

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01784

研究課題名(和文) 結晶性複合酸化物を触媒に用いたジオール類の選択脱水反応の制御

研究課題名(英文) Selective dehydration of diols catalyzed by crystalline composite oxides

研究代表者

佐藤 智司 (Sato, Satoshi)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30187190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマス由来のブタンジオール(BDO)類を選択的に脱水させて、効率的に1,3-ブタジエン(BD)へ誘導するための複合酸化物触媒を開発した。BDO類からBDを選択的に生成するためには不飽和アルコール中間体を經由する必要があるため、特定結晶面を持つ触媒として希土類ジルコン酸塩に着目した。1,3-および1,4-BDOの脱水反応において、Y2Zr2O7触媒はBDOから直接、高選択率でBDに脱水させることに成功した。表面酸素の1/8を酸素欠損点として表面に露出した高い結晶性を持つ立方晶フルオライト型ジルコン酸塩触媒がBDO類の脱水反応によるBD生成反応に対して高い活性・選択性を示すことを立証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

触媒化学の発展の上で、フルオライト型複合酸化物の特定結晶面の酸素欠損点が1,3-および1,4-BDOの脱水活性点であることおよびそのような欠損点を希土類ジルコン酸塩の表面に構築できることを提案した学術的意義は大きい。また、将来的に供給不足が懸念されるブタジエン製造の選択肢を与えるプロセスに必要な高性能な触媒を提案できた社会的意義は大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：This study deals with the development of production of 1,3-butadiene (BD) from biomass-derived butanediols (BDO) using composite oxide catalysts with high crystallinity. It is important to form an intermediate unsaturated alcohol (UOL) from BDO for the efficient production of BD. Composite oxides, such as YbFexMnyO3 and rare earth zirconate (RZO), were focused to achieve high performance of the BDO dehydration catalyst. In the preliminary screening, Yb2Zr2O7 was found to be a candidate catalyst. In the 16 RZOs, RZOs with heavy rare earth composed of fluorite structure. The heavy RZOs showed high selectivity to UOLs in the dehydration of 1,3- and 1,4-BDO. In addition, Y2Zr2O7 showed the highest performance in the formation of BD from the BDOs. It is proved that cubic fluorite Y2Zr2O7 with high crystallinity, which exposed oxygen defect sites on the surface with 12.5% oxygen sites, exhibits high catalytic activity and high selectivity to BD in the dehydration of 1,3- and 1,4-BDO.

研究分野：触媒プロセス

キーワード：結晶性複合酸化物 ジルコン酸イットリウム 選択的脱水反応 ブタンジオール ブタジエン 不飽和アルコール

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

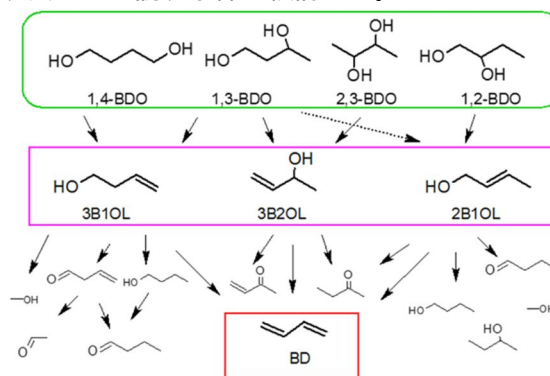
(1) 石油代替資源としてのバイオマス関連化合物をより有用な化合物へ変換プロセスが世界中で求められている中で、より効率的な触媒変換プロセスが検討されていた[引用文献 1]。バイオマス誘導原料の中でもブタンジオール(BDO)類は特定菌体による発酵プロセスで製造可能となってきており、化学原料としての可能性が期待されるようになってきた。一方で、日本国内ではエチレンプラントの停止が進みつつあり、副産品として得られていた 1,3-ブタジエン(BD)の供給不足が不安視されていた。そこで、代替プロセスとして、エタノールの二量化を経由するルートや BDO 類の脱水反応による反応による BD 生成反応が注目されていた[1]。研究代表者はこれまでに 1,3-, 1,4-, および 2,3-BDO の脱水反応による不飽和アルコール(UOL)の生成および BD 生成について、酸化セリウム(CeO_2)、希土類酸化物あるいはジルコニア担持金属酸化物などの効果的な触媒系を提案してきた。これらの研究は、国内外に先駆けて系統的な研究を研究代表者が先導してきたものである。この技術は、世界的な BD 不足を補う代替プロセスとして注目され、2016 年以降、関連する報告が多くなされるようになり[1]、新規高選択性触媒の開発が早急に望まれるため、日本が世界に先駆けて確立を進めるべき重要な課題であった。

