

PATENTE DE INTRODUCCION

203301

CASE 720 H.

~~203301~~



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ACIDO FLUOSULFONICO".

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

- 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 agurado como resultado de su empleo como agente condensador para condensaciones químicas que dejen agua en libertad, especialmente ácido fluosulfónico agurado, formado en la preparación de 2,2-bis(p-clorofenil)
 10. -1,1,1-tricloroetano, por la condensación de monocloroben-

- 3 203301

- 3 MAY



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 plantea. Otro objeto es llevar a cabo la recuperación del ácido fluosulfónico de un modo tal que elimine la introducción de material no volátil. Este invento no solo llena los objetos indicados, sino que además consigue una gran mejora económica en la síntesis del D.D.T. con ácido fluosulfónico como agente condensador.

En otra Patente que presenta la Sociedad solidante con esta misma fecha, describe y reivindica el descubrimiento general de que el ácido fluosulfónico puede recuperarse del ácido apurado en una forma adecuada para nuevo uso, mezclando con él trióxido de azufre y destilando luego la mezcla para recuperar el ácido fluosulfónico como destilado. Dicha Solicitud describe el empleo del trióxido de azufre como tal, y en forma de una solución del mismo en ácido sulfúrico, o sea, ácido sulfúrico fumante o de Nordhausen. Sin embargo, el empleo del trióxido de azufre en estas formas no es completamente satisfactorio y este invento tiene como objeto adicional el proporcionar un método que vence las dificultades e inconvenientes de emplear el trióxido de azufre bien como tal o bien al estado de ácido sulfúrico fumante. Entre estas desventajas figuran la de que el trióxido de azufre como tal no puede manejarse con facilidad ni transportarse sin inconvenientes, de modo que su empleo resulta impracticable comercialmente, a menos que la fábrica de D.D.T. esté situada cerca del sitio de producción del trióxido de azufre; el ácido sulfúrico fumante



23 MAY
2 3301

te, por su parte, introduce una cantidad adicional relativamente grande de ácido sulfúrico en la mezcla, lo cual representa una pérdida y da lugar a que exista más ácido sulfúrico en el residuo a manejar.

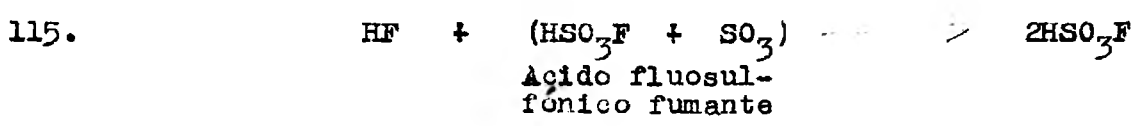
75. Se ha descubierto un procedimiento para convertir el fluoruro de hidrógeno, contenido en el ácido fluosulfónico apurado, en ácido fluosulfónico y para recuperar este ácido fluosulfónico junto con el exceso inicial de ácido fluosulfónico, en un estado purificado adecuado para nuevo uso como agente condensador para la ulterior formación de D.D.T., procedimiento que elimina los inconvenientes antes mencionados.
80. Se ha comprobado que puede recuperarse ácido fluosulfónico del ácido fluosulfónico apurado, mezclando ácido fluosulfónico que contenga trióxido de azufre libre, con el ácido apurado, destilando la mezcla resultante y recuperando ácido fluosulfónico como destilado.
85. El trióxido de azufre es muy soluble en el ácido fluosulfónico, dando una solución que puede llamarse ácido fluosulfónico fumante o "fluóleó".
90. El empleo del trióxido de azufre en forma de una solución del mismo en ácido fluosulfónico, de acuerdo con este invento, resulta muy ventajoso con respecto al uso del trióxido de azufre como tal, ya que proporciona un procedimiento muy conveniente para suministrar el trióxido de azufre preciso para la recuperación del contenido de fluoruro de hidrógeno del ácido apurado, y con respecto al empleo de ácido sulfúrico fumante, por no añadirse al residuo de ácido sulfúrico de la destilación de recuperación, como ocurre con el ácido sulfúrico fumante. Tiene además la
- 95.
- 100.

