

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01711

研究課題名（和文）イソプレン製造のために新規ルート開拓の触媒化学的検討

研究課題名（英文）Development of new route for the production of isoprene

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） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、将来的に供給不足が懸念されるイソプレン製造のための新規ルート開拓を目的に複数の新規生成ルートの触媒化学的検討を行った。「3-メチル-1,3-ブタンジオールの脱水反応」と同時に反応中間体と考えられる3つの不飽和アルコールの脱水反応特性を調査した。希土類ジルコン酸塩などを用いた3-メチル-1,3-ブタンジオールの脱水反応を検討し、Y2Zr207およびYb203触媒が不飽和アルコール生成能力が高い有効な触媒として挙げられた。反応条件検討の結果、イソプレンへの脱水反応では、Y2Zr207が375℃で、Yb203が450℃で効率的なイソプレン生成活性を示す触媒として提案された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

3-メチル-1,3-ブタンジオールからジオレフィンであるイソプレンを生成する反応に対して、Y2Zr207およびYb203のような酸化物触媒の特定結晶面の酸素欠損点が効果的に機能すること、この反応は2段階の脱水反応で進行し、1段階目の不飽和アルコールへの脱水反応と2段階目のイソプレンへの脱水反応の活性点の機能が異なることを被毒実験等により明らかにした。このことは触媒化学の発展の上で新しい提案であり、学術的意義は大きい。また、将来的な供給不足が懸念されるイソプレン製造に対するオプションをバイオマスから誘導可能な化合物からの製造可能性を提案できた意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, catalytic chemistry of several new formation routes was investigated in order to develop new routes for isoprene production, which is expected to be in short supply in the future. The dehydration of 3-methyl-1,3-butanediol (MBDO) was investigated as well as the dehydration reaction characteristics of three unsaturated alcohols (UOLs), which are considered to be reaction intermediates. The dehydration of MBDO using rare earth zirconates and other catalysts was investigated, and Y2Zr207 and Yb203 were identified as effective catalysts with high UOL formation capacity. As a result of the investigation of reaction conditions, it was confirmed that Y2Zr207 and Yb203 catalysts showed efficient isoprene formation activity at 375 °C and 450 °C, respectively, in the dehydration of MBDO to isoprene.

研究分野：触媒プロセス

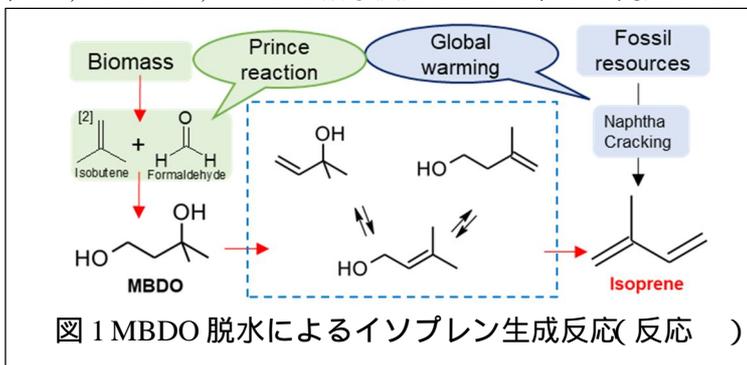
キーワード：イソプレン生成反応 3-メチル-1,3-ブタンジオール 脱水反応 不飽和アルコール中間体 酸塩基協奏反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

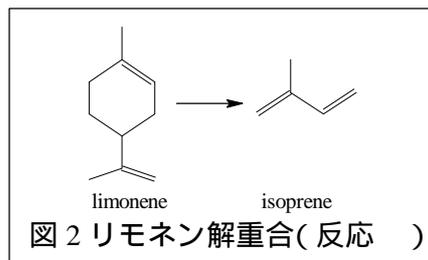
1. 研究開始当初の背景

(1) 石油化学業界では、石油由来資源からの脱却を目指して、バイオマス由来化合物を代表とする再生可能資源へ資源変換を求められおり、CO<sub>2</sub> 排出抑制の観点からブタジエンのような共役二重結合を有するモノマーは石油由来製法から再生可能原料からの製造に将来的に移行していくことが予想される[引用文献 1]。ブタンジオール (BDO) 類は特定菌体を利用した発酵法で製造可能となってきた。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るため、副産品として得られたブタジエンの供給不足が不安視されているため、代替プロセスとして、エタノールの脱水素二量化反応を経由するルートや BDO 類の脱水反応によるブタジエン生成が注目されていた[1]。後者の技術は、世界的なブタジエン不足を補う代替プロセスとして、2016 年以降、関連報告が急増した[1]。研究代表者は 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) の生成およびブタジエン生成について、希土類酸化物あるいはジルコン酸塩などの効果的な触媒系を複数提案してきた[2-5]。一方、イソプレンはブタジエンに次ぐ重要なジエン原料であり、これも石油由来原料からの脱却が望まれる化学原料である。

