

■ 技術報告 ■

発酵法によるアセトンおよびブタノールの生産

Production of Acetone and Butanol by Fermentation Method

根 元 茂*
Shigeru Nemoto

1. はしがき

発酵法によるアセトン及びブタノールの生産は、我が国においては、第2次世界大戦中に、ブタノールは航空燃料であるイソオクタン¹⁾の原料にするために、アセトンは火薬などの溶剤とするために大量に生産された。戦後は溶剤や可塑剤の原料として製造されていたが、石油資源を原料とする合成法に押されて中止するに到った。

戦時中におけるイソオクタン¹⁾の製造法¹⁾は次の如くであった。

ブタノール $\xrightarrow{\text{脱水}}$ ノルマル、ブチレン $\xrightarrow{\text{異性化}}$ イソブチレン $\xrightarrow{\text{重合}}$ イソオクテン $\xrightarrow{\text{水素添加}}$ イソオクタン

工業的には脱水と異性化を同時に行なってブタノールから直接イソブチレンとした。

最近米国その他の国において、バイオマスより燃料を生産する一方法として、アルコール発酵と同じように、太陽熱によって生産された農産物の燃料化という意味で着目されてきた。

アセトンやブタノールを燃料として、どのような形で利用するのがよいかは問題があるが、バイオマスより液体燃料に変化するという事は、その歴史的経過から見て考え得ることである。しかし新エネルギー開発という観点からすれば、出来るだけ従来の製造法を改良して、生産に要するエネルギーを減少しなければならない。従来のアセトン及びブタノールの製造方法について、文献^{2), 3), 4), 5)}を紹介しながら、新エネルギー開発という立場から2, 3の知見を述べ、今後の参考に供する。

2. 発酵法によるアセトン及びブタノールの生産

* 合同酒精(株) 常務取締役

〒104 東京都中央区銀座6-2-10

ブタノール発酵は澱粉質や糖質の原料をクロストリディム属菌によって、ブタノールに変化する発酵で、その他にアセトンやエタノールを副生する。発酵ガスとしては炭酸ガスと水素を生産する。アセトンの代りにイソ・プロパノールを生産することもある。

次に発酵法によるアセトン及びブタノールの工業的製造工程についてその概略を説明する。

図-1は合同酒精株式会社旭川工場で行なわれた玉蜀黍よりアセトン・ブタノールの製造工程を表わしたものである。ただ蒸溜廃液の処理は今後工場を建設する一つの案として工程中に挿入した。

2.1 原 料

(1) 澱粉質原料

我が国では玉蜀黍、甘藷、澱粉粕などが用いられていた。この他馬鈴薯、米、高粱、菊芋などが原料となる。

(2) 糖質原料

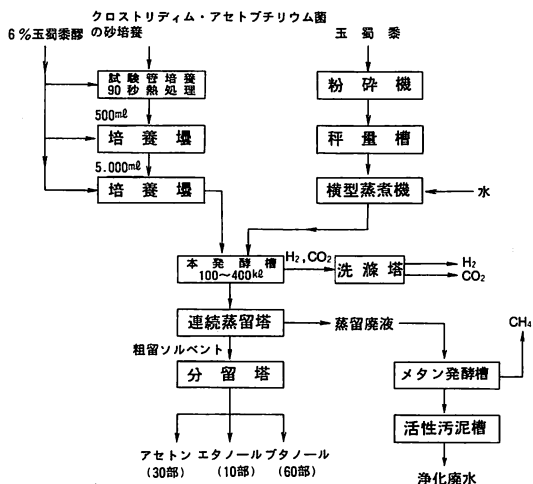


図-1 玉蜀黍よりアセトン及びブタノールの製造工程

白糖は戦時という特殊環境の下で原料に用いられたが、戦後は糖蜜が用いられるようになった。蔗汁は栽培地で製造するときには最も有利である。

(3) その他の原料

ブタノール菌はペントース類をも発酵するから木材糖化液や亜硫酸パルプ廃液を有効に発酵できる可能性がある。玉蜀黍穂芯の加水分解物も発酵することができる。又乳漿などの乳製品廃液も研究されている。