3 MAR



105. ventaja adicional de añadir ácido fluosulfónico de "corrección" para la síntesis del D.D.T. Empleando "fluóleo" de las proporciones correctas de SO_3 con respecto a HBO_3F , la cantidad de ácido fluosulfónico recuperado puede mantenerse en equilibrio con las exigencias de la síntesis del D.D.T. De este modo, puede conseguirse un procedimiento completamente compensado y económico para la síntesis del D.D.T. empleando ácido fluosulfónico como agente de condensación.

110. De acuerdo con este invento, el contenido de fluoruro de hidrógeno del ácido fluosulfónico apurado, se convierte en ácido fluosulfónico por medio del trióxido de azufre en forma de una solución de éste en ácido fluosulfónico. La reacción, es la siguiente:



En la aplicación práctica de este invento, el ácido fluosulfónico apurado se mezcla sencillamente con el ácido fluosulfónico fumante para obtener una mezcla uniforme, y la mezcla resultante se destila a continuación, recuperándose como destilado el ácido fluosulfónico contenido en la mezcla.

120.

La concentración de trióxido de azufre en el ácido fluosulfónico fumante que se emplea de acuerdo con este invento, puede variar entre amplios límites, por ejemplo de 10 a 60% en peso de SO_3 , con respecto al peso total de ácido fluosulfónico fumante, según distintos factores, entre ellos la disponibilidad, la cantidad de ácido fluosulfónico de corrección que se desee introducir en el sistema, y la cantidad de fluoruro de hidrógeno libre que

125.

130.

203301

3 MAY.



- contenga el ácido fluosulfónico apurado. En una operación comercial para sintetizar D.D.T. con ácido fluosulfónico como agente deshidratante, y que incluye el sistema de recuperación de fluosulfónico de acuerdo con este invento,
135. se conseguirá un equilibrio, después de alcanzar un estado estacionario en el proceso, entre el grado de agotamiento en la síntesis del D.D.T. y la cantidad y concentración de SO_3 en el ácido fluosulfónico fumante que se añade para la regeneración y la recuperación.
140. El ácido fluosulfónico fumante se prepara con gran facilidad por sencilla disolución de SO_3 en ácido fluosulfónico hasta alcanzar la concentración deseada. El trióxido de azufre puede introducirse en forma líquida o gaseosa. Por ejemplo, el trióxido de azufre gaseoso obtenido en una instalación por contacto, puede hacerse barbotar sencillamente a través del ácido fluosulfónico hasta conseguir el grado deseado de concentración de SO_3 . El ácido fluosulfónico fumante que se obtiene puede expedirse y manejarse convenientemente y proporciona un modo muy
145. satisfactorio para el suministro de trióxido de azufre destinado a la regeneración y recuperación del fluosulfónico.
150. El ácido fluosulfónico es un artículo comercial que se encuentra sin dificultad. El ácido fluosulfónico del comercio se suministra conteniendo un ligero exceso de SO_3
155. (alrededor del 3%) para evitar la corrosión del envase. Si contuviera HF libre, se presentaría la corrosión en los envases de hierro o el ataque en los de vidrio. El ácido fluosulfónico fumante empleado de acuerdo con este invento, puede expedirse en los mismos envases utilizados para el
160. ácido fluosulfónico. Los envases han de estar cerrados

203301



165. desde luego y, con preferencia, han de poder resistir la presión que se desarrolla al someter el ácido fumante, especialmente los tipos que contienen las mayores concentraciones de SO_3 , a presiones elevadas tales como las que se presentan cuando la botella o bombona queda expuesta a los rayos del sol en tiempo caluroso.

170. La cantidad de ácido fluosulfónico fumante a mezclar con el ácido fluosulfónico apurado, puede variar en alto grado, y depende de muchos factores, entre ellos la proporción de fluoruro de hidrógeno libre del ácido apurado, y la proporción de trióxido de azufre libre contenida en el ácido sulfúrico fumante. A menudo se prefiere introducir,

175. por lo menos, trióxido de azufre bastante para combinarse químicamente con todo el fluoruro de hidrógeno libre que se encuentre en el ácido apurado. Esto significa que, con objeto de conseguir la máxima recuperación de ácido fluosulfónico, la cantidad de trióxido de azufre libre que se añade al ácido fluosulfónico agregado, ha de ser, por lo menos, estequiométricamente equivalente al fluoruro de

