

## 《 解 説 》

## ゼオライトの世界20年を振り返って

板橋慶治

東ソー株式会社 南陽研究所

この20年間、新しいゼオライトの合成研究は世界的に非常に活発であり、特にハイシリカ、大孔径ゼオライトの合成研究が進んでいる。新たに合成されたゼオライト種は約100種類にものぼり、新しい合成法も種々提案されている。応用面においては、材料の進歩と機能の進化、および膜分離などの新しい用途展開が進んでいる。約20年間のゼオライトの研究と技術およびゼオライト製品の進歩と変遷を個人的経験も交えて概説する。

企業における研究・開発に携わって既に30年以上が過ぎた。この間に会社や勤務地が変わったが、ほんの数年間を除いてほとんどの期間をゼオライトに関わってきた。触媒用ハイシリカゼオライトの合成研究を私が始めたのは1980年である。また、ナポリで開催されたInternational Zeolite Association (IZA) 主催のゼオライト国際会議 (International Zeolite Conference, IZC) へ初めて参加したのもこの年である。ゼオライト学会の前身であるゼオライト研究会が結成される4年前である。研究会設立後のゼオライトニュースレター Vol.1, No.1 および No.4 の表紙裏に、私がもっと若い頃に合成したA型、X型ゼオライトのSEM写真が掲載されたことも思い出のひとつである。約20年前から現在までの合成ゼオライトに関連する研究と技術、工業材料の進展について身近に経験したことを交えて、振り返ってみたい。

## 1. IZCの思い出

ナポリで開催された前述の第5回IZCの発表会場はひとつであり、参加者全員が全ての発表を聴講できる規模であった。会場では、既に工業触媒として使用されていたZSM-5と、それを追いかけるようにして合成されたSilicaliteは同一物か否か、という熱

い議論が交されていたのが印象的であった。また、合成ゼオライト工業化25周年を記念して産業界のバイオニア、U.C.Cの代表であるFlanigen女史の講演、“Molecular Sieve Zeolite Technology – The First Twenty-Five Years”<sup>1)</sup>に感銘を受けたことを覚えている。

当時、Barrer教授とBreck博士は学会の2大巨頭であった。Barrer先生は英国紳士らしい威厳を保ちながらも、にこやかにカメラの撮影に応じてくれるような優しさが感じられた(図1)。一方、小柄な身体の中に自信と誇りが満ち溢れたBreck博士は近寄り難い雰囲気を漂わせていた。講演時の安易な質問に、“Proceedingsのxページに書いてあることを読め”という感じの回答にはまさに超大物の感があった。イスキア島へのエクスカージョンの船上、たまたまBreck博士の近くに居合せたので、“あなたの書かれた本<sup>2)</sup>でゼオライトの勉強をしています”と話しかけたら、“若い人はみんなそう言うよ”という返事が返ってきたただけで愛想がなかったけれども、私の夢と理想の人であった。学会から1ヶ月後、彼は交通事故により59歳の若さで帰らぬ人となった。いま手元にあるその教科書は、手垢と書き込み、擦り切れで、ボロボロになっている。

1986年の東京で開催された第7回IZCは、ゼオライトメーカーにとって最高の宣伝の場であった。会場である京王プラザホテルにスイートルームを確保して、技術交流と商談、懇親のため学会参加者に開放した。ソフトドリンク、アルコール、おつまみ、すしなどの無制限サービスをしたこともあって、夜

〒746-8501 山口県周南市開成町4560

東ソー(株)南陽研究所

e-mail: k\_ita@tosoh.co.jp

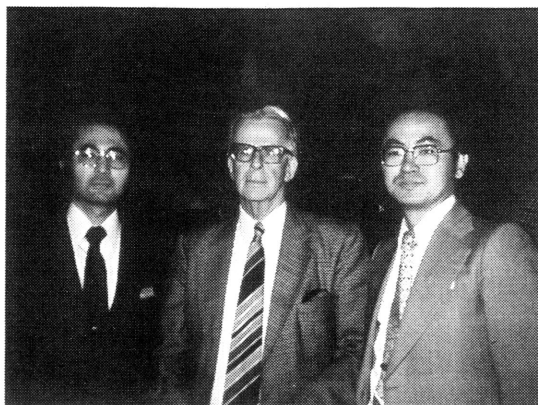


図1 Barrer先生と共に (5th IZC Receptionにて)。  
左は現広島工業大学教授 新田昌弘氏

ともなると千客万来、大混雑であった。毎晩のように現れて、歓談と夕食(?)を楽しんでいく海外からの参加者さえあった。Barrer先生が来られた時に、既に先生の著書の中でその可能性が指摘されていた“骨格酸素を窒素に置換したゼオライト<sup>3)</sup>”を是非合成してみたいと話したら、“もし合成できたら、君は何という名前をつけるかね?”と問われて、答に窮してしまった。この窒素置換ゼオライトの合成は、1994年第11回IZCで発表された<sup>4)</sup>。しかしながら、その後大きな進展はないようである。

