

388435



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C07
SUBCLASE: B

Nº 388.435

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un_a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: COSTRUZIONI MECCANICHE G. MAZZONI
S.P.A.

RESIDENCIA: Viale Trentino 10/12 BUSTO ARSIZIO
(Varese), Italia.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE SULFONACION
Y SULFATAACION DE COMPUESTOS ORGANI
COS LIQUIDOS"

Prioridad: Patente italiana n.º 20.991 A/70 del 23-2-70

RJ.

- 2 -
388435



FEB. 1971

1 La presente invención tiene por objeto un procedi-
miento continuo de sulfonación y sulfatación de compuestos
orgánicos líquidos con anhídrido sulfúrico gaseoso. El tér-
mino "líquidos" significa que los compuestos orgánicos a
5 tratar son líquidos a la temperatura ambiente o a la tem-
peratura a la cual se hacen reaccionar con el anhídrido sul-
fúrico.

Más especialmente, la presente invención trata de
un procedimiento y de un aparato para hacer reaccionar los
10 compuestos orgánicos con un gas conteniendo anhídrido sul-
fúrico en un sistema de flujo de dos fases gas-líquido, de
conductos paralelos. El procedimiento es aplicable a todos
los compuestos orgánicos capaces de reaccionar con el anhí-
drido sulfúrico diluido, ya formen sulfonatos o sulfatos.

15 Se conocen procedimientos para efectuar reacciones
gas-líquido en sistemas de flujo de dos fases con corrien-
tes iguales, donde la turbulencia necesaria para provocar
el contacto en la interfase y la transferencia de calor es
obtenida esencialmente a expensas de la energía de la co-
rriente gaseosa. Con este fin, se utilizan generalmente zo-
20 nas de reacción alargadas en forma de conducto o de tubo
donde los reactivos líquidos y gaseosos son introducidos
en forma continua desde un mismo extremo. Por ejemplo, en
la patente estadounidense nº 2.528.320 se describe una téc-
nica de reacción de este tipo para la sulfocloruración de
25 parafinas, con una mezcla de anhídrido sulfuroso y cloro
gaseoso, con la característica de que la velocidad super-
ficial del gas se mantiene en un valor suficientemente ele-
vado, de forma que se produce un flujo turbulento anular.
Este tipo de flujo está caracterizado porque el líquido es
30

388435



1971

1 obligado por la velocidad del gas a correr circularmente
sobre las paredes interiores del tubo, mientras que el gas
corre en la porción central alrededor del eje del tubo. En
la patente estadounidense nº 2.865.958 se describe un pro-
5 cedimiento de sulfonación según el cual se introducen por
un extremo, en una cámara tubular, un aceite mineral conte-
niendo hidrocarburos olefínicos y/o aromáticos y un gas con-
teniendo anhídrido sulfúrico. El líquido orgánico entra cir-
cularmente en la cámara y es dispersado en el chorro gaseo-
10 so, que penetra en esta última en posición central.

En la mayoría de los casos, como en la producción
de sulfonatos y sulfatos orgánicos para detergentes y apli-
caciones similares, la reacción de los compuestos orgánicos
con el anhídrido sulfúrico es extraordinariamente rápida y
15 exotérmica. Además, varios productos que se obtienen en es-
ta reacción, principalmente los éteres sulfúricos orgáni-
cos, son inestables. Deben emplearse medios convenientes
para garantizar un contacto uniforme de los reactivos, una
eliminación rápida del calor de reacción y un breve tiempo
20 de permanencia del producto en la zona de reacción. Si no
es así, tienen lugar carbonizaciones y otros efectos inde-
seables que pueden alterar en medida perjudicial la calidad
del producto acabado. En estos casos, es decididamente ven-
tajoso un flujo turbulento anular porque permite un contac-
25 to uniforme en la interfase y un control eficiente de la
temperatura mediante la circulación de un líquido de refri-
geración por el exterior de las paredes que rodean a la zo-
na de reacción.

Según la patente estadounidense nº 2.923.728, se
30 establece un flujo turbulento anular del compuesto orgánico



1 líquido sobre las paredes interiores de un tubo mediante
propulsión con un gas inerte, mientras que se introduce en
la zona central del tubo una mezcla de anhídrido sulfúrico
con otro gas diluyente inerte. Este procedimiento está des-
5 tinado a la producción en pequeña escala. Un aparato de la-
boratorio basado en este principio está descrito en "Soap
and Chemical Specialities", Mayo 1967, pág. 67. Consta de
un tubo de reacción de flujo vertical descendente con un
diámetro interior de 5 mm.

10 Un aumento del caudal significa un aumento del diá-
metro y de la longitud del tubo y al mismo tiempo un aumen-
to de la velocidad del flujo. Pero existen límites en esta
dirección por el hecho de que o bien puede resultar excesi-
va la presión de la alimentación de gas o bien puede resul-
15 tar degradada la calidad del producto. Pueden obtenerse
buenas condiciones para la reacción mediante tubos de diá-
metro relativamente pequeño o conductos en forma de hendi-
dura rectangular o anular con pequeña luz.

