

戦略的創造研究推進事業
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」
(ACT-C)

研究課題「二酸化炭素からの新しい C1 化学プロセスの
創成」

研究終了報告書

研究期間 平成 24 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究代表者 椿 範立
(富山大学大学院理工学研究部(工学)、
教授)

目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(4)
(1) 研究体制について	
(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について	
§ 4. 研究実施内容	(5)
§ 6. 成果発表等	(9)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(19)
(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動	

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

二酸化炭素とメタン(天然ガス)から、酸素或いは空気との同時改質反応によって高効率的に①合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス)を合成し、②この合成ガスと二酸化炭素の混合ガスから新規低温合成方法でメタノール、ジメチルエーテル(DME)を効率よく合成する。③更に DME と合成ガスからエタノールまで合成する。この①～③の化学変換に合わせて最適な触媒とプロセスを開発する。

メタンと二酸化炭素の転換①において、外部から熱を提供することなく、一部のメタンの燃焼あるいは部分酸化によって反応熱を提供するいわゆる自己改質方式で行われる。これに合わせてモノリス SiC に担持された Ni 系複合触媒を開発している。②について、椿が発明したエステルを経由する、平衡制限のない新規低温メタノール合成ルートを採用し、新規銅酸化亜鉛触媒を開発する。③も椿が発明した新規合成反応であり、この新規合成反応を一段で遂行できるように、椿が提案した「カプセル触媒」を開発する。

①で得られた合成ガスから、安価な触媒を用いて直接エタノールまで合成する方法を新たに見出した。(②と③を一括合成)

50名近くメンバーを有する椿研は上記①～③をすべて担当している。上記①～③のすべての反応にカプセル触媒の応用可能性も検討している。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. エステル経由の、新規な DME からのエタノール合成方法を発明し、一段で合成を遂行できた新規カプセル触媒を開発できた。当初想定されていなかったが、最近合成ガスから、安価な触媒を用いて直接エタノールまで選択的に合成する方法を新たに見出した。

既存エタノール合成方法(全世界年間7千万トン)が食糧発酵法と石油ナフサ(エチレン)水和法のみであるが、本方法はメタンと二酸化炭素由来である。合成ガスからのエタノール直接合成が既に広く研究されているが、副生成物が多く、高価なロジウム触媒を使用しているため、実用化不可能である。

2. カプセル触媒概念を提唱し、複数の有機合成反応、多段階の触媒反応工程を一段階で遂行でき、平衡移動、熱の in situ 回収、target 分子形状選択性を強化した合成などのシナジー効果も実現できた。汎用性の高いカプセル触媒調製方法の樹立を目指して、linker 法によるゼオライト触媒膜の水熱合成方法を開発できた。今後たくさんの触媒反応群へ応用し、simple chemistry 工業プロセスを実現し、確実に二酸化炭素の副生を減らしたい。最近新規カプセル触媒を発明し、 $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2$ から6つの触媒反応を一括して付加価値の高いパラキシレンまで世界初で直接合成できた(Chem. Sci., 2017)。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

1. 外部熱不要な自己改質方式で二酸化炭素とメタンと酸素(あるいは空気)から合成ガス($\text{CO}+\text{H}_2$)の高速合成を研究し、新規モノリス SiC-Ni 系触媒を開発した。炭素析出問題と触媒金属の sintering 問題を解決し、触媒の失活問題を克服した。純酸素ではなく、空気を投入する場合には窒素随伴問題がアドバイザーに指摘されたが、後段のメタノール・DME 合成では従来の ICI 高温法ではなく、椿の新規低温法を使用する。ICI 高温法では one-pass 転化率が14%過ぎず、出口未反応合成ガスの循環によって窒素の蓄積が致命的な問題であるが、椿の新規低温法では one-pass 転化率が90-100%であり、出口未反応合成ガスの循環が必要としないため、窒素同僚問題がそれほど深刻ではない。

現在住友化学、新日鐵住金と共同研究を準備し、天然ガス井戸から出た、組成 70% CH_4 +30% CO_2 の生ガスをそのまま転換したい。

純酸素を使って二酸化炭素とメタンと酸素から合成ガス($\text{CO}+\text{H}_2$)の高速合成において、5 トン二酸化炭素を転換すると、消費エネルギーの CO_2 の放出量は 1 トンに過ぎないという結果が得られた。

2. ギ酸エステル経由の新規低温メタノール合成方法は椿の発明で、最近20年以來メタノール・DME 分野の唯一なブレイクスルーである。工業 ICI 高温法の圧力と温度の半分にも関わらず、ワンパス転化率が100%近く、ICI 法の理論最大値 14%を大幅に上回っている。触媒空時収率 STY が 500-1300g/kg-cat.h で(未反応ガスのリサイクルがなし)、商業 ICI プラントの 400g/kg-cat.h で(未反応ガスのリサイクルがあり)を超えている。

現在反応器タイプの最適化を終え、実用化プラント用の全プロセス精密シミュレーションを日揮と共に行っている。全世界年間4千万トンを生産しているメタノールプラントの革新(ICI 法→椿の低温法)を狙う。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 椿研「改質反応による合成ガス製造」グループ

研究代表者: 椿 範立 (富山大学理工学研究部工学系、教授)

研究分担者: 米山 嘉治 (富山大学理工学研究部工学系、准教授)

研究分担者: 楊 国輝 (富山大学理工学研究部工学系、特命講師)

研究項目

- ・メタンと二酸化炭素と酸素(空気)からの合成ガス製造触媒開発
- ・メタンと二酸化炭素と酸素(空気)からの合成ガス製造反応器の開発
- ・メタンと二酸化炭素と酸素(空気)からの合成ガス製造触媒に関するキャラクタリゼーション

参画した研究者の数 8名 (研究員1名、研究補助員2名、学生5名)

② 椿研「新規メタノール/DME合成」グループ

研究代表者: 椿 範立 (富山大学理工学研究部工学系、教授)

研究分担者: 米山 嘉治 (富山大学理工学研究部工学系、准教授)

研究分担者: 楊 国輝 (富山大学理工学研究部工学系、特命講師)

研究項目

- ・新規メタノール合成触媒の開発
- ・DMEまで一段合成するカプセル触媒、および物理混合触媒の開発
- ・反応器の最適化(日揮ら二社と共同研究)
- ・全反応プロセスのシミュレーション(マテリアルバランス、エネルギー収支、相平衡、溶解度など)(日揮ら二社と共同研究)

参画した研究者の数 13名 (研究員6名、研究補助員1名、学生6名)

③ 椿研「新規エタノール合成」グループ

研究代表者: 椿 範立 (富山大学理工学研究部工学系、教授)

研究分担者: 楊 国輝 (富山大学理工学研究部工学系、特命講師)

研究項目

- ・新規カプセル触媒調製法の開発
- ・DMEと合成ガスからエタノールまで一段合成する触媒の探索
- ・DMEと合成ガスからエタノールまでの dual-bed 触媒の開発
- ・DMEと合成ガスからエタノールまでの合成触媒のキャラクタリゼーションと速度論解析
- ・新規方法において、Cu 触媒+ゼオライト+Cu/ZnO 複合触媒の各触媒構成ユニットの改良と構造革新
- ・DRIFTS IR などの分光手法を新規導入し、この新規触媒合成反応のメカニズムを in situ で解明し、反応速度論の計算も行う

参画している研究者の数 8名 (研究員1名、研究補助員2名、学生5名)

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

「改質反応」の触媒について、中国科学院の三つの研究所と共に SiC モノリス触媒担体製造方法を研究している。「改質反応」の触媒プロセスについて、住友化学、新日鐵住金二社と連携している。国際協力機構(JICA)の依頼でエジプトの Alexandria University の AL-Hassan Nasser 氏は2017年椿研に滞在して、この研究に従事している。

「新規メタノール/DME合成」について、日揮、ハイケム(株)二社と実用化までの検証を行っている。フランス Univ. of Lille の A. Kohdakov 教授と意見交換を行っている。

「新規エタノール合成」について、クラリアント触媒(株)とカプセル触媒の汎用、大規模製造方法について連携している。中国天津大学、およびタイの Chulalongkorn 大学の椿研OBと共同研究している。韓国成均館大学の J. W. Bae 教授は sabbatical として2017年椿研に滞在して、この研究に従事している。

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 (改質反応による合成ガス製造) メタンと CO₂ と酸素(空気)からの合成ガス製造: Ni 系/SiC モノリス体触媒

