

明 細 書

発明の名称：

3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール水溶液の濃縮方法

技術分野

[0001] 本発明は、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール（以下、ヒドロキシピバルアルデヒドまたはHPAと称することがある）および／またはその二量体の水溶液を蒸留により効率よく濃縮する方法に関するものである。

背景技術

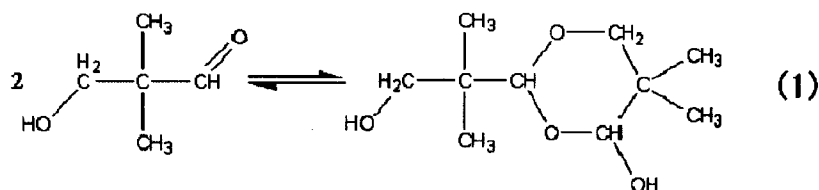
[0002] 一般にHPAはイソブチルアルデヒドとホルムアルデヒドを塩基性触媒存在下でアルドール縮合反応させて合成される。

アルドール縮合反応は、酸性条件下、塩基性条件下のいずれでも進行するが、HPAは一分子内にカルボニル基および水酸基を有するために酸性条件下では二量体の結晶から四量体へと縮合を起こす。該縮合を避けるため塩基性条件下で反応させることが特許文献1及び2に記載されている。

反応終了後、未反応のイソブチルアルデヒドやホルムアルデヒド等の低沸点成分を留去し、HPA含む水溶液（以下、粗HPA水溶液と称する）を得る。HPAは、ネオペンチルグリコール、スピログリコールなどの有機化合物の合成中間体として利用されることが多く、この反応生成液は精製せず、次工程に用いられることが特許文献3及び4に記載されている。

[0003] なお、HPAは式(1)で示されるような単量体と二量体の結晶の平衡関係にあることが非特許文献1に記載されている。よって晶析精製した際、結晶として得られるHPAは二量体の結晶である。この二量体の結晶が単量体と同等の反応性を示すことも先の特許文献3など多くの文献で開示されている。

[化1]



[0004] また、上記の粗HPA水溶液に、水を加え希釈して、晶析精製し、高純度のHPAを得る方法が開示されている（特許文献5～7参照）。晶析スラリーの固液分離およびケーキ洗浄にて生じた濾液は、未析出分のHPAおよび／またはその二量体を含んでおり、再度ネオペンチルグリコールなどの高純度のHPAを必要としない有機化合物の中間体として再利用したり、または廃棄することとなる。

この濾液には水が多く含まれており、有機化合物の中間体として再利用する場合には、反応効率低下等を考慮して、予め水を除去しなければならない場合がある。また、濾液を廃棄する場合でも廃水处理装置負荷を考慮するとHPAと水を分離してから廃棄することが好ましい。

しかし、水とHPAは共沸関係にあり、蒸留分離により水のみを留去し、効率よくHPAを濃縮することができないという問題点がある。

[0005] 一方、蒸留分離技術としては、ヒドロキシピバリン酸の水溶液から水を蒸留分離する際に、トルエンやトルエンと1-ブタノールとの混合物などを共沸剤として使用する方法が特許文献8に開示されている。また、特許文献9には、トルエン還流下において共沸脱水しながらスピログリコールを製造する方法が記載されている。しかし、特許文献8および9には、HPAおよび／またはその二量体と水との蒸留分離について、何ら記載されていない。HPAは、ヒドロキシピバリン酸およびスピログリコールと部分的には化学構造が類似するものの、異なる官能基を有するため、物性も異なる。一般に、水溶液から共沸剤を用いて水を蒸留分離する場合、水溶液に溶解している物質の物性によって、効率的な水の分離を可能にする共沸剤は異なるものである。したがって、共沸剤は水溶液の系に応じて検討を要するものであり、あ

