

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：14501
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2012
 課題番号：21580307
 研究課題名（和文） バイオエタノール原料としての機械処理による木質の糖化効率の最適化
 研究課題名（英文） Optimization of saccharification yield of wood-cellulosic material for bio-ethanol production through mechanical treatment
 研究代表者
 庄司浩一（SHOJI KOICHI）
 神戸大学・大学院・農学研究科・准教授
 研究者番号：10263394

研究成果の概要（和文）：回転篩とフレール刃が独立回転する木質微破砕機を製作し実験した。竹の破片をバッチ処理で微破砕機内に入れて微破砕し、微破砕物は熱水処理をし、酵素糖化を行った。回転篩孔径をあげると、微破砕に要する比エネルギーは 500 kJ/kg から 250 kJ/kg へ減少した一方で、熱水処理 200°C における糖化効率は、38% から 35% への減少である。微破砕機の設定は、ロータ回転数 1500 rpm、回転篩孔径 4 mm が最も望ましい設定であった。所要比エネルギーを減少させるために回転篩孔径を 6 mm と 8 mm にし、硫酸糖化法で評価したが、微破砕物が大きくなりすぎて糖化効率が急激に低下することが判明した。またロータ回転数を 2400 rpm の実験は、より細かい微破砕物が生成された一方で所要比エネルギーは変化がなかったことから、糖化効率を上げつつ所要比エネルギーを増やさない微破砕機の設計の必要性が示唆された。追加実験の結果は、微破砕機内の現象を高速度撮影した結果からも説明できる。

研究成果の概要（英文）：A prototype of a fine-crusher (grinder) of wood-cellulosic materials has been constructed with flail-knives and a rotary sieve rotating independently of each other. Pieces of bamboo in batches were fed into the fine-crusher, the crushed material was then treated with pressurized hot water (sub-critical water) to modify its structure and then hydrolyzed into glucose with an enzyme. With an increase in the diameter of the pores of the rotary sieve, the specific energy requirement for fine-crushing decreased remarkably from 500 to 250 kJ/kg, while the estimated glucose yield at 200° C decreased negligibly from 38% to 35%. The best rotational speed of the rotor and the diameter of the sieve pores were 1500 rpm and 4 mm, respectively. Additionally, sieve pore diameters of 6 mm and 8 mm was tested to reduce the specific energy requirement, and the acidic hydrolysis showed that such large pore significantly decreased the glucose yield due to too large material produced. A trial at a rotor speed of 2400 rpm showed that finer material was produced and the net energy requirement did not increase, which implied that further development of the fine-crusher was needed to increase glucose yield at the reduced energy requirement. The results of the additional experiments were partly supported by high-speed video movies taken in the fine-crusher.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,550,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農業工学，農業環境工学

キーワード：微破砕，竹，糖化効率，所要エネルギー，粒径，回転篩，フレール刃，軸回転数

1. 研究開始当初の背景
有限かつ賦存地域に偏りがある化石燃料を

代替する方法のひとつとして、バイオマスからのバイオエタノール製造があげられる。現

在のところで一応商業ベースでの運転が可能といわれる糖質またはデンプン質からのバイオエタノール製造は、食料との競合が避けられないため、次世代の方法として稲ワラなどのソフトセルロースを含む木質からの製造が有望である。

木質からのエタノール生産には、酸・アルカリ・酵素などを用いたセルロースの糖化（加水分解）工程が必要であり、リグニンとヘミセルロースの構造に取り囲まれたそのセルロースに到達するためには、粗破碎に続く微破碎を行って表面積を増やすことと、酸・アルカリ・加圧熱水（亜臨界水）などで構造を緩めてセルロースにアクセスしやすくする処理が必要である（酸またはアルカリによる場合はこの処理も含めて糖化となる）。

