



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | フェノールのエチル化（第2報）： $\gamma$ アルミナ触媒によるフェノールとエタノールとの反応                                |
| Author(s)        | 青村, 和夫; Aomura, Kazuo; 新田, 昌弘 他   |
| Citation         | 北海道大學工學部研究報告, 76, 147-153   |
| Issue Date       | 1975-08-20  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/41287">https://hdl.handle.net/2115/41287</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 76_147-154.pdf  |



## フェノールのエチル化(第2報)

$\gamma$ アルミナ触媒によるフェノールと  
エタノールとの反応

青村和夫\* 新田昌弘\* 松本宗男\*

(昭和49年12月27日受理)

### Ethylation of Phenol (II)

— Reaction between Phenol and Ethanol in the presence  
of  $\gamma$ -Alumina Catalyst —

Kazuo AOMURA Masahiro NITTA Muneo MATSUMOTO

(Received December 27, 1974)

#### Abstract

A vapor phase ethylation of phenol with ethanol was carried out at 200~400°C in the presence of  $\gamma$ -alumina catalyst under atmospheric pressure.

Ortho substituted products such as *o*-ethylphenol and 2,6-diethylphenol were obtained in a good yield below 280°C. However, ortho selectivity decreased above 310°C, as *m*- and *p*-ethylphenol were formed.

At the initial period of the reaction, phenetol and 2,6-diethylphenol were formed, and phenetol decreased gradually in its yield with increase in reaction time (W/F). These results indicate that this ethylation proceeds by a consecutive reaction mechanism in which phenetol is an intermediate. Further details of the reaction scheme are discussed.

#### 1. 緒 言

フェノールの気相不均一接触アルキル化反応の研究にはアルコールをアルキル化剤としたものが数多く報告されている。その中でもポリフェニレンオキシド樹脂<sup>1)</sup>の原料である2,6-キシレンールの製造を目的としたメタノールによるアルキル化反応の研究はきわめて多い<sup>2)</sup>。これらの中でアルミナ触媒を使用してアルコールをアルキル化剤とした研究例には, Cullinane と Chard<sup>3)</sup>, 小方, 坂西, 細井<sup>4)</sup>, Kannan と Pillai<sup>5)</sup>, 等の研究があり, 反応温度が低い場合にはアルキルフェニルエーテルと *o*-アルキルフェノールとが, また, 高温では種々の核アルキル化物が生成しこれはアルキルフェニルエーテルを反応中間体とする逐次反応であるとされている。また直接核アルキル化反応も並発しているという研究例もある<sup>6)</sup>が, いずれも速度論的な検討が不十分であり またポリフェニレンオキシド樹脂の原料となりうる2,6-ジエチルフェノールの生成に関する記述も見当たらない。

著者らはフェノール類のアルキル化反応に関する一連の研究を行ってきたが, 前報<sup>7)</sup>にお

\* 工業分析化学第二講座

いて、 $\gamma$ アルミナ触媒によるフェノールとエチレンとの反応を研究し、この反応は吸着したフェノールと吸着したエチレンとの表面反応を律速段階とする直接核エチル化反応であり、種々の位置に対する核エチル化物が並発的に生成することを示した。本報ではエチル化剤としてエタノールを用いた場合の生成物分布および反応機構がエチレンの場合と比べてどのような差異を生ずるかを明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

### 2.1 試料および触媒

フェノールは試薬特級品(関東化学 KK 製)をそのまま、エタノールは試薬特級品(関東化学 KK 製)をゼオライト(鉄興社製ゼオラム A-3 により脱水精製したものを使用した。 $\gamma$ アルミナ触媒(ガスクロ工業 KK 製, AE11, 10~20 メッシュ, 純度 99.5%)は使用前に 400°C 窒素気流中で 3 時間焼成した。窒素(市販シリンダー入り)は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

反応は前報<sup>7)</sup>と同一の常圧固定床流通管型反応装置で行なった。フェノールとエタノールは予め所定の割合で混合後、マイクロフィダーにより供給し、気化して窒素キャリアーで反応管へ送った。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

反応生成物は通常不均一な液体のため、メタノールで均一に溶解してガスクロマトグラフにより分析した。分析法の詳細については前報<sup>7)</sup>を参照されたい。なお通常分析においてはフェノール類に関してのみ調べた。ジエチルエーテルの分析が必要な時はラノリン LAC カラムを室温で使用した。

