



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4778/83

(51) Int.Cl.5 C 07 C 309/04

(22) Indleveringsdag: 17 okt 1983

C 07 C 303/44

(41) Alm. tilgængelig: 29 jul 1984

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 27 dec 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 jan 1983 US 461776

(73) Patenthaver: \*Atochem North America, Inc.; Three Parkway; Philadelphia, Pennsylvania 19102, US

(72) Opfinder: Dale Edward \*Malzahn; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang &amp; Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af vandfrie alkansulfonsyrer

(56) Fremdragne publikationer

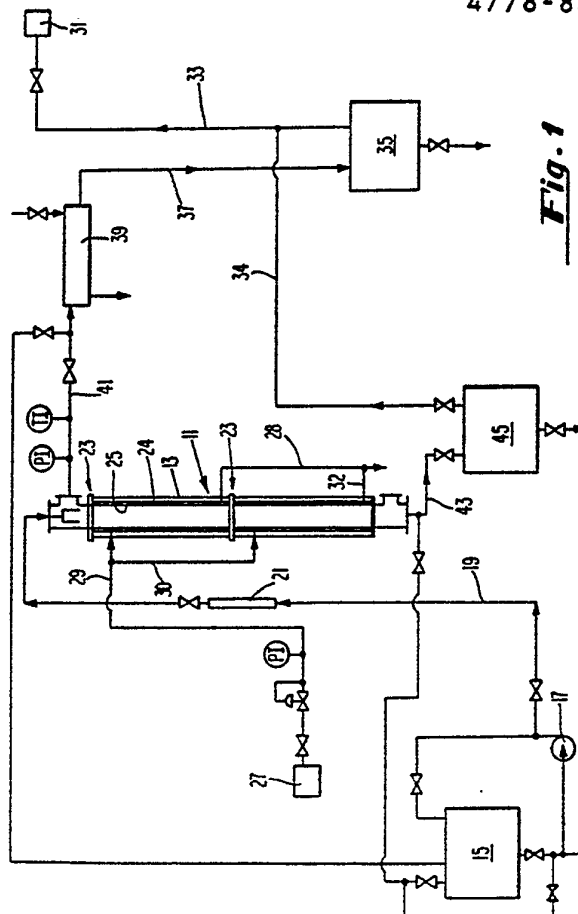
(57) Sammendrag:

4778-83

Vandfri lavere alkansulfonsyrer fremstilles ved at påføre en blanding af vand og den lavere alkansulfonsyre på den indre overflade af en fordampersøjle, kører søjlen ved subatmosfærisk tryk og opvarme den indre overflade, således at vandet fordamper fra blandingen, medens filmen flyder nedover overfladen, idet vanddampen fjernes fra søjlens top og den omtalte alkansulfonsyre med reduceret vandindhold fjernes fra søjlens bund.

Fremgangsmåden giver alkansulfonsyrer af stor renhed og uden samtidig fremstilling af catcinogene biprodukter.

4778-83



Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til at formindske vandindholdet i lavere alkansulfonsyrer.

5 Ved fremstillingen af methansulfonsyrer fås et vandigt produkt, der normalt indeholder ca. 20-35 vægt-% vand. For at få et vandfrit (<2 vægt-% vand) produkt, der f.eks. kan anvendes som et reaktionsmedium ved fremstil-  
10 lingen af aromatiske peroxyssyrer, hvor overskud af vand forsinker reaktionen, må vandet fjernes, samtidig med at dannelsen af nedbrydningsprodukter formindskes. Af særlig betydning er behovet for at undgå dannelsen af methylnethansulfonat ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ). Denne forbindelse vides at være carcinogen. En tottrins rensningsmetode ved destilla-  
15 tion for lavere alkansulfonsyrer er omhandlet i US patentskrift nr. 4 035 242. Vanddamp fjernes i det første trin ved destillation, og hoveddelen af alkansulfonsyren fordampes og fjernes ved vakuumdestillation i det andet trin. I eksemplet fås et produkt, der har en renhed på  
20 98,89 vægt-%. Udover vand angives produktet at indeholde gennemsnitligt 0,08 vægt-% methylnethansulfonat og 0,46 vægt-% svovlsyre. Det har nu vist sig, at man ved den her omhandlede fremgangsmåde kan fremstille en vandfri alkan-  
sulfonsyre i et enkelt trin uden at fordampe syreproduk-  
25 tet og opnå en renhed på mindst 99,5 vægt-%. Syren indeholder mindre end 1,0 ppm methylnethansulfonat og ingen spor af sulfater.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen tilvejebringes en  
30 metode til at reducere vandindholdet i en lavere alkan-  
sulfonsyre, samtidig med at dannelsen af nedbrydningspro-  
dukter formindskes. En blanding indeholdende vand og den lavere alkansulfonsyre anbringes på den indre overflade  
af en lodret fordampersøjle, således at der dannes en  
35 film af blandingen på overfladen. Overfladen opvarmes, og søjlen holdes ved subatmosfærisk tryk, således at vandet fordamper efterhånden som blandingen på grund af tyngde-