東京でのIZCのpost-symposiumは、群馬大学の佐藤満雄先生が中心となり桐生で開催された。IZC終了の翌朝、新宿で高石哲男先生(現豊橋技術科学大学名誉教授)と私、そしてCatholic Univ. Leuven (Belgium)のProf. MortierとUniv. CambridgeのDr. Klinowskiが落ち合い、一緒に桐生へ行くことになった。4人連れて秋葉原の電気街で買い物をして浅草へ。昼食にてんぷらを食べて神谷バーで名物“電気ブラン”を飲み、赤い顔でフラフラになって東武線電車に乗り込んだ。ところが鈍行列車、何時間もかかって夕方やっと桐生にたどり着いた。この道中で、Prof. Mortierとすっかり意気投合してしまった。数年後、彼の研究室を訪問したとき、浅草のてんぷら屋でもらった浮世絵コースターが壁に貼ってあるのを見つけた。以来10数年、IZCで顔を合わせるたびに、“Keiji!”と叫んで握手をし、一緒に酒を飲むとこのときの珍道中を廻りの人にしゃべり出すのである。

表1 ゼオライト構造種数の変化

年	1978年	1987年	1992年	1996年	2001年	2003年2月
構造種数	38	64	85	98	133	139

表2 工業的に利用されているゼオライト

年	ゼオライト
1979	LTA(Linde A), FAU(Linde X,Y), LTL(Linde L), MOR(Mordenite), MAZ(Omega), MFI(ZSM-5), EDI(Linde F), MER(Linde W)
2001	LTA, FAU(+LSX), LTL, MOR, MFI, BEA(Beta), MWW(MCM-22), RHO(Rho), GIS(Na-P), CHA(SAPO-34), FER(Ferrierite), AEL(SAPO-11), TON(ZSM-22)

## 2. ゼオライト種と工業製品

IZA発行のATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES (以下ATLAS)の初版本(1978)から第5版(2001)<sup>5)</sup>および最新のIZAホームページで、コード名のついたゼオライトの数をまとめてみると表1のようになる。構造種にはsilicatesのみでなくphosphatesも含まれ、20年余の間に実に4倍近くに増加している。第5版ではphosphatesのみに可能な構造種が35種、silicatesと共通の構造を有するものが25種である。一方、1979年と最近の論文から、実用化および実証規模まで開発が進んでいる合成ゼオライトの数を比較したのが表2である<sup>6-9)</sup>。20年以上経ても生き延びている5種のゼオライト以外は、3種が消えて新たに登場したのはわずか8種、その中のphosphatesは2種のみである。ゼオライトの構造種で見ると、実用に供されているものは非常に少ない。しかしながら製品の数は、用途によって千差万別である。同一構造であっても、組成の違いにより性質は大きく変化する。また、合成時の粒子径制御や欠陥の制御、さらには脱Alや疎水化、安定化などの後処理による修飾が行われる。このような結晶の物性をコントロールしながらゼオライトの特性を最大限に引き出すための合成処方、後処理処方、およびその機構が研究されプロセス化されたことは、この20年の大きな進歩である。同一構造、同一組成のゼオライトでもメーカーにより微妙に性質が異なるのは、合成、後処理の方法と条件が異なるためと推定される。これらのプロセスの詳細はメーカー最大のノウハウであり、公開されることはないであろう。

ATLASには、初版のときから骨格構造のステレオ図が掲載されている。ゼオライトを正しく理解するためには立体構造の理解が不可欠である。しかしながら初心者には、専用眼鏡なしに立体図を見ることができないし、他の人へその構造を説明することは難しい。そのため、3次元骨格構造モデルが必要となる。20年前は、適当なモデル組立てパーツが容易に手に入らず、自分で画用紙を切抜いて構造モデルを作った。LTA, FAU, LTL型などのcageを有するゼオライトの模型は比較的簡単であるが、MFI構造を必死になって紙で作ったときは、さすがに苦労した。現在は、構造モデル組立てパーツは容易に手に入る<sup>10,11)</sup>。印刷された図と3次元モデルを手にとって見るのとは、理解度がまるで違う。未だに構造モデルを手にはせずゼオライトの研究をされている人を見かけるが、3次元構造モデルの作成を是非ともお勧めしたい。私はいつの間にか、ステレオ図を見れば眼鏡なしで立体図が見えるようになった。