(2) CeO_2 、 Yb_2O_3 など単独の希土類酸化物は、ジオール類を選択的に UOL に脱水させる触媒として機能し、高温で焼成された酸化物が結晶性の高い状態で高い UOL 選択性を示すとともに副反応を抑制した。これはジオールが吸着相互作用できる特定の表面構造に起因し、希土類酸化物では立方晶断面の酸素欠損点が活性点であると考えられ、 Yb_2O_3 (酸素欠損型の立方晶ピクシバイト構造)が 1,4-BDO の脱水反応に高い選択性を示すことから、同じピクシバイト構造の複合酸化物に着目した。ピクシバイトの名称は FeMnO_3 鉱物に由来し、ピクシバイト構造はフルオライト結晶格子の酸素の 1/4 が欠損した結晶格子を有するため、表面には必ず規則的な酸素欠損点が形成される。したがって、同じピクシバイト構造の FeMnO_3 複合酸化物は Yb_2O_3 同様の触媒活性を示すのか、言い換えると、「ジオールの脱水反応に対して選択的触媒活性点に必要とされる特定の触媒表面構造はどのようなものか」という学術的な問いが生じた。

2. 研究の目的

(1) 上述のように、単独の希土類酸化物で高い UOL 生成選択性を示す触媒はフルオライト型 CeO_2 、ピクシバイト型 Yb_2O_3 などの類似の結晶構造を持つ立方晶系酸化物であり、活性点は表面酸素欠損点である。単独の酸化物では触媒表面の原子間距離を制御するために使える組み合わせは限られており、原子間距離を精密に制御する目的で立方晶類似構造を有する複合酸化物を合成して、その触媒活性を検討することは学術的に意義がある。複合酸化物触媒の候補として、酸素欠損型であるピクシバイト型 FeMnO_3 および $\text{YbFe}_a\text{Mn}_b\text{O}_3$ 複合酸化物、フルオライト構造の希土類ジルコン酸塩(RZO)に着目して、触媒調製法および調製条件を検討した。

(2) 上記で調製した触媒について、右のようなジオール類の脱水反応について不飽和アルコール生成活性を調査し、高選択的な固体触媒の構造を明らかにすることを目的とした。具体的には、異なる位置に水酸基を有する 1,3-, 1,4-および 2,3-BDO の脱水反応を検討した。これらの分子を選択する固体触媒の表面構造と原料ジオールの水酸基位置との関係を明確にすることで、ジオール分子の吸着活性化構造も明確になるつながる触媒作用原理の解明の糸口を得ることができる。



3. 研究の方法

(1) ピクシバイト型 $\text{YbFe}_a\text{Mn}_b\text{O}_3$ 複合酸化物の合成には水熱(HT)処理法、グリコサーマル法および錯体合成法を検討し、Fe と Mn の組成比を調整した。RZO では、共沈法で得られた混合水酸化物を HT 処理して結晶化を促進させる方法で 16 種類の希土類元素を含むジルコン酸塩(たとえば、 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)試料を調製した。試料の結晶構造の解析を粉末 X 線回折(XRD)により評価した。

(2) 調製した試料の触媒活性を常圧固定床流通反応装置により評価した。管型反応器の中央にガラスウールで保持した触媒を反応温度に加熱し、窒素キャリアーガスとともに反応原料の BDO を一定速度で気化供給した。触媒層を通過した気体を冷却したトラップ管に捕集して、1 時間ごとに回収した液をガスクロマトグラフィー(GC)で分析した。気体生成物はトラップ出口でガスタイトシリンジに捕集し、オフライン GC 分析した。

