[Regular Paper]

Application of Genetic Algorithm to Optimize the Composition of Cu-Zn-Al-Sc Oxide Catalyst for Methanol Synthesis

Tetsuo UMEGAKI, Kohji OMATA, Gunji ISHIGURO,
Yuhsuke WATANABE, and Muneyoshi YAMADA*

Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba 07, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN

(Received October 4, 2002)

A genetic algorithm (GA), which is based on the theory of biological evolution, was applied to optimize the composition of Cu-Zn-Al-Sc oxide catalyst for methanol synthesis to identify high performance catalysts faster and more effectively. Using our own GA program where the activities from experiments were used as the fitness, we could almost optimize the composition by the fifth generation. The catalyst with maximum activity at the fifth generation had higher Cu/Zn ratio than conventional catalysts. The GA is a powerful tool to optimize catalyst composition.

Keywords

Genetic algorithm, Catalyst optimization, Combinatorial chemistry, Mixed oxide catalyst, Methanol synthesis, High throughput screening

1. 緒 言

触媒探索は従来、試行錯誤に頼るところが大きく、一回の活性試験で評価できる触媒の数も限られているために多大な時間と労力を要する。近年、触媒探索の高速、高効率化を目的として、自動化された装置を使用して短時間に多数の物質群を合成するコンビナトリアルケミストリーとそれらの物質群の物性評価を迅速に並列に行うハイスループットスクリーニング (High Throughput Screening: HTS) を組み合わせた手法、いわゆるコンビナトリアルキャタリシス¹⁾が注目されている。この手法は生体高分子の分野に端を発し、現在創薬の分野で広く応用されており、近年になって固体触媒の分野にも使用され始めている。この手法においては常圧で反応が進行する系に関する研究が大半を占めており^{2,3)}、本研究で扱うような高压で進行する反応についての研究例は少ない^{4,5)}。また、コンビナトリアルキャタリシスの特長は、短期間に数多くのサンプルを並行に評価できることであり、たとえば最適な触媒組成を決定する際には様々な成分、組成を持つ触媒について網羅的に評価するのが通常の方法である。しかし、この手法を用いても全ての成分について詳細に検討することは不可能である¹⁾。そこで効率良くライブラリーを構築し、データを系統的に処理、管理して有用な情報を抽出することが重要となってくるが、ライブラリーの構築に関する適切な手法は確立されていないのが現状である。近年、ライブラリーの構築を含めた触媒探索の戦略として遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm: GA)、進化戦略 (Evolutionary Strategy: ES) といった生物学的な遺伝の考え方を導入

した報告がある^{6)~9)}。Wolf らは、エタンやプロパンの酸化的脱水素化反応触媒の組成最適化にこの手法を取り入れており、過去の知見から 8 種の成分金属を選定し、各成分金属の有無を 0, 1 のビットで表現する定性的な取扱いには GA を適用し、各成分の成分量を決定する定量的な取扱いには ES を適用する、といったように複数のアルゴリズムを併用して組成の最適化を試みている。

著者らはコーディングを工夫し、これまで定性的な取扱いにしか用いられなかった GA を定量的な取り扱いができるようにすることで触媒組成の最適化に適用できることをシミュレーションにより示している¹⁰⁾。

一方、著者らは次世代のディーゼル燃料として期待されているジメチルエーテルを CO, CO₂, H₂ からなる合成ガスを原料ガスとして効率的に合成する触媒の開発を試みている。実用的なレベルでの合成ガスからのジメチルエーテル合成はまず合成ガスからメタノールを合成し、これにより生成したメタノールを脱水縮合させてジメチルエーテルを得る、いわゆる 2 段合成で行われている。これに対して著者らは、低温、低圧における単流転化率 90% 以上のプロセス開発を目標として種々のアプローチを試みている。ジメチルエーテル合成においてはメタノール合成触媒と脱水触媒を複合化することにより高活性を得ることが報告されている^{11),12)}。このいわゆる 1 段合成および 2 段合成のいずれのプロセスにおいてもメタノール生成反応が熱力学的平衡制約など、多くの制約を伴う反応であり、効率的にジメチルエーテルを合成する上で高活性を示すメタノール合成触媒の開発が重要になってくる。現在、一般的に使用されている銅系メタノール合成触媒の活性点の価数に関して様々な意見がある^{13)~15)}が、触媒表面に存在する銅種が活性点であることは

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: yamada@erec.che.tohoku.ac.jp