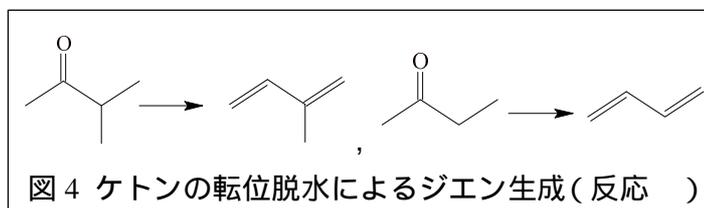
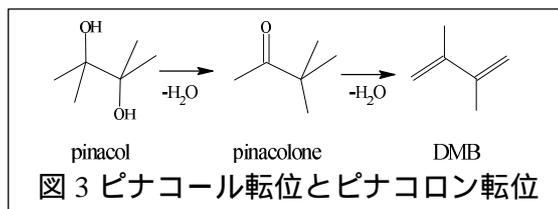
(2) CeO<sub>2</sub> や Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの希土類酸化物は、BDO 類を選択的に UOL に脱水させる触媒として機能し、高温で焼成されたこれらの酸化物は結晶性の高い状態で、副反応を抑制した結果、高い UOL 選択性を示した。これはジオールが吸着相互作用できる特定の表面構造に起因し、希土類酸化物では結晶子表面の酸素欠損点が活性点であると結論付けられている。研究代表者は、立方晶酸素欠損型の Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が 1,3-および 1,4-BDO の脱水反応において、より高温で UOL からさらに 1 分子を脱水させたブタジエンの効率的な生成触媒として機能することを見出した[3-5]。したがって、1,3-BDO と同じ骨格構造の MBDO (3-メチル-1,3-ブタンジオール) から 2 分子の水を脱離させることでイソプレンに誘導できると予想される。一方、原料となる MBDO はバイオガスのイソブテンから誘導可能である (図 1、反応 )



(3) イソプレンは 150~200 °C 密閉条件下で発熱的に二量化し、リモネン類を生成することが知られている。テルペン類の解重合においては、スクアレンの熱分解によるイソプレン生成は報告されているが、リモネンのようなモノテルペンを効率よく触媒的に解重合させることができれば、イソプレン合成のルートとして有望になる。リモネンは柑橘類の皮から抽出される単環式モノテルペンであるため、バイオマス誘導可能な化学原料と言える (図 2)。



(4) ピナコール (2,3-dimethyl-2,3-butanediol) からピナコール転位により生成するピナコロン (3,3-dimethyl-2-butanone) は、400°C 以上の高温で酸触媒によりメチル基の転位を再度起こして、2,3-dimethyl-1,3-butadiene (DMB) を生成する (図 3)。前段の反応はピナコール - ピナコロン転位として有名な反応であるが、後段の DMB への転位 (ピナコロン転位) に関する学術的な触媒研究は少ない。研究代表者は図 3 の後段反応に対して安定な活性を示すアルミナ触媒を以前に構築したので、ピナコロンよりメチル基が少ない 3-メチル-2-ブタノンが脱水を伴って、イソプレンに変換できるかは学術的に興味深い。また、この反応が進行するならば、メチル基がさらに少ない 2-ブタノンから 1,3-ブタジエンを生成することも期待される (図 4)。



2. 研究の目的

(1) 上記の原料化合物がバイオ誘導できるかどうかは工業的な原料変換としての課題であるが、これらの化学反応が触媒的に進行するかどうかを追求する学術的な意義は大きい。上述の 3 種のイソプレン生成反応すなわち、反応 「MBDO 脱水反応」、反応 「リモネン解重合」、反応