*o*-エチルフェネトールは標準物質の入手が困難であったため、*o*-メチルアニソールおよびクレゾール類のクロマトグラムとエチルフェノール類のそれとの比較により類推同定した。

未同定物質は前報で明らかにしたとおり、ジエチルフェノール類を主体としている。

本報中における化合物の略記号は Table 1 にまとめて示す。

Table 1. Abbreviations of products.

| Product                 | Abbreviation   |
|-------------------------|----------------|
| Phenetol                | Pne            |
| <i>o</i> -Ethylphenetol | <i>o</i> -EPne |
| <i>o</i> -Ethylphenol   | <i>o</i> -EP   |
| <i>m</i> -Ethylphenol   | <i>m</i> -EP   |
| <i>p</i> -Ethylphenol   | <i>p</i> -EP   |
| 2,6-Diethylphenol       | 2,6-DEP        |

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 触媒の活性変化

反応温度 250°C, モル比(エタノール/フェノール) 1.00,  $W/F$  (触媒量(g)/原料供給量(mol/hr)) 20.8 g·hr/mol の反応条件における触媒活性の経時変化を Fig. 1 に示す。フェノールの転化率および *o*-EP 選択率(*o*-EP 収量/全生成物収量)は反応開始後約 20 分で定常値となりほとんど変化しない。そこで定常値となった時の分析値をもって触媒活性を表わすことにした。

前報<sup>7)</sup>で示したとおり、エチル化剤としてエチレンを使用した場合には触媒の劣化による連続的な経時活性低下が観察された。使用後の触媒を比較するとエチレンの場合には褐色から黒色を呈したのに対し、エタノールの場合にはほとんど着色しなかった。したがってエチル化剤の炭

化し易さの相違で経時活性変化に差が現われたものと思われる。

エタノールの場合においても高温で反応を行った場合には触媒が着色し、経時活性変化の観察されるものがあった。そのような場合には、エチレンの場合と同様に、フェノール転化率の極大値と *o*-EP 選択率の極小値を与える時の分析値をもって触媒活性を表わすことにした。

### 3.2 反応温度の影響

モル比 1.00,  $W/F$  10.5 g·hr/mol の反応条件における反応温度の生成物分布に及ぼす影響を Fig. 2 に示す。250°C 以下においては P<sub>ne</sub> および *o*-EP が主生成物である。280°C になると P<sub>ne</sub> は急激に減少し 2, 6-DEP の生成が増大してくる。280°C 以下における本反応はエチレンによる場合と比較して P<sub>ne</sub> が生成することおよび 2, 6-DEP の収率が多いことが特徴である (Table 2 参照)。さらに 310°C 以上においては *o*-EP および 2, 6-

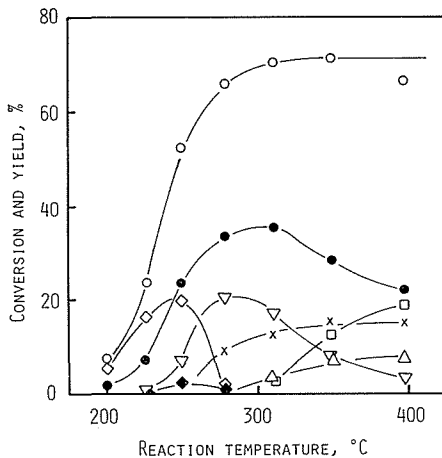


Fig. 2. Effect of reaction temperature.

Catalyst: 1.00 g, Molar ratio: 1.00,  $W/F$ : 10.5 g·hr/mol, ○: Conversion of phenol, ◇: Yield of P<sub>ne</sub>, ◆: Yield of *o*-EP<sub>ne</sub>, ●: Yield of *o*-EP, □: Yield of *m*-EP, △: Yield of *p*-EP, ▽: Yield of 2,6-DEP, ×: Yield of unidentified products

### 3.3 原料組成比の影響

反応温度 250°C,  $W/F$  10.5 g·hr/mol の条件における原料組成比 (エタノール/フェノール) の生成物分布に及ぼす影響を Fig. 3 に示す。エタノールの増大と共にフェノールの転化率と P<sub>ne</sub>, 2, 6-DEP および *o*-EP の収率が増大する。しかし *o*-EP はモル比 1.78 までは増大するが、それ以

