



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109232329 A

(43)申请公布日 2019.01.18

(21)申请号 201811222929.3

(22)申请日 2018.10.19

(71)申请人 湖北吉和昌化工科技有限公司

地址 432405 湖北省孝感市应城市长江埠
秋湖路20号

(72)发明人 冯庆诚 杨威 付远波 肖忠新
黄开伟 宋文华

(74)专利代理机构 武汉智嘉联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 42231

代理人 黄君军

(51)Int.Cl.

C07C 303/32(2006.01)

C07C 303/42(2006.01)

C07C 309/20(2006.01)

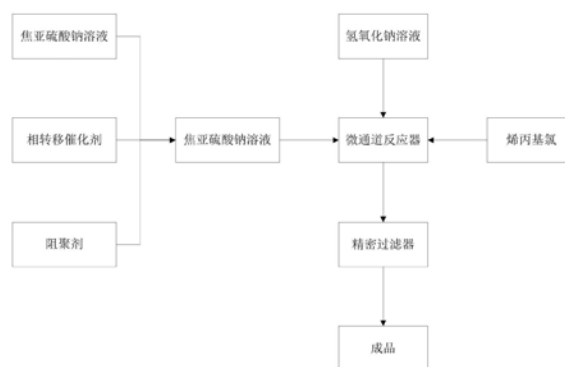
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种烯丙基磺酸钠的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种烯丙基磺酸钠的合成方法,包括如下步骤:向焦亚硫酸钠溶液中加入相转移催化剂和阻聚剂,搅拌混合均匀,得到焦亚硫酸钠混合液,将所述焦亚硫酸钠混合液、氢氧化钠溶液、烯丙基氯同时通入反应器中反应,得到目标产物。本发明的合成方法通过改变原料的加入顺序,使要参与反应的原料同时进入反应器中反应,并添加相转移催化剂和阻聚剂,极大的减少了副反应的发生,提高了反应的选择性和转化率,进而提高了产品的收率;与传统方法相比,本发明的方法后续无需经过脱水、活性炭脱色、除杂等步骤,后续处理步骤简单,节约了生产成本,提高了生产效率,更适宜工业化生产。



1. 一种烯丙基磺酸钠的合成方法,其特征在于,包括如下步骤:向焦亚硫酸钠溶液中加入相转移催化剂和阻聚剂,搅拌混合均匀,得到焦亚硫酸钠混合液,将所述焦亚硫酸钠混合液、氢氧化钠溶液、烯丙基氯同时通入反应器中反应,得到目标产物。

2. 根据权利要求1所述的烯丙基磺酸钠的合成方法,其特征在于,所述相转移催化剂为四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、三乙基苄基氯化铵和三乙基苄基溴化铵中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的烯丙基磺酸钠的合成方法,其特征在于,所述阻聚剂为邻仲丁基-4,6二硝基苯酚、对苯二酚、对苯醌、对叔丁基邻苯二酚和对羟基苯甲醚中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的烯丙基磺酸钠的合成方法,其特征在于,焦亚硫酸钠、氢氧化钠和烯丙基氯的摩尔比为0.5:0.99~1:1。

5. 根据权利要求1所述的烯丙基磺酸钠的合成方法,其特征在于,相转移催化剂的质量为烯丙基氯质量的0.01~0.1%。

6. 根据权利要求1所述的烯丙基磺酸钠的合成方法,其特征在于,阻聚剂的质量为烯丙基氯质量的0.01~0.1%。

7. 根据权利要求1所述的烯丙基磺酸钠的合成方法,其特征在于,所述焦亚硫酸钠混合液的流量为100g/min,氢氧化钠溶液的流量为36~41g/min,烯丙基氯的流量为21~28g/min。

8. 根据权利要求1所述的烯丙基磺酸钠的合成方法,其特征在于,所述反应器中的温度为10~45℃、压力为0.1~0.5MPa。

9. 根据权利要求1~8任一项所述的烯丙基磺酸钠的合成方法,其特征在于,所述反应器为连续流微通道反应器。

一种烯丙基磺酸钠的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成技术领域,具体涉及一种烯丙基磺酸钠的合成方法。