これらの原料は主として農林産物の廃棄物であるので、新エネルギーという立場から、今後大いに開発、研究しなければならない。

2.2 アセトン・ブタノール菌

ブタノール発酵の発展の過程で、多くの研究者によって、数多くの菌が分離されているが、現在ではクロストリディム・アセトブチリクムという名で統合されている。ただよく糖質を発酵するものは、特にクロストリディム・サッカロアセトブチリクムと呼ばれている。

クロストリディム・アセトブチリクム菌は嫌気性の桿菌で、栄養細胞は活発な運動性があり、ある時期になると孢子を持ち、子嚢細胞となり、後に孢子を遊離する。この孢子は非常に耐熱性で100°Cで3%の膠で4分間耐え得る。培養適温は37°Cであるが、サッカロ型の菌はやや大型で適温はやや低く28~33°Cとされている。

2.3 菌の保存及び種菌の育成

菌株の保存にはいわゆる砂培養を行なう。清洗、乾燥した珪砂又は海砂を試験管に入れて殺菌し、これに穀類膠に良く孢子が形成した培養を、熱処理後、数滴加えて、よく乾燥させて、火焰で封じて冷所に保存する。このようにすれば、数年間安全に保存することが出来る。

孢子を発芽させるには、玉蜀黍その他好適な穀類膠を用意し、これに砂培養を接種し、熱水中に50秒~2分熱処理をする。流水で冷却し、水流ポンプで充分真空にした後で保温する。孢子は加熱処理を受けた後は充分嫌気状態にしなければ発芽しない。28~48時間後に完全に繁殖し、次の増殖に使用する。

増殖培養を行なうには、孢子から前述のように10ml程度の活性培養を作り、これから次第に培養量を増大して、遂に本発酵に接種出来るまで種菌の培養を継続する。中間培養では24時間程度の栄養細胞の旺盛な分裂繁殖力と発酵力によって、特に嫌気的培養の方法を行なわなくても、単に接種の方法を行なえばよい。

我が国においても当初は本発酵槽には6kl~10kl程度の種母槽を用いていたが、後にはこの工程を省略して、51程度の培養から直接本発酵槽に植菌していた。これはアルコール発酵のときの酵母とちがって、ブタノール菌の分裂速度が非常に速いためである。

2.4 蒸 煮

玉蜀黍、切干甘藷などの乾燥原料はあらかじめ、塵芥、砂、葉などを除き、粉碎して一定の粒度とし、水を加えて加圧蒸煮する。アメリカでは連続蒸煮の方法も行なわれていたが、日本では球型又は横型の鉄製の蒸煮機が主に用いられていた。

糖蜜の前処理もこれに準じて行なわれるが、加圧せず、殺菌程度にとどめる。

2.5 発 酵

発酵は普通密閉タンクで行ない、攪拌並びに冷却設備をそなえた100~400klの円筒形の鉄タンクが用いられる。

種膠を本膠に加えてから5~6時間、少量のコーベン培養を加えた場合でも8~10時間で発酵をはじめ、アセトン・ブタノール発酵の特徴は発酵中における滴定酸度の変化で、特異な酸度曲線を示す。即ち全発酵期間を増酸期、減酸期及び平衡期の3つにわけられる。

発酵の初期には、菌の増殖が盛んに行なわれ、このとき増酸する。最高に達した後、減酸を始めると、細胞は孢子を形成し始め、子嚢細胞が増加する。平衡期に入ると子嚢細胞が少なくなり、多数の孢子が遊離してくる。

玉蜀黍の場合の発酵生産物を表1に示す。

表1 玉蜀黍膠主要発酵生産物
(玉蜀黍135g中の澱粉100gに対する量)

ソルベント	35.8 g	ガ ス	61.5 g
アセトン	10.56 g	炭酸ガス	59.60 g
ブタノール	20.76 g	水 素	1.90 g
エタノール	4.47 g	残 留 酸	2.7 g
		計	100.0 g

2.6 アセトン・ブタノールの蒸溜

発酵した膠から、アセトンやブタノールを分離するために蒸溜という操作を行なう。新エネルギー源として、アセトン・ブタノール発酵を考えると、如何にエネルギーを少なくして分離するかが問題となるが、従来の蒸溜法について、概略を述べる。

