



(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 201043599 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：099114601

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 07 日

(51)Int. Cl. : C07C7/12 (2006.01) C07C7/148 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/12 日本 2009-115856

(71)申請人：和光純藥工業股份有限公司 (日本) WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：黑岡正治 KUROOKA, MASA HARU (JP)；伊藤智博 ITOH, TOMOHIRO (JP)；牧野悠一 MAKINO, YUICHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：4 共 50 頁

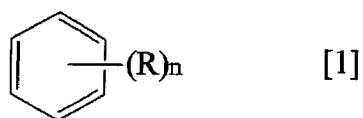
(54)名稱

有機溶媒之精製方法

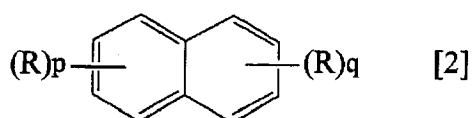
PURIFICATION METHOD FOR ORGANIC SOLVENT

(57)摘要

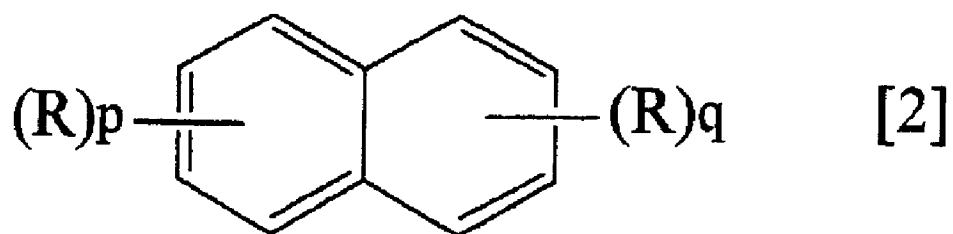
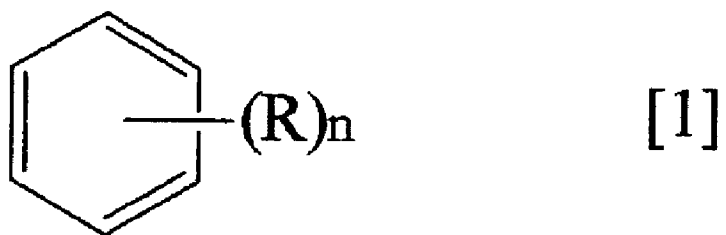
本發明提供藉由與臭氧氣體接觸之第 1 步驟，繼之，與選自沸石或鹼性吸附劑之吸附劑接觸之第 2 步驟，將選自下列通式[1]或[2]所示之化合物：



(R 示鹵原子或碳數為 1 至 3 之低級烷基。n 示 1 至 5 之整數)，



(R 係如同前述。p 及 q 各自獨立表示 0 至 4 之整數。但是，p 及 q 之至少一方不為 0)、不具有取代基之飽和脂肪族烴類，或燈油等之化合物中所含有之不純物加以去除之該等化合物之精製方法。





(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 201043599 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：099114601

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 07 日

(51)Int. Cl. : C07C7/12 (2006.01) C07C7/148 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/12 日本 2009-115856

(71)申請人：和光純藥工業股份有限公司 (日本) WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：黑岡正治 KUROOKA, MASA HARU (JP)；伊藤智博 ITOH, TOMOHIRO (JP)；牧野悠一 MAKINO, YUICHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：4 共 50 頁

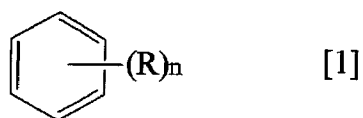
(54)名稱

有機溶媒之精製方法

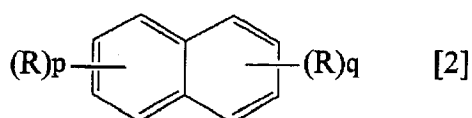
PURIFICATION METHOD FOR ORGANIC SOLVENT

(57)摘要

本發明提供藉由與臭氧氣體接觸之第 1 步驟，繼之，與選自沸石或鹼性吸附劑之吸附劑接觸之第 2 步驟，將選自下列通式[1]或[2]所示之化合物：



(R 示鹵原子或碳數為 1 至 3 之低級烷基。n 示 1 至 5 之整數)，



(R 係如同前述。p 及 q 各自獨立表示 0 至 4 之整數。但是，p 及 q 之至少一方不為 0)、不具有取代基之飽和脂肪族烴類，或燈油等之化合物中所含有之不純物加以去除之該等化合物之精製方法。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機溶媒之新穎精製方法。

【先前技術】

高效液相色譜法(簡稱為 HPLC)中作為移動相溶媒使用之三氯苯等芳香族化合物，以不含有影響測定之不純物之高純度者為佳。

然而，芳香族化合物中常含有氯酚、二氯酚等具有螢光之不純物，而已往利用沸石等吸附劑進行去除螢光物質之處理。但是，該方法需使用大量之沸石。特別是就三氯苯而言，螢光物質之外，可能還含有多氯聯苯(PCB)類有害物質，被 PCB 污染之三氯苯使用大量之沸石處理時，會產生被 PCB 污染之大量之使用過之沸石，尚需要處理該大量之使用過之沸石的步驟。

因此，目前急需確立不需用大量之沸石，可簡便且有效地去除上述不純物之三氯苯等芳香族化合物之精製方法。

從芳香族化合物去除螢光物質等不純物之方法，已知尚有蒸餾方法。然而使用蒸餾法精製高沸點之化合物時，必須在減壓下進行蒸餾等煩雜之操作。又，蒸餾構造內具有苯環之化合物時，蒸餾鍋有可能被該化合物所污染。加之，實施藉由蒸餾法之精製方法必需特殊設備，就成本方面而言有問題。

不進行蒸餾，而去除包含芳香族化合物之有機溶媒中

之不純物，尚有下列若干方法。例如：

(1)將芳香族硝基化合物中所含微量硫化物藉由臭氧處理，氧化分解後以鹼性水溶液洗淨去除之芳香族硝基化合物之精製方法(參照專利文獻 1)，

(2)將苯等芳香族化合物中所含微量硫化物藉由接觸臭氧進行氧化分解後以鹼性水溶液洗淨去除之從芳香族化合物中去除硫化物之方法(參照專利文獻 2)，

然而，上述方法皆係原料經臭氧處理後，以鹼性水溶液洗淨去除之所謂液相-液相法進行之精製操作，而有需要攪拌、分液用設備，且其精製物質回收率也不高等問題存在。

又，芳香族化合物以外之有機溶媒中，也可能含有螢光物質或吸收紫外線之物質等不純物，已知有下列精製方法等。

(1)將丙烯或異丁烯在催化劑之存在下，進行氨氧化反應製造丙烯腈之際，所產生之副產物乙腈經前處理減少不純物而得之粗製乙腈，再與含有臭氧之氣體接觸，繼之，以鹼性物質中和之後，蒸餾而精製乙腈之方法(參照專利文獻 3)，

(2)將丙烯或異丁烯在催化劑之存在下，進行氨氧化反應製造丙烯腈之際，所產生之副產物乙腈和硫酸接觸之後，分離硫酸部分，繼之，使與含有臭氧之氣體接觸後，蒸餾而精製乙腈之方法(參照專利文獻 4)，

(3)將粗製乙腈和初生態之氧(臭氧)接觸，繼之，使與

鹼性物質，吸附劑等接觸。再將因臭氧處理所產生之高錳酸還原性物質分離去除，再以蒸餾法或膜分離法分離去除低沸點化合物及高沸點化合物之粗製乙腈之精製方法(參照專利文獻 5)。

然而，以臭氧處理粗製乙腈時會產生很多種副產物。因此，上述(1)項之方法，將粗製之乙腈用臭氧，繼之以鹼性物質處理後，尚需蒸餾操作。

上述(2)項之方法，使副生之粗製乙腈與硫酸，繼之與臭氧接觸之後，仍需蒸餾之操作。

又，上述(3)項之方法，僅使經臭氧處理之粗製乙腈與鹼性物質，吸附劑接觸，也無法除去副生物。因此，尚需分離去除高錳酸還原性物質之步驟、藉由蒸餾法或膜分離法分離去除低沸點化合物及高沸點化合物之步驟。

另外，例如正己烷之精製方法，目前係以沸石 F-9 分離管處理後，經硫酸處理，蒸餾後，再以沸石 F-9 分離管處理而達成。然而，上述操作除煩雜之外，還產生大量洗淨廢液，又有隨不同批而品質不同之問題存在。

換言之，已往已知之任何方法，必需進行煩雜之精製步驟，又為精製須投入特別設備等而問題重重。

加之，最近作為家庭用燃料電池之燃料，燈油之用途受到注目。然而，市販之燈油中混合有微量硫化物，已知會降低燃料電池之觸媒性能。因此，燈油中之硫化物也急待研發有效率地去除的方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本特公平 01-011626 號公報

專利文獻 2：日本特公平 06-018791 號公報

專利文獻 3：日本特許第 3104312 號公報

專利文獻 4：日本特許第 3001020 號公報

專利文獻 5：日本特許第 2989477 號公報

【發明內容】

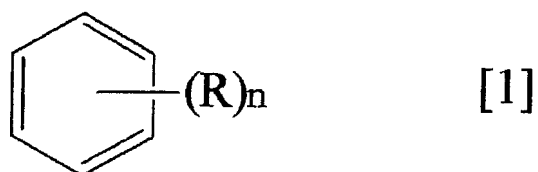
[發明擬解決之課題]

本發明之目的在建立將含有紫外光吸收物質、螢光物質、硫化物等不純物之有機溶媒加以高純度精製，且降低精製時所使用之沸石等之用量之精製方法。

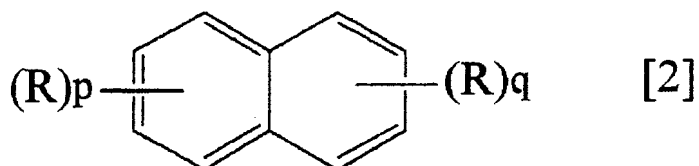
[解決課題之途徑]