「3-メチル-2-ブタノン転位脱水反応」を効率よく進行させる個々の触媒に必要な機能は何かを解明する過程で、高効率の触媒を提案し、触媒として機能する物質を学術的に体系化することが本研究の目的である。工業的には、イソプレン生成反応の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もある。可能性の高い反応ルートに対して、効果的なイソプレン生成のための反応条件を提案する。

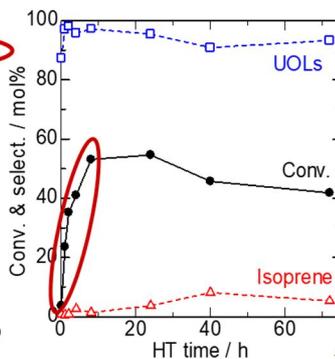
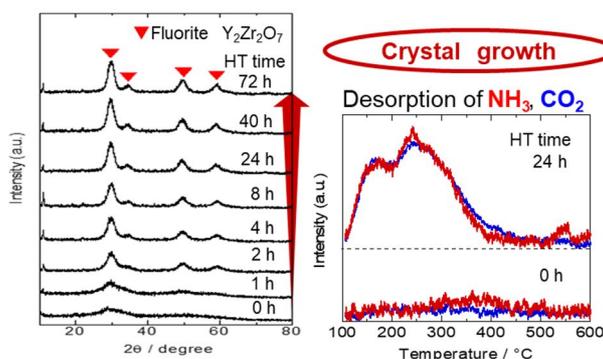
### 3. 研究の方法

- (1) 反応 に対して、UOL 生成選択的な触媒活性を持つと予想される触媒は、単独の希土類酸化物のフルオライト型  $\text{CeO}_2$ 、ピクシバイト型  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  および希土類ジルコン酸塩 (RZO) 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。原子間距離を精密に制御する目的で単独の希土類酸化物および RZO 試料を合成して、その触媒活性を検討した。RZO 試料では、共沈法で得られた混合水酸化物を水熱 (HT) 処理して結晶化を促進させる方法で RZO 試料(たとえば  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ )を調製し、試料の結晶構造を粉末 X 線回折(XRD)により評価した。MBDO 脱水反応では主に 3 種類の UOL を中間体として与えるため、効率的なイソプレン生成のためには、中間体 UOL のイソプレンへの脱水特性も調査した。
- (2) 反応 に対して、ジルコニア、シリカなどの種々の固体触媒上でのリモネンの反応を反応温度 (400 ~ 550 ) で検討した。この反応は大きな吸熱反応であるため、単純な熱分解反応では選択性の制御は困難と考えられるため、反応温度を低温化できる有効な触媒が望まれるが、アルミナのような酸性の強い触媒では、高温で反応物や生成物からの炭素析出で触媒が劣化することは容易に想像された。比較的弱い酸性および塩基性を有する触媒系がこの反応には有効と考えられるため、種々の固体触媒、特に表面の構造が均一にできる結晶性固体を触媒として用いた。
- (3) 反応 に対して、修飾アルミナをはじめ種々の酸化物およびリン酸塩など多くの候補を触媒として調査し、触媒の失活には目を瞑って初期の活性を抽出して効率よく触媒探索を行った。また、2-ブタノンの転位脱水によるブタジエン生成 (反応 ) についても同様に検討した。
- (4) 上記の反応 ~ において 目的生成物が沸点の低いイソプレンであることから、触媒活性は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を一定速度で気化供給した。触媒層を通過した気体を 0 に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体をガスクロマトグラフィー(GC)で分析した。また、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) ジルコン酸イットリウム ( $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) 触媒 (反応 ) [6]

種々の RZO 触媒に用いた低温域 (300 )での MBDO 脱水反応を検討した中で  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の UOL 生成能力が高く、有効な触媒候補として挙げられた。また、 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  触媒では UOL が 300 でも逐次的に脱水を起こして、イソプレンが生成することがわかった。触媒活性は 200 HT 処理時の HT 時間に依存し、得られた触媒の結晶性と酸・塩基バランスが重要であることがわかった (左図)。

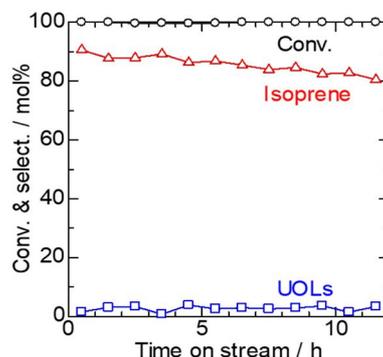


UOL 生成の効率的な触媒には、 $\text{NH}_3$  および  $\text{CO}_2$  の脱離量から評価される酸点・塩基点がともに同量程度存在することが

