ピラー分布の異なった架橋モンモリロナイトの合成と その触媒特性

(1991 年 1 月 31 日 受理)

堀尾 正和・鈴木 憲司・増田 浩之・森 聡明*

あらかじめカチオン交換容量 (CEC) を変えてある (Na/Ni)-モンモリロナイトを、アルミナもしくはジルコニアのピラー前駆体を含む水溶液中でイオン交換することにより、ピラー分布の異なった架橋粘土を合成した。アルミナ架橋粘土およびジルコニア架橋粘土いずれの場合も、シリケート層間にピラーとして取り込まれたアルミナあるいはジルコニアの量は母材粘土の CEC に依存して変化し、CEC の大きい粘土ほど多量のピラーが取り込まれた。一方、シリケート層間の距離は母材粘土の CEC には無関係にはば一定に保たれたままであった。これらの事実から、母材粘土の CEC が大きくなるほどピラーが密に分布し、その結果ピラー間の距離が小さくなると推定された。また、ピラー前駆体の構造と電荷を考慮すると、ジルコニア架橋粘土のピラー間距離はアルミナ架橋粘土のそれより一層小さい領域で変化していると結論された。

トルエンのメタノールによるアルキル化反応と *m*-キシレンの転化反応を試験反応として、ピラー分布の異なる架橋粘土の触媒特性を調べた。トルエンのアルキル化反応ではキシレン (約80%) とトリメチルベンゼン (約 20%) が主に生成するが、触媒活性に経時的な劣化が認められた。アルミナ架橋粘土の場合、ピラー分布の密なものほど、初期活性が小さいにもかかわらず、活性劣化が顕著であった。一方、ジルコニア架橋粘土の場合は、活性劣化の程度がピラーの分布に依存しなかった。*m*-キシレンの転化反応の場合、アルミナ架橋粘土では異性化と不均化の両反応が起こるのに対して、ジルコニア架橋粘土ではもっぱら異性化反応のみが進行した。また、アルミナ架橋粘土の場合、ピラーの分布が密になると異性化反応および不均化反応ともに促進されるが、不均化反応は異性化反応ほどには促進されなかった。このようなピラーの種類や分布の触媒特性への影響に関して、活性劣化原因物質であるコークあるいは不均化反応中間体の分子サイズと、合成された架橋粘土の細孔径との相対的大きさの観点から考察した。

1 緒 言

イオン交換能を有する層状粘土鉱物をかさ高い多核陽イオンでイオン交換することによって、熱的に安定で表面積の大きい架橋粘土を合成することが可能である。これまでに $\text{Al}^{1) \sim 6)}$,

$\text{Zr}^{7) \sim 11)}$, $\text{Cr}^{12), 13)}$, $\text{Ti}^{14)}$ などのヒドロキシカチオンが粘土のシリケート層間に導入された架橋粘土が合成されており、また、 $\text{Fe}^{15)}$ や $\text{Nb}^{16)}$ を含む陽イオンもピラー前駆体として用いられている。アルミナピラー前駆体を用いた場合の架橋粘土合成の流れ

- 名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市北区平手町
- 1) G. W. Brindley, R. E. Semple, *Clay Miner.*, **12**, 229 (1977).
 - 2) N. Lahav, U. Shani, J. Shabtai, *Clays Clay Miner.*, **26**, 107(1978).
 - 3) M. L. Occelli, R. M. Tindwa, *ibid.*, **31**, 22(1983).
 - 4) G. Poncellet, A. Schutz, "Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems", ed. by R. Setton, Reidel, Dordrecht (1986), p.165.
 - 5) K. Suzuki, T. Mori, K. Kawase, H. Sakami, S. Iida, *Clays Clay Miner.*, **36**, 147(1988).
 - 6) J. Guan, E. Min, Z. Yu, "Proc. 9th Int. Congr. Catal.", ed. by M. J. Phillips, M. Ternan, vol.1, p.104, Chem. Inst. Canada(1988).