Fig. 1 Encoding of Catalyst Composition in Preparation

一致した意見であり、たとえば Al^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} など3種の金属を Cu-Zn 系触媒に添加することにより活性点である銅種が触媒表面で高分散し、安定化することで高い活性が得られることが報告されている¹⁶⁾。著者らもこれまでに Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒がメタノール合成に関して高い活性を示すことを見出している。この際、仕込み組成を一定間隔で設定した触媒について HTS により活性試験をした結果、仕込み組成により活性が大きく異なり、仕込み組成 Cu/Zn/Al/Sc = 60/30/5/5 の触媒が最も高い活性を示した¹⁷⁾。本研究では高圧用の HTS 反応装置による活性試験と GA のプログラム計算を組み合わせることで Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒の仕込み組成の最適化を試みることで、GA が触媒組成の最適化に適用できるかどうかを検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1. GA によるメタノール合成用 Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒の仕込み組成の表現

本研究では、自作のプログラムを使用して遺伝的アルゴリズム計算をすることによりメタノール合成用 Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒の仕込み組成を決定した。プログラムの詳細および動作の確認は既報に示した¹⁰⁾。触媒の仕込み組成のコード表現についての概略図を Fig. 1 に示す。触媒をまず 28 ビットの 2 進数として表現し、Cu, Zn, Al, Sc をそれぞれ二進法により 7 ビットで表現できるようにする (1)。これは物質質量にして 1% 刻みで仕込み組成を決定するためである。これをもとに各成分について 2 進数を 10 進数に直し (2)、この 10 進数の比から各成分の仕込み組成を算出することにより各触媒を表現した (3)。各世代の個体数を 23、次世代に残す個体の選択方式を線形スクーリングによるルーレット選択、交差確率を 25%、さらに本研究ではシミュレーションにより GA プログラムの動作確認を行った既報¹⁰⁾ よりも触媒の成分数が多く、探索空間が広くなることを考慮して突然変異確率を 3% と高くして世代交代の操作を繰り返した、各世代の仕込み組成を決定した。

2.2. 触媒調製

96 well-microplate (各 well 容量: 2 ml) を使用し、硝酸銅(II)、硝酸亜鉛(II)、硝酸アルミニウム(III) (ともに和光純薬工業社製 (特級試薬))、硝酸スカンジウム(III) (Aldrich 社製 (特級試薬)) のエタノール溶液をリキッドハンドラー (Gilson: 222XL) を用いて自作の遺伝的アルゴリズム計算により決定した各種組成

Fig. 2 Reaction System of HTS

に従って自動分注した。したがって、ここでは触媒組成は特にことわらない限り全て仕込み比である。その後、各金属溶液にシュウ酸エタノール溶液を混合してシュウ酸塩として各種金属を共沈させ、遠心エバポレーター (EYELA: CVE-3100) による遠心分離、エタノール洗浄の後、353 K で遠心分離、乾燥した。これにより得られたシュウ酸塩前駆体を SUS 製の 96 well-microplate に移し、573 K、空気中にて焼成して酸化物を得た。これを各々ダーラム管 ($\phi 6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$) に所定量ひょう量・充填し、反応ガス中で 523 K まで昇温・還元して反応に用いた。

2.3. 反応

反応容器は既報の高圧用オートクレーブを使用した¹⁸⁾。Fig. 2 に反応容器の概略を示す。各触媒は既報において使用した高圧継手¹⁸⁾ではなく、ガラス製のダーラム管に充填した。反応ガスは $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{Ar} = 60/30/5/5$ の組成のガスを用い、常圧、523 K で還元前処理後、1 MPa、498 K で反応を行った。各触媒層における W/F は触媒量を約 0.01 g として約 1 g-cat.h/mol になるようにした¹⁷⁾。この条件下では、転化率が低いため空時収率 (Space Time Yield: STY) は W/F に依存しない。分析は micro-GC (Agilent: M-200, carrier gas: H_2 , column: Mol. Sieve 5A/PPU 3M, PPU 8M) により行い、Ar に対する CO , CO_2 の比の変化から転化率を求めた。また、同時に含炭素化合物の選択率も求めた。

また、GA を適用せずに仕込み組成を一定間隔で設定した触媒の中で最高活性を示した触媒 (以下、網目最適化触媒と称する) と GA による最適化において最高活性を示した触媒 (以下、GA 最適化触媒と称する) に関しては従来の固定床流通式反応装置による反応も行った。装置を Fig. 3 に示す。触媒はリキッドハンドラーおよび手作業で調製し、0.1~0.25 g の触媒をガラスビーズで 4 倍に希釈して反応器に充填した。還元前処理、反応条件はオートクレーブでの反応と同様である。生成物の分析には GC-TCD (gas chromatography-thermal conductivity detector, Simadzu: GC-14B, carrier gas: H_2 , column: PEG 6000) を使用してオートクレーブの場合と同様に分析した。

2.4. メタノール合成用 Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒のキャラクタリゼーション

2.4.1. 誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP)

