

《 解 説 》

産業界から見たゼオライトの20年 — 私的感慨を含めて —

西村陽一

岐阜大学 客員教授

1. はじめに

ゼオライト誌も発刊20年を経過した。ゼオライト研究会(学会の前身)発足当時、研究会がいつまで続くか危惧していたのは私だけではないだろう。研究会が学会に発展し、ゼオライト誌もVol.20を数えている。ゼオライト学会も第7回国際ゼオライト会議(7th IZC)を東京で開催して以降、毎年ゼオライト研究発表会、ZMPCの開催と発展を続けてきたことは喜ばしい限りである。この間、日本におけるゼオライト関係の研究開発、その工業化も著しいものがあり、多くの研究者の努力と成果の賜物と思う。

ゼオライト学会の編集委員長より「産業界から見たゼオライトの20年の進展」を主題で執筆を、とのご依頼を受けた。私は産業界の実務から離れ、8年以上になるので、ゼオライトを含めた産業界の実情には疎い。このため、日本の産業界におけるこれまでのゼオライト工業の発展と、ゼオライトやマイクロポーラスマテリアルスなどの今後の展望について記す。また、ゼオライトに関係する私の感慨についても記す。

なお、本稿執筆中に、ゼオライト誌Vo.20, No.3が発刊され、その中に、板橋慶治さん、大竹正之さんの解説が掲載されている。これと重複する点があると思うがご容赦いただきたい。

2. 日本におけるゼオライトの工業利用

UCCにより選択吸着剤としてスタートした合成ゼオライトは、固体酸触媒として発展してきた。固体酸触媒としてゼオライトが工業触媒として使用されたのは、よく知られているように、1960年代の初め

にMobil(現ExxonMobil)による接触分解触媒へのX, Y型ゼオライトの応用である¹⁾。その後、MobilはZSM-5の合成をはじめ多くのゼオライトを合成、ゼオライトの形状選択性を利用した新プロセスの開発を進めてきた。今やゼオライト触媒なしには石油精製、石油化学は成り立たないほどになり、ゼオライト触媒の発展におけるMobilの寄与は非常に大きい。FAU(X, Y型ゼオライト)の接触分解触媒への応用や、合成への有機テンプレートの利用など、ゼオライト触媒の夜明けの時代におけるMobilの研究の逸話については報告されているので²⁾、日本におけるゼオライト工業の発展について記す。

日本におけるゼオライト工業の発展もすばらしいものがある。特に日本の特色を生かした卓越した製造技術による発展はゼオライト工業の分野でも認められる。その例を記す。

2.1 吸着, イオン交換分野

ゼオライトの特徴である選択吸着分野では、Li含有低シリカX(LiLSX)による窒素-酸素分離が上げられ、これにより分離プロセスは大きく進歩しているとのことである。また、天然ゼオライトを用いた調湿建材の開発商品化(新東北化学)は、長年の研究努力が実を結び、天然ゼオライトの特色を生かした貴重な工業化と思う³⁾。

一方、イオン交換特性を利用したゼオライト技術として洗剤ビルダーへのA型ゼオライトがある。これは、規模、効果ともに、ゼオライトの工業化が大きく社会的に寄与した例である。

洗剤ビルダーの工業化⁴⁾

私は直接関係していないので、詳細は不明であるが、洗剤ビルダーの開発には

① 大きな社会問題となっていたリン酸による河川湖沼の富栄養化に対処するため、代替物質

の早急な工業化が要求された

- ② トリポリリン酸ソーダの代替であるため、安価でなければならない
- ③ 立方晶系のA型ゼオライトのダイラタンシィ性への対応
- ④ 洗濯物への付着、ポケットへの残留などの解決のため、最適結晶径の検討

など多くの問題があったことと想像できる。これらの問題を製造技術の改善により解決し、工業製品に仕上げられた。この間、関係各社の研究者、技術者は大変な苦勞をされたものと思う。現在はA型ゼオライトから、新しいビルダーに変わりつつあり、生産量も減少しているとのことであるが、この工業化にあたり、各社はゼオライト合成技術の向上に力を入れ、結晶径の精密制御や透明シードによるゼオライト合成のような貴重な技術が生まれている⁹⁾。

