# 科学研究費助成事業

平成 27 年 5月 29日現在

研究成果報告

機関番号: 1 2 6 0 8							
研究種目: 若手研究(B)							
研究期間: 2012~2014							
課題番号: 2 4 7 6 0 6 3 6							
研究課題名(和文)水存在下で機能する固体ルイス酸触媒を用いた糖類からの必須化学資源の合成							
研究課題名(英文)Conversion of sugars into important chemical imtermediates over solid Lewis acid catalysts wokable in water							
研究代表者							
中島 清降 (Kivotaka, Nakaiima)							
東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教							
研究者番号:9 0 4 5 1 9 9 7							
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,500,000円							

研究成果の概要(和文):前周期遷移金属を含む固体酸化物表面の電子欠損サイトが水溶液内でも安定なルイス酸性質 を示することを見出した.この酸化物ルイス酸をトリオース(3炭糖)が溶けた水溶液内にいれ110 で加熱すると,高 い効率で乳酸が生成することを見出した.これは固体表面のルイス酸が活性サイトとして機能し,3炭糖の脱水・異性 化反応を進行させたためである.安定な固体酸化物触媒を用いて多様な糖類の水溶液内での変換反応を制御することが できれば,化石資源が枯渇した後に植物由来の炭化水素を原料とした必須化学品合成の基盤技術となる.

研究成果の概要(英文): Lewis acid sites on early transition metal oxides and their mixed oxides are found to be active in water. They can convert 1,3-dihydroxyacetone, a triose sugar, into lactic acid through stepwise dehydration and hydride transfer reactions. This finding is one important technology for the development of environmentally benign production of important chemicals from renewable plant-derived carhobydrates after diminising fossil fuel resourses.

研究分野: 触媒化学

キーワード: 固体酸塩基

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な循環型社会を確立するため,化 石資源に代わる循環可能な"新たな化学資源" の獲得が重要な課題となっている.代表的な 木質系バイオマスの場合,その構造は糖類の 高分子「セルロース・ヘミセルロース」と芳 香族炭化水素の複雑な高分子「リグニン」で 構成されている.セルロース・ヘミセルロー スから得た糖類は食品,医薬品の原料となる だけでなく、フルフラールや有機酸を経由し エンジニアプラスチックなど高分子の原料 を含めた様々な化成品に変換することがで きる.高効率でバイオマスを必須化学品に変 換する化学プロセスの構築は、化石資源に依 存しない新たな循環型社会を構築するため の基盤技術となる.

糖類を有用な化成品原料に変換するプロ セスは主に発酵法によるエタノール合成が 代表的であるが、近年では触媒による変換法 が活発に研究されている.触媒法による化学 変換では大規模な展開が比較的容易に可能 となるため、汎用的な製造プロセスを展開す る上で非常に有利となる.さらに、触媒法によ り廃棄物の出ないクリーンなバイオマス変 換プロセスが構築できれば、本格的な化石資 源の代替化が進行すると期待できる.

我々はすでに、生成物と触媒の分離が容易 で繰り返し利用可能な固体酸触媒を用いて、 代表的な植物由来の炭化水素であるグルコ ースから多様な必須プラスチックの代替原 料となる 5-ヒドロキシメチルフルフラール

(HMF)を選択的に合成する触媒反応システムの構築に取り組み,含水状態のアモルファス酸化ニオブ(以下,含水ニオブ酸)が水溶液中でもHMFを合成できることを見出した. 含水ニオブ酸の水中での触媒作用の解明を進めれば,糖変換反応に適用できる新たな固体触媒の開発が進み,これまで達成されていない高選択的な水中での糖変換反応系が構築できる.

# 2. 研究の目的

IV, V 属の遷移金属酸化物の水存在下にお けるルイス酸性質とその酸触媒特性を明ら かにすることを研究目的と設定した.具体的 には TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> とその複合酸化物に 焦点を絞り, ①高表面積化による高活性化, ②表面改質による酸性質制御, ③塩基性プロ ープ分子による表面酸性質(酸量・酸強度) の評価と活性サイトの解明に取り組んだ.

