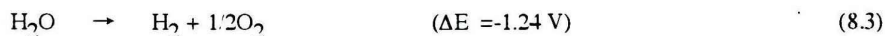
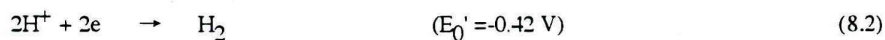
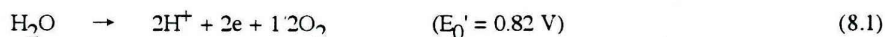


## 第8章 結 言

筆者らが草の葉中から単離した *Enterobacter aerogenes* strain E.82005 は、これまでに知られているどの微生物よりも速い速度で発酵水素発生することが明らかにされた。発酵による水素発生は、基質の持つエネルギーから水素エネルギーへの変換効率が悪い（たとえば、グルコースから水素への変換効率は、*E. aerogenes* では約 8 %）ので、光合成微生物による水素発生に研究者の注意が向き、あまり省みられなかったようである。

しかし、光合成微生物を利用する水素発生では、太陽光が必要だから日中しか水素発生をさせることができない。また、水素発生量は太陽光の受光面積によって制限される。太陽光を利用したエネルギー変換には既に太陽電池があるので、電気分解によって水素を発生する場合と変換効率は常に比較されるであろう。太陽電池のエネルギー変換効率は、理論的にはシリコン単結晶型で 24 %、アモルファス型で 12.5 %、アモルファス多層型で 24 %まで可能であると言われている<sup>1)</sup>。既に実用に供されている太陽電池では、シリコン単結晶型で 12 %、製造コストの安いアモルファス型でも 9.5~11.5 %の変換効率になっている。したがって、光合成微生物を利用した水素発生では、微生物の生命維持装置や生命維持そのものに使用されるエネルギーを考え合わせると、これらの太陽電池の数倍の効率で水素発生ができなければ実用の意味を持たなくなるであろう。

それでは生物が水を分解して 1 モルの水素を発生する変換効率はどれくらいになるであろうか。



生物のエネルギー変換は非常に巧みで、フォトン効率は 100 %と考えられている。図 8-1 の光化学系 I において量子収率が 1 で反応が進むとすると、波長 700 nm の光量子の持つエネルギーは 41 kcal/mol であり[文献3,p24]<sup>2,3)</sup>、1 モルの電子が 1.15 V の酸化還元電位を逆行して得るエネルギーは、

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad [\text{kcal/mol}] \quad (8.4)$$

すなわち 26.5 kcal/mol であるから、光エネルギーの変換効率は約 65 %にも達する。しかし、式 (8.1) ~ (8.3) に示したように、1 モルの水素が発生するためには 2 モルの電子移動が必要である。光化学

## 第8章 結言

系 I で 2 光子、光化学系 II で 2 光子を消費するから、結局 4 光子を消費して 57 kcal·mol のエネルギーを得たことになる。したがって、実際のエネルギー変換効率は高々 35 % 程度にしかならない。このように、光合成水素発生は、実用化された太陽電池による水素発生と比較しても、総合効率で競合するところがある。

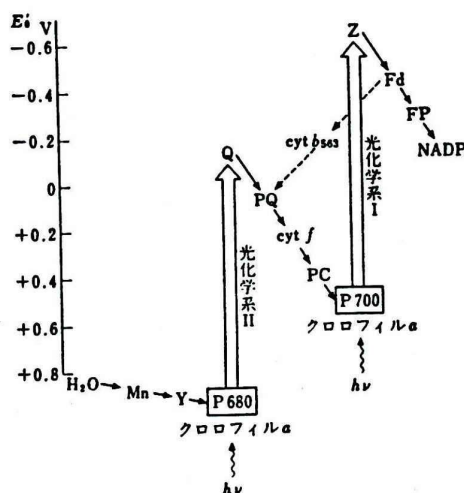


図 8-1 酸素発生型光合成の電子伝達系と電位変化

一方、発酵水素発生は、太陽光を必要としないから終日発生が可能であり、水素発生量も装置体積で効いてくるという利点を持っている。また、水素発生速度に関しても、一般的に光合成微生物より発酵微生物の方が速いので、装置効率を高めている。とりわけ、著者が発見した *Enterobacter aerogenes* E.82005 は 36mmol/(l-culture·h) と非常に速い速度で水素を発生するので、工業的に最も近い水素発生微生物と位置づけることができるであろう。そこで、ガソリンに代わるエネルギーとして既に発酵エタノールが生産されていることを参考に、サトウキビから水素を生産するプロセスの概略を計画し、生産されるエネルギーを計算して工業化の可能性を検討する。