① 研究のねらい

シェールガス、メタンハイドレート背景があつて、大量かつ安価な CH₄ 資源は CO₂ 転換の最適な反応相手である。CH₄ は CO₂ 以上のパワーを持つ温暖化ガスでもある。メタンと CO₂ の改質反応が吸熱反応であるため、外部熱提供に伴う CO₂ の発生を避ける目的で、酸素同伴の自己改質を提案した。

炭化ケイ素(SiC)は最近ホットな材料として注目されている。優れた熱伝導性と機械強度を有している。比表面積が低く、触媒担体に向かないと言われるが、高分子類テンプレート剤を製造工程に投入することでモノリス体ができ、比表面積の増大を図った。更なる表面積の増大を目指して、SiC モノリス体触媒担体にアルミナをコーティングして、ニッケル活性種のアルミナ表面での高分散を行った。

1、実際のプラントを想定して、固定床反応器なら、モノリス体にして高い空間速度でも原料ガスはスムーズに流れる。2、酸素混入して CO₂+CH₄+O₂ にし、外部エネルギー投入しない場合には、メタン燃焼/部分酸化ゾーンに起きる触媒層の高温化と、CO₂+CH₄(CO₂+H₂O も)改質反応ゾーンにある触媒層の低温化による反応塔の温度勾配を解消するために、熱伝導性のよい SiC 使用効果を検討する。3、Ni 触媒のカーボン析出による失活が恐らく避けられないので、流動床反応塔を投入し、メタン燃焼/部分酸化による自己加熱と共にカーボンを燃やして in situ 触媒再生を狙う。触媒が反応塔内還元ゾーンと酸化ゾーンの間に往復されるので、高い機械強度、高い耐熱性と優れた熱伝導性を有する SiC 担体は最適であると思われる。

② 研究実施方法

SiC モノリス担体の表面積をより大きくするために、Ni をアルミナ、あるいはシリカのような高比表面積第二担体に分散させ、SiC モノリス担体の表面に搭載させた。酸素を触媒層内部に挿入された多孔質チューブによって導入した。

金属担持量、Ni の担持方法、アルミナ/シリカのコーティング方法、反応条件(温度、流速、原料ガス比など)を検討した。

③ 採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

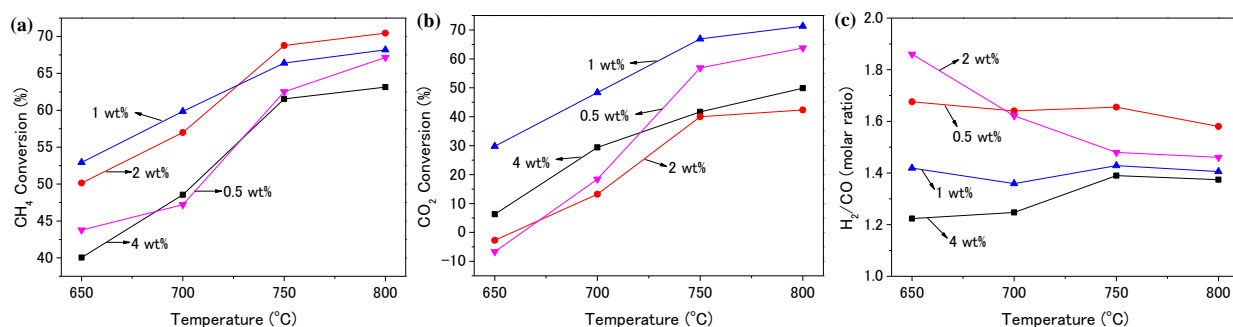


図 2 Ni-Al₂O₃/SiC 触媒 (0.5%, 1%, 2% and 4%) の反応温度効果 (a) CH₄ 転化率, (b) CO₂ 転化率 (c) H₂/CO 比. CH₄:CO₂:O₂=8:2:3, GHSV: 15000 ml·g⁻¹·h⁻¹, 常圧, 入口ガス: CH₄/(CO₂+2O₂)=1.

ニッケル担持量が異なる四つの触媒について、反応温度の影響を調べた。酸素同伴メタン+CO₂ガスを用いて、各温度でのメタン転化率、CO₂ 転化率および H₂/CO 比を図 2 に比較した。反応段階では外部熱の提供が必要であったが、安定後、外部熱の提供は必要としなかった。反応温度の上昇に伴い、メタン転化率と CO₂ 転化率は増えた。ニッケル担持量 1wt% は最も良い結果を示した。このとき、H₂/CO 比は 1.4 あたりで安定していた。

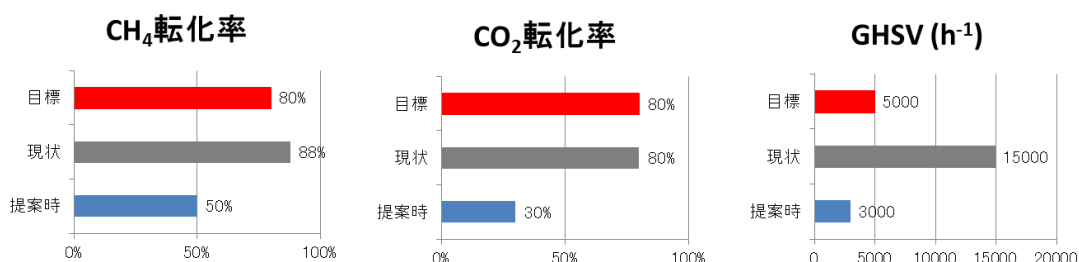


図3、改質反応の進捗状況

図3で比較されているように、空間速度 GHSV が目標速度の三倍であっても、メタンと CO₂ の転化率は目標の 80%を超えた。

- ④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果
 当初この反応が高温反応で、多孔質カプセル触媒の構造が壊れやすいと思ったが、実際想定温度より低温化できた。これに基づいて、新規発想として、カプセル触媒を投入した(図1参照)。
 <科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果1>

研究項目 2 (新規低温メタノール合成)

① 研究のねらい

エステル経由の新規低温メタノール合成方法は椿の発明で、最近20年以來メタノール・DME 分野の唯一なブレイクスルーである。工業 ICI 高温法の圧力と温度の半分にも関わらず、ワンパス転化率が100%近く、ICI 法の理論最大値 14%を大幅に上回っている。実用化直前まで来ているが、残った問題点を洗い出し、確実に実用化まで進みたい。

② 研究実施方法

沈殿法で作ったCu-ZnO, Cu-Zn-Al-O触媒の比表面積が高くないが、触媒の表面積の向上を研究している。固定床、スラリー相、超臨界相など最適な反応器方式を検討している。同伴アルコール溶媒(メタノールも含み)の効果を研究している。

③ 採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

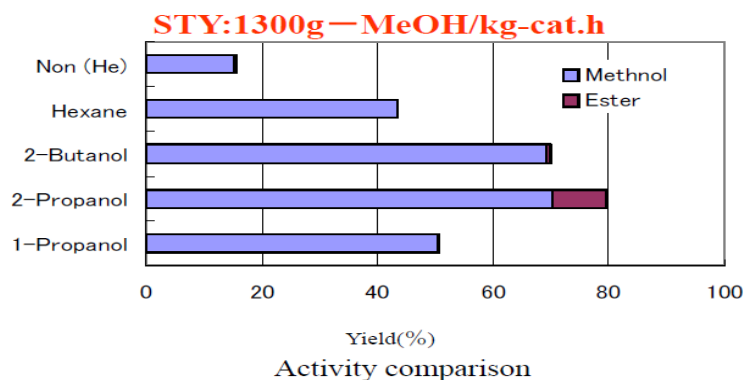
触媒の調製方法について、新たに尿素法を開発し、従来法より高い触媒活性を得た。

従来スラリー相(液相連続)反応器では、気液拡散、液固拡散の抵抗があって、見かけ上での反応速度の低下があったが、固定床、超臨界相反応器の導入によって、驚異的な高活性が得られた。下記図4に示されるように、CO 転化率 99%、収率 80%、MeOH-STY1300 を収め、目標数値を超えている。

④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

反応圧力の低下に伴い、表面積が高くないため、触媒の比活性も下がった。逆に同伴 ROH を超臨界状態にして、62気圧にすれば、1300g-MeOH/kg-cat.h と史上最高 STY 値を実現した(図4)。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果2>