2.2 触媒分野

触媒分野におけるゼオライトは発展の一路をたどり、革新的な技術によるプロセス開発が進められている。石油精製を例に挙げると、FCC、水素化分解、脱蠟などにゼオライトが使用され、その量は触媒全体の45%以上と推算されている。また、硫酸、リン酸などの酸触媒の代替、高品質燃料油の製造などの分野で、ゼオライトによる新しいプロセス開発が進められている。ここでは、日本におけるゼオライト触媒の発展について記す。

2.2.1 石油精製分野

FCC触媒

石油精製分野では、USYの工業化およびそれを使用した残油分解FCC触媒の商業化が上げられる。NaYの合成から始まり、数度のイオン交換、洗浄、スチーミング処理、さらに脱アルミニウムまで、USYの製造には長い工程が必要である。USYの高い耐水熱性については1960年代から知られていたが、USYは高価であり、また単位重量あたりの分解活性が低いので、REYに比べて大量に添加しなければならない。このため、オクタン向上FCC触媒と言った特殊な触媒にしか使用されていなかった。1970年代後半から日本の石油精製は、重油のFCCプロセスでの処理を計画し始めた。これに対応すべく、触媒化成工業(株)では耐メタル製、耐水熱性の高い触媒開発を進めた。マトリックスの改良とともに大きな

目標としてUSYの安価な製造法の開発が挙げられた。その結果、USY含有重質油触媒(MRZ)を商業化した⁶⁾。その後、USYは残油分解触媒のみならずほとんどのFCCプロセスに使用されるようになり、それを可能にした安価なUSY工業化の技術は高く評価される。

この技術のポイントは、高品質(高結晶性、高Si/Al比)のNaYを合成すること、合成時のシリカ収率をいかに高くするか、またスチーミング処理などのUSY化をいかに安価なプロセスで製造するかなどであり、いずれも製造技術改善の成果と言える。

FCCメーカーは、常にユーザーや社会的ニーズの変化を捉えて、ゼオライト、マトリックス改良さらに第三成分の添加などによる新製品の開発を進めている。この10年間のFCC触媒に使用されているゼオライト関連の技術の一部を項目のみ記す。

- ① 高温処理によるゼオライトの耐水熱性の改良⁷⁾
- ② ゼオライト結晶粒子表面のアルミナ被服による残油分解能の向上⁸⁾
- ③ 高メタル捕捉材の触媒への添加によるゼオライト耐メタル性の向上⁹⁾

残油の水素化分解

1980年代に出光興産(株)が中心になり、USYを活性種とする中間留分選択性の高い残油水素化分解触媒(RHYC)の開発を進めた。触媒化成工業(株)はUSYおよび触媒の製造を担当した。Y型ゼオライトはガソリン選択性が高いことが特徴である。このため、ゼオライトを活性種とした水素化分解で中間留分を得るのは難しいとの危惧も多かった。しかし、鉄で修飾したゼオライト(Fe-USY)は中間留分選択性が高いことが見出され、RHYCプロセスが商業化された¹⁰⁾。開発から工業化までゼオライト、触媒を含め1千数百点の試作が行われ、この開発が如何に大変であったかが認められる。このプロセスは残油分解にゼオライトが使用された最初であり、USYの利用がVGO処理以外にも広がることを示したこととして評価される。

この技術の延長として、最近USYを利用するより中間留分の選択性が高い残油水素化分解触媒が国際石油交流センター(JCCP)の高機能触媒研究室で開発されている¹¹⁾。中間留分の高い水素化分解触媒としては、① 大きな分子を分解するためのメゾポーの量、② ガソリン、ガス生成抑制のため、ゼ

ゼオライト細孔内部の活性が低いこと、③ コーク生成抑制のため、水素化能が高く、かつ長期安定であることなどが要求される。このため、メソポアーの大きなUSYを出発物質としてその外部表面をチタンで修飾し、そこにMoS₂を担持させ、Mo/Ti/USY触媒を調製した。この触媒は、分解生成物の水素化が進み、コークが少なく、中間留分選択性が無処理のUSYより高い結果が得られ、長期運転にも耐えられる触媒となっている。