触媒中に含まれる成分金属のモル比を分析するため、ICP

a: Stop valve, b: Needle valve, c: Flow meter, d: Six-way ball valve, e: Pressure controller, f: Deoxidizer, g: Porapak N, h: Reactor, i: Electric oven, j: Thermocouple, k: Temperature controller

Fig. 3 Experimental Apparatus for Methanol Synthesis and *in-situ* N₂O Adsorption

(SII: SPS7800) により分析した。Cu, Zn, Al, Sc 標準溶液を希釈して 0~100 ppm, 1 mol/dm³ 硝酸水溶液とし, 各金属ごとに検量線を作製した。試料は 1 mol/dm³ 硝酸水溶液に溶解して Ar プラズマ中に導入して測定した。

2.4.2. N₂O 吸着測定

反応後の金属銅表面積を算出するため, 反応後に *in-situ* で N₂O 吸着量を測定した。測定に用いた装置を Fig. 3 に示す。反応後の触媒層に N₂O (昭和電工社製: 99.99%) をパルスで導入し, 金属銅上で起こる N₂O 分解反応を Eq. (1) と仮定し, 金属銅表面積の算出には, Evans らの仮定した 1 g あたりの原子数の値 (1.46 × 10¹⁹ atom/g) を用いた¹⁹⁾。測定条件は圧力が常圧, 温度が 363 K である。

2.4.3. XRD 測定

反応後の触媒の構造を観測するため, 反応後に *in-situ* で N₂O を流通させて N₂O 吸着量を測定し, 触媒表面を不動態化した後に XRD 測定をした。X 線源 (理学電機社製: Miniflex) としては Cu K α 線 (管電圧: 30 kV, 管電流: 15 mA) を使用した。

また, 活性種である銅種の結晶子径 (D) は Eq. (2) の Scherrer の式を用い, Cu (111) 面のパターンより算出した。

$$D(10^{-10} \text{ m}^3) = 0.9\lambda/\beta \cos \theta \quad (2)$$

ただし, λ : X 線の波長 (10⁻¹⁰ m³), β : 回折線の半値幅 (rad), θ : 回折線のブラッグ角 (degree)

3. 結果と考察

GA プログラムにより決定した組成を表す 2 進数, 組成, およびその組成を仕込み比として調製した触媒に関する活性を Table 1 に示す。ここで同じ組成のコードがいくつか現れており, STY で ± 25 程度の差であるが, これは本条件下では CO 転化率にして 0.2% に相当し, これは GC の分析誤差と考えられる。また, この表から第 1 世代で最高活性を示した仕込み組成の個体が増加し, 各世代の活性の最低値, 平均値がともに向上していることがわかる。その他の比較的高い活性を示す触媒の仕込み組成のコードの中には GA 最適化触媒の仕込み組成のコードと近いものも多く存在することがわかる。Fig. 4 は各世代の仕込み組成と活性の分布を示している。横軸は Cu と Zn の仕込み組成の和に対する Cu の割合を, 縦軸は全成分に対する Al の割合を表している。また, 図の各点は個々の触媒を表している。この図から世代が進んでいくと, 組成のばらつきが少なくなり, 収束していることがわかる。Fig. 5 には各世代の活性の平均値と Cu と Zn の仕込み組成の和に対する Cu の割合 (%) の統計的な分散値を図示した。この縦軸は組成のばらつきの指標であり, 分散値が下がるほど収束していることを示している。この図より世代が進むに従って組成が収束し, 同時に活性が向上していることがわかる。本研究では, $23 \times 5 = 115$ 個という 28 ビットの 2 進数から指定される組成の数と比較して非常に少ない数の触媒組成から高活性な組成が何度も現れている。これは本研究で扱った Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒は非常に狭い組成領域で活性が急激に向上するため, 一度その領域の値が遺伝子として表現されると, その評価値が際立って高く次の世代でもそのまま選ばれやすい。一方で他の組成で最適値に近い領域の触媒が現れたとしても最適値に比べて活性がかなり低いために GA の過程で早く淘汰 (とうた) されてしまうことが原因であると考えられる。

