

AÑO 1958

Expediente núm.



244307

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en 30 Algonquin Road, Des
Plaines, Illinois, Estados Unidos de América.

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA SULFONACION DE COMPUESTOS ORGANICOS"

Nº 10345

Agente Sr. ELZABUFI

P - 17.420

244397



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por;

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA SULFONACION DE COMPUESTOS ORGANICOS "

Este invento se refiere a un procedimiento para la introducción del radical sulfónico en compuestos orgánicos, particularmente en hidrocarburos bencenoidés, mediante el trióxido de azufre. El invento hace posible efectuar la sulfonación en una forma suave de reacción y sin la formación de productos secundarios coloreados y productos de descomposición del material de carga.

5



244397

Uno de los objetos del presente invento es efectuar las reacciones de sulfonación en condiciones suaves de temperatura y con concentraciones relativamente bajas de un agente sulfonante particular en la mezcla de reacción, con formación de un producto intermedio sulfonado, que conduce a recuperar de la reacción productos de neutralización libres relativamente de sales inorgánicas.

La sulfonación de compuestos orgánicos, particularmente de hidrocarburos bencénicos, se efectúa de acuerdo con el presente invento introduciendo el trióxido de azufre necesario para la reacción en forma de un producto de adición del trióxido de azufre y un agente formador de complejos elegido del grupo que consta de los sulfatos de alcoholes, ácidos alcano-sulfónicos y ácidos sulfónicos de hidrocarburos aromáticos. De preferencia, este producto de adición se forma previamente preparándolo esencialmente en ausencia del compuesto orgánico a sulfonar.

Otro de los aspectos preferidos del invento es utilizar un producto de adición del trióxido de azufre y el derivado de ácido sulfónico obtenido como producto del proceso. Este producto de adición puede formarse mezclando dicho derivado de ácido sulfónico con una fuente de trióxido de azufre, como el propio trióxido de azufre o un ácido sulfúrico oleum.

La sulfonación de compuestos orgánicos es una técnica muy desarrollada, que ha sido objeto de extensas investigaciones anteriores con objeto de desarrollar un proceso mediante el que puedan obtenerse rendimientos esencialmente teóricos de producto sulfonado y en cuyo proceso se disminuya al mínimo la producción de productos secundarios, como los productos coloreados de descomposición del material de carga. El problema es de



1387

Otro agente sulfonante utilizado hasta ahora en la técnica de la sulfonación es el trióxido de azufre libre en cualquiera de sus diferentes modificaciones físicas, normalmente en forma de trióxido de azufre vaporizado que se lleva a la mezcla de la reacción de sulfonación y se pone en contacto con el material de carga en condiciones de reacción cuidadosamente controladas. Sin embargo, aunque se empleen para el proceso técnicas que proporcionen un control cuidadoso de la temperatura de reacción, las zonas locales de temperatura elevada en la mezcla de reacción dan lugar a la polisulfonación del material de carga y a la de coloración del producto final debida a la descomposición de una parte del material orgánico de carga y dan lugar a la formación de alquitranes a partir de este.

En contraste con esto, el procedimiento del presente invento permite efectuar la sulfatación y sulfonación de compuestos orgánicos con velocidades de reacción elevadas y en condiciones de reacción fácilmente controlables de temperatura y concentración de agente sulfonante y sin la producción de productos de descomposición coloreados del material orgánico de carga, incluso con materiales orgánicos de carga que normalmente son muy sensibles a los aumentos de temperatura en presencia de agentes sulfonantes fuertemente ácidos como el oleum o el trióxido de azufre. Mediante el contacto del material orgánico de carga con un agente sulfonante en forma del producto de adición del trióxido de azufre y el ácido sulfónico o ester sulfúrico, el producto de adición transfiere trióxido de azufre al material orgánico de carga sin el desarrollo de temperaturas elevadas ni de decoloración final del producto.

