

## [Regular Paper]

# Design of Cu-Zn-Al-Sc Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Using Genetic Algorithm Based on Radial Basis Function Network as the Evaluation Function

Kohji OMATA\*, Tetsuo UMEGAKI, Yuhsuke WATANABE, Noritoshi NUKUI, 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)

Optimization of catalyst composition using a genetic algorithm (GA) is intended to increase the activity in a series of repetitive steps consisting of determination of the composition, catalyst preparation, activity test and feedback to the program. The laborious steps of catalyst preparation and activity test can be replaced by calculation provided that a radial basis function network (RBFN) trained using experimental results is used to evaluate the fitness of the catalyst code.

Optimization of the Cu/Zn/Al/Sc ratio of mixed oxide catalyst for methanol synthesis from syngas was simulated. In the simulation, activity was calculated by equations fitted to some experimental results to evaluate the fitness for use in the genetic algorithm program. Data of catalyst composition for input and the STY for output totalling 69-92 points were necessary for successful mapping of the catalytic activity. The network then was trained using 92 experimental results. The highest activity of the catalyst optimized by GA and RBFN was higher than that optimized by GA only. The combination of catalyst design by genetic algorithm and the activity evaluation by RBFN is promising for highly efficient catalyst screening.

**Keywords**

Combinatorial chemistry, High throughput screening, Genetic algorithm, Neural network, Radial basis function, Methanol synthesis

**1. 緒 言****1.1. 触媒スクリーニング**

近年、医薬品の開発等で注目されているコンビナトリアルケミストリーとハイスループットスクリーニング (HTS) が、材料開発や固体触媒の開発の分野でも用いられるようになり、新規な触媒の発見にこれらの手法が有効であることが示されている<sup>1)</sup>。HTS の利用方法には、広範な物質群を網羅的に調製し、その性質をチェックして有望な材料の手がかりを得る 1 次スクリーニングと、ある程度有望な候補に絞り込んで、成分の組合せや組成の最適化を行う 2 次スクリーニングがある。前者における性質のチェックは厳密性よりも迅速性が重視されるが、後者では厳密な性質を測定することが、より重視される。しかし、後者においても、スクリーニングにかかる成分が増え、組成もきめ細かく最適化する場合には迅速性も依然重要である。たとえば、4 成分、10% 刻みで組成を変えた時には 300 通り程度の組合せであるが、8 成分、5% 刻みでは 88 万通りにもなり<sup>2)</sup>、全て網羅することは困難なことから何らかの合理的な探索法が必要となる。

筆者らはこのようなスクリーニングの効率化・迅速化のため

に遺伝的アルゴリズム (GA) を用い、メタノール合成用 Cu-Zn-Al 酸化物触媒<sup>2)</sup> ならびに Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒<sup>3)</sup> の組成最適化に適用した例を報告した。Fig. 1 (a) に示すように、触媒を遺伝子に見立て、GA で指定された組成の触媒を自動分注機を用いて調製し (Automated Preparation)、高圧 HTS 反応器においてパラレルに活性評価する (HTS)。その活性が個々の遺伝子 (= 触媒) の適合度 (Fitness of Gene) であるが、その

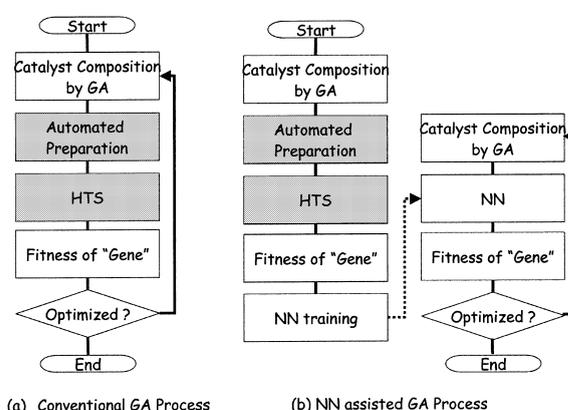


Fig. 1 Catalyst Optimization Using GA and NN

\* To whom correspondence should be addressed.

