

酵素触媒法によるバイオディーゼル燃料生産 システムのスケールアップ

濱 真司¹・吉田あゆみ¹・小野寺かおる¹・蔵田 兼司²・近藤 昭彦³・野田 秀夫^{1,2*}

¹Bio-energy 株式会社, ²関西化学機械製作株式会社, ³神戸大学大学院工学研究科

(2014年2月27日受付 2014年4月18日受理)

Scale-up of an enzymatic biodiesel production system

Shinji Hama¹, Ayumi Yoshida¹, Kaoru Onodera¹, Kenji Kurata², Akihiko Kondo³, and Hideo Noda^{1,2*} (*Bio-energy Corporation, Research and Development Laboratory, 2-9-7 Minaminanamatsu, Amagasaki, Hyogo, Japan 660-0053*¹; *Kansai Chemical Engineering Co., Ltd., 2-9-7 Minaminanamatsu, Amagasaki, Hyogo, Japan 660-0053*²; *Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, 1-1 Rokkodai, Nada, Kobe, Hyogo, Japan 657-8501*³) *Seibutsu-kogaku* **92**: 262–269, 2014.

An enzymatic packed-bed reactor (PBR) integrated with a glycerol-separating system was used for batch methanolysis of waste cooking oil, which was further applied to continuous flow- and circulating reaction systems for scale-up. In a batch reaction system, methyl ester content in the effluent and amount of removed glycerol in the glycerol-separating tank increased with increasing cycle number of the reaction mixture, yielding 94% and 104 g (based on 1000 g of waste cooking oil), respectively. The PBR was successfully operated over 30 batches realizing both a high methyl ester content and an efficient glycerol removal. In a continuous flow reaction system, where ten PBRs were connected in series, 5.4 L/h of the effluent with a methyl ester content of 95.7% was obtained from waste cooking oil with the reduced viscosity. After glycerol adsorption and methanol evaporation, the resulting product (B5) met the standards specified in the act on the quality control of gasoline and other fuels. In a circulating reaction system, where the effluent is continuously fed into the material tank, reaction rate of the PBR was lower than that in a flow system; however, the results show that the circulating reaction unit possessing one PBR is applicable to the production of biodiesel at 200 L/day.

[**Key words:** biodiesel, glycerol, lipase, bioreactor, scale-up]

緒 論

油脂とメタノールとをエステル交換反応させて得られる脂肪酸エステルは、ディーゼルエンジンに使用可能なバイオディーゼル燃料 (BDF) として利用されている。世界のBDF生産量 (2011年時点) は約220億リットルに達し、これまでBDF生産をリードしてきた欧州に加えて、南米・アジア諸国でのBDF導入も積極的に進められている。BDFを使用するための品質規格として、

主に菜種油を原料とする欧州の統一規格EN14214をはじめ、各国事情を考慮した規格化がなされている。我が国でも、廃食用油が原料として使用されることを考慮し、低濃度 (脂肪酸メチルエステル濃度: 5 w/w%以下) のBDFを混合した軽油 (B5) の強制規格が定められ、混合用のBDF品質を示すJIS規格が制定されるに至った¹⁾。

BDFの原料に用いられる油脂の多くは生活に欠かせない食品の一つでもあるが、使用済みの油は廃食用油として排出される。廃食用油の世界的な賦存量は少なくと

*連絡先 E-mail: hnoda@kce.co.jp

も1500万トンといわれ、現在のBDF生産量の大部分をまかなえる賦存量であることを考慮すると、廃食用油はきわめて有望なBDF原料といえよう^{2,3)}。我が国でも、年間発生量約48万トンといわれる廃食用油をBDFとして再生・利活用する取組みが行われて久しい。しかしながら、薄く広く存在する廃食用油をBDF原料として利用するためには、廃食用油の効率的な回収システムなど社会基盤の構築とともに、高い生産効率、簡易で安定な生産方法、そして廃棄物処理問題の解決など、BDF製造現場のさまざまなニーズに答えられるBDF生産システムの開発が必要である。特に、アルカリ触媒を用いる従来のBDF生産方法では、生産物の洗浄工程で発生するアルカリ性の排水や汚染された副生グリセリンの処理などに課題を抱える事業者が多く、このような課題を解決し得る環境調和型BDF生産技術に対する期待が大きい。

BDFを生産する方法の一つとして、リパーゼを用いる酵素触媒法に関する研究が種々行われている。この生産方法は、従来法で問題となるアルカリ性の排水が生じないこと、副生するグリセリンの後処理が容易であること、反応条件が温和であること、原料中の遊離脂肪酸のエステル化が可能であることなど、前述の生産条件に適した多くの利点を有する^{4,5)}。島田ら⁶⁾は*Candida antarctica*由来リパーゼを固定化した酵素による植物油とメタノールとのエステル交換反応（メタノリシス）を行い、メタノールを油脂に対して1モル当量以下になるように逐次添加することで酵素の失活を抑制し96%以上の高い反応率を得られ、バッチ式反応で50サイクル以上の酵素の繰り返し利用が可能であることを報告している。さらに渡辺ら⁷⁾は同酵素を用いた廃食用油のメタノリシス反応を行い、酵素を充填したカラム（15×80 mm）が反応器として利用できること、また、廃食用油に含まれる水分（1980 ppm）や遊離脂肪酸（2.5%）が酵素反応にほとんど影響しないことを報告している。

