HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | フェノールのエチル化（第1報）：γアルミナ触媒によるフェノールとエチレンとの反応 |
| Author(s) | 青村，和夫；新田，昌弘；松本，宗男 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告，73，133-139 |
| Issue Date | 1974-12-25 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/41244 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 73_133-140.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第73号 (昭和49年)

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 73 (1974)

# フェノールのエチル化 (第1報)

## —γアルミナ触媒によるフェノールとエチレンとの反応—

青村和夫* 新田昌弘* 松本宗男*

(昭和49年6月29日受理)

# Ethylation of Phenol (I)

## — Reaction between Phenol and Ethylene with γ-Alumina Catalyst —

Kazuo AOMURA, Masahiro NITTA, Muneo MATSUMOTO

(Received June 29, 1974)

**Abstract**

A vapor-phase ethylation of phenol with ethylene was carried out in the presence of γ-alumina catalyst at 280~400°C under atmospheric pressure. The products obtained are o-, m- and p-ethylphenol, 2, 6-diethylphenol and a small amount of unidentified compounds of which the major part is suggested to be diethylphenols. Among them, o-ethylphenol is obtained in the largest yield. All products are formed from the beginning of the reaction. The absence of phenetol in the products suggests that it is not involved as an intermediate in the ethylation reaction. The conversion of phenol increases with the rise in the temperature, molar ratio of the feed (ethylene/phenol) or the contact time (W/F). The dependence of the initial reaction rate upon the molar ratio shows that the surface reaction between phenol and ethylene both adsorbed on the catalyst is the rate-determining step in the reaction.

Based on the results above, a reaction mechanism of selective ortho ethylation is also discussed.

## 1. 緒 言

従来フェノールの核アルキル化法としては，強酸あるいはフリーデルクラフト触媒存在下の液相均一反応が最も一般的であった[1]。一方，固体触媒を用いた気相不均一反応においても，アルミナなどの固体酸で若干試みられてきた[2)~5)]。しかし，近年MgOなどの固体塩基も触媒活性を示すことが報告され，ポリフェニレンオキシド樹脂の原料製造のために，高い2, 6-アルキル化活性を求めて活発な研究がすすめられている[6)~9)]。

しかしながら，オレフィンによるフェノールの気相不均一接触アルキル化の研究例は，アルコールをアルキル化剤とした場合のそれに比べて少なく，その反応機構は明らかではなく，反応速度式の確立さえ充分ではない。

当研究室においては，さきにクレゾールとプロピレンとの反応を種々の固体酸触媒上で行なったところ，γアルミナ触媒が優れた活性と高いオルト位アルキル化選択性を有することを見い

* 工業分析化学第二講座

出した[10]。本報ではフェノールのアルキル化に関する基礎研究の一つとして，γアルミナ触媒によるフェノールとエチレンとの反応を行ない，γアルミナ触媒のアルキル化活性と生成物選択性を調べ，かつ速度論的解析により反応機構を考察した。

## 2. 実　　験

### 2.1 試料および触媒

フェノールは関東化学の試薬特級品（純度 99.0%）を使用した。エチレンは高千穂化学製（純度 99.9%，シリンダー入り）を使用した。γアルミナ触媒はガスクロ工業より入手したもの（AE-11, 10～20 メッシュ，純度 99.9%）を使用前に 400°C にて窒素気流中で 3 時間焼成した。窒素は市販シリンダー入りのものを還元銅セライトカラムおよびシリカゲルカラムにより脱酸素および脱水精製して使用した。

### 2.2 実験装置と実験方法

反応は通常の常圧固定床流通管型反応装置で行なった。フェノールは融解して，保温したマイクロフィダーにより一定量供給し，気化器中で別に一定流量で供給されたエチレンと混合後，反応管へ送った。原料組成はフェノールに対するエチレンのモル比で表わした。生成物は反応管出口の空冷トラップにより，一定時間間隔で 10 分間ずつ採取し，反応の経時変化を調べた。

### 2.3 分　　析

液体または固体の反応生成物はメタノールに溶解した後，ガスクロマトグラフィーにより分析した。カラムはラノリン（5%）と LAC（0.5%）の混合物（2 m）およびトリ 2, 4-キシレニルホスフェイト（15%, 2 m）を用いた。ラノリン LAC カラムでは o-エチルフェノール（以下 o-EP と略記する）と 2, 6-ジェチルフェノール（以下 2, 6-DEP と略記する）を分離し，トリ 2, 4-キシレニルホスフェイトカラムでは m-エチルフェノール（以下 m-EP と略記する）と p-エチルフェノール（以下 p-EP と略記する）を分離した。

