[Research Note]

Optimization of Cu-based Oxide Catalyst for Methanol Synthesis by the Activity Map Envelope Derived from a Neural Network

Kohji OMATA*, Masahiko HASHIMOTO, Yuhsuke WATANABE,
Tetsuo UMEGAKI, and Muneyoshi YAMADA

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

(Received May 26, 2003)

The combinatorial approach is a successful tool for material development and for heterogeneous catalyst development. Combinatorial tools were developed consisting of a high-throughput screening reactor using a 96-well microplate, activity mapping by a neural network and optimization by a genetic algorithm. The tools were designed and manufactured to optimize Cu-based oxide catalyst for methanol synthesis. Escape from local optima in the search space is easy by GA, but the efficiency of search is not so high. Instead of GA, a more straightforward method was applied: all 230,000 activities of all possible combinations of catalyst components with 5% resolution were predicted by a neural network. These activities were visualized by mapping using two parameters, such as Cu and Zn composition, to find the global optimum.

Keywords

Combinatorial chemistry, High-throughput screening, Genetic algorithm, Neural network, 96 well microplate, Methanol synthesis catalyst

1. 緒 言

新規な触媒の発見や触媒組成最適化には様々な手法が提案されているが、その際の問題点は、たとえば組成最適化の場合、最適化の精度を高くするために触媒の成分を増やし、成分の刻み数を増すにつれ、その可能な組合せの数が Fig. 1 に示すように指数関数的に増加することである。

近年ではコンビナトリアル手法を活用する方法が注目されており、評価を高効率に進める“High-Throughput Screening”(HTS)や、さらには1日の評価数が10万を超える“Ultra High-Throughput Screening”(UHTS)という言葉も存在し、そのようなスクリーニングが実施されている分野もあるが、固体触媒の分野ではUHTSは実現されていない。したがって、触媒探索対象が10万のオーダーまで増加すると全てを網羅することは困難なので、なんらかの効率化が必要である。

予備的な知識のない場合でも最適化を進められる手法として遺伝的アルゴリズムが注目されており、HTS実験との親和性が高いことから、触媒の最適化にこの組合せを用いた結果が報告されている^{2),3)}。さらに、触媒調製法や触媒組成等のパラメーターと活性・選択性等の触媒特性との非線形な関係を表現する方法としてニューラルネットワーク(NN)が用いられ、HTS&GAと組み合わせて触媒を最適化する手法も報告されて

Fig. 1 Number of Possible Combinations of Components

* To whom correspondence should be addressed.

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

GA: decision of composition by genetic algorithm, CC: combinatorial catalyst preparation, HTS: high-throughput screening, NN: evaluation of activity by neural network.

Fig. 2 Comparison of Optimization Scheme

いる^{4),5)}。

これまで著者らが報告してきた最適化手法のスキームを比較すると Fig. 2 のようになる。(a) では、まず GA の第一世代の組成をランダムに決定し、GA プログラム中で必要とされる各遺伝子の評価値を HTS 反応により実験的に決定して最適化を進める³⁾。この方法は、特異的に活性の高い組成を見つけ出す可能性が高い一方、そのためには HTS 反応の実験数が多いことが必須となる。これまで、筆者らは 12⁷⁾~96⁶⁾ ラインの HTS 反応装置を用いた結果について報告しているが、この数でも必ずしも十分ではなく、また触媒調製法や触媒の反応容器への充填法等にも改良の余地がある。一方、(b) ではまず、ランダムに組成を決めた触媒を用いて HTS 反応を一括して行った結果を NN の学習に用い、GA プログラム中で必要な評価値を与える“評価関数”として NN を用いた⁴⁾。学習データの偏りによっては特異的な組成を見逃す可能性もあるが、HTS 実験を効率良く進められ、また実験数を減らすこともできる。メタノール合成用の Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒では組成に対する活性の変化が比較的緩やかであり、(b) の手法により (a) よりも高活性な組成を見出すことに成功している⁴⁰⁾。

