論 文

イソプレンの製造法に関する研究 (第7報)

プロピレンとトリエチルアルミニウムの反応における機構*

安藤 宏**, 猪俣 紀**, 榎本 稔**, 清水征生**, 雨宮登三***

Studies on the Manufacture of Isoprene (7)

Mechanism of the Reaction between Propylene and Triethyl Aluminium*

by Hiroshi Andō**, Osamu Inomata**, Minoru Enomoto**,
Yukio Shimizu** and Tozō Amemiya***

Summary: Mechanism of the reaction between triethyl aluminium and propylene as part of the investigation on co-dimerization of ethylene and propylene was studied. For example, mechanism of the formation of *i*-pentyl radical, 2-methyl-1-butene, propyl radical or C₄ compounds and the increase of molar ratio of *i*-pentyl radical to 2-methyl-1-butene, was investigated.

1 前 言

エチレンとプロピレンよりイソプレンを合成する一連のプロセスのうちで、最初の工程はトリエチルアルミニウム (TEA と略称する) を反応媒体としてエチレンとプロピレンより 2-メチル-1-ブテン (2-MB-1 と略称する) を合成する工程である。この工程はさらに次の2段階の反応工程に分かれて行なわれる¹⁾。まずプロピレンを TEA に付加する反応で、次の反応を主体としている。この反応を第1反応と称している。

つぎに第1反応で生じた C₅H₁₁ 基をエチレンで追出して、2-MB-1 を生成すると同時に TEA を再生する反応を行なう。これを第2反応と称している。

これらの反応、とくに第1反応は主反応のほかには種々の副反応が伴う。これら主反応の反応機構は Ziegler ら²⁾ が示している機構で十分説明ができる。すなわち、al-C₂H₅ に C₃H₆ が付加するときは、Al と C₂H₅ 基の間に C₃H₆ がはいり、その付加は Markovnikov の法則に従う。そのためこのときの生成物は al-*i*-C₅H₁₁ が大部分となり、*n*-C₅H₁₁ 基を生ずることは少ない。これは実験上からも認められている。

しかしこの主反応以外に種々の副反応が起ることは第2報³⁾などに述べたとおりであり、この副反応がどのように進行するものかを推定することは困難ではない。しかし反応時間の経過

と生成物の分析結果より容易に推定し難い現象も認められており、これらについて検討を試みた。

2 エチレンとプロピレンの共二量化反応における第1反応の進行

第1反応はその生成物の組成から、副反応を含めて反応の進行する過程を次のように推定した。

式(1)が第1反応の主反応ではあるが、実際には第1反応生成物中には 2-MB-1 が多量に存在し、*i*-C₅H₁₁ 基よりも多いこともある。これは式(3)に示されるプロピレンによる追出し反応によって式(1)で生成した *i*-C₅H₁₁ 基から生じたもので、TEA にプロピレンが付加する反応よりも、プロピレンによる追出し反応のほうが早いのである。*i*-C₅H₁₁ 基が生成したのち 2-MB-1 が生ずるもので、2-MB-1 がプロピレンとエチレンより直接生成するものではない。これは反応温度が低く反応時間が短い場合、*i*-C₅H₁₁ 基が多く生じており反応時間とともに 2-MB-1 が増加することよりわかる。

ブチル基またはブテンが生成する反応は式(4),(5),(6)によって説明される。すなわち、TEA 中のエチル基がプロピレンによって追出し反応をうけてエチレンを生成し、そのエチレン

* 昭和 44 年 3 月 5 日受理

** 工業技術院資源技術試験所 (川口市寿町 188) Government Resources Research Institute (Kotobuki-chō, Kawaguchi-shi, Saitama-ken)

*** 工業技術院北海道工業開発試験所

が TEA のエチル基に付加してブチル基を生ずる。ブチル基がプロピレンまたはエチレンにて追い出されてブテンを生ずるものである。しかし反応生成物中にエチレンは常に非常に少量しか定量されていない。これはエチレンが共二量化反応温度では TEA などと直ちに反応してしまうため、予備実験において、TEA とエチレンは 120°C 以上で非常に早く反応し、反応生成物中に少量のエチレンしか残らないことが認められている。なお C_4 化合物の生成は次のような機構によることも考えられる。

