

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

PRODUCTION OF HYDROCARBONS FROM PLANT OIL FOR RENEWABLE  
GASOLINE AND DIESEL FUELS  
(再生可能ガソリン及びディーゼル燃料のため植物油からの  
炭化水素製造)

申請者 Kiky Corneliasari Sembiring

最終学歴

令和元年9月24日  
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー社会・環境科学専攻  
博士後期課程  
(卒業、修了、研究指導認定見込、研究指導認定退学等)

学識確認

平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
(主査) 教授 河本 晴雄

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 石原 慶一

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 川那辺 洋

( 続紙 1 )

|  |  |    |                             |
|--|--|----|-----------------------------|
| 京都大学   | 博士 (エネルギー科学)   | 氏名 | Kiky Corneliasari Sembiring |
| 論文題目   | PRODUCTION OF HYDROCARBONS FROM PLANT OIL FOR RENEWABLE GASOLINE AND DIESEL FUELS<br>(再生可能ガソリン及びディーゼル燃料のための植物油からの炭化水素製造) |    |                             |
| (論文内容の要旨)  |  |    |                             |
| <p>本論文は、加水分解、酸化開裂及び脱炭酸による、植物油からの再生可能ガソリン及びディーゼル燃料の生産について研究した結果をまとめたもので、5章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、様々な油糧植物の油脂含有量や脂肪酸組成、抽出方法などを概説している。また、油脂からの炭化水素製造技術に関する既往の研究を挙げて課題を論じ、本研究の背景、目的及び意義を述べている。</p> <p>第2章では、一価のC18不飽和脂肪酸であるオレイン酸の酸化開裂を検討した。界面活性剤でオレイン酸と酸化剤のKMnO<sub>4</sub>水溶液をエマルジョン化することにより、C=C二重結合を選択的かつ迅速に酸化開裂できることを明らかにした。得られたC9のジ及びモノカルボン酸をPd/C触媒下、300℃で処理することで良好に脱炭酸反応が進行し、C7及びC8炭化水素が収率良く得られた。また、H<sub>2</sub>雰囲気ではアルコール等も生成したため、選択的な脱炭酸のためには不活性なN<sub>2</sub>雰囲気が適していることを明らかにした。</p> <p>第3章では、二価及び三価のC18多価不飽和脂肪酸であるリノール酸及びリノレン酸を同様に検討した。酸化開裂はオレイン酸と同様の条件で良好に進行し、C3、C6及びC9カルボン酸が得られた。ただし、このうちC3カルボン酸は水溶性のため回収困難であることが判明した。また、C6カルボン酸の沸点は脱炭酸温度の300℃以下であったため、常圧で反応を行うと炭化水素収率が低下することが分かった。そのため、C6カルボン酸が含まれる場合は1MPa程度まで昇圧して脱炭酸反応を行う必要があることを明らかにした。</p> <p>第4章では、パーム油を原料として、一連の加水分解、酸化開裂及び脱炭酸反応を検証した。加水分解には加圧熱水による無触媒反応を試み、300℃/20minの処理でパーム油から収率よくC16及びC18の飽和及び不飽和脂肪酸が得られた。さらに、上記で求めた最適条件下で酸化開裂及び脱炭酸反応を行ったところ、100gのパーム油から21gのガソリン相当、及び48gの軽油相当の直鎖炭化水素が得られた。さらに、飽和脂肪酸の融点が高いことを利用し、加水分解後に再結晶法による分離を検討した結果、ある程度飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸を分離できることが分かった。不飽和脂肪酸のみに酸化開裂を行えば、カルボン酸収率を改善できることも明らかにした。</p> <p>第5章は結論であり、本論文で得られた成果を整理するとともに、今後の展望について述べている。</p> |  |    |                             |

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、植物油から数種の直鎖炭化水素を効率よく生成する研究についてまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

- 1) 植物油から得られる不飽和脂肪酸を酸化開裂して短鎖カルボン酸へと変換し、脱炭酸反応を行うことで、沸点がガソリン相当の炭化水素が生成可能と考え、一価の C18 不飽和脂肪酸であるオレイン酸の酸化開裂を検討した。その結果、オレイン酸と酸化剤である  $\text{KMnO}_4$  水溶液をエマルジョン化することで、 $\text{C}=\text{C}$  二重結合を選択的かつ迅速に酸化開裂できる反応条件を見いだした。また、得られた短鎖の C9 ジカルボン酸及び C9 モノカルボン酸を Pd/C 触媒存在下、 $300^\circ\text{C}$  で処理することで速やかに脱炭酸反応が進行し、C7 及び C8 炭化水素が収率良く得られることを初めて明らかにした。さらに、 $\text{H}_2$  雰囲気下ではアルコール等の副生物が生成するため、選択的な脱炭酸反応を行うためには、不活性ガスの  $\text{N}_2$  雰囲気が適していることも明らかにした。
- 2) 炭素鎖中に複数の  $\text{C}=\text{C}$  二重結合を含む二価及び三価の C18 多価不飽和脂肪酸であるリノール酸及びリノレン酸を用いた炭化水素生産を検討した。酸化開裂はオレイン酸と同様の条件で良好に進行し、C3、C6 及び C9 カルボン酸が得られた。このうち C3 カルボン酸は水溶性のため回収困難であった。また、相対的に低い沸点を持つ C6 カルボン酸では、 $300^\circ\text{C}$  で気化するため、脱炭酸の反応性が低下することが判明し、短鎖のカルボン酸を含む場合には液相で反応を維持するために加圧条件が好ましいことを明らかにした。
- 3) パーム油を原料として用い、植物油からの炭化水素燃料生産について検討した。パーム油の加水分解は、加圧熱水中、 $300^\circ\text{C}/20$  分の条件で無触媒下に進行し、収率よく C16 及び C18 の飽和及び不飽和脂肪酸を得た。次に、前述の研究で明らかにした最適条件を用い、酸化開裂及び脱炭酸反応を行ったところ、100g のパーム油から 21g のガソリン相当、及び 48g の軽油相当の直鎖炭化水素が得られた。また、飽和脂肪酸の融点が高いことを利用し、再結晶法による分離を試みた結果、飽和と不飽和の脂肪酸をある程度分離できることが分かり、不飽和脂肪酸の濃度を上げることが酸化開裂によるカルボン酸収率を向上させる上で有効であることも明らかにした。

以上、本論文は、植物油からの炭化水素燃料生産の可能性を明らかにしたもので、得られた成果は学術上、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、令和元年8月30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。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 令和 年 月 日以降