

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

化学分野における大学研究シーズ説明会 第5回
非線形回帰モデルによる機能性材料の設計
～天然ガスと炭酸ガスからの水素製造用触媒の開発事例～

島根大学大学院 総合理工学専攻
高機能触媒研究室
小俣光司

2013年01月10日 14:30～
岡山大学本部棟 6F 第一会議室

島根大学 高機能触媒研究室について

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

スタッフ	専門分野
教授 小俣光司	<ul style="list-style-type: none">• 回帰分析を用いる触媒設計• C₁ 化学• 重質油の有効利用
准教授 久保田岳志	<ul style="list-style-type: none">• 分光法による触媒のキャラクタリゼーション• 表面を中心した固体分析• 水素化脱硫触媒• 廃プラスチックのケミカルリサイクル• 天然ゼオライトを用いる水素製造

触媒の設計と触媒のキャラクタリゼーションを両輪として
触媒開発を推進

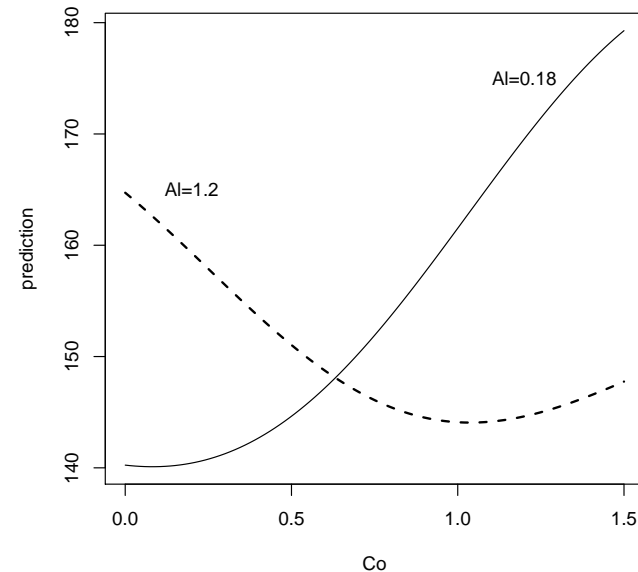
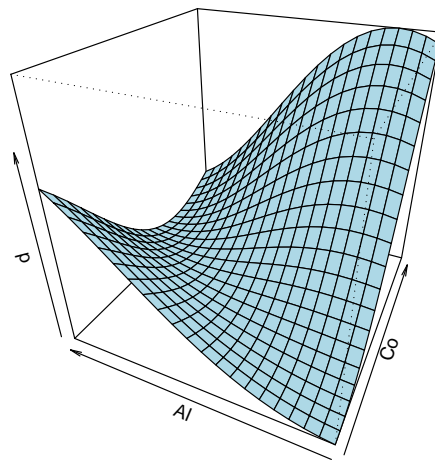
非線形回帰モデル

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

- 多次元の非線形現象は、ありふれたものではあるが、我々の認知能力には限界がある
- Ni 系電極への添加物組成と電池出力の関係を扱った論文¹のデータを解析してみた
(図は Fe, Sn 一定時の, Al と Co 濃度の効果)