この機構は TEA が高温でその一部が式 (12) のようにハイドライドとエチレンに解離し、このとき生じたエチレンが TEA に付加するものである (式 (5))。さらにこのとき生じたハイドライドはプロピレンと結合して式 (13) のようにプロピルアルミニウムとなる。この結合は共二量化反応温度においてではなくて、生成物の冷却時に起るものと考えてよい。この機構は共二量化反応温度において TEA がハイドライドとエチレンに解離するかが問題である。TEA のみを高温に加熱した場合、上記の反応が起るかどうかを試したところ (Table 1, Experimental No. 4-2), 式 (12), (5) の反応はわずかに起るのみで、第 1 反応にて認められるほどの C_4 生成物を生ずる説明には不十分である。換言すれば、 C_4 生成物は式 (4), (5), (6) により生成するもので、式 (12), (5) によるものではない。

C_6 生成物は式 (7) のようにプロピル基にプロピレンが付加して生ずるほかに、式 (9) のように式 (5) で生じたブチル基にエチレンまたはエチル基にブテンが付加しても生ずるから、いずれの原料から生成したものか判別できない。 C_7 化合物についても同様のことがいえる。 $al-n-C_5H_{11}$, $n-C_5$ オレフィン、プロピレン + TEA によって少量は生ずるが、大部分は $al-C_3H_7$ + エチレンの反応式 (10), (11) によって生じたものと考えられる。

3 反応温度、反応時間と $i-C_5H_{11}$ 基/2-メチル-1-ブテンのモル比の関係

第 1 反応において反応温度が高くなり、また反応時間が長くなると $i-C_5H_{11}$ 基/2-メチル-1-ブテンのモル比 (以下 $i-C_5$ 基/2-MB-1 比と略称する) がしだいに増加する現象が認められる。この現象は反応温度が低い場合は $i-C_5$ 基/2-MB-1 比は最初大きく、しだいに小さくなるが、反応時間が長くなるとしだいに上向きの形となる。反応温度が高い場合は $i-C_5$ 基/2-MB-1 比は小→大へと移る曲線を示す。これは $i-C_5H_{11}$ 基の生成とプロピレンによる追出しによる 2-MB-1 の生成の反応が続いて迅速に行なわれ、そのため比が大→小に移る過程がすぎてから分析試料をとるためである。

以上の現象は式 (1), (3) だけの考え方だけでは説明できない。とくに式 (3) が時間とともに右から左へ進むことは考えられない。この現象について まず次式を考えて説明を試みた。

すなわち式 (14) においては他の反応によって生じたアルキル

アルミニウム ($al-R$) がプロピレンによって追出し反応を受け、そのため生ずる $al-C_3H_7$ が式 (3) の右辺に加わり、式 (3) の平衡を左へ移動させるものと考えた。しかし式 (14) に相当する式として式 (6), (8), (11) があるが、式 (3) を左へ移動させるほど多くない。そのうえ次の現象も起ることも認められた。アルミニウムハイドライド ($al-H$) は TEA 中に存在するが、プロピレンと混合して第 1 反応原料とすると両者が反応しハイドライドはほとんどなくなる。第 1 反応を開始し、反応時間の増加と反応温度の上昇とともに $al-H$ の量が増加するが、A 機構では説明できない。このため次の機構を考えた。

すなわち、生成した $al-C_3H_7$ が速度は遅いが $al-H$ と C_3H_6 に解離し、このとき生じたプロピレンが式 (1) を右へ移動させ、さらに式 (3) も右へ進むであろう。そのため $al-H$ が残ることになり、反応後冷却されると式 (16) によって 2-MB-1 と結合して $al-C_5H_{11}$ となり、反応しなかった $al-H$ が残るものである。冷却のとき $al-H$ と結合するオレフィン、2-MB-1 とは限らないが、最も多く存在するので結合する量は多い。解離する基はプロピル基に限ったことではない。ただし $al-C_5H_{11}$ は解離して再び $al-H$ と結合しても組成に変わりなく、 $al-C_4H_9$ の解離は本機構説明上ほとんど関係がない。

さらに次の機構も考えられる (C 機構)。式 (3) においてのみを考えれば時間の経過とともに式が初めは左→右、つぎに右→左へと移ることは考えられないが、共二量化反応全体から考えれば、プロピレンは他の反応にても消費されるから式 (3) が平衡に達してからプロピレンが他の反応で消費されれば、式 (3) は左へ移行することは当然である。

