

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2013～2015

課題番号：25289286

研究課題名（和文）階層構造を持つミクロ-メソ多孔性複合材料の創成とその触媒機能の解明

研究課題名（英文）Generation of novel hierarchical microporous and mesoporous composite materials and elucidation of their catalytic functionality

研究代表者

石原 篤 (Ishihara, Atsushi)

三重大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：60212908

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000 円

**研究成果の概要（和文）：**ゲル骨格補強法大細孔径シリカと二層の階層構造を有するゼオライト含有シリカ-アルミニウムを組み合わせることにより、新しいミクロ-メソ-メソの三層構造を有する触媒を調製し、その触媒反応特性を明らかにした。これを用いた油脂の接触分解を検討した結果、原料の2層構造触媒よりも高活性が得られた。ヘキサメチルジシロキサンと無水酢酸の組み合わせが有効であり、焼成後細孔容積5cm<sup>3</sup>/g、細孔径40nmの大きな細孔を持つシリカを得ることができた。細孔径の異なる触媒を作製し、CPP法によりVGOとARの接触分解を検討した結果、VGOでは細孔径の影響が顕著であったが、ARでは細孔径の影響が極めて小さいことが分かった。

**研究成果の概要（英文）：**Zeolite containing mesoporous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with three layered-hierarchical structures were prepared using the gel skeletal reinforcement methods. Catalytic cracking of soybean oil was performed using Curie point pyrolyzer (CPP) which was demonstrated as a promising method for estimation of processing of heavy hydrocarbon resources. It was found that the multi/single branch ratios and conversion were improved with increasing hierarchical structure because the catalysts had the larger space.

The gel skeletal reinforcement (GSR) method was developed to prepare silica-aluminas (GSR-SA) with different sizes of large mesopores. The effects of mesopore sizes of catalysts on catalytic cracking of vacuum gas oil (VGO) and atmospheric residue (AR) by CPP method were investigated using the mixed catalysts with zeolite and GSR-SA. It was found that the conversions of VGO increased with increasing pore size of catalysts while the effect of pore size on the conversion of AR was only slight.

研究分野：触媒化学

キーワード：石油精製 メソ細孔 階層構造 ゼオライト 接触分解 重質炭素資源 油脂 高オクタン価ガソリン

### 1. 研究開始当初の背景

重質炭素資源である減圧軽油(VGO)や常圧残油(AR)、さらにバイオマスなどの巨大分子を、触媒を用いて処理するためには、ミクロ孔を有する物質だけでは不十分で、十分に発達した大きなメソ細孔を有する物質の開発が不可欠である。我々はゲル骨格補強法を開発し、大きな細孔容積と細孔径を持つ非晶質シリカおよびシリカ-アルミナの調製に成功した。この物質の平均細孔直径は 30nm、細孔容積 3.00cm<sup>3</sup>/g であり、600°C のような比較的高い温度での焼成を経た物質としては、我々の知る限り最も大きなものである。また、ミクロ孔とメソ孔の階層構造を持つゼオライト含有シリカおよびシリカ-アルミナの調製に成功した。

近年、石油などの化石燃料にかわる液体燃料製造法として、油脂のエステル交換からバイオディーゼル(FAME)を製造する方法が注目されているが、副生成物として多量のグリセリンが生成する問題がある。油脂から燃料油を製造する方法として、エステル交換の他には水素化分解と接触分解が考えられる。エステル交換では軽油留分相当のメチルエステルが得られるが、水素化分解では、適当な触媒を用いることにより、良質の軽油あるいはガソリン留分を得ることができる。油脂の接触分解では芳香族が豊富なガソリン留分を得ることができる。