### 8.1 サトウキビを原料とした発酵水素生産のプロセスとエネルギー生産量

考えられる簡単な水素発酵プロセスを図 8.1-1 に示した。サトウキビから発酵基質の砂糖汁を得る行程は、水素発酵もエタノール発酵も製糖行程と同じであると考えられる。製糖工場では、搬入されたサトウキビを粉碎機で粉碎し、通常 4 台の搾り機で砂糖液を搾る。搾りカスのバガスはほぼ

全量ボイラーで燃焼され、発生した蒸気は発電機や蒸発缶で使用されるが、水素発酵の場合蒸発は必要なく、殺菌と保温を兼ねて、搾り汁は60℃程度に加熱して発酵槽に流入することが考えられる。ただし、この熱は発電後の排蒸気で十分賄われる。したがって、バガスの全量は発電に利用することができる。また、発酵槽の攪拌動力は、フィードとの温度差による自然対流と発生したガスの上昇による混合作用で、非常にわずかであると考えられる。発生した気体とオーバーフローした液は気液分離器で廃液と気体に分離し、気体は圧縮機で圧縮して水素と液体二酸化炭素に分離する。一方、廃液はメタン発酵槽に投入してメタンに変換する。これが発酵水素生産のアウトラインである。

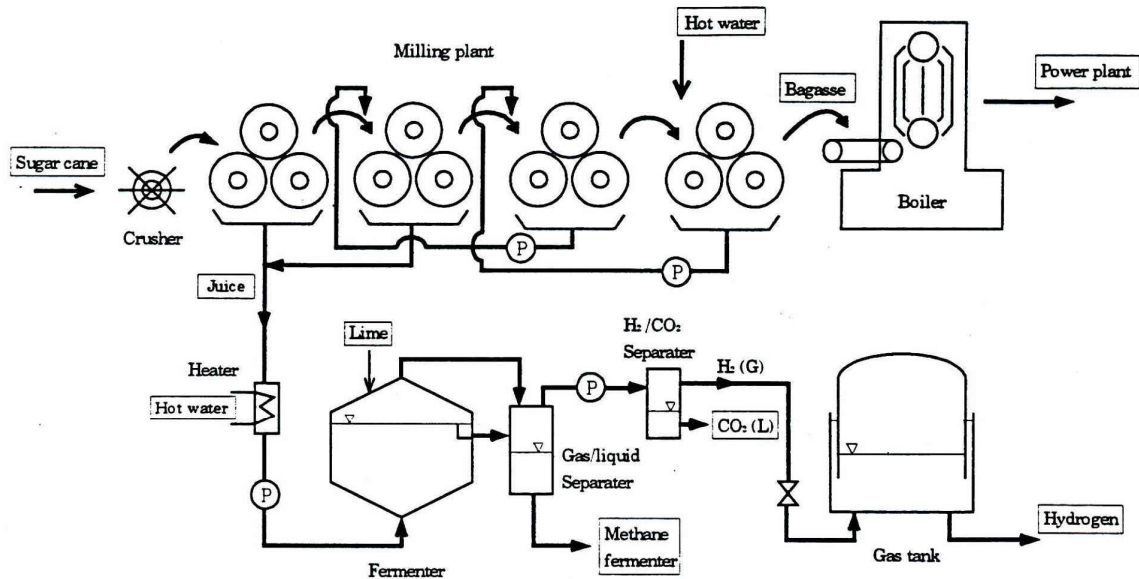


図 8.1-1 連続水素発酵プロセスの流れ図

以上のプロセスをもとに、サトウキビを毎時1トン処理して得られるエネルギーを計算する。製糖工場でのデータを参考にすると、サトウキビは約14%の蔗糖、13%の繊維、71%の水分から成っている。搾汁過程を経て発生するバガスはサトウキビの約25%の重量で、このバガスは重量当たり糖分が約25%、繊維分50%、水分47%の組成であるから、バガスには0.006t/hの蔗糖、0.125t/hの繊維と0.118t/hの水分が含まれる。乾燥バガスの低位燃焼熱を約4300kcal/kgとすれば、水分蒸発の熱量を考慮したバガスの有効発熱量は約2,000kcal/kgとみなせるので、バガスの総燃焼熱は約 $5 \times 10^5$  kcal/hと見積もることができる。