(Reaction conditions : Catalyst 0.5g , CO/H₂ (1:2) , Reaction pressure 62atm (CO/H₂ : solvent=10 : 52) , Reaction temperature 543K , Reaction time 6h, W/F(CO+CO₂+H₂)=5g.h/mol)

図4、超臨界相新規メタノール合成の活性比較（縦軸は各種超臨界相溶媒）

研究項目3（メタノールからDMEへ、一段DME合成）

① 研究のねらい

従来の物理混合触媒から発展して、メタノール合成とメタノール脱水を一段で完成することで、熱力学平衡制限のあるメタノール合成(工業運転中の高温法)から脱却し、高速度と高選択率でDMEを合成する。

② 研究実施方法

MeOH 合成触媒である Cu-ZnO 触媒あるいは Cu-Zn-Al-O 触媒などをコアにして、MeOH 脱水触媒である H-ZSM-5、SAPO11, SAPO46 など酸性ゼオライトをシェアとして、カプセル触媒を構築した。二重膜法、Al 移動法など新しいカプセル触媒調製法を開発した。

③ 採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2. と関連します)と得られた成果

同じ組成の物理混合触媒と比べると、カプセル触媒は非常に高いDME活性と高いDME選択性を実現した。これはカプセル触媒の空間局限効果によるものである。メタノール脱水反応に平衡制限がないので、上記メタノール合成の成果に基づき、DME 合成の目標数値はメタノール合成と同様、目標数値を超えている。

④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

新しいC1化学の最重要課題は新しい反応の開拓およびこれを実現する新規触媒の探索である。我々はC1モノマー(CO+CO₂+H₂)を用いて、C8である高付加価値 p-キシレンへ(PX)の直接合成(STPX, syngas to para-xylene)を世界初で成功した。

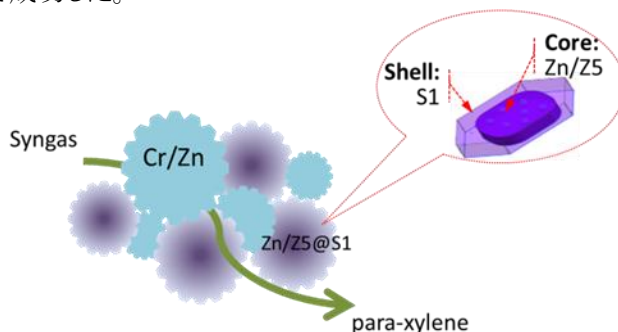


図5 新反応 STPX を実現した新規 Zn-ZSM5@Silicalite-1 単結晶カプセル触媒

反応と触媒の設計スキームは図5に示す。まず Cr-Zn-O 高温型メタノール合成触媒を設計し、CO+CO₂+H₂から高温でも MeOH を合成する。更に同伴する新規ゼオライトカプセル触媒を利用して、生成した MeOH を in situ で Zn-ZSM5 ゼオライト内部において DME、オレフィンを経由して芳香族まで転換する。Zn-ZSM5 ゼオライトチャンネル内部の空間局限効果を生かし、ゼオライトのルイス酸点の力

で Friedel-Crafts 反応機構に沿ってベンゼン環の1, 4位に MeOH からメチル基を付け、PX まで生成する。しかしゼオライト内部空間で PX が生成しても、空間局限効果の無いゼオライト外表面酸点まで PX が拡散すると、平衡的にメタ体とオルト体に異性化することは必ず起きる。Zn-ZSM5 ゼオライト外表面の酸点を無くし、拡散通路を残すために、酸性のない Silicalite-1 ゼオライト膜を被膜し、PX から OX, MX への異性化反応を阻止し、30%の PX 選択率(原料ガス転化率約 60%)を実現した。

研究項目 4 (新規エタノール合成)

① 研究のねらい

椿はエステル経由の、新規な DME からのエタノール合成方法を発明したが、実用化まで進みたい。

§ 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 2 件、国際(欧文)誌 79 件】

1. Chunlin Li, Hengyong Xu, Yuko Kido, Yoshiharu Yoneyama, Yoshifumi Suehiro, Noritatsu Tsubaki, Preparing capsule catalyst with zeolite membrane by direct liquid membrane crystallization method, *ChemSusChem*, Vol. 5, 862-866, 2012 (DOI: 10.1002/cssc.201100431)
2. Lei Shi, Ruiqin Yang, Kai Tao, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Surface impregnation combustion method to prepare nano-structured metallic catalysts without further reduction: as-burnt Cu-ZnO/SiO₂ catalyst for low-temperature methanol synthesis, *Catalysis Today*, Vol. 185, 54-60, 2012 (DOI: 10.1016/j.cattod.2011.10.015)
3. Guohui Yang, Ding Wang, Yoshiharu Yoneyama, Yisheng Tan, Noritatsu Tsubaki, Facile synthesis of H-type zeolite shell on the silica substrate for tandem catalysis, *Chemical Communications*, Vol. 48, 1263-1265, 2012 (DOI: 10.1039/C2CC16713A)
4. Lei Shi, Yisheng Tan, Noritatsu Tsubaki, A solid-state combustion method towards metallic Cu-ZnO catalyst without further reduction and its application to low-temperature methanol synthesis, *ChemCatChem*, Vol. 4, 863-871, 2012 (DOI: 10.1002/cctc.201100404)
5. Lei Shi, Chunyang Zeng, Yuzhou Jin, Tiejun Wang, Noritatsu Tsubaki, A sol-gel auto-combustion method to prepare Cu/ZnO catalysts for low-temperature methanol synthesis, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 2, 2569-2577, 2012 (DOI: 10.1039/C2CY20423A)
6. Ding Wang, Guohui Yang, Qingxiang Ma, Mingbo Wu, Yisheng Tan, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Confinement effect of carbon nanotubes: copper nanoparticles filled carbon nanotubes for hydrogenation of methyl acetate", *ACS Catalysis*, Vol. 2, 1958-1966, 2012 (DOI: 10.1021/cs300234e)
7. Mingyue Ding, Noritatsu Tsubaki, Tiejun Wang, Preparation of copper-iron bimodal pore catalyst and its performance for higher alcohols synthesis, *Catalysis Communications*, Vol. 28, 138-142, 2012 (DOI: 10.1016/j.catcom.2012.08.027)
8. Ding Wang, Guohui Yang, Qingxiang Ma, Yoshiharu Yoneyama, Yisheng Tan, Yizhou Han, Noritatsu Tsubaki, Facile solid-state synthesis of Cu-Zn-O catalysts for novel ethanol synthesis from dimethyl ether (DME) and syngas (CO+H₂), *Fuel*, Vol. 109, 54-60, 2013 (DOI: 10.1016/j.fuel.2012.08.059)
9. Qingxiang Ma, Ding Wang, Mingbo Wu, Tiansheng Zhao, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Effect of catalytic site position: nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming, *Fuel*, Vol. 108, 430-438, 2013 (DOI: 10.1016/j.fuel.2012.12.028)
10. Kai Tao, Lei Shi, Qingxiang Ma, Ding Wang, Chunyang Zeng, Chunlong Kong, Mingbo Wu, Liang Chen, Shenghu Zhou, Yibo Hu, Noritatsu Tsubaki, Methane reforming with carbon dioxide over mesoporous nickel-alumina composite catalyst, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 221, 25-31, 2013 (DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.073)
11. Ding Wang, Xiaoyu Sun, Chuang Xing, Guohui Yang, Kai Tao, Tokimasa Kawabata, Kenji Matsuda, Yisheng Tan, Noritatsu Tsubaki, Copper nanoparticles decorated inside or outside carbon nanotubes used for methyl acetate hydrogenation, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 13, 1274-1277, 2013 (DOI: 10.1166/jnn.2013.5952)
12. Lei Shi, Wenzhong Shen, Guohui Yang, Xiaojing Fan, Yuzhou Jin, Chunyang Zeng, Kenji Matsuda, Noritatsu Tsubaki, Formic acid directly assisted solid-state synthesis of metallic catalysts without further reduction: as-prepared Cu/ZnO catalysts for low-temperature methanol synthesis, *Journal of Catalysis*, Vol. 302, 83-90, 2013 (DOI: 10.1016/j.jcat.2013.02.025)
13. Chunlin Li, Hengyong Xu, Shoufu Hou, Jian Sun, Fanqiong Meng, Junguo Ma, Noritatsu Tsubaki, SiC foam monolith catalyst for pressurized adiabatic methane reforming, *Applied Energy*, Vol. 107, 297-303, 2013 (DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.02.039)
14. Kitima Pinkaew, Guohui Yang, Tharapong Vitidsant, Yuzhou Jin, Chunyang Zeng, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, A new core-shell-like capsule catalyst with SAPO-46 zeolite shell encapsulated Cr/ZnO for the controlled tandem synthesis of dimethyl ether from syngas, *Fuel*, Vol. 111, 727-732, 2013 (DOI: 10.1016/j.fuel.2013.03.027)
15. Mingyue Ding, Taichi Hayakawa, Chunyang Zeng, Yuzhou Jin, Qi Zhang, Tiejun Wang, Longlong Ma,

- Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Direct conversion of liquid natural gas (LNG) to syngas and ethylene using non-equilibrium pulsed discharge, *Applied Energy*, Vol. 104, 777-782, 2013 (DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.12.017)
16. Chunyang Zeng, Lei Shi, Jian Sun, Yoshiharu Yoneyama, Tiejun Wang, and Noritatsu Tsubaki, Nitrate combustion methods to prepare highly active Cu/ZnO catalysts for low-temperature methanol synthesis: comparative behaviors of citric acid in air or argon atmosphere, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 86, 1202-1209, 2013 (DOI: 10.1246/bcsj.20130115)
17. Kai Tao, Shenghu Zhou, Qiuju Zhang, Chunlong Kong, Qingxiang Ma, Noritatsu Tsubaki, Liang Chen, Sol-gel auto-combustion synthesis of Ni-CexZr1-xO2 catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *RSC Advances*, Vol. 3, 22285-22294, 2013 (DOI: 10.1039/C3RA42522C)
18. Chunyang Zeng, Jian Sun, Guohui Yang, Issei Ooki, Kohei Hayashi, Yoshiharu Yoneyama, Akira Taguchi, Takayuki Abe, Noritatsu Tsubaki, Highly selective and multifunctional Cu/ZnO/Zeolite catalyst for one-step dimethyl ether synthesis: preparing catalyst by bimetallic physical sputtering, *Fuel*, Vol. 112, 140-144, 2013 (DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.026)
19. Xin-Gang Li, Cheng Liu, Jian Sun, Hui Xian, Yi-Sheng Tan, Zheng Jiang, Akira Taguchi, Mitsuhiro Inoue, Yoshiharu Yoneyama, Takayuki Abe, Noritatsu Tsubaki, Tuning interactions between zeolite and supported metal by physical-sputtering to achieve higher catalytic performances, *Scientific Reports*, Vol. 3, 1-5, 2013 (DOI: 10.1038/srep02813)
20. Ding Wang, Wenqi Niu, Minghui Tan, Mingbo Wu, Xuejun Zheng, Yanpeng Li, Noritatsu Tsubaki, Pt nanocatalysts supported on reduced graphene oxide for selective conversion of cellulose or cellobiose to sorbitol, *ChemSusChem*, Vol. 7, 1398-1406, 2014 (DOI: 10.1002/cssc.201301123)
21. Jian Sun, Xingang Li, Akira Taguchi, Takayuki Abe, Wenqi Niu, Peng Lu, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Highly-dispersed metallic Ru nanoparticles sputtered on H-Beta zeolite for directly converting syngas to middle isoparaffins, *ACS Catalysis*, Vol. 4, 1-8, 2014 (DOI: 10.1021/cs4008842)
22. Ai-Jing Ma, Shao-Zeng Wang, Cheng Liu, Hui Xian, Quan Ding, Li Guo, Ming Meng, Yi-Sheng Tan, Noritatsu Tsubaki, Jing Zhang, Li-Rong Zheng, Xin-Gang Li, Effects of Fe dopants and residual carbonates on the catalytic activities of the perovskite-type La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{1-x}Fe_xO₃ NO_x storage catalyst, *Applied Catalysis B*, Vol. 146, 24-34, 2014 (DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.06.005)
23. Xuejun Zhang, Tiansheng Zhao, Naoki Hara, Yuzhou Jin, Chunyang Zeng, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Direct conversion of rice straw catalyzed by solid acid supported-Pt catalyst using in situ H₂ by ethanol steam reforming, *Fuel*, Vol. 116, 34-38, 2014 (DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.111)
24. Yan-Hua Dong, Hui Xian, Jiao-Long Lv, Cheng Liu, c, Li Guo, Ming Meng, Yi-Sheng Tan, Noritatsu Tsubaki, Xin-Gang Li, Influence of synthesis conditions on NO oxidation and NO_x storage performances of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ perovskite-type catalyst in lean-burn atmospheres, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 143, 578-586, 2014 (DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.09.035)
25. Peng Lu, Guohui Yang, Yuki Tanaka, Noritatsu Tsubaki, Ethanol direct synthesis from dimethyl ether and syngas on the combination of noble metal impregnated zeolite with Cu/ZnO catalyst, *Catalysis Today*, Vol. 232, 22-26, 2014 (DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.042)
26. Lei Shi, Chunyang Zeng, Qihang Lin, Peng Lu, Wenqi Niu, Noritatsu Tsubaki, Citric acid assisted one-step synthesis of highly dispersed metallic Co/SiO₂ without further reduction: As-prepared Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis Today*, Vol. 228, 206-211, 2014 (DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.013)
27. Sheikh Md. Chanmiya, Iwasawa Takasi, Nakajima Akitaka, Kitao Atsutaka, Tsubaki Noritatsu, Miyatake Ryuta, Yoshimura Toshiaki, Morita Hiroyuki, Synthesis of thianthrene derivatives linked by carbon chains, *Synthesis*, Vol. 46, 42-48, 2014 (DOI: 10.1055/s-0033-1338550)
28. Daisuke Ishihara, Yuzhou Jin, Noritatsu Tsubaki, Development of bimodal catalysts for jet-fuel synthesis via Fischer-Tropsch synthesis, *Journal of the Japan Institute of Energy*, Vol. 93, 113-118, 2014 (DOI: 10.3775/jie.93.113)
29. Jian Sun, Wenqi Niu, Akira Taguchi, Takayuki Abe, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Combining wet impregnation and dry sputtering to prepare highly-active CoPd/H-ZSM5 ternary catalysts applied for tandem catalytic synthesis of isoparaffins, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 4, 1260-1267, 2014 (DOI: 10.1039/C3CY01091K)

