

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

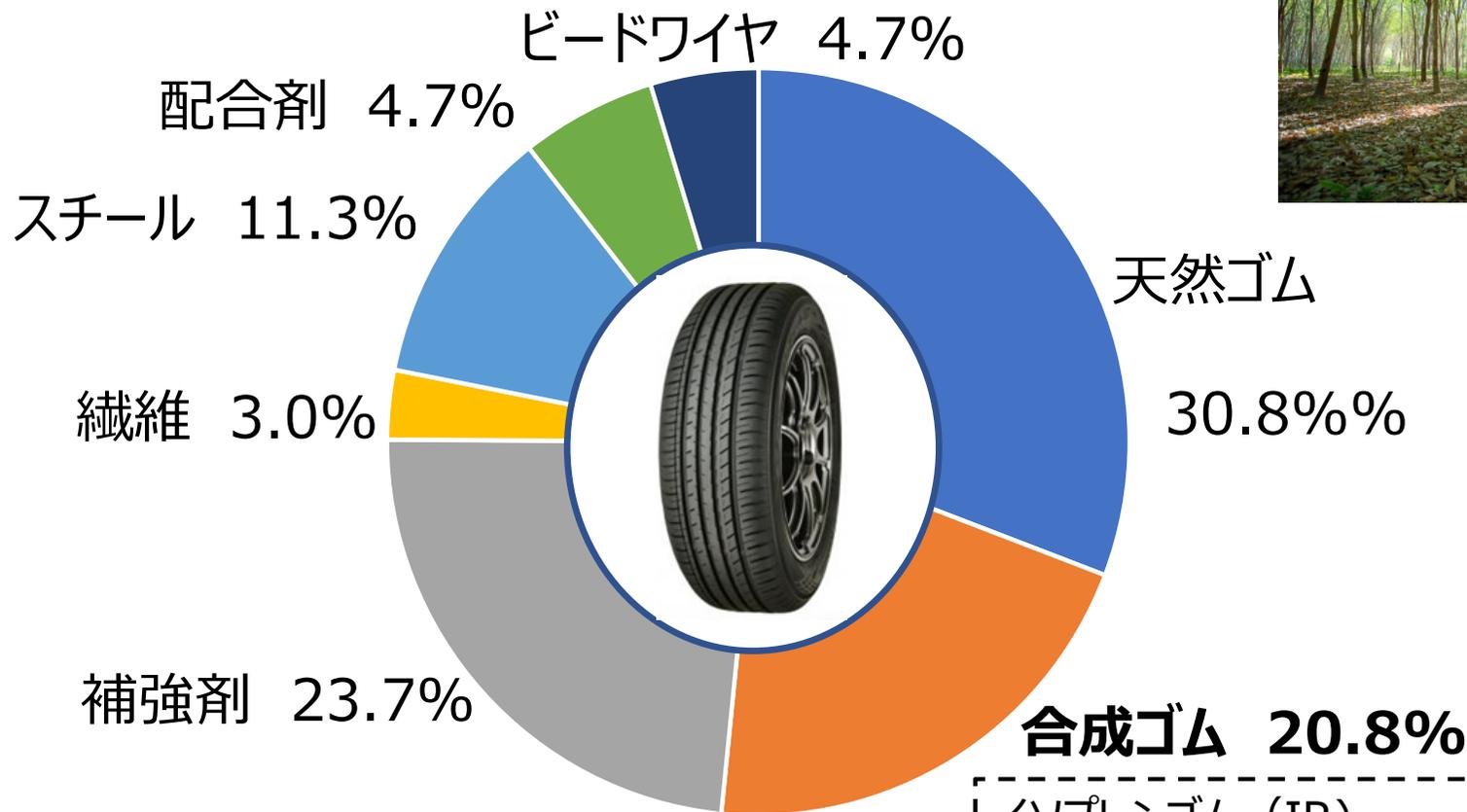
タイヤ販売本数（億本）



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



- 合成ゴム 20.8%**
- イソプレンゴム (IR)
 - ブタジエンゴム (BR)
 - スチレン-ブタジエンゴム (SBR)