糖化に入るまでのこれら一連の工程は前処理とよばれ、既存の処理技術の延長であるため、昨今の木質バイオエタノールの研究では大きく注目されることはなかった。しかしながら、実際のエタノール製造過程で経費およびエネルギーを要する工程であるのは事実であるので、商業ベースの運用の可否を分けるのみならず、バイオマス利用全体のエネルギー収支にも大きな影響を及ぼす。特に機械による微破碎操作は、単純に力学エネルギーが熱エネルギーとして散逸する工程であるので、微破碎物が実際の糖化工程にどの程度の影響を与えるかを見ながら最適な条件を検討する必要がある。

2. 研究の目的

おおまかな形状が決まった微破碎機を与え、微破碎機の設計運転条件が木質の微破碎に必要な比エネルギーと糖化効率に与える影響の関係を調べ、実用上望ましい微破碎条件を探る。あわせて微破碎現象の把握を行い、将来の微破碎機設計にむけた知見を得る。

3. 研究の方法

(1) 木質材料および微破碎機

木質材料として、本研究を通してマダケ (*phyllostachys ambusoides*) を用いた。これは、比較的簡単に調達できること、バイオマスとしての賦存量にまとまりがあること、微破碎実験を行う前の粗破砕片（以後、投入片）の寸法を揃えるのが容易で微破碎実験の再現性があることなどの理由による。

供試微破碎機内側（図1b）は、ロータ軸に固定した付け根に自由度を持つフレール刃（90度毎に1・2組交互、合計6組）と、外側の回転ふるいを固定する働きももつ受け刃で内容物を微破碎する構造となっている。ロー

タ軸は可変速モータに接続され、1000 rpm から 3000 rpm の範囲で回転速度調整が可能となっている。

外側は回転篩（回転はロータ軸と逆方向に 50 rpm）とし、未破碎物を上側に運搬して繰り返しフレール刃で微破碎することができる。回転篩の孔は丸孔千鳥配列打ち抜き、開口率は 40.1% とし、直径 $\phi 2\sim 8\text{mm}$ を用いた。なお本研究を通して、材料の投入方法は回転篩を通したバッチによるもので、投入量 1 回約 100 g とした。

ロータ軸のプリー側面にひずみゲージを貼付して軸トルクを、他端に電磁ピックアップを装着して回転数を測定し、微破碎に要するエネルギーを計算した（図 1a, 図 1c）。生成された微破碎物は、JIS 篩にて振動篩い分けして重量比を求めた。

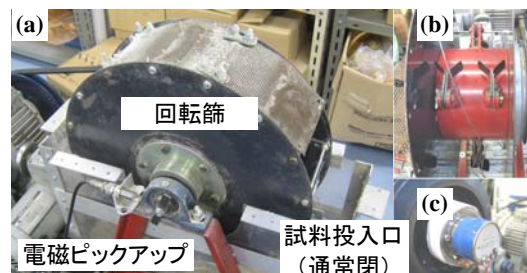


図 1 (a) 微破碎機の外観（外枠上側を除去）、(b)、ロータ軸とフレール刃、(c) トルク測定用のスリップリング

(2) 加圧熱水処理および糖化方法

熱水処理は、ステンレス密閉加熱容器内で、基質 480 mg、蒸留水 26 ml を用いた。設定温度到達後保持時間は 2 分とした。冷却後に内容物を取り出し、ガラスろ過器 (1G-4) で吸引ろ過することにより固液分離した（図 2a）。酵素糖化には、*Trichoderma viride* 由来のセルラーゼ（和光純薬工業株式会社）を用いた。L 字型試験管 ($\phi 18$) に竹 40 mg と pH5.0 緩衝液 19 ml を添加して基質液を調整した。酵素液は pH5.0 緩衝液（中性リン酸塩とフタル酸塩の混合）を用いて 5 mg/ml に調整した。基質液と酵素液をそれぞれ 40°C の水浴中で 5 分間加熱した後、酵素液 1 ml を基質液に添加し反応を開始した。振とう速度は 30 rpm、振幅は 30 mm とした（図 2b）。反応開始から 24 時間後にサンプリングをし、酵素を失活させるため 5 分間沸騰水浴中で加熱した後、3 分間氷水にて冷却した。そしてサンプル液を遠心分離機にて遠心分離し (5000g, 10 分)、発色剤（グルコース CII-テストワコー、和光純薬工業株式会社）と可視分光光度計を用いて吸光度を測定しグルコース濃度値を求めた。セルロース/グルコースの単分子量比を補正し、セルロースは全乾物の 40% と仮定したうえで、グルコース濃度値から対セルロース