2.2.2 石油化学、合成化学分野

日本における石油化学、合成化学分野のゼオライト触媒の利用は、1970年代の東レ(株)によるTatoray(トルエンの不均化、触媒はモルデナイト)¹²⁾、1980年代の日東化学工業(株)によるアミン類の合成(触媒、モルデナイト)¹³⁾、MFIによるピリジンの合成(広栄化学)¹⁴⁾などが開発されている。また、軽質ナフサやLPGを利用する芳香族製造なども活発に行われた¹⁵⁾。

多くのプロセスの中で、最近私が感心した開発の例として、ここでは旭化成工業(株)のZSM-5によるシクロヘキサンの水和、および住友化学工業(株)の高シリカMFIを触媒とした気相ベックマン転位によるカプロラクタムの合成を取り上げる。いずれも新しいゼオライトの触媒機能を利用した反応で、新規性に富んだプロセスと言える。

シクロヘキサンの水和(旭化成)¹⁶⁾

このプロセスは、ZSM-5を触媒として、ナイロン66の原料中間体であるシクロヘキサノールをシクロヘキサンの水和で合成する方法である。これは、高シリカZSM-5の疎水性の利用、微粒子触媒による反応生成物の拡散制御、反応系は油層、水相、固相(触媒)の三相からなるユニークな特徴を有し、反応条件、触媒であるZSM-5微粒子触媒の調製を含めた総合的な検討により工業化された優れたプロセスである。

気相ベックマン転位によるラクタムの製造(住友化学)¹⁷⁾

従来法のベックマン転位によるラクタムの製造は、硫酸アンモニウムが副生する。このプロセスは、シリカライト上でシクロヘキサノンオキシムを気相ベックマン転位によりε-カプロラクタムを製造する方法で、硫酸アンモニウムが全く副生しない特徴がある。1980年代に基本特許が出されており、2003年

に商業化されると言う。このプロセスも、ゼオライトの合成、その特性評価、さらにプロセス設計まで一貫して開発されたプロセスである。特に、反応が固体酸あるいは塩基などではなく、ゼオライトのnest silanolが活性点であることが明らかにされており¹⁸⁾、興味深い反応である。

3. 私が感銘を受けた日本人のゼオライトに関する研究

ゼオライトに関する研究論文などは、当然のことながら、外国の研究者の論文が参考になることが多い。しかし、多くの日本人による立派な研究も多々ある。その中で、私が感銘を受けた研究、論文について記す。これはあくまで私個人の判断であり、偏見のそしりは免れないが、お許しいただきたい。

1970年代の初めだと記憶しているが、当時立教大学の教授であった高石哲男先生(豊橋技術科学大学名誉教授)J. Phys. Chem. に投稿された一連のモルデナイトによる吸着に関する論文がある¹⁹⁾。当時、私は高石先生を存じ上げず、たまたま私も天然モルデナイトの吸着を調べていたので、先生の論文に興味を持った。しかし、浅学非才の身、エントロピー吸着の何たるかも理解できなかったが、精密な吸着実験と数式を駆使し統計力学的解析を行っていることに、日本にもすごい理論研究者がいるものだと感心するのみであった。その後、高石先生は80歳近くなられる今日まで、一貫してゼオライトの構造、特にAlの局所配置に関する基礎研究や、吸着熱で有名な堤和男先生(豊橋技術科学大学教授)らと吸着熱によるゼオライトの相転位現象の解明などの研究を行っていらっしゃる²⁰⁾。また、構造解析から特異反応の可能性の検討まで広く興味をもたれておられることは、敬服の一言に尽きる。余談であるが、私が東大生産技術研究所の高橋研究室に在籍していたころ、高石先生の研究について教を請いたがどうかと故高橋浩先生に相談したところ、「君はもっと勉強をしてからでないと高石先生と話ができないよ」との助言を受けた。当時、石英バランスでゼオライトの吸着特性を調べていた程度の力しかなかった私など、全く高橋先生のおっしゃる通りであったと思う。最近、学会などで高石先生にお会いする機会もあり、またお手紙を頂いたりする。私は才能、経験を含めて微々たるものであるが、先生とお話が

