

機械学習を用いた アンモニア合成速度の予測モデル

熱海 良輔

物質工学科 (Department of Materials Engineering, National Institute of Technology, Nagaoka College)

Predictive Model for Ammonia Synthesis Kinetics Using Machine Learning

Ryosuke Atsumi

Abstract

Development of a kinetic model is one of bottleneck lead time in designing a chemical process. To shorten the lead time, a data-driven predictive model synthesis rate was developed using machine learning. In this study, a multi-layer perceptron (MLP) or support vector machine (SVM) was adapted to the machine learning model, which reaction rates from reaction condition e.g. temperature and partial pressure of substrates. In this study, the training dataset was synthesized by the Hougen-Watson model for ammonia synthesis, which is known as one of the most accurate kinetic model for the reaction. The hyperparameters of the above two machine learning model were optimized by grid search. It was found that the MLP with three hidden layers, 700 nodes per hidden layer and ReLU as the activation function indicated the highest accuracy, and the SVM with RBF kernel was competitive to the MLP model. From the simulation of kinetics by the machine learning models, it was found that the models underestimated the reaction rates for higher temperature. From this result, it was considered that preprocessing data based on temperature dependence of a chemical reaction is required to improve the accuracy of the models. Temperature dependence of a chemical reaction generally describe as Arrhenius law: therefore taking inverse of the temperature and taking logarithm of the reaction rates in the input data were conducted. Preprocessing the input data based on the method, it was shown that accuracy of the machine learning models improved.

Key Words : Machine learning, support vector machine, multi-layer perceptron, ammonia synthesis

1. 緒言

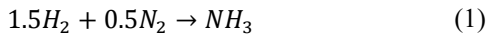
合目的的な反応器設計を行うためには、触媒表面における反応機構の解明と、それに基づいた精緻な反応速度式の利用が重要である。反応機構を解明するためには、触媒評価試験だけではなく、分光測定手法を用いた反応場の直接観察、触媒の構造解析、第一原理計算等が必要になる。また、触媒化学の知

見や、化学者・化学工学技術者の経験や勘も要求され、一般に反応速度式を構築するためには、多大な時間と労力が要求される。

こうした反応速度式の構築に要する経済的・人的・時間的なコストは、化学プロセス開発のリードタイムを増大させる要因となる。当研究室では、新規化学プロセス開発の競争力を高めるために、機械学習を活用したデータ駆動型の速度論モデルの活用

が重要であると考えた。また、触媒反応は吸脱着現象や結合の複雑な組換えを伴い、反応速度式の非線形性が強くなることがある。こうした複雑な反応速度の挙動を、統計モデルにより予測することは困難であると考えられ、機械学習を利用したモデル構築が重要であると考えた。物理化学的なモデルを用いず、触媒評価試験データのみから任意の反応条件から反応速度を返す機械学習モデルが現実のものとなれば、触媒評価試験の後に反応器設計に取り組み、触媒の構造解析や反応場観察を同時並行で行えると期待できる。また、こうした機器分析の結果を触媒開発にフィードバックさせる必要がない場合は、化学プロセスの開発において、速度式の構築さえ不要になると考えられる。

本研究では、工業的に重要であり、近年、水素貯蔵媒体や非炭化水素系燃料としての利用が注目されているアンモニア (NH₃) の合成反応



におけるデータ駆動型の速度論モデルの構築に取り組んでいる¹⁾⁻³⁾。NH₃合成反応の速度式は、1940年にTemkinとPyzhevが提案したTemkin-Pyzhev式以降、様々な修正モデルが報告されてきた。Temkinらは、反応(1)においてN₂分子の吸着が律速段階であるとの立場で、以下の反応速度式を構築した。

$$r = K_A P_{N_2} \exp(-g\theta) - K_D \exp(h\theta) \quad (2)$$

ただし、 r は反応速度、 P_{N_2} はN₂分圧、 K_A 、 K_D 、 g 、 h は定数である。また、 θ は触媒表面のN₂分子の被覆率を表しており、以下の式で与えられる。

$$\theta = f^{-1} \ln \left(\frac{K_A P_{N_2}^2}{K_D P_{H_2}^2} \right) \quad (3)$$

