

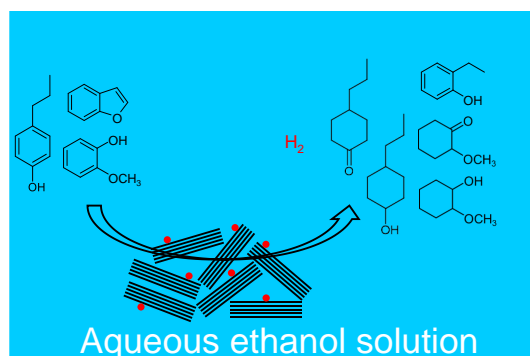
# Accounts of Materials & Surface Research

## Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds in Aqueous Ethanol Solution without External Hydrogen

Masayuki Shirai <sup>a, b</sup> \*, Kenkichi Taniguchi <sup>a</sup>, ETTY N. Kusumawati <sup>a</sup>, Aritomo Yamaguchi <sup>b</sup>  
 Chemistry course, Faculty of Science and Engineering, Iwate University,  
 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan  
 mshirai@iwate-u.ac.jp

Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,  
 4-2-1 Miyagino, Sendai, Miyagi 983-8551, Japan

Catalytic hydrogenation to obtain valuable chemicals is an important transformation process in the chemical industry. Raw chemicals in the process rely on fossil resources, such as oil and natural gas. As alternative energy resources, the utilization of woody biomass is indispensable for the development of sustainable valuable chemicals production. We show the development of supported noble metal catalysts for hydrogenation of aromatic compounds, model compounds of lignin, in aqueous ethanol solution, which can be obtained from bioethanol, without using external hydrogen gas.



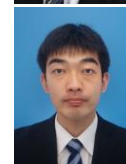
**Keyword:** Hydrogenation in aqueous ethanol solution, hydrogenation of aromatic compounds, hydrogenolysis of furans, biomass conversion

**Masayuki Shirai** has been a professor at Iwate University since 2013. He received a Ph.D. from the University of Tokyo in 1993 and started his carrier as a research associate at Tohoku University 1993 and promoted to associate professor at Tohoku University in 2002. He moved to National Institute of Advanced Industrial for Science and Technology (AIST) as a team leader in 2002. His main research is catalytic reactions in high-temperature and high-pressured water and/or carbon dioxide solvents.

**Kenkichi Taniguchi** is a doctor course student at Iwate University. His interest is biomass conversion in water and/or carbon dioxide under high-temperature and high-pressure conditions.

**ETTY N. Kusumawati** received a Ph.D. from the University of Tokyo in 2018. After working as postdoctoral fellow at Hokkaido University, she became a research associate at Iwate University in 2021. Her research interest is solid catalyst development for green chemical processes.

**Aritomo Yamaguchi** got his Ph.D. in Chemistry, Graduate School of Science, University of Tokyo in 2001. From 2001 to 2005, he was a research associate at Tokyo University of Science, then, he became a postdoctoral researcher in University of California at Berkeley. He moved to National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in 2007. Since 2014, he has been a group leader in Research Institute for Chemical Process Technology, AIST, Japan.



# エタノール水溶液を用いる芳香族化合物の水素化反応

白井誠之<sup>a,b</sup>, 谷口賢吉<sup>a</sup>, ETTY N. Kusumawati<sup>a</sup>, 山口有朋<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 岩手大学 理工学部 化学・生命理工学科 化学コース

<sup>b</sup> 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門

## 1. はじめに

20世紀の化学工業の発展により、石油を原料として効率的な化成品の製造が可能となった。化成品原料は限りある化石資源から主に製造されているのに対し、世界の人口は増加し続けている。食料やエネルギーのみならず持続可能な物質生産のために、再生可能資源を用いる化成品原料合成が望まれる。水と二酸化炭素と太陽エネルギーで得られる木質系バイオマスが最も有望な再生可能資源であり、エネルギー利用を目的としたバイオエタノール製造とともに化成品原料合成のための触媒化学プロセス研究が広く行われている。<sup>1-7</sup>