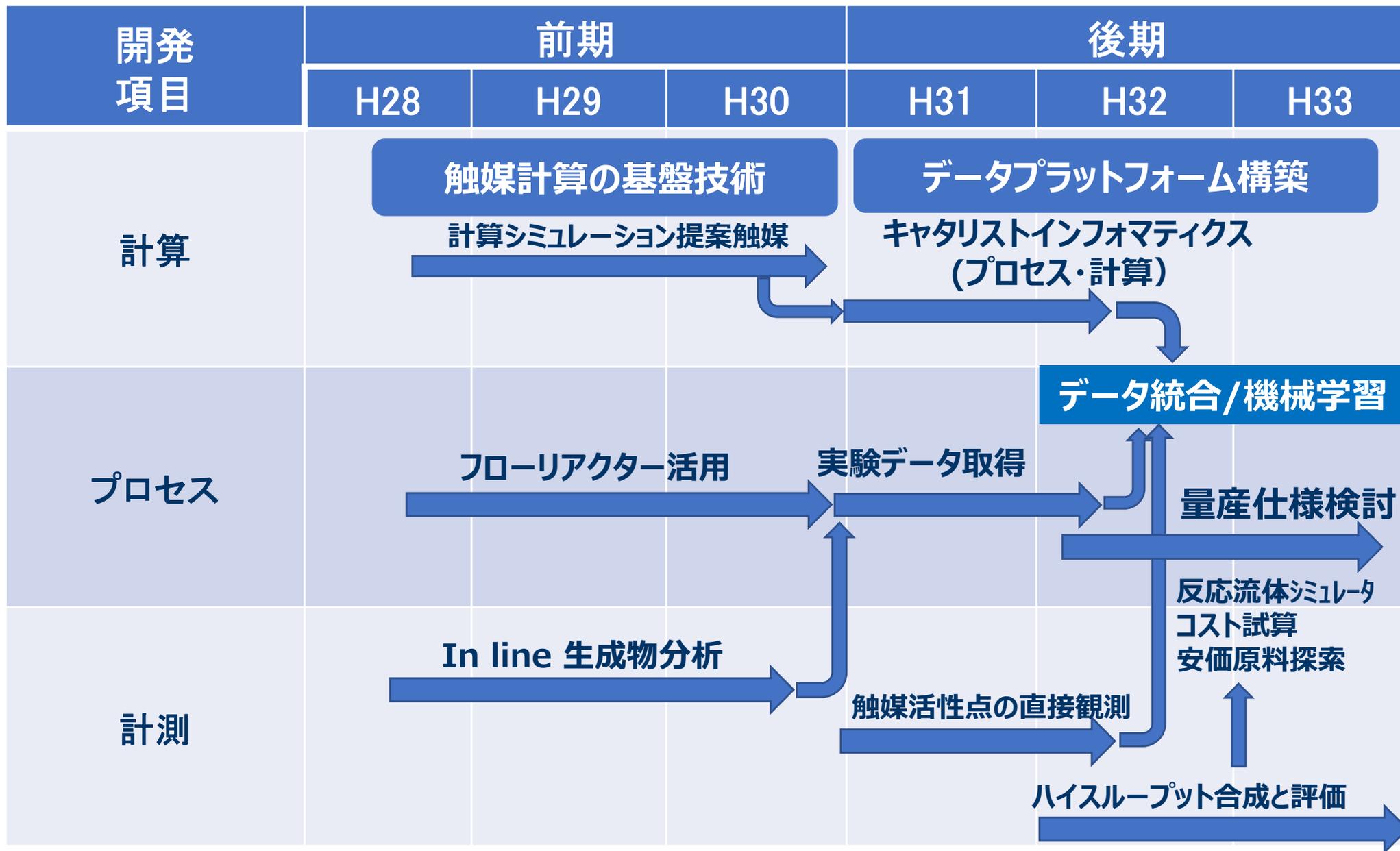
日本のタイヤ産業2021年 (JATMA、P.23)

植物資源の活用によるゴム原料の合成

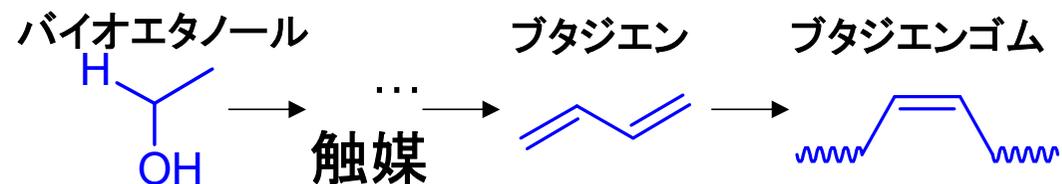
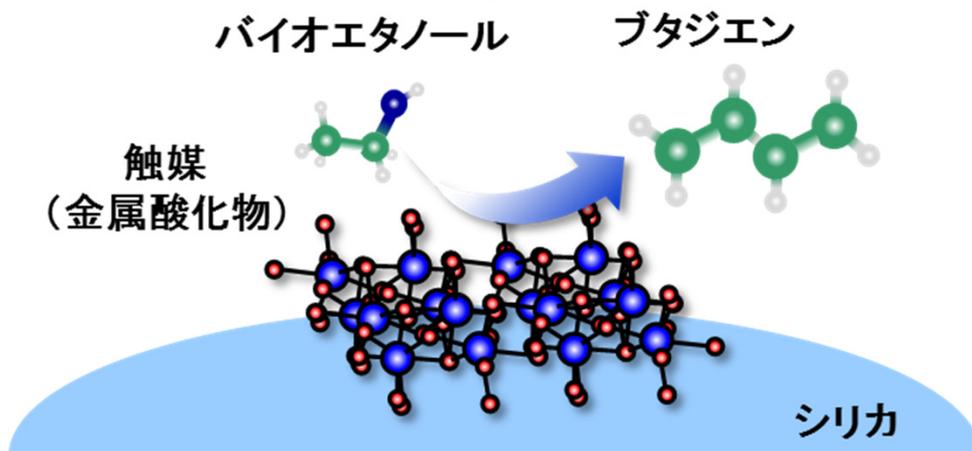
取り組み方針