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

適合度が十分高ければ終了し、そうでなければ生物の進化のように淘汰(とうた)、交差、突然変異により次世代の遺伝子を決定し実験を繰り返す。

この手法で、さらに効率を向上させるには、一世代の人口を増やし、迅速に世代交代を重ねなくてはならないが、**Fig. 1 (a)**の最適化フロー中、触媒調製、活性試験を自動化/パラレル化してはいるものの、やはりこれらのステップに多大の労力と時間が必要であり、最適化の進行速度の向上には限界がある。そこでCu-Zn-Al酸化物触媒の適合度評価にニューラルネットワーク(NN)を用いる手法についてシミュレーションにより検討し、NNがGAプログラムにおいて遺伝子の適合度を評価する評価関数として利用可能なことを報告した<sup>4)</sup>。この手法では**Fig. 1 (b)**のように、あらかじめランダムな組成の触媒について触媒調製、活性試験を済ませておき、その結果でNNの学習を行うためにこれらの時間のかかるステップがフロー中のループから外れている。このため、(i)最適化が終了するまでの時間が短縮されるだけでなく、(ii)**Fig. 1 (a)**で収束までに必要な世代交代に含まれる実験数に比べてNNの学習に必要な実験数が大幅に少ない可能性がある、(iii)触媒最適化のパラメーターに調製時の因子、たとえば焼成温度が含まれる場合、まとめて処理することで調製の手間が軽減される、などの点で最適化を効率良く進めることが可能となる。また、(iv)計算だけで最適化を進めることができるので、GAのパラメーターも容易に変更でき、それによって進化の速度を向上させることも可能である。

本研究では触媒系をCu-Zn-Al-Scの4成分系へ拡張するとともに、ニューラルネットワークをGAの評価関数として用い、トータルの実験数などの観点から、GAを単独で用いた場合<sup>3)</sup>と比較した得失についてシミュレーションにより検討するとともに、実際の実験により測定した活性をニューラルネットワークの学習に用いた結果について報告する。

## 1.2. 遺伝的アルゴリズムとニューラルネットワーク

遺伝的アルゴリズム(GA)では通常、2進数で遺伝子を表示するが、特定の遺伝子座が特定の機能を担っている訳ではなく、この2進数を現実のものへ対応させる規則がプログラムで表現でき、その結果、その遺伝子の環境への適応度(=評価値)が一意に決まりさえすればよい。実際の進化において、世代を重ねる毎に優れた形質を発現する遺伝子の数が増えて行くように、この2進数も世代交代ごとに組成を徐々に変えつつ、評価値の高いものの割合が増加していく。GAの特徴は、(i)他の最適化法が適用できないような場合でも、局所解に陥ることなく最適解もしくは準最適解を見い出せる点にあるが、それ以外にも、(ii)探索対象に関する予備知識が不要で評価値だけ与えれば良い、(iii)触媒組成だけでなく前駆体の焼成温度等のパラメーターを組み込むことも可能であるなど、目的に応じた触媒の最適化に適した特徴も合わせ持っている。その一方、(iv)交差確率や突然変異確率などのパラメーターを定めるための一般的な指針がなく、また(v)実際の進化と同様、最適化の進行が遅いなどの欠点を有しており、触媒の最適化に用いる場合、その活性評価を迅速に進める工夫が必須である。本研究では、ニューラルネットワーク(NN)による活性評価を試みた。

ところで、NNは学習パラダイム(教師付き学習か、教師なし学習か、強化型学習か)、トポロジー(フィードフォワードか、リカレントか)、学習アルゴリズム(バックプロパゲーションか、自己組織化か)という観点から様々に分類される<sup>5)</sup>。最も広く使われているのは、フィードフォワードトポロジー、教師付き学習およびバックプロパゲーション学習アルゴリズムを用いるバックプロパゲーションネットワーク(BPN)であり、筆者らも前報<sup>4)</sup>ではBPNを用いた。しかし、BPNには、(i)学習過程で局所解に陥る危険があり、特に(ii)実験結果を学習データに用いる場合、入力値の誤差が大きい時には特に過学習に陥りやすく、学習が収束しないことがある、また(iii)中間層の数やノードの数などのいわゆるネットワークの構成に関するパラメーターの決定法に決め手はなく試行錯誤的な検討を要するなどの問題がある。前報では触媒の活性を触媒組成の関数として数式でシミュレートしていたため、活性の誤差は0であった。そのために上記の(ii)の問題が顕在化しなかったものと思われる。一方、本研究で、BPNを用いて検討したところ中間層の数やノードの数を様々に変えても適当なBPNが得られなかった。

