



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98123185.3

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1119280C

[22] 申请日 1998.12.9 [21] 申请号 98123185.3

[30] 优先权

[32] 1997.12.9 [33] DE [31] 19754562.9

[71] 专利权人 德古萨股份公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 汉斯·阿尔布雷希特·哈塞尔贝格

汉斯·约阿希姆·哈塞尔巴赫

克劳斯·胡特马赫尔

福尔克尔·黑夫纳

哈拉尔德·海因策尔

[56] 参考文献

DE4036899A1 1992.05.21 B01D53/34

US4912257A 1990.03.27 C07C147/02

US5595713A 1997.01.21 B01D50/00

审查员 王 静

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

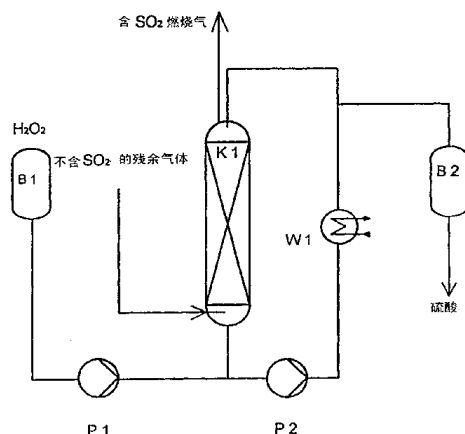
代理人 于 辉

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称 从制备 2-羟基-4-甲硫基丁酸
(MHA) 工艺的含硫副产物中回收
硫酸的方法

[57] 摘要

本发明涉及从制备 2-羟基-4-甲硫基丁酸 (MHA) 的工艺中产生的含硫副产物中回收硫酸的方法, 其中回收的硫酸的等级达到能直接在该工艺中再利用的水平。为达到此目的, 使含 SO₂ 的燃烧气通过硫酸 H₂O₂ 溶液, 在其中 SO₂ 被氧化生成硫酸。



1、从甲硫基丙醛氰醇的硫酸水解过程中累积的溶液或固体形式的硫酸盐中回收硫酸的方法，包括下述步骤：

- a) 将由甲硫基丙醛氰醇水解得到的硫酸盐在一个燃烧炉内燃烧转化成 SO_2 ，
- b) 由所述的燃烧获得含 SO_2 的混合气体，
- c) 将所述的含 SO_2 的混合气体通入 H_2O_2 的硫酸水溶液中，其中过氧化氢的浓度为 10~90 重量%，选择 SO_2 的浓度以使得到的硫酸溶液的浓度为 50~78 重量%，
- d) 于 0~100℃ 将所述混和气体中的 SO_2 氧化成硫酸，并回收硫酸。