わかった。さらに、

MBDO の代わりに UOL を反応させると、3 種の UOL の脱水に対する  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の触媒活性が大きく異なることがわかった。UOL の 1 種である 3-メチル-3-ブテン-1-オールはイソプレンに分解しやすく、このイソプレン生成を抑制できないとイソプレン収率を向上させることができない。900 で焼成した  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  触媒において、反応温度・接触時間を変化させ、MBDO 脱水によるイソプレン生成の最適反応条件を決定した。反応温度 375 では、選択的にイソプレン生成が起こり、高収率でイソプレンを得ることができた (右図)。 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  触媒は MBDO 脱水反応時にイソプレンに分解しやすい 3-メチル-3-ブテン-1-オールを生成しにくいことが特徴である。

以上より、MBDO 脱水によるイソプレン生成反応において、結晶構造に起因する触媒の表面構造、酸・塩基バランスが重要であると言える。

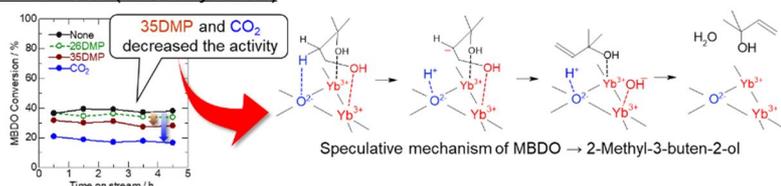


## (2) 酸化イッテルビウム触媒 (反応 ) [7]

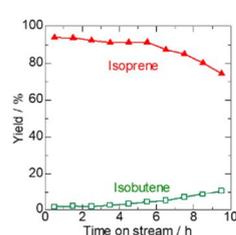
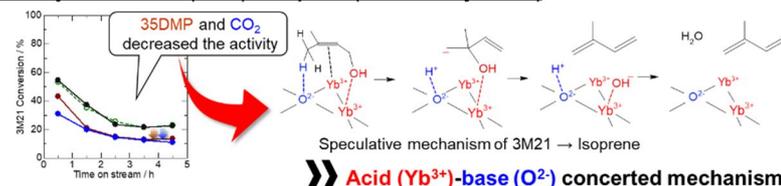
MBDO 脱水反応を 16 種類の入手可能な希土類酸化物で調査した結果、アンモニア水溶液中 200 で HT 処理した  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  と  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  が 1,3-BDO の脱水反応に高い活性を示すことを見出した。325 で  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  は  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  と同程度以上の活性を示したが、元素の希少性と高価格の理由で  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  を触媒候補にした。 $\text{CeO}_2$  は  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  より転化率・UOL 選択率が高かったが、UOL からのイソプレン生成が高温においても進行しにくいことがわかった。すなわち、 $\text{CeO}_2$  触媒は、UOL を分解させにくいため UOL 選択性の高い触媒であることが特徴的である。そこで、上段に低温でも MBDO 脱水能の高い  $\text{CeO}_2$  を下段に UOL 脱水能の高い酸触媒を配置した 2 段階触媒を用いて反応を検討するために、二段階目の UOL 脱水反応に有効な触媒を検討したところ、 $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  が有効であることがわかった。そこで、上層に  $\text{CeO}_2$ 、下層に  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  を配置した 2 段階触媒では、反応温度 300 で MBDO からのイソプレン収率が 70.3% に達成した。しかし、各段の反応を独立に行うと、各々 90% 以上の収率で UOL およびイソプレンを生成するにもかかわらず、2 段階触媒では、下記に示す  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  触媒よりも副反応が多く進行した。詳細な検討の結果、この触媒系では上層 ( $\text{CeO}_2$ ) の脱水によって生成した水が、下層の  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  触媒上での副反応を促進していることがわかった。

