

# 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト（超超PJ） 最終成果報告会

## 「ハイスループットシステムとデータ科学を 活用した高活性ブタジエン合成触媒の開発」

2022年1月19日（水）

ADMAT 日座操 田邊祐介 新家雄 進藤涼平  
産総研 藤谷忠博(TL) 崔隆基 宮澤朋久  
横浜ゴム株式会社

# テーマの背景（市場面）

2016年（PJ発足時）

増え続けるタイヤの需要、再生可能代替供給源からの合成法開発が必要  
「天然資源を活用したものづくり」を提案した。

2020年

日本政府は2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする  
カーボンニュートラルを目指すことを宣言した。

現在

化石資源からのシフトが進んでいる

**タイヤは安心、安全、快適な社会を実現維持するために不可欠な商品**

**子供たちが安心して暮らせる未来を残したい**

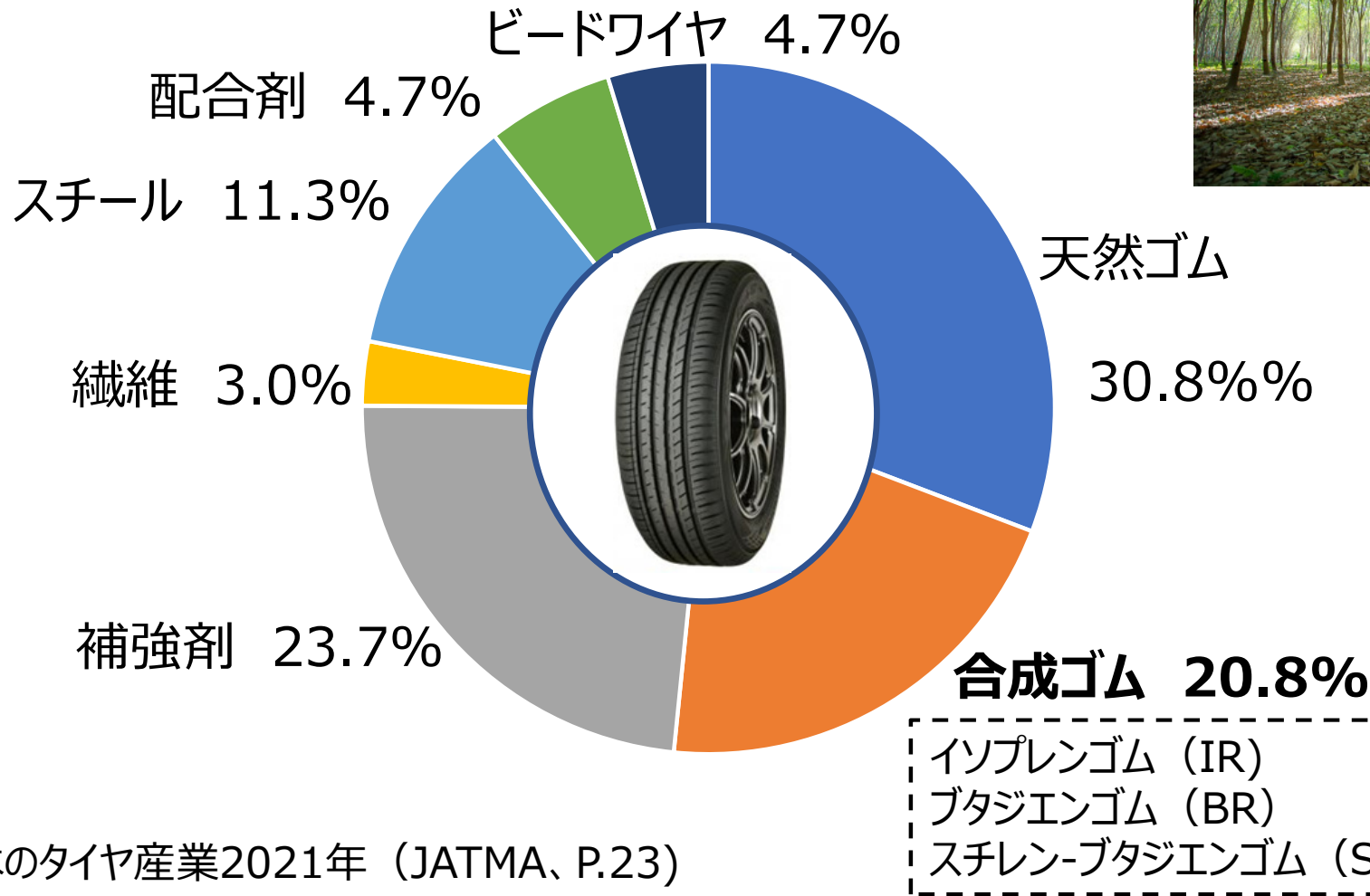
