

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6903067号
(P6903067)

(45) 発行日 令和3年7月14日 (2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月24日 (2021.6.24)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 319/18 (2006.01) C O 7 C 319/18
C O 7 C 323/22 (2006.01) C O 7 C 323/22

請求項の数 13 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2018-543126 (P2018-543126)	(73) 特許権者	519414848
(86) (22) 出願日	平成29年2月14日 (2017.2.14)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(65) 公表番号	特表2019-504871 (P2019-504871A)		ベーハー
(43) 公表日	平成31年2月21日 (2019.2.21)		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/053270		レリングハウザー シュトラーセ 1 -
(87) 国際公開番号	W02017/140665		1 1
(87) 国際公開日	平成29年8月24日 (2017.8.24)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	令和2年2月12日 (2020.2.12)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(31) 優先権主張番号	16155700.4		ンハルト
(32) 優先日	平成28年2月15日 (2016.2.15)	(74) 代理人	100098501
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 森田 拓
		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メチルメルカプタンとアクロレインとを反応させることにより 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを連続的に製造する方法であって、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応におけるメチルメルカプタンとアクロレインとの化学量論比からのずれを、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを供給及び形成することにより相殺し、ここで

メチルメルカプタンがアクロレインに対して過剰に存在する場合、余剰分のメチルメルカプタンを 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドにより転化させて、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールとし、形成された 1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵し、

及び

アクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールをメチルメルカプタンとアクロレインとの反応に供給することを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを生成する反応におけるメチルメルカプタンと 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドとのモル比が、0.1 : 1 (mol/mol) ~ 1 : 1 (mol/mol) である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

10

20

余剰分のアクロレインと 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールとを反応させて、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

一部のメチルメルカプタン含有流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、前記メチルメルカプタン含有流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドとメチルメルカプタンとの反応による 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールの形成する際に供給する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

一部のメチルメルカプタン流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、これに並行して、1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノール流を本発明による方法に供給する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 6】

中間貯蔵された供給すべき 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールのモル量が、余剰量のアクロレインと少なくとも同量である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

アクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、中間貯蔵された 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールをメチルメルカプタンとアクロレインとの反応に供給し、これを余剰分のアクロレインと反応させて 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

20

供給される 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールのモル量が、余剰分のアクロレインと少なくとも同量である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

未反応の 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを回収する、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

回収した 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

アクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、過剰なアクロレインを有する流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、前記アクロレインを有する流を、生成物混合物から分離された未反応の 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールと反応させて 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する、請求項 9 記載の方法。

30

【請求項 12】

生成物混合物から分離された未反応の 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールとアクロレインとを同量で反応させて、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 13】

メチルメルカプタンおよび / または 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの貯蔵形態としての 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールの使用であって、

40

1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールが、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法に由来し、かつ、1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールが、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法に供給される、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メチルメルカプタンとアクロレインとを反応させることにより 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを製造する方法であって、反応物の化学量論比からのずれを、1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを供給または形成することにより相殺する

50

方法に関し、また本発明は、メチルメルカプタンおよび/または3-メチルチオプロピオンアルデヒドの安定した貯蔵形態としての1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールの使用に関する。

【0002】

メチルメルカプトプロピオンアルデヒドの略語MMPとして、または4-チアベンタール(国連番号2785)としても知られる3-メチルチオプロピオンアルデヒドは、D,L-メチオニンおよびそのヒドロキシ類似体、すなわち2-ヒドロキシ-4-メチルチオ酪酸(メチオニンヒドロキシ類似体の略語MHAとしても知られる)の製造における重要な中間体である。メチルメルカプタンとアクロレインとの反応による3-メチルチオプロピオンアルデヒドの製造は、従来技術から公知である。また、この反応が発熱を伴って進行することは、文献より知られている。特にアクロレインに関して、反応熱が問題となる。というのも、この化合物は、容易にラジカル重合またはイオン重合を起こすからである。3-メチルチオプロピオンアルデヒド反応生成物自体も容易に副反応を起こし、これにより、高沸点の蒸留残渣が形成される。3-メチルチオプロピオンアルデヒドの製造における反応熱をより良好に制御可能にするために、英国特許出願公開第1150252号明細書(GB1150252A)には、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを製造するための二段階の方法が開示されており、この方法では、第一段階において、発熱が実質的に完了するまでメチルメルカプタンが3-メチルチオプロピオンアルデヒドと反応させられ、第一段階で得られた反応生成物が、第二段階においてアクロレインと反応させられる。英国特許出願公開第1150252号明細書(GB1150252A)によると、第二段階における反応は、過剰なアクロレインを使用して実施される。

【0003】

英国特許出願公開第1173174号明細書(GB1173174A)および英国特許出願公開第1166961号明細書(GB1166961A)の文書に記載の方法では、双方の場合において、3-メチルチオプロピオンアルデヒドが、メチルメルカプタンとアクロレインとの直接の反応により製造される。英国特許出願公開第1166961号明細書(GB1166961A)の技術的教示内容による方法では、3-メチルチオプロピオンアルデヒドは、メチルメルカプタンと、アクロレインおよび水を含む溶液(プロピレンの接触酸化から得られる反応ガスを水で凝縮または処理することにより得られたもの)との反応により製造され、ここで、アクロレインを含む溶液は、水含量が15重量パーセント未満であり、かつ不飽和有機酸を含むしない。英国特許出願公開第1166961号明細書(GB1166961A)の技術的教示内容による方法では、3-メチルチオプロピオンアルデヒドは、液相において120℃までの温度でアクロレインとメチルメルカプタンとを反応させることにより製造され、ここで、得られた粗3-メチルチオプロピオンアルデヒドの精留が、特定の温度および特定の期間で実施される。英国特許出願公開第1173174号明細書(GB1173174A)および英国特許出願公開第1166961号明細書(GB1166961A)のどちらにおいても、3-メチルチオプロピオンアルデヒドの製造の際に、メチルメルカプタンに対して過剰なアクロレインを使用することが教示されている。

【0004】

メチルメルカプタンとアクロレインとは等モル比で反応し、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する。よって、この化学量論からずれると、過剰なアクロレインまたはメチルメルカプタンが生じる。アクロレインが過剰である場合、過剰なアクロレインは、非常に重合し易い。これは、アクロレインがカチオン重合またはアニオン重合およびラジカル重合をどちらも起こし得るからである。また、ポリマーは不可逆的に形成されるため、重合したアクロレインは、メチルメルカプタンとのさらなる反応のために回収することはできない。よって、上記文書の技術的教示内容に記載されている3-メチルチオプロピオンアルデヒドの合成における過剰なアクロレインの使用には、かなりの量の高価なアクロレイン開始化合物が不可逆的な副生成物形成により失われるという重大な欠点がある。従来技術のさらなる欠点は、アクロレインの重合において形成される副生成物が、主に高

沸点の残渣であることである。これらの高沸点物質により、後のメチオニンまたはMHAの製造、例えばメチオニンの結晶化が妨害される。よって、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを含む生成物混合物を高温で真空蒸留にかけると必要がある。高沸点の残渣が比較的高濃度であると有価生成物が失われるため、これらの高沸点の残渣も処理する必要があるが、これには費用がかかる。よって、従来技術から公知の方法は、メチオニンを工業的かつ経済的に製造することに適していない。