2、如权利要求 1 的方法，其特征在于，所使用的过氧化氢的浓度为 20~80 重量%。

3、如权利要求 2 的方法，其特征在于，所使用的过氧化氢的浓度为 30~60 重量%。

4、如权利要求 1 的方法，其特征在于，在步骤 c) 中选择过氧化氢的浓度和 SO_2 的浓度以使得到的硫酸溶液的浓度为 60~75 重量%。

5、如权利要求 1 的方法，其特征在于， SO_2 氧化反应过程中的温度为 10~80℃。

6、如权利要求 5 的方法，其特征在于， SO_2 氧化反应过程中的温度为 20~60℃。

7、如权利要求 1 的方法，其特征在于，用 H_2O_2 对 SO_2 进行氧化可以选择在单级、两级或多级反应装置内完成。

8、如权利要求 1 的方法，其特征在于，由甲硫基丙醛氰醇的硫酸水解工艺产生的除硫酸盐以外的其它具有强烈气味的含硫废水或废气都可以加入到燃烧炉内。

从制备 2-羟基-4-甲硫基丁酸 (MHA) 工艺的 含硫副产物中回收硫酸的方法

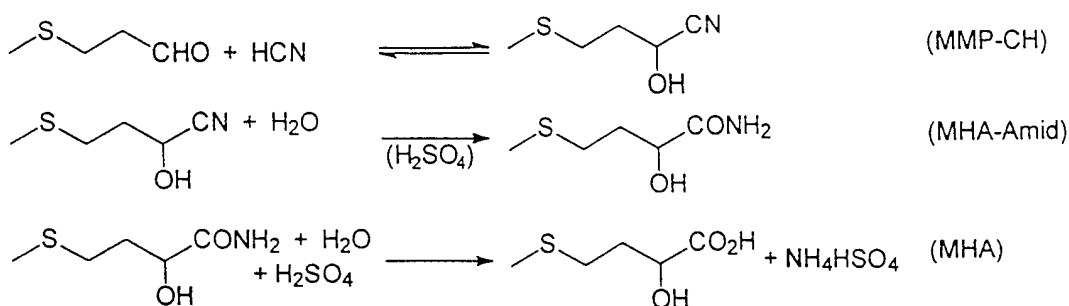
技术领域

本发明涉及从含硫酸盐的副产物中回收硫酸的方法，该副产物是在制备 2-羟基-4-甲硫基丁酸 (MHA) 的工艺中产生的，其中回收硫酸的等级达到能直接再次在该工艺中使用的标准。

背景技术

MHA 是基本氨基酸甲硫氨酸的外消旋羟基类似物，可用作食品添加剂，特别是用在家禽饲养中，还可用在其它许多领域，尤其是以其含水提浓物来使用。

在技术应用中唯一使用的合成路线是从甲硫基丙醛 (MMP) 出发，它与 HCN 发生加成反应生成相应的氰醇 (MMP-CH)，然后先用硫酸溶液催化生成 MHA 酰胺，再水解生成羟基酸 MHA，硫酸则转化成硫酸氢铵和非必要的硫酸铵。



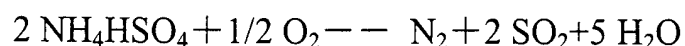
因此 MHA 水解产物中除含有相应量的水外，还含有硫酸氢铵/硫酸铵。有各种方法从 MHA 水解产物中分离 MHA，这些以概述形

式公开于德国公开申请 DE-OS 19524054 和 DE-PS 4428608 中。

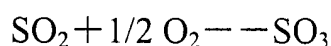
这些方法包括了溶剂提取或沉淀步骤，或者二者的结合，目的是将 MHA 从同时生成的盐中分离出来。

在这些工艺中，除 MHA 产品外，还产生相应于事先加入的硫酸量的硫酸氢铵/硫酸铵，其形式为溶液或或多或少的纯净固体产品。因为 MHA 的生产量大约为每套装置 20,000~300,000 吨/年，产生的硫酸盐的量也大约在同样的数量级，迄今为止这些硫酸盐不得不用昂贵的方式处理掉或倒在垃圾场。然而，特别是倾倒这样大量的盐类，从生态学的观点看是不正确的，而且增加额外的费用，在经济方面也是不明智的。因此从利用废盐类的观点出发，非常需要从硫酸盐中回收硫酸，并将回收的硫酸返回到 MHA 生产工艺中。

从制备甲基丙烯酸甲酯（MMA）的技术工艺中已经知道一种十分类似的组合方法，例如在 US 3,549,320 中公开的方法。在该例中，首先用硫酸将丙酮氰醇转化成甲基丙烯酰胺硫酸盐，随后与甲醇反应生成甲基丙烯酸甲酯和硫酸氢铵。分离出 MMA 后，含硫酸和硫酸氢铵的残余物在一个接触分解装置内转化成硫酸。该方法是现有技术，在 US 5,498,790 中建议在 MHA 工艺中采用该方法利用废盐。在该专利中，提取 MHA 后产生的主要含有硫酸氢铵或硫酸铵、水和少量有机副产物的提余液，首先在一个裂化炉内与燃料一起在约 900~1200℃ 进行燃烧生成 SO₂、N₂、O₂、CO₂ 和 H₂O：



