

《解 説》

# 粘土層間化合物の触媒作用

早稲田大学理工学部 松田 剛，菊地英一

## 1. はじめに

モンモリロナイトで代表される層状粘土鉱物では、結晶層を互いに積み重ね保持している結合は、層を形成している化学結合に比べて弱いため層状構造を崩壊することなく層間内に異質の分子や原子あるいはイオンを取り込むことができる。この反応はインターカレーション、生成物はインターカレーション化合物あるいは層間化合物と呼ばれている。近年、この層状粘土鉱物の特徴を利用して、層空間を触媒反応に利用しようとする研究が積極的に行われ、図1に示した3つのタイプが現在触媒として利用されている。

通常粘土鉱物は層間にゲストとして水分子を保有している。この層間水が金属カチオンに配位し下式のように電子が局在化するとBronsted酸性(B酸性)が発現する。



このB酸性の強度は金属カチオンの電気陰性度が大きいほど強いが、高温では層間水が完全に脱離、消失し層間が収縮するので外表面の酸点だけが作用するようになる。しかし、Ballantine<sup>1)</sup>、Adams<sup>2)</sup>、尾中ら<sup>3)</sup>は粘土鉱物が極性物質に対して膨潤性を示すことを利用して金属カチオン交換粘土鉱物(主に

モンモリロナイト)を固体酸触媒として液相有機合成反応を行っている。最近、桜井ら<sup>4)</sup>はサポナイトやラポナイトがカードハウス構造をとるために高い温度領域でも層間の酸点が有効に利用できることを見だし、トルエンのメタノールによるアルキル化等について検討している。

フッ素四ケイ素雲母(TSM)はイオン交換能を有するが固体酸性は示さないというユニークな性質をもっているため、金属カチオンの固定化担体として有望視されている。森川ら<sup>5)</sup>は、Cu<sup>2+</sup>交換型TSMがメタノールからのギ酸メチル生成反応に優れた活性、選択性を示すことを報告し、これはCu<sup>2+</sup>カチオンが化学的に不活性なTSMの層間内に分散固定化されているためとしている。

図1(b)に示すように層間イオンをカチオン性の有機金属錯体で交換すると層間に金属錯体を固定化した触媒が得られる。Pinnavaiaら<sup>6)</sup>はRhのWilkinson錯体を層状粘土鉱物の層間に固定化した触媒を用いて不飽和炭化水素の水素化を行い、固定化触媒が反応物質に対して形状選択性を示すこと、金属錯体の化学的な状態が層間内のプロトン酸性の影響を受け生成物分布が変化することを明らかにしている。このように有機金属錯体を層間という特殊な

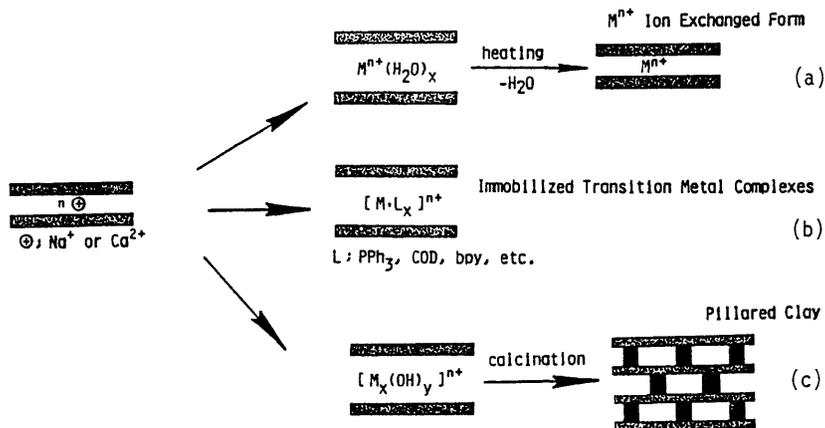


図1 層状粘土鉱物の触媒としての利用

空間に固定化すると、錯体触媒の取扱い、回収が容易になるだけでなく、本来有機金属錯体が有していない機能をもたせることが可能となる。

粘土鉱物の層間にテトラメチルアンモニウムやエチレンジアンモニウム等の有機塩基をインターカレートするとゼオライト類似の多孔性を有する層間化合物が合成できる<sup>7)</sup>。しかし、有機塩基で架橋した層間化合物は熱的に不安定であり、触媒としての利用範囲が限定される。これに対して、図1の(c)に示した酸化物架橋型の層間化合物(Pillared Interlayered Clay, 以後PILCと略す)は高い温度領域でも二次元的な細孔構造を保ち、層間内の空間を触媒反応に利用することができる。このためPILCは新しい触媒材料として期待できる。

ここではPILCの中でも特に固体酸性を示し、高温処理に対しても比較的安定で、新しい触媒あるいは担体としての可能性を有するPILCの合成法及び触媒作用について述べる。層間化合物についてはこれまでも総説<sup>8)</sup>が出されているので参照されたい。

