

PATENTE DE INTRODUCCION

Case 719 H

~~203300~~



23 MAY

203300

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la recuperación de ácido fluosulfónico".

=====

SOLICITANTES: UNITED STATES RUBBER COMPANY,
residentes en: 1230 Avenue of the Americas,
NEW-YORK, Estados Unidos de America.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la recuperación de ácido fluosulfónico del ácido ya utilizado, pero que lo contenga, en mezcla con ácido sulfúrico y fluoruro de hidrógeno. En su aspecto más importante, se

5. relaciona con un procedimiento para recuperar ácido fluosulfónico que se haya agotado como resultado de su empleo como agente condensador para condensaciones químicas que dejen agua en libertad, especialmente ácido fluosulfónicoapurado, formado en la fabricación de 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloretano por la condensación de monoclorobenceno con cloral,

10.

203300

- 3 -



40. es recuperar, no solo el ácido fluosulfónico presente como tal en el ácido apurado, sino también convertir el fluoruro de hidrógeno del ácido utilizado en ácido fluosulfónico, y recuperar éste. Otro objeto es eliminar el problema de aprovechamiento de los desperdicios que el ácido fluosulfónico apurado plantea. Este invento no solo llena los
45. mejora económica en la síntesis del D.D.T. con ácido fluosulfónico como agente condensador.

50. Se ha descubierto un método práctico para convertir el fluoruro de hidrógeno contenido en el ácido fluosulfónico apurado, en ácido fluosulfónico y para recuperar este ácido junto con el exceso de ácido fluosulfónico primitivo, en un estado de pureza adecuado para la nueva utilización como agente condensador para la ulterior preparación de D.D.T.

55. Este invento consiste en un procedimiento de recuperación del ácido fluosulfónico del ácido fluosulfónico ya utilizado (que está constituido por una mezcla de ácido fluosulfónico, ácido sulfúrico y fluoruro de hidrógeno), mezclando trióxido de azufre con el ácido utilizado y recuperando por destilación el contenido de ácido fluosulfónico de la mezcla resultante. Este invento consiste, en términos
60. generales en el descubrimiento de que el ácido fluosulfónico puede recuperarse del ácido ya usado, añadiendo trióxido de azufre, en cualquier estado, al ácido ya empleado, y destilando a continuación la mezcla resultante para recuperar el ácido fluosulfónico en ella contenido, que se obtiene
65. como destilado.

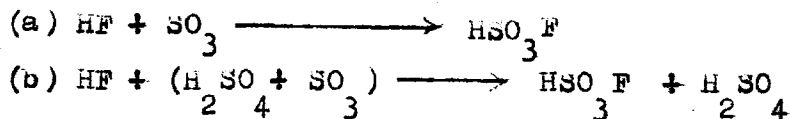
El contenido de fluoruro de hidrógeno del ácido fluosulfónico apurado, de acuerdo con este invento, se

203300

- 4 -



70. convierte en ácido fluosulfónico por medio de trióxido de azufre, que puede emplearse bien como tal, o bien en forma de solución en un vehículo adecuado, por ejemplo ácido sulfúrico fumante. Las reacciones son



75. El ácido fluosulfónico apurado, se mezcla sencillamente con el trióxido de azufre para obtener una mezcla homogénea y uniforme y se destila el ácido ya utilizado y tratado. Cuando el trióxido de azufre se utiliza como tal, puede añadirse al ácido apurado en cualquier forma adecuada.

80. Por ejemplo, puede barbotarse en la masa de ácido apurado el trióxido de azufre gaseoso, sencillamente, o bien puede mezclarse con el ácido apurado el trióxido de azufre líquido. Sin embargo, se prefiere generalmente emplear el trióxido de

85. azufre en un vehículo líquido adecuado, tal como el ácido sulfúrico fumante, fácil de encontrar en el comercio, que puede manejarse fácilmente a diferencia de lo que ocurre si hay que manejar trióxido de azufre en su verdadero estado.

90. El empleo de ácido sulfúrico fumante como manantial de trióxido de azufre para la aplicación práctica de este invento, tiene el inconveniente de añadirse al residuo de ácido sulfúrico obtenido por destilación de la mezcla resultante.

Sin embargo, este inconveniente se compensa a menudo, sobradamente, por la ventaja y facilidad de manejo del trióxido de azufre en forma de ácido sulfúrico fumante.