化合物の同定は標準品との比較によった。2, 6-DEP はクレゾール類およびキシレノール類のクロマトグラムより類推し，かつ Kolka ら[11]の方法によりアルミニウムフェノキシドを触媒として合成して同定した。また，検出された数種の未同定物質の大半は，キシレノール類との比較および 3.4 での結果からジエチルフェノール類であると推定された。

## 3. 実 験 結 果

### 3.1 物質移動，物質収支および触媒の活性変化

予め原料の流速を変化させて外部拡散の影響を無視できる流速範囲を調べた。内部拡散は小粒径の触媒（10～20 メッシュ）を使用したことにより無視できるものとした。

反応温度 313°C，モル比 2.16，W/F（触媒量 (g)/原料供給量 (mo$\ell$/hr)）10.5 g·hr·mo$\ell^{-1}$ の条件で行なった反応の物質収支は，フェノールおよびエチレンについてそれぞれほぼ 100% であることが確認された。

反応温度 310°C，モル比 1.0，W/F 16.7 g·hr·mo$\ell^{-1}$ の条件で行なった時の触媒活性の経時変化を Fig. 1 に示す。得られた主生成物は，o-EP, m-EP, p-EP および 2, 6-DEP であった。フェノールの転化率は一旦上昇して最大値に達し，やがて低下する。o-EP 選択率（o-EP 収量/全生成物収量）は低下して最小値を示した後上昇する。両曲線の山と谷の現われる時間は反応開始後約 30 分でほぼ一致しており，その左側は反応初期の非定常状態による変化を，右側は定常状態になった後の触媒の劣化を示しているものと考えられる。そこで，o-EP 選択率の最低点を与える時

間での転化率の値をもって触媒活性を定義することにした。

### 3.2 反応温度および原料組成の影響

反応温度およびモル比と触媒活性との関係を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。o-EP 収率は反応温度の上昇と共に増大して極大を経て一定となる。m-EP および p-EP も温度と共に増加する。370°C 以下では o-EP の収率が最も多いが，400°C では m-EP の収率が o-EP のそれを越えて最

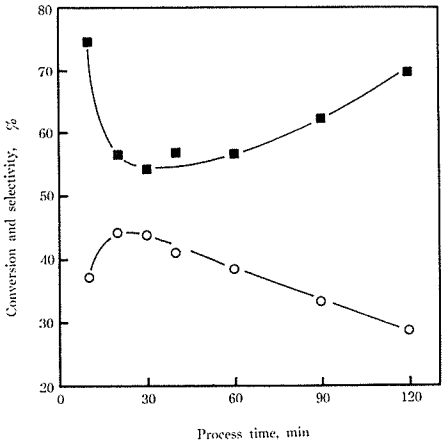


**Fig. 1.** Activity change with process time.
Reaction temp.: 311°C, W/F: 24.2 g·hr·mol$^{-1}$, Molar ratio ($C_2H_4$/$C_6H_5OH$): 1.0, ○: Phenol conversion, ■: ortho selectivity

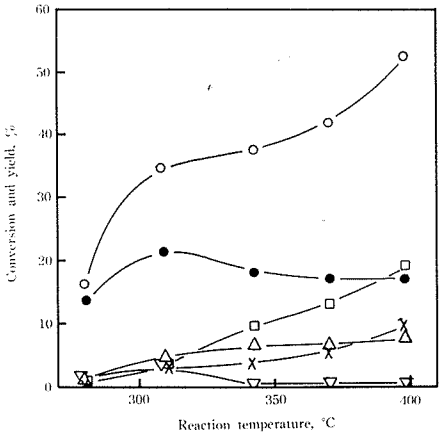


**Fig. 2.** Relation between activity and reaction temperature.
W/F: 16.7 g·hr·mol$^{-1}$, Molar ratio: 1.0, ○: Phenol conversion, ●: o-EP yield, □: m-EP yield, △: p-EP yield, ▽: 2,6-DEP yield, ×: yield of unidentified products

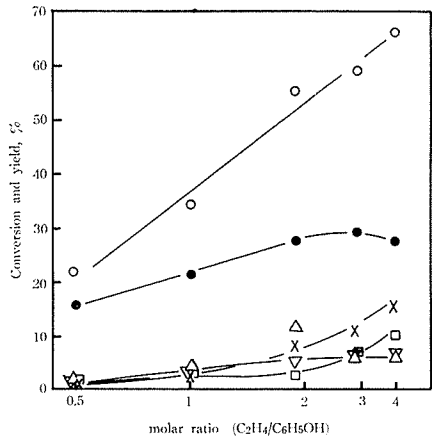


**Fig. 3.** Relation between activity and molar ratio.
Reaction temp.: 310°C, W/F: 16.7 g·hr·mol$^{-1}$, Catalyst: 1.0~1.6 g, ○: Phenol conversion, ●: o-EP yield, □: m-EP yiele, △: p-EP yield, ▽: 2,6-DEP yield, ×: yield of unidentified products

