

令和 4 年 9 月 5 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03421

研究課題名(和文)新規バイオマスカスケード利用技術開発による統合的プロセスモデルの構築

研究課題名(英文) Development of biomass cascade utilization technology for creating a new process model

研究代表者

佐藤 修 (Satou, Osamu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：20357148

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,190,000円

研究成果の概要(和文)：環境調和型の新規変換プロセスの開発を目的とした固体酸と水-二酸化炭素二相反応系を組み合わせたフルフラール合成反応の検討を行い、触媒としてイオン交換樹脂(Amberlyst 70)を用いることで、キシロースから収率55%でフルフラールを得ることに成功した。本反応系は、実バイオマスモデルとなるヘミセルロース(キシラン)からのフルフラール合成にも有効で、170℃、20MPa、4時間処理によるフルフラール収率は47.2%であった。更に杉粉末の前処理に適用したところ、ほぼミセルロース成分だけを分解、収率40.7%、48.5%でキシロース、フルフラールを回収できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人類社会の持続的発展を続けるため、バイオマスを原料とし、多種多様な燃料や有用物質を体系的に生産するバイオマスリファイナリーの構築が期待されている。種々の生物・化学変換のスタート物質となるグルコースとそのホモポリマーであるセルロースからの効率的生産技術開発がその根幹となるが、非可食系バイオマスの利用が前提となる日本においては、経済性の観点からはバイオマスを総合的かつ効率的に利用する、バイオカスケードシステムの確立が同時に求められる。本研究では実バイオマスを出発原料とする、各構成成分の変換反応を個別に検討し、統合的バイオマスカスケードプロセスモデルの完成を目指した。

研究成果の概要(英文)：Furfural is the dehydration product of xylose and it is commercially important for the production of various organic chemicals. The traditional processes for the production of furfural from xylose, which can be obtained from hemicellulose, are carried out by homogeneous acid such as sulfuric acid, hydrochloric acid in aqueous solution. However, conventional processes are not economically and environmentally feasible in many cases, therefore simultaneous extraction with supercritical carbon dioxide, for the development of new green process. The furfural yield was increased by using semi-batch reactor system with continuous carbon dioxide flow. The furfural yield from xylose reached 55% at 443K, 20MPa using Amberlyst70 with the carbon dioxide flow rate of 0.94g/min.

The furfural yield from xylan and Japanese cedar were increased by using a semibatch reactor system with continuous CO₂ flow as well as by using the biphasic water/toluene system.

研究分野：環境科学、超臨界流体技術

キーワード：バイオマス利用 環境調和型プロセス 循環型社会システム 高温水 超臨界二酸化炭素 固体触媒

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化、石油枯渇といった世界規模での環境・資源問題への対応として、低炭素社会の実現を目指した、森林等の非食糧資源であるセルロース系バイオマス利用の研究が世界中で検討されている。我が国においてもバイオマス資源からの燃料製造、更には化学工業用原料生産を目的とした変換反応の研究が行われている。例えば、福岡らは、精製セルロースを出発物質として、担持金属触媒を用いた水素化分解法による糖アルコール(ソルビトール)の合成(Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 5161-5163)や、炭素触媒の粉碎混合処理と少量の塩酸を添加した加水分解によるグルコース生成(ACS Catal., 2013, 3, 581-587)に、また海老谷らは、グルコースを原料にハイドロタルサイトと酸性イオン交換樹脂をジメチルホルムアミド溶液内に共存させることで、5-ヒドロキシメチルフルフラールのワンポット合成(Chem. Commun., 2009, 6276-6278)に、いずれも高収率で成功している。これらの報告例の多くは、バイオマスからヘミセルロースおよびリグニンを除去、セルロース等の特定成分を単離精製した上で、セルロースと触媒との接触面積の増大を図るボールミル等による前処理操作が不可欠であり、大量のバイオマス原料を対象とした実用化には、処理時間や使用エネルギー面で克服すべき困難な課題が残っている。申請者らは、実バイオマス変換プロセスの構築には、セルロース、糖といった特定成分の変換効率の追求にとどまらず、バイオマス全体の特性を考慮した、各構成成分のカスケード利用技術、実験室レベル研究から総合的に検討ことが重要と考え、平成27年度から行った基盤研究(C)「新規ヘミセルロース変換プロセス開発によるバイオマスカスケード利用モデルの構築」に取り組み、高温水・超臨界二酸化炭素二相反応系内で実バイオマスを固体酸触媒で処理することで、バイオマス構成成分のヘミセルロースを加水分解、生成する五炭糖類をフルフラール変換すること(第120回触媒討論会 P038(2017年))に成功した。しかしながら、これに続く未利用残渣中のセルロースおよびリグニン成分の変換反応の検討は不十分で、実バイオマスを出発原料とする統合的バイオマスカスケードプロセスモデルの提案には至っていない。

