

公告本

A4
C4

申請日期	86.05.07.
案 號	86106085
類 別	C07C 309/02 Int. Cl ⁶

426660

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鏈烷磺醯氯及其對應之鏈烷磺酸的純化方法
	英 文	PROCESS FOR THE PURIFICATION OF AN ALKANESULPHONYL CHLORIDE AND OF THE CORRESPONDING ALKANESULPHONIC ACID
二、發明人 創作	姓 名	1. 珍 歐利維 2. 安 卡麥里
	國 籍	1-2法國
三、申請人	住、居所	1. 法國亞迪市布茲克洛克斯路 2. 法國保市拜亞路31號
	姓 名 (名稱)	法商艾富艾杜成股份有限公司
	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國普第歐克斯市米契勒區4&8迪芬斯路10號
	代 表 人 姓 名	亨利.尼爾

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

426660.

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

法國(地區) 申請專利，申請日期：1996.4.24 案號：9605170，有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明為鏈烷磺醯氯之純化方法。更明確的說，本發明為藉降低鏈烷磺醯氯中硫酸鹽含量，而使鏈烷磺醯氯水解生成之鏈烷磺酸(ASA)中硫酸含量大幅降低。

所謂"鏈烷"，係指含1至4個碳原子之低碳數烷烴自由基，更明確的說，為甲基、乙基、正-丙基及正-丁基自由基。

吾人皆知，在電化學或使用甲烷磺酸之表面處理應用中，吾人需避免硫酸存在。此係因當鉛存在時，甲烷磺酸之效能會因硫酸鉛沉澱而降低。此類應用中，甲烷磺酸之商業規格為硫酸含量需低於百萬分之350。

目前已知之甲烷磺酸純化法，為沉澱或蒸餾法。

-沉澱法，係基於硫酸鉛及硫酸鋇不溶於甲烷磺酸，但處理後，甲烷磺酸中殘留的鉛或鋇仍為不良污染物。

-蒸餾法，係基於硫酸之沸點高於甲烷磺酸。由於此法係藉蒸餾甲烷磺酸/硫酸混合物，而將甲烷磺酸餾出，並除去其中微量硫酸。因此，其非但不具經濟價值，且需使用特殊設備(如美國專利說明書第4,938,846號)來防止甲烷磺酸之熱分解。經實際操作得知，此方法極難將甲烷磺酸中硫酸含量降至百萬分之1000以下，而對濃度為70重量%之甲烷磺酸水溶液而言，硫酸含量需為百萬分之350。

美國專利說明書第4,549,993號，亦陳述有純化鏈烷磺醯氯之方法，其以含至少約18重量%(以溶液重量計)氯化氫之氫氯酸水溶液，清洗鏈烷磺醯氯，繼於不超過70°C之溫度，以不大於500托(torr)之壓力並通以惰性氣體清洗之條件下，精餾與水溶液分離之鏈烷磺醯氯。氯化氫之較佳濃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

度為從30至36重量%，以大幅降低甲烷磺醯氣(MSC)水解，技術上，其目標為製備完全不含甲烷磺酸之甲烷磺醯氣，但未提及磺酸鹽(尤其是硫酸)造成之困擾。

吾人發現，以水或氫離子濃度指數介於-0.57及7之酸水溶液，處理用以製備鏈烷磺酸(ASA)之鏈烷磺醯氣(ASC)，製得純化鏈烷磺醯氣後，可解決鏈烷磺酸中含有硫酸之困擾。純化之鏈烷磺醯氣，可先以中間產物之形態收集，再於高溫以水完全水解，製得純化之鏈烷磺酸(ASA)。

下文中，硫酸鹽係指存在於鏈烷磺醯氣中之任何雜質化合物，這些化合物於水中，會形成硫酸 $2H^+SO_4^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 化合物及其配對陽離子；例如：硫酸本身及硫酸前驅物(如磺醯氣、三氧化硫、氣磺酸與含1至4個碳原子之低碳數烷基形成之酯類)，皆屬本發明範圍。

