

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 11 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630400

研究課題名(和文)セルロースとの共熱分解による無機塩化物のスプリッティング

研究課題名(英文)Splitting of inorganic chloride by its co-pyrolysis with cellulose

研究代表者

林 潤一郎 (Jun-ichiro, Hayashi)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：60218576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、セルロースと無機塩化物の混合物加熱することによって、無機塩をスプリッティングし、塩酸のin-situ生成あるいは低pH熱水の自動生成が起こるか否かが検証することを目的とした。固体混合物の熱分解では、アルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物は、いずれもセルロースの熱分解を触媒し、脱水反応を促進すること、触媒作用はアルカリ土類金属のほうが著しいこと、金属カチオンと塩素イオンのスプリッティング進行(後者の揮発)を明らかにした。熱水中加熱では、pHが1.8～2.2の水溶液の生成とこれによるセルロース加水分解ならびにレブリン酸などの高付加価値有機物の高収率・選択的生成に成功した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to examine chemical splitting of inorganic chlorides (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂) into HCl and counter cation bonded to solid in 325 °C pyrolysis of cellulose. Results of the pyrolysis of cellulose and either of those salts revealed the chemical splitting, catalysis of the salts, more significant catalysis of Ca/Mg salts than Na/K ones. Treatments of cellulose in hot water dissolving either of the salts were also performed. The splitting, as expected, caused reduction of pH (release of proton from cellulose) accelerating cellulose hydrolysis and subsequent formation of levulinic acid, 5-HMF and some others at high selectivity/yield.

研究分野：反応工学

キーワード：セルロース 無機塩化物 加水分解 酸 有機酸 塩化ナトリウム 塩化カルシウム

1. 研究開始当初の背景

セルロース(CL)は、化成品および次世代燃料の原料として期待されているが、効率的解重合を可能とするメディアは限られる。これは、CL分子内および分子間の強固な水素結合に由来する。[1] 水熱処理は、その簡便性によって有望なCL分解法と期待されている。十分な高温では、水は反応剤として振舞い、加水分解等の分解反応が高い選択性をもって進行する場合がある。これまで多くの研究(例えば[2,3,4])において、水熱反応による化成品や機能性炭化物(重合物)の生成が報告されている。例えば、CLから含酸素官能基に富む多孔性炭素固体を生成したとの報告[5,6]もあり、分離剤や蓄電材料[7,8]等の応用に向けた展開が期待されている。

CLの水熱処理した後の水相は、様々な有機物(単糖、多糖(saccharides)、フラン類、有機酸、フミン質と呼ばれる水溶性高分子)を溶解した状態にあることが多い。そのなかで、レブリン酸(levulinic acid; LA)はしばしば重要なターゲット生成物と認識される。それは、LAが多くの化成品のプラントホーム(石油からの生産が容易でない)であり、バイオ燃料の原料にもなるからである。methyl-tetrahydrofuran, γ -valerolactone [9,10]は典型的なLA誘導物である。

水熱処理によってLAをはじめとする高付加価値の有機酸を高い収率であるのは容易でない。水の温度が低いとCL解重合が進まず、高すぎると有機酸が分解する。無機酸適用による加水分解促進はこれまで多くの検討があるが、酸回収と再生は困難である。この問題を解決する方法の一つは、より安価な酸前駆体を用いた酸の*in-situ*である。本研究者は、CLと接触した無機塩(固体;NaCl, KCl and CaCl₂)がCLの分解と重合をいずれに対しても触媒作用を示すこと、さらに、金属イオンと塩素イオンはsplittingを起こし、その結果HClが生成していることを突き止めた。さらに、無機塩の触媒作用は水熱環境下でも十分に認められた。金属イオン(カチオン)とCL中の酸素間のイオン結合の生成が固相、水相の双方で生じる可能性が高いと判断した。