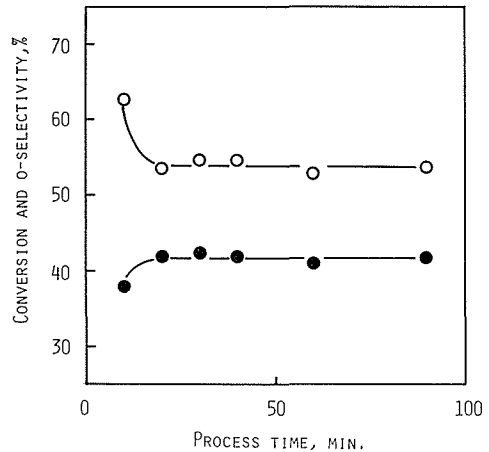


Fig. 1. Activity change with process time.

Catalyst: 2.00 g, Reac. temp.: 250°C, Molar ratio: 1.00,  $W/F$ : 20.8 g·hr/mol, ○: Conversion of phenol, ●: Selectivity of *o*-EP.

さらに 310°C 以上においては *o*-EP および 2, 6-DEP の収率が減少して、*m*-および *p*-EP が生成し、とくに *m*-EP の増加が顕著である。この現象はエチル化剤としてエチレンを使用した場合の結果 (前報<sup>7)</sup>) と類似しており、この温度領域においてはこれら二種類のエチル化反応は共にカルボニウムイオンによる中間状態を経るものと思われる。

エタノールの場合にはエチレンの場合と比較して同一転化率を得るための反応温度は 100°C ほど低く、エチル化剤としてはエタノールのほうが優れている。

前報では高温領域における *m*- および *p*-EP の収率の増大は *o*-EP の転位によるものと考えた。しかしながらその後の研究の結果、高温領域においても *o*-, *m*- および *p*-EP の生成は並発的であることがわかった<sup>8)</sup>。このことは低温領域においては吸着したフェノールの表面に近い *o*- 位が攻撃を受けるのに対して、高温領域では分子運動が激しくなり、したがって特定の吸着状態を維持し難くなり、*m*- および *p*- 位にもエチル化剤の攻撃の機会が増して *o*- 選択性が減少し、その結果 *o*:*m*:*p* の比が 2:2:1 に近づいてくるものと考えられる。

上エタノールが増加すると過剰に存在するエタノールによりジエチル化が促進されるため収率は減少するようになる。

アルコールの脱水反応はオレフィンとエーテルを生成することがよく知られている<sup>9)</sup>。本研究においてもとくにエタノールが過剰に存在する反応領域においてエチレンとジエチルエーテルが得られる可能性がある。そこでアルキル化反応中それらの検出を試みた結果、反応装置上の理由からエチレンの生成は確認できなかったが、ジエチルエーテルは氷冷トラップで捕集することができた。モル比 5.10 における反応の場合のジエチルエーテルの収率は 19.4% であり、過剰のエタノールの一部が副反応を起こしていることが明らかになった。

一方、ジエチルエーテルはエチル化剤となり得るが、Table 2 に示すとおりエタノール>ジエチルエーテル>エチレンの順にエチル化能は低下するためジエチルエーテルやエチレンの副生は本反応を妨害する。

200°C における本反応の初期速度を測定し反応機構の解明を試みた。しかしながら詳細な速度解析からは妥当な結果が得られず、律速過程の推定すらできなかった。とくにエタノールの高濃度領域における副反応が大きく影響したためであろう。

Table 2. Ethylation of phenol over  $\gamma$ -alumina catalyst.

| Alkylating reagent*         | Ethanol** | Diethyl ether** | Ethylene |
|-----------------------------|-----------|-----------------|----------|
| Reaction temperature, °C    | 250       | 249             | 310      |
| W/F, g·hr/mol               | 10.4      | 10.5            | 8.8      |
| Conversion, %               | 52.5      | 19.0            | 26.2     |
| Yield, %                    |           |                 |          |
| Pne                         | 19.6      | 6.5             | 0        |
| <i>o</i> -EPne              | 2.5       | 0.2             | 0        |
| <i>o</i> -EP                | 23.6      | 10.9            | 18.6     |
| <i>m</i> - and <i>p</i> -EP | 0         | 0.4             | 4.7      |
| 2,6-DEP                     | 6.9       | 1.0             | 1.4      |
| unknowns                    | 0         | 0               | 1.5      |