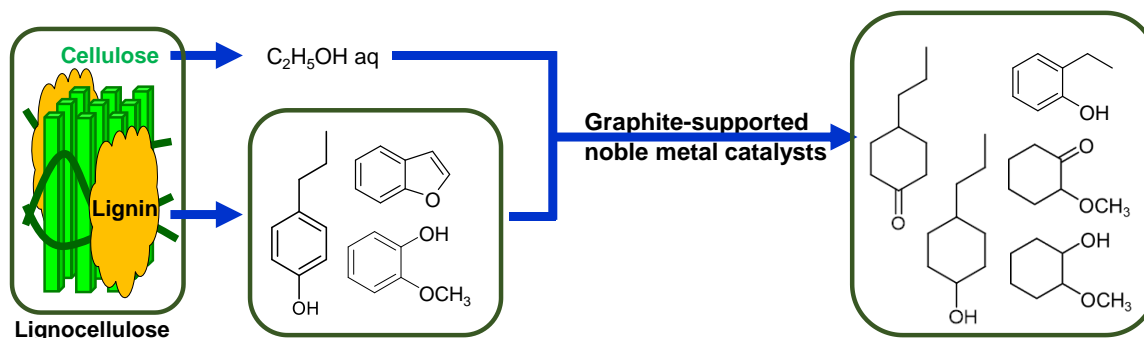
木質系バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニン部位からなる。セルロースは六炭糖が重合した構造を、ヘミセルロースは六炭糖と五炭糖が重合した構造をとり、加水分解反応や脱水反応により、多価アルコール、カルボン酸、ラクトンなどが得られる。<sup>8-13</sup>リグニンはプロピルフェノール類がランダムに縮重合した構造をとる。リグニンの部分分解反応によりアルキルフェノールやフラン環を有する芳香族化合物が得られ、それらを水素化、水素化分解、脱酸素化などにより化成品原料が得られる。木質系バイオマス

からの化成品原料合成のため触媒研究が広くなされている。<sup>14-19</sup> 化学変換触媒プロセスにおいて人体や環境への負荷が小さいグリーンな溶媒の利用が望ましい。<sup>20,21</sup>

リグニンはプロピルフェノール類が縮重合した構造を有し、部分分解によりフェノール類が得られる。フェノール類の芳香環の水素化反応により得られるシクロヘキサノール類やシクロヘキサノン類は高分子原料、医薬品中間体などに広く用いられる。水素化反応には水素ガスが用いられているが、水素ガスは化石資源から得られている。セルロースから得られるバイオエタノール(エタノール水溶液)を水素ガスの代用とすることにより再生可能資源を用いる水素化反応プロセスが可能となる。本稿ではセルロースの糖化と発酵により得られるバイオエタノール(エタノール水溶液)を利用して、リグニンから得られる芳香族化合物を水素化および水素化分解し化成品原料へと変換する触媒システム(Figure 1)について紹介する。

## 2. 高温のエタノール水溶液による触媒反応

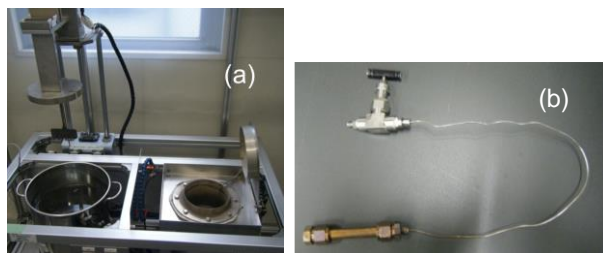
本稿で示す実験は250~350℃、~20 MPaの高温高压条件で行う。その際、昇温および降温過程における副反応を抑える必要がある。



