

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 309/04, 303/20, 303/32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/03461 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. März 1991 (21.03.91)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01443 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 1990 (30.08.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 29 985.6 8. September 1989 (08.09.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BEHR, Arno [DE/DE]; Marbacher Straße 7, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). DÖRING, Norbert [DE/DE]; Aremburgstraße 42, D-4040 Neuss 1 (DE). SCHLÜSSLER, Hans-Joachim [DE/DE]; Am Mühlenbusch 43, D-5657 Haan (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01443 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 1990 (30.08.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 29 985.6 8. September 1989 (08.09.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BEHR, Arno [DE/DE]; Marbacher Straße 7, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). DÖRING, Norbert [DE/DE]; Aremburgstraße 42, D-4040 Neuss 1 (DE). SCHLÜSSLER, Hans-Joachim [DE/DE]; Am Mühlenbusch 43, D-5657 Haan (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01443 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 1990 (30.08.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 29 985.6 8. September 1989 (08.09.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BEHR, Arno [DE/DE]; Marbacher Straße 7, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). DÖRING, Norbert [DE/DE]; Aremburgstraße 42, D-4040 Neuss 1 (DE). SCHLÜSSLER, Hans-Joachim [DE/DE]; Am Mühlenbusch 43, D-5657 Haan (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: PROCESS FOR MAKING SHORT-CHAIN ALKANE SULPHONIC ACIDS FROM OLEFINES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KURZKETTIGEN ALKANSULFONSÄUREN AUS OLEFINEN (57) Abstract The invention describes a process for producing short-chain alkane sulphonic acids and/or their salts by the addition of hydrogen sulphite to olefines in the presence of a radical starter. The novel process is characterized in that, to obtain largely sulphate and chloride-free alkane sulphonic acids, the corresponding olefine component is brought together with the aqueous hydrogen sulphite solution in at least stoichiometric quantities in the neutral to alkaline region, the closed reaction system is caused to transform under natural pressure at increasing temperature and the alkane sulphonic acid salts produced are converted, if desired, into free acids. (57) Zusammenfassung Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von kurzkettigen Alkansulfonsäuren und/oder ihren Salzen durch Addition von Hydrogensulfit an Olefine in Gegenwart eines Radikalstarters. Das neue Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß zur Gewinnung weitgehend sulfat- und chloridfreier Alkansulfonsäuren die entsprechende Olefinkomponente in wenigstens stöchiometrischer Menge im neutralen bis alkalischen Bereich mit der wäßrigen Hydrogensulfitlösung und dem Radikalstarter zusammengeführt wird, das geschlossene Reaktionssystem bei Temperaturerhöhung unter Eigendruck zur Umsetzung gebracht wird und die gebildeten Alkansulfonsäuresalze gewünschtenfalls zur freien Säure umgewandelt werden.				

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

"Verfahren zur Herstellung von kurzkettigen Alkansulfonsäuren aus Olefinen"

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung kurzkettiger Alkansulfonsäuren mit 2 bis 4 C-Atomen durch Addition von Hydrogensulfit aus wäßriger Lösung an die entsprechenden Olefine.

Die kurzkettigen Alkansulfonsäuren liegen als starke, nicht oxidierende Säuren in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert vor. Sie eignen sich deswegen - wie bereits in der DE-A-36 42 604 der Anmelderin beschrieben - hervorragend als Substitut für Phosphor- und/oder Salpetersäure in umweltschonenden Reinigungsmitteln zur Entfernung von Kohlehydraten, Eiweißen, Fetten und Mineralien. Für die Verwendung in technischen Reinigungsmitteln kommen infolge ihrer geringen Schaum- und Korrosionsbildungstendenzen insbesondere die chlorid- und sulfatfreien Alkansulfonsäuren in Betracht, deren Gewinnung nach den bisherigen Verfahren nur mit einem beträchtlichen Aufwand möglich ist, so daß beispielsweise die Butansulfonsäure lediglich als teure Spezialchemikalie käuflich ist.

Zur Herstellung kurzkettiger Alkansulfonsäuren sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Eine Möglichkeit ist die Streckersynthese aus Alkylhalogeniden und Natriumsulfit, die in der

DE-A-38 12 846 der Anmelderin beschrieben wird und die im Falle des Methylchlorids als Ausgangskomponente in guten Ausbeuten zur Methansulfonsäure führt.

