

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510002684. X

[51] Int. Cl.

C07C 309/04 (2006.01)

C07C 303/02 (2006.01)

[43] 公开日 2006年8月2日

[11] 公开号 CN 1810780A

[22] 申请日 2005.1.26

[21] 申请号 200510002684. X

[71] 申请人 河北亚诺化工有限公司

地址 050081 河北省石家庄市和平西路颐寿街16号

[72] 发明人 刘晓民 史洪波 李燕川 姜强昆

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

一种制备甲基磺酸的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种环境友好的工业化制备甲基磺酸的新方法。高温下亚硫酸铵或亚硫酸铵和亚硫酸氢铵的混合物的水溶液或固体混合物与硫酸二甲酯反应,生成甲基磺酸铵,含有甲基磺酸铵及硫酸铵的反应液再用可与硫酸根离子形成沉淀的化合物如氢氧化钙处理,生成易溶于水的甲基磺酸钙和难溶于水的硫酸钙以及氢氧化铵,将所得到的甲基磺酸钙再用可与钙离子形成沉淀的强酸处理,最后经减压蒸馏得到甲基磺酸。本发明原料易得,工艺简单,产品质量优良,成本低廉,对环境没有任何污染,适合工业化应用。

1、一种制备甲基磺酸的方法，其特征是：高温下硫酸二甲酯与亚硫酸铵或亚硫酸铵和亚硫酸氢铵的混合物的水溶液或固体混合物反应 0.5~10 小时，反应液用可与硫酸根离子形成沉淀的化合物处理，得到的甲基磺酸盐再用可与甲基磺酸盐中的金属阳离子形成沉淀的强酸处理，最后经减压蒸馏得到甲基磺酸；铵盐和硫酸二甲酯的摩尔比为 1.5~5: 1，反应压力为 0.01~1.0Mpa，反应温度为 50~150℃。