我々はこれまでの検討によりミクロ-メソの階層構造を持つゼオライト含有シリカ-アルミナ触媒がドデカン、VGO、AR の接触分解に有効であることを報告してきた。また、キュリー・ポイント・パイロライザー(CPP)法が重質炭素資源の接触分解の評価に有効であることも報告してきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、上記の二つの要素技術をさらに発展させるとともに、それらを組み合わせることにより、より複雑な多層の階層構造を持つミクロ-メソ多孔性複合材料の創成とそれらの用途の開発を目指した。特に減圧軽油、常圧残油あるいは油脂などの巨大分子の接触分解に有効な触媒に着目し、研究を進めた。接触分解の検討のため、従来からの流通式反応装置に加え、CPP 法の開発を進め、油脂などのバイオマスも含めた重質炭素資源の高付加価値物質への処理技術を検討した。

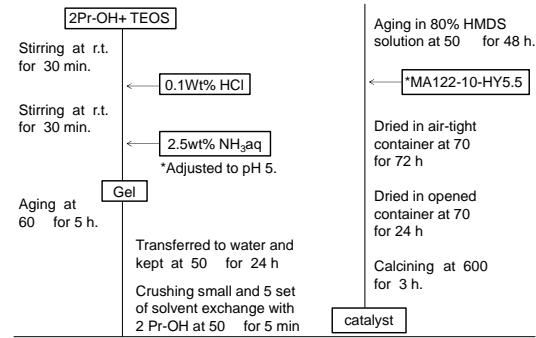
### 3. 研究の方法

二層構造の触媒は、試薬にテトラエチルオルソシリケート(TEOS)、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド(ASB)、リンゴ酸(MA)、ゼオライト(JRC-HY5.5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5.5))を用い、ミクロ孔のゼオライトとメソ孔のシリカ-アルミナ触媒を作製した。60 °C で 24 時間乾燥後、600 °C で 3 時間焼成した。三層構造の触媒は、Fig. 1 に示した Flowchart に従い、TEOS(シリカ剤)とヘキサメチルジシロキサン(HMDS、補強剤)を用いたゲル

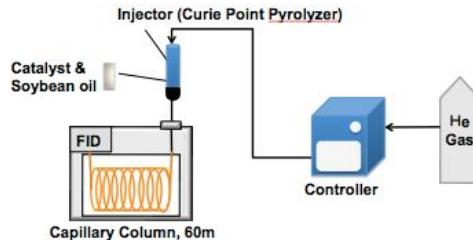
骨格補強法(GSR)で作製したゲルに上記の二層触媒を加えることにより作製した。50 °C でエーティング、70 °C で密封乾燥後、600 °C で 3 時間焼成した。

触媒の表記方法は、MA122-10-HY5.5(50)を例に挙げると、MA がリンゴ酸の略称、122 がリンゴ酸/TEOS 比 × 100、10 がマトリックス成分中のアルミナ含量 wt%、HY5.5 (50) がゼオライトの種類およびゼオライトの含量 wt% を示す。三層構造触媒の表記は、GSR で始まる。いずれの階層構造触媒にも名前の最後に触媒中のゼオライト含有量(wt%)を数値で示した。

VGO、AR および大豆油の接触分解を、CPP 法を用いて行った。CPP 法の反応装置図を Fig. 2 に示す。0.20mg の油脂、VGO あるいは AR と 1.50 mg の触媒をパイロホイールに加え、He キャリアー 0.45MPa、500°C、5 秒の条件で反応させ、生成物を直接 GC-FID で分析した。



