脂 肪 族 ア ミ ン の 製 法

有 富 勇 美*・神 尾 弘 義*

Preparation of Alkylamines.

Yumi ARITOMI and Hiroyoshi KAMIO

I. 緒 言

エチルアミンは、分子式上エチレンにアンモニアの付加したものであって、この付加により失われるフリーエネルギーは、わずかに 2.361 kcal にすぎない。したがってエチルアミンは、エチレンとアンモニアが有するフリーエネルギーを、ほとんどそのまま保有していることになり、また表 1 のごとく、そのエネルギーは大である。このように、脂肪族アミンはフリーエネルギーが大で、かつ原料からのエネルギーを多く失うことなく保有している。一般に、フリーエネルギーの大なる化合物は、多種の化合物との反応の可能性を示唆するものであるゆえ、脂肪族アミンも多岐にわたる反応性を有することになり、化学原料として優れたものであることが予想される。

表 1

化 合 物	Free Energy at 25°C
メチルアミン	+ 6.6
エチルアミン	+10.1
プロピルアミン	+14.4
ア ン モ ニ ア	- 3.91
エ チ レ ン	+16.28

しかして、需要は価格との兼ね合いからなっているために、脂肪族アミンの需要を増大するには、まづ安価に製造する必要がある。かかる観点で、現在行われている脂肪族アミンの製法を概説し、若干の批判と考察を行う。

II. 代表的脂肪族アミンについて

脂肪族アミンとして、現在比較的需要の多いものは、

- モノアミン……メチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン
- ジアミン……エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン

* 日東化学工業 K K 中央研究所 (横浜市鶴見区大黒町 55)

アミン

であるので、これらについて述べることにする。

1. メチルアミン メチルアミンは、モノ、ジ、トリメチルアミンからなり、表 2 のごとく各種製品の原料として用いられている。

表 2 各種メチルアミンの用途

メチルアミン	用 途
モノ	医薬、農薬、写真材料、繊維処理剤
ジ	医薬、農薬、ゴム加硫促進剤、溶剤
トリ	コリン、染色助剤、イオン交換樹脂

このメチルアミンは、1920 年頃コマーシャル・ソルベントにより、始めて工業化されたもので、わが国では、1954 年日東化学にて工業生産に移された。

メチルアミンの合成法としては、井口¹⁾の $K_2[CO(CN)_6]$ の錯塩を水素還元して得る方法、Angyal²⁾ のベンジルクロライドとヘキサメチレンテトラミンとの水共存下の加熱反応や、酢酸と NaN_3 とを濃硫酸のもとで反応させ、89% 収率で得る方法³⁾等があるが、実際に工業化されている方法は、メタノールとアンモニアとの反応である^{4,5)}。

製法は、まづメタノールおよびアンモニアを蒸発器に送り、ガス化し、さらに予熱器で約 450°C に加熱し合成塔にて反応させる。合成塔は、脱水触媒 (シリカ・アルミナ系触媒) を充填した耐圧容器で、反応ガスは塔内で約 450~460°C、約 14~18 atm で反応し、モノ、ジ、トリメチルアミンを生成する。この混合メチルアミンは精製工程に送られ、精製されて製品となるが、これらの分離精製には高度の技術を要し、ほとんど加圧下で連続的に行われる。また需要量の多いジメチルアミンを多く生成させるには、モノおよびトリメチルアミンの 1 部を反応系へリサイクルすることで達成し、モノメチルアミンを多く得るには、トリメチルアミンをリサイクルすれば

よい⁶⁾。

2. エチルアミン エチルアミンは、メチルアミンと同じくモノ、ジ、トリエチルアミンからなり、おもな用途として、ゴムの加硫促進剤、ラテックス安定剤、ビタミン誘導体、防錆剤、界面活性剤、ロケット燃料、殺菌剤、および抽出溶剤などがある。

エチルアミンの合成法に関し、多数の文献があり、これを反応式で示すと次式のごとくなる。

- i. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}^{7)}$
- ii. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}^{8)}$
- iii. $\text{CH}_3\text{CHCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}^{9)}$
- iv. $\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2^{10)}$
- v. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2^{11)}$