一方、 $\text{CeO}_2$  より MBDO 脱水能が低い  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  触媒で MBDO 脱水活性に対する反応条件を検討した結果、HT 時間 4 時間、焼成温度 900 で調製した  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  が反応温度 450 , W/F = 3.75 h でイソプレン高収率 (92.7%) を達成した。しかし、反応開始 6 時間目以降でその活性が低下した (右下图)。  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  による MBDO の二段階脱水反応の反応機構を考察するために、 $\text{CO}_2$  ガスとピリジン類 (2,6-および 3,5-ジメチルピリジン、26DMP, 35DMP) を用いて一段階目と二段階目の脱水反応の被毒実験を行った (左下图)。この結果、いずれの反応も  $\text{CO}_2$  と 35DMP で被毒されたのに対して、プレステッド酸のみを被毒する 26DMP では被毒されなかった。このことから、いずれの反応も触媒表面上の  $\text{Yb}^{3+}$  がルイス酸点、 $\text{O}^{2-}$  が塩基点として機能し、酸塩基協奏反応で進行することがわかった (下中央図)。

### MBDO → UOL (First dehydration)



### 3-Methyl-2-buten-1-ol (3M21) → Isoprene (Second dehydration)



Isoprene yield of 92.7%

$\text{Yb}_2\text{O}_3$  are selective catalyst for MBDO dehydration

## (3) リモネン解重合 (反応 )

この反応は大きな吸熱反応であるため高温・常圧流通条件下でジルコニアおよびシリカ触媒を用いてリモネンの気相接触反応を検討した結果、300 ~ 550 の高温でリモネンの脱水素反応が促進されて、予期された好ましくない炭素析出が優先的に起こってしまい、目的のイソプレンを得ることができなかった。結果的に触媒上への炭素析出と二量化以上の重合により目的のイソプレンは反応初期にわずかに生成したのみで生成できなかった。触媒の検討も必要であるが、解重合の条件検討が必要である。平衡的には減圧下がより有利であるため減圧流通装置で検討することが有望と考えられたが、イソプレンを減圧下で捕集する方法を模索したが、成功に至らなかった。

## (4) 3-メチル-2-ブタノン転位脱水反応 (反応 )

アルミナをはじめ様々な金属酸化物 (シリカアルミナ、H-ゼオライト、タングステン酸ジルコニウム、リン酸ホウ素、リン酸アルミニウムなど) を用いて、3-メチル-2-ブタノンからイソプレンへの気相ピナコロン転位反応を行ったところ、イソプレンの生成を確認したが、その収率は 400 で最大 30% 程度であった。当初アルミナを用いると 3-メチル-2-ブタノンからイソプレンへの生成し、イソプレン選択率は 15% 程度で、水素化されたイソアミレン類と分解生成物 (アセトン、2-ブタノンなど) を多く生成した。そのため、アルミナ触媒の活性を向上することを目指し、温度、気体、触媒作製方法や金属酸化物担持など条件を変えて反応を行った。結果として、多量体や水素化生成物など副生成物が大量生成したことが原因で、イソプレンの選択率の向上が困難であった。最終的にアルミナを担持したシリカ触媒において、イソプレン選択率が 30% に達した。多くの触媒上で二量化反応 (デゼン類の生成) が併発し、反応初期から活性劣化が認められ、現時点で効率的に 3-メチル-2-ブタノンからイソプレンを生成できる触媒、すなわちピナコロン転位だけを促進できるような固体を開発するには至っていない。

3-メチル-2-ブタノン以外に 3,3-ジメチル-2-ブタノンと 2-ブタノンをアルミナ触媒上で気相ピ

ナコロン転位反応を検討した。ジエン類生成物の選択率の序列は、3,3-ジメチル-2-ブタノン > 3-メチル-2-ブタノン > 2-ブタノンの順であった。特に、2-ブタノンからはブタジエンが生成せず、アルドール縮合による二量体生成が主反応であった。2-ブタノンの置換メチル基が気相ピナコロン転位・ジエン類生成の反応性に関連していることが示唆された。

