには、酸素漂白法を導入して蒸解後にパルプに残留するリグニンを除き、酵素の使用量を削減することが望ましい。

6-2 活性の高い糖化酵素および糖化・発酵条件の設定・最適化

6-2-1 実証目的及び課題

酵素法によるエタノール製造では、酵素のコストがボトルネックとなっている。そこで、使用酵素量を減らすことを目的として効率のよい酵素の使用方法について検討を行った。

課題として以下3点に取り組んだ。

(1) 市販酵素の組み合わせによる最適化

森林総合研究所より提供されたアルカリ蒸解法により前処理された杉チップについて、大量入手可能な各種の市販糖化酵素の組み合わせによる糖化条件の最適化を試みた。

(2) 白色腐朽菌 *Trichoderma reesei* のスギを炭素源とした培養による糖化酵素生産

蒸解スギの糖化に最適な酵素について知見を得るため、蒸解スギを炭素源とした時に微生物が誘導する糖化酵素について解析を行った。これは誘導するスギ白色腐朽菌 *Trichoderma reesei* をスギを炭素源として培養することにより、スギの分解・糖化に適した酵素（群）を得ようという全く新規な発想に基づく試みである。

(3) スギ分解性の高い微生物集団からの分解菌・分解酵素の取得

(2) では既存の菌株、*Trichoderma reesei* を用いたが、ここではさらに発展させて、スギの分解に適した微生物群を作製、そこからスギの分解・糖化に適した微生物および分解酵素を新たに取得しようという試みである。

上記(1)～(3)により蒸解スギに適した酵素について検討を行った。

また、実プラントのサンプルの評価として、蒸解スギの糖化試験、およびプラントで作成された糖液の発酵試験を行った。

また、プラントで作成された蒸解スギの評価（カクテル試験と併せて実施）と、24年度においては実糖液の発酵評価試験を行った。

6-2-2 解決方法

(1) 市販酵素の組み合わせによる最適化

市販されている酵素を入手し、その酵素活性等を測定し特徴付けを行い、アルカリ蒸解スギを対象として糖化試験を行った。また、各種酵素を混合し、酵素の持つ活性を変化させることで、蒸解スギに適した酵素活性の検討を行った。

(2) 白色腐朽菌 *Trichoderma reesei* のスギを炭素源とした培養による糖化酵素生産

アルカリ蒸解スギに適した酵素活性を検討するため、蒸解スギを用いて *Trichoderma reesei* に酵素を誘導させ、その分泌タンパク群の解析を行った。

(3) スギ分解性の高い微生物集団からの分解菌・分解酵素の取得

スギ分解能を有する微生物群の入手を目的として、スギおよび蒸解スギを主な炭素源とする堆肥の作成し、蒸解スギ分解能を有する微生物群を得ることを試みた。また、得られた微生物群をラボにて集積培養し、得られた微生物群の分泌する酵素の解析を試みた。

6-2-3 達成目標

(1) 蒸解スギに適した酵素活性

市販酵素を用いた糖化試験の結果からスギの糖化に適した酵素活性について知見を得ることを目的とする。

(2) 蒸解スギを炭素源としたときに *T.reesei* の分泌する酵素群の解析

アルカリ蒸解スギを炭素源としたときの *T.reesei* の培養上清の酵素活性、構成酵素の違いを明らかにすることを目的とする。

(3) 蒸解スギを分解可能な微生物群の分泌する酵素群の解析

スギ分解能を有する微生物集団を構築し、その集団がスギ分解過程で分泌する酵素群に

ついて情報を得ることを目的とする。

6-2-4 達成状況及び課題

6-2-4-1 市販酵素の特性と酵素活性

平成 20 年度は、課題（１）における、市販酵素による糖化試験を実施するため、市販の各種セルロース分解酵素を入手し、その酵素活性等について分析を行った。入手した酵素、および測定した酵素活性を表 13 に示した。

課題（２）（３）において *T.reesei* 等の分泌する酵素の情報が必要となるため、文献調査により *T.reesei* の分泌する酵素の分子量等についての情報をまとめた。

T.reesei の分泌する酵素の分子量を表 14 に示した。

表 13 入手した酵素と酵素活性

酵素製品名	タンパク濃度 (mg/ml 製品)	FPU (U/ml 製品)	比活性 (U/mg タンパク)
Accellerase1000	21.06	57	2.71
GC 220	47.05	97	2.06
Optimash XL	46.44	84	1.81
Celluclast	31.13	41	1.32
Accellerase1500	23	65	2.83

表 14 *T.reesei* の分泌する酵素の分子量

		Family	アミノ酸残基数	SDS-PAGEによる分子量(k)
CBH1	Cel7A	GH7	497	59-68
CBH2	Cel6A	GH6	447	50-58
EG1	Cel7B	GH7	436	50-55
EG2	Cel5A	GH5	397	48
EG3	Cel12A	GH12	218	25
BGL1				76
XYN1		GH11		19
XYN2		GH11		20
XYN3		GH10		32

6-2-4-2 市販酵素による蒸解スギの糖化試験

平成 20 年度に入手した酵素を使用して、平成 21 年度に蒸解スギの糖化試験を行った。

糖化試験は pH5.0、50℃、基質アルカリ蒸解スギ濃度 3%、酵素添加量は 10FPU/g-蒸解スギで行った。市販酵素単独での酵素糖化試験の結果を図 17 に示した。

また、酵素カクテルの試験では 5FPU の GC220 に、様々な酵素を 5FPU 添加して 10FPU とし、単独酵素との比較を行った。結果を図 18 に示した。平成 20 年度にプラントの連続生産システムで製造された蒸解スギに対しては、Xylanase 活性を加えることが有効であることが示唆された。

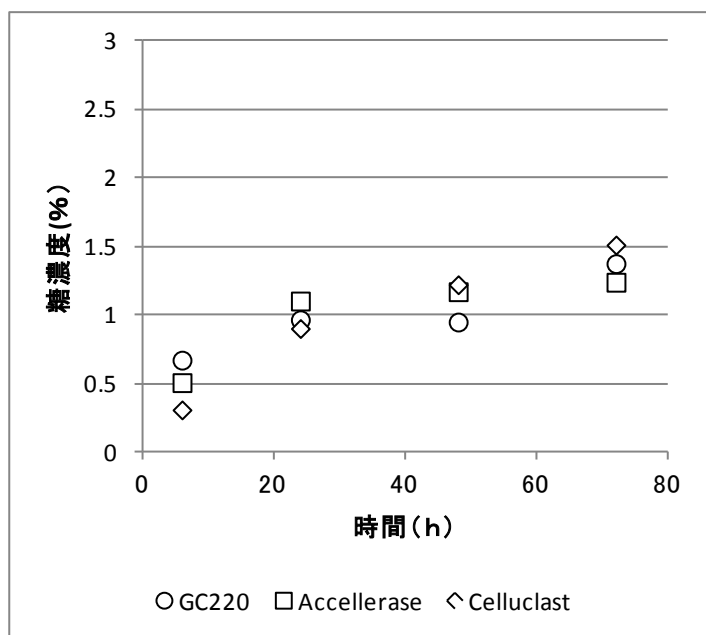


図 17 酵素単独での酵素糖化試験

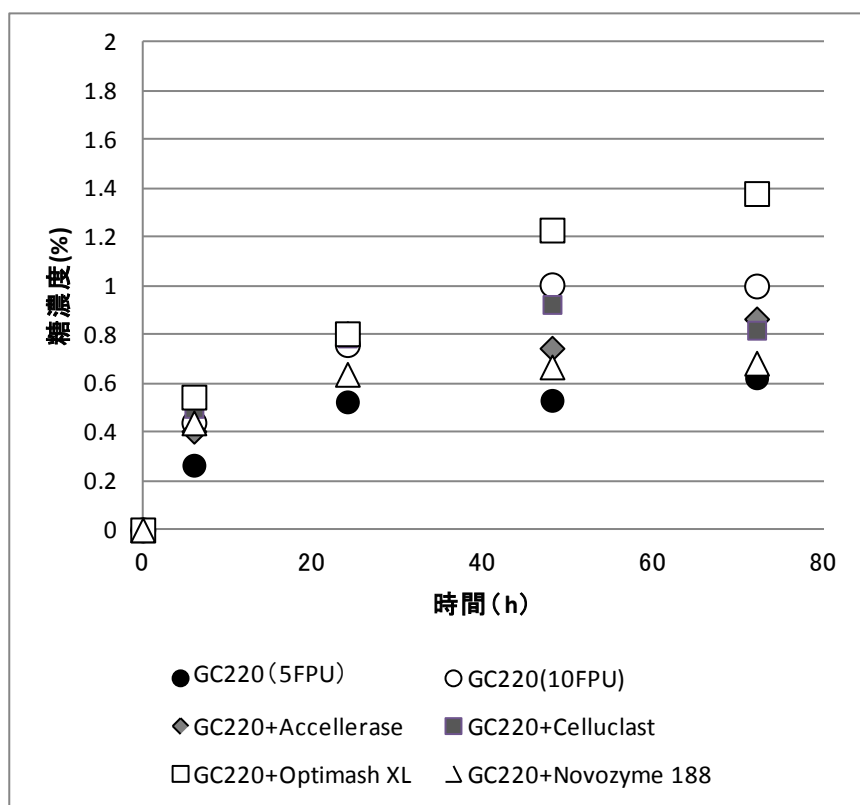


図 18 酵素カクテルでの酵素糖化試験

6-2-4-3 *T. reesei* および微生物集団の培養試験

平成 22 年度より、*T. reesei*、および微生物集団の試験を開始した。

T. reesei を用いた試験については、セルロース分解酵素群を分泌する培養条件の検討を行った。培地の組成は表 15 とした。炭素源はセルラーゼ誘導によく用いられるアビセル、プラントから得られた蒸解スギ、コントロールとして微粉碎されたスギの以上 3 種を使用し

た。炭素源としての上記 3 種の添加量は 3%、5% の 2 条件で行った。結果を図 19 に示した。3 種の基質では *T. reesei* の培養中の上清のタンパク量、酵素活性が大きく異なっていることを確認した。また、分泌タンパクを SDS 電気泳動により分析したところ、共通するタンパクとして CBH I、CBH II、EG I と推測されるバンドが観察された (図 20)。いずれもセルロース分解に重要な役割を担っている酵素であるため、いずれの炭素源においても発現していたのは妥当な結果であると考えられた。平成 22 年度の試験で試験方法を確立したものの、大きな違いは観察できなかったため、次年度は炭素源として稲わらを追加して試験を行うこととした。

微生物集団の試験については、堆肥の作成を開始した。

稲わら、スギチップ、アルカリ蒸解スギを基材とした 3 種の堆肥の作成を試みた。堆肥化は長野県信濃町のバイオエタノール製造プラント内の敷地内で行った。

1.2 m×1.2 m の場所に周りに溝を掘り、腐葉土約 20kg に小麦粉 0.2kg、硫安 0.6kg を投入し、よく混ぜ合わせた。上記作業後、種菌と堆肥基材 (稲わら、スギチップ、アルカリ蒸解スギ) を 20 kg 加え、さらによく混ぜ合わせた。乾燥していたスギチップ、稲わらは事前に水につけ込み湿らせて使用した。種菌はプラント近隣の杉林の土壌を用いた。

堆肥には、雨風による影響を防ぐため、ビニールシートをかぶせ、3 日に 1 回の割合で内部をよく混ぜ合わせた。堆肥作成方法および作成された堆肥を図 21 に示した。

堆肥化中は大気温度、および堆肥内部温度を測定し、堆肥化の過程を追跡した。

サンプリングは堆肥化開始後、0 日、15 日、30 日、45 日、60 日に行った。また、サンプルは、内部温度を測定した部位の付近を採取した。雑菌の混入を回避するため、サンプリングの際はビニール手袋を着用して行った。堆肥化中の温度変化を図 22 に示した。得られた堆肥に含まれる微生物群の解析を行うため、堆肥より DNA を抽出し、DGGE(Denature Gradient Gel Electrophoresis)による解析を行った。解析の結果を図 23 に示した。堆肥サンプルの分析では多くの微生物が検出され、優占種は確認できなかった。解析の結果、多くの微生物の中から、堆肥中に *Ruminofilibacter xylanolyticum* の存在が確認された。

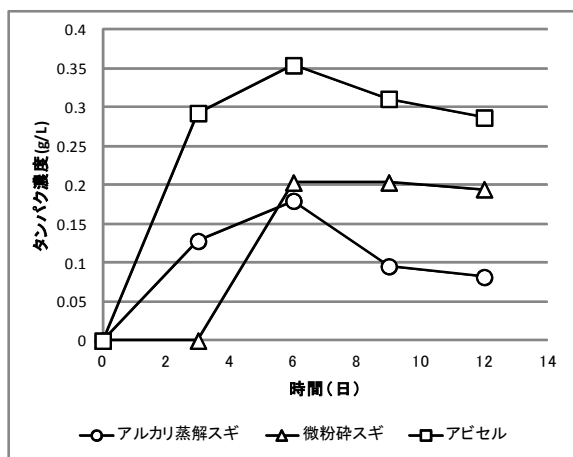
R. xylanolyticum は一般的なルーメン微生物の一種で、バクテロイデス門に属している。この門に属する菌は *Cytophaga-Flavobacterium-Bacteroidetes* (CFB) グループと呼ばれている。これらの菌はメタンリアクターによくみられるが、水、土壌などにも一般的に存在しており、結晶性セルロースなどを分解する菌も多く属している。また、この菌を含む群集はキシロース分解活性を有するタンパクを分泌しているという報告もある。このことから、堆肥に含まれる微生物集団は、木質を分解する微生物を含んでいることが推測された。

約 2 週間経過した時点で、木質を基剤とした堆肥において、堆肥化の目安となる温度の上昇がみられていない。稲わらでは発酵の進行が確認されたため、木質固有の問題であると推測された。そこで堆肥化作成時の C/N 比について検討を行った。

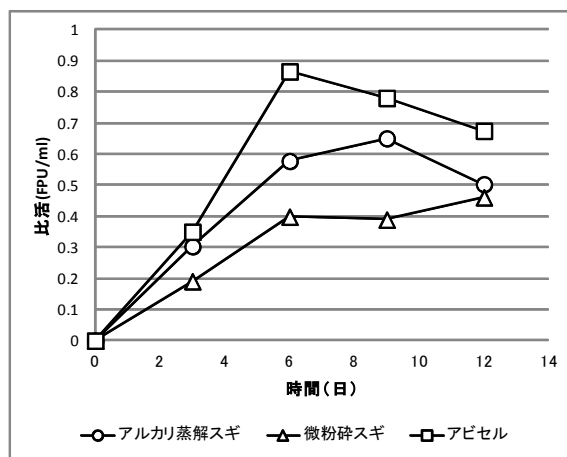
算出された C/N 比の値は、稲わら堆肥で 28.6、スギ堆肥で 44.8 と、わら堆肥は堆肥化に適しているとされる 20~30 に近い値であった (表 16)。一方、スギ材では 45 とやや大きな値であった。この値は、堆肥化の推奨の C/N 値を超えているため、硫酸アンモニウムを添加する必要性も示唆された。

表 15 使用した培地の組成

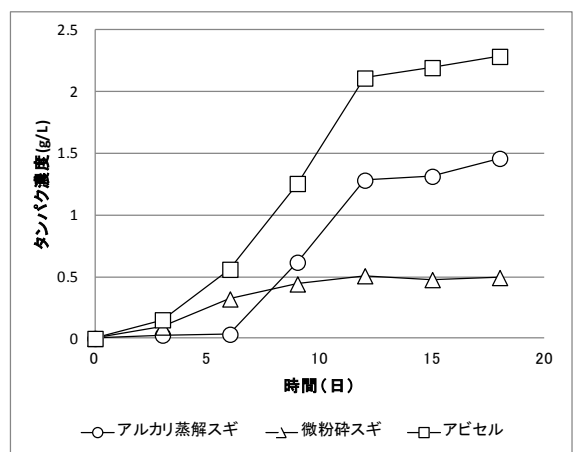
1% medium	g(ml)	40 × Metal Solution	(mg)
Carbon Substrate	10	H ₃ BO ₄	120
KH ₂ PO ₄	2	(NH ₄) ₆ MoO ₂₄ ·4H ₂ O	520
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.4	FeCl ₃ ·6H ₂ O	200
Polypeptone	1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	800
Yeast Extract	0.5	MnCl ₂ ·4H ₂ O	160
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.3	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	4000
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.3		100ml
Tween 80	1		
Metal Solution	1		
volume to	1000ml		



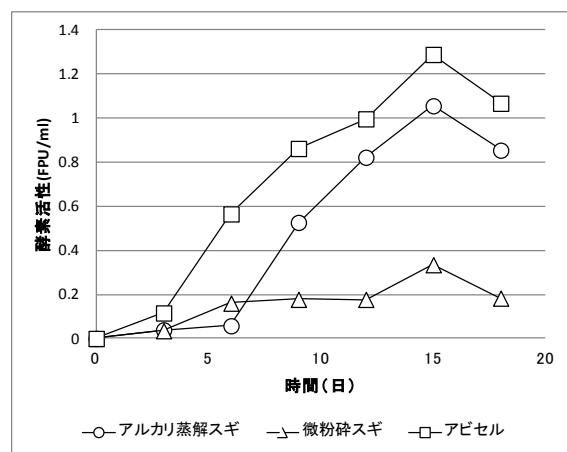
基質濃度 3 % タンパク濃度



基質濃度 3 % 酵素活性



基質濃度 5 % タンパク濃度



基質濃度 5 % 酵素活性

図 19 培養上清のタンパク濃度と酵素活性

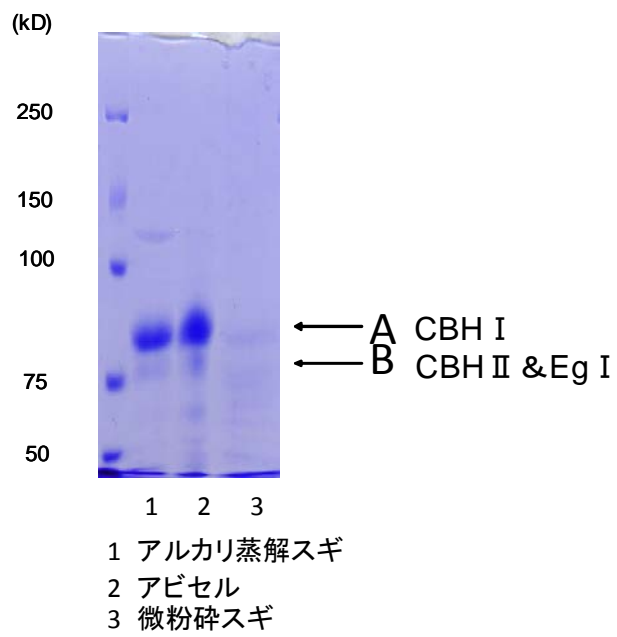


図 20 培養上清の含有タンパク (SDS-PAGE)



図 21 堆肥作成の様子

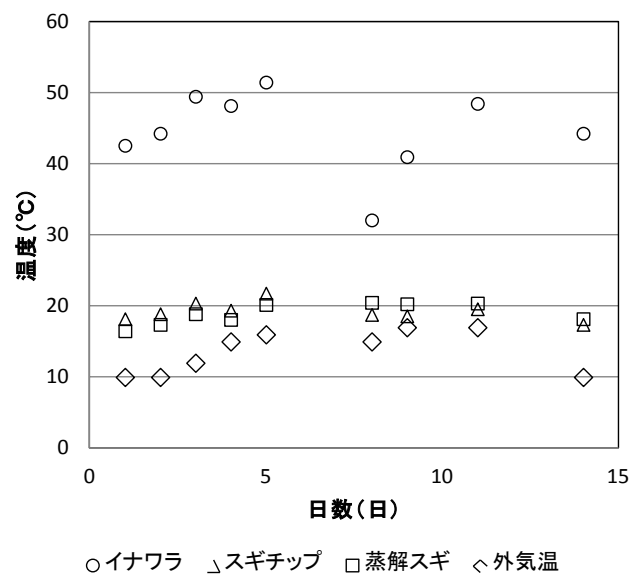


図 22 堆肥化中の温度変化

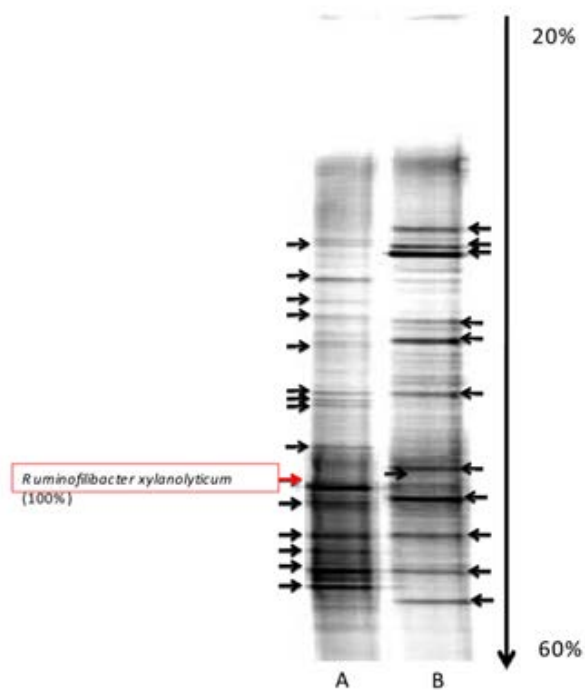


図 23 堆肥の DGGE による解析 (A:作成したスギ堆肥、B:接種源)

表 16 堆肥の CN 比

	全炭素(kg)	全窒素(kg)	C/N比
稲わら+腐葉土(含水30%)+硫安+小麦粉	10.85	0.38	28.6
スギ+腐葉土(含水30%)+硫安+小麦粉	13.25	0.296	44.8

6-2-4-4 プラントから得られた蒸解スギの糖化試験・集団微生物群の構築

平成 23 年度はプラントから得られた蒸解スギの酵素カクテルによる糖化試験、*T.reesei* による試験、集団微生物群の構築を行った。

(1) 酵素カクテルによる糖化試験

酵素カクテルによる糖化試験の結果を図 24～25 に示した。方法は 21 年度と同様に行った。21 年度にプラントより提供された蒸解スギではキシラナーゼの添加が有効であったが、23 年度提供サンプルでは、キシラナーゼ添加による分解率の上昇は確認されなかった。また糖収量も 21 年度よりも高かった。これは、21 年度に比べ蒸解スギの含有するキシラン量が低下していることによる影響と推測された。

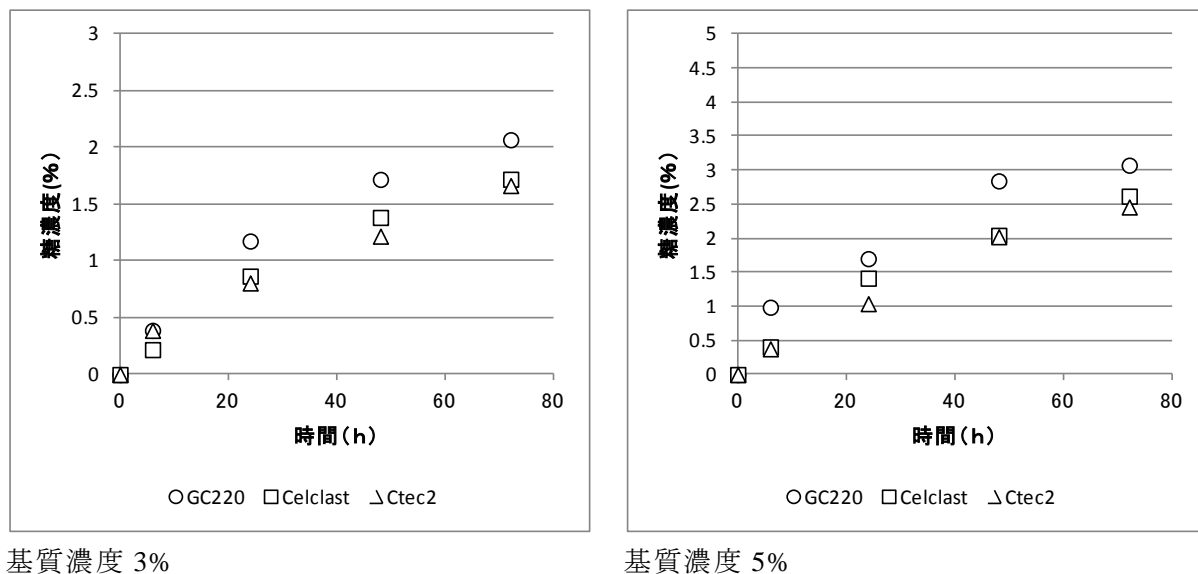


図 24 酵素単独での蒸解スギの糖化試験

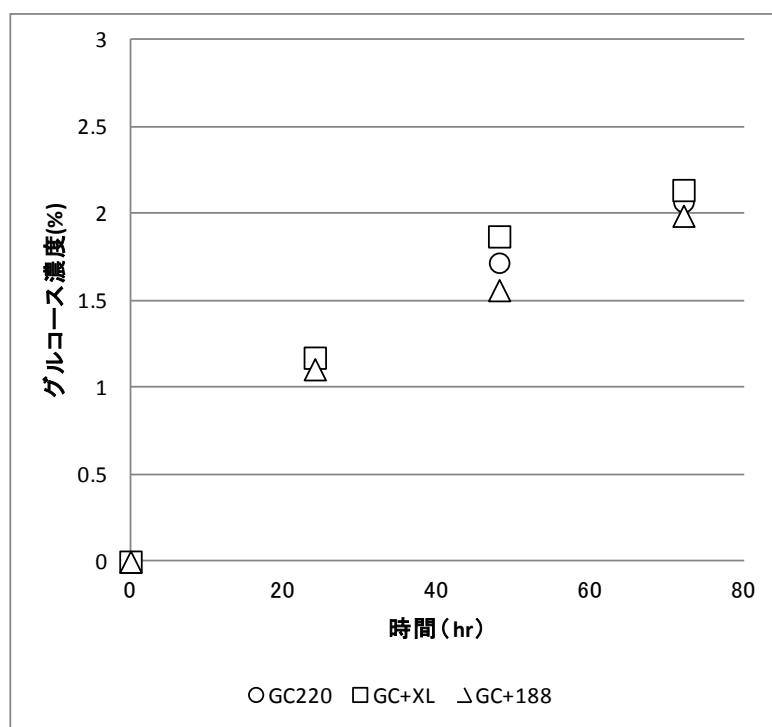


図 25 酵素カクテルによる蒸解スギの糖化試験

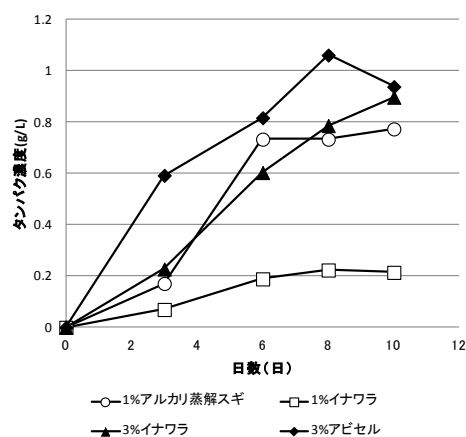
(2) *T.reesei* による試験

平成 23 年度は 22 年度に引き続き、*T.reesei* の分泌する酵素群の解析を行った。今年度から基質として稲わらを追加して試験を行った。

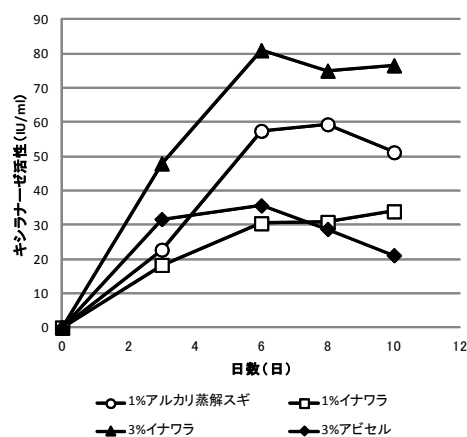
蒸解スギ、アビセル、稲わらで *T.reesei* を培養した際の上清のタンパク濃度、および酵素活性を図 26 に示した。

得られた培養上清がスギの分解に適しているかを検証するため、各培養上清での糖化試験を行った。試験は基質としてアルカリ蒸解スギを 3 %、タンパク質量 2mg/Cellulose として行った。その結果、他の基質によって誘導されたタンパクよりも、蒸解スギによって誘導されたタンパクが最も蒸解スギを分解することが示された。

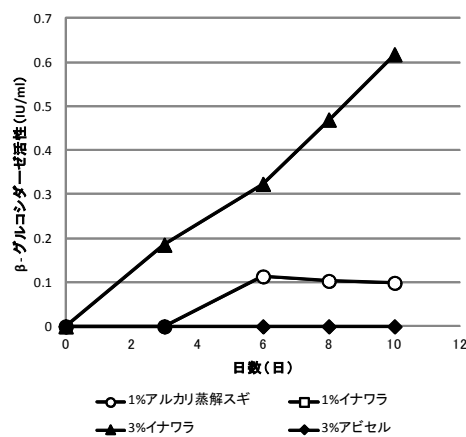
以上の結果より、エタノールの原料として用いるバイオマスを基質として酵素群を誘導することで、その原料の糖化に適した酵素を入手できる可能性が強く示唆された(図 27)。



培養上清のタンパク濃度



培養上清のキシラナーゼ活性



培養上清の β -グルコシダーゼ活性

図 26 培養上清の分析結果

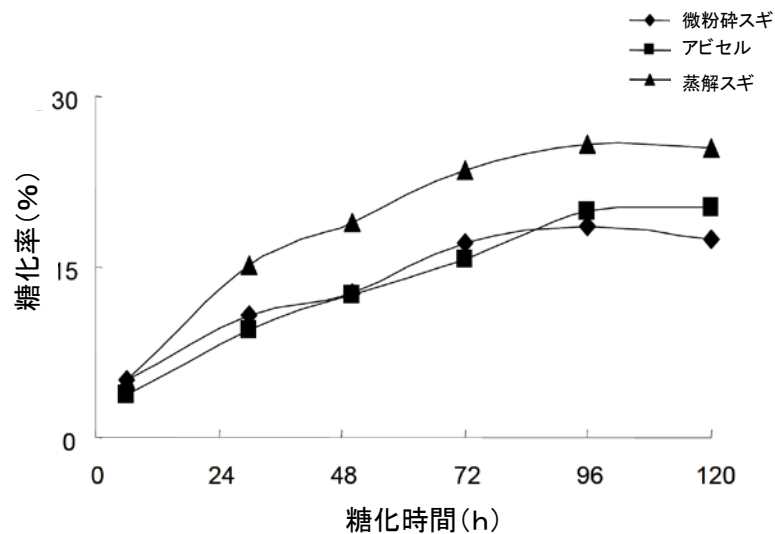


図 27 培養上清による蒸解スギの糖化試験

(3) 微生物集団

微生物集団の試験については、条件を見直して堆肥の作成を行うと共に、得られた堆肥をバイアルにて培養することで微生物集団の構成を試みた。

23 年度の結果をふまえて、堆肥化の条件の見直しをはかった。CN 比について検討を行い、表 17 に示した条件で作成を行った。作成した堆肥の堆肥化中の温度変化を図 28 に示した。

2 週間ごとに 5 ポイントについてサンプリングした。サンプリングしたサンプルを混合し、微生物群集を昨年度同様、DGGE で観察した。結果を図 29 に示した。スギおよび稲ワラ、いずれの場合も、60 日間にわたって群集構造に大きな変化は見られなかった。

堆肥は多数の微生物で構成されており、解析が困難であったため、得られた堆肥を元に、実験室にて集積培養を行った。

微生物接種源として、先のコンポスト作成で得られたスギ微生物群 (5th Sampling Point) を用い、50℃インキュベータ内で、群集を継代培養した。継代培養は、円柱形バイアル瓶に 1% イナワラまたはスギを含んだ 40 ml PCS 培地 (表 18) に、コンポストまたは培養液 3%を加えることで植え継ぎを行った。コンポストサンプルを直接加えて培養を行ったものを前培養 (Pre-Incubation) とし、以後第一世代、第二世代…と呼ぶことにした。植え継ぎには、Whatman No.1 を培地に浸し、培養液に浸っている部分の試験紙が分解されたときを植え継ぐタイミングとすることにした (図 30)。

培養過程の観察の結果から、植え継ぎ間隔は 120 時間であった。

また、試験紙の分解は第 8 世代以上で確認でき、セルロース分解能を有する群集が維持できていることが示唆された。

表 17 堆肥の CN 比

	スギ堆肥	わら堆肥
基材(スギチップ、わら) (kg)	20	20
硫酸アンモニウム (g)	500	100
小麦粉 (g)	500	500
腐葉土 (kg)	15	15
種堆肥 (kg)	5	5
含水率 (%)	50	50
C/N比	30	30

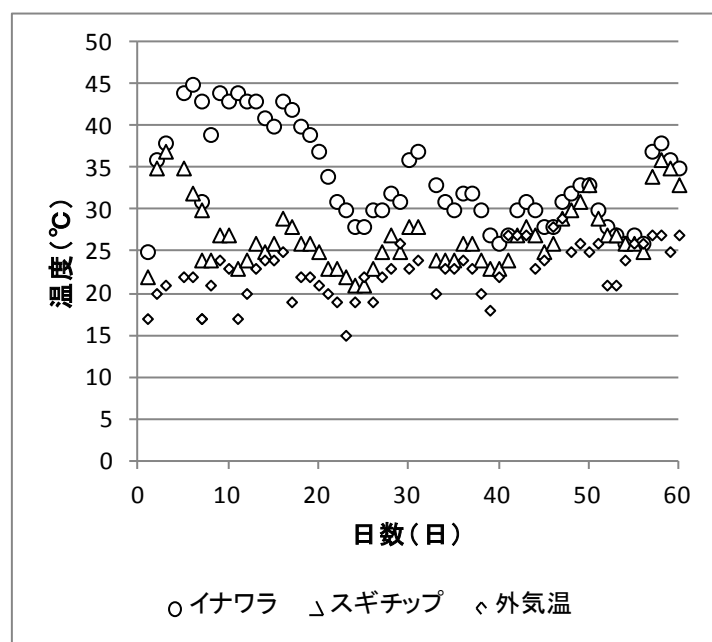


図 28 堆肥化中の温度変化

Formamide

20 %

50 %

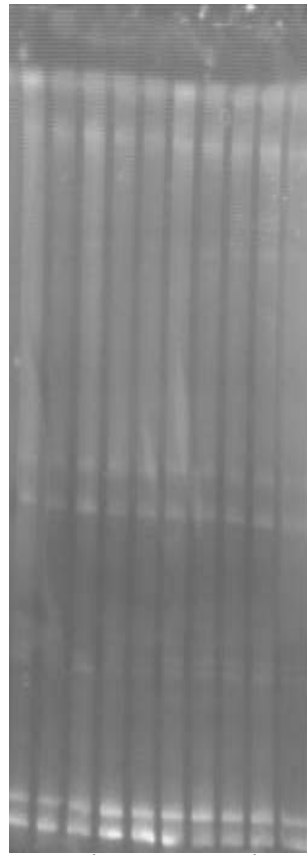


図 29 堆肥の DDGE 解析

表 18 培養に使用した培地の組成

Tryptone	5
Yeast Extract	1
NaCl	5
CaCO ₃	5
Filter Paper	1片
Lignocellulosic Substrate	10
	g/l



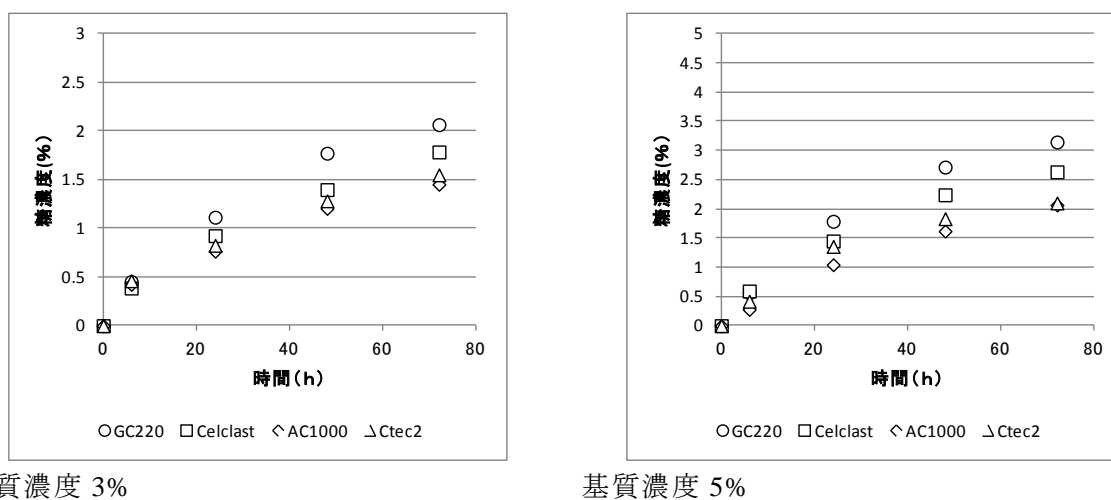
図 30 培養の様子

6-2-4-5 酵素群の構造解析・集団微生物の解析及び糖液の評価

平成 24 年度はプラントから得られた蒸解スギの酵素カクテルによる糖化試験、*T.reesei* により誘導された酵素群の構造解析、平成 23 年度に構築した集団微生物群の解析を行った。

(1) 酵素カクテルによる糖化試験

酵素カクテルによる糖化試験の結果を図 31～32 に示した。方法は 21 年度と同様に行った。23 年度提供サンプルと同様に、キシラナーゼ添加による分解率の上昇は確認されなかった。また糖収量も 22 年度と同様であり、プラントにおけるアルカリ蒸解が安定していることが示唆された。最終的に、アルカリ蒸解スギは同酵素添加量(10FPU/g-蒸解スギ)の条件であれば、酵素の種類を問わないという、非常に酵素糖化に適した性状であると推測された。



基質濃度 3%

基質濃度 5%

図 31 酵素単独での蒸解スギの糖化試験

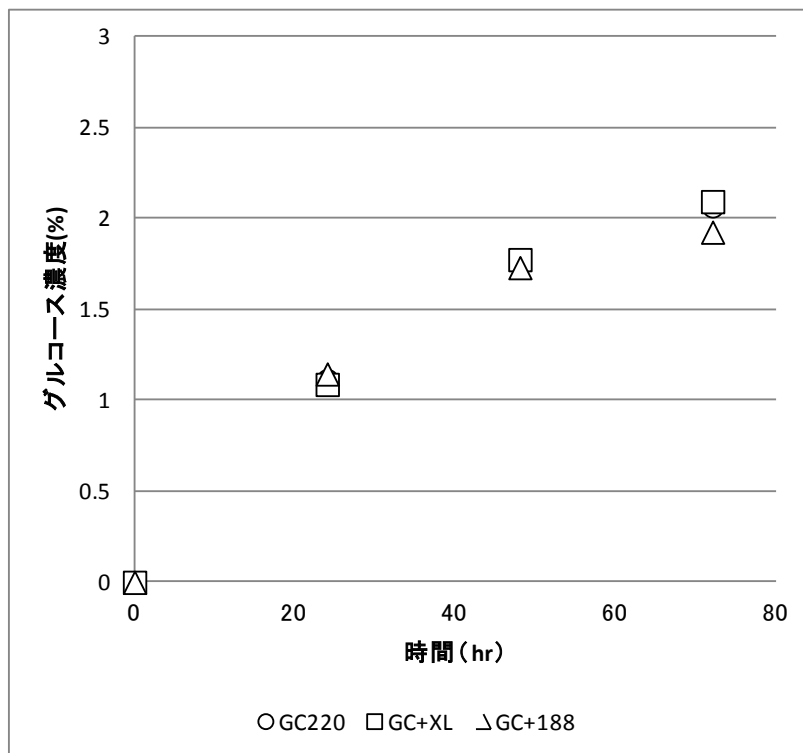


図 32 酵素カクテルによる蒸解スギの糖化試験

(2) *T.reesei* によって分泌される酵素群の解析

平成 23 年度の試験条件で *T.reesei* により分泌された酵素群について、平成 24 年度に SDS-PAGE により酵素群の解析を行った。SDS-PAGE の結果を図 33 に示した

蒸解スギを基質とした場合には、ABC のタンパクが常に発現していることを確認した。一方、4 日目に見られた 1~3 のバンドが 6 日目以降は消失し、3, 4, 5 のバンドが出現することを確認した。また 6 のバンドは、4 日目では強い物のそれ以降やや薄くなる傾向が見られた。

稲わらを基質とした場合には、abcd のタンパクが常に発現していることを確認した。一方、6 日目から①のバンドが、8 日目から③のバンドが濃くなり、②のバンドは 10 日目から薄くなることを確認した。

また、アルカリ蒸解スギ、稲わらを基質とした場合について比較を行った (図 34)。その結果アルカリ蒸解スギ培養上清では CBH II、EG I と推測されるバンドが稲わらの場合よりも濃く、セルロース分解に関わる酵素の分泌量が多いことが示唆された。一方、稲わら培養上清ではアルカリ蒸解スギ培養上清では見られないバンドがいくつか確認された。また、50kDa 以下のヘミセルロース分解に関与するであろう Xylanase 関連のタンパクのバンドが、稲わら上清の方が濃いことが確認された。

平成 24 年 10 月現在、これら酵素の違いについて 2 次元電気泳動などにより、詳細な解析を行っている。

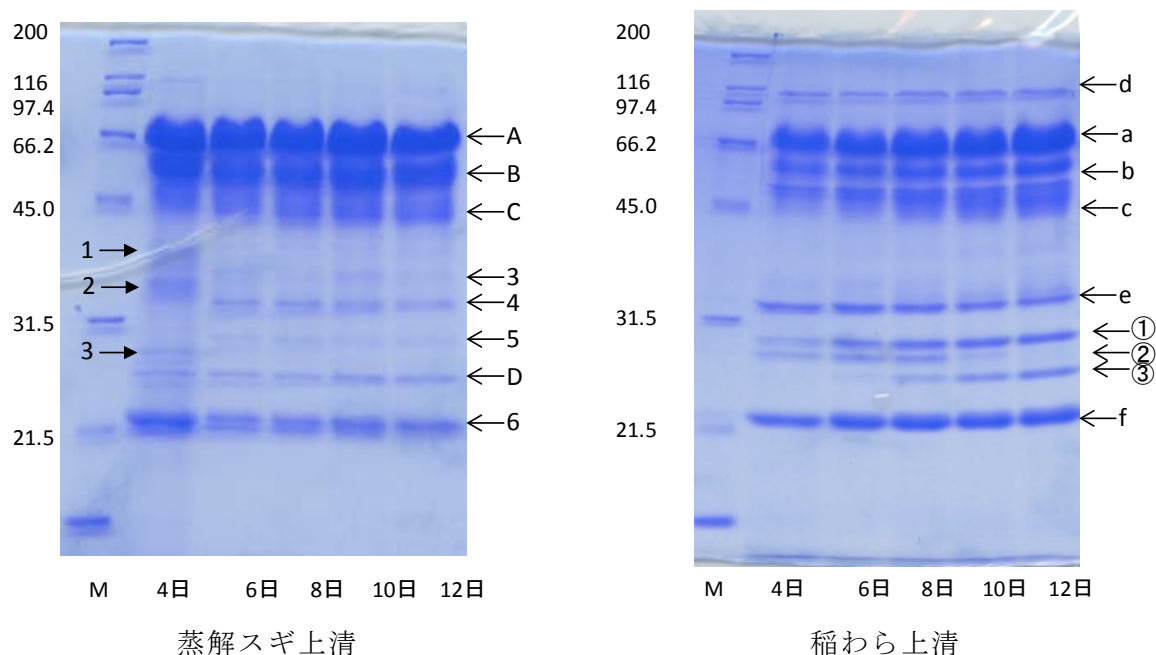


図 33 培養上清のタンパクの分析 SDS-PAGE

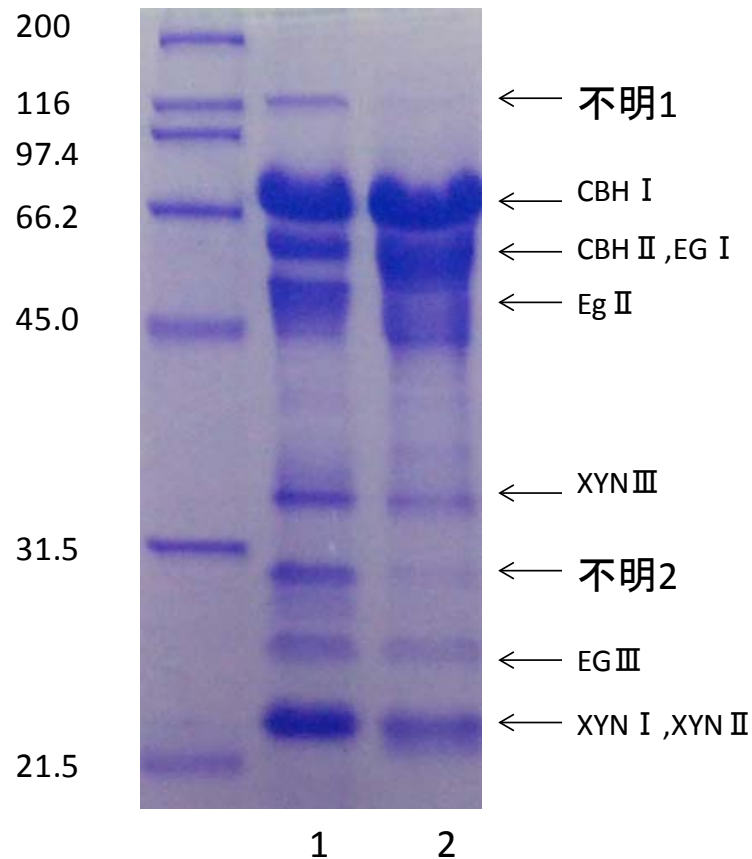


図 34 蒸解スギと稲わらの培養上清の比較 (1.稲わら,2.蒸解スギ)

(3) スギ分解微生物群の解析

平成 23 年度に構築した微生物群を平成 24 年度に T-RFLP で解析した。その結果、稲わらを炭素源とする RS50 では、120bp - 180bp に 3 本のメインピークがあるが、スギチップを炭素源とする CC50 では 280bp に大きなピークが見られるなど、群集構造は二者の間で大きく異なっていた (図 35)。

培養中の微生物群の培養上清のタンパク濃度および酵素活性の測定結果を図 36 に示した。

バイアル培養液を遠心して、上清液に関して SDS-PAGE を行なった結果を図 37 に示した。その結果、世代間の違いはあまり観察されなかったが、基質間におけるプロファイルの違いが観察された。すなわち、スギと稲わら、異なった炭素源に対して異なったタンパク質が分泌されていることが明らかになった。

平成 24 年 10 月現在、両者の違いについて、構成する微生物群、および分泌されているタンパクを明らかにするため、詳細な解析を行っている。

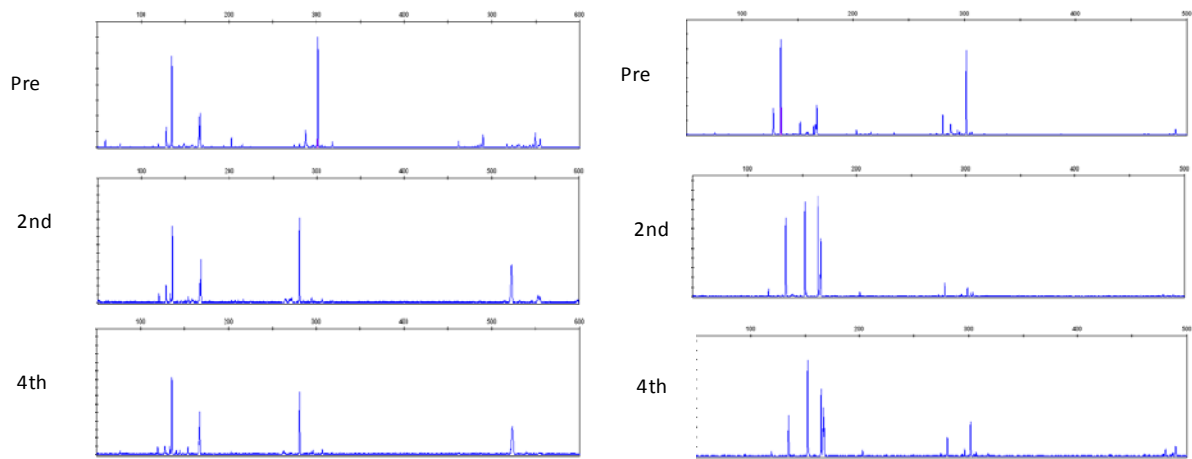


図 35 微生物集団の TRFLP 解析 (左: スギ、右: わら)

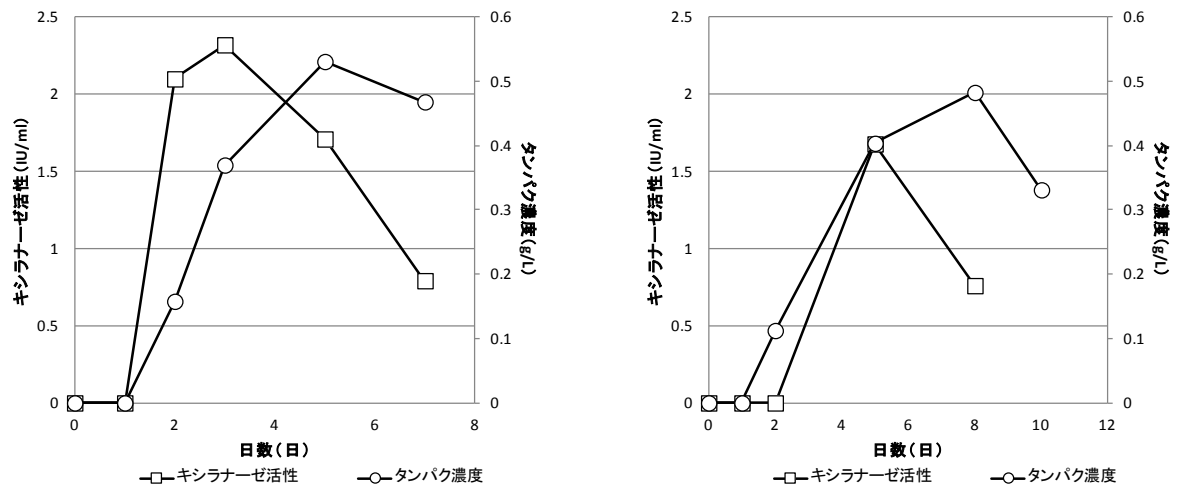


図 36 微生物集団の培養上清の解析 (左: スギ、右: わら)

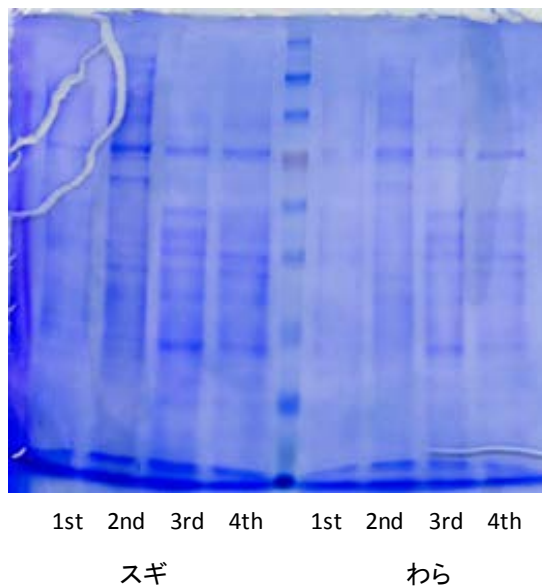


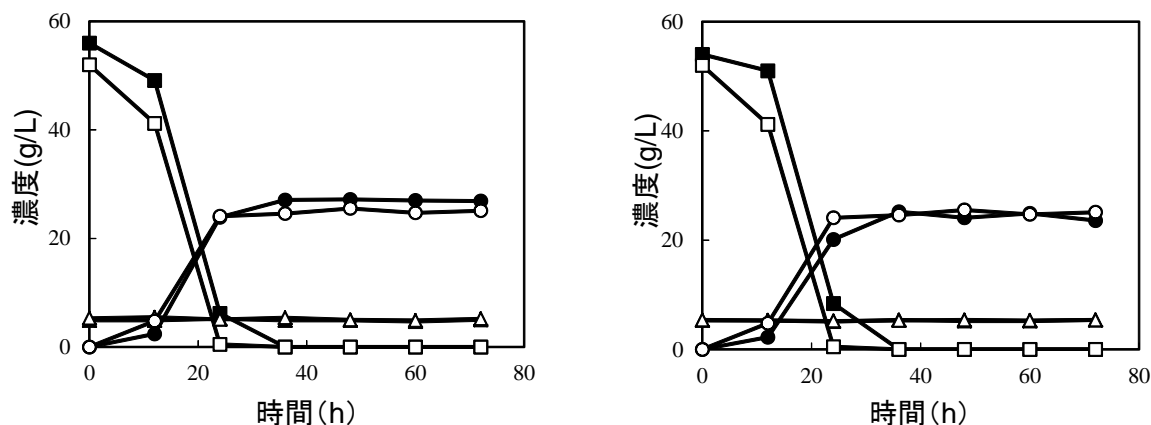
図 37 培養上清の SDS-PAGE

(4) 糖液の評価

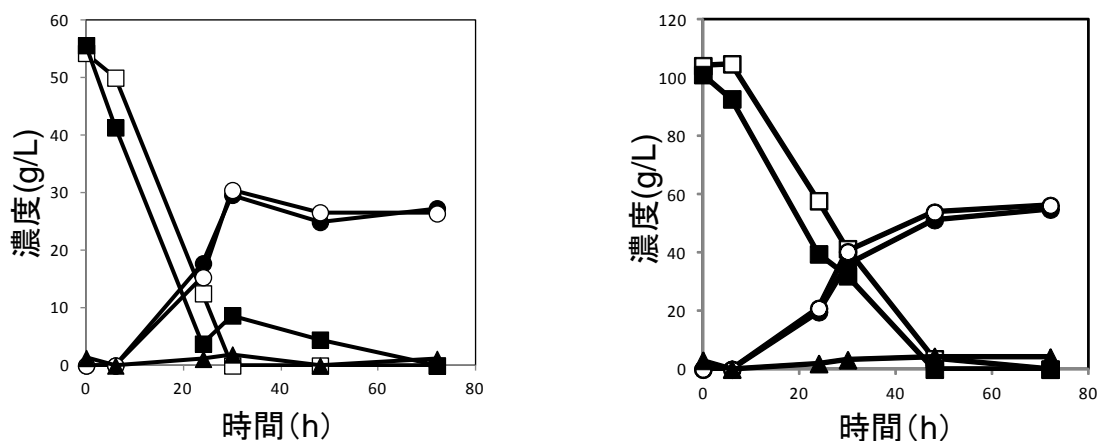
プラントで作成された濃縮糖液について、発酵試験を行うことで評価を行った。実証試験にあたり早稲田大学でエバポレーターによる濃縮と RO 膜による濃縮の検討がされている (図 38)。早稲田で行われていた試験結果を踏襲し、評価試験を行った。評価は合成培地と実糖液を比較し、発酵阻害の有無で行った。

試験は、高エタノール生産として知られている X-33、Ethanol-red、清酒用の酵母として知られている Mauriake Fuji の 3 種類を用いた。結果を図 39~41 に示した。

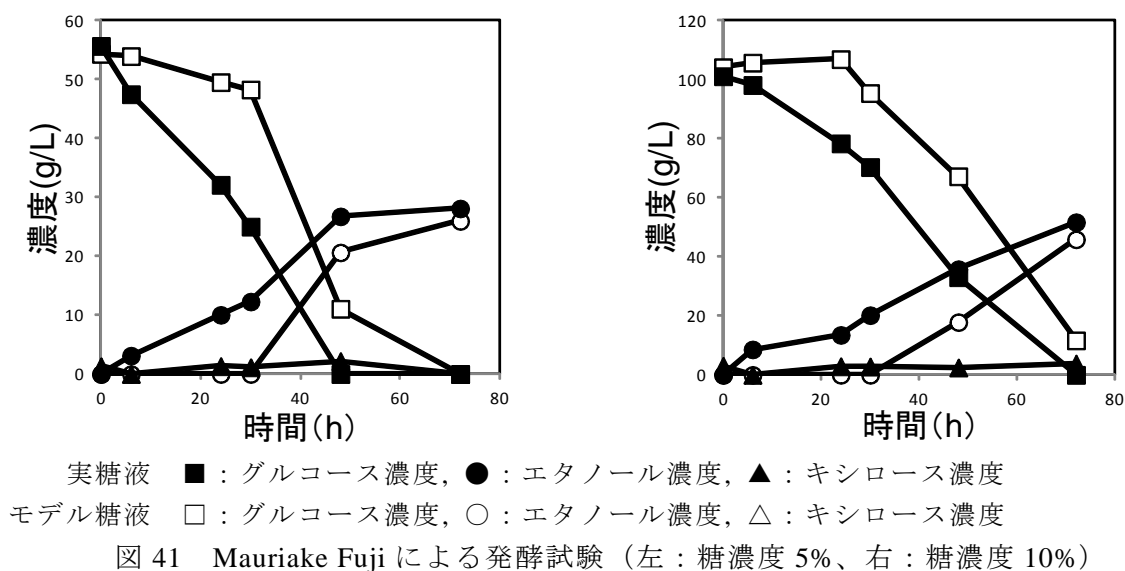
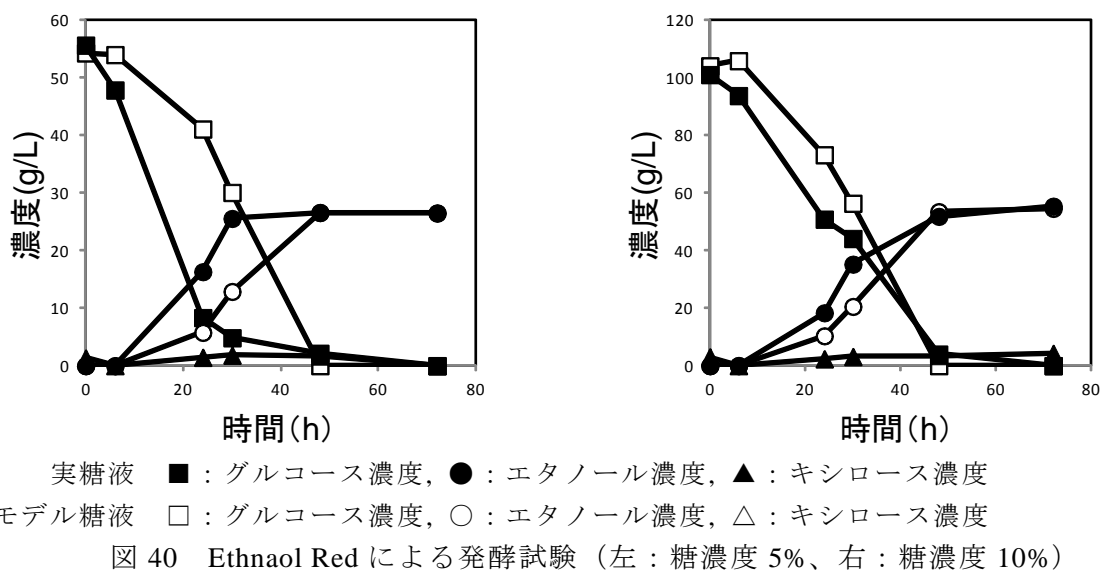
いずれの酵母においても、実糖液での発酵阻害は確認されなかった。以上の結果から、プラントで作成された濃縮糖液は酵母の種類を問わず、エタノール生産に適した物であると強く示唆された。



実糖液 ■ : グルコース濃度, ● : エタノール濃度, ▲ : キシロース濃度
 モデル糖液 □ : グルコース濃度, ○ : エタノール濃度, △ : キシロース濃度
 図 38 早稲田大学による検討結果 (左 : RO 膜濃縮、右 : エバポレーターによる濃縮)



実糖液 ■ : グルコース濃度, ● : エタノール濃度, ▲ : キシロース濃度
 モデル糖液 □ : グルコース濃度, ○ : エタノール濃度, △ : キシロース濃度
 図 39 X-33 による発酵試験 (左 : 糖濃度 5%、右 : 糖濃度 10%)



6-2-4-6 実施期間全体の達成状況・問題点

(1) 酵素カクテルによる糖化

提供された蒸解スギについて糖化試験を行い、当初はキシラナーゼ活性が重要と推測したが、年度を重ねるにつれて、蒸解スギの性状が、いかなる酵素でも糖化可能な性状となっていることを確認した。

(2) *T.reesei* による酵素の誘導

蒸解スギを炭素源として用いることで、他の基質とは明らかに異なる構成の酵素が誘導されることが明らかになった。現在分泌酵素の違いについて詳細な検討を行っている。

(3) スギ分解微生物群の構築

スギを堆肥化することを経て、スギ分解微生物群をバイアルにて構築することができた。スギで構築された微生物群は、稲わらで構築された物とは異なる微生物で構成されており、また培養上清も異なっていた。これらの違いとスギ分解の関連性については残された期間で検討を行う予定である。

6-3 糖化技術の効率化

6-3-1 実証目的及び課題

糖化反応の最適化による酵素使用量の削減はランニングコスト低減の決め手となるものである。そのため、ソーダ蒸解前処理したスギ材に対して活性の高い酵素を大量生産する技術実証およびソーダ蒸解前処理したスギ材の大型タンクを使った効率的な酵素糖化の技術実証が必要となっている。

6-3-2 解決方法

酵素の大量生産技術については、実験室での培養条件の確立と実証施設でのオンサイト生産条件を探ることで解決する。また、酵素生産コスト削減のため、炭素源としてソーダ蒸解前処理したスギ材を使用する技術を確立する。

酵素糖化反応の最適化については、糖化による C6 糖の収率の向上を図り、コスト低減のため酵素使用量を削減できる条件を探ることで解決する。また、5000ℓ の糖化・発酵槽を使ったソーダ蒸解前処理したスギ材の糖化反応を実施することで大型化に伴う問題点を解決する。

6-3-3 達成目標

オンサイト酵素生産では設備償却を含めずに、エタノール 1ℓ 当たりの酵素コスト 15 円を目標とする。また、酵素糖化反応では糖化開始時のパルプ濃度を 3.5% 以上、糖化時間 72 時間以内、パルプからの C6 糖収率を 95% 以上となるような糖化技術を開発することを目標とする。

6-3-4 達成状況及び問題点

6-3-4-1 アルカリ蒸解パルプの実証施設での同時糖化発酵試験および糖化・発酵工程の分離への変更

平成 21 年度に、実際のプラント製造での問題点を明確にする目的で、実証プラントを使って同時糖化発酵条件の検討を行った。

9 月の実証試験では、投入パルプ固形分 53kg に対して、5.3ℓ の市販酵素（ジェネンコア：GC220）を初期投入し、50℃ で反応を開始した。24h 後 2.6 ℓ、40h 後 2.7ℓ 酵素を追加し、最終的に 10.6ℓ の投入とした。また、当初 3% スラリーでの運転を想定していたが、1.5% スラリーでの運転となった。糖分析の結果、45h 反応で糖化はほぼ終了し、0.2% グルコース液を得た。この低い糖化率の原因については、次の 3 つの点が挙げられる。（1）前処理工程での未蒸解の木質の除去が不十分であった。（2）糖化・発酵槽での攪拌が不十分であった。（3）タンクの壁にパルプが付着し、酵素分解できないパルプがかなり存在した。

この結果を受けて、前処理工程での未蒸解物の除去が適正に実施できるよう対策することとした。また、攪拌効率向上のため、糖化・発酵槽（M-405A）のエアノズル改造工事を実施し、攪拌が効率的に行えるように改良した。

また、パルプの攪拌性が非常に低いことから、糖化・発酵槽で運転可能なパルプ濃度の上限は最大でも 5% と考えられた。そのため同時糖化発酵で得られるエタノール濃度は 3% 程度と推定された。3% エタノールの蒸留では、エネルギーが大量に必要となるため、製造工程を同時糖化発酵から、低濃度パルプの糖化、糖化液の膜濃縮、濃縮糖液の発酵という工程に変更し、このための条件検討を進めた。また、糖化液の膜濃縮のための設備を設置した。

6-3-4-2 オンサイト酵素生産実証の準備・確認

オンサイトでの酵素生産に関しては平成 21 年度から森林総研本所（つくば）で条件検討を実施するとともに、3 月には酵素のオンサイト生産に供するためのセルラーゼ生産微生物（*Trichoderma reesei*）の前培養を北秋田で実施し、微生物の順調な生育を確認し、平成 22 年度以降の酵素のオンサイト生産の準備とした。

6-3-4-3 ジャーファーマンターによるセルロース粉末を炭素源とした酵素生産培養試験

6-3-4-3-1 植菌量が酵素生産に及ぼす影響

実証プラントでのオンサイト生産では、培養タンクの容量（セルラーゼタンク 1000 l、C6 酵母タンク 500 l）に対して前培養の容量（3 l x 2）が小さいため、本培養開始時の植菌量を通常の量（5～10%）よりもかなり減らさざるを得ず、酵素生産菌の生育に影響が出る可能性がある。そこで実証プラントでのオンサイト生産に先立ち、平成 22 年度にジャーファーマンターを用いて植菌量が酵素生産培養に及ぼす影響を検討した。

酵素生産培養は、前培養（一次培養、二次培養）と本培養からなり、培養液組成と培養方法は基本的に Schellらの方法（Appl. Biochem. Biotech. (1990) 24/25 287-297）に従った。一次培養は300 ml容バッフル付フラスコにグルコース（1%）を炭素源とした培養液100 mlを作成して滅菌した後、PDAプレート上の*Trichoderma reesei* ATCC66589（5 mm角）を植菌し、温度28℃、回転振とう200 rpmで行った。二次培養は実証プラントでの操作を再現するため、3-l容バッフル付フラスコを用いた。 α -セルロース（1%）を炭素源とする培養液1500 mlに、二日間培養した一次培養液（75 ml、5%量）を加え、温度28℃、回転振とう200 rpmで二日間培養した。本培養は、実験室では3 l容のジャーファーマンター（丸菱バイオエンジニアリングMDN-3L）を用いた。培養液量1500 mlに対し、二次培養液を15 ml（1%量）もしくは75 ml（5%量）を加えて、回転速度275 rpm、通気量2.0 vvmで酵素生産培養を行った。本培養液は経時的にサンプリングし、培養上清中のタンパク質量はBradford法（バイオラッド）で、セルラーゼ活性はGhoseの方法（Pure & Appl. Chem. 59. (1987) 59 257-268）によって測定した。

酵素生産実験の培養条件と培養液中のタンパク質量を表 19 に示した。植菌量の違いが最終的なタンパク質生産量に与える影響は無く（条件 1 および 2）、植菌量が本培養液量の1%程度でも酵素生産に大きな影響を与えることなくオンサイト生産が可能であると判断した。

表 19 ジャーファーマンターによる酵素生産実験の培養条件と培養終了時のタンパク質生産量

条件	植菌量 (%)	NH ₃ 投入方法*	硫酸濃度 (g/l)	セルロース 濃度(%)	攪拌速度 (rpm)	通気量 (vvm)	タンパク質量 (g)
1	5.0	自動投入	1.4	5.0	275	2.0	14.7
2	1.0	自動投入	1.4	5.0	275	2.0	15.0
3	1.2	随時投入	1.4	5.0	275	2.0	6.0
4	1.0	定速投入	1.4	5.0	275	1.0	13.3
5	1.0	自動投入	1.4	5.0	275	1.0	11.9
6	1.0	自動投入	4.2	5.0	275	1.0	15.7
7	1.0	自動投入	4.2	7.5	275	1.0	23.5

* 自動投入、pH自動制御装置による自動投入:随時投入、pHを確認しながら手動投入:定速投入、ペリスタポンプによる一定流速での投入

6-3-4-3-2 アンモニア水投入方法が酵素生産に及ぼす影響

トリコデルマ菌による酵素生産培養では、菌の生育に伴い産生される酸により培養液の pH が低下することから、酵素生産に適した pH を維持するために培養期間中アンモニア水を投入した。またアンモニアは窒素源として酵素生産菌に利用され、酵素タンパク質に変換される。従って酵素生産培養においてアンモニア水の投入は pH の維持と窒素源の供給の意味を持っている。しかしながら実証プラントのタンクは pH 自動制御装置を備えていないため、オンサイト培養の間、pH 制御によらない方法でアンモニア水を投入する必要がある。そこで平成 22 年度に、ジャーファーマンターを用いて pH 制御によらないアンモニア水の投入方法を検討した。

投入方法としては、培養液の pH を確認してアンモニア水を随時投入する方法（随時投入）と一定速度で投入する方法（定速投入）を検討した（表 19 条件 3 および 4）。随時投入は以下の通り行った。培養液をサンプリングして pH を測定し、pH が 6~7 になるようにアンモニア水を加え、サンプリングした試料と加えたアンモニア水の量から本培養液に加えるアンモニア水量を比例計算により決定し、アンモニア水をジャーファーマンターの投入口より投入した。この操作を一日二回、培養液の pH が低下しなくなるまで繰り返した。一方、定速投入は 28%アンモニア水を 50 倍に希釈し、培養開始 24 時間後から毎時 9 ml で投入した。

図 42 にアンモニア水の投入量と培養液中のタンパク質量の経時変化を示す。いずれの方法でもタンパク質の生産が確認されたが、随時投入はアンモニア水の投入速度が遅くなる分、タンパク質生産速度も定速投入や自動投入の場合よりも遅くなった。定速投入によるアンモニア水の投入量（pH が低下しなくなるまでに投入した量）は自動投入の場合とほぼ同じ（28%換算で約 20 ml）であり、培養終了時のタンパク質生産量にもほとんど差が無かった（図 42、表 19 条件 4 および 5）。今回の条件では定速投入は自動投入と比べて酵素の生産速度が遅くなったが、投入速度を調整することにより酵素生産性向上の可能性がある。以上の結果から、アンモニア水を定速投入することで pH 制御による自動投入運転と同レベルの酵素生産が可能であることが示唆された。

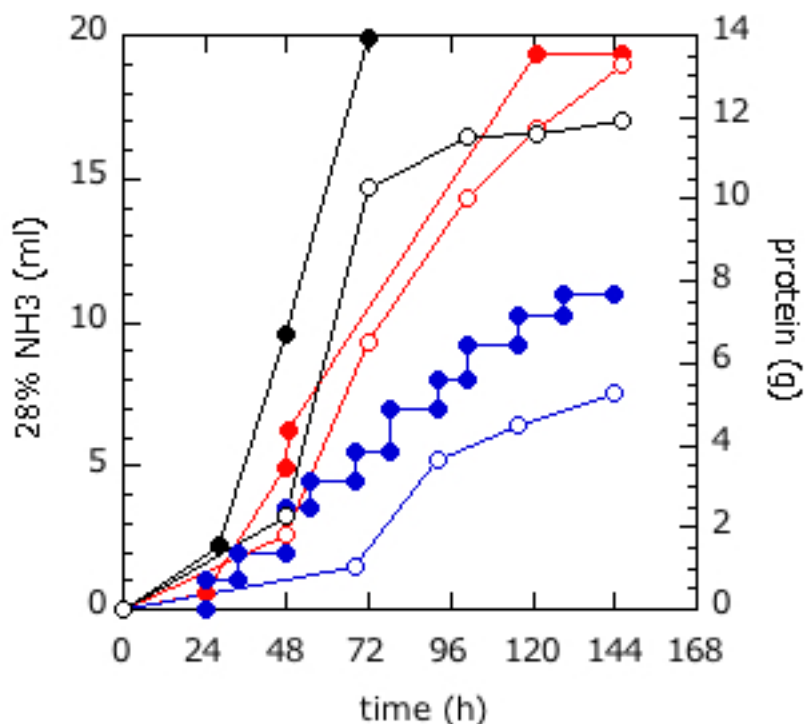


図 42 ジャーファーマンターによる酵素生産時のアンモニア水の投入量とタンパク質量の経時変化

●、アンモニア水投入量（28%換算）；○、タンパク質量。青、随時投入運転、赤、定速投入運転；黒、pH 制御による自動投入運転。

6-3-4-3-3 本培養液中の硫酸アンモニウムとセルロース量が酵素生産に及ぼす影響

平成 22 年度に、窒素源と炭素源の増量が酵素生産性に及ぼす影響を検討した。アンモニア水の投入はコントローラーによる自動投入（pH 4.8 一定）で行い、その他の条件は前回までの方法に従った。

硫酸アンモニウムを規定の 3 倍量（4.2 g/l）にすると培養終了時の酵素生産量は 1.3 倍に増加し、セルロース量を 1.5 倍量（75 g/l）にするとタンパク質生産量は 1.5 倍に増加することを確認した（表 19 条件 5～7）。

6-3-4-4 実証プラントにおけるセルロース粉末を炭素源にしたオンサイト酵素生産

22 年度は実証プラントで 3 回のオンサイト生産運転を実施し、セルロース資材によるジャーファーマンターでの酵素生産実験の結果を検証した。

前培養（一次培養と二次培養）は実験室での酵素生産培養と同様に行った。実証プラントでは二本のバッフル付三角フラスコによる二次培養液全量（3 L）を本培養液に投入した。本培養は 6/27 からの運転ではセルラーゼタンク（容量 1000 ℓ、培養液量 500 ℓ）を、10/1 と 11/8 からの運転では C6 酵母タンク（容量 500 ℓ、培養液量 300 ℓ）を用い、攪拌速度 155 rpm、通気量 1.0 vvm で培養を行った。いずれの運転においても硫酸アンモニウムは 1.4 g/l、セルロースは 50 g/l とした。

6-3-4-4-1 実証プラントでのオンサイト培養予備試験

平成 22 年 6 月のオンサイト培養運転において経時的にサンプリングした培養液を光学顕微鏡観察すると、バクテリア等によるコンタミは確認されなかったものの、酵素生産菌の増殖も確認されず、培養開始から 189 時間の時点でも炭素源であるセルロースが残っていた。また培養終了時の培養液のセルラーゼ活性は測定可能値以下であった。この原因は、アンモニア水による pH 調整を行わなかったため、酵素生産に適した pH を維持できなかったことと窒素源が足りなかったことにより、酵素生産菌の増殖が停滞したためと考えられた。

6-3-4-4-2 アンモニア水投入によるオンサイト培養運転

平成 22 年 10 月の運転では、アンモニア水の随時投入によるオンサイト生産を実施した。朝夕二回培養液をサンプリングし、必要量のアンモニア水をタンク上部のハンドホールから投入した。図 43 にアンモニア水の投入量とタンパク質量の経時変化を示した。アンモニア水の投入は培養開始翌日から計 10 回行った。酵素生産は培養開始 53 時間から確認され、培養終了時（192 時間）でセルラーゼ活性は 0.249×10^6 FPU に達した（表 20）。以上の結果からアンモニア水による pH 調整がオンサイト培養での酵素生産に必要であることが確認できた。しかし手動での pH 調整運転は、アンモニア水の投入速度が制限される上、本培養中に頻繁にタンクのハンドホールを開ける必要がありコンタミを招く危険性が高く、アンモニア水の投入方法に工夫が必要であると考えられた。

10 月の運転の問題点を踏まえ、11 月の運転ではアンモニア水をペリスタポンプにより連続的に投入した。本培養開始 27 時間からアンモニア水（28%を等量の上水で希釈）を毎時 120 ml で投入を開始し、84 時間で培養液の pH が 7.0 を超えたため停止した（図 43）。培養終了時（124 時間）のセルラーゼ活性は 0.918×10^6 FPU であり、10 月の運転の結果を上回った（表 20）。しかし培養開始 84 時間にアンモニア水の投入を停止した以降、酵素生産が停滞し（図 43）、ジャーファーマンターにおける自動投入運転のレベルには及ばなかった。

10 月の運転では培養開始 60 時間前後にタンク内の培養液量のレベルが急激に上昇し、その後レベル上昇直前の半分程度にまで減少した。これはセルラーゼ生産菌の増殖に伴って生じた気泡がタンク上部に達し、さらに排気ラインを通じて培養液がタンク外に流出してしまったためであると考えられた。11 月の運転では急激な液面上昇を警戒し、頻繁に消泡剤を添加していたが、消泡剤の添加をしていなかった夜間のうちに液面がかなり上昇（培養液の流出は確認されていない）し、その後 pH が上昇し酵素生産が停滞した。ジャーファーマンターによる酵素生産実験では、急激な発泡は観察されていないが、培養開始三日目から四日目は培養液中の溶存酸素濃度が低下することから、酵素生産菌が活発に活動している時期であると考えられた。

平成 22 年度の C6 酵母タンクでのオンサイト培養運転における酵素生産量は、培養液量当たりで比較すると 3-ℓジャーファーマンターによる生産量の 3 分の 1 以下であった。要因の一つとして培養液の急激な発泡とその後の酵素生産の停滞が挙げられた。そこで 23 年度の運転では、図 44 に示したように、タンク上部のサイトグラス脇からペリスタポンプにより消泡剤を常時投入できるようにした。また 22 年度のジャーファーマンターによる酵素生産実験において、培養液中のセルロース濃度を 5%から 7.5%にすると酵素生産量がセルロースの増加分である 1.5 倍に上昇することが示された（表 19、条件 6 と 7）。そこで 6/8 からの運転はセルロース濃度を 5%（300 ℓの培養液に対して 15 kg）、6/28 からと 9/2 からの運転では、セルロース濃度を 7.5%（300 ℓの培養液に対して 22.5 kg）とし、オンサイト培養における酵素生産量増加を確認することを目的とした。

