

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C07C321/28		C07C321/28	
B01J 21/04		B01J 21/04	X
C07C319/14		C07C319/14	
319/28		319/28	
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300
		審査請求	未請求 請求項の数 8 O L (全6頁)

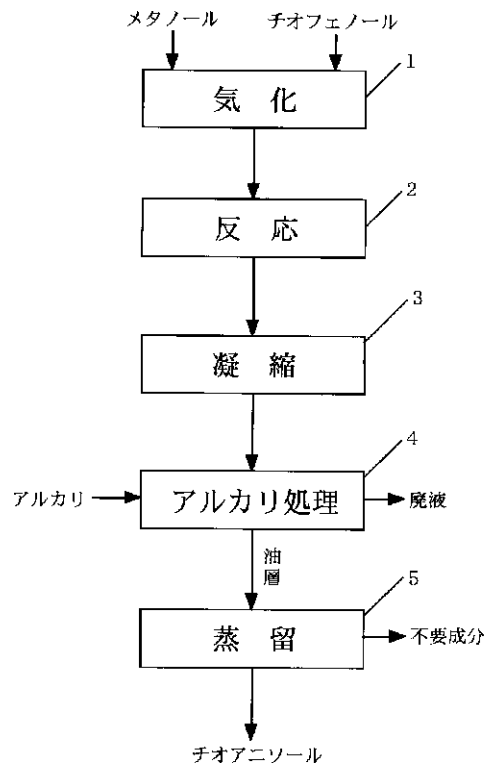
(21)出願番号	特願平9 - 138066	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(22)出願日	平成9年(1997)5月28日	(72)発明者	重田 裕基 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社別府工場内
		(72)発明者	尾上 直久 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社別府工場内
		(72)発明者	畑 啓之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社第1研究所内
		(74)代理人	弁理士 吉田 稔 (外1名)

(54)【発明の名称】チオアニソールの製造方法

(57)【要約】

【課題】 チオフェノールとメタノールからチオアニソールを気相反応により製造する方法において、より簡便なプロセスで高純度のチオアニソールを得る方法を提供する。

【解決手段】 本発明のチオアニソールの製造方法では、気化ユニット1にて気化させたチオフェノールとメタノールを反応器2にて触媒の存在下気相で反応させた後、反応生成物を凝縮器3にて凝縮させ、この凝縮器3から分離された油層に含まれる未反応のチオフェノールを、アルカリ処理ユニット4にてアルカリ金属水酸化物またはその水溶液にて処理して、アルカリ塩として除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チオフェノールとメタノールを触媒の存在下気相で反応させ、生成物よりチオアニソールを分離、回収するチオアニソールの製造方法において、未反応のチオフェノールをアルカリ処理により除去する工程を含むことを特徴とするチオアニソールの製造方法。

【請求項 2】 チオフェノールとチオアニソールを含む反応生成物をアルカリ処理して未反応のチオフェノールを除去後、油層を蒸留してチオアニソールを回収する請求項 1 に記載のチオアニソールの製造方法。

【請求項 3】 チオフェノールとチオアニソールを含む反応生成物を油層として分離し、未反応のチオフェノールをアルカリ処理により除去後、蒸留してチオアニソールを回収する請求項 1 に記載のチオアニソールの製造方法。

【請求項 4】 チオフェノールとチオアニソールを含む反応生成物を油層として分離し、蒸留後、未反応のチオフェノールを含む中留成分をアルカリ処理することにより未反応のチオフェノールを除去し、チオアニソールを回収する請求項 1 に記載のチオアニソールの製造方法。

【請求項 5】 前記アルカリ処理が、未反応のチオフェノールにアルカリ金属水酸化物又はその水溶液を添加し、チオフェノールのアルカリ金属塩を形成させる請求項 1 ~ 3 いずれか一つに記載のチオアニソールの製造方法。

【請求項 6】 アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである請求項 4 に記載のチオアニソールの製造方法。

【請求項 7】 アルカリ金属水酸化物を未反応のチオフェノールに対して、1 ~ 3 倍モル量添加する請求項 4 に記載のチオアニソールの製造方法。

【請求項 8】 チオフェノールとチオアニソールとを少なくとも含む混合物をアルカリ処理することによりチオフェノールを除去することを特徴とするチオアニソールの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、高純度のチオアニソール（メチルフェニルスルフィド）の製造方法に関する。さらに詳しくは、医薬、農薬、光重合開始剤などの原料として、また、除草剤、殺虫剤、各種の溶剤として広汎な用途を持つ極めて有用な化合物であるチオアニソールを高純度で得る方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、チオアニソールは、ジメチル硫酸、メチルハライド、メチルアミンなどのメチル化剤を用い、チオフェノールをメチル化することによって一般に製造されており、中でもジメチル硫酸を用いる反応は、他のメチル化剤を用いる場合よりも高い収率を与えるため好ましいとされている。しかしながら、これらの