上記のBPNの持つ(i)~(iii)の問題点はラジアル基底関数ネットワーク(Radial Basis Function Network, RBFN)<sup>5)6)</sup>を用いることである程度克服されることが期待される。RBFNは教師付き学習で訓練されるフィードフォワードトポロジーのネットワークであるが、通常、ペーシス関数と呼ばれる関数の単一隠れ層ユニットと入力層、出力層で形成される。また、これは(i)学習後の計算の速度が遅いという欠点がある一方で、(ii)汎化能力はBPNに匹敵する、(iii)試行錯誤的に決めなくてはならないパラメーターが少ない、(iv)学習時間が短い、(v)学習用のデータの誤差に強く、過学習にならないといった特徴をもっており、GAにおける評価関数として適していると期待される。

## 2. 実験

### 2.1. シミュレーション

最適化の進行をチェックするためには、最適組成、最高値ともに既知である必要があるため、メタノール合成活性(STY)は計算で定めた<sup>7)</sup>。各触媒の組成から、 $x = \text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Zn})$ 、 $y = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Sc})$ 、 $z = (\text{Cu} + \text{Zn})/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Al} + \text{Sc})$ とし、次のEq.(1)で $STY_{\text{calc}}(\text{g-MeOH}/\text{kg-cat./h})$ を定義した。

$$STY_{\text{calc}} = \{2.3 \times x \times (1.32 - x)\} \times \{2 \times y \times (1 - y) + 1.5\} \times \{247 \times z \times (1.8 - z)\} \quad (1)$$

これらは、(i)Cu、Zn二成分ではCu/Zn = 2/1で活性が最大となる、(ii)Cu = 0のとき活性は0である、(iii)4成分系で $(\text{Cu} + \text{Zn})/(\text{Al} + \text{Sc}) = 9/1$ と固定したときには、 $\text{Cu}_{0.60}\text{Zn}_{0.30}\text{Al}_{0.05}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{1.05}$ が最高活性を示す<sup>3)</sup>という実験事実に基づいている。Eq.(1)の $STY_{\text{calc}}$ は $x = 0.6$ 、 $y = 0.5$ 、 $z = 0.9$ 、つまり $\text{Cu}_{0.60}\text{Zn}_{0.30}\text{Al}_{0.05}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{1.05}$ のときに最大値400をとり、またこの点の周辺で比較的緩やかに変化する。

GAプログラムは自作のものを用いた<sup>2)</sup>。アルゴリズムとして、いわゆる「単純遺伝的アルゴリズム」を採用し、選択はルーレット選択、交差は一点のみ、一世代の触媒は23個とした。RBFNの構築にはNeural Connection (SPSS Inc.)を用い、CPU

