

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10 - 72431

(43)公開日 平成10年(1998) 3月17日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|------------|--------|
| C07C321/28 | | 7419-4H | C07C321/28 | |
| B01J 21/18 | | | B01J 21/18 | Z |
| C07C319/14 | | 7419-4H | C07C319/14 | |
| // C07B 61/00 | 300 | | C07B 61/00 | 300 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平8 - 248777

(22)出願日 平成 8 年(1996) 8月30日

(71)出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1

(72)発明者 畑 啓之

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住
友精化株式会社別府工場内

(72)発明者 尾上 明

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住
友精化株式会社第 1 研究所内

(74)代理人 弁理士 市川 恒彦

(54)【発明の名称】チオアニソールの製造方法

(57)【要約】

【課題】 クロロベンゼンから 1 段階の製造工程でチオアニソールを製造する。

【解決手段】 チオアニソールの製造方法は、クロロベンゼンとメチルメルカプタンとを、気相状態において活性炭触媒上で反応させる工程を含んでいる。この製造方法においては、通常、反応温度を 3 5 0 ~ 5 5 0 に設定する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】クロロベンゼンとメチルメルカプタンとを、気相状態において活性炭触媒上で反応させる工程を含む、チオアニソールの製造方法。

【請求項 2】反応温度を 3 5 0 ~ 5 5 0 に設定する、請求項 1 に記載のチオアニソールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明が属する技術分野】本発明は、チオアニソールの製造方法、特に、クロロベンゼンを用いたチオアニソールの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】チオアニソールの一般的な工業的製造方法として、①チオフェノールをジメチル硫酸を用いてメチル化する方法、および②チオフェノールをメチルクロライドを用いてメチル化する方法が知られている。また、特公昭 5 4 - 3 8 5 5 号公報には、チオフェノールとメタノールとをアルミナなどの触媒上で反応させると、高収率でチオアニソールを製造することができる旨が記載されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】上述の製造方法では、いずれの場合もクロロベンゼンより製造されるチオフェノールを出発原料として用いているため、結果的にはクロロベンゼンから 2 段階の製造工程を経てチオアニソールが製造されることになる。したがって、これらの製造方法は、チオアニソールの工業的に有用な製造方法とはいえない。このため、クロロベンゼンから 1 段階の製造工程でチオアニソールを製造することができる方法が要望されているが、未だ実現されていない。

【 0 0 0 4 】本発明の目的は、クロロベンゼンから 1 段階の製造工程でチオアニソールを製造することができる方法を実現することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】クロロベンゼンと硫化水素とから主生成物としてチオフェノールを得、副生成物としてジフェニルスルフィドを得る方法が知られている（ドイツ特許第 4 9 7 5 7 0 号、米国特許第 2 4 9 0 2 5 7 号）。この方法では、反応系において、クロロベンゼンと硫化水素とからチオフェノールが生成する反応と、このようにして生成したチオフェノールとクロロベンゼンとがさらに反応してジフェニルスルフィドが生成する反応との 2 つの反応が共存しているものと考えられる。

【 0 0 0 6 】そこで、本発明者らは、硫化水素およびチオフェノールの両者がクロロベンゼンと反応性を有するのであれば、メチルメルカプタンもクロロベンゼンと反応性を有するのではないかと考え、メチルメルカプタンとクロロベンゼンとの反応を試みた。その結果、両者を活性炭触媒上で反応させたところ、意外にも反応が進行

することを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】すなわち、本発明に係るチオアニソールの製造方法は、クロロベンゼンとメチルメルカプタンとを、気相状態において活性炭触媒上で反応させる工程を含むものである。

【 0 0 0 8 】なお、この製造方法においては、通常、反応温度を 3 5 0 ~ 5 5 0 に設定する。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる活性炭触媒は、活性炭として従来から知られたものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ヤシガラ由来のものや石炭由来のものなどの種々のものである。

【 0 0 1 0 】このような活性炭の具体例としては、例えば、ツルミコール株式会社製の 5 G V、4 G V および G V A - S（いずれも商品名）、太平洋金属株式会社製の P G - 1 A、P G - 2 A および P G - 3 A（いずれも商品名）、クラレケミカル株式会社製のクラレコール G C（商品名）、武田薬品工業株式会社製の粒状白鷺 C x および粒状白鷺 C c（いずれも商品名）、日本カーボン株式会社製の J X C および J X N（いずれも商品名）、並びに大三工業株式会社製の B C G、B C W および A C W（いずれも商品名）などを挙げることができる。

【 0 0 1 1 】本発明の方法を実施する際には、通常、反応装置として、気化器、反応器および凝縮器を備えたものを用いる。気化器は、原料であるクロロベンゼンとメチルメルカプタンとを気化させて反応器に導くためのものであり、従来から用いられている種々のものを利用することができる。気化器においてクロロベンゼンとメチルメルカプタンとを気化させる際には、クロロベンゼンとメチルメルカプタンとをそれぞれ別々に気化させてもよいし、両者を混合して同時に気化させてもよい。前者の場合は、例えば気化器を 2 つ使い、各気化器でそれぞれ気化されたクロロベンゼンとメチルメルカプタンとを別個の経路で反応器に導き、そこで両者を混合するように構成することができる。なお、気化器で気化されたクロロベンゼンおよびメチルメルカプタンの蒸気温度は、反応器での反応温度にもよるが、通常、3 5 0 ~ 5 5 0 に設定するのが好ましい。