### 3. 新しいゼオライトの合成研究

1970年代に2回のオイルショックを経験し、Mobil社のZSM-5が脚光を浴びて登場したことを契機にゼオライト合成研究の重要性が再認識され、世界的に研究・開発活動が活発に行われるようになった。有機塩基を用いるゼオライト合成は既にBarrer教授らによって行われており<sup>12)</sup>、金属イオンに比べて嵩高い有機化合物を用いるとシリカリッチゼオライトが生成することが知られていた。また、それら分子の“templating effect”や“structure directing role”について解説され、この方法により未知構造のゼオライトが生まれることが期待されていた<sup>13-15)</sup>。それからしばらく後、仮想構造として提案されていた18員環ゼオライトがVPI-5としてDavis教授によって合成されたことは<sup>16)</sup>、大きな衝撃と共に明るい希望を我々に与えた。酸量の低減や疎水性の向上による固体酸触媒反応特性の向上を目指したハイシリカゼオライト、また石油精製、石油化学やライフサイエンスからの要請によるより大きな均一細孔を有するゼオライト合成の試みが、これを契機にさらに拍車がかかったように思われる。それ以後の研究過程で有機塩基の役割や結晶化機構が解析され、また新しい構造を創出するための合成指針が提唱されている<sup>17,18)</sup>。これらの合成法においては、指針にした

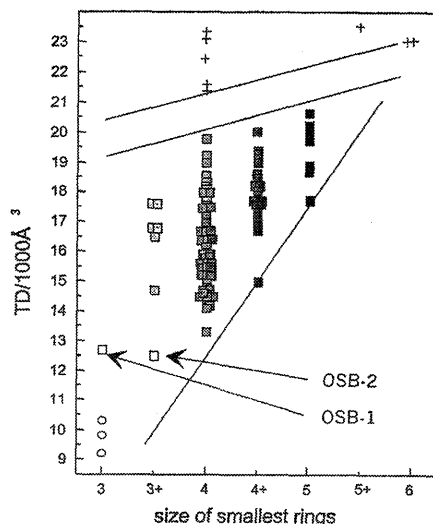


図2 骨格中の最小員環数と骨格密度の関係図中におけるOSB-1とOSB-2の位置関係<sup>30)</sup>

がって分子設計された複雑な構造を有する構造規定剤 (structure-directing agents, SDA) が用いられている<sup>19)</sup>。また、新しい形状選択性触媒として細孔内壁に有機基を結合させたゼオライト<sup>20,21)</sup>や、メソ孔を併せ持つゼオライト<sup>22-24)</sup>なども報告されている。つい最近では、三次元大細孔を有するITQ-21<sup>25)</sup>や骨格酸素をCH<sub>2</sub>基で置換したゼオライト<sup>26)</sup>、TMA+TEA+混合テンプレート合成によるUZM-4, -5<sup>27)</sup>など、新しいゼオライトが次々と誕生している。

一方、ゼオライトの骨格密度 (FD) と骨格を形成する最小構成ringとの関係<sup>28)</sup>が提唱されて以来、いかに多数の3-ringを有するゼオライトを合成するかということが、大孔径-大細孔容積ゼオライト合成の指針であった。既に10種類の3-ring含有ゼオライトが合成されている<sup>29)</sup>。最新のものは、第13回IZC (2001) で発表されたOSB-1,2である<sup>30)</sup> (図2)。発表当日の会場は開始前から超満員であり、立見席はおろか最前列の床に腰を下ろす人まで現れた。Chairmanも興奮状態で発表者の紹介から質疑応答までを取り仕切り、最後は会場が割れんばかりの拍手で終わった。しかし残念ながら、このゼオライトは耐熱性がない。

1980年以降に合成された12員環以上の細孔を有するゼオライトの例を表3に示す。これら以外にも数多くの新しいゼオライトが合成され、新しい機能

表3 12員環以上の細孔を有するゼオライトの例

コード	ゼオライト名	報告年	代表的骨格組成	員環数	細孔径 (Å)	文献
AFI	AIPO <sub>4</sub> -5	1983	AIPO <sub>4</sub>	12	7	31
VFI	VPI-5	1988	AIPO <sub>4</sub>	18	13	16
AET	AIPO <sub>4</sub> -8	1990	AIPO <sub>4</sub>	14	<10	32
-CLO	Cloverite	1991	GaPO <sub>4</sub>	20	<10	33
-	JDF-20	1992	AIPO <sub>4</sub>	20	a	34
-	AlMepO-β	1995	Al <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	18	6	35
DON	UTD-1	1996	SiO <sub>2</sub>	14	10	36
CFI	CIT-5	1997	SiO <sub>2</sub>	14	8	37
-	ND-1	1999	ZnPO <sub>4</sub>	24	b	38
GON	GUS-1	2000	SiO <sub>2</sub>	12	6	39
-	FDU-4	2001	Ge <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	24	b	40
OSO	OSB-1	2001	BeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	14	a	30
-	ITQ-21	2002	(Ge,Si)O <sub>2</sub>	12	8	25

