

アルキルアルミニウム化合物の製造方法の改良

岩 尾 徹 也*

Some Revised Industrial Preparations for Alkylaluminum Compounds

Tetsuya Iwao

Two improved preparation methods for alkylaluminum compounds have been developed. Triisobutyl aluminum is produced in higher yield, at a higher reaction rate and under lower reaction pressure than by previous methods by employing aluminum powder containing trace amounts of titanium as the raw material and performing the reaction under low hydrogen partial pressure. Trimethyl aluminum is produced in higher yield than by the common sesqui process by employing pulverized melt-sprayed aluminum-magnesium alloy as the raw material. The product is obtained by mixing the raw material with excess amounts of methyl chloride in a glass bead mill.

1. 緒言

本論文は、筆者が三井化学(株)の関連会社である日本アルキルアルミ(株)において、多様なアルキル金属化合物と金属アルコキシドを製造し、それらに関連する報告^{1),2),3),4),5),6)}は多数あるが、どちらかといえば製造方法より使用方法に主眼をおいたものが多かった、それに対してユーザーの用途を想定しつつも常に製造方法の面から考えてきた筆者が、どのようにして製造方法を開発し改良してきたかを報告するものである。

アルキル金属化合物の中でもアルキルアルミニウム化合物は、オレフィンの重合用助触媒として多量に使用されていて、その他の用途も合わせると世界で約50,000 t/Y販売されている⁷⁾。その内わけを詳しく述べると、従来、Ziegler-Natta触媒の主触媒塩化チタンと併用される助触媒のトリエチルアルミニウム(Et_3Al)、ジエチルアルミニウムクロリド(Et_2AlCl)等が主であったが、最近になって新しく発展してきたKaminsky触媒の主触媒メタロセン誘導体と併用される助触媒のメチルアルミノキサン($(\text{-}(\text{Me})\text{-Al-O-})_{16-20}$)とトリイソブチルアルミニウム($(\text{iBu})_3\text{Al}$)の需要が急速に伸びてきた。

$(\text{iBu})_3\text{Al}$ は後述するように通常1段法で合成されているが^{8),9)}、この合成法には高圧の水素を必要とし、高圧反応容器を要し、同時にイソブタンが多く副生する欠点があった。筆者は需要が急伸する $(\text{iBu})_3\text{Al}$ の製造のためにこれらの欠点の解消を試みた。そしてTiを含有するAl粉を用

* ハイテクリサーチセンター

いて、水素分圧を下げることでこの欠点を解消した。

メチルアルミノキサンはトリメチルアルミニウム (Me_3Al) を水と反応させて製造されるので、メチルアルミノキサンを大量に製造するには Me_3Al の大量製造法が必要であった。しかし後述するように Me_3Al の一般的製造法であるセスキ法^{7,10)}は収率(対 Al)が低く、危険な熔融ナトリウムを反応に使用せねばならないという欠点があった。また Et_3Al と塩化メチル(MeCl)を原料とするアルキル基交換法¹¹⁾は MeCl と等モルの EtCl を副生すること、反応系が爆発の危険を伴うという欠点があった。また AlCl_3 と MeMgCl を原料とする Grignard 法⁹⁾には Me_3Al に強固に配位したエーテルを完全には除去できないという欠点があった。Ziegler のアルミニウムマグネシウム合金法¹²⁾は収率(対 Al)が理論的には 100%になる可能性があったが、特許には、反応の進行と共に攪拌が困難になることが記載され、一方収率の記載がないという欠点があった。

筆者は Kaminsky 触媒の広汎にして急速な発展に対処するためにアルミニウムマグネシウム合金法の改良を行った。そしてアルミニウムマグネシウム合金として熔融噴霧して後粉碎したものを使用し、反応時ガラス玉を添加して攪拌し、 MeCl を理論モル数量の 1.5 倍以上添加することで収率(対 Al)をセスキ法の 2 倍以上に向上させることができた。

次章以下で両者の製造方法の検討過程を記述する。

2. 実験

2. 1. 試薬

アルキルアルミニウムは、日本アルキルアルミ(株)製を使用した。

MeCl は旧三井東圧化学(株)(現三井化学(株))製を使用した。

その他の購入試薬は、十分に脱水、脱酸素して使用した。

試薬の取り扱いには窒素ボックス中で行った。

2. 2. $(i\text{Bu})_3\text{Al}$ の合成 (表 1 実験 No 4 の場合¹³⁾)