一方、搾汁過程で1トンの温水を加えるとすれば、搾り汁の量と組成はバガスに残った糖と水分を差し引いたものになるので、蔗糖0.134t/h、水1.61t/hが水素発酵槽に供給され、水素の低位発熱量 58.3kcal/mol( $H_2O$ -液体)、蔗糖からの水素収率を2.4 mol/mol-sugarとすると、水素は $20Nm^3/h$ 生成され、その有効燃焼熱は $5.2 \times 10^4$  kcal/hとなる。蔗糖消費率を95%とすれば、発酵廃液中の蔗糖を

含む有機酸量0.096t/hがメタン発酵槽に送られる。メタンの収率を有機酸1kg当たり0.35Nm<sup>3</sup>とすれば、メタンは35Nm<sup>3</sup>/h生成され、低位発熱量は6,00kcal/Nm<sup>3</sup>であるからその燃焼熱は2.0x10<sup>5</sup>kcal/hと見積もられる。

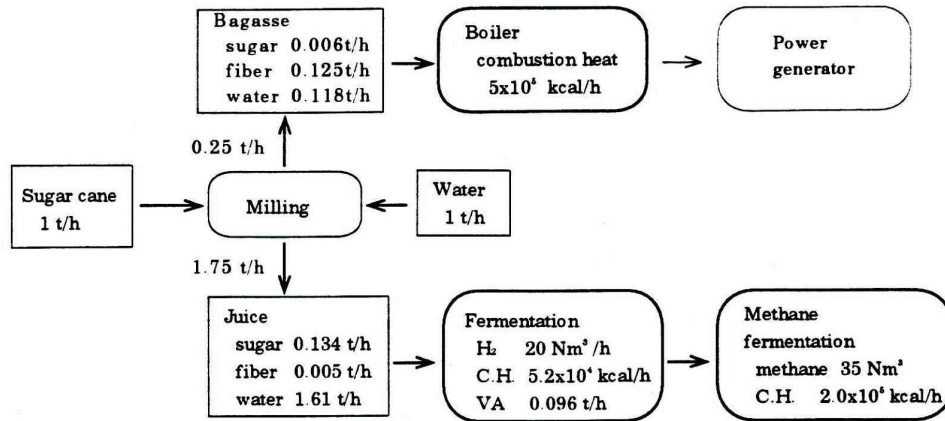


図 8.1-2 水素発酵収支関係

次にエタノール発酵について同様の計算をすると、エタノールの収率を約3.2mol/mol-sugarとみなして、蒸留器に移された発酵液からは99.5vol%のエタノールが約70 l/h得られ、その低位発熱量は3.9x10<sup>5</sup>kcal/hと見積もられる。ただし、蒸留にはバガスを燃焼して燃やして得た蒸気を熱源に使用し、その熱量は蒸留生成されたエタノールの発熱量の約50%に相当する量と考えられているので、バガスの有効燃焼熱は3.3x10<sup>5</sup>kcal/hと見積もられる。蒸留廃液には蔗糖を含む有機酸が0.032t/h残るので、これをメタンに変換すると11Nm<sup>3</sup>/h、6.7x10<sup>4</sup>kcal/hがメタン発酵によって得られるエネルギー量である。

