

# 無機膜を活用するアルコール濃縮技術

池 上 徹

## Pervaporative Concentration of Alcohols from Aqueous Solutions Using Inorganic Membranes

Toru Ikegami

(2017年11月22日受理)

### 1. はじめに

現在の人類の社会生活では、エネルギー生産においても化学品製造においても原油に代表される化石燃料に依存している。近年、シェール革命と呼ばれるように、シェールオイルやオイルサンド等の非在来型石油類似資源開発が著しく進歩していることによって、当面、有限資源である石油の枯渇を心配する必要はないと考えられる。

一方、我が国で排出される年間約12億トンの二酸化炭素のうち、産業部門および運輸部門からの排出がそれぞれ34%、17%を占めている<sup>1)</sup>。また、我が国で消費される石油の約23%が化学品製造用原料<sup>2)</sup>として使用されている。

将来的な化石資源の枯渇、ならびに大気中の二酸化炭素濃度の上昇と関連づけられ深刻化している地球温暖化の現状<sup>3)</sup>を鑑みると、液体燃料生産や化学品原料としてバイオマスを有効(積極的)活用することは、サステイナブルな社会を実現するためには極めて重要である。例えば、エタノール(EtOH)やノルマル-ブタノール(*n*-BuOH)といった発酵アルコールを積極的に活用することは、これらの対応策の一つである。わが国ではエネルギー供給構造高度化法において、2017年度までに石油精製業者によるバイオエタノールの利用を原油換算で年間50万KLとする目標を掲げている<sup>4)</sup>。

本稿では、膜分離技術を用いて(バイオマスを原料とする)低濃度発酵アルコールを高選択的に分離濃縮する研究開発を解説する。

### 2. 非可食部のバイオマスを活用する発酵生産物

石油代替液体燃料として活用されているものとして(バイオ)エタノールがよく知られている。このエタノール生産は、糖類から酵母を用いる発酵法によって行われるのが一般的である。二酸化炭素排出量を抑制するためにバイオ燃料(バイオマスに由来するエネルギー資源)を活用する国際的な取り組みが広がった当初、その原料はサトウキビやとうもろこしといった可食性の農作物であったが、“食糧不足を招く”ことへの危惧から、現在では食料と直接競合しない非可食部バイオマス(木や草のリグノセルロースを中心とするバイオマス)からエタノールを生産する取り組みが、セルロースの糖化法の開発を含めて加速されている。

エタノールはそのままガソリンに混合して使用方法以外に、石油製造過程の副生物であるイソブテンとの反応によってエチル・ターシャリー・ブチル・エーテル(ETBE)に変換され、オクタン価向上剤としてガソリンに添加して使用される<sup>5)</sup>。わが国の石油精製業者は、バイオ燃料とガソリンの混合においてETBE方式を採用している。一方、ブタノールもエタノールと同様に発酵生産が可能であり、さらにはエタノールと比較して密度、発熱量が大きいことから燃費の点で有利である。これらの液体燃料としての特性を表1<sup>6,7)</sup>に示す。さらに、オリゴマー化や水素化によりブタノールは容易にジェット燃料へ転換可能なことから航空機燃料素材の一つとしても注目が高まっている。

別刷請求先: 池上 徹, 中村学園大学栄養科学部フード・マネジメント学科, 〒814-0198 福岡市城南区別府5-7-1

E-mail: [ikegami-tr@nakamura-u.ac.jp](mailto:ikegami-tr@nakamura-u.ac.jp)

<sup>1)</sup> [http://www.jccca.org/home\\_section/homesection01.html](http://www.jccca.org/home_section/homesection01.html) (2017年9月5日)

<sup>2)</sup> <http://www.nedo.go.jp/content/100749257.pdf> (2017年9月5日)

<sup>3)</sup> <http://www.sankei.com/life/news/170531/lif1705310063-n1.html> (2017年5月31日)

<sup>4)</sup> [http://www.paj.gr.jp/from\\_chairman/data/20120719\\_c.pdf](http://www.paj.gr.jp/from_chairman/data/20120719_c.pdf) (2017年10月31日)

<sup>5)</sup> <http://www.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g60206c05j.pdf> (2017年9月5日)

