

粘土鉱物を利用した触媒設計

ルイス・ロバート

新技術事業団黒田固体表面プロジェクト筑波研究コンソーシアム 〒300-26 茨城県つくば市東光台 5-9-9

(1989年9月8日 受理)

Catalyst Design Using Clays

Robert Malcolm LEWIS

Research Development Corporation of Japan, Kuroda Solid
Surface Project, Tsukuba Research Consortium
5-9-9 Tokodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-26

(Received September 8, 1989)

The area of catalysis has advanced to the point where the subtle relationships between structure and activity are being investigated in ever increasing detail. As this new age of "Designer Catalysts" advances to higher levels, the need for well defined foundations on which to build catalysts becomes stronger. Clay minerals possess great potential as "Molecular Building Blocks" in the design and synthesis of new catalytic systems. Covered here are various aspects of clay structure, interlayer space, ion exchange, surface modification and delamination that have already found use in the design of catalysts or material that can be used in the area of catalysis. Based on this overview of clay minerals, it is clear that they will play an increasingly important role in the design of new catalysts in the future.

1. はじめに

近年、触媒分野においては構造と活性との相関性の解明に向け多くの研究がなされている。この観点から、触媒調製に際し、原料物質の選択は非常に重要となる。特に、well-defined な触媒を設計するためには、well-defined な出発物質からスタートすることが絶対に必要となる。粘土鉱物は単結晶類似の構造を持つ一方、種々の興味深い性質を示す。触媒設計の立場から、粘土鉱物は理想的な出発材料と考えられる。もっと言えば触媒設計においては、粘土鉱物は“分子積木”と考えることも可能である。粘土鉱物に関し、多方面に及ぶ研究が長年続けられているが、ここで触媒に関係した研究について簡単に触れてみたいと思う。

2. 粘土鉱物の構造と性質

粘土鉱物は多種多様な構造を持つが、構成する基本構造から、大別して 1:1 および 2:1 系粘土鉱物に分類される¹⁾。1:1 系粘土鉱物は六角網目状につながった

SiO₄ 四面体層が八面体金属層(例えば Al(OH)_nO_{n-6})と結合したものを基本構造とする。SiO₄ 層と Al(OH)₄O₂ 層からなるカオリンは典型的な 1:1 系粘土鉱物であり、Si-O-Si 面と Al-OH 面を有している。一方、SiO₄ 四面体層が八面体金属層を上下よりはさんだ構造を基本とするものは 2:1 系粘土鉱物といわれ (Fig. 1), 1:1 系粘土鉱物とは異なり、外側の面が Si-O-Si となっている (層厚 9.5 Å)。

2:1 系粘土鉱物は 2 つの特徴を有する。1 つは八面体層内に種々の金属 (Al, Mg, Li, Fe, Ni, Co など) が入りうることであり、もう 1 つは八面体層を構成するユニットセル中の 6 つの金属配位可能位置に 4 つ (2/3 の金属配位可能位置に 3 価金属陽イオンが入っている: dioctahedral) あるいは 6 つ (3/3 の金属配位可能位置に 2 価金属陽イオンが入っている: trioctahedral) の金属が入りうることである。これら金属イオンにより生ずる電荷は、粘土鉱物に膨潤性 (swelling) を与え、Fig. 2 に示すように、粘土鉱物はその水溶液中で、層間に水分子をとりこむことにより層構造を分離・分散するよう