アンモニア水（28%を等量の上水で希釈）の投入は、6/8 と 6/28 からの運転では培養開始 28 時間後から毎時 120 ml で行った。一方 9 月運転では培養期間中の pH を酵素生産の至適である 4.8 に近づけるため、ジャーファーマンターを用いて pH 4.8 制御下で酵素生産培養した際のアンモニア水投入量の経時変化をもとにオンサイト培養におけるアンモニア水の投入速度を設定した。すなわち、培養開始 14 時間後から 32 時間後は 50 ml/h、32 時間後から 48 時間後は 150 ml/h、48 時間後から 90 時間後は 200 ml/h、90 時間後から 96 時間後は 50 ml/h とした。

図 45 にオンサイト培養におけるアンモニア水投入量と pH および培養液中のタンパク質量の経時変化を、表 21 に培養条件と酵素生産結果を示す。22 年 11 月の運転では、急激な発泡が発生した後、培養液の pH が酵素生産に不適な 7 まで上昇したため、アンモニア水の投入量は 3.0 l（28%換算、以下同様）であったが（図 43）、6/8 からの運転では培養開始 94 時間で、4.0 l（28%換算）を投入し、この時点で pH は 5 付近を維持することができた。また酵素生産はアンモニア水の投入終了後まで続き（図 45A）、培養終了時の培養液中のセルラーゼ活性は 22 年 11 月の値（ 0.918×10^6 FPU）の倍以上である 2.17×10^6 FPU に達した（表 20 および 21）。

6/28 からの運転では培養液の pH が 7 近くまで上昇したものの、培養開始 136 時間で 6.0 l（28%換算）を投入することができた（図 45B）。しかしながら 6/28 からの運転では 6/8 の 1.5 倍量のアンモニア水とセルロースを投入したにも関わらず、酵素生産量は 1.1 倍に留まった（表 21）。

9 月運転では、これまでの運転と比べてアンモニア水の投入期間が短縮したため、それに伴い酵素生産速度が向上し、培養時間の短縮が図られた（図 45C）。しかし 48～56 時間にかけてアンモニア水の投入速度が予定をやや下回ったこともあり、pH が 3.6 から 6 付近まで変化し、至適 pH である 4.8 付近を維持するのが困難であった（図 45C）。最終的なセルラーゼ活性は 2.30×10^6 FPU であり、6/28 からの運転の値とほとんど変わらなかった（表 21）。

6-3-4-4-3 pH 調整装置を用いたオンサイト生産運転

平成 23 年 11 月の実証運転では新たに設置した pH 調整装置によるオンサイト生産を実施した。pH 制御が酵素生産性に及ぼす影響を確認するため、経時的に培養液をサンプリングし、タンパク質量やセルラーゼ活性を測定し、前回までの運転と比較した。培地成分のうち、硫酸アンモニウム濃度をこれまでの 3 倍（4.2 g/l）、本培養時のソルカブロック濃度は 75 g/l とし、その他の成分や培養条件はこれまでと同様とした。pH 調整用のアンモニア水は 25%アンモニア水を上水で 3.0%に希釈して用いた。またアンモニア水の投入終了後、培養液の pH が徐々に上昇し、pH が 8 を超えるとセルラーゼ活性が低下する現象をジャーファーマンターによる酵素生産培養実験で確認したため、今回の運転からはアンモニア水の投入終了後、pH 上昇を抑えるためにペリスタポンプを用いてリン酸（8 N）を随時投入することにした。

図 45 に示したようにアンモニア水の最終的な投入量は 6/28 からの運転や 9 月運転とほぼ同量であったが、11 月運転では pH が設定値から 0.05 以内に保たれており、新設された pH 制御装置は設定 pH から 0.05 以内での制御が可能であることを確認した（培養開始 110 時間前後の pH 変動は一時的に pH 調整運転を停止させたため）。11 月のオンサイト培養で生産されたセルラーゼ活性は 3.70×10^6 FPU に達し、これまでのオンサイト培養における値の 1.5 倍以上を記録した（表 21）。その結果、11 月の運転で得られた酵素生産性（99 FPU/[l・h]）と収量（170 FPU/g-C）は、いずれもこれまでのオンサイト培養で最高であった（表 21）。以上の結果からオンサイト培養における pH の制御は酵素の生産性および収量の向上に大きく寄与することが示唆された。

平成23年度の実証試験により、ペリスタポンプによるアンモニア水の投入では培養液のpHを正確に制御するのが困難であった。新設のpH制御装置によりオンサイト培養時の培養液のpHを設定値の0.05以内に維持することが可能となった。pH制御装置によるpH一定条件下でのオンサイト培養により、比活性が向上するとともに酵素の生産速度、および投入セルロース当たりの活性が向上し、酵素の生産効率および収量が改善することを確認した。

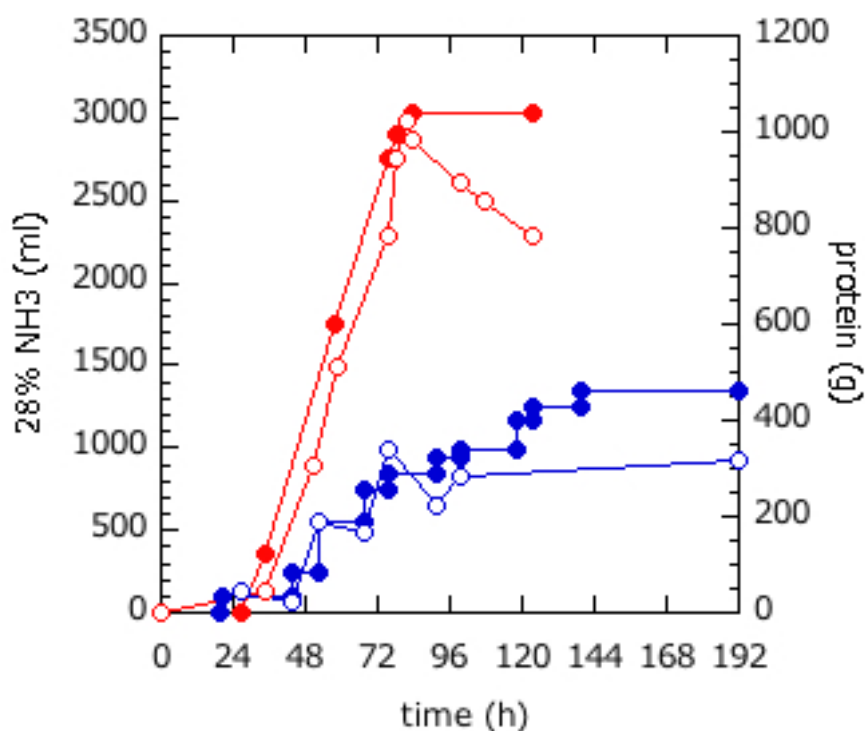


図 43 C6 酵母タンクによるオンサイト酵素生産時のアンモニア水の投入量とタンパク質量の経時変化

●、アンモニア水投入量（28%換算）；○、タンパク質量。青、随時投入（10/1 運転開始）、赤、定速投入（11/8 運転開始）。

表 20 22 年度実証プラントにおける酵素生産運転の培養条件と培養終了時の酵素生産量

オンサイト 培養期間	NH ₃ 投入方法	攪拌速度 (rpm)	通気量 (m ³ /min)	培養時間 (h)	タンパク質 量 (g)	セルラーゼ 活性 (x 10 ⁶ FPU)
10/1 - 10/9	随時投入	155 → 52*	0.3→0.15*	192	316	0.249
11/8 - 11/13	定速投入	155	0.3	124	785	0.918

* 培養液流出による液面の低下により培養開始70時間後に変更



図 44 ペリスタポンプによるアンモニア水と消泡剤の投入

表 21 23 年度実証プラントにおける酵素生産運転の培養条件と培養終了時の酵素生産量

オンサイト 培養期間	ソルカフロッ ク濃度 (%)	硫酸アンモ ニウム濃度 (g/L)	培養時間 (h)	セルラーゼ 活性 ($\times 10^6$ FPU)	比活性 (FPU/mg)	酵素生産性 (FPU/[L·h])	酵素収量 (FPU/g-C)
6/8 - 6/14	5.0	1.4	168	2.17	0.83	56	150
6/28 - 7/5	7.5	1.4	168	2.36	0.80	58	110
9/2 - 9/9	7.5	1.4	168	2.30	0.76	72	110
11/16 - 11/22	7.5	4.2	133	3.70	1.10	99	170

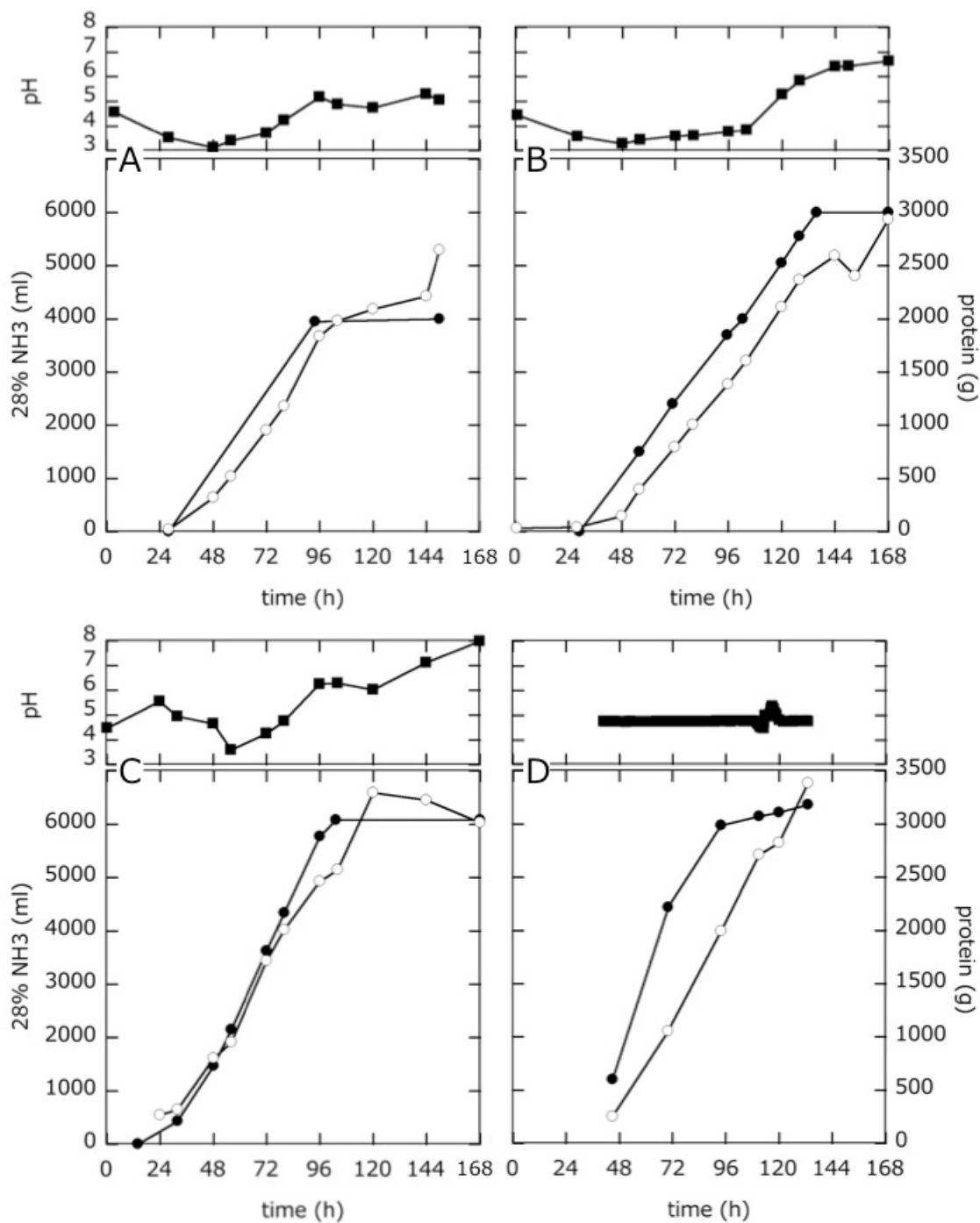


図 45 23 年度オンサイト培養運転時の pH とアンモニア水投入量およびタンパク質量の経時変化

A、6/8 運転開始；B、6/28 運転開始；C、9/2 運転開始；D、11/16 運転開始。■、pH；●、アンモニア水投入量（28%換算）；○、タンパク質量。

6-3-4-5 糖化条件の検討

実証規模での安定的に糖化が進む条件を検討し、糖化効率（86%以上）を達成するため、糖化工程に用いる前処理パルプのハイポ漂白導入の効果、パルプ濃度、パルプスラリーの攪拌法を検討した。

6-3-4-5-1 漂白パルプの糖化実証

平成22年度は、アルカリ蒸解に加えて漂白工程を追加することで糖化率が大きく向上できることが実験室的に確認できたため、実証試験を実施した。

平成21年11月運転時と平成22年11月運転時を比較すると、漂白工程を加えなかった平成21年では、67時間反応で理論値の60.2%の糖化率であったが、漂白工程を追加した平成22年運転のパルプでは48時間反応で理論値の84.7%、89時間反応で86.5%の糖化率となった（図46）。反応時間、糖化率ともに大きく改善でき、収率向上のためには漂白工程の追加が極めて効果的であることが実証された。

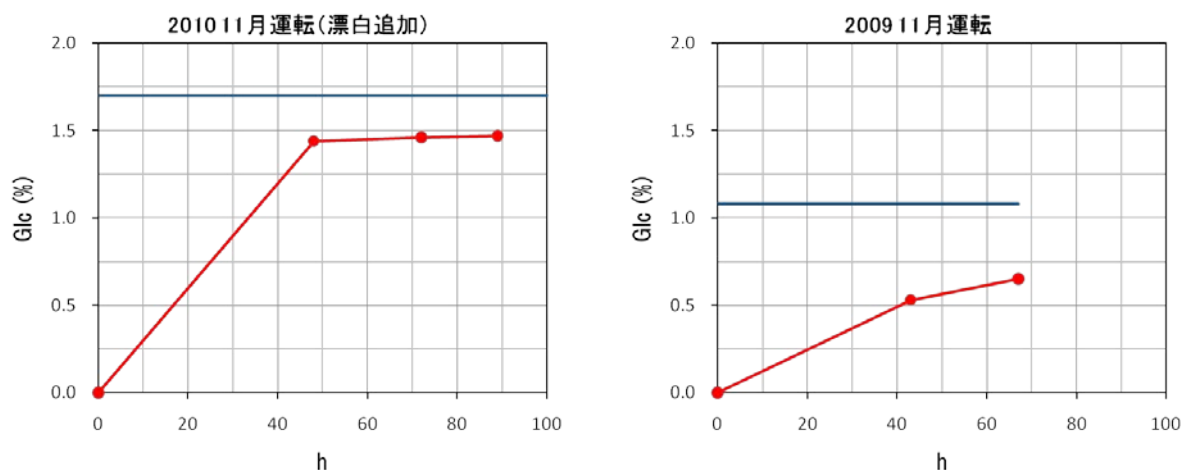


図46 漂白工程の追加による酵素糖化性の改善

6-3-4-5-2 酵素添加量検討、パルプ濃度向上のための糖化実証

平成23年度は、7、9、10、11月の4回、糖化の実証運転を実施した。7月はパルプ濃度1.5%、酵素は1gのパルプに対して10FPUを添加した。これまでに比べて酵素使用量が1/3となり、十分糖化が進まず、64時間反応後、C6糖収率69.9%となった（図47左上）。糖化液中の未分解残渣量も多く、ろ過工程においても運転を難しくする結果となった。つくばで再検した結果、次亜塩素酸ナトリウム漂白パルプは、酵素分解性は悪くないが、酵素使用量の削減効果はないことが確認された。これは、次亜塩素酸ナトリウム漂白ではパルプ中のリグニン構造を分解する効果がないためと推定された。この結果を踏まえ、9月では1gのパルプに対して30FPUの酵素を添加した。パルプ濃度もこれまでの実証運転で最高の1.85%で実施した。40時間反応でC6糖収率92.8%となった。9月の運転で目標糖化率86%以上を達成した（図47左下）。10、11月でも、同じ酵素使用条件での実証運転を行った。C6糖の糖化率を測定したところ、10月は、42時間、60時間後の糖化率がそれぞれ94%、97.1%となった（図47右下）。11月は、40時間、64時間後の糖化率がそれぞれ99%、99.5%となり、安定して高率の糖化を達成した。

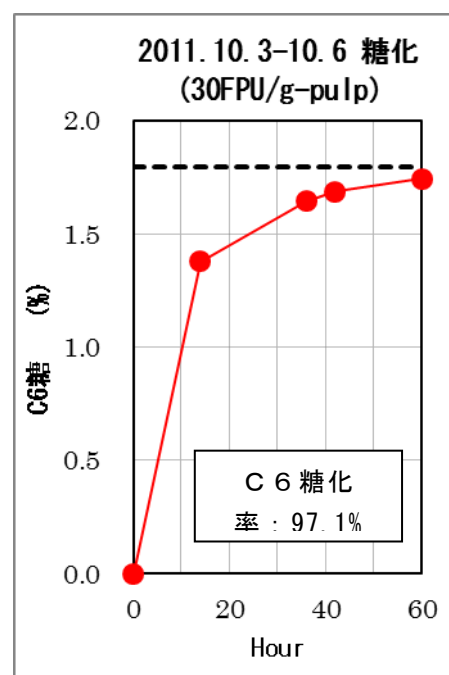
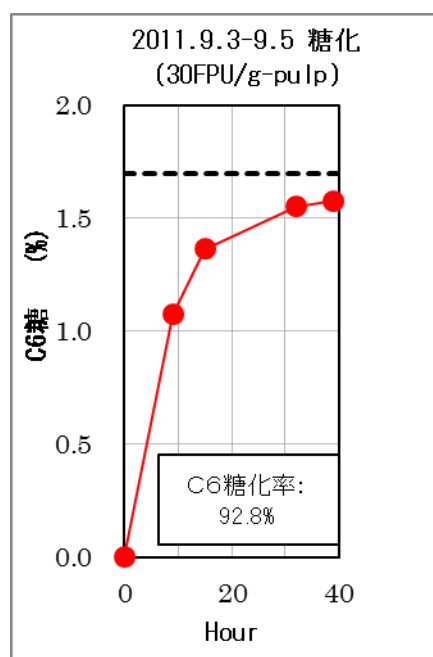
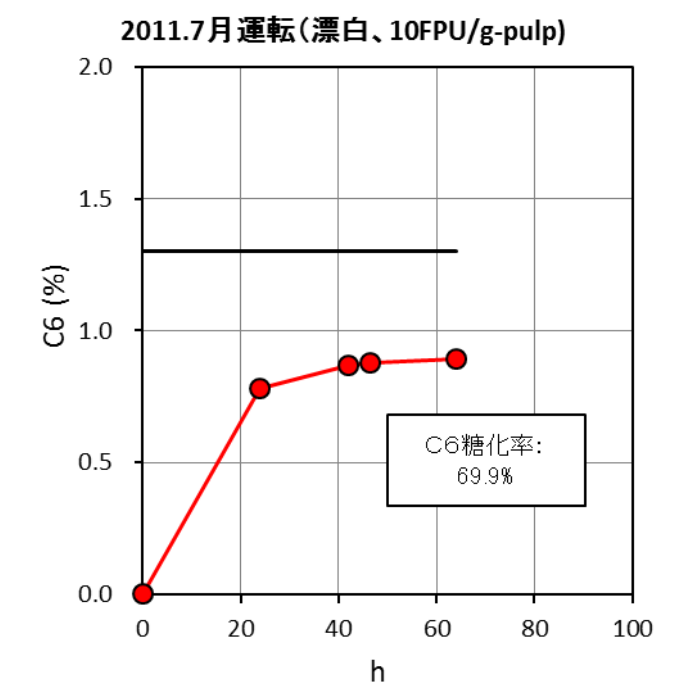


図 47 平成 23 年度の糖化実証運転で得られた糖化率

6-3-4-6 プラントで製造したパルプを活用した酵素のオンサイト生産と糖化実証

6-3-4-6-1 ジャーファーマンターによるパルプを炭素源とした酵素生産培養の検討

木質バイオエタノール製造実証施設で製造されるパルプのコストはソルカブロックの数分の一と見積もられることから、ソルカブロックの代わりに炭素源として用いることで酵素生産コストの低減に寄与すると考えられる。また実際の基質であるパルプを炭素源とすることにより、パルプの糖化に適した酵素が誘導され、パルプの糖化に適した酵素液が得られる可能性がある。しかし粉体であるソルカブロックと異なり、繊維質であるパルプは高濃度では培養液の流動性を著しく低下させるため、培養液全体を均一に攪拌することが困難になる。そこで平成24年度にパルプを炭素源としたオンサイト培養技術を開発することを目的としてジャーファーマンターによる酵素生産試験を行った。

培地成分のうち、前培養の二次培養と本培養の炭素源は、実証プラントで製造したハイポ漂白ソーダアントラキノン蒸解スギパルプを用いた。その他の培地成分、培養時の通気量、攪拌速度などの諸条件はこれまでと同様とした。

本培養開始時のパルプ濃度を5%とすると培養液がパルプに保持され流動性がほとんどないため、攪拌羽根が当たらない外側の壁面部分は全く攪拌されなかった。この状態で二次培養液を接種して培養を開始した結果、培養開始から192時間後でもパルプの断片化は確認できず、タンパク質生産量は0.1gに満たなかった(表22条件1)。

次に本培養開始時のパルプ濃度を1.5%とし、培養の進行とともに培養液中のパルプ繊維が断片化するのを確認後、パルプを15gずつ小分けして6回投入する半回分培養(パルプ投入量は合計で112.5g)を試みた(表22条件2)。パルプ濃度1.5%では一部のパルプが培養槽の底と側面の角や邪魔板と側面の隙間に滞っているものの、大部分のパルプは培養液とともに攪拌された(図48A)。本培養開始から24時間後にはpHの低下によるアンモニア水の添加が始まっており、パルプの断片化による培養液の流動性の向上も確認された(図48B)。この時点でパルプを新たに15g投入しても、パルプが滞ることなく培養液が攪拌されていることを確認した。本培養開始から48, 60, 72, 84, 96時間後にもそれぞれ15gのパルプを投入したが、パルプ投入前には培養液中のパルプ繊維は十分断片化しており、パルプ投入後も培養液全体が滞りなく攪拌されることを確認した。酵素生産培養終了時のタンパク質生産量は17.7g(表22条件2)であり、炭素源としてソルカブロックを用いた回分培養(その他は同条件)でのタンパク質生産量23.5g(表19条件7)の75%に達した。

さらに酵素生産性の向上を目指し、パルプ投入間隔の短縮を試みた。上記の酵素培養実験と同様にパルプ濃度1.5%で本培養を開始してから18時間後と38時間後にパルプを15gずつ投入した。しかし、その後は培養液中のパルプ繊維の断片化や、pHの低下によるアンモニア水添加が確認できず、168時間まで培養を続けたが、タンパク質の生産量は0.1gに満たなかった(表22、条件3)。これはパルプの投入間隔の短縮により、パルプの断片化が不十分となり、培養液の流動性が低下し、酵素生産菌の生育が停滞したためであると考えられた。また一度攪拌が不十分な状態に陥ると回復が困難であることが示唆された。

以上の結果からパルプによる酵素生産培養では、培養液中のパルプ繊維の断片化が十分に進み、培養液の流動性が確保されてから新たなパルプを投入することが非常に重要であることが示唆された。

6-3-4-6-2 パルプを炭素源としたオンサイト酵素生産実証試験

平成24年度に実施したジャーファーマンターによる酵素生産試験では、木質バイオエタノール製造実証施設で製造されたパルプを炭素源として用いることにより、ソルカブロックを炭素源とした場合の8割近い酵素タンパク質を生産することに成功した。この成果を検

証することを目的としてプラントで製造したパルプを炭素源としたオンサイト培養を行った。

前培養の二次培養と本培養に用いたパルプは次のように調製した。二連洗浄フィルターで洗浄したパルプを拳大に丸めてしぼって布袋に入れ（図 49A）、パルプ脱水機を用いてさらに脱水した（図 49B）。これを乾燥重量で 1.3 - 1.5 kg ずつ小分けし（図 49C）、培養液中で分散しやすくするためにほぐした後（図 49D）、オートクレーブ殺菌した。7/26 からの運転では 22.5 kg、9/15 からの運転では 30.4 kg 投入した。本培養時の消泡剤はコーン油の代わりにアデカノール LG-109（濃度 0.6%）を用い、その他の培地成分はこれまでと同様とした。pH 調整用のアンモニア水濃度は、7 月運転では 3%（途中から 6%に変更）、9 月運転では 8.3%とした。攪拌速度は 7 月運転では 155 rpm（従来通り）、9 月運転は 207 rpm とした。

7 月運転では、C6 タンク（容量 500 l）に上水 300 l を入れ、続いて 3.0 kg のパルプをタンク上部のハンドホールから加えて攪拌の様子を観察した。投入したパルプは速やかに懸濁して均一に攪拌されることを確認した。またパルプ投入によりタンク内の pH が上昇することが確認され、pH センサーにパルプが滞留することなく、正常に機能していることが示唆された。そこでこのパルプ懸濁液にその他の培地成分（300 l 分）を加えて本培養液とした。殺菌後の培養液量は 323 l であり、本培養開始時のパルプ濃度は 0.93%となった。培養開始 24 時間後に培養液をサンプリングしたところ、明らかにパルプが断片化し、流動性が向上していることを確認した。そこで培養開始 26 時間後にパルプ（1.5 kg）をタンク上部のハンドホールより投入した。しばらくすると pH の低下が顕著になり、pH を維持するため頻繁にアンモニア水が添加されるようになった。その後 pH の低下が穏やかになり、アンモニア水の添加頻度も低下してきたので、培養開始 44 時間に再びパルプ（1.5 kg）を投入した。この後もアンモニア水の添加頻度が低下する度にパルプを 1.5 kg ずつ投入し、最終的に 22.5 kg のパルプを投入した。培養開始 88 時間に最後のパルプを投入して 4.5 時間後には pH が上昇に転じたため、ペリスタポンプを用いてリン酸を投入して pH を維持し、168 時間まで培養を継続した。

9 月の運転では、培養開始時のパルプ濃度は 0.92%で、その後のパルプ投入は、7 月運転と同様にアンモニア水の添加頻度が低下する度に 1.3 kg ずつ投入した。パルプの総投入量は 30.4 kg で、培養開始 101 時間に最後のパルプを投入し、3.5 時間後には pH が上昇に転じたため、ペリスタポンプを用いてリン酸を投入して pH を維持し、144 時間まで培養を継続した。

図 50 に 7 月と 9 月のオンサイト培養におけるパルプ投入量とタンパク質の経時変化を示した。いずれの運転においてもタンパク質の生産量はパルプの投入量とともに増加し、パルプの投入終了後はタンパク質の生産が停滞した。このことは培養液中ではパルプが酵素生産の律速になっており、さらにパルプの投入量を増やせば酵素生産量を増やすことが可能であることを示唆している。

表23には7月と9月のオンサイト培養における培養条件および培養終了時の酵素活性、セルラーゼの生産性と収量を示した。7月運転でBGL活性が9月運転と比較して低かったのは、操作ミスにより培養開始81時間から84時間にかけてアンモニア水の供給がストップし、pHが2.78まで低下してしまったことが要因と考えられる。BGLはその他のセルラーゼ成分よりも低いpHでは不安定であり、特にpH3以下では急激に失活してしまうことが知られている。一方、9月運転ではpHを終始4.7から4.8を維持することに成功し、BGL活性はこれまでの酵素生産培養における最高値を記録した。また7月と9月のオンサイト培養における酵素生産性（120 FPU/[l・h]）は、23年度のソルカフロックを炭素源とした回分培養での値（56 – 99 FPU/[l・h]）と比べて明らかに高く、短時間で高活性の酵素液が得られたことを示し

ている（表21および23）。これは炭素源を少量ずつ投入したことにより培養液が酸欠状態になるのを回避し、酵素生産に適した環境を維持することができたためであろうと考えられる。投入パルプ当たりのセルラーゼ活性で表される収量の値（150, 130FPU/g-C）は、ソルカフロックセルロースを炭素源とした23年度の値（110 - 170 FPU/g-C）と同程度であった（表21および23）。これは実証プラントで製造されたパルプのセルロース含量が高く、酵素生産菌による酵素生産を阻害する物質が含まれていないためであると考えられる。

以上の結果から pH 制御に用いるアンモニア水の添加頻度をパルプ投入の指標とすることにより、安価な炭素源であるパルプを用いた場合でもソルカフロックセルロースと遜色ないレベルで酵素生産することができることを実証した。

今回の運転では、パルプの脱水と滅菌処理、および培養タンクへの投入を手作業で行ったが、これらの工程の自動化が必要である。二連洗浄フィルターで洗浄したパルプの水分量は約 90%であり、脱水しないでオンサイト培養に投入すると、培養液量が増加してタンク容量をオーバーする可能性があったほか、培地成分が希釈され酵素生産に影響を及ぼす可能性が考えられた。そこで今回は洗浄したパルプを脱水して用いたが、今後はパルプの水分量が酵素生産に及ぼす影響を確認し、パルプの脱水工程について検討する必要があると考える。

表 22 ジャーファーマンターによるパルプ投入条件と培養終了時のタンパク質生産量

条件	培養開始時パルプ量 (g/1.5 l)	培養中のパルプ投入時期と投入量	タンパク質量 (g)
1	75.0	なし	< 0.1
2	22.5	24, 48, 60, 72, 84, 96 hに15.0 gずつ	17.7
3	22.5	18, 38 hに15.0 gずつ	< 0.1

表 23 24 年度実証プラントにおける酵素生産運転の培養条件と培養終了時の酵素生産量

オンサイト 培養期間	パルプ投入 量 (kg)	攪拌速度 (rpm)	培養時間 (h)	セルラーゼ 活性 ($\times 10^6$ FPU)	BGL活性 ($\times 10^6$ U)	酵素生産性 (FPU/[l·h])	酵素収量 (FPU/g-C)
7/26 - 8/2	22.5	155	168	3.39	0.892	120	150
9/15 - 9/21	30.4	207	144	4.08	3.43	120	130

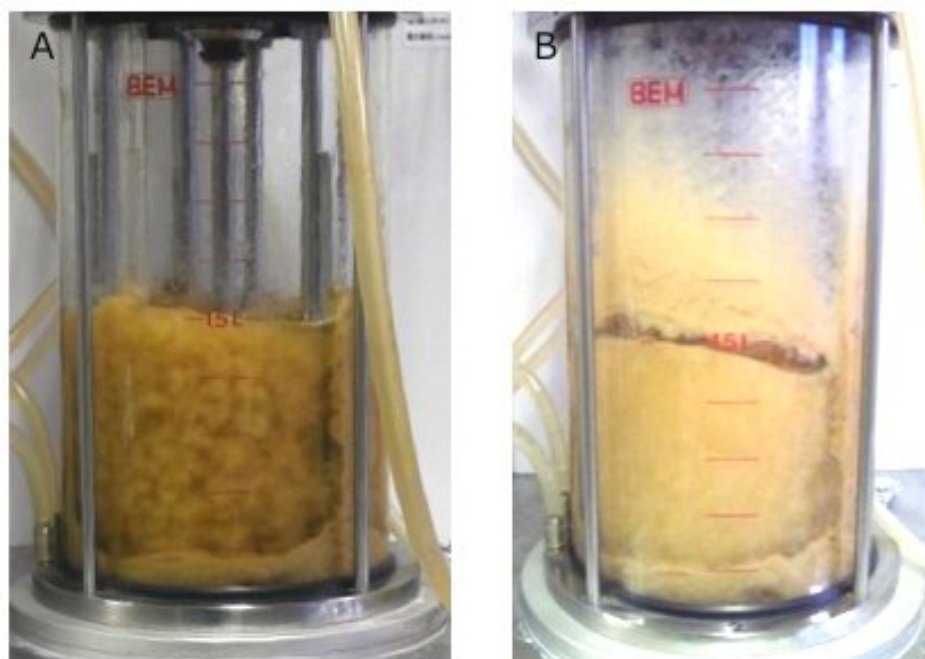


図 48 炭素源としてパルプ（1.5%）を用いた酵素生産培養における培養開始直後(A)と 24 時間後(B)の様子
培養開始から 24 時間後にはパルプ繊維の断片化が進み、培養液の流動性が増している。



図 49 オンサイト培養に用いるパルプの準備
A：二連洗浄フィルターで洗浄したパルプを拳大に丸めてしぼって布袋へ。B：パルプ脱水機で脱水。C：一回分の投入量ずつ小分け。D：培養液中で分散しやすくするためにほぐし

た状態。

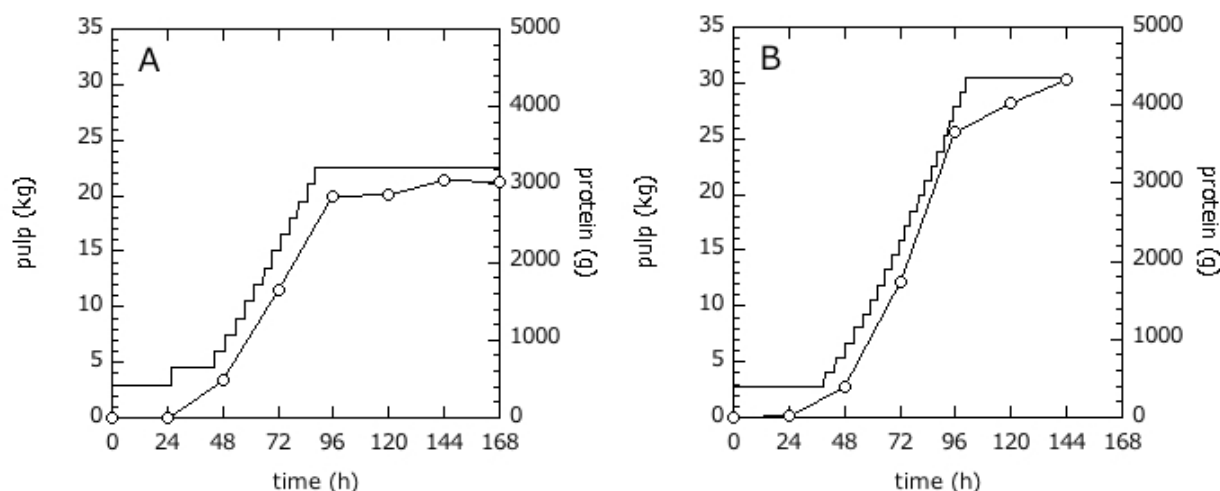


図 50 24 年度オンサイト培養運転時のパルプ投入量とタンパク質量の経時変化
A、7/26 運転開始；B、9/15 運転開始。実線、パルプ投入量；○、タンパク質量。

6-3-4-6-3 市販酵素及びオンサイト生産酵素による糖化実証比較

(1) 高濃度漂白パルプの市販酵素による糖化

糖化反応容器の小型化、糖液濃縮プロセスのエネルギー削減などの目的のため、糖化反応のパルプ濃度を高くすることが求められている。ただし、高濃度パルプは粘度が高くなり、攪拌が十分でず、酵素反応が抑制されるため、高濃度パルプでも十分攪拌できる方法としてタンク下部にエアレーションにより攪拌するためのスパージャーを設置し、高濃度化を進めてきた。平成 23 年度までは蒸解後の洗浄パルプは糖化原料タンクに貯留、スラリー化しパルプ濃度 2%以下にしてから糖化タンクへ送液されていた。そのため、目標のパルプ濃度にすることが難しい状況となっていた。平成 24 年度の実証運転では、パルプ洗浄機で脱水したパルプ（濃度 10%程度）をナイロン袋に一旦貯蔵しておき、糖化反応時に直接タンクへ仕込むことにより、高濃度パルプの糖化試験を行うことにした。7-8 月の糖化試験では、パルプ濃度（約 1.9%）で実施し、71 時間の糖化で C6 糖濃度 2.2%となり、C6 糖収率は 100%という測定値となり、目標値 95%以上を達成した（図 51 上）。9 月の糖化試験では、これまでで最も高濃度のパルプ（約 3.5%）で実施し、72 時間の糖化で C6 糖濃度 3.51%となり、C6 糖収率 97%を達成した（表 24）。特に 9 月の運転では、反応液をポンプ循環せず、エアレーションだけで攪拌する方法に切り替えた。これにより、パルプ等での目詰まりやポンプ循環のための流動性の確保の必要性がなくなり、高濃度化を達成できた。酵素投入後、20 分で液の流動性は格段に高くなるため、供給するエア量も反応開始 20 分は 3 立米/分、その後は 0.1 立米/分以下とかなり少なくすることが可能となった。これにより、パルプ攪拌に要していたポンプ動力が不要となり、エネルギー削減につながった。

パルプ洗浄後のスラリー化工程を糖化タンクで実施すること、および糖化タンクの攪拌方式をエアレーションにすることにより、3.5%のパルプ濃度での糖化が実証できた。

(2) 漂白パルプのオンサイト生産酵素による糖化

平成 23 年度は培養の炭素源にセルロースパウダーを使ったオンサイト酵素生産の実証を 4 回行い、pH 自動調節装置の設置も 11 月に完了したことから 300ℓ タンクを使って安定的に酵素生産が可能となった。平成 24 年度は実際のエタノール生産を想定し、オンサイト生産の炭素源に実証プラントで製造したパルプを使って酵素生産を実証することとし、合わせてその酵素での糖化実証試験も実施した。

8 月の運転では、パルプ濃度 1.67%、2600ℓ のパルプスラリーに対して、オンサイト酵素 120ℓ(25.1FPU/g-pulp:上清での数値)を投入し、糖化を行ったが、96 時間後の C6 糖化率は 48.5%までしか糖化できなかった(図 51 下)。オンサイト酵素生産時の不溶物の多くが投入酵素液中に含まれてしまったことや酵素液中の β -グルコシダーゼ活性が 2.4unit/ml と低かったことも糖化率が上がらなかった原因と考えられる。

9 月の運転では、パルプ濃度 3.5%、1740ℓ のパルプスラリーに対して、オンサイト酵素 165ℓ(29.8FPU/g-pulp)を投入し、糖化を行った。今回は 8 月の経験から、オンサイト酵素液から不溶物を先に排出した後、上清部分を反応タンクに投入したことにより、96 時間後の C6 糖収率は 78.4%となった(表 24)。糖化液中の残渣も少なく、ろ過性も良好であった。8 月運転と比較し、酵素液中の β -グルコシダーゼ活性が 9.2unit/ml と高くなったことも糖化率が上昇した原因と考えられる。ただし、目標糖化率(95%以上)を達成することができなかった。これに関しては、市販酵素製剤 GC220 の FPU 当たりの β -グルコシダーゼ活性が 3.8unit/FPU であるのに対し、9 月運転のオンサイト酵素が 0.8unit/FPU だったことから、 β -グルコシダーゼ成分の追加投入による糖化率向上により達成可能であると考えている。

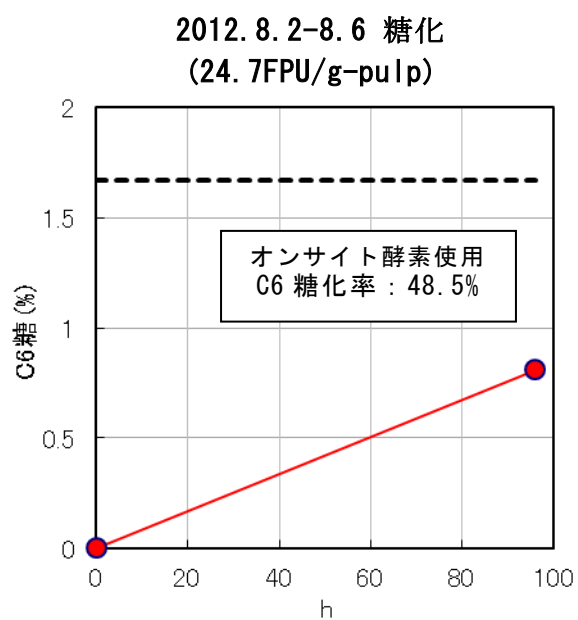
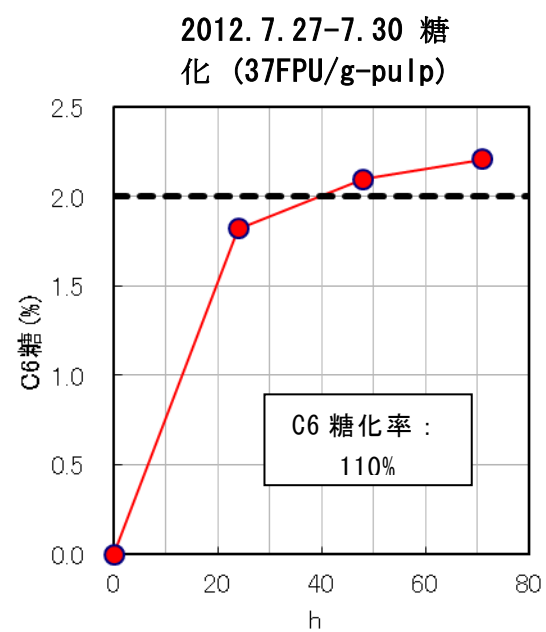


図 51 漂白パルプの市販酵素（上）及びオンサイト生産酵素（下）による糖化

6－3－4－7 実施期間全体の達成状況・問題点

オンサイトでの酵素生産が可能となったことから、コスト目標の達成の目途がついた。また、このオンサイト酵素を使った高濃度パルプの糖化実証では、C6 糖収率は 78.4% となり、目標である 95% を達成することができなかった。この対策については、 β - グルコシダーゼ成分の追加投入によって達成できることを実験室規模では確認している。さらに、 β - グルコシダーゼ成分の追加投入は、パルプ濃度を 6% まで高くでき、糖化時間も 48 時間に短縮できる結果となった。

表 24 漂白パルプの酵素糖化

実証運転	パルプ濃度 (%)	糖化時間 (H)	C6糖糖化率 (%)	使用酵素
H24. 9月	3.1	96	78.4	オンサイト酵素
9月	3.5	72	97.0	GC220
8月	1.7	96	48.5	オンサイト酵素
7月	2	71	100.0	GC220
H23. 10月	1.8	60	97.1	GC220
9月	1.7	40	92.8	GC220
7月	1.3	60	69.9	GC220
H22. 11月	1.7	60	86.5	GC220

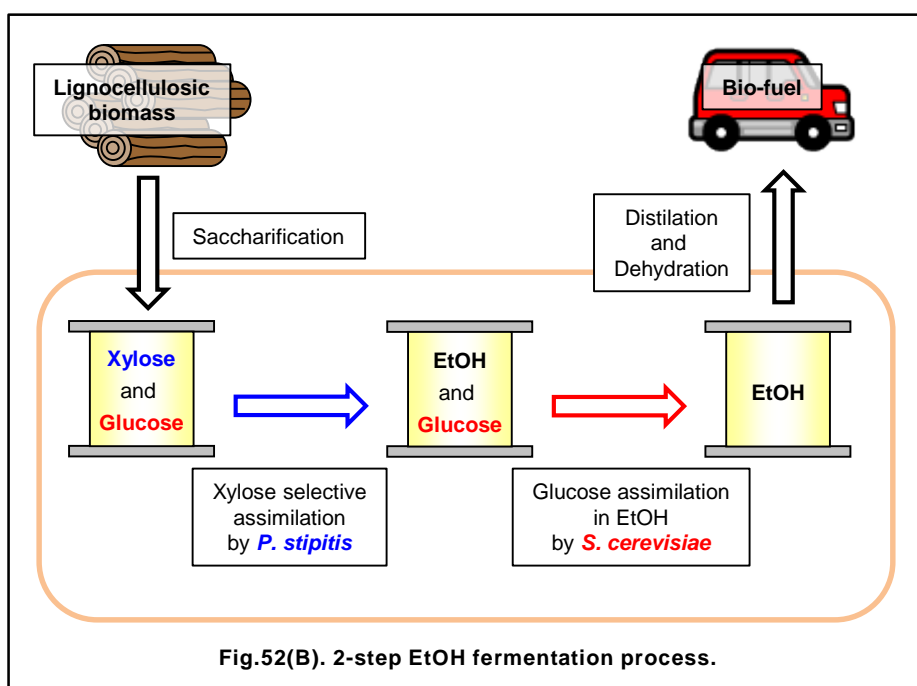
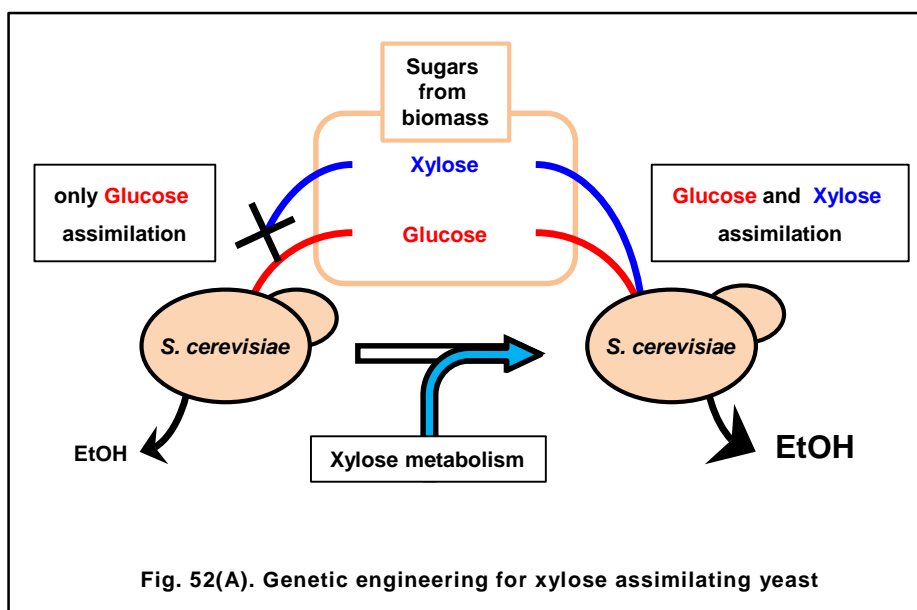
6-4 グルコース存在下でもキシロースを分解利用できるエタノール生産微生物の育種

6-4-1 実証目的及び課題

石油などの化石燃料不足が懸念される中、代替エネルギーとしてバイオエタノールに注目が集まっている。バイオエタノールとは、植物由来のバイオマスから作られるエタノールのことであり、二酸化炭素を固定することにより生じたバイオマスを原料としているため、燃焼により大気中の二酸化炭素濃度を上昇させることのないカーボンニュートラルなエネルギーとして期待されている。アメリカ、ブラジルなどでは生産プラントが建設され実生産なども行われてきているが、バイオエタノール生産の原料となるバイオマス（サトウキビ、トウモロコシなど）が食糧と競合することで食糧価格の高騰などが問題となっている。そこで、食糧非競合性バイオマスを原料とするバイオエタノール生産が要求されている。本研究は、平成 20、21 年度においては森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業「アルカリ蒸解法による木質バイオエタノール製造システム」、平成 22、23 年度においては森林整備効率化支援機械開発事業「木質バイオマスの大規模利用技術の開発」の委託研究として実施されており、杉材を主たる対象樹種とした木質系リグノセルロースを原料としたバイオエタノール生産を目指す。

バイオエタノールの生産工程は、おおまかにバイオマスの糖化・糖化液の発酵（エタノール生産）・蒸留、脱水による濃縮に分けられる。本研究では発酵の部分についての検討を行う。事業内の別の課題においてアルカリ前処理をベースとしたバイオマスの糖化についても検討されており、本課題では、その検討で実際に得られた糖化液からのエタノール生産についても検討を行った。糖化液に含まれる糖成分の組成は由来となるバイオマスや、糖化処理法に依存するが、主に 6 炭糖であるグルコース、5 炭糖であるキシロースから構成される。グルコースから高効率でエタノールを生産する微生物として酵母 *Saccharomyces cerevisiae* が知られているが、この生物はキシロース資化性を有しないためキシロースからのエタノール生産を行うことが出来ない。食糧非競合性バイオマスからのバイオエタノール生産を効率良く行うには、グルコース以外の糖からのエタノール生産は必須であり、本研究ではこの課題に対し 2 つの方法で解決を試みることにした。1 つ目は、*S. cerevisiae* にキシロース資化性を付与するというものであり、キシロース資化性微生物由来の遺伝子を *S. cerevisiae* に組み込むことで、キシロース資化性酵母の造成を試みた (Fig. 52(A))。2 つ目は、グルコースは *S. cerevisiae* により、キシロースは *Pichia stipitis* によりエタノールへと変換させる 2 段階のエタノール生産プロセスである (Fig. 52(B))。 *P. stipitis* は、キシロース資化性を有する酵母であり、既報のキシロース資化性を有する微生物の中でエタノール生産性に優れているとの報告から選択した。*S. cerevisiae* は一般的にエタノール耐性に優れた微生物として知られているため、*P. stipitis* によるキシロース資化後に、*S. cerevisiae* によるグルコース資化が望ましいと考えられた。しかしながら、グルコース存在下ではカタボライト抑制により、キシロース消費が制限されるという問題がある。そこで、糖取り込み、代謝、エタノール変換活性のバランスの良い株を得るために変異育種を適用し、グルコースの取り込みあるいは資化が抑制され、かつキシロースを優先（選択）的に資化する変異株の取得を検討することとした。

本研究では上述の戦略に基づき、キシロース資化性を付与した *S. cerevisiae* の造成および 2 段階糖代謝プロセス法に適したキシロース選択的資化性を有した *P. stipitis* の変異株の取得によって高効率エタノール生産プロセスを構築することを目的とした。



6-4-2 解決方法

本研究の目的は、バイオマス由来の糖化液から効率良くエタノールを生産できるプロセスの構築であり、キシロース資化に着目し6-4-1の項に述べた2種類の方法により課題の解決を試みる。

S. cerevisiae はグルコースからのエタノール生産に優れた微生物として知られているが、キシロース資化能を有さない。キシロースの代謝は、細胞内に取り込まれたキシロースがキシルロースに変換されることから始まる。この反応は、キシロースレダクターゼ (XR) とキシリトールデヒドロゲナーゼ (XD)、もしくはキシロースイソメラーゼ (XI) が担っている。*S. cerevisiae* においてもキシルロース以降の代謝系は機能しているとの報告があり¹⁾、我々は、簡便さや細胞内のレドックスバランスを考慮し、XI 遺伝子の導入によるキシ

ローズ資化性の付与を検討した (Fig. 52(A))。本研究においては、協和発酵工業 (現・協和発酵バイオ) から分譲された *S. cerevisiae* X33 を用いた。X33 株は、エタノール生産用酵母として実際に使用されている株であり、他の公的機関からの分譲株などと比較しても糖やアルコール耐性に優れることが確認されている。当研究室でのこれまでの検討により、固定化菌体を用いる生産プロセスで 1,000 時間以上という長時間にわたってエタノール生産性を高く維持するという実績も得ている²⁾。

グルコースからのエタノール生産性、エタノール耐性のいずれについても *S. cerevisiae* が優れているため、*P. stipitis* によりグルコース・キシロースの混合糖からキシロースのみを選択的に資化することが 2 段階発酵プロセスの構築に必要となる (Fig. 52(B))。変異育種にはグルコースのアナログ物質であるデオキシグルコース (DG) に対する耐性を指標とすることとした。DG はグルコースと同様に細胞内に取り込まれリン酸化を経て DG 6-リン酸までは代謝されるものの、それ以降の代謝を受けず細胞内に蓄積し生育阻害を起こす物質である。DG 耐性株を選抜することでグルコース資化性 (取り込みおよび代謝活性) 低下株が取得できるものと考えた。DG 耐性を利用した酵母の変異育種は、*P. stipitis*^{3,4)} 以外にも、エタノール資化性酵母の中でも耐熱性に優れるとされる *Kluyveromyces* 属⁵⁾ や *S. cerevisiae*⁶⁻⁹⁾ についても行われている。

また、本来 *P. stipitis* の持つキシロース資化性を向上させる目的で、キシローストランスポーターの強化についても検討を行った。

なお、本研究で用いた *P. stipites* NBRC10063 は、2007 年にゲノム解析が行われた株であり¹⁰⁾、当研究室で複数の *Pichia* 属酵母を比較した際にエタノール生産性・耐性に優れた株として選抜された株である。

6-4-3 達成目標

本研究における目標は、木質系バイオマス由来の糖化液から効率良くエタノールへと変換する技術の開発であり、既存のエタノール生産性微生物 (酵母) を遺伝子工学的、変異育種などの手法により改変することで達成を目指す。

6-4-4 達成状況及び問題点

6-4-4-1 アルカリセルラーゼ生産菌のスクリーニング

(1) 平成 20 年度

本事業「木質バイオマスの大規模利用技術の開発」においてアルカリ処理をベースとした糖化处理の検討が行われている。アルカリ処理法は、酸を用いた加水分解による糖化处理法と比較して、処理にかかるコストなどの面で優れるとされている。アルカリ処理により非発酵成分であるリグニンなどを除去した後にセルラーゼによる酵素糖化を行うものであるが、処理後のサンプルに対して中和を経ずに直接糖化处理を行うことが出来れば、コストの削減につながるものと考えられた。そこで平成 20 年度は、アルカリ条件下において高活性を示すセルラーゼの生産菌の取得を目的とし、環境中からのスクリーニングを行った。

カルボキシメチルセルロース (CMC) 分解活性を指標とし、土壌サンプルからのスクリーニングを行うことで、12 種のセルラーゼ生産菌の取得に至った。得られた 12 株について培養上清中の各種セルラーゼ活性を測定し、最も高い活性を示す株として H2 株を選抜した。

H2 株の培養上清中に含まれるセルラーゼ (H2 cellulase) の至適条件について検討し、市販酵素との特性比較を行った (Table 25)。市販酵素には混合セルラーゼ (mixed cellulase; Celluclast 1.5L : Novozym 188 = 2 : 1 で混合、ともに Novozym 製)、および協和発酵セルラ

ーゼ (KH cellulase) を使用した。

H2 cellulase は、pH 9.5、55℃において最も高い活性を示し、アルカリ条件下においては市販酵素以上の活性を示した。このことから、目的とする性質を有した酵素であることが期待されたが、その比活性は既報の高活性アルカリセルラーゼと比較すると低いものであった (CMCase 活性、71.0 U/mg)¹¹⁾。また、パルプを基質としたバイオマス糖化試験において、市販酵素とその混合物が至適条件下 (pH 5.0) でそれぞれ糖化率 39%、83%という値を示したのに対し (pH 9.0 では活性示さず)、H2 cellulase は pH 9.0 で糖化率わずか 2.3%という結果となった。

Table 25. Comparison of cellulase activities

Cellulase	pH	Cellulase activity [⁺ U/mg]				Saccharification [%]
		CMCase	Avicelase	β-Glucosidase	FPA	
mixed cellulase	5.0	8.9	0.029	3.1	1.9	89
	9.0	0.23	**n.d.	0.033	0.071	0
KH cellulase	5.0	15	0.021	0.52	1.3	39
	9.0	0.6	**n.d.	0.07	0.29	0
H2 cellulase	5.0	**n.d.	**n.d.	**n.d.	**n.d.	0
	9.0	1.7	0.011	0.68	0.61	2.3

* One unit of activity was defined as the amount of the enzyme which liberated 1 μmol reducing sugar expressed as glucose per min from CMC-Na, avicel, cellobiose, filter paper.

** not detected

アルカリセルラーゼ生産菌の取得という目的は達成されたが、実用性を考慮すると十分な活性を示す酵素を得ることは出来なかった。スクリーニング系の一部変更などを行い、引き続きより高い比活性を示すアルカリセルラーゼ生産菌の取得を目指しスクリーニングを継続することとした。

(2) 平成 21 年度

平成 20 年度に引き続き、アルカリ条件下で機能する高活性セルラーゼ生産菌の取得を目指し、土壌からのスクリーニングを行った。アルカリ条件下 (pH 9.0) においては市販酵素以上の活性を示すセルラーゼを生産する微生物 (H2 株) が取得されたが、実用的な糖化処理を目的とするには活性は不十分であった (Table 25)。そこで、スクリーニング条件を一部変更し、再度スクリーニングを行った。

スクリーニングにおける選択圧向上を目的に、培地の pH を上げ CMC 分解活性を指標とすることで新たに 3 種の候補株 (H13、H14、H15 株) を取得した。各菌株の培養上清におけるセルラーゼ活性は、前年度取得の H2 株を上回るものとはならず (Table 26)、また、H2 株の生産するセルラーゼよりも高い至適 pH を示すものは得られなかった。

Table 26. Cellulase activities of novel candidates

Cellulase	pH	Cellulase activity [[*] U/mg]			
		CMCase	Avicelase	β-Glucosidase	FPA
KH cellulase	5.0	15	0.21	0.52	1.3
	9.0	0.60	**n.d.	0.070	0.030
H2	5.0	**n.d.	**n.d.	**n.d.	**n.d.
	9.0	1.7	0.011	0.13	0.16
H13	9.0	1.1	0.014	0.098	0.13
H14	9.0	1.2	0.015	0.071	0.13
H15	9.0	0.90	**n.d.	0.11	0.10

^{*} One unit of activity was defined as the amount of the enzyme which liberated 1 μmol reducing sugar expressed as glucose per min from CMC-Na, avicel, cellobiose, filter paper.

** not detected

本スクリーニングにおいて最も高い活性を示した H2 株（2008 年度取得）は 16S rDNA のシーケンス解析の結果、*Bacillus wakoensis* の近縁種であることが判明した。*B. wakoensis* はアルカリ性細菌であり、アルカリセルラーゼなどの有用酵素生産菌として報告されている¹²⁾。既存の同酵素生産菌との近縁種が取得されたことから、スクリーニング系に問題はなかったものと考えられたが、高活性な酵素の取得には至らなかった。H2 株の変異育種などが課題解決の手法の 1 つと考えられたが、今後はキシロース資化性酵母の育種等を重点的に進めることとした。

6-4-4-2 キシロース資化性酵母の造成と育種

(1) 平成 20 年度

S. cerevisiae X33 にキシロースイソメラーゼ (XI) 遺伝子を組み込むことでキシロース資化性の付与を試みた。酵母における XI 遺伝子の機能発現の成功例は極めて少ないため^{13,14)}、複数種の XI 遺伝子を *S. cerevisiae* X33 に導入し、酵母内で機能する XI の探索を実施した。

XI 遺伝子の導入には、遺伝子組換え系を構築する必要がある。Aureobasidin A (AbA) を選択マーカーとした形質転換の結果、選択培地での生育を確認した。この候補株においてベクター pAUR123 (TaKaRa バイオ社) の導入が PCR により検出されたことから、X33 株は AbA と pAUR123 を用いることで、形質転換株の取得が可能であることを確認した。

導入する XI 遺伝子は、酵母内での機能発現の報告がある *Thermus thermophilus* HB8 由来 XI 遺伝子¹³⁾と、遺伝子相同性および比活性から *Streptomyces corchorusii*、*Str. coelicolor* および *Photolubdus luminescens* 由来の計 4 種類を選択した。各 XI 遺伝子を連結したプラスミドを *S. cerevisiae* X33 株へ導入し、PCR により形質転換体への XI 遺伝子の導入を確認した。*S. cerevisiae* X33 株、および各形質転換体の無細胞抽出液に対して、XI 活性をレゾルシノール法にて測定した結果、*T. thermophilus* 由来の XI を導入した形質転換体で比活性 0.04 U/mg protein を検出した。しかしながら、当形質転換体を用いてもキシロースからのエタノール生産は確認されず、エタノール生産には活性が不十分であることが示唆された。一方、本研究において新たに検討した 3 種の XI 遺伝子導入では明確な活性を検出することはできず、転写・翻訳のいずれかの段階において問題が生じているものと考えられた。

(2) 平成 21 年度

平成 20 年度より、*S. cerevisiae* X33 へのキシロース資化性の付与を目的としてキシロースイソメラーゼ (XI) 遺伝子の導入を検討したが、目的の達成には至らなかった。このため平成 21 年度は、新たに別の生物種由来の XI 遺伝子についての検討に加え、PCR 法ではなく Western-Blotting 法によるタンパク質の検出を試みた。

XI 遺伝子源として *Escherichia coli*、*Rhizobium loti* を加えて、作製した形質転換体の活性評価を行ったが、活性を検出することは出来なかった。また、前年度分と合わせた 6 種の形質転換体について Western-Blotting 法を用いて XI 遺伝子産物の検出を試みたが、活性の検出された *T. thermophilus* 由来 XI 遺伝子導入株 (2008 年度作製) のみでしかタンパク質の発現を確認することが出来なかった。*E. coli* や、*Bacillus subtilis* 由来の XI 遺伝子導入では細胞内に封入体を形成してしまうなどの報告もあり、本菌株においても同様の現象が起きていることが予想された。

本研究期間中に新たに嫌気性微生物である *Clostridium phytofermentans* 由来の遺伝子が *S. cerevisiae* 内で活性を示す XI 遺伝子として報告された¹⁵⁾。*Pyromyces* sp. E2 株由来の XI 遺伝子¹⁴⁾の配列を基にした相同性検索により見出されたものであり、この報告を含め 3 種類の XI 遺伝子が報告されたことになる。しかし、これらの配列同士の保存性は高いものではなく、同様の手法による探索は困難と予想された。また、キシロースからキシルロースへと変換する XI 活性以外にも、下流の代謝経路の強化・キシロース取り込み系の強化・副生経路の遮断などの問題点が挙げられており、本研究におけるキシロース資化は *P. stipitis* を用いて進めることとした。

6-4-4-3 キシロース選択的資化性酵母の変異育種

(1) 平成 20 年度

本研究で構築を目指す 2 段階発酵プロセスを実現させるため、平成 20 年度ではキシロース資化性酵母 *P. stipitis* NBRC10063 からのグルコース存在下においてキシロース選択的、もしくは優先的資化性を示す変異株の造成を検討した。

目的とする変異株の選択方法として、カタボライト抑制解除株の取得に実績のある、デオキシグルコース (DG) 耐性を利用することとした。UV 照射によって変異を誘導し、DG 含有の平板培地上における生育の差異から、グルコース資化能低下変異株として 26 株の候補を得た。最終的にグルコース消費量が顕著に低下している DGR5 株を選択した。実糖液を想定した混合糖での発酵試験において、野生株と比較して DGR5 株はグルコース消費が抑制されるという結果となった。しかしながら、グルコース存在下でのキシロース消費は見られず、目的とするキシロース選択的、もしくは優先的に資化する株の取得には至らなかった (Fig. 53)。

ただし、糖消費に変化を示す変異株は得ることには成功したと考えられたため、変異誘導後の候補株の絞り込み方法を検討し、今後も変異株の取得を継続することとした。

(2) 平成 22 年度

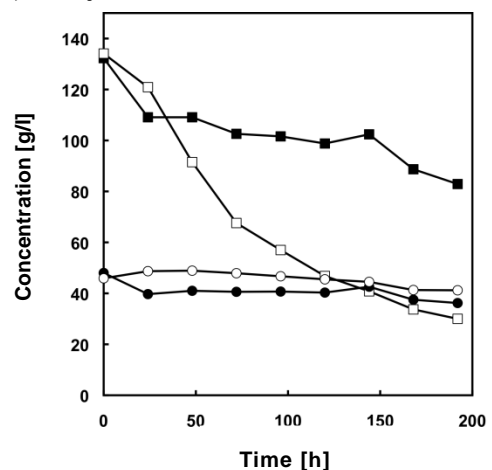


Fig. 53. Sugar consumption by *P. stipitis* strains.

Open symbols: NBRC10063, Closed symbols: DGR5. Square: Glucose, Circle: Xylose.

1) *Pichia stipitis* におけるキシローストランスポーター遺伝子の増強

想定する2段階発酵プロセスにおいては、*P. stipitis* による選択的、もしくは優先的キシロース資化が必要となるが、通常はグルコースによるカタボライト抑制によりキシロース消費は制限されている。そこで、トランスポーターの強化によるグルコース存在下でのキシロース資化の促進を試みた。キシロース取り込み機構は未解明な部分が残っているが、糖選択性の低いトランスポーターが取り込みに関与しているという報告がある¹⁶⁾。一方、*P. stipitis* NBRC 10063 はゲノム配列が決定されており¹⁰⁾、既報のキシローストランスポーター¹⁷⁾と相同な遺伝子がゲノム上に存在していることを見いだした。これらは、XUT1 と STL1 と命名されており、いずれもキシロース選択的トランスポーターであると機能付けられていた。そこで、XUT1 と STL1 を恒常発現プロモーターであるトランスケトラゼプロモーターの制御下で *P. stipitis* に導入し、グルコースとキシロースの混合糖液からのエタノール発酵を検討した (Fig. 54)。

発酵試験の結果、XUT1 と STL1 いずれの遺伝子導入株においても、野生株と比較して糖消費速度 (Fig. 54(A)) とエタノール生産速度 (Fig. 54(B)) が低下していた。糖消費に関しては、グルコースの消費速度が顕著に低下しているが、キシロースとグルコースは同時には資化されず、いずれの株もグルコースを消費したのちにキシロースの資化がはじまっていた。このことから、遺伝子組換えによる負荷が発酵性能を低下させている可能性が示唆された。また、トランスポーター遺伝子の導入によってもキシロースの同時あるいは優先的資化の実現は難しいものと考えられた。

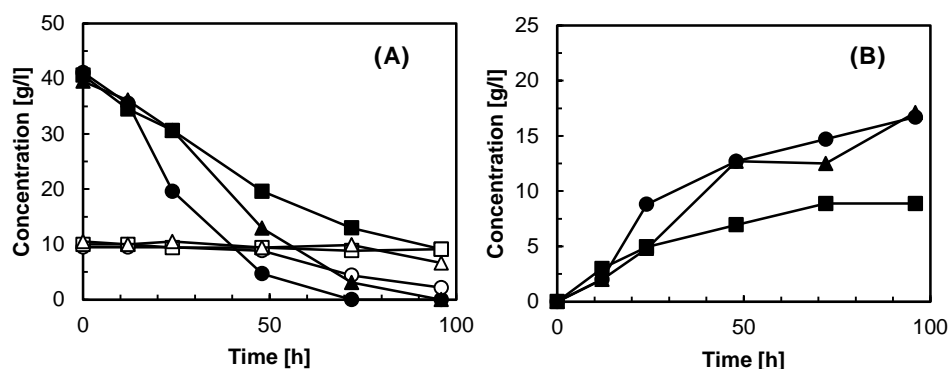


Fig. 54. Sugar consumption (A) and ethanol production (B) by *P. stipitis* strains.

Circle: NBRC10063, square: STL1 recombinant, triangle: XUT1 recombinant.
Closed symbols: glucose, open symbols: xylose in (A).

2010年に別グループより、*P. stipitis* と *Neurospora crassa* のゲノム情報からそれぞれ複数のキシロース特異的な取り込み活性を示すトランスポーターが発見された¹⁸⁾。各ゲノムから高活性なトランスポーターとして抽出された XUT6 (*P. stipitis*)、An25 (*N. crassa*) であったが、これらも *S. cerevisiae* での発現試験においてキシロースの取り込みを改善することはなかった。トランスポーター自体の活性の低さ、取り込まれた後の代謝経路、膜タンパクの強制発現による負荷などが指摘されており、トランスポーターの導入のみで糖の資化性を大きく変化させることは難しいものと考えられた。ただし、変異育種などにより糖の資化性を変化させた株へ導入するなど他の検討項目との組み合わせによっては効果も期待できるものと考えられた。

2) デオキシグルコース耐性を利用したグルコース資化性変異株の育種

これまでもデオキシグルコース (DG) 耐性を利用した変異株育種を検討してきたが、

候補株の絞り込みが不十分であったためか優良変異株の取得には至らなかった（平成 20 年度）。そこで、UV 変異処理後にナイスタチン濃縮を行うことで変異株の取得効率の向上を試みた¹⁹⁾。ナイスタチンは細胞の成長過程で細胞膜に取り込まれ、細胞死を引き起こす抗生物質である。UV 変異処理後にナイスタチンを含むグルコース最小培地で培養することで、グルコース資化能を保持した株の排除が出来るものと考えた。

UV 照射による変異誘導後、ナイスタチン濃縮を経て、56 株の DG 耐性変異株を新たに取得した。続いて、グルコース最小培地、キシロース最小培地のプレート上での生育を比較したところ、グルコース最小培地で明確な生育の低下を示す 7 株の変異体を取得した (Fig. 55)。これらの候補株は、キシロース最小培地においては生育低下を示さなかったことから、グルコース資化能のみが低下、或いは欠損した優良変異株であることが期待された。

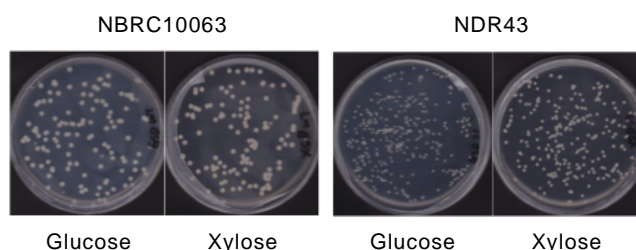


Fig. 55. Growth of *P. stipitis* on minimal medium.

そこで、プレート上で生育差を示した 7 株に対して、最小培地（グルコース、キシロースともに初期濃度 20 g/L）における糖の資化能を評価した (Table 27)。いずれの候補株においても、グルコース最小培地を用いた場合は野生株と比較してグルコース消費量が 3 割以下となるなど大きな減少傾向を示した。また、混合系において NDR43 株のみがグルコースの残る状況下で、野生株を大きく上回るキシロース消費量を示すという性質を示し、且つキシロース最小培地でのキシロース消費量に低下は見られなかった。このことから、NDR43 株はキシロース資化能を低下させることなく、カタボライト抑制が一部解除された変異株であることが示唆された。カタボライト抑制株は我々の目的とする株ではないが、グルコースとキシロースの同時資化による生産速度向上の可能性も期待して、今後は、取得された NDR43 株を用いて 2 段階発酵プロセスの検討を進めていくこととした。

Table 27. Sugar consumption on minimal medium by *P. stipitis* strains.

Strain	Carbon source of medium			
	Glucose	Xylose	Glucose and Xylose	
	Glucose consumption [g/l]	Xylose consumption [g/l]	Glucose consumption [g/l]	Xylose consumption [g/l]
Wild type	19.3 (1.0)	9.12 (1.0)	10.1 (1.0)	0.417 (1.0)
NDR10	4.95 (0.26)	8.30 (0.91)	8.22 (0.81)	0.119 (0.29)
NDR11	5.11 (0.27)	11.6 (1.3)	6.90 (0.68)	0.322 (0.77)
NDR15	0.857 (0.044)	7.39 (0.81)	2.22 (0.22)	0.132 (0.32)
NDR29	1.73 (0.088)	8.66 (0.95)	3.67 (0.36)	0.454 (1.1)
NDR33	0.915 (0.047)	5.18 (0.57)	2.63 (0.26)	0.223 (0.53)
NDR34	1.28 (0.066)	3.74 (0.41)	2.86 (0.28)	0.101 (0.24)
NDR43	4.20 (0.22)	7.89 (0.87)	6.21 (0.61)	1.32 (3.2)

6-4-4-4 実糖液からのエタノール生産

平成 21 年度に、本事業の別課題において検討されているバイオマスの糖化試験により得られた実糖液からの発酵試験を行った。バイオエタノール製造実証プラント（北秋田市）で杉材をバイオマス原料として得られた実糖液サンプルは、酸処理より緩和なアルカリ蒸解によって前処理されている。そのため、糖液中には、キシロースがより多く残っている

と考えられるが、同時にリグニンやテルペン類などの生育・発酵阻害物質も多いと予想される。また、糖液の濃縮方法として、エバポレーターと逆浸透膜（RO）による2種類があるが、RO濃縮はエバポレーター濃縮と比較して原理上テルペン類などの揮発性物質（VOC）を除去できないという問題点もある。そこで、2種類の方法で濃縮した実糖液と糖濃度が等しい合成系の発酵培地の発酵効率を比較することで阻害物質の影響の有無を確認・検討した。

発酵に使用する菌株は、*S. cerevisiae* X33 と、*P. stipitis* NBRC 10063 の2種類とした。糖液には、第2回試運転時のエバポレーター濃縮液（Run2:Evapo）、RO濃縮液（Run2:RO）、第3回試運転時のRO濃縮液（Run3:RO）と合成系のモデル糖液（model）の4種類を、糖濃度5%に調整し、補助基質としてCSLを2%で添加したものを発酵液としてエタノール生産試験を行った（Fig. 56）。また、糖濃度を15%に調整したものについても同様の試験を行った。

S. cerevisiae X33 はいずれの糖液に対しても、糖濃度5%では36hにおいてグルコースを完全に資化することが確認された（Fig. 56(A)）。発酵開始初期（0～12h）においてはモデル糖液と比較して実糖液では消費に若干の阻害傾向が見られたが、エタノール生産の効率を低下させるものではなかった。また、実証プラントで使用されている乾燥酵母を用いてRun2:Evapo（糖濃度5%）からのエタノール生産試験を行ったが、発酵効率はX33株の7割程度であった。これらの結果より、X33株が実糖液からのエタノール生産にも利用可能であり、高い生産効率を示す有用な株であることが改めて確認された。

一方、*P. stipitis* NBRC 10063 における発酵試験では、エタノール生産・グルコース資化・キシロース資化のいずれにおいてもモデル糖液が最も良い結果を示した。実糖液の比較において、Run2:Evapo と Run2:RO では、エタノール生産・グルコース資化速度ともにRun2:Evapoの方が速くなった（Fig. 56(B)）。また、Run2:RO と Run3:RO の比較ではエタノール生産・グルコース資化・キシロース資化ともにRun3:ROの方が良い結果を示した（Fig. 56(B)(C)）。このことから、*P. stipitis* NBRC 10063 は実糖液に含まれる成分により発酵阻害を受けていることが考えられた。この阻害物質の生成量や含有量は、エバポレーターやRO膜などの濃縮法の違いよりも、バイオマスの前処理・糖化の工程により影響を受けやすいものであることが考えられた。

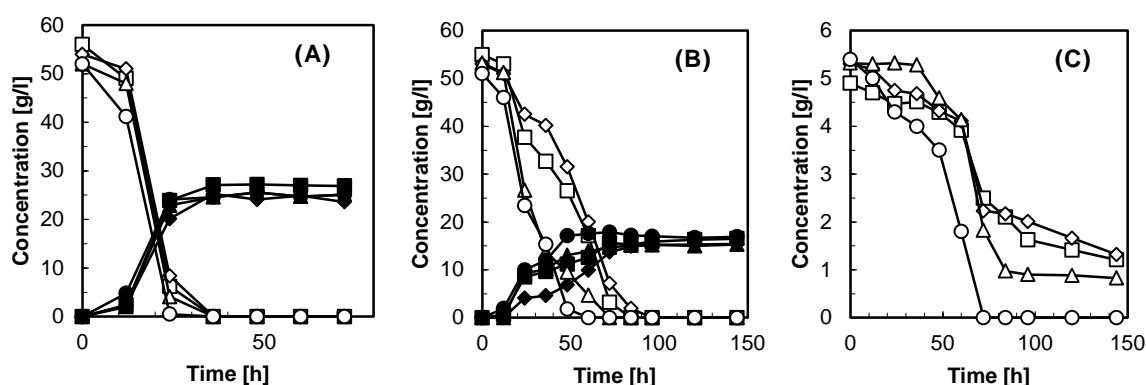


Fig. 56. Ethanol production utilizing cedar hydrolysates by *S. cerevisiae* X33 (A) and *P. stipitis* NBRC10063 (B), (C).

Circle: model, Square: Run2:Evapo, Triangle: Run2:RO, Diamond: Run3:RO.
Closed symbols: Ethanol, Open symbols: Glucose in (A), (B), Xylose in (C).