根據本發明之目地，吾人提出純化鏈烷磺醯氣(ASC)，以降低其中硫酸鹽含量之方法，其包括以清洗液體(水或氫離子濃度指數介於-0.57及7之酸水溶液)與氯化物接觸，繼使清洗液體與鏈烷磺醯氣分離，由於清洗液體將大部分硫酸鹽溶解，故鏈烷磺醯氣中硫酸鹽含量降低並因而純化。

水之氫離子濃度指數為約7，或酸水溶液之氫離子濃度指數在7之範圍內較佳。也就是說例如水中溶有大氣中二氧化碳，或含少量酸。以此液體清洗，可除去最大量之硫酸鹽。

鏈烷磺醯氣較佳包括甲烷磺醯氣(MSC)、乙烷磺醯氣(ESC)、正-丙烷磺醯氣(PSC)、正-丁烷磺醯氣(BSC)。

根據本發明法，鏈烷磺醯氣之處理可為批次或連續式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

所使用方法中，為使完全不互溶之鏈烷磺醯氯與水或水溶液得以緊密接觸，吾人可採用例如強烈機械攪拌或靜態攪拌系統(如垂直管柱)。

批次式處理時，通常皆強烈攪拌鏈烷磺醯氯/水或鏈烷磺醯氯/水溶液之混合物，使不互溶之二液相於介面處之接觸表面積，得以短時段的增加。

依攪伴介質之溫度，攪拌時間以介於數秒及1小時較適當，而以於20°C攪拌從3至5分鐘較佳。攪拌停止後，靜置使相分離，而後回收由純化鏈烷磺醯氯組成之有機相。

連續式處理時，所用裝置可包括使鏈烷磺醯氯/水或鏈烷磺醯氯/水溶液接觸之攪拌器，及大小足使有機相及水相分離之淨析器。

以欲純化之鏈烷磺醯氯重量計，清洗液體之用量為從1重量%至50重量%為適當，而以從3重量%至7重量%較佳。

清洗液體與鏈烷磺醯氯接觸之相溫度，以從0°C至50°C為適當，而以從10°C至20°C較佳；如此可避免操作成本過高，或使鏈烷磺醯氯產生任何明顯水解。

含氯化氫之酸水溶液中，以水溶液之總重量計，氯化氫含量以低於18重量%為適當，如此可確保氫離子濃度指數高於-0.57且低於7。

根據本發明之第二目地，吾人提出製備鏈烷磺酸之方法，其包括將根據本發明純化法純化之鏈烷磺醯氯完全水解。

以本發想法製備之低硫酸含量鏈烷磺酸(ASA)，明確的說可為甲烷磺酸(MSA)、乙烷磺酸(ESA)、正-丙烷磺酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（4）

(PSA)或正-丁烷磺酸(BSA)。

參照附圖，吾人以實施例說明本發明法。

圖式簡單說明

圖1為連續式純化鏈烷磺醯氣之設備圖式。

符號簡單說明

- 1 表示計量泵；
- 2 表示計量泵；
- 3 表示管柱；
- 4 表示淨析器；
- 5 表示水；
- 6 表示甲烷磺醯氣；
- 7 表示共同管線；
- 8 表示管線；
- 9 表示液相；
- 10 表示甲烷磺醯氣；
- 11 表示管線；及
- 12 表示管線。

參照附圖裝置，其包括以計量泵1輸入水5，以之計量泵2輸入甲烷磺醯氣6，經共同管線7，由做為靜態混合器之垂直管柱3底部進入。管柱3之高度為400毫米，內直徑為10毫米(可用體積為19毫升)，且內部填以外直徑為4毫米之玻璃環。甲烷磺醯氣與水相之混合物，自管柱3頂部經管線8，進入管狀水平淨析器4兩側之一端。管狀水平淨析器4之長度為350毫米，內直徑為100毫米。淨析器4中，水