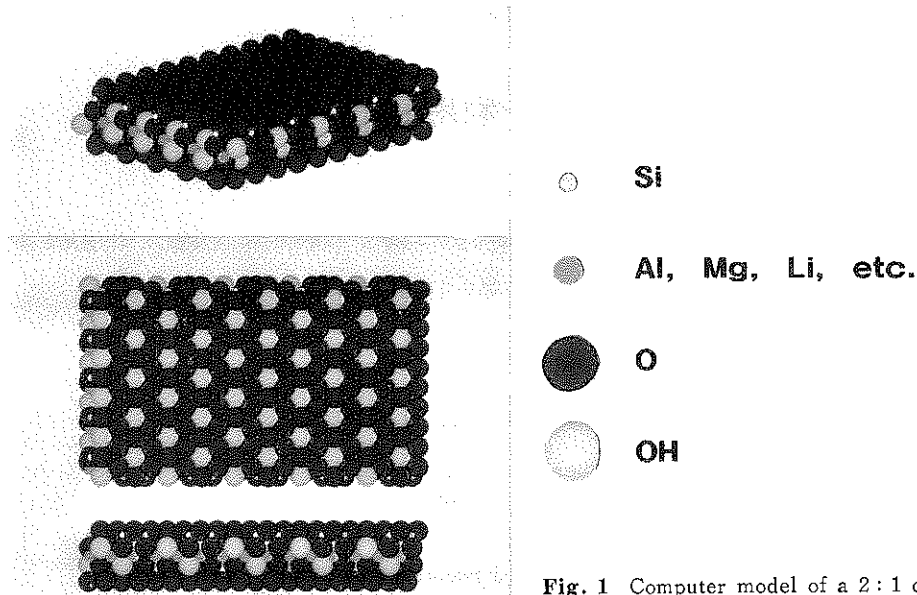


Fig. 1 Computer model of a 2:1 clay.

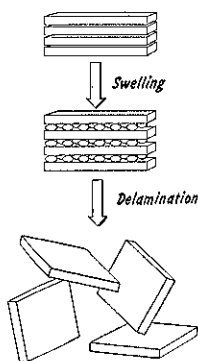


Fig. 2 Depiction of clay swelling and delamination.

になる (delamination)。例えば、典型的なマグネシウム系 trioctahedral 粘土鉱物であるタルク (ベビーパウダー) は、層電荷が中性であるため膨潤性を持たない。一方、八面体層がマイナスに荷電したモンモリロナイトと言うアルミニウム系 dioctahedral 粘土 (Al^{3+} にとってかわった少量の Mg^{2+} による) は、その層間に水を容易に配位し得るカウンターイオンを有するため膨潤性を示す。またバイデライト粘土のように、 SiO_4 層がゼオライトの場合と同様に Al^{3+} で置換された結果粘土シートが電荷を持つようになり、膨潤性を示すものもある。

3. 粘土鉱物を利用した初期クラッキング触媒

ガソリンに代表される石油精製品は、クラッキング触媒を用いて作られている。当初、ガソリンは単に蒸留に

より生産されていたが、その後熱分解法により作られるようになった。1924 年になると Houdry がクラッキング触媒の研究を始め、1936 年に最初の粘土クラッキング触媒が商業化された²⁾。車社会の到来と第二次世界大戦の勃発によりガソリン需要は増大し、1940 年代にはクラッキング触媒の研究は非常に盛んになった。粘土クラッキング触媒は 1950 年代まで使われ、1950 年代から 1960 年代のごろまではアモルファス $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ クラッキング触媒が、そしてその後はゼオライト触媒が主に使用されてきた。最近、一部で下記に紹介する層間架橋粘土鉱物が次世代クラッキング触媒として注目されているようである。

最初の粘土クラッキング触媒は、天然モンモリロナイトの熱酸処理により作られた。これらは、もともと含まれていたアルカリ金属や八面体金属層内のアルミニウムおよびマグネシウムなどの一部を取り去り、更には層間陽イオンをプロトンに交換したものである。熱酸処理により粘土の酸性は強くなり、表面積も約 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ から約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ にも増加する³⁾。しかしながら過度に熱酸処理を行うと、アルミニウム濃度が減少するために酸性が弱くなり、逆に活性が落ちるということも明らかにされた。後に述べるようにこの時代の研究は、最近の層間架橋粘土鉱物に対するそれと密接な関係を持つように思われる。例えばある粘土クラッキング触媒に関する X 線回折測定の結果は、アルミニウム八面体からなる約 $9 \text{ \AA}$ のイオンクラスターが粘土層間に導入されているらしいことを示唆した⁴⁾。またある粘土クラッキング触媒の合