1 リットルの攪拌機付きステンレス製耐圧オートクレーブに、イソブチレンと水素を連続的に供給できるように配管し、その内部には一定の高さの液面を保ちながら生成した粗 $(i\text{Bu})_3\text{Al}$ を排出できるように排出管を装備して外部にバルブを設けた。粗 $(i\text{Bu})_3\text{Al}$ は 1 時間毎に取り出した。上記の装置の全系をまず窒素置換し、ついでイソブチレンで置換した。Ti を 0.2% 含有し熔融噴霧した後に粉碎処理した Al 粉末を前もって充分活性化処理し、その 80 g (2.96 mol) と $(i\text{Bu})_3\text{Al}$ 400 g (2.02 mol) とイソブチレン 15 g (0.27 mol) を装入した。攪拌しながら 130°C に昇温し圧力が 0.64 MPa に上昇した後、水素を 0.88 Mpa 圧入して全圧を 1.52 MPa にした。

ついで水素を 4.4 normal-l/hr (0.20 mol/hr) とイソブチレン 21.3 g/hr (0.38 mol/hr) を連続的に 1 時間装入した。排出バルブからは $(i\text{Bu})_3\text{Al}$ 23.6 g/hr (0.119 mol/hr)、イソブタン 1.16 g/hr (0.02 mol/hr)、イソブチレン 1.92 g/hr (0.03 mol/hr) が取り出された。

Ti 含有 Al を使用した実験 No.1 から 8 までは水素分圧だけ変えて、その他の条件は同様にして実験を行った。実験 No.9 から 12 までは Ti を含まない Al を使用して水素の分圧だけ変えて同様にして実験を行った。

イソブタンの副生率は、装入したイソブチレンが $(iBu)_3Al$ の 3 つのイソブチル基と副生イソブタンに転化したと考えられるので、次の式で算出した。

$$\begin{aligned} \text{イソブタンの副生率(\%)} &= \frac{\text{イソブタンの生成速度}}{(\text{iBu})_3\text{Al の生成速度} \times 3 + \text{イソブタンの生成速度}} \times 100 (\%) \\ &= \frac{0.02}{0.357 + 0.02} \times 100 = 5 (\%) \end{aligned}$$

水素、イソブチレン、イソブタンは、ガスクロマトグラフィーで定量した。 $(iBu)_3Al$ のイソブチル基は、 $(iBu)_3Al$ を加水分解して発生したイソブタンの体積とガスクロマトグラフィーによる組成分析で定量した。Al は EDTA を用いたキレート滴定により定量した。

2. 3. Me_3Al の合成 (表 2 実験 No. 15 の場合^{14), 15)}

2 リットルの攪拌機付きオートクレーブに塩化メチルの装入装置を装着し、内部を窒素置換した。ついで急冷固化して後粉碎処理したアルミニウムマグネシウム合金粉 (Al:Mg モル比 0.677:1.099) と n-ヘキサン 170 ml を、直径 3.5 mm のガラス玉 40 g と共に装入し、さらに反応開始剤としてメチルアルミニウムセスキクロリド ($Me_3Al_2Cl_3$) を添加して室温で 3 時間攪拌した。

その後、攪拌速度 700 rpm で攪拌しつつ 120°C を保ちながら MeCl 134 g (2.66 mol, Al に対して 4.0 当量) を装入して反応を行った。圧力は反応初期の 0.98 MPa から 3.53 MPa まで上昇した。

MeCl の装入に 4.2 時間を要し、その後さらに 4 時間攪拌した。

反応終了後、 $MgCl_2$ を主とする個体成分を濾別して無色透明な粗 Me_3Al /n-ヘキサン溶液を得た。ヘキサンを留去した後、蒸留残渣の粗 Me_3Al の Al 分と塩素分を定量分析した。

$Me_3Al_2Cl_3$ の Al を除いた後の溶液に溶解する Al の増加分は 0.559 mol であった。この値は、初めに使用したアルミニウムマグネシウム合金粉中の Al 分に対して 82.6% (反応後収率) であった。

