酸化鉄触媒によるグリセリンからの有用化学物質直接合成

Production of Useful Chemicals from Glycerol over Iron-oxide Catalyst

多湖 輝興

東京工業大学物質理工学院

〒151-8552

東京都目黒区大岡山 2-12-1 (S1-5)

Teruoki TAGO

School of Materials and Chemical
Technology, Tokyo Institute of
Technology

2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo
152-8552, Japan

吉川 琢也

北海道大学大学院工学研究院

〒060-8628

札幌市北区北 13 条西 8 丁目

Takuya YOSHIKAWA

Faculty of Engineering, Hokkaido
University

North 13, West 8, Kita-ku, Sapporo,
Hokkaido 060-8628, Japan

中坂 佑太

北海道大学大学院工学研究院

〒060-8628

札幌市北区北 13 条西 8 丁目

Yuta NAKASAKA

Faculty of Engineering, Hokkaido
University

North 13, West 8, Kita-ku, Sapporo,
Hokkaido 060-8628, Japan

藤墳 大裕

東京工業大学物質理工学院

〒151-8552

東京都目黒区大岡山 2-12-1 (S1-5)

Hiroyasu FUJITSUKA

School of Materials and Chemical
Technology, Tokyo Institute of
Technology

2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo
152-8552, Japan

増田 隆夫

北海道大学大学院工学研究院

〒060-8628

札幌市北区北 13 条西 8 丁目

Takao MASUDA

Faculty of Engineering, Hokkaido
University

North 13, West 8, Kita-ku, Sapporo,
Hokkaido 060-8628, Japan

論文要旨: バイオディーゼル燃料を製造する際に副生するグリセリンの有効利用法の開発が望まれている。酸化鉄を主成分とする触媒を用いたグリセリン転換反応では、アリアルアルコールとプロピレンが生成する反応経路Ⅰとアセトール、カルボン酸とケトン類が主に生成する反応経路Ⅱに従って反応が進行する。BDF製造時に副生する粗製グリセリンに対し、同触媒反応系を適用すると、プロピレンとケトン類を生成させることに成功した。さらに、酸化鉄へのカリウムの担持、および反応系へのギ酸の併給は、グリセリンからのアリアルアルコール収率向上(約40%)に有効であることを見出した。触媒の結晶性と酸特性を評価したところ、反応系中のギ酸由来水素により触媒の結晶性はヘマタイト構造($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)からマグネタイト構造(Fe_3O_4)へ還元されること、および触媒上にブレンステッド酸点が新たに形成されることが明らかとなった。したがって、マグネタイト構造の触媒上に新たに形成した酸点により、グリセリンからのアリアルアルコール生成が促進したと考えられる。

連絡者: 多湖 輝興

E-mail: ttago@chemeng.titech.ac.jp

Abstract: Development of effective usage for glycerol produced as a by-product during biodiesel production is desired. In glycerol conversion using iron-oxide based catalyst, useful chemicals such as allyl alcohol, propylene (Pathway I) and acetol, carboxylic acid and ketones (Pathway II) were obtained. Propylene and ketones were successfully obtained during the glycerol conversion in accordance with these reaction pathways. Moreover, we found that the dehydration reaction in Pathway II was suppressed by loading potassium on iron oxide catalyst and that the addition of formic acid into the reaction system enhanced allyl alcohol production. In addition, it was revealed that the potassium loading decreased the Lewis acidity and the Brønsted acid sites were newly formed during the reaction, where the hematite structure ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) was changed into the magnetite structure (Fe_3O_4). Therefore, it was concluded that the production of allyl alcohol from glycerol was promoted by the Brønsted acid sites newly formed on the iron oxide catalyst during the structure change to magnetite.