- 7) S. Yamanaka, G. W. Brindley, *Clays Clay Miner.*, **27**, 119(1979).
- 8) G. J. J. Burtley, R. Burch, *Appl. Catal.*, **19**, 175 (1985).
- 9) R. Burch, C. I. Warburton, *J. Catal.*, **97**, 503(1986).
- 10) M. L. Occelli, D. H. Finseth, *J. Catal.*, **99**, 316(1986).
- 11) G. J. J. Burtley, *Catal. Today*, **2**, 233(1988).
- 12) G. W. Brindley, S. Yamanaka, *Am. Miner.*, **64**, 830 (1979).
- 13) T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S. D. Landau, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4785(1985).
- 14) J. Sterte, *Clays Clay Miner.*, **34**, 658(1986).
- 15) S. Yamanaka, M. Hattori, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 161 (1984).
- 16) S. P. Christiano, J. Wang, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **24**, 1222(1985).

Fig.1 Scheme for the procedure for preparing pillared clay

Pillared clay is prepared by exchanging cations between the silicate layers (dots) with precursor cations of pillar ($(7+)$) followed by calcination.

を模式的に図1に示した。ピラー前駆体は焼成処理によって対応する金属酸化物のピラーとなるので(図1ではアルミナ), シリケート層間に二次元細孔が形成されることになる。アルミナ架橋粘土やジルコニア架橋粘土の細孔径は約 0.8 nm であって, 多くの単純な分子の大きさに相当するものであり, ゼオライトの細孔入り口径より若干大きい。また, ピラー材料を選ぶことによって細孔径を一層大きくすることも可能である(例えば文献 14)。このような特徴的な細孔構造を生かした形状選択的触媒や分離材料としての応用が架橋粘土に期待されている^{17)~23)}。

図1から明らかのように, 架橋粘土の細孔構造はシリケート層間の距離と, シリケート層間に導入されたピラーの間の距離によって規定される。ゼオライトの場合, その細孔構造は結晶構造で規定されるので, ゼオライト種を特定したままで細孔の大きさを自由に変えることは容易ではない。これにくらべて, 架橋粘土の層間距離あるいはピラー間距離は比較的容易に変え得るので, 細孔の大きさを制御することが可能となる。著者らは, 層状粘土鉱物であるモンモリロナイトやヘクトライトをアルミナのピラー前

駆体でイオン交換する際にポリビニルアルコール (PVA) を共存させると, 架橋粘土の層間距離が約 3.0 nm まで拡大することを見いだすとともに⁵⁾²⁴⁾, このようにして合成したアルミナ架橋モンモリロナイトの熱的特性および触媒特性について明らかにした²⁵⁾。しかし, ピラー種を特定した場合, PVA の助けを借りることなしに層間距離を任意に変えることは必ずしも容易ではない。他方, ピラー間距離に関しては, 母材粘土のカチオン交換容量 (CEC) を前もって変えておき, その後に層間架橋を行う方法によって容易に制御することができる。ピラー前駆体はイオン交換を通してシリケート層間に導入されるので, シリケート層間の距離が一定であるかぎり, CEC が大きくて多量のピラーが取り込まれれば, ピラーは密に分布することになり, その結果ピラー間の距離は小さくなり, 逆に CEC が小さくてピラーの導入量が少量であれば, ピラー間距離は大きくなるはずである。このような作業仮説に基づいて, ピラー間の異なるアルミナ²⁶⁾およびジルコニア架橋モンモリロナイト²⁷⁾を合成し, 前者についてその触媒特性を形状選択性の観点から明らかにしてきた^{21)~23)}。

本論文は, これまでに報告してきた, ピラー間距離を系統的に変えた架橋粘土の合成とその触媒特性に関して, ピラー間距離の異なるジルコニア架橋モンモリロナイトの触媒特性結果を新たに加えて総合的にまとめたものである。