る系で最適な共沸剤が別の系で最適であるとは限らず、予測することは困難である。

特許文献10には、水酸化ナトリウム水溶液、イソブチルアルデヒド、ホルムアルデヒド水溶液、メタノールを含む混合液中において、イソブチルアルデヒドとホルムアルデヒドのアルドール縮合反応を完了させた後、メタノールと未反応のイソブチルアルデヒドを共沸蒸留により留去することが記載されている。しかし、水を共沸蒸留により留去することについては、何ら記載されていない。また、特許文献10のイソブチルアルデヒドとホルムアルデヒドのアルドール縮合反応は、当該反応に不必要なメタノールも同一の釜に加えられて行われているために、反応釜効率が著しく減少し、工業的に不利である。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平7-215904号公報
特許文献2：特開2000-26356号公報
特許文献3：特開平1-299239号公報
特許文献4：特開2005-29563号公報
特許文献5：特公平6-29206号公報
特許文献6：特開昭51-68514号公報
特許文献7：特開2007-70339号公報
特許文献8：特開平10-67704号公報
特許文献9：米国特許第2,945,008号
特許文献10：米国特許第3,935,274号

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Ettore Santoro, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II, 3巻, 189-192ページ、1978年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は、H P Aおよび／またはその二量体を含む水溶液を効率よく濃縮する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記問題点を解決する為にH P Aおよび／またはその二量体を含む水溶液濃縮について鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。

[0010] 即ち本発明は、下記（１）～（８）記載のH P Aおよび／またはその二量体を含む水溶液の濃縮方法に関するものである。

（１）

少なくとも３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロパノールおよび／またはその二量体を含む水溶液を濃縮する方法であって、

少なくとも３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロパノールおよび／またはその二量体を含む水溶液に、共沸剤として１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチルー１－プロパノール、１－ペンタノール及び１－ヘキサノールからなる群から選ばれる少なくとも１つを添加して得られる該水溶液と該共沸剤との混合液を、蒸留塔にて共沸蒸留して、水及び共沸剤を留去する工程、を含む濃縮方法。

（２）

前記共沸剤が、１－ブタノールおよび２－メチルー１－プロパノールからなる群から選ばれる少なくとも１つである（１）に記載の濃縮方法。

（３）

前記３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロパノールおよび／またはその二量体をホルムアルデヒドとイソブチルアルデヒドのアルドール縮合反応により得る（１）又は（２）に記載の濃縮方法。

（４）

前記少なくとも３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロパノールおよび／

またはその二量体を含む水溶液が、以下の（a）～（c）の少なくとも１つを含む水溶液である（１）～（３）のいずれかに記載の濃縮方法。

（a）塩基性触媒存在下でホルムアルデヒド水溶液及びイソブチルアルデヒドのアルドール縮合反応により得られる反応生成液から、未反応のイソブチルアルデヒドを含む低沸点成分を留去して得られる３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロパナール水溶液

（b）水溶液（a）を晶析し、固液分離により回収した濾液

（c）水溶液（a）を晶析し、固液分離により回収した精製３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロパナールを水に溶解させて得られる水溶液

（５）

８２～１２０℃の塔底温度で前記共沸蒸留を行う（１）～（４）のいずれかに記載の濃縮方法。

（６）

前記蒸留塔の塔頂から留出液を得る工程、及び

該留出液が共沸剤相と水相とに二相分離した後に、該共沸剤相の全量又は一部を前記蒸留塔内に返送する工程、

を更に含む請求項（１）～（５）のいずれかに記載の濃縮方法。

（７）

前記蒸留塔が多段式である、（１）～（６）のいずれかに記載の濃縮方法。

（８）

前記少なくとも３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロパナールおよび／またはその二量体を含む水溶液のｐＨ値を、３．５～１０．５の範囲内となるよう調製する工程、

を更に含む（１）～（７）のいずれかに記載の濃縮方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ＨＰＡおよび／またはその二量体を含む水溶液に、水と共沸し、なおかつ、ＨＰＡおよび／またはその二量体と共沸しない共沸剤を

