

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3777681号
(P3777681)

(45) 発行日 平成18年5月24日(2006.5.24)

(24) 登録日 平成18年3月10日(2006.3.10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 323/22 (2006.01)

C O 7 C 323/22

C O 7 C 319/26 (2006.01)

C O 7 C 319/26

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-312453
 (22) 出願日 平成8年11月22日(1996.11.22)
 (65) 公開番号 特開平10-152467
 (43) 公開日 平成10年6月9日(1998.6.9)
 審査請求日 平成15年4月23日(2003.4.23)

(73) 特許権者 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 100093285
 弁理士 久保山 隆
 (72) 発明者 伊美 勝治
 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
 工業株式会社内
 (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
 工業株式会社内

審査官 関 美祝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチルチオプロピオンアルデヒドの安定化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

安定化剤として酸化水酸化鉄を添加存在せしめることを特徴とするメチルチオプロピオンアルデヒドの安定化方法。

【請求項2】

メチルチオプロピオンアルデヒドの蒸留精製時に安定化剤として酸化水酸化鉄をメチルチオプロピオンアルデヒド中に存在せしめることを特徴とするメチルチオプロピオンアルデヒドの安定化方法。

【請求項3】

酸化水酸化鉄の量がメチルチオプロピオンアルデヒドに対し10～5000ppmの範囲で存在せしめることを特徴とする請求項1または2何れか記載のメチルチオプロピオンアルデヒドの安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ で表されるメチルチオプロピオンアルデヒド(以下、MTPAと称する)の安定化方法に関する。さらに詳しくはMTPAを含む系の貯蔵、または蒸留精製時の安定化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

10

20

メチルチオプロピオンアルデヒド (MTPA) は、メチオニンの原料として重要な化合物であり、通常メチルメルカプタンとアクロレインをアミン触媒存在下に反応させた後、未反応原料および触媒を蒸留で除去することにより製造している。しかしMTPAは分子内にホルミル基と硫黄原子を有し非常に不安定なため蒸留精製時に分解したり、長期間にわたる貯蔵時或いは運搬時に劣化を起こすことが知られている。

それ故、MTPAの貯蔵時の劣化防止を目的として安定化剤を添加する方法がいくつか提案されている。

【0003】

例えば、(1) MTPAにピリジン、ピコリン、N, N - ジアルキルアニリン等のアミン類を添加する方法 (特公昭47-32963号公報、特開昭49-116017号公報等)、(2) フェノール化合物とアミン化合物を組み合わせる添加する方法 (特公平3-72058号公報)、(3) 水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の添加物とpHを2~6に調整することでMTPAを安定化する方法 (特公平3-77189号公報)、(4) プロトトロピック剤と脱酸素剤を組み合わせる添加する方法 (特表平6-506001号公報) 等が知られている。他方、特表平6-506001号公報には、高温時には金属材料の存在により、MTPA劣化が速まることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような安定化方法は、金属製の容器中でMTPAを夏期の高温状態で長期間貯蔵する場合には、その効果が小さく、MTPAの劣化が深刻になることもあり、再度精製する必要が生じるなど、工業的に必ずしも満足できるものではない。それ故、ガラスライニングやポリ内装の容器を使用することも考えられるが、容器費用が高価になるとの欠点を有する。また、MTPAは蒸留精製時にも熱的に劣化分解しその回収率が低下するが、これに関しても有効な手段は見出せていない。

【0005】

かかる事情下に鑑み本発明者らは、MTPAに対し、貯蔵時の安定性や蒸留精製時に於いても劣化防止効果の高い安定化剤を見出すべく鋭意検討した結果、本発明方法を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明方法は、安定化剤として酸化水酸化鉄を添加存在せしめることを特徴とするメチルチオプロピオンアルデヒドの安定化方法を提供するにある。

さらに本発明方法は、メチルチオプロピオンアルデヒドの蒸留精製時に安定化剤として酸化水酸化鉄をメチルチオプロピオンアルデヒド中に存在せしめることを特徴とするメチルチオプロピオンアルデヒドの安定化方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明方法について具体的に説明する。

本発明に於いて用いられるMTPAは、特に制限されるものではなく、メチルメルカプタンとアクロレインより反応された粗生成物、該粗生成物より低沸分を蒸留除去しただけの粗精製品、さらには精留により高純度に精製された生成物等が挙げられ、これらに酸化水酸化鉄を添加・存在せしめればよい。

【0008】

またMTPAの蒸留或いは精留時に該MTPA中に酸化水酸化鉄を添加、存在せしめた後、これら蒸留或いは精留等の操作を行う。これら操作は操作に際しMTPA中に酸化水酸化鉄が存在していればよく、操作条件は公知の方法で実施すればよい。一般に、MTPAまたはMTPAを含む系の蒸留は約50~約150、約10~約50mmHgの条件で行われる。

【0009】

酸化水酸化鉄はMTPAに対して約10~約5000ppm、好ましくは約100~約1

10

20

30

40

50

0 0 0 p p m 添加される。この際、前記安定剤添加量がこの範囲以下の場合には効果が十分ではなく、また、この範囲以上である場合には十分な安定効果は得られるものの経済的ではない。安定剤の添加方法は、特に限定されないが、例えば塊状や粉状の酸化水酸化鉄を直接添加しても良いし、あるいは適当な溶媒の溶液として添加しても良い。