図-2は合同酒精株式会社旭川工場で操業されていた日本蒸溜株式会社で製造されたフランスのメル社製の蒸溜機で形式である。

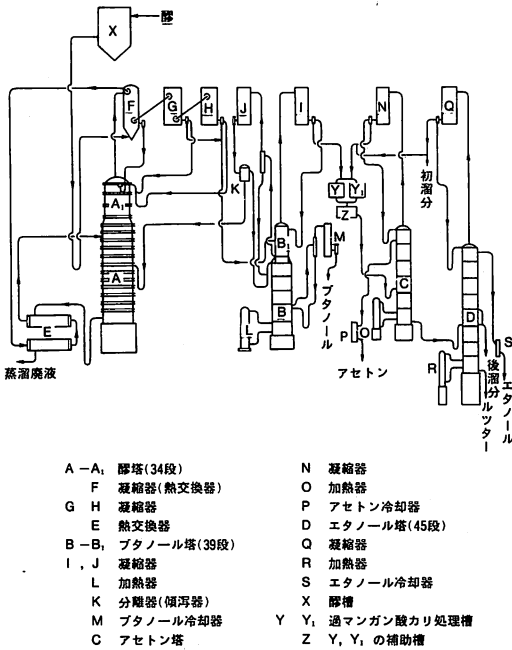


図-2 アセトン・ブタノール蒸溜装置

醪は醪貯槽Xより凝縮器F、廃液熱交換器Eによって予熱され、醪塔Aの上部に入る。この醪は下に流れ、A塔の底部に吹込まれる生蒸気によって、醪中の溶ベントはA塔を経て、A₁塔の上部に運ばれる。通常ブタノールとアセトン及びエタノールを総括して溶ベントという。しかるにブタノールは沸点117.7°C、アセトンは56.3°C、エタノールは78.3°Cで、ブタノールのみが、100°C以上であるが、ブタノールは水と共沸混合物を作り、比較的低い温度で溜出する。すなわち、ブタノール57.5重量%、水42.5重量%の組成の混合物は92.7°Cで沸騰する。したがってA₁塔の頂部に運ばれた蒸気はアセトン、ブタノール、エタノールを含有している。これは凝縮器F、G、Hによって凝縮され、大部分はブタノール塔Bの上部B₁に入り、一部はA₁塔の上部に還流される。B塔の底部は加熱器Lによって加熱されている。B₁塔の頂部からはアセトン及びエタノールに富む蒸気が溜出する。B塔の上部からは、ブタノールと水の共沸混合物の蒸気が溜出し、凝縮器Jで凝縮されて、傾泻器Kに入り、2層に分離する。上層は、85容量%+水15容量%で、下層はブタノール12容量%+水88容量%である。上層のブタノールに富む部分はB塔の上部に、下層の水分の多い部分はA塔の中部にもどす。

B塔はブタノール脱水塔に相当し、水はブタノール

と共沸混合物として上方に運ばれるので底部に近づくにつれ、水が減ってブタノールが多くなり、塔底に近い数段は完全に脱水されたブタノールが集まる。6段目の棚から導かれたブタノール蒸気は冷却器Mに導き、冷却して製品とする。

一方B₁塔の頂部から出るアセトンとエタノールに富む蒸気は凝縮器Iで凝縮され、一部はB₁塔に還流し、大部分は処理槽Y、Y₁、補助槽Zを経て、過マンガニ酸カリで処理して、アセトン塔Cの中部に導かれる。アセトンは塔頂に近い棚より冷却器Pより導き、製品として取り出す。塔頂から出る不純アセトン蒸気は凝縮器Nで凝縮し、一部は還流し、一部は処理槽にもどす。

C塔の8段目より下の部分にはエタノールが集積するから、C塔の底部からとりだしてエタノール塔Dに導く。この塔でエタノールと少量のアセトンよりなる部分を精溜して、アセトンは塔頂に集め、処理槽に戻し、エタノールは42~43段目の棚から取り出し、冷却器Sを通して製品とする。

澱粉原料からアセトン及びブタノールを製造する場合の原単位については、一例を示せば次の如くである。

即ち溶ベント1トンをつくるのに、原料は玉蜀黍6トン、燃料は石炭(6000カロリー)8トンが必要で、蒸気の所要量の割合は蒸煮44.9%、発酵8.4%、蒸留46.7%で蒸煮と蒸留とは大体同量の蒸気がある。

