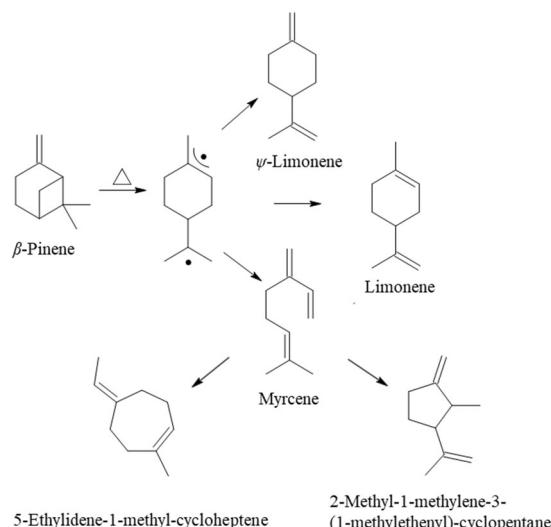


β -ピネンの熱分解反応に対する水の添加効果の検討

日大生産工(院) ○渡辺 恵美, 日大生産工 岡田 昌樹

1. 緒論

ミルセンはリナロール, ゲラニオール, メントールなどの合成香料製造における重要な出発原料である。Business Research Insights¹⁾によると世界のミルセン市場規模は 2024 年に約 1 億米ドル, 2033 年までに 1.5 億米ドルに達すると予測されており, その需要は年々拡大している。ミルセンの製造方法は松脂の主成分である β -ピネンの熱分解であり, その熱分解は 500~600 °C 付近で行われる²⁾。Scheme 1 に β -ピネン熱分解反応機構を示す。



Scheme 1 Reaction mechanism for the pyrolysis of β -Pinene.

β -ピネンは加熱によりラジカル中間体を生成し, β 開裂を経てミルセンへと変換される。一方, 副生成物としてリモネンや ψ -リモネンなどの生成が避けられず, これらの副反応の抑制が重要な課題である。既往研究³⁾として, 川原らは高温高圧水を利用して反応経路に変化を与え, 新たな生成物分布を示すことを報告している。高温高圧水は有機溶媒と同程度の誘電率を持つことから有機化合物に対して高い溶解性を示す。さらに, 常温常圧下では $1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ である水のイオン積が 250~350 °C 付近では $1 \times 10^{-11} (\text{mol/L})^2$ に増大し, 水素イオン

および水酸化物イオン濃度が約 30 倍に高まるところから, 酸・塩基触媒能を発現することが知られている⁴⁾。この酸・塩基触媒能は, ラジカルの生成や結合開裂などの熱分解過程を補助し, 反応経路に影響を与える可能性がある。川原らは, この特性に着目し, 高温高圧水中で β -ピネン熱分解反応を行った。その結果, 反応温度 370 °C, 反応圧力 21 MPa, 反応時間 1 min の条件においてミルセン収率約 14%, リモネン収率約 15%を得たと報告している。

本研究では, リモネンの生成抑制およびミルセン選択性向上を目的として, 回分式反応器を用いた水添加系による β -ピネン熱分解反応を実施した。また, 本研究室において β -ピネン熱分解の促進を目的に検討してきたオレフィン異性化能を有するアルミナ担体に水素化・脱水素化作用を持つ白金⁵⁾を担持した Pt/Al₂O₃触媒を導入し, 触媒系への水の添加効果について検討を行った。

2. 実験方法および分析方法

2.1 β -ピネン熱分解実験装置

本実験では回分式反応器(SUS316 製, 1/2inch チューブ【内径: 4.25 mm, 内容積: 約 12 cm³】)を用いた。加熱には電気管状炉を使用し, 反応中の圧力および温度を測定するために, 反応器に圧力計と熱電対を取り付けた。使用した実験装置模式図を Fig. 2 に示す。

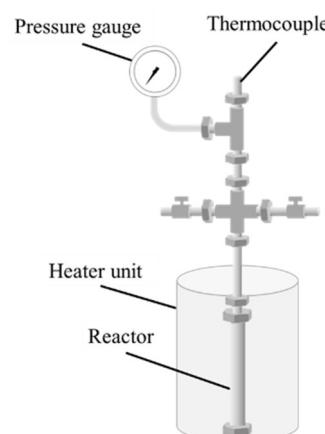


Fig. 2 Experimental apparatus.