五、發明說明(4)

相以管線11自滲析器之另一端排出；純化之甲烷磺醯氯，其密度較水相高，則以管線12自滲器下方排出，以此方法將水相9及甲烷磺醯氯之液面維持於固定高度。

滲析器中，甲烷磺醯氯在之滯留時間，可為從4.5至5.5小時，水則為從3至59小時。

本發明法藉下述實施例進一步說明之。

實施例

鏈烷磺醯氯中，所含硫酸鹽包括硫酸根陰離子(SO_4^{2-})本身，及水解後可產生硫酸根陰離子(SO_4^{2-})之任何前驅物。硫酸鹽含量，為純化前、後之鏈烷磺醯氯於完全水解後，產生之 SO^- 重量。將水(20克)/鏈烷磺醯氯(0.5克)之混合物，於其沸點進行水解至少3小時。

此二組成份用量之差異，可知藉與清洗液體接觸之純化效率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

硫酸根離子(SO²⁻)之含量，係將製得鏈烷磺酸試樣完全水解後，以重量分析法，或離子層析法測得。

實施例1及2

於20°C，將甲烷磺醯氯與5或10重量%(以甲烷磺醯氯/水之混合物總重量計)二次去離子水(純水，其中離子總濃度不大於或等於百萬分之5)置於分液漏斗中，並強烈搖動3分鐘。靜置24小時使相分離後，收集甲烷磺醯氯及水相，稱重並分析之。

測試結果示於一表I。

表I

		實施例1	實施例2
未純化甲烷磺醯氯	重量，克	95	90
	硫酸根含量，百萬分之	815	815
二次去離子純水	重量，克	5	10
	硫酸根含量，百萬分之	<0.5	<0.5
純化後甲烷磺醯氯	重量，克	97.3	92.7
	硫酸根含量，百萬分之	42	41
處理後水相	重量，克	3.2	8.7
	硫酸根含量，百萬分之	1160	520

對照組實施例3

步驟與實施例1同，但以硫酸鹽含量低於百萬分之8(以前述於法量測)，且氯化氫含量為33重量%之溶液5克，取代5克純水。

靜置5小時使液相與甲烷磺醯氯相分離後，甲烷磺醯氯相

五、發明說明(6)

中硫酸根含量，以甲烷磺醯氯計，為百萬分之183。

如將靜置分離時間延長至24小時，甲烷磺醯氯相中硫酸根含量，以甲烷磺醯氯計，則降至百萬分之130。

對照組實施例4

步驟與實施例1同，但以硫酸鹽含量低於百萬分之8，且氯化氫含量為18%之溶液5克，取代5克水。

靜置5小時使相分離後，純化之甲烷磺醯氯中硫酸根含量，以甲烷磺醯氯計，為百萬分之342。

靜置24小時使相分離後，硫酸根含量則降至百萬分之135。

實施例5

步驟與對照組實施例3或4同，但以硫酸鹽含量低於百萬分之8，且氯化氫含量為10重量%之溶液，取代氯化氫含量為33或18重量%者。

靜置5小時使相分離後，純化之甲烷磺醯氯中硫酸根含量，以甲烷磺醯氯計，為百萬分之111。

靜置24小時使相分離後，硫酸根含量則降至百萬分之100。

由實施例1至5可知，較之使用10%、18%或33%之氯化氫溶液，水可使殘留硫酸鹽含量較低，故結果較佳。

使用10%氯化氫溶液，結果稍優於使用18或33%氯化氫者。

實施例6

以批次式進行處理。

取硫酸鹽含量為百萬分之950(以硫酸根當量計)之甲烷磺

(請先閱讀背面之注意事項再封為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

醯氣100克及蒸餾水5克，置於分液漏斗中。將混合物強烈搖動30秒後，靜置5小時使相分離。繼將甲烷磺醯氣與水相分離，並依前述方法分析之。甲烷磺醯氣中，最終硫酸根含量，以甲烷磺醯氣計，為百萬分之40。