反応はいずれも液相反応であり、反応生成物の分離に煩雑な工程を必要とし、また、分離された廃液、排水等の無害化処理が必要など環境面で問題となる。とくにジメチル硫酸を用いる方法は、このものが極めて強い刺激性を有するためにその取り扱いにおいても至って不便であり、工業的に有利な方法とは言えない。

【0003】本出願人は、チオアニソールを工業的实施に有利な気相反応により製造する方法として、チオフェノールとメタノールを、例えば活性アルミナのごとき吸着性触媒の存在下、高められた温度条件のもとで、気相で反応させると反応が著しく促進され、チオアニソールを高収率で生成できることを既に見出している（特公昭 54 - 3855 号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法においては生成物であるチオアニソールと未反応のチオフェノールを蒸留により分離しているが、チオアニソールとチオフェノールの沸点が近似しているため、高純度のチオアニソールを得るためには、高段数の精留蒸留塔を用い、しかも高い還流比で蒸留を行わなければならなかった。したがって、より簡便なプロセスで高純度のチオアニソールを得る方法が望まれていた。

【0005】そこで、本発明の課題は、チオフェノールとチオアニソールとを含む混合物からチオフェノールを容易に除去してチオアニソールを精製できる方法を提供することであり、とくにチオフェノールとメタノールからチオアニソールを気相反応により製造する方法において、より簡便なプロセスで高純度のチオアニソールを得る方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、反応生成液や蒸留中留分などに存在する未反応のチオフェノールをアルカリ処理により除去する工程を設けることにより、精留塔などの高度な精製装置を使用することなく高純度のチオアニソールが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、チオフェノールとメタノールを触媒の存在下気相で反応させ、生成物よりチオアニソールを分離、回収するチオアニソールの製造方法において、未反応のチオフェノールをアルカリ処理により除去する工程を含むことを特徴とする高純度チオアニソールの製造方法を提供する。

【0008】さらに、本発明は、チオフェノールとチオアニソールとを少なくとも含む混合物をアルカリ処理することによりチオフェノールを除去することを特徴とするチオアニソールの精製方法も提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を詳しく説明する。

【0010】本発明の方法を実施する際には、図 1 ~ 図

3に示すように、製造装置として、気化ユニット1、反応器2および凝縮器3を備えたものを用いる。なお、後述するように、図1と図2の構成は、アルカリ処理を行う対象が異なるだけで装置構成は同じであり、図2と図3の構成は、アルカリ処理を行う順序が異なるだけである。

【0011】気化ユニット1は、原料であるチオフェノールとメタノールとを気化させて反応器2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。気化ユニット1においてチオフェノールとメタノールとを気化させる際には、チオフェノールとメタノール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、気化ユニット1として例えば気化器を2つ用い、各気化器でそれぞれ気化されたチオフェノールとメタノールとを別個の経路で反応器2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、気化ユニット1で気化されたチオフェノールとメタノールの蒸気温度は、反応器2での反応温度にもよるが、通常、150～400に設定するのが好ましい。

【0012】反応器2としては、触媒を充填することができ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)に触媒を充填した充填塔式のものを用いるのが好ましい。

【0013】本発明による製造方法では、触媒の存在が重要であり、吸着性触媒の存在は反応の促進に極めて有効である。このような触媒の例としては、活性アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカゲル、活性白土などが挙げられる。好ましくは活性アルミナが用いられる。

【0014】反応器2における反応方法としては、垂直に反応器を起立させ、その上部又は下部から原料を導入する方法、あるいは反応器を水平とする方法などがあるが、一般的には、気化ユニット1において気化されたチオフェノールとメタノール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、反応熱を除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、各カラムに気化ユニット1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。

【0015】上述の反応器2内では、カラムに充填された触媒上で気化ユニット1からのチオフェノールとメタノール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。

【0016】なお、反応方法は、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。

【0017】上述の気化ユニット1から反応器2に導いて反応させる原料のモル比は、チオフェノール1モル当たりメタノール0.5～2.0倍モル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、チオフェノール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一時間当たりの収量が増加しにくい。