Key words: glycerol, magnetite, formic acid, allyl alcohol

1 はじめに

化石資源である原油と動植物由来の油脂は、エネルギー源、化成品基礎原料、食品・医薬品等として我々の日常生活に不可欠である。植物由来の代表的な油種は、大豆油、パーム油、菜種油、ひまわり油、ヤシ油などが挙げられ、第二次世界大戦前後では主に工業用として、1980年以降では食用（約80%）として利用されてきた。特に、油脂の工業利用では、脂肪酸とグリセリンへ加水分解され、界面活性剤（洗剤、化粧品等）として利用されてきた。一方、近年では、地球温暖化防止国際会議で提唱されたカーボンニュートラルと二酸化炭素排出量削減に関する考えに基づき、食用や界面活性剤などの従来の用途に加えて、バイオディーゼル燃料（BDF）としての利用が検討されている。ただし、BDF製造を展開する各国の意図は、環境対策に加えて国内の農業政策としてのBDFの導入、パーム油の価格維持対策としてのBDF製造など、様々である。ディーゼル車が普及し、BDFの生産が最も盛んなEUにおいては、BDFの軽油への混合割合は最近10年で約2%から6%程度まで増加している。日本では、耕作地が限られるため菜種油や大豆油でのBDF製造は不適であり、事業所から出る廃植物油をBDFへ転換するプロセス開発が進められてきた¹⁾。

BDFとして最も一般的に利用されている脂肪酸メチルエステル（FAME）は、上記で述べたように主に植物油から製造され、コストや技術面の問題からKOHなどの均一系触媒が製造工程に用いられている。そのため、原料油脂とメタノールから合成されるFAME以外に、アルカリ金属や遊離脂肪酸など多量の不純物が含まれる粗製グリセリンが副生する。BDF製造時に副生するグリセリン（粗製グリセリン）の実廃液について成分分析を行った結果をFig. 1に示す²⁾。元素分析計により粗製グリセリン中の可溶化炭素量を測定し、含有する有機物をガスクロマトグラフィーによって定性・定量した。無

Fig. 1 Components of crude glycerol.

機物については蛍光X線分析計（XRF）を用いて定性・定量を行った。元素分析の結果、粗製グリセリン中の約37wt%がグリセリンであり、それ以外の有機物として、メタノール、遊離脂肪酸、その他の炭化水素系残渣などが不純物として含まれる。遊離脂肪酸および炭素残渣などは、図中のその他および不明成分に該当する。グリセリンは水と任意の割合で混合することに加え、未反応のメタノールや触媒に由来するカリウムなどのアルカリ金属が含まれているため、精製が困難となっている。また、近年のバイオディーゼル燃料の普及により、グリセリンが供給過剰となっており、市場価格の下落が続いている。BDFの普及のためには、副生するグリセリンの用途開発が不可欠である^{3, 4)}。

一方で、BDF用途開発のためのグリセリン利用に加えて、グリセリン自身がバイオマスリファイナリーの汎用C3プラットフォーム化合物であり、グリセリンの利用方法の1つとして、石油化学製品への転換が提案されている。グリセリンは3つの炭素全てがヒドロキシ基を有する多官能性物質であるため非常に反応性に富み、Fig. 2に示すような有用化学物質への転換が多数報告されている。具体的には、グリセリンの水素化分解による

担持貴金属触媒による水素化反応

固体酸触媒による脱水反応

Fig. 2 Conversion of glycerol into useful chemicals.

1,2-, 1,3- プロパンジオール (1,2-, 1,3-PDO) の生成は, Ru, Rh, Pt などの貴金属担持触媒上で進行する⁵⁻⁹⁾。一方, グリセリンの気相脱水反応によるアクロレインやヒドロキシアセトンの生成は, それぞれヘテロポリ酸, ゼオライト, あるいは銅系触媒で進行することが報告されている¹⁰⁻¹⁵⁾。本稿では, 筆者らが取り組んできた酸化鉄系触媒によるグリセリンからの基礎化学物質(ケトン, アリルアルコール, プロピレン)合成, 特にアリルアルコール合成について紹介する。酸化鉄系触媒によるグリセリンからの基礎化学物質合成では, 並列反応と逐次反応が組み合わさった複雑な反応経路により生成物が得られる。グリセリンからのアリルアルコール選択合成に至るまでの経緯を, BDF 合成時に副生する粗製グリセリンへの適用例と併せて紹介する。

