[Research Note]

Optimization of Cu-based Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Using a Neural Network Trained by Design of Experiment

Kohji OMATA*, Yuhsuke WATANABE, Masahiko HASHIMOTO,
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 27, 2003)

Cu-Zn oxide catalyst for methanol synthesis was optimized using an activity map by neural network method. The catalyst composition was determined randomly and the training data were measured in a high-pressure HTS reactor using a 96-well microplate system. In this case, the data around the optimum were usually scattered with increasing parameters, despite 95 datasets causing low accuracy of the prediction. To obtain effective datasets for training, design of experiment was employed. After 18 datasets of catalyst composition-activity were designed and measured, a variety of neural networks were constructed. Each maximum was determined by the activity-envelope method and the best neural network was compared with that constructed from the 94 datasets. Design of experiment combined with the neural network was useful to determine the optimum catalyst composition.

Keywords

Combinatorial chemistry, High-throughput screening, Neural network, 96 well microplate, Experiment design, Methanol synthesis catalyst

1. 緒 言

触媒組成最適化の手法として、多数の触媒の活性を並列的に評価する HTS (High-Throughput Screening) と、触媒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 NN (Neural Network)、NN 上の最高値を探索する GA (Genetic Algorithm) を組み合わせたツールを開発し、メタノール合成用の Cu-Zn 系酸化物触媒の組成最適化を進めてきた^{1)~7)}。その際、学習用データには偏りが無い方が望ましいと考え、GA プログラムを利用して触媒組成をランダムに決定し、調製・活性測定した結果を学習に用いている。独立パラメーター六つのケース (Cu-Zn-Al-Cr-B-Zr-Ga 酸化物触媒の組成最適化などの 7 成分系の触媒) では、触媒組成を 5% 刻みで変更した場合には 23 万通りの組合せがあるが、GA により最適組成を探索した場合には 30 世代程度で、反応条件に適応した触媒を見い出している⁶⁾。人口を 95 とすると、実験数は 95×30 世代で 2850 であり、23 万に比べると少ない実験数で有効な探索を行ったといえるが、さらに第一世代のランダムな組成とその活性を用いて NN を学習させ、その NN 上で GA を用いて最適化を進めるならば、必要な実験数は 95 ということになる。NN 中の最高値を活性包絡面法で探索した場合⁷⁾ も必要なデータ数は同じである (Fig. 1)。

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

Fig. 1 Number of Experiments

この手法の問題点は、学習に必要なデータ数が多くなることである。たとえば、独立パラメーター六つのケースでは 94 組のデータでも必ずしも十分ではない⁶⁾。そのため、最適組成における活性の予想値と実験値の差が大きく、高精度な予想のために NN の再学習が必要となる場合もある。活性に関係するパ

* To whom correspondence should be addressed.

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

Table 1 Catalyst Composition in Orthogonal Array

(a) Composition level [mol%]							
level	Cu	Zn	Al	Cr	B	Zr	Ga
1st	40	10	0	0	0	0	0
2nd	50	20	10	5	5	5	5
3rd	60	30	20	10	10	10	10