2. 研究の目的

以下の報告は、本研究者がNaClあるいはCaCl₂を溶解した水におけるCL転換に関して実施した実験的研究の成果である。選択的な有機酸の生成には、触媒としての酸の添加が有効であり、添加がなければ、有機酸の収率は炭素基準で10%に達しない。既往の研究の多くでは、鉍酸[11,12]あるいは固体酸[9,13,14]がそれぞれ均一・不均一触媒として用いられてきた。鉍酸適用の問題は、生成物の精製分離、水処理、反応器材料の腐食であり、一方、固体酸の場合は、CL由来炭素質固体の析出による触媒の失活(再生コスト)の問題が指摘されている。以上を踏まえると、中性塩であるNaClやCaCl₂は、それらが安価で量的な制限が(事実上)ないこと、腐食の問題が無い、あるいは大きく軽減できること、等の優位性がある。最近、固体酸を含む熱水中でCL転換についての研究[15-16]が報告

され、そのなかでNaCl添加によるLA生成促進効果も示されている。Nafion-SAC-13を固体酸としてNaClを20~25 wt%溶解した190~200 °Cの熱水を用いると、時間は120 hと極めて長いが、70%の収率でLAを得たとの報告もある。一方、Pengら[17]、Luら[18]は、固体酸がない状態でNaClをはじめとする無機塩の効果を調べているが、明確な結論が得られているとは言えない。以上に述べた既往の研究は、本研究開始当初に得られた知見と定性的に矛盾しないが、NaCl, CaCl₂の効果を明らかにするには至っていない。本研究は、これらの無機塩のCL転換特性と生成物分布に対する影響、さらに、触媒作用を明らかにすることを目的とした。

3. 研究方法

微結晶CL(Avicel)およびグルコース(参照試料としての単糖)を用意し、これら水熱環境中で転換した。NaClおよびCaCl₂は、いずれも純度>99.5 wt%の試薬(和光純薬製)を用いた。水熱処理は、備えたテフロン製オートクレーブ中で行い、処理中は攪拌子回転速度を200 rpmとしてCLを懸濁した純水あるいは無機塩水溶液を攪拌した。CLの初期濃度は10 wt%とした。水熱処理時の加熱速度、保持温度はそれぞれ10 °C/minおよび190~220 °Cとし、保持時間は0.5~5 hの範囲で変化させた。生成物の回収、分析方法は省略する。

4. 研究成果

(1)CL加水分解と炭化物(チャー)生成に及ぼすNaClの添加効果

まず、NaCl濃度を1.71 mol/L(CL中の-OH基と同モル量)とした水熱処理試験を実施した。Fig.1はNaCl添加の有無による炭化物収率と未転化CLの割合を炭素基準と比較したものである。処理温度が低い場合は、炭化物と未転化CLが共存することが判明したので、この個体混合物を熱重量分析したところ、減量曲線は個々の成分の減少曲線から合成できることがわかった。未転化CLの減量は300~400°Cにおいて急激に起こる一方、炭化物は広い温度範囲で緩やかに減量した。この知見に基づき、混合物中の未転化CLと炭化物の割合を定量的に決定することができた。

Fig.1は、NaClがCL転換、具体的には、CLの加水分解を促進することを明確に示す。CLの転換速度が未転化CL量(炭素基準)の一次に比例すると仮定した反応速度解析によれば、NaClの添加によってCL転換速度が約4倍に増加する。

Fig.2は、生成物分布に及ぼすNaCl濃度の影響を示す。CL転換速度はNaClの濃度が高いほど大きいことがわかる。とくに、NaCl濃度を1.71 mol/Lとした場合の速度増大が顕著である。これは、NaClがCL加水分解に及ぼす触媒的作用に起因するものだが、詳しくは後述する。

Fig.1およびFig.2は、水熱処理後に得られる固体が未転化CLおよび炭化物のみで構成されることを示す。このことに加えて、着目すべきは、

固体収率の合計(和)が極小となる時間の存在である。220°C 処理の場合、3~5 h 後の固体は炭化物のみで構成されるが、その収率は、0.5~1 h の場合よりも高い。このことは、CL は水溶性生成物(中間生成物)に転化し、この生成物が逐次的に炭化物に転化すること、加えて、CL の水溶性成分への転化はチャーの生成よりも迅速であることを示す。