實施例7

步驟與實施例1同，但以乙烷磺醯氣(ESC)取代甲烷磺醯氣。所用乙烷磺醯氣中，硫酸鹽之初含量，以硫酸根當量計，為百萬分之432。

靜置24小時使相分離後，經純化乙烷磺醯氣之最終硫酸根含量，以乙烷磺醯氣計，為百萬分之30。

實施例8

步驟與實施例1同，但以丙烷磺醯氣(PSC)取代甲烷磺醯氣。所用丙烷磺醯氣中，硫酸鹽之初含量，以硫酸根當量計，為百萬分之650。

靜置24小時使相分離後，丙烷磺醯氣之最終硫酸根含量，以丙烷磺醯氣計，為百萬分之25。

實施例9至14

以附圖所示裝置進行連續式處理。

所用條件及測試結果，示於下表II。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

表 II

實施例	甲烷磺醯 氮中最初 硫酸根含 量(ppm)	以水及甲 烷磺醯氮 總重量 計，水之 重量%	溫度 (°C)	滯留時間			經純化甲 烷磺醯氮 最終硫酸 根含量 (ppm)
				混合器 (分鐘)	甲烷磺醯 氮在滲析 器中 (小時)	水相在滲 析器中 (小時)	
9	747	3.5	19	15	5.5	19	129
10	950	4	19	4	5	59	114
5 11	747	5.9	30	4	4.5	16	85
12	403	7.2	4	4	5	12	143
13	950	9.3	19	4	5.5	25	126
14	512	12.2	19	3.5	5	3	181

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：鏈烷磺醯氯及其對應之鏈烷磺酸的純化方法)

純化鏈烷磺醯氯(ASC)，以降低其中硫酸鹽含量之方法，其包括以水或氫離子濃度指數(pH)介於-0.57及7之酸水溶液清洗鏈烷磺醯氯，繼使水相與純化之鏈烷磺醯氯分離。

純化之鏈烷磺醯氯經完全水解後，可製備低硫酸含量之對應鏈烷磺酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR THE PURIFICATION OF AN ALKANESULPHONYL CHLORIDE AND OF THE CORRESPONDING ALKANESULPHONIC ACID)

An alkanesulphonyl chloride (ASC) is purified to reduce its sulphate content by a process which comprises washing the alkanesulphonyl chloride with water or with an aqueous solution of an acid having a pH of between -0.57 and 7 and then separating the alkanesulphonyl chloride thus purified from the aqueous phase.

The purified ASC can be used to prepare, by total hydrolysis, the corresponding alkanesulphonic acid with a low content of sulphuric acid:

六、申請專利範圍

1. 純化鏈烷磺醯氯(ASC)以降低其中硫酸鹽含量之方法，其特點為方法中包括使氯化物與清洗液體接觸，繼使鏈烷磺醯氯與清洗液體分離；其中所用之清洗液體，為水或氫離子濃度指數(pH)介於-0.57及7之酸水溶液，清洗溶液將大部份硫酸鹽溶解，而使鏈烷磺醯氯中硫酸鹽含量減低。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中水之氫離子濃度指數為約7。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中酸水溶液之氫離子濃度指數在7之範圍內。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鏈烷磺醯氯包括甲烷磺醯氯(MSC)、乙烷磺醯氯(ESC)、正-丙烷磺醯氯(PSC)及正-丁烷磺醯氯(BSC)。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中清洗液體之用量，以欲純化之鏈烷磺醯氯重量計，為從1重量%至50重量%。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中清洗液體之用量，以欲純化之鏈烷磺醯氯重量計，為3重量%至7重量%。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於相溫度為0°C至50°C時，使清洗液體/鏈烷磺醯氯接觸。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中溫度為從10至20°C。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中酸水溶液包括氯化氫含量低於18重量%(以水液液總重量計)之氫氯酸，以確保氫離子濃度指數高於-0.57且低於7。
10. 一種低硫酸含量鏈烷磺酸之製備方法，其包括將根據申請專利範圍第1至9項任一項方法純化之鏈烷磺醯氯完全水解。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