20 Los reactores industriales consisten generalmente
en una zona de reacción individual en forma de conducto
anular comprendido entre dos superficies cilíndricas, con-
céntricas, con una sección libre transversal adaptada al
caudal requerido, o bien varias zonas de reacción paralelas
en forma de tubos circulares. Se trata de sistemas vertica-
les de recorrido descendente, donde el flujo de tipo anular
25 se establece naturalmente dentro de un amplio campo de velo-
cidades del gas. Sin embargo, es importante mantener una ve-
locidad de la fase gaseosa esencialmente elevada, con el
fin de comunicar velocidad y turbulencia a la fase líquida,
30 con objeto de garantizar una reacción uniforme, un control

388435



1 de la temperatura eficiente y un breve tiempo de permanencia del producto en la zona de reacción.

5 Con estos reactores se presenta el problema de la distribución uniforme del reactivo líquido y del reactivo gaseoso en toda la extensión de la zona de reacción singular o de todas las zonas de reacción paralelas. Los procedimientos conocidos presentan en este aspecto diferentes inconvenientes.

10 En el caso del reactor en forma de conducto anular (véase la patente inglesa nº 1.029.029) es necesario una luz uniforme en toda la extensión de la zona de reacción. Esto plantea problemas de precisión bastante graves para la construcción, especialmente en el caso de los grandes reactores, destinados a producciones industriales importantes. La patente inglesa nº 1.103.441 describe un reactor
15 en forma de conducto anular provisto de un elemento de agitación de jaula, que gira en la porción inicial de la zona de reacción con objeto de garantizar una distribución y un contacto uniforme de los reactivos. Sin embargo, esta
20 solución requiere el empleo de un agitador mecánico que debe girar a gran velocidad muy cerca de las dos superficies.

25 Especialmente, en los reactores en los que el líquido y el gas corren en conductos paralelos completamente separados, como los reactores tubulares a los cuales se refiere la presente invención, la distribución uniforme del reactivo líquido y del reactivo gaseoso es impedida por las variaciones que pueden presentarse en la resistencia al flujo de los diferentes elementos. Estas variaciones pueden
30 depender de las variaciones en el diámetro interno del tubo dentro de los límites de tolerancias comerciales o de la

388435



1971

1 rugosidad de las superficies internas. Una variación dada
(en valor absoluto de longitud) en el diámetro interno pro-
duce una variación porcentual en la caída de presión tanto
mayor cuanto más pequeño es el diámetro del tubo. De ello
5 se deduce que cuando el diámetro interior del tubo disminu-
ye, mejoran las condiciones para la reacción, mientras que
resultan más desfavorables las condiciones para una distri-
bución uniforme de los reactivos. Estas variaciones pueden
acentuarse con el tiempo a causa de la falta de uniformidad
10 en la corrosión y en la erosión. Además de esto, en el flu-
jo de dos fases líquido-gas, ocurre que un aumento del cau-
dal del líquido o de la viscosidad del mismo provoca un au-
mento de la resistencia al flujo gaseoso. Por consiguiente,
puede suceder que en un tubo de reacción donde el caudal
15 de líquido tiene un error por exceso (debido al elemento
de dosificación), se produce un caudal gaseoso en defecto;
esto es debido a un error complejo en la relación de los
reactivos que es la suma de dos errores. Lo mismo puede
ocurrir en un tubo donde el caudal de líquido tiene un error
20 por defecto. Finalmente, pueden existir condiciones de reac-
ción ligeramente diferentes entre un tubo y otro que pueden
traducirse en variaciones en la caída de presión del flujo
gaseoso.

25 En la patente estadounidense nº 3.169.142 se des-
cribe un reactor formado por tubos de 11 mm aproximadamente
de diámetro interno, en el que la distribución del reactivo
líquido en los diferentes tubos se efectúa mediante boqui-
llas capaces de crear una caída de presión elevada, con el
fin de reducir al mínimo el efecto de las posibles varia-
30 ciones en la presión delante de las boquillas sobre el cau-

388435



1971

1 dal de líquido. De la misma forma, la distribución del reac-
tivo gaseoso se realiza mediante boquillas capaces de crear
una caída de presión elevada con respecto a la caída de pre-
sión en los tubos de reacción. De esta forma, las variacio-
5 nes posibles en la resistencia de los tubos tienen una in-
fluencia reducida sobre el caudal gaseoso de cada elemento,
dado que este último depende de la caída de presión comple-
ja de la base y del tubo. El inconveniente de este sistema
reside en el hecho de que la mayor parte de la energía de
10 la corriente gaseosa debe ser disipada en las boquillas de
distribución y solamente una fracción relativamente peque-
ña queda disponible para el flujo de los tubos de reacción.
Por consiguiente, la velocidad del gas en los tubos de
reacción debe ser limitada; prácticamente es del orden de
15 15 m/segundo, dependiendo de la sección del tubo. Una con-
secuencia de esto es que el caudal de gas y de líquido por
tubo es bastante pequeño. Un aumento del caudal de líquido
sin aumento correspondiente del caudal de gas dentro de
ciertos límites puede conseguirse mediante el aumento de la
20 concentración de anhídrido sulfúrico en el gas, pero normal-
mente esto es perjudicial para la calidad y particularmente
para el color del producto. Además, en la mayoría de los
casos, es decididamente ventajoso trabajar con una veloci-
dad de gas considerablemente más elevada, preferiblemente
25 comprendida entre 35 y 65 m/segundo, con objeto de comunicar
turbulencia y velocidad a la fase líquida en los tubos de
reacción. En esta condiciones, se efectúa una reacción rá-
pida y uniforme de todas las porciones del líquido, con un
breve tiempo de permanencia y una alteración mínima del pro-
30 ducto. Sin embargo, esto requiere un cierto consumo de ener-

38843519 FEB 1971



1 gía de la corriente gaseosa, especialmente en el caso de
productos de sulfonación y sulfatación que tienen una nota-
ble viscosidad a la temperatura de reacción. Para propor-
5 cionar esta energía, es necesario tener una caída de pre-
sión suficiente en los tubos de reacción.