180. hidrógeno libre del ácido apurado. El empleo de un gran exceso de trióxido de azufre con respecto al equivalente estequiométrico del fluoruro de hidrógeno libre, no es conveniente porque este trióxido de azufre en exceso se pierde en la destilación. En general, se prefiere emplear

185. ácido fluosulfónico fumante suficiente para suministrar trióxido de azufre libre en una cantidad comprendida entre 0,9 y 1,1 mols. de SO_3 por mol. de HF libre en el ácido apurado. Con mayor preferencia todavía se emplea ácido fluosulfónico fumante suficiente para proporcionar entre

190. 1,0 y 1,1 mols. de SO_3 libre por mol. de HF.

203301



- La adición del ácido fluosulfónico fumante puede ir acompañada por agitación, para favorecer la formación de una mezcla homogénea. El trióxido de azufre libre así introducido, 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 ordinaria. Dado que la reacción entre el trióxido de azufre añadido y el fluoruro de hidrógeno libre desprende calor, puede ser conveniente o necesaria la refrigeración de cualquier modo adecuado, durante la adición y mezcla del ácido fluosulfónico fumante. Como resultará evidente para los peritos en la materia, para realizar la mezcla y la fase ulterior de destilación, debe emplearse equipo resistente a la corrosión.
- 195.
- 200.
205. En cuanto el ácido fluosulfónico fumante se ha mezclado íntimamente con el ácido fluosulfónico apurado, puede destilarse la mezcla resultante y, como destilado, se recupera ácido fluosulfónico en forma prácticamente pura. El ácido fluosulfónico así recuperado, contiene ácido fluosulfónico de tres orígenes, a saber, el ácido fluosulfónico no apurado, presente en el ácido apurado primitivo; el fluosulfónico presente en el ácido fluosulfónico fumante añadido, y el fluosulfónico formado por interacción del trióxido de azufre y del fluoruro de hidrógeno del ácido apurado primitivo. La destilación puede realizarse de cualquier modo conocido para los peritos en la materia. Puede emplearse un sencillo alambique provisto de condensador, o una columna de destilación fraccionada, dotada de relleno o placas o bandejas de barboteo, y de medios convencionales para recalentar la caldera y para el reflujo en la parte
- 210.
- 215.
- 220.



203301

superior de la columna o torre.

Es preferible destilar el ácido apurado sometido a tratamiento, a una presión reducida, para mantener la temperatura de destilación en una zona adecuada de trabajo

225. Por ejemplo, una temperatura de 150°C. para el baño o la caldera, es suficiente para llevar a cabo la destilación rápida del ácido fluosulfónico sometido a una presión de 10 a 20 milímetros.

230. Realizando la destilación a una presión reducida tal que el ácido fluosulfónico no esté sometido a una temperatura superior a 150°C., se evita la descomposición del ácido fluosulfónico. Corrientemente, es preferible realizar la destilación a una presión absoluta no superior a 30 mm.

235. de mercurio. Se indica como punto de ebullición del ácido fluosulfónico, a la presión atmosférica, la temperatura de 165,5°C., pero no puede destilarse a la presión atmosférica sin una descomposición mayor o menor.

La destilación separa la mezcla de ácido apurado que se trata, en tres fracciones distintas, a saber:

240. (1) Una fracción gaseosa no-condensable que contiene cualquier exceso de trióxido de azufre junto con gases no-condensables presentes en la mezcla, tales como fluoruro de hidrógeno procedente de los subproductos de la reacción del D.D.T. que permanezcan en el ácido apurado;

245. posiblemente bióxido de azufre resultante de reacciones de descomposición o secundarias; fluoruro de hidrógeno libre, si se introdujo SO_3 en cantidad inferior al equivalente estequiométrico, y análogos. Esta fracción gaseosa no-condensable es la que se desprende primero y generalmente se

250. elimina por el generador de vacío. Cuando para llevar a



30330

255. cabo la etapa de destilación se emplea una columna o torre convencional de destilación fraccionada, la fracción no-condensable se separa del ácido fluosulfónico después del condensador que actúa sobre los vapores "de cabeza". Este gas no-condensable, puede retirarse del acumulador de condensado. Generalmente, se preferirá 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 la aspiración deseada.