Fig. 4 には過去に報告されている Cu-Zn-Al 酸化物工業触媒のデータも示している²⁰⁾。活性については圧力, 温度などの条件が異なるために示していない。この図より, GA 最適化触媒は工業触媒と比較して高い Cu/Zn 比を持つことがわかる。ところで, 著者らは以前 GA を適用せずに仕込み組成を一定間隔で設定した Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒に関して活性を評価し¹⁷⁾, Fig. 6 に示す結果を得た。ここでは, Cu と Zn が主成分, Al と Sc が添加物であると考え, $(\text{Cu} + \text{Zn})/(\text{Al} + \text{Sc}) = 9/1$ を前提として仕込み組成を設定した触媒に関して活性試験をした。この結果より, 仕込み組成が Cu/Zn/Al/Sc = 60/30/5/5 である触媒が最大活性を示していることがわかる。しかし, Table 1 からこの仕込み組成は GA による最適化においては現れていないことがわかる。このことから今回行った GA による最適化において真の最適組成が得られていない可能性がある。そこで, 人為的にこの仕込み組成を持つ触媒を導入して GA による最適化を試みた。第 1 世代は, Table 1 の GA プログラムによりランダムに決定した第 1 世代の組成と評価関数をそのまま用いた。ただし, この中で最も活性が低かった三つの仕込み組成の触媒を仕込み組成が Cu/Zn/Al/Sc = 60/30/5/5 である網目最適化触媒と置き換えた。この仕込み組成を表す 2 進数は (1001000 0100100 0000110 0000110)₂ である。このようにして変更した第 1 世代

Table 1 All Codes of Catalysts and Their Activity Generated by the GA

gen.	Digit code	Cu	Zn	Al	Sc	STY [g-MeOH/kg-cat./h]
1st	(0100111)(1011001)(0101001)(0000011)	0.227	0.517	0.238	0.017	176.6
	(1111110)(0110010)(0100100)(1111010)	0.377	0.150	0.108	0.365	220.4
	(0010100)(0000100)(0110110)(0000100)	0.244	0.049	0.659	0.049	176.2
	(1001010)(1111111)(0110100)(1011100)	0.214	0.368	0.151	0.267	130.2
	(0100101)(1110011)(0100101)(0011100)	0.171	0.530	0.171	0.129	132.0
	(0111100)(1001110)(1000111)(1100010)	0.195	0.254	0.231	0.319	139.5
	(0000010)(0001101)(0010101)(1000111)	0.019	0.121	0.196	0.664	40.5
	(0011100)(0111010)(1000110)(0000000)	0.179	0.372	0.449	0	195.2
	(1011000)(1011110)(0111001)(1001110)	0.278	0.297	0.180	0.246	214.5
	(0111000)(0000010)(0000111)(1100111)	0.333	0.012	0.042	0.613	76.2
	(0000101)(0001001)(1100101)(0101000)	0.032	0.058	0.652	0.258	44.9
	(0000110)(1101000)(1010000)(1000011)	0.023	0.405	0.311	0.261	47.9
	(1000111)(0011000)(1001101)(1111001)	0.242	0.082	0.263	0.413	105.8
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	364.7
	(1010010)(0011111)(0011000)(1000111)	0.394	0.149	0.115	0.341	226.5
	(0011001)(0101000)(1111100)(1110001)	0.083	0.132	0.411	0.374	50.8
	(1000111)(0010111)(0010000)(1101000)	0.332	0.107	0.075	0.486	160.9
	(0101110)(0111111)(1000011)(0101110)	0.207	0.284	0.302	0.207	176.6
	(1000011)(1110110)(0100100)(0110010)	0.247	0.435	0.133	0.185	185.4
	(0100100)(0110010)(1001100)(1100010)	0.138	0.192	0.292	0.377	81.0
	(1111110)(1100110)(1101110)(0011110)	0.342	0.277	0.299	0.082	251.7
	(0011001)(0111101)(0011010)(0001010)	0.205	0.500	0.213	0.082	247.6
	(1101010)(1111011)(1100111)(0010000)	0.305	0.353	0.296	0.046	349.8
Average STY = 165.0						
2nd	(0100010)(0001101)(0010110)(0011110)	0.343	0.131	0.222	0.303	283.1
	(0000101)(0001001)(1100101)(0101000)	0.032	0.058	0.652	0.258	72.7
	(1001010)(1011011)(1100111)(0010000)	0.261	0.320	0.363	0.056	313.6
	(1000111)(0011000)(1001101)(0111001)	0.310	0.105	0.336	0.249	276.9
	(1000111)(0010111)(0011100)(1100010)	0.323	0.105	0.127	0.445	206.2
	(1011110)(1100110)(1101110)(0011110)	0.280	0.304	0.327	0.089	284.1
	(1011000)(1011110)(0110001)(1001110)	0.285	0.304	0.159	0.252	256.9
	(1101110)(0111111)(1000011)(0101110)	0.385	0.220	0.234	0.161	345.8
	(1011010)(1011110)(0101001)(0000011)	0.395	0.412	0.180	0.013	311.1
	(0011001)(0111101)(1011010)(0001010)	0.134	0.328	0.484	0.054	189.9
	(1101010)(1111011)(1101111)(0010000)	0.298	0.346	0.312	0.045	269.7
	(1111100)(1100110)(1101101)(1000111)	0.305	0.251	0.268	0.175	322.3
	(1000111)(0010111)(0010000)(1101000)	0.332	0.107	0.075	0.486	194.8
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	402.0
	(0100100)(0110010)(1000000)(1101000)	0.142	0.197	0.252	0.409	122.0
	(1101010)(1111011)(1100111)(0010000)	0.305	0.353	0.296	0.046	315.5
	(1111110)(1100110)(1101110)(0011110)	0.342	0.277	0.299	0.082	309.0
	(1001100)(0011000)(0101000)(0000111)	0.517	0.163	0.272	0.048	327.2
	(1101010)(1111011)(1100111)(0010000)	0.305	0.353	0.296	0.046	301.4
	(0001001)(0111101)(0011010)(0001010)	0.085	0.575	0.245	0.094	56.4
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	369.3
	(1001010)(1111111)(1110100)(1011100)	0.181	0.311	0.284	0.225	206.6
	(0100111)(1001001)(0101001)(0000011)	0.250	0.468	0.263	0.019	236.9
Average STY = 259.7						

