201936574

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 201936574 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：108103695　(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 31 日

(51)Int. Cl.：*C07C303/06 (2006.01)*　*C07C303/44 (2006.01)*

C07C309/04 (2006.01)

(30)優先權：2018/02/07　歐洲專利局　18155580.6

(71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE　(DE)

德國

(72)發明人：波格邁爾　弗里德爾 BORGMEIER, FRIEDER (DE)；斯匹爾曼　炎 SPIELMANN, JAN (DE)；賽林格　麥克 ZEILINGER, MICHAEL (DE)；沃特曼　猶根 WORTMANN, JUERGEN (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：24 項　圖式數：4　共 33 頁

(54)名稱

烷磺酸之製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種烷磺酸之製造方法，及藉由該方法製造之烷磺酸。

The present invention relates to a process for manufacturing of an alkanesulfonic acid, and an alkanesulfonic acid manufactured by said process.

指定代表圖：

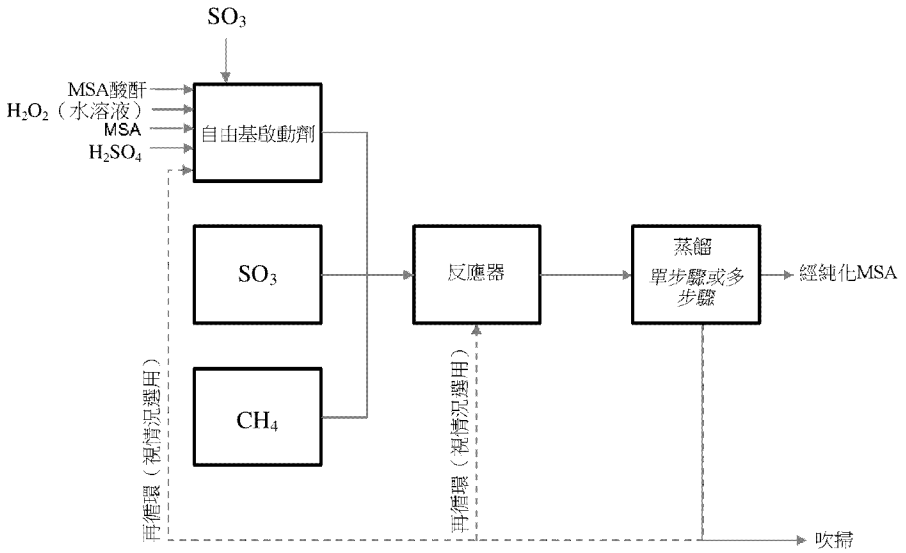


圖1

【發明說明書】

【中文發明名稱】 烷磺酸之製造方法

【英文發明名稱】 PROCESS FOR THE MANUFACTURING OF ALKANESULFONIC ACIDS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於製造烷磺酸，例如甲磺酸（methanesulfonic acid；MSA）之方法，及由該方法製造之烷磺酸及其用途。

【先前技術】

【0002】 類似於其他烷磺酸，甲磺酸（H_3CSO_3H，MSA）係強有機酸，其用於多種不同方法，例如用於化學合成或清理應用中之電鍍方法，或例如用於半導體行業或作為除鏽劑及除垢劑。

【0003】 此項技術中描述烷磺酸（例如MSA）之數種製造技術。舉例而言，MSA可以藉由二硫化二甲基或甲硫醇與空氣之氧化（EP 1133470 B1）或藉由在水存在下與氯之氧化（EP 675106、EP675107）產生。

【0004】 另一途徑將藉由使甲烷與SO_3反應合成MSA描述為簡單且直接的合成選項。

【0005】 舉例而言，US 20060100458揭示藉由向由溶解於甲磺酸中之三氧化硫組成的混合物中添加含有$H_2S_2O_8$之溶液，使甲烷與三氧化硫反應成甲磺酸。$H_2S_2O_8$充當起始劑並且藉由使用氮氣稀釋之三氧化硫通過70%過氧化氫（H_2O_2）水溶液來製備。實現至多99%之MSA產率。給出MSA選擇率> 99%，同時以小於1%之選擇率形成副產物，其中副產物典型地為呈甲硫酸CH_3OSO_3H、硫酸二甲酯$(CH_3O)_2SO_2$、甲磺酸甲酯$CH_3SO_3CH_3$、或甲二磺酸$CH_2(SO_3H)_2$形式

的甲基/甲氧基-硫物質。

【0006】 WO2005/069751揭示使用馬歇爾酸（Marshall's acid）或卡洛酸（Caro's acid）產生藉由與三氧化硫組合形成甲磺酸之甲基，藉由自由基方法使甲烷轉化成甲磺酸之無水工藝。甲磺酸酐揭示為形成甲烷自由基之替代起始劑。所報導之產率與US 20060100458中之彼等產率相當。自電腦建模得出無法排除硫酸甲酯作為副產物形成，但實驗部分中未給出此種化合物可藉由NMR波譜學分析之證據。除此一種化合物以外，未描述其他副產物。

【0007】 WO2004/041399揭示藉由自由基方法使甲烷轉化成甲磺酸之無水工藝，以避免產生廢料及作為副產物之鹽，以便改良選擇率及產率。在對所產生之MSA之NMR分析中，無法發現副產物。WO2015/071455揭示使用作為自由基啟動劑之衍生自硫酸及甲磺酸之混合過氧化物，或其混合物（例如與硫酸及/或甲磺酸之混合物）由甲烷製造MSA。根據實施例，反應產物含有約42% MSA。未對其餘58%之精確組成及是否存在除硫酸以外的任何雜質進行陳述。

【0008】 WO 2015/071365 A1揭示一種藉由使用過氧化物用於由三氧化硫（SO3）及烷烴（例如甲烷）製造烷磺酸（例如MSA）之方法。假定反應遵循自由基機制。獲得呈不發煙之透明無色液體的MSA。在NMR譜中以及利用離子層析法，僅可偵測到硫酸及MSA。藉由蒸餾實現MSA之加工，但未給出關於蒸餾條件或所得MSA之純度的資訊。

【0009】 在如MSA之烷磺酸的大部分製造方法中，需要例如藉由蒸餾進行之下游純化步驟，以便分離及/或純化最終產品。雜質之潛在來源可能係所使用之設備的雜質（例如受腐蝕金屬）、在反應過程中經由副反應產生之副產物、經由純度不足之原料引入的雜質等。

【0010】 通常，離開反應容器並且進入純化步驟之組分的混合物含有高百分比產物（亦即烷磺酸），以及一些未反應之烷烴及三氧化硫，連同硫酸及諸

如烷磺酸酐、甲二磺酸之其他化合物等。典型地在蒸餾塔中實現此純化步驟。替代性地，其可在反應容器中、在結晶裝置或其他器件中進行，只要能夠滿足以下給出之反應條件即可。

【0011】 眾所周知，在反應過程中及/或在烷磺酸純化期間，例如在例如MSA蒸餾期間，浸提物中之有機雜質可形成有色副產物。

【0012】 如上文所提及，在烷磺酸之一些製造方法中，烷烴（例如甲烷）用作原料。如甲烷之烷烴的潛在來源係天然氣、生物氣體、例如裂解器設備中產生之來自工業程序的側流、液化天然氣等。在所有情況下，烷烴不以純形式出現，但含有其他化合物，該等化合物精確地取決於烷烴，例如甲烷之來源。在一些方法中，烷烴可以混合物形式使用，在其他情況下，烷烴，例如甲烷需要以或多或少純的形式使用。

