

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	ZUL ILHAM BIN ZULKIFLEE LUBES
論文題目	BIODIESEL PRODUCTION BY NON-CATALYTIC SUPERCRITICAL DIALKYL CARBONATES (無触媒超臨界炭酸ジアルキルによる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ている。今後さらなる普及のためには、油脂資源からの高品位バイオディーゼル燃料製造技術の確立が重要である。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、油脂資源の超臨界炭酸ジアルキルによるバイオディーゼルの創製とその燃料特性について検討したもので、7章からなっている。 第1章は序論で、バイオディーゼル製造に用いられる油脂資源、バイオディーゼルの製造方法及びその燃料特性について述べた上で、本研究の目的を示している。 第2章では、中性エステルとして超臨界炭酸ジメチル（臨界点；$T_c=275^{\circ}\text{C}$、$P_c=4.6\text{MPa}$）を用いた一段階無触媒バイオディーゼル製造プロセスについて検討した。その結果、$350^{\circ}\text{C}/20\text{MPa}$の反応条件で、原料油脂のトリグリセリド及び遊離脂肪酸が脂肪酸メチルエステル（FAME）に変換され、反応時間12分でその収率は94%に達することを明らかにした。さらに、副生成物として高付加価値のグリセロールカーボネート及びシトラマル酸が得られることを明らかにしている。この背景には、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の副産物のグリセリン量が、バイオディーゼル生産量の拡大に伴って需要量を上回る過剰な状況にあることが上げられる。したがって、今後グリセリンの有効な利用法が確立されない限り、大きな問題になると考えられる。このような状況のもと、メタノールに代わる中性エステルに着目し、温和な条件での超臨界炭酸ジメチルを用いたバイオディーゼルの製造法を検討している。 第3章では、中性エステルとして炭酸ジメチル以外の炭酸ジアルキルエステルについて検討し、バイオディーゼルとして種々の脂肪酸アルキルエステルへの変換とそれぞれの系での副産物の評価を行い、種々のアルキル基を有する炭酸ジアルキルエステルを用いたバイオディーゼル製造での反応性について明らかにしている。 第4章では、一段階超臨界炭酸ジメチルプロセス（第1章）での処理条件 $350^{\circ}\text{C}/20\text{MPa}$ では、不飽和脂肪酸の熱分解を招くため、より低温で温和な反応条件を実現するため、超臨界炭酸ジメチルを用いた二段階無触媒バイオディーゼル製造プロセスを検討した。油脂資源としてナンヨウアブラギリを用いてバイオディーゼルに変換し、得られたバイオディーゼルの燃料特性についても評価している。まず、一段階目では、$270^{\circ}\text{C}/27\text{MPa}/25$ 分の反応条件で油脂を亜臨界水処理して脂肪酸とし、次いで二段階目において $300^{\circ}\text{C}/9\text{MPa}/15$ 分の反応条件で脂肪酸を超臨界炭酸ジメチル処理して、97%の収率で FAME へと変換できることを明らかにしている。また、用いた油脂には 13.6%の遊離脂肪酸を含有するが、燃料特性の評価から得られたバイオディーゼルは高品位であり、日本、米国及び EU での燃料品質規格を満足することを明らかにした。一段階目でのトリグリセリドの加水分解で得られたグリセリンは別途、超臨界炭酸ジメチルと反応させ、付加価値の高いグリセロールカーボネートへと変換されることも見い出している。			

第5章では、従来法で副産物として得られるグリセリンをグリセロールカーボネートに変換する超臨界ジメチルカーボネート法について検討している。このグリセロールカーボネートは無色の液体で、その誘導体とともに、塗料、染料、接着剤、その他高分子材料等の溶剤として注目されている。また副産物であるシトラマル酸についても、高純度に精製することにより医薬品の原料等としての利用が期待でき、グリセリンよりも付加価値の高い化学物質として回収できることを明らかにしている。このように超臨界炭酸ジメチルを用いたバイオディーゼル製造プロセスでは、本来の目的である **FAME** を製造することが可能であると同時に、有用なケミカルスも生産し得ることを明らかにしている。

第6章では、二段階超臨界炭酸ジメチルプロセスでの油脂からのバイオディーゼル製造における反応温度、反応圧力、反応時間、油脂に対する炭酸ジメチルのモル比、バイオディーゼル収率、酸化安定性などについての処理条件を検討し、バイオディーゼルの変性や熱分解を起こさない条件として $300^{\circ}\text{C}/20\text{MPa}/15\text{-}30$ 分/モル比 42 が最適であることを明らかにしている。

第7章では、本論文の結論を述べ、最後に今後の課題についてまとめている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高品位バイオディーゼル燃料の製造を目指し、中性エステルである炭酸ジアルキルによる油脂資源の超臨界条件でのバイオディーゼルの創製とその燃料特性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通りである。

- 1) メタノールを用いたバイオディーゼルの製造では、グリセリン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リンの生産量も近年急増し、需要を上回った状況にある。そこでメタノールに替わる中性エステルとして超臨界炭酸ジメチル（臨界点； $T_c=275^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c=4.6\text{MPa}$ ）を用いた一段階無触媒バイオディーゼル製造プロセスについて検討した。その結果、 $350^{\circ}\text{C}/20\text{MPa}$ の反応条件で、原料油脂のトリグリセリド及び遊離脂肪酸が脂肪酸メチルエステル（FAME）に変換され、副生成物としてグリセロールカーボネート及びシトラマル酸が得られることを明らかにした。
- 2) しかし、この一段階プロセスには $350^{\circ}\text{C}/20\text{MPa}$ の条件が不可欠であり、不飽和脂肪酸の熱分解を招くことが判明した。そこでより低温での二段階無触媒バイオディーゼル製造プロセスを検討した。一段階目では、 $270^{\circ}\text{C}/27\text{MPa}/25$ 分の条件で油脂を亜臨界水処理して脂肪酸とし、二段階目において $300^{\circ}\text{C}/9\text{MPa}/15$ 分の条件で脂肪酸を超臨界炭酸ジメチル処理して、FAME へと変換し、得られた FAME の燃料特性を評価した。その結果、日本、米国及び EU での燃料品質規格を満足することが明らかとなった。一段階目で得られたグリセリンは別途、超臨界炭酸ジメチルと反応させ、グリセロールカーボネートへと変換されることも見い出した。
- 3) 副産物として得られたグリセロールカーボネートは無色の液体で、塗料、染料、接着剤、その他高分子材料等の溶剤として重要である一方、シトラマル酸は医薬品の原料等としての利用が期待でき、グリセリンよりも付加価値の高い化学物質として回収できることが明らかとなった。
- 4) 中性エステルとして炭酸ジメチル以外の炭酸ジアルキルエステルについても検討し、バイオディーゼルとして種々の脂肪酸アルキルエステルへの変換も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、炭酸ジアルキ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6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。

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