**Fig. 1** Flowchart for preparation of three-layered catalyst using the gel skeletal reinforcement.

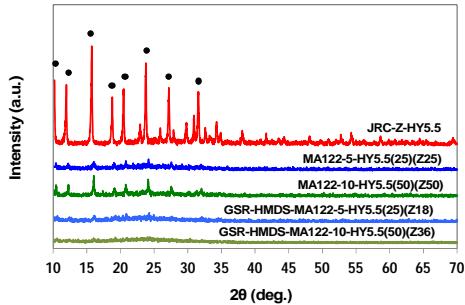


**Fig. 2** Apparatus for catalytic cracking of soybean oil using a curie point pyrolyzer.

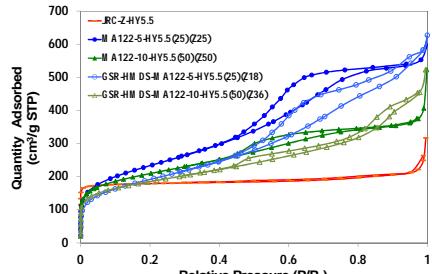
### 4. 研究成果

#### (1) 三層構造触媒のキャラクタリゼーション

作製した触媒の XRD 測定の結果を Fig. 3 に示す。ゼオライトのピークがいずれの触媒でも確認でき、ゼオライトの結晶構造が維持されていることが示された。Fig. 4 に N<sub>2</sub> 吸脱着測定における吸着等温線を示す。三層構造の触媒では段階的なヒステリシスがみられ、大きさの違う 2 種類のメソ孔が存在していることが示唆された。階層構造をもつ触媒はメソ細孔を有するため、ゼオライト単独に比べて、全表面積、細孔容積および細孔直径が大きくなっている (Table 1)。特に三層触媒ではメソ孔の分布を示す BJH プロットにおいて二つのピークが見られ、ゼオライトのミクロ孔と合わせて三層を形成していることが確かめられ



**Fig. 3** XRD patterns of zeolite simple, two-layered catalysts and three-layered catalysts.



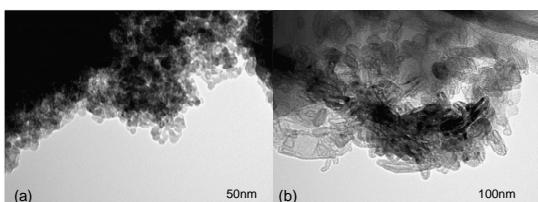
**Fig. 4** Adsorption and desorption isotherms of zeolite simple, two-layered catalysts and three-layered catalysts.

**Table 1** Pore properties of catalysts obtained by N<sub>2</sub> adsorption and desorption measurement

Catalyst	BET			BJH		
	SA*	PV*	PD*	SA*	PV*	PD*
JRC-Z-HY5.5	731	0.41	2.26	35	0.16	3.72
MA122-5-HY5.5(25)(Z25)	847	0.89	4.20	548	0.71	4.78
MA122-10-HY5.5(50)(Z50)	747	0.64	3.43	267	0.48	3.72
GSR-HMDS-MA122-5-HY5.5(25)(Z18)	696	0.91	5.25	514	0.82	4.78(10.0)
GSR-HMDS-MA122-10-HY5.5(50)(Z36)	670	0.78	4.65	265	0.57	3.72(12.0)

\*:SA = Surface area, PV = Pore volume, PD = Pore diameter;

( ) = Pore diameter of meso pore



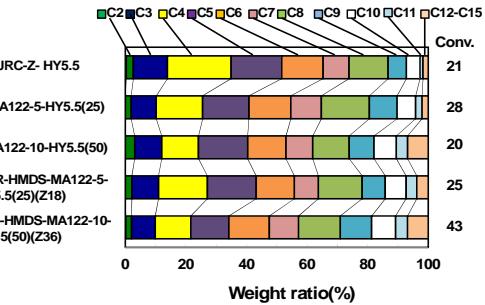
**Fig. 5** TEM images of samples:

(a)GSR-HMDS(1)-MA122-5-HY5.5(25)(Z18),  
(b)GSR-HMDS(1)-MA122-10-HY5.5(50)(Z36)

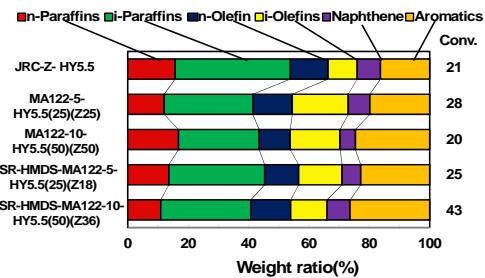
た。三層触媒のTEMイメージをFig. 5に示す。リング状に見える二層触媒をGSR法で得られるより大きな粒子が取り囲んでいる様子が見られる。