リパーゼなど酵素触媒を充填した管内に原料を通液して反応を行う場合、管内に固定されている酵素に対する物理的損傷の程度が少なく、長期間にわたって安定に反応システムを運用することが可能となる。また、多量の酵素を反応器内に充填できるため、反応器単位体積当たりの目的物質の生産速度が増加するという特徴も有する。このような反応器をBDF生産へ応用する場合、生産物であるBDFと副生物であるグリセリンの反応過程での連続的な分離が課題である。この課題を解決できれば、反応と分離を同時に達成できる簡便かつ長期運用可能な生産システムとして、さまざまなBDF製造現場への適用が期待できる。

これまで我々は、反応中に液滴を形成する副生グリセ

リンの比重を利用したグリセリン分離型反応器の特性を、未使用の植物油脂を用いた実験により解析してきた^{8,9)}。酵素充填式反応器とグリセリン分離槽を組み合わせた従来の研究により、反応と分離を同時に達成する植物油脂のエステル交換反応システムの基盤構築に成功したが、有望な原料の一つである廃食用油の送液から生産物の回収に至るまで、このシステムを用いた一連のBDF生産方式の検証には課題が残っている。また、BDF生産量の増大に対応するため、触媒反応管のスケールアップ研究も必要となる。そこで本研究では、基本構成となるグリセリン分離槽を備えた酵素充填式反応器を用いて、廃食用油からのBDF生産方式を検証し、さらに触媒反応管をスケールアップすることで、1ユニットあたり日産200 Lの生産規模に対応できるシステムの構築を目的とした。

実験方法

酵素充填式反応器 本研究に用いた酵素充填式反応器の基本構成をFig. 1に示す。体積が290.2 mL、3587.2 mL、58,851.5 mLのステンレスパイプに固定化*C. antarctica*リパーゼ（Novozym435）をそれぞれ58 g、717 g、11 kg充填して触媒反応管を作製した。反応中、恒温水を管外側のジャケット部に循環させることで触媒

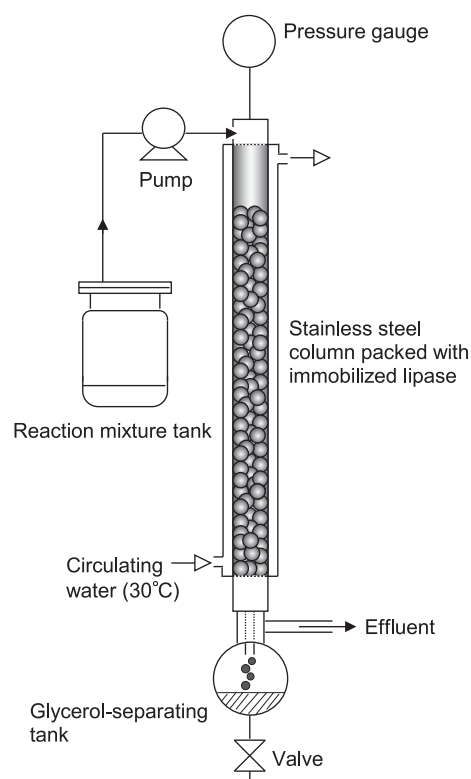


Fig. 1. Schematic of a packed-bed reactor integrated with a glycerol-separating system.

反応管を30°Cで保温した。定量ポンプを用いて油脂とメタノールを含む原料を触媒反応管の上部へ供給し、管の上部に圧力計を設置して圧力損失を確認した。触媒反応管からの流出液（脂肪酸エステルおよび未反応油脂を含む）は、触媒反応管の下部に設置したグリセリン分離槽内で滞留し、比重の大きいグリセリンが液滴を形成しながら沈降する。この相分離した液の上層からオーバーフローした分離液のみが連続的に回収され、下層の分離グリセリンはバルブの開放により下方へ放出される。このグリセリン分離槽付き触媒反応管を基本構成として、次の3つの反応システムを用いて油脂のエステル交換反応を行った。

回分式反応システム 廃食用油(水分濃度0.78 mg/g, 酸価1.9 mg-KOH/g) 1000 gに対してメタノール18.1 gを添加して溶解し、この混合液を体積流量600 mL/hで触媒反応管(長さ1.5 m, 内径15.7 mm, 体積290.2 mL)へ供給し、グリセリン分離槽からオーバーフローする分離液を回収した。グリセリン分離槽内に沈降した下層は粗グリセリンとして回収した。原料タンクが空になるまで混合液を送液した後、さらにメタノール18.1 gを回収した分離液へ添加して溶解し、同じ触媒反応管へ供給す