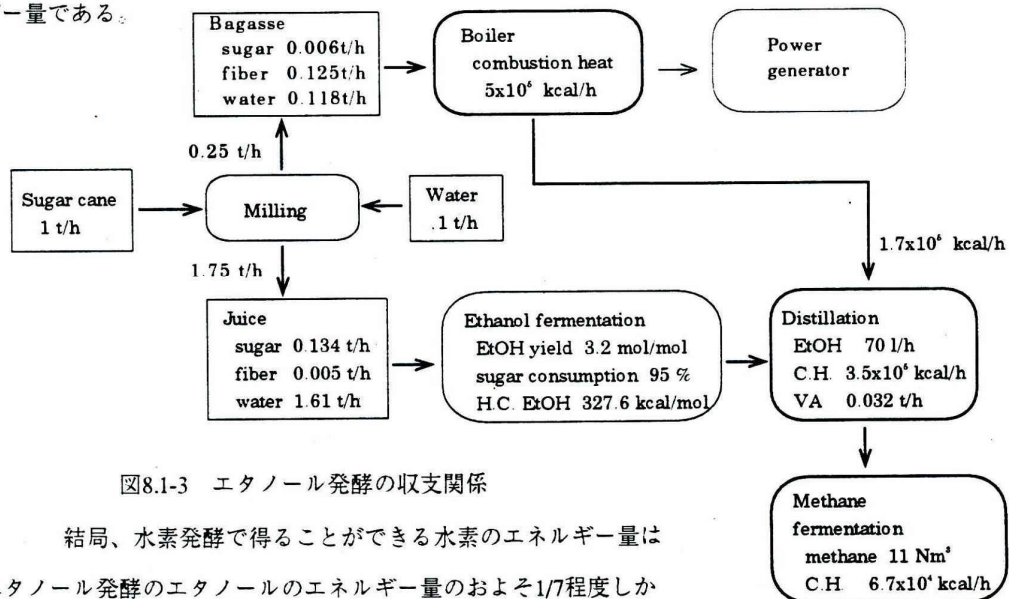


図8.1-3 エタノール発酵の収支関係

結局、水素発酵で得ることができる水素のエネルギー量はエタノール発酵のエタノールのエネルギー量のおよそ1/7程度しか

第8章 結 言

無く、スクロースのエネルギーの多くを有機酸に残している。しかし、総エネルギー量で比べると、表8.1-1 に示すように、どちらの場合にも約 $7.5 \times 10^5$  kcal/hと変わらないことから、水素発酵の場合には水素の収率を高めることとバガスの利用方法の開発が重要な課題となる。

表 8.1-1 1トンのサトウキビから得られる有効エネルギー (単位  $10^4$  kcal/t)

発酵型式	主産物	副産物		総計
		バガス	メタン	
水素発酵	5.2	50	20	75.2
エタノール発酵	35	33	6.7	74.7

8.2 エネルギー基準単価による評価

松田らの試算では、サトウキビ生産を利用したエタノール変換は、ガソリン単価が低いので、ブラジルのように低労賃、疎放生産でなければ経済性を持たないと結論された<sup>4,5)</sup>。しかし、地球環境の悪化が急速に進む現在では、ガソリンの燃焼に対しては環境保護税といった新しい税が課税される可能性があり、また石油の枯渇は、時期はともあれ、必ず起きることであるから、ガソリン単価もエタノールより高くなる時が必ず来る。そこで、エネルギー変換効率が高いといわれているエタノール変換と水素変換の変換効率を比較して、エネルギー単価基準で評価する発酵水素発生の可能性を考えてみる。

(イ) 変換効率比較をするなら、最終利用形態を同じにして考えるべきである。水素の場合燃料電池での発電が考えられるので、エタノールも発電に使用すると仮定する。

(i) 水素発生におけるスクロースからの水素収率は  $2.5 \text{ mol/mol-sucrose}$  (第4章)であるから、スクロースの低位発熱量を  $1235 \text{ kcal/mol}$  とすると、水素の低位燃焼熱の回収は

$$\text{燃焼熱回収率} = (58.3) \times (2.5) / (1235) \times (100) = 11.8 \%$$

しかし、燃料電池の燃料として水素を使用するときは自由エネルギーが最大利用エネルギーとなるから、燃料電池の総合効率を非常に高く見積もって  $80 \%$  とすると (文献 6, p34~37)

$$\text{エネルギー効率} = (56) \times (2.5) \times (0.8) / (1235) \times (100) = 9.1 \%$$

