(昭和45年2月16日受理)

C₂~C₄ オレフィンをアルキル化剤とする m-アルキルフェノールの製造

井上正美*・中川達朗**・榎本三郎*

Preparation of *m*-Alkylphenol with C₂~C₄ Olefins as
Alkylating Agent.

Masami INOUE*, Tatsuro NAKAGAWA** and Saburo ENOMOTO*

The best reaction conditions for alkylation of phenol at the meta position was established by using C₂~C₄ olefins as alkylating agents in the standpoint of conversion and *m*-alkylphenol yield to the starting material.

A gas flow system was adopted, and calcined kieselguhr-phosphoric acid was used as a catalyst. When ethylene was used as the alkylating agent, the most suitable reaction temperature was 420°C, and phenol was converted in 76.6% yield to ethylphenols, in which 44.1% was *m*-ethylphenol.

Best results were obtained with propylene at 360°C, with butene-1 at 270°C and with isobutene at 250°C.

概 要

本研究は、フェノールの *m*-位に対するアルキル化の反応条件について、C₂~C₄ オレフィンをアルキル化剤として、変換率と *m*-アルキルフェノール収率の見地から検討したものである。反応は気相流通系を用い、ケイソウ土-リン酸触媒の存在下でおこなった。

エチレンをアルキル化剤とした場合、最適反応温度は420°Cで、フェノールに対する変換率は76.6%、*m*-エチルフェノールはエチルフェノール中の44.1%に達した。他のオレフィンに関しては、プロピレンで360°C、ブテン-1、270°C、イソブテン、250°Cにおいて最良の

結果を得ることができた。

I. 緒 言

アルキルフェノールは古くから天然の酸性成分として石炭あるいは石油タール中より抽出分離して利用されるにすぎなかった。しかしながら、近年、石油化学の進歩と共に種々のオレフィンをアルキル化剤とするアルキルフェノールが強酸あるいはフリーデル・クラフツ型、さらにはゼオライト系触媒存在下で製造されているが、主として *p*-体であり、*m*-体は生成しない。しかるに、*m*-体については殺虫剤、防カビ剤、抗酸化剤、塗料、合成樹脂などの原料として *o*-、あるいは *p*-体に比べ、幾多の利点をもつことが予想されているが、これらの方法では合成できない。すなわち、*m*-体の合成には錯綜した多段階のプロセスが必要とされる。最近、粘土鉱物を触媒とする不均一液相反応により、*p*-イソプロピルフェノールの異性化反応によって *m*-イソプロピルフェノー

* 富山大学薬学部 ()

* Faculty of Pharmaceutical Science, Toyama University ()

** 燐化学工業株式会社 ()

** Rinkagaku Kogyo Co., Ltd. ()

ルを得た例が公表されている¹⁾。この方法は脱アルキル化を伴うので有利とはいえない。著者らは、縮合形態にあるリン酸のような固体酸強度の大なる触媒により、気相不均一流通系で一段階、すなわち、直接アルキル化が可能であることを見出ししているので^{2,3,4)}、この触媒の特性を明らかにし、オレフィンをアルキル化剤としたアルキルフェノールの異性体分布中、特に *m*-体⁵⁾に注目して合成法の検討をおこなった。

II. 実 験

1. 装置および操作 熱交換型充てん方式による横型ガラス製反応装置 (予熱管; 長さ, 40 cm, 反応管; 内径, 3 cm, 長さ, 35 cm) を用い、オレフィンあるいはキャリアガスとしての窒素を予熱部に流入し、ここで微量定量ポンプより送られてきた液体フェノールを気化同伴させて反応器に導く。

この反応器の内部には触媒層の温度および組成を一定に保つように反応ガスの流れに適当なガラス製障壁を特に設けてある。次に、触媒層 (内径, 17 mm 長さ, 120 mm) をでてきた生成ガスは氷冷したトラップにより凝縮成分のみ捕集できるようにする。

2. *o*-, *m*-, *p*-異性体の分離定量 一般に、アルキルフェノール類の *m*-体と *p*-体の分離定量法は複雑であり、これまで化学分析、UV、IR 等による分析法が適用されてきたが、フェノールが共存すると定量に困難を生じて精度がおちる。そこで、アルキルフェノールのアセチル誘導体についてシリコン DC-550 (80~100 mesh, 30%) を充てん剤とする GC 法により分離定量をおこなった。