2 ピラー間距離の異なる架橋粘土の合成

2.1 母材粘土の CEC の制御²⁸⁾

Na-モンモリロナイト [クミネ工業, クニピア-F (CEC; 1.28 meq/g)] を NiCl_2 水溶液中でイオン交換して Ni-モンモリロナイトとし, それぞれを種々の温度で加熱後 AlCl_3 水溶液中でさらにイオン交換して, 交換される Ni^{2+} 量を求め, イオン交換能に対する加熱温度の影響を調べた(図2)。Na-モンモリロナイトのイオン交換能は 600 °C までは加熱温度の影響を受けないのに対し, Ni-モンモリロナイトの場合は加熱温度に敏感に影響されることがわかる。そこで, Na-モンモリロナイトを一部 Ni^{2+}

Fig.2 Effect of the heating temperature on ion-exchange ability of Na- (○) and Ni-montmorillonite (●)

24) 鈴木憲司, 森 聡明, 日化, 1990, 1336.

25) K. Suzuki, T. Mori, *Appl. Catal.*, 63, 181(1990).

26) K. Suzuki, M. Horio, T. Mori, *Mater. Res. Bull.*, 23, 1711(1988).

17) D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, "Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite", ed. by L. V. C. Ress, p. 94, Heydon, London(1980).

18) J. Shabtai, R. Lazar, A. G. Oblad, "Proc. 7th Int. Congr. Catal.", ed. by T. Seiyama, K. Tanabe, p. 828, Elsevier, Amsterdam(1981).

19) J. Shabtai, F. B. Massoth, M. Tokarz, G. M. Tzai, J. McCaylery, "Proc. 8th Int. Congr. Catal.", vol. IV, p. 735. Verlag Chemie, Weinheim(1984).

20) E. Kikuchi, T. Matsuda, *Catal. Today*, 2, 297(1988).

21) T. Mori, K. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1989, 2165.

22) T. Mori, K. Suzuki, "Proc. 1st Tokyo Conf. Adv. Catal. Sci. Tech.", p. 421, Kodansha, Tokyo(1991).

23) M. Horio, K. Suzuki, H. Masuda, T. Mori, *Appl. Catal.*, 72, 109(1991).

Fig. 3 Relationship between cation-exchange capacity of (Na/Ni)-montmorillonite after heating at 400°C and the amount of Ni²⁺

でイオン交換して (Na/Ni)-モンモリロナイトとし、これに加熱処理を施すと、イオン交換しなくなった Ni²⁺ 相当分だけ (Na/Ni)-モンモリロナイトの CEC が減少することになる。組成の異なる種々の (Na/Ni)-モンモリロナイトを 400°C で加熱した後の CEC と Ni²⁺ 濃度との関係を図 3 に示した。400°C 加熱後は全 Ni²⁺ の約 75% 相当分がイオン交換にあずからなくなるので (図 2 参照), Ni²⁺ 濃度が増すにしたがって粘土の CEC はほぼ直線的に減少する。このような方法によって粘土の CEC を、原料粘土の CEC より減らす方向のみに限られるが、任意に制御することが可能となる。

図 2 から明らかなように、Na⁺ を含まない Ni-モンモリロナイトの加熱温度を適当に選ぶことによっても、CEC を変えることは可能である。しかし、Ni-モンモリロナイトはほとんど水に膨潤しなくなるので、このことが原因していると思われるが、以後の層間架橋が極めて困難であった。また、図 3 の方法でも Ni²⁺ 濃度が大きくなるとやはり粘土の膨潤能が低下するので、ピラー量を極端に減らすことには限界があった。今回用いたモンモリロナイトの場合、CEC を 50% 以上減らすと効果的に架橋できなかった²⁷⁾。北島らは最近フッ素雲母に関してではあるが、膨潤性が低下するとイオン交換が起こり難くなる現象を見いだしているが²⁸⁾、これは、膨潤特性の低下が粘土の層間架橋を困難にするという著者らの結果と一致する。

なお、加熱にともなって Ni-モンモリロナイトの CEC が減少するのは、酸素原子を共有して二次元的に広がるケイ酸四面体中の、6 個の酸素原子で囲まれた六角網面に Ni²⁺ イオンが固着されるためと考えられている²⁹⁾。