2. 研究の目的

低炭素社会の実現に向けたバイオマスの有効利用では、分離精製後の成分原料を対象とした反応率の追及だけでは不十分であり、実バイオマスの総合利用を想定した各構成成分の逐次変換プロセスの組合せによるカスケード利用技術の体系化が必要となる。

本研究では、水・超臨界二酸化炭素の二相反応系で固体酸触媒を作用させる環境調和型のヘミセルロース・フルフラール変換反応、セルロース成分に対する担持金属触媒による化学的ソルビトール変換反応、更にリグニン残渣モデルに対する担持金属触媒による低分子化とリグニン複合材料原料としての物性評価の検討を行う。更に、得られた知見を基に、コンピューターシミュレーションによるプロセスモデルの構築とエネルギー収支計算を行い、新規のバイオマスカスケード利用プロセスモデルとして総合提案することを計画した。

3. 研究の方法

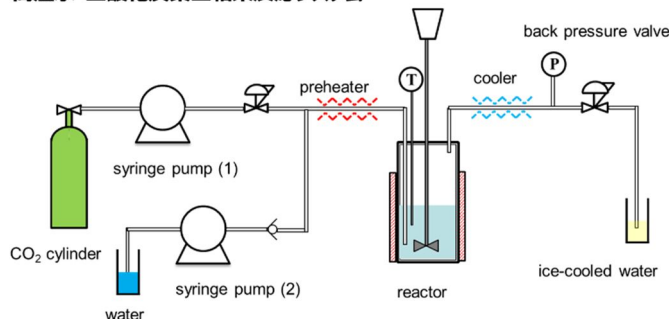
(1) キシロース・フルフラール変換反応用触媒の探索

攪拌機付きの高圧反応器(内容積100ml、SUS316製)に、キシロース、固体触媒をそれぞれ400mg、水10-40ml(水・トルエン系では更にトルエン10-40ml)を入れ、内部の空気を窒素または二酸化炭素で置換した後、150-170℃で、所定の時間保持した。反応後、回収した水層および二酸化炭素抽出物はHPLCおよびTOC、トルエン層はGC-FIDを用いて定量分析を行い、フルフラール収率および選択率の両面で優れている触媒を探索した。

(2) 高温水・超臨界二酸化炭素二相反応システム

上記の攪拌機付きの高圧反応器入口にシリンジポンプを接続、二酸化炭素を0.94~3.72g/min(約 5×10^{-4} Nm³/min)で系内に導入可能とした。また、出口に背圧弁を接続することで、系内圧力を5~20MPaに保持できるようにした。更に背圧弁の減圧側には冷却トラップを取り付けることで、二酸化炭素抽出物を回収した。反応後、回収した水層および二酸化炭素抽出物はHPLCおよびTOCを用いて定量分析を行い、キシロースおよびフルフラール収率を求めた。