の糖化効率を求めた。

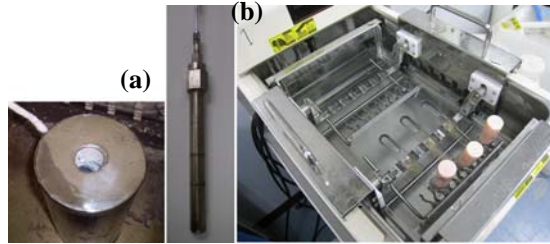


図2 (a) 電熱ヒータと密閉容器, (b) 恒温温水振とう機

濃硫酸法による糖化では、試料 30 mg に 72% 濃硫酸 0.3ml を加え、30℃1 時間、純水 8.4 ml を加えてオートクレーブにて 121℃で 1 時間反応させた。冷却後は同様にグルコース濃度を測定し、すり潰し試料糖化によるグルコース濃度を基準として糖化効率を求めた。

(3) 微破碎機内の撮影

回転篩の片面を透明塩ビ板、もう一面は鉄板で製作することにより、微破碎機としての強度を維持しつつ、高速度カメラによる破碎状況の撮影を可能にした。正面より光源をあて、シャッター速度 1/20000 秒、撮影速度 1000 コマ/秒にて撮影した。

4. 研究成果

(1) 微破碎機の運転条件と微破碎物の分布

微破碎物の重量分布 (図 3) は、図に示す条件の範囲内では、ロータ回転数および投入片寸法の影響をあまり受けなかったが、回転篩孔径が小さい方が微破碎物の加重平均寸法 (振動篩の網目開き相当) は小さくなった。

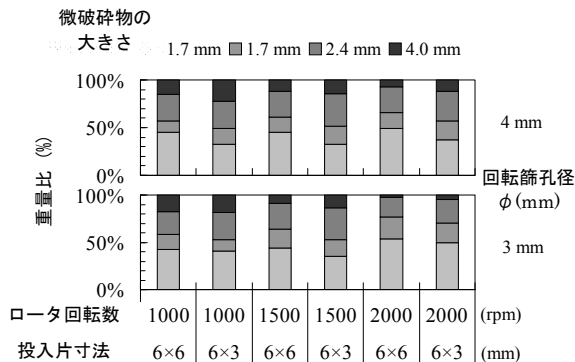


図3 回転篩孔径・ロータ回転数・投入片寸法を変化させた場合の微破碎物重量分布

さらに回転篩孔径を大きくした場合の重量分布についても検討したところ (図 4)、5mm 以上の微破碎物が多く排出された。この場合の所要比エネルギーは 50kJ/kg 以下となつて有

利であるように見えるが、硫酸による糖化法でも糖化効率が上がらないことから (図 8, 後述)、糖化を前提とした運転条件としては適しておらず、図 3 に示す φ4mm 以下とすべきである。

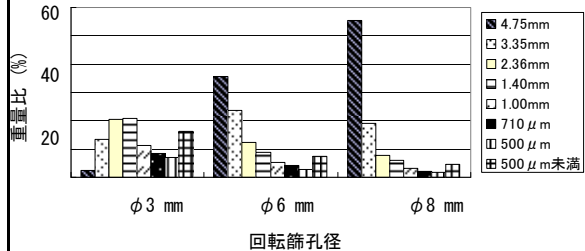


図4 回転篩孔径を大きくした場合の微破碎物重量分布

竹の条件を若干変えた場合の重量分布については (図 5)、同様に回転篩孔径を小さく、ロータ回転数を大きくし、材料を乾燥させると、より細かく破碎できる。ここでは、回転篩孔径よりロータ回転数の影響が大きく、2000 rpm では、回転篩孔径を小さくしても重量分布に大きな違いは見られなかった (図 5 ③と④)。竹の乾燥は、1.00 mm 以下の重量比に大きく影響した (図 3 ④と⑥)。