30. Mingyue Ding, Junling Tu, Jianguo Liu, Noritatsu Tsubaki, Tiejun Wang, Longlong Ma, Copper–iron supported bimodal pore catalyst and its application for higher alcohols synthesis, *Catalysis Today*, Vol. 234, 278-284, 2014 (DOI: 10.1016/j.cattod.2014.01.039)
31. Jian Sun, Guohui Yang, Qingxiang Ma, Issei Ooki, Akira Taguchi, Takayuki Abe, Qing Xie, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Fabrication of active Cu–Zn nanoalloys on H-ZSM5 zeolite for enhanced dimethyl ether synthesis via syngas, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, 8637-8643, 2014 (DOI: 10.1039/C3TA14936F)
32. Rungravee Phienluphon, Lei Shi, Jian Sun, Wenqi Niu, Peng Lu, Pengfei Zhu, Tharapong Vitidsant, Yoshiharu Yoneyama, Qingjun Chen, Noritatsu Tsubaki, Ruthenium promoted cobalt catalysts prepared by autocombustion method directly used for Fischer-Tropsch synthesis without further reduction, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 4, 3099-3107, 2014 (DOI: 10.1039/C4CY00402G)
33. Chuang Xing, Wenzhong Shen, Guohui Yang, Ruiqin Yang, Peng Lu, Jian Sun, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Completed encapsulation of cobalt particles in mesoporous H-ZSM-5 zeolite catalyst for direct synthesis of middle isoparaffin from syngas, *Catalysis Communication*, Vol. 55, 53-56, 2014 (DOI: 10.1016/j.catcom.2014.06.018)
34. Yuping Li, Xinxin Qin, Tiejun Wang, Longlong Ma, Lungang Chen, Noritatsu Tsubaki, Fischer Tropsch synthesis from H₂-deficient biosyngas over Mn added Co/SiO₂ catalysts, *Fuel*, Vol. 136, 130-135, 2014 (DOI: 10.1016/j.fuel.2014.06.048)
35. Qi-Ying Liu, Yu-He Liao, Tie-Jun Wang, Chi-Liu Cai, Qi Zhang, Noritatsu Tsubaki, Long-Long Ma, One-pot transformation of cellulose to sugar alcohols over acidic metal phosphates combined with Ru/C, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, 12655–12664, 2014 (DOI: 10.1021/ie5016238)
36. Wenqi Niu, Ding Wang, Guohui Yang, Jian Sun, Mingbo Wu, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Pt nanoparticles loaded on reduced graphene oxide as an effective catalyst for the direct oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to produce 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) under mild conditions, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 87, 1124-1129, 2014, (DOI: 10.1246/bcsj.20140096)
37. Xiao-bo Tang, Noritatsu Tsubaki, Hong-juan Xie, Yi-zhuo Han, Yi-sheng Tan, Effect of modifiers on the performance of Cu-ZnO-based catalysts for low-temperature methanol synthesis, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 42, 704–709, 2014 (DOI: 10.1016/S1872-5813(14)60031-1)
38. Pengfei Zhu, Qingjun Chen, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Nanoparticle modified Ni-based bimodal pore catalysts for enhanced CO₂ methanation, *RSC Advances*, Vol. 4, 64617-64624, 2014 (DOI: 10.1039/C4RA12861C)
39. Rungravee Phienluphon, Kitima Pinkaew, Guohui Yang, Jie Li, Qinhong Wei, Yoshiharu Yoneyama, Tharapong Vitidsant, Noritatsu Tsubaki, Designing core (Cu/ZnO/Al₂O₃)–shell (SAPO-11) zeolite capsule catalyst with a facile physical way for dimethyl ether direct synthesis from syngas, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 270, 605-611, 2015 (DOI: 10.1016/j.cej.2015.02.071)
40. Yahua Liu, Na Zhao, Hui Xian, Qingpeng Cheng, Yisheng Tan, Noritatsu Tsubaki, Xingang Li, Facilely synthesized H-mordenite nano-sheet assembly for carbonylation of dimethyl ether, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, 8398-8403, 2015 (DOI: 10.1021/acsami.5b01905)
41. Xiaoping Zhang, Qingde Zhang, Noritatsu Tsubaki, Yisheng Tan and Yizhuo Han, Influence of Zirconia Phase on the Performance of Ni/ZrO₂ for Carbon Dioxide Reforming of Methane, *Advances in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion*, American Chemical Society, 2015, 135-153 (DOI: 10.1021/bk-2015-1194.ch006)
42. Jian Sun, Hengyong Xu, Guoguo Liu, Pengfei Zhu, Ronggang Fan, Yoshiharu Yoneyama and Noritatsu Tsubaki, Green Synthesis of Rice Bran Microsphere Catalysts Containing Natural Biopromoters, *ChemCatChem*, Vol. 7, 1642-1645, 2015 (DOI: 10.1002/cctc.201500375)
43. Li Tan, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Yongli Kou, Yisheng Tan, Tharapong Vitidsant and Noritatsu Tsubaki, Iso-butanol direct synthesis from syngas over the alkali metals modified Cr/ZnO catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 505, 141-149, 2015 (DOI: 10.1016/j.apcata.2015.08.002)
44. Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama and Noritatsu Tsubaki, Zeolite capsule catalyst design, preparation and application in one-step synthesis reactions, *Catalysts and Catalysis*, Vol. 57, 233-239, 2015
45. Peng Lu, Jian Sun, Pengfei Zhu, Takayuki Abe, Ruiqin Yang, Akira Taguchi, Tharapong Vitidsant and Noritatsu Tsubaki, Sputtered nano-cobalt on H-USY zeolite for selectively converting syngas to gasoline, *Journal*

of Energy Chemistry, Vol. 24, 637-641, 2015 (DOI: 10.1016/j.jechem.2015.08.004)

46. Wenze Li, Wanying Zhang, Lei Shi, Yuxin Wang, Yisheng Tan, Ronggang Fan and Noritatsu Tsubaki, Highly Active SiO₂-supported Cu–ZnO Catalysts Prepared by Combustion Methods for Low-temperature Methanol Synthesis: Comparative Activity Test with or without SiO₂ Support, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol. 58, 321-328, 2015 (DOI: 10.1627/jpi.58.321)

47. Chuang Xing, Guohui Yang, Peng Lu, Wenzhong Shen, Xikun Gai, Li Tan, Jianwei Mao, Tiejun Wang, Ruiqin Yang and Noritatsu Tsubaki, A hierarchically spherical Co-based zeolite catalyst with aggregated nanorods structure for improved Fischer–Tropsch synthesis reaction activity and isoparaffin selectivity, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. in press, 2015 (DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.10.021)

48. Wenbo Wang, Mingyue Ding, Longlong Ma, Xu Yang, Juan Li, Noritatsu Tsubaki, Guohui Yang, Tiejun Wang and Xinjun Li, Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated in TiO₂ nanotubes for Fischer–Tropsch synthesis: The confinement effect of nanotubes on the catalytic performance, *Fuel*, Vol. 164, 347-351, 2016 (DOI: 10.1016/j.fuel.2015.09.089)

49. Zhenzhou Zhang, Qingde Zhang, Lingyu Jia, Wenfeng Wang, Tao Zhang, Yizhuo Han, Noritatsu Tsubaki and Yisheng Tan, Effects of tetrahedral molybdenum oxide species and MoO_x domains on the selective oxidation of dimethyl ether under mild conditions, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, 2975-2983, 2016 (DOI: 10.1039/c5cy01569c)

50. Jie Li, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Tharapong Vitidsant and Noritatsu Tsubaki, Jet fuel synthesis via Fischer–Tropsch synthesis with varied 1-olefins as additives using Co/ZrO₂–SiO₂ bimodal catalyst, *Fuel*, Vol. 171, 159-166, 2016 (DOI: 10.1016/j.fuel.2015.12.062)

51. Zhenzhou Zhang, Qingde Zhang, Lingyu Jia, Wenfeng Wang, He Xiao, Yizhuo Han, Noritatsu Tsubaki and Yisheng Tan, Effects of MoO₃ crystalline structure of MoO₃–SnO₂ catalysts on selective oxidation of glycol dimethyl ether to 1,2-propandiol, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, 1842-1849, 2016 (DOI: 10.1039/c5cy00894h)

52. Peng Wang, Junfeng Zhang, Yunxing Bai, He Xiao, Shaopeng Tian, Hongjuan Xie, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki, Yizhuo Han and Yisheng Tan, Ternary copper–cobalt–cerium catalyst for the production of ethanol and higher alcohols through CO hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 514, 14-23, 2016 (DOI: 10.1016/j.apcata.2016.01.007)

53. Minghui Tan, Guohui Yang, Tiejun Wang, Tharapong Vitidsant, Jie Li, Qinhong Wei, Peipei Ai, Mingbo Wu, Jingtang Zheng and Noritatsu Tsubaki, Active and regioselective rhodium catalyst supported on reduced graphene oxide for 1-hexene hydroformylation, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, 1162-1172, 2016 (DOI: 10.1039/c5cy01355k)

54. Lei Shi, Dong Sun, Yuxin Wang, Yisheng Tan, Jie Li, Shirun Yan, Ronggang Fan and Noritatsu Tsubaki, Formic acid-assisted synthesis of highly efficient Cu/ZnO catalysts: effect of HCOOH/Cu molar ratios, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, 4777-4785, 2016 (DOI: 10.1039/c5cy02010g)

55. Peng Lu, Chuang Xing, Hangjie Li, Xikun Gai, Qinhong Wei, Li Tan, Chengxue Lu, Wenzhong Shen, Ruiqin Yang and Noritatsu Tsubaki, An in-situ synthesis of low-cost mesostructured nickel nanoparticles embedded carbon/silica composite via a solid–liquid grinding route and its application for the carbon dioxide reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, 10680-10687, 2016 (DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.112)

56. Qinhong Wei, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Tharapong Vitidsant and Noritatsu Tsubaki, Designing a novel Ni–Al₂O₃–SiC catalyst with a stereo structure for the combined methane conversion process to effectively produce syngas, *Catalysis Today*, Vol. 265, 36-44, 2016 (DOI: 10.1016/j.cattod.2015.08.029)

57. Qingxiang Ma, Jian Sun, Xinhua Gao, Jianli Zhang, Tiansheng Zhao, Yoshiharu Yoneyama and Noritatsu Tsubaki, Ordered mesoporous alumina-supported bimetallic Pd–Ni catalysts for methane dry reforming reaction, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, 6542-6550, 2016 (DOI: 10.1039/c6cy00841k)