Temkin-Pyzhev式は、定数が圧力依存性を持ち、高NH₃分圧では反応速度の予測精度が低いという問題があった。また、式(2)および(3)から分かるように、 $P_{NH_3} = 0$ の場合は反応速度が無限大に発散してしまうため、ラボスケールの触媒評価試験においてNH₃を含まないH₂-N₂混合ガスによる実験の解析には使用できないという問題があった。

その後、Temkin自身によるTemkin-Pyzhev式の修正や、Ozakiら、Nielsonら他の研究グループによる速度式の報告があり、精緻な速度論モデルが開発されてきた。Ferrarisらは、気固触媒反応に広く使用されている工学モデルであるHougen-Watson式を用いて、Nielsonらの実験データから以下の速度式が高い反応速度予測精度を有することを報告している。

$$r = \frac{P_{N_2} P_{H_2}^2 - \frac{K_{eq}^2 P_{NH_3}^2}{P_{H_2}}}{C_1 P_{N_2}^2 + \frac{C_2 P_{NH_3}^2}{P_{H_2}} + C_3 P_{H_2} P_{NH_3}} \quad (4)$$

ただし K は平衡定数であり、 C_i ($i=1, 2, 3$)は温度の関数である。

上記の様な複雑な反応速度式を「代替」する機械学習モデルは、一般に「サロゲートモデル」と呼ばれる。しかしながら、反応速度を予測するサロゲートモデル構築の手法はまだ確立されていない。

本研究では、NH₃合成反応速度を例に、機械学習モデルを用いたサロゲートモデルを構築した。機械学習モデルとして、いわゆる「全結合型ニューラルネットワーク」とも呼ばれる多層パーセプトロン (multi-layer perceptron, MLP) またはサポートベクターマシン (support vector machine) を適用した。また、入力データの前処理方法が与える影響、機械学習モデルの最適なハイパーパラメータについても議論した。

2. 数理モデル

2. 1 訓練データの合成

高精度なNH₃合成速度論モデルであるHougen-Watson式(4)を用いて、触媒反応速度データを合成した。

$$r = \frac{P_{N_2} P_{H_2}^2 - \frac{K^2 P_{NH_3}^2}{P_{H_2}}}{C_1 P_{N_2}^2 + C_2 \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}} + C_3 P_{H_2} P_{NH_3}} \quad (4)$$

ただし C_n ($n=1, 2, 3$)は温度 T [K]の関数であり、

$$\ln C_n = A_n + B_n \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{700} \right) + \ln 10^6 \quad (5)$$

である。ただし、 A_n および B_n は触媒に固有の値である。本研究では、7.0 MPa、GHSV (Gas Hourly Space Velocity) 10 000 h⁻¹の条件で、反応器直径21.6 mm、触媒層高2 000 mm、炉壁温度673.15 Kの反応器が生産量500 kg-NH₃ day⁻¹を達成するように以下の A_n および B_n 値を与えた。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -2 \\ 4000 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 18 \\ 2500 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} A_3 \\ B_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 2500 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6)$$

合成した訓練データの範囲は、373.15 ~ 573.15 K、全圧3.0 ~ 7.0 MPa、原料中NH₃モル分率0 ~ 0.1、P_{H₂}/P_{N₂}比1 ~ 3とし、450点のデータを合成した。

2. 2 機械学習モデル

2. 2. 1 MLPベース機械学習モデル

MLPを用いた反応速度予測モデルの開発において、Hougen-Watson式から合成したデータの組（ T , P_{H_2} , P_{N_2} , P_{NH_3} ）について、各状態量の最大値で規格化し、入力値とした。また、入力データの組に対応する反応速度も、反応速度の最大値で規格化し、出力値とした。

