

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	FADJAR GOEMBIRA
論文題目	GLYCEROL-FREE BIODIESEL PRODUCTION BY SUPERCRITICAL CARBOXYLATE ESTERS (超臨界カルボン酸エステルによるグリセロールを副産しないバイオディーゼルの創製)		
(論文内容の要旨)			
化石資源の枯渇や地球環境問題が懸念されるなか、再生可能なバイオマスの有効利用の一環として、バイオディーゼルの普及促進への取組が世界的に行われ、油脂資源からの高品位バイオディーゼル燃料の製造技術の確立が喫緊の課題となっている。同時に、メタノールを用いたバイオディーゼルの製造プロセスでは、グリセロールの副生は避けられず、バイオディーゼル生産量の拡大に伴って、グリセロールの生産量も過剰な状況にある。そこで本論文では、高品位バイオディーゼル燃料の製造を目指し、超臨界カルボン酸エステルによるグリセロールを副産しないバイオディーゼルの創製について研究した。得られた結果は以下の通り 7 章にまとめられている。 第 1 章は序論で、世界における現在のエネルギー事情、特に化石燃料の利用による負の影響について述べ、近年著しい伸びを示しているバイオディーゼル燃料及びその製造方法に関わる新たな問題について論じている。 第 2 章では、種々の超臨界カルボン酸エステルを用いた相互エステル化反応による油脂資源からのバイオディーゼルの創製について述べている。すなわち、無触媒にてトリグリセリドは脂肪酸アルキルエステルとトリアシンに変換され、グリセロールを副産しないバイオディーゼルの製造方法を明らかにしている。また、その変換効率は超臨界酢酸メチル（臨界点；$T_c=233^{\circ}\text{C}$、$P_c=4.69\text{MPa}$）を用いた場合に最も高く、脂肪酸メチルエステル（FAME）及びトリアセチンへと変換されるが、アルキル基が長鎖になるに従って反応性が低下することを明らかにしている。 第 3 章では、酢酸メチルを用いた超臨界バイオディーゼル製造プロセスでの反応の最適化に関し、反応温度、反応圧力、反応時間、油脂に対する酢酸メチルのモル比、FAME及びトリアセチンの熱分解やFAMEのシス型からトランス型への異性化及びトコフェロールの熱分解について検討している。その結果、$350^{\circ}\text{C}/20\text{MPa}/45\text{分}$/モル比42の反応処理条件で、最も効率よく原料油脂がFAME及びトリアセチンに変換されることを明らかにしているが、この条件はFAMEにとって過酷であり、シス型からトランス型への異性化やトコフェロールの熱分解を避けることはできないことを述べている。 第 4 章では、バイオディーゼル製造での原料油脂中の水分や遊離脂肪酸がFAME収率に及ぼす影響について、アルカリ触媒法及び酸触媒法と比較した結果、酢酸メチルを用いた超臨界法は、水分や遊離脂肪酸がFAME収率に及ぼす影響が少ないことを明らかにしている。 第 5 章では、酢酸やオレイン酸などを反応系に添加した結果、$300^{\circ}\text{C}/20\text{MPa}/45\text{分}$/モル比42の反応処理条件で、最も効率よく原料油脂がFAME及びトリアセチンに変換され、FAME及びトリアセチンの熱分解やFAMEのシス型からトランス型への異性化及びトコフェロールの熱分解を避けることが可能であることを明らかにしている。 第 6 章では、<i>Pongamia</i>油を原料に酢酸メチルによる超臨界バイオディーゼル製造プロセスにて得られたバイオディーゼルの燃料特性並びに<i>Pongamia pinnata</i>の油脂原料としてのポテンシャルについて評価している。 第 7 章では、本論文の結論を述べ、最後に今後の課題と展望についてまとめている。			

(論文審査の結果の要旨)

メタノールを用いたバイオディーゼルの製造プロセスではグリセロールの副生は避けられず、バイオディーゼル生産量の拡大に伴って、グリセロールの生産量も過剰な状況にある。そこで本論文では、超臨界カルボン酸エステルによるグリセロールを副産しないバイオディーゼルの創製について研究した結果を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) 種々の超臨界カルボン酸エステルを用いた相互エステル化反応による油脂資源からのバイオディーゼルの創製を試みた。その結果、無触媒にてトリグリセリドは脂肪酸アルキルエステルとトリアシンに変換されることを明らかにした。また、その変換効率は超臨界酢酸メチル（臨界点； $T_c = 233^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 4.69\text{MPa}$ ）の系で最も高く、脂肪酸メチルエステル（FAME）及びトリアセチンへと変換されたが、アルキル基が長鎖になるに従って反応性が低下することを明らかにした。
- 2) さらに、酢酸メチルを用いた超臨界バイオディーゼル製造プロセスの最適化に関し、反応温度、反応圧力、反応時間、油脂に対する酢酸メチルのモル比の影響を検討した。その結果、 $350^\circ\text{C}/20\text{MPa}/45$ 分/モル比 42 の反応条件で、最も効率よく原料油脂が FAME 及びトリアセチンに変換されることを明らかにしたが、この条件はやや過酷であり、FAME のシス型からトランス型への異性化やトコフェロールの熱分解を避けることはできなかった。
- 3) また、バイオディーゼル製造での原料油脂中の水分や遊離脂肪酸が FAME 収率に及ぼす影響について、アルカリ及び酸触媒法と比較した結果、超臨界酢酸メチル法は、その影響が少ないことが明らかになった。さらに、酢酸やオレイン酸などを反応系に添加した結果、 $300^\circ\text{C}/20\text{MPa}/45$ 分/モル比 42 のより温和な反応条件で、最も効率よく原料油脂が FAME 及びトリアセチンに変換され、それらの熱分解や FAME の異性化及びトコフェロールの熱分解を避けることが可能であることを明らかにした。

これら一連の研究結果をもとに、種々のカルボン酸エステルを用いた超臨界法によるバイオディーゼルの製造方法が確立され、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24年8月29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。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、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： 年 月 日以降