

研 究 報 告 書

「固体ルイス酸による高効率バイオマス変換：植物由来の炭化水素類の必須化学資源化」

研究タイプ：通常型

研究期間：平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研 究 者：中島 清隆

1. 研究のねらい

植物由来の炭化水素類を石油に代わる化学資源として活用できれば、持続可能な炭素循環型社会を構築することができる。本研究ではバイオマス由来の含酸素炭化水素類から、化石資源に依存しているエンジニアリングプラスチックなどの必須化学品原料を、環境低負荷な化学プロセスで獲得するための基盤技術の構築を目的としている。具体的には、分離回収にエネルギーを必要とせず繰り返し利用可能な固体触媒を用いて、木質系バイオマスを構成する単糖類（グルコース、キシロースなどの 5 単糖・6 単糖）や、バイオディーゼル燃料合成/油脂化学工業にて副生する余剰のグリセロールを原料とし、フルフラール類・有機酸へと高効率で変換する化学反応系を構築する。得られたフルフラール類・有機酸は、既存の触媒反応プロセスと組み合わせることによりプラスチックを含む必須化成品全般の代替資源として利用可能となる。近年、木質系バイオマス（セルロース、ヘミセルロース）を単糖へと変換するプロセス（糖化反応系）が飛躍的に発展しており、この糖化技術と本研究の成果を組み合わせることで、植物を原料とした化学品合成の基盤経路が提案できる。

本研究のキーテクノロジーは、環境低負荷バイオリファインリーを達成するための固体触媒の創出にある。プロジェクト開始段階から、ターゲットとなる反応系に対して水中で機能する固体ルイス酸が有効であることを見出しているが、複雑で多彩な併発反応を伴う糖変換反応を実用レベルで高度に制御した触媒材料および反応系の創生には至っていなかった。そこで、既存の固体ルイス酸の構造解析と基本的な触媒作用の解明に取り組み、その高機能化・高性能化や新規触媒群の開発を進めることにより、バイオマス資源を原料とした環境低負荷と高い効率を併せ持ったバルクケミカル、ファインケミカル合成の基礎を構築する。

2. 研究成果

(1) 概要

本課題の基盤テーマとなっている Phosphate/TiO₂ を用いて、グルコースからの HMF 合成およびトリオースからの乳酸合成に有効な Phosphate/TiO₂ による液相反応系を構築した。ターゲットを主に HMF 合成に絞り、まず他のルイス酸には見られない高い HMF 選択率発現の機構解明に取り組んだ。赤外プローブ分光法による詳細な表面解析により、導入したリン酸部位がルイス酸によって活性化された反応分子と水素結合を形成しており、これが分子間副反応を大幅に抑制していることが示唆された。また、重水素交換グルコースを用いた反応機構解析を進め、Phosphate/TiO₂ では一般的に提案されているフルクトースを中間体としたヒドリド移動・脱水反応ではなく、ジカルボニル化合物である 3-デオキシグルコソンを經由するグルコースの直接脱水反応によって進行することを見出した。さらに副反応に寄与する反応性の

高い中間体と基質・生成物の接触を阻害するため、Phosphate/TiO₂ 表面にテフロン骨格を持つ疎水性官能基の導入と、生成した HMF を触媒が存在する水相から速やかに抽出できる有機溶媒を添加したところ、高濃度グルコース水溶液からも高い選択率で HMF を合成できることが分かった。

新規固体酸を開発するため、高表面積なシリカ担体表面にルイス酸サイトとなる遷移金属種を高分散固定した担持型ルイス酸触媒と、ゾルゲル法や溶液沈殿法に基づいた高表面積を持つ単純または複合酸化物触媒の調製を検討した。前者について、前周期遷移金属にターゲットを絞って検討したところ、シリカ担持チタン触媒が有機合成反応のひとつである向山アルドール反応に高活性を示すことを見出した。一方、単純酸化物ではアルミナが固体ルイス酸として水中でも機能しグルコースからフルクトースを高効率で生成することが分かり、複合酸化物では WO_x/ZrO₂ 触媒がブレンステッド酸とルイス酸を併せ持ち、トリオースからの乳酸合成に高活性を示すことを確認した。