#### **3.** 研究の方法

#### (1). 酸化チタン触媒の合成

20 mLのTi(i-pro)<sub>4</sub>を200 mLの蒸留水に加 え、その溶液を室温で3時間攪拌した.生成 した白色沈殿を吸引濾過で回収し、多量の蒸 留水で洗浄し副生したアルコールを除去し た.回収した白色粉末を0.1 Mの塩酸水溶液 (300 mL)に加え室温で12時間攪拌し、酸 化チタン骨格の加水分解・重縮合を促進させ た.吸引濾過によって回収した白色粉末を濾 液が中性になるまで蒸留水で繰り返し洗浄 し、目的の酸化チタンを得た.

次に,酸化チタン(約5g)を1.0 Mのリン酸水溶液(300 mL)に加えて室温で48時間攪拌し,酸化チタンの表面水酸基にリン酸を固定した.得られた試料を大量の蒸留水により濾液が中性になるまで繰り返し洗浄した。吸引濾過で回収した触媒を353~373 Kのオーブンで乾燥させ,目的のリン酸固定酸化チタン(Phosphate/TiO<sub>2</sub>)を得た.

# (2). WOx/ZrO2の合成

前駆体(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O を含む水溶液 をZr(OH)<sub>4</sub>にW/Zr = 1~15 atom%の割合で含 浸担持し, 873 K で焼成することにより WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> を得た.以下,合成した試料を X%WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> (X:タングステン含有量 (mol%))と表す.

### (3). トリオースからの乳酸合成

1,3-DHA 水溶液 (0.1 M, 2 mL) と触媒 (0.1 g) を耐圧バイアルに導入し, 383 K で 3 時間加熱攪拌した.得られた溶液を HPLC により定性・定量した.

#### 4. 研究成果

# (1).酸化チタン触媒の水中ルイス酸性質と 乳酸合成反応

XRD および N<sub>2</sub>吸着分析の結果より,合成 した TiO<sub>2</sub> および phosphate/TiO<sub>2</sub> は低結晶性 のアナターゼ相で構成されており、その表面 積は 252 および 266 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であった.また高 分解能 SEM 分析より, これらの試料は 10~20 nm 程度の一次粒子が凝集して数um の二次 粒子を形成しており、一次粒子の粒子間隙に よってメソ細孔が形成されている. Figure 1 はピリジン吸着した TiO2 および phosphate/TiO<sub>2</sub>の FT-IR スペクトルを示す. 脱水および水和した酸化チタンにピリジン 蒸気を導入した場合 (Figures 1(a), 1(c)), ル イス酸サイトに配位したピリジン(1445 cm<sup>-1</sup>)および物理吸着ピリジン(1440 cm<sup>-1</sup>) に由来するシグナルが見られ, 配位ピリジン 種のシグナルは真空排気処理後も確認され た (Figures 1(b), 1(d)). 水和した試料表面は 約4.2層の物理吸着水で覆われており,酸化 チタンのルイス酸は水存在下でも機能する ことが示唆された. また, これらスペクトル ではピリジニウムイオン種に由来するシグ ナル (1540  $\text{cm}^{-1}$ ) が見られなかったため, TiO2 表面にはブレンステッド酸が存在しな い. Phosphate/TiO2の場合も同様の傾向を示 しており、水和した試料でもルイス酸に配位 したピリジン種のシグナルが確認された (Figure 1(e)). 吸着ピリジン種のモル吸光係 数を用いて脱水・水和した TiO, および Phosphate/TiO<sub>2</sub>のルイス酸量を算出すると, それぞれ 0.26, 0.24 mmol g<sup>-1</sup> および 0.24, **0.22 mmol g<sup>-1</sup>**と算出された.よって,酸化チ タン表面の大部分のルイス酸サイトは水中 でも機能すると考えられる.



