

[J. Ferment. Technol., Vol. 53, No. 3, p. 127~134, 1975]

アニオン交換体を用いる醗酵液よりイタコン酸の 濃縮精製プロセス*

中川 允利・中村 以正・小林 達吉

東京教育大学農学部木材糖化研究施設

Processes for Concentrating and Purifying Itaconic Acid from Fermented Liquor using Anion Exchangers

Mitsutoshi Nakagawa, Isei Nakamura, and Tatsuyoshi Kobayashi

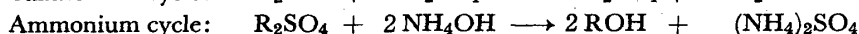
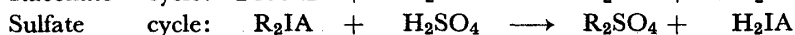
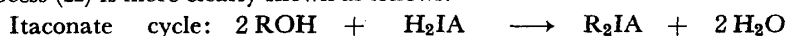
Laboratory of Wood Hydrolysis and Fermentation, Faculty of Agriculture
Tokyo University of Education, Komaba, Meguro-ku, Tokyo

One process for recovering itaconic acid from dilute fermented liquor by a reversible ion exchange process using anion and cation exchange resins has been reported (*J. Ferment. Technol.* **46**, 158). However, this process has not been adopted by the general chemical industry because the countercurrent operation is barely feasible both mechanically and economically.

The following ion exchange processes, operable at atmospheric pressure, were investigated: Amberlite IRA 93-itaconic acid (H_2IA)- $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (process I), Amberlite IRA 93- $\text{H}_2\text{IA-H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (II) and Amberlite LA 2-kerosin- $\text{H}_2\text{IA-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (III).

Processes (I) and (III) were eliminated based on comparison of criteria such as (a) recovery yield of the desired product, and (b) elimination of undesirable by-products.

Process (II) is more clearly shown as follows.



Reversible ion exchange capacities of the acid in the itaconate and sulfate cycles amounted to 1.4 meq/ml resins, and 41 to 44 percent of the acid adsorbed onto resins was obtained as crystals only by cooling the effluents eluted with 20 g/dl H_2SO_4 .

That of sulfuric acid in the ammonium cycle was also 1.4 meq/ml resins, and the peak concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in the effluent amounted to 14 g/dl on elution with 14 g/dl NH_4OH .

This process was compared with conventional evaporation process. The estimated plant construction cost of this recovery process is about two thirds that of the conventional plant and the production cost estimate shows comparable savings provided the by-product of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ can be sold.

* 醗酵生産物の分離に関する研究 (第 4 報)
Studies on Product-separation from Fermented
Liquor (IV).

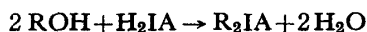
結 言

単槽定常連続醗酵¹⁻³⁾より得られる比較的希薄なイ
タコン酸溶液から酸を有効に濃縮・精製して回収する

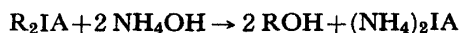
ために、第2報⁴⁾においてアニオンおよびカチオン交換樹脂を用いる可逆的イオン交換プロセスにつき報告した。このプロセスは再生剤を必要としない利点はあるが、イオン交換過程を高圧下で操作することが必要で、装置的にも経済的にも非常な困難を伴っている。そこでアニオン交換体を用いる以下に示すようなプロセスについて比較検討をおこなった。

プロセス (I) このプロセスは最も一般的なイオン交換プロセスで、OH型アニオン交換樹脂によるイタコン酸の吸着とアンモニア水による溶出および溶出液に硫酸を加えてイタコン酸を結晶として回収する次の各過程より成立つ。

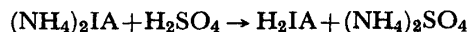
イタコン酸吸着過程：



溶出過程：



晶析過程：



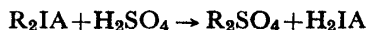
ここで、R：弱塩基性アニオン交換樹脂、 H_2IA ：イタコン酸である。

プロセス (II) このプロセスはイタコン酸結晶分離母液に硫酸を添加して溶出液とし、イタコン酸塩型樹脂よりイタコン酸を溶出できるので、溶出および晶析過程において酸の損失を伴わない。硫酸塩型樹脂にアンモニア水を作用させて得られる溶出液中の硫酸アンモニウムの溶解度⁵⁾はアンモニア濃度を増すことにより減少でき、硫酸アンモニウム分離後再び再生剤として利用できる。