2.7 発酵ガス

ブタノール発酵では大量のガスが発生する。炭酸ガスと水素でかなり純度が高く、原料中の澱粉に対して、炭酸ガス60%、水素2%で、容量比は60:40、重量比は97:3である。炭酸ガスと水素を分離するには、混合ガスを高圧の下で、水で洗滌すると炭酸ガスの大部分が水に溶解するので、水素が分離される。この水素はアンモニアの合成に利用でき、この際必要な窒素は水素を空中で燃焼して得られる。また混合ガスをコークスと熱して一酸化炭素と水素の混合物をつくり、これをメタノールの合成原料にすることも考えられる。

また水素は液体水素として、将来注目されている航空燃料であるが、これについては後述する。

2.8 蒸留廃液

醪処理量とほぼ同一容量のものが醪塔の底部から蒸留廃液として排出される。戦時中は一応沈澱池によって固形物を分離し、そのまま川や海に放流している場合が多かった。しかし現在ではこのようなことは、許されるべきではない。

廃液処理の方法としては、アルコール発酵において行なわれている飼料化が最も普遍的なものである。即ち廃液を多重効用缶によって濃縮し、後噴霧式、又はドラム乾燥器によって乾燥、固形化して飼料とする。

しかし発酵廃液は固形物の濃度が非常に低いので、濃縮、乾燥に大量に熱エネルギーを必要とするので、新燃料生産という立場から考えると、効率的でない。

その点寧ろメタン発酵処理の方がすぐれている。発生したメタンはボイラーに還元して燃料として利用することが出来る。ただこの場合廃液の BOD が 7,000 ~ 17,000 ppm が 500 ~ 600 ppm 程度位までしか下がらないので、更に活性汚泥法を併用する必要がある。

3. アセトン・ブタノール発酵工業の問題点

アセトン・ブタノール発酵工業は発展の歴史過程において、用途と重要性が変化して、その需要に応じて対応して製造されて来た。バイオマスから新燃料生産という観点から、この発酵工業をみると、いくつか解決しなければならない問題がある。以下これらについて考察する。

3.1 原料

当初は玉蜀黍や蕎麦類などのような澱粉質原料、つぎに戦後は主として糖蜜の如き糖質原料が利用されてきた。しかしこれらはいずれも石油成分から出発する合成工業に経済的理由から競争することが出来なくなった。状況は非常に変化してきたとはいえ、原料はさらに安価なものを利用する必要がある。前述の如く、ブタノール菌はペントース類をも発酵することが出来るから、木材糖化液や亜硫酸パルプ廃液、その他玉蜀黍の穂芯、乳漿などのような農産物や乳製品の副産物の利用を考える必要がある。殊にこれらの中には、発酵に対する阻害物質があるものがあるので、これらを除去するための工業的方法の確立がその鍵となる。

3.2 生産菌

一時糖蜜を工業的に発酵することは非常に困難であると考えられていたことがあるが、サッカロ型菌株などの分離によって容易にされた。一口にバイオマスといっても、それぞれ澱粉質、糖質、更に木材糖化液など栄養学的見地から見れば、非常に異なっているので、その原料によって、よく発酵する菌株の選択が必要である。

また工業的には大きな障害となるフェジの対策として、各種の耐性菌を用意しておかなければならない。ブタノール発酵の大きな欠点は、発酵醪のソルベ

ト含有量が非常に低いということである。ブタノール菌は自己の生産したブタノールの醪濃度が 1% 以上になると、阻害されてそれ以上発酵を行なわなくなる。その対策としていろいろ考えられるが、ブタノールに対する耐性菌の発見も大切な仕事である。

3.3 発酵

(1) ソルベントの濃度を上昇する

新燃料という立場から考えると、出来るだけ発酵醪中のソルベント濃度を上昇せしめておかななくてはならない。そのために生成してきたソルベントを発酵系外に取り出す必要がある。そのような試みが従来もいくつか研究されてきたので、2, 3 紹介する。即ち活性炭による収着法^{6), 7)} とヒマシ油による吸収法⁸⁾ がある。

活性炭を醪に菌の繁殖後に添加する。ただ散入するよりは袋様のものに入れて、懸垂した方がよい。吸着されたソルベントの脱離は加熱と高温水蒸気の通気で行ない、98% まで回収される。

