

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C07C321/28		C07C321/28	
B01J 21/04		B01J 21/04	Z
21/08		21/08	Z
21/12		21/12	Z
C07C319/14		C07C319/14	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9 - 161420	(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)6月18日	(72)発明者	田井 慎一 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
		(72)発明者	高島 卓也 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
		(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 吉田 稔 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】チオアニソールの製造法

(57) 【要約】

【課題】 チオフェノールとメタノールとの気相下での触媒反応において触媒の劣化を極力抑え、かつイナート・ガスの生成も抑えるチオアニソールの製造法を提供する。

【解決手段】 チオフェノールとメタノールとを触媒の存在下気相で反応させ、チオアニソールを製造する方法において、触媒を触媒活性を有しない物質で希釈した。好ましくは、上記触媒としては、活性アルミナ、シリカ - アルミナおよびシリカゲルからなる群より選択し、触媒活性を有しない物質としては、 - アルミナ、ガラスおよび磁器からなる群より選択するとともに、触媒層全体のうちの原料入り口から60%以内の部分の触媒層を触媒活性を有しない物質で15~80%に希釈した。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チオフェノールとメタノールとを触媒の存在下気相で反応させ、チオアニソールを製造する方法において、触媒を触媒活性を有しない物質で希釈することを特徴とするチオアニソールの製造法。

【請求項 2】 前記触媒は、活性アルミナ、シリカ - アルミナおよびシリカゲルからなる群より選択される請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 3】 触媒活性を有しない物質は、 - アルミナ、ガラスおよび磁器からなる群より選択される請求項 1 または 2 に記載の製造法。

【請求項 4】 触媒を触媒活性を有しない物質で 1 5 ~ 8 0 % に希釈する請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 つに記載の製造法。

【請求項 5】 触媒層全体のうちの原料入り口から 6 0 % 以内の部分の触媒層を希釈する請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 つに記載の製造法。

【請求項 6】 反応温度が 2 0 0 ~ 4 0 0 である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載の製造法。

【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（メチルフェニルスルフィド）の製造法に関する。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範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工業的に有利に製造する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】本出願人は、チオアニソールを工業的実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とを、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している（特公昭 5 4 - 3 8 5 5 5 号公報）。

【 0 0 0 3 】

【本発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記の方法においては、チオフェノールとメタノールとの反応が発熱反応（チオフェノール 1 モルあたり約 1 4 k c a l の発熱）であり、反応が激しく進む部分においては局部的に温度が上昇するため、触媒が黒変し、触媒活性の低下を引き起こす結果、触媒寿命の短縮、触媒費用の増加をもたらす。また、局部的に温度が上昇した場合、反応原料として過剰に用いたメタノールの一部が触媒上で熱分解し、一酸化炭素、水素、メタン等の凝縮しにくいガス（以下「イナート・ガス」という）が生成するという問題がある。イナート・ガスの生成は、これらのガスが可燃性であり、空気と混じると爆発混合物を作るためその処理方法に工夫を要し、工業上好ましいことではない。したがって、触媒寿命を伸ばし、イナートガスを

生成することなくチオアニソールを得る方法が望まれていた。

【 0 0 0 4 】そこで、本発明の課題は、チオフェノールとメタノールとの気相下での触媒反応において触媒の劣化を極力抑え、かつイナート・ガスの生成も抑えるチオアニソールの製造法を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【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、以下の知見を得た。

【 0 0 0 6 】すなわち、チオアニソールは、活性アルミナなどの触媒を充填した反応器に加熱気化したチオフェノールとメタノールとの混合蒸気を通気し、2 0 0 ~ 4 0 0 で反応させることにより得られる。この反応は通常、反応器内の触媒層の原料入り口部分から始まるが、発熱反応であるため触媒層の入り口からの距離が進むにつれて反応温度が上昇し、その温度上昇により相乗的に反応速度がさらに速まることになる。次いで、反応が進み原料のチオフェノールとメタノールとが消費されて少なくなると、反応速度が低下するので、もはや大きな発熱はなく触媒層の温度は順次低下してくることになる。このため、反応が激しく進む部分においては反応器内の触媒層の一部が局部的に高温となるホットスポットが発生し、このホットスポットにおいては 4 0 0 を超える温度に達する。反応温度が 4 0 0 を超えるとメタノールの触媒上での熱分解に由来する一酸化炭素、水素、メタン等のイナート・ガスの発生が激しくなる。さらに、反応温度が 4 5 0 を超えると、副反応が起こりやすく、例えば、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り、それが触媒毒となって触媒の劣化が進みやすいことが見い出された。

【 0 0 0 7 】以上の知見に基づいて、本発明者らは、触媒に触媒活性を有しない物質を混合することにより単位体積あたりの触媒量を減らす（以下、これを「触媒の希釈」という）ことにより、反応の急速な進行を抑え、ホットスポットの温度上昇を防ぎ、その結果、触媒の劣化が少なく、イナート・ガスの生成も抑えられ、しかも、チオアニソールの生成率の低下を殆ど伴わないことを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 8 】すなわち、本発明は、チオフェノールとメタノールとを触媒の存在下気相で反応させ、チオアニソールを製造する方法において、触媒を触媒活性を有しない物質で希釈することを特徴とするチオアニソールの製造法を提供する。