【0013】 通常自天然氣獲得烷烴，如甲烷。舉例而言，在甲烷之情況下，天然氣含有另外組分，如甲烷之高級同系物，諸如乙烷、丙烷或丁烷。

【0014】 根據Ullmann's Enzyklopadie，「Natural Gas」， 第23卷，第740頁，天然氣典型地含有數種烴，例如莫耳分率為0.75至0.99之甲烷、莫耳分率為0.01至0.15之乙烷及莫耳分率為0.01至0.10之丙烷，以及數種非烴，例如典型莫耳分率為0.00至0.15之氮氣。

【0015】 為了純化工業用的烷烴（例如甲烷），通常使天然氣經歷變壓吸附（pressure-swing absorption；PSA）過程。取決於PSA過程之設計，可實現烷烴（例如甲烷）之不同純度。

【0016】 舉例而言，在用於製造MSA之方法中用作與SO_3反應之浸提物的甲烷中，例如乙烷、丙烷和高級烷烴一般作為雜質出現。在乙烷及丙烷之反應中，可分別形成乙磺酸及丙磺酸及其他副產物。高級烷烴產生例如磺化產物。歸因於塔中之高溫，此等非所要的副產物可在蒸餾期間分解，由此尤其形成有

色雜質。

【0017】 EP 1 591 563 A1（Ishihara Chem.等人）描述含錫電鍍浴，其尤其包含至少一種脂族磺酸。已提及烷磺酸含有各種含硫化合物作為雜質；未揭示具有與除用於產生烷磺酸（例如甲磺酸）之目標鏈長之外的變化鏈長之烷磺酸相關的其他雜質。

【0018】 US 4,450,047揭示一種使用降膜蒸發用於回收無水烷磺酸之方法。據稱達至至少99.5重量百分比之純度。為了降低產物之色數，將過氧化氫添加至最終產物中。

【0019】 EP 0 675 106 A1描述一種用於製備具有高純度之烷磺酸的方法。藉由在反應器之活性區中增強反應物甲硫醇及氯之混合來減少雜質，亦即甲基硫代磺酸甲酯及二硫化二甲基。未提及其他副產物。

【0020】 US 4,895,977係關於烷磺酸之生產，其使用臭氧去除產物中之可氧化有機純度。

【0021】 US 5,583,253描述一種製備純化烷磺酸之方法，其中添加氯以去除產物中之可氧化雜質。

【0022】 此外，JACS 1996, 118, 第13111頁及以下描述在發煙硫酸中甲烷及乙烷之自由基起始的官能化，但未給出關於最終產物之純度或其純化的資訊。

【0023】 所有此等公開案描述使合成序列達最佳之措施且在一定程度上描述聚焦於主要反應物及其反應產物，例如甲硫醇及氯、二硫化二甲基及硝酸。此外，用於製造烷磺酸，例如MSA之大部分習知方法採取氧化劑，如過氧化氫，以便減少有機雜質之量及/或降低最終產物之色數。

【0024】 此等專利中無一者描述如何在涉及並非在反應過程中產生但例如經由原料引入之其他雜質時，獲得具有高純度之烷磺酸，尤其MSA之任何措施。所提及文獻中無一者揭示特別純的浸提物，尤其具有已確定純度之純甲烷

的用途。

【0025】 因此，在習知技術中需要額外方法步驟及額外成分。

【0026】 理想地，製造方法應為簡單、具成本效益、節約能量、選擇性的，應提供高產物產率、低副產物量且應使用溫和反應條件。此外，理想地，應得到具有低色數之產物。已經作了一些努力來使MSA生產方法達最佳。然而，對於此項技術中已知的製造方法，仍然需要解決相關缺點。

【0027】 鑒於先前技術，本發明之根本技術問題係提供一種用於製造甲磺酸（MSA）之方法，其克服此項技術中已知的彼等方法之缺點。

【0028】 特定言之，待由本發明解決之問題係提供一種用於以較高產率及/或以較高純度製造甲磺酸之方法。產物之較高純度可尤其由較低色數或投入純化之努力展現。因此，本發明之另一根本問題係提供一種用於製造具有較低色數之甲磺酸的方法。本發明所基於之另一問題係提供一種用於製造甲磺酸（MSA）之方法，該方法例如藉由降低蒸餾及/或純化所需之能量輸入，便於進行下游蒸餾及/或純化步驟。

【0029】 出人意料地，尤其發現藉由使用具有較低含量雜質，尤其乙烷及丙烷及C4 - C8烷烴之甲烷作為浸提物，可提供一種用於以較高產率及/或以較高純度製造甲磺酸之方法。此外，觀測到產物之色數的相當大的降低。此提及產物之色數之降低係出人意料的，因為饋入至化學反應過程中之浸提物的較高純度並不自動地引起所要產物之較低色數。

【發明內容】

【0030】 歸因於下游純化步驟（例如蒸餾）中之降低之能量消耗及制止使用額外脫色劑，例如氧化劑的可能，本發明之方法係簡單且具成本效益的，且提供實現高MSA產率及/或具有低著色之高純度MSA的可能。

【0031】 用於製造甲磺酸（MSA）之本發明方法由此克服至少一些此項技術中已知的缺點。

【0032】 該問題係由獨立申請專利範圍之特徵解決。由附屬申請專利範圍提供本發明之較佳具體實例。

【0033】 本發明因此在一個態樣中係關於一種藉由起始劑組成物與烷烴及三氧化硫之反應（例如自由基反應、主要或部分自由基反應）烷磺酸之製造方法，其包含以下步驟：

i.藉由使過氧化氫水溶液與組分烷磺酸及/或H_2SO_4反應，製備該起始劑組成物，

ii.例如藉由部分、主要或完全自由基反應使來自步驟i.之起始劑組成物與三氧化硫及烷烴反應形成烷磺酸，

其中使用純度為至少98.0 mol-%之烷烴。

【0034】 在本發明方法中，步驟ii.可包含自由基反應或由自由基反應組成。步驟ii.可部分或主要根據自由基機制進行。

【0035】 在本發明方法中，使用純度為至少98.0 mol-%之甲烷。

【0036】 在本發明方法之一較佳具體實例中，使用純度為至少98.5 mol-%之甲烷。

【0037】 在本發明方法之另一較佳具體實例中，使用純度為至少99.0 mol-%或99.5 mol-%或甚至99.7或99.8或99.9 mol-%之甲烷。

【0038】 在本發明方法之一具體實例中，使用甲烷之高級同系物（包括乙烷、丙烷丁烷及C5-C8烷烴）含量不超過2.0 mol-%之甲烷。

【0039】 在本發明方法之一具體實例中，使用乙烷含量不超過1.5 mol-%之甲烷。在一較佳具體實例中，此甲烷含有不超過1.0或0.5或0.1 mol-%之乙烷。小於0.05或0.01 mol-%之乙烷含量甚至更佳。

【0040】 在本發明方法之一具體實例中，使用丙烷含量不超過1.0 mol-%之甲烷。在一個較佳具體實例中，此甲烷含有不超過0.5或0.1 mol-%之丙烷。小於0.05或0.01 mol-%或0.005 mol-%之丙烷含量甚至更佳。

【0041】 在本發明方法之一具體實例中，使用丁烷(正丁烷及異丁烷總和）含量不超過1.0 mol-%之甲烷。在一個較佳具體實例中，此甲烷含有不超過0.5或0.1 mol-%之丁烷。小於0.05或0.01 mol-%或0.005 mol-%之丁烷含量甚至更佳。