Figure 1. Difference FT-IR spectra for TiO<sub>2</sub> samples at 298 K. (a) Pyridine adsorbed on TiO<sub>2</sub>. dehvdrated Prior pyridine to adsorption, the sample was heated at 473K for 1 h under vacuum to remove physisorbed  $H_2O$ . Gas phase pyridine pressure: 0.67 kPa. (b) After vacuum evacuation (298 K, 60 min) of (a). (c) Pyridine adsorbed on TiO<sub>2</sub> in the presence of saturated water vapor. Water vapor pressure: 2.0 kPa. Gas phase pyridine pressure: 1.4 kPa. (d) After vacuum evacuation (298 K, 60 min) of (c). (e) Pyridine adsorbed on Phosphate/TiO2 in the presence of saturated water vapor. Water vapor pressure: 2.2 kPa. Gas phase pyridine pressure: 1.1 kPa. After pyridine adsorption, the sample was evacuated at 298 K for 60 min.

Table 1 には, 1,3-DHA 水溶液からの乳酸 合成におけるブレンステッド酸およびルイ ス酸触媒の触媒活性を示す. 1.3-DHA は酸触 媒によって脱水生成物であるピルブアルデ ヒド (Pyruvaldehyde: PA) へと変換され, さ らにヒドリド移動を含む逐次的な異性化反 応によって乳酸へと変換される. ブレンステ ッド酸触媒(硫酸,塩酸,ナフィオン樹脂) は高い転化率を示すが主生成物は脱水生成 物である PA であり, 乳酸収率は低い. 一方, 水中で機能する均一系ルイス酸錯体である Sc(OTf)3 は高い転化率と乳酸収率を示した. 従って, ブテンステッド酸触媒は脱水反応の み進行させるが、ルイス酸触媒は脱水・異性 化反応の両方を触媒することが確認された. TiO<sub>2</sub>は Sc(OTf)<sub>3</sub>に類似の反応特性を示した が、リン酸処理することにより乳酸収率の大 幅な向上が見られた. TiO2 および Phosphate/TiO<sub>2</sub> はブレンステッド酸を持た ないこと、さらにリン酸自体は本反応に活性 を示さないことを考慮すると、その活性サイ トは水中で機能するルイス酸サイトと考え られる. リン酸処理による収率向上は副反応 の抑制によるものであり, 主にアルドール縮 合反応などで生成する高分子成分 (unknown) の収率が 1/5 に減少した.

TiO<sub>2</sub> および phosphate/TiO<sub>2</sub> の触媒活性の 差を検討するため、CO をプローブ分子とし た FT-IR 測定によりルイス酸の酸強度を評価 した. 脱水・水和した試料に対して 100 K で CO を導入するとルイス酸に吸着した配位ピ リジンが約 2179~2182 cm<sup>-1</sup>に確認された. リン酸導入前後もルイス酸強度に変化はな いため、触媒活性の違いは単純なルイス酸の 酸量・酸強度では整理できない.次に、反応 基質である 1,3-DHA を吸着分子に用いた FT-IR 測定を行った. 脱水した試料に 1,3-DHA を吸着させるとカルボニル基の C=O 伸縮振動の低波数シフトが確認され、こ れはルイス酸に 1,3-DHA のカルボニル基が 配位したことに由来する. Phosphate/TiO2で は、C=O 伸縮振動のシフト幅が TiO2 よりも

Catalyst	Acid density / mmol g <sup>-1</sup>		Conv <sup>d</sup>	Product yield (%)		
	$BAS^{a}$	$LAS^{b}$	(%)	PA	LA	Others <sup>e</sup>
$H_2SO_4$	20.4	-	>99	58.8	32.6	8.6
$H_3PO_4$	26.0	-	>99	81.9	2.5	15.6
Nafion NR50	0.90	-	82.0	51.9	2.6	27.6
Sc(OTf) <sub>3</sub>	-	2.0 <sup>c</sup>	>99	17.7	65.5	34.5
TiO <sub>2</sub>	0.0	0.26 <sup>c</sup>	>99	0.0	20.7	79.3
Phosphate /TiO <sub>2</sub>	0.0	0.24 <sup>c</sup>	>99	7.9	78.5	13.6

*Table 1* Catalytic activity for lactic acid production from 1,3-DHA over acid catalysts.

<sup>a</sup> Brønsted acid sites. <sup>b</sup> Lewis acid sites. <sup>c</sup> Water-tolerant acid sites. <sup>d</sup> 1,3-DHA conversion (%). <sup>e</sup> Undetectable species.