**Figure 1.** Hydrogenation and hydrogenolysis of biomass-derived chemicals in aqueous ethanol solution.

筆者らの作成した反応装置を Figure 2 に示す。ステンレスチューブ反応器 (Figure 2(b)) を流動砂浴 (Figure 2(a)右) と水浴 (Figure 2(a)左) で急速昇温および急速冷却することで反応温度を制御している。<sup>22,23</sup> 反応器をアームに取り付け、砂浴と水浴の間の移動、浴の出し入れをリモートで行う。反応器の内容積はチューブの長さにより調整できる (本稿では主に内容積 6 cm<sup>3</sup> の反応器を用いた結果を示す)。チューブの肉厚は強度計算をもとに決める。チューブの一端を閉じ、もう一端に耐圧バルブを取り付ける。

実験では、反応器内に所定量の基質と触媒、更に溶媒 (水およびエタノール量はそれぞれ 0 ~ 3 mL) を入れたのち、窒素で反応管内を置換した。反応後、反応器内から回収された気体生成物の体積を測定し、GC-TCD を用いて定量分析した。反応管内から回収された液体生成物は GC-FID で分析した。



**Figure 2.** Apparatus (a) and SUS tube reactor (b) for reactions under high-temperature and high-pressure conditions.

### 3. 芳香族類の水素化反応

#### 3.1 4-プロピルフェノールの水素化反応

エタノール水溶液を用いるフェノール類の水素化反応として、炭素数 3 の置換基を有する 4-プロピルフェノール (4PP) について検討した結果を示す。

エタノール水溶液による水素化反応に活性な触媒探索を行った。金属触媒は、一般に金属微粒子を高分散させるためにシリカ、 $\gamma$ -アルミナ、活性炭などの表面積の大きな担体に担持して用いる。しかし高温水中においてシリカは溶解すること、 $\gamma$ -アルミナはベーマイトになるため担持金属種が溶液に溶けだしてしまう。<sup>22</sup> このため炭素系の担体を用いる必要がある。水素化反応に優れた金属種の探索のために、種々の市販

の活性炭担持貴金属触媒を用いた 4-プロピルフェノールの水素化反応を行った結果を Table 1 に示す。<sup>23</sup> どの活性炭担持金属触媒上でも、エタノールが分解して水素、一酸化炭素、メタン、二酸化炭素、エタンを生成するが、活性炭担持パラジウム触媒 (Pd/C(Wako)) のみが、4PP の水素化反応に活性を示し、芳香環の水素化反応 (核水素化反応) による 4-プロピルシクロヘキサノン (NONE) と *cis*-および *trans*-シクロヘキサノール (NOLs) と、エタノールが 4PP と反応したエチルプロピルフェノール (EPP) 生成した。水素生成には Pt/C が最も活性を示したが 4PP の水素化反応には活性を示さなかった。

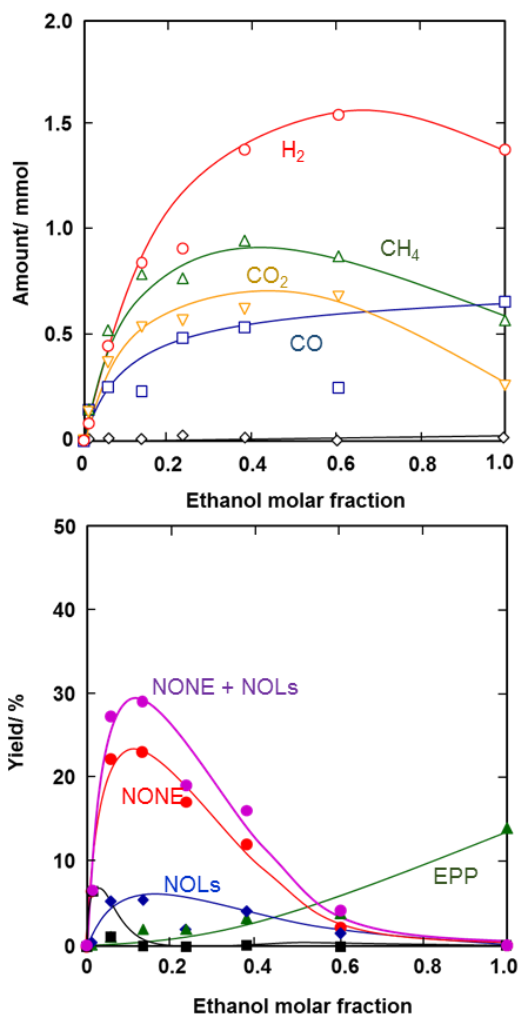
**Table 1.** Products in 4-propylphenol hydrogenation over activated carbon supported catalyst. <sup>a)</sup>