【0042】 與針對丁烷之限制的相同限制適用於高級烷烴C5-C8。

【0043】 用於本發明方法之甲烷一般具有500 ppm、較佳小於400 ppm、小於350 ppm、小於300 ppm且更佳小於250 ppm或200 ppm之最大烴含量。本發明中之術語「烴」包含例如Ullmann's Enzyklopadie中的「Natural Gas」（細節參見上文）中所引述之彼等烴，亦即例如乙烷、丙烷、正丁烷、異丁烷等。術語烴可另外包含其他高級飽和及不飽和、分支鏈及非分支烴，例如乙烯、丙烯、異丁烯等。

【0044】 用於本發明方法之甲烷一般具有300 ppm、較佳小於200 ppm、更佳小於150 ppm之最大乙烷含量。

【0045】 此外，用於本發明方法之甲烷一般具有200 ppm、較佳小於150 ppm、較佳小於100 ppm、更佳小於80 ppm之最大丙烷含量。

【0046】 此外，用於本發明方法之甲烷一般具有150 ppm、較佳小於100 ppm、較佳小於80 ppm、更佳小於50 ppm之最大丁烷含量。

【0047】 此外，用於本發明方法之甲烷一般具有100 ppm、較佳小於80 ppm、更佳小於50 ppm之最大高級烷烴C5-C8之含量。

【0048】 測定甲烷之組成及純度之標準方法係氣相層析法。可由此藉由氣相層析法量測上文所提及之化合物（例如乙烷、丙烷、丁烷及C5-C8烷烴，另外H_2S及二氧化碳）的含量。

【0049】 本發明方法產生具有高純度之產物。

【0050】 在本發明方法之一個具體實例中，在步驟iii.之後獲得純度大於98.0重量%之MSA。較佳地，本發明方法產生純度大於99.0重量%、更佳大於99.5重量%或99.8重量%之MSA。

【0051】 此外，本發明方法出人意料地提供具有低色數之產物。處理甲烷與SO3反應之專利/專利申請案中無一者指出與所產生之MSA之色數相關的任何問題。本專利申請案之作者更驚奇地觀測到根據目前先進技術之描述產生之MSA的著色。挑選具有關於壓力、溫度及反應物莫耳比之變化反應條件的不同配方允許增加或降低所產生之MSA中副產物的含量，例如MSA酸酐、甲基甲磺酸或硫酸氫甲酯的含量，但並不產生關於MSA著色之任何改良。

【0052】 在本發明方法之一個具體實例中，在合成步驟ii.之後，獲得至少80 mol-%之MSA產率。較佳地，本發明方法提供超過83 mol-%之MSA產率。甚至更佳地，方法產生高於85 mol-%、高於88 mol-%或90 mol-%之MSA產率。在另一較佳具體實例中，本發明方法產生高於93 mol-%、高於95 mol-%或甚至高於98 mol-%之MSA產率。

【0053】 在艱苦的研究之後，作者將某些雜質鑑別為著色之根本原因，且開發出降低原始MSA之著色程度的防範措施。

【0054】 典型且一般的方法佈置包括以下步驟：

i.合成啟動劑，例如自由基啟動劑

ii.合成MSA

iii.純化MSA

【0055】 在本發明方法之一個具體實例中，獲得黑曾（HAZEN）色數< 400黑曾之MSA。在另一具體實例中，獲得黑曾色數< 300黑曾或< 250黑曾之MSA。較佳地，本發明方法產生黑曾色數< 200黑曾、更佳< 150黑曾或< 100黑曾或甚

至< 50黑曾或< 10黑曾之MSA。

【0056】 除非另外提及，否則根據文獻中所給出之標準程序，亦即DIN EN ISO 6271（鉑鈷標度）量測色數。

【0057】 應注意所提及之低色數自本發明方法獲得，而無需另外的方法步驟（除視情況蒸餾及/或結晶外）。更精確而言，與先前技術之揭示內容相反，在本發明方法中無需在方法結束時添加氧化化合物及/或漂白劑。

【0058】 原始MSA之合成可例如按以下方式進行：

a）例如藉由將H2O2添加至含有MSA及/或發煙硫酸及/或硫酸及/或MSAA之溶液中，產生啟動劑溶液（起始劑溶液，例如自由基起始劑溶液）；

b）例如用N2或藉由抽空系統且用N2將其再填充惰化整個系統，且執行此程序一次或數次（視情況在步驟c）之後）；

c）向反應器中裝入起始劑溶液及視情況選用之基本上不含水的額外MSA、H2SO4、發煙硫酸、SO3或其混合物；

d）向同一反應器中裝入甲烷；

e）將壓力設定為> 25巴（30-150巴、50-100巴）；

f）將溫度設定為> 30℃（30-70℃、45-65℃）（或可替代地交換步驟e）及步驟f））

g）以連續操作模式連續移除來自反應器之反應產物，且用甲烷、SO_3及啟動劑溶液（例如自由基啟動劑溶液）不斷補充反應器以保持反應器中之濃度恆定（穩態）。

【0059】 進行合成之其他選項可見於例如WO 2015/071365或WO 2004/041399。

【0060】 在本發明之一具體實例中，例如藉由將H_2O_2溶液添加至反應器自身中或藉由添加至將其他液體流饋入至反應器中之管道之一，可作為步驟ii之

部分原位形成啟動劑（例如自由基啟動劑）。

【0061】 在一較佳具體實例中，步驟a）中之起始劑組成物進一步包含三氧化硫。

【0062】 在一較佳具體實例中，步驟a）中之起始劑組成物進一步包含來自甲磺酸之蒸餾之底部吹掃的再循環流，其主要由甲磺酸及硫酸組成。

【0063】 在一較佳具體實例中，步驟c）至步驟f）中所描述之反應（例如自由基反應）包含起始反應及增長反應。

【0064】 在一較佳具體實例中，方法包含步驟iii.以便純化甲磺酸及視情況自步驟a）至步驟g）中所描述之合成或自文獻（例如WO 2015/071365或WO 2004/041399）中所描述之可替代程序獲得之甲磺酸酐。

【0065】 在一較佳具體實例中，純化步驟iii.係單步驟蒸餾或多步驟蒸餾。

【0066】 在本發明方法之一具體實例中，純化步驟iii.包含至少兩個蒸餾步驟。

【0067】 在本發明方法之一具體實例中，純化步驟iii.包含在30℃至220℃、較佳100℃至200℃範圍內之溫度下的第一蒸餾步驟，及在150℃至220℃、較佳160℃至200℃範圍內之溫度下的後續第二蒸餾步驟。所給出之溫度係在各別蒸餾塔底部處之溫度。

【0068】 在本發明方法之一具體實例中，純化步驟iii.包含在5至1000毫巴、較佳7至200毫巴範圍內之壓力下的第一蒸餾步驟，及在0.1至20毫巴、較佳2至10毫巴範圍內之壓力下的後續第二蒸餾步驟。在本發明方法之一具體實例中，純化步驟iii.在至少兩個獨立蒸餾塔中，較佳在兩個或三個獨立蒸餾塔中進行。

【0069】 在本發明方法之一具體實例中，可在步驟ii.與步驟iii.之間引入一步驟，以在進入純化步驟iii.，例如蒸餾之前釋放步驟ii.中所使用之壓力。該步驟

（「驟沸」或「驟沸單元」）可在一個或一連串普通容器中、一個或一連串具有壓力釋放選項之壓力控制閥中、在一個或一連串驟沸桶或適於自步驟ii.至步驟iii.之壓力釋放目的之任何其他裝置進行。驟沸單元另外支持在進入步驟iii.之前移除輕沸騰物，如來自離開步驟ii.之產物流之未反應的甲烷。因此，在與不存在驟沸之情況相比，純化步驟iii.必須處置較低量之輕沸騰物。可將此等輕物質焚燒以產生熱量或再循環至方法中或用於其他目的。較佳在驟沸中降低步驟ii.與步驟iii.之間的壓力。