燃烧气冷却到 35~45℃，使部分水冷凝，随后再次与氧气一起加热，之后将该含有 SO₂ 的热燃烧气导入一个接触炉内，在此，在至少 420℃ 的温度下在 V₂O₅ 接触物质上，将 SO₂ 氧化生成 SO₃：



然而，该方法在经济上的实现对 SO_2 的最低浓度有要求。

按照一种很古老的工艺，用发烟硫酸吸收含三氧化硫的接触气，然后用水稀释，制备出 MHA 工艺所需要的约 65%(重量)浓度的硫酸。

US-PS 5, 498, 790 公开的这种方法的不利之处在于接触炉的精密和复杂的工艺技术，其中含 SO_2 的裂解气流需要与氧气一起通过数个接触盘，并且在中间吸收已经生成的 SO_3 后，通过中间冷却和再加热至反应温度，在最后一个接触盘上完成剩余二氧化硫的转化。

另外的不利之处是其超过 420°C 的高反应温度，而且要通过再次加热已冷却到 $35\sim 45^\circ\text{C}$ 的 SO_2 燃烧气达到该温度，还有在接触炉内催化氧化过程中 SO_2 组分是非定量转化的，这造成在离开接触炉的废气中含有残余的 SO_2 。该 SO_2 含量必须采用适当的后处理方法来降低到法律允许的范围内。在 US-PS 5, 498, 790 公开的方法中，燃炉炉进口物料流中硫酸盐的最低操作浓度优选为 70%(重量)，因为更低的浓度会需要更多的燃料以蒸发掉高比例的水，并产生更高比例的 CO_2 、 N_2 等惰性气体。在这种情况下， SO_2 的浓度显著降低，以至于接触炉无法再有效运转。特别地，如 US-PS 4, 912, 257 中描述的含铵盐溶液，其硫酸盐的最大浓度显著低于 70%(重量)，只有经过进一步的浓缩后才能以悬浮液形式引入燃烧炉。这种操作会带来更大的困难，例如堵塞，因此不是很实用。(参考 US 5, 498, 790，第 14 栏下部和 15 栏上部)。

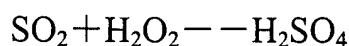
另外的不利之处在于使用重金属催化剂，这要求足够高浓度的 SO_2 ，而且有催化剂残留物和在上述反应温度下催化氧化产生的 NO_x 污染产品的危险。将硫酸返回到 MHA 工艺的过程中，这些污染物可能会进入到用作食品添加剂的 MHA 最终产品中。由于它们的本质特征，人们并不希望它们出现在 MHA 产品中。

发明内容

本发明的目的是找到一种从 MHA 生产中产生的含硫酸盐副产物中回收硫酸的更简单的方法，该方法的目标是，在尽可能温和并且没

有重金属和 NO_x 污染的情况下,得到能够直接再使用于 MHA 制备的水解工艺的硫酸。另外,无论燃烧气中 SO_2 的浓度如何都可使用本方法,而且在制备出硫酸后产生的废气可直接排放到大气中,而不需要进一步的后处理。

本发明提供一种从 MMP 氰醇的硫酸水解过程中积累的含硫酸盐的溶液或固体中回收硫酸的方法,其中硫酸盐在一个燃烧炉内转化成 SO_2 ,所述方法的特征在于含 SO_2 的混合气通过含有 H_2O_2 的硫酸水溶液,并且按照如下总方程式转化成硫酸:



此方法可以生产出浓度和等级合适的硫酸,可直接用于由 MMP 氰醇水解制备 MHA。

按照本发明制备的硫酸中没有检测到 NO_x 污染物,所以该硫酸可用于水解步骤,而不必有任何担心。

具体实施方式

按照本发明的程序优选是这样的:在 $0\sim 100^\circ\text{C}$,优选在 $10\sim 80^\circ\text{C}$,更优选在 $20\sim 60^\circ\text{C}$,使含 SO_2 的燃烧气通过一个填料塔,在塔中循环加入过氧化氢酸性水溶液。过氧化氢的使用浓度优选为 $10\sim 90\%$ (重量),更优选 $20\sim 80\%$ (重量),最优选 $30\sim 60\%$ (重量),前提条件是通过进一步的计量以需要的或必要的浓度不断补充相应于 SO_2 量的消耗掉的过氧化氢。