## (2) CPP 法を用いたゼオライト含有三層構造触媒による大豆油の接触分解反応の解析

作製した各触媒による油脂の接触分解を、CPP法を用いて行った結果をFig. 6, Fig. 7およびTable 2に示す。いずれの階層構造を持つ触媒の場合もゼオライト単独と比較してC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のガス



**Fig. 6** Carbon number distribution of all the products in catalytic cracking of SBO using zeolite simple, two-layered catalysts and three-layered catalysts.



**Fig. 7** Selectivity for paraffins, olefins, naphthenes and aromatics in catalytic cracking of SBO using zeolite simple, two-layered catalysts and three-layered catalysts.

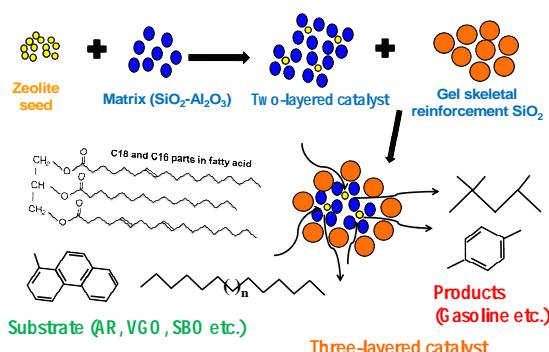
**Table 2** Product distribution, conversion and parameters of gasoline fraction in catalytic cracking of SBO using layered catalysts.

Catalyst	Products distribution (wt.%)			Parameters in gasoline fraction				
	C1-C4	C5-C11	Gasoline	Conv.	Olefin / Iso- / Paraffin n-	Multi / single branch m/s		
JRC-Z-HY5.5	35	63	2	21	0.36	4.79	0.20	90
MA122-5-HY5.5(25)	25	72	2	28	0.81	4.28	0.39	92
MA122-10-HY5.5(50)	24	68	8	20	1.00	4.04	0.35	94
GSR-HMDS(1)-MA122-5-HY5.5(25)(Z18)	27	69	4	25	0.61	4.82	0.32	91
GSR-HMDS(1)-MA122-10-HY5.5(50)(Z36)	22	71	8	43	0.68	3.86	0.37	90

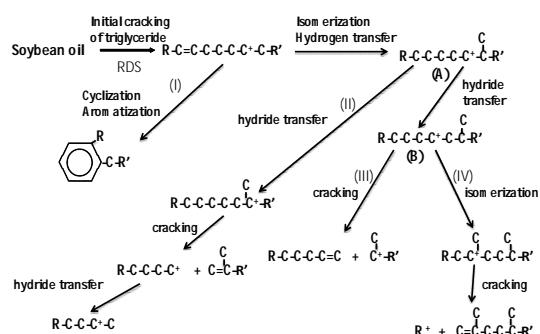
成分への選択性が低くなり、C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>のガソリン留分が増加し、活性が向上した。これは細孔径が大きいため、反応基質だけでなく生成物分子の拡散が促進され、ゼオライトによる過分解が抑制されたためと考えられる。また、Fig. 7のパラフィン、オレフィン、ナフテン、芳香族(PONA)分布より、芳香族の選択性が階層構造とすることで向上しており、特に三層構造とすることで芳香族選択性が25%まで向上した。三層でゼオライト含有量を多くしたGSR-HMDS(1)-MA122-10-HY5.5(50)(Z36)触媒を用いた場合、転化率も43%まで増加した。ガソリン留分特性では、階層構造触媒ではOlefin/Paraffin比が高く、多分枝/单分枝比(Multi/single branch m/s比)が0.3以上の大きな値をとり、高い転化率と関連して多分枝生成物の収率が向上した。

