



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114702413 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 15

(21) 申请号 202210475265.1

(22) 申请日 2022.04.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114702413 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(73) 专利权人 重庆康普化学工业股份有限公司  
地址 401220 重庆市长寿区化中大道7号

(72) 发明人 沈寒冰 刘业红 曾浩 杨福平  
余支明 潘玮 王天宇

(74) 专利代理机构 重庆强大凯创专利代理事务  
所(普通合伙) 50217

专利代理师 伍琴琴

(51) Int. Cl.

C07C 303/32 (2006.01)

C07C 309/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110218165 A, 2019.09.10

JP H051019 A, 1993.01.08

CN 102730709 A, 2012.10.17

CN 1165051 A, 1997.11.19

US 10071955 B1, 2018.09.11

审查员 姜雪

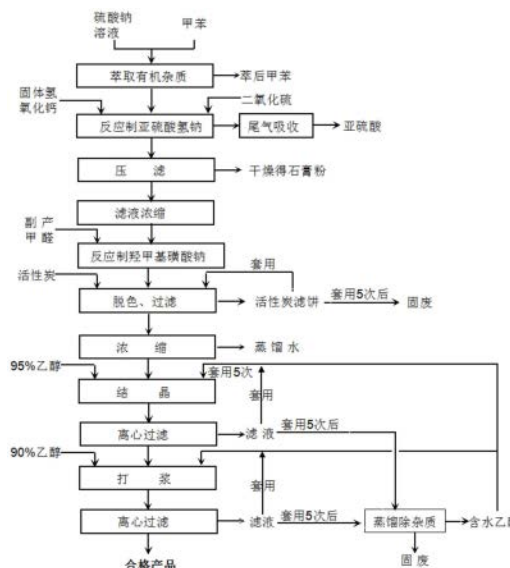
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺

(57) 摘要

本发明涉及羟甲基磺酸钠制备技术领域,公开了一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,包括如下步骤:步骤一、向副产硫酸钠溶液中加入甲苯溶液萃取有机杂质;步骤二、向除杂后的硫酸钠溶液中加入氢氧化钙反应制得亚硫酸氢钠;步骤三、将步骤二的反应液过滤得到固相和滤液,固相干燥得石膏粉;步骤四、滤液浓缩得饱和亚硫酸氢钠溶液;步骤五、饱和亚硫酸氢钠溶液与副产甲醛溶液反应制得羟甲基磺酸钠。本发明将副产硫酸钠利用更简单、更成熟且全新的生产工艺制成亚硫酸氢钠,再与副产甲醛反应,深加工制成价值不菲、应用性广、市场需求大的羟甲基磺酸钠,提供了合成羟甲基磺酸钠的新途径,并实现了化工副产物的回收利用。



1. 一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于:以副产硫酸钠溶液为原料加入过量的二氧化硫和氢氧化钙反应制备亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钠与副产甲醛溶液反应得羟甲基磺酸钠。

2. 根据权利要求1所述的一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一、向副产硫酸钠溶液中加入甲苯溶液萃取有机杂质;

步骤二、向除杂后的硫酸钠溶液中加入过量的二氧化硫和氢氧化钙反应制得亚硫酸氢钙,确保硫酸钠浓度 $<0.2\%$ ,钙离子浓度 $<0.4\%$ ;

步骤三、将步骤二的反应液过滤得到固相和滤液,固相干燥得石膏粉;

步骤四、滤液浓缩得饱和亚硫酸氢钠溶液;

步骤五、饱和亚硫酸氢钠溶液与副产甲醛溶液反应制得羟甲基磺酸钠。

3. 根据权利要求2所述的一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于:步骤一中,副产硫酸钠溶液的浓度为20-30%,副产硫酸钠溶液与甲苯的质量比为40:5。

4. 根据权利要求3所述的一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于:步骤二中,硫酸钠溶液与氢氧化钙的反应温度为50-55 $^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为30min,反应期间利用强制循环泵进行尾气吸收,反应结束后利用二氧化硫气体进行喷射吸收。

5. 根据权利要求4所述的一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于:步骤二中,通过在线硫酸根和钙离子检测系统实时检测硫酸根和钙离子的浓度,确保硫酸根浓度 $<0.2\%$ ,钙离子浓度 $<0.4\%$ 。

6. 根据权利要求5所述的一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于:步骤四中,滤液浓缩温度为80 $^{\circ}\text{C}$ ,浓缩结束后滤液密度为1.35-1.38。

7. 根据权利要求6所述的一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于:步骤五中,饱和亚硫酸氢钠溶液与副产甲醛溶液反应前,先将饱和亚硫酸氢钠溶液降温至5 $^{\circ}\text{C}$ ,副产甲醛溶液的浓度为30-40%,滴加副产甲醛溶液时控制温度 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ 。

8. 根据权利要求7所述的一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于:步骤五中,副产甲醛溶液滴加完毕后,升温至60-65 $^{\circ}\text{C}$ ,保温反应1h。

9. 根据权利要求8所述的一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于:步骤五中,反应结束后降温至50 $^{\circ}\text{C}$ ,加入活性炭脱色并过滤,滤液浓缩得浓缩液;向浓缩液中加入乙醇并降温,使固体析出,而后离心过滤得羟甲基磺酸钠粗品和含杂质的乙醇溶液,含杂质的乙醇溶液经蒸馏除杂,得到浓度为90-95%以上的乙醇,用于纯化处理或初结晶。

10. 根据权利要求9所述的一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,其特征在于:将羟甲基磺酸钠粗品精制后得羟甲基磺酸钠产品,精制的方法为向羟甲基磺酸钠粗品中加入90%乙醇,并加热至40-45 $^{\circ}\text{C}$ ,而后搅洗、离心、干燥。

