

平成 23 年度

# 博士學位論文

内容の要旨および

審査結果の要旨

第 1 1 号

(平成 23 年 9 月授与)

北九州市立大学大学院

国際環境工学研究科

## 目 次

学位の種類	学位番号	氏 名	頁
博士(工学)	甲第 48 号	陳 春	1
博士(工学)	甲第 49 号	稲川 直裕	6
博士(工学)	乙第 4 号	大河平 紀司	9

フリガナ 氏名（本籍）	チン シュン 陳 春（中国）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第48号
学位授与年月日	平成23年9月26日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	Hydrocarbon Production from Synthesis Gas : Development of Catalysts and Processes（合成ガスからの炭化水素合成に関する触媒及びプロセスの研究）
論文審査委員	主 査 黎 暁紅 （北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士） 審査委員 浅岡 佐知夫 （北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士） 審査委員 吉塚 和治 （北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士） 審査委員 梶谷 洋司 （北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士）

# Abstract

This research has focused on the development of high performance catalysts and processes for efficiently producing hydrocarbons from synthesis gas (syngas) via Fischer-Tropsch (FT) synthesis and methanol synthesis. Concretely, the studies are divided into the five aspects, and the following conclusions have been achieved.

1. The development of cobalt catalysts for long-chain hydrocarbon production from FT synthesis

Eggshell cobalt catalysts were developed to ensure the active cobalt atoms were deposited on the external surface of supports. Due to this characteristic, the eggshell catalysts had better FT synthesis performance than conventional impregnated catalysts: CH<sub>4</sub> selectivity decreased from 22.98 % to 9.68 %, C<sub>5+</sub> selectivity increased from 61.66 % to 79.45 %, and the chain growth probabilities ( $\alpha$ ) also increased from 0.84 to 0.90. The weak point of eggshell catalyst is the cobalt atoms concentrated deposited that will easily cause sintering and quickly deactivation.

To overcome the deficiency of eggshell, sol-gel method was adopted to design and prepare the high synthesis performance FT catalyst. Cobalt atoms were highly dispersed on the external surface of support owing to the Co-O-Si siloxane network, which could also prevent catalyst sintering. The FT synthesis in slurry phase demonstrated that the SGE catalysts gave the merits of high activity (2 times of eggshell catalysts'), well stability, high selectivity for long chain hydrocarbons and relative low CH<sub>4</sub> selectivity. The SEM, EPMA, XRD and XPS characterization results theoretically explain the fundamentals of high activity and well stability with SGE catalysts.

2. The production of long-chain hydrocarbons over cobalt catalysts in tri-phase fixed-bed FT synthesis system

In order to utilize compact reaction system, SGE catalysts were conducted FT synthesis in a tri-phase fixed-bed reactor by introducing n-decane as the solvents. Introduction of n-decane would efficiently remove the reaction heat and generated heavy hydrocarbons from the catalyst surface that could increase the stability of the catalysts in the reaction.

3. Direct synthesis of gasoline from syngas over iron-based hybrid catalyst

To efficiently synthesis of gasoline from the biomass-obtained syngas, compact reactor system and hybrid catalysts were developed in this section. Direct synthesis gasoline under low pressure (0.8 MPa) was achieved over iron-based hybrid catalysts, in which iron FT catalysts were mechanically mixed with solid-acid isomerization catalysts.

#### 4. Synthesis of light hydrocarbons from syngas over Cu-based hybrid catalysts

Hard heat removal and high CO<sub>2</sub> release were the two major drawbacks for the gas-phase light hydrocarbon synthesis through methanol synthesis. To overcome these drawbacks, near-critical phase and slurry-phase reactor were employed to synthesis of light hydrocarbons over Cu-based hybrid catalysts. Introduction of near-critical fluid remarkably decreased the yield of CO<sub>2</sub> and increased the stability of the catalyst. The synthesis in the slurry phase showed Cu in the zeolite had a great influence on the activity and stability of catalysts and the selectivity of light hydrocarbons through removal of water from zeolite.