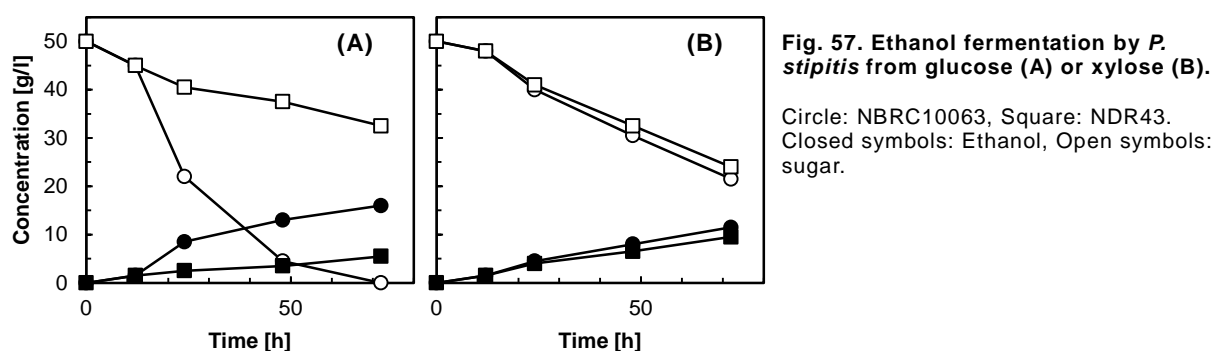
本研究でエタノール生産に選抜した2株（*S. cerevisiae* X33、*P. stipitis* NBRC10063）はいずれもバイオマス由来の実糖液を基質とした場合においても、エタノール生産が可能であ

ることが確認された。ただし、試薬から調製した場合と比較して、糖消費速度・エタノール生産速度に若干の遅れが認められ、実糖液中に発酵阻害物質が含まれることが予想された。阻害の程度は糖化後の濃縮法ではなく、糖化液の製造ロットに影響を受けやすいのではないかと考えられた。発酵試験とあわせ、糖化液中の成分分析なども必要となるものと考えられる。

6-4-4-5 2段階発酵プロセスによるエタノール生産

平成22年度に引き続き、グルコースとキシロースの混合糖からの効率的なエタノール生産のため、*S. cerevisiae* X33 と *P. stipitis* NDR43 による2段階の発酵プロセスを検討した。NDR43 株は、デオキシグルコース (DG) 耐性、ナイスタチン濃縮を利用した変異育種によって *P. stipitis* NBRC10063 より取得された株であり、グルコースによるカタボライト抑制が一部解除されている。そこで NDR43 株の発酵特性の検討を行い、実糖液からの発酵試験を実施した。

NDR43 株の発酵特性の検討として、エタノール生産培地におけるグルコースとキシロースからのエタノール生産性について、野生株との比較を行った (Fig. 57)。NDR43 株は野生株と比較して、同等のキシロース消費速度を維持したまま、グルコース消費速度の低下を示すという結果となった。これは前年度の結果を反映するものであり、エタノール生産条件下においてもキシロース優先的資化に有望な株であることが期待された。



総糖濃度 5% (グルコース 4.6%、キシロース 0.48%) に調整した実糖液ベースの発酵培地において、NDR43 株と野生株の発酵試験を行った (Fig. 58)。野生株は、グルコースを消費しきるまではキシロースを全く資化せず、グルコースの枯渇した 48 時間以降にキシロースを消費しはじめた。最終的に 96 時間後に初発糖を全て消費し、エタノール生産量は 15.3 g/l となった (Fig. 58(A))。一方で、NDR43 株は発酵開始からグルコースとキシロースを同時に資化し、もとの発酵液に含まれていた 0.48% のキシロースを 96 時間ですべて資化した。この際に初発に 4.6% 含まれていたグルコース濃度は 1.3% と減少していたものの、キシロースの資化後にもグルコースを残存させることが可能であった。キシロースが消費された時点で発酵菌を *S. cerevisiae* X33 に変更した 2 段階発酵では、最終的に 17.8 g/l のエタノールが生産され、野生株単独での生産量を若干ではあるが上回った (Fig. 58(B))。しかしながら、*S. cerevisiae* X33 のみを用いた場合では、同組成の発酵培地から約 30 時間で 22.1 g/l のエタノールが生産されるという結果も得られた (Fig. 58(C))。これらの 3 通りのプロセスによるエタノール生産結果のまとめを Table 28 に示した。

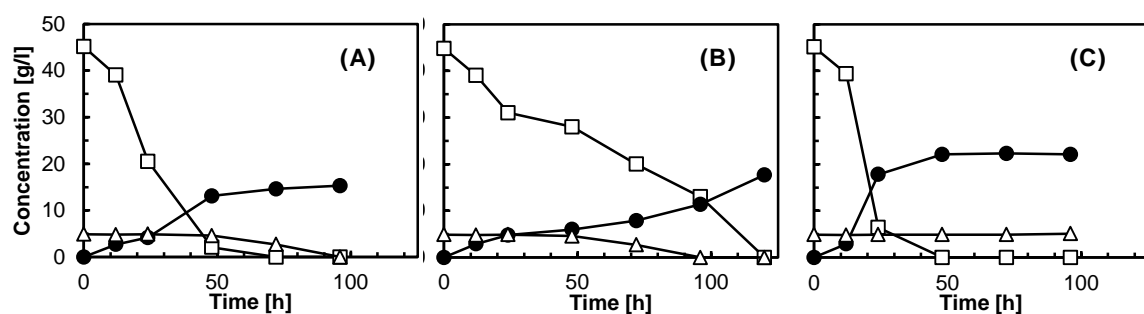


Fig. 58. Ethanol fermentation utilizing cedar hydrolysate by *P. stipitis* NBRC10063 (A), *P. stipitis* NDR43 + *S. cerevisiae* X33 (B), and *S. cerevisiae* X33 (C).

Closed circle: Ethanol, Open square: Glucose, Open triangle: Xylose.

Table 28. Summary of ethanol fermentation of Fig. 58.

Strain	Fermentation time [h]	Ethanol production [g/l]	Glucose consumption rate [g/l/h]
<i>P. stipitis</i> NBRC 10063	96	15.3	0.896
<i>P. stipitis</i> NDR43 + <i>S. cerevisiae</i> X33	120	17.8	0.331 (<i>P. stipitis</i> NDR43)
<i>S. cerevisiae</i> X33	30	22.1	1.62

6-4-4-6 実施期間全体の達成状況・問題点

本研究は、平成 20、21 年度においては森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業「アルカリ蒸解法による木質バイオエタノール製造システム」、平成 22、23 年度においては森林整備効率化支援機械開発事業「木質バイオマスの大規模利用技術の開発」の委託研究として実施されたものであり、以下に本期間全体の達成状況などについてまとめた。

(1) アルカリセルラーゼ生産菌のスクリーニング (平成 20、21 年度)

バイオマスの酵素糖化の前処理として、アルカリ蒸解によるリグニン成分の除去を行い、前処理サンプルに対して中和工程を経ずに糖化を可能とすべく、アルカリ条件下で機能するアルカリセルラーゼの取得を検討した。アルカリ条件下での生育、CMC 分解活性を指標に、アルカリセルラーゼ生産菌のスクリーニングを行い、土壌サンプルからのスクリーニングにより、計 15 種類のアルカリセルラーゼ活性を有する生産菌を取得した。しかしながら、その培養上清に含まれるアルカリセルラーゼの活性は既報のものと比較すると随分と低いものであり、バイオマス糖化試験においても十分な糖化率を示すことは出来なかった。

本スクリーニングにより得られたアルカリセルラーゼ生産菌の中で最も高い活性を示した H2 株は、16S rDNA 解析の結果より既知のアルカリセルラーゼ生産菌の近縁種であることが判明した。

(2) キシロース資化性酵母の造成 (平成 20、21 年度)

S. cerevisiae X33 にキシロースイソメラーゼ (XI) 遺伝子を導入することで、キシロース資化性の付与を試みた。形質転換体の選択マーカーや組み換え用プラスミドの選定を行い、組換えシステムの構築は達成し、XI 遺伝子を導入した形質転換体を作製した。しかしながら、キシロース資化性を付与することは出来なかった。

(3) キシロース選択的資化酵母の変異育種 (平成 20、22 年度)

遺伝子工学的手法と変異育種という 2 種類の異なる方法によって、*P. stipitis* NBRC10063 からキシロース選択的資化酵母の造成を試みた。キシローストランスポーター遺伝子の導入株にキシロース資化速度の向上を期待したが、全体的に糖消費速度が低下するという結果となった。一方、DG 耐性を指標とした変異育種においては、グルコース存在下でもキシロースを消費することのできる NDR43 株を取得した。その際のキシロース消費速度はキシロース単独の場合と比較すると低いものであり、カタボライト抑制の一部解除された株であると考えられた。

(4) 実糖液からのエタノール生産 (平成 21 年度)

本研究で用いた 2 種類の酵母 (*S. cerevisiae* X33、*P. stipitis* NBRC10063) はいずれもバイオマス由来の実糖液に対しても、大きな阻害を受けることなく糖成分をエタノールへと変換できることが確認された。

また、実糖液間の発酵試験の比較により、発酵阻害の程度は糖化後の濃縮法ではなく、糖化处理のロットに影響を受けやすいことが推測された。より多くのロットの異なる糖化液に対する発酵試験や、糖化液に含まれる成分分析を合わせて行う必要がある。

(5) 2 段階発酵プロセスによるエタノール生産 (平成 23 年度)

(4) で取得した NDR43 株と、*S. cerevisiae* X33 を組み合わせた 2 段階発酵プロセスによるエタノール生産を試みた。NDR43 株にグルコースとキシロースの混合糖を資化させ、キシロースを消費し切った時点で、発酵菌を X33 株へと切り替え、残存するグルコースをエタノールへと変換した。2 段階発酵プロセスで最終的に得られたエタノール量は、*P. stipitis* NBRC10063 単独でのエタノール生産量を上回ることが出来たが、X33 株単独使用時のエタノール生産量を下回った。これは NDR43 株のグルコースからのエタノール生産効率が X33 株に比較して低いことによるものであり、1 段階目のキシロース消費速度を向上させるか、もしくはグルコース消費を完全に抑制するということが必要となる。

バイオマス由来の糖化液に多く含まれるグルコースとキシロースを、異なる微生物に選択 (優先) 的に資化させるという 2 段階発酵プロセスの構築を試みたところ、カタボライト抑制が一部解除されて、グルコース存在下においてもキシロースの資化が可能となった NDR43 株を用いて系の実証試験を行った。

引用文献

- 1) Chiang, L.-C., *et al. Appl. Env. Microbiol.*, **42**, 284-289 (1981).
- 2) 加藤毅之等、第 55 回日本生物工学会 (2007) .
- 3) Pardo, E. H., *et al. Can. J. Microbiol.*, **38**, 417-422 (1992).
- 4) Sreenath, H. K., *et al. Appl. Biochem. Biotechnol.*, **77**, 211-222 (1999).
- 5) Goffrini, P., *et al. Microbiology*, **141**, 441-447 (1995).
- 6) Lobo, Z. and Maitra, P. K. *Mol. Gen. Genet.*, **157**, 297-300 (1979).
- 7) Entian, K. D. and Frohlich, K.-U. *J. Bacteriol.*, **158**, 29-35 (1984).
- 8) Jones, R. M., *et al. J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **44**, 161-166 (1986).
- 9) D'Amore, T. and Dowhanick, T. M. *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **52**, 12-15 (1994).

- 10) Jeffries, T. W., *et al. Nature Biotechnol.*, **25**, 319-326 (2007).
- 11) Kim, J. Y., *et al. Biotechnol. Lett.*, **27**, 313-316 (2005).
- 12) Nogi, Y., *et al.* **55**, 2309-2315 (2005).
- 13) Traff, K. L., *et al. Appl. Env. Microbiol.*, **67**, 5668-5674 (2001).
- 14) Kuyper, M., *et al. FEMS Yeast Res.*, **4**, 69-78 (2003).
- 15) Brat, D., *et al. Appl. Env. Microbiol.*, **75**, 2304-2311 (2009).
- 16) Leandro, M. J., *et al. FEMS Yeast Res.*, **9**, 511-525 (2009).
- 17) Sasaki, M., *et al. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **85**, 105-115 (2009).
- 18) Du, J., *et al. Mol. BioSys.*, **6**, 2150-2156 (2010).
- 19) Laplace, J. M. *et al. Enzyme Microb. Technol.*, **14**, 644-648 (1992).

6-5 発酵技術の効率化

6-5-1 実証目的及び課題

エタノール発酵については既存の発酵技術を応用することが可能であるが、ソーダ蒸解前処理したスギ材の場合には、糖化技術開発と密接に関係するプロセスであり、発酵方法について、同時糖化発酵法のほかに糖化と発酵を分離して行う方法も検討対象とした。発酵技術の効率化としては、ソーダ蒸解前処理したスギ材を原料として発酵収率が最大となる最適なプロセスを開発することを目的とする。そのために、糖化技術開発と連携しつつ、できる限り高濃度のエタノールが得られる発酵条件を実証する。また、糖化と発酵を分離して行う方法については、糖液の濃縮が必須となることから濃縮工程の技術検討も実施する。

6-5-2 解決方法

同時糖化発酵法のほかに糖化と発酵を分離して行う方法について比較検討し、糖化反応の効率化も含めて最適な発酵技術を選択する。そして、ソーダ蒸解前処理したスギ材を原料として発酵収率が最大となる最適なプロセスを、実証プラントを使って検証し、大型化に伴う問題点を解決する。

6-5-3 達成目標

ソーダ蒸解前処理、酵素糖化、発酵までの全工程でエタノール収率をスギチップ 1t から 2200l 生産することを目標とする。また、発酵工程のみのエタノール変換率を糖化液中の C6 糖の 90% 以上が変換できることを目標とする。また、エタノール濃度ができる限り高くなる製造技術を実証する。

6-5-4 達成状況及び問題点

6-5-4-1 同時糖化発酵実証試験と糖化・発酵工程の分離

平成 21 年度は、実際のプラント製造での問題点を明確にする目的で、実証プラントを使って同時糖化発酵の実証試験を行った。

9 月の実証試験では、投入パルプ固形分 53kg の糖化を 90h 実施した後、乾燥酵母 350g を投入して同時糖化発酵を開始した。74h、30～35℃の条件で発酵を行ったところ、発酵 74h 後で 65% の C6 糖がエタノールに変換されたが、35% の C6 糖は液中に残っていた。グルコース濃度が非常に低いため、変換率が悪いと考えられた。また、パルプ濃度を高くすることは、パルプの攪拌性の低さから装置的に難しいと判断し、製造工程の同時糖化発酵プロセスを低濃度パルプ（3%程度）の糖化、糖化液の膜濃縮、濃縮糖液の発酵という工程に変更することとし、このための条件検討を進めた。この変更により発酵後のエタノール濃度が高くなり、蒸留コストを減らすことができると判断した。

6-5-4-2 改良により導入した装置を活用した実証

発酵工程と糖化工程を分離し、低濃度パルプ（3%程度）の酵素糖化後、残渣の除去、糖液のろ過、糖化液の膜濃縮、濃縮糖液の発酵という工程に変更したことに伴い、実際のプラント製造での問題点を明確にする目的で、平成 21 年度に設置した設備を使って実証運転を実施した。

（1）固液分離工程での遠心分離器の活用

平成 21 年度に設置した糖液膜濃縮設備のうち、酵素糖化液中の残渣を除去するための No.1 糖化液ろ過フィルター（孔径：0.1mm）および No.2 糖化液ろ過フィルター（孔径：5

μm ）（図 59）では、パルプ濃度 0.6%の酵素糖化液は 4000ℓろ過できたが（H22.7.2 実施）、パルプ濃度 2.0%の酵素糖化液は No.1 フィルター、No.2 フィルター共に通液後すぐに目詰まりを起こし、ろ過することができなかった（H22.7.12 実施）。

そこで、遠心分離器を仮設し、酵素糖化液のろ過試験を 2 回実施した（H22.10.7-8、11.17）。その結果、残渣の沈降性の良さを生かし、糖化液を 4 時間静置することで沈降させ、沈降後の上清から遠心分離器に通液し、MF 供給液レベルの清澄化が達成される条件を見出した。静置沈降させたことで遠心分離機からの固体残渣の排出はほとんど無く、625ℓ/h で処理できた。また、11 月の実証試験では、蒸解後の漂白工程を追加したことで酵素糖化率が向上し、分解残渣量も減少したことが相乗的に作用したと考えられる。

（２）酵素糖化液のMFろ過、RO濃縮工程の実証

酵素糖化液の残渣除去は、静置沈降と遠心分離を併用することでMFろ過機（図60）への供給可能レベルに清澄化できることがわかり、その清澄レベルが確保できれば、MFろ過機では、2本のモジュール（図61）で約1400ℓ/hの能力が出ることを確認した。また、MFろ過では、クロスフロー方式と全ろ過方式を実施した。その結果、クロスフロー方式では逆洗を行う回数は少なく済むが、循環液量が多くなるため、タンク内に気泡が発生した。また、タンクでの静置効果がなくなってしまうため、供給液の清澄度が高ければ全ろ過方式での運転も十分可能であることが分かった。

MFろ過後のRO濃縮試験は、3本のモジュールを使って実施した（図 62）。運転は、濃縮の進行に伴って供給ポンプのインバーター回転数を 16Hz から 25Hz まで上げることで 0.7MPa から 1.4MPa まで圧力を上げて実施した。その結果、初期透過水は 900ℓ/h、約 4 倍濃縮時で透過水 250ℓ/h で濃縮できた。



図 59 糖化液ろ過フィルター 左が No.1 フィルター、右が No.2 フィルター

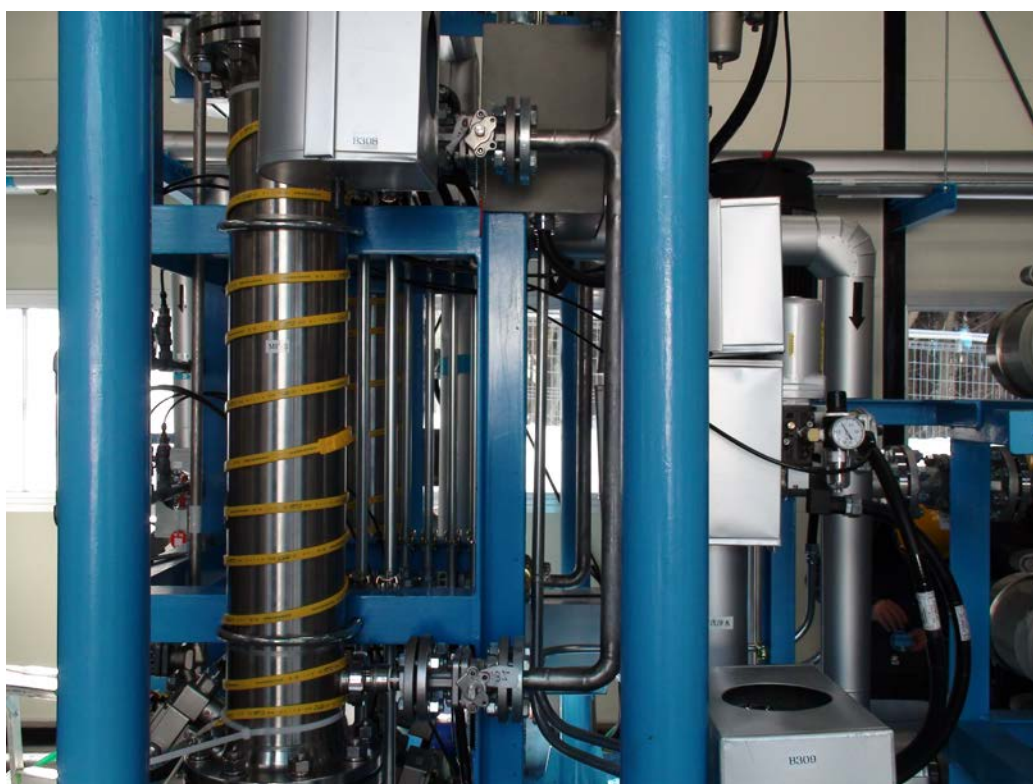


図 60 MFろ過機



図 61 MFろ過膜



図 62 RO濃縮機

6-5-4-3 糖液濃縮工程の改良

(1) 酵素糖化液の残渣除去、MFろ過、RO濃縮工程の実証

平成 23 年度は、平成 22 年 11 月から取り組んでいる次亜塩素酸ナトリウム漂白による糖化性の向上と残渣の減少という効果を受けて、糖化残渣の除去工程の改善を中心に検討を行った。

その結果、漂白パルプ 1g に対して 30FPU の酵素を添加することで酵素糖化性が向上し、分解残渣が大幅に減少した（図 63）。そのため 9 月運転ではろ過工程での負荷も少なく、2270ℓ の糖化液の遠心分離処理が約 1 時間で終了した。10 月の運転では、未分解残渣を静置タンクの排出口より下部に沈降させることで、遠心分離処理と同等以上の清澄液が得られることを確認し、遠心分離工程を省略し、清澄液部分のみを別のタンクに移液した（図 64）。この清澄液を MF ろ過したが、MF 膜の透過流量を落とすことなく、問題なく MF ろ過できることを実証した。また、沈降部に含まれる糖化液はこのプラントでは回収できないが、別途、この部分のみを遠心分離することで回収することは可能であり、最終的な製造フローに反映させることとした。

パルプの漂白処理の導入は、糖化残渣除去工程の簡素化に効果的であることを実証した。これにより、糖化液量の 90% 以上は 4 時間の静置処理だけで MF 膜処理が可能であることが検証された。

RO 膜での濃縮では、7 月が C6 糖濃度 2.57%、9 月が 5.964%、10 月が 8.01%、11 月が 4.0% まで濃縮した。

MF のろ過速度、RO 濃縮速度は、ともに約 1000ℓ/h であった。1 回の運転で使用するパルプ量の関係で十分な固形分を確保できないことから、RO については、予定の濃度（15%）まで到達できなかったが、RO 運転時の操作圧力などに十分な余裕があり、10% を超えても濃縮が可能であると考えられた。

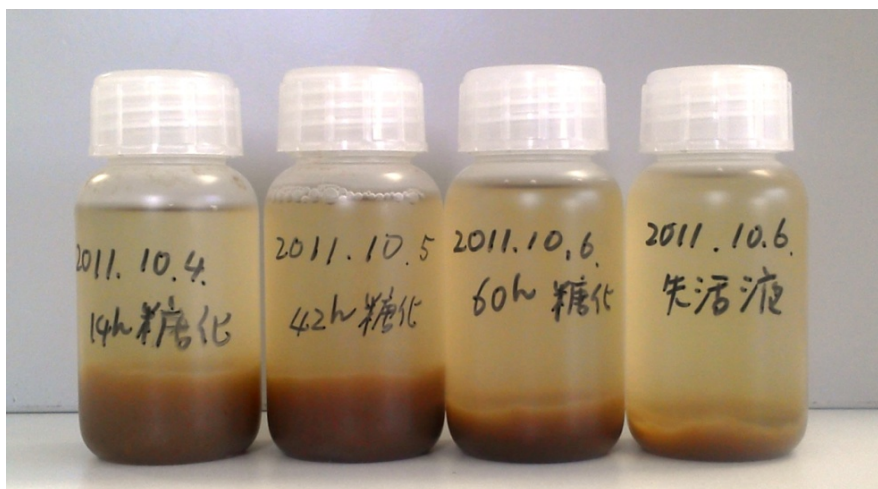


図 63 未分解残渣量の経時変化



図 64 静置タンクの下部 矢印の部分に未分解残渣が沈降する

(2) 濃縮糖液の発酵実証

糖化工程で得られたスギを原料とした糖液を実証規模で発酵させ、エタノール変換率(90%)を達成するため、平成23年度には膜濃縮装置で濃縮した糖液を用いて発酵試験を行い、濃縮等の効果を検証した。

7月はC6糖濃度2.57%まで濃縮した糖液を発酵した。C6糖の5.9%量の乾燥酵母を使って28℃で実施した。C6糖の消費、エタノールの生産ともに直線的に進行した(図65~66)。67時間発酵時でのC6糖当りの発酵収率は95.2%、C6糖消費速度226.6g/h・kg酵母、エタノール生産速度146.7ml/h・kg酵母となった。67時間後に0.27%のC6糖が残存したが、発酵時間を延長することでさらに収率が上げられると考えられる。実証結果として7月運転で1.59%のエタノール液3300lが得られた。

9月は、C6糖濃度5.964%まで濃縮した糖液を発酵した。C6糖の1.8%量の乾燥酵母を使って28℃で実施した。C6糖の消費、エタノールの生産ともにほぼ直線的に進行した。69時間発酵時でのC6糖当りの発酵収率は50.6%、C6糖消費速度519.7g/h・kg酵母、エタノール生産速度257.4ml/h・kg酵母となった。発酵収率が非常に悪かったのは、糖濃度が増加した分の乾燥酵母が投入できず、7月運転と比べ、C6糖当りの乾燥酵母投入量が1/3と少なかったため、酵母不足による発酵遅延が原因であると考えられる。糖消費速度、エタノール生産速度は7月に比較して高くなったが、初期糖濃度が高くなったことによると考えられる。最終的に71.5時間後に2.1%のエタノール液が4550l得られた。C6糖量に見合った酵母を投入することが重要であると結論付けた。

10月運転ではC6糖濃度8.01%の濃縮糖液の発酵を実施した。完全発酵を目差し、7日間発酵した結果、収率83.9%、エタノール濃度4.2%の発酵液を得た。発酵時間が長すぎ、収率が低下したと予想される。

11月は、糖化前のパルプ量が少なく、C6糖濃度が4.0%までしか濃縮できなかった。工事の関係で発酵時間が40時間しかとれず十分なエタノール濃度に至らなかった。

平成23年度の実証試験では、7月運転のみ目標エタノール変換率90%以上の95.2%を達成した。4回の実証運転で添加する乾燥酵母量と発酵時間の条件を最適化することでエタノール変換率目標を達成できることを明らかにした。

糖濃度に関しては液量の関係から必要なパルプ量を確保することが必要であり、平成23年度ではC6糖濃度8.01%までの濃縮が限界であった。必要なパルプ量を確保し、高濃度パルプの糖化技術を確立することで、さらに糖濃度を高め、10%以上の濃縮糖液の発酵試験を実施することを平成24年度の目標とした。

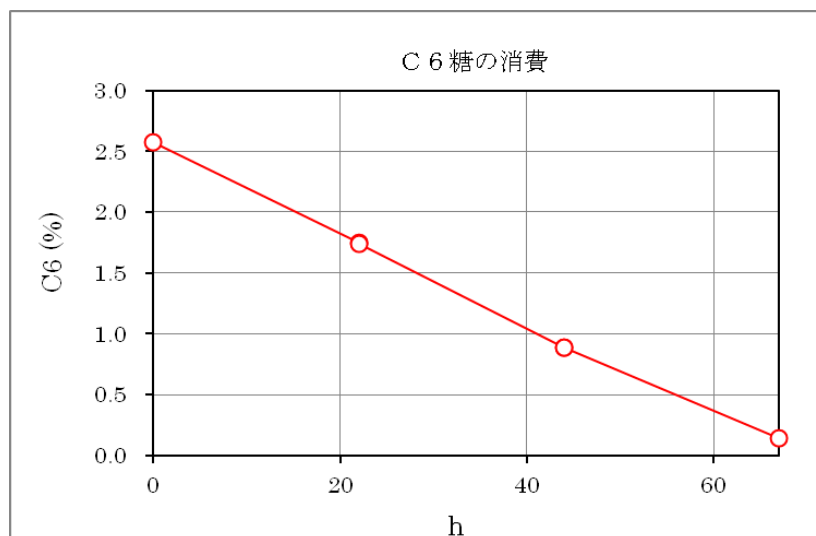


図 65 7 月運転での六炭糖の消費

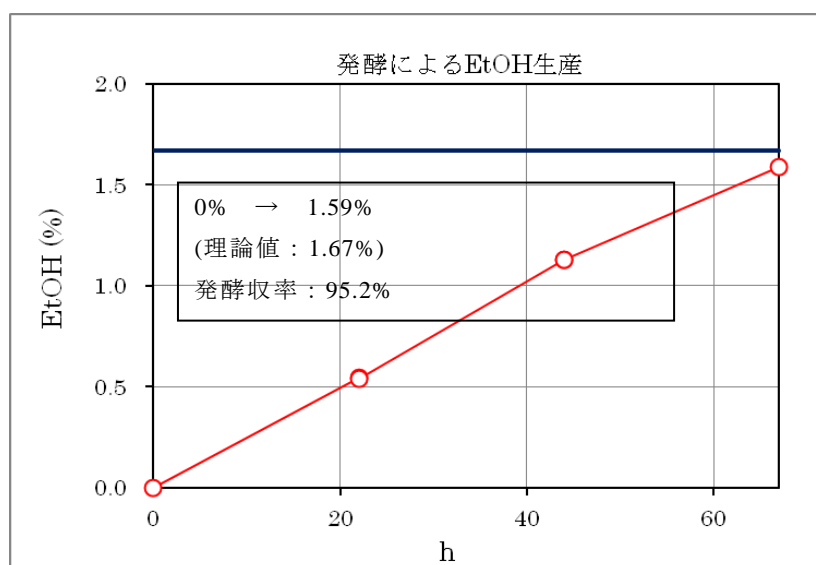


図 66 7 月運転時のエタノール生産

6－5－4－4 高濃度糖液の発酵と発酵収率

平成 23 年度は C6 糖濃度で 8.0%までの濃縮しか達成できなかったため、平成 24 年度は高濃度糖液の発酵を目標にした。8 月の運転では、C6 糖濃度 11.28%まで濃縮できたが、活性炭処理水を導入するバルブが壊れたため、糖液が活性炭処理水ラインに逆流し、目標の濃度 15%まで濃縮できなかった。そこで、バルブをシリコンゴム板で閉塞させ、8 月 2 回目の濃縮試験を実施したが、ポンプのメカニカルシールの摩耗で液漏れし、濃縮できなかった。ポンプ修理後、9 月の運転を実施したが、シリコンゴム板に穴が開き、結局 8 月と同様に糖液が逆流してしまい、C6 糖濃度 12.46%までしか達成できなかった。プラスチック板に変えて 2 回目の濃縮試験を実施したが、パルプ量が少なかったことから液量の関係で C6 糖濃度 7.35%までしか達成できなかった。濃縮については循環液流量と圧力の調整で 15%までは十分可能であると考えられる。

発酵については乾燥酵母の使用量を変えて発酵時間の影響を検討した。C6 糖量の 1.8%、3.2%の乾燥酵母を使った試験では発酵終了まで 96 時間を要した。発酵収率はそれぞれ 89.1%、81.0%となった（図 67）。乾燥酵母を C6 糖量の 5.1%使った試験では発酵終了まで 45 時間以内と短縮でき、発酵収率は 96.5%であった。乾燥酵母を使用する場合には、C6 糖量の 5%の乾燥酵母が必要であることが確認された。乾燥酵母は発酵速度が低い傾向があるため、活性の高い培養酵母を使用することで発酵時間を短縮できエタノール変換率も高くなると考えられる。

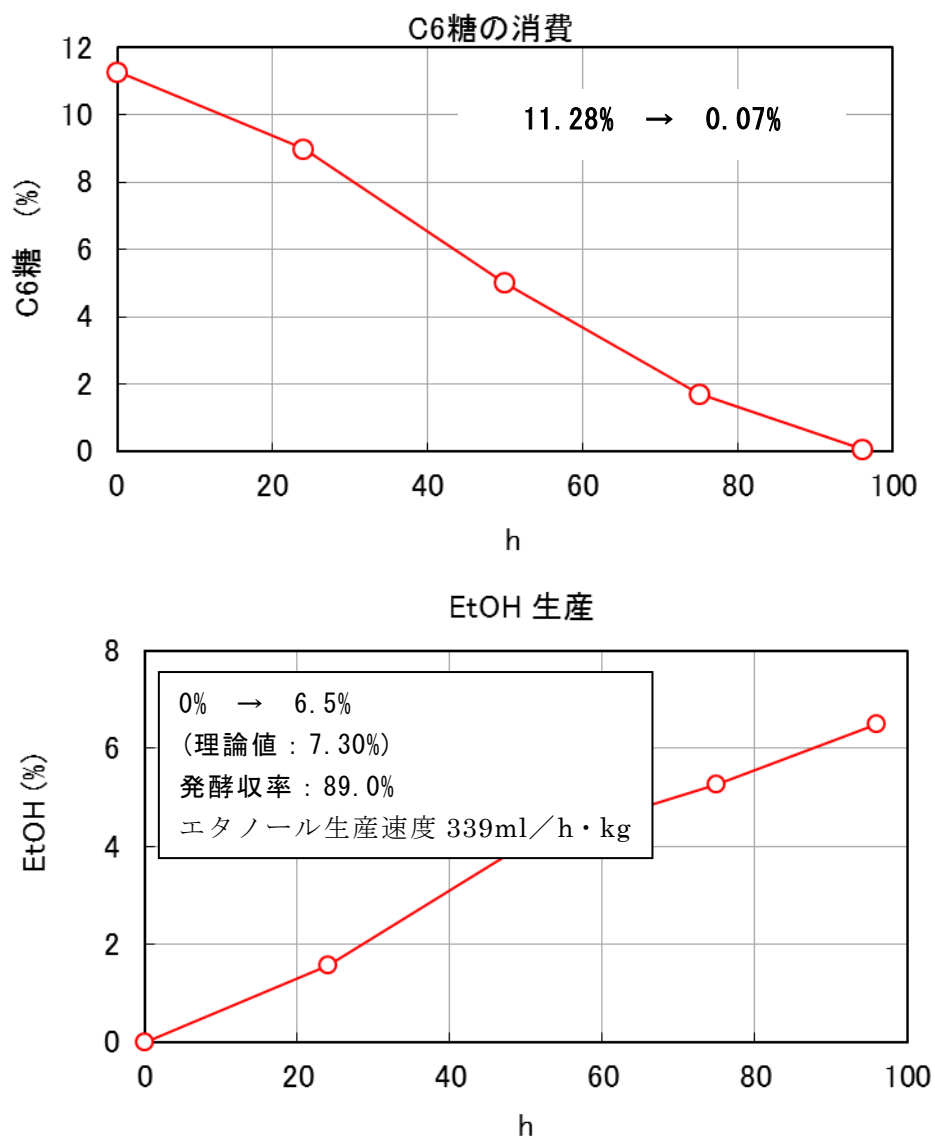


図 67 2012 年 8 月運転 (C 6 糖の 1.8%の酵母使用) 時のエタノール生産

6-5-4-5 実施期間全体の達成状況・問題点

エタノール発酵については、当初、同時糖化発酵を想定していたが、最終的にはソーダ蒸解前処理したスギ材の糖化の効率化を最優先したため、高濃度のパルプを使用する同時糖化発酵法では目標達成が難しいと判断された。そこで、糖化と発酵を分離して行う方法により発酵の効率化を図ることに製造工程を変更した。この変更により、糖液の濃縮が必須となることから RO による糖濃縮工程の技術実証も実施することとなった。糖濃縮工程のためには、糖化残渣の除去や MF ろ過などの RO に供給するための前処理が必要となったが、これについても漂白工程を前処理に追加することで負担が軽減し、残渣の除去には静置沈降で 90%以上の糖液が回収できることを明らかとし（図 68）、技術を確立した。

また、表 29 に示すように、発酵によるエタノール変換率は最高で 96.5%、発酵時間 45h を達成した。また、C6 糖濃度を 12.46%まで濃縮することができたため、6.5%のエタノールを生産することができた。

このことから、全工程でエタノール収率をスギチップ 1t から 220ℓ生産する目標については、ほぼ達成することができた。

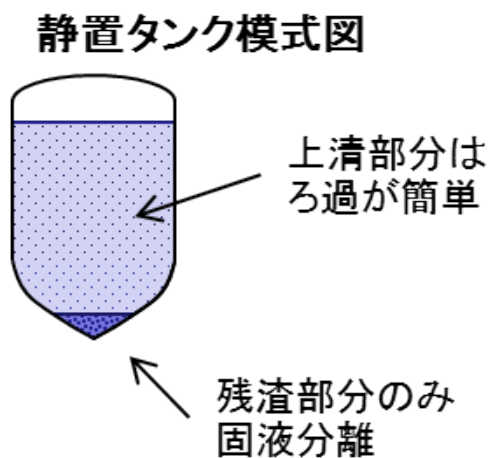


図 68 静置タンク模式図

表 29 発酵工程の実証運転によるエタノール変換率

実証運転	C6 糖濃度 (%)	発酵時間 (h)	乾燥酵母添加率 対 C6 糖 (%)	エタノール (%)	変換率 (%)
H24. 9 月-2	7.35	45	5.1	4.59	96.5
9 月-1	12.46	96	3.2	6.53	81.0
8 月	1.43	40	5.5	0.81	87.6
7 月	11.28	96	1.8	6.5	89.1
H23. 11 月	4.0	40	4.5	1.87	72.3
10 月	8.01	158	2.2	4.2	81.0
9 月	5.96	72	1.8	2.08	53.9
7 月	2.57	67	5.9	1.59	95.6

6-6 蒸煮処理によるヘミセルロースの分離

6-6-1 実証目的及び課題

本実証事業で採用したアルカリ前処理は、ソーダアントラキノン蒸解を基本としたパルプ製造技術であるため、蒸解で除かれたリグニンや一部のヘミセルロース等の木材成分は黒液として回収され、濃縮の後ボイラー燃焼によりエネルギー回収に供される。しかし、ヘミセルロースの発熱量はリグニンに比較して低いので、これを前処理でアルカリ変性する前に取り出し、エタノール原料として使用することも検討に値すると思われる。ヘミセルロースを木材から抽出する方法としては、170-200℃の水熱による自己加水分解が一般的であるが、スギなどの針葉樹では広葉樹に比較して20-30℃高い190℃以上の加熱を必要とする。そこで本事業では、広葉樹と同程度の加熱温度でヘミセルロースを抽出する方法を検討した。

6-6-2 解決方法

スギチップをプラント設置の蒸解釜に入れて水スラリーで150-170℃に加熱することは可能であるが、そのチップはアルカリ蒸解と異なりチップの形状を保っており、蒸解釜の出口後に設置されている二軸スクリーンプンプで詰まりを生じる。しかし、このポンプを通過する以外にチップを取り出す方法はないので、本課題はプラントでの実証を行わず、実験室レベルで有効な方法を開発することとした。

6-6-3 達成目標

スギをチップの状態で広葉樹と同程度の150-170℃で水存在下に加熱し、ヘミセルロースの50%以上を抽出する。

6-6-4 達成状況及び問題点

6-6-4-1 実施内容・結果・成果・問題点

アルカリを用いるソーダ蒸解やクラフト蒸解では、木材中のヘミセルロースのほとんどおよびセルロースの一部は蒸解中にピーリング反応を起こして糖以外の物質へと分解される。

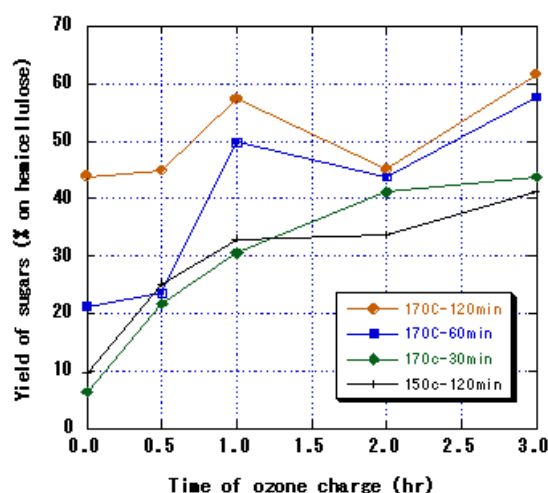


図 69 オゾン処理したスギチップの熱水処理によるヘミセルロース抽出

しかし、特に針葉樹のヘミセルロースはグルコマンナンを主体としているので、この糖化物であるグルコースおよびマンノースは一般的な酒精酵母によりエタノールへと変換することができる。よって、アルカリ蒸解前にこのヘミセルロースを170-200℃の熱水または水蒸気で加熱して抽出する方法が開発されてきた。このように水熱で木材を加熱してヘミセルロースを抽出する場合、ヘミセルロースは自身のアセチル基が遊離して生成する酢酸によって部分的に加水分解され、細胞壁外へ溶出する。針葉樹と広葉樹を比較すると、広葉樹ヘミセルロースの方が多くのアセチル基を有しているため、より穏和な処理で多くのヘミセルロースを分離することが可能である。また、ヘミセルロースと共存するリグニンも、広葉樹では熱水により低分子化されてヘミセルロースを遊離し易くなるのに対し、針葉樹では逆に縮合してヘミセルロースの遊離を困難にする。以上の針葉樹に見られる欠点を解消するため、平成21年度に生材状態のスギチップを常温常圧下にオゾンガスで酸化し、リグニンの一部をシュウ酸に変換した。オゾンガスは、0.47L/minで

流した乾燥酸素ガスに放電することで発生させ、濃度は37.2mg/minであった。これを0、30、60、120および180分間スギチップ10 g に流した。その後の150℃または170℃で30－120分間の熱水処理により、チップに含まれるヘミセルロースの約50%以上を分離することを可能とした(図69)。

表 30 170℃で120分熱水加熱したオゾン処理スギチップから抽出されたヘミセルロースの中性糖組成(%)

	オゾン処理時間(min)		
	30	60	120
アラビノース	8.4	6.6	5.4
ラムノース	2.4	2.2	2.0
ガラクトース	15.4	10.4	11.0
グルコース	15.5	13.8	17.8
キシロース	28.7	35.7	29.9
マンノース	29.5	31.4	33.9

抽出したヘミセルロースを硫酸で加水分解し、得られた中性糖組成を表 30 に示した。熱水加熱条件は 170℃で 120 分であるが、3 種類のオゾン処理とも、キシロースとマンノースの比率が顕著であった。

6－6－4－2 実施期間全体の達成状況・問題点

ヘミセルロースの約 60%は、ソーダ・アントラキノン蒸解で木材中より除かれ黒液に溶出し、高温・強アルカリ中での加熱により分解するが、これを蒸解前に含水チップの状態でオゾン処理し、水熱加熱で抽出するための要素技術を提案した。針葉樹の場合、より低温の水熱加熱でヘミセルロースを抽出するにはリグニンが障害となる。また、温度が低いとヘミセルロースのアセチル基に起因する酢酸の遊離が少ないので自己加水分解が難しくなる。これらを解決するために、スギチップ中のリグニンの一部をオゾンガスでシュウ酸に酸化し、リグニンの部分分解と自己加水分解に必要な酸の供給を行った結果、150℃・2 時間の水熱加熱で 40%、170℃・2 時間の加熱で 60%のヘミセルロース抽出を可能とした。

今後さらにこの要素技術を発展させるためには、チップをオゾンガスで酸化する場合の反応効率の改善、水熱加熱から蒸煮への変更による加熱効率の改善などが必要になると考える。

6-7 蒸留技術の効率化

6-7-1 実証目的及び課題

既に実用化されている蒸留技術を利用し、ソーダ蒸解前処理したスギから得られた発酵液の蒸留実証試験を実施することで、蒸留液から得られた無水バイオエタノールの燃料エタノールとしての品質を評価することを目的とした。

6-7-2 解決方法

北秋田の実証施設で製造したエタノール濃度 4%程度の発酵液を長野県信濃町に設置されている（株）総合環境研究所のバイオマス実験棟にある蒸留装置で蒸留し、エタノール濃度 95%程度の含水エタノールを製造した。得られた精留液を無水化した後、日本工業規格 J I S K 2 1 9 0 により燃料用エタノールとしての品質評価を実施した。

6-7-3 達成目標

ソーダ蒸解前処理したスギから得られた発酵液から得られた無水エタノールが、日本工業規格 J I S K 2 1 9 0 の燃料用エタノールとしての品質であることを確認する。

6-7-4 達成状況及び問題点

6-7-4-1 実施内容・結果・成果・問題点

平成 23 年度に実証プラントで製造した約 7 %のエタノール液（約 250ℓ）を粗蒸留・精留して 95%エタノール液を製造することにより、不純物の有無や他のバイオエタノール製造法との差異を明らかにした。

（1）蒸留試験

蒸留試験は、長野県信濃町にある（株）総合環境研究所のバイオマス実験棟で実施した。粗蒸留を行うもろみ塔と、精留を行う精留塔の 2 つの蒸留装置で回分（バッチ）式蒸留によって行った。もろみ塔、精留塔ともに関西化学機械製作株式会社製である。もろみ塔は容量 100ℓ・φ500mm の蒸留缶と長さ 4,600mm・φ50mm の充填塔を、精留塔は容量 100ℓ・φ500mm の蒸留缶と長さ 4,600mm・φ100mm の充填塔を備えている。

蒸留原料は 10 月運転で得られたエタノール濃度 4.2%の発酵液を使用した。もろみ塔には、原料である発酵液（アルコール濃度 4.2%）を Run-1 で 80kg、Run-2 で 85kg、Run-3 で 85kg、合計 250kg を投入した。そして、製品である粗蒸留液は、Run-1 では 11.98kg、Run-2 では 12.42kg、Run-3 では 14.24kg、合計 38.64kg を得た。

粗蒸留液のアルコール濃度は、Run-1～3 とともに蒸留開始の Step-1 が 52～66vol%と最も高く、Step-2 以降は 30 vol%以下となり、蒸留終了の Step-6（Run-3 では Step-5）では 1～2 vol%と低かった。精留塔には、粗蒸留液のうち分析用試料（1.02kg）を除いた 37.62kg を投入し、アルコール濃度 94～96 vol%の精留液 7.84kg を得た。それぞれの工程での分析値を表 31 に示す。

表 31 もろみ塔・精留塔の運転状況と製品の重量・アルコール濃度

				還流比			製品		
拔出時間 (分)				拔出 (秒)	還流 (秒)	還流比	重量 (kg)	濃度 (vol%)	濃度 (wt%)
もろみ塔	Run-1	Step-1	40	15	10	15:10	3.72	66	58
		Step-2	40	10	10	10:10	2.22	24	20
		Step-3	40	10	15	10:15	1.90	14	11
		Step-4	40	10	20	10:20	1.22	9	7
		Step-5	25	10	20	10:20	0.74	8	6
		Step-6	39	10	20	10:20	2.18	1	1
		小計	224	-	-	-	11.98	-	-
	Run-2	Step-1	40	15	10	15:10	3.40	60	52
		Step-2	40	10	10	10:10	2.28	27	22
		Step-3	40	10	15	10:15	1.46	20	16
		Step-4	40	10	20	10:20	1.22	12	10
		Step-5	11	10	20	10:20	0.70	14	11
		Step-6	60	10	20	10:20	3.36	2	2
		小計	231	-	-	-	12.42	-	-
	Run-3	Step-1	50	15	10	15:10	4.48	52	44
		Step-2	50	10	10	10:10	2.62	22	18
		Step-3	50	10	15	10:15	2.00	12	10
		Step-4	50	10	20	10:20	1.60	6	5
		Step-5	62	10	20	10:20	3.54	2	2
		小計	262	-	-	-	14.24	-	-
	合 計		717	-	-	-	38.64	-	-
精留塔	Run-1	Step-1	22	10	30	10:30	2.18	94	91
		Step-2	91	10	50	10:50	5.08	96	94
		Step-3	9	10	50	10:50	0.58	95	92
		Step-4	9	10	50	10:50	0.42	70	62
	合 計		131	-	-	-	8.26	-	-

の粗タンパク質は 13.7%あり、有効活用の可能性はあると考えられる（表 33）。

4) エタノールの性状試験

精留液と無水エタノールについて燃料用エタノールとしての品質評価のため、東レテクノ株式会社に依頼し、日本工業規格 J I S K 2 1 9 0 により分析を実施した（表 34）。

精留液、無水液ともにアルコール分と水分が規格値を満たしていなかった。精留液は予定通りの品質であったが、無水化試料は、試料中にモレキュラーシーブの粉が大量に混入していたため、ろ過した結果、水分が混入したことが原因と考えられる。他成分に関しては品質を満足していた。

6－7－4－2 実施期間全体の達成状況・問題点

無水エタノールについては水分が 1.1%であり、JIS 規格（0.7%）を満たしていなかった。しかし、無水化後の試料の水分は JIS 規格を大きく下回っており、本法による脱水は充分に行われたと判断した。無水化試料の保存に用いたモレキュラーシーブをろ過した際に水分が混入したと考えられる。メタノール等の有機不純物や銅・硫黄分等の他の成分についてはすべて品質規格を満たしており、スギ材成分に由来する不純物の存在は認められなかった。

表 32 無水化試験の結果

	無水化前				無水化後			
	エタノール		モレキュラーシーブ		エタノール			
	投入量		濃度 (vol%)	投入量 (g)	回収量		回収率	
	(L)	(g)			(L)	(g)	容積 (%)	重量 (%)
Run-1	2.0	1,583	96	0.5	1.6	1,257	80.0	79.4
Run-2	2.0	1,590	96	0.5	1.7	1,320	85.0	83.0

表 33 蒸留残渣液の成分組成

水分 (%)	粗タンパク質 (%)	粗脂肪 (%)	可溶無窒素物 (糖質) (%)	粗繊維 (%)	粗灰分 (%)	総エネルギー (Mcal/kg)
74.4	3.5	0.2	20.1	0.0	1.8	1.26

表 34 精留エタノール及び無水化エタノールの性状分析

		無水液	精留液	JIS 規格
分析項目	単位			
外観 色	－	淡黄色透明	無色透明	無色透明～淡黄色透明
アルコール分	vol %	99	95.5	99.5 以上
メタノール	g/L	<0.1	<0.1	4.0 以下
水分	wt %	1.1	6.5	0.70 以下
有機不純物(メタノールを除く)	g/L	1.1	1.1	10 以下
電気伝導率	μS/m	472	81.7	500 以下
蒸発残分	mg/100mL	0.3	0.4	5.0 以下
銅	mg/kg	<0.01	<0.01	0.10 以下
酸度(酢酸として)	w/w %	0.0009	0.0021	0.0070 以下
pH	－	7.2	5.1	
硫黄分	mg/kg	<3	<3	10 以下

6-8 黒液濃縮装置の実証運転

6-8-1 実証目的及び課題



写真 30 黒液濃縮装置と希釈黒液貯留タンク(手前)



写真 31 濃縮黒液のポリタンク充填作業

黒液濃縮技術は、既存のほぼすべてのクラフトパルプ製造工場に導入されており、発生した黒液を固形分60%以上に濃縮して回収ボイラへ送液している。その黒液は、本プラントで発生する黒液と比較して硫黄分を含んだ無機物が多量に溶解していることを除いて特に変わる所はなく、濃縮条件的には本プラントの黒液の方が濃縮は容易と思われる。よって、本装置は新たな技術を実証するためではなく、プラントで発生したリグニンを含む固形分2-3%の薄い黒液をマテリアル変換材料として取り扱い易くする目的で導入した。そのため、装置のコントロールはほぼ自動で、始動時に蒸気供給バルブを開栓すれば所定濃度になるまで黒液の供給と濃縮が継続されることになる。従って、より多くの黒液を濃縮し、それをマテリアル原料として供給することが、本装置(写真30)に課せられた使用目的となる。

6-8-2 解決方法

蒸解1回毎に発生する希釈黒液約2000Lを終日濃縮し、装置異常の有無と黒液の固形分濃度を確認する。

6-8-3 達成目標

固形分濃度60%までの濃縮を確認する。また、固形分濃度40%以上の濃縮した黒液を20リットル入りポリタンク(危険物輸送対応型式)で200缶以上調製する。

6-8-4 達成状況及び問題点

6-8-4-1 黒液濃縮の実施内容

平成23年度の第2回運転で生じた黒液(固形分濃度約1%)8m³を、1日の濃縮量2.5m³として4日間で固形分濃度11%(アルカリ濃度約5%)まで濃縮した。この黒液は20L容ポリタンク11缶に充填して森林総合研究所へ発送した(写真31)。

平成23年度第3回運転では、約22m³の蒸解排液を1日6時間で4日間濃縮し、固形分57.6w/v%の黒液を得たが、その後の継続濃縮により濃度が65%を越えて高くなりすぎて装置からの移液が困難となったので、ドレンバルブより黒液タンクへ移送して濃縮前の黒液で再希釈した。

平成23年度第4回運転では、排出されたスギソーダ蒸解黒液約15m³のうち、約12m³を10月1日~10月4日の間に固形分濃度40%程度に濃縮し、20リットルポリタンクで50缶(1m³)を森林総合研究所へ発送した。

6-8-4-2 黒液濃縮濃度の変更

実証施設での1回の蒸解運転で希釈黒液約2000Lが生じる。平成24年度は2回の実証運転を通して21回の蒸解を行い、生じた黒液42000Lを黒液濃縮装置により5000Lまで濃

縮し（固形分濃度 42%）、そのうち約 3000L を 174 缶のポリタンク（20L 容）に充填し、森林総研つくば本所へ発送した。

6－8－4－3 実施期間全体の達成状況・問題点

本装置の運転により、黒液の固形分濃度が50%を超えると黒液濃縮ヒータ部の温度が規定値55℃を越えて上昇し、エラーとなることが判った。これを利用してエラーが発生するまで濃縮を継続すれば、定常的に50%以上の固形分率の濃縮黒液が得られることが判明した。また、固形分濃度は70%近くまで到達可能であるが、ヒーター底部のドレンバルブを大径化しないと閉塞する可能性があり、特に外気温が10℃以下に低下するような場合は注意が必要であった。本装置は、基本的に220L/hの蒸気供給量を必要とするが、単効用缶型であるため蒸気の節約が困難である。より少ない蒸気で黒液濃縮を行うためには、多重効用缶型の濃縮装置が必要になると考える。

6-9 蒸解リグニンの分離とコンクリート用減水剤等のマテリアル製造

6-9-1 実証目的及び課題

実証プラントでは、前処理工程でアルカリ蒸解を行うので、木材中のリグニンの大部分は蒸解廃液（黒液）中に溶出している。クラフト蒸解等の代表的紙パルプ製造プラントにおいては、黒液は濃縮の後、燃焼して工場内の熱源として利用するのが一般的であり、当該プラントにおいても黒液からの熱回収が考慮に入れられていた。一方、黒液中のリグニンを付加価値のある材料として利用できれば、バイオマスの有効利用に寄与すると考えられ、パルプは廃液も含めて、基盤的な研究が進んできた。当該事業担当機関（森林総合研究所）においても、黒液中のリグニンを有用マテリアルに変換する技術を研究開発しており、それら技術を当該バイオエタノールプラントからの黒液に応用できるかの検討が求められた。そこで、当該リグニン分離とマテリアル変換の課題を22年度から開始した。

紙パルプ製造におけるクラフト蒸解からの黒液には、使用する薬剤に含まれる硫黄（サルファー：S）が混入し、リグニンの材料利用の可能性は、ある程度制限されると考えられている。一方、幸なことに、当該プラントは水酸化ナトリウムを主成分とするアルカリ蒸解であり、硫黄分を含まないSフリーの黒液が産出される。これは当プラントの利点であると考えられた。そこで、まずは、リグニンをマテリアル利用するために、黒液からリグニンを使いやすい粉体試料として取り出す技術の開発と実証を行った。

リグニンの有用マテリアルへの変換としては、リグニンからのコンクリート用減水剤の調製を試みた。コンクリート用減水剤とは、コンクリートの施工時に添加し、コンクリートの流動性を向上させる薬剤である。コンクリートの流動性を向上させるためには、水を加えて薄めれば良いのだが、それでは固形分が薄くなり、強度低下を引き起こす。これらは、水を多く加えることなしに流動性（すなわち施工性）を向上させる薬剤であるので「コンクリートに使用する水量を減ずる薬剤（減水剤）」として土木や建築業界で汎用されている。森林総研では、リグニンを誘導体することで、減水剤としての機能を持つ有用物に変換する技術を開発したので、その技術を当該バイオエタノール製造プラントからの黒液への応用可能性について検討が求められた。よってここでは、アルカリ蒸解黒液中のリグニンからのコンクリート用減水剤の調製とその性能評価についての実証を行った。

6-9-2 解決方法

実証プラントでは、前処理工程でアルカリ蒸解を行うので、木材中のリグニンの大部分は蒸解廃液（黒液）中に溶出している。よって、リグニンをマテリアル利用するためには、黒液からリグニンを使いやすい「粉体原料」として取り出す技術が必要である。ここでは、乾燥造粒による粉体原料化に最も効果的な手法である、噴霧乾燥工程（スプレードライ）を主に検討した。

リグニンは芳香族天然高分子であり、木材主成分の中では最も疎水性（水に溶けない性質）が強い成分である。そこで、疎水性の性質を持つリグニンに、親水性の高分子を結合させ、「両親媒性高分子」を調製することを試みた。ここでは、北秋田のプラントから副産されるリグニンに両親媒性手法を適応した場合の特性把握と工程の効率化について検討した。

6-9-3 達成目標

木質バイオエタノール製造実証プラントから副産する黒液中のリグニンを有用マテリアルに変換して利用する技術について実証する。具体的には、アルカリ蒸解黒液の粉体化、グリシジル化合物による誘導体化リグニンの製造、コンクリート用減水剤としての評価を行い、副産するリグニン成分の有効利用を達成する（図70）。

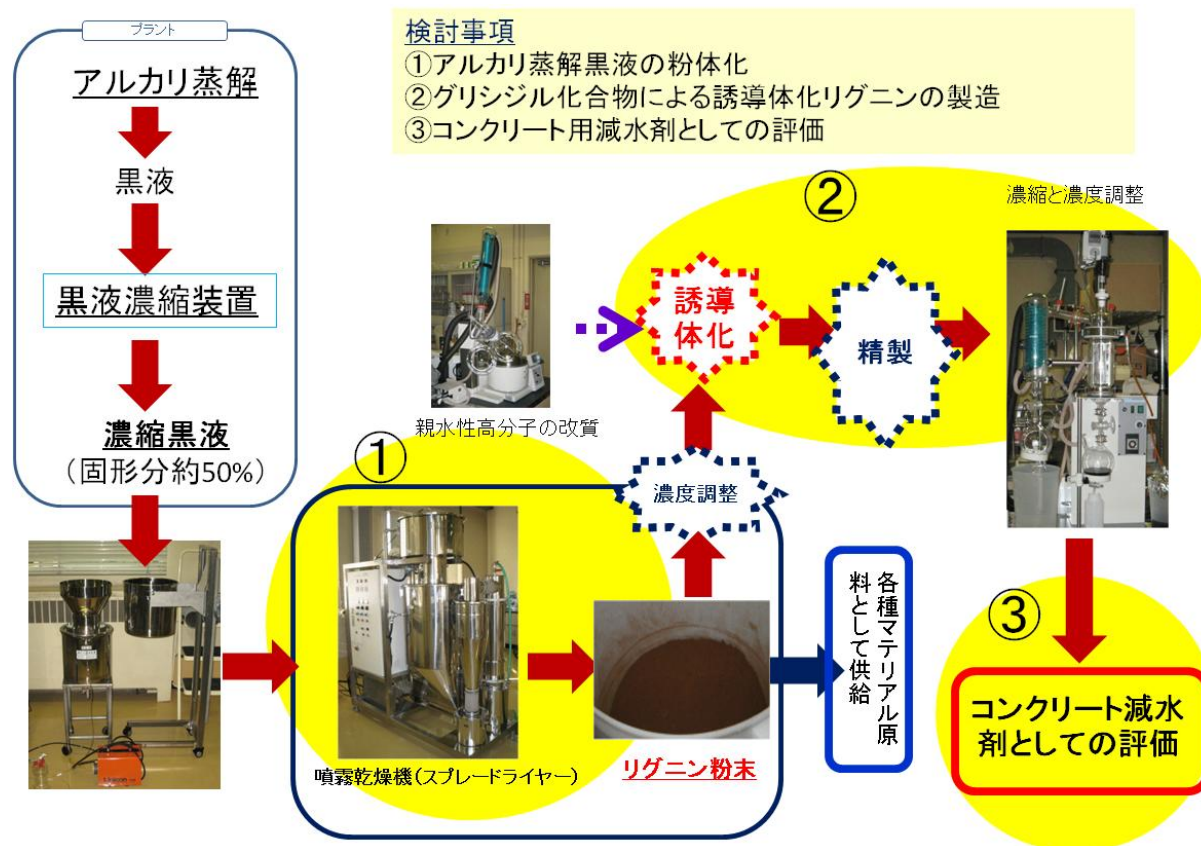


図 70 蒸解リグニンの分離とマテリアル変換

6-9-4 達成状況及び問題点

蒸解廃液（黒液）中に溶出しているリグニンをマテリアル利用するためには、黒液からリグニンを使いやすい試料として取り出す技術が必要である。水分を含まない状態に粉体化することは、材料利用上、固形分濃度にばらつきのある黒液の利用を考慮した場合においても、製造コントロールの上でもサンプル管理の上でも有利となる。溶液を粉体化する手法として噴霧乾燥（スプレードライ）法がある。これは、食品加工において多用されており、インスタント食品、スープ、ドライ食品等が噴霧乾燥処理を経て製造されている。噴霧乾燥法においては、チャンバー内に熱風と共に溶液を噴霧し、液体を蒸発させた後に粉体を採取するので、適切に処理をすれば原料の変質が少なくなる。このため、平成22年度から黒液を連続的に噴霧乾燥して粉体を得るための適正な条件について検討した。

実証プラントにおいて、水酸化ナトリウム水溶液を蒸解液として用いて蒸解した際に、黒液回収タンクに流出したアルカリ蒸解黒液を採取した。黒液中のリグニンの量は蒸解の条件に依存するが、この段階でのリグニン濃度は約4～6%である。黒液はプラント内に設置中の黒液濃縮装置に送ることとなっているが、今後濃縮黒液が取得可能となれば、任意のリグニン濃度の黒液が取得可能となる（図71）。

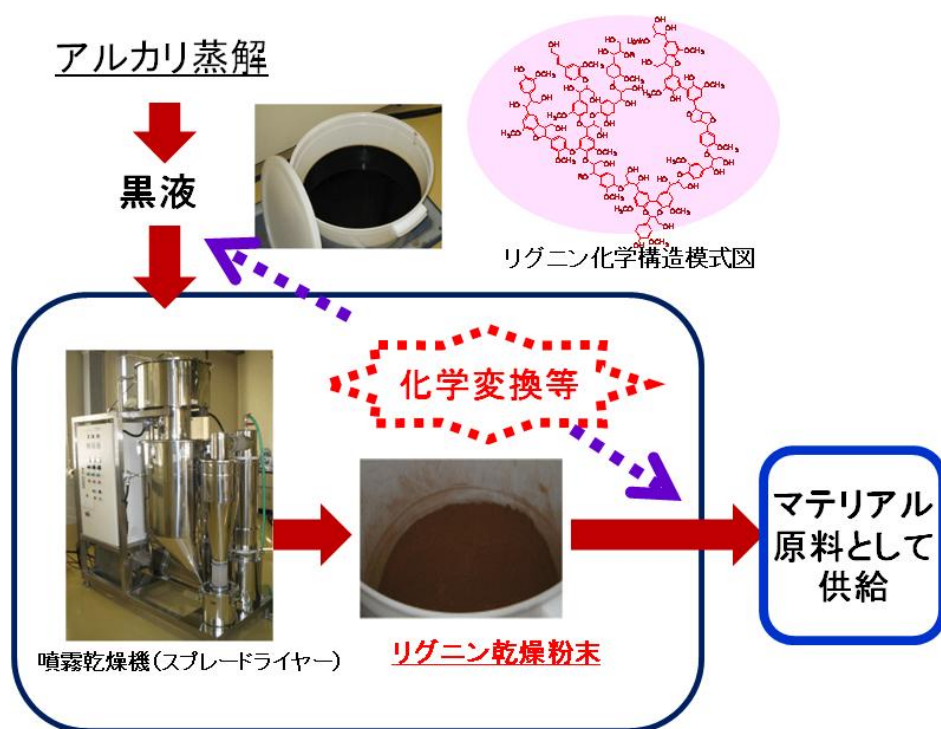


図 71 副産リグニン利用の模式図

6-9-4-1 黒液粉体化試験の実施

(1) 噴霧乾燥器の設置

図 72 に噴霧乾燥と粉体の造粒を効果的に行う装置である噴霧乾燥機(スプレードライヤー)の概略図を示す。液体のサンプルは、原液供給ユニットの原液タンク内に仕込み、高圧ポンプにより本体に導入した。稼働に先立って少量のサンプルで噴霧の適正条件を探ることが必要であり、その際には 8 L の加圧タンクにサンプルを仕込み、圧縮窒素で本体に導入した。なお、水タンクからの水の噴霧は、本体のウォームアップ時とクールダウン時に行われる。サンプルは高圧フレキ管を通して、所定の温度に設定された乾燥チャンバー内に連続的に導入した。その導入の際にチャンバー内には熱風が同時に導入される。当装置は、噴霧の際、中心部が高温高速、外周部が低温低速の 2 元でコントロールできる 2 元熱風清流方式を採用し、コンパクトな設計ながら 1 時間当たり 10 k g の乾燥能力を達成した(通常の手法では 3 k g/h)。チャンバー内で粉体となったサンプルはサイクロン部に移動し、水蒸気を含む排気と粉体に分離され、生成粉末がパウダータンク (P T) に蓄積される(図 73)。排気はスクラバーで洗浄され、排気ファンから排出された。

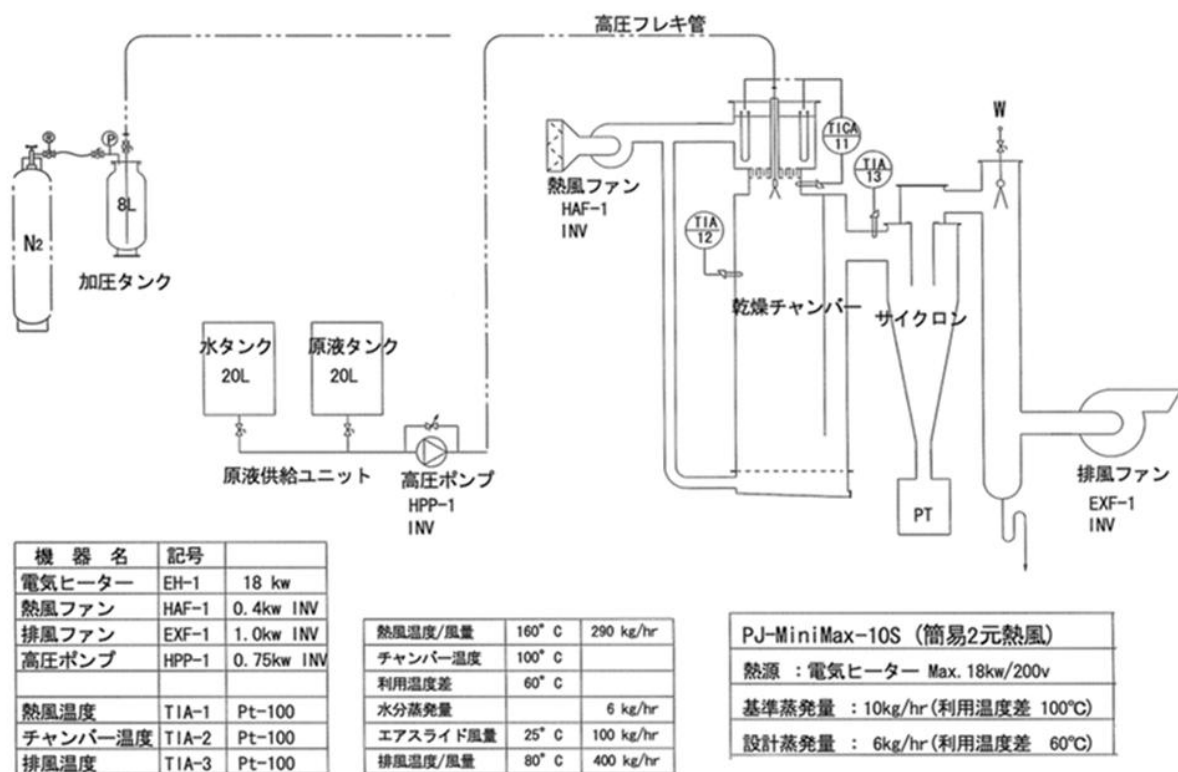


図 72 噴霧乾燥機（スプレードライヤー）の概略図

(2) スプレードライヤーでの黒液粉体化試験

平成 22 年度にプラントから副産された黒液を、スプレードライヤーの原液タンクに仕込み、加圧ポンプを用いてスプレードライヤー内のチャンバーに連続的に導入した。プラントから産出された黒液をそのまま用いた場合には、高圧ポンプとノズルの詰まりによる不具合が発生した。しかしながらこれは、黒液の導入に先立って、100 mesh 以上の篩で濾過することで解決した。チャンバー内には黒液の導入と共に熱風が導入され、噴霧状態となり、黒液は連続的に乾燥造粒された。そして、サイクロンにより蒸気と粉体に分離され、連続的に乾燥粉末が得られた。プラントから得られた未濃縮の黒液を効果的に粉体化する最適化を行い、現在のプラントから産出される黒液濃度においては、乾燥温度（いわゆるチャンバー内の温度）は 85℃程度で粉体化が行える条件を見いだした。

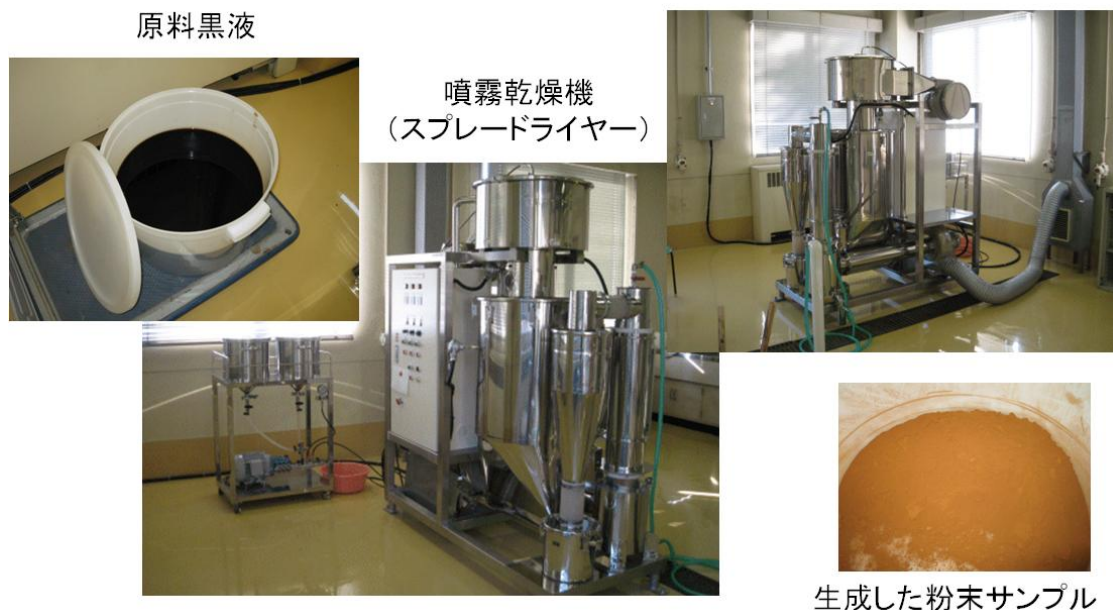


図 73 アルカリ蒸解黒液の粉体化

6-9-4-2 濃縮黒液粉体化試験の実施

実証プラントでは、前処理工程でアルカリ蒸解を行うので、木材中のリグニンの大部分は蒸解廃液（黒液）中に溶出している。23年度からプラント内への黒液濃縮装置の導入により、50%固形分程度の濃縮された黒液の利用が可能となった。リグニンをマテリアル利用するためには、黒液からリグニンを使いやすい粉体試料として取り出す技術が必要であり、濃縮黒液にも対応できるリグニンの粉体化手法を検討した。また、黒液中のリグニンを誘導体化することによる機能性リグニンの試作も行った。

(1) スプレードライヤー工程の最適化

プラントから副産される黒液は、黒液濃縮装置の導入により、平成23年度には以前よりも濃い状態で産出されるようになった。そこで高濃度黒液に適した噴霧乾燥（スプレードライ）の最適化を検討した。固形分濃度の高い黒液の場合、液中の微細な繊維が噴霧乾燥機の噴霧ノズルの目詰まりを頻繁に引き起こしたので、噴霧乾燥に先駆けた濾過が必要と判断し、減圧式の濾過装置を導入した。減圧濾過装置により繊維分を完全に取り除くと装置が停止することなく、連続的な機械の稼働は達成された。しかしながら、効率に関しては高濃度黒液が有利とはならなかった。一般的には濃度の高い液体を投入した際の乾燥造粒効率は向上するが、それは能力の高い工業用スプレードライヤーを用いた場合の例である。我々のスプレードライヤーの場合、約50%固形分の高濃度の黒液を投入すると、連続稼働は達成されるものの、装置の乾燥チャンバー側壁への固形分のこびりつきが生じ、乾燥粉末の製造効率を著しく低下させた。しかも、得られた固形分の含水率が約150%にも達し、適正な乾燥自体が達成されなかった。一方、黒液の固形分濃度を16～30%に調製すると、適正なスプレードライと造粒が達成された。効率においては、固形分濃度18%の黒液の場合、1時間あたり529gの乾燥粉末の製造を連続的に達成しており、我々のスプレードライヤーにおける乾燥造粒の適性条件と判断している。

(2) リグニンの機能材料化の試行

リグニンは芳香族天然高分子であり、木材主成分の中では最も疎水性（水に溶けない性質）が強い成分である。そこで平成 23 年度は、疎水性の性質を持つリグニンに、親水性の高分子を結合させ、「両親媒性高分子」を調製することを試みた。

リグニンを誘導体化するのに用いた親水性高分子はポリエチレングリコール（PEG）のグリシジルエーテル系化合物を選択した。これまでの研究開発で、誘導体化に用いるグリシジルエーテルは単官能のものが適していることが判明しているため、まずは市販のジグリシジルエーテル（2 官能）をナトリウムエトキシドを用いて単官能化する処理を大量に行った。なお、PEG のグリシジル系化合物は、その製造の工程上、ジグリシジルエーテル（2 官能物）が一般に広く流通している。よって単官能物が必要な場合は、独自に調製する必要があると検討した。

ジグリシジル化合物は、PEG 鎖長がエチレングリコール換算で 13 単位の PEG のジグリシジルエーテル（デナコール EX 841）を用いた。単官能化に使用するナトリウムエトキシドは市販のナトリウムエトキシド 20% エタノール溶液を直接、グリシジルエーテルに攪拌下で滴下することで行った。滴下後の反応は大型ロータリーエバポレーターを用いて 50℃ 30 分間行った。なお、単官能化の状態は核磁気分光分析（NMR）で確認している。以下、この単官能のグリシジルエーテルを EPEG と呼ぶ（図 74）。

黒液粉末を 20% 固形分の水溶液として調製し、黒液中のリグニンに対して約 1.3 倍重量の調製した EPEG を加え、70℃ で加熱攪拌しながら反応せしめた。反応後の精製は分子量 3000 で分画することのできる限外濾過膜を用いて行った。この工程で未反応の EPEG が除かれるだけでなく、ナトリウムが取り除かれ、両親媒性リグニンの水溶液が精製された。

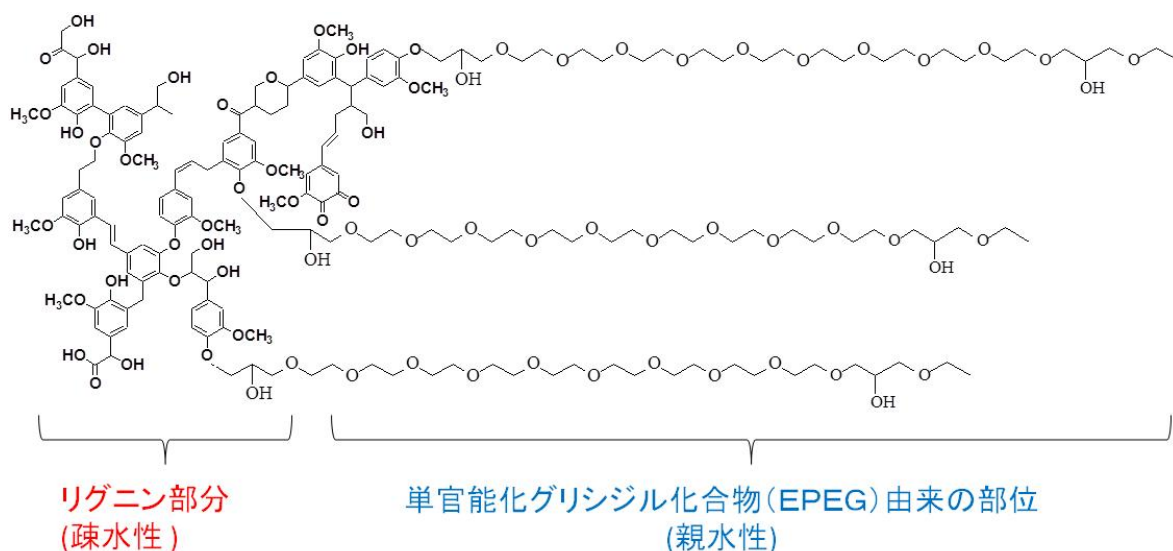


図 74 両親媒性リグニンの分子構造の模式図

（３）両親媒性リグニンの濃縮工程

機能性リグニンとして利用するためには、上記の両親媒性リグニン水溶液を濃縮、もしくは濃縮乾固する必要がある。しかしながら、両親媒性とは、水にも油にも溶ける界面活性を示す性質で、いわば洗剤と同様の性質を持ち、一般的な手法で濃縮操作を行った場合、

サンプルが激しく泡立ち、適正な濃縮作業を行うことができない。そこで平成 23 年度は、このような泡立つ物質を効率的に濃縮するために「薄膜式蒸留装置（フラッシュエバポレーター）」を導入した（図 75）。

フラッシュエバポレーターは、加熱したカラム状の筒内に大きな攪拌羽が装着されており、導入された溶媒が羽により壁面で薄膜を生じせしめ、発泡を完全に抑制し、効率的に濃縮する特殊な装置である。この両親媒性リグニンの場合、加熱温度 60℃で濃縮を進めると、全く泡立つ事無く濃縮が行われる事がわかった。濃縮の効率は、60℃での濃縮の場合、毎時 1.6 kg の両親媒性リグニン水溶液の処理が可能であった。この装置による濃縮工程を同サンプルに 2 回繰り返すことにより、処理液は約 2.5 倍（初回 7.5 倍、2 回目 3.35 倍）に濃縮された。