しかし、実際に工業化されているのは、i と ii 法で、ii 法はかつて I.G. で行われていた方式である。ここでは i 法のエタノールとアンモニアからの製法について概説する。

エタノール : NH_3 : $\text{H}_2 = 1 : 0.9 : 1.8$ のモル比の混合ガスを約 150°C に予熱し合成塔に送りこむ。合成塔には、シリカ・アルミナ担体に Ni, Cr, または Cu を含浸せしめた触媒が充てんされている。反応は 160~190°C, 約 15~19 気圧で行われ、モノ、ジ、トリエチルアミンの生成比は、反応条件により異なる。

たとえば、Ni-アルミナ系触媒で 195°C, 17.6 kg/cm² の圧力下, SV, 80 の時での生成比率は、モノエチルアミン 12.3%, ジエチルアミン 52.2%, トリエチルアミン 27.0%, 計 91.5% の値となる。この混合アミンはメチルアミンの時と同様に分離精製される。なお、反応温度を高めるとモノエチルアミンが増し、トリメチルアミンを増すには、銅系の触媒を用いればよい。

3. シクロヘキシルアミン シクロヘキシルアミンの用途はほとんどが甘味剤（シクラメート、シクロヘキシルスルファミン酸ソーダ）で、他にゴムの老化防止剤として若干使用される程度である。わが国の需要は、4,000~5,000 t/Y といわれており、吉富製薬、三菱化成、東和化成、酸水素油脂などで生産されている。

この合成法として、次式の方法が研究されている。

- i) アニリンの接触還元法¹²⁾
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \langle \text{H} \rangle\text{-NH}_2$
- ii) ニトロベンゼンの直接接触還元法¹³⁾
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 6\text{H}_2 \longrightarrow \langle \text{H} \rangle\text{-NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- iii) ニトロシクロヘキサンの還元法¹⁴⁾

iv) シクロヘキサノンオキシム法¹⁵⁾

v) シクロヘキサノール法¹⁶⁾

vi) シクロヘキサノン法¹⁷⁾

vii) フェノール法¹⁸⁾

最近 S.D. 社が、シクロヘキサンの酸化で得られるアノール、アノンの混合物を原料としアンモニアと反応させる方法を開発し、わが国でも関東電化が、この方法でシクロヘキシルアミンを工業生産すると伝えられているが、現在のところ、ほとんどアニリンの水素還元法で製造されている。

この場合の触媒としては、Ni 系または Co 系のものが用いられ、反応条件として 70~150 atm, 150~220°C の液相還元法と¹⁹⁾、常圧, 200°C の気相還元法²⁰⁾の両法が用いられる。常圧気相反応では、ジシクロヘキシルアミンの副生が多くなる傾向があり、このために、反応系にジシクロヘキシルアミンを予め添加して、副生を防ぐ方法が行われ、収率も 94% 程度得られている。

4. エチレンジアミン エチレンジアミンは、ダウ社、オーリン・マチエソン社、ユニオン・カーバイド社で工業生産されているが、わが国では未だ工業化されていない。

表 3 に用途をまとめたが、わが国の年間需要は 1,200 ~ 1,500 t 程度見込まれており、そのうち 60~70% がモメンの樹脂加工剤として使用されていると推定される。

表 3 エチレンジアミンの用途

ア ミ ン	用 途
エチレンジアミン	モメン樹脂加工, ダイセン, EDTA
ポリ ア ミ ン	エポキシ硬化剤, ポリアミド樹脂 界面活性剤, アスファルト乳化剤

エチレンジアミンの合成法として次の諸法が、研究されている。

- i. $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^{21)}$
 700 atm, 115°C, Co 系触媒, 79% 収率
- ii. $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2 + 6\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + 4\text{H}_2\text{O}^{22)}$
 触媒 Ni, 60~110 atm, 40~50°C, 93~99% 収率
- iii. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}^{23)}$

実際に工業生産されている方法は、エチレンジクロライド (EDC) を原料とする方法で、エタノールアミンを原料とする方法が開発されたといわれているが、未だ工業化されていない。