タイヤ販売本数（億本）



今後、人や物の移動に伴い、タイヤの需要は2050年にかけて2～2.5倍に増えると予測される



## タイヤ原材料重量構成比

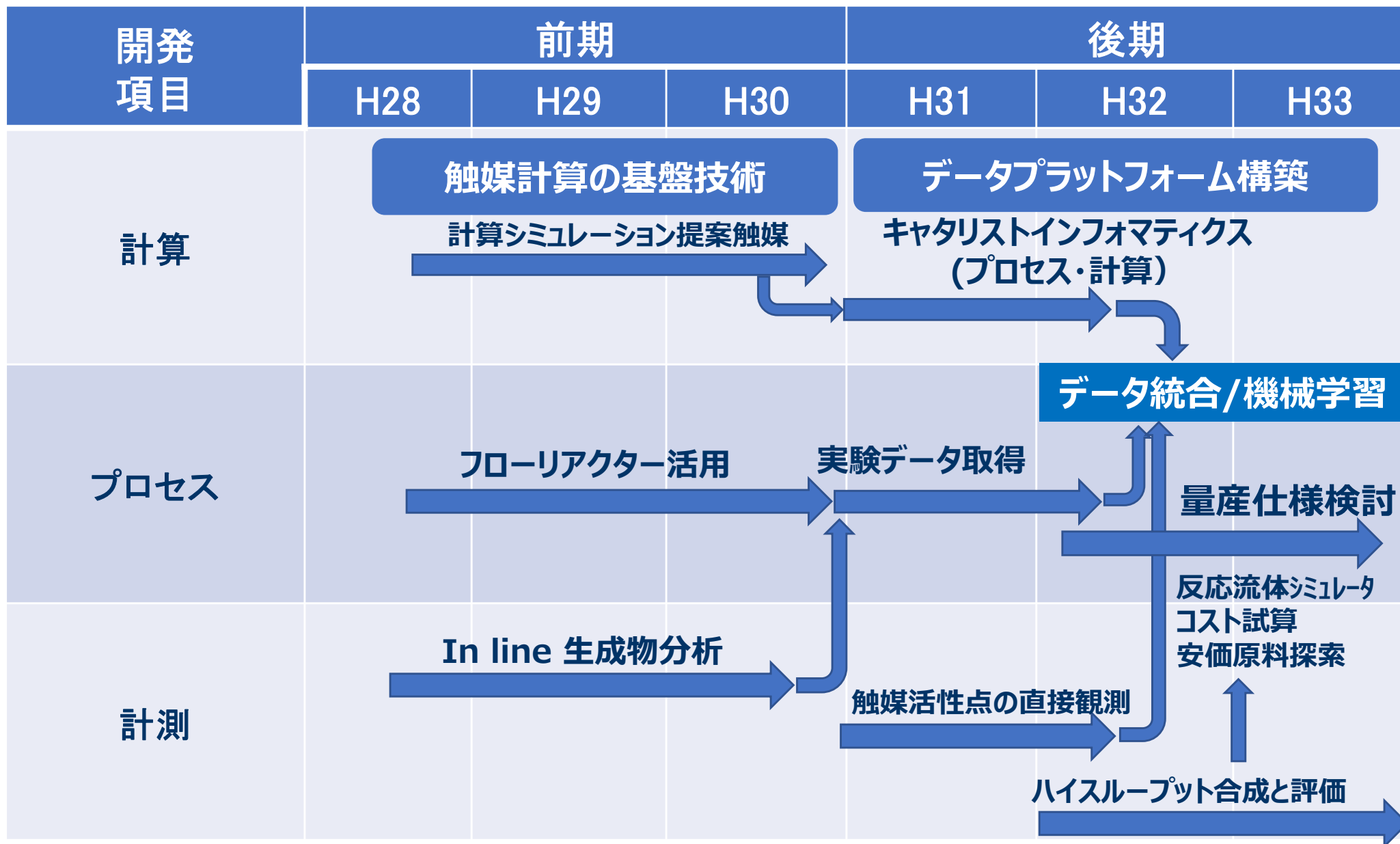


**植物資源の活用によるゴム原料の合成**

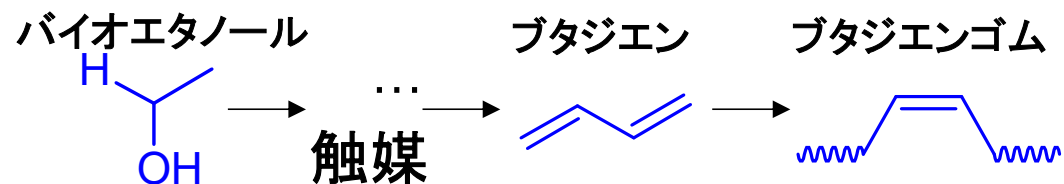
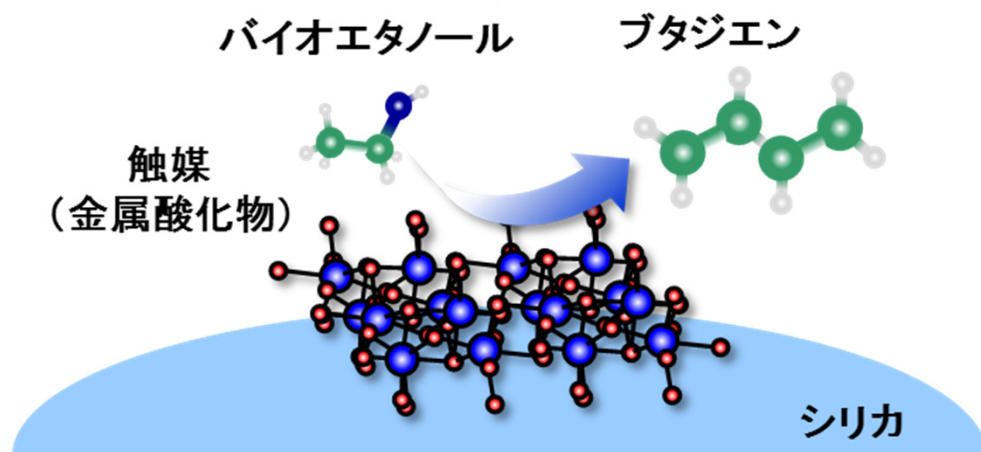
## 取り組み方針

狙い	天然資源からゴム材料をつくる
基盤技術	計算・計測・プロセス革新により 固体触媒表面での有機反応において 触媒設計を自在にできるプラットフォームをつくる
モデル	エタノールからブタジエンへの変換 金属酸化物触媒を用いる フローリアクタープロセスを用いる

## 実施計画



## エタノールからのブタジエン合成



- 100年以上前から検討されている反応
- 課題として…
  - ◆ 詳細な触媒反応機構が未解明
  - ◆ 触媒が非常に低活性
  - ◆ 系統的な検討例が少ない