本發明研究者為解決上述課題，經銳意研究結果，發現於按照已往所進行之有機溶媒之精製方法之一之經沸石處理之前，先使有機溶媒和臭氧接觸，即可有效率地去除有機溶媒中之不純物，且大量減少沸石之使用量，而得高純度之有機溶媒，終於完成了本發明。

換言之，本發明乃「將選自通式[1]或[2]所示之化合物：



(R 示鹵原子或碳數為 1 至 3 之低級烷基。n 示 1 至 5 之整數。)，



(R 係如同前述。p 和 q 各自獨立表示 0 至 4 之整數。但是，p 和 q 之至少一方不為 0。)、

或不具有取代基之飽和脂肪族烴等之化合物中所含之不純物，以與臭氧接觸之第 1 步驟，繼之與沸石或鹼性吸附劑接觸之第 2 步驟而去除之該化合物之精製方法」。

[發明之效果]

依照本發明之精製方法，含有紫外光吸收物質、螢光物質、硫化物等不純物之有機溶媒，不需要蒸餾操作，即可以高純度達成精製。又，本發明之精製方法較之已往可大為減少沸石之使用量。

【實施方式】

[本發明之實施形態]

本發明之精製方法中，成為精製之對象乃係與第 1 步驟所使用之臭氧不反應，而在常溫(0℃至 40℃範圍溫度)呈現液狀之有機溶媒。具體言之係上述有關本發明之通式[1]或[2]所示之化合物，以及不具有取代基之飽和脂肪族烴。

有關本發明之通式[1]或[2]所示化合物中，R 所示鹵原子乃指氟、氯、溴、碘等原子。

有關本發明之通式[1]或[2]所示化合物中，R 所示碳數為 1 至 3 之低級烷基乃例如甲基、乙基、正丙基等。

有關本發明之通式[1]所示化合物之具體例如三氯

苯、氯苯、乙苯等。其中以三氯苯為佳。

有關本發明之通式[2]所示化合物之具體例如 1-氯基萘、1-甲基萘、2-甲基萘等。其中，以 1-氯基萘、1-甲基萘為佳。

有關本發明不具有取代基之飽和脂肪族烴乃只要常壓下(0°C至 40°C範圍溫度)呈現液狀者皆包括，可為直鏈狀、歧鏈狀、環狀之任一者，碳數為 4 至 20，其中以碳數在 4 至 15 為較佳，以碳數在 4 至 12 為更佳。具體言之，例如環丁烷、2-甲基丁烷、2,2-二甲基丙烷(新戊烷)、正戊烷、2-甲基丁烷、環戊烷、甲基環丁烷、正己烷、正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2-甲基戊烷、2-乙基丁烷、2-乙基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2,2-二甲基丁烷、正己烷、2-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷、環己烷、甲基環戊烷、正庚烷、正庚烷、2,4-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,2-二甲基戊烷、2,2,3-三甲基丁烷、2,2,3-三甲基丁烷、環庚烷、甲基環己烷、乙基環戊烷、正辛烷、正辛烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、4-甲基庚烷、2,2-二甲基己烷、2,3-二甲基己烷、2,4-二甲基己烷、2,5-二甲基己烷、3,3-二甲基己烷、3,4-二甲基己烷、3-乙基己烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,2,4-三甲基戊烷(異辛烷)、2,2,4-三甲基戊烷、2,3,3-三甲基戊烷、2,3,4-三甲基戊烷、2-甲基-3-乙基戊烷、3-甲基-3-乙基戊烷、2,2,3,3-四甲基丁烷、環辛烷、

甲基環庚烷、乙基環己烷、1,1-二甲基環己烷、1,2-二甲基環己烷、1,3-二甲基環己烷、1,4-二甲基環己烷、正丙基環戊烷、正壬烷、分子式 C_9H_{20} 所示之壬烷異構物(34種)、甲基環辛烷、乙基環庚烷、正丙基環己烷、異丙基環己烷、1,2,4-三甲基環己烷、1-乙基-3-甲基環己烷、1-乙基-2-甲基環己烷、正丁基環戊烷、正癸烷、分子式 $C_{10}H_{22}$ 所示之癸烷異構物(74種)、環癸烷、乙基環辛烷、正丙基環庚烷、正丁基環己烷、異丁基環己烷、第三丁基環己烷、1-甲基-3-(正丙基)環己烷、1-甲基-2-(正丙基)環己烷、1,3-二乙基環己烷、1,2-二乙基環己烷、1,2,4,5-四甲基環己烷、正戊基環戊烷、正十一烷、分子式 $C_{11}H_{24}$ 所示之十一烷異構物(158種)、甲基環癸烷、正丁基環庚烷、正戊基環己烷、正十二烷、聯環己烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷(異十二烷)、2-甲基十一烷、分子式 $C_{12}H_{26}$ 所示之十二烷異構物、正丁基環辛烷、正戊基環庚烷、正己基環己烷、正十三烷、分子式 $C_{13}H_{28}$ 所示之十三烷異構物(801種)、正戊基環辛烷、正己基環庚烷、正庚基環己烷、正十四烷、分子式 $C_{14}H_{30}$ 所示之十四烷異構物(1857種)、正十五烷、分子式 $C_{15}H_{32}$ 所示之十五烷異構物(4346種)、正十六烷、2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷(異十六烷)、分子式 $C_{16}H_{34}$ 所示之十六烷異構物、正十七烷、分子式 $C_{17}H_{36}$ 所示之十七烷異構物、正十八烷、分子式 $C_{18}H_{38}$ 所示之十八烷異構物、正十九烷、2,6,10,14-四甲基十五烷、分子式 $C_{19}H_{40}$ 所示之十九烷異構物、正二十烷、分子式 $C_{20}H_{42}$ 所示之二十烷異構物等。

其中，以 2, 2, 4-三甲基戊烷、環己烷、正己烷、正庚烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷為佳。特別以 2, 2, 4-三甲基戊烷或正庚烷為更佳。

又，本發明有關飽和脂肪族烴之例如燈油。該燈油只要為通常市販者即可。

例如日本之「有關確保揮發油等之品質的法律」中，第二項明訂該法律中「燈油」為烴油，係指經日本經濟產業部所規定蒸餾性狀試驗方法，其 95%之蒸發溫度不超過 270°C 範圍，為經濟產業部規定之溫度以下者(但第二款所規定之揮發油除外)，另據該法律實施細則第 27 項，其規格依據「法條第 17 項第 9 之 1 款，經濟產業省之法令所訂定燈油之規格如下款：一、含硫成分為 0.008 質量%以下；二、閃燃點為 40°C 以上；三、賽波特比色為正 25 以上。」

具體言之，以例如以上述複數種飽和脂肪族烴(碳數為 9 至 15 範圍者)之混合物為其主要成分者。

本發明有關精製方法中之第 1 步驟乃係「使有關本發明之通式[1]或[2]所示之化合物，不具有取代基之飽和脂肪族烴或燈油，與臭氧氣體接觸之步驟」。藉由該步驟，例如具有雙鍵之不純物因與臭氧氣體接觸而分解，在繼後之步驟中變換成容易分離去除之化合物。又，下文中，第 1 步驟中之原料化合物，即「有關本發明之通式[1]或[2]所示之化合物，不具有取代基之飽和脂肪族烴或燈油」，或記述為「本發明相關原料」。

第 1 步驟中所使用之臭氧氣體，可為臭氧之純氣體，

與本發明相關原料接觸之際，臭氧氣體可利用氮、氫、氫、二氧化碳、空氣等氣體稀釋之。本發明中單指「臭氧氣體」時，包括臭氧之純氣體及上述利用臭氧以外之其他氣體稀釋之臭氧氣體二者。

臭氧氣體可藉供應空氣或氧氣或含氧氣體於臭氧發生器而製成，臭氧發生器並無特別限制，配合實施第 1 步驟之環境下，選擇適當大小規格而使用就行，市販之各種臭氧發生器即可供利用。

對於本發明相關原料之臭氧氣體之供應量，以本發明相關原料中所含不純物減少至隨後之第 2 步驟中能完全去除範圍所需臭氧氣體量以上之量為宜。換言之，本發明相關原料中所含不純物減少至隨後之第 2 步驟中能完全去除範圍所需臭氧氣體量之 1 至 5 倍為宜，其中以 1.5 至 3 倍量為較佳。

本發明相關原料中所含不純物是否減少至隨後第 2 步驟中能完全去除範圍量，例如使本發明相關原料和臭氧氣體接觸後，分析臭氧和所排泄廢氣中之臭氧濃度而判斷之。具體而言，排廢氣中之臭氧濃度為所供應氣體中之臭氧濃度之 80% 以上，其中以成為 90% 以上時，可判斷為「不純物已減少至隨後之第 2 步驟中能完全去除範圍之量」。排出廢氣中之臭氧濃度之分析可按照一般常用方法，例如碘滴定法，紫外光吸收法，化學發光法等而進行。實際上，可藉利用上述方法之連續分析儀等進行就好。

另外，例如使本發明相關原料和臭氧氣體接觸中，每

隔一定時間採取本發明相關原料之試料加以分析，當本發明相關原料之規定螢光強度或規定波長之吸光度到達規定值以下時，也可判定為「不純物已減少至隨後之第 2 步驟中能完全去除範圍之量」。

對於本發明相關原料之臭氧氣體之供應量以對於本發明相關原料之臭氧通氣量(以臭氧計)表示時，隨本發明相關原料種類而不同，大約對於該原料 1L 而言，以臭氧計使用 0.001g 至 1.0g，其中以使用 0.002g 至 0.20g 範圍為較佳。對於 200L 之本發明相關原料而言，以臭氧計使用 0.2g 至 200g，其中以使用 0.4 至 40g 範圍為較佳。

臭氧氣體中之臭氧濃度為 0.01 至 5.0 容積%(約 0.2 至 107.1g/Nm³: 臭氧氣體 1m³ 中之臭氧重量(g))，其中，以 0.05 至 2.0 容積%(約 1.1 至 42.8g/Nm³)為較佳。當臭氧濃度過低時，由於本發明相關原料和臭氧氣體接觸所需時間變長，且反應容器需加大等理由而效率不佳。