背景技术

[0002] 烯丙基磺酸钠(简称ALS),分子式为: $C_3H_5SO_3Na$,分子量:144.1,CAS号:2495-39-8,纯品为白色固体粉末;因其含有双键和磺酸基团,使其很多性能发生显著的变化,而这些性能的改变使之成为一种用途广泛的烯烃类单体。ALS用于腈纶纤维第三单体,有效改善纤维的染色性能、着色牢固;用于电镀镍光亮剂,可提高金属分布能力及延展性;除此之外,其还能用于水质处理剂、油田钻井泥浆添加剂、建筑用水泥减水剂、早强剂等领域。

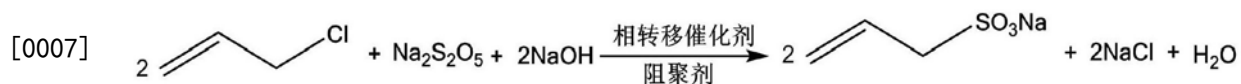
[0003] 目前报道的ALS的合成方法主要有以下两种:(1)以亚硫酸钠和氯丙烯为主要原料,将氯丙烯滴加到亚硫酸钠溶液中反应,浓缩除盐后得到目标产物,其产品主要应用于油气田开发;如梁发书、李建波等人的研究“油气田开发化学添加剂单体-烯丙基磺酸钠的合成[J].天然气工业,1993,13(5):77-78”中公开的ALS的合成方法;(2)以焦亚硫酸钠和烯丙基氯为主要原料,并添加了乳化剂OP-10,通过焦亚硫酸钠水解制取亚硫酸钠,然后与氯丙烯反应制得目标产物;如梁发书、李建波等人的研究“烯丙基磺酸钠合成方法的改进[J].吉林化工学院学报;2000,17(4)”和中国专利CN1085660C中公开的ALS的合成方法。第二种方法中添加了乳化剂OP-10,使反应的时间更短、反应转化率更高,且焦亚硫酸钠的水溶性更好,价格更便宜,此方法较第一种合成方法有明显的优势。但以上两种工艺路线均为间歇釜式常压反应,所生产的烯丙基磺酸钠产品作为电镀中间体使用,除需要将烯丙基磺酸钠产品配制成25%或35%的水溶液外,还需要经过脱水、活性炭脱色、除杂等步骤,且用于电镀效果均不佳,试片会有明显发雾现象。经过分析,主要由以下三方面的原因引起:(1)作为反应溶剂的水未经纯化;(2)反应过程中有较多副反应;(3)残留的亚硫酸盐超标。综上,采用上述两种方法合成烯丙基磺酸钠副反应多、收率低,且后续的处理过程繁琐,得到的产品不适用于作为电镀中间体。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述技术不足,提出一种直接合成电镀中间体的烯丙基磺酸钠的方法,该方法能有效的减少副反应的发生,提高了反应的收率,且生产得到的烯丙基磺酸钠产品可直接用于电镀工艺中。

[0005] 为达到上述技术目的,本发明的技术方案提供一种烯丙基磺酸钠的合成方法,包括如下步骤:向焦亚硫酸钠溶液中加入相转移催化剂和阻聚剂,搅拌混合均匀,得到焦亚硫酸钠混合液,将所述焦亚硫酸钠混合液、氢氧化钠溶液、烯丙基氯同时通入反应器中反应,得到目标产物。

[0006] 本发明的方法合成烯丙基磺酸钠的方法的反应原理为:



[0008] 与现有技术相比,本发明的有益效果包括:

[0009] 1、本发明的合成方法通过改变原料的加入顺序,使要参与反应的原料同时进入反应器中反应,并添加相转移催化剂和阻聚剂,极大的减少了副反应的发生,提高了反应的选择性和转化率,进而提高了产品的收率;