\* Molar ratio: 1.0    \*\* Carrier gas: Nitrogen

### 3.4 W/F の影響

Cullinane と Chard<sup>3)</sup> および小方, 坂西, 細井<sup>4)</sup> はアルミナ触媒にアルキルフェニルエーテルを単独で接触させると核アルキル化物が生成することから、フェノールのアルコールによるアルキル化反応は、アルキルフェニルエーテルを反応中間体とする逐次反応経路で進行すると考えた。この機構を本反応に適用するためには反応時間を変化させて Pne の推移を見ることが必要

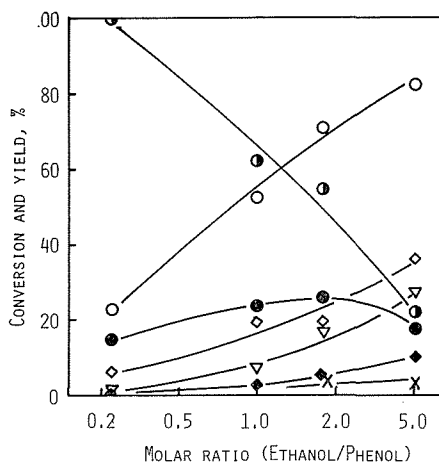


Fig. 3. Effect of molar ratio.

Reac. temp.: 250°C, W/F: 10.5 g·hr/mol,  
 ○: Conversion of phenol, ●: Conversion of ethanol to ethylphenols, ◇: Yield of Pne, ◆: Yield of *o*-EPne, ●: Yield of *o*-EP, ▽: Yield of 2,6-DEP, ×: Yield of unidentified products.

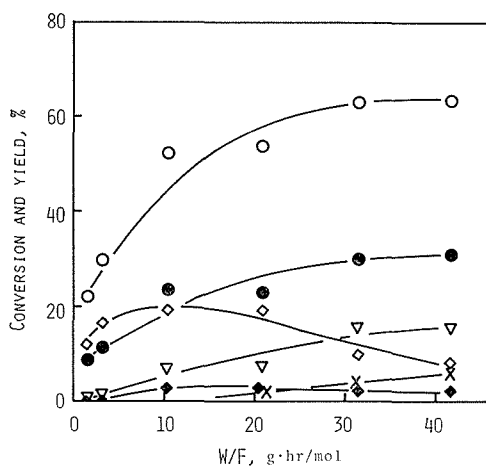


Fig. 4. Effect of reaction time (W/F).

Reac. temp.: 250°C, Molar ratio: 1.00, ○: Conversion of phenol, ◇: Yield of Pne, ◆: Yield of *o*-EPne, ●: Yield of *o*-EP, ▽: Yield of 2,6-DEP, ×: Yield of unidentified products.

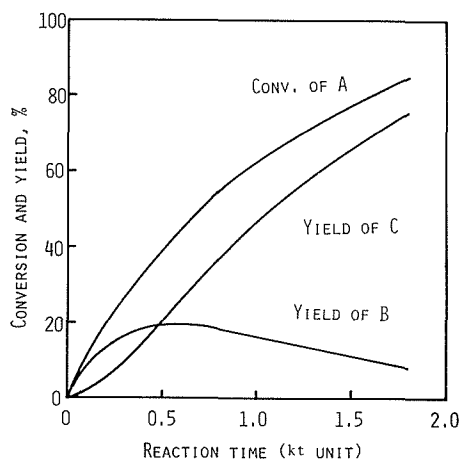


Fig. 5. Simulation of the simple consecutive reaction,  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$   
 $k_2/k_1 = 3.0$

である。

反応時間因子として  $W/F$  の値を用い、反応温度 250°C、モル比 1.00 の反応条件における反応時間と生成物との関係を見たのが Fig. 4 である。反応初期には *o*-EP および Pne が生成し、 $W/F$  の増大とともに *o*-EP は増大してほぼ一定になるのに対して Pne は極大値をとった後減少する。Pne の減少にもない 2,6-DEP および未同定物質の増大が著しい。この実験事実は Pne すなわちアルキルフェニルエーテルが反応中間体であるとする反応機構を支持する。