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

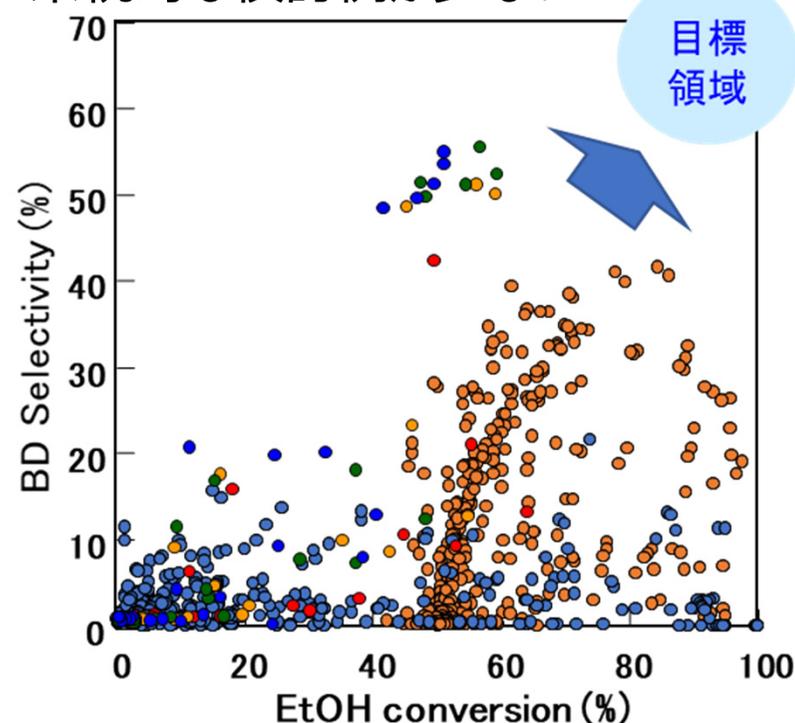
【目標値】

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

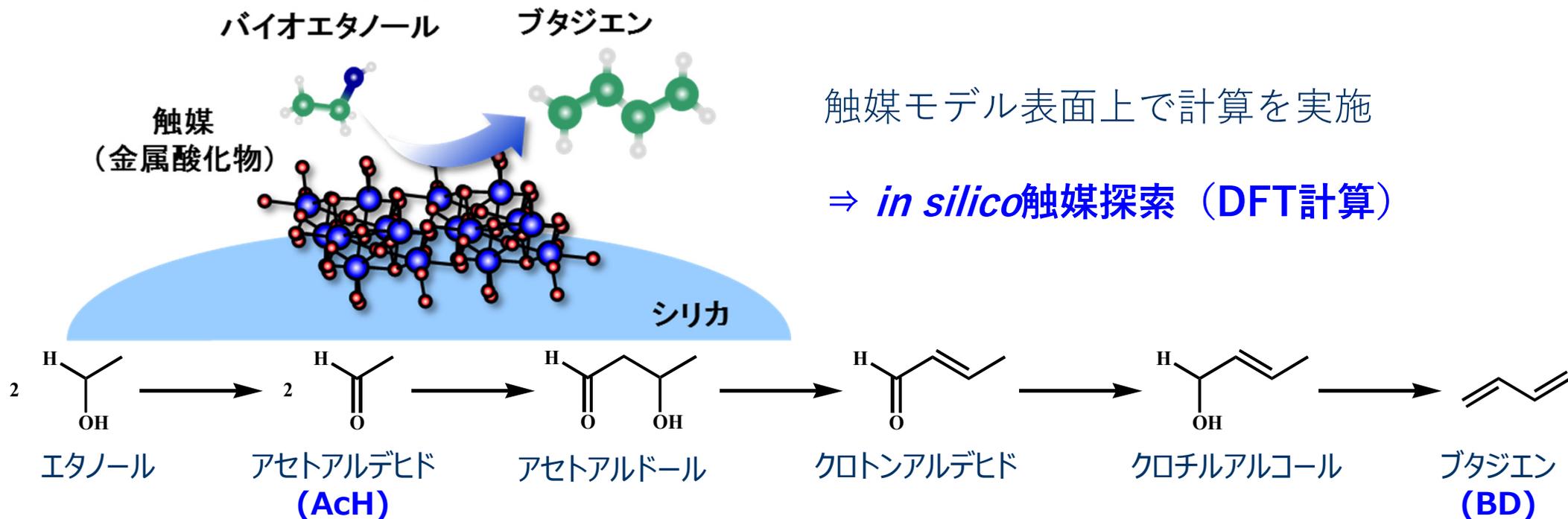
- 高エタノール転化率 > 90%
- 高ブタジエン選択性 > 60%



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

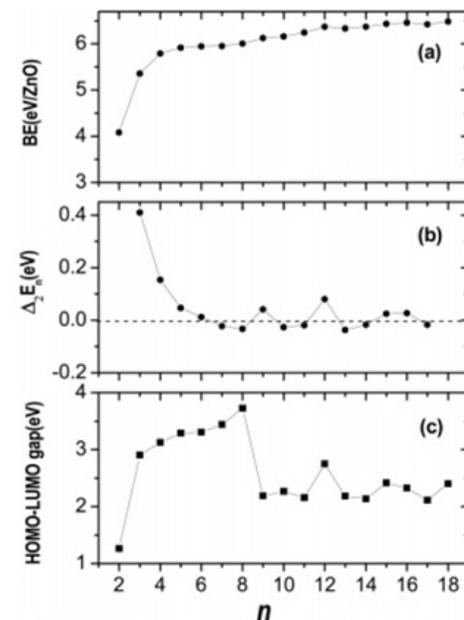
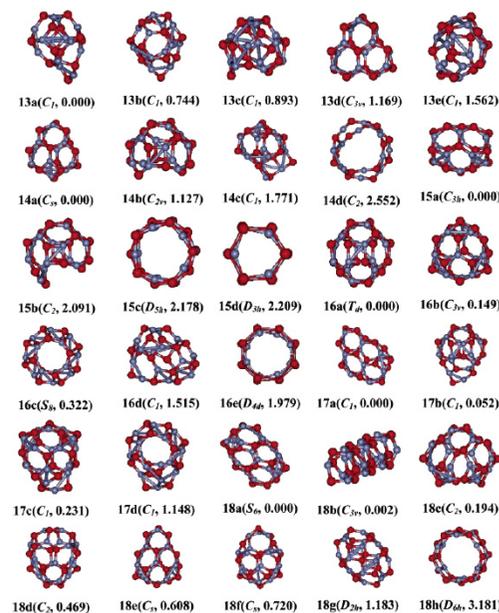
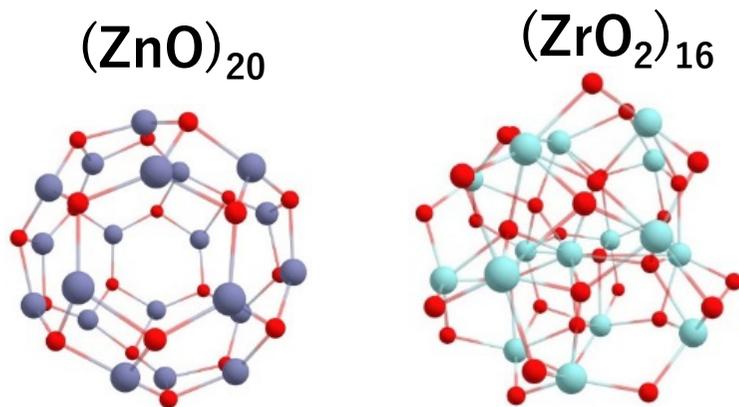
(1) 計算機提案触媒



