

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-181228

(P2014-181228A)

(43) 公開日 平成26年9月29日(2014.9.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 7 C 319/08 (2006.01)</b>	C O 7 C 319/08	4 G 1 6 9
<b>C O 7 C 321/28 (2006.01)</b>	C O 7 C 321/28	4 H O O 6
<b>B O 1 J 27/188 (2006.01)</b>	B O 1 J 27/188 Z	4 H O 3 9
<b>B O 1 J 27/053 (2006.01)</b>	B O 1 J 27/053 Z	
<b>B O 1 J 23/30 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/30 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-58357 (P2013-58357)  
 (22) 出願日 平成25年3月21日 (2013.3.21)

(71) 出願人 000004444  
 J X 日鉱日石エネルギー株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号  
 (74) 代理人 100062225  
 弁理士 秋元 輝雄  
 (72) 発明者 相田 冬樹  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J  
 X 日鉱日石エネルギー株式会社内  
 Fターム(参考) 4G169 AA02 AA03 AA08 BA02A BA02B  
 BA04A BA04B BA05A BA05B BB06A  
 BB06B BB07A BB07B BB10A BB10B  
 BB14A BB14B BC51A BC51B BC60A  
 BC60B CB25 CB70 DA06 EA02Y  
 EB18Y FA01 FA02 FB09 FB14  
 FB16 FB30 FB65  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族チオール化合物の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】原料として、芳香族ヒドロキシ化合物および硫化水素を用い、高収率で芳香族チオール化合物が得られる、芳香族チオール化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の製造方法によれば、ジルコニアを含む複合金属酸化物、酸担持ジルコニア、又はメソポーラスな細孔を有する金属酸化物または複合金属酸化物から選択される金属酸化物触媒の存在下、芳香族ヒドロキシ化合物と硫化水素とを、加熱下で気相反応させ、特に、置換チオフェノール等の芳香族チオール化合物を高収率で提供し得る。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ジルコニアを含む複合金属酸化物、酸担持ジルコニア、又はメソポーラスな細孔を有する金属酸化物または複合金属酸化物から選択される金属酸化物触媒の存在下、置換芳香族ヒドロキシ化合物と硫化水素とを所定温度の加熱下で気相反応させる工程を含むことを特徴とする、置換芳香族チオール化合物の製造方法。

## 【請求項 2】

前記ジルコニアを含む複合金属酸化物が、チタニア・ジルコニアであることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

前記酸担持ジルコニアの酸が、硫酸、リン酸、ヘテロポリ酸、タングステン酸から選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

前記メソポーラスな細孔を有する金属酸化物または複合金属酸化物が、シリカ・チタニア、シリカ・アルミナ、およびシリカから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

前記気相反応を、400～600 の範囲で行うことを特徴とする、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の製造方法。

## 【請求項 6】

前記気相反応を、反応時間 0.2～10 秒間で行うことを特徴とする、請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、チオール化合物、特に芳香族チオール化合物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

芳香族チオール化合物の代表的化合物であるチオフェノールは、各種チオール化合物と同様に、医薬・農薬の中間体、感光性樹脂添加剤、機能性色素劣化防止剤等の中間体として有用な化合物として知られている。

## 【0003】

このようなチオール化合物は、ヒドロキシ化合物および硫化水素を原料として製造されることが知られている。例えば、特許文献 1 には、ヘテロポリ酸とそのアルカリ金属塩とアルカリ土類金属塩で活性化された脱水素触媒よりなる触媒の存在下、100～500 で水酸基含有化合物あるいはエーテル化合物と硫化水素とを反応させることでメルカプタンが生成することが報告されている。しかし、このような方法では、特に、芳香族ヒドロキシ化合物が原料の場合は、転化率が低く、芳香族チオール化合物を効率的に製造することが困難である。

また、特許文献 2 には、芳香族ヒドロキシ化合物と硫化水素とを反応させることにより、芳香族チオール類および/または芳香族ジスルフィド類を製造する方法が報告されている。

しかし、特許文献 2 に記載された実施例におけるシリカ含有活性アルミナの存在下における反応では、フェノール転化率とチオフェノールの収率に大きな隔たりがあり、効率性に問題があり、またチオール化合物の選択率が低く、収率も十分でない。