【0018】反応器2での反応温度は、使用する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、200～450に設定するのが好ましい。反応温度が200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、450を超えると、副反応、具体的にはジフェニ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。

【0019】なお、反応器2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、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、100～2000/時間に設定するのが好ましい。

【0020】上述の凝縮器3は、反応器2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。

【0021】凝縮器3により得られた反応液には、通常、生成物であるチオアニソールおよび水の他に、未反応のチオフェノールおよびメタノールなどが含まれる。反応液は比重差により直ちに水層と油層とに分離する。

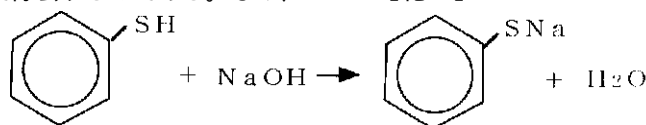
【0022】本発明は、生成物であるチオアニソールを含む上記油層に存在する未反応のチオフェノールをアルカリ処理により除去する工程を含むことを特徴とするが、このアルカリ処理工程は、図1に示すように、凝縮器3により得られた未分離の反応液に対して直ちに行ってもよいし(第1実施形態)、図2に示すように、凝縮器3から分離された上記油層に対して行ってもよいし(第2実施形態)、あるいは図3に示すように、上記油層に対して先ず蒸留処理を行い、得られた留分のうちの中留分に対して行ってもよい(第3実施形態)。

【0023】すなわち、図1に示す第1実施形態では、凝縮器3から得られた反応液を直ちにアルカリ処理ユニット4に導くとともに、同アルカリ処理ユニット4にアルカリ金属水酸化物を供給することにより、上記油層中に存在する未反応のチオフェノールとアルカリ金属水酸化物とを反応させて、チオフェノールをそのアルカリ金属塩として除去するのである。チオフェノールのアルカリ金属塩は水溶性であるため、上記反応液中に含まれる上記水層とともに容易に上記油層から分離除去できる。

【0024】また、図2に示す第2実施形態では、予め凝縮器3にて反応液を油層と水層とに分離し、凝縮器3から分離された油層をアルカリ処理ユニット4に導くと

5

ともに、同アルカリ処理ユニット 4 にアルカリ金属水酸化物を供給することにより、未反応のチオフェノールとアルカリ金属水酸化物とを反応させて、チオフェノールをそのアルカリ金属塩として除去するのである。なお、



【 0 0 2 6 】 上記アルカリ処理は、通常、前記油層にアルカリ金属水酸化物の水溶液を添加して行われるが、油層（未分離の反応液中の油層または分離後の油層）に固体状のアルカリ金属水酸化物を直接接触させてもよい。

【 0 0 2 7 】 本発明で用いられるアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。添加するアルカリ金属水酸化物の量は、理論的には不純物として含まれる未反応のチオフェノールと当モル量あればよいが、通常チオフェノールの 1 ~ 3 倍モル量添加される。アルカリ金属水酸化物を水溶液として添加する場合のアルカリ金属水酸化物の濃度は特に限定されないが、通常 1 ~ 7 0 重量%、好ましくは 1 0 ~ 3 0 重量%である。チオアニソールを含む油層に所定量のアルカリ金属水酸化物の水溶液を添加し、室温で 0 . 1 ~ 2 時間程度攪拌することによりチオフェノールの塩を形成させた後、分液により水層を除去することにより、油層に存在する未反応のチオフェノールをほぼ完全に除去することができる。

【 0 0 2 8 】 第 1 実施形態および第 2 実施形態におけるアルカリ処理ユニット 4 から得られた油層はチオフェノールをほとんど含まないため、引き続き簡単な蒸留塔 5 において蒸留処理することによって容易に 9 9 . 9 % 以上の高純度のチオアニソールを得ることができる。

【 0 0 2 9 】 一方、上記第 3 実施形態においては、凝縮器 3 から得られたチオアニソールを含む油層を先ず蒸留塔 5 に導き、従来と同様の手法により、主として水、メタノールを含む初留成分と、未反応のチオフェノールとチオアニソールを含む中留成分と、チオアニソールを含む製品留分とに分け、得られた中留成分に対してアルカリ処理ユニット 4 にて上記第 2 実施形態と同様のアルカリ処理を施して、チオフェノールを除去し高純度のチオアニソールを効率よく回収するのである。回収されたチオアニソールは製品留分に合わせてもよいし、凝縮器 3 から得られたチオアニソールを含む油層に戻し、再度回収プロセスに供することもできる。また、反応のスタート時や停止時、触媒の劣化時などに生成するチオフェノールを多く含む反応液からも、本発明の方法を適用することにより、容易にチオフェノールが除去されるためチオアニソールを効率よく回収することができるので、チオフェノールを基準とした総合収率が非常に高くなる。