高温水・二酸化炭素二相反応システム



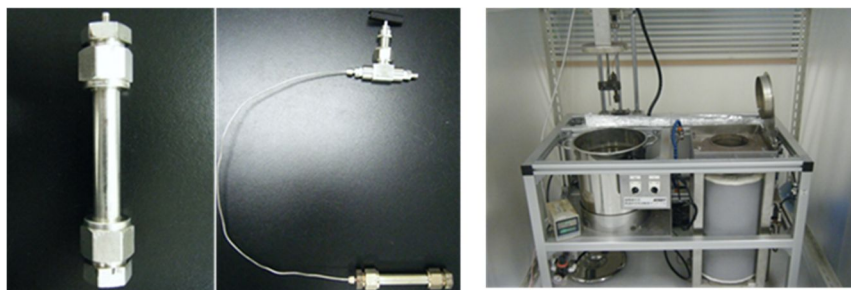
(3) セルロース成分に対する水素化分解反応(グルコース・ソルビトール変換)

攪拌機付きの高圧反応器(内容積100ml、SUS316製)に、前処理済の木質バイオマスと担持白金触媒、水を入れ、内部の空気を水素置換、更に所定圧まで加圧(1-5MPa)導入した。その後、170-190℃で所定の時間保持した。反応後、回収した水層中の糖類および糖アルコール類は、HPLCにて定量分析を行った。

(4) リグニン残渣モデルに対する加溶媒分解および核水素化反応

これらの実験には、長さ105mm、外径12.7mm、内径8.5mmのSUS316製のチューブで自作し

たストップバルブ付き回分式反応管を用いた。この反応管内にリグニンモデル物質(ベンジルフェニルエーテル、4-プロピルフェノールなど)及び各種溶媒類、必要に応じて担持金属触媒を入れた後、ストップバルブを使用して、反応管内の空気を不活性ガス(アルゴンまたは窒素)、二酸化炭素、水素に置換・導入した。その後、反応管を流動砂浴に投入、目的温度(250-400)で、所定の時間処理、更に水浴に移動・冷却して反応を停止させた。生成物はストップバルブを通してガス成分を回収、反応管内の内容物を回収、メンブレンフィルターを用いた吸引ろ過により溶媒可溶成分と固体残渣(触媒)に分離した。回収ガスについては、GC-TCDによる組成分析、溶媒可溶成分は、GC-MSによる定性分析ならびにGC-FIDによる定量分析を行った。



リグニン残渣モデル実験に使用した反応器(左)とサンドバス(右)

4. 研究成果

(1) キシロース フルフラール変換反応用触媒の探索

前項3.(1)に従って、高温水中でのキシロースフルフラール変換反応用の固体触媒探索を行った。基盤研究(C)での結果では、イオン交換樹脂のAmberlyst 70、硝酸アンモニウム処理によってH型にしたJRC-Z-M20やCHA型ゼオライトが比較的高活性を示した。

本基盤研究では経済性を加味し、硝酸アンモニウム処理をした天然のモンモリロナイト型粘土の利用について検討を行った。粘土試料として日本粘土学会参考粘土試料の、JCSS-1101(カオリナイト) JCSS-1301(ディッカイト) JCSS-2101(パイロフィライト) JCSS-3101(モンモリロナイト) JCSS-3102(モンモリロナイト) JCSS-3501(サポナイト) JCSS-5101(セリサイト) JCSS-5102(劈開セリサイト)と、市販のK10(モンモリロナイト・SHIGMA-ALDRICH製)を用いた140、6時間の実験結果では、モンモリロナイト型のJCSS3101とJCSS3102が高活性を示した(Fig.1)。そこでモンモリロナイト型のJCSS3101とJCSS3102およびK10を触媒に用いた場合の、経時変化を調べた(Fig.2)。

