ストリッピング・バイオリアクターによる エタノールの回収速度

佐藤和夫・吉沢 淑*・西谷尚道
(国税庁醸造試験所)

平成元年 12 月 5 日受理

Recovery Rate of Fermented Ethanol by a Stripping Bioreactor

Kazuo SATO, Kiyoshi YOSHIZAWA* and Takamichi NISHIYA

(National Research Institute of Brewing, 2-6 Takinogawa, Kita-ku, Tokyo, 114, Japan)

Recovery rate of ethanol by a stripping bioreactor for the solid-state fermentation was studied. (1) The equilibrated vapor pressure of ethanol solution was measured at 25°C, and it was found to be increased by the presence of glucose in the solution. (2) The vapor pressure of ethanol in the stripping gas was equilibrated against the ethanol concentration of the fermentor solution. (3) The molar condensation ratio of ethanol was smaller than that of water. This effect was considered to be due to the difference in the mass transfer rate from gas to liquid at condensation.

Key words : 固体発酵・エタノール・ストリッピングバイオリアクター

緒 言

著者らは固体発酵法によりエタノール生産と循環ガスによる回収とを同時に行う方法を開発し、これを蒸留酒製造に応用することを検討した(ストリッピング・バイオリアクター)^{1)~4)}。この方法によるエタノールの回収速度は、発酵槽でのエタノールと水の蒸発ならびにコンデンサーでの蒸気の凝縮という2つの物質移動現象によって決定されるが、これらの現象はいずれも気液平衡関係に基づく平衡蒸気圧が物質移動の推進力となる。そこで、まず定温における平衡蒸気圧を測定し、この結果に基づいて、堆積層のエタノールと水の蒸発移動速度ならびにコンデンサーでの蒸気の凝縮速度について考察した。

実 験 方 法

エタノール水溶液の平衡蒸気圧の測定

150 ml 容のゴム栓付きのバイアルに 0~16.4 wt% のエタノール水溶液 75 ml を入れ、アルミキャップで密栓をしたのち 25°C の恒温水槽に口元まで十分に浸し、2

時間放置した。その後注射針を刺してバイアル内のガス圧力を外部と等しくした。注射針を抜いてからさらに2時間放置し平衡状態としたのちバイアル内のガスをガスタイトシリンジにより 2 ml 採取し、TCD を検出器としたガスクロマトグラフによりエタノールおよび水の蒸気圧を測定した。ガスクロマトグラフによる測定条件は関口⁵⁾の報告にしたがい、空気を内部標準とするピークの相対高さからそれぞれの蒸気圧を求めた。なお、測定時の室温は 25°C 以上であり、採取シリンジ内でのガスの凝縮はない。

エタノール蒸気圧の検量線は 700 ml 容の点滴びんに所定量のエタノールをマイクロシリンジで注入し、約2時間放置したのち点滴びん内のガスを 2 ml 採取して TCD ガスクロマトグラフにより作成した。水の蒸気圧の検量線は既知の蒸気圧をもつ各種塩飽和溶液⁶⁾の平衡蒸気圧を TCD ガスクロマトグラフで測定することにより作成した。

堆積層のエタノールの蒸発移動速度の測定

ピーカーに前報⁷⁾で用いた α 化コーングリッツ (16~メッシュ) に吸水量 55% となるようにエタノール水溶液を加え (1 kg あたり約 1.1 l) 密封をして 25°C の恒温水槽に2時間以上放置して十分液を吸収させた。このコ

* 現在、東京農業大学

Fig.1 The apparatus for measuring the stripping rate of ethanol

Ethanol in the packed bed of corn grits was stripped by humidified gas. The temperatures of the stripping column and humidifier were 25°C. The diameter and the height of the stripping column are 11 cm and 30 cm, respectively. The diameter and the height of the bubbling column are 4 cm and 40 cm, respectively. 'ZAL' means an infrared ethanol-gas analyzer (Fuji Electric Co. Ltd.); 'TC1', 'TC2', and 'TC3' mean thermocouples.