挑戦的なテーマとして設定した“グリセロールを原料とした乳酸のワンポット合成”を可能にする固体触媒を創生するため、貴金属ナノ粒子を担持した固体ルイス酸触媒を調製し、グリセロール水溶液からの乳酸合成活性を評価した。様々な固体ルイス酸および貴金属ナノ粒子の組み合わせを検討したところ、白金ナノ粒子を固定した酸化チタンが、酸素を酸化剤とした条件下においてグリセロールから乳酸を効率よく合成できることを発見した。

(2) 詳細

研究テーマ1: Phosphate/TiO₂ の水中触媒作用の解明と高機能化(原著論文 No.1, 4, 5)

Phosphate/TiO₂ は水中で機能するルイス酸サイトを有し、グルコース水溶液からの HMF 合成に高活性を示す。Phosphate/TiO₂ の HMF 選択率とリン酸導入量のあいだには明確な相関性が確認されており、赤外ブローブ分光法を中心とした様々な表面分析と触媒活性の結果を組み合わせることにより、リン酸の役割について検証した。トリオースを用いた表面分析を進めたところ、ルイス酸によって活性化された糖基質は近傍のリン酸部位と水素結合を形成する。リン酸導入による選択率向上と連動して反応速度の低下が起こっており、この変化は導入したリン酸と基質のあいだの水素結合形成に由来すると考えた。すなわち、水素結合形成によって分子内反応の反応速度を低下させるため、HMF や乳酸のような目的物の生成速度は低下するが、一方で副生成物を誘発する分子間反応は水素結合形成によってそれ以上に大きく阻害される。この結果、Phosphate/TiO₂ による糖変換では TiO₂ に比べて反応速度は低下するものの、目的生成物の収率・選択率が大きく向上したと考えた。

次に、Phosphate/TiO₂ の高い HMF 収率を明らかにするため、2 種類の同位体交換グルコース(C1 位および C2 位)を用いて Phosphate/TiO₂ の HMF 生成機構を検討した。Phosphate/TiO₂ はフルクトースからの HMF 生成反応に対して活性が低い。よって Phosphate/TiO₂ による HMF 合成では、一般的に提案されているフルクトースを中間体とした経路で反応が進行していないと推察された。酸触媒によるグルコースからの HMF 合成の代表的な反応メカニズムは、グルコースからフルクトースへのヒドリド移動とフルクトースの脱水反応で構成される逐次反応である。水中機能ルイス酸触媒である金属錯体(Sc(OTf)₃)では、ヒドリド移動・脱水反応で HMF が生成しているが、Phosphate/TiO₂ はフルクトースを経由しない

直接脱水反応でグルコースから HMF を生成することを見出した。さらに、この脱水反応の反応性中間体である 3-デオキシグルコソン(直鎖状のジカルボニル化合物)が酸化チタン表面で生成していることを固体 NMR によって観測できた。グルコースから HMF を直接合成できる固体ルイス酸はなく、フルクトースの脱水を促進するためのブレンステッド酸の添加が必須である。しかし、Phosphate/TiO₂ は単一の固体触媒によってグルコースから HMF を合成できる。この特性は、チタン由来のルイス酸が糖の脱水反応を促進できることに起因していた。

上記のメカニズム解明により、反応中間体として活性なジカルボニル化合物である 3-デオキシグルコソンが触媒表面で生成することが確認されており、この中間体の副反応への寄与を低下させることが触媒活性の更なる向上に寄与すると考えた。そこで、副反応に関与する基質の親水的な性質に着目し、固体表面での定常的な吸着量を低下させることを検討した。具体的には、①Phosphate/TiO₂ 表面にフルオロカーボンなどの疎水性官能基を導入すること、②水溶液に HMF を抽出する有機溶媒(2-sec-butylphenol, SBP)を添加することによって、副反応の更なる抑制を図った。抽出溶媒である SBP は水にまったく混和することがないこと、さらに SBP によって抽出された HMF は水-ヘキサン溶媒と混合することによって熱処理を経ずに水相へ再抽出できることが大きな利点である。疎水化した Phosphate/TiO₂ を高濃度(10wt%)グルコース水溶液と SBP と混合加熱すると、高いグルコース転化率(72%)および HMF 選択率(73%)を示した。この反応系は既報の THF-水系よりも HMF の分離回収が有利なだけでなく、高濃度のグルコース水溶液からでも高選択的に HMF を合成できることが大きく進歩した部分である。