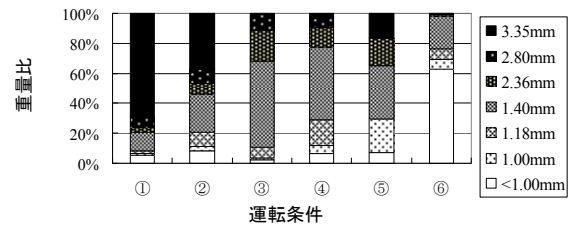


図5 竹の条件・回転篩孔径・ロータ回転数を変えた場合の微破碎物重量分布 (①生竹・φ8・1000rpm, ②生竹・φ4・1000rpm, ③生竹・φ8・2000rpm, ④生竹・φ2・2000rpm, ⑤生節・φ4・2000rpm, ⑥乾燥竹・φ2・2000rpm)

ロータ回転数を最大 2400rpm まで上げた場合については、2000rpm の場合よりも細かく微破碎ができ、特に 1.4mm 程度の微破碎物の割合が増加した (図 6)。乾燥竹の方が細かく微破碎できた点は、図 5 の結果と一致する。なお 2000rpm を超える運転については、ロータの不釣り合いの修正に細心の注意を払った。

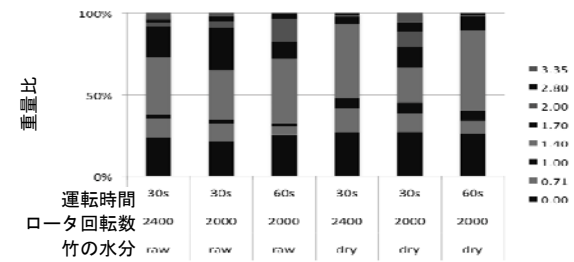


図6 ロータの高速回転および乾燥竹の場合の微破碎物重量分布 (回転篩孔径 φ3mm)

(2) 竹の微破砕物の大きさと糖化特性

微破砕物の大きさが酵素糖化効率に及ぼす影響を図7に示す。処理温度（熱水処理なしを含む）の影響は有意（ $\alpha < 1\%$ ）、Tukeyの多重比較にて全ての水準間に有意差があった（ $\alpha < 1\%$ ）。微破砕物の大きさの影響も有意であった（ $\alpha < 1\%$ ）。

処理温度に関して有意水準 1%で有意差が見られたことから、セルロースの低分子化及びセルロースを取り巻くヘミセルロース・リグニンの結合を弱める効果は処理温度の効果によるものと考えられる。微破砕物の大きさに関しては、熱水処理なしでは 0.35mm 以下が最適でありセルロースの非結晶化及び表面積の増大が重要であると考えられる。処理温度 180℃と 200℃においては、必ずしも微破砕物を必要以上に小さくすることで糖化効率が上昇するわけではなく、より小さく微粉砕するコストを考慮すると、本実験において最適な微破砕物の大きさは 1~2mm と思われる。

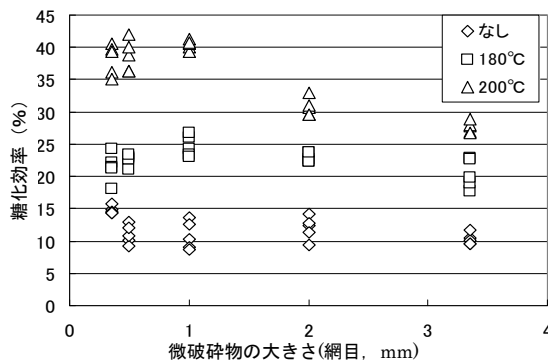


図7 微破砕物の大きさと熱水処理温度が酵素による糖化効率に与える影響

濃硫酸法による糖化効率については（図8）、平均値の検定を行うと、大きさ 1.40 mm 以下で糖化効率の平均値が 100%とみなせる（ $\alpha < 5\%$ ）ので、微破砕すべき程度の目安となる。これは熱水処理+酵素糖化の場合の目安（図7）とほぼ一致する。