大きく, さらにリン酸の OH 伸縮振動の減少も同 時に見られた.2つの試料 ではルイス酸の酸強度に 変化がなく, Ti-OH と反応 基質は水素結合を形成し ないため, カルボニル基の ピークシフトの差はリン 酸との水素結合形成に由 来すると考えられる.一般 に水素結合を形成した基 質は反応性が低下すると 考えられており, リン酸導 入による反応性の変化は 基質との水素結合形成が 寄与していると考えられ る.以上の結果より,ルイ ス酸近傍に固定したリン 酸基が反応基質と水素結合を形成すること によりカルボニル基を介した分子間副反応 を抑制し、その結果として乳酸収率が飛躍的 に向上したと考えられる.

### (2). WOx/ZrO<sub>2</sub>の水中ルイス酸特性

Figure 2 には試料の XRD パターンを示す. すべての試料において酸化タングステンに 由来する回折ピークは現れず, ZrO2担体の回 折パターンのみが観測された. 873 K で焼成 した  $ZrO_2$ は安定な単斜晶となるが、WOx o導入により準安定相である正方晶へと変化 した.一方,酸化タングステンに由来するシ グナルは見られていないため,幅広い担持量 領域においてタングステン種はジルコニア 担体上に高分散していると考えられる. Figure 3 には試料のラマンスペクトルを示す. ZrO2 担体の正方晶および単斜晶に由来する シグナルが現れており, XRD パターンの結果 と良い一致を示した.また,バルク状酸化タ ングステンに由来するシグナル(714,804 cm<sup>-1</sup>) は見られず, 820 cm<sup>-1</sup>および 970~980 cm<sup>-1</sup>に W-O-W 結合および W=O 結合に由来 するシグナルが確認された. これらのシグナ ルはタングステン導入量の増加に伴ってそ のシグナル強度が増加しており、導入したタ ングステン種は微小なクラスター状態とな ってジルコニア表面に高分散していると考 えられる.

試料の酸性質は塩基性プローブ分子であ るピリジンを用いた FTIR 測定によって評価 した. ZrO₂はルイス酸のみを有するが,タン グステンの導入によりブレンステッド酸に 由来するシグナル (1540 cm<sup>-1</sup>, ピリジニウム イオン)が現れた.ブレンステッド酸量はタ ングステン導入量と連動して増加した.これ らのブレンステッド酸・ルイス酸サイトは吸



**Figure 2.** XRD patterns of WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> samples with various W contents.



**Figure 3.** Raman spectra of WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> samples with various W contents.

着水存在下においてもピリジン分子と相互 作用できるため、WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>のルイス酸とブ レンステッド酸は水溶液内でも機能すると 期待できる.

試料の触媒活性は、1,3-ジヒドロキシアセトン(1,3-DHA)水溶液からの乳酸合成によって評価した.本反応は1,3-DHAの脱水反応と中間生成物であるヒドリド移動反応によって進行する.Figure 4にはWO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>および比較触媒である均一系触媒の触媒活性を示す.均一系ブレンステッド酸触媒(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)は高い1,3-DHA転化率を示すが,主な生成物は脱水反応によるピルブアルデヒドとなった.一方,均一系ルイス酸触媒であるSC(OTf)<sub>3</sub>では高い転化率(>99%)と乳酸収率(ca. 60%)を示しており,後段のヒドリド移動反応にはルイス酸が有効であるこ



**Figure 4.** Catalytic activities of WOx/ZrO<sub>2</sub> and reference catalysts for lactic acid formation from 1,3-DHA in water

とが確認できた.  $WOx/ZrO_2$  の触媒活性を比較すると,  $WO_x$ 導入量の増加とともに乳酸収率・選択率が向上し,  $WO_x$ 導入量5% で最高活性を示した.  $WO_x/ZrO_2$ の高い触媒活性は, ブレンステッド酸およびルイス酸が脱水・ヒドリド移動反応に対して有効に機能したためであると考えられる.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文(査読有)〕(計 11 件)