EDC 法の反応式は次のごとくで、エチレンジアミンの他にポリアミンが副生する。

製造法は、EDC と 28~80% のアンモニア水の大幅過剰 (EDC 1 mol に対し 30~80 mol) を反応槽に送り、70~110°C で反応させる。反応圧は、反応時のアンモニア自圧で行われる。反応生成物は次の蒸留塔に送る。未反応の EDC は分離して反応槽に戻す。蒸留塔では 40% のカセイソーダ液をふらせて、生成したアミンの塩酸塩および塩化アンモニウムを加水分解し、遊離するアンモニアを反応系に戻す。蒸留塔の底部からアミンおよび食塩水溶液を分離槽に送り、ここでアミンと食塩水を分離する。分離したアミンは精留塔でエチレンジアミンを得、残留分からポリアミンを捕集する。

⚠ポリアミンの副生を少なくするには、生成したポリアミンの 1 部を反応系に戻すか、アンモニアの濃度を大にするか²⁵⁾、またはアンモニアのモル比を大にする。この反応条件はエチレンジアミンとポリアミンの需要割合に応じて定められる。

5. ヘキサメチレンジアミン 6・6 ナイロンの原料

としてのヘキサメチレンジアミンの工業的製法として、次式の諸法が検討された。

i. アジピン酸法²⁶⁾

ii. フルフラール法²⁷⁾

iii. ブタジエン法²⁸⁾

iv. レッペ法²⁹⁾

v. アクリロニトリルの 2 量化³⁰⁾

これら諸法のうち、工業化されているのは、フルフラール法とブタジエン法であるが、原料を農産廃物に仰ぐフルフラール法は、わが国に適さない。一方アクリロニトリルが安価になってきた現在、アクリロニトリルの 2 量化による方法は興味あるも、未だモンサント社で開発中であるゆえ、ここではブタジエン法につき概要をのべる。

製造工程は次の 4 工程よりなる。

- (i) ブタジエンの塩素化工程。
- (ii) ジクロロブテンのシアノ化工程。
- (iii) ジシアノブテンの水添工程。
- (iv) アジポニトリルの水添工程。

ブタジエンの塩素化は、65~75°C、無触媒で行い、80% 収率でジクロロブテンを得る。粗生成物を蒸留後、青酸、触媒液 (CuCl, KCl, CaCO₃) と混合してシアノ化反応を行う。80~100°C, pH=4~6 で約 90% 収率。過剰青酸は回収され、反応液を冷却後、ベンゾールで抽出し、その後溶剤を分離する。生成シアノブテンに約 10 倍量の水素を用い、常圧、200~300°C、パラジウム系触媒で還元する。収率 95~98%。粗アジポニトリルを精製後、20~30% 液安溶液として Ni または Co 系触媒を充填した高圧水添塔で、75~200°C, 100~500 atm で水素還元して、ヘキサメチレンジアミンを得る。収率約 95%。

アンモニアおよび水素を回収後、粗ジアミンに水を添加し、副生するヘキサメチレンイミンを水と共沸により除去し、ヘキサメチレンジアミンを精製する。

III. 脂肪族アミンの製法に対する 若干の考え

脂肪族アミンの工業的製法を集約すると、次式の反応式で表わされる。

- 1) $\text{ROH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{RCHO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{RCN} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{RNH}_2$
- 4) $\text{RNO}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{RNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{RCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{RNH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$

工業生産する場合、これら反応のどれを用うかは、製造コストと、企業体系との関連で決定されるのは、当然である。

しかし、これらの製法で用いられる原料は、石油化学製品体系において、すべて2次製品で、かつ脂肪族アミンより、フリーエネルギーの小さなものである。フリーエネルギーの小さな原料から、大なる脂肪族アミンを合成することは、原料の設定上、不自然であり、また脂肪族アミン自体、その構造は、石油化学製品として2次製品に属すべきものであるゆえ、上記した反応経路でのアミンの製造法は妥当なもの、と考えられない。