表1 各種液体燃料の特性<sup>6,7)</sup>

	エタノール	n-ブタノール	iso-ブタノール	ETBE <sup>*1</sup>	ガソリン	軽油
示性式等	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> - C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub> - C <sub>20</sub>
分子量	46	74	74	102		
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.789	0.810	0.802	0.749	0.72 - 0.76	0.81 - 0.85
沸点, °C	78	118	108	72	30 - 220	150 - 380
発熱量 <sup>*2</sup> , MJ/kg	26.7	33.2	33.0	37.8	43.2	42.7
オクタン価	120	92 - 94	104	118	90 - 91	
含酸素量, wt%	34.8	21.6	21.6	15.7		
水への溶解性	相溶	可溶: 77 (g/L)	可溶: 87 (g/L)	微溶: 12 (g/L)	難溶	難溶

<sup>\*1</sup> エチル・ターシャリー・ブチル・エーテル、<sup>\*2</sup> 低位発熱量

これら発酵アルコール生産の原料として期待される木質バイオマスは、セルロース (25~50%) やヘミセルロース (15~40%)、リグニン (10~30%) で構成されており<sup>8)</sup>、その中の単糖としては C<sub>6</sub>糖 (構成炭素数が6個の糖、主にグルコース) や C<sub>5</sub>糖 (構成炭素数が5個の糖、主にキシロース) である。エタノール発酵に用いられる代表的な酵母 *Saccharomyces cerevisiae* は C<sub>5</sub>糖からエタノールを生産することができない。したがって、キシロースからエタノールを生産するためには、遺伝子組み換え微生物の育種 (開発) が不可欠となる<sup>9)</sup>。一方、クロストリジウム属細菌は、その遺伝子を組み換えずにグルコースやキシロースからブタノールを生産することが可能である。

さらには、化学品原料の多様化に取り組み、脱石油化を実現することは化学産業にとっても重要な課題である。その魅力あるターゲットとしてポリエチレン、ポリプロピレンといった汎用性の高いプラスチックの原料転換を図る研究開発<sup>7, 10)</sup> が取り組まれた。これは、バイオマスからエチレン、プロピレンを100万トン規模で生産するプロセスの構築を目的としたものである。当該研究開発は、(i) バイオエタノールを脱水してエチレンに変換するプロセスの実用化に向けた技術開発、(ii) アセトン・ブタノール発酵菌によるイソプロパノール発酵技術開発、(iii) メソ多孔体やゼオライトを触媒として (エタノールを出発原料とする) エチレンからプロピレンを生産するプロセスにブタノールを共存させることによる効

率化、を具体的な目的としたものである。いずれの開発課題においても、エタノールやブタノールは重要な化合物となっている。

### 3. バイオアルコールの精製プロセス

発酵法によって生産されるエタノール及びブタノールの最大濃度は、それぞれ15%、1.5%程度でしかなく、これらアルコールの細胞毒性に起因するものである (生成物阻害)。したがって、石油代替の液体燃料や化学品原料として利用するためには最終的に濃縮・脱水工程が必要であり、この目的のために使用される一般的な技術は蒸留法である。

この方法では、混合物を加熱して発生させた蒸気を凝縮してエタノールあるいはブタノールを回収することから非常に大きなエネルギー投入が必要となり、これには水の顕熱と蒸発潜熱が大きく寄与している。例えば、5%エタノールを含む発酵液から無水エタノールを生産するために必要なエネルギーは、15.4 MJ/kg-EtOH<sup>11)</sup>、また0.5%ブタノール水溶液を無水化するためには79.5 MJ/kg-BuOH<sup>12)</sup> のエネルギーが必要である。このようなことから、蒸留法による低濃度アルコール水溶液の精製工程は、エネルギー多消費型プロセスであると言われている。

したがって、発酵液のような低濃度アルコール溶液を対象とする場合には、回収を目的とするアルコールのみ

<sup>6)</sup> 平成20年度調査報告書 08009333-0 セルロース系バイオマスを原料とするブタノールの生産技術及び利用に関する新動向調査 (平成21年3月 (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構)

<sup>7)</sup> <http://www.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g80326c05j.pdf> (2017年10月31日)

<sup>8)</sup> Ruiz, H.A., Rodríguez-Jasso, R.M., Fernandes, B.D., Vicente, A.A., and Teixeira, J.A. (2013). Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 35-51.