臭氧氣體之供應時間如同前述只要在「本發明相關原料中所含不純物減少至後續第 2 步驟中能完全去除範圍量所需之時間」以上即可，又，如同上述在「本發明相關原料之規定螢光強度或規定波長之吸光度到達規定值以下所需時間」以上就行。

本發明相關原料和臭氧氣體接觸時之溫度為-40 至 80℃範圍，其中，以 5 至 60℃範圍為較佳，尤以 10 至 40℃範圍為更佳。當溫度過低時，反應速度變緩慢，或有析出微量成分等問題產生。相反地，當溫度過高時，發生過度

反應，會降低本發明相關原料之收率，因此，以室溫(20℃)左右為佳。

本發明相關原料和臭氧氣體接觸時之壓力可為減壓、常壓或加壓之任一者，可配合臭氧氣體之供應條件等而選擇適宜條件。

本發明相關原料和臭氧氣體之接觸方法，可為分批式或連續式。考慮作業之簡便而言，以分批式為佳。

該等方法分別說明如下：

(1)分批式

例如於置入適當量之本發明相關原料之反應容器中，必要時於調控反應溫度和壓力下，連續導入規定濃度之臭氧氣體，反應規定時間而達成。又，該步驟中為提高本發明相關原料和臭氧氣體之接觸，以備有攪拌裝置之反應容器實施為佳。加之，為提高氣液相之接觸，從一處以上之噴嘴將臭氧氣體以微小氣泡狀供應至本發明相關原料(所謂冒泡法)為佳。

分批式中，本發明相關原料和臭氧氣體之接觸，乃將上述量之臭氧氣體以1至600分鐘時間供應為宜，以5至300分鐘為較佳，尤以10至120分鐘供應為更佳。當供應時間短時，臭氧和不純物之反應不充分，由於氣體流速過大，而發生本發明相關原料飛散等損耗增大之問題，相反地，當供應時間過長時，生產力欠佳，另外，又會發生過度進行氧化反應之問題。

與本發明相關原料接觸後之臭氧氣體處理後之排出廢

氣，可通過適當的活性碳等臭氧分解層，再排放即可。

(2)連續式(通氣式)

例如對於連續供應之臭氧氣體，連續加入本發明相關原料，接觸規定時間之後，連續取出所處理過之該原料至反應系外之方法等。

又，本發明中使本發明相關原料和臭氧氣體「接觸」，有時或稱為以臭氧氣體「處理」本發明相關原料。

本發明有關精製方法之第2步驟乃係使經過第1步驟之本發明相關原料(下文中或稱為「本發明相關之粗精製品」，或簡稱為「粗精製品」)，和沸石或鹼性吸附劑接觸之步驟。該步驟中可使用一種沸石或鹼性吸附劑，或使用複數種之沸石或複數種之鹼性吸附劑，或一種或多種之沸石及一種或多種之鹼性吸附劑。

就操作簡便而言，以使用沸石為較佳。第2步驟中所用本發明相關之沸石可為天然沸石或合成沸石之任一者。例如X型沸石、A型沸石、Y型沸石等皆可採用。

沸石有各種市販品可供利用。第2步驟中所用市販之沸石，例如合成沸石F-9(X型沸石)、合成沸石A-3(A型沸石)、合成沸石A-4(A型沸石)、合成沸石HS-320(Y型沸石)、分子篩5A(A型沸石)(以上皆為和光純藥工業公司製品)等。其中，以合成沸石F-9為較佳。

本發明中所用沸石之形狀，可任意為粉狀、粒狀、顆粒狀、隨所處理之原料量、處理規模等選擇適宜者即可。

第2步驟中所用本發明有關之鹼性吸附劑，例如陰離

子交換樹脂、鹼金屬氫氧化物、碳酸鹽或碳酸氫鹽、鹼土金屬之氧化物、氫氧化物或碳酸鹽、異種金屬氧化物之混合物所構成之固態鹼、鹼金屬或鹼土金屬之化合物以載體附載而成之物質等。

該鹼性吸附劑也有各種市販品可供利用，該市販之鹼性吸附劑為例如親和色譜法中所用鹼性活性氧化鋁等。

本發明相關之粗精製品和沸石或鹼性吸附劑接觸之方法可任意為分批式或連續式(流通式)。就工業規模而言，以採用連續式為較佳。

該等方法分別說明如下：

(1)分批式

將第 1 步驟所得之粗精製品和本發明相關之沸石或鹼性吸附劑混合後振盪處理之。藉由該操作，粗精製品中之不純物會被沸石或鹼性吸附劑吸附。然後將所得精製品和沸石或鹼性吸附劑分離而得精製品。分離精製品和沸石或吸附劑，例如可採用過濾，傾倒等適當方法。

分批式中，可使用一種沸石或鹼性吸附劑處理粗精製品，或使用複數種之沸石之混合物，或複數種之鹼性吸附劑之混合物，或一種或多種之沸石和一種或多種之鹼性吸附劑之混合物而處理之。

分批式之情況，本發明有關沸石或鹼性吸附劑之用量越多越能充分除去粗精製品中之不純物，然而，過多也浪費而不經濟。因此，考慮其經濟用量時，例如本發明相關沸石或鹼性吸附劑和粗精製品之使用比率為 1：5 至 1：

10,000，其中，以 1:10 至 1:1000 程度為較佳。又，該比率可任意為重量比率(W/W)，容積比率(V/V)，容量/重量比率(V/W)。例如對於 200L 之原料，沸石之用量可為 1 至 5Kg。

又，粗精製品和本發明相關之沸石或鹼性吸附劑之接觸時間，只要粗精製品中之不純物能為該沸石或鹼性吸附劑吸附所需充分之時間就行，例如 0.1 至 1000 分鐘，其中，以 1 至 300 分鐘為較佳。

○ (2)連續式(流通式)

在填充有本發明相關之沸石或鹼性吸附劑之分離管(填充塔)中，供應第 1 步驟所得粗精製品之方法(分離管法)等可供採用。又，分離管法中，採用一般液相色譜法就足夠。該方法由於一次就能處理大量試料，所以工業上甚為有利。

連續式方法中，可使用填充一種沸石或鹼性吸附劑之分離管，或層積有複數種沸石之分離管，或層積有複數種鹼性吸附劑之分離管，或層積有一種或多種沸石及一種或多種鹼性吸附劑之分離管等之任意方式。

分離管法例如按照下述方法實施。

首先，將第 1 步驟所得之粗精製品導液到填充有本發明相關沸石或鹼性吸附劑之分離管(填充塔)中。藉此操作，僅有粗精製品中所含之紫外光吸收物質、螢光物質、硫化物等之不純物，或其氧化物被沸石或填充劑所吸附。因此，不含不純物之精製品從分離管洗提溶出，回收該洗

提液即可。

所使用分離管大小並無特別限制，配合所處理粗精製品量選擇適當者就行。可採用二噁呋類分析用試料或 PCB 類分析用試料之淨化處理上通常使用之分離管就行。例如可採用內徑(ϕ)為 5 至 1000mm，較佳為 10 至 600mm，長度為 30 至 5000mm，較佳為 100 至 3000mm 之分離管。

本發明之精製方法中所使用之填充塔可藉由按照濕式或乾式填充法等一般方法，將本發明相關之沸石或鹼性吸附劑填充於分離管而得。

填充於分離管中之本發明相關之沸石或鹼性吸附劑之量如同分批式處理，本發明相關之沸石或鹼性吸附劑和本發明相關之粗精製品之使用量比率，一般為 1:5 至 1:10000 範圍，較佳為 1:10 至 1:1000 範圍。又，該比率可任意為重量比(W/W)，容量比(V/V)，容量/重量比(V/W)。例如對於 200L 之原料，可使用 1 至 5Kg 之沸石。

洗提液之流速以空間速度(space velocity，簡稱為 SV)計，為 0.01 至 1000(H^{-1})[$SV=1(H^{-1})$:以 1L 之吸附劑在 1 小時處理 1L 溶劑之速度]。其中，以適當選自 0.1 至 100 (H^{-1})範圍為較佳。但是不侷限於上述範圍。

本發明之第 2 步驟中，將粗精製品和本發明相關之沸石或鹼性吸附劑接觸時之溫度在 -40 至 80°C 範圍，其中以 5 至 60°C 範圍為較佳，尤以 10 至 40°C 範圍為更佳。

又，本發明中將本發明相關粗精製品以本發明相關沸石或鹼性吸附劑「接觸」，有時換言為將本發明相關粗精製

品以本發明相關沸石或鹼性吸附劑「處理」。

第 2 步驟中所得洗提液乃係本發明相關原料之精製品，不再需要蒸餾等處理。

例如 1, 2, 4-三氯化苯之原料依據螢光試驗，在激發波長 365nm 處之螢光強度高，不適合做為液相色譜用之移動相使用，因此，已往皆將原料以沸石處理而精製之。該已往方法對於 200L 之原料，必須使用約 40 至 50Kg 之大量沸石。又，1, 2, 4-三氯化苯中有時混有 0.1 至 0.5ppm 左右之 PCB 而造成問題。因此，1, 2, 4-三氯化苯以使用沸石之已往精製方法精製處理時，沸石會被 PCB 所污染，而發生精製所使用之大量沸石必須另途作為 PCB 廢棄物處理。

依據本發明之精製方法，在沸石處理前以臭氧氣體接觸原料，而其後沸石處理所需之沸石量可以大為減少。又，本發明之精製方法僅僅將本發明相關原料實質上以臭氧氣體處理，再施以本發明相關之沸石或鹼性吸附劑處理就行，不需另行蒸餾等精製處理。僅藉本發明之精製方法即可得適合液相色譜法用移動相使用之精製品。

本發明舉實施例更詳細說明如下。但是本發明不受該實施例之任何局限。

[實施例]

實驗例 1 使用吸附劑精製 1, 2, 4-三氯化苯

使用 1, 2, 4-三氯化苯為原料，將該原料藉由分批法和各種吸附劑接觸，探討藉各種吸附劑從 1, 2, 4-三氯化苯除去螢光物質之效果。

(1) 原料：1, 2, 4-三氯化苯(工業用原料)