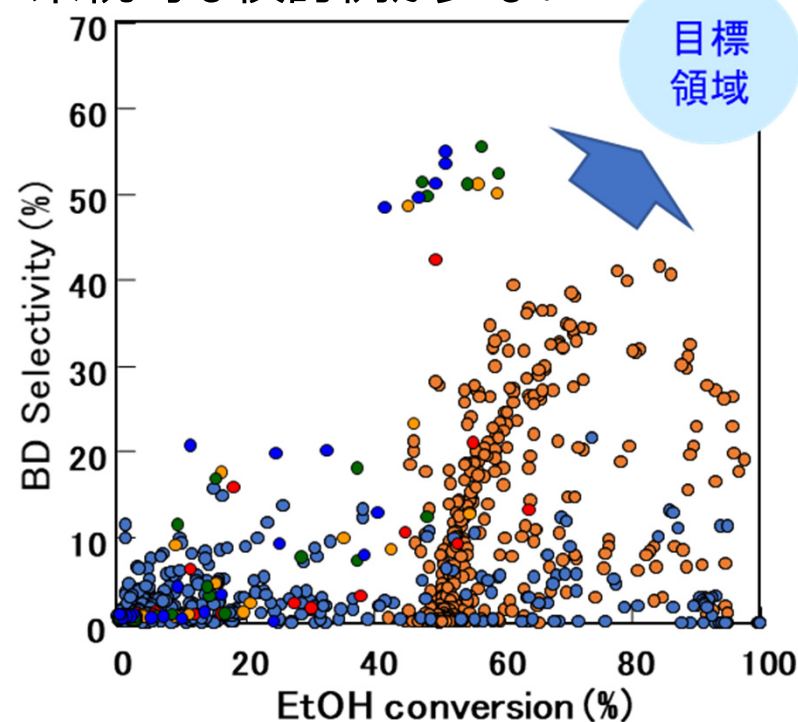
### 【目標値】

#### 触媒開発について

- 触媒開発期間短縮 1 / 20

#### 触媒活性について

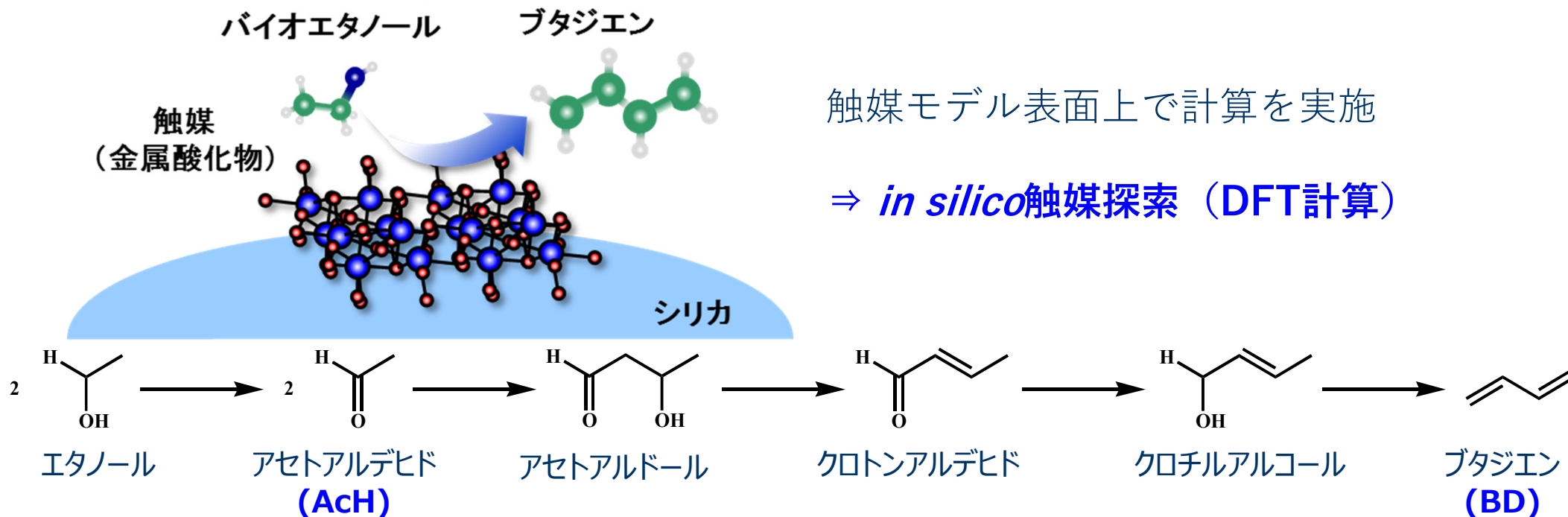
- 高エタノール転化率 > 90%
- 高ブタジエン選択性 > 60%



計算・プロセス・計測の三位一体による植物資源由来のブタジエンの合成

1. 計算機提案触媒の開発
2. ハイスループットシステムの構築
3. 高活性触媒の完成
4. 生成ブタジエンの捕集によるタイヤの試作実施
5. 開発期間短縮について
6. 成果物

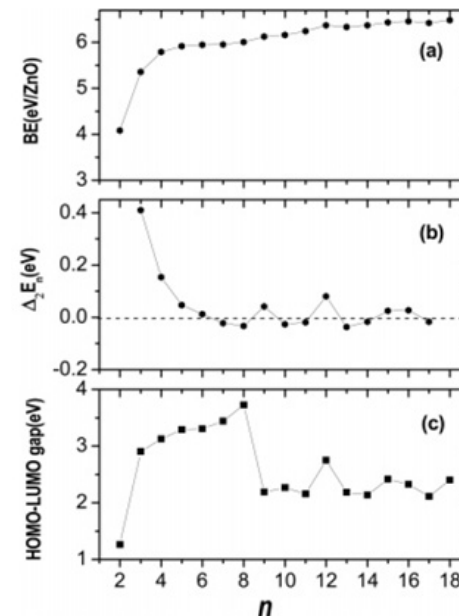
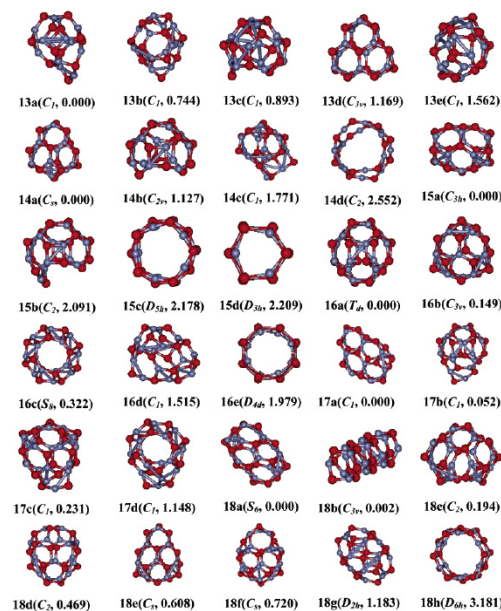
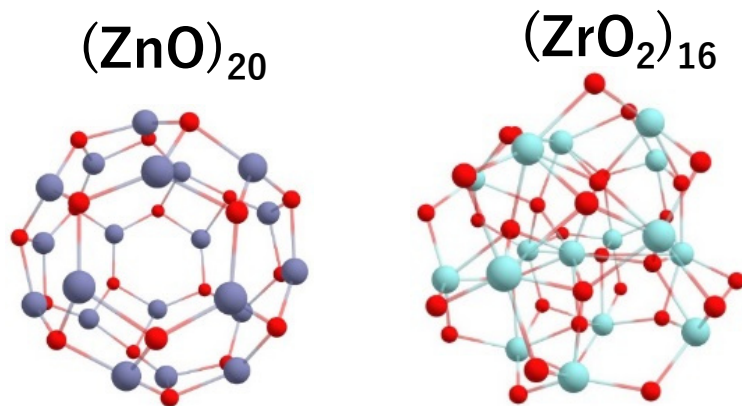
# (1) 計算機提案触媒