4. 研究成果

(1) $\text{YbFe}_a\text{Mn}_b\text{O}_3$ 複合酸化物触媒

ピクシバイト鉱物の名前に由来する FeMnO_3 複合酸化物が同じ結晶構造を持つ Yb_2O_3 同様の触媒活性を示すのかを調査するために、種々の $\text{YbFe}_a\text{Mn}_b\text{O}_3$ 複合酸化物を触媒に用いて 1,4-BDO

の脱水反応を行った。Yb を含まない FeMnO_3 はピクシバイト構造を示したが、BDO 転化率が低く、酸化力が高いため脱水素環化による γ -ブチロラク톤を多く生成した。酸化力が高い Mn を Yb に置換した YbFeO_3 では目的の BDO 脱水反応が進行したが、同時に脱水素反応も促進された。また、 YbFeO_3 および $\text{YbFe}_a\text{Mn}_b\text{O}_3$ では、結晶構造が立方晶ではなく六方晶構造であったが、1,4-BDO 脱水反応が進行し、不飽和アルコールの生成が向上した。種々の組成の $\text{YbFe}_a\text{Mn}_b\text{O}_3$ 複合酸化物を検討したが、残念ながら、 $\text{YbFe}_a\text{Mn}_b\text{O}_3$ 触媒の UOL 選択率は市販の Yb_2O_3 触媒に劣っていた。構成元素である Fe および Mn は酸化力が高く、脱水素・水素化の副反応が進行するため、目的反応の選択率を高くできなかったと考えられる。

(2) カルシア安定化ジルコニア触媒[2]

1,4-BDO から不飽和アルコールへの気相脱水反応に対して HT 法によって ZrO_2 に CaO などの第 2 金属酸化物を固溶させたカルシア安定化ジルコニア(CSZ)触媒を調製し、触媒活性を検討した。CSZ はカルシウムの添加によって単斜晶から正方晶あるいは立方晶に安定化させたジルコニアのことである。HT 処理により比表面積が増加し、CSZ 触媒は結晶系によって触媒活性が変化した。また、HT 処理後の焼成温度も重要な因子であり、900 で焼成した CSZ は立方晶であり、1,4-BDO の脱水反応において、90%に迫る 3-buten-1-ol(3B1OL)選択率を示した(Table 1)。

アンモニア水溶液中で HT 処理した CSZ 触媒において、9.4mol% Ca を含む触媒が高い UOL 選択率を示した。CSZ 触媒において、10mol%以下の Ca 添加量において添加量の増大とともに選択率が上昇する傾向があり、これは結晶性の向上によると考えられる。HT 処理時に Ca の溶出が起こるため、活性の高い CSZ の調製には Ca 取込量を制御するのに困難さが伴う。一方、水酸化ナトリウム溶液で HT 処理した触媒では Ca の導入量が増加したが、ペロブスカイト型 CaZrO_3 が生成した結果、触媒活性は低下した。以上のように、立方晶が安定化されたジルコニア CSZ が 1,4-BDO 脱水反応に選択的な UOL 生成に触媒活性を持つようになったことは、「選択的 BDO 脱水反応の触媒には立方晶ジルコニア系複合酸化物が優位である」という結論が導かれる。

Table 1 Effect of aging conditions of CSZ on SA and catalytic activity in the dehydration of 1,4-BDO.

Calcination temperature (°C)	SA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Conv. (%)	Selectivity (mol%)		
			3B1OL	2B1OL	THF
Aged at 25 °C, as-prepared	36.0	-	-	-	-
900 ^a	8.8	18.7	82.5	2.8	13.1
HT at 200 °C, as-prepared	176	-	-	-	-
700	94.1	58.5	75.6	3.1	19.5
800	68.7	57.6	84.1	2.6	11.8
900 ^b	44.3	54.7	89.2	3.7	6.1
1000	14.9	27.2	89.6	1.6	5.1

Aged in NH_3 media for 24 h. Reaction conditions: temperature, 325 °C; W/F, 0.31 h. 3B1OL, 3-buten-1-ol; 2B1OL, 2-buten-1-ol; THF, tetrahydrofuran. ^a Ca content, 13.4 mol%, ^b 9.4 mol%.