## 論文審査の結果の要旨

本研究は合成ガスから FT 合成あるいはメタノール合成を経由して炭化水素を高効率的に合成する高性能触媒及びプロセスの研究である。具体的には、以下のような研究を行った。

### 1. FT 合成用 Co 系触媒の研究

Co 系エッグシェル触媒は、活性金属は担体表面のみ存在するため、従来型の含浸触媒と比較して、次の特徴があった。(1) 望ましくないメタンの選択性が含浸触媒より 1/2 以下に下降した。(2) C5+選択性が 61.7%から 79.5%に上昇した。(3) 炭素連鎖の成長率  $\alpha$  が 0.84 から 0.90 に上昇した。問題点は、担体表面の Co が集中して存在するため、シンタリングによる活性劣化が速かった。

エッグシェル触媒の問題点の改善を目的として、ゾル・ゲル法を利用して、エッグシェル触媒を設計し、調製した。活性金属が担体表面のみ存在すると同時に金属粒子の隙間に  $\text{SiO}_2$  が存在するため、活性金属の高分散およびシンタリングの防止を実現した。FT 合成反応の結果、従来のエッグシェル触媒のメリットを生かしたと同時に、CO 転化率は 2 倍に向上し、しかも触媒の安定性が大幅に向上した。更に、SEM、EPMA、XRD、XPS および水素吸着などのキャラクタリゼーションを行い、理論上に触媒の安定性及び高活性を解明した。

### 2. Co 系触媒の固定床 FT 合成反応システムの研究

小型反応システムを目指して、ゾル・ゲルエッグシェル触媒の固定床 FT 合成反応を行った。反応熱の除去および生成した炭化水素の脱離を進行させるため、n-デカンを溶媒として導入した。その結果、反応熱と触媒表面に生成した重質炭化水素を速やかに除去したため、触媒の安定性が大幅に向上した。

### 3. Fe 系ハイブリッド触媒を用いた合成ガスから直接ガソリン合成の研究

バイオマス由来の合成ガスからガソリンの製造を考え、小型反応システム及び触媒の研究を行った。Fe 系の FT 合成触媒と炭化水素の分解・異性化用固体酸触媒をハイブリッド化することにより、かなり低い反応圧 (0.8MPa) で高効率的にガソリンの直接合成を実現した。

### 4. Cu 系ハイブリッド触媒を用いた合成ガスからライト炭化水素合成の研究

合成ガスからメタノール合成反応を経由して、C6 以下の炭化水素合成について、従来、二つの課題 (①反応熱の除去、②CO<sub>2</sub>生成の制御) が存在している。本研究では、亜臨界およびスラリー床反応を行った。亜臨界反応の結果、生成物中の CO<sub>2</sub> の含有率は 1/3 まで減少し、しかも高い触媒の安定性を示した。スラリー床反応において、ゼオライト上に Cu の存在が非常に重要であること

を明らかにした。

よって本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	イナガワ ナオヒロ 稲川 直裕（福岡）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	甲第49号
学位授与年月日	平成23年9月26日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項 該当
学位論文題目	防災用多機能観測・転送システムに関する研究 (Research on multifunctional observation / transfer system for disaster prevention)
論文審査委員	主 査 山本 郁夫 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 清田 高德 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 宮里 義昭 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士 (工学)) 審査委員 秋葉 勇 (北九州市立大学国際環境工学部准教授 博士 (工学))



## 論文内容の要旨

火山が多く、国土の大半が海に面している日本では、これらに起因する自然災害が数多く発生している。災害対策基本法では「防災」とは、災害を未然に防止する事を意味するだけでなく、災害が発生した場合には、被害の拡大を防ぎ、及び災害の復旧を図る事としても定義されている。

本研究は、災害発生時に於ける迅速な情報伝達手段として、防災用多機能観測・転送システムの構築に関するものである。高価な設備を用いる事無く既存のインターネット網を利用した画像情報やセンサー情報の観測・転送システムの開発を中心とし、別途開発した小型飛行システムと組み合わせる事で刻々と変化する災害現場のニーズに合わせた様々な観測転送システムを提供する為のシステム設計法の構築について提案する。

ここで確立した観測・転送システムは、通信距離約 1.5km (直線) を確立し、移動局と基地局が離れていても運用できる事が確認でき、汎用性が向上した。

小型無人飛行システムは、先に述べた観測・転送システムを搭載する事で、観測・転送機能を有する小型飛行観測モデルとして機能する。この小型飛行システムは、状況に応じてシングルロータヘリコプタ、8ロータヘリコプタ、飛行艇等の組み合わせが存在する。