(b) Catalyst composition [mol%] and <i>STY</i> [g/kg/h]								
No.	Cu	Zn	Al	Cr	B	Zr	Ga	<i>STY</i>
1	66.67	11.11	0.00	11.11	5.56	5.56	0.00	304
2	57.14	19.05	9.52	0.00	4.76	0.00	9.52	454
3	55.56	22.22	0.00	5.56	5.56	5.56	5.56	321
4	54.55	27.27	9.09	0.00	0.00	4.55	4.55	457
5	54.55	9.09	18.18	4.55	9.09	0.00	4.55	440
6	52.63	31.58	0.00	5.26	0.00	0.00	10.53	292
7	52.63	10.53	10.53	10.53	0.00	10.53	5.26	258
8	52.17	17.39	17.39	4.35	0.00	8.70	0.00	417
9	50.00	20.00	10.00	10.00	10.00	0.00	0.00	277
10	47.62	9.52	19.05	0.00	9.52	4.76	9.52	468
11	47.06	23.53	0.00	0.00	11.76	11.76	5.88	441
12	46.15	23.08	0.00	7.69	7.69	7.69	7.69	248
13	44.44	11.11	11.11	5.56	5.56	11.11	11.11	255
14	43.48	17.39	17.39	8.70	0.00	4.35	8.70	259
15	40.00	30.00	10.00	5.00	10.00	5.00	0.00	337
16	38.10	28.57	19.05	0.00	4.76	9.52	0.00	403
17	36.36	27.27	18.18	9.09	4.55	0.00	4.55	171
18	80.00	20.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	140
19	45.86	9.02	19.55	0.00	18.80	5.26	1.50	387
20	46.32	32.35	1.47	0.74	6.62	4.41	8.09	297
21	40.15	26.28	10.95	3.65	9.49	8.76	0.73	215
22	35.06	13.64	18.83	5.84	11.69	14.94	0.00	199
23	34.66	28.41	11.93	2.27	8.52	14.20	0.00	196
24	28.57	29.03	8.29	0.00	13.36	10.60	10.14	193
25	50.00	16.94	7.26	5.65	2.42	14.52	3.23	191
26	27.97	22.88	24.58	3.39	5.08	7.63	8.47	189
27	34.25	28.73	10.50	5.52	8.29	1.10	11.60	179
28	36.42	19.75	1.85	1.85	16.05	4.94	19.14	163

ラメーターがあらかじめはっきりしており、それらのパラメーターの重要度を明らかにする場合には実験計画法（DOE）の直交表を用いる手法が有効と考えられる。各パラメーターの取りうる値を数水準に定め、それらの影響度が明らかになるように各パラメーターを配置して実験するものである⁸⁾。本研究では学習用データの組成を実験計画法により決定し、7成分のCu-Zn-Al-Cr-B-Zr-Ga 酸化物触媒の最適化を試みた。

2. 実 験

触媒はシュウ酸エタノール法により調製した⁴⁾⁵⁾。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で96ウェルマイクロプレートに分注し、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共沈させた。遠心分離、エタノール洗浄を繰り返した後に減圧乾燥、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¹⁾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、アルミニウム製プレートに設置し、高圧 HTS 反応器に入れた。反応ガス（H₂/CO/CO₂/

N₂ = 60/30/5/5）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、呈色反応により定量した⁹⁾。

学習用の触媒組成はタグチメソッドにおけるL₁₈直交表により決定した⁸⁾。Table 1(a)に各組成の水準を、Table 1(b)に組成を示す（No.1～18）。L₁₈で割り振られる各水準の合計が100となるように換算してTable 1(b)を得た。また、各種のNNの評価用にランダムに決定した組成とその活性も用意した（No.19～28）。

種々のNNの構築にはSTATISTICA Neural NetworksTM 6.0（統計ソフトジャパン）を使用した。いずれも入力層に触媒組成のモル分率を入力し、出力層のノード数は1として*STY*（g/kg/h）を出力した。NNとしては隠れ層の数が2層および3層のバックプロパゲーションネットワーク（BPN）と、ラジアル基底関数ネットワーク（RBFN）を用いた。構成は（入力層のノード数）-（中間層第1層のノード数）-（あれば中間層第2層のノード数）-（出力層のノード数）という形式で括弧内に示し

The composition was determined by L_{18} DOE.

Fig. 2 Data for Training of Neural Network

た。また、計算上の細かな差異については **Table 2** の脚注に示し、NN を区別する必要がある時は表中の Entry No. を括弧で示した。

学習済み NN の最高値は網羅計算により求めた⁷⁾。まず、適当な刻み幅で触媒の各組成の組合せを全て決定し、次に全ての組合せに対する STY を NN により計算する。この結果を二つのパラメーター (Cu, Zn の組成等) が一致するものにグループ分けし、その中の最高 STY の点を選んでこの二つのパラメーターに対してプロットすることで、NN の持つ最高点が速やかに求まる。