できるようになったことは光栄に思うとともに、長い間ゼオライトに関係していて幸いだったと実感している。

もう一つ印象深いのは1960年代末から70年代にかけて小野嘉夫先生（学位授与機構教授，東京工業大学名誉教授）がProf. Turkevichと共著で報告されたゼオライト固体酸に関する研究論文である²¹⁾。ゼオライトの固体酸性に関しては，有名なピリジン吸着の赤外吸収によるB酸，L酸に関する研究がある²²⁾。小野先生らの論文では，クメン分解反応とH₂-D₂交換反応などからB酸，L酸の前処理温度依存性を明らかにしている。それ以来，小野先生は現在までゼオライトの高活性の理由について疑問を投げかけ，研究や議論を続けておられる²³⁾。ゼオライトの固体酸に関しては，前述の赤外吸収による研究をはじめNH₃の昇温脱離（NH₃-TPD）²⁴⁾や，静電場と活性の関係²⁵⁾など多くの報告があるが，私もゼオライトの活性の強さは何に起因しているのか分からない点が多いので，小野先生のこれからの議論に期待をしている。

近年，私に大きなインパクトを与えた研究のひとつとして寺崎治先生（前東北大学）の高分解能電子顕微鏡（HREM）による各種ゼオライトの微細構造に関する一連の研究がある²⁶⁾。それまで，頭では分かっていたゼオライトの結晶格子が目で見えるようになったことはいかに素晴らしいことかと感激したものである。寺崎先生のゼオライト微細構造に関する研究は目を見張るものがであった。化学をやっている我々にとって，物理学者の目でゼオライト研究を行っている寺崎先生の仕事は，私に全くそれまでとは違った示唆を与えてくれた。

最近のゼオライト研究

上に述べた研究以外にも，ゼオライト研究発表会や触媒討論会など国内の学会はもとより，海外における学会でも日本人の研究成果は挙げられている。そのいくつかについて触れたい。第一に挙げたいのは，1988年に黒田一幸先生（早稲田大学）らによる界面活性剤の利用によるシリカ系メソポーラス物質の合成について発表である²⁷⁾。これはMobilのMCM-41に先立ってメソポーラスマテリアルスの合成をした仕事として賞賛される研究である。この研究はFSM-16の合成に引き続き実用化を含めて多くの研究が行われており，成果が出るものと期待され

ている。

ゼオライトのキャラクタリゼーションの分野では，鳥取大学丹羽研究室で精力的に行われているアンモニアの昇温脱離（NH₃-TPD）によるゼオライト固体酸に関する研究²⁸⁾，および中田真一さんの平易な解説により普及した固体NMRがある²⁹⁾。前者のNH₃-TPDに関しては，測定方法の改善，それによる精度の向上，さらに固体酸性の解釈などにより固体酸の一面が明らかにされているのは評価される研究と思う。前述したように，勿論，NH₃-TPDのみで固体酸を論ずるわけにはいかないが，反応と固体酸の関係を調べる一つのツールとして大変有効である。

ゼオライトの合成や修飾でも興味ある研究が多く報告されている。GONのようにIZAに登録された新ゼオライトの合成も行われている（岐阜大学）³⁰⁾。ゼオライトおよびマイクロポーラスマテリアルスの修飾分野では，横浜国立大学辰巳研究室が中心となって行っているチタン修飾に関する研究がある³¹⁾。多くのゼオライトやメソポーラス材料はチタン修飾により異なった活性点が発現することであり，新しい触媒としての機能の可能性を示している。

軽油の深脱硫の分野でもゼオライト触媒による研究が多く報告されている。その中で，産業総合技術研究所の葭村研究室におけるPd-Pt/Yb-USYによるガスオイルの脱硫研究では，イッテルビウム（Yb）を貴金属触媒に添加することにより，高い硫黄濃度でも貴金属の水素化活性は低下せず，高い脱硫活性を維持することを報告している³²⁾。貴金属触媒が硫黄存在下でも活性劣化しないことは，今後の超クリーン燃料油製造の触媒の端緒になるような気がする。

この項は，きわめて個人的な偏見に満ちた記述になっている。他にも多くの有益な研究が行われており，工業触媒の開発にも十分に役立っている。

4. 今後のゼオライトの展望

まず，触媒関係では，21世紀は環境の時代と言われており，工業製品はゼロエミッション，ゼロ廃棄物を目指さねばならない。SO_x，NO_xあるいは粒子状物質の排出を徹底的に抑制することは当然であるが，プロセスそのものの徹底的な省エネルギーあるいは触媒，副生物を含めて環境に影響を与える物質を排出しないことが重要になる。そのため，ゼオラ