添加し、共沸蒸留することで留出液中のHPAおよび／またはその二量体を極力低減する事ができ、また塔底液としてHPAおよび／またはその二量体が濃縮した水溶液を効率良く取り出すことができる。よって、その塔底液を再度原料として使用することや、ネオペンチルグリコールなどの有機化合物の中間体として、工業的に有利に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の少なくともHPAおよび／またはその二量体を含む水溶液を濃縮する方法は、少なくともHPAおよび／またはその二量体を含む水溶液に、共沸剤として1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール及び1-ヘキサノールからなる群から選ばれる少なくとも1つを添加して得られる該水溶液と該共沸剤との混合液を、蒸留塔にて共沸蒸留して、水及び共沸剤を留去する工程、を含むものである。

本発明の濃縮方法において、出発溶液として用いる水溶液は、HPAおよび／またはその二量体を含む限りにおいて特に限定はされない。また、HPAおよび／またはその二量体の含有量も特に限定されるものではないが、HPAおよび／またはその二量体を1～30質量％程度含む水溶液を濃縮するのに好適である。

[0013] 本発明において、出発溶液として用いる水溶液に含まれるHPAの合成法は特に限定しないが、一般的にHPAは塩基性触媒存在下でイソブチルアルデヒド、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド水溶液（ホルマリン）をアルドール縮合して製造される。

前記塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基、および第3級アミン、ピリジンなどの有機塩基が挙げられるが、塩基性が強くなりすぎるとHPAおよび／またはその二量体が未反応ホルムアルデヒドとのカニッツアロ反応を併発してHPAおよび／またはその二量体の収率が低下すること、また塩基性が弱すぎると反応が緩慢となることから、第3級アミンの使用が好ましい。第3級アミンとしては、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、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジンなどが挙げられるが、好ましくは安価に入手可能なトリメチルアミン、トリエチルアミンであり、さらに好ましくはトリエチルアミンである。塩基性触媒の好ましい添加量は、その種類によっても当然変動するが、トリエチルアミンを用いた場合、イソブチルアルデヒドに対して、モル当量で0.001~0.5、好ましくは0.01~0.2である。

H P Aおよび／またはその二量体を含む水溶液を得る方法にも制限はないが、例えば、該アルドール縮合反応生成液から、未反応のイソブチルアルデヒドやホルムアルデヒドなどの低沸点成分を蒸留により留去することにより、H P Aを含んだ粗H P A水溶液が得られ、該水溶液は通常、H P Aの単量体と二量体を含んでいる。

[0014] こうして得られた粗H P A水溶液に希釈剤を加えて晶析する。希釈剤として、水、固液分離の際に生じた濾液、晶析で得られた結晶を水で洗浄して得られる洗浄液のいずれか或いはそれらを適当に組み合わせたものを用いる。また、晶析においては種晶を用いてもよい。晶析後、固液分離にて生じた濾液は、通常、H P A単量体と二量体を含んでいる。

また、該濾液には、少なくとも、H P Aおよび／またはその二量体が1~30質量%、水が70~99質量%が含まれ、より好ましくは、H P Aおよび／またはその二量体が5~15質量%、水が85~95質量%が含まれる。さらに場合によっては、反応原料、反応副生物が含まれていてもよい。

[0015] 固液分離により濾液として得たH P Aおよび／またはその二量体を含む水溶液から蒸留により水を留去しようとした場合、H P Aと水は共沸混合物を形成するため、通常の蒸留操作では共沸組成以上にH P Aを濃縮することは不可能である。しかし、共沸剤を該水溶液と混合し、蒸留することでH P Aと水との共沸組成が崩れ、塔頂から水を回収することができる。この時、水および低沸点の不純物等が除去されて効率的に濃縮されたH P Aが塔底から

塔底液として得られる。

[0016] 本発明の濃縮方法は、H P A 精製晶析の固液分離後の濾液の脱水濃縮に特に好適であるが、上述したように出発溶液として用いる水溶液は、H P A および／またはその二量体を含む限りにおいて特に限定はされない。したがって、粗H P A 水溶液の脱水濃縮、および晶析精製した後のH P A を水に溶解して得られる水溶液の脱水濃縮にも応用することができる。即ち、本発明において、少なくとも3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナールおよび／またはその二量体を含む水溶液としては、以下の(a)～(c)の水溶液を例示することができる。