Eine weitere Variante zur Synthese kurzkettiger Alkansulfonsäuren besteht in der Oxidation von Mercaptanen oder organischen Disulfiden. Dieses Verfahren ergibt jedoch nur mäßige Ausbeuten und ist wegen der giftigen organischen Schwefelsubstanzen großtechnisch nur mit sehr hohem Aufwand zu bewältigen.

Die Möglichkeit, kurzkettige Alkansulfonsäuren aus Olefinen und Hydrogensulfitsalzen in einer radikalisch initiierten Reaktion herzustellen, gehört seit über 100 Jahren zum Stand der Technik (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Band 6, 1873, S. 1442). Infolge zahlreicher technischer Schwierigkeiten, z. B. Vermeidung von störenden Oligo- und Polymerisationsreaktionen, ist die Realisierung dieser Reaktion im großtechnischen Maßstab insbesondere bei Olefinen mit einer Kohlenwasserstoffkettenlänge von 2 bis 4 C-Atomen bisher nicht möglich gewesen.

In der Deutschen Patentschrift 831 993 wird beispielsweise über die Umsetzungen von Olefinen mit einer Kettenlänge bis zu 20 C-Atomen und Natriumhydrogensulfit unter Aktivierung mit Natriumnitrat berichtet, die allerdings bei den niedrigen Alkansulfonsäuren nur zu vergleichsweise niedrigen Ausbeuten führen.

In der US Patentschrift 3 150 169 werden ebenfalls vorwiegend länger-kettige olefinische Kohlenwasserstoffe, die 10 bis 20 C-Atome beinhalten, mit organischen Peroxiden und Eisensulfaten als Radikalstarter umgesetzt.

Das US Patent 3 084 186 beschreibt die kontinuierliche Zugabe einer Ammoniumhydrogensulfit-Lösung zu einem Reaktionsgemisch aus Olefin, Alkohol, Wasser mit dem Initiator tertiär-Butylperbenzoat. Als olefinische Komponente finden allerdings wiederum nur Olefine mit 10 bis 20 C-Atomen Verwendung.

In der deutschen Patentschrift 14 68 023 der Anmelderin werden Alkene, Arylalkene und Cycloalkene mit Hydrogensulfiten umgesetzt. Als Initiatoren werden vorzugsweise unterchlorige Säure und deren Salze eingesetzt, wohingegen die Olefine in der Regel aus ungesättigten langkettigen Fettsäureallylestern bestehen.

In der US Patentschrift 4 275 013 werden Alkansulfonsäuren mit 5 bis 30 C-Atomen mit den Radikalinitiatoren tertiär-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril hergestellt. Bei diesem Verfahren wird üblicherweise mit einem Olefin/Hydrogensulfitverhältnis von < 1 gearbeitet, so daß ein Olefinunterschub vorliegt.

Aus dem geschilderten Stand der Technik ist ersichtlich, daß bisher keine großtechnischen Verfahren auf Olefin-Basis existieren, die kurzkettige Alkansulfonsäuren mit einer Kettenlänge von 2 bis 4 C-Atomen in wirtschaftlich vernünftiger Ausbeute herstellen.

Die vorliegende Erfindung geht im folgenden von der überraschenden Feststellung aus, daß die Umsetzung eines kurzkettigen Olefins mit 2 bis 4 C-Atomen mit einer in situ hergestellten wäßrigen Hydrogensulfit-Lösung unter alkalischen Bedingungen bei einem Olefin-/Hydrogensulfit-Verhältnis von 1 : 1 bis 1,8 : 1 unter Verwendung eines aus dem Stand der Technik bekannten Radikalstarters zu besonders hohen Ausbeuten und Reinheiten - geringer Chlorid- und Sulfatgehalt - der entsprechenden Alkansulfonsäuren führt, die

