



Case 4872/E

278641

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO NAFTALEN-2-SULFONICO" a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es sabido que el ácido naftalen-2-sulfónico se forma preferentemente en la sulfonación de naftaleno, si se trabaja a temperaturas relativamente elevadas, por ejemplo por encima de 150°. También durante tal modo de trabajo se forman todavía pequeñas partes de ácido naftalen-1-sulfónico, de ácidos disulfónicos y sulfonas, que molestan en una elaboración posterior, por ejemplo sobre ácido de Cleve y en particular sobre beta-naftol. La hidrólisis de la mezcla de sulfonación ya propuesta es una mejora, pero deja siempre aún ciertas cantidades de impurezas perturbadoras.

5.

10.



276041

Ahora se ha encontrado que puede obtenerse una mejora mucho más amplia, no utilizando para la sulfonación el ácido sulfúrico del 92 hasta 98% de contenido en  $H_2SO_4$ , sino un ácido algo más diluido, que corresponde aproximadamente a la composición  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  y según éste es solamente del 84,5%.

5.

Para la realización del procedimiento, es conveniente fundir en primer lugar el naftaleno como de costumbre, y luego se calienta a más de  $134^\circ$ , preferentemente a aproximadamente  $150-170^\circ$  y para esto se añade en primer lugar solamente

10.

una parte, por ejemplo  $1/3$  de la dosis precisa de ácido sulfúrico de aproximadamente el 84,5%. En diferentes casos la reacción puede empezar de repente a temperaturas entre  $135-160^\circ$ , y a consecuencia del calor de la evaporación del agua la temperatura puede estar en algunos momentos más baja de lo

15.

que corresponde a la temperatura de reacción preferida.

La mezcla de reacción se mantiene preferentemente durante la reacción entera a aproximadamente  $160^\circ C$ . Debe observarse, que la concentración del ácido sulfúrico se reduce con el tiempo, debido a la formación de agua durante la reacción de la sulfonación, de manera que a una presión normal, la temperatura se reduce bajo la evaporación de agua por algunos grados, por ejemplo a  $155^\circ C$ .

20.

En el presente procedimiento en general no es posible, efectuar una sulfonación completa del naftaleno. Pero no hay ninguna dificultad de eliminar el naftaleno no sulfonado después de la sulfonación bajo temperatura constante de aproximadamente  $160^\circ$  mediante la introducción de vapor y emplear este naftaleno de nuevo como materia de partida en otra mezcla.

25.

30.



Al utilizar el presente procedimiento, la dosis empleada de ácido sulfúrico de aproximadamente el 84,5% no es crítica, pues las partes de naftaleno no sulfonado se recuperan. Sin embargo es conveniente, utilizar dosis de aproximadamente el 130-150%, por ejemplo el 140% de la teórica de ácido sulfúrico. Mediante el trabajo con ácido sulfúrico del 84,5% en recipientes de fundición, surgen naturalmente las cuestiones de la constancia, resistencia y corrosión del recipiente. El ácido sulfúrico a 160° tiene un efecto beta-sulfonante hasta un grado de dilución de aproximadamente el 60%.

- 5.
10. igual que las concentraciones que tenía al principio. La fundición no corresponde completamente a esta exigencia, sino de forma que una caldera resiste por lo menos 1000 operaciones. La resistencia se reduce rápidamente si aparte de la fundición existe en la masa acero, de forma que el acero bajo estas condiciones se vuelve más resistente, pero la fundición se vuelve más irresistente, por esta razón se recomienda, fabricar la caldera, el agitador y los tubos todos del mismo material, lo mejor de acero, y luego dejar entrar aparte un electrodo de fundición y conectar este fuera de la masa de sulfonación (eventualmente a través de un aparato de medida).
- 15.
- 20.

El ácido naftalen-2-sulfónico obtenido en aparatos del presente procedimiento puede emplearse para todos los objetos. Se forma bajo la consideración del naftaleno recuperado en un rendimiento del 98-100% y es notablemente libre de ácido naftaleno-1-sulfónico que se hubiese mezclado, libre de ácidos disulfónicos y de sulfonas.