<sup>9)</sup> 蓮沼誠久, 石井純, 荻野千秋, 近藤昭彦. (2015). バイオリファイナリーの現状と展望 バイオマスからの化学品・燃料の生産, 化学と生物, 53(10), 689-695.

<sup>10)</sup> 杉紀男. (2007). バイオマスコンビナート構想—バイオマスの石化原料への展開—, 未来材料, 7(1), 18-23.

<sup>11)</sup> 岩崎博, 野中寛, 松村幸彦, 山田興一. (2005). バイオエタノール精製プロセスの合理化, *J. Jpn. Inst. Energy*, 84, 852-860.

<sup>12)</sup> Matsumura, M., Kataoka, H., Sueki, M., and Araki, K. (1988). Energy saving effect of pervaporation using oleyl alcohol liquid membrane in butanol purification. *Bioprocess Eng.*, 3, 93-100.

を高選択的に分離するプロセスが強く求められる。蒸留法以外の分離精製方法としては、液-液抽出法、吸着法、ガストリップング法、膜分離法などの報告がある。浸透気化分離法（Pervaporation method；以下では、PV法と略す）は、膜分離法の一つであり、分離膜の両側における物質の蒸気圧差を利用して分離する方法である。その原理を図1に示す。

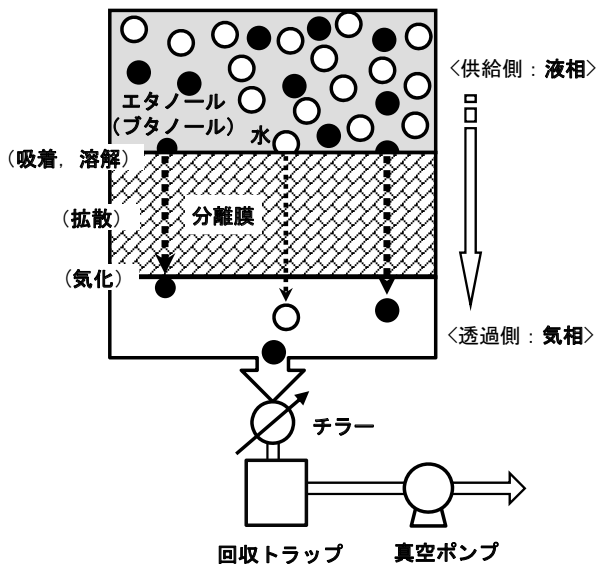


図1 浸透気化分離法の原理

分離膜を介して、片側に発酵液などの混合液を供給し、その反対側を真空ポンプで減圧にする、あるいは不活性なスイープガスを流す。このことによって、分離膜中を移動し、分離膜から脱着した分子は気化しており、その蒸気をチラーによって冷却することによって凝縮させて回収する方法である。分離機構は、溶解—拡散、吸着—拡散と言われている。透過する分子が膜に溶解（吸着）し、分離膜内を拡散する過程において、当該分子と膜との親和性（溶解度）や拡散速度の差によって選択性が生じる。また、揮発性がない（気化しない）化合物（例えば、発酵原料糖、塩類、微生物細胞等）は分離膜を透過することはない。この分離プロセスは液体から気体へと相変化を伴うことを大きな特徴としており、主要なエネルギーは透過する物質（分子）の蒸発潜熱、および透過蒸気を凝縮するためのチラー電力である。

PV法によって水溶液中のエタノールやブタノールを分離対象とする場合、これらアルコールの方が水よりも

極性が高い（例えば、凝集エネルギー密度の平方根で定義される溶解度パラメーターはその値が大きいほど極性が強く、各々23.5（ブタノール）、26.4（エタノール）、47.8（水）(MPa)<sup>1/2</sup>である）ことから、エタノールやブタノールの優先的回収には疎水性分離膜を活用することが必要である。

これらアルコールを分離膜を用いて選択的に除去できれば、当該技術の活用はさらに広がる。上述のようにエタノールやブタノールには細胞毒性があることから、それらが発酵過程で蓄積することによって生成物阻害が惹起される。しかしながら、分離膜を用いる工程とアルコール発酵工程とを一体化することによって、生産されるアルコールを発酵槽から連続的に取り出すことが可能となり、結果的に発酵速度の低下を回避できる。