Phosphate/TiO₂ の水中におけるルイス酸触媒作用は本課題の中心に位置づけされており、その基礎研究は本研究期間を通して飛躍的に進歩した。反応メカニズム解析を含む機構解明に加え、それら基礎研究の結果を受けてその触媒性能の更なる高機能化も達成できた。よって、当初の計画に沿って研究が進捗して目的を達成できたと評価している。

研究テーマ 2: ルイス酸性チタン種を高分散固定した担持型固体触媒の開発(原著論文 No.2, 3)

反応性をコントロールしたチタンアルコキシド誘導体を含浸法によりシリカ表面に担持することによって、ルイス酸性チタン(4 配位チタン種)が高分散固定されたシリカ担持型チタン触媒を開発した。シリカ表面のチタン種は 4 配位構造となっていること、さらに水中ルイス酸サイトとして機能することが確認されており、糖変換反応の重要な素反応となっている水中ヒドリド移動反応(ピルブアルデヒドからの乳酸生成)や有用な水中有機合成反応のひとつである向山アルドール反応に高活性を示した。さらに、触媒表面のシラノールを利用して疎水性アルキル基を固定することによって水溶液内における疎水性反応基質の吸着が大幅に促進されることを見出し、その疎水化触媒は界面活性剤フリーな向山アルドール反応にも極めて高い触媒活性を示した。このようなシリカ表面を基本として触媒活性サイト(ルイス酸サイト)と基質吸着場(疎水性官能基の導入)を自在にデザインできる設計技術は、従来の酸化触媒調製と一線を画している。疎水性シリカ担持チタン触媒による向山アルドール反応系は、触媒表面の精密制御によって特定の反応に有効な固体触媒の開発例だと考えている。

シリカ担持チタン触媒は目的とした糖変換に対しては有効でなかったが、一方では酸化チタン表面に形成される配位不飽和サイトの構造規定に対して重要な知見を与えている。よっ

て、有用な固体触媒設計の技術を確立させるためには、バルク触媒と担持型触媒の研究が相乗的に進歩することが必要である。チタン以外にもルイス酸として有効なニオブ、ジルコニアの導入や、孤立・高分散担持ではなくクラスター状担持なども継続して検討している。研究計画に従い触媒調製法の確立という観点では目的を達成しているが、糖変換に対して有用な固体触媒とするためにはまだいくつかのハードルがあり、更なる継続検討が必要である。

研究テーマ3:単純酸化物および複合酸化物ルイス酸の開発

糖変換に有用な低結晶性酸化物を開発するため、水熱合成法、錯体重合法、沈殿法をベースにして多様な単純酸化物(Sc_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3)および複合酸化物(WO_3/TiO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, WO_3/ZrO_2 , $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , YNbO_4 , LaNbO_4 , YbNbO_4 , AlNbO_4)の合成を検討した。例えば、ゾル-ゲル反応によって合成した第13族酸化物(Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3)が水中ルイス酸特性を示した。 Ga_2O_3 および In_2O_3 は、低濃度であるが水溶性を示すため糖変換用固体酸としての使用は難しい。一方、 Al_2O_3 は非水溶性の酸化物であり、安定な水中機能固体ルイス酸性質を示す。 Al_2O_3 表面の強酸性ルイス酸は水溶液中で失活するが、弱酸性ルイス酸は水中でも糖変換のための活性サイトとして機能した。 Al_2O_3 をグルコース水溶液に加えて加熱撹拌すると、フルクトースのみが生成物として得られ、HMFはほとんど得られなかった。さらに、リン酸固定した Al_2O_3 触媒は、15%以下の低いグルコース転化率領域に限定されるが70–80%の高いフルクトース選択率を示した。