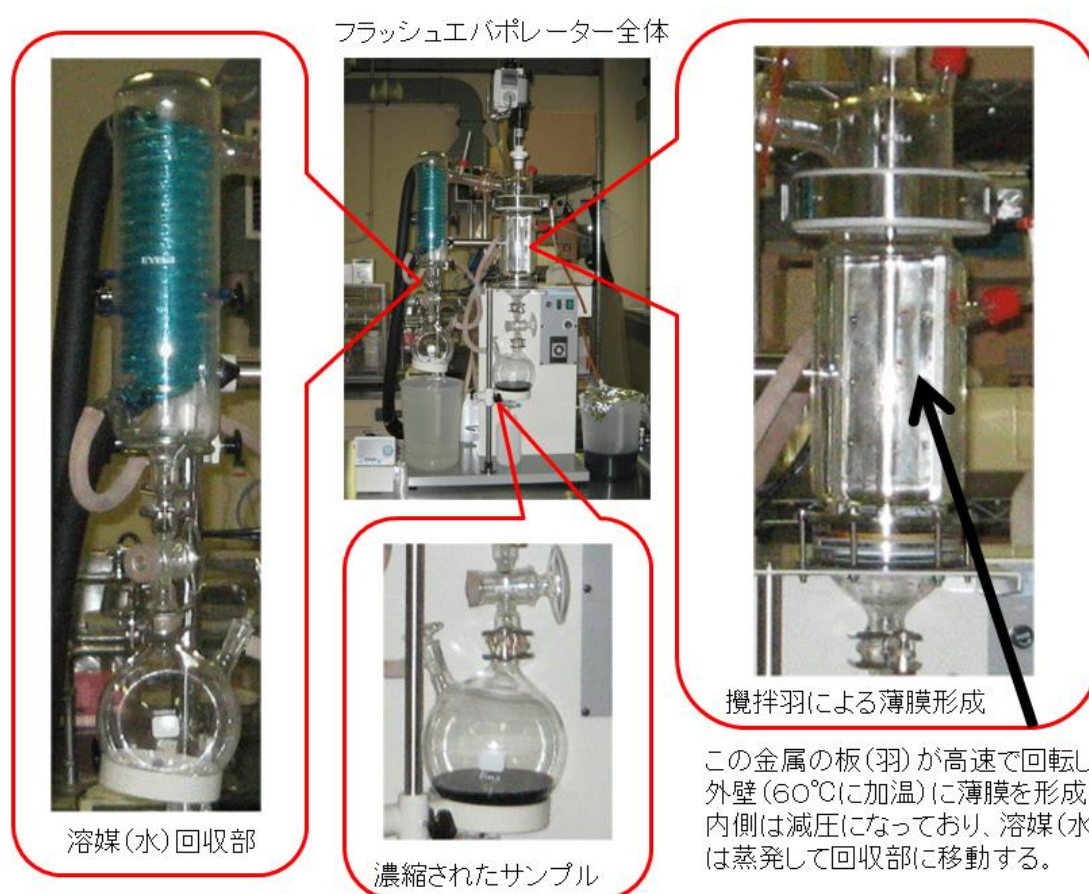


図 75 フラッシュエバポレーターによるリグニン誘導体の効率的濃縮

すでに、これまでの研究開発で、この種の両親媒性リグニンがコンクリート用減水剤として利用できることを見いだしている。減水剤とは、コンクリートに流動性を付与する代表的なコンクリート混和剤である。コンクリートは、施工のために流動することが必要不可欠であり、単純には、水を加えると流動性を向上させることができる。しかしながら多くの水を加えるとコンクリート自体の強度低下を生じるので、水の量を制限することが求められる。そのために利用される薬剤が減水剤で、流動性を付与することで、文字どおり、水を減する事のできる薬剤である。グリシジル化合物で誘導体化した両親媒性リグニンがコンクリート用減水剤として利用できる事がわかっており、当該木質バイオエタノール製造プラント副産のリグニン利用法として期待され、効率的製造のための検討を進めた。

6-9-4-3 蒸解リグニンの誘導体化と減水剤性能

(1) スプレードライヤー工程の最適化

濃縮黒液中のリグニン利用において、固形分 50%レベルの黒液は、そのままスプレードライヤーに導入すると、チャンバーの側面に造粒されない黒液が沈着し、黒液粉末製造の効率を低下させた。しかしながら、これを半固形分として回収することは可能であったので、平成 24 年度にはこれが利用可能であるかどうか確認した。これらはチャンバー内で熱変性している可能性があり、マテリアル原料として応用可能であるかは重要な点であった。化学分析の結果、リグニン中のフェノール性水酸基量に関しては、適性に造粒されたサンプルもチャンバー内に沈着したサンプルも同レベル (2 mmol/g) であることを確認した。フェノール性水酸基量は、機能性材料とする誘導体化に最も重要なファクターであり、これが同レベルであることは、沈着物も有効利用できる事を示唆していた。

(2) 林地残材黒液中のリグニンの誘導体化

黒液中のリグニンの減水剤としての利用のため、平成 24 年度にはスギチップ蒸解黒液に加えて、林地残材を蒸解した際の黒液からの誘導体化を行った。林地残材由来の黒液中のリグニンを簡易な手法で誘導体化するため、林地残材黒液に単官能化したグリシジルエーテル (エチレングリコール鎖長 13) を加え、両親媒化反応を行った。林地残材由来の両親媒化リグニンのコンクリート用減水剤としての性能を評価する必要があることから、大量調製を進めた。

(3) 林地残材黒液中のリグニンの減水剤性能

平成 24 年度、コンクリート用減水剤としてのペースト試験を行った (図 76)。フロー面積比とは、減水剤を加えた際のセメントペーストの流動性の度合いを示している。図中の減水剤の番号は、製造したロットの違いである。林地残材黒液中のリグニンから製造した減水剤は、市販の比較品 (ポゾリス N o 8) と比較して、高い流動付与性があることが示された。

また、この減水剤としての特性を評価するために JIS A 6204 に基づく試験を行った (写真 32~33)。試験の結果、調製したリグニン系減水剤は、コンクリート用減水剤としての標準的使用に十分に対応できる事が確認された (図 77)。



写真 32 減水剤を混入したコンクリートのスランプ試験、空気量試験の様子

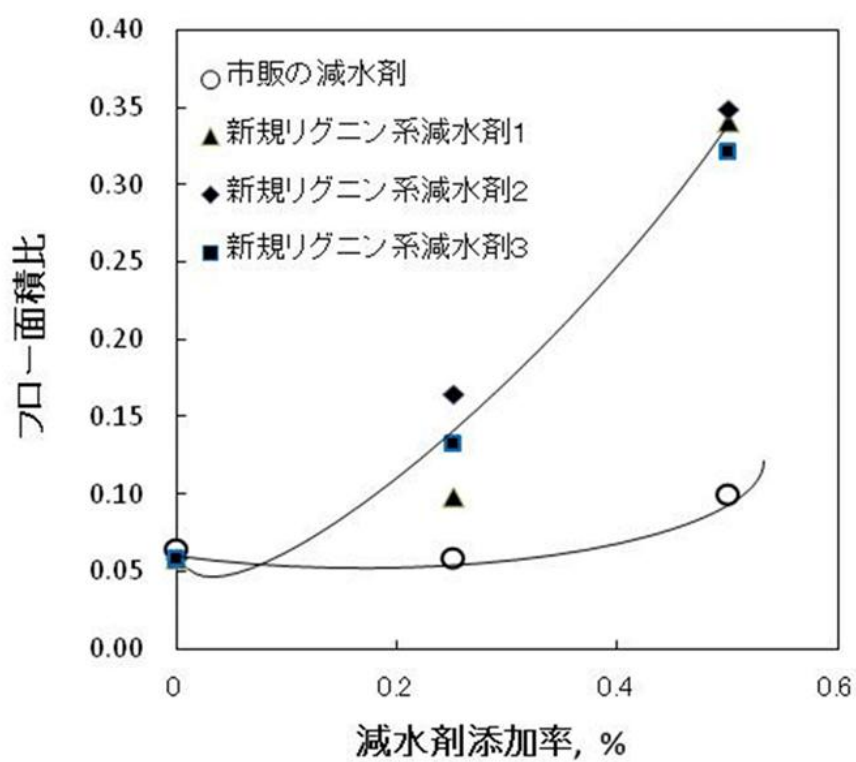


図 76 林地残材黒液中のリグニンから製造した新規リグニン系減水剤のペーストフロー試験



写真 33 JIS A 6204 に基づく減水剤試験のためのコンクリートの混練と試験体作成の様子

項目	調製したリグニン系混和剤	AE 減水剤標準型規格の値	評価	
減水率(%) ^{*1}	12	10 以上	○	
ブリーディング量の比(%) ^{*2}	68	70 以下	○	
凝結時間の差(分) ^{*3}	始発	+5	-60～+90	○
	終結	0	-60～+90	○
圧縮強度比(%) ^{*4}	材齢7日	123	110 以上	○
	材齢28日	112	110 以上	○

*1: 基準コンクリートの水量に対して減量させた水量の割合

*2: コンクリートの表面に浮き上がってくる水の量(少ない方がよい)

*3: コンクリートの固まり始めと、ある程度の固さまで到達した時間を評価する指標(基準内にある事が必要)

*4: コンクリートの圧縮強度の混和剤無添加のものに対する比率

図 77 JIS A 6204 に基づくコンクリート用減水剤性能試験結果

6-9-4-4 実施期間全体の達成状況・問題点

(1) アルカリ蒸解黒液の粉体化

蒸解廃液(黒液)中に溶出しているリグニンをマテリアル利用するためには、黒液からリグニンを使いやすい試料として取り出す技術が必要である。そのため、スプレードライヤーを導入し、黒液の噴霧乾燥を行った。黒液中のリグニンの量は蒸解の条件に依存するが、未濃縮状態では約4～6%であった。この濃度の黒液は適正に噴霧乾燥することができた。しかしながら、プラント内に黒液濃縮装置が導入され、最大で固形分量50%もの黒液の産出が可能となった。それに対応するために条件の検討を行ったが、高い固形分量の黒液を用いると、スプレードライヤーのチャンバー内に固形分が沈着して著しく効率を低下させた。一方、黒液の固形分濃度を16～30%に調製すると、適正なスプレードライと造粒が達成された。効率においては、固形分濃度18%の黒液の場合、1時間あたり529gの乾燥粉体の製造を連続的に達成しており、我々のスプレードライヤーにおける乾燥造粒の適性条件と判断している。

(2) グリシジル化合物による誘導体化リグニンの製造

リグニンは芳香族天然高分子であり、木材主成分の中では最も疎水性(水に溶けない性質)が強い成分である。そこで、疎水性の性質を持つリグニンに、親水性の高分子を結合させ、「両親媒性高分子」を調製することを試みた。誘導体化するのに用いた親水性高分子はポリエチレングリコール(PEG)のグリシジルエーテル系化合物の単官能化物(EP EG)を選択した。

黒液粉末を20%固形分の水溶液として調製し、黒液中のリグニンに対して約1.3倍重量のEP EGを加え、70℃で加熱攪拌しながら反応せしめた。反応後の精製は分子量3000で分画することのできる限外濾過膜を用いて行った。この工程で未反応のEP EGが除かれるだけでなく、ナトリウムが取り除かれ、両親媒性リグニンの水溶液が精製された。

両親媒性リグニンの濃縮のためフラッシュエバポレーターを導入した。これにより泡立ちやすいサンプルを効果的に濃縮することが可能となった。この装置による濃縮工程を同

サンプルに2回繰り返すことにより、処理液は約2.5倍に濃縮された。濃度調整されたサンプルは水溶液タイプのコンクリート用減水剤として供した。

（3）コンクリート用減水剤としての評価

コンクリート用減水剤として、林地残材由来の黒液中のリグニンを両親媒化したサンプルを大量調製した。この新規コンクリート用減水剤に対して、ペースト試験を行った。林地残材黒液中のリグニンから製造した減水剤は、市販の比較品と比較して、高い流動付与性があることが示された。

また、この減水剤としての特性を評価するために JIS A 6204 に基づく試験を行った。試験の結果、調製したリグニン系減水剤は、コンクリート用減水剤としての標準的使用に十分に対応できる事が確認された。コンクリート用減水剤は、ほとんどすべてのコンクリートの施工で利用されている混和剤で、その市場性は高く、スギ林内の林地残材由来のリグニンから、利用に十分な性能を持つ混和剤が製造できた事の意義は高い。

6－10 木質プラスチック複合材（混練型 WPC）等のマテリアル製造

6－10－1 実証目的及び課題

バイオエタノールの製造プラントから廃棄物として排出される黒液や酵素糖化残さなどを有効利用することを目的に、混練型木材－プラスチック複合材（WPC）用途の原料や酸性土壌の改質資材などへの適応性を実証する。

6－10－2 解決方法

木質複合プラスチックの市場は近年発展を続けており、標的市場として有望である。そこで、黒液から得られるアルカリリグニンや酵素糖化残さを原料として、わが国で一般的に使われるポリプロピレン（PP）との混練を行うとともに成形体を作成し、強度や吸水性などの特性を評価して利用の可能性を実証した。また、アルカリリグニンを酸性土壌の改良剤として利用することの可能性を明らかにするとともに実土壌を用いた検証試験を行う。

6－10－3 達成目標

混練型 WPC の多くは、のこ屑や製材端材などの木質系廃材と廃プラスチックを複合したものであり優れたリサイクル製品である。こうした原料にアルカリリグニンや酵素糖化残さを原料として利用する場合、従来品と同等の実用的な強度特性や寸法安定性が得られるならば、コスト面の課題はあるものの原料利用が見込める。従って、WPC 原料としての利用においては、その特徴を明らかにするとともに従来品との性能差を数値化して示すことを目標とした。また、アルカリリグニンの土壌改良剤としての利用については、その可能性を示す試験結果を得るとともに実土壌を用いて植害回復試験を行い、その効果を検証する。

6-10-4 達成状況及び課題

6-10-4-1 アルカリリグニンを用いた混練型 WPC の製造と評価

(1) 平成 21 年度

実証プラントより得たアルカリリグニンを用いて混練型木材プラスチック複合材 (WPC) を作成し、強度特性および寸法安定性を評価した。

1. 実験

1.1 アルカリリグニンの回収

北秋田市の実証プラントより得た黒液をエバポレーターにて濃縮したのち、濃縮液の pH を 20 wt% 硫酸水溶液にて pH4.5 にしてアルカリリグニンを凝集・沈澱させた。沈澱したアルカリリグニンは減圧ろ過にてろ別 (ADVANTEC 4A ろ紙) したのち、アセトンに分散させて遮光・冷蔵保存 (4℃) した。

1.2 木粉の調製

スギ辺材を微粉碎し、目開き 250 μm のスクリーンを通過したものをスギ木粉試料とした。乾燥スギ木粉 100 g にアセトン 400 ml を加えて良く攪拌し、スギ木粉を膨潤させた。スギ木粉重量に対して各々 5% 及び 10% となるように回収したアルカリリグニンを加え、24 時間攪拌を続けた。その後、この懸濁液がスラリー状から団粒状になるまでエバポレーターでアセトンを揮発させた。次にこのリグニン添加木粉を風乾させた後、減圧乾燥機にて全乾させて WPC 製造に用いた。

1.3 WPC の製造

1.2 で調製した各種木粉を表 35 の配合でポリプロピレン (PP) と混練した。また、WPC の相溶化剤として一般的な無水マレイン酸変性 PP (MAPP) の添加についても検討した。

木粉と PP の混練は 2 軸押出式混練機にて胴体温度 200℃、混練時間 5 分、スクリュウ回転速度約 50 rpm の条件とした。射出成型は簡易射出成型機にて 200℃で射出し、ダンベル状小型試験片 (JIS K 7162, 1BA 型試験片) を作製した。

表 35 各 WPC の配合比

試料名	組成	量比
Control 1	PP : スギ	5:5
A	PP : L5	5:5
B	PP : L10	5:5
Control 2	PP : スギ : MAPP	47.5:47.5:5
C	PP : L5 : MAPP	47.5:47.5:5
D	PP : L10 : MAPP	47.5:47.5:5

※L5 ; アルカリリグニン 5% 添加木粉, L10 ; アルカリリグニン 10% 添加木粉, MAPP ; 無水マレイン酸変性 PP

1.4 引張り試験

作成した WPC の強度的性質を評価するため、JIS K 7113 に準じて引張り試験を行い、引張り強さを求めた。試験条件はクロスヘッドスピード 5 mm/min、ロードセルは 500 N とした。なお、試料含水率は全て 1% 未満、試料密度は PP のみ 0.9 g/cm³ であり、それ以外は約 1.1 g/cm³ であった。

1.5 吸水試験

WPC の水に対する寸法安定性を評価するため、JIS A 5905 に準じて吸水特性について試

験を行った。20℃の蒸留水中に各試片を浸漬し、浸漬前後の重量及び厚さから吸水率と吸水厚さ膨潤率を求めた。

2. 結果と考察

2.1 引張り強度

WPC の引張り強度について得られた結果を図 78 に示す。これらの結果をリグニン添加量と MAPP 添加量を変動要因として 2 元配置の分散分析を行った所、危険率 1%で各々の要因と交互作用に有意性が認められた。そこで、Tukey-Kramer 法により Control 1、A、B のグループ内と Control 2、C、D のグループ内についてそれぞれ検定を行った所、危険率 1%で Control 2 と C、Control 2 と D の間に有意性が認められた。

すなわち今回の条件では、MAPP 無添加でリグニンを 10%まで添加しても引張り強度の増加は見られなかった (Control 1 22.6 MPa、A 22.8 MPa、B 23.9 MPa)。しかしながら、MAPP を添加すると、引張り強度は増加し (Control 2 29.8 MPa)、その効果はリグニンの添加でさらに向上することが明らかであった (C 34.6 MPa、D 33.8 MPa)。このことは、MAPP と添加したアルカリリグニンの間に何らかの交互作用が生じたために、MAPP を単体で添加した場合よりも有意に強度が向上したものと考えられる。

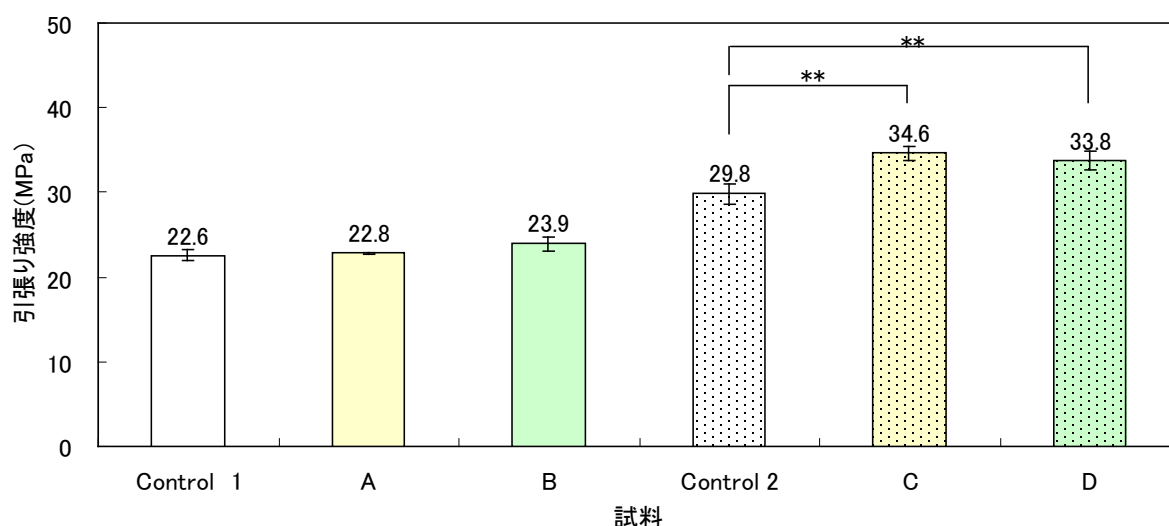


図 78 引張り試験の結果

2.2 吸水特性

図 79 と 80 に水浸漬による吸水率と吸水厚さ膨潤率について得られた結果を示す。これらを見ると、吸水率・吸水厚さ膨潤率ともにコントロールよりも増加する傾向にあった。これは、添加したリグニンが木質と PP の親和性を低下させているためと考えられる。MAPP と共に添加した場合でも同様であり、添加リグニンと MAPP の相互作用で引張り強度は向上するものの、水分子の侵入やそれによる非晶性セルロース部等の膨潤を抑制するには至らなかったと言える。

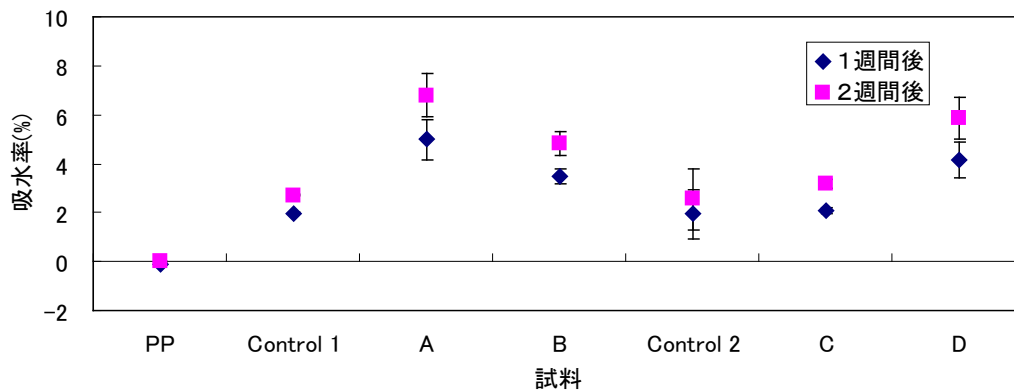


図 79 水浸漬試験の結果（吸水率）

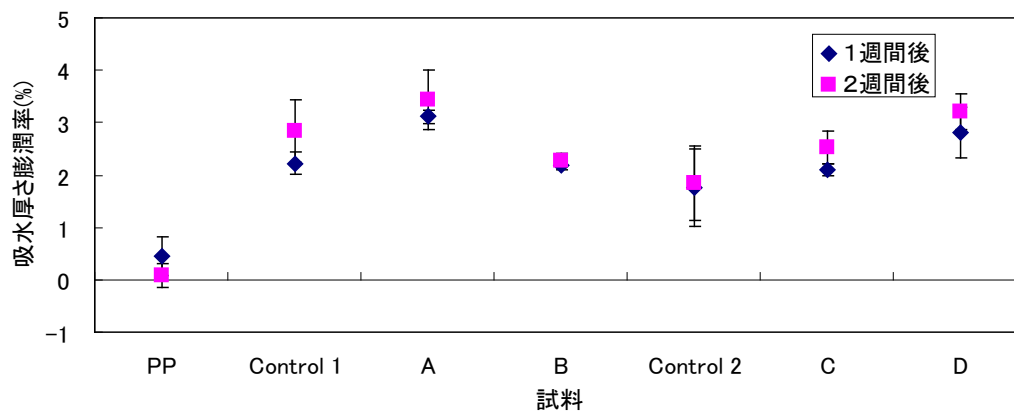


図 80 水浸漬試験の結果（吸水厚さ膨潤率）

3. 成果

WPC 製造に於いてアルカリリグニンを WPC 原料として利用することを目的に、スギ木粉にアルカリリグニンを添加し、ポリプロピレンとの混練-射出成型を試みた。

1. アルカリリグニンを単体で添加した場合は、WPC の強度を向上させるには至らなかったが、MAPP と共に使用すると引張り強度が有意に向上した。
2. 吸水特性の試験結果から、アルカリリグニンを添加した WPC は、MAPP 添加の有無に係わらず吸水率及び吸水厚さ膨潤率はコントロールよりも増加し、吸水及び膨潤し易くなる傾向にあった。

4. 課題（問題点）

本実験で得られたアルカリリグニンは、MAPP と共に添加することで強度的性質を有意に改良できることが示されたが、吸水特性については改良の余地を残した。実用的な WPC 添加剤としてのアルカリリグニンの開発を考える場合、次の2点が今後の課題として上げられる。①広く普及している PP を用いた WPC において、MAPP と共に添加した際の強度改善機構について明らかにし、最適な添加条件や製造法を検討する。② PP 以外でアルカリリグニンとなじみの良い樹脂を基質として WPC を製造し、その物性について比較検討を行う。

(2) 平成 22 年度

ポリプロピレンに加えてポリ乳酸系樹脂およびコハク酸系ポリエステル樹脂を基質として WPC を製造し、その物性について比較検討を行った。

1. 実験

1.1 WPC の製造

等量のスギ木粉と PP 又はポリ乳酸系樹脂（以下 PL）、コハク酸系ポリエステル樹脂（以下 PS、bionolle）を混合し、その混合物にアルカリリグニンを 5、10、20 wt% 添加した試料を混練に用いた。混練は異方向二軸押出式混練機にて行い、混練温度約 200℃、スクリー回転速度 48 rpm.、押出ダイ径 7 mm とした。得られた混練物は、簡易射出成型機にかけ、ダンベル状小型試験片（JIS K 7162）を作製し、WPC 試験片とした。

1.2 各種性質の試験

得られた WPC 試片を用いて強度試験（引張り強さ、JIS K 7113）、破断面の走査型電子顕微鏡による観察、吸水特性試験（吸水率、吸水厚さ膨潤率、JIS A 5905）などを行い、各種性質の把握を試みた。

2. 結果と考察

2.1 混練-押出による成型性

各々の配合により混練を行った結果、PS や PL を混練樹脂とした場合、アルカリリグニンを各々 10%、5% 以上添加した際には押出が困難となった。しかし、ポリプロピレン（PP）を混練樹脂としたものでは、アルカリリグニンを 20% 添加しても押出が可能であった。

2.2 引張り強さ

アルカリリグニン添加量毎の引張り強度を求めた結果を図 81 に示す。これを見ると、アルカリリグニンのみを添加した WPC の引張り強度は、無添加のものと比べて 5% の添加量ではやや低下し、以降添加量が増加するにつれて引張り強度の低下率は大きくなっている。

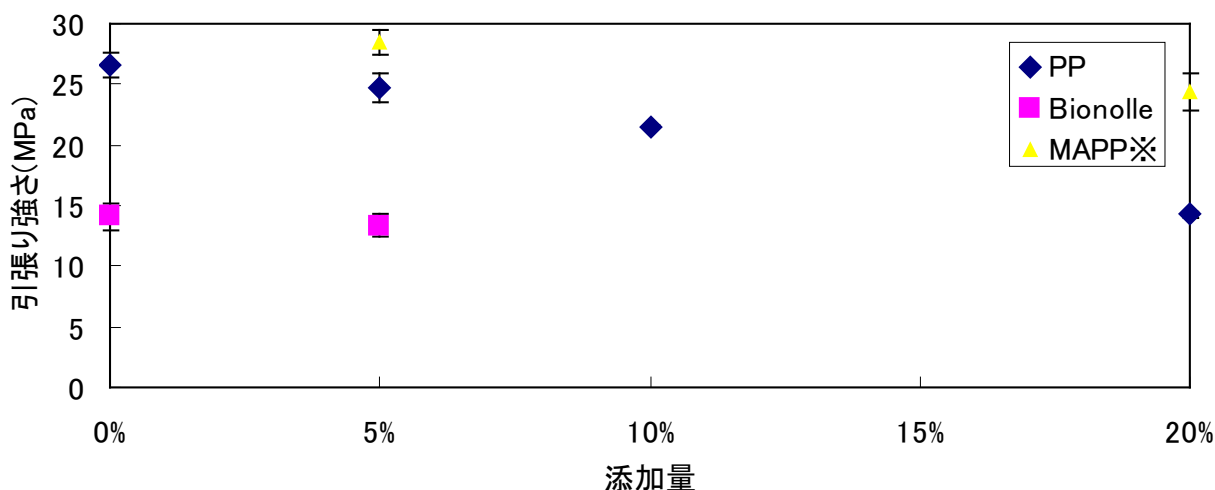


図 81 アルカリリグニン添加量毎の引張り強さ

相溶化剤として一般に用いられるマレイン酸変性 PP (以下 MAPP) を添加した場合には、添加量 5% でやや低い値を示すものの、引張り強度に大きな違いは見られず (アルカリリグニン 24.7MPa, MAPP 28.5MPa)、添加量 20% においても高い強度が得られた (アルカリリグニン 14.2 MPa, MAPP 24.4MPa)。これらより、アルカリリグニンの (特に PP を混練樹脂とする) WPC 添加剤への利用は 5% 以内の添加量が適しているとともに、MAPP との併用で強度向上に効果があるものと言える。

2.3 吸水特性

WPC 試片に 20℃、24 時間の水浸漬試験を行い、吸水率及び吸水厚さ膨潤率を求めた (図 82)。その結果、PP を基質とする WPC はアルカリリグニンの添加量が増えるにつれて吸水率が増加する傾向にあった。PS を基質とするものでもこの傾向は同様であり、添加量が等しいもの同士では、PP を基質とした WPC よりも吸水率が大きかった。しかしながらこれらの吸水率は全て 10% の範囲内であり、JIS A 5741 のエクステリア、インテリア、土木用途の木材プラスチック再生複合材の基準を満たしていた。

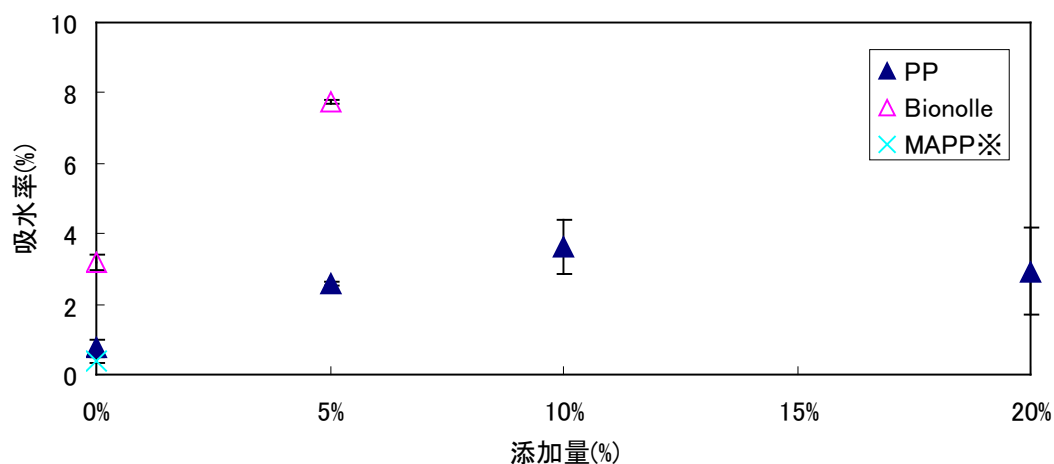


図 82 アルカリリグニン添加量毎の吸水率 (24 時間)

2.4 SEM 観察

引張り試験後の破断面について SEM 観察を行った。その一例を図 83～85 に示す。アルカリリグニンの添加量の増加に伴い、破断面に見られる団粒構造が大きくなり、その団粒構造が引き抜かれたことを示す大きな滑面も観察された。アルカリリグニンの過剰な添加は、団粒の成長を促し引張り強度を低下させることが確認された。

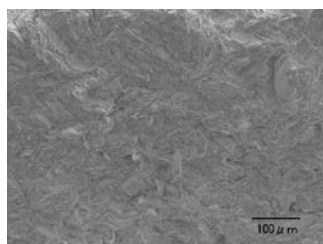


図 83 アルカリリグニン
0%(PP)

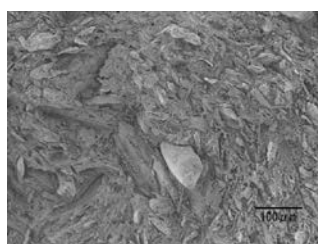


図 84 アルカリリグニン
5%(PP)

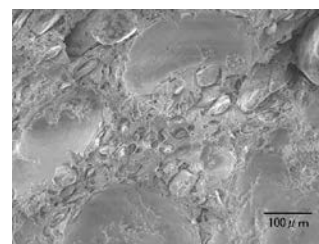


図 85 アルカリリグニン
20%(PP)

3. 成果

アルカリリグニンを添加した WPC に関して、混練押出による成型性と引張り強度や吸水特性の点から見ると、PP 樹脂が混練樹脂として実用的であると思われた。また、アルカリリグニンの過剰な添加は WPC 中の団粒構造の成長を促し、強度及び吸水特性の低下が生じた。

4. 課題（問題点）

アルカリリグニンを WPC 原料として利用するに際しては、吸水性を抑制し寸法安定性を増すことが必要である。これまでのアルカリリグニンの調製法では、中和塩や低分子フラクシオンの残存が強度や寸法安定性に影響していることも考えられることから、原料の作成法について検討を要する。

（3）平成 23 年度

バイオエタノールの実証プラントから排出される廃棄残渣には、アルカリリグニンのほか酵素糖化の工程においても若干量の残渣が排出される。そこで酵素糖化タンク中に沈降した繊維質残渣を回収し主要成分の化学分析を行った。また、得られた残渣から混練型 WPC の成型及び諸物性の把握を行った。

1. 実験

1.1 糖化残渣の回収

酵素糖化タンクに沈降した残渣懸濁液（800 ml）をろ紙（ADVANTEC No. 131）にて吸引濾過した。得られた残渣マットを 500 ml のイオン交換水に十分懸濁させ、凍結乾燥により水分を除去した後に粉碎し、60℃で 24 時間減圧乾燥したものを回収残渣として以下の成分分析及び WPC の作製に供した。

1.2 成分分析

回収残渣について熱水可溶部、アルベン可溶部（エタノール：ベンゼン（1:2 v/v）混液）、クラーソンリグニン、酸可溶性リグニン、ホロセルロース、の各項目について分析を行った。

1.3 混練型 WPC の製造

合成高分子基質としてポリプロピレン（PP）を用いた。木質としてスギ木粉（W）、回収残渣（R）を用いて混練物の作製を行った。また、相溶化剤として無水マレイン酸変性 PP（MAPP）の添加についても検討を行った（表 36）。混練は二軸押出式混練機を用い、混練温度 190℃、混練時間 15 分の条件で実施した。得られた混練物を簡易射出成型機にて 210℃で 3 分間予熱した後、型枠に射出して JIS K 7162 1 BA 型ダンベル状小型試験片及び曲げ試験用板状試験片（10 mm×80 mm×4 mm）の成型を行った。

1.4 WPC の物性評価

1.4.1 引張り試験

ダンベル状小型試験片を用いて引張り試験（JIS K 7113）を行い、引張り強さの測定を実施した。試験条件は、チャック間距離 30 mm、最大荷重 500 N、試験速度 5 mm/min とした。

1.4.2 曲げ試験

板状試験片を用いて 3 点曲げ試験（JIS K 7171）を行い、曲げ強さの測定を実施した。試験条件は、支点間距離 64 mm、試験速度 2 mm/min、圧子直径 10 mm とした。

1.4.3 吸水特性

乾燥重量・寸法を予め測定した試片を 40℃温水槽に浸漬し、浸漬前後の重量変化から吸

水率（％）の測定を行った（JIS A 5905）。浸漬期間は 24 時間及び 1 週間、4 週間とした。

表 36 試験体名称及び配合

試験体名	配合
WP（５５）	スギ木粉（W） 50 部、ポリプロピレン（PP） 50 部
RP（５５）	糖化残渣（R） 50 部、PP 50 部
WP(55)+R10	W 45 部、PP 45 部、R 10 部
WP(55)+MP2	W 49 部、PP 49 部、MP 2 部
WP(55)+MP10	W 45 部、PP 45 部、無水マレイン酸変性 PP（MP） 10 部
WP(55)+MP20	W 40 部、PP 40 部、MP 20 部
WP(55)+MP30	W 35 部、PP 35 部、MP 30 部
WP(55)+RM10	W 45 部、PP 45 部、R 5 部、MP 5 部
WP(55)+RM20	W 40 部、PP 40 部、R 10 部、MP 10 部
WP(55)+RM30	W 35 部、PP 35 部、R 15 部、MP 15 部
WP(55)+WM10	W 50 部、PP 45 部、MP 5 部
WP(55)+WM20	W 50 部、PP 40 部、MP 10 部
WP(55)+WM30	W 50 部、PP 35 部、MP 15 部

2. 結果と考察

2.1 成分分析

回収残渣の成分分析結果を図 86 に示した。これを見ると、本実験で用いた残渣は前処理によってリグニンの多くが除かれており（クラソンリグニン 5.64％、酸可溶性リグニン 0.36％）、成分の大部分が未糖化で残存したホロセルロースのみから成ることが明らかになった（ホロセルロース 82.1％）。参考までに同一の方法で分析したスギ辺材での分析結果を挙げると、ホロセルロース 76.2％、クラソンリグニン 33.6％であった。

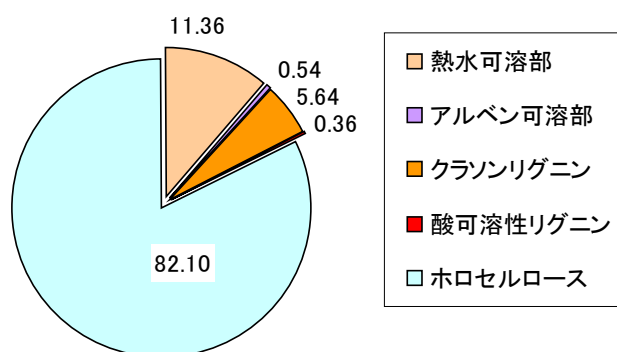


図 86 糖化残渣の成分分析結果

2.2 混練型 WPC の引張り強さ

混練型 WPC の比引張り強度について得られた結果を図 87 に示した。残渣のみから成る RP（５５）とスギ木粉のみから成る WP（５５）を比較すると、比引張り強度は RP の方が小さく（各々 19.62 MPa、24.08 MPa）、WP を基にした強度の減少率は 18.5％となった。また、残渣を 10％添加したもの（+R10、22.12 MPa）も WP より低下した。糖化残渣を使用

した WPC の強度低下の原因としては、糖化前処理のアルカリ蒸解や糖化によるセルロースの低分子化等が考えられる。

一般に、木粉と PP から成る WPC の強度的性質の改良には無水マレイン酸変性 PP (MP) の添加が有効である。そこで、相溶化剤として MP を用いた WPC についても検討を行った。また、RP (55) と比べて WP (55)+R10 の強度低下が少ないため、今回は糖化残渣の添加剤としての利用について検討することとした。

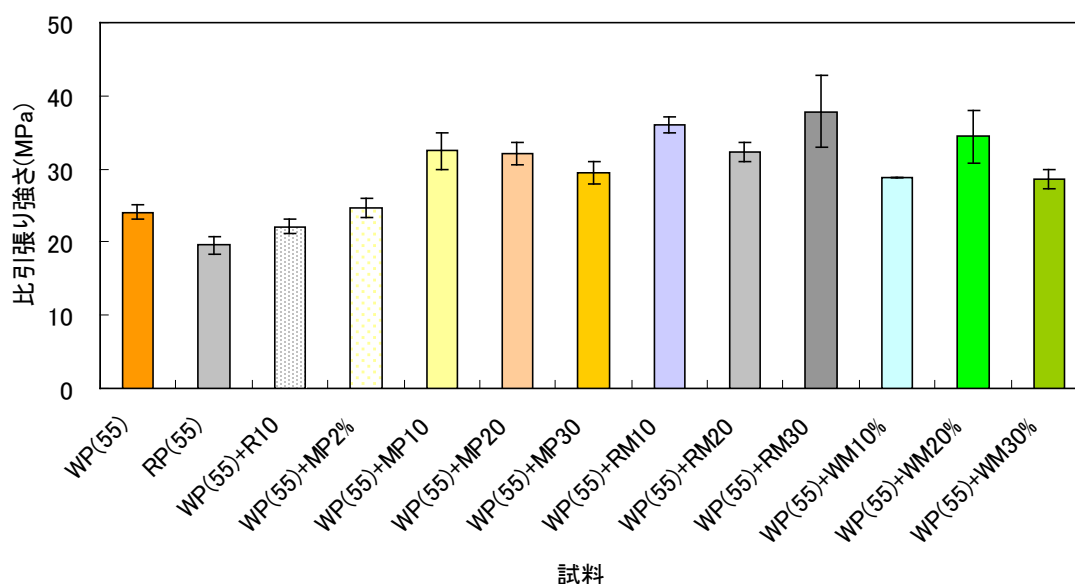


図 87 引張り試験結果

WP (55) に MP を 10% 配合すると、無添加のものと比べて約 35% 強度が向上した。MP を 30% 配合した場合は、10% 及び 20% 配合のものと比べて強度が低下した。過剰な相溶化剤の添加は木質-PP 界面のスリップを生じさせ、各種物性を低下させる。従って、本作製法による WPC において、物性改良のための相溶化剤の添加は 20% 以下が望ましいことが示された。

次に、残渣を MP と共に添加した WPC (+RM○) について見てみると、+RM10, 20, 30 の全ての WPC で WP (55) のものよりも強度が増加した。また、MP と RM で強度を比べると、RM20 を除いて RM の方が MP よりも強度が増加した。さらに、残渣部をスギ木粉に置き換えて添加した WPC (+WM○) と RM を比較すると、RM20 を除いて RM の方が WM よりも強度が増加した。これらの結果は、回収残渣が相溶化剤と共に WPC に添加されると、より効果的に引張り強度を改善する作用があることを示唆している。この点に関して比較検討するために、成形物中における相溶化剤と木質（木粉+残渣）のバランス毎に比引張り強度をまとめた図 88 を以下に示す。

この図では、相溶化剤が少なく強度の高いもの、すなわち図中の左上の領域のサンプルほど効果的に引張り強度が改質されていることを示している。同じ MP/木質部の比において、RM20 及び WM20 を除き、RM と WM では RM で強度が高く、MP のみ添加したものよりも高いことが推測される。従って、引張り強度の改質には相溶化剤と残渣の同時添加がより効果的であることが明らかになった。なお本実験において、より少ない相溶化剤で高い引張り強度を得られたものは、WP (55) + RM10 の試料であった。

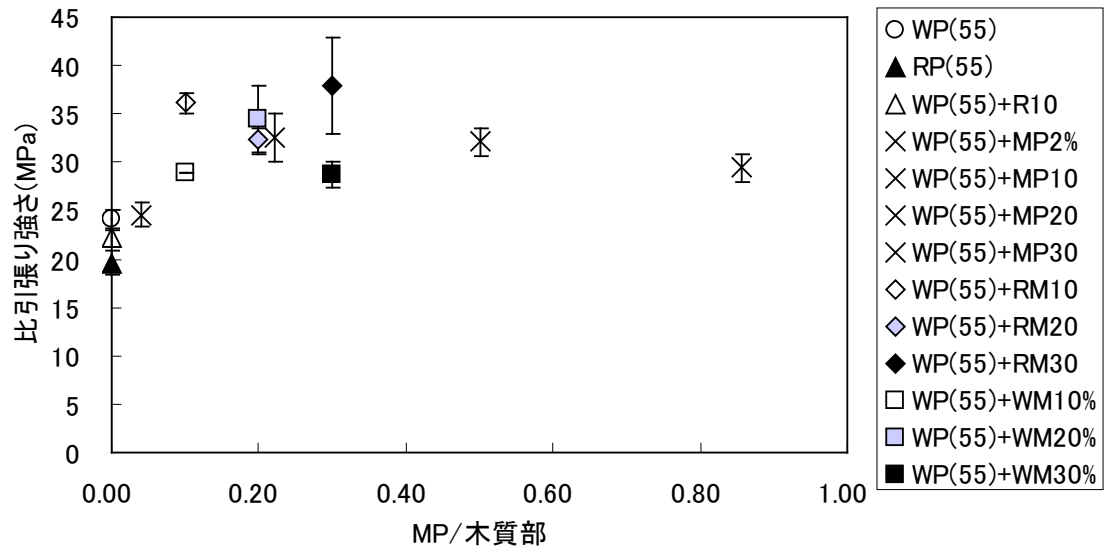


図 88 比引張り強さと木質部に対する相溶化剤添加量の関係

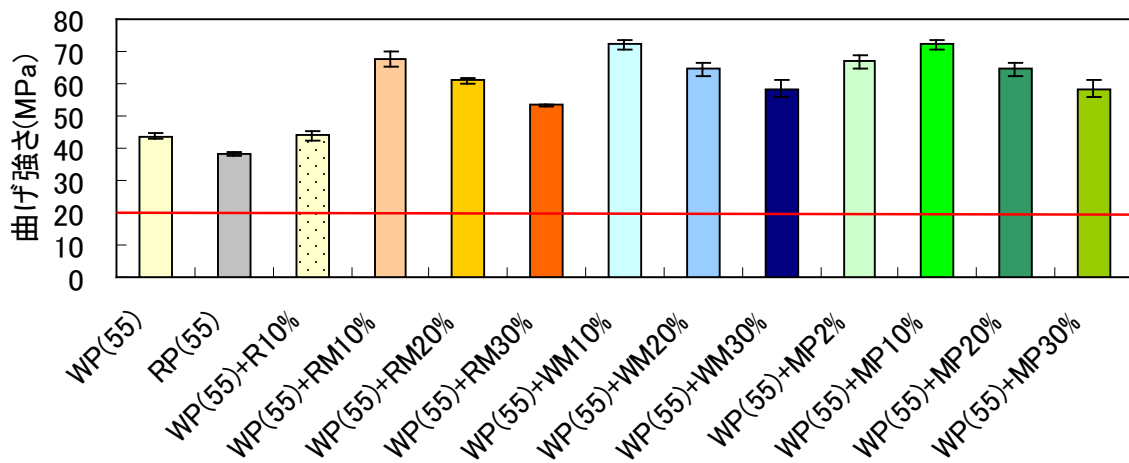


図 89 曲げ試験結果

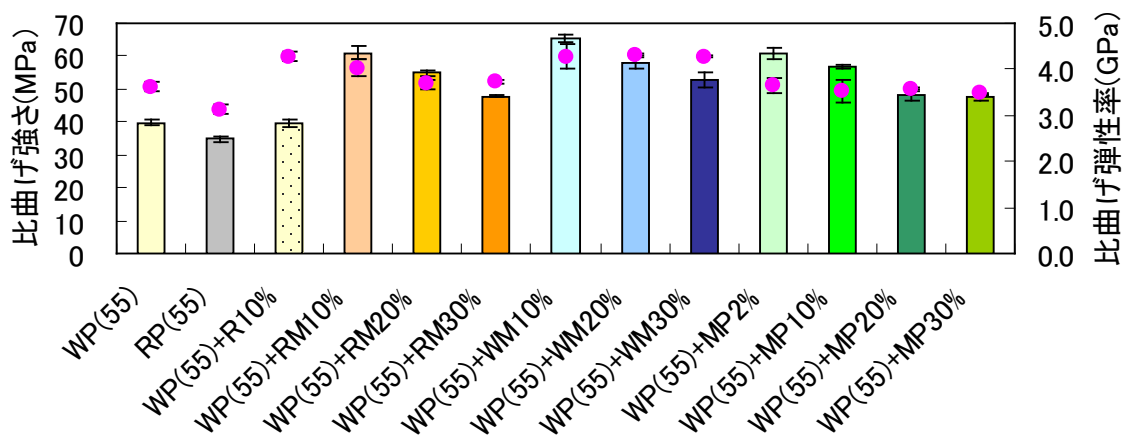


図 90 比曲げ強さ及び比曲げ弾性率

棒グラフ：比曲げ強さ（左軸）；散布図：比曲げ弾性率（右軸）

2.3 混練型 WPC の曲げ強さ

混練型 WPC の曲げ強さについて得られた結果を図 89 に、比曲げ強度及び比曲げ弾性率について得られた結果を図 90 に示した。

得られた全ての試験片において、JIS 7171 に定められるエクステリアデッキ材の基準曲げ強度の 20 MPa 以上を満たしていた (図 92、赤線)。

図 93 の結果を見ると、相溶化剤を添加した試料は木粉と残渣の別に関わらず全ての試料で未添加のものに比べて強度が増加した。さらに、RM や WM の添加物系内で強度を比較すると、どちらも添加量の増加に伴って強度が低下した。これは、相溶化剤のみ添加した系 (MP) においても同様であることから、過剰な相溶化剤の添加により生じた現象と考えられる。

図 91 に成形物中における木質部 (木粉+残渣) に対する相溶化剤添加量毎に比曲げ強度をまとめた結果を示す。引張り強さの場合と著しく異なるのは、MP2%添加による強度改良効果が高いことであり、無添加のもの (WP(55), 39.7MPa) と比べて 43.3%強度が向上した (WP(55)+MP2%, 56.9MPa)。また、RM と WM の添加物種に関わらず、添加物量が増加するに伴って比曲げ強さは直線的に低下した。RM の添加物系で見られた残渣と相溶化剤の相乗的強度改質効果は見られなかった。これらのことから、曲げ強度の改良には、他の添加物よりも相溶化剤の添加量が大きく影響を与えることが示された。

引張り及び曲げの結果から、相溶化剤使用量が少量で済み、かつ両方の強度特性に優れた組み合わせは、WP(55)+RM10%であることが明らかになった。

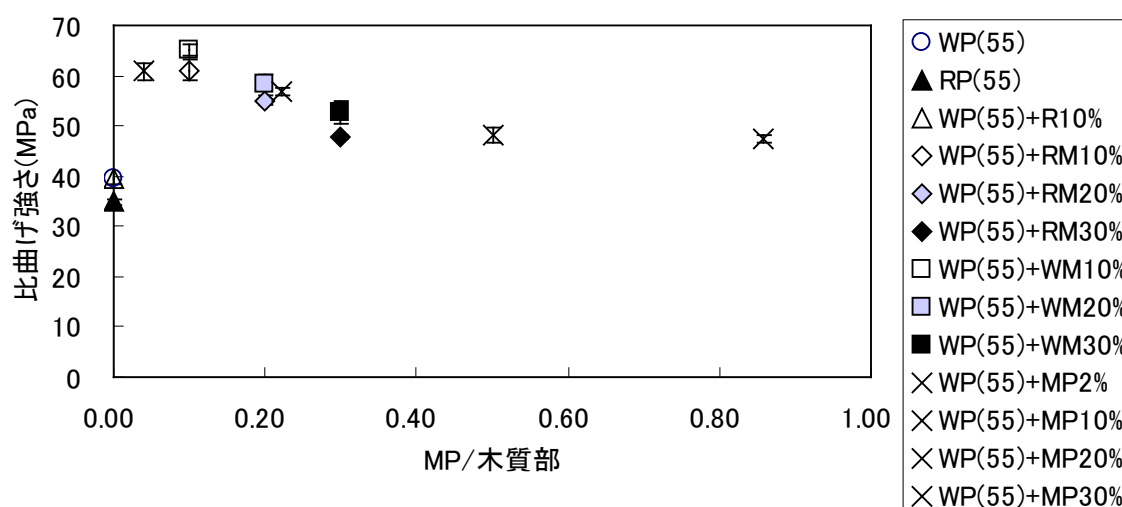


図 91 比曲げ強さと木質部に対する相溶化剤添加量の関係

2.4 混練型 WPC の吸水特性

40℃温水試験後の吸水率を測定した結果を図 92 に示した。吸水率は、相溶化剤のみ添加した系では樹脂部の割合が多くなり、比較的低い値で推移した (図中□)。一方、相溶化剤を添加しないものは逆に高い値をとる傾向にあった (図中○、▲、△)。これは木質と樹脂部の親和性が低いため、樹脂の被覆が不十分な木質部の水酸基や、木質-樹脂界面への水の侵入によるものと考えられる。引張り強度において相溶化剤との同時添加による相乗的強度改善が見られた RM 添加系は、どの試験期間中においても吸水率は低い値を示した (図中◇)。特に引張りと曲げの両方の強度が良好であった WP(55)+RM10%のものは、その中でも吸水率が低い傾向にあった (図中赤◇)。

なお、今回の全試験片は4週間の温水浸漬後でも吸水率が10%以下であり、エクステリアウッドデッキ材の基準（JIS A 5905、24時間浸漬）をより厳しい条件でクリアしていた。

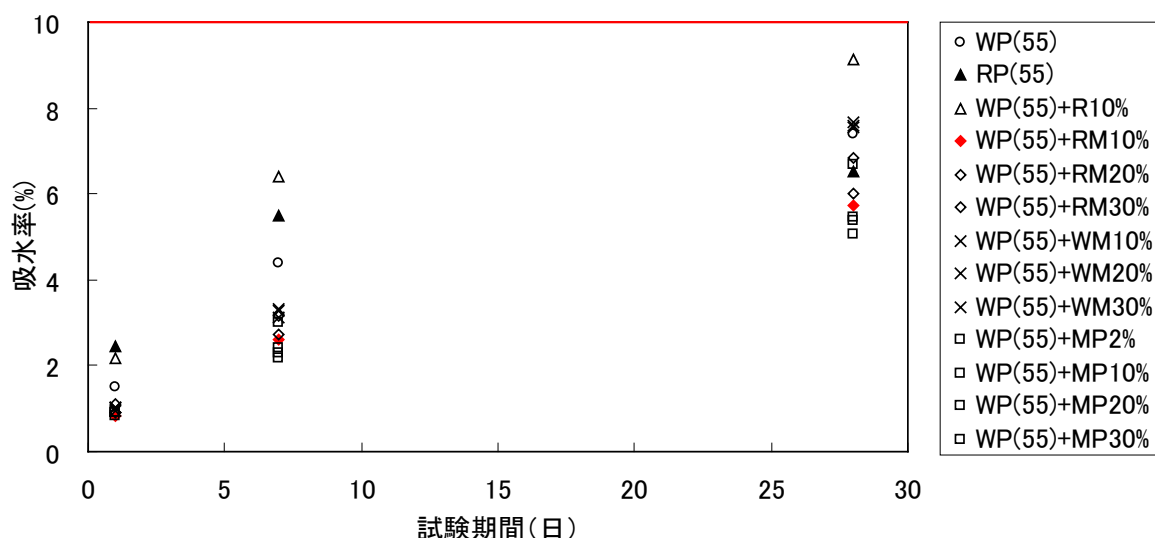


図 92 40℃温水浸漬試験の結果

3. 成果

廃棄残渣の有効利用を目指して各種配合にて混練型 WPC を試作し、その物性について検討した。

合成高分子基質部にポリプロピレン、木質部に糖化残渣を用いて、スギ木粉などを用いた一般的なものと同様の条件で混練型 WPC を作成することは可能であった。糖化残渣と PP のみを用いた WPC は強度や耐水性はスギ木粉を用いたものと比べて低下する傾向にあった。これは残渣が前処理や糖化工程で変質を受けていることに起因すると考えられる。相溶化剤と残渣を添加した WPC は、無添加のものや、相溶化剤のみを同量添加したものと比べて高い引張り強度を示し、両者の相乗作用による強度改質効果の存在が伺えた。しかしこの効果は曲げ強度については確認されなかった。曲げ強度の改質には適量の相溶化剤の添加が最も効果的であった。

全ての試験片は、4週間の温水浸漬試験後でも10%以下の吸水率を保っていた。強度的性質と吸水性が良好で、さらにコストの高い相溶化剤使用量が少なく済む最も好適な混練型 WPC の製造条件は、WP(55)+RM10%であった。

4. 課題（問題点）

WPC の寸法安定性向上は実用上の重要な問題であることから、糖化残渣の熱水抽出物量を減らすことで寸法安定性が向上する可能性があるものとする。

（4）平成 24 年度

アルカリリグニンを原料とした混練型 WPC の試作と特性評価により以下のことが明らかになっている。

(1)アルカリリグニンを単独で用いた場合（ポリプロピレン:回収リグ=50:50）、

引張り強度はスギ木粉（コントロール）を用いた場合と比べて優位に低下した。

(2)一方、アルカリリグニンを 5-10%スギ木粉に添加しマレイン酸変性ポリプロピレン

(MAPP) の共存下で WPC を作成すると、引張り強度はスギ木粉（コントロール）を用いた場合と比べて優位に向上した。寸法安定性については、スギ木粉を用いた場合と同等であった。

平成 24 年度は、耐水性能の改善を目的にアルカリリグニンの中和処理法を変更して WPC を作成し評価するとともに市販品との比較検討を行った。

1. 実験

1.1 アルカリリグニンの調製

実証プラントより得た黒液 300ml に塩酸溶液を加えて pH を 4.5 に調製した。凝集した沈殿物は遠心分離器で上澄み液を取り除くとともに、上澄み液の pH が中性になるまで洗浄を繰り返した。中性になった回収アルカリリグニンは、凍結乾燥したのち WPC 原料として用いた。なお、300 ml の黒液から得られた回収アルカリリグニンは 11.4 g であった。また、成分分析の結果、クラーソンリグニン量は 86%、灰分は 0.9% であった。

1.2 混練型 WPC の製造

合成高分子基質としてポリプロピレン（PP）を用いた。木質としてスギ木粉、回収アルカリリグニンを用いて混練物の作製を行った（表 37）。相溶化剤として無水マレイン酸変性 PP（MAPP）を用いた。混練は二軸押出式混練機を用い、混練温度 190℃、混練時間 15 分の条件で実施した。得られた混練物を簡易射出成型機にて 210℃で 3 分間予熱した後、型枠に射出して JIS K 7162 1 BA 型ダンベル状小型試験片、及び曲げ試験用板状試験片（10 mm×80 mm×4 mm）の成型を行った。

1.3 WPC の物性評価

1.3.1 引張り試験

ダンベル状小型試験片を用いて引張り試験（JIS K 7113）を行い、引張り強さを評価した。試験条件は、チャック間距離 30 mm、最大荷重 500 N、試験速度 5 mm/min とした。

1.3.2 曲げ試験

板状試験片を用いて 3 点曲げ試験（JIS K 7171）を行い、曲げ強さおよび曲げ弾性率を評価した。試験条件は、支点間距離 64 mm、試験速度 2 mm/min、圧子直径 10 mm とした。

1.3.3 吸水特性

乾燥重量・寸法を予め測定した試片を 40℃温水槽に浸漬し、浸漬前後の重量変化から吸水率（%）の測定を行った（JIS A 5905）。浸漬期間は 1 週間とした。

表 37 試験体名称及び配合

試験体名	配合
木粉：AL＝50：0	スギ木粉 50 部、AL 0 部、MAPP5 部
木粉：AL＝45：5	スギ木粉 45 部、AL 5 部、MAPP5 部
木粉：AL＝40：10	スギ木粉 40 部、AL10 部、MAPP5 部
木粉：AL＝30：20	スギ木粉 30 部、AL20 部、MAPP5 部
木粉：AL＝20：30	スギ木粉 20 部、AL30 部、MAPP5 部
木粉：AL＝0：50	スギ木粉 0 部、AL50 部、MAPP5 部

AL：回収アルカリリグニン；MAPP：無水マレイン酸変性 PP

2. 結果と考察

2.1 混練型 WPC の引張り強さ

図 93 に引張り強さを示す。これまで得られた結果からも、アルカリリグニンを 5-10% スギ木粉に添加しマレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) の共存下で WPC を作成すると、引張り強度はスギ木粉 (コントロール) を用いた場合と比べて優位に向上することが明らかになっている。今回調製した回収アルカリリグニンにおいても同様に、強度の向上が認められた。また、木粉の全てを回収アルカリリグニンに代替したとしても、木粉と同等の強度であった。

2.2 混練型 WPC の曲げ強さ

混練型 WPC の曲げ強さと曲げ弾性率を図 94 と 95 に示す。

曲げ強さおよび曲げ弾性率は、引張り強さとは異なる挙動を示した。すなわち、回収アルカリリグニンの添加量が多くなるに従い曲げ強さおよび弾性率は低下しており、これらは木粉のみの値と比較して約 6 割程度となっている。

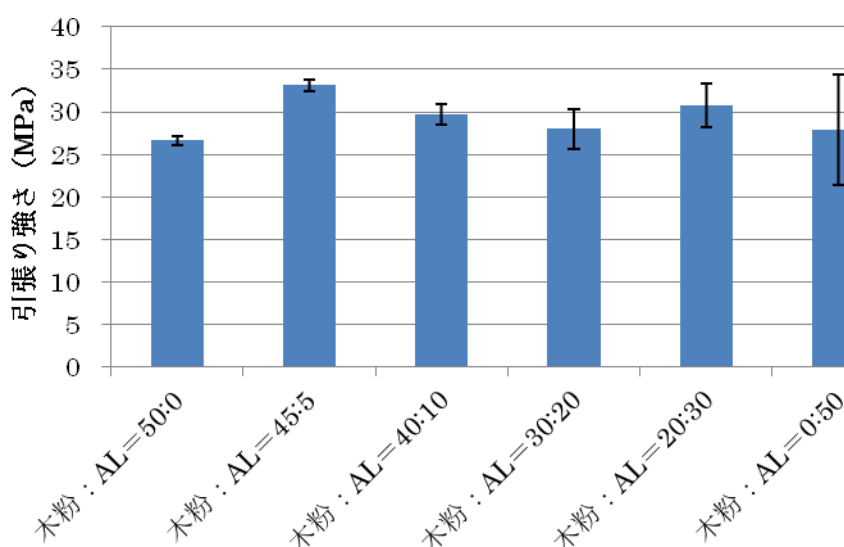


図 93 引張り試験の結果

ここで、回収アルカリリグニンには、蒸解に用いられたアルカリや低分子化したリグニンや糖のフラクションの残留は少ないものの、物理的強度を担うセルロース成分がかなり少ない。従って WPC の強度にとっては不利である。通常、相溶化剤 (MAPP) の利用において、強度の向上が認められるのは塑性域の変形が大きくなることが主要因である。少量の回収リグニン添加は、木粉と PP との界面に均一分散し塑性域の変形に寄与する効果があるものと考えられる。そのために、塑性域の変形が強く影響する引張り特性では、高い引張り強度が認められたものと考えられる。一方、曲げ特性に関しては、影響を受けるほどの変形を生じなかったことから回収アルカリリグニンの増加とともに強度特性は低下したものと考えられる。

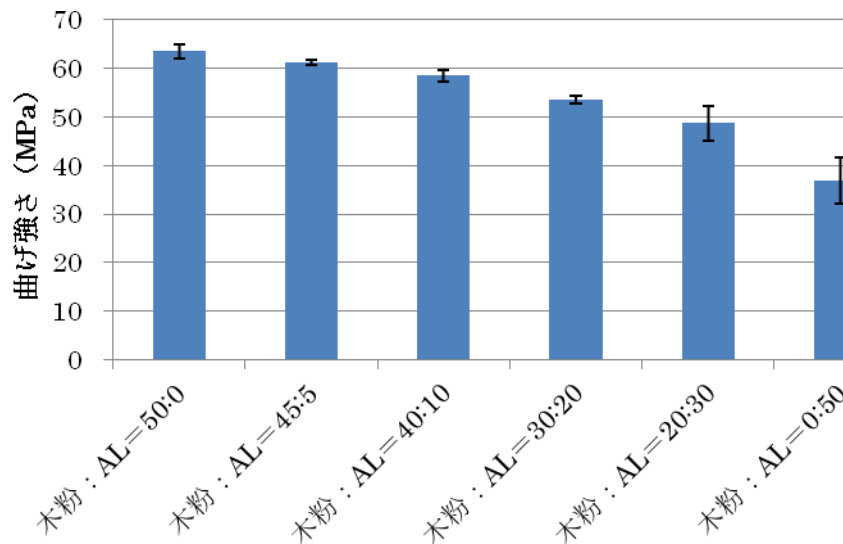


図 94 WPC の曲げ強さ

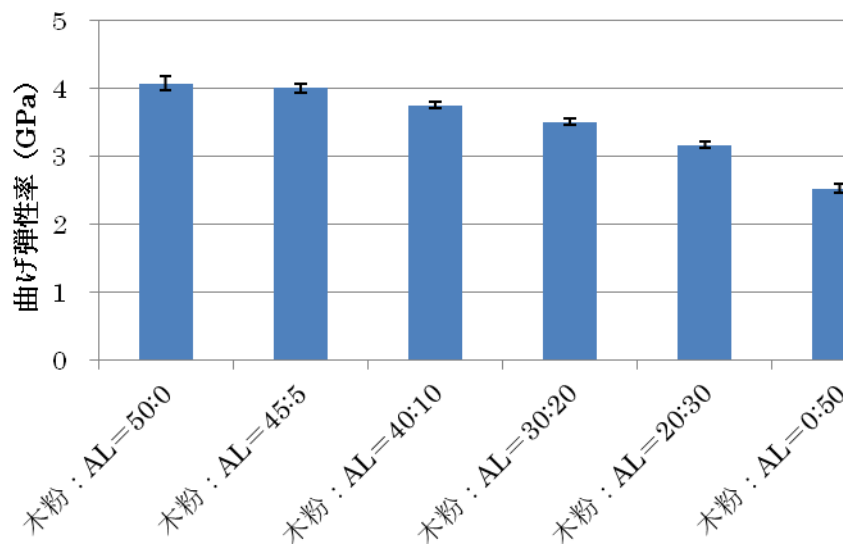


図 95 WPC の曲げ弾性率

2.3 混練型 WPC の吸水特性

温水浸漬の時間が1週間と短い期間であるが試作した WPC の吸水率と厚さ膨潤率を図 96 と 97 に示す。図から明らかなように、回収アルカリリグニンの添加量が増すにつれて吸水率および厚さ膨潤率は低下している。中和処理のみを行ったアルカリリグニンを原料にした WPC (図 79 および図 80 を参照) では、吸水率および厚さ膨潤率に抑制効果は認められなかったものの、今回調製したリグニン原料では吸水特性の改善に大きな効果が得られた。

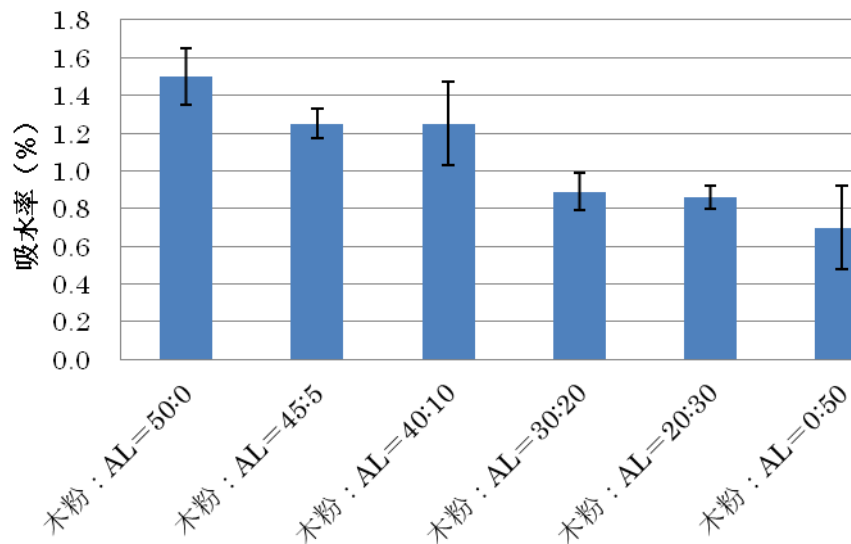


図 96 WPC の吸水率 (40℃温水 1 週間浸漬)

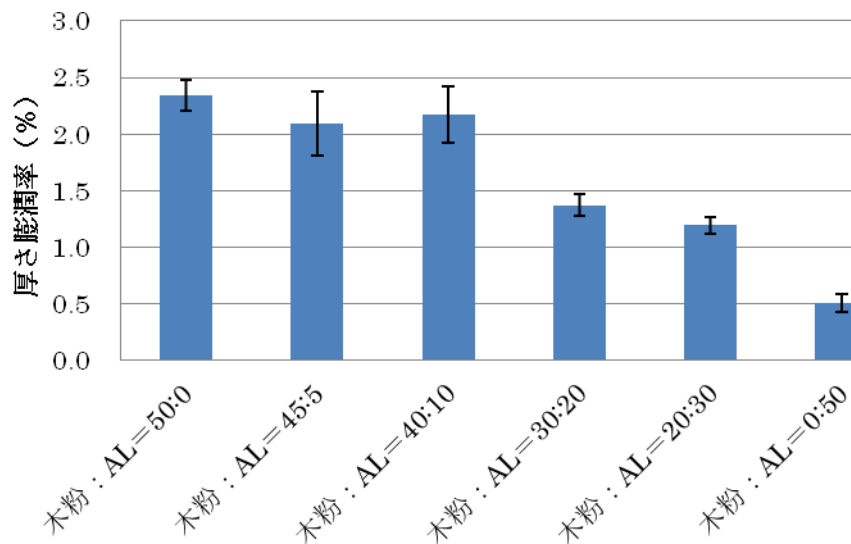


図 97 WPC の厚さ膨潤率 (40℃温水 1 週間浸漬)

3. 成果

黒液を中和処理したあと脱塩した回収アルカリリグニンは、木粉を利用した WPC と比較して吸水性及び厚さ膨潤率が低く寸法安定性に優れた WPC 原料として利用可能である。引張り強さについては、5-10%程度木粉に添加して利用することで有意に強度が向上したが、曲げ強さにはこうした効果が認められなかった。

表 38 市販 WPC の諸特性

原料の種類	引張り強さ MPa		曲げ強さ MPa		曲げ弾性率 GPa		吸水率 (40℃1週間)		厚さ膨潤率 (40℃1週間)	
工場生産芯層ペレット	20.9	(2.8)	40.4	(1.4)	3.2	(0.1)	10.8	(0.9)	5.1	(1.20)
工場生産表層ペレット	20.1	(1.8)	32.8	(1.1)	2.8	(0.1)	11.5	(0.1)	6.1	(0.80)

4. 課題 (問題点)

回収アルカリリグニンを WPC 原料として利用する上で、寸法安定性の向上が見込めるこ

とは非常に大きなメリットである。一方、強度特性については、曲げ特性でネガティブな性能となった。こうしたことから、WPC の製造では表層材にリグニン原料を用いて耐久性を高めた二層成型の WPC とするなど成型加工においての工夫が求められる。

6-10-4-2 アルカリリグニンを用いた土壌改良資材の作成と評価

(1) 平成 22 年度

酸性土壌の改良資材としてアルカリリグニンを利用することを目的に、ソーダ AQ 蒸解により得られたアルカリリグニンのアルミニウム毒性除去能について検討した。

1. 実験

1.1 ソーダ・アントラキノン蒸解により得られたアルカリリグニンの調製および精製

北秋田市の森吉チップセンターより購入した製紙用のスギチップを使用し、下記の条件で蒸解した。

温度：室温から 170℃まで 90 分、170℃で 2 時間滞留

アルカリ量：活性アルカリ量 20% (対チップ)

添加剤：アントラキノン 0.1% (対チップ)

液比：チップ重量の 6 倍容量 (ただし蒸解終了時のブローにより若干濃縮されている)

上記蒸解で得られた黒液を硫酸水溶液で pH7-8 まで中和後、カットオフ MW3000 の限外ろ過膜により、電気伝導度が $200\mu\text{S}$ を切るまで脱塩し、凍結乾燥した。

1.2 アルカリリグニンのカチオン交換

アルカリリグニン 10 mg をイオン交換水 (2.5 ml) に溶解し、パスツールに詰めた約 0.5 ml のカチオン交換樹脂 (H^+ form, 2.0 eq l^{-1} , Amberlite IR120B, Organo Corporation, Tokyo, Japan)に通した。通過液と洗液を合わせ、濃縮乾固した後、真空乾燥器中 (30℃、シリカゲル上) にて一晩乾燥した。

1.3 アルカリリグニンとアルミニウムとの錯体形成の確認

アルカリリグニン (90 mg) を約 200 ml のイオン交換水に溶解し、溶液の pH を希釈した塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて 4.8 付近に調整した。溶液の容量をイオン交換水で 250 ml に調製し、その中から 50 ml を採取して測定に供した。溶液 (50 ml) の pH を希釈した塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて 4.8 に再調整したのち、大気中下、攪拌下にて 0.1 M AlCl_3 溶液を $100\mu\text{l}$ ずつ滴下し、その都度 pH を測定した。測定は 2 回行った。ブランクとして、アルカリリグニンを用いない条件でも測定を行った。アルカリリグニンを用いた場合、 $100\mu\text{l}$ の 0.1 M AlCl_3 溶液を添加後に沈殿が確認された。

1.4 水耕実験

アルカリリグニンのアルミニウム毒性除去能を、アルミニウム存在下でのハツカダイコン (*Raphanus sativus* L. var. *radicula* Pers.) を用いた水耕栽培実験によって評価した。

二十日大根の種子を 70% エタノール水溶液で 30 秒、1% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液で 10 分間殺菌処理した。それぞれの殺菌処理後はよく水洗した。殺菌した種子をイオン交換水に浸し、冷蔵庫で一晩静置した。種子を湿らせた濾紙の上に移し、23.5℃に制御したグロースチャンバー内に静置した。グロースチャンバーは暗所で一日間、その後 3 日間は 5000lux 以上で 16 h 照射するよう制御した。

ハツカダイコンの芽生え 10 個体をナイロンネット上に移し、ナイロンネットを 700 ml の水耕溶液の入った容器に浮かべた。水耕溶液は pH 4.8 に調整した 1.2 mM CaCl_2 溶液を用い、アルミニウムを加える場合は $37.5\mu\text{M}$ 、リグニンを加える場合は 10-250 ppm とな

るように添加した。水耕実験は 23.5℃、および 5000 lux 以上で 16 h 照射するように制御したグロースチャンバー内で行った。水耕期間は 3 日間とし、常時小型のエアポンプでエアレーションした。また水耕溶液の pH は、希釈した塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて一日 1 回 4.8 に調整した。水耕実験終了後はハツカダイコンの主根の生長量 (cm) を測定した。異常値はディクソンの Q と呼ばれる手法で取り除き、有意差検定は *t*-検定を用いて行った。

2. 結果と考察

2.1 アルカリリグニンの水溶性の確認と IR 測定

これまでのクラフトリグニンを用いた研究により、アルミニウム毒性除去能の発現に水溶性があること、およびカルボキシル基が塩型になっていることが重要であるということが確認されている。アルカリリグニンは水溶性であったので、カルボキシル基が塩型になっているかを IR 測定により確認した。アルカリリグニンの IR 測定の結果を図 98 に示す。

図に示す通り、アルカリリグニン (AL) には 1715 cm^{-1} 付近に現れるカルボキシル基由来の吸収が確認されないことより、カルボキシル基は塩型 (1600 cm^{-1}) になっていることが確認された。しかし、カルボキシル基量が IR で確認できるほど存在していない可能性も考えられたため、アルカリリグニンをカチオン交換樹脂に通して H^+ 型とし (ALH)、得られた ALH の IR 測定を行った。図に示す通り、ALH は 1715 cm^{-1} 付近に現れるカルボキシル基 (COOH) 由来の吸収を有していることより、アルカリリグニン中のカルボキシル基は全て塩型になっていることが確認できた。

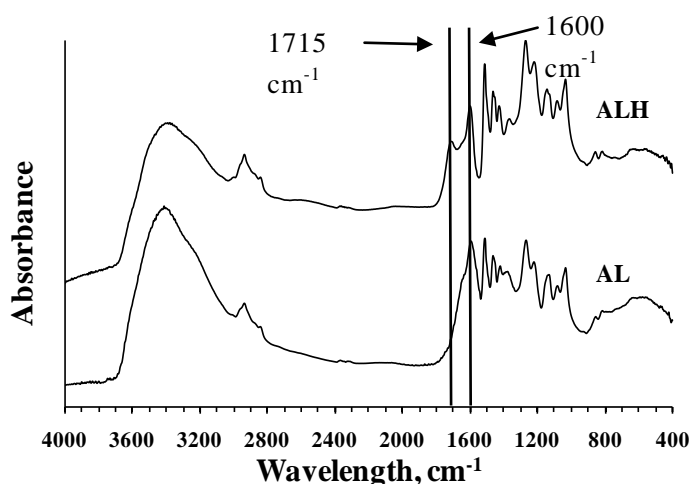
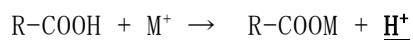


図 98 アルカリリグニン (AL) およびカチオン交換 (H^+ 型) 処理後のアルカリリグニン (ALH) の IR スペクトラ

2.2 アルカリリグニンのアルミニウムとの錯体形成の確認

既往の知見により、アルミニウムとの錯体形成がアルミニウム毒性の除去に重要であることが示されている。ここではアルカリリグニンがアルミニウムと錯体を形成し得るかを検討した。

金属キレートは全て、ふつう弱酸として働くキレート化剤のプロトンを経金属イオンで置換して生成すると考えられる。よって定性的な意味では、金属イオンがキレート化剤の酸型とキレートを形成すると pH は低下する。



この原理を利用し、アルカリリグニン（AL）の水溶液に Al 溶液を滴下し、pH が低下するかを確認した。

結果を図 99 に示す。比較検討のために、アルカリ処理クラフトリグニン（KLA）の結果も載せた。 Al 溶液添加に伴う pH の低下がブランクテスト（blank）においても確認されたが、これは用いた 0.1 M AlCl_3 溶液が弱酸性を呈するためである。しかしアルカリリグニン（AL）の水溶液を用いた場合、KLA を用いた場合と同様に、 Al 溶液の添加に伴い pH はブランクの値よりも低下した。このことより、これらの改質リグニンはアルミニウムと錯体を形成することが確認された。

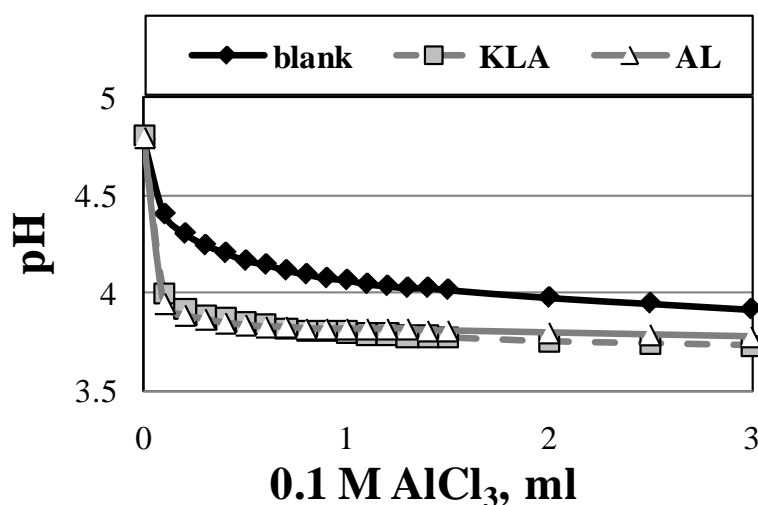


図 99 アルカリリグニン（AL）およびアルカリ処理クラフトリグニン（KLA）水溶液の 0.1 M AlCl_3 溶液添加に伴う pH の変動

2.3 アルカリリグニンを用いた水耕実験

アルカリリグニンのアルミニウム毒性除去能を、二十日大根を用いた水耕実験により評価した。その結果を図 100 に示す。

アルミニウムを添加していない系 [0(-Al)] に比べ、アルミニウムを添加した系 (0 mg l^{-1}) では根の生長量が抑制された。しかしアルカリリグニンを添加した場合に、アルミニウム存在下においてもハツカダイコンの根の伸長量が回復することが確認された。