(2) 吸附劑：

- 合成沸石 F-9(和光純藥工業公司經銷)
- 活性碳(顆粒狀)(和光特級製品,和光純藥工業公司製品)
- 活性碳(管柱色譜法用,和光純藥工業公司製品)
- 和光凝膠 C-200(管柱色譜法用,和光純藥工業公司製品)
- 活性氧化鋁(管柱色譜法用,和光純藥工業公司製品)
- 分子篩 5A(和光純藥工業公司經銷)

(3) 藉由吸附劑之處理

放入 500mL 之原料於 100mL 容量之三角形燒瓶中,添加 1g 之上述(2)項中之任意吸附劑,攪拌 5 小時。然後以濾膜($0.45\mu\text{m}$)過濾處理液。

(4) 測定

使用螢光分光光度儀(日立高科技公司製品 F-4500 型),就上述(3)項所得濾液測定激發波長 365nm,螢光波長 450 至 700nm 處之螢光強度。

(5) 結果

所得結果示於下列表 1 中。表 1 中之數值乃使用各種吸附劑處理之原料,其激發波長 365nm,螢光波長 450 至 700nm 處之螢光強度換算為硫酸奎寧之值($10\mu\text{g/L}$ 之硫酸奎寧溶液(0.1N 硫酸酸性)之激發波長 365nm/螢光波長

450nm 附近之螢光強度尖峰之值以 10 Q. S. U(硫酸奎寧單位)計之相對強度(Relative fluorescence intensity: R. F. I.)之換算值)。

[表 1]

螢光波長	HPLC 用規格值	原料	吸附劑					
			合成沸石 F-9	活性碳 (顆粒狀)	活性碳 (色譜用)	和光凝膠 C-200	活性氧化鋁	分子篩 5A
450 至 490nm	5 以下	22.1	12.3	31.4	60.7	19.7	21.6	17.5
500 至 540nm	3 以下	7.2	3.5	12.4	19	5.8	6.6	5.5
550 至 590nm	3 以下	2.2	1	3.9	5.1	1.7	1.9	1.6
600 至 700nm	3 以下	0.5	0.3	0.7	0.8	0.4	0.4	0.4

由表 1 可知吸附劑處理前之原料中存在有螢光物質，其螢光強度高於高效液相色譜法(HPLC)用所訂螢光物質之規格值。

使用各種吸附劑處理原料之結果，使用合成沸石 F-9 處理原料時，螢光物質最為減少，然而，該處理品作為 HPLC 用規格品仍不充分。又，較之處理前，考慮其任何螢光波長處之螢光強度皆降低，可知合成沸石 F-9 從 1, 2, 4-三氯化苯去除螢光物質之效果高。

實施例 1

實施例 1 中對確認去除螢光物質之效果高之使用合成沸石 F-9 之處理方法，再加上臭氧氣體處理之精製方法進行探討。

(1) 原料：1, 2, 4-三氯化苯(工業用原料)

(2) 藉由臭氧氣體之處理

1) 臭氣發生設備

實驗用臭氣發生設備，克夫洛哥(KOFLOC)PZ-1A(克夫洛哥公司製品)

2) 處理方法

將 100mL 之原料放入備有連接在臭氣發生設備之臭氣氣體通氣管及排廢氣體排氣管之容量為 200mL 之玻璃容器中，使用臭氣發生設備在攪拌原料下按照下列條件，以臭氣氣體冒泡處理原料。

臭氣通氣條件(常壓)

臭氣氣體發生量：0.3g/hr

氣體流量：1L/min

處理溫度：20°C

處理時間：10 分鐘(臭氣通氣量為 0.05g/100mL 原料)

於上述通氣條件下，通氣之際，臭氣氣體中之臭氣濃度約為 0.2335 容量%(約 5g/Nm³)。

對臭氣氣體處理後之粗精製品進行部分採樣。

(3) 藉由吸附劑之處理

將 10g 之合成沸石 F-9 填充於 ϕ 2cm 之玻璃分離管中，再供應經臭氣氣體處理之粗精製品，以 1.2mL/min(空間速度 SV=5.0(H⁻))之處理速度導液之。去除 5mL 之初流液後回收洗提液。

(4) 測定

就回收之洗提液以及經採樣過之臭氣氣體處理後之粗

精製品，按照實驗例 1(4)相同方法及設備，測定激發波長 365nm，螢光波長 450 至 700nm 處之螢光強度。

又，使用分光光度儀(日立高科技公司製 U-3310 型)測定波長為 200 至 400nm 處之紫外光吸光度。又，紫外光之吸光度測定值乃依據 JIS K 0115，使用石英玻璃製吸收槽(10mm)，以蒸餾水為對照液所測定各波長處之吸光度值。

另外，不用臭氧氣體處理，僅用上述沸石處理所得洗提液，也同樣地測定其螢光強度。

(5) 結果

所得結果示於表 2。表 2 中波長 380 至 400nm 處之吸光度在 380 至 400nm 顯示最大吸光度值。又，螢光強度以各螢光波長處之最大螢光強度值係使用硫酸奎寧換算值表示之。

[表 2]

檢驗項目		原料	僅用沸石處理	臭氧氣體處理 後以沸石處理
吸光度	310nm	0.446	0.319	0.285
	320nm	0.194	0.063	0.064
	350nm	0.194	0.043	0.046
	370nm	0.127	0.016	0.016
	380 至 400nm	0.090	0.004	0.004
螢光強度	450 至 490nm	20.0	8.4	1.7
	500 至 540nm	7.2	3.4	0.6
	550 至 590nm	2.2	1.2	0.3
	600 至 700nm	0.6	0.4	0.2

由表 2 中可知較之僅以吸附劑處理，在吸附劑處理前藉由臭氧氣體處理原料，能提升螢光物質之去除效果。

實施例 2

探討臭氧氣體處理及吸附劑處理之最適條件。

(1) 原料：1, 2, 4-三氯化苯(工業用原料)

(2) 藉由臭氧氣體之處理

1) 臭氧發生設備：如同實施例 1 中所使用者。

2) 處理方法

將 650mL 之原料放入備有連接在臭氧發生設備之臭氧氣體通氣管及排廢氣排氣管之容量為 1L 之玻璃容器中，使用臭氧發生設備，將原料在攪拌下，按照下列表 3 所記載之各種條件(常壓)，以臭氧氣體冒泡處理該原料。

又，表 3 中所記載之「臭氧通氣量(g/1L 換算)」，乃指各實驗中對 650mL 原料所通氣之臭氧量(以 O_3 計)，換算為對於 1L 原料所通氣量之臭氧量(以 O_3 計)之值，因此，「臭氧通氣量(g/200L 換算)」乃指對於 200L 原料之換算臭氧(以 O_3 計)之通氣量之值。

臭氧氣體處理後之粗精製品，也進行部分採樣提供測定用途。

[表 3]

條件 實驗編號	臭氣濃度 (g/Nm ³)	臭氣氣體 發生量(g/h)	通氣時間 (min)	臭氣通氣量		
				(g/650mL)	(g/1L 換算)	(g/200L 換算)
1	2.5	0.15	1	0.0025	0.0038	0.8
2	5	0.30	1	0.0050	0.0077	1.5
3	10.8	0.65	1	0.0108	0.0167	3.3
4	10.8	0.65	3	0.0325	0.0500	10.0
5	10.8	0.65	5	0.0542	0.0833	16.7
6	10.8	0.65	10	0.1083	0.1667	33.3
7	10.8	0.65	30	0.3250	0.5000	100.0

(3) 藉由吸附劑之處理

10g 之合成沸石 F-9 填充在 $\phi 2\text{cm}$ 之玻璃柱分離管中，再供應經臭氣氣體處理過之各個粗精製品之全量，以處理速度 1.2mL/min ($\text{SV}=5.0(\text{H}^{-1})$) 進行導液。除去初流液 5mL 之後，取得洗提液 $200\text{mL} \times 2$ 區分，再取得第 3 區分之 230mL。

(4) 測定

就回收之各區分之洗提液，以及對臭氣氣體處理後之粗精製品所採樣品，按照實施例 1(4) 相同設備及方法，測定激發波長為 365nm，螢光波長為 450 至 700nm 處之螢光強度。又，使用分光光度儀測定波長為 350nm 處之紫外光吸光度。

(5) 結果

該結果示於表 4 中。表 4 中螢光強度乃指上述測定條件下之最大螢光強度值以硫酸奎寧換算值表示。又，實驗例編號 1 至 5 中之任意情形下其螢光強度之最大值皆出現在螢光波長 450 至 490nm 處。另外，實驗例編號 1 至 5 中

之任意情形下，在螢光波長 500 至 700nm 範圍，其螢光強度皆未滿 3。

[表 4]

實驗編號	臭氧通氣量 (g/1L 換算)	螢光強度					臭氧通氣量 (g/200L 換算)
			臭氧氣體 處理後	臭氧氣體處理後經沸石處理			
				所得之區分			
				0 至 200mL (相當於 10Kg/200L)	200 至 400mL (相當於 5Kg/200L)	400 至 630mL (相當於 3Kg/200L)	
原料		34.5					
1	0.0038g/L		11.0	3.7	4.1	4.5	0.8
2	0.0077g/L		8.9	2.4	2.6	3.1	1.5
3	0.0167g/L		8.5	1.8	2.4	3.1	3.3
4	0.0500g/L		11.1	1.6	3.0	4.2	10.0
5	0.0833g/L		11.4	1.7	4.6	7.5	16.7
6	0.1667g/L		13.3	2.8	7.9	10.4	33.3
7	0.5000g/L		12.2	7.8	13.3	18.3	100.0

另外，測定吸光度之結果示於表 5。表 5 中，吸光度適合於 HPLC 之規格之際(波長為 350nm 處之紫外光之吸光度在 0.05 以下之情況)，以符號「○」表示，而不適合於該規格之際，以符號「×」表示之。

[表 5]