本研究では、実用的な防災用多機能観測・転送システムとしての機能を確立する為に様々な実証実験を行い、効果を検証した。この結果、移動局内のローカルインターネット網から観測された画像データは、無線LANを経由して基地局へ転送され、そこから外部インターネットへ接続される事で外部ネットワークにてリアルタイム観測が可能となった。さらに小型無人飛行システムについても、機動性、安全性、操作性等の飛行性能を向上させる工夫を行い、8ロータヘリコプタについては、改良型モデルを確立した。

本研究の応用展開として、開発コストを抑えた低リスク小型観測ロボット群による陸・海・空のネットワーク構想を検討している。このネットワークは、様々な観測ロボットと連携し、観測ネットワークの拠点化を目指すものである。

## 論文審査の結果の要旨

火山が多く、国土の大半が海に面している日本では、これらに起因する自然災害が数多く発生している。災害対策基本法では「防災」とは、災害を未然に防止する事を意味するだけでなく、災害が発生した場合には、被害の拡大を防ぎ、及び災害の復旧を図る事として定義されている。

本研究は、災害発生時における迅速な情報伝達手段として、防災用多機能観測・転送システムの構築に関する。高価な設備を用いる事無く既存のインターネット網を利用した画像情報やセンサー情報の観測・転送システムの開発を中心とし、別途開発した小型飛行システムと組み合わせる事で刻々と変化する災害現場のニーズに合わせた様々な観測転送システムを提供する為のシステム設計法の構築について提案する。

ここで確立した観測・転送システムは、通信距離約 1.5km（直線）を達成し、移動局と基地局が離れていても運用できる事が確認でき、汎用性が向上した。小型無人飛行システムは、先に述べた観測・転送システムを搭載する事で、観測・転送機能を有する小型飛行観測モデルとして機能する。この小型飛行システムは、状況に応じてシングルローターヘリコプター、8ローターヘリコプター、飛行艇等の組み合わせが可能である。

本研究では、実用的な防災用多機能観測・転送システムとしての機能を確立する為に様々な実証実験を行い、効果を検証した。この結果、移動局内のローカルインターネット網から観測された画像データは、無線LANを經由して基地局へ転送され、そこから外部インターネットへ接続される事で外部ネットワークにてリアルタイム観測が可能となった。さらに小型無人飛行システムについても、機動性、安全性、操作性等の飛行性能を向上させる工夫を行い、8ローターヘリコプターについては、改良型モデルを確立した。

以上の学位論文で纏められた成果は、今年3月に発生した東北大震災の防災にも直結する内容であり、震災前から本テーマに着眼し、研究を進めてきた意義は大きい。

また、本人が筆頭著者として発表した国際学術誌論文・査読付国際会議論文の数も学位取得基準を満たしており、さらに、予備審査会および博士論文公聴会においても、機械工学、システム工学、情報工学、電子工学など、様々な分野からの質問に対して的確に返答が出来た。よって本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

フリガナ 氏名（本籍）	オコビラ タダシ 大河平 紀司（長崎）
学位の種類	博士（工学）
学位番号	乙第4号
学位授与年月日	平成23年9月26日
学位授与の要件	学位規則 第4条 第2項 該当
学位論文題目	計算化学的手法を用いた生体分子複合体の構造解析 ( Structural Study of Biomolecule Complexes by Computational Chemistry)
論文審査委員	主 査 上江洲 一也 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（工学）) 審査委員 櫻井 和朗 (北九州市立大学国際環境工学部教授 理学博士) 審査委員 吉塚 和治 (北九州市立大学国際環境工学部教授 工学博士) 審査委員 河野 智謙 (北九州市立大学国際環境工学部准教授 博士（農学）) 審査委員 上原 聡 (北九州市立大学国際環境工学部教授 博士（情報工学）)