2、据权利要求 1 所述的制备甲基磺酸的方法，其特征是：与硫酸二甲酯反应的铵盐为亚硫酸铵水溶液。

3、根据权利要求 1 或 3 所述的制备甲基磺酸的方法，其特征是：亚硫酸铵溶液的浓度为 10~50% (wt%)。

4、根据权利要求 1 所述的制备甲基磺酸的方法，其特征是：铵盐与硫酸二甲酯的摩尔比 2~3: 1。

5、根据权利要求 1 所述的制备甲基磺酸的方法，其特征是：反应压力为常压。

6、根据权利要求 1 所述的制备甲基磺酸的方法，其特征是：反应温度为 80~110℃。

7、根据权利要求 1 所述的制备甲基磺酸的方法，其特征是：可与硫酸根离子生成沉淀的化合物是元素周期表中 II A 族元素的化合物。

8、根据权利要求 1 或 7 所述的制备甲基磺酸的方法，其特征是：可与硫酸根离子生成沉淀的化合物是氧化钙或氢氧化钙。

9、根据权利要求 1 所述的制备甲基磺酸的方法，其特征是：处理反应液时与钙离子形成沉淀的强酸为硫酸。

10、根据权利要求 1 或 9 所述的制备甲基磺酸的方法，其特征是：处理反应液时加入与所生成的甲基磺酸盐等化学计量量的硫酸。

一种制备甲基磺酸的方法

技术领域

本发明涉及一种制备甲基磺酸的方法，属于化学工业有机合成技术领域。

背景技术

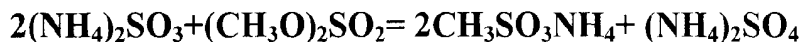
在化学工业有机合成技术领域，甲基磺酸是一种用于制备农药、医药等的中间体，同时广泛应用于电镀工业。制备甲基磺酸的工艺路线有很多，如甲基磺酰氯水解法（US4,859,373）、甲烷与三氧化硫磺化法（US2,493,038）、硫氰酸甲酯氧化法（SU1,313,853）、甲硫醇氧化法（US3,392,095；US4,239,696；GB1,350,328）、二甲基二硫氧化法（US2,697,722；US3,509,206；US3,948,922；GB1,350,328）、卤甲烷法（US5,312,974）、醋酸法（US6,207,025）和电化学法（EP0,331,864）等。这些方法普遍存在着生产流程长、工序复杂、操作条件苛刻、环境污染严重、产品质量差、生产成本高等问题。工业上制备甲基磺酸常用的方法是甲基磺酰氯水解法（US4,859,373），该法是将甲基磺酰氯在高温下水解制备甲基磺酸，副产盐酸，此方法存在的不足是生产流程长，工序复杂，操作条件苛刻，生产成本高，而且有强腐蚀性的盐酸生成，因此，存在着严重的环境污染问题。目前，比较先进的制备甲基磺酸的方法是：硫酸二甲酯法（US6,060,621），此方法是在较高温度下，于水溶液系统中亚硫酸盐与硫酸二甲酯反应，反应混合物用过量的硫酸酸化释出甲基磺酸，此时得到甲基磺酸、硫酸及大量硫酸盐的混合物，最后经减压蒸馏得到甲基磺酸产品。该法原料简单，仅一步反应，环境污染小，具有工业化生产潜力。但是，由于该法反应中生成大量的硫酸盐，甲基磺酸的提取成为最大的难题，这是因为如果采用蒸馏的方法，相当于自固体中将甲基磺酸蒸馏出来，大量硫酸盐的存在将严重阻碍蒸馏系统的传热，工业上实施起来很困难；此外，蒸馏过程中由于大量的硫酸盐固体的存在导致壁温过高，在壁面处容易形成结焦，副反应增多，影响反应收率及产物品质，并且，该法在工业生产中采用远大于理论用量的硫酸置换出甲基磺酸，而硫酸与甲基磺酸在一起难以蒸馏分离，因此，所得到的甲基磺酸中硫

酸含量很高，严重影响产品质量。

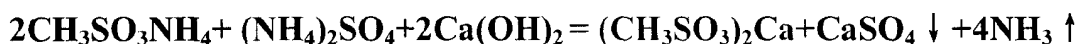
发明内容

本发明的目的是提供一种环境友好、工艺简单、产品质量优良、成本低廉的工业化制备甲基磺酸的新方法。

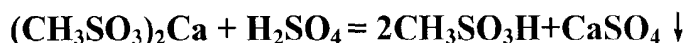
为了实现本发明的目的，本发明人认真研究了前人不同的合成甲基磺酸的方法，特别是针对硫酸二甲酯法（US6,060,621）制备甲基磺酸的方法存在的缺陷，着力解决该方法中由硫酸二甲酯与亚硫酸盐反应制备甲基磺酸过程中出现的产物提取以及产品质量差的问题，经过多年潜心研究提出了一种工业化制备甲基磺酸的新方法。具体地，本发明的构思是这样的：铵盐如亚硫酸铵、亚硫酸铵和亚硫酸氢铵的混合物的水溶液或固体混合物与硫酸二甲酯反应生成甲基磺酸铵，反应方程式如下：



含有甲基磺酸铵及硫酸铵的反应液再用可与硫酸根离子形成沉淀的化合物处理，此处与硫酸形成沉淀的化合物是元素周期表II A族元素的化合物，最好是氧化钙或氢氧化钙。生成易溶于水的甲基磺酸钙和难溶于水的硫酸钙以及氢氧化铵，采用通用的方法如蒸馏、惰性气体或空气于升温下汽提等自反应液中分离出氨，所得到的氨经水吸收后与二氧化硫反应制取亚硫酸铵后循环利用，离心过滤除去硫酸钙。反应方程式如下：



将所得到的甲基磺酸盐即甲基磺酸钙用化学计量的可与甲基磺酸盐中金属阳离子即钙离子形成沉淀的强酸处理，这里最好为硫酸，得到甲基磺酸粗品及硫酸钙沉淀。反应方程式如下：



滤除并洗涤沉淀后，将滤液浓缩，最后经减压蒸馏得到甲基磺酸。由于在本发明的方法中，反应所生成的盐分别转化为气体化合物和沉淀化合物的形式并从反应液中分离出去，甲基磺酸就可以通过蒸馏的方法很容易地提取出来，并且本发明的方法采用化学计量的硫酸置换甲基磺酸，所以，得到的产品品质优良，采用本工艺，甲基磺酸的产率70-86%(按硫酸二甲酯计算)，产品为无