イトも重要な役割を担っている。すでに、超クリーン燃料油の製造で、これまで使用されてきた硫酸、フッ酸あるいは塩素含有触媒の代替としてゼオライト触媒は広く検討されている。一方、MCM-41に代表されるメソポーラス材料や、層状ゼオライトなどの新ゼオライトも、金属による修飾や、細孔制御により、新しい活性点の発現や耐熱性の向上などが認められており、今後の発展の可能性が大きい。

以下に今後発展が予想されるゼオライト技術を列記する(順不同)

- ① 前述したようなフリーデルクラフツ触媒の代替(すでに*n*-アルカンの異性化や*i*-C₄/C₄=のアルキレーションなどにゼオライトは利用されている。)
- ② 超クリーン燃料油製造のための水素化処理や水素化分解触媒への利用(MoやPtなど水素化活性金属のゼオライト上での安定化が重要)
- ③ ゼオライト膜の実用化
- ④ 微量不純物の除去(燃料電池用原料中のppbレベルの硫黄の除去など、担体としてのゼオライトの利用³³⁾)
- ⑤ ゼオライト外部表面活性の利用技術(結晶性の高いナノサイズゼオライトの安定的な合成が課題)
- ⑥ MCM-22, MCM-56あるいはITQ-2のような層状ゼオライト(特異な結晶構造のため、かさ高い分子の反応や吸着が可能になる³⁴⁾)
- ⑦ 最近、糖類の反応におけるゼオライトの利用³⁵⁾、あるいは蛋白質の分離におけるゼオライトのクロマトグラフィー作用³⁶⁾などが報告されている。これらは新しいゼオライトの機能として着目される。

ゼオライトの発展には、つい触媒に目が行きがちであるが、③、④、⑦などに示したように、新しいゼオライト利用の芽が出ている。これらは大量消費されるものではないが、環境や省エネルギーの分野で重要な開発テーマとなると思う。

5. ゼオライト関連の雑感

最後に蛇足であり、また公の出版物に私的感概を記すのは憚るが、少し紙面を拝借したい。私がゼオライトと関係するようになったのは、東京大学生産技術研究所の教授であった故高橋浩先生のご指導で

あった。故高橋先生は、IZCの東京開催に深く関係し、重要な役割を追っておられた。先生は小泉光恵先生(大阪大学名誉教授)の後のIZAの日本代表(IZA Council)になられた。高橋先生がCouncilに選ばれたのは、IZCを日本で開催することへの伏線があった、と小泉先生は述べておられる。その後のIZC東京開催に関しては、東京工業大学名誉教授の小野、八嶋両先生により、本誌Vol.20, No.1に詳しく記されている。

私も高橋先生の遺志を継いで、東ソー、東レ、水沢化学、ユニオン昭和などの各社のかたがたと企業側の一員として、7th IZAの開催に微力を尽くした。その後、ゼオライト研究会の理事、副会長を務め、ゼオライト誌にもVol.1, No.3に投稿して以来、巻頭言などを含めて数回投稿する機会を与えられた。

1964年、東京オリンピック開催で沸き立っていた六本木の東大生産研でゼオライトと出会って以来、触媒化成工業(株)勤務時代も含めて、私とゼオライトの関係は40年近くなる。この間、大学の先生方をはじめ触媒関係者のみならず、多くの方々とお付き合いすることができた。現在も岐阜大学や(独)産総研でゼオライト研究のお手伝いをさせていただく機会を得ていることは紙面を借りて感謝する次第である。

6. まとめ

日本におけるゼオライト工業の発展について、私の個人的な狭い経験を基に産業、開発、研究などの面から記した。このため、間違いや、重要な研究、工業化などが抜けているので、ご指摘をいただきたい。

最近のゼオライト研究発表会の発表件数も年々増加の傾向にあるようで、ゼオライトの研究に関心が深まってきていることが示されている。これは、これまでの多くのゼオライト研究や開発に携わったかたがたの成果と思う。これからも更なる発展と、目を見張るような成果が出ることを期待したい。

