

氏名(国籍)	マノリト エストレス バンバセ ジュニア (フィリピン)		
学位の種類	博士(生物工学)		
学位記番号	博甲第4705号		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	Improvement of Production Method for the Conversion of Sunflower Oil into Biodiesel by Hydroxide-Catalyzed Transesterification (水酸化物触媒を用いたトランスエステル化によるヒマワリ油バイオディーゼル生産法の改善)		
主査	筑波大学教授	農学博士	佐藤 誠吾
副査	筑波大学教授	工学博士	國府田 悦男
副査	筑波大学教授	工学博士	王 碧 昭
副査	筑波大学講師	博士(農学)	野村 名可男

論文の内容の要旨

植物油脂を原料としたバイオディーゼルの生産では、アルカリ触媒存在下でメタノリシス反応を行い、脂肪酸メチルエステルを得ることが目的である。しかし、脂肪酸メチルエステルには、副産物であるグリセロールをはじめ未反応のトリグリセリド、メタノール、アルカリなどが混入しているため、ASTM D6751(米国におけるバイオディーゼル規格)あるいはEN14214(欧州におけるバイオディーゼル規格)に定められた規格に適合したバイオディーゼルを得るためには、これら不純物の除去が不可欠である。本研究では、バイオディーゼル生産を実用化することを目的として、ヒマワリ油を原料としたエステル化反応の反応効率の向上およびバイオディーゼル規格に適合した高品質バイオディーゼル生産のための精製法を検討した。

具体的な反応は、ヒマワリ油を原料とし触媒である水酸化ナトリウム存在下でメタノールによるトランスエステル化反応を行なった。攪拌速度(200~600rpm)、反応温度(25~60℃)、触媒濃度(0.25~1%)、メタノールとヒマワリ油の混合比率(6:1~20:1)を変えて検討した結果、攪拌速度600rpm、反応温度60℃で最も高い変換効率を得られ、攪拌速度増加による界面積の増加および温度上昇による動粘度の低下が原因と考えられた。また反応後、未反応グリセリドとメチルエステルの平衡状態は、触媒(NaOH)添加量を1%まで増加する、あるいはメタノールを過剰に添加することで、メチルエステル側へと移動させることができた。しかし、NaOH添加量を増加した場合には反応効率が上昇したが、反応後のメチルエステル回収は逆に困難となった。これは、過剰のNaOHと遊離脂肪酸とが反応し石鹸成分が生成し、反応後の分離効率を低下させたことが原因であった。

次に、脂肪酸メチルエステル中の未反応のグリセリドをより減少させるために、二段階トランスエステル化反応を行なった。すなわち第一段階の反応が終了した時点で、グリセロールを除去し触媒(NaOH)を追加して第二段階のトランスエステル化反応を行なった。またこの二段階反応では、トランスエステル化反応における律速段階がミセル化による物質移動にあるため、メタノール・プロパノール混合溶媒系を添加することによる反応効率の向上も目指した。その結果、脂肪酸メチルエステル中の未反応グリセリドの濃度を

ASTM D6751 規格および EN14214 規格以下に抑えられることも明らかとなった。さらに、メタノール・1-プロパノール混合溶媒を用いることにより、物質移動が促進されトランスエステル化反応の反応速度が飛躍的に改善された。

最後に、メチルエステルの精製について検討した。シリカマグネシウム、シリカゲル、骨炭等の吸着剤は石鹼などの不純物を効果的に除去できたが、未反応グリセリドを除去することはできなかった。そこで未反応グリセリドの除去法について検討したところ、メタノール・水混合系で洗浄処理をすることにより効果的に除去することができた。

審 査 の 結 果 の 要 旨

バイオディーゼルは化石燃料の代替燃料として期待されているバイオマスエネルギーであり、再生可能であること、排ガス中の二酸化炭素、一酸化炭素、不完全燃焼炭化水素、酸化硫黄物質、粒子状物質の排出量が化石燃料と比較して少ないことが特徴である。バイオディーゼルは大豆油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、パーム油、コメ油などの植物油、魚油や獣脂及び廃食用油など、様々な油脂から製造することができる。製造法の概要はこれらの油脂にメタノールと触媒を加えてエステル交換反応し、脂肪酸メチルエステルを得ることである。しかし、得られたメチルエステルには副産物であるグリセロールや触媒、未変換の脂肪酸などの不純物が混入するので、実用化するためには、EN14214 規格に基づいて改正された揮発油等の品質の確保等に関する法律施行規則に適合する品質となるまで、これらの不純物を除去することが必要不可欠である。

本論文の著者は、ヒマワリ油のエステル化反応に着目し、反応温度、触媒濃度、混合条件などを最適化し、さらにメタノール・1-プロパノール混合溶媒を用いた二段階反応を考案し、脂肪酸メチルエステルを高収率で得られる製造法を開発している。さらに、シリカマグネシウム、シリカゲル、骨炭等の吸着剤により酸中和により生成した石鹼を除去することに成功し、またメタノール・水混合系で洗浄処理をすることにより未反応のグリセリドの除去にも成功している。以上の理由から、本研究の独創性と新規性は十分に評価できる。

よって、著者は博士（生物工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。