(ii) エタノールの収率は約  $1.6 \text{ mol mol-glucose}$  (文献 7, p.70) であるから、スクロースからの収率を  $3.2 \text{ mol/mol-sucrose}$  とする。エタノールを蒸留するために、生成エタノールのエネルギーの約  $50 \%$ <sup>8)</sup> のエネルギーが使用されるので、これを考慮すると、エタノールの低位燃焼熱の回収は

$$\text{燃焼熱回収率} = (297) \times (3.2) / (1235) \times (100) = 77.0 \%$$

しかし電気エネルギーへの変換効率は、大型火力発電のエネルギー利用効率を  $39 \%$ <sup>9)</sup> として、

$$\text{エネルギー効率} = (0.77) \times (0.50) \times (0.39) \times (100) = 15.0 \%$$

非常に荒っぽい計算であるが、電気エネルギーとして利用するなら水素の収率を改善することでエタノール生産と効率的に肩を並べることも可能だと考えられる。

(ロ) 発酵による水素生産と電解による水素生産の原材料コスト比較を試みる。

(i) 電気分解で水素生産をした場合の電力消費量は  $4.5 \sim 6.0 \text{ kWh/Nm}^3\text{-H}_2$  である<sup>10)</sup>。

電気代の算出は規模によってもずいぶん異なり、また基本料金や力率など複雑な計算をしているようであるが、12円60銭/kWh（高圧業務用使用料金、1987）とすると、

$$\text{電解による水素発生の原材料費} = (12.60) \times (4.5 \sim 6.0) = 57 \sim 76 \text{ 円/Nm}^3\text{-H}_2$$

(ii) 沖縄製糖の宮古島製糖工場では、廃糖蜜を 2000 円/ton で出荷しており（1993/03）、その廃糖蜜の糖度は、約33%である。スクロースからの収率を  $2.5 \text{ mol}/342 \text{ g}$ （第4章）とすれば、 $1 \text{ Nm}^3$ の水素を得るための廃糖蜜量は6.1 kg。したがって、

$$\text{廃糖蜜を使用した発酵水素の原材料費} = (2)/(0.33) \times (6.1) = 37 \text{ 円/Nm}^3\text{-H}_2$$

このように、廃液の処理コストなどを度外視すると、国内の原材料費で比較する限りでは電解水素生産費より安い。1980年に野田ら<sup>11)</sup>がブラジルで実際にエタノール生産を行ったときのサトウキビの値段は11.62 \$/tで、当時と現在（1995年4月）の粗糖の値段はドル価格ではほぼ同じ(30¢/kg)であるので、サトウキビから生産してもほぼ同じ原材料費になると思われる。ただし、WE-NETプロジェクトでは、カナダやシベリアなど電気料金が2円/kWhときわめて安価な所での電解水素製造を考えているので、国外での生産では発酵水素生産のほうがかなり高くなる。

また、松田らは1982年にエネルギー基準の単価で発酵エタノールと石油の製造コスト比較を行っている。その手法に従うと、

(ハ) エネルギー基準単価

水素の低位発熱量は  $58.3 \text{ kcal/mol}$ （気体の $\text{H}_2\text{O}$ ）。

$$\therefore \text{エネルギー基準単価} = (37) \times (22.4/1000) / (58.3) = 14.2 \text{ 円}/10^3 \text{ kcal（気体のH}_2\text{O）}$$

となり、表 8-1 のようになる。発酵エタノールのデータは野田らの実績値を使用しており、当時と現在（1995年4月）の粗糖の値段はドル価格ではほぼ同じであるので、当時の値のまま使用している。

表 8-1 グルコースからのエネルギー変換率とエネルギー基準単価

エネルギーの種類	エネルギー変換率 [%]	エネルギー単価 [円/10 <sup>3</sup> kcal]
発酵水素	~10	14.2*
発酵エタノール	15~30	13.3**
ガソリン	—	10.5**
電力	—	14.6***

\*) 廃糖蜜を 2000 円/ton、糖度を33%、収率を  $2.5 \text{ mol/mol-sucrose}$  で計算。

\*\*) 松田らの試算による（文献5）。

\*\*\*) 電力料金を12円60銭/kWh（高圧業務用使用料金、1987）として計算。

## 第8章 結 言

### 8.3 結 言

以上の荒い試算から、もし、*E. aerogenes* st. E.82005 のグルコースに対する水素収率が、現在の 1 mol-H<sub>2</sub>/mol-glucose から 2 mol-H<sub>2</sub>/mol-glucose 以上に改善されるなら、エネルギー効率、原材料コスト、エネルギー単価のどの点からも、サトウキビを使用した発酵水素生産の可能性が現実のものになるのではなかろうか。したがって、第5章で考案した水素産生菌の変異株選別法などを利用して水素収率の高い菌を選別することと、セルロースを発酵基質に変換する糖化技術の開発などバガスの付加価値を高める多角的利用方法の開発が、これからの課題になるといえる。