Table 1 Data for Neural Network Training

No.	Cu/(Cu + Zn)	Al/(Al + Sc)	(Cu + Zn)/all <sup>(a)</sup>	STY <sub>calc</sub> <sup>(b)</sup>	STY <sub>exp</sub> <sup>(c)</sup>
1	0.963	0.322	0.398	210.8	65.8
2	0.797	0.917	0.584	277.4	306.3
3	0.722	0.471	0.508	321.0	200.7
4	0.256	0.000	0.488	148.4	66.7
5	0.498	0.495	0.501	302.0	150.7
6	0.244	0.168	0.396	147.2	59.4
7	0.018	0.347	0.609	18.7	18.8
8	0.299	0.173	0.630	228.1	111.3
9	0.492	0.385	0.823	366.3	222.7
10	0.676	0.613	0.416	280.7	190.4
11	0.143	0.701	0.220	63.5	68.1
12	0.316	0.515	0.480	228.1	128.4
13	0.587	0.372	0.777	381.4	248.9
14	0.897	0.380	0.425	247.8	146.7
15	0.073	0.856	0.482	57.4	77.9
16	0.652	0.534	0.136	111.7	47.0
17	0.328	0.178	0.735	258.8	158.7
18	0.795	0.468	0.484	300.8	203.1
19	0.139	0.288	0.418	102.8	55.5
20	0.257	0.886	0.652	197.1	201.3
21	0.485	0.545	0.756	361.6	249.7
22	0.403	0.398	0.661	312.2	193.7
23	0.697	0.278	0.647	349.1	255.5
24	0.879	0.237	0.620	299.2	193.5
25	0.727	0.519	0.266	199.6	32.3
26	0.849	0.483	0.185	135.2	22.2
27	0.667	0.814	0.224	157.0	53.7
28	0.603	0.196	0.597	319.4	156.1
29	0.121	0.837	0.403	81.8	180.7
30	0.792	0.412	0.362	244.6	80.5
31	0.544	0.935	0.577	273.7	234.7
32	0.484	0.114	0.697	300.0	150.3
33	0.585	0.866	0.667	319.0	233.0
34	0.520	0.496	0.496	305.1	168.5
35	0.427	0.422	0.830	346.1	103.5
36	0.524	0.532	0.744	371.1	235.4
37	0.826	0.580	0.170	127.6	62.2
38	0.425	0.514	0.465	267.8	131.0
39	0.322	0.606	0.518	239.1	126.4
40	0.436	0.552	0.503	284.3	156.4
41	0.462	0.352	0.487	281.3	120.2
42	0.315	0.660	0.684	266.8	175.5
43	0.496	0.172	0.717	321.1	198.2
44	0.415	0.246	0.258	158.3	49.9
45	0.592	0.411	0.402	272.2	110.4
46	0.713	0.502	0.430	289.3	157.9
47	0.070	0.652	0.415	55.7	15.5
48	0.088	0.545	0.336	60.4	12.7
49	0.516	0.333	0.374	243.8	74.8
50	0.811	0.942	0.301	169.9	90.8
51	0.593	0.317	0.624	346.5	175.3
52	0.748	0.108	0.453	250.4	140.0
53	0.444	0.438	0.403	247.4	90.7
54	0.859	0.500	0.497	290.8	149.0
55	0.818	0.681	0.533	303.9	200.2
56	0.706	0.580	0.522	325.5	214.7
57	0.859	0.708	0.318	202.5	100.8
58	0.489	0.750	0.983	346.9	251.0
59	0.790	0.613	0.456	287.2	162.5
60	0.085	0.650	0.398	64.9	38.3

(continued on next page)

(continued from previous page)

No.	Cu/(Cu + Zn)	Al/(Al + Sc)	(Cu + Zn)/all <sup>a)</sup>	STY <sub>calc</sub> <sup>b)</sup>	STY <sub>exp</sub> <sup>c)</sup>
61	0.672	0.112	0.323	200.2	97.2
62	0.811	0.220	0.208	142.7	55.5
63	0.831	0.510	0.363	240.4	132.3
64	0.883	0.882	0.883	302.5	301.9
65	0.800	0.737	0.457	273.3	181.8
66	0.427	0.552	0.332	210.3	218.7
67	0.531	0.129	0.613	297.8	158.6
68	0.194	0.537	0.409	140.8	64.3
69	0.194	0.257	0.431	137.6	55.6
70	0.648	0.300	0.252	185.1	72.3
71	0.604	1.000	0.923	297.7	265.7
72	0.190	0.465	0.357	125.3	29.2
73	0.556	0.456	0.630	354.1	180.6
74	0.505	0.503	0.549	320.3	166.3
75	0.443	0.669	0.580	302.7	150.6
76	0.305	0.193	0.466	197.6	52.4
77	0.676	0.540	0.466	306.1	187.0
78	0.752	0.225	0.793	357.5	237.5
79	0.485	0.340	0.594	320.5	91.6
80	0.815	0.519	0.391	257.1	130.4
81	0.306	0.512	0.561	244.7	53.1
82	0.378	0.758	0.224	133.2	76.7
83	0.230	0.103	0.454	146.3	61.6
84	0.253	0.972	0.818	191.1	98.2
85	0.365	0.180	0.558	245.7	93.4
86	0.360	0.121	0.550	230.7	94.7
87	0.637	0.913	0.798	327.1	274.5
88	0.472	0.622	0.425	261.2	138.8
89	0.322	0.333	0.363	184.5	36.7
90	0.127	0.726	0.600	117.3	35.1
91	0.685	0.357	0.498	313.1	172.6
92	0.194	0.378	0.557	168.6	51.2

a) (Cu + Zn)/(Cu + Zn + Al + Sc).

b) calculated by Eq. (1).

c) measured in HTS reactor<sup>8)</sup>.