- 前提条件が異なると Co 量の効果は真反対になる

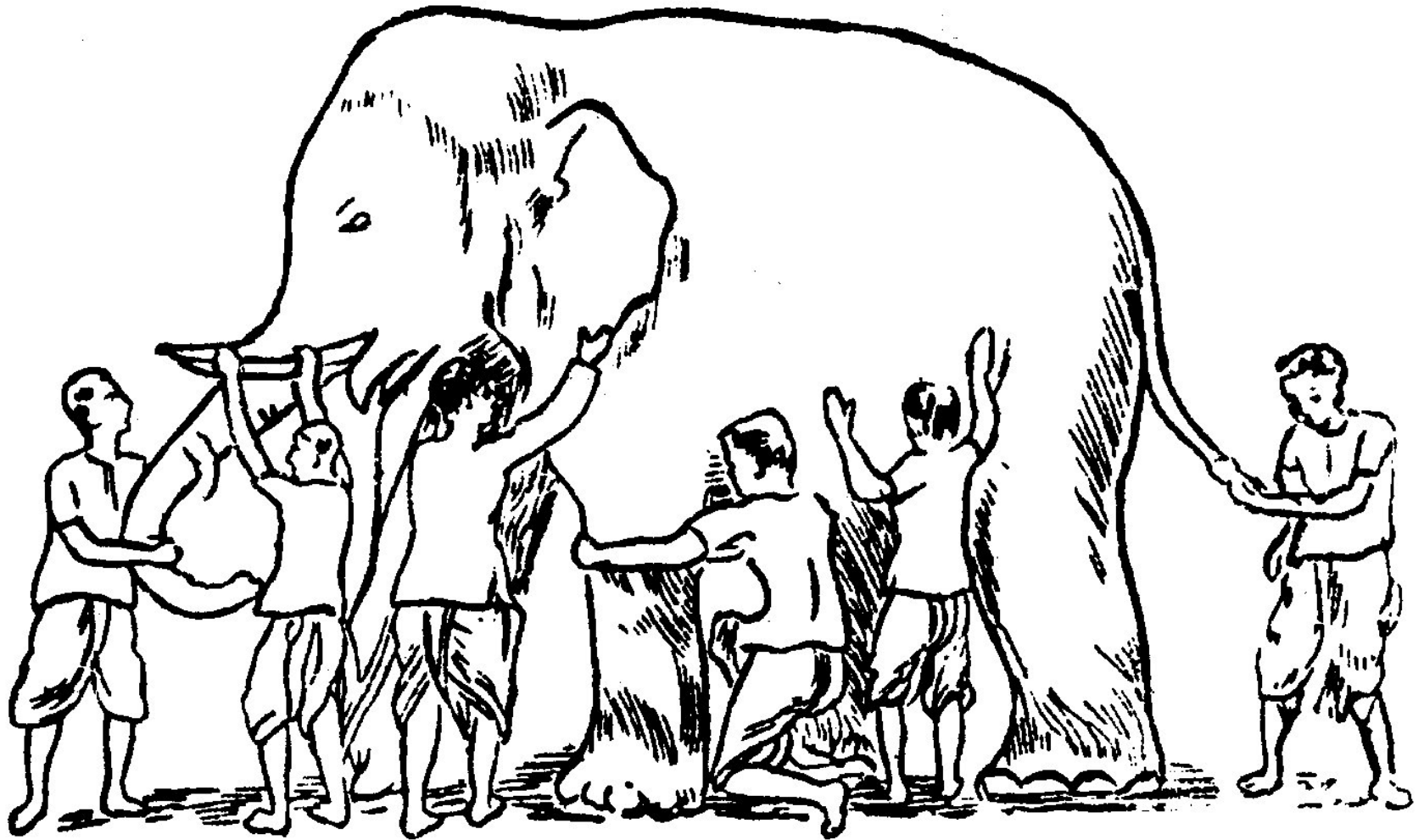
¹ J. Alloys Compounds, 486(2009)559

Blind Boys

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary



- 非線形回帰モデル=象を丸ごと表現するモデル

固体触媒の非線形モデルを作り始めたきっかけ

Non-linear
regression

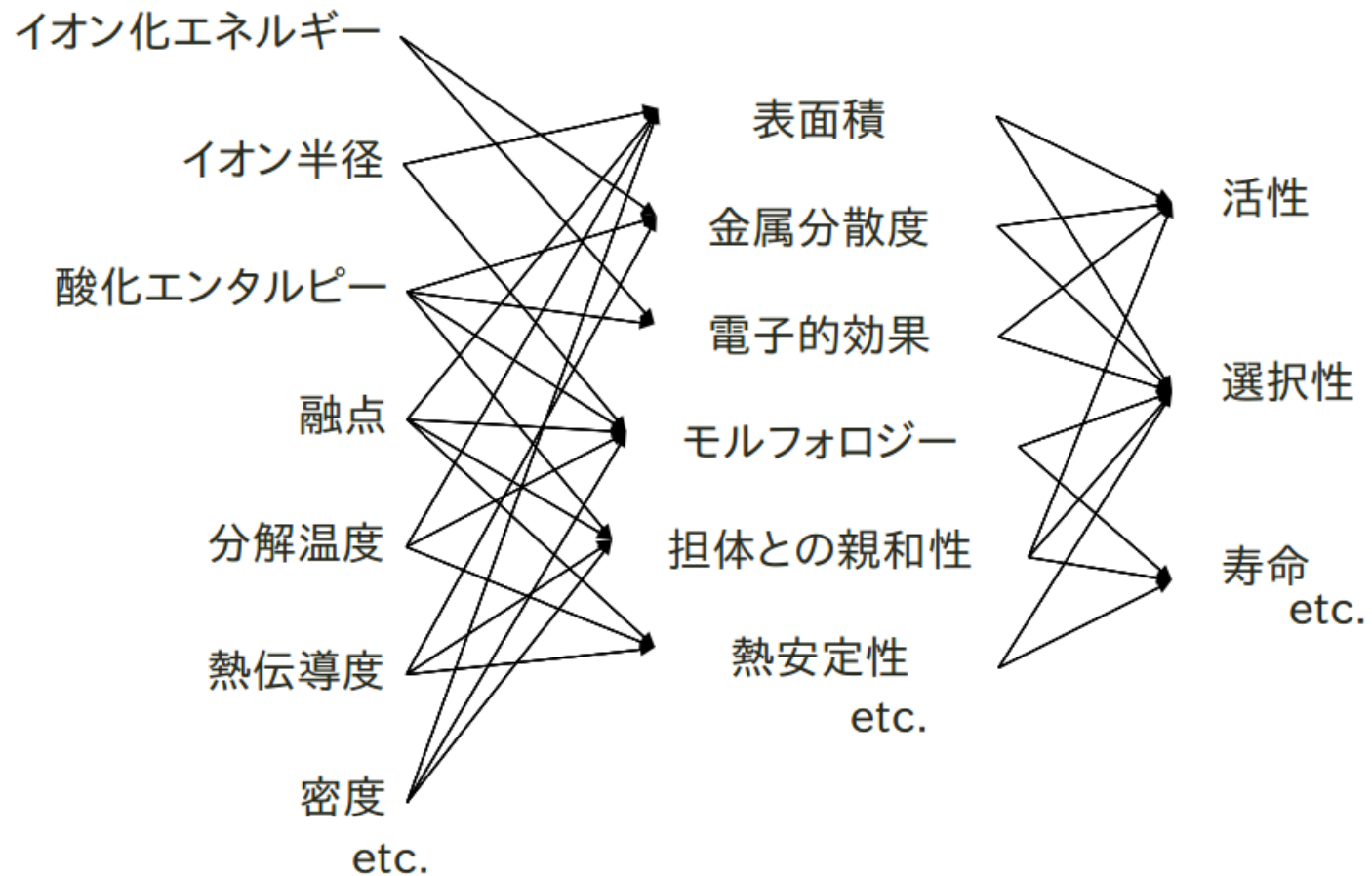
Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

- メタノール合成用銅-亜鉛系触媒の組成を最適化して高活性化を目指した
- 組成と活性の関係が線形であることは稀
- 単独の組成で表現できることも稀
- 複数の入力値と出力との非線形な関係を定量化するにはどうするか
- 多項式を使う応答曲面法はあまり有効ではない
- 人工ニューラルネットワーク (ANN), 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), ガウシアンプロセス回帰 (GPR) を使って非線形回帰
- これらで, 組成と性能の非線形関係は定量化できた

