

BDF カラム-----酵素法によるバイオディーゼル反応装置

1. 概要

バイオマスの一つである油脂原料から安全な酵素法によりバイオディーゼル燃料及びグリセリン生産するための固定化酵素を充填したカラム式反応装置（写真1）を開発しました。従来のプロセス（化学法）ではNaOH、KOHなどのアルカリ触媒を利用してエステル交換反応をしますが、水分があると加水分解反応で脂肪酸が遊離し、アルカリと反応して石鹸になるので、これを除去する必要があり、脱水は重要な問題です。これに対して酵素法では少し水分の存在下でも反応が進む酵素もあり、遊離脂肪酸もメタノールと反応してメチルエステルになるので遊離脂肪酸の問題もなくて有利です。両法の工程の比較を図1に示します。

2. 反応について

下式のようにトリグリセリド（グリセリンエステル）をメチルエステルにするエステル交換反応です。アルカリを触媒とする従来法の化学法では、表1のように、①水分の存在で加水分解した遊離脂肪酸は鹸化反応で石鹸になる、②副生成物のグリセリンは高温で反応する上、アルカリなどが液中に残留するために再利用が困難、③反応促進のために過剰量のメタノールを加えるので、後で余剰メタノールの除去が必要、④製品燃料（メチルエステル）からアルカリを洗浄・除去する必要などの問題があります。

一方、酵素法のエステル交換反応では酵素の活性発現が不安定なため今まで反応率が低かったが、当グループが開発した固定化菌



写真1 カラム式 BDF 反応装置

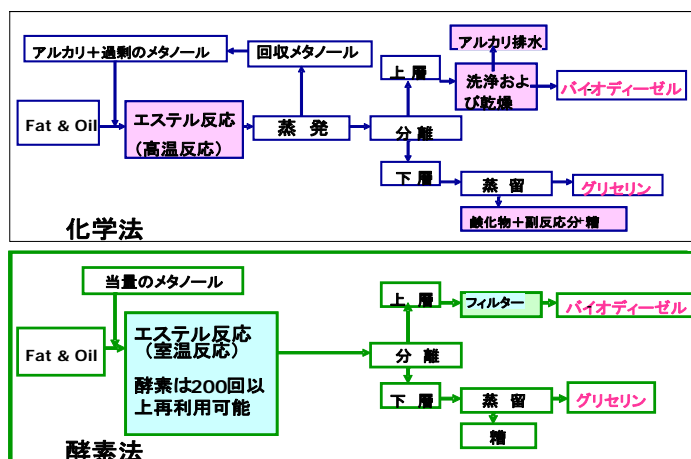


図1 アルカリ法と酵素法の工程比較

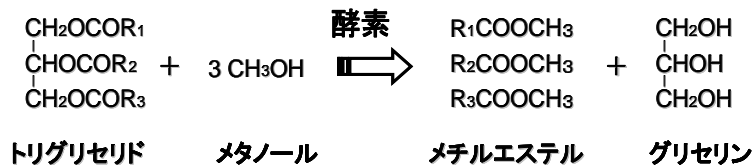


表1 酵素法とアルカリ法の比較

体酵素もしくは固定化酵素を使用する酵素法では反応率を95%以上まで高めることができ、その上、酵素を繰り返し利用することが可能になりました。現在主流の化学法と比べて反応速度は劣るものの、安全性や生産物・副生産物の処理が極めて容易な点で優れています。製造されるメチルエステルにはアルカリが全く存在しないので化学法と違い、除去精製工程は不要で、ろ過工程だけで使用可能状態になります。

	酵素法	化学法
プロセス	○ 簡単	× 複雑
メタノール	○ 当量	× 過剰
アルカリ	○ 不使用	× 使用
安全	○ 良い	× 不安全
グリセリンの再利用	○ 可能	× 困難
排水	○ 無	× 多量
副反応	○ 無	× 色々有る
エネルギー消費	○ 少ない	× 多い
反応速度	△ 少し遅い	○ 早い

反応終了後、静置して得られたグリセリンから蒸留工程だけで純度の高いものが得られます。

3. 開発された酵素

図2に示すリゾプスオリゼー酵素は1, 3 特異性の酵素であるが、酵素の力が少し弱く、モノグリセライドとジグリセライドへの反応効率の向上が必要であったが、アスペルギルスオリゼー由来の *mlbB* を発見して、テストをした結果、図3のようにトリグリセライドには作用しないが、約 96%の変換率が得られています。モノまたはジグリセライドを特異的にエステル化できる新しい酵素を開発できたことにより、反応率や反応時間が大きく改善されました。