## 一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及羟甲基磺酸钠制备技术领域,具体涉及一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺。

### 背景技术

[0002] 羟甲基磺酸钠用于异烟肼磺钠、新肿凡拉明、癌敌等的中间体,亦用作蛋白香味的固定剂、铅-锌矿石的浮洗剂和彩色照片助剂(防污染及褪色)及棉布印花工业,市场需求量大,且价格不菲。目前,现有的羟甲基磺酸钠加工方法主要是利用甲醛与亚硫酸氢钠于60~65℃加成制得。此外,化工领域内多聚甲醛解聚产生甲醛气体参与反应,由于不能完全利用,出现一定的损耗,生产成本较高;同时,甲醛气体通过尾气排出,对环境造成污染,面临极大的环保隐患,用焚烧法则投资大,是小型企业难以承受。

[0003] 随着社会的发展,人们对环保要求越来越高,污水处理必须达标排放,但是,生产废水超标的硫酸或者硫酸钠,给污水处理带来巨大的压力,甚至影响公司的正常生产。社会上的硫酸钠的来源很多,成为处理的难题,甚至于部分不能正常处理的硫酸钠固体成为了新的废弃物,给环境造成严重污染。当前企业内产生的硫酸钠的主要去向有:1、脱水制成含水硫酸钠,交给硫化钠生产厂家制成硫化钠,但是硫化钠需求量有限且硫化钠价值不高。2、浓缩、结晶、重结晶、干燥脱水得到无水硫酸钠用作干燥试剂,需要大量热量、投入额外的人力、设备,无水硫酸钠价值低廉,市场推广难度大。3、交给环保企业作为危废处理,环保企业只能当做危废通过焚烧、掩埋,未能根治,仍然存在对环境二次污染。4、有少量企业将硫酸钠溶液制成亚硫酸氢钠,也能产生一定的效益,但是,生产设备和生产工艺不够成熟,未能规模化生产。

### 发明内容

[0004] 本发明意在提供一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,以实现副产甲醛、副产硫酸钠的回收利用。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,以副产硫酸钠溶液为原料与氢氧化钙反应制备亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钠与副产甲醛溶液反应得羟甲基磺酸钠。

[0006] 本技术方案中,针对现有技术中羟甲基磺酸钠制备过程中存在的问题,且为了实现副产甲醛及副产硫酸钠的回收再利用。本技术方案以副产甲醛及副产硫酸钠反应制备羟甲基磺酸钠,利用更简单、更成熟且全新的生产工艺将副产硫酸钠制成亚硫酸氢钠,再与副产甲醛反应,深加工制成价值不菲、应用性广、市场需求大的羟甲基磺酸钠。不仅实现了副产原料的再利用,而且工艺简单,适于推广。

[0007] 优选的,作为一种改进,一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,包括如下步骤:

[0008] 步骤一、向副产硫酸钠溶液中加入甲苯溶液萃取有机杂质;

[0009] 步骤二、向除杂后的硫酸钠溶液中加入过量的二氧化硫和氢氧化钙反应制得亚硫酸氢钙,确保硫酸钠浓度 $<0.2\%$ ,钙离子浓度 $<0.4\%$ ;

[0010] 步骤三、将步骤二的反应液过滤得到固相和滤液,固相干燥得石膏粉;

[0011] 步骤四、滤液浓缩得饱和亚硫酸氢钠溶液;

[0012] 步骤五、饱和亚硫酸氢钠溶液与副产甲醛溶液反应制得羟甲基磺酸钠。

[0013] 本技术方案中,在对羟甲基磺酸钠的加工工艺进行优化的过程中,关键点及难点在于确保原料反应完全,通过通入的过量的二氧化硫(目的在于保证氢氧化钙反应完全)和氢氧化钙,并实时监测硫酸根和钙离子的浓度,过量的亚硫酸氢钙,再用硫酸钠回调。当反应液中硫酸钠含量一有提高,则停止回调,保证亚硫酸氢钙反应完全,维持残留硫酸钠含量小于 $0.2\%$ ,钙离子浓度低于 $0.4\%$ 。确保硫酸钠含量低于 $0.2\%$ 、钙离子浓度低于 $0.4\%$ 的原因在于:硫酸钠存在于除去硫酸钙固体后的产品溶液中,当产品溶液浓缩、降温结晶后,硫酸钠也一并析出,由于产品极易溶于水,因此,纯化难度大,合格产品收率低下。研究表明只有当残留的硫酸钠含量 $<0.2\%$ 、残留亚硫酸氢钙含量 $<0.4\%$ 时,可以取得较好的粗品质量( $\geq 95\%$ )和收率( $\geq 98\%$ ),同时,更好的保证纯化收率( $\geq 95\%$ )。

[0014] 优选的,作为一种改进,步骤一中,副产硫酸钠溶液的浓度为 $20-30\%$ ,副产硫酸钠溶液与甲苯的质量比为 $40:5$ 。

[0015] 本技术方案中,副产硫酸钠溶液的浓度以及副产硫酸钠与甲苯的质量比在上述范围内,能够满足加工需求,同时保证羟甲基磺酸钠的得率和品质。

[0016] 优选的,作为一种改进,步骤二中,硫酸钠溶液与氢氧化钙的反应温度为 $50-55^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 $30\text{min}$ ,反应期间利用强制循环泵进行尾气吸收,反应结束后利用二氧化硫气体进行喷射吸收。

[0017] 本技术方案中,采用强制循环泵、喷射吸收泵进行气体吸收,强化了气液反应效果,缩短反应时间、大大减少溢出的二氧化硫气体。

[0018] 优选的,作为一种改进,步骤二中,通过在线硫酸根和钙离子检测系统实时检测硫酸根和钙离子的浓度,确保硫酸根浓度 $<0.2\%$ ,钙离子浓度 $<0.4\%$ 。