58. Fanzhi Meng, Qingde Zhang, Guohui Yang, Ruiqin Yang, Yoshiharu Yoneyama and Noritatsu Tsubaki, Structural and kinetical studies on the supercritical CO₂ dried Cu/ZnO catalyst for low-temperature methanol synthesis, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 295, 160-166, 2016 (DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.048)

59. Daisuke Ishihara, Jian Sun, Jie Li, Qinhong Wei and Noritatsu Tsubaki, Expanding Small Pore Size of the Bimodal Catalyst with Surfactant and Its Application in Slurry–phase Fischer–Tropsch Synthesis, *ChemistrySelect*,

Vol. 1, 778-783, 2016 (DOI: 10.1002/slct.201600199)

60. Kai Tao, Qingxiang Ma, Noritatsu Tsubaki, Shenghu Zhou and Lei Han, Molybdenum containing cage like mesoporous KIT-5 for enhanced catalytic conversion of 1-butene and ethylene to propene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 416, 39-46, 2016 (DOI: 10.1016/j.molcata.2016.02.019)
61. Xikun Gai, Hiroyuki Arano, Peng Lu, Jianwei Mao, Yoshiharu Yoneyama, Chengxue Lu, Ruiqin Yang and Noritatsu Tsubaki, Catalytic bitumen cracking in sub- and supercritical water, *Fuel Processing Technology*, vol.142, 315-318, 2016 (DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.10.032)
62. Mingyue Ding, Junling Tu, Qian Zhang, Minlong Wang, Noritatsu Tsubaki, Tiejun Wang and Longlong Ma, Enhancement of methanation of bio-syngas over CeO₂-modified Ni/Al₂O₃ catalysts, *Biomass and Bioenergy*, Vol.85, 12-17, 2016 (DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.11.025)
63. Qihang Lin, Qingde Zhang, Guohui Yang, Qingjun Chen, Jie Li, Qinhong Wei, Yisheng Tan, Huilin Wan and Noritatsu Tsubaki, Insights into the promotional roles of palladium in structure and performance of cobalt-based zeolite capsule catalyst for direct synthesis of C₅–C₁₁ iso-paraffins from syngas, *Journal of Catalysis*, Vol.344, 378-388, 2016 (DOI: 10.1016/j.jcat.2016.10.012)
64. Minghui Tan, Ding Wang, Peipei Ai, Guoguo Liu, Mingbo Wu, Jingtang Zheng, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama and Noritatsu Tsubaki, Enhancing catalytic performance of activated carbon supported Rh catalyst on heterogeneous hydroformylation of 1-hexene via introducing surface oxygen-containing groups, *Applied Catalysis A: General*, Vol.527, 53-59, 2016 (DOI: 10.1016/j.apcata.2016.08.024)
65. Daisuke Ishihara, Kai Tao, Guohui Yang, Lei Han and Noritatsu Tsubaki, Precisely designing bimodal catalyst structure to trap cobalt nanoparticles inside mesopores and its application in Fischer-Tropsch synthesis, *Chemical Engineering Journal*, Vol.306, 784-790, 2016 (DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.014)
66. Rungravee Phienluphon, Peipei Ai, Xinhua Gao, Yoshiharu Yoneyama, Prasert Reubroycharoen, Tharapong Vitidsant and Noritatsu Tsubaki, Direct fabrication of catalytically active Fe_xC sites by sol-gel autocombustion for preparing Fischer-Tropsch synthesis catalysts without reduction, *Catalysis Science & Technology*, Vol.6, 7597-7603, 2016 (DOI: 10.1039/c6cy01383j)
67. Mingbo Wu, Yang Wang, Ding Wang, Minghui Tan, Peng Li, Wenting Wu, Noritatsu Tsubaki, SO₃H-modified petroleum coke derived porous carbon as an efficient solid acid catalyst for esterification of oleic acid, *Journal of Porous Materials*, Vol. 23, 263-271, 2016 (DOI: 10.1007/s10934-015-0078-7)
68. Zhenzhou Zhang, Qingde Zhang, Lingyu Jia, Wenfeng Wang, Shao Peng Tian, Peng Wang, He Xiao, Yizhuo Han, Noritatsu Tsubaki and Yisheng Tan, The effects of the Mo–Sn contact interface on the oxidation reaction of dimethyl ether to methyl formate at a low reaction temperature, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, 6109-6117, 2016 (DOI: 10.1039/C6CY00460A)
69. Xinhua Gao, Jianli Zhang, Ning Chen, Qingxiang Ma, Subing Fan, Tiansheng Zhao, and Noritatsu Tsubaki, Effects of zinc on Fe-based catalysts during the synthesis of light olefins from the Fischer-Tropsch process, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 37, 510-516, 2016 (DOI: 10.1016/S1872-2067(15)61051-8)
70. Qingde Zhang, Wenfeng Wang, Zhenzhou Zhang, Junfeng Zhang, Yunxing Bai, Noritatsu Tsubaki, Yizhuo Han and Yisheng Tan, Application of modified CNTs with Ti(SO₄)₂ in selective oxidation of dimethyl ether", *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, 7193-7202, 2016 (DOI: 10.1039/C6CY01367H)
71. Chuang Xing, Peipei Ai, Peipei Zhang, Xinhua Gao, Ruiqin Yang, Noriyuki Yamane, Jian Sun, Prasert Reubroycharoen and Noritatsu Tsubaki, Fischer–Tropsch synthesis on impregnated cobalt-based catalysts: New insights into the effect of impregnation solutions and pH value, *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 25, 994-1000, 2016 (DOI: 10.1016/j.jechem.2016.09.008)
72. Jian Sun, Lisheng Guo, Qingxiang Ma, Xinhua Gao, Noriyuki Yamane, Hengyong Xu and Noritatsu Tsubaki, Functionalized Natural Carbon-Supported Nanoparticles as Excellent Catalysts for Hydrocarbon Production, *Chemistry- An Asian Journal*, Vol.12, 366-371, 2017 (DOI: 10.1002/asia.201601546)
73. Peipei Ai, Minghui Tan, Yuki Ishikuro, Yuta Hosoi, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama and Noritatsu Tsubaki, Design of an Autoreduced Copper in Carbon Nanotube Catalyst to Realize the Precisely Selective Hydrogenation of Dimethyl Oxalate, *ChemCatChem*, Vol.9, 1067-1075, 2017 (DOI: 10.1002/cctc.201601503)
74. Yang Wang, Wenting Wu, Yuan Rao, Zhongtao Li, Noritatsu Tsubaki and Mingbo Wu, Cation modulating electrocatalyst derived from bimetallic metal-organic frameworks for overall water splitting, *Journal of Materials*

Chemistry A, Vol.5, 6170-6177, 2017 (DOI: 10.1039/c7ta00692f)

75. Qinhong Wei, Guohui Yang, Xinhua Gao, Li Tan, Peipei Ai, Peipei Zhang, Peng Lu, Yoshiharu Yoneyama and Noritatsu Tsubaki, A facile ethanol fuel synthesis from dimethyl ether and syngas over tandem combination of Cu-doped HZSM35 with Cu-Zn-Al catalyst, Chemical Engineering Journal, Vol.316, 832-841, 2017 (DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.019)

76. Jie Li, Jian Sun, Ronggang Fan, Yoshiharu Yoneyama, Guohui Yang and Noritatsu Tsubaki, Selectively Converting Biomass to Jet Fuel in Large-scale Apparatus, ChemCatChem, Vol. 9, 2668–2674, 2017 (DOI: 10.1002/cctc.201700059)

77. Pengfei Zhu, Guohui Yang, Jian Sun, Ronggang Fan, Peipei Zhang, Yoshiharu Yoneyama and Noritatsu Tsubaki, A hollow Mo/HZSM-5 zeolite capsule catalyst: preparation and enhanced catalytic properties in methane dehydroaromatization, Journal of Materials Chemistry A, Vol.5, 8599-8607, 2017 (DOI: 10.1039/c7ta02345f)

78. Peipei Ai, Minghui Tan, Noriyuki Yamane, Guoguo Liu, Ronggang Fan, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Ruiqin Yang and Noritatsu Tsubaki, Synergistic Effect of a Boron-Doped Carbon-Nanotube-Supported Cu Catalyst for Selective Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethanol, Chemistry – A European Journal, Vol. 23, 8252–8261, 2017 (DOI: 10.1002/chem.201700821)

