

氏名	とだか まさとし 戸高 昌俊		
学位の種類	博士（工学）		
報告番号	甲第 1640 号		
学位授与の日付	平成 29 年 3 月 21 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当（課程博士）		
学位論文題目	未利用バイオマス含有油脂および抗酸化成分の総体利用による バイオディーゼル高品位化		
論文審査委員	（主 査） 福岡大学	教授	重松 幹二
	（副 査） 福岡大学	教授	野田 賢
	福岡大学	教授	本田 知宏
	中村学園大学大学院	教授	太田 英明

## 内 容 の 要 旨

バイオディーゼルは植物油脂などの主成分であるトリグリセリドを原料としてメタノールとのエステル交換により製造される脂肪酸メチルエステルのことであり、軽油の代替として、既存のディーゼルエンジンで使用できる燃料である。しかし、バイオディーゼルは、原料油脂の含有する脂肪酸組成に依存して性質が大きく異なることが知られている。例えば、不飽和脂肪酸量の多い油脂は低温特性に優れている（曇点が高い）が酸化劣化しやすいため酸化安定性が低い燃料となる。また、飽和脂肪酸量の多い油脂はその逆の特性となる。このように、バイオディーゼルの特性は原料油脂に依存するが、本研究では、原料由来の脂肪酸の特徴に加え、バイオマス由来の成分も同時に適用させることで曇点や酸化安定性に対する影響を解明した。本研究ではバイオディーゼルの原料として、油脂含有バイオマス且つ非食用油である、使用済み菜種油、使用済みコーヒー豆油脂およびジャトロファ種子油を使用した。

一般的に、バイオディーゼル製造プロセスであるエステル交換に使用するアルコールはメタノールであり、油脂とメタノールはほとんど混和しないことからこの反応は二相系と言える。本研究では、バイオマス由来成分の適用に最適な反応系を検討するため、一相系反応として取り扱うことのできる 1-ブタノールを用いた。酸化安定性は、菜種油の場合、反応温度により酸化劣化が促進されやすい傾向にあったが、コーヒー油やジャトロファ油の場合、アルコール鎖長の増加、すなわち反応系を二相から一相にすることで、抗酸化活性のあるバイオマス由来成分をバイオディーゼルに効果的に取り込むことができ、酸化安定性が向上することが分かった。しかし、ブチルエステルは原料油由来成分残留のため、動粘度が高くなる傾向にあり、燃料として不利であ

ることがわかった。

バイオディーゼルの寒冷地適応化のために、エステル交換に用いるアルコールの種類および触媒の組合せによる曇点低下の要因検討を行った。さらに、低温特性が良好であることで知られているヒマシ油を混合させることによる曇点低下に対する効果と比較検討した。菜種油のアルカリ触媒法では、メチルエステルよりもブチルエステルの方がより曇点を低下させる結果が得られたが、動粘度は増加した。曇点が低下した理由は、鎖長が長くなるほど分子の自由度が増したことが要因として考えられる。しかし、分子量が増加するため粘度が高くなった。一方でアルカリ触媒法でのコーヒー油やジャトロファバイオディーゼルの曇点は、メチルエステルとブチルエステル間で差は見られなかった。また、すべての原料油の酸触媒によるブチルエステルの曇点は、一般的なアルカリ触媒によるメチルエステルと比較して最も低下した。曇点の低い高品位なバイオディーゼルの製造にはアルコール・触媒を適切に選択することが有効であることが明らかになった。次に、ヒマシを混合したバイオディーゼルの曇点との結果と比較すると、アルコール・触媒の組合せを変更して製造したバイオディーゼルの曇点特性の方が優れていた。ヒマシ油を混合するという外部要因よりも、製造条件を変えるという内部要因の方が曇点に対して大きな影響を与えることが明らかになった。

次にバイオディーゼルの温暖地適応化のために、酸化安定性の改善方法を検討した。使用済みコーヒー豆油脂のバイオディーゼルは一相系での製造で特に酸化安定性が高くなる傾向が得られた。その要因を検討するために、油脂と抗酸化作用のある成分を同時抽出する最適条件やバイオディーゼル製造方法の検討を行った。その結果、より高極性の抽出溶媒を用いたときに、得られた油脂の酸化安定性が高くなり、通常の間相系反応であってもバイオディーゼルの酸化安定性を高くできることが明らかになった。また、抗酸化活性の評価方法のひとつである **ORAC** 法での測定結果、高極性溶媒で抽出される油脂中に抗酸化活性成分が多く含有されることを証明した。また、それらの成分はコーヒー由来の成分である、カフェ酸やクロロゲン酸を始めとするポリフェノール化合物であることが明らかとなった。

原料バイオマス由来の抗酸化成分を含有するバイオディーゼルがディーゼルエンジンを安定して稼働させることを確認した。運転条件は、燃焼温度が低いことから最も未燃ガスが多く排出される過酷な無負荷状態とし、エンジンが稼働するかを検討するとともに、原料由来バイオマスの抗酸化剤が排ガスに及ぼす影響を検討した。まず、本研究で製造したバイオディーゼルはディーゼルエンジンを安定させて稼働させることが可能であった。軽油 100%時の芳香族炭化水素系は検出されなかったが、**B5**（軽油に対してバイオディーゼルの 5% 添加）時は **0.5~1ppm** 検出された。その他、環境影響を与える物質である二酸化硫黄や窒素酸化物は軽油と比較してほとんど変化がなく、燃料として利用可能なことが示された。