またヒマシ油を加えて発酵させ、ヒマシ油にソルベントを吸収させ、それを水蒸気蒸留で回収する。

(2) 固定化細菌

従来は大型の発酵槽中で発酵を行なっていたが、この方法では設備が大きくなり、操業の費用、人件費も多額になる。細菌を固定化すれば、発酵は連続的になり、設備は非常に小型になる。クロストリディム菌の固定化はセルロース発酵などで試みられているので、今後は新燃料としてブタノール発酵を考えると、細菌の固定化は絶対に必要なものとなると思われる。またこれによって前述の醪中の濃度を上昇せしめることも容易に行なわれるようになると考えられる。

3.4 発酵液よりソルベントの分離

従来の蒸留法ではソルベント 1 トン製造するに要するエネルギーは石炭 (6,000 カロリー) で全部で 8 トン、蒸留で 3.8 トンを必要とする。蒸留法はブタノールの水と共沸する性質とある濃度になるとブタノールが水に対して不溶性となり、遊離してくるという性質をたくみに利用したものである。

これはエチルアルコールが水と如何なる濃度でも溶解するのと異なって、分離し易いことになる。遊離して来た含水ブタノールを飽和食塩水で塩析することによって、水分を飽和食塩水に移行することが出来る。このような性質を組合せることによって、ブタノールの濃度を蒸留以外の方法で上昇せしめることが可能で

ある。

3.5 ブタノール発酵の生産物に対する考察

ブタノール発酵によって得られる生産物は前述の如く、ブタノール、アセトン、エタノール、水素、炭酸ガスなどであるが、これ等を如何に燃料化するかが問題となる。現在直接明確な方向は打出されていないが、個々についてその可能性について考察する。

(1) アセトン及びブタノール

主産物であるブタノールの燃料化が最も重要なことである。戦中にはブタノールからイソオクタンを合成して、航空燃料とした。当時は全く良質な航空燃料が得られなかったため、ある程度まで経済性をはなれて生産された。しかし現在は必ずしも同様な方法がよいかどうかは問題があるが、アセトンやブタノールを燃料の出発物質、即ちバイオマスから形態をかえた燃料にするという観点から今一度見直してみる必要はあると思われる。

今一つの方向はガソリンに対する添加剤としての利用方法である。

ガソリンにエタノールを混合して燃料として使用するとき、無水アルコールの場合は完全に溶けるが、水分がごくわずかでもあると、ガソリンとエタノールはよく混じりあわないで、所謂界面分離を生じる傾向がある。エタノールと水との混合液を沸騰させると沸点 78.15°C で、液の組成と蒸気の組成が同一となり、そのときのアルコールの濃度は 95.57 wt% である。このように共沸混合物をつくるため、アルコールの濃度をこれ以上に高めるためには通常の蒸留のみでは出来ない。100%に近い濃度のいわゆる無水アルコールを造るためには特別の操作を必要とする。無水アルコールは第一次大戦後ヨーロッパにおいてガソリンの代用として使用されるようになってから、1934年頃に大量生産方式による工業化が確立された。

従来最も多く実用化されているのは共沸脱水法で、脱水剤としてはベンゾールやトリクロルエチレンなどが用いられた。

現在ブラジルその他の国に於いてガソリンと混合してアルコールを使用するときは、無水アルコールが使用されている。もし含水アルコールをそのままガソリンと混和することが出来るならば、脱水する工程が省略出来ることになり、省エネルギーの立場から検討してみる価値がある。

筆者等⁹⁾はガソリンに含水エタノールを混合した

ときの分離とブタノールの添加試験を行なったので紹介する。

市販のガソリンにはいろいろ成分の差があるので、イソオクタンとn-ペプタンを混合してオクタン価を90に調製して、これを標準油として使用、含水アルコールは、合同酒精株式会社清水工場製造の96容量%、4%含水のもの、ブタノールは試薬特級(n-ブタノール96%、0.2%含水のもの)を使用した。

オクタン価90標準油と含水エタノールを種々の割合に混合すると分離現象が生じた。このとき、ブタノールを滴下して水の分離が消えた点を終点として、三成分の混合液量に対する容量比を求めた。その結果を表2に示す。

この結果によれば、標準油に含水アルコールを混合すると、少量の含水アルコールでも分離が起り、混合比40%まで分離するが、40%を越えるとかえって分離は起こらなかった。水の分離を生じる混合範囲内において無水ブタノールを最大限約3%添加すると、水の分離は生じなくなった。ただ含水エタノールの混合割合が4%未満の場合ではブタノールの添加による親和効果は認められなかった。

