

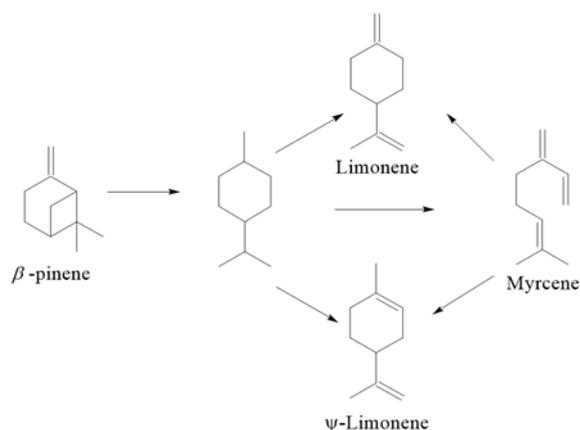
β -ピネンの低温熱分解を志向した Pt もしくは Ni 担持触媒の検討

日大生産工(院) ○矢野 凌
日大生産工 岡田 昌樹

1. 諸言

ミルセンは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高付加価値な物質として注目されているモノテルペン類の一種である。一般にミルセンはバイオマス資源の一種である松脂から製造される β -ピネンを熱分解することで製造される。しかし、ミルセンは常温下で徐々に重合してしまうため必要な時に必要な量を効率よく生産する技術に対する強い社会的な要求がある。

ここで β -ピネンの熱分解に注目すると、Zheng ら¹⁾はこの反応がScheme 1 に示す反応経路で進行すると報告しており、反応を促進するために反応温度を上げると目的生成物であるミルセンの熱分解も同時に進行してしまうと報告している。



Scheme 1 Pyrolysis route of β -pinene and myrcene

一方、Nomura ら²⁾は固体酸触媒として合成ゼオライトの一種である TSZ-642 を用いた β -ピネンの接触分解を検討しており、673 Kの反応温度条件下、触媒を用いることで生成物中におけるミルセンの組成は 82~83% に達するが、反応の促進をねらって反応温度を723 K以上に上昇させるとミルセンの選択性が低下し、ゼオライト表面への吸着量の増加に伴い表面の劣化が起き、生成物の回収量も低下したと報告している。

つまり、現行のミルセン製造プロセスではミルセンの生産量を増加させるためには β -ピネンの熱分解の促進と生成物であるミルセンの二次的な熱分解反応の抑制というジレンマな課題の解決が求められる。そこで本研究で

は β -ピネンの熱分解反応に向けた触媒開発に焦点をあて、シクロブタン環の水素原子と相互作用するとの報告³⁾があるNiやPtを SiO_2 や Al_2O_3 に担持した触媒を用い、 β -ピネンの熱分解の低温化ならびにミルセンに対する選択性を向上させることを考えた。

本報告では調製した各触媒を用いた反応を行い、触媒活性の評価を行った結果について報告する。また反応温度を変化させ、熱分解に対する各操作因子の影響を検討した結果についてもあわせて報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 反応装置

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^3)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。

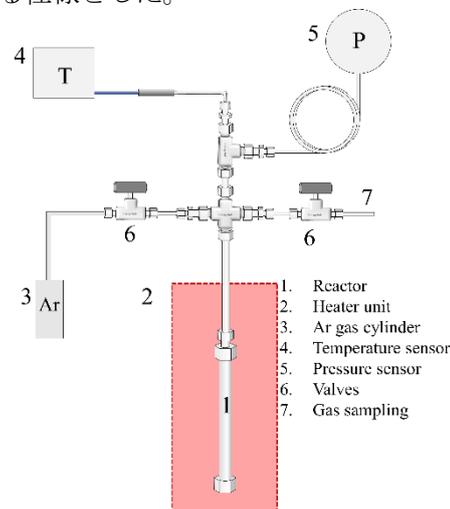


Fig. 1 Batch type reactor

2.2 触媒調製

触媒としてNiを担持した Ni/SiO_2 や $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Ptを担持した Pt/SiO_2 や $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した。以下に調製方法を示す。

