

《解説》

セピオライトの触媒作用

北山 淑江

新潟大学工学部化学システム工学科

セピオライトは繊維状のマグネシウムけい酸塩からなる粘土で、理想的な化学式は $Mg_8Si_{12}O_{90}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 6-8H_2O$ と記されている。この粘土には、繊維軸方向にそって断面積 $1.35 \times 0.67 \text{ nm}^2$ の筒状のトンネルが存在する。トンネル内には沸石水とトンネル壁のマグネシウムイオンに直接配位した配位水が存在する。2分子の水の配位によりトンネル壁のマグネシウムイオンは六配位八面体となっている。加熱によりまず、沸石水が脱離し、さらに加熱温度を高くすると2分子の配位水のうち一分子だけ失われた状態でルイス酸点が生じ環化縮合反応にたいして形状選択的触媒となる。トンネル壁の Mg^{2+} は遷移金属イオンと置換することができる。この置換可能な性質は石油の脱金属に利用されている。遷移金属置換セピオライトは脱硫触媒として有効であり、金属置換により生じた塩基性の活性点は、この触媒に酸塩基両機能触媒としての機能をもたせることができる。セピオライトは超微粒子金属触媒の担体としても使われている。

1. 序 論

セピオライトの名称はギリシャ語の‘σηπιτα(コウイカ)’に由来し、この鉱物がイカの甲に似て多孔質で軽いことによるとされている。海泡石とか山皮とも呼ばれる。粘土鉱物のなかでは特異な構造をもち、一定の大きさの細孔を有するという点ではゼオライトに似ているが結晶構造は大きく異なる。セピオライトのもつ特殊な結晶構造とそれに由来する物性については種々の方向から研究されてきた。ここでは触媒への応用を中心に紹介することにする。

2. 結晶構造と脱水過程

セピオライトは MgO_8 の六配位八面体シートが上下から SiO_4 四面体シートに挟まれた2:1型のマグネシウムけい酸塩粘土鉱物であり、理想化学式は $Mg_8Si_{12}O_{90}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot nH_2O$ (以下 Sep $4H_2O$ nH_2O と略記する) で表される。Fig.1の結晶構造にみられるように繊維軸(c軸)にそってトンネルが存在する¹⁾。トンネルの断面積をトンネル表面の酸素の中心位置間距離で表すと $1.35 \times 0.67 \text{ nm}^2$ となる。トンネル壁の Mg^{2+} には2分子の水が配位し、六配位八面体構造を形成している。これを配位水または結合水と称し、解離しないのでセピオライトはブレンステッド酸性は示さない²⁾。トンネル内面の SiO_4

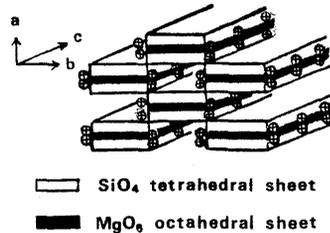
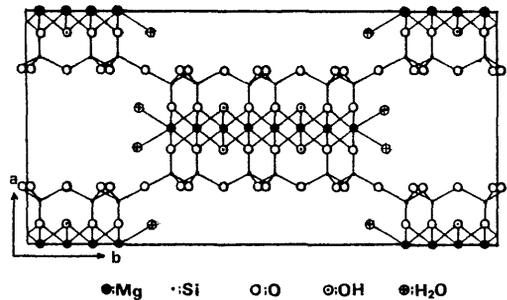
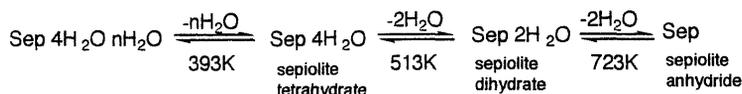


Fig. 1 Crystal structure of sepiolite.

四面体シートの酸素は弱い電子供与性を持つためトンネル内部には6-8分子の水分子(沸石水)が吸蔵されている。

典型的な加熱脱水過程を記す。



脱水温度は真空中と大気圧下では異なる⁸⁾。6-8分子の沸石水は大気圧下では373K迄加熱すれば脱離する。

Mg²⁺に配位している2分子の水(配位水)は加熱により1分子ずつ2段階で脱離する。最初の水分子の脱離によりトンネル壁のMg²⁺イオンの配位が6配位8面体から5配位に変化するためトンネルは折り畳まれる^{4, 9)}(Fig. 2)。

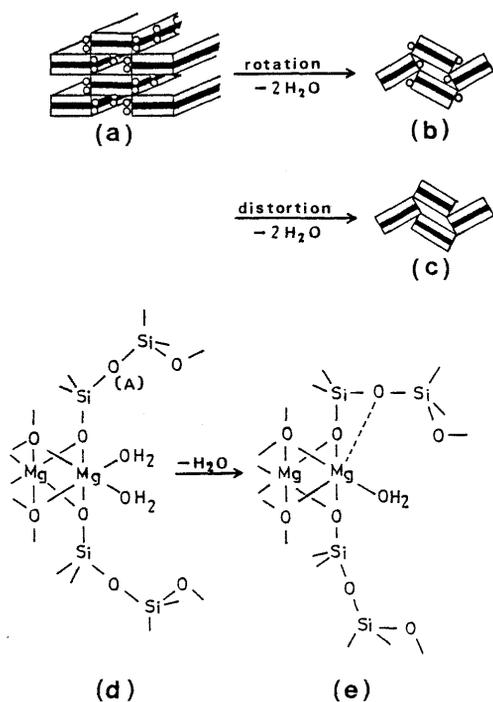
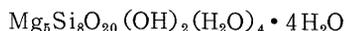


Fig. 2 Folding structure of sepiolite by dehydration of coordinated water.

セピオライトと同じ構造をもつものとしてパリゴルスカイトと称する粘土がある。化学式は



でトンネル断面積は、 $0.9 \times 0.645 \text{ nm}^2$ となりセピオライトより小さい^{6, 7)}。

セピオライトにはイオン交換能があるが、トンネル内には交換陽イオンがなく、トンネル壁にある骨格のMg²⁺が弱酸性溶液中で他の陽イオンと置換する⁸⁾。

セピオライトは産地により形状、色、脱水温度などに差がある。中国河南省産のセピオライトは、c

軸に配向した白くて長い繊維の束となって産出する。この試料の熱重量分析曲線は、室温から370Kにかけて沸石水の脱離による重量減少、513K付近と723K付近の明確な重量減少を伴う吸熱ピーク、1026Kでの水酸基の熱分解による4段階の重量減少を示す。第2および3段目の重量減はそれぞれ2分子の水に相当することから配位水の脱離は段階的に起こっているものと考えられている。

他方、スペイン産とトルコ産のセピオライトは褐色粉末状で、第1段目の配位水の脱離による急激な重量減少を伴う吸熱ピークがそれぞれ577Kと513Kで観測されるが、2段目の脱水温度は明確ではない⁹⁾。スペイン産のセピオライトは不純物としてドロマイトとカルサイトを含む。これを0.6mol/l-HCl水溶液で処理して取り除くことにより、2段目の吸熱ピークと重量減少はいくらか明確になった¹⁰⁾。したがって、結晶構造の不完全さと含有している不純物が2段目の脱水課程を不明確にしているものと推察される。

3. 比表面積

上述したように脱水課程の結晶構造の変化に伴い、表面積も変化する。Fig. 3に3種類のセピオライトの表面積と排気温度との関係を示した。セピオライトの配位水が脱離し2水和物となる約480Kで表面

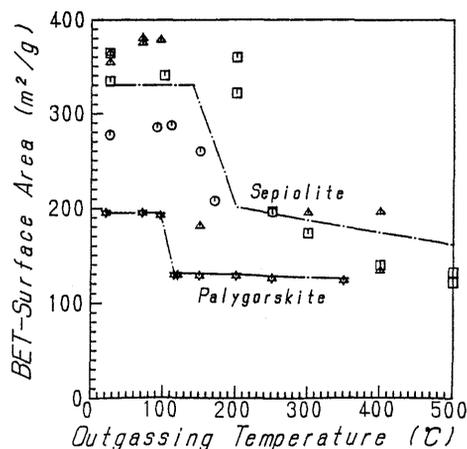


Fig. 3 BET-surface area of sepiolite and palygorskite heated at various temperature. Amboseli, Tunzania (Δ), Eskisehir, Turkey (\circ), Vallecas, Spain (\square).

Table 1 Specific surface area of sepiolite.

sample	60-80mesh/m ² ·g ⁻¹	80-100 mesh/m ² ·g ⁻¹
untreated-sepiolite	232.7	208.1
0.59NHCl treated-sepiolite (10 min)	294.7	290.1
0.59NHCl treated-sepiolite (8 h)	246.8	250.1

積は急激に減少する^{11~13})。Table 1 にスペイン産セピオライトの比表面積と粒度との関係を示す。不純物を除去したセピオライトの比表面積は粒度の影響を受けていないことから、bc面即ちトンネル方向の劈開面およびトンネル内部が吸着に関与しており、ab面への吸着は少ないものと考えられる¹⁰)。

4. 触媒作用

セピオライトを触媒として使う場合、トンネルを利用した形状選択的の反応と固体酸点を利用した反応とがある。また視点をかえて分類すると、セピオライトを単独で触媒として使う場合と担体として使う場合の2通りがある。

天然のセピオライトをそのまま触媒として使った例としては重油から脱金属触媒¹⁴)、1,4-ブタンジオールの脱水によるテトラヒドロフランへの転化反応¹⁵)、ジエチレングリコールの脱水によるジオキサンへの転化反応等がある¹⁶)。環化縮合反応の場合トンネルによる形状選択的の反応により複生成物なしで触媒反応が進行する。この場合セピオライトは350℃で排気しながら焼成することにより2水和物として用いる。これはトンネル壁のMg²⁺が1分子の結合水の脱水により不安定な5配位となり、そこへ結合水のかわりに反応物が配位して反応中間体となり、生成物の脱離と同時に脱水反応で生成した水分子が再配位しながら反応すると考えれば説明可能である(Fig. 4)。この反応は流通法で行った。ジエチレングリコールの流量(WHSV)が小さいとき反応物は充分トンネル内に入り得るため環化縮合生成物であるジオキサンの選択率はTable 2に示したように大きい。しかし、WHSVを大きくすると反応はトンネルのみならず表面でも進行するためジオキサン生成の選択率は低下する。

トンネル壁のMg²⁺は他の金属イオンと交換できるという事実はIokaとOguchiにより報告されている⁸)。

セピオライトのトンネル壁のMg²⁺をAl³⁺で置換

したセピオライトへのピリジンの吸着状態のIRスペクトルを測定した¹⁷)。天然のセピオライトと比べるとルイス酸点への吸着による1450 cm⁻¹の吸収強度が増加し、天然のセピオライトには存在しないピリジニウムイオンによる1550 cm⁻¹の吸収帯が現れたことから、ルイス酸点が増加しブレンステッド酸

点が新たに生成していることが分かる(Fig. 5)。この触媒の1-メチルシクロヘキサンの異性化にたいする活性と選択性はTable 3に示したような結果となっている。またAl³⁺置換セピオライトによるエタノールの脱水反応では¹⁸)、反応温度573Kでエタノールの生成量がエチレンより多く、673Kになるとこの関係は逆転している。Cormaは比較の対象として天然のセピオライトを触媒としたエタノールの脱水生成物の定量的データが掲載されていないDandyの論文¹⁹)を引用している。我々のところで行ったスペイン産のセピオライト触媒によるエタノールの脱水反応では280℃以上ではエチレンが優先的に生成しているので²⁰)、エタノールの脱水にAl³⁺置換セピオライトが特別な活性を示すという彼らの解釈には納得できにくいところがある。しかし、天然のセピオライトとAl³⁺置換セピオライトでは酸点に質

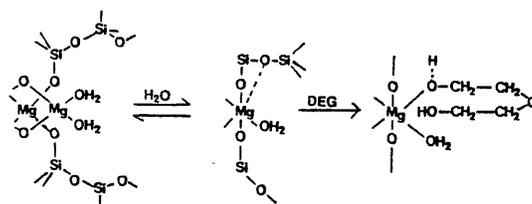


Fig. 4 Coordination of Mg²⁺ ion along tunnel wall of sepiolite.

Table 2 The effect of WHSV on the yield of dioxane (DO) at different amount of reacted diethylene glycol (DEG).

WHSV h ⁻¹	yield of DO /g		selectivity of DO /%	
	added DEG 0.3 g	added DEG 0.4 g	added DEG 0.3 g	added DEG 0.4 g
0.1	0.26	0.28	86	70
0.2	0.29	0.38	98	94
0.3	0.23	0.26	77	66
0.4	0.24	0.25	81	63

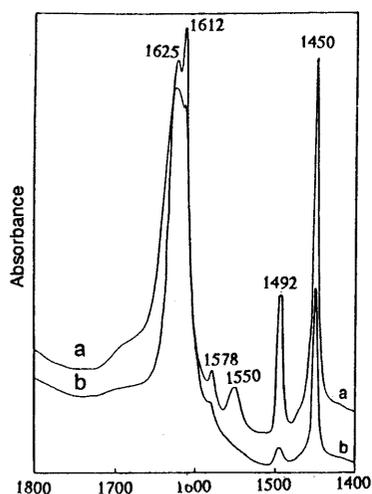


Fig. 5 IR spectra of pyridine adsorbed on sepiolite. a: Al^{3+} sepiolite, b: natural sepiolite.

Table 3 Catalytic reaction of 1-methylcyclohexene (MCH) on an Al-exchanged sepiolite.

Total conversion (%)	Yields			
	3MCH	4MCH	Dimethylcyclopentene	Cracking
42.4	24.4	10.8	4.1	3.1

的变化が起こっていることは確かである。

セピオライトの Mg^{2+} をアルカリ陽イオンで置換すると pKa が 10.7–13.3 の強塩基点が生成する²¹⁾。アルカリとの置換は 353K の水溶液中で行う。ベンズアルデヒドとシアン酢酸エチルとの縮合反応に対する活性はアルカリ陽イオンの単位量に換算すると $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順となる。セピオライトの Mg^{2+} を 1 価のアルカリ陽イオンで置換した場合電荷補償とイオン半径の問題があるため、置換が単なる担持かどうかの問題は残る。著者はその点についての詳細な議論はしていない。

セピオライトを触媒担体として用いた例をあげる。Aramedia らはセピオライトに担持した Pd 触媒を調製した。Pd はセピオライト表面で平均粒径 4 nm の超微粒子として存在し、オレフィン類の水素化やシクロヘキセンを水素源として水素移動によるフェニールアセチレンの水素化に活性を示す²²⁾。Martin らは TEM による観察から Pd を 0.85% セピオライトに担持した触媒の Pd の粒径分布は 0–100 Å で 15 Å に鋭い極大をもつものに対し、担持量の少ない

0.70% Pd 担持触媒では 140 Å までと分布は広がる²³⁾。Ni を含浸法により担持すると 15–40 nm の微粒子となる²⁴⁾。この触媒のメチルシクロヘキサンのトルエンへの脱水素反応に対する選択性は粒径が大きいほど高い。このように超微粒子触媒調製用の担体としてもセピオライトは有効であるといえる。Pd 担持触媒はアセチレン結合の二重結合への水素化に対して Table 4 のような高い選択性を示した²⁵⁾。ここで注目すべき結果は、4-octyne, Diphenylacetylene の水素化生成物が 90% 以上シス型であったことと異性化が起こっていないことである。著者らはこの論文の中では触れていないが、おそらくセピオライトのトンネル構造に由来する形状選択性のためであろうと考えられる。

Table 4 Selectivity of the semi-hydrogenation of acetylenic triple bonds.

Substrate	Reaction conditions	S_{50} (%)	S_2 (%)
Phenylacetylene	ST	85	—
	OP	94	—
2-Methyl-3-butyne-ol	ST	92	—
	OP	93	—
1-Octyne	ST	88	—
	OP	93	—
4-Octyne	ST	96	92
	OP	98	93
Diphenylacetylene	ST	84	90
	OP	94	97

$$S_{50} = 100 \times [\text{mol alkene} / (\text{mol alkene} + \text{mol alkane})]$$

$$S_2 = 100 \times [\text{mol cis} / (\text{mol cis} + \text{mol trans})]$$

Both selectivities are defined when the hydrogen required to reduce the acetylenic triple bond has been reduced to a double alkenic bond has been consumed in a 100% selective process

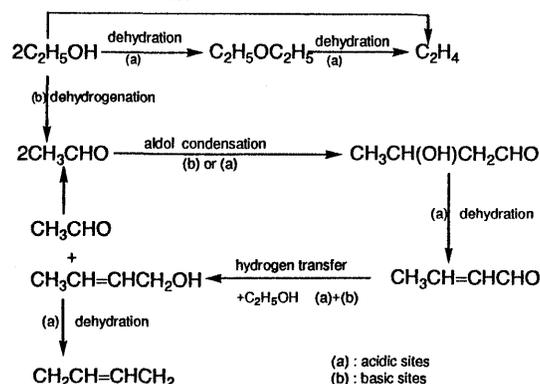
Rh 担持セピオライト触媒は $\text{p-X-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{COR}$ の水素化反応において側鎖の二重結合の水素化に活性を示し、置換基効果が観測された²⁶⁾。

セピオライトに Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 等の金属イオンを担持した触媒はエタノールからブタジエンへの転化反応にたいして優れた活性と選択性を示す^{16, 27, 28)}。金属イオンを担持する場合、酢酸塩溶液をセピオライトに含浸し、乾燥後 500°C で焼成することにより調製した触媒が高活性・高選択性を示した。Mn²⁺ および Zn²⁺ をセピオライトに担持した触媒による、エタノールのブタジエンへの転化反応の平衡時における反応生成物の組成を Table 5 に示した。セピオライトに金属を担持した触媒上で、この反応はつぎ

Table 5 Comparison of products in ethanol conversion on various catalysts.

Catalyst	React. Temp. (K)	React. Time (h)	C ₂ H ₅ OH %	C ₂ H ₄ %	Butadiene %	Butene + butan %	Ether %	MeCHO %
Sepiolite	553	5	5.5	86.9	0.7	0.7	4.5	0.8
ZnO-sepiolite 0.7 mmol/g	553	2	0.1	12.9	63.5	13.9	0.7	0.4
ZnO-sepiolite 2 mmol/g	553	2	1.1	26.9	46.1	15.3	0.3	0.4
ZnO + Sepiolite mixed ZnO 0.7 mmol/g	553	3	0.5	86.5	5.3	1.8	0.1	1.6
Mn-sepiolite 1.0 mmol/g	573	4	9.4	43.7	25.8	6.4	4.2	5.7
Mn-sepiolite 3.0 mmol/g	573	7	—	41.4	33.4	8.3	2.0	7.5

のような反応機構で進む(Scheme) ;



ブタジエンの生成反応には固体酸点と塩基点の両方が必要である。セピオライト単独では酸点のみが存在するためエチレンが主生成物となる。2価の金属イオンを担持することにより塩基点が生じ、これがブタジエン生成の選択性を支配する。Fig.6 に示

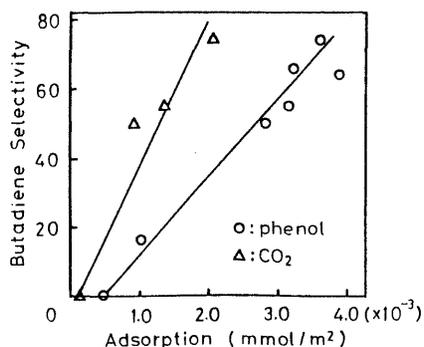


Fig.6 Dependence of selectivity for 1,3-butadiene formation on the amount of phenol and CO₂ adsorption.

したように固体塩基の量を炭酸ガスとフェノールで定量すると、ブタジエン生成の選択率と塩基点の量との間には密接な関係があることが解った²⁷⁾。他方、亜鉛担持セピオライトの場合、Zn担持量がセピオライトのトンネル壁のMg²⁺イオン量の約1/2でブタジエン生成の選択率は最大値を示した(Fig.7)。MnおよびZn担持セピオライトのXRDには担持量の少ないときはZnOおよびMnO, MnO₂, Mn₃O₄などのピークは観測されず、担持量が増えるにつれてこれら酸化物のピークが現れた。このような結果

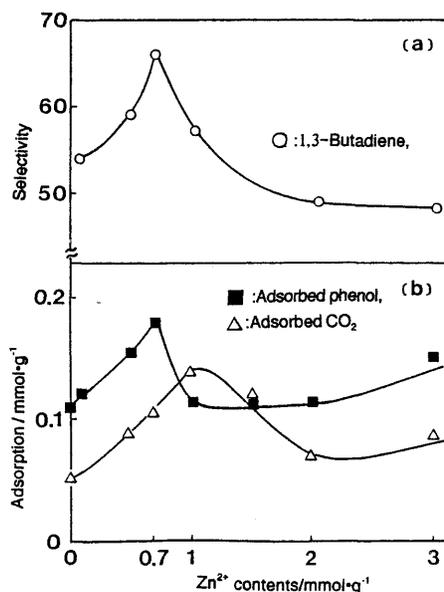
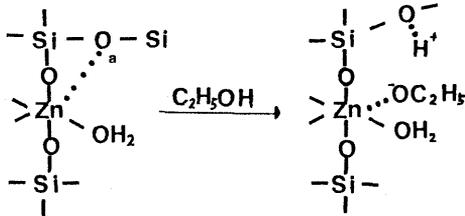


Fig.7 Dependence of selectivity of 1,3-butadiene formation on Zn²⁺ contents in sepiolite.

から、下記のようにトンネル壁の Mg^{2+} と交換した Mn^{2+} または Zn^{2+} が塩基点となりエタノールをアルコキシル基として配位し、反応中間体として存在するアセトアルデヒドの生成に関与するものと考えられる。



5. 陽電子消滅

触媒への応用以外にセピオライトのトンネル中での陽電子消滅について紹介する。陽電子は空孔では主としてポジトロニウムを生成し対消滅する。捕獲されたパラポジトロニウム(p-Ps)の運動量は、空孔の2光子消滅で放出される γ 線のなす角を測定した角相関(ACAR)曲線から算出できる。空孔の形とp-Psの運動量との関係を調べるために、配向性のある中国産のセピオライトのトンネルを利用し、ACARを測定したところ、繊維軸(c軸)方向と繊維軸に直角方向で、p-Ps消滅のACARに異方性が観測された^{29, 30)}。

6. おわりに

セピオライトは最近トルコ、中国、スペインなどから輸入され工業的にも使われるようになってきた。粘土科学の特集³¹⁾にセピオライトの基礎から応用にいたるまで紹介されているので興味のある方は参照されたい。なお、粘土科学の31巻以降の表紙にはコンピュータグラフィックスで作成したセピオライトの構造図が使われている。

References

- 1) A. Preisinger, "Clays and Clay Minerals", Earth Sci. Ser., Vol. 12, Pergamon Oxford, p. 365, 1963.
- 2) C. J. Serna and G. E. Vanscoyoc, Proc. Int. Clay Conf., p. 197, 1978.
- 3) M. Rautureau and A. Mifsud, *Clay Miner.*, **12**, 309, 1977.
- 4) H. Nagata, S. Shimoda and T. Sudo, *Clays Clay Miner.*, **22**, 285-293 (1974).
- 5) C. Serna, J. L. Ahrrichs and J. M. Seratosa, *Clays Clay Miner.*, **23**, 452 (1975).
- 6) W. F. Bradley, *Am. Miner.*, **25**, 405 (1940).
- 7) J. E. Chisholm, *Canad. Miner.*, **30**, 61 (1992).
- 8) M. Ioka and Y. Oguchi, 日本公開特許, 79-31099 (1979).
- 9) R. Otsuka, T. Mariko and T. Sakamoto, *Mem. Sch. Sci. Eng., Waseda Univ.*, **37**, 43 (1973).
- 10) 北山, 早川, 粘土科学, **31**, 196 (1992).
- 11) Y. Grillet, J. M. Cases, M. Francois, J. Rouquerol, and J. E. Poirier, *Clays Clay Miner.*, **36**, 233 (1988).
- 12) S. Inagaki, Y. Fukushima, H. Doi, and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **25**, 99 (1990).
- 13) A. J. Dandy, *J. Chem. Soc.*, **A72**, 334 (1971).
- 14) Y. Oguchi, 日本公開特許, 昭53-7592.
- 15) Y. Kitayama and K. Wakui, 未発表.
- 16) Y. Kitayama and M. Kamimura, *Chem. Express*, **5**, 544-548 (1990).
- 17) A. Corma, J. Perez-Pariente, V. Fornes and A. Mifsud, *Clay Miner.*, **19**, 673-676 (1983).
- 18) A. Corma, and J. P. Pariente, *Clay Miner.*, **22**, 423-433 (1987).
- 19) A. J. Dandy and M. S. Nadiye-Tabbiruka, *Clays Clay Miner.*, **30**, 347-352 (1982).
- 20) Y. Kitayama, and A. Mitishita, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1981**, 401-402 (1981).
- 21) A. Corma and R. M. Martin-Aranda, *J. Cat.*, **130**, 130 (1991).
- 22) M. A. Aramedia, V. Borau, F. Castellanos, C. Jimenez, J. M. Marinas, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**, 251 (1988).
- 23) M. A. Martin, J. A. Pajales, and L. G. Tejuka, *J. Colloid Inter. Sci.*, **107**, 540 (1985).
- 24) A. Corma, A. Mifsud and J. Perez-Pariente, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2044 (1988).
- 25) M. A. Aramedia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, M. E. Sempere and F. J. Urbano, *Synth. Comm.*, **20** (22), 3519-3528 (1990).
- 26) J. A. Cabello, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna and J. M. Marinas, *J. Mol. Catal.*, **67**, 217 (1991).
- 27) Y. Kitayama, T. Hosina, T. Kimura and T. Asakawa, Proc. 8th Inter. Cong. Cat., Vol. 5, 647-657 (1984).
- 28) 北山淑江, 阿部 晃, 日化誌, 1989, 1824-1829 (1989).
- 29) Y. Tuchiya, Y. Kitayama and M. Hasegawa, "Positron Annihilation", pp. 824-827, edited by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers, World (1989).
- 30) M. Hasegawa, Y. Tsuchiya, Y. Kitayama, Y. Chiba, T. Saitoh and S. Yamaguchi, Material Science Forum, Vols. 1.5-110, pp. 257-264, Trans Tech. Publications, Singapol (1991).
- 31) 日本粘土学会編, 粘土科学, 32巻, 3号 (1992).

Catalytic Property of Sepiolite

Yoshie KITAYAMA

Department of Materials and Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, Niigata University,
Ikarashi, Niigata 950-21, Japan.

Sepiolite is a fibrous magnesia-silicate clay mineral. The idealized formula for the structure of this mineral is $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}$ and the crystal contains uniform size parallelepiped intracrystalline tunnels along the fiber and their cross section is about $1.35 \times 0.67 \text{ nm}^2$. The zeolitic water and coordinated water molecules are contained in the tunnel. As sepiolite can provide a restricted field for reactions as like as zeolite, it can be used to shape selective catalyst with high selectivity such as cyclodehydration of diethyleneglycol. The Mg^{2+} ions located at the edge of the octahedral sheet which form the walls of the tunnels along the fiber are exchangeable with various alkaline and transition metal cations. Sepiolite is active for the demetalation from petroleum. Sepiolite can be used as the catalyst for dehydration of alcohol, because it provide Lewis acidic sites by releasing a coordinated water from Mg^{2+} located at the tunnel wall. Broensted acidic sites are formed by substituting Mg^{2+} located at the tunnel wall with Al^{3+} . While basic sites are formed by substituting with alkaline cation such as Li^+ , Na^+ , K^+ and Cs^+ . The sepiolite substituted Mg^{2+} by transition metal ions behaves as an acid-base bifunctional catalyst for the conversion of ethanol to 1,3-butadiene. Sepiolite is an effective support of the catalyst for preparing fine particles of metals. The reaction of positron in the tunnels of sepiolite is interesting as a new tool to investigate microporous material.

Key words: Sepiolite, Microporous Material, Fibrous clay, Catalyst.