

甲基磺酸钠酰氯化生产甲基磺酰氯的中控分析方法

刘国清, 王玉萍, 彭盘英

(南京师范大学 化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 采用气相色谱法测定甲基磺酸钠酰氯化反应产物中甲基磺酰氯的含量, 计算甲基磺酰氯的收率, 从而选择和控制在酰氯化过程的工艺条件。该法具有分析速度快、操作简便、重现性好、准确度高等特点, 可应用于对甲基磺酸钠酰氯化生产甲基磺酰氯的中控分析。

[关键词] 甲基磺酰氯, 气相色谱法, 中控分析

[中图分类号] TQ014 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2011) 03-0055-04

A Method for Middle-controlled Analysis of Methanesulfonyl Chloride From Acid Chloride Reaction of Sodium Methanesulfonic Acid

Liu Guoqing, Wang Yuping, Peng Panying

(School of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: In the production of methanesulfonyl chloride from sodium methanesulfonic acid, the yield of methanesulfonyl chloride is determined through gas chromatography and calculated to help select and control the reaction conditions. This method is characterized by high speed analysis, simple operation, great reproducibility and high accuracy, and can be applied for the middle-controlled analysis of methanesulfonyl chloride in the acid chloride reaction.

Key words: methanesulfonyl chloride, gas chromatography, middle-controlled analysis

在除草剂生产过程中产生大量的固体废弃物甲基磺酸钠(SMSA), 这不仅给企业带来了严重的负担, 还对环境造成了严重的危害。而作为一种重要的有机合成中间体, 甲基磺酰氯(MSC)在医药、农药等化工行业具有非常广泛的应用, 其需求量日益增加^[1-7]。因此, 以除草剂生产过程中的固体废弃物甲基磺酸钠为原料, 酰氯化生产甲基磺酰氯, 不仅解决了环境问题, 还实现了资源的再利用。

目前, 有关甲基磺酰氯合成方法的报道很多^[8-16], 有关甲基磺酰氯的具体分析方法的报道却很少^[17], 特别是关于甲基磺酸钠酰氯化生产甲基磺酰氯产物的分析方法, 在国内外均未见具体报道。而在甲基磺酸钠酰氯化生产过程中, 反应温度、反应时间等因素对甲基磺酰氯的收率有很大的影响。为此, 本文根据反应产物的特点, 采用气相色谱法选择和确定工艺条件, 从而建立了甲基磺酸钠酰氯化生产甲基磺酰氯的中控分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: GC-920 型气相色谱仪, 上海计算技术研究所; KEMS-DSS 磁力加热搅拌器, 南京科尔仪器设备有限公司。

试剂: 甲基磺酰氯标准品 99.5%, ACROS ORGANICS; 氯仿, 分析纯, 上海申博化工有限公司。

1.2 色谱条件

2 m × 4 mm 不锈钢填充柱, 固定液为 5% SE-30 涂于 60-80 目 Chromosorb WAW DMCS, 热导检测器; 载

收稿日期: 2011-04-18。

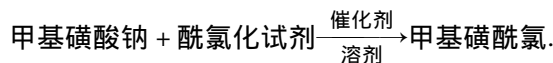
基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2009409)、南京师范大学“211 工程”三期重点学科建设项目(1843203623)和江苏高校优势学科建设工程项目。

通讯联系人: 彭盘英, 教授, 研究方向: 工业三废的治理与资源化。E-mail: pengpanying@njnu.edu.cn

气: 氢气 40 mL/min; 汽化室温度为 185℃ 检测器温度为 90℃ 柱温 55℃ 进样量 0.4 μL.

1.3 实验方法

甲基磺酸钠生产甲基磺酰氯的反应为:



在合适的条件下, 甲基磺酸钠转化为甲基磺酰氯. 采用气相色谱法测定反应液中的甲基磺酰氯, 用外标法定量分析测得甲基磺酰氯的实际浓度为 c , 从而进一步计算得甲基磺酰氯的收率:

$$R = \frac{n}{n_0} \times 100\%. \quad (1)$$

式中 n 为甲基磺酰氯的物质的量 /mol; n_0 为甲基磺酸钠的初始投料量 /mol.