實驗編號	臭氣通氣量 (g/1L 換算)	吸光度					臭氣通氣量 (g/200L 換算)
			臭氣氣體 處理後	臭氣氣體處理後經沸石處理			
				所得之區分			
				0 至 200mL (相當於 10Kg/200L)	200 至 400mL (相當於 5Kg/200L)	400 至 630mL (相當於 3Kg/200L)	
原料		x					
1	0.0038g/L		x	○	○	○	0.8
2	0.0077g/L		x	○	○	○	1.5
3	0.0167g/L		x	○	○	○	3.3
4	0.0500g/L		x	○	x	x	10.0
5	0.0833g/L		x	○	x	x	16.7
6	0.1667g/L		x	x	x	x	33.3
7	0.5000g/L		x	x	x	x	100.0

由表 4 及表 5 之結果顯示，以實驗編號 1 至 3 之條件下，將原料以臭氣氣體處理後，再經吸附劑處理，無論是螢光強度及吸光度皆能得到適合於 HPLC 之規格之精製品。

又，實施例 2 之沸石處理中，由沸石分離管流出來的洗提液分為 3 批而行採樣，第 1 批之採樣液 200mL，經 10g 之沸石處理，換算成為實際生產規模時，相當於處理 200L 原料，即相當於 200L 之原料以約 10Kg 之沸石處理之情形。同樣地，第 2 批之採樣液相當於 400mL 之原料以 10g 沸石處理，所以換算成為實際生產規模時，就相當於 200L 之原料以約 5Kg 之沸石處理之情形。第 3 批之採樣液乃將 630mL 之原料以 10g 之沸石處理之情形，換算成為實際生產規模時，相當於 200L 之原料以約 3Kg 之沸石處理之情形。因此，表 4 及表 5 之實驗編號 1 至 3 之螢光強度及吸光度之測定

結果，跟臭氧通氣量(g/200L 換算)比較可知 200L 之原料以 1 至 3g/200L 範圍之臭氧量處理時，其後續之沸石處理時，只要約 3Kg/200L(原料)之沸石使用量就能達成精製之目的。如果跟現行之沸石使用量，即 40 至 50Kg/ 200L(原料)比較時，藉由本發明方法將原料以臭氧氣體處理後，再經沸石處理時，顯示可以大量減少所使用沸石之量。

又，臭氧氣體通氣過多時，原料會著色而即使經沸石處理，吸光度和螢光強度亦皆無法改善。

實施例 3

以實際製造規模實施本發明之精製方法如下。

(1) 原料：1, 2, 4-三氯化苯(工業用原料)

(2) 藉由臭氧氣體之處理

1) 臭氧發生設備：如同實施例 1 中所使用者。

2) 處理方法

將 200L 之原料放入備有連接在臭氧發生設備之臭氧氣體通氣嘴及排廢氣排氣管之轉鼓中。原料在攪拌下按照下列條件自設置在轉鼓內底部之臭氧氣體通氣冒泡器，將臭氧氣體以微細氣泡冒泡通至原料。

臭氧通氣條件(常壓)

臭氧氣體發生量：1g/hr

氣體流量：約 2L/min

處理溫度：20℃

上述通氣條件下，通氣之際臭氧氣體中之臭氧濃度大約為 0.38761 容量%(約為 8.3g/Nm³)。

每隔 30 分鐘停止臭氣通氣處理並進行原料採樣，按照實施例 1(4)相同設備及方法，測定激發波長為 365nm，螢光波長為 450 至 700nm 處之螢光強度，當螢光強度到達 10 以下(硫酸奎寧換算值)時，終止冒泡。

臭氣氣體處理後之粗精製品也進行部分採樣提供測定用途。

(3) 藉由吸附劑之處理

於填充有 5Kg 之合成沸石 F-9 之 $\phi 30\text{cm}$ 之玻璃柱分離管中，分別供應全量之經臭氣氣體處理之各粗精製品，以 33L/hr($\text{SV}=4.6(\text{H}^{-1})$)之處理速度通液。去除 3L 之初流區分後，回收洗提液。

(4) 測定

就回收之洗提液及經採樣之臭氣氣體處理後之粗精製品，使用實施例 1(4)相同設備及方法，測定激發波長為 254nm，螢光波長為 450 至 700nm 以及激發波長為 365nm，螢光波長為 450 至 700nm 處之螢光強度。另外，使用分光光度儀測定波長為 200 至 400nm 處之紫外光吸光度。

(5) 結果

上述測定結果示於表 6 中。表 6 中，波長 380 至 400nm 處之吸光度示該波長 380 至 400nm 處之吸光度之最大值。又，螢光強度乃係上述測定條件下之螢光強度之最大值以硫酸奎寧換算值表示者。

又，螢光強度之最大值出現在螢光波長為 450 至 490nm 處。另外螢光波長為 500 至 700nm 之範圍內，螢光強度皆

未滿 3。

[表 6]

檢驗項目		原料	臭氧氣體處理後	臭氧氣體處理後經沸石處理
吸光度	310nm	0.342	0.402	0.324
	320nm	0.105	0.156	0.042
	350nm	0.086	0.112	0.041
	370nm	0.053	0.069	0.017
	380 至 400nm	0.037	0.048	0.005
螢光強度				
	Ex : 254nm(max)	—	—	2.2
	Ex : 365nm(max)	30.4	8.1	3.6

由表 6 中之結果顯示原料以臭氧氣體處理後，再藉由沸石處理，可不需經蒸餾等精製處理，也能獲得可適用於 HPLC 用移動相使用之精製品。又，不進行臭氧氣體處理而行沸石處理之已往方法，約 200L 之原料必須使用約 40 至 50Kg 之沸石。相對而言，本發明之精製方法，較之已往方法可藉非常少量之沸石使用量(大約 5Kg 左右)就能進行精製處理。

實施例 4

(1) 原料：2, 2, 4-三甲基戊烷(工業用原料)

(2) 藉由臭氧氣體之處理

1) 臭氧發生設備：如同實施例 1 所使用者。

2) 處理方法

放入 400mL 原料於備有連接在臭氧發生設備之臭氧氣

體通氣管及排廢氣排氣管之容量為 1L 之玻璃容器中，在原料經攪拌下，按照下列條件以臭氧氣體冒泡處理原料。

臭氧通氣條件(常壓)

臭氧氣體發生量：0.4g/hr

氣體流量：約 1L/min

處理溫度：約 20°C (室溫)

處理時間：(a) 1 分鐘

(b) 3 分鐘

(c) 5 分鐘

上述通氣條件下通氣之際，臭氧氣體中之臭氧濃度為約 0.31289 容量%(約 6.7g/Nm³)。

又，(a)項之臭氧氣體處理時間為 1 分鐘之條件下，其臭氧總通氣量為 $0.4\text{g} \times (1/60 \text{ 分鐘}) = 0.007\text{g}/\text{原料 } 400\text{mL} (= 0.017\text{g/L 原料})$ 。同樣地，(b)項之臭氧氣體處理時間為 3 分鐘之條件下，其臭氧總通氣量為 $0.4\text{g} \times (3/60 \text{ 分鐘}) = 0.02\text{g}/\text{原料 } 400\text{mL} (= 0.05\text{g/L 原料})$ 。又，(c)項之臭氧氣體處理時間為 5 分鐘之條件下，其臭氧總通氣量為 $0.4\text{g} \times (5/60 \text{ 分鐘}) = 0.033\text{g}/\text{原料 } 400\text{mL} (= 0.083\text{g/L 原料})$ 。

另對各種處理時間進行臭氧氣體處理之粗精製品進行部分採樣。

(3) 藉由吸附劑之處理

填充有 10g 之合成沸石 F-9 之 $\phi 2\text{cm}$ 之玻璃柱分離管中，供應經臭氧氣體處理過之 350mL 之粗精製品，以處理速度為 1mL/min(SV=4.2(H⁻¹)通液之。去除 10mL 之初流區

分後回收洗提液。

(4) 測定

就回收之洗提液及所採樣之臭氧氣體處理後之粗精製品，按照實施例 1(4)所使用相同設備及方法，測定激發波長為 254nm，螢光波長為 450 至 700nm，以及激發波長為 365nm，螢光波長為 450 至 700nm 處之螢光強度。又，使用分光光度儀測定波長為 200 至 400nm 處之紫外光吸光度。

(5) 結果

上述測定結果示於下列表 7 中。表 7 中，波長為 254 至 400nm 處之吸光度乃示波長為 254 至 400nm 處之吸光度之最大值。又，螢光強度乃係上述測定條件下之螢光強度之最大值以硫酸奎寧換算值表示者。

[表 7]

		HPLC 用規格值	原料	臭氧通氣量					
				(a)0.017g/L		(b)0.05g/L		(a)0.083g/L	
				臭氧氣體處理後	臭氧氣體處理後經沸石處理	臭氧氣體處理後	臭氧氣體處理後經沸石處理	臭氧氣體處理後	臭氧氣體處理後經沸石處理
吸光度	210nm	0.50 以下	1.47	0.62	0.27	0.64	0.27	0.66	0.27
	220nm	0.20 以下	0.40	0.24	0.09	0.26	0.09	0.27	0.09
	230nm	0.05 以下	0.08	0.11	0.03	0.12	0.03	0.13	0.03
	254 至 400nm	0.01 以下	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00
螢光強度	Ex254nm	1 以下	5.7		0.1 以下		0.1 以下		0.1 以下
	Ex365nm	1 以下	0.3		0.1 以下		0.1 以下		0.1 以下

由表 7 中之結果顯示藉由實施本發明之精製方法，可得適用於 HPLC 用移動相之 2, 2, 4-三甲基戊烷。

實施例 5

(1) 原料：1, 2, 4-三氯化苯(工業用原料)

(2) 藉由臭氧氣體之處理

1) 臭氧發生設備：如同實施例 1 中所使用者。

2) 處理方法

將 650mL 之原料放入備有連接在臭氧發生設備之臭氧氣體通氣管及排廢氣排氣管之容量為 1L 之玻璃容器中，使用臭氧發生設備，在原料經攪拌下，按照下列條件下以臭氧氣體冒泡處理原料。

○ 臭氧通氣條件(常壓)

臭氧氣體發生量：0.3g/hr

氣體流量：1L/min

處理溫度：20℃

處理時間：2 分鐘(臭氧通氣量 0.01g/650mL 原料)