Scheme Iに三層構造触媒の構造モデルを示す。大きな分子が、触媒中を移動するときにはミクロ孔からなる物質では拡散に影響を与えるた

**Scheme I** Structure of a three-layered catalyst and cracking mechanism



**Scheme II** Reaction routes of carbenium ion with a double bond in catalytic cracking of soybean oil

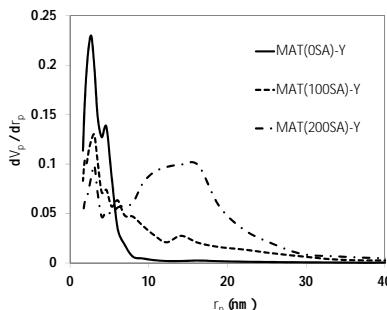


め、触媒の入り口が大きい方が反応に有利である。また、生成物が触媒から出るときも外側になるにつれて大きくなる構造が過分解を抑制できるので有利である。多分枝生成物は、分枝のない物質や単分枝生成物よりも分解されやすいので、触媒のこのような構造が多分枝生成物の収率向上に必要となる。

Scheme II に油脂の接触分解経路を示す。油脂のアルキル鎖には二重結合があり、芳香族の生成に有利である。また、二重結合の存在はカルベニウムイオンの生成に有利であるため、分枝生成物の生成にも有利である。多分枝生成物を生成するために必要な中間体(B)の濃度が高くなるため、多分枝/単分枝比が多くの触媒で0.30を超えたと考えられる。

### (3) ゲル骨格補強法シリカ-アルミナ - ゼオライト混合触媒のキャラクタリゼーションと CPP 法による VGO および AR の接触分解反応の解析

Y ゼオライトを用いた混合触媒の XRD パターンより、いずれの混合触媒でも Y ゼオライトの結晶構造が維持されていることが分かった。本研究で用いた触媒の窒素吸着測定における BJH プロットを Fig. 8 に示す。ゲル骨格補強法の補強剤を増加させることにより、メソ細孔の細孔容積と細孔径が大きく増加していることが分かる。MAT-(200SA)-Y ではメソ細孔径が約 30nm を示し、細孔容積は  $1.85 \text{ cm}^3/\text{g}$  に達した。



**Fig. 8** BJH pore-size distribution of Y series catalysts.

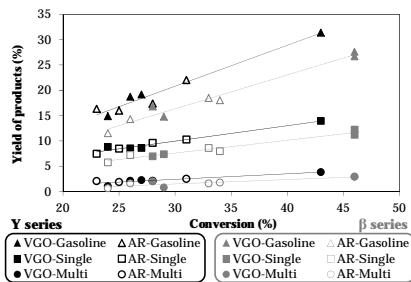
これらを用いて CPP 法により VGO および AR の接触分解を検討し、ガスおよびガソリン生成物の選択性およびガソリン留分の特性を Table 3 に示す。まず VGO の接触分解ではゼオライト単独よりも混合触媒とした方が、ガスおよびガソリン生成物への収率が高く、細孔容積および細孔径の増加にともない、転化率の増加が確認された。最も細孔径の大きな触媒 MAT(200SA)-Y を用いた場合に VGO の転化率は 43%まで增加了。一方、AR の場合には、細孔径の変化による大きな転化率の変化が認められなかった。このことから、VGO の反応においては細孔径を大きくすることによる拡散性の向上が転化率に大きく影響したものと考えられる。これに対して、AR の反応では物質の拡散の影響が出ておらず、これは AR では沸点が反応温度  $500^\circ\text{C}$  よりも高温の物質を多く含むことが影響している可能性がある。