活性化関数は、恒等関数、ロジスティックシグモイド関数、ランプ関数（ReLU）またはハイパボリックタンジェント関数（tanh）を用いた。隠れ層は1~3、各隠れ層のノード数は10~1000の間で変化させ、グリッドサーチにより、各活性化関数に最適なハイパーパラメータを決定した。

2. 2. 2 SVMベース機械学習モデル

MLPと同様の訓練データを用いて、SVMによる反応速度予測モデルの開発を行った。SVMのカーネル関数は、線形、三角、ガウシアンまたはシグモイドカーネルを用いており、ハイパーパラメータはMLPと同様グリッドサーチを用いて決定した。

3. 結果と考察

3. 1 MLPベース予測モデルの性能

図1(a)に、MLPベース予測モデルによる反応速度予測値と、Hougen-Watsonモデルによる反応速度計算値を示す。ただし、MLPの活性化関数はReLUであり、隠れ層3層とし、各隠れ層は700ノードで構成されている。決定係数 R^2 は0.9801であり、反応速度規格値が0.5以上において、機械学習予測値と速度論モデル計算値の乖離が観察できた。

こうした乖離が高い反応速度で観察できたことから、反応速度が増大する高温条件において、反応温度が反応速度に与える影響を適切に評価できていないと考えた。図1(a)で用いたMLPには、規格化した温度を入力値としている。しかし、一般に速度定数はArrheniusの式

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

に従い、反応速度は温度に対して指数関数的に増加する（ただし、 k_0 は頻度因子、 E_a は活性化エネルギーである）。このことから、(7)式に基づき、温度の逆数 T^{-1} および $\ln r$ の規格値が、入力変数および出力変数として最適であると考えた。

温度の逆数 T^{-1} および $\ln r$ の規格値を入出力変数とした場合の反応速度予測値と、速度論モデル計算値を図1(b)に示す。決定係数 R^2 は0.9937に改善し、高温部分における予測値と計算値の乖離も観察されな

かった。

以上のように、反応速度論モデルにおいて重要な概念であるArrhenius則を参考とし、データ前処理方法に反映することで、反応速度予測モデルが改善することが分かった。

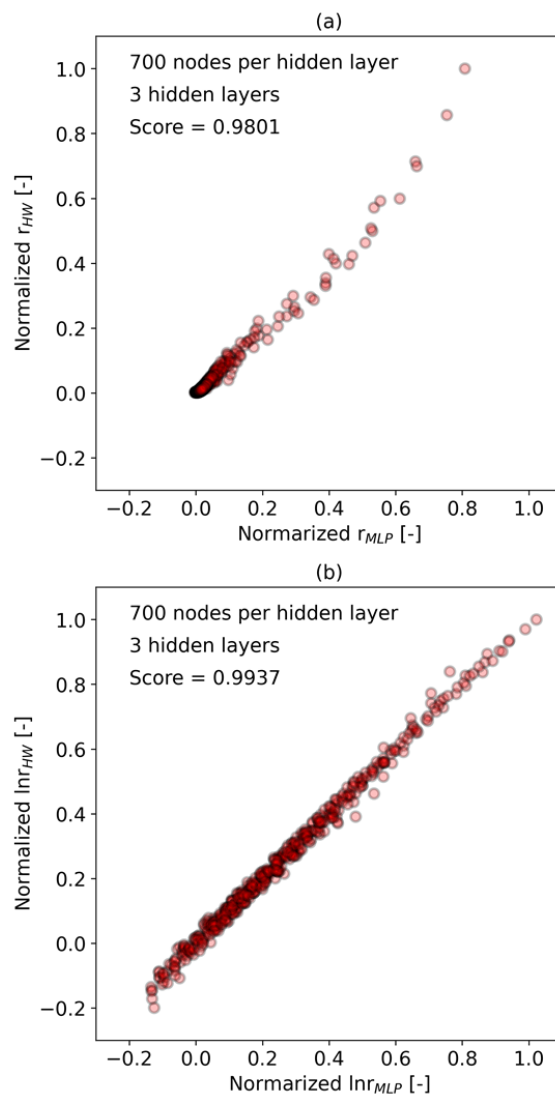


図1 MLPモデルベース反応速度予測モデルによる予測値と速度論モデル計算値状態量の規格値を入力データとした場合
(a) Arrhenius則に基づいたデータ前処理方法を適用した場合