単純元素物性→材料物性→性能

- 非線形回帰モデルを使って、元素物性値で性能を表現できないか？



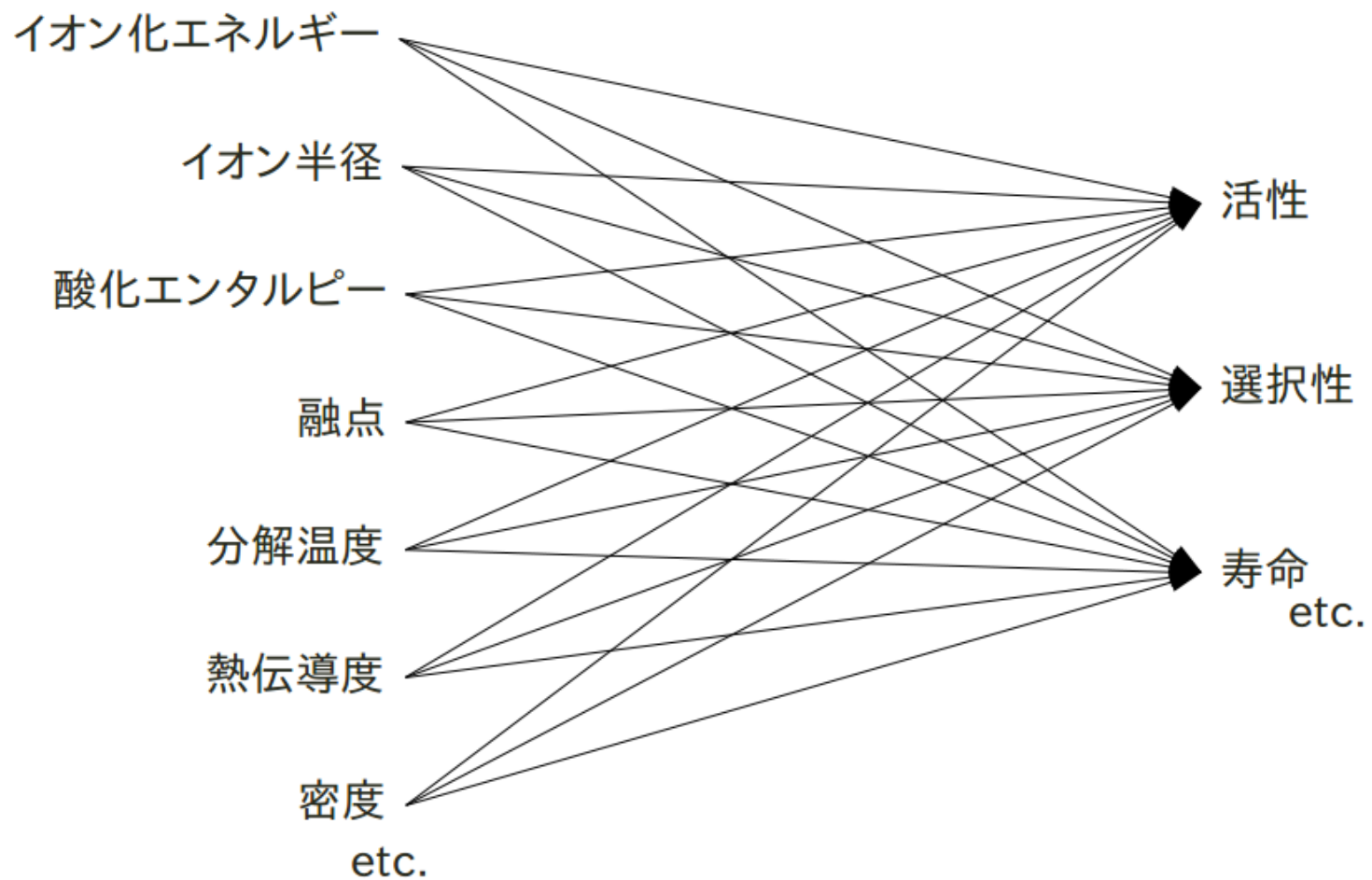
Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