に Crusoe™ プロセッサ (600 MHz) を備えた Windows 2000 パーソナルコンピュータで計算した。入力層のノード数は 3 とし、Cu/(Cu + Zn), (Cu/Zn)/(Cu + Zn + Al + Sc), Al/(Al + Sc) を入力し、STY を出力とした。ネットワークの中間層は 1 層で、RBF としてスプライン関数を用いた。92 組のデータを用いて学習した際、関数の中心数が初期値の 20 から 70 まで増加したところで収束した。そこで、69 組以下の場合には関数の中心数を学習データ数と等しく設定した。

## 2.2. 触媒調製および活性試験

触媒はシュウ酸エタノール法により既報の手順に従って調製した<sup>3)</sup>。反応に先立ち反応ガス (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/Ar = 60/30/5/5) 中、523 K まで昇温・還元した。反応 (523 K, 1 MPa) には高圧 HTS 反応装置<sup>8)</sup>、または通常の固定床流通式反応装置を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 学習用データ数のシミュレーションによる検討

学習用のデータ数が多いほど Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒の活性を詳細に表現できるようになる一方、実験的な負担が大きくな

る。そこで、RBFN の学習用データ数とその結果得られる RBFN における最適組成の関係について検討した。学習用データの組成は、ランダムなものを得るために GA プログラムにより第一世代を 4 回計算し、全て異なる 92 組を得た。各々の活性 (STY<sub>calc</sub>) は Eq. (1) により求め、RBFN の学習には 23 組、46 組、69 組、92 組のデータを用いた (Table 1)。

学習済みの RBFN がマッピングする活性は学習に用いたデータの数により異なっており、当然最高活性も異なるものとなる。Table 2 に、学習に用いたデータ数と学習に要する時間、それにより得られるネットワークが示す活性の最高値を示す。独立したパラメーターが 3 個なので、この表に示した最高活性は Al/(Al + Sc) 比を少しずつ変化させ、各々の Al/(Al + Sc) 比で他の二つのパラメーターに対して活性を 2 次元にマッピングすることにより求めた。学習データは Eq. (1) により求めたものなので、STY<sub>calc</sub> の最高値 (400 g-MeOH/kg-cat/h) と最適組成 (Cu<sub>0.60</sub>Zn<sub>0.30</sub>Al<sub>0.05</sub>Sc<sub>0.05</sub>O<sub>1.05</sub>) は既知である。RBFN は BPN と同程度の汎化能力があるとされ<sup>6)</sup>、69 組のデータではほぼ正しい最適値を予想した。しかし、STY<sub>calc</sub> の形は単純な単峰性なので、もう少し複雑な関数型と考えられる実際の触媒の場合にはやは

Table 2 Effect of Number of Data Points on Neural Network Training

Data	Time <sup>a)</sup>	Catalyst	STY <sup>b)</sup>
23	0	Cu <sub>0.55</sub> Zn <sub>0.24</sub> Al <sub>0.10</sub> Sc <sub>0.10</sub> O <sub>1.10</sub>	395
46	0	Cu <sub>0.52</sub> Zn <sub>0.28</sub> Al <sub>0.10</sub> Sc <sub>0.10</sub> O <sub>1.10</sub>	393
69	0	Cu <sub>0.55</sub> Zn <sub>0.30</sub> Al <sub>0.08</sub> Sc <sub>0.08</sub> O <sub>1.08</sub>	400
92	5	Cu <sub>0.55</sub> Zn <sub>0.30</sub> Al <sub>0.08</sub> Sc <sub>0.08</sub> O <sub>1.08</sub>	397
— <sup>c)</sup>	—	Cu <sub>0.60</sub> Zn <sub>0.30</sub> Al <sub>0.05</sub> Sc <sub>0.05</sub> O <sub>1.05</sub>	400

a) time required for training (sec).

b) g-MeOH/kg-cat./h.

c) simulation.