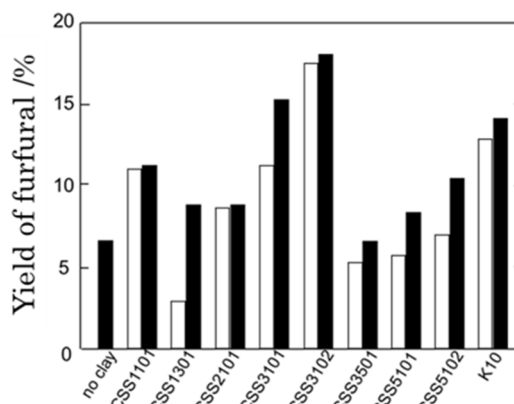


Fig.1 Effect of Clay samples on furfural formation at 413 K, 6 h

いずれも硝酸アンモニウム処理済の粘土を触媒とすることでフルフラール収率が向上した。特に、JCSS3101とJCSS3102はK10よりも大きくフルフラール収率が向上した。酸処理済の市販のK10は硝酸アンモニウム処理の効果が少ない、採掘後粉碎処理したJCSS3101とJCSS3102は層間のカチオンサイトがプロトンに交換されたことにより、活性点である酸点が増加した結果と推察している。また、反応時間を延ばすことでフルフラール収率は向上した。その際、24時間まではフルフラールの重合などの副反応進行によるフルフラール生成への大きな影響は見られなかったことから、高温水超臨界二酸化炭素二相系反応システムでの利用も期待できる触媒を見出すことができた。

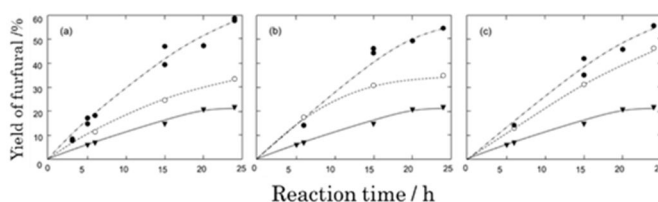


Fig.2 Furfural formation from xylose at 413 K

(a:JCSS3101, b:JCSS3102, c:K10)(▼:no clay, ●:H-723K20h, ○:723K20h)

(2) 高温水 超臨界二酸化炭素二相系反応システム

前項3.(2)に記載した実験装置を用い、以下の検討を行った。

二相系反応システムによるキシロース-フルフラール変換反応に対する処理温度の影響

処理温度の影響を検討すべく、150、160、170と温度を変え、水層、水/トルエン系、水-二酸化炭素系で、各8時間のキシロースの変換反応を行った(Fig.3)。

反応温度とともに、触媒(Amberlyst 70)添加によりキシロース転化率は増大するものの、水系ではフルフラール収率改善には至らなかった。一方、生成するフルフラールを水層から超臨界二酸化炭素相に移す、水/二酸化炭素系は、水/トルエン二層系と同等以上の収率改善効果を示し、

各温度での水 / 二酸化炭素系の最高収率は、150 - 36.6%(16 時間 ; 50.5%)、160 - 53.9%、170 - 55.2%(4 時間 ; 49.2%)であった。

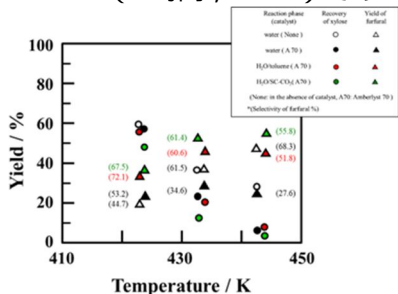


Fig.3 Xylose degradation and furfural production at 423 - 443 K, 20MPa, for 8h. (xylose 0.4g, catalyst 0.4g; biphasic systems 2:1 v/v water/ toluene, CO2 flow systems CO2 flow rate 0.94g / min)

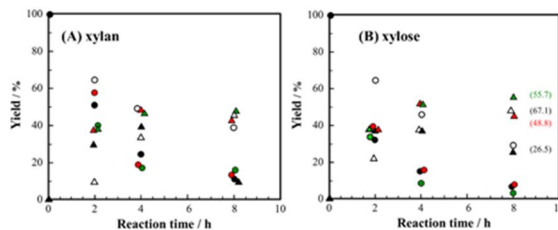


Fig.4 Furfural production from (A) xylan and (B) xylose at 443 K. (xylose 0.4g, xylan 0.5g, catalyst 0.4g)