図1に示した(a)および(b)のタイプの触媒については既に優れた総説<sup>9)</sup>が数多く出されているのでここでは割愛する。

## 2. 層間化合物の合成

図2に示したように、PILCは層状粘土鉱物の層間に多核水酸化物錯体をイオン交換法により挿入し、これを加熱脱水して得られる。このため膨潤性を有するスメクタイト族の層状粘土鉱物が主として用いられる。図3には代表的なスメクタイトであるモンモリロナイトの構造を示した。モンモリロナイトはアルミナ八面体層の上下にシリカ四面体層が連結した厚さ0.96 nmの三層格子が繰り返し積み重なった構造をもつ。八面体層内の $Al^{3+}$ が一部低原子価の $Fe^{2+}$ や $Mg^{2+}$ で置換され電荷不足が生じ、その置換量に見合った交換性陽イオン( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ など)が層間に存在している。このため層間に静電力が生じ層状構造を保持している。この結合力は比較的弱く、水溶液中では水分子を取り込み膨潤す

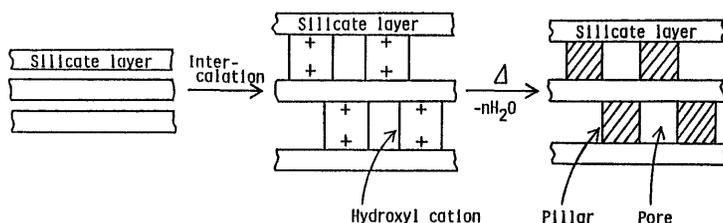


図2 層間化合物の合成

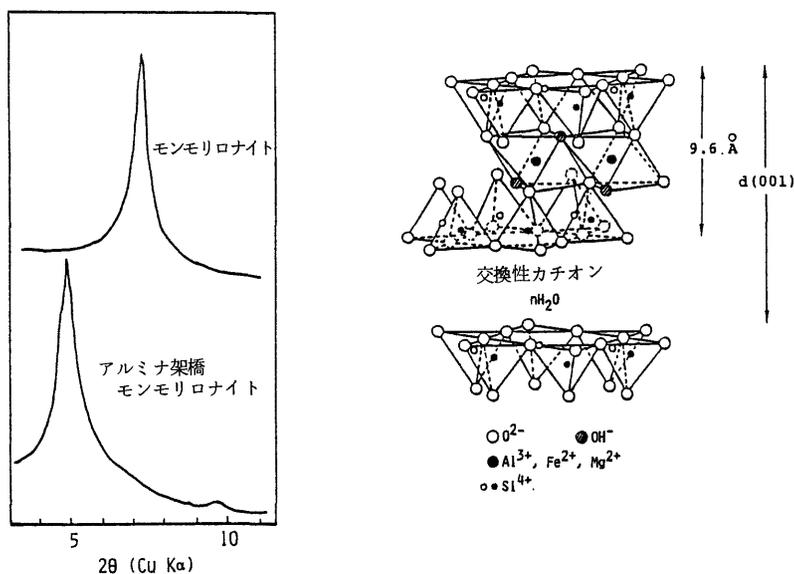


図3 モンモリロナイトの構造とXRDパターン

る。このため、層状粘土鉱物は大きなイオンを層間内に容易に取り込み、このとき層間距離が著しく増大する。

このようにして得られた PILC は、層間距離と柱と柱の間隔(柱の密度)で規定される細孔をもつ。この細孔の大きさは次のような方法で変えることができる。

- 1) 層間に挿入するカチオンの種類及び価数
- 2) 陽イオン交換容量の異なる粘土鉱物の使用
- 3) イオン交換量の調節

代表的な架橋剤に図4に示したアルミニウム多核水酸化物カチオンがある。通常、アルミニウム塩の水溶液にアルカリを滴下するといろいろな多核水酸化物カチオンが生成するが、OH/Al比<sup>10)</sup>、調製温度及び時間<sup>11)</sup>を制御すると図4に示したカチオンが選択的に生成する。この多核水酸化物カチオンをイオン交換でモンモリロナイトの層間に挿入すると層間距離が0.9 nm、表面積が300-400 m<sup>2</sup>/gのPILC

が得られる<sup>12)</sup>。これに対して、アルミニウム塩の水溶液にモンモリロナイトを分散させた後アルカリを滴下すると、すなわち多核水酸化物カチオンを層間内で合成すると層間距離0.54 nm、表面積145m<sup>2</sup>/gのPILCが生成する<sup>13)</sup>。これは層間内では図4に示したカチオンとは異なる形状のカチオンが生成するためと考えられる。このようにPILCの層間距離は架橋剤の形状により容易に変化する。同一の架橋剤を用いてもイオン交換の条件(主にpH)により架橋剤の価数が変化するため、柱と柱の間隔を制御することができる<sup>14)</sup>。また、PVA(ポリビニルアルコール)存在下で調製すると2 nm以上の細孔を有するPILCが合成できることが報告されている<sup>15)</sup>。表1に示したように、Al以外にもZr<sup>16)</sup>、Cr<sup>17)</sup>、Fe<sup>18)</sup>、Ti<sup>19)</sup>、Si<sup>20)</sup>、Bi<sup>21)</sup>、Mo<sup>22)</sup>、Nb<sup>23)</sup>などが架橋剤として用いられる。PILCは一般に金属カチオンを用いて合成されるが、山中ら<sup>24)</sup>はTiO<sub>2</sub>あるいはSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>ゾルが層間内に吸着することを見だし、新しいPILCの合成法を提案している。

