

## (論文内容の要旨)

本論文は、超臨界メタノール法により調製されたバイオディーゼル燃料の酸化安定性およびその向上に関してまとめたもので、序論、結論を含む6章で構成されている。

第1章(序論)では、バイオディーゼル燃料の酸化安定性に関する問題点や既往研究を挙げ、本研究の背景、目的および意義を述べている。

第2章では、超臨界流体を用いたバイオディーゼル燃料の創製に関して、アルカリ触媒法などの既存の方法との比較や、水およびメタノールを用いた二段階超臨界流体法あるいは酢酸メチルや炭酸ジメチルを用いた無触媒超臨界流体法によるグリセリンを生成しない新規な製造プロセスなどについて、これまでの研究を取りまとめている。

第3章では、超臨界メタノール法により調製されたバイオディーゼル燃料の酸化安定性を明らかにするため、既存のアルカリ触媒法で廃油脂から調製されたバイオディーゼル燃料に超臨界メタノール処理を行った。その結果、原料油脂中に含まれている抗酸化剤(トコフェロール)は、圧力20MPaのもと300°C以下の処理温度では、ほとんど分解しないことを明らかにした。また、いずれの処理温度でも、超臨界メタノール処理により、バイオディーゼルの過酸化物質は小さくなっていることも明らかにした。さらに、超臨界メタノール法で得られたバイオディーゼルの酸化安定性について、ランシマット法により測定を行った結果、アルカリ触媒法で得られたバイオディーゼルよりも酸化安定性に優れていることが明らかとなった。超臨界メタノール法は、原料油脂中の抗酸化物質であるトコフェロールを分解することなく、酸化反応誘引物質であるヒドロペルオキシドだけを効果的に減少させることができ、得られるバイオディーゼルの酸化安定性の向上に有効な方法であることを見出した。

第4章では、サフラワー油を原料として、アルカリ触媒法により調製されたバイオディーゼル燃料に、抗酸化剤としてプロピルガレート(没食子酸プロピル)を0~5000ppmの濃度範囲で添加し、その効果についてランシマット法により100~120°Cの加熱条件下にて検討を行った。没食子酸プロピルの濃度が高いほど、酸化安定性が増し、また、温度が高くなるほど酸化安定性が低くなることを明らかにした。酸化反応速度は一次反応で表すことができ、その相関係数は0.98以上であることも判明した。消費されたプロピルガレートの反応速度はアレニウス式によく一致し、それから得られた活性化エネルギーは97.02kJ/molであることを明らかにした。

第5章では、菜種油を原料とした、超臨界メタノール法(300°C、20MPa)によるバイオディーゼル燃料製造における、クラーソンリグニンの抗酸化剤としての効果について検討を行った。超臨界メタノール処理により、リグニンはフリーラジカルをトラップする低分子化合物へと分解されることを明らかにした。ランシマット試験を行った結果、米国およびEUのバイオディーゼル燃料規格に規定されている誘導期間6時間以上をクリアすることも判明した。また、リグニン添加による他の燃料特性に対する大きな影響は見られなかった。したがって、リグニン添加はバイオディーゼルとしての燃料品質を満足しつつ、酸化安定性を向上させることが可能な方法であることの結論を得た。

第6章(結論)では、本研究で得られた成果についてまとめ、超臨界メタノール法により調製されたバイオディーゼル燃料は酸化安定性に優れており、リグニンを添加することでさらに酸化安定性が向上し、規格を満足しうる燃料の調製が可能であるとの結論を得た。

氏名	Jiayu Xin
----	-----------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、バイオマス資源の一つである油脂類から、超臨界メタノール法により調製されるバイオディーゼル燃料について、酸化安定性およびその向上に関する研究をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1) 既存のアルカリ触媒法で廃油脂から調製されたバイオディーゼルに超臨界メタノール処理を行った。その結果、原料油脂中に含まれている抗酸化剤（トコフェロール）は、圧力 20MPa のもと 300℃以下の処理温度では、ほとんど分解しないことを明らかにした。また、いずれの処理温度でも、超臨界メタノール処理により、バイオディーゼルの過酸化物質価は小さくなることも判明した。また、超臨界メタノール法で得られたバイオディーゼルの酸化安定性について、ランシマット法により測定を行った結果、アルカリ触媒法で得られたバイオディーゼルよりも酸化安定性に優れていることを明らかにした。その結果、超臨界メタノール法は、原料油脂中の抗酸化物質であるトコフェロールを分解することなく、酸化反応誘引物質であるヒドロペルオキシドだけを効果的に減少させることができ、得られるバイオディーゼルの酸化安定性の向上に有効な方法であることの結論を得た。

2) サフラワー油を原料として、アルカリ触媒法により調製したバイオディーゼル燃料に、抗酸化剤としてプロピルガレート（没食子酸プロピル）を 0～5000ppm の濃度範囲で添加し、その効果についてランシマット法により 100～120℃の加熱条件下にて検討を行った。その結果、没食子酸プロピルの濃度が高いほど酸化安定性が増し、また、温度が高くなるほど酸化安定性が低くなることを明らかにした。酸化反応速度は一次反応で表すことができ、その相関係数は 0.98 以上であることも判明した。消費された没食子酸プロピルの反応速度はアレニウス式によく一致し、それから得られた活性化エネルギーは 97.02kJ/mol であることも明らかにした。

3) 菜種油を原料とした、超臨界メタノール法（300℃、20MPa）によるバイオディーゼル燃料製造における、クラウンリグニンの抗酸化剤としての効果について検討を行った。超臨界メタノール処理により、リグニンはフリーラジカルをトラップしうる低分子化合物へと分解されることが判明した。ランシマット試験を行った結果、米国および EU のバイオディーゼル燃料規格に規定されている誘導期間 6 時間以上をクリアすることを明らかにした。また、リグニン添加による他の燃料特性に対する大きな影響は見られなかった。したがって、リグニン添加はバイオディーゼルとしての燃料品質を満足しつつ、酸化安定性を向上させることが可能な方法であることの結論を得た。

以上のように、本研究では、超臨界メタノール法により調製したバイオディーゼル燃料は、既存のアルカリ触媒法に比べ酸化安定性に優れていることを明らかにした。また、リグニンを添加することでさらに酸化安定性は向上し、規格を満足しうる燃料の調製が可能であるとの結論も得ており、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 21 年 8 月 25 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。