

(11) 特許出願公開番号

特開2007-238552

(P2007-238552A)

(43) 公開日 平成19年9月20日(2007.9.20)

(51) Int.Cl.

C O 7 C 319/20 (2006.01)

C O 7 C 323/52 (2006.01)

C O 7 B 61/00 (2006.01)

F I

C O 7 C 319/20

C O 7 C 323/52

C O 7 B 61/00 300

テーマコード (参考)

4H006

4H039

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2006-66342 (P2006-66342)

(22) 出願日 平成18年3月10日 (2006. 3. 10)

(71) 出願人 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100087701

弁理士 稲岡 耕作

(74) 代理人 100103517

弁理士 岡本 寛之

(74) 代理人 100101328

弁理士 川崎 実夫

(72) 発明者 木下 正博

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
株式会社内

(72) 癸明者 当麻 正明

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内

[最終頁に続く](#)

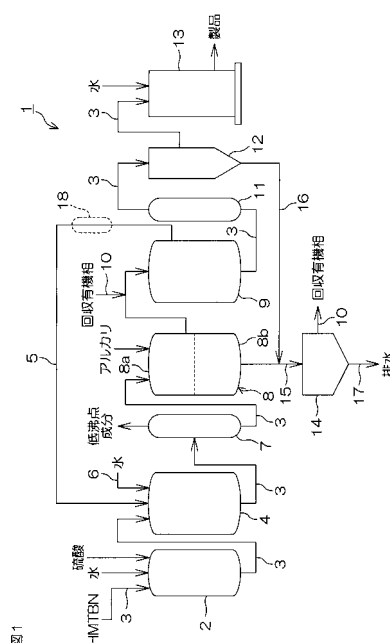
(54) 【発明の名称】 2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸の製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】生成工程において得られた反応液から、操作性よく、効率的に2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸を精製することができながら、製造に供する水を効率的に用いて、製造コストの低減を図ることができる、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸の製造方法、および、その製造装置を提供すること。

【解決手段】2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルを、水和槽2にて水和し、加水分解槽4にて加水分解後、反応液中の低沸点成分を蒸留塔7にて除去し、その後、中和・分液槽8にて、中和して、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む有機相と、水を含む水相とに相分離させ、相分離した有機相を、水相から分離し、濃縮槽9にて濃縮する。濃縮槽9にて有機相から留去された水は、還流ライン5を介して加水分解槽4に供給される。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドに、水および酸を加えて 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を生成させる生成工程と、

前記生成工程において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液に、アルカリを加えて中和することにより、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む有機相と、水を含む水相とに相分離させ、相分離した有機相を、水相から分離する分液工程と、

前記分液工程において分離された有機相から、前記有機相中に残存する水を除去して、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を濃縮する濃縮工程とを備え、 10

前記濃縮工程において除去された水を、前記生成工程において、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドに加えることを特徴とする、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法。

【請求項 2】

前記濃縮工程において除去された水を、前記生成工程において、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドに加える以前に、前記水中の低沸点成分を除去することを特徴とする、請求項 1 に記載の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法。

【請求項 3】

前記生成工程と前記分液工程との間に、前記生成工程において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液中の低沸点成分を除去する低沸点成分除去工程をさらに備えていることを特徴とする、請求項 2 に記載の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法。 20

【請求項 4】

前記生成工程は、

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルを、酸触媒下、水と反応させて、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを生成させる水和工程と、

前記水和工程において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを含む反応液に、水を加えて 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を生成させる加水分解工程とを備え、 30

前記濃縮工程において除去された水を、前記加水分解工程において、前記反応液に加えることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法。

【請求項 5】

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルを、酸触媒下、水と反応させて、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを生成させる水和槽と、

前記水和槽において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを含む反応液に、水を加えて 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を生成させる加水分解槽と、

前記加水分解槽において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液に、アルカリを加えて中和することにより、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む有機相と、水を含む水相とに相分離させ、相分離した有機相を、水相から分離する分液手段と、 40

