

モリブデン酸担持複合金属酸化物を触媒とするニトロアレーンの高効率連続合成

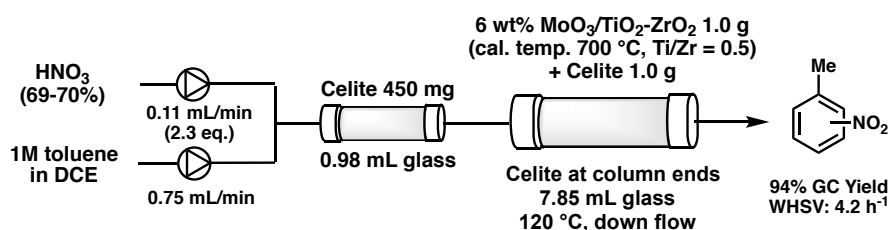
(東大院理¹・東大院理GSC社会連携講座²) ○笹谷将洋¹・石谷暖郎²・小林 修^{1,2}

High Throughput Nitration under Continuous-flow Conditions using Molybdenum Oxide-supported Mixed Metal Oxides as Solid Acid Catalysts (School of Science¹ and GSC Social Cooperation Laboratory,² The Univ. of Tokyo) ○Masahiro SASAYA,¹ Haruro ISHITANI,² Shū KOBAYASHI^{1,2}

We found that molybdenum oxide-supported mixed metal oxide composites showed good activity for a nitration reaction under continuous-flow conditions¹. Further improvements were required under high WHSV conditions, and therefore, we carefully investigated relationship between preparation methods of supports and catalytic activity, and found that crystallinity of supports derived from high temperature calcination positively affected activity of the catalysts. Further improvements were also achieved by changing Ti/Zr ratio of supports from 1.0 to 0.5, attaining a 94% yield at 4.2 h⁻¹ of WHSV value. With this catalyst, catalyst turnover was provided by testing a long-term operation at 4 h⁻¹ of WHSV and sufficient 87% yields were obtained for more than 10 h, indicating >40 g of toluene could be converted to the product by using 1 g of the catalyst.

Keywords: Solid Acid; Molybdenum Catalyst; Mixed Metal Oxide Composite; Nitration Reaction; Continuous-flow Reaction

連続フロー法によるニトロ化反応は、系をコンパクト化でき、反応温度と時間の適切な制御が可能であるため、安全面及び生産性において有効なニトロ化法である。昨年度演者らは、70%硝酸を用いたフローニトロ化において、共沈法—含浸法により調製したモリブデン酸担持複合金属酸化物が有効な固体触媒であることを報告したが、高 WHSV 条件下では十分に機能しない等改善の余地があった。¹ 本研究では、触媒の調製法を詳細に検討し、高 WHSV 条件での機能向上を試みた。担体である Ti/Zr 複合金属酸化物をゾルゲル法により調製し、担体前駆体の焼成温度を詳細に検討したところ、高温焼成により低比表面積化するが、結晶性が向上すること、それに伴い含浸担持後の触媒の高 WHSV 条件でのニトロ化活性が向上することを見出した。Ti/Zr 比を最適化すると、WHSV = 4.2 h⁻¹ で収率は 94% まで向上した。また、10 時間の連続ニトロ化が可能で、触媒重量に対し 43 倍量のトルエンが投入されるまで高水準の収率を維持できた。本講演では、これらの詳細に加え、基質一般性についても報告する。



1. 笹谷将洋, 石谷暖郎, 小林修, 日本化学会第101春季年会, A19-4am-12.