水 二酸化炭素系によるヘミセルロース (キシラン) からのフルフラール合成

キシロース変換反応での検討結果を基に、170、20MPaの水 二酸化炭素系二相系で、ヘミセルロース (キシラン) の処理を行った (Fig.4)。各反応系ともキシランの加水分解によるキシロース生成およびそれに続くフルフラール生成の経時変化は、キシロースの場合とほぼ同様な挙動を示した。無触媒の水系反応では、8時間後のキシロースおよびフルフラール収率がそれぞれ 40.5%、46.7%であったのに対し、触媒を添加した水 / 二酸化炭素系および水 / トルエン二層系では、処理時間 4 時間の段階でほぼ同収率のフルフラール (47.2%) が得られ、触媒添加による反応促進効果を確認することができた。

水 二酸化炭素系による実バイオマス (杉粉末) の熱水処理

上記キシランの結果を参考に、実バイオマス (杉粉末) の 170、4 時間処理を試みた。反応後の固体回収率と水溶性成分の炭素収率から、触媒 (Amberlyst 70) を共存させた水 / 二酸化炭素系は、杉のヘミセルロース成分のみを可溶化、加水分解・単糖化するとともに、五炭糖であるキシロースをフルフラールに変換、反応系外に抽出できる可能性を示した (Table 1、Table 2)。

Table 1. Yield of products, water-soluble components and remained solid from conversion of Japanese cedar in water at 443K, 4h.

reaction conditions	yield of products(%)						water-soluble components(Cwt%)	Remained solid yield(wt%)
	Xylose	furfural	Glucose	Mannose	Galactose	5-HMF		
No catalyst	36.2	29.3	1.3	28.9	25.9	1.8	19.1	72.9
A70(H ₂ O/CO ₂)	40.7	48.5 (44.6)	4.1	59.6	65.8	2.37 (1.0)	20.9 (2.7)	75.5

Table 2. Analyses of component and sugar content for Japanese cedar.

Component(wt%)			Sugar content(wt%)				
Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Glucose	Mannose	Galactose	Xylose	Arabinose
40.9	24.8	33.4	46.5	8.8	1.8	5.7	0

(3) セルロース成分に対する水素化分解反応 (グルコース - ソルビトール変換)

前処理となる水熱処理条件を変えた竹粉に対して、Pt/BP2000 (2%Pt/C 0.2g) を用いた水溶媒中での水素化反応を行った (Table 3)。170、6 時間の前処理サンプルでは、山口らの報告 (Yamaguchi et al., Catal. Commun., 54 (2014) 22) にある 190、水素圧 5MPa より、低温・低水素圧条件の 170、水素圧 1 MPa 条件でも、セルロース成分からと考えられるソルビトールが生成 (収率 8.1%) し、かつヘミセルロース由来のキシリトールの生成は確認できなかった。これらの結果は、170 前後のバイオマスの水熱処理がセルロース利用のための前処理プロセスとして、セルロースの反応性向上とヘミセルロース由来副生糖の分離工程の簡略化につながる可能性を示すものと考えている。

またソルビトール収率の改善を図るため、水素化分解条件を山口らの報告同様、190、5MPa 条件で行ったところ、キシリトールは副生することなく、ソルビトール収率を 21%まで増加させることができた。

Table 3. Effect of hydrothermal treatment on the yield of hydrogenolysis products of bamboo.

Pretreatment conditions	Yield of Sugar alcohols (%)			
	Sorbitol	Mannitol	Xylitol	Arabitol
n. t.	0.65	0.0	31.0	4.9
413K, 6h	4.3	0.0	25.0	4.4
443K, 6h	8.1	1.8	0.0	1.8