【0070】 在本發明方法之一具體實例中，在30℃至220℃（較佳100℃至200℃、更佳120℃至190℃）之溫度及5至1000毫巴（較佳7至200毫巴，更佳10至100或10至50毫巴）之壓力下的第一蒸餾步驟中，移除反應混合物中所含有之較大百分比的甲烷及三氧化硫，例如大於80%、較佳大於90%或95%或甚至大於98%。在150℃至220℃（較佳160℃至200℃）之溫度及0.1至20毫巴（較佳2至10毫巴）之壓力下的第二蒸餾步驟中，主要分離MSA與硫酸。MSA可在塔之頂部或側排出口取出，而例如硫酸及甲二磺酸保留在貯槽中。

【0071】 在本發明之另一具體實例中，塔1及/或塔2及/或額外下游塔中MSA蒸餾之底部餾分之至少一部分未自系統清除但至少部分再循環至啟動劑溶液（例如自由基啟動劑溶液）之合成步驟或再循環至利用CH_4及SO_3之MSA合成之合成步驟。

【0072】 在本發明方法之一較佳具體實例中，在至少兩個獨立蒸餾塔或滿足相同功能之替代設備中進行二級蒸餾法，例如在上文給出的條件下在簡單容器中進行第一蒸餾步驟。此尤其較佳，因為用於合成MSA之本發明方法之一較佳具體實例係連續方法。

【0073】 在本發明方法之一具體實例中，包含至少兩個蒸餾步驟之該蒸餾法涉及在第一蒸餾級中用選自由氮氣及氬氣組成之清單的惰性氣體來汽提蒸餾

混合物。

【0074】 在本發明方法之一具體實例中，在第二蒸餾級之蒸餾塔以及可能存在之另外蒸餾塔之塔的側排出口取出烷磺酸。

【0075】 在本發明方法之一具體實例中，方法係連續方法。

【0076】 在一較佳具體實例中，用於純化例如自步驟a）至步驟g）獲得之MSA及視情況MSA酸酐之純化步驟iii.係結晶，隨後固液分離。

【0077】 在一較佳具體實例中，步驟i.在反應器A中進行，步驟ii.在反應器B中進行且步驟iii.在塔或一組塔C中進行，而反應器A、反應器B及塔C經連接以進行用於連續製造甲磺酸之方法。

【0078】 在一個較佳具體實例中，步驟iii.在結晶單元中進行，其中母液再循環至結晶單元或反應器A或反應器B或排出。

【0079】 在一較佳具體實例中，在自步驟ii.獲得甲磺酸之後，附加步驟iv.提供甲磺酸酐以便隨後向反應器A中裝入甲磺酸酐。

【0080】 在一較佳具體實例中，在步驟iv.中提供甲磺酸酐用於隨後裝入反應器A包含在步驟iii.之後分離的甲磺酸酐製造步驟，或將甲磺酸酐作為副組分自步驟iii.分離。

【0081】 在一較佳具體實例中，在步驟i.之後，在形成起始劑組成物之後，水含量在0 wt-%至1 wt-%範圍內，且硫酸含量在0 wt-%與20 wt-%範圍內或在0 wt-%與15 wt-%、0 wt-%與10 wt-%、0 wt-%與5 wt-%或0 wt-%與2 wt-%範圍內。

【0082】 在一較佳具體實例中，在步驟ii.之後，在形成甲磺酸之後，硫酸含量在0 wt-%至50 wt-%、或0 wt-%至40 wt-%、或0 wt-%至30 wt-%、或0 wt-%至20 wt-%、或0 wt-%至15 wt-%、或0 wt-%至10 wt-%、或0 wt-%至5 wt-%範圍內。

【0083】 在一較佳具體實例中，在步驟iii.之後，在純化甲磺酸之後，硫酸含量在0 ppm至200 ppm、較佳0 ppm至100 ppm且最佳0 ppm至50 ppm範圍內。

【0084】 在一較佳具體實例中，步驟i.中之溫度在-5℃至25℃範圍內，步驟ii.中之溫度在25℃與80℃範圍內，且步驟iii.中塔底部之溫度在30℃至220℃範圍內。

【0085】 在一較佳具體實例中，步驟i.中之壓力為約1013毫巴或超過1013毫巴，步驟ii.中之壓力在10巴至150巴範圍內，且步驟iii.中之壓力在2毫巴至1000毫巴範圍內。

【0086】 在一具體實例中，MSA酸酐用作水清除劑，而甲磺酸較佳藉由自由基反應（或至少部分自由基反應）製造，而起始劑組成物包含過氧化氫水溶液、甲磺酸、視情況選用之三氧化硫及硫酸及甲磺酸酐。

【0087】 本發明之一個具體實例包含含有甲磺酸、甲磺酸酐及過氧化氫水溶液之起始劑組成物之用途，其用於較佳藉由自由基反應（或至少部分自由基反應）製造甲磺酸。

【0088】 在本發明之一具體實例中，使用起始劑組成物，而起始劑組成物另外包含硫酸及/或三氧化硫。

【0089】 本發明進一步係關於MSA，而在步驟iii.中之純化之後，甲磺酸含量在99.5 wt-%至100 wt-%範圍內。

【0090】 本發明之其他目標包括可藉由本發明方法獲得之甲磺酸，及藉由本發明方法獲得之甲磺酸的用途，例如用於清理應用或電鍍方法中或例如在酯化反應中作為酸性催化劑。

【圖式簡單說明】

【0091】 本發明藉由以下圖式進一步描述。圖式係關於本發明之示意性及在一些情況下較佳具體實例，其不限制本發明之範圍。

圖1係本發明之方法之一具體實例的例示性示意圖。

圖2展示根據實施例1之反應參數。

圖3展示根據實施例2之反應參數。

圖4展示根據實施例3之反應參數。

【實施方式】

【0092】 在一第一態樣中，本發明係關於一種用於藉由起始劑組成物與甲烷及三氧化硫反應（例如自由基反應）製造甲磺酸（MSA）之方法，該方法包含以下步驟：

i.藉由將過氧化氫（H_2O_2）水溶液與組分甲磺酸（MSA）、視情況選用之三氧化硫（SO_3）及視情況選用之硫酸（H_2SO4）及視情況選用之甲磺酸酐（MSA酸酐或MSAA）混合來製備起始劑組成物，

ii.使來自步驟i.之起始劑組成物與三氧化硫及甲烷反應形成MSA（較佳藉由自由基反應），其中使用純度為至少98 mol-%之甲烷。

【0093】 發現在用作浸提物之甲烷中如上列之烴（參見自Ullmann's Enzyklopadie引述之範圍），例如乙烷及/或丙烷及/或丁烷及/或C5-C8烷烴的百分比降低對產物（產率、純度、色數）及製造程序（降低能量消耗）均具有正面影響。

【0094】 在本發明方法之一較佳具體實例中，使用純度為至少98.0 mol-%之甲烷。

【0095】 在本發明方法之另一較佳具體實例中，使用純度為至少98.5 mol-%或99.0 mol-%或99.5 mol-%或甚至99.7或99.8或99.9 mol-%之甲烷。

【0096】 亦發現在本發明之一具體實例中，步驟i.中組分之組合適於形成作為用於與三氧化硫及甲烷組合之後續自由基反應之起始劑的自由基。在步驟i.中，特定言之，將組分過氧化氫水溶液、甲磺酸、視情況選用之三氧化硫（SO_3）