El procedimiento de la presente invención permite
obtener una distribución sustancialmente uniforme del reac-
tivo líquido y del reactivo gaseoso en varios tubos de
reacción paralelos, independientemente, dentro de límites
10 suficientemente amplios de las variaciones en la resisten-
cia al flujo que pueden verificarse en los diferentes tu-
bos, sin necesidad de eliminar para ésto la caída de pre-
sión en el interior de los propios tubos. A este efecto,
el procedimiento prevé una igualación sustancial de las
15 presiones en todos los tubos de reacción paralelos, inme-
diatamente delante de las boquillas de distribución del
reactivo líquido y del reactivo gaseoso.

Correspondientemente, la presente invención tiene
por objeto un procedimiento de sulfonación y de sulfata-
ción de compuestos orgánicos líquidos con anhídrido sulfú-
rico gaseoso diluido con un gas inerte, en varios tubos de
reacción paralelos de flujo descendente, refrigerados exte-
riormente, cuyo procedimiento está caracterizado porque los
tubos de reacción situados enfrente de las boquillas de in-
yección del reactivo líquido y del reactivo gaseoso están
25 en comunicación con una cámara única de presión uniforme,
desde la cual otro gas inerte corre libremente hacia los
diferentes tubos de reacción, de forma que iguala sustan-
cialmente las presiones delante de todas las boquillas de
inyección del reactivo líquido y del reactivo gaseoso. Este
30

388435



1971

1 gas inerte suplementario es denominado en adelante gas de
compensación. En funcionamiento, el gas de compensación corre libremente hacia los tubos de reacción cuando las caídas de presión de entrada son despreciables con respecto a
5 las caídas de presión en las boquillas de inyección del reactivo gaseoso. En la mayoría de los casos de aplicación práctica del presente procedimiento, se obtiene una distribución suficientemente uniforme de los reactivos cuando las caídas de presión de entrada del gas de compensación representan como máximo algunas unidades por ciento de la caída
10 de presión en las boquillas de inyección del reactivo gaseoso. En estas condiciones, el gas de compensación se distribuye en los tubos de reacción de forma que el caudal gaseoso complejo de cada tubo resulta sustancialmente inversamente proporcional a la resistencia que éste opone al flujo. De lo que precede, resulta evidente que la igualación sustancial de las presiones delante de las boquillas de distribución del reactivo líquido y del reactivo gaseoso está
15 ligada a una igualación sustancial de las caídas de presión en todos los tubos de reacción. Generalmente, la cantidad de gas de compensación varía entre 8 % y 19 % aproximadamente de la cantidad total de gas inerte que corre en cada tubo. El gas inerte de compensación es generalmente aire. El gas de compensación puede ser introducido en los tubos
20 de reacción concéntricamente entre el reactivo líquido alimentado en las superficies interiores de los tubos y el reactivo gaseoso inyectado en la zona central de cada tubo, o bien puede ser introducido con el reactivo líquido a través de las embocaduras de los tubos de reacción en forma
25 convergente que rodean a las boquillas de inyección del reactivo

30



388435

1 tivo gaseoso.

Para una descripción más detallada de las características del procedimiento de la invención, remitimos a los dibujos que acompañan a esta memoria, en los cuales:

5 La Figura 1 es una representación esquemática en sección vertical de un reactor destinado a la realización del procedimiento de la invención. (En la Figura 1: A₁ indica SO₃ + gas diluyente inerte; B₁, reactivo orgánico líquido; C, gas inerte de compensación; D, respiradero; E, salida del agua de refrigeración; F, entrada del agua de refrigeración);

10 la Figura 2 es una representación particular del dispositivo de introducción en los reactivos y del gas de compensación en los tubos de reacción de la Figura 1;

15 la Figura 3 representa una sección horizontal del dispositivo de la Figura 2 enfrente de las aberturas de entrada del gas de compensación;

20 la Figura 4 representa otra forma de introducción de los reactivos y del gas de compensación en los tubos de reacción, utilizable en el procedimiento de la presente invención;

la Figura 5 es una representación gráfica de las caídas de presión a la entrada del aire de compensación, en un dispositivo del tipo representado en la Figura 2.