しかもプロピレンが生成すればさらに式 (1) が進行して $al-C_5H_{11}$ を生成する。

以上の 3 種の機構のいずれによるものか次のような実験を行なって検討した。

a) TEA とトリ- n -プロピルアルミニウム ($al-n-C_3H_7$) を混じて熱すると、 $al-i-C_5H_{11}$ と $al-n-C_5H_{11}$ と $al-H$ を生ずる (Table 1, Experimental No. 4-3)。もし式 (12) の反応が起ってエチレンが $al-n-C_5H_{11}$ と結合するものとすれば、生ずる C_5H_{11} 基は n -体が大部分であるべきであるが、 i -体のほうが非常に多いことから、 $al-C_3H_7$ がまず解離して $al-H$ と C_3H_6 となり、このプロピレンが TEA に付加するもの、すなわち、式 (15), (1) が起っている (Table 1, Experimental No. 4-3, 4-4)。

b) 前にも述べたように $al-C_2H_5$ の解離は非常に少ない。

c) 第 1 反応生成物より未反応プロピレンをなるべく除去した液体生成物を加熱すると、エチル基、プロピル基が減少し、 C_6 生成物が増加し、そのうち $i-C_5H_{11}$ 基が増加し、2-MB-1 が減少し、 $al-H$ が多少増加する (Table 1, Experimental No. 3-3, 3-9)。

d) a)~c) の反応において C_6 以上の生成物のうち、基がオ

Table 1 Analytical Data of Various 1st Reaction Products

(mol% $\times 10^3/100\text{ g}^*$)

Experimental No. Feed Materials	3-2 1st Reaction Product (a)	3-3 Heat (a) at 160°, for 3 hrs	3-9 Heat (a) at 180°, for 2 hrs	4-1 TEA (feed materials)	4-2 Heat TEA at 180°, for 2 hrs	4-3 Mixture of TEA and tri- <i>n</i> -Propyl-Al (b)	4-4 Heat (b) at 180°, for 2 hrs	3-5 Mixture of (a) and a Little C_4H_8 was Heated at 160°	3-6 Mixture of (a) and a Large Quantity of C_4H_8 was Heated at 160° (c)	3-8 Reaction Products of (c) was Heated
Ethyl Radical	213.99	195.39	185.54	347.86	343.70	168.79	169.80	138.98	48.84	41.22
Propylene	0.27	0.14						2.80	12.45	10.78
Propyl Radical	39.17	32.35	34.49	0.07	0.20	113.45	107.69	56.08	78.88	80.52
Butene	0.44	0.31	0.66	0.04	0.05	0.02	0.08	0.60	0.82	2.70
Butyl Radical	7.04	10.85	13.09	3.65	5.34	2.35	3.11	6.04	3.39	4.98
3-MB-1+2-MB-2		0.02	0.04					0.11	0.05	0.25
<i>i</i> -Pentyl Radical	7.32	20.31	23.09			0.01	1.47	19.94	6.67	21.50
1-Pentene									0.21	0.16
2-MB-1	12.15	5.21	3.95				0.04	9.48	32.67	41.79
<i>n</i> -Pentyl Radical	0.43	1.05	1.27			0.03	0.29	2.05	1.12	2.36
2-Pentene	0.31	0.44	0.35					0.48	0.85	1.69
C_6 -Olefins	1.70	1.60	1.56	0.07	0.39	0.07	0.17	2.87	17.20	17.48
C_6 -Radicals	0.48	1.92	2.10	0.15	0.10	0.53	0.97	4.08	2.28	7.85
C_7 -Olefins	0.27	0.56	0.72	0.03	0.01	0.13	0.19	1.44	0.91	1.82
C_7 -Radicals	0.08	0.27	0.34		0.01			0.44	0.20	0.47
Hydrogen Radical	0.77	2.75	3.38	16.33	24.14	17.11	27.22	8.20	0.52	0.29

* This weight do not contain toluene as solvent and Al.