本研究で対象とした反応系では、各成分の分圧を規格化するだけで、機械学習ベース予測モデルにより十分高い予測精度が得られた。しかしながら、より高圧条件で反応を進行させる場合は、各成分のフガシティを計算し、入力データに反映させる必要があると考えられる。また、同様に、希薄溶液では各成分のモル濃度の規格値を用い、濃厚溶液では活量係数の計算が必要になることも予想できる。

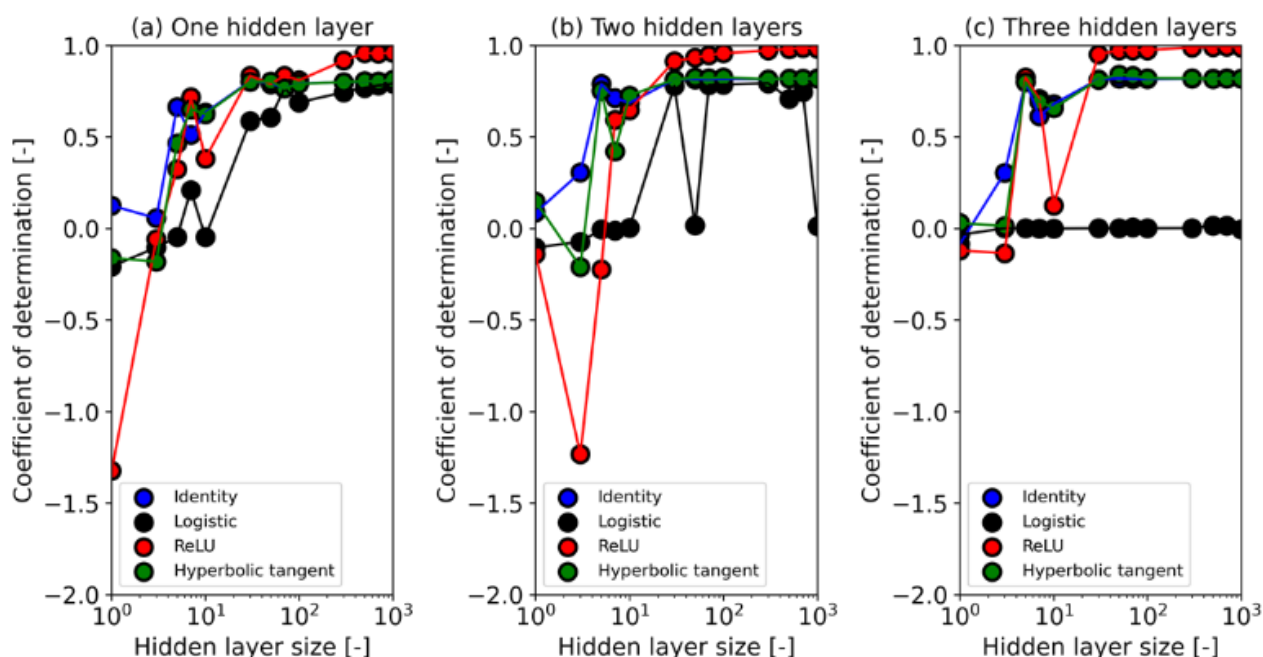


図2 隠れ層ノード数に対する決定係数の変化

(a)1, (b)2または(c)2, Identity: 恒等関数, Logistic: ロジスティックシグモイド関数, ランプ関数: ReLU, Hyperbolic tangent: ハイパボリックタンジェント関数