アルカリリグニンを 50 mg l^{-1} 用いた場合に、0(-Al) 条件下と同程度まで根の伸長量が回復した。また、 100 mg l^{-1} 以上の濃度では 0(-Al) 条件下での根の伸長量以上の根の生長が観察された。これらのことより、アルカリリグニンを 50 mg l^{-1} 用いた場合にアルミニウム毒性除去能が発現し、 100 mg l^{-1} 以上の濃度では根の生長促進作用が発現することが確認された。

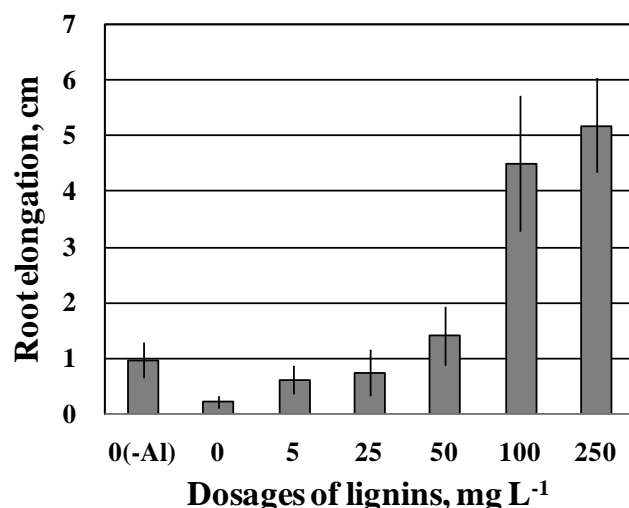


図 100 アルカリリグニンを用いた水耕実験

0(-Al): アルミニウムおよびリグニンを添加しない系で行った結果

3. 成果

これまでのクラフトリグニンを用いた検討では、未処理のクラフトリグニンから強度にオゾン酸化したもの（メトキシル基量が元のクラフトリグニンの 15%程度になったもの）まで、程度の差はあるものの、どれもアルミニウム毒性除去能および根の生長促進作用を有していることが確認されている。これだけ構造が異なる改質リグニンを用いてもアルミニウム毒性除去能および根の生長促進作用に有効であったことより、クラフトリグニン中に含まれている微量の S が両効果の要因である可能性も考えられた。しかし今回イオウを含まない、クラフトリグニンと似た条件で調製されたアルカリリグニンを用いても、アルミニウム毒性除去能および根の生長促進作用に有効であることが確認されたことより、イオウは両効果の主要因ではないことが確認できた。

4. 課題（問題点）

水耕実験においては、アルカリリグニンがアルミニウムの毒性除去能を有することが確認できた。実土壌での効果について検討を進める。

（2）平成 23 年度

ソーダ・アンスラキノン蒸解により得られたアルカリリグニン（以下 AL）は、アルミニウム毒性除去能を有することが水耕実験により確認された。平成 23 年度では、擬似的に作出した酸性土壌を用いた系でも同様の結果が得られるかを検討した。

1. 実験

1.1 材料

本実験では、株式会社 加藤産業（栃木県鹿沼市）より購入した赤玉土（採取地：栃木県内、ビニールハウスにて天然乾燥済み）を使用した。赤玉土は 3.5 メッシュ（5 mm）通過区分かつ 10 メッシュ（2 mm）残留区分を集め、実験に使用するまでビニール袋内で保存した。区分分けした赤玉土の含水率は 32.6%であり、pH（H₂O）および pH（KCl）の値はそれぞれ 5.8 および 5.5 であった。

本試験では植物としてハツカダイコン（*Raphanus sativus* L. var. *radicula* Pers.）を

用い、その芽生えを土耕実験に使用した。ハツカダイコンの種子を 70%エタノール水溶液で 30 秒、および 1%次亜塩素酸ナトリウム水溶液で 10 分間殺菌処理し、それぞれの殺菌処理後はよく水洗した。殺菌した種子をイオン交換水に浸し、冷蔵庫で一晩静置した。種子を湿らせた濾紙の上に移し、23.5℃に制御したグロースチャンバー内に静置した。グロースチャンバーは暗所で 1 日間、その後 3 日間は 5000 lux 以上で 16 h 照射するように制御した。上記の方法により生成した芽生えを土耕実験に用いた。

1.2 塩化アルミニウムの添加量を変えた土壌を用いた実験系の確立

赤玉土 700 g (絶乾重量で 472 g) に対して、所定濃度の AlCl_3 水溶液 (70 ml) およびイオン交換水 (105 ml) を加え、ビニール袋内でよく混合した。検討した AlCl_3 水溶液の濃度は、0.075 M、0.1 M、0.15 M、0.2 M、0.25 M、0.3 M、0.35 M、および 0.4 M とした。アルミニウムを添加しない系として、赤玉土 700 g (絶乾重量で 472 g) にイオン交換水 (175 ml) を混合した系も用意した。土耕実験には 800 ml 容のポリプロピレン製の容器 [138×109×97 (H) mm] を用い、そこに調製した土 300 g を加えた。各条件につき、同じものを 2 点用意した。

各容器に主根長を測定したハツカダイコンの芽生えを 4 固体ずつ移植し、容器全体の重量を測定した。土耕実験は 23.5℃、および 5000 lux 以上で 16 h 照射するように制御したグロースチャンバー内で行った。土耕実験の期間は 3 日間とし、1 日 1 回重量減少分の水分をイオン交換水で補給した。実験終了後はハツカダイコンの主根の生長量 (cm) を測定した。異常値はディクソンの Q と呼ばれる手法で取り除き、有意差検定は *t*-検定を用いて行った。土耕実験に使用した土および実験終了後の土を用いて pH (H_2O) を測定した。

1.3 アルミニウム添加土壌および AL を用いた土耕実験

AL (1 g または 3 g) をイオン交換水 (150 ml) に溶解し、希塩酸水溶液を用いて溶液の pH を 6.0 に調製した。赤玉土 1 kg (絶乾重量で 674 g) に対して、下記の①～③のいずれかの試薬等をビニール袋内でよく混合した。

- ① イオン交換水 250 ml
- ② 0.3 M AlCl_3 水溶液 (100 ml) およびイオン交換水 (150 ml)
- ③ 0.3 M AlCl_3 水溶液 (100 ml) およびリグニン水溶液 (150 ml)

その後は 1.2 に記載した方法に従って土耕実験を行った。ただし各条件につき、同じものを 3 点用意して実験を行った。

1.4 塩酸添加量を変えた土壌を用いた実験系の確立

赤玉土 700 g (絶乾重量で 472 g) に対して、所定濃度の塩酸水溶液 (70 ml) およびイオン交換水 (105 ml) を加え、ビニール袋内でよく混合した。検討した塩酸水溶液の濃度は、0.25 M、0.5 M、0.75 M、および 1.0 M とした。塩酸を添加しない系として、赤玉土 700 g (絶乾重量で 472 g) にイオン交換水 (175 ml) を混合した系も用意した。その後は 1.2 に記載した方法に従って土耕実験を行った。

1.5 アルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニン (2.0- O_3A , 4.0- O_3A) の調製

精製した針葉樹クラフトリグニン (1 g) を酢酸：水：メタノール (16:3:1, v/v/v) 混合溶液 60 ml に懸濁し、氷冷下にてオゾンを含む酸素ガス (約 3.7%、 0.5 l min^{-1}) を 2.0 h または 4.0 h 通気した。反応溶液を減圧乾固または凍結乾燥してオゾン酸化クラフトリグニンを得た。オゾン酸化クラフトリグニン (1 g) に 0.1 M NaOH (250 ml) を加えて室温にて一晩処理し、カチオン交換樹脂 (H^+ 型) に通した。処理液の pH を中性に調整後、濃縮・凍結乾燥した。2.0 h および 4.0 h オゾン処理したクラフトリグニンから得られたアルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニンを、それぞれ 2.0- O_3A および 4.0- O_3A とした。

1.6 塩酸添加土壌および改質リグニンを用いた土耕実験

改質リグニン（1 g）をイオン交換水（150 ml）に溶解し、希塩酸水溶液を用いて溶液の pH を 6.0 に調製した。改質リグニンとして AL、およびアルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニンである 2.0-O₃A と 4.0-O₃A を用いた。赤玉土 1 kg（絶乾重量で 674 g）に対して、下記の①～③のいずれかの試薬等をビニール袋内でよく混合した。

- ① イオン交換水 250 ml
- ② 0.75 M HCl 水溶液（100 ml）およびイオン交換水（150 ml）
- ③ 0.75 M HCl 水溶液（100 ml）およびリグニン水溶液（150 ml）

その後は 1.2 に記載した方法に従って土耕実験を行った。ただし各条件につき、同じものを 3 点用意して実験を行った。

1.7 pH (H₂O) および pH (KCl) 測定

土の pH (H₂O) および pH (KCl) は、「土壌環境分析法」に記載してある方法に従って測定した。

2. 結果

2.1 塩化アルミニウム添加土壌を用いた検討

2.1.1 塩化アルミニウムの添加量を変えた土壌を用いた実験系の確立

酸性土壌における植物の生育阻害の要因のうち、土壌の酸性化に伴い溶出してくるアルミニウムの害が最も深刻な問題であると考えられているが、他にもマンガンや鉄の過剰害、およびリン酸、カルシウム、マグネシウムの欠乏などの要因も指摘されている。そこで本研究ではまず、土に塩化アルミニウムを添加して擬似的に酸性土壌を作出し、実験に用いることとした。この系を用いた理由として、弱酸性である塩化アルミニウムの添加によっても土壌の pH が下がること、および生育阻害の要因がアルミニウム毒性によるものである可能性が高い点があげられる。また本研究では、予備実験の結果により本実験期間内では養分を添加しなくてもハツカダイコンの生長に問題がなかったこと、およびアルミニウムと相互作用する養分があることが知られており、アルミニウム毒性の評価が複雑になることを避ける目的で、養分の添加は行わなかった。

塩化アルミニウム溶液の濃度を変えて添加した系でのハツカダイコンの主根の生長量、および土耕実験前後における土の pH (H₂O) の値を、それぞれ図 101 および表 39 に示す。本研究ではこれまで行ってきた水耕実験同様、主根の生長量にてアルミニウム毒性の評価を行った。

図 101 の結果より、添加した AlCl₃ 溶液の濃度が 0.3 M 以降の系では AlCl₃ を添加していない系（0 M）に比べ、主根の生長量が有意に抑制されることが確認できた。よって、以降は添加 AlCl₃ 溶液の濃度が 0.3 M の系を用いて検討を行った。

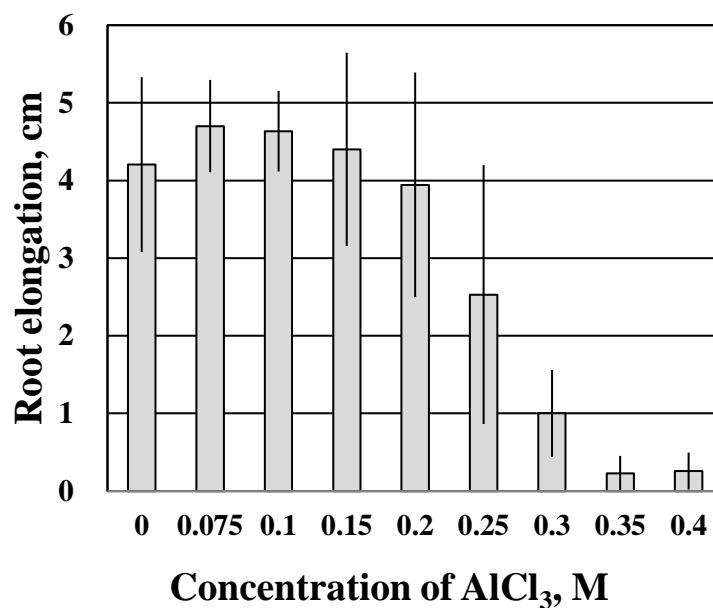


図 101 添加 AlCl₃ 濃度を変えた系でのハツカダイコンの主根の生長量

表 39 塩化アルミニウム添加土壌を用いた系での土耕実験前後における土の pH (H₂O)

AlCl ₃ 濃度, M	0	0.075	0.1	0.15	0.2
pH (H ₂ O)前	5.7	4.9	4.7	4.4	4.2
pH (H ₂ O)後	5.7	5.0	4.9	4.6	4.4
AlCl ₃ 濃度, M	0.25	0.3	0.35	0.4	
pH (H ₂ O)前	4.2	4.1	4.1	4.0	
pH (H ₂ O)後	4.2	4.1	4.0	4.0	

2.1.2 アルミニウム添加土壌および AL を用いた土耕実験

2.1.1 での検討によりハツカダイコンの主根の生長量が抑制される条件が確認できたことより、本実験ではソーダ・アントラキノン蒸解により得られたアルカリリグニン (AL) を添加した系で主根の生長量が回復するかを検討した。AL の添加により土壌の pH が上昇してアルミニウムが無毒化することを避ける目的で、AL は pH 6.0 に調製した水溶液として土と混合した。リグニン溶液の pH を 6.0 とした理由として、予備実験の結果より pH 6.0 に調整したリグニン水溶液の添加による土の pH (H₂O) の変動がほとんどなかったこと、および溶液の pH を 6.0 以下にした場合に、AL が沈殿する場合があったことがあげられる。

本実験では、赤玉土 1 kg (絶乾重量で 674 g) に対して、下記の①～③のいずれかの試薬等を混合した。

- ① 0 (-Al) : イオン交換水 250 ml
- ② 0: 0.3 M AlCl₃ 水溶液 (100 ml) およびイオン交換水 (150 ml)
- ③ Lignin: 0.3 M AlCl₃ 水溶液 (100 ml) およびリグニン水溶液 (1 g または 3g lignin/ 150 ml)

上記の条件下において行った土耕実験の結果を図 102、および土耕実験前後における土の pH (H₂O) の値を表 40 に示す。

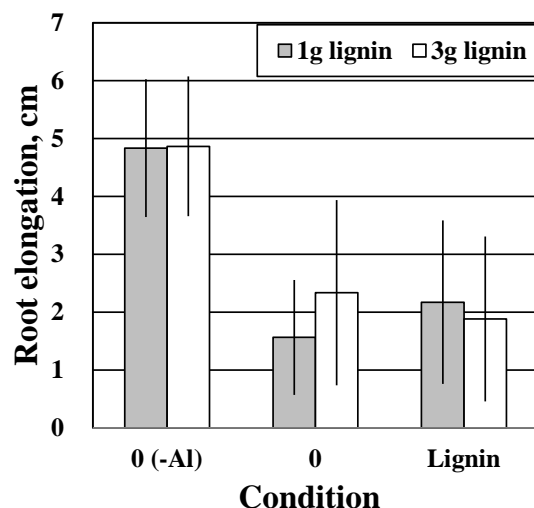


図 102 AL を用いたアルミニウム添加土壌での土耕実験

表 40 AL を用いた土耕実験前後における土の pH (H₂O)

	0 (-Al)	0	Lignin
1g lignin (前)	5.7	4.1	4.1
1g lignin (後)	5.7	4.1	4.2
3g lignin (前)	5.8	4.2	4.2
3g lignin (後)	5.7	4.1	4.2

図 102 に示す通り、塩化アルミニウムを加えて擬似的に作出した酸性土壌に AL を添加しても、根の生長量の回復は確認できなかった。

この原因として、下記の 4 点が考えられる。

- ①添加したアルミニウムに対して AL の添加量が少なかったため、アルミニウム毒性が除去できなかった。
- ②土に添加した時点で AL が不溶化するなどして、アルミニウム毒性を除去できない形態となった。例えばクラフトリグニンではカルボキシル基が塩型 (-COONa) の場合は水可溶かつアルミニウム毒性除去能を有するが、カルボキシル基がフリー型 (-COOH) の場合は水不溶であり、アルミニウム毒性の除去に効果がないことが報告されている。AL も土に混ぜた時点で、上記と同様の変化が生じた可能性が考えられる。
- ③土が有するアルミニウムに対する緩衝能のために、本条件ではアルミニウム毒性が生じるに至っておらず、AlCl₃ 添加による根の生長量の抑制がアルミニウム毒性以外の他の要因から生じている。
- ④上記①、②の要因と、上記③のアルミニウムの毒性以外の要因による複合要因によって根の生長量が抑制されている。

上記③の具体的な原因として、以下の要因が考えられる。

- a) 低 pH のみによる障害。
- b) 例えば酸性土壌におけるリン酸の欠乏は、酸性下においてリン酸がアルミニウムや鉄

と化合沈澱して難溶性となることが原因であると知られている。このリン酸の例のように、添加したアルミニウムが土壌中の他の養分と化合沈殿する等して、養分が植物にとって摂取しにくい形態となり、障害が生じた。

c) AlCl_3 のカウンターアニオンである Cl^- の過剰害が発生した。

d) 上記の a)～c) の複合的な要因により障害が生じた。

2.2 塩酸添加土壌を用いた検討

2.2.1 添加 HCl 量を変えた土壌を用いた実験系の確立

2.1 での検討では添加した塩化アルミニウム量が比較的多かったために、別の障害が発生した可能性も考えられる。そこで、本実験以降は土に塩酸水溶液を添加して擬似的に酸性土壌を作りだし、実験に用いることとした。土壌の pH を下げるのに塩酸を用いた理由として、2.1 で添加した塩化アルミニウムと同じカウンターアニオン (Cl^-) を有すること、および予備実験の結果より、塩酸水溶液を添加した土壌の pH (H_2O) は本実験期間内ではそれほど変動しなかったこと（塩酸の揮発による土壌の pH (H_2O) の変動がそれほどなかったこと）があげられる。

塩酸水溶液の濃度を変えて添加した系でのハツカダイコンの主根の生長量、および土耕実験前後における土の pH (H_2O) の値を、それぞれ図 103 および表 41 に示す。

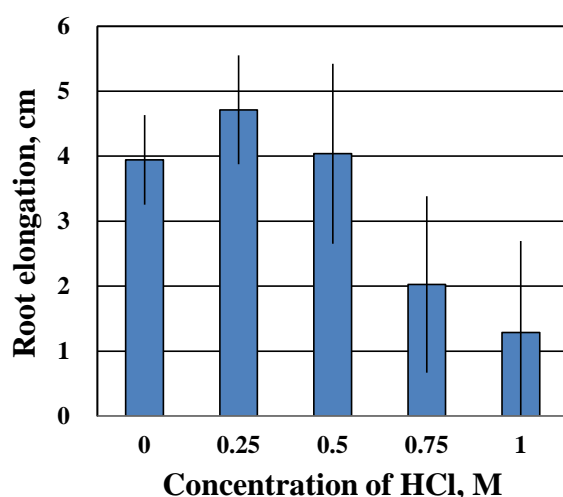


図 103 添加 HCl 濃度を変えた系でのハツカダイコンの主根の生長量

表 41 塩酸添加土壌を用いた系での土耕実験前後における土の pH (H_2O)

HCl 濃度, M	0	0.25	0.5	0.75	1.0
pH (H_2O)前	5.7	4.8	4.3	4.1	3.9
pH (H_2O)後	5.7	4.9	4.4	4.0	4.0

添加 HCl の濃度が 0.75 M 以降の系では塩酸無添加の系に比べ、根の生長量が有意に抑制されることが確認できた。また、添加 HCl 濃度が 0.75 M の場合の pH (H_2O) の値は、塩化アルミニウム添加土壌において根の生長量の抑制が見られはじめた添加 AlCl_3 溶液濃度 0.3 M の系での値とほぼ同じ値であった。これらのことより、添加 HCl 濃度が 0.75 M 以降の系で根の生長量が抑制された原因として、下記の 3 点が推測できる。

①土壌の低 pH (H_2O) そのものが原因で、pH (H_2O) の値が 4.1 近辺まで低下してくると根の

生長量に影響が生じる。

②既往の知見により、黒ボク土では土壌の pH が 5 以下になるとアルミニウムが溶出しはじめ、pH 4.5 以下になるとその溶出濃度が急激に上昇することが報告されている。本実験で用いた系では、土壌の pH (H₂O) の値が 4.1 近辺まで低下するとはじめて根の生長量に害を与えるようなアルミニウム量が溶出してくる可能性も考えられる。

③上記の①と②の複合要因により根の生長量が抑制される。

以降の実験では、根の生長量の抑制が確認された添加 HCl 濃度 0.75 M の系で擬似的に酸性土壌を調製し、検討を行った。

2.2.2 塩酸添加土壌および改質リグニンを用いた土耕実験

2.2.1 での検討により、塩酸添加土壌においてハツカダイコンの主根の生長量が抑制される条件が確認できたことより、本実験では AL を添加することにより、ハツカダイコンの主根の生長量が回復するかを検討した。また比較検討のために、これまでアルミニウム毒性の除去に有効であることが確認されているアルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニン (2.0-O₃A、4.0-O₃A) を用いた検討も行った。土耕実験の結果を図 104、および土耕実験前後における土の pH (H₂O) の値を表 42 に示す。

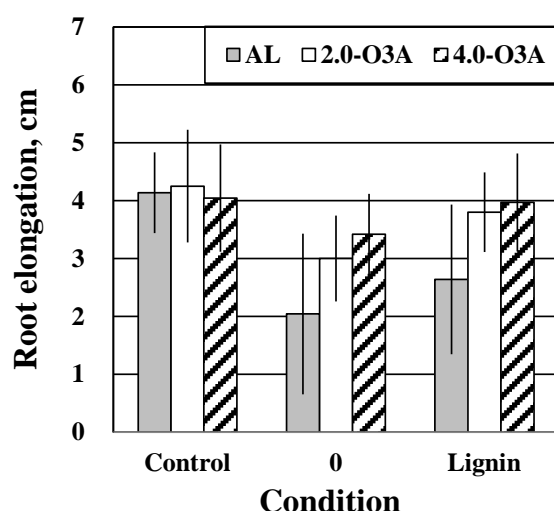


図 104 AL、およびアルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニン (2.0-O₃A、4.0-O₃A) を用いた塩酸添加土壌での土耕実験

表 42 AL、およびアルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニン (2.0-O₃A、4.0-O₃A) を用いた土耕実験前後における土の pH (H₂O)

	Control	0	Lignin
AL(前)	5.7	4.1	4.0
AL(後)	5.6	4.0	4.0
2.0-O ₃ A(前)	5.8	4.1	4.0
2.0-O ₃ A(後)	5.7	4.1	4.2
4.0-O ₃ A(前)	5.8	4.0	4.1
4.0-O ₃ A(後)	5.8	4.2	4.3

図 104 に示す通り、塩酸添加土壌を用いた系でも AL は根の生長量の回復に効果がないことが確認された。今回用いた AL は、アルカリ処理クラフトリグニンと同程度のアルミニウムとの錯体形成能およびその毒性除去能を有していることをこれまでに報告している。アルカリ処理クラフトリグニンよりも、よりアルミニウム毒性除去能が高いアルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニン（2.0-0₃A、4.0-0₃A）も用いて同様に検討した。結果、アルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニンを用いた系では塩酸無添加の系（Control）と比べ、同等程度の根の伸長量が得られた。ただし有意差検定の結果では、2.0-0₃A を添加した系（Lignin）では Control と同程度かつ塩酸添加土壌（0）とは有意な差が確認されたが、4.0-0₃A を用いた系では塩酸添加土壌（0）の根の生長量が良かったために、Control、0、4.0-0₃A 添加土壌（Lignin）のいずれも有意な差がないという結果となった。

3. 成果

今回の検討では、アルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニンである 2.0-0₃A を用いた場合のみ有意な差で根の生長量の回復が確認できた。

4. 課題（問題点）

AL についてもアルカリ処理およびオゾン酸化を行うことによって、塩酸添加土壌における根の生長量の回復に有効となる可能性が考えられる。塩酸添加土壌での根の生長量の抑制がアルミニウム毒性によるものとするならば、アルカリ処理およびオゾン酸化が上記の効果発現に有効である理由として、同処理はリグニンの水溶性の向上に有効であること、およびアルミニウムとの錯体形成に有効なカルボキシル基を導入できる点があげられる。これらの効果により、改質リグニンのアルミニウムとの接触効率が向上し、ならびにアルミニウムとの錯体形成能が向上した結果、アルミニウム毒性除去能が向上したことが推測できる。

（3）平成 24 年度

アルカリリグニンを用いた土壌改良資材の作成に関しては、通常、酸性土壌の改善に石灰質肥料・資材が使われることから、土壌が酸性のままアルミニウム除去資材を添加して植物を育てることは少ないものと思われる。こうしたことから、アルカリリグニンを炭酸カルシウム等の中和剤と比較して緩衝曲線を作成して異なった pH の土壌を調製し植物の生育試験を実施した。

1. 実験

1.1 土壌前処理とその後の pH 確認

実験に用いる黒ボク土（採取地；秋田県鹿角郡小坂町上向高寺）の pH を 4.5 以下にするため、硫黄を用いて前処理を行った。まず、採取した土壌をよく混合、風乾した後、2 mm のふるいに通し、石や根などを取り除いた。その後、乾土 1 kg に対して 1.71 g の硫黄を添加し、土壌最大容水量の 50% となるよう蒸留水を加えてよく混合した。混合した土壌は、グロースチャンバー内において、無灯下、30℃で 3 週間養生した。養生した土壌は風乾後、4 g の土壌に対し蒸留水 10 ml を添加し、1 時間振とうした。その後、ガラス電極で pH を測定した。

1.2 緩衝曲線の作成

pH 調整した土壌に必要な中和剤量を算出するため、炭酸カルシウム（CaCO₃）、アルカリリグニン（AL）、水酸化ナトリウム（NaOH）に対する緩衝曲線を作成した。尚、アルカリリグニンは、スプレードライヤーで乾燥処理したものであり、中和等の処理は全く行ってい

ない。

緩衝曲線の作成は、ポリ容器に乾土 5 g を入れ、各中和剤を段階的に加えた後、蒸留水 12.5 ml を加えてよく混ぜてから 24 時間静置した。尚、 CaCO_3 、AL は粉末、NaOH は溶液を添加した。静置後、更に 5 時間振とうし、細口のシリコン管を連結したエアーポンプを用い 2 L/分で 1 分間の空気を通気後、直ちにガラス電極で pH を測定した。緩衝曲線は、それぞれの中和剤に対し作成した。

1.3 植害回復試験

緩衝曲線から算出した中和剤を、硫黄で前処理した土壌に加えて pH5.0、6.0、6.8 の土壌を調整し、ポットでの食害回復試験を行った。

ポットはノイバウエルポット（樹脂製、内径 11.3 cm、高さ 6.5 cm）、植物はコマツナ（品種名；新黒葉小松菜）を用いた。なお、コマツナの種については、蒸留水を用いて比重選別を行った。pH 調整後の土壌水分量については、あらかじめ最大容水量の 60%となるよう蒸留水で調整し、その後、1 ポットに土壌を 350 g 充填し、選別したコマツナの種を 25 粒播種した。肥料は、市販の化成肥料（N : P_2O_5 : K_2O = 8:8:8）を 61.25 mg/ポット施用した。ポット数は、中和剤を添加しないブランクも含め、2 ポット/条件とした。

試験は、20℃及び約 10,000 lux、明期 12 時間、暗期 12 時間のグロースチャンバー内で行った。試験期間は 21 日間とした。試験期間中の水分調整については、試験開始後 10 日間は減水重量分を蒸留水で給水し、その後は植物の生育に応じて適宜補給した。生育期間中は記録写真を撮り、21 日目に各個体の新鮮重量を計測し平均値を算出した。

2. 結果

2.1 前処理後の土壌 pH

硫黄を添加して養生した土壌の pH は 4.5 であった。

2.2 緩衝曲線

図 105 に CaCO_3 、AL、及び NaOH それぞれの緩衝曲線を示す。緩衝曲線は中和剤によって異なるものの、 CaCO_3 と AL においては pH7 程度までは比較的よく似た挙動を示すことが確認された。図 106 より算出した結果、中和剤添加量は表 43 の通りとした。

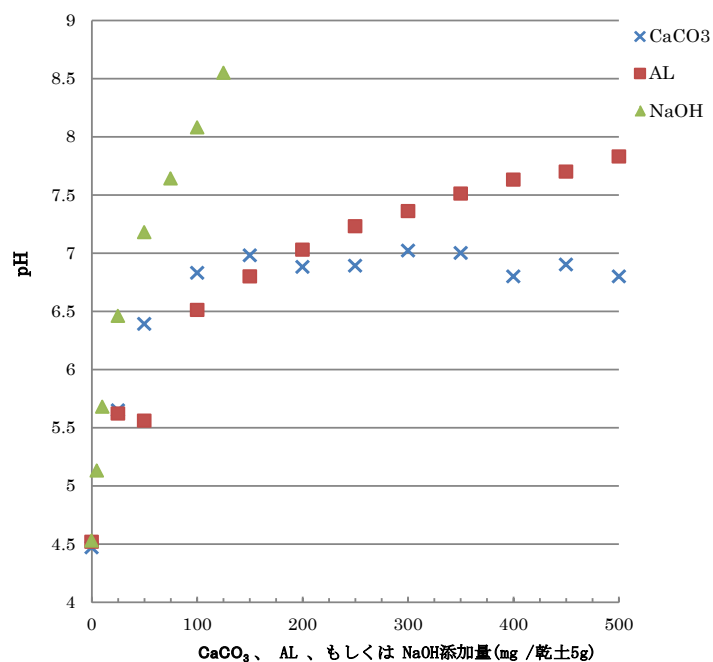


図 105 CaCO₃、AL、NaOH 添加時の緩衝曲線

表 43 添加量

目標 pH	添加量 (mg/乾土 5g)		
	CaCO ₃	AL	NaOH
5.0	10.6	10.9	4.42
6.0	36.8	57.0	10.6
6.8	100.0	150.0	35.4

2.3 植害回復試験

写真 34～36 に、生育 21 日後の pH ごとの写真を、図 106 に各条件の植物体 1 本あたりの新鮮重量平均を示す。なお、ブランクは b1 とし pH4.5 である。

苗の生長段階は、双葉から本葉 2 枚までの段階であった。目視において b1 と比較すると、AL-pH6.8 と NaOH-pH6.8 以外では生育の改善が認められたものの、葉が黄変する生理障害がほとんどのポットで認められ、全体的に生育は不良であった。

図 106 より、pH5.0 と pH6.0 では、土壌 pH が中性に近づくほど新鮮重量が増加し、重量は CaCO₃>AL>NaOH となった。葉の黄変はあるものの成長の改善は認められたと言える。AL の利用は、単に NaOH を添加した場合と比べ成長の改善が認められたものの CaCO₃ よりも効果は劣っている。pH6.8 では、pH5.0、6.0 と比較し、CaCO₃ の添加では新鮮重量がさらに増加した。一方、AL の添加 (AL-pH6.8) では NaOH の添加 (NaOH -pH6.8) と比べても発芽がほとんど見られず苗の生長もなかった。このことから、AL の過剰な添加は、植物の発芽・成長を阻害する可能性があることが示唆された。

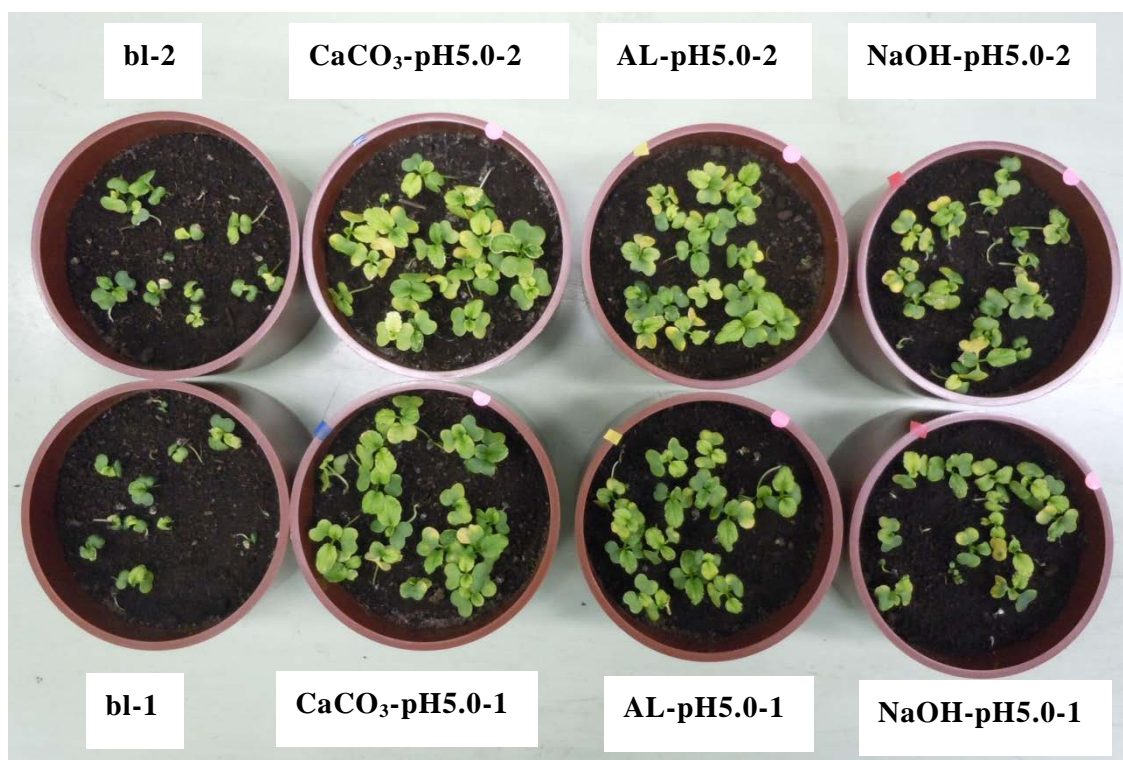


写真 34 生育 21 日後の bl と土壌 pH5.0 のポットの様子

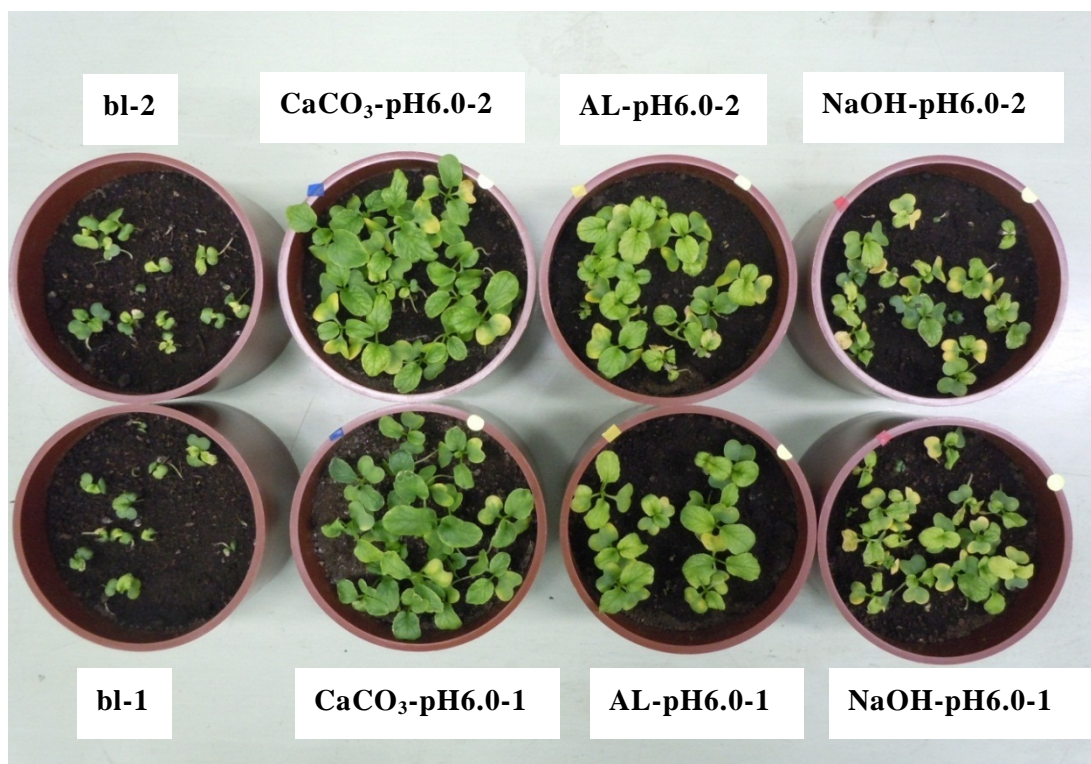


写真 35 生育 21 日後の bl と土壌 pH6.0 のポットの様子

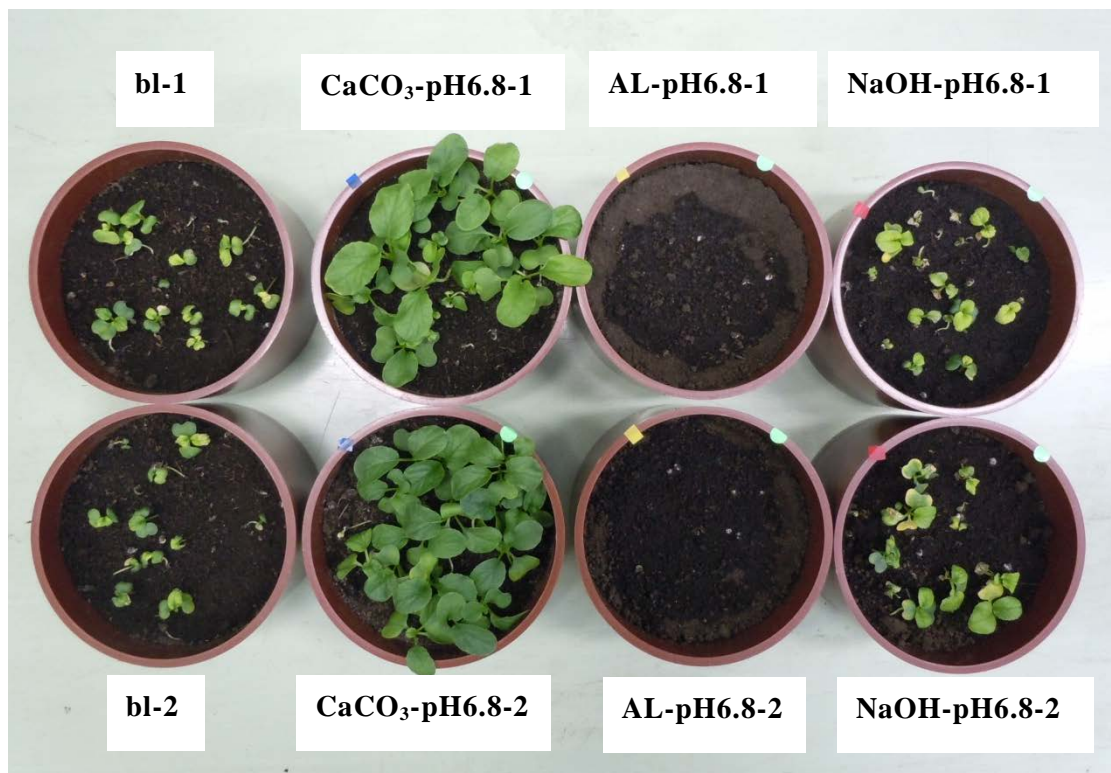


写真 36 生育 21 日後の bl と土壌 pH6.8 のポットの様子

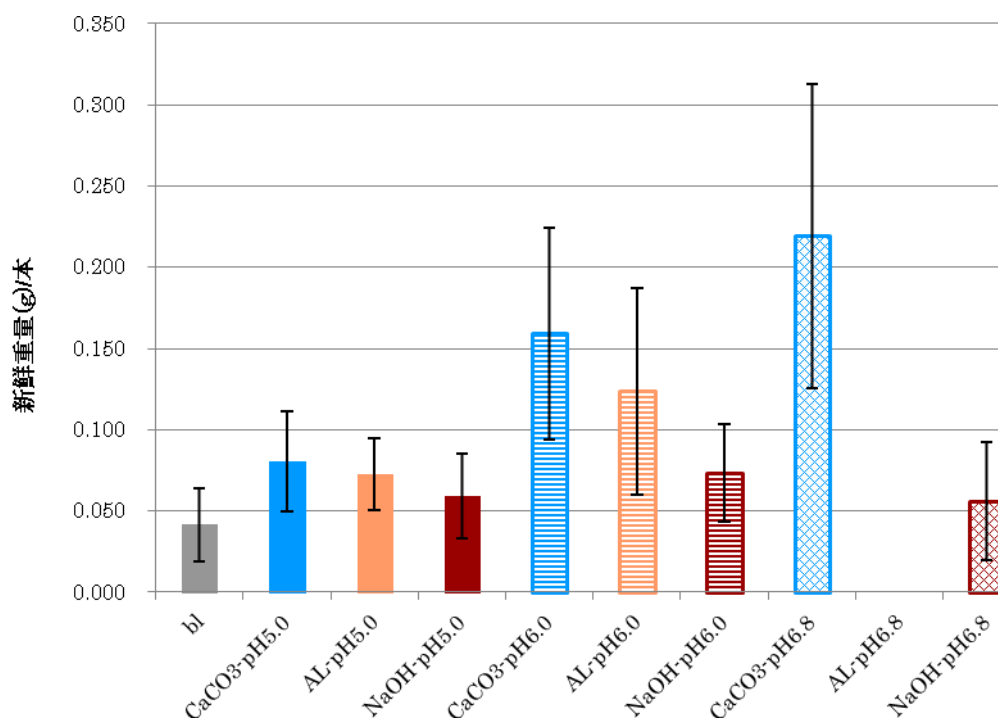


図 106 各条件の植物体 1 本あたりの新鮮重量平均

2.4 土壌抽出液の AL イオン濃度

植害回復試験後の土壌を酸性シュウ酸塩アンモニウム溶液で抽出したのち、脱イオン水で 125 倍希釈し、HACK 社の簡易水質分析計でアルミニウムイオン濃度を測定した。図 107 の結果から明らかなように AL の添加はブランクの土壌と比較してアルミニウムイオン濃度の低減に効果があることが見て取れる。しかしながら、土壌改良材として一般に使われる炭酸カルシウムではアルミニウムイオン濃度が高い値であっても大きな新鮮重量平均値が得られている。

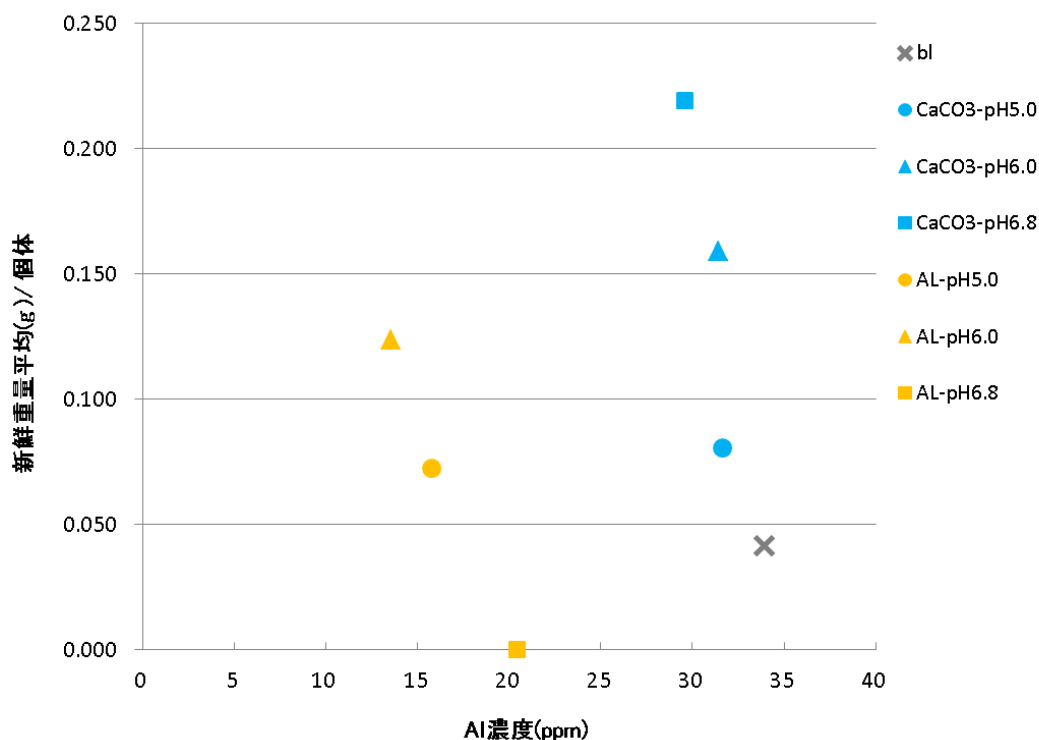


図 107 土壌抽出液の Al 濃度と個体新鮮重量の関係

3. 成果および課題（問題点）

アルカリリグニン（AL）を実土壌に用いた植害回復試験の結果、pH5.0 と pH6.0 においては単に NaOH の添加だけでない生育改善の効果が認められた。しかしながら、さらに pH を中性にするために AL 添加量を増したところ、全く植物が生育できない状況となった。pH6.8 まで AL を添加したあとでは、土壌がやや撥水性となり団粒構造が変化したことおよび高い Na イオン濃度が要因と思われたことから、Na イオンを透析により取り除いた AL をアンモニア水に溶解した後、土壌 pH を 6.5 に調製し植害回復試験を行ったが、効果は認められなかった。

水耕試験ではアルミニウム毒性の除去にアルカリリグニン利用の効果が認められたが、実土壌への応用については AL の溶出抑制ばかりでなく様々な因子が影響することから植害回復の効果は限定的であった。アルカリリグニンの土壌改良資材への利用についてはオゾン酸化などの改質技術を含め更なる検討を要する。

6-10-4-3 実施期間全体の達成状況・問題点

バイオエタノールの製造プラントから廃棄物として排出される黒液や酵素糖化残渣を混練型木質－プラスチック複合材（WPC）の原料として使用し各種の成形体を作成した。脱塩したアルカリリグニンを原料にした場合、WPC に優れた寸法安定性が得られることが明らかとなり、マテリアル利用の観点からは最も重要な成果である。しかしながら、機械的特性については、メリットとデメリットが混在した。こうした機械的特性のデメリットは、WPC の用途に応じた配合設計を行うことや二層成型などにより改善可能である。黒液の有効活用は十分に可能である。

黒液を活用したアルカリリグニンの土壌改良資材への利用については、水耕試験でアルミニウム毒性の除去に効果が認められた。しかしながら、実土壌への適応については AL の溶出抑制に効果が認められ植害回復能が認められたものの、その効果は土壌 pH に依存して限定的であった。オゾン酸化などの改質技術を含めた検討が必要であるが、一般的に使われる石灰資材等の効果と比較すると黒液活用の可能性は高くないものとする。

6-11 マテリアルバランス、エネルギー収支、エタノール製造ランニングコストの試算

6-11-1 実証目的及び課題

スギ材からのアルカリ蒸解・酵素糖化法による効率的バイオエタノール製造技術について、ランニングコスト及び消費エネルギー削減の観点からその実証規模での検証を図ることを目的とする。課題は、スギ材のアルカリ蒸解技術、連続固液分離洗浄技術、酵素のオンサイト生産技術、糖化技術及びリグニンの高付加価値マテリアル利用技術の実証である。

6-11-2 解決方法

スギ材の酵素糖化に適したアルカリ蒸解及び漂白条件を確立する。糖化酵素のオンサイト生産の炭素源としてスギパルプを使用することで、酵素コストの低減を図る。また、糖化時の攪拌をエアレーションで行うことにより、パルプと酵素の混合攪拌の消費エネルギーを低減させる。さらに、エタノール製造コスト 100 円/L を達成する副産リグニンの効率的調製及び有価物化を図る。

6-11-3 達成目標

エタノール収率 220L/t、エタノール製造コスト 100 円/L を達成目標とする。

6-11-4 達成状況及び問題点

6-11-4-1 マテリアルバランス

(1) 平成 23 年度

平成 23 年度の蒸解工程のマテリアルバランスとして、パルプ回収率は 44%、このパルプ 25kg をノッターで除塵し、フィルターで洗浄した時の回収率は 88%であった。パルプのハイポ漂白の効果で糖化収率が目標値を大きく上回り、糖化収率は 97.1%であった。また、発酵収率がろ過工程でのロスを含めて 93.6%となったので、酵素糖化液の 6 炭糖の回収率が 56.5%（対チップ）となり、発酵液でのエタノールを 6 炭糖に換算した結果、52.9%（対チップ）を回収したと試算された。このことから、チップ 1 トンからエタノール 209L が得られる計算となった。

(2) 平成 24 年度

平成 24 年度の実証運転では発酵収率 96.5%となったことから、チップ 1 トンからエタノール 216L が得られる計算となった。

6-11-4-2 エネルギー収支

平成 23 年度の実証運転におけるスギチップ 1t からエタノール 209L を製造するのに要した各工程でのエネルギー使用量は、蒸解工程 12,632MJ、除塵・洗浄工程 418MJ、酵素生産工程 294MJ、糖化工程 536MJ、ろ過濃縮工程 696MJ であった。また、黒液濃縮に要したエネルギー消費量は 4,500MJ であった。一方、黒液燃焼による回収エネルギー 12,240MJ、シール水からの蒸気潜熱 4,460MJ であった。また、生産物であるエタノール（209L）のエネルギー量は 4,993MJ である。以上より、エタノール製造工程のエネルギー収支は、消費エネルギー 19,075MJ、回収エネルギーは 21,693MJ となった。

6-11-4-3 エタノール製造ランニングコストの試算

酵素のオンサイト生産におけるランニングコストを実証試験の資材費等に基づいて試算した。

資材費はパルプ 40 円/kg、消泡剤 500 円/ℓとし、その他は化学工業日報社「15911 の化学商品」のデータを使用すると、9 月運転（培養液 300 ℓ、パルプ 30.4 kg）は 4,114 円であった（表 44）。培養時間は 144 h であったが、セルラーゼ活性が最高値を示した 120 h までの攪拌機や加熱器循環ポンプ、pH 調整ポンプおよびエアーの運転にかかる消費電力量を電流値から計算し、電力単価を 12 円/kWh とすると、電気代は 2,038 円であった。以上より、酵素のオンサイト生産におけるランニングコストは、6,152 円となった。実験室レベルの実験では、同時糖化発酵によりエタノール 1 ℓを生産するためには 10 g の酵素が必要であることを確認している。これを基に計算すると、必要な酵素コストは 15 円と計算され、市販酵素の値（110 円）やセルロース粉末を炭素源とした 23 年 11 月運転の値（56 円）から大きく低減され、目標値(15 円)を達成した(図 108)。しかしながら上記の結果は、*Aspergillus* 由来の β -グルコシダーゼを添加して得られた値である。

表 44 24 年 9 月運転オンサイト酵素生産における資材費

資材名称	単価	使用量	コスト
単位	円/kg	kg/バッチ	円/バッチ
硫酸アンモニウム	47.25	1.26	60
リン酸一カリウム	800	0.6	480
硫酸マグネシウム七水和物	65	0.09	6
塩化カルシウム（35%）	36	0.34	12
消泡剤	500	1.8	900
コーンスティープリカー	50	4.5	225
パルプ	40	30.4	1216
硫酸鉄(II)七水和物	30	0.0015	0.045
硫酸マンガン(II)一水和物	270	0.00048	0.13
硫酸亜鉛(II)七水和物	230	0.00042	0.097
塩化コバルト(II)六水和物	4200	0.0006	2.52
アンモニア水（25%）	85	13.55	1152
上水	0.2	300	60
資材費合計			4114

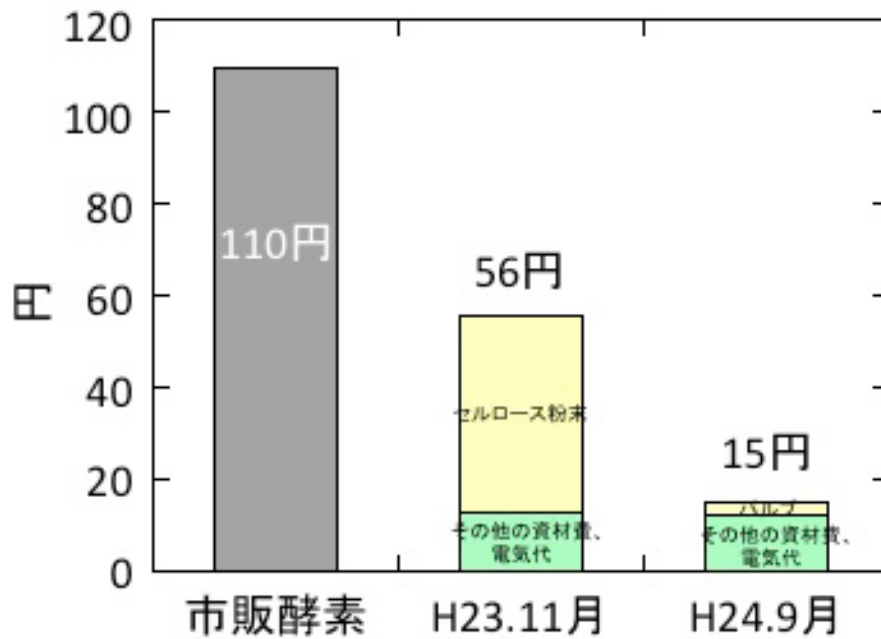


図 108 1L のエタノール生産に必要な酵素コスト

6-11-4-4 実施期間全体の達成状況・問題点

スギチップ 1t をアルカリ蒸解前処理、除塵・洗浄、糖化、発酵することにより、エタノール 216L が得られた。

エタノール製造工程におけるエネルギー収支は、消費エネルギー19,075MJ、回収エネルギーは 21,693MJ となった。ただし、蒸留・脱水工程の消費エネルギーは含まれていない。

酵素のオンサイト生産工程では、蒸解工程で得られるスギパルプの一部を炭素源として *Trichoderma* 菌を培養することによってランニングコストを大きく低減することができ、エタノール 1L の生産に必要な酵素コスト 15 円が可能となった。

7. 普及・啓発（再委託事業も含む）

7-1 事業実施期間中の外部視察等の対応

7-1-1 平成21年度

平成21年度におけるプラント外部視察等の一覧を表45～46に示す。

表45 森林総合研究所対応のプラント外部視察者一覧（平成21年度）

日 付	視 察 者
2010/3/8	財務省東北財務局秋田財務事務所 所長 田端、課長 菅野、総務課 鎌田
2010/3/2	(株) リコー 画像エンジン開発本部 田中、尾阪
2009/12/11	「バイオマス利活用地域説明会 in 秋田」参加者（株式会社 循環社会 研究所 村山彰啓氏ほか約20名
2009/11/20	新日鐵エンジニアリング（株）石橋、原田、御手洗、森
2009/11/13	国立大学法人 静岡大学 小嶋教授、鈴木教授
2009/11/10	日本製紙連合会 常務理事 上河、林材部 前田、日本製紙 森林科学 研究所 河岡、紀州製紙 生産本部 田中、日本製紙木 材 取締役 池田、王子製紙 資源戦略本部 辻本、日 本製紙 原材料本部 松本、日本製紙ケミカル 技術本 部 八代、中越パルプ 近藤、北上ハイテクペーパー パルプ製造部 真山、北越紀州製紙 海外・国内資源部 荒井
2009/11/6	仙台国税局消費税課
2009/11/6	(株) 川崎化成 田中
2009/11/5	(株) メッツォ オートメーション 土肥
2009/10/29	東北大学工学研究科中田俊彦教授のゼミ一行26名
2009/9/25	秋田県立鷹ノ巣農林高校大坂教諭ほか生徒10名
2009/9/10	紙パルプ技術協会 専務理事 豊福、王子製紙(株) 長塚、(株) 日 本紙パルプ研究所 海老沼、池水
2009/9/8	(株) バイオマテリアル in 東京 社長 泉、主研 矢口、研究員 藤 本、(株) 月島機械 研究開発本部 銅谷
2009/9/7	秋田県庁環境エネルギー推進課 草薙利健氏一行20名
2009/9/1	秋田県議会 福祉環境委員会／秋田県林業改良普及員研修
2009/8/31	秋田県議会 総務企画委員会
2009/8/27-28	研究独法バイオ燃料研究協議会第15回バイオマス合同研究会32名
2009/7/10	秋田県庁職員数名

表46 北秋田市役所対応のプラント外部視察者一覧（平成21年度）

日 付	視 察 者
2010/1/13	東北森林管理局次長、青森事務所副所長、秋田県【総勢3名】
2010/1/22	関東自動車工業（秋田県アドバイザー）、秋田県【総勢4名】
2009/12/25	東京大学大学院農学生命科学研究科鮫島教授 ほか2名
2009/12/4	秋田県由利地域振興局農林部 16名
2009/11/26	一関商工会議所 5名

2009/11/19	林野庁林務部企画課年次報告班動向分析係長山下 ほか 2 名
2009/11/17	青森県議会議員 9 名
2009/11/13	(社) 秋田県産業廃棄物協会 30 名
2009/11/10	小猿部地区自治会長連絡協議会 20 名
2009/10/30	秋田県自然エネルギー開発協会 12 名
2009/10/28	秋田エコマイスター県北協議会 41 名
2009/10/27	学校法人敬愛学園 国学館高等学校 52 名
2009/10/23	秋田県仙北市立西明寺中学校 32 名 / 八戸市民 1 名
2009/10/21	秋田県環境秋田創造課 6 名
2009/10/20	五城目森林組合 42 名
2009/10/16	北秋田市議会総務財政常任委員会 8 名
2009/10/15	大阪府環境農林水産部みどり・都市環境室 2 名
2009/10/14	鷹巣地区行政協力委員会 17 名 / 北秋田保健所環境班 35 名
2009/10/13	秋田商工会議所 28 名
2009/10/9	北秋田市部長会 9 名
2009/10/8	豊田市議会公明党豊田市議団 4 名
2009/10/7	秋田県生活環境部職員 34 名 / 久慈市役所職員 2 名
2009/10/6	山形県小国町議会運営委員会 9 名
2009/9/28	秋田県北部テクノプラザ 51 名
2009/9/15	鷹阿仁清掃興業 7 名
2009/9/14	伊藤技研 4 名
2009/9/10	大館北秋商工会工業部会 12 名
2009/9/8	秋田県議会議員 OB の会 11 名
2009/8/7	日本有機資源協会 2 名
2009/8/3	北秋田市商工観光課職員 3 名
2009/7/23	秋田県商工会連合会 19 名
2009/7/14	秋田県職員 6 名

7-1-2 平成22年度

平成22年度におけるプラント外部視察等の一覧を表47～48に示す。

表47 森林総合研究所対応のプラント外部視察者一覧（平成22年度）

日 付	視 察 者
2010/5/18	会計検査院第4局農林水産検査第4課1名
2010/6/4	マレーシア森林研究所副所長、国際農林水産業研究センター研究員 計2名
2010/7/9	(株)日揮 種田、上野(2名)
2010/7/9	東北林業試験研究機関連絡協議会 資源・環境専門部会16名
2009/7/9	秋田県森林技術センター2名
2010/7/12	森林総研理事(研究担当)1名

2010/7/15	(株) 国土防災技術 1 名
2010/9/30	林野庁事業評価委員 2 名、事業推進委員 1 名
2010/10/7	ダイセル化学工業 (株) 研究統括部 松山、新井 三井化学 (株) 生産技術センター 上原、松尾 (4 名)
2010/10/7	三菱重工 (株) 機械・鉄構事業本部 西山、先端機器部 鈴木 (2 名)
2010/10/8	長岡技術大学 森川、バイオインダストリー協会 小林 (2 名)
2010/10/8	長瀬産業 自動車材料事業部 藤原、ファインケミカル事業部 中東、工業材料事業部 浅野、環境・エネルギー事業部 南 (4 名)

表 48 北秋田市役所対応のプラント外部視察者一覧 (平成 22 年度)

日 付	視 察 者
2010/4/9	秋田県北秋田地域振興局長 ほか 1 名
2010/6/14	東北電力森吉発電所建設所 8 名
2010/6/25	七座公民館 2 5 名
2010/6/28	北秋田市議会議員 6 名
2010/7/6	全国展開支援事業推進委員 2 2 名
2010/7/7	秋田県林業木材産業課 4 名
2010/7/9	秋田県生活環境部 1 1 名
2010/7/14	秋田県学術振興課 3 名
2010/7/26	普蘭店市 (中国) 長ほか 1 1 名
2010/7/28	市原市議会議員 4 名
2010/7/29	大館市山田公民館 2 6 名
2010/7/30	北秋田市寄延自治会 1 5 名
2010/9/9	秋田県民文化政策課 2 5 名
2010/9/22	青森県監理課 5 名

7-1-3 平成 23 年度

平成 23 年度におけるプラント外部視察等の一覧を表 49 に示す。

表 49 プラント外部視察者一覧 (平成 23 年度)

日 付	視 察 者
2011/6/14	東日本高速道路株式会社東北支社管理事業部・大内 1 名
2011/8/29	八木澤商店 2 名
2011/9/2	岩手県立大学 3 年生 1 名
2011/9/7	独立行政法人・農研機構 2 名
2011/9/15	子吉川流域林業活性化センター 7 名
2011/9/29	西明寺中学校 (仙北市) 32 名
2011/10/25	阿仁・大阿仁財産区管理委員 12 名
2011/10/27	下北地域木質バイオマス普及推進研究会 1 2 名
2011/11/2	川崎重工業株式会社 2 名
2011/11/10	山形県村山総合支庁保健福祉環境部環境課 3 名
2011/11/29	秋田大学地域創生課 2 名

7-1-4 平成24年度

平成24年度におけるプラント外部視察等の一覧を表50に示す。

表50 プラント外部視察者一覧（平成24年度）

日 付	視 察 者
2012/4/24	住友林業（株）筑波研究所 1名
2012/4/24	日本製紙グループ本社、日本製紙総合研究所 2名
2011/5/11	横浜市資源リサイクル事業協同組合 1名
2011/5/11	神奈川県中小企業団体中央会 1名
2011/5/11	神奈川県産業技術センター 1名
2012/7/17	秋田県大仙市立桜木内中学校2年生 21名（学生17名、引率4名）

7-2 事業実施期間中の学会等の発表（学会発表・文章掲載・展示会発表等）

7-2-1 平成20年度

- 1) Koichi Yamamoto, Seiji Ohara, Kengo Magara, Masanobu Nojiri, Tsutomu Takano, Masaki Jinkawa: Bioethanol production and lignin utilization in the biomass town system of Kita-akita city, Proceedings of 5th Biomass-Asia Workshop (2008).
- 2) 山本幸一：木質バイオエタノールの概要説明、木質バイオエタノール製造実証プラント in 北秋田記念講演会（北秋田市文化会館） 2008.12
- 3) 野尻昌信：木質バイオエタノール生産技術、環境研究機関連絡会成果発表会 2008.11

7-2-2 平成21年度

- 1) 眞柄謙吾、池田努、野尻昌信、渋谷源：北秋田市木質バイオエタノール製造実証プラントの概要、紙パルプ研究発表会講演要旨集、76:140-141 2009.06
- 2) 眞柄謙吾、池田努、野尻昌信、渋谷源：木質バイオエタノール製造実証プラントの運転報告、紙パルプ技術協会年次大会講演要旨集、52:24-27 2009.10
- 3) 池田努、野尻昌信、眞柄謙吾：パルプ蒸解技術を用いたバイオエタノール生産－実証プラントの概要および運転状況、日本木材学会大会講演要旨集、60:企 P19-0900 (p.184) 2010.03
- 4) 大原誠資：北秋田市の木質バイオエタノール製造実証プラントについて、森林総合研究所成果発表（あきた水と緑の森林祭併催行事）発表要旨、1-8 2009.07
- 5) 大原誠資：木質バイオエタノール製造実証プラントの建設、グリーンスピリッツ、5(1&2):11-13 2009.09
- 6) 大原誠資：木質バイオマスの利活用 第1回、資源発生量とエネルギー利用、住宅と木材、33(386):4-5 2010.02
- 7) 相見 光・栗本康司・山内 繁、アルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニンとマンガンの錯体形成、第60回日本木材学会大会、2010.3.17
- 8) 佐々木靖・栗本康司・谷田貝光克、木質糖化残渣の吸放湿特性とその成型物の吸湿膨潤、第60回日本木材学会大会、2010.3.17
- 9) 大原誠資：アルカリ蒸解・酵素糖化法による木質バイオエタノール製造技術の開発、BioFuels World 2009 ビジネステクニカルセミナー（パシフィコ横浜）、2009.07
- 10) 眞柄謙吾、野尻昌信：木質バイオエタノール製造実証プラント、BioFuels World 2009 展示発表 2009.07

11) 野尻昌信：秋田スギからのバイオエタノール製造実証事業の紹介、新エネルギーセミナーin あきた 2009.11

7-2-3 平成 22 年度

- 1) 眞柄謙吾、池田努、野尻昌信：パルプ蒸解技術を用いたバイオエタノール生産、紙パルプ技術協会誌、64:3-9 2010.05
- 2) Aimi, H., K. Tahara, Y. Kurimoto, S. Yamauchi: Complex formation of ozone-treated kraft lignins with aluminum, J. Wood Sci. 56:133-139 (2010)
- 3) 大原誠資：木質バイオエタノール製造技術の開発、各地域における木質バイオマス利用への取り組み、p1 2011.03
- 4) 相見光・栗本康司・山内繁、オゾン酸化によるクラースンリグニンのアルミニウムとの錯体型性能およびその毒性除去能の向上、第 61 回日本木材学会、京都、2011. 3. 18
- 5) 佐々木靖、栗本康司、谷田貝光克、木質糖化残渣を用いた混練型 WPC の製造、第 61 回日本木材学会、京都、2011. 3. 18
- 6) 山崎翔子、石倉喜郎、金子舞、野尻昌信、五十嵐泰夫：アルカリ蒸解スギの酵素糖化、第 62 回生物工学会、宮崎、2010.10
- 7) 眞柄謙吾、野尻昌信：パイロットプラントによる木質バイオエタノール製造技術実証、バイオマスエキスポ 2010 展示発表（東京ビッグサイト） 2010.11
- 8) 大原誠資：木質バイオマス利用の現状と最新の研究開発、宮崎県木材利用技術センター客員研究員講演（宮崎県木材利用技術センター） 2010.11
- 9) 野尻昌信、澁谷源、池田努、眞柄謙吾：木質バイオエタノール製造実証施設（林野庁事業）概要、セルラーゼ研究会報、24:2、2010.07
- 10) 野尻昌信：木材からバイオエタノールを製造する新しい方法―北秋田市の建設した実証プラント―、季刊森林総研、10:5-7、2010.08

7-2-4 平成 23 年度

- 1) 佐々木 靖・栗本 康司・谷田貝 光克、木質糖化残渣の吸放湿特性とその成型物の吸湿膨潤、木材学会誌、57（1）：42-50（2011）
- 2) 眞柄謙吾、野尻昌信：アルカリ蒸解法による杉材のエタノール化、社団法人地域環境資源センター バイオエタノール通信 No.8
- 3) 大原誠資：木質バイオエタノール製造実証プラント、配管技術、54(2):31-38 2012.02
- 4) Hikaru Aimi, Kurimoto, Y. & Yamauchi, S. (2011), Development of an acid soil conditioning agent from lignin by ozone treatment III: improvement of ability of lignin to form an aluminum complex and to reduce aluminum toxicity after ozone treatment, JWS 57(4), 338-342.
- 5) 眞柄謙吾、野尻昌信：パイロットプラントによる木質バイオエタノール製造技術実証、バイオマスエキスポ 2011 展示発表（東京ビッグサイト） 2011.11
- 6) 大原誠資：木質バイオマス利活用技術の展望、環境バイオマスフォーラム 2011 講演資料集、104-123 (2011)
- 7) 野尻昌信：スギ林地残材からの木質バイオエタノール製造技術、B I O九州 200:19-22、2011.09

7-2-5 平成 24 年度

- 1) 大原誠資：木質バイオエタノール製造実証プラント、クリーンエネルギー、21(5):23-30 2012.05
- 2) 眞柄謙吾、池田努、野尻昌信、澁谷源：北秋田市木質バイオエタノール製造実証プラン

トの運転報告、紙パルプ研究発表会講演要旨集、79:136-137 2012.06

3) Yasuji Kurimoto and Sei Sasaki, Chemical Modification of Wood by Mechanochemical Processing and Its Application to Wood-Plastic Composites (WPCs), Proc. of 11th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, Shizuoka, Japan, 77 (2012) Nov.28-30

4) Kurimoto Y and Sasaki S, Preparation of Acetylated Wood Meal and Polypropylene Composites I: Acetylation of Wood Meal by Mechanochemical Processing and Its Characteristics, Journal of Wood Science (accepted)

5) Kurimoto Y and Sasaki S, Preparation of Acetylated Wood Meal and Polypropylene Composites II: Mechanical Properties and Dimensional Stability of The Composites, Journal of Wood Science (accepted)

6) 脇山慎平、石倉喜郎、野尻昌信、金子舞、新井博之、石井正治、五十嵐泰夫 : *Trichoderma reesei* によるアルカリ蒸解スギ基質での培養と糖化に関する研究、日本農芸化学会 2013、仙台、2013.03

7) 野尻昌信 : スギ林地残材の有効活用に向けてー林地残材からの木質バイオエタノール製造技術の開発ー、山林、1537:12、2012.06

8) 野尻昌信 : 木質バイオマスの糖化・発酵の現状と課題、農業、1560:27、2012.06

9) 渋谷源、真柄謙吾、野尻昌信、大原誠資 : 木質バイオエタノール製造実証事業報告ーアルカリ蒸解スギパルプによるセルラーゼ生産培養の検討ー、第 63 回日本木材学会、盛岡、2013.03

10) 山田竜彦、高橋史帆、浦木康光、中嶋勇、大原誠資 : 林地残材からのバイオエタノール製造工程で副産した針葉樹リグニンを用いたコンクリート用減水剤の特性、第 63 回日本木材学会、盛岡、2013.03

11) 野尻昌信、渋谷源、真柄謙吾、池田努、大原誠資 : 木質バイオエタノール製造実証事業報告ーソーダ・アントラキノン蒸解スギの酵素糖化ー、発酵実証、第 63 回日本木材学会、盛岡、2013.03

7-3 平成24年度に実施した成果報告（アグリビジネス創出フェアの発表内容等）

1) 平成 24 年度奈良県森林技術センター研究成果発表会特別講演

奈良県森林技術センター研究成果報告会（11 月 29 日、於高取町リベルテホール）の特別講演で、木質バイオマスのエネルギー利用の現状と課題について講演した。本講演会では、森林総合研究所で行っている木質バイオエタノール製造実証事業、トレファクションペレットの製造・利用技術及び樹木精油の実用化についての成果の概要を紹介した。

2) 平成 24 年度アグリビジネス創出フェア成果発表

アグリビジネス創出フェア（11 月 14～16 日、於東京ビッグサイト）において、2 件の展示発表「木質バイオマスからのエタノール製造技術の開発」及び「リグニン廃液を原料とした混練型 WPC」を行うとともに、5 年間の実証事業「木質バイオマスの大規模利用技術の開発」の成果発表を行った。巻末添付資料「10-2-2」及び「10-2-3」に展示パネル及び成果発表に使用した資料を示した。

3) 「新エネルギーin あきた 2013」で講演

「新エネルギーin あきた 2013（主催 秋田県、秋田県バイオエタノール推進会議）」において、バイオエタノール実証試験の報告を行う（3 月 22 日、於秋田県庁第 2 庁舎）。

8. 事業実施期間に得られた特許等の成果

本事業期間中に願出あるいは登録した特許はなし

9. まとめ

9-1 構築した製造システム

本実証事業における木質バイオエタノール製造システムは、前処理としてのアントラキノン添加ソーダ蒸解工程、糖化酵素のオンサイト生産工程、酵素糖化・発酵工程及び蒸解リグニンの分離とマテリアル変換工程から成る。本事業で構築した各工程の製造システムを下記に記す。

(1) 前処理

プレスチーム 100℃・20 分、昇温 170℃・30 分、滞留 170℃・120 分、チップ搬出 100℃・15 分の加熱温度スケジュール、活性アルカリ 15%、液比 5 の条件でスギチップをアルカリ蒸解し、その後、ハイポ漂白を行う最適前処理法を構築した。この条件での蒸解結果は、パルプ収率 44%、リグニン量 2.8%、未蒸解残渣 1.3%であった。

また、実験室規模の結果ではあるが、スギチップを常温常圧下でオゾン酸化し、その後、150℃または 170℃で 30-120 分間の熱水処理を行うことにより、チップ中のヘミセルロースの 50%以上を分離する方法を構築した。

(2) 糖化酵素のオンサイト生産

セルロース粉末の代わりに実証プラントで製造したパルプを炭素源としたこと、パルプを小分け投入することによって培養液の十分な攪拌を維持したこと、及び pH 自動調整装置の導入によって培養液の pH を最適条件に維持できたことにより、酵素生産コストの大幅な低減が可能になった。

(3) 酵素糖化・発酵

エアレーションによる攪拌方式の採用により、糖化時のパルプ濃度 3.5%を達成した。また、蒸解条件・漂白条件の最適化により、糖化時間 72 時間、酵素使用量 30FPU/g-パルプで酵素糖化率 97%、発酵時間 45 時間、発酵収率 97%のエタノール製造法を構築した。

(4) リグニンの分離とマテリアル変換

プラントで発生したリグニンを含む固形分 2~3%の黒液を固形分濃度 40~50%に濃縮するシステムを構築した。得られた濃縮黒液を噴霧乾燥することでリグニン粉末を調製し、北海道大学、(株)川崎化成工業等のリグニン研究開発機関に提供した。また、黒液を直接グリシジル化合物と反応させることで、市販品よりも優れたコンクリート減水剤を製造するシステムを構築した。

9-2 ビジネスモデルの検討（事業の内容・規模、コスト試算、エネルギー収支等）

9-2-1 ビジネスモデル検討のための生産規模の決定

プラントが立地する秋田県北秋田市が平成 20 年に策定したバイオマスタウン構想を見ると、林地残材の発生量は乾燥重量換算で 27,970 t/年とされている。林地残材の蒸解試験（6-1-4-13 参照）の結果から、林地残材のうち葉の部分はパルプ収率が 10%台と低く原料として適さないが、その他の枝や伐根部分は原料として使用可能であることが明らかとなった。よって発生量の約 30%が安定供給されると仮定した場合、約 8000t/年の製造規模となる。実証プラント計画時の前提条件である設備年間稼働日数：330 日/年、24 時間稼働をあてはめると、1 日あたりの原料処理量は約 25 トンとなるので、第一案の生産規模を原料処理量 25t/日とした。次に、本事業で前処理法に採用したソーダ・アントラキノン蒸解は、今日国内の製紙工場で採用され設備が稼働しているクラフト法とほぼ同様の設備で実施できるため、クラフト蒸解法の連続蒸解釜を用いた最少実施例 250t/日を第二案とした。さらに、クラフト蒸解法の国内における大規模実施例として 2500t/日を第三案に付

け加えた。

上記の前提生産規模と、平成 21 年 7 月から平成 24 年 9 月までのプラント実証運転で得られたプロセスデータを基礎に、マテリアルバランス、エネルギーバランスおよびコスト計算を、前処理部分は 株式会社 Biomaterial in Tokyo（千葉県柏市柏の葉 5-4-19）、糖化・発酵・蒸留部分は 木村化工機株式会社（兵庫県尼崎市杭瀬寺島二丁目 1 番 2 号）に委託し、その報告書を元にしてビジネスモデルを検討した。尚、この試算ではパルプ 1BDT より製造可能なエタノール量を 210L としたが、H24 年度の実証運転では 220L まで収量が高めることが可能となった。よって、糖化・発酵・蒸留を含めた全プロセスのコスト試算では 220L/パルプ 1BDT を用いた。

9-2-2 マテリアルバランス、エネルギーバランス及びコスト試算

9-2-2-1 前処理工程のマテリアルバランス、エネルギーバランス及びコスト試算

以下に、株式会社 Biomaterial in Tokyo による試算報告書を転載する。

「アルカリ蒸解前処理を用いた酵素法によるバイオエタノール製造ビジネスモデル（前処理）の提案資料作成報告書」

概要

独立行政法人森林総合研究所殿より、アルカリ蒸解前処理を用いた酵素法によるバイオエタノール製造ビジネスモデル（前処理）の提案資料作成の委託を受け、以下の資料を作成した。

(1) 原料絶乾チップ 25 t/日、250 t/日の生産規模のパルプ製造設備として、

- 1) 縦型連続蒸解装置
- 2) 中濃度酸素脱リグニン装置
- 3) 中空プレート式黒液濃縮装置
- 4) 酸化鉄流動媒体流動床炉エネルギー回収装置
- 5) 酸化鉄直接苛性化装置
- 6) 標準活性汚泥装置
- 7) 1)～6) の付帯設備

から構成されるプラントを採用した場合の概略の設備フロー、エネルギー収支、物質収支より余剰エネルギーを試算した資料

(2) 1)～7) の既存の装置の設備コストの資料から、2/3 乗則、物価変動指数及び為替により、原料絶乾チップ 25 t/日、250 t/日の生産規模のパルプ製造設備のプラントコストを 2011 年の設備コストとして試算した資料

(3) 原料絶乾チップ 25 t/日、250 t/日の生産規模の前処理パルプ製造の固定費（プラントの減価償却費、税、金利、労務費）及び変動費（原料費、薬品費、用水費、排水処理費、保全修理費）をプロセスデータ、統計資料、文献資料等より試算し、製造コストを積算した資料

(4) 生産規模が小さく設備の減価償却費が割高になるため、参考まで原料絶乾チップ 2,500 t/日の生産規模での製造コストを試算した資料

1. はじめに

独立行政法人森林総合研究所殿より、アルカリ蒸解前処理を用いた酵素法によるバイオエタノール製造ビジネスモデル（前処理）の提案資料作成の委託を受けたので、以下にその結果を報告する。

2. 委託内容

アルカリ蒸解前処理を用いた酵素法によるバイオエタノール製造ビジネスモデル（前処理）の提案資料作成のため、木質バイオエタノール製造実証事業で得られたプロセスデータを基に、既存のパルプ蒸解、漂白、洗浄、エネルギー回収及び苛性化工程データをあてはめ、原料処理量 25 トン/日及び 250 トン/日の生産規模で、プロセスフロー提示、エネルギー収支、物質収支及びコスト試算等の提案資料を作成した。