一方、アルミナ触媒上フェノールのアルキル化で Kannan と Pillai<sup>5)</sup> および西崎、服部、田部<sup>6)</sup> は反応初期から *o*-アルキル化物が生成していることから直接核アルキル化反応が並発する機構を提出しているが、著者らは最も簡単な逐次反応 ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ) のシミュレーションを行なった結果、ある場合には反応初期から最終生成物 (C) が中間体 (B) と共に生成するのを見ることがありうることを知った (Fig. 5 参照)。このシミュレーションにおいて A をフェノール、B を Pne、C を核エチル化物と考えると実験結果との間に類似性が認められる。したがって本反応は Pne を中間体とする逐次反応機構のみで進行していると考えerるほうが妥当である。

### 3.5 2,6-ジエチルフェノールの生成経路

一連の反応を通じて少量の *o*-E Pne が生成した。これは 2,6-DEP の中間体であると考えられる。なぜなら Pne から *o*-EP に転位し

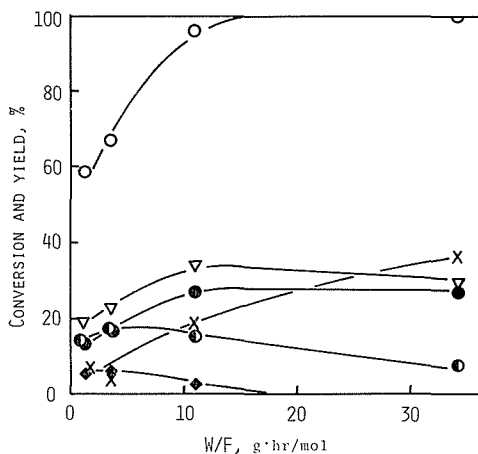


Fig. 6. Effect of reaction time (W/F) for the reaction of phenetol with ethanol.

Reac. temp.: 280°C, Molar ratio: 1.00, ○: Conversion of phenetol, ◆: Yield of *o*-EPne, ⊙: Yield of phenol, ●: Yield of *o*-EP, ▽: Yield of 2,6-DEP, ×: Yield of unidentified products.

たように *o*-EPne の酸素に結合したエチル基が容易にもう一つの *o*-位に転位すると考えられるからである。

中間体の *o*-EPne の生成経路には二通り考えられる。一つは Pne とエタノールとの反応であり、もう一つは *o*-EP とエタノールとの反応である。まず Pne とエタノールとの反応を行ない、反応温度 280°C、モル比 (エタノール/Pne) 1.00 における反応時間と生成物の関係をみたのが Fig. 6 である。反応初期よりフェノール、*o*-EP、2,6-DEP および少量の *o*-EPne と未同定物質が生成しており、*o*-EP と 2,6-DEP の生成は並発的である。さらにフェノールが生成しているので、Pne の不均化が起こっている。すなわち Pne は転位に際して分子内に *o*-エチル化するものと不均化して隣接する Pne をエチル化し *o*-EPne を経由して 2,6-DEP を生成するものがある。なおエタノールは反応初期には Pne のエチル化にほとんど関与しないが、やがて Pne の不均化により生じたフェノールをエチル化するようになる。

一方、*o*-EP とエタノールとの反応においても、Pne とエタノールとの反応の場合と同程度に 2,6-DEP を多量に生成した (Table 3 参照)。実際は Pne の不均化反応と *o*-EP のエタノールによる反応とが共存して *o*-EPne を生成しているものと考えられる。

Table 3. Results of 2,6-diethylphenol formation.

| Reactant                    | Pne and Ethanol | <i>o</i> -EP and Ethanol |
|-----------------------------|-----------------|--------------------------|
| Reaction temperature, °C    | 281             | 279                      |
| W/F g·hr/mol                | 11.0            | 11.0                     |
| Molar ratio                 | 1.0             | 1.0                      |
| Conversion                  | 96.1            | 68.0                     |
| Yield, %                    |                 |                          |
| Pne                         | —               | 0.2                      |
| <i>o</i> -EPne              | 2.4             | 2.5                      |
| Phenol                      | 15.1            | 2.0                      |
| <i>o</i> -EP                | 26.8            | —                        |
| <i>m</i> - and <i>p</i> -EP | trace*          | trace*                   |
| 2,6-DEP                     | 33.4            | 43.2                     |
| unknowns                    | 18.5            | 20.1                     |

\* Unseparable from large peak of 2,6-DEP.

