

アルカンジオール変換に対する Sr 置換ハイドロキシアパタイト触媒の組成比の影響

(高知大) 〇森 智恵子・中桐 麻人・小河 おごう 脩平・今村 いまむら かずや 和也・恩田 おんだ あゆむ 歩武

1. 緒言

ハイドロキシアパタイト (HAP) は化学量論組成が $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の化合物であり、酸塩基両機能性触媒として知られている。この酸塩基性は、Ca を他の元素に置換することや Ca/P 比を変えることで連続的に変化することができる。

アルカンジオールやその変換によって得られる化合物は、医薬品・ポリマー・香料の原料として幅広く用いられている。近年、アルカンジオールがバイオマス由来の化合物から得られることが多数報告されており、アルカンジオール経由で様々なバイオマス由来の化学原料を生産できると期待される。

我々は最近、様々な酸塩基固体触媒を用いた 1,6-ヘキサジオール変換を検討し、低 Ca/P 比の非化学量論 HAP 触媒が 5-ヘキセン-1-オールを高収率で与えること、一方、高 Ca/P 比の HAP 触媒がシクロペンタンメタノールを特異的に約 40% 収率で生成することを明らかにしたり。また、HAP 触媒の Ca を Sr など他の元素に置換することでも生成物選択性が変化することを見出した。そこで本研究では、様々な Sr/P 比の Sr-P アパタイトおよび Ca と Sr を両方含む HAP 固溶体を水熱合成し、それらの 1,6-ヘキサジオール変換に対する触媒特性の解明を目的とした。

2. 実験

ハイドロキシアパタイト (M-HAP(1.67)) : M は構成金属イオン、()内は M/P モル比) は、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and/or $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を含む水溶液 A と H_3PO_4 と NaOH を含む水溶液 B を室温で混合し、 110°C で 18 h 水熱処理をして合成した。触媒反応は、常圧固定床流通式反応装置を用いて、反応温度 375°C 、 N_2 雰囲気下 (40 ml min^{-1})、10 mol% の 1,6-ヘキサジオールを含むアルコール溶液 1 mL h^{-1} を連続導入した。生成物は、GC-FID, GC-MS で分析した。

3. 結果および考察

水熱合成した Ca と Sr を含む固溶体アパタイトの XRD パターンの結果を Fig. 1 に示す。Ca および Sr のみを含む HAP は、それぞれ単相で生成したことを確認した。そして、Ca-Sr の両方を含む固溶体アパタイトは、いずれも不純物相を含まないこと、それぞれの回折ピークが Sr-HAP と Ca-HAP の間に現れた

こと、そのピーク位置が Ca と Sr の比に相関してシフトしたことが見られた。これらのことから HAP 固溶体の合成できたことが確認された。

Fig. 2 に、合成した各 HAP 触媒を用いた 1,6-ヘキサジオール変換の結果を示す。主生成物はいずれもシクロペンタンメタノールであり、Ca-HAP 触媒で 42% に対して、Sr の割合が多くなるにつれて向上し、Sr-HAP で 64% となった。これは、Sr の割合が多くなるにつれて、コーキングなど副反応が抑制されたためと考えられる。

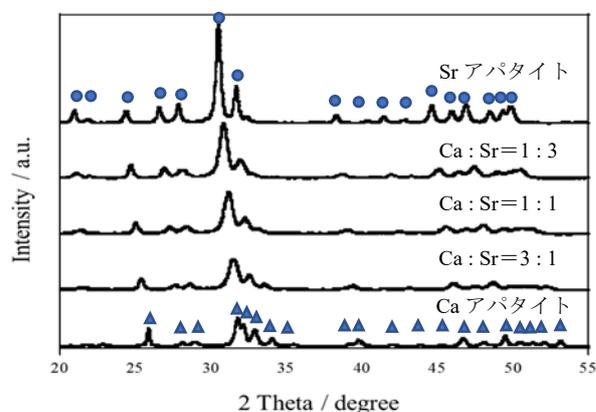


Fig. 1 水熱合成した各 HAP の XRD.

● : Sr アパタイト, ▲ : Ca アパタイト

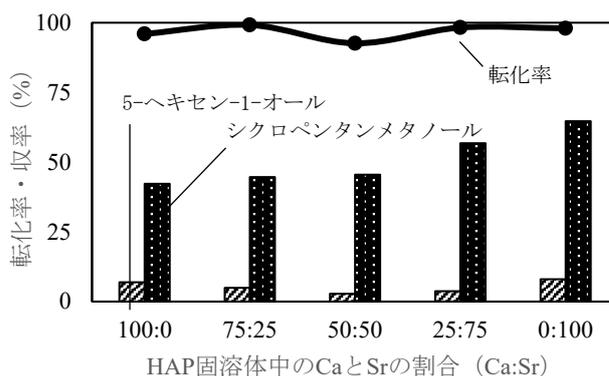


Fig. 2 Sr-HAP, Ca-HAP 及び HAP 固溶体触媒による 1,6-ヘキサジオール変換への影響

反応温度 : 375°C 、キャリアガス (N_2) : 40 ml min^{-1} 、触媒量 0.2 g (CaHAP のみ 0.35 g)、1,6-ヘキサジオールとエタノールの混合溶液 (1:9) : 1.0 ml h^{-1} 、流通時間 5 h.

1) A. Nakagiri, K. Imamura, K. Yanagisawa, A. Onda, *nanomaterials*, 11(3), 659 (2021)