95. La cantidad de trióxido de azufre mezclada con el ácido fluosulfónico apurado, puede variar entre amplios

203300

- 5 -



- límites , y depende de muchos factores, entre ellos la proporción de fluoruro de hidrógeno/^{libre} en el ácido apurado. A menudo se prefiere emplear, por lo menos, trióxido de azufre suficiente para combinarse químicamente con todo el fluoruro de hidrógeno libre que se encuentre en el ácido apurado. Esto significa que, para conseguir la máxima recuperación de ácido fluosulfónico, la cantidad de trióxido de azufre libre añadido ha de ser, por lo menos, estequiométricamente equivalente al fluoruro de hidrógeno libre del ácido apurado. El empleo de gran exceso de trióxido de azufre, con respecto al equivalente estequiométrico del fluoruro de hidrógeno libre, no es conveniente ya que este exceso de trióxido de azufre se pierde en la destilación. En general, se prefiere emplear trióxido de azufre libre en una cantidad variable desde 0,9 a 1,1 mols. de SO_3 por mol. de HF libre en el ácido apurado. Con más preferencia todavía, se emplean entre 1.0 y 1,1 mols. de SO_3 libre por mol. de HF libre.
- La adición del trióxido de azufre puede ir acompañada por agitación, a fin de favorecer la formación de una mezcla homogénea. El trióxido de azufre libre añadido, reacciona casi instantáneamente con el fluoruro de hidrógeno libre. La adición puede realizarse a cualquier temperatura adecuada, prefiriéndose generalmente el empleo de la temperatura ambiente. Dado que la reacción entre el trióxido de azufre añadido y el fluoruro de hidrógeno libre desprende calor, puede ser conveniente o necesario la refrigeración, de cualquier modo adecuado, durante la adición y la mezcla del trióxido de azufre. Como resultará evidente para los peritos en la materia, para realizar la mezcla y la subsiguiente destilación , debe usarse equipo resistente a la corrosión.
- 100.
- 105.
- 110.
- 115.
- 120.
- 125.



En cuanto el trióxido de azufre se ha mezclado íntimamente con el ácido fluosulfónico apurado, puede destilarse el ácido ya empleado y tratado. Este invento, se funda en el descubrimiento de que la mezcla resultante puede destilarse y recuperarse, como destilado, ácido fluosulfónico prácticamente puro. La destilación puede realizarse de cualquier modo conocido para los peritos en la materia.

135. Puede utilizarse un alambique sencillo provisto de un condensador, o una columna de destilación fraccionada dotada de relleno o de planchas de barboteo para aumentar la rectificación y separación deseadas.

Es preferible destilar el ácido apurado, y tratado, sometido a presión reducida, para reducir a un límite conveniente la temperatura de destilación. Por ejemplo una temperatura del baño o vasija de 150° C. es suficiente para poder aplicar la destilación del ácido fluosulfónico rápidamente entre 10 y 20 mm. de presión.

145. Realizando la destilación a una presión reducida tal que el ácido fluosulfónico no se someta a una temperatura superior a 150° C., se impide la descomposición de este ácido. Corrientemente es preferible llevar a cabo la destilación a una presión absoluta no superior a 30 mm. de mercurio.

150. La destilación separa la mezcla tratada de ácido apurado en tres fracciones distintas, a saber:

(1) Una fracción gaseosa no-condensable que contiene todo exceso de trióxido de azufre, junto con otros gases no condensables que se encuentren en la mezcla, tales como el cloruro de hidrógeno derivado de los subproductos de la reacción del D.D.F. que permanezca en el ácido apurado, el bióxido de azufre posible formado por descomposición o reac-

203300

- 7 -



ción secundarias y análogos. Esta fracción gaseosa no condensable es la primera en desprenderse y se elimina corrientemente por medio del generador de vacío. Cuando para llevar a cabo la etapa de destilación se utiliza una columna convencional de destilación fraccionada, la fracción no-condensable se separa del ácido fluosulfónico más allá del condensador que actúa sobre los vapores "de cabeza". Este gas no-condensable puede retirarse del acumulador de condensado. Generalmente, es preferible aplicar el vacío a la cámara de vapor del acumulador de condensado, descargando así el gas no-condensable a través del generador de vacío, que puede ser una bomba de vacío u otro medio de producir el vacío deseado.

(2) Una fracción de ácido fluosulfónico prácticamente puro, que hierve entre 95 y 150° C., a una presión de 10-20 milímetros.

(3) Una fracción no-volátil que comprende el material residual, tal como el ácido sulfúrico y subproductos de la reacción del D.D.T. por ejemplo ácido p-clorobencenosulfónico, bis-p-clorofenil-sulfona, etc.

El procedimiento a que este invento se refiere, puede aplicarse intermitentemente o de modo continuo, prefiriéndose este último. La aplicación continua se realiza convenientemente mezclando sencillamente y sin interrupción el trióxido de azufre con el ácido apurado y tratando continuamente la mezcla resultante en un aparato destilatorio que funcione sin interrupción.