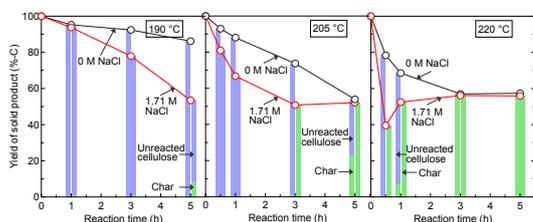


Fig.1. CL 転換特性に及ぼす NaCl(水溶液中濃度; 1.71 mol/L) 及び水熱処理温度の複合的影響。青バー: 未転化 CL, 緑バー: 炭化物。

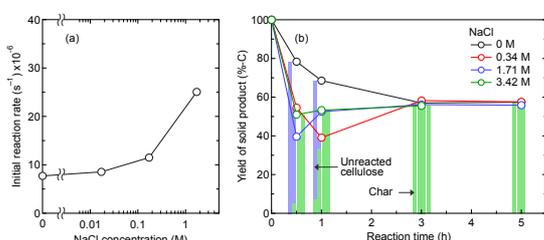


Figure 2. CL 転換特性に及ぼす NaCl 濃度の影響。(a) CL 初期転換速度に及ぼす NaCl 濃度の影響(190°C), (b) 220°C における CL 転換特性。

Fig.2 および Fig.3 を見ると、炭化物収率は NaCl 濃度によらず、最終的に一定の収率(55~57%)達することがわかる。Fig.3 に示したように、未転化 CL と炭化物を併せた総括の固体元素組成、さらに、固体の炭素含有率と CL 転化率の関係は NaCl 濃度に依存しないことも判明した。即ち、NaCl は CL 転換を迅速化するが、CL 由来炭化物の生成機構、組成には影響を及ぼさないとと言える。炭化物の H/C 比、O/C 比および炭素含有率は、それぞれ 0.70~0.80, 0.27~0.34, and 68~70 wt% の範囲内であった。

炭化物の物性を熱分析および FT-IR によってさらに詳しく調べた。結果を Fig.4 に示す。CL 転化率 100% は、NaCl 濃度が 0 および 1.71 mol/L の場合、それぞれ保持時間 5 h および 3~5 h に対応する。CL が完全に転化した後の固体(すなわち炭化物)のスペクトルおよび熱重量曲線は、処理の条件にほとんど依存しないことがわかる。この結果は、さきの議論を定量的にサポートする。NaCl は(固体側に関しては)CL 転換を促進するが、反応機構を変えるわけではないと結論できる。

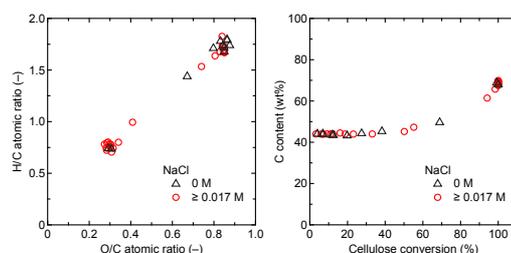


Fig.3. 固体(炭化物および未転換 CL)の元素組成ダイアグラム。水熱処理温度 190~220 °C, 保持時間 0.5~5 h, NaCl 濃度 0~3.42 mol/L。右図は固体の総括炭素含有率の CL 転化率による変化。