	Gaseous products/ mmol				Liquid Products/ mmol		
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	None	NOLs	EPP
Pd/C(Wako)	0.85	0.23	0.79	0.54	0.18	0.045	0.015
Pt/C(Wako)	3.3	0.32	2.1	1.6	0	0	0
Rh/C(Wako)	0.93	0.84	2.3	1.5	0	0	0
Ru/C(Wako)	0.38	2.3	5.3	3.0	0	0	0

<sup>a)</sup> React. Time 60 min, react. temp. 573 K, 4PP 0.74 mmol, catalyst 0.15 g, H<sub>2</sub>O 2 mL, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 mL.

水/エタノール比が水素化反応に与える影響を Figure 3 に示す。水溶媒では水素は生成せず、水素はエタノールの分解により生成する。水素量はエタノール量ともに増加しエタノール分率 0.6 (水 0.5 mL, エタノール 2.5 mL) 以上では、ほぼ一定となる。水素生成はエタノールの分解により進行するためである。一方 4PP の水素化反応はエタノール量とともに増加したがエタノール分率 0.13 (水 2 mL, エタノール 1 mL) で最大となった。またエタノール分率が大きいとエチルプロピルフェノールが生成し 4PP のアルキル化反応が副反応としておこることが示された。

比較のため水溶媒と気相水素を用いる Pd/C(Wako) による水素化反応を行った結果回収された水素量および液体生成物量を Table 2 に示す。水溶媒と 1 MPa の水素ガスの組み合わせでは Pd/C(Wako) 上で 4PP の水素化反応は進行しなかった。導入水素量を 3 MPa とすると 4PP の水素化反応が進行したが、NONE および



**Figure 3.** 4PP hydrogenation over Pd/C in aqueous ethanol solution (reaction temperature 573 K, reaction time 60 min.)

NOLsの収量はエタノール水溶液を用いる場合よりも低かった。また水溶媒ではプロピルベンゼン(PB)が副生した。エタノールや *n*-ヘプタン溶媒と気相水素との組み合わせでは、EPP や PB が多く副生しアルキル化反応や脱水酸基反応が起こる。高温のエタノール水溶液を用いることで4PPを効率的に水素化できる。

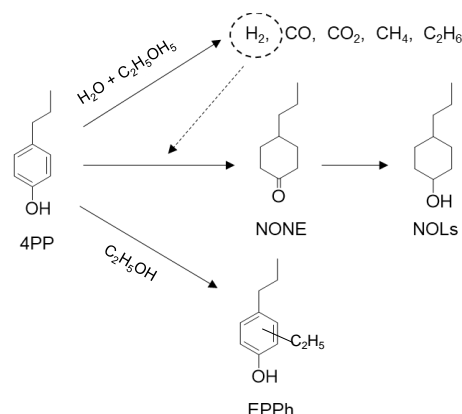
573 Kエタノール水溶液とパラジウム触媒を用いる水素化反応では、エタノールがパラジウム上で分解し、生成した水素により4PPの芳香環が水素化され NONE や NOLs が生成する (Scheme 1)が、水素化反応には水溶媒も必要である。

最適な触媒開発を目的として、炭素担体およびパラジウム担持量依存性を調べた。炭素担体としては活性炭(C)および高表面積黒鉛

**Table 2.** Hydrogen and liquid products from 4-propylphenol hydrogenation over Pd/C in water <sup>a)</sup>

Solvent and H <sub>2</sub> pressure	Recovered hydrogen / mmol	Liquid Products/ mmol			
		NONE	NOLs	PB	EPP
H <sub>2</sub> O +1 MPa	0.83	0.0	0.0	0.012	0
H <sub>2</sub> O +3 MPa	3.3	0.032	0.014	0.041	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH +3 MPa	4.7	0.0047	0.0088	0	0.062
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> +3 MPa	3.2	0.081	0.034	0.38	0

<sup>a)</sup> React. Time 60 min, react. temp. 573 K, 4PP 0.74 mmol, catalyst 0.15 g.