る操作を繰り返した。

フロー式反応システム ステンレスパイプ(長さ2.0 m, 内径47.8 mm, 体積3587.2 mL)を有する触媒反応管を直列に連結し、Fig. 2 (a)に示す反応システムを構築した。すなわち、200 L原料タンクより定量ポンプ(5番)を用いて油を送液し、同時に1-7本目では別の定量ポンプ(6番)を用いてメタノールを送液した。触媒反応管からの分離液が体積流量5400 mL/hとなるように定量ポンプ(5番)をインバーター制御し、1-7本目の反応管それぞれに対してメタノール供給流量が90 mL/hとなるように定量ポンプ(6番)を手動設定した。原料タンク内の廃食用油は脂肪酸メチルエステル濃度が約40 (w/w) %となるように調製し、油とメタノールの混合を促進し、さらにこの混合液を1本目の触媒反応管の上部へ供給することで酵素反応を行った。触媒反応管の下部に設置したグリセリン分離槽からオーバーフローする液を再度メタノールと混合させ、これを2本目の触媒反応管の上部へ供給して酵素反応を継続した。エステル交換反応を完了させるため10本の触媒反応管を用意し、以降の管にはグリセリン吸着剤であ

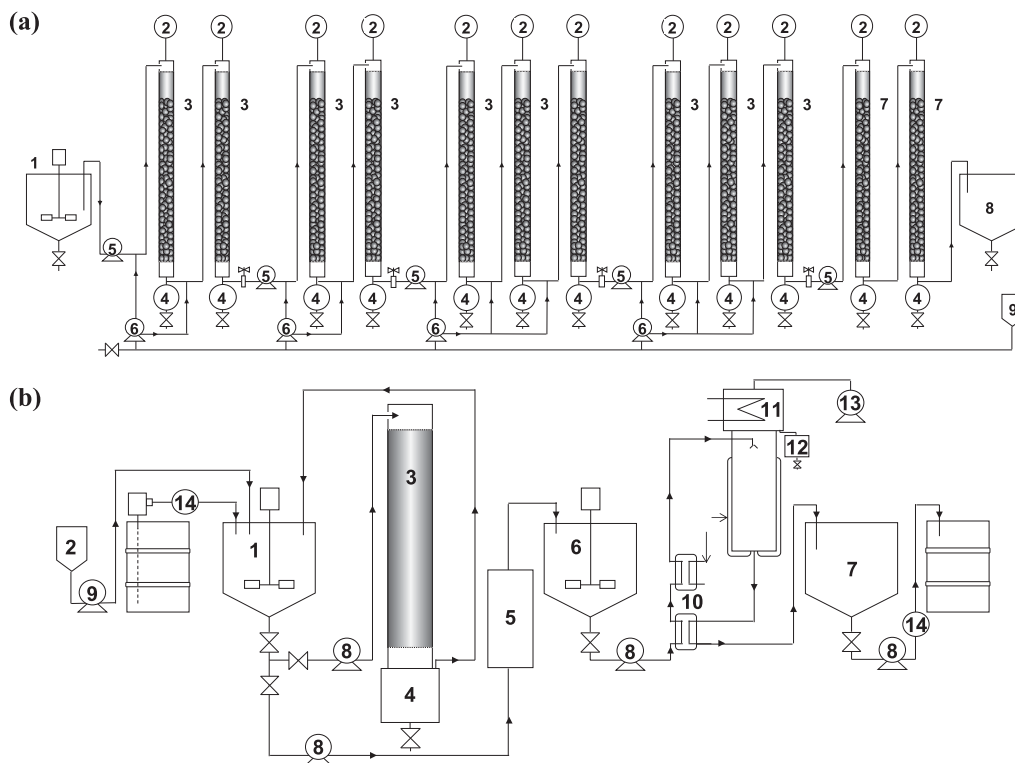


Fig. 2. (a) Schematic of reactor configuration in a continuous flow system: (1) reservoir tank (200 L); (2) pressure gauge; (3) reaction column; (4) glycerol-separating tank; (5) reaction mixture-feeding pump; (6) methanol-feeding pump; (7) glycerol-adsorption column; (8) product; and (9) methanol tank. (b) Schematic of reactor configuration in a circulating flow system: (1) reservoir tank (250 L); (2) methanol tank; (3) reaction column; (4) glycerol-separating tank (40 L); (5) glycerol-adsorption column; (6) buffer tank; (7) product tank; (8) reaction mixture-feeding pump; (9) methanol-feeding pump; (10) heat exchanger; (11) condenser; (12) methanol-recovery tank; (13) vacuum pump; and (14) filter.

るイオン交換樹脂Lewatit GF202 (Lanxess社製) を充填し、BDF中に残存する微量のグリセリンを吸着除去した。

循環式反応システム 触媒反応管を1本のみ備える循環式エステル交換反応では、ステンレスパイプ (長さ1.7 m, 内径210.0 mm, 体積58,851.5 mL) を触媒反応管とし、40 Lのグリセリン分離槽からオーバーフローする反応液を流量120 kg/hで原料タンクへフィードバックする構造とした (Fig. 2 (b))。全容量250 Lの原料タンク内では、廃食用油200 L, メタノール (反応開始時に油脂に対して0.5モル当量分を手動添加), グリセリン分離槽からのオーバーフロー液が連続的に攪拌され、反応13.5 hまで定量ポンプによって2.1 kg/hでメタノールを供給した。反応終了後の反応液は、エコピュア (Filtertechnik社製) を充填した吸着塔、ついでメタノール蒸発塔へ送液され、最終的にBDFとメタノールを回収した。メタノール蒸発塔では、反応・吸着処理後の液を減圧下 (50 torr) 120°Cまで加熱した後、蒸発したメタノールをコンデンサーで冷却・凝縮した液を粗メタノールとして回収した。反応中は原料タンク内の液を採取して分析に供した。