260. (2) Una fracción de ácido fluosulfónico prácticamente puro que hierve de 95 a 150°C., a la presión de 10 a 20 milímetros.

265. (3) Una fracción no-volátil que comprende el material residual, a saber, el ácido sulfúrico y los sub-productos de la reacción del D.D.T., por ejemplo ácido p-clorobenceno sulfónico, bis-p-clorofenil-sulfona, etc.

270. El procedimiento a que este invento se refiere, puede aplicarse intermitentemente o de modo continuo, prefiriéndose éste. El funcionamiento continuo se lleva a cabo, convenientemente, mezclando sencillamente sin interrupción el ácido fluosulfónico fumante con el ácido fluosulfónicoapurado y tratando de modo continuo la mezcla resultante en un aparato destilador de funcionamiento ininterumpido.

275. La capa de ácido fluosulfónicoapurado, se separa generalmente de la mezcla de reacción por medio de la cual se prepara el D.D.T. dejando sencillamente que esta mezcla de reacción se divida por gravedad en una capa inferior, ácida, de color castaño claro, y una capa superior,

280.

29330



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 can-
tidades de subproductos. Las proporciones de fluoruro de
285. hidrógeno y de ácido sulfúrico contenidas en el ácido
apurado, dependerán del grado de aprovechamiento de esos
cuerpos. Se comprenderá que, en general, el aprovechamien-
to o agotamiento del ácido fluosulfónico debe limitarse
ya que, de otro modo, la reacción del D.D.T. se retarda
290. en grado perjudicial. Hablando en términos generales, el
ácido fluosulfónico 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
295. apurado contendrá también, corrientemente, de 5 a 20% de
impurezas, tales como productos de reacciones secundarias
del procedimiento para la preparación de D.D.T. Se compren-
derá que el agotamiento del ácido fluosulfónico produce
proporciones equimoleculares de fluoruro de hidrógeno y de
300. ácido sulfúrico, de acuerdo con las ecuaciones antes indi-
cadas. Esto significa que en el ácido apurado, el porcen-
taje de ácido sulfúrico será, corrientemente, de 3 a 4,9
veces el porcentaje de fluoruro de hidrógeno.

A continuación figura un ejemplo específico de la
305. aplicación práctica de este invento.

El ácido fluosulfónico apurado procedente de la
preparación de D.D.T. por condensación de monoclorobenceno
con cloral, empleando ácido fluosulfónico como agente con-
densador, tenía aproximadamente la composición siguiente,
310. siendo los porcentajes ponderales.

HSO_3F	62,0%
HF	6,8%
H_2SO_4	21,0%



Productos de reacciones secundarias 10,2%

315. A 230 partes de este ácido apurado, se añadieron 115 partes de "fluóleo" (que contenían 46% de HSO_3F y 54% de SO_3) y la solución resultante se destiló sometida a la presión absoluta de 20 mm. de mercurio. El destilado o ácido fluosulfónico recuperado, ascendió a 265 partes, dando una recuperación de 96,1% de ácido fluosulfónico aprovechable, incluyendo (1) el fluosulfónico presente en el ácido primitivo apurado, (2) el fluosulfónico añadido en forma de ácido fluosulfónico fumante y (3) el ácido fluosulfónico formado por interacción del HF libre y del SO_3 añadido.
320. El residuo fueron 66,6 partes, o sea, el 28,9% del ácido primitivo apurado.
325. Se comprenderá, desde luego, que este invento no se limita al ácido apurado de la composición antes indicada, que puede variar considerablemente y depende de muchos factores, tales como los tiempos, las temperaturas, las relaciones entre materiales, etc., todos los cuales pueden ser distintos, pero que sin embargo proporcionarán un ácido fluosulfónico apurado susceptible de recuperarse por el método de este invento. Se cree que este es el primer caso en el que se ha facilitado un procedimiento por medio del cual el ácido fluosulfónico se descompone durante las reacciones de condensación por el agua puesta en libertad por las reacciones, y luego se recupera para uso ulterior en las reacciones, mediante el empleo de ácido fluosulfónico fumante. El ácido fluosulfónico puede recuperarse, por el
- 330.
- 335.
- 340.