[0019] 本技术方案中,通过在线硫酸根检测系统能够对硫酸钠的浓度以及亚硫酸氢钙的浓度进行实时监测,自动化程度高,操作方便且监测及时。

[0020] 优选的,作为一种改进,步骤四中,滤液浓缩温度为 $80^{\circ}\text{C}$ ,浓缩结束后滤液密度为 $1.35-1.38$ 。

[0021] 本技术方案中,上述的浓缩温度能够保证浓缩效果以及浓缩的速率,以浓缩后滤液密度 $1.35-1.38$ 作为浓缩终点,便于后续操作。

[0022] 优选的,作为一种改进,步骤五中,饱和亚硫酸氢钠溶液与副产甲醛溶液反应前,先将饱和亚硫酸氢钠溶液降温至 $5^{\circ}\text{C}$ ,副产甲醛溶液的浓度为 $30-40\%$ ,滴加副产甲醛溶液时控制温度 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] 本技术方案中,滴加甲醛溶液过程中,反应会放热,温度升高,同时,此时反应物的浓度很大,当温度 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ ,由于浓度效应,产生杂质明显增加,导致含量和收率降低、产品颜色变深。因此,需要进行预降温处理,通过实验验证,在上述的条件下滴加甲醛溶液能够保证初始反应效果。

[0024] 优选的,作为一种改进,步骤五中,副产甲醛溶液滴加完毕后,升温至 $60-65^{\circ}\text{C}$ ,保

温反应1h。

[0025] 本技术方案中,在上述的反应温度以及反应时间的条件下,能够保证反应效果,进而保证羟甲基磺酸钠的得率和品质。

[0026] 优选的,作为一种改进,步骤五中,反应结束后降温至50℃,加入活性炭脱色并过滤,滤液浓缩得浓缩液;向浓缩液中加入乙醇并降温,使固体析出,而后离心过滤得羟甲基磺酸钠粗品和含杂质的乙醇溶液,含杂质的乙醇溶液经蒸馏除杂,得到浓度为95%以上的乙醇,用于纯化处理或初结晶。

[0027] 本技术方案中,反应结束后利用活性炭进行脱色,能够保证产品的感官品质,此外,本技术方案中的活性炭可重复套用,可降低生产成本,尽可能减少固废数量。此外,在离心后得到羟甲基磺酸钠粗品的同时,还会得到含少量杂质的乙醇溶液(滤液),乙醇也可以回收套用5次,且不影响产品质量。

[0028] 优选的,作为一种改进,将羟甲基磺酸钠粗品精制后得羟甲基磺酸钠产品,精制的方法为向羟甲基磺酸钠粗品中加入乙醇,乙醇的浓度为90-95%,并加热至40-45℃,而后搅洗、离心、干燥。

[0029] 本技术方案中,在对粗品进行纯化时,采取打浆(搅洗)替代传统重结晶的方式除去杂质,并通过对乙醇浓度的优化,能够减少产品损失,保证产品质量和收率,研究表明:当水与无水乙醇的质量比为1:9(即乙醇浓度90%)进行打浆,最终产品含量为98.31%,产品收率为95.8%。当水与无水乙醇的质量比为1:9.5(即乙醇浓度95%)进行打浆,最终产品含量为98.32%,产品收率为93.9%。

[0030] 综上,本技术方案的研究初衷及有益效果在于:将硫酸钠和甲醛副产品进行资源的整合利用,变废为宝;本工艺中将制取的亚硫酸氢钠与甲醛反应生产羟甲基磺酸钠,也可直接采取工业亚硫酸氢钠和工业甲醛反应制备羟甲基磺酸钠。在项目研发过程中,存在如下的技术难点:本技术方案中,反应温度、时间及浓缩终点的范围都直接影响工艺的成败,需通过对各项指标的整体优化(控制残留硫酸钠含量<0.2%,残留亚硫酸氢钙含量<0.4%),可以确保反应完全,进而保证产品的高质量和高收率。反应是否完全,是否达到要求的质量指标从某种程度上来说也决定了工艺的成败。本方案的另一个初衷就是降低生产成本,一方面从原料上,将硫酸钠和甲醛副产品进行资源的整合利用;另一方面本发明使用到大量乙醇,实现溶剂的回收套用,也在一定程度上降低了生产成本。此外,本方案通过对纯化方式(打浆)、纯化用乙醇/水溶液的最佳比例、活性炭的数量及套用次数的整体优化,使得在保证产品得率、纯度的同时,达到降本的目的。

## 附图说明

[0031] 图1为本发明利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺流程图。

[0032] 图2为实施例3中交替反应/吸收流程图。

## 具体实施方式

[0033] 下面通过具体实施方式进一步详细说明,但本发明的实施方式不限于此。若未特别指明,下述实施方式所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段;所用的实验方法均为常规方法;所用的材料、试剂等,均可从商业途径得到。

[0034] 实施例1

[0035] 如图1所示,一种利用副产甲醛和硫酸钠生产羟甲基磺酸钠的工艺,包括如下步骤:

[0036] 步骤一、将4000kg浓度为20%的副产硫酸钠溶液投加到反应釜内,而后加入甲苯萃取溶液中有有机物,甲苯的添加量为500L;甲苯添加的目的在于:除去副产硫酸钠溶液中有有机杂质,确保产品的颜色合格;

[0037] 步骤二、向反应釜中加入487kg工业级(90%)氢氧化钙(固体),开启强制循环泵并将反应釜加热到50-55℃,30min后通入二氧化硫气体进行喷射吸收;

