

有機溶劑醱酵

工業化學

顏東敏 編著

復文書局

有機溶劑醱酵 工業化學

顏東敏 編著

復 文 書 局

有機溶劑醱酵工業化學

版權所有

翻印必究

中華民國六十九年正月初版發行

323 復文 平裝 130 元 精裝 180 元

編著者： 顏 東 敏

發行者： 吳 主 和

發行所： 復 文 書 局

地址：臺南市東門路421巷28號

電話：【062】370 003 號

郵政劃撥帳戶32104號

No.28. LANE421 DONG-MEN
ROAD TAINA TAIWAN REPUB-
LIC OF CHINA
TEL: 3 7 0 0 0 3

行政院新聞局登記證局版台業字第 0 3 7 0 號

自序

近年來有機化學之合成，日新月異，工業用溶劑丁醇及丙酮，大部份係由石油製煉合成而得；但醱酵方法，於今日無論在東西各國仍不失為一有利之生產方法。本書之介紹則根據細菌醱酵而產製溶劑，包括丁醇、異丙醇、丙酮及乙醇之實際經驗新知識，以及特有的技術。

按飛機用高辛烷價（High octane value）之 Isocetane 固可由石油製煉獲得，亦可由丁醇（Butylalcohol）合成之，以供航空用之高級燃料，且丁醇亦可用為「人造樹脂」、「乙酸丁酯」、「鄰苯二甲酸二丁脂」及噴漆等之原料。異丙醇可為合成 Isopropyl-benzol 之原料，而 Isopropyl-benzol 為同溫層飛行之燃料，或合成 Isopropylether；為高辛烷價，僅次於 Isooctane 之燃料，亦堪言重視之。丙酮則為工業之主要溶劑，軍用火藥之溶劑，亦可合成辛烷價之 Neehexane。然乙醇即酒精，工業上為用甚廣。目前和隆榮貿易企業有限公司，經化學室人員辛勤研究多年之積效，以本書介紹方法，產製丁醇、丙酮，已經決定設廠大量製造，年產丁醇 36,000 公噸，丙酮 18,000 公噸，以解決能源之欠缺及供工業溶劑之需要。

編者有鑑於此，于今化學工業進步之情況下，亦鮮有介紹，至使學者對於這方面的知識同如隔閡，甚至脫節。因此，筆者乃不揣譾陋，根據多年來經身的實驗，及收集和隆榮貿易公司實驗室資料之新發展的知識和技術，復蒐集以往從事研究此類工作者的技術資料，以滿足學者求知之欲望及社會人士參考。歷經三載餘，而編成此書，以通俗的文字及圖表闡明敘述，期使學者於觀覽之後，對於從事細菌醱酵而釀造溶劑之新知識及技術，有一較深入性認識及了解。

本書承蒙陳武行董事長之鼓勵及吳慶隆老師的教導，在此並謹對所用之參考資料作者深致謝意，同時研究室同仁之熱心協助及校正亦一併致謝。且編者才疏學淺，誤謬之處在所難免，盼讀者先進不吝指教。

顏 東 敏 謹識

六十七年於和隆榮實驗室

目 次

第一章 溶劑製造之醱酵菌	1
一、緒言.....	1
二、分佈.....	1
穀類.....	1
球根類.....	1
土壤類.....	1
其他.....	1
三、菌之採集及處理.....	2
試料之採集方法.....	2
採集試料之處理.....	2
四、菌之分類與選擇.....	3
菌之分離.....	3
菌之選擇.....	5
五、菌之馴養.....	5
六、菌分離之培養方法.....	6
分離方法.....	6
培養方法.....	9
七、孢子之產生與保存及發芽.....	10
八、醱酵生產物之檢查.....	13
丙酮.....	15
丁醇.....	15
異丙醇.....	15
乙醇.....	16