触媒モデル表面上で計算を実施

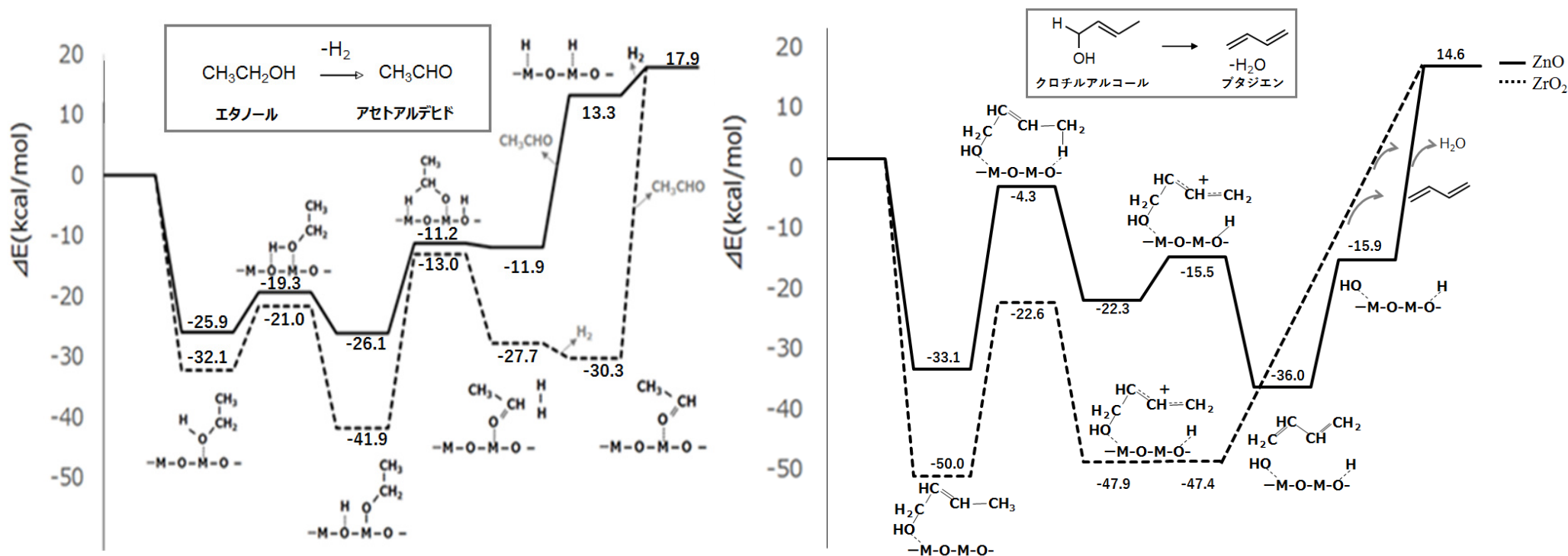
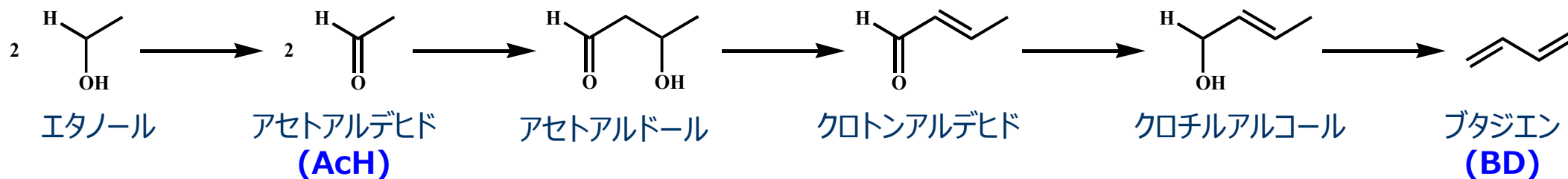
⇒ *in silico*触媒探索 (DFT計算)

触媒モデルに選定





# (1) 計算機提案触媒



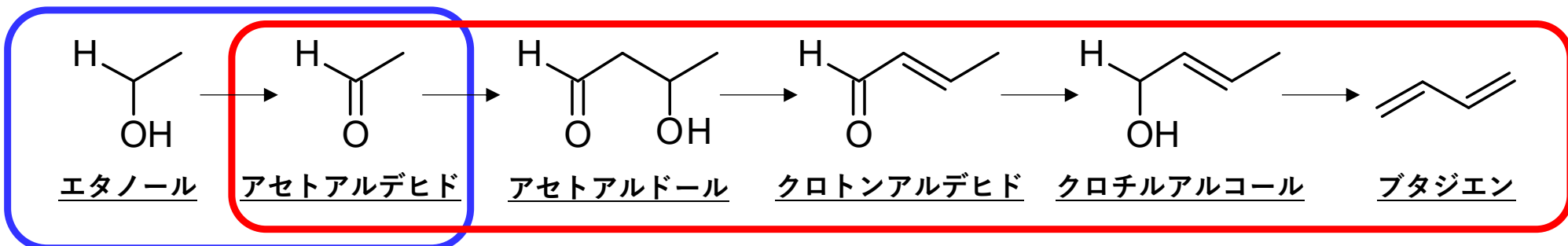
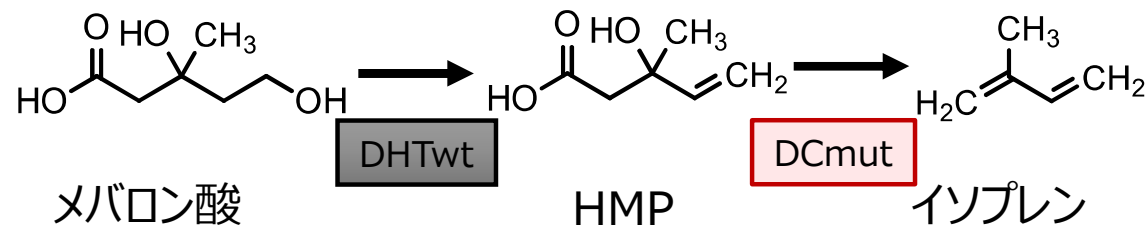
**脱水素反応にはZnOが有利、脱水反応にはZrO<sub>2</sub>が有利**  
**更に触媒担体（シリカ）反応場設計により、高活性な触媒を見出した。**

2019年度中間報告会報告 ; *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, *10*, 7531-7541., *React. Chem. Eng.*, **2021**, *6*, 1381-1385.,

# (1) 計算機提案触媒

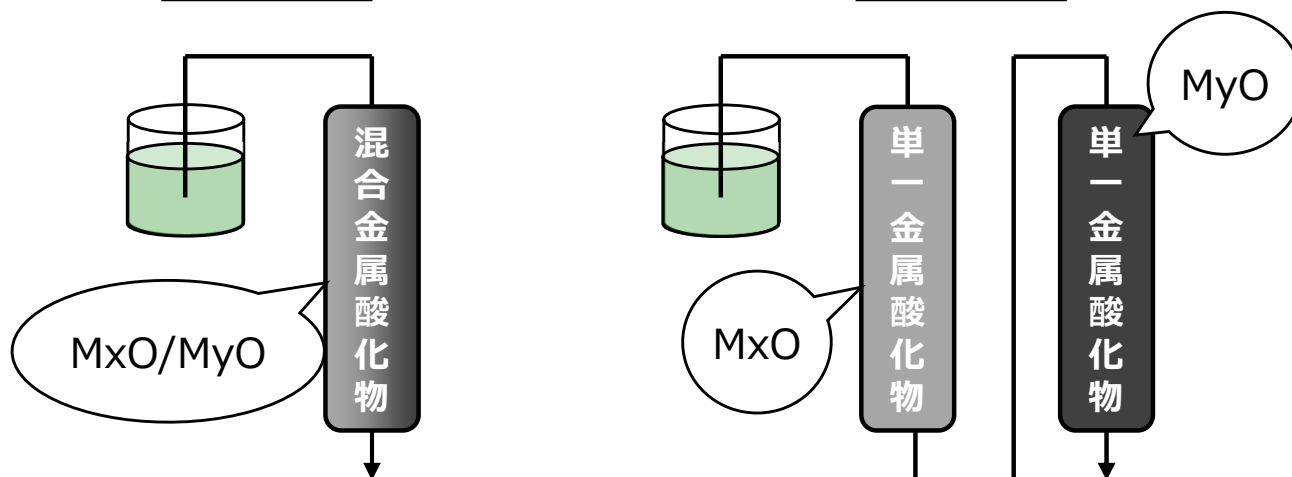
さらに、ブタジエン生成の収率を高める。。。  
 計算からいえるのは  
 それぞれの反応毎に適切な触媒を使う。  
 そこで、反応を二つに分けて  
 前段の反応 (EtOH→AcH) と  
 後段の反応 AcH/EtOH→BD) のそれぞれの段階で活性の高い触媒開発を進めた。