a: 加熱により構造破壊, b: 報告例なし

と応用の研究が活発に行われており、大きな可能性が期待されている<sup>29)</sup>。しかしながら、実用価値のある新しいゼオライトの合成研究の成功確率は、西村陽一氏が指摘されているように歴史的に見てかなり低い<sup>41)</sup>。企業においては、確固たる研究戦略と揺るぎのない事業戦略を持ち得る者にのみ可能である。企業の研究はその成果によって研究開発投資を回収し、さらに次の研究に投資できる利益を挙げて初めて成功と言える。合成研究の難しさはここにある。

#### 4. ゼオライト合成法の進歩

一般的なゼオライトの合成条件や制御因子については多くの解説<sup>2,3,42)</sup>があるので、ここでは最近の新しい合成法の代表的例について記す。

フッ素イオン添加法：水熱合成においてF<sup>-</sup>イオンが鉱化剤として作用することは古くから知られていたが、ゼオライト合成における添加効果が本格的に検討されたのは90年代に入ってからである。その添加効果は以下の3点である<sup>43)</sup>。① 鉱化作用：比較的低いpH (<10 - 11) 領域においてOH<sup>-</sup>と同じようにゲルを溶解、結晶化させる。② 構造制御作用：ある組成の反応混合物から特定構造のゼオライトを結晶化させる。③ テンプレート効果：結晶中に取込まれて有機テンプレートと同様に構造を安定化させる。CloveriteはF<sup>-</sup>イオン添加系で合成された大孔径ゼオライトとして注目を集めた。また、本方法で合成したゼオライトは大きな結晶に成長し易く構

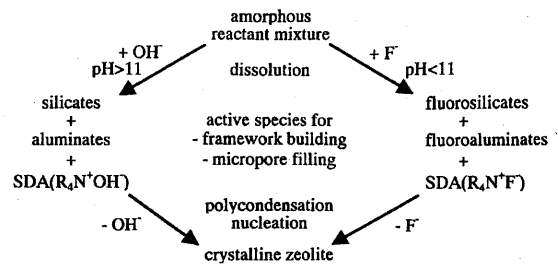


図3 OH<sup>-</sup>系およびF<sup>-</sup>系におけるゼオライト結晶化機構モデル

造欠陥がほとんど生成しないことが特徴である<sup>44,45)</sup>。この方法によるモルデナイトを従来のアルカリ系で合成したものと比較すると、結晶成長方向が大きく異なる。同時に骨格中のAlサイトも従来法結晶とは異なり吸着特性も特異的であることが報告されている<sup>46)</sup>。これは、図3に示すように核形成過程で生成する活性な化学種がアルカリ系とは異なるためと推定される<sup>47)</sup>。ゼオライトの吸着特性や固体酸特性などを制御する方法のひとつとして、今後の展開に期待したい合成法である。

マイクロ波加熱法：マイクロ波エネルギーをゼオライト合成に利用する方法はまだ一般的ではないが、A型、Y型、ZSM-5などの合成例がある<sup>48,49)</sup>。通常合成法によるA型の結晶化時間が2時間であるのに対して本方法では僅か11分、ZSM-5では6時間に対して75分と大幅に短縮される。マイクロ波の作用機構は十分に明らかではないが、水分子の振動摩擦により反応混合物を均一に加熱できるため、多数の結晶核が同時発生することによって推定される。また、薄膜<sup>50)</sup>や分離膜合成<sup>51)</sup>への応用も検討されている。

ドライゲルコンバージョン法：ほとんど水を含まない乾燥した反応混合物を密閉容器中で加熱、結晶化する方法であり、気相輸送法と水蒸気処理法のふたつの方法がある。この方法では、水熱合成と同様のゼオライトのみでなくTi-BEAやB-MFIなどの骨格置換型およびAIPO<sub>4</sub>シリーズゼオライトなどが比較的容易に合成されている<sup>52)</sup>。本方法によるBEAの結晶化は短時間で進行するばかりでなく、水熱合成法では困難な高Si/Al比結晶合成が容易であること、生成結晶の耐熱性が良好であることなど、水熱合成法とは異なる特長を有する。また、この方法によりゼオライト膜の合成も可能である<sup>53)</sup>。