また先に本出願人は、特許文献 3 でヒドロキシ化合物と硫化水素を加熱下で気相反応させ、効率的にチオール化合物を得ることを報告した。しかし、置換基を有する芳香族チオール化合物が、具体的に高選択率及び高収率で得られることについては述べられていない。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第3035097号明細書

【特許文献2】特開昭55-36409号公報

【特許文献3】特開2011-126873号公報

## 【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Beck, J. S, et al., J. Am. Chem. Soc., 1992 114, 10834、

【非特許文献2】Wan, Y.; Zhao, Chem. Rev., 2007 107, 2821

## 【発明の概要】

10

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、原料として、ヒドロキシ化合物特に、置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物、および硫化水素を用い、高収率で置換基を有する芳香族チオール化合物を含むチオール化合物を得ることが可能な製造方法を提供することにある。

本発明の別の課題は、原料である置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物等のヒドロキシ化合物の主生成物及び副生物への転化率が高く、かつ置換基を有する芳香族チオール化合物を代表とするチオール化合物への高い選択率を達成し得る製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

20

【0007】

本発明の第一は、ジルコニアを含む複合金属酸化物、酸担持ジルコニア、又はメソポーラスな細孔を有する金属酸化物または複合金属酸化物から選択される何れかの金属酸化物触媒の存在下、芳香族ヒドロキシ化合物と硫化水素とを、加熱下で気相反応させることを特徴とする芳香族チオール化合物の製造方法が提供される。

本発明の第二は、前記ジルコニアを含む複合金属酸化物が、チタニア・ジルコニアであることを特徴とする本発明第一の製造方法に関する。

本発明の第三は、前記酸担持ジルコニアの酸が、硫酸、リン酸、ヘテロポリ酸、タングステン酸から選ばれることを特徴とする本発明第一の製造方法に関する。

本発明の第四は、前記メソポーラスな細孔を有する金属酸化物または複合金属酸化物が、シリカ・チタニア、シリカ・アルミナ、およびシリカから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする本発明第一の製造方法に関する。

30

本発明の第五は、前記気相反応を、400～600の範囲で行うことを特徴とする本発明第一乃至第四のいずれかに記載の製造方法に関する。

本発明の第六は、前記気相反応を、反応時間0.2～10秒間で行うことを特徴とする本発明第一乃至第五のいずれかに記載の製造方法に関する。

## 【発明の効果】

【0008】

本発明の製造方法では、原料として、芳香族ヒドロキシ化合物および硫化水素を用い、特定の触媒の存在下、加熱下で気相反応させるので、芳香族ヒドロキシ化合物の転化率が高く、かつ芳香族チオール化合物への選択性を高くすることができる。特に、置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物を用いた場合、高転化率及び高収率が達成できる。

40

## 【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の製造方法は、ジルコニアを含む複合金属酸化物、酸担持ジルコニア、又はメソポーラスな細孔を有する金属酸化物または複合金属酸化物から選択される何れかの金属酸化物を触媒として使用する。

ジルコニアを含む複合金属酸化物としては、例えば、ジルコニウムと、ジルコニウム以外の周期表第1族(IA族)、第2族(IIA族)、第3族(IIIA族)、第4族(IV

50

V A 族) 第 1 3 族 ( I I I B 族 )、第 1 4 族 ( I V B 族 )、の元素から選ばれる他の金属元素とを含む複合金属酸化物等が挙げられる。

【 0 0 1 0 】

メソポーラスな細孔を有する金属酸化物または複合金属酸化物には、シリカ・チタニア、シリカ・アルミナ、シリカなどが挙げられる。その中でも、シリカ・チタニアが好ましい。

メソポーラスな細孔を有する金属酸化物または複合金属酸化物の細孔は、通常 1 . 5 ~ 5 0 n m であり、以下の非特許文献に記載されるような公知の方法で製造することができる。

[ 非特許文献 ]