上述通氣條件下通氣之際，臭氧氣體中之臭氧濃度為約 0.2335 容量(約為 5g/Nm³)。

○ 對臭氧氣體處理後之粗精製品也進行部分採樣。

(3) 藉由吸附劑之處理

1) 吸附劑

- 合成沸石 F-9(和光純藥工業公司經銷)
- 合成沸石 HS-320(Y 型沸石，和光純藥工業公司製品)
- 鹼性活性氧化鋁(管柱色譜用，和光純藥工業公司製品)

2) 處理方法

填充上述 1)項之任一吸附劑 10g 於 $\phi 2\text{cm}$ 之玻璃柱分離管中，再將 200mL 之經臭氧氣體處理之粗精製品，以 1.2mL/min 之處理速度(空間速度 $\text{SV}=5.0(\text{H}^{-1})$)通液之。除去 5mL 之初流區分後，回收洗提液。

(4) 測定

就回收之洗提液及所採樣之經臭氧氣體處理後之粗精製品，按照實施例 1(4)相同設備及方法，測定激發波長為 365nm，螢光波長為 450 至 700nm 處之螢光強度。又，使用分光光度儀測定波長為 200 至 400nm 處之紫外光吸光度。

(5) 結果

上述所得結果示於表 8 中。表 8 中，波長 380 至 400nm 處之吸光度乃示 380 至 400nm 處之吸光度之最大值。又，螢光強度乃係將各螢光波長處之螢光強度之最大值，以硫酸奎寧換算值表示者。

[表 8]

檢 驗 項 目	原料	臭 氧 氣 體 處 理 後	臭 氧 氣 體 處 理 後 經 吸 附 劑 處 理			
			合 成 沸 石 F-9	合 成 沸 石 HS-320	鹼 性 活 性 氧 化 鋁	
吸 光 度	310nm	0.313	0.457	0.261	0.277	0.308
	320nm	0.071	0.183	0.041	0.052	0.078
	350nm	0.054	0.085	0.039	0.041	0.046
	370nm	0.021	0.033	0.014	0.015	0.016
	380 至 400nm	0.008	0.015	0.003	0.003	0.004
螢 光 強 度 Ex：365nm(max)	34.5	9.9	1.7	3.0	2.6	

由表 8 中之結果顯示藉由實施本發明之精製方法，使

用 Y 型沸石(合成沸石 HS-320)或鹼性吸附劑(鹼性活性氧化鋁)為吸附劑時，原料之吸光度及螢光強度均減低。又，可精製至原料之吸光度及螢光強度皆適合 HPLC 用移動相使用之程度。

特別是使用合成沸石 F-9 為吸附劑時，可知原料之精製效果最高。

實施例 6

(1) 原料：正庚烷(工業用原料)

(2) 藉由臭氧氣體之處理

1)臭氧發生設備：如同實施例 1 中所使用者。

2)處理方法

將 200mL 之原料放入備有連接在臭氧發生設備之臭氧氣體通氣管及排廢氣排氣管之容量為 1L 之玻璃容器中，使用臭氧發生設備，在原料經攪拌下，按照下列條件以臭氧氣體冒泡處理原料。

臭氧通氣條件(常壓)：

臭氧氣體發生量：0.3g/hr

氣體流量：1L/min

處理溫度：20℃

處理時間：2 分鐘(臭氧通氣量為 0.01g/200mL 原料)

上述通氣條件下通氣之際，臭氧氣體中之臭氧濃度為約 0.2335 容量%(約 5g/Nm³)。

對臭氧氣體處理後之粗精製品也進行部分採樣。

(3) 藉由吸附劑之處理

1) 吸附劑

- 合成沸石 F-9(和光純藥工業公司經銷)
- 鹼性活性氧化鋁(管柱色譜用, 和光純藥工業公司製品)

2) 處理方法

將上述 1) 項之任一吸附劑取 10g 填充於 $\phi 2\text{cm}$ 之玻璃柱分離管中, 供應經臭氧氣體處理之粗精製品 200mL, 以 $1.2\text{mL}/\text{min}$ (空間速度 $\text{SV}=5.0(\text{H}^{-1})$) 之處理速度通液。除去 5mL 之初流區分後, 回收洗提液。

(4) 測定

就回收之洗提液及所採樣之臭氧氣體處理後之粗精製品, 按照實施例 1(4) 相同設備及方法, 測定激發波長為 254nm, 螢光波長為 450 至 700nm, 以及激發波長為 365nm, 螢光波長為 450 至 700nm 處之螢光強度。又, 使用分光光度儀測定波長為 200 至 400nm 處之紫外光吸光度。

(5) 結果

上述測定結果示於表 9 中。表 9 中, 254 至 400nm 處之吸光度乃示 254 至 400nm 處之吸光度之最大值。又, 螢光強度係將上述測定條件下之螢光強度之最大值以硫酸奎寧換算值表示者。

[表 9]

檢驗項目	原料	臭氧氣體 處理後	臭氧氣體處理後經吸附劑處理		僅以合成 沸石 F-9 處理
			合成沸石 F-9	鹼性活性 氧化鋁	
吸光度	210nm	1.509	0.281	0.222	0.277
	220nm	0.390	0.116	0.075	0.089
	230nm	0.164	0.058	0.029	0.036
	240nm	0.087	0.033	0.012	0.016
	254 至 400nm	0.049	0.018	0.003	0.003
螢光強度	Ex : 254nm(max)	14.5	0.6	0.3	0.6
	Ex : 365nm(max)	2.1	0.2	0.1	0.2

由表 9 之結果顯示僅使用吸附劑(合成沸石 F-9)處理，吸光度僅稍為減低，無法精製至成為適合於 HPLC 用移動相用途之精製品之品質。相對之，臭氧氣體處理後經由吸附劑處理時，吸光度顯然大為減低，可獲得供 HPLC 用移動相用途之高精製品。

又，使用 Y 型沸石(合成沸石 HS-320)或鹼性活性吸附劑(鹼性活性氧化鋁)做為吸附劑時，也能降低吸光度及螢光強度，可知能得到去除螢光物質之效果。

特別是使用合成沸石 F-9 為吸附劑時，可知其精製效果到達最高。

實施例 7

(1) 原料：2, 2, 4-三甲基戊烷(工業用原料)

(2) 藉由臭氧氣體之處理

1) 臭氧發生設備：如同實施例 1 中所使用者。

2) 處理方法

將 200mL 之原料放入備有連接在臭氧發生設備之臭氧氣體通氣管及排廢氣排氣管之容量為 1L 之玻璃容器中，使用臭氧發生設備，在原料經攪拌下，按照下列條件進行以臭氧氣體冒泡處理原料。

臭氧通氣條件(常壓)

臭氧氣體發生量：0.3g/hr

氣體流量：1L/min

處理溫度：20°C

處理時間：2 分鐘(臭氧通氣量 0.01g/200mL 原料)

上述通氣條件下通氣之際，臭氧氣體中之臭氧濃度為約 0.2335 容量%(約 5g/Nm³)。

(3) 藉由吸附劑之處理

填充有 10g 之合成沸石 F-9 之 ϕ 2cm 之玻璃柱分離管中，供應經臭氧氣體處理之粗精製品 200mL，以 1.2mL/min (空間速度 SV=5.0(H⁻¹))之處理速度通液。去除 5mL 之初流區分後，回收洗提液。

(4) 測定

就回收之洗提液，以實施例 1(4)相同設備及方法，測定波長為 200 至 400nm 處之紫外光吸光度。

(5) 結果

所得測定結果示於表 10 中，表 10 中，波長 254 至 400nm 處之吸光度乃示波長為 380 至 400nm 處之吸光度之最大值。

[表 10]

檢驗項目		原料	僅用沸石處理	臭氧氣體處理 後經沸石處理
吸光度	210nm	1.275	0.746	0.257
	220nm	0.360	0.181	0.084
	230nm	0.095	0.043	0.031
	254 至 400nm	0.019	0.004	0.003

由表 10 中之結果顯示精製 2,2,4-三甲基戊烷時，僅使用吸附劑(合成沸石 F-9)，其吸光度之減低甚少，無法獲得適用於 HPLC 用移動相用途之精製品。相對之，臭氧氣體處理後經吸附劑處理，吸光度顯然降低，可知能得到 HPLC 可使用之高精製品。

此外，由上述實施例 6 及實施例 7 之結果可知本發明之精製方法對於 2,2,4-三甲基戊烷或正庚烷等飽和烴類之精製有效。

實施例 8 使用模擬燈油檢討本發明之精製方法

燈油做為家庭用燃料電池之燃油而期待其利用，然而，混入在市販之燈油中的微量硫化物已知會降低燃料電池中之觸媒性能。

該硫化物之種類，例如二苯并噻吩、4,6-二甲基苯并噻吩、3-甲基苯并噻吩等。

因此，燈油之主要成分(碳數為 9 至 15 之烴類)之一種之十一烷中，添加上述 3 種之硫化物調配成為模擬燈油，藉由本發明之精製方法精製該模擬燈油。

(1) 模擬燈油

特級正十一烷(和光純藥工業公司製品)中，分別添加二苯并噻吩、4,6-二甲基苯并噻吩、3-甲基苯并噻吩(皆為和光純藥工業公司製品)成為 30mg/L，而調配成為模擬燈油(含硫濃度為約 0.0022W/W%)。

(2) 藉由臭氧氣體之處理

1) 臭氧發生設備：如同實施例 1 中所使用者。

2) 處理方法

將 200mL 之原料放入備有連接在臭氧發生設備之臭氧氣體通氣管及排廢氣排氣管之容量為 1L 之玻璃容器中，使用臭氧發生設備在模擬燈油經攪拌下，以下列條件用臭氧氣體冒泡處理原料。

臭氧通氣條件(常壓)

臭氧氣體發生量：0.3g/hr

氣體流量：1L/min

處理溫度：20°C

處理時間：4 分鐘(臭氧通氣量為 0.02g/200mL 原料)