成法は、高活性を実現するため酸処理後にアルミニウムイオン化処理を含んでおり、最近の層間架橋粘土鉱物の合成法と類似している⁵⁾。

4. イオン交換処理した粘土鉱物触媒

粘土鉱物が持つイオン交換能を利用した触媒合成の研究は非常に進んでいる。初期の粘土鉱物と有機物の反応例として、1951年のコピーペーパー技術が挙げられる⁶⁾。筆圧を利用することにより粘土鉱物とロイコ塩を接触させ、その時起きる酸化反応の結果コピー線が描けるものである。1963年には Weiss⁷⁾ が粘土層の電荷量を調整することにより層間でのアニリンの重合反応が制御できることを報告した。1963年に Bodenheimer ら⁸⁾ は、初めて、層間に有機金属錯体が入った粘土鉱物の合成を行い、その物性を検討した。1970年代になると酸触媒として作用する種々の粘土触媒が発表され、特に1978年には1-オレフィンから2, 2-ジアルキルエーテルを合成することのできる Cu^{2+} モンモリロナイト触媒が報告された⁹⁾。この分野の研究は急速に進み、粘土を触媒に利用するためのガイドラインを確立するまでに致っている^{10, 11)}。1980年代の研究では層間陽イオンが注目され、いろいろなイオンを用いた高選択性触媒が合成された。例えば、Morikawa ら¹²⁾ はイオン交換した粘土触媒を用い、メタノールとの反応を検討し、金属イオンに応じてジメチルエーテル、メタン、CO、炭化水素などが選択的に生成することを報告している。1979年 Pinnavaia ら¹³⁾ は $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2^+$ 均一触媒をヘクトライト粘土層間にイオン交換により固定化させ、1-ヘキセンの水素化反応を検討した。均一触媒の場合には水素化(65%)と同時に異性化反応(35%)も起こるが、粘土触媒では水素化反応選択性は約100%であった。これに続いて Farzaneh ら¹⁴⁾ は1983年、粘土層間 $\text{Rh}(\text{COD})\cdot[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^+\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ のハイドロフォルミル化触媒を開発した。この錯体は配位子側にも電荷を有するため、触媒サイクル中に、金属が層外に放出されないものであった。層間触媒を用いた場合には、1-アルデヒドの選択性が高くしかも1-オレフィンの異性化反応も少ない。更には均一触媒を用いた場合に比べ、触媒と生成分子との分離が容易となる。

5. 有機層間架橋型粘土鉱物

層間架橋粘土鉱物 (pillared clay) は、上記イオン交換処理した粘土鉱物の延長として登場した。両者はあらゆる面で似ており、層間距離の大きさ(交換したイオンの大きさ)でのみ区別が可能である。つまり層間架橋粘土鉱物の特徴は Fig. 3 に示すように、層間に窒素、ベ

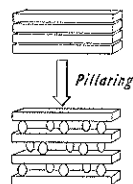


Fig. 3 Depiction of clay pillaring.

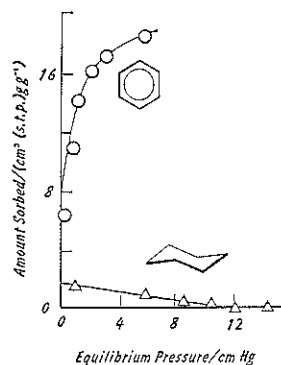


Fig. 4 Competitive absorption isotherms for benzene and cyclohexane on $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ pillared montmorillonite.

