

## J113

## 固定化酵素を用いたバイオディーゼル燃料合成における共溶媒効果

(環境研)○(正)倉持秀敏, (首都大・都市環境)(正)乗富秀富, (日大・生産工)(正)辻智也, (兵庫県大・工)(正)前田光治, (環境研)大迫政浩

**【緒言】** 演者らは、アルカリ触媒を用いたバイオディーゼル燃料(BDF)の合成系(二液相)に液化ジメチルエーテル(DME)を共溶媒として添加し、合成系を均一相にすることによってBDFを超高速に合成できることを示した<sup>1)</sup>。しかし、アルカリ触媒の使用には、過剰量のメタノール添加や中和洗浄などの課題もあり、本研究では、触媒として上記の問題点を回避できる固体触媒を用いることを検討した。そこで、固体触媒として固定化酵素を選定し、数種の共溶媒を均一相になるまで添加し、反応収率が向上するかどうかを調べるとともに、その添加効果を考察した。

**【実験】** 共溶媒を添加しない基本系は、Watanabeらの実験系<sup>2)</sup>を参考にし、メタノールとトリオレインの混合液10gに固定化酵素(Novozyme435, Novo)0.4gを添加したものとした。ただし、相分離の関係からメタノール濃度は仕込み時に1/3反応等量とし、7時間後に2/3等量分を添加した。また、反応条件は、温度を30℃とし、振とう速度は130rpmとした。共溶媒としては、テトラヒドロフラン、アセトン、ヘキサンを用い、まず、それぞれの溶媒に対して、反応等量にセットしたトリオレインとメタノール混合系が均一相化できる濃度を調べた。次に、その均一相条件下におけるBDF合成反応を行い、以前の研究<sup>1)</sup>と同様な方法を用いて反応収率を求めた。

**【結果と考察】** 30℃における各溶媒による均一相化の条件は、トリオレインとメタノール混合系10gに対して、THFでは1.53g添加、アセトンでは3.11g添加、ヘキサンでは5.21g添加となった。添加量の比較から、THFが均一相化剤としては最も有効であった。

各溶媒について上記の均一相条件下でBDFを合成した結果を図1に示す。溶媒間で反応収率を比較すると、THF>アセトン>基本系(無添加)>>ヘキサンの順となった。溶媒の種類によって大きく収率が変化し、特に、ヘキサンについては、収率が非常に低く、固定化酵素が変性していると考えられる。基本系よりも収率が向上した系は、THFもしくはアセトンの添加系であり、THFの添加が最も収率の向上がみられた。

反応後の固定化酵素の観察を行うと、図2のように、THFもしくはアセトンの添加系では24時間までは凝集塊が観察されなかったが、無添加の基本系において早い段階で固定化酵素の凝集塊が観察された。THFとアセトンには固定化酵素の凝集体の形成を防ぐ効果、つまり、固定化酵素の表面積の減少を防ぐ効果があり、その結果、基本系よりも反応収率が向上したものと推察された。THFとアセトンの差については、酵素への溶媒効果か、もしくは溶媒による希釈効果が原因と予想される。反応初期の濃度と収率の関係を踏まえると、前者の溶媒効果が大きいのではないかと考えられる。

エーテル系のTHFの添加が大きな収率向上につな

がったことから、別のエーテルである液化DMEを添加した系も構築し(原料10gに対して液化DMEを1.81g添加)、収率の比較を行った。ただし、液化DMEの添加系では振とう攪拌ができないことから、以前の研究<sup>1)</sup>で使用した高压反応セルを用いて実験を行った。同じセルを用いてTHFの添加系についても実験を行い、それらの結果を図3に示す。THFよりも液化DMEの方がより高い収率が得られることがわかり、液化DMEの方が収率の改善には適していることが示唆された。

**【文献】** 1)Kuramochi *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 10076 (2008) 2)Watanabe *et al.*, *JAACS*, **77**, 355 (2000).

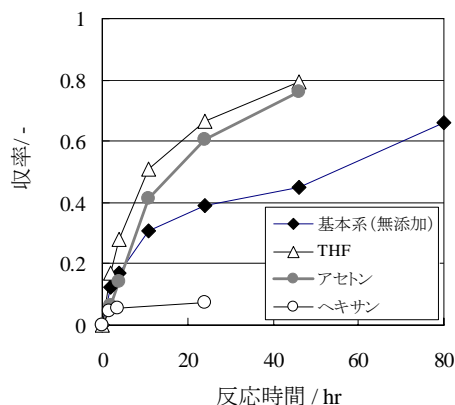


図1 共溶媒を添加した場合における Novozyme4435 による BDF 合成 (30℃)



図2 BDF 合成における Novozyme435 の状態. 写真の左から基本系 (4 時間後), 基本系 (24 時間後), アセトン (24 時間後), THF (24 時間後)

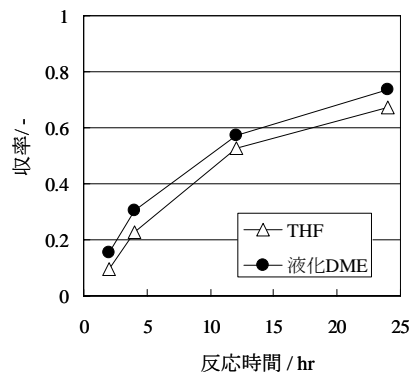


図3 液化 DME および THF を添加した場合の Novozyme435 による BDF 合成 (30℃)