(continued on next page)

に対して選択、交差、突然変異などの操作を施した結果、人為的に導入した触媒は三つともそのまま第2世代に残った。しかし、その後、世代が進むにつれて数が減り、最終的に第5世代で淘汰されて消滅した。そのかわり、網目最適化触媒と非常に近い数列、つまり28ビットの内、下2けた目のビットが反転した仕込み組成（数列は(1001000 0100100 0000110 0000100)₂）が現れているため、世代をさらに進めることにより人為的に導

入した触媒が再び現れてくる可能性は高いと考えられる。しかし、網目最適化触媒および網目最適化触媒に非常に近い数列である下2けた目のビットが反転した仕込み組成の触媒はともにどの世代においても最大活性を示す触媒ではなく、これら二つの触媒とは異なる仕込み組成を持つ触媒が最大活性を示すことがわかる。この結果は、既知の知識も活用して最適化が進められることを示すとともに、間違った情報を与えてしまっても、

(continued from previous page)

gen.	Digit code	Cu	Zn	Al	Sc	STY [g-MeOH/kg-cat./h]
3rd	(1111100)(1100110)(0101101)(1000110)	0.364	0.299	0.132	0.205	214.0
	(1100111)(0011010)(1001101)(0111001)	0.392	0.099	0.293	0.217	189.2
	(1011000)(1001110)(0110001)(1001110)	0.300	0.266	0.167	0.266	184.9
	(1001100)(0010000)(0101110)(0011110)	0.452	0.095	0.274	0.179	108.3
	(0100010)(0001101)(0010110)(1001110)	0.231	0.088	0.150	0.531	73.4
	(1101010)(1111011)(1101111)(0010000)	0.298	0.346	0.312	0.045	231.6
	(1000111)(0011000)(1001101)(0111110)	0.303	0.103	0.329	0.265	201.0
	(0100010)(0001101)(0010110)(0011110)	0.343	0.131	0.222	0.303	261.4
	(1101100)(0011000)(0101000)(0000111)	0.603	0.134	0.223	0.039	361.2
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	388.9
	(1000111)(0011000)(1001101)(0111001)	0.310	0.105	0.336	0.249	211.1
	(1101010)(0111011)(1101111)(0010000)	0.363	0.202	0.380	0.055	343.1
	(1000111)(0011000)(1001101)(0111001)	0.310	0.105	0.336	0.249	199.0
	(0011110)(1100110)(1101110)(0011110)	0.110	0.375	0.404	0.110	87.7
	(1011000)(1011110)(0110001)(1001110)	0.285	0.304	0.159	0.252	250.0
	(0011111)(1001001)(0101001)(0000010)	0.211	0.497	0.279	0.014	287.8
	(1111000)(1100110)(1101101)(1000111)	0.299	0.254	0.271	0.177	279.4
	(0100010)(0001101)(0010110)(0011110)	0.343	0.131	0.222	0.303	242.3
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	410.0
	(1111110)(1100110)(1101000)(0000111)	0.372	0.301	0.307	0.021	287.2
	(1000111)(0111000)(1011101)(0111001)	0.256	0.202	0.336	0.206	206.2
	(1101110)(0111111)(1000011)(0101001)	0.391	0.224	0.238	0.146	266.8
	(1111100)(1100110)(1101101)(1000111)	0.305	0.251	0.268	0.175	265.0
Average STY = 241.7						
4th	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	351.9
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	401.0
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	391.3
	(1101010)(0101011)(1101111)(0010000)	0.384	0.156	0.402	0.058	390.0
	(1111100)(1100110)(0101001)(1000110)	0.368	0.303	0.122	0.208	273.6
	(1101010)(0111011)(1101110)(0010001)	0.363	0.202	0.377	0.058	352.3
	(1111000)(1110000)(0101001)(0000111)	0.429	0.400	0.146	0.025	284.2
	(0100010)(0001101)(0010110)(0011110)	0.343	0.131	0.222	0.303	258.1
	(1111000)(1100110)(1111101)(1000111)	0.287	0.244	0.299	0.170	222.4
	(0011111)(1001001)(0101001)(0000010)	0.211	0.497	0.279	0.014	188.5
	(1101100)(0011000)(0101000)(0000101)	0.610	0.136	0.226	0.028	375.6
	(0100110)(0001101)(0010110)(0011110)	0.369	0.126	0.214	0.291	302.4
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	392.1
	(1000111)(0111000)(1011101)(0111001)	0.256	0.202	0.336	0.206	253.3
	(1111100)(1100110)(0101101)(1000110)	0.364	0.299	0.132	0.205	257.3
	(0011101)(1001001)(0101001)(0000011)	0.199	0.500	0.281	0.021	223.2
	(1001110)(0010000)(0101000)(0000111)	0.553	0.113	0.284	0.050	379.1
	(1101010)(1111011)(1101111)(0010010)	0.296	0.344	0.310	0.050	247.3
	(1111010)(0111011)(1101111)(0010000)	0.396	0.192	0.360	0.052	342.6
	(1000111)(0111010)(1011101)(0111001)	0.254	0.208	0.333	0.204	277.3
	(1000111)(0111000)(1011101)(0111001)	0.256	0.202	0.336	0.206	197.5
	(0011111)(1001101)(0111001)(1000010)	0.134	0.333	0.247	0.286	82.3
	(0100010)(0001101)(0010110)(0011110)	0.343	0.131	0.222	0.303	191.4
Average STY = 288.5						

