

19



LE GOUVERNEMENT  
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG  
Ministère de l'Économie

11

N° de publication :

LU505071

12

**BREVET D'INVENTION****B1**

21

N° de dépôt: LU505071

51

Int. Cl.:  
C07C 303/24, C07C 303/06, C07C 309/20

22

Date de dépôt: 11/09/2023

30

Priorité:

72

Inventeur(s):

YUE Tao - China, XIAO Zhengguang - China, WU  
Yaohuan - China, XING Ling - China, YANG Xu - China,  
JIA Weibin - China, WANG Hao - China

43

Date de mise à disposition du public: 11/03/2024

47

Date de délivrance: 11/03/2024

74

Mandataire(s):

IP SHIELD - 1616 Luxembourg (Luxembourg)

73

Titulaire(s):

QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY -  
266061 Qingdao, Shandong (China)

54

**EIN VERFAHREN ZUR SULFONIERUNG VON UNGESÄTTIGTEN ALKANEN MIT ELEKTRONENZIEHENDEN GRUPPEN.**

57

Sulfonate sind sehr wichtige Zwischenprodukte und Produkte in der Produktion und werden in verschiedenen Bereichen eingesetzt, z. B. als anionische Tenside, Reaktionszwischenprodukte usw. Bei der Sulfonierung wird jedoch in der Regel Schwefeltrioxid als Sulfonierungsmittel verwendet, das bei der Sulfonierungsreaktion schlecht mit dem Rohmaterial vermischt wird, exotherm und heftiger ist und eine geringere Reinheit aufweist. Die vorliegende Erfindung schlägt ein Verfahren zur Verwendung von Schwefeldioxid als Sulfonierungsmittel zur Durchführung einer Sulfonierungsreaktion mit einem ungesättigten Alkan mit elektronenziehenden Gruppen in Gegenwart eines säurebindenden Mittels vor. Die Reaktionsbedingungen sind mild, das Verfahren ist einfach, die Reaktionszeit ist kurz und die Ausbeute ist hoch.

# Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen LU505071

## Technischer Bereich

5 Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der organischen Chemie, insbesondere ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen.

## Technologie im Hintergrund

Sulfonierung Reaktion als eine der wichtigsten Reaktionen in der industriellen Produktion, in der chemischen Industrie in eine sehr wichtige Position, Sulfonat ist die Synthese einer Vielzahl von chemischen Produkten ist ein wichtiges Zwischenprodukt, in der Pharma-, Lebensmittel-  
10 Zusatzstoffe, Erdöl, und Tenside sollten weiterverbreitet sein. Ungesättigte Olefin-Sulfonierung ist in der Regel schneller, aber die exotherme Menge ist riesig, und in der Sulfonierung Reaktionsprozess Sulfonierungsmittel ist meist  $\text{SO}_3$ , die eine schlechte Mischwirkung mit den Reaktanten hat, und zur gleichen Zeit aufgrund der Merkmale der  $\text{SO}_3$ -Sulfonierung Reaktion, was  
15 in der Reaktion ist anfällig für lokale Überhitzung, schlechte Selektivität, und der Prozess ist nicht leicht zu kontrollieren und andere Mängel. Natriumbisulfit, ein weiteres häufig verwendetes Sulfonierungsmittel, muss normalerweise zusammen mit einem Katalysator oder Initiator verwendet werden, was zu Schwierigkeiten bei der Trennung führt. Gegenwärtig wird in unserem Sulfonierungsverfahren üblicherweise  $\text{SO}_3$  als Sulfonierungsmittel verwendet, das eine geringe  
20 Ausbeute und eine geringe Prozesssicherheit aufweist, weshalb ein Sulfonierungsverfahren mit hoher Umwandlung und milden Reaktionsbedingungen die Hauptrichtung für die Entwicklung ist.

Die Sulfonierungsreaktion von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen hat die Vorteile einer geringen exothermen Reaktion, eines sicheren und kontrollierbaren Prozesses, einer hohen Umwandlungsrate usw. und kann die Probleme der geringen Ausbeute, der schlechten  
25 Selektivität und der geringen Prozesssicherheit, die durch  $\text{SO}_3$  als Sulfonierungsmittel im traditionellen Prozess verursacht werden, vollständig lösen.