#### 4. 結 論

以上の実験結果および考察より次のことが明らかとなった。

フェノールをエチレンでエチル化した場合には、ベンゼン核の種々の位置に対する並発的な直接核エチル化が生じたのに対し、エタノールでエチル化した場合には脱水縮合反応により Pne を生成し、その Pne の転位により核エチル化物を生成する。転位に際しては反応温度の低い場合には表面に近い *o*-位が選択的に攻撃され、*o*-EP および 2,6-DEP の収量が多いが、反応温度が高くなると分子運動が激しくなり *m*- および *p*-位に対する攻撃の機会が増すため *m*- および *p*-EP の収量が多くなってくる。2,6-DEP は Pne の不均化反応および *o*-EP とエタノールとの反応により *o*-EPne を経由して生成する。このことを図示すれば Fig. 7 のような反応スキームが得られる。

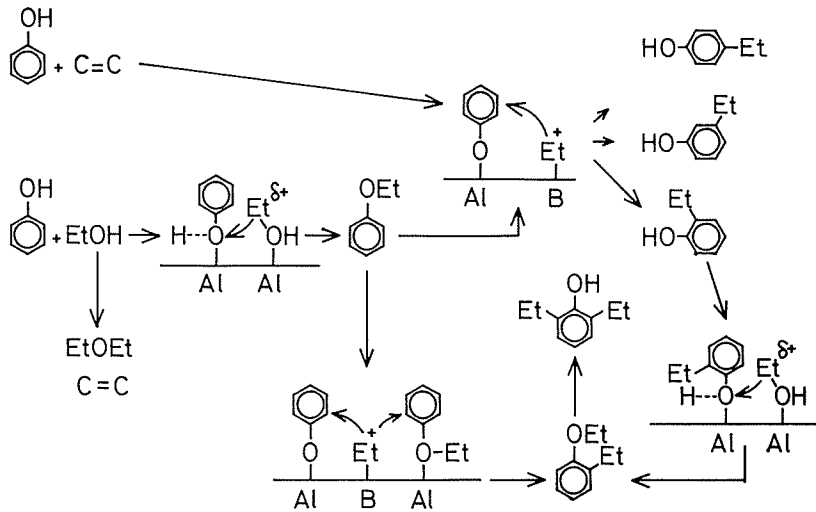


Fig. 7. Reaction scheme for ethylation of phenol.  
B: Basic site

本研究においては $\gamma$ アルミナ触媒の活性点に関する考察をしなかったが、従来の研究結果からはアルミナは酸性および塩基性を有しており、酸点で脱水縮合してフェニルエーテル化と転位が起こり、塩基点で直接核アルキル化が進行するとされている<sup>2)</sup>。ここではフェノールの吸着サイトをLewis酸点である表面アルミニウムイオンとし、生成するエチルカルボニウムイオンの吸着サイトを塩基点とする酸塩基二元機構を仮定することにより、従来の知見と矛盾せず、エチレンによるエチル化反応とエタノールによるエチル化反応とを統一的にFig. 7のように図示することができた。

今後さらにフェノールやエチレンの吸着状態についての研究が望まれる。

#### 引用文献

- 1) Hay, A. S.: J. Polymer Science, 58 (1962), p. 581.
- 2) 小谷川: 石油誌, 17 (1964), p. 286.
- 3) Cullinane, N. M., and Chard, S. J.: J. Chem. Soc. (1945), p. 821.
- 4) 小方, 坂西, 細井: 工化, 72 (1969), p. 1102.
- 5) Kannan, S. V. and Pillai, C. N.: Indian J. Chem., 8 (1970), p. 1114.
- 6) 西崎, 服部, 田部: 触媒, 14 (1972), p. 138.
- 7) 青村, 新田, 松本: 北大工学部研究報告, 73 (1974), p. 133.
- 8) 青村, 新田, 松本: 未発表データ.
- 9) Winfield, M. E., in "Catalysis" (P. H. Emmett, ed.), Vol. VII, p. 93. Reinhold, New York, 1960.