複合酸化物については、主にIV, V族遷移金属を含む酸化物を検討した。 ZrO_2 または TiO_2 にモリブデン、タングステンなどの6族遷移金属を含浸法によって固定した後に500–600 °Cで焼成することにより、複合酸化物($\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$, WO_x/ZrO_2 , $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, WO_x/TiO_2)を調製した。これらの複合酸化物では、電気陰性度の差が大きな異種金属種間に位置する酸素原子が分極し、その電荷を保証するためにプロトンが生成する。よって、担体の酸化物(ZrO_2 , TiO_2)由来の水中機能ルイス酸と異種金属の導入に由来するブレンステッド酸を併せ持った固体酸となった。特に導入金属種が高分散担持している WO_x/ZrO_2 では高密度のブレンステッド酸およびルイス酸を有しており、1,3-DHAからの乳酸合成反応において80–90%の生成物収率を示した。 WO_x/ZrO_2 の高い触媒活性は高密度のブレンステッド酸・ルイス酸に起因しており、2つの異なる素反応(脱水反応、ヒドリド移動反応)にブレンステッド酸およびルイス酸が有効に機能したためである。

研究テーマ4:グリセロールを原料とした水溶液内での直接乳酸合成の検討

白金を担持した酸化チタン触媒(Pt/TiO_2)を用いて、酸素雰囲気下でグリセロール水溶液を加熱撹拌することによって乳酸が生成することを見出した。反応条件を最適化したところ、微量の白金触媒(0.05–0.1 wt%)の条件下で白金触媒とグリセロール水溶液(100 mM)を150 °Cで加熱すると、グリセリン転化率65%および乳酸選択率約70%を示した。これは白金触媒による分子状酸素を酸化剤としたグリセリンの酸化と、ルイス酸による生成したトリオースからの乳酸合成が逐次的に進行したことを示している。酸化チタンに担持していない白金粒子を用いた場合、グリセロールの酸素酸化によってトリオースが生成しないため、本反応系は酸化チ

タンに担持した白金粒子による特異的な触媒作用(金属-担体相互作用)が寄与している。さらに金属種を検討した結果、ニッケルを用いた場合も白金に類似した触媒作用を確認しており、貴金属フリーの酸化反応系への発展が期待できる。

3. 今後の展開

研究開始当初は、水中で機能するルイス酸性質を持つ固体触媒が3種類の糖変換(グルコース→HMF, キシロース→フルフラール, トリオース→乳酸)に有効であることは分かっていたが、本研究を推進したことにより、なぜ?どのようにして?ルイス酸が有効なのかという疑問に対する答えが得られた。また、それぞれの反応に対してどのような性質の固体ルイス酸を合成すればよいかという設計指針も得られている。固体触媒開発と糖変換反応系に対する基礎的知見は体系的に構築されてきたが、工業触媒として重要な要素となる選択率 90%を越える高機能触媒の開発には至っていない。また、糖変換反応で生成する多様で複雑な副生成物の制御も、固体触媒による糖変換を実用プロセスへと展開する上では重要な要素となる。

固体触媒を用いた有用な糖変換反応を構築するための短期的な検討項目は、例えば有用なフラン類であるHMFをさらに高収率で得られる固体触媒および反応プロセスの構築である。特にどのような種類の副生成物が生じているかを詳細に検討する必要がある。もう一つは、得られたHMFをどのようにして有用化学品の原料として活用するかである。実用的な側面から考えるとエネルギー源としての活用は難しく、ポリエステルなど有用なポリマーの原料として活用することが望ましい。そのためには更なる化学変換が必要となるが、HMF合成に比べ下流側の展開は比較的ハードルが低い。これらを継続して検討することにより、植物資源を利用した化学品合成の道筋が確立できると考えている。