Derzeit wird in der Forschung zur Sulfonierung ungesättigter Alkane mit elektronenziehenden Gruppen meist Natriumbisulfit als Sulfonierungsmittel verwendet, und die Temperatur ist hoch China Patent CN110526838A offenbart Verfahren zur Herstellung von  
30 Natriumdiisooctylsulfonat Maleinsäure. Der Sulfonierungsteil des Verfahrens wird unter Verwendung einer Rückflussreaktion von Diisooctylbutendioat, Natriumbisulfit, Katalysator AOT und Wasser synthetisiert, und die Reaktionszeit ist lang, normalerweise 6-9 Stunden.

Das Patent WO2018/158334AI offenbart ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen, bei dem Natriumbisulfit zur Durchführung der  
35 Sulfonierungsreaktion mittels zusätzlicher Zugabe einer Base verwendet wird, wobei die Zugabe der Base aufgrund der hohen Anforderungen an die Reaktionstemperatur eine Niedrigtemperaturreaktion erfordert.

Das Patent CN105622833B offenbart eine Sulfonierungsreaktion von Polymeren mit ungesättigten Alkanen, wobei rauchende Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid als  
40 Sulfonierungsreagenz verwendet wird und die Reaktion bei einem Reaktionsdruck zwischen 0,1Mpa und 4Mpa durchgeführt wird, was hoch ist und keine Reaktionskontrolle erfordert.

Obwohl alle oben genannten, in der Literatur beschriebenen Sulfonierungsmethoden die Sulfonierungsreaktion von ungesättigten Alkanen erreichen können, erfordern sie in der Regel eine  
45 längere Zeit und zusätzliche Zugaben von Initiatoren usw. sowie härtere Reaktionsbedingungen, was zu einem Anstieg der Produktionskosten führt. Daher kann die Entwicklung einer

Sulfonierungsmethode mit hoher Atomausnutzung und milden Reaktionsbedingungen die Beschränkungen der bestehenden Sulfonierungsreaktionen weitgehend durchbrechen und in der industriellen Produktion weit verbreitet sein. LU505071

### Inhalt der Erfindung

5 Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen bereit.

Um die oben genannten Ziele zu erreichen, basiert die vorliegende Erfindung auf dem folgenden Schema:

10 Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen, umfassend die Schritte:

(a) Einleiten von Schwefeldioxid in eine wässrige Alkalilösung bei 30 bis 70°C, bei einer konstanten Durchflussmenge an Schwefeldioxid und Regelung des pH-Wertes von 6 bis 11, um eine Reaktionslösung zu erhalten;

15 (b) Dann weiter in das Schwefeldioxid im Falle der ungesättigten Alkane der elektronenabsorbierenden Gruppe langsam zu der Reaktionsflüssigkeit zugegeben, nach der Kontrolle der ph-Wert der Reaktionsflüssigkeit 6~11, halten Reaktion für 1h;

(c) Nachdem die Zugabe des ungesättigten Alkans der elektronenabsorbierenden Gruppe abgeschlossen ist, wird die Menge des Schwefeldioxid-Durchgangs kontrolliert, der pH-Wert der Reaktionslösung auf 6 bis 11 eingestellt und die Produktreaktionslösung erhalten;

20 (d) Die in Schritt (c) erhaltene Produktreaktionslösung wird unter reduziertem Druck destilliert, um Sulfonatprodukte zu erhalten.

Die in Schritt (a) ausgewählte Base ist eine oder eine Kombination aus Pyridin, Triethylamin, Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumhydroxid.

Der in Schritt (a) kontrollierte pH-Bereich beträgt 8~10.

25 Die in Schritt (a) kontrollierte Temperatur liegt zwischen 60 und 70 Grad Celsius.

Das in Schritt (b) ausgewählte ungesättigte Alkan ist ausgewählt aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Acrylamid, Diisooctylmaleat und Acrylnitril.