(a) 塩基性触媒存在下でホルムアルデヒド水溶液及びイソブチルアルデヒドのアルドール縮合反応により得られる反応生成液から、未反応のイソブチルアルデヒドを含む低沸点成分を留去して得られる3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール水溶液

(b) 水溶液(a)を晶析し、固液分離により回収した濾液

(c) 水溶液(a)を晶析し、固液分離により回収した精製3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナールを水に溶解させて得られる水溶液

なお、水溶液(a)を得るための蒸留は、H P A をH P A よりも低沸点の成分と分離することを目的とするものであり、留去される低沸点成分には、未反応のイソブチルアルデヒド以外にも、未反応のホルムアルデド、原料アルデヒド水溶液中にメタノールが含まれている場合には当該メタノール、アルドール縮合反応の塩基性触媒が含まれる。当該蒸留における好ましい塔底温度は40～100℃であり、好ましい圧力は0.1～150 k P a である。

上述の(a)～(c)の水溶液は、それぞれ単独で用いてもよいし、組み合わせて用いることもできる。また、(a)～(c)の水溶液の一つ以上を他の液体と混合して用いてもよい。

[0017] 出発溶液として用いる水溶液に、H P A 合成の際に使用した塩基等の触媒が該水溶液に多量に残留している場合など、共沸剤と該水溶液中の成分との

反応による意図としない生成物の増加を避けるため、共沸剤と混合する前に該水溶液のpH値の調整をすることもある。

[0018] pH値を調整する酸性化合物、塩基性化合物は特に制限されないが、例えば酸性化合物では、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ギ酸、酢酸等の無機酸或いは有機酸が挙げられる。好ましくはアルドール縮合時に副生するギ酸等の有機酸である。

塩基性化合物では、(1)ピリジン、トリエチルアミン等の有機アミン類、(2)水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属或いはアルカリ土類金属の水酸化物類、(3)炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム等のアルカリ金属或いはアルカリ土類金属の炭酸塩類、(4)水素化ナトリウム等の水素化物、(5)トリチルナトリウム等のアルキル金属アルキル化合物類、(6)ナトリウムメトキシド等のアルコキシド類、(7)ナトリウムアミド等のアミド類が挙げられる。好ましくはアルドール縮合反応時に使用する塩基性触媒として用いられる有機アミン類、特に好ましくはトリエチルアミン等の第3級アミンである。pH値は3.5~10.5、好ましくは4.0~8.0の範囲となるように調整する。

[0019] 本発明においては、共沸剤としては、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルー1-プロパノール、1-ペンタノール、及び1-ヘキサノールのいずれか一つもしくは二つ以上を混合したものを使用する。これら化合物をHPAおよび／またはその二量体を含む水溶液と混合すると、HPAと水との共沸組成を崩すことができる。これら化合物が水と共沸を形成するため、HPAの蒸発を抑えながら、水を効率的に除去することができる。

また、前記化合物は水への溶解度が低いため、工業的な観点からも有利である。即ち、共沸蒸留の結果、蒸留塔の塔頂から得られる留出液は、共沸剤層と水層とに容易に二層分離するため、その共沸剤層を蒸留塔に戻して再利用することが可能である。

上記化合物の中では、1-ブタノール、2-メチルー1-プロパノール、

1-ペンタノール及び1-ヘキサノールが好ましい。これら化合物は水への溶解度が低いため、留出液が二層分離しやすく、工業的な観点から有利である。また、水を効率的に除去する観点も含めて考えると、1-ブタノール及び2-メチル-1-プロパノールが特に好ましい。