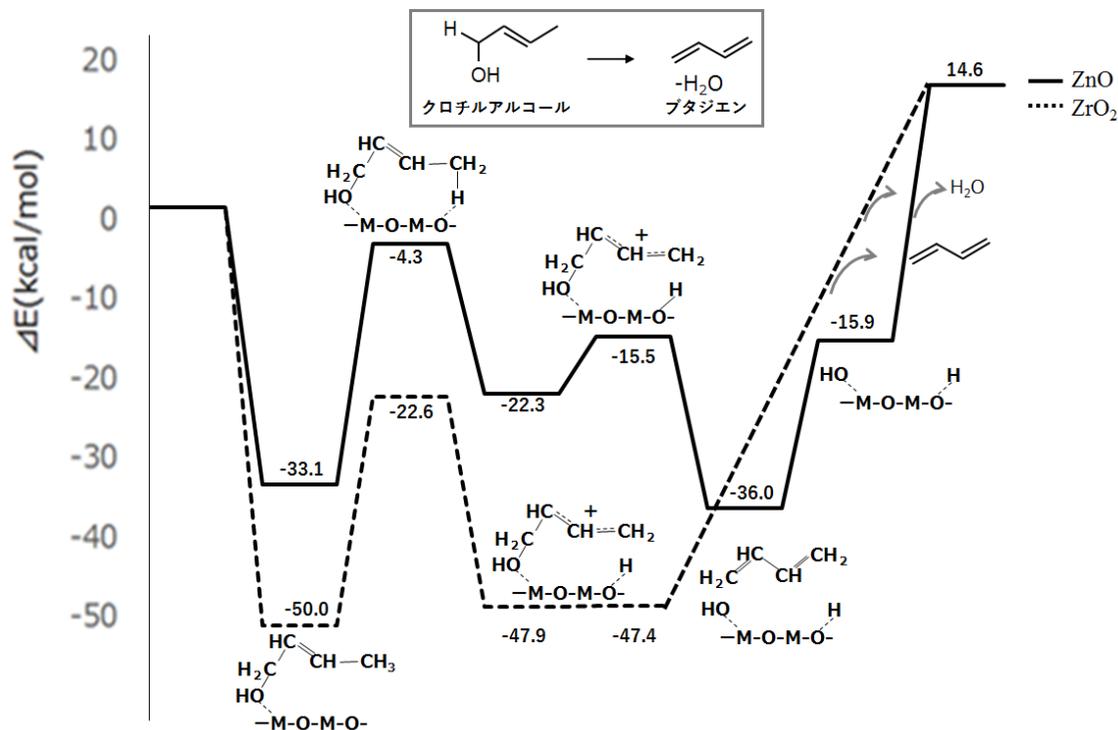
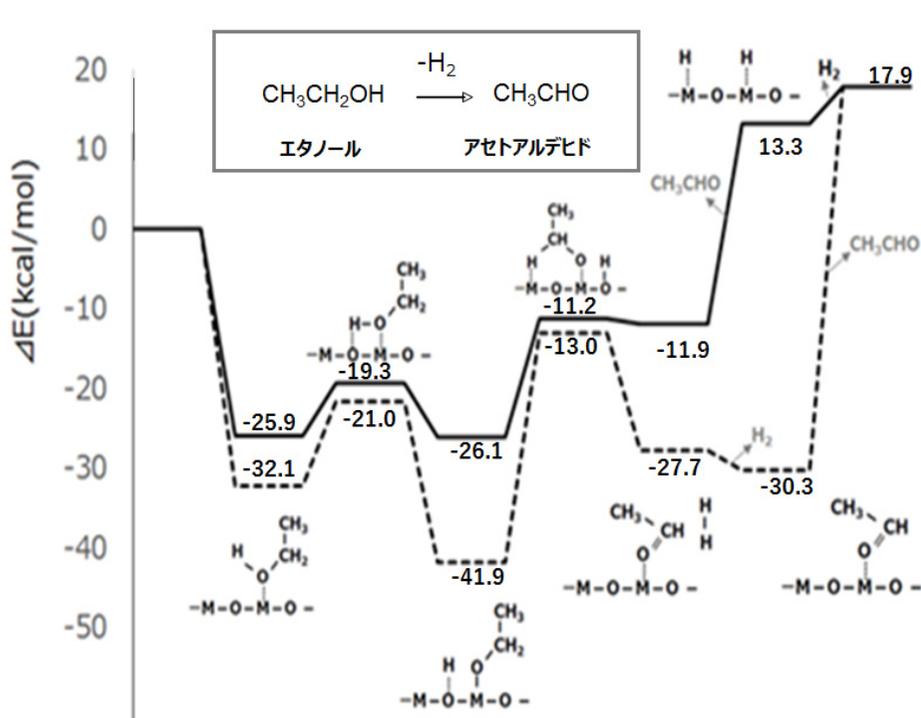
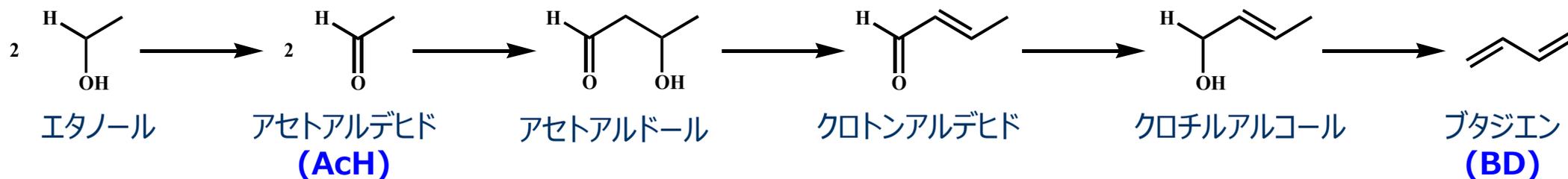
触媒モデル表面上で計算を実施