#### (5) まとめと新規ジエン製造触媒プロセスへの展望

研究代表者は、MBDO を含むジオール類の脱水反応に対して、高活性な希土類酸化物触媒および、高価な希土類に替わる安価な  $Y_2Zr_2O_7$  触媒を開発することに成功した。触媒活性・選択性、比表面積の観点から、開発した触媒を序列化すると、 $Y_2Zr_2O_7 > Yb_2O_3 > CeO_2$  と整理できる。 $Y_2Zr_2O_7$  と  $Yb_2O_3$  は同じ立方晶系の酸化物である、言い換えると、触媒結晶子内のカチオンと酸素アニオンの位置関係が同じである。本課題の「MBDO 脱水反応を効率よく進行させる個々の触媒に必要な機能は何か」という学術的な問いに対して、「 $Y_2Zr_2O_7$  および  $Yb_2O_3$  の結晶表面に形成される酸素欠損点がルイス酸点・塩基点を与え、この触媒上で酸・塩基協奏機構で MBDO 脱水反応が進行し、MBDO をイソブレンにまで分解できる」と結論した[6,7]。なお、表面のルイス酸点と塩基点間の距離(これは触媒試料の格子定数から判定できる)が活性点の脱水能力を支配しているはずである。言い換えると、反応物毎に最適な酸塩基間距離が存在することが証明できれば、上記の学術的問いに対する完全解を得ることができる。酸塩基間距離に関する議論をより深める必要があるので、反応物である BDO の寸法と活性点構造の寸法との相関を求めるとともにさらに検討する予定である。具体的には、異なる距離を持つ複数の RZO (たとえば、 $Y_2Zr_2O_7$ 、 $Dy_2Zr_2O_7$ 、 $Ho_2Zr_2O_7$  など) の活性を比較検討することで糸口が見えると期待する。

ブタジエン製造の代替プロセスとしてエタノール脱水素二量化を経由する方法があることを冒頭の背景で紹介した[1]。このプロセスでは最初にエタノールが脱水素して生成したアセトアルデヒドの縮合物が別のエタノールからの水素移行還元でクロチルアルコールが生成し、それが脱水してブタジエンが生成すると言われている。全体で 4 段の反応を効率よく進行させないとブタジエン収率を上げられないため、各段の選択率が 90% であっても 4 段合計で単純に 65% までブタジエン収率が低下することになるので、如何にして各段の選択率を高く保つことができる触媒系を構築できるかが重要な課題となる。

また、ブタジエン生成ルートの 1 つとして BDO 脱水反応でいくつか進展があったので、ここに紹介する。触媒に  $WO_3/SiO_2$  や修飾シリカアルミナを用いた 1,3-BDO 脱水による効率的なブタジエン生成について報告した[8,9]。後者では、銀を担持したシリカアルミナ触媒が水素気流下において触媒劣化に安定性を示すことを見出した[9]。1,2-BDO 脱水反応ではブタノールが生成し易いという難点があったが、研究代表者は  $CsH_2PO_4/SiO_2$  触媒を用いた 1,2-BDO 脱水によるブタジエンの効率的な生成を世界で初めて報告した[10]。