kraften flyder ned over søjlens overflade. Vanddamp fjernes fra søjlens top, og den lavere alkansulfonsyre, der har et reduceret vandindhold, fjernes fra søjlens bund.

- 5      Søjlen kan være opbygget af adskillige sektioner, der har forskellig indre diameter til opnåelse af et stadigt større indre rumfang fra bund til top for at lette fordampningen og fjernelsen af større vanddampstrømme i den øvre del af søjlen. To eller flere søjler kan være arrangeret parallelt, således at man får et forøget gennemløb.
- 10

Under henvisning til tegningen er

- fig. 1 en skematisk afbildning af et system til udførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen,
- 15

- fig. 2 en skematisk afbildning, der viser et alternativt system til udførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, i hvilket fordampersøjlen består af flere sektioner med forskellig indre diameter, og
- 20

- fig. 3 er en skematisk afbildning af et alternativt system til udførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, i hvilket en række fordampersøjler er arrangeret parallelt.
- 25

- Idet der henvises til fig. 1 består en lodret anbragt dampkappebeklædt faldende filmfordampersøjle 11 af et ca. 5 cm i diameter, 335 cm langt afsnit af et kappeklædt, glasforet stålrør 13. Lagerbeholderen 15 forefindes til den vandige alkansulfonsyre. Pumpen 17 forefindes til at føre alkansulfonsyren fra lagringstanken 15 gennem ledningen 19 til toppen af søjlen 11 på en TEFLON® fordelingsplade 23. Rotameteret 21 styrer strømmen af vandig syre til søjlen 11. Plader 23 bevirker, at der dannes og opretholdes en film af vandig syre på overfladen 25 af ledningens 13 indre væg 24. Væggen 24 opvarmes til tempe-
- 30
- 35

raturer på fra ca. 150 til 190 °C ved hjælp af damp under tryk eller ved hjælp af andre passende anordninger tilført fra en kilde 27 gennem ledningerne 29 og 30 til kappeden af røret 13. Dampen forlader kappen gennem ledningerne 28 og 32. Ledningen 41 forefindes for at fjerne vanddamp og en vis mængde af syren, der også fordampes til en koldtvandskondensator 39. Den svage-syregenudvindelsesbeholder 35 anvendes til at opsamle den kondenserede vand-syreblending fra ledningen 37. Produktbeholderen 45 forefindes for at opsamle den vandfrie syre. Den centrale del af røret 13 er således anordnet, at den holdes ved et reduceret tryk på fra ca. 15 til 50 mm absolut Hg ved hjælp af et tottrins dampstrålevakuumsystem 31, der er forbundet med den indre kerne af røret 13 og også med den svage syregenudvindelsesbeholder 35 og produktbeholderen 45 gennem ledningerne 33 og 34, således at trykket i systemet udjævnes.