5. キャラクターゼーションの進歩

分野を問わず、材料の進歩は測定機器の進歩に依存するところが大きく、ゼオライトも例外ではない。それまでにはなかった貴重な情報が入手できるようになった代表例は、固体NMRとHR-TEMであろう。共に、IZCへの初登場は1983年である。<sup>27</sup>Alおよび<sup>29</sup>Si MAS NMRによるゼオライト構造解析の論文が出始めた頃、日本電子へ通って自社ゼオライトの測定をして解析を試みた。自社ゼオライトの特徴を自分たちの手で明らかにしたいとの思いから、固体NMR測定装置の重要性を訴え、日本ではずいぶん早い時期に社内解析部門に装置を設置してもらった。現在では、合成研究のみならず、吸着剤、触媒、プロセス改良、グレード開発などゼオライトに関わる研究・開発には不可欠の道具である。また最近、<sup>1</sup>H-NMRや二次元NMRも身近に使えるようになり、ゼオライト中の詳細な情報が研究に生かせるようになってきた。

解析に耐え得るHR-TEMのきれいな像を撮るためには、高度な知識と熟練が必要なため、同じ研究グループの若い研究者たちが東北大学の寺崎 治先生(現ストックホルム大学教授)にずいぶんご指導を頂いた。特に触媒用ゼオライトでは、結晶形状、結晶径、および結晶成長の違いがその特性を左右するので、合成条件との相関を把握することが非常に重要である。当初は、ゴミも宝も分からずにデータを集めた感があるが、そのデータの蓄積が今生きている。

6. 応用面から見たゼオライトの変遷

酸素PSA用吸着剤<sup>54)</sup>：ゼオライト吸着剤を用いたPSA方式による空気分離プロセスは1970年代から実用化され、当初はCaAまたはCaXが用いられていた。酸素コスト低減の要請により加圧-常圧方式から常圧-減圧方式へ、また3塔式から2塔式へとプロセス改良が進歩した。1990年代後半からは分離性能のより優れたLiLSXが主流となり、最近では1塔式まで簡略化されたプロセスもある。これ以上の性能を有するゼオライト吸着剤は現在のところ見当たらない。近年は在宅医療用酸素濃縮器としても小型PSA方式酸素発生器が急速に普及している。

排ガス浄化剤と疎水性ゼオライト：1980年代後半からZSM-5の銅イオン交換体を中心に、自動車排ガス中のNO<sub>x</sub>分解触媒の研究が活発に行われたのは

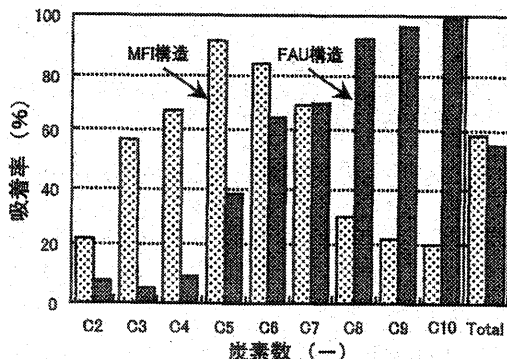


図4 ゼオライト種と炭化水素の吸着特性<sup>55)</sup>

周知のとおりである。しかしながらこの分解触媒は実用化に至っていない。最近、NO<sub>x</sub>よりも自動車排ガス中の炭化水素低減用(吸着-燃焼用)吸着剤の研究開発が活発であり、世界的に実用化が始まっている<sup>55)</sup>。NO<sub>x</sub>分解触媒と同様に高温での構造安定性と、水蒸気存在下での優れた吸着特性が求められる。Y型、ZSM-5、モルデナイト、βなどのゼオライトが2種類以上組合せて使用される場合が多い。図4にゼオライト種と炭化水素吸着特性の違いの例を示す。

また、近年は環境浄化の要請から塗装、半導体、化学品工場などから排出される低濃度大風量の有機物含有排ガスの処理が大きな課題となっている。このような大風量排ガスを無害化する方式として、ゼオライトハニカムローター方式の濃縮分離装置が考案され、含有有機物の種類によってY型、ZSM-5などが使用されている<sup>56)</sup>。

空調用ゼオライト：水の吸着-低温脱離作用を利用した無給水加湿システムやデシカント空調機が実用化され、吸着剤として疎水性Y型ゼオライト<sup>57)</sup>やチタノシリケートゼオライト<sup>58)</sup>が用いられている。低分圧領域での吸着-再生時の有効水分吸着量と吸脱着速度が大きいことがポイントである。この場合もハニカムローター方式が採用されている。