(3) イットリア安定化ジルコニア触媒[3]

前節の立方晶 CSZ の調製とは異なり、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)の調製ではイットリウムはジルコニウムと同時に水酸化物沈殿に取り込まれるため、得られた沈殿の HT 処理によって望みの組成の YSZ を調製可能である。HT 処理により調製した YSZ の 1,3-BDO 脱水反応に対する触媒活性を検討したところ、325°Cにおける反応で 3mol% Y 含有触媒は 95%を超える UOL 選択率とともに安定した触媒活性を示した。ここで、生成した UOL の内で 3-buten-2-ol (3B2OL)と 2-buten-1-ol (2B1OL)が主生成物で、3B1OL の生成は少量であった。YSZ は 800 以上の高温で焼成した触媒が活性・UOL 選択性が高くなり、900 で焼成した 3 mol% Y 含有触媒は長期に安定した触媒性能を維持した。YSZ は、Y の固溶により安定化された結果、前述の立方晶 CSZ と異なり正方晶であった。

正方晶 YSZ の表面には安定な(101)面 (CSZ では立方晶の(111)面に相当する)が露出し、触媒の内部同様に表面に導入した Y (および Ca) の電価補償のために酸素が欠損した構造となる。このような欠損点の量は導入した Y の添加量に比例する。実際に、Y 添加量 6mol%までは 1,3-BDO の脱水活性が向上している。立方晶の単位格子の一軸方向が伸縮・伸長した正方晶構造の YSZ でも立方晶 CSZ 同様に BDO 選択脱水反応に活性を示すことが立証された。YSZ 触媒をさらに立方晶化できると「BDO 脱水反応は触媒の結晶構造に起因するか」の問いを証明する根拠が強力になる。

(4) ジルコン酸イッテルビウム触媒[4]

前述の CSZ 触媒の調製と同時に RZO の調製条件を検討した際に、一般的なジルコン酸塩の調製法として知られていた水酸化カリウム水溶液中で HT 処理した $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が 1,3-BDO の脱水反応に高い活性を示すことを見出した(Table 2)。水酸化カリウム水溶液中で調製した多くの複合酸化物は比表面積が $10 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ 程度と小さな値となる中で、 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が唯一大きな比表面積値を示し、UOL 選択率も高い値となった。しかしながら、CSZ や YSZ の結果と比べ 375 と 50 高い反応温度が必要であり、触媒活性自体は高くなかった。そこで、CSZ の調製時に KOH 水溶液中より効果の高かったアンモニア水溶液中で HT 処理を行うことで 325 でも十分な触媒活性を示

す高活性な $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒を開発できた(Table 2)。 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒は立方晶フルオライト構造であり、安定な(111)面の表面酸素の 1/8 がランダムに欠損した構造であった(Fig. 1)。

Table 2 Dehydration of 1,3-BDO over $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts prepared through HT in aqueous KOH.

Ln	SA (m^2/g)	Conv. (%)	Selectivity (mol%)							
			3B1OL	3B2OL	2B1OL	UOLs	MVK	MEK	acetone	others
Gd	9.6	33.8	2.3	39.1	30.8	72.2	4.8	0.9	8.3	13.8
Dy	9.2	19.3	3.1	34.9	28.3	66.3	6.4	2.8	8.6	15.9
Er	14.8	26.9	3.0	33.6	25.9	62.5	7.6	7.0	7.5	15.4
Yb	24.1	76.2	2.7	53.3	36.0	92.0	1.8	1.0	0.7	4.5
Yb ^a	48.9	74.3	1.6	52.9	39.7	94.2	1.8	2.3	0.3	1.4

Reaction conditions: temperature, 375°C; N_2 flow rate, $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $W/F = 0.20 \text{ h}$; catalyst weight, 0.3 g. Catalyst samples were prepared through HT in KOH aq. at 200°C for 24 h followed by calcination at 800°C for 3 h.