Når systemet arbejder tilføres en syre-vandblending f.eks. 70 vægt-% methansulfonsyre (MSA) og 30 vægt-% vand ved stuetemperatur i lagringstanken 15 ved hjælp af pumpen 17 gennem ledningen 19 og rotameteret 21 i en mængde på ca. 7,7 kg pr. time til søjlens 11 top, hvor den anbringes på fordelerpladen 23, der danner en film af vandig syre på væggen 24 overflade 25. Væggen er opvarmet ved hjælp af damp (4,5 kg/time) til en temperatur på ca. 190 °C. Filmen flyder ved tyngdekraften nedover overfladen 25. Den centrale del af røret 13 holdes på et reduceret tryk på ca. 25 mm absolut kviksølv, således at vandet tilstrækkeligt effektivt fjernes fra den vandige syrefilm uden enten at fordampe for store mængder MSA eller kræve opvarmning af MSA'en til en temperatur, der ville forårsage nogen nedbrydning af betydning. Vandet og noget fordampet MSA (fra toppen) forlader søjlen 11 fra toppen gennem ledningen 41, der fører dampen til koldtvandskondensatoren 39. Den kondenserede væske fjernes til den svage syregenudvindelsesbeholder 35, fra hvilken syre-

vandblandingen, der f.eks. indeholder ca. 75 % vand og 25 % MSA returneres til MSA-produktionsprocessen. Et særdeles rent ( $> 99,5$  vægt-%) i det væsentlige vandfrit ( $< 0,5$  vægt-% vand) MSA-produkt fås fra bunden af søjlen 11 gennem ledningen 43 og opsamles i produktbeholderen 45.

Fig. 2 viser et apparat til at udføre den omhandlede fremgangsmåde med en fordampersøjle 51, der indeholder 3 sektioner 13, 53 og 55 af et kappebeklædt stålør. Sektion 55 er et ca. 20 cm i diameter, ca. 180 cm langt kappebeklædt glasforet rør, og sektion 53 er et ca. 10 cm i diameter, ca. 305 cm langt kappebeklædt glasforet rør. Rør 13 har en diameter på ca. 5 cm og er ca. 335 cm langt således som beskrevet for fig. 1. Der forefindes et dampsystem, således at dampen tilføres ved forskellig tryk til kappen af hver af fordampersektionerne på grund af trykstørrelsesbegrænsninger for det kappeklædte glasforede rør. F.eks. anvendes følgende damptryk, tilførselsmængder og temperaturer:

TABEL 1

| <u>Sektion</u> | <u>Mængde<br/>kg/time</u> | <u>Damp kPa<br/>(overtryk)</u> | <u>Temperatur, °C</u> |
|----------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Top            | ca. 18                    | 413,7 (60 psig)                | 153                   |
| Midte          | ca. 15,4                  | 861,8 (125 psig)               | 178                   |
| Bund           | ca. 9                     | 1206,6 (175 psig)              | 192                   |

Resten af apparatet er som angivet i fig. 1 og tilsvarende dele er betegnet med ens referencenumre. Et sprøjteho- ved 26 anvendes til at udsprøjte den vandige MSA på overfladen 25 af toppen af sektion 55, således at der dannes en film på overfladen i stedet for på en fordelerplade.

I tabellerne II og III er opgivet strømningsmængder i kg pr. 24 timers dag for en typisk operation med apparatet i

fig. 2 sammen med genudvindelsesvægt-% for produktet. Temperatur og tryk er angivet i tabel III. Væggene i søjlen 51 er opvarmet til en temperatur på ca. 150 °C i den øvre del, ca. 162 - ca. 176 °C i centerdelen og ca. 190 °C i den nedre del.

TABEL II

| Komponent        | Tilførsel<br>kg/dag | Topprodukt<br>kg/dag | Produkt<br>kg/dag | Produkt/tilførsel, genudvindelse |
|------------------|---------------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
|                  |                     |                      |                   | vægt-%                           |
| MSA              | ca. 395             | ca. 56               | ca. 339           | 86                               |
| H <sub>2</sub> O | ca. 169             | ca. 168              | ca. 1,7           | 1                                |
| Total            | ca. 564             | ca. 224              | ca. 340,7         | 60                               |