## 論文内容の要旨

核酸をはじめとする生体分子は、様々な物質と複合化することにより、新しい機能を発現して生命活動を営む。この複合体の構造を理解することで、機能性発現のメカニズムの解析、新しい機能性の付与、溶媒や他の物質が複合体へ及ぼす影響などを考察することが可能になる。特に、複合体の構造を決定付ける要因を明らかにすることは、その複合体の性質を知るうえで非常に重要である。複合体の構造は、複合体を形成する前の構造と、複合化した後の構造を比較することで、構造変化および複合体の安定性を決定する要因を明らかにすることができると考えられるが、その形成機構が非常に複雑なため実験的手法では困難である。そこで本研究では、分子の最安定構造や構造の経時変化を解析することが可能である計算化学的手法を用いて複合体の構造解析を行った。本研究では、複合体を形成する生体分子として核酸、多糖類、単糖類に着目した。各々が形成する複合体について、複合体形成前の構造と複合体中の構造のエネルギー変化を計算化学的手法により比較することで、構造変化に伴うエネルギー変化と分子間相互作用によるエネルギー変化を検討し、さらに構造的な特徴を考察することで、複合体の安定性要因および分子設計指針について考察した。

本論文は 5 章で構成され、第 1 章は序章、第 2 では計算化学的手法である分子力学法、分子軌道法および分子動力学法を駆使して多糖類に属する  $\beta$ -1,3-D-グルカンの構造解析を行った結果を考察した。第 3 章では、 $\beta$ -1,3-D-グルカンと核酸で形成される高分子複合体の構造を、同様に計算化学的手法にて解析した結果を考察した。第 4 章では、単糖類とホウ素が形成する複合体の構造を、NMR、TOF-MS および計算化学的手法により解析し、ホウ素と形成する複合体の構造、複合体形成メカニズム、ホウ素吸着分子の分子設計指針について考察した。第 5 章では総括と今後の展望について述べた。本研究成果は、生体分子が形成する複合体の構造を決定付ける要因を明らかにするとともに、複合体の構造評価手法、目的に応じた機能を発現するための分子設計指針を提案するものである。

## 論文審査の結果の要旨

大河平君の学位論文は、計算化学的手法を用いて、基本骨格が異なる生体分子同士が形成する複合体の構造に関して検討を行っている。生体分子は単独で、または他分子と複合化して新規機能を発現することで生命活動を支えている。生命現象の理解する、あるいは生体分子の機能を活用した新規機能性材料を開発するためには、その複合体の構造や形成機構を知る必要があるが、実験的な手法だけでは非常に困難であった。大河平君は、最新の計算化学的手法を用いて、核酸と $\beta$ -1,3-D-グルカンが形成する複合体、および水酸基を多数有するポリオール分子とホウ素が形成する複合体に関して構造解析に取り組み、前者では、まず $\beta$ -1,3-D-グルカンの静的な最安定構造と水中での動的構造を比較することで、 $\beta$ -1,3-D-グルカンの構造的特徴を明らかにした。次に、 $\beta$ -1,3-D-グルカン/核酸複合体の静的な最安定構造を求め、その複合体を安定化する要因を明らかにし、続いて動的構造を解析することで、溶媒である水分子および熱振動が構造安定性に与える影響を明らかにした。このように、静的構造解析と動的構造解析の結果を比較・検討することで、 $\beta$ -1,3-D-グルカン/核酸複合体の構造的特徴を詳細に検討した。後者では、まず実験的手法によって複合体の分子構造を特定し、続いて計算化学的手法によってポリオール分子がホウ素と結合する際に重要な構造的因子について検討した。以上のような計算化学的手法によって得られた結果は、上記の複合体の基礎的知見を与えるだけでなく、例えば次世代の治療法である遺伝子デリバリーや新規吸着材等の応用展開への道を拓くものである。また、実験的な検証に加えて、計算化学的手法を用いた構造解析により、生体分子および複合体の特徴や機能の解明にも極めて有効であることを立証した。これらの結果は、国際的に評価の高い学術雑誌に5報の論文として纏められている。これらの研究業績はコース内で決められている学位認定基準を満たすと判断した。

よって本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格があるものと認める。

博士學位論文 内容の要旨および審査結果の要旨  
第11号（平成23年9月授与）

発行日 平成23年11月  
編集・発行 北九州市立大学 管理課  
〒808-0135  
北九州市若松区ひびきの1-1  
TEL 093-695-3330