① Ni/SiO_2 および $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の調製

所定量の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をイオン交換水に溶解することで前駆体水溶液を調製した。この前駆体水溶液に金属Ni基準で所定のNi担持率(0.5, 5wt%)となる量の担体(石英型 SiO_2 もし

くは α - Al_2O_3) を加え、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_2 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: $\text{CuK}\alpha$) を使用し、回折線の帰属には NIMS の無機材料データベース⁴⁾を用いた。また、触媒金属の担持量の確認として原子吸光分光光度計(株式会社島津製作所製, AA-7000)を使用し担持量を確認した。

② Pt/SiO₂および Pt/Al₂O₃の調製

所定量の $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をイオン交換水に溶解することで前駆体水溶液を調製した。この前駆体水溶液に金属 Pt 基準で所定の Pt 担持率 (0.5wt%) となる担体 (石英型 SiO₂ もしくは α - Al_2O_3) を加え、含浸法により触媒金属の担持を行った。その後 H_2 流通下 423 K で 2 時間焼成することで触媒の活性化を行った。また Ni と同様の方法で触媒の特性評価を行った。

③ 市販 Pt/Al₂O₃触媒の活性化処理

市販の Pt 触媒 (エヌ・イーケムキャット株式会社製, 0.5wtPt アルミナペレット) は使用前に H_2 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。

2.3 回分式反応器での実験操作

反応原料である β -ピネン 3.0 g, 触媒 0.2 g を反応容器に仕込み, Ar ガスを初期圧 0.5 MPa で充填した。反応温度として無触媒の条件で反応を行った際にミルセンの生成が確認された 573 K と生成が確認されなかった 523 K を選択し, 予め反応温度に加熱しておいた管状炉に反応器の反応管部分を挿入することで反応を開始した。所定時間反応を行った後, 反応器を冷水に浸すことで急冷し, 反応を停止した。反応器中の液相成分は回収溶媒としてジエチルエーテル 10 mL を用いて回収し, 内部標準物質としてリナロール 1.0 g を添加し, GC-FID により定性, 定量を行った。

3. 結果及び考察

3.1 使用した触媒の XRD 測定結果

XRD 測定を行った結果, Ni 担持量 5wt% の触媒以外では触媒金属に帰属される回折線は確認されず, 担体として用いた石英型 SiO₂ ならびに α - Al_2O_3 に確認される回折線のみが確認された。また, Ni 担持量 5wt% の触媒では担体に帰属される回折線の他に金属 Ni に帰属される回折線が確認された。一方, 原子吸光分析により担持 Ni の定量を行ったところ, 各担持量に相当する量の Ni の存在が確認された。XRD 分析において回折線を与えなかったのは, 担持量が 0.5wt% と少量であったため担持金属が

極めて高分散に保持されていたためと考えられる。

3.2 β -ピネンの熱分解反応

触媒を用い, β -ピネンの転換率ならびにミルセンの選択率を評価した。その結果, 無触媒ではミルセンの生成が確認されない反応温度 573 K の条件において, Ni 触媒では 0.13 mmol のミルセン生成量が, Pt 触媒では 0.19 mmol 程度の生成量が確認され, 触媒の存在が低温での反応の進行に寄与していることが分かった。また, 0.5wt% Ni/Al₂O₃ と 0.5wt% Pt/Al₂O₃ とを比較すると後者において, ミルセンの生成量が僅かに多かったことから Ni よりも Pt の方が高い活性を持つことが示唆された。

一方, 触媒による生成物分布への影響を確認するため, 無触媒でも β -ピネンの熱分解が進行する反応温度 573 K において触媒の添加が生成物分布に及ぼす影響を検討した。その結果, ミルセン生成量は触媒種や担持率に対する顕著な依存性を示さず, ミルセンの選択的な生成に対して顕著な活性は確認されなかった。これは十分に高い反応温度では触媒と β -ピネンの間に働く相互作用が反応の進行に対して有意に働かなくなるためと推測される。

4. 今後の展望

さらなるミルセン選択性の向上を目標として, 迅速な加熱かつ反応時間の制御を可能とし, さらに逐次的な反応の抑制が容易な流通式反応器と触媒による反応温度の低温化を複合させた固定床流通式反応器での反応を検討する計画である。

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 β -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: 202310-8)