単純元素物性 → (材料物性) → 性能

- 非線形回帰モデルを使って、元素物性値で性能を表現



Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

新しい添加物の探索法

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

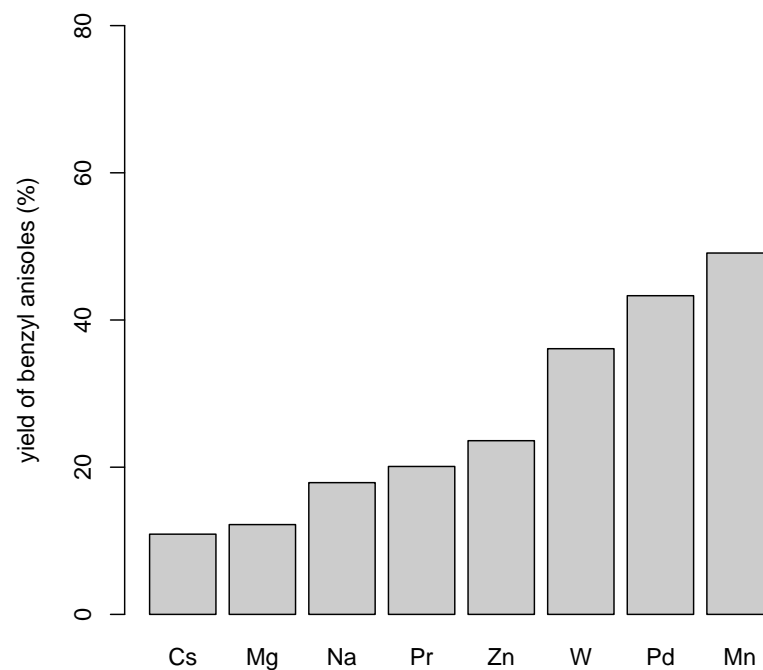
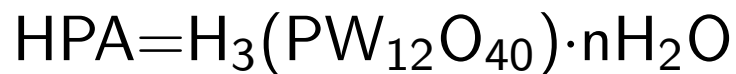
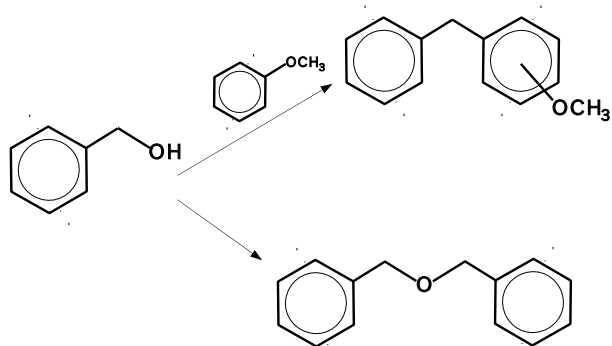
- 物性値 → **未調整回帰モデル** → 推定性能 ↔ 実験値
まず 8 組の実験値を用いてパラメータを調整
- 物性値 → **調整済回帰モデル** → 推定性能 = 実験値
8 組のデータでは推定が実験と一致するようになる
- 性能未知元素の物性値 → **調整済回帰モデル** → 添加材料
の推定性能
- 推定能力の優劣は最初の 8 組の選び方にかかっている