## イソプレン合成の人工代謝経路(2018)



1 段階法

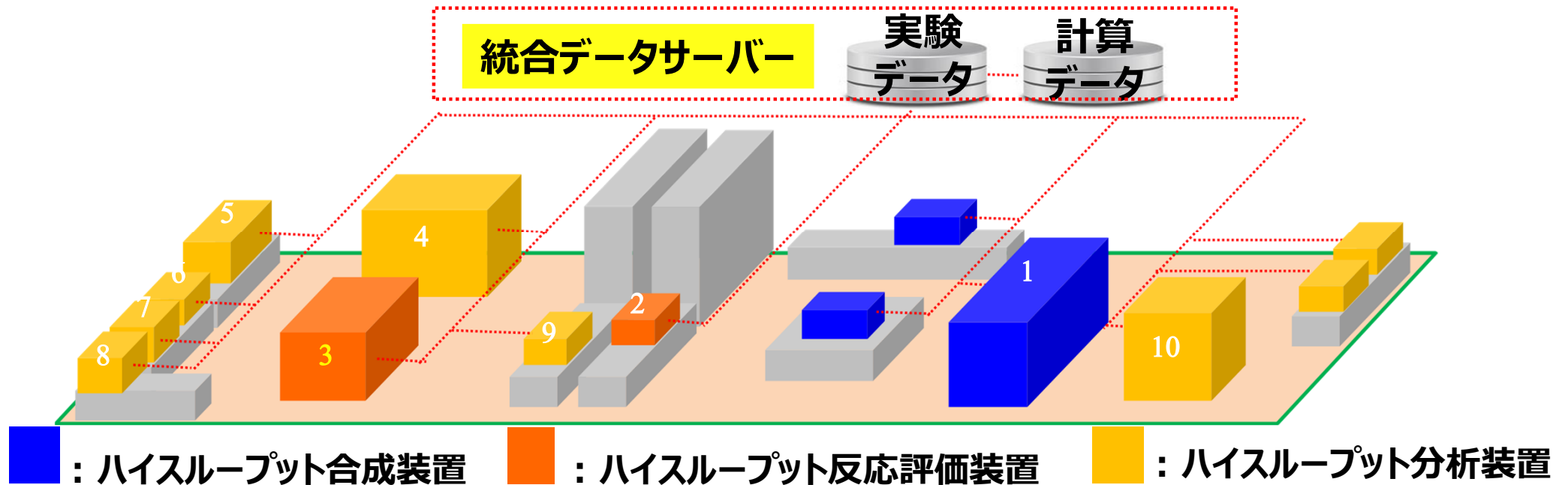
2 段階法



2 段階法での反応条件の最適化には、ハイスループットシステム構築が必要

## (2) ハイスループットシステムの構築

### ハイスループットシステムとMDPFの構築



#### ハイスループット合成装置

1. 触媒自動合成装置

#### ハイスループット反応評価装置

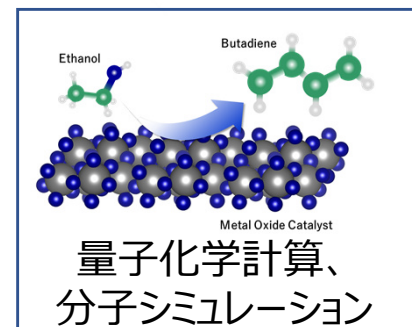
02. バッチ反応評価装置  
(高圧ガス製造設備)
03. フロー反応評価装置  
(高圧ガス製造設備) ※2019年度導入

#### ハイスループット分析装置

04. X線回折・小角X線散乱装置 (XRD&SAXS)
05. ICP発光・質量分析装置
06. 熱重量・示差熱同時分析装置 (TG-DTA-MS)
07. ガスクロマトグラフ (GC-FID)
08. ガスクロマトグラフ (GC-FID)
09. フーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR)
10. 動的核偏極NMR(DNP-NMR)