(continued on next page)

ある程度世代が進めばその副作用を軽減できることも示している。このように GA を適用することで反応条件の違いにより異なる組成に最高活性を示す触媒があることを探索できることがわかる。これは、扱う対象に対して GA が高い柔軟性をもつことを示した結果であり、したがって GA を適用した最適化においては高圧など目的とする反応に即した条件下で HTS により反応を行うことが重要であると考えられる。

次に、再現性、スケールアップの観点から従来型の固定床流通式反応装置により活性試験を行い、網目最適化触媒と GA 最適化触媒の活性を比較した。その結果を Fig. 7 に示す。この図には同時に HTS 反応装置による活性試験の結果も示す。これよりどちらの反応装置においても GA 最適化触媒の方が高い活性を示すことがわかる。ここまで述べてきた組成はすべて仕込み組成であるが、シュウ酸エタノール法においてアルミニウ

(continued from previous page)

gen.	Digit code	Cu	Zn	Al	Sc	STY [g-MeOH/kg-cat./h]
5th	(1001100)(0010010)(0101001)(0000111)	0.535	0.127	0.289	0.049	386.9
	(1101110)(0101011)(1101111)(0010000)	0.393	0.154	0.396	0.057	381.1
	(1111000)(1100110)(1011101)(0111001)	0.323	0.274	0.250	0.153	260.4
	(1101010)(0110011)(1101110)(0010001)	0.373	0.180	0.387	0.060	327.1
	(0011111)(1001001)(0101101)(0000000)	0.208	0.490	0.302	0	140.4
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	380.7
	(1000111)(0111000)(1011101)(0111001)	0.256	0.202	0.336	0.206	274.2
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	404.8
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	380.2
	(1111000)(0010000)(0101000)(0000111)	0.656	0.087	0.219	0.038	351.0
	(1001101)(0111000)(1011101)(0111001)	0.272	0.198	0.329	0.201	280.3
	(1001100)(0010100)(0101000)(0000111)	0.531	0.140	0.280	0.049	376.6
	(1111000)(1110000)(0101001)(0000111)	0.429	0.400	0.146	0.025	315.0
	(1111100)(1100110)(0101001)(1000110)	0.368	0.303	0.122	0.208	270.3
	(1101100)(0111001)(0101000)(0000101)	0.514	0.271	0.190	0.024	335.0
	(1111000)(1110010)(0101001)(0000111)	0.426	0.404	0.145	0.025	282.4
	(1101010)(0111001)(1101110)(0010001)	0.366	0.197	0.379	0.059	300.6
	(0011101)(1001001)(0101001)(0000011)	0.199	0.500	0.281	0.021	176.8
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	385.9
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	382.1
	(1001100)(0010000)(0101000)(0000111)	0.547	0.115	0.288	0.050	369.2
	(1000111)(0111000)(1011101)(0111001)	0.256	0.202	0.336	0.206	198.7
	(1001110)(0010000)(0101000)(0000111)	0.553	0.113	0.284	0.050	353.8
						Average STY = 318.0

■ : catalysts generated by GA program, ◆ : Cu/Zn/Al/Sc = 60/30/5/5. Reaction condition: 1 MPa, 498 K, W/F = 1 gh/mol.