含 SO_2 的气体可以在该装置内同时被冷却,和/或在进入该装置前被冷却,这一点对本领域技术人员来说是常识。

在一个传统方式中,使用一个简单的填料塔来吸收二氧化硫。

所述的填料塔通常以冷却吸收循环的形式来操作。然而,在已知的为完成此目的的一个吸收塔内,工作形式优选为至少两级吸收。

所述程序中, 优选在接近塔槽的地方将 SO_2 的燃烧气引入塔内。
可选择地, 塔填料可反复循环。

在一个优选的实施方案中, 使循环液体与含 SO_2 的气体接触直到循环溶液中几乎不再有 H_2O_2 存在为止。

所需要的 H_2SO_4 浓度可以通过所使用的过氧化氢溶液中 H_2O_2 的浓度来调节。该浓度为 10~90%(重量), 优选为 20~80%(重量), 最优选为 30~60%(重量)。

按照本发明, 优选的操作过程是使得到的硫酸的最大浓度为 50~78%(重量)。

在一个优选的实施方案中, 以这种方式生产的硫酸从可选择的多级吸收器中连续出料。

依赖于燃烧气中 SO_2 的浓度, 在给定的燃烧气体积流量下, 每单位时间内产生不同量的 H_2SO_4 。

在一个技术方案中, 推荐采用一种由两个吸收循环组成的两级吸收器(参考图 2), 第一吸收循环中 H_2O_2 与引入其中的燃烧气内含有的 SO_2 组分之摩尔比不足, 而在第二吸收循环中 H_2O_2 过量。从第一循环排出的部分氧化的气体流进入第二循环, 残余的 SO_2 在这里被转化。为达到此目的, 在第二循环中加入相对于进入其中的 SO_2 组分的摩尔数过量的新鲜 H_2O_2 。在第二循环中的硫酸及剩余的 H_2O_2 连续出料以补充第一循环, 并且在第一循环中从第二循环来的剩余 H_2O_2 与原料气完全反应。具有适当调节浓度的不含 H_2O_2 的硫酸作为回收产品, 从第一循环连续得到。

这样生产的硫酸中可能含有少量 H_2SO_3 , 是由未反应的 SO_2 产生的, 对于预期的水解 MMP 氰醇以制备 MHA 的目的影响不大, 因为它不会引起任何副反应。

在特别好的方式中, H_2SO_4 的再生和再利用可以在同一个适当的循环过程中实现, 其中硫酸可以返回到 MMP-CH 硫酸水解生成

MHA 酰胺的步骤中（参考图 3）。

另外，为在燃烧炉内产生 SO_2 ，也可以利用除 MHA 工艺中产生的硫酸盐以外的其它硫源。一方面，元素硫可直接进行燃烧，特别是在对硫酸的需求增加时，这是可行的。另一方面，从其它工艺而来的硫酸盐也可以一起使用。在这一点上需要考虑的特别是在例如氰氢酸工艺中产生的含有 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的洗涤溶液。在该工艺中，由 CH_4 和 NH_3 生产 HCN 过程中剩余的 NH_3 在洗涤器内用硫酸溶液洗掉。无论浓度如何，这样产生的含硫酸盐的溶液可直接一起用在燃烧炉内，在随后的 H_2O_2 氧化阶段，由其又生成硫酸，该硫酸可返回到 HCN 工艺中。

由于在生产 MMP 氰醇中消耗 HCN，并且由于安全的原因氰氢酸的运输只可能在一个有限的范围内，作为一个通常的原则，在 MHA 装置附近必须有一个合适的 HCN 装置，或者也可以是一套直接复合工艺。从经济和生态的观点看，而且从现代安全工程的观点看，后者是非常有利的。