insbesondere durch die Vermeidung von unerwünschten Oligo- und Polymerisationsreaktionen eine Herstellung im großtechnischen Maßstab ermöglicht.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von kurzkettigen Alkansulfonsäuren und/oder ihren Salzen durch Addition von Hydrogensulfit aus wäßriger Lösung an Olefine in Gegenwart von Radikalstartern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zur Gewinnung weitgehend sulfatfreier Alkansulfonsäuren und/oder ihrer Salze mit einer Kohlenwasserstoffkettenlänge von 2 bis 4 C-Atomen das entsprechende Olefin- bzw. Olefingemisch in wenigstens stöchiometrischer Menge im neutralen bis alkalischen Bereich mit der wäßrigen Hydrogensulfitlösung und dem Radikalstarter zusammengeführt und bei Temperaturen oberhalb 50 °C wenigstens unter dem Eigendruck des geschlossenen Reaktionssystems zur Umsetzung gebracht wird, woraufhin gewünschtenfalls die Alkansulfonsäuresalze zur freien Säure umgewandelt werden.

Erfindungsgemäß kann die Lage der Doppelbindung in den Olefinen beliebig sein. Die Olefine können sowohl eine unverzweigte als auch eine verzweigte Kohlenwasserstoffkette beinhalten. Besonders bevorzugt sind offenkettige 1- und 2-Alkene wie Ethen, Propen, 1-Buten oder 2-Buten. Es können aber auch Diene, wie beispielsweise Butadien, problemlos eingesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform dieser Erfindung werden die Olefine mit einer in situ aus Schwefeldioxid und Ammoniak hergestellten Ammoniumhydrogensulfit-Lösung umgesetzt. Prinzipiell können auch Alkalimetallhydrogensulfitsalze verwendet werden, wobei jedoch der Einsatz von Ammoniumhydrogensulfit bevorzugt wird.

Als eine besondere Lehre dieser Erfindung hat sich ein molares Verhältnis von Olefin zu Hydrogensulfit von wenigstens 1 erwiesen, wobei der nicht umgesetzte Olefinüberschuß wieder in den Kreislauf zurückgeführt werden kann. Bevorzugt wird ein Verhältnis Olefin/Hydrogensulfit von wenigstens 1 : 1 bis höchstens 2 : 1, insbesondere aber von (1,0 bis 1,8) : 1.

Ein besonders wichtiger Aspekt des erfindungsgemäßen Handelns ist die Zugabe einer Base zur Einhaltung eines neutralen bis alkalischen pH-Bereiches, insbesondere eines neutralen bis schwach alkalischen und vorzugsweise eines pH-Bereiches von 7 bis 9. Hierbei haben sich Ammoniak oder Natriumhydroxid als Base bewährt, wobei Ammoniak bevorzugt verwendet wird.

Als Lösungsvermittler eignen sich die aus dem Stand der Technik bekannten niederkettigen Alkanole mit 1 bis 4 C-Atomen. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung kann auf den Zusatz eines Lösungsvermittlers verzichtet werden, wobei in jedem Fall für eine gute Durchmischung der beiden Reaktionsphasen gesorgt werden muß.

Für den Start von radikalischen Reaktionen haben sich aus dem Stand der Technik verschiedene Radikalstarter bewährt. Prinzipiell können sowohl organische Starter wie Peroxide, Hydroperoxide oder Diazoverbindungen als auch anorganische Starter wie Kaliumperoxodisulfat, Natriumnitrat, Natriumhypochlorit oder das System Wasserstoffperoxid/Eisen(II)sulfat verwendet werden. Im Hinblick auf einen möglichst geringen Sulfatgehalt in den entsprechenden Alkanolsulfonsäuren spielt die Auswahl und Konzentration des Radikalstarters infolge seines Oxidationsverhaltens gegenüber dem Hydrogensulfit eine bedeutende Rolle.

Im Sinne dieser Erfindung hat sich deswegen die Verwendung von Perbenzoesäurealkylestern bewährt, wobei vorzugsweise eine verzweigt-kettige Alkoholkomponente zur Veresterung verwendet wird. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von tertiär-Butylperbenzoat.

Die Menge des eingesetzten Radikalstarters, bevorzugt des tertiär-Butylperbenzoats, liegt vorwiegend im Bereich von wenigstens 0,5 bis 5 Mol-%; besonders bevorzugt ist der Einsatz von etwa 1,5 bis 2,5 Mol-%, jeweils bezogen auf das eingesetzte Ammoniumhydrogensulfit. Unter diesen erfindungsgemäß optimierten Reaktionsbedingungen wird das Disproportionierungsverhalten der wäßrigen Hydrogensulfitlösung weitgehend eingeschränkt, so daß der Sulfatgehalt der gebildeten Alkansulfonsäuren unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 3 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 1 bis 2 Gew.-% gehalten wird.