前記分液手段において分離された有機相から、前記有機相中に残存する水を除去して、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を濃縮する濃縮手段と、

前記濃縮手段において除去された水を、前記加水分解槽に供給するための水供給手段とを備えていることを特徴とする、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造装置。

【請求項 6】

前記加水分解槽において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液中の低沸点成分を除去する低沸点成分除去手段をさらに備えていることを特徴とする、 50

請求項 5 に記載の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法、および、その製造方法により 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を製造するための、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

飼料添加物などとして有用である 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸は、硫酸などの酸存在下、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを加水分解反応させることにより生成することが知られている。

このような 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法として、例えば、以下の (A) ~ (E) の工程を含む方法が提案されている (例えば、特許文献 1 参照。)。

【0003】

この方法によれば、加水分解して得られる反応液から、有機溶媒を用いることなく、操作性良く、効率的に 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を取り出すことができる。

(A) : 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを硫酸存在下に加水分解反応させ、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液を得る工程、(B) : (A) で得られた反応液と塩基性アルカリ金属化合物とを混合する工程、(C) : (B) で得られた混合液を 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む油層と水層とに分離する工程、(D) : (C) で得られた油層を濃縮する工程、(E) : (D) で得られた濃縮液から不溶物を除去する工程。

【特許文献 1】特開 2001 - 226344 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかるに、特許文献 1 に記載の製造方法では、工程 (D) において、(C) で得られた油層を濃縮しているが、この濃縮により留去される水分は、廃棄される。

しかし、留去される水分には、ジメチルスルフィドなどの悪臭成分や蟻酸などの腐食成分が、副生成物として含まれている。そのため、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を工業的に製造する場合には、環境上の観点から、留去される水分をそのまま廃棄することはできず、適切な処理が必要となる。そのような処理としては、焼却処理などが例示されるが、工業的に製造する場合には、廃棄量が多くなり、処理コストが過大となる。

【0005】

本発明の目的は、生成工程において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液から、操作性よく、効率的に 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を精製することができながら、製造に供する水を効率的に用いて、製造コストの低減を図ることができる、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法、および、その製造方法により 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を製造するための、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、本発明の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法は、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドに、水および酸を加えて 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を生成させる生成工程と、前記生成工程において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液に、アルカリを加えて中和することにより、2 - ヒドロキ

10

20

30

40

50

シ - 4 - メチルチオブタン酸を含む有機相と、水を含む水相とに相分離させ、相分離した有機相を、水相から分離する分液工程と、前記分液工程において分離された有機相から、前記有機相中に残存する水を除去して、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を濃縮する濃縮工程とを備え、前記濃縮工程において除去された水を、前記生成工程において、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドに加えることを特徴としている。

【0007】

本発明の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法によれば、濃縮工程において除去された水を、そのまま廃棄することなく、生成工程において 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドに加えるので、除去された水を廃棄するために必要な処理を不要とすることができる。そのため、生成工程において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液から、操作性よく、効率的に 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を精製することができる。製造に供する水を効率的に用いて、製造コストの低減を図ることができる。

10

【0008】

また、本発明の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法では、前記濃縮工程において除去された水を、前記生成工程において、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドに加える以前に、前記水中の低沸点成分を除去することが好適であり、そのため、前記生成工程と前記分液工程との間に、前記生成工程において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液中の低沸点成分を除去する低沸点成分除去工程をさらに備えていることが好適である。

20

【0009】

除去された水を生成工程において 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドに加える以前、効率的には、生成工程と分液工程との間の低沸点成分除去工程において、生成工程において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液中の低沸点成分を除去することにより、反応液に加える水中の低沸点成分を除去すれば、水のリサイクルにより系中に蓄積される副生成物の低減を図ることができる。そのため、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を効率的に製造することができる。