3. 触媒の調製

i. リン酸-ケイソウ土触媒 (以下図中 PA-KG と略す) 担体としてケイソウ土 (ジョンズ・マンビル社製) を用い、ケイソウ土に対して5倍量の 85% オルトリン酸に懸濁分散させた後、これを、450°C で5時間焼成して固形化させる。

ii. BF_3 処理リン酸触媒 (BF_3 -PA-KG) リン酸-ケイソウ土の懸濁液に重量で 10% の BF_3 ガスを吹き込んで吸収させ、白色となったものをリン酸-ケイソウ土の場合と同じ条件で焼成する。

iii. 重合リン酸触媒 (P_2O_5 - B_2O_3) 無水ホウ酸と五酸化リンを所定の割合に混合し、除湿下でガラス製アンブル中に排気して封じ込める。これを 450°C で2時間加熱処理をおこなう。

iv. 共縮合リン酸触媒 (PA-KG- As_2O_5) ヒ素あるいはアンチモンの酸化物は縮合リン酸の P-O 連鎖内に

取り込まれることが知られているので^{6,7)}、アルキル化と同時に脱アルキル化の起きやすい *m*-プチルフェノール合成用触媒として用いた。この製法はリン酸-ケイソウ土の懸濁液に所定量のヒ素あるいは三酸化アンチモンを加熱溶解させた後、前記と同じ条件で焼成する。

III. 結果と考察

1. エチレンをアルキル化剤とした場合 リン酸-ケイソウ土触媒を用い、最適条件を設定するために種々条件を変えて反応をおこない初期活性を調べた。まず、エチレンによるアルキル化の反応温度による影響をフェノールに対する変換率ならびに生成 *m*-体% で表わしたのが 図1 および 表1 No. 1 である。*m*-体を収率良く得るには 400°C 以上の高温が必要となる。

BF_3 処理触媒は低温でもアルキル化活性が高く、350°C でリン酸-ケイソウ土触媒の 450°C に相当する活性を示す。反応にさいしてフェノールの分解等による損失はほとんど認められず、凝縮物は未反応フェノールおよびモノアルキル体で、ジアルキル体は生成しない。

低温域でのアルキル化はイソブチレンを除いて *o*-体が主生成物であり、次いで *p*-, *m*-の順となる。すなわち、*o*-位へのアルキル化速度が速い。ところが、高温域では、*o*-エチルフェノールが異性化によるのではなく分子間転位により *m*-, *p*-位へのアルキル化をおこなう⁸⁾ので、エチレンをアルキル化剤とした場合の機構は、まず、フェノールが強酸点に吸着し、*o*-, *p*-位の電子密度を減じて π 電子が非局在状態におかれ、*m*-位の反応性が *o*-あるいは *p*-位に近づくことによるものと考えられ、他のオレフィンについても同様のことがいえる。このさい、*o*-, *m*-, *p*-体間の平衡組成は、最適反応条件での組成比、2:2:1 に近いものと考えられ、脱アルキル化あるいはクラッキングの難易がこの割合をさらに変化させている。すなわち、エチレンはアルキル化剤であると同時にキャリアーでもあり、この流量は接触時間を調節する。たとえば、2 cc/hr. のフェノールに対し、エチレンが 1.0 l/hr. 以下では *m*-体 56% と有利に生成する反面、変換率は 42% と低い。これが 1.5 l/hr. になると *m*-体は 43%、変換率、58% となり、これ以上にエチレン流量が多くなるとしだいに *m*-体、変換率共に低下する。したがって、最適エチレン量は 1.5 l/hr 前後となり、エチレンと窒素ガスで 1:2 に希釈しても変換率の低下は約 10%、*m*-体% は変動しないことから石油クラッキングガスの C_2 留分をそのまま使用できる。

エチレン流量、1.0 l/hr 以下で変換率が低く、*m*-体% が高い理由は、フェノールに対するエチレン量が倍モル

図 1 Relation of reaction temperature vs. conversion and extent of *m*-ethylphenol in alkylation of phenol with ethylene on PA-KG and BF_3 -PA-KG

—○— conversion: BF_3 -PA-KG
 —●— conversion: PA-KG
 —△— *m*-ethylphenol: BF_3 -PA-KG
 —▲— *m*-ethylphenol: PA-KG
 phenol: $2cc \cdot hr^{-1}$, ethylene: $1.5l \cdot hr^{-1}$,
 time: 1 hr

存在しているのでエチレン量の不足によるものではなく、接触時間が永くなったために脱アルキル化が併発して変換率の低下をもたらしたものであり、このとき、*o*-あるいは*p*-体の脱アルキル化がより安定な*m*-体に優先するためと考えられる。