Study on the effect of water addition on the thermal decomposition reaction of β -Pinene

Megumi WATANABE, Masaki OKADA

2.2 触媒の活性化処理

本実験では市販白金触媒(エヌ・イーケムキヤット株式会社製, 0.5 wt% Pt/Al₂O₃)を使用した。触媒は使用前に H₂ 流通下, 500 °Cで 2 時間焼成し, 活性化処理を行った。

2.3 β-ピネン熱分解実験

反応器内に β-ピネンを 3.0 g および触媒を 0.2 g 仕込み, Ar ガスを初期圧 0.2 MPa で充填した。反応温度は, 本研究室での研究報告を参考にし, 無触媒条件下でミルセンの生成が確認された最低温度である 300 °Cに設定した。実験は, あらかじめ加熱した電気管状炉に反応器を挿入し, 反応器内温度が 300 °Cに到達した時点を反応開始時刻(0 min)とし, 反応時間は 0~30 min の範囲で設定した。反応後は冷水により反応器を急冷し, 反応を停止させた。高温高圧水条件下では, 純水を 0.5~6.5 g の範囲で添加して実験を行った。

2.4 生成物の回収および分析

反応終了後, 反応器内に内部標準物質としてリナロール 1.0 g を加え, ジエチルエーテル 10 mL で生成物試料を回収した。得られた回収試料は, GC-FID(ジーエルサイエンス社製, GC-4000 Plus, カラム: OV-1)を用いて β-ピネン, ミルセンおよびリモネンの定性および定量分析を行った。

3 実験結果および考察

3.1 β-ピネン接触分解実験

触媒を用いた β-ピネン熱分解では, 無触媒時と比較してミルセン収率に大きな変化は見られなかつたが, リモネン収率の増加が確認された。これは, 触媒表面上での水素移動反応が促進⁵⁾され, リモネンの生成が有利に進行した可能性がある。

3.2 水添加系 β-ピネン熱分解実験

反応時間 10 min における熱分解では, 水 1 g を添加した系と水無添加の系と比較して, ミルセンおよびリモネンの収率がともに上昇した。一方, 水添加量の増加とともに両者の収率は低下し, それにともない β-ピネン転換率も減少した。これは, 水添加量の増加により反応器内の熱容量が増大し, 反応系の昇温が緩やかになつた結果, 熱分解反応が抑制されたものと推察される。リモネン選択率は水添加量が 3 g 付近で急激に低下したが, ミルセン選択率の低下は緩やかであった。これらの結果から, 水の添加によって反応全体の進行は抑制されるものの, 副生成物を抑制えられ, ミルセン選択性を相対的に維持できることが示唆された。

3.3 水添加系 β-ピネン接触分解実験

反応時間 10 min における触媒存在下での水添加系の熱分解では, 水添加量 1 g の系でミルセン選択性の向上が確認された。触媒存在下では, 無触媒系に比べリモネン収率が高い傾向を示したが, 水添加量の増加にともないリモネンの生成が抑制された。これらの結果より, 水添加は触媒反応場においても副生成物生成を抑制する効果を有することが示唆された。

4 今後の検討課題

水添加量の変化により, ミルセンおよびリモネンの選択率が変化することが明らかとなった。今後は, 反応時間および反応温度の影響を詳細に検討し, ミルセン生成における反応条件の最適化を図る。

参考文献

- 1) Business Research Insights, *Myrcene Market [2025 To 2033] Size, Growth, Report*, (2025) <https://www.businessresearchinsights.com>, (参照 2025-10-14).
- 2) A. Stolle, *et al.*, "Kinetic and mechanistic aspects of myrcene production via thermal-induced β-pinene rearrangement", *j. Anal. Appl. Pyrolysis*, **83**(1), (2008) pp.26-36.
- 3) T. Kawahara, *et al.*, "Ring-Opening Reactions of α- and β-Pinene in Pressurized Hot Water in the Absence of Any Additive", *Org. Process Res. Dev.*, **17**(12), (2013) pp.1485-1491.
- 4) 天野良彦, "水熱反応 (高温高圧水の反応)", 日本食品科学工学会誌, **53**(11), (2006) p. 596.
- 5) 菊池英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英, 新版 新しい触媒化学, 三共出版, (2013) pp.5-72.