生成物の炭素数分布よりゼオライト単独では低分子量生成物が多く、過分解が進行していることが分かる。一方、混合触媒では細孔径の大きさの生成物選択性に及ぼす影響は小さく、いずれもガソリン選択性の増加を示した。生成物の PONA 分布から、酸点密度が高いゼオライト単独では水素移行反応が著しく、パラフィン選択性が高いが、混合触媒では酸点密度の低下にともない、パラフィンは減少し、オレフィンと芳香族の増加が確認された。VGO および AR のいずれの反応でもこれらの選択性に混合触媒間での大きな変化が見られなかった。このことからメソ細孔の大きさは生成物分布そのものにはあまり影響を与えない、ゼオライトの反応性が生成物分布に与える影響が大きいことが示唆された。Table 3 において、ガソリン留分中の iso-/n-比をゼオライト単独と比較すると、混合触媒では低下がみられた。逆に多分枝生成物と単分枝生成物の比を表す m/s 比は混合触媒において増加していることが分かる。

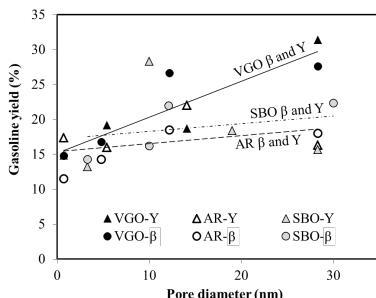
Fig. 9 に転化率に対してガソリン収率、単分枝生成物収率および多分枝生成物収率をプロットした。このプロットから VGO と AR のプロットが同じ触媒系を用いた場合に同じ直線上にのり、同じ転化率を得た時には同じ量のガソリンが得られている。このことは、クラッキングの選択性がゼオライトの種類

**Table 3** Product distribution and catalytic properties of Y series catalysts

Catalyst	Products distribution (wt.%)				Conv. (%)	Parameters in gasoline fraction		
	C1-C4	Gasoline (C5-C11)	C12-	Olefin / Paraffin		iso- / n-	Multi / single branch	RON
VGO-Y-Zeolite	36	62	2	24	0.12	7.33	0.12	87
VGO-MAT(0SA)-Y	28	71	2	27	0.45	6.33	0.26	90
VGO-MAT(100SA)-Y	27	72	1	26	0.46	5.89	0.25	90
VGO-MAT(200SA)-Y	25	73	2	43	0.43	6.71	0.27	90
AR-Y-Zeolite	38	62	0.3	28	0.32	9.53	0.22	89
AR-MAT(0SA)-Y	31	69	0.5	25	0.44	7.18	0.22	91
AR-MAT(100SA)-Y	27	71	2	31	0.49	6.91	0.24	91
AR-MAT(200SA)-Y	28	71	1	23	0.57	5.92	0.28	91



**Fig. 9** Effects of conversion on yields of gasoline in catalytic cracking using  $\beta$  and Y series.



**Fig. 10** Effects of pore diameter on yields of gasoline in catalytic cracking of VGO and AR using  $\beta$  and Y series catalysts.

に強く依存していることと、マトリックスの存在が活性に強く影響していることを同時に示している。合わせて示した  $\beta$  ゼオライト系の結果でも同様のことが言える。同じ転化率で比べた場合、Y 系を用いた場合に高いガソリン収率が得られるので、このことはゼオライトのミクロ孔の大きさを反映していると考えられる。

Fig. 10 に細孔径に対してガソリン収率をプロットした。先に述べたように VGO では細孔径の増加に伴い収率の向上が見られるが、AR では見られず、原料の沸点範囲の違いを反映していると思われる。 $\beta$  ゼオライト系でも類似の傾向がみられるが、AR の反応では細孔径の増加に伴いわずかな増加がみられることから、1 次分解後の反応性の違いが影響しているかもしれない。Fig. 10 に大豆油(SBO)の結果をあわせて示した。この場合も AR の結果に類似した反応性を示していることが分かる。すなわち細孔径に対してガソリン収率の向上が Y ゼオライト系では見られず、逆に減少している。これはより大きな細孔に比べてより小さな細孔の吸着能力の