炭素数3以下の脂肪族アルコールを用いて水を共沸蒸留する場合、それらアルコールと水との共沸組成における水の比率が下がり、水を留去するに際し大量の共沸剤を必要とするため、工業的に不利である。また、炭素数3以下の脂肪族アルコールや、一部の炭素数4以上の脂肪族アルコール（例えば、2-メチル-2-プロパノール）は、水との溶解度が高いため、塔底液や留出液の二相分離により共沸剤を回収、再利用することができず、工業的に不利である。炭素数7以上の脂肪族アルコールは、水を効率的に除去する性能が低いため、それらを用いてH P Aおよび／またはその二量体を含む水溶液を蒸留する場合、留出液中に多量のH P Aが混入し、工業的に不利である。

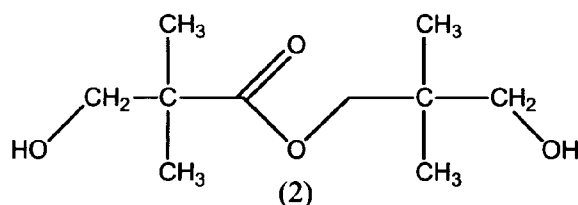
[0020] 蒸留塔にてH P Aおよび／またはその二量体を含む水溶液と共沸剤の混合液を共沸蒸留して、水及び共沸剤を留去する工程における蒸留方法は回分式、連続式いずれでもよい。蒸留精製における圧力は特に制限はなく常圧でも減圧でも良い。また、使用する蒸留塔については、特に限定されないが多段蒸留塔が好ましい。棚段塔である場合は、例えば、バブルキャップトレイ、シーブトレイ、ユニフラクストレイ、バルブトレイ、ナッターバルブトレイ、バラストレイ、ベンチュリートレイ、キッテルトレイ、ターボグリッドトレイ、リップルトレイ等あらゆる形式を採用することが可能である。また、蒸留塔は充填塔でもよい。充填物に関しても、ラシヒリング、レッシングリング、分割リング、ポールリング等のリング型、ボールサドル、インタロックサドル等のサドル型、グッドロイパッキング、ステッドマンパッキング、デイクソンリング、マクマホンパッキング、ヘリクスパッキング、テラレット、クロススパイラルパッキング等、あらゆる形式を採用することが可能である。原料の供給段についても制限はない。

[0021] H P A および／またはその二量体を含む水溶液と共沸剤の混合液中における共沸剤の含有量は、水の効率的な除去を可能にする点、及び塔底液から共沸剤を工業上有利に回収する点の両方を考慮して、適宜決定すればよい。即ち、混合液中における共沸剤の含有量が少な過ぎる場合には、水の共沸蒸留による除去が不十分となっていまい、一方、多すぎる場合には濃縮後の塔底液に含まれる共沸剤を大量に回収しなければならず、工業操作上好ましくない。好適な含有量を用いる共沸剤に応じて異なるので、前述の点を考慮して適宜決定すればよいが、一般的には、5質量%以上50質量%以下が好ましく、10質量%以下45質量%以下がより好ましい。例えば、共沸剤が2-メチルー1-プロパノールの場合、前記混合物に含まれる共沸剤の含有量は6.18質量%超かつ50質量%以下が好ましい。

[0022] 蒸留塔にてH P A および／またはその二量体を含む水溶液と共沸剤の混合液を共沸蒸留して、水及び共沸剤を留去する工程における蒸留塔の塔底温度は該混合液が固化しないようにする。好ましくは82～120℃の範囲内、特に好ましくは85～110℃である。

塔底温度が82℃未満となる場合、塔底の該水溶液と共沸剤の混合液が固化して濃縮に支障をきたす可能性がある。また、副生物である式(2)のH P A 同士のエステル化化合物(ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールモノエステル)生成を抑えるため、塔底温度は120℃以下が好ましい。

[0023] [化2]



[0024] 共沸蒸留において蒸留塔の塔頂から得られる留出液に含まれる共沸剤は、分離して再利用することができる。共沸剤は再利用により繰り返し使用することが工業的に有利である。

即ち、本発明の濃縮方法は、蒸留塔の塔頂から留出液を得る工程、及び該

留出液が共沸剤相と水相とに二相分離した後に、該共沸剤相の全量又は一部を前記蒸留塔内に返送する工程、を更に含むことが好ましい。なお、共沸剤によっては留出液が二層分離しにくい場合があるが、その場合には留出液を冷却することによって二層分離を達成することができる。