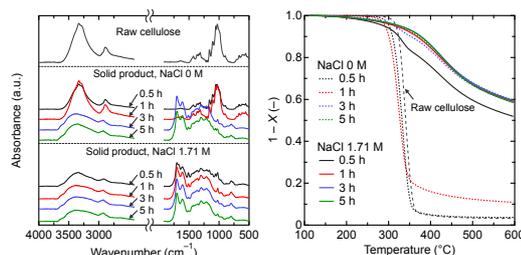


Fig.4. 固体の FT-IR スペクトルおよび熱重量曲線。水熱処理温度: 220 °C。

(2) Effect of NaCl on water-soluble product

水溶性生成物の収率分布に及ぼす水熱処理条件の影響を Fig.5 に示す。図中の”others”は比較的分子量の大きい有機物(多糖類等)を主成分とする混合物(humin)であり、その収率は、水溶性生成物の全収率(炭素基準)から、同定・定量した生成物の収率の合計を差し引いて決定した。図を見ると、NaCl は、炭化物の場合とは異なり、水溶性生成物の組成に(CL 転化率によらず)影響を及ぼすことが明らかである。とくに、レブリン酸の収率は NaCl の添加によって著しく向上する。レブリン酸の最大収率は NaCl を添加しない場合 8.8%(炭素基準)であるが、NaCl 濃度 1.71 mol/L の場合は 20.8%に達する。後者の場合、水熱処理温度 220 °C, 保持時間 3 h において、レブリン酸の選択率(基準は全水溶性生成物)は 47.4%である。NaCl を添加しない場合のレブリン酸収率(8.8%)は、Weingarten らの報告[9](CL 濃度: 4 wt%, 温度: 190~270°C, 保持時間 < 5 h, レブリン酸最大収率: 7%-C)と概ね一致する。NaCl を添加しない場合にレブリン酸収率が最大となった条件(220°C, 5 h)では、レブリン酸の重要な前駆体と考えられる HMF (5-hydroxymethyl furfural)の収率はわずかであり、たとえ時間を延長したとしてもそれによるレブリン酸収率の増加は小さいと考えられる。

水溶性生成物の収率、分布は NaCl 濃度によっても変化した。得られた結果を Fig.6 に示す。処理時間が短い場合には、CL 加水分解がより迅速に進行する高 NaCl 濃度条件下のほうが高いレブリン酸収率を与える。他方 NaCl 濃度が 1.71 mol/L, 3.42 mol/L の場合を比較すると、処

理時間は> 3 hであれば、レブリン酸収率はほぼ同等である。本実験条件の範囲内では、レブリン酸の最大収率は 20%程度であると考えられる。NaCl 濃度が 3.42 mol/L の場合は、1 h 以降はグルコース収率がほぼゼロであり、加えて 5 h では軽質生成物はほぼレブリン酸、ギ酸のみとなる。重質生成物は多糖というよりもむしろ重質化による二次的生成物と考えるのが妥当であろう。