[ 非特許文献 1 ] Beck, J. S, et al., J. Am. Chem. Soc., 1992 114, 10834、

[ 非特許文献 2 ] Wan, Y.; Zhao, Chem. Rev., 2007 107, 2821

【 0 0 1 1 】

前記ジルコニウムと他の金属元素とを含む複合金属酸化物としては、例えば、チタニア・ジルコニア、シリカ・ジルコニア、アルミナ・ジルコニア、セリア・ジルコニア、カルシア・ジルコニア、チタニア・ジルコニア・ハフニア、シリカ・ジルコニア・ハフニア、アルミナ・ジルコニア・ハフニア、セリア・ジルコニア・ハフニア等が挙げられ、好ましくはチタニア・ジルコニアが挙げられる。

前記ジルコニウムと他の金属元素とを含む複合金属酸化物における金属組成比は、適宜選択することができる。例えば、チタニア・ジルコニアでは、表面積の大きさから、チタニア含有量が 2 0 ~ 8 0 モル % が好ましく、更に好ましくはチタニア含有量が 3 0 ~ 6 0 モル % である。

【 0 0 1 2 】

前記酸担持ジルコニアとしては、例えば、硫酸、リン酸、ヘテロポリ酸、タングステン酸等の無機酸を担持したジルコニア、即ち、硫酸ジルコニア、リン酸ジルコニア、ヘテロポリ酸ジルコニア、タングステン酸ジルコニア等が挙げられる。

ヘテロポリ酸は、タングステン、モリブデン、バナジウムのような金属からなるイソポリ酸骨格に、ヘテロ原子であるケイ素、リン、ヒ素等の元素が含まれるポリ酸であって、例えば、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リンバナジン酸、ケイバナジン酸等が挙げられる。

前記酸担持ジルコニアにおいて酸の担持量は特に制限はないが、過剰に担持すると、担持した酸が担持物から洩れ出して来るので好ましくなく、通常、担体に対して 2 0 質量 % 以下、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 質量 % である。

【 0 0 1 3 】

本発明で使用される上記金属酸化物触媒の比表面積は特に制限されないが、4 0 0 で焼成後の B E T 法による比表面積が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 m<sup>2</sup> / g の範囲にあることが好ましい。また、触媒の細孔径は特に限定されないが、余りに小さいと反応を抑制するため、2 n m 以上であることが好ましい。

本発明で使用される上記金属酸化物触媒の形状は特に制限されないが、例えば粉体、球状、ペレット、破砕品、円柱状、ハニカム状等の形状の中から使用するプロセスに適合した形状を適宜選択することが出来る。

【 0 0 1 4 】

前記複合金属酸化物の製造方法としては、例えば、それぞれの金属の塩の混合水溶液をアンモニア水で加水分解して調整される不均一共沈法、アンモニア水の代わりに尿素を用いて調製する均一共沈法、金属の水酸化物を混練する方法、1 つの金属の塩の溶液に異種の金属酸化物を浸漬させる方法、あるいはそれにアンモニア水を加えたものを焼成して調製する方法が挙げられる。いずれの方法においても、沈殿物の焼成処理が必要であり、焼成処理は空気又は窒素雰囲気下において、通常 1 0 0 ~ 1 0 0 0 、特に 4 0 0 ~ 6 0 0 で数時間行うことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

10

20

30

40

50

本発明において原料として用いる芳香族ヒドロキシ化合物としては、１種または複数の置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

【００１６】

複数の置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物は、複数の置換ベンゼンあるいは複数の置換ナフタレン等の芳香環に水酸基が結合した化合物で、例えば、一価フェノール類、二価フェノール類等の多価フェノール類、ビスフェノール類、ナフトール類が挙げられる。