#### 4. 分離膜と選択性

分離膜の素材は無機系と高分子系に大別され、無機系の膜は耐薬品性、耐熱性や機械的強度などの点で等高分子系のものよりも優れる。アルコール（エタノール、ブタノール）/水系の溶液を対象とする分離の場合、高分子系の疎水性分離膜として一般的に用いられているのは、ポリジメチルシロキサン（シリコーンゴム）膜<sup>13-15</sup>である。シリコーンゴム膜内にシリカライト-1を分散させることでこれらアルコールの選択性が高くなることも知られている<sup>16-19</sup>。これは、シリカライト-1がエタノールやブタノールの吸着量が多い<sup>20</sup>ことに起因する。

また、シリカライト-1膜をシリコーンゴムでコーティングすることは、シリカライト-1膜のエタノール

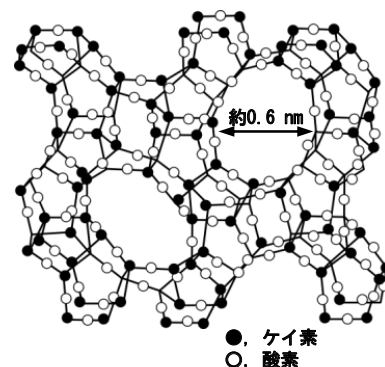


図2 シリカライト-1の骨格構造

<sup>13)</sup> Ikegami, T., Kitamoto, D., Negishi, H., Iwakabe, K., Imura, T., Sano, T., Haraya K., and Yanagishita, H. (2004). Reliable production of highly concentrated bioethanol by a conjunction of pervaporation using a silicone rubber sheet-covered silicalite membrane with adsorption process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 896-901.

<sup>14)</sup> 榊啓二, 根岸秀之, 池上徹. (2009). ブタノール発酵と膜技術, *環境浄化技術*, **8**(7), 20-24.

<sup>15)</sup> Bøddeker, K.W., Bengtson, G., and Pingel, H. (1990). Pervaporation of isomeric butanols. *J. Membr. Sci.*, **54**, 1-12.

<sup>16)</sup> te Hennepe, H.J.C., Bargeman, D., Mulder M.H.V., and Smolders, C.A. (1987). Zeolite-filled silicone rubber membranes. Part I. Membrane preparation and pervaporation results. *J. Membr. Sci.*, **35**, 39-55.

表2 膜分離性能の比較

膜サンプル	シリコーンゴム フィルム		シリカライト-1 分散シリコーン ゴムフィルム		シリカライト-1膜	シリコーンゴム コーティングした シリカライト-1膜
	A <sup>13, 14)</sup>	B <sup>15)</sup>	C <sup>17)</sup>	D <sup>18)</sup>	E <sup>22)</sup>	E <sup>22)</sup>
供給液：エタノール, wt%	5		5		5	5
分離温度, °C	30		22		30	30
分離係数	9		34		76	79
透過液濃度, wt%	33		64		80	81
全透過流束, g/m <sup>2</sup> h	87		150		320	270
供給液： <i>n</i> -ブタノール, wt%	1	1	1	1	1	1
分離温度, °C	30	50	30	50	45	45
分離係数	56	58	86	111	325	465
透過液濃度, wt%	36	37	46	53	77	84
全透過流束, g/m <sup>2</sup> h	92	70	63	191	45	38

$$\text{全透過流束 (g/m}^2\text{h)} = \text{透過液の重量 (g)} / \{ \text{有効膜面積 (m}^2\text{)} \times \text{回収時間 (h)} \}$$

に対する選択性を向上させる簡便な方法として非常に有効であり<sup>21)</sup>、ブタノールに対しても選択性が向上する<sup>22)</sup>。

シリカライト-1の構造を図2に示す。シリカライト-1はゼオライトの一種であり、その成分としてアルミ成分を含まず、シリカ成分（二酸化ケイ素）のみであること、結晶中に約0.6 nmの微細な孔を持つことを特長としており、ゼオライトの中では疎水性が非常に高い物質である。