Das Befüllen des Autoklaven mit Olefin, Hydrogensulfit-Lösung, Lösungsvermittler und Radikalstarter kann prinzipiell in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Es können einerseits alle vier Komponenten gleichzeitig in die Reaktionslösung gebracht werden oder andererseits drei Komponenten vorgelegt und die vierte Komponente mit einer Pumpe zudosiert werden. In einer Ausführungsform dieser Erfindung werden beispielsweise Olefin, Hydrogensulfitlösung und Lösungsvermittler vorgegeben und der Radikalstarter als vierte Komponente zudosiert.

Die olefinischen Kohlenwasserstoffe können bei beliebigen Temperaturen im Bereich von wenigstens -40 °C bis höchstens 130 °C in die Reaktionslösung eingeleitet werden. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wird vorzugsweise bei Raumtemperatur eingeleitet.

Die Reaktion kann sowohl unter Schutzgas als auch in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt werden. Die Gegenwart von Luftsauerstoff führt zu einer geringfügigen Steigerung der Ausbeute an Alkansulfonsäure.

Erfindungsgemäß kann die eigentliche Reaktion in jedem beliebigen druckstabilen Gefäß stattfinden. Aus wirtschaftlichen Überlegungen sind jedoch Umsetzungen im diskontinuierlichen Batchreaktor, im kontinuierlich betriebenen Strömungsrohr oder in einer Rührkesselkaskade besonders bevorzugt.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen vorzugsweise im Bereich von 50 bis 130 °C; besonders bevorzugt wird eine Temperatur von 80 bis 110 °C. Je nach Reaktorvolumen, Füllstand und verwendetem Olefin können sich im Reaktor beim Erhitzen unterschiedliche Eigendrucke einstellen. Im Sinne dieser Erfindung stellen sich im geschlossenen Reaktionsgefäß bei den vorgegebenen Temperaturen Reaktionseigendrucke von wenigen bar bis höchstens 60 bar ein. Der Reaktionseigendruck kann durch die Zuführung der Olefinmenge in den Druckreaktor noch weiter variiert werden.

Die Reaktionszeiten betragen im allgemeinen mindestens 5 bis höchstens 300 min. Da die Alkansulfonsäuren auch bei längerem Erwärmen keine Nebenreaktion eingehen, ist eine längere Reaktionszeit ohne Nachteil. Besonders bevorzugt werden jedoch Reaktionszeiten von wenigstens 10 min. bis höchstens 60 min.

Die Umsetzung der Olefine mit den Hydrogensulfit-Lösungen liefert bevorzugt das Ammonium- beziehungsweise Alkalisalz der gewünschten Alkansulfonsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser

Erfindung erfolgt die Freisetzung der Alkansulfonsäure aus ihrem Salz in der Weise, daß man zu einer eingeeengten Lösung des Ammoniumalkansulfonats einen mehrfach molaren Überschuß an konzentrierter Salzsäure oder gasförmigem Chlorwasserstoff zugibt. Vorzugsweise wird Chlorwasserstoffgas wenigstens in etwa 2,5-molarer Menge, bezogen auf 1 Mol des vorliegenden Ammoniumsalzes der Alkansulfonsäure, verwendet. Üblicherweise wird mit HCl-Mengen von höchstens etwa 4 Mol gearbeitet, wobei sich ein Bereich von etwa 2,8 bis 3,2 Mol HCl, jeweils bezogen auf ein Mol des Ammoniumalkansulfonates, als besonders günstig erweist.

Infolge des HCl-Überschusses ist die Löslichkeit des Ammoniumchlorides in der verbleibenden Salzaufschlämmung verschwindend gering, so daß das als Feststoff vorliegende Ammoniumchlorid durch Filtration und/oder Zentrifugieren von der Flüssigphase abgetrennt werden kann. Diese Trennung kann bei Normaltemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen bis etwa 60 °C durchgeführt werden. Die nachfolgende Auftrennung der gewonnenen Flüssigkeit kann in einer zweistufigen, destillativen Trennung vorgenommen werden, so daß zunächst der reine Chlorwasserstoff abgetrieben und üblicherweise in das Hauptverfahren zurückgeführt wird. Anschließend wird ein HCl/Wasser-Gemisch im schwachen Vakuum bei Temperaturen unterhalb von 80 °C, vorzugsweise von etwa 40 bis 80 °C, abgetrennt. Das abgetrennte HCl/H₂O-Azeotrop kann unter Berücksichtigung des Wasserbeitrags ebenfalls in den Kreislauf zurückgeführt werden.