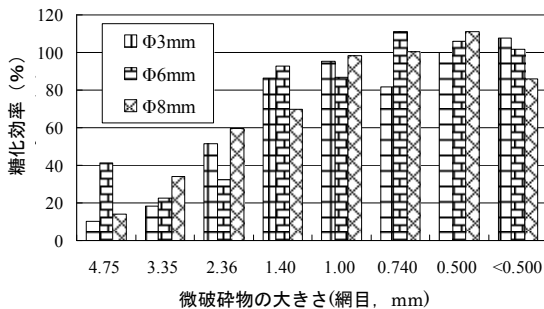


図8 回転篩孔径と微破砕物の大きさが濃硫酸による糖化効率に与える影響

図5に示した微破砕条件での推定糖化効率を求めると（表1）、1.4mm より大きい微破砕物の割合に大きく影響を受けている。

表1 濃硫酸による推定糖化効率（図5・図8より推定）

運転条件（図3参照）	①	②	③	④	⑤	⑥
推定糖化効率 (%)	38	55	62	72	71	92

(3) 微破砕に要するエネルギーを考慮した評価

所要比エネルギーに対して、運転条件（要因）である、ロータ回転数、投入片寸法、回転篩孔径はいずれも有意（ $\alpha < 1\%$ ）であった（図3）。投入片が小さいほど、また網目が大きいほど比エネルギーが減少した（図9）。ロータ回転数では、1500 rpm で比エネルギーが最小であったことから、付近に最適点が存在する可能性が示唆される。

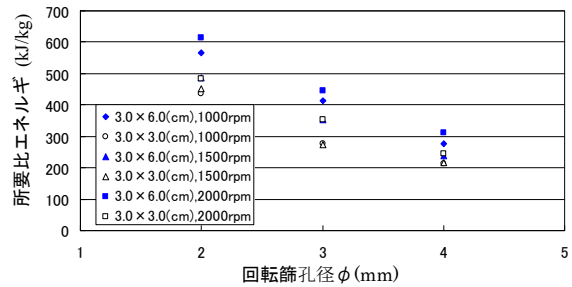


図9 微破砕機の運転条件（投入片寸法・ロータ回転数・回転篩孔径）と所要比エネルギーの関係

さらに回転数を上げた場合の所要比エネルギーについて検討したところ、回転数が高いときに全体の所要エネルギーに占める空運転相当分が増加していることが判明した（図10）。一方で、正味の微破砕分については大きな変化がなかったことから、機械的な（おそらく大部分は空気抵抗）所要エネルギーを増やさない設計をすることで、高速運転時の高い微破砕性能を発揮することが将来の課題として挙げられる。

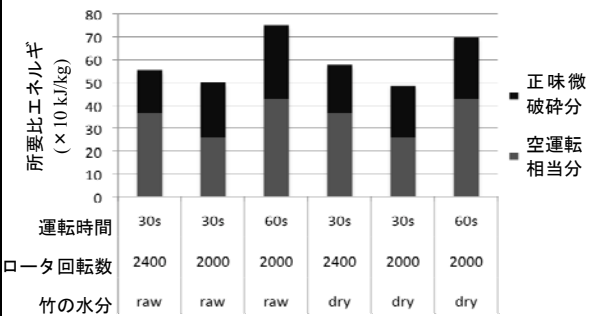


図10 ロータの高速回転および乾燥竹の場合の所要比エネルギーの内訳

酵素糖化を行った実験（図3・図7・図9）に関して、糖化効率と所要比エネルギーの関係を表した（図11）。熱水処理なしの場合は、0.35mm以下に微破碎しない限り糖化効率は上昇しないことから（図7）、所要比エネルギーとの相関は見られなかった。熱水処理をした場合は、微破碎物の分布（図3）の影響を受け、より小さく微破碎するには多くのエネルギーを要する（図9）ことから、糖化効率と所要比エネルギーとの相関が見られた。