大きさを反映している可能性がある。一方、 $\beta$  ゼオライト系では、細孔径に対してわずかなガソリン収率の向上が見られ、この場合も AR 同様 1 次分解後の反応性の違いが関係している可能性がある。SBO は分子量の大きさから沸点範囲としては VGO より AR に近いと考えられるが、Fig. 10 の細孔径の影響が AR の反応性に近いものとなったと考えられる。しかし、SBO は分解しやすいエステル結合が含まれるので、1 次分解で低分子量生成物が生成した後の反応性が AR よりも高く、特に直鎖の脂肪族の反応性が  $\beta$  ゼオライト系で高いことも反応結果に影響している可能性がある。

## 5 . 主な発表論文等

### [雑誌論文](計 14 件)

Atsushi Ishihara, Hiroaki Oono, Tadanori Hashimoto, Hiroyuki Nasu, Preparation of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts by gel skeletal reinforcement using hexamethyldisiloxane (HMDS) and acetic anhydride and aluminum tri-sec-butoxide (ASB) systems and elucidation of their catalytic cracking properties as matrices, *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有、in press 2016.

Tadanori Hashimoto, Honami Ohta, Hiroyuki Nasu and Atsushi Ishihara, Preparation and Photocatalytic Activity of Porous  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  polymorphism, *International Journal of Hydrogen Energy*, 査読有、41(2016)7388-7392.

DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.03.109

T. Sonthisawate, T. Nakanishi, H. Nasu, T. Hashimoto, A. Ishihara, Catalytic cracking reaction of vacuum gas oil and atmospheric residue by zeolite-containing microporous and mesoporous composites using Curie point pyrolyzer, *Fuel Processing Technology*, 査読有、142 (2016) 337-344.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.10.016>

A. Ishihara, T. Imai, T. Hashimoto, H. Nasu, Hydrothermal gasification of phenol water on novel carbon-supported Ni catalysts prepared by the sol-gel method using tartaric acid and alminum tri-sec-butoxide, *Fuel Processing Technology*, 査読有、136 (2015) 34-40.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.040>

A. Ishihara, K. Imanishi, T. Hashimoto, H. Nasu, Effects of Types of Metal Oxides on Hydrothermal Gasification of Phenol over Novel Metal Oxide-Carbon Composite Supported Ni Catalysts Prepared by Sol-Gel Method, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 査読有、58 (2015) 302-311.

<http://dx.doi.org/10.1627/jpi.58.302>

A. Ishihara, K. Kimura, T. Hashimoto, H. Nasu, Catalytic Cracking of VGO by Zeolite-Kaolin Mixed Catalysts Using Curie Point Pyrolyzer, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 査読有、58

(2015) 169-175.

<http://dx.doi.org/10.1627/jpi.58.169>

A. Ishihara, D. Kawaraya, T. Sonthisawate, K. Kimura, T. Hashimoto, H. Nasu, Catalytic Cracking of Soybean Oil by Hierarchical Zeolite Containing Mesoporous Silica-Aluminas Using a Curie Point Pyrolyzer, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 査読有、396 (2015) 310-318.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2014.10.010>

A. Ishihara, S. Tanaka, M. Aiba, T. Hashimoto, H. Nasu, Preparation of Alumina-Supported Cobalt-Molybdenum Catalysts by Sol-Gel Method and Hydrodesulfurization Activities, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 査読有、58 (2015) 55-63.

<http://dx.doi.org/10.1627/jpi.58.55>

石原 篤, 接触分解触媒のための新しいメソ孔材料の調製とそれらの重質炭素資源接触分解, 触媒, 査読無、57, 87-93, 2015.

Atsushi Ishihara, Naoya Fukui, Hiroyuki Nasu, Tadanori Hashimoto, Hydrocracking of soybean oil using zeolite-alumina composite supported NiMo catalysts, *Fuel*, 査読有、134 (2014) 611-617.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.004>

Atsushi Ishihara, Takanori Wakamatsu, Hiroyuki Nasu, Tadanori Hashimoto, "Preparation of amorphous silica-alumina using polyethylene glycol and its role for matrix in catalytic cracking of n-dodecane", *Applied Catalysis A: General*, 査読有、478 (2014) 58-65.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.016>

Atsushi Ishihara, Kentarou Kimura, Tadanori Hashimoto, Hiroyuki Nasu, "Catalytic Cracking of VGO by Hierarchical Y Zeolite Containing Mesoporous Silica-Aluminas Using a Curie Point Pyrolyzer", *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 査読有、57 (1), 34-46 (2014).