[0038] 步骤三、通过在线硫酸根和钙离子检测,当硫酸根离子浓度低于0.2%,回调硫酸钠和(或)通入二氧化硫的方法,确保硫酸钠浓度 $<0.2\%$ ,钙离子浓度 $<0.4\%$ ,达到上述条件后则停止通入二氧化硫反应,然后将反应液转入板框压滤机中进行固液分离,滤液通过真空抽吸入浓缩釜中,固体干燥得到石膏粉;

[0039] 步骤四、步骤三所得滤液中浓缩水相,温度升到80℃后,检测溶液密度,当密度达到1.35-1.38时,停止浓缩,得到饱和亚硫酸氢钠溶液,约1580-1600kg;

[0040] 步骤五、将制得的饱和亚硫酸氢钠溶液用冰盐水降温到5℃(有固体析出),缓缓加入1440kg 30%浓度的副产甲醛溶液,维持温度 $\leq 15^\circ\text{C}$ ,甲醛溶液滴加完成后,待固体全部溶解(约1h)后,升温到60-65℃进行保温反应;

[0041] 步骤六、保温反应1h后,降温到50℃,加入75kg活性炭脱色2h。然后,真空抽滤,活性炭可循环使用5次;滤液在-0.09MPa真空条件下浓缩,当温度达到90℃后,基本浓缩干,停止浓缩;

[0042] 步骤七、浓缩液降温到50℃后,在85r/min的搅拌条件下加入95%乙醇1500kg,而后将搅拌速度降到20r/min,通入冰盐水降温至0-5℃,约2h后析出固体,4h后即可离心过滤得到固体产品(粗品);固体经过纯化后得到合格产品,滤液(A液)可返回反应釜中结晶套用5次,套用5次后过滤得到的滤液需要重新蒸馏除杂,蒸馏得到的含水乙醇(B液),调成95%的乙醇可用于粗品结晶、调成90%浓度的乙醇可用于产品的纯化;

[0043] 步骤八、将上步得到的粗品、3000kgB液(或95%乙醇、自来水150kg)加入反应釜中,在搅拌下加热到40-45℃,打浆2h后,离心分离,固体干燥得到产品(羟甲基磺酸钠),约1440-1470kg。经计算总收率 $\geq 90\%$ ,产品含量 $\geq 98\%$ ;滤液套用大于5次后蒸馏除杂,得到的乙醇调成90%浓度的乙醇用于产品的纯化、调成95%浓度的乙醇用于粗品结晶。

[0044] 实施例2溶剂、活性炭循环套用

[0045] 步骤一、将4000kg浓度为30%的副产硫酸钠溶液投加到反应釜内,而后加入500L甲苯萃取溶液中有有机物;

[0046] 步骤二、向反应釜中加入731kg工业级(90%)氢氧化钙(固体),开启强制循环泵并将反应釜加热到50-55℃,30min后通入二氧化硫气体进行喷射吸收;

[0047] 步骤三、通过在线检测系统实时检测硫酸钠浓度,通过回调硫酸钠和通入二氧化硫的方法,确保硫酸钠浓度 $<0.2\%$ ,钙离子浓度 $<0.4\%$ ,然后,将反应液转入板框压滤机中进行固液分离,滤液通过真空抽吸入浓缩釜中,固体干燥得到石膏粉;

[0048] 步骤四、步骤三所得滤液中加入500L甲苯萃取有机物后浓缩水相,水蒸馏2290-2320L,停止浓缩,得到饱和亚硫酸氢钠溶液2370-2400kg;

[0049] 步骤五、将制得的饱和亚硫酸氢钠溶液用冰盐水降温到5℃(有固体析出),缓缓加入1620kg 40%浓度的副产甲醛溶液,维持温度 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ ,甲醛溶液滴加完成后,待固体全部溶解(约1h)后,升温到60-65℃进行保温反应;

[0050] 步骤六、保温反应1h后,降温到50℃,加入套用的活性炭脱色2h。然后,真空抽滤,活性炭可循环使用5次后做固废处理;滤液在-0.09MPa真空条件下浓缩,当温度达到90℃后,基本浓缩干,停止浓缩;

[0051] 步骤七、浓缩液降温到50℃后,在搅拌下加入粗结晶滤液(A液)2250kg,而后将搅拌速度降到20r/min,通入冰盐水降温至0-5℃,约2h后析出固体,4h后即可离心过滤得到固体产品(粗品),固体经过纯化后得到合格产品;滤液(A液)返回反应釜中结晶套用5次后,蒸馏除杂后得到的含水乙醇(A液)调成95%浓度后可用于粗品结晶、调成90%浓度的乙醇也可以用于产品的纯化;

[0052] 步骤八、将上步得到的粗品、4500kg(套用次数低于5次的)B液加入反应釜中,在搅拌下加热到40-45℃,打浆(搅洗)2h后,离心分离,固体干燥得到产品(羟甲基磺酸钠),约2160-2200kg。经计算总收率 $\geq 90\%$ ,产品含量 $\geq 98\%$ ;滤液套用达到5次后蒸馏除杂,蒸馏得到的乙醇调成90%浓度后可直接用于产品的纯化、浓度调成95%乙醇也可以用于粗品的结晶。

[0053] 实施例3亚硫酸的套用

[0054] 结合图2所示,步骤一、将4000kg浓度为20%的副产硫酸钠溶液投加到反应釜内,而后加入甲苯萃取溶液中有有机物,甲苯的添加量为500L,而后通过泵转入(二级或三级)二氧化硫尾气吸收釜中;

[0055] 步骤二、向(二级或三级)二氧化硫尾气吸收釜中加入487kg工业级(90%)氢氧化钙(固体),开启强制循环泵并加热到50-55℃,喷射吸收上级溢出的二氧化硫气体;