25 En la Figura 1, el reactor está formado por una envoltura o camisa cilíndrica 1, preferiblemente vertical, que contiene varios tubos de reacción 23 (para mayor sencillez, en la figura se han representado solamente tres tubos, pero el reactor puede contener hasta más de 100 tubos). Los tubos están fijados por su extremo inferior a la pla-

30

388435



1977

1 ca 6 mediante elementos de estanqueidad 12, mientras que
en el extremo superior están soldados a unos empalmes fi-
leteados 13; estos últimos están apretados de forma estan-
ca (mediante guarniciones convenientes) en la porción in-
5 ferior de los agujeros aterrajados de la placa de brida 7.
La camisa o envoltura 1, las placas 6 y 7 y las paredes de
los tubos 23 rodean a la cámara 16, en la que se puede ha-
cer circular agua de refrigeración desde un extremo al otro,
mediante los deflectores 4 y 4'. Para una refrigeración
10 eficiente, se han previsto en la cámara 16 unos diafragmas
transversales u otros dispositivos conocidos no represen-
tados en la figura. El diámetro interior de los tubos 23
puede estar comprendido entre 8 y 18 mm aproximadamente.
Sin embargo, en general se prefiere un diámetro interior
15 comprendido entre 8 y 13 mm para obtener un caudal suficien-
te por tubo y un producto de calidad aceptable. La longi-
tud de los tubos debe aumentar cuando aumenta el diámetro
interno, con objeto de obtener el grado de reacción desea-
do. En general, la longitud de los tubos está comprendida
20 entre 0,8 y 5 metros y preferiblemente entre 1 y 3,5 me-
tros. Sobre la placa de brida 7 se ha montado rígidamente
la placa de brida 7', que presenta agujeros enfrente de los
agujeros aterrajados de la placa de brida 7 y a través de
los cuales pasan los empalmes 14 que están fileteados en
25 la parte inferior y apretados en la parte superior de los
agujeros aterrajados de la placa 7, de manera que forman
una unión estanca (mediante guarniciones convenientes) en
la placa de brida 7'. Los empalmes 14 llevan unos elementos
de introducción de los reactivos y del gas en los tubos de
30 reacción. Entre las placas de brida 7 y 7' se encuentra la

388435



1 cámara 17, que está en comunicación con la cámara anular
18 formada por la camisa 5 que está soldada al exterior
de la placa de brida 7'. La cámara anular 18 está en comuni-
cación con la cámara 17 mediante unos agujeros radiales 21
5 practicados en la porción realizada de la brida de la pla-
ca 7. Gracias a esta conexión, el gas inerte puede ser en-
viado a la cámara 17 y desde aquí distribuido como gas de
compensación, como se describe a continuación. Una cámara
19 se encuentra sobre la placa de brida 7' y está delimita-
10 da en la parte superior por la placa de brida de separación
8 y lateralmente por la envoltura o camisa cilíndrica 2.
Desde esta cámara 19, el reactivo orgánico líquido es ali-
mentado hacia los tubos de reacción mediante unas boquillas
de distribución 25, montadas sobre los empalmes 14. La par-
15 te superior del reactor comprendida entre la placa de brida
de separación 8 y la tapa de brida 9 y delimitada lateral-
mente por la envoltura o camisa cilíndrica 3, está repre-
sentada por la cámara 20, desde la cual el reactivo gaseoso
es alimentado hacia los tubos de reacción, mediante unas
20 boquillas fijadas en la parte central a los empalmes 14
y que atraviesan la placa de brida de separación 8; esta
última está provista de unos agujeros enfrente de los aguje-
ros aterrajados de la placa de brida 7, provistos de ele-
mentos de estanqueidad 15. La placa 11 sirve para unir el
25 reactor con el conducto de salida.

Los elementos de introducción de los reactivos y
del gas de compensación en el reactor de la Figura 1 están
representados con más detalle en las Figuras 2 y 3. El
reactivo orgánico líquido, dosificado mediante la boquilla
25, desciende a través del conducto 24 hasta el emplaza-
30

388435



1 miento 30 comprendido entre los empalmes 13 y 14 dentro
del agujero aterrajado de la placa 7; desde aquí el líquido,
mediante la abertura anular 28, comprendida entre la
superficie cilíndrica interior del empalme 13 y la super-
5 ficie exterior de la prolongación cilíndrica del empalme 14,
y el empalme cónico 31, es distribuido sobre el perímetro
que delimita por el exterior la abertura anular 29, que se
introduce en el tubo de reacción 23. El reactivo gaseoso
es dosificado mediante una boquilla 26 e inyectado concén-
10 tricamente en la porción más interior del tubo de reacción
23. Preferiblemente, la abertura de descarga de las boqui-
llas 26 está ensanchada, siendo el ángulo del cono de 7°
aproximadamente. El gas de compensación entra a través de
los agujeros radiales 22 del empalme 14, recorre el conduc-
15 to anular 27 comprendido entre la superficie cilíndrica
interior del tronco final del empalme 14 y la superficie
exterior de la boquilla 26 y penetra en el tubo de reacción
23 concéntricamente entre el reactivo líquido y el chorro
de reactivo gaseoso. Las aberturas anulares 28 tienen una
20 luz bastante estrecha de forma que obliga al líquido a dis-
tribuirse sobre todo el perímetro, pero tal que produce
solamente una resistencia mínima al flujo. En general, esta
luz está comprendida entre 0,5 y 1,2 mm. Las aberturas anu-
lares 29 tienen preferiblemente una luz comprendida entre
25 1 y 1,8 mm y una longitud comprendida entre 5 y 30 mm.