ンゼンなどの化合物を吸着するための十分大きい空間を有することである。このことは架橋粘土をゼオライトと同様なものと印象付けるが、その違いは架橋粘土の場合には層間距離が数 Å から数 10 Å まで自由に変えられる点である¹⁵⁾。最初の架橋粘土は、有機金属錯体あるいは有機物陽イオンを層間へイオン交換により導入し作られた。1950年代に Barrer¹⁶⁾ がいろいろな有機アンモニウム陽イオンを粘土層間に導入し、生成した架橋粘土の構造や特性を検討した。例えば Fig. 4 に示す $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 架橋モンモリロナイトは、分子形状識別性を持つために、高いベンゼンとシクロヘキサンの分離能を示した。同様にコバルトエチレンジアミン層間フッ素ヘクトライトは、酸素と窒素の混合ガスからそれらを各々分離することを可能にした。1980年代になると山岸¹⁷⁾ はこの分野を広げ、 $\Delta\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 層間架橋モンモリロナイトを用いることにより、有機物や金属錯体のキラル分離が可能であることを報告した。

6. 無機層間架橋型粘土鉱物

ある触媒プロセスにおいては上記の有機層間架橋粘土が持つ熱安定性では不十分であるため、無機層間架橋粘土が開発された¹⁸⁾。この分野の先駆は普通 1977年の Al_2O_3 水酸化物架橋粘土と考えられているが、1975年 Kodama ら¹⁹⁾ は既にリン酸アルミニウム層間架橋モンモリロナイトについて報告している。この物質は 23.3

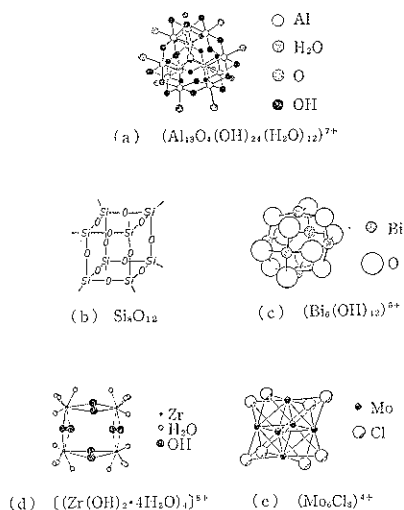


Fig. 5 A selection of reported inorganic pillars. Reference numbers (a): 21), (b): 25), (c): 28), (d): 29), (e): 30).

Å の (001) 面間層間距離を持ち、300°C 以上で加熱されるとその距離が 16.7 Å まで減少する。つまり粘土層間には、熱的に安定な約 7 Å の架橋層が存在する。1977 年に Brindley ら²⁰⁾は、Fig. 5 に示すような $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 層間架橋バイデライトについて報告した。この架橋粘土は 500°C まで安定であり、約 8 Å の層間距離と約 500 m²/g の表面積を有する。架橋剤を粘土層間に大量に導入すると、層間にある空間が埋まることにより、その表面積は 200 m²/g ぐらゐまで減少する。

Al_{13} 水酸化物架橋剤に関係した研究が、今までのところ一番多く報告されている。非常に作りやすいという特徴を有するこの触媒は、表面積が大きくしかも層間に残っている陽イオンや架橋化合物の水酸基の反応性も高い。1980 年に Shabtai ら²¹⁾は、 Al_{13} 架橋粘土の分子形状選択的触媒反応性を検討するという重要な研究をおこなった。例えば、 Al_{13} 架橋モンモリロナイトを用いた 1-イソプロピルナフタレンの脱アルキル化反応における酸触媒能は、H-Y ゼオライトの場合に比べ約 10 倍高い。1983 年に Occelli²²⁾は Al_{13} 架橋粘土のクラッキング触媒反応性を検討し、この化合物の長所と短所を明らかにした。この触媒のクラッキング活性はゼオライトとほぼ同等で、ディーゼル油生成収率は若干高い。しかしながら、ゼオライト触媒に比べコークの生成収率は高く、水熱安定性も工業的な応用を行うにはまだ足りない。水熱安定性を向上させるために、他の架橋剤が開発された。1981 年に Vaughan ら²³⁾は Si, Mg, あるいは Zr と Al との混合架橋剤を開発した。例えば通常の Al_{13} 水酸化物架橋粘土は、水熱処理後 (625°C, 8 時間, 5