リン酸-ケイソウ土の懸濁液に BF_3 ガスを吸収させれば発熱してしだいに粘度を増し、焼成によって嵩比重がリン酸-ケイソウ土触媒に対して 2 分の 1 の多孔質、白色固体となる。 BF_3 吸収量が増加するにしたがって変換

表 1 Alkylation of Phenol with Various Olefins

Exp. No.	Olefin	React. Temp. (°C)	Conv. (%)	Product		
				<i>o</i> -(%)	<i>m</i> -(%)	<i>p</i> -(%)
1	Ethylene	420	76.6	35.6	44.1	20.3
2	Propylene	330	79.1	28.4	44.0	27.6
3	"	300	84.8	33.2	41.5	25.3
4	Butene-1	270	59.0	45.0	30.0	25.0
5	Isobutene	250	14.8	trace	18.0	82.0
6	"	240	17.5	5.1	31.7	63.2

No. 1, No. 2: BF_3 -PA-KG, No. 3: P_2O_5 - B_2O_3 , No. 4: PA-KG, No. 5: BF_3 -PA-KG, No. 6: PA- As_2O_5 -KG

率、*m*-体%共に高くなるが 10% で最高値に達し、これ以上 BF_3 量を多くしても活性は一定値となり変わらない。このようにケイソウ土担体上で縮合形態にあるリン酸は優れたアルキル化活性を示すので、五酸化リンを重

合させ P-O 鎖のみよりなる触媒についてその活性を調べた。担体は無水ホウ酸が最良の結果をもたらし、五酸化リンとの割合によって変換率ならびに *m*-体%に大きな影響をおよぼす。これを 図 2 に示す。すなわち、五酸化リンと無水ホウ酸 1:1 では *m*-位への選択性が高いが変換率は小さい。変換率を考慮した最適重量比は、1:1.5 でリン酸-ケイソウ土触媒とほぼ同程度の活性を示す。

図 2 Conversion and extent of *m*-ethylphenol in alkylation of phenol with ethylene on P_2O_5 - B_2O_3 system

—●— conversion, —▲— *m*-ethylphenol
 temperature: $420^\circ C$, phenol: $2cc \cdot hr^{-1}$,
 ethylene: $1.5l \cdot hr^{-1}$

ここで、無水ホウ酸に対する五酸化リンの割合が小さい場合には激しい脱アルキル化が併発して *m*-体%が多くなり、逆に五酸化リン量が最適触媒組成よりも大きくなるとアルキル化活性が低下することより、重合リン酸は鎖中でホウ素の酸化物と結合して強い酸点を生じ、*m*-位への活性を高めているものと考えられる。 $C_3 \sim C_4$ オレフィンのアルキル化にさいして、 BF_3 処理触媒の脱アルキル化能が高い、この触媒中には BPO_4 が生成しているので同じ効果によるものであろう。

2. プロピレンをアルキル化剤とした場合 生成物は未反応のフェノールならびに *o*-, *m*-, *p*-イソプロピルフェノールの混合物で、エチレンをアルキル化剤として用いた場合とは異なり、変換率と *m*-体収率を考慮した最適反応温度は $330^\circ C$ 付近にある。

図 3, 表 1-No. 2 にリン酸-ケイソウ土ならびに BF_3 処理リン酸-ケイソウ土触媒についての結果を示す。

BF_3 処理触媒はエチレンによるアルキル化とは異なっており、 $330^\circ C$ 以上で脱アルキル化による変換率の低下がみ

られる。したがって、プロピレンではむしろリン酸-ケイソウ土触媒が好結果をもたらしている。 m -位のイソプロピル基は o -位あるいは p -位との間に脱アルキル化の難易による差が認められず、高温側で変換率が低下しても m -体%はほぼ一定値となる。この傾向は重合リン

図 3 Relation of reaction temperature vs. conversion and extent of m -isopropylphenol in alkylation of phenol with propylene on PA-KG and BF_3 -PA-KG

—○— conversion: BF_3 -PA-KG
—●— conversion: PA-KG
—△— m -propylphenol: BF_3 -PA-KG
—▲— m -propylphenol: PA-KG
phenol: $2\text{cc}\cdot\text{hr}^{-1}$, propylene: $1.5\text{ l}\cdot\text{hr}^{-1}$,
time: 1 hr