HMF やフルフラールなどのフラン類はポリマー原料としての用途が確立している一方、乳酸に関しては原料をグリセロールではなくグルコースなどの6炭糖として発酵プロセスよりも炭素利用率の高い有効な反応系構築が必要となる。さらに機能・価格の面でポリ乳酸合成の大きな進歩が必要となっており、現状ではそれらの進歩を待ちつつグルコースから乳酸を高収率で合成できる触媒開発を継続して検討すべきである。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本申請課題は固体ルイス酸を基盤とした水溶液内での高効率な糖変換反応系の構築をめざして検討を進め、主に固体触媒の触媒開発と触媒作用の解明を中心に据えて検討を進めてきた。研究開始段階では糖変換反应用の固体酸触媒はスズ含有ゼオライトと含水酸化ニオブの2種類だったが、その種類は大きく拡張することができた。特に水中機能ルイス酸性質を示す元素群のリストアップが進んだこと、また Phosphate/TiO₂の研究を進めるうえで糖変換に対するルイス酸塩基サイトの作用機序が明らかになったことにより、新たな触媒の設計指針を提案できるまでになった。研究推進のための3本の柱(材料合成、構造解析、触媒活性評価)を並行して進めるためには、高速液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフ質量分析計のような分析機器の定常的な使用や補助員雇用による安定した研究体制の構築が不可欠であり、当初の計画通りに研究を進めるための経費を適切に執行できたと考えている。また研究成果

の発表にも力を入れており、論文および学会発表を精力的に進めてきた。まだ道半ばの研究課題がいくつか含まれているため今後も継続した成果発表を続けるが、本プロジェクトで得られた成果はヨーロッパを中心としたバイオリファイナリーをテーマとした触媒研究者にも注目されている。また、国内外の研究交流を通していくつかの重要な共同研究を開始できたことも、本プロジェクトの成果であると考えている。

本課題の「二酸化炭素資源化」領域における位置づけはバイオマス資源の利活用であり、この研究成果を発展させるためには合成したフラン類・有機酸をどのように化学品原料として実用展開するかが重要である。これらの生成物が有用なポリマー原料となることは以前から知られており、原料の調達規模や LCA 的な観点からもポリマー合成への発展が有効である。今後は企業との共同プロジェクトを推進することによって、“実際に役に立つバイオマスからの化学品合成技術”として大きく展開したい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

中島氏は、本研究において、固体ルイス酸を用いて、バイオマス成分の化学変換法の確立を目指した。その結果、本研究において、グルコース、キシロースなどの糖類を原料として、HMF やフルフラールへの変換、また、グリセロールからの乳酸への変換を行う水溶液中で機能する多様な固体触媒の開発に成功している。また、これらの触媒の反応機構なども明らかにしている。これらの成果は、高く評価されるもので、さらに反応収率を高めるなど、精密化することによって、実用化されることが期待される。中島氏は、来年度からの ALCA のプロジェクトに採択されているとのことで、本研究をさらに発展させ、本研究での成果を生かしてほしい。なお、化学という手法は、精製化合物を材料として設計されることが多いが、バイオマス自体が複雑な混合物系であることを考えると、そうした原料にも対応できるような工程や触媒が将来できていくことも期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Ryouhei Noma, **Kiyotaka Nakajima**, Keigo Kamata, Masaaki Kitano, Shigenobu Hayashi, Michikazu Hara, “Formation of 5-(Hydroxymethyl)furfural by Stepwise Dehydration over TiO_2 with Water-Tolerant Lewis Acid Sites”, Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119, 17117–17125.
2. Hiroshi Shintaku, **Kiyotaka Nakajima**, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, “Efficient Mukaiyama aldol reaction in water with TiO_4 tetrahedra on a hydrophobic mesoporous silica surface”, Chemical Communications, 2014, 50, 13473–13476.
3. Hiroshi Shintaku, **Kiyotaka Nakajima**, Masaaki Kitano, Nobuyuki Ichikuni, Michikazu Hara, “Lewis Acid Catalysis of TiO_4 Tetrahedra on Mesoporous Silica in Water”, ACS Catalysis, 2014, 4, 1198–1204.
4. **Kiyotaka Nakajima**, Ryouhei Noma, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, “Selective glucose

transformation by titania as a heterogeneous Lewis acid catalyst”, Journal of Molecular Catalysis A: General, 2014, 338–339, 100–105.