^a The sample prepared through HT in **ammonia** solution at 200 °C for 24 h, and reacted at 325 °C at $W/F = 0.31 \text{ h}$.

$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒の BDO 脱水反応に対する活性は調製条件に大きく依存した。特に、Yb と Zr の水酸化物沈殿を結晶化させるための HT 処理の効果が大きい。HT 処理を行わない通常に共沈法で得られた沈殿を電気炉内で焼成しても、結晶化と同時に焼結が起こるため比表面積が低下し、触媒活性は高くない。一方、水酸化物沈殿を 200 で HT 処理すると溶液中で結晶化が促進され、 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 結晶子の成長が促進される。その結果として、高温での焼成時に焼結による粒子成長が抑制され、比表面積が大きく保たれ、触媒活性も大きく向上したものと考えられる。

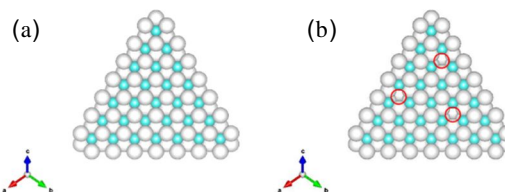


Fig. 1 Crystalline models of $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cube with top view of (111) face (a) without and (b) with oxygen defect sites, which are indicated by red circles.

Large white balls represent top/third layer of O^{2-} , and small blue balls are the second layer of either Zr^{4+} or Yb^{3+} .

(5) ジルコン酸イットリウム触媒[5]

前節で $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒が高い 1,3-BDO 脱水活性・UOL 選択性を示したので、構成元素の Yb を入手可能なすべての希土類元素に置換した RZO を HT 法により調製し、触媒活性を検討した。Dy から Lu までの 7 つの RZO 触媒は立方晶フルオライト構造を示し、他の触媒 (ピクシバイト相が分相した不完全なフルオライトを含む) に比べて、BDO 転化率が高く、UOL 選択率も総じて高くなった。前節の $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒と比べ、 $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の触媒活性が高く、特に $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒はこれまで見出された触媒の中で転化率・選択率が最大となった。

最高性能を示した $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒について、反応温度 325 °C における焼成温度依存性を調べると、焼成温度 900 °C で最大活性を示すことがわかり、これは YSZ 触媒の傾向と同様である。また、反応温度 325 °C で接触時間を延長すると BDO 転化率は 100% に達し、UOL (=3B1OL+2B1OL) と BD の合計選択率は 90% を超えた。また、 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒は 30 時間の試験で安定な触媒活性を維持し、特に水素気流中で高い活性を示した。このことは、次節で述べるような BDO から直接 BD を生成させるプロセス設計の中心になる触媒の可能性を十分予感させるものである。

代表的な RZO 触媒において、3 種の BDO 異性体の脱水反応に対する触媒活性を比較した。Sc を除くいずれの触媒も類似した傾向を示し、1,3-BDO、1,4-BDO、2,3-BDO の順に反応性が低下した。1,3-と 1,4-BDO は $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒により UOL に変換可能であるが、2,3-BDO は UOL に変換するには他の触媒が必要になることを示唆している。 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒が高い活性を示す一つの要因として、Y の原子量が小さいために比表面積が大きいことがあげられる。

Fig. 2 に示すように、表面積基準の UOL 生成速度について触媒活性を比較すると、Yb, Er, Ho, Lu, Dy の方が Y よりも高い生成速度を示し、活性点当たりの本質的な触媒活性は $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ よりも高い触媒が存在することがわかる。これら 6 つの RZO はともに酸素欠損フルオライト構造である。Tm ジルコン酸塩は酸素欠損フルオライト構造でありながら、唯一これらの中で活性が低いのは例外的である。 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を含む 6 つの重希土類ジルコン酸塩は正方晶 YSZ よりも活性が高く、「選択的 BDO 脱水反応の触媒には立方晶ジルコニア系複合酸化物が優位である」の前述の結論が支持される。