アルコール/水系を対象として、シリコーンゴムフィルム、シリカライト-1結晶粉末を分散させたシリコーンゴムフィルム、シリカライト-1膜、およびシリコーンゴムコーティングしたシリカライト-1膜のアルコール選択性を表2に示す。

分離膜の性能の指標の一つである分離係数は、以下のように定義される。

$$\alpha = (P_b/P_w) / (F_b/F_w)$$

$\alpha$ , 分離係数;  $P_b$ , 透過液のブタノールの濃度;  $P_w$ , 透過液の水の濃度;  $F_b$ , 供給液のブタノールの濃度;  $F_w$ , 供給液の水の濃度

例えば、5 wt% エタノール水溶液から80 wt% のエタ

ノール水溶液が回収された場合、当該分離膜のエタノール選択性（分離係数）は76である。

ブタノールはエタノールのように水と任意の割合で混和することはなく、その水溶液は限られた濃度範囲でしか均一相とならない。すなわち、ブタノール濃度が7.7～79.9 wt%の水溶液は、二相に分離する<sup>23)</sup>。具体的には、図3に示すように、20 wt%の水がブタノールに溶解しているブタノール相（上層）と8 wt%のブタノールが水に溶解している水相（下層）が形成される。

表2に示したようにシリコーンゴムにシリカライト-1結晶粉末を分散させて調製した分離膜は、シリコーン

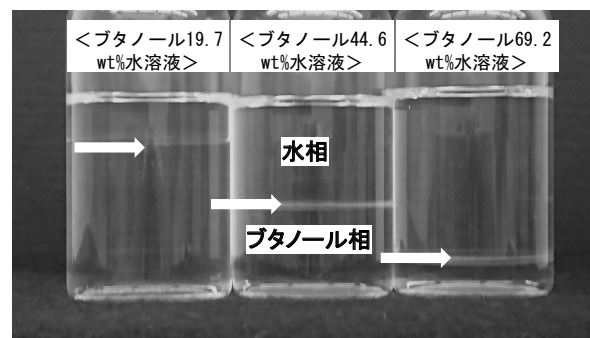


図3 *n*-ブタノールの濃度に依存する水溶液の相分離

<sup>17)</sup> Jia, M.D., Peinemann, K.V., and Behling, R.D. (1992). Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes. *J. Membr. Sci.*, **73**, 119-128.

<sup>18)</sup> Huang, J., and Meagher, M.M. (2001). Pervaporative recovery of *n*-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes. *J. Membr. Sci.*, **192**, 231-242.

<sup>19)</sup> Fangfang, L., Li, L., and Xianshe, F. (2005). Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation. *Sep. Purif. Technol.*, **42**(3): 273-282.

<sup>20)</sup> Groot, W.J., van der Lans, R.G.J.M., and Luyben, K.Ch.A.M. (1992). Technologies for butanol recovery integrated with fermentations. *Process Biochemistry*, **27**(2), 61-75.

<sup>21)</sup> Matsuda, H., Yanagishita, H., Negishi, H., Kitamoto, D., Ikegami, T., Haraya, K., Nakane, T., Idemoto, Y., Koura, N., and Sano, T. (2002). Improvement of ethanol selectivity of silicalite membrane in pervaporation by silicone rubber coating. *J. Membr. Sci.*, **210**, 433-437.

<sup>22)</sup> Negishi, H., Sakaki, K., and Ikegami, T. (2010). Silicalite pervaporation membrane exhibiting a separation factor of over 400 for butanol. *Chem. Lett.*, **39**, 1312-1314.

ゴムと比較してブタノール選択性が向上するものの、1 wt% 程度の水溶液から透過液中のブタノール濃度が80 wt% 以上となるような高い選択性を示す分離膜としては、シリカライト-1膜、あるいは当該膜をシリコンゴムコーティングした膜以外の報告はこれまでのところ見当たらない。このようにシリカライト-1膜のブタノール選択性は極めて高い。

しかしながら、水を全く透過させずに、かつエタノールやブタノールといったアルコールのみを透過させる高選択性の疎水性膜は、現段階で開発されていない。したがって、一段階のPVプロセスのみで、低濃度アルコール（水）溶液から無水アルコールを生産することはできないが、その次の工程で親水性膜を用いるPV法を適用することによって、シリカライト-1膜（シリコンゴムコーティングした膜も含む）を透過した凝縮液を（蒸留工程を経ずに）無水化することが可能である。その概要を図4に示す。