[0010] 2、本发明的方法可直接合成用于电镀工艺的烯丙基磺酸钠产品,通过调节焦亚硫酸钠溶液的浓度,可制备出符合客户需求的25%及35%的烯丙基磺酸钠产品,无需经过脱水、活性炭脱色、除杂等步骤,与传统方法相比,本发明的方法后续处理步骤简单,节约了生产成本,提高了生产效率,更适宜工业化生产。

附图说明

[0011] 图1为本发明合成ALS的工艺流程图。

具体实施方式

[0012] 本发明提供了一种烯丙基磺酸钠的合成方法,该方法包括如下步骤:

[0013] (1)将食品级的焦亚硫酸钠溶于去离子水中,将混合液的温度升至35~50℃,搅拌至焦亚硫酸钠完全溶解后,向焦亚硫酸钠溶液中加入相转移催化剂和阻聚剂,搅拌混合均匀,得到焦亚硫酸钠混合液;

[0014] (2)将步骤(1)中的焦亚硫酸钠混合液、氢氧化钠溶液和烯丙基氯分别通过三台柱塞泵同时泵入反应器中,调节反应器的温度和压力,使焦亚硫酸钠、氢氧化钠和烯丙基氯在温度为10~45℃、压力为0.1~0.5MPa下反应生成粗产物,将粗产物经过过滤后,即得到成品。

[0015] 在一些优选实施方式中,焦亚硫酸钠、氢氧化钠和烯丙基氯的摩尔比为0.5:0.99~1:1,在该用量比范围内,能减少产品中残留的亚硫酸盐的量。

[0016] 在一些优选实施方式中,相转移催化剂为四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、三乙基苄基氯化铵和三乙基苄基溴化铵中的一种或几种的混合物。

[0017] 在一些优选实施方式中,相转移催化剂的质量为烯丙基氯质量的0.01~0.1%;在该用量比范围内,能使反应原料充分接触,提高反应的选择性,并减少相转移催化剂的浪费。

[0018] 在一些优选实施方式中,阻聚剂为邻仲丁基-4,6二硝基苯酚、对苯二酚、对苯醌、对叔丁基邻苯二酚和对羟基苯甲醚中的一种或几种的混合物。

[0019] 在一些优选实施方式中,阻聚剂的质量为烯丙基氯质量的0.01~0.1%;在该用量比范围内,抑制效率较高,且对副反应的抑制作用较好。

[0020] 在一些优选实施方式中,焦亚硫酸钠混合液的流量为100g/min,氢氧化钠溶液的流量为36~41g/min,烯丙基氯的流量为21~28g/min。

[0021] 在一些优选实施方式中,本发明中的反应器为连续流微通道反应器,缩短了反应的时间,使之前需要需要一二十个小时完成的反应,在0.5~10min内就可完成,提高了生产效率和产能,也降低了能耗;本发明中的柱塞泵为高精度柱塞计量泵,优化了原料投料配比的精度,也改善了人工滴加原料的不稳定性;本发明中采用精密过滤器过滤粗产物。本发明通过选用合适的反应设备,提高了生产效率、节省了生产成本、减少了三废的产生,且可以

一次性生产出可应用于电镀工艺的烯丙基磺酸钠产品。

[0022] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。本发明中所用的实验材料如无特殊说明,均为市场购买得到。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0023] 实施例1:

[0024] 将930g含量为97%的食品级焦亚硫酸钠溶于2500g去离子水中,将混合液的温度升至35℃,搅拌至焦亚硫酸钠完全溶解后,向焦亚硫酸钠溶液中加入0.1g四丁基氯溴化铵和0.1g阻聚剂对叔丁基邻苯二酚,搅拌混合均匀后,得到焦亚硫酸钠混合液;将焦亚硫酸钠混合液以100g/min的速度、1250g含量为30%的氢氧化钠溶液以36.44g/min的速度、730g烯丙基氯以21.28g/min的速度分别通过三台高精度柱塞计量泵同时泵入微通道反应器中进行反应,将微通道反应器中的反应温度调至30℃,调节背压阀使微通道反应器的压力为0.2MPa,反应好的粗产物通过精密过滤器过滤后,收集得到535g澄清透明的液体。