La Figura 4 representa otra disposición convenien-
te para la introducción de los reactivos y del gas de com-
pensación en los tubos de reacción. Las placas 7 y 7' están
provistas de agujeros aterrajados idénticos y exactamente
30 superpuestos para recibir los empalmes 41 y 42. Los empal-

388435



10 FEB. 1971

1 mes 41 tienen una parte terminal convergente con un ángulo
del cono de 22° aproximadamente. Los empalmes 42 tienen una
prolongación tubular 43 que rodea a la boquilla del gas 26
formando un conducto anular 45 a través del cual el reacti-
5 vo orgánico líquido desciende hacia la abertura 47 compren-
dida entre la superficie cónica terminal del empalme 41 y
el borde exterior de la boquilla 26. El gas de compensación
alcanza esta abertura pasando por el conducto anular 46 com-
prendido entre las superficies interiores del empalme 41
10 y las superficies exteriores de la prolongación tubular 43.
A través de la abertura 47, el reactivo orgánico líquido
y el gas de compensación son introducidos juntos en el tu-
bo de reacción 23, en la parte externa del chorro gaseoso
que sale de la boquilla 26. Se obtienen buenos resultados
15 cuando el diámetro externo de las boquillas 26 es sustan-
cialmente igual al diámetro interno de los tubos de reac-
ción 23 y el extremo de la boquilla 26 está retrasado de
2 a 3,5 mm con respecto al extremo convergente del empal-
me 41, de forma que la luz de la abertura 47 esté compren-
20 dida aproximadamente entre 0,4 y 0,7 mm. La disposición
de la Figura 4 conviene especialmente a los tubos de reac-
ción con un diámetro interno de 6 a 10 mm. En este caso,
la disposición de la Figura 2 también es utilizable pero
necesita boquillas de inyección del reactivo gaseoso de pe-
25 queño diámetro para obtener una luz apropiada de las aber-
turas anulares 29. La disposición de la Figura 4 es sin em-
bargo utilizable también con tubos de reacción de diámetro
mayor; por ejemplo, ha dado resultados sustancialmente igua-
les a los obtenidos con la disposición de la Figura 2 en el
30 caso de tubos de reacción con un diámetro interno de 13 mm.

388435



1 En la cámara 17, el gas de compensación corre por
la periferia hacia el centro, mientras que se distribuye
en los tubos de reacción 23 a través de los agujeros 22 y
de los conductos anulares 27 (Figura 2) o a través de los
5 conductos anulares 46 (Figura 4). La diferencia de presión
que se produce entre la periferia y el centro de la cámara
17 a causa del flujo gaseoso varía con el diámetro de la
cámara o con el número de los tubos de reacción y el cau-
dal de gas de compensación; sin embargo, es siempre muy pe-
10 queña: del orden de 1 mm de la columna de agua o menos.

La caída de presión de entrada del gas de compen-
sación en los tubos de reacción 23 está localizada en buena
parte en las aberturas 29 (Figura 2) o 47 (Figura 4), donde
el gas corre con el reactivo orgánico líquido. La luz de
15 las aberturas 29 ó 47 depende del caudal del reactivo orgá-
nico líquido que llega a la unidad del perímetro interior
de los tubos 23 y de los caudales mínimos y máximos del
gas de compensación. Para un caudal mínimo, la velocidad de
entrada del gas de compensación debe ser suficiente para
20 impedir la difusión del chorro gaseoso que sale de las bo-
quillas 26 en las aberturas 29 ó 47. Esta difusión puede
provocar una reacción prematura del compuesto orgánico con
el anhídrido sulfúrico, con formación de color. Por otra
parte, las caídas de presión de entrada, en el campo de
25 caudales requerido para compensar las variaciones en la re-
sistencia de los tubos 23, deben representar como máximo
algunas unidades porcentuales de la caída de presión crea-
da por las boquillas del reactivo gaseoso 26. Las caídas de
presión de entrada en las aberturas representadas en lo que
30 antecede, están comprendidas en general entre 20 y 120 mm

388435



1 de columna de agua para caudales de gas de compensación com
prendidos entre 8 % y 19 % del caudal total del gas inerte
por tubo. Con el fin de establecer la citada relación de
caídas de presión, las boquillas 26 están dimensionadas en
5 relación con el caudal de reactivo gaseoso de forma que se
establezca una caída de presión comprendida en general en-
tre 0,10 y 0,35 kg/cm².

La desuniformidad máxima de las presiones delante
de las boquillas de distribución del reactivo gaseoso está
10 representada por la diferencia entre las caídas de presión
de entrada del gas de compensación, que corresponden a los
caudales máximo y mínimo. Esta diferencia está ligada a la
desuniformidad máxima en las resistencias de los tubos de
reacción paralelos. La desuniformidad porcentual máxima de
15 distribución del reactivo gaseoso en los tubos de reacción
está dada por la ecuación:

$$\left(\sqrt{\frac{\Delta P}{\Delta P - (\Delta p_{\text{max}} - \Delta p_{\text{min}})}} - 1 \right) \times 100$$