Se ha descubierto, en la sulfonación de compuestos orgánicos utilizando un agente sulfonante que comprenda trióxido de



24397

azufre libre, en condiciones en las que el agente sulfonante se
añade continuamente durante un período de tiempo al material or-
gánico de carga a sulfonar, que antes de completar la monosulfo-
nación de todo el material de carga, una parte del agente sulfo-
nante que se introduce continuamente en la mezcla de reacción
5 se adiciona a parte del ácido sulfónico o material sulfatado ya
presente en la mezcla de reacción formando complejos de adición
del trióxido de azufre con ácido orgánicos, reduciendo así la
velocidad de sulfonación y el desarrollo de calor. Se ha obser-
vado asimismo que dichos productos de adición pueden comprender
10 compuestos que contengan más de un mol de trióxido de azufre por
mol de material orgánico de carga, además del mol de trióxido de
azufre consumido químicamente en la conversión del material or-
gánico en el ácido sulfónico o ester sulfúrico y, en efecto, pue-
de contener hasta tres moles de trióxido de azufre por mol de
15 material orgánico, además del mol de trióxido de azufre combi-
nado con el material de carga en forma del ácido sulfónico o
el ester sulfúrico. Estos productos de adición complejos actuan
como agentes sulfonantes del compuesto orgánico de carga median-
te transferencias del trióxido de azufre del complejo al compues-
20 to orgánico. Estos productos de adición pueden derivarse intro-
duciendo una parte del producto sulfonado en una zona de sulfo-
nación sucesiva y combinando en ella (o antes de su introducción
en la misma) el compuesto sulfonado con más trióxido de azufre
en forma de un oleum o con el propio trióxido de azufre libre.
25 Se prefiere en general, aunque no es necesariamente esencial,
en el método anteriormente indicado, introducir solamente el tri-
óxido de azufre adicional que reaccione teóricamente con el ma-
terial de carga adicional formando el ácido mono-sulfónico o el
derivado mono-sulfatado, aunque pueden utilizarse también can-



44397

tidades mayores, bien como una proporción molar mayor del producto de adición de mono-trióxido de azufre de un ácido mono-sulfónico, o menor de una proporción molar de un producto de adición de poli-trióxido de azufre de un ácido mono-sulfónico.

5 En cualquier caso, el producto de adición se introduce en la zona de sulfonación en una cantidad suficiente para dar por lo menos una relación mol a mol del trióxido de azufre al compuesto orgánico de carga, determinándose la relación molar del trióxido de azufre con referencia a la porción no ácido sulfónico o no ester sulfurico del producto de adición utilizado como agente sulfonante. Utilizando el procedimiento anterior, el problema de separar un componente heterogéneo de la mezcla de reacción se elimina puesto que poniendo en contacto el producto de adición con nuevo material orgánico de carga, el trióxido de azufre presente en el producto de adición se transfiere al nuevo material de carga. Por lo tanto, lo esencial del presente invento es el empleo de un producto de adición SO_3 -ácido sulfónico ó SO_3 -ester sulfúrico para efectuar las reacciones de sulfatación o sulfonación, formándose convenientemente el producto de adición en una etapa o fase preliminar del proceso a partir de producto de sulfonación reciclado y un reactivo que contenga trióxido de azufre, y poniendose en contacto después el producto de adición con nuevo material orgánico de carga para efectuar la sulfatación o sulfonación del mismo.

10

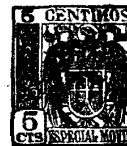
15

20

25

El presente proceso es aplicable a cualquier compuesto orgánico que pueda entrar en contacto con el producto de adición del trióxido de azufre del derivado sulfo-ácido de dicho compuesto orgánico para efectuar la sulfatación o sulfonación del mismo, en las condiciones que resulten apropiadas.