5. **Kiyotaka Nakajima**, Ryouhei Noma, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, “Titania as an Early Transition Metal Oxide with a High Density of Lewis Acid Sites workable in Water”, Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117, 16028–16033.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

その他の原著論文

1. Kiichi Fukuhara, Kiyotaka Nakajima, Masaaki Kitano, Shigenobu Hayashi, Michikazu Hara, Transesterification of Triolein over Hydrophobic Microporous Carbon with SO₃H Groups, ChemCatChem, in press (DOI: 10.1002/cctc.201500525).
2. Michikazu Hara, Kiyotaka Nakajima, Keigo Kamata, Recent Progress in the Development of Solid Catalysts for Biomass Conversion into High Value-added Chemicals, Science and Technology of Advanced Materials, 2015, 16, 034903 (page 1–22)
3. Yusuke Koito, Kiyotaka Nakajima, Ryota Hasegawa, Hisayoshi Kobayashi, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, Slow reactant–water exchange and high catalytic performance on metal triflates, Chemistry– A European Journal, 2014, 20, 8068–8075.
4. Yusuke Koito, Kiyotaka Nakajima, Ryota Hasegawa, Hisayoshi Kobayashi, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, Lewis acid properties of some metal salts for lactic acid formation in water: ³¹P NMR spectroscopy with trimethylphosphine oxide as a molecular probe, Catalysis Today, 2014, 226, 198–203.
5. Emiko Wada, Masaaki Kitano, Kiyotaka Nakajima, Michikazu Hara, Effect of Preparation Conditions on Structural and Acid Catalytic Properties of Protonated Titania Nanotubes, Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 12768–12774.
6. Yusuke Koito, Kiyotaka Nakajima, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, Efficient Conversion of Pyruvic Aldehyde into Lactic Acid by Lewis Acid Catalyst in Water, Chemistry Letters, 2013, 42, 873–875.
7. Kiichi Fukuhara, Kiyotaka Nakajima, Masaaki Kitano, Shigenobu Hayashi, Michikazu Hara, Synthesis and Acid Catalysis of Zeolite–Templated Microporous Carbons with SO₃H Groups, Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15, 9343–9350.

主な依頼・招待講演

1. 中島清隆, タイトル: 固体ルイス酸による水溶液内での糖類の脱水・異性化反応, 触媒学会北海道支部主催, 札幌講演会, 平成 24 年 12 月 7 日, 北海道大学
2. 中島清隆, タイトル: カーボン固体酸の高機能化および含水ニオブ酸の水相ルイス酸触媒特性(奨励賞受賞講演), 第 62 回石油学会研究発表会, 平成 25 年 5 月 28 日, タワーホール船堀, 東京

