

アルコールの新しい製造法

友田 宜孝・中村 亦夫・吉 弘 芳 郎

渡 邊 鋼 市 郎

山 本 寛・丸 山 隆

甘藷を原料とするアルコール製造法には従来技術的に問題が多かった。生産費の切下げを目標に、醱酵については歩留のよい新しい方法が成果を収めさらに蒸溜法も検討された。これはそれらの中間試験研究を通じてえられた結果の記録と解説である。

第1部 醱 酵

A) 濃厚もろみによる醱酵

アルコールの生産費を下げるために、醱酵歩留を下げることなくできるだけ濃厚のもろみで醱酵を行うことが考えられている。これは原料に次いで生産費に影響をもつ燃料を始めとして設備や人件費等を節約できるからである。日本ではアルコールの原料として糖蜜がかなり輸入されているが、甘藷は國産原料のうち一番重要なものである。醱酵原料としての甘藷をみると、水分を除けば穀類と比して澱粉價は同程度であるが、窒素源に乏しく蒸煮もろみの粘度が非常に高いためその醱酵は穀類に比べてむずかしい。この甘藷を原料にして濃厚もろみで歩留よく醱酵を進めていくことが研究の目的である。

B) 従来の方と新しい方法

甘藷からアルコールを製造する方法にはアミロ法・麴法・酸糖化法・麴アミロ折衷法等がある。アミロ法は無菌操作をとっておるので歩留は良いのであるが、アミロ菌は液化力が弱いのて蒸煮の際鹽酸を加えてやつても、甘藷もろみの濃度が一定以上になると粘度が高くてアミロ菌が繁殖し澱粉質を糖化することができなくなるのでアルコール7%程度のものでしかない。麴法は麴がかなりの液化力があるので良いのであるが、麴造りが煩瑣である上に無菌的な操作ができない等の缺點がある。酸糖化法では甘藷もろみの粘度を下げるということでは最も強力な方法であるが、濃厚な糖化を行うと醱酵阻害物質ができて、醱酵性糖類である蔗糖やグルコースが分解したり、重合して非醱酵性糖になつたりして歩留が非常に悪いものである。

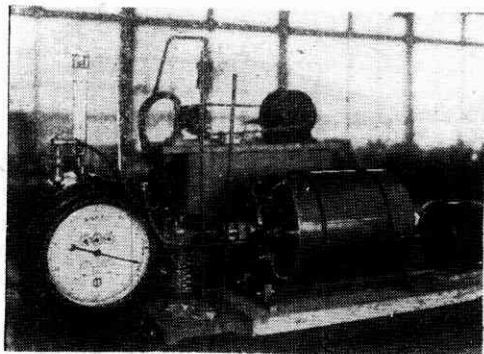
私等は酸糖化法の強い液化力を利用して、しかもその缺點を除くために酸糖化を弱く行つて、もろみの粘度を低下さすだけに利用し、糖化の不足分を麴の糖化力を利

用することにより濃厚のもろみで歩留を下げることなく行つていくのである。

基礎実験では0.25%の鹽酸を使用し、いも粉を液量の1/3程度で2気壓1時間蒸煮し、中和の後55°Cに冷却した時に麴を加え、さらに冷却し30°Cになつた時に酒母を加える。普通の麴法のように55°Cに1時間保つということはやらないので糖化槽は不要である。この方法でアルコール濃度10%以上、醱酵歩留85%以上の結果を得ている。

C) 麴製造の改良

普通の麴の製造は手工業的の所が多く、醱酵も無菌的に行うことができない。この缺點を除いて無菌的に、かつ機械的に麴を造る方法として最近液體麴が盛に研究されて實用化されつつある。この研究室では液中培養を使用せず従来のもろみをビールの麥芽製造の發芽槽のような回轉ドラムを使用して機械的に製造することと、その操作を無菌的に行つて無菌麴を造ることの二つに重點をおいた。第1圖のような装置を作り30°Cの恒温室で實驗し、この装置に適する麴およびもろみの量・回轉速度・通氣量・湿度について研究した。このうち通氣量と湿度が一番むずかしいことがわかつた。このできた麴を無菌的に醱酵槽に移すことに問題がある。

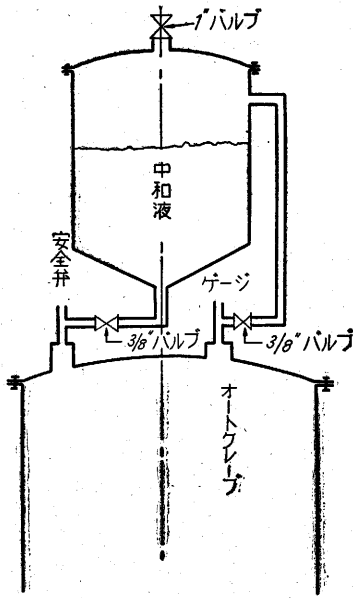


第 1 圖

D) 中間試験の醱酵装置

装置はボイラー・オートクレーブ・酒母槽2箇・醱酵槽2箇・通氣装置・蒸溜塔からできている。オートクレーブは180l内容の酸糖化器に使用した中古品を修理したものである。第2圖にみるようにこのオートクレーブ