終

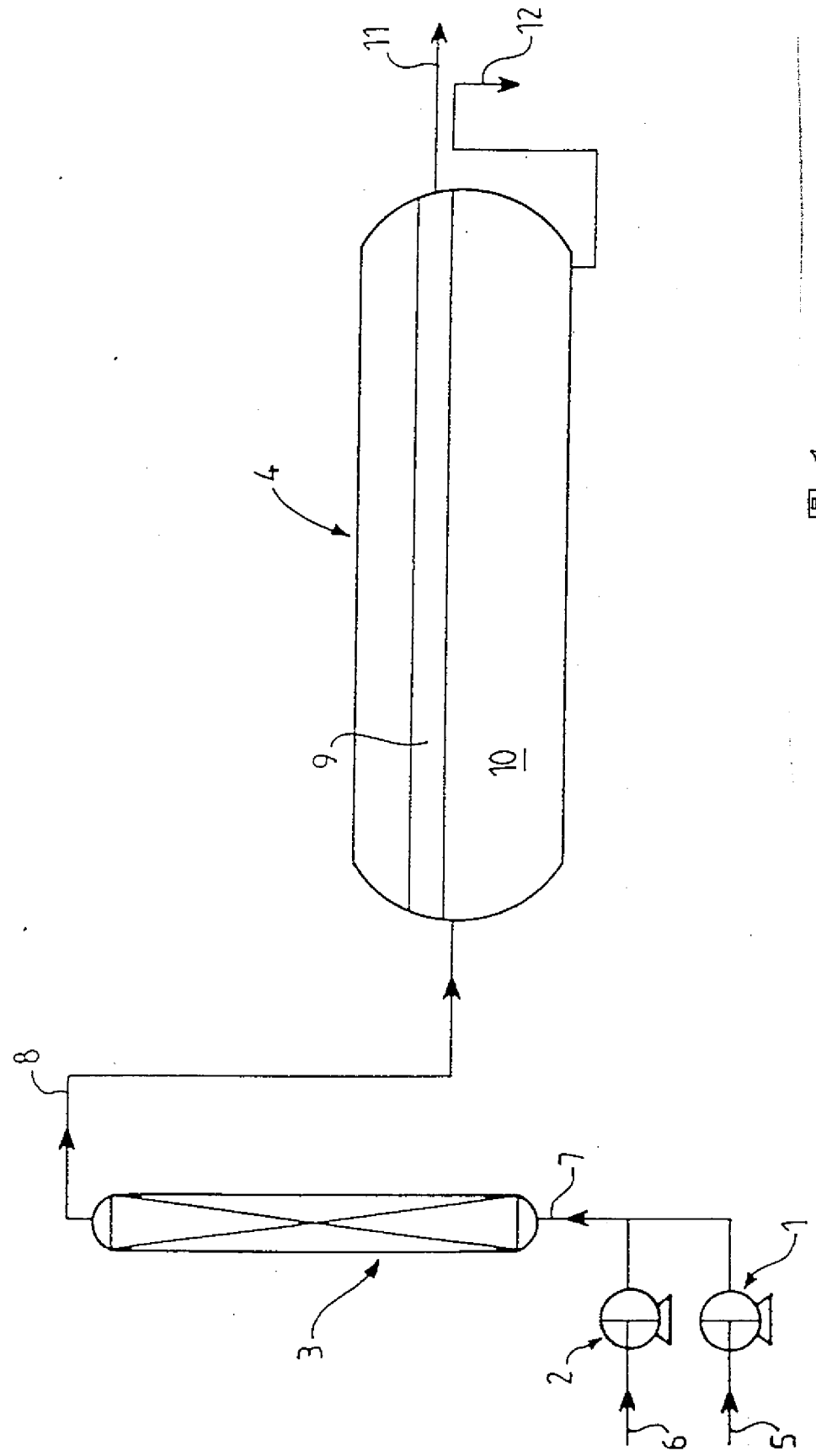


圖 1

五、發明說明(4)