ところで、(b) の手法は GA プログラム側からみれば、NN は評価値を与えるサブルーチンに過ぎないが、NN 側から見れば、GA は NN の最高点を求める手段に過ぎない、と見ることができる。つまり、一旦 NN を構築してその上で触媒を評価するのであれば、NN が内包する最高点を求めさえすればよいわけで、GA 以外の手法で NN の最高点を求めることも可能である。探索範囲が限られており、実験とリンクせずに計算上で最高値の探索ができるのであれば、探索効率が必ずしも高い訳ではなく、また収束の判定が必ずしも容易ではない GA を用いる必然性はないといえる。たとえば、7 成分系で 5% 刻みで組成を変えてくまなくチェックする場合、23 万通りの組合せがある。そこで、本研究では、23 万通り全てを実験から構築さ

れた NN に与えることを試みた (スキーム (c) 中の all-encompassing calculation で、網羅的に求めた組成を NN に入力して活性の最高値を求めている)。23 万通りの触媒を調製して活性試験を行うことは実質的に HTS では不可能だが、計算では比較的容易であり、最適化の手順にループがないことから最高点の発見が少ない手順で速やかに進むことが期待される。

2. 実験

NN 学習用の反応結果ならびに NN は前報のものを用いた⁶⁾。また、学習用の触媒、ならびに今回見出した $\text{Cu}_{0.45}\text{Zn}_{0.19}\text{Al}_{0.18}\text{B}_{0.18}\text{O}_{1.18}$ はシュウ酸エタノール法により調製した。金属硝酸塩 (Cu, Zn, Al, Cr, Zr, Ga) とホウ酸のエタノール溶液を自動分注器 (ギルソン, リキッドハンドラー 222XL) で 96 ウェルマイクロプレートに分注した。これにシュウ酸エタノール溶液を加えて金属シュウ酸塩として沈殿させた。遠心分離, エタノール洗浄を繰り返した後に減圧乾燥して得られた前駆体をダーラム管 (外径 8 mm, 長さ 33 mm) に移してアルミニウム製の 96 ウェルマイクロプレートに並べ、空气中マッフル炉にて焼成 (673 K, 4 h) し、酸化物前駆体を得た。

メタノール合成反応は高圧 HTS 反応器⁷⁾ 中、流通式で 1 MPa, 498 K, W/F は 1 g·h/mol 以下にて行った。ダーラム管に酸化物前駆体を 15 mg ずつ充填後、上記アルミニウム製プレートごと高圧 HTS 反応器に入れた。反応ガス ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 43/22/30/5$) を流通させ、523 K まで昇温することで触媒の活性化を行った。活性は空時収率 (STY, g-MeOH/kg-cat./h または g/kg/h) で表した。

反応は 3 時間行い、生成したメタノールは、96 ディープウェルマイクロプレートの各ウェル中の水に別々に吸収した。メタノールの定量にはクロム水溶液の呈色反応を利用した⁶⁾。反応終了後、メタノールを吸収させた 96 ディープウェルマイクロプレートの各ウェルに呈色試薬を添加し、2 時間放置した後吸光度をマイクロプレートリーダー (日本バイオ・ラッドラボラトリーズ) により測定しメタノールを定量した。

ラジアル基底関数ネットワーク (RBFN)⁸⁾ の構築には STATISTICA Neural NetworksTM 6.0 (stattsoft ジャパン) を使用した。RBFN には中間層が 1 層しか存在せず、中間層を構成するノードで用いる関数は学習用データの一つを中心とする放射状の関数である。RBFN は誤差逆伝搬アルゴリズムに比べて学習速度が速く、また学習用データに適応しすぎてネットワークが一般性を失う過学習が起きないという利点もある。RBFN の入力層には、触媒 7 成分のモル比を入力し、出力は STY とした。中間層におけるノードの数は学習用データの数 (94 個) と等しくした。GA には人口 95 用に拡張した自作のプログラム³⁾ を、交差確率 10%, 突然変異確率 1.5% として用いた。

3. 結果と考察

まず、ランダムに組成を定めた 94 種類の触媒の STY を測定した (Fig. 3(a))⁶⁾。この結果からは明瞭な傾向は見い出せないが、STY ごとにランク分けし、Cu, Zn の含有量によってプロットすることで、おおまかな傾向を見い出すことができる

(a) random data, (b) categorized data.