psi 水蒸気) その表面積が約 20 m²/g になるが、Mg/Al 架橋ベントナイトのそれは約 200 m²/g となる。

熱安定性の問題に関し、著者²⁴⁾は 1985 年に新しい有機 Si_8O_{12} 架橋剤を開発した。この物質は有機部分にあるアンモニウムイオンの電荷により架橋を実現しており、この有機部分の存在により架橋直後の表面積は数 10 m²/g しかない。しかしながら約 650°C で熱成操作を行なうと、層間有機部分がなくなり表面積は約 250 m²/g となる。層間距離は約 9 Å である。またこの有機 Si 架橋剤の持つアンモニウム部分によって、他の層状物質と架橋させることも出来る。この特性を利用することにより、著者²⁵⁾はリン酸ジルコニウムの Si_8 架橋体も開発した。 Si_8 架橋粘土は約 700°C までは熱的に安定であるが、それ以上に加熱処理をすると表面積が減少する。X 線回折の実験より層間距離 - 試料温度依存性を調べた結果、700°C 以上に加熱した場合、架橋粘土は架橋していない粘土と同様に分解することがわかった。つまり Si_8O_{12} 架橋剤自体は熱的に十分安定であるが、700°C 以上では粘土の方が弱くなることが示された。しかしながら、この問題は、熱的に安定な粘土を使うことにより、解決されるものと考えられる。例えば、フッ素粘土鉱物²⁶⁾は 800°C 以上でも安定であることがすでに見だされている。1986 年に Jie らは Al_{13} 水酸化物架橋レクタライトという粘土クラッキング触媒を開発した²⁷⁾。この物質は架橋剤と粘土との間に特別な結合が存在することから、熱的に非常に安定である。Fig. 5 に示すように 1977 年以来いろいろな酸化物架橋剤^{21, 25, 28, 29)}が報告されてきたが、大別すると 2 つの合成方法に分けられる。その 1 つは金属イオンを加水分解した時に、粘土層間で酸化物凝集体が形成されることを利用するものである。もう一つは $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ と同様に、架橋物を生成した後それを粘土層間にイオン交換するものである。この 2 つの方法で Al, Si, Mg, Ni, Fe, Zr, Bi, Cr, Ti などの酸化物架橋粘土が調製された。その他、1985 年に Christiano ら³⁰⁾は興味深い Mo_6Cl_8 架橋剤を報告した。架橋後の層間は約 7.3 Å であるがそれを酸化すると 3.9 Å となり、層間に Mo_6O_8 架橋化合物が出来る。1986 年までに合成された架橋型粘土鉱物の層間距離は、たかだか 3 Å から 9 Å 程度であった。その後 Ti, Cr, Ce, Zr などを含むいくつかのコロイド状架橋剤が報告されるに至り³¹⁾、層間距離が約 30 Å にもなる架橋粘土が登場した。そのなかで著者³²⁾は 1987 年、Ce と Zr カチオンコロイドが架橋したベントナイトを開発した。また 1986 年には Pinnavaia らがイモゴライトというチューブアルミノシリケートをモンモリロナイト層間に置換し、表面積が 200~300 m²/g で層間距離が

30~44 Å もある物質を合成した³³⁾。イモゴライトは筒状の形をしており、層間細孔だけでなくイモゴライトチューブ内の 9 Å 細孔径も触媒反応に利用できる。

層間架橋剤の反応性を有効に使った研究例もある。例えば 1988 年に Giannelis らは、モンモリロナイト層間の Al_{13} 架橋剤の表面に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ などの金属カルボニルクラスターを固定し、構造や Fischer-Tropsch 触媒反応性を検討した³⁴⁾。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 架橋粘土を水素還元すると層間に Ru^0 超微粒子ができ、Fischer-Tropsch 触媒反応において分枝生成物の選択性が高くなる。1989 年に Yoneyama らは TiO_2 架橋モンモリロナイトの光触媒反応性を検討し、ある反応にたいして TiO_2 粉体に比べ良好な触媒活性を確認している³⁵⁾。