洗剤用ビルダー<sup>59,60)</sup>：国内で1970年代末から使用され始めた洗剤ビルダー用A型ゼオライトは、1990年代初めには10万トン/年の使用量に達していた。しかしながら、最近の使用量は低下傾向をたどっている。ゼオライト以外の無機系ビルダーが併用されていることなどによると推定される。NaPは低温下でのイオン交換速度が速く、液状界面活性剤

表4 各種ゼオライト膜による浸透気化 (PV) および蒸気透過 (VP) 分離性能<sup>66)</sup>

供給液 (A/B) (wt% of A)	膜	分離 方法	温度 (℃)	透過流速 (kg/m <sup>2</sup> h)	分離係数 (A/B)
H <sub>2</sub> O/Ethanol (10)	A	PV	75	2.15	10000
	X	PV	75	1.91	170
	Y	PV	75	1.59	130
Methanol/MTBE (10)	X	PV	50	0.46	10000
	Y	PV	50	1.70	5300
	Y	VP	105	2.13	6400
Methanol/benzene (10)	Y	PV	50	1.02	7000
Methanol/benzene (50)	Y	VP	100	2.42	10000
Ethanol/cyclohexane (10)	Y	PV	60	0.27	1000

の担持量が多い高性能ビルダーとして90年代半ばに主にヨーロッパで実用化された<sup>7)</sup>。また、粒子形状や粒度分布を制御した小粒A型は機能性添加剤として樹脂フィルムの添加剤やコーティング剤、塩ビ樹脂安定剤へ応用されている<sup>61)</sup>。

ゼオライト分離膜：A型ゼオライト膜を用いた水/アルコール分離システムは世界に先駆けて、日本で実用化された<sup>62)</sup>。現在はまだ小型システムが主流のようであるが、近い将来はバイオマスアルコールの濃縮分離に向けて大型プラント化が検討されている。一方、MFI型ゼオライトによるキシレン異性体混合物の分子ふるい分離が確認され<sup>63)</sup>、さらにb軸配向薄膜を丁寧に合成することにより透過流速、分離係数共に大きな分離性能が得られている<sup>64)</sup>。その他にも耐酸性を有するT型膜を用いたエステル化反応の脱水による高効率化<sup>65)</sup>や、Y型膜を用いた有機混合物の分離<sup>66)</sup>など、優れた分離性能が得られている。表4に数種のゼオライト膜の分離性能を示す。実用化までにはさらなる性能向上と共に膜の面積化や薄膜化、実用条件下での膜性能の維持など、解決すべき課題は多いが着実に進歩している。20年前には予想しなかった応用技術である。

生活環境材料と消費材：快適・清潔指向の生活様式の普及に伴って、Agイオン交換A型ゼオライトの優れた抗菌性は繊維製品、建材、食品包材、家電製品などへ応用され、その用途はさらに拡大しているようである<sup>67)</sup>。また抗菌性ゼオライトを利用したデオドラントスプレー<sup>68)</sup>や化粧用紙製品<sup>69)</sup>、疎水性ゼ

オライトを配合した消臭剤<sup>70)</sup>なども使用されている。いつの間にか目に見えない形で日常生活の身の廻りに、ゼオライトがたくさん使われているようである。

## 7. 工業材料としてのゼオライトとその未来

先に述べたように20年の間に合成されたゼオライトの数に比べて、実用化に至ったものはほんのわずかである。ゼオライトのみならず、工業材料が商品として実用化出来るかどうかのキーポイントは以下の3点である。

- ① 物性、特性の優位性
- ② 原材料や合成・修飾プロセスの合理性
- ③ コストパフォーマンス

どのひとつが欠けても、実用化には至らない。新しいゼオライトの新しい特性やプロセスが発見されても、商品化の難しさはここにある。いくら高くてもよい、という工業材料はない。自らの研究を顧みて、新規ゼオライトを廉価に合成する方法を目指すべき、というDavis教授の提言<sup>71)</sup>は注目に値する。

また、応用研究の数に比べて実用化に至るものも数が少ない。1979年、Breck博士は当時のゼオライト研究論文から、将来有望な応用例を挙げている<sup>6)</sup>。今振り返ってみると、実用化されたものは意外に少ない。的確な技術予測、未来予測がいかに難しいかを物語るものであり、研究テーマ設定の難しさでもある。それを実感しながらも、今後実用化されるであろうゼオライトの応用例を、私の期待を込めて少しだけ挙げてみたい。