実施例

[0025] 次に本発明を更に具体的に説明する。但し本発明はこれに限定されるものではない。尚、組成分析はガスクロマトグラフィーにより行った。HPAとその二量体はガスクロマトグラフィーにて区別できないため合算評価した。

[ガスクロマトグラフィー分析条件]

測定試料 : 約1質量%のアセトン溶液に調製

装置 : GC-6890N (アジレント・テクノロジー株式会社製)

使用カラム : DB-1 (アジレント・テクノロジー株式会社製)

分析条件 : injection temp. 200℃、
detection temp. 250℃

カラム温度 : 60℃で7分保持→250℃迄6℃/分で昇温→250℃で20分保持

検出器 : 水素炎イオン化検出器 (FID)

[留出液中のHPA濃度]

留出液中のHPA濃度を留出液中の共沸剤量を除いて算出した。

[塔底液中のHPA濃度]

共沸蒸留後、塔底液中のHPA濃度を塔底液中の共沸剤量を除いて算出した。

[0026] <参考例1> (HPA水溶液の調製)

イソブチルアルデヒド (和光純薬1級) 200質量部と40質量%ホルマリン225質量部を (三菱瓦斯化学品) 攪拌しながら、触媒としてトリエチルアミン (和光純薬特級) 9.9質量部を加え、アルドール縮合反応を行った。この反応液を70~80℃、圧力40kPaで、未反応のイソブチルア

ルデヒドやトリエチルアミンなどの低沸点成分を留去し、粗HPA水溶液を425質量部得た。粗HPA水溶液の組成を分析した結果、次のような組成であった。HPA 62.1質量%、ネオペンチルグリコール 1.53質量%、ホルムアルデヒド 1.60質量%、トリエチルアミン 1.30質量%、ギ酸 0.41質量%、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールモノエステル 0.95質量%、水 28.5質量%、その他 3.61質量%であった。

[0027] <参考例2> (粗HPA水溶液の晶析)

参考例1で得られた粗HPA水溶液260質量部及び水590質量部を晶析槽に仕込み、HPAおよび／またはその二量体の濃度19.0質量%とした。この溶液を攪拌しながら、40℃まで冷却し、39～40℃で晶析した。90分後、晶析を終了した。この後、スラリーの全量を遠心分離機にて固液分離した。このとき、ケーキ洗浄に水を100質量部使用した。この結果、857.5質量部の濾液を回収し、ケーキを91.9質量部得た。このケーキを窒素気流下、30℃で乾燥し、HPAおよび／またはその二量体の結晶71.3質量部を得た。HPAおよび／またはその二量体に対する回収率は44.1%であり、このHPAおよび／またはその二量体の結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、純度99.0%であった。固液分離で得られた濾液の組成を分析した結果、次のような組成であった。HPA 10.9質量%、ネオペンチルグリコール 0.25質量%、ホルムアルデヒド 0.36質量%、トリエチルアミン 0.30質量%、ギ酸 0.12質量%、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールモノエステル 0.49質量%、水 86.8質量%、その他 0.78質量%、pH 4.8であった。

[0028] <実施例1>

(共沸剤が2-メチル-1-プロパノールの場合)

蒸留装置として、500mLのフラスコにコンデンサーとディーンスタークトラップを接続した装置を用いた。参考例2で回収した濾液240質量

部、及び共沸剤として和光純薬工業製の特級 2-メチル-1-プロパノール 160 質量部を混合してなる混合液を該 500 mL のフラスコに仕込んだ。次いで、蒸留塔（フラスコ）の塔底温度を 90～106℃の範囲内とし、混合液を攪拌下、常圧で共沸蒸留を行った。留出液の共沸剤相は全還流させ、水相のみを採取した。仕込んだ濾液の 34.0 質量%を留出させた。このときの留出液水相の HPA 濃度と蒸留後の塔底液の HPA 濃度を表 1 に示す。