レフィンに比較して増加している。

e) 生成した C_5H_{11} (主として 2-MB-1) がエチル基, プロピル基に付加して, C_7 , C_8 基を生じ, 2-MB-1 が減少するため $i\text{-C}_5\text{H}_{11}/2\text{-MB-1}$ 比が増加するとも考えられる。しかし $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ 基の絶対量が増加したり, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}+2\text{-MB-1}$ の和が変らず比が増加することも認められるので, C_5H_{10} の減少のみでは $i\text{-C}_5$ 基/2-MB-1 比の増加は説明できない。

f) 第1反応生成物にさらにプロピレンを加えて加熱すれば, その量が少量であれば第1反応を長時間継続した効果だけにとどまるが, 多量のプロピレンを使用した場合は $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ 基の量はほとんど変わらず, 2-MB-1 の量が増加する。al-H の量は増加しない (Table 1, Experimental No. 3-5, 3-6, 3-8)。

g) $i\text{-C}_5$ 基/2-MB-1 比の増加は, 未反応プロピレンが少なくなってから, またはほとんどなくなってから起る。

以上はB機構によって説明できる事項であるが, c) において al-H の生成量が意外に少ないこと, 高温で al- C_4H_9 が解離して al-H を生じ, 冷却時にオレフィンと結合するという証拠はないし, 高温時に解離していることも証明できなかった弱点がある。

またC機構については al-H を生ずる説明ができない欠点がある。このことは, $i\text{-C}_5$ 基/2-MB-1 比の増加は B, C 両者の機構が共に働くことを示すもので, たとえば a) や al-H の生成はB機構であることを示し, c) の al-H の意外に少ないことや, g) などやさらに, 同反応条件でもプロピレンが多い場合は比が大きくなるのが少ない点などはC機構によるものであることを示している。

なおC機構については, 平衡定数³⁾を用いて 160°C, 190°C におけるプロピレンの変化(この場合は減少)に対する $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ 基の増加量を概算してみた。いま 20 wt% TEA に対し 1 mol プロピレンを作用させたとき $0.1\text{ mol}\times 10^{-2}$ プロピレンの減少があった場合には, 160°C においては $0.1\times 10^{-2}\text{ mol/l}$, 0.27 mol% の増加, 190°C においては $0.5\times 10^{-2}\text{ mol/l}$, 6.3 mol% の増加 (いずれも既存イソペンチル基に対する%) を示した。

すなわち反応温度が高いほど $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ 基が多くなる事実と一致する。

以上を要約すれば, $i\text{-C}_5$ 基/2-MB-1 の比の増加はA機構によるものではなく, B, C機構両者によるものである。

4 プロピレン/TEA モル比の増加と C_4 生成物の減少

第1反応において原料中においてプロピレン/TEAモル比が増加するにつれて, 生成物中の C_4 生成物の量が減少する。この減少は相対量でなく絶対量が減少する。この現象は式 (4), (5) より考えれば, 原料プロピレンが増加すれば, 式は右へ移動してエチレンが増加し, 当然 C_4 生成物の増加が考えられる。しかしプロピレン量を多くすれば式 (1), (3) も同時に右へ移動する。その程度は式 (4) より式 (1), (3) のほうが大きい。第3報³⁾ における平衡定数を利用して 160°C における変化の割合を概算すれば, たとえばプロピレン/TEAモル比を6とした場合, 等モルのものに比べて生成エチレンの量は約半分となる。このため C_4 生成量は半分となるとみてよい。すなわち原料中のプロピレンの割合を増加すれば, C_4 生成量は少なくなり, 特別の反応機構によるものではない。

5 結 言

エチレンとプロピレンの共二量反応のうち, 第1反応, すなわちトリエチルアルミニウムとプロピレンの反応の進行する機構を考えた。またイソペンチル基/2-メチル-1-ブテン比が反応時間, 反応温度とともに増加する機構は, 生成したプロピル基の解離によるものと, プロピレンが平衡に達したのちも他の反応によって消費されるための, 2種の原因によるものである。原料プロピレンの増加による生成 C_4 化合物の減少は特別の反応機構があるわけではない。

文 献

- 1) Ziegler, K., *Brennstoff-Chem.*, **33**, 193 (1952); 来日記念講演集 (昭 31. 4)。
- 2) 安藤, 猪俣, 榎本, 清水, 雨宮, 石油誌, **11**, (7), 528 (1968)。
- 3) 榎本, 安藤, 猪俣, 清水, 雨宮, 石油誌, **11**, (7), 534 (1968)。
- 4) 安藤, 猪俣, 榎本, 清水, 雨宮, 石油誌, **12**, (5), 362 (1969)。