また同じ溶液に溶解していた塩素分は、 $Me_3Al_2Cl_3$ の塩素分も含めて 0.327 mol であった。この塩素分を除去するためにアルミニウムマグネシウム合金粉 20.7 g (Al 0.325 mol, Mg 0.491 mol) を添加して、120°C, 24 hr, 直径 3.5 mm のガラス玉の存在下に攪拌した結果、溶液中には塩素分は実質的に存在しなくなった。その後蒸留して精製 Me_3Al を得た。初めに使用したアルミニウムマグネシウム合金粉中の Al 分に対して収率は、65.9% (対 Al) (精製後収率) であった。

実験 No. 13 から 15 までは、アルミニウムマグネシウム合金粉の処理方法、反応時の攪拌方法、MeCl モル比 (対 Al) を変えて実験を行った。

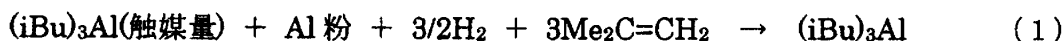
塩化メチルはガスクロマトグラフィーにより定量した。 Me_3Al のメチル基の量は加水分解して

発生したメタンガスの体積測定とガスクロマトグラフィーによる組成分析で定量した。

3. 結果と考察

3. 1. トリイソブチルアルミニウム ((iBu)₃Al)

(iBu)₃Al の一般的な合成反応 (1 段法) は, 次の反応式 (1) で示される^{8),9)}。



雰囲気 窒素, 110~120°C, 5.9~19.6 MPa

筆者はこの反応を企業化しようとしたが, 反応圧力が高いという欠点(D1₁)があった。

そこで, 欠点(D1₁)を解消するために, 改良(R1₁)を行った¹³⁾。

R1₁ 触媒成分 Ti を 0.01~1.0 wt% 含有した Al 粉を使用することにしたところ, 反応圧力を約 2.9MPa に低下させることができた。

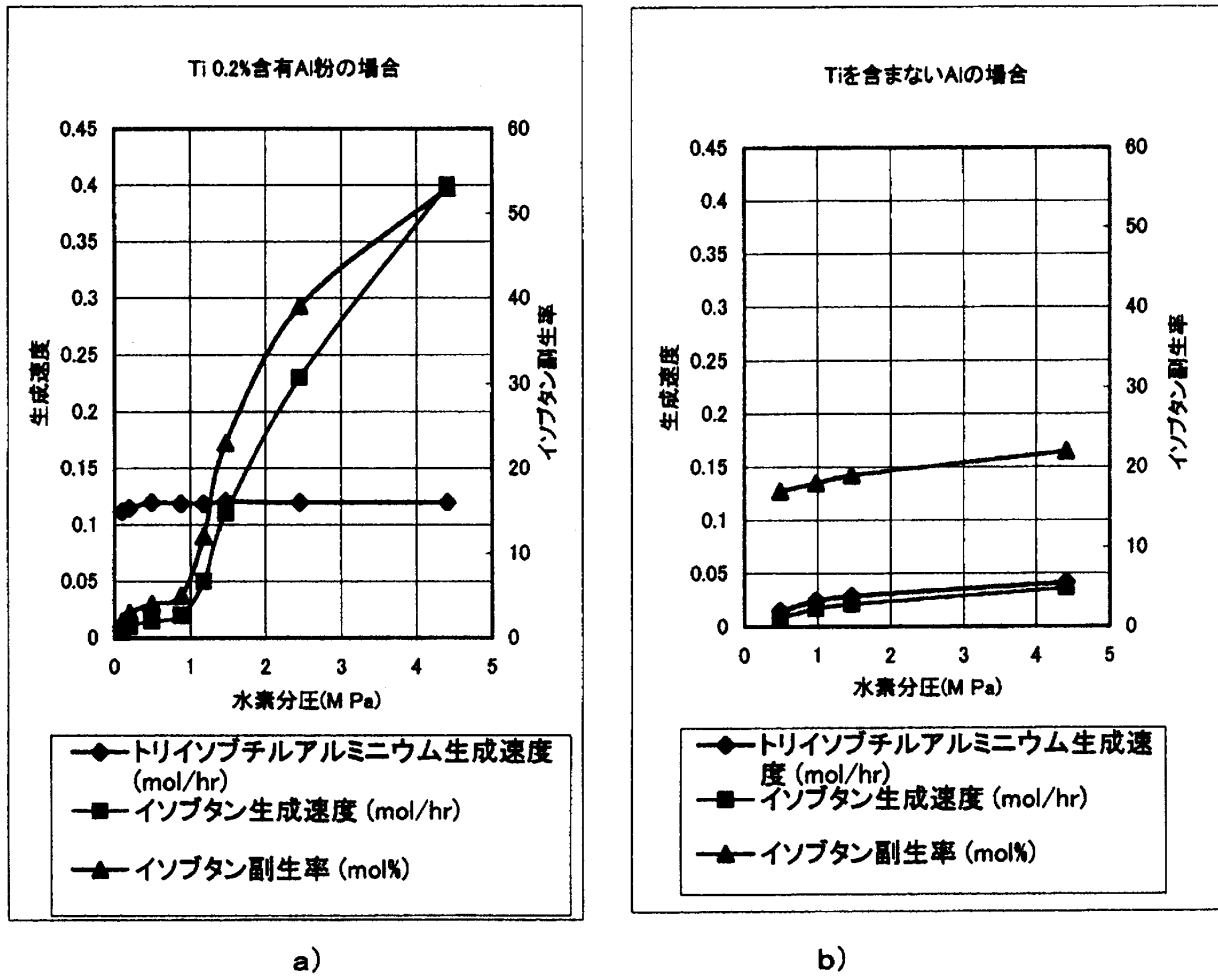
しかし, この改良法(R1₁)は, 新たな欠点(D1₂)を発生させることがわかった。その欠点(D1₂)とは, イソブチレンの約 40% 程度がイソブタンへと水素添加されてしまうことであった。