上述通氣條件下通氣之際，臭氧氣體中之臭氧濃度為約 0.2335 容量%(約為 5g/Nm³)。

(3) 藉由吸附劑之處理

填充 10g 之合成沸石 F-9 於 ϕ 2cm 之玻璃柱分離管中，供應經臭氧氣體處理之粗精製品 200mL，以 1.2mL/min(空間速度 SV=5.0(H⁻¹))之處理速度通液。除去 5mL 之初流區分後，回收洗提液。

(4) 測定

就回收之洗提液，以實施例 1(4)相同設備及方法，測定波長為 200 至 400nm 處之紫外光吸光度。

另外，按照下列條件，藉由三維螢光譜進行品質評估。

設備：螢光分光光度儀(日立高科技公司製品，F-4500 型)

測定條件：

測定方式：三維

測定激發波長：200nm 至 800nm

測定螢光波長：200nm 至 800nm

掃描速度：2400nm/min

(5) 結果

1) 吸光度測定結果

該測定結果示於表 11 中。

[表 11]

檢驗項目		模擬燈油	精製品
吸光度	210nm	10 以上	0.303
	220nm	10 以上	0.109
	230nm	10 以上	0.038
	240nm	10 以上	0.014
	254nm	10 以上	0.003
	300nm	1.088	0.000

由表 11 中之結果顯示以併用臭氧氣體處理及吸附劑處理之本發明之精製方法精製模擬燈油時，咸認因源自不

純物之吸光度顯著降低，可知能去除所添加之硫化物或十一烷中所含之不純物。

2) 藉由紫外光吸收譜進行品質評估

第 1 圖及第 2 圖示波長為 200nm 至 400nm 處之紫外光吸收譜。第 1 圖示原料之模擬燈油之紫外光吸收譜。第 2 圖示模擬燈油之精製品之紫外光吸收譜。又，第 1 圖及第 2 圖中，橫軸示測定波長(nm)，縱軸示吸光度(Ab)。

由第 1 圖及第 2 圖之結果顯示使用本實施例所調配之模擬燈油時，出現由硫化物及原料正十一烷中所含不純物所造成之紫外光吸收譜(參照第 1 圖)。另一方面，藉由本發明方法精製時，該紫外光吸收譜皆消失(參照第 2 圖)，可知藉由本發明之精製方法能有效地去除硫化物或試藥中具有紫外光吸收之不純物。

3) 藉由三維吸收譜之品質評估

第 3 圖及第 4 圖示三維螢光譜之評估結果。第 3 圖示模擬燈油之三維螢光譜。第 4 圖示模擬燈油之精製品之三維螢光譜。又，第 3 圖及第 4 圖中，橫軸示螢光波長(EM(nm))，而縱軸示激發波長(EX(nm))。

由第 3 圖顯示模擬燈油之螢光譜中出現由硫化物及原料正十一烷中所含不純物所造成之螢光譜(第 3 圖中以環圈繞處)。相對之，以本發明之精製方法精製模擬燈油，則該螢光譜皆消失(參照第 4 圖)。由此可知藉由本發明之精製方法，能有效地去除硫化物或原料正十一烷中所含具有螢光之不純物。

從上述證實本發明之精製方法，對於去除燈油中之硫化物非常有效。

〔產業上之利用可行性〕

本發明之精製方法較之已往方法可以大量減少沸石之使用量，因此，例如被 PCB 污染之 1, 2, 4-三氯化苯藉由本發明之精製方法處理，可以大量減少由於精製所產生被 PCB 污染之沸石。另外，藉由本發明之精製方法所得之精製品，不必再經蒸餾等處理，較之已往方法簡便且可得高純度之精製品。

【圖式簡單說明】

第 1 圖示實施例 8 所得模擬燈油之紫外光吸收譜。

第 2 圖示實施例 8 所得模擬燈油之精製品之紫外光吸收譜。

第 3 圖示實施例 8 所得模擬燈油之三維螢光譜。

第 4 圖示實施例 8 所得模擬燈油之精製品之三維螢光譜。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99114601

C07C 7/12 (2006.01)

※申請日： 99.5.7

※IPC 分類：

C07C 7/148 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

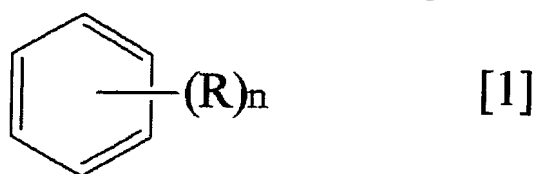
有機溶媒之精製方法

PURIFICATION METHOD FOR ORGANIC SOLVENT

二、中文發明摘要：

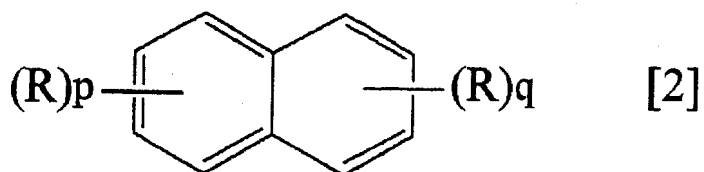
○

本發明提供藉由與臭氧氣體接觸之第 1 步驟，繼之，與選自沸石或鹼性吸附劑之吸附劑接觸之第 2 步驟，將選自下列通式[1]或[2]所示之化合物：



(R 示鹵原子或碳數為 1 至 3 之低級烷基。n 示 1 至 5 之整數)，

○

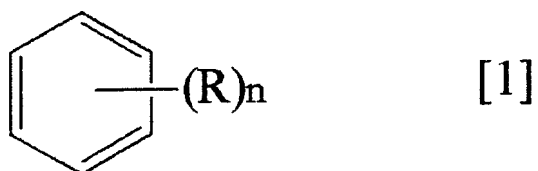


(R 係如同前述。p 及 q 各自獨立表示 0 至 4 之整數。但是，p 及 q 之至少一方不為 0)、

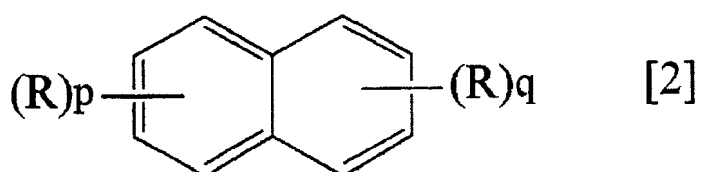
不具有取代基之飽和脂肪族烴類，或燈油等之化合物中所含有之不純物加以去除之該等化合物之精製方法。

三、英文發明摘要：

Provided is a method for purifying organic solvent, characterized by subjecting the impurity contained in a compound selected from the compound represented by the following formula [1] or [2], a saturated aliphatic hydrocarbon having no substitute, or a kerosene, to contact with ozone gas (the first step), then to contact with an adsorbent selected from a zeolite or a basic adsorbent (the second step), to remove the impurity.



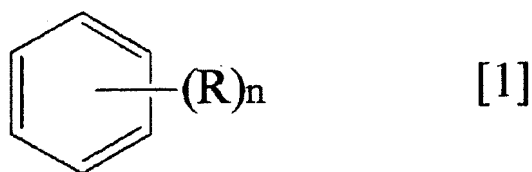
(R represents a halogen atom or a lower alkyl group having carbon number 1 to 3, n represents an integer of 1 to 5)



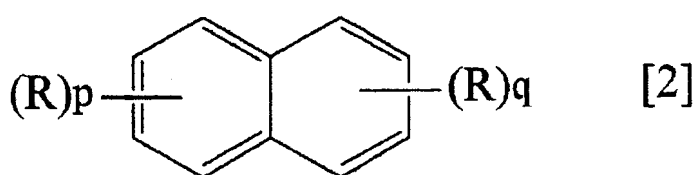
(R has the same meaning as above, p and q respectively independently represents an integer of 0 to 4, provided that at least one of p and q is not zero)

七、申請專利範圍：

1. 一種化合物之精製方法，其特徵係使選自下列通式[1]或[2]所示之化合物，



(式中，R 示鹵原子或碳數為 1 至 3 之低級烷基，n 示 1 至 5 之整數)、



(式中，R 如同上述意義，p 及 q 分別獨自示 0 至 4 之整數，但是 p 及 q 之至少一方不為 0)、

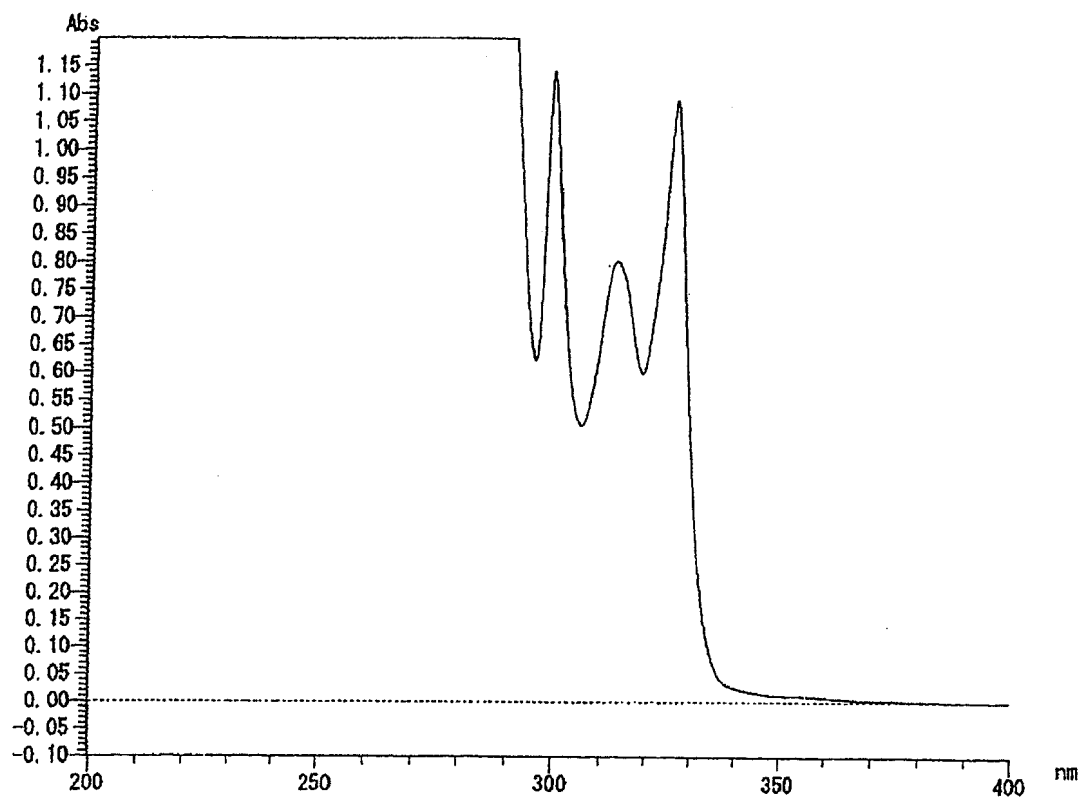
不具有取代基之飽和脂肪族烴或燈油之化合物中所含之不純物，藉由與臭氧氣體接觸之第 1 步驟，繼之，與選自沸石或鹼性吸附劑之吸附劑接觸之第 2 步驟而去除之精製方法。