- ① ゼオライト膜を用いたガス分離、有機成分分離プロセス
- ② ナノ結晶、薄膜を利用した電子・光デバイス<sup>72-74)</sup>
- ③ メソ孔保有ゼオライトを用いた吸着剤、触媒
- ④ 低温排熱、太陽熱などの自然エネルギーを有効利用したゼオライトヒートポンプ<sup>75)</sup>

合成ゼオライトが発明され利用されて以来、ゼオライト製品が産業界および我々の生活へもたらしたメリットの大きさを考えると、合成ゼオライトは20世紀の人類の偉大な発明のひとつと言えるのではないだろうか。そして今、研究開発活動はすそ野を広げてますます活発となり発展している。夢のある世界である。私たちの研究と技術がさらに大きな発見と発明へ、次の世代の人類と地球への貢献につながると信じている。

## 文 献

- 1) E. M. Flanigen, *Proceedings 5<sup>th</sup> Intern. Zeolite Conference*, Hyden, 760 (1980).
- 2) D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons (1974).
- 3) R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, 294 (1982).
- 4) W. Schnick, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84C**, 2221 (1994).
- 5) Ch. Baerlocher, W. M. Meier, and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Fifth Ed., Elsevier (2001).
- 6) D. W. Breck, *The Properties and Application of Zeolites*, Chemical Society, London, 391 (1979).
- 7) C. J. Adams, A. Araya, S. W. Carr, A. P. Chapple, K. R. Franklin, P. Graham, A. R. Minihan, T. J. Osinga, and J. A. Stuart, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105B**, 1667 (1997).
- 8) J. A. Rabo and M. W. Schoonover, *Appl. Catalysis A: General*, **222**, 261 (2001).
- 9) C. Marcilly, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 37 (2001).
- 10) HGSゼオライト模型, 丸善
- 11) COCHRANES MOLECULAR MODELS, ALDRICH およびTYGON Flexible Plastic Tubing, R-3603 (I.D.=3/32, O.D.=5/32), ALDRICH
- 12) R. M. Barrer and P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, 971 (1961).
- 13) R. M. Barrer, *Zeolites*, **1**, 130 (1981).
- 14) R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, 157-170 (1982).
- 15) B. M. Lok, T. R. Cannan, and C. A. Messina, *Zeolites*, **3**, 282 (1983).
- 16) M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. M. Garces, and C. Crowder, *Nature*, **331**, 698 (1988).
- 17) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィク, 30 (2000).
- 18) Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **6**, 213 (1996).
- 19) 窪田好浩, 触媒, **43**, 615 (2001).
- 20) C. W. Jones, K. Tsuji, and M. E. Davis, *Nature*, **393**, 52 (1998).
- 21) C. W. Jones, K. Tsuji, and M. E. Davis, *Proceedings 12<sup>th</sup> Intern. Zeolite Conf.*, Materials Research Society, 1479 (1999).
- 22) C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, and A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7116 (2000).
- 23) M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, and M. Matsukata, *Applied Catalysis A: General*, **219**, 33 (2001).
- 24) Y. Liu and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **14**, 3 (2002).
- 25) A. Corma, M. J. D.-Cabanas, J. M.-Triguero, F. Rey, and J. Rius, *Nature*, **418**, 514 (2002).
- 26) K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, and T. Tatsumi, *Science*, **300**, 470 (2003).
- 27) C. S. Blackwell, R. W. Broach, M. G. Gatter, J. S. Holmgren, D.-Y. Jan, G. J. Lewis, B. J. Mezza, T. M. Mezza, M. A. Miller, J. G. Moscoso, R. L. Patton, L. M. Rohde, M. W. Schoonover, W. Sinkler, B. A. Wilson, and S. T. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1737 (2003).
- 28) G. O. Brunner and W. M. Meier, *Nature*, **337**, 146 (1989).
- 29) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- 30) A. K. Cheetham, H. Fjellvag, T. E. Gier, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud, and G. D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, [CD-ROM] Paper 05-O-05 (2001).
- 31) J. M. Bennet, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, and J. V. Smith, *ACS Sym. Ser.*, **218**, 109 (1983).
- 32) R. M. Dessau, J. G. Schlenker, and J. B. Higgins, *Zeolites*, **10**, 522 (1990).
- 33) M. Esterman, L. B. MaCusker, Ch. Baerlocher, A. Merrouche, and H. Kessler, *Nature*, **352**, 320 (1991).
- 34) Q. Hu, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones, and A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 875 (1992).
- 35) K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1033 (1995).
- 36) C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, Jr., and M. E. Davis, *Nature*, **381**, 295 (1996).
- 37) M. Yoshikawa, P. Wagner, M. Lovallo, K. Tsuji, T. Takewaki, C. Y. Chen, L. W. Beck, C. Jones, M. Tsapatsis, S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7139 (1998).
- 38) G. Y. Yang and S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8389 (1999).
- 39) J. Plevert, Y. Kubota, T. Honda, T. Okubo, and Y. Sugi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2363 (2000).
- 40) Y. Zhou, H. Zhu, Z. Chen, M. Chen, Y. Xu, H. Zhang, and D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2166 (2001).
- 41) 西村陽一, 触媒, **41**, 221 (1999).
- 42) 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィク, 71 (1987).
- 43) J. L. Guth, H. Kessler, P. Caultlet, J. Hazm, A. Merrouche, and J. Patarin, *Proceedings 9<sup>th</sup> Intern. Zeolite Conference*, Butterworth-Heinemann, 215 (1993).
- 44) S. A. Axon and J. Klinowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **52**, 113 (1989).