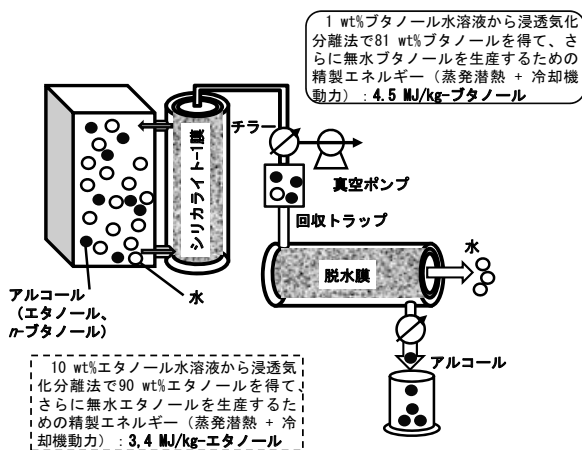


図4 アルコール高選択性浸透気化膜を用いた無水アルコール生産システム

低濃度アルコール（エタノール、ブタノール）水溶液からアルコールの連続抜き取りによる無水ブタノール生

産にかかる所要エネルギーについて、PV法での蒸発潜熱（アルコールが液体から気体に状態変化するときの熱量）と、気体のアルコールを冷却凝縮するための電力（チラーの電力）の合計として算出を試みた。ここで、チラー電力は成績係数（取る熱量/機器の所要エネルギー）を2とし、熱から電力への変換効率を0.37として熱換算した。例えばブタノール精製に必要なエネルギーは、1 wt% から約81 wt% に濃縮できる分離膜を使用する場合、4.5 MJ/kg-ブタノールとなり、これはブタノールの持つ発熱量の約14%となる。また、10 wt% のエタノールを90 wt% に濃縮できる場合には、3.4 MJ/kg-エタノールとなる。このように蒸留法による精製の場合と比較して、極めて省エネルギー化されたプロセスである。

一方、一段階のPV法で回収したブタノール水溶液が80 wt% 未満の場合には、上述のようにその回収液は二相分離することから、当該分離膜を透過したブタノールをすべて無水化するためには、各々の相を脱水することが必要となり、複雑なシステムを構築せざるを得ない<sup>22)</sup>。

したがって、分離係数は透過液の濃度のみならず供給液の濃度に依存して変動するが、1 wt% ブタノール水溶液を供給液としてブタノールの分離係数400を示すこと（透過液が約80%ブタノール液）が、今後の分離膜の開発時の性能の一つの目安になると考えられる。

## 5. アルコール発酵系へのシリカライト-1膜の適用における課題

実発酵液中には、アルコール以外にも発酵副産物、発酵原料である糖類、発酵微生物細胞、添加された塩類や栄養源に由来するペプチド類、アミノ酸類、ビタミン類等の種々の化合物が共存している。したがって、これらが分離膜の性能に及ぼす影響を明らかにするとともに、

表3 共存する有機酸がアルコールの分離性能に及ぼす影響<sup>24, 25)</sup>

供給液		供給液	
エタノール, wt%	5	n-ブタノール, wt%	1
コハク濃度, wt%	0.1	酪酸濃度, wt%	0.1
pH	7	pH	7
温度, °C	30	温度, °C	45
透過液		透過液	
エタノール, wt%	81	n-ブタノール, wt%	87
全透過流束, g/m <sup>2</sup> h	205	全透過流束, g/m <sup>2</sup> h	32

<sup>23)</sup> Adriano, P. M., and Rubens, M. F. (2012). Improvements in Biobutanol Fermentation and Their Impacts on Distillation Energy Consumption and Wastewater Generation, *Bioenerg. Res.*, 5, 504-514.

<sup>24)</sup> Ikegami, T., Negishi, H., Kitamoto, D., Sakaki, K., Imura, T., Okamoto, M., Idemoto, Y., Koura, N., Sano, T., Haraya, K., and Yanagishita, H. (2005). Stabilization of bioethanol recovery with silicone rubber-coated ethanol-permselective silicalite membranes by controlling the pH of acidic feed solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 381-387.