【 0 0 3 0 】

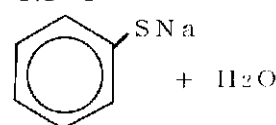
【実施例】 以下、本発明の実施例を比較例とともに説明

6

チオフェノールとアルカリ金属水酸化物との反応を示すと、下式のとおりである。

【 0 0 2 5 】

【化 1】



するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、説明の便宜上、比較例を先に説明した上で本発明の実施例を説明することにする。

【 0 0 3 1 】

【比較例 1】メタノール 2 4 . 2 重量%とチオフェノール 7 5 . 8 重量%とからなる混合物を毎時 1 4 5 g の割合で気化器に供給し、約 2 8 0 のガス状混合物を得た。

【 0 0 3 2 】 このガス状混合物を、活性アルミナが 1 5 0 m l 充填され、かつ熱媒により約 3 0 0 に維持された反応器に通じ、1 6 . 5 時間反応を行った。

【 0 0 3 3 】 反応器からの反応ガスを凝縮器で約 3 0 に冷却凝縮させ、油層 2 0 5 8 g と水層 5 2 1 g とからなる反応混合物を得た。

【 0 0 3 4 】 得られた油層は、チオアニソール 9 4 . 9 重量%、チオフェノール 2 . 5 重量%、メタノール 1 . 5 重量%、その他 1 . 1 重量%の混合物であり、水層は少量のジメチルエーテルとメタノールを含むものであった。

【 0 0 3 5 】 上記油層 6 5 6 g をガラス製の蒸留装置を用い、圧力 1 0 t o r r (約 1 , 3 3 0 P a)、還流比 1 で蒸留し、仕込み液の約 5 重量%を初留成分、約 3 0 重量%を中留成分として除くことにより、純度 9 9 % 以上のチオアニソール 4 0 4 . 4 g を得た。

【 0 0 3 6 】

【実施例 1】比較例 1 において凝縮器で得られた油層 2 0 5 8 g と水層 5 2 1 g とからなる反応混合物の一部 9 0 2 g を用いて、これに水酸化ナトリウムの添加量が油層中のチオフェノールの約 2 倍モルとなるよう 1 0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 1 4 0 g を添加し、約 1 0 分間攪拌した後、油層と水層とに分液した。油層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、チオフェノールの含量は 0 . 1 重量%以下であった。

【 0 0 3 7 】 得られた油層 7 0 0 g を、比較例 1 と同様の蒸留装置を用い、圧力 1 0 t o r r (約 1 , 3 3 0 P a) で単蒸留し、仕込み液の約 5 重量%を初留分として除くことにより、純度 9 9 % 以上のチオアニソールを含む留分 6 6 5 g を得た。

【 0 0 3 8 】

【実施例 2】比較例 1 において得られた油層 7 4 6 g を用いて、これに水酸化ナトリウムの添加量が油層中のチオフェノールの約 2 倍モルとなるよう 1 0 重量%の水酸

化ナトリウム水溶液 1 4 9 g を添加し、約 1 0 分間攪拌した後、油層と水層とに分液した。油層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、チオフェノールの含量は 0 . 1 重量%以下であった。

【 0 0 3 9 】 得られた油層 7 2 3 g を、比較例 1 と同様の蒸留装置を用い、圧力 1 0 t o r r (約 1 , 3 3 0 P a) で単蒸留し、仕込み液の約 5 重量%を初留分として除くことにより、純度 9 9 % 以上のチオアニソールを含む留分 6 8 7 g を得た。

【 0 0 4 0 】

【実施例 3】 比較例 1 の蒸留において得られた中留成分 1 9 7 g に、1 0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 1 0 0 g を添加し、約 1 0 分間攪拌した後、油層と水層とに分液した。油層 1 8 3 g 中のチオアニソールの濃度は 9 8 % 以上であった。

【 0 0 4 1 】

【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、反応液に存在する未反応のチオフェノールが

アルカリ処理により容易に除去されるので、簡便なプロセスで高純度のチオアニソールを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のチオアニソールの製造方法を実施するために用いる装置の第 1 実施形態を示す概略構成図である。