7. 粘土鉱物の表面・端面修飾

粘土に関しては、通常層間でのイオン交換だけが注目されるが、表面修飾も可能性を秘めた分野である。Thiessen は金アニオンゾルをカオリンに吸着させ、その構造を TEM で解析した³⁶⁾。その結果、金ゾルが選択的にカオリンの端面に吸着することが分かった。最近になって、層間表面修飾に関係する研究が報告されている。例えば架橋粘土の合成に際し、層間表面修飾が起きることがわかってきた。1985 年に Plee らは多核 NMR 解析から、 Al_{13} 水酸化物架橋剤とバイデライト粘土の層間表面結合を確認した³⁷⁾。つまり約 350°C の加熱処理を行うとバイデライト層間表面にある $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が切れて、 Al 架橋剤との間に結合をつくるようになる。通常、層間表面は反応しないが、この場合には $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が比較的弱いので反応が起こるのである。同じ頃、Pinnavaia らも³⁸⁾ Al_{13} 架橋フッ素ヘクトライトにおいて、フッ素の存在により $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が反応することを報告している。一方 1985 年に Choudary ら³⁹⁾は、モンモリロナイト層間表面の酸素と PPh_2Cl を THF 還流温度 (約 67°C) で反応させ、その固定化に成功した。最近上松⁴⁰⁾もこれと似た結果を報告している。モンモリロナイトやヘクトライトタイプの粘土では、層間表面に水酸基を持たないため、これら報告例では、むしろ次に述べる粘土層端面に存在する水酸基との反応が起きている可能性がある。しかしながら、層間表面に水酸基を持つ粘土 (例えば、マガジイト、カネマイト) を用いることにより、表面水酸基を利用した修飾は可能である。例えば、1980 年に Ruiz-Hitzky らは、 H^+ マガジイトの層間表面水酸基のシラレーション反応を報告している⁴¹⁾。端面の表面修飾が可能であることを示す例としては次のものがある。1985 年に Giannelis らは、ヘクトライト端面修飾を報告した⁴²⁾。シリカまたはアルミナと同

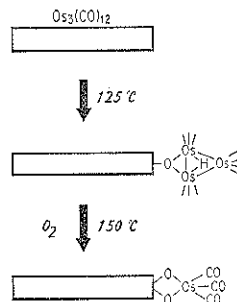


Fig. 6 Edge modification of hectorite using triosmium dodecacarbonyl.

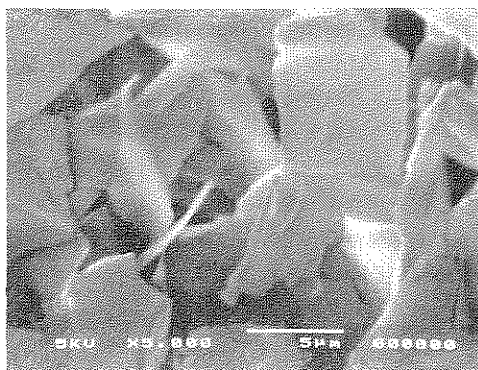


Fig. 7 SEM micrograph of freeze-dried Laponite.

様 Fig. 6 に示すように、ヘクトライトの端面水酸基と $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ との反応により固定化が実証された。この場合条件を制御することにより、三核や単核カルボニル化合物を生成することができる。1986 年に Cook ら⁴³⁾は同様な結果を報告した。また著者⁴⁴⁾は 1989 年に、端面の表面積が大きいラポナイトと $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ との反応を報告した。この場合端面の水酸基と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ はアルミナ- $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ と同様な反応を起こし、端面に $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ が固定された。

8. カードハウス型粘土鉱物

Fig. 2 に示すように粘土鉱物は水溶液中で層構造を分離・分散し、カードハウス構造と呼ばれる状態になる。このカードハウス状態にある粘土を利用するためには、水分を取り去ることが必要であるが、単に乾燥させるのみでは元の積層構造に戻ってしまう。しかし分散した粘土を凍結乾燥すれば、カードハウス構造に似た非常に軽い多孔体を作ることができる。この時粘土によっては、その構造を変えてしまうものもある。例えば天然モンモリロナイトから出来た多孔体⁴⁵⁾では、凍結乾燥時、水と粘土が偏析することにより、カードハウス構造ではなく