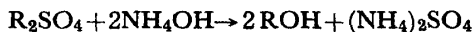
イタコン酸吸着過程：



溶出および晶析過程：

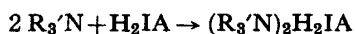


再生過程：



プロセス (III) このプロセスはイタコン酸吸着過程に液状イオン交換体を用いること、溶出過程に溶出液として炭酸カリウムを用いることおよび晶析過程で鉍酸として塩酸を用いる点でプロセス (I) とは異なる。

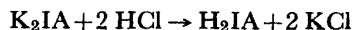
イタコン酸吸着過程：



溶出過程：



晶析過程：



ここで、 $\text{R}_3'\text{N}$ ：第3級のアルキルアミン。

以上のプロセスについてイタコン酸水溶液および醱酵液を供試して検討した結果 (II) の有効性を認めたので報告する。本研究はプロセス・デベロップメント研究の内の実験を必要とする部分に該当する。

実験方法

用いたイタコン酸結晶は醱酵液を濃縮・晶析して得られた粗結晶を2回以上再結して得たもので純度は99%以上である。醱酵液は粗糖を炭素源として *Aspergillus terreus* K 26 で培養した液で、珪藻土をプリコートして菌体をロ別し清澄にして用いた。イタコン酸は臭素吸収法、⁶⁾ アンモニアおよび炭酸カリウムは逆滴定法、硫酸根はマイクロヨードメトリー法⁷⁾ によった。

プロセス (I) 樹脂は向流操作に耐えられる弱塩基性アニオン交換樹脂 Amberlite IRA 93 を用いた。吸着過程にはイタコン酸水溶液または醱酵液を用いた。溶出過程では溶液のイタコン酸濃度をできるだけ高めるため、通常の再生剤濃度より濃い4規定アンモニア水溶液を用いた。晶析過程では、あらかじめ調製したアンモニウム塩溶液に濃硫酸を加え、イタコン酸を遊離酸とし10°Cで一晩放冷して晶析させた。

プロセス (II) 樹脂はプロセス (I) と同じで、溶離液としての硫酸濃度は溶出液中のイタコン酸濃度を高めるためには濃い程よいが、操作中塔内でイタコン酸が析出しないように保温が必要で樹脂の操作温度、酸の回収率などを考慮し4規定溶液とした。またイタコン酸分離後の母液に硫酸を加えて溶出液として使用した。

プロセス (III) 液状イオン交換体は3級アルキルアミンの Amberlite LA-2 でイタコン酸吸着能が大きいので選択した。使用に際しケロシンで希釈し溶液組成は容量で液状イオン交換体5%、ケロシン93%、*n*-オクタノール2%と成し、密度 (g/l 20°C) は786となった。イタコン酸の吸着平衡の測定は酸濃度1~4%水溶液あるいは醱酵液を10~400 ml と上記の希釈イオン交換液 0.1 M Amberlite LA 2 kerosin (98%) - *n*-octanol (2%) 溶液 50~100 ml を分液ロートにとり10分間振とうして平衡濃度に到らしめ、2相に分離後水相のイタコン酸を定量し、吸着平衡曲線を求めた。炭酸カリウムによるイタコン酸の逆抽出はあらかじめイタコン酸を吸着させた Amberlite LA 2 (水溶液を用いたときの

吸着量は $0.0203 \text{ g H}_2\text{IA/g}$ イオン交換液, 醗酵液の場合は $0.0186 \text{ g H}_2\text{IA/g}$ イオン交換液) $100 \sim 200 \text{ ml}$ と 1~4 規定 K_2CO_3 溶液 $5 \sim 50 \text{ ml}$ を分液ロートにとり炭酸ガスの発生が止むまで脱ガスしながら穏やかに振とうし以後10分間激しく振とうした。カリウム塩溶液からのイタコン酸結晶の回収は, あらかじめ調製したイタコン酸カリウム溶液に濃塩酸を加えて遊離酸となし, 10°C で一夜放冷後結晶をロ別して行った。