#### < 引用文献 >

1. 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. Dehydration of 2,3-butanediol to produce 1,3-butadiene over  $Sc_2O_3$  catalyst prepared through hydrothermal aging, K. Nakazono, R. Takahashi, Y. Yamada, S. Sato\*, *Mol. Catal.* **516** (2021) 111996.
3. 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).
4. Vapor-phase dehydration of 1,4-butanediol to 1,3-butadiene over  $Y_2Zr_2O_7$  catalyst, A. Matsuda, Y. Matsumura, Y. Yamada, S. Sato\*, *Mol. Catal.* **514** (2021) 111853.
5. Efficient production of 1,3-butadiene from 1,4-butanediol over  $Yb_2O_3$  catalyst prepared through hydrothermal aging, A. Matsuda, F. Sato, Y. Yamada, S. Sato\*, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **95** (2022) 506-512.
6. Selective formation of isoprene via dehydration of 3-methyl-1,3-butanediol over  $Y_2Zr_2O_7$  catalyst, R. Kobayashi, E. Kurniawan, Y. Yamada, S. Sato\*, *Mol. Catal.* **535** (2023) 112854.
7. Hydrothermally fabricated  $Yb_2O_3$  catalyst for vapor-phase dehydration of 3-methyl-1,3-butanediol to isoprene, R. Kobayashi, E. Kurniawan, T. Hara, Y. Yamada, S. Sato\*, *Appl. Catal. A* **670** (2024) 119551.
8. Vapor-phase dehydration of 1,3-butanediol to 1,3-butadiene over  $WO_3/SiO_2$  catalyst, E. Kurniawan, L. Yu, R. Kobayashi, T. Hara, Y. Yamada, S. Sato\*, *Appl. Catal. A* **666** (2023) 119408.
9. Amorphous silica-alumina modified with silver as an efficient catalyst for vapor-phase dehydration of 1,3-butanediol to 1,3-butadiene, Y. Li, E. Kurniawan, F. Sato, T. Hara, Y. Yamada, S. Sato\*, *Appl. Catal. A* **669** (2024) 119493.
10. Catalytic dehydration of 1,2-butanediol to 1,3-butadiene over  $CsH_2PO_4/SiO_2$ , T. Inaba, E. Kurniawan, T. Hara, Y. Yamada, S. Sato\*, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **97** (2024) uoae049.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 R. Kobayashi, E. Kurniawan, Y. Yamada, S. Sato	4. 巻 535
2. 論文標題 Selective formation of isoprene via dehydration of 3-methyl-1,3-butanediol over Y2Zr2O7 catalyst	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 112854
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mcat.2022.112854	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 A. Matsuda, Y. Matsumura, Y. Yamada, S. Sato	4. 巻 514
2. 論文標題 Vapor-phase dehydration of 1,4-butanediol to 1,3-butadiene over Y2Zr2O7 catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 111853
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mcat.2021.111853	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 K. Nakazono, R. Takahashi, Y. Yamada, S. Sato	4. 巻 516
2. 論文標題 Dehydration of 2,3-butanediol to produce 1,3-butadiene over Sc2O3 catalyst prepared through hydrothermal aging	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 111996
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mcat.2021.111996	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 A. Matsuda, F. Sato, Y. Yamada, S. Sato	4. 巻 95
2. 論文標題 Efficient production of 1,3-butadiene from 1,4-butanediol over Yb2O3 catalyst prepared through hydrothermal aging	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 506-512
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210457	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 R. Kobayashi, E. Kurniawan, T. Hara, Y. Yamada, S. Sato	4. 巻 670
2. 論文標題 Hydrothermally fabricated Yb2O3 catalyst for vapor-phase dehydration of 3-methyl-1,3-butanediol to isoprene	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Appl. Catal. A	6. 最初と最後の頁 119551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2023.119551	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 E. Kurniawan, L. Yu, R. Kobayashi, T. Hara, Y. Yamada, S. Sato	4. 巻 666
2. 論文標題 Vapor-phase dehydration of 1,3-butanediol to 1,3-butadiene over WO3/SiO2 catalyst	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Appl. Catal. A	6. 最初と最後の頁 119408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2023.119408	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 Y. Li, E. Kurniawan, F. Sato, T. Hara, Y. Yamada, S. Sato	4. 巻 669
2. 論文標題 Amorphous silica-alumina modified with silver as an efficient catalyst for vapor-phase dehydration of 1,3-butanediol to 1,3-butadiene	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Appl. Catal. A	6. 最初と最後の頁 119493
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2023.119493	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 T. Inaba, E. Kurniawan, T. Hara, Y. Yamada, S. Sato	4. 巻 97
2. 論文標題 Catalytic dehydration of 1,2-butanediol to 1,3-butadiene over CsH2PO4/SiO2	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 uoae049
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bulcsj/uoae049	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12件(うち招待講演 1件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 R. Kobayashi, Y. Yamada, S. Sato
2. 発表標題 Selective formation of isoprene in the dehydration of 3-methyl-1,3-butanediol over Y2Zr2O7 catalyst
3. 学会等名 TOCAT9 Fukuoka (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 遼、山田泰弘、佐藤智司
2. 発表標題 3-メチル-1,3-ブタンジオール脱水によるイソプレン生成反応
3. 学会等名 触媒学会、第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤智司
2. 発表標題 希土類酸化物系触媒の酸素欠損が関与するグリコール類の脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第131回触媒討論会特別シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Kobayashi, E. Kurniawan, Y. Yamada, S. Sato
2. 発表標題 Formation of isoprene from 3-methyl-1,3-butanediol over a combined system of CeO <sub>2</sub> and W/SiO <sub>2</sub>
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林遼、山田泰弘、佐藤智司
2. 発表標題 水熱処理したYb2O3触媒による3-メチル-1,3-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132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 稲葉貴美、山田泰弘、佐藤智司
2. 発表標題 シリカ担持アルカリ金属リン酸塩触媒による1,2-ブタンジオールの脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林遼、E. Kurniawan、山田泰弘、佐藤智司
2. 発表標題 CeO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> 二層触媒による3-メチル-1,3-ブタンジオールの脱水反応
3. 学会等名 触媒学会、第133回触媒討論会
4. 発表年 2024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

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
---------	---------