⇒ *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



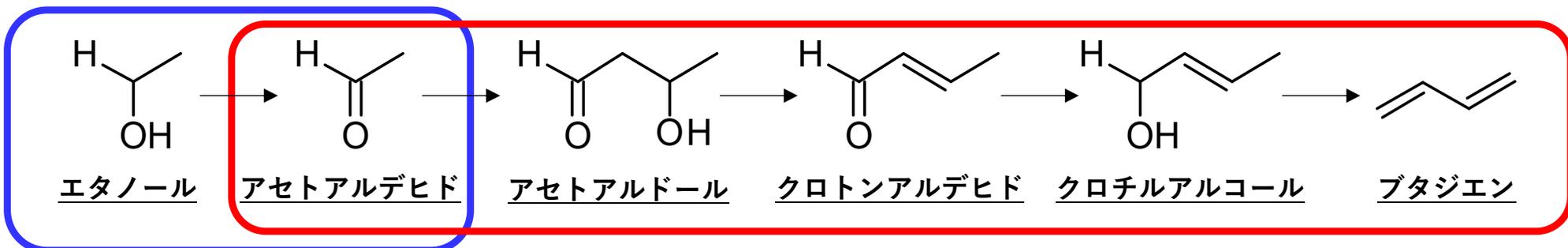
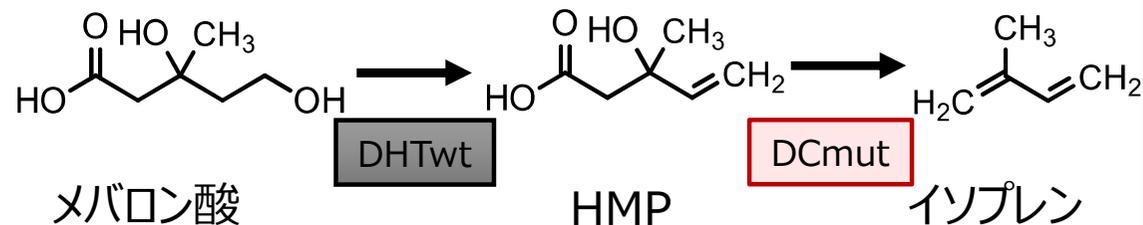
脱水素反応にはZnOが有利、脱水反応にはZrO₂が有利
更に触媒担体（シリカ）反応場設計により、高活性な触媒を見出した。

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

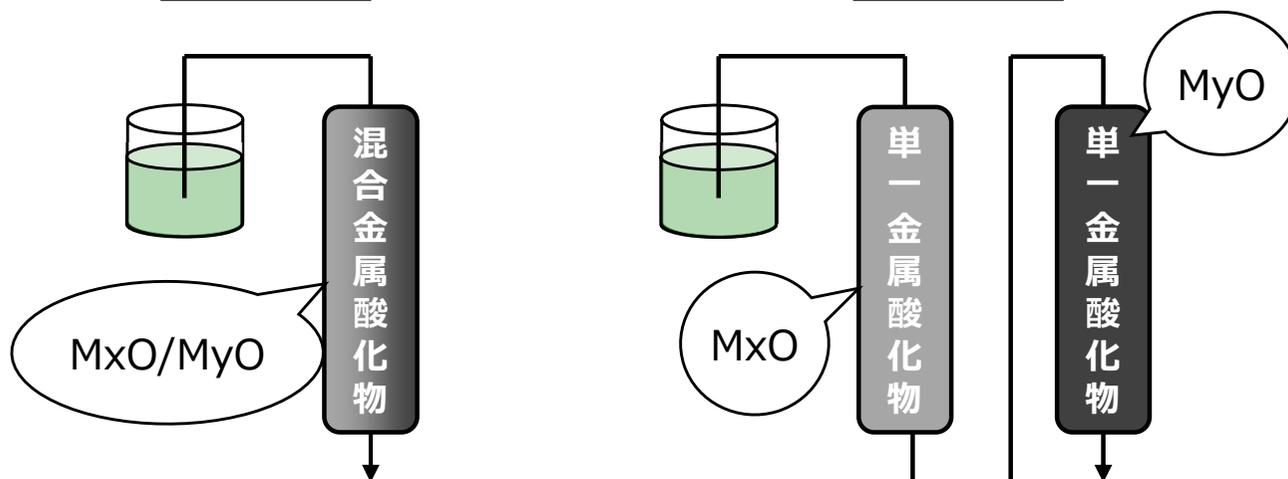
さらに、ブタジエン生成の収率を高める。。。
計算からいえるのは
それぞれの反応毎に適切な触媒を使う。
そこで、反応を二つに分けて
前段の反応 (EtOH→AcH) と
後段の反応 AcH/EtOH→BD) のそれぞれの段階で活性の高い触媒開発を進めた。