なるほど、オレフィンとアンモニアの高温気相反応では、ニトリル化合物の生成しか知られていないが、しかし、A.F. Plate¹¹⁾が指摘しているごとく、ニトリルの生成は、一たんアミンの生成を通して行われるとするならば、オレフィンとアンモニアから直接脂肪族アミンが、合成されるはずである。事実、気相反応ではないが、B.W. Howk¹¹⁾は高压下、エチレンとアンモニアから、エチルアミンの合成に成功している。

一般に、オレフィンから直接にニトリルを得る方法は、400~600°Cの高温で行うために、反応の中間に生成するアミンが分解して、取り出すことができないものと考えられる。このため、ニトリルの合成温度より低温で、あるいは、加圧下の条件で、反応を促進する触媒の解明が行われるべきである。

アルコール、カルボニル化合物、ニトリル、あるいはクロライドなどが、オレフィンから直接に合成される現在、脂肪族アミンをオレフィンから直接に合成する方法も、当然、開発されるべきものと期待したい。

これに対し、ソハリオ法のアクリロニトリルの製造時に副生する、アセトニトリルを原料としたエチルアミンの製造が、アセトニトリルを安価に評価し得るとして、——すなわち企業体系上から——選定される場合もあるが、この考えは、アクリロニトリルの有する力を、必要以上に高く評価しアセトニトリルを低く評価しても採

算とれるものとする考えに基づく。しかし、アクリロニトリルは、その力以上には評価し得ない時点が、かならず到来し、かつアセトニトリルも、その力に相応する評価が行われることは、需要の増加にともない必然的なことである。この時点においては、アセトニトリルからエチルアミンの製法が不利になることは明らかで、今までの有機化合物の製法の推移から、企業内の事情に基づく製法の決定方法は、慎重なる考慮を要しよう。

また、ジアミンとしてのヘキサメチレンジアミンの製造においては、ブタジエン法、フルフラール法、あるいは、アクリロニトリル法にみられるごとく、炭素数6個の骨格を組み立てるために、ブタジエンと青酸、フランと青酸の付加や、アクリロニトリルの2量化など、低炭素分子を組み合わせる工程を、非常に多くふくんでいる。これらの製法は、原料の入手の困難な時代に開発されたもので、現代では石油化学の進展に伴い、6個の炭素鎖を有する化合物が容易にかつ安価に、入手されるゆえ、ヘキサメチレンジアミンの製造原料として、ジクロロヘキサンまたは、シクロヘキセンを用う方法が、今後の研究課題となろう。同じように、エチレンジアミンの製法も、新しいプロセスの開発が望まれる。EDCを原料とするエチレンジアミンの製法において、EDCの単位重量あたりの価格は安価であるが、多量のEDCを必要とするため、原料としては高価となる。これはEDC分子の塩素原子が製品の構造上なんらの役割をしていないことから当然であり、さらに塩素原子の存在のため、装置の腐蝕をはなはだしく起す欠点がある。

この理由で、C-Clの代りにC-OH結合をもつ化合物を原料とする方法として、エタノールアミンとアンモニアからエチレンジアミンを製造する方法が開発されてくるのは当然のことである。しかし、エチレンオキシドとアンモニアから製造されるエタノールアミンに、さらにアンモニアを加えてエチレンジアミンを製造する方法も、エチレンオキシドとアンモニアから、直接ジアミンを製造する方法に、究極は置換されるであろう。

一般に、製品の製造価格は、原料費と設備費に規定され、とくに、製造規模の小さなものは、設備費の影響が大である。したがって、脂肪族アミンのごとく、現在の需要量の小さな製品の製造は、小規模でも経済規模に達するとき、小規模均衡プロセスを選定する。しかし需要の増大のためには、たとえ経済規模が大となっても、原料費の低減に重きをおいたプロセスを考えねばならない。このためには、その化合物の構造と、反応経路におけるエネルギーの移行に関する妥当性を考慮しつつ、石油化学の素原料としてのオレフィンまたはパラフィンを