**Scheme 1.** 4PP hydrogenation in aqueous ethanol solution.

(HSAG)を担体とした。触媒は塩化パラジウムの含浸担持と水素化ホウ素ナトリウムによる還元により行った。<sup>24</sup>

1wt%以下のパラジウムを担持した活性炭担持触媒では4PPの水素化活性(NONE + NOLs)を示さなかった。1wt%以上のパラジウム担持では担持量に比例して水素化活性が増大した。高表面積黒鉛担持パラジウム触媒では担持量0.2wt%から活性を示し1wt%のパラジウム担持まで担持量とともに活性が増大し1wt%以上では担持量とともに緩やかに減少した。1wt%および5wt%のパラジウムを担持した触媒(1Pd/C, 5Pd/C, 1Pd/G, 5Pd/G)についての4PP活性をTable 3に、反応後の触媒の表面積、細孔容積そして粒子サイズをTable 4に示す。パラジウムの粒子サイズは、担体の種類および担持量により大きくは変化しない。一方、高表面積黒鉛担持触媒に比べ活性炭担持触媒は表面積及び細孔容積が非常に大きい。両担体の表面積と細孔容積の違いから、活性炭担持触媒において、パラジウム微粒子は活性炭内の細孔に分散

**Table 3.** Hydrogen and liquid products from 4-propylphenol hydrogenation over activated carbon and graphite supported palladium catalysts in water <sup>a)</sup>

Catalysts	Gaseous products/ mmol	Liquid Products/ mmol		
		H <sub>2</sub>	NONE	NOLs
1Pd/C	0.11	0.0056	0.00089	0.002
5Pd/C	0.45	0.081	0.0096	0.0048
1Pd/HSAG	0.69	0.073	0.089	0
5Pd/HSAG	0.56	0.11	0.022	0.00081

<sup>a)</sup> React. Time 60 min, react. temp. 573 K, 4PP 0.74 mmol, catalyst 0.15 g, H<sub>2</sub>O 2 mL, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 mL.

し、高表面積黒鉛担持触媒では表面近傍にパラジウムが存在していることが、4PP 分子のパラジウム粒子へのアクセスの違いとして現れた一因と考えているが、担体表面の含酸素官能基量やパラジウム粒子の電子状態など更なる構造解析が必要である。

**Table 4.** TEM and N<sub>2</sub> adsorption-desorption analysis of supported palladium catalysts <sup>a)</sup>

Catalysts	TEM analysis	N <sub>2</sub> adsorption-desorption analysis	
	average size <sup>a)</sup> / nm	surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Pore volume / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
C	-	1448	1.39
G	-	294	0.52
1Pd/C	4.3	1364	1.27
5Pd/C	5.5	1323	1.20
1Pd/G	3.2	282	0.52
5Pd/G	4.8	266	0.49

<sup>a)</sup> Determined by  $d_{ave} = \sum nd^3 / \sum nd^2$ , n: number of particle size, d: diameter size of each particle.

担持金属触媒では活性の異なる複数の金属種の担持により単独の金属担持触媒とは活性が大きく変化することが知られている。4PP の水素化反応には活性を示さなかったがエタノールからの水素生成には高い活性を示した白金をパラジウムとともに共含浸担持した。バイメタル触媒による 4PP 水素化活性を Table 5 に示す。1wt%の白金を高表面積黒鉛に担持した触媒は担持パラジウム触媒よりも高い水素生成を示したが 4PP 水素化反応には活性を示さなかった。パラジウムと白金を共含浸した触媒はパラジウ

**Table 5.** Hydrogen and liquid products from 4-propylphenol hydrogenation over graphite supported catalysts in water <sup>a)</sup>