#### 参考文献

- 1 Ohnishi, M., and Y. Kuwano; エネルギー・資源, 3, 523-529(1982)  
"アモルファスシリコン太陽電池の進歩"
- 2 Katoh, S.; 光合成研究法(加藤栄/宮地重遠/村田吉男編), 共立出版, (1981)  
"光合成研究法"
- 3 Katoh, S.; 微生物とその応用, (鈴木周一編著), 共立出版, 7-38(1979)  
"光合成における光エネルギーの化学的エネルギーへの変換"
- 4 Matsuda, S., H. Kubota and H. Iwaki; 科学, 52, 735-741(1982)  
"バイオマスエネルギー"
- 5 Matsuda, S. and H. Kubota; 化学経済, 3, 2-14(1982)  
"エネルギー生産農業成立の条件"
- 6 Takahashi, T.; 燃料電池, 共立出版, (1984)  
"燃料電池"
- 7 Wood, W.A.; in The Bacteria, vol.2, (Gunsalus, I.C. and R.Y. Stanier eds), Academic Press, New York, 59-150(1961)  
"Fermentation of carbohydrates and related compounds."
- 8 Nishimura, H.; 化学工学, 45, 291-296(1981)  
"微生物によるエネルギー生産のアセスメント: さとうきびを例として"
- 9 Yamamoto, M., S. Sengoku, A. Sugiyama and K. Ogawa; エネルギー・資源, 3, 147-155(1982)  
"石油ガス化複合発電"
- 10 Fujimaki, T.; エネルギー・資源, 5, 327-334(1984)  
"高温高圧アルカリ水溶液電解法による水素の製造"
- 11 Noda, Y. and Y. Shiratsuki; 化学工学, 45, 301-305(1981)  
"アルコール発酵のコストエスティメーション: ブラジルの実例"

## 第8章 結 言

### 本研究に関連して発表した論文

- 1) Tanisho, S., N. Wakao and Y. Kosako:  
J. Chem. Eng. Japan, 16, 529-530(1983).  
"Biological hydrogen production by *Enterobacter aerogenes*".
- 2) Tanisho, S., Y. Suzuki and N. Wakao:  
Int. J. Hydrogen Energy, 12, 623-627(1987).  
"Fermentative hydrogen evolution by *Enterobacter aerogenes* strain E.82005".
- 3) 谷生重晴、島崎 健、若尾法昭：  
化学工学論文集、14, 230-233(1988).  
"*Enterobacter aerogenes* 固定化休止菌の水素発生速度".
- 4) Tanisho, S., N. Kamiya and N. Wakao:  
Biochim. Biophys. Acta, 973, 1-6(1989).  
"Hydrogen evolution of *Enterobacter aerogenes* depending on culture pH: Mechanism of hydrogen evolution from NADH by means of membrane-bound hydrogenase".
- 5) Tanisho, S., N. Kamiya and N. Wakao:  
Bioelectrochem. Bioenergetics, 21, 25-32(1989).  
"Microbial fuel cell using *Enterobacter aerogenes*".
- 6) 谷生重晴、ト 慧萍、若尾法昭：  
発酵工学会誌、67, 29-34(1989).  
"*Enterobacter aerogenes* の発酵水素発生と利用基質について".
- 7) Tanisho, S. and Y. Ishiwata:  
Int. J. Hydrogen Energy, 19, 807-812 (1994).  
"Continuous hydrogen production from molasses by the bacterium *Enterobacter aerogenes*".
- 8) Tanisho, S. and Y. Ishiwata:  
Int. J. Hydrogen Energy, in press.  
"Continuous hydrogen production from molasses by fermentation using urethane foam as a support of flocks".



## 第8章 結 言

### その他学会誌、総説誌、国際会議などで発表した論文

1) 谷生重晴：

水素エネルギーシステム、12, No.2, 28-38(1987).

"微生物を利用した水素生産".

2) 谷生重晴、藤井義浩：

水素エネルギーシステム、出版物として受理された(1994).

"台所の生ゴミを利用したバクテリアによる水素生産".