そのような複数の置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物を例示すると、２，３-ジメチルフェノール、２，４-ジメチルフェノール、２，５-ジメチルフェノール、２，６-ジメチルフェノール、３，４-ジメチルフェノール、３，５-ジメチルフェノール、３，６-ジメチルフェノール、２，４，６-トリメチルフェノールに代表されるフェノール類、メチルカテコール、メチルレゾルシン、メチルヒドロキノン、メトキシカテコール、メトキシレゾルシン、メトキシヒドロキノン、アミノカテコール、アミノレゾルシン、アミノヒドロキノン等の置換多価フェノール類、また２，３-ジメチル １-ナフトール、２，４-ジメチル １-ナフトール、２，５-ジメチル １-ナフトール、２，６-ジメチル １-ナフトール、２，７-ジメチル １-ナフトール、２，８-ジメチル １-ナフトール、３，４-ジメチル １-ナフトール、３，５-ジメチル １-ナフトール、３，６-ジメチル １-ナフトール、３，７-ジメチル １-ナフトール、３，８-ジメチル １-ナフトール、４，５-ジメチル １-ナフトール、４，６-ジメチル １-ナフトール、４，７-ジメチル １-ナフトール、４，８-ジメチル １-ナフトール、５，６-ジメチル １-ナフトール、５，７-ジメチル １-ナフトール、５，８-ジメチル １-ナフトール、６，７-ジメチル １-ナフトール、６，８-ジメチル １-ナフトール、７，８-ジメチル １-ナフトールに代表される１-ナフトール類、また１，３-ジメチル ２-ナフトール、１，４-ジメチル ２-ナフトール、１，５-ジメチル ２-ナフトール、１，６-ジメチル ２-ナフトール、１，７-ジメチル ２-ナフトール、１，８-ジメチル ２-ナフトール、３，４-ジメチル ２-ナフトール、３，５-ジメチル ２-ナフトール、３，６-ジメチル ２-ナフトール、３，７-ジメチル ２-ナフトール、３，８-ジメチル ２-ナフトール、４，５-ジメチル ２-ナフトール、４，６-ジメチル ２-ナフトール、４，７-ジメチル ２-ナフトール、４，８-ジメチル ２-ナフトール、５，６-ジメチル ２-ナフトール、５，７-ジメチル ２-ナフトール、５，８-ジメチル ２-ナフトール、６，７-ジメチル ２-ナフトール、６，８-ジメチル ２-ナフトール、７，８-ジメチル ２-ナフトールに代表される２-ナフトール類があげられる。ここに例示した化合物の置換基は概ね「メチル基」であるが、エチル基や、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、２級ブチル基、３級ブチル基などのその他のアルキル置換基、アミノ基、Ｎ-置換アミノ基、シアノ基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基などであっても差し支えない。

【００１７】

これらのうちでは、一価フェノール類またはナフトール類の使用が原料の入手容易性から好ましく、特に一価フェノールを用いることが好ましく、２，３-ジメチルフェノール、３，４-ジメチルフェノール、４，５-ジメチルフェノール、２，６-ジメチルフェノール、２，４-ジメチルフェノール、３，５-ジメチルフェノール、２，５-ジメチルフェノールが特に好ましい。

【００１８】

本発明において原料として用いる硫化水素としては、いずれの純度のものを用いてもよく、窒素、水素、水蒸気で希釈されているものも用いることが出来る。また、硫化鉄や、硫化ソーダに無機酸を作用させて得られる硫化水素含有ガスや、工業的には石油精製等の各種の硫化水素を含むガスから回収したものを用いることが出来る。更に、触媒存在下、水素と硫黄の高温反応で合成した硫化水素も用いることが出来る。高純度でかつ大量に用いることが出来る点から、石油精製装置で回収される硫化水素ガスが好ましく用いられる。

【００１９】

本発明において、上記特定の金属酸化物触媒の存在下における、ヒドロキシ化合物と硫化水素の反応は、加熱下で行う気相反応により行うことができる。この反応における主な

副反応は、一旦生成したチオール化合物の二量化あるいは高分子量化反応であるため、反応選択性を上げるには、反応時間を短くすること、基質濃度を低くすることが望ましく、これらの点から気相反応で実施することが望ましい。特に、ダウンフロー気相反応が好ましい。

#### 【0020】

前記気相反応は、上記特定の金属酸化物触媒と芳香族ヒドロキシ化合物との接触時間を制御する目的で、反応に不活性な溶媒により芳香族ヒドロキシ化合物を希釈することができ、希釈倍率は適宜選択することができる。

反応に不活性な溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、脂肪族飽和炭化水素、ハロゲン含有炭化水素が挙げられ、好ましくは高温あるいは酸性条件下でも安定な芳香族化合物である。