30



244397

das para el reactivo. Cuando aquí se mencione un "proceso de sulfonación", un "compuesto orgánico sulfonable", un "agente sulfonante" y "condiciones de sulfonación", se pretende que el empleo del término "sulfonato" y los términos derivados anteriores incluyan asimismo reacciones en las que el resultado final del proceso sea la formación de un ester sulfúrico (sulfatación), así como las reacciones en las que la sulfonación caracteriza el producto final. Así, aunque los alcoholes, cuando se ponen en contacto con trióxido de azufre en "condiciones de sulfonación", realmente se "sulfatan" y el producto final del proceso es el ester sulfúrico (sulfato), puede considerarse como si se "sulfonaran" puesto que el efecto neto de la reacción es la adición de un grupo sulfo al material de carga, formando dicho ester sulfúrico.

Entre los compuestos orgánicos comprendidos dentro del amplio grupo de materiales orgánicos de carga sulfonables que pueden utilizarse aquí se incluyen compuestos como los fenoles y alquilfenoles; alcoholes de la serie alifática y alicíclica, así como aril-alquiloles; hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, y diversos derivados alquílicos de los mismos que contengan un átomo de hidrógeno desplazable del núcleo que pueda ser ocupado por un radical sulfo, así como los hidrocarburos policíclicos que contengan núcleos de naftilo, fenantrilo y antrilo; hidrocarburos olefínicos como el octeno y deceno y ciclo-olefinas o sus derivados alquílicos como el ciclohexeno y etilciclohexeno; compuestos heterocíclicos como el triófeno, piridina y similares; éteres y ésteres como el éter fenil-metílico y los glicéridos de ácidos grasos, respectivamente, incluyéndose en el último grupo compuestos como los monoésteres glicéridos del ácido oleico y linoleico; áci-



dos como el benzoico y los ácidos alifáticos, particularmen-
te los que contienen un enlace olefínico como el ácido linoléi-
co y otros compuestos que contengan un átomo de hidrógeno sus-
tituible así como diversos derivados del grupo anterior de
5 compuestos que contengan sustituyentes que no interfieran,
como por ej. uno o más halógeno, nitro, ceto o carbonilo.

Las ventajas del presente método de sulfonación son
especialmente evidentes en la producción de ácidos sulfónicos
alquil-aromáticos que se neutralizan formando productos de-
10 tergentes de uso casero, puesto que la ausencia de impurezas
coloreadas en estos productos es de particular importancia.

Entre los hidrocarburos alquil-aromáticos y fenoles alquila-
dos apropiados sulfonables mediante el proceso presente for-
mando detergentes o productos intermedios para detergentes
se incluyen los hidrocarburos aromáticos mono- y bicyclicos y
15 fenoles alquilados como el nonilbenceno, dinonilbenceno, de-
cilbenceno, dodecilbenceno, didodecilbenceno, dodeciltolueno,
pentadecilbenceno, pentadeciltolueno, amilneftol, amilnefta-
leno, nonilneftaleno, nonilfenol, decilfenol y otros hidro-
20 carburos aromáticos mono- y bicyclicos, fenoles y naftaleno,
sustituídos con cadenas largas.

Los productos de adición se forman en una zona de reac-
ción a parte del reactor de sulfonación o en una reacción
previa en el reactor por adición de trióxido de azufre y oleum
25 al ester sulfúrico o ácido sulfónico que forma el complejo
y el producto de adición resultante se pone en contacto a
continuación en el reactor con el material orgánico de parti-
da. Aunque el ester sulfúrico o ácido sulfónico utilizado para
la preparación del agente sulfonante es, preferentemente el
30 producto del proceso, esto no es necesario; así, un ácido