3. 中島清隆, タイトル: 固体ルイス酸を用いた糖水溶液内からのフラン類・有機酸合成, 第 112 回触媒討論会, 平成 25 年 9 月 18 日, 秋田大学
4. 中島清隆, タイトル: 固体ルイス酸を用いた水中でのバイオマス変換: 植物から化学品原料の環境低負荷合成, 触媒学会規則性多孔体研究会主催, 第 16 回「規則性多孔体研究会」セミナー, 平成 26 年 3 月 4 日, 東京大学生産技術研究所
5. 中島清隆, タイトル: 固体ルイス酸による水中でのバイオリファイナリー, 大学附置研究所「ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス」物質・デバイス領域共同研究拠点主催, 第7回ワークショップ「固体材料合成および評価技術の新展開」, 平成 26 年 9 月 2-4 日, 福島県二本松市
6. 中島清隆, タイトル: 固体ルイス酸による糖類からフラン類・有機酸の環境低負荷合成, 触媒学会規則性多孔体研究会主催, 第 17 回「規則性多孔体研究会」セミナー, 平成 26 年 11 月 13 日, 鳥取大学
7. 中島清隆, タイトル: 酸化チタンの水中ルイス酸特性とグリセロール水溶液からの乳酸合成への応用, 日本化学会第 95 回春季年会, 若い世代の特別講演会, 平成 27 年 3 月 27 日, 東京大学生産技術研究所
8. 中島清隆, タイトル: 固体酸化物の水中ルイス酸性質を利用した糖変換反応, 北海道大学触媒化学研究センター, 第 361 回コロキウム, 平成 27 年 4 月 8 日, 北海道大学触媒化学研究センター
9. 中島清隆, タイトル: 配位不飽和チタン種の水中ルイス酸性質と糖変換反応への応用, 触媒学会主催・第 55 回オーロラセミナー, 平成 27 年 7 月 26 日, 北海道雨竜郡沼田町
10. 中島清隆, タイトル: 水中で機能する固体ルイス酸の開発と糖変換反応への応用 (奨励賞受賞講演), 第 116 回触媒討論会, 平成 27 年 9 月 16-18 日, 三重大学

国際会議での学会発表(口頭)

1. Kiyotaka Nakajima, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, Selective Production of Lactic Acid from Triose over Phosphate/TiO₂ with Water-Tolerant Lewis Acid sites, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, Tokyo, Japan, May 12th-15th, 2013.
2. Kiyotaka Nakajima, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, 5-hydroxymethyl furfural production from glucose aqueous solution over Nb₂O₅ with water-tolerant Lewis acid site, 8th International Symposium on Group Five Elements, Malaga, Spain, June 24th-27th, 2014
3. Kiyotaka Nakajima, Michikazu Hara, Lactic acid formation from 1,3-dihydroxyacetone in water over water-tolerant Lewis acid sites, 3rd international congress on catalysis for biorifineries, Rio de Janeiro, Brazil, September 28-30th, 2015.

受賞歴

1. 平成 25 年度, 石油学会奨励賞(出光興産賞), 水中で機能する酸化ニオブおよびスルホン化カーボン固体酸触媒の開発とバイオマス変換反応への応用, 公益社団法人石油学会
2. 平成 26 年度, 挑戦的研究賞新規な水中機能触媒を用いた植物由来炭化水素からの必須化学品原料の環境低負荷合成, 国立大学法人東京工業大学
3. 平成 27 年度, 第 95 回春季年会・若い世代の特別講演会・講演賞, 酸化チタンの水中ルイ

ス酸特性とグリセロール水溶液からの乳酸合成への応用, 公益社団法人日本化学会

4. 平成 27 年度, 触媒学会奨励賞, 水中で機能する固体ルイス酸の開発と糖変換反応への応用, 公益社団法人触媒学会

国内外の共同研究

1. 平成 25 年度～, Emiel Hensen 教授(オランダ, エントフォーフェン工科大学)と固体触媒を用いた水中糖変換に関する研究
2. 平成 25 年度～, Barbara Onida 教授(イタリア, トリノ大学)との固体酸化物の酸塩基性質評価に関する研究
3. 平成 25 年度～, 加藤英樹准教授(東北大学多元物質科学研究所)との溶液プロセスによる高表面積酸化物の合成に関する研究
4. 平成 25 年度～, 上田渉教授(北海道大学触媒化学研究センター, 現神奈川大学工学部)との水熱合成で得られる層状ニオブ酸化物の水中ルイス酸特性に関する研究

公募研究事業への応募

1. 平成 27 年度, 科研費: 若手研究 A, 固体触媒を用いた植物由来炭化水素からのワンポット乳酸合成反応の構築(代表, 採択済)
2. 平成 27 年度, JST・ALCA 特別重点技術領域「ホワイトバイオテクノロジーによる次世代化成品創出」, 非可食バイオマス資源ならびに油脂からのカルボン酸およびアルコール製造方法の開発(代表, 採択済)