粘土鉱物の層の積み重なり方は粘土の種類により異なる<sup>25)</sup>。スメクタイトの中でもモンモリロナイトやバイデライトは層の面と面が積み重なった積層構造であるが、サポナイトやラポナイトでは層の面と面あるいは面と面が凝集したカードハウス構造をとる。このため、PILCの細孔構造は粘土鉱物の種類により大きく異なる。モンモリロナイトやバイデライトの場合には図5(a)に示したようなマイクロポア構造のPILCとなるが、サポナイトやラポナイトでは図5の(b)に示したようなマクロポアを有するPILCとなる。また、細孔構造の違いは粘土の種類だけでなく乾燥条件の影響も受け、モンモリロナイ

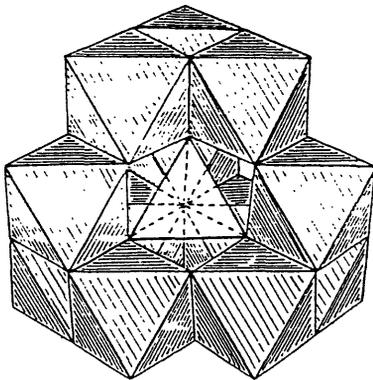


図4 [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup>の構造

表1 各種層間化合物の物性

架橋剤	架橋剤の構造	処理温度(℃)	表面積(m <sup>2</sup> /g)	層間距離(nm)
Al	[Al <sub>13</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>24</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> ] <sup>7+</sup>	400-650	200-450	0.71-0.90
Al		400	145	0.54
Zr	[Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>16</sub> ] <sup>8+</sup>	400	300	0.92
Cr		350	430	1.17
Fe	[Fe <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>7</sub> OH] <sup>+</sup>	500	250	0.68
Ti	[(TiO) <sub>8</sub> (OH) <sub>12</sub> ] <sup>4+</sup>	500	250	1.84
Bi	[Bi <sub>6</sub> (OH) <sub>12</sub> ] <sup>6+</sup>	200	42	0.64
Si	[Si(CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	500	183	0.30
Si		650	281	0.97
Mo	[Mo <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	240		0.39
Nb	[Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	325	63	0.90

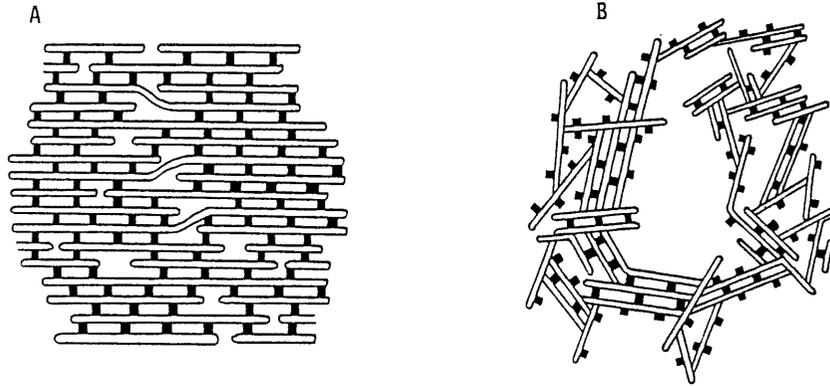


図5 PILCの細孔構造

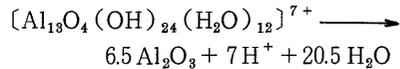
ト層間化合物を freeze dry するとサポナイトやラポナイトと同様なマクロポア構造となる<sup>25)</sup>。この細孔構造の相違は有効分子径の異なる炭化水素の吸着実験<sup>26)</sup>及びTEM観察<sup>27)</sup>により確認されている。

3. 固体酸性

PILCの酸量及び酸強度は粘土や柱の種類により異なるが、ゼオライトと比べると酸量、酸強度ともに小さい。また、アルミナ架橋モンモリロナイトなどでは650℃まで層構造を保持し大きな比表面積を示すが、図6に示したように酸量、特に強酸量は焼成温度の増加により著しく減少する<sup>28)</sup>。

粘土鉱物のB酸性は粘土の種類により異なり、四面体層のSiの一部がAlに置換しているバイデライトやサポナイトなどではゼオライトと同様なSi-O-Al結合を有するため強いB酸性を示すが、モンモ