Catalysts	Gaseous products/ mmol	Liquid Products/ mmol		
		H <sub>2</sub>	NONE	NOLs
1Pd/HSAG	0.41	0.0060	0.029	0
1Pt/HSAG	0.85	0	0	0.016
0.25Pt1Pd/HSAG	0.81	0.096	0.16	0.0047
0.5Pt1Pd/HSAG	1.7	0.052	0.26	0
1Pt1Pd/HSAG	1.7	0.074	0.31	0.0027
2Pt1Pd/HSAG	2.1	0.053	0.27	0.0031

<sup>a)</sup> React. Time 30 min, react. temp. 573 K, 4PP 0.74 mmol, catalyst 0.15 g, H<sub>2</sub>O 2 mL, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 mL.

ム触媒よりも高い水素化活性を示した。水素化活性は白金量に依存し 1wt%の白金と 1wt%のパラジウムを担持した触媒(白金とパラジウムの原子比 1:2)が最も高い活性を示した。

白金とパラジウムの担持状態を調べるために反応後の触媒について EXAFS を測定した (Table 6)。<sup>25,26</sup> 共含浸触媒では Pd-K edge EXAFS および Pt L<sub>III</sub>-edge EXAFS においてパラジウムと白金の結合が観測され合金が形成されていることがわかる。1Pt1Pd/G 触媒(白金とパラジウムの原子比は 1:2)において、白金とパラジウムが完全混合しているときは、配位数の比 N<sub>Pd-Pd</sub>: N<sub>Pd-Pt</sub>: N<sub>Pt-Pt</sub>: N<sub>Pt-Pd</sub> は 8: 4: 4: 8 となること、N<sub>Pd-Pd</sub> が N<sub>Pt-Pt</sub> よりも小さい値を示したことから、バイメタル触媒では白金が内部にパラジウムが表面に偏析している合金微粒子が形成されていることが示される。

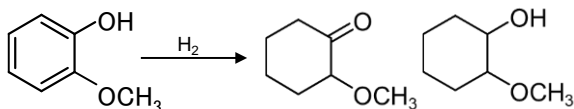
**Table 6.** EXAFS analysis of graphite supported catalysts

Catalysts	Edge	Shell	R <sup>a)</sup> / nm	N <sup>b)</sup>
1Pd/HSAG	Pd K	Pd-Pd	0.274±0.004	7.7±0.9
1Pt/HSAG	Pt-L <sub>III</sub>	Pt-Pt	0.275±0.005	11.6±1.9
1Pt1Pd/HSAG	Pd K	Pd-Pd	0.273±0.003	5.1±0.8
		Pd-Pt	0.274±0.004	4.3±1.5
	Pt-L <sub>III</sub>	Pt-Pt	0.273±0.003	6.7±1.4
		Pt-Pd	0.272±0.002	3.2±0.9

<sup>a)</sup> bond distance, <sup>b)</sup> coordination number

### 3.2 2-メキシフェノール(グアイアコール)の水素化反応

リグニンを構成するフェノール類として 2-メキシフェノール(グアイアコール)がある。グアイアコールを水素化することで 2-メキシシクロヘキサノン(MeNONE)および2-メキシシクロヘキサノール(MeNOLs)が得られる。(Scheme 2)。



Scheme 2. Guaiacol hydrogenation.

4-プロピルフェノール水素化反応に活性な 1Pt1Pd/G 触媒を用い、エタノール水溶液(水 1 mL, エタノール 2 mL)中で 2-メキシフェノール(グアイアコール)の核水素化反応を調べた (Table 7)。1Pt1Pd/G 触媒はエタノール中で活性を示し、2-MeNONE、*cis*-および *trans*-MeNOLs が生成した (Table 7)。水溶媒と 3 MPa の水素下では核水素化反応は進行せず、フェノール(Ph)が生成した。1Pt1Pd/G 触媒はエタノール水溶液によるグアイアコールの水素化反応に有効であることが示された。