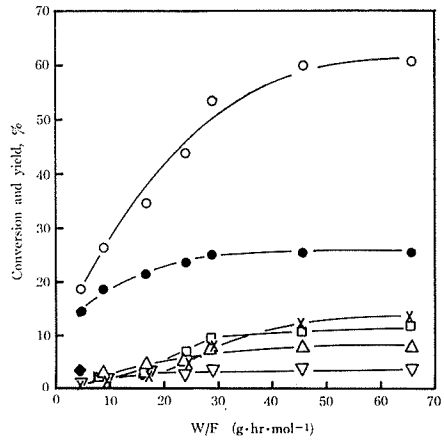


**Fig. 4.** Relation between activity and contact time.
Reaction temp.: 310°C, Molar ratio: 1.0, ○: Phenol conversion, ●: o-EP yield, □: m-EP yield, △: p-EP yield, ▽: 2,6-DEP yield, ◆: m- and p-EP yield, ×: yield of unidentified products

大となる。榎本ら[12]はリン酸-ケイソウ土触媒およびアルミナ触媒を使用して m-クレゾールを合成する際，o-クレゾールの異性化が生じていることを明らかにしている。著者らの系においても，o-EP から m-EP への異性化が観察されており，とくに高温域において支配的になることが十分に考えられる (3, 4 参照)。

モル比の増大と共に転化率は増大する。同時に o-EP 収率も増大するが，モル比 2 以上でほぼ一定となり，他方未同定物質の増加が著しくなる。これより未同定物質はポリアルキル化物であると思われる。

### 3.3 W/F の影響

反応時間因子として W/F の値を用い，反応時間と触媒活性との関係を Fig. 4 に示す。反応初期より，o-EP, m-EP, p-EP, 2,6-DEP および未同定物質が生成し，反応時間と共に増大している。したがって，本反応は並発反応であると考えられる。

### 3.4 異性化反応

3.3 で推定した反応経路をより明確にするために，o-EP, m-EP およびフェネトールの異性化反応をアルキル化と同一反応温度で行なった結果を Table 1 に示す。

**Table 1.** Isomerization of ethylphenols and ethylation of phenol over $\gamma$-alumina catalyst at 310°C.

| Reaction | | Isomerization | | | Ethylation[1] | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Reactant | | o-EP | m-EP | Phenetol | Ethylene | Ethanol |
| Carrier gas | | $N_2$ | $N_2$ | $N_2$ | — | $N_2$ |
| W/F, g·hr·mol$^{-1}$ | | 16.7 | 16.7 | 16.7 | 28.9 | 0.33 |
| Conversion, % | | 66.6 | 12.0 | 100.0 | 53.5 | 50.6 |
| Yield, % | Phenetol | 0.0 | 0.0 | — | 0.0 | 4.4 |
| | Phenol | 17.0 | 5.4 | 24.4 | — | — |
| | o-EP | — | 1.9 | 29.7 | 25.1 | 22.4 |
| | m-EP | 12.9 | — | 10.0 | 9.3 | 0.4 |
| | p-EP | 5.9 | 0.0 | 7.0 | 7.6 | 0.2 |
| | 2,6-DEP | 8.4 | 0.0 | 11.9 | 3.5 | 15.7 |
| | unknowns | 22.4 | 4.7 | 17.0 | 8.0 | 9.5 |

1) Molar ratio: 1.0

o-EP は相当量異性化して，m-EP, p-EP および不均化生成物であるフェノール，2,6-DEP および未同定物質を生じた。

m-EP の場合は o-EP に比べて反応性が低く，小量の o-EP への異性化と，フェノールと未同定物質への不均化が見られた。p-EP は生じなかった。

両者とも異性化反応 (15～30%) より不均化反応 (70～85%) のほうが起こり易かった。

フェネトールは 100% 異性化して，o-EP, m-EP, p-EP および不均化生成物であるフェノール，2,6-DEP および未同定物質を生成した。またこの反応温度 (310°C) でフェネトールは非接触熱分解しないことを確認した。