2 酸化鉄系触媒

粗製グリセリンなどの廃棄物を基礎化学物質に転換するためには, グリセリンに活性を示すと共に, アルカリ金属, ポリグリセリン, 遊離脂肪酸などが多量に含まれている不純物に対して耐性を有することが必要となる。これに対し, 筆者らは酸化鉄複合触媒 (ZrO₂-FeOX 触媒, Al₂O₃-ZrO₂-FeOX 触媒等) を開発し¹⁶⁾, 残油(常圧残油, オイルシェール等)やバイオマスタール(下水汚泥可溶化液, および家畜糞尿可溶化液)の転換反応を実施した。同触媒を用いることで超重質油の軽質化^{17, 18)}, およびバイオマス廃棄物の一つであるパームシェールオイルからアセトンやブタノンなどのケトン類とフェノールの生成することに成功している¹⁹⁻²³⁾。今回使用した粗製グリセリンには, Fig. 1 に示したようにグリセリン以外に, 水, アルカリ金属, 遊離脂肪酸, メタノールが含まれる。上述したように, 酸化鉄系触媒はバイオマスタールに含まれる含酸素高分子や超重質油に対し, 耐性と分解活性を有すると共に, これらの原料に含まれる金属種に対し

でも耐性を有すると考えられる。したがって, 粗製グリセリン中の遊離脂肪酸などの高分子炭化水素を酸化分解し, 触媒への析出を抑制することが期待できる。さらに同触媒は水共存下で活性を示すため高含水の原料にも使用できる。以上の理由から, 含水グリセリンや粗製グリセリン溶液に含まれるグリセリン分子内のアルコール性水酸基に活性を示すと共に触媒活性劣化成分に対し耐性を持つ触媒として, 酸化鉄系触媒を適用した²⁴⁻²⁶⁾。

酸化鉄系触媒は, 各金属の硝酸塩水溶液にアンモニア水を滴下する共沈法により調製した。また, カリウムの担持は, 硝酸カリウム水溶液を使用する含浸法により実施した。グリセリンの転換反応実験は, 上記触媒を充填した常圧固定層流通式触媒反応器に, シリンジポンプにてグリセリン水溶液を給し, 窒素雰囲気下, 反応温度は 350℃で実施した。反応生成物は水冷トラップとサンプリングバッグで液体と気体に分離して全量を捕集し, GC-MS と GC により同定・定量した。

3 グリセリンからの基礎化学物質合成

3・1 粗製グリセリンからの基礎化学物質合成

酸化鉄系触媒による粗製グリセリンからの基礎化学物質合成を検討した。触媒には, ジルコニアを含む ZrO₂-FeOX 触媒を, 反応器には固定層流通式反応器を使用した。生成物収率と反応経路を Fig. 3 と Fig. 4 にそれぞれ示す。Fig. 3 では, 供給したグリセリンの炭素数を基準として生成液と生成ガス中に含まれる物質の炭素収率を示した。

無触媒の場合は, 熱分解反応によりヒドロキシアセトン, カルボン酸, ケトン類がわずかに生成したが, 主成分は未反応グリセリンであった。一方, 酸化鉄系を使用した場合, アリルアルコールとプロピレン(後述する反応経路 I に由来), ヒドロキシアセトン, カルボン酸, ケトン類, アクロレインを主成分とするアルデヒド類(後

Fig. 3 Effect of the W/F value on the yield of major products during the conversion of crude glycerol.

述する反応経路Ⅱに由来)が観察された。このように多種類の生成物が得られているが、これらの生成物収率は触媒量と供給グリセリン重量比 W/F [s] (触媒重量 W [kg], 供給グリセリン量 F [kg/h]) に大きく依存する。重量比 $W/F=1.0\sim 2.0$ h の条件では、上記の成分が観察される。一方、 W/F を大きくすると、アリルアルコールとカルボン酸の生成量が最大値を示し、その後減少する。それと同時に、プロピレンとケトン類(アセトン、ブタノンが主成分)の収率が上昇し、 $W/F>5$ h 以上ではほぼ一定となる。反応の進行と生成物の観点から、酸化鉄系触媒によるグリセリン転換反応では、最終生成物がプロピレンとケトン類に至る、並列・逐次反応が進行していると考えられる。また、様々なバイオマスや超重質油に対し活性を示す酸化鉄系触媒は、粗製グリセリンに含まれる遊離脂肪酸やアルカリ金属に対し耐性を有

