

第5回 MBTA 「CO₂資源化と膜」(2023/8/29日)

「機械学習によるメタノール合成触媒の開発」 補足資料

島根大学 小俣光司

1. はじめに

機械学習の手法を物質設計に用いるマテリアルインフォマティクス(MI)が注目されているが、さまざまな物質のデータベースが整備されてきていることから、触媒などの機能性材料開発に必須の手法として、MIは今後ますます重要性を増すと考えられる。

演者はMIの先駆けとして20年前から、人工ニューラルネットワーク(ANN)、サポートベクターマシーン(SVM)、遺伝的アルゴリズム(GA)を活用した触媒設計に取り組んできた。

触媒設計・触媒開発には独特の「癖」があり、いまだに十分なサイエンスが確立されたとは言いがたいことから、MIの適用には十分な注意が必要である。演者は、このことに十分留意しつつ、主要な概念・手法を確立するごとに可能な限り石油学会誌に投稿してきたので、これらの論文を軸に、説明を試みたい。

化学へのコンピュータの利用は長い歴史がある。1998年にケモインフォマティクスという名称が提唱されて概念が確立したが、それ以前よりさまざまな手法が、船津らにより開発されている。また、触媒設計への計算機の利用は、それ以前の1971年のケモグラム(米田)にはじまると考えられるが、ここにANNを利用することは服部・鬼頭による発案であり、演者はそれを発展させて、ANNが触媒のさまざまな物性と活性・選択性を関連づけられる可能性を示した【1】。2000年頃よりコンビナトリアルケミストリー(コンビケム)の手法が材料開発・触媒研究へ応用されるようになったが、これは高速ライブラリー合成・迅速評価(HTS)・インフォマティクスの三本柱からなるもので、材料開発が飛躍的に加速することが期待された。コンビケムそのものは、ライブラリーの対象に比べて、合成できる数に限界があることが明らかとなっており、一時のブームは下火となったが、そのインフォマティクスは主にANNとGAが担っており、まさに現在のMIの先駆けであった。

AIは、1960年代・1980年代の、第一次・第二次ブームを経て、機械学習・ディープラーニング・ビッグデータが揃うことで、現在第三次ブームの最中にある。このうち、機械学習とは「人間がきちんとプログラミングしなくても機械が自分自身で学習すること」(機械学習ガイドブック、櫻井、オーム社、2019)であり、大掛かりな計算機がなくても手軽に利用できる技術である。

2. 遺伝的アルゴリズムからグリッドサーチへ

演者が最初にとり組んだのは「コンビケム」の三本柱のうち、「迅速評価(HTS)」と「インフォマティクス」で、24種類の触媒を一度に評価する反応ライン(HTS)を独自に作成し、GAによって最適組成を求める試みを行った。対象はCu/Zn/Al/Scの4成分系メタノール合成触媒で、詳細は文献【2】にあるように、GAの世代交代ごとに触媒の調製・評価を行った。その後、HTSで得られる膨大なデータを用いて、ANNで組成と活性を関連づける数理モデルを作成し、それを利用してGAの世代交代を行う手法を開発した【3】。さらに、あらゆる組成の組み合わせによる活性を計算するグリッドサーチ(GS)手法を用いて、最適組成をGAよりも迅速に求めることができる手法に辿り着いた【4】。一方、メタノールの呈色反応を利用して、さらに迅速にデータを取得するHTS手法の開発【5】や、簡易な減圧器の開発【6】、アルミナ製濾紙(アノディスク)を用いる水素検出器の開発【7】、実験計画法を利用して効率よく基礎データを取得する方法を提案している【8】メタノール合成触媒の最適組成は、反応条件に敏感であるが、ここで開発した手法により迅速に最適組成が決定できることを示した。

3. 数理モデル作成手法

組成と活性の関係を示す数理モデルを作成する手法として、当初はANNを用いたが、パラメータが多く、ANNの構造を決定することは容易ではないために、ラジアル基底関数ネットワーク(RBFN)、サポートベクターマシーン(SVM)を用いることを提唱した【1】。また、さまざまな関数を組み合わせてモデルを組み上げる遺伝的プログラミングにも注目した【9】。多項式やRBFNにくらべて、式により活性を明示することから触媒作用の本質に迫ることができる手法として注目される。

4. 説明変数の拡張

組成と活性の関係を示す数理モデルでは、組成を「説明変数」、活性を「目的変数」と称するが、MIに期待されるのは、新規な触媒の探索であろう。そこで説明変数に元素物性値を用いることを考案し、Cu/Zn系メタノール合成触媒の第三成分探索に適用した。さまざまな第三成分Xの元素物性値と、CuZnX触媒の活性を関連づけるRBFNを作っておき、そこに実験で使用していない元素の物性値を入力することで活性を推定した。その結果、AlよりBeが優れていることを見出している【10】。さらに、物性の組み合わせに、実験計画法の直交表の考え方を適用することで、8~10程度の少ない実験から、多くの添加物元素の効果を精度良く推定できることも示した【11】。この手法は大変強力で、メタノールカルボニル化触媒【12】、メタンの酸化的改質触媒【13】、CO選択酸化触媒【14】、など、さまざまな触媒への有力な添加物探索に成功している。

5. 目的変数の拡張

組成と活性の関係を示す数理モデルでは、組成を「説明変数」、活性を「目的変数」と称するが、触媒にとって最も重要な寿命を目的変数とする数理モデルを考案した。メタンのド

ライリフォーミングでは活性が冪乗式に従って低下することから、触媒の調製条件と冪乗式のパラメータの関係を示す数理モデルを各々作ることで寿命の予測にも成功した【15】。なお、上記の【11】でも、物性値と触媒寿命の関係を推定している。

目的変数として「設定温度」の最適化も試みた。メタノール・ジメチルエーテル合成では、発熱反応ゆえに高温では平衡制約があるため、高いワンパス転化率を得るために一般に5~10MPaという高い圧力を必要とするが、触媒層入口温度を高く、出口温度を低くする、独自の温度勾配型反応器を用いてワンパス転化率が高くなることを示した。触媒層を5つに分けて、各々温度設定が可能な反応器を用い、RBFNを用いて設定温度の最適値を決定した。さらに各温度における最適組成の触媒を決定し、その5種類の触媒を充填することで、わずか1MPaの反応で、80%以上の高いワンパス転化率を達成した【16】

6. 速度定数の決定

触媒反応では、複数の反応が逐次的あるいは併発的に進行しており、それらの速度定数を決定するには、一般に多大な労力を要する。演者はGAを利用することで、簡便かつ迅速に速度定数を決定する手法を提案した。必要な実験データは接触時間(W/F)を変えた時の転化率・収率のみである。速度定数を遺伝子、速度式の数値解と実験値の残差二乗和を遺伝子の評価としてGAを適用する。【17】では、メタンの酸化的改質用Ni/アルミナの調製条件と速度定数の関係を明らかとし、直接酸化ルートによるNi系触媒の設計を提案した。この手法により、触媒の修飾が反応ネットワークのどの反応経路を促進しているかが速やかに示されるため触媒設計の方向性が明確になる。なお、メタノール合成で高いワンパス転化率を得るために、他の研究者と共同で開発した「内部凝縮型反応器」においてもメタノール・水の凝縮により、3MPa程度の低圧条件下でも、ほぼ100%のメタノール収率が得られることを示している【18】。

7. 目的変数間の関連

RBFNおよびSVMは、いずれもガウス関数の組み合わせで目的変数を表現している。そこで、触媒調製条件と目的変数1、触媒調製条件と目的変数2、の二つのモデルを作れば、目的変数1と目的変数2の関係は、通常の統計的な手法を適用できると考えた。このコンセプトに基づき、【19】ではメタン酸化的改質のためのNi系触媒の活性種を明らかとした。また、【20】では、この触媒のSEM画像から決定されたNi粒子分布の複雑さ（フラクタル次元）と活性の関係を示すことに成功した。通常の解析では、触媒調製条件と目的変数の非線形の関係は見出し難い。本手法により、触媒活性を決定している真の要因を見出すことが可能となった。

8. 結言

演者は、MIの先駆けとして主にSVMとGAを触媒設計に活用し、触媒の活性・選択性・寿命を向上させる方法を示した。また、触媒活性を決定している重要な因子を推定するツールとしてSVMが利用できることも示した。ここで重要な点は、これらの解析が、コンピュータ

一の専門家でなくともRというフリーソフトを用いて、実験者の机上で実施できることを示したことである。MIは、未だ発展途上の技術であり、その適正な利用には実験者の実感を必要としている。実験者が、自ら機械学習を活用することが望まれる。

文献

1. 触媒, 46, (7), 601-606 (2004)
2. Journal of the Japan Petroleum Institute, 46, (3), 181-188 (2003)
3. Journal of the Japan Petroleum Institute, 46, (3), 189-195 (2003)
4. Journal of the Japan Petroleum Institute, 46, (6), 383-386 (2003)
5. Journal of the Japan Petroleum Institute, 46, (5), 328-334 (2003)
6. Journal of the Japan Petroleum Institute, 47, (3), 218-221 (2004)
7. Journal of the Japan Petroleum Institute, 49, (4), 214-217 (2006)
8. Journal of the Japan Petroleum Institute, 47, (6), 387-393 (2004)
9. Journal of the Japan Petroleum Institute, 52, (2), 65-69 (2009)
10. Journal of the Japan Petroleum Institute, 48, (3), 145-149 (2005)
11. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 4905-4910 (2006)
12. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 6622-6625 (2004)
13. Applied Catalysis A: General, 351, 54-58 (2008)
14. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 1541-1549 (2010)
15. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 296-301 (2005)
16. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, 844-849 (2009)
17. Applied Catalysis A: General, 425-426, 170-177 (2012)
18. ペトロテック, 42, (2), 108-112 (2019)
19. Applied Catalysis A: General, 377, 9-15 (2010)
20. Journal of the Japan Petroleum Institute, 53, (3), 191-198 (2010)