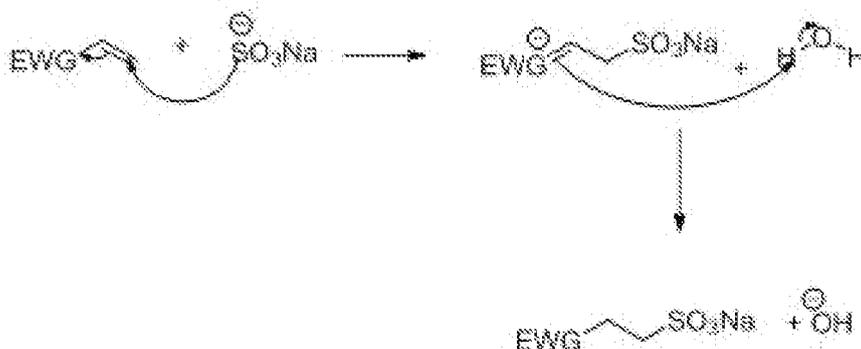
Der Regelbereich für den kontrollierten ph-Wert in Schritt (b) beträgt 8~10.

Das molare Verhältnis von ungesättigtem Alkan zu Base in Schritt (b) beträgt 2:1.

30 Die Reaktionszeit in Schritt (b) betrug 1~2h.

Der kontrollierte pH-Bereich in Schritt (c) war 8~10.

35 Zur Untersuchung der Sulfonierungsreaktion: Wenn die ungesättigten Alkane elektronenziehende Gruppen aufweisen, geht das Sulfit eine nukleophile Additionsreaktion mit den ungesättigten Alkanen ein, wobei der Mechanismus wie in der folgenden Abbildung dargestellt ist:



Das heißt, während der Reaktion greifen die negativen Elektronen des Sulfit die Doppelbindung an, die dann Wasserstoff aus dem Wasser erhält und eine Base bildet. Man sieht also, dass Natriumbisulfit eigentlich nicht an der Reaktion beteiligt ist, sondern Natriumsulfit, aber wegen der Bildung von Alkali, das zur Polymerisation der Doppelbindung führt, wird bei der Sulfonierung meist Natriumbisulfit zusammen mit dem Initiator verwendet, um die Reaktion durchzuführen. Da jedoch die Einführung des Initiators dazu führt, dass die Schwierigkeit der Trennung zu erhöhen, so in der Gestaltung der Reaktion, die Verwendung von Alkali und Schwefeldioxid für die Reaktion, durch die Kontrolle der pH-Wert, um eine Mischung aus Sulfit und Bisulfit, das heißt, um die Polymerisation durch die übermäßige Menge an Alkali verursacht zu vermeiden, sondern auch zur Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit. Daher wurde eine Methode entwickelt, bei der Schwefeldioxid als Sulfonierungsreagenz in Alkali übergeht. Und die Methode kann weithin in ungesättigten Keton-Verbindungen, wie die Synthese von Wasser Reduktionsmittel mit Methylacrylat sulfoniert Natriumpropionat als ein modifiziertes Material, die Verwendung von Natriumdiisooctylmaleat Sulfonat als Tensid, und die Verwendung von 3-Amidopropansulfonat sulfoniert mit Acrylamid als Synthese von Taurin Zwischenprodukte, und so weiter, die alle genutzt werden können.

#### **Detaillierte Beschreibung**

Im Folgenden werden bestimmte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben, die jedoch nicht auf die folgenden Ausführungsformen beschränkt sein sollen:

##### **Ausführungsform 1**

Pyridin (39,5g, 0,5mol) wurde in 300mL Wasser gelöst, während Schwefeldioxid in die wässrige Pyridinlösung bei 60 Grad Celsius eingeleitet wurde, wobei der pH-Wert zwischen 6,0 und 6,2 kontrolliert wurde. Unter ständiger Zufuhr von Schwefeldioxid wurde Methylacrylat (86,0g, 1mol) langsam in das flüssige Reaktionssystem getropft, wobei der pH-Wert zwischen 6,0 und 6,2 eingestellt wurde und die Dauer des Tropfens 1 Stunde betrug. Dann wurde die Reaktion 1 Stunde lang warmgehalten, um eine wässrige Lösung von Methylpropionatsulfonat zu erhalten, und das Wasser wurde eingedampft, um die Kristalle von Methylsulfofropionat von 149,6g (0,89mol) mit 89% Ausbeute zu erhalten.