3. 2 MLPベース予測モデルの最適化

予測モデルに用いたMLPのハイパーパラメータは、グリッドサーチにより決定した。図2に示すのは、隠れ層のノード数に対する決定係数の変化である。図2の結果から、高い決定係数を得るためには、隠れ層が1層の場合、どの活性化関数であっても、1000程度のノード数が必要であることが分かる。隠れ層数が2層の場合、ReLUを用いたMLPが最も高い決定係数を示した。また、ロジスティックシグモイド関数は、ノード数300以上において比較的高い決定係数を示したが、ノード数500または1000において学習が完了できなかった。隠れ層数3の場合は、ReLUが最も高い決定係数を示し、ノード数700以上で決定係数0.99を得た。他方でロジスティックシグモイド関数では、どのノード数であっても学習が完了できなかった。

ロジスティックシグモイド関数以外の活性化関数を用いた場合、隠れ層数が増加するほど高い決定係数が得られた。このため、隠れ層数3層でロジスティックシグモイド関数を用いたMLPモデルが学習を終了できなかった理由として、勾配消失が考えられる。ロジスティックシグモイド関数はどのような入力変数であっても、0~1の間でしか変化せず、微分

係数も0~0.25の間でしか変化しない。勾配がゼロ付近の領域が存在するため、一般にロジスティックシグモイド関数を活性化関数に持つMLPが多層化することで、重み係数の最適化ができない、いわゆる勾配消失問題が起きる。図2(c)の結果は、典型的な勾配消失問題の例であると考えられる。

一般に、こうした勾配消失問題は、ReLUを用いることで解決することができる。本研究でも、活性化関数にReLUを用いることで、予測モデルの精度が改善できたと考えた。

ハイパボリックタンジェント関数は-1~1の範囲で変化し、微分係数は0~1の間で変化する。このため、ロジスティックシグモイド関数と同様、勾配消失問題が生じると予想されたが、図2の結果に示す様に、勾配消失問題は観察されなかった。微分係数の範囲が影響していると考えられるが、本研究ではその理由を明らかにすることはできなかった。

3. 3 SVMベース予測モデルの性能

SVMにより予測した反応速度と、反応速度予測モデル計算値を、図3に示す。訓練データは、MLPと同様に式(7)に示したArrhenius則に従ってデータの前処理を行った。図3の結果から、ガウシアン関数では最も高い決定係数が得られることが分かった。