2 结果与讨论

2.1 气相色谱法标准曲线和回收率的测定

在 25 ~ 150 g/L 浓度范围内, 配制 4 组不同浓度的甲基磺酰氯标准溶液, 在所选色谱条件下进行气相色谱分析, 得到标准曲线方程为: $y = 219.67177x + 331.25631$, 其相关系数为 0.9999. 由此可见, 甲基磺酰氯在 25 ~ 150 g/L 范围内呈现良好的线性关系. 样品色谱图如图 1 所示. 从图 1 可知, 反应产物中甲基磺酰氯得到了良好的分离.

配制 5 份已知 MSC 含量的样品, 采用标准加入法, 考察本方法的准确度和回收率(平行测定 5 次), 结果如表 1 所示.

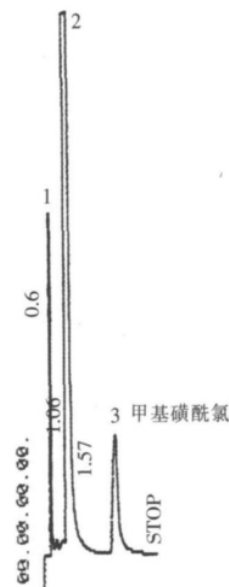


图 1 酰氯化反应产物的气相色谱图

Fig.1 The gas chromatogram of products from the reaction mixture

表 1 气相色谱法的准确度和回收率

Table 1 The accuracy and recovery of gas chromatography

NO.	实际量 / (g/L)	加标量 / (g/L)	加标测定量 / (g/L)					平均值 / (g/L)	相对标准 偏差 /%	回收率 / %
1	10. 94	10. 92	21. 54	21. 89	22. 03	21. 32	21. 63	21. 68	0. 82	99. 18
2	23. 14	10. 96	34. 13	34. 56	34. 28	33. 87	34. 91	34. 35	0. 73	100. 73
3	37. 43	10. 07	48. 04	48. 57	48. 84	47. 78	48. 19	48. 28	1. 64	101. 64
4	46. 88	10. 65	58. 30	58. 79	58. 12	58. 88	57. 97	58. 41	1. 53	101. 53
5	57. 57	10. 76	67. 92	67. 83	68. 09	68. 14	67. 25	67. 85	0. 70	99. 30

从表 1 可以看出, 相对标准偏差在 0.70% ~ 1.64%, 回收率在 99.18% ~ 101.64%, 说明本方法准确度和回收率均较高, 可以作为对反应产物中甲基磺酰氯定量分析的方法.

2.2 酰氯化反应条件的选择

采用气相色谱法测定由甲基磺酸钠酰氯化得到的甲基磺酰氯的含量, 研究考察了催化剂用量、溶剂用量和反应时间对甲基磺酰氯收率的影响, 从而确定最佳反应条件, 结果如图 2 ~ 图 4 所示.

由图 2 可知, 当催化剂用量(酰氯化试剂的物质的量百分比)小于 2% 时, 甲基磺酰氯的收率随着催化剂用量的增加而显著升高; 当催化剂用量大于 2% 时, 甲基磺酰氯的收率随着催化剂用量的增加而缓慢升高, 从 2% 升高到 5%, 甲基磺酰氯的收率仅升高了 1.5% 左右. 因此, 从生产成本以及产物后处理等角度综合考虑, 催化剂用量为 2% 时比较适宜.

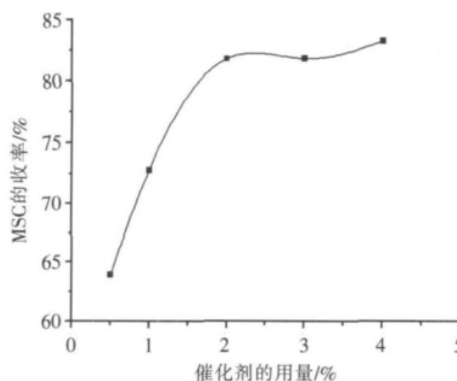


图 2 催化剂用量对甲基磺酰氯收率的影响
Fig.2 Effect of catalyst volume on yield of methanesulfonyl chloride