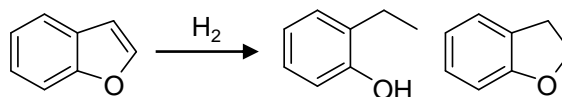
Table 7. Hydrogen and liquid products from guaiacol hydrogenation over 1.0Pt1.0Pd/G <sup>a)</sup>

Solvent	H <sub>2</sub> / mmol	MeNONE / mmol	MeNOLs / mmol	Ph / mmol
H <sub>2</sub> O 1 mL + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 2 mL	3.0	0.040	0.34	0.0021
H <sub>2</sub> O + 3 MPa	3.6	0	0	0.13

<sup>a)</sup> React. Time 60 min, react. temp. 573 K, guaiacol 0.81 mmol, catalyst 0.1 g.

### 3.3 ベンゾフランの水素化分解反応

リグニンには、フラン環を有する部位が存在する。フラン環構造を有するモデル化合物であるベンゾフラン(BF)を水素化分解することにより、接着剤や食品添加物に用いられる *o*-エチルフェノール(EP)が得られるが、BF の水素化分解反応では水素化反応も進行しジベンゾフラン(DBF)も生成する。(Scheme 3)。



Scheme 3. Hydrogenolysis of benzofuran

Table 8. Hydrogen and liquid products from benzofuran hydrogenolysis in water <sup>a)</sup>

	H <sub>2</sub> / mmol	EP / mmol	DBF / mmol	Ph / mmol
Pd/C	0.0017	0.0040	0.11	0.0070
Pt/C	0.92	0.13	0.37	0.0080
1Pt/KS	0.29	0.30	0.038	0.0080
1Pt/KS <sup>b)</sup>	2.6	0.11	0.069	0.020
1Pt/HSAG	0.43	0.082	0.12	0.0060

<sup>a)</sup> React. Time 60 min, react. temp. 523 K, 0.85 mmol, catalyst 0.125 g, H<sub>2</sub>O 2 mL, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1 mL. <sup>b)</sup> 2.0 mL of water and 3 MPa of hydrogen.

エタノール水溶液による BF の水素化分解反応に活性な金属種および担体種の探索結果を Table 8 に示す。<sup>27</sup> 市販の活性炭担持貴金属触媒ではパラジウム触媒(Pd/C)と白金触媒(Pt/C)が活性を示し、水素化分解反応により EP と水素化反応により DBF が得られた。また、含酸素複素環の水素化分解には Pt/C の方が高い活性を示した。塩化白金アンモニウムを前駆体として、表面積の異なる黒鉛粉末に 1wt% の白金微粒子を担持した触媒を調製した (1Pt/KS, 1Pt/HSAG)。エタノール水溶液を用いるベンゾフランの水素化反応を行った。黒鉛担持の 2 種の触媒において白金の粒子サイズは同程度であるが、表面積の小さい黒鉛粉末に担持した 1Pt/KS 方が水素化分解反応に高い活性を示した。また、1Pt/KS 触媒とエタノール水溶液との組み合わせは、水溶媒と気相水素との組み合わせよりも高い水素化分解活性を示した。表面積の小さい黒鉛に担持した白金触媒では表面近傍に白金微粒子が存在していることにより BF の白金粒子へのアクセスの違いとなり、活性に差が出たものと考えているが、粒子サイズ依存性など、微粒子構造制御と活性との相間について調べる必要がある。

**Table 9.** TEM and N<sub>2</sub> adsorption-desorption analysis of supported palladium catalysts <sup>a)</sup>

Catalysts	average size <sup>a)</sup> / nm	surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Pore volume / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
1Pt/KS	5.5	18.9	0.112
1Pt/HSAG	5.9	313	0.563

<sup>a)</sup> Determined by  $d_{ave} = \sum nd_i^3 / \sum nd_i^2$ , n: number of particle size, d<sub>i</sub>: diameter size of each particle.