イソプレン合成の人工代謝経路(2018)



1 段階法

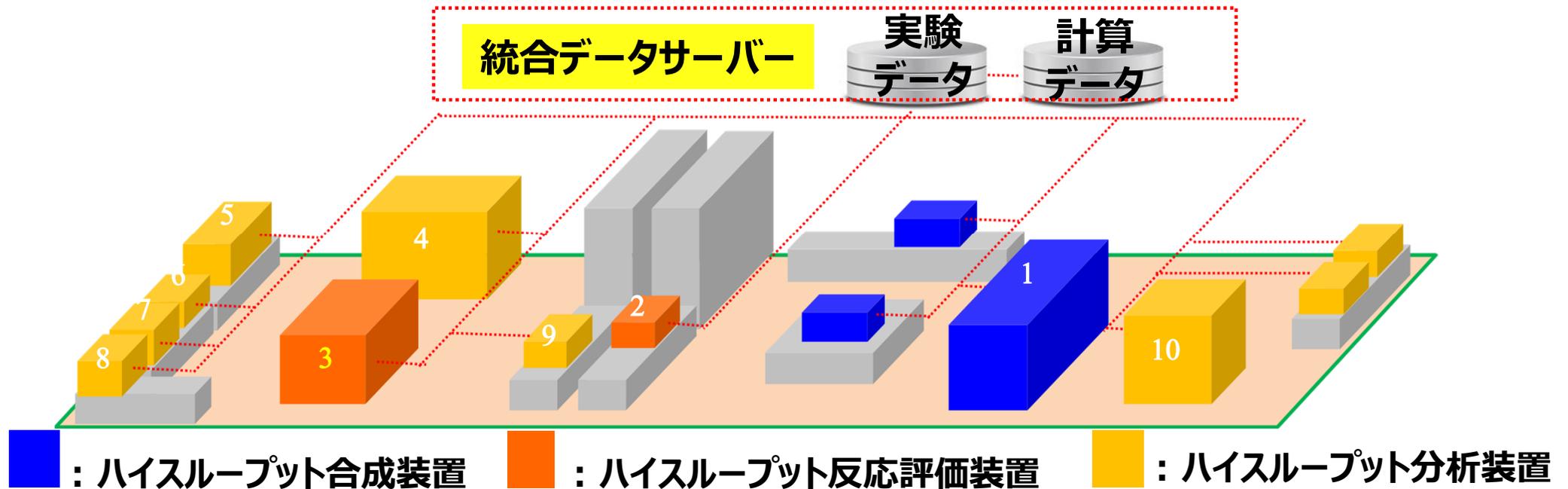
2 段階法



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

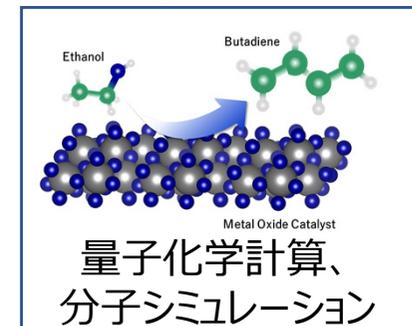
02. バッチ反応評価装置
(高圧ガス製造設備)
03. フロー反応評価装置
(高圧ガス製造設備) ※2019年度導入