- 45) S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, and J. L. Guth, *Zeolites*, **9**, 440 (1989).
- 46) M. Kato, K. Itabashi, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1788 (2003).
- 47) M. L. Occelli and H. E. Robson Ed., *Zeolite Synthesis*, ACS Symp. Ser. **398**, 176 (1989).
- 48) J. C. Jansen, A. Arafat, A. K. Barakat, and H. Bekkum, *Molecular Sieves*, M. L. Occelli, and H. E. Robson Ed., Van Nostrand Reinhold, 507 (1992).
- 49) A. Arafat, J. C. Jansen, A. R. Ebaid, and H. Bekkum, *Zeolites*, **13**, 162 (1993).
- 50) J. H. Koegler, A. Arafat, H. Bekkum, and J. C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105C**, 2163 (1997).
- 51) H. Kita, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **752**, AA11.1.1 (2003).
- 52) M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. Rao, M. Nomura, and E. Kikuchi, *Topics in Catalysis*, **9**, 77 (1999).
- 53) T. Matsufuji, N. Nishiyama, M. Matsukata, and K. Ueyama, *J. Memb. Sci.*, **178**, 25 (2000).
- 54) 吉田 智, 森下 悟, ゼオライト, **17**, 149 (2000).
- 55) 山本伸司, *PETROTECH*, **26**, 119 (2003).
- 56) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィック, 220 (2000).
- 57) UOP, *USP* **5**, 667, 560.
- 58) 室井高城, 機能性ゼオライトの合成と応用, シーエムシー, 277 (1995).
- 59) 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィック, 175 (1987).
- 60) 蓮見基充, ゼオライト, **20**, 25 (2003).
- 61) 小川政英, 今福繁久, 機能性ゼオライトの合成と応用, シーエムシー, 179 (1995).
- 62) Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, and K. Okamoto, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 251 (2001).
- 63) H. Sakai, T. Tomita, and T. Takahashi, *Separ. Purif. Tech.*, **25**, 297 (2001).
- 64) Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, *Science*, **300**, 456 (2003).
- 65) K. Tanaka, R. Yoshikawa, C. Ying, H. Kita, and K. Okamoto, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1577 (2002).
- 66) H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura, and K. Okamoto, *Separ. Purif. Tech.*, **25**, 261 (2001).
- 67) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィック, 229 (2000).
- 68) 資生堂ホームページ, <http://www.shiseido.co.jp/ag/html/index.htm>
- 69) 日東電工, 特開2000-159633
- 70) 資生堂ホームページ, <http://www.shiseido.co.jp/s9810new/html/new02046.htm>
- 71) M. E. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 29 (2001).
- 72) Y. Wada, T. Okubo, M. Ryo, T. Nakazawa, Y. Hasegawa, and S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8583 (2000).
- 73) Z. Wang, H. Wang, A. Mitra, L. Huang, and Y. Yan, *Adv. Mater.*, **13**, 746 (2001).
- 74) G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, and T. Scaafsa, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1 (2002).
- 75) 溝田忠人, ゼオライト, **17**, 108 (2000).

## Review of Zeolite Synthesis and Applications in the Last Two Decades

Keiji Itabashi

Nanyo Research Laboratory, Tosoh Corporation

In the last two decades, the research for novel zeolite synthesis and the development of new synthesis routes of zeolites have been extensively studied around the world. Industrial point of view, the breakthrough of zeolite-based materials has enabled new applications such as molecular separation with zeolitic membrane and hydrocarbon removal with hydrophobic zeolites. In this review, progress of zeolite synthesis and technology in recent two decades are briefly described.

Keywords: zeolites, synthesis, large-pore, application, adsorbents