(PSA)或正-丁烷磺酸(BSA)。

參照附圖，吾人以實施例說明本發明法。

圖式簡單說明

圖1為連續式純化鏈烷磺醯氣之設備圖式。

符號簡單說明

- 1 表示計量泵；
- 2 表示計量泵；
- 3 表示管柱；
- 4 表示滓析器；
- 5 表示水；
- 6 表示甲烷磺醯氣；
- 7 表示共同管線；
- 8 表示管線；
- 9 表示液相；
- 10 表示甲烷磺醯氣；
- 11 表示管線；及
- 12 表示管線。

參照附圖裝置，其包括以計量泵1輸入水5，以之計量泵2輸入甲烷磺醯氣6，經共同管線7，由做為靜態混合器之垂直管柱3底部進入。管柱3之高度為400毫米，內直徑為10毫米(可用體積為19毫升)，且內部填以外直徑為4毫米之玻璃環。甲烷磺醯氣與水相之混合物，自管柱3頂部經管線8，進入管狀水平滓析器4兩側之一端。管狀水平滓析器4之長度為350毫米，內直徑為100毫米。滓析器4中，水

五、發明說明(4)

相以管線11自滲析器之另一端排出；純化之甲烷磺醯氯，其密度較水相高，則以管線12自滲器下方排出，以此方法將水相9及甲烷磺醯氯之液面維持於固定高度。

滲析器中，甲烷磺醯氯在之滯留時間，可為從4.5至5.5小時，水則為從3至59小時。

本發明法藉下述實施例進一步說明之。

實施例

鏈烷磺醯氯中，所含硫酸鹽包括硫酸根陰離子(SO_4^{2-})本身，及水解後可產生硫酸根陰離子(SO_4^{2-})之任何前驅物。硫酸鹽含量，為純化前、後之鏈烷磺醯氯於完全水解後，產生之 SO^- 重量。將水(20克)/鏈烷磺醯氯(0.5克)之混合物，於其沸點進行水解至少3小時。

此二組成份用量之差異，可知藉與清洗液體接觸之純化效率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

1. 純化鏈烷磺醯氯(ASC)以降低其中硫酸鹽含量之方法，其特點為方法中包括使氯化物與清洗液體接觸，繼使鏈烷磺醯氯與清洗液體分離；其中所用之清洗液體，為水或氫離子濃度指數(pH)介於-0.57及7之酸水溶液，清洗溶液將大部份硫酸鹽溶解，而使鏈烷磺醯氯中硫酸鹽含量減低。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中水之氫離子濃度指數為約7。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中酸水溶液之氫離子濃度指數在7之範圍內。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鏈烷磺醯氯包括甲烷磺醯氯(MSC)、乙烷磺醯氯(ESC)、正-丙烷磺醯氯(PSC)及正-丁烷磺醯氯(BSC)。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中清洗液體之用量，以欲純化之鏈烷磺醯氯重量計，為從1重量%至50重量%。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中清洗液體之用量，以欲純化之鏈烷磺醯氯重量計，為3重量%至7重量%。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於相溫度為0°C至50°C時，使清洗液體/鏈烷磺醯氯接觸。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中溫度為從10至20°C。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中酸水溶液包括氯化氫含量低於18重量%(以水液液總重量計)之氫氯酸，以確保氫離子濃度指數高於-0.57且低於7。
10. 一種低硫酸含量鏈烷磺酸之製備方法，其包括將根據申請專利範圍第1至9項任一項方法純化之鏈烷磺醯氯完全水解。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