筆者はこの問題を解決するために, Ti を含有した Al 粉と Ti を含有しない Al 粉の両者の場合に, 反応系内の水素分圧と (iBu)₃Al の生成速度, 反応系内の水素分圧と副生するイソブタンの生成速度について検討した。結果を表 1, 図 1 a), b) に示す。

表 1 水素分圧の (i-Bu)₃Al の生成速度とイソブタンの生成速度に対する影響

実験 No.	Al 粉の種類	水素分圧 (MPa)	(iBu) ₃ Al 生成速度 (mol/hr)	イソブタン生成速度 (mol/hr)	イソブタン副生率 (mol%)
1	Ti 0.2% 含有 Al	0.1	0.112	0.005	2
2	同上	0.2	0.115	0.010	3
3	同上	0.49	0.120	0.015	4
4	同上	0.88	0.119	0.02	5
5	同上	1.18	0.119	0.05	12
6	同上	1.47	0.121	0.11	23
7	同上	2.45	0.120	0.23	39
8	同上	4.41	0.120	0.40	53
9	Ti を含まない Al	0.49	0.015	0.009	17
10	同上	0.98	0.025	0.017	18
11	同上	1.47	0.029	0.021	19
12	同上	4.41	0.042	0.036	22

図1 水素分圧と、トリイソブチルアルミニウムの生成速度およびイソブタンの生成速度の関係



この結果から、つぎの2つの事実が明らかになった。

- [1] Ti含有Al粉を使用した場合には、 $(iBu)_3Al$ の生成速度が反応式からの予想に反して水素分圧には無関係に一定である。具体的には水素分圧を4.41 MPaから0.1 MPaに下げても生成速度は約0.12 mol/hrで殆ど変化しない。他方イソブタンの生成速度は $\log(\text{水素分圧})$ に比例する。
- [2] 一方、報告にあるようにTiを含有しないAlを使用した場合はそれとは異なり、 $(iBu)_3Al$ の生成速度はTi含有Alの場合に比較して各水素分圧で1/3~1/7に低下するが水素分圧には比例する。他方、イソブタンの生成速度はTi含有Alの場合より傾斜がゆるやかに水素分圧に比例する。

これらの事実は、 $(iBu)_3Al$ の生成とイソブタンの生成が、どちらも水素添加を含みながら内容は全く異なる反応であることを示している。

これらの事実を利用して欠点(D1₂)を解消するために改良(R1₂)を行なった¹³⁾。

R1₂ Tiを0.01~1.0 wt%含有するAl粉を使用し、かつ水素分圧を0.1~1.2 MPaの範囲で反応を行なう。

この結果、 $(iBu)_3Al$ の生成速度を維持しつつ、水素分圧(反応圧力)を大幅に低下させることが可能となり、同時に、イソブタンの副生率を4~5%に抑えることに成功した。