La capa de ácido fluosulfónico apurado, procede generalmente de la mezcla de reacción utilizada para obtener el D.D.T. y se consigue de modo sencillo dejando que esta mezcla de reacción se separe por gravedad en una capa

203300

- 8 -



- inferior de color castaño claro, ácida , y en una capa superior, orgánica, que contiene el D.D.T. El ácido apurado, puede contener ácido sulfúrico, fluoruro de hidrógeno libre y ácido fluosulfónico inalterado, junto con pequeñas cantidades de subproductos. Las proporciones de fluoruro de hidrógeno y de ácido sulfúrico contenidas en el ácido apurado,
- 190.
195. dependerán del grado de utilización a que ésta se haya sometido. Se comprenderá que en general, el aprovechamiento del ácido fluosulfónico ha de limitarse, ya que de otro modo la reacción del D.D.T. se retarda en grado perjudicial. Hablando en términos generales, el ácido fluosulfónico
200. apurado, que se trata de acuerdo con este invento, contendrá de 30 a 70% de ácido fluosulfónico, de 5 a 15% de fluoruro de hidrógeno y de 15 a 45% de ácido sulfúrico, siendo estos porcentajes ponderales. El ácido apurado contendrá también corrientemente, de 5 a 20% de impurezas tales como productos de reacciones secundarias del procedimiento de preparación del D.D.T. Se comprenderá que el aprovechamiento del ácido fluosulfónico produce proporciones equimoleculares de fluoruro de hidrógeno y de ácido sulfúrico, de acuerdo con la ecuación anterior. Esto significa que el
- 205.
215. porcentaje de ácido sulfúrico en el ácido apurado será corrientemente de 3 a 4,9 veces el porcentaje de fluoruro de hidrógeno.

Los ejemplos siguientes son específicos de la aplicación práctica de este invento.

220. EJEMPLO 1.

Un ácido fluosulfónico apurado, resultante de la preparación de D.D.T. por condensación de monoclorobenceno con cloral, empleando ácido fluosulfónico como agente conden-

203300

- 9 -



225. sador, tenía la composición aproximada siguiente, siendo por porcentajes ponderales.

	H ₂ SO ₄	44%
	HF	10%
	H ₂ SO ₃	31%
230.	Productos de reacciones secundarias	15%

A 114 partes del ácido apurado, se añadieron 40 partes de trióxido de azufre. La adición se realizó por simple barboteo de trióxido de azufre gaseoso en el ácido apurado, a la temperatura y a la presión atmosféricas corrientes.

235. La solución resultante se destiló sometida a 12 mm. de presión. La temperatura del baño se conservó de 140 a 150° C.

El destilado, o ácido fluosulfónico recuperable, ascendió a 83,5 partes dando un 77,8% de recuperación de ácido fluosulfónico aprovechable, incluyendo tanto el ácido fluosulfónico del ácido primitivo apurado, como el ácido fluosulfónico formado por reacción del trióxido de azufre añadido con el fluoruro de hidrógeno del ácido apurado. El residuo de la destilación fué de 70 partes, o sea, el 61,3% del ácido primitivo apurado.

245. EJEMPLO 2.

A 150 partes del mismo ácido apurado que se trató de acuerdo con el Ejemplo 1, se añadieron 88 partes de ácido sulfúrico fumante al 60% (H₂SO₄) más 60% de SO₃, y la solución resultante se destiló bajo la presión de 16 milímetros.

250. La temperatura del baño que primitivamente era de 95° C., aumentó a 150° C. durante la destilación. El destilado o ácido fluosulfónico recuperado, ascendió a 114 partes, proporcionando una recuperación de 80,9% de ácido

203300

- 10 -



255. fluosulfónico aprovechable. El residuo fué de 106 partes, o sea, el 70,8% del ácido primitivo apurado.

Se comprenderá desde luego que este invento no se limita al ácido utilizado o apurado de la composición antes indicada, ya que ésta puede variar considerablemente

260. y depende de muchos factores, entre ellos los tiempos, temperaturas, relaciones de materiales, etc., todas las cuales pueden ser distintas pero que de todos modos proporcionarán un ácido fluosulfónico apurado, susceptible de recuperarse por el procedimiento de este invento. Se cree que este invento

265. es el primero en proporcionar un procedimiento por medio del cual se descompone el ácido fluosulfónico durante la reacción de condensación, por el agua puesta en libertad por la reacción y se recupera luego para volver a usarlo en la reacción, mediante el empleo de trióxido de azufre. Por el

270. procedimiento de este invento, el ácido fluosulfónico puede recuperarse con rendimientos excepcionalmente elevados. El procedimiento puede aplicarse a la recuperación repetida e indefinida del ácido fluosulfónico. Así, por ejemplo, puede prepararse el D.D.T. con ácido fluosulfónico, tratarse

275. el ácido apurado, de acuerdo con este invento, y utilizarse de nuevo el ácido fluosulfónico recuperado, en la reacción de condensación, y el ácido apurado de la segunda utilización puede tratarse de nuevo con trióxido de azufre y utilizarlo nuevamente, realizando indefinidamente esta

280. sucesión de operaciones.