*Hydrogenolysis condition : 443K, 16 h, H₂ 1MPa

(4) 新酵素処理技術によるリグニン抽出法の検討

主に多糖類からなるセルロース・ヘミセルロースは、石油代替の化成品原料化のみならず、ナ

ノファイバーなどの機能素材としての検討も行われている。これに対し、リグニンについては燃料としての利用が主で機能素材としての研究例は少ない。その原因は、これまでの抽出過程が強熱・強酸・強塩基を使用する過酷条件のものがほとんどで、得られたリグニンの成分変性は避けられないものとなっている。分担研究者の敷中は、環境負荷の少ない持続可能な多糖類・リグニン抽出法として、植物の湿式ミリングによる粉碎と同時の酵素による多糖類脱重合により、多糖類を糖液とし、リグニンをコロイド状水分散液として分離する新規植物バイオマス抽出方法「同時酵素糖化粉碎 (Simultaneous Enzymatic Saccharification and Comminution 【SESC】)」を開発、SESC リグニンの有機高分子に対する高性能な耐熱フィラーとして機能性の検討を進めているところである。

(5) リグニン残渣モデルに対する担持金属触媒による加溶媒分解および核水素化反応

研究期間後半、コロナ禍による移動制限のため、岩手大学所有のシミュレーションソフトを活用したプロセスモデル構築ができない状況となった。このため、一部計画を変更し、リグニン残渣モデルに対する担持金属触媒による加溶媒分解および核水素化反応を急遽行った。

高温炭酸水を用いたベンジルフェニルエーテル (リグニン -0-4 結合部位モデル化合物) のアルコリス反応

前項3.(4)の実験方法により、300 のメタノール水溶液中でリグニン -0-4 結合部位モデル化合物であるベンジルフェニルエーテルを処理したところ、メタリシスが進行し、ベンジルメチルエーテルが得られた。水/メタノール = 2.0 ml / 1.0 ml で最もベンジルメチルエーテル収率が高くなり、 $8.4 \pm 0.9\%$ となった。さらに、二酸化炭素の導入によりベンジルメチルエーテルの収率は $16.1 \pm 0.3\%$ となり、生成初速度は1.7倍に増加した。同様に、300 のエタノール水溶液中でベンジルフェニルエーテルを処理することでエタノリス反応が進行し、ベンジルエチルエーテルが生成した。二酸化炭素の導入により、ベンジルエチルエーテルの生成初速度が向上し、最大収率が $8.7 \pm 0.6\%$ となった。二酸化炭素の導入圧と共にベンジルエチルエーテルの生成初速度が6.7倍に向上した。更に、300-400 のメタノール水溶液中でリグニン -0-4 結合部位モデル化合物である2-フェノキシアセトフェノンおよび2-フェニルエチルフェニルエーテルを処理したところ、両者とも加溶媒分解反応は進行しなかった。2-フェノキシアセトフェノンでは水素化分解反応が主に進行しており、また2-フェニルエチルフェニルエーテルは分解反応がほとんど進行しなかった。以上のことから、高温水-超臨界二酸化炭素二相系は、リグニン残渣利用のためのアルコリス反応にも適用できる可能性が示された。

エタノール水溶液を水素源とする担持金属触媒による4-プロピルフェノール (リグニン部位モデル化合物) の核水素化反応

前項3.(4)の実験方法により、リグニン部位モデル化合物である4-プロピルフェノールを担持金属触媒共存下のエタノール水溶液中 (300) で処理したところ、高表面積グラファイトであるHSAG300 担持のパラジウム触媒が高い核水素化活性を示した。本反応は、水のみ、エタノールのみでは進行せず、水2 : エタノール1 の混合溶媒中で最も進行した。更に水素生成量の多い白金に着目し、パラジウムと共浸させることで核水素化活性の向上を図ったところ、パラジウムと白金の質量比1:1の、1wt%Pt-1wt%Pd/HSAG300 触媒がより高活性であることを見出した。XRDの測定結果より、白金とパラジウムはバイメタル化していることが示唆された。