ーングリッツを Fig.1 に示した実験装置（内径 0.11 m）に充填し、堆積層内の温度が一定（25°C）となったところでエアポンプによる通風を開始し、堆積層出口ガスのエタノールの蒸気圧を赤外線ガス分析計（富士電機製 ZAL 型⁸⁾）により測定した。

エタノール発酵試験

既報²⁾で用いたパイロット・プラントのストリッピング・バイオリアクターにより 30°C ならびに 40°C でエタノール発酵試験を行なった。この装置の発酵槽は内径 0.40 m、約 8 kg のコーングリッツを原料とした場合の最大充填高さは約 0.25 m である。堆積原料中に生産されたエタノールは発酵槽のガスを循環し、これを水冷式冷却器（シェルアンドチューブ型コンデンサー）に導くことにより凝縮液として回収した。このときのガス循環速度は 400~500 mol/m²/h とした。また、コンデンサーの出口側のガス温度が 10±0.5°C 以内となるよう冷却水の温度を制御した。発酵槽の原料は内部のインペラーにより、連続的に緩くかくはんした。コーングリッツの溶解とともに発酵槽底部に液がたまるが、これはローラ

ーポンプにより発酵槽上部へと循環させた。また、これを途中で採取して、既報²⁾により液中のグルコースとエタノールの濃度を測定した。

実験結果および考察

1. エタノール水溶液の平衡蒸気圧

モル分率であらわしたエタノール濃度の 25°C における平衡蒸気圧を Fig.2 に示した。この結果を藤田⁹⁾が van Laar 式を用いて計算した結果（実線）と比較すると、エタノールの測定データは低濃度域 ($x < 0.04$) では藤田の計算値よりも幾分低く、その比は約 0.93 となったが、全体としてはよく一致した。なお、既報¹⁾により Wilson 式¹⁰⁾を用いて平衡蒸気圧を計算すると計算値は測定値よりも高い値となった（Wilson 定数は 40°C の測定データによる）。25°C 付近ではこれら 2 つの計算値を比較した場合、藤田の計算値の方が実測値に近かった。また、Fig.2 に示したように、水の蒸気圧はほぼ Raoult の法則に従うことがわかった。

2. 平衡蒸気圧にたいするグルコースの影響

チュービングセンサーによる測定結果⁹⁾にもみられたように、グルコースなどの不揮発性物質が存在するとエタノールの平衡蒸気圧が上昇する。VAN KREVELEN と HOFTIJZER¹¹⁾によれば、一般的にガスの溶解度およびヘンリー定数は不揮発性物質（非電解質）の濃度が 2 mol/l 以下の場合、次式の関係となる。

$$\log_{10} (C/C_w) = \log_{10} (H_w/H) = -k_s C_s \quad (1)$$

C はガスの溶解度 (mol/l), H はヘンリー定数 (mmHg·

Fig.2 Vapor pressures over ethanol solution at 25°C

Vapor pressures of ethanol and water were measured by TCD gas chromatography. x : molar fraction of ethanol, p : vapor pressure. Symbols are observed data. Lines are the calculated data; vapor pressure of ethanol was calculated by van Laar equation (HUIJITA¹¹⁾), and vapor pressure of water was calculated by Raoult's law.

Fig. 3 Effect of glucose on the vapor pressure of ethanol

Vapor pressure of ethanol over ethanol-glucose solution was measured at 25°C by TCD gas chromatography. This experiment was done at 4 ethanol concentrations (4.5, 9.0, 14.0, 18.0wt%). Symbols are the observed data. Solid line is a relationship of these data calculated by the least square method. C_s : solute(=glucose) concentration, p^* : relative value of vapor pressure(= p_w/p).

l/mol), C_s は非電解溶質の濃度 (mol/l) である。 C_w は純水に対する溶解度, H_w はその場合のヘンリー定数である。 k_s は塩類効果係数で, ガスの種類や温度にはほとんど無関係である。VAN KREVELEN と HOFTIJZER¹¹⁾ によればグルコースについて $k_s=0.085$ (l/mol) である。グルコースを含むエタノール溶液の場合にもこの関係が適用できるとすれば, ヘンリーの法則から液中エタノール濃度を C_p として,

$$H_w = p_w / C_p \quad (2)$$

$$H = p / C_p \quad (3)$$

となる。すなわち $H_w/H = p_w/p$ となるので (1) 式に代入すると (4) 式を得る。

$$\log_{10}(p/p_w) = k_s C_s \quad (4)$$

Fig. 2 と同様の手法でグルコースを含む各種の濃度のエタノール水溶液について 25°C の平衡蒸気圧を測定し, グルコースを含まないときの平衡蒸気圧にたいする相対的な増加割合を調べた。このデータについて最小 2 乗近似により k_s の値を求めると, $k_s=0.11$ (l/mol) となり VAN KREVELEN と HOFTIJZER¹¹⁾ の報告よりやや高い値となった (Fig. 3)。