最後に、油脂含有バイオマス総体利用を目的とし原料粉体の特性理解を深めると共にバイオディーゼル製造プロセスにおける危険性を明らかにするため、油脂含有粉体

の凝集性と燃焼・粉じん爆発特性について検討した。油脂含有バイオマスは凝集性が高くなるにも関わらず、低濃度の粉じん雲で粉じん爆発を生じる結果が得られた。高エネルギーな物質であるために、取り扱いの際はこのような事故を考慮する必要がある。それと同時に、脱脂後の粉体であっても発熱量が高かったことから、さらにエネルギー利用できる可能性が示唆された。

本研究では、油脂含有バイオマスの総体利用を目的とし、バイオマスとしてコーヒー粕とジャトロファに焦点を当てて行ったが、曇点を低下させることや抗酸化物質を有効に利用するこれらの方法は他の様々なバイオマスにも適応することが可能であり、効率的に有用ケミカルやエネルギーを収取するための基盤とすることができる。

## 審査の結果の要旨

### [審査の経過]

#### (1) 博士論文事前審査委員会

平成 28 年 11 月 16 日に開催された博士論文事前審査委員会において、申請資格の条件に適合する者であると判定された。

#### (2) 学位論文類似度判定実施

事前審査委員会に先立ち、平成 28 年 11 月 9 日に提出論文の類似度判定を行ったところ、学位論文として問題がないことを確認した。

#### (3) 博士課程後期通常委員会

平成 28 年 11 月 30 日に開催された博士課程後期通常委員会において、申請論文の受理と審査委員が承認された。

#### (4) 審査会

第 1 回審査会を平成 28 年 12 月 12 日、第 2 回審査会を平成 29 年 1 月 6 日に実施し、質疑並びに論文の修正指示を行った。

#### (5) 公聴会

平成 29 年 1 月 19 日 10:40 より 1441 教室にて公聴会を行った。出席者は 43 名であった。出席者から 10 件の質疑があり、申請者は全ての質疑に対する確かな回答を行った。

#### (6) 最終審査会

公聴会終了後、申請者の学力、学位論文の内容、審査会および公聴会での質疑応答の内容を踏まえ、全会一致で当該学位論文を合格と判定した。

### [論文の評価]

#### (1) 研究テーマの学術上の意義

バイオディーゼル燃料(BDF)は、原料油脂の違いにより低温特性や酸化安定性が変動するため、その品質管理が問題となる。本研究は、これらの欠点を克服した高品質の BDF を製造する方法を提案することを目的とし、原料の一部であるアルコールの選択による適切な反応系の設定と抗酸化成分を含む未利用油脂の使用によって解決したものである。さらには、有効性が確認された反応系における抗酸化成分の溶媒に対する移行状況の把握、ディーゼルエンジンへの適応性、油脂を抽出した残渣の燃焼性と安全性まで幅広く検討し、油脂含有バイオマスの総体利用を統括した研究である。このように、新たな方法による BDF の産業的な有効性を提示したことのみならず、有効性発現のメカニズムをも明らかにしており、学術上の意義が認められる研究である。

#### (2) 世界における関連分野の研究動向の把握および研究成果の位置づけの的確さ

第 1 章において、バイオ燃料の利用拡大による地球温暖化防止への貢献、BDF の欠点克服に関する既往の研究とその解決すべき問題点を的確に述べている。そして、BDF の低温特性と酸化安定性の向上に対して、未利用バイオマスを適切な方法で処理・適用し解決することが本研究の特徴であることを述べており、研究成果の位置づけは的確であると認められる。

#### (3) 研究成果の新規性、信頼性および有効性

植物油を原料とした BDF 製造の研究は、主に収率の向上や生産コストの削減を目標として世界中で行われており、既に実用レベルに達している。しかし、寒冷地で問題となる凝固性および温暖地で問題となる酸化安定性については、添加剤で対処しているのが現状である。本申請論文はこれらの問題を、未利用バイオマスであるコーヒ一粕やジャトロファが含有する油脂と抗酸化成分を適切な手段により配合することで解決するという新たなアイデアを元に検討しており、新規性が認められる。また、実験と評価は科学的に妥当な手法で行われており、その信頼性と有効性が認められる。

#### (4) 論文の形式や表記の適切性、論述の明確性などの論文作成能力

本論文は全 7 章からなり、1 章は序論、2 章から 6 章は本論、7 章は結論となっている。学位論文として適切な章構成であり、それぞれの章においても目的、方法、結果および考察が明瞭かつ論理的に記述されている。本学位論文の論述は適切かつ明確であり、申請者は十分な論文作成能力を有することが認められる。

以上より、申請学位論文は工学研究科博士学位申請取扱細則第 7 条の審査基準に照らして、学位論文に値すると判定した。