通常ガソホールにアルコールを使用する量は5~20%位といわれている。この混合比の範囲のときが界面分離が生じ易い傾向がある。このときに最大限3%程度のブタノールを添加することによって、界面分離を防ぐことが出来る。

アルコールをガソホールに使用するとき、無水アルコールとする方法が行なわれているが、少量のブタノールを使用することにより含水アルコールの使用も省エネルギーの立場から検討してみる必要がある。

表2 ガソリンと含水エタノールの混合による分離とブタノールの添加試験(25°C)

標準油 ml	含水エ タノ ール ml	溶解 又は 分離	溶解までに 要した ブタノール ml	合計 ml	標準油 容量 %	含水エ タノ ール 容量 %	ブタ ノ ール 容 量 %
99	1	×	∞				
98	2	×	∞				
96	4	×	2.7	102.7	93.5	3.9	2.6
92	8	×	2.35	102.35	89.9	7.8	2.3
90	10	×	2.3	102.3	88.0	9.8	2.2
85	15	×	2.15	102.15	83.2	14.7	2.1
80	20	×	2.0	102.0	78.4	19.6	2.0
75	25	×	1.35	101.35	74.0	24.7	1.3
70	30	×	1.1	101.1	69.2	29.7	1.1
65	35	×	0.45	100.45	64.7	34.8	0.4
60	40	○	—	100	60.0	40.0	—
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
10	90	○	—	100	10	90.0	—

註 ×は分離、○は溶解を表わす。

と思われる。

このようにアルコール混合燃料の界面分離を防止する物質として、他にエーテル、アセトン、イソプロピルアルコールなどがあげられている。アセトンについては、ブタノール発酵における重要な副産物であるのでブタノールと同じように使用する可能性がある。

(2) 水素ガス

舟津氏¹⁰⁾は将来の航空機用の代替燃料候補として、可能性の高いものに、メチルアルコール、合成石油、液体メタン、液体水素などがあるが、最も革新的な特色をもつのは液体水素であるといわれている。航空燃料として、単位重量当り発熱量の高い液体水素は極めて有利であり、環境汚染の点でも最もクリーンであるばかりでなく、水素航空機の全備重量は他の燃料のものより軽くすることができ、エンジンも小さくてすむから、超音速機の場合のソニック・ブームを含む飛行騒音を低くすることが出来るなどの利点があるといわれている。

水素製造の供源としていろいろなものがあるが、水素を製造の主目的とするものが多い。ブタノール発酵のときの水素は全くの副産物である。発酵によって水素ガスが発生する例は少なく、ブタノール発酵はきわめて例外的なものである。しかも生成し

て来る水素は工業的にきわめて容易に、純度の高いものが得られる。バイオマスから水素を得る方法としても、ブタノール発酵は有効な手段である。

4. おわりに

以上従来の発酵法によるアセトンおよびブタノールの生産について解説し、更にバイオマス利用による新エネルギー開発という立場から種々の問題点を提起した。今後の研究の参考になれば、誠に幸甚である。

参考文献

- 1) 合同酒精社史 (昭和 45 年)
- 2) 山崎何恵: 酵素化学工業全集 (第11巻), 発酵工業VI 溶媒工業 (1941)
- 3) 朝井勇宜編: 微生物工業 (昭和 31 年) 朝倉書店発行, 土井新次: 澱粉質原料よりアセトン・ブタノールの製造, 本江元吉: 糖質原料よりアセトン・ブタノールの製造
- 4) 微生物工学講座: 細菌利用工業 (第6巻) 山崎何恵, 本江元吉: アセトン・ブタノール発酵 (昭和 31 年) 共立出版株式会社
- 5) Prescott & Dunn: Industrial Microbiology (1959)
- 6) 山崎何恵, 本江元吉, 赤星恭助: 農化, 西日本支部講演 (1944)
- 7) 小田信: 農化, 21 15 (1946), 22 67 (1948)
- 8) 逸見文雄, 友枝幹夫: 農化, 19 559 (1943), 21 6, 19 (1946)
- 9) 根元茂, 小林文男, 紅林輝昭: 未発表
- 10) 舟津良行: バイオマスと新エネルギー開発会議資料 (1981) 日本能率協会 3-4-1