り 92 組程度は必要であろう。また、RBFN では中間層のノードの数が多くなるため、学習後の RBFN を使った再計算の速度が遅いことが一般に欠点とされるが<sup>6)</sup>、最大 70 個程度のノード数では問題にはならなかった。パラメーターを試行錯誤により決定する必要がない、学習が極めて短時間で終了するという特徴とあわせて、RBFN は BPN よりも評価関数として適していると言える。

以上のように、満足すべき RBFN の構築に 92 組のデータが必要であるとすると、GA における 1 世代の人口は今回 23 なので、これは 4 世代分の実験数に相当する。したがって、NN を用いない GA プログラムにおいて、4 世代以内に最高値が得られるならば、NN を用いる必然性がないと考えられるかもしれない。しかも、これまでの GA プログラムを用いた実験およびシミュレーションを通して、4~5 世代目までに最高活性または準最高活性が現れないことはまれであった。しかし、ここで重要になるのが収束の判断であろう。結果的に最高値となる値が初期の世代で得られたとしても、そこで実験を終了することは困難であり、触媒組成がある程度収束している必要がある。評価値の場合とは逆に一般に 4~5 世代目までに十分に収束したと判断されるケースはあまりなく、特に未知の触媒について探索を進める場合には、遺伝子 (= 触媒) の多様性を保ち局所解に捕われないように、交差確率や突然変異確率を高めにする必要があるため、収束しにくくなる。したがって、最高活性と思われる値が得られても実験を繰り返す必要があるが、GA プログラムのみの場合では実験上の制約が大きく困難であるのに対し、RBFN を用いて活性を評価している場合、GA プログラム中に実験をするステップがなく評価を速やかに行えるため、十分な数の世代交代を行うことが可能である。また、GA は他の最適化手法に比べて収束が遅いという欠点があるが、RBFN を併用する手法では、RBFN の学習さえ済んでいれば、計算だけで最適化を進めることができるので、GA のパラメーターを種々変えて最適化を進めることでこれらの点についても容易に検討できる。次に、実際の実験データを用い RBFN の利用について検討した。

### 3.2. HTS による学習用データの測定と RBFN の学習

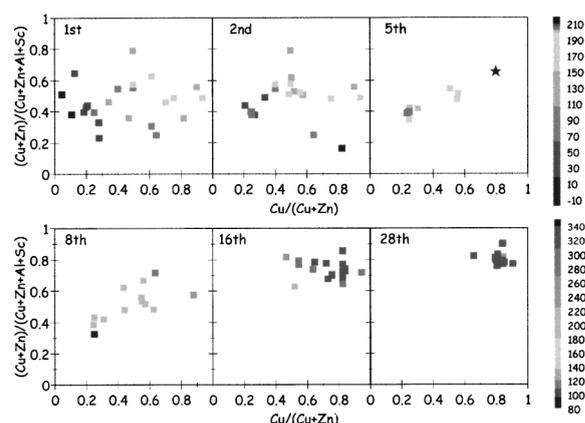
HTS を用いて実験的に測定した触媒の活性を Table 1 に STY<sub>exp</sub> として示す。触媒組成は STY<sub>calc</sub> と等しいが、STY<sub>calc</sub> は Eq. (1) により計算したものであり、STY<sub>exp</sub> は実際の反応による測定結果である。STY<sub>exp</sub> は STY<sub>calc</sub> に比べ、Cu/Zn 比が高いものの活性が高くなる傾向が現れている。このデータで学習させた

Table 3 Activity of Catalyst Optimized by Neural Network for Methanol Synthesis

Method	Catalyst	MAX <sub>calc</sub> <sup>a)</sup>	MAX <sub>exp</sub> <sup>a)</sup>
GA	Cu <sub>0.55</sub> Zn <sub>0.12</sub> Al <sub>0.29</sub> Sc <sub>0.05</sub> O <sub>1.17</sub> <sup>b)</sup>	—	360
RBFN	Cu <sub>0.63</sub> Zn <sub>0.16</sub> Al <sub>0.17</sub> Sc <sub>0.04</sub> O <sub>1.10</sub>	331	380

a) g-MeOH/kg-cat./h.

b) catalyst composition from ref. 3).

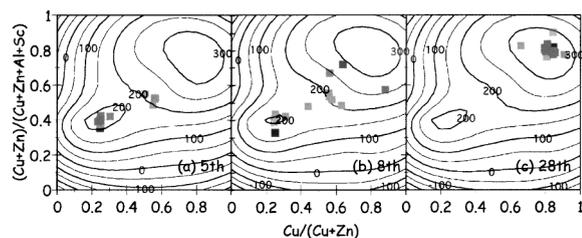


Catalyst compositions evaluated by GA on a neural network (□~■) and by GA only (★) are plotted.