し、プロピレンとケトン類の合成が可能であることが示された²⁵⁾。

試薬グリセリン、および Fig. 3 で得られた反応中間体(グリセリン以外に、ヒドロキシアセトン、酢酸、アセトン、アクロレイン、アリルアルコールの各水溶液)を原料に用い、酸化鉄とその他の金属酸化物(アルミナ、チタニア、酸化コバルト、ジルコニア)による反応試験を実施した。反応原料は 10 wt% 水溶液とした。想定される反応経路を Fig. 4 に示す。ジルコニアを触媒に使用した場合、一般的によく知られている酸触媒による脱水反応(アクロレイン生成、ヒドロキシアセトン生成)が進行する。1 位の炭素に結合した水酸基が脱水する場合はヒドロキシアセトンが生成し、2 位の炭素に結合した水酸基が脱水する場合はアクロレインが生成する。酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化コバルトの各種金属酸化物を触媒に使用した場合も、ジルコニアと同様に主に脱水が進行した。アクロレインはそれ以上反応することはないが、ヒドロキシアセトンはさらに反応してカルボン酸となり、同カルボン酸は脱炭酸を伴う 2 量化によりケトン類へと転換される。一方、酸化鉄を触媒に使用した場合、上記の脱水反応によるヒドロキシアセトンとアクロレイン生成反応に加えて、アリルアルコール生成反応が進行する。そして、生成したアリルアルコールは逐次的にプロピレンへ転換される。以上より、生成物としては、Fig. 4 に示すように多様な化学物質が得られるが、反応経路Ⅰと反応経路Ⅱに従って、逐次的に反応が進む。反応経路Ⅰでは、グリセリンからアリルアルコールが生成し、さらにアリルアルコールからプロピレンが得られる。一方、反応経路Ⅱでは、グリセリンからヒドロキシアセトンが生成し、カルボン酸を経由してケトン類に至る。

Fig. 4 Expected reaction pathway from glycerol over iron oxide-based catalyst.

反応経路Ⅰのアリルアルコールとプロピレンが生成する反応経路は酸化鉄系触媒に特徴的な反応である^{24, 25)}。

3・2 アリルアルコール選択合成

粗製グリセリンを原料とした反応では、原料に含まれるアルカリ金属 (K イオン) の一部は反応中に触媒上に蓄積すると考えられる。そこで、アルカリ金属が酸化鉄系触媒に及ぼす影響を検討するため、予めカリウムを酸化鉄触媒に含浸担持し、グリセリンの転換反応を実施した。K を Fe に対して 1.0 mol% 担持した K/ α -Fe₂O₃ 触媒を用いて 30 wt% グリセリン水溶液を反応させた場合の生成物収率を Fig. 5 に示す。

K を担持していない酸化鉄のみの触媒 (α -Fe₂O₃ 触媒) を用いた場合は、反応経路Ⅰと反応経路Ⅱの収率がそれぞれ約 15 と約 40 C-mol% であった。これに対し、K を担持した場合 (K/ α -Fe₂O₃ 触媒) は、経路Ⅰの収率は約 24 C-mol% (主にアリルアルコール) と大幅に向上し、経路Ⅱに含まれる成分の収率は約 10 C-mol% (カルボン酸、ケトン、アルデヒド) まで減少することを見出した²⁶⁾。経路Ⅱは触媒酸点上でのグリセリンの脱水により進行する反応である。酸化鉄にカリウムを担持することで経路Ⅱの反応が抑制されたことから、カリウムは触媒の固体酸性質を弱めグリセリンの脱水反応を抑制することが可能であると考えられる。K を担持することで、酸化鉄触媒の固体酸性が消失することは、アンモニア昇温脱離法 (NH₃-TPD 法) とピリジン吸着 IR の測定から確認した²⁶⁾。

上記の、アルカリ金属担持による金属酸化物の固体酸性質の抑制は、他の金属酸化物においても同様に観察され、経路Ⅱに由来する脱水反応 (アセトールやアクロレインの生成) は抑制される。一方、グリセリンからアリ

Fig. 5 Effects of potassium-loading on catalyst, and textra addition of hydrogen/hydrogen sources to reaction system on the product yield.