30

【0010】

また、本発明の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造方法では、前記生成工程は、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルを、酸触媒下、水と反応させて、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを生成させる水和工程と、前記水和工程において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを含む反応液に、水を加えて 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を生成させる加水分解工程とを備え、前記濃縮工程において除去された水を、前記加水分解工程において、前記反応液に加えることが好適である。

【0011】

生成工程を、水和工程と加水分解工程とに分ければ、各工程では、水和または加水分解をそれぞれの最適条件で実施できるため、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を効率よく生成させることができる。

40

また、本発明の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造装置は、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルを、酸触媒下、水と反応させて、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを生成させる水和槽と、前記水和槽において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドを含む反応液に、水を加えて 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を生成させる加水分解槽と、前記加水分解槽において得られた 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む反応液に、アルカリを加えて中和することにより、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を含む有機相と、水を含む水相とに相分離

50

させ、相分離した有機相を、水相から分離する分液手段と、前記分液手段において分離された有機相から、前記有機相中に残存する水を除去して、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸を濃縮する濃縮手段と、前記濃縮手段において除去された水を、前記加水分解槽に供給するための水供給手段とを備えていることを特徴としている。

【0012】

本発明の2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸の製造装置によれば、濃縮手段において除去された水を、そのまま廃棄することなく、水供給手段により加水分解槽に供給して、加水分解槽の反応液に加えることができる。そのため、除去された水を廃棄するために必要な処理を不要とすることができる。そのため、反応液から、操作性よく、効率的に2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸を精製することができながら、製造に供する水を効率的に用いて、製造コストの低減を図ることができる。

10

【0013】

また、本発明の2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸の製造装置では、前記加水分解槽において得られた2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸を含む反応液中の低沸点成分を除去する低沸点成分除去手段をさらに備えていることが好適である。

低沸点成分除去手段によって、加水分解槽において得られた2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸を含む反応液中の低沸点成分を除去すれば、水のリサイクルにより系中に蓄積される副生成物の低減を図ることができる。そのため、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸を効率的に製造することができる。

【発明の効果】

20

【0014】

本発明の2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸の製造方法および製造装置によれば、除去された水を廃棄するために必要な処理を不要とすることができる。そのため、反応液から、操作性よく、効率的に2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸を精製することができながら、製造に供する水を効率的に用いて、製造コストの低減を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

図1は、本発明の2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸の製造装置の一実施形態を示す概略装置構成図である。以下、図1を参照しつつ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸の製造方法について、その製造装置1とともに説明する。

30

この方法では、まず、水和槽2に、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリル（以下、HMTBNと省略する。）、水および硫酸を供給して、HMTBNを水和反応させることにより、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンアミドを生成させる（水和工程）。

【0016】

水和槽2に供給されるHMTBNは、例えば、アクロレインとメチルメルカプタンとを反応させて、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを得て、これとシアン化水素とを反応させることにより、工業的に製造される。

水和槽2は、上記した水和反応ができればよく、公知の反応槽などから構成される。

40

そして、水和槽2では、HMTBN、水および硫酸が混合される。また、水和槽2では、HMTBN 100重量部に対して、水が、例えば、20～70重量部、好ましくは、25～50重量部の割合となり、硫酸が、例えば、上記混合物1モルに対して、硫酸全量として、例えば、0.5～1モル、好ましくは0.6～0.8モルの割合となるように、HMTBN、水および硫酸が供給される。

【0017】

なお、水和槽2では、水は、予めHMTBNおよび/または硫酸と混合された状態で、すなわち、HMTBN水溶液および/または硫酸水溶液として、水和槽2に供給することができる。好ましくは、硫酸水溶液として水和槽2に供給する。

そして、水和槽2では、硫酸の存在下、HMTBNが水と水和反応して、2-ヒドロキ

50

シ - 4 - メチルチオブタンアミド (以下、HMTBAAと省略する。) が生成する。水和反応は、例えば、40 ~ 70 、1 ~ 3 時間の範囲で実施され、反応後熟成される。