実験結果

プロセス (I) Fig. 1 に OH 型 Amberlite IRA 93 による醗酵液からのイタコン酸の吸着曲線を示した。樹脂がイタコン酸で飽和したとき水洗に切り換えた。供給液のイタコン酸量から溶出液および洗液のイタコン酸量を差引き吸着量を求めた。Fig. 2 はイタコン酸塩型樹脂カラムにアンモニア水を流下した時のイタコン酸塩溶出曲線で, イタコン酸アンモニウム濃度がピークになるまで一部遊離のイタコン酸が溶出した。溶

出した全酸量より溶出イタコン酸量を求めた。樹脂カラムは水洗し, 以後吸着・溶出過程を繰返した。Table 1 は水溶液, 醗酵液それぞれについて, 吸着・溶出過程を繰返したとき樹脂に吸着あるいは樹脂から溶出したイタコン酸量を樹脂当りの交換容量に換算して示した。Table 2 には 3.13 N アンモニウム塩 (H_2IA 20 g/dl に相当) に対し濃硫酸を当量比で $\frac{1}{2} \sim 2$ 倍量加え 10°C で一夜放置した時に晶析した結晶量および収率を示した。

プロセス (II) イタコン酸吸着曲線を Fig. 3 に示した。Fig. 4 は吸着・水洗後硫酸を流下したときのイタコン酸溶出曲線である。溶出液量 $30 \sim 40 \text{ ml}$ および $40 \sim 50.5 \text{ ml}$ のフラクションを 10°C で一夜放冷しイタコン酸結晶 1.05 g および 0.53 g を得, 樹脂に吸着したイタコン酸の44%を結晶で回収した。2回目の溶出過程ではイタコン酸結晶 1.15 g を得, 吸着したイタコン酸の41%を結晶として回収した。Fig. 5 は溶出液のフラクションを 10°C で一夜放冷し析出した結晶をロ

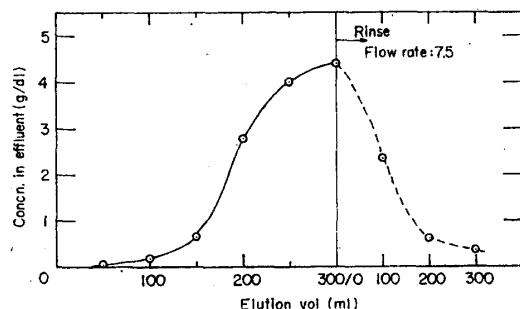


Fig. 1. Adsorption of itaconic acid from fermented liquor with hydroxyl form of Amberlite IRA 93 in 1st itaconate cycle.

Influent concn. of IA (g/dl): 4.25, flow rate ($\text{ml/cm}^2 \text{ min}$): 2.5, column (as ROH type): $13 \times 230 \text{ mm}$.

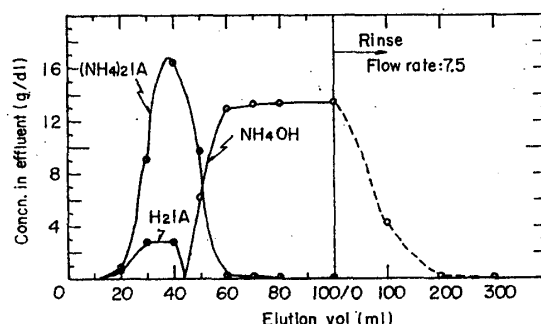


Fig. 2. Desorption of itaconic acid with ammonium hydroxide from itaconate form of Amberlite IRA 93 in 1st ammonium cycle.

Influent concn. of NH_4OH (g/dl): 13.9, flow rate ($\text{ml/cm}^2 \text{ min}$): 0.5, column (as ROH type): $13 \times 230 \text{ mm}$.

Table 1. Reversible ion exchange capacities of Amberlite IRA 93 to adsorb itaconic acid from the fermented liquor or pure solution (itaconate cycle) and desorb the acid with ammonium hydroxide (ammonium cycle).

