

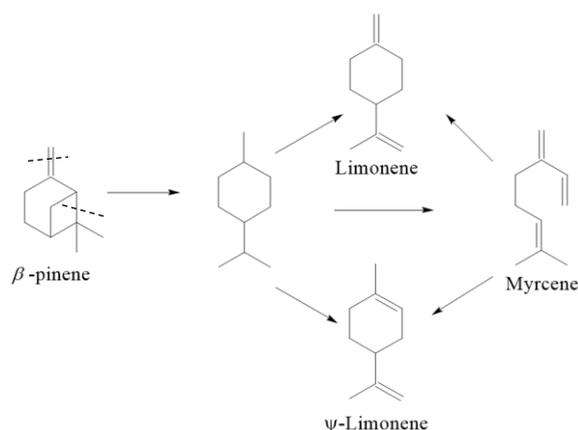
## $\beta$ -ピネンの熱分解プロセスの低温化を志向した 金属担持触媒の探索と触媒活性の評価の検討

日大生産工(院) ○矢嶌 凌 日大生産工 岡田 昌樹

### 1. 緒言

ミルセンはリナロールやゲラニオール、メントールなどの香料の出発物質や樹脂材料など様々な化学品の原料となるモノテルペン類の一種である。このミルセンは工業的に、松脂の主成分でありバイオマス資源である $\beta$ -ピネンを熱分解することで製造されている。しかし、ミルセンは常温下で徐々に重合してしまうなど安定性に難があるため、必要ときに効率良く生産することができる技術に対する社会的要求が強い。

また、ミルセンの製造過程に注目すると $\beta$ -ピネンの熱分解はScheme 1に示す反応経路で進行することがH. Zhengらにより報告されており<sup>1)</sup>、反応を促進するために反応温度を上げると $\beta$ -ピネンの熱分解と同時に目的生成物であるミルセンの熱分解も進行し、結果的にミルセン選択性が低下することが報告されている<sup>1)</sup>。



Scheme 1 Pyrolysis route of  $\beta$ -pinene and myrcene

また、M. Nomuraらは<sup>2)</sup>合成ゼオライトを用いた $\beta$ -ピネン熱分解について検討しており、673 K以上の反応温度では、反応初期にミルセンが優位に生成するが、ほぼ生成と同時に分解されてしまったと報告している。

そこで本研究ではシクロブタン環との相互作用による開環や異性化反応を促進する触媒の探索を行うことにより、反応の低温化によるミルセンの二次的な分解の抑制ならびにプロ

セスの省エネ化を狙う。本報告では、水素化による開裂を促すNiを担持したNi/SiO<sub>2</sub>やNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ptを担持したPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの金属触媒<sup>3)</sup>を検討した結果について報告する。

### 2. 実験方法および測定方法

#### 2.1 実験装置

本研究で用いた回分式反応器をFig.1に示す。反応部には一端をキャップにより封止したSUS316製 1/2 inchチューブ(内径4.25 mm, 内容積 約16 cm<sup>3</sup>)を用い、加熱には電気管状炉を使用した。また、反応装置には圧力計と熱電対を設置し、反応中、反応容器内の状態を観測できる仕様とした。

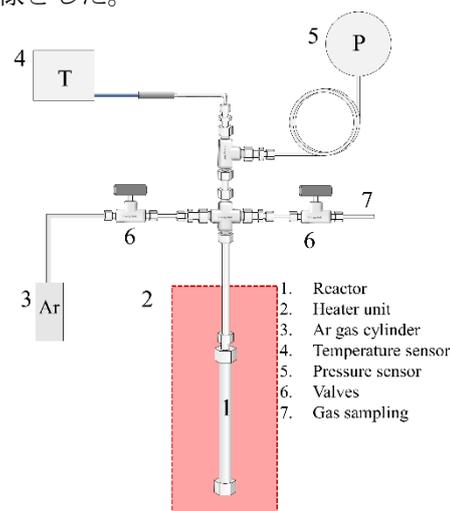


Fig. 1 Batch type reactor

#### 2.2 触媒調製

##### ① 5 wt% Ni/SiO<sub>2</sub> およびNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の調製

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.99 gをイオン交換水5 mLに溶解することで前駆体溶液を調製した。この前駆体水溶液に担体となるSiO<sub>2</sub>もしくはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を4.0 g加えて含浸させ、含浸法により触媒金属の担持を行った。その後、空気流通下573 Kで3時間焼成したのち、H<sub>2</sub> 流通下773 Kで3時間焼成することで触媒の活性化を行った。得られた触媒の結晶構造の評価にはXRD (BRUKER AXS社製, D2 PHASER, X線源: CuK $\alpha$  (1.5418Å))を使用した。

Exploration of metal-supported catalysts for low-temperature pyrolysis of  $\beta$ -pinene and evaluation of catalytic activity.