Fig. 4 Distribution of Components and Activity of Catalysts for Methanol Synthesis during Optimization with GA

Fig. 5 Degree of Convergence Following Evolution between Generations

ムがシュウ酸塩としてほとんど沈殿しないため、仕込み組成と実際の組成が異なっている可能性がある。そこで、実際の組成を知るために ICP により GA を適用した場合としない場合に最高活性を示した触媒に関して組成を分析した。その結果を Fig. 8 に示す。この図から、両触媒とも実際の組成は仕込み組成とは異なっており、実際の触媒には Al がほとんど含まれておらず、その分、Cu と Sc の割合が大きくなっていることがわかる。さらに、Sc の割合は両触媒でほとんど違いがないが、GA 最適化触媒の組成の方が銅の割合が大きくなっており、またこの組成は従来の工業触媒と比較して銅の割合が大きい組成となっている。これは、活性種である銅種は熱などに対する耐久性が弱

く、シタリングを起こしやすいが、一般的なメタノール合成の工業条件 (5~10 MPa, 473~573 K) と比較して本実験では 1 MPa, 498 K と温和な条件で反応を行っているため、銅の割合が大きいところでもシタリングが起こりにくく、高い活性を示したことが原因である可能性がある。他の原因としては、調製法による違いや本実験で使用した触媒に含まれ、工業触媒に含まれない Sc の存在による違いも考えられる。ここではまず GA 最適化触媒の反応後の金属銅表面積測定および XRD 測定を行った。両測定は触媒の活性試験を従来型の固定床流通式反応装置により行った後に実験項で示した手順で行った。その

Reaction condition: 1 MPa, 498 K, $W/F = 1$ gh/mol.
(Cu + Zn)/(Al + Sc) = 9/1.

Fig. 6 Catalyst Composition in Preparation and Activity for Methanol Synthesis

(a) in conventional reactor, and (b) in HTS reactor.
Reaction condition: 1 MPa, 498 K, $W/F = 1$ gh/mol.

Fig. 7 Comparison of Activity

(a) without using GA ($STY = 280$ g-MeOH/kg-cat./h), and (b) with using GA ($STY = 409$ g-MeOH/kg-cat./h).

Fig. 8 Components of Optimum Catalyst

Table 2 Surface Area of Metal Copper and Copper Particle Size of the Optimum Catalysts after Reaction

Method	$S_{Cu}^{a)}$ [m^2/g]	Crystallite size ^{b)} [$\text{\AA} = 10^{-10} m$]
matrix	50	107
GA optimization	55	81

Reaction condition: 1 MPa, 498 K, $W/F = 1$ gh/mol.

a) By N_2O pulse method.

b) Calculated from the full width at half maximum of the Cu(111) XRD pattern by the Scherrer equation.

結果を **Table 2** に示す。この表より、GA 最適化触媒の方が触媒重量あたりの金属銅表面積が大きく、XRD 測定の結果から算出した銅粒子径は小さくなっていることがわかる。以上のことから本実験での反応条件が工業条件よりも温和であるため銅種のシンタリングが起りにくくなり、GA 最適化触媒のように銅の割合が大きい組成でも活性種である銅種の表面積が大きく分散性が高い状態が維持され、高い活性を示したのと考えられる。一方、本実験では仕込み組成と実際の組成が異なるにも関わらず最適化が進行するという結果を得た。これは、GA において各個体はコード表現され、個体の真の組成に関わらず有利な数列が増加していくためであると考えられる。各個体がコード表現されても GA による最適化が進行することは異なる性質のパラメーターを並列で扱うことが可能であり、活性に大きく影響を与え、組成とは全く異質のパラメーターである調製条件⁶⁾ や反応条件を組み合わせでコード表現をすることによっても GA による最適化が可能であることを示唆している。

4. 結 言

本研究ではコンビナトリアルケミストリーと HTS を組み合わせた手法のより効率的、系統的な触媒探索への適用を目標として、GA を応用して、メタノール合成用 Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒の組成最適化を試みた。その結果、短期間で高い活性の組成を見出すことが可能であり、ライブラリー構築も含めた触媒探索の戦略として GA が有用であることが示唆された。本研究では、従来の工業触媒に近く、網目最適化触媒の仕込み組成 (Cu/Zn/Al/Sc = 60/30/5/5) と比較して Cu/Zn が大きい仕込み組成 (Cu/Zn/Al/Sc = 55/12/29/5) が最大活性を示した。このことから GA が反応条件により最適組成が異なった際にもその相違に敏感に対応した最適化をすることが可能であり、目的の反応に即した条件で活性を評価することが重要であると考えられる。また、本研究で扱った触媒の組成は工業触媒を除いて全て仕込み組成であることも考慮して ICP により GA 最適化触媒の組成を分析した結果、工業触媒と比較して銅の割合が大きい組成 (Cu/Zn/Al/Sc = 69/10/6/16) であった。これより仕込み組成と実際の組成が異なるにも関わらず最適化が進行することがわかった。このように最適化が進行することは GA において各個体はコード表現され、その真の組成に関わらず有利な数列のパターンが増加することで最適化が進行するためであると考えられる。このことは組成と調製条件や反応条件といった全く異質なパラメーターを組み合わせで一つの数列として表現しても GA により最適化が可能であることを示唆しており、今後、触