[0029] <実施例 2～4>

（共沸剤が 1-ブタノール、1-ペンタノールまたは 1-ヘキサノールの場合）

共沸剤として、2-メチル-1-プロパノールの代わりに和光純薬工業製の特級 1-ブタノール、1-ペンタノールまたは 1-ヘキサノールを用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0030] <比較例 1～3>

（共沸剤が 1-ヘプタノール、2-エチルヘキサノールまたはオルトキシレンの場合）

共沸剤として、2-メチル-1-プロパノールの代わりに和光純薬工業製の特級 1-ヘプタノール、2-エチルヘキサノールまたはオルトキシレンを用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0031] [表1]

	共沸剤	留出液水相中HPA濃度 (共沸剤を除く) [質量%]	塔底液HPA濃度 (共沸剤を除く) [質量%]	留出液の状態
実施例1	2-メチル-1-プロパノール	0.07	16.5	二相分離
実施例2	1-ブタノール	0.12	16.5	二相分離
実施例3	1-ペンタノール	0.30	16.4	二相分離
実施例4	1-ヘキサノール	0.76	16.1	二相分離
比較例1	1-ヘプタノール	1.58	15.7	二相分離
比較例2	2-エチルヘキサノール	1.99	15.5	二相分離
比較例3	オルトキシレン	2.52	15.2	二相分離

表 1 記載の通り、共沸剤として、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノールまたは 1-ヘキサノールを用いた場合に、留出液水相の HPA 濃度が低く、有用物である HPA を留出液として損出させることを大幅に低減できていることが分かった。

[0032] <比較例 4>

(共沸剤が 2-メチル-2-プロパノールである場合)

蒸留装置として、500 mL のフラスコに、コンデンサーを接続した装置を用いた。参考例 2 で回収した濾液 240 質量部及び和光純薬工業製の特級 2-メチル-2-プロパノール 160 質量部を混合してなる混合液を 500 mL のフラスコに仕込んだ。次いで、混合液の攪拌下、常圧で共沸脱水蒸留を行った。蒸留塔の塔底温度は 90℃であった。仕込んだ濾液の 10～12 質量%を留出させた後、塔底温度が上昇し始めたため蒸留操作を終了した。留出液は二相分離しなかったためすべて回収した。このとき留出液の HPA 濃度は、0.50 質量%であった。

[0033] <実施例 5>

(共沸剤として 2-メチル-1-プロパノールを用いての多段蒸留)

蒸留装置として、3 L のフラスコに、ラシヒリングを充填した理論段数 8 段の充填塔を接続し、さらに充填塔の塔頂にディーンスタークトラップおよびコンデンサーを設けた装置を用いた。上記フラスコに、参考例 2 で回収した濾液 694 質量部及び和光純薬工業製の特級 2-メチル-1-プロパノール 484 質量部を混合してなる混合液を仕込んだ。次いで、混合液の攪拌下、常圧で共沸脱水蒸留を行った。蒸留塔の塔底温度は 91℃であった。この際、留出液は二相分離した。2-メチル-1-プロパノールを多く含む共沸剤相は全還流させ、水相のみを採取した。仕込んだ濾液に対し 34.3 質量%を回収したときの留出液水相の組成は、HPA 0.01 質量%、水 99.9 質量%、その他 0.09 質量%であった。また、蒸留後の塔底液の HPA 濃度は、16.6 質量%であった。

[0034] <比較例 5>

(共沸剤なしでの多段蒸留)

蒸留装置として、3 L のフラスコに、実施例 5 と同じ充填塔を接続し、さらに充填塔の塔頂に還流装置およびコンデンサーを設けた装置を用いた。参考例 2 で回収した濾液 1743 質量部のみを 3 L のフラスコに仕込んだ。次

いで、濾液の攪拌下、還流比 1、常圧で蒸留を行った。蒸留塔の塔底温度は 101℃であった。仕込んだ濾液の 33.9 質量%を留出させたときの留出液は次のような組成であった。HPA 5.10 質量%、水 93.9 質量%、その他 1.00 質量%であった。また、蒸留後の塔底液の HPA 濃度は、13.9 質量%であった。