及硫酸及甲磺酸酐一起裝入反應器中。較佳地，步驟i.包含子步驟i1）及i2）.在子步驟i1）中，例如組分過氧化氫（H_2O_2）水溶液、甲磺酸（MSA）及硫酸及甲磺酸酐（MSA酸酐）混合在一起。在步驟i1）中，例如移除水且產生無水條件，尤其由MSA酸酐所致。在子步驟ii2）中，例如添加三氧化硫（SO_3）。

【0097】 作為用於製備起始劑組成物之程序條件，較佳在步驟a）中選擇以下參數

- 溫度較佳在-5℃至+25℃範圍內，及
- 壓力較佳在0.5巴至10巴範圍內，較佳在0.8巴至5巴範圍內，最佳接近大約1巴（約1013毫巴）之正常壓力。

【0098】 在步驟a）中添加至起始劑組成物（啟動劑溶液）中之MSA酸酐之量等效（按莫耳而非公克（g）計算）於隨H_2O_2溶液引入之水的量。舉例而言，要注意首先合併H_2O_2溶液、MSA酸酐、MSA、視情況選用之硫酸及視情況選用之來自MSA蒸餾之再循環流。特定言之，僅在所有自由水與MSA酸酐反應之後才引入三氧化硫（SO_3）。

【0099】 視情況，步驟i.中之起始劑組成物進一步包含三氧化硫（SO_3）。用於步驟i.中之起始劑組成物的另一選項係來自之MSA蒸餾之底部吹掃的再循環流，該再循環流主要包含MSA及H_2SO_4。在本發明之一具體實例的步驟i.中，製備起始混合物，其適於在高溫條件下或在光化學起始下形成自由基。自由基形成隨後在所謂的起始反應中進行。自由基尤其在甲烷及/或三氧化硫存在下形成，例如作為步驟ii.之一部分。步驟i.產生混合物，其包含以下組分中之一或多者：過氧單硫酸（卡洛酸）、過氧二硫酸（馬歇爾酸）、單(甲磺醯基)過氧化物（mono(methyl-sulfonyl)peroxide；MMSP）及/或二(甲磺醯基)過氧化物（di(methyl-sulfonyl)peroxide；DMSP），及此外，視情況，MSA及/或H_2SO_4。此等組分可充當中間物，其在根據步驟ii.之具體實例之MSA合成中進一步形成

尤其甲基及/或甲磺酸自由基。較佳地，在步驟ii.之一具體實例中之自由基反應包含起始反應及增長反應。

【0100】 在本發明之一具體實例中，自由基之形成尤其在獨立步驟ii.中進行，其中使來自步驟i.之起始劑組成物與甲烷及三氧化硫接觸（起始反應）。在較佳亦為步驟ii.之具體實例之一部分的後續反應（增長反應）中，隨後MSA之形成藉由在反應中使起始劑組成物與甲烷及三氧化硫反應，例如藉由自由基反應或至少部分自由基反應進行。

【0101】 在本發明方法之一具體實例中，在步驟ii.中，溫度誘導之至少部分自由基形成啟動了自由基鏈反應，其引起甲磺酸形成：

$HO\text{-}(SO_2)\text{-}O^{\cdot} + CH_4 \rightarrow H_3C^{\cdot} + H_2SO_4$

$H_3C^{\cdot} + SO_3 \rightarrow H_3C\text{-}(SO_2)O^{\cdot}$

$H_3C\text{-}(SO_2)O^{\cdot} + CH_4 \rightarrow H_3C^{\cdot} + H_3C\text{-}(SO_2)OH$

【0102】 在本發明之另一具體實例中，本發明方法包含除單獨自由基路徑外至少部分其他反應路徑，例如離子路徑或自由基路徑與離子路徑之組合。

【0103】 視情況，純化步驟iii.可在超過兩個純化作用中進行以便進一步純化來自步驟ii.之MSA，且進一步降低來自步驟iii.之經純化MSA中之H_2SO_4含量。純化步驟係例如蒸餾或結晶。較佳地，本發明之方法包含用於純化自步驟ii.獲得之MSA的步驟iii.。更佳純化步驟iii.係單步驟蒸餾或多步驟蒸餾。

【0104】 更佳純化步驟iii.係結晶及/或固液分離。在本發明之一具體實例中，純化步驟iii.係結晶及/或固液分離與蒸餾之組合。

【0105】 較佳地，步驟i.在反應器A中進行，步驟ii.在反應器B或一連串反應器中進行，且步驟iii.在塔或一組塔中進行，而反應器A、反應器B及塔C經連接以進行用於連續製造MSA之方法。若步驟iii.在多步驟蒸餾中進行，則至少第一純化步驟可在簡單容器中進行，該容器可用運載氣體來汽提或如下文所指示

在真空下操作。藉由添加氣態載體來汽提視為蒸餾或蒸發過程。

【0106】 視情況，在附加步驟iv.中，在分別自步驟ii.或iii.獲得MSA之後，提供MSA酸酐以便隨後向反應器A裝入MSA酸酐。

【0107】 視情況，提供用於隨後裝入反應器A之MSA酸酐之步驟iv.包含在步驟iii.之後分離的MSA酸酐製造步驟，或藉由將MSA酸酐作為副產物自步驟iii.分離提供用於隨後裝入反應器A之MSA酸酐。

【0108】 較佳地，在啟動合成/反應序列之前，將用於步驟i.至步驟iv.之設備在惰性條件下設定，例如藉由用如氮氣或氬氣之惰性氣體沖洗，藉由重複抽空系統且用惰性氣體再填充系統或藉由產生相同效果之其他手段進行。特定言之，步驟i.及ii.應在惰性條件下進行。

【0109】 較佳地，步驟i.中之溫度在-5℃至+25℃範圍內，更佳在-2℃至+15℃範圍內且最佳在0℃至10℃範圍內，或在此等值或其範圍之間的任何值。較佳地，步驟ii.中之溫度在25℃至80℃範圍內，更佳在30℃至70℃範圍內且最佳在40℃至60℃範圍內，或在此等值或其範圍之間的任何值。較佳地，步驟iii.中在塔底部處之溫度在30℃至220℃範圍內，更佳在100℃至200℃範圍內，或在此等值或其範圍之間的任何值。若步驟iii.中之蒸餾以兩個或更多個步驟進行，則第一步驟可例如在30℃至220℃範圍內、較佳在100℃至200℃範圍內、且更佳在120℃至190℃範圍內或此等值之間的任何值或其範圍的溫度下操作。替代性地，若使用多於一個塔，則該組塔均在底部處30℃至220℃或100℃至200℃或120℃至190℃範圍內操作。

【0110】 較佳地，步驟i.中之壓力可為任何壓力，較佳接近正常條件之壓力或例如稍微增加之壓力，尤其在0.5巴至10巴範圍內，更佳在0.8巴至5巴範圍內且最佳在約1013毫巴下或例如在超過1013毫巴之稍高壓力，例如2巴（絕對壓力）下，或在此等值或其範圍之間的任何值。步驟ii.中之壓力較佳在10巴至150

巴範圍內，更佳在20巴至100巴範圍內，且最佳在40巴至80巴範圍內，或在此等值或其範圍之間的任何值。步驟iii.中之壓力較佳在2毫巴至1000毫巴範圍內，更佳在5至300毫巴範圍內，或在此等值或其範圍之間的任何值。在本發明之一具體實例中，在步驟ii.與步驟iii.之間引入驟沸裝置或一連串驟沸裝置以允許將步驟ii.中所施加之壓力單次或逐步地調適至步驟iii.中之壓力，且減少自步驟ii.運輸至步驟iii.中之輕沸騰物之量。若步驟iii.中之蒸餾在兩個或更多個步驟中進行，則第一步驟可在5毫巴至1000毫巴範圍內、較佳在7毫巴至200毫巴範圍內且最佳在10毫巴至100毫巴或10毫巴至50毫巴範圍內，或在此等值或其範圍之間的任何值之壓力下操作。第二步驟可在0.1與20毫巴之間、較佳在2與10毫巴之間的壓力下進行。替代性地，若使用多於一個塔，則該組塔均在0.1至20巴範圍內、較佳在2至10巴之間操作。