P.A. 17

5

10

15

20

25

30

alcano-sulfónico puede combinarse con trióxido de azufre formando un producto de adición utilizable como agente sulfonante para material de partida aromático o alquil-aromático. Para formar el producto de adición puede utilizarse trióxido de azufre en cualquiera de sus diversas modificaciones físicas, incluyendo la llamada forma "alfa" que es un material sólido semejante al asbesto, que funde a 62° C., y que se ha considerado generalmente como un polímero del trióxido de azufre; la forma "beta", también forma polímera del monómero del trióxido de azufre, que funde a unos 70° C., y la forma "gamma" que normalmente es una modificación líquida del trióxido de azufre que funde a unos 17° C. Cuando se utiliza, el trióxido de azufre puede añadirse al componente ester sulfúrico o ácido sulfónico del agente sulfonante en forma de vapor o en forma líquida y cuando se utiliza la forma vaporizada, puede realizarse en el reactor en el que se forma el producto de adición como mezcla en un agente portador inerte gaseoso o líquido, como por ej. una parafina normal o un derivado halogenado de la misma. Cuando se utiliza oleum para formar el producto de adición que comprende el agente sulfonante, el oleum puede contener la cantidad que se desee de trióxido de azufre libre, aunque de preferencia se utiliza para preparar el producto de adición sulfonante un oleum de concentración elevada, que contenga por lo menos 25% en peso de trióxido de azufre libre, hasta un 70% en peso del último componente. En la preparación del agente sulfonante se prefiere en general que el trióxido de azufre u oleum se combine con el componente ácido sulfónico o ester sulfúrico del agente sulfonante antes de poner en contacto el producto de adición resultante con el material de carga a sulfonar.



2847

5 El agente formador de complejos del tipo general indicado anteriormente a utilizar en cualquier reacción específica dependerá en algunos casos del material de carga a sulfonar, especialmente cuando se desee formar una mezcla de la reacción de sulfonación homogénea como producto final del proceso. Así, en el caso de sulfonar un hidrocarburo alquil aromático particular, puede preferirse utilizar como componente formador de complejos del agente sulfonante el derivado de ácido sulfónico del hidrocarburo alquil aromático de partida. En otros casos 10 puede ser conveniente un producto que comprenda una mezcla del ácido sulfónico empleado para la preparación del agente sulfonante y el derivado de el ácido sulfónico del material de partida siendo el producto una mezcla en la que aparecen ambos derivados de ácido sulfónico. Entre los ácidos alcano-15 sulfónicos apropiados con este objeto se incluyen los ácidos sulfónicos derivados del metano, etano, propano, butano, isobutano, n-pentano, isopentano y homologos, que no contengan en general más de 15 átomos de carbono por molécula. De los ácidos alcano-sulfónicos utilizables en la reacción, los términos de bajo peso molecular anteriormente citados son particularmente preferidos, ya que pueden separarse más fácilmente de la mezcla de la reacción de sulfonación una vez completado el proceso.

25 De los ácidos sulfónicos aromáticos utilizables como componente de ácido sulfónico del agente sulfonante, se prefieren los derivados mono-sulfonados del benceno y sus homólogos alquil-sustituídos, aunque pueden utilizarse en casos particulares los derivados de ácido sulfónico del naftaleno, fenantreno, antraceno y sus alquil derivados. Análogamente, cuando el producto del proceso es un ester sulfúrico de un alcohol 30



244307

5 como p. ej. un alcohol alifático que contenga de 4 a unos 20 átomos de carbono, particularmente un alcohol de una cadena relativamente larga que contenga de 8 a unos 15 átomos de carbono para la fabricación de un ester sulfúrico detergente a partir del mismo (como p. ej. sulfato del octanol, sulfato del decanol y sulfato de laurilo, o un mono- o polihidroxicicloalcano, como el ciclohexanol, inosita y hexahidrocresol, o un alcanol con un sustituyente aromático, como el fenil-pentanol y toлил-octanol) se prefiere utilizar como agente formador de complejos del trióxido de azufre un ester sulfúrico de un alcohol particularmente de la misma estructura y composición química que el alcohol que se somete a la sulfatación en el proceso presente. Cuando el producto final deseado es un sulfonato particularmente apropiado para un objeto específico, como los sulfonatos de alquilarilo empleados como detergentes, es conveniente que el componente formador de complejos con trióxido de azufre del agente sulfonante tenga la misma estructura molecular y composición que el hidrocarburo alquil-aromático a sulfonar. Así, por ej., en la fabricación de sulfonatos alquil-aromáticos de cadena larga, como el dodecil-toluenosulfonato, el agente formador de complejos combinado con el trióxido de azufre dando el agente sulfonante es también el mismo ácido sulfónico alquil-aromático que el producto, como p. ej., el ácido dodeciltolueno-sulfónico. En la producción de ácidos sulfónicos aromáticos mediante el método aquí propuesto, un método especialmente conveniente de operar y producir el componente ácido sulfónico del agente sulfonante, es una parte de la mezcla de la reacción de sulfonación, que se aparta a un mezclador previo de SO_3 en el que el producto de adición (el agente sulfonante)