Influent		Capacity ($\text{meq IA/ml ROH resin}$)				
Itaconate cycle Concn. ($\text{g H}_2\text{IA/dl}$)	Ammonium cycle Concn. ($\text{g NH}_4\text{OH/dl}$)	Itaconate cycle 1st	Itaconate cycle 2nd	Ammonium cycle 1st	Ammonium cycle 2nd	Reversible ion exchange
Fermented soln.						
4.25	13.9	1.75	1.78	1.92	1.92	1.76
2.62	13.9	1.76	1.65	2.00	2.07	1.7
Pure soln.						
4.03	13.9	2.22	2.21	2.17	2.29	2.2

Table 2. Recovery of crystallized itaconic acid from ammonium itaconate solution by acidification with sulfuric acid.

3.13 N $(\text{NH}_4)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ (ml) A	36.0 N H_2SO_4 (ml) B	B/A (equiv/equiv)	Crystallized itaconic acid (g)	Recovery (%)
20.0 (4.07 g as IA)	0.85	1/2	0	0
20.0	1.71	1	3.43	84.3
20.0	2.56	1 1/2	3.57	87.8
20.0	3.44	2	3.66	90.0

The acid was crystallized from acidified itaconate soln. at 10°C overnight.

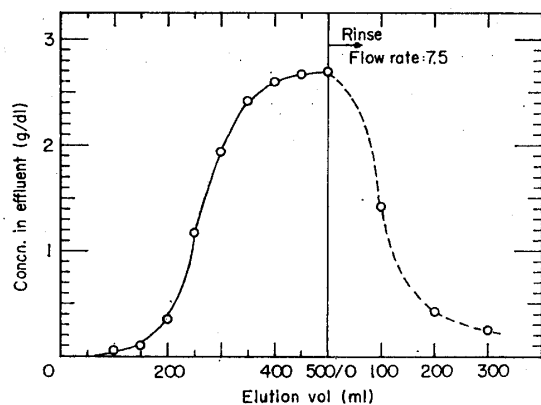


Fig. 3. Adsorption of itaconic acid from fermented liquor with hydroxyl form of Amberlite IRA 93 in 1st itaconate cycle. Influent concn. of IA (g/dl): 2.60, flow rate (ml/cm² min): 2.5, column (ROH type): 13×230 mm.

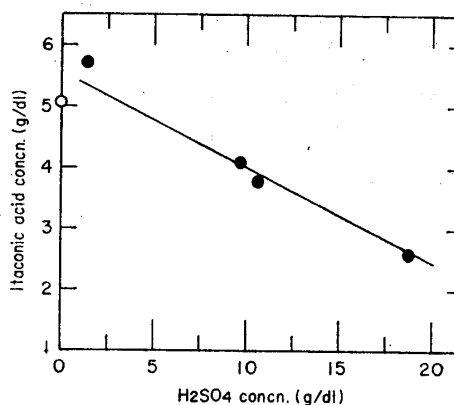


Fig. 5. Solubility of itaconic acid in the mother liquor containing sulfuric acid.

The acid was crystallized by cooling the effluent of sulfate cycle at 10°C.

○: Pure itaconic acid soln. ●: Mother liquor

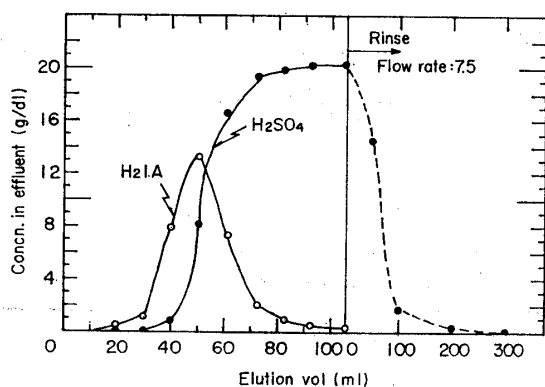


Fig. 4. Desorption of itaconic acid with sulfuric acid from itaconate form of Amberlite IRA 93 in 1st sulfate cycle.

Influent concn. of H_2SO_4 (g/dl): 20.6, flow rate (ml/cm² min): 0.5, column (ROH type): 13×230 mm.