分析方法 触媒反応管から得た分離液の脂肪酸メチルエステル、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドの濃度 (w/w%) は、トリカプリリンを内部標準物質とするガスクロマトグラフィー分析によって決定した。分析にはキャピラリーカラムZB-5HT (Phenomenex社製, 内径0.25 mm, 長さ15 m) を使用し、その他条件は文献8に従った。粗グリセリンおよび粗メタノール中のグリセリンとメタノール濃度 (w/w%) の測定にはキャピラリーカラムZB-WAXplus (Phenomenex社製, 内径0.25 mm, 長さ15 m) を使用した⁸⁾。触媒反応管の分離液を70°Cで加熱し、分離液の重量が一定になるときの重量差から分離液のメタノール濃度 (w/w%) を算出した。分離液の粘度は25°Cに保温した超音波式粘度計VISCO STICK (マルヤス工業株式会社) を用いて測定した。

実験結果

回分式反応システムによるメタノリシス反応 酵素充填式反応器を用いて、油脂に対して0.5モル当量に相当するメタノールを添加して触媒反応管へ送液する操作を10回繰り返した結果をFig. 3に示す。触媒反応管への送液回数に応じて、分離液中の脂肪酸メチルエステル濃度 (含有率) が増加し、メタノール、未反応グリセリド類、その他廃食用油に由来する未同定物質などを含む分離液中の脂肪酸メチルエステル濃度は94%に達した。

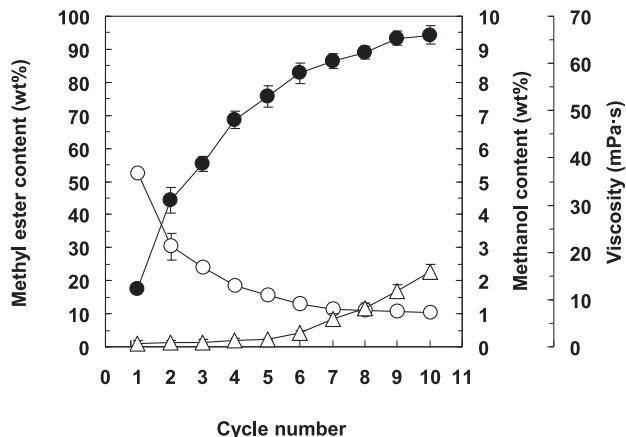


Fig. 3. Methanolysis in a packed-bed reactor integrated with a glycerol-separating system. The effluent and removed glycerol were collected after each cycle number. Symbols: (●) methyl ester content in the effluent; (○) viscosity of the effluent; and (△) methanol content in the effluent. Data show averages and standard deviations of five independent experiments.

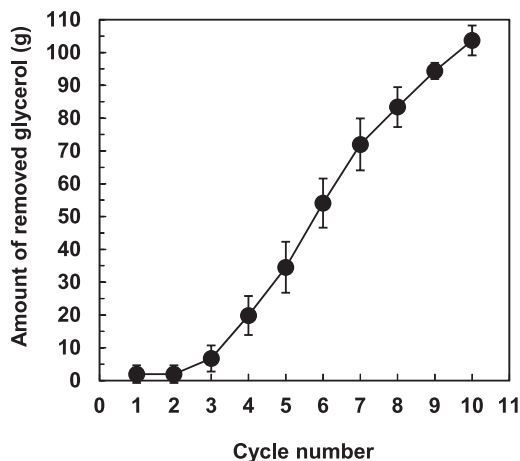


Fig. 4. Glycerol amount removed in glycerol-separating tank. The amount of removed glycerol was measured at each cycle number and expressed as an integrated amount. Data show averages and standard deviations of five independent experiments.

また、送液回数が少ない段階では分離液中のメタノール濃度が低く、送液回数が増えるに従い分離液中のメタノール濃度が増加する傾向がみられた。分離液の粘度については、送液回数が少ない段階、すなわち脂肪酸メチルエステル濃度が低濃度から大幅に増加する段階で粘度が著しく低下し、その後、粘度は徐々に低下することがわかった。粘度の低下とともに、触媒反応管の圧力損失も低下した (data not shown)。

グリセリン分離槽にて回収される粗グリセリン量は送液回数に応じて増加し、最終的に1000 gの廃食用油から104 gの粗グリセリンが回収された (Fig. 4)。仮に廃食用油を純粋なトリグリセリド (トリオレイン) とし、

回収した粗グリセリンが純グリセリンであるとする、反応システムのグリセリン回収率は99.7%と算定された。粗グリセリンのグリセリン純度を確認したところ、送液回数が少ない段階ではきわめて高い純度のグリセリンであり、送液回数が増加しメタノール濃度も増加するに従ってグリセリン純度は低下するが、後半（8-10回）でも75-86%を維持した（Fig. 5）。尚、粗グリセリン中のメタノール濃度が増加する時期は、触媒反応管から得た分離液中のメタノール濃度の増加時期と連動していた（Fig. 3）。