Nach Abtrennung des Chlorwasserstoffes und begrenzter Wassermengen fällt die freie Alkansulfonsäure als hellfarbiges, weitgehend chloridfreies Reaktionsprodukt an. Der Chloridgehalt der Alkansulfonsäuren liegt in der Regel unterhalb von 500 ppm und vorzugsweise unterhalb von 100 ppm.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Wasserbilanz des Verfahrens so geregelt, daß der Restwassergehalt der Alkansulfonsäuren bei wenigstens 2 bis etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise bei etwa 5 bis 20 Gew.-%, liegt. Die so gewonnenen konzentrierten Alkansulfonsäuren können, gewünschtenfalls nach Verdünnung mit weiterem Wasser, dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden.

Zum Zwecke der vollständigen Erfindungsoffenbarung werden im nachfolgenden die wesentlichen Merkmale einer großtechnischen Synthese der kurzkettigen Alkansulfonsäuren nochmals geschildert:

In der ersten Reaktionsstufe wird vorzugsweise eine Ammoniumhydrogensulfit-Lösung aus Schwefeldioxid und wäßriger Ammoniaklösung hergestellt. In der zweiten Stufe wird die Hydrogensulfit-Lösung unter Zusatz des radikalischen Starters und eventuell des Lösungsvermittlers mit dem Olefin umgesetzt. In einer dritten Stufe wird das überschüssige Wasser abgedampft und in die erste Stufe zurückgeführt. Die eingedampfte Alkansulfonat-Lösung wird in der vierten Stufe mit konzentrierter Salzsäure oder mit gasförmigem Chlorwasserstoff angesäuert. In der fünften Stufe wird das gebildete Ammoniumchlorid einer Filtration oder Zentrifugation unterworfen. In der sechsten Stufe verbleibt die Alkansulfonsäure nach dem Abdestillieren der überschüssigen Salzsäure, die erneut in Stufe vier eingesetzt werden kann, im Sumpf.

Da die erfindungsgemäß hergestellten kurzkettigen Alkansulfonsäuren weder Phosphor noch Stickstoff enthalten, sind sie als besonders umweltschonende Reinigungszusätze einzustufen. Für die gute bis sehr gute Reinigungswirkung ist besonders bedeutsam, daß die Kettenlänge der Alkansulfonsäuren maximal 4 Kohlenstoffatome

beträgt und eine weitgehende Chlorid- und Sulfatfreiheit gewährleistet ist.

B e i s p i e l eBeispiel 1

Als Reaktionsgefäß wurde ein doppelwandiger 1-l-Labor-Autoklav benutzt, der mit einem selbstansaugenden Turbinenrührer ausgerüstet war. Der Antrieb der Rührung erfolgte über eine Magnetkupplung; die Geschwindigkeit des Rührers betrug 1.500 Umdrehungen/min. Das Gefäß aus CrNiMo-Stahl war mit einer Berstsicherung, einer Thermometerhülse, einem Manometer, einem Druckaufnehmer, einem Bodenventil, einer Einfüllöffnung und einer Gaszuleitung ausgerüstet. Durch die Einfüllöffnung wurde eine Lösung vorgegeben aus 360 ml Methanol, 4,56 ml (=24 mmol) tertiär-Butylperbenzoat und 1.070 mmol (= 190 ml einer 44 %igen wäßrigen) Ammoniumhydrogensulfatlösung, die mit wäßrigem Ammoniak auf pH 9 eingestellt wurde. Nach Verschließen des Autoklaven wurden 129,2 g (= 2.180 mmol) 1-Buten in den gekühlten Laborautoklaven über die Gaszuleitung einkondensiert.