Fig. 2 Convergence of Catalyst Composition Evaluated by GA on a Neural Network

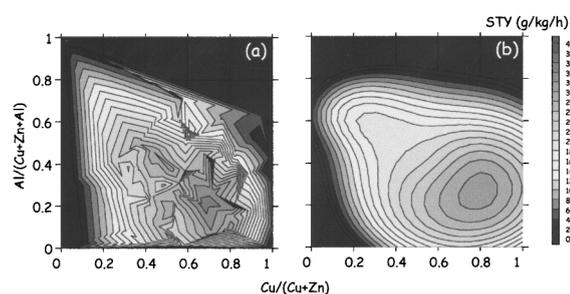
RBF の示す最高活性 (MAX<sub>calc</sub>) とそのときの触媒組成を Table 2 の場合と同様に求めた (Table 3)。実験結果を評価値として GA のみで最適化を進めた場合<sup>3)</sup> とほぼ似通った組成の触媒となったが、RBF による予想触媒の Cu 組成がやや高く、実測した STY(MAX<sub>exp</sub>) もやや高い結果となった。

先に、Cu-Zn-Al 酸化物触媒最適化のシミュレーションで報告したように、BPN を評価関数として GA プログラムで最適化を進めることが可能であり<sup>4)</sup>、当然 RBFN も GA のサブルーチンとして用いることができる。RBFN を評価関数として最適化を進めた場合の収束の様子を Fig. 2 に示す。28 世代目で、マッピングにより求めた Table 3 の最高活性を示す触媒、および GA のみで最適化を進めた場合とほぼ同じ触媒を見出している。このように、到達点には大きな違いはなかったが、そこへ到達するまでの様子は GA 単独で最適化したときとは、かなり異なっていた。実験のみで GA を進めた場合には 5 世代目ではほぼ収束し、高い活性を得たので、5 世代目の様子を比較する。RBFN を用いた場合にも、収束こそしているものの、その収束先の触媒組成は、Fig. 2 の 5th に★で示した GA 単独で最適化した触媒組成とは異なっており、活性も低い。さらに、最高値に達するには、23 世代分の計算を追加しなくてはならなかった。その間、分散度、活性の平均値ともに乱高下しており、時間的な負担が大きいこととあわせて、もし実験的に最適化を検討している場合には 5 世代における収束を最適値とみなしてしまい、28 世代分の実験を繰り返すことはなかったであろう。



Compositions of 23 catalysts (□~■) are plotted on the line.

Fig. 3 Genes of the 5th and 8th Generations at Local Maximum and of the 28th Generation at Global Maximum on the Contour Line of the Activity



(a) Experimental result by HTS reactor. (b) Estimated activity by RBFN.

Fig. 4 Activity of Cu-Zn-Al Oxide Catalyst

したがって、4世代分の実験から得られたRBFNにより活性評価を行う利点は明らかである。

実験のみの場合とRBFNを併用したときとで、収束に要する世代数が大きく異なる原因について検討した。Al/(Al+Sc)比を各世代で最高活性を与えた時の値に固定してマッピングを行ったところ (Fig. 3), 山の頂点からの尾根が発達し、Cu/(Cu+Zn)比, (Cu+Zn)/(Cu+Zn+Al+Sc)比が各々0.2, 0.4付近に高原が広がっており、実際の活性はシミュレーションに用いた関数 ( $STY_{calc}$ , Eq. (1)) のような単純な峰だけではないことが示された。Fig. 2に示した最適化の過程で、第5世代付近で活性向上が停滞したのは、この付近に遺伝子が捕らわれていた (Fig. 3 (b)) ためであろう。したがって、GAのみで最適化を進めた場合には、たまたま初期の世代のこの付近の遺伝子のAl/(Al+Sc)比が低かったため、この尾根に留まることなく遺伝子が最高点付近へ移動して少ない世代で最高値に到達したと考えられる。

一方、このRBFNにおいてSc=0と固定すると、Cu-Zn-Alの三成分触媒の活性が計算できる。Fig. 4 (a)にHTS反応器による84点の実験結果、Fig. 4 (b)にCu-Zn-Al-Sc酸化物触媒のRBFNからの推定値を示す。四成分のCu-Zn-Al-Sc酸化物触媒の92組の学習用データ (Table 1)には、Sc=0 (Al/(Al+Sc)=1)のデータは一組しかなくもかかわらず組成に対する活性のマッピングがほぼ正しく行えることが示された。これはRBFN