以上の実験において，不均化生成物のフェノール量を検討することにより，未同定物質の大部分はジェチルフエノール類であることが推定される。

フェネトールの異性化が完全であるために，本エチル化反応が，フェネトールを経由する遂

次反応であるとも考えられる。しかしながら，一連のエチル化反応を通じてフェネトールは痕跡程度しか検出されておらず，とくに反応のごく初期にさえ，検出されなかった*。またフェネトール異性化の約半量は不均化するので，もしフェネトールを経由するならば，エチルフェノール類と同量のジエチルフェノール類が生成しているはずであるが，その事実は認められない。したがってフェネトールが中間体であるとは考え難い。

本反応は並発的な直接核エチル化が主体となっており，生成物相互の異性化反応が若干含まれるものと考えられる。

### 3.5 反応速度

つぎに反応機構解明の第一歩として，反応初期速度による本反応の律速段階の推定を行なった。それには気相不均一接触反応の説明に用いられる Langmuir-Hinshelwood 機構に従い合計8種の速度式を導き**，それらと反応速度の原料モル比依存性との対応関係を知ればよい。

いま生成物の吸着を無視し，触媒上に吸着した分子同志の表面反応を律速として導かれる速度式は次のようである。

$$r = \frac{k P_P P_E}{(1+K_P P_P+K_E P_E)^2} \qquad (1)$$

ここで $K_P$ と $K_E$ はフェノールとエチレンの吸着平衡定数，$P_P$ と $P_E$ はフェノールとエチレンの分圧，r は反応速度，$k$ は見掛けの速度定数である。

さらに全圧を $P_0$，原料モル比を R とした場合，$P_P=P_0/(R+1)$, $P_E=RP_0/(R+1)$ であるから，(1)式を変形して次式をうる。

$$\sqrt{\frac{R}{r}} = \frac{1+K_P P_0}{\sqrt{k}\ P_0}+\frac{1+K_E P_0}{\sqrt{k}\ P_0} R \qquad (2)$$

すなわち，表面反応律速ならば，$\sqrt{R/r}$ 対 R が直線関係を示すことを意味している。

そこで，反応温度 250°C，R を 0.3～19 の範囲で変えて反応速度の変化を測定した。反応速度には初期速度をとり，それは次式の定義に従って求めた。

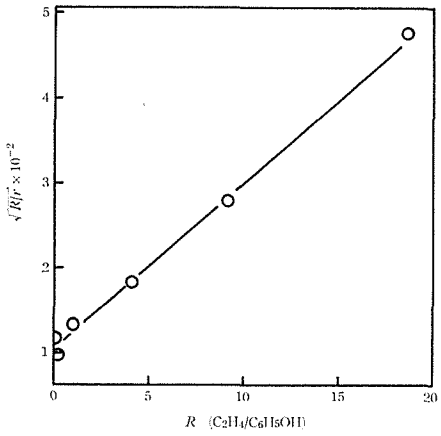


**Fig. 5.** Plot of the equation (2).

$$r = \frac{F \cdot P \cdot \alpha}{W} \qquad (3)$$

ここで F は原料の供給速度，P は着目成分の分圧，$\alpha$ はその転化率，W は触媒重量である。転化率は 0.15 以下におさえた。なおこのときの主生成物は o-EP である。

結果は Fig. 5 に示すように，右上りの良好な直線性が得られたので，本反応が触媒表面に吸着したフェノールとエチレンとの表面反応を律速段階とするものと推定される。

Fig. 5 の直線の切片と傾きおよび(2)式より，$K_P$ と $K_E$ との比を求めることができる。$K_P$ が十分大きい場合には，$K_P/K_E=5.5$ と求められた。この値を(1)式

* これに対してエタノールをアルキル化剤とする場合には，フェネトールを経由することが報告されており[5]，著者らの実験においてもエタノールをアルキル化剤とした場合には，フェネトールが検出された。(Table 1 参照)。

** Langmuir-Hinshelwood 機構を広義に解釈し，表面反応だけでなく，衝突，吸着および脱離律速の場合も含めた[13]。

に代入して $K_P$ に種々の値を仮定し，別に log r 対 log $P_P$ および log $P_E$ 曲線を描いた。曲線を平行移動して頂点の高さをそろえることにより log $k$ の項を消去し，実験値と重ね合わせると (Fig. 6)，きわめてよい一致がみられた。log r 対 log [濃度] 曲線の傾きは，通常反応次数を求め，速度式を決定するために用いられている。したがって，実験値と上の理論曲線とが一致したことは，(1) 式の妥当性を立証する。実験値が少ないため，$K_P$ を推定することは難しいが，20～100 の大きさをもっているとみてよいだろう。