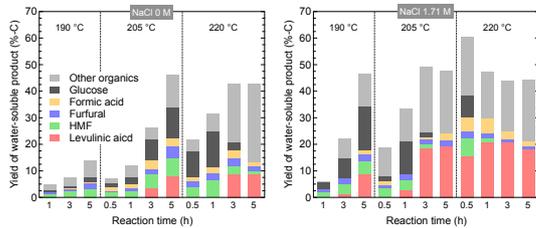


Fig.5. 水溶性生成物の収率に及ぼす諸条件の影響。

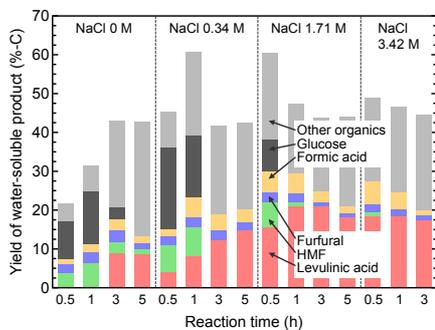


Fig.6. 水溶性生成物収率分布(水熱処理温度: 220 °C)に及ぼす NaCl 濃度の影響。

Fig.7 は、グルコース、HMF およびレブリン酸収率を CL 転化率に対してプロットしたものである。CL 転換の途上、すなわち CL 転換率< 100%においては、いずれの水溶性生成物の収率も NaCl 濃度にそれほど依存せず、同様のプロファイルに沿って増減する。水熱条件下では、CL→グルコース→HMF→レブリン酸の反応経路が重要であることがすでに判明しているが、グルコースおよび HMF の極大収率を比較すると、前者のほうが高いので、グルコース→HMF の反応よりも HMF→レブリン酸の反応のほうが迅速であると言える。レブリン酸は CL 転化率が 100%に達した以降も変化する。これは、HMF および他の前駆体の転換による収率の増加、レブリン酸自身の分解(NaCl 濃度 1.71~3.42 mol/L の場合)による減少によるものと考えられる。HMF→レブリン酸への選択率は NaCl 濃度の影響を受けるように見える。NaCl 濃度が 0.34 mol/L の場合、0.5~1 h におけるレブリン酸収率の増加は、HMF 収率の減少に対してせいぜい 6 割程度である。これに対して NaCl 濃度が 1.71 mol/L の場合は、HMF 収率の減少(0.5~1 h)とレブリン酸収率増加がほぼ 1:1 に対応する。NaCl 濃度による選択率の変化は、固相(CL)だけでなく水相の反応に対する NaCl の作用を明らかに示

す。

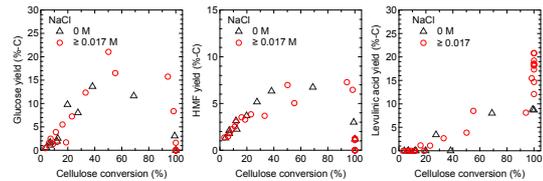


Fig.7. グルコース、HMF およびレブリン酸収率の CL 転化率依存性。水熱処理温度: 190~220 °C, 保持時間: 0.5~5 h, NaCl 濃度: 0~3.42 mol/L。

(3) セルロースの触媒的作用に関する議論

これまでに示した実験事実は、NaCl(水中の Na⁺イオン、Cl⁻イオンあるいはそれらのいずれか)が CL の転換を促進し、加えて水溶性生成物の速度および転化の選択性に作用することを示す。NaCl の作用に関しては、これまでもいくつか研究グループによる報告[15,16,18-20]がある。研究 15, 16 および 19 においては、均相触媒あるいは固体触媒存在下の NaCl 添加の効果が検討されているが、これらの研究からは CL と NaCl の相互作用(CL 加水分解に直接影響する因子)に関する情報を引き出すのは困難である。他方、NaCl 水溶液中では、CL 加水分解の物理的起点である結晶性の崩壊(水素結合の切断によるアモルファス化)が促進されることがわかっている。Bellesia と Gnanakaran [18]は、ダイナミック分子シミュレーションによって Na⁺ と CL の水酸基酸素(CL 単位構造中の O₂, O₃ および O₆ 酸素)のエネルギー状態を変化させ、これにより水素結合の切断が引き起こされる可能性を指摘した。水熱環境中で Na⁺イオンとグルコースの酸素の間に強い相互作用が生じ得ることも見出された[21]。一方、水素結合の切断が水酸基と Cl⁻イオンの相互作用によるものと結論した Jiang らの報告[20]もある。

本研究の結果は、CL の水酸基と等量の NaCl が溶解した水溶液中で NaCl 添加の影響が著しいので、CL 水酸基と Na⁺イオンの specific な相互作用(あるいは Cl⁻イオン)が加水分解促進に寄与している可能性を強く示唆しており、これは Bellesia と Gnanakaran の報告[18]と矛盾しない。

鉱酸および有機酸は程度の差はあるが、いずれも CL の加水分解を促進すること、さらに、加水分解速度は水の pH(プロトン濃度)によく対応することが知られている[12]。CL 加水分解に続いてグルコース→有機酸の反応が進めば、その有機酸は *in-situ* の pH 低下剤(自触媒)として機能する。本研究で確認したように、CL の水熱処理においてギ酸は主要な有機酸生成物である。このことを踏まえ、NaCl の触媒的作用を検証するための実験を実施した。