この反応器の酵素活性とグリセリン分離能力の安定性を調べるため、廃食用油1000 gのメタノリシス反応を

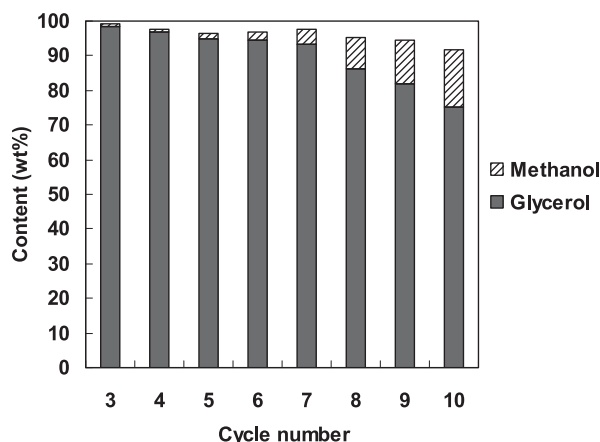


Fig. 5. Glycerol and methanol contents of glycerol collected at each cycle number in glycerol-separating tank. Data show averages of four independent experiments.

複数バッチ繰り返した結果をFig. 6に示す。各バッチにおいて、油脂に対して0.5モル当量に相当するメタノールを添加して触媒反応管へ送液する操作を10回行い、その後、メタノールを添加せず2回の送液を行って反応を終結させた。本実験では、廃食用油とメタノールの混合液の送液を1回あたり約2 hで繰り返す手動操作のため、間歇的な運転操作となり、合計30バッチの運転を約10か月かけて実施した。その結果、各バッチの脂肪酸メチルエステル濃度と分離グリセリン量に大きな差がみられず、長期間の反応が可能であることがわかった。

フロー式反応システムによる連続式メタノリシス反応 複数の触媒反応管を直列に連結し、原料を第一段目へ送液して最終段から生産物を取り出すフローを構築することで、連続式反応を行うことができる。ここで、

メタノールは各段の触媒反応管へ通じる配管へ連続的に供給した（Fig. 2 (a)）。しかしながら、廃食用油は粘度が高いため多段に連結した触媒反応管の圧力損失が高く、また、メタノールの油への溶解性が低いため局所的に高濃度のメタノールを含む液が第一段目へ供給されることになり、装置の安定な運転が困難であった（data not shown）。そこで、生産物であるBDFの一部を原料タンク内へフィードバックして脂肪酸メチルエステル濃度が40%となるようにし、粘度を低下させてから第一段目へ送液することで上記の問題を解決した。第一段目から最終段までの触媒反応管から得た分離液中の脂肪酸メチルエステル、トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリドの濃度をFig. 7に示す。段数の増加によって

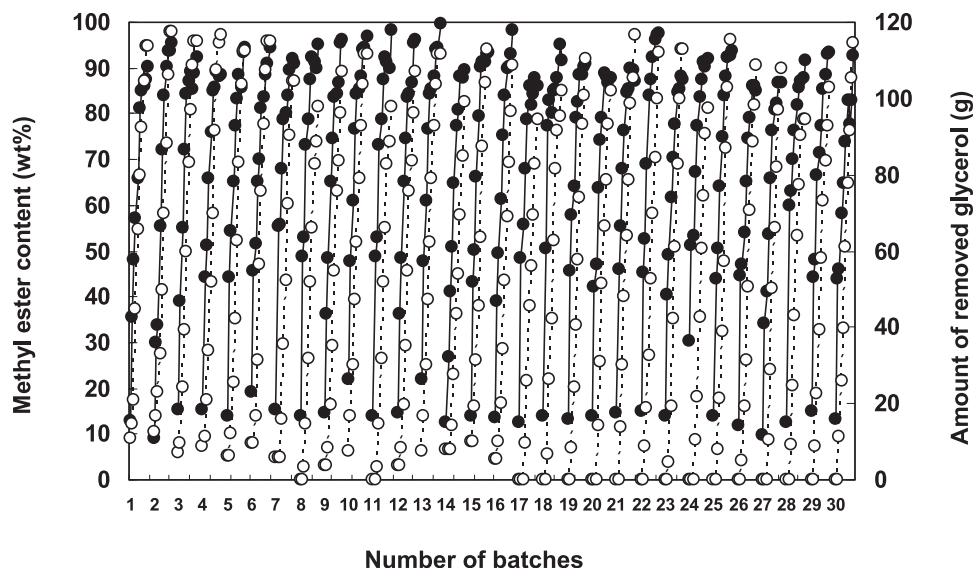


Fig. 6. Repeated batch methanolysis using a packed-bed reactor integrated with a glycerol-separating system. (●) Methyl ester content and (○) glycerol amount removed in glycerol-separating tank. Data were plotted at each cycle number in one batch. The methanol addition pattern was as follows: 0.5 M equivalent of methanol was added to oil at the 1st-10th cycle numbers, whereas no methanol was added at the 11th and 12th cycle numbers.