1. Hiroshi Shintaku, <u>Kiyotaka Nakajima</u>, 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.

DOI: 10.1039/C4CC05711B

2. Hiroshi Shintaku, <u>Kiyotaka Nakajima</u>, Masaaki Kitano, Nobuyuki Ichikuni, Michikazu Hara, "Lewis Acid Catalysis of TiO<sub>4</sub> Tetrahedra on Mesoporous Silica in Water", *ACS Catalysis*, **2014**, *4*, 1198-1204. DOI: 10.1021/cs401149n

3. Yusuke Koito, <u>Kiyotaka Nakajima</u>, 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.

DOI: 10.1002/chem.201400240

4. Masaaki Kitano, Emiko Wada, <u>Kiyotaka</u> <u>Nakajima</u>, Shigenobu Hayashi, Souichi Miyazaki, Hisayoshi Kobayashi, Michikazu Hara, "Protonated Titanate Nanotubes with Lewis and Brønsted Acidity: Relationship between Nanotube Structure and Catalytic Activity", *Chemistry of Materials*, **2013**, 25, 385-393.

DOI: 10.1021/cm303324b

5. Yusuke Koito, <u>**Kiyotaka Nakajima**</u>, Ryota Hasegawa, Hisayoshi Kobayashi, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, "Lewis acid properties of some metal salts for lactic acid formation in water: <sup>31</sup>P NMR spectroscopy with trimethylphosphine oxide as a molecular probe", *Catalysis Today*, **2014**, 226, 198-203. DOI:10.1016/j.cattod.2013.10.071

6. Emiko Wada, Masaaki Kitano, <u>Kiyotaka</u> <u>Nakajima</u>, 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. DOI: 10.1039/c3ta13015k

7. Hironobu Oki, Tsuyoshi Morita, <u>Kiyotaka</u> <u>Nakajima</u>, Michikazu Hara, "MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> as a stable, reusable, and highly active solid acid catalyst for polyester polyol synthesis", *Chemistry Letters*, **2013**, 42, 1314-1316. DOI: 10.1246/cl.130635

8. <u>Kiyotaka Nakajima</u>, 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.

DOI: 10.1021/jp404523r

9. Kiichi Fukuhara, <u>Kiyotaka Nakajima</u>, Masaaki Kitano, Shigenobu Hayashi, Michikazu Hara, "Synthesis and Acid Catalysis of Zeolite-Templated Microporous Carbons with SO<sub>3</sub>H Groups", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15, 9343-9350.

DOI: 10.1039/c3cp43853h

10. Satoshi Suganuma, Kiyotaka Nakajima, Kitano, Masaaki Shigenobu Havashi, "sp<sup>3</sup>-linked Amorphous Michikazu Hara SO<sub>3</sub>H Groups Carbon with as а Heterogeneous Acid Catalyst", ChemSusChem, 2012, 5, 1841-1846. DOI: 10.1002/cssc.201200010

11. <u>Kiyotaka Nakajima</u>, Michikazu Hara, "Amorphous Carbon with SO<sub>3</sub>H Groups as a Strong Brønsted Acid Catalyst", *ACS Catalysis*, **2012**, 2, 1296-1304. DOI: 10.1021/cs300103k

〔学会発表〕(計 20 件)

①<u>中島清隆</u>, "酸化チタンの水中類酸特性と 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,2015年3 月26-29日,日本大学船橋キャンパス(千葉 県習志野市)

②中島清隆・野間遼平・北野政明・原亨和, "酸化チタン触媒による水中でのグルコースからの HMF 生成メカニズム",第44回石油・石油化学討論会,2014年11月16-17日, 旭川グランドホテル(北海道旭川市)

③ <u>Kiyotaka Nakajima</u>, "Lactic Acid production from a Triose Sugar over Solid Lewis Acid Catalyst in Water", 第44回石油・ 石油化学討論会, 2014年11月16-17日, 旭 川グランドホテル(北海道旭川市)

 ④中島清隆, "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",第17
回規則性多孔体セミナー・鳥取講演会,2014
年11月13日,鳥取大学(鳥取県鳥取市)

(5) <u>Kiyotaka Nakajima</u>, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, "(5-Hydroxymethyl)furfural Production from Glucose Aqueous Solution over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites", 8<sup>th</sup> International Symposium on Group Five Elements, June-24<sup>th</sup>-27<sup>th</sup>, 2014, Malaga, Spain.