##### **Ausführungsform 2**

Pyridin (39,5g, 0,5mol) wurde in 300mL Wasser gelöst, während Schwefeldioxid in die wässrige Pyridinlösung bei 50 Grad Celsius eingeleitet wurde, um den pH-Wert zwischen 6,0 und 6,2 zu steuern. Unter ständiger Zufuhr von Schwefeldioxid wurde Methylacrylat (86,0g, 1mol) langsam in das flüssige Reaktionssystem getropft, und der pH-Wert wurde auf einen Wert zwischen 6,0 und 6,2 eingestellt, wobei die Dauer des Tropfens 1 Stunde betrug und am Ende der pH-Wert auf einen Wert zwischen 6,0 und 6,2 eingestellt wurde. Dann wurde die Reaktion 1 Stunde lang warmgehalten, um die wässrige Lösung von Methylsulfofropionat zu erhalten, und das Wasser wurde trocken eingedampft, um die Kristalle von Methylsulfofropionat 141,3g (0,84mol) mit 84% Ausbeute zu erhalten.

##### **Ausführungsform 3**

Pyridin (39,5g, 0,5mol) wurde in 300mL Wasser gelöst, während Schwefeldioxid in eine wässrige Ammoniaklösung bei 60 Grad Celsius geleitet wurde, um den pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 zu steuern. Unter ständigem Durchfluss von Schwefeldioxid wurde Methylacrylat (86,0g, 1mol) langsam in das flüssige Reaktionssystem getropft, wobei der pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 kontrolliert wurde, und die Tropfzeit betrug 1 Stunde, an deren Ende der pH-Wert zwischen 8,0

und 8,5 kontrolliert wurde. Dann wurde die Reaktion 1 Stunde lang warmgehalten, um eine wässrige Lösung von Methylpropionatsulfonat zu erhalten, und das Wasser wurde eingedampft, um 154,7g (0,92mol) die Kristalle von Methylsulfopropionat mit 92% Ausbeute zu erhalten. LU505071

#### **Ausführungsform 4**

5 Natriumcarbonat (53,0g, 0,5mol) wurde in 300mL Wasser gelöst, während Schwefeldioxid in eine wässrige Natriumhydroxidlösung bei 60 Grad Celsius geleitet wurde, um den pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 zu steuern. Unter ständiger Zufuhr von Schwefeldioxid wurde Methylacrylat (86,0g, 1mol) langsam in das flüssige Reaktionssystem getropft, wobei der pH-Wert 1 Stunde lang zwischen 8,0 und 8,5 gehalten wurde. Dann wurde die Reaktion 1 Stunde lang warmgehalten, um die wässrige Lösung von Methylpropionatsulfonat zu erhalten, und das Wasser wurde eingedampft, um die Kristalle von Methylsulfopropionat von 186,4g (0,98mol) mit 98 % Ausbeute zu erhalten.

#### **Ausführungsform 5**

15 20%iges Ammoniak (85g, 0,5mol) wurde in 300mL Wasser gelöst, und dann wurde Schwefeldioxid bei 60 Grad Celsius in die wässrige Ammoniaklösung geleitet, um den pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 zu kontrollieren. Unter ständiger Zufuhr von Schwefeldioxid wurde Methylacrylat (86,0g, 1mol) langsam in das flüssige Reaktionssystem getropft, wobei der pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 kontrolliert wurde, und die Tropfzeit betrug 1 Stunde, an deren Ende der pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 kontrolliert wurde. Dann wurde die Reaktion 1 Stunde lang warmgehalten, um eine wässrige Lösung von Methylpropionatsulfonat zu erhalten, und das Wasser wurde eingedampft, um die Kristalle von Methylsulfopropionat von 186,3g (0,98mol) mit 98 % Ausbeute zu erhalten.