別し、分離母液中の硫酸濃度に対して残存イタコン酸濃度をプロットしたもので残存量に対する共存硫酸の

効果を示した。Fig. 6 は硫酸塩型樹脂カラムにアンモニア水を流下して硫酸アンモニウムを回収し、樹脂をOH型に再生したときの溶出曲線である。Table 3 は各々のサイクルを連続して繰返し行ったときのイタコン酸の吸着および溶出量、硫酸根の溶出量を使用樹脂量に対する交換容量として表わしたもので、醗酵液を用いた場合の総括の交換容量はイタコン酸に対し、1.4 (meq/ml resin)、硫酸根に対しても1.4となった。下段に水溶液の場合の1回目の分離サイクルにおける交換容量を示した。なお、この樹脂の公称交換容量は1.2 (meq/ml ROH resin) である。

プロセス (III) 0.1M Amberlite LA 2 kerosin (98%)-*n*-octanol (2%) 溶液による濃度 1~4 (g/dl) のイタコン酸水溶液および醗酵液よりの酸の吸着平衡曲線を Fig. 7 に示した。イオン交換体へのイタコン酸吸着量の増加と共にアミンとイタコン酸の結合した第3相を生じ易く、またイオン交換体の交換容量に対し過

Table 3. Reversible ion exchange capacities of Amberlite IRA 93 to adsorb itaconic acid from the fermented liquor (itaconate cycle), desorb the acid with sulfuric acid (sulfate cycle) and regeneration of the resin with ammonium hydroxide (ammonium cycle).

Influent solution			Capacity (meq IA/ml ROH resin)							
Itaconate cycle Concn. (g H ₂ IA/dl)	Sulfate cycle Concn. N	Ammonium cycle Concn. N	Itaconate cycle			Sulfate cycle		Ammonium cycle*		Reversible ion exchange
			1st	2nd	3rd	1st	2nd	1st	2nd	
Fermented IA soln. 2.5-3.0 (purity; 96-97%)	H ₂ SO ₄ 4.2-4.1 containing 1.5 g/dl IA in 2nd cycle	NH ₄ OH 4.03-4.06	1.85	1.41	1.39	1.86	1.43	1.37	1.41	1.4
Pure IA soln. 7.5	4.2	3.59	2.01	—	—	2.11	—	1.38	—	—

* (meq SO₄/ml ROH resin)

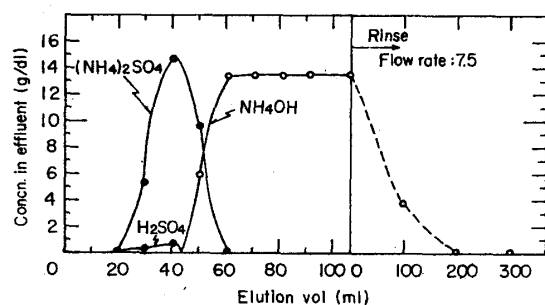


Fig. 6. Regeneration of sulfate form of Amberlite IRA 93 with ammonium hydroxide in 1st ammonium cycle.

Influent concn. of NH₄OH (g/dl): 14.13, flow rate (ml/cm²min): 0.5, column (as ROH type): 13 × 230 mm.

剰のイタコン酸溶液を接触させるとエマルジョンを形成しやすくなる。用いたアミン溶液の公称交換容量は 2.2~2.3 (meq/ml) で希釈液当りの容量は 0.140~0.146 (meq/g 0.1 M amine soln.) でイタコン酸に換算すると 0.00910~0.00950 (g/g) となり、アミンの酸吸着容量は水溶液からは交換容量の約 2.5 倍、醗酵液からは 2 倍程度になっており酸が一部一塩基酸としてあるいは会合した状態で吸着している。Fig. 8 は溶出過程における炭酸カリウム溶液と溶出イタコン酸カリウム溶液の濃度の関係を示した。水溶液から調製したイタコン酸型イオン交換体では溶離液に対する溶出液の濃度比は 0.9 に近似されるが、炭酸カリウムが 4 規定液の場合は多少低めになる。なお酸の溶出率はほぼ 100 % であった。醗酵液より調製したイオン交換体で