第二章 溶劑醱酵菌之生理特性及鏡檢特徵.....	17
一、緒言.....	17
二、溶劑醱酵菌之性能.....	17
能醱酵澱粉者.....	18
能醱酵蔗糖者.....	18
能醱酵轉化糖者.....	19
三、溶劑醱酵菌之形態與生理特性.....	20
<i>Bacillus butylicus</i> Fitz.....	20
<i>Bacillus orthobutylicus</i> Grinbert	21
<i>Clostridium butyrium</i> Donker.....	21
<i>Bacillus Macerans</i>	22
<i>Clostridium acetobutylicum</i> Weiz mann.....	22
<i>Bacillus acetoethylicum</i>	23
<i>Bacillus butylicus</i> B.F	24
<i>Clostridium acetobutylicum</i> No.1	24
<i>Bacillus butylaceticum</i>	25
<i>Bacillus technicus</i>	25
<i>Bacillus butyloacetonicus</i> okada.....	25
<i>Bacillus batanoloacetioni</i> Yukawa Horie.....	26
<i>Bacillus butyligenus</i> Muda	27
<i>Clostridium tetrylicum</i>	27
<i>Bacillus felsinens</i> Var <i>formosaensis</i>	28
<i>Bacillus acetobutanolicus</i> n.sp.....	28
<i>Clostridium Toanum</i> n.sp. Baba	29
四、溶劑醱酵菌之鏡檢特徵.....	30
細胞形態.....	30
孢子形態.....	30
染色性.....	30

運動性.....	31
孢子發芽.....	31
繁殖情形.....	31
五、溶劑醱酵菌之生理通性.....	31
氧氣關係.....	31
液化明膠.....	31
硝酸鹽還原性.....	32
硫化氫之生成.....	32
色素還原.....	33
不生 Indole	33
培基反應.....	33
繁殖溫度.....	33
孢子耐熱性.....	33
碳水化合物醱酵性.....	33
第三章 溶劑醱酵之生化學.....	35
一、緒言.....	35
二、溶劑醱酵機構.....	35
三、溶劑醱酵之性質.....	35
酸度曲線之特異性.....	35
氣體曲線.....	38
脫酸性能.....	38
四、中性物質之生成.....	39
五、酸性物質之形成.....	40
揮發性酸.....	40
不揮發性酸.....	41
六、醱酵氣體之逸出.....	42
七、中間產物之轉變.....	45
丙酮酸之分解.....	45

乙醛爲轉變中心·····	45
酸類之轉變·····	46
八、丁醇酮之消化·····	47
丁醇酮之生成·····	47
與溶劑之關係·····	47
醱酵條件之影響·····	48
溫度之影響·····	48
丁醇酮之消化·····	50
九、氮化物之代謝·····	51
有機氮素分解性·····	51
無機氮素利用·····	54
十、蛋白質之適用量·····	54
蛋白質之供給量·····	54
氮素源與溶劑之關係·····	55
十一、促進劑之必要性·····	57
十二、主要產物之極限·····	58
丁醇之極量·····	58
丙酮之極量·····	59
十三、酸類之毒害作用·····	59
十四、可醱酵性醣之醱酵·····	60
單醣類之醱酵·····	60
複醣類之醱酵·····	62
溶劑生產·····	62
十五、醱酵之化學變化·····	65
水解作用·····	65
氧化作用·····	65
聚合作用·····	65
脫水作用·····	66
脫羧作用·····	66

還原作用·····	66
第四章 溶劑醱酵之工業害菌研究 ·····	67
一、緒言·····	67
二、酸敗醪·····	67
酸敗菌之收集·····	67
酸敗菌之分離·····	68
三、酸敗菌分離之性質·····	69
生酸試驗·····	69
酸敗菌之性能及形態試驗·····	71
酸敗菌對於不同副原料培養之生酸試驗·····	73
酸敗菌之死滅試驗·····	73
酸敗菌之孢子形成試驗·····	76
第五章 溶劑醱酵工業之酸敗醪救治方法 ·····	78
一、緒言·····	78
二、A槽溶劑醱酵之酸敗醪處理及救治方法·····	78
醱酵醪之處理·····	78
酸敗醱酵之觀查情形·····	79
救治方法·····	79
三、B槽溶劑醱酵之酸敗醪處理及救治方法·····	80
B槽醱酵情況·····	80
救治之處理·····	80
四、C槽溶劑醱酵之酸敗醪處理及救治方法·····	81
C槽醱酵情況·····	81
救治之處理·····	81
五、D槽溶劑醱酵之酸敗醪處理及救治方法·····	82
D槽醱酵情況·····	82
救治之處理·····	83