資料作成にあたり、提示された木質バイオエタノール製造実証事業で得られたプロセスデータを表 51 に示す。

表 51 木質バイオエタノール製造プロセスデータ

項目	単位	設定値
試算対象範囲		蒸解、酸素脱リグニン、 洗浄、黒液濃縮、熱回収、 苛性化、排水処理工程
設備コスト	円	個別
比例費コスト	円	個別
スギチップ組成		
セルロース	%	52.8
ヘミセルロース	%	17.3
リグニン	%	31.4
(計)	%	(101.5)
スギチップ中性糖組成		
アラビノース	%	2.0
ラムノース	%	0.2
ガラクトース	%	2.0
グルコース	%	73.8
キシロース	%	8.0
マンノース	%	14.0
(計)	%	(100.0)

(表 51 続き 1)

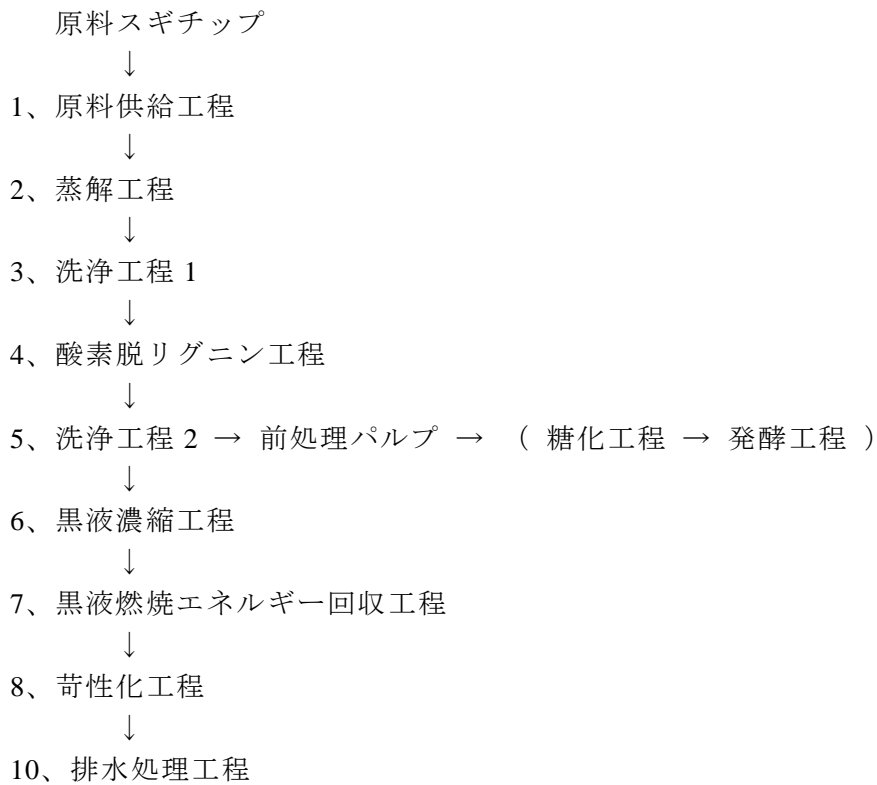
容積重	m3/BDTチップ	300
チップ水分	%	50
チップ価格	円/BDTチップ	13,000
蒸解方法	—	連続ソーダAQ蒸解
蒸解条件		
アルカリ添加率 as NaOH	%	19.5
苛性ソーダ価格	円/kg	100
キノン添加率	%	0.1
SAQ単価 (as 23% AQ sol.)	円/kg	200 (25 BD Chip T/day)
	円/kg	180 (250 BD Chip T/day)
液比	—	5
昇温時間	min	30
蒸解温度	℃	170
保持時間	min	120
蒸解パルプ性状		
カップー価	—	19
収率	%	44
蒸解パルプ組成		
リグニン量	%	2.8
中性糖組成		
アラビノース	%	0.2
ラムノース	%	0
ガラクトース	%	0.3
グルコース	%	85.4
キシロース	%	5.1
マンノース	%	9.1
(計)	%	(100.1)

(表 51 続き 2)

酸素脱リグニン条件		
酸素圧	kg/cm ²	6
温度	℃	90
時間	min	30
アルカリ添加率	%/pulp	5
パルプ濃度	%	10
酸素漂白パルプ組成		
リグニン量	%	1.5
出口パルプ濃度	%	50
黒液濃縮、熱回収、苛性化		
黒液燃焼濃度	%	80
黒液発熱量	MJ/BDkgBL	15.88
苛性化率（直接苛性化）	%	90
用排水		
用水量	m ³ /BDT	
用水単価	円/m ³	10
排水量	m ³ /BDT	
排水単価	円/m ³	
排水処理法	—	標準活性汚泥法
年間操業日数	日/年	330
操業形態		連続操業
就労形態		4直3交代
就労人員	人/直	2～3
労務費単価	円/人・年	国交省発表単価
その他		指定のない項目は常識的数値を使用すること

3. 前処理プロセスフロー

既存のパルプ蒸解、漂白、洗浄、エネルギー回収及び苛性化工程の前処理プロセスフローとした。前処理プロセスフロー図を図 109 に示す。



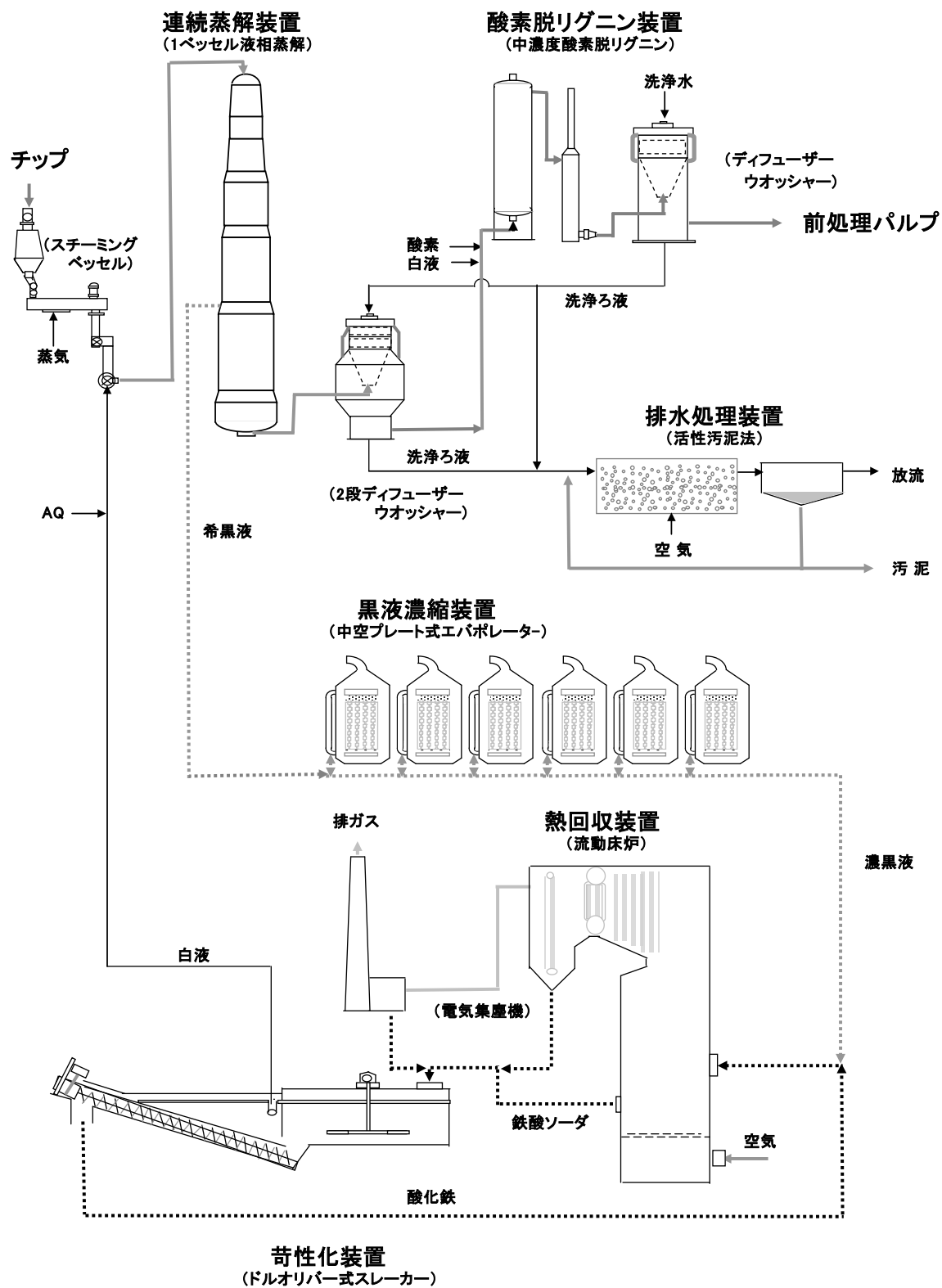


図 109 前処理プロセスフロー図

4. 前処理プロセスの概要

4.1 蒸解工程

蒸解装置は、製紙産業において実際に大多数の連続化学パルプ製造工場で採用されている縦型の連続蒸解装置を採用した。この装置は自動化されており、省エネルギーにも優れ、労働生産性が高く、大型化も容易であることからこの方式を提案する。

蒸解装置の概略の推定仕様を表 52 に示す¹⁾。

表 52 連続蒸解釜推定仕様

チップ処理量	BD Chip T/day	25	250	2,500
生産規模	ADPT/day	12.2	122.2	1,222
試算蒸解連釜容積	m ³	19.73	197.3	1,973
推定 半径	m	0.74	1.58	3.41
推定 高さ	m	6.23	26.8	57.2

4.2 未晒パルプ洗浄工程

未晒パルプ洗浄装置は 2 段ディフューザーウオッシャーを採用した。希釈係数は 2.22 とし、希釈液は酸素脱リグニン工程の洗浄ろ液を使用するものとする。また、未晒パルプの洗浄後のパルプ濃度は、薬品として蒸解白液をアルカリとして添加のため希釈されるので、酸素脱リグニン工程でのパルプ濃度を 10% で処理するためには、パルプ濃度を 12% まで濃縮して酸素脱リグニン工程へ供給する。

洗浄装置の概略の推定仕様を表 53 に示す¹⁾。

表 53 ディフューザーウオッシャー推定仕様

チップ処理量	BD Chip T/day	25	250	2,500
生産規模	ADPT/day	12.2	122.2	1,222
推定洗浄面積	m ²	5.4	54.4	545

後述する蒸解設備のコストにはスチーミングベッセルから未晒パルプ洗浄機までを含んだコストとする。

4.3 酸素脱リグニン工程

酸素脱リグニン装置は中濃度酸素脱リグニン装置とし、酸素は液体酸素を購入し、利用する。アルカリは白液を使用し、酸素、蒸気とともに中濃度ミキシングポンプに圧入し混合してリアクターで酸素脱リグニンする。パルプの流れはアップフローとし、酸素脱リグニン終了後の洗浄は、ディフューザーウオッシャーを採用し、洗浄液は清水使用する。洗浄

ろ液は未晒しパルプの洗浄液として使用する。

洗浄装置を含めた酸素脱リグニン設備の概略の推定仕様を表 54 に示す¹⁾。

表 54 酸素脱リグニン装置推定仕様

チップ処理量	BD Chip T/day	25	250	2,500
生産規模	ADPT/day	12.2	122.2	1,222
推定容積	m3	5.3	52.7	527
推定洗浄面積	m2	2.0	20.3	203

洗浄済の酸素脱リグニンパルプは、完成パルプとして、この後、糖化・発酵処理してバイオエタノールを製造するが、洗浄終了後のパルプはベルトプレス等のパルプ脱水設備でパルプ濃度を 50%まで脱水する。

後述する酸素脱リグニン設備のコストは、中濃度ミキシングポンプからパルプ脱水設備までを含んだコストとする。

4.5 黒液濃縮工程

黒液濃縮は、連続蒸解釜蒸解ゾーンの下部から抽出した希黒液を回収ボイラーで燃焼するために濃縮する工程である。濃度 80%の黒液をエネルギー回収工程で燃焼するためには、黒液は高濃度になると粘度が高くなり、従来からの細管式エバポレーターでは濃縮が困難である。このため、中空プレート式エバポレーターを採用し、6 缶 6 重効用とする。

黒液濃縮装置の概略の推定仕様を表 55 に示す。

表 55 黒液濃縮装置推定仕様

チップ処理量	BD Chip T/day	25	250	2,500
生産規模	ADPT/day	12.2	122.2	1,222
希黒液処理量	25% Solid T/Hr	3.2	32.5	325
濃黒液生産量	80% Solid T/Hr	1.0	10.1	101
黒液水分蒸発量	Water T/Hr	2.2	22.3	223

後述する黒液濃縮工程の設備のコストは、希黒液タンクから濃黒液タンクまでを含んだコストとする。濃黒液タンクは黒液の流動性を保つため、蒸気による間接加熱器を装備するものとする。

4.6 エネルギー回収工程

エネルギー回収装置は、酸化鉄による直接苛性化法を採用するため、黒液の燃焼生成物である炭酸ソーダと酸化鉄を炭酸ソーダの融点 851℃以上の高温で反応させ、鉄酸ソーダ

にする必要がある。反応速度を加速するため、黒液は可能な限りの高温燃焼する必要がある、燃焼温度は 1000℃とした。黒液の高温燃焼は、ボイラーで発生する蒸気の温度及び圧力の上昇が可能になり、エネルギーの更なる有効利用が可能となる。発生蒸気の蒸気温度は 541℃とし、蒸気圧力は 13.4MPa となり、従来の黒液濃度 70%の蒸気温度 500℃、蒸気圧力は 10MPa に比較してボイラー効率 4%向上するといわれている²⁾。

提案する黒液燃焼炉の形式は、燃焼性生成物である鉄酸ソーダが固体であるため流動床炉とし、流動媒体としては、98%程度の高純度酸化鉄であるブラジル産の鉄鉱石を使用する。燃焼生成物である鉄酸ソーダは、流動媒体のキャリーオーバーとして系外に取り出し次工程である苛性化装置に鉄鉱石の粒径は、流動床炉での流動性を維持するため、粒径 0.2～1mm の粒子として使用し、流速を 0.7m/s 程度で流動化できる。鉄鉱石の粒子径は小さいほど表面積が大きくなり、黒液の燃焼生成物である炭酸ソーダとの反応性は向上するが、小さすぎると流動化させるための気流で飛散し、流動層を維持することができない。鉄鉱石粒子は、流動化及び苛性化工程での粒子同士の衝突等により微細化し飛散するため、流動媒体として再使用できない。このため、濃度 50～60%の黒液を 5%ほどバインダーとして微粉化鉄鉱石に添加混合し、シート状に圧縮したのち、破碎して適性粒径に造粒する再粒子化が必要である。

エネルギー回収装置の概略の推定仕様を表 56 に示す³⁾。

表 56 エネルギー回収装置推定仕様

チップ処理量	BD Chip T/day	25	250	2,500
生産規模	ADPT/day	12.2	122.2	1,222
黒液処理量	BDBL kg/Hr	916	9161	91,606
流動床面積	m2	2.2	21.9	219

また、蒸解法がソーダキノン蒸解で黒液に硫黄分が含まれていないため、黒液を燃焼した排ガスには、亜硫酸ガスが含まれてない。排ガス温度を 100℃以下にし、排ガス中の水蒸気が凝集してミストになっても、亜硫酸ガスがないため硫酸ミストが生成しない。このため、排ガスによる煙道腐食がなく、煙道腐食を防止するための 120℃以上の排ガス温度での排出は必要ない。このことにより、排ガス温度を 100℃まで低下することが可能であり、この分熱回収量が増大する。

排ガス量の試算において、黒液の有機物の炭素、水素、酸素の元素組成により変動するが、黒液の有機物の元素組成は、文献 6)の針葉樹の黒液の炭素、水素、酸素比 = 30.2 : 3.96 : 10.71 を用い、パルプ収率以外のチップ成分が黒液の有機分であり、白液添加による苛性ソーダと同伴炭酸ソーダが無機分であると仮定して算出した。

後述するエネルギー回収工程の設備のコストは、流動床炉、ボイラー及びこれらの付帯設備のほか微細粒子の圧縮造粒設備までを含んだコストとする。

4.7 苛性化工程

黒液の燃焼により生成した鉄酸ソーダを加水分解して苛性ソーダを得る苛性化装置は、炭酸ソーダ水溶液に生石灰を添加して苛性ソーダを得るK Pの苛性化装置として使用されているドルオリバー式のスレーカーと同じタイプの装置を採用する。

苛性化設備の概略の推定仕様を表 57 に示す³⁾。

表 57 苛性化設備推定仕様

チップ処理量	BD Chip T/day	25	250	2,500
生産規模	ADPT/day	12.22	122.2	1,222
白液処理量	m3/day	8.10	81.0	810
アルカリ添加率	%	19.5	19.5	19.5
白液濃度	g/L as NaOH	200	200	200
スレーカー容積	m3	0.63	6.3	63
白液タンク	m3	34.6	346	3,464
白液クラリーファイア	m3	16.7	167	1,668
弱液タンク	m3	6.0	60	603
弱液クラリーファイア	m3	28.2	282	2,822

後述する苛性化工程の設備のコストは、苛性化装置及び白液中の懸濁酸化鉄を沈降分離する白液クラリーファイアー、白液タンク及び沈降分離した酸化鉄を清水で洗浄した洗浄ろ液を貯留する弱液タンクまでを含んだコストとする。

4.8 排水処理工程

排水処理工程は、一般に使用されている標準活性汚泥法を採用し、汚泥は脱水後焼却し、焼却灰は埋め立てもしくはセメント等への有効利用をするものとして処分する。

後述する苛排水処理工程の設備のコストは、活性汚泥層から余剰汚泥の脱水、焼却設備までを含むものとし、製造コストには焼却灰の輸送及び処分費まで含むものとする。

5. 物質収支、エネルギー収支

5.1 物質収支、エネルギー収支について

各工程間の物質収支、エネルギー収支の概略図を図 110 及び図 111 に示す。物質収支は絶乾完成パルプ 1 トンを製造するための各物質のトン数の収支で表示してある。

詳細な物質収支、エネルギー収支は、各工程毎の物質収支、エネルギー収支を図 112～117 に示す。各工程でのフローをブロックで示し、各ブロックダイアグラムに番号を付

し、そのブロックダイアグラムにおける各物質の重量組成を絶乾完成パルプ 1 トンあたりの重量として表示し、必要に応じて保有エンタルピーも表示した。

さらに、物質収支、エネルギー収支の試算に用いたデータ及び引用したデータの参考文献名、出典資料名を表 59 の備考欄に、本報告書末尾の引用文献及び資料の番号で示した。引用データは主として 4) 紙パルプ技術協会「クラフトパルプ」(1996)、紙パルプ技術協会誌、5) PAPERMAKING SCIENCE AND TECHNOLOGY" (1997) Vol. 6、6) 製紙技術研究組合第一研究技術部部会報告書 (1987.) 及び 1) A 社資料を参考とした。

エネルギーバランスで基本となる黒液の固形分得量 (絶乾パルプあたりの絶乾黒液固形分量) は蒸解パルプ収率、蒸解薬品添加率から求め、1.82 が得られた。文献 4) の 157 ページには針葉樹の黒液固形分得量の例として 1.5~1.8 と示されており、得られた黒液固形分得量はこの範囲にあるものと考えている。計算で得られた黒液固形分得量が高めになっているのはパルプ収率が低く、薬品添加率が多いため、その分黒液の固形分が増加したためと考えられる。

また、黒液の元素分析値については、スギ材のソーダ蒸解黒液の分析値がなかったので、スギと同じ針葉樹である文献 6) の針葉樹 (ダグラスファ) のソーダ蒸解黒液の黒液分析値の C,H,O の元素比率を採用し、計算された黒液有機分をこの比率で按分して、黒液の燃焼排ガスの組成を求めた。

ボイラー効率は、72.8%と多少高めに計算されたが、出熱の項目が全て網羅してないためと考えられる。ちなみに文献 4) ではボイラー効率が 70.1%、資料 6) では 71.1%となっており、ほぼ同様の範囲にあるものと考えられる。

5.2 物質収支フロー

図 110 に、概略の物質収支フローを示す。

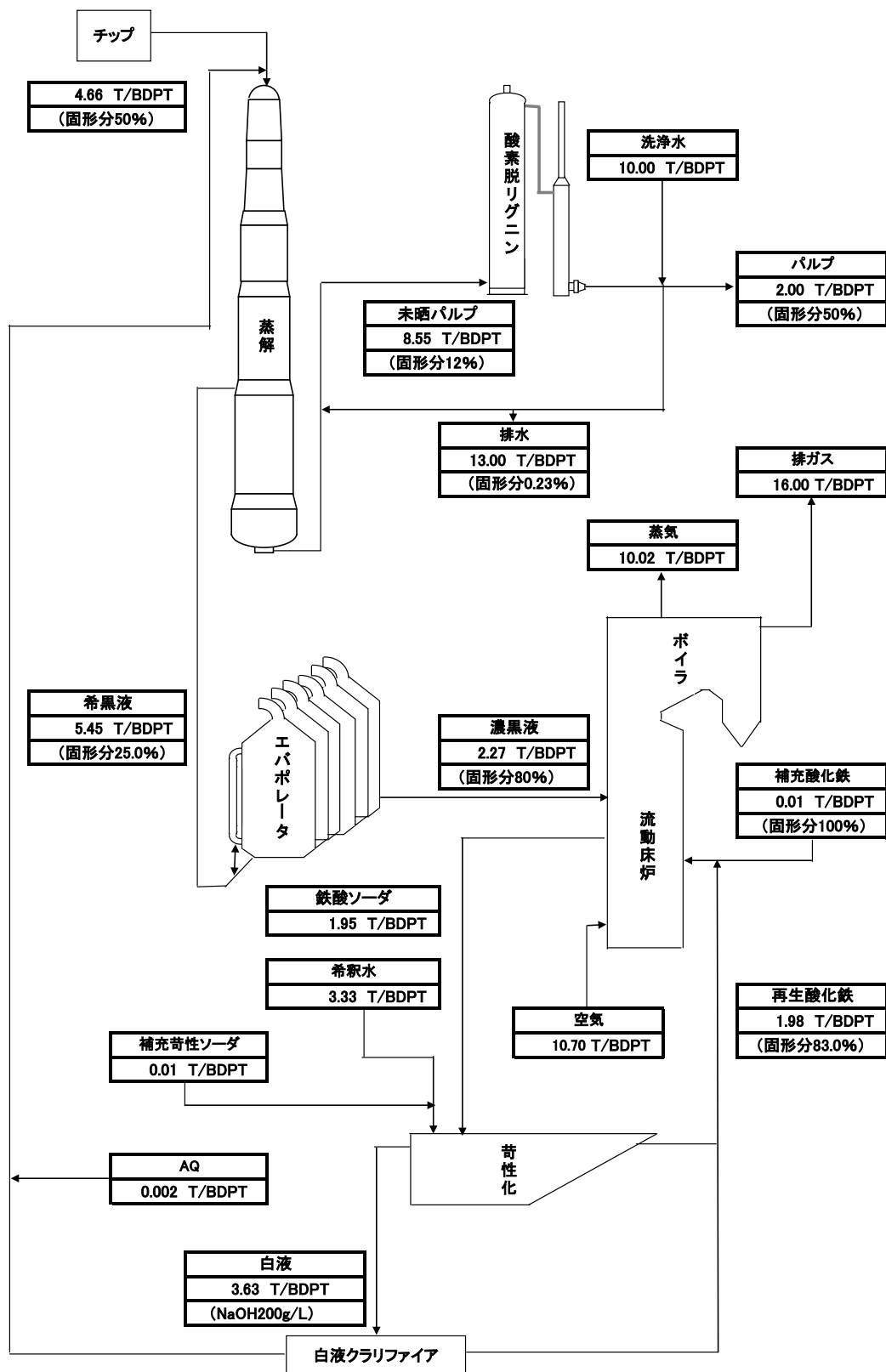


図 110 概略の物質収支フロー

5.3 エネルギー収支フロー

図 111 にエネルギー収支フローを示す。

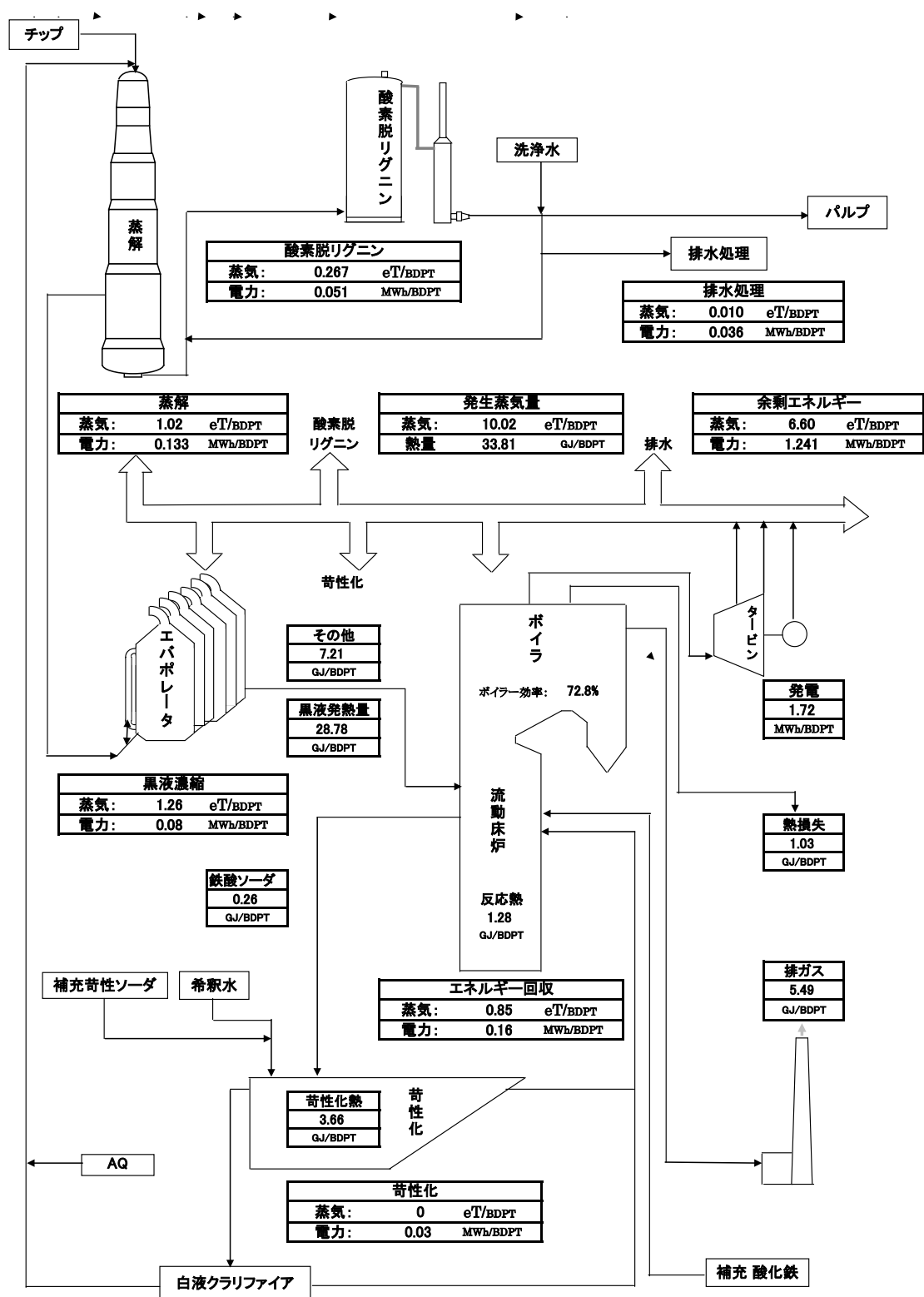
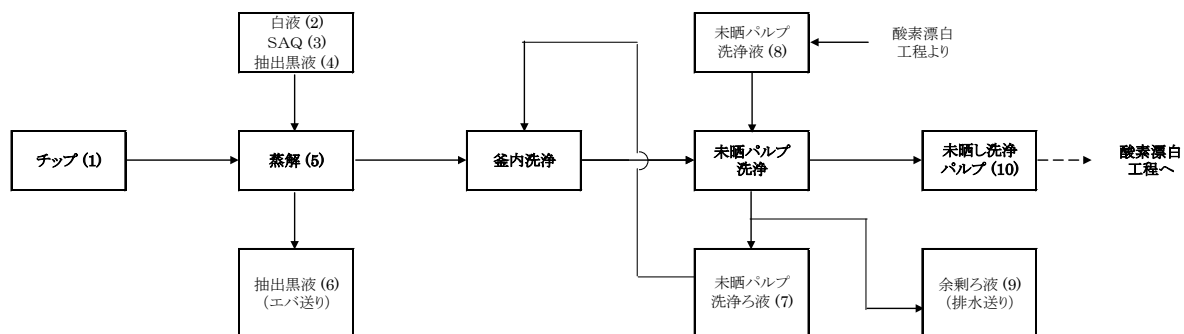


図 111 概略のエネルギー収支フロー

5.4 蒸解工程、未晒パルプ洗浄工程の物質、エネルギー収支

図 112 に蒸解工程、未晒パルプ洗浄工程の物質、エネルギー収支を示す。

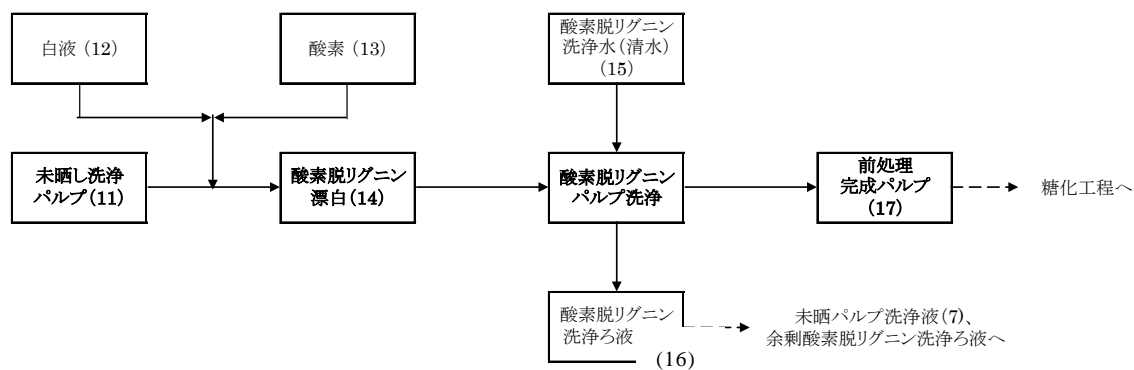


項目	単位	チップ (1)	白液 (2)	SAQ (3)	抽出黒液 (4)	蒸解 (5)	抽出黒液 (6)	未晒 パルプ 洗浄ろ液 (7)	酸素漂白 洗浄ろ液 (8)	余剰ろ液 (9)	未晒 パルプ 洗浄液 (10)	未晒 洗浄 パルプ (11)
固形分量	BDT/BDPT	2.331				1.026						1.026
固形分含水量	T/BDPT	2.331										
液量	T/BDPT		2.20	0.010	2.755		7.26	11.22	8.44	5.0	8.44	8.55
液含水量	T/BDPT		1.68	0.008	2.068		5.45	11.22	8.44	4.92	8.40	7.52
溶解固形分量	BDT/BDPT		0.521	0.003	0.687		1.81	0.0017	0.008	0.0843	0.0479	0.017
溶解有機分量	BDT/BDPT			0.002								
溶解無機分量	BDT/BDPT		0.521	0.000								
NaOH	BDT/BDPT		0.455	0.000								
Na2CO3	BDT/BDPT		0.067									
蒸解反応熱	MJBDPT					0.508						
消費蒸気量	eT/BDPT					1.021						
消費電気量	MWh/BDPT					0.133						

図 112 蒸解工程、未晒パルプ洗浄工程の物質、エネルギー収支

5.5 酸素脱リグニン工程の物質、エネルギー収支

図 113 に酸素脱リグニン工程の物質、エネルギー収支を示す。

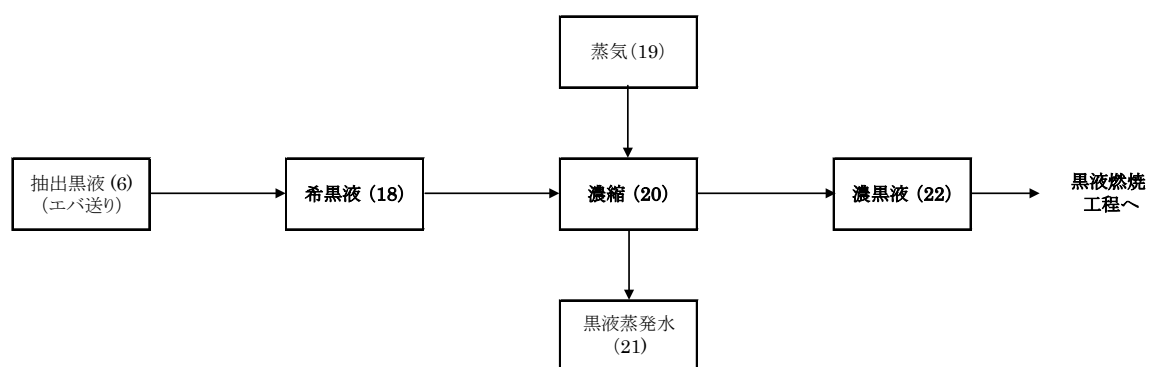


項目	単位	未晒 洗浄 パルプ (11)	白液 (12)	酸素 (13)	酸素脱 リグニン (14)	酸素脱 リグニン 洗浄液 (15)	酸素脱 リグニン 洗浄ろ液 (16)	前処理 完成 パルプ (17)
固形分量	BDT/BDPT	1.026			1.026			1.000
固形分含水量	T/BDPT							1.000
液量	T/BDPT	8.55	0.96		9.51	4.89	3.33	
液含水量	T/BDPT	7.52	0.73		8.26	4.89	3.33	
溶解固形分量	BDT/BDPT	0.017	0.228		0.245	0.008	0.00	
溶解有機分量	BDT/BDPT							
溶解無機分量	BDT/BDPT							
NaOH	BDT/BDPT		0.199		0.199			
Na ₂ CO ₃	BDT/BDPT		0.029		0.029			
酸素	T/BDPT			0.026				
消費蒸気量	eT/BDPT			0.267				
消費電気量	MWh/BDPT			0.051				

図 113 酸素脱リグニン工程の物質、エネルギー収支

5.6 黒液濃縮工程の物質、エネルギー収支

図 114 に黒液濃縮工程の物質、エネルギー収支を示す。

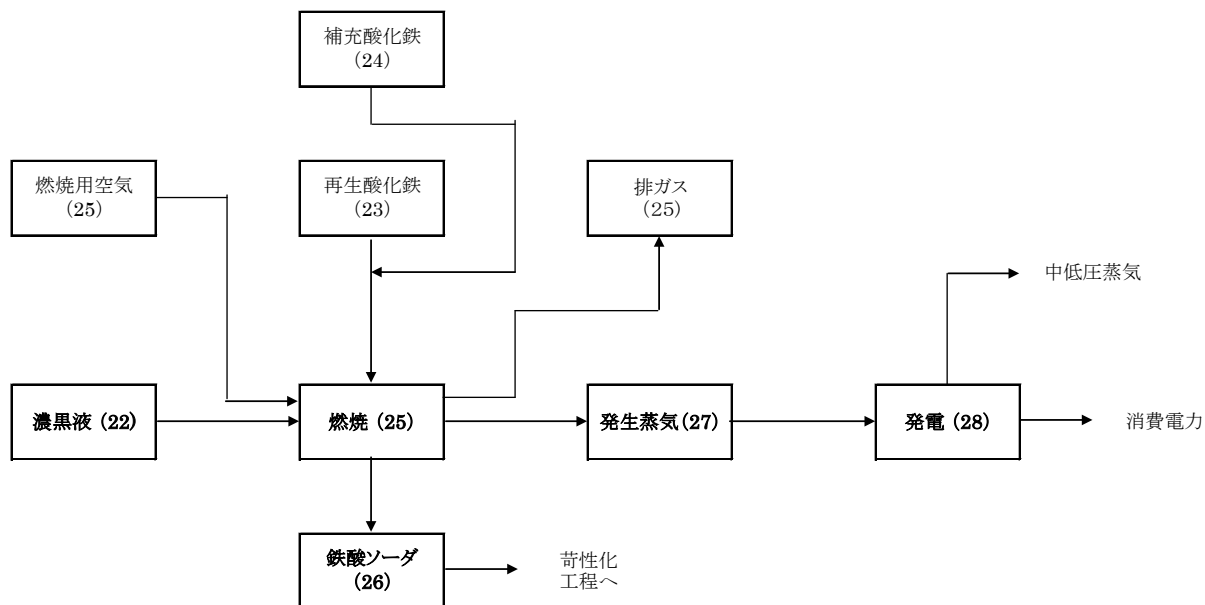


項目	単位	抽出黒液 (6)	希黒液 (18)	蒸気 (19)	濃縮 (20)	黒液 蒸発水 (21)	濃黒液 (22)
固形分量	BDT/BDPT						
固形分含水量	T/BDPT						
液量	T/BDPT	7.26	7.26		7.26	5.00	2.27
液含水量	T/BDPT	5.45	5.45		5.45	5.00	0.45
溶解固形分量	BDT/BDPT	1.81	1.81		1.81	0.0	1.81
消費蒸気量	eT/BDPT			1.265			
消費電気量	MWh/BDPT			0.079			

図 114 黒液濃縮工程の物質、エネルギー収支

5.7 エネルギー回収工程の物質、エネルギー収支

図 115 にエネルギー回収工程の物質、エネルギー収支を示す。

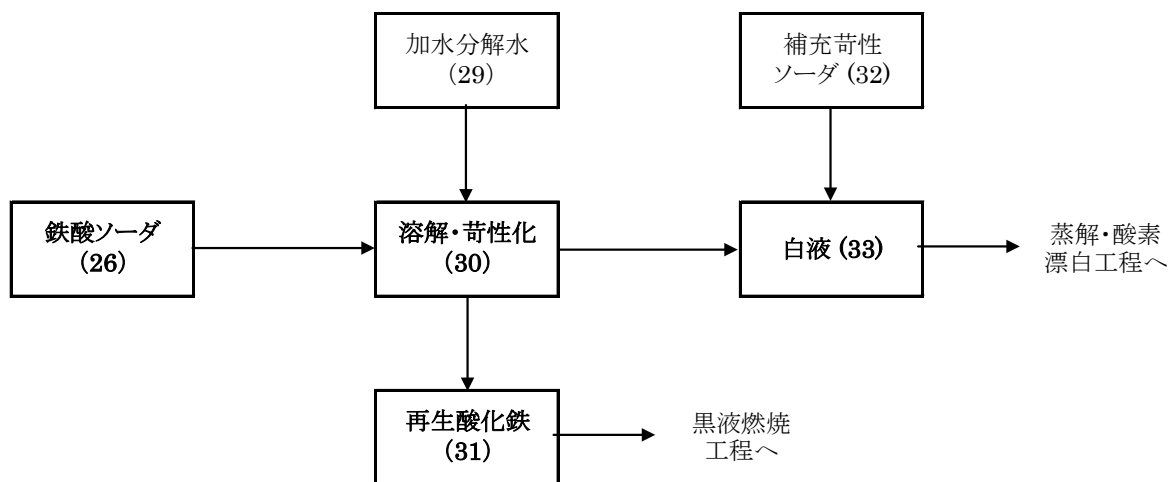


項目	単位	濃黒液 (22)	回収 酸化鉄 (23)	補充 酸化鉄 (24)	燃焼 (25)	鉄酸 ソーダ (26)	発生蒸気 (27)	発電 (28)	中低圧 蒸気 (29)
液量	T/BDPT	2.27							
液含水量	T/BDPT	0.45							
溶解固形分量	BDT/BDPT	1.81							
NaOH	BDT/BDPT								
Na ₂ CO ₃	BDT/BDPT					0.067			
Fe ₂ O ₃	BDT/BDPT		1.98	0.01		0.281			
Na ₂ Fe ₂ O ₄	BDT/BDPT					1.951			
供給空気量	T/BDPT				10.70				
排ガス量	T/BDPT				16.00				
発生蒸気量	eT/BDPT				10.02		10.02		10.02
発電量	MWh/BDPT				1.725			1.725	
鉄酸ソーダ生成熱	GJ/BDPT				1.279				
消費蒸気量	eT/BDPT				0.853				
消費電気量	MWh/BDPT				0.157				

図 115 エネルギー回収工程の物質、エネルギー収支

5.8 苛性化工程の物質、エネルギー収支

図 116 に苛性化工程の物質、エネルギー収支を示す。



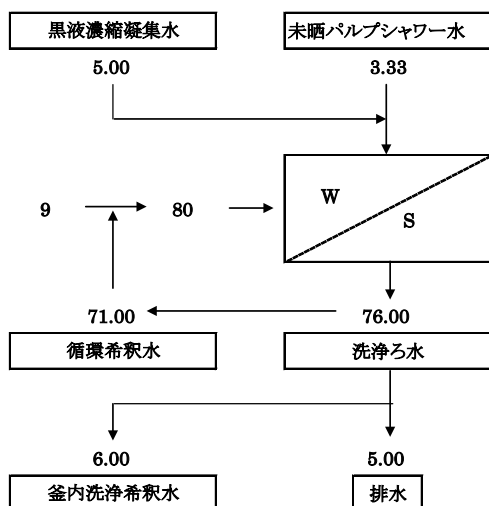
項目	単位	鉄酸 ソーダ (26)	加水 分解水 (29)	溶解・ 苛性化 (30)	再生 酸化鉄 (31)	補充苛性 ソーダ (32)	白液 (33)
固形分量	BDT/BDPT	1.951					
液量	T/BDPT		1.68				
液含水量	T/BDPT		1.68				
溶解固形分量	BDT/BDPT						
NaOH	BDT/BDPT					0.010	0.455
Na ₂ CO ₃	BDT/BDPT						0.067
Fe ₂ O ₃	BDT/BDPT	0.281		1.695	1.984		
Na ₂ Fe ₂ O ₄	BDT/BDPT	1.951					
鉄酸ソーダ 加水分解熱	GJ/BDPT	3.66					
苛性ソーダ 溶解熱	GJ/BDPT		0.51				
消費蒸気量	eT/BDPT			0.00			
消費電気量	MWh/BDPT			0.028			

図 116 苛性化工程の物質、エネルギー収支

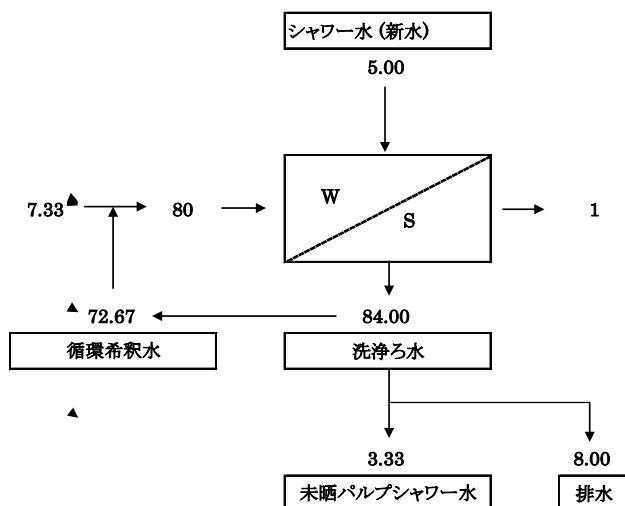
5.9 排水処理工程の物質、エネルギー、水収支

図 117 に排水処理工程の物質、エネルギー、水収支を示す。

未晒パルプ洗浄工程水収支



酸素脱リグニンパルプ洗浄工程水収支



項目	単位	原単位	単価 円/kg,L,m3,T	コスト 円/BDPT
排水量	Wastewater T/BDPT	13.00		
溶解固形分濃度	mg/L	1,334		
放流固形分濃度	mg/L	17		
栄養剤Na ₃ PO ₄	BDT/BDPT	0.053	96.8	5.2
凝集PAC	BDT/BDPT	0.053	22.9	1.2
凝集硫酸バンド	BDT/BDPT	2.14	157.7	336.7
脱水高分子凝集剤	BDT/BDPT	0.053	608	32.4
焼却助燃重油	L/BDPT	1.39	73.3	101.6
焼却助燃灯油	L/BDPT	1.47	81.7	120.3
焼却助燃LMG	m ³ /BDPT	0.009	4,573	39.1
焼却用水	m ³ /BDPT	2.06	10	20.6
焼却苛性ソーダ	kg/BDPT	0.27	43.0	11.8
焼却灰運搬軽油	L/BDPT	0.00515	126.0	0.65
焼却灰処分費	BDT/BDPT	0.00445	15,600	69.4
計				738.9
消費蒸気量	eT/BDPT	0.010		
消費電気量	MWh/BDPT	0.036		

図 117 排水処理工程

5.10 エネルギー収支のまとめと余剰エネルギー

表 58 にエネルギー収支のまとめと余剰エネルギーを示す。

表 58 エネルギー収支のまとめと余剰エネルギー

項目	単位	蒸解	酸素 漂白	濃縮	燃焼	苛性化	用排水	合計	余剰 エネルギー	余剰 エネルギー率
発生蒸気量	eT/BDPT				10.02			10.02	6.60	65.9
発電量	MWh/BDPT				1.725			1.725	1.241	71.9
消費蒸気量	eT/BDPT	1.021	0.267	1.265	0.853	0	0.010	3.42		
消費電気量	MWh/BDPT	0.133	0.051	0.079	0.157	0.028	0.036	0.484		

5.11 物質、エネルギー収支試算データ

表 59 に物質、エネルギー収支試算データを示す。

表 59 物質、エネルギー収支試算データ

	項目	単位	Case 0	単位	Case 1	Case 2	Case 3	備考
1	1、蒸解工程							
2	生産規模	BDChipT/BDPT	2.33	BD Chip T/day	25	250	2,500	設定値
3	生産規模	BDPT/day	1	BDPT/day	10.73	107.3	1,073	設定値
4	材種	—	スギ	—	スギ	スギ	スギ	設定値
5	チップ価格	円/BDChipT	13,000	円/BDChipT	13,000	13,000	13,000	設定値
6	絶乾チップ量	BDChipT/BDPT	2.331	BDChipT/day	25	250	2,500	計算値
7	チップ含水率	% wet chip	50	% wet chip	50	50	50	設定値
8	チップ含水量	T/BDPT	2.331	T/BDPT	25	250	2,500	計算値
9	パルプ収率	%	44	%	44	44	44	設定値
10	チップ温度(基準温度)	℃	15	℃	15	15	15	設定値
11								
12	アルカリ添加率	%NaOH/BD Chip T	19.5	%NaOH/BD Chip T	19.5	19.5	19.5	設定値
13	アルカリ添加量	kgNaOH/BDChip	195	kgNaOH/day	2,091	20,914	209,138	設定値
14	白液苛性ソーダ濃度	g/L as NaOH	258.1	g/L as NaOH	258.1	258.1	258	6)
15	白液添加量	m3/BDChipT	0.756	m3/day	8.1	81.0	810	計算値
16	白液添加量	T/BDChipT	0.945	T/day	10.1	101.3	1,013	計算値
17	苛性化率 as Na2O	%	90	%	90	90	90	6)
18	白液炭酸ソーダ濃度 as Na2CO3	g/L as Na2CO3	38.0	g/L	38.0	38.0	38.0	計算値
19	白液温度	℃	85	℃	85	85	85	5) Example 4
20	白液比重	kg/L	1.25	kg/L	1.25	1.25	1.25	6)
21	白液比熱 at 260g/L,85℃	kJ/(kg*℃)	3.718	kJ/(kg*℃)	3.72	3.72	3.72	5) Example 4
22								
23	白液添加量	T/BDPT	2.20	T/day	23.6	236	2,361	計算値
24	苛性ソーダ添加量	T/BDPT	0.455	T/day	4.9	48.8	488	計算値
25	炭酸ソーダ添加量	T/BDPT	0.067	T/day	0.718	7.18	71.8	計算値
26	白液水量	T/BDPT	1.68	T/day	18.0	180.2	1,802	計算値
27								
28	キノン添加率	%AQ/BD Chip T	0.1	%AQ/BDChipT	0.1	0.1	0.1	設定値
29	SAQキノン濃度	% as AQ	23	% as AQ	23	23	23	川崎化成 聞取り値
30	SAQ苛性ソーダ濃度	% as NaOH	2	% as NaOH	2	2	2	川崎化成 聞取り値
31	SAQ比重	kg/L	1.17	kg/L	1.17	1.17	1.17	川崎化成 技術資料
32	SAQ添加量	kg/BDChipT	4.35	kg /day	46.6	466	4,663	計算値
33	SAQ苛性ソーダ量	kg/BDChipT	0.45	kg /day	4.8	48	483	計算値
34	SAQ価格	円/kg	280	円/kg	200	180	180	川崎化成 聞取り値
35								
36	SAQ添加量	T/BDPT	0.010	T/day	0.1087	1.087	10.87	計算値
37	SAQキノン量	T/BDPT	0.002	T/day	0.025	0.250	2.50	計算値
38	SAQ苛性ソーダ量	T/BDPT	0.0002	T/day	0.00217	0.0217	0.217	計算値
39	ASQ含水量	T/BDPT	0.008	T/day	0.082	0.815	8.15	計算値
40	SAQ添加価格	円/BDPT	2,838	円/day	21,739	195,652	1,956,522	計算値

(表 59 続き 1)

42	釜詰バルブ分	T/BDPT	1.026	T/day	11.00	110.0	1,100	計算値
43	釜詰チップ含水量	T/BDPT	2.33	T/day	25.0	250	2,500	計算値
44	白液量	T/BDPT	2.20	T/day	23.6	236	2,361	計算値
45	キノン量	T/BDPT	0.0101	T/day	0.1087	1.087	10.87	計算値
46	液比調整黒液量	T/BDPT	6.42	T/day	68.9	689	6,889	計算値
47	プレスチーミングコンデンセート	T/BDPT	0.500	T/day	5.36	53.6	536	計算値
48	釜内洗浄液量	T/BDPT	11.22	T/day	120.3	1,203	12,033	計算値
49	ブロー液量	T/BDPT	9.00	T/day	96.5	965	9,653	計算値
50	蒸解液量	T/BDPT	13.7	T/day	146.8	1,468	14,678	計算値
51	抽出液量	T/BDPT	7.26	T/day	77.9	779	7,789	計算値
52								
53	釜詰チップ溶解分量	T/BDPT	1.305	T/day	14.00	140.0	1,400.0	計算値
54	白液固形分量	T/BDPT	0.52	T/day	5.59	55.9	559	計算値
55	ASQ固形分量	T/BDPT	0.00	T/day	0.03	0.27	2.72	計算値
56	釜内洗浄液固形分量	T/BDPT	0.31	T/day	3.31	33.1	331	計算値
57	ブロー液固形分量	T/BDPT	0.33	T/day	3.49	34.94	349	計算値
58	抽出液固形分	T/BDPT	1.81	T/day	19.43	194.3	1,943	計算値
59	抽出固形分濃度	%	25.0	%	25.0	25.0	25.0	計算値
60								
61	抽出液量	T/BDPT	7.26	T/day	77.9	779	7,789	計算値
62	抽出溶解物量	T/BDPT	1.81	T/day	19.4	194.3	1,943	計算値
63	抽出溶解物濃度	T/BDPT	25.0	T/day	268	2,676	26,759	計算値
64								
65	エバ送り抽出黒液濃度	%	25.0	%	25.0	25.0	25.0	計算値
66	エバ送り抽出黒液量	T/BDPT	7.26	T/day	77.9	779	7,789	計算値
67	黒液得量	T/BDPT	1.81	T/day	19.4	194.3	1,943	計算値
68								
69	蒸解反応熱(発熱反応)	MJ/kg dry wood	0.218	MJ/kg dry wood	0.218	0.218	0.218	5) Example 4
70	蒸解反応熱(発熱反応)	GJ/TBDPT	0.508	GJ/day	0.0545	0.545	5.450	
71	蒸解工程熱損失	% 使用蒸気量	4	% 使用蒸気量	4	4	4	5) Example 4
72	プレスチーミングコンデンセート	kgL/100kgP	50	T/day	5.36	53.6	536	4) 表3.2 の (14)
73								
74	液比	m3/BDChipT	5	m3/BDChipT	5	5	5	設定値
75								
76	釜詰抽出黒液量	m3/BDChipT	2.58	m3/day	64.4	644	6,438	計算値
77	釜詰抽出黒液量	T/BDChipT	2.76	T/day	68.9	689	6,889	計算値
78	釜詰抽出黒液固形分濃度	kgDS/100kgL	25.0	kgDS/100kgL	25.0	25.0	25.0	計算値
79	釜詰抽出黒液固形分量	BDT/BDPT	0.687	T/day	7.37	73.7	737	計算値
80	釜詰抽出黒液温度	℃	98	℃	98	98	98	設定値
81	釜詰抽出黒液比重	kg/L	1.07	kg/L	1.07	1.07	1.07	4) 図4.2
82	釜詰抽出黒液比熱	kJ/(kg*℃)	3.89	kJ/(kg*℃)	3.89	3.89	3.89	4) 図4.3

(表 59 続き 2)

84	釜内希釈洗浄バルブ濃度	%	8.80				
85	釜内希釈洗浄黒液濃度	kgDS/100kgL	2.75	kgDS/100kgL	2.75	2.75	4) 表3.2 の (35)
86	釜内希釈洗浄係数	kgL/kgP	2.22	kgL/kgP	2.22	2.22	4) 表3.2 の (71)
87	釜内希釈洗浄液量	kgL/100kgP	1122	T/day	1.264	12.64	4) 表3.2 の (33)
88	釜内希釈洗浄黒液固形分量	kgDS/100kgP	25.0	T/day	0.03	0.27	4) 表3.2 の (35)
89	釜内希釈洗浄黒液温度	℃	70	℃	70	70	5) Example 4
90	釜内希釈洗浄黒液比重	kg/L	1.05	kg/L	1.05	1.05	4) 図4.2
91	釜内希釈洗浄黒液比熱	kJ/(kg*℃)	4.10	kJ/(kg*℃)	4.10	4.10	4) 図4.3
92							
93	ブローライン						
94	バルブ濃度	kg/100kgストック	10	kg/100kgストック	10	10	4) 表3.2 の (28)
95	溶解液量(希黒液)	kgL/100kgP	900	T/day	0.965	9.65	4) 表3.2 の (29)
96	溶解固形分濃度	kgDS/100kgL	3.62	kgDS/100kgL	3.62	3.62	4) 表3.2 の (30)
97	溶解固形分量	kgDS/100kgP	32.6	T/day	0.0350	0.350	4) 表3.2 の (31)
98							
99	蒸解工程蒸気消費量	Steam T/BDPT	1.021	Steam T/day	10.95	109.5	8)
100	蒸解工程電気消費量	MWh/BDPT	0.133	MWh/day	1.426	14.26	8)
101							
102	洗浄液(酸素漂白洗浄ろ液)						
103	希釈係数	T/BDPT	2.22	T/BDPT	2.22	2.22	4) 表3.2 の (78)
104	洗浄液量(酸素脱リグニン洗浄ろ液)	T/BDPT	9.55	T/day	102.4	1,024	4) 表3.2 の (60)
105	循環希釈水量	T/BDPT	71.0	T/day	101.4	7,615	計算値
106	溶解物濃度	kgDS/100kgP	8.44	T/day	0.906	9.06	4) 表3.2 の (61)
107	溶解固形分量	kgDS/100kgP	8.06	T/day	0.865	8.65	4) 表3.2 の (62)
108	洗浄水温度	℃	75	℃	75	75	5) Example 6-3
109							
110	未晒バルブ洗浄工程出口						
111	バルブ濃度	kg/100kgストック	12	kg/100kgストック	12	12	4) 表3.2 の (63)
112	バルブ随伴液量	kgL/100kgP	733	T/day	78.6	786	4) 表3.2 の (64)
113	バルブ随伴溶解固形分濃度	kg/100kgL	0.23	kg/100kgL	0.23	0.23	4) 表3.2 の (65)
114	バルブ随伴溶解固形分量	kg/100kgP	1.69	T/day	0.181	1.808	4) 表3.2 の (66)
115	洗浄バルブ随伴液比重	kg/L	1.0	kg/L	1.0	1.0	推定値
116	黒液回収率	%	99.1	%	99.1	99.1	計算値
117	余剰未晒バルブ洗浄液量	T/BDPT	5.00	T/day	53.6	536	計算値
118	余剰未晒バルブ洗浄液濃度	mg/L	2,300	mg/L	2,300	2,300	計算値
119							
120	2、酸素脱リグニン工程						
121	バルブ濃度	%	10	%	10	10	設定値
122	苛性ソーダ添加率	kg/100kgP	5	kg/100kgP	5	5	設定値
123	苛性ソーダ添加量	T/BDPT	0.20	T/day	2.13	21.3	計算値
124	白液添加量	T/BDPT	0.96	T/day	10.3	103	計算値
125	白液水量	T/BDPT	0.73	T/day	7.9	79	計算値
126	酸素圧	kg/cm2	6	kg/cm2	6	6	設定値
127	温度	℃	90	℃	90	90	設定値
128	時間	min	30	min	30	30	設定値
129	残留リグニン	%	1.5	%	1.5	1.5	設定値
130	Kappa No.	—	10	—	10	10	設定値
131	漂白収率	%	97.5	%	97.5	97.5	5) Table 30
132	酸素消費率	O2 kg/ADPT	23	O2 kg/ADPT	23	23	5) Table 12
133	酸素消費量	O2 kg/BDPT	25.6	O2 kg/day	274.1	2,741	計算値
134	酸素価格(液体酸素)	O2円/kg	10.96	O2円/kg	10.96	10.96	9)
135	酸素費	円/BDPT	280.2	T/day	3,005	30,052	計算値

(表 59 続き 3)

137	酸素脱リグニン後洗浄工程						
138	バルブ濃度	%	10	%	10	10	設定値
139	絶乾バルブ	BDPT	1	BDPT	10.73	107.3	1,073 設定値
140	溶解液量	T/BDPT	9	T/day	96.5	965	9,653 設定値
141	溶解固形分濃度	kg/BDPT	17.89	kg/day	191.9	1,919	19,186 5) Table 31
142	希釈係数	T/BDPT	2.22	清水T/day	23.8	238	2,381 4)表3.2 の(78)
143	洗浄水量	新水T/BDPT	4.89	T/day	52.4	524	5,245 設定値
144	循環希釈水量	T/BDPT	71.0	T/day	761	7,615	76,148 計算値
145	未晒バルブ洗浄水量	T/BDPT	3.33	T/day	36	858	8,580 計算値
146	余剰洗浄ろ水	T/BDPT	8.00	T/day	86	357	3,571 計算値
147	溶解固形分濃度	T/BDPT	0.008	T/BDPT	0.008	0.008	0.008 計算値
148	溶解固形分濃度	mg/L	731	mg/L	731	731	731 計算値
149							
150	酸素脱リグニン後洗浄工程 出口						
151	バルブ濃度	%	50	%	50	50	50 設定値
152	絶乾バルブ	BDPT	1	BDPT	10.73	107.3	1,073 設定値
153	溶解固形分濃度	kg/BDPT	8.44	kg/day	90.6	906	9,057 5) Table 31
154	溶解有機固形分濃度	kg/BDPT	5.67	kg/day	60.8	608	6,078 5) Table 31
155	バルブ随伴液量	T/BDPT	1	T/day	10.73	107.3	1,073 設定値
156	バルブ随伴液比重	kg/L	1.00	kg/L	1.00	1.00	1.00 推定値
157	バルブスラリー温度	℃	75	℃	75	75	75 5) Example 6-3
158							
159	酸素脱リグニン工程蒸気消費量	eT/BDPT	0.267	Steam eT/day	2.86	28.6	286 1)
160	酸素脱リグニン工程電気消費量	MWh/BDPT	0.051	MWh/day	0.548	5.48	54.8 1)
161							
162	前処理完成バルブ						
163	絶乾バルブ	BDPT	1	BDPT	10.73	107.3	1,073 設定値
164	バルブ濃度	%	50	%	50	50	50 設定値
165	水分量	m3	1	m3	1	1	1 設定値
166	溶解固形分濃度	kg/ADPT	16.4	kg/ADPT	175.9	1,759	17,589 5) Table 31
167	溶解有機固形分濃度	kg/ADPT	5.8	kg/ADPT	62.2	622	6,221 5) Table 31
168	前処理完成バルブ温度	℃	75	℃	75	75	75 5) Example 6-3
169							
170	3、黒液濃縮工程						
171	エバ入口希黒液濃度	%	25.0	%	25.0	25.0	25.0 計算値
172	エバ入口希黒液量	T/BDPT	7.26	T/day	77.9	779	7,789 計算値
173	黒液固形分量(黒液得量)	T/BDPT	1.81	T/day	19.4	194	1,943 計算値
174	希黒液含水量	T/BDPT	5.45	T/day	58.5	585	5,846 計算値
175	希黒液温度	℃	75	℃	75	75	75 5) Example 6-3
176	希黒液比重	kg/L	1.12	kg/L	1.12	1.12	1.12 4)図4.2
177	希黒液比熱	kJ/(kg*℃)	3.89	kJ/(kg*℃)	3.89	3.89	3.89 4)図4.3
178							
179	エバ出口濃黒液濃度	%	80	%	80	80	80 設定値
180	エバ出口濃黒液量	T/BDPT	2.27	T/day	24.3	243	2,429 計算値
181	エバ出口黒液固形分量(黒液得量)	T/BDPT	1.81	T/day	19.43	194.3	1,943 計算値
182	黒液蒸発水量(黒液コンデンセート)	T/BDPT	5.00	T/day	53.6	536	5,360 計算値
183	エバ出口濃黒液温度	℃	120	℃	120	120	120 設定値
184	エバ出口濃黒液比重	kg/L	1.43	kg/L	1.43	1.43	1.43 計算値
185	エバ出口濃黒液比熱	kJ/(kg*℃)	2.66	kJ/(kg*℃)	2.66	2.66	2.66 計算値

(表 59 続き 4)

187	エバ蒸気消費量	Steam T/BDPT	1.265	Steam T/day	13.56	135.6	1,356	6)
188	エバ電気消費量	MWh/BDPT	0.079	MWh/day	0.851	8.51	85.09	6)
189								
190	4、黒液燃焼工程							
191	濃黒液濃度	%	80	%	80	80	80	設定値
192	黒液量	T/BDPT	2.27	T/day	24.29	242.9	2,429	計算値
193	黒液固形分量	T/BDPT	1.81	T/day	19.43	194.3	1,943	計算値
194	黒液水分量	T/BDPT	0.45	T/day	4.86	48.59	485.9	計算値
195	黒液発熱量	MJ/BDBLkg	15.88	MJ/BDBLkg	15.88	15.88	15.88	森林総研実測値
196	黒液発熱量	GJ/BDPT	28.78	GJ/day	309	3,086	30,863	計算値
197	黒液顕熱	GJ/BDPT	0.63	GJ/day	6.80	68.0	680	計算値
198								
199	燃焼温度	℃	1,000	℃	1,000	1,000	1,000	設定値
200								
201	再生酸化鉄純度	%	95	%	95	95	95	6)
202	補充酸化鉄純度	%	98	%	98	98	98	6)
203	酸化鉄補充率	%	0.5	%	0.5	0.5	0.5	6)
204								
205	酸化鉄モル比	Fe:Na	1.2	Fe:Na	1.20	1.20	1.20	6)
206	黒液Na量	T/BDPT	0.405	T/day	4.34	43.41	434	計算値
207	Fe量	T/BDPT	1.180	T/day	12.65	126.50	1,265	計算値
208	酸化鉄量	T/BDPT	1.686	T/day	18.09	180.85	1,809	計算値
209	酸化鉄水分	%	17	%	17	17	17	6)
210	酸化鉄持ち込み水分	T/BDPT	0.345	T/day	3.70	37.0	370	計算値
211	酸化鉄水分蒸発エンタルピー+比熱	GJ/Gas kg℃	2.66	GJ/Gas kg℃	2.66	2.66	2.66	計算値
212	酸化鉄水分蒸発熱	GJ/BDPT	0.917	GJ/day	9.84	98.4	984	計算値
213	鉄酸ソーダ量	T/BDPT	1.951	T/day	20.92	209.2	2,092	計算値
214	未反応炭酸ソーダ量	T/BDPT	0.067	T/day	0.718	7.177	71.771	計算値
215	未反応酸化鉄量	T/BDPT	0.281	T/day	3.01	30.1	301	計算値
216	補充酸化鉄量	T/BDPT	0.008	T/day	0.090	0.904	9.04	計算値
217	酸化鉄合計量	T/BDPT	1.976	T/day	21.2	212	2,119	計算値
218	酸化鉄価格	円/Fe2O3 kg	101.8	円/Fe2O3 kg	101.8	101.8	101.8	計算値
219	補充酸化鉄費	円/BDPT	858	円/day	9,205	92,053	920,532	計算値
220	酸化鉄比熱(1000℃)	kJ/(kg*℃)	0.890	kJ/(kg*℃)	0.890	0.890	0.890	10)
221	酸化鉄比熱(85℃)	kJ/(kg*℃)	0.873	kJ/(kg*℃)	0.873	0.873	0.873	10)
222	酸化鉄顕熱(85℃)	GJ/BDPT	0.121	GJ/day	1.295	12.95	129.5	計算値
223	鉄酸ソーダ生成熱(吸熱反応)	kcal/mol	34.71	kcal/mol	34.71	34.71	34.71	11)
224	鉄酸ソーダ生成熱(吸熱反応)	GJ/BDPT	1.279	GJ/day	13.7	137.2	1,372	11)
225	鉄酸ソーダ比熱	kJ/(kg*℃)	0.82	kJ/(kg*℃)	0.82	0.82	0.82	12)
226	鉄酸ソーダ放出温度	℃	180	℃	180	180	180	6)
227	鉄酸ソーダ熱量	GJ/BDPT	0.26	GJ/day	2.8	28	283	計算値
228								
229	燃焼熱量	GJ/BDPT	28.78	GJ/day	308.6	3,086	30,863	計算値
230	スーツブロー蒸気量	T/BDPT	0.71	GJ/day	7.61	76.1	761	4) 5.2 (e) 3 ff
231	スーツブロー蒸気熱量	GJ/BDPT	2.39	GJ/day	25.68	256.8	2,568	4) 5.2 (e) 3 ff
232	連続ブロー蒸気量	T/BDPT	0.16	GJ/day	1.76	17.64	176.4	4) 5.2 (e) 3 ee
233	連続ブロー蒸気熱量	GJ/BDPT	1.65	GJ/day	17.67	176.7	1,767	
234	損失熱量	GJ/BDPT	1.033	GJ/day	11.08	110.8	1,108.2	計算値

(表 59 続き 5)

236	黒液組成							
237	C	%	36.88	%	36.88	36.88	36.88	6)
238	H	%	4.84	%	4.84	4.84	4.84	6)
239	O	%	13.08	%	13.08	13.08	13.08	6)
240	灰分	%	45.20	%	45.20	45.20	45.20	6)
241	Total Na	%	20.28	%	20.28	20.28	20.28	計算値
242								
243	ボイラー給水温度	℃	135	℃	135	135	135	4) 5.2 (e) 3 gg
244	ボイラー給水比熱	kJ/(kg*℃)	4.19	kJ/(kg*℃)	4.19	4.19	4.19	4) 5.2 (b)
245	ボイラー給水エンタルピー	GJ/Water T	0.502	GJ/Water T	0.502	0.502	0.502	計算値
246	ボイラー給水量	T/BDPT	10.02	T/day	107.4	1,074	10,743	計算値
247	ボイラー給水熱量	GJ/BDPT	5.03	GJ/day	54.0	540	5,397	計算値
248								
249	入熱合計	GJ/BDPT	31.59	GJ/day	338.8	3,388	33,879	4) 5.3 (2) (a)
250	出熱	GJ/BDPT	10.64	GJ/day	114.1	1,141	11,407	4) 5.3 (2) (b)
251	蒸気発生熱量	GJ/BDPT	20.95	GJ/day	224.7	2,247	22,472	4) 5.3 (2) (b)
252	出熱合計	GJ/BDPT	31.59	GJ/day	338.8	3,388	33,879	4) 5.3 (2) (b)
253								
254	黒液燃焼用空気量							
255	C分燃焼O2必要量	T/BDPT	1.782		19.1	191	1,912	計算値
256	H分燃焼O2必要量	T/BDPT	0.701	T/day	7.5	75	752	計算値
257	燃料持込酸素量	T/BDPT	0.237	T/day	2.54	25.4	254	計算値
258	燃焼O2必要量	T/BDPT	2.25	T/day	24.1	241	2,409	計算値
259	空気酸素含有率	%	23.1	Wt%	23.1	23.1	23.1	4) 5.2 (d) 5c
260	燃焼用理論空気量	T/BDPT	9.7	T/day	104.30	1,043.0	10,430	計算値
261	過剰空気率	%	10	%	10	10	10	設定値
262	供給空気量	T/BDPT	10.7	T/day	114.7	1,147	11,473	計算値
263	供給乾燥空気比熱	kJ/kg℃	1.005	kJ/kg℃	1.005	1.005	1.005	4) 5.3 (1) ③
264	供給乾燥空気熱量	GJ/BDPT	1.99	GJ/day	21.3	213	2,133	計算値
265	供給空気相対湿度	kg/kg・乾燥空気	0.00686	kg/kg・乾燥空気	0.00686	0.00686	0.00686	15℃、65%
266	供給空気水蒸気比熱+エンタルピー	GJ/Gas kg℃	2.844	MJ/Gas kg℃	2.844	2.844	2.844	計算値
267	供給空気水分持ち込み熱量	GJ/BDPT	0.19	GJ/day	2.0	20	203	計算値
268	供給空気熱量	GJ/BDPT	2.18	GJ/day	23.4	234	2,337	計算値
269								
270	排ガス量							
271	未反応空気量(窒素等)	T/BDPT	8.23	T/day	88	882	8,823	計算値
272	燃焼CO2量	T/BDPT	6.535	T/day	70.1	701	7,009	計算値
273	燃焼H2O量	T/BDPT	0.789	T/day	8.46	8.46	8.46	計算値
274	黒液水分量	T/BDPT	0.453	T/day	4.86	48.6	486	計算値
275	乾き排ガス量	T/BDPT	14.76	T/day	158.3	1,583	15,832	計算値
276	排ガス水蒸気量	T/BDPT	1.242	T/day	13.3	133	1,332	計算値
277	乾き排ガス比熱量	kJ/Gas kg℃	1.020	kJ/Gas kg℃	1.020	1.020	1.020	4) 5.3 (1) ③
278	排ガス水蒸気比熱+エンタルピー	kJ/Gas kg℃	2,655	kJ/Gas kg℃	2,655	2,655	2,655	4) 5.3 (1) ③
279	合計排ガス量	T/BDPT	16.0	T/day	171.6	1,716	17,164	計算値
280	排ガス熱量	GJ/BDPT	5.49	GJ/day	58.9	589	5,892	計算値

(表 59 続き 6)

282	ボイラー効率(蒸気発生熱量/黒液発熱量)	%	72.8	%	72.8	72.8	72.8	4) 5.3 (1) ④
283	ボイラー熱効率(蒸気発生熱量/総入熱)	%	69.2	%	69.2	69.2	69.2	4) 5.3 (1) ④
284	蒸気発生温度	℃	541	℃	541	541	541	6)
285	蒸気発生圧力	MPa	13.2	MPa	13.2	13.2	13.2	6)
286	蒸気発生エンタルピー	GJ/Steam T	3.38	GJ/Steam T	3.38	3.38	3.38	4) 5.2
287								
288	蒸気発生量	Steam T/BDPT	10.02	Steam T/day	107	1,074	10,743	4) 5.2, 計算値
289	発電量	MWh/BDPT	1.725	MWh/day	19	185	1,850	6)
290	発電効率	%	74.1	%	74.1	74.1	74.1	13)
291								
292	黒液燃焼工程蒸気消費量	Steam eT/BDPT	0.853	Steam T/day	9	92	915	6)
293	黒液燃焼工程電気消費量	MWh/BDPT	0.157	MWh/day	2	17	169	6)
294								
295	5. 苛性化工程							
296	鉄酸ソーダ加水分解熱(吸熱反応)	GJ/BDPT	3.66	GJ/day	39	392	3,925	14)
297	鉄酸ソーダ量	T/BDPT	1.951	T/day	20.9	209	2,092	計算値
298	再生酸化鉄量	T/BDPT	1.405	T/day	15.07	150.7	1,507	計算値
299	未反応酸化鉄量	T/BDPT	0.289	T/day	3.10	31.05	310	計算値
300	希釈用水量	T/BDPT	1.680	T/day	18	180	1,802	計算値
301	苛性ソーダ量	T/BDPT	0.455	T/day	5	49	488	計算値
302	苛性ソーダ溶解熱(発熱反応)	kJ/mol	44.5	kJ/mol	44.5	44.5	44.5	15)
303	苛性ソーダ溶解熱(発熱反応)	GJ/BDPT	0.506	GJ/day	5.42	54.2	542.3	計算値
304	白液量	T/BDPT	2.20	T/day	24	236	2,361	計算値
305	白液NaOH濃度	g/L	258	g/L	258	258	258	4)
306	白液温度	℃	85	℃	85	85	85	5) Example 4
307	白液比重	kg/L	1.250	kg/L	1.250	1.250	1.250	4)
308	白液比熱	kJ/(kg*℃)	3.72	kJ/(kg*℃)	3.72	3.72	3.72	4)
309	補充苛性ソーダ量	T/BDPT	0.00956	T/day	0.103	1.025	10.25	6)
310	苛性ソーダ価格	円/kg	100	円/kg	100	100	100	設定値
311	補充苛性ソーダ費	円/BDPT	956	円/day	10,253	102,528	1,025,283	計算値
312	炭酸ソーダ溶解濃度	g/L	38.0	g/L	38	38	38	計算値
313	炭酸ソーダ溶解量	T/BDPT	0.067	Steam eT/day	1	7	72	計算値
314								
315	苛性化工程蒸気消費量	Steam eT/BDPT	0	Steam eT/day	0	0	0	6)
316	苛性化工程電気消費量	MWh/BDPT	0.0275	MWh/day	0.30	2.95	29.54	6)
317								
318	6. 排水処理工程							
319	合計用水量	新水T/BDPT	7.94	Steam eT/day	85	852	8,520	計算値
320	合計排水量	T/BDPT	13.0	MWh/day	139	1,394	13,943	計算値
321								
322	排水処理工程蒸気消費量	Steam eT/BDPT	0.010	Steam eT/day	0.107	1.07	10.73	16)
323	排水処理工程電気消費量	MWh/BDPT	0.036	MWh/day	0.386	3.86	38.61	16)

6、コスト試算

6.1 プラント建設コスト

製造コストには、プラント建設コストの減価償却分を固定費として計上した。プラントの建設コストは資料 6) 及び文献 17) を参考として、設備規模の 2/3 乗と設備コストが比例するとした 2/3 乗則で生産規模による設備コストを算出した。物価の変動については、文献 17) では米国生産者物価指数により補正し、2011 年の為替レートにより日本円に換算した。資料 6) については日銀卸売物価指数による物価補正を加えた。資料 6) と文献 17) による設備コストの差 については、たとえばチップ 25BDT の薬品回収工程の設備コストがそれぞれ 3.8 億円と 3.9 億円と試算されており、ほぼ同一価格であるといえる。実際には、資料 6) の設備コストを主として採用し、資料 6) に計上されていない蒸解設備、酸素脱リグニン設備、用排水処理設備については、文献 17) の設備コストを採用した推定設備コストとした。また、償却期間は 10 年間均等割りとし、年間 330 日操業で償却単価を求めた。参考まで、エタノールの生産収率は 210L/BD Chip としてエタノールあたりの償却単価も求めた。

表 60 文献 17 による設備コスト推定

チップ処理量	BD Chip T/day	25	250	2,500		備考
パルプ生産規模	BDPT	11.0	110	1,100	1,500 (ADT/D)	
蒸解工程	10 ⁶ US\$	5.3	24.4	113.4	130	at 1994
酸素脱リグニン工程	10 ⁶ US\$	1.1	4.9	22.7	26	at 1994
濃縮工程	10 ⁶ US\$	1.3	6.0	27.9	32	at 1994
薬品回収工程	10 ⁶ US\$	3.2	14.8	68.9	79	at 1994
苛性化工程	10 ⁶ US\$	1.1	4.9	22.7	26	at 1994
蒸気、発電	10 ⁶ US\$	4.0	18.4	85.5	98	at 1994
用排水処理	10 ⁶ US\$	2.3	10.7	49.7	57	at 1994
計	10 ⁶ US\$	18.1	84.2	390.8	448	at 1994
米国生産者物価補正						2011/1994 = 190.5/125.5 = 1.52
蒸解工程	10 ⁶ US\$	8.0	37.1	172.4	197.6	at 2011
酸素脱リグニン工程	10 ⁶ US\$	1.6	7.4	34.5	39.5	at 2011
濃縮工程	10 ⁶ US\$	2.0	9.1	42.4	48.6	at 2011
薬品回収工程	10 ⁶ US\$	4.9	22.6	104.8	120.1	at 2011
苛性化工程	10 ⁶ US\$	1.6	7.4	34.5	39.5	at 2011
蒸気、発電	10 ⁶ US\$	6.0	28.0	129.9	149.0	at 2011
用排水処理	10 ⁶ US\$	3.5	16.3	75.6	86.6	at 2011
計	10 ⁶ US\$	27.6	128.0	594.1	681.0	at 2011
為替レート補正						1\$ = 79.81円 (2011)
蒸解工程	億円	6.4	29.6	137.6	157.7	at 2011
酸素脱リグニン工程	億円	1.3	5.9	27.5	31.5	at 2011
濃縮工程	億円	1.6	7.3	33.9	38.8	at 2011
薬品回収工程	億円	3.9	18.0	83.6	95.8	at 2011
苛性化工程	億円	1.3	5.9	27.5	31.5	at 2011
蒸気、発電	億円	4.8	22.3	103.7	118.9	at 2011
用排水処理	億円	2.8	13.0	60.3	69.1	at 2011
計	億円	22.0	102.1	474.1	543.4	at 2011