20 donde ΔP es la caída de presión en las boquillas del reac-
tivo gaseoso, mientras que Δp_{max} y Δp_{min} son las caí-
das de presión de entrada del gas de compensación corres-
pondientes respectivamente a los caudales máximo y mínimo.
Con el mismo criterio, se puede calcular la desuniformidad
25 máxima de distribución del reactivo líquido. Como las caí-
das de presión producidas por el flujo de gas en los agujer-
os 22 y conductos 27 (Figura 2) o en los conductos 26
(Figura 4) son alrededor del 30 % o menos de la caída de
presión compleja de entrada del gas de compensación, la
30 desuniformidad de las presiones delante de las boquillas

388435



1
5
10
15
20
25
30

de distribución del líquido resulta mínima. Por consiguiente, se pueden emplear boquillas con una caída de presión relativamente baja para el caudal de líquido requerido. Esto es conveniente para evitar una velocidad de líquido demasiado elevada que puede producir la erosión de las superficies interiores de los agujeros calibrados.

La caída de presión en los tubos de reacción 23 puede ser también esencialmente mayor que la caída de presión en las boquillas 26. Por lo tanto, es posible sobrepasar las limitaciones establecidas en el estado anterior de la técnica en lo que se refiere al caudal del líquido y a la velocidad del gas en los tubos de reacción.

La velocidad del gas en los tubos de reacción, relacionada con la sección de los tubos, está comprendida en general entre 20 y 80 m/segundo y, preferiblemente, entre 35 y 65 m/segundo. Para velocidades más bajas del límite mínimo indicado, el contacto en la interfase puede resultar insuficiente o bien la fase líquida puede ser retenida demasiado tiempo en la zona de reacción. En el campo de velocidades indicado, se verifica una mezcla en la interfase creciente con la velocidad del gas; la superficie de la interfase resulta compleja y unas porciones de líquido abandonan la fase continua para entrar en la fase gaseosa y volver a entrar a continuación en la fase líquida continua. Para velocidades crecientes por encima del límite máximo indicado, unas porciones del líquido tienen tendencia a estar en suspensión de forma cada vez más estable en la fase gaseosa en forma de gotitas que pueden reaccionar sucesivamente con el anhídrido sulfúrico o ser arrastradas por el gas agotado a la salida.

388435



1971

1 La concentración de anhídrido sulfúrico en el gas
en el momento en que éste se pone en contacto con el reac-
tivo orgánico líquido está comprendida en general entre 2 %
y 12 % en volumen y preferiblemente entre 3 % y 6 % en vo-
5 lumen. La relación molar entre el anhídrido sulfúrico y el
compuesto orgánico varía con la naturaleza de este último
y está comprendida entre 0,9 y 1,2 y, más corrientemente,
entre 0,95 y 1,15.

10 El reactivo gaseoso que contiene el anhídrido sul-
fúrico puede ser obtenido por evaporación de anhídrido sul-
fúrico líquido estabilizado comercial o de anhídrido sulfú-
rico obtenido por destilación de oleum en una corriente
de gas inerte, como nitrógeno, anhídrido carbónico o, más
corrientemente, aire seco o bien por combustión de azufre
15 elemental en una corriente de aire seco y conversión del
anhídrido sulfuroso en anhídrido sulfúrico. En todo caso,
antes del sistema de producción de anhídrido sulfúrico ga-
seoso puede derivarse un flujo de gas o de aire seco para
ser utilizado como gas de compensación.

20 El reactivo gaseoso conteniendo anhídrido sulfúri-
co es alimentado al reactor bajo una presión comprendida
aproximadamente entre 0,3 y 1,3 kg/cm² y a una temperatura
conveniente para que no se produzca condensación ni obs-
trucción de las boquillas de distribución o solidificación
del compuesto orgánico en la cámara de alimentación. En el
25 caso de compuestos orgánicos de elevado punto de fusión,
también el gas de compensación debe estar a una temperatura
conveniente para evitar la solidificación a la entrada de
los tubos de reacción.

30 La temperatura de reacción varía con la viscosidad

388435¹⁹



1 y con el punto de fusión de la fase líquida y generalmente
está comprendida entre 30° y 110°C aproximadamente. En este
aspecto hay que observar que la temperatura varía a lo lar-
go de los tubos de reacción: aumenta instantáneamente en
5 la zona inicial de contacto de los reactivos a causa de la
reacción extraordinariamente rápida, después de lo cual el
calor eliminado por la refrigeración externa prevalece pro-
gresivamente sobre el calor engendrado por la reacción y
la temperatura disminuye.

10 Los tubos de reacción pueden tener una longitud
tal que permita la refrigeración de la mezcla hasta una
temperatura a la cual el producto sea suficientemente esta-
ble, de forma que pueda ser transferido para el tratamiento
posterior o bien de una longitud suficiente para obtener
15 una absorción del anhídrido sulfúrico sustancialmente com-
pleto; en este último caso, el producto de reacción es re-
frigerado posteriormente a la salida del reactor, antes o
después de la separación del gas agotado, por contacto y
mezcla con un producto previamente refrigerado.