- 25.
30. En muchos casos se desea precipitar el ácido naf-



278641

- talen-2-sulfónico como sal sódica y en una forma que se deja filtrar fácilmente y que la torta filtrante contenga poca agua. Para este objeto se introduce la mezcla de sulfonación obtenida en una solución aproximadamente saturada de sulfato sódico, y la temperatura de la torta de recristalización es relativamente elevada, por ejemplo a temperatura entre 80 y 100°. Después de esto para la neutralización del bisulfito que se forma y del ácido sulfúrico aún presente, se neutraliza de modo de por sí conocido con lejía de sosa. Después del enfriamiento de la torta de cristalización, puede procederse fácilmente a la filtración bajo agitación.
- 5.
- 10.

- En los ejemplos siguientes, las partes significan, mientras no se indique lo contrario, partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso y las temperaturas se indican en grados Celsius.
- 15.

E J E M P L O 1

20. En un matraz redondo de cristal con esmerilados para el cuello, con agitador, termómetros, refrigerador por reflujo y embudo de goteo, se funden bajo calentamiento 512 grs. de regenerado de naftaleno que pueda proceder de la operación anterior, luego se pone en marcha el agitador y se calienta más hasta una temperatura de 160 hasta 170°. Con esto se añaden gota a gota en el término de 30 minutos 650 grs de ácido sulfúrico al 84,5% (=549 grs. al 100%). En primer lugar se disuelve el ácido sulfúrico en el naftaleno, luego tiene lugar la reacción, y a veces incluso bajo ebu-
- 25.
- 30.



27004

- llición ligera y se presenta agua en forma de vapor, que se condensa en el refrigerador por reflujo y desde allí vuelve a la masa de sulfonación. Cuando se ha añadido gota a gota todo el ácido sulfúrico, se mantiene aún durante 4 horas a una temperatura aproximada de 158-156° bajo ligera ebullición. En las paredes del tubo refrigerador se deposita algo de naftaleno, que se funde más mediante vaciado pasaje-ro de la camisa refrigeradora mediante los vapores que se elevan ahora más arriba. La temperatura desciende hasta el final por aproximadamente 2 hasta 3°, es decir a una temperatura de 157 hasta 155°. Ahora se funde de nuevo todo el naftaleno condensado en el refrigerador, se aparta el baño de calefacción y el refrigerador por reflujo se reemplaza por un tubo descendente, que desemboca en un recipiente enfriado con hielo. El embudo de goteo se reemplaza por un tubo de conducción de vapor, y se conduce vapor sobrecalentado aproximadamente a 160-180° encima la masa de sulfonación, con un baño de calefacción baja que mantiene la masa en ebullición a una temperatura aproximada de 160°. Bajo las condiciones mencionadas, esta masa de sulfonación no absorbe agua ni da agua. Durante 15 minutos se disuelve prácticamente todo el naftaleno no sulfonado, aproximadamente 72 grs. (valor medio).
- Luego se interrumpe la corriente de vapor, se elimina la calefacción y se vierte despacio la masa de sulfonación con una temperatura aproximada de 160° y en un chorro diluido en 1000 cc de una solución al 26% de sal de Glauber de 80-100°. A partir de la segunda mezcla no hace falta preparar esta solución expresamente, sino que se obtiene mediante la mezcla de la lejía madre de esta neutralización con el
5.  
10.  
15.  
20.  
25.  
30.