【0005】

理論的には、反応混合物中の過剰なアクロレインをメチルメルカプタンの添加により相殺することができるだろう。しかしながら、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを含む混合物からメチルメルカプタンを分離することは、想定以上に難しい。例えば、蒸留により少量のメチルメルカプタンのみ生成物混合物から除去することができるが、これは非常に難しい。この場合でさえ、結果として、相応量の高価な出発材料、すなわちメチルメルカプタンが浪費される。しかしながら、より問題なのは、3-メチルチオプロピオンアルデヒド中に存在するメチルメルカプタンが、メチオニンへとさらに転化する間に放出され、これによりメチオニンの製造が妨害されることである。それに加えて、メチルメルカプタンの放出は、ひどい悪臭の問題に繋がる。

【0006】

さらに、理論的には、アクロレインとメチルメルカプタンとを化学量論的に必要とされる量で反応させ、例えば放出される反応熱を制御することにより、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを生成することも可能であろう。連続運転式の工業プロセスにおいて、物質のパuffa処理および貯蔵容器内での中間貯蔵なしに、化学量論量の反応物を当該反応に供給することは実質的に不可能である。貯蔵すべき物質の潜在的危険性を、複合的かつ高コストな構造および安全対策により相殺する必要がある。

【0007】

よって、アクロレインおよびメチルメルカプタンから3-メチルチオプロピオンアルデヒドを製造する方法であって、供給される開始化合物、すなわちアクロレインおよびメチルメルカプタンの量を変えることで、メチルメルカプタンの損失、およびアクロレインの重合による副生成物の形成が回避される方法が必要とされている。

【0008】

本対象は、以下のように本発明により達成される：3-メチルチオプロピオンアルデヒドを生成するアクロレインとメチルメルカプタンとの反応におけるメチルメルカプタンとアクロレインとの化学量論比からのずれを、メチルメルカプタンを3-メチルチオプロピオンアルデヒドに添加することによって形成されたヘミチオアセタール、すなわち1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールを添加するか、またはこの目的のために、ヘミチオアセタールと3-メチルチオプロピオンアルデヒドとの混合物を使用する。

【0009】

よって、本発明は、メチルメルカプタンとアクロレインとを反応させることにより3-メチルチオプロピオンアルデヒドを連続的に製造する方法において、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応におけるメチルメルカプタンとアクロレインとの化学量論比からのずれを、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールを供給または形成することにより相殺し、ここで

メチルメルカプタンがアクロレインに対して過剰に存在する場合、余剰分のメチルメルカプタンを3-メチルチオプロピオンアルデヒドにより転化させて、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールにするか、または

アクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールをメチルメルカプタンとアクロレインとの反応に供給することを特徴とする方法に関する。

【0010】

メチルメルカプタンとアクロレインとの化学量論比からのずれは、質量流量を測定し、

10

20

30

40

50

生成される 3 - メチルチオプロピオンアルデヒド中の未反応のメチルメルカプタンおよびアクロレインを求めることにより特定可能である。3 - メチルチオプロピオンアルデヒドのマトリックスにおいて、アクロレインは、366nmでの特性吸収に基づく紫外可視分光法(α, β - 不飽和カルボニル基による)により特定可能である。この方法により、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドのマトリックス中で0.6%までのアクロレイン濃度について、十分な精度で、高い信頼性を以てアクロレインを求めることができる。より高い濃度の場合、アクロレインはガスクロマトグラフィーにより特定するものとする。メチルメルカプタンは、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドのマトリックスにおいて、終点の電位差表示を使用した銀滴定により特定可能である。

【0011】

本発明による方法は、その実行性に関して、1つの構成形態に限定されてはいない。連続的、半連続的またはバッチ式の方法手順のいずれも考えられる。しかしながら、連続運転モードが好ましい。なぜなら、連続運転モードでは、第一に、アクロレインおよびメチルメルカプタンを、同じく連続運転式のプロセスから本発明による方法に供給することができ、第二に、本方法を既存または予定のメチオニン製造方法に組み込むことができるからである。3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成するメチルメルカプタンとアクロレインとの反応は、単一の反応器内で、または並列式もしくは直列式に配置された2つ以上の反応器内で実施可能である。連続運転が好ましい方法形態では、連続運転式の攪拌槽または流管内で反応を実施する。できるだけ完全な転化を達成するためには、直列式に配置された少なくとも2つの反応器内で、特に第一の反応器としての連続運転式攪拌槽および下流の反応器としての流管内で、反応を実施することが好ましい。この組み合わせにおいて、連続運転式攪拌槽は最大転化度を達成する役割を果たし、後続の流管は反応を完了させる役割を果たす。

【0012】

3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの製造への供給に関連する流におけるアクロレインおよびメチルメルカプタンの含量に関して、本発明による方法には、何ら制限は設けられていない。よって、いずれの流においても、アクロレインまたはメチルメルカプタンが、1~99重量%またはさらにそれより多く含まれる。したがって、アクロレイン流およびメチルメルカプタン流がそれぞれ十分な量であり、プラント停止が起こり得ないと保証される限り、各流は、アクロレインまたはメチルメルカプタンとは別に、副生成物を含んでいてもよい。例えば、アクロレイン含有流は、水および/またはアセトアルデヒドも含有することができ、メチルメルカプタン含有流は、水、硫化ジメチルおよび/またはジメチルエーテルも含有することができる。

【0013】

本発明の文脈において、量という表現は、流量ではなく、関連する成分(複数可)のモル量を指す。

【0014】

メチルメルカプタンとアクロレインとの反応による3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの生成、またさらには1,3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールの形成に引き続き、各反応から得られた生成物流をストリッピング工程において処理して低沸点の第二の成分を除去し、引き続き、蒸留において減圧下で最終生成物を頂部生成物として留出させる。底部生成物を第二の蒸留段階に供給することができ、この第二の蒸留段階において、有価の3 - メチルチオプロピオンアルデヒド材料を再循環させることにより、高沸点の残渣をさらに濃縮させる。

【0015】

本発明による方法において形成されるまたは本発明による方法に供給される1,3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールは、通常、この化合物の形態でしか存在しない、というわけではない。なぜなら、1,3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールは、平衡反応においてメチルメルカプタンが3 - メチルチオプロピオンアルデヒドのカルボニル官能基に付加することで形成される、いわゆるヘミチオアセタールまたは半チオアセタール

10

20

30

40

50

(half-thioacetal)であるからである。

【0016】

よって、本発明による方法の一実施形態において、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールは、3-メチルチオプロピオンアルデヒドおよびメチルメルカプタンと平衡状態で存在する。

【0017】

しかしながら、3-メチルチオプロピオンアルデヒドおよびメチルメルカプタンからの1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールの形成についての反応平衡は、主に1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノール側に偏っている。調査により、10~70の範囲において、相応する平衡混合物における1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールの割合が、70で少なくとも75%、10で少なくとも85%であることが判明した。結果的に、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールの平衡混合物において、この平衡混合物中に含有されるメチルメルカプタンの大部分は、3-メチルチオプロピオンアルデヒドのヘミチオアセタールの一部として結合した形態で存在する。液化ガスとして貯蔵する必要があるメチルメルカプタンとは対照的に、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールは、純粋な形で、またはその他の化合物、特に3-メチルチオプロピオンアルデヒドと混合した状態で、単純な貯蔵容器内で標準圧力よりもわずかに高い圧力で貯蔵するだけでよい。したがって、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールの貯蔵は、メチルメルカプタンの貯蔵よりも、著しく簡便であり、安全であり、かつ費用効果が高い。