【0018】

この方法では、次いで、加水分解槽4に、水和槽2において得られたHMTBAAを含む反応液を供給し、加水分解槽4において、その反応液に水を加えることにより、HMTBAAを加水分解して、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸 (以下、HMTBAと省略する。) を生成させる (加水分解工程)。

加水分解槽4は、水和槽2と接続ライン3を介して接続されており、公知の反応槽などから構成される。そして、水和槽2において得られたHMTBAAを含む反応液は、水和槽2から接続ライン3を介して加水分解槽4に供給される。

10

【0019】

加水分解槽4では、上記反応液が供給され、上記反応液中の硫酸水溶液100重量部に対して、水が、例えば、100 ~ 200重量部の割合で供給される。

この水は、後述する還流ライン5のみから供給されるか、あるいは、還流ライン5から供給されるとともに、別途接続された給水ライン6から供給される。

そして、加水分解槽4では、HMTBAAが、水および硫酸と加水分解反応して、HMTBAが生成するとともに、重硫酸アンモニウム (NH_4HSO_4) および硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) が副生する。加水分解反応は、例えば、水を仕込んだ後、昇温して、90 ~ 130 、2 ~ 6 時間の範囲で実施される。

【0020】

20

この方法では、その後、低沸点成分除去手段としての蒸留塔7に、加水分解槽4において得られたHMTBAを含む反応液を供給し、蒸留塔7において、その反応液を蒸留することにより、反応液中の低沸点成分を除去する (低沸点成分除去工程)。

蒸留塔7は、加水分解槽4と接続ライン3を介して接続されており、反応液中の低沸点成分を除去できればよく、公知の蒸発器や蒸留器などから構成される。そして、加水分解槽4において加水分解により生成したHMTBAを含む反応液は、加水分解槽4から接続ライン3を介して蒸留塔7に供給される。

【0021】

蒸留塔7では、上記反応液が供給され、例えば、80 ~ 120 、50 ~ 150 kPaで蒸留される。この蒸留により、例えば、上記各種反応により副生されるジメチルスルフィドやジメチルジスルフィドなどの悪臭成分や蟻酸などの腐食成分 (低沸点成分) が、必要に応じて、反応液に応じて1 ~ 4重量% 留出液として留去される。なお、除去された低沸点成分は、焼却後廃棄処理される。

30

【0022】

また、HMTBAを含む反応液が、缶液として、次に述べる中和・分液槽8に供給される。

例えば、2重量%の低沸点成分の除去を実施して、後述するように、濃縮排水をリサイクル使用した際の濃縮排水中の蟻酸濃度の変化は、図2に示される。

また、加水分解後の反応液900gを、大気圧下加熱して、その2重量%を蒸発させたときのジメチルスルフィド (DMS) およびジメチルジスルフィド (DMDS) の含有量は、それぞれ表1に示される。

40

【0023】

【表 1】

	反応液		缶液		留出液		除去率
	mg	ppm	mg	ppm	mg	ppm	%
DMS	3.26	3.62	2.69	3.05	0.57	32.3	17.48
DMDS	9.3	10.33	8.86	10.05	0.44	24.9	4.73
液量g	900		882		17.64		

10

【0024】

この方法では、次いで、分液手段としての中和・分液槽 8 に、蒸留塔 7 において低沸点成分が除去された反応液を供給し、中和・分液槽 8 において、その反応液に、アルカリを加えて中和することにより、反応液を、HMTBA を含む有機相と、水および無機塩（重硫酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウムを含む。）を含む水相とに相分離させ、相分離した有機相を、水相から分離する（分液工程）。

【0025】

中和・分液槽 8 は、蒸留塔 7 と接続ライン 3 を介して接続されており、上記した中和および分液ができればよく、例えば、攪拌槽 8 a と分離槽 8 b とを 1 組としたミキサーセトラ型液 - 液抽出器などから構成される。