媒活性に大きく影響を与える調製条件⁶⁾や反応条件に関するパラメーターを組成と組み合わせでGAによる最適化を検討する予定である。

謝 辞

本研究は日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業における研究プロジェクト「低環境負荷型高品位輸送用燃料の合成」(JSPS-RFTF98P01001)によっている。

References

- 1) Senkan, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 312 (2001).
- 2) Desrosiers, P., Guram, A., Hagemeyer, A., Jandeleit, B., Poojary, D. M., Turner, H., Weinberg, H., *Catal. Today*, **67**, 397 (2001).
- 3) Hoffmann, C., Schmidt, H.-W., Schüth, F., *J. Catal.*, **198**, 348 (2001).
- 4) Hoffmann, C., Wolf, A., Schüth, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, (18), 2800 (1999).
- 5) Rampf, F. A., Herrmann, W. A., *Chem. Ing. Tech.*, **73**, 97 (2001).
- 6) Wolf, D., Buyevskaya, O. V., Baern, M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **200**, 63 (2000).
- 7) Buyevskaya, O. V., Wolf, D., Baern, M., *Catal. Today*, **62**, 91 (2000).
- 8) Rodemerck, U., Wolf, D., Buyevskaya, O. V., Claus, P., Senkan, S., Baerns, M., *Chem. Eng. J.*, **82**, 3 (2001).
- 9) Buyevskaya, O. V., Bruckner, A., Kondratenko, E. V., Wolf, D., Baern, M., *Catal. Today*, **67**, 369 (2001).
- 10) Omata, K., Umegaki, T., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (5), 327 (2001).
- 11) Omata, K., Watanabe, Y., Umegaki, T., Ishiguro, G., Yamada, M., *Fuel*, **81**, 1605 (2002).
- 12) Takeguchi, T., Yanagisawa, K., Inui, T., Inoue, M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **192**, 201 (2001).
- 13) Chinchin, G. C., Waugh, K. C., Whan, D. H., *Appl. Catal.*, **25**, 101 (1986).
- 14) Fujitani, T., Nakamura, J., *Appl. Catal. A: Gen.*, **191**, 111 (2000).
- 15) Grunwaldt, J.-D., Molenbroek, A. M., Topsøe, N.-Y., Topsøe, H., Clausen, B. S., *J. Catal.*, **194**, 452 (2000).
- 16) Chen, H.-B., Liao, D.-W., Yu, L.-J., Lin, Y.-J., Yi, J., Zhang, H.-B., Tsai, K.-R., *Appl. Surf. Sci.*, **147**, 85 (1999).
- 17) Omata, K., Umegaki, T., Ishiguro, G., Yamada, M., 87th Catalysis Society of Japan Meetings, Osaka (2001), 2B04 (B2).
- 18) Omata, K., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **43**, (4), 317 (2000).
- 19) Evans, J. W., Wainwright, M. S., Bridgewater, A. J., Young, D. J., *Appl. Catal.*, **7**, 75 (1983).
- 20) Klier, K., *Adv. Catal.*, **31**, 243 (1982).

要 旨

メタノール合成用 Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒の最適組成探索への遺伝的アルゴリズムの応用

梅垣 哲士, 小俣 光司, 石黒 群司, 渡辺 裕輔, 山田 宗慶

東北大学大学院工学研究科, 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07

触媒探索の高速化, 高効率化において重要となるライブラリーを効率良く構築するため, 生物学的な遺伝の考え方に基づく遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm: GA) をメタノール合成用 Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒の最適組成の探索に応用した。自作のプログラムを使用して遺伝的アルゴリズム計算により触媒組成を最適化したところ, 第5世代程度で高い活性を示す組成

にはほぼ収束することがわかった。さらに, 今回使用した遺伝的アルゴリズムにより探索された最高活性触媒は従来の工業触媒の組成と比較して実際の組成における銅の割合が大きいことがわかった。これらの結果から, 遺伝的アルゴリズムが触媒の最適組成を探索するのに有効な手法であることが示唆された。