3. エタノールの回収速度

この実験系では, エタノールが発酵原料から凝縮液に至るまでに以下のような物質移動の律速段階が考えられる。

① 原料堆積層から循環ガスへの移動速度

② コンデンサーの凝縮面での移動速度

これらのうち, ①は発酵槽出口ガスのエタノール蒸気圧に関与し, ②はコンデンサーでの蒸気の凝縮速度に関与する。①の要因については, 以下の方法で検討した。

1) コーングリッツ堆積層の総括物質移動係数の測定

コーングリッツ表面のエタノールの蒸発移動に関して, ガス境膜基準の総括物質移動係数を仮定する。ここで堆積層の微小高さ dz あたりのエタノールに関する物質収支を考えると次式が成り立つ。

$$G_m d_p = k_{og}(p_e - p) dz \quad (5)$$

G_m は堆積層の単位あたりのガスのモル流速 ($mol/m^2/h$) である。 k_{og} ($mol/m^2/h$) はガス境膜基準の総括物質移動係数である。 p_e, p はそれぞれコーングリッツ表面のエタノール濃度と平衡なエタノール蒸気圧およびガス本体の蒸気圧 ($mmHg$) である。(5) 式を積分すれば,

$$z = \frac{G_m}{k_{og}} \int_{p_0}^p \frac{dp}{p_e - p} \quad (6)$$

p_0 は堆積層入口ガスのエタノール蒸気圧であり, 実験条件では $p_0=0$ である。(6) 式の積分項は実測データから図積分により求めることができる。本実験系では通風ガスは堆積層と等温であり, 加湿器で加湿され, 水蒸気ではほぼ飽和している。また, 通風ガスと堆積層の温度差がないため通風ガスと堆積層の間では顕熱移動がほとんどなく, エタノールの蒸発潜熱は通風ガスの水蒸気の凝縮潜熱によって置き換えられる。したがって, (6) 式の p_e は堆積層内では一定と見なすことができるため, 次式の解となる。

$$k_{og} = (G_m/z) \ln \{p_e/(p_e - p)\} \quad (7)$$

Fig. 4 Response of infrared ethanol-gas analyzer during stripping

Corn grits (50g) containing 5 wt% ethanol solution (55 ml) was packed in the measuring apparatus shown in Fig. 1. The packed height was 0.020 m. Stripping was done at 25°C and 260 $mol/m^2/h$ gas flow rate.

(7) 式の z , p , G_m , k_{og} の関係については Fig. 1 に示した装置により実験的に確かめることにした。

実験に先立ち、ガス分析計の応答を調べた結果を Fig. 4 に示した。Fig. 4 の実験条件 ($G_m=260 \text{ mol/m}^2/\text{h}$) ではガス分析計の出力は、通風開始後約 10 分で一定値となったが、一定値となるまでの所要時間は堆積層の高さに関わらずほぼ一定だった。ガス分析計の出力が一

Fig. 5 Relationship between the gas flow rate and the overall mass transfer coefficient of ethanol

Stripping was done at 25°C. Packed height of corn grits was 0.1 m. Ethanol concentration in corn grits was 4.6 wt%. G_m : gas flow rate of stripping, k_{og} : overall mass transfer coefficient. Symbols are the observed data.

Fig. 6 Relationship between the height of packed bed of corn grits and the overall mass transfer coefficient (k_{og}) of ethanol

Stripping was done at 25°C ($G_m=260 \text{ mol/m}^2/\text{h}$). Ethanol concentration in corn grits was 4.6%. z : packed height of corn grits, k_{og} : overall mass transfer coefficient, p^* : relative value of vapor pressure of ethanol ($=p/p_e$). Symbols are the observed data.