[0025] 取样经HPLC分析检测,采用本实施例的方法制得的产品中烯丙基磺酸钠的含量为25.12%,收率以氯丙烯计为98.73%,赫尔槽试片检测合格。

[0026] 实施例2:

[0027] 将930g含量为97%的食品级焦亚硫酸钠溶于2500g去离子水中,将混合液的温度升至50℃,搅拌至焦亚硫酸钠完全溶解后,向焦亚硫酸钠溶液中加入0.3g三乙基苄基氯化铵和0.3g阻聚剂对叔丁基邻苯二酚,搅拌混合均匀后,得到焦亚硫酸钠混合液;将焦亚硫酸钠混合液以100g/min的速度、1250g含量为30%的氢氧化钠溶液以36.44g/min的速度、730g烯丙基氯以21.28g/min的速度分别通过三台高精度柱塞计量泵同时泵入微通道反应器中进行反应,将微通道反应器中的反应温度调至40℃,调节背压阀使微通道反应器的压力为0.3MPa,反应好的粗产物通过精密过滤器过滤后,收集得到538g澄清透明的液体。

[0028] 取样经HPLC分析检测,采用本实施例的方法制得的产品中烯丙基磺酸钠的含量为25.03%,收率以氯丙烯计为98.93%,赫尔槽试片检测合格。

[0029] 实施例3:

[0030] 将930g含量为97%的食品级焦亚硫酸钠溶于1650g去离子水中,将混合液的温度升至40℃,搅拌至焦亚硫酸钠完全溶解后,向焦亚硫酸钠溶液中加入0.2g四丁基氯化铵和0.3g阻聚剂邻仲丁基-4,6二硝基苯酚,搅拌混合均匀后,得到焦亚硫酸钠混合液;将焦亚硫酸钠混合液以100g/min的速度、1070g含量为35%的氢氧化钠溶液以40.68g/min的速度、730g烯丙基氯以27.75g/min的速度分别通过三台高精度柱塞计量泵同时泵入微通道反应器中进行反应,将微通道反应器中的反应温度调至40℃,调节背压阀使微通道反应器的压力为0.1MPa,反应好的粗产物通过精密过滤器过滤后,收集得到380g澄清透明的液体,以及60g副产物氯化钠湿品。

[0031] 取样经HPLC分析检测,采用本实施例的方法制得的产品中烯丙基磺酸钠的含量为35.12%,收率以氯丙烯计为98.05%,赫尔槽试片检测合格。

[0032] 实施例4:

[0033] 将930g含量为97%的食品级焦亚硫酸钠溶于1650g去离子水中,将混合液的温度升至45℃,搅拌至焦亚硫酸钠完全溶解后,向焦亚硫酸钠溶液中加入0.3g四丁基溴化铵和0.45g阻聚剂邻仲丁基-4,6二硝基苯酚,搅拌混合均匀后,得到焦亚硫酸钠混合液;将焦亚

硫酸钠混合液以100g/min的速度、1070g含量为35%的氢氧化钠溶液以40.68g/min的速度、730g烯丙基氯以27.75g/min的速度分别通过三台高精度柱塞计量泵同时泵入微通道反应器中进行反应,将微通道反应器中的反应温度调至45℃,调节背压阀使微通道反应器的压力为0.4MPa,反应好的粗产物通过精密过滤器过滤后,收集得到375g澄清透明的液体,以及62g副产物氯化钠湿品。