20

そして、蒸留塔 7 において低沸点成分が除去された反応液は、蒸留塔 7 から接続ライン 3 を介して中和・分液槽 8 に供給される。

【0026】

中和・分液槽 8 では、攪拌槽 8 a に、上記反応液が供給され、上記反応液中の重硫酸アンモニウム 1 モルに対して、アルカリが、例えば、0.5 モル以上、好ましくは、0.6 モル以上、通常、1.2 モル以下、好ましくは、0.8 モル以下の割合で供給される。

なお、反応液中に含有される重硫酸アンモニウムの量は、分析により求めてもよいが、硫酸が、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリル 1 モルに対して、0.5 モルを超過し 1 モル未満であり、かつ、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルが反応

30

【0027】

重硫酸アンモニウム (mol) = 2 × 硫酸 (mol) - [2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリル (mol)]

また、アルカリの添加割合は、アルカリが添加された反応液の水素イオン濃度 (pH) によって管理することもできる。具体的には、重硫酸アンモニウム 1 モルに対して 0.6 ~ 0.8 モルの水酸化ナトリウムが用いられる場合には、水酸化ナトリウムが添加された反応液の pH は、25 において約 1.4 ~ 約 1.9 となり、60 において約 1.9 ~ 約 2.2 となる。

【0028】

40

アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのナトリウム塩、例えば、水酸化カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウムなどのカリウム塩、例えば、水酸化リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウムなどのリチウム塩などの塩基性アルカリ金属化合物が挙げられる。必要に応じて、上記のうち、1 種または 2 種以上を用いることもできる。また、塩基性アルカリ金属化合物は、固体として用いてもよく、また、水溶液として用いることもできる。好ましくは、水酸化ナトリウムが用いられる。

【0029】

そして、攪拌槽 8 a では、アルカリの添加により、反応液が中和され、反応液が、HMTBA を含む有機相と、水および無機塩（重硫酸アンモニウムを含む。）を含む水相とに

50

相分離する。中和反応は、例えば、15～120、好ましくは、30～110で、0.1～3時間、好ましくは、0.1～2時間の範囲で実施される。なお、この中和反応では、重硫酸アンモニウムとアルカリとの反応による中和熱が発生し、また、アルカリとして、炭酸水素塩または炭酸塩を用いる場合には、炭酸ガスが発生する場合があります、必要に応じて、除熱やガス抜きが実施される。

【0030】

その後、有機相および水相は、分離槽8bにおいて静置され、上層が有機相、下層が水相となるように相分離（分液）されるので、これら有機相および水相が、それぞれ分離して取り出される。

分離槽8bにおいて、水相には、無機塩が析出している場合があるが、その場合でも、そのまま分離してもよく、あるいは、加温して析出無機塩を溶解させた後、分離することもできる。さらに、濾過やデカンテーションにより析出無機塩を除去した後、分離することもできる。分離時の温度は、例えば、30～110の範囲である。

10

【0031】

このように水相から分離された有機相は、例えば、HMTBAが40～60重量%、水が20～30重量%、無機塩が10～30重量%の割合で含まれている。

また、中和・分液槽8の分離槽8bには、水相を排出するための水相排出ライン15が接続されている。分離槽8bにおいて、有機相から分離された水相は、分離槽8bから水相排出ライン15に排出される。水相排出ライン15は、分液槽14に接続されている。水相排出ライン15に排出された水相は、後述するように、固液分離器12から固体排出ライン16を介して排出される無機塩を含む固体成分（ウェットケーキからなる残渣）とともに、分液槽14に供給される。

20

【0032】

分液槽14では、水相に、固体排出ライン16から固体成分が混合されることにより、水相が無機塩を溶解して飽和し、無機塩を含む水相と、固体成分中および水相中に残存する有機相とに相分離（分液）する。分液槽14での混合溶解および相分離は、例えば、40～110の範囲で実施される。