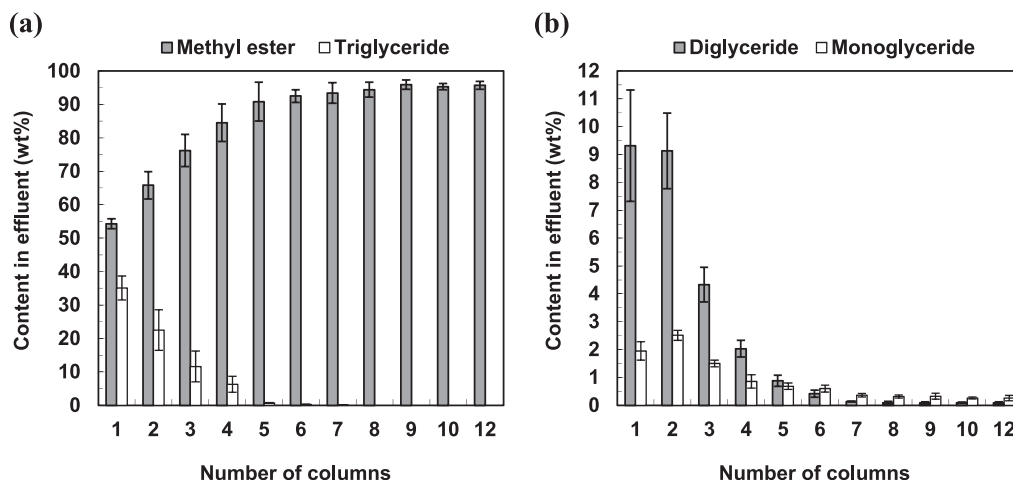


Fig. 7. Reaction components in effluent from PBR. (a) Methyl ester and triglyceride contents. (b) Diglyceride and monoglyceride contents. Contents (w/w%) in effluent containing residual methanol are shown. Ion-exchange resins for glycerol adsorption are packed within 11th and 12th columns. Data show averages and standard deviations of six experiments.

トリグリセリド濃度が減少する一方、脂肪酸メチルエステル濃度は最終段で95.7%に達した。また、部分グリセリドであるモノ・ジグリセリドについては、1-2段目においていったん濃度が増加し、その後減少する傾向がみられた。8段目以降の分離液中のトリグリセリド濃度は本分析条件の検出限界以下（0.05%以下）であった。ただし、分析に供した液は蒸発処理前であるため、各分離液には残存するメタノールが溶解している。10段目の分離液には約1000 ppmのグリセリンが溶解しているため、イオン交換樹脂を充填した11-12段目の管に通すことで溶解グリセリン濃度を50 ppm以下に低減した。グリセリン吸着の破過容量は管体積に対して180 bed volumesであり、前報⁸⁾の通りメタノールによってイオン交換樹脂を再生し、これを使用し続けることができた（data not shown）。

循環式反応システムによる半連続式メタノリシス反応 触媒反応管1本のみを使用するコンパクトな反応システムを構築するため、グリセリン分離槽からオーバーフローする分離液を原料タンクへフィードバックし、連続的にメタノールを原料タンクへ供給しながら反応液を循環させる方式（Fig. 2 (b)）を試験した。廃食用油200 Lを投入した原料タンク内の反応液中の脂肪酸メチルエステル、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドの濃度の経時変化をFig. 8に示す。本装置から蒸発回収されるメタノールは、ガスクロマトグラフ質量分析の結果からさまざまな油分を含み、メタノールの濃度は約75 w/w%であることがわかった。Fig. 8は、油脂に対して純メタノールが0.5モル当量となるように、回収メタノールを反応開始時の原料タンクへ手動で添加した結果（3回運転結果の平均値）である。フロー式反

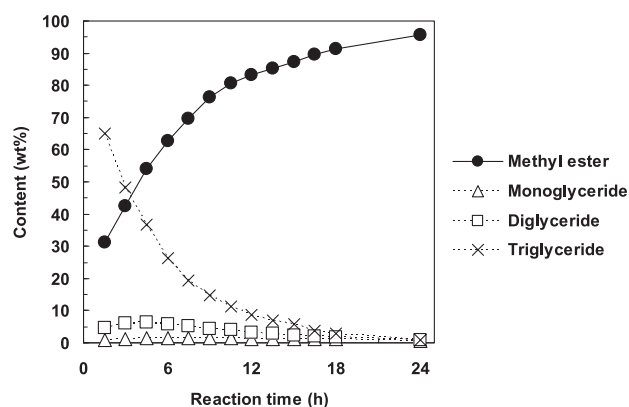


Fig. 8. Time course of methanolysis in a circulating flow system. The vertical axis shows methyl ester (●), monoglyceride (△), diglyceride (□), and triglyceride (×) in the reaction mixture. Data show averages of three independent experiments

応システムの結果と同様に、モノ・ジグリセリド濃度が反応初期にいったん増加し、その後緩やかに減少した。一方、反応液が触媒反応管内で滞留する時間を考慮すると、循環式反応システムのトリグリセリド濃度の減少速度はフロー式反応システム（Fig. 7）のそれよりも特に反応後期で遅くなる傾向がみられた。この傾向は触媒反応管の内径を210 mmから15.7 mmへスケールダウンしても同様であった（data not shown）。反応24 hでの脂肪酸メチルエステル濃度は95.8%に達し、メタノール蒸発前の脂肪酸メチルエステル濃度としてはフロー式反応システムの値と同等であった。