【 0 0 0 9 】

【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。

【 0 0 1 0 】本発明の方法を実施する際には、図 1 に示すように、製造装置として、気化ユニット 1、反応器 2、凝縮器 3 および蒸留塔 4 を備えたものを用いる。

【 0 0 1 1 】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用いることができる。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。

【 0 0 1 2 】反応器 2 としては、触媒を充填することができかつ気化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。

【 0 0 1 3 】本発明の製造法で使用される触媒としては、活性アルミナ、シリカ - アルミナ、およびシリカゲルなどが挙げられ、これらの物質からなる群より 1 または複数種の物質を選択することが好ましく、より好ましくは、活性アルミナが単独で用いられる。

【 0 0 1 4 】本発明で用いられる触媒活性を有さない物質（以下「希釈材」という）としては、上記反応に触媒活性を示さないものであれば特に限定されず、例えば、

- アルミナ、ガラス、磁器、金属等が挙げられ、これらの物質からなる群より 1 または複数種の物質を選択することが好ましく、より好ましくは - アルミナ、ガラス、磁器が用いられる。その形状としては、球状、棒状、円筒状、ドーナツ状、板状等種々の形状のものが使用可能であり、その大きさも限定されるものではない。

【 0 0 1 5 】触媒の希釈方法としては種々の方法が考えられるが、具体的には、前記の触媒活性を示さない希釈材を用いて、触媒全体を均一に希釈しても良いし、局部的に温度上昇する部分を想定してその部分を重点的に希釈しても良い。工業的に有利な希釈方法としては、反応速度論の見地から反応速度が速く発熱が激しい反応器 2 内の触媒層の上流側を希釈し、反応速度が低下した下流側は希釈しないで反応を完結させる方法が挙げられる。即ち、触媒層全体のうちの原料入り口から 6 0 % 以内の部分、好ましくは 5 0 % 以内の部分の触媒層を希釈するのが好ましい。前述したように、いわゆるホットスポットは反応器 2 の上流側に発生するため、このホットスポットに存在する触媒層のみを希釈すれば、全体としての触媒効率が損なわれることなく反応を進行させることができる。また、ホットスポットが発生する触媒層のみを希釈することにより、反応器 2 の容積の増加、すなわち反応器 2 の大型化を最小限に抑制することができる。

【 0 0 1 6 】触媒の希釈割合とは、触媒体積（みかけ体積）を触媒と希釈材との合計体積で除したものをいい、通常その値は 1 5 ~ 8 0 %、好ましくは 2 0 ~ 7 0 % である。触媒の希釈割合が 8 0 % より大きいと希釈の効果

が認められず、1 5 % より小さいと触媒層の単位体積あたりの触媒効率が低下し好ましくないからである。

【 0 0 1 7 】反応方法としては、垂直に反応器 2 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 2 を水平とする方法などがあるが、一般的には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、反応熱を除去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 8 】なお、反応方法は、好ましい反応収率を達成できるものであれば、前述の方式以外の方式が採用されてもよい。

【 0 0 1 9 】触媒に通気する原料のモル比は、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、好ましくは 1 . 0 5 ~ 1 . 5 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小さい場合は、チオフェノールを基準としたチオアニソールの収率が低下し、モル比がこの範囲より大きいとそれに比例して空間一時間当たりの収率が増加しにくく、未反応のメタノールが増えるとともにイナート・ガスの発生量も増加するからである。

【 0 0 2 0 】反応温度は、使用する触媒の種類により若干異なるが、例えば、活性アルミナを用いた場合には、約 2 0 0 ~ 4 0 0 に設定するのが好ましい。反応温度が 2 0 0 未満の場合は、反応が進行しにくくなり、収率が低下する恐れがある。また、反応速度が遅いので大きな反応器が必要になる。逆に、4 0 0 を超えると、副反応、すなわち前述の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。

【 0 0 2 1 】反応器 2 内に於けるガスの空間速度は、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やすいようにするため、通常、1 0 0 ~ 2 0 0 0 / 時間に設定するのが好ましい。

【 0 0 2 2 】反応後は、反応生成物を凝縮器 3 などによって 5 0 以下に冷却し、得られた油層を蒸留塔 4 などで蒸留することにより、容易に高純度のチオアニソールを得ることができる。

【 0 0 2 3 】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに説明するが、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 2 4 】

【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 2 5 】このガス状混合物を、触媒として活性アルミナ（水澤化学工業製ネオビード C）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、2 0 0 0 時間の連続反応を行った。ホットスポットの温度は 4 1 0 でその位置（カラムの入り口からの距離 / カラムの全長）は反応初期には 0 . 1 0 であり、反応終了時は 0 . 2 6 であった。