79. Lei Shi, Pengfei Zhu, Ruiqin Yang, Xiaodong Zhang, Jie Yao, Fei Chen, Xinhua Gao, Peipei Ai, Noritatsu Tsubaki, Functional rice husk as reductant and support to prepare as-burnt Cu-ZnO based catalysts applied in low-temperature methanol synthesis, Catalysis Communications, Vol. 89, 1-3, 2017 (DOI: 10.1016/j.catcom.2016.10.011)

80. Noriyuki Yamane, Yang Wang, Jie Li, Yingluo He, Peipei Zhang, Letrunghieu Nguyen, Li Tan, Peipei Ai, Xiaobo Peng, Ye Wang, Guohui Yang and Noritatsu Tsubaki, Building premium secondary reaction field with a miniaturized capsule catalyst to realize efficient synthesis of a liquid fuel directly from syngas, Catalysis Science & Technology, Vol.7, 1996-2000, 2017 (DOI: 10.1039/c7cy00224f)

81. Peipei Zhang, Li Tan, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki, One-pass selective conversion of syngas to para-xylene, Chemical Science, Vol. 8, 7941-7946, 2017 (DOI: 10.1039/c7sc03427j)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Lei Shi, Guohui Yang, Kai Tao, Yoshiharu Yoneyama, Yisheng Tan, Noritatsu Tsubaki, An introduction of CO₂ conversion by dry reforming with methane and new route of low-temperature methanol synthesis, Accounts of Chemical Research, Vol. 46, 1838-1847, 2013, (DOI: 10.1021/ar300217j)

2. Jun Bao, Noritatsu Tsubaki, Core-shell catalysts and bimodal catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, Catalysis, Vol. 25, 216-245, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2013

3. Jian Sun, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki, Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis, ACS Catalysis, Vol. 4, 3346-3356, 2014 (DOI: 10.1021/cs500967j)

4. Xiaoping Zhang, Qingde Zhang, Noritatsu Tsubaki, Yisheng Tan, Yizhuo Han, Influence of zirconia phase on the performance of Ni/ZrO₂ for carbon dioxide reforming of methane, ACS Books "Advances in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion", American Chemical Society, 135-153, 2015 (DOI: 10.1021/bk-2015-1194.ch006)

5. Jun Bao, Noritatsu Tsubaki, Design and synthesis of powerful capsule catalysts aimed at applications in C1 chemistry and biomass conversion, The Chemical Record, Vol. 18, 4-19, 2018 (DOI: 10.1002/tcr.201700028)

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 10 件、国際会議 13 件)

1. Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), From GTL/CTL technology to BTL technology, International Symposium on Biomass Conversion, Tianjin, China, October 2012

2. 椿範立 (富山大学)、C1化学の新触媒と新プロセス、シェールガスシンポジウム (新化学技術推進協会 JACI 主催)、2013年7月

3. Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), New chemical and energy processes initiated by novel zeolite capsule catalysts, 17th Chinese Zeolite Conference, Yinchuan, China, August 2013

4. Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), New catalyst and new process for syngas conversion, 9th World Congress of Chemical Engineering, Seoul, Korea, August 2013
5. 椿範立 (富山大学)、シェールガスからの燃料合成、石油学会触媒シンポジウム、2013年11月
6. 椿範立 (富山大学)、再生可能エネルギーと二酸化炭素からの有機燃料生産、JST 科学技術未来戦略ワークショップ「再生可能エネルギーの輸送・貯蔵・利用に向けたエネルギーキャリアの基盤技術」、東京、2014年7月
7. 椿範立 (富山大学)、低品位炭利用の技術課題、CCT ワークショップ 2014“我が国クリーンコール技術の将来戦略”、石炭エネルギーセンター、東京、2014年7月
8. 椿範立 (富山大学)、シェールガスとC1化学の新規触媒技術、シェールガス利用技術セミナー、化学技術戦略機構、東京、2014年6月
9. 椿範立 (富山大学)、二酸化炭素低排出の触媒化学プロセス、第115回触媒討論会シェールガス特別シンポジウム招待講演、東京、2015年3月
10. Noritatsu Tsubaki, New Processes and New Catalysts in C1 Chemistry, The 2nd Energy Conversion Chemistry and Technology International Conference, Taiyuan, China, July 2015
11. Guohui Yang, Zeolite Capsule Catalyst Design, Synthesis and Application for Tandem Catalysis, The 2nd Energy Conversion Chemistry and Technology International Conference, Taiyuan, China, July 2015
12. Noritatsu Tsubaki, Syngas conversion to useful petrochemicals using heterogeneous catalysts, International Symposium on C1 Gas Conversion, Korean Institute of Chemical Engineering, Ilsan, Korea, October 2015
13. Noritatsu Tsubaki, New Energy Development on Realizing Low-Emission of Carbon Dioxide, Environmental Research Symposium in Toyama: Living with the Changing Earth (G7 Satellite Symposium), Toyama, Japan, May 2016
14. Noritatsu Tsubaki, New catalyst and new process in C1 chemistry. International Seminar on Catalysis for Clean Fuels, Trondheim, Norway, June 2016
15. Noritatsu Tsubaki, Powerful capsule catalysts designed for new C1 chemistry reactions, The 16th International Congress on Catalysis, Beijing, China, July 2016
16. Noritatsu Tsubaki, A New Low-Temperature Methanol Synthesis and Dimethyl Ether Synthesis, International Symposium on Catalysis for Syngas and Methanol Conversion, Huairou, China, July 2016
17. Noritatsu Tsubaki, Metal-Zeolite Composite Catalysts Prepared by Sputtering and Application in Syngas Conversion, International Symposium on Catalytic Activation and Selective Conversion of Energy-Related Molecules, Xiamen, China, July 2016
18. 椿範立 (富山大学)、バイオマス転換プロセス：BTLから直接転換まで、新化学技術推進協会 (JACI)、東京、2016年2月
19. 椿範立 (富山大学)、FT合成の新展開、触媒学会・触媒道場、北陸先端大学院大学、2016年8月
20. Noritatsu Tsubaki, New frontiers of C1 chemistry: new processes and new catalysts, The 2nd International Symposium on Energy Chemistry and Materials, Hefei, China, October, 2016
21. Noritatsu Tsubaki, New progress of syngas conversion: novel process and new-concept catalyst, The 1st Australia-Japan Symposium on Carbon Resource Utilization, Melbourne, Australia, November, 2016
22. 椿範立 (富山大学)、固体触媒における新規炭素材料の応用：カーボンナノチューブとグラフィン、第55回触媒研究懇談会、豊橋、2017年7月
23. 椿範立 (富山大学)、低炭素社会を目指す新しいC1化学の触媒とプロセス、新化学技術推進協会 (JACI)、東京、2017年10月

② 口頭発表 (国内会議 1 件、国際会議 19 件)

1. Lei Shi, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Formic acid assisted solid-state synthesis of metallic catalysts without reduction: Cu/ZnO catalysts for low-temperature methanol synthesis, 10th International Novel Gas Conversion Symposium, Doha, Qatar, March 2013
2. 椿範立 (富山大学)、ギ酸を用いた自己燃焼法による還元不要な金属触媒の直接調製：低温メタノール合成用 Cu/ZnO 触媒の調製、第113回触媒討論会 B、豊橋、2014年3月
3. Peng Lu, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), New ethanol direct synthesis from DME and syngas on the combination of Pt/H-MOR with Cu/ZnO catalyst, 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Nagoya, Japan, July 2013