#### 4. おわりに

本稿では、担持金属微粒子によるアルキルフェノールの水素化反応およびベンゾフランの水素化分解反応を例としてエタノール水溶液を用いる水素化反応を示した。バイオマスのみを利用する化成品原料合成のために、更なる活性の向上や、耐久性有する触媒開発そして経済性の評価についても今後検討をしていく。

#### 5. 謝辞

本稿で紹介した高温高圧下での実験は産業技術総合研究所の佐藤修博士、岩手大学の七尾英孝准教授、永澤佳之博士をはじめ多くの皆様の協力によって行われました。本研究は科学研究費補助金(18H03421)で支援されました。本研究で示した放射光を用いた実験はフロンファクトリーの共同利用実験課題(2018G057)として行われました。この場を借りてお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1). G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4044-4098.
- 2). A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2411-2502.
- 3). J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 539-554.
- 4). J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerijs and B. M. Weckhusen, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3552-3599.
- 5). C. O. Tuck, E. Pérez, I. T. Horváth, R. A. Sheldon and M. Poliakoff, *Science*, **2012**, *337*, 695-699.
- 6). C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber and T. Zhang, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 11559-11624.
- 7). S. Gillet, M. Aguedo, L. Petitjean, A. R. C.

Morais, A. M. da Costa Lopes, R. M. Łukasik and P. T. Anastas, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 4200-4233.

- 8). A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **2019**, *62*, 228-233.
- 9). A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5161-5163.
- 10). C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7636-7639.
- 11). S. Van de Vyver, J. Geboers, M. Dusselier, H. Schepers, T. Vosch, L. Zhang, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *ChemSusChem*, **2010**, *3*, 698-701.
- 12). A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura, Y. Hirosaki, H. Kobayashi, A. Fukuoka, M. Shirai, *Catalysis Communications*, **2014**, *54*, 22-26.
- 13). B. Sharma, C. Larroche, Claude-Gilles Dussap, *Bioresource Technology*, **2020**, *313*, 123630.
- 14). P. L. Dhepe and R. Saha, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 2153-2156.
- 15). Y. Kim, M. A. Javed, D. M. Price, D. Kilin, S. Kim, *Chem. Eng. J.*, **2022**, *446*, 136965
- 16). C. Li, J. Shi, K. Zhang, Y. Wang, Z. Tang, M. Chen, *Fuel*, **2022**, *315*, 123249
- 17). H. U. Kim, J. W. Kim, N. T. Tran, S. O. Limarta, J.-M. Ha, Y.-K. Park, J. Jae, *Energy Conv. and Manage.*, **2022**, *261*, 115607.
- 18). Z. Zhang, Z. Li, H. Zhang, C. Ma, Z. Zhang, Y. Xie, S. Liu, Q. Wang, C. U. Pittman Jr., *Fuel Process. Tech.*, **2022**, *235*, 107382
- 19). B. Zhang, W. Li, X. Li, *Indus. Crops and Products*, **2022**, *178*, 114608.
- 20). 白井誠之, 山口有朋, 日吉範人, 佐藤修, *表面* 2012, 50 巻, 336-350.
- 21). A. Yamaguchi, *J. Jpn. Petro. Inst.* **2014**, *57*, 155-163.
- 22). M. Osada, O. Sato, K. Arai, and M. Shirai, *Energy Fuels*, **2006**, *20*, 2337-2343.
- 23). Y. Nagasawa, H. Nanao, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai, *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 643-645.

- 24). Y. Nagasawa, Y. Hiraishi, D. Horyo, T. Sobu, K. Taniguchi, H. Nanao, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai, *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 431-434.
- 25). Y. Nagasawa, E. N. Kusumawati, H. Nanao, T. Sasaki, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai, *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 1968-1971.
- 26). E. N. Kusumawati, D. Horyo, K. Taniguchi, H. Nanao, T. Sasaki, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai, *Catal. Today*, *in press*.
- 27). Y. Hiraishi, N. Minakawa, K. Taniguchi, Y. Nagasawa, H. Nanao, C. V. Rode, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai, *J. Ind. Chem. Soc.*, **2021**, *98*, 10021.