TABEL III

|                | <u>Tilførsel</u> | <u>Topprodukt</u> | <u>Produkt</u> |
|----------------|------------------|-------------------|----------------|
| Vægt-% MSA     | 70               | 25                | 99,5           |
| Temperatur, °C | Stuetemperatur   | -                 | 130-140 °C     |
| Tryk, mmHg     |                  |                   |                |
| absolut        | -                | 49                | 49             |

Produktet fra et typisk forsøg analyseredes, og der kunne ikke afsløres noget methylnmethansulfonat (< 1,0 ppm). MSA'en indeholdt mindst 99,5 vægt-% MSA, ingen påviselige sulfater, og indeholdt visse spor af urenheder, der ikke blev identificeret. Resten af produktet var vand dvs. ca. 0,5 vægt-%. Produktet var blevet lidt mørkere på grund af opvarmning (APHA 500) og en ringe mængde 70 vægt-% hydrogenperoxid tilsattes for at forbedre farven (APHA 60). F.eks. tilsattes ca. 400 g pr. rumfang 70 % vandig H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pr. ca. 272 kg produkt.

Fig. 3 viser en anordning for at forbedre driftsresultatet bestående af 3 faldende filmfordampersøjler 56, 57 og 58, der hver indeholder 4 glasforede dampkappeklædte sektioner på ca. 15 cm i diameter, idet sektionerne 60, 61 og 62 var yderligere anbragt mellem sektionerne på ca. 10 og 20 cm i søjlen 51, der er afbildet i fig. 2. Også i stedet for en dampstrålevakuumkilde anvendtes en vakuumpumpe 63 for at reducere trykket i fordampersøjlerne til ca. 25 mm absolut Hg. En mellemliggende opbevaringsbeholder 44 forefindes, hvorved uspecificeret produkt kan pumpes til den svage-syregenudvindelsesbeholder 35 for at recirkulere til reaktionsblandingen. En tilførsel 64 for 70 %  $H_2O_2$  findes sammen med målebeholderen 65, således at små mængder  $H_2O_2$  kan tilsættes gennem ledningen 66 til det fremstillede MSA for at forbedre farven. Resten af apparatet er som beskrevet i fig. 2 og tilsvarende dele er angivet med samme referencetal.

Skønt foretrukne udførelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er blevet beskrevet med hensyn til dehydratisering af MSA, er det klart, at fremgangsmåden også kan anvendes med vandholdige blandinger (5 - 60 vægt-% vand) af andre lavere alkansulfonsyrer (dvs. 1 - 8 carbonatomer) som f.eks. ethansulfonsyre ved passende udvælgelse af arbejdstemperaturer og tryk. Fremgangsmåden tilvejebringer i det væsentlige vandfrie alkansulfonsyrer dvs. mindre end 0,5 vægt-% vand ud fra materialer, der indeholder indtil 10 % vand, i et enkelt fordampningstrin, hvor 85 vægt-% eller mere af syren i den tilførte strøm genudvindes med stor renhed. Den fremstillede syre indeholder ikke målelige mængder af carcinogene biprodukter.

## P a t e n t k r a v:

-----

- 5 1. Fremgangsmåde til at reducere vandindholdet i en lavere alkansulfonsyre, k e n d e t e g n e t ved, at en blanding indeholdende vand og den lavere alkansulfonsyre påføres den indre overflade af en fordampersøjle således, at der dannes en nedadgående film af blandingen på overfladen, at søjlen arbejder ved subatmosfærisk tryk, og at
- 10 overfladen opvarmes, således at vandet fordamper fra blandingen efterhånden som filmen flyder ned over overfladen, at vanddamp fjernes fra søjlens top, og at lavere alkansulfonsyre med et reduceret vandindhold fjernes fra søjlens bund.
- 15 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen indeholder fra ca. 5 til 60 vægt-% vand.
- 20 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den indre overflade af fordampersøjlen opvarmes til en temperatur på fra ca. 150 til 190 °C.
- 25 4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at den indre overflade af søjlen opvarmes til en højere temperatur ved bunden end ved toppen af søjlen.
- 30 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at søjlen arbejder ved et tryk på ca. 15 til 50 mm absolut Hg.
- 35 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fordampersøjlen har en større indre diameter ved toppen.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at flere fordampersøjler er anbragt parallelt.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t  
ved, at blandingen omfatter vandig methansulfonsyre.