また、上記と同様な目的で、硫化水素を、窒素、水素、アルゴン等のガスで希釈することもでき、更に、硫化水素を過剰に用いることでも上記接触時間を制御することができる。硫化水素は、芳香族ヒドロキシ化合物に対して1～20倍モルの過剰量用いることができ、好ましくは、2～10倍モルである。

#### 【0021】

本発明において上記気相反応における原料の混合ガスと触媒との接触時間は、通常0.001～60秒間の範囲であり、反応の選択性、転化率、および経済性を鑑みると、0.2～10秒間の範囲が好ましい。0.001秒未満ではチオール化合物の生産性が低くなり、一方60秒を超えると、上述の副反応が起こり、選択性が低下する虞がある。

#### 【0022】

気相反応における反応温度は、通常200～700℃、好ましくは400～600℃の範囲である。反応温度が200℃未満ではヒドロキシ化合物の転化率が低くなり、工業的に不利である。反応温度が700℃を超える場合は、得られるチオール化合物の分解、二量化あるいは高分子量化、カーボン化が生じ、チオール化合物の選択率が著しく低下し、更には、触媒寿命も短くなる恐れがある。

#### 【0023】

本発明に係る反応工程において反応圧力は特に限定はない。通常は大気圧から反応温度での自圧で反応を行う。気相の雰囲気は、前述のように窒素、水素、アルゴンなどのガスが使用され、これらの混合物も使用し得る。通常は大気圧(1気圧=0.10MPa)から3MPa程度の圧力で行われる。

#### 【0024】

本発明の製造方法において、芳香族ヒドロキシ化合物と硫化水素の反応により、芳香族ヒドロキシ化合物の水酸基がチオール基で置換された化合物に対応する芳香族チオール化合物を得ることが出来る。例えば、2,5-ジメチルフェノールからは2,5-ジメチルチオフェノールが得られる。

#### 【0025】

本発明の芳香族チオール化合物の製造方法においては、本発明に係る反応工程以外の工程を含んでもよい。本発明に係る反応工程以外の工程としては、例えば原料芳香族ヒドロキシ化合物の精製工程、本発明に係る反応工程の生成物から目的生成物である芳香族チオール化合物、未反応芳香族ヒドロキシ化合物、ジスルフィドその他の副生成物を分離・回収または廃棄する工程、前記生成物あるいは前記生成物から芳香族チオール化合物を分離・回収した後の残分、あるいは前記生成物から分離・回収した未反応芳香族ヒドロキシ化合物を本発明に係る反応工程にリサイクルする工程、回収した芳香族チオール化合物を更に精製する工程などが含まれる。

#### 【実施例】

#### 【0026】

以下本発明は実施例によって詳細に例示説明するが、本発明はそれらの例示によって限定はされず、それから導かれる均等の範囲をも包含するものである。

#### 【0027】

10

20

30

40

50

#### 合成例 1 チタニア・ジルコニアの合成：

塩化酸化ジルコニウム・8水和物 38.7 g を水 1 kg に溶解させ、その水溶液に 15.2 g の塩化チタン(IV)を 250 g の氷水で希釈した溶液を加えた。ジルコニウムとチタンの原子比は 6 : 4 であった。その混合溶液に 10%アンモニア水溶液 121 ml を加えることで白色の沈殿を得た。沈殿を濾過し、2 リットルのイオン交換水で 4 回懸濁水洗後、120 のオープン中で 15 時間乾燥し、白色粉体を得た。その粉体を 200 kg / 20 mm で加圧成型した後、2 mm 角に粉碎し、400 の空気雰囲気下で 3 時間焼成することによりチタニア・ジルコニアの複合酸化物触媒を得た。

【0028】

#### 合成例 2 ヘテロポリ酸担持ジルコニア触媒の合成：

酸化ジルコニウム（和光純薬工業(株)製試薬）100 g に 12-タンゲストリン酸・n-水和物（キシダ化学(株)製試薬）1.68 g を含む水溶液を加え、懸濁液を得た。この懸濁液からロータリーエバポレーターにより水分を除去し、酸化ジルコニウムに 2 質量%の 12-タンゲストリン酸が担持された粉体がフラスコに残った。得られた粉体を、合成例 1 と同様に加圧成型・粉碎・焼成し、ヘテロポリ酸担持ジルコニア触媒を得た。