10

15

20

25

30



244397

5 se forma mezclando la porción de la mezcla de la reacción de sulfonación así apartada con oleum o trióxido de azufre, normalmente a temperaturas que no excedan de unos 85° C. y preferentemente de unos 0° a unos 50° C., devolviendo a continuación el producto de adición resultante al reactor de sulfonación en el que se mezcla y se hace reaccionar con el compuesto orgánico a sulfonar en las condiciones de la reacción de sulfonación.

10 Es preferible en general, en un proceso de sulfonación por cargas en el que se deja que la sulfonación llegue a ser completa antes de separar el producto y antes de introducir nuevo material de carga, emplear el producto de adición trióxido de azufre-ácido sulfónico o ester sulfúrico previamente formado en una cantidad de un 50% a un 200% en peso del material de carga y preferentemente entre un 75 y un 150% en peso del mismo, dependiendo del número de moles de trióxido de azufre combinados con el componente formador de complejos del agente sulfonante. En un tipo continuo de operación se prefiere en general que la mezcla de reacción esté constituida de modo que contenga de un 30 a un 50% en peso del ester sulfúrico o ácido sulfónico, componentes formadores de complejos del agente sulfonante con referencia a la carga a sulfonar. Cuando el material de carga no da el mismo producto sulfonado que el componente formador de complejos del agente sulfonante, se prefiere en particular, al elegir el componente formador de complejos, emplear un ácido sulfónico de bajo peso molecular o un ester sulfúrico de un alcohol inferior y separar el mismo del producto saliente del proceso de sulfonación, para reciclarlo al último proceso. Este tipo de separación puede efectuarse diluyendo el producto saliente con un diluyente en el que el componente formador de

15

20

25

30



244397

complejos de bajo peso molecular sea esencialmente insoluble y en el que el producto se disuelva facilmente. Como diluyentes particularmente preferidos con este objeto estan los hidrocarburos parafinicos y naftenos o sus análogos halogenados, como el butano n-pentano, n-hexano, ciclohexano, y heptano, cloroformo tetracloruro de carbono, tricloroetileno y tricloropropano, preferntemente un diluyente que tenga un punto de ebullición que permita que sea separado facilmente por destilación del producto sulfonado con el que está combinado. En muchos casos, la adición de una pequeña cantidad de agua al producto de la reacción de sulfonación que contiene el diluyente, normalmente una cantidad que no exceda de un 20% en peso del agente sulfonante presente en la mezcla de reacción en un instante determinado, mejora la separación de la parte de componente formador de complejos del agente sulfonante a partir del mismo.

La sulfonación de compuestos orgánicos en presencia de un producto de adición trióxido de azufre-ácido sulfónico o trióxido de azufre-ester sulfúrico mediante el sistema aquí propuesto se efectúa generalmente a temperaturas de unos 0° a unos 70° C., preferentemente de unos 10° a unos 50° C. y a presiones suficientes para mantener la mezcla de reacción esencialmente en fase líquida.

El presente invento se aclarará más haciendo referencia a diferentes formas específicas de realización en los ejemplos siguientes.