分液槽14には、廃棄ライン17および回収有機相供給ライン10が接続されている。そして、分液槽14において、有機相から分離された水相は、廃棄ライン17から廃棄される。また、分液槽14において、水相から分離された有機相は、回収有機相として、回収有機相供給ライン10に回収される。

30

【0033】

この方法では、その後、濃縮手段としての濃縮槽9に、中和・分液槽8において分離された有機相を供給し、濃縮槽9において、有機相中に残存する水を除去して、HMTBAを濃縮して精製する（濃縮工程）。

濃縮槽9は、中和・分液槽8と接続ライン3を介して接続されており、上記した濃縮ができればよく、公知の濃縮器などから構成される。そして、中和・分液槽8において分離された有機相は、中和・分液槽8の分離槽8bから接続ライン3を介して濃縮槽9に供給される。

40

【0034】

なお、接続ライン3の途中には、回収有機相供給ライン10が接続されている。濃縮槽9には、中和・分液槽8において分離された有機相とともに、回収有機相供給ライン10から接続ライン3に供給される回収有機相が併せて供給される。

濃縮槽9では、上記有機相（回収有機相を含む。）が供給され、例えば、50～150で、1～20kPaの範囲で濃縮される。これによって、有機相中の水が、例えば、5重量%以下、好ましくは、2重量%以下、さらに好ましくは、1重量%以下になるように濃縮される。このように濃縮すれば、後述する製品中の硫酸イオン濃度の低減、製品の動粘度の低減を図ることができる。有機相は、この濃縮により、無機塩が析出して、スラリーとなる。

【0035】

50

また、このような濃縮において、滞留時間を 0.5 ～ 5 時間程度長くとることにより、HMTBA をオリゴマー（主として 2 量体であり、少量の 3 量体および 4 量体を含む。）に変換することができ、これによって、有機相における無機塩の溶解度を下げて、有機相中の無機塩の濃度を下げることができる。好ましくは、HMTBA のモノマー/オリゴマーの重量比が、2 ～ 4 程度になるように、温度、圧力および滞留時間を設定する。

【0036】

また、濃縮槽 9 には、加水分解槽 4 に接続される水供給手段としての還流ライン 5 が接続されており、濃縮槽 9 において、有機相から留去された水（濃縮排水）は、その還流ライン 5 を介して、濃縮槽 9 から加水分解槽 4 に供給される。

この方法では、次いで、冷却塔 11 にて、スラリーを冷却し、固液分離器 12 により、スラリーを、有機相を含む液体成分と、析出する無機塩を含む固体成分とに分離し、さらに、調整槽 13 にて、水分調整した後、HMTBA の製品として取り出される。

【0037】

冷却塔 11 は、濃縮槽 9 と接続ライン 3 を介して接続されており、スラリーを冷却できればよく、例えば、冷媒が循環する熱交換器などから構成される。そして、濃縮槽 9 において濃縮されたスラリーは、濃縮槽 9 から接続ライン 3 を介して冷却塔 11 に供給される。

冷却塔 11 では、上記スラリーが供給され、例えば、60 ～ 120 に冷却される。この冷却によって、スラリーから無機塩を十分に析出させる。

【0038】

固液分離器 12 は、冷却塔 11 と接続ライン 3 を介して接続されており、スラリーから液体成分と固体成分とを分離できればよく、例えば、遠心分離器（例えば、デカンタ型遠心分離機）などから構成される。そして、冷却塔 11 において冷却されたスラリーは、冷却塔 11 から接続ライン 3 を介して固液分離器 12 に供給される。

固液分離器 12 では、上記スラリーが供給され、有機相を含む液体成分と、無機塩を含む固体成分（ウェットケーキからなる残渣）とに分離される。具体的には、固液分離器 12 では、上記スラリーが、例えば、60 ～ 120 、遠心力 10 ～ 4000 G で遠心分離される。なお、分離された固体成分には、HMTBA が 20 ～ 60 重量%含まれている。