在 MHA 工艺中产生的除硫酸盐以外的其它具有强烈气味的含硫废水或废气，以及优选来自位于本地区的其它装置的含硫废水或废气，也可以一起用在燃烧炉内。

在此，与 US-PS 5, 498, 790 中公开的含 SO_2 燃烧气在 $>420^\circ\text{C}$ 进行催化空气氧化相反，由于惰性组分增加的同时导致的残气量的增加或在使稀溶液燃料过程中燃料的过度消耗，对本发明氧化反应完全无影响。在按照本发明使用 H_2O_2 氧化这样的燃烧气时，任意低浓度的 SO_2 都可以被过氧化氢完全定量地转化成硫酸，如相应的废气脱硫方法中已知的那样。与 US-PS 5, 498, 790 的方法相反，对燃烧炉进口物料流中硫酸盐或硫的浓度没有最低要求。

另外，冷却到 $<50^\circ\text{C}$ 的含 SO_2 燃烧气可不经再加热直接加入到 H_2O_2 氧化阶段。相应存在的 SO_3 分离步骤，如在催化工艺中所必须

的那样，在此也同样是不需要的。

本发明要求保护的方法的特点特别在于，它避免了废物的产生，并且用于水解反应的硫酸可以完全回收。甚至含 MHA 的不合格物料都可以作为燃料加到燃烧炉内。包含在其中的硫转化成二氧化硫，按照本发明，该 SO_2 又用 H_2O_2 转化成硫酸。

下面的制备实施例进一步阐明本发明主题。

测定和定义的分析方法

MHA 单体和 MHA 酰胺的含量是在溶液中用 HPLC 定量测定，用外标（纯物质）作对照。

总 MHA 含量 (MHA_{tot}) = MHA 单体 + MHA（二聚体 + 低聚体） + MHA 酰胺（非必要地），通过用 KBr/KBrO_3 标准溶液滴定硫醚官能团来测定，并以 [% (重量)]，或 [g] 或 [摩尔] 或 [% (摩尔)] 表示作相当于 MHA 单体的量。

MHA 二聚体 + MHA 低聚体的含量 ($\text{DIM} + \text{OLI}$) 是通过计算总 MHA 与 MHA 单体 + MHA 酰胺（非必要地）的差别来确定的，并以 [% (重量)]，或 [g]，或 [摩尔]，或 [% (摩尔)] 表示作相当于 MHA 单体的量。

硫酸的含量通过碱量滴定法测定， H_2O_2 含量通过 Merck 快速分析法测定。

水含量通过卡尔-费休 (Karl-Fischer) 滴定法测定，硝酸盐、亚硫酸盐、硫酸盐和铵盐含量通过标准离子色谱方法测定。

参考图 1 的方法的描述

用于实施例 1 的装置的概要结构示于图 1。该装置基本上由下列设备组成：

过氧化氢贮罐

B1

生成的硫酸接受罐	B2
过氧化氢计量泵	P1
循环泵	P2
装有填料的玻璃吸收塔	K1
用于冷却的热交换器	W1

相当于由燃烧得到的典型的原料气组成的气体混合物在 20~25 °C 通入装有填料的吸收塔 K1 的较低部分。生成的硫酸溶液在循环泵 P2 的作用下从塔顶部加入循环，作为吸收溶液。反应过程中产生的热量通过热交换器 W1 捕集，这样将循环液流的温度限制在高于气体进口温度最多 3 °C 的范围内。反应所需要的过氧化氢（50%(重量) H_2O_2 ）用计量泵 P1 从贮罐 B1 中泵入循环液流中。在吸收液体中 H_2O_2 的量相对于引入的 SO_2 气流量最大过量 10%(摩尔)。生成的硫酸在侧流中排入到接受罐 B2 中。

实施例 1

在吸收塔中装填用量刚好的水，使冷却和循环吸收液流能够安全运转。将具有如下所示组成的混合气体以 100 l/h 的速度通入到吸收塔中。该组成相当于由 MHA 工艺产生的含硫酸盐提余液生产 SO_2 时燃烧炉中的典型燃烧气的组成：