【0111】 本發明之另一態樣係關於起始劑組成物之用途，該起始劑組成物包含MSA、視情況選用之硫酸、視情況選用之SO_3及/或主要包含MSA及H_2SO_4之來自MSA之蒸餾之底部吹掃的再循環流、MSA酸酐及H_2O_2水溶液，該起始劑組成物用於較佳藉由自由基反應（或部分自由基反應）製造MSA。

【0112】 本發明之另一態樣係關於甲磺酸（MSA），而在步驟iii.中之純化之後，MSA含量超過98 wt-%，較佳在99.0 wt-%至100 wt-%或99.5 wt-%至100 wt-%範圍內，或在此等值或其範圍之間的任何值。尤佳在步驟iii.中之純化之後，MSA含量為約99.6 wt-%、99.7 wt-%、99.8 wt-%或99.9 wt-%。更佳在步驟iii.中之純化之後，H_2SO_4含量為約200 ppm或更低、更佳約150 ppm或更低、甚至更佳約100 ppm或更低且最佳約50 ppm或更低，或在此等值或其範圍之間的任何值。尤佳在步驟iii.中之純化之後，硫酸含量在0 ppm至20 ppm範圍內、較佳在0 ppm至15 ppm範圍內、更佳在0 ppm至10 ppm範圍內且最佳在0 ppm至5 ppm範圍內，或在此等值或其範圍之間的任何值。

【0113】 若純化經由結晶步驟或蒸餾與結晶之組合進行，則在步驟iii.之後的經純化MSA之相同目標值適用。

【0114】 若根據本發明使用專用變壓吸附單元以提供純化甲烷，則在變壓吸附之出口處使用富含乙烷、丙烷、丁烷及高級烷烴、烯烴或炔烴之「廢料甲烷」作為燃料，以經由間接加熱，例如產生蒸汽及用作熱交換器之熱載體或加熱油作為熱交換器之熱載體來加熱MSA蒸餾貯槽。

【0115】 必須注意，如本文所使用，除非上下文另外明確指示，否則單數形式「一(a/an)」及「該（the）」包括複數個提及物。因此，例如提及「試劑」包括此類不同試劑中之一或多者，且提及「方法」包括提及於本領域具有通常知識者已知的可對本文中所述之方法進行修改或取代的等效步驟及方法。

【0116】 除非另外指示，否則在一系列要素之前的術語「至少」應理解為指該系列中之每一要素。熟習此項技術者將認識到或能夠僅使用常規實驗確定本文所述的本發明之特定具體實例之許多等效物。此類等效物意欲由本發明涵蓋。

【0117】 每當在本文中使用時，術語「及/或」包括「及」、「或」及「由該術語連接之要素的所有或任何其他組合」之含義。

【0118】 如本文所使用，術語「約」或「大約」意謂在既定值或範圍之20%內、較佳10%內、且更佳5%內。如本文所使用，術語「約」或「大約」亦包括精確的各別值或範圍。

【0119】 在說明書通篇及隨後的申請專利範圍中，除非上下文另有要求，否則詞語「包含(comprise)」及變化形式諸如「包含(comprises)」及「包含(comprising)」應理解為暗示包括一個所述整數或步驟或者一組整數或步驟，但不排除任何其他整數或步驟或者整數或步驟組。當在本文中使用時，術語「包含」可以用術語「含有」或「包括」取代，或有時當在本文中使用時，用術語

「具有」取代。

【0120】 當在本文中使用時，「由…組成」排除所主張要素中未說明之任何要素、步驟或成分。當在本文中使用時，「基本上由…組成」不排除並不實質上影響技術方案之基本及新穎特徵之材料或步驟。

【0121】 儘管已關於特定具體實例及實施例描述本發明，應瞭解在不背離本發明之範圍的情況下，利用本發明之概念的其他具體實例係可能的。本發明由所主張要素及落入根本原則之真實精神及範圍內的任何及所有修改、變化形式或等效物界定。

實施例

【0122】 藉由甲烷磺化合成甲磺酸-通用程序

【0123】 在配備有玻璃襯裡、擋板（HC-4）、熱套管（HC-4）及磁性攪拌棒（具有PTFE襯套之磁性金屬芯）之300 mL高壓釜（建構材料HC-4）中進行甲烷磺化。在惰性條件（N_2或Ar氛圍）下進行三氧化硫及含三氧化硫之溶液（例如發煙硫酸）之處置以避免由形成硫酸導致的SO_3損失。

【0124】 在典型實驗中，向250 mL圓底燒瓶中裝入含三氧化硫之溶液（例如具有32 wt.%三氧化硫之發煙硫酸）。其後，使溶液冷卻至10-20℃之溫度。隨後，將H_2O_2水溶液（例如70 wt.%）經由浸管緩慢添加至攪拌液體中。將混合物轉移至高壓釜且將高壓釜快速閉合。在閉合之後，用N_2反覆沖洗頂部空間以致使高壓釜惰性。設定50-100巴之甲烷壓力之後，將溫度以0.4-0.6℃/min緩慢升高至40 -60℃，引起額外壓力增加。在實驗持續時間內典型壓力及溫度曲線之實施例在圖2至圖4中給出（本發明之一具體實例之典型反應器裝置在圖1中所展示）。

【0125】 在數小時過程中，壓力下降至多約50巴且至平穩段。緩慢釋放殘壓且將液體作為粗產物回收。取決於所採用之甲烷氣體的品質，色彩在淺黃至深紅之範圍內。

【0126】 為了展示典型副產物之範圍，在一些實施例中粗產物係藉由^{1}H-NMR及^{13}C-NMR波譜學來表徵（在毛細管中C_6D_6用作鎖峰參考物；器件：Bruker Avance III HD 400 MHz；主要產物及副產物之鑑別）。此外，具有相當大的甲烷轉化率（由壓降指示）之所有產物混合物係藉由酸定量法（用H_2O稀釋粗產物，測定以wt.%計之MSA及H_2SO_4含量）及色指數之量測（黑曾標度；裝置：LICO 500, Hach/Lang，上限1000黑曾）表徵。

【0127】 實施例意欲進一步解釋與合成步驟ii.中CH_4與SO_3之反應相關的影響。在本發明之一具體實例中，將啟動劑之形成（步驟i.）作為整體合成序列之一部分描述。

【0128】 在以下實施例中MSA產率之計算僅考慮合成反應器中所發生的情況（除非以其他方式明確指出）。

【0129】 如下進行MSA產率之計算（除非以其他方式提及）。

【0130】 Y（以SO_3計之MSA，以%為單位給出）=（（在反應結束時之MSA（莫耳））/（可用於與CH4反應之SO3（莫耳））×100

【0131】 藉由在反應之後對反應器之內容物稱重，藉由酸定量法測定MSA濃度（wt-%），將此兩個值相乘且將其轉換成莫耳MSA測定在反應結束時之MSA（以在反應期間形成之莫耳MSA及轉化為MSA之莫耳SO_3給出之輸出等效）。

【0132】 藉由在捕捉SO_3且形成H_2SO_4之啟動劑形成期間經由H_2O_2溶液引入之水量（莫耳）校正引入至反應器中之發煙硫酸的總重量（且因此SO_3之總量），測定可用於與CH_4反應之SO_3（輸出以莫耳為單位給出）。