EJEMPLO I

Se sulfona etilbenceno mediante la adición directa de vapor de trióxido de azufre mezclado con n-butano gaseoso (20% en peso de trióxido de azufre) a una mezcla de reacción



agitada que contenga etilbenceno. El agente sulfonante se prepara haciendo burbujear vapor de n-butano a través de un matraz con trióxido de azufre "gamma" líquido comercial mantenido a 30° C., mezclándose la mezcla de butano diluyente y vapores de SO₂ del matraz con una corriente secundaria separada de n-butano vaporizado para producir una mezcla que contenga 20% en peso de trióxido de azufre. El agente sulfonante gaseoso resultante se hace burbujear en un recipiente con agitación que contenga etilbenceno a una velocidad tal que la temperatura de la mezcla de sulfonación resultante se mantenga de unos 5° a unos 10° C. por medio de un baño refrigerante formado por una mezcla de hielo y sal que rodee el matraz de sulfonación. Durante la adición inicial de agente sulfonante a la carga nueva de etilbenceno de partida la mezcla es bastante fluida y la reacción es muy exotérmica, necesitándose una velocidad de adición relativamente lenta de trióxido de azufre a la mezcla de reacción con objeto de mantener la última a una temperatura en el intervalo deseado. Después de la adición de 0,5 moles de trióxido de azufre por mol de etilbenceno, disminuye gradualmente la velocidad de desprendimiento de calor y la viscosidad de la mezcla aumenta rápidamente. Una muestra de la mezcla de reacción a la que se han añadido 50 moles de trióxido de azufre, diluida con 5 volúmenes de n-pentano y extraída con una solución acuosa que contenga 3 equivalentes estequiométricos de hidróxido sódico con referencia al contenido teórico de ácido de la muestra indica que aproximadamente que el 43% del etilbenceno de partida ha sido sulfonado pasando la parte sin sulfonar a la capa de n-pentano. Después de la adición de 1 mol de trióxido de azufre por mol de etilbenceno introducido inicialmente en la mezcla de reacción, un procedi-



miento analítico semejante indica que aproximadamente el 85% del etilbenceno ha experimentado la sulfonación. El grado de liberación de calor en esta fase de la sulfonación es esencialmente menor que durante el contacto inicial del trióxido de azufre con el etilbenceni y la temperatura de la mezcla de reacción puede aumentarse hasta 25° C. sin que de lugar a decoloración posterior de la mezcla de reacción por carbonización. A es-
5 última temperatura la mezcla es relativamente fluida y puede agitarse mas facilmente para efectuar la mezcla deseada. La mezcla de reacción continúa absorbiendo más trióxido de azufre y después de absorber 1,3 moles de trióxido de azufre por mol de etilbenceno introducido inicialmente, según se determinó por el aumento de peso de la mezcla de reacción, una muestra de la mezcla indica que ha tenido lugar monosulfonación esencialmente completa. La mezcla continúa aumentando de peso a medida que se añade a la misma el agente sulfonante, hasta que el peso inicial de etilbenceno ha aumentado aproximadamente 2,5 veces. La neutralización de una muestra del producto con álcali acuoso a pH 7 consume aproximadamente 3 moles de hidróxido só-
10 dico por mol de etilbenceno presente y el análisis del extracto en etanol del producto de neutralización evaporado (efectuando la extracción en un extractor de Soxhlet, seguida de evaporación a sequedad del extracto en etanol) indica que el producto no contiene cantidad recuperable de etilbenceno sin sulfonar.
15
20
25

Los resultados anteriores indican que, aunque en la reacción se llega solamente a la monosulfonación, el producto sulfonado contiene esencialmente mas de 1 mol de trióxido de azufre por mol de etilbenceno combinado con él y que la formación del producto de adición tiene lugar antes de conseguir en la
30



reacción la monosulfonación completa.