【0018】

無水メチルメルカプタンと無水3-メチルチオプロピオンアルデヒドとの化学量論的反応により、31.6重量%のメチルメルカプタンを含む溶液が調製され、ここで3-メチルチオプロピオンアルデヒドおよびメチルメルカプタンは、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールと平衡状態で存在する。しかしながら、メチルメルカプタンと3-メチルチオプロピオンアルデヒドとの比が1超:1である場合、さらなるメチルメルカプタンがそれ以上付加反応を生じてヘミチオアセタールになることはなく、この場合には、さらなるメチルメルカプタンは、単に物理的に溶解した状態で存在しているに過ぎないため、これによって蒸気圧が高くなる。その結果、メチルメルカプタンを含有する混合物を処理するために圧力容器が必要となり、また排ガス中に存在するメチルメルカプタン量が増加することによりメチルメルカプタンの損失が増えるため、費用が高くなる。

【0019】

反応におけるメチルメルカプタンの量を削減することにより、調製される溶液におけるメチルメルカプタンの蒸気圧も相応して低下する。これにより、先に言及した欠点が回避されるか、または少なくとも明らかに軽減される。しかしながら、その場合、3-メチルチオプロピオンアルデヒドの製造において循環する化合物の量が増加し、これにより、装置の大型化のみならず、より多量の加熱および冷却エネルギーも必要になる。

【0020】

したがって、供給される最大限の量のメチルメルカプタンを3-メチルチオプロピオンアルデヒドの相応するヘミチオアセタールへと転化させ、かつ同時に、得られる溶液中に純粋に物理的に溶解しているメチルメルカプタン量をできるだけ低く抑えることが望ましい。本発明の文脈では、メチルメルカプタンを3-メチルチオプロピオンアルデヒドに入れた溶液について、メチルメルカプタン含量を約4.4重量%~約31.6重量%にするためには、メチルメルカプタンと3-メチルチオプロピオンアルデヒドとのモル比を約0.1:1(mol/mol)~約1:1(mol/mol)にする。メチルメルカプタンを3-メチルチオプロピオンアルデヒドに入れた好ましい溶液について、メチルメルカプタン含量を18.8~31.6重量%にするためには、メチルメルカプタンと3-メチルチオプロピオンアルデヒドとのモル比を約0.5:1(mol/mol)~約1:1(mol/mol)にする。メチルメルカプタンを3-メチルチオプロピオンアルデヒドに入れたさらに好ましい溶液について、メチルメルカプタン含量を27.0~29.3重量%

にするためには、メチルメルカプタンと3-メチルチオプロピオンアルデヒドとのモル比を、それぞれの場合で無水メチルメルカプタンおよび無水3-メチルチオプロピオンアルデヒドを基準として、約0.8:1(mol/mol)~約0.9:1(mol/mol)にする。

【0021】

したがって、本発明による方法の一実施形態において、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールを生成する反応におけるメチルメルカプタンと3-メチルチオプロピオンアルデヒドとのモル比は、0.1:1(mol/mol)~1:1(mol/mol)、特に好ましくは0.5:1(mol/mol)~1:1(mol/mol)または0.8:1(mol/mol)~0.9:1(mol/mol)である。

10

【0022】

アクロレインに対して過剰なメチルメルカプタンが存在する場合、化学量論比からのずれは、余剰分のメチルメルカプタンと3-メチルチオプロピオンアルデヒドとを反応させて1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールを生成することにより相殺可能である。あるいは、メチルメルカプタンに対して過剰なアクロレインが存在する場合、化学量論比からのずれは、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールをメチルメルカプタンとアクロレインとの反応に供給することにより相殺可能である。この変形形態において、アクロレインは、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールと直接反応することはほぼ確実になく、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールと平衡状態で存在する平衡割合のメチルメルカプタンと反応する。メチルメルカプタンは、平衡を迅速に再構築することにより非常に迅速に再形成する。このような理由から、1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールは、例えば3-メチルチオプロピオンアルデヒド製造の上流にあるメチルメルカプタン生成部が停止している間に3-メチルチオプロピオンアルデヒドに転化させることでアクロレインをバッファ処理するという目的に非常に適している。

20

【0023】

したがって、本発明による方法のさらなる実施形態において、余剰分のアクロレインと1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールとを反応させて、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する。

【0024】

本発明による方法において供給されるメチルメルカプタンは、タングステン酸アルカリ金属塩を担持した酸化アルミニウムにより、メタノールと過剰な硫化水素とを気相中で反応させることで製造されるのが好ましい。さらなる加熱は、当業者に公知の工程により実施される。メチルメルカプタンを供給する集合的な形態に関して、本方法には、何ら制限は設けてられていない。よって、本発明による方法において、メチルメルカプタンまたはメチルメルカプタン含有流は、液相および気相のどちらであってもよい。気体状のメチルメルカプタン含有流と比較すると、液状のメチルメルカプタン含有流には、質量流量を正確に特定でき、かつ本方法の次の段階を正確に制御できるという利点がある。よって、本発明による方法では、メチルメルカプタンを液相で使用することが好ましい。

30

【0025】

3-メチルチオプロピオンアルデヒドの製造における化学量論比を調整するために必要とされる1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールは、最も単純な場合には、方法生成物自体から生成される。このような生成は、ある割合のメチルメルカプタン含有流をアクロレインとの反応に供給せずに、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、このメチルメルカプタン含有流を、3-メチルチオプロピオンアルデヒドとメチルメルカプタンとの反応による1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールの形成する際に供給するというようにして実施される。

40

【0026】

よって、本発明による方法のさらなる実施形態において、一部のメチルメルカプタン含有流を、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、このメチルメルカプタン含有流を、3-メチルチオプロピオンアルデヒドとメチルメルカプタンと

50

の反応による 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールの形成する際に供給する。

【0027】

この手法で生成された 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを本発明による方法に供給して、アクロレインおよびメチルメルカプタンからの 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの製造におけるアクロレインとメチルメルカプタンとの化学量論比の変動を相殺することができる。この目的のために、1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵することができ、この中間貯蔵された 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを使用して、1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールの生成と消費の差を埋めることができる。

【0028】

3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前にメチルメルカプタン含有流の一部を分流させることに並行して、さらに、1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノール含有流を本発明による方法に供給することができる。本発明による方法のこの並行プロセスにより、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応におけるメチルメルカプタンとアクロレインとの化学量論比からのずれに対して、迅速かつ正確に対応することができる。詳細に述べると、本発明による方法からメチルメルカプタン含有流の一部を分流させること、すなわち 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前にメチルメルカプタン含有流の一部を分流させることには、メチルメルカプタンとアクロレインとの化学量論比からのずれが、少なくともより迅速かつ正確にバッファ処理されるという利点、またはアクロレインに比べて過剰なメチルメルカプタンが急にかつ／または一時的に供給される場合に生じるずれが直接的に相殺されるという利点さえある。1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノール含有流を本発明による方法において供給することには、メチルメルカプタンに比べて過剰なアクロレインが急にかつ／または一時的に供給される場合、余剰分のアクロレインと、供給された 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールとを反応させて 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成することにより、メチルメルカプタンとアクロレインとの化学量論比からのずれが直接的に打ち消されるという利点がある。

【0029】

したがって、本発明による方法のさらなる実施形態において、最小限のメチルメルカプタン流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、これに並行して、最小限の 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノール流を本発明による方法に供給する。

【0030】

好ましくは、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に本発明による方法から分岐させたメチルメルカプタン流を供給して、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドとメチルメルカプタンとを反応させることにより、1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを形成させる。

【0031】

本発明の文脈において、最小限のメチルメルカプタン流とは、メチルメルカプタンと 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドとの反応を維持するために技術的に必要とされるメチルメルカプタンの量を表す。

【0032】

本発明の文脈において、最小限の 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノール流とは、技術的に利用可能な流量の制御を迅速かつ正確に行うために必要とされる 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールの量を表す。

【0033】

1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵することにより、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの製造におけるアクロレインとメチルメルカプタンとの化学量論比からのずれを、時間に関わらず必要に応じて相殺することができる。中間貯蔵される 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールの量を、メチルメルカプタンとアクロ