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

フロー触媒反応



ハイスループット触媒評価装置

触媒の自動合成



ハイスループット
触媒合成装置



ハイスループット
X線回折装置

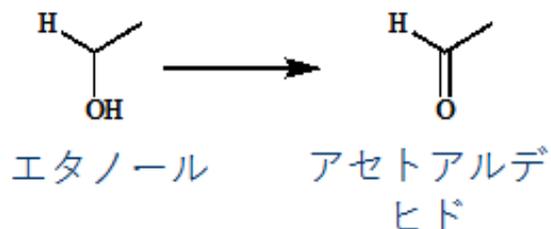
多検体同時比表面積
細孔分布測定装置

■ : 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

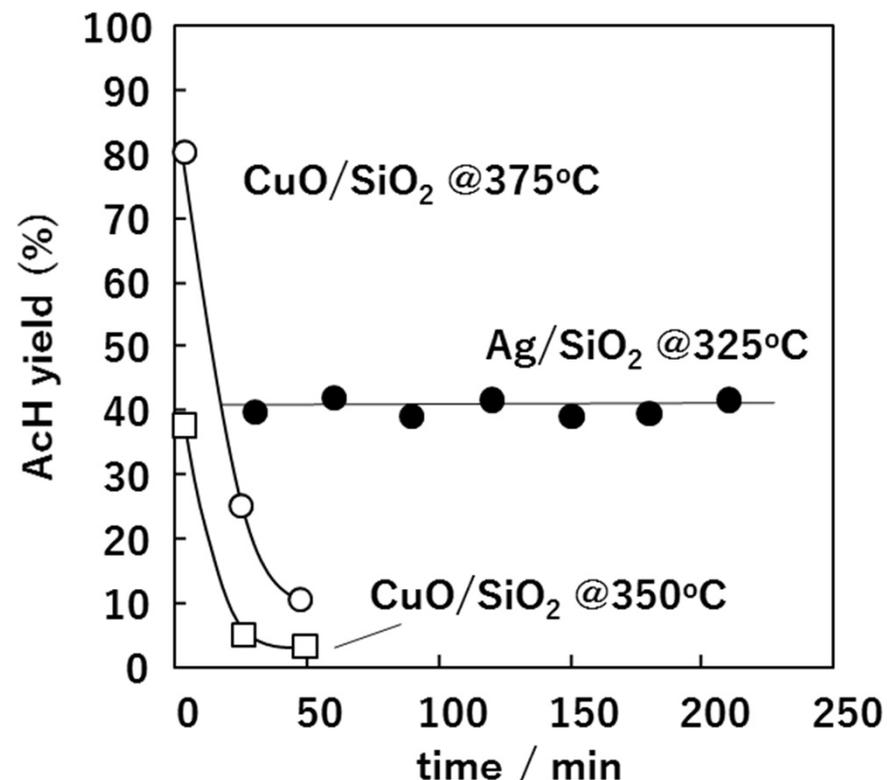
1 段階目の反応



ハイスループットシステムで評価したSiO₂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 ₂	46	40	0	88	7
IrO ₂	37	25	0	68	29
ZnO	32	22	9	68	7
MoO ₃	33	19	5	37	48
Ga ₂ O ₃	52	19	6	36	23
V ₂ O ₅	32	14	3	45	45
Nb ₂ O ₅	19	13	1	68	31
NiO	12	8	1	70	20

エタノール供給量 0.03ml/min、N₂ガス量 10mL/min、反応温度 623K、WHSV:4.7/h、金属触媒担持量 5wt%



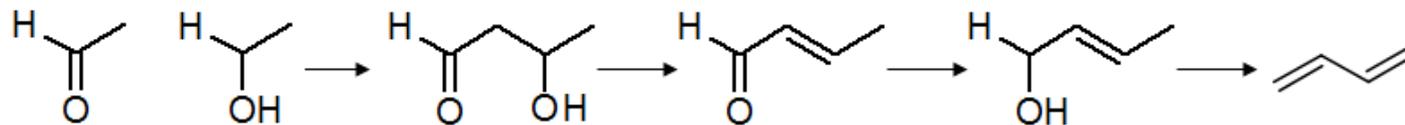
AgとCuOの触媒活性の経時変化

- CuO/SiO₂はコーキングしやすく短時間で活性が低下
- Ag/SiO₂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



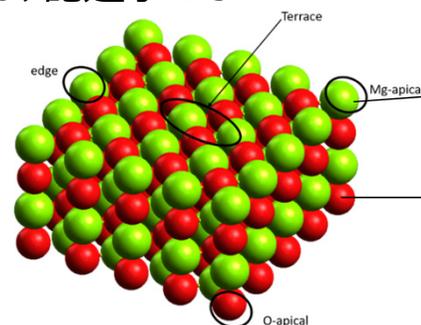
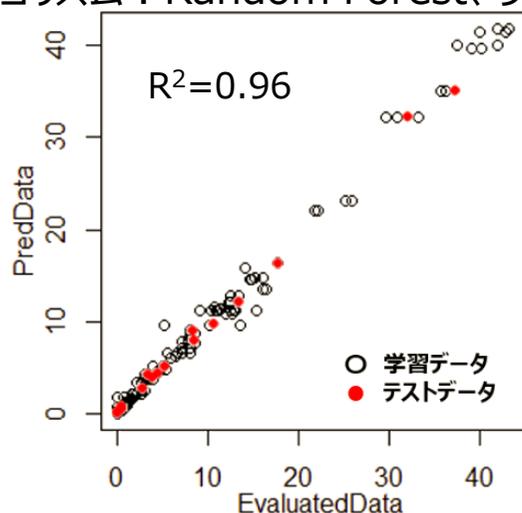
ハイスループットシステムで評価したSiO₂に担持した触媒のエタノール/アセトアルデヒド変換

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 ₂	56	32	57	1	4	2	2	34
ZrO ₂	56	31	55	1	4	2	2	36
Al ₂ O ₃	49	15	32	40	3	0	2	24
Sc ₂ O ₃	39	14	36	3	14	4	4	39
Nb ₂ O ₅	33	12	35	11	15	1	2	36
Ga ₂ O ₃	31	11	34	25	7	2	0	32
Lu ₂ O ₃	25	5	20	2	26	2	1	50
Tm ₂ O ₃	27	4	14	1	28	2	1	54
Y ₂ O ₃	27	4	14	1	32	2	1	50
Er ₂ O ₃	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、N₂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