Mit einem Thermostaten wurde die Temperatur auf 110 °C erhöht, wobei ein maximaler Reaktionsdruck von 22,5 bar erreicht wurde. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig entspannt. Es wurden 682,1 g einer klaren, wäßrig-methanolischen Reaktionslösung erhalten. Die ionenchromatographische Analyse dieser Lösung ergab einen Umsatz des Hydrogensulfits von 99,2 %, eine Ausbeute des Nebenproduktes Sulfat von 1,3 % und eine Ausbeute an Butansulfonsäure von 83,9 %.

- 12 -

Zur weiteren Aufarbeitung wurde die Lösung am Rotationsverdampfer auf 220 g eingeeengt und in die gelblich-klare Lösung Chlorwasserstoff-Gas mit einer Geschwindigkeit von 100 l/h unter Kühlung eingeleitet. Es bildete sich eine weiße Suspension, aus der die gebildeten Ammoniumchlorid-Kristalle abfiltriert wurden. Nach Waschen des Salzes mit konzentrierter HCl-Lösung wurde das vereinigte Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach der Abtrennung eines Salzsäure/Wasser-Gemisches verblieb eine konzentrierte Butansulfonsäure, deren Chloridgehalt bei 55 ppm und deren Sulfatgehalt bei 1,2 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Butansulfonsäurelösung, lag.

Beispiel 2

Eine zu Beispiel 1 analoge Umsetzung wurde im Lösungsvermittler Ethanol durchgeführt. Dazu wurden 120 ml Ethanol vorgelegt, 8 mmol tertiär-Butylperbenzoat und 357 mmol wäßrige Ammoniumhydrogensulfit-Lösung zugegeben und ein Start-pH-Wert von 7,0 eingestellt. Nach Zugabe von 650 mmol 1-Buten wurde 1 h lang bei 110 °C unter einem maximalen Reaktionsdruck von 10 bar gerührt. Der Hydrogensulfit-Umsatz betrug 99,4 %, die Ausbeute an Sulfat 4,8 % und die Ausbeute an Butansulfonsäure 45,5 %.

Beispiel 3

Eine zu Beispiel 1 analoge Umsetzung wurde ohne Lösungsvermittler durchgeführt. Dazu wurden 24 mmol tertiär-Butylperbenzoat in 1.070 mmol einer wäßrigen Ammoniumhydrogensulfit-Lösung gelöst und ein Start-pH-Wert von 9,0 eingestellt. Nach Zugabe von 1.210 mmol 1-Buten wurde 1 h lang bei 110 °C unter einem maximalen Reaktionsdruck von 17 bar gerührt. Der Hydrogensulfit-Umsatz betrug 96,8 %, die Ausbeute an Sulfat 5,3 % und die Ausbeute an Butansulfonsäure 79,1 %.

Beispiel 4

Eine zu Beispiel 1 analoge Umsetzung wurde mit trans-2-Buten durchgeführt. Dazu wurden 120 ml Methanol vorgelegt und 8 mmol tertiär-Butylperbenzoat und 400 mmol wäßrige Ammoniumhydrogensulfit-Lösung zugegeben und ein Start-pH-Wert von 9,0 eingestellt. Nach Zugabe von 543 mmol trans-2-Buten wurde 1 h lang bei 110 °C unter einem maximalen Reaktionsdruck von 10 bar gerührt. Der Hydrogensulfit-Umsatz betrug 97,4 %, die Ausbeute an Sulfat 6,6 % und die Ausbeute an Butansulfonsäure 86,7 %.

Beispiel 5

Eine zu Beispiel 1 analoge Umsetzung wurde mit Propen durchgeführt. Dazu wurden 120 ml Methanol vorgelegt, 8 mmol tertiär-Butylperbenzoat und 400 mmol wäßrige Ammoniumhydrogensulfit-Lösung hinzugegeben und ein Start-pH-Wert von 9,0 eingestellt. Nach Zugabe von 900 mmol Propen wurde 1 h lang bei 110 °C unter einem maximalen Reaktionsdruck von 18 bar gerührt. Der Hydrogensulfit-Umsatz betrug 99,9 %, die Ausbeute an Sulfat 2,3 % und die Ausbeute an Propansulfonsäure 72,5 %.