それらへの対処法を検討することが求められる。シリカライト-1膜の分離性能に顕著な負の効果を与える因子として、これまでに有機酸が明らかになっている<sup>24, 25)</sup>。具体的には、エタノール発酵液のコハク酸、ブタノール発酵液では酪酸であり、これらがアルコール分離性能に及ぼす影響を表3に示す。これら有機酸分子がシリカライト-1膜に吸着することによって、アルコール(エタノール、ブタノール)分子の膜透過が阻害されている。

これら有機酸はその水溶液のpHに応じて分子の解離状態が変化する。その解離曲線を図5に示す。主要な有機酸水溶液のpHとシリカライト-1結晶へ吸着された有機酸量との関係を表4に示す。

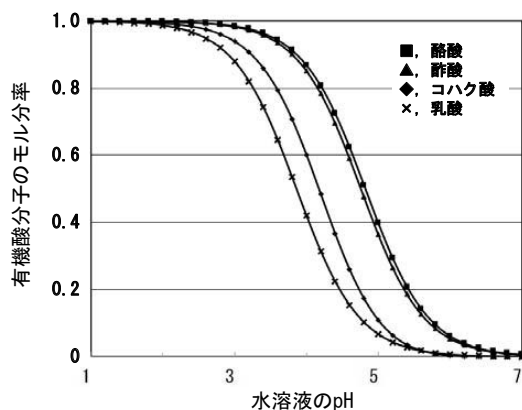


図5 pHと有機酸分子のモル分率との関係

表4 各種有機酸のシリカライト-1への吸着量<sup>24, 25, 28)</sup>

	吸着量, mg/g-シリカライト-1
コハク酸	2 (at pH 6.9) ~ 23 (at pH 4.8)
酪酸	3 (at pH 7.1) ~ 10 (at pH 5.0)
乳酸	5 (at pH 7.0) ~ 16 (at pH 3.9)
酢酸	0.6 (at pH 6.0) ~ 6 (at pH 3.6)

これらのことを考慮すれば、これら有機酸を含むアルコール水溶液を分離対象とする場合には、共存している有機酸が解離したイオン型で存在する割合が大きくなるpH付近に制御することによって、疎水性シリカライト-1結晶への有機酸の吸着量を大きく低減できることが明らかである。シリカライト-1膜へ有機酸が吸着するイ

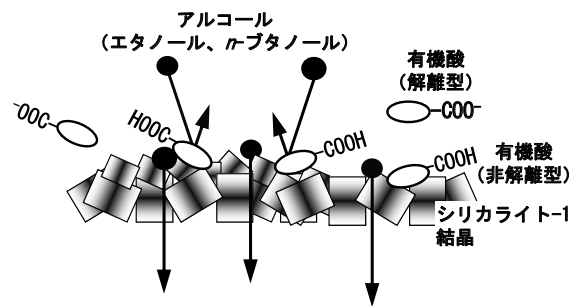


図6 シリカライト-1結晶への有機酸の吸着によってアルコールの膜透過が阻害されるイメージ

メージを図6に示す。

また、シリコンゴムにコハク酸は吸着されないこと<sup>26)</sup>も考慮すると、シリコンゴムコーティングしたシリカライト-1膜を浸透気化膜として用い、有機酸を含有する発酵液を供給する場合は、そのpHを中性付近に制御することが、有機酸の影響を回避するための有効な対処法であると言える。

この他にも有機酸の吸着によって惹起される分離性能の低下を回避する方法として、イオン交換樹脂等を用いて吸着除去すること、有機酸を生産しない発酵微生物を探索・開発し、活用する、等の対処が考えられる。酵母 *Candida krusei*、あるいは細菌 *Zymomonas mobilis* を活用することによってコハク酸含有量を低減したエタノール発酵液を調製することが可能であり、それらの発酵液を対象としたPV法ではシリカライト-1膜の分離性能の低下が軽減されることがこれまでに報告されている<sup>27, 28)</sup>。

アルコール発酵の際に培地に添加されるペプチド類、アミノ酸類、ビタミン類等を含む栄養源もまた分離性能(選択性、および透過流束)の低下に寄与している。分離膜の性能低下を軽減する観点から、それら栄養源の使用量は発酵生産性を考慮しつつ低減化することが必要となっている<sup>27-29)</sup>。同時に、各々の化合物が具体的にどのような効果を分離性能に及ぼしているかについては、今後解明していかなければならず、その上で性能回復方法の検討を進めることも不可欠である。

## 6. 今後の分離膜の開発の課題

N-ブタノールの異性体である iso-ブタノールのオク

<sup>25)</sup> Ikegami, T., Negishi, H., and Sakaki, K. (2011). Selective separation of *n*-butanol from aqueous solutions by pervaporation using silicone rubber-coated silicalite membranes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**, 845-851.