ラインとの化学量論比からのずれに対して調整することが有利である。このことは、中間貯蔵された 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを本発明による方法に供給した場合に、上流のプラントにより引き起こされる化学量論比からのずれを製造において一般的な時間間隔で相殺することができるように、中間貯蔵される 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールの量を十分に多くすべきであることを意味する。

【0034】

よって、本発明による方法のさらなる実施形態において、形成された 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵する。

【0035】

よって、本発明による方法の好ましい実施形態において、中間貯蔵された供給すべき 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールのモル量は、余剰分のアクロレインの量と少なくとも同程度である。

【0036】

1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵することにより、特にメチルメルカプタンに対する余剰分のアクロレインと少なくとも同程度の、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの製造において供給すべき量で 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵することにより、本発明による方法におけるアクロレインとメチルメルカプタンとの化学量論比からのずれが相殺可能であることが保証される。

【0037】

過剰なメチルメルカプタンを使用し、かつ 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを供給して行う 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの製造を比較的長く実施する間に、メチルメルカプタンに対するアクロレインの化学量論比からのずれが、全くないか、小さいか、および/または一時的にしか起こらないように、メチルメルカプタンの生成が急激に増加するだろう。次に、過剰なメチルメルカプタンを使用しつつ、1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを製造する 3 - メチルチオプロピオンアルデヒド製造を比較的長く実施する間に、メチルメルカプタンの生成が相応して低減するだろう。

【0038】

よって、本発明による方法のさらなる好ましい実施形態において、アクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、中間貯蔵された 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールをメチルメルカプタンとアクロレインとの反応に供給し、これを余剰分のアクロレインと反応させて 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する。

【0039】

アクロレインおよびメチルメルカプタンからの 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの製造においてアクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、アクロレインの損失を回避することが不可欠である。これは、アクロレインが重合して高沸点残渣を非常に生成し易いからである。この重合は不可逆的であるため、重合したアクロレインの量を、目標化合物である 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドへの転化にそれ以上利用することはできない。これにより、反応したアクロレインの量を基準とする、3 - メチルチオプロピオンアルデヒド形成の選択率が低下する。3 - メチルチオプロピオンアルデヒド製造においても、また D, L - メチオニン製造についても、アクロレインは、最も高価な出発材料である。よって、付加価値のない副生成物が形成されてアクロレインを損失することにより、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの製造方法の経済的効率が直接的に低下するだけでなく、特に D, L - メチオニンの製造方法の経済的効率も直接的に低下する。よって、本発明による方法においてアクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを、余剰分のアクロレインを 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドに転化させるのに十分な量で本方法に供給する。1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールは、当業者に公知かつこの特定に適した分析方法により特定される。

【0040】

よって、本発明による方法の好ましい実施形態において、供給される 1, 3 - ビス (メ

10

20

30

40

50

チルチオ) - 1 - プロパノールのモル量は、余剰分のアクロレインと少なくとも同程度である。

【0041】

本発明による方法において、未反応の1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールが過剰に存在する生成物混合物が得られる場合、これは、有価物質、すなわち、アクロレイン、メチルメルカプタンおよび3 - メチルチオプロピオンアルデヒドが失われたことを意味する。よって、本発明による方法から得られる生成物混合物における未反応の1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを再利用すべきである。

【0042】

よって、本発明による方法の好ましい実施形態において、未反応の形成された1, 3 -

10

【0043】

回収した1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを、余剰分のアクロレインとの後の反応のために中間貯蔵して3 - メチルメルカプトプロピオンアルデヒドを生成しても、あるいは過剰なアクロレインと直接反応させてもよい。

【0044】

本発明による方法の好ましい実施形態において、回収した1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵する。

【0045】

本発明による方法の代替的な好ましい実施形態において、アクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、過剰なアクロレインを有する流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、この流を、生成物混合物から分離された未反応の1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールと反応させて、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する。

20

【0046】

本発明による方法の別の代替的な好ましい実施形態において、生成物混合物から分離された未反応の1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールとアクロレインとを同量で反応させて、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する。

【0047】

本発明の文脈において、少なくとも1種の窒素含有塩基と少なくとも1種の酸との触媒混合物を添加することで、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成するメチルメルカプタンとアクロレインとの反応に対して有利な効果をもたらされることが判明した。この触媒混合物を添加することにより、高沸点の不純物または残渣の形成が著しく低減され、同時に、目標化合物の収率が向上する。

30

【0048】

よって、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応を、少なくとも1種の窒素含有塩基および少なくとも1種の酸の存在下で実施することが好ましい。

【0049】

一時的に存在するアクロレインは、pHがわずかに酸性である場合、最も安定である。使用される好ましい触媒混合物において酸が塩基に対して過剰に存在することで、pHをわずかに酸性にすることが非常に容易である。よって、一実施形態において、酸は、使用される触媒混合物において塩基に対して過剰に存在する。

40

【0050】

1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを生成するメチルメルカプタンと3 - メチルチオプロピオンアルデヒドとの反応において触媒混合物を添加することで、ヘミチオアセタールの収率に対して有利な効果をもたらされ、より高沸点の残渣の形成も低減される。

【0051】

よって、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールの形成を、少なくとも1種の窒素含有塩基と少なくとも1種の酸とを含む触媒混合物の存在下で実施することが好まし

50

い。

【0052】

本発明の文脈において、触媒は、少なくとも1種の塩基と少なくとも1種の酸との混合物である。よって、本発明との関連において、本発明により使用される触媒とは、使用される触媒混合物に相当する。塩基と酸とを組み合わせることで触媒混合物にすることで、本発明による方法において存在する液相における混合物の良好な溶解性が保証され、そのため、本発明による方法における触媒混合物は、均一系触媒として機能する。これにより、3-メチルチオプロピオンアルデヒドおよび1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールの双方の形成における転化率および選択率が高くなる。

【0053】

よって、3-メチルチオプロピオンアルデヒドを生成するメチルメルカプタンとアクロレインとの反応および1,3-ビス(メチルチオ)-1-プロパノールの形成の双方を、少なくとも1種の窒素含有塩基と少なくとも1種の酸とを含む触媒混合物の存在下で行うことが好ましい。

【0054】

使用される塩基は、非置換もしくは置換N-複素環式化合物または式 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ のアミンであることが好ましく、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は、同じであるか、または異なり、それぞれ独立して、水素、1~4個の炭素原子を有するアルキル残基または7~14個の炭素原子を有するアリールアルキル残基であり、ただし、残基 R^1 、 R^2 または R^3 のうち1つが水素である場合、その他の2つの残基は水素ではない。窒素含有塩基は、特に好ましくは、ピリジンまたはアルキル置換ピリジン、例えばピコリンまたはルチジン、第三級アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミンまたはジメチルベンジルアミンである。酸は、好ましくは、無機酸、特に塩酸、硫酸もしくはホスホン酸、または有機酸、特にギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、酒石酸、クエン酸もしくは上記の酸の混合物である。

【0055】

よって、本発明による方法において使用される塩基は、置換もしくは非置換N-複素環式アミンおよび/または式 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ のアミンであることが好ましく、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は、同じであるか、または異なり、それぞれ独立して、水素、1~4個の炭素原子を有するアルキル残基または7~14個の炭素原子を有するアリールアルキル残基であり、ただし、残基 R^1 、 R^2 または R^3 のうち1つが水素である場合、その他の2つの残基は水素ではなく、酸は無機酸および/または有機酸である。