278641

agua de lavar, de manera que el agua de lavar total y la lejía madre sumen en conjunto 1000 cc. La lejía madre generalmente está concentrada, de forma que al enfriarse precipita sal de Glauber y la mezcla indicada representa por regla general la solución de la sal de Glauber, de la cual puede obtenerse fácilmente la concentración deseada. La masa de sulfonación que consiste aproximadamente en

- 5.
- 10.
- 705 a 715 grs. de ácido beta-naftalen-sulfónico
- 170 a 175 grs. de ácido sulfúrico y
- 102 a 160 grs. de agua,

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- y que representa un líquido oscuro que a una temperatura aproximada de 98-100° se solidifica en una masa gris cristalina, se transforma aquí en el ajuste en gran parte en una sal sódica que precipita seguidamente como precipitación cristalina gris-blanca. La temperatura de la mezcla aumenta hasta 90 a 100°. El ajuste no se debe efectuar demasiado rápido y debe durar por lo menos de 10 a 20 minutos, pues de lo contrario la precipitación es mucho menos filtrable. Después del ajuste se remueve aún durante 10 minutos homogéneamente, luego se neutraliza añadiendo lentamente aproximadamente 920 grs de lejía de sosa al 30% (= 697 cc.). Con esto precipita aún más sal sódica y la temperatura aumenta hasta el punto de ebullición. Luego se deja enfriar bajo agitación hasta una temperatura de 35°. La reacción debe ser todavía algo ácida. El enfriamiento dura por lo menos de 3 a 4 horas. Cuando la temperatura de la torta cristalina se ha reducido a 35°,



27864

- se filtra la misma en un gran nuche y se aclara todo con lejía madre encima del filtro. Se succiona y se prensa con un buen tapón. Luego se lava una vez con 200 cc de agua, de forma que se cubre sin succión la torta del nuche con el agua, luego se deja penetrar el agua en la masa y solamente entonces se succiona. El agua de lavar se recoge separadamente de la lejía madre. Esta dosis asciende de 200 a 400 cc. Entonces se sitúa la solución de la sal de Glauber de 35° nuevamente a 1000 cc. y esta mezcla sirve como muestra para el ajuste de la próxima mezcla de sulfonación. La lejía madre que no se ha utilizado puede elaborarse sobre la sal de Glauber.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 2

15. En una caldera con agitador, de hierro colado se cargan 20,48 Kgs. de naftaleno, de los que 2,9 kgs. puede ser género regenerado, y luego se funde bajo calentamiento. Cuando se ha fundido todo aproximadamente a una temperatura de 80 a 85°, se pone en marcha el agitador y se calienta más, hasta una temperatura de 160°. Luego se inicia lentamente con la adición de 26,0 Kgs. de ácido sulfúrico al 84,5% (preparado mediante la mezcla de 22,4 kgs. de ácido sulfúrico al 98% con 3,6 kgs de hielo). La sulfonación no se efectúa enseguida, sino que en primer lugar se forma una emulsión y la temperatura empieza a bajar. Ahora se ajusta la calefacción de tal forma que la temperatura, si es posible, baje poco y aumenta pronto de nuevo. Al principio de la reacción se nota claramente el olor del ácido sulfúrico, este olor disminuye más tarde, pero nunca desaparece del
- 20.
- 25.
- 30.



# 278041

todo. Una vez que haya empezado la reacción de la sulfonación, lo que se reconoce en la formación de vapores de agua y al empezar la ebullición bajo reflujo, puede mantenerse fácilmente en los límites deseados con un poco de práctica mediante regulación de la entrada de ácido y de la calefacción del baño.

5. En el refrigerador por reflujo se deposita siempre un poco de naftaleno que se funde parando de vez en cuando el agua refrigerante y vaciando la camisa refrigeradora.
10. La temperatura de ebullición, que al principio es de 163°, y después de la introducción del ácido es de 159°, se reduce con el tiempo por algunos grados, hasta al final a aproximadamente 154°. Después de haber añadido el ácido, lo que dura aproximadamente de 3/4 a 1 1/2 horas, se mantiene aún de 3 a 4 horas en el punto de ebullición.
15. Después de este tiempo se reemplaza el embudo de entrada y el refrigerador por reflujo por un tubo de entrada y de salida del vapor y se conduce el vapor aproximadamente a 160° sobre y a través de la masa de sulfonación durante media hora con una temperatura interior siempre constante. El tubo de salida desemboca en un recipiente enfriado con hielo y que contiene aproximadamente 25 kgs. de hielo, que a su vez está ventilado sobre un refrigerador por reflujo muy largo. En este recipiente se condensa el vapor que entra con el naftaleno arrastrado, cuya dosis en húmedo es aproximadamente 2,2 kgs, y en seco 2 kgs., Después de la separación del naftaleno, se deja enfriar la masa de sulfonación bajo agitación a aproximadamente 135° y luego se prensa o se aspira mediante un tubo calentado con antelación, en un
- 20.
- 25.
- 30.