#### **Ausführungsform 6**

25 20%iges Ammoniak (85g, 0,5mol) wurde in 300mL Wasser gelöst, und dann wurde Schwefeldioxid in die wässrige Ammoniaklösung bei 60 Grad Celsius geleitet, wobei der pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 kontrolliert wurde. Unter ständiger Zufuhr von Schwefeldioxid wurde Acrylnitril (53,1g, 1mol) langsam in das flüssige Reaktionssystem getropft, wobei der pH-Wert auf 8,0 bis 8,5 eingestellt wurde und die Dauer des Tropfens 1 Stunde betrug, an deren Ende der pH-Wert auf 8,0 bis 8,5 eingestellt wurde. Dann wurde die Reaktion 1 Stunde lang warmgehalten, um die wässrige Lösung von Ethylnitrilsulfonat zu erhalten, und das Wasser wurde trocken eingedampft, um die Kristalle von Ethylnitrilsulfonat 147,5g (0,94mol) mit einer Ausbeute von 94% zu erhalten.

#### **Ausführungsform 7**

35 20%iges Ammoniak (85g, 0,5mol) wurde in 300mL Wasser gelöst, und dann wurde Schwefeldioxid bei 60 Grad Celsius in die wässrige Ammoniaklösung geleitet, um den pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 zu kontrollieren. Unter ständiger Zufuhr von Schwefeldioxid wurde Acrylamid (71,1g, 1mol) langsam in das flüssige Reaktionssystem getropft, wobei der pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 eingestellt wurde, und die Tropfzeit betrug 1 Stunde, an deren Ende der pH-Wert zwischen 8,0 und 8,5 eingestellt wurde. Dann wurde die Reaktion 1 Stunde lang warmgehalten, um eine wässrige Lösung des sulfonierten Propionamids zu erhalten, und das Wasser wurde eingedampft, um Kristalle des sulfonierten Propionamids von 166,4g (0,95mol) in 95% Ausbeute zu erhalten.

45 Die vorstehenden Ausführungsformen dienen lediglich der Veranschaulichung der Grundsätze der vorliegenden Erfindung und ihrer Wirksamkeit und sollen die vorliegende Erfindung nicht einschränken. Jeder Fachmann kann die obigen Ausführungsformen modifizieren oder ändern, ohne den Geist und den Umfang der vorliegenden Erfindung zu verletzen. Daher

fallen alle gleichwertigen Modifikationen oder Änderungen, die von Personen mit normalem Fachwissen vorgenommen werden, ohne vom Geist und den technischen Ideen, die in der vorliegenden Erfindung offenbart sind, abzuweichen, unter die Ansprüche der vorliegenden Erfindung. LU505071

**Ansprüche**

LU505071

1. Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:

5 (a) Einleiten von Schwefeldioxid in eine wässrige Alkalilösung bei 30~70°C unter konstantem Schwefeldioxiddurchsatz und Regelung von ph 6 bis 11, um eine Reaktionslösung zu erhalten;

(b) und dann weiter in das Schwefeldioxid im Falle der elektronenabsorbierenden Gruppe von ungesättigten Alkanen langsam in die Reaktionslösung, Kontrolle der Reaktionslösung ph-  
10 Wert von 6~11 nach der Reaktion, Isolierung Reaktion 1h;

(c) nach der Zugabe der ungesättigten Alkane mit elektronenabsorbierenden Gruppen, Kontrolle der Menge an Schwefeldioxid, Kontrolle der Reaktionslösung ph6~11, und erhalten Sie das Produkt Reaktionslösung;

(d) Die in Schritt (c) erhaltene Produktreaktionslösung wurde unter reduziertem Druck  
15 destilliert, um Sulfonatprodukte zu erhalten.

2. Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (a) ausgewählte Base eine oder eine Kombination von Pyridin, Triethylamin, Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumhydroxid ist.

20 3. Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt (a) kontrollierte ph-Wert im Bereich von 8 bis 10 liegt.

4. Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (a) geregelte Temperatur  
25 im Bereich von 60 bis 70 Grad Celsius liegt.

5. Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt (b) ausgewählte ungesättigte Alkan ausgewählt ist aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Acrylamid, Diisooctylisbutylendiessigsäure, Acrylnitril.

30 6. Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt (b) kontrollierte ph-Wert im Bereich von 8 bis 10 liegt.

7. Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis des ungesättigten  
35 Alkans zur Base in Schritt (b) 2:1 beträgt.

8. Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit in Schritt (b) 1~2 Stunden beträgt.

40 9. Ein Verfahren zur Sulfonierung von ungesättigten Alkanen mit elektronenziehenden Gruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt (c) kontrollierte ph-Wert im Bereich von 8 bis 10 liegt.