ルアルコールが生成する反応経路Ⅰは酸化鉄系触媒に特徴的な反応であり、他の金属酸化物触媒ではほぼ観察されない。さらに、経路Ⅰのアリルアルコール生成は、K の担持により抑制されないため、触媒の固体酸性質に由来する単純な脱水反応とは異なると考えられた。また、グリセリンからのアリルアルコール生成反応においても水酸基の脱離が進行しているため、同反応を進行させるための触媒の活性点の存在が不可欠である。そこで、グリセリン転換反応前後における K/ α -Fe₂O₃ 触媒の結晶性と固体酸量と酸性質を測定し、反応前と比較した。その結果、酸化鉄の結晶性はヘマタイト構造 (α -Fe₂O₃) からマグネタイト構造 (Fe₃O₄) へ変化していることが明らかとなった (Fig. 6 参照、図中の 5 (a)-5 (d) は Fig. 5 の実験条件に該当)。さらに、触媒への K の担持によりはほぼ消失していた固体酸性質が、反応後の触媒からは観察され、酸性質がルイス酸からブレンステッド酸 (変性後の Fe₃O₄ 表面に新たに形成) へと変化していることが明らかとなった。反応中に触媒の結晶性がヘマタイト構造からマグネタイト構造へと変化し、マグネタイト上に形成されるブレンステッド酸点がグリセリンからのアリルアルコール合成に有効であることが示唆された。

反応中における触媒の結晶構造の変化 (ヘマタイトからマグネタイトへの変性) と固体酸性の発現 (ブレンステッド酸点の発現) が、グリセリンからのアリルアルコール生成に影響することが示唆された。もう一つの検討事項として、酸化鉄のヘマタイトからマグネタイトへの還

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of catalysts before and after glycerol conversion.

元とグリセリンの水酸基の除去に必要な水素種は何処から来るのか?が挙げられる。反応系には、キャリアガスの窒素と反応原料のグリセリン水溶液を供給しているのみであり、水素等は供給していない。にもかかわらず、酸化鉄はマグネタイト型へ還元され、水酸基は除去されると共に、出口ガスからは水素が検出された。ヘマタイトからマグネタイトへの変性が進行する還元的な反応雰囲気形成される一因として、反応中間体や副生物からの水素種の生成が考えられる。グリセリンからの転換反応では、中間体であるアセトールの分解、およびアクロレイン生成時にギ酸が副生することが知られている。ギ酸は金属原子上に吸着してギ酸イオン(formate)を形成し、容易に脱水素や脱水反応が進行するため、反応中間生成物としては検出されていない。しかし、上述したように、ギ酸を添加しないグリセリン水溶液のみを反応させた場合においても水素の生成が観察されたことから、反応中間体としてギ酸が副生すると共に、反応に関与することが示唆された。アリルアルコール生成に作用するギ酸由来の水素の形態として、分子状水素か原子状水素であるのかを判断するため、水素源による生成物への影響を検討した(Fig. 5)。原料の30 wt%グリセリン水溶液とともに、水素源として、10 mL/min水素ガス、またはギ酸水溶液(30 wt%, 50 wt%)を添加し反応を行った(Fig. 5 参照)。触媒にはK担持酸化鉄触媒(K/ α -Fe₂O₃触媒)を用いた。水素ガスを添加した場合のアリルアルコール収率は25 C-mol%であり、グリセリンのみを反応させた場合の収率24 mol% -Carbon と大きな違いが見られなかった。30 wt%, 50 wt%のギ酸水溶液を併給した場合、アリルアルコール収率はそれぞれ約34 C-mol%, 約40 C-mol%となり大幅に増加した。以上の結果より、酸化鉄系触媒によるグリセリンからのアリルアルコール生成では、マグネタイト構造への結晶性の変化、ブレンステッド酸点の発現、ギ酸由来の水素種が関与することが明らかとなった。また、同触媒反応系では、原料として粗製グリセリンと試薬グリセリン水溶液を使用した場合において、ほぼ同様の生成物が得られることから、酸化鉄系触媒は、アルカリ金属、遊離脂肪酸等に対しても高い耐性を有することが明らかとなった。