<http://dx.doi.org/10.1627/jpi.57.34>

Atsushi Ishihara, Tomohiro Itoh, Hiroyuki Nasu, Tadanori Hashimoto, Takao Doi, "Hydrocracking of 1-methylnaphthalene /decahydronaphthalene mixture catalyzed by zeolite-alumina composite supported NiMo catalysts", *Fuel Process. Technol.*, 査読有、116 (2013) 222-227.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.001>

Atsushi Ishihara, Hitoshi Aoki, Tadanori Hashimoto, Hiroyuki Nasu, "Hydrothermal Gasification of Phenol Water on Novel Carbon-Supported Ni Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method Using PEG", *J. Jpn. Inst. Energy*, 査読有、92, 687. -694. (2013).

### [学会発表](計8件)

A. Ishihara, et al., Catalytic Cracking of Soybean Oil by Different Hierarchical Zeolite Containing Mesoporous  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_5$  Using a Curie Point Pyrolyzer, (Oral), ACS, National Meeting, Div. Energy Fuels, Aug. 16<sup>th</sup> 2015,

Boston (USA).

A. Ishihara, et al., Catalytic Cracking of Heavy Oils by Hierarchical Zeolite Containing Mesoporous Silica-Aluminas with Large Mesopore Using Curie Point Pyrolyzer, (Oral), ACS, National Meeting, Div. Energy Fuels, Aug. 17<sup>th</sup> 2015, Boston (USA).

A. Ishihara, et al., Estimation of catalytic cracking reaction of model compounds using zeolite-containing hierarchical silica and silica-alumina catalysts by Curie point pyrolyzer, Pacificchem Dec. 16<sup>th</sup> 2015, Honolulu, USA.

A. Ishihara, et al., Catalytic cracking of soybean oil by three-layered hierarchical zeolite containing mesoporous  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_5$  using a Curie point pyrolyzer, ZMPC2015, Jun. 29<sup>th</sup> Sapporo Convention Center, Sapporo, Hokkaido.

A. Ishihara, et al., Elucidation of Catalytic Cracking of Soybean Oil by Zeolite-Mesoporous Oxides Composites Using Curie Point Pyrolyzer, (Oral), The 13th China-Japan Coal and C1 Chemistry Symposium, Sept. 1<sup>st</sup> 2015, Dhunghang (China).

A. Ishihara, et al., "Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil by Hierarchical Zeolite Containing Silica-Aluminas Using Curie Point Pyrolyzer", (Oral), ACS National Meeting, Aug. 14<sup>th</sup> 2014, San Francisco (USA).

A. Ishihara, et al., "Catalytic Cracking of Soybean Oil by Hierarchical Zeolite Containing Mesoporous Silica-Aluminas Using a Curie Point Pyrolyzer", (Oral), Div. Fuel Chem., ACS, 246th National Meeting, Sept. 9<sup>th</sup> 2013, Indianapolis (USA).

A. Ishihara, et al., "Hydrocracking of Soybean Oil Using Zeolite-Alumina Composite Supported NiMo Catalysts", (Oral), Div. Fuel Chem., ACS, 246th National Meeting, Sept. 11<sup>th</sup> 2013, Indianapolis (USA).

### [その他]

ホームページ等

<http://kyoin.mie-u.ac.jp/profile/1451.html>

### 6. 研究組織

#### (1)研究代表者

石原 篤 (ISHIHARA, Atsushi)

三重大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 60212908

#### (2)研究分担者

那須弘行 (NASU, Hiroyuki)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 20189179

#### (3)研究分担者

橋本忠範 (HASHIMOTO, Tadanori)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 10271016