【0133】 藉由氣相層析法分析所採用之主要甲烷源（CH_4 99.5%及CH_4 99.995%）。乙烷及丙烷係可商購的。此等氣體中之雜質係指定的。氣體4及氣體7經預混合。表1中給出所用氣體混合物的組成。（在氣瓶中之在PSA前及PSA

後之甲烷係可商購的。）

表1.所用氣體之氣體組成

氣體組成	甲烷（vol%）	乙烷（vol%）	丙烷（vol%）	其他烴（vol%）	氮氣（vol%）	二氧化碳（vol%）
1	99.995	< 2 ppm	< 2 ppm	<10 ppm		
2	99.649	225-227 ppm	< 2 ppm	22 ppm		
3	99.500	322-324 ppm	< 2 ppm	31-32 ppm		
4	97.939	0.906	0.251		0.794	0.110
5	97.507	0.446	0.124		1.869	0.054
6	99.409	0.227	0.063		0.265	0.037
7	98.700	0.010	0.005		1.270	
8	96.995	2.999		< 21 ppm		
9	96.995		2.999	< 22 ppm		
10	< 25 ppm	99.950		< 375 ppm	< 40 ppm	< 5 ppm
11			99.950	< 400 ppm	< 40 ppm	< 5 ppm

表2.對產率及色指數之概述。

實施例編號	氣體組成	產率（%）	色指數（黑曾）
1	1	90 ± 2	58
2	2	85 ± 2	102
3	3	90 ± 2	118
4	4	5 ± 2	超出標度
5	5	31 ± 2	超出標度
6	6	86 ± 2	85
7	7	94 ± 2	n.a.
8	8	-	超出標度
9	9	-	超出標度

實施例1

【0134】 根據前文所描述之程序進行甲烷磺化。將0.20 mL H_2O_2（水溶液，70 wt.% H_2O_2）添加至冷卻至11-12℃且在攪拌下之103.06 g發煙硫酸（32 wt.% SO_3）中。將93.09 g混合物轉移至高壓釜中。在致使惰性之後，設定100巴之甲烷壓力。所採用之甲烷氣體的純度為99.995%（氣體組成1，參見表1）。將溫度設定為50℃（以0.4℃/min之速率），壓力增加至大約110巴。在5 h之後，壓力下降26巴。自高壓釜回收97.25 g非發煙淺黃色液體。量測到58黑曾之色指數。甲

磺酸含量測定為31.8 wt.%，對應於90±2%之產率。經由NMR可鑑別以下副產物：0.01 wt.% H_3C-(SO_2)-OCH_3（甲磺酸甲酯）、0.07 wt.% H_3CO-(SO_2)-OH（硫酸氫甲酯）、痕量HO-(SO_2)-CH_2-(SO_2)-OH（甲二磺酸）。

【0135】 結果展示於圖2中。

實施例2

【0136】 根據前文所描述之程序進行甲烷磺化。將0.34 mL H_2O_2（水溶液，70 wt.% H_2O_2）添加至冷卻至12-16℃且在攪拌下之101.27 g發煙硫酸（32 wt.% SO_3）中。將85.91 g混合物轉移至高壓釜中。在致使惰性之後，施加30巴氣體3及70巴氣體1之壓力，得到100巴之總壓力。所採用之氣體的組成在表1中給出（氣體組成2）。將溫度設定為50℃（以0.5℃/min之速率），壓力增加至大約111巴。在3 h之後，壓力下降20巴。自高壓釜回收89.53 g非發煙淺黃色液體。甲磺酸含量測定為29.2 wt.%，指代85±2%之產率。獲得102黑曾之色指數。經由NMR可鑑別以下副產物：0.03 wt.% H_3C-(SO_2)-OCH_3（甲磺酸甲酯）、0.18 wt.% H_3CO-(SO_2)-OH（硫酸氫甲酯）、0.02 wt.% HO-(SO_2)-CH_2-CH_2-O-(SO_2)-OH、<0.01 wt.% H_3C-CH_2-(SO_2)-OH（乙磺酸）、痕量HO-(SO_2)-CH_2-(SO_2)-OH（甲二磺酸）及HO-(SO_2)-CH_2-CH_2-(SO_2)-OH（乙二磺酸）。

【0137】 結果在圖3中展示。

實施例3

【0138】 根據前文所描述之程序進行甲烷磺化。將0.34 mL H_2O_2（水溶液，70 wt.% H_2O_2）添加至在冷卻及攪拌下之100.93 g發煙硫酸（32 wt.% SO_3）中。將88.28 g混合物轉移至高壓釜中。在致使惰性之後，設定100巴之甲烷壓力。所採用之甲烷氣體的純度為99.5 %（氣體組成3，參見表1）。將溫度設定為50

℃（以0.6℃/min之速率），壓力增加至大約111巴。在4 h之後，壓力下降26巴。自高壓釜回收92.27 g非發煙黃色液體。甲磺酸含量測定為30.8 wt.%，指代90±2%之產率。獲得110黑曾之色指數。經由NMR可鑑別以下副產物：0.02 wt.% H_3C-(SO_2)-OCH_3（甲磺酸甲酯）、0.17 wt.% H_3CO-(SO_2)-OH（硫酸氫甲酯）、0.03 wt.% HO-(SO_2)-CH_2-CH_2-O-(SO_2)-OH、0.01 wt.% H_3C-CH_2-(SO_2)-OH（乙磺酸）、痕量HO-(SO_2)-CH_2-(SO_2)-OH（甲二磺酸）及HO-(SO_2)-CH_2-CH_2-(SO_2)-OH（乙二磺酸）。

【0139】 結果展示於圖4中。

實施例4-比較

【0140】 根據前文所描述之程序進行甲烷磺化。將0.34 mL H_2O_2（水溶液，70 wt.% H_2O_2）添加至冷卻至12-16℃且在攪拌下之98.93 g發煙硫酸（32 wt.% SO_3）中。將86.53 g混合物轉移至高壓釜中。在致使惰性之後，設定100巴之甲烷壓力。所採用之甲烷氣體的純度在表1中給出（氣體組成4）。將溫度設定為50℃（以0.5℃/min之速率），壓力增加至大約110巴。在19 h之後，壓力下降約18巴。自高壓釜回收85.29 g發煙淡紅色液體。甲磺酸含量測定為1.4 wt.%，指代5±2%之產率。無法獲得以黑曾為單位之色指數，因為溶液超出黑曾標度。

實施例5-比較

【0141】 根據前文所描述之程序進行甲烷磺化。將0.34 mL H_2O_2（水溶液，70 wt.% H_2O_2）添加至冷卻至12-16℃且在攪拌下之101.28 g發煙硫酸（32 wt.% SO_3）中。將90.48 g混合物轉移至高壓釜中。在致使惰性之後，剩餘1巴之氮氣壓力。施加50巴氣體4及50巴氣體1之壓力，得到101巴之總壓力。所採用之氣體混合物的組成在表1中給出（氣體組成5）。將溫度設定為50℃（以0.5℃/min之

速率），壓力增加至大約111巴。在19 h之後，壓力下降約5巴。自高壓釜回收89.54 g發煙淡紅色液體。甲磺酸含量測定為11.2 wt.%，指代31±2%之產率。無法獲得以黑曾為單位之色指數，因為溶液超出黑曾標度。