Ryo YAJIMA, Masaki OKADA

## ② Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒

Pt触媒は、エヌ・イーケムキャット株式会社製、0.5% Ptアルミナペレットをそのまま用いた。

### 2.3 熱分解反応

$\beta$ -ピネン1.0 gと触媒0.2 gを回分式反応器に充填し、Arガスで気相を置換後、0.5 MPaまでArガスを充填した。電気管状炉を用いて所定温度まで反応器を加熱し、所定温度到達後、反応器を水浴に浸すことで反応を停止した。液相成分は回収溶媒としてジエチルエーテル 1.0 gを用いて回収した。回収された液相成分は内部標準物質としてリナロール 0.1 gを添加し、GC-FIDにより定性、定量を行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 使用した触媒の特性評価

Fig. 2にSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ならびにNiを担持した5%-Ni/SiO<sub>2</sub>、5%-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のXRDパターンを示す。回折線の帰属にはNIMSの無機材料データベース<sup>4)</sup>を用いた。その結果、Ni担持した試料においてNi金属に帰属される回折線が $2\theta = 44.5, 51.7, 76.2^\circ$ に確認され、一方で担体に帰属される回折線に大きな変化は確認されなかったことから、各担体上に触媒活物質としてNi金属が担持されたことが確認された。

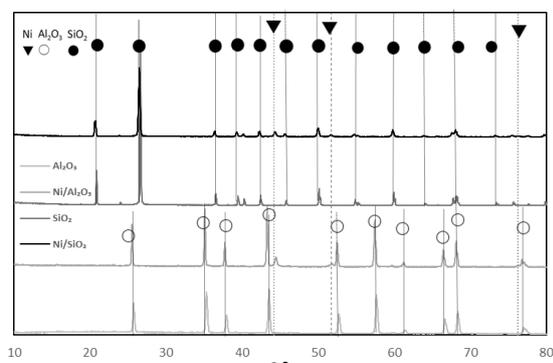


Fig. 2 XRD patterns of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.2 $\beta$ -ピネンの熱分解反応

Ni/SiO<sub>2</sub>、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて反応温度 573 Kで $\beta$ -ピネンの熱分解反応を行った。使用した触媒種と $\beta$ -ピネンの転換率、ミルセンならびに熱分解により生成するリモネンに対する選択率の関係をFig. 3に示す。その結果、無触媒での反応と比べて、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いることで $\beta$ -ピネン転換率は約40%向上し、ミルセンならびにリモネンに対する選択率は、それぞれ約5%ならびに約6%上昇した。

これに対し、Ni/SiO<sub>2</sub>では、 $\beta$ -ピネンの転換率は約5%程度しか向上せず、ミルセンに対する選択率も無触媒と差がなかったが、リモネンはほとんど検出されなかった。反応に対する触媒の作用機構については今後詳細に検討する必要があるが、得られた結果からは触媒の存在により反応経路が制限されている可能性が示唆された。一方、ミルセンに対する選択性に顕著な変化が確認されなかったことから、ミルセンの気体成分への分解などが促進されたと考えている。

最後にPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では、 $\beta$ -ピネンの転換率やリモネンの選択率に大きな変化はなかったが、ミルセンの選択率は約5%向上した。これは触媒がミルセンの二次的な分解の抑制など、その生成に有利に働いたためと推測している。

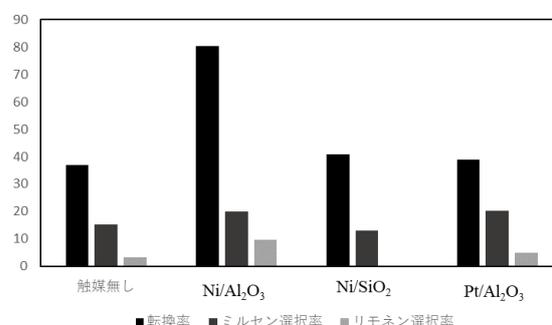


Fig. 3 Conversion rate of  $\beta$ -pinene and yields of myrcene and limonene, selectivity of myrcene

これらの結果を基に、現在、ミルセンの二次的な熱分解をはじめとする逐次的な副反応の抑制につながるような触媒の探索や反応条件の最適化を検討している。

### 参考文献

- 1) H. Zheng, J. Chen, C. Li, J. C. Yingshu, W. S. Zhao, Y. Zeng, “Mechanism and kinetics of the pyrolysis of  $\beta$ -pinene to myrcene”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2017), 123, p. 99–106.
- 2) M. Nomura, Y. Fujiwara, “合成ゼオライトを触媒とするピナン、2-および2 (10)-ピネンの熱異性化反応”, *日本農芸化学会誌*, (1983), Vol. 57, No.12, 1227-1229
- 3) T. Asahara, K. Ono, “シクロアルカン類の加水分解”, *有機合成化学協会誌*, (1965), Vol.23, No.12, p.1075-1084
- 4) 国立研究開発法人物質・材料研究機構 AtomWork <http://crystdb.nims.go.jp/> (参照: 2022-10-12)