表 61 資料 6 による設備コスト推定

チップ処理量	BD Chip T/day	25	250	2,500		備考
パルプ生産規模	BDPT	11.0	110	1,100	400(ADT/D)	
濃縮工程	億円	1.9	8.8	41.1	19.5	at 1987
薬品回収工程	億円	3.9	18.0	83.6	39.7	at 1987
苛性化工程	億円	0.6	2.9	13.7	6.5	at 1987
蒸気、発電	億円	1.0	4.5	21.1	10.0	at 1987
計	億円	7.4	34.3	159.4	75.7	at 1987
企業物価指数補正						2011/1987 = 105.5/107.7 = 0.980
濃縮工程	億円	1.9	8.7	40.2	19.1	at 2011
薬品回収工程	億円	3.8	17.6	81.9	38.9	at 2011
苛性化工程	億円	0.6	2.9	13.4	6.4	at 2011
蒸気、発電	億円	1.0	4.4	20.6	9.8	at 2011
計	億円	7.3	33.7	156.2	74.2	at 2011

表 62 推定設備コスト及び減価償却費

チップ処理量	BD Chip T/day	25	250	2,500		備考
パルプ生産規模	BDPT	11.0	110	1,100	1,500 (ADT/D)	
蒸解工程	億円	6.4	29.6	137.6	157.7	at 2011
酸素脱リグニン工程	億円	1.3	5.9	27.5	31.5	at 2011
濃縮工程	億円	1.9	8.7	40.2	46.1	at 2011
薬品回収工程	億円	3.8	17.6	81.9	95.8	at 2011
苛性化工程	億円	0.6	2.9	13.4	31.5	at 2011
蒸気、発電	億円	1.0	4.4	20.6	118.9	at 2011
用排水処理	億円	2.8	13.0	60.3	69.1	at 2011
計	億円	17.7	82.2	381.6	550.7	at 2011
パルプ固定費	円/kg	48.8	22.6	10.5	11.1	操業 330 日/年、 10 年償却
エタノール生産量	kL/年	1,733	17,325	173,250	212,625	210L/BD Chip T、 操業 330 日/年
エタノール固定費	円/L	102.2	47.5	22.0	25.9	操業 330 日/年、 10 年償却

6.2 税率

設備にかかる税率は、地方税法 350 条の固定資産税が課税されるものとし、標準税率 1.5%を計上した。

6.3 利率

設備コストは全額銀行借り入れとして、利息の固定費負担を求めた。利率は日本銀行統計の利率別貸出金の資料に、総額 414 兆円の 0.25%未満～12.25%以上での貸出金利別の貸出金の統計¹⁸⁾により累計貸出金の 50%の利率は 1.30%であったが、現実的には A 社の情報を参考に 3%とした。

6.4 労務費

操業は直 8 時間勤務の 3 直 4 交代とし、常昼 3 人勤務、夜間 2 人勤務とし、常昼勤務のうち 1 名は技術員（監督職兼務）として常昼勤務とし、ほか 2 名は交代要員とした。また、交代要員は交代勤務手当として月額 20,000 円（王子製紙と同額）を計上¹⁹⁾、28 日間に 7 日間の夜間勤務での午後 10 時から翌朝 5 時までの 7 時間は深夜勤務として、深夜勤務加算 25% 増を計上し、28 日間に 3 日間の休日勤務における休日出勤手当として休日加算として 35% 増を加算した。労務費単価については、国土交通省 公共工事設計労務単価²⁰⁾をもちいて、交代要員の労務費として全職種全国単純平均単価を基礎額とし、16,504 円を採用した。技術員（監督職兼務）は単価 22,200 を採用した。

6.5 保全費

保全費は変動費として文献 17) に AD パルプトン当たり 31 ドルとなっており生産者物価補正、為替レート換算、風乾（AD：水分 10%、固形分 90%）→ 絶乾（BD：水分 0%、固形分 100%）補正をして算出した。

6.6 酸素費

酸素価格は平成 23 年化学工業統計年報²¹⁾ の④高圧ガス 酸素（空気分留法）の酸素（液体）（計）の表の平成 23 年の液体酸素の販売数量と販売価格より単価を求めた。

6.7 酸化鉄費

補充酸化鉄はブラジル産の 98% の高純度の Fe_2O_3 を含有する天然の鉄鉱石を粉碎した粒子状鉄鉱石である。財務省の貿易統計²²⁾によると、2011 年のブラジルからの鉄鉱石の輸入単価²²⁾ は、14.4 円/kg と算出される。資料 6) では補充酸化鉄単価を 20 円/kg としており、資料 6) の報告年 1987 年に直近の 1988 年のブラジルからの鉄鉱石の輸入単価²³⁾ は、2.83 円/kg であり、補充酸化鉄価格が原料鉄鉱石の価格に比例すると仮定すると、2011 年の補充酸化鉄の価格は、 $20/2.83 \times 14.4 = 101.8$ 円/kg になると推定される。ちなみに平成 23 年化学工業統計年報²¹⁾ による工業薬品としての酸化鉄の販売価格は 175.9 円/kg であった。

6.8 排水処理費

排水処理法は標準活性汚泥法とし、排出規制値は都道府県の上乗せ基準²⁴⁾ の平均水準である BOD 20 mg/L を遵守するとして、BOD 17 mg/L で放流するものとする。

文献 25) の 6.2.5 パルプ、紙又は紙加工品の製造業（化学パルプ紙）の工程 7～15 には活性汚泥法（標準法）、脱水、焼却の消耗薬品、補助燃料の原単位を採用した。また、焼却灰の処分費は文献 26) の値を用いた。

薬品価格、燃料価格は平成 23 年化学工業統計年報²¹⁾、石油情報センターの統計資料²⁷⁾ より薬品費を求めた。ただし、リン酸ナトリウムは統計に記載されていないので、 $3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ の反応式より、統計²¹⁾ に記載されている苛性ソーダとリン酸の価格より算出した。また、高分子凝集剤の価格は大阪府の入札公募²⁸⁾ における予定価格（濃度 40% 品）より固形分価格を換算した。

6.9 生産規模 絶乾チップ 25 BD Chip T/day の製造コスト

表 63 に生産規模 絶乾チップ 25 BD Chip T/day の製造コスト（CASE 1）を示す。

表 63、CASE 1 絶乾チップ処理規模：25 BD Chip T/day
エタノール得量 = 210 L/BD Chip T = 477 L/BDPT

項目	原単位	単価	コスト	
単位	kg/BDPkg	円/kg	円/BDPkg	円/L EtOH
変動費				
原料費	2.331	13	30.30	63.53
補充苛性ソーダ費	0.00956	100	0.96	2.00
SAQ費	0.01013	200	2.03	4.25
酸素費	0.0110	11.0	0.12	0.25
補充酸化鉄費	0.008	101.8	0.86	1.80
用水費	7.07	0.01	0.07	0.15
排水費	13.00	0.06	0.74	1.55
保全修理費			4.18	8.76
小計			39.25	82.29
固定費				
設備費	17.7 億円	488 円/kg		
設備償却費	10 年	48.8	48.79	102.29
固定資産税	1.4 %		6.83	14.32
金利	3 %		14.64	30.69
労務費	134,298 円/日		12.21	25.60
小計			82.47	172.90
計			121.73	255.19

6.10 生産規模 絶乾チップ 250 BD Chip T/day の製造コスト

表 64 に生産規模 絶乾チップ 250 BD Chip T/day の製造コスト（CASE 2）を示す。

表 64 CASE 2 絶乾チップ処理規模：250 BD Chip T/day

エタノール得量 = 210 L/BD Chip T = 477 L/BDPT

項目	原単位	単価	コスト	
単位	kg/BDPkg	円/kg	円/BDPkg	円/L EtOH
変動費				
原料費	2.331	13	30.30	63.53
補充苛性ソーダ費	0.00956	100	0.96	2.00
SAQ費	0.01013	180	1.82	3.82
酸素費	0.0110	11.0	0.12	0.25
補充酸化鉄費	0.008	101.8	0.86	1.80
用水費	7.07	0.01	0.07	0.15
排水費	13.00	0.06	0.74	1.55
保全修理費			4.18	8.76
小計			39.05	81.86
固定費				
設備費	82.2 億円	226 円/kg		
設備償却費	10 年	22.6	22.65	47.48
固定資産税	1.4 %		3.17	6.65
金利	3 %		6.79	14.24
労務費	134,298 円/日		1.22	2.56
小計			33.83	70.93
計			72.88	152.80

6.11 生産規模 絶乾チップ 2,500 BD Chip T/day の製造コスト

表 65 に生産規模 絶乾チップ 2,500 BD Chip T/day の製造コスト（CASE 3）を示す。

表 65 CASE 3 絶乾チップ処理規模：2,500 BD Chip T/day
エタノール得量 = 210 L/BD Chip T = 477 L/BDPT

項目	原単位	単価	コスト	
単位	kg/BDPkg	円/kg	円/BDPkg	円/L EtOH
変動費				
原料費	2.331	13	30.30	63.53
補充苛性ソーダ費	0.00956	100	0.96	2.00
SAQ費	0.01013	180	1.82	3.82
酸素費	0.0110	11.0	0.12	0.25
補充酸化鉄費	0.008	101.8	0.86	1.80
用水費	7.07	0.01	0.07	0.15
排水費	13.00	0.06	0.74	1.55
保全修理費			4.18	8.76
小計			39.05	81.86
固定費				
設備費	381.6 億円	105.1 円/kg		
設備償却費	10 年	10.5	10.51	22.04
固定資産税	1.4 %		1.47	3.09
金利	3 %		3.15	6.61
労務費	134,298 円/日		0.12	0.26
小計			15.26	31.99
計			54.31	113.86

7. おわりに

以上、独立行政法人 森林総合研究所 殿より、アルカリ蒸解前処理を用いた酵素法によるバイオエタノール製造ビジネスモデル（前処理）の提案資料作成の委託を受け、以下の資料を作成した。

- (1) 原料絶乾チップ 25 t/ 日、250 t/ 日の生産規模のパルプ製造設備として、
 - 1) 縦型連続蒸解装置
 - 2) 中濃度酸素脱リグニン装置
 - 3) 中空プレート式黒液濃縮装置
 - 4) 酸化鉄流動媒体流動床炉エネルギー回収装置
 - 5) 酸化鉄直接苛性化装置
 - 6) 標準活性汚泥装置
 - 7) 1) ～6) の付帯設備から構成されるプラントを採用した場合の概略の設備フロー、エネルギー収支、物質収支より余剰エネルギーを試算した資料
- (2) 1) ～7) の既存の装置の設備コストの資料から、2/3 乗則、物価変動指数及び為替により、原料絶乾チップ 25 t/ 日、250 t/ 日の生産規模のパルプ製造設備のプラントコストを 2011 年の設備コストとして試算した資料
- (3) 原料絶乾チップ 25 t/ 日、250 t/ 日の生産規模のパルプ製造設備の固定費（プラントの減価償却費、税、金利、労務費）及び変動費（原料費、薬品費、用水費、排水処理費、保全修理費）をプロセスデータ、統計資料、文献資料等より試算し、製造コストを積算した資料
- (4) 原料絶乾チップ 25 t/ 日、250 t/ 日の生産規模のパルプ製造設備は生産規模が小さく、単位生産量あたりの設備の減価償却費が割高になるため、参考まで原料絶乾チップ 2,500 t/ 日の生産規模での製造コストを試算した資料

引用文献及び資料

- 1) A 社非公開資料
- 2) "PAPERMAKING SCIENCE AND TECHNOLOGY" (1997) Vol.6 Chapter 13 Figure .6
- 3) 紙パ技協誌 55 (3) 373-380 (2001)
- 4) 紙パルプ技術協会 「クラフトパルプ」 125-133 (2006)
- 5) "PAPERMAKING SCIENCE AND TECHNOLOGY" (1997) Vol. 6 Chapter 2 の 2.1.4.4
- 6) 製紙技術研究組合第一研究部会「開発研究の成果」報告書 (1987) (非公開資料)
- 7) 紙パ技協誌 41 (3) 241-248 (1987)
- 8) 紙パ技協誌 55 (5) 573-591 (2001)
- 9) 経済産業省 2011 年化学工業統計年報 高圧ガス
- 10) <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=Fe2O3&NoIon=on&Units=SI&cTC=on>
- 11) 工業化学雑誌 30 (5) 555-557 (1927)
- 12) 山口 和夫 博士論文 (1966)
- 13) エネルギー源別標準発熱量表の改訂について(2002)
- 14) 工業化学雑誌 37 1154-1160 (1934)

- 15) http://en.wikipedia.org/wiki/Enthalpy_change_of_solution
- 16) 紙パ技協誌 55 (6) 737-763 (2001)
- 17) "PAPERMAKING SCIENCE AND TECHNOLOGY" (1997) Vol. 6 Chapter 22
Table 6、Table 7
- 18) 日本銀行統計 公表データ (5) 預金・貸出
http://www.boj.or.jp/statistics/pub/boj_st/data/bojste.zip
- 19) 労政時報 第 3816 号 102-108 12.2.24
<http://www.rosei.jp/readers/rosei/file/3816/0051904DI.pdf>
- 20) 国土交通省 公共工事設計労務単価について
<http://www.mlit.go.jp/common/000205840.pdf>
平成 24 年度 設計業務委託等技術者単価
<http://www.mlit.go.jp/tec/sekisan/sekkei/h24tanka.pdf>
- 21) 経済産業省 平成 23 年化学工業統計年報
http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/resourceData/02_kagaku/nenpo/h2d/bb2011k.xls
- 22) 財務省貿易統計 2011 年 12 月分別品国別表輸入 5 部 25-27 類 26011100-401
<http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?lid=000001085890>
- 23) <http://www.customs.go.jp/toukei/download/1988/csv/d01/d01h88i005.csv>
- 24) http://www.env.go.jp/water/confs/fpwq/02/mat04_08-1.pdf
- 25) 経済産業省 四国経済産業局 「低炭素社会に向けた排水処理システムの最適化に関する調査報告書」
http://www.shikoku.meti.go.jp/soshiki/skh_d1/9_info/081007/cyousa/21FY/21teitannsohaisui-zenntai.pdf
- 26) 経済産業省 中国経済産業局 平成 19 年度 3 R システム化可能性調査事業 「製紙スラッジ焼却灰を利用した排水処理システムの構築」
http://www.chugoku.meti.go.jp/research/kankyo/h200424_2.pdf
- 27) <http://oil-info.ieej.or.jp/price/price.html>
- 28) <http://www.pref.osaka.jp/attach/15470/00000000/koubunnsinyuusatukekka.xls>
http://www.pref.osaka.jp/attach/15454/00000000/24k_ko_10_shiyo.DOC

9-2-2-2 全工程のマテリアルバランス、エネルギーバランス及びコスト試算

全工程のマテリアルバランス、エネルギーバランスおよびコスト試算については、株式会社 Biomaterial in Tokyo および木村化工機株式会社の試算報告書に基づいて行った。

マテリアルバランスに用いた主な収率については次の実績値により行った。

パルプ収率：	44%
パルプ中の C6 糖含有率：	93%
C6 糖糖化率：	95%
発酵収率：	95%

また、糖化・発酵・蒸留部分での全工程のロスを 10%として計算し、1BDT のチップから 220L のエタノールが生産可能としてコスト試算を行った（表 66）。また、原料チップの処理量を 25BDT/day と 250BDT/day のケースを想定し、機器リスト（表 67）などを作成し、エネルギー収支を計算した。また設備費がかなり高くなることから、既存パルプ工場の余剰生産力を活用するということを想定し、原料チップの処理量を 25BDT/day、250BDT/day、2500BDT/day の各ケースについて蒸解設備を新設しない場合と新設する場合のコストを算

出した。

この結果、エネルギー収支は蒸解工程で発生する黒液の燃焼で得られる蒸気量が 250BDT/day のケースで 1102.2eT/day と計算された。このうち、パルプ製造時に消費する蒸気量は 375.76eT/day (発生蒸気量の 34.1%) となった。また、糖化・糖液濃縮・発酵工程で消費する蒸気量は 242.4eT/day (発生蒸気量の 22.0%)、もろみ蒸留・濃縮蒸留工程では 206.4eT/day (発生蒸気量の 18.7%) となり、余剰蒸気量として 277.64eT/day (発生蒸気量の 25.2%) と試算された。同様に黒液の燃焼で得られる発電量は 189.75MWh/day であり、パルプ製造時に消費する電気量は 53.24 MWh/day (発生電気量の 28.1%)、糖化・糖液濃縮・発酵工程で消費する電気量は 67.54 MWh/day (発生電気量の 35.6%)、もろみ蒸留・濃縮蒸留工程では 1.4 MWh/day (発生電気量の 1.2%) となり、余剰電気量として 67.61 MWh/day (発生電気量の 35.6%) と試算された。このことから、エタノール生産に係るエネルギーは黒液の燃焼で完全に自立できることが確認され、黒液の約 25% が別の用途に利用可能であるという試算結果となった (表 68)。

また、製造コストは原料チップの単価を ¥13,000/BDT として計算した。その結果、変動費の 60% がチップ購入費、19% が酵素と酵母の培養費、9% が保全費、8% が蒸解費、3% が排水処理費、1% が用水費となり、エタノール 1L 当りの変動費は 98 円と試算された (表 69)。チップ購入費の比率が非常に高いことから、これを削減するための工夫が必要であると考えられる。

また、設備費については蒸解設備を新設する場合では、25BDT/day の規模で 48 億 5000 万円、250BDT/day の規模で 189 億 4600 万円、2500BDT/day の規模で 879 億 3000 万円と試算した (表 70)。このままでは固定費負担がかなり大きいと考えられたため、既存のパルプ工場の余剰生産力に期待することを想定し、蒸解設備を新設しない場合についても試算した。その結果、25BDT/day の規模で 30 億 8000 万円、250BDT/day の規模で 107 億 2600 万円、2500BDT/day の規模で 497 億円と試算した。蒸解設備を新設しない場合は、新設する場合の約 57% の設備費に削減可能であることが示された (表 70)。

この設備を 10 年償却するとして、人件費などを加えて固定費を含む製造コストを試算した。その結果、25BDT/day のケースでは蒸解設備を含まない場合でも ¥600/L となったが、250BDT/day では ¥260/L、2500BDT/day で ¥170/L まで低くできると試算された (表 70～71)。

表 66 物質収支計算条件

Case.1				Case.2			
1. 原料				1. 原料			
稼働日数	330	日/年		稼働日数	330	日/年	
処理量	25	Ton-dry/day		処理量	250	Ton-dry/day	
含水率	50	%		含水率	50	%	
2. 蒸解				2. 蒸解			
パルプ収率	44	%		パルプ収率	44	%	
パルプの中性糖成分				パルプの中性糖成分			
Glc	85.4	%		Glc	85.4	%	
Man	9.1	%		Man	9.1	%	
Gal	0.3	%		Gal	0.3	%	
Xly	5.1	%		Xly	5.1	%	
Ara	0.2	%		Ara	0.2	%	
3. 糖化				3. 糖化			
糖化原料	7638.9	kg/h		糖化原料	7638.9	kg/h	
糖化原料濃度	6	wt%		糖化原料濃度	6	wt%	
リグニン濃度	2.8	wt%		リグニン濃度	2.8	wt%	
糖化酵素投入量	455	L/t-Dry pulp		糖化酵素投入量	455	L/t-Dry pulp	
C6糖化率	95	%		C6糖化率	95	%	
C5糖化率	0	%		C5糖化率	0	%	
4. 固液分離				4. 固液分離			
糖化液	7885.6	kg/h		糖化液	7885.6	kg/h	
糖化液濃度	4.94	Brix		糖化液濃度	4.94	Brix	
糖化液濃度(上澄)	5.33	Brix		糖化液濃度	5.33	Brix	
分離残渣	10	%(糖化液に対して)		分離残渣	10	%(糖化液に対して)	
糖液のロス量	3	%		糖液のロス量	3	%	
5. 糖液濃縮				5. 糖液濃縮			
清澄糖液	7097.1	kg/h		清澄糖液	7097.0	kg/h	
濃縮糖液流量	2521.3	kg/h		濃縮糖液流量	2521.2	kg/h	
濃縮糖液濃度	15	Brix		濃縮糖液濃度	15	Brix	
6. 発酵				6. 発酵			
発酵液流量	2462.6	kg/h		発酵液流量	2462.7	kg/h	
酵母投入量	5	%(濃縮糖液に対して)		酵母投入量	5	%(濃縮糖液に対して)	
エタノール変換率	95	%(C6糖に対して)		エタノール変換率	95	%(C6糖に対して)	
エタノール濃度	7.46	wt% (9.19vol%)		エタノール濃度	7.46	wt% (9.19vol%)	

表 66 の続き

7. 蒸留			7. 蒸留		
もろみ蒸留後流量	367.5	kg/h	もろみ蒸留後流量	3675.0	kg/h
もろみ蒸留後濃度	50	wt% (56.25vol%)	もろみ蒸留後	50	wt% (56.25vol%)
操作圧力	150	torr	操作圧力	150	torr
濃縮蒸留後流量	204.2	kg/h	濃縮蒸留後流量	2041.7	kg/h
濃縮蒸留後	90	wt% (92.25vol%)	濃縮蒸留後	90	wt% (92.25vol%)
操作圧力	0.2	MPaG	操作圧力	0.2	MPaG
製品エタノール流量	184.1	kg/h	製品エタノール流量	1841.2	kg/h
製品濃度	99.8	wt% (99.85vol%)	製品濃度	99.8	wt% (99.85vol%)
8. 廃水			8. 廃水		
固液分離残渣	789	kg/h	固液分離残渣	7886	kg/h
膜濃縮 透過水	4576	kg/h	膜濃縮 透過水	45758	kg/h
もろみ蒸留廃水	2095	kg/h	もろみ蒸留廃水	20951	kg/h
濃縮蒸留廃水	163	kg/h	濃縮蒸留廃水	1633	kg/h
膜脱水廃水	20	kg/h	膜脱水廃水	200	kg/h
total	7643	kg/h	total	76428	kg/h
9. ユーティリティ			9. ユーティリティ		
スチーム			スチーム		
糖化 (温調)	600	kg/h	糖化 (温調)	5800	kg/h
糖液濃縮 (殺菌)	400	kg/h	糖液濃縮 (殺菌)	3300	kg/h
発酵 (温調)	100	kg/h	発酵 (温調)	1000	kg/h
もろみ蒸留	600	kg/h	もろみ蒸留	5900	kg/h
濃縮蒸留	300	kg/h	濃縮蒸留	2700	kg/h
total	2000	kg/h	total	18700	kg/h
冷却水			冷却水		
糖化 (温調)	10	ton/h	糖化 (温調)	80	ton/h
糖液濃縮 (冷却)	100	ton/h	糖液濃縮 (冷却)	400	ton/h
発酵 (温調)	3	ton/h	発酵 (温調)	25	ton/h
もろみ蒸留	60	ton/h	もろみ蒸留	595	ton/h
濃縮蒸留	40	ton/h	濃縮蒸留	320	ton/h
total	213	ton/h	total	1420	ton/h
動力			動力		
糖化	200	kW	糖化	1456	kW
固液分離	16	kW	固液分離	105	kW
糖液濃縮	198	kW	糖液濃縮	1076	kW
発酵	26	kW	発酵	177	kW
蒸留	21	kW	蒸留	57	kW
total	461	kW	total	2870	kW

表 67 機器リスト

設備概要 機器リスト (250 ton)							
No.	項目	材質	仕様	基数	備考	単価	概算コスト
① 糖化工程							
1	糖化槽	SUS	φ3800×14000H 150m3	15	ジャケット・攪拌機付	45,000,000	675,000,000
2	糖化酵素培養槽	SUS	φ3400×5650H 50m3	3	ジャケット・攪拌機付	26,000,000	78,000,000
3	糖化酵素前培養槽	SUS	φ2200×2700H 10m3	3	ジャケット・攪拌機付	8,000,000	24,000,000
4	糖化酵素前前培養槽	SUS	φ1200×1900H 2m3	3	ジャケット・攪拌機付	3,000,000	9,000,000
5	クエン酸タンク	SUS	φ1800×2000H 5m3	3		3,000,000	9,000,000
6	アンモニアタンク	SUS	φ1800×2000H 5m3	3		3,000,000	9,000,000
7	消泡剤タンク	SUS	φ1800×2000H 5m3	3		3,000,000	9,000,000
8	糖化槽温調熱交換器	C.S	プレート式熱交換器 3m2	45		500,000	22,500,000
9	糖化酵素培養槽温調用熱交換器	C.S	プレート式熱交換器 2m2	3		400,000	1,200,000
10	糖化酵素前培養槽温調用熱交換器	C.S	プレート式熱交換器 1m2	3		300,000	900,000
11	糖化酵素前前培養槽温調用熱交換器	C.S	プレート式熱交換器 1m2	3		300,000	900,000
12	糖化液ポンプ	SUS	容積型 1500L/min H=40m	45		8,000,000	360,000,000
13	糖化酵素ポンプ	SUS	定量型 50L/min H=10m	3		800,000	2,400,000
14	アンモニアポンプ	SUS	定量型 5L/min H=10m	3		500,000	1,500,000
15	消泡剤ポンプ	SUS	定量型 5L/min H=10m	3		500,000	1,500,000
16	糖化槽温調ポンプ	C.S	渦巻型 2000L/min H=10m	7		3,000,000	21,000,000
17	糖化酵素培養槽温調ポンプ	C.S	渦巻型 1000L/min H=10m	3		2,000,000	6,000,000
18	糖化酵素前培養槽温調ポンプ	C.S	渦巻型 200L/min H=10m	3		1,300,000	3,900,000
19	糖化酵素前前培養槽温調ポンプ	C.S	渦巻型 200L/min H=10m	3		1,300,000	3,900,000
② 固液分離工程							
1	静置分離タンク	SUS	φ3800×14000H 150m3	4		35,000,000	140,000,000
2	残渣タンク	樹脂	φ3400×9000H 100m3	2		15,000,000	30,000,000
3	遠心分離機	C.S/SUS	ディスク式	4		50,000,000	200,000,000
4	MF膜	樹脂	8インチMF膜	60		1,200,000	72,000,000
5	糖化液タンク	SUS	φ3800×14000H 150m3	4		35,000,000	140,000,000
6	遠心分離機供給ポンプ	SUS	渦巻型 1500L/min H=20m	4		1,500,000	6,000,000
7	MF膜供給ポンプ	SUS	渦巻型 1500L/min H=20m	2		1,500,000	3,000,000
8	残渣移液ポンプ	SUS	容積型 500L/min H=30m	2		3,000,000	6,000,000
③ 膜濃縮工程							
1	RO膜	樹脂	8インチRO膜	270		1,500,000	405,000,000
2	濃縮糖液タンク	SUS	φ3800×9000H 100m3	6		25,000,000	150,000,000
3	透過水タンク	樹脂	φ3800×9000H 100m3	3		15,000,000	45,000,000
4	濃縮糖液縦置熱交換器	SUS	プレート式熱交換器 10m2	3		500,000	1,500,000
5	濃縮糖液冷却器	SUS	プレート式熱交換器 15m2	3		650,000	1,950,000
6	RO膜供給ポンプ	SUS	渦巻型 600L/min H=400m	9		5,000,000	45,000,000
7	透過水ポンプ	樹脂	渦巻型 300L/min H=30m	3		1,500,000	4,500,000
8	濃縮糖液ポンプ	SUS	渦巻型 100L/min H=30m	6		1,000,000	6,000,000
④ 発酵工程							
1	発酵槽	SUS	φ5500×13000H 300m3	3	ジャケット・攪拌機付	50,000,000	150,000,000
2	発酵酵母タンク	SUS	φ2800×5000H 50m3	2	ジャケット・攪拌機付	22,000,000	44,000,000
3	発酵液タンク	SUS	φ3400×9000H 100m3	2	攪拌機付	33,000,000	66,000,000
4	NaOHタンク	樹脂	φ1800×2000H 5m3	3		1,000,000	3,000,000
5	発酵槽温調用熱交換器	C.S	プレート式熱交換器 5m2	3		1,000,000	3,000,000
6	発酵酵母槽温調用熱交換器	C.S	プレート式熱交換器 1m2	2		300,000	600,000
7	発酵液ポンプ	SUS	渦巻型 500L/min H=20m	3		1,500,000	4,500,000
8	発酵酵母ポンプ	SUS	定量型 5L/min H=10m	2		500,000	1,000,000
9	NaOHポンプ	樹脂	定量型 1L/min H=10m	3		400,000	1,200,000
10	発酵槽温調ポンプ	C.S	渦巻型 1000L/min H=10m	3		3,000,000	9,000,000
11	発酵酵母槽温調ポンプ	C.S	渦巻型 500L/min H=10m	3		1,500,000	4,500,000

表 67 の続き

⑤	もろみ蒸留工程						
1	もろみ蒸留塔	SUS	φ1700×9000H	1	シーブトレイ	35,000,000	35,000,000
2	もろみ蒸留リボイラー	C.S/SUS	シェル&チューブ 型熱交換器 50m2	1		3,500,000	3,500,000
3	もろみ蒸留コンデンサー	C.S/SUS	シェル&チューブ 型熱交換器 200m2	1		8,000,000	8,000,000
4	もろみ蒸留タンク	SUS	φ3400×5650H 50m3	1		12,000,000	12,000,000
5	もろみ蒸留供給ポンプ	SUS	渦巻型 400L/min H=20m	1		2,500,000	2,500,000
6	もろみ蒸留缶出液ポンプ	SUS	渦巻型 400L/min H=30m	1		2,500,000	2,500,000
7	もろみ蒸留留出液ポンプ	SUS	渦巻型 100L/min H=30m	1		1,800,000	1,800,000
8	もろみ蒸留真空ポンプ	C.S	水封式 150torr	1		3,000,000	3,000,000
⑥	濃縮蒸留+脱水工程						
1	濃縮塔	SUS	φ700×13000H	1	充填物	20,000,000	20,000,000
2	濃縮塔リボイラー	C.S/SUS	シェル&チューブ 型熱交換器 55m2	1		3,200,000	3,200,000
3	濃縮塔還流コンデンサー	C.S/SUS	シェル&チューブ 型熱交換器 65m2	1		2,500,000	2,500,000
4	スーパヒーター	C.S/SUS	シェル&チューブ 型熱交換器 5m2	1		1,800,000	1,800,000
5	エタノールコンデンサー	C.S/SUS	シェル&チューブ 型熱交換器 120m2	1		4,800,000	4,800,000
6	透過エタノールコンデンサー	C.S/SUS	シェル&チューブ 型熱交換器 9m2	1		1,900,000	1,900,000
7	脱水膜			1		30,000,000	30,000,000
8	製品エタノールタンク	SUS	φ3400×9000H 100m3	1		25,000,000	25,000,000
9	濃縮塔供給ポンプ	SUS	渦巻型 100L/min H=40m	1		1,800,000	1,800,000
10	濃縮塔缶出液ポンプ	SUS	渦巻型 10L/min H=20m	1		500,000	500,000
11	濃縮塔還流ポンプ	SUS	渦巻型 20L/min H=20m	1		500,000	500,000
12	透過エタノールポンプ	SUS	渦巻型 10L/min H=30m	1		500,000	500,000
13	製品エタノールポンプ	SUS	渦巻型 500L/min H=30m	3		1,500,000	4,500,000
14	脱水膜真空ポンプ	C.S	水封式	1		2,000,000	2,000,000
⑦	付帯設備						
1	ボイラー	蒸解工程設備費に含む		1	冷却水ポンプ	0	0
2	クーリングタワー	蒸解工程設備費に含む		1		0	0
3	コンプレッサー	蒸解工程設備費に含む		1		0	0
4	チラーユニット			1		10,000,000	10,000,000
5	クリーンルーム			1式		50,000,000	50,000,000
6	排水処理設備	蒸解工程設備費に含む		1		0	0
7	受電設備	蒸解工程設備費に含む		1		0	0
8	給水設備	蒸解工程設備費に含む		1		0	0
9	フィルター(エアー・スチーム)			1		20,000,000	20,000,000
10	窒素製造装置			1		10,000,000	10,000,000
11	排ガス処理設備			1		50,000,000	50,000,000
12	黒液濃縮装置	蒸解工程設備費に含む		1式		0	0
⑧	輸送費	蒸解設備を除く		1式			30,000,000
⑨	基礎土木工事	蒸解設備含む		1式		3,000,000,000	3,000,000,000
⑩	架構工事費	蒸解設備を除く		1式		200,000,000	200,000,000
⑪	消防設備費	運定監視・制御塔		1式		50,000,000	50,000,000
⑫	建屋工事	蒸解設備を除く		1式		150,000,000	150,000,000
⑬	据付工事	蒸解設備を除く		1式		100,000,000	100,000,000
⑭	配管工事	蒸解設備を除く		1式		300,000,000	300,000,000
⑮	保温工事	蒸解設備を除く		1式		50,000,000	50,000,000
⑯	塗装工事	蒸解設備を除く		1式		40,000,000	40,000,000
⑰	安全対策	蒸解設備を除く		1式		30,000,000	30,000,000
⑱	電気計装品・電気計装工事	蒸解設備を除く		1式		1,500,000,000	1,500,000,000
⑲	設計費	蒸解設備を除く		1式		300,000,000	300,000,000
⑳	工事監督費	蒸解設備を除く		1式		100,000,000	100,000,000
小計						6,570,750,000	8,938,750,000
諸経費+利潤(20%)							1,787,750,000
総合計							10,726,500,000

表 68 エネルギー収支

原料 250BDT/day				
	蒸気量		電気量	
	eT/day	(%)	MWh/day	(%)
ボイラー燃焼時発生	1102.2		189.75	
消費	824.56	74.8	122.14	64.4
消費エネルギー内訳				
蒸解	112.31	13.6	14.63	12.0
酸素漂白	29.37	3.6	5.61	4.6
黒液濃縮	139.15	16.9	8.69	7.1
ボイラー燃焼	93.83	11.4	17.27	14.1
苛性化	0	0.0	3.08	2.5
排水処理	1.1	0.1	3.96	3.2
糖化	139.2	16.9	34.944	28.6
固液分離	0	0.0	2.52	2.1
糖液濃縮	79.2	9.6	25.824	21.1
発酵	24	2.9	4.248	3.5
もろみ蒸留	141.6	17.2	1.368	1.1
濃縮蒸留	64.8	7.9	0	0.0
計	824.56	100	122.14	100
余剰エネルギー				
余剰エネルギー	277.64		67.61	
余剰／発生 (%)	25.2%		35.6%	

表 69 変動費内訳

変動費内訳		
乾燥木質原料処理量 [t/d]	250	
乾燥木質原料処理量 [t/y]	82,500	
エタノール生産量 [kL/d]	55	
エタノール生産量 [kL/y]	18,150	
保全費 [k¥/y]	151,734	8.57%
水 [k¥/y]	14,000	0.79%
排水処理費 [k¥/y]	56,821	3.21%
チップ購入費 [k¥/y] (¥13,000/BDT)	1,072,500	60.54%
酵素・酵母 培養費 [k¥/y]	340,000	19.19%
蒸解薬液(苛性・酸素 etc) [k¥/y]	136,488	7.70%
変動費 [k¥/y]	1,771,543	100%
変動費 [¥/L]	98	

表 70 製造コスト試算表

木質バイオエタノール製造コスト

項目	Case.1 (蒸解なし)	Case.1 α (蒸解含む)	Case.2 (蒸解なし)	Case.2 α (蒸解含む)	Case.3 (蒸解なし)	Case.3 α (蒸解含む)
乾燥木質原料処理量 [t/d]	25	25	250	250	2,500	2,500
乾燥木質原料処理量 [t/y]	8,250	8,250	82,500	82,500	825,000	825,000
エタノール生産量 [kL/d]	5.50	5.50	55.00	55.00	550.00	550.00
エタノール生産量 [kL/y]	1,815	1,815	18,150	18,150	181,500	181,500
設備費 [k¥]	3,080,000	4,850,000	10,726,000	18,946,000	49,790,000	87,930,000
年間稼働時間 [hr]	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
保全費 [k¥/y]	15,173	15,173	151,734	151,734	1,517,340	1,517,340
水 [k¥/y]	1,700	1,700	14,000	14,000	140,000	140,000
電気 [k¥/y]	0	0	0	0	0	0
排水処理費 [k¥/y]	5,682	5,682	56,821	56,821	568,208	568,208
原料購入費 [k¥/y]	107,250	107,250	1,072,500	1,072,500	10,725,000	10,725,000
酵素・酵母培養費 [k¥/y]	34,000	34,000	340,000	340,000	3,400,000	3,400,000
蒸解薬液(苛性・酸素 etc) [k¥/y]	14,375	14,375	136,488	136,488	1,364,880	1,364,880
変動費 [k¥/y]	178,180	178,180	1,771,543	1,771,543	17,715,428	17,715,428
変動費 [¥/L]	98	98	98	98	98	98
売上高ー変動費 [k¥/y]	3,320	3,320	43,457	43,457	434,572	434,572
人件費 [k¥/y]	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000
保守点検費 [k¥/y]	92,400	145,500	321,780	568,380	1,493,700	2,637,900
減価償却 [k¥/y]	308,000	485,000	1,073,000	1,895,000	4,979,000	8,793,000
金利 [k¥/y]	92,400	145,500	321,780	568,380	1,493,700	2,637,900
固定資産税 [k¥/y]	46,200	72,750	160,890	284,190	746,850	1,318,950
諸経費 [k¥/y]	154,000	242,500	536,300	947,300	2,489,500	4,396,500
その他 [k¥/y]	154,000	242,500	536,300	947,300	2,489,500	4,396,500
固定費 [k¥/y]	907,000	1,393,750	3,010,050	5,270,550	13,752,250	24,240,750
固定費 [¥/L]	500	768	166	290	76	134
製造コスト [k¥/y]	977,930	1,464,680	3,709,093	5,969,593	20,742,678	31,231,178
原料費込製造コスト [k¥/y]	1,085,180	1,571,930	4,781,593	7,042,093	31,467,678	41,956,178
製造コスト [¥/L]	540	810	200	330	110	170
原料費込製造コスト [¥/L]	600	870	260	390	170	230
固定費 [M¥]	907	1,394	3,010	5,271	13,752	24,241
固定費＋変動費 [M¥]	1,085	1,572	4,782	7,042	31,468	41,956
売上(EtOH) [M¥]	182	182	1,815	1,815	18,150	18,150
限界利益率 [%]	2	2	2	2	2	2
1－(変動費／売上高)						
損益分岐点売上高	49,592	76,205	125,715	220,126	574,366	1,012,421
固定費／限界利益率						
経営安全率, %	-27,223	-41,886	-6,826	-12,028	-3,065	-5,478
1－(損益分岐点売上高／売上高)						

* EtOH単価は¥100/ℓとした。

* 原料単価は¥13,000/ℓとした。

表 71 250BDT/day、蒸解設備不要の場合の製造コスト内訳

250BDT/day, 蒸解設備不要の場合の全コスト内訳		
乾燥木質原料処理量 [t/d]	250	
乾燥木質原料処理量 [t/y]	82,500	
エタノール生産量 [kL/d]	55	
エタノール生産量 [kL/y]	18,150	
保全費 [k¥/y]	151,734	3.17%
水 [k¥/y]	14,000	0.29%
排水処理費 [k¥/y]	56,821	1.19%
チップ購入費 [k¥/y] (¥13,000/BDT)	1,072,500	22.43%
酵素・酵母 培養費 [k¥/y]	340,000	7.11%
蒸解薬液(苛性・酸素 etc) [k¥/y]	136,488	2.85%
人件費 [k¥/y]	60,000	1.25%
保守点検費 [k¥/y]	321,780	6.73%
減価償却 [k¥/y]	1,073,000	22.44%
金利 [k¥/y]	321,780	6.73%
固定資産税 [k¥/y]	160,890	3.36%
諸経費 [k¥/y]	536,300	11.22%
その他 [k¥/y]	536,300	11.22%
原料費込製造コスト [k¥/y]	4,781,592.8	100.00%
原料費込製造コスト [¥/L]	260	

9-2-3 ビジネスモデルとしての条件（前処理部分）

試算に用いたプロセスには、製紙工場のクラフト蒸解に使用される 1 ベッセル液相タワー型蒸解釜を用いた。ただ、25t/日の処理規模の場合、実際には蒸解釜のチップ投入口に何らかの圧力シールを取り付けるか、或いは実証プラントで用いたブラックローソン型蒸解釜を用いることが必要になると思われる。また、エネルギー原単位は高くなるが、設備費の安価なバッチ式の木釜を選択する方が、この処理規模ではより現実的と思われる。製紙工場では、この蒸解釜に供給するチップを貯留する広大なチップヤードが必要になるが、本試算には含まなかった。また、工場建設時の基礎工事も試算には含まれていない。尚、実証プラントでは、酸素漂白と回収ボイラを設置することはできなかったが、本試算には含めることとした。特に回収ボイラは前処理法が硫黄分を含まないソーダ・アントラキノン蒸解法であることの利点を生かして、既存のトムリンソン型回収ボイラではなく流動床を用いて酸化鉄と黒液を反応させ、生じた鉄酸ソーダから水酸化ナトリウムを再生する直接苛性化システムを採用した。これにより、水酸化カルシウムを用いた間接苛性化で必ず必要となる石灰キルンの設備費と燃料費を節約することが可能となった。

株式会社 Biomaterial in Tokyo による試算報告書の 5.3 エネルギー収支フロー図 111 を見ると、1 BDT のパルプを製造する時に、6.60eT の蒸気と 1.241MWh の電力が余剰となることが示されており、これは糖化・発酵・蒸留工程のエネルギーとして利用可能である。本事業の酵素糖化前処理にアルカリ蒸解法を採用した一番の利点就在这里にあり、エネルギーを外部から供給せず、クローズド化することが可能となる。6.9 生産規模の表 63 を見ると、1 kg のパルプを生産するための変動費が 39.25 円と試算されており、その中で最も大きな比重を占めるのが原料費（30.30 円）であった。これは、原料に製紙用皮無しスギ切削チップ（13 円/kg）を用いたためであり、よりグレードの低いピンチップや燃料用チップを用いれば、コストダウンが可能である。もちろん、葉部分を除く枝や伐根などの林地残材（皮付き）を用いることも可能であるが、原料価格が不明のため、試算データに入れることはできなかった。また、補充用苛性ソーダを単価 100 円で計算しているが、これは実証プラントのある秋田県で、3t の 25% 苛性ソーダ溶液を購入した時の価格をそのまま転用したものである。製紙工場のように 50% 濃度で継続して大量に購入する場合、購入量にもよるが 40～60 円程度となるので、この点でもさらにコストダウンが可能と考える。これに対して、固定費は償却期間を 10 年と長く設定しているにもかかわらず、非常に高く 160 円程度と試算された。これは、製紙工場の設備のほとんどが特殊で、特に蒸解関連設備は国内に製造メーカーが無く、スウェーデンやオーストリーからの輸入品となり設備費が高価になるためである。よって、この固定費を下げるためには、近年中国からの安価な紙の流入により設備過剰になりつつある国内製紙メーカーの、設備償却を終了したパルプ製造設備を活用することが必要と考える。処理量を 10 倍、100 倍に拡大したコスト試算結果である表 64 および表 65 においても、固定費はそれほど著しく低下することは無かったので、ビジネスとして成立させるためには、設備費と原料費を削減する努力が必要である。尚、変動費から原料費を除いた処理のみの費用は 9 円となっており、これは製紙工場における大規模クラフト蒸解と同等のレベルであることを付記する。

9-2-4 ビジネスモデルの検討

エネルギー収支、コスト試算の結果から、木質バイオエタノール製造事業がビジネスとして成立するための条件を下記の点について検討した。検討に用いた試算表は表に示した。

- （１）蒸解時に発生する余剰エネルギー
- （２）余剰エネルギー分の黒液の利用
- （３）既存製紙工場の蒸解施設の活用

（４）木材総合利用大規模工業団地の活用による原料チップの低コスト化

（１）については蒸解時に発生する余剰蒸気と電気を糖化・発酵・蒸留工程で使用することを想定した。その結果、チップ 25BDT/day の場合、発生する蒸気の 21.8% (24eT/day) と発電量の 13.6% (2.50MW/day) が余剰エネルギーとなる試算となった。チップ 250BDT/day の場合、発生する蒸気の 25.2% (277eT/day) と発電量の 37.5% (71.1MWh/day) が余剰エネルギーとなる試算となった。従って、エネルギーを自己完結することを考えれば、チップ 25BDT/day の場合は黒液の 13%、チップ 250BDT/day の場合は黒液の 25%を別用途に活用できる余地があることが判明した。

そこで（２）について黒液を別用途に利用するケースを検討した。黒液を燃焼させることで蒸解に必要な苛性ソーダを回収・再利用するシステムが稼働していることから、黒液を分離することで失われる苛性ソーダを追加投入する必要がある。チップ 25BDT/day の場合、発生黒液の 13%分の苛性ソーダは約 750kg/day と計算される。チップ 250BDT/day の場合は、発生黒液の 25%分の苛性ソーダは約 14,422kg/day と計算される。したがって 1 日当たりの変動費がチップ 25BDT/day の場合 75,000 円、チップ 250BDT/day の場合は 1,442,200 円増加することになる。330 日稼働で余剰となる黒液固形分はチップ 25BDT/day の場合は 854t/y、チップ 250BDT/day の場合は 16,423t/y となる。この増加分を考慮し、損益分岐点となる黒液分として必要な利益額を計算した（表 72）。

さらに（３）の蒸解設備については既存のパルプ工場の設備を活用するモデルとして固定費から蒸解設備分の減価償却費および金利を減額し、検討した。また、設備償却後についても併せて検討した。この場合は、減価償却および金利を 0 円として試算した。

また、原料チップ費が変動費に占める比率が約 50%であり、これを減額することが重要である。そのため従来から、木材を扱う工場が集積し、木材総合利用大規模工業団地とすることで、集材コストが下がり、木質バイオマスの価格を引き下げることが可能となるという指摘がある。その場合の効果をいくつかのチップ単価を想定し、黒液からの必要な利益を試算した。

25BDT/day のケースは規模としては小さすぎるため、黒液固形分で¥1,000/kg 以上の利益を出す必要があり、現実的ではないと考えられた。250BDT/day の場合においても固定費負担が大きく、コスト削減のためにはパルプ工場の既存設備の活用が必須と考えられた。その場合においては黒液固形分で¥208/kg の利益を出す必要があると計算された。チップ費用が¥13,000 から¥8,000/kg に引き下げたケースでは黒液固形分で¥183/kg の利益を出す必要があると計算された。また、設備の減価償却が終了したケースではチップ原料費 ¥13,000/t の時、黒液固形分で¥196/kg の利益を出せば損益分岐点となると試算された。

整理すると、蒸解工程を既存パルプ工場で行い、糖化・発酵・蒸留工程の設備を新規に建設するということを想定すれば、チップ 250BDT/day の場合は、余剰エネルギーが黒液発生蒸気の 25%となり、黒液固形分 49.8t/day が別用途に利用可能となる。黒液固形分 49.8t の内訳は木質由来が約 35t、アルカリ薬剤が約 15t である。エタノールを 100 円/L で販売するのであれば、黒液固形分として 208 円/kg 以上の利益を出すことで、収益が出る計算となる。この時、エタノール生産量は 18,410kL/y、黒液固形分が 16.4kt/y である。

エタノール生産での収益性はかなり低いと考えられるが、木質バイオマスの総合利用という観点で検討することでビジネスとして成立する可能性はある。また、エタノール生産にこだわらず、木質バイオマスからのセルロースとリグニンの分離生産と位置づけることで新たな産業が生まれる余地があると考えられる。

表 72 黒液に求められる利益の試算

チップ使用量 (¥13000/t)		25BDT/day			250BDT/day			2500BDT/day		
		case1a	case1b	case1c	case2a	case2b	case2c	case.3a	case.3b	case.3c
変動費 V	M¥/y	178	178	178	1771	1771	1771	17710	17710	17710
固定費 F	M¥/y	1394	907	763	5271	3010	2807	24241	13752	12810
変動費+固定費 V+F	M¥/y	1572	1085	941	7042	4781	4578	41951	31462	30520
変動費比率 v=V/S		0.97	0.97	0.97	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
限界利益率 m=1-v		0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
損益分岐点の売上 BEP=F/m	M¥/y	42749	27815	23399	138627	79163	73824	637538	361678	336903
売上(EtOH) S(EtOH)	M¥/y	184	184	184	1841	1841	1841	18410	18410	18410
変動費比率 v=V/S		0.13	0.18	0.21	0.30	0.43	0.44	0.48	0.62	0.64
限界利益率 m=1-v		0.87	0.82	0.79	0.70	0.57	0.56	0.52	0.38	0.36
損益分岐点の売上 BEP=F/m	M¥/y	1597	1110	966	7518	5257	5054	46710	36221	35279
売上(EtOH)+Lignin利益	M¥/y	1597	1110	966	7518	5257	5054	46710	36221	35279
黒液余剰固形分	t / y	854	854	854	16423	16423	16423	164230	164230	164230
苛性ソーダ変動費上昇分	M¥/y	25	25	25	476	476	476	4759	4759	4759
別利益 (黒液)	M¥/y	1413	926	782	5677	3416	3213	28300	17811	16869
必要な黒液利益	¥/kg	1654	1084	915	346	208	196	172	108	103
原料単価 (¥10000/t)時の損益分岐点	M¥/y	1572	1085	941	7270	5009	4806	44235	33746	32804
必要な黒液利益	¥/kg	1625	1055	886	331	193	181	157	93	88
原料単価 (¥8000/t)時の損益分岐点	M¥/y	1556	1069	925	7105	4844	4641	42585	32096	31154
必要な黒液利益	¥/kg	1606	1036	867	321	183	171	147	83	78

- a 全設備を新設する場合
b 蒸解設備は既存設備を活用する場合
c 設備償却後の場合

9-3 今後期待される展開及び課題

5年間の実証事業を通してスギ材からのバイオエタノール製造コストの低減を図ることができ、エタノール 1L 当たりのランニングコストは 98 円と試算された。今後の課題を下記に記す。

第一に、原料費の削減が必要である。本事業では原料チップの単価を 13,000 円/BDT として試算したが、変動費に占める原料費の割合が 60%以上であることから、林地残材の収集運搬コストの低減を図る等の原料費の削減が強く望まれる。

第二は、酵素のオンサイト生産におけるパルプ投入の自動化である。規模を大きくするためには、この工程が不可欠である。また、スギ材を原料とする場合には、*Trichoderma* 菌に加えて、 β -グルコシダーゼ活性の高い酵素のオンサイト生産の併用も必要である。

第三は、リグニンの高付加価値マテリアル製品の実用化である。本事業でコンクリート減水剤の製造を検証できたが、更なる製造コストの低減が必要である。また、活性炭素繊維等の更に付加価値の高い材料開発を継続する必要がある。

第四として、蒸解設備を新設する場合には、250BDT/日の規模で 189 億 4600 万円の設備費が必要であることが試算された。従って、既存のパルプ工場の余剰生産力を期待するなど、既存の設備の利用が必要である。

以上、スギ材からのバイオエタノール製造について今後の課題を記したが、今後はエタノール製造に限らず、アルカリ蒸解法を中心としたバイオマスリファイナリーシステムの構築も期待される展開である。リグニンについては、コンクリート混和剤、活性炭素繊維、電池添加剤、バイオプラスチック等への利用開発が期待される。セルロースについては、高付加価値素材としてのセルロースナノファイバーの利用開発が世界的に進められている。さらに、アルカリ蒸解の前にマイクロ波加熱水蒸気蒸留法等により、精油成分を抽出するバイオリファイナリー技術の開発も有望である。

9-4 推進委員等の事業に対するコメント

●飯塚堯介委員長（東京家政大学教授）

5年間のプロジェクトが終了の時を迎え、一抹の寂しさを感じている。本プロジェクトは秋田県能代地方の杉材を原料資源とし、ソーダ・AQ 蒸解による脱リグニン工程、漂白工程を経た後、酵素糖化、アルコール発酵により効率的にエタノールを生産するためのプロセスを開発しようとするものであった。現在、国内外で進められているバイオエタノール関連のプロジェクトが、草本あるいは広葉樹材を原料とし、中性・弱酸系あるいは強酸系の条件下での糖化（酵素糖化、酸糖化）を利用しようとしているのに対し、既存のパルプ産業で知見の蓄積のある強アルカリ系条件を使用している点に最大の特色がある。紙使用量の漸減が予想される中で、余剰の施設を使用した本プロセスの可能性は大きいと考える。

●安戸饒委員（バイテクAD（発酵・酵素コンサルタント））

・杉材の前処理方法としてのアルカリ蒸解法はほぼ完成の域である。今後の課題は糖への変換技術としてセルラーゼによる酵素分解であるが、さらに安価な高力価、酵素バランスの良いセルラーゼの開発が必要である。

・トータルシステムとして、本プロジェクトは最終製品をアルコールに想定したが、より付加価値の高い有用物質の生産も一考を要する。さらにプロセスから発生する種々の廃棄物の有効利用技術の開発も評価系としては必要である。

●志水一允委員（元日本大学生物資源学部教授）

本事業は、いくつかの克服すべき問題点があった。

- ・第1の問題点は、スギ等の針葉樹材の酵素糖化における阻害要因であるリグニンの効率的除去法の開発である。本事業では、クラフト法と異なり小型化できる利点をもつソーダ・アントラキノン蒸解法を採用した。これにより、リグニン量4%以下のパルプを粕率5%以下で、収率40～47%で得ることに成功している。
- ・第2の問題点は、ソーダ蒸解法では、グルコマンナンの大半がアルカリ分解を受けるので、蒸解先立つ加水分解工程を開発することである。本事業では、オゾン-熱水処理によりシュウ酸酸性化でのヘミセルロースの加水分解が試みられた。この前加水分解工程を入れることにより糖収率を10%近くは向上させることができるが、その効率性、経済性が検討されるべきと思われる。
- ・第3の問題点は、セルラーゼ生産コストの低減化である。本事業では、ソーダパルプを炭素源として高活性のセルラーゼ系酵素を生産できることを明らかにした。これにより、生産コストを大幅に削減できると思われる。
- ・第4の問題点は、糖化液中の糖濃度を上げることである。パルプ濃度を6%にまで上げることが検討されているが、パルプを逐次的に投入することによって攪拌効率の難点を克服することができる。トリコデルマセルラーゼは生成物阻害を受けない特質をもち、活性もかなり長持ちする。
- ・第5の問題点は、リグニンの工業用資材としての有効利用法の開発である。本事業では、コンクリート減水剤として十分利用可能な両親媒性リグニン誘導体を製造した。また、寸法安定性に優れたWPCの原料として利用可能であることを確認した。これらは本リファイナリーシステムの経済性に寄与するものと期待される。
- ・最後に、本リファイナリーシステムにけるマテリアルバランスとして、スギチップ1tから209lのエタノールが得られ、黒液燃焼により蒸解工程に必要なエネルギーをほぼ賄うことができ、本システムのエネルギー収支はプラスであるとされ、生産コストも(113円+蒸留費)/lと試算されている。本リファイナリーシステムの実用化に向けての実証データが蓄積されたと考える。

●近藤和博委員（豊田通商株式会社事業開発部）

本事業で採用された前処理技術は旧来の技術を再適用したものであるが、その成果は事業の実用化を期待させるものである。バイオマス利用では、要素技術の効率化の積み重ねが必要なことを示している。今後も林野庁指導の下、実用化が実現されることを要望する。

●高田克彦委員（秋田県立大学木材高度加工研究所教授）

本事業はアルカリ前処理と同時糖化発酵の組み合わせによる効率的なバイオエタノール製造システムの開発を目指した事業である。5年間の事業実施の結果、エタノール収率等に関する当初の目的はほぼ達成されており、事業関係者の創意と努力に深く敬意を表したい。また、本事業の実施によって得られた個々の知見は、エタノール製造のみならず木質系バイオマスの総合的利用に向けたブレイクスルーテクノロジーとして今後の更なる展開が期待される。さらに、エタノール製造の副産物であるリグニンの利用に関してコンクリート混和剤やWPC（Wood and Plastic Composites）への展望が開けたことも特筆すべき成果であろう。

最後に、木質系バイオエタノールにかかる課題の一つとして、製材・合板・パルプ等の既存の木材利用との共存を可能にする原材料のサプライチェーン（SC）の不備を指摘しておきたい。本事業で得られた新知見の展開と共にSCの確立についても今後の継続的な研究実施を期待したい。

10. 巻末添付資料

10-1 実施した研究発表・講演・特許等の概要

事業実施期間中に実施した研究発表・講演等の概要を下記に記す。

1) Koichi Yamamoto, Seiji Ohara, Kengo Magara, Masanobu Nojiri, Tsutomu Takano, Masaki Jinkawa: Bioethanol production and lignin utilization in the biomass town system of Kita-akita city, Proceedings of 5th Biomass-Asia Workshop (2008).

(概要) 日本におけるバイオマスに関する重要政策である「バイオエタノール 600 万 kL 生産のための工程表」や「バイオマスタウン構想」を背景に、主要な未利用バイオマスである林地残材を用いてのバイオエタノール生産及び副生リグニンの建築資材や化成品としての利用方法を示した。

2) 山本幸一：木質バイオエタノールの概要説明、木質バイオエタノール製造実証プラント in 北秋田記念講演会（北秋田市文化会館） 2008.12

(概要) 北秋田市のバイオマスタウン構想とその中に位置づけられた林地残材を原料とした木質バイオエタノールの製造実証試験の意義と方向性を示した。

3) 大原誠資：北秋田市の木質バイオエタノール製造実証プラントについて、森林総合研究所成果発表（あきた水と緑の森林祭併催行事）発表要旨、1-8 2009.07

(概要) 実証プラント竣工に併せ、北秋田市において木質バイオエタノール実証事業の目標、全体計画について概説した。

4) 大原誠資：木質バイオエタノール製造実証プラントの建設、グリーンスピリッツ、5(1&2):11-13 2009.09

(概要) 国産バイオ燃料の生産拡大に向けた工程表を紹介するとともに、既往の木質バイオエタノール製造技術開発について概説した。

5) 大原誠資：木質バイオマスの利活用 第1回、資源発生量とエネルギー利用、住宅と木材、33(386):4-5 2010.02

(概要) アルカリ蒸解・酵素糖化法によるバイオエタノール製造技術、木質バイオエタノール製造実証プラントの建設、木質ペレットの高性能化等のエネルギー利用の最新の研究開発について紹介した。

6) 大原誠資：アルカリ蒸解・酵素糖化法による木質バイオエタノール製造技術の開発、BioFuels World 2009 ビジネステクニカルセミナー（パシフィコ横浜）、2009.07

(概要) 木質バイオマス資源量の現況、木質エネルギー資源作物の作出、アルカリ蒸解・酵素糖化法によるバイオエタノール製造技術、北秋田市バイオエタノール製造実証プラントの概要及びリグニンからのバイオプラスチック製造技術についての研究開発の動向を概説した。

7) 大原誠資：木質バイオエタノール製造技術の開発、各地域における木質バイオマス利用への取り組み、p1 2011.03

(概要) 関東中部試験研究期間連絡協議会に設置された「木質バイオマス利用研究会」における情報交換の一環として、各地域で取り組まれている木質バイオマス利用の試験研究成果と事業的な取り組みの事例紹介を行った。その中で、木質バイオエタノール製造実証事業の紹介を行った。

8) 大原誠資：木質バイオマス利用の現状と最新の研究開発、宮崎県木材利用技術センター客員研究員講演（宮崎県木材利用技術センター） 2010.11

(概要) スギ材からのバイオエタノール製造技術及び製造実証を含む木質バイオマス利用の最新の研究開発について概説した。

9) 大原誠資：木質バイオエタノール製造実証プラント、配管技術、54(2):31-38 2012.02

(概要) 森林総合研究所が取り組んでいるバイオエタノール、木質ペレット、グリーンマテリアル素材への変換・利用技術の取り組みについて概説した。特に、スギ材を対象としたアルカリ蒸解・酵素糖化法によるエタノール製造技術と実証規模での技術実証の製造プロセス、実証プラントの概要及び技術的な特徴を詳述した。

10) 大原誠資：木質バイオマス利活用技術の展望、環境バイオマスフォーラム 2011 講演資料集、104-123 (2011)

(概要) 森林総合研究所の主な研究トピックであるスギ材からのバイオエタノール製造、技術、高性能木質ペレット製造・利用技術、リグニンからの高機能性素材の開発及びトドマツ精油の環境汚染物質除去剤の開発について概要を紹介した。

11) 大原誠資：木質バイオエタノール製造実証プラント、クリーンエネルギー、21(5):23-30 2012.05

(概要) 森林総合研究所が取り組んでいるバイオエタノール、木質ペレット、グリーンマテリアル素材への変換・利用技術の取り組みについて概説した。特に、スギ材を対象としたアルカリ蒸解・酵素糖化法によるエタノール製造技術と実証規模での技術実証の製造プロセス、実証プラントの概要及び技術的な特徴を詳述した。

12) 眞柄謙吾：木質バイオマスのエタノール変換技術の現状と展望、東北地域バイオマス利活用促進シンポジウム講演要旨集、13-17 2009.02

(概要) ソーダ・アントラキノン蒸解を酵素糖化前処理とした木質バイオマスからのエタノール製造技術実証プラントを構想し、林野庁が公募する平成 20 年度森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業に応募し採択されるに至った。

本事業は、北秋田市に設置する実証プラントを用いて、秋田県および北秋田市の協力の下、東京大学、早稲田大学、秋田県立大学と共同で平成 20 年度から 24 年度までの 5 年間にわたり技術実証及び施設改良を行うものである。エタノール製造原料は、主としてスギ林地残材等を用い、これをソーダ・アントラキノン蒸解により前処理した後、糖化、発酵してバイオエタノールを製造する。前処理装置の処理能力は 1.5 トン/日で、エタノール年間 125kL の規模で生産を行い、木質バイオマスからエタノールを生産するためのコストデータを取得する。実証と並行して行う技術改良により製造価格を 100 円/L までコストダウンすることを目標とする。

13) 眞柄謙吾、池田努、野尻昌信、渋谷源：北秋田市木質バイオエタノール製造実証プラントの概要、紙パルプ研究発表会講演要旨集、76:140-141 2009.06

(概要) バイオマス・ニッポン総合戦略推進会議は、「国産バイオ燃料の生産拡大工程表(平成 19 年 2 月)」の中で、2030 年における木質バイオマスからのバイオエタノール生産可能量を 200 万 kL~220 万 kL と推定している。また林野庁は、「木材産業の体制整備及び国産材の利用拡大に向けた基本方針(平成 19 年 2 月)」において、利用されていない林地残材 850 万 m³ の有効利用を掲げている。これらの政策の実現を図るため、当所は、ソーダ・アントラキノン蒸解を酵素糖化前処理とした木質バイオマスからのエタノール製造技術実証プラントを構想し、林野庁が公募する平成 20 年度森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業に応募し採択されるに至った。

本事業は、北秋田市に設置する実証プラントを用いて、秋田県および北秋田市の協力の

下、東京大学、早稲田大学、秋田県立大学と共同で平成 20 年度から 24 年度までの 5 年間にわたり技術実証及び施設改良を行うものである。エタノール製造原料は、主としてスギ林地残材等を用い、これをソーダ・アントラキノン蒸解により前処理した後、糖化、発酵してバイオエタノールを製造する。前処理装置の処理能力は 1.5 トン／日で、エタノール年間 125kL の規模で生産を行い、木質バイオマスからエタノールを生産するためのコストデータを取得する。本事業におけるバイオエタノール製造システムの前処理部分には非木材のパルプ化システムを発展させた横置きのパンディア連続式蒸解装置によるソーダ・アントラキノン蒸解とした。この後に二連のドラム型洗浄機を設置してパルプを洗浄し、続いて糖化・発酵によりエタノールを生産する。コストダウンの大きな鍵を握る酵素は、現在実験室レベルで前処理パルプを基質としてオンサイト培養しており、最終的にはプラントで実証する予定である。キシロースなどの五炭糖のエタノール化は、六炭糖を酵母菌で発酵した残渣を、さらに *Pichia* などのネイティブ菌で発酵することで対応し、遺伝子組換え菌を使用する予定はない。プラントの建設は、昨年 11 月下旬から始まり、5 月に完成後、試運転を行う予定である。

14) 眞柄謙吾、池田努、野尻昌信、渋谷源：木質バイオエタノール製造実証プラントの運転報告、紙パルプ技術協会年次大会講演要旨集、52：24-27 2009.10

（概要）バイオマス・ニッポン総合戦略推進会議は、「国産バイオ燃料の生産拡大工程表（平成 19 年 2 月）」の中で、2030 年における木質バイオマスからのバイオエタノール生産可能量を 200 万 kL～220 万 kL と推定している。また林野庁は、「木材産業の体制整備及び国産材の利用拡大に向けた基本方針（平成 19 年 2 月）」において、利用されていない林地残材 850 万 m³ の有効利用を掲げている。これらの政策の実現を図るため、森林総合研究所は、ソーダ・アントラキノン蒸解を酵素糖化前処理とした木質バイオマスからのエタノール製造技術実証プラントを構想し、林野庁が公募する平成 20 年度森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業に応募し採択されるに至った。

本事業は、北秋田市に設置する実証プラントを用いて、秋田県および北秋田市の協力の下、東京大学、早稲田大学、秋田県立大学と共同で平成 20 年度から 24 年度までの 5 年間にわたり木質バイオエタノール製造技術実証及び施設改良を行うものである。エタノール製造原料は、主としてスギ材等を用い、これをソーダ・アントラキノン蒸解により前処理した後、糖化、発酵してバイオエタノールを製造する。前処理装置の処理能力は 1.5 トン／日で、エタノール年間 125kL の規模で生産を行い、木質バイオマスからエタノールを生産するためのコストデータを取得する。プラントの建設は、昨年 11 月下旬から始まり、5 月に完成後、6 月に試運転を行った。本講演では、そのプラントの概要と試運転結果について報告した。

15) 眞柄謙吾、池田努、野尻昌信：パルプ蒸解技術を用いたバイオエタノール生産、紙パルプ技術協会誌、64:3-9 2010.05

（概要）森林総合研究所は、ソーダ・アントラキノン蒸解を酵素糖化前処理とした木質バイオマスからのエタノール製造技術実証プラントを構想し、林野庁が公募する平成 20 年度森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業に応募し採択されるに至った。

本事業は、北秋田市に設置する実証プラントを用いて、秋田県および北秋田市の協力の下、東京大学、早稲田大学、秋田県立大学と共同で平成 20 年度から 24 年度までの 5 年間にわたり木質バイオエタノール製造技術実証及び施設改良を行うものである。エタノール製造原料は、主としてスギ材等を用い、これをソーダ・アントラキノン蒸解により前処理した後、糖化、発酵してバイオエタノールを製造する。前処理装置の処理能力は 1.5 トン／日で、エタノール年間 125kL の規模で生産を行い、木質バイオマスからエタノールを生

産するためのコストデータを取得する。プラントの建設は、昨年 11 月下旬から始まり、5 月に完成後、6 月に試運転を行った。その結果、ホッパー原料受け入れ部の形状、蒸解釜へチップと蒸解液を圧入する高压プラグスクリー部の固液分離および蒸解釜から蒸解チップを排出するブローバルブ部分の改修が必要となった。これらを改修したのち 9 月に再度運転を行い、安定してスギチップを蒸解することが可能となった。今後は糖化・発酵工程も含めて運転を行い、その安定性の向上を図る。

16) 眞柄謙吾、池田努、野尻昌信、渋谷源：北秋田市木質バイオエタノール製造実証プラントの運転報告、紙パルプ研究発表会講演要旨集、79:136-137 2012.06

(概要) 森林総研は、林野庁平成 20 年度森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業の下、秋田県北秋田市に木質バイオエタノール製造実証プラントを建設し、平成 21 年 6 月から運転を開始した。

このプラントでは、プラグスクリー型チップフィーダーと 2 本直列にしたブラッククロソン型パンディア連続蒸解釜（滞留時間 1 時間×2、最高温度 168℃）により 1 日あたりスギチップ 1.5BDT を蒸解可能であり、その後チップは離解されノッターで除塵した後ドラムウォッシャーで洗浄されるプロセスとなっている。この前処理プロセスで製造したパルプをセルラーゼ（ジェネンコア GC220）で糖化しそれを酵母菌で発酵してエタノールへ変換するが、使用するセルラーゼのコストを削減するため酵素のオンサイト生産も並行して行っている。また、糖化タンク（5 m³）内のパルプを機械的に攪拌しようとする 3%濃度でも過大な電力が必要となるので、パルプの濃度は 2%以下に抑え糖化後の薄い糖液を MF 膜と RO 膜を組み合わせた膜ろ過装置を用いて濃縮し発酵工程へ供給している。

平成 22 年度までは前処理での生産性を重視して連続蒸解を行っていたが、スギチップに対しては明らかに蒸解時間が不足しており、活性アルカリを増添して脱リグニンを進めても続く酵素糖化工程で満足な糖化率は得られなかった。そこで、平成 23 年度は蒸解釜の運転方法を連続式から半バッチ式に改め、蒸解時間を 2 時間から 3.5 時間に延長した。これにより、液比は 6 から 5 へ、活性アルカリは 20%から 15%へ削減が可能となり、同時にカップー価は 60 から 20 以下へ、酵素糖化率は 60%から 90%以上へと向上した。平成 23 年度末のエタノール収率はスギチップ 1BDT から 6 炭糖のみを原料として 209L となっており、目標値 220L が 5 炭糖の資化も含んだ値であることを考えると、ほぼ上限に達していると考えられる。プラントで製造したエタノール溶液は、東京大学が所有する長野県信濃町のエタノール蒸留施設において蒸留試験を行い、JIS K2190 に合致した燃料用エタノールが製造可能であることを確認した。

上記の 209L のエタノールを製造するために、本プラントで消費したエネルギーは電力・重油合わせて 19075MJ であり、それに対して濃縮した黒液の発熱量と回収蒸気の熱量は 16700MJ となった。これには蒸留に必要なエネルギーが含まれていないので実際にはもう少し消費エネルギー過多になるが、小規模でかつ熱回収を考慮していないパイロットプラントでもこのエネルギーバランスを保てる事がパルプ製造システムをバイオエタノール製造に応用することの一番の利点である。

平成 24 年度は、酵素オンサイト生産で炭素源に使用していたセルロースブロックをプラント製造のスギパルプに変更するとともに、糖化液の膜濃縮をさらに向上させ最終的に製造コストの試算を行う予定である。

17) 眞柄謙吾、野尻昌信：アルカリ蒸解法による杉材のエタノール化、社団法人地域環境資源センター バイオエタノール通信 No.8

(概要) 木材の細胞壁はリグニンによって強固に固められており、これを酵素で糖化する

ためには、まずこのリグニンを除く前処理が必要となる。これまで蒸煮・爆砕などの水熱による前処理が多く考案されてきたが、これらは針葉樹に対して効果が低い。そこで森林総研はソーダ AQ 蒸解を前処理とした酵素糖化・発酵による木質バイオエタノール製造方法を開発し、それを実証するため、林野庁平成 20 年度森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業の下、秋田県北秋田市に木質バイオエタノール製造実証プラントを建設し、平成 21 年 6 月から運転を開始した。

このプラントではスギチップおよび林地残材を原料に、プラグスクリー型チップフィーダーと 2 本直列にしたブラックローソン型横置き連続蒸解釜を用いて、ソーダ・アントラキノン蒸解により温度 170 ℃蒸解滞留 2 時間、液比 5、活性アルカリ 15%でスギパルプを製造している。このパルプの一部を炭素源とした酵素のオンサイト生産、酵素糖化、糖化液の膜濃縮およびエタノール発酵などの技術実証を行い、パルプ中の 6 炭糖のみを原料とした場合、スギ 1 BDT から 209L のエタノールが製造可能であることを確認した。さらに、製造したエタノールは、東京大学が所有する長野県信濃町のエタノール蒸留施設において蒸留試験を行い、JIS K2190 に合致した燃料用エタノールであることを確認した。

18) 池田努、野尻昌信、眞柄謙吾：パルプ蒸解技術を用いたバイオエタノール生産－実証プラントの概要および運転状況、日本木材学会大会講演要旨集、60:企 P19-0900 (p.184) 2010.03

（概要）政府は、2030 年までに国産バイオマスを原料としてガソリン使用量の 1 割を代替できるバイオエタノールを製造することを目標に掲げ、この中で林野庁は木質バイオマスからエタノール 200 万 K L / 年を生産することを目標とした。200 万 K L / 年のバイオエタノールを製造するためには、約 400 万 t / 年のセルロースが必要とされるが、これだけの莫大なセルロースを生産できる技術は、国内では紙パルプ産業以外にない。このために森林総研では、ソーダ・アントラキノン蒸解法を前処理法に用いたバイオエタノール生産技術の開発に着手し、平成 19 年の調査事業を経て平成 20 年に秋田県北秋田市に実証プラントを建設するに至った。本発表では、このプラントの概要および運転状況について報告する。

19) 野尻昌信：木質バイオエタノール生産技術、環境研究機関連絡会成果発表会、2008.11
（概要）アルカリ蒸解前処理スギからのエタノール製造技術を解説した。

20) 野尻昌信：秋田スギからのバイオエタノール製造実証事業の紹介、新エネルギーセミナー in あきた、2009.11

（概要）秋田県主催のセミナーで北秋田の木質バイオエタノール製造実証施設での事業成果について発表した。

21) 野尻昌信、澁谷源、池田努、眞柄謙吾：木質バイオエタノール製造実証施設（林野庁事業）概要、セルラーゼ研究会報、24:2、2010.07

（概要）セルラーゼ研究会で北秋田の木質バイオエタノール製造実証施設での事業成果について発表した。

22) 野尻昌信：木材からバイオエタノールを製造する新しい方法－北秋田市に建設した実証プラント－、季刊森林総研、10:5-7、2010.08

（概要）北秋田の木質バイオエタノール製造実証施設での事業成果について解説した。

23) 野尻昌信：スギ林地残材からの木質バイオエタノール製造技術、B I O九州 200:19-22、2011.09

（概要）北秋田の木質バイオエタノール製造実証施設での事業成果等について解説した。

24) 野尻昌信：スギ林地残材の有効活用に向けて－林地残材からの木質バイオエタノール製造技術の開発－、山林、1537:12、2012.06

（概要）北秋田の木質バイオエタノール製造実証施設での事業成果等について解説した。

25) 野尻昌信：木質バイオマスの糖化・発酵の現状と課題、農業、1560:27、2012.06

（概要）森林総研で開発している木質バイオエタノール製造技術について解説した。

26) 野尻昌信、渋谷源、眞柄謙吾、池田努、大原誠資：木質バイオエタノール製造実証事業報告－ソーダ・アントラキノン蒸解スギの酵素糖化、発酵実証－、第63回日本木材学会、2013.3.27

（概要）アルカリ蒸解・酵素糖化法によるスギチップからのバイオエタノール製造実証の工程のうち、酵素糖化工程から発酵工程までの糖化率、発酵収率について報告する。

27) 渋谷源、野尻昌信、池田努、眞柄謙吾、大原誠資：木質バイオエタノール製造実証事業報告－アルカリ蒸解スギパルプによるセルラーゼ生産培養の検討－、第63回日本木材学会、2013.3.27

（概要）木質バイオエタノール実証プラント（秋田県北秋田市）で製造したスギパルプを炭素源とした糖化酵素のオンサイト生産運転の結果について報告する。

28) 山田竜彦、高橋史帆、浦木康光、中嶋勇、大原誠資：林地残材からのバイオエタノール製造工程で副産した針葉樹リグニンを用いたコンクリート用減水剤の特性、第63回日本木材学会、2013.3.27

（概要）木質バイオエタノール実証プラント（秋田県北秋田市）で得られたスギアルカリ蒸解黒液から調製したリグニン系コンクリート用減水剤の性能評価について報告する。

29) Aimi, H., K. Tahara, Y. Kurimoto, S. Yamauchi, Complex formation of ozone-treated kraft lignins with aluminum, J. Wood Sci. 56:133-139 (2010)

（概要）0.1M AlCl_3 溶液の添加に伴う pH の減少に基づき、低分子量化合物およびけん化したオゾン処理クラフトリグニンとアルミニウムとの錯体形成能を評価した。0.1M AlCl_3 添加時の pH 減少は、隣接のカルボキシル基（シュウ酸）、カルボキシル/アルコール性ヒドロキシル基（グリコール酸）、およびフェノール性ヒドロキシル基（プロトカテク酸）をもつ化合物について観察された。2つのカルボキシル基をもつマロン酸とフタル酸も有効であった。こうした結果は、これら化合物がアルミニウムとの錯体形成に効果的であることを示すとともに、アルミニウム毒性は、フタル酸を除き、アルミニウムとの錯体形成により減少するという事実と対応する。オゾン処理クラフトリグニンによるに上述の化学構造は、少なくとも部分的に、アルミニウムとの錯体に寄与した。

30) Hikaru Aimi, Kurimoto, Y. & Yamauchi, S. (2011), Development of an acid soil conditioning agent from lignin by ozone treatment III: improvement of ability of lignin to form an aluminum complex and to reduce aluminum toxicity after ozone treatment, JWS 57(4), 338-342.