4 おわりに

バイオマス資源は、油脂や草本系に加えて、廃棄物系バイオマス等、多岐にわたる。一方、バイオマス資源の構成元素は炭素、酸素と水素であり、構成比が異なるものの化石資源と構成元素はほぼ同じである。ただし、分子内に含まれる酸素が多いため(酸素/炭素モル比≒1)、酸素の除去が必須となる。バイオマスに含まれる物

質の分子構造は、直鎖状の炭化水素、芳香族、もしくは5員環、6員環等の特徴があり、基礎化学物質の原料として有望である。バイオマス由来の特徴的な分子構造を維持しつつ、化学転換が可能になれば、これまでとは異なる全く新しい展開が拓けると考えている。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金、日本石鹼洗剤工業会、および先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成により行われました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 一般財団法人 油脂工業会館, 平成15年度報告書 世界の油脂原料事情.
- 2) T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, *J. Japan Petrol. Inst.*, **57**, 197-207 (2014).
- 3) H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, *J. Biosci. Bioeng.*, **92**, 405-416 (2001).
- 4) A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.*, **10**, 13-30 (2008).
- 5) D. G. Lahr, B. H. Shanks, *J. Catal.*, **232**, 386-394 (2005).
- 6) T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A-Gen.*, **329**, 30-35 (2007).
- 7) T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Naribayashi, Y. Sasaki, *Catal. Commun.*, **9**, 1360-1363 (2008).
- 8) Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 179-190 (2011).
- 9) Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **3**, 2655-2668 (2013).
- 10) T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.*, **240**, 213-221 (2006).
- 11) S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang, B. Q. Xu, *J. Catal.*, **250**, 342-349 (2007).
- 12) E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catal. Commun.*, **8**, 1349-1353 (2007).
- 13) A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.*, **257**, 163-171 (2008).
- 14) S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A-Gen.*, **347**, 186-191 (2008).
- 15) R. A. Sheldon, *Green Chem.*, **16**, 950-963 (2014).
- 16) T. Masuda, Y. Kondo, M. Miwa, T. Shimotori, S.R. Mukai, K. Hashimoto, M. Takano, S. Kawasaki, S. Yoshida, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 897-904 (2001).
- 17) H. Kondoh, N. Hasegawa, T. Yoshikawa, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Energy & Fuels*, **30**, 10358-10364 (2016).
- 18) H. Kondoh, Y. Nakasaka, T. Kitaguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, Takao Masuda, *Fuel Proc. Technol.*, **145**, 96-101 (2016).
- 19) D. Na-Ranong, R. Yuangsawad, T. Tago, T. Masuda, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 426-430 (2008).
- 20) D. Mansur, T. Yoshikawa, K. Norinaga, J. Hayashi, T. Tago, T. Masuda, *Fuel*, **103**, 130-134 (2013).
- 21) S. Funai, Y. Satoh, Y. Satoh, K. Tajima, T. Tago, T.

- Masuda, *Top. Catal.*, **53**, 654-658 (2010).
- 22) T. Yoshikawa, T. Yagi, S. Shinohara, T. Fukunaga, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Fuel Proc. Technol.*, **108**, 69-75 (2013).
- 23) D. Mansur, M. Shimokawa, K. Oba, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Fuel Proc. Technol.*, **108**, 139-145 (2013).
- 24) T. Yoshikawa, T. Tago, A. Nakamura, A. Konaka, M. Mukaida, T. Masuda, *Res. Chem. Intermed.*, **37**, 1247-1256 (2011).
- 25) A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 15509-15515 (2013).
- 26) A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Appl. Chem. B.*, **146**, 267-273 (2014).