[0034] 取样经HPLC分析检测,采用本实施例的方法制得的产品中烯丙基磺酸钠的含量为35.06%,收率以氯丙烯计为96.59%,赫尔槽试片检测合格。

[0035] 将实施例1~4制得的烯丙基磺酸钠作为电镀中间体使用,得到的镀层光亮、无任何杂质、麻点或无发雾现象;且生产35%的产品过程中,精密过滤器中会有副产物氯化钠分离出来,可作为冷冻机冷媒或出售给盐酸生产厂家,进一步节省了生产成本,也极大的减少了三废的产生,合理利用了废旧资源。

[0036] 本发明通过调整反应温度、压力、原料的流量等工艺参数与反应设备相结合,可实现ALS的连续化生产,进一步降低了发生副反应的机率,提高了产品的收率和品质,合成ALS的收率以氯丙烯计为96.59%以上,用于电镀各项性能指标优良。

[0037] 以上所述本发明的具体实施方式,并不构成对本发明保护范围的限定。任何根据本发明的技术构思所做出的各种其他相应的改变与变形,均应包含在本发明权利要求的保护范围内。

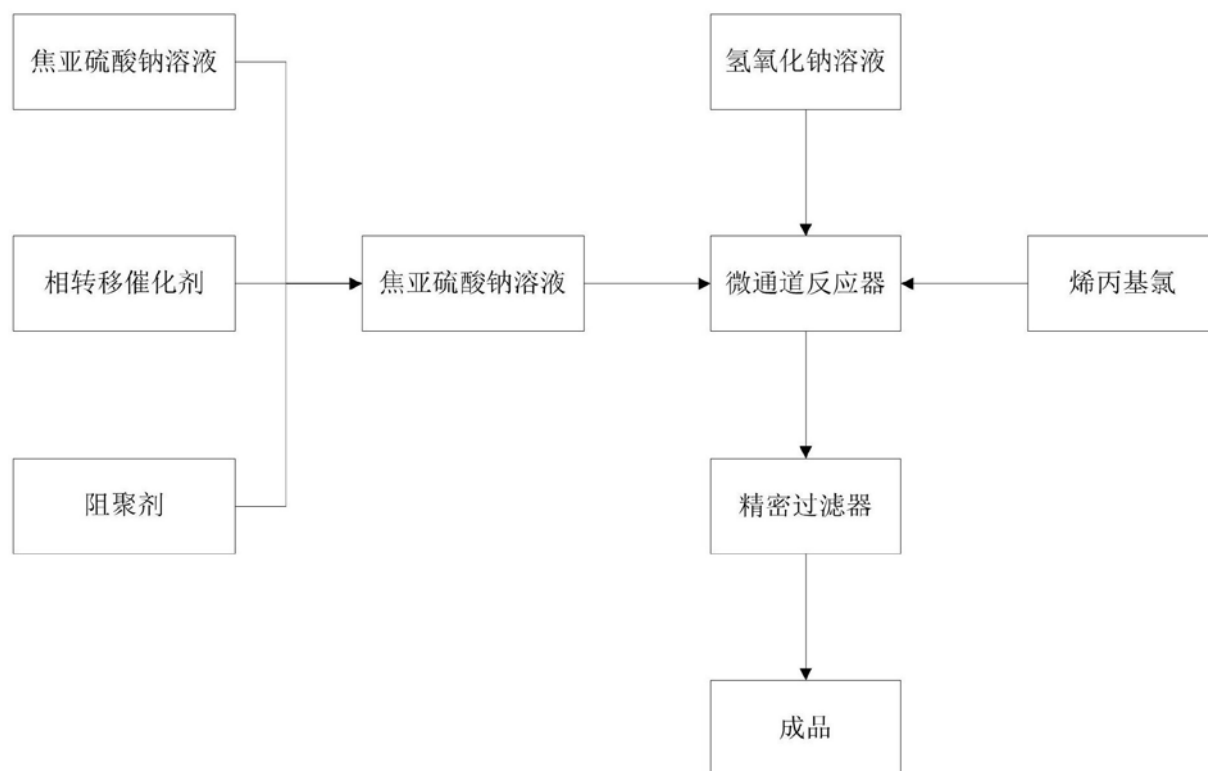


图1