[0056] 步骤三、当上级反应釜反应完全,处理完反应液并重新加料(硫酸钠溶液、固体氢氧化钙)后,作为三级吸收釜吸收尾气。向二级吸收釜中通入二氧化硫气体,通过强制循环喷射吸收二氧化硫气体作为反应釜,三级吸收釜作为二级吸收釜。通过在线检测系统实时检测硫酸钠浓度,通过回调硫酸钠和通入二氧化硫的方法,确保硫酸钠浓度 $< 0.2\%$ ,亚硫酸氢钙浓度 $< 0.4\%$ ,然后,将反应液转入板框压滤机中进行固液分离,滤液通过真空抽吸入浓缩釜中,固体干燥得到石膏粉;

[0057] 步骤四、步骤三所得滤液中浓缩水相,温度升到80℃后,检测溶液密度,当密度达到1.35-1.38时,停止浓缩,得到饱和亚硫酸氢钠溶液,约1580-1600kg;

[0058] 步骤五、将制得的饱和亚硫酸氢钠溶液用冰盐水降温到5℃(有固体析出),缓缓加入1440kg 30%浓度的副产甲醛溶液,维持温度 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ ,甲醛溶液滴加完成后,待固体全部溶解(约1h)后,升温到60-65℃进行保温反应;

[0059] 步骤六、保温反应1h后,降温到50℃,加入75kg活性炭脱色2h。然后,真空抽滤,活性炭可循环使用5次;滤液在-0.09MPa真空条件下浓缩,当温度达到90℃后,基本浓缩干,停止浓缩;

[0060] 步骤七、浓缩液降温到50℃后,在搅拌下加入95%乙醇1500kg,而后将搅拌速度降到20r/min,通入冰盐水降温至0-5℃,约2h后析出固体,4h后即可离心过滤得到固体产品(粗品);固体经过纯化后得到合格产品,滤液套用达到5次后蒸馏除杂,蒸馏得到的乙醇调

成90%浓度后可直接用于产品的纯化、浓度调成95%乙醇也可以用于粗品的结晶。

[0061] 步骤八、将上步得到的粗品、3000kg套用次数低于5次的B液(或90%浓度的乙醇)加入反应釜中,在搅拌下加热到40-45℃,搅洗2h后,离心分离,固体干燥得到产品(羟甲基磺酸钠),约1440-1470kg。经计算总收率 $\geq 90\%$ ,产品含量 $\geq 98\%$ ;滤液(A液)返回反应釜中结晶套用5次后,蒸馏除杂后得到的含水乙醇(B液)可用于重结晶。

[0062] 实验例一残留硫酸根、亚硫酸氢钠与纯化后的产品质量及收率的关系

[0063] 本技术方案应用硫酸根和钙离子实时在线检测系统和硫酸钠回调的方法,确保硫酸钠和亚硫酸氢钙反应完全;此反应最关键控制点在于保证原料反应完全,此步骤也是决定反应成败的关键点,具体采取以下方式:通入的过量的二氧化硫和氢氧化钙(过量5%),实时在线监测硫酸根和钙离子的浓度,过量的亚硫酸氢钙,再用硫酸钠回调及再通入二氧化硫的方法。确保残留的硫酸钠含量小于0.2%、亚硫酸氢钙小于0.4%。

[0064] 确保硫酸钠含量低于0.2%、亚硫酸氢钙小于0.4%的原因:硫酸钠存在于除去硫酸钙固体后的产品溶液中,当产品溶液浓缩、降温结晶后,硫酸钠也一并析出,由于产品极易溶于水,因此,纯化难度大,合格产品收率低。在实施例1的基础上,在不同反应液残留情况下,检测羟甲基磺酸钠的含量及收率,残留硫酸根、亚硫酸氢钠与纯化后的产品质量及收率的关系,结果如表1所示,其中在残留硫酸钠一列中,以批次1为例:0.08指反应液中硫酸钠的质量百分比; $<0.2$ 是残留硫酸钠百分含量。

[0065] 表1

批次	反应液残留情况				粗品含量 (%)	粗品收率 (%)	纯化收率 (%)	总收率 (%)
	残留硫酸钠 (%)	残留亚硫酸氢钙 (%)						
1	0.08	$<0.2$	0.27	$<0.4$	97.2	98.0	95.6	93.67
2	0.11		0.08		96.7	99.4	96.3	95.72
3	0.12		0.19		96.3	98.6	97.2	95.84
4	0.15		0.21		95.7	98.3	96.9	95.25
5	0.18		0.33		95.5	97.8	95.9	93.80
6	0.09	$<0.2$	0.42	0.4-0.8	97.0	97.0	97.4	94.48
7	0.12		0.46		96.1	96.7	96.3	93.12
8	0.13		0.67		95.7	95.2	96.1	91.48
9	0.14		0.88		95.6	93.7	95.8	89.76
10	0.17		0.79		95.0	94.4	93.1	87.89

[0066]



[0067]	11	0.23	0.2-0.4	0.09	<0.4	93.4	98.8	92.2	91.09		
	12	0.25		0.12		92.5	98.5	90.8	89.44		
	13	0.29		0.37		90.4	97.3	89.7	87.28		
	14	0.31		0.19		89.7	98.6	88.6	85.59		
	15	0.35		0.06		90.3	97.8	88.2	86.26		
	16	0.22	0.2-0.4	0.42	0.4-0.8	93.4	98.8	92.5	86.00		
	17	0.26		0.53		92.2	98.3	90.9	82.01		
	18	0.33		0.67		90.0	97.3	89.0	78.56		二次 纯化
	19	0.37		0.72		88.9	97.8	86.9	75.52		
	20	0.40		0.80		87.6	97.4	87.1	72.36		
	21	0.53	0.4-0.8	0.91	0.8—1.2	84.1	96.8	84.5	81.80		
	22	0.67		1.05		80.0	95.8	79.9	68.54		三次 纯化
	23	0.72		1.09		78.4	95.5	76.2	63.29		
	24	0.88		1.13		73.6	94.5	70.3	56.18		
	25	0.94		1.18		71.8	93.8	66.3	53.09		