次に、製造したAl粉を含む粗 $(iBu)_3Al$ を蒸留する際に問題(D1₃)が発生した。これは、粗 $(iBu)_3Al$

中にジイソブチルアルミニウムヒドリド($(iBu)_2AlH$)が生成し、精製 $(iBu)_3Al$ の収率が悪いということであった。

$(iBu)_3Al$ には以下のような平衡関係式(2)が存在し、時間と共に分解する。



筆者は、まず $(iBu)_2AlH$ が17%以上存在すると蒸留が困難になることを見出した。この時のイソブチレン濃度は0.02 g/mlであった。この事実を利用して、欠点(D1₃)を解消するために次の改良(R1₃)を行なった¹³⁾。

R1₃ 粗 $(iBu)_3Al$ にまずイソブチレンを0.02~0.2 g/ml存在させて平衡関係を利用して $(iBu)_2AlH$ を1.8~17%に減少させて後、 $(iBu)_3Al$ が再び $(iBu)_2AlH$ に分解しないように1~4時間以内にイソブチレンを除去し、直ちに圧力を1~2 mmHgに下げて50~70℃で $(iBu)_3Al$ を蒸留する。この改良によって $(iBu)_3Al$ の蒸留収率を最大90%まで向上することができた。

以上の結果を基にして日本アルキルアルミ(株)で企業化した。

3. 2. トリメチルアルミニウム (Me_3Al)

Me_3Al は現在一般的には次の2段の反応式(3)、(4)で製造されている^{7),10)}。(通称;セスキ法)



雰囲気 窒素, 130℃

しかし、上記反応には Me_3Al の収率(対Al)が理論的な最大値でも50%であり、実際の反応ではAl粉を過剰に使用するので、 Me_3Al の収率(対Al)は反応後精製前で約40%程度であるという本質的欠点(D2₁)があった。

筆者はこの欠点(D2₁)を解消するために、次の反応(5)に着目(R2₁)した。これは、Zieglerのアルミニウムマグネシウム合金法¹²⁾であり、



雰囲気 窒素, 溶剤 ヘキサン, 130℃

(注) Al_2Mg_3 合金 アルミニウムマグネシウム合金でAlとMgのモル比2:3のもの。

この方法によれば、 Me_3Al の収率(対Al)は理論的には100%であり非常に好ましい。

しかし、この反応には追試してみると Me_3Al の収率(対Al)が40%以下であり、しかも再現性が悪いという欠点(D2₂)があった。

収率の低い原因は、副生する不溶な $MgCl_2$ が反応の進行と共に原料のアルミニウムマグネシウム合金粉の表面を覆ってしまい、 $MeCl$ とアルミニウムマグネシウム合金粉との反応を妨げるのであろうと推測した。そこで筆者は、欠点(D2₂)の解消のために以下の3つの改良(R2₁, R2₂, R2₃)を行った^{14),15)}。

R2₁ 不溶な $MgCl_2$ を反応中にアルミニウムマグネシウム合金粉表面から絶えず除去するために、研磨媒体（例；ガラス玉）を反応槽内に加えて攪拌する。

ついで Al_2Mg_3 合金粉をより活性化して反応速度を上げることを試みた。

R2₂ アルミニウムマグネシウム合金粉として、溶融噴霧法で微粒子化した後さらに粉碎したものを使用する。

さらに $MeCl$ が反応中多量に分解することから、これを過剰に補給して収率の向上を試みた。

R2₃ $MeCl$ を理論的必要モル数の 1.5 倍以上添加する。

この反応では $MeCl$ はアルミニウムマグネシウム合金中の Mg と反応して $MgCl_2$ だけを形成するが、 Al とは Me_3Al と副反応で生成すると思われる Al 粉を形成することが確認された。 Al 粉は過剰な $MeCl$ と反応して $Me_3Al_2Cl_3$ になり回収される。

即ち、 $MeCl$ を過剰に添加することによりもともと反応残渣として廃棄されるはずであったアルミニウムマグネシウム合金中の Mg は $MgCl_2$ に変わって後廃棄されてしまうが、 Al は例えば $Me_3Al_2Cl_3$ の形で回収することができる。その結果収率（対 Al ）を向上させ、廃棄物を減少させることができた。