文 献

- 1) C. L. Plank, *ACS Symposium Series*, **222**, 253 (1983).
- 2) P. B. Weisz and N. Y. Chen, *ACS Symposium Series*, **738**, 18 (2000).
- 3) 佐藤徹雄, ゼオライト, **4**, 10 (1987); 佐藤徹雄, ゼオ

- ライト, **20**, 139 (2003).
- 4) 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンスティフィック, 175 (1987).
 - 5) K. Itabashi, T. Ogawa, and K. Igawa, *Proceedings 7th Intern. Zeolite Conference*, 369 (1986).
 - 6) M. Ogata, T. Masuda, Y. Nishimura, G. Sato, and S. Egashira, *J. Japan Petrol. Inst.*, **28**[2], 105 (1985).
 - 7) 丹野正樹, 辻井 貢, 大井 満, 世良 力, 石油学会第41回研究発表会資料, p.52, 平成5年11月 (1993).
 - 8) 佃美千代, 触媒化成技報, **17**, 52 (2000).
 - 9) S. Nakano, Paper presented "The 11th CCIC Technical Seminar, 2-1 Oct. 2002" (2002).
 - 10) 飯野 明, 触媒, **33**, 21 (1991).
 - 11) K. Honna, Y. Araki, T. Enomoto, M. Yoshimoyo, and H. Shimada, *J. Japan Petrol. Inst.*, **46**, 249 (2003).
 - 12) 大谷精也, 石油学会誌, **13**, 284 (1982).
 - 13) 特開昭 57-169444 (1982).
 - 14) S. Shimizu, N. Abe, A. Iguchi, M. Dohda, H. Sato, and K. Hirose, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 447 (1998).
 - 15) 赤石 正, 木下二郎, アロマティックス, **47**, 404 (1995).
 - 16) 河野正志, 石田 浩, ゼオライト, **8**, 12 (1991).
 - 17) H. Sato, H. Hirose, N. Ishii, and H. Tojima, USP 4,709,024 (1987).
 - 18) H. Ichihashi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 73 (2003).
 - 19) T. Takaishi, A. Yusa, and F. Amakasu, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3565 (1971).
 - 20) T. Takaishi, K. Tsutsumi, K. Chubachi, and A. Matsumoto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 601 (1998).
 - 21) J. Turkevich and Y. Ono, *Advan. Catalysis*, **20**, 135 (1969); J. Turkevich and Y. Ono, *Advance Chem. Ser.*, **102**, 315 (1971).
 - 22) J. Ward, *J. Catalysis*, **9**, 225, 396 (1967).
 - 23) 小野嘉夫, ゼオライト, **18**, 2 (2001).
 - 24) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンスティフィック, p.71 (2000).
 - 25) K. Tsutsumi and H. Takahashi, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2710 (1970).
 - 26) 寺崎 治, 渡辺伝次郎, 触媒, **28**, 550 (1986); 電子顕微鏡によるゼオライトの観察については, 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンスティフィック, p.53 (2000) に記されている。
 - 27) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **63**, 988 (1990); その他, FSMの合成に関しては, 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンスティフィック, p.13 (2000) に詳細あり。
 - 28) 片田直伸, 触媒, **45**, 540 (2003) に引用文献が多くある。
 - 29) 例えば, 林 繁信, 中田真一編, チャートで見る材料の固体NMR, 講談社 (1993).
 - 30) Y. Kubota, T. Honda, J. Plevert, T. Yamashita, T. Okubo, and Y. Sugi, *Catalysis Today*, **74**, 271 (2002).
 - 31) 辰巳 敬, 触媒, **45**, 411 (2003) に引用文献が記されている。
 - 32) Y. Yoshimura, H. Yasuda, T. Sato, N. Kijima, and T. Kameoka, *Applied Catalysis A: General*, **207**, 303 (2001).
 - 33) S. Satokawa, Y. Kobayashi, and H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 399 (2003).
 - 34) A. Corma, U. Diaz, V. Fornes, J. Martinez-Triguero, and E. J. Creighton, *J. Catalysis*, **191**, 218 (2000).
 - 35) H. Chiku, M. Matsui, S. Murakami, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Sakaguchi, *Analytical Biochemistry*, **318**, 80 (2003).
 - 36) K. Teranishi, *Tetrahedron*, **59**, 2519 (2003).