Este invento no se limita al tipo de destilación utilizado, para llevar a cabo la recuperación del ácido fluosulfónico de acuerdo con el mismo, dado que para esta operación pueden usarse distintos métodos que incluyen

285. tanto el procedimiento intermitente o por partidas, como la

203300

- 11 -



destilación continua. En ésta, puede preferirse el tratar el ácido fluosulfónico apurado en la columna o torre y llevar a cabo una destilación rápida del ácido fluosulfónico mientras se retira el destilado durante el periodo de caída del residuo sulfúrico a la caldera del alambique.

290.

Todos los porcentajes y partes que se citan en esta Memoria, son ponderales.

De la descripción anterior se deducen muchas ventajas del procedimiento a que este invento se refiere, que resultarán evi-

295.

dentos para los peritos en la materia. Entre estas ventajas figuran el facilitar un método sencillo y comercialmente aplicable para la recuperación de ácido fluosulfónico del ácido fluosulfónico apurado, con rendimientos elevados. Otra ventaja es que la

instalación requerida para el procedimiento de este invento es sencilla, siendo necesario solamente el empleo de aparatos de mezcla y destilación resistentes a la corrosión. Este equipo puede convenientemente ser de aluminio o de aleaciones de este

300.

metal, o de acero resistente a la corrosión, tal como el acero inoxidable. El procedimiento a que este invento se refiere resulta especialmente ventajoso cuando se aplica a la fabricación de D.D.T. empleando ácido fluosulfónico como agente condensador.

305.

Cuando se utiliza ácido fluosulfónico para la preparación del D.D.T., el procedimiento no es comercialmente aprovechable si el ácido apurado ha de desecharse. Sin embargo, aplicando el proce-

310.

dimiento para recuperar el ácido fluosulfónico, el empleo de ácido fluosulfónico como agente condensador para la preparación de D.D.T. adquiere importancia comercial. Otra ventaja de este invento es que con él se recupera no solamente el ácido fluosulfónico

315.

no apurado contenido en el ácido apurado, sino también el ácido fluosulfónico derivado del fluoruro de hidrógeno libre

203300

- 12 -



del ácido apurado. Los peritos en la materia apreciarán fácilmente otras muchas ventajas de este invento.

N O T A

320. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye su esencia y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ACIDO FLUOSULFONICO"; caracterizándose por lo siguiente:

325. 1ª.= Procedimiento para la recuperación de ácido fluosulfónico, caracterizado por partirse de ácido fluosulfónico apurado y mezclado con ácido sulfúrico y fluoruro de hidrógeno, y por comprender las fases de mezclar trióxido de azufre con el ácido apurado mencionado, de destilar la mezcla resultante, y de recuperar ácido fluosulfónico como destilado.

330. 2ª.= Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido apurado se ha formado en la preparación de 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloreto, por reacción de cloral con monoclorobenceno, utilizándose ácido fluosulfónico como agente condensador.

335. 3ª.= Procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de destilación se realiza a presión reducida.

340. 4ª.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque la cantidad de trióxido de azufre es por lo menos estequiométricamente equivalente al fluoruro de hidrógeno libre que se encuentra en el ácido apurado.

345.

203300

- 13 -

3 MAY.



5^a.= Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 3^a, caracterizado porque la destilación se lleva a cabo a una presión absoluta no superior a 30 mm. de mercurio.

350. 6^a.= Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la destilación se regula para separar la mezcla en tres fracciones, a saber, una primera fracción de gas no condensable; una segunda fracción constituida, esencialmente, por ácido fluosulfónico, que incluye a la vez el ácido fluosulfónico presente en el ácido apurado, y el ácido fluosulfónico formado por reacción del trióxido de azufre añadido con el fluoruro de hidrógeno del ácido apurado mencionado, y una tercera fracción de material residual no volátil.
- 355.
- 360.

7^a.= Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el trióxido de azufre se añade en un vehículo líquido adecuado, tal como el ácido sulfúrico.

365. 8^a.= Procedimiento para la recuperación de ácido fluosulfónico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, [3 MAY 1952

UNITED STATES RUBBER COMPANY.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO / MODET