定であるということは、堆積層でのエタノールの蒸発速度が一定であることを意味し、さらにコーングリッツ内部から表面へのエタノールの移動速度と動的平衡を保っていると考えられる。(通風時間が長くなると堆積層吹抜けガスの蒸気圧はやや低下したが、これはコーングリッツ全体のエタノール濃度が低下したことによると考えられた)。

Fig. 1 の実験装置で、通風ガスの流速と k_{og} との関係調べた結果を Fig. 5 に示した。一般的にはガスの流速が過ちでなければ(ローディング速度以下では)、充てん塔における物質移動係数はガス流速とともに増大する¹²⁾。Fig. 5 についてもガスの流速をあげると k_{og} が増加する現象がみられた。

また、積層高さ z と k_{og} との関係調べた結果を Fig. 6 に示した。この結果によれば、堆積高さが大きくなると k_{og} の値が小さくなった。これはコーングリッツの圧密により比表面積が小さくなることや、堆積層内のガスの流れが不均一化、あるいはショート・パスすることが原因と考えられた。

Fig. 5, Fig. 6 の結果から通風ガスへのエタノール蒸発速度はガス流速と堆積高さの影響を受けることがわかった。そこで、(7) 式により、堆積層吹抜けガス中のエタノール蒸気圧とこれらの要因との関係を調べた結果を Fig. 7 に示した。この結果から、ストリッピング・バイオリアクターの通常ガス循環速度 ($100 \leq G_m \leq 1,200$)

Fig. 7 Vapor pressure of ethanol in the stripping gas

The vapor pressure of ethanol in the stripping gas was calculated according to the relationships shown in Fig. 5 and Fig. 6. z : packed height of corn grits, p^* : relative value of vapor pressure ($=p/p_e$), G_m : gas flow rate of stripping ($\text{mol/m}^2/\text{h}$).

mol/m²/h) では堆積層の高さが 0.1 m 以上であれば、堆積層吹抜けガスのエタノール蒸気圧はほぼ平衡蒸気圧と見なせることがわかった。

2) 発酵ガス中のエタノール蒸気圧の測定

実際の発酵試験では原料が溶解して半固体状態となったため、堆積層の気・固相の接触面積が変動して k_{og} の値も変化することが予想された。一方、コンデンサー出口ガスをガス分析計で調べるとエタノール蒸気が含まれていた。したがって、堆積層吹抜けガスは全凝縮せず、未凝縮エタノール蒸気を含むガスが発酵槽に再循環されるため、堆積層入口ガス中にはエタノール蒸気が含まれることがわかった。そこで、実装置での発酵試験において発酵槽吹抜けガスに含まれるエタノール蒸気圧を測定し、(4) 式により計算で求めた平衡蒸気圧と比較した。なお、原料は連続的に搅拌され、かつ発酵槽底部にたまる液が強制循環されているため、原料堆積層内部の濃度分布はないものとみなした。30°C の発酵試験で測定を行なった結果を Fig. 8 に示した。

Fig. 8 によれば測定値は計算による平衡蒸気圧とほぼ一致した。したがって実装置を用いた試験において、発酵槽吹抜けガス中のエタノールの蒸気圧は、堆積層のエタノール濃度にたいする平衡蒸気圧とみなしてよいことがわかった。

3) コンデンサーにおけるエタノール蒸気の凝縮速度

②の要因については、40°C で行った発酵試験の結果に基づき、以下のように検討した。まず、堆積層のエタノールとグルコースの実測データに基づき、(4) 式か

Fig. 8 Vapor pressure of ethanol in the outlet gas of fermentor of the stripping bioreactor

Fermentation was done at 30°C, using 10 kg corn grits. p : vapor pressure of ethanol (○: observed data, ●: calculated data by eq. (4)), C_p : ethanol concentration in the packed bed (—x—), C_g : glucose concentration in the packed bed (—□—).

Fig. 9 Condensation of stripped ethanol at the condenser of the stripping bioreactor

Fermentation was done at 40°C, using 10 kg corn grits. C_p : ethanol concentration of condensate (○: observed data, ●: estimated data assuming complete condensation of vapors), C_p' : ethanol concentration in the packed bed (—x—), p : vapor pressure (△: ethanol, calculated by eq. (4), ▲: water, calculated by Laoult's law).