図 4 Relation of reaction temperature vs. conversion and extent of m -isopropylphenol in alkylation of phenol

—●— conversion, —▲— m -isopropylphenol
 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3 = 1.5$ (W/W), phenol: $2\text{cc}\cdot\text{hr}^{-1}$,
propylene: $1.5\text{ l}\cdot\text{hr}^{-1}$

酸触媒において顕著となり、 270°C の低温で m -位への活性は高く、 330°C で脱アルキル化が激しい。したがって、最適温度範囲は狭い結果となっている。

3. ブテン-1 をアルキル化剤とした場合 アルキル化生成物は sec -ブチルフェノールで、置換されるアルキル基の炭素数が多くなるので、アルキル化と同時に脱アルキル化も併発して変換率が低下する。さらに、ブチルフェノールのクラッキングによると思われるクレズール、エチルフェノールの生成が活発になり、エチレン、プロピレンの場合よりもさらに低温域に最適条件が存在する。リン酸-ケイソウ土触媒ならびに BF_3 処理リン酸-ケイソウ土触媒による結果を図 5 および、表 1-No. 4 に示す。これより、変換率と m -体%を考慮した最適反応温度は 270°C で、 240°C では変換率が高い反面、 o -体が 50% を占め、 300°C で m -体は 31% にまで増加するが変換率は低下する。

エチレンをアルキル化剤とした場合に BF_3 処理触媒はリン酸-ケイソウ土触媒に比較し、同一反応温度でより高い変換率を与えたのに反してブテン-1 では低くなる。これは BF_3 処理により生じた強い酸点が安定なアルキルカチオンを生成し、脱アルキル化を促進しているものと考えられる。一方、重合リン酸触媒を用いれば、 300°C でリン酸-ケイソウ土触媒と同等の活性を示し、これ以下の温度ではほとんど活性が認められない。

図 5 Relation of reaction temperature vs. conversion and extent of m -sec-butylphenol in alkylation of phenol with butene-1 on PA-KG and BF_3 -PA-KG

—○— conversion: BF_3 -PA-KG
—●— conversion: PA-KG
—△— m -sec-butylphenol: BF_3 -PA-KG
—▲— m -sec-butylphenol: PA-KG
phenol: $2\text{cc}\cdot\text{hr}^{-1}$, butene-1: $1.5\text{ l}\cdot\text{hr}^{-1}$,
time: 1 hr, carrier gas: $1.5\text{ l}\cdot\text{hr}^{-1}$

4. イソブテンをアルキル化剤とした場合 イソブテンはきわめて反応性に富むが、フェノールに対してはアルキル化と同時に脱アルキル化もいちじるしい。生成物として t -ブチルフェノールが得られるが、これまで述べた三種類の触媒では、いずれも変換率が非常に低い。すなわち、反応温度の上昇と共に脱アルキル化も激しくなり、 300°C 以上ではアルキル基のクラッキングによって炭素数4以下のアルキルフェノールを副生し易くなり、ほとんど t -ブチル化物が認められなくなる。

たとえば、 BF_3 処理リン酸-ケイソウ土触媒を用い反応温度 250°C 、窒素ガスをオレフィンとほぼ等量混合し、強制留出させながら反応をおこなった結果を表1-No. 5に示す。これまでの結果から、アルキル基の炭素数が増すと脱アルキル化および高温側でクラッキングを伴うため、変換率と m -体%を考慮に入れた最適反応温度を下げる必要があった。 t -ブチルフェノールは $C_2 \sim C_4$ アルキルフェノールのうちで最も脱アルキル化を受けやすく、 $240 \sim 250^\circ\text{C}$ で m -体を収率良く得るには脱アルキル化を抑制するような触媒を用いる必要がある。この目的にはヒ素酸化物が適し、 P-O 鎖内に $[\text{P}_3\text{AsO}_{12}]^{4-}$ 、 $[\text{P}_2\text{As}_2\text{O}_{12}]^{4-}$ 、 $[\text{PAs}_3\text{O}_{12}]^{4-}$ 等の共縮合体として入り込み^{7,8)}、脱アルキル化に強く働くと思われ、リン酸の高縮合体の生成を妨げているものと考えられる。

図6 Relation of reaction temperature vs. conversion and extent of m - t -butylphenol in alkylation of phenol on $\text{PA-As}_2\text{O}_5$ -KG