終

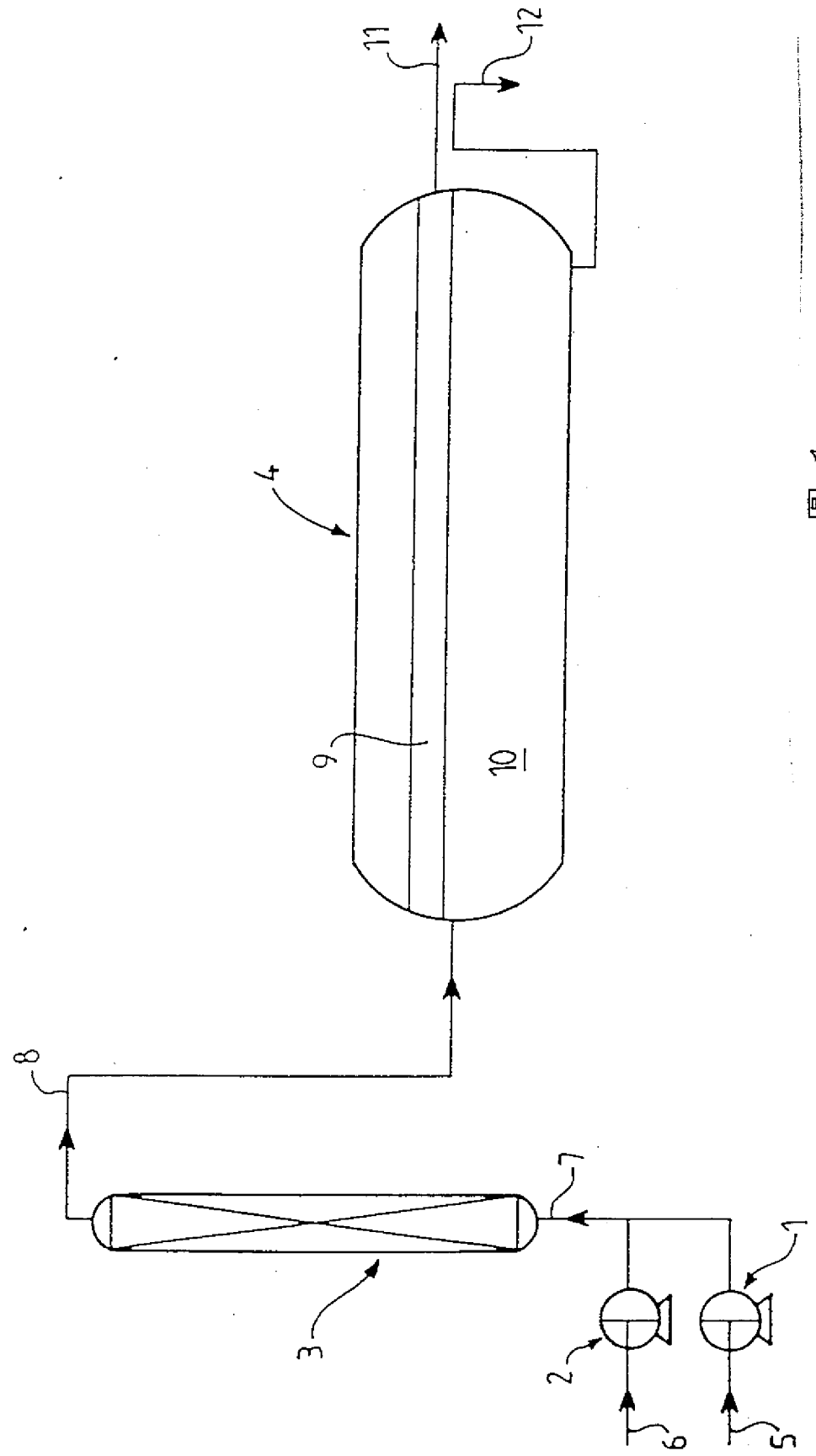


圖 1