由图3可知,当溶剂:SMSA(物质的量之比)小于4.94时,甲基磺酰氯的收率随着溶剂用量的增加而提高;当溶剂:SMSA(物质的量之比)大于4.94时,随着溶剂用量的逐渐增加,甲基磺酰氯的收率反而下降。这可能是由于溶剂用量的增加使得酰氯化试剂的浓度降低,从而导致反应速率的下降,最终甲基磺酰氯的收率下降。

由图4可知,甲基磺酰氯的收率随反应时间的增加而提高,但是收率提高速度缓慢,从2 h至5 h,收率仅提高了3%左右,说明酰氯化反应主要是在2 h之前进行的。

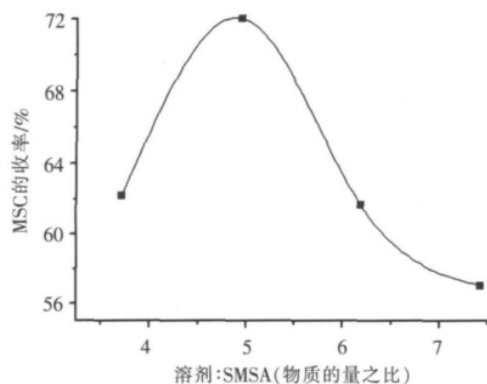


图3 溶剂用量对甲基磺酰氯收率的影响

Fig.3 Effect of solvent volume on yield of methanesulfonyl chloride

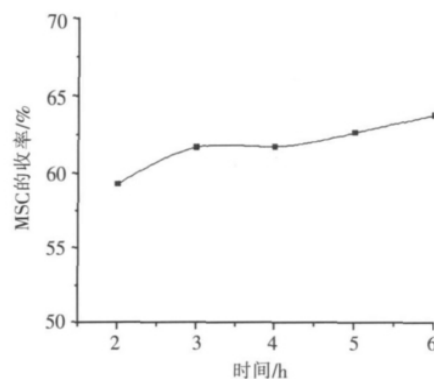


图4 反应时间对甲基磺酰氯收率的影响

Fig.4 Effect of Time on yield of methanesulfonyl chloride

综上所述,甲基磺酸钠酰氯化反应过程中,利用气相色谱外标法分析测定反应液中甲基磺酰氯的含量,从而计算出甲基磺酰氯的收率,进而可以作为反应条件考察的基准。根据所测定的结果选择甲基磺酸钠酰氯化的条件为:催化剂用量为酰氯化试剂物质的量的2%,溶剂:SMSA(物质的量之比)为4.94,反应时间为2 h,甲基磺酰氯的收率为82.78%。

3 结语

采用常规气相色谱仪,SE-30色谱柱,在合适的色谱操作条件下,分析速度快,操作简便,重现性好,准确度高。根据反应产物的特点采用该方法来选择和确定工艺条件,建立了甲基磺酸钠酰氯化生产甲基磺酰氯的中控分析方法。

[参考文献](References)

- [1] 朱崇泉,苏国强,边军,等. 甲磺酰氯的合成[J]. 精细化工, 1997, 14(4): 58-59.
Zhu Chongquan, Su Guoqiang, Bian Jun, et al. Synthesis of methanesulfonyl chloride[J]. Fine Chemicals, 1997, 14(4): 58-59. (in Chinese)
- [2] 赵维生,刘雅娟. 甲磺酰氯的合成及应用[J]. 氯碱工业, 1999(5): 38-39.
Zhao Weisheng, Liu Yajuan. Synthesis and application of methylsulfonyl chloride[J]. Chlor-Alkali Industry, 1999(5): 38-39. (in Chinese)
- [3] 章思规. 精细有机化学品技术手册[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 1 246-1 247.
Zhang Sigui. Technical Manual of Fine and Organic Chemicals[M]. Beijing: Science Press, 1992: 1 246-1 247. (in Chinese)
- [4] 甄小丽,康汝洪,韩建荣. 甲基磺酰氯的新合成方法[J]. 化学通报, 1996(2): 37-38.
Zhen Xiaoli, Kang Ruhong, Han Jianrong. New synthesis method of methylsulfonyl chloride[J]. Chemistry Bulletin, 1996(2): 37-38. (in Chinese)
- [5] 潘明旺,高忠良. 甲磺酰氯的合成研究[J]. 精细化工, 1997, 14(5): 53-55.
Pan Mingwang, Gao Zhongliang. Study on the synthesis of methylsulfonyl chloride[J]. Fine Chemicals, 1997, 14(5): 53-55. (in Chinese)
- [6] 吕耀宏,张涛. 甲基磺酰氯的合成研究[J]. 农药, 1998, 37(1): 18-19.
Lü Yaohong, Zhang Tao. Study on the synthesis of methylsulfonyl chloride[J]. Pesticides, 1998, 37(1): 18-19. (in Chinese)
- [7] 徐兆瑜. 一些重要酰氯化物的合成和应用[J]. 精细化工原料及中间体, 2009(4): 25-27.