第六章 溶劑醱酵之原料處理及研究	85
一、緒言	85
二、主原料之分類	85
單醣類 (Monosaccharides)	85
貳醣類 (Disaccharides)	86
多醣類 (Polysaccharides)	86
三、糖質主原料	86
砂糖	86
糖漿	87
蔗汁	87
糖蜜	87
四、澱粉質主原料	91
穀類	91
薯類	93
五、纖維質主原料	96
木材糖 (Wood sugar)	96
木糖 (Xylose)	96
亞硫酸紙漿廢液	98
六、副原料之分類	99
有機性副原料	100
無機性副原料	102
七、糖質主原料與有機副原料之研究	108
以甘薯蔓為副原料醱酵白糖試驗	108
赤糖與有機副原料之醱酵研究	139
有機副原料對於蔗汁醱酵之影響	110
白糖之醱酵中糖蜜與有機質副原料之關係	111
白糖之醱酵不加有機副原料試驗	111
糖質主原料之醱酵並以濾泥代替石灰石粉之試驗	115

第七章 溶劑之醱酵製造	119
一、緒言	119
二、一般溶劑之來源	119
三、溶劑之製造	119
醪之組成	119
蒸煮及殺菌	122
醱酵醪之冷却	122
接種醱酵	122
四、溶劑製造主副原料之影響	127
五、醪之濃度對醱酵成績之影響	132
醪中糖份之濃度在 7 % 以上時之醱酵情形	132
醪中糖份在 6.0 ~ 7.0 % 之醱酵情形	134
醪濃度在 6.0 % 以下之醱酵情形	134
不同溫度之醱酵情形	136
第八章 溶劑之製造工程	140
一、緒言	140
二、工程概要	140
培養方法	140
醱酵措施	141
加強空氣淨化設備	142
加強管路之消毒設備	142
防止槽內之積垢	143
蒸餾設備	144
工場作業時間	146
三、丁醇醱酵之製造	146
育種	146
原料處理	150

醱酵.....	154
蒸餾.....	158
四、分餾.....	160
五、溶劑收量.....	160
溶劑組成.....	160
溶劑之性質.....	161
溶劑產量之計算法.....	163
六、醱酵氣體之回收.....	164
氣體之溶劑回收.....	164
氨之合成.....	164
甲醇製造.....	164
壓縮乾冰.....	166
七、蒸餾廢液之利用.....	166
用爲提製乳黃素之原料.....	166
用爲飼料.....	167
用爲冲醪再醱酵.....	167
第九章 糖份分析	169
一、緒言.....	169
二、比重法.....	169
三、折射率法.....	170
四、折光計法.....	170
五、Bertrand 氏測定法.....	174
Bertrand 氏試劑之配製.....	174
過錳酸鉀之標定法.....	174
Bertrand 氏還原糖定法.....	175
Bertrand 氏總糖份定量法.....	176
六、次甲基藍總糖份 (Total Sugar) 測定法.....	177
試藥之配製.....	177

定量方法·····	179
七、蔗糖·····	179
八、殘糖份·····	180
第十章 原料及其副產檢定·····	181
一、緒言·····	181
二、糖質原料分析·····	181
酸度測定·····	181
灰分測定·····	181
總氮分測定·····	182
總固形物測定·····	183
水分測定·····	183
有機性非糖分·····	184
三、澱粉質原料分析·····	184
水分測定·····	184
灰分測定·····	184
游離酸測定·····	184
四、一般分析·····	185
水分定量法·····	185
灰分定量法·····	187
蛋白質測定法·····	189
脂肪定量法·····	192
粗纖維定量法·····	193
第十一章 醱酵菌產生溶劑之定量法·····	196
一、緒言·····	196
二、溶劑測定之蒸溜法·····	196
三、總溶劑測定方法·····	196
比重計測定法·····	196