<sup>26)</sup> Ikegami, T., Kitamoto, D., Negishi, H., Haraya, K., Matsuda, H., Nitani, Y., Koura, N., Sano, T., and Yanagishita, H. (2003). Drastic improvement of bioethanol recovery using a pervaporation separation technique employing a silicone rubber-coated silicalite membrane. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**, 1006-1010.

<sup>27)</sup> Ikegami, T., Morita, T., Nakayama, S., Negishi, H., Kitamoto, D., Sakaki, K., Oumi, Y., Sano, T., Haraya, K., and Yanagishita, H. (2009). Processing of ethanol fermentation broths by *Candida krusei* to separate bioethanol by pervaporation using silicone rubber-coated silicalite membranes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **84**, 1172-1177.

タン価は104であり、液体燃料としてより優れている。また、*iso*-ブタノールは容易にイソブチレンに変換できることから、ポリエチレンテレフタレートやメタクリル酸メチル等の基幹化学品のベース化合物として期待されている<sup>30)</sup>。このようなことから、*iso*-ブタノールに関しても発酵生産菌の開発が取り組まれている<sup>30,31)</sup>。

シリカライト-1の細孔径では、*iso*-ブタノールは透過できないことから、*n*-ブタノールと同様のPV法での精製を考える場合には、本目的に合致する分離膜の開発が新たに必要となる。*Iso*-ブタノールもまた二相分離する濃度範囲が存在するが、上述したような*n*-ブタノールの精製システムの開発についての考え方は極めて有用であると考えられる。

ゼオライトは、アルカリまたはアルカリ土類金属を含む含水アルミノケイ酸塩であり、その構造固有の細孔を有しており、その細孔径が分子オーダーである。Si/Al比の相違による親疎水性制御と固有の細孔径に基づく分子ふるい作用により高効率な分離が可能であると期待される。

国際ゼオライト学会では、約200種類のゼオライト構造を承認しているが、ゼオライトそのものの利用・応用分野はまだ未開拓であり、製膜されたゼオライトは14種類程度である<sup>32)</sup>。分離膜素材としてだけでなく、イオン交換能、触媒能、吸着能などの特性も利活用しながら、多種多様な物質の製造プロセスの省エネルギー、および低環境負荷の実現にむけてゼオライト膜の開発が今後も進展を続け、大きく貢献できるものと考えている。

<sup>28)</sup> Ikegami, T., Negishi, H., Yanase, H., Sakaki, K., Okamoto, M., Koura, N., Sano, T., Haraya, K., and Yanagishita, H. (2007). Stabilized production of highly concentrated bioethanol from fermentation broths by *Zymomonas mobilis* by pervaporation using silicone rubber-coated silicalite membranes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**, 745-751.

<sup>29)</sup> Ikegami, T., Negishi, H., Nakayama, S., Kobayashi, G., and Sakaki, K. (2014). Pervaporative concentration of biobutanol from ABE fermentation broths by *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* using silicone rubber-coated silicalite-1 membranes. *Sep. Purif. Technol.*, **132**, 206-212.

<sup>30)</sup> 石井純, 蓮沼誠久, 松田史生, 近藤昭彦. (2013). バイオリファイナリー社会に向けた燃料・化学品生産, *安全工学*, **52**(4), 4249-255.

<sup>31)</sup> 玉川英幸, 生嶋茂仁, 吉田聡. (2012). バイオリファイナリーに向けた酵母物質生産系の開発, *生物工学*, **90**(7), 401-406.

<sup>32)</sup> Bowen, T. C., Noble, R. D., and Falconer, J. L. (2004). Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, **245**, 1-33.