3. 結果と考察

Table 1(b) の組成を仕込み比として触媒を調製し、HTS にて測定した STY を **Table 1(b)** ならびに **Fig. 2** に示す。**Fig. 2** 中、others とあるのは Cu, Zn 以外の組成の合計に対応する。また、ランダムな 94 個のデータに基づき RBFN で作成した活性マップを **Fig. 3** に示す。本マップによる最高活性を示す組成は、 $Cu_{0.47}Zn_{0.12}Al_{0.16}B_{0.21}Zr_{0.03}Ga_{0.01}O_{1.18}$ で、その予想活性は 423 g/kg/h である。本 NN の示す STY について実験的な検証は行っていないが、94 という多くのデータから構築された NN であることから、基準の NN とした。

次に、**Fig. 2** の 18 個のデータを用いて各種の NN の学習を進め、その結果に基づき、Cu が 25% から 80% の範囲で活性包絡面⁷⁾を描いた。この範囲では、5% 刻みで組成を変えると 54,180 通りの組合せとなる。**Figs. 4~6** にそれらの NN の活性のマップを示す。

Fig. 4 に示す RBFN により得られた活性の等高線図は **Fig. 3** とほぼ同じ傾向を示しているが、やはり学習用データ数が不足しているために、最高値を示す Cu の割合が高めとなっており、**Fig. 3** の RBFN を代替することはできないと考えられる。

Fig. 5 には隠れ層の数が異なる二種類の BPN を示す。いずれも Zn が 0 mol% に最高値があり、適切なマップは得られなかった。

種々の NN の学習のあとでは最も優れたもののみ利用し、残

Maximum point is shown by ▲.

Fig. 3 Activity Envelope of Cu-Zn-Al-Cr-B-Ga-Zr Oxide Catalyst by RBFN from 94 Random Datasets

Maximum points are shown by ▲.

Fig. 4 Activity Envelope of Cu-Zn-Al-Cr-B-Ga-Zr Oxide Catalyst by RBFN from DOE Data

りは使わないのが通常であるが、類似した性能のネットワークからの出力を平均して利用したり、加重平均したりする試みも報告されている⁹⁾。これにより精度の高いネットワークが得られることがある。ここでは、Ensemble5 として、BPN (5-7-1), BPN (5-9-1), BPN (6-6-1), BPN (6-12-1), BPN (7-20-7-1), という構成の五つの BPN を組み合わせて用いた。**Fig. 6** に活性のマップを示す。**Fig. 3** に示す 94 センターの RBFN に類似した結果が得られていることが確認されたため、1% 刻みで最高値を求めた (**Fig. 6** 中▲)。

Table 2 に以上の NN の比較を示す。単独の NN に比べて Ensemble5 (No.6) では評価用データの推定誤差を 1/10 にまで低減でき、1% 刻みで細かく最高値付近を再計算した Ensemble5 (No.7) の最高 STY もその触媒組成も 94 個のデータから得ら

(a) 7-19-1, (b) 7-30-7-1. Each maximum point is shown by ▲.

Fig. 5 Activity Envelope of Cu-Zn-Al-Cr-B-Ga-Zr Oxide Catalyst by BPN from DOE Data

れたもの RBFN (7-94-1) (No.1) と類似したものとなった。

これらの結果から、少ない数でも適切に配置されたデータであれば適切な NN が得られ、94 データで学習した RBFN に匹敵する結果が得られると考えられる。

ここで、RBFN (7-94-1) (No.1), Ensemble5 (No.7) の両者の組成で大きく異なる点は後者における B の減少と Cr の存在である。これは、DOE の B の水準を Table 1 に示すように 0, 5, 10% としたためであると考えられる。そこで、RBFN (7-94-1) で B の組成を 10 mol% 以下に制限してマップを描くと

Maximum point is shown by ▲.