[0068] 表1数据可知,残留的硫酸钠越多,粗品的含量和收率越低。当反应液中硫酸钠含量大于0.2%时,粗品含量低于95%。未反应的(残留的)亚硫酸氢钙的量对于粗品含量影响不大,因为亚硫酸氢钙为液体不易析出的原因;但是,残留的亚硫酸钙越多,产品的收率越低。只有当残留的硫酸钠含量<0.2%、残留亚硫酸氢钙含量<0.4%时,可以取得较好的粗品质量( $\geq 95\%$ )和收率( $\geq 98\%$ ),同时,可以更好的保证纯化收率( $\geq 95\%$ )。当残留的硫酸钠含量为0.2-0.4%、亚硫酸氢钙含量为0.4-0.8%时,平均只能得到88%的收率。当残留的硫酸钠含量为0.4—0.8%、亚硫酸氢钙含量0.8—1.2%时,需要经过三次纯化,才能得到合格产品,其平均只能得到60%的收率。当残留的硫酸钠和亚硫酸氢钙更多,则总收率将低于50%,甚至于很难纯化得到合格的产品。因此,反应的关键是严格控制反应物的含量,只有将硫酸钠含量控制低于0.2%,亚硫酸氢钠含量控制低于0.4%,反应物的含量控制到才能确保得到更好的质量和收率。

#### [0069] 实验例二重结晶及打浆对比实验

[0070] 反应粗品含量一般为95—97%,而产品质量指标要求含量达到98%以上,因此,需要纯化处理。为探究重结晶与打浆纯化的效果,做了同一批次不同结晶实验和打浆实验,实验以含量95.5%的羟甲基磺酸钠为原料,以不同纯化方式以及不同乙醇浓度为变量(其余步骤参数同实施例1),检测羟甲基磺酸钠的含量及收率,结果如表2-表4所示。其中,表2中以质量比计,结晶1为水:乙醇=3:8,结晶2为水:乙醇=3:8.5,结晶3为水:乙醇=3:9,结晶4为水:乙醇=3:10;重结晶及打浆对比实验具体结果如表2、表3所示。通过表2可知:重结晶最佳比例为水:乙醇(无水)=3:8.5;打浆处理最佳比例为水:乙醇(无水)=1:9,套用时代保证水:乙醇(无水)=1:8.5—1:9之间。当水与无水乙醇的质量比为1:9进行打浆,最终产品含量为98.31%,产品收率为95.8%。当水与无水乙醇的质量比为1:9.5(即乙醇浓度95%)进行打浆,最终产品含量为98.32%,产品收率为93.9%。最终选择以水:乙醇(无水)=1:9的溶剂打浆纯化。

#### [0071] 表2重结晶对比实验结果

批次	结晶 1 (3: 8)		结晶 2 (3: 8.5)		结晶 3 (3: 9)		结晶 4 (3: 10)	
	含量 (%)	收率 (%)	含量 (%)	收率 (%)	含量 (%)	收率 (%)	含量 (%)	收率 (%)
[0072] 1	99.08	83.6	99.13	84.9	99.16	84.3	99.16	84.2
2	99.06	83.9	99.15	84.6	99.18	84.2	99.17	84.0
3	98.99	83.7	99.10	85.1	99.13	84.1	99.13	83.6
4	99.01	83.5	99.09	84.9	99.16	83.9	99.16	83.7
平均	99.04	83.7	99.12	84.6	99.16	84.1	99.6	83.9

[0073] 表3打浆对比实验结果

批次	水: 乙醇 (无水)									
	1: 7		1: 8		1: 8.5		1: 9		1: 9.5	
	含量 (%)	收率 (%)	含量 (%)	收率 (%)	含量 (%)	收率 (%)	含量 (%)	收率 (%)	含量 (%)	收率 (%)
[0074] 1	98.58	91.5	98.53	92.7	98.42	95.6	98.40	95.9	98.32	93.8
2	98.55	90.9	98.50	92.2	98.39	95.4	98.25	96.2	98.28	93.6
3	98.61	91.1	98.56	92.3	98.45	95.2	98.31	95.5	98.36	94.2
4	98.59	91.1	98.54	92.1	98.43	95.3	98.29	95.6	98.33	93.9
平均	98.58	91.2	98.53	92.3	98.42	95.4	98.31	95.8	98.32	93.9

[0075] 表4不同原料纯化方式对比实验结果

批次	处理前含量 (%)	重结晶		打浆		工序时间 (h)	
		含量 (%)	收率 (%)	含量 (%)	收率 (%)	重结晶	打浆
[0076] 1.1	95.7	98.7	85.8	98.4	95.6	12	6
2.1	96.3	99.1	86.7	98.6	96.3		
3.1	97.2	99.5	84.3	99.1	97.2		
4.1	96.7	99.3	86.3	98.7	96.9		
5.1	95.5	98.9	84.9	98.3	95.9		
平均	96.3	99.1	85.6	98.6	96.4		

[0077] 注:表4中重结晶采取的水:乙醇(无水)比例为3:8.5;

[0078] 从表4可以看出,在保证质量(含量>98%)的前提下,采用打浆的方式进行纯化,得到产品的平均收率达到96.4%,而采用重结晶的方式,平均收率只能得到85.4%,打浆收率相较于传统重结晶提高10%以上;打浆简化了重结晶的升温、过滤、降温结晶操作,工序时间减少6小时以上。