（概要）改良 Klason 法（KSL）によって調製したリグニンを、オゾンに続くアルカリ処理で改良した。アルミニウム毒性を軽減させる性能を評価するために、 AlCl_3 (37.5 μM) の存在下における二十日ダイコンでの植物成長試験に KLS および改良 KSLs を用いた。これらの KSLs におけるアルミニウム錯体の形成も電位差測定によって試験した。アルミニウム毒性を軽減できた最高濃度の 250 mg/l におけるアルカリ処理 KSL を除き、KSL およびアルカリ処理 KSLs もアルミニウム毒性または錯体形成に影響を与えなかった。しかし、オゾンとアルカリの両方で改良した全ての KSLs は錯体形成とアルミニウム毒性の軽減に効

果があった。アルミニウム毒性を軽減するために必要なけん化オゾン処理 KSLs の薬量は低くなり、オゾン処理が長くなるにしたがってその水溶性が高くなった。これらの発見は明らかに、水溶性と錯体形成のための性能およびアルミニウム毒性の軽減が KSL のオゾン処理によって改良されたことを示す。

31) 相見 光・栗本康司・山内 繁、アルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニンとマンガンとの錯体形成、第 60 回日本木材学会大会、2010. 3. 17

(概要) 酸性土壌では植物の生育阻害が起こることが大きな問題となっており、マンガン毒性はアルミニウム毒性に次ぐ大きな要因だと考えられている。アルミニウム毒性の除去に錯体形成が有効であることから、マンガンに関しても錯体形成により、その毒性が除去できる可能性が考えられる。本研究では、アルカリ処理したオゾン酸化クラフトリグニンがマンガンと錯体を形成しうるかを検討した。アルカリ処理オゾン酸化クラフトリグニンの水溶液に 0.1 M MnCl_2 溶液を添加することにより、その pH は低下することが確認された。このことより、これら改質リグニンはマンガンと錯体を形成しうることを確認された。

32) 相見光・栗本康司・山内繁、オゾン酸化によるクラフソンリグニンのアルミニウムとの錯体型性能およびその毒性除去能の向上、第 61 回日本木材学会、京都、2011. 3. 18

(概要) これまでクラフトリグニンをオゾン酸化およびアルカリ処理することにより、そのアルミニウム除去能が向上することを報告してきたが、クラフトリグニンのそれは、比較的小さいものであった。本研究では、オゾン処理によるリグニンのアルミニウム毒性除去能の向上効果を確認すべく、スギ木粉より調製したクラフソンリグニンを用いた検討を行った。オゾン酸化及びアルカリ処理したクラフソンリグニンのアルミニウムとの錯体形成能およびその毒性除去能を調べた結果、これらの能力はオゾン処理により明らかに向上することを確認した。

33) 佐々木 靖・栗本 康司・谷田貝 光克、木質糖化残渣の吸放湿特性とその成型物の吸湿膨潤、木材学会誌、57 (1) : 42-50 (2011)

(概要) 酵素糖化処理後のスギ残渣の化学組成分析を行うとともに 25℃での水蒸気吸脱着等温線を測定し、吸放湿特性を検討した。さらに、糖化残渣を原料に熱圧プレスによるモールド成型またはポリプロピレン (PP) との混練を行ったのちに射出成型するとともに、得られたそれぞれの成型物について水分特性や寸法安定性、強度特性を評価した。熱水洗浄した糖化残渣は、糖化前のスギ木粉 (コントロール) と比べホロセルロースの比率が半分にまで減少した場合でも、相対湿度 60% 以上の高湿度域で高い吸湿性を示した。しかしながら、同じ糖化残渣を用いたモールド成型物では吸湿性の低下が認められるとともに厚さ膨潤がスギよりも大きく低下した。一方、試料と PP を同じ比率で混練したのち射出成型した場合には、膨潤率はスギのおよそ 1/2 であった。このことから糖化残渣は膨潤抑制のための添加剤としての利用が期待できる。

34) 佐々木靖・栗本康司・谷田貝光克、木質糖化残渣の吸放湿特性とその成型物の吸湿膨潤、第 60 回日本木材学会大会、2010. 3. 17

(概要) 酵素糖化処理後のスギ残渣の化学組成分析を行うと共に 25℃での水蒸気吸着等温線を測定し、吸放湿特性を検討した。更に、糖化残渣を原料に熱圧プレスによるモールド成型またはポリプロピレン (PP) との混練を行ったのちに射出成型し、得られたそれぞれの成型物について水分特性や寸法安定性、強度特性を評価した。試料と PP を同じ比率で混練したのち射出成型した成型物は、スギの 5 倍程度の吸水性を有しながら膨潤率はおよそ 1/2 であった。

35) 佐々木靖、栗本康司、谷田貝光克、木質糖化残渣を用いた混練型 WPC の製造、第 61 回日本木材学会、京都、2011.3.18

(概要) 木質糖化残渣の用途開発を目的とし、混練型 WPC の製造を試みた。各種樹脂および配合比率で木質糖化残渣と混練し射出成型して得られた試料で引っ張り強度について検討を行った。PP を混練樹脂として用いた場合、単独ではスギ木粉を用いたものと比べて引っ張り強度は低下した。しかしながら、相溶化剤を添加することでこの傾向は逆転した。また、残渣と木粉が共存する条件に相溶化剤を添加すると、各々単独のものに添加した場合よりも引っ張り強度は増加した。

36) Kurimoto Y and Sasaki S, Preparation of Acetylated Wood Meal and Polypropylene Composites I: Acetylation of Wood Meal by Mechanochemical Processing and Its Characteristics, Journal of Wood Science (in press)

(概要) 糖化残渣など木質原料の親水性が複合材料である WPC の寸法安定性に大きく影響することから、スギ木粉 (1-2 mm) を無水酢酸とピリジン (触媒) の共存下、高速振動ミルを用いて常温で改質処理した。化学修飾された木粉の重量増加率 (WPG) は、脱イオン水で十分に洗浄したあとの乾燥重量から求めた。実験では、無水酢酸とピリジンの添加量、処理時間、アセチル化木粉のけん化度などが WPG に与える影響を検討した。また、アセチル化木粉の FT-IR 分析や水蒸気の吸着・脱着等温線測定も実施した。アセチル化木粉の WPG 増加、けん化度や FT-IR スペクトルの変化、吸着・脱着等温線などの結果は、高速振動ミルによる 1 段処理が効率的に木材中の水酸基をアセチル化することを示した。また、反応に必要な無水酢酸添加量と処理時間を制御することで、必要とする WPG を有したアセチル化木粉が得られることを示した。

37) Kurimoto Y and Sasaki S, Preparation of Acetylated Wood Meal and Polypropylene Composites II: Mechanical Properties and Dimensional Stability of the Composites, Journal of Wood Science (accepted)

(概要) アセチル化木粉 (7.0-35.5%WPG) を原料として、PP との混練により WPC を作成した。アセチル化木粉を用いた WPC の曲げおよび引っ張り強度は、無処理木粉と比べて低下した。アセチル化木粉間の比較では WPG の値には大きな影響を受けなかった。相溶化剤の添加は、WPC の機械的特性を大きく向上させた。また、WPC の吸水率と厚さ膨潤率は WPG の増加と共に低下した。これらの結果を総合すると、木材中の水酸基を改質するメカノケミカル処理は、WPC 用の原料を製造するための有効な手法であると考えられた。課題として、機械的特性の低下を防ぐことがあげられる。

38) Yasuji Kurimoto and Sei Sasaki, Chemical Modification of Wood by Mechanochemical Processing and Its Application to Wood-Plastic Composites (WPCs), Proc. of 11th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, Shizuoka, Japan, 77 (2012) Nov.28-30

(概要) 糖化残渣など木質原料の親水性が複合材料である WPC の寸法安定性に大きく影響することから、メカノケミカル処理による木粉の化学改質を行った。実験では、無水酢酸とピリジンの添加量、処理時間が WPG (重量増加率) に与える影響を検討した。また、アセチル化木粉を原料として、PP との混練により WPC を作成した。強度特性及び寸法安定性の評価から、木材中の水酸基を改質するメカノケミカル処理は、WPC 用の原料を製造するための有効な手法であると考えられた。

39) 山崎翔子、石倉喜郎、金子舞、野尻昌信、五十嵐泰夫：アルカリ蒸解スギの酵素糖化、第 62 回日本生物工学会

(概要) 近年、バイオマスのエネルギー化や工業原料化が注目されており、その中でも、

食糧と競合しない木質系バイオマス資源の活用が検討されている。スギは、日本における賦存量が大きく、国産の原料として期待されるが、リグニンを多く含むため糖化が困難であった。本研究では、アルカリ蒸解処理したスギの酵素糖化の特性を評価することを目的とした。

未処理スギ、アルカリ蒸解スギの成分分析を行ったところ、アルカリ蒸解処理は、リグニン含有量を大きく低下させていた。糖化試験を行ったところ、未処理スギはほとんど糖化されなかったが、アルカリ蒸解スギでは、72時間の糖化で、セルロースを基準とした理論収量に対し約60%のグルコースを回収した。生成した糖液のエタノール発酵試験を行ったところ、ほぼ理論収率のエタノールが48時間で生成し、発酵阻害は起こっていないことを確認した。アルカリ蒸解処理により酵素糖化が促進され、発酵にも問題がなかったことから、本処理の有効性が確認された。本研究は、林野庁の平成21年度森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業「アルカリ蒸解法による木質バイオエタノール製造システム」に関する森林総合研究所からの委託研究として行われた。

40) 脇山慎平、石倉喜郎、野尻昌信、金子舞、新井博之、石井正治、五十嵐泰夫: *Trichoderma reesei* によるアルカリ蒸解スギ基質での培養と糖化に関する研究、日本農芸化学会2013年度大会

(概要) 日本においては、遍在量が高く間伐材として毎年大量に廃棄されるスギがバイオエタノール原料として注目されている。しかし、糖化工程で必須のセルラーゼのコストが依然として高く、スギの糖化に最適化されたセルラーゼ群についてもこれまで報告が得られていない。そこで今回は、森林総合研究所で研究が進められているアルカリ蒸解法で前処理したスギで *Trichoderma reesei* PC3-7 株を培養した時に、原料に最適な酵素群が誘導されるかどうかを検証することを目的とした。

アルカリ蒸解スギ、イナワラ、アビセルを基質として Mandels 培地で PC3-7 株の培養を行った。培養上清について各種 CMCase、Xylanase、PNPGase の酵素活性測定をそれぞれ行ったところ、三種の培養上清で異なる酵素活性パターンが得られた。イナワラでは PNPase と Xylanase が高いのに対して、Avicel では CMCase が高く他の二つは低かった。また、培養上清を SDS-PAGE に処したところ、アルカリ蒸解スギ、イナワラ、アビセルで異なるバンドパターンが見られた。Avicel、アルカリ蒸解スギでは、50-70 kDa の部分にほとんどのバンドが出ていたが、イナワラ培養上清では 50kDa 以下でも濃いバンドがいくつか確認された。培養日数ごとの上清液でバンドパターンを同様に確認したが、それぞれほぼ同一のパターンを示したことから、アルカリ蒸解スギに適応したタンパク質群を PC3-7 株が生産したと考えられる。これら三種類の培養上清を用いてタンパク質量 2mg/Cellulose となるように、3% (w/v) アルカリ蒸解スギ糖化試験を行ったところ、アルカリ蒸解スギ培養上清サンプルによる糖化率が最も高かった。

以上の結果より、アルカリ蒸解スギで培養した場合においてもバイオマスを基質として酵素群を誘導することで、その原料の糖化に適した酵素を入手できる可能性が示唆された。

10-2 参考資料（参考文献）
10-2-1 実証課題と達成状況

■ 実証課題と達成状況 木質バイオマスの大規模利用技術の開発（バイオエタノール）

計画内容(仕様書)		H20	H21	H22	H23	H24
達成目標		(達成状況)	(達成状況)	(達成状況)	(達成状況)	(達成状況)
①小型連続蒸解技術の針葉樹対応	・技術プロジェクト研究での研究成果を本事業において検証 ・蒸解温度、アルカリ濃度を検討し、針葉樹に対応した小型連続蒸解条件を最適化	蒸解効率の向上 ・フロー方式の選択(コールドフロー) ・蒸解時間の短縮 ・蒸解効率の向上 ・				

木材(竹子)を原料としたエタノール生産事業モデルの確立

木質バイオマスからのエタノール製造技術の開発

最大量の国内未利用バイオマスであるスギからバイオエタノールを製造する技術を開発し、試験生産規模での実証試験を実施。前処理法としてソーダ・アントラキノン蒸解を採用。さらに漂白処理することで酵素糖化性を向上させ、酵素使用量の削減と収率の向上を図っている。また、オンサイトで酵素を生産することで、酵素費を抑制し、コスト削減の実証を進めている。加えて、前処理の副産物である蒸解リグニンのマテリアル開発（コンクリート用減水剤等）も並行して行っている。



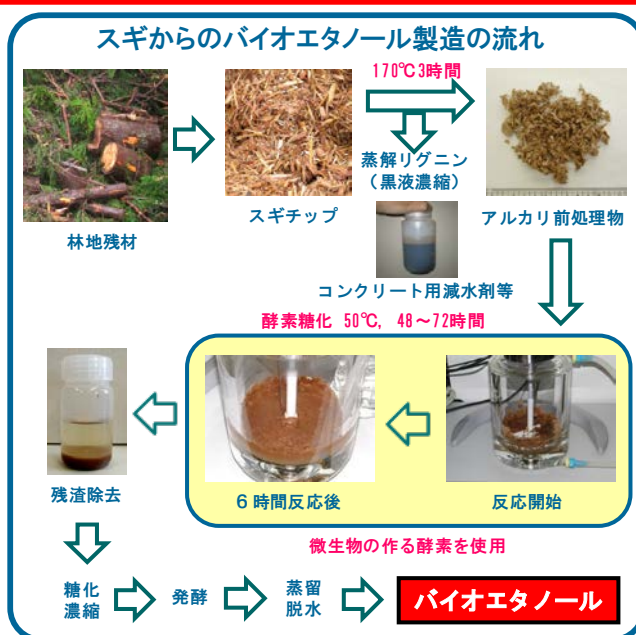
木質バイオエタノール製造実証プラント

事業概要

事業名：森林整備効率化支援機械開発事業
施設設置場所：秋田県北秋田市
事業内容：木質バイオマス（スギ）からのバイオエタノール生産技術
開発・実証および蒸解リグニンの機能性マテリアル開発

実証結果概要

前処理法：ソーダ・アントラキノン蒸解法
蒸解能力：乾燥スギチップ62.5kg/h
パルプ収率：44%
トリコデルマ酵素生産：14.5g/L（144h）
酵素糖化率：89%（オンサイトで生産酵素使用時）
発酵収率：95%以上
蒸解リグニンから減水剤を大量に製造



主な木質バイオエタノール製造実証機器



1. チップ投入口



2. チップ洗浄
泥汚れなどを落とす



3. プレスチーム
スギチップを100℃まで加温



4. 蒸解器（前処理）
スギチップを170℃でパルプ化



5. 二連洗浄フィルター
アルカリ分を洗浄



6. 酵素生産タンク（左）
パルプを使って酵素を生産



7. 糖化タンク
パルプを糖液に変換



8. RO糖液濃縮機
糖液を3%から15%に濃縮



9. 発酵タンク（右）
濃縮した糖液を酵母で発酵



10. 黒液濃縮機
蒸解リグニンを濃縮



開発機関：独立行政法人森林総合研究所

（この技術は「森林整備効率化支援機械開発事業」による成果です）

リグニン廃液を原料とした混練型WPC

要約: バイオエタノール実証プラントより排出されるリグニン廃液から回収したアルカリリグニンを原料として混練型木材プラスチック複合材料(WPC)を試作した。

アルカリリグニンを単独で用いたWPCの引張りおよび曲げ特性はスギ木粉を用いた場合と比べて低いものの、5-10%スギ木粉に添加しマレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP)の共存下でWPCを作成すると、強度特性はコントロールよりも優位に向上した。一般市販品との比較から、アルカリリグニンはWPC原料として有効活用可能である。



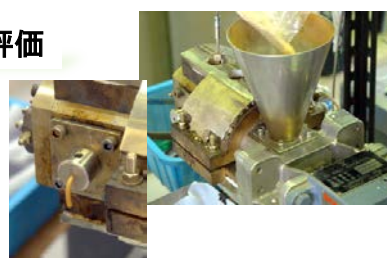
バイオエタノールプラント

(アルカリ蒸解リグニン)



リグニン(86%)

WPCサンプルの作成と評価



ポリプロピレン(PP)との混練と簡易射出による成型



強度特性

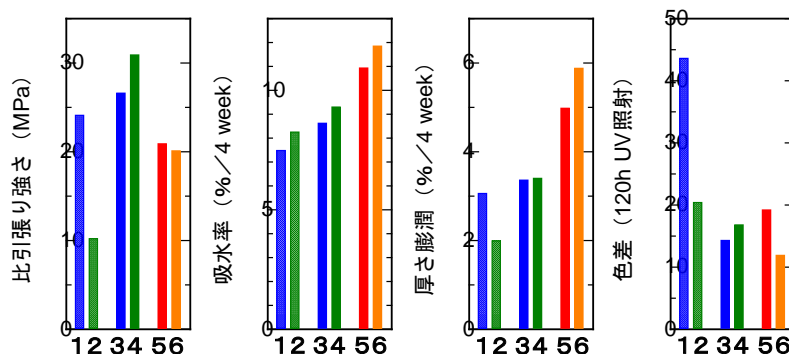


寸法安定性



耐光性

試作サンプルの諸特性



- 1 PP:スギ木粉(5:5)
- 2 PP:アルカリリグニン(5:5)
- 3 PP:スギ木粉+相溶化剤+安定剤
- 4 PP:スギ木粉+アルカリリグニン+相溶化剤+安定剤
- 5 市販製品(芯層材)
- 6 市販製品(表層材)



秋田県立大学 木材高度加工研究所

(この技術は「森林整備効率化支援機械開発事業」による成果です)



林野庁森林整備効率化支援機械開発事業 木質バイオマスの大規模利用技術の開発

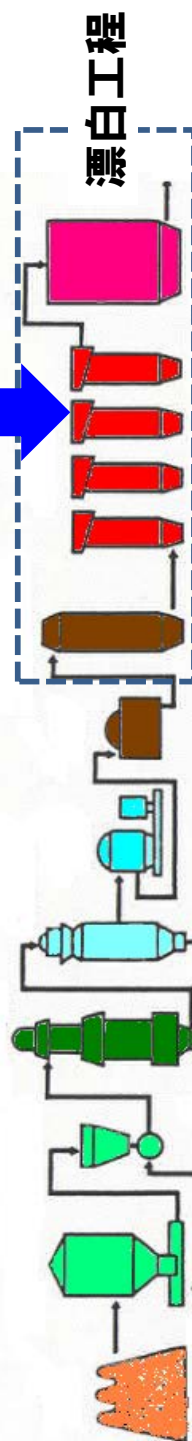
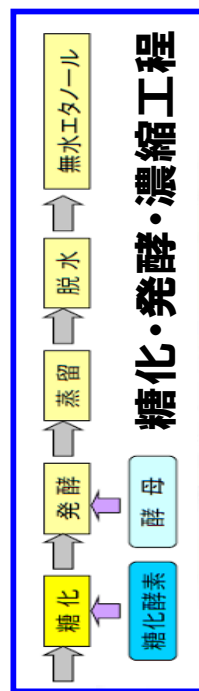
独立行政法人 森林総合研究所
大原 誠資、真柄謙吾、野尻昌信
池田努、渋谷源、山田竜彦
秋田県立大学 木材高度加工研究所
栗本康司、佐々木靖

(1) 発想：パルプ蒸解法を酵素糖化前処理に応用する

- 木材の酵素糖化には、**リグニンの除去が必要**
- 紙の製造にも、**リグニンの除去が必要** → **パルプ**

○広葉樹未晒KP製造費

約20円/kg
○黒液（蒸解排液）を燃やしてエネルギーとアルカリを回収



原料：スギ林地残材、低級間伐材
プラント：原料立地が必要

サルファイト：亜硫酸ガス
クラフト：臭気・硫化水素

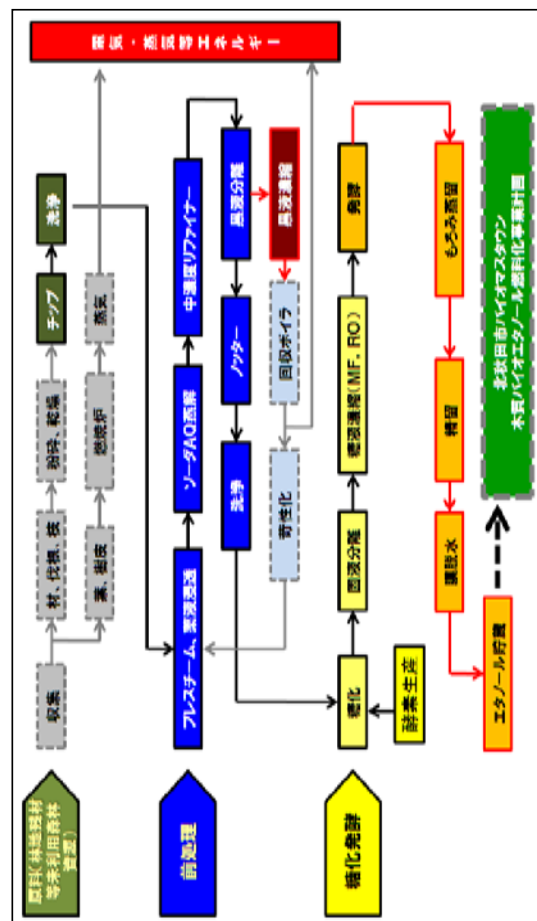
◎ソーダ：針葉樹（スギ）を蒸解できるか？

パルプ製造フローは日本製紙連合会
紙・パルプ産業の現状2009年版より

(2) プラント実証事業概要

- ① 小型連続蒸解技術の針葉樹対応
(基礎技術農林水産技術会議事務局H18委託プロ「地球温暖化防止」で開発)
ソーダ・アントラキノン蒸解は広葉樹対象。
これを、蒸解の難しい針葉樹、その中で特に困難な杉に連続式で適応させる。
- ② 糖化技術の効率化
酵素糖化では、酵素のコストが必ず問題になる。
コスト削減のため、プラント生産杉パルプを炭素源として、オンサイトで酵素を生産する。
- ③ 発酵技術の効率化
パルプは攪拌が難しいので、低濃度で糖化。
低い糖濃度は膜濃縮で改善し、エタノール発酵。
- ④ 蒸解リグニンの分離とマテリアル変換
エネルギー回収に用いるリグニン(黒液)の一部を原料にリグニンを回収。
マテリアル利用により、エタノール製造コストを補填。

(3) バイオエタノール製造実証プラント（秋田県北秋田市）



チップ処理能力

1.5BDT/日

目標エタノール生産量

220L/t

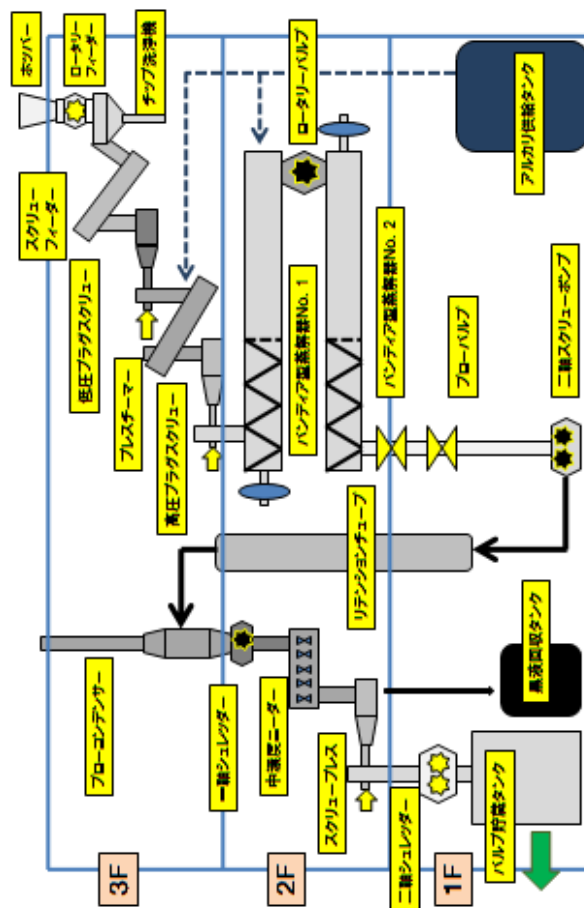
事業期間

平成20-平成24

製造価格目標

100円/L

(4) 前処理としてのソーダ蒸解条件の検討



活性アルカリ
15%
液比：5

チップ排出
100℃・15分

プレスチャーム 昇温
100℃・20分 170℃・30分 滞留170℃・120分

加熱温度スケジュール

蒸解結果

杉	製紙用チップ	パルプ収率：44%	リグニン量：2.8%	未蒸解残さ：1.3%
杉	枝・葉	16%	5.1%	16.6%
杉	抜根（樹皮含む）	31%	1.2%	10.3%

(5)糖化酵素の低コストオンサイト生産

実証目標

酵素コスト: 15円/L-EtOH

検討課題

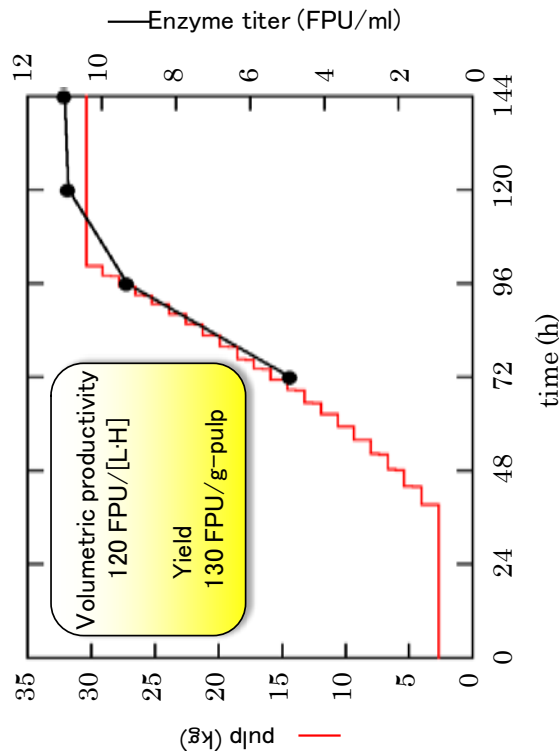
パルプを炭素源とした酵素生産技術の開発



目標達成

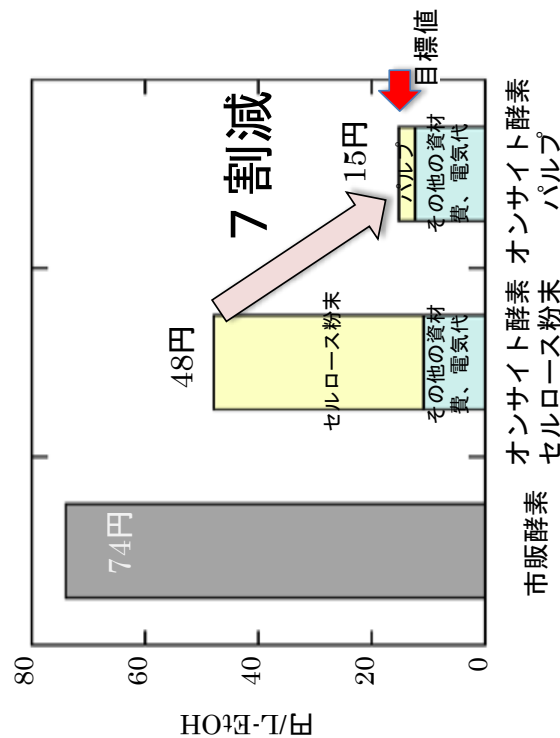
1. 資材費の見直し
 2. 培養液の十分な攪拌を維持
- 炭素源をセルロースからスギパルプに変更
パルプを小分け投入する半回分培養を採用

パルプ投入量と酵素力価の推移



2.7 kgのパルプ(濃度0.92%)で培養を開始し、39時間から101時間にかけて27.7 kgのパルプを21回に分けて投入。
セルロース粉末を炭素源としたときと同程度の酵素生産性を達成。

1 Lのエタノールを生産するのに必要な酵素コスト



セルロース粉末の代わりにパルプを炭素源とすることにより、酵素コストを3割に低減。
これにより、目標値 (15円/L-EtOH) を達成。

(6)酵素糖化・発酵工程の効率化

実証目標

糖化時パルプ濃度 : 3.5%以上
糖化時間 : 72時間以内
酵素糖化率 : 95%以上
糖化液の処理工程の確立
発酵収率 : 90%以上
燃料用エタノールとしての品質確保

検討課題

パルプ濃度向上のための攪拌の検討
糖化性向上のための蒸解条件の検討
糖化残渣の除去とROによる糖濃縮
スギ糖化液の発酵実証試験
JIS K2190に基づく評価

実証結果

糖化時パルプ濃度 : 3.5%
糖化時間 : 72時間
酵素糖化率 : 97%
(オンサイト酵素使用時は78%)
糖化液処理工程の効率化
発酵収率 : 96.5%
JIS規格合致(無水化部分除く)



課題

1. 糖化時パルプ濃度向上 →
2. 糖化性の改善 →
3. 糖化残渣の除去 →
4. 発酵工程の効率化 →
5. 発酵収率の改善 →

解決手段

1. エアレーションによるパルプと酵素の混合攪拌
2. ソーダAQ蒸解条件の検討
3. 静置による残渣分離技術の確立
4. ROを使い糖液を濃縮、液量を1/4に縮減
5. 発酵時間の短縮

検討中の課題

オンサイト酵素へのβ-グルコシダーゼ酵素の追加による改善

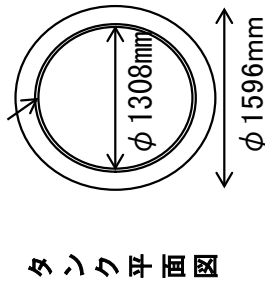


パルプ濃度 : 6.0%
糖化時間を24時間に短縮
酵素糖化率 : 95% (オンサイト酵素使用時)

(実験室規模では達成)

1. エアーノズルの設置

40Aパイプ
104個のφ4mmの穴



タンク平面図

静置タンク模式図

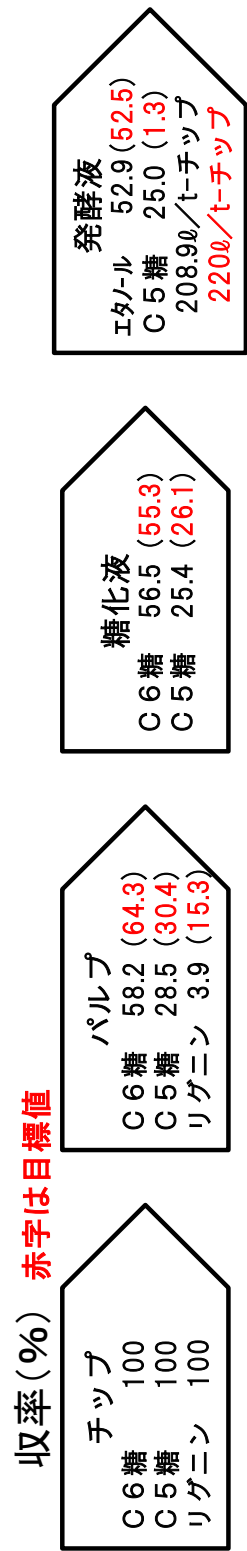


上清部分
はる過が
簡単

残渣部分の
み固液分離

3. 静置による残渣の沈降

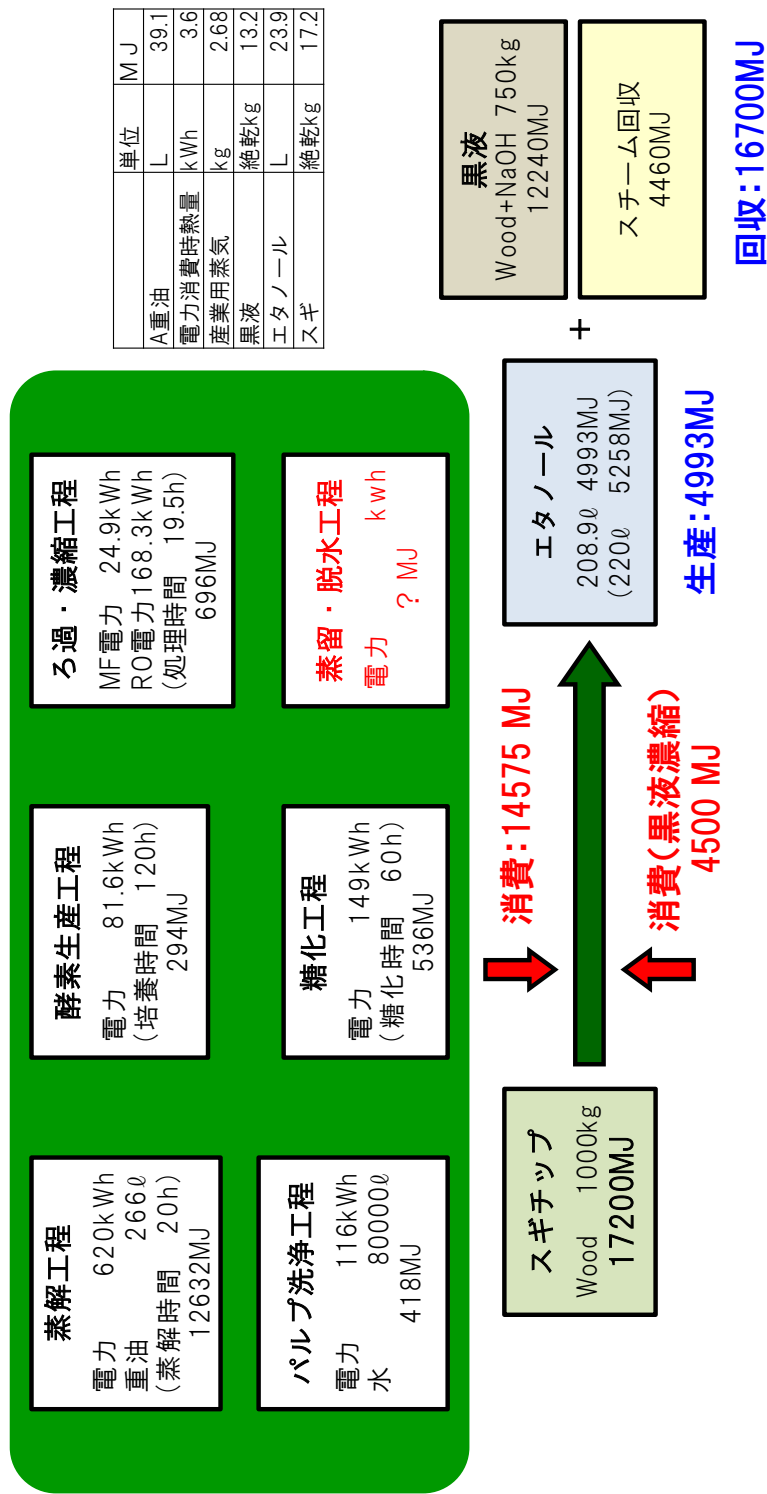
(7) 工程全体のマスバランス (H23の実証データを元に計算)



実証運転でのマテリアルバランス

工程	条件・収率等
原料	スギ切削チップ 1000kg(乾燥重量)
アルカリ蒸解 前処理	167℃、滞留2時間、活性アルカリ15%(NaOH濃度3.8%)、液比5、パルプ収率44%
除塵・洗浄	ノットブレッシャースクリーンおよび二連洗浄フィルター通過後の回収率88%(未蒸解残さ3ポイント含む)、リグニン3%、C5糖5%
糖化	パルプ濃度3.5%、酵素30FPU/gパルプ、糖化72時間、糖化率97.1%(対C6糖)
発酵	糖液濃度2.6%、発酵時間67時間 発酵収率96%

(8) エネルギー使用 (平成23年度のデータ)



	単位	MJ
A重油	L	39.1
電力消費時熱量	kWh	3.6
産業用蒸気	kg	2.68
黒液	絶対kg	13.2
エタノール	L	23.9
スギ	絶対kg	17.2

蒸留・脱水行程の消費エネルギーは含まれていないため、実際にはマイナスになると思われる。

(9) コスト試算(H23の結果を元に概算)

エタノール生産量5万kL/年、年間250日稼働

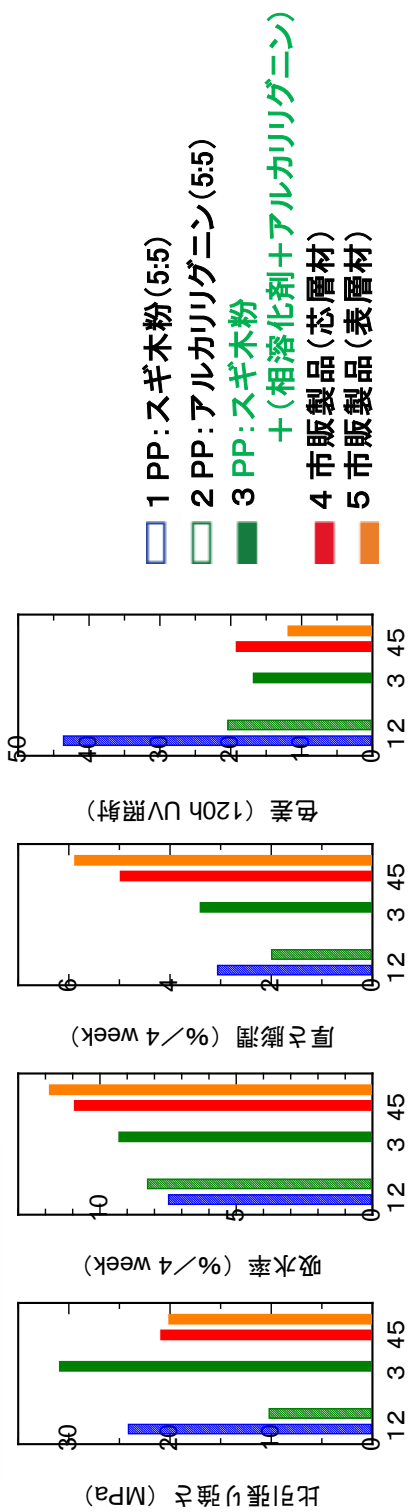
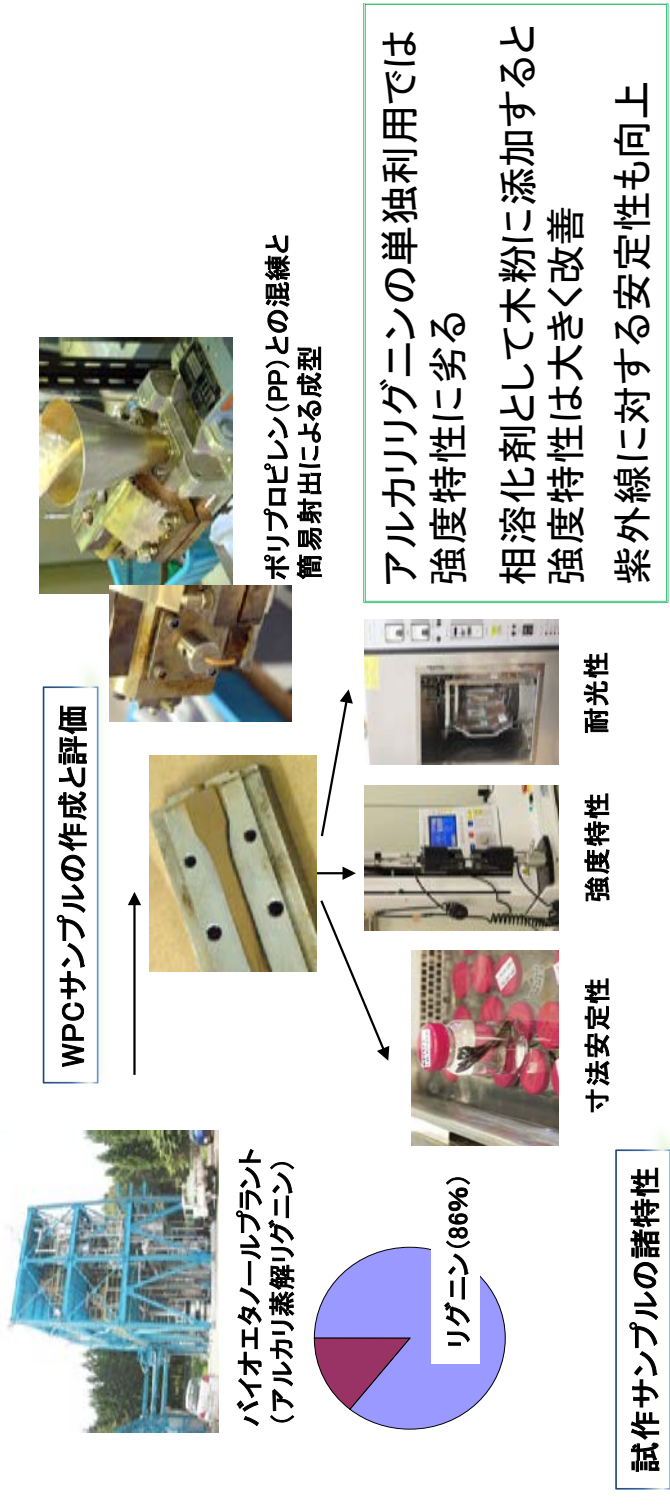
①	原料（林地残材）収集・輸送	：	26円
②	前処理 スギ材5kgを前処理	：	18円
③	糖化（酵素はオンサイト生産）	：	19円
④	発酵（糖液を15%まで膜濃縮）	：	10円
⑤	蒸留	：	？
⑥	労務費（20人/日）	：	2円
⑦	償却費（10年定額、残存1割）	：	37円
⑧	その他	：	1円

合計 113円＋蒸留費

注：林地残材の原料費は0円
スギ製紙チップを使用する場合、①は65円



リグニン廃液を原料とした混練型WPC

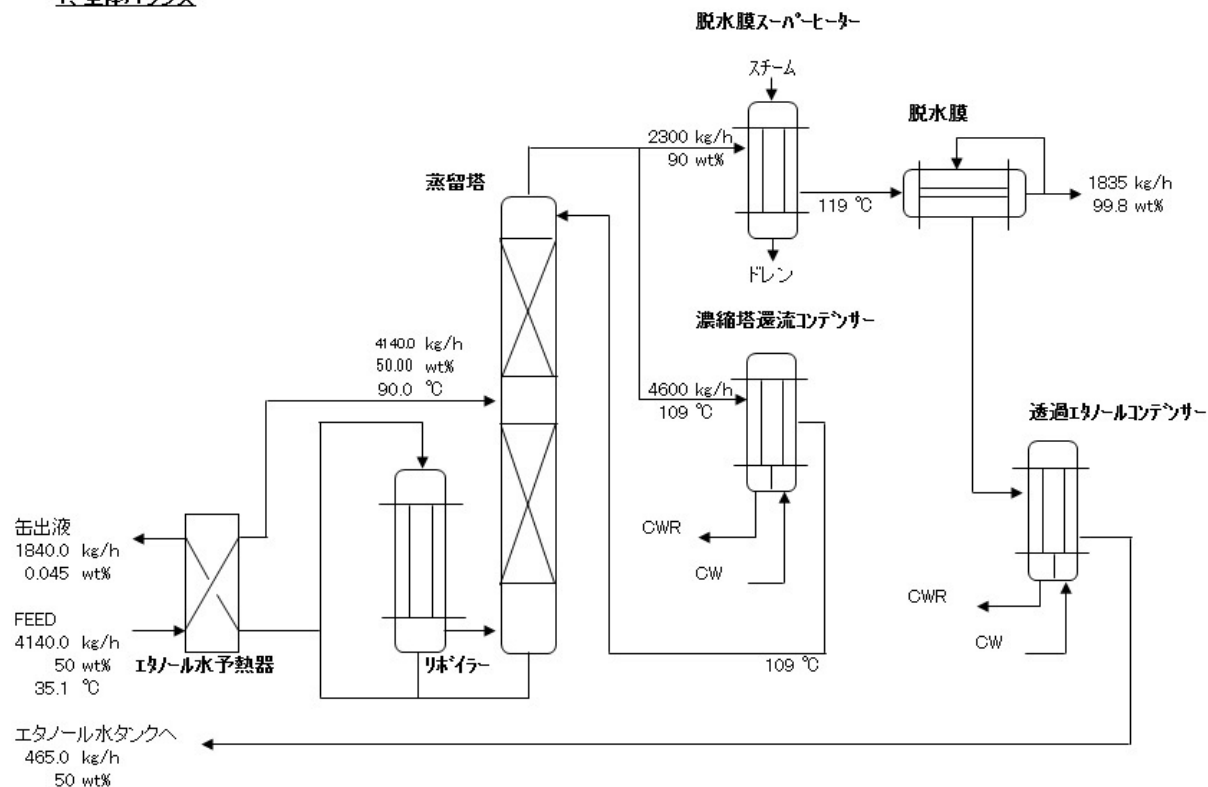


10-2-3 エネルギー収支、コスト試算のための参考資料

(1) 250BDT/day 濃縮装置計算書

濃縮蒸留 計算書

1. 全体バランス



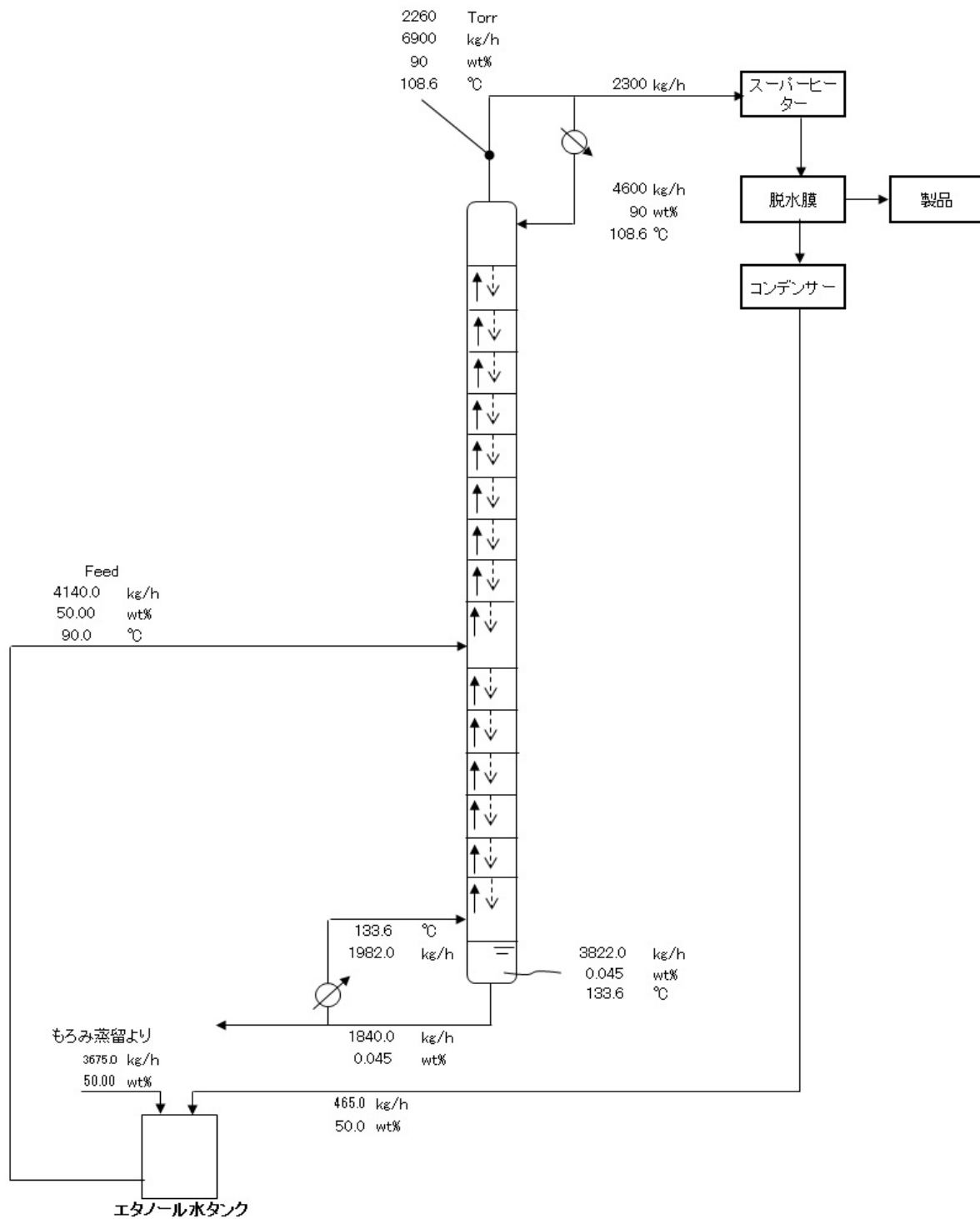
2. 設計条件

濃縮蒸留						3675 kg/h × 1 日 3675 kg/h 50.00 wt% 465 kg/h 50 wt% (脱水膜)			
①供給液	4140.0	kg/h	EtOH	50.00	wt%	↑ UBE脱水膜計算書による			
②留出液	2300	kg/h	EtOH	90	wt%				
③缶出液	1840.0	kg/h	EtOH	0.045	wt%				
④還流液	4600	kg/h	還流比=	2.0					
⑤脱水後液	1835.0	kg/h	EtOH	99.8	wt%				
⑥脱水膜透過水	465.0	kg/h	EtOH	50	wt%				
⑦塔径	φ 700								
⑧ファクター	φ 725 のとき Fファクター=	2.0							
	φ 700 のとき Fファクター=	2.15							
⑨最小液負荷	最小液量=	4600 kg/h							
	最小液負荷=	12.0 m3/m2・h							
	Min	0.2 m3/m2・h以上	→ OK						
⑩最大液負荷	最大液量=	8740.0 kg/h							
	最大液負荷=	22.7 m3/m2・h							
	Max	100 m3/m2・h以下	→ OK						
⑪充填物	S500A						S350A		
	Fファクター	1.6 ~ 2.1						Fファクター	1.8 ~ 2.8
	HETP=	500 mm (水系)						HETP=	600 mm (水系)

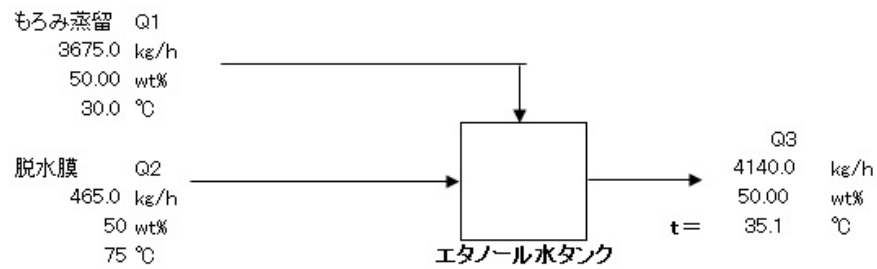
3. 濃縮塔

蒸留塔計算

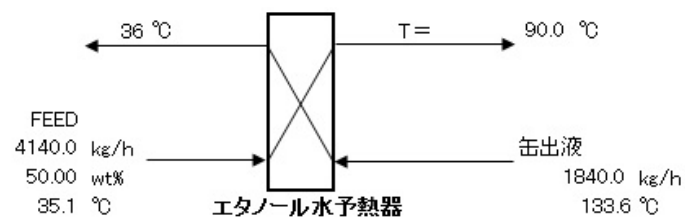
計算結果		
total Feed	4140.0	0.0
EtOH濃度	50.00	0.0



4、FEED温度(蒸留塔)



$$\begin{aligned}
 Q1 &= 87097.1 \text{ Kcal/h} \\
 Q2 &= 27551.3 \text{ Kcal/h} \\
 Q3 &= Q1 + Q2 \text{ より} \\
 t &= 35.1 \text{ °C}
 \end{aligned}$$



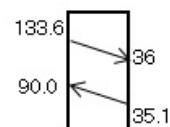
5、プレート熱交

エタノール水予熱器

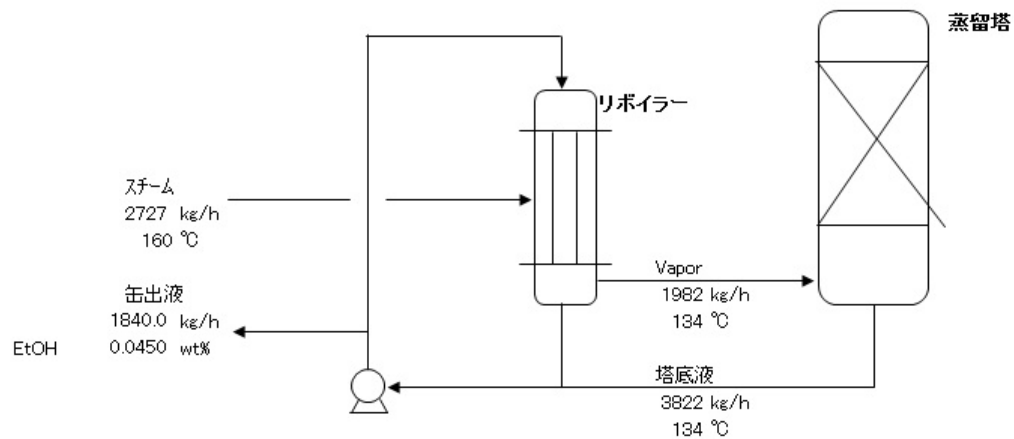
50 % のエタノール水は、
総括伝熱係数 $U = 600 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C} \longrightarrow 400 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$

$$\begin{aligned}
 \text{交換熱量 } Q &= 179582.52 \text{ Kcal/h} \\
 T &= 90.0 \text{ °C}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{対数温度 } \Delta t_m &= 11.0 \text{ °C} \\
 \text{伝熱面積} &= 40.80 \text{ m}^2
 \end{aligned}$$



6、濃縮塔リボイラー

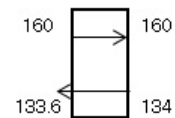


スチーム温度 160 °C (蒸発潜熱 539 Kcal/kg)

リボイラー

交換熱量 $Q = 1400000$ Kcal/h
(KOPC Distillation Ver.3.10 計算結果より)
スチーム量 = 2727 kg/h ← 放熱 5 %

総括伝熱係数 $U = 1000$ Kcal/m²・h・°C
対数温度 $\Delta t_m = 26.4$ °C
伝熱面積 = 53.03 m²

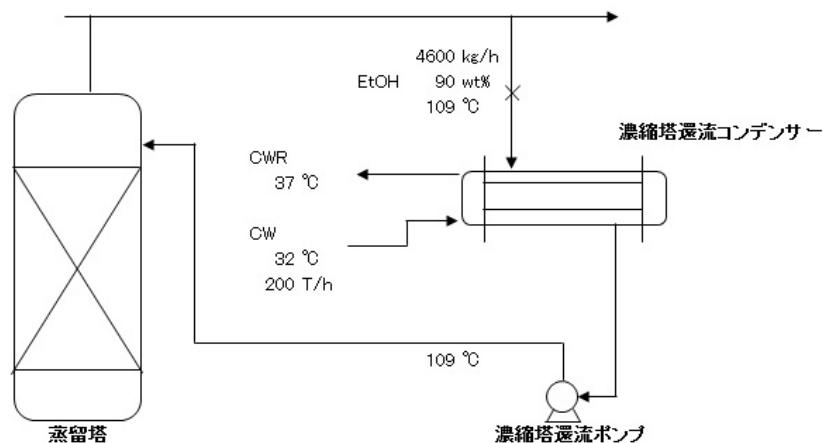


TUBE O.D. 34 × t 1.2 × L 6000 × 100 本 × 550 A

TUBE本数 = 89.0299 本

バランス上ポンプ必要流量 = 3822 l/h $\rho = 1$
TUBE液量 = 120 L/h・本
TUBE内液量上ポンプ必要流量 = 12000 l/h
ポンプ流量 = 200 l/min
= 200 l/min

7、濃縮塔還流コンデンサー



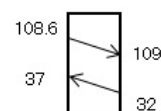
水の総括伝熱係数 $U = 1000 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$
 EtOHの総括伝熱係数 $U = 200 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$

水の温度 32 °C (液体の粘度 2.755 kg/m·h)

濃縮塔還流コンデンサー

90 % のエタノール水は、
 総括伝熱係数 $U = 280 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C} \longrightarrow 200 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$

交換熱量 $Q = \text{コンデンサーの熱量} \times \text{内部還流比} / (1 + \text{内部還流比})$
 交換熱量 $Q = 1420000 \text{ Kcal/h} \times 0.67 = 946666.7 \text{ Kcal/h}$
 対数温度 $\Delta t_m = 74.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 伝熱面積 = 63.90 m^2



TUBE O.D. 25.4 × t 1.2 × L 4000 × 240 本 × 600 A × 2 パス
 TUBE本数 = 221.094 本
 パス構成 120 本 × 1
 + 120 本 × 1

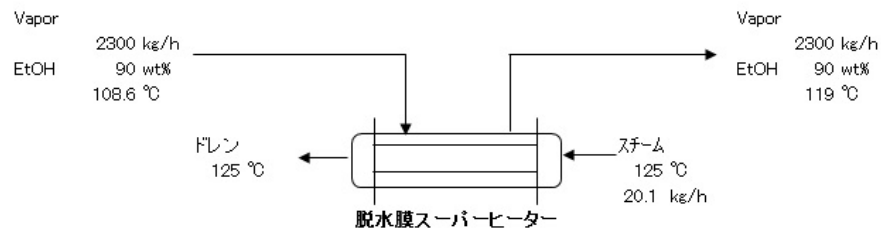
CW量 = 189.3 T/h \longrightarrow 200 T/h (VPへ同伴するエタノール量を減らす)

TUBE内流速 = 1.114 m/s (Tube本数 120 本) < 1.0 \longrightarrow OK

Re数 = 33490 > 3000 \longrightarrow OK

ポンプ流量 = 4600 l/h $\rho = 1$
 = 76.6667 l/min
 = 80 l/min

8、脱水膜スーパーヒーター



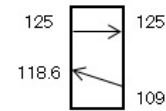
水の総括伝熱係数 $U = 1000 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$
 EtOHの総括伝熱係数 $U = 200 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$

水の温度 108.6°C (気体の比熱 $0.494 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$)
 エタノールの温度 108.6°C (気体の比熱 $0.444 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$)
 スチーム温度 125°C (蒸発潜熱 539 Kcal/kg)

脱水膜スーパーヒーター

90 % のエタノール水は、
 総括伝熱係数 $U = 280 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$ \longrightarrow $200 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$
 比熱 $= 0.449 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$

交換熱量 $Q = 10320.1 \text{ Kcal/h}$
 対数温度 $\Delta t_m = 10.6^\circ\text{C}$
 伝熱面積 $= 4.86 \text{ m}^2$

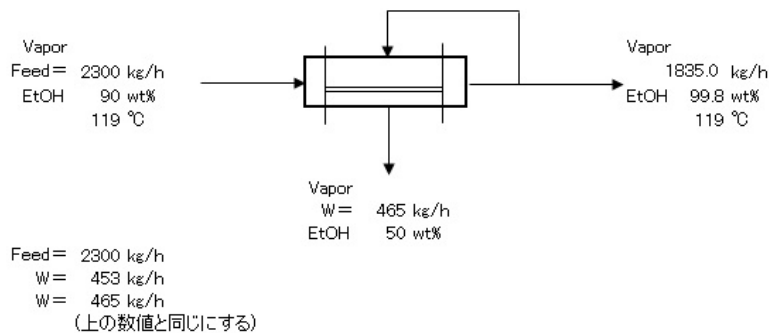


TUBE O.D. $25.4 \times$ t $1.2 \times$ L $2000 \times$ 40 本 \times 300 A

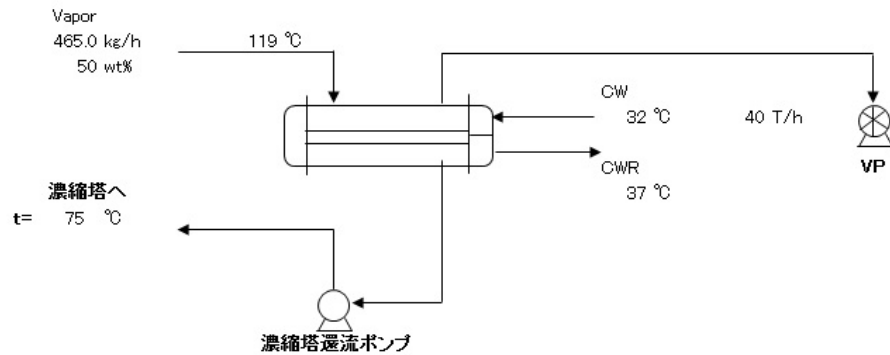
TUBE本数 $= 33.5991$ 本

スチーム量 $= 20.1 \text{ kg/h}$ \longleftarrow 放熱 5 %

9、脱水膜バランス



10. 透過エタノールコンデンサー



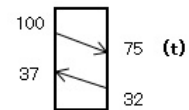
水の総括交換係数U = 1000 Kcal/m²・h・°C
 EtOHの総括交換係数U = 200 Kcal/m²・h・°C

水の温度	32 °C	(液体の粘度	2.755 kg/m・h)
水の温度	100 °C	(蒸発潜熱	539 kcal/kg)
エタノールの温度	102 °C	(蒸発潜熱	191.3 kcal/kg)
水の温度	30 °C	(液体の比熱	1.0 kcal/kg・°C)
エタノールの温度	30 °C	(液体の比熱	0.58 kcal/kg・°C)

透過エタノールコンデンサー

50 % のエタノール水は、
 総括伝熱係数U = 600 Kcal/m²・h・°C → 400 Kcal/m²・h・°C

t = 75 °C の時
 交換熱量Q = Q_水 + Q_{エタ} = 131130 + 50289.75 = 181419.8 kcal/h
 対数平均温度Δtm = 52.365 °C
 伝熱面積 = 8.66 m²



TUBE O.D. 25.4 × t 1.2 × L 2000 × 60 本 × 350 A × 2 パス
 TUBE本数 = 59.9 本

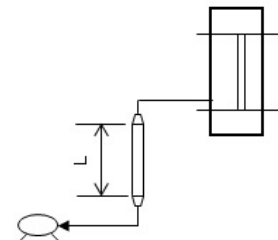
CW量 = 36.284 T/h → 40 T/h

TUBE内流速 = 0.89 m/s < 1.0 → OK

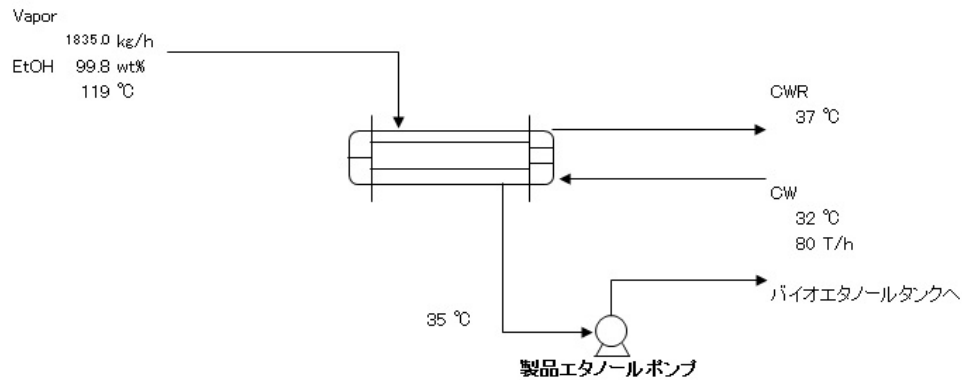
Re数 = 26792 > 3000 → OK

ポンプ流量 = 522.472 l/h ρ = 0.89
 = 8.70787 l/min
 = 10 l/min

配管口径 100 Aの場合、5 分間分の液をHoldさせるための配管長
 L = 6366.2 mm
 配管口径 150 Aの場合、5 分間分の液をHoldさせるための配管長
 L = 2829.42 mm



11. エタノールコンデンサー



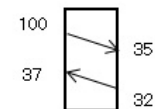
水の総括伝熱係数 $U = 1000 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$
 EtOHの総括伝熱係数 $U = 200 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$

水の温度 32°C (液体の粘度 $2.755 \text{ kg/m} \cdot \text{h}$)
 エタノールの温度 118°C (蒸発潜熱 183.1 kcal/kg)
 エタノールの温度 118°C (気体の比熱 $0.452 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$)

エタノールコンデンサー

99.8 % のエタノール水は、
 総括伝熱係数 $U = 201.6 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C} \longrightarrow 180 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$

交換熱量 $Q = 389900.8 \text{ Kcal/h}$
 対数温度 $\Delta t_m = 19.7^\circ\text{C}$
 伝熱面積 $= 109.91 \text{ m}^2$



TUBE O.D. $25.4 \times t \ 1.2 \times L \ 4000 \times 400 \text{ 本} \times 300 \text{ A} \times 4 \text{ パス}$
 TUBE本数 $= 380.287 \text{ 本}$ $\xrightarrow{\text{パス構成}}$ $\begin{matrix} 100 \text{ 本} \times 2 \\ + \\ 100 \text{ 本} \times 2 \end{matrix}$

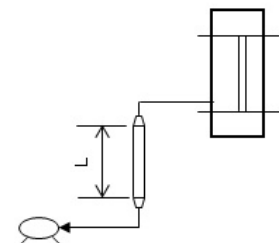
CW量 $= 78.0 \text{ T/h} \longrightarrow 80 \text{ T/h}$

TUBE内流速 $= 0.535 \text{ m/s}$ (Tube本数 100 本) $< 1.0 \longrightarrow \text{OK}$

Re数 $= 16075 > 3000 \longrightarrow \text{OK}$

ポンプ流量 $= 2352.56 \text{ l/h}$ $\rho = 0.78$
 $= 39.2094 \text{ l/min}$
 $= 50 \text{ l/min}$

配管口径 $500 \text{ Aの場合、} 5 \text{ 分間分の液をHoldさせるための配管長}$
 $L = 1273 \text{ mm}$
 配管口径 $800 \text{ Aの場合、} 5 \text{ 分間分の液をHoldさせるための配管長}$
 $L = 497.359 \text{ mm}$



(2) RO 装置計算書

膜設備 計算書

1・RO膜計算（並列）

RO膜 SPEC	AG-8040F-400
最高使用温度	50 ℃
最高熱殺菌温度	90 ℃
最高耐圧	4.0 MPaG
膜通過最大圧力	1.3 MPaG
通常運転圧損	69 kPa/本
通常運転圧力	4.0 MPaG
膜面積	37.2 m ² /本
膜透過水量	1658 L/H
標準フラックス	15~35 LMH
回収率	15 %
通常クロスフロー流量	11 m ³ /h
MAX クロスフロー流量	12 m ³ /h

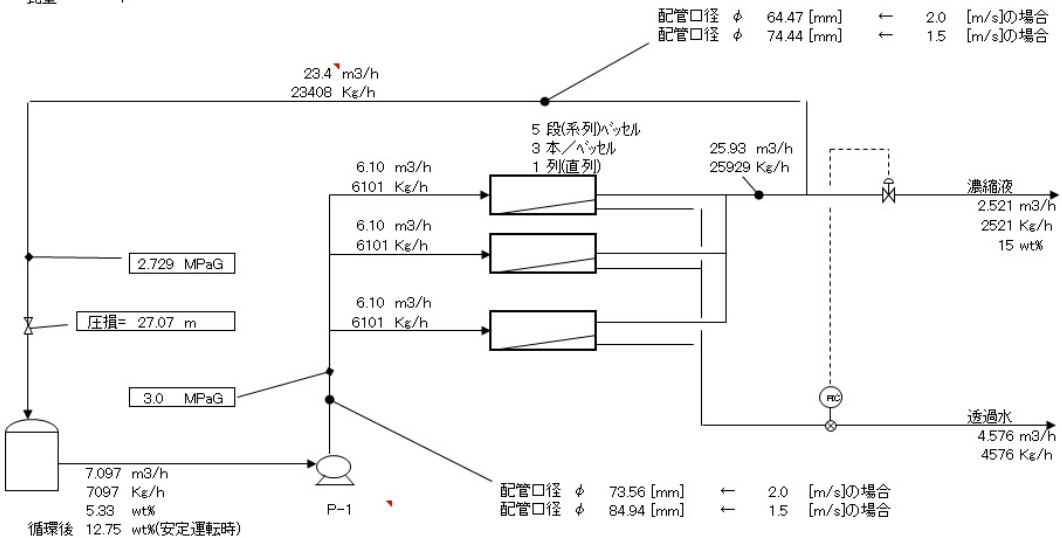
膜本数	圧力	[本/バツシツク]	1	2	3	4	5	6
回収率	-	[%]	15	25	35	45	53	53
圧力損失	-	[kPa]	69	138	207	262	310	345
テストフラックス	3.0	[LMH]	11.00	11.00	11.00	11.00	11.00	11.00
設計フラックス	3.0	[LMH]						
設計回収率	3.0	[%]						
設計回収率	3.0	[%]						

社内テストデータ	
温度	30 ℃
圧力	3.0 MPa
濃縮液濃度	1.3 wt%
フラックス	11.00 LMH
回収率	- %

設計条件	
温度	30 ℃
圧力	3.0 MPa
濃縮液濃度	15.0 wt%
フラックス	10.00 LMH
回収率	15.00 %

比重

1



RO膜	
バランス上透過水量 =	4575.8 Kg/h
必要膜面積 =	457.6 m ²
膜本数 =	12.3 本
実際膜面積 =	558 m ²
膜圧損 =	207 kPa
膜構成	5 段(系列)バツセル 3 本/バツセル 1 列(直列) OK
膜圧損 =	21.11 m H ₂ O
MAX クロスフロー流量	[m ³ /h]
バランス値	6.1 ≤ 12 → OK
ポンプCopa値	6.2 ≤ 12 → OK
MIN 濃縮水量	[m ³ /h]
バランス値	3.0 ≤ 5.2 → OK
ポンプCopa値	3.0 ≤ 5.325 → OK

P-1 RO膜循環ポンプ	
①揚程H=	膜圧損+配管圧損+他圧損
	(膜圧損) (配管圧損) (CV圧損)
	= 21.11 + 0.961 + 5 = 27.07
流量Q(nor)=	30.51 m ³ /h = 508.4 l/min
	= 510 l/min
ポンプCopa=	520 l/min
粘度	1 cp
レイノルズ数	127412 -
摩擦係数	0.0042 -
L/D	500 -

2. RO膜計算（並列）

RO膜 AG-8040F-400

SPEC

最高使用温度	50 ℃
最高熱殺菌温度	90 ℃
最高耐圧	4.0 MPaG
膜透過最大圧力	1.3 MPaG
通常運転圧損	69 kPa/本
通常運転圧力	4.0 MPaG
膜面積	37.2 m ² /本
膜透過水量	1658 L/H
標準フラックス	15~35 LMH
回収率	15 %
通常クロスフロー流量	11 m ³ /h
MAX クロスフロー流量	12 m ³ /h

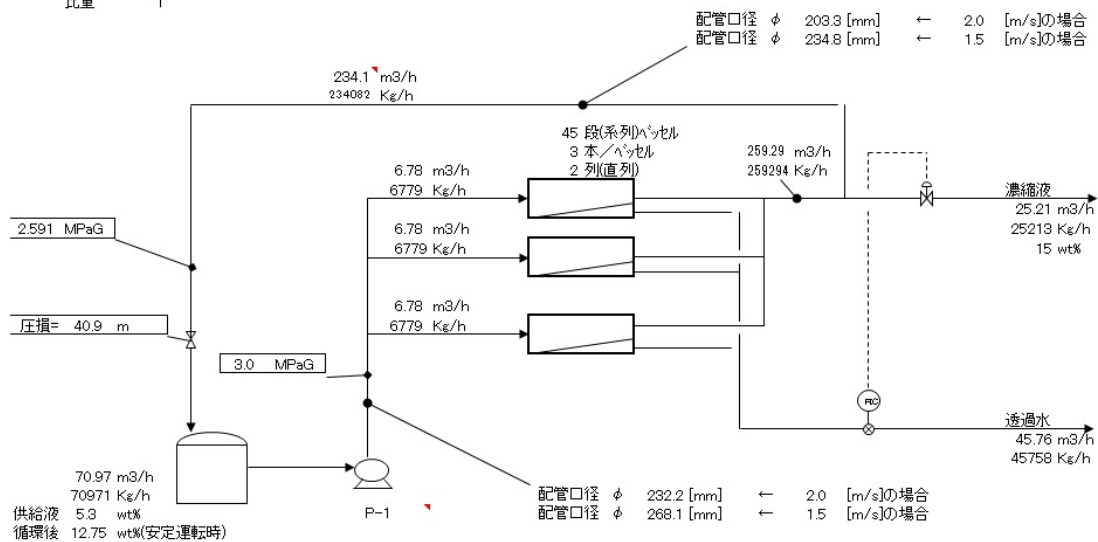
膜本数	圧力	[本/バッキング]	1	2	3	4	5	6
回収率	-	[%]	15	25	35	45	53	53
圧力損失	-	[kPa]	69	138	207	262	310	345
テストフラックス	3.0	[LMH]	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
設計フラックス	3.0	[LMH]						
設計回収率	3.0	[%]						
設計回収率	3.0	[%]						

社内テストデータ	
温度	30 ℃
圧力	3.0 MPa
濃縮液濃度	1.3 wt%
フラックス	35.00 LMH
回収率	- %

設計条件	
温度	30 ℃
圧力	3.0 MPa
濃縮液濃度	15.0 wt%
フラックス	5.00 LMH
回収率	15.00 %

比重

1



RO膜
バランス上透過水量= 45758 Kg/h
必要膜面積= 9152 m²
膜本数= 246 本
実際膜面積= 10044 m²
膜圧損= 345 kPa

→ 270 本 (109.8 %)
= 35.18 m H₂O
膜構成 → 45 段(系列)バツセル
3 本/バツセル
2 列(直列) OK

		MAX クロスフロー流量	[m ³ /h]
バランス値	6.8	≤ 12	→ OK
ポンプCapa値	6.8	≤ 12	→ OK
		MIN 濃縮水量	[m ³ /h]
バランス値	3.0	≤ 5.8	→ OK
ポンプCapa値	3.0	≤ 5.783	→ OK

P-1 RO膜循環ポンプ
①揚程H= 膜圧損+配管圧損+他圧損 = (膜圧損) (配管圧損) (CV圧損) = 35.18 + 0.721 + 5 = 40.9

流量Q(nor)= 305.1 m³/h = 5084 l/min
= 5080 l/min
ポンプCapa= 5100 l/min

粘度 1 cp
レイノルズ数 402121 -
摩擦係数 0.0031 -
L/D 500 -

(3) 250BDT/day ポンプ動力計算書

NO	ポンプ 名称	数量	流量 L/min	揚程 m	比重 —	ポンプ 効率	軸動力 KW	モーター 効率	定格動力計算値 KW	定格動力 KW
1	糖化液ポンプ	45	1500	40	1	0.7	14.01	0.6	23.35	30
2	糖化酵素ポンプ	3	50	10	1	0.7	0.12	0.6	0.2	0.4
3	アンモニアポンプ	3	5	10	1	0.7	0.01	0.6	0.02	0.4
4	消泡剤ポンプ	3	5	10	1	0.7	0.01	0.6	0.02	0.4
5	糖化槽温調ポンプ	7	2000	10	1	0.7	4.67	0.6	7.78	11
6	糖化酵素培養槽温調ポンプ	3	1000	10	1	0.7	2.33	0.6	3.88	5.5
7	糖化酵素前培養槽温調ポンプ	3	200	10	1	0.7	0.47	0.6	0.78	1.5
8	糖化酵素前培養槽温調ポンプ	3	200	10	1	0.7	0.47	0.6	0.78	1.5
9	遠心分離機供給ポンプ	4	1500	20	1	0.7	7	0.6	11.67	15
10	MF膜供給ポンプ	2	1500	20	1	0.7	7	0.6	11.67	15
11	残渣移液ポンプ	2	500	30	1	0.7	3.5	0.6	5.83	7.5
12	RO膜供給ポンプ	9	600	400	1	0.7	56.04	0.6	93.4	110
13	透過水ポンプ	3	300	30	1	0.7	2.1	0.6	3.5	5.5
14	濃縮糖液ポンプ	6	100	30	1	0.7	0.7	0.6	1.17	1.5
	遠心分離機	4								15
15	発酵液ポンプ	3	500	20	1	0.7	2.33	0.6	3.88	5.5
16	発酵酵母ポンプ	2	5	10	1	0.7	0.01	0.6	0.02	0.4
17	NaOHポンプ	3	1	10	1	0.7	0	0.6	0	0.4
18	発酵槽温調ポンプ	3	500	10	1	0.7	1.17	0.6	1.95	2.2
19	発酵酵母槽温調ポンプ	3	500	10	1	0.7	1.17	0.6	1.95	2.2
20	もろみ蒸留供給ポンプ	1	400	20	1	0.7	1.87	0.6	3.12	5.5
21	もろみ蒸留生液ポンプ	1	400	30	1	0.7	2.8	0.6	4.67	5.5
22	もろみ蒸留留出液ポンプ	1	100	30	1	0.7	0.7	0.6	1.17	1.5
23	もろみ蒸留真空ポンプ	1								7.5
24	濃縮塔供給ポンプ	1	100	40	1	0.7	0.93	0.6	1.55	2.2
25	濃縮塔生液ポンプ	1	10	20	1	0.7	0.05	0.6	0.08	1.5
26	濃縮塔還流ポンプ	1	20	20	1	0.7	0.09	0.6	0.15	1.5
27	透過エタノールポンプ	1	10	30	1	0.7	0.07	0.6	0.12	1.5
28	製品エタノールポンプ	3	500	30	1	0.7	3.5	0.6	5.83	7.5
29	脱水膜真空ポンプ	1								7.5
30										