20 El procedimiento de la presente invención es apli-
cable a la sulfonación y a la sulfatación de todos los com-
puestos orgánicos que, en estado líquido, pueden reaccionar
con anhídrido sulfúrico gaseoso. Los compuestos pueden ser
unitarios o bien pueden ser mezclas de homólogos o de isó-
meros o de ambos. Son ejemplos de estos compuestos las ole-
finas con una cadena lineal o ramificada, conteniendo de 8
25 a 20 átomos de carbono con un doble enlace interior o ter-
minal (α -olefinas); los hidrocarburos aromáticos y aromáti-
cos sustituidos, con una cadena alquílica lineal o ramifica-
da conteniendo hasta 25 átomos de carbono, como, por ejemplo,

30

388435 19 FEB 1971



1 los alquilbencenos y en particular el dodecibenceno y el
tridecibenceno; los alcoholes grasos con una cadena lineal
o ramificada conteniendo de 8 a 20 átomos de carbono, como
por ejemplo alcohol laurílico y alcohol cetil-estearílico;
3 los productos de condensación del óxido de etileno con
alcoholes grasos y ácidos grasos de 8 a 20 átomos de car-
bono y con alquilfenoles con una cadena alquílica constitui-
da por 8-16 átomos de carbono; y los ácidos grasos conte-
niendo de 8 a 20 átomos de carbono. Como material de parti-
10 da se pueden emplear también mezclas de compuestos de es-
tructura química diferente, por ejemplo alquilbencenos y
alcoholes grasos y además mezclas de compuestos que reaccio-
nan con el anhídrido sulfúrico junto con otros que no reac-
cionan, como por ejemplo fracciones de aceites minerales
15 que contienen productos aromáticos.

Además, el procedimiento de la presente invención
puede ser empleado también para otras reacciones gas-lí-
quido que tienen lugar con desprendimiento o absorción de
calor, siempre que pueda ser empleado un gas inerte como
20 gas de compensación.

EJEMPLO 1

Este ejemplo se refiere a la distribución del reac-
tivo gaseoso en un reactor del tipo ilustrado en la Figu-
ra 1, formado por tubos refileados comerciales con un diá-
metro interno nominal de 11 mm y una longitud de 1850 mm.
25 El reactor está previsto para un caudal de reactivo líquido
de 7,2 kg/hora por tubo (referida al dodecibenceno) y un
caudal de aire complejo de 17 Nm³/hora por tubo. Las aber-
turas anulares de entrada del reactivo líquido y de aire
de compensación tienen una luz de 1,5 mm y una longitud de
30

388435



1 20 mm. Las caídas de presión de entrada del aire de compen-
sación para las condiciones antes indicadas y para una pre-
sión total de 0,5 kg/cm² (en la cámara de aire de compen-
sación) están representadas gráficamente en la Figura 5.
5 La velocidad del aire en los tubos de reacción, referida a
la sección del tubo, es alrededor de 50 m/segundo. El cau-
dal medio de aire de compensación es de 2 Nm³/hora por tu-
bo. La corriente de aire principal de 15 Nm³/hora por tubo
es empleada para diluir el anhídrido sulfúrico. Se ha pre-
10 visto la compensación de las variaciones del caudal de aire
complejo, debidas a las variaciones en la resistencia de
los tubos, como máximo del 6 %, es decir entre 1 Nm³/hora
por tubo. El aire de compensación corre por lo tanto hacia
15 los diferentes tubos en cantidades que varían entre un mí-
nimo de 1,5 y un máximo de 2,5 Nm³/hora por tubo. Las caídas
de presión de entrada del aire de compensación resultan
respectivamente de 40 y 70 mm de columna de agua. Empleando
boquillas de distribución del reactivo gaseoso capaces de
crear una caída de presión de 0,20 kg/cm², la desuniformi-
dad máxima de distribución es:

20

$$\left(\sqrt{\frac{2000}{2000 - (70 - 40)}} - 1 \right) \times 100 = 0,75 \%$$

EJEMPLO 2

25 Este ejemplo representa la sulfonación del dodecil-
benceno comercial de cadena lateral ramificada, con un peso
molecular medio de 245. Las características del reactor y
los caudales de aire son los indicados en el Ejemplo 1. Se
emplea una relación molar anhídrido sulfúrico/reactivo or-
gánico de 1,07. El reactivo orgánico es alimentado al reac-
30 tor a razón de 7,2 kg/hora por tubo y el anhídrido sulfúri-
co es evaporado en la corriente de aire principal a razón



388435



1 de 2,52 kg/hora por tubo. La concentración de anhídrido
sulfúrico en el reactivo gaseoso es de 4,5 % en volumen;
desciende por término medio al 4 % en volumen en el momen-
5 to en que el reactivo gaseoso encuentra al aire de compen-
sación y se pone en contacto con el reactivo orgánico. La
temperatura del reactivo orgánico es de 20°C y la tempera-
tura del reactivo gaseoso es de 45°C. En el reactor se hace
circular agua de refrigeración a una temperatura de 34°C.
La presión en la cámara de alimentación del reactivo gaseo-
10 so es de 0,75 kg/cm² y la presión en la cámara del aire de
compensación es de 0,55 kg/cm². La mezcla de reacción sa-
le del reactor a una temperatura de 60°C. El ácido dodecil-
benzosulfónico, después de la separación del gas agotado,
es enfriado rápidamente a una temperatura de 42°C, después
15 es mantenido en digestión durante 20 minutos para comple-
tar la reacción y finalmente es hidratado con 1 % de agua
para descomponer los anhídridos residuales. El ácido dode-
cilbenzosulfónico contiene 1,6 % de insulfonato (determina-
do por extracción con éter de petróleo del producto neutra-
lizado mediante hidróxido sódico) y 1,6 % de ácido sulfúri-
20 co. El producto neutralizado con hidróxido sódico en solu-
ción acuosa al 5 % de sustancia activa tiene un color corres-
pondiente a 40 unidades de la escala Klett (célula de 40 mm,
filtro nº 42).