[0079] 实验例三活性炭套用对比实验

[0080] 为探究活性炭及乙醇不同套用次数下获得的羟甲基磺酸钠的品质,设计了该试验,除活性炭套用次数及乙醇套用次数作为变量外,其余参数设置同实施例1。利用同一批反应液进行试验得到粗品,该步粗品质量指标要求含量高于95%,颜色黄色及以下色。本实验具体实验数据如表5所示,活性炭经过5次套用后产品颜色为黄色,脱色效果欠佳;含水乙醇套用5次后水含量增加到约12%(水:乙醇=1:8.5),粗品含量和收率降低。经过套用5次

后的乙醇溶液含量约88%，经过蒸馏后含量达到98%以上，用于初结晶时需要配成95%乙醇。表5中颜色情况一栏：“√”表示颜色符合要求，“×”表示颜色欠佳，不符合要求。

[0081] 表5

批次	活性炭套用次数 (第 n 次)	颜色情况	乙醇溶液套用次数 (次)	乙醇水含量 (%)	羟甲基磺酸钠含量 (%)	羟甲基磺酸钠收率 (%)
1	0	无色 (√)	0	10.00	96.8	98.0
2	1	微黄色 (√)	1	10.29	96.5	97.4
3	2	浅黄色 (√)	2	10.61	96.2	97
4	3	浅黄色 (√)	3	10.92	95.7	96.8
5	4	黄色 (√)	4	11.23	95.5	96.6
6	5	黄色 (√)	5	11.54	95.3	95.9
7	6	深黄色 (×)	6	11.75	95.1	95.3
8	7	深黄色 (×)	7	12.04	94.8	94.6
9	0	无色 (√)	0	10.00	97.2	97.8
10	1	微黄色 (√)	1	10.31	96.6	96.8
11	2	浅黄色 (√)	2	10.61	96.2	96.4
12	3	浅黄色 (√)	3	10.88	95.8	96.0
13	4	浅黄色 (√)	4	11.23	95.4	95.5
14	5	黄色 (√)	5	11.52	95.2	95.3
15	6	深黄色 (×)	6	11.74	95.1	95.1
16	7	褐色 (×)	7	11.98	94.7	94.3
17	0	无色 (√)	0	10.00	97.1	97.6
18	1	微黄色 (√)	1	10.30	96.6	97.4
19	2	浅黄色 (√)	2	10.61	96.3	97.1
20	3	浅黄色 (√)	3	10.91	95.6	96.7
21	4	浅黄色 (√)	4	11.22	95.4	95.9
22	5	黄色 (√)	5	11.5	95.1	95.6
23	6	深黄色 (√)	6	11.71	95.1	95.3
24	7	深黄色 (×)	7	12.01	94.5	94.2
25	0	微黄色 (√)	0	10.00	97.3	98.3
26	1	浅黄色 (√)	1	10.30	96.6	98.0
27	2	浅黄色 (√)	2	10.62	96.3	97.2
28	3	浅黄色 (√)	3	10.91	95.8	97
29	4	黄色 (√)	4	11.22	95.6	96.4
30	5	黄色 (√)	5	11.54	95.4	96.0
31	6	深黄色 (×)	6	11.73	95.1	95.3
32	7	深黄色 (×)	7	12.02	94.7	94.56
33	0	无色 (√)	0	10.00	97.1	97.9
34	1	微黄色 (√)	1	10.31	96.6	97.7
35	2	浅黄色 (√)	2	10.62	96.3	97.1
36	3	浅黄色 (√)	3	10.91	95.6	96.3
37	4	浅黄色 (√)	4	11.23	95.4	95.9
38	5	黄色 (√)	5	11.53	95.1	95.6
39	6	深黄色 (×)	6	11.72	95.1	95.3
40	7	深黄色 (×)	7	12.01	94.5	94.7

[0084] 实验例四乙醇含量对粗品质量及收率的影响

[0085] 为探究乙醇含量对羟甲基磺酸钠粗品质量及收率的影响,在控制其他因素如实施例1不变的情况下,仅调整乙醇含量,每组进行三次重复试验,结果如表6所示。结晶乙醇浓度(94-98%)越高,由于水溶性杂质未能在粗结晶过程中有效除去,结果粗品的重量收率高,但是产品质量越差;含有适量的水,更好的将产品中杂质溶解于母液中,结果质量更好,粗品收率略有下降,综合来看,配成95%的乙醇溶液更好的达到高收率和较好质量的目的。

[0086] 表6

批次	乙醇含量 (%)	羟甲基磺酸钠含量 (%)	羟甲基磺酸钠粗品收率 (%)
[0087]	98	93.8	98.2
		93.6	97.6
		94.2	97.9
[0087]	97	94.5	97.8
		94.3	96.9
		94.9	96.4
[0087]	96	95.2	96.8
		95.4	96.3
[0088]		94.8	96.1
	95	95.7	96.4
		95.2	96.5
		95.5	95.8
	94	95.6	94.2
		95.4	94.8
		95.7	94.7

[0089] 以上所述的仅是本发明的实施例,方案中公知的具体技术方案和/或特性等常识在此未作过多描述。应当指出,对于本领域的技术人员来说,在不脱离本发明技术方案的前提下,还可以作出若干变形和改进,这些也应该视为本发明的保护范围,这些都不会影响本发明实施的效果和专利的实用性。本申请要求的保护范围应当以其权利要求的内容为准,说明书中的具体实施方式等记载可以用于解释权利要求的内容。