触媒設計において、ハイスループット実験により、統一的なオンデマンドデータを迅速収集  
→AI支援データ解析による最適触媒・反応系の短期間での予測

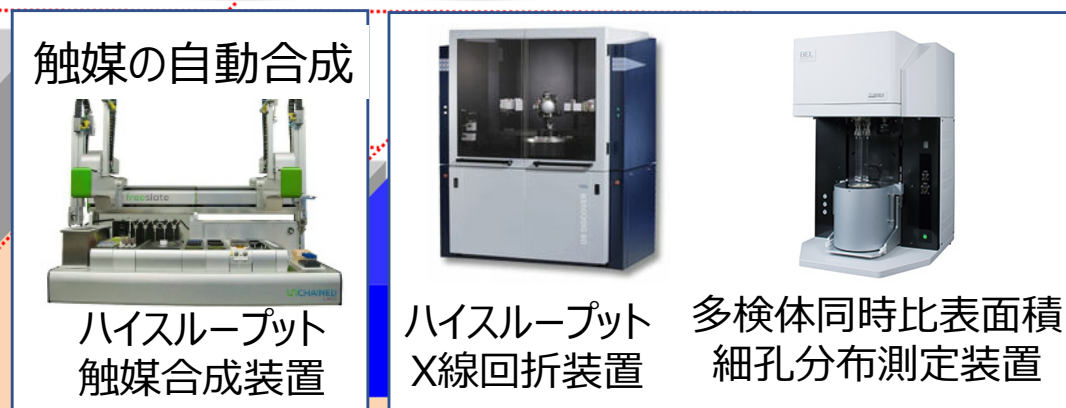
## (2) ハイスループットシステムの構築



統合データサーバー

実験  
データ

計算  
データ

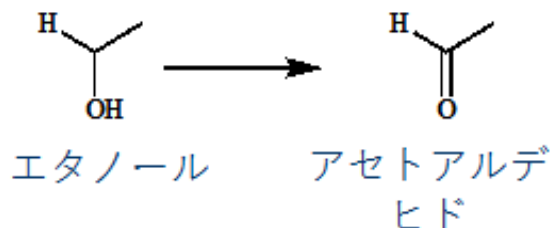


■ : ハイスループット合成装置   ■ : ハイスループット反応評価装置   ■ : ハイスループット分析装置

ハイスループットシステム(合成、反応、分析)と統合データベースの連携により、MDPFを産総研内に構築できた。

# (3) 高活性触媒の完成

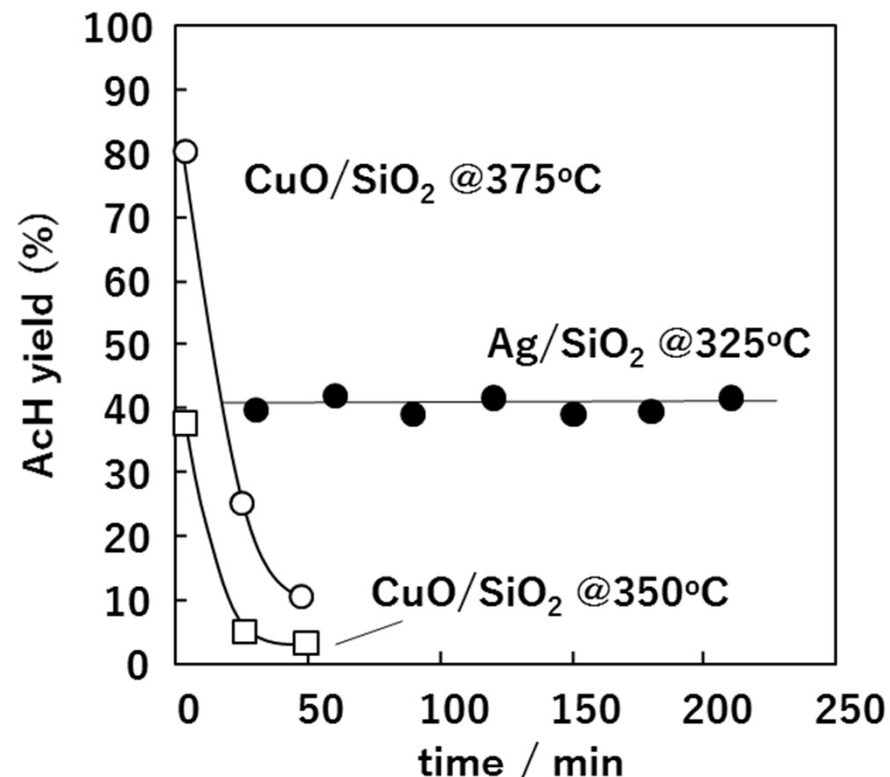
## 1 段階目の反応



ハイスループットシステムで評価したSiO<sub>2</sub>に担持した触媒のエタノール (EtOH)からアセトアルデヒド (AcH)変換

触媒	転化率 %	アセトアルデヒド %	アセトアルデヒド 選択性(%)		
			ブタジエン	アセトアルデヒド	エチレン
CuO	74	70	0	95	0
Ag	55	52	0	94	1
SnO <sub>2</sub>	46	40	0	88	7
IrO <sub>2</sub>	37	25	0	68	29
ZnO	32	22	9	68	7
MoO <sub>3</sub>	33	19	5	37	48
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52	19	6	36	23
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32	14	3	45	45
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19	13	1	68	31
NiO	12	8	1	70	20

エタノール供給量 0.03ml/min、N<sub>2</sub>ガス量 10mL/min、反応温度 623K、WHSV:4.7/h、金属触媒担持量 5wt%



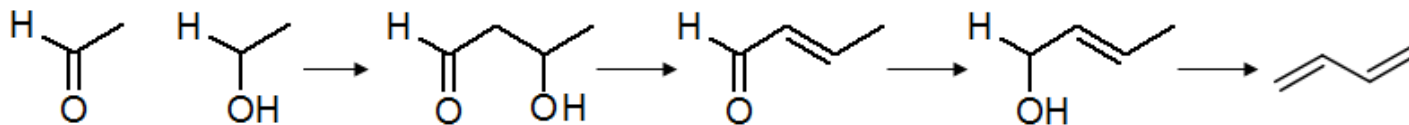
### AgとCuOの触媒活性の経時変化

- CuO/SiO<sub>2</sub>はコーキングしやすく短時間で活性が低下
- Ag/SiO<sub>2</sub>は比較的長時間 (~3.5 h) 活性を維持

Agの方がETB反応の1段階目の反应用触媒として適している。

# (3) 高活性触媒の完成

## 2段階目の反応



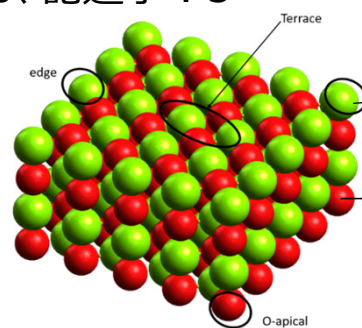
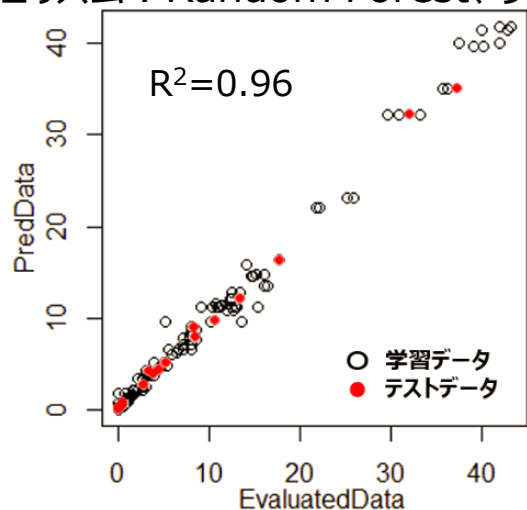
ハイスループットシステムで評価したSiO<sub>2</sub>に担持した触媒のエタノール/アセトアルデヒド変換

触媒	転化率 %	収率 %	選択性(%)					
			ブタジエン	エチレン	クロトンアルデヒド	1-ブタノール	クロチルアルコール	その他
HfO <sub>2</sub>	56	32	57	1	4	2	2	34
ZrO <sub>2</sub>	56	31	55	1	4	2	2	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49	15	32	40	3	0	2	24
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	14	36	3	14	4	4	39
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33	12	35	11	15	1	2	36
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	11	34	25	7	2	0	32
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	5	20	2	26	2	1	50
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	4	14	1	28	2	1	54
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	4	14	1	32	2	1	50
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	4	14	1	33	2	2	49

エタノール/アセトアルデヒド : 50/50、供給量 0.03ml/min、N<sub>2</sub>ガス量 10ml/min、反応温度 623K、WHSV:4.7/h、金属酸化物担持量 5wt%