- Xu Zhaoyu. Synthesis and application of acid-chloride compounds[J]. Fine Chemical Industrial Raw Materials and Intermediates 2009(4): 25-27. (in Chinese)
- [8] 余迎新, 赵博, 杨红健. 用含甲硫醇的废气合成甲基磺酰氯[J]. 化工环保 2004 24(S1): 318-320.
Yu Yingxin, Zhao Bo, Yang Hongjian. Synthesis of methylsulfonyl chloride with waste gas of methyl mercaptan[J]. Environmental Protection of Chemical Industry 2004 24(S1): 318-320. (in Chinese)
- [9] 张亮亮, 郭长彬, 郑晓霖, 等. 磺酰氯合成方法研究进展[J]. 合成化学 2009, 17(2): 133-139.
Zhang Liangliang, Guo Changbin, Zheng Xiaolin, et al. Advances in the synthesis of sulfonyl chloride[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2009, 17(2): 133-139. (in Chinese)
- [10] 信建峰, 马吉海, 张树芬, 等. 酰氯制备方法综述[J]. 河北化工, 2006 29(11): 16-20.
Xin Jianfeng, Ma Jihai, Zhang Shufen, et al. Review of the methods of synthesis of acyl chlorides[J]. Hebei Chemical Industry, 2006 29(11): 16-20. (in Chinese)
- [11] 肖涛, 张孝清, 刘庄子, 等. 西维来司钠的合成[J]. 合成化学, 2004 12(6): 580-582.
Xiao Tao, Zhang Xiaoqing, Liu Zhuangzi, et al. Synthesis of sivelestat sodium[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2004 12(6): 580-582. (in Chinese)
- [12] 陈钟秀, 蒋林峰, 丁同富, 等. 对甲苯磺酰氯合成研究[J]. 高校化学工程学报 2004 18(2): 254-257.
Chen Zhongxiu, Jiang Linfeng, Ding Tongfu, et al. Study on the synthesis of *p*-toluenesulfonyl chloride[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities 2004 18(2): 254-257. (in Chinese)
- [13] Li Wei, Li Jianchang, Wu Yuchuan, et al. Identification of an orally efficacious matrix metalloproteinase 12 inhibitor for potential treatment of asthma[J]. Med Chem, 2009, 52(17): 5408-5419.
- [14] Rodrigo Navarro, Monica Perez Perrino, Myriam Gomez Tardajos, et al. Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: plasticization with suppressed migration[J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2377-2381.
- [15] Michael W Justik, John D Protasiewicz, James B Appraisedf. Preparation and X-ray structures of 2-[(aryl) iodonio]benzene-sulfonates: novel diaryliodonium betaines [J]. Tetrahedron Letters, 2009 50(44): 6072-6075.
- [16] Rogier A Smits, Maristella Adami, Enade P Istyastono, et al. Synthesis and QSAR of quinazoline sulfonamides as highly potent human histamine H4 receptor inverse agonists [J]. Med Chem, 2010, 53(6): 2390-2400.
- [17] 李忠胜. 邻硝基苯磺酰氯分析方法的研究[J]. 染料与染色 2008 45(3): 59-60.
Li Zhongsheng. Study on the analytical method of 2-nitrobenzenesulfonyl chloride[J]. Dyestuffs and Coloration, 2008 45(3): 59-60. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]