

第5回 MBTA (Membrane Business & Technology Academy)
 テーマ：CO₂資源化と膜
 2023年8月29日

「機械学習によるメタノール合成触媒の開発」

島根大学 小俣 光司

- 研究の経緯
- なぜメタノール合成か
- 課題の克服
- メタノール合成への膜の応用(ALCA)
- 機械学習による触媒開発

1

経緯

- 1998～未来開拓学術研究推進事業「低環境負荷型高品位輸送用燃料の合成」にて低圧DME合成プロセスに従事
- このころ「コンビナトリアルケミストリー」が流行
- 2011～NEDO「希少金属代替材料開発プロジェクト」にて「三元触媒設計」に従事
- 2013～石油エネルギー技術センター「重質油等高度対応処理技術開発事業」にて「重質油水素化精製触媒技術の開発」に従事
- 2013～先端的低炭素化技術開発(ALCA)にて「内部凝縮型反応システムによるメタノール製造プロセスの高効率化」に従事
- 2018年ころ「機械学習」というワードが目立ちはじめ
- NEDO「グリーンイノベーション基金事業」における住友化学「CO₂からの高効率アルコール類製造」にて内部凝縮型反応器設計、触媒設計を分担

メタノール・DME合成開始

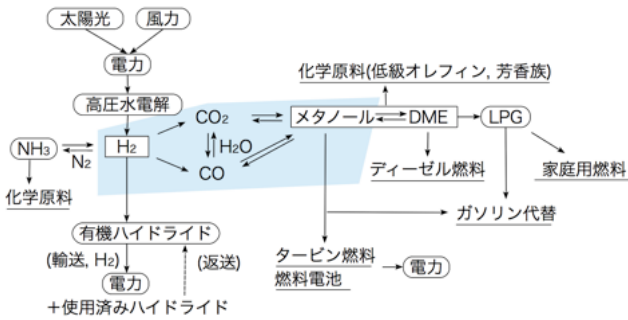
現代化学 II

コンビ：高速ライブラリー合成 & HTS & インフォマティクス

人工ニューラルネットワーク、サポートベクターマシン、遺伝的アルゴリズム、などをあれこれ応用

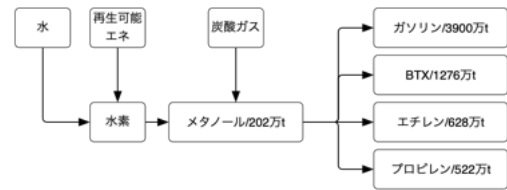
2

メタノールは燃料にも、化成品にもなる



3

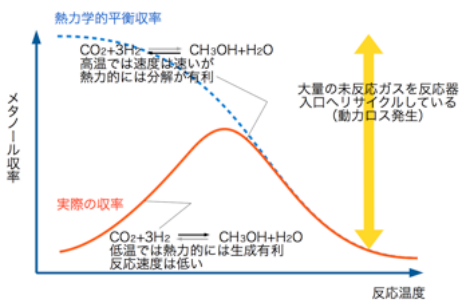
メタノールで大量の炭酸ガスを利用できる



* 内閣府「ボトルネック課題研究会」
 「CO₂利用に当たってのボトルネック課題及び研究開発の方向性」より

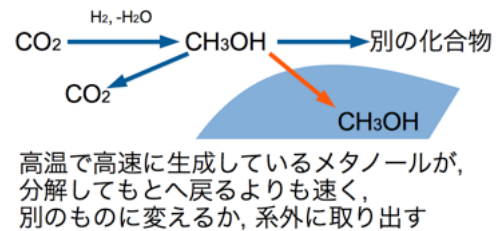
4

メタノール製造には平衡制約がある



5

平衡シフトは可能



6

反応系からメタノールを除去するさまざまな仕組み

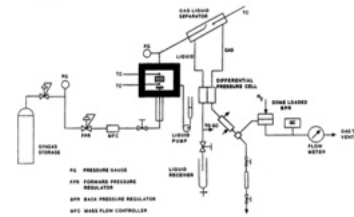
反応器	CO, CO ₂ 転化率	温度	圧力 MPa	ref.
溶媒プロセス	78%	220°C	7.8	[1]
コンデンサー内蔵反応器	80%	237°C	4.4	[2]
メンブレン反応器	3.6%	200°C	0.43	[3]
温度勾配型反応器	83%	236-275°C	1	[4]
超高圧反応器	99%	195°C	19.7	[5]
プレート型反応器	70%	250°C	2.5	[6]
コンデンサー内蔵反応器	-	200°C	5	[7]

- 1 C. Krishnan and J. R. Elliott Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1413-1418.
- 2 H.B. Amor and V.L. Halloin, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 1419-1423.
- 3 R.P.W.J. Struis, S. Stucki, M. Wiedorn, *J. Membrane Sci.*, 113 (1996) 93-100.
- 4 K. Omata, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 844-849.
- 5 J.G. vanBennekom, et al., *Chem. Eng. Sci.*, 87 (2013) 204-208.
- 6 D. Perko, A. Pohar, J. Levec, *AIChE J.*, 60 (2014) 613-622.
- 7 M. J. Bos, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2019) 13987-13999.

7

溶媒プロセス [1]

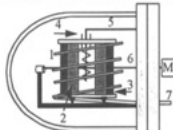
- Berty 型反応器に高沸点溶媒を供給



- 1 C. Krishnan and J. R. Elliott Jr., "Continuous operation of the Berty reactor for the solvent methanol process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1413-1418.

コンデンサー内蔵反応器 [2]

- 高圧反応器内でメタノールを冷却凝縮



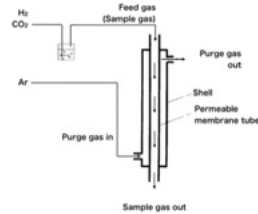
1. condenser; 2. catalyst; 3. glass bed; 4. heater; 5. inlet gas; 6. thermocouple and gas sampling; 7. outlet

- 2 H.B. Amor and V.L. Halloin, "Methanol synthesis in a multifunctional reactor" *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 1419-1423.

9

メンブレン反応器 [3]

- 修飾ナフィオン膜によるメタノール透過

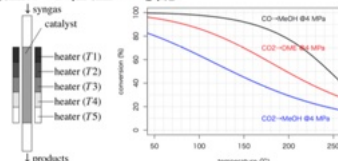


- 3 .P.W.J. Struis, S. Stucki, M. Wiedorn, "A membrane reactor for methanol synthesis" *J. Membrane Sci.*, 113 (1996) 93-100.

10

温度勾配型反応器 [4]

- 高温から低温へ勾配



- 4 K. Omata, et al., "Artificial Neural Network and Grid Search Aided Optimization of Temperature Profile of Temperature Gradient Reactor for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas", *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 844-849.

超高圧反応器 [5]

- 反応条件でメタノール液化

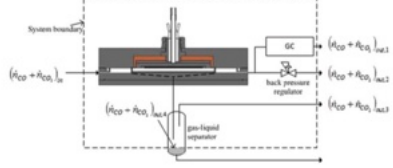


- 5 J.G. vanBennekom, et al., "Methanol synthesis beyond chemical equilibrium", *Chem. Eng. Sci.*, 87 (2013) 204-208.

11

プレート型反応器 [6]

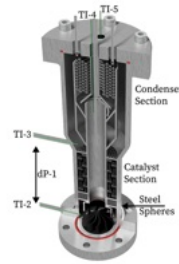
プレート型触媒と冷却プレート



- 6 D. Perko, A. Pohar, J. Levec, "Hydrogenation of CO₂ and CO in a High Temperature Gradient Field between Catalyst Surface and Opposite Inert Cool Plate", *AIChE J.*, 60 (2014) 613-622.

13

コンデンサー内蔵反応器 [7]



- 7 M. J. Bos, et al., "Characterization of a Condensing CO₂ to Methanol Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2019) 13987-13999.

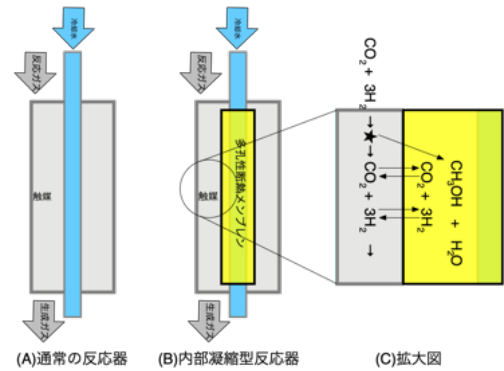
14

ALCA研究体制(ALCA, JPMJAL1308, 2013 – 2018)

- ・島根大学 小俣 光司 (シミュレーション, 触媒開発)
- ・HiBD 研究所 藤元 薫 (反応器デザイン)
- ・北九州市立大学 朝見 賢二 (触媒開発, 実証反応)
- ・北九州市立大学 天野 史章 (触媒開発)
- ・島根大学 久保田 岳志 (触媒開発)
- ・日本大学 梅垣 先生 哲士 (触媒開発)
- ・日本工業大学 八木田 浩史 (プロセス評価)
- ・エティーサ研究所 山下 将国 (プロセス評価)

15

内部凝縮型反応器 原理



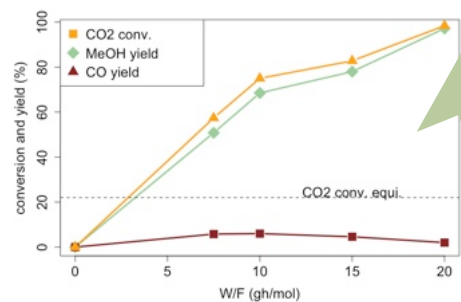
16

反応器の例



17

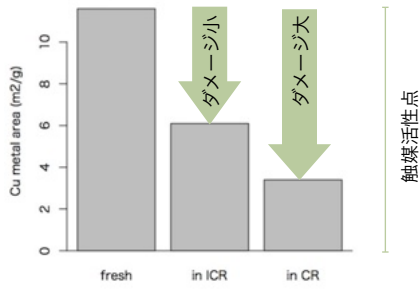
ラボにおける反応成績



転化率
ほぼ100%
達成

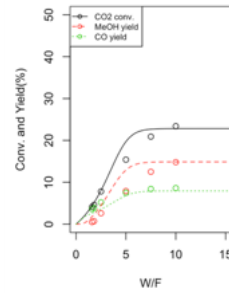
18

水による触媒ダメージ小



19

通常の反応ネットワーク



- (1) CO 水素化

$$r_1 = k_1 \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} \cdot \left(1 - \frac{P_{CH_3OH}}{K_1(1+b \cdot P_{CO})P_{H_2}}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+c \cdot P_{H_2O}}\right)$$
- (2) CO₂ 水素化

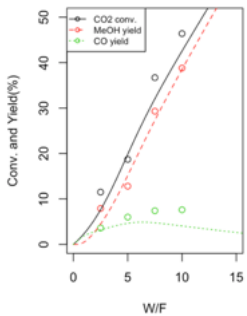
$$r_2 = k_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \cdot \left(1 - \frac{P_{CH_3OH}P_{H_2O}}{K_2P_{CO_2}P_{H_2}}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+f \cdot P_{H_2O}}\right)$$
- (3) 逆シフト反応

$$r_3 = k_3 \cdot \left(1 - \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{K_3P_{CO_2}P_{H_2}}\right) \cdot (1+g \cdot P_{H_2O})$$

遺伝的アルゴリズムでフィッティング

20

水による内部凝縮時の反応ネットワーク



- (1) CO 水素化

$$r_1 = k_1 \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} \cdot \left(1 - \frac{P_{CH_3OH}}{K_1(1+b \cdot P_{CO})P_{H_2}}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+c \cdot P_{H_2O}}\right)$$
- (2) CO₂ 水素化

$$r_2 = k_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \cdot \left(1 - \frac{P_{CH_3OH}P_{H_2O}}{K_2P_{CO_2}P_{H_2}}\right) \cdot \left(\frac{1}{1+f \cdot P_{H_2O}}\right)$$
- (3) 逆シフト反応

$$r_3 = k_3 \cdot \left(1 - \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{K_3P_{CO_2}P_{H_2}}\right) \cdot (1+g \cdot P_{H_2O})$$
- (4) メタノールの凝縮反応

$$r_4 = k_4 \cdot P_{CH_3OH}$$
- (5) 水の凝縮反応

$$r_5 = k_5 \cdot P_{H_2O}$$

凝縮反応だけ追加

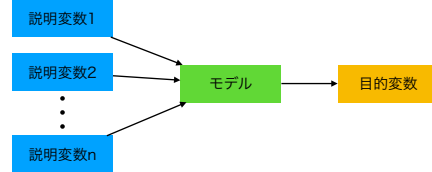
21

機械学習による触媒開発

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 (2019)オーム社

モデルの基本型

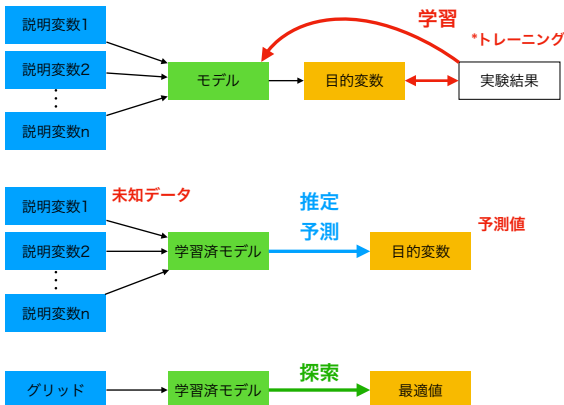
説明変数(入力, 因子, パラメーター etc.)を入れて,
 目的変数(出力 etc.)を得るブラックボックス



- ・ 3Kの実験回数を減らす
- ・ 少ないデータから多くの情報を引き出す

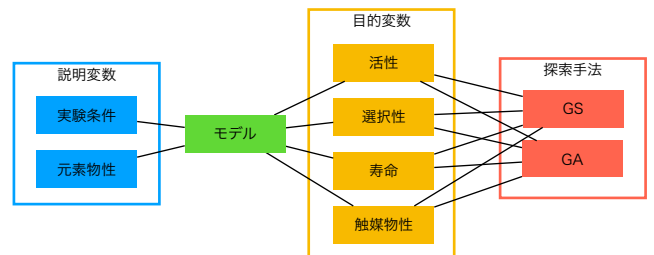
22

モデルの基本型



23

様々な組み合わせ



- ・ 実験条件: 直交表etc.
- ・ 元素物性: 融点, イオン半径, 電気陰性度 etc.
- ・ 触媒物性: 表面積, 細孔, 酸素種 etc.
- ・ GS: グリッドサーチ
- ・ GA: 遺伝的アルゴリズム

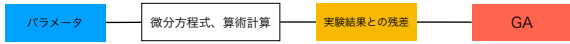
24

モデルの応用

活性点の探求



反応ネットワークの決定, スペクトル成分の決定



25

「膜」への応用

- 応答曲面法・実験計画法における多項式の代替
- 利用条件の最適化
- 成膜条件・作成条件の最適化
- 添加剤の探索
- 短時間での性能劣化評価
- 膜物性と性能の関連性探求

26

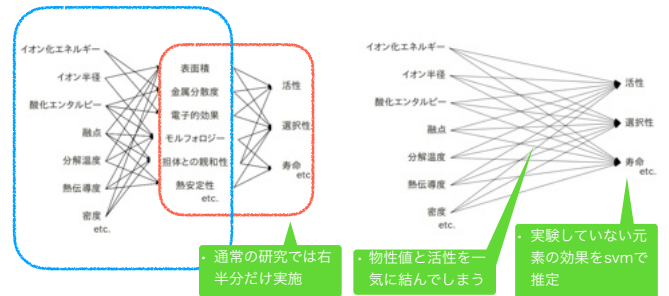
これまで試みてきた触媒開発

反応	入力	出力
メタノールのカルボニル化	元素物性	活性, 選択性
メタノール合成	直交表(組成)	活性
	元素物性	活性
	温度分布	寿命
メタンの炭酸ガス改質	直交表(反応条件)	活性
メタンの酸化改質	元素物性	活性
	直交表(調製条件)	寿命
フリーデル・クラフツ反応	元素物性	活性
	直交表(組成)	寿命
重質油の水素化分解	調製条件	活性, 物性
酸素吸蔵材料(三元触媒)	元素物性	活性
	直交表(組成)	寿命

27

元素物性と活性

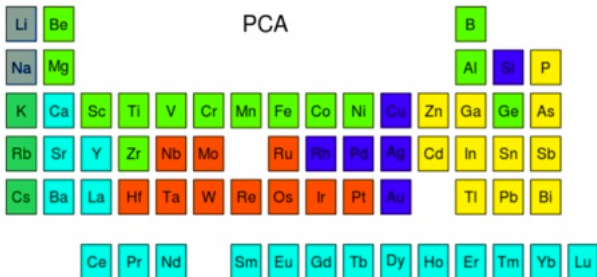
- 元素物性と触媒の関係
- 赤枠が「通常の研究」



28

元素物性と活性

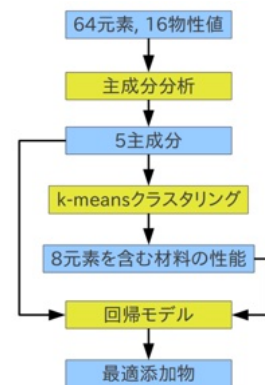
- クラスタリング(k-means法)



- 5成分を元にクラスターに分ける
- 実験データは10組程度で十分→8クラスターに分けた

29

元素物性と活性

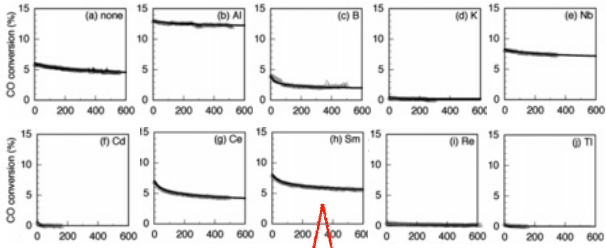


30

元素物性と劣化式

- ジメチルエーテル合成
- $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Cu-Zn-X, Xは各クラスターから選択

$$y = \frac{a}{(t+b)^c} + d$$



これらの挙動のa,b,c,dをそれぞれ決定

31

元素物性と劣化式

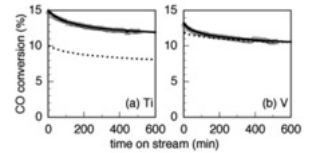
- ジメチルエーテル合成
- $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Cu-Zn-X, Xは各クラスターから選択

Table 2. GPLE Parameters by Fitting to Experimental Result

additive	GPLE parameters			
	a	b	c	d
none	11.81	112.6	0.190	1.19
Al	10.71	60.1	0.034	3.66
B	4.79	5.3	0.174	0.43
K	9.93	42.5	0.988	0.22
Nb	8.29	79.6	0.114	3.25
Cd	18.30	13.9	1.295	0.00
Ce	10.40	20.7	0.212	1.54
Sm	9.44	20.7	0.164	2.33
Re	0.85	11.7	0.238	0.06
Ti	1.05	8.7	0.502	0.01

Table 3. Experimental GPLE Parameters of Candidate Elements

additive	GPLE parameters			
	a	b	c	d
Ti	40.88	88.6	0.476	10.09
V	13.61	26.1	0.095	3.19



パラメーターa,b,c,d

32

最高値の求め方

- グリッドサーチ(GS)は、多峰性の応答曲面でも、必ず最高値が求まる
- 説明変数が多い場合、刻み数が多い場合、Rでは計算できない。
- 4変数5%刻みでは $4^5 \times 21 = 4.4e+12$ (4千億) vs 15変数2%刻みでは $15^5 \times 1 = 9.6e+59$ (1那由他)

ダーウィンの進化論

- 生物の種は多産性を原則とし、そのために起る生存競争で環境によりよく適応した変異をもつ個体が生存して子孫を残しその変異を伝える確率が高い。それで、それぞれの種が環境に適応した方向に変化する。



オゾン濃度

遺伝的アルゴリズム(GA)

- 説明変数を遺伝子とし、目的変数を環境適応度とする。遺伝子が、淘汰、交叉、突然変異、などを経て、環境適応性を高める様子をシミュレートすることで、最適な目的変数を見出す手法。

33

遺伝的アルゴリズム(GA)

- コーディング例(13桁の二進数が一つの遺伝子)

1011 1010 10101

気温 風力 日照

- 交叉

1011101010101 → 1011101000110

0111010100110 → 0111010110101

- 突然変異

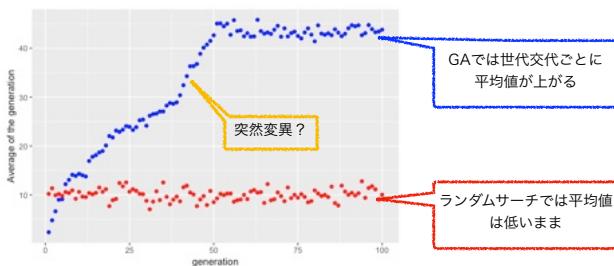
1010110100101 → 11010110100101

- 適応性を評価して、適応している個体を、高い確率で、次世代へ生き延びさせる
- 「遺伝子を1000個使って100世代交代」がデフォルト

34

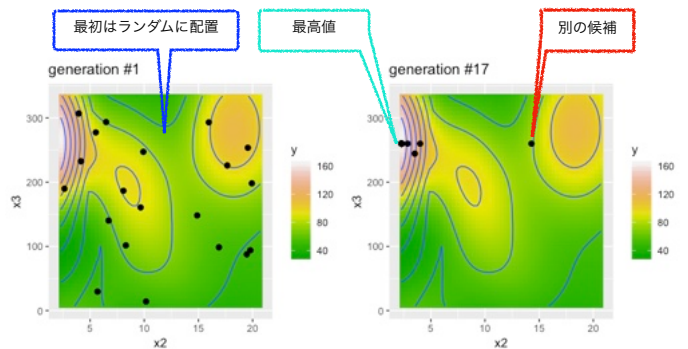
遺伝的アルゴリズム(GA)

- グリッドサーチほどメモリがらない
- ランダムサーチより収束が早い
- 収束の判定は困難



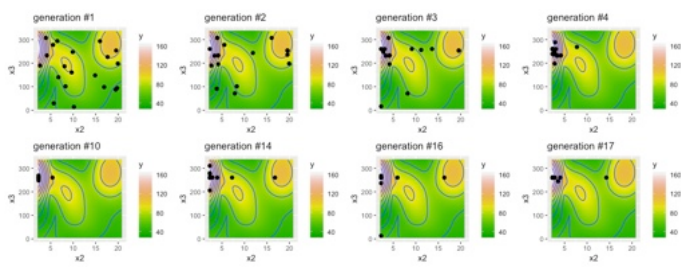
35

遺伝的アルゴリズム(GA)



36

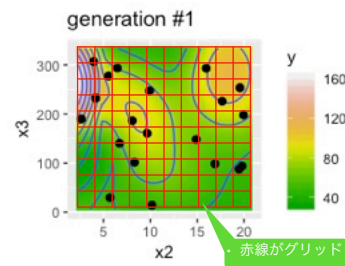
遺伝的アルゴリズム(GA)



- ・ 遺伝子は、怪しいところ集まる
- ・ デフォルトでは人口=1000
- ・ $X1=78.33$, $X2=2.300$, $X3=260.0$ で $y=218.7$ ppb
- ・ 10%刻みのGSでは216.6ppb

37

最適値の探し方 (グリッドサーチとGA)



- ・ 全ての交差点(グリッド)での値を計算する
- ・ 必ず最高点が見つかるが計算量が膨大

38

結言

- ・ メタノールは燃料にも, 化成品にもなる
- ・ メタノールで大量の炭酸ガスを利用できる
- ・ メタノール製造には平衡制約があるがシフト可能
- ・ メンブレンがキーテクノロジー
- ・ 機械学習で3Kの実験回数を減らすことが可能
- ・ 少ないデータから多くの情報を引き出せる
- ・ サポートベクターマシーン、遺伝的アルゴリズムは手軽に使える