

## 1 研究開発の概要

### 1.1 研究目的

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇問題に伴い、石油の代替エネルギーとして各種バイオマス資源を用いたバイオエタノール製造に注目が集まっている。このバイオエタノールの生産方法は種々存在するが、現状では、サトウキビやトウモロコシなどの農作物を原料とされており、食料需要の関係から将来的な資源の不足が懸念されている。このような背景から、間伐材や木くずなどのセルロース系木質バイオマスからのエタノール製造に期待が集まっている。また、最近(2011年3月)の福島県での原発事故をきっかけとし、自然エネルギー転換について大きな議論があり、木質バイオマス利用技術についても更なる注目が集まってきている。

これまでの木質の糖化・発酵によるバイオエタノール製造では、硫酸を用いた加水分解法で糖化を行う方法が主流であった<sup>1)</sup>。しかし、この硫酸法では、糖化速度は高速であるが、高発熱反応であるため反応の制御が困難であり、糖の過分解が進行し収率が低下してしまうなどの問題がある。また、劇物の硫酸を使用していることから環境負荷が大きい。このような理由で、最近では、硫酸を用いない環境負荷の少ないセルラーゼ酵素による酵素糖化・発酵によるエタノール製造に注目が集まっている。しかし、この酵素糖化法では、木質バイオマス原料はセルロース結晶が強固である他、ヘミセルロース、リグニンなども存在し、それらが物理的にも化学的にも複雑にからみ合っており(図1)、そのままでは反応性が極めて悪い。効率よく酵素糖化を行うためには前処理技術開発が極めて重要である<sup>2)</sup>。

そこで本研究では、コンバージミルという高効率粉砕機を開発、木質原料を短時間メカノケミカル粉砕(機械的粉砕)し、木質原料を微粒子化・非晶質化することで酵素糖化特性が大幅に向上することを見出した。また、従来、メカノケミカル粉砕の大型化・量産化には多くの困難が指摘されていたが、コンバージミルは大型化を可能とする。本研究は、コンバージミルによる原料のメカノケミカル粉砕と酵素糖化特性との関連性を詳細に検討、最適粉砕条件を見出し、量産性(経済性)を評価しながらバイオエタノール製造のためのコンバージミル連続粉砕システムの開発を行う。

また一方、なぜコンバージミル粉砕で著しく酵素糖化効率が上昇するのか、そのメカニズムは不明であった。そこで本研究では、様々な木質原料のコンバージミル粉砕産物を各種機器分析測定(平均粒子径、XRD、固体NMR、IR等)で評価し、粉砕産物特性と酵素糖化性との関係を定量的に把握しながら、木質原料の最適なメカノケミカル処理条件と酵素糖化条件を見出すことを目的とする。本研究での最終目標は、連続コンバージミルを用いたシステム全体でのエネルギーコストを算出し、粉砕原料処理量10kg/day、エタノール製造単価60円/Lの達成である。

### 1.2 本研究の特徴

本研究の第1の特徴は、多量粉砕を可能としたメカノケミカル連続粉砕処理システムの構築にあり、それを木質原料に適用した点にある。現在、多分野においてこのメカノケミカル粉砕が注目されてきている。例えば、酸化物原料のメカノケミカル合成(MC合成)、異種金属の合金化を機械的に行わせるメカニカルアロイング(MA)、また、有価金属

回収のための前処理粉碎、難分解性材料の無害化処理などである。しかしその多くは、小型遊星ボールミル（内容積 45ml）等を用いた小規模でのメカノケミカル粉碎の研究例であり、量産規模の多量粉碎には大きな壁があった。また、メカノケミカル効果の研究は無機・金属系材料で多くなされているが、木質原料への適応例は僅かである<sup>3),4)</sup>。

従来、木質原料の粉碎には、転動ボールミル、振動ボールミル、ロッドミル等が利用されていた。しかし、これらの粉碎機は構造上装置の大型化ができ多量粉碎も可能であるが、低エネルギー付加型であり粉碎処理速度が市場競争レベルになっていない。転動ボールミルにいたってはコンバージミルの 100 倍程度の粉碎時間を要している。一方、我々の開発したコンバージミルは高エネルギー付加型であり（メカノケミカル効果発現が大）、また多量粉碎を可能としたメカノケミカル粉碎装置と言える。今後、装置の改良によって、大型化・連続粉碎化が可能となり、多量に存在する木質原料の効果的なメカノケミカル粉碎を可能としている。

第 2 の特徴は、コンバージミル粉碎による酵素糖化特性向上のメカニズムを明らかにすることである。今までの我々の研究で、バイオマス原料のメカノケミカル粉碎の有効性が示されているが、なぜ、コンバージミル粉碎で著しく酵素糖化率が上昇するのか、そのメカニズムは不明であった。我々はコンバージミル粉碎による糖化率上昇を切り口に、各種機器分析（比表面積、XRD、IR、固体 NMR 等）で粉碎産物のナノレベルでの構造解析や、エンド型やエキソ型の各種組換え酵素の反応性を調査し、粉碎産物と酵素の“構造—活性相関”を定量的に把握することにより糖化率上昇のメカニズムを明らかにする。

また現在、前述のように多くの分野においてメカノケミカル粉碎技術が注目されてきているが、量産性（多量処理）の問題から実用化になった例は少ない。現段階で、メカノケミカル粉碎を可能とする連続粉碎装置は開発されていない。コンバージミル連続粉碎処理システムが開発されれば、バイオマス原料の粉碎処理のみならず、メカノケミカル粉碎を利用した新材料開発、リサイクル技術開発等の実用化も一気に実現できるものと期待される。

## 参考文献

- 1) 種田 大介：“濃硫酸法によるバイオマスエタノール製造プロセス”，分離技術，**34**，130-133（2004）
- 2) 遠藤 貴士：“粉碎技術による木質バイオマスの液体燃料および成形材料転換”，粉体と工業，**38**，33-39（2006）
- 3) 佐藤 豊幸，小林 信介，羽多野 重信，板谷 義紀，森 滋勝，浅野 哲，水谷 栄一：“振動型ミルを用いた木質バイオマスの微粉碎技術”，化学工学論文集，**30**，732-734（2004）
- 4) 遠藤 貴士：“ボールミル処理による非晶セルロースの調整”，Cellulose Commun，**13**，80-84（2006）