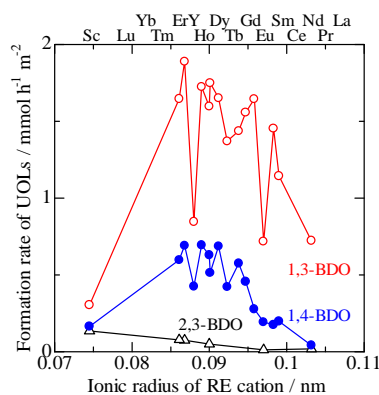


Fig. 2 Changes in the formation rate of unsaturated alcohols (UOLs) in the dehydration of BDOs over rare earth zirconate catalysts at 325 °C with ionic radius of rare earth cation.

(6) ジルコン酸イットリウム触媒によるブタジエン生成反応[6]

前節で最も BD 生成が有望視された 900 で焼成した $Y_2Zr_2O_7$ 触媒を用いて、1,3-BDO から直接 BD を生成について効率的な BD 生成のための反応条件(反応温度および接触時間)を調査した。W/F=2.5 h における反応温度依存性を検討した(Fig. 3)。長い接触時間においては、375 以上で UOL はすべて脱水されるが、365 以上で 3B1OL のプロピレンへの分解が起こるため、MEK のような他の副生物との兼ね合いで 375 での BD 選択率が最大となった。最後に、触媒の安定性を検討した(Fig. 4)。反応初期 10 時間ほどは安定した BD 選択率を示したが、徐々に UOL 選択率が上昇し、反応時間の経過とともに UOL 脱水活性が低下した。反応後の触媒試料の熱重量分析から UOL の脱水反応が炭素質の析出により触媒劣化することが示唆された。

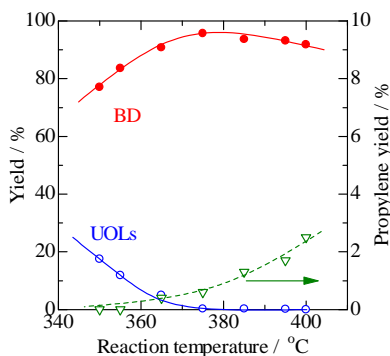


Fig. 3 Effect of reaction temperature in the dehydration of 1,3-BDO over 900- $Y_2Zr_2O_7$ at 375 °C and W/F=2.5 h. 1,3-BDO conversion was 100 %.

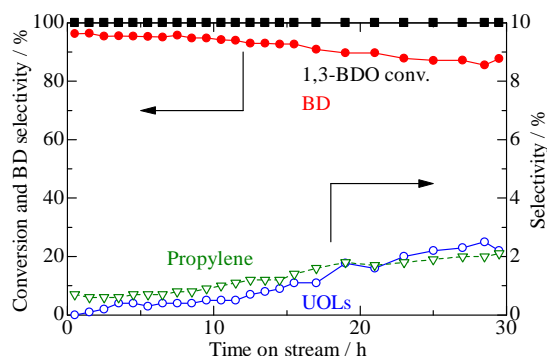


Fig. 4 Long-run stability in conversion of 1,3-BDO with time on stream over 900- $Y_2Zr_2O_7$ at 375 °C and W/F=2.5 h.

(7) まとめと新規ブタジエン製造プロセスへの展望

ジオールの脱水反応に対して、高価な希土類酸化物触媒に替わる安価かつ高活性な $Y_2Zr_2O_7$ 触媒を開発することに成功した。触媒活性・選択性の観点から、本研究課題で開発した触媒を序列化すると、 $Y_2Zr_2O_7$ (立方晶) > CSZ(立方晶) > YSZ(正方晶) > $YbFe_3Mn_6O_{13}$ (六方晶)と整理できる。本課題の学術的な問い「ジオールの脱水反応に対して選択的触媒活性を示す触媒に必要なとされる特定の表面構造はどのような構造か」に対して、「立方晶フルオライト構造、および立方晶ピクシバイト構造の結晶断面に相とする表面に形成される酸素欠損点が、ジオール脱水の活性点である」と結論した。ただし、活性点の寸法に関する議論をもっと深める必要があるため、反応物である BDO の寸法と活性点構造の寸法をさらに検討する予定である。解決方法として Y_2O_3 と $Y_2Zr_2O_7$ の違いを詳細に検討することでこの課題の問いの解答を明確にできると考えている。