今後、本研究成果を基にしたコンピューターシミュレーションによるプロセスモデルの構築に取り組み、エネルギー収支計算を行うことで、新規のバイオマスカスケード利用プロセスモデルとしての総合提案に漕ぎ着けたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nagasawa Yoshiyuki, Kusumawati Ety Nurlia, Nanao Hidetaka, Sasaki Takehiko, Sato Osamu, Yamaguchi Aritomo, Shirai Masayuki	4. 巻 50
2. 論文標題 4-Propylphenol Hydrogenation over Pt-Pd Bimetallic Catalyst in Aqueous Ethanol Solution without External Hydrogen	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1968 ~ 1971
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210490	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiraishi Yushi, Minakawa Naohiro, Taniguchi Kenkichi, Nagasawa Yoshiyuki, Nanao Hidetaka, Rode Chandrashekar V., Sato Osamu, Yamaguchi Aritomo, Shirai Masayuki	4. 巻 98
2. 論文標題 Hydrogenolysis of benzofuran using aqueous ethanol solution over graphite-supported platinum catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Indian Chemical Society	6. 最初と最後の頁 100021 ~ 100021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jics.2021.100021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagasawa Yoshiyuki, Hiraishi Yushi, Horyo Daiki, Sobu Tomoki, Taniguchi Kenkichi, Nanao Hidetaka, Sato Osamu, Yamaguchi Aritomo, Shirai Masayuki	4. 巻 50
2. 論文標題 Hydrogenation of 4-Propylphenol over Carbon-supported Palladium Catalyst without External Hydrogen: Effect of Carbon Support and Palladium Loading	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 431 ~ 434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200791	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Taniguchi Kenkichi, Nanao Hidetaka, Sato Osamu, Yamaguchi Aritomo, Shirai Masayuki	4. 巻 23
2. 論文標題 Solvolysis of benzyl phenyl ether in high-temperature aqueous methanol solution under high-pressure carbon dioxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 1658 ~ 1664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0GC04008H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taniguchi Kenkichi, Nanao Hidetaka, Sato Osamu, Yamaguchi Aritomo, Shirai Masayuki	4. 巻 477
2. 論文標題 Dehydration of erythritol in high-temperature carbonated water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 110519 ~ 110519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2019.110519	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Yamauchi, Hidetaka NaNao, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai	4. 巻 23
2. 論文標題 Furfural Production from Xylose and Bamboo Powder over Proton-Exchanged Montmorillonite Clays	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Clay Science	6. 最初と最後の頁 55 ~ 59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11362/jcssjclayscience.23.4_55	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sato Osamu, Mimura Naoki, Masuda Yoshio, Shirai Masayuki, Yamaguchi Aritomo	4. 巻 144
2. 論文標題 Effect of extraction on furfural production by solid acid-catalyzed xylose dehydration in water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 14 ~ 18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2018.10.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Kenkichi Taniguchi, Hidetaka Nanao, Ety Nurlia Kusumawati, Chandrashekar V. Rode, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai
2. 発表標題 Solvolytic of aryl ether compounds in high-temperature methanol solution under high-pressure carbon dioxide
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yushi Hiraishi, Daiki Horyo; Kenkichi Taniguchi; Ety Kusumawati; Hidetaka Nanao; Chandrashekhar V. Rode; Osamu Sato; Aritomo Yamaguchi, Masayuki Shirai
2. 発表標題 Hydrogenolysis of benzofuran in aqueous ethanol solution using supported platinum catalyst
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Osamu Sato, Naoki Mimura, Masayuki Shirai, Aritomo Yamaguchi
2. 発表標題 Simultaneous supercritical carbon dioxide extraction of furfural produced by catalytic conversion of xylose and biomass in liquid water
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenkichi Taniguchi, Ety Nurlia Kusumawati, Hidetaka Nanao, and Masayuki Shirai
2. 発表標題 Alcoholysis of lignin-related model compounds in high-temperature liquid water under high-pressured carbon dioxide