Fig. 6 Activity Envelope of Cu-Zn-Al-Cr-B-Ga-Zr Oxide Catalyst by Ensemble5 from DOE Data

Fig. 7 のようになり、最高値を示す組成が若干変化した。さらに 1% 刻みで詳細に検討したところ、Table 2 の RBFN (7-94-1) (No.2) のようになった。

B の含有量を制限することにより活性の最高値が若干低下し、その組成に Cr が 4 mol% 含まれており、その他の組成も Ensemble5 (No.7) と極めて類似したものとなった。このように、DOE における水準はある程度慎重に決定する必要がある。また、これらの結果は、Cr フリーの触媒を調製するためには B の含有量を増やせばよいことを示唆しているとも考えられるが、この点については実験的な裏付けが必要である。

実験計画法で効率良く組成を決定したデータを NN の学習に用いることにより、少ない実験数で組成の最適化が可能ことが示された。HTS により、多くの触媒の評価を迅速に行って得られる大量のデータから最適化を進める方が精度の高い予想が可能であることは言を待たないが、そのような HTS が困難な反応系（たとえば高温高压の反応）でもある程度、多パラメータの最適化が可能になったといえる。

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」

Table 2 Comparison of Activity of Optimized Catalysts

No.	Method	Catalyst							STY ^{a)}
		Cu	Zn	Al	Cr	B	Zr	Ga	
1	RBFN 7-94-1 ^{b)}	0.47	0.12	0.16	0.00	0.21	0.03	0.01	423
2	RBFN 7-94-1 ^{b,c)}	0.52	0.20	0.10	0.04	0.05	0.04	0.05	416
3	RBFN 7-18-1	0.55	0.15	0.15	0.00	0.05	0.05	0.05	519
4	BPN 7-19-1	0.50	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	499
5	BPN 7-30-7-1	0.50	0.00	0.30	0.00	0.15	0.00	0.05	363
6	Ensemble5	0.50	0.15	0.20	0.00	0.05	0.05	0.05	408
7	Ensemble5 ^{b)}	0.48	0.17	0.19	0.03	0.04	0.04	0.05	415

a) STY [g/kg/h]. b) with 1% resolution. c) B content is limited to less than 10 mol%.

Content of B is limited to below 10 mol%. Maximum points are shown by ▲.

Fig. 7 Activity Envelope of Cu-Zn-Al-Cr-B-Ga-Zr Oxide Catalyst by RBFN from 94 Datasets

(JSPS-RFTF98P01001) によっている。

References

- 1) Omata, K., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **43**, (4), 317 (2000).
- 2) Omata, K., Umegaki, T., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (5), 327 (2001).
- 3) Omata, K., Umegaki, T., Watanabe, Y., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (3), 192 (2002).
- 4) Umegaki, T., Omata, K., Ishiguro, G., Watanabe, Y., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (3), 181 (2003).
- 5) Omata, K., Umegaki, T., Watanabe, Y., Nukui, N., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (3), 189 (2003).
- 6) Omata, K., Watanabe, Y., Umegaki, T., Hashimoto, M., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (5), 328 (2003).
- 7) Omata, K., Hashimoto, M., Watanabe, Y., Umegaki, T., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (6), 383 (2003).
- 8) Hirose, K., Ueda, T., "Introduction to Taguchi Method Analysis," Doyukan, Tokyo (2003).
広瀬健一, 上田太一郎, "タグチメソッド解析法入門," 同友館, 東京 (2003).
- 9) Cundari, T. R., Deng, J., Zhao, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5475 (2001).

要 旨

実験計画法に基づいて学習したニューラルネットワーク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, 渡辺 裕輔, 橋本 正彦, 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

ニューラルネットワーク (NN) による活性のマッピングを用いてメタノール合成用 Cu-Zn 酸化物触媒の高活性化を試みた。従来, NN の学習用データは, ランダムに決定した触媒組成を用いて 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 (HTS) 反応装置にて測定していた。しかし, パラメーターが増えると 95 組のデータでも最適値周辺のデータはまばらであり, 高精度な予想には必ずしも十分で

はない。本研究では実験計画法を用いて学習用データの組成を決定し, HTS による測定結果と合わせて種々の NN を構築した。その後, 活性包絡曲面法により最高点を求め, それらの優劣を決定した。ランダムに組成を決定した場合に比べ少ない実験数で同等の最適化が可能であり, 実験計画法と NN の組合せが有効なことが示された。