Friedel-Crafts 用ヘテロポリ酸触媒への添加物

Non-linear regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary



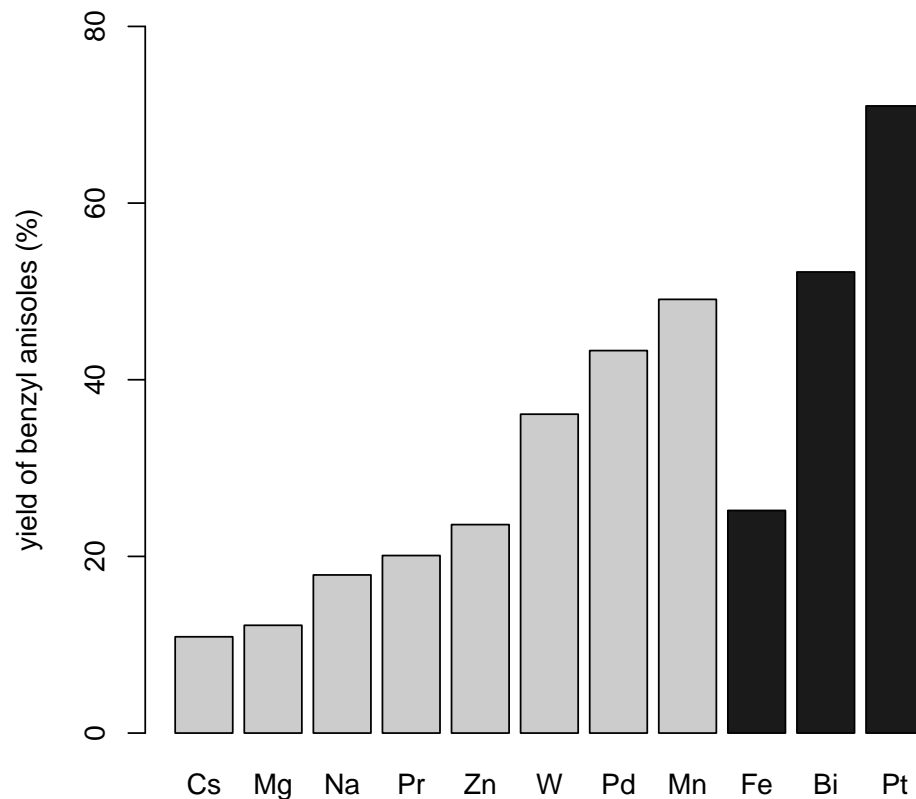
- モデルの予想: 実験最高値=Mn < Fe, Bi, Pt

ヘテロポリ酸触媒への添加物効果

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary



- 推定の実証実験結果: $\text{Fe} \ll \text{Mn} < \text{Bi} < \text{Pt}$
- 思いもよらない添加物を発見
- モデルの構造を解析して、ルイス酸性が重要であることが示唆された

本手法による新規添加物の発見

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

- アニソール Friedel-Crafts 反応用ヘテロポリ酸触媒への Pt 添加
- メタノールカルボニル化用 Ni 触媒への Sn 添加
- CO 選択酸化用 Co 触媒への Bi 添加
- メタノール合成用 Cu 触媒への Ti, V 添加
- DME からのオレフィン合成用 ZSM-5 への Bi 添加
- バイオエタノールからのガソリン製造用 ZSM-5 への Bi 添加
- メタン酸化的改質用 Ni 触媒への Sc, Nd 添加
- メタン炭酸ガス改質用 Co 触媒への Nd 添加

結構、意外な添加物が見つかってます

天然ガスと炭酸ガスからの水素製造

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

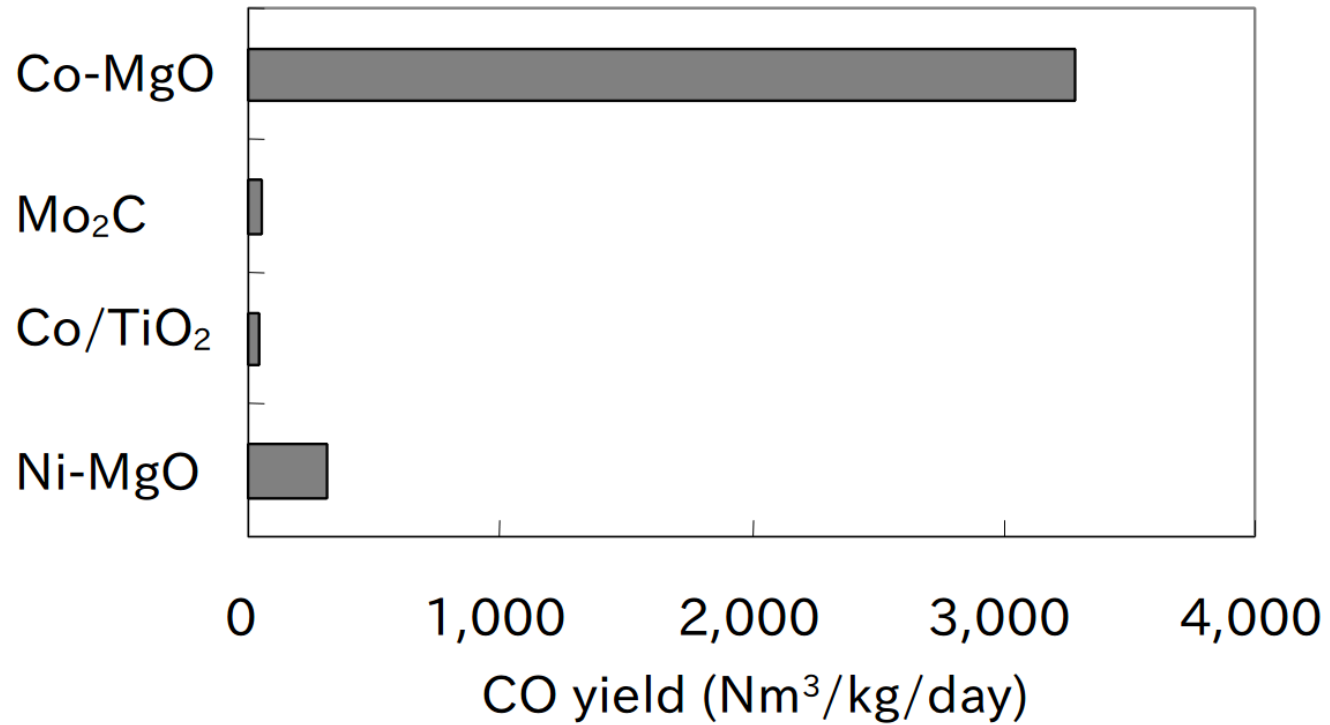
- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$
- **二つの温室効果ガスから合成ガス (H_2/CO) 製造**
- **課題：高圧における触媒の長寿命化 (炭素析出抑制) 検討**
- **課題：還元前処理なしが理想**
- **Co-MgO, Co/SrCO₃ などのコバルト系触媒が有望
高活性, 誘導期間後に活性発現**