2.2 ピラー分布の異なる架橋粘土の合成とそのキャラクターゼーション

広範囲に CEC を変えた (Na/Ni)-モンモリロナイトを、アル

Fig. 4 The amount of Al₂O₃ (○) or ZrO₂ (□) incorporated in clay as a function of the CEC of a starting montmorillonite

ミナあるいはジルコニアのピラー前駆体を含む水溶液中でイオン交換し、その後乾燥、焼成を行ってアルミナもしくはジルコニア架橋粘土を合成した。得られた架橋粘土について蛍光 X 線分析あるいは ICP 発光分光分析を行い、単位重量の粘土にピラーとして取り込まれたアルミナおよびジルコニアの重量を母材粘土の CEC の関数として図 4 にまとめた。いずれの場合も母材粘土の CEC が大きくなるとピラー量が増加した。架橋粘土のピラーはイオン交換を通して導入されるので、図 4 に示したピラー量と CEC との関係は合理的である。なお、ピラー量と CEC との間に比例関係が認められないのはイオン交換の不完全さが原因しているのであろう。

図 4 において、母材粘土の CEC が等しい場合、アルミナに比べてジルコニアの方が多量に取り込まれているが、これはピラー前駆体の構造と電荷の相違から説明される。アルミナとジルコニアのピラー前駆体として提案されている化学種はそれぞれ [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ および [(Zr₄(OH)₁₄(H₂O)₁₀]²⁺ である^{7),11),30)}。前駆体の価数はそれぞれ七価と二価であるので、ジルコニアピラー前駆体はアルミナピラー前駆体の 3.5 倍量取り込まれるはずであり、最終的にはそれぞれの単位量から 6.5 分子のアルミナあるいは 4 分子のジルコニアピラーが形成される。したがって、ピラーとして取り込まれるジルコニアとアルミナの理論重量比はそれぞれの分子量を考慮して、 $3.5 \times (4/6.5) \times (123/102) = 2.6$ となる。一方、実験値は ZrO₂/Al₂O₃ = 2.0~2.2 であった。後述するような複雑な Al や Zr の溶液化学を、ピラー前駆体のみがイオン交換にあずかるというように単純化していることを考慮すれば、理論値と実験値の一致はおおむね満足できるものといえよう。

アルミナ架橋粘土の粉末 X 線回折パターンを図 5 に示した。アルミナピラーの量が異なっても $2\theta = 5^\circ$ 付近に 001 反射に基づく回折線が認められる。未架橋モンモリロナイトの場合は $2\theta = 7^\circ$ に 001 反射の回折線が現れており、架橋の結果シリケート層間の広がっていることが明らかである。粉末 X 線回折測定で得られた d(001) からシリケート層の厚み (0.96 nm) を差し引いて層間距離を求め、ジルコニア架橋粘土の結果とまとめて図 6 に示した。いずれの架橋粘土も層間距離は大略 0.75 nm の一定値を

27) K. Suzuki, M. Horio, H. Masuda, T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 732(1991).

28) 北島 聡夫, 伊串 純一, 田草川 信雄, 日化, 1991, 32.

29) L. D. Kardos, "Chemistry of the Soil (2nd Ed.)", ed. by F. E. Bear, Chapt. 9. Reinhold, New York (1964).

30) S. L. Jones, *Catal. Today*, **2**, 209(1988).

Fig. 5 X-Ray powder diffraction patterns of unpillared (A) and alumina-pillared montmorillonites

Numerals are the amounts of alumina incorporated as pillars in 1 g of clay

Fig. 6 Interlayer distance of alumina- (○) and zirconia-pillared montmorillonites (□)

示した。また、図7にはこれらの架橋粘土の表面積をまとめた。層間架橋の結果粘土は多孔質化しており、大きな表面積を示すことがわかる。なお、取り込まれたジルコニア量の最も少ない架橋粘土は明瞭なX線回折を示さなかったため、層間距離を決定することができなかった。しかし、この粘土の表面積も他の架橋粘土と同程度に大きいことを考慮すると、層間架橋されていないわけではなく、架橋されたシリケート層の長周期にわたる規則正しい積み重なりが何らかの理由で喪失したために、001 反射が認められなかったであろう。

いずれにしても、このようにして合成された架橋粘土は層間距離が一定に保たれたまま、粘土に取り込まれたピラーの量が異なっているから、母材粘土の CEC に依存してシリケート層間のピラー分布が変わっているはずであり、その結果ピラー間距離が異なっているものと考えられる。すなわち、CEC の大きい粘土ほど、架橋後のピラー間距離は小さく、逆に母材粘土の

Fig. 7 Surface area of alumina- (○) and zirconia-pillared montmorillonites (□)

CEC が小さくなるとピラー間距離が大きくなると結論される。

また、ジルコニア架橋粘土のピラー間隔は以下の理由によりアルミナ架橋粘土のそれより一層小さいと考えられる。すなわち、ピラー前駆体の大きさに関して、アルミナの場合、その回転半径が $0.43 \text{ nm}^{31)}$ 、ジルコニアの場合は直径約 1.0 nm 、厚さ 0.45 nm と報告されており⁷⁾、両者の大きさに大差はない。したがって、取り込まれたピラーの量を考慮すれば、ジルコニアの方がアルミナより密に分布するはずであり、ピラー間距離はジルコニア架橋粘土の最も大きいものでもアルミナ架橋粘土の最も小さいものより小さくなると推定される。ピラー前駆体から酸化物に変わる際に当然脱水ともなる収縮が起こるであろうが、次節で詳述するように、推定された両架橋粘土相互間のピラー間隔の大小の観点から触媒反応結果が合理的に説明される。

上記の方法とは異なり、粘土の CEC 以下でピラー前駆体の量を種々変えてもピラーの量を変え得るはずである。しかし、例えばアルミナピラー前駆体水溶液中には、 $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 以外に、 Al^{3+} の単核陽イオンや、前駆体陽イオンより多数個の Al 原子から成る多核陽イオンが含まれているので³²⁾、ピラー前駆体の当量関係を明確に定めることは困難である。このため、ピラー前駆体の過小領域でピラーの分布を正確に制御することは容易でない。また、このような方法で合成された架橋粘土の場合、理由は明らかでないが、シリケート層の規則的な積み重なりが不十分で、表面積も十分大きくはなり得なかった²⁶⁾。

3 ピラー間距離の異なった架橋粘土の触媒特性

ピラー分布の異なるアルミナおよびジルコニア架橋モンモリロナイトを用いて、流通法によりトルエンのメタノールによるアルキル化反応および *m*-キシレンの転化反応を行い、ピラー間距離の影響の観点から架橋粘土の触媒特性について検討した。

3.1 トルエンのメタノールによるアルキル化

アルキル化反応生成物組成の一例を図8に示した。いずれの触

31) W. V. Rausch, H. D. Bale, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3391 (1964).

32) J. Sterte, *Catal. Today*, **2**, 219(1988).

媒も主生成物はキシレン (約 80%) とトリメチルベンゼン (約 20%) であり, これら以外にベンゼンがわずかに生成した。キシレンおよびトリメチルベンゼンの異性体組成の一例を図9にまとめた。キシレン異性体に関しては, *o*-, *p*-体がそれぞれほぼ 40% を占め, 残り約 20% が *m*-体であった。同温度での平衡組成 (図中Eで表示) と比較すると *m*-体の生成が顕著に抑制されたが, これはオルト-パラ配向性に基づく速度論規制の結果と理解することができる。トリメチルベンゼン異性体に関しては, 1, 3, 5-体

Fig. 8 Selectivities of xylene (X) and trimethylbenzene (TMB) on alumina-pillared montmorillonite with 0.165 g- Al_2O_3 /g-clay at 350 °C

The residual selectivity is for benzene

Fig. 9 Isomeric compositions of xylene (upper) and trimethylbenzene (lower)

E represents equilibrium composition.

の生成が抑制されて, 1, 2, 3-体が平衡組成より多く生成した。生成した3種のトリメチルベンゼンが相互に異性化を起こさなければ, 1, 3, 5-体は元々生成量の少ない *m*-キシレンへの, しかも配向性上起こり難いメタ位へのアルキル化によってのみ生成するので, 1, 3, 5-体の生成抑制結果は合理的であり, この場合も速度論規制によって異性体組成が決まったものと考えられる。

このような選択性および異性体組成はピラーの種類や分布が変化してもほとんど変わらなかった。これらの事実から, 用いた架橋粘土の細孔径はキシレンやトリメチルベンゼンの分子径にくらべて十分大きいと考えられる。

固体酸触媒上で炭化水素が反応する場合, しばしば触媒上にコーク析出が起こって活性失活の原因となる。アルミナ架橋粘土, ジルコニア架橋粘土いずれを触媒とした場合も, 図10に示したように顕著な触媒活性の経時劣化が認められた。反応開始30分後のトルエン転化率を初期活性と見なすと, アルミナピラーの量が増すにつれて初め緩やかに, その後急激に増大した (図11)。150 °C のピリジン不可逆吸着量で表した酸量も, 図12に示したように, アルミナピラーの量が増すほど増加しており, 定性的には初期活性の変化と対応している。架橋粘土の酸サイトはシリケート層ばかりでなくピラー部分にも形成されるので³³⁾³⁴⁾, 初期活性に対するピラー量の影響は合理的である。

Fig. 10 Toluene conversion versus time on stream over alumina- (○) and zirconia-pillared montmorillonites (□)

The amount of pillars are 0.165 g- Al_2O_3 /g-clay and 0.370 g- ZrO_2 /g-clay

Fig. 11 Effect of the amount of alumina pillars on toluene conversion after 30 min of reaction

Fig. 12 Relationship between the amount of pyridine irreversibly adsorbed at 150 °C and that of alumina pillars

Fig. 13 Temperature programmed desorption of pyridine irreversibly adsorbed at 150 °C
Temperature is raised at a rate of 15 °C/min
Flow rate of carrier gas is 50 cm³/min

架橋粘土の酸強度を評価するために、150 °C で不可逆吸着したピリジンの昇温脱離測定を行って、結果を図 13 にまとめた。昇温脱離プロファイルは全体的には類似しているが、アルミナピラーの量が増すほど、主脱離ピークの温度 (200~230 °C) がわずかな

Fig. 14 The ratio of the toluene conversion after 5 h of reaction to that after 30 min

○ ; Alumina-pillared montmorillonite,
□ ; Zirconia-pillared montmorillonite

が高温側にシフトしており、若干酸強度の強くなることが示唆される。このことも、ピラー量が増すほど初期活性が大きくなることの一要因と考えられる。

30 分後のトルエン転化率に対する 5 時間後のトルエン転化率の比を活性劣化を表す指標とみなして、結果を図 14 にまとめた。この比の大きいものほど活性劣化が起こり難いことを考慮すると、アルミナ架橋モンモリロナイトの場合、ピラー量が少なくてその間隔が広がると活性劣化は顕著であるが、ピラー量が増えてピラー間距離が小さくなると、転化率の比は急激に大きくなり活性劣化の起こり難くなるのがわかる。ピラー間距離の活性劣化に対する影響は失活原因物質であるコークと架橋粘土の細孔径との相対的大きさを考慮することにより理解される。コークはいくつかのベンゼン環を含む縮合芳香族化合物である^{35),36)}。ピラー間距離の小さい架橋粘土では、コークのかさ高さのためにその形成が制約を受けやすいと考えられる。一方、ピラー間距離の大きい架橋粘土ではコーク形成に課せられる制約はそれほど厳しくないであろう。このようなシリケート層空間のコーク形成に対する制約の難易を反映して、ピラー量の多い架橋粘土ほど、初期活性が高いにもかかわらず、活性劣化が抑制されたものと考えられる。

ジルコニア架橋モンモリロナイトの触媒活性も同じように経時劣化を示すが、30 分後のトルエン転化率に対する 5 時間後のトルエン転化率の比とジルコニアピラー量との間に明瞭な依存関係は認められなかった (図 14)。母材粘土が共通であれば、ジルコニア架橋粘土単位重量当りの酸量はアルミナ架橋粘土と同程度であり、吸着ピリジンの昇温脱離挙動から評価した強酸度分布もアルミナ架橋粘土と変わるところはなかった。

前節で考察したように、アルミナ架橋粘土にくらべてジルコニア架橋粘土のピラーはより密に分布しており、ピラー間距離は一

33) M. L. Occelli, R. M. Tindwa, *Clays Clay Miner.*, **31**, 22(1983).

34) A. Schutz, D. Plee, F. Borg, P. Jacobs, G. Poncelet, J. J. Fripiat, "Proc. Int. Clay Conf., Denver, 1985", ed. by L. G. Schultz, H. van Olphen, F. A. Mumpton, p. 305. The Clay Minerals Society, Bloomington (1987).

35) M. Guisnet, P. Magnoux, C. Canaff, "New Developments in Zeolite Science and Technology", ed. by Y. Murakami, A. Iizima, J. W. Ward, p. 701. Kodansha, Tokyo(1986).

36) P. Gallezot, C. Leclercq, M. Guisnet, P. Magnoux, *J. Catal.*, **100**, 114(1988).

層小さい。したがって、ジルコニア架橋粘土の場合ピラーの分布が最もまばらなものでもすでにコーク形成を制約する程度にピラー間距離が狭められていると考えられる。このことが原因して、ジルコニア架橋粘土の活性劣化がピラーの分布に影響されなかったであろう。

なお、図 10 に示したように、ジルコニア架橋粘土の場合も経時劣化は起きている。これは狭い層空間にも収容され得るような縮合度の小さいコークがトルエンのアルキル化反応中に形成されているためであろう。

3.2 *m*-キシレンの転化反応

アルミナ架橋粘土を触媒として *m*-キシレンを通ずると、*o*-, *p*-キシレンへの異性化反応とトルエンおよびトリメチルベンゼン 1 mol ずつを生成する不均化反応とが同時に起こる。両反応に対するピラー量の影響を図 15 にまとめた。ピラー量が多くなるほど、両反応に対するアルミナ架橋粘土の触媒活性は向上することが明らかである。両反応とも酸触媒反応であるので、触媒活性のピラー量依存性はアルミナ架橋粘土の酸量とピラー量との関係(図 12) から矛盾なく説明される。

図 15 において、アルミナピラーの量が多くなると異性化、不均化両反応とも促進されるが、促進の程度が反応によって異なっている。すなわち、前者の反応促進が 4.5 倍であるのに対して後者は高々 2.3 倍であった。反応に好都合な酸強度が異性化と不均化とは異なることも考えられる。すなわち、異性化反応は酸強度のわずかな差に敏感に影響されるのに対して、不均化反応は鈍感にしか影響されないのかも知れない。しかし、後述するように、アルミナ架橋粘土と同程度の酸強度を有するジルコニア架橋粘土で不均化反応がほとんど起こらないことを考慮すると、確かにピラー量が変わることによってわずかとはいえ酸強度に差が認められるものの(図 13 参照)、このことが反応促進の相違の主因であるとは考え難い。

Fig. 15 Isomerization (□) and disproportionation (▨) of *m*-xylene on alumina-pillared montmorillonites at 350 °C

キシレンの異性化反応³⁷⁾と不均化反応³⁸⁾については図 16 に示す機構が提案されている。すなわち、前者は隣接位置へのメチル基シフトを経て進行し、後者は 2 分子のキシレンから成る反応中間体を形成して進行する。これらの機構にしたがうならば、不均化反応の中間体はかさ高いので、その形成のためにはより大きい空間を必要とすると考えられる。ピラー量が多く、そのためにピラー間距離が小さい架橋粘土では、異性化反応の場合にくらべて、不均化反応の中間体形成がより厳しく制約される。このような制約が原因して、不均化反応の場合、ピラー量が多くなっても異性化反応ほどには活性が向上しなかったであろう。換言すれば、ピラー間距離の小さい架橋粘土で不均化反応に対して遷移状態規制の形状選択性が現れたものとみなすことができる。

ジルコニア架橋モンモリロナイトを用いて *m*-キシレンの反応

Fig. 16 Reaction mechanisms for the isomerization and disproportionation of *m*-xylene

Fig. 17 Reaction of *m*-xylene on zirconia-pillared montmorillonites at 350 °C

For symbols, see Fig. 15.

- 37) S. M. Csicsery, *J. Org. Chem.*, **34**, 3338(1969).
 38) S. M. Csicsery, *J. Catal.*, **23**, 124(1971).

Fig. 18 Schematic models for the variation of the lateral distance between pillars with CEC and for the formation of coke or intermediate of disproportionation of *m*-xylene in the inter-layer space

を行うと、図 17 に示したように、異性化反応のみが選択的に進行して不均化反応は無視し得る程度であった。前節で考察したように、ジルコニア架橋粘土のピラー間距離はアルミナ架橋粘土のそれより一層小さい。このような狭い層空間ではかさ高い反応中間体の形成が困難で、そのためにジルコニア架橋粘土では不均化反応がほぼ完全に抑制されたものと考えられる。

4 ま と め

あらかじめ CEC を制御したモンモリロナイトを、アルミナあるいはジルコニアで層間架橋して、ピラー量の異なった架橋粘土を合成した。いずれの架橋粘土も母材粘土の CEC が大きくなる

ほどピラーは多量に取り込まれ、その結果ピラー間距離が小さくなると結論された。ピラー前駆体の構造と電荷の相違を考慮すると、ジルコニア架橋粘土の場合アルミナ架橋粘土の最も小さいピラー間距離よりさらに小さい領域でピラー間距離が変化していると推定された。CEC およびピラー種の違いによるピラー間の変化を図 18 に模式的に示した。

これらの架橋粘土を触媒としたトルエンのメタノールによるアルキル化反応の活性劣化と、*m*-キシレンの転化反応における異性化および不均化の選択性に関して、図 18 に模式的に示したように、活性劣化原因物質であるコークあるいは不均化反応中間体のシリケート層空間での形成の難易度の観点から考察した。

Synthesis of the Pillared Montmorillonite with Different Pillar Distribution and Its Catalytic Property

Masakazu HORIO, Kenzi SUZUKI, Hiroyuki MASUDA and Toshiaki MORI*

*Government Industrial Research Institute, Nagoya ; Hirate-cho,
Kita-ku, Nagoya-shi 462 Japan*

Alumina- or zirconia-pillared clay with different pillar distributions was prepared by exchanging (Na/Ni)-montmorillonite, the cation-exchange capacity (CEC) of which had previously been varied, in a solution containing the respective pillar precursor. While the interlayer distance of the pillared clay remained almost unchanged, the amount of alumina or zirconia incorporated in the clay as pillars increased with increasing CEC of the starting montmorillonite. This leads us to conclude that the pillars were distributed in the interlayer space more closely and as a result the lateral distance between pillars was smaller for the clay with larger amount of pillars. The structure and the valency of precursor cations different from each other suggested that the lateral distance of zirconia-pillared clay varied in the range smaller than that for alumina-pillared clay.

The catalytic property of the pillared clay with different pillar distributions was studied for toluene alkylation with methanol and for *m*-xylene conversion. In toluene alkylation, xylene (about 80%) and trimethylbenzene (about 20%) were produced as main products on all pillared clays. A considerable decrease in the catalytic activity was also observed with time on stream. The activity decrease was more pronounced on the alumina-pillared clay with larger lateral distance between pillars, although such a clay exhibited lower initial activity. For zirconia-pillared clay, on the other hand, no systematic variation was observed

in the extent of activity decrease, even though the lateral distance was different from one another. In *m*-xylene conversion, both isomerization and disproportionation occurred on alumina-pillared clay, while only isomerization with negligible disproportionation occurred on zirconia-pillared clay. The catalytic activity increased for both reaction with increasing amount of alumina pillars but isomerization was enhanced much more than disproportionation. The variations of the catalytic property with the pillar distribution and also with the kind of pillar were discussed in terms of the relative dimension of coke or of the reaction intermediate with the pore size of the pillared clay.