ブタジエン製造の代替プロセスとしてエタノール二量化を経由するルートがあることを冒頭の背景で紹介した[1]。ここでは、エタノールが脱水素したアセトアルデヒドの縮合物の水素化で中間体の 2B1OL が生成すると言われている。2B1OL は本課題の生成物・中間体でもあるので、2B1OL 脱水反応を効率的に進行させる触媒の開発研究は重要である。本課題でも、2B1OL を含む UOL の脱水反応を $Y_2Zr_2O_7$ 触媒上で検討しており、2B1OL と 3B2OL の脱水では触媒活性が比較的安定しているが、UOL 脱水反応で劣化を引き起こす原因物質が 3B1OL であることから、Fig. 4 で BD 生成の触媒活性が低下する原因が 3B1OL に由来すると思われる[6]。また、修飾シリカ触媒上で OH 基の転位を伴う 2B1OL の異性化が起こり、3B2OL が生成すること、この異性化は平衡反応であって、その平衡が大きく 3B2OL 側に偏っていることが見出された[7]。この異性化反応が BD 生成反応にどのように関与するのか学術的な興味は尽きない。

< 引用文献 >

1. (総説) “Production of 1,3-butadiene from biomass-derived C4 alcohols”, D. Sun*, Y. Li, C. Yang, Y. Su, Y. Yamada, S. Sato*, *Fuel Proc. Technol.*, 197, 106193 (2020).
2. “Preparative chemistry of calcia-stabilized ZrO_2 for vapor-phase dehydration of 1,4-butanediol”, Y. Matsumura, T. Kojima, Y. Yamada, S. Sato*, *Mol. Catal.*, 530, 111343 (2021).
3. “Vapor-phase catalytic dehydration of butanediols to unsaturated alcohols over yttria-stabilized zirconia catalysts”, S. Ohtsuka, T. Nemoto, R. Yotsumoto, Y. Yamada, F. Sato, R. Takahashi, S. Sato*, *Appl. Catal. A: Gen.*, 575, 48-57 (2019).
4. “Catalytic dehydration of 1,3-butanediol over oxygen-defected fluorite $Yb_2Zr_2O_7$ ”, T. Nemoto, Y. Yamada, F. Sato, R. Takahashi, S. Sato*, *Mol. Catal.*, 463, 110399 (2019).
5. “Dehydration of biomass-derived butanediols over rare earth zirconate catalysts”, A. Matsuda, Y. Matsumura, K. Nakazono, F. Sato, R. Takahashi, Y. Yamada, S. Sato*, *Catalysts*, 10, 1392 (2020).
6. “Selective production of 1,3-butadiene from 1,3-butanediol over $Y_2Zr_2O_7$ catalyst”, Y. Matsumura, A. Matsuda, Y. Yamada, S. Sato*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 94, 1651-1658 (2021).
7. “Isomerization of Crotyl Alcohol Catalyzed by V_2O_5 -Modified Silica”, T. Ozawa, L. Yu, Y. Yamada, S. Sato*, *Chem. Lett.*, 50, in press (2021). Doi: 10.1246/cl.210290