もとにして、プロセスを設定し、開発する必要がある。

IV. む す び

現在、比較的、需要の多い脂肪族アミンの工業的製法について、概略を記したが、開放体制下、国際市場裡で海外先進国に対抗するためと、脂肪族アミンの需要の拡大を図るためには、現在の製造方法では限界があり、わが国独自の新しいプロセスの開発が望まれる。

このプロセスの研究方向として、若干の私見を述べたが、結局、脂肪族アミンはオレフィンとアンモニアの付加体であるから、アルコール、アルデヒド、あるいは、塩素化合物のプロセスと同じように、オレフィン、もしくは、パラフィンから直接製造する方法が、好ましいものと思われる。

(昭和39年5月18日受理)

文 献

- 1) 井口, 日化 **63** 634 (1942)
- 2) S.J. Angyal, *J. Chem. Soc.* **1949** 2700
- 3) C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 2233 (1949)
- 4) *Detro. Ref.* **36** Nov 263 (1957)
- 5) *Chem. Eng. Prog.* Sept. 78 (1958)
- 6) W. Richarz, *Helv. Chim. Acta.* **45** 2154 (1962)
- 7) *Ger. P.* 588,648; *USP* 2,609,394; *USP* 2,636,902; *BP* 649,980
- 8) A.C. Stevenson, *Ind. Eng. Chem.* **41** 1848 (1949); O.G. Direnger, *PB* 77675; *PB* 57493
- 9) *BP* 656,154, *J. Chem. Soc.* **1916** 174
- 10) *BP* 282,084; *FP* 683,550; *Ger. P* 496,980;

- Bull. Soc. Chim. France* **1947** 795
- 12) P. Sabtier, et al., *Compt. rend.* **138** 457 (1905)
- 13) *USP* 2,609,925 (1952); 日特公, 昭 27-5022; A.I. Naumov. et al., *C.A.* **53** 14026¹ (1959)
- 14) W. Markownikoff, *Ann.* **302** 22 (1898); I.I. Iranova, *C.A.* **56** 7155 (1962)
- 15) Amourox, *Bull. Soc. Chim.* [4] **9** 214; Osterberg & Kendall, *J. Am. Chem. Soc.* **42** 2619 (1920); *BP* 314,872 (1928)
- 16) A. Guyot, *Bull. Soc. Chim.* **47** 203 (1930); *USP* 2,636,902
- 17) W.S. Emerson, *Org. Reaction* Vol. IV 175
- 18) Ullmann, 5Bd. 682 (1954)
- 19) C.F. Winans, *Ind. Eng. Chem.* **32** 1215 (1940); *Czech. P* 98,263 (1959); *C.A.* **56** 12771 (1962)
- 20) 日特公, 昭 27-5022; *Czech. P* 101,478 (1961); *C.A.* **59** 2672
- 21) *USP* 2,429,876 (1947)
- 22) *J. Am. Chem. Soc.* **61** 3194 (1939)
- 23) *USP* 2,861,995 (1958); 日特公 昭 37-4539
- 24) *USP* 2,754,330 (1956)
- 25) BIOS Final Rep 1154
- 26) *USP* 2,200,734; 2,144,340; *BP* 535,187
- 27) *USP* 2,218,018
- 28) *USP* 2,453,089; 2,477,672; 2,462,388; 2,695,912; 2,570,794; 2,749,359
- 29) J.W. Reppe, *Acetylene Chemistry*
- 30) *Chem. Week.* **93** [15] 85~86 (1963)
- 11) B.W. Howk, *I. Am. Chem. Soc.* **76** 1899 (1954); A.F. Plate, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **89** 491

報 文 投 稿 募 集

本会では秀れた研究成果を広くより早く一般に発表致すよう微力ながら努力しております。つきましては会員各位でオリジナリティーのある研究論文をお纏めの方はこの際奮って本会へご投稿下さるようお願い致します。

ご投稿の際は下記事項にご留意下さい

○本会投稿規定は必らず一読して下さい

○主題、副題の、英文、ご芳名のローマ綴のほか所属機関の公称英文名、同所在地のローマ綴を記して下さい

○要旨(和文・出来れば英文も)は得られた知見だけを簡潔明瞭に記して下さい

なおその他詳細は事務局へご照会願います

以 上