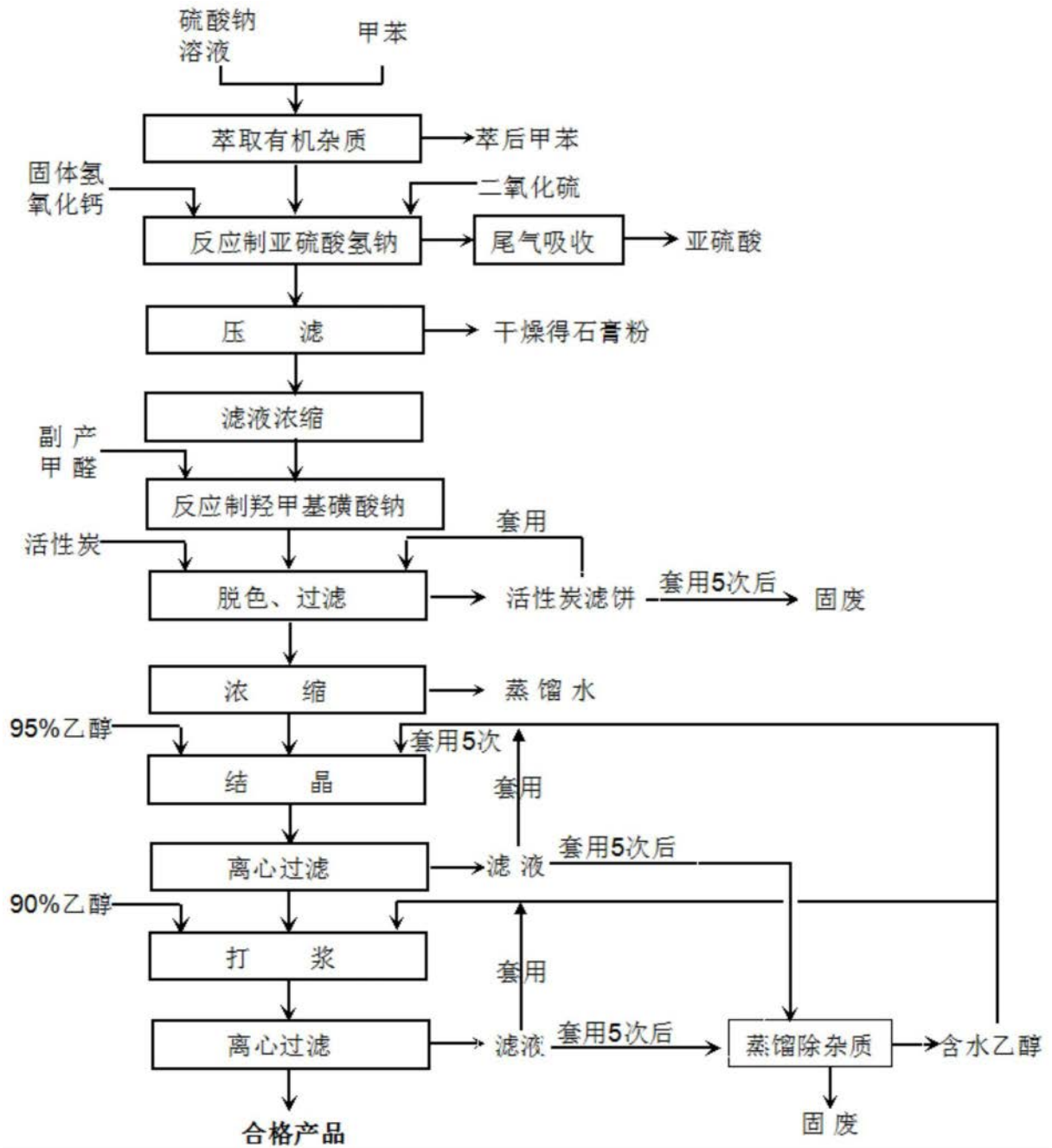


图1

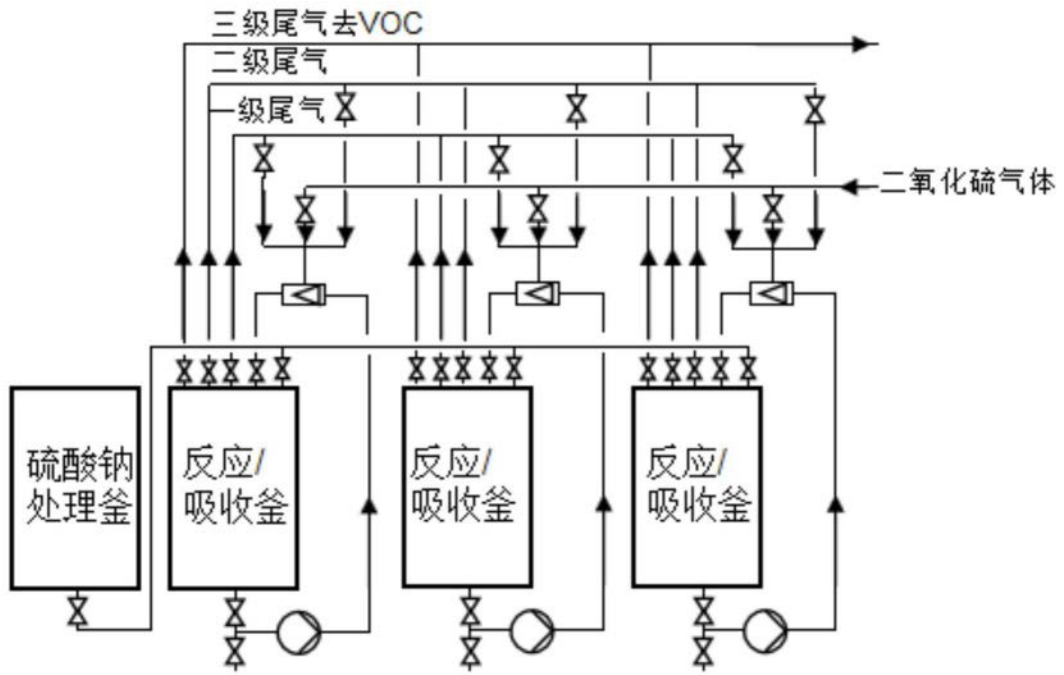


图2