色透明液体，Cl⁻离子含量等于 0ppm，SO₄²⁻离子含量小于 10ppm。

本发明详细描述如下：

铵盐如亚硫酸铵、亚硫酸铵和亚硫酸氢铵的混合物的水溶液或固体混合物与硫酸二甲酯反应得到甲基磺酸铵与硫酸铵，采用的加料方式是将硫酸二甲酯滴加到亚硫酸铵、亚硫酸铵与亚硫酸氢铵的混合物的水溶液或固体混合物中。这里的加料方式不是关键因素，也可以根据工业实施的方便采取一次加料后缓慢升温或将亚硫酸铵加入到硫酸二甲酯中等加料方式。

反应物料可以是亚硫酸铵、亚硫酸铵和亚硫酸氢铵的混合物的水溶液或固体混合物，但是最好是亚硫酸铵溶液。选择固体铵盐作为原料时，反应难于控制。从反应方程式可以看出亚硫酸铵与硫酸二甲酯反应的摩尔比为 2: 1，亚硫酸氢铵与硫酸二甲酯反应的摩尔比为 4: 1，且有大量二氧化硫气体自反应体系中逸出，亚硫酸氢铵中二氧化硫的利用率很低。

在以亚硫酸铵为原料时，亚硫酸铵水溶液的浓度一般为 10~50% (wt%)，最好为 30~40% (wt%)，浓度过高，亚硫酸铵水溶液易结晶，工业操作不便；浓度过低，生产设备利用率降低，后处理的负担加重，增大了生产成本。亚硫酸铵与硫酸二甲酯投料的摩尔比一般为 1.5~5: 1，最好为 2~3: 1，投料比降低，将导致硫酸二甲酯反应不完全，投料比太高，会造成亚硫酸铵的浪费。反应温度一般为 50~150℃，最好为 80~110℃，温度过高，亚硫酸铵分解剧烈，温度过低，反应速率减小，反应时间过长，副反应增多，导致收率下降。物料滴加时间一般为 1~10 小时，最好为 2~5 小时，时间太短，反应放热，难于控制；时间太长，亚硫酸铵逐渐分解，造成物料浪费，工业实施时可以通过调节滴加速度来控制反应温度。反应时间一般为 0.5~10 小时，最好为 2~5 小时，时间太短，硫酸二甲酯反应不完全，造成物料浪费及安全隐患，时间太长，降低了生产能力，导致成本提高。在本方法中，反应压力不是关键因素，一般为 0.01~1.0MPa，最好为常压，压力过高，对设备则有更高的要求，也加大了操作难度，压力过低，反应温度难于达到要求，亚硫酸铵容易分解。

在本发明中，与硫酸能形成沉淀的化合物优选元素周期表 II A 族元素的化合物，这里最好是氧化钙或氢氧化钙。反应液中加入与生成的铵盐等化学计量的氧化钙或氢氧化钙进行脱氨，并通过检测反应液和馏出液的 PH 值及酌量

补加氧化钙或氢氧化钙等方式来保证脱氨效果。

处理甲基磺酸盐的酸应为可与钙离子形成沉淀的强酸，这里最好为硫酸。反应液最后经硫酸处理后得到甲基磺酸粗品，硫酸的用量与生成的甲基磺酸钙等化学计量量。

甲基磺酸粗品经减压蒸馏得到甲基磺酸。

本发明与以往技术相比具有以下进步：原料易得，工艺简单，且反应中氨仅作为一种载体而循环利用，理论上没有消耗，本法实际上相当于硫酸二甲酯与二氧化硫的反应。反应所生成的盐分别转化为气体化合物和沉淀化合物的形式并从反应液中分离出去，甲基磺酸就可以通过蒸馏的方法很容易地提取出来。反应过程中生成的少量甲醇可以回收利用，含少量酸性物质的硫酸钙经氧化钙或氢氧化钙处理后和含少量碱性物质的硫酸钙滤饼可一同作为建筑材料使用。本法成本低廉，由于本法采用化学计量量的硫酸进行酸化，因此所得产品品质优良，Cl⁻离子含量等于 0ppm，SO₄²⁻离子含量小于 10ppm。最重要的是本法从根本上不采用甲硫醇或二甲基二硫作为原料，因此对环境没有任何污染。该方法不仅生产流程简单，而且工业生产可操作性强，生产成本低廉，适合工业化应用。