4. Peng Lu, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), A novel core-shell-like zeolite capsule catalyst for one-step ethanol synthesis from syngas, 12th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, Fukuoka, Japan, October 2013
5. Jian Sun, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Tunable isoparaffin and olefin yields in Fischer-Tropsch synthesis achieved by various deposited pathways of noble metals, The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 2014.
6. Peng Lu, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), A novel core-shell-like zeolite capsule catalyst for ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas, The 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2014), Bordeaux, France, October 2014
7. Wenqi Niu, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Pt nanoparticles loaded on reduced graphene oxide as an effective catalyst for the direct oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to produce 2,5-furandicarboxylic Acid (FDCA) under mild conditions, The 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2014), Bordeaux, France, October 2014
8. Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Well-designed zeolite capsule catalyst for the controlled synthesis of target product in tandem catalysis process, The 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2014), Bordeaux, France, October 2014
9. Jian Sun, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Filter and buffer-pot confinement effect of hollow sphere catalyst for promoted activity and enhanced selectivity, The 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2014), Bordeaux, France, October 2014
10. Qinhong Wei, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), A novel Ni-Al₂O₃-SiC catalyst for the combined CH₄ dry reforming and oxidation process to produce syngas, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Busan, Republic of Korea, May 2015
11. Jie Li, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Jet-fuel synthesis via FTS with different 1-olefins addition over ZrO₂-Si-bimodal catalyst, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Busan, Republic of Korea, May 2015
12. Chuang Xing, Guohui Yang, Yoneyama Yoshiharu, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), A hierarchically spherical Co-based zeolite catalyst with aggregated nanorods structure for improved Fischer-Tropsch synthesis reaction activity and isoparaffin selectivity, ZMPC 2015, Sapporo, Japan, June 2015
13. Pengfei Zhu, Benzene Direct Synthesis from CO₂ and H₂ with two Connected Reactors, The 13th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry, Dunhuang, China, August 2015
14. Li Tan, Mesoporous Zeolite Catalyst Design for Coal Derived Fuels Upgrading, The 13th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry, Dunhuang, China, August 2015
15. Peipei Ai, Auto-reduced Cu/CNTs catalysts designed for hydrogenation of dimethyl oxalate to synthesize ethylene glycol, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
16. Nguyen Le Trung Hieu, Preparation of H-β zeolite-enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst for high isoparaffins selectivity, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
17. Shinya Ishikura, Citric acid assisted one-step synthesis for highly dispersed metallic Ru/SiO₂: As-prepared Ru-SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
18. Noritatsu Tsubaki, Development of nitrogen-rich mesoporous carbon supported iron-based catalysts for highly efficient FTS, The 11th Natural Gas Conversion Symposium, Tromso, Norway, June 2016
19. Peipei Ai, Minghui Tan, Noritatsu Tsubaki, Design of Cerium Promoted Cu/SiO₂ Catalysts for Selective Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethanol, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo, Japan, May, 2017
20. Peipei Zhang, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, Ruiqin Yang, Noritatsu Tsubaki, Direct synthesis of liquefied petroleum gas from syngas over H-ZSM-5 enwrapped Pd-based zeolite, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo, Japan, May, 2017

③ ポスター発表 (国内会議 0 件、国際会議 18 件)

1. Qingxiang Ma, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Promoted Ni/CNTs catalyst for methane reforming of carbon dioxide, 10th International Novel Gas Conversion Symposium, Doha, Qatar, March 2013
2. Peng Lu, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), A novel core-shell-like zeolite capsule catalyst for ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas, The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 2014
3. Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Oriented synthesis of target products in liquid-phase tandem reaction over a tripartite zeolite capsule catalyst, The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 2014
4. Wenqi Niu, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Selectively loaded copper nanocatalyst inside carbon nanotubes for methyl acetate hydrogenation, The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 2014
5. Chuang Xing, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Catalytic cracking of 4-(1-naphthylmethyl) bibenzyl in sub- and supercritical water, The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 2014
6. Jian Sun, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Filter and buffer-pot confinement effect of hollow sphere catalyst for promoted activity and enhanced selectivity, The 13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM2014), Brisbane, Australia, July 2014
7. Chuang Xing, Noritatsu Tsubaki (University of Toyama), Novel iron based micro-capsule catalyst for the direct synthesis of middle isoparaffin from syngas; The 13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM2014), Brisbane, Australia, July 2014
8. Nobuyoshi Muranaka, Liquid phase alcohol oxidation reaction using molecular oxygen, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
9. Li Tan, Designing trimodal zeolite catalyst for upgrading the coal-derived fuels, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
10. Takayuki Okawara, Effect of carbon dioxide addition on Fischer-Tropsch synthesis using Fe-based catalyst, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
11. Xinhua Gao, Designing a novel monolithic Ni-SiO₂/SiC foam catalyst for the oxidative methane dry reforming reaction to produce syngas, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
12. Guohui Yang, Zeolite capsule catalyst for one-step middle isoparaffin synthesis via Fischer-Tropsch synthesis: Growth of H-MOR shell encapsulating fused iron core, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
13. Pengfei Zhu, Ni-based bimodal pore catalysts modified by nanoparticles for enhanced CO₂ methanation, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
14. Qinrong Wei, Ethanol direct synthesis from dimethyl ether and syngas on the combination of novel metal impregnated zeolite with Cu/ZnO catalyst, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
15. Jie Li, Designing a new CO-ZrO₂ bimodal catalyst for jet-fuel direct synthesis from a CO₂-containing syngas via Fischer-Tropsch synthesis, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
16. Guoguo Liu, High-performance Cu/SiO₂ catalyst for ethylene glycol synthesis via dimethyl oxalate hydrogenation, Pacific Chemical Congress 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015
17. Guohui Yang, Designing zeolite capsule catalyst for one-step middle isoparaffin synthesis via Fischer-Tropsch synthesis. The 11th Natural Gas Conversion Symposium, Tromsø, Norway, June 2016
18. Guohui Yang, Designing zeolite capsule catalyst for one-step middle isoparaffin synthesis via Fischer-Tropsch synthesis: Growth of H-MOR shell encapsulating fused iron core. The 16th International Congress on Catalysis, Beijing, China, July 2016

(4)知財出願

- ① 国内出願 (6 件)

1. 合成ガスから軽質炭化水素を製造する触媒、その触媒の製造方法、及び合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法、発明者：椿範立、藤本健一郎、山根 典之、若村 修、出願人：新日鐵住金、新日鐵住金エンジニアリング、富山大学。【出願日】平成26年3月11日【出願番号】特願2014-47828

2. 合成ガスから炭化水素を製造する触媒の製造方法、炭化水素の製造方法、及び合成ガスから炭化水素を製造する触媒、発明者：山根典之、椿範立、出願人：新日鐵住金。【出願日】平成 29 年3月1日【出願番号】特願 2017-038214

3. 天然ガス(メタン)の二酸化炭素改質用キレート触媒及びその方法、発明者：椿範立、米山嘉治、中村典彦、出願人：東洋ゴム工業株式会社、富山大学。【出願日】平成 29 年 2 月 28 日【出願番号】特願 2017-035624

4. 天然ガス(メタン)の二酸化炭素改質用カプセル触媒及びその方法、発明者：椿範立、楊国輝、中村典彦、出願人：東洋ゴム工業株式会社、富山大学。【出願日】平成 29 年 2 月 28 日【出願番号】特願 2017-035625

5. LPG合成用触媒、発明者：椿範立、楊国輝、堤内出、坂本尚之、出願人：三菱ケミカル株式会社、富山大学。【出願日】平成 29 年 8 月 25 日【出願番号】特願 2017-162360

6. 低級オレフィンの製造方法、発明者：椿範立、楊国輝、堤内出、坂本尚之、出願人：三菱ケミカル株式会社、富山大学。【出願日】平成 29 年 8 月 25 日【出願番号】特願 2017-162363

② 海外出願 (0件)
なし

③ その他の知的財産権
なし

(5)受賞・報道等

椿範立、2016年エネルギー分野論文被引用数世界トップ150人(Elsevier社Scopusデータベース発表)にランクイン。

椿範立、日本エネルギー学会・学会賞(学術部門)受賞、2018年2月。

椿範立、日本学術会議連携会員に選出された、2017年10月

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- ・ 開発したカプセル触媒の大規模製造技術について、(株)クラリアント触媒と共同研究中
- ・ 本研究で得られたカプセル触媒技術の応用について、民間企業2社(守秘義務有り)と共同研究中。
- ・ 新規低温メタノール技術について、日揮ら二社と実用化準備中
- ・ タイヤ企業とメタン+CO₂からのタイヤ原料モノマー合成を共同研究している。
- ・ JST 未来社会創造事業・「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域に新規採択された。テーマ名「二酸化炭素からの新しい Gas-to-Liquid 触媒技術」(代表：椿範立)、2017年11月からスタート。

② 社会還元的な展開活動
なし

§ 7. 研究期間中の活動

(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2013年10月25日	日中石炭 C1 化学シンポジウム pre-seminar	富山大学工学部	30	第12回日本—中国石炭・C1化学シンポジウムに付随したセミナー。
2015年12月9日	触媒学会地区講演会	富山大学水素同位体研究センター	60	エネルギー・環境に関して三つの講演をアレンジした。
2017年5月24日	高岡市民講座: バイオマス産業について	高岡市役所	100	バイオマスからのエネルギー製品、化学品の製造について講演した。