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masayuki Shirai, Hidetaka Nanao, Aritomo Yamaguchi, and Osamu Sato
2. 発表標題 Furfural Production from Xylose and Bamboo Powder over Natural Clays in Water-Toluene Biphasic System
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yushi Hiraishi, ETTY Nurlia Kusumawati, Hidetaka Nanao, and Masayuki Shirai
2. 発表標題 Effect of Carbon Dioxide on Lubricity of Sulfur-containing Ionic Liquids
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 法量大輝, ETTY N.Kusumati, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
2. 発表標題 黒鉛担持Pt-Pd触媒を用いるエタノール水溶液中でのグアイアコールの水素化反応
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会函館大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口賢吉, ETTY Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
2. 発表標題 高温エタノール水溶液を用いるリグニンモデル部位のエタノリシス反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平石優志, ETTY Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
2. 発表標題 エタノール水溶液中でのベンゾフラン水素化分解における触媒と反応条件の検討
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口賢吉, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
2. 発表標題 高温エタノール水中でのリグニンモデル部位のエタノリス反応
3. 学会等名 石油学会 第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口賢吉, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
2. 発表標題 高圧二酸化炭素下における高温メタノール水溶液中でのバイオマスモデル部位の加溶媒分解反応
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口賢吉, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
2. 発表標題 Solvolysis reaction of benzyl phenyl ether in high-temperature aqueous methanol solution under high-pressured carbon dioxide
3. 学会等名 令和2年度 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 敷中一洋, 五月女春香, 築館愛, 富永洋一, 大塚祐一郎
2. 発表標題 植物同時酵素糖化粉碎で得られたリグニンによる高分子耐熱化機構の解明
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Nagasawa, N. Minakawa, H. Nanao, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai
2. 発表標題 4-Propylphenol hydrogenation over supported noble metal catalyst with aqueous ethanol solution
3. 学会等名 The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (Jeju Korea) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sato Osamu, Mimura Naoki, Shirai Masayuki, Yamaguchi Aritomo
2. 発表標題 SIMULTANEOUS SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE EXTRACTION OF FURFURAL PRODUCED BY CATALYTIC CONVERSION OF XYLOSE AND XYLAN IN HIGH-TEMPERATURE LIQUID WATER
3. 学会等名 the 8th Asia-Pacific Congress in Catalysis (Bangkok Thailand) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤修、三村直樹、白井誠之、山口有朋
2. 発表標題 水 二酸化炭素溶媒を利用したヘミセルロースからの フルフラール合成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 皆川直祐, 永澤佳之, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
2. 発表標題 エタノール水溶液と担持金属触媒を用いるベンゾフランの水素化反応
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口賢吉, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
2. 発表標題 高温メタノール水溶液を用いるバイオマスモデル部位のメタノリシス反応
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R.Kanauchi, S.Keira, C.Matsumoto, Y.Hasegawa, K.Sato, Y.Kiyozumi, O.Sato, A.Yamaguchi, M.Shirai
2. 発表標題 Structure and hydrothermal stability of chabazite-type zeolite prepared from faujasite-type zeolite
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S.Hongo, N.Minakawa, Y.Nagasawa, H.Nanao, O.Sato, A.Yamaguchi, M.Shirai
2. 発表標題 Hydrogenation of 4-propylphenol over carbon supported metal catalyst in aqueous ethanol solution
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷口賢吉, 本郷秀一郎, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
2. 発表標題 高温水および高温炭酸水中でのエリスリトールの分子内脱水反応
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤修、増田善雄、三村直樹、白井誠之、山口有朋
2. 発表標題 水 二酸化炭素溶媒中でのヘミセルロースおよびキシロースのフルフラール変換反応
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤修、三村直樹、白井誠之、山口有朋
2. 発表標題 高温水-超臨界二酸化炭素二相反応場を利用した固体酸によるキシロースの変換反応
3. 学会等名 化学工学会 第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	敷中 一洋 (Shikinaka Kazuhiro) (00507189)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	
研究 分担者	白井 誠之 (Shirai Masayuki) (70250850)	岩手大学・理工学部・教授 (11201)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	山口 有朋 (Yamaguchi Aritomo)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	日吉 範人 (Hiyoshi Norihito)		
研究協力者	増田 善雄 (Masuda Yoshio)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関