それらの改良の実験結果は表 2 に示されている。

表 2 Me_3Al 合成収率向上因子の検討結果

実験 No.	Al-Mg 合金粉の 処理方法	反応時の攪拌 方法	$MeCl$ モル比 (対 Al)	反応後収率 (%対 Al)	精製後収率 (%対 Al)
13	溶融噴霧	プロペラ羽根使用	4.0	——	15.0
14	溶融噴霧 + 粉碎処理	プロペラ羽根使用	4.0	——	40.0
15	溶融噴霧 + 粉碎処理	プロペラ羽根 + ビーズ玉使用	4.0	82.6	65.9
16	溶融噴霧 + 粉碎処理	プロペラ羽根 + ビーズ玉使用	4.5	90.1	72.1

(注) $Al-Mg$ 合金 アルミニウムマグネシウム合金の略号

以上のように 3 つの改良を加えたアルミニウムマグネシウム合金粉を使用した Me_3Al 製造法は、セスキ法に比較して以下のような特徴があった。

- {1} Me_3Al の反応後収率（対 Al ）が 2 倍以上高くなり約 90%（対 Al ）に達した。
- {2} 反応工程がセスキ法の 2 段から 1 段に簡略化された。
- {3} セスキ法で使用する危険な液体ナトリウムを使用しないのでより安全になった。

この Me_3Al 製造法は国際特許出願され、現在米国 Albemarle 社により技術評価中である。

4. 結論

- 1) 現在一般的に用いられている(iBu)₃Al 製造技術に以下の改良を加えて企業化した。
 - 1-1 Ti 含有 Al 粉を採用し、反応速度を向上した。
 - 1-2 さらに Ti 含有 Al 粉を採用した場合、副生イソブタン生成速度は水素分圧に比例するが、(iBu)₃Al の生成速度は水素分圧に無関係であることを発見し、向上した反応速度を維持しつつ水素分圧を下げ、かつ副生イソブタンの生成を 4~5%に抑制した。
- 2) アルミニウムマグネシウム合金法に以下の改良を加えて、Me₃Al を現在用いられているセスキ法の 2 倍以上の反応後収率 (対 Al) で得る技術を確立し国際特許を出願した。
 - 2-1 原料のアルミニウムマグネシウム合金粉に、熔融噴霧法で微粒子化した後、さらに粉碎したものを使用する。
 - 2-2 反応時、研磨媒体 (例 ; ガラス玉) を混合して攪拌する。
 - 2-3 原料の MeCl を理論必要量より 1.5 倍以上多く添加する。

参 考 文 献

- 1) 近畿化学工業会有機金属部会編, “有機金属ハンドブック”, 朝倉書店 (1968), P. 154
- 2) “新実験化学講座”, 有機金属化学, 丸善 (1977), 12
- 3) “第 4 版実験化学講座”, 有機合成 V III, 不斉合成, 丸善 (1992), 26
- 4) H. C. Brown, “Hydroboration”, Benjamin (1962)
- 5) H. H. Brininger, “Ziegler Catalysis”, Springer-Verlag (1995)
- 6) W. Kaminsky, “Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Alkenes and Dienes”, Harwood (1983)
- 7) Kirk-Othmer, “*Encyclopedia of Chemical technology*”, Third Edition, 16, John Wiley & Sons (1981), pp. 570-572
- 8) Wilkinson, “*Comprehensive Organometallic Chemistry*”, 1, Pergamon (1995), pp. 560-561
- 9) カール, チーグレル, 日特公 昭 32-5710, コンチネンタル・オイル・カンパニー, 日特公 昭 44-14330
- 10) F. J. Nobis (National Distillers and Chemical Corp.), 米国特許第 2954389 号(1960)
- 11) W. R. Beard (Ethyl Corporation), 米国特許第 4948906 号(1990)
- 12) K. Ziegler, 米国特許第 2744127 号(1956), Trialkylaluminum compounds
- 13) 岩尾徹也, 大坂修一, 榊孝雄, 西田忠雄, 山村清, 朝生正比古, 古賀誠二郎 (三井化学), 日特開 平 6-128270(1994), トリイソブチルアルミニウムの製造方法, 他日本特許公開公報 3 件
- 14) 岩尾徹也, 西田忠雄, 川西薫, 古賀誠二郎 (日本アルキルアルミ(株)), 再公表特許, WO99/03862(1999.1.28), トリヒドロカルビルアルミニウムの製造法, 他日本特許公開公報 2 件
- 15) 岩尾徹也, 西田忠雄, 川西薫, 古賀誠二郎 (日本アルキルアルミ(株)), 国際出願, 国際公開番号, WO99/03862(1999.1.28), Process for producing trihydrocarbylaluminums

(平成 14 年 10 月 25 日受理)