實施例6

【0142】 根據前文所描述之程序進行甲烷磺化。將0.34 mL H_2O_2（水溶液，70 wt.% H_2O_2）添加至冷卻至12-16℃且在攪拌下之100.39 g發煙硫酸（32 wt.% SO_3）中。將85.34 g混合物轉移至高壓釜中。在致使惰性之後，施加25巴氣體4及75巴氣體1之壓力，得到100巴之總壓力。所採用之氣體混合物的組成在表1中給出（氣體組成6）。將溫度設定為50℃（以0.5℃/min之速率），壓力增加至大約112巴。在46 h之後，壓力顯著下降。自高壓釜回收88.57 g非發煙微黃色液體。甲磺酸含量測定為29.8 wt.%，指代86±2%之產率。獲得85黑曾之色指數。

實施例7

【0143】 根據前文所描述之程序進行甲烷磺化。將0.34 mL H_2O_2（水溶液，70 wt.% H_2O_2）添加至冷卻至12-16℃且在攪拌下之102.01 g發煙硫酸（32 wt.% SO_3）中。將91.22 g混合物轉移至高壓釜中。在致使惰性之後，用氣體7設定100巴之壓力。所採用之氣體的組成在表1中給出（氣體組成7）。將溫度設定為50℃（以0.5℃/min之速率），壓力增加至大約110巴。在3.25 h之後，壓力下降約26巴。自高壓釜回收94.10 g非發煙微黃色液體。甲磺酸含量測定為32.9 wt.%，指代94±2%之產率。

實施例8-比較

【0144】 根據前文所描述之程序進行甲烷磺化。將0.34 mL H_2O_2（水溶液，70 wt.% H_2O_2）添加至冷卻至12-16℃且在攪拌下之99.27 g發煙硫酸（32 wt.%

SO_3）中。將88.87 g混合物轉移至高壓釜中。在致使惰性之後，施加3巴之乙烷壓力（氣體組成10，表1），隨後添加氣體1（表1）直至總壓力為100巴。所採用之氣體的組成在表1中給出（氣體組成8）。將溫度設定為50℃（以0.5℃/min之速率），壓力增加至大約112巴。在19 h之後，壓力下降約0.8巴。自高壓釜回收87.6 g發煙紅色液體。未測定甲磺酸含量。無法獲得以黑曾為單位之色指數，因為溶液超出黑曾標度。

實施例9-比較

【0145】 根據前文所描述之程序進行甲烷磺化。將0.34 mL H_2O_2（水溶液，70 wt.% H_2O_2）添加至冷卻至12-16℃且在攪拌下之102.7 g發煙硫酸（32 wt.% SO_3）中。將91.62 g混合物轉移至高壓釜中。在致使惰性之後，施加3巴之丙烷壓力（氣體組成11，表1），隨後添加氣體1（表1）直至總壓力為100巴。所採用之氣體的組成在表1中給出（氣體組成9）。將溫度設定為50℃（以0.5℃/min之速率），壓力增加至大約111巴。在18 h之後，未觀測到另外的壓力降低。自高壓釜回收88.76 g發煙橙紅色液體。未測定甲磺酸含量。無法獲得以黑曾為單位之色指數，因為溶液超出黑曾標度。

【符號說明】

無

201936574

【發明摘要】

【中文發明名稱】　烷磺酸之製造方法

【英文發明名稱】　PROCESS FOR THE MANUFACTURING OF ALKANESULFONIC ACIDS

【中文】

本發明係關於一種烷磺酸之製造方法，及藉由該方法製造之烷磺酸。

【英文】

The present invention relates to a process for manufacturing of an alkanesulfonic acid, and an alkanesulfonic acid manufactured by said process.

【指定代表圖】　圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種烷磺酸之製造方法，其藉由使起始劑組成物與烷烴及三氧化硫反應進行，該方法包含以下步驟：

i.藉由使過氧化氫水溶液與組分烷磺酸及/或H_2SO_4反應，製備該起始劑組成物，

ii.使來自步驟i.之起始劑組成物與三氧化硫及烷烴反應形成烷磺酸，

其中使用純度為至少98.0 mol-%之烷烴。

【第2項】如請求項1所述之烷磺酸之製造方法，其中該烷烴係選自甲烷、乙烷、丙烷及其混合物。

【第3項】如請求項1所述之烷磺酸之製造方法，其中該烷磺酸係甲磺酸且其中該烷烴係甲烷。

【第4項】如請求項1至3中任一項所述之方法，其中使用純度為至少98.5 mol-%之烷烴，較佳甲烷。

【第5項】如請求項1至4中任一項所述之方法，其中步驟i.中之該起始劑組成物進一步包含三氧化硫。

【第6項】如請求項1至5中任一項所述之方法，其中步驟i.中之該起始劑組成物進一步包含來自烷磺酸蒸餾之底部吹掃的再循環流，該再循環流包含烷磺酸及硫酸。

【第7項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中步驟ii.中之該反應係自由基反應，且較佳包含起始反應及增長反應。

【第8項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中來自步驟ii.之該MSA具有小於300之黑曾(HAZEN)數。

【第9項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中該方法進一步包含用於純化自步驟ii.獲得之烷磺酸的步驟iii.。

【第10項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中該純化步驟iii.係單步驟蒸餾或多步驟蒸餾。

【第11項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中用於純化自步驟ii.獲得之烷磺酸的該純化步驟iii.係結晶，隨後固液分離。

【第12項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中來自步驟iii.之該MSA具有小於300之黑曾數。

【第13項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中步驟i.在反應器A中進行，步驟ii.在反應器B或一組反應器B中進行，且步驟iii.在塔或一組塔C中進行，而反應器A、反應器B或一組反應器B及塔C經連接以進行用於連續製造烷磺酸之該方法。

【第14項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中步驟iii.在蒸餾單元中進行，其中該蒸餾之該底部產物再循環至上游蒸餾塔或再循環至該反應器A或再循環至該反應器或該組反應器B或排出。

【第15項】如請求項1至13中任一項所述之方法，其中步驟iii.在結晶單元中進行，其中母液再循環至該結晶單元或再循環至該反應器A或再循環至該反應器B或排出。

【第16項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中在自步驟iii.獲得烷磺酸之後，在附加步驟iv.中，提供烷磺酸酐以便隨後向反應器A中裝入烷磺酸酐。

【第17項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中用於反應器A之隨後裝入的步驟iv.中之該烷磺酸酐之提供包含在步驟iii.之後分離的烷磺酸酐製造步驟，或將烷磺酸酐作為副組分自步驟iii.分離。

【第18項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中步驟i.中之溫度在-5℃至25℃範圍內，步驟ii.中之溫度在25℃與80℃範圍內，且步驟iii.中該塔底部之溫度在30℃至220℃範圍內。

【第19項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中步驟i.中之壓力為約1013毫巴或超過1013毫巴，步驟ii.中之壓力在10巴至150巴範圍內，且步驟iii.中該塔中之壓力在2毫巴至1000毫巴範圍內。

【第20項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中在步驟ii.與步驟iii.之間安置驟沸。

【第21項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中烷烴，較佳甲烷係用於製造相對應的烷磺酸，較佳甲磺酸，該烷烴已經歷變壓吸附單元中之純化。

【第22項】一種烷磺酸，較佳甲磺酸，其藉由如前述請求項中任一項所述之方法製造。

【第23項】一種藉由如請求項1至21中任一項所述之方法製造之甲磺酸，其中在步驟iii.中之純化之後，該甲磺酸含量在99.0 wt-%至100 wt-%範圍內且該硫酸含量在0 ppm至200 ppm範圍內。

【第24項】一種藉由如請求項1至21中任一項所述之方法製造之烷磺酸，較佳甲磺酸之用途，其用於清理應用或電鍍方法中或例如在酯化反應中作為酸性催化劑。