Co-MgO の活性

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary



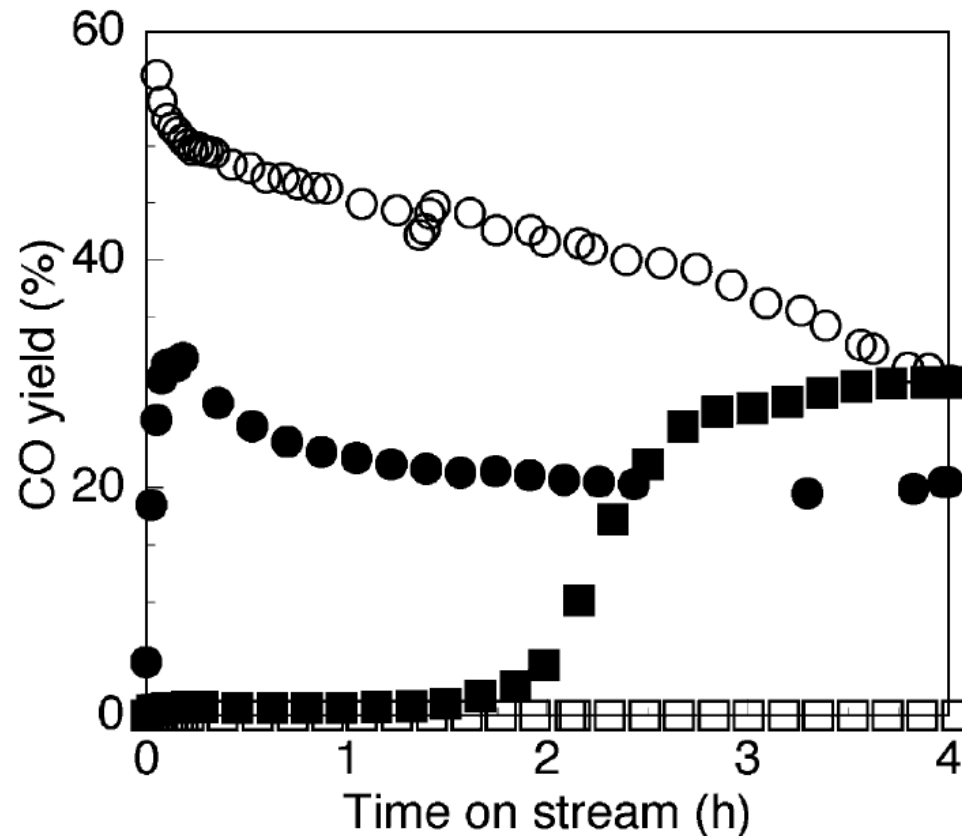
高圧反応における比較

Co/SrCO₃ の誘導期

Non-linear regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary



- 自発的活性発現と安定性が特徴 (1 MPa, 750°C)
 - 未還元 Co/SrCO₃, □ 未還元 Co/MgO,
 - 還元済 Co/SrCO₃, ○ 還元済 Co/MgO
- Co/SrCO₃ では炭素析出は初期だけに進行