【 0 0 2 6 】反応器からの反応ガスを凝縮器で約 3 0 に冷却・凝縮させ反応液を得た。この反応液をガスクロマトグラフィーで分析して原料チオフェノールを基準としたチオアニソールの生成率を求めた。反応開始時のチオアニソールの生成率は 9 9 . 5 % であったが 2 0 0 0 時間後の生成率は 9 4 . 7 % へと低下した。イナート・ガスの発生量は反応初期には 2 9 0 m l / 時間であり、反応終了時には 3 8 0 m l / 時間に増加した。

【 0 0 2 7 】

【実施例 1】比較例 1 において、活性アルミナ 1 5 0 m l の内、原料入り口側部分の 7 5 m l について活性アルミナ 3 7 . 5 m l にボール状の - アルミナ（岩尾磁器工業製）3 7 . 5 m l を混合して 5 0 % に希釈した触媒を充填した反応器を用いた以外は比較例 1 と同様に 2 0 0 0 時間の反応を行った。

【 0 0 2 8 】ホットスポットの温度は 3 7 0 でその位置（カラムの入り口からの距離 / カラムの全長比）は反応初期には 0 . 1 0 であり、反応終了時も 0 . 1 3 とほとんど移動はなかった。

【 0 0 2 9 】反応器からの反応ガスを凝縮器で約 3 0 に冷却・凝縮させ反応液を得た。この反応液をガスクロマトグラフィーで分析して原料チオフェノールを基準としたチオアニソールの生成率を求めた。反応開始時のチオアニソールの生成率は 9 9 . 3 % と比較例 1 と大差なく、反応終了時においてもチオアニソールの生成率は 9 9 . 3 % と、触媒活性の低下が認められなかった。また、イナート・ガスの発生量は反応初期の 9 0 m l / 時間に対し、反応終了時には 8 0 m l / 時間と大差なく、比較例 1 に対してその発生量は大きく低減されていた。

【 0 0 3 0 】

【実施例 2】比較例 1 において、活性アルミナ 1 5 0 m l の内、原料入り口側部分の 4 0 m l について活性アルミナ 1 4 m l にガラス・ビーズ 2 6 m l を混合して 3 5 % に希釈した触媒を充填した反応器を用いた以外は比較

例 1 と同様に反応を行った。

【 0 0 3 1 】ホットスポットの温度は 3 5 0 でその位置は反応初期には 0 . 1 2 であり、反応終了時も 0 . 1 3 とほとんど移動はなかった。

【 0 0 3 2 】反応開始時のチオアニソールの生成率は 9 9 . 2 % と比較例 1 と大差なく、反応終了時においてもチオアニソールの生成率は 9 9 . 1 % と、触媒活性の低下が認められなかった。また、イナート・ガスの発生量は反応初期の 5 0 m l / 時間に対し、反応終了時には 6 0 m l / 時間と大差なく、比較例 1 に対してその発生量は大きく低減されていた。

【 0 0 3 3 】

【実施例 3】比較例 1 において、活性アルミナ 1 5 0 m l の内、原料入り口側部分の 7 5 m l について活性アルミナ 1 5 m l に磁性ラシヒ・リング 6 0 m l を混合して 2 0 % に希釈した触媒を充填した反応器を用いた以外は比較例 1 と同様に反応を行った。

【 0 0 3 4 】ホットスポットの温度は 3 3 5 でその位置は反応初期には 0 . 3 3 であり、反応終了時も 0 . 3 5 とほとんど移動はなかった。

【 0 0 3 5 】反応開始時のチオアニソールの生成率は 9 9 . 2 % と比較例 1 と大差なく、反応終了時においてもチオアニソールの生成率は 9 9 . 2 % と、触媒活性の低下が認められなかった。また、イナート・ガスの発生量は反応初期の 3 0 m l / 時間に対し、反応終了時も 3 0 m l / 時間と変化なく、比較例 1 に対してその発生量は大きく低減されていた。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】本発明に係るチオアニソールの製造法によれば、触媒を触媒活性を有しない化合物で希釈することにより、反応の急速な進行を抑え、ホットスポットの温度上昇を防ぐ結果、触媒活性を長く保持でき、かつ、メタノールの分解に由来するイナート・ガスの発生量を減少できるので、工業的に好ましいチオアニソールの製造方法を提供することができる。

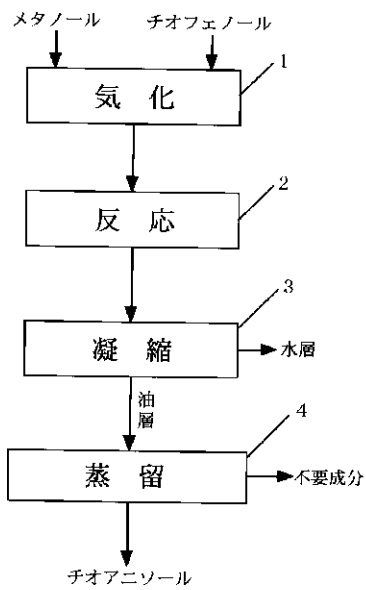
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のチオアニソールの製造法を実施するために用いられる装置の一例を表す概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 気化ユニット
- 2 反応器
- 3 凝縮器
- 4 蒸留塔

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

// C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

F I

C 0 7 B 61/00

3 0 0

(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