5 El producto de la reacción anterior de sulfonación que contiene el producto de adición de trióxido de azufre con el ácido etilbenceno sulfónico se mezcla con una nueva cantidad de etilbenceno sin sulfonar en la proporción de 1 mol de etilbenceno por cada 1,5 moles de producto de adición, agitándose rápidamente en el etilbenceno. Una muestra del producto se neutralizó con sosa cáustica y se analizó el etilbenceno sin reaccionar encontrándose que no contenía nada del último material de partida sin reaccionar, lo que indica que ha tenido lugar esencialmente de monosulfonación completa. El sulfonato sódico seco del etilbenceno es un producto de color crema claro, que es completamente soluble en agua.

10

15 La reacción puede efectuarse asimismo continuamente reciclando una parte de la mezcla de reacción de sulfonación en forma de corriente continua a una zona de pre-mezclado anterior al reactor de sulfonación en la que el ácido sulfónico contenido en la corriente de reciclado se mezcla con la cantidad necesario de trióxido de azufre formando el producto de adición del trióxido de azufre del ácido etilbenceno-sulfónico, introduciéndose continuamente después este último producto de adición en el reactor de sulfonación agitado con 1/3 proporción molar de etilbenceno, añadido también continuamente al reactor. En el último método continuo de sulfonación puede quedar sin sulfonar un pequeño porcentaje del etilbenceno, aunque este puede eliminarse, también en forma continua, introduciendo n-butano líquido en el reactor de sulfonación, junto con el material de carga y separando un extracto de n-butano de la mezcla de reacción después de separarla de la zona de sulfonación. la evaporación del disolvente n-butano deja un residuo que comprende

20

25

30



etilbenceno sin vaporizar que puede añadirse al material de carga para reciclarlo a la zona de sulfonación.

EJEMPLO II

5

10

15

20

25

En un proceso continuo, en el que se utiliza un producto de adición de ácido sulfúrico (oleum) con el ácido etilbencenosulfónico para sulfonar etilbenceno, se obtiene mono-sulfonación esencialmente completa cuando la cantidad de producto de adición es aproximadamente igual, en una relación molar, a la cantidad de etilbenceno introducida. Así, una mezcla que contenga el producto de adición de trióxido de azufre-ácido etilbenceno sulfónico, formado como en el ejemplo I a partir de oleum 60%, se añade a una cantidad equimolecular de etilbenceno mantenida aproximadamente a 25° C. en un reactor de sulfonación enfriado con agitación continua. Aunque la reacción es exotérmica, el calor se desprende gradualmente y la reacción es esencialmente más lenta que la reacción del etilbenceno con oleum del 60% en ausencia del producto de adición del ácido etilbenceno-sulfónico. Después de agitar la mezcla de reacción durante dos horas a la temperatura anterior, ha reaccionado todo el etilbenceno, como se indica por la ausencia del etilbenceno libre en un extracto en n-butano líquido de la mezcla de reacción. La neutralización del producto de reacción resultante con álcali acuoso produce un sulfonato seco de color crema claro.

30

Como en la operación precedente, que utiliza vapor de trióxido de azufre, el ácido etilbencenosulfónico componente del agente sulfonante puede derivarse de la mezcla de reacción de sulfonación mediante reciclado de la última, junto con oleum añadido, al reactor de sulfonación. De nuevo el producto de la reacción es-



tá mono-sulfonado esencialmente por completo.

244307

EJEMPLO III

5 Se prepara un agente sulfonante combinando 0,75 moles de ácido etano-sulfónico y 1,50 moles de trióxido de azufre, haciendo burbujear la cantidad necesaria de una mezcla vapor de trióxido de azufre n-butano por el ácido etano-sulfónico de 30° C. Esta mezcla se agita a continuación en un mol de dodecilbenceno mantenido a unos 25° C. durante un período de unos 20 minutos.