【0056】

塩基は、置換もしくは非置換N-複素環式アミンおよび/または上記に規定したアミン、特にN,N-ジメチルベンジルアミンおよび/またはトリエタノールアミンであることが好ましく、酸は、有機酸、特にギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、酒石酸、クエン酸またはこれらの混合物であることが好ましい。

【0057】

本発明による方法において、金属カチオン、特に重金属カチオン、例えば Fe^{2+} は、アルデヒドからの高沸点物質の形成を有利にするか、または触媒しさえする。よって、触媒混合物は、少なくとも1種の塩基および少なくとも1種の酸に加えて、好ましくは錯化剤も含む。金属カチオン、特に重金属カチオンを錯化することにより、不所望な高沸点物質の形成が抑制され、これは、生成物の純度に対して有利な効果をもたらす。金属カチオンの錯化に適した錯化剤に関して、基本的に、本発明による方法には、何ら制限は設けられていない。基本的に、本発明の文脈において適切な錯化剤は、標準的ないわゆる多座錯化剤(polydentate complexing agents)すべて、すなわち、錯体形成に適した1種より多くの官能基、例えばヒドロキシル基、アミノ基またはカルボキシル基を有する錯化剤すべてである。最も単純な場合、錯化剤は、1つより多くのカルボキシル基を有する有機酸である。よって、使用される触媒混合物は、少なくとも

10

20

30

40

50

1種の酸と組み合わせた窒素含有塩基であることが好ましく、ただし、少なくとも1種の酸は錯体形成性の有機酸である。本発明の文脈において、錯体形成に適した有機酸は、金属イオン、例えば Fe^{2+} を錯化するのに適した有機酸であることが好ましく、特に酒石酸である。

【0058】

よって、本発明による方法において使用される触媒混合物は、少なくとも1種の錯化有機酸を含むことが好ましい。

【0059】

先ですでに説明したように、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールは、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドとメチルメルカプタンとの平衡反応において形成され、ここで、この反応の平衡は、10 ~ 70 の間の温度で、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノール側に偏っている。したがって、その中に含まれるメチルメルカプタンの大部分は、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドのヘミチオアセタールの一部として結合した形態で存在する。結合していない形態で存在するより低割合のメチルメルカプタンは、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを形成する生成物混合物中に物理的に溶解した形態で存在する。1日または7日にわたり貯蔵した生成物混合物のNMRスペクトルは、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノール(MMP - MC)、3 - メチルチオプロピオンアルデヒド(MMP)およびメチルメルカプタン(MC)に関連したシグナルを主に示す。これらのNMRスペクトルにおいて、副生成物は、観察されたとしても痕跡量しか観察されない。アクロレインとの反応により、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノール中に結合した形態で存在するメチルメルカプタンは、再び放出されてアクロレインと反応し、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを形成する。詳細に述べると、アクロレインは、結合していない形態で存在する平衡割合のメチルメルカプタンと反応する。反応する「遊離」メチルメルカプタンは、平衡反応から連続的に再形成される。1モルの1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールと1モルのアクロレインとの反応において、2モルの3 - メチルチオプロピオンアルデヒドが形成される。結果として、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールは、メチルメルカプタンおよび3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの双方の貯蔵に適している。

【0060】

よって、本発明は、メチルメルカプタンおよび/または3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの貯蔵形態としての1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールの使用にも関する。

【0061】

本発明による使用におけるメチルメルカプタンおよび/または3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの貯蔵形態は、安定した貯蔵形態であることが好ましく、ここで本発明の文脈において、メチルメルカプタンおよび/または3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの安定した貯蔵形態とは、少なくとも7日にわたり(かなりの)副生成物を形成することなくメチルメルカプタンおよび3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを貯蔵可能な相応した貯蔵形態を意味すると理解される。

【0062】

メチルメルカプタンおよび/または3 - メチルチオプロピオンアルデヒドのための貯蔵形態として使用される1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールは、最も単純な場合、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを製造するための本発明による方法から生成され、ここでメチルメルカプタンがアクロレインに対して過剰である場合、余剰分のメチルメルカプタンを3 - メチルチオプロピオンアルデヒドと反応させて、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを生成する。あるいは、またはそれに加えて、この方法においてアクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰である場合、メチルメルカプタンおよび/または3 - メチルチオプロピオンアルデヒドのための貯蔵形態として使用される1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを製造するための本発明による方法に供給することもできる。これは、過剰なアクロレ

ンが、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールと平衡状態で存在するメチルメルカプタン量と反応して、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成するからである。

【0063】

よって、本発明による方法の一実施形態において、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールは、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを製造するための本発明による方法に由来し、かつ/または1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールは、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを製造するための本発明による方法に供給される。

【0064】

以下の項目により本発明をさらに説明する。

【0065】

10

1. メチルメルカプタンとアクロレインとを反応させることにより3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを製造する方法において、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応におけるメチルメルカプタンとアクロレインとの化学量論比からのずれを、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを供給または形成することにより相殺し、ここで

メチルメルカプタンがアクロレインに対して過剰に存在する場合、余剰分のメチルメルカプタンを3 - メチルチオプロピオンアルデヒドにより転化させて、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールにするか、または

アクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールをメチルメルカプタンとアクロレインとの反応に供給することを特徴とする、方法。

20

【0066】

2. 製造を連続的に実施する、項目1記載の方法。

【0067】

3. 1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを生成する反応におけるメチルメルカプタンと3 - メチルチオプロピオンアルデヒドとのモル比が、0.1 : 1 (mol / mol) ~ 1 : 1 (mol / mol) である、項目1または2記載の方法。

【0068】

4. 余剰分のアクロレインと1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールとを反応させて、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する、項目1から3までのいずれか1つ記載の方法。

30

【0069】

5. 一部のメチルメルカプタン含有流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、前記メチルメルカプタン含有流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドとメチルメルカプタンとの反応による1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールの形成する際に供給する、項目1から4までのいずれか1つ記載の方法。

【0070】

6. 最小限のメチルメルカプタン流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、これに並行して、最小限の1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノール流を本発明による方法に供給する、項目1から5までのいずれか1つ記載の方法。

40

【0071】

7. 形成された1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵する、項目1から6までのいずれか1つ記載の方法。

【0072】

8. 中間貯蔵された供給すべき1, 3 - ビス(メチルチオ) - 1 - プロパノールのモル量が、余剰量のアクロレインと少なくとも同程度である、項目7記載の方法。

【0073】

9. アクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、中間貯蔵された

50

1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールをメチルメルカプタンとアクロレインとの反応に供給し、これを余剰分のアクロレインと反応させて 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する、項目 7 または 8 記載の方法。

【 0 0 7 4 】

10 . 供給される 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールのモル量が、余剰分のアクロレインと少なくとも同程度である、項目 1 から 9 までのいずれか 1 つ記載の方法。

【 0 0 7 5 】

11 . 未反応の 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを回収する、項目 9 または 10 記載の方法。

【 0 0 7 6 】

12 . 回収した 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールを中間貯蔵する、項目 11 記載の方法。

【 0 0 7 7 】

13 . アクロレインがメチルメルカプタンに対して過剰に存在する場合、過剰なアクロレインを有する流を、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する反応の前に分岐させ、前記アクロレインを有する流を、生成物混合物から分離された未反応の 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールと反応させて、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する、項目 11 記載の方法。

【 0 0 7 8 】

14 . 生成物混合物から分離された未反応の 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールとアクロレインとを同量で反応させて、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを生成する、項目 11 記載の方法。

【 0 0 7 9 】

15 . メチルメルカプタンおよび / または 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの貯蔵形態としての 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールの使用。