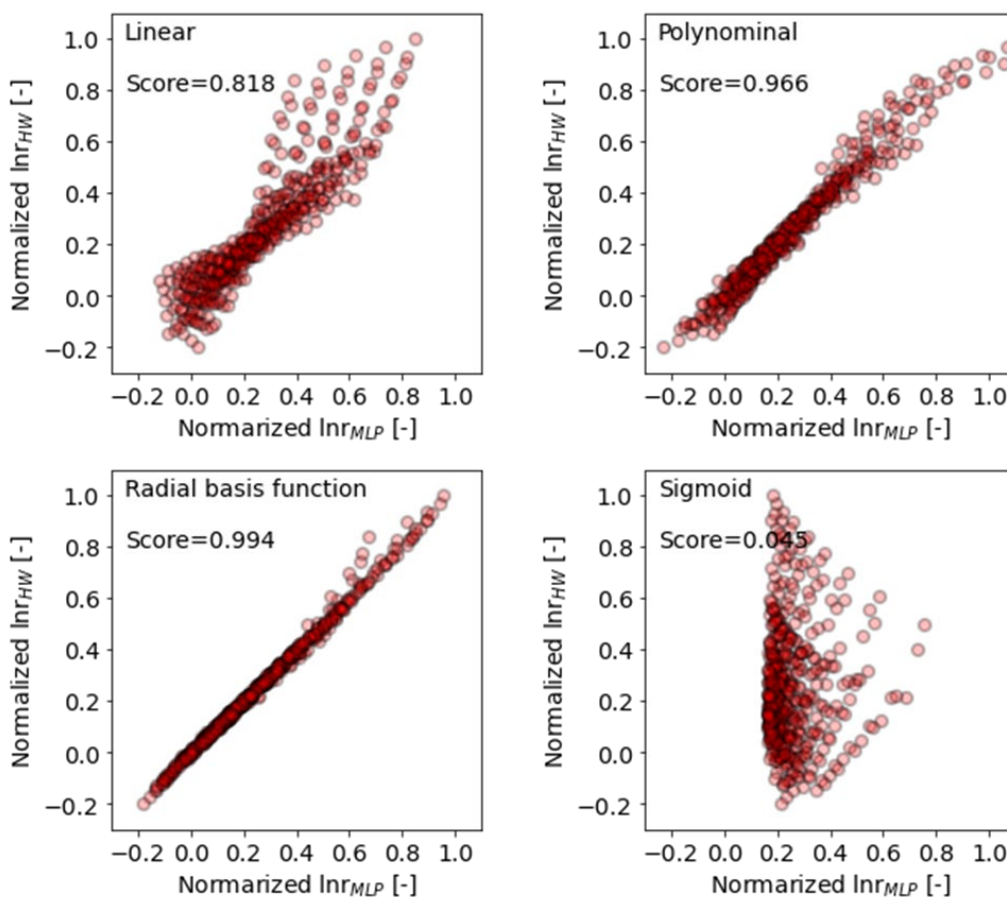


図3 モデルベース反応速度予測モデルによる予測値と速度論モデル計算値

Linear: 線形カーネル, Polynomial: 三角カーネル, Radial basis function: ガウス関数,
Sigmoid: シグモイド関数

また、この SVM の予測精度は MLP に匹敵するものであった。一方で他のカーネル関数を用いた場合、MLP に匹敵するような高い予測精度は得られないことがわかった。

4. 結言

機械学習を用いた NH₃ 合成速度の予測モデルの構築について検討した。機械学習には MLP または SVM を使い、訓練データの合成に Hougen-Watson モデルを利用した。

SVM を使い、訓練データの合成に Hougen-Watson モデルを利用した。訓練データを規格化して MLP で機械学習を行った場合、高い反応速度において予測値と速度論モデル計算値の間に乖離が観察できた。これは、Arrhenius 則に示されるような、反応速度が温度に対して指数関数的に増大する傾向を表現できていないためだと考えた。そこで、Arrhenius 則に基づき、温度の逆数を取り、また反応速度の自然対数

を取り、入出力変数として用いたところ、MLP モデルによる予測精度が向上することが分かった。

このような前処理を施したデータを使いグリッドサーチを行ったところ、活性化関数 ReLU、隠れ層数 3、隠れ層数あたり 700 ノードの MLP において、もっとも高い予測精度が得られることが分かった。また、シグモイド関数では、隠れ層数 3 において、どのハイパーパラメータでも学習が完了できないことが分かった。これは勾配消失問題によるものだと考えた。

Notation

K	平衡定数
θ	被覆率 [-]
P_i	成分 _i の分圧 [Pa]
C_i	Hougen-Watson 式の定数
A_i	C_i 温度依存性を示すパラメータ
B_i	C_i 温度依存性を示すパラメータ
k	速度定数
k_0	前指数項
R	気体定数 8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹

T 熱力学温度 [K]

謝辞：本研究は山口育英奨学会の令和三年度 学術研究助成事業の一環として行われた。ここに謝意を記す。

参考文献

- 1) Christensen, C. H., Johannessen, T., Sørensen, R. Z., & Nørskov, J. K. (2006). Towards an ammonia-mediated hydrogen economy? *Catalysis Today*, 111(1–2), 140–144.
- 2) Behling, N., Williams, M. C., & Managi, S. (2015). Fuel cells and the hydrogen revolution: Analysis of a strategic plan in Japan. *Economic Analysis & Policy*, 48, 204–221.
- 3) Aziz, M., Oda, T., & Kashiwagi, T. (2019). Comparison of liquid hydrogen, methylcyclohexane and ammonia on energy efficiency and economy. *Energy Procedia*, 158, 4086–4091.
- 4) Jennings, J. R., *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*, New York, Springer Science+Business Media; 1991

(2021. 9. 16 受付)