

廃液を使用したメチルアミン塩酸塩の合成および NMP 合成への利用

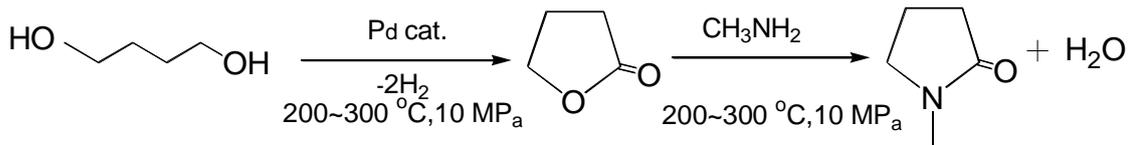
(材料設計) 光安 将騎

1. 緒言

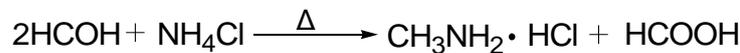
NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)は、水と比べて高沸点(202 °C)、低凝固点(-23 °C)および高い誘電率($\epsilon = 32$)を持つので、有機溶剤として広く利用されている。また、電気自動車に用いられるリチウムイオン電池の電極製造時にも、電極に活物質を塗布する際のバインダー溶剤として利用されている。将来的に、電気自動車の国内生産台数が約 20 倍に拡大すると見込まれているため、NMP の需要も拡大すると予想される。現状では、使用済み溶剤を回収し、NMP をリサイクルする事業が展開されている。例として、あるリサイクル業者の分離精製技術を用いると、回収した使用済み NMP のうち 98%が循環利用可能となり、残り 2%の不足分は、1,4-ブタンジオールとメチルアミンを用いる現行の方法で補われている(Scheme 1)。しかし、石油枯渇問題を考えると、できる限り石油に依存しない製造方法を模索する必要がある。

本研究では、その一環として、Scheme 1 の経路中の単位反応であるメチルアミンの合成方法について検討した。メチルアミンは工業的にメタノールとアンモニアの反応により製造されているが、高温、高圧を必要とする。さらに、副生成物としてジメチルアミン、トリメチルアミンが生成し、これらが共沸するため精製が難しい。そこで、今回は廃液から回収可能なホルマリンと塩化アンモニウムを用いてメチルアミン塩酸塩を合成する経路について検討した²⁾(Scheme 2)。この反応は常圧での合成が可能であり、融点 230 °C の塩酸塩として得られ、取り扱いや精製しやすいという利点がある。

ここで、塩化アンモニウムに利用するアンモニアは工場排水から 35 wt%アンモニア水として回収することが可能である。また、ホルマリンは、病理用組織学検査の固定液として用いられており、リサイクル工程で不純物を分離して回収・再利用することが可能である。



Scheme 1. Pathway for synthesis of NMP



Scheme 2. Synthesis of methylamine hydrochloride

2. 実験

ホルマリンと塩化アンモニウムの混合溶液をかくはんしながら 5 h, 105 °C で加熱した。ホルマリンにはホルムアルデヒドの重合を防ぐため 10~15%のメタノールが含まれている。このメタノールがホルムアルデヒドと反応することによりメチラールおよびギ酸メチルが生成するため、常法により取り除いた。加熱後、溶媒を減圧濃縮によって除去し、析出した結晶をろ別した。回収した結晶には未反応の塩化アンモニウム、メチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩を含むため、無水エタノールを用いて還流し、溶解度の差によって塩化アンモニウムのみを取り除いた。この結晶からジメチルアミン塩酸塩を分離するためにクロロホルムで洗浄し、

目的生成物を単離した。これらの方法により得られた試料を核磁気共鳴装置($^1\text{H-NMR}$), 赤外分光光度計(FT-IR)により同定した。また, ホルマリンと塩化アンモニウムの反応条件を変えて収率の検討を行った。

3. 結果および考察

得られた試料の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは, $\delta = 2.371$ に singlet のピークを示した (Figure 1)。これにより, メチルアミン塩酸塩の単離に成功した。また, FT-IR の測定結果からメチルアミン塩酸塩に固有な N-H 伸縮振動および NH_3^+ 振動の吸収波長と一致する吸収が得られた。

ホルマリンと塩化アンモニウムを Table 1 のモル比で使用し, 回収した試料の質量およびその試料の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから得られた積分値からメチルアミン塩酸塩とジメチルアミン塩酸塩の比率を算出した。

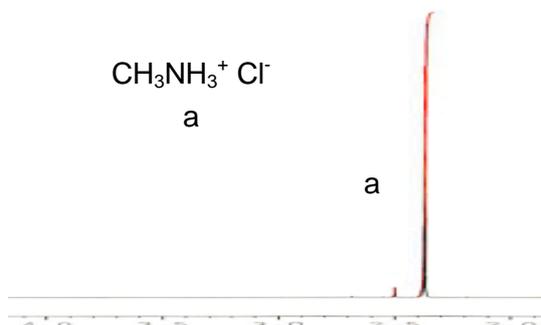


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; D_2O)
 $\delta=2.371(\text{s})$

Table 1. Results of changing ratio of formalin and ammonium chloride

Entry	Molar ratio($\text{HCOH}:\text{NH}_4\text{Cl}$)	Rate of recovery (g)	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-:(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$
1	2:1	11.0	1:1
2	5:3	35.0	10:7
3	3:2	31.9	-
4	49:37	35.7	2:1

Entry 1 では, 試料の回収率 11%と低く, メチルアミン塩酸塩とジメチルアミン塩酸塩の比率が 1:1 になった。これは, 塩化アンモニウムが 2 当量のホルムアルデヒドと反応してメチルアミン(1)を形成した後, さらに未反応のホルムアルデヒドと反応しジメチルアミン(2)を形成してしまうためであると考えられる (Figure 2)。Entry 2 では, 塩化アンモニウムの割合を増加させると, 回収した試料の質量が 35%に増加し, メチルアミン塩酸塩

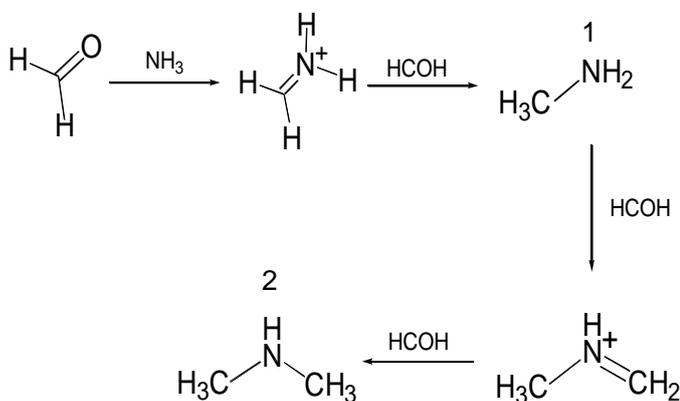


Figure 2. Synthesis of dimethylamine hydrochloride

の比率も 10:7 とわずかに良くなった。この結果から過度のアルキル化を抑えるためには, 塩化アンモニウムが過剰量必要であると考えられる。

以上の結果よりメチルアミン塩酸塩は本法で合成可能であり, 反応条件を変化させるとさらに収率が向上すると考えられる。さらに回収アンモニア水での合成を検討中である。

[参考文献]

[1] S.M.McElvain, John F.Vozza, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, (1949), 896-900

[2] C.S.Marvel, R.L.Jenkins, *Organic Syntheses, Coll. Vol. 1*, (1941), 347; *Vol. 3*, (1923), 6