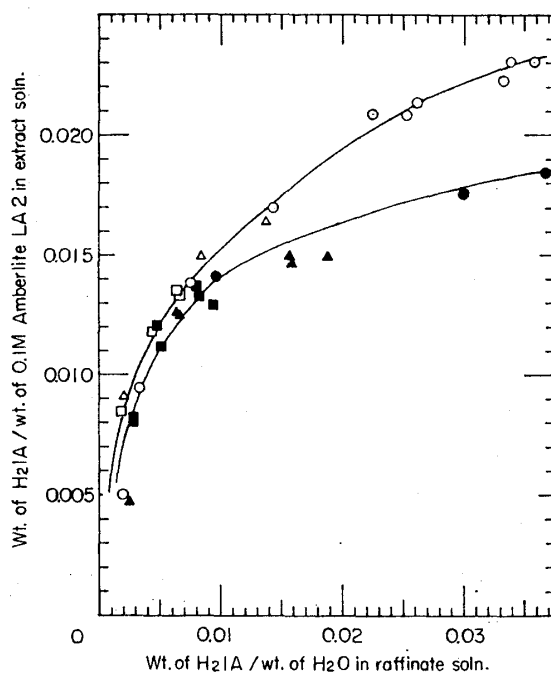


Fig. 7. Extraction of itaconic acid from pure or fermented solution with 0.1 M Amberlite LA 2 kerosin (98%)-n-octanol (2%) solution.

IA concn. (g/dl) Pure soln. Fermented soln.
4 ○ ●
2 △ ▲
1 □ ■

は濃度比 0.8 に近似し、やはり 4N では低めになった。なおこの場合には K₂CO₃ を吸着酸量の 4 % 過剰に用いたが、酸の溶出率は 92~97 % であった。濃度比が低下するのは主に溶出過程でイタコン酸塩の溶出および水の生成により溶液量が増加するためである。Table 4

Table 4. Recovery of crystallized itaconic acid from potassium itaconate solution by acidification with hydrochloric acid.

3.12 N $K_2C_5H_4O_4$ (ml) A	11.35 N HCl (ml) B	B/A (equiv/equiv)	Crystals		Recovery IA (%)
			IA (g)	KCl (g)	
20 (4.05 g as IA)	2.71	1/2	0	0	0
20	5.42	1	3.02	0	74.6
20	8.13	1 1/2	3.15	0.02	77.8
20	10.82	2	3.22	0.49	79.5

The acid was crystallized from the acidified soln. at 10°C overnight.

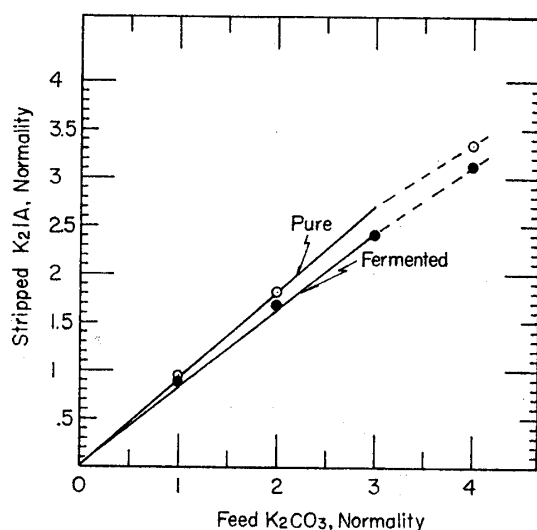


Fig. 8. Stripping of potassium salt from itaconate form of 0.1 M Amberlite LA 2 solution containing 0.0203 g itaconate per g prepared from pure itaconic acid soln. and 0.0186 g itaconate per g from fermented soln.

- : equivalent ratio, K_2CO_3 /Itaconate in 0.1 M Amberlite LA 2 prepared from pure itaconic acid soln., 1.00 and stripped itaconate %, 98–100.
●: equivalent ratio in the case from fermented soln., 1.04 and stripped itaconate %, 92–97.

に 3.12 N $K_2C_5H_4O_4$ に濃塩酸を当量比で $\frac{1}{2}$ ～2倍加えて 10°C で 1 夜放冷したときの析出イタコン酸結晶量と収率を示した。硫酸で酸性にした場合には K_2SO_4 とイタコン酸が同時に晶析し分別が困難であった。

考 察

分離プロセス (I-III) の選定 プロセス (I) はプロセス (II) に比し樹脂量が $\frac{2}{3}$ に軽減されるが、イタコン酸の溶出過程を 4 N アンモニア水で行うため溶出し