【 0 0 1 0 】

尚、本発明方法の実施に際しては M T P A 中に安定剤として酸化水酸化鉄を存在せしめるのみで目的とする所望とする M T P A の劣化防止効果を発揮するが、必要に応じて当該分野で公知の安定化方法や安定化剤の使用等を併用することは勿論可能である。

【 0 0 1 1 】

【発明の効果】

以上詳述した本発明方法によれば、M T P A 中に少量の酸化水酸化鉄を添加するのみで、M T P A を高温で長期間貯蔵した場合や、貯蔵容器として金属性容器を使用した場合、更には蒸留精製を行う場合にも、効果的に M T P A の劣化を防止し得るもので、その工業的価値は頗る大である。

【 0 0 1 2 】

【実施例】

以下、本発明方法を実施例によって、より具体的に説明するが、本発明方法はこれら実施例の記載により限定されるものではない。

【 0 0 1 3 】

実施例 1

精製した M T P A (純度 9 8 . 1 %) を内容積 2 0 m l の蓋付き試験管に 1 0 g 入れ、さらに表 1 の試験液の欄に記載の如くステンレス片 (S U S - 3 0 4 L) や安定剤を添加し密栓してサンプルを作製した。このサンプルを 1 0 0 の恒温槽に入れ、2 4 時間経過後にサンプリングし純度変化をガスクロマトグラフにより分析した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 4 】

【表 1】

10

20

試験液	開始時	24時間後
MTPA (10 g)	98.1%	90.6%
MTPA (10 g) + SUS片 (1 g)	98.1%	86.3%
MTPA (10 g) + FeO (OH) (200 ppm)	98.1%	92.2%
MTPA (10 g) + SUS片 (1 g) + FeO (OH) (400 ppm)	98.1%	92.1%
MTPA (10 g) + SUS片 (1 g) + FeO (OH) (1000 ppm)	98.1%	91.8%

10

20

【0015】

実施例2

精製したMTPA（純度98.1%）を内容積20mlの蓋付き試験管に10g入れ、さらに表2の試験液の欄に記載の如く鉄片や安定剤を添加し密栓してサンプルを作製した。このサンプルを100℃の恒温槽に入れ、24時間経過後にサンプリングし、純度変化をガスクロマトグラフにより分析した。その結果を表2に示す。

30

【0016】

【表2】

試験液	開始時	24時間後
MTPA (10 g)	98.1%	90.6%
MTPA (10 g) + 鉄片 (1 g)	98.1%	71.1%
MTPA (10 g) + 鉄片 (1 g) + FeO (OH) (200 ppm)	98.1%	79.1%
MTPA (10 g) + 鉄片 (1 g) + FeO (OH) (400 ppm)	98.1%	79.9%

10

【0017】

20

実施例3

精製したMTPA（純度98.1%）を内容積20mlの蓋付き試験管に10g入れ、さらに表3の試験液の欄に記載の如くステンレス片（SUS-304L）や安定剤を添加し密栓してサンプルを作製した。このサンプルを50℃の恒温槽に入れ、経時的にサンプリングし純度変化をガスクロマトグラフによる分析で追跡した。その結果を表3に示す。

【0018】

【表3】

試験液	開始時	6日目	12日目	19日目	26日目	33日目	40日目
*1	98.1	94.7	95.0	91.6	90.3	87.2	84.9
*2	98.1	93.3	92.4	89.0	86.4	83.6	79.9
*3	98.1	95.1	94.6	92.7	90.7	89.4	86.6

30

注：表中の*1～*3は下記に示す試験液を表し、数字の単位は%である。

*1：MTPA (10 g)

*2：MTPA (10 g) + SUS片 (0.5 g)

*3：MTPA (10 g) + SUS片 (0.5 g) + FeO (OH) (1000 ppm)

40

【0019】

実施例4

50

精製したMTPA（純度98.1%）280gを500mlガラス製フラスコに入れ、さらに表4の試験液の欄に記載の如くステンレス片（SUS-304L）や安定剤を添加した。これにガラス製蒸留塔（30mmφ×470mmH、マクマホン充填）を接続し、圧力20torr、釜温120℃、還流比20で蒸留を行った。実験終了後に留出液と釜液をガスクロマトグラフで分析し、MTPA量を計算し、仕込み時とのバランスを算出した。その結果を表4に示す。

【0020】

【表4】

試験液	蒸留後のMTPAバランス
MTPA	95.4%
MTPA+SUS片（0.5%）	92.8%
MTPA+SUS片（0.5%） +FeO（OH）（400ppm）	95.6%
MTPA+SUS片（0.5%） +EDTA・2Na（1000ppm）	93.8%
MTPA+SUS片（0.5%） +トリエタノールアミン（1000ppm）	94.7%

注：表中のEDTA・2Naはエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの略称である。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表平06-506001(JP,A)
特開昭60-104058(JP,A)
特公昭45-014769(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C319/26
C07C323/22
CA(STN)