【0039】

固液分離器 12 には、固体成分を排出するための固体排出ライン 16 が接続されており、分離された固体成分は、固液分離器 12 から固体排出ライン 16 に排出される。固体排出ライン 16 は、水相排出ライン 13 の途中に接続されており、固体排出ライン 16 に排出された固体成分は、水相排出ライン 13 に供給され、水相とともに、分液槽 14 に供給される。

【0040】

調整槽 13 は、固液分離器 12 と接続ライン 3 を介して接続されており、HMTBA を製品として調整できればよく、例えば、攪拌槽などから構成される。そして、固液分離器 12 において固体成分である無機塩から分離された液体成分である有機相は、接続ライン 3 を介して調整槽 13 に供給される。

調整槽 13 では、有機相に、水が供給されて水分調整がなされる。

【0041】

これによって、有機相は、HMTBA（濃縮時に生成するオリゴマーを含む。）が 88 ～ 90 重量%、水分 10 ～ 12.5 重量%、その他微量の成分を含む、HMTBA の製品として調製される。この製品は、適宜、調整槽 13 取り出される。

上記した HMTBA の製造装置を用いて、HMTBA を製造すれば、濃縮槽 9 において、有機相から留去された水が、そのまま廃棄されるのではなく、還流ライン 5 を介して加水分解槽 4 に供給される。そのため、濃縮槽 9 から留去された水を廃棄するために必要な処理を不要とすることができる。その結果、操作性よく、効率的に HMTBA を精製することができる。製造に供する水を効率的に用いて、製造コストの低減を図ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

また、上記した H M T B A の製造装置では、加水分解槽 4 において得られた H M T B A を含む反応液を、蒸留塔 7 において蒸留し、反応液中の低沸点成分を除去した後に、中和・分液槽 8 に供給し、その後、濃縮槽 9 から留去された水を、加水分解槽 4 に供給してリサイクルするため、水のリサイクルにより系中に蓄積される副生成物（低沸点成分）の低減を図ることができる。そのため、H M T B A を効率的に製造することができる。

【 0 0 4 3 】

なお、上記した H M T B A の製造装置では、蒸留塔 7 において低沸点成分を除去したが、再度、低沸点成分を除去する設備（工程）を設けることもできる。

例えば、還流ライン 5 の途中に、吸着塔 1 8 を介装する。吸着塔 1 8 には、活性炭を固定床または流動床にて設けておき、加水分解槽 4 に供給される以前の水から、再度、低沸点成分を除去する。

【 0 0 4 4 】

例えば、濃縮槽 9 から留去された水に、活性炭を表 2 に示す割合で添加して、2 時間攪拌混合した後のジメチルスルフィド（D M S）およびジメチルジスルフィド（D M D S）の含有量は、それぞれ表 2 に示される。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

活性炭添加濃度 [wt%]	0	1	5	10
DMS [ppm]	0.4	0.32	0.08	0.04
DMDS [ppm]	0.4	0.02	0.01	0.01

【 0 0 4 6 】

なお、本発明では、濃縮工程において除去された水を、加水分解工程において、反応液に加える以前に、水中の低沸点成分を除去することができれば、上記の実施形態に限らず、いずれの工程で低沸点成分を除去してもよく、また、蒸留や吸着などいずれの方法で低沸点成分を除去してもよく、具体的な製造装置の仕様により、適宜決定される。

また、上記した H M T B A の製造方法では、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を生成させるための生成工程として、水和工程と加水分解工程とを順次（2 段で）実施したが、例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンニトリルおよび / または 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタンアミドに、水および硫酸を加えて、水和反応および加水分解反応を 1 つの工程で（1 段で）実施することもできる。

【 0 0 4 7 】

但し、生成工程を、水和工程と加水分解工程とに分ければ、各工程では、水和または加水分解をそれぞれの最適条件で実施できるため、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸を効率よく生成させることができる。