Fig. 3 Training Data Obtained for Syngas Containing 30% CO₂

(Fig. 3(b)). 明らかに高活性触媒は Cu が多く、Zn が少ない領域に、低活性触媒は Cu も Zn も少ない領域に集中している。

さらに、定量的な関係を見出すために、前報では⁶⁾ 組成と STY の関係を NN の一種であるラジアル基底関数ネットワーク (RBFN) に学習させ、この学習済み RBFN を GA プログラムの評価関数として最適化を進めた。その結果、30 世代目で、Fig. 3(a) のデータを測定した反応条件、つまり CO₂ 分圧の高い条件に適応した触媒を見出ししている。30 世代目までの STY, Cu 組成のばらつきを Fig. 4 に示す。

ところで、前報では GA プログラムの中で Cu, Zn は 6 bit, その他は 5 bit で表現しているの、3% 程度の違いは表現可能である。実質 5% 刻みで組成を指定したとすると、Fig. 1 に示すように 7 成分系ではくまなくチェックする場合、23 万通りの組合せがありうる。上記の最適化は 94 個のデータから有用な情報を抽出することで進められた結果であり、NN と GA の組合せの有効性を示しているといえる。

一方で、HTS と組み合わせる最適化の手法として、遺伝的

Fig. 4 Evolution of STY during 30 Generations

アルゴリズムが適切かどうかについては疑問もある。問題点の一つは収束の判定であり、最高値に到達したことを証明することは困難である。実用上は目的とする水準の活性が得られれば十分なので必ずしも最高値は不要といえるかもしれない。前報の実験では、世代交代につれて STY の最高値、平均値、最低値が Fig. 4 のように変化しており、最高値の変化がなくなり、また Cu の組成に見られるように、パラメーターのばらつき (Fig. 4 中の分散) が低くなったことで、GA による最適化の終了点とした。GA による最適化の問題点はこの判定であり、30 世代のあとに、より活性の高い遺伝子が出現しない、という保証はない。

そこで本研究では、確実に最高点を見出すために、GA よりも直截的な方法として 23 万通りの組成全ての STY を評価した。まず、全ての可能な組成の組合せを与えるプログラムを作成した。具体的には Cu/Zn/Al/Cr/B/Zr/Ga の 7 成分に対して 5% 刻みで全組成の組合せを求めて RBFN に与え、STY の推定値を求めた。視覚的に理解しやすいよう、Cu, Zn の含有量に対して STY をプロットすると、同じ Cu, Zn の点 (231 点ある) であっても、当然、他の Al/Cr/B/Zr/Ga 比によって STY が異なる。そこで、そのなかで最も STY の高い組合せだけを残し、STY の高い点の連なりから活性の包絡面を得た (Fig. 5(a))。

5% 刻みではやや粗いので、Fig. 5(a) 中に白枠で示した最高値周辺でさらに 1% 刻みの探索を行い (Fig. 5(b)), 最高点として Cu_{0.45}Zn_{0.19}Al_{0.18}B_{0.18}O_{1.18} が推定 STY 240 g-MeOH/kg-cat./h を与えることを見出した。前報の GA が NN 上で見出した最高点は Cu_{0.440}Zn_{0.149}Al_{0.177}B_{0.206}Zr_{0.028}O_{1.220} の 237 g-MeOH/kg-cat./h だったので、それよりも推定値の高い点を見出したことになる。GA による最適値とは異なり、これが本 RBFN の本当の最高点である^{*1)}。

筆者らは、触媒最適化のツールとしての使いやすさを優先し、任意に定められるパラメーターが少なく、ほとんど自動的にニューラルネットワークの構築が進む RBFN を用いているが、