Fig.8 は、CL 転換速度に及ぼす NaCl, ギ酸および HCl 添加の影響を比較したものである。0.2 mol/L ギ酸水溶液の pH は約 2.2(ただし標準

温度)であり, 1.71 mmol/L および 17.1 mmol/L の HCl 水溶液の pH(2.8, 1.8)の間にあり, 図に見られる CL 加水分解速度の関係と矛盾しない。なお, 試験に採用したギ酸濃度(0.2 mol/L)は, 本研究において得られたギ酸の最大収率に相当する濃度であるが, ギ酸による CL 加水分解促進効果は, 濃度 1.71 mol/L の NaCl には及ばない。このように, in-situ 生成した有機酸による加水分解促進効果は, NaCl による触媒的作用を説明するには十分でない。とくに, 保持時間 > 1 h における CL 転換特性の説明はギ酸の存在によって説明することができない。

NaCl(1.71 mol/L)による加水分解促進の効果は, 濃度 17.1 mmol/L の HCl の場合に及ばず, 濃度を基準とすれば, NaCl の作用は鉍酸である HCl ほどではないことも判明した。

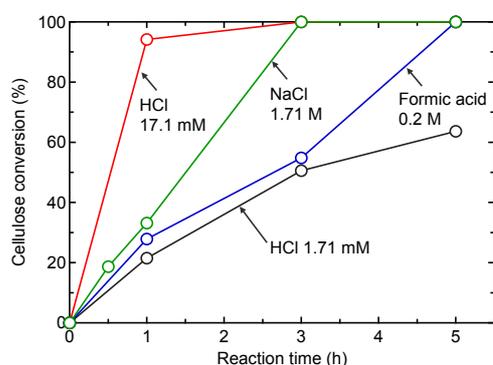


Fig.8. NaCl, HCl およびギ酸を溶解した熱水(220 °C)中の CL 転換特性の比較。

水熱処理(220°C)後の水溶液の pH を測定したところ, NaCl 濃度 1.71 mol/L の場合 1.9~2.0 の範囲にあり, これは水のみの場合(2.3~2.8)よりも明らかに高かった。同定・定量した有機酸の濃度を考慮する限り, 「弱い酸」である有機酸のみによって pH < 2 を説明することができない。したがって, Fig.8 に示した結果を説明するには NaCl 自身の役割を考える必要がある。

NaCl に関して二つの仮説を考えた。一つは, NaCl が HCl の前駆体となり, pH の低下が起こったとする仮説である。バイオマスや褐炭の熱分解では, 本研究が当初に想定した HCl の生成(NaCl の splitting)が強く示唆されている。熱分解の場合は, Na⁺イオンが酸素とイオン結合(Na塩)を形成して固体中に残留し, Cl⁻イオンが有機物のプロトンと結合して HCl を生成(その後揮発)する[22-24]。KCl についても同様の報告[22]がある。ただし, 本実験条件下では, HCl(H⁺の発生)が上述したのに類似した機構(splitting)によって起こったとしても, この機構による H⁺の生成量は水中の NaCl のごく一部(せいぜい 1%程度)であろう。Fig.8 に示したように, NaCl(1.71 mol/L)の CL 加水分解促進効果は, 17.1 mmol/L-HCl の効果に及ばないからである。水熱処理後に得られた炭化物の組成を調べたところ, Na の含有率は測定限界未満であり, 固体は