長寿命化のための添加物

- RBFN を用いて検討
- Nd が寿命延長に有効
- Re が初期活性向上に有効
- 実験計画法 (L_9 直交表) で組成の最適化

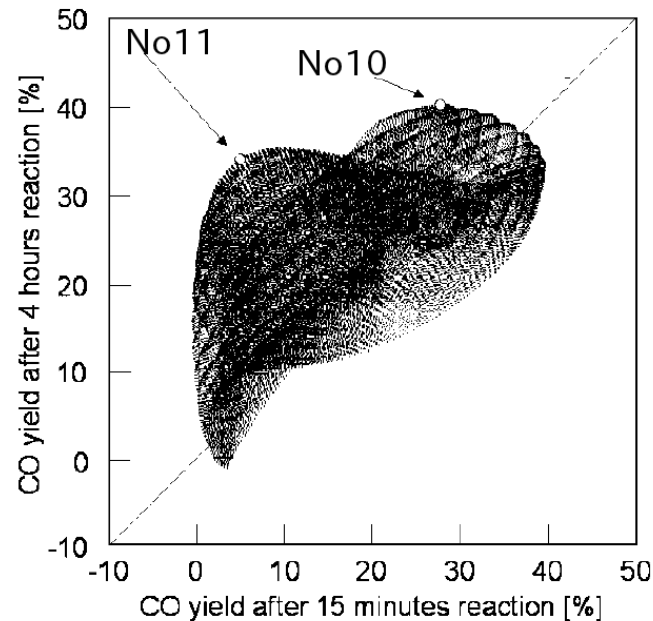
Activity and Composition of Catalysts Prepared According to DOE

no.	nominal loading [mol %]			CO yield [%]		
	Co	Nd	Re	15 min	4 h	Δ Re
1	15	0.5	0.5	25	26	1
2	15	2.5	2.5	12	28	16
3	15	4.5	4.5	6	16	10
4	20	0.5	2.5	36	32	-4
5	20	2.5	4.5	28	19	-9
6	20	4.5	0.5	3	2	-1
7	25	0.5	4.5	36	35	-1
8	25	2.5	0.5	15	27	12
9	25	4.5	2.5	6	19	13
10	28	0.6	2.7	42 ^a	38 ^a	-1
11	10	2.4	2.8	7 ^b	25 ^b	18

- 10,11 が最適触媒

組成の最適化

- 直交表の結果から $\text{Co, Nd, Re} \rightarrow \text{SVM} \rightarrow \text{活性}$ というモデル作成
- Co, Nd, Re のあらゆる組み合わせ $\rightarrow \text{SVM}$ で活性を推定



- 良さそうなところの触媒を作って活性を検証
- No10: 実際に初期活性高く, 落ちにくい
- No11: 実際に初期活性低めだが, 活性が上がる

まとめ

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

- 非線形回帰モデルによる触媒設計手法の提案
- 天然ガスと炭酸ガスからの水素製造用新規触媒

- 元素物性値は教科書に載っている一般的なものを使用
- 非線形回帰モデルの入力には、組成や物性値だけでなくあらゆるパラメータが考えられるため、広く機能材料の設計にも使える
- 回帰モデルの構築に使った統計用の R というプログラムはどの OS でも動くフリーソフトなので、手持ちデータの再解析が手軽に行なえる

本件のお問い合わせ先

Non-linear
regression

Kohji Omata

Introduction
New materials
Friedel-Crafts
Summary

本件や島根大学との産学連携につきましては、下記までご遠慮なくお問合せください

島根大学産学連携センター 北村 寿宏

Tel : 0852-60-2290, FAX : 0852-60-2395

e-mail: crcenter@ipc.shimane-u.ac.jp

HP: <http://www.crc.shimane-u.ac.jp/>