5 9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t  
ved, at vandindholdet af alkansulfonsyren reduceres til  
mindre end 2 %.

10 10. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t  
ved, at den lavere alkansulfonsyre er methansulfonsyre,  
og at produktet indeholder mindst ca. 99,5 vægt-% methan-  
sulfonsyre og mindre end 1 ppm methylmethansulfonat.

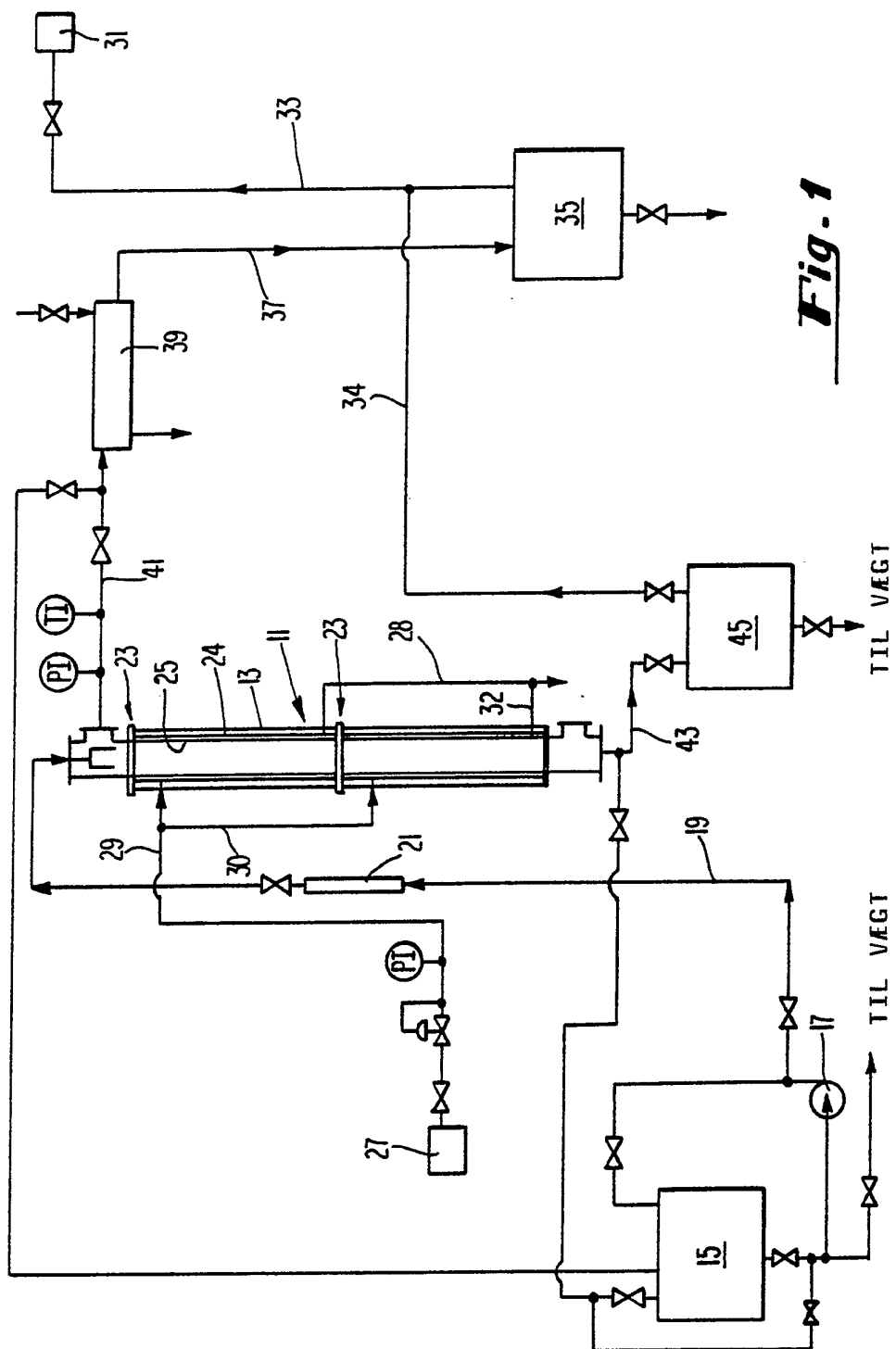
15

20

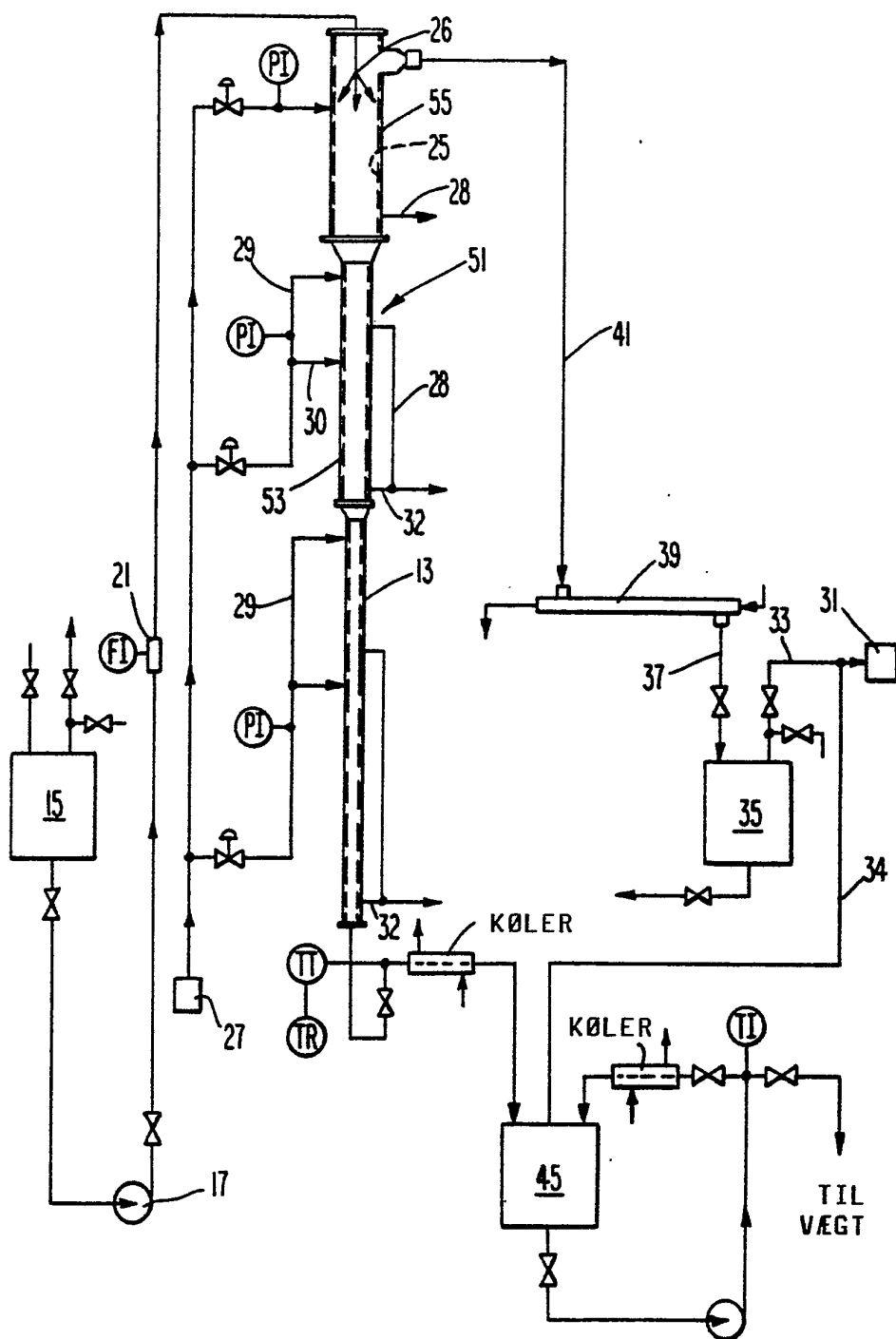
25

30

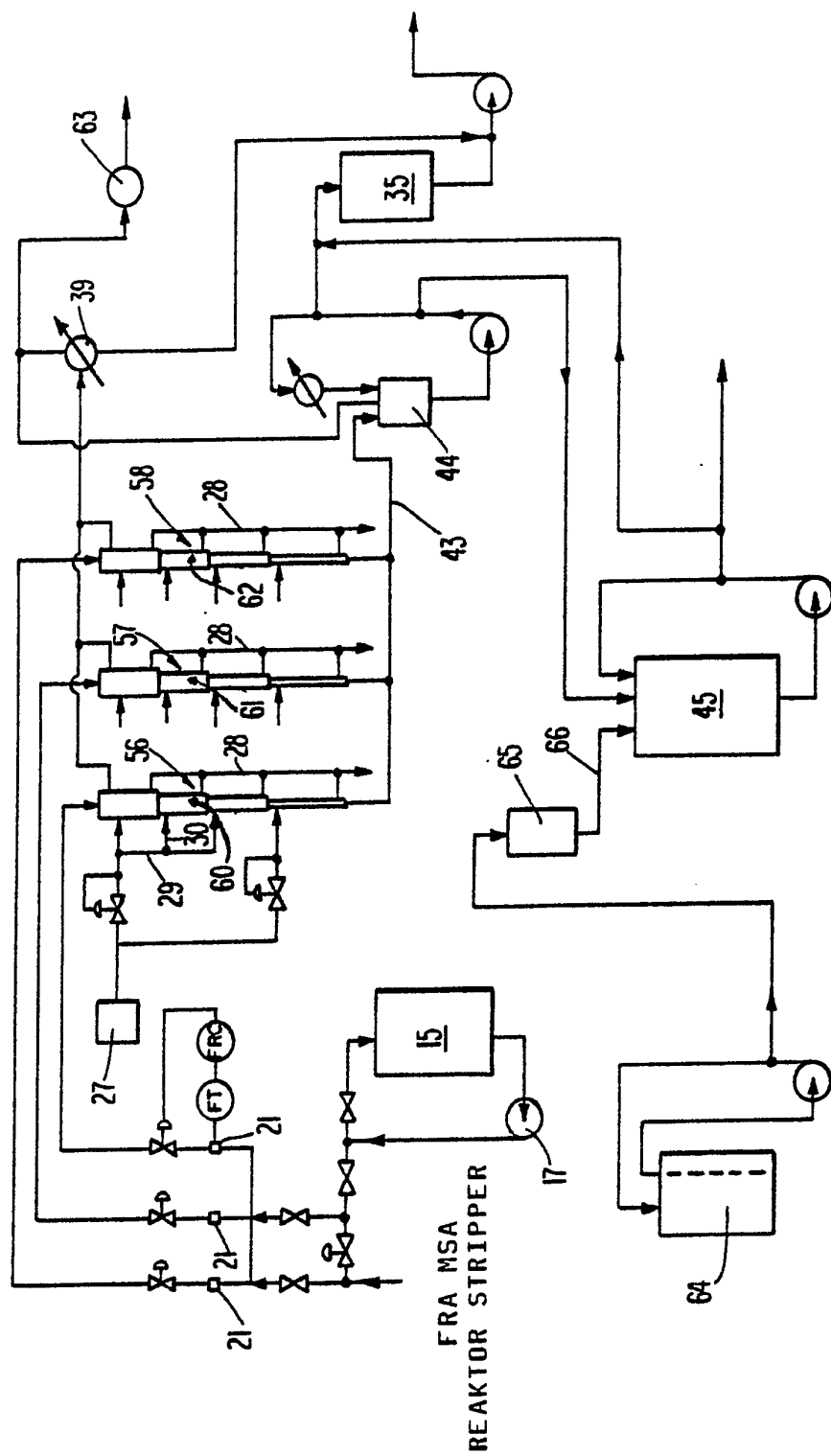
35



**Fig. 1**



***Fig. 2***



**Fig. 3**