考 察

生体触媒に由来する有望な特性から、リパーゼを用い

るBDF生産方法に関する研究が種々行われている。油脂と低級アルコールのエステル交換反応は、脂肪酸エステルとグリセリンが相分離する不均一な反応であるため、生体触媒の特性を生かすことに加えて、生産物の分離やプロセスフローを考慮してバイオリクターを設計・エンジニアリングする研究がきわめて重要である^{5,10)}。本研究では、グリセリン分離型反応システムを廃食用油へ応用した基礎データを取得し、さらにフロー式と循環式の二つの反応システムを用いて触媒反応管のスケールアップ研究を行った。

脂肪酸メチルエステルの生成過程で副生するグリセリンは、一定量蓄積すると酵素の周囲に層を形成する。グリセリンから成るこの層は親水性であるため、未反応油脂と酵素との接触効率に多大な影響を及ぼす。さらには、反応過程で残存するメタノールの一部がグリセリン層に拡散し、酵素近傍のメタノール濃度を局所的に増加させる結果、酵素活性の低下が引き起こされる¹¹⁾。従来、透析やイソプロパノールなどの有機溶媒の使用によってグリセリンを除去する試み¹²⁻¹⁴⁾が報告されているが、プロセスの工業化の観点から、より簡便なグリセリンの除去方法が望まれる。未使用の植物油脂を用いた以前の研究^{8,9)}により、触媒反応管内の液流速とグリセリン分離の間には高い相関関係が見いだされていた。概して、液流速が速いほどグリセリンの分離効率は向上した。ただし、同じ液流速であっても、反応液中の脂肪酸メチルエステル濃度が低く液粘度が高い場合はグリセリン分離効率が悪く、液粘度の低下に応じてグリセリン分離効率は向上した⁹⁾。故に、送液1-3回目において反応が十分に進行しているにも関わらず分離グリセリン量が少ない(Fig. 3, 4)のは、液粘度が高くグリセリン分離効率が十分でないことが原因であると考えられる。回分式反応システムでは、粘度が低下した液を同じ触媒反応管へ送液するため、管内に蓄積していたグリセリンが分離され、送液4回目以降から分離グリセリンが著しく増加したのと思われる。Fig. 5の結果から、後半の送液回数では分離した粗グリセリン中のメタノール含有量が増加しており、余剰量のメタノールがグリセリン層へ拡散していることがわかる。この結果は、触媒反応管からのグリセリン分離が管内における油脂の物質移動速度の維持だけでなくメタノール蓄積の低減にも寄与することを示唆している。

フロー式反応による連続システム化では、廃食用油の高い粘度が引き起こす触媒反応管の圧力損失、メタノールの難溶解性、グリセリン分離効率の低下などを考慮し、生産物をフィードバックして廃食用油の粘度を低下させた。廃食用油は収集・保管条件の違いにより食品・熱分

解成分などのさまざまな不純物を含んでおり、これらを反応前に完全除去することは容易でない。しかしながら、原料タンク内であらかじめ短時間の反応を行うことで、副生した少量のグリセリン中あるいは油脂とグリセリンの界面に不純物が蓄積する傾向があり、触媒反応管の圧力損失、メタノールの難溶解性、グリセリン分離効率の低下などの課題解決に有効である⁹⁾。このような不純物除去を伴う反応をフロー式反応システムに組み込むことで、メチルエステルのフィードバック操作が不要となり、さらに実用的なシステムの構築が可能である。

フロー式反応システムにおける触媒反応管1本あたりの反応液滞留時間は約40分であり、残存トリグリセリド濃度が検出限界以下となる8段目までの総滞留時間は320分(5.3 h)となる。Fig. 7の結果から、およそ9割の反応が4段目で完了しており、以降の段では低濃度のグリセリド類の緩やかな反応が進行していると考えられる。このような傾向は触媒反応管の内径が15.7 mmの場合⁹⁾でも同様であり、スケールアップによる著しい効率の低下は認められなかった。分離液に溶解するグリセリンを吸着除去し、メタノールを蒸発させたBDFに残留する各成分濃度(モノ・ジ・トリグリセリド、グリセリン、メタノール、硫黄分、硫酸灰分、水分、固形不純物、その他残留金属分)と燃料性状(密度、動粘度、引火点、セタン指数)はすべてJIS規格を満足し(Table 1)、このような品質であれば、当該技術で生産したBDFを混合した軽油(B5、酸化防止剤を添加済み)の全試験項目(「揮発油等の品質の確保等に関する法律」に規定¹⁾)に適合することがわかった。

循環式反応システムでは、仕込み原料200 Lが約1.5 hで循環する条件であるが、10回の循環に相当する反応15 hにおいても著量のトリグリセリドが残存した(Fig. 8)。本運転条件では、グリセリン分離槽からオーバーフローする分離液を原料タンクへ連続的にフィードバックしているため、基質であるトリグリセリドの濃度勾配が小さくなることが上記の結果につながったと考えられる。しかしながら、反応時間を延長することで残存トリグリセリド濃度は確実に減少した。触媒反応管を1本のみ備え、反応終了後に原料タンクとグリセリン分離槽からそれぞれBDFと副生グリセリンをきわめて簡単に取り出せることを考慮すると、運転制御の容易な反応システムとしてBDF製造現場へ応用することが期待できる。

要 約

グリセリン分離槽を備えた酵素充填式反応器を用いて、廃食用油のメタノリシスに関するデータを回分式反

Table 1. Fuel properties of biodiesel obtained from enzymatic PBR.