の汎化能力が十分であることを示している。

以上のように、RBFNは、(i) BPNと同様にGAプログラムにおける評価関数として用いることができ、その場合は(ii)学習が迅速に進む。しかも、(iii) 試行錯誤による決定が必要なパラメーターがほとんどなく、また(iv) 汎化能力も十分ある、などの利点を有することが確認された。GAには局所解に捕らわれにくいという特徴があるが、多峰性の空間で一度局所解に捕らわれると、そこからの脱出は、特に本研究のように一世代の人口が少ない場合には、やはり容易ではなく、数多くの世代交代が必要であろう。したがって、世代交代が容易に行えるというNNを併用するGAの利点は、対象が多峰性である場合に大きいと言える。

#### 4. 結 論

メタノール合成用Cu-Zn-Al-Sc酸化物触媒の組成最適化をニューラルネットの一種であるラジアル基底関数ネットワーク(RBFN)と遺伝的アルゴリズム(GA)を併用して進めた。RBFNは学習の過程で過学習に陥らないという特徴があるため、GAの評価関数として用いることによりGAの持つ種々の問題点の解消が期待された。まず、92種類の触媒組成をランダムに決定し、その触媒を自動分注器により調製し、高压HTS反応器を用いて活性を求めた。このデータを用いて学習させたRBFNはGAプログラムの評価関数のサブルーチンとして利用可能である。RBFNから導かれた最高活性を与える触媒組成に基づき触媒調製・活性試験を行い比較検討したところ、GA単独で最適化を進めた場合よりも活性が高いことが確認され、また上記のRBFNの有効性も確認された。これらの組合せは、触媒スクリーニングや最適化のための有効なツールと結論される。

#### 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) Omata, K., Umegaki, T., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (5), 327 (2001).
- 3) Umegaki, T., Omata, K., Watanabe, Y., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (3), 181 (2003).
- 4) Omata, K., Umegaki, T., Watanabe, Y., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (3), 192 (2002).
- 5) Bigus, J. P., "Data Mining with Neural Network," Nikkei BP, Tokyo (1997), p. 87.  
Bigus, J. P., "ニューラル・ネットワークによるデータマイニング," 日経BP社, 東京 (1997), p. 87.
- 6) Kecman, V., "Learning and Soft Computing," The MIT Press, (2001), p. 313.
- 7) Omata, K., Umegaki, T., Watanabe, Y., Yamada, M., *Fuel Chemistry Division Preprints*, **46**, (2), 408 (2001).
- 8) Omata, K., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **43**, (4), 317 (2000).

## 要 旨

ラジアル基底関数ネットワークを評価関数とする遺伝的アルゴリズムによる  
メタノール合成用 Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒の設計

小俣 光司, 梅垣 哲士, 渡辺 裕輔, 貫井 紀利, 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

遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm: GA) を用いる触媒組成の最適化では GA による触媒組成の指定, それに基づく触媒調製・活性評価, その結果の GA へのフィードバックを繰り返すことで触媒の改良を行う。あらかじめ活性評価を済ませ, そのデータによりニューラルネットワークの一種であるラジアル基底関数ネットワーク (RBFN) が任意の組成をもつ触媒の活性を表現できるように学習させれば, 上記の触媒調製・活性評価のステップを RBFN で代替することが可能になり, 実験上の負担・制約が軽減される可能性がある。メタノール合成用 Cu-Zn-Al-Sc 酸化物触媒の組成最適化について, まずシミュレ

ーションにより検討した。最高活性および最適触媒組成を与えることができる適当な RBFN を得るためには触媒のランダムな組成とその活性, 69~92 組のデータが必要であった。この結果に基づき, 実験的に求めた 92 個の実データを用いて再度 RBFN の学習を進めた。RBFN から導かれた最高活性を与える触媒組成に基づき触媒調製・活性試験を行い比較検討したところ, GA 単独で最適化を進めた場合よりも活性が高かった。これは, 触媒調製・活性評価のステップを RBFN で置き換えることにより効率的に最適化が進む可能性を示すものである。

.....