具体实施方式

下面的实施例用以说明本发明。

需要指出，以下实施例并不构成对本发明的限制。

例 1：用泵向 3000 升反应釜中打入 1.9 吨浓度为 35% (wt%) 的亚硫酸铵溶液，开启搅拌并升温至 90±2℃，保持此温度并于 3 小时内滴加 330 公斤硫酸二甲酯，滴完硫酸二甲酯后，于上述温度下恒温反应 2 小时，反应结束后升温蒸馏出水及副反应所生成的甲醇，然后将反应液慢慢加入到含有 370 公斤 Ca(OH)₂ 的乳浊液（含水约 1 吨）中，此时有大量氨气生成，搅拌下蒸馏并吹入空气除氨，氨气通过氨吸收塔用水回收并与 SO₂ 反应制备亚硫酸铵水溶液循环套用，将蒸馏釜残液降温后离心过滤，并用 100 公斤水将滤饼洗涤 2 次，滤液及洗液合并，向其中缓慢滴加 220 公斤浓硫酸并搅拌 0.5 小时，反应液离心过滤，用 60 公斤水将滤饼洗涤 2 次，滤液及洗液合并，减压蒸馏出大部分的水，浓缩釜残液再经减压蒸馏得到甲基磺酸，产品为无色透明液体，Cl⁻离子含量等

于 0ppm, SO_4^{2-} 离子含量小于 10ppm, 蒸馏釜残液循环至下一批调酸液中一同蒸馏, 甲基磺酸产品的平均收率为 84%(按硫酸二甲酯计算)。

例 2: 用泵向 3000 升反应釜中打入 1.97 吨浓度为 20% (wt%) 的亚硫酸铵溶液, 开启搅拌并升温至 $95 \pm 2^\circ\text{C}$, 保持此温度并于 2 小时内滴加 300 公斤硫酸二甲酯, 滴完硫酸二甲酯后, 于上述温度下恒温反应 2 小时, 反应结束后升温蒸馏出水及副反应所生成的甲醇, 然后将反应液慢慢加入到含有 340 公斤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的乳浊液 (含水约 1 吨) 中, 此时有大量氨气生成, 搅拌下蒸馏并吹入空气除氨, 氨气通过氨吸收塔用水回收并与 SO_2 反应制备亚硫酸铵水溶液循环套用, 将蒸馏釜残液降温后离心过滤, 并用 100 公斤水将滤饼洗涤 2 次, 滤液及洗液合并, 向其中缓慢滴加 210 公斤浓硫酸并搅拌 0.5 小时, 反应液离心过滤, 用 60 公斤水将滤饼洗涤, 滤液及洗液合并, 减压蒸馏出大部分的水, 浓缩釜残液再经减压蒸馏得到甲基磺酸, 产品为无色透明液体, Cl^- 离子含量等于 0ppm, SO_4^{2-} 离子含量小于 10ppm, 蒸馏釜残液循环至下一批调酸液中一同蒸馏, 甲基磺酸产品的平均收率为 82%(按硫酸二甲酯计算)。

例 3: 向装有搅拌、恒压滴液漏斗、回流冷凝器 (接有尾气吸收装置) 和温度计的 1L 四口烧瓶中加入 380 克亚硫酸铵和亚硫酸氢铵混合物的水溶液 (亚硫酸铵含量 28% (wt%), 亚硫酸氢铵含量 12% (wt%)) 开启搅拌并升温至 $100 \pm 2^\circ\text{C}$, 保持此温度并于 1.5 小时内滴加 65.6 克硫酸二甲酯, 滴完硫酸二甲酯后, 于上述温度下恒温反应 1 小时, 反应结束后系统接蒸馏装置及尾气吸收装置, 蒸馏出水及副反应生成的甲醇, 然后向反应液中加入含 70 克 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的乳浊液, 此时有大量氨气生成, 搅拌下蒸馏吹入空气除氨, 氨气用水吸收并与 SO_2 反应制备亚硫酸氢铵水溶液循环套用, 氨置换完全后, 将蒸馏残液降温后抽滤, 并用 100 毫升水将滤饼洗涤 2 次, 滤液及洗液合并, 向其中缓慢滴加 44 克浓硫酸并搅拌 0.5 小时, 反应液抽滤, 并用 100 毫升水将滤饼洗涤 2 次, 滤液及洗液合并, 先减压蒸馏出大部分的水, 浓缩残液再经减压精馏得到甲基磺酸, 产品 72 克 (按纯品计), 无色透明液体, Cl^- 离子含量等于 0ppm, SO_4^{2-} 离子含量小于 10ppm, 产率(按硫酸二甲酯计)72%。