なってしまう。シートが小さい粘土、例えばラポナイトと言う合成粘土を同様に処理すると⁴⁴⁾よりカードハウス構造に似たものが出来る。しかし Fig. 7 に示すように出来たカードハウス構造のシートは、粘土1枚1枚ではなく数枚から成る。しかしながら、このようにして得られる凍結乾燥粘土の構造は水や有機溶媒中では壊れやすく、これらを更に、溶媒中で修飾することや利用することはできない。しかし、著者は凍結乾燥粘土を $\text{Si}(\text{OMe})_4$ を用い気相で架橋固定を行う手法を開発した。この手法では Si が隣接するシートの端面にある水酸基との間にクロスリンクを形成する。

架橋粘土の分野でもカードハウス構造を持つものも報告されている。1984 年に Pinnavaia ら⁴⁶⁾はカードハウス構造を持つ Al_{13} 架橋モンモリロナイトを紹介した。これはユニークなバイモデル多孔体、つまりミクロな大きさの孔とマクロな大きさの孔を持つカードハウス架橋粘土である。最近卜部ら⁴⁷⁾はシートが小さい粘土、つまり合成したサポナイトやラポナイトのような粘土の自然カードハウス構造を利用し、いろいろ面白い触媒特性を見いだしている。この場合には粘土のシートは小さいため、シート同士積み重なるのが少なくなり、カードハウスのような構造が出来る。

9. ま と め

以上述べてきたように粘土鉱物には非常に多様な構造付与が可能である。単結晶類似構造を有するため、層間に導入する陽イオンや架橋剤を選択することにより層間にユニークな場を作ることができる。また積み重なった状態やカードハウス状態での粘土層表面修飾により種々の興味深い物質が作れる。この “designer catalyst” 時代において、粘土鉱物は重要な出発材料と考えられる。

文 献

- 1) R. E. Grim: “Applied Clay Mineralogy” (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1962).
- 2) E. Houdry, W. F. Burt, A. E. Pew, Jr. and E. W. A. Peters: Natl. Petrol. News. 30, R 570 (1938).
- 3) G. A. Mills, J. Holmes and E. B. Cornelius: J. Phys. and Colloid Chem. 54, 1170 (1950).
- 4) T. H. Milliken, A. G. Oblad and G. A. Mills: “Clays and Clay Technology, Proceedings of the First National Conference on Clays and Clay Technology”, ed. by J. A. Pask and M. D. Turner (1955) p. 314.
- 5) G. R. Bond: U. S. Patent 2,551,580 (1951).
- 6) K. Barrett, R. Green and R. W. Sandberg: U. S. Patent 2,550,469 (1951).
- 7) A. Weiss: Clays and Clay Minerals 10, 191 (1963).
- 8) W. Bodenheimer, B. Kirson and Sh. Yariv: Israel J. Chem. 1, 69 (1963).
- 9) J. M. Adams, J. A. Ballantine, S. H. Graham, R. J. Laub, J. H. Purnell, P. I. Reid, W. Y. M. Shannon and J. M. Thomas: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 90, 280 (1978).
- 10) J. M. Adams, T. V. Clapp and D. E. Clement: Clay Minerals 18, 411 (1983).
- 11) W. Jones, D. Tilak, B. Tennakoon, J. M. Thomas, L. J. Williamson, J. A. Ballantine and J. H. Purnell: Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 92, 27 (1983).
- 12) Y. Morikawa, T. Goto, Y. Moro-oka and T. Ikawa Chem. Lett. 1667 (1982).
- 13) T. J. Pinnavaia, R. Raythatha, J. G. S. Lee, L. J. Halloran and J. F. Hoffman: J. Am. Chem. Soc. 101, 6891 (1979).
- 14) F. Farzaneh and T. J. Pinnavaia: Inorg. Chem. 22, 2216 (1983).
- 15) T. J. Pinnavaia: Science 220, 365 (1983).
- 16) R. M. Barrer, F. R. S.: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 311, 333 (1984).
- 17) Y. Nakamura, A. Yamagishi, T. Iwamoto and M. Koga: Clays and Clay Minerals 36, 530 (1988).
- 18) “Catal. Today; Pillared Clays”, ed. by R. Burch (Elsevier, Amsterdam, Vol 2, Nos. 2-3, 1988).
- 19) H. Kodama and M. D. Weber: Can. J. Soil Sci. 55, 22 (1975).
- 20) G. W. Brindley and R. E. Semples: Clay Minerals 12, 229 (1977).
- 21) J. Shabtai, R. Lazar and A. G. Oblad: Proc. 7th Inter. Cong. Catal., ed. by T. Seiyama and K. Tanabe (Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1980) p. 828.
- 22) M. L. Occelli: Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 22, 553 (1983).
- 23) D. E. Vaughan, R. J. Lussier and J. S. Magee, Jr.: U. S. Patent 4,248,739 (1981).
- 24) R. M. Lewis, K. C. Ott and R. A. Van Santen: U. S. Patent 4,510,257 (1985).
- 25) R. M. Lewis, K. C. Ott and R. A. Van Santen: U. S. Patent 4,717,513 (1988).
- 26) R. M. Barrer, FRS: “Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves” (Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978) p. 469.
- 27) G. J. Jie, M. E. Ze and Y. Zhiqing: Eur. Pat. Appl. 197,012 (1986).
- 28) S. Yamanaka, G. Yamashita and M. Hattori: Clays and Clay Minerals 28, 281 (1980).
- 29) S. Yamanaka and G. W. Brindley: Clays and Clay Minerals 27, 119 (1979).
- 30) S. P. Christiano and T. J. Pinnavaia: J. Solid

- State Chem. **64**, 232 (1986).
- 31) Perspectives in Molecular Sieve Science, ACS Symposium Series 368, ed. by W.H. Flank and T.E. Whyte, Jr. (American Chemical Society, Washington, DC, 1988) p. 313 and 320.
 - 32) R.M. Lewis and R.A. Van Santen: U.S. Patent 4,637,992 (1987).
 - 33) T.J. Pinnavaia and I.D. Johnson: U.S. Patent 4,621,070 (1986).
 - 34) E.P. Giannelis, E.G. Rightor and T.J. Pinnavaia: J. Am. Chem. Soc. **110**, 3880 (1988).
 - 35) H. Yoneyama, S. Haga and S. Yamanaka: J. Phys. Chem. **93**, 4833 (1989).
 - 36) P. A. Thiessen: Z. Anor. Chem. **253**, 161 (1947).
 - 37) D. Plee, F. Borg, L. Gatineau and J.J. Fripiat: J. Am. Chem. Soc. **107**, 2362 (1985).
 - 38) T.J. Pinnavaia, S.D. Landau, M.-S. Tzou and I.D. Johnson: J. Am. Chem. Soc. **107**, 7222 (1985).
 - 39) B.M. Choudary, K. Ravi Kumar, Z. Jamil and G. Thyagarajan: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 931 (1985).
 - 40) 上松敬禧: 旭硝子工業技術奨励会研究報告 **53**, 217 (1988).
 - 41) E. Ruiz-Hitzky and J.M. Rojo: Nature **287**, 28 (1980).
 - 42) E.P. Giannelis and T.J. Pinnavaia: Inorg. Chem. **24**, 2115 (1985).
 - 43) S.L. Cook, J. Evans and G.S. McNulty: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 7 (1986).
 - 44) R.M. Lewis and H. Kuroda: Solid State Ionics **32/33**, 373 (1989).
 - 45) H. Nakazawa, H. Yamada, T. Fujita and Y. Ito: Clay Sci. **6**, 269 (1987).
 - 46) T.J. Pinnavaia, M.-S. Tzou, S.D. Landau and R.H. Raythatha: J. Molec. Catal. **27**, 195 (1984).
 - 47) K. Urabe, H. Sakurai and Y. Izumi: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1520 (1988).