

参照触媒 30 年の総括

丹羽 幹

鳥取大学工学部 〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

誕生から今日まで、参照触媒の 30 年の活動をまとめた。はじめに、参照触媒がどのようにして組織化され、利用されてきたかを述べた。参照触媒の配布と利用実績の集積は、参照触媒委員会として最も重要な業務であり、触媒学会会員の研究活動にすくなく貢献してきた。キャラクタリゼーション技術の標準化および触媒調製に関する研究が参照触媒討論会の形で毎年行われてきており、その多くが論文誌に公開されている。また Asia Catalyst のような参照触媒を介する国際的な交流が行われた。

1. 歴史

同じ名前の触媒で同じ反応をやっているのに、人によって違う結果が出て困ることがある。最近はこの例が少なくなっているが、この背景には、キャラクタリゼーション技術の発達によって、正確に触媒と反応が理解できるようになりつつあることがある。少なくとも、初期の触媒学会においては、このような試料による結果の違いが大きな問題とされ、できれば共通の試料によってその差を確認し、理由を明らかにすべきであると誰しもが考えるところだった。ところが、こういう試みを個人ベースで実施することは、なかなかできないことだった。1969 年の夏に群馬県四万温泉で開かれた若手の会の主催する夏の学校では、非常に興味深い画期的な企画が実施された。そのころ東京大学の大学院博士課程学生であった松本英之氏が企画したことは、シリカアルミナを全国の大学や研究所に配布し、それぞれの得意な方法で酸性質や触媒活性を測定し、その結果を比較検討する討論会を行うというものだった。この試みは、若手の会員だけでなく触媒学会の通常の会員に対しても強い影響があり、その際の議論は貴重なものとして固体酸研究者の注目するところとなった¹⁾。このときの経験が、その後の参照触媒制度(1979)を生み出すきっかけとなっている。

2. 試料の配布と参照触媒利用の手引きの発行

参照触媒委員会(現在は部会)の最も重要な活動は、試料の配布と利用実績の集積である。当初は、地方ごとに適当に選ばれた複数の大学の研究室が試料の配布を担当していた。その後、試料の種類が増えたことなどにより、試料ごとに選ばれた担当者が配布を担当してきた。試料の配布に対して支払われた経費はほとんど郵送費だけであり、手間はボランティア活動に依存してきた。ただし、ゼオライト ZSM-5 だけはメーカーの希望によりこれとは異なる方法で配布された。試料は触媒メーカーに依頼して無償で提供されてきた。初期にはこのメーカー名を非公開としてきたが、その理由はメーカーを公表すると提供した会社の名前が先行し、参照触媒の名前が埋もれてしまうことを懸念したからである。しかしその後、試料を無償で提供してもらうことでもあり、また参照触媒という名称も十分な認知度をえたので、メーカー名を公表することになった。

試料の配布と並んでもう一つ重要な仕事は、利用実績の収

集である。その試料がどういう場合に使われ、どのような結果を与えたかを集めることは、非常に重要なデータの蓄積につながる。これを集積してデータベースとすれば、試料を受け取ると同時に、膨大な実施例をあらかじめ知ることができるというわけである。これらをソフトとハードとよび、参照触媒をもらうことはこの両方を一挙に手にすることに等しいと説明されてきた。実際、これが参照触媒の最大の特徴であり、このことをもって、参照触媒が日本の触媒学会だけが持つ他に例のないすばらしい固有の制度であると自負したい。

この利用実績の集積したものを、「参照触媒利用の手引き」として数年に一度発行しており、平成 16 年にだした第 4 版が最新のものである。この手引きは例年よく売れ、その収入は参照触媒委員会の活動費用として使われてきた。委員会の活動はこの収入だけで十分であったため、触媒学会からの収入はまったくない。それどころか、手引き販売費用の 25% を手数料として触媒学会に上納してきた。また、参照触媒を通じて、会員数増大にも一役かかってきた。参照触媒がほしければ、会員になってくださいと書いて、勧誘することがよくあったのである。実際、触媒学会の新会員勧誘のパンフレットには、会員になると参照触媒がもらえます、と書かれていた。このように、参照触媒部会は、触媒学会の経営に少なからず貢献してきた。

3. 参照触媒委員会の研究活動—参照触媒討論会

当初は新しい試料が追加されると、その試料の特徴を知るべく、それぞれ得意の方法でキャラクタリゼーションをおこない、それらをまとめて、試料の特徴を明らかにすることを目的とする討論会を開催してきた。その中で、特に重要な基礎的なキャラクタリゼーション技術を詳細に検討し、その標準化法を提案した。これらはいわばキャラクタリゼーションの学校であり、顕著な成果を上げたものがある。第 1 回(1980)から 14 回(1991)までがこれに該当する。

ひとりの研究者あるいは一つの研究室だけで検討するのと違い、大勢の研究者が参加することによって、いつもとは異質な研究が生まれ、参考になるものが多く含まれている。参照触媒という共通触媒を利用することによって、通常とは違うよさを実感した経験が何度もある。たとえば、アンモニア TPD によるゼオライト酸性質測定における脱離ピーク温度は触媒量 (W) / キャリヤー流速 (F) に依存し、TPD はア