リロナイトやラポナイトのように八面体層の元素の同型置換によりカチオン交換能が発現する粘土鉱物ではB酸性は弱い。PILCでは多核水酸化物カチオンが酸化物に変化するとき放出されるプロトンが粘土のイオン交換サイトに捕捉され、これがB酸点として作用する(下式はAlの多核水酸化物カチオンの場合)。



このため PILC の場合も、四面体層での Al の存在の有無により B 酸性が大きく変化する。ラポナイトとサポナイトの PILC はともに B 酸性を示すが、Al が四面体層にあるサポナイトの方が強い B 酸性を示す<sup>29)</sup>。同様な B 酸性の相違がモンモリロナイトとバイデライトの PILC でもみられる<sup>30)</sup>。また、図7に示したようにモンモリロナイト層間化合物では処理温度の増加により B 酸性は著しく減少し、500℃で処理すると酸点のほとんどがルイス酸性(L酸性)と

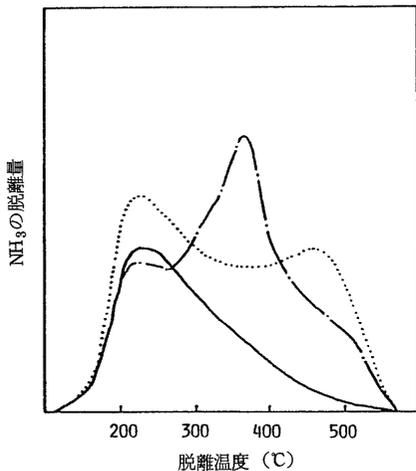


図6 Al-PILCのNH<sub>3</sub>-TPDスペクトル  
 -●- 300℃焼成, ..... 400℃焼成, — 550℃焼成

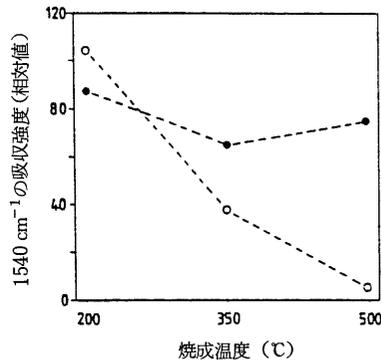


図7 焼成温度によるブレンステッド酸性の変化

● バイデライト層間化合物  
 ○ モンモリロナイト層間化合物

なる。しかし、バイデライト層間化合物のB酸性は500℃で処理してもほとんど変化しない。これはモンモロナイトではプロトンが八面体層のOH基と反応して脱離してしまうが、バイデライトでは四面体層にあるSi-O-Al結合がプロトンを高温まで保持するためと考えられている<sup>31)</sup>。このためバイデライト層間化合物はキュメンやn-ヘプタンのクラッキング反応に対してモンモロナイト層間化合物よりも高い活性を示す<sup>32)</sup>。

このようにPILCのB酸性も粘土の種類、おもに四面体層中のAlの有無で変化するが、処理温度によるB酸性の変化は金属カチオン交換型の粘土鉱物とは異なる。カチオン交換型の粘土鉱物でも処理温度の上昇によりB酸性は減少するが、H<sub>2</sub>Oを吸着すると回復する。これに対して、PILCのB酸性は高温処理により不可逆的に減少し、H<sub>2</sub>Oと接触しても回復しない<sup>33)</sup>。

層間内の柱が完全に酸化物に変化していない場合、すなわちカチオン性状態で柱が存在していると柱が吸着水を解離してB酸点が生成する。このためPILCのB酸性は柱の種類により異なる<sup>34)</sup>。図8にはAl, Zr, (Al-Zr)の多核水酸化物錯体で架橋したヘクトライト(ラポナイトと同様の構造)層間化合物の吸着ピリジンのIRスペクトルを示した。このように、四面体層中にAlが存在しないヘクトライトでも(Al-Zr)のような架橋剤を用いると強いB

酸性を示すようになる。

4. 触媒特性

マイクロポア構造を有するPILCは分子ふるい効果を示すため<sup>35)</sup>、新しい形状選択性触媒の材料として積極的に研究されている。表2には現在報告されている反応例を示した。PILCによるメタノール転化反応では、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>オレフィンが60-70%の選択性で得られているが、層空間による形状選択性で高分子量炭化水素の生成を抑制する効果は小さい<sup>13, 44)</sup>。またCOの水素化反応においてもアルミナやジルコニアで架橋したPILCにRuを担持するとシリカやアルミナを担体とした場合よりもC<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>炭化水素の生成が減少すると報告されているが、この抑制効果はゼオライトよりも小さく、ゼオライトのような明瞭な形状選択性は示さない<sup>45)</sup>。ゼオライトの形状選択性を表すパラメーターとしてCI値(拘束指数, constraint index)が提案されている。CIはn-ヘキサンと3-メチルペンタンの等モル混合物を分解したときの両炭化水素の一次反応速度定数の対数比である。ゼオライトのCI値は細孔径が小さくなるにつれて著しく大きくなるが、図9に示したようにPILCでは層間距離が0.4から0.9nmまで変化してもCI値はほとんど変化しない<sup>39)</sup>。このように、有効分子径の小さい炭化水素の反応に対してはPILCの形状選択性はあまり発現しない。

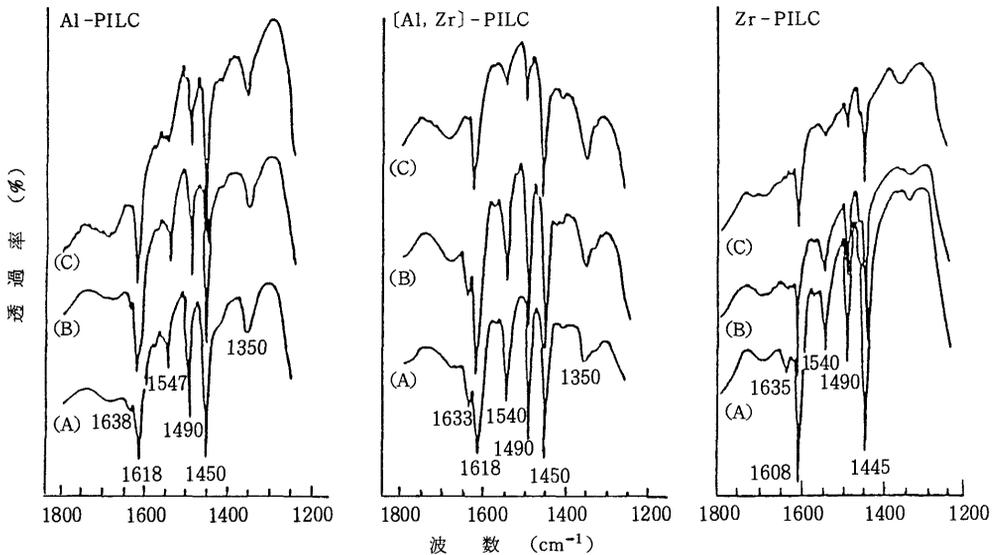


図8 吸着ピリジンのIRスペクトル  
排気温度 (A) 200, (B) 300, (C) 400℃

表2 層間化合物を用いた触媒反応

粘土	柱	反応	文献
モンモリロナイト ヘクトライト ラポナイト サポナイト	Al, Zr, (Al/Zr)	クラッキング	25, 26, 32, 36-40
モンモリロナイト サポナイト ラポナイト	Al, Zr	不均化	28, 29, 41
モンモリロナイト サポナイト ラポナイト	Al	アルキル化	42
モンモリロナイト バイデライト	Al	異性化	32
モンモリロナイト	Al, Zr	重合	43
モンモリロナイト	Al	メタノール転化	13, 44
モンモリロナイト	Al, Zr	CO水素化	45

している。同様なことが炭化水素の吸着実験からも明らかにされている<sup>46)</sup>。このことはPILCがゼオライトの細孔に拡散できないような大きな分子径を有する炭化水素の反応にはゼオライトよりも優れた触媒となりうることを示している。

これらのことから、OccelliらはPILCはゼオライトの細孔内に拡散しにくい高分子量炭化水素の反応に適していると考え、軽油の分解<sup>86)</sup>及び減圧軽油の水素化分解<sup>87)</sup>について検討している。減圧軽油の反応にPILCを固体酸成分として用いると沸点が190-360℃の留分の選択性

がゼオライトを用いたときよりも高くなる。これは層間化合物内の空間がゼオライトよりも大きいため、高分子量炭化水素の拡散が速く分解しにくいためと考えられている。しかし、PILCは強いL酸性を示すためコーク生成が促進されコーク生成量はゼオライトよりも大となる。同様なことが軽油の分解でも報告されている。これに対して、PILCをNi-Moの担体として水素化分解反応を行うとアルミナを担体としたときよりも高活性が得られ、しかも活性劣化もみられなくなる。これはNi-Moを担持することによりPILCの酸性質が変化したためとされている。PILCはこのような反応に対してはゼオライトではみられない特徴を示すが、耐熱性やスチーミングに対する安定性が乏しいため触媒の再生を考えるとゼオライトよりも劣る。

芳香族炭化水素の不均化反応は低温では二分子遷移状態機構、高温では脱アルキル-アルキル化機構で進行する<sup>47)</sup>。1, 2, 4-トリメチルベンゼン(TrMB)の不均化によるテトラメチルベンゼン(TeMB)生成の二分子遷移状態を考えると1, 2, 4, 5-TeMBを与えるものが最も小さい。したがって、触媒の遷移状態規制を利用すると選択的に1, 2, 4, 5-TeMBを合成することができる。また、1, 2, 4, 5-TeMBの分子径が異性体中で最小であるため生成物規制でもその選択性を制御することができる。図10に示したように、PILC(層間距離0.9nm)を用いて1, 2, 4-TrMBの不均化反応を反応温度200℃で行うと、層空間による遷移状態規制が働き1, 2, 4, 5-TeMBが

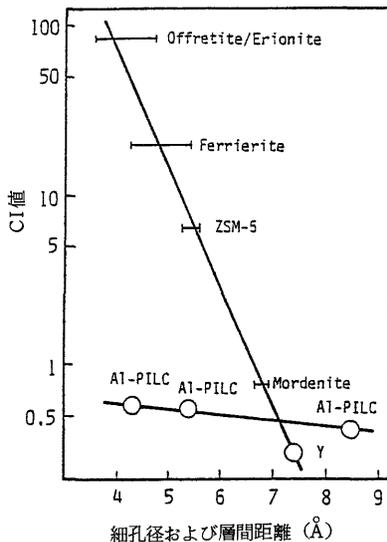


図9 ゼオライトとPILCのCI値

PILCの中にはゼオライト中で最大の細孔径を有するY型ゼオライトよりも大きな細孔を有するPILCがある。Shabtaiら<sup>40)</sup>の研究によるとアルミナで架橋したモンモリロナイト層間化合物(層間距離約0.9nm)はキュメン(有効分子径約0.62nm)のクラッキング反応に対してY型ゼオライトと同程度の活性を示すが、より有効分子径の大きい1-イソプロピルナフタレン(約0.95nm)のクラッキング反応に対しては約6倍も高い活性を示す。これは架橋により生成した細孔がY型ゼオライトよりも大きいことを示

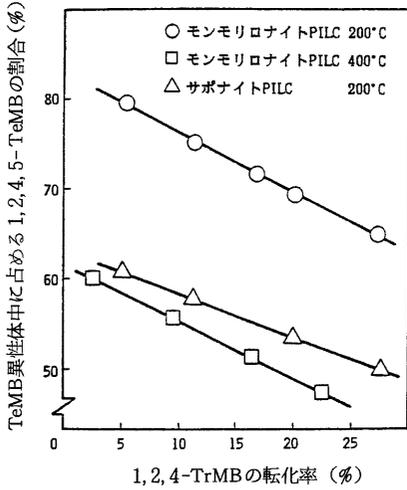


図10 1,2,4,5-TeMB 選択性におよぼす反応温度の影響

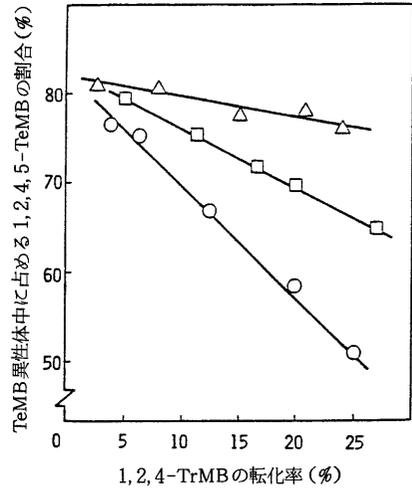


図11 1,2,4-TrMBの転化率と1,2,4,5-TeMB 選択性の関係

焼成温度 ○300℃, □400℃, △550℃

熱力学平衡組成以上に生成する。しかし、反応温度を増加すると反応が二分子遷移状態機構から脱アルキルアルキル化機構で進行するようになり、1,2,4,5-TeMB生成の選択性は減少する<sup>41)</sup>。

1,2,4-TrMBの不均化反応の二分子遷移状態はゼオライトの細孔に比べて大きいので、ゼオライトの中で最大の細孔径を有するY型ゼオライトだけが活性を示す。Y型ゼオライトの細孔径はPILCよりも小さいが、細孔内に直径約1.3nmのスーパーケージがあるため1,2,4,5-TeMBの選択性はPILCよりも低い。1,2,4,5-TeMBの選択性はPILCの層間距離が小さくなるにしたがい高くなり、層間距離が0.5nmのPILCでは1,2,4,5-TeMBの選択性は90%となる<sup>41)</sup>。しかし、サポナイトのようにカードハウス構造でマクロポアを持つPILCでは遷移状態規制が発現せず1,2,4,5-TeMBの選択性は低くなる<sup>29)</sup>。

PILCでは1,2,4,5-TeMB生成の選択性が遷移状態規制で制御されているため、高転化率では1,2,4,5-TeMBが熱力学的に最も安定な1,2,3,5-TeMBに異性化し選択性は減少する。不均化はB酸点だけでなくL酸点でも進行するが、異性化はB酸点でしか進行しない<sup>48)</sup>。前述したように、モンモリロナイト層間化合物のB酸性は高温処理により消失し、L酸性だけを示すようになる。このため高温で焼成すると活性は低くなるが、図11に示したように1,2,4,5-TeMBの異性化反応が起こらなくなり、高転化率でも高い1,2,4,5-TeMB選択性が得

られるようになる<sup>28)</sup>。

モンモリロナイト層間化合物はサポナイト層間化合物よりもB酸性は弱いですが、1,2,4-TrMBの不均化反応に対してはサポナイト層間化合物よりも4倍程度高い活性を示す<sup>29)</sup>。これはモンモリロナイト層間化合物がマイクロポア構造であるため、酸点付近の反応物濃度が高められるためと考えられる。細孔構造による活性の相違は軽油の分解反応でも報告され

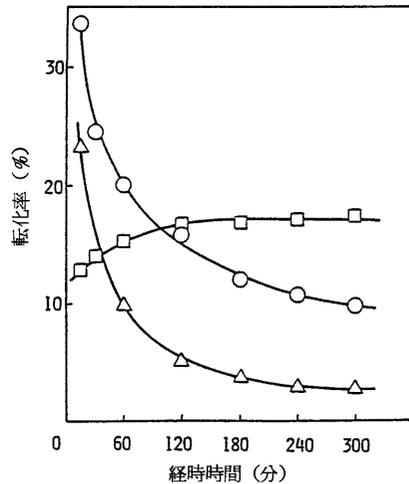


図12 1,2,4-TrMBの転化反応におけるAl-PILCの活性劣化

○ Al-PILC, □ Pd 担持 Al-PILC H<sub>2</sub> キャリア, △ Pd 担持 Al-PILC N<sub>2</sub> キャリア

ている<sup>49)</sup>。PILCの細孔構造は生成物の選択性や活性だけでなく活性劣化にも影響を与え、モンモリロナイト層間化合物のようなマイクロポア構造の触媒ほど活性劣化しやすい。しかし、図12に示したように1,2,4-TrMBの不均化反応におけるモンモリロナイト層間化合物の活性劣化はスピルオーバー水素により完全に抑制される。このスピルオーバー水素による活性劣化の抑制にはPILCのL酸性が重要な働きをしていることが指摘されている<sup>60)</sup>。

## 5. おわりに

これまで述べてきたPILCは、架橋剤の種類や大きさあるいは粘土鉱物の種類を変えることにより細孔構造や分布あるいは触媒特性を制御できる可能性を有しており、新しい触媒材料として十分な魅力をもっている。これまでも興味ある触媒特性が明らかにされているが、層間内での柱の構造や柱と層との結合の仕方などといった基本的な問題に関してはまだ不明な点が多く残っている。今後、PILCの特徴を生かした反応の開発が積極的に行われ大いに発展することを期待したい。

## 文 献

- J. A. Ballantine, M. Davies, I. Patel, H. Purnell, M. Rayanakon, K. J. Williams and J. M. Thomas, *J. Mol. Catal.*, 26, 37 (1984); 26, 57 (1984).
- J. M. Adams, D. E. Clement and P. I. Reid, *Clays Clay Miner.*, 31, 129 (1983); J. M. Adams, T. V. Clapp, D. E. Clement and P. I. Reid, *J. Mol. Catal.*, 27, 179 (1984).
- M. Kawai, M. Onaka and Y. Izumi, *Chem. Lett.*, 1581 (1986).
- 桜井宏昭, 卜部和夫, 泉 有亮, *触媒* 28, 398 (1985); 29, 422 (1986).
- Y. Morikawa, K. Takagi, Y. Moro-oka and T. Ikawa, *Chem. Lett.*, 1805 (1982); K. Takagi, Y. Moro-oka and T. Ikawa, *ibid.*, 567 (1985).
- T. J. Pinnavaia, R. J. Raythatha, J. G. Lee, L. J. Halloran and T. F. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 689 (1979).
- R. M. Barrer and D. L. Jones, *J. Chem. Soc.*, (A), 1531 (1970); M. M. Mortland and V. Berkheiser, *Clays Clay Miner.*, 24, 60 (1976).
- 菊地英一, 深田 功, *有機合成協会誌* 42, 206 (1984); 森川 豊, *表面* 23, 217 (1985); 加藤忠蔵, 黒田一幸, *粘土科学* 26, 292 (1986); 山中昭司, *粘土科学* 3, 78 (1986); 遠藤 忠, 島田昌彦, *Petrotech.*, 10, 1012 (1987); E. Kikuchi and T. Matsuda, *Catalysis Today*, 2, 297 (1988).
- 森川 豊, 伊香輪恒男, *Petrotech.*, 6, 949 (1983); 泉 有亮, 卜部和夫, 尾中 篤, *触媒* 27, 27 (1985); J. M. Adams, *Appl. Clay Sci.*, 2, 309 (1987).
- N. Lahav, U. Shani and J. Shabtai, *Clays Clay Miner.*, 26, 107 (1978).
- J. Sterte, *Catalysis Today*, 2, 219 (1988).
- G. W. Brindley and R. E. Sempels, *Clays Clay Miner.*, 12, 229 (1977).
- 菊地英一, 中野雅雄, 深田 功, 森田義郎, *石油学会誌* 27, 153 (1984).
- D. E. W. Vaughan, *Catalysis Today*, 2, 187 (1988).
- 特公開 60-137812, 137813, 155526, 166217.
- S. Yamanaka and G. W. Brindley, *Clays Clay Miner.*, 27, 199 (1979); R. Burch and C. I. Warburton, *J. Catal.*, 97, 503 (1986); G. J. J. Bartley and R. Burch, *Appl. Catal.*, 19, 175 (1985).
- T. J. Pinnavaia, M. Tzou and S. D. Landau, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4783 (1985).
- S. Yamanaka, T. Doi, S. Sato and M. Hattori, *Mat. Res. Bull.*, 19, 161 (1984).
- J. Sterte, *Clays Clay Miner.*, 34, 658 (1986).
- C. G. Manos, M. M. Mortland and T. J. Pinnavaia, *Clays Clay Miner.*, 32, 93 (1984); U.S. Patent 4510257 (1985).
- S. Yamanaka, G. Yamashita and M. Hattori, *Clays Clay Miner.*, 28, 281 (1980).
- S. P. Christiano and T. J. Pinnavaia, *J. Solid State Chem.*, 64, 232 (1986).
- S. P. Christiano, J. Wang and T. J. Pinnavaia, *Clays Clay Miner.*, 24, 1222 (1985).
- 山中昭司, *日本化学会第53秋季年会講演要旨集* 3R, 11 (1986).
- T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S. D. Landau and R. H. Raythatha, *J. Mol. Catal.*, 27, 143 (1984).
- M. L. Occelli, S. D. Landau and T. J. Pinnavaia, *J. Catal.*, 90, 256 (1984); 104, 331 (1987).
- M. L. Occelli, J. Lynch and J. V. Sanders, *J. Catal.*, 107, 557 (1987).
- T. Matsuda, M. Asanuma and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, 38, 289 (1988).
- T. Matsuda, H. Nagashima and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, in press.
- D. Plee, A. Shutz, G. Poncelet and J. J. Fripiat, *Catalysis by Acids and Bases*, Elsevier, Amsterdam, 343 (1985).
- A. Shutz, D. Plee, F. Borg, P. Jacobs, G. Poncelet and J. J. Fripiat, *Proc. Inter. Clay Conf.*, Denver, 305 (1987).
- G. Poncelet and A. Shutz, *Chemical Reaction in Organic and Inorganic Constrained System NATO ASI Series Ser. C 165*, 165 (1985).
- 松田 剛, 長島広光, 菊地英一, 昭和62年度触媒研究発表会.
- M. L. Occelli and D. H. Finseth, *J. Catal.*, 99, 316 (1986).
- D. E. W. Vaughan and R. J. Lussier, *Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite*, 94 (1980).
- M. L. Occelli, *Keynotes in Energy Related Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 101 (1988).
- M. L. Occelli and R. J. Rennard, *188th National ACS Meeting*, Philadelphia, August, 1984.

- 38) M. L. Occelli, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 553 (1983); M. L. Occelli and J. E. Lester, *ibid*, 24, 27 (1985).
- 39) 菊地英一, 松田 剛, 旭硝子工業技術奨励会研究報告 46, 111 (1985).
- 40) J. Shabtai, R. Lazar and A. G. Oblad, *Proc. 7th Congr. Catal.*, Tokyo, 828 (1980).
- 41) E. Kikuchi, T. Matsuda, H. Fujiki and Y. Morita, *Appl. Catal.*, 11, 331 (1984); E. Kikuchi, T. Matsuda, J. Ueda and Y. Morita, *ibid*, 16, 401 (1985).
- 42) T. Matsuda, M. Matsukata, E. Kikuchi and Y. Morita, *Appl. Catal.*, 21, 297 (1986); K. Urabe, H. Sakurai and Y. Izumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1074 (1986).
- 43) M. L. Occelli, J. T. Hsu and L. G. Galya, *J. Mol. Catal.*, 33, 371 (1985).
- 44) 菊地英一, 浜名良三, 中野雅雄, 竹原正治, 森田義郎, *石油学会誌* 26, 116 (1983); R. Burch and C. I. Warburton, *J. Catal.*, 97, 511 (1986).
- 45) 榎本敏行, 家本 勅, 奥原敏夫, 御園生 誠, *日本化学学会誌* 6, 1097 (1985).
- 46) M. Matsumoto, M. Suzuki, H. Takahashi and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58, 1 (1985).
- 47) H. G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak and H. Hatada, *Zeolites*, 2, 94 (1982).
- 48) M. L. Poustma, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph, 495 (1971).
- 49) M. L. Occelli, *Catalysis Today*, 2, 339 (1988).
- 50) T. Matsuda, T. Fuse and E. Kikuchi, *J. Catal.*, 106, 38 (1987).