事実上 Na-free であった。このことも, さきに述べた splitting 機構があつたとしても重要でないとする考え方を支持する。

もう一つの仮説は, NaCl による H⁺の有効濃度(活量係数)の変化(増大)である。活量係数が電解質濃度に依存することはよく知られている。例えば, 0.1 mol/L HCl 水溶液に NaCl(濃度:5 mol/L)を添加すると, pH は 1 単位変化する[25]。この仮説を検証するための実験を行った。0.2 mol/L ギ酸水溶液に NaCl を溶解(濃度 1.71 mol/L)すると, pH は溶解前の 2.2 から 1.9 に低下した。この実験結果を踏まえるならば, NaCl は電解質して pH 低下(H⁺有効濃度増大)をもたらし, これによって CL 加水分解を促進した可能性が十分にある。ただし, これは CL 中の水素結合切断~アモルイファス化の説明には不相当であり, Na⁺イオンないし Cl⁻イオンによる CL の物理構造崩壊に対する役割を否定するものではない。

NaCl 添加の液相中反応に対する影響を考える。この影響は, これまで系統的に議論されていない。MgCl₂ [26,27], CrCl₃ [17]に関しては, これらの塩に含まれる金属カチオンがグルコースの酸素に配位して錯体を形成するとの報告がある。したがって, これらの多価金属イオンほどでないにせよ, Na⁺による同様, 類似の効果も否定できない[21]。仮にそのような効果があると仮定すれば, CL 転換の初期生成物としてのグルコースに Na⁺イオンが配位し, グルコースの HMF への転化, さらにその結果として起こるレブリン酸生成が促進された可能性を指摘できる。グルコースに Na⁺が配位子して正電荷を帯びると, 水分子との相互作用が強まり, その結果, HMF に至る脱水が促進されたと考えられる。しかしながら, 上に述べたように, Na⁺のグルコース等との関与形成能力がそれほど高いとも考えられないこと[17,26]にも留意が必要である。

NaCl の添加によってレブリン酸収率が二倍を超えて増加した点を実験的に検証した。結果を Fig.9 に示す。グルコースを出発原料として CL の場合と同様の水熱条件下における HMF, ギ酸およびレブリン酸の生成特性を調べた。その結果, レブリン酸収率は NaCl 添加なしの場合, 12%(炭素基準)であったが, NaCl を添加(濃度 1.71 mol/L)すると 26%に増加した。水溶性生成物基準のレブリン酸の選択率は約 60%に達した。pH は, NaCl 添加無しおよび有りの場合, それぞれ 2.3~2.4 および 2.0~2.1 であった。さきに述べたように, レブリン酸は主としてグルコース→HMF および HMF→レブリン酸の逐次的反応によって生成する[12]。Fig.9 に示した結果は, NaCl の添加によって双方の反応が促進された結果だと理解できる。

Fig.9(右図)は, グルコースからの炭化物生成も NaCl によって迅速化する一方, 炭化物の最終的な収率を増加させるわけではないことを示

している。グルコースからの炭化物生成は、例えば文献[5,6]にあるように、これまでに多くの報告例がある。反応機構が複雑であるため十分な理解に至っていないが、CL 加水分解による単糖および多糖の生成、これらのフラン、ベンゼントリオール、アルデヒド類の生成(脱水、分解)、これら生成物の重合、重合物の析出と成長(nucleation & growth)が大略であると考えられている。本報告には詳しく述べないが、炭化物は比表面積が 800 m²/g ほどもある高度に多孔質化した、しかも酸素官能基が豊富な固体であることが判明した。今後、炭素系材料あるいはその原料としての応用がなされれば、レブリン酸と高付加価値炭素系材料の併産を可能とするプロセスの提案ができるであろう。

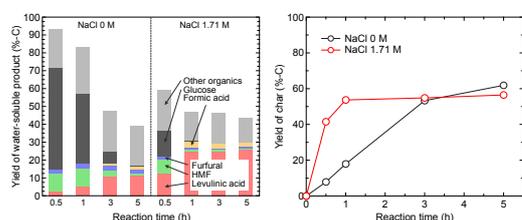


Fig. 9. グルコースの HMF, ギ酸, レブリン酸および炭化物への転換特性。

参考文献(References)