10 Un termómetro introducido en la mezcla de reacción no aumenta en mas de 5° C., durante el período de sulfonación de 20 minutos. La mezcla de reacción se agita durante otras dos horas a 25-30° C. y al cabo de este período, la extracción de la mezcla de reacción con 5 volúmenes de n-butano líquido indica que ha

15 tenido lugar mono-sulfonación prácticamente completa recuperándose menos del 0,5% del dodecilbenceno original en el extracto de n-butano. A la mezcla de reacción resultante se le añaden dos volúmenes de cloroformo manteniendola a 25° hasta que la mezcla se ha estratificado completamente. Una fase, que comprende aproximadamente el 85% del ácido etano-sulfónico introducido originalmente, se separa de la fase cloroformo-ácido dodecilbenceno sulfónico y se separa de la misma por decantación.

20

La solución clorofórmica se agita en una solución de álcali acuoso que contenga un equivalente molar de hidróxido sódico para extraer de la misma el ácido dodecilbenceno sulfónico, separando la capa clorofórmica por decantación. La evaporación a sequedad del extracto alcalino acuoso en un baño de vapor deposita aproximadamente un mol de dodecilbencenosulfonato sódico que es de color crema claro y se disuelve completamente en agua.

25

30

- 6 NOV



244397

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1. Procedimiento para la sulfonación de compuestos orgánicos, particularmente hidrocarburos bencénoides, mediante trióxido de azufre, caracterizado por introducir el trióxido de azufre necesario en la reacción en forma de un producto de adición del trióxido de azufre y un agente formador de complejos elegido del grupo que consta de ésteres sulfúricos de alcoholes, ácidos alcano-sulfónicos y ácidos sulfónicos de hidrocarburos aromáticos.

15 2. Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, caracterizado además porque el producto de adición de trióxido de azufre y agente formador de complejos se forma esencialmente en ausencia del compuesto orgánico a sulfonar.

20 3. Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque el agente formador de complejos comprenden una parte del producto de sulfonación del proceso.

25 4. Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado además porque la relación molar de trióxido de azufre combinado con el agente formador de complejos se halla en el intervalo de 0,5 a 3,0 aproximadamente.

30 5. Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el agente formador de complejos comprende un ácido sulfónico de un hidrocarburo bencénico.

6. Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el agen-



244397

te formador de complejos es un ácido alcano-sulfónico de bajo peso molecular .

5 7. Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado además porque el agente formador de complejos es un ester sulfúrico que contenga de unos 8 a unos 15 átomos de carbono.

10 8. Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 4 caracterizado además porque el agente formador de complejos y el trióxido de azufre, en forma de tal trióxido de azufre o en forma de oleum, se introducen continuamente en una zona de reacción y se hacen reaccionar en ella a una temperatura entre 0° y 85° C., el producto de reacción resultante que comprende un producto de adición de agente formador de complejos-trióxido de azufre y que contiene de 0,5 a 3,0 moles de trióxido de azu-
15 fre por mol de agente formador de complejos, se separa continuamente de dicha zona de reacción, dicho producto de adición se introduce como agente sulfonante en una zona de sulfonación simultáneamente con el compuesto orgánico nuevo a sulfonar, en una proporción tal que la mezcla de la reacción de sulfonación con-
20 tenga de un 30% a un 50% en peso del componente formador de complejos del agente sulfonante, referida a dicho compuesto orgánico, el último se sulfona en dicha zona de sulfonación mediante la reacción con el citado agente sulfonante a una temperatura en el intervalo de 0° a 70° C. y a una presión a la cual los
25 productos reaccionantes se mantengan en fase líquida, el producto de reacción resultante de ácido sulfónico se aparta de la zona de sulfonación, una parte de dicho producto de reacción de ácido sulfónico se introduce como agente formador de complejos en la zona de reacción primeramente mencionada para su reacción
30 con trióxido de azufre y una parte separada de dicho producto



244397

de reacción de ácido sulfónico se recupera como producto del proceso.

9. Un procedimiento para la sulfonación de compuestos orgánicos.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, - 6 NOV. 1958

P. A.

Alberto de Eizaburu
P. A.

AC/.