【0029】

#### 合成例 3 硫酸ジルコニア触媒及びタングステン酸ジルコニア触媒の合成：

和光純薬工業(株)製試薬の、硫酸化ジルコニア粉体、タングステン酸ジルコニア粉体を各々、合成例 1 と同様に加圧成型・粉碎・焼成し、硫酸ジルコニア触媒及びタングステン酸ジルコニア触媒を得た。

【0030】

#### 合成例 4 メソポーラスなシリカ・チタニア触媒の合成：

1000 ml の三口フラスコに、オルトケイ酸テトラエチル 48 g とチタンイソプロポキシド 65 g とを入れて室温で攪拌した。一方、別の 500 ml ナス型フラスコにドデシルアミン 11.5 g を取り、エタノール・イソプロピルアルコールの混合溶媒に溶かした。さらにイオン交換水と少量の塩酸を加え室温で攪拌した。こうして調製した溶液を上記の 1000 ml の三口フラスコ中の溶液に 10 分間かけて加え、18 時間、室温で攪拌反応させた。これをろ過し、ろ別した固体をイオン交換水にて洗浄し、続いて 100 の減圧乾燥器中で減圧乾燥した後、550 のオープン中で 3 時間焼成し、得られた固体を粉碎した。この粉体を合成例 1 と同様に加圧成型・粉碎・焼成し、細孔径が 1.5 nm ~ 10 nm のメソポーラスな細孔を有するシリカ・チタニアの粉末を得た。

【0031】

#### 合成例 5 TS-1 ゼオライト触媒の合成：

チタンイソプロポキシド 255 g とイソプロピルアルコール 222 g の混合溶液に、オルトケイ酸テトラエチル 11.0 g を加え、0 で 30 分間攪拌した。これに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド 4.29 g と水 28.55 g との混合液を徐々に滴下した。滴下終了後、エバポレーターでアルコールを除去した。これをオートクレーブに入れて、175 で 48 時間水熱合成した。遠心ろ過で固体を分離し、イオン交換水で洗浄し、再度遠心ろ過した。ろ別した固体は 100 の減圧乾燥器中で減圧乾燥した後、550 のオープン中で 3 時間焼成し、得られた固体を粉碎して粉体とした。得られた粉体を合成例 1 と同様に加圧成型・粉碎・焼成し、TS-1 ゼオライトの粉末を得た。

【実施例 1】

【0032】

合成例 1 で合成したチタニア・ジルコニアの微粉末を、400 のオープン中で 3 時間焼成し、油圧成型機で 200 kg / cm<sup>2</sup>で 20 mm にプレス成型したのち、約 2 mm の長さにカッターでカットしてペレット状に成型して用いた。

内径 12 mm、長さ 15 cm の石英製反応管に、得られた触媒ペレット 5 ml を充填し、温度を 500 にした後、硫化水素 32 ml / 分、希釈用窒素 40 ml / 分、50 質量%の 2,5-ジメチルフェノール/トルエン溶液 3 ml / 時間の流量で反応管に同時に供給した。

。

10

20

30

40

50

反応は大気圧下で行い、原料の混合ガスと触媒との接触時間は 3.75 秒間であった。得られた反応混合物は冷却し、未反応硫化水素と窒素を含むガスは分離し、反応液はガスクロ分析（カラム；HP-1）により生成物中の 2,5 - ジメチルフェノール及びチオフェノールの量を定量し、芳香族ヒドロキシ化合物の転化率及び芳香族チオール化合物の収率を求め、結果を表 1 に示す。

【実施例 2】

【0033】

実施例 1 のチタニア・ジルコニアの代わりに、合成例 2 において調製したヘテロポリ酸ジルコニアを触媒として用いる以外は実施例 1 と同様にして芳香族チオール化合物を調製し、その結果を表 1 に示す。