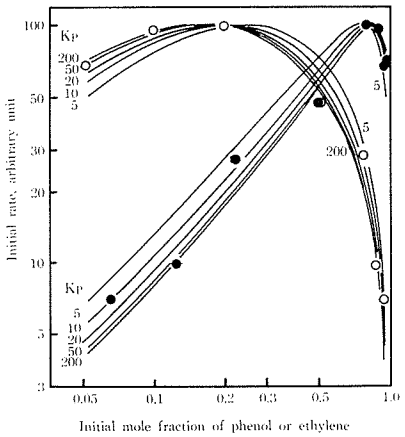


**Fig. 6.** Simulation of the equation (1) and the observed values.
●: With respect to ethylene concentration, ○: With respect to phenol concentration, $K_P$: Adsorption equilibrium constant of phrnol

## 4. 考　　察

γ アルミナ触媒上でのフェノールとエチレンとの反応は，3.3 および 3.4 における結果から，フェネトールを経由せず，エチレンが直接核に付加することによりおこるエチル化反応で，種々の位置に対するエチル化が並発的におこることがわかった。そして反応生成物中 o-EP が最も多かった。

また，3.5 において反応速度解析により，吸着フェノールと吸着エチレンとの表面反応が律速過程であることが推定された。

一方，γ アルミナ上でのフェノールの吸着状態の研究の結果[14]，フェノールはアルミニウムフェノキシドを形成し，Fig. 7 に示すように，ベンゼン環は触媒表面と平行に近いけれども，p-位を上にあげて若干傾斜して吸着していることが知られている。

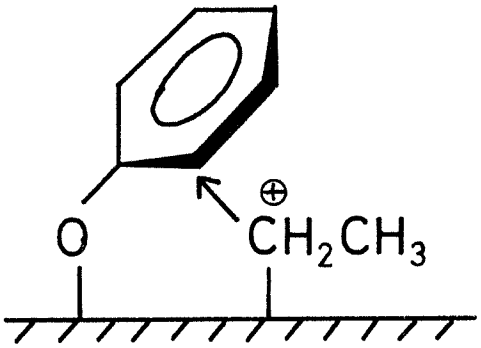


**Fig. 7.** Reaction between phenol and ethylene both adsorbed on the γ-alumina catalyst.

また，アルミナ上でのエチレンの昇温脱離実験の結果[15]，エチレンは B 酸点上でカルボニウムイオンとなることが示唆された。

以上の実験結果および従来の知見に基づいて反応機構を推定するならば，γ アルミナ触媒上でのフェノールとエチレンとの反応は，触媒表面のアルミニウム上に吸着して生成したフェノキシドに，隣接する活性点に吸着して生成したエチルカルボニウムイオンがベンゼン環を攻撃し，この際表面に近い o-位が優先的にエチル化されると考えられる。その様子は Fig. 7 のように描ける。

ここで推定した律速段階は速度論的な必要条件を満たしたにすぎない。したがって，さらに同位体トレーサー法などにより律速段階の検証を行なうことが必要であろう。また，エチレンの吸着状態についても明らかにしたいと考えている。

## 引 用 文 献

1) Olah, G. A.: "Friedel-Crafts and Related Reactions", (1964), Interscience publishers.

2) Cullinane, N. M., Chard, S. J.: J. Chem. Soc., (1945), p. 821.
3) Venuto, P. B., et al.: J. Cat., 4 (1966), p. 81; 5 (1966), p. 484.
4) 西崎, 服部, 田部: 触媒, 14 (1972), p. 138.
5) 小方, 坂西, 細井: 工化, 72 (1969), p. 1102.
6) General Electric Company: U. S. P. 3446856 (1964).
7) Kotanigawa, T., et al.: Bull. Chem. Soc. Jap., 44 (1971), p. 1961.
8) 西崎, 田部: 触媒, 15 (1973), p. 98.
9) 小谷川: 石油誌, 17 (1974), p. 286.
10) Nitta, M., et al.: Bull. Chem. Soc. Jap., 47 (1974), p. 2360
11) Kolka, A. J., et al.: J. Org. Chem., 22 (1957), p. 642.
12) Inoue, M., Enomoto, S.: Chem. Pharm. Bull., 19 (1971), p. 2518; 20 (1972), p. 232.
13) Young, K. H., Hougen, O. A.: Chem. Eng. Prog., 46 (1950), p. 146.
14) Taylor, D. R., Ludlum, K. H.: J. Phys. Chem., 76 (1972), p. 2882.
15) Cvetanović, R. J., Amenomiya, Y.: "Advance in Catalysis", 17 (1967), p. 103, Academic press.