たイタコン酸量は初めに吸着されていた量に比し臭素吸収値で 10～20% 増加し、樹脂に吸着した物質の 1 部が分解していることを示している。また、溶出した $(NH_4)_2IA$ に当量の濃硫酸を加えてイタコン酸を晶析させ結晶として約 80% 回収しても、分離母液中の 20% のイタコン酸は共存する $(NH_4)_2SO_4$ との分別結晶により回収しなければならず、酸を完全に近く回収することは困難である。

プロセス (III) は液状イオン交換体を用いるので、固型樹脂の場合のように網目構造による高分子有機物の汚染はなく、また水洗が不要で、抽出に際し液体アミンのサイクル数は 1 日当たり 8 と固型樹脂の場合の 2 倍にできるが、樹脂の価格が固型に比べ 2～3 倍と高価でありサイクル数のメリットは相殺され更にアミン、*n*-octanol、ケロシンが処理液あたりそれぞれ 50, 75, 250 ppm 溶解するので、これら薬剤の廃水処理の問題が生じた。逆抽出したイタコン酸カリウムより濃塩酸添加によるイタコン酸結晶の回収率は約 70% で、残存する 30% の酸と KCl を分別晶析して回収しなければならず酸の損失を伴う。

以上のように簡略化の手法を用いるプロセスの比較によってプロセス (I) および (III) はそれぞれ長所短所があり、プロセス (II) は酸の回収が容易でしかも損失を伴わず副産物として溶出する硫酸アンモニウムも容易に回収でき肥料への用途も開けており、アニオン交換体を用いるイタコン酸回収プロセスとしては (II) が最良と選定できた。

選定したプロセス (II) の評価 回分あるいは連続醸酵して得られたイタコン酸溶液より酸を回収する場合に従来の単純濃縮-晶析法に対して、選定したイオン交換体を用いる分離プロセスの経済性をプラントコストおよび生産コストの面から検討した。計算の基準と

Table 5. Assumption for design.

Production capacity	: 1320 tons of the acid crystals with a purity of 99.9% per year.		
Raw materials	: Raw cane sugar (99% purity).		
Fermentation conditions :	Batch		Continuous
Concn. of itaconic acid (%)	7.7		2.5
Concn. of reducing sugar (%)	0.05		0.36
Culture temp. (°C)	36		36
Acid production rate (%/day)	1.55		6.75
Acid yield (%)	58		52
Fermentation time(hr)	120	Mean residence time (hr)	8.9
Volume of fermenter (m ³)	110×3		110
Recovery conditions :			
	for simple evaporation-crystallization process		for proposed anion exchange
	integrated with batch ferment. with cont. ferment.		process with cont. ferment.
Acid recovery (%)	96.8	90.0	99.0
Concentration ratio	1/17.9	1/25.4	reversible ion exchange
Area of evaporator (m ²)	15×3	50×3	capacities (meq/ml)
			1.4
			mean residence time (hr)
			6
			volume of resin (m ³)
			36.7
			column (m ³)
			15×3

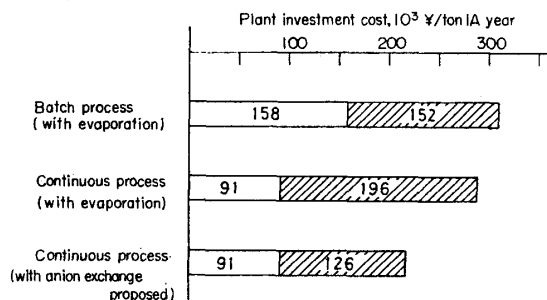


Fig. 9. Comparison of plant investment costs of different product recovery processes.
Hatched portions indicate the costs for product recovery plants.

してはイタコン酸生産量を日産4トンとした。装置のコストは主に幡野監修『化学装置コスト・データ集』化学工業18巻臨時増刊1号, 化学工業社(1967)。プラント建設費・生産原価の推算方法は R. S. Aries 著, 柳沢訳『化学工業の企業分析』化学工業日報社 (1958) により1972年3月の時点で計算した。Table 5 に回分醱酵・濃縮晶析法, 連続醱酵・濃縮晶析法および連続醱酵・イオン交換法によりイタコン酸日産4トンの製造プロセス生産原価の概算結果を掲げた。Fig. 9 から

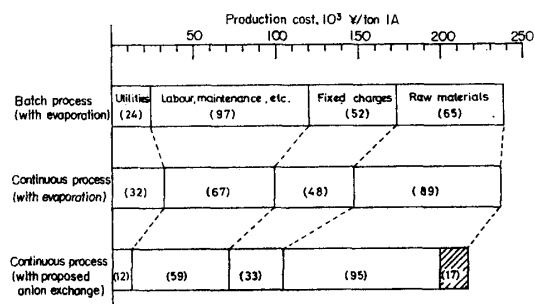


Fig. 10. Comparison of product cost estimates for 1320 ton/year itaconic acid of different product recovery processes.
Hatched portion indicates the credit for by-product of (NH₄)₂SO₄.