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shota Ohtsuka, Takuma Nemoto, Rikako Yotsumoto, Yasuhiro Yamada, Fumiya Sato, Ryoji Takahashi, Satoshi Sato	4. 巻 575
2. 論文標題 Vapor-phase catalytic dehydration of butanediols to unsaturated alcohols over yttria-stabilized zirconia catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 48 ~ 57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2019.02.013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Daolai Sun, Yue Li, Chenhui Yang, Yijie Su, Yasuhiro Yamada, Satoshi Sato	4. 巻 197
2. 論文標題 Production of 1,3-butadiene from biomass-derived C4 alcohols	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Fuel Processing Technology	6. 最初と最後の頁 106193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuproc.2019.106193	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Takuma Nemoto, Yasuhiro Yamada, Fumiya Sato, Ryoji Takahashi, Satoshi Sato	4. 巻 473
2. 論文標題 Catalytic dehydration of 1,3-butanediol over oxygen-defected fluorite Yb ₂ Zr ₂ O ₇	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 110399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2019.110399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Asami Matsuda, Yoshitaka Matsumura, Kazuki Nakazono, Fumiya Sato, Ryoji Takahashi, Yasuhiro Yamada, Satoshi Sato	4. 巻 10
2. 論文標題 Dehydration of biomass-derived butanediols over rare earth zirconate catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal10121392	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yoshitaka Matsumura, Takashi Kojima, Yasuhiro Yamada, Satoshi Sato	4. 巻 530
2. 論文標題 Preparative chemistry of calcia-stabilized ZrO ₂ for vapor-phase dehydration of 1,4-butanediol	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 111343
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111343	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshitaka Matsumura, Asami Matsuda, Yasuhiro Yamada, Satoshi Sato	4. 巻 94
2. 論文標題 Selective production of 1,3-butadiene from 1,3-butanediol over Y ₂ Zr ₂ O ₇ catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1651-1658
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tomohiro Ozawa, Lingyiming. Yu, Yasuhiro Yamada, Satoshi Sato	4. 巻 50
2. 論文標題 Isomerization of Crotyl Alcohol Catalyzed by V ₂ O ₅ -Modified Silica	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210290	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 根本拓磨、山田泰弘、佐藤智司
2. 発表標題 Zr系複合酸化物触媒による1,3-ブタンジオールの気相脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大塚翔太、山田泰弘、佐藤智司
2. 発表標題 ジルコニア系触媒を用いたブタンジオール類の脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤智司
2. 発表標題 不均一系触媒によるバイオマス由来多価アルコールの選択的変換反応の開発
3. 学会等名 触媒学会、第122回触媒討論会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤智司、根本拓磨、山田泰弘
2. 発表標題 イットリア安定化ジルコニア触媒による1,3-ブタンジオールの気相脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松村佳孝、山田泰弘、佐藤智司
2. 発表標題 Y2O3-ZrO2 触媒による 1,3-ブタンジオールの気相脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小澤知弘・山田泰弘・佐藤智司
2. 発表標題 修飾シリカ触媒によるクロチルアルコールの気相異性化反応
3. 学会等名 触媒学会、第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中園和希・山田泰弘・佐藤智司
2. 発表標題 Sc2O3触媒による 2,3-ブタンジオールの選択的脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松村佳孝・山田泰弘・佐藤智司
2. 発表標題 水熱処理Y2O3-ZrO2触媒による1,3-ブタンジオールの気相脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田麻美・山田泰弘・佐藤智司
2. 発表標題 イットリア-ジルコニア触媒による1,4-ブタンジオールの選択的脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小澤知弘・山田泰弘・佐藤智司
2. 発表標題 修飾シリカ触媒によるクロチルアルコールの気相脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松村佳孝・山田泰弘・佐藤智司
2. 発表標題 1,3-ブタンジオールの脱水反応による選択的ブタジエン生成
3. 学会等名 触媒学会、第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田麻美・山田泰弘・佐藤智司
2. 発表標題 1,4-ブタンジオールの脱水反応による選択的ブタジエン生成
3. 学会等名 触媒学会、第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中園和希・山田泰弘・佐藤智司
2. 発表標題 Sc203触媒による 2,3-ブタンジオールの 1,3-ブタジエンへの選択的脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Matsumura, T. Nemoto, Y. Yamada, S. Sato
2. 発表標題 Vapor-phase dehydration of 1,3-butanediol over Y2O3-ZrO2 catalysts
3. 学会等名 17th International Congress on Catalysis (ICC2020), San Diego, CA, USA. June 14-19, 2020. (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	山田 泰弘 (Yamada Yasuhiro) (90546780)	千葉大学・大学院工学研究院・准教授 (12501)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	細川 三郎 (Hosokawa Saburo) (90456806)	京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授 (14303)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
中国	Hebei University of Technology		