表1 年表：事項，配布試料と討論会の開催

事項と配布試料	年	参照触媒討論会
共通触媒シリカアルミナ	1969	
WG 設置	1978	
参照触媒設置 アルミナ配布	1979	
シリカ，シリカアルミナ， ゼオライト Y，チタニア 配布	1980	アルミナ
	1981	担体効果
担持金属触媒配布	1982	金属表面積
Y，モルデナイト配布	1983	金属触媒
	1984	ゼオライト物性
ZSM-5 配布	1985	MgO
	1986	
	1987	ゼオライトの物性
利用の手引き(1)発行	1988	酸化チタン
	1989	ゼオライトの物性
	1990	
	1991	酸化チタン
	1992	
利用の手引き(2)発行	1993	
	1994	
科研，基盤研究取得	1995	担持金属酸化物の調製
Asia Catalyst 設置	1996	
科研，国際学術研究取得	1997	
利用の手引き(3)発行	1998	
	1999	
	2000	ゼオライトのイオン 交換，Pt/Al ₂ O ₃ 調製
	2001	
βゼオライト配布	2002	
	2003	
科研，基盤研究取得 利用の手引き(4)発行	2004	光触媒の調製，反応， 評価
	2005	
CeO ₂ 配布 科研，基盤研究取得	2006	SO ₄ /ZrO ₂ の調製
部会設置 Ti-MFI, SO ₄ /ZrO ₂ 配布	2007	CeO ₂

ンモニアの再吸着が自由に起こる条件で測定されていることが明確になった²⁾。これは、W/F を 100 倍程度かえると顕著になるが、一人でやっているとこれほど大きく測定条件を変えることは少なく、見逃しやすい。グループ研究では、装置や条件がおおきく異なり、広範囲の条件で測定したため、簡単にこの事実が明らかになった。

一方、参照触媒に対する批判もいくつか耳にしたが、その中の代表的なものは調製の研究に興味のある人々からのもので、参照触媒の調製履歴が明らかにされないで、触媒の性能と調製との関連がまったくわからなくなるというものであった。これに対しては、キャラクタリゼーション技術がはっきりしないと調製の研究もできないといっただけで済んだが、参照触媒をもちいて調製の研究をすればよいことに気づき、その後 15 回(1993)から 27 回 (2006)までの間長期にわたって、いろいろな触媒の調製法を研究することになった³⁾。たとえば、MoO₃/Al₂O₃ の系でモリブデンモノレイヤーを安定に作る条件として最終的に選ばれたものは、含浸液量を細孔容積の 4-5 倍以上用い、空気を流通しないで乾燥を行う方法である。これはよく論文などに書かれている Incipient wetness 法が実はあまり望ましくない方法であることを明らか

かにした研究である⁴⁾。調製法の研究を一人で行うとなると、手間と時間ばかりかかり、簡単に結論を得ることはむずかしく、こういうグループ研究は優れた一つの方法と感じている。もう一つ忘れてならないのは、これらのグループ研究では、会社の若い方が大変に積極的に参加され、重要な貢献をされたことである。社内の仕事を外に出すことはできないが、これなら自由にできるということで、大活躍された方が大勢おられた。重要なデータがそれらの企業内研究者によって提供されている。これも一つの参照触媒のメリットであるといわれてきた。

これらのプロジェクト研究における成果は重要な結論を含むものであり、論文として残されているものがおおい。なかには、著者数が 20 名をこえることがあり、論文の一枚目が著者名で埋め尽くされるような壮大なものがある。このうち、科学研究費基盤研究を申請し、認められたものが 3 件ある。これは大半の調製プロジェクト研究で、科研費申請が認められたことを意味する。

今後どのような方向に参照触媒がいくのか、それはこれからの研究者の考えることである。制度を継続すればこれを有効に利用することができる。使い方はいくらでもあり、大事に育ててもらいたいものである。

4. 参照触媒の国際化

よく外国人から参照触媒を使わせてもらえないかという依頼がある。むやみにこれに応じるわけにはいかないが、一部は認めてきた。これを制度化したものが Asia Catalyst (1996)とよぶもので、韓国、台湾、タイの三カ国の代表者に参照触媒アルミナ、ゼオライト、チタニアを送り、希望者に使ってもらった。これらの使用実績も報告されている。科学研究費(国際学術研究)を得て、これらの三カ国に代表が赴き、参照触媒の使用について合計 6 回のシンポジウムも開いた。しかし、この活動はその後不活発であり、今のところあまりめだつた成果がない。何か特定の目的があればよかつたと思われるが、そういうものが構築されないままである。

最近インドの National Chemical Laboratory からチタノシリケートの提供があり、これを参照触媒に採用したが、これは新しい形の国際交流である。

謝 辞

長年にわたって参照触媒委員会へ資金を提供し、活動をサポートしていただいた触媒工業協会と大倉理研に深く感謝します。

文 献

- 1) 松本英之，触媒，**11**, 220 (1969)
- 2) M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 3735 (1986)
- 3) 松本，岡本，薩摩，上野，片田，松橋，丹羽，触媒，**45**, 388 (2003)
- 4) Y. Okamoto *et al.*, *Appl. Catal., A: General*, **170**, 315, 329, 343, 359 (1988)