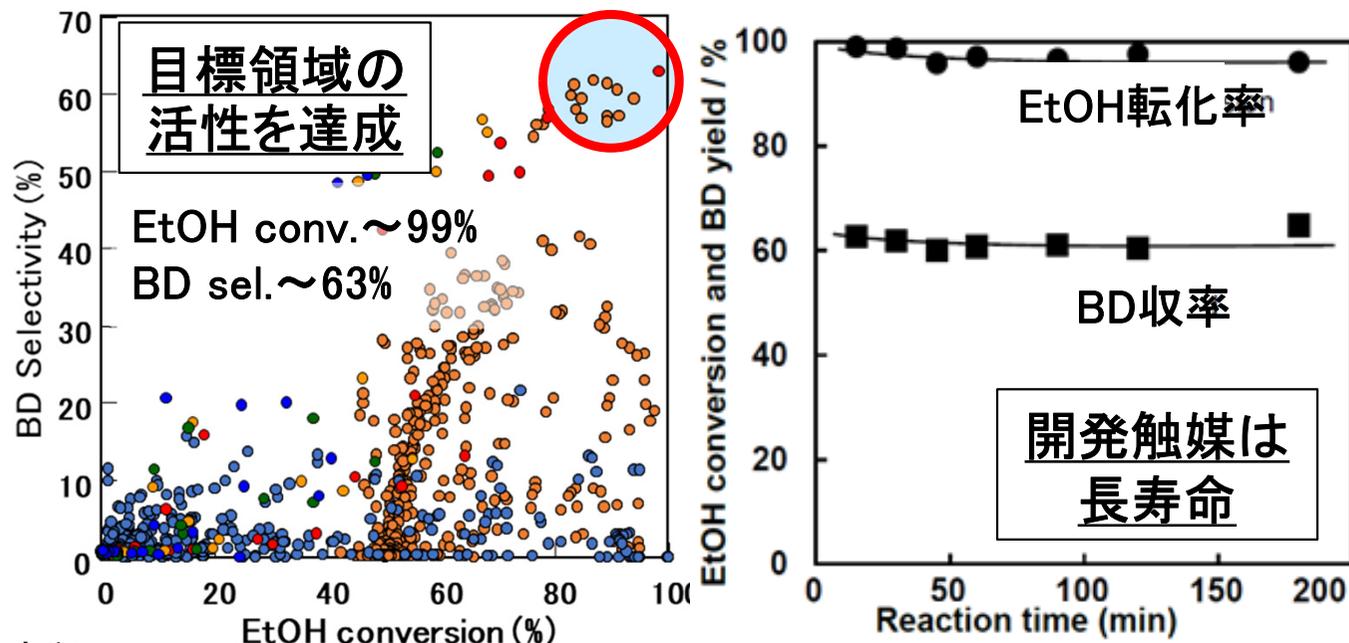


金属部分 : (+) 電荷を有し
Lewis酸として働く
酸素部分 : (-) 電荷を有し
Lewis塩基として働く

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。

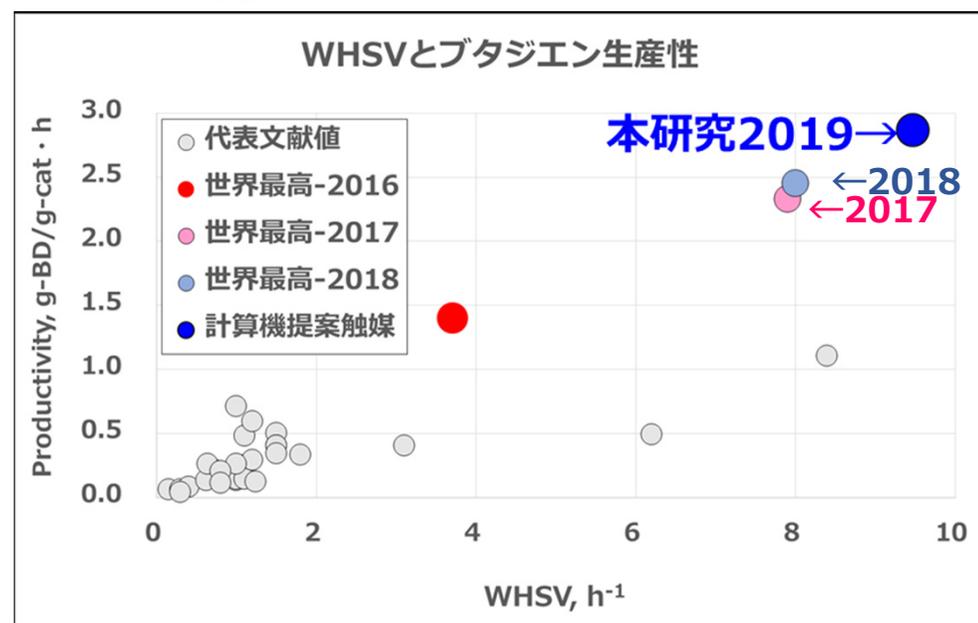
(3) 高活性触媒の完成

タンデムフローリアクタによる触媒活性評価

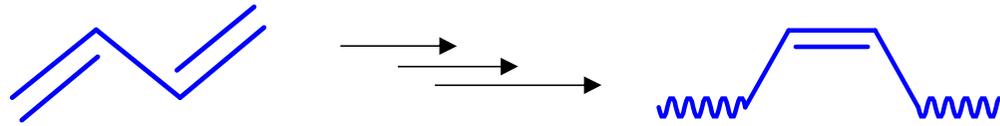


ハイスループット装置の活用により新たに見出された金属種を用い、2段階法での反応条件最適化により、さらに高活性な触媒システムを完成した。

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

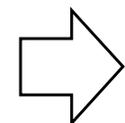
(4) 生成ブタジエンの捕集によるタイヤの試作実施



$$T_p / T_t = 1 / 22$$

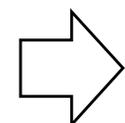
◆ 従来型開発 (Tt)

文献調査
勘と経験による触媒候補選定



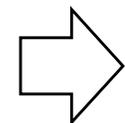
×1/10

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