Property	Unit	Result	Standard (JIS K2390)	Analytical method
Density (15°C)	g/cm ³	0.8875	0.860–0.900	JIS K 2249.5
Viscosity (40°C)	mm ² /s	4.623	3.50–5.00	JIS K 2283
Flash point	°C	164	≥ 120	JIS K 2265-3
Sulfur content	% mass	< 0.0005	≤ 0.0010	JIS K 2541-7
Cetane number	—	51.5	≥ 51.0	JIS 2250
Sulfated ash content	% mass	< 0.005	≤ 0.02	JIS K 2272.5
Water content	mg/kg	178	≤ 500	JIS K 2272.5
Total contamination	mg/kg	1	≤ 24	EN 12662
Methanol content	% mass	0.04	≤ 0.20	EN 14110
Monoglyceride content	% mass	0.34	≤ 0.80	EN 14105
Diglyceride content	% mass	0.19	≤ 0.20	EN 14105
Triglyceride content	% mass	0.10	≤ 0.20	EN 14105
Free glycerine	% mass	0	≤ 0.02	EN 14105
Total glycerine	% mass	0.13	≤ 0.25	EN 14105
Metal (Na)	mg/kg	<1	(Na+K) ≤ 5	EN 14108
Metal (K)	mg/kg	<1		EN 14109
Metal (Ca)	mg/kg	<1	(Ca+Mg) ≤ 5	EN 14538
Metal (Mg)	mg/kg	<1		EN 14538
Phosphorus content	mg/kg	<1	≤ 10.0	EN 14107

応システムで取得し、さらにフロー式と循環式の二つの反応システムを用いて触媒反応管のスケールアップを行った。回分式反応システムでは、触媒反応管への送液回数に応じて分離液中の脂肪酸メチルエステル濃度と分離グリセリン量が増加し、10回目でそれぞれ94%と104 g（廃食用油1000 gあたり）に達した。合計30バッチにわたり各バッチの脂肪酸メチルエステル濃度と分離グリセリン量を測定したところ、触媒反応管を長期間使用できることがわかった。10本の触媒反応管を備えるフロー式反応システムでは、粘度を低下させた廃食用油から体積流量5.4 L/hで連続的に95.7%の脂肪酸メチルエステルを含有する分離液を得られ、グリセリン吸着・メタノール蒸発後の生産物はB5の強制規格に適合することがわかった。触媒反応管から得た分離液を原料タンクへ連続的にフィードバックする循環式反応システムでは、フロー式反応システムよりも触媒反応管の反応速度が遅い傾向を示したが、触媒反応管1本のみを使用するコンパクトな反応システムとして、1ユニットあたり日産200 Lの生産規模に対応できることを示した。

文 献

- 1) <http://www.enecho.meti.go.jp/hinnkakuhou/index.html>
- 2) Gui, M. M., Lee, K. T., and Bhatia, S.: *Energy*, **33**,

- 1646–1653 (2008).
- 3) Azócar, L., Ciudad, G., Heipieper, H. J., and Navia, R.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **88**, 621–636 (2010).
- 4) Fukuda, H., Kondo, A., and Noda, H.: *J. Biosci. Bioeng.*, **92**, 405–416 (2001).
- 5) Hama, S. and Kondo, A.: *Bioresour. Technol.*, **135**, 386–395 (2013).
- 6) Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., and Tominaga, Y.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 789–793 (1999).
- 7) Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., and Tominaga, Y.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 703–707 (2001).
- 8) Hama, S., Tamalampudi, S., Yoshida, A., Tamadani, N., Kuratani, N., Noda, H., Fukuda, H., and Kondo, A.: *Biochem. Eng. J.*, **55**, 66–71 (2011).
- 9) Hama, S., Tamalampudi, S., Yoshida, A., Tamadani, N., Kuratani, N., Noda, H., Fukuda, H., and Kondo, A.: *Bioresour. Technol.*, **102**, 10419–10424 (2011).
- 10) Bajaj, A., Lohan, P., Jha, P. N., and Mehrotra, R.: *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **62**, 9–14 (2010).
- 11) Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., and Tominaga, Y.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**, 355–360 (2000).
- 12) Dossat, V., Combes, D., and Marty, A.: *Enzyme Microb. Technol.*, **25**, 194–200 (1999).
- 13) Bako, B. K., Kovacs, F., Gubicza, L., and Hancsok, J.: *Biocatal. Biotransformation*, **20**, 437–439 (2002).
- 14) Xu, Y., Du, W., Zeng, J., and Liu, D.: *Biocatal. Biotransformation*, **22**, 45–48 (2004).