【 0 0 1 2 】反応器としては、上述の活性炭を充填することができるかつ気相反応を実施できるものであれば特に限定されることなく種々の形状・形態のものを利用することができるが、工業的には、円筒管（カラム）に上述の活性炭を充填した充填塔式のもの好ましく用いられる。

【 0 0 1 3 】反応器における反応方法としては、一般的には、気化器において気化されたクロロベンゼンとメチルメルカプタンとを垂直に起立させたカラムの上部からその内部に導き、カラムを外部から加熱しながら反応させる方式を採用するのが好ましい。この場合、反応ガスはカラムの下部より取り出すことができる。なお、この

ような反応方式を採用する際には、カラムを複数本用い、各カラムに気化器からの原料ガスを導くこともできる。このように構成すれば、複数本のカラムで同時に反応を進行させることができるので、より効率的に目的とするチオアニソールを製造することができる。

【 0 0 1 4 】 上述の反応器内では、カラムに充填された活性炭触媒上で気化器からのクロロベンゼンとメチルメルカプタンとが気相下において反応し、目的とするチオアニソールを含む反応ガスが生成する。

【 0 0 1 5 】 なお、反応方式は、好ましい反応効率を達成できるものであれば、上述の方式以外の方式が採用されてもよい。

【 0 0 1 6 】 上述の気化器から反応器に導いて反応させる原料のモル比は、メチルメルカプタン / クロロベンゼンのモル比が 1 ~ 5 0 になるよう設定するのが好ましい。モル比がこの範囲よりも小さい場合は、クロロベンゼンを基準とした収率が低下するおそれがある。逆に、モル比がこの範囲よりも大きい場合は、それに比例して空間 - 時間当たりの収量が増加しにくい。

【 0 0 1 7 】 反応器での反応温度は、使用する活性炭触媒の種類により若干異なるが、満足できる収率を得るために、通常、3 5 0 ~ 5 5 0 に設定するのが好ましい。反応温度が 3 5 0 未満の場合は、反応が進行しにくくなり、収率が低下するおそれがある。逆に、5 5 0 を超えると、副反応、具体的にはチオフェノールやジメチルスルフィドなどの副生成物が増加しやすくなる傾向がある。

【 0 0 1 8 】 なお、反応器内におけるガス空間速度は、原料のモル比や反応温度により若干異なるが、活性炭触媒上で良好な気相反応が進行し易いようにするため、通常、2 0 ~ 1 , 0 0 0 / 時間に設定するのが好ましい。

【 0 0 1 9 】 上述の凝縮器は、反応器からの反応ガスを冷却して凝縮・液化させて反応液を得るためのものであり、気相反応により得られた反応ガスを凝縮する際に従

来から用いられている種々のものを用いることができる。

【 0 0 2 0 】 凝縮器により得られた反応液には、通常、目的とするチオアニソールの他に、未反応のクロロベンゼンおよびメチルメルカプタン、並びに塩化水素などが含まれる。この反応液を蒸留してクロロベンゼン、メチルメルカプタンおよび塩化水素を取り除くと、目的とするチオアニソールを得ることができる。なお、蒸留により反応液から取り除かれたクロロベンゼンおよびメチルメルカプタンは、回収して再度反応に用いることができる。

【 0 0 2 1 】

【実施例】クロロベンゼンを 1 1 . 2 5 g / 時、メチルメルカプタンを 2 4 . 0 g / 時の割合でそれぞれ気化器に供給し、約 4 3 0 に加熱して気化させた。これにより得られたガス状原料混合物を 1 5 0 m l の活性炭触媒（クラレケミカル株式会社製の " クラレコール G C " ）が充填された反応器（内径 = 3 0 m m 、長さ = 4 0 0 m m の石英管）に 3 時間連続的に通じた。この際、反応器を電気炉内で加熱し、活性炭触媒の温度を 4 5 0 ± 1 0 に維持した。

【 0 0 2 2 】 反応器の出口からの反応ガスを凝縮器に導き、この反応ガスを 3 0 に冷却して反応液を得た。この反応液をガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、チオアニソールが 6 . 9 g （収率 = 1 9 % ）、クロロベンゼンが 2 5 . 9 g （回収率 = 7 7 % ）含まれていた。

【 0 0 2 3 】

【発明の効果】本発明に係るチオアニソールの製造方法によれば、クロロベンゼンを原料として用い、それから 1 段階の製造工程でチオアニソールを製造することができる。従って、本発明の方法は、工業的にチオアニソールを製造するための方法として特に有用である。