*1) この組成の触媒が実際に高活性を示すかどうかは、最適化手法によるものではなく、RBFN の問題である。各々の仕込み比の触媒を実際に調製し、通常の固定床反応器中、1 MPa, 498 K にて STY を比較したところ、今回見出した Cu_{0.45}Zn_{0.19}Al_{0.18}B_{0.18}O_{1.18} の STY は 220 g-MeOH/kg-cat./h と、前報の Cu_{0.440}Zn_{0.149}Al_{0.177}B_{0.206}Zr_{0.028}O_{1.220} の 250 g-MeOH/kg-cat./h に比べて若干低かった。

(a) all areas with 5% resolution, (b) area near maximum as shown by the white frame in (a) with 1% resolution.

Fig. 5 Activity Map at 1 MPa, 498 K

さらに最適化の精度を向上させるためには、ある程度の試行錯誤によりパラメーターを定めなくてはならない誤差逆伝搬法に

よるニューラルネットワークを用いる方がよいと考えられる。この場合にはニューラルネットワーク自身の検証も重要となるが、各々の予想最高値を実験的に検証してしまう方が实际的であろう。そのような際には、最高値を速やかに、かつ確実に見出すことが可能な本手法が有効であると考えられる。

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) (a) Wolf, D., Buyevskaya, O. V., Baerns, M., *Appl. Catal. A: General*, **200**, 63 (2000); (b) Buyevskaya, O. V., Wolf, D., Baerns, M., *Catal. Today*, **62**, 91 (2000); (c) Rodemerck, U., Wolf, D., Buyevskaya, O. V., Claus, P., Senkan, S., Baerns, M., *Chem. Eng. J.*, **82**, 3 (2001); (d) Buyevskaya, O. V., Brückner, A., Kondratenko, E. V., Wolf, D., Baerns, M., *Catal. Today*, **67**, 369 (2001).
- 3) Omata, K., Umegaki, T., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (5), 327 (2001).
- 4) (a) Omata, K., Umegaki, T., Watanabe, Y., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (3), 192 (2002); (b) Umegaki, T., Omata, K., Ishiguro, G., Watanabe, Y., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (3), 181 (2003); (c) Omata, K., Umegaki, T., Watanabe, Y., Nukui, N., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (3), 189 (2003).
- 5) Corma, A., Serra, J. M., Argente, E., Botti, V., Valero, S., *CHEMPHYSCHEM*, **3**, 939 (2002).
- 6) Omata, K., Watanabe, Y., Umegaki, T., Hashimoto, M., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (5), 328 (2003).
- 7) Omata, K., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **43**, (4), 317 (2000).
- 8) Vojislav, K., "Learning and Soft Computing," The MIT Press, (2001).

要 旨

ニューラルネットワークから求めた活性包絡曲面によるメタノール合成用 Cu 系酸化物触媒の組成最適化

小俣 光司, 橋本 正彦, 渡辺 裕輔, 梅垣 哲士, 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

材料の開発に有効なコンビナトリアルアプローチが固体触媒の探索・最適化においても有効なことが示されており、著者らは 96 ウェルマイクロプレートを用いる高圧ハイスループットスクリーニング反応装置による活性測定、ニューラルネットワークによる活性のマッピング、遺伝的アルゴリズムによる探索を組み合わせた触媒開発ツールを作製し、メタノール合成用 Cu 系酸化物触媒の高活性化に用いている。遺伝的アルゴリズ

ムによる探索は、極大値が多数ある対象でも局所的な最適解にとらわれにくい、などの利点がある一方、探索の効率が必ずしも高くない、などの欠点もある。そこで本研究ではより直截(ちよくせつ)的な手法を検討した。23 万にのぼる組成の全ての組合せについてニューラルネットワークにより活性を評価した上で、Cu, Zn 濃度などの二つのパラメーターに対してマッピングし視覚的に最高点を探索する手法について検討した。