

マイクロリアクターを用いたβ-ピネンからリモネンの高速連続合成

日大生産工(院)○齋田 康平, 日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦
日大理工 岩村 秀

【緒言】

近年, 地球環境に高負荷である酸・塩基触媒を利用しない新たな有機反応プロセスとして, 高温高压条件下を反応場とする有機合成が研究されている。しかし, 高温高压条件下における反応は膨大な熱交換を伴い, スケールアップによる大量生産への移行はエネルギーコストがかかることから, 低環境負荷型の安全で目的物質をより効率的に生産可能なプロセスの構築が不可欠となる。

そこで, マイクロリアクターが注目されている。マイクロリアクターは, 比表面積が大きいこと, 熱交換効率が極めて高いことから, 化学プロセス上のメリットとして急速熱交換および精密温度制御が可能となる。また, マイクロ流路は拡散距離が短く分子拡散による混合が急速に進行するため, 高速で効率的な混合が行えることから, 従来の多品種大量生産方式に変わる小品種適量生産方式を可能とするプロセスとして期待されている。既に我々は, 無触媒有機反応プロセスの実用化に向けて開発したマイクロリアクターを用いて, 高温高压水中を反応場とするα-ピネンからリモネンおよび*p*-シメンの合成を行った結果, 滞在時間 20 s において最大収率 70 % でリモネンの合成に成功した。さらに, 別途実施した回分法による合成時に生成した*p*-シメンがマイクロリアクター使用時では生成しなかったことから, リモネン生成とは異なる開環反応の制御が可能になったことが明らかになり, 本有機反応プロセスのマイクロリアクターの有用性を立証した¹⁾。

そこで本研究では, 高温高压水を用いてα-ピネンの異性体であるβ-ピネンからリモネンの合成(Scheme 1)を目的とする。具体的には, 回分法およびマイクロリアクターを組み込んだ流通法により合成を行い, 得られた結果から合成手法が収率等におよぼす影響について精査し, 本有機反応プロセスにおけるマイクロリアクターの有用性について検証を行った。

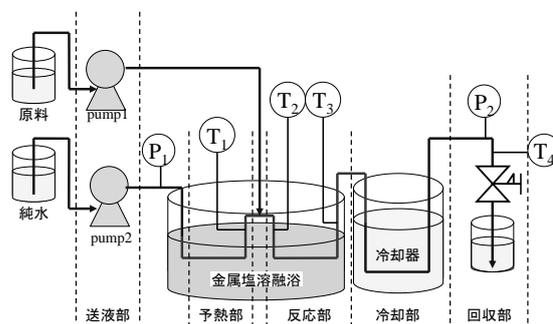
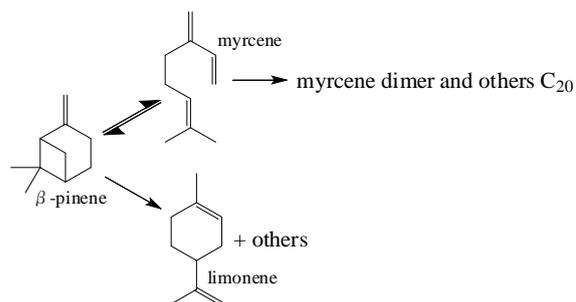


図1 マイクロリアクターの概略図



Scheme 1 β-ピネンの反応機構

【実験】

マイクロリアクターの概略図を図1に示す。本装置は主に, 送液部, 加熱部, 反応部, 冷却部および回収部から構成される。原料溶液の送液には, HPLC用無脈流ポン

Rapid and Continuous synthesis of Limonene from β-Pinene using microreactor

Kohei SAIDA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI,
and Hiizu IWAMURA

プ(pump1)を、高温高压水となる超純水の送液には、高流量ポンプ(pump2)をそれぞれ用いた。配管には、SUS316 製 1/8 inch チューブ(o.d. 3.18 mm, i.d. 1.59 mm), 1/16 inch チューブ(o.d. 1.59 mm, i.d. 0.59 mm)および SUS316 製高温高压継手を使用した。予熱部および反応部には 1/16 inch チューブを使用し、長さはそれぞれ 1 m および 10 m とした。原料溶液の加熱は、金属塩溶融浴を、原料溶液および高温高压水の混合には、流路内径 1.3 mm の T 字継手をそれぞれ用いた。所定の滞在時間経過後の反応液は、コンデンサを用いて間接冷却し、背圧弁出口から直接流出させることで回収した。反応系内の圧力はコンデンサ直後に取り付けられている背圧弁により調節した。

回収した反応液からジクロロメタンを用いて有機成分を抽出回収し、生成物の定性分析を GC-MS で、定量分析を GC-FID により行った。

【結果および考察】

これまでに行ってきた回分法の反応条件を基に、実験は、反応温度 370 °C, 反応圧力 21 MPa で行った。また、各試料の流量は原料:水=1:300 とし、滞在時間はその総流量を変化させることにより滞在時間を決定した。結果を図 2 に示す。まず、リモネンおよびミルセンの収率は滞在時間経過とともに収率が減少していく傾向を示した。この要因として、分析結果から多種類の炭素数 20 の炭化水素生成物が生成したことが挙げられる。 α -ピネンを原料とした時、ミルセンおよび炭素数 20 の炭化水素生成物が生成しないのに対して、 β -ピネンを原料とした場合では、ミルセンおよび炭素数 20 の炭化水素生成物が生成した。このことから、ミルセンが 2 分子反応を起こし、それが滞在時間経過とともに多種類の炭素数 20 の炭化水素が生成したため、リモネンおよびミルセンの収率が減少したと考えている。

次に、回分法により合成を行った場合²⁾

とマイクロリアクターを組込んだ流通法により同様の実験を行い、合成手法がリモネンおよびミルセンの収率におよぼす影響について検討した。まず、回分法を用いた場合には、リモネンおよびミルセンの最大収率が反応時間 1 min でそれぞれ 15.6 % および 13.8 % であるのに対し、マイクロリアクターを組込んだ流通法では、リモネンおよびミルセンの最大収率が滞在時間 1.86 s でそれぞれ 24.3 % および 9.44 % であることが分かった。これは、マイクロリアクターは拡散距離が短く分子拡散による混合が急速に進行し、高速で原料溶液の効率的な混合が可能であるという特徴を持つため、回分法に比べリモネンの収率が短時間で高くなったと考えている。一方、ミルセンの最大収率の減少は、マイクロリアクターを用いたことで原料と高温高压水との接触面積が多くなったためではないかと考えている。

今後は、原料である β -ピネンや生成物の多くが未回収になっている点や生成物の回収ロスの原因を明らかにし、装置の改良を行い、本有機反応プロセスにおける最適反応条件と反応機構について検討を進め、マイクロリアクターを用いた各種有機反応プロセスへの有用性を例証していく。

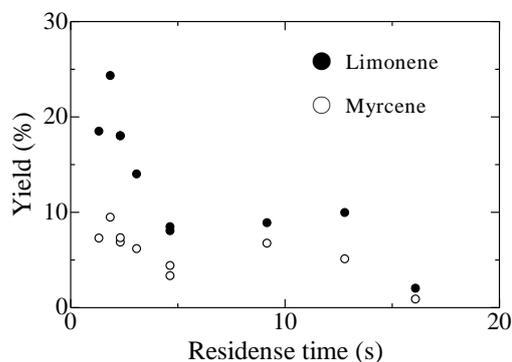


図 2 リモネンおよびミルセンの収率

【参考文献】

- 1) 三浦裕彦, 平成 23 年度日本大学修士論文
- 2) 川原友美, 平成 20 年度日本大学修士論文