3) 谷生重晴、若尾法昭：

ケミカルエンジニアリング、32, 550-554(1987).

"微生物を利用した発酵水素生産".

4) 谷生重晴：

化学装置、33, 104-109 (1991).

"微生物の水素発生メカニズムとバイオ技術を利用した水素生産".

5) Tanisho, S., N. Wakao and T. Ohta:

Proc. 2nd World Hydrogen Energy Con., Zurich, 1085-1106(1978).

"Separation of hydrogen from the mixture of hydrogen iodide, hydrogen and iodine in thermogravitaional column".

6) Tanisho, S. and Y. Ishiwata:

Proc. 8th World Hydrogen Energy Con., Hawaii, 765-773 (1990).

"Continuous hydrogen production from molasses by bacteria".

7) Tanidho, S. and T. Ohta:

Proc. Korea-Japan Joint Symp. '91 on Hydrogen Energy, Seoul, 31-37 (1991).

"The mechanism of hydrogen evolution of chemoheterotrophic bacteria and a trial of continuous hydrogen production".

8) Tanisho, S. and Y. Ishiwata:

Proc. 9th World Hydrogen Energy Con., Pris, 583-590 (1992).

"Hydrogen production by fermentation and a trial for improvement on the yield of hydrogen".

9) Kuromoto, M., N. Kadokura and S. Tanisho:

Int. Con. on New Energy Systems and Conversions, 209-214 (1993).

"Effective hydrogen production from molasses by bacteria".

## 謝 辞

苦節13年にして漸く博士論文が完成した。これには、多くの先生方のご教示、学生達の助力が集約されていることは言うまでもないが、横浜国立大学物質工学科教授 大矢晴彦先生の主査としての多大のご助力、ご助言が与って力があつたことを一に示し、深い感謝の意を表したい。

物質工学科 若尾法昭教授には、若尾研究室の研究分野とはまったく違った分野の研究をすることを許して頂いたことを感謝いたします。

理化学研究所微生物系統保存施設の 小迫芳正先生には、E82005菌の単離同定をしていただいたばかりでなく、バクテリアの培養、取扱をご教示いただき、研究進展の端緒となりました。感謝いたします。

生命工学工業技術研究所 三宅 淳先生には、お忙しいにもかかわらず、微生物の光水素発生、発酵水素発生についてご教示討論いただき、研究の糸口をつかむことが出来ました。感謝いたします。

また、第3章、第4章をまとめるにあたっては、昭和58年卒業の渡辺昌俊君、59年卒業の青山浩志君、60年修士修了の島崎健君、学部卒業の前田浩行君、小林千寿子さん、61年卒業の相磯佳宏君、鈴木康之君、62年卒業のト慧萍さん、63年卒業の厚木剛君、平成1年卒業の石渡義久君達の実験データを使わせていただきました。お礼申し上げます。

第5章、第7章は、エネルギー工学大講座助教授 神谷信行先生の電極反応についての詳しい教えと実験指導によってまとめることが出来たもので、中でも、バクテリアの水素発生メカニズムを解明することができたのは、先生との討論に因るところ大きく、深く感謝いたします。

経済学部 加納 悟教授には、第6章の確率選別の数学的取扱にあたり有益な討論を頂くと同時に、健康管理と気分転換にテニスの相手をして頂いたことを深く感謝いたします。

生物工学大講座 松本幹治教授には、審査委員としてだけでなく、平素の雑談の中にも多くのヒント、アドバイスを頂き、研究を続けていく上で大きな支えとなりました。感謝いたします。

生物工学大講座 矢野俊正教授・小泉淳一助教授には、論文の内容と構成について貴重なご意見を賜わるとともに、審査委員として貴重なご指示を頂きました。深く感謝いたします。

化学プロセス工学大講座 上和野満雄教授には、論文完成へのプロセスをお教えいただくとともに、審査委員として貴重なご指示を頂きました。深く感謝いたします。

エネルギー工学大講座 渡辺慎介教授と津島 晴講師には、毎晩のように飲酒に付き合い頂きながらも、その場を学問の本質を討論する機会として頂きましたことに感謝いたします。今後ともよろしくご教示、討論下さいますようお願いいたします。

その他、陰に日向に支えて下さった数多くの方々に、心から感謝を述べたいと思います。

1995年6月吉日