なお、上記の説明では、加水分解槽 4 にて、H M T B A A を加水分解した後、蒸留塔 7 において、反応液を蒸留することにより、反応液中の低沸点成分を除去したが、本発明の低沸点成分除去工程として、例えば、加水分解槽 4 において蒸留により反応液中の低沸点成分を除去するようにすることもできる。その場合には、蒸留塔 7 は、任意的に設備される。

【 0 0 4 8 】

さらに、上記の説明では、中和・分液槽 8 に、蒸留塔 7 において低沸点成分が除去された反応液を供給し、中和・分液槽 8 において、反応液を相分離させて、有機相を水相から分離したが、本発明の分液工程として、例えば、加水分解槽 4 において、アルカリを加えて中和することにより、反応液を相分離させて、有機相を水相から分離するようにすることもできる。

【 0 0 4 9 】

さらに、上記した各工程における操作は、回分式、セミ連続式、連続式のいずれであってもよく、具体的な装置条件により適宜選択される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 0 】

【 図 1 】 本発明の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルチオブタン酸の製造装置の一実施形態を示す概略装置構成図である。

【 図 2 】 濃縮排水をリサイクル使用した際の、濃縮排水中蟻酸濃度の変化を示すグラフである。

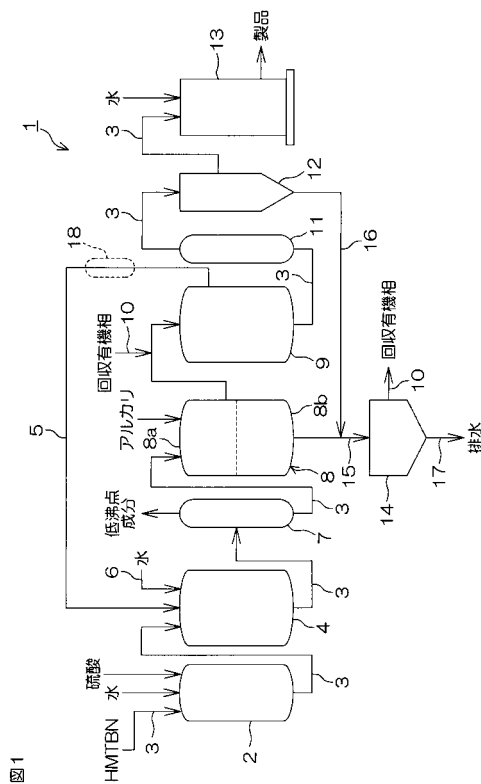
【 符号の説明 】

【 0 0 5 1 】

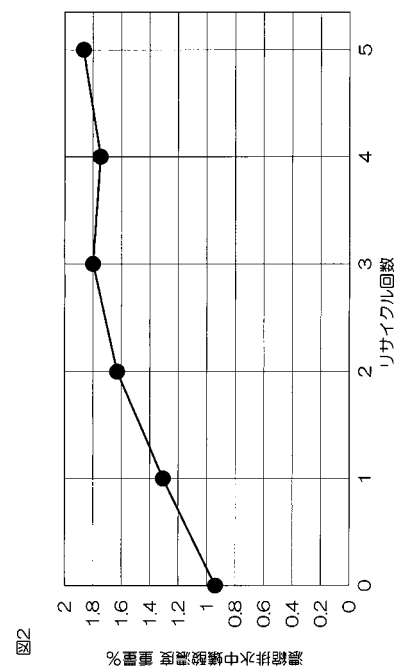
- 2 水和槽
- 4 加水分解槽
- 5 還流ライン
- 7 蒸留塔
- 8 中和・分離槽
- 9 濃縮槽

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 孝徳

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内

(72)発明者 塩崎 哲也

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内

F ターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AC46 BA52 BA66 BE60 TA04
4H039 CA65 CE20