は親子になつており、上の小さなオートクレーブは中和用であつて、酸糖化が終つた時にオートクレーブの壓力を下げずに濃い石灰乳と共に炭酸石灰乳を注入する装置である。この装置で中和槽は不用となるし無菌操作が可能となる。石灰乳を最初に注入するので炭酸ガスの発生もなく操作は非常に



第2図

に圓滑である。オートクレーブが生蒸氣を吹込む様式になつておりドレンが入ること、機械的攪拌機のないことは濃厚蒸煮には缺點であらう。酵母槽・醱酵槽は共に密閉式になつており酵母槽は50l、醱酵槽は200l内容で外部はジャケットになつており、蒸煮もろみの水冷却と醱酵中30°C程度の恒温を保つようにバイメタルと電気ヒーターが装置してある。攪拌機は酵母槽・醱酵槽共になく新しい炭酸ガス攪拌を行えるようになつている。これはアミロ法やペニシリン等の通氣装置と同じものであるが、アルコール醱酵ではイースト製造の時と異つて空氣を通氣すると歩留が低下するので、醱酵の際生じた炭酸ガスをガスタンクに貯藏してこれを血液が体内を廻るように循環して使用する。酸糖化法と折衷しているためもろみの粘度があまり高くないので、この方法は調子よく行われている。普通の麴法等では機械的攪拌装置が必要である。今後醱酵槽の一つに機械的攪拌装置をつけ、炭酸ガス攪拌と比較したいと思つている。

以上の装置により酸糖化麴折衷法ばかりでなく、アミロ法・液體麴法等いろいろと組合せた方法を行うことが可能である。(友田・中村・吉弘・渡邊)

第2部 醱の蒸溜

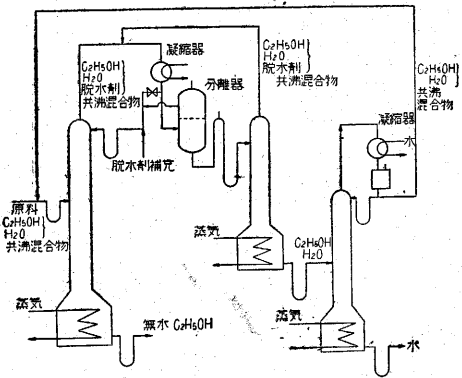
(抽出蒸溜法による無水エタノールの製造)

A) 共沸蒸溜と抽出蒸溜

醱からエタノールを蒸溜分離する工業は古くから行われ、化學工學的にも比較的好く研究されている。通常の精溜によつてえられるエタノールと水の共沸混合物から

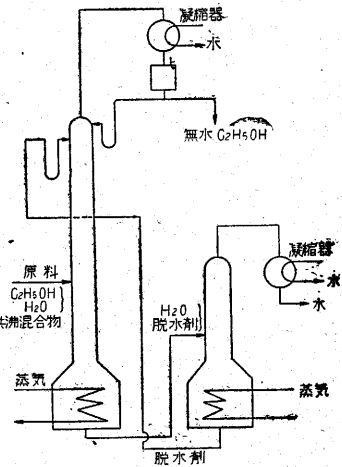
さらに無水エタノールを製造する方法についても種々研究が行われ現在廣く工業化されている。現在工業化されている方法はいずれも共沸蒸溜法であつて、脱水劑としてはベンゾール、トリクロロエチレン等を用いるのが普通である。エタノールと水の共沸混合物から無水エタノールを製造する方法にはいろいろ考えられるが、經濟的觀點からすれば共沸蒸溜法が最も優れている。しかし共沸蒸溜法は比較的複雑な装置と操作とを必要とするので大量でない(例えば當研究所内に設置した中間試験装置からえられる程度の量の)醱または含水エタノールから無水エタノールを製造する場合にはかえつて抽出蒸溜による方が簡単なこともありうると考えられる。

共沸蒸溜と抽出蒸溜とはいずれも分離すべき各成分の沸點が非常に近接しているかまたは共沸混合物を作り、通常の精溜では分離できないような混合物系の分離に用いられる蒸溜法であるが、兩者の相違は共沸蒸溜では混合物系に新たに添加する分離劑が分離すべき成分のおの



第3図 共沸蒸溜による無水エタノールの製造

おのまたは全部と共沸混合物(主として最低沸點共沸混合物)を作り精溜塔の頂部から溜出するのに對し抽出蒸溜に用いられる分離劑は分離すべき各成分と共沸混合物を作らず、かつその沸點が比較的高く塔頂からはほとんど溜出せずに罐出液としてでくる點



第4圖 抽出蒸溜による無水エタノールの製造

にある。これらの相違に基いて兩蒸溜法の特徴、用いる脱水劑およびその選擇範圍、裝置構造、操作法等に非常な差異が生じてくる。第3および4圖は兩蒸溜法による無水エタノール製造の要領を簡単に示したものである。