## 機械学習による触媒活性予測モデル構築に向けた検討

アルゴリズム : Random Forest、サンプル : 200、記述子 : 5

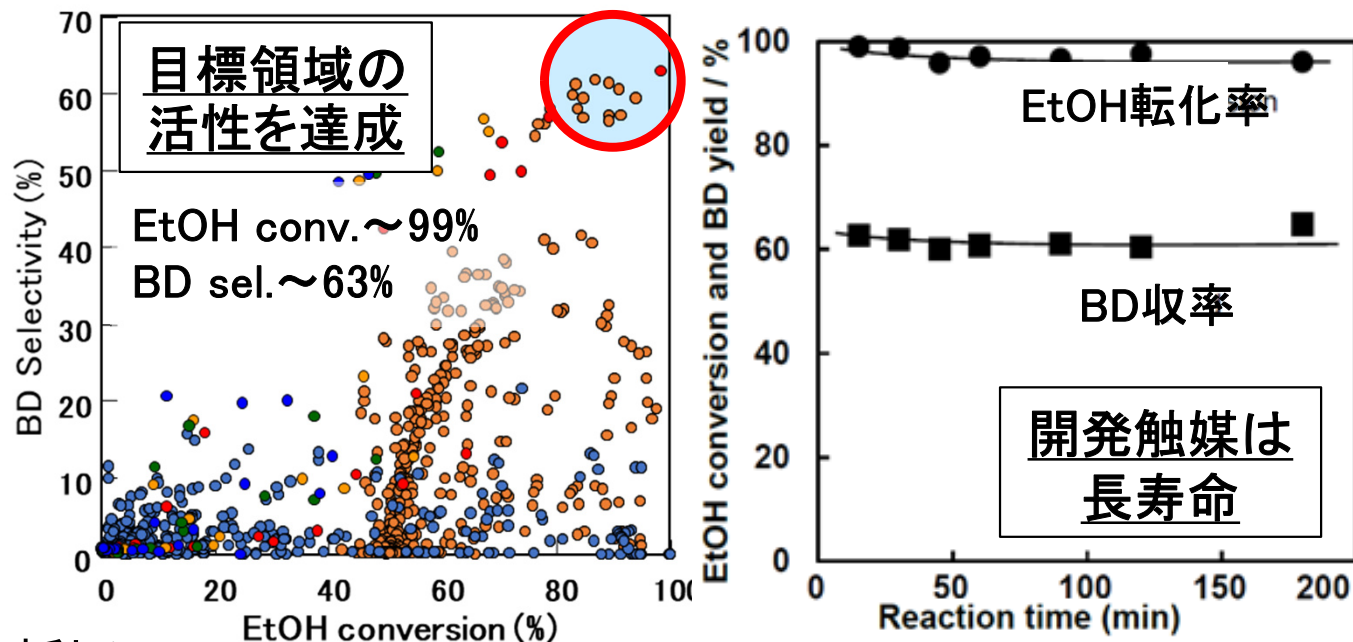
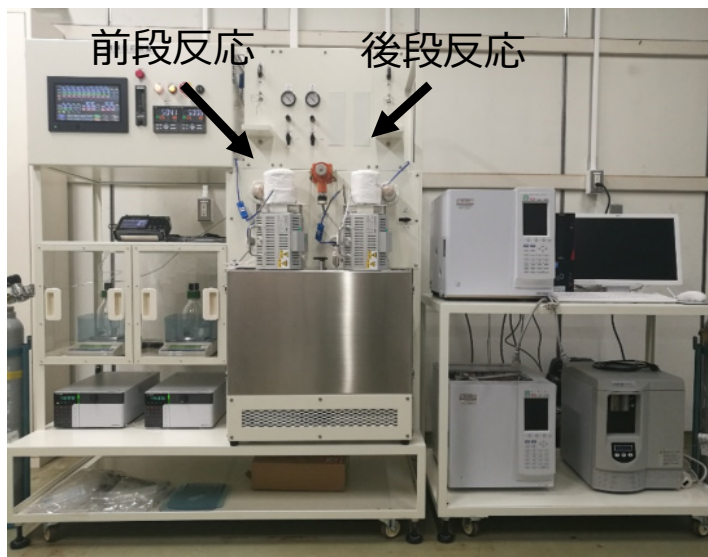


金属部分 : (+) 電荷を有し  
Lewis酸として働く  
酸素部分 : (-) 電荷を有し  
Lewis塩基として働く

ブタジエン生成反応過程 (2段階目) においては、脱水反応が律速となるが、この反応は金属表面上の+電荷や金属原子と酸素原子との距離が重要である。

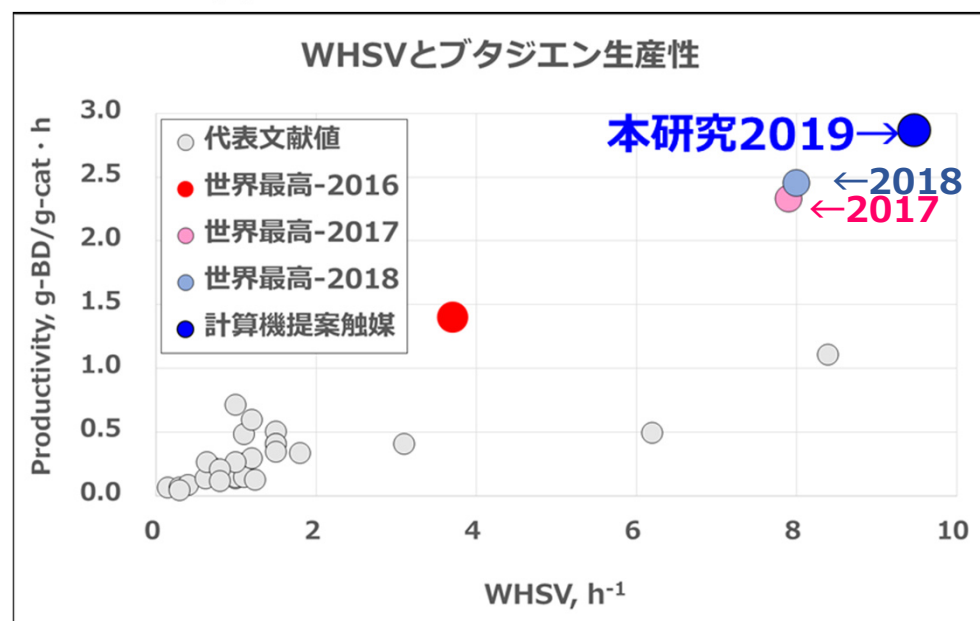
# (3) 高活性触媒の完成

## タンデムフローリアクタによる触媒活性評価

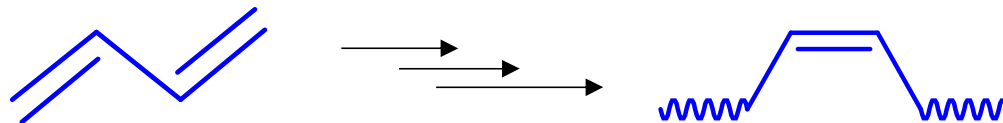
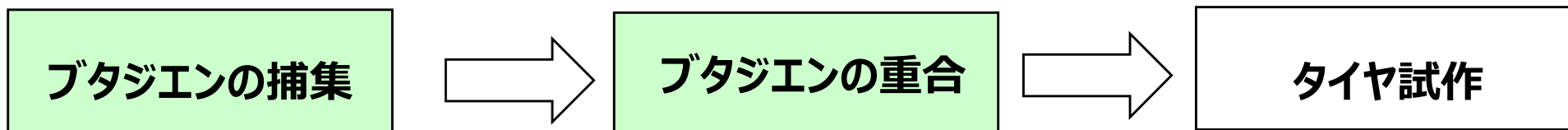