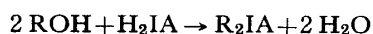
明らかなように醱酵法を回分から連続にすることにより, 醱酵工程のプラントコストは58%に減少するが, 得られる醱酵液のイタコン酸濃度が低下するため蒸発装置コストが増し回収プラントは約30%コスト高になり, 醱酵工程の高速化のメリットが軽減されている。従って醱酵を連続化し, 酸の回収を選定した常圧イオン交換法に置き代えれば, 回収プラントは蒸発法に比し2/3に軽減され或る程度バランスのとれ

たプロセスとなる。Fig. 10では生産コストの比較を行った。選定したプロセスは回収工程で蒸気を使用しないのでユーティリティーズを1/2-1/3に軽減でき、またプロセスの簡略化により労務費が軽減され、装置費に由来する固定費の顕著な低下がみられた。しかし原料費に関しては樹脂の消耗を年30%程度見込み、また再生剤としてのアンモニアが高価につくため濃縮法に比べ高価になり、全体としてのコストは9/10程度に留まった。しかし副生する硫安の肥料などへの用途が開かれれば更に経済効果が発揮され得る。

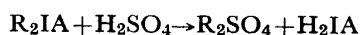
要 約

比較的希薄な醗酵液からイタコン酸を回収する常圧で操作可能なアニオン交換体を用いる分離プロセスのうちで、酸の回収が容易でその収率が高く、副生硫安の回収も容易な次のプロセスを選定した。

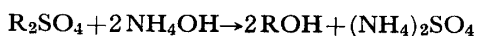
イタコン酸吸着過程 (1) :



溶出過程 (2) :



再生過程 (3) :



過程(1)(2)におけるイタコン酸吸着・溶出の交換容量は1.4 (meq $\text{H}_2\text{IA}/\text{ml}$ resin) で、20 (g/dl) の硫酸溶液で溶出したときのイタコン酸濃度のピークは13 (g/dl) となり、溶出液の1部を10°C に冷却し樹脂に吸着したイタコン酸の41~44%を結晶として回収した。過程(3)における交換容量も1.4 (meq SO_4/ml resin) で14 (g $\text{NH}_4\text{OH}/\text{dl}$) のアンモニア水を用いて溶出し、

硫安濃度のピークは14 (g/dl) に達した。

単槽定常連続醗酵より得られる酸濃度2.5%の溶液から選定したイオン交換法によってイタコン酸を日産4トン製造するプロセスの概算をした結果、回収プラントコストは従来の蒸発法に比し2/3と著しく低下した。また生産コストにおいてもユーティリティーズ、労務費、固定費等の大巾な削減がみられたが、樹脂の補給および再生剤としてのアンモニアが高価なため原料費がかさみ、全体としてのコストは濃縮法に比し9/10程度に留まった。しかし副生する硫安が肥料として利用出来れば更に経済効果が期待できる。

文 献

- 1) Kobayashi T., Nakamura I.: *J. Ferment. Technol.*, **44**, 264 (1966).
- 2) Kobayashi, T.: *Process Biochem.*, **2**, 61 (1967).
- 3) 中村, 小林: 醸工, **42**, 673 (1964).
- 4) Nakagawa M., Kobayashi T.: *J. Ferment. Technol.*, **46**, 158 (1968).
- 5) Seidell A.: *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*, Vol. 1, 3rd ed., 1124, D. Van Nostrand Company Inc., New York (1953).
- 6) 小林, 田淵: 黴の利用工業, 微生物工学講座 **5**, (朝井), 72, 共立出版 (1956).
- 7) Morgulis S., Hemphill M.: *J. Biol. Chem.*, **96**, 573-83 (1932).

(昭49.12.5 受付)