[0035] <実施例 6>

(蒸留装置缶出における共沸剤の限界含有量確認)

蒸留装置として、3 L のフラスコに、実施例 5 と同じ充填塔を接続し、さらに充填塔の塔頂に還流装置およびコンデンサーを設けた装置を用いた。参考例 2 で回収した濾液 857 質量部及び 2-メチルー 1-プロパノール（和光純薬特級）359 質量部を混合してなる混合液を仕込んだ。次いで、混合液の攪拌下、還流比 1、常圧で共沸蒸留を行った。塔底温度は 91℃であった。留分は二相分離していたが全て回収した。452 質量部を留出させた後、塔底温度が上昇し始め、留分の HPA 濃度が上昇し始めた。この時の塔底液の 2-メチルー 1-プロパノール濃度は 6.18 質量%であった。よって、共沸剤として 2-メチルー 1-プロパノールを用いた場合には、留分中に HPA を極力混入させないためには、HPA および／またはその二量体を含む水溶液と共沸剤の混合液における共沸剤の濃度を 6.18 質量%超に保つことが好ましいことが分かった。

産業上の利用可能性

[0036] HPA はネオペンチルグリコール、2, 2-ジメチルー 1, 3-プロパンジオールヒドロキシピバリン酸モノエステル、ヒドロキシピバリン酸、スピログリコール、またはジオキサングリコールなどの有機化合物の合成中間体である。HPA および／またはその二量体を含む水溶液を本発明により、共沸剤の存在下にて効率的に脱水蒸留した塔底液は、上記有機化合物の中間体原料として有利に再利用することができるため、本発明の工業的意義は大きい。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパナールおよび／またはその二量体を含む水溶液を濃縮する方法であって、
- 少なくとも3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパナールおよび／またはその二量体を含む水溶液に、共沸剤として1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール及び1-ヘキサノールからなる群から選ばれる少なくとも1つを添加して得られる該水溶液と該共沸剤との混合液を、蒸留塔にて共沸蒸留して、水及び共沸剤を留去する工程、
- を含む濃縮方法。
- [請求項2] 前記共沸剤が、1-ブタノールおよび2-メチル-1-プロパノールからなる群から選ばれる少なくとも1つである請求項1に記載の濃縮方法。
- [請求項3] 前記3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパナールおよび／またはその二量体をホルムアルデヒドとイソブチルアルデヒドのアルドール縮合反応により得る請求項1又は2に記載の濃縮方法。
- [請求項4] 前記少なくとも3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパナールおよび／またはその二量体を含む水溶液が、以下の(a)～(c)の少なくとも1つを含む水溶液である請求項1～3のいずれかに記載の濃縮方法。
- (a) 塩基性触媒存在下でホルムアルデヒド水溶液及びイソブチルアルデヒドのアルドール縮合反応により得られる反応生成液から、未反応のイソブチルアルデヒドを含む低沸点成分を留去して得られる3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパナール水溶液
- (b) 水溶液(a)を晶析し、固液分離により回収した濾液
- (c) 水溶液(a)を晶析し、固液分離により回収した精製3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパナールを水に溶解させて得られる水溶液

- [請求項5] 82～120℃の塔底温度で前記共沸蒸留を行う請求項1～4のいずれかに記載の濃縮方法。
- [請求項6] 前記蒸留塔の塔頂から留出液を得る工程、及び
該留出液が共沸剤相と水相とに二相分離した後に、該共沸剤相の全量又は一部を前記蒸留塔内に返送する工程、
を更に含む請求項1～5のいずれかに記載の濃縮方法。
- [請求項7] 前記蒸留塔が多段式である、請求項1～6のいずれかに記載の濃縮方法。
- [請求項8] 前記少なくとも3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナルおよび／またはその二量体を含む水溶液のpH値を、3.5～10.5の範囲内となるよう調製する工程、
を更に含む請求項1～7のいずれかに記載の濃縮方法。