Beispiel 6

Eine zu Beispiel 1 analoge Umsetzung wurde mit Ethen durchgeführt. Dazu wurden 120 ml Methanol vorgelegt und 8 mmol tertiär-Butylperbenzoat und 400 mmol Ammoniumhydrogensulfit-Lösung zugegeben und ein Start-pH-Wert von 9,0 eingestellt. Nach Aufdrücken von 892 mmol Ethen wurde 1 h lang bei 110 °C unter einem maximalen Reaktionsdruck von 20 bar gerührt. Der Hydrogensulfit-Umsatz betrug 99,9 %, die Ausbeute an Sulfat 2,2 % und die Ausbeute an Ethansulfonsäure 66,9 %.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von kurzkettigen Alkansulfonsäuren und/oder ihren Salzen durch Addition von Hydrogensulfit aus wäßriger Lösung an Olefine in Gegenwart von Radikalstartern, dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung weitgehend sulfatfreier Alkansulfonsäuren und/oder ihrer Salze mit einer Kohlenwasserstoffkettenlänge von 2 bis 4 C-Atomen das entsprechende Olefin- bzw. Olefingemisch in wenigstens stöchiometrischer Menge im neutralen bis alkalischen Bereich mit der wäßrigen Hydrogensulfitlösung und dem Radikalstarter zusammengeführt und bei Temperaturen oberhalb 50 °C wenigstens unter dem Eigendruck des geschlossenen Reaktionssystems zur Umsetzung gebracht wird, woraufhin gewünschtenfalls die Alkansulfonsäuresalze zur freien Säure umgewandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als olefinische Kohlenwasserstoffe offenkettige 1-Alkene, 2-Alkene und/oder Alkadiene mit einer Kohlenwasserstoffkettenlänge von 2 bis 4 C-Atomen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Anfangs-pH der wäßrigen Reaktionskomponente von 7 bis 9 gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Regulierung des pH-Wertes mit Ammoniak- und/oder Alkalihydroxidlösungen durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine höchstens in doppelter Molmenge - bezogen auf Hydrogensulfit- vorzugsweise aber in Mengen von 1 bis 1,8 Mol pro Mol Hydrogensulfit eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere durch Auswahl des Radikalstarters der Sulfatgehalt der gebildeten Alkansulfonsäure unterhalb 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 3 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 1 bis 2 Gew.-% gehalten wird.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß organische Peroxide und/oder Hydroperoxide als Radikalstarter eingesetzt werden, wobei insbesondere Perbenzoesäurealkylester mit einer verzweigtkettigen Alkoholkomponente bevorzugt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß tert.-Butyl-perbenzoat als Radikalstarter in Mengen von 0,5 bis 5 Mol-% - bezogen auf Hydrogensulfit - verwendet wird, wobei Mengen im Bereich von etwa 1,5 bis 2,5 Mol-% besonders bevorzugt sind.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß unter Mitverwendung von Lösungsmittlern, insbesondere niederen Alkanolen mit 1 bis 4 C-Atomen gearbeitet wird.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter Inertgas oder unter Sauerstoff enthaltendem Gas durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine aus Schwefeldioxid und Ammoniak in situ hergestellte Ammoniumhydrogensulfitlösung eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 60 bis 130 °C, insbesondere im Temperaturbereich von etwa 80 bis 110 °C unter dem Eigendruck des geschlossenen Reaktionssystems durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird, wobei die kontinuierliche Umsetzung insbesondere in einem Rohrreaktor oder einer Rührkesselkaskade vorgenommen wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung der gebildeten Alkansulfonsäuresalze in die entsprechenden Alkansulfonsäuren durch Zugabe von konzentrierter oder gasförmiger HCl in einer Menge von wenigstens 2,5 bis etwa 4 Mol, vorzugsweise von etwa 2,8 bis 3,2 Mol, jeweils bezogen auf 1 Mol Alkansulfonsäuresalz, unter Ausfällung eines Alkali- und/oder Ammoniumchloridsalzes erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die anschließende HCl-Abtrennung mehrstufig, insbesondere zweistufig derart erfolgt, daß man zunächst reines Chlorwasserstoffgas übertreibt, gegebenenfalls in das Hauptverfahren zurückführt und anschließend ein HCl/Wasser-Gemisch im schwachen

Vakuum bei Temperaturen von wenigstens 40 bis etwa 80 °C abtrennt.