3 MAY 1952



procedimiento de este invento, con rendimientos especialmente elevados. Este procedimiento es aplicable a la recuperación repetida e indefinida de ácido fluosulfónico. Así, por ejemplo, puede prepararse D.D.T. con ácido fluosulfónico, tratar el ácido apurado de acuerdo con este invento y usar de nuevo el ácido fluosulfónico recuperado, en la reacción de condensación y tratar nuevamente el ácido apurado de la segunda utilización, con trióxido de azufre, volviendo a utilizarlo, aplicándose indefinidamente esta serie de operaciones.

Tampoco se limita este invento por el tipo de destilación empleado para realizar la recuperación del ácido fluosulfónico de acuerdo con este invento, ya que esta operación puede realizarse de distintos modos, tanto intermitentes como continuos. En la destilación continua, puede ser preferible tratar el ácido fluosulfónico agotado en la columna o torre y llevar a cabo una destilación rápida del ácido fluosulfónico como destilado, mientras el residuo de ácido sulfúrico cae a la caldera del alambique y se elimina.

Todos los porcentajes y partes indicados en esta Memoria son ponderales.

De la descripción anterior se desprenden muchas ventajas del procedimiento de este invento, que serán evidentes para los peritos en la materia. Entre estas ventajas figuran el proporcionar un procedimiento sencillo y comercialmente aplicable para la recuperación del ácido fluosulfónico de masas de ácido fluosulfónico apurado, obteniéndose rendimientos elevados. Otra ventaja es que los equipos necesarios para aplicar el procedimiento de este invento

3 MAY.



- son de una gran sencillez, precisándose solo el empleo de equipo de mezcla y destilación resistente a la corrosión. Este equipo, puede ser, convenientemente, de aluminio o de aleaciones de este metal, o de acero resistente a la corrosión, tal como acero inoxidable. El procedimiento de este invento resulta esencialmente ventajoso cuando se aplica a la obtención del D.D.T. con ácido fluosulfónico como agente condensador. Cuando para la fabricación del D.D.T. se emplea el ácido fluosulfónico, el procedimiento de este invento no es comercialmente aplicable si el ácido apurado ha de desecharse. Sin embargo, aplicando el procedimiento de este invento para recuperar el ácido fluosulfónico, el empleo de este ácido como agente de condensación para la preparación del D.D.T., adquiere importancia comercial.
- 375.
- 380.
- 385.
- 390.
- 395.
- Otra ventaja de este invento es la de que permite la recuperación no sólo del ácido fluosulfónico no apurado contenido en el ácido agotado, sino también la del ácido fluosulfónico presente en el ácido fluosulfónico fumante añadido, así como la del derivado del fluoruro de hidrógeno libre que se encuentra en el ácido apurado. Otra ventaja es que el empleo de ácido fluosulfónico fumante proporciona un medio conveniente para la adición de trióxido de azufre y elimina la introducción de ácido sulfúrico que se presenta cuando el ácido sulfúrico fumante es el origen del trióxido de azufre. Los peritos en la materia se darán perfecta cuenta de otras muchas ventajas de este invento.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
- 400.

3 MAY.



203301

susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España de:

405. "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ACIDO FLUOSULFONICO"; caracterizándose por lo siguiente:

410. 1º - Procedimiento para la recuperación de ácido fluosulfónico, caracterizado por partirse de ácido apurado que lo contenga, en mezcla con ácido sulfúrico y fluoruro de hidrógeno, y por comprender el mezclar ácido fluosulfónico que contenga trióxido de azufre, con el ácido apurado mencionado, el destilar la mezcla resultante y el recuperar ácido fluosulfónico como destilado.

415. 2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido apurado se ha formado en la preparación de 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano, por reacción de cloral con monoclorobenceno, con ácido fluosulfónico como agente de condensación.

420. 3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2, caracterizado porque la cantidad de trióxido de azufre libre mencionado es, por lo menos, estequiométricamente equivalente al fluoruro de hidrógeno libre del ácido apurado.

425. 4º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la destilación se aplica a una presión absoluta no superior a 30 mm. de mercurio.

5º - Procedimiento para la recuperación de

203301



ácido fluosulfónico, tal y como substancialmente se describe en la presente Memoria, que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 3 MAY. 1952

UNITED STATES RUBBER COMPANY,

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET