

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月22日現在

機関番号：15201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656183

研究課題名（和文） サポートベクターマシンによる触媒設計の自動化

研究課題名（英文） Catalyst Design by Support Vector Machine

研究代表者

小俣 光司 (OMATA KOHJI)

島根大学・総合理工学部・教授

研究者番号：70185669

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、元素の物性値から触媒活性を推定する手法を確立し、触媒設計を自動化することである。従来の触媒科学では新規な触媒を見出す方法論は確立しておらず、偶然または絨毯爆撃的手法で見出された触媒も多い。触媒活性を決定する要因は様々であり、しかもそれらが複雑に関係しあっていることから活性の予測は困難とされてきた。近年、様々な元素を添加したモデル触媒を調製し、それらの物性値と触媒活性の関係を表す非線形回帰モデルを構築する手法により、それまで知られていない最適添加物が様々な触媒反応で発見されている。本研究では上記手法において、物性値やモデル触媒に含まれる元素の選択作業を自動化することで非線形回帰モデル構築全体の自動化を図った。さらにこの手法を用いて、エタノールからのガソリン生成反応に高活性を示す触媒の活性向上・寿命向上を検討した。

研究成果の概要（英文）：The target of this research is an automated catalyst design by means of physicochemical properties of elements. Such methodology was not established in science of catalysis, and many important catalysts were discovered in accidental processes or by area bombing methodology. Recently non-linear regression methodology often succeeded in finding new catalysts. The regression models were constructed using activities of a few model catalysts and physicochemical properties in the catalysts. In the present research, some steps in the process of the methodology, such as selections of the physicochemical properties and elements in model catalysts, were automated. Then it was applied to the catalyst design for ethanol-to-gasoline process.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	0	1,100,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	2,200,000	330,000	2,530,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒設計・ETG反応・Friedel-Crafts反応・元素物性値・主成分分析・k-means法・サポートベクターマシン・ガウシアンプロセス回帰

1. 研究開始当初の背景

固体触媒の活性を、その触媒の表面積・酸性質などの物性と関連付けることは日常的に行われているが、イオン半径、イオン化ポテンシャルなどの添加元素の物性と活性を関連付ける試みは現在ではほとんど行われていない。かつては、火山型序列の例に見るような関係が議論されたが、定量的な扱いには至らなかった。触媒活性を決定する要因は様々であり、しかもそれらが複雑に関係しあっているため、活性の予測は困難であった。

一方、人工ニューラルネットワークを用いると、比較的少数の実験結果からその複雑な関係を明らかにできることが服部、鬼頭らにより報告された。我々もこの手法により、様々な反応条件・触媒組成・前処理条件における触媒の活性予測とそれに基づく触媒の最適化を試み、活性の予測に成功し、さらに「反応条件を変えると、それに伴って触媒の最適組成・最適前処理温度が変わる」といった現象から、触媒現象のモデル化にも利用できることを明らかにした。そこで、反応条件の代わりに添加元素の物性値を活性決定要因とみなして、活性の予測を試みた。異なる物性値をもつ様々な元素を添加した触媒を調製して物性値と触媒活性の関係を人工ニューラルネットワークで解析した結果、メタンのドライ改質・酸化的改質、COの選択酸化触媒、メタノールの合成・カルボニル化・酸化的改質など、様々な反応で、それまで知られていない最適添加物の発見に成功している。

このように、解析に用いる最初のデータが適切に集まれば、活性の予測が可能になったが、最初のデータをいかに選定するか、については研究者の経験や勘に依存しており、そのステップの自動化が望まれている状況であった。

2. 研究の目的

「固体触媒の表面で進行している現象は複雑であり単純な物性だけで規定できるはずがない」、というのは、触媒研究者の常識である。しかし、これは研究者の直感で選んだ、限られた数の物性値を用いることが原因であると思われる。我々のこれまでの検討で、多種類の物性を用い、反応条件や触媒調製条件を統制することで、かなり高い精度で触媒活性の推定が可能であることが分かっている。この手法では、最初に少数の触媒の活性を測定する必要があるが、推定精度は、この触媒の選定に大きく依存するため、選定手法の確立が望まれる。そこで本研究では「活性推定の根拠となる元素・物性値の選択方法の自動化」、 「物性値-活性相関を得る手法の自動化」を目的とし、「エタノールからのガソリン生成反応に高

活性を示す触媒の開発」により、その手法の有効性を検討した。

本研究は新しい方法論の提案であり、従来の触媒科学に欠落していた、新規触媒の探索を進める手法を提案する。工業的に利用されている優れた触媒をキャラクターゼーションしてその優れている理由を解明して次の触媒開発につなげたり、新規な材料が見出されたときにその優れた特性を見抜き、それを活かせる触媒反応に適用してみる、という従来の触媒研究手法と、本研究で提案する新規触媒を見出すための手法は相補的なものであり、本来早くから確立されるべきであったといえる。しかし数十種類のパラメータ間の、しかも非線形の関係の推定を触媒研究者が手軽に行えるようになるには、陳腐な表現であるが高速なPCと使いやすいソフトの開発を待たなくてはならなかった。本手法では、低活性な触媒のデータも取り込んでモデルを作るため、優れた触媒に注目しがちな触媒の専門家が見落としていたような新規触媒を見出す可能性が高い。この意味からも従来の方法論とは相補的であり、このような新しい触媒開発手法を確立していく必要性は高い。

3. 研究の方法

(1) 触媒設計手順 従来の触媒科学では新規な触媒を見出すための方法論は確立しておらず、図1の火山型序列の例に見るような関係が議論されたが、定量的な扱いには至らなかったため、主要な触媒は偶然または絨毯爆撃的手法で見出されている。

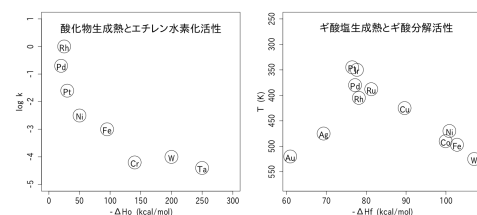


図1 触媒活性と物性値の関係

そこで、本研究では、絨毯爆撃に比べて組織的に触媒探索を進める手法を開発する。「固体触媒の表面で進行している現象は複雑であり単純な物性だけで規定できるはずがない」、という触媒研究者の常識からは外れているが、これが可能となれば、これまでにない新規な触媒開発ツールとなる。例えば、現在、希少な元素を含まない、いわゆるユビキタス元素による触媒の開発が求められつつあるが、通常、代替触媒の検討は極めて困難である。方法論そのものが未整備なため、もし触媒活性が全く未知であるユビキタス元素を利用した触媒開発が課題となった時には絨毯爆撃的な手法しかないのが現状であるが、そのよう

な状況で有用となる手法を提供する。下に、これまで我々が行ってきた触媒探索の手順を示す。これにより少ない実験数から多くの元素の触媒活性を推定してきた。特に複数の元素を組み合わせて触媒活性を向上させるような時に有用な手法である。

- step 1. あらかじめ定めた 9-10 元素を種類ずつ含む触媒を調製して活性を測定する
↓
step 2. 元素物性と活性の関係を人工ニューラルネットワークで定量化する
↓
step 3. 活性未知の元素の物性値からその触媒の活性を推定する

しかし、step 1. で元素を選ぶ際に、「物性値を幅広く設定する」という選択基準以外には、経験や勘などに頼る部分が多く、触媒設計自動化の妨げとなっていた。また、step 2. では人工ニューラルネットワークを構築する際のパラメータの設定が困難なため、従来のネットワークに代えてラジアル基底関数ネットワークなどを用いてきたが、本研究では、少数のパラメータで複雑な関係を表現するのに適した手法としてサポートベクターマシンの利用し、k-means 法による元素の自動選定と併せて、解析の自動化を進める。本研究で用いる解析手順を以下に示す。

- step 1'. k-means 法で周期表を 9-10 に分類し、代表元素を種類ずつ含む触媒を調製して活性を測定する
↓
step 2'. 元素物性と活性の関係をサポートベクターマシンの定量化する
↓
step 3. 活性未知の元素の物性値からその触媒の活性を推定する

(2) 学習用データセットの選定 ニューラルネットワークの推定能力は、構築に用いるデータセット（学習用データ）の適否に依存しており偏ったデータセットからは偏った結果しか得られない。物性値と活性からニューラルネットワークを構築する際、少ない元素から分散した物性値を得られるように、これまで我々は物性値ごとのランキング上位 5 つ、真ん中 5 つ、下位 5 つのどれかを必ず含むように選ぶなどの方策を講じてきた。これによればある程度の予備的な知識を織り込みつつ、偏りのないデータセットを得ることができるが、統計的にもっとも偏りが無い結果が得られるわけではなく、また、本研究では予備的な知識に依存しない手法の開発が望まれる。そこで、

大量のデータを分類し、各カテゴリーの中心を効率良く選び出すのに使われている k-means 法の適用を検討する。この手法により周期表上の元素を物性値だけに基づいて分類し代表的な元素を選び出すことが期待される。図 2 に k-means 法で周期表を 8 つに分類した。分類には R 言語の *kmeans* 関数を用いた。アルカリ金属のなかでも Li, Na は別格である可能性があり、これまでの我々の実施例でも、Li 添加に対する推定精度がしばしば悪かったことの説明がつく。このように分類した後、各グループから代表を選び触媒調製に用いることになる。触媒調製で用いるためには溶液への溶解度、毒性、塩の融点などの観点から、利用できる元素が制限されるため、分類が済めば代表はほぼ自動的に決定できる。本研究では学習用データには Na, Si, P, K, Mn, Ga, In, Sn Ba, Ce, Re を用いた。

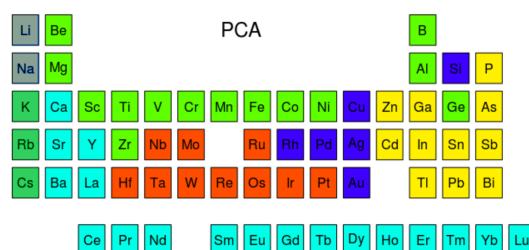


図 2 k-means 法による元素の分類

また、物性値と活性の関係を見いだす際にはできるだけ多くの物性値を用いることが精度のよい推定をもたらすように思われるが、必ずしもそうとは限らない。物性値間に強い相関がある時にはどちらか一方の物性値だけを用いるほうが推定精度が高く、しかもニューラルネットワークの構築が速やかに収束することがある。推定の根拠とする元素の物性値の相関を検討するなど、推定に適した物性値の選択方法について検討した結果、主成分分析が適していることが見出された。本分析には R 言語の *prcomp* 関数を用いた。

(3) 活性試験 市販の ZSM-5 に含浸法により種々の添加物を加えて触媒とした。反応は固定床流通式反応装置を用いて、温度 400 °C、常圧、W/F=1.8 gh/mol で実施した。エタノールはシリンジポンプで定量的に供給し、He と 1:1 に混合して用いた。液体生成物を捕集し、ガソリンの沸点範囲の生成物重量で活性を評価した。反応後の触媒を O₂/He ガス中で熱重量分析することで、反応で蓄積した炭素を定量した。回帰手法を比較するために、簡便なモデル反応として、アニソールの Friedel-Crafts 反応を実施し、固体酸触媒用添加物を探索した。反応は 10:1 モル比のアニソールとベンジルアルコールを試験管で混合し、マイクロ波加熱またはドライバスを用いる

HTS 反応システムで行った。

(4) 回帰モデル構築 これまで我々は物性値と活性についてニューラルネットワークを用いて相関を求めてきた。階層型ニューラルネットワークのなかでも通常が多層パーセプトロンに比べラジアル基底関数 (RBF) を伝達関数とするネットワーク (RBFN) の方が少数のパラメータで高い表現性が得られることから触媒活性の推定に適していることを見いだしている。ただし、これらの手法は、専用のソフトを用いるか自作する必要があるため利用しやすいとはいえなかった。近年、サポートベクターマシーン (SVM) がその優れた汎化能力から注目されているため、ラジアル基底関数ネットワークと比較したところ、多くの事例でより高い推定精度を示した。一方、事前分布を仮定するベイズ統計手法のひとつであるガウシアンプロセス回帰 (GPR) も、RBF を組み合わせ用い、モデルの柔軟性が高いことから、本研究で回帰モデルの構築に用いた。これらのカーネル多変量解析には R 言語を用いた。SVM には *e1071* ライブラリーの *svm* 関数、GPR には *tgp* ライブラリーの *bgp* 関数、RBFN には自作の関数を利用した。

4. 研究成果

(1) 主成分分析による回帰モデル説明変数の削減 回帰モデルの説明変数として元素物性値を用いた場合、従来は合理的に数を減らす事が困難であったために説明変数の数が多くならざるを得なかった。このためにモデル構築に多数の実験が必要であり、物性値間に相関がある (多重共線性) と回帰モデルが不安定になる問題があった。これが主成分分析により回避できることを明らかにした。

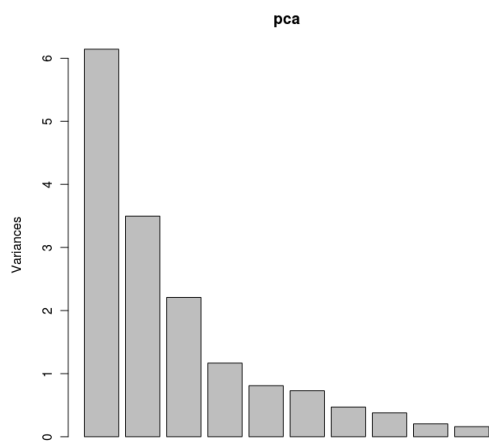


図3 元素物性値主成分の固有値

イオン半径、融点、熱伝導度など 16 種類の元素

物性値の主成分分析を行ったところ、累積寄与率から、5つの主成分が元データの85%の情報量を有する事が明らかとなった。図3に各主成分の固有値を示す。固有値が1以上の主成分には、本来各変数が持っていた情報量よりも多くの情報量があることから4つの主成分で十分と言えるが、ここでは5つの主成分を用いることとした。

(2) 学習用元素の選定 非線形回帰モデルを構築するために必要な触媒特性測定に用いる元素 (学習用元素) を選択する手法として、k-means 法が有効なことを見出した。上で得られた5主成分に基づいて元素を分類したところ図2の結果となった。これと触媒前駆体である金属塩の溶媒への溶解度、毒性などの情報を組み合わせることで学習用元素を自動的に選択する可能性を示した。

(3) 回帰手法の選定 モデル酸触媒反応 (アニソールの Friedel-Crafts 反応) 用触媒を探索した。その結果これまで報告のなかった白金-ヘテロポリ酸触媒を見出した。探索時の回帰モデルを構築するための手法として、RBFN, SVM, GPR などのカーネル多変量解析を用いて、それらのパフォーマンスを比較した。特に GPR は、回帰モデルの特性を向上させるために必要な追加実験などが推定可能なため、触媒設計に適していることが明らかとなった。

(4) 回帰モデル構築用データ ZSM-5 系触媒に関する既往のデータをカーネル多変量解析により解析したところ、Ga, Mn, Sn, Si, Ba, P 担持が有効なことが推定された。そこで、k-means 法による各グループから、これら以外に Na, K, In, Ce, Re を選び、ZSM-5 に担持して反応に用い、回帰モデル構築用のデータを収集した。図4に反応結果を示す。なお、B は推定結果の確認用に測定したもので、回帰モデルの構築には使用していない。

(5) 回帰モデルによる推定 図4の結果を用いて回帰モデルを構築し、他の元素を添加したときの活性と炭素析出量を推定した。GPR のみが、もとのデータよりも高い活性が実現する可能性を示唆した。図5に GPR による活性と炭素量の推定結果を示す。この結果、Be, B が活性向上に有効なことが示唆されたが、Be は毒性が高く触媒成分として利用しづらいため B の添加効果を検討した。結果は図4に示されているとおり、既往の触媒に比べて活性向上に有効であった。しかし反応後の析出炭素量からは、触媒寿命向上に有効であるとの結果は得られなかった。

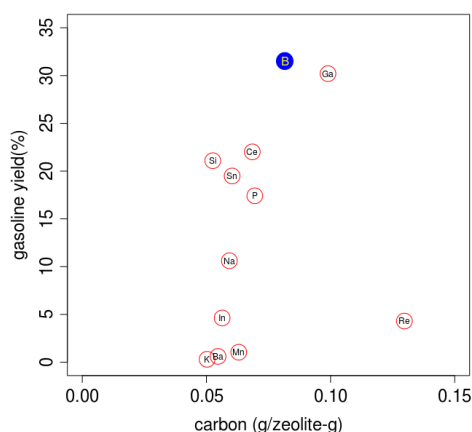


図 4 回帰モデル構築用データ

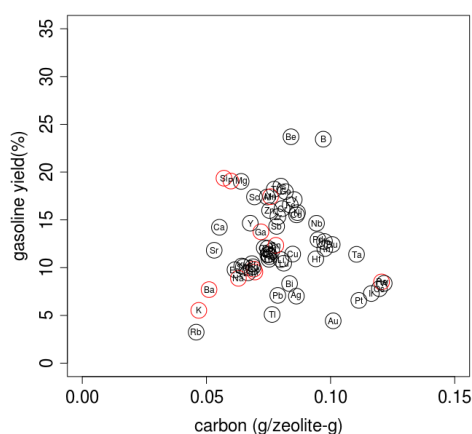


図 5 GPR による活性と析出炭素量の推定結果

以上の「回帰モデル作成→推定→実証」のサイクルで、実験者の経験知を用いるステップはなく、従って、カーネル多変量解析と元素物性値を用いれば、既往のデータを出発点にして最小限度の実験を追加することで新規な触媒が自動的に探索されることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

1. K. Omata, Screening of new additives to heteropoly acid catalyst for FriedelCrafts reaction by microwave heated HTS and by Gaussian process regression, *Appl. Catal. A:Gen.*, vol.407, 2011, pp.112–117, DOI: 10.1016/j.apcata.2011.08.030, 査読有
2. K. Omata, Screening of New Additives of Active-Carbon-Supported Heteropoly Acid Catalyst for FriedelCrafts Reaction by Gaussian Process Regression, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.50, 2011, pp. 10948–10954, DOI:10.1021/ie102477y, 査読有
3. K. Omata, Screening of Supports and Ad-

ditives for Heteropoly Acid Catalyst for Friedel-Crafts Reaction by Means of High-throughput Screening and Data Mining, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, vol. 54, No. 2, 2011, pp. 114–118, doi:10.1627/jpi.54.114, 査読有

4. K. Omata, D. Nagao, M. Yamada, Development of HTS Reactor Using Microwave Heating and Screening of Solid Catalysts for Friedel-Crafts Reaction, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, vol. 54, No. 1, 2010, pp.30–35, doi:10.1627/jpi.54.30, 査読有
5. K. Omata, Y. Yamazaki, Y. Kobayashi, M. Yamada, High-throughput screening of quaternary oxides for Friedel-Crafts reaction, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, vol. 53, No. 5, 2010, 303–307, doi:10.1627/jpi.53.303, 査読有
6. K. Omata, Y. Yamazaki, Y. Kobayashi, M. Yamada, Application of Response Surface Method using Rapid Screening, Support Vector Machine, and Multiple Regression on the Acidity and Activity of Si-Al-Zr Ternary Oxide, *J. Combi. Chem.*, vol. 12, No. 4, 2010, pp.435–444, DOI: 10.1021/cc900188g, 査読有

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 小俣光司, 元素物性値からの触媒性能の推定 (1) 応答曲面推定のためのラジアル基底関数とサポートベクターマシンの比較, 化学工学会第 42 回秋季大会 P301, 2010 年 9 月 8 日, 京都 (同志社大学)
2. 小俣光司, 元素物性値からの触媒性能の推定 (2) マイクロ波加熱を用いる HTS による Friedel-Crafts 反应用触媒の探索, 第 40 回石油・石油化学討論会 1A22, 2010 年 11 月 25 日, 神戸 (神戸国際会議場)

〔図書〕(計 1 件)

1. K. Omata, Facile tool for prediction of catalytic activity in "Artificial Neural Networks", INTECH, ISBN: 978-953-307-243-2, 2010, pp.1–14

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小俣 光司 (OMATA KOHJI)
島根大学・総合理工学部・教授
研究者番号: 70185669