—○— conversion, —△— m - t -butylphenol
catalyst: $\text{PA/As}_2\text{O}_5=9$, phenol: $2\text{cc}\cdot\text{hr}^{-1}$
isobutylene: $1.5\text{l}\cdot\text{hr}^{-1}$, time: 1 hr carrier-gas: (N_2) $1.5\text{l}\cdot\text{hr}^{-1}$

5. 触媒表面における固体酸強度の分布 リン酸-ケイソウ土触媒および BF_3 処理した各種焼成触媒につ

き Benesi 法にしたがって pK_a 値が $-8.2 \sim +7.0$ までの異なった7種の指示薬を用い、ベンゼン中で求めた固体酸強度分布を図7に示す。ケイソウ土に対してリン酸量をしだいに多くしてゆけば、全酸量は増加し最大酸強度も強くなり、 BF_3 処理によって一段と強くなる。すなわち、図7-(1)および(2)では、 m -体の生成率がきわめて低いことから、担体のケイソウ土とリン酸が3倍量までは強い相互作用により一部は $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ にまで進行して縮合形態をとることができず、アルキル化、特に m -アルキル化に有効な酸性点が少ないことになり、リン酸量を多くしてゆけば、free のリン酸の縮合体が生成し⁹⁾ H^+ が小となるので、 m -位へのアルキル化速度が大になるものと考えられる。

図7 Distribution of acidity and acid strength in PA-KG and BF_3 -PA-KG

(1) $\text{PA:KG}=1:1$ (2) $\text{PA:KG}=3:1$ (3) $\text{PA:KG}=5:1$ (4) $\text{BF}_3:\text{PA:KG}=0.6:5:1$

6. X線回折法による触媒の構造 これまで用いてきた3種の触媒について粉末X線回折法により構造を調べた。これらの回折図を図8に示す。(A)で結晶性部分を示す多数の鋭鋭な回折線の大部分は五酸化リンとシリカの高温焼成物から得られる $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ に一致し¹¹⁾、このほかに帰属不明の回折線が $d(\text{\AA})=3.86, 3.57, 3.18, 2.31, 2.03$ にそれぞれ認められる。すなわち、オルトリン酸はケイソウ土の主成分であるシリカとの間で脱水縮合し、さらに縮合が進んだリン酸の高分子鎖状構造を含んでいるものと考えられる。 BF_3 で処理した触媒(B)は、これより結晶性部分が少なく、 BPO_4 を除いた回折線のうち $2\theta=10.25^\circ$ の最低角度のものが(A)よりもさらに低角度側にあることより、 BF_3 は縮合にさいして脱水触媒としても働き、より高縮合体になっている。ま

た、重合リン酸触媒 (C) の結晶部は BPO_4 のみであり、五酸化リンの環構造が開いた無定形でしかも安定な重合体になっているものと考えられる。

図 8 X-ray diagram of PA-KG (A), BF_3 -PA-KG (B), and P_2O_5 - B_2O_3 (C)

ま と め

ケイソウ土担体上のリン酸は縮合形態にあり、一部担体と結合して強い固体酸としての性質を示す。酸性点に吸着した $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィンがアルキルカチオンとして直接フェノールの *o*-, *m*-, *p*-位にアルキル化を起こす。この時、*m*-位に対してはアルキルカチオンの安定性により、炭素数の小さいオレフィンほど高温を要し、併発する脱アルキル化を考慮した最適反応温度が存在する。したがって、 BF_3 処理触媒、重合リン酸触媒は脱アルキル化の少ないエチレンにおいて好結果をもたらす、共縮合触媒が脱アルキル化の激しいイソプテンに対して有効であるのもこの理由によるものと考えることができる。

文 献

- 1) USP 3,014,079 (1961)
- 2) 中川, 榎本, 触媒 Vol. 8, No. 3, 230 (1966)
- 3) 井上, 榎本, 触媒 Vol. 10, 106 (1968)
- 4) 井上, 榎本, 触媒 Vol. 11, 27 (1969)
- 5) E. Thilo, *Pure. Appl. Chem.* **10** (4) 527 (1965)
- 6) E. Thilo, A. Winkler, *Z. Chem.* **5** (8) 310 (1965)
- 7) I. Grunze, E. Thilo, *Z. Anor. Chem.* **331** 102 (1964)
- 8) A. Winkler, E. Thilo, *Z. Anor. Chem.* **337** 149 (1965)
- 9) 佐治, 工化 **66** (5) 6 (1963)
- 10) T.Y. Tien, F.A. Hummel, *J. Am. Cer. Soc.* **45** No. 9, 422 (1962)