B) エタノールの抽出蒸溜に用いる脱水劑の選定

抽出蒸溜に用いる脱水劑の選定範圍は、共沸蒸溜に用いるそれが非常に限定されているのに對しかなり幅がある。その選擇法についての一般的な基準は現在までの處ではまだ十分解明されていないが一應のめやすとしては Scheibel 法、Mair-Rossini 法あるいは活量係數—液組成線圖による方法等が知られている。

混合物系の氣液平衡におよぼす添加劑の影響は一般に次の3つに分けて考えることができる。今簡単のために混合物系を2成分系にとれば

- (1) 添加劑が低沸點成分に易溶で高沸點成分に難溶な場合
- (2) 添加劑が兩成分に共に易溶な場合。この場合には兩成分に對する溶解度の程度の差によつてかなりの幅を生ずる。
- (3) 添加劑が高沸點成分に易溶で低沸點成分に難溶な場合

上記の3つの場合のうちエタノール・水共沸混合物のように、高沸點成分の含有率の小さな混合物の共沸蒸溜に有効な添加劑は(1)に屬し、抽出蒸溜に有効なもの(2)および(3)に屬するものであると考えられる。しかし後者に屬するものでも純低沸點成分の分離、特に共沸混合物からのその分離には(2)に屬するものの方が効果が大きいと考えられ(3)に屬するものは低沸點成分の濃度が小さい範圍では混合液に對する溶解度が大きいために効果が大きであるが、高濃度になるに従つて溶解度が減少するので無水エタノール製造のような場合には効果が少いと考えられる。

抽出蒸溜によつてエタノール—水混合物から無水エタノールを製造する際の脱水劑には適當なものがあまり多くなく、實際にはアルコール類以外には工業的にみて有望そうなものが見當らない。各種アルコールのうち水と共沸混合物を作らない程度の沸點(約160°C以上)を有するものについて、前記の3分類に従つて脱水劑として有効らしく思われるものを求めてみると結局2價アルコールのエチレングリコール、3價アルコールのグリセリンの二つ以外には差當り思わしいものが見當らない。

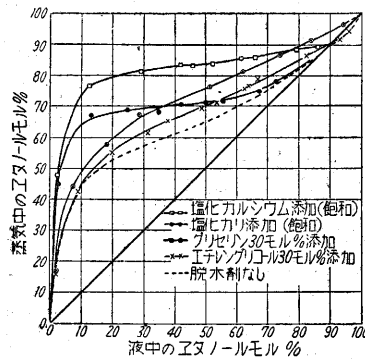
C) 氣液平衡組成の測定法

氣液平衡組成は平衡蒸溜器を用いて溜出液と溜出液の組成を測定して求める。平衡蒸溜器は最もよく知られた Othmer 氏型のほか正確な値を測定するために多種多様の型式のものが提案されているがおのおの一長一短があ

る。著者等は Othmer 氏型を改良したものと Co burn 氏型の二つを用いた。

D) 脱水劑の効果と實用化への見越し

脱水劑としてエチレングリコールとグリセリンをおのおの 30 mol % の濃度で添加したときのエタノール—水系の氣液平衡組成圖を第5圖に示した。圖からみられるように兩溶劑共エタノール濃度の高いところでは有効であるが、低濃度の範圍では効果が少い。このことは次に述べる無機鹽の影響と反對である。又エチレングリコールの効果はグリセリンのそれに比べてかなり小さい。すなわち添加量が 30 mol % でもまだ共沸混合物がなくなつていない。



第5圖 エタノール—水系の氣液平衡におよぼす各種脱水劑の影響

エタノール—水系の活量係數—液組成圖からみると溶劑濃度は 60 mol % 以上が好ましいように思われるが第5圖とあわせて考えるとグリセリンは一應脱水劑として實用できるように思われる。

E) エタノール—水系の氣液平衡におよぼす無機鹽の影響

抽出蒸溜の分離劑としては常温で液體のものが望ましいから、無機鹽はこの場合の脱水劑としては好ましくない。しかし B 項にのべた分類の(3)に屬する固體物質は有機、無機化合物共に比較的多く、またこれらの物質がエタノール—水混合液に溶解した液からエタノールを回収したい場合がしばしばある。このような場合これらの物質の存在が氣液平衡に如何なる影響を與えるかを數種の無機鹽について調べてみた結果、いずれもエタノール濃度の低い範圍では極めて顯著な効果を有するが高濃度になると影響は小さくなり、共沸混合物の組成にはほとんど變化をおよぼさないことと、その効果は水に對する溶解度が大きい物質ほどいちじるしいことがわかつた。従つてもしグリセリンに B 項の分類(3)に屬する適當な物質を混合した溶劑を用いると一層効果が大きなることも豫測される。(山本・丸山)

むすび

以上兩部門とも未完成ではあるが仕事の概要を簡単に説明した。(1952. 5. 12)