25 Para un reactor de acuerdo con el estado anterior
de la técnica, formado por tubos con dimensiones aproxima-
damente iguales a las de los tubos empleados en este ejem-
plo, se ha indicado un caudal del orden de 5 kg/hora de
dodecilbenceno por tubo, pero con una concentración de
anhídrido sulfúrico en el reactivo gaseoso del 8 % en volu-
30

388475¹⁹



1 men aproximadamente. Según la experiencia, una reducción
de la concentración de anhídrido sulfúrico en el reactivo
gaseoso al 4-5 % en volumen permite mejorar decisivamente
5 el color del producto; sin embargo, esto supone una consi-
derable reducción del caudal de dodecibenceno con objeto
de mantener la caída de presión en los tubos de reacción
dentro de un valor aceptable para una distribución unifor-
me de los reactivos.

EJEMPLO 3

10 Este ejemplo se refiere a la sulfatación de una
fracción de alcoholes grasos sintéticos lineales, con un
número par de átomos de carbono, constituida preferentemen-
te por los términos C₁₂ y C₁₄. Es bastante similar al alco-
hol laurílico comercial y tiene un peso molecular medio de
15 198. Las características del reactor y los caudales de aire
son los indicados en el Ejemplo 1. Se emplea una relación
molar anhídrido sulfúrico/reactivo orgánico de 1,00. El
reactivo orgánico es alimentado al reactor a razón de
6 kg/hora por tubo y el anhídrido sulfúrico es evaporado
20 en la corriente de aire principal a razón de 2,42 kg/hora
por tubo. La concentración de anhídrido sulfúrico en el
reactivo gaseoso es de 4,3 % en volumen; desciende por tér-
mino medio al 3,8 % en volumen en el momento en que el reac-
tivo gaseoso encuentra al aire de compensación y se pone
25 en contacto con el reactivo orgánico. El reactivo orgánico
tiene una temperatura de solidificación del orden de 22°C
y es alimentado al reactor a una temperatura de 29°C. La
temperatura del reactivo gaseoso es 40°C. En el reactor se
hace circular agua de refrigeración a una temperatura de
30 29°C. La presión en la cámara de alimentación del reactivo

3884359



1 gaseoso es de $0,53 \text{ kg/cm}^2$ y la presión en la cámara de aire
de compensación es de $0,30 \text{ kg/cm}^2$. La mezcla de reacción
sale del reactor a una temperatura de 37°C . El monoéster
5 sulfúrico, después de la separación del gas agotado, es
enfriado rápidamente a una temperatura de 32°C y después
es neutralizado con una solución de hidróxido sódico al
6 % en un mezclador continuo provisto de refrigeración. La
temperatura en la neutralización se mantiene en 36°C . El
10 producto neutralizado contiene 3,0 % de extracto de éter
de petróleo y 1,2 % de sulfato sódico, referidos a la sus-
tancia activa 100 %. La solución acuosa al 5 % de sustancia
activa tiene un color correspondiente a 20 unidades de la
escala Klett.

15 Para un reactor de acuerdo con el estado anterior
de la técnica, formado por tubos con dimensiones aproxima-
damente iguales a las de los tubos empleados en este ejem-
plo, se ha indicado un caudal del orden de $2,3 \text{ kg/hora}$ de
alcohol laurílico por tubo, con una concentración de anhí-
20 drido sulfúrico en el reactivo gaseoso del 4,5 % en volu-
men.

EJEMPLO 4

25 Este ejemplo trata de la sulfatación de una fracción
comercial de alcoholes sintéticos lineales, con un número
par de átomos de carbono, constituida sobre todo por los
términos C_{16} , C_{18} , y C_{20} y con un peso molecular medio de
263. Las características del reactor y los caudales de aire
son los indicados en el Ejemplo 1; se emplea una relación
molar anhídrido sulfúrico/reactivo orgánico de 0,98. El
reactivo orgánico es alimentado al reactor a razón de
30 $7,2 \text{ kg/hora}$ por tubo y el anhídrido sulfúrico es evaporado

388435



FEB. 1977

1 en la corriente de aire principal a razón de 2,14 kg/hora
por tubo. La concentración de anhídrido sulfúrico en el
reactivo gaseoso es de 3,9 % en volumen y desciende por
5 término medio al 3,4 % en volumen en el momento en que el
reactivo gaseoso encuentra al aire de compensación y se
pone en contacto con el reactivo orgánico. El reactivo or-
gánico tiene una temperatura de solidificación de 44,7°C
y es alimentado al reactor a una temperatura de 52°C. La
temperatura del reactivo gaseoso es de 46°C y el aire de
10 compensación es previamente recalentado a 50°. En el reac-
tor se hace circular agua de refrigeración a una tