アパタイト微粒子の水熱合成とバイオマス変換への応用

A Study of Hydrothermal Synthesis of Apatite Compound Particles and Applications for Catalytic Conversions of Biomass Derivatives

恩田 歩武*・小河 脩平**・松浦 由美子***

藤原 尚史*・富岡 尚敬****・柳澤 和道*

Ayumu ONDA, Shuhei OGO, Yumiko MATSUURA,
Shoji FUJIWARA, Naotaka TOMIOKA and Kazumichi YANAGISAWA

Key Words: Apatite Compounds, Biomass, Catalyst, Hydrothermal Synthesis, Ethanol, Lactic Acid

1. 緒言

アパタイト化合物の微粒子は、固相法、溶液法など多数の方法で合成されている。筆者らは、溶液法の1つである水熱合成法に着目した研究を行っている。水熱法では、典型的には、原料および pH 調整用の水溶液を混合して沈殿物が生成し、それを 200 ℃ 程度以下の水熱中で結晶性を高めることで微結晶性アパタイト化合物が生成する。そのため、水熱法は、500 ～ 1000 ℃ での高温焼成工程が不要、および粉碎工程が不要などの利点がある。

ここでアパタイト化合物について説明する。アパタイトは $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ の組成から成る結晶性無機固体物質の化合物群の総称である。代表的なものに、骨や歯の主な無機成分であるヒドロキシアパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; 以下 Ca-P アパタイトと表す) がある。Fig.1 に Ca-P アパタイトの結晶構造を示す。六方晶系に属し、空間群 $P6_3/m$ 、格子定数は a : 0.942 nm、 c : 0.688 nm である。 Ca^{2+} のサイトには結晶学的に異なる 2 種類がある。 c 軸方向に縦に並んだ Ca (1) サイトと、OH を c 軸に平行に三角形に取り囲むように配列した Ca (2) サイトである。Ca (1) サイトは 4 配位で (2/3, 1/3, 0)、(1/3, 2/3, 0) に位置し、Ca (2) サイトは 6 配位で (1/4, 0, 1/4)、(3/4, 0, 3/4) に位置しており、それぞれのサイトの周囲において占有空間の大きさと対称性が異なる。この 2 種は単位格子中に Ca (1) : Ca (2) = 4 : 6 の比で存在している。また、 PO_4 サイトは $z = 1/4, 3/4$ の鏡面上に存在し、OH サイトは 6_3 軸上の (0, 0, 1/4 ± 0.06)、(0, 0, 3/4 ± 0.06) に存在し

Fig.1 Image of crystal structure of hydroxyapatite as $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

ている¹⁾。また、 c 軸に垂直な面と a 軸に垂直な面は異なり、そのために微粒子の結晶形状が c 軸方向に成長した棒状の場合と六角板状の場合では表面に多く露出している面の表面構造及び表面組成が異なると予想される (Fig.3)。アパタイト化合物は有機化合物に対する親和性が高く、カラム充填剤としても利用されているが、粒子形状によりタンパク質などの有機化合物の吸着能力に差があることが知られている¹⁾。

アパタイト化合物 $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ の結晶構造は比較的フレ

* 高知大学 理学部 附属水熱化学実験所 (〒 780-8073 高知県高知市朝倉本町 2-17-47)

Research Laboratory of Hydrothermal Chemistry, Faculty of Science, Kochi University (2-17-47 Asakurahonmachi, Kochi 780-8073 Japan)

** 早稲田大学 理工学術院 先進理工学部 (〒 169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

Department of Applied Chemistry, Waseda University (3-4-1 Okubo, Shinjuku, Tokyo 169-8555 Japan)

*** 鶴岡工業高等専門学校 創造工学科 (〒 997-0842 山形県鶴岡市井岡字沢田 104)

Department of Chemical and Biological Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College (104 Sawada, Inooka, Tsuruoka, Yamagata 997-8511 Japan)

**** 海洋研究開発機構 高知コア研究所 (〒 783-8502 高知県南国市物部乙 200)

Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (200 Monobe-otsu Nankoku, Kochi 783-8502 Japan)

Table 1 Elements that can be solid solution to apatite $M_{10}(ZO_4)_6X_2^{1)}$.

M	Ca, Sr, Cd, Pb, Ba, Cu, Mg, Ni, Na, K, etc.
ZO ₄	PO ₄ , VO ₄ , SO ₄ , AsO ₄ , SiO ₄ , CO ₃ , etc.
X	OH, F, Cl, Br, O, Vacancy, etc.

キシブルであり、M サイト (Ca)、ZO₄ サイト (PO₄)、X サイト (OH) にイオン半径が多少異なるイオンも導入することができる¹⁾。アパタイト構造に入る代表的な元素を **Table 1** に示す。太字で示した元素は、全率固溶することが知られている元素であり、それ以外は部分的に置換する（と考えられている）元素である。固溶しやすさは元素のイオン半径や電荷、電気陰性度に依存する。また、M サイトの場合は前述のように2種類のサイトがあり、イオン半径及び電気陰性度の大きな元素ほどCa (2) サイトに入りやすいと考えられている²⁾。

また、欠損サイト（空孔）を導入することもできる（と考えられている）。Ca-P HAP において Ca/P = 1.67 が化学量論組成であるが、非化学量論組成をとることができ、Ca/P = 1.5-1.8 程度の組成でもアパタイト構造を保つことが知られている³⁾。Ca/P < 1.67 のものをカルシウム欠損型アパタイトと呼び、Ca²⁺ イオンの欠損とその分の電荷保証のための H⁺ イオン導入によって以下のように説明される。

Ca 欠損による空孔、HPO₄ 基に由来する酸点、及び HPO₄ 基と相互作用の強い OH 基が新たに発現し、化学的性質が変化すると考えられる⁴⁾。一方、Ca/P > 1.67 のものはカルシウムリッチ型アパタイトと呼ばれ、PO₄³⁻ イオンの欠損³⁾、CO₃²⁻ イオンの置換、原料の Ca 化学種の残存⁵⁾ など様々な説がとられているが、Ca リッチ型の構造に関する研究は少なく不明な点が多い。いずれにしても、組成比 (Ca/P 比) を化学量論比 (Ca/P = 1.67) からずらすことによりアパタイト化合物の性質、特に酸-塩基性は大きく変化する。

2. アパタイト化合物の触媒特性とバイオマス由来化合物の触媒変換への可能性

ハイドロキシアパタイト (Ca-P HAP : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) は基本的には塩基性の性質を示す。このことは、Ca-P アパタイトが、Ca(OH)₂ (強塩基) と H₃PO₄ (弱酸) が 10 対 6 で中和反応して (OH) が余っている組成をとることから容易に予想される通りである。しかし、アパタイト化合物の触媒特性は、構成元素と組成比に大きく影響される。例えば、アルコール類の変換反応において、組成比 (Ca/P 比) が化学量論比 (Ca/P = 1.67) より低い場合は酸触媒として働き、化学量論比と同程度以上の場合は塩基触媒として働く

ことが報告されている^{6),7)}。

我々は、Ca-P HAP の Ca サイトを Sr や Pb で、PO₄ サイトを VO₄ で完全に置換したアパタイト化合物 ($M_{10}(ZO_4)_6(OH)_2$; M = Ca, Sr, Pb; ZO₄ = PO₄, VO₄) (以下 M-Z アパタイト) やそれらの固溶体を高結晶性の微粒子として水熱法により合成した。それら化合物の酸塩基触媒作用を 2-プロパノール変換をモデル反応として調べたところ、M サイトに Ca を含むものよりも Sr や Pb を含む方がより塩基触媒作用優勢になること、ZO₄ サイトに PO₄ を含むものよりも VO₄ を含む方がより酸触媒作用優勢になることを明らかにした⁸⁾⁻¹⁰⁾。このように、アパタイト化合物は、構成元素の種類および組成比 (Ca/P 比) を変えると、固体表面の酸-塩基特性を連続的に制御可能であり、アルコール類の変換反応に対してユニークな触媒作用を示すことが期待される。

現在、石油に変わる代替化学資源としてバイオマスが注目されている。バイオマス由来の化合物の多くは、セルロースやデンプンの構成要素であるグルコース C₆H₁₂O₆ のように、石油由来化合物と比べて、多くの酸素原子を含む。エタノールおよび乳酸はグルコースから発酵により容易に得られる代表的なバイオマス由来の低分子化合物である。

近年、エタノールは、バイオエタノールと呼ばれて代替燃料として注目されている。将来的には、ガソリン代替の液体燃料としてだけでなく、有用な化学原料を製造するための基幹化合物としても注目されており、エタノールから様々な化合物への触媒変換プロセスの開発が求められている。その中に、エタノールから 1-ブタノールへの変換反応がある。均一系触媒および不均一系触媒を用いた例がいくつか報告されている^{11),12)}。不均一系触媒としては MgO や Mg-Al ハイドロタルサイト、Ca-P HAP などが報告されている。その中で Ca-P HAP は、1-ブタノール選択性に優れた触媒活性を示すことが報告されているが¹³⁾、その選択率はまだ不十分である。当研究室では、アパタイト触媒の元素や組成比を制御することにより、エタノールを高選択的に 1-ブタノールへと変換する触媒の開発を目指し、1-ブタノール生成に対する構成元素および組成比の影響を明らかにすることに取り組んでいる^{14),15)}。また、乳酸もエタノールと同様にバイオマス資源として注目されており、生分解性プラスチックとして知られるポリ乳酸だけでなく、様々な有用な化合物の原料として期待されている。当研究室やいくつかの研究室では、乳酸からのアクリル酸合成に取り組んでいる¹⁶⁾⁻¹⁹⁾。

本稿では、アパタイト微粒子の水熱法による合成について、特に構成元素の種類の影響と粒子形状について、及び、代表的なバイオマス由来化合物であるエタノールおよび乳酸に対するアパタイト化合物の優れた触媒作用について、我々の研究を中心に紹介をしたい。

3. 実験方法

アパタイト化合物粉末の調製：

種々の元素を含むアパタイト触媒 ($M_{10}(ZO_4)_6(OH)_2$) は、 $M(NO_3)_2$ (M : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}) 水溶液と Z_2O_5 (Z : P^{5+} , V^{5+}) の NaOH 水溶液を混合し、典型的にはオートクレーブで 110 °C で水熱処理することにより粉末状で合成した⁸⁾⁻¹⁰⁾。また、Ca-P HAP は合成法により粒子のサイズおよび形状が異なることが知られている。そこで、アルカリ源としてアンモニアなども用い、加熱方法は通常外部加熱もしくはマイクロ波を用いた内部加熱、水熱処理温度 50-200 °C など、条件を変えて合成した。仕込みの組成比 (M/Z) は化学量論比の 1.67 を基準とし、1.5, 1.6, 2.0 の仕込み比でも合成した。得られた触媒は XRD、ICP、 N_2 吸着 (BET 法)、 CO_2 吸着、TEM などによって評価した。

触媒反応：

常圧固定床流通式反応装置を用いた。反応物のエタノール (99.5 %) もしくは乳酸 (38 % 水溶液) は、シリンジポンプで導入した。エタノール変換の場合は、分圧が 16 vol% となるようにアルゴン (10-50 ml/min) で希釈し、触媒量 0.5-4.0 g、反応温度 300 °C で反応を行った。反応生成物は GC、LC、GC-MS で分析した。マスバランスはいずれの場合も $95 \pm 5 \%$ であった。

4. 実験結果と考察

4.1 様々な元素を構成成分とするアパタイト化合物微粒子の水熱合成

合成したアパタイト触媒の XRD パターンを Fig.2 に、それらの組成、比表面積、及び CO_2 吸着量を Table 2 に示す。仕込みの M/Z 比を 1.67 として合成したアパタイトは、

Fig.2 XRD patterns of various apatite catalysts.

いずれも単相のアパタイト構造にそれぞれ帰属され、 M サイト (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}) と ZO_4 サイト (PO_4^{3-} , VO_4^{3-}) の組成比は化学量論比である 1.67 に近い値であった。また、仕込みの Sr/P 比を 1.5-2.0 の範囲で変えて合成した $Sr-P$ アパタイト化合物でも副生成物由来のピークは全く見られず、単相の $Sr-P$ アパタイト構造に帰属された。合成したアパタイト微粒子の ICP 分析により求めた Sr/P 比は、仕込みの比よりは 1.67 に近くなったが、その序列は仕込みの比と同じ順で高くなった。ここで、 M/Z 比が 1.67 より大きいアパタイト化合物は、合成時に取り込まれた CO_2 由来の CO_3^{2-} が ZO_4 サイトに置換されたためと考えられる。一方、1.67 よりも小さいアパタイト化合物は、 M^{2+} が欠損したためであり、その M^{2+} イオンのサイトにはほぼ量論的に Na^+ が置換していた。また、その他に電荷保証のために H^+ が存在していると考えられる。

CO_2 吸着量測定により触媒表面の塩基性サイト数を評価した。どの構成元素および組成比のアパタイトにおいても塩基性サイトの存在が確認された。 CO_2 吸着量は構成元素に依存し、比較的強い CO_2 吸着種の数 ($\Delta(1st-2nd)$ から見積もった値) は $Ca-V > Sr-P1.67 > Ca-P > Pb-P$ の序列となった。

また、組成比が大きいほど CO_2 吸着量は増加し、塩基性が優勢になることが示唆された。また、調製したアパタイト化合物の粉末の電子顕微鏡写真より、粒子形状はどれも円柱状であり、 $Ca-V$ の粒子サイズはそれぞれ長さ 67 nm、幅 27 nm であった。バナジン酸アパタイトは対応するリン酸アパタイトよりも粒子サイズが大きい傾向がみられ、 $Ca-V > Sr-P > Pb-P > Ca-P$ の序列であった。

4.2 様々な形状のアパタイト化合物微粒子の水熱合成

アパタイト化合物を触媒等として利用する場合、その性質は元素組成・結晶性だけでなく、粒子のサイズ・形状に

Table 2 Characterization data of various apatite catalysts.

Sample	M/Z molar ratio	Surface area ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Amount of CO_2 Adsorption ($\mu mol \cdot m^{-2}$)		
			1st ^a	2nd ^b	$\Delta 1st-2nd$
Ca-P	1.66	60	7.79	5.95	1.84
Pb-P	1.68	9	2.65	1.83	0.82
Ca-V	1.73	19	6.33	3.03	3.30
Sr-P1.5	1.59	31	7.33	5.82	1.51
Sr-P1.6	1.61	30	7.62	5.96	1.66
Sr-P1.67	1.65	29	8.64	6.73	1.92
Sr-P2.0	1.67	38	8.88	6.10	2.78

^a CO_2 adsorbed on fresh apatites at r.t.

^b After 1st adsorption and evacuation at r.t.

Fig.3 Particle morphologies of hydroxyapatite

Fig.4 XRD patterns of Ca-P HAP prepared with ammonia using microwave oven (MW) or oil bath (Oil).

も影響され则认为られている。アパタイト化合物の表面には、塩基性サイトと酸性サイトがあり、両サイトの存在比は露出面の面指数によって変わると考えられている。形状が異なると、露出面の割合が変わることから、形状を制御することは重要である (Fig.3)。水熱法によるアパタイト合成において、元素組成やアルカリ源の種類や pH だけでなく加熱条件によっても、粒子形状が異なることが知られている。

アンモニアをアルカリ源に用いて水熱合成したハイドロキシアパタイト微粒子の XRD パターンおよび TEM 像を Fig.4, Fig.5 にそれぞれ示す。XRD より、いずれの合成温度、時間でもほぼアパタイト相のピークのみが見られた。

また、回折ピークの高さや半価幅から、温度および時間の増加により結晶性が多少向上したことが示された。次に TEM 観察を行った。本稿では図を示していないが、オイルバスを用いた外部加熱の場合、合成温度 50 °C・合成時間 30 min で、平均粒径は、長軸 180 nm、短軸 25 nm でアスペクト比は約 7 であり、合成温度を 110 °C および 180 °C とにしても、粒径および形状に大きな変化は見られなかった。一方、内部から加熱されるマイクロ波加熱の場合を Fig.5 に示す。合成温度 50 °C・合成時間 10 min で、平均粒径は長軸 300 nm、短軸 40 nm でアスペクト比は約 8 と、比較的大きな針状粒子が得られた。合成温度を上げると、得られる

Fig.5 TEM images of Ca-P HAP prepared using ammonia. The aspect ratio is shown as underlined number.

Fig.6 HRTEM images of Ca-P HAP prepared using ammonia at 180 °C for 6 h.

粒子の短軸は変わらず、長軸が短くなる傾向が見られた。また、合成時間 110 °C および 180 °C で、合成時間を長くすると、長軸 100 nm 程度、短軸 50 nm 程度でアスペクト比 2 ~ 3 の粒状の粒子が得られた。

なお、それぞれの粒子が単結晶か多結晶かを確認するために HRTEM を用いて観察した。合成温度 180 °C 合成時間 6 h でマイクロ波加熱した後のサンプルを Fig.6 に示す。粒子全体にわたって格子縞が確認され、格子縞の間隔がハイドロキシアパタイトの (100) 面に相当することから、粒子 1

Scheme 1 Reaction mechanism of 1-butanol formation from ethanol in the liquid phase reaction^{(14),(15)}.

Table 3 Catalytic conversions of ethanol over Sr-P, Ca-P, Pb-P and Ca-V HAP and oxide catalysts^a.

Cat.	Conv. (C-%)	Selectivity (C-%) ^b					
		BO	B ⁺ O	C _{6,8} O	AA	EA	HC
Sr-P	7.6	81	4.3	13	0.3	0.1	0.1
Ca-P	7.1	74	7.5	15	0.1	0.0	0.2
Pb-P	5.5	0.2	0.3	0.0	76	21	0.0
Ca-V	6.6	22	1.2	1.1	2.8	0.0	70
P ₂ O ₅ ^c	58	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	66
SrO ^c	2.7	9.4	4.2	0.0	13	0.0	68

^aReaction condition: W = 0.5-2.0 g, T = 300 °C, Ethanol = 16 vol.% (Ar balanced), Time on stream = 3 h. ^bBO: 1-butanol, B⁺O: 2-buten-1-ol, C_{6,8}O: C₆,C₈-alcohols, AA: Acetaldehyde, EA: Ethyl acetate, HC: hydrocarbons^c 10 wt% of oxide supported on SiO₂.

Table 4 Catalytic conversions of ethanol over Sr-P HAP catalysts with various Sr/P molar ratios^a.

Cat.	Conv. (%)	Selectivity (C-%)				
		BO	B ⁺ O	C _{6,8} O	AA	EA
Sr-P1.5	1.1	69	18	2.6	1.5	0.0
Sr-P1.6	5.9	78	6.5	11	0.7	0.0
Sr-P1.67	7.6	81	4.3	13	0.3	0.1
Sr-P2.0	11	86	3.0	7.8	0.7	0.0

^aReaction condition: W = 2.0 g, T = 300 °C, Ethanol = 16 vol.% (Ar balanced), Time on stream = 3 h.

つ1つがハイドロキシアパタイト単結晶であることが確認できた。合成時間 10 min のアスペクト比が大きい粒子も同様に単結晶であることを確認した。

4.3 エタノールから有用化合物への触媒変換への応用

エタノールは、代表的なバイオマス由来化合物である。バイオマス由来エタノールは、主にサトウキビやトウモロコシを発酵することで生産されている。このエタノールを有用化合物へと変換することは、石油資源から再生可能資源への転換に寄与することができる。エタノールは、脱水するとエチレンに、脱水素するとアセトアルデヒドに、脱水縮合するとジエチルエーテルに変換される。それらは、既存の触媒で効率的に進むが、興味深い反応として、1-ブタノールに2量化する反応 (Guerbet 反応) がある (Scheme 1)。1-ブタノールは溶媒や化成品の原料として工業的に重要であり、近年、様々な触媒を用いたエタノールからブタノールへの変換が報告されている。その中で、ハイドロキシアパタイトは有望な触媒として期待されている^{(4),(13)}。

そこで我々は、水熱法で合成した様々なアパタイト化合物を触媒に用いることで、アパタイト触媒の構成元素がエタノール変換に対してどのような影響を及ぼすのかを解明することを目指した。

110 °C、14 h の水熱処理で合成した各アパタイト粉末を触媒に用いてエタノールの変換反応を行った。エタノール転化率から求めた比表面積あたりの触媒活性は、90 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (Ca-V HAP) > 48 (Pb-P HAP) > 24 (Ca-P HAP) > 21 (Sr-P HAP) であった。同程度の転化率の時の生成物分布を Table 3 に示す。比較として用いた P₂O₅/SiO₂ は、酸触媒作用つまりエチレンなどの炭化水素およびジエチルエーテルを多く生成し、1-ブタノール生成は確認されなかった。同じく比較として用いた塩基性触媒の SrO/SiO₂ でも、1-ブタノール選択率は 9 C-% と低かった。一方、Sr-P HAP および Ca-P HAP 触媒は、触媒活性は低いものの、1-ブタノールを高選択的に生成し、特に Sr-P HAP 触媒で最も高い選択率 (81 C-%) を示した。

しかし、Pb-P HAP 触媒を用いた場合、アセトアルデヒドが主生成物であり、酢酸エチルの生成も見られた。また、Ca-V HAP 触媒を用いた場合、1-ブタノールは少し生成したものの、主生成物はエチレンなどの炭化水素であった。ZrO₄ サイトのリン酸をバナジン酸で置換することにより、酸触媒作用が優勢になり、エタノールの脱水反応が選択的に促進された。

最も 1-ブタノール選択率の高かった Sr-P HAP 触媒に着目し、Sr/P 組成比の影響を調べた。Table 4 に様々な Sr/P 比を持つ Sr-P HAP 触媒 2 g を用いた時の反応結果を示す。エタノール転化率から求めた比表面積あたりの触媒活性は、23 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (Sr-P2.0) > 21 (Sr-P1.67) > 15 (Sr-P1.6) > 3

Scheme 2 Acrylic acid production from petroleum and biomass resources.

(Sr-P1.5)であり、Sr/P比が大きいほど活性が高かった。また、1-ブタノール選択率もSr/P比の増加に伴って高くなり、Sr-P2.0触媒を用いた時に最高選択率を得た。

4.4 乳酸から有用化合物への触媒変換への応用

現在、アクリル酸は主に化石資源である石油から製造されている。そこで我々は、再生可能なバイオマス資源から容易に生産できる乳酸に着目し、有用な化学原料であるアクリル酸への変換を検討した (Scheme 2)¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。これまで乳酸の脱水反応において、硫酸塩、リン酸塩¹⁶⁾⁻¹⁸⁾など様々な固体酸塩基触媒が報告されているが、副生成物が多いこと、及び、コーキングにより触媒活性がすぐに低下することが問題である。そこで本研究では、構成元素を変えることにより酸・塩基性を制御できるアパタイト化合物に着目し、乳酸からアクリル酸を高収率・高選択的に得ることを目指した。

Table 5に担持リン酸触媒、担持硝酸カルシウム触媒、アパタイト化合物 (Ca-P HAP、Sr-P HAP) を用いた乳酸の脱水反応の結果を示す。Ca-HAP触媒が最も高い触媒活性を示し、転化率 61 %、アクリル酸収率 37 C-%であった (Entry 1)。さらに、Ca-HAP触媒を 1 g に増やすと転化率 81 %、アクリル酸収率 70 C-%に向上した (Entry 2)。主な副生成物は、乳酸が脱炭酸したアセトアルデヒドであった。一方、担持リン酸触媒では触媒活性は高いもののアクリル酸の生成は見られず、アセトアルデヒドが多量に生成した (Entry 4)。また、担持硝酸カルシウム触媒では、触媒活性は低く、アクリル酸もほぼ生成しなかった (Entry 5)。このことから、乳酸の脱炭酸は、酸触媒作用で進行することが示唆された。また、アクリル酸は、酸性質だけでも塩基性質だけでも生じにくく、アパタイト表面が有する様な酸塩基両機能性触媒作用により選択的に生成すると考えられる。また、Sr-P HAP触媒では、転化率 40 %、アクリル酸収率 19 C-%と、Ca-P HAP触媒よりも低かった (Entry 3)。Ca-P HAPを触媒 (1 g) に用いたときの経時変化を Fig.7 に示す。反応開始 6 h

Table 5 Catalytic dehydration of lactic acid over various catalysts.

Entry	Catalysts	Conv./%	Yield/C-%
1	Ca-P HAP ^{a)}	61	37
2	Ca-P HAP ^{b)}	81	70
3	Sr-P HAP ^{a)}	40	19
4	P ₂ O ₅ /SiO ₂ ^{a)}	100	0.0
5	Ca(NO ₃) ₂ /SiO ₂ ^{a)}	10	1.9

Time on stream 6 h. Catalyst: a) 0.4 g, b) 1.0 g.

Fig.7 Catalytic performance of Ca-P HAP catalysts. Reaction condition: W = 1 g, T = 350 °C, 38wt% lactic acid aqueous solution (Ar balanced=40 mL min⁻¹).

においても、高い触媒活性及びアクリル酸収率を維持することが分かった。そして、反応後の触媒はほぼ白色で触媒劣化はほぼ見られなかった。このように、ハイドロキシアパタイトは、乳酸の変換反応において、特異的に高いアク

リル酸収率と優れた触媒安定性を示すことを見出した¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。
現在は、元素の種類、組成比、粒子形状の最適化とともに、
触媒活性サイト構造の解明を行っている。

5. 結論

骨や歯の主な構成成分であるアパタイト化合物は、構造安定性が高いだけでなく、含酸素化合物と親和性が高く、熱安定性も高い。加えて、構成元素やその組成比を変えて結晶性の高い微粒子を水熱法で合成することにより、酸塩基性を制御できる特徴を有する。それらの特性を 300℃程度の反応温度における固体触媒プロセスに応用し、代表的な再生可能資源であるエタノールの変換反応に対して高選択的に1-ブタノールを生成すること、及び、乳酸の変換反応に対して高選択的にアクリル酸を生成することを示した。さらに、組成を精密に制御することによりそれらの選択性が向上することを示してきた。しかし、アパタイト化合物の表面構造、及び触媒活性サイト構造は不明確であり、なぜ特定のアパタイトがよいのかに関しては未だ分からないことが多い。また、表面構造や露出面の影響についての理解もまだ不十分である。今後さらなる発展のためには、組成や比表面積だけでなく、粒子形状も精密に制御することを考慮した無機材料合成法を開発することが重要であると考えている。

謝辞

本稿で紹介した当研究室の研究の多くは、(株)サンギとの共同研究の成果である。ここに謝意を表する。

引用文献

- 1) J. C. Elliott: "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates", Stud. Inorg. Chem., Amsterdam, Elsevier, **18** (1994).
- 2) K. Zhu, K. Yanagisawa, R. Shimanouchi, A. Onda and K. Kajiyoshi: J. Eur. Ceram. Soc., **26** (2006) 509-513.
- 3) F. Okada, M. Yuizumi, H. Sakane, T. Hatsushika and T. Suzuki: J. Soc. Inorg. Mater. Japan, **7** (2000) 185-193.
- 4) 土田敬之、佐久間周治: 触媒、**49** (2007) 238-243.
- 5) 川村資三: 化学技術誌 MOL、**321** (1989) 92.
- 6) C. L. Kibby and W. K. Hall: J. Catal., **29** (1973) 144.
- 7) S. Sugiyama and J. B. Moffat: Catal. Lett., **81** (2002) 77.
- 8) S. Ogo, A. Onda, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa: Phosphor. Res. Bull., **21** (2007) 84.
- 9) A. Onda, S. Ogo, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa: Mater. Lett., **62** (2008) 1406.
- 10) S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa: Appl. Catal. A, **348** (2008) 129.
- 11) K. Koda, T. Matsuura, Y. Obora and Y. Ishii: Chem. Lett., **38** (2009) 838.
- 12) J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia and C. R. Apesteguia: J. Catal. **178** (1998) 499.
- 13) T. Tsuchida, J. Kubo, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda: J. Catal., **259** (2008) 183.
- 14) S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa: Appl. Catal. A, **402** (2011) 188-195.
- 15) S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka and K. Yanagisawa: J. Catal., **296** (2012) 24-30.
- 16) A. Onda, Y. Matsuura and K. Yanagisawa: WO 2011052178 (2011).
- 17) Y. Matsuura, A. Onda, S. Ogo and K. Yanagisawa: Catal. Today, **226** (2014) 192-197.
- 18) Y. Matsuura, A. Onda and K. Yanagisawa: Catal. Comm., **48** (2014) 5-10.
- 19) V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare and S. B. Umbarkar: Green Chem., **15** (2013) 1211-1217.