【 0 0 8 0 】

16 . 貯蔵形態が、安定した貯蔵形態であり、ここでメチルメルカプタンおよび / または 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドの安定した貯蔵形態が、少なくとも 7 日にわたり副生成物を形成することなくメチルメルカプタンおよび 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを貯蔵可能な貯蔵形態である、項目 15 記載の使用。

【 0 0 8 1 】

17 . 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールが、項目 1 から 14 のいずれか 1 つ記載の方法に由来し、かつ / または 1, 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールが、項目 1 から 14 のいずれか 1 つに記載の方法に供給される、項目 15 または 16 記載の使用。

【 0 0 8 2 】

実施例

A . 使用する方法

1 . 銀滴定によるメチルメルカプタンの特定

使用する薬品 :

- 2 - プロパノール (工業グレード)
- エタノール中の酢酸ナトリウム (0.1 mol / l)、Bernd Kraft、Cat. No. 16590.3700
- 硝酸銀標準溶液 (0.1 mol / l)、Sigma - Aldrich、Cat. No. 35375
- 窒素

あるいは、同等の品質を有するその他のメーカーからの試薬を使用してもよい。

【 0 0 8 3 】

使用する設備 :

- Titrando 907、Metrohm、Cat. No. 2.907.0020
- Dosino 800、Metrohm、Cat. No. 2.800.0020
- Tiamo (商標) (滴定用ソフトウェア)、Metrohm、Cat. No. 6.6056.221
- 硫化物コーティング付き Ag Titrode、Metrohm、Cat. No. 6.0430.100S、854 i Connect 付き、Metrohm、Cat. No. 1.854.0010
- 滴定容器 (150 ml)、Metrohm、Cat. No. 6.1415.250
- 5つの開口部を備える蓋付き、Metrohm、Cat. No. 6.1414.010
- 滴定容器用の止め輪、Metrohm、Cat. No. 6.2036.000
- スタンド付きマグネチックスターラー 801、Metrohm、Cat. No. 2.801.0040
- マグネチックスターラーバー (長さ 25 mm)、Metrohm、Cat. No. 6.1903.030
- マグネチックスターラーバーリムーバー
- ガラスピーカー
- 洗浄瓶
- 使い捨てシリンジ (1 ml)、Luer
- 使い捨てカニューレ (70 ml)、Luer
- 化学天秤

10

20

あるいは、同等の性能特性を有するその他のサプライヤーからのその他の設備構成を使用してもよい。

【0084】

最初に、酢酸ナトリウムをエタノールに入れた溶液 (0.1 mol/l) 80 ml を滴定容器に充填した。予め充填した酢酸ナトリウム溶液に、およそ 1 分かけて窒素をゆっくりと導入した。酢酸ナトリウム溶液をスパーキングする間に、使い捨てシリンジおよび使い捨てカニューレを使用して、特定すべきメチルメルカプタン試料を試料用フラスコから 0.2 ml 抜き出した。試料で満たしたシリンジの重量を化学天秤で求めた。窒素の供給を終えた後に、試料を滴定容器に添加し、再び秤量することで試料の正確な量を求めた。硝酸銀標準溶液 (0.1 mol/l) を使用して滴定を実施し、硫化物コーティング付き Ag Titrode を用いて終点を求めた。

30

【0085】

試料が、特定すべきメチルメルカプタンは含有しているが硫化水素は含有していない場合、滴定曲線は、-100 ~ +100 mV の間の電位範囲で変曲点を 1 つだけ有する。試料溶液におけるメチルメルカプタン含量を、式：

【数 1】

$$MC \text{ 含量} = \frac{V(\text{標準溶液}) * c(\text{標準溶液}) * \text{モル重量 (MC)} * 100}{\text{試料重量}}$$

により示す。

40

【0086】

滴定の間に、黄色の銀メチルメルカプチド沈殿物が沈殿した。メチルメルカプタンに加えて硫化水素も含有する試料において、硫化水素の存在は、硝酸銀を添加した際に、黒色の硫酸銀沈殿物が生成することにより示された。この場合、滴定曲線は、+250 ~ +4550 mV の間の電位範囲で変曲点を示す。試料中のメチルメルカプタンおよび硫化水素の含量 (重量%) を、以下の式：

【数 2】

$$MC \text{ 含量} = \frac{V(\text{標準溶液、2.WP}) - V(\text{標準溶液、1.WP}) * c(\text{標準溶液}) * \text{モル重量 (MC)} * 100}{\text{試料重量}}$$

$$H2S \text{ 含量} = \frac{V(\text{標準溶液、1.WP}) * c(\text{標準溶液}) * \text{モル重量 (H2S)} * 100}{\text{試料重量} * 2}$$

により示す。

【0087】

10

標準溶液 2 . WP および標準溶液 1 . WP は、滴定曲線において第二または第一の変曲点に到達するのに必要な硝酸銀標準溶液（濃度は mol/l ）の消費体積（ ml ）を表す。試料の重量は g であり、モル重量を g/mol で記載した。

【0088】

2 . 3 - メチルチオプロピオンアルデヒド中のアクロレインの測光法による特定

使用する薬品：

- 脱塩水

使用する設備：

- Shimadzu の UV - 1202 型の紫外可視分光光度計

- 光路長 10 mm の紫外可視分光キュベット

- トランスファーピペット

20

あるいは、同等の性能特性を有するその他のサプライヤーからのその他の設備構成を使用してもよい。

【0089】

3 - メチルチオプロピオンアルデヒドにおけるアクロレインを特定する前に、まず水に対する較正を行った。この目的のために、紫外可視分光キュベットを脱塩水で満たし、こうして、得られたブランク試料を測光法により測定した。次に、別の紫外可視分光キュベットを 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドで少なくとも 1 回すすぐよう、まず条件付けた。その後、トランスファーピペットを使用して、約 1 ml の調査試料を紫外可視分光キュベット内に置き、これを封止して、測光法により測定した（366 nm の波長）。試料中のアクロレイン含量を求めるために、紫外可視分光光度計により測定した吸収率に、係数 0 . 5220 をかけた。その後、紫外可視分光光度計で得られたアクロレイン含量を、小数第 3 位の精度により % で記載した。この方法を使用して、3 - メチルチオプロピオンアルデヒドを含むマトリックス中のアクロレインの濃度を、十分な精度で約 0 . 6 % まで求めることができる。

30

【0090】

3 . 3 - メチルチオプロピオンアルデヒド中の N , N - ジメチルベンジルアミン（DMA）の滴定による特定

使用する薬品：

- Ag / AgCl 参照系 c (KCl) のための電解質溶液 = 3 mol / l (250 ml)、Metrohm、Cat . No . 6 . 2308 . 020

40

- 参照電解質 c (KCl) と組み合わせた pH ガラス電極のための貯蔵溶液 = 3 ml、Metrohm、Cat . No . 6 . 2323 . 000

- 1 回分の使い捨て小袋に入った pH 4 . 00 の緩衝溶液（25 ）、Metrohm、Cat . No . 6 . 2307 . 200

- 1 回分の使い捨て小袋に入った pH 7 . 00 の緩衝溶液（25 ）、Metrohm、Cat . No . 6 . 2307 . 210

- 1 回分の使い捨て小袋に入った pH 9 . 00 の緩衝溶液（25 ）、Metrohm、Cat . No . 6 . 2307 . 220

- 氷酢酸に入れた過塩素酸（0 . 01 mol / l）、Bernd Kraft、Ca

50

t . N o . 0 5 1 0 1 . 3 7 0 0

- 氷酢酸 (R e a g e n t P l u s (登 録 商 標)) 、 S i g m a - A l d r i c h 、
C a t . N o . A 6 2 8 3