278841

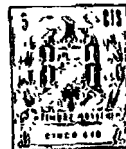
- chorro muy delgado y -si es necesario a causa de la formación de incrustaciones o grumos- entremetiendo en unos 60 litros de una solución de sal de Glauber saturada fría calentada de 80 a 100°. La duración de este proceso de escurrido puede ser de 5 a 10 minutos. Es importante que no se formen incrustaciones o terrones, el chorro de la masa de sulfonación debe distribuirse y removerse en seguida muy bien en la solución de la sal de Glauber. La formación de grumos o incrustaciones puede evitarse al efectuar la introducción más lentamente o adaptando la velocidad de la agitación. La masa de sulfonación puede escurrirse encima de la solución o por debajo de su nivel,

- La solución de la sal de Glauber, a partir de la segunda mezcla, no se tiene que preparar expresamente, sino que se emplea la mezcla del agua de lavar de la filtración de la sal beta y tanta solución de la sal de Glauber eventualmente lejía madre, de manera que en la concentración arriba mencionada, la cantidad de la mezcla total sea de 60 litros. En el proceso de escurrido la temperatura aumenta hasta aproximadamente 90-100°, y en gran parte ya se precipita la sal beta. Ahora se neutraliza la suspensión ácida mediante introducción lenta de 36,8 kgs. de lejía de sosa al 30% (= 27,88 litros) en el término de por lo menos 20 a 30 minutos. La temperatura debe aumentar ahora hasta el punto de ebullición (aproximadamente 96-98°). Convenientemente puede efectuarse la neutralización solamente hasta el punto, en que haya aún una reacción claramente ácida. Con esto se precipita aún más sal de sosa, lo que forma junto con el líquido una bella torta cristalina. De manera que se obtiene una



278041

- forma bien filtrable, se calienta la suspensión hasta la ebullición durante algunos minutos ( 5 hasta 10), si la suspensión no ha servido ya durante la neutralización. Luego se deja enfriar bajo agitación a 34° y se filtra la torta cristalina. La lejía madre al estar quieta en el frío precipita en su mayor parte dosis importantes de sal de Glauber, que pueden obtenerse naturalmente. A veces se deposita también un poco de barro, que consiste - aunque en pequeñas cantidades, principalmente en sal beta, y que puede añadirse igualmente después del sedimento en la lejía del recipiente de la próxima operación, eventualmente incluso con un poco de sal de Glauber precipitada.
- 5.
- 10.



27841

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza N° 7469/61 del 26 de junio de 1961.

5.

1. Procedimiento para la preparación de ácido naftalen-2-sulfónico, caracterizado porque se sulfona naftaleno a temperaturas por encima de 135°, mediante ácido sulfúrico entre el 85 y 60%.

10.

2. Procedimiento, en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se calienta naftaleno a temperaturas por encima de 150°, preferentemente de 160 a 175°, al que se hace afluir ácido sulfúrico a aproximadamente el 85%, y se mantiene la temperatura a unos 155 a 160° practicamente durante la duración de la totalidad de la reacción.

15.

3. Procedimiento, en conformidad con una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se recupera el naftaleno no sulfonado en la temperatura final de sulfonación mediante destilación por vapor de agua de la mezcla de sulfonación no diluida.

20.

4. Procedimiento, en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sulfonación se realiza en una caldera de acero, que muestra un

25.



278041

electrodo de fundición inmerso en la masa de sulfonar, el cual se une conductivamente con la masa de acero eventualmente fuera de la masa de sulfonar y eventualmente a través de instrumentos de medida.

5. Procedimiento para la preparación de ácido naftalen-2-sulfónico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 12 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de junio de 1962.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIIME IBERN MIRALLES

R.P.