⑥<u>中島清隆</u>・新宅泰・北野政明・原亨和,"チ タン含有メソポーラスシリカによる水中で の向山アルドール反応",石油学会第 62 回発 表会, 2014 年 5 月 27-28 日, タワーホール 船堀(東京都江戸川区)

⑦<u>中島清隆</u>, "固体 NMR によるカーボン固体 強酸の構造解析と機能解明", ナノテクノロ ジープラットホーム技術セミナー「固体 NMR」, 2013 年 12 月 16 日, 産業技術総合 研究所つくばセンター(茨城県つくば市)

⑧中島清隆・竹田大樹・北野政明・原亨和, "タングステン担持ジルコニア触媒の水中 ルイス酸特性",第43回石油・石油化学討論 会,2013年11月7-8日,北九州国際会議場 (福岡研北九州市)

 ⑨中島清隆, "固体ルイス酸を用いた糖水溶液からのフラン類・有機酸合成",第112回 触媒討論会,2013年9月18-20日,秋田大学(秋田県秋田市)

(II) <u>Kiyotaka Nakajima</u>, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, "Selective Production of Lactic Acid from Triose over Phosphate/TiO<sub>2</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites", 11<sup>th</sup> European Congress on Catalysis, September 1<sup>st</sup>-6<sup>th</sup>, 2013, Lyon, France.

 ①<u>中島清隆</u>・新宅泰・北野政明・一國伸之・ 原亨和, "メソポーラスチタノシリケートの 水中ルイス酸特性",石油学会第61回研究発 表会,2013年5月28-29日,タワーホール 船堀(東京都江戸川区)

 ①<u>中島清隆</u>, "カーボン固体酸の高機能化お よび含水ニオブ酸の水中ルイス酸触媒特性", 石油学会第 62 回研究発表会, 2013 年 5 月
28-29 日, タワーホール船堀(東京都江戸川区)

(B) <u>Kiyotaka Nakajima</u>, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, "Selective Production of Lactic Acid from Triose over Phosphate/TiO<sub>2</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites", 7<sup>th</sup> International Symposium on Acid-Base Catalysis, May 12<sup>th</sup>-15<sup>th</sup>, 2013, Tokyo, Japan (TKP Garden City Shinagawa).

④中島清隆, "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への環境低負荷合成",第16回規則性多孔体研究会セミナー,2013年3月4日,東京大学(東京都目黒区)

⑮中島清隆, "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", 2012 年度触 媒学会北海道支部・札幌講演会, 2012 年 12 月7日, 北海道大学(北海道札幌市)

(16)中島清隆・福原紀一・北野政明・林繁信・ 原亨和, "スルホン化したミクロポーラスカ ーボンの酸触媒特性", 第28回ゼオライト研 究発表会, 2012年11月29-30日, タワーホ ール船堀(東京都江戸川区)

①中島清隆・野間遼平・北野政明・原亨和,
"酸化チタンの水中ルイス酸特性",第42回
石油・石油化学討論会,2012年10月11-12
日,秋田大学(秋田県秋田市)

1<sup>18</sup> 中島清隆・北野政明・原亨和,"固体ルイ ス酸を用いたトリオース水溶液からの乳酸 合成",第110 回触媒討論会,2012 年 9 月 24-26日,九州大学(福岡県福岡市)

(I) <u>Kiyotaka Nakajima</u>, Masaaki Kitano, Michikazu Hara, "Selective Production of lactic acid from Triose over Phosphate/TiO<sub>2</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites", International Congress on Catalysis 2012, July 1<sup>st</sup>-6<sup>th</sup>, 2012, Munich, Germany

③<u>中島清隆</u>・北野政明・原亨和, "固体ルイス酸によるトリオース水溶液からの乳酸合成",石油学会第60回発表会,2012年5月
24-25日,タワーホール船堀(東京都江戸川区)

〔図書〕(計0件)

〔**産業財産権〕** ○出願状況(計0件) ○取得状況(計0件)

研究組織
研究代表者
中島 清隆(Kiyotaka NAKAJIMA)
国立大学法人東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教
研究者番号: 90451997