- 2 - プロパノール (C h r o m a s o l v (登 録 商 標)) 、 S i g m a - A l d r i c h 、
C a t . N o . 3 4 8 6 3

- エタノール中の L i C l 飽和溶液

あるいは、同等の品質を有するその他のメーカーからの薬品を使用してもよい。

【 0 0 9 1 】

使用する設備：

- T i t r a n d o 9 0 7 電位差滴定装置、M e t r o h m 、 C a t . N o . 2 . 9 10
0 7 . 0 0 2 0

- D o s i n o 8 0 0 計量システム、M e t r o h m 、 C a t . N o . 2 . 8 0 0 .
0 0 2 0

- T i a m o (商 標) (滴定用ソフトウェア) 、 M e t r o h m 、 C a t . N o . 6
. 6 0 5 6 . 2 2 1

- 供給ユニット、1 0 m l の計量ユニット、M e t r o h m 、 C a t . N o . 6 . 3
0 3 2 . 2 1 0

- 供給ユニット、5 0 m l の計量ユニット、M e t r o h m 、 C a t . N o . 6 . 3
0 3 2 . 2 5 0

- 非水性媒体における滴定用の S o l v o t r o d e 電極、M e t r o h m 、 C a t 20
. N o . 6 . 0 2 2 9 . 1 0 0

- 滴定容器 (1 5 0 m l) 、 M e t r o h m 、 C a t . N o . 6 . 1 4 1 5 . 2 5 0
、5つの開口部を備える蓋付き、M e t r o h m 、 C a t . N o . 6 . 1 4 1 4 . 0 1 0

- 滴定容器用の止め輪、M e t r o h m 、 C a t . N o . 6 . 2 0 3 6 . 0 0 0

- スタンド付きマグネチックスターラー 8 0 1 、 M e t r o h m 、 C a t . N o . 2
. 8 0 1 . 0 0 4 0

- マグネチックスターラーバー (長さ 2 5 m m) 、 M e t r o h m 、 C a t . N o .
6 . 1 9 0 3 . 0 3 0

- マグネチックスターラーバーリムーバー

- ガラスピーカー 30

- 洗浄瓶

- 使い捨てシリンジ (1 m l) 、 L u e r

- 使い捨てカニューレ (7 0 m l) 、 L u e r

- 化学天秤

あるいは、同等の性能特性を有する別の設備構成を使用してもよい。

【 0 0 9 2 】

第一の測定の前に、いずれの場合にも、p H 4 、 p H 7 または p H 9 の緩衝溶液で p H
電極を校正した。次に、M M P 中の D M B A を電位差滴定で求めた。プラスチックピーカ
ーを約 5 0 m l の氷酢酸で満たし、その後、約 5 0 g の試料を添加し、ここで、試料の正
確な量を秤量して求めた。氷酢酸に入れた過塩素酸 (0 . 0 1 m o l / l) を使用して滴
定を実施し、非水性媒体における滴定用の電極、例えば S o l v o t r o d e (M e t r
o h m) を用いて、終点を見つけた。 40

【 数 3 】

$$MC \text{ 中の } DMBA \text{ 含量 [重量 \%] } = \frac{V (\text{標準溶液, ml}) * c (\text{標準溶液, } \frac{\text{mol}}{\text{l}}) * M (DMBA, \frac{\text{g}}{\text{mol}})}{m (\text{試料, g})}$$

V (標準溶液、 m l) は、消費される過塩素酸標準溶液の体積 (m l) に対応する。

c (標準溶液、 m o l / l) は、過塩素酸標準溶液の濃度 (m o l / l) に対応する。

M (D M B A 、 g / m o l) は、求める D M B A (N , N - ジメチルベンジルアミン) の 50

モル質量 (g / m o l) に対応する。

m (試料、 g) は、試料の重量 (g) に対応する。

【 0 0 9 3 】

4 . 真空蒸留ユニットを使用した残渣の特定

真空蒸留ユニット (例えば、クーゲルロール (「 ボールチューブ 」) 蒸発器、 B u e c h h i 、 G K R - 5 0) を使用して、残渣の特定を実施した。

【 0 0 9 4 】

容器の自重を求めるために、蒸留すべき物質用の容器を秤量した。次に、 1 5 g の蒸留すべき液体を秤量して容器内に入れ、蒸留ユニットを組み立てた。真空ポンプの圧力調整器を 3 0 m b a r の圧力に設定した。蒸留容器の加熱を 2 0 0 の温度に設定した。2 0 分後、蒸留を終了した。蒸留ユニットを冷却した後に、装置の通気を行い、真空ポンプのスイッチを切り、ガラス部分を取り外した。蒸留容器を秤量し、以下の式：

【 数 4 】

$$\text{残渣 [重量\%]} = \frac{m(\text{蒸留後の容器}) - m(\text{空の容器})}{m(\text{蒸留前の容器})}$$

を用いて、残渣を求めた。

【 0 0 9 5 】

5 . ガスクロマトグラフィー

A g i l e n t の 1 9 0 9 1 J - 2 1 3 H P - 5 の 5 % フェニルメチルシロキサンキャピラリーカラムと水素炎イオン化型検出器とを備える A g i l e n t の H P 6 8 9 0 型のガスクロマトグラフを使用して、ガスクロマトグラフィーによる調査を実施した。1 分あたり 1 5 の温度速度で 4 0 ~ 3 2 5 の温度勾配を使用して、分析を行った。

【 0 0 9 6 】

本発明の文脈において、3 - メチルチオプロピオンアルデヒド、メチルメルカプタンおよびアクロレインを特定するために、その他の方法に加えて、ガスクロマトグラフィーを使用した。3 - メチルチオプロピオンアルデヒドとメチルメルカプタンとから形成された 1 , 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノールは、ガスクロマトグラフィーにおいて適用される温度では不安定であり、よって、検出前にすでに、開始化合物、すなわち 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドおよびメチルメルカプタンへと分解されている。

【 0 0 9 7 】

実験 1 ~ 4 :

工業的な製造から得られるストリッピングされた 2 5 . 1 6 g の 3 - メチルチオプロピオンアルデヒド (メチルメルカプトプロピオンアルデヒド M M P) (9 3 . 1 9 重量 %) をフラスコにまず充填し、水浴を使用して加熱した。1 , 3 - ビス (メチルチオ) - 1 - プロパノール (M M P - M C) を形成するために必要な量のメチルメルカプタン (M C) (1 2 . 4 1 m l 、 1 1 . 0 9 g) を、冷却された滴下漏斗に充填した。N , N - ジメチルベンジルアミン (触媒を基準として 5 . 2 重量 %) と、酢酸と、酒石酸と、水とから成る 0 . 0 2 7 g または 0 . 0 9 5 g の触媒混合物を、実験 2 および 4 の M M P に添加した。メチルメルカプタンを、温度が約 2 5 (実験 1 および 2) または約 4 0 (実験 3 および 4) を実質的に超えないように、約 7 分 ~ 1 0 . 5 分かけて滴下漏斗により 3 - メチルチオプロピオンアルデヒドに滴加した。次に、得られた生成物混合物を 1 5 分にわたり 2 5 (実験 1 および 2) または 4 0 (実験 3 および 4) で撹拌した。

【 0 0 9 8 】

次に、得られた生成物混合物を、窒素で覆った状態で、フラスコ内にて 1 日または 7 日にわたり 1 5 で貯蔵した。生成物混合物の N M R スペクトルにおいて、シグナルは、M M P - M C 、 M M P に対応し、主に M C が観察された。副生成物は、大部分が痕跡量で観察された。

【 0 0 9 9 】

C . 実験 5 ~ 1 2 :