- [1] Moon, R.J. et al. (2011) *Chem. Soc. Rev.*, 40 (7), 3941. [2] Yu, Y. et al. (2007) *Energy Fuels*, 22 (1), 46. [3] Gao, Y. et al. (2012) *Energy*, 42 (1), 457. [4] Lu, X. et al. (2014) *Bioresour. Technol.*, 154, 229-39. [5] Sevilla, M. and Fuertes, A.B. (2009) *Chem. Eur. J.*, 15 (16), 4195-203. [6] Sevilla, M. and Fuertes, A.B. (2009) *Carbon*, 47 (9), 2281-2289. [7] Xie, Z.-L. et al. (2011) *J. Mater. Chem.*, 21 (20), 7434-7442. [8] Cheng, J. et al. (2014) *Chem. Eng. J.*, 242, 285-293. [9] Weingarten, R. et al. (2012) *Energy Environ. Sci.*, 5 (6), 7559-7574. [10] Bond, J.Q. et al. (2010) *Science*, 327 (5969), 1110-1114. [11] Kupiainen, L. et al. (2012) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (8), 3295-3300. [12] Girisuta, B. et al. (2007) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (6), 1696-1708. [13] Alonso, D.M. et al. (2013) *Catal. Sci. Tech.*, 3 (4), 927-931. [14] Joshi, S.S. et al. (2014) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (49), 18796-18805. [15] Yang, H. et al. (2014) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (15), 6562-6568. [16] Potvin, J. et al. (2011) *Tetrahedron Lett.*, 52 (44), 5891-5893. [17] Peng, L. et al. (2010) *Molecules* 15 (8), 5258-5272. [18] Bellesia, G. et al. (2013) *Cellulose*, 20 (6), 2695-2702. [19] vom Stein et al. (1849) *Green Chem.*, 12 (10), 1844-1849. [20] Jiang, Z. et al. *ChemSusChem*, DOI: 10.1002/cssc.201500158. [21] Mayes, H.B. et al. (2014) *J. Phys. Chem. B*, 118 (8), 1990-2000. [22] Jensen, P.A. et al. (2000) *Energy Fuels*, 14 (6), 1280-1285. [23] Quyn, D.M. et al. (2003) *Fuel*, 82 (5), 587-593.

- [24] van Lith, S.C. et al. (2008) *Energy Fuels*, 22 (3), 1598-1609. [25] Takahashi, M and Masuko, N. (1998) *Soda & chlorine*, 8, 330-334. [26] Combs, E. et al. (2013) *Catal. Commun.*, 30, 1-4. [27] Tyrlik, S.K. et al. (1996) *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 106 (3), 223-233.

5. 主な発表論文等

[学術雑誌論文(査読あり)](計 2 件)

1. Effect of sodium chloride on hydrothermal conversion of cellulose. Shinji Kudo, Kengo Higashi, Koyo Norinaga and Jun-ichiro Hayashi. *Proc. APCCHE 2015 Congress*, Paper no. 3134773 (2015) 査読有り
2. Contribution of dehydration and depolymerization reactions during the fast pyrolysis of various salt-loaded celluloses at low temperatures. Dawei Liu, Yun Yu, Jun-ichiro Hayashi, Behdad Moghtaderi and Hongwei Wu. *Fuel*, 136, 62-68 (2014) 査読有り

[学会発表(Conference presentation)](計 1 件)

1. Effect of sodium chloride on hydrothermal conversion of cellulose. Shinji Kudo, Kengo Higashi, Koyo Norinaga and Jun-ichiro Hayashi. *APCCHE 2015 Congress*, Melbourne, Australia (2015)

[図書](計 0 件)

[産業財産権](計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://www.carbonres.com>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者 (Representative researcher)
林 潤一郎 (HAYASHI, Jun-ichiro)
九州大学・先導物化学物質化学研究所・教授, 研究者番号: 79801563
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者 (Research collaborator)
Wu, Hongwei: Professor, Department of Chemical Engineering, Curtin University
Bioresour. Technol., 154, 229-39.