ら堆積層吹抜けガスに含まれる蒸気の組成を計算した。つぎに、この蒸気がコンデンサーで全凝縮すると仮定した場合のエタノール濃度を計算して、実測値と比較した。結果を Fig. 9 に示した。

Fig. 9 において、凝縮液の実測エタノール濃度は、コンデンサーに流入した蒸気が全凝縮すると仮定した場合の濃度よりも低く、平均するとその約 2/3 の濃度であり、既報^{1,2)}の結果を裏付けた。そこで本実験について、コンデンサーにおけるそれぞれの蒸気のエタノールにたいして実際に得られた凝縮液のそれぞれモル量の比を凝縮率と定義してこれを計算した。実験結果によればエタノールが 0.43、水が 0.75 の凝縮率となり、エタノール蒸気の凝縮率は水蒸気の 3/5 程度であることがわかった。このように凝縮率が異なる理由は、非凝縮性ガス(炭酸ガス)の存在下においては、凝縮界面(ガス境界)中を凝縮性蒸気(エタノール、水)が拡散移動する際、それぞれの拡散係数に差があるためと推定される。文献¹³⁾により炭酸ガス中における拡散係数を調べると、0°C、1 気圧においてエタノールと水についてそれぞれ 0.0685、0.1387 (cm²/sec) である。つまりエタノールの炭酸ガス中の拡散係数は水の約 1/2 であり凝縮率の実測データはこれに近い値を示した。若干の相違はコンデンサーの入口と出口とでは凝縮面のガス組成が変化することによると考えられる。

以上の結果から、堆積層吹抜けガス中の蒸気はコンデンサーで全凝縮しないこと、またエタノールと水とは蒸気の凝縮率が異なることがわかった。さらに、蒸気が

全凝縮しない条件では凝縮液のエタノール濃度が、気液平衡関係に基づいて計算した値よりも低い濃度となることが確かめられた。

要 約

ストリップング・バイオリアクターにおけるエタノールの回収速度について検討した。

1. 25°Cにおける低濃度のエタノール水溶液の平衡蒸気圧を調べた。また平衡蒸気圧に対する溶液中のグルコースの効果を調べた。

2. 発酵槽出口ガスは堆積層の液中エタノール濃度とほぼ平衡状態にあった。

3. コンデンサーにおけるエタノール蒸気の凝縮率は水蒸気よりも小さく、このために凝縮液のエタノール濃度が、気液平衡関係に基づいて計算した値よりも低い濃度(約 2/3)となった。これは凝縮面に生ずるガス境界膜における水とエタノールの拡散係数の違いによるものと推定した。

記 号

C : solubility of gas, mol/l

C_s : concentration of solute, mol/l

C_p : concentration of ethanol, mol/l

G_m : gas flow rate, mol/m²/h

H : Henry constant, mmHg·l/mol

k_{og} : overall mass transfer coefficient, mol/m³/h

k_s : coefficient of solute-effect, -

p : vapor pressure, mmHg or mol/m³

p_e : equilibrated vapor pressure, mmHg or mol/m³

p^* : relative value of vapor pressure ($=p/p_e$), -

z : height of packed bed of material, m

Abbreviations, 'o' and 'w' mean initial value and the value in pure water, respectively.

文 献

- 1) K. SATO, K. NAKAMURA, S. SATO : *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 1312 (1985)
- 2) K. SATO, S. MIYAZAKI, N. MATSUMOTO, K. YOSHIZAWA, K. NAKAMURA : *J. Ferment. Technol.*, **66**, 173 (1988)
- 3) 佐藤和夫, 宮崎伸一, 吉沢 淑 : 醸協, **83**, (8) 559 (1988)
- 4) K. SATO, K. YOSHIZAWA : *J. Ferment. Technol.*, **66**, 667 (1988)
- 5) 関口正光 : 日食工誌, **30**, 257 (1983)
- 6) 化学工場便覧 (改訂四版) : p.40, 丸善 (1978)
- 7) 佐藤和夫, 吉沢 淑 : 醸協, **84**, (1) 47 (1989)
- 8) 佐藤和夫, 近藤恭一, 太田剛雄, 吉沢 淑, 中村 欽一 : 醸協, **80**, (8) 553 (1985)
- 9) 藤田重文 : 化学工学, **27**, 270 (1963)
- 10) 化学工学便覧 (改訂四版) : p.572, 丸善 (1978)
- 11) D. W. VAN KREVELEN, P. J. HOFTHIJZER : *Chim. Ind. XXI^{eme} Congr. Int. Chim. Ind.*, p168 (1948)
- 12) 化学工学便覧 (改訂四版) : p.530, 丸善 (1978)
- 13) *Int. Critic. Tables* : vol. V, p62, McGraw-Hill, New York (1929)