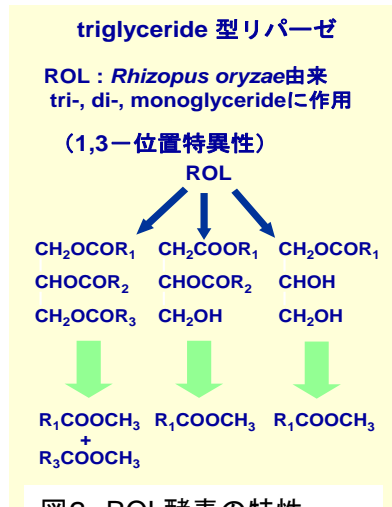


図2 ROL酵素の特性

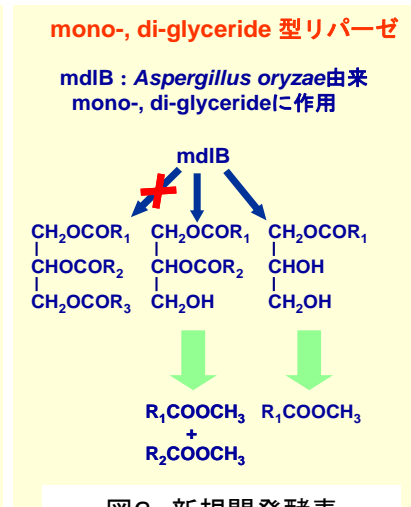


図3 新規開発酵素

4. 連続式テスト装置

1日 20 Lのバイオディーゼル燃料が生産できるベンチプラントを神戸大学殿の統合バイオリファイナリーセンターに設置し、テストしています。その結果を基にスケールアップした 200 L/日のパイロットプラントを社内に用意しています。本反応装置は固定化酵素（リパーゼ）を充填したカラム型連続式反応器であり、酵素の物理的損傷が少なく、長時間の運転が可能で、さらには、バッチ式に比して反応器の単位体積当たりならびに反応時間当たりのバイオディーゼルの生産性が大きく向上しました。メタノールはリパーゼの活性を阻害するため、反応液中に占めるアルコール濃度を厳密に制御する必要があります。油脂と一定量のアルコールとを第1段カラム上部より供給し、下部から流出した反応液を一旦静置して層分離させた後、脂肪酸エステルと未反応の油脂を含む上層を回収して次段のカラムへ新たな一定量のアルコールと混ぜて供給する多段方式を採用しています。実験データの一例を図4に示します。酵素活性が落ちない安全操作条件(原料トリグリセリド換算で各段に 0.5 モル当量のメタノールを添加)で9段目あたりで反応率90%を超えています。各段カラム下部にグリセリン分離槽を設置し、下層のグリセリンを抜き出します。

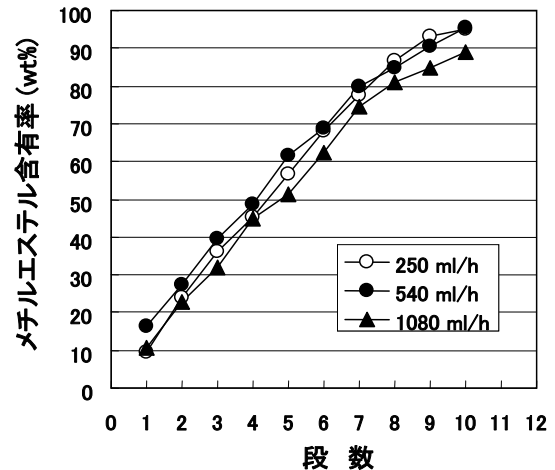


図4 ベンチプラントでの実験結果

5. グリセリンの回収について

回収されるグリセリン層にはメチルエステルとメタノールが混入しますが、蒸留によりメタノールを、その後、真空度を上げてメチルエステルを除去します。エステル層に関しては静置層分離だけで約 600 ppm程度のグリセリンが残りますが、必要とあれば吸着法などで除去します。

6. 結び

固定化酵素法を用いる本装置で新油や廃食油からバイオディーゼル燃料を効率よく生産できるようになりました。また、副生産物であるグリセリンの高純度品が生産でき、その有効利用の可能性が期待できるようになりました。この固定化酵素充填カラム反応器は生産物の水洗および排水処理が不要であるため環境汚染の少ない安全性の高いプロセスを提供できます。

特許 (生産関係) 特願 2007-323381, (開発酵素関係) 特願 2007-236780