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die destillative HCl-Abtrennung soweit betrieben wird, daß die in den Sumpfphasen verbliebenen Alkansulfonsäuren mit einem Restwassergehalt von wenigstens 2 bis etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 5 bis 20 Gew.-%, anfallen.
17. Alkansulfonsäuren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß deren Chloridgehalt höchstens 500 ppm beträgt, vorzugsweise jedoch unterhalb von 100 ppm liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01443

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁵ C 07 C 309/04, C 07 C 303/20, C 07 C 303/32		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 07 C 309/00, C 07 C 303/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	US, A, 4275013 (TOKOSH et al.) 23 June 1981, see claims (cited in the application) ---	1,3,5,7,9
X	US, A, 3150169 (E.E. JOHNSON et al.) 22 September 1964, see claims and examples (cited in the application) ---	1,5,7,9
X	DE, A, 211025 (ROBINETTE RESEARCH LABORATORIES) 7 October 1971, see claims -----	1,9
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 7 October 1990 (07.10.90)		Date of Mailing of this International Search Report 5 December 1990 (05.12.90)
International Searching Authority European Patent Office		Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9001443

SA 39432

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 26/11/90
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4275013	23-06-81	None	
US-A- 3150169		None	
DE-A- 2110215	07-10-71	GB-A- 1291667	04-10-72
		NL-A- 7103575	21-09-71
		US-A- 3706791	19-12-72

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 90/01443

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C. 07 C 309/04, C 07 C 303/20, C 07 C 303/32														
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff⁷ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border: none;">Klassifikationssystem</td> <td style="border: none;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Int.Cl.⁵</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">C 07 C 309/00, C 07 C 303/00</td> </tr> </table> Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Cl. ⁵	C 07 C 309/00, C 07 C 303/00								
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole													
Int.Cl. ⁵	C 07 C 309/00, C 07 C 303/00													
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; font-size: x-small;">Art*</th> <th style="width: 70%; font-size: x-small;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; font-size: x-small;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;"> US, A, 4275013 (TOKOSH et al.) 23. Juni 1981 siehe Patentansprüche in der Anmeldung erwähnt --- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1,3,5,7,9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;"> US, A, 3150169 (E.E. JOHNSON et al.) 22. September 1964 siehe Patentansprüche und Beispiele in der Anmeldung erwähnt --- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1,5,7,9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;"> DE, A, 2110215 (ROBINETTE RESEARCH LABORATORIES) 7. Oktober 1971 siehe Patentansprüche ----- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1,9</td> </tr> </tbody> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	X	US, A, 4275013 (TOKOSH et al.) 23. Juni 1981 siehe Patentansprüche in der Anmeldung erwähnt ---	1,3,5,7,9	X	US, A, 3150169 (E.E. JOHNSON et al.) 22. September 1964 siehe Patentansprüche und Beispiele in der Anmeldung erwähnt ---	1,5,7,9	X	DE, A, 2110215 (ROBINETTE RESEARCH LABORATORIES) 7. Oktober 1971 siehe Patentansprüche -----	1,9
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³												
X	US, A, 4275013 (TOKOSH et al.) 23. Juni 1981 siehe Patentansprüche in der Anmeldung erwähnt ---	1,3,5,7,9												
X	US, A, 3150169 (E.E. JOHNSON et al.) 22. September 1964 siehe Patentansprüche und Beispiele in der Anmeldung erwähnt ---	1,5,7,9												
X	DE, A, 2110215 (ROBINETTE RESEARCH LABORATORIES) 7. Oktober 1971 siehe Patentansprüche -----	1,9												
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist														
IV. BESCHEINIGUNG <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Oktober 1990 </td> <td style="width: 50%; border: none;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts - 5 DEC 1990 </td> </tr> <tr> <td style="border: none;"> Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt </td> <td style="border: none;"> Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Oktober 1990	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts - 5 DEC 1990	Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten 								
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Oktober 1990	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts - 5 DEC 1990													
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten 													

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001443
SA 39432

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 26/11/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4275013	23-06-81	Keine	
US-A- 3150169		Keine	
DE-A- 2110215	07-10-71	GB-A- 1291667	04-10-72
		NL-A- 7103575	21-09-71
		US-A- 3706791	19-12-72

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82