- 82 体积% (3.33 摩尔/h) N_2
- 7 体积% (0.28 摩尔/h) CO_2
- 5 体积% (0.20 摩尔/h) SO_2
- 6 体积% (0.24 摩尔/h) O_2

50%(重量) H_2O_2 (13.6 g/h, 0.2 摩尔/h) 的初期加料量比化学计算的加料量低。气流进口温度为 20 °C。冷却循环液流的温度不高于 23 °C。经过数个小时后测量硫酸流中 H_2SO_4 的含量。硫酸浓度已经

升高至 74.7%(重量)。没有检测到过氧化氢的损失。接受罐 B2 中接收到平均 26 g/h (0.2 摩尔/h) 最大浓度 75%(重量)的硫酸。产生的硫酸具有如下组成:

H ₂ SO ₄ 含量	74.7%(重量)
H ₂ O 含量	24.85%(重量)
SO ₃ ²⁻ 含量	1,570 mg/kg
H ₂ O ₂ 含量	<0.5 mg/l
NO ₃ ⁻ 含量	<10 mg/kg

实施例 2

将 306g 50%过氧化氢 (4.5 摩尔) 送进吸收装置并泵进循环液流中。在最高 23℃温度下, 以类似实施例 1 的方式通入气体混合物数个小时。得到 596g 硫酸, 浓度为 74.0%(重量) (4.5 摩尔)。没有检测到过氧化氢的损失。

实施例 3

将由实施例 1 得到的 236g 74.7%(重量) (1.8 摩尔) 的 H₂SO₄ 加入到装有搅拌器、内置温度计和回流冷凝器的反应釜内。在 30 分钟内, 搅拌下将 403g (3.0 摩尔) 97.7%(重量) 的 MMP 氰醇计量加入到反应器内。在加料及随后的 30 分钟二次反应时间内, 反应温度保持在 50℃。二次反应结束后, 用 540g 水稀释反应混合物, 并立即转移到一个装配有搅拌器和内置温度测量装置的 2 升 Buchi 压力反应器中。该反应溶液含有 22.8%(重量)MHA 酰胺和 15.3%(重量)MHA, 搅拌下加热到 120℃, 并在该温度下继续搅拌反应 3 小时。冷却到室温后, 分离出 1176g MHA 水解产物, 其组成如下:

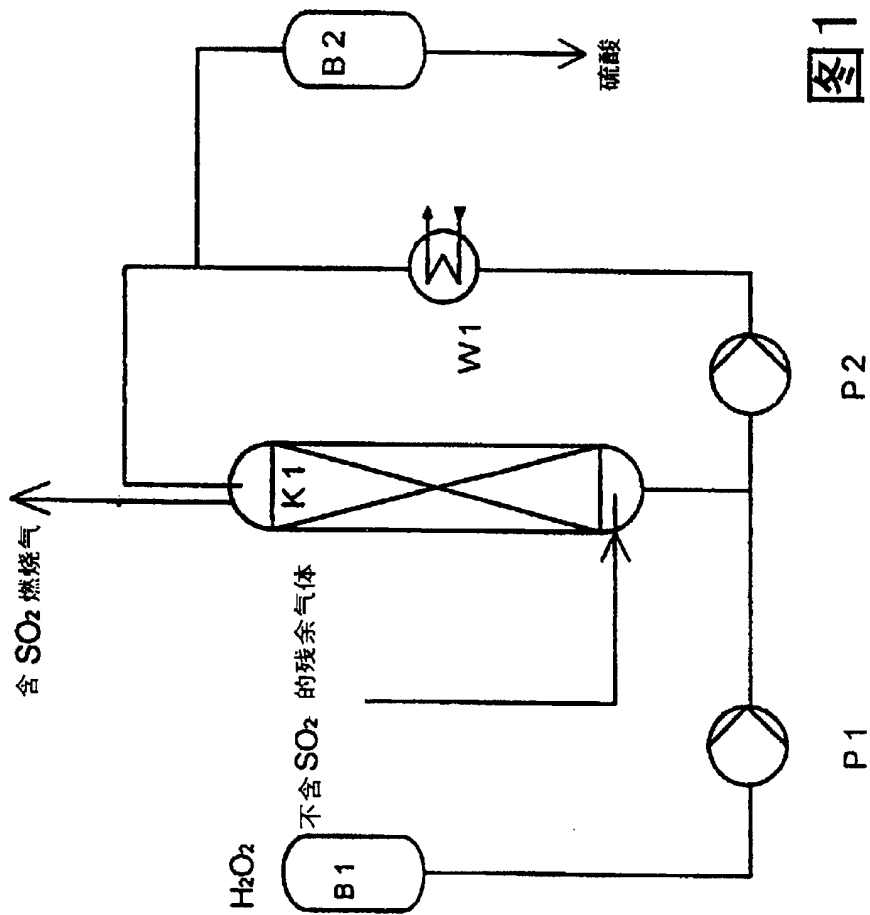
0.33%(重量) (理论收率的 0.9%)	MHA 酰胺
36.26%(重量) (理论收率的 94.6%)	MHA

