

氏 名	ダダン クスディアナ DADAN KUSDIANA
学位の種類	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 79 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 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	NON-CATALYTIC BIODIESEL FUEL PRODUCTION BY SUPERCRITICAL METHANOL TREATMENT (超臨界メタノール処理による無触媒でのバイオディーゼルの創製)
論文調査委員	(主査) 教授 坂 志朗 教授 石山拓二 助教授 河本晴雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、超臨界メタノール処理による油脂類からのバイオディーゼルの製造技術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、油脂類の軽油代替燃料としての様々な利用法や既存のバイオディーゼル燃料製造技術を概説し、本研究の背景及び意義を述べている。

第 2 章では、バッチ型及び流通型超臨界流体バイオマス変換装置を用いて、菜種油の超臨界メタノール処理を検討している。その結果、主成分であるトリグリセリドは、エステル交換反応により無触媒で脂肪酸メチルエステル (バイオディーゼル燃料) へと変換されることを見出した。また、350℃、20MPa、メタノール/油脂モル比=42/1での処理が最適であることを明らかにしている。これらの結果は、超臨界状態ではメタノールが酸触媒として機能することを示唆している。また、アルカリ触媒法との比較により、超臨界メタノール法では処理時間が短縮され、精製プロセスが簡便になることが示されている。

第 3 章では、各種脂肪酸の超臨界メタノール処理を検討し、これらがエステル化反応により脂肪酸エチルエステルへと変換されることを明らかにしている。その結果、菜種油からのエステル収率はアルカリ触媒法よりも 1.5wt% 向上することなどを見出している。

第 4 章では、バイオディーゼルの製造に及ぼす水の影響を調べるため、菜種油に様々な割合で水を添加して超臨界メタノール処理を行っている。その結果、超臨界メタノール法はアルカリ触媒法や酸触媒法と異なり、含水率 50% の油脂類に対しても適用できることを見出した。また、水の存在下ではメチルエステルの成分がやや促進され、さらに副生成物であるグリセリンの分離がより容易になることなどを明らかにしている。

第 5 章では、3 章及び 4 章での知見を基に、亜臨界水中での加水分解反応と超臨界メタノール中でのエステル化反応を組み合わせた二段階反応法を開発している。これにより、処理温度 270℃、圧力 5MPa 以下、処理時間 40 分でのバイオディーゼルの製造が可能となった。さらに、一段階法の場合よりもモノグリセリド含有量を低減でき、米国や EU での規格を満たす高品質のバイオディーゼル燃料の創製に成功した。以上のように、二段階法により 270℃、5MPa という穏やかな反応処理条件が実現され、より安価なステンレス鋼などを反応器の材料として用いることが可能となった。

第 6 章では、バイオディーゼル燃料の低温特性の制御を狙いとして、各種アルコールを用いたバイオディーゼル燃料の製造を検討している。その結果、エタノールを用いて得られた脂肪酸エチルエステルでは、メタノールを用いた場合よりも曇り点が 3℃ 低下し、ブタノールの場合では 6℃ 低下することを見出した。また、一段階法ではアルコール炭素鎖数に比例してエステル収率が低下するが、二段階法では炭素鎖数によらず高いエステル収率が得られ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まとめるとともに、超臨界メタノールを用いたバイオディーゼル燃料製造技術の実用化にむ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、超臨界メタノール処理による油脂類からのバイオディーゼル燃料の製造技術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] バッチ型及び流通型超臨界流体バイオマス変換装置を用い、菜種油の超臨界メタノール処理を検討した結果、主成分であるトリグリセリドは、エステル交換反応により無触媒で脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル燃料）へと変換されることを明らかにした。また、350℃、20MPa、メタノール/油脂モル比=42/1での処理が最適であることを明らかにした。
- [2] 各種脂肪酸の超臨界メタノール処理を検討し、これがエステル化反応によりメチルエステルへと変換されることを明らかにした。すなわち、超臨界メタノール法では、油脂中の遊離脂肪酸もバイオディーゼル燃料に変換されることを見出し、その結果として、菜種油からのエステル収率がアルカリ触媒法よりも1.5wt%向上することを明らかにした。
- [3] 水を含む菜種油の処理を検討した結果、超臨界メタノール法ではアルカリ触媒法や酸触媒法とは異なり、含水率50%の油脂類に対しても適用できることを見出した。また、水の存在下ではメチルエステルの生成がやや促進され、さらに副生成物であるグリセリンの分離がより容易になることなどを明らかにした。
- [4] 上記の知見を基に、亜臨界水中での加水分解反応と超臨界メタノール中でのエステル化反応を組み合わせた二段階反応法を開発した。これにより、温度270℃、圧力5MPa以下、処理時間40分という、より穏やかな反応条件でのバイオディーゼル燃料の製造が可能となり、実用化への可能性が示された。
- [5] バイオディーゼル燃料の低温特性の制御を目的として、各種アルコールを用いたバイオディーゼル燃料の製造を検討した。その結果、エタノールを用いて得られた脂肪酸エチルエステルでは、エタノールを用いた場合よりも曇り点が3℃低下し、ブタノールの場合では6℃低下することなどを見出した。また、一段階の超臨界アルコール法ではアルコール炭素鎖数に比例してエステル収率が低下するが、二段階反応では炭素鎖数にかかわらず高いエステル収率が得られることを明らかにした。

以上のように、本研究では、超臨界エタノール処理により油脂類をバイオディーゼル燃料に変換できることを見出した。さらに、加水分解反応とエステル化反応を組み合わせた二段階反応法を開発した。これらは、超臨界流体を用いたバイオディーゼル燃料の実用化の可能性を示した独創性の高い成果であり、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16年1月9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。