大きく糖化効率を低下させずに所要比エネルギーを下げる方策として、回転篩孔径をより大きくする方法が有望に見えるが、濃硫酸による糖化効率（図8）を参照する限り、酵素糖化を行う場合も、回転篩孔径はφ4mmを限度に大きくしないほうがよいと思われる。

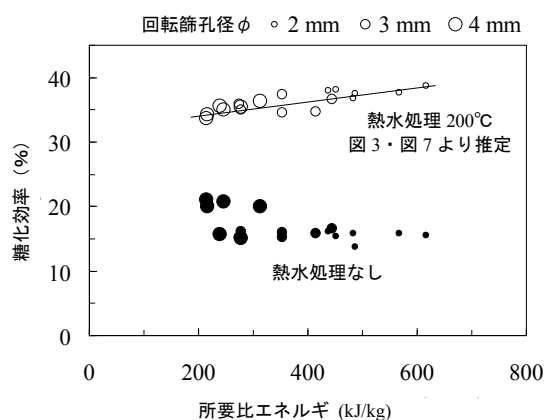


図11 酵素による糖化効率と所要比エネルギーの関係

4) 微破碎機内における被破碎物およびフレール刃の相互作用

破碎工程が進んでいないうちは、フレール刃による打撃により繊維方向の破碎が進行していることが判明した（図12a, 図12b）。ロータ回転数が大きいほどフレール刃や材料が逃げずに図12bの状態が確実に再現されることから、より細かい破碎物が生成されることが説明できる。

繊維状の破碎物がたまってくると、回転篩内で受刃は攪拌装置として機能している（図12c）。打抜網の孔径が大きい場合は、半径方向および周方向に加速された繊維状の微破碎物がそのまま孔を通過していたので、孔径に制限を設けたほうがよいことがわかる。孔径が小さい場合は、粉状の破碎物が多いことから、受刃とフレール刃によるせん断作用により繊維に垂直な方向の破碎が起こっていることも予想されるが、撮影では被破碎物が多すぎて実証することができなかった。

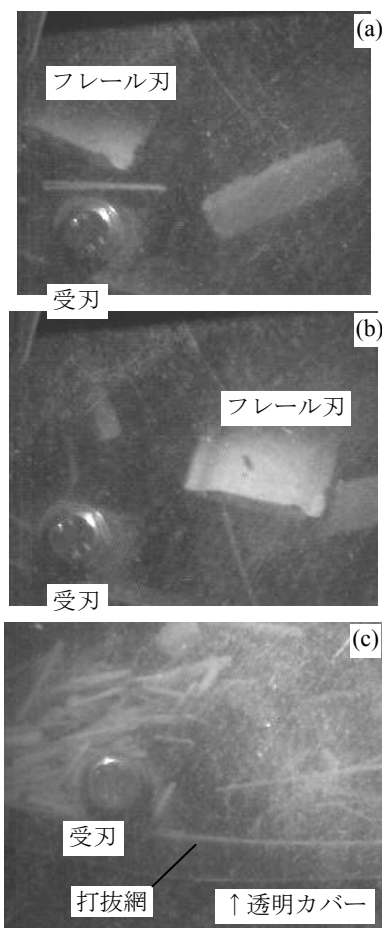


図12 ロータ回転数1000rpmにおける乾燥竹の微破碎の様子：(a)(b) 起動直後、(c) 微破碎進行後

5. 主な発表論文等（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計9件）

①北野智広, 川村恒夫, 庄司浩一(2013): 糖化効率向上に向けた竹の微破碎と所要エネルギーについて, 農業機械学会関西支部報, 114, 印刷中

②庄司浩一, 川村恒夫, 荒井圭介(2012): 木質系バイオエタノール生産の効率化をめざした微破碎機の研究, 農業機械学会関西支部報, 112, 43、査読あり

