

氏名	いま はら ひろ あき 今 原 裕 章
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第170号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー社会・環境科学専攻
学位論文題目	OIL AND FAT RESOURCES AND THEIR PROPERTIES OF BIODIESEL AS PREPARED BY SUPERCRITICAL METHANOL PROCESS (油脂資源と超臨界メタノール法によるバイオディーゼルの燃料特性)
論文調査委員	(主査) 教授 坂 志朗 教授 塩路昌宏 准教授 河本晴雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、油脂資源と超臨界メタノール法によるバイオディーゼルの燃料特性に関してまとめたものであり、序論、結論を含む全7章で構成されている。

第1章(序論)では、世界のバイオディーゼル製造技術の現状及び燃料品質規格について概説しながら、本研究の目的、意義について述べている。

第2章では、各種油脂類について、世界での生産量、油脂分収量、遊離脂肪酸、水分、脂肪酸組成などの観点から、バイオディーゼルの原料油脂としてのポテンシャルについて述べている。一方、東南アジア地域で自生する非食用作物の種子を採取し、油脂分含量、油脂の脂肪酸組成およびそのバイオディーゼルとしての各種燃料特性などを明らかにしている。

第3章では、我が国における廃油脂発生量および利用可能量を最新の統計をもとに推定している。その結果、年間約45～57万トンが発生しており、このうち15～27万トンが未利用であり、バイオディーゼルの原料油脂として利用可能であることを明らかにしている。一方、各廃油脂発生サイトから得た油脂検体について遊離脂肪酸や水分を中心とした性状調査を行い、廃油脂の特徴に合わせた適切な製造法の提案を行っている。

第4章では、油脂の代表的な構成脂肪酸のメチルエステルを用いて調製した2成分系および多成分系混合物の曇り点を測定し、得られた実験データについて、固液平衡関係を用いたモデルによる解析を行っている。その結果、バイオディーゼルの曇り点がモデルにより予測し得ることを明らかにしている。さらに、脂肪酸メチルエステルの多成分混合系においては、曇り点は主に飽和脂肪酸の占める量によって決まり、不飽和脂肪酸の組成による影響は小さいことを明らかにしている。

第5章では、各種脂肪酸メチルエステルの超臨界メタノール中での熱安定性を様々な温度/圧力条件下で検討している。その結果、300℃以下の超臨界メタノール中ではいずれの脂肪酸メチルエステルもほぼ安定であるのに対し、320℃以上ではリノール酸メチルやリノレン酸メチルといった不飽和脂肪酸メチルエステルは不安定であり、熱分解および熱変性を受けることを明らかにしている。さらに、反応物のFT-IR分析により、上述の熱変性にはシス型からトランス型への異性化が含まれることを明らかにしている。したがって、超臨界メタノール法の処理温度は300℃以下が望ましいという結論を得ている。

第6章では、第三成分として加圧二酸化炭素および窒素を用い、超臨界メタノールへの第三成分の添加が油脂のエステル交換反応に及ぼす影響について検討を行っている。その結果、定圧条件下では添加量の増加とともに反応速度が低下することを明らかにしている。このことから、第三成分添加の反応速度への影響は、反応圧力の増加と反応物質濃度の減少によって決まるという結論を得ている。一方、窒素の添加により、超臨界メタノール法によるバイオディーゼルの酸化安定性が向上するのみならず、全グリセリン量が低減し、規格を満足する高品位なバイオディーゼルの製造が可能であることを明らかにしている。

第7章(結論)では、本研究で得られた成果を纏めるとともに、超臨界メタノール法による高品位バイオディーゼル製造

技術の実用化に向けての提案を行っている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、油脂資源と超臨界メタノール法によるバイオディーゼルの燃料特性に関してまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- (1) 我が国における廃油脂類の年間の発生量を推定した。また、各種廃油脂検体を採取し、既存のアルカリ触媒法で懸念される遊離脂肪酸、水分などの化学分析を行った。その結果、廃油脂発生量は年間45～57万トンであり、このうち15～27万トンが利用可能であると推定された。また、油脂精製の脱酸工程にて排出されるダーク油は遊離脂肪酸約70%、水分約2%と高く、従来のアルカリ触媒法では利用が不可能で、無触媒法である超臨界メタノール法を用いることの必要性が示された。
- (2) 油脂の代表的な構成脂肪酸メチルエステルを用いて2成分系および多成分系混合物を調製し、その曇り点を測定した。固液平衡関係を用いたモデルにより解析をおこなった結果、バイオディーゼルの曇り点が本モデルにより予測し得ることが示された。さらに、脂肪酸メチルエステルの多成分混合系においては、曇り点は主に飽和脂肪酸の割合によって決まり、不飽和脂肪酸による影響は小さいことが判明した。
- (3) 様々な温度・圧力条件での超臨界メタノールにおける各種脂肪酸メチルエステルの熱安定性を検討した。その結果、300℃/19MPa以下の超臨界メタノール条件ではいずれも熱的に安定であるのに対し、320℃/29MPa以上では、多価不飽和脂肪酸メチルエステルが不安定で、熱分解および熱変性（シス型からトランス型への異性化）を受けることが判明した。これらの結果から、超臨界メタノール法での処理温度は300℃以下に抑えることが望ましいとの結論を得た。
- (4) 超臨界メタノール中での油脂のエステル交換反応における第三成分（加圧二酸化炭素および窒素）の添加を検討した。その結果、定圧条件下においては第三成分の添加は反応速度の向上に寄与しないことが示された。一方、超臨界メタノールへ加圧窒素を添加することにより酸化安定性が向上し、また全グリセリン量が低減することが判明した。その結果、窒素添加による高品位なバイオディーゼルの製造が可能となった。

以上のように、本研究では、我が国での廃油脂資源量およびその性状を明らかにし、超臨界メタノール法の重要性を示した。また、各種油脂類を有効利用するため、各種燃料特性を脂肪酸組成との関係から明らかにした。さらに、超臨界メタノールへ窒素を添加することで、高品位バイオディーゼルの製造が可能となることを見出した。これらは、超臨界メタノール法による各種油脂類からのバイオディーゼル燃料製造の可能性を示した成果であり、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20年2月21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。