2. 如申請專利範圍第 1 項之精製方法，其中，僅藉由第 1 步驟及第 2 步驟而構成者。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之精製方法，其中，第 2 步驟係與沸石接觸之步驟。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之精製方法，其中，通式[1]所示之化合物係三氯化苯、氯苯或乙苯，通式[2]所示之化合物係 1-氯萘、1-甲基萘、2-甲基萘，不具有取代基之飽和脂肪族烴係 2,2,4-三甲基戊

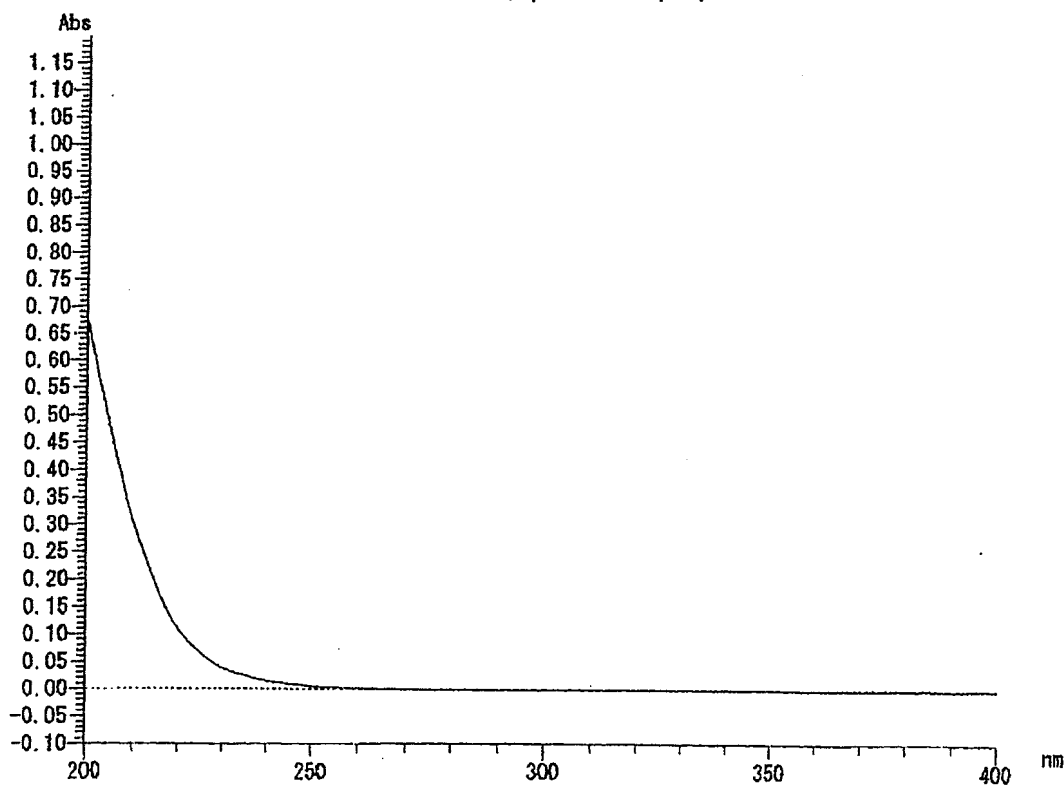
烷、環己烷、正己烷、正庚烷、正壬烷或正癸烷。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之精製方法，其中，通式[1]所示之化合物係 1, 2, 4-三氯化苯。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之精製方法，其中，不具有取代基之飽和脂肪族烴係 2, 2, 4-三甲基戊烷或正庚烷。

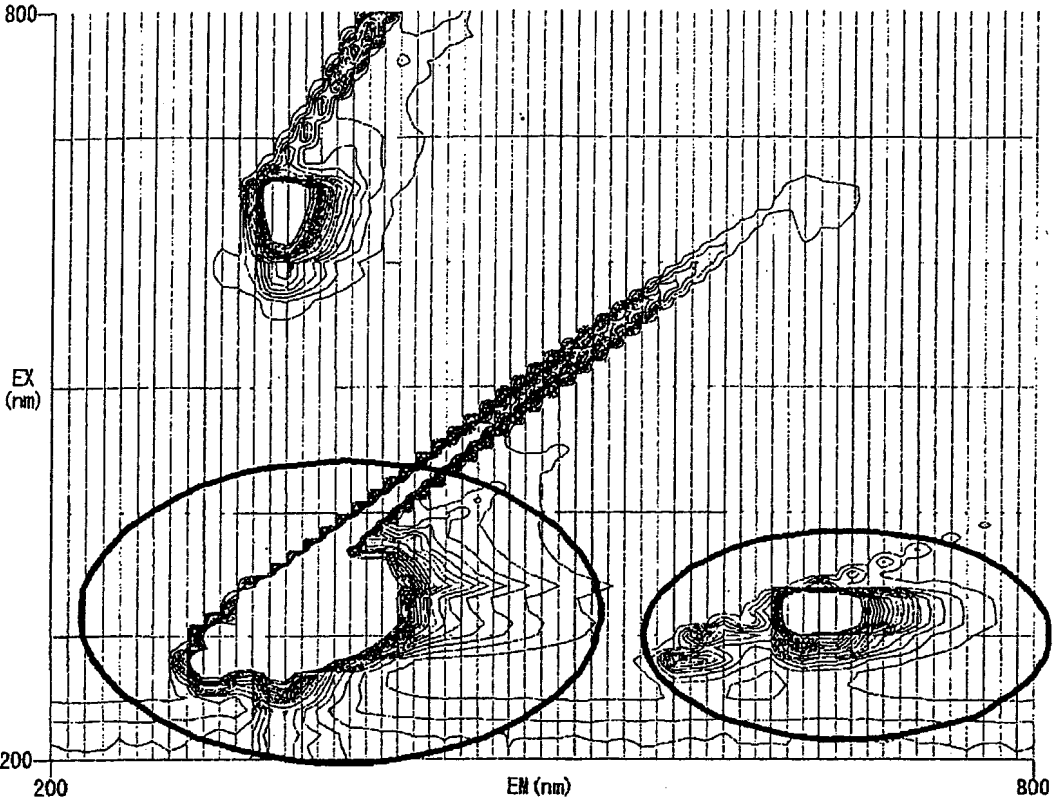
八、圖式：



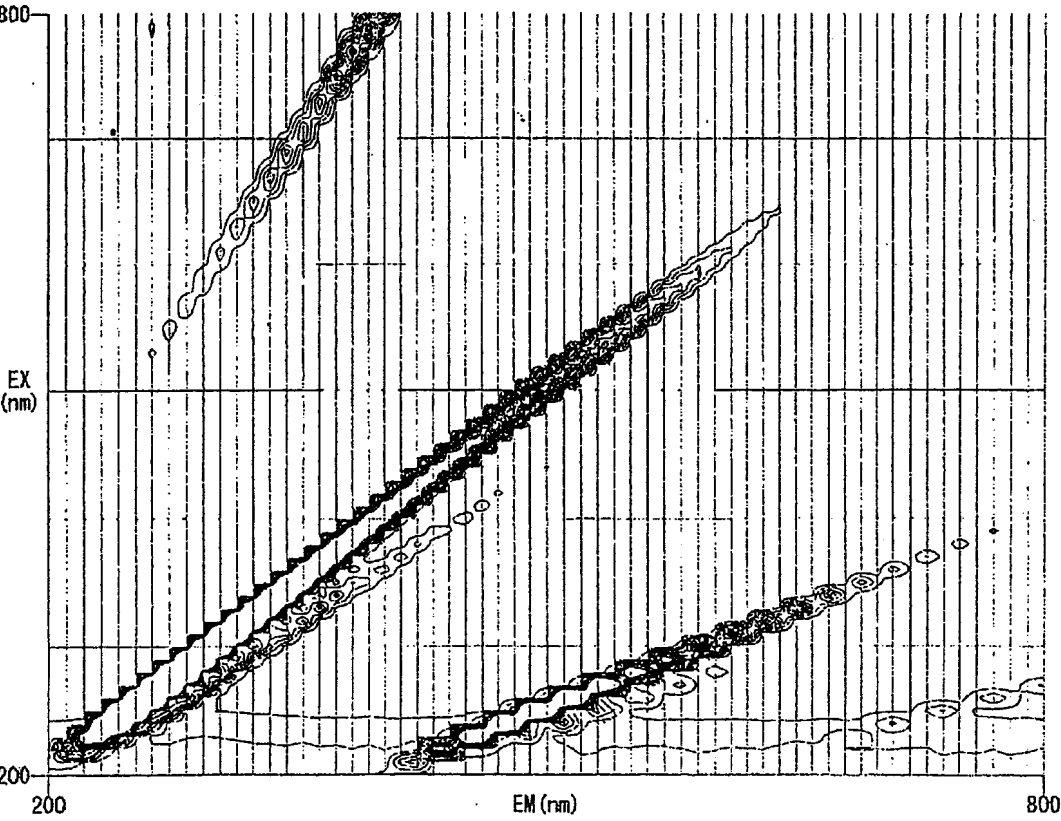
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

四、指定代表圖：本案無指定代表圖。

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

由於本案的圖為實施例模擬之光譜圖，並非本案的代表圖。故本案無指定代表圖。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