10

【実施例 3】

【0034】

実施例 1 のチタニア・ジルコニアの代わりに、合成例 3 において調製した硫酸ジルコニアを触媒として用いる以外は実施例 1 と同様にして芳香族チオール化合物を調製し、その結果を表 1 に示す。

【実施例 4】

【0035】

実施例 1 のチタニア・ジルコニアの代わりに、合成例 3 において調製したタングステン酸ジルコニアを触媒として用いる以外は実施例 1 と同様にして芳香族チオール化合物を調製し、その結果を表 1 に示す。

20

【実施例 5】

【0036】

実施例 1 のチタニア・ジルコニアの代わりに、合成例 4 において調製したシリカ・チタニアを触媒として用いる以外は実施例 1 と同様にして芳香族チオール化合物を調製し、その結果を表 1 に示す。

【実施例 6】

【0037】

実施例 1 の 2,5 - ジメチルフェノールの代わりに 3,5 - ジメチルフェノールを原料として用いる以外は実施例 1 と同様にして芳香族チオール化合物を調製し、その結果を表 1 に示す。

30

【0038】

【表 1】

実施例	触媒の種類	ジメチルフェノールの置換基位置	芳香族ヒドロキシ化合物・転化率 (%)	芳香族チオール化合物・収率 (%)
1	合成例 1 のチタニア・ジルコニア	2, 5	60	59
2	合成例 2 のヘテロポリ酸ジルコニア	2, 5	38	34
3	合成例 3 の硫酸ジルコニア	2, 5	26	22
4	合成例 3 のタングステン酸ジルコニア	2, 5	13	12
5	合成例 4 のシリカ・チタニア	2, 5	10	10
6	合成例 1 のチタニア・ジルコニア	3, 5	65	64

40

【0039】

【比較例 1】

市販のシリカ・アルミナ（水沢化学社製 IS-28）触媒ペレットを 2 mm 角に粉碎して用いた以外は実施例 1 と同様にして反応させ、芳香族ヒドロキシ化合物の転化率及び芳香族チオール化合物の収率を求めた。結果を表 2 に示す。

【0040】

50



## [ 比較例 2 ]

合成例 5 において調製した TS-1 ゼオライトの粉末触媒は、実施例 1 と同様にペレット状に成型して用いた以外は、実施例 1 と同様に芳香族チオール化合物を調製し、その結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

## [ 比較例 3 ]

ZEOCHEM 社製のゼオライト、ZEOcat PZ-3/30, ZSM-5 を 2 m m 角に破碎して触媒として用いた以外は実施例 1 と同様に芳香族チオール化合物を調製し、その結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

10

## [ 比較例 4 ]

東ソー社製の高シリカゼオライト、USZ-390HUA を 2 m m 角に粉碎して触媒として用いた以外は実施例 1 と同様に芳香族チオール化合物を調製し、その結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 3 】

【 表 2 】

比較例	触媒の種類	芳香族ヒドロキシ化合物 転化率 (%)	芳香族チオール化合物 収率 (%)
1	シリカ・アルミナ	3	1
2	合成例 5 の TS-1 ゼオライト	1	1
3	ZEOcat PZ-3/30, ZSM-5	0	0
4	USZ-390HUA	0	0

20

【 0 0 4 4 】

表 1 の実施例、及び表 2 の比較例の結果から明らかなように、本発明の製造方法によれば、10 % ~ 65 % の概ね高転化率及び高収率で、芳香族チオール化合物が得られることが分かった。

【 産業上の利用可能性 】

30

【 0 0 4 5 】

本発明のチオール化合物の製造方法によれば、置換基を有する芳香族チオール化合物が高収率で得られ、医薬・農薬の中間体等の工業用原料として提供し得る。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 0 1 J 21/08 (2006.01)</b>	B 0 1 J 21/08 Z	
<b>B 0 1 J 21/06 (2006.01)</b>	B 0 1 J 21/06 Z	
<b>C 0 7 B 61/00 (2006.01)</b>	C 0 7 B 61/00 3 0 0	

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC63 BA09 BA10 BA14 BA30 BA33 BA55 BA56 BA66  
BA75 BA81 BA82 BC10 BC13 BC19 BE03 BE04 TA04  
4H039 CA60 CD30