折射計測定.....	197
碳酸鉀測定法.....	197
四、丙酮 (Acetone) 之定量法	197
五、丁醇 (Butylalcohol) 及乙醇 (Ethylalcohol) 之定量 法.....	198
六、異丙醇 (Isopropylalcohol) 之定量法.....	199
七、Johnson 氏 Butylalcohol 及 Ethylalcohol 之微量定 量法.....	200
第十二章 酒精醱酵工業.....	203
一、緒言.....	203
二、酒精醱酵機構.....	203
酒精醱酵型式.....	204
甘油醱酵型式.....	204
變型醱酵.....	204
三、酒精醱酵之菌株.....	205
四、酒精之醱酵.....	205
五、酒精醱酵原料.....	209
糖質原料.....	211
澱粉質原料.....	211
纖維質原料.....	213
六、酒精之醱酵試驗.....	215
無添加酸之蒸餾醪醱酵試驗.....	215
加酸無加壓之蒸餾醪醱酵試驗.....	216
加壓加酸之蒸餾醪醱酵試驗.....	216
以樹薯粉為原料之醱酵試驗.....	217
七、酒精之特性及醱酵生產計算.....	217
酒精之特性.....	217
酒精生產之計算.....	219

八、酒精蒸餾 (Alcohol Distillation)	220
九、無水酒精之精製與蒸溜	222
混合脫水劑法	222
共沸蒸餾法	225
第十三章 醱酵工業用水暨分析與處理	229
一、緒言	229
二、醱酵工業用水	229
pH 值	230
氯化物 (Chloride)	231
硫酸鹽 (Sulfate)	231
磷酸鹽 (Polyphosphates)	233
氮化物	233
鐵及錳	235
硬度 (Hardness)	235
三、水質分析	236
pH 值測定	236
硬度 (Hardness)	238
氯化物 (Chloride)	245
硫酸鹽 (Sulfate)	247
磷酸鹽 (Phosphate)	249
氨氮 (Nitrogen Ammoniacal)	254
蛋白氮 (Protein Nitrogen)	262
硝酸鹽氮 (Nitrogen Nitrate)	263
亞硝酸鹽氮 (Nitrogen Nitride)	270
鐵 (Iron)	275
錳 (Manganese)	280
四、光電光度計之應用	281
PERKIN-ELMER UV 光度計	281

水中磷酸鹽分析.....	287
水中硫酸鹽分析.....	290
水中鉻離子分析.....	292
水中 SiO_2 分析.....	293

附 錄

一、攝氏與華氏溫度比較表.....	1
二、水在各種溫度 $^{\circ}\text{C}$ 下之比重表	7
三、水柱汞壓力比較表.....	8
四、高壓釜壓力計示度與飽合水蒸氣的溫度表.....	9
五、蔗糖溶液的比重與布里度、玻美度之關係.....	10
六、蔗糖溶液的折射率與布里度之關係.....	12
七、折光率於 20°C 時糖液濃度之校正表	13
八、折光率於 28°C 時糖液濃度之校正表	13
九、貝特蘭 (Bertrand) 氏糖類定量表	14
十、貝特蘭 (Bertrand) 氏銅量與葡萄糖之換算表.....	15
十一、純蔗糖轉化所需時間表.....	23
十二、Windisch 氏比重與乙醇含量對照表.....	24
十三、Gay-Lussac 氏酒精計與溫度補正表 ($15^{\circ}\text{C}/15^{\circ}\text{C}$) ...	26
十四、澱粉質原料生產酒精之理論數量.....	35
十五、酒精的稀釋.....	39
十六、糖液中水份%與折光率之對照表.....	57