③Shoji, K., Tanaka, D., Horio, H. (2011): Fine-crushing of bamboo for its hydrolysis for bioethanol production - Effect of pore diameter of rotary sieve on glucose yield and specific energy requirement -. Proceedings of CIGR 2011, CD-ROM 査読あり

④Shoji, K., Tanaka, D., Arai, K., Horio, H. (2011): Optimizing energy requirement

for fine-crushing wood-cellulosic material and its glucose yield for bioethanol production. ASABE Paper, 1111160 査読あり

⑤Shoji, K., Yamaguchi, D., Horio, H. (2011): Fine-crushing of wood-cellulosic material modified for its hydrolysis for bioethanol production. Engineering in Agriculture, Environment and Food, 4(3), 62-65 査読あり

⑥Shoji, K., Tanaka, D., Horio, H. (2010): Fine-crushing of wood-cellulosic material adjusted for its hydrolysis for bioethanol production, Proceedings of the 5th International Symposium on Machinery and Mechatronics for Agriculture and Biosystems Engineering (ISMAB), CD-ROM

⑦庄司浩一, 川村恒夫, 田中大樹 (2011): バイオエタノール生産前処理工程における竹の微破碎に関する研究. 農業機械学会関西支部報, 110, 25 査読あり

⑧庄司浩一, 堀尾尚志, 小林 晋 (2009): 微破碎化エネルギーを考慮した竹の前処理工程の評価, 農業機械学会関西支部報, 106, 28

⑨庄司浩一, 堀尾尚志, 山口佑子 (2009): 竹の微破碎と亜臨界水処理による糖化特性について, 農業機械学会関西支部報, 106, 27 査読あり

[学会発表] (計9件)

①北野智広, 川村恒夫, 庄司浩一 (2013.3): 木質系バイオエタノール生産の効率化をめざした微破碎機の研究, 農業機械学会関西支部第129回例会, 神戸

②庄司浩一, 荒井圭介, 川村恒夫 (2012.9): 木質微破碎機内の可視化について, 農業環境工学関連学会2012年合同大会, 宇都宮

③庄司浩一, 川村恒夫, 荒井圭介 (2012.3): 木質系バイオエタノール生産の効率化をめざした微破碎機の研究, 農業機械学会関西支部第127回例会, 京都

④Shoji, K., Tanaka, D., Horio, H. (2011.9): Fine-crushing of bamboo for its hydrolysis for bioethanol production - Effect of pore diameter of rotary sieve on glucose yield and specific energy requirement -. CIGR 2011, Tokyo

⑤Shoji, K., Tanaka, D., Arai, K., Horio, H. (2011.8): Optimizing energy requirement for fine-crushing wood-cellulosic material and its glucose yield for bioethanol production. 2011 ASABE Annual International Meeting, Louisville, USA

⑥庄司浩一, 川村恒夫, 田中大樹 (2011.3): バイオエタノール生産前処理工程における竹の微破碎に関する研究. 第125回農業機械学会関西支部例会, 堺

⑦Shoji, K., Tanaka, D., Horio, H. (2010.4): Fine-crushing of wood-cellulosic material adjusted for its hydrolysis for bioethanol production, 5th International Symposium on Machinery and Mechatronics for Agriculture and Biosystems Engineering (ISMAB), Fukuoka

⑧Shoji, K., Horio, H. (2009.10): Balancing fine-crushing energy and saccharification yield for wood-cellulosic material, Bioenergy Engineering 2009, Bellevue, Washington, U.S.A.

⑨庄司浩一, 堀尾尚志 (2009.9): バイオエタノール生産のための竹の微破碎と糖化特性について, 農業環境工学関連学会2009年合同大会, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

庄司 浩一 (SHOJI KOICHI)
神戸大学・大学院・農学研究科・准教授
研究者番号: 10263394