ハイスループット装置の活用により新たに見出された金属種を用い、2段階法での反応条件最適化により、さらに高活性な触媒システムを完成した。

2019年開発触媒に比べ1.5倍のブタジエン生成速度：（特許2件出願済）  
更に、今回のシステムは長寿命である。



# (4) 生成ブタジエンの捕集によるタイヤの試作実施



ベンチスケール装置

バイオエタノールからブタジエン合成・捕集



ブタジエン装置

蒸留精製



ブタジエン重合生成物

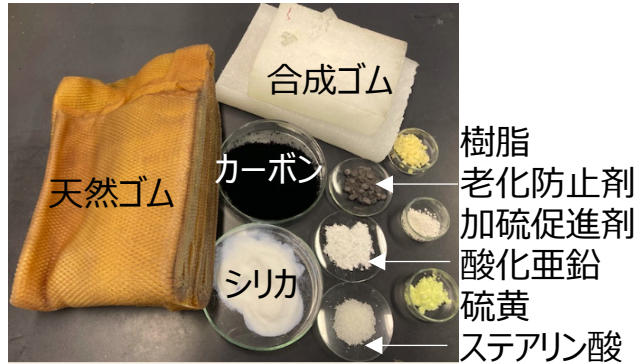
触媒重合



# (4) 生成ブタジエンの捕集によるタイヤの試作実施



混合

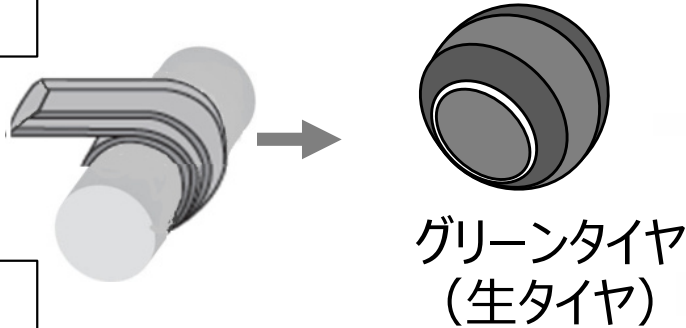


押出し加工

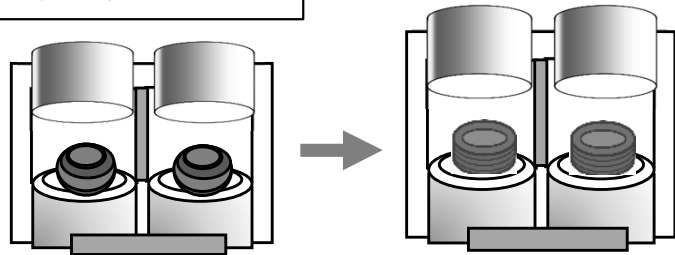


キャップトレッド、サイドウォールの準備

成形加工



加硫



キャップトレッド、サイドトレッドに使用  
(天然ゴムとの併用で、すべてサステナブル資源由来のゴム)



**キャップトレッド**  
路面タイヤ内部を守る  
グリップや摩耗の抑制  
ブタジエンゴムは摩耗  
の抑制に貢献

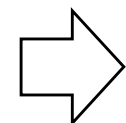
**サイドウォール**  
柔軟で変形に追随  
しやすいブタジエンゴム  
が使用されている

BluEarth-GT AFS1

$$T_p / T_t = 1 / 22$$

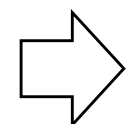
## ◆ 従来型開発 (Tt)

文献調査  
勘と経験による触媒候補選定



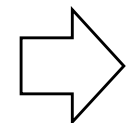
×1/10

触媒調製・評価  
最適条件探索  
全金属種のスクリーニング



×1/50

21,700時間



×1/22

## ◆ プロジェクト型開発 (Tp)

計算科学による調査  
DFT、Simによる触媒候補探索

ハイスループット触媒調製・評価  
最適条件探索

ハイスループットシステムによる実験高速化  
機械学習による予測モデルの構築

966時間

## (6) 成果物

開発したETB用触媒について、

- ・ 開発触媒活性：EtOH転化率99%、BD選択率63%
- ・ 開発期間短縮：1/22達成
- ・ ハイスループットシステムと統合データベースの連携により、MDPFを産総研内に構築

研究成果として、

- ・ プレスリリース：2件（'19/07、'21/08）
- ・ 産総研広報誌「産総研LINK」掲載（'20/01）
- ・ 特許：4件
- ・ 論文発表：4報  
*Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, 7531-7541., *React. Chem. Eng.*, **2021**, 6, 1381-1385.,  
*Catal. Commun.* **2021**, 149, 106239, *Int. J. Quantum Chem.* **2021**, 121, e26494.
- ・ 雑誌寄稿：2件
- ・ 学会発表：2件  
国内1件（触媒討論会）、海外1件（HTCD2021）
- ・ コンセプトタイヤ作製（'21/08）

## 短期課題

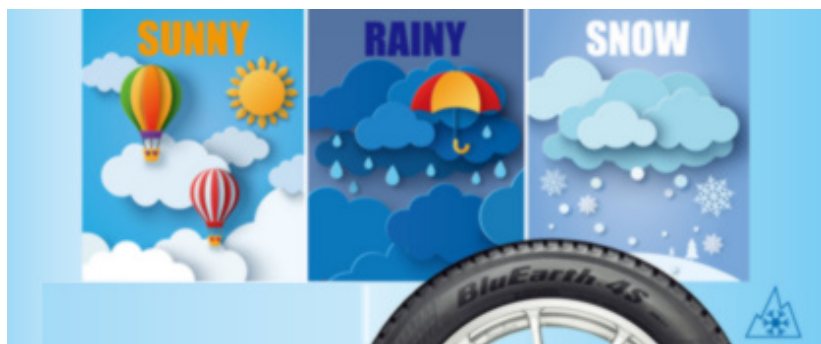
- ・生成ブタジエンの高純度化
- ・ブタジエン重合に及ぼす不純物の影響
- ・試作タイヤの実車評価

## 企業での展開・活用

- ・ベンチ装置でのパイロット装置設計データ取得
- ・16連反応装置を活用した、触媒の更なる高活性化

## 社会的な展開・活用

- ・カーボンニュートラルを実現し、安心・安全・快適な社会をつくり、  
子供たちが安心して暮らせる未来を残すために、本技術の社会実装を目指します。



地球を走り、社会に大きく貢献

以上