十分な量のMMP（工業的に製造されたもの、93.19重量%）をフラスコにまず充填した。実験1～4で調製して1日または7日にわたり貯蔵した10.43g（94.91重量%）のMMP-MCおよび3.76g（96.97重量%）のアクロレインを、フラスコ内の液相の温度が約60を超えないように、約7.5分かけて滴下漏斗からMMPに滴加した。触媒の添加を、以下の表にある数値に従って実施した。その後、生成物混合物を、60で60分にわたり攪拌した。

【0100】

実験5では、使用されるMMP-MCを、25で調製して、15で1日にわたり貯蔵した。触媒の添加を、第二の工程（MMP-MCおよびACからMMPを調製）において実施した。

10

【0101】

実験6では、使用されるMMP-MCを、25で調製して、15で7日にわたり貯蔵した。触媒の添加を、第二の工程（MMP-MCおよびACからMMPを調製）において実施した。

【0102】

実験7では、使用されるMMP-MCを、25で調製して、15で1日にわたり貯蔵した。触媒の添加を、第一の工程（MMPおよびMCからMMP-MCを調製）において実施した。

【0103】

実験8では、使用されるMMP-MCを、25で調製して、15で7日にわたり貯蔵した。触媒の添加を、第一の工程（MMPおよびMCからMMP-MCを調製）において実施した。

20

【0104】

実験9では、使用されるMMP-MCを、40で調製して、15で1日にわたり貯蔵した。触媒の添加を、第二の工程（MMP-MCおよびACからMMPを調製）において実施した。

【0105】

実験10では、使用されるMMP-MCを、40で調製して、15で7日にわたり貯蔵した。触媒の添加を、第一の工程（MMPおよびMCからMMP-MCを調製）において実施した。

30

【0106】

実験11では、使用されるMMP-MCを、40で調製して、15で1日にわたり貯蔵した。触媒の添加を、第一の工程（MMPおよびMCからMMP-MCを調製）において実施した。

【0107】

実験12では、使用されるMMP-MCを、40で調製して、15で7日にわたり貯蔵した。触媒の添加を、第一の工程（MMPおよびMCからMMP-MCを調製）において実施した。

【0108】

触媒混合物は、5.2重量%のN,N-ジメチルベンジルアミンを含有していた。

40

【表 1】

実験	反応物		貯蔵 [d]	溶液中の DM BA [ppm]	触媒 [g]	残渣 [重量%]
	MMP/MC	MMP-MC/AC				
1	1/1	-	-	89	-	0
2	1/1.08	-	-	129	0.027	0
3	1/1.04	-	-	92	-	0.01
4	1/1.06	-	-	232	0.095	0.01
5	-	1/0.91	1	143	0.026	0.1
6	-	1/1.05	7	147	0.026	0.08
7	-	1/1.03	1	113	-	0.13
8	-	1/1.03	7	113	-	0.05
9	-	1/1.02	1	150	0.028	0.01
10	-	1/1.03	7	151	0.028	0.01
11	-	1/1.03	1	151	-	0.01
12	-	1/1	7	149	-	0.03

表 1： 実験 1～12 の概要

【0109】

約 100 mg の試験試料（実験 5～12）を用い、n - ドデカンを内部強度標準として使用して、各生成物混合物のガスクロマトグラムを得た。この分析の結果を以下の表にまとめる。

【表 2】

実験	GC [重量%]		
	MMP	MC	AC
5	92.42	0.50	-
6	94.66	0.03	-
7	93.88	0.15	-
8	93.90	0.12	-
9	94.11	0.16	-
10	95.67	0.14	-
11	94.55	0.02	-
12	94.60	0.04	-

表 2： 実験 5～12 の分析の概要

【0110】

さらに、クーゲルロール蒸留バルブを使用して、15 g の各生成物混合物を蒸留した。ここで、0.01～0.03 重量%の茶色の膜がフラスコ壁に残留し、これは MMP のダイマーであると特定された。

【0111】

これらの実験により、MMP - MC を 25 で調製しても 40 で調製しても、MMP - MC を 1 日にわたり貯蔵しても 7 日にわたり貯蔵しても、また触媒を MMP - MC の調製に添加しても MMP の調製に添加しても、高沸点の残渣の形成に対して影響がないことが分かる。

【0112】

D. 実験 13：

90 単位重量の MMP を反応器にまず充填し、その後、100 単位重量のアクロレイン（95.7%）を、24 時間かけて 1 時間毎に導入した。同時に、83.5 単位重量のメチルメルカプタン（96.1%）を、24 時間かけて 1 時間毎に導入した。さらに、0.02 単位重量の N, N - ジメチルベンジルアミンを、過剰な酢酸に溶解させた状態で、1 時間毎に添加した。余剰分のメチルメルカプタンを相殺するために、7 重量%のメチルメルカプタンを含む 28.5 単位重量の MMP / MMP - MC 溶液を導入した。温度を 60 に維持した。反応器内の充填度を上昇させる量の MMP を排出した。0.5 時間の滞留時間をかけて、この量を滞留時間反応器に圧送し、適宜、再度排出した。反応溶液は、ストリッピングカラム内でのアクロレインおよびメチルメルカプタン製造の低沸点の副生成

10

20

30

40

50

物を含有していない。

【 0 1 1 3 】

こうして得られた反応溶液を分析することにより、1時間あたり206.1単位重量のMMPが得られることが判明した。反応混合物の試料を、220 および30 m b a r で一定の重量に濃縮した。非蒸発性の残渣が0.3重量%残留していた。MMP濃度の特定により、含量が97.1%であると判明した。これは、98%超の収率に相当する。

フロントページの続き

- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (72)発明者 シュテファン ラウテンベアク
ドイツ連邦共和国 ボアンハイム シュタイナッカー 2 1
- (72)発明者 ザシャ ジェイラン
ドイツ連邦共和国 フランクフルト マインツァー ラントシュトラッセ 3 4 0
- (72)発明者 マーティン ケアファー
ドイツ連邦共和国 カール マインシュトラッセ 2 0
- (72)発明者 ユーディト ヒエロルト
ドイツ連邦共和国 ハノーファー クリーガーシュトラッセ 1 5
- (72)発明者 ハラルト ヤーコブ
ドイツ連邦共和国 ハッセルロート メーアホルツァー シュトラッセ 1
- (72)発明者 クリスティアン カイザー
ドイツ連邦共和国 ヴァルダシャフ ヴァールブアクシュトラッセ 3
- (72)発明者 ライナー マルツコアン
ドイツ連邦共和国 グロースクロッツェンブルク ハーナウアー ラントシュトラッセ 3 8
- (72)発明者 トアステン メアカー
ドイツ連邦共和国 ハーナウ カールシュトラッセ 5
- (72)発明者 アーニャ ノアトシルト
ドイツ連邦共和国 オーバーウアゼル ファルケンヴェーク 1 2

審査官 安藤 倫世

- (56)参考文献 特公昭46-021609(JP, B1)
特開昭55-100358(JP, A)
特表2014-508730(JP, A)
特表2015-521637(JP, A)
特開昭52-003013(JP, A)
英国特許出願公開第01173174(GB, A)
西独国特許出願公告第01168408(DE, B)
特開昭50-012012(JP, A)
スイス国特許出願公開第00253951(CH, A3)
米国特許第02776996(US, A)
特表平09-501145(JP, A)
米国特許第03529940(US, A)
特開平10-152467(JP, A)
特公昭47-032963(JP, B1)
Sizov, S. Yu.; Semenova, L. V.; Utrobin, N. P.; Tuseev, A. P., Reaction of mercaptans with 3-methylmercaptopropionaldehyde, Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva i m. D. I. Mendeleeva, 1981年, 26(1), 108-9

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C
Caplus/CASREACT/REGISTRY(STN)