1.71%(重量) (约理论收率的 4.5%)	MHA 二聚体+低聚体
38.30%(重量) (理论收率的 100%)	MHA 总量

取 256g (0.663 摩尔 MHA) MHA 水解产物, 用 100ml 甲基叔丁基醚提取两次, 合并有机相, 并用水喷射真空泵减压蒸发浓缩。

用 12g 水稀释得到的 MHA 高浓缩物 100g, 进行分析:

MHA 总量	87.7%(重量)	100%(摩尔)
MHA 单体	77.2%(重量)	88.0%(摩尔)
MHA 二聚体+低聚体	10.5%(重量)	12.0%(摩尔)
H ₂ O	12.0 %(重量)	
SO ₄ ²⁻	0.2 %(重量)	
SO ₃ ²⁻	<0.1 %(重量)	
NO ₃ ⁻	<10ppm	



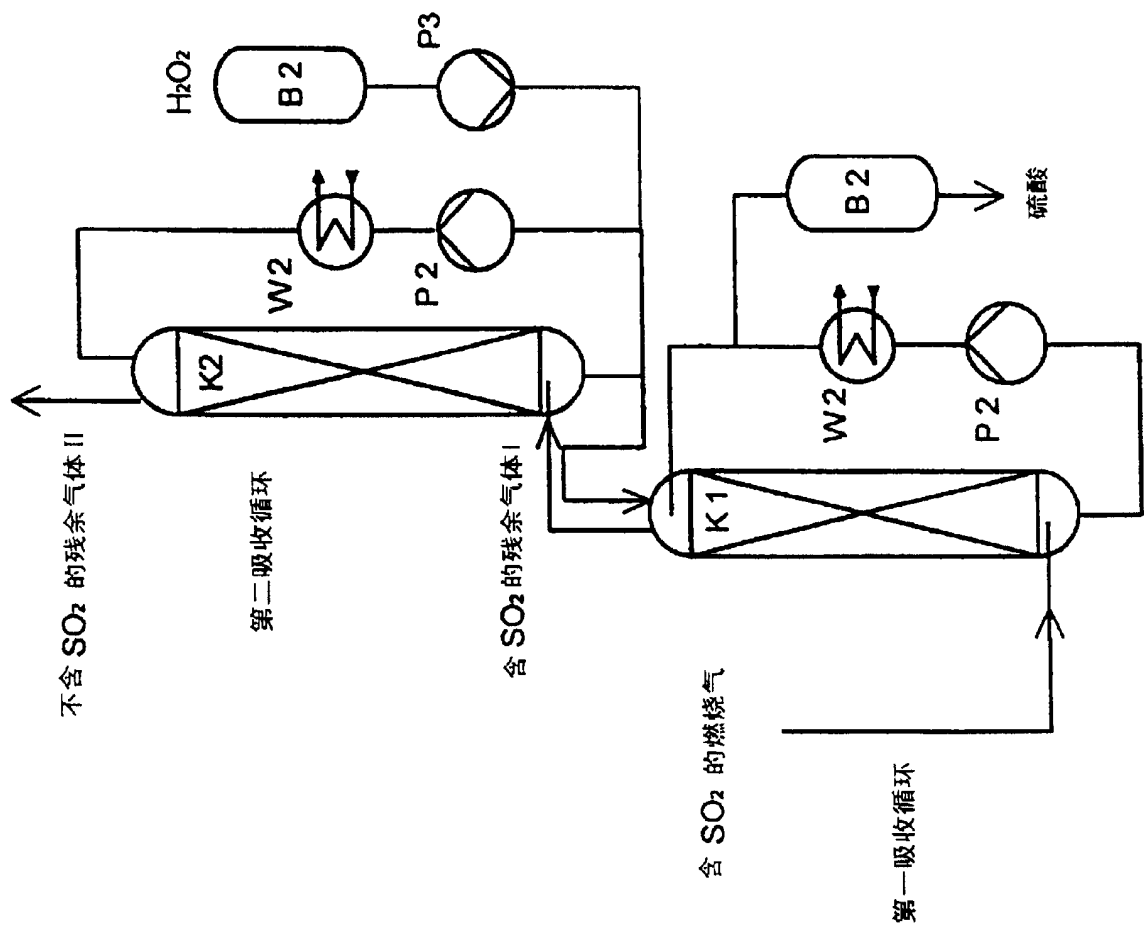


图2

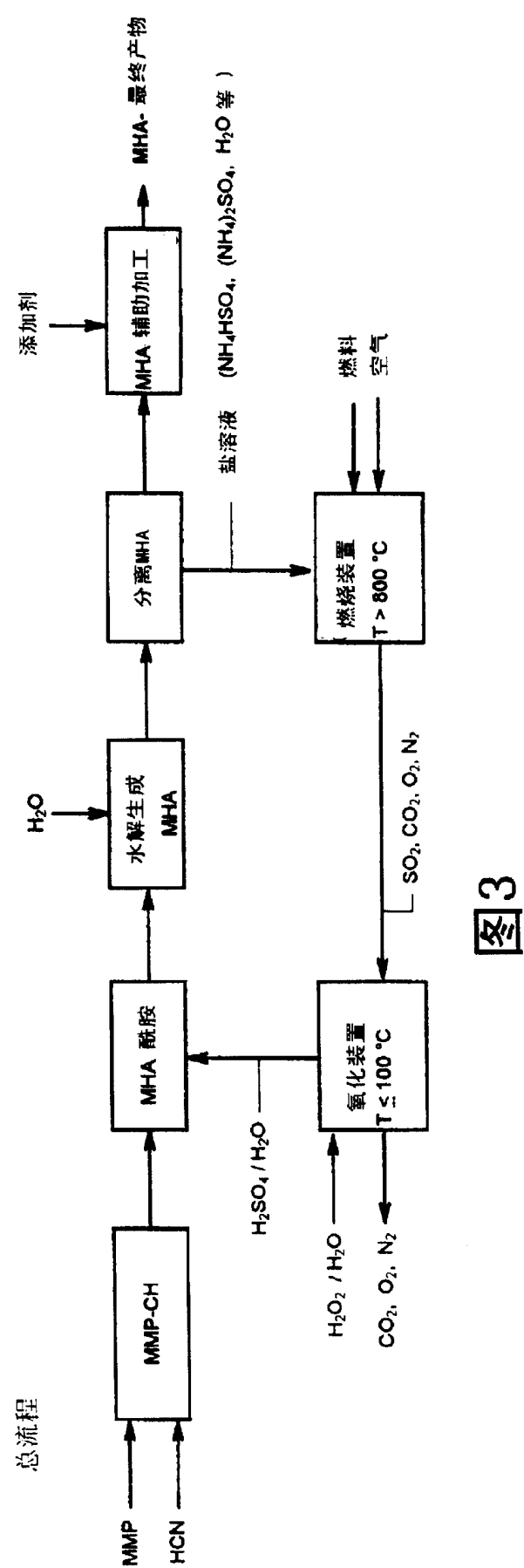


图3