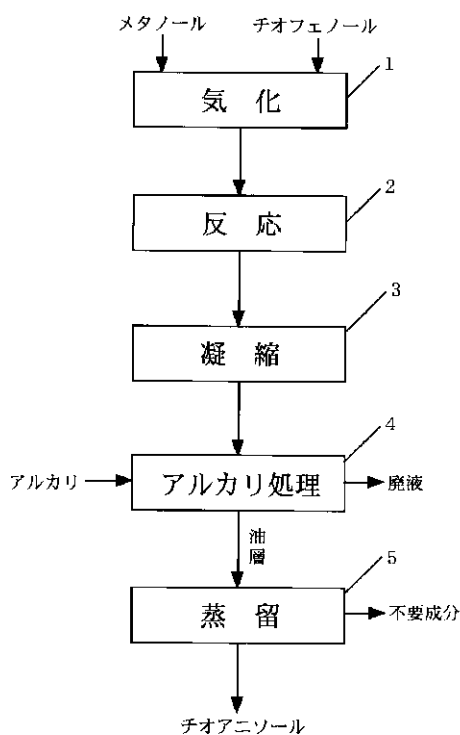
【図 2】 本発明のチオアニソールの製造方法を実施するために用いる装置の第 2 実施形態を示す概略構成図である。

10 【図 3】 本発明のチオアニソールの製造方法を実施するために用いる装置の第 3 実施形態を示す概略構成図である。

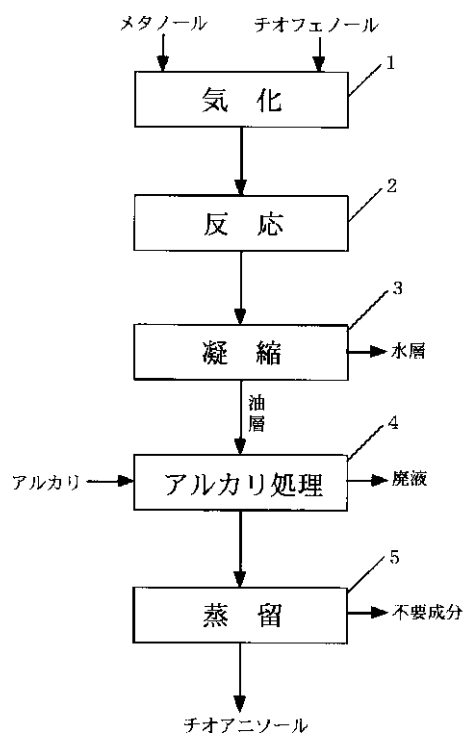
【符合の説明】

- 1 気化ユニット
- 2 反応器
- 3 凝縮器
- 4 アルカリ処理ユニット
- 5 蒸留塔

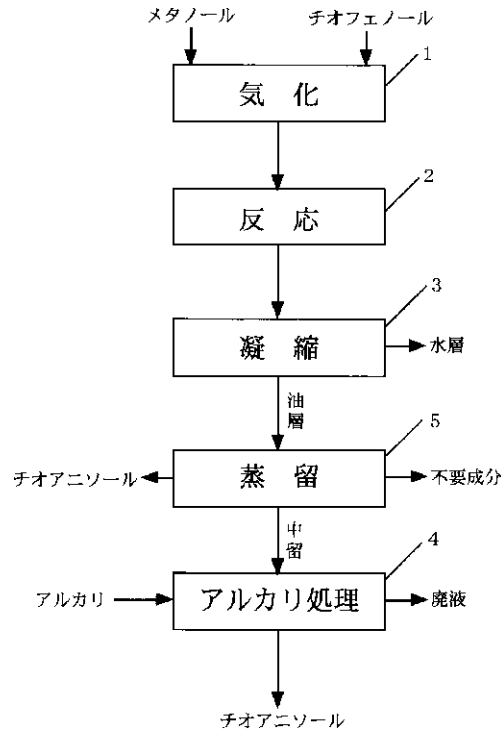
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 6 月 5 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 5】 前記アルカリ処理が、未反応のチオフェノールにアルカリ金属水酸化物又はその水溶液を添加し、チオフェノールのアルカリ金属塩を形成させる請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載のチオアニソールの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 6

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 6】 アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである請求項 5 に記載のチオアニソールの製造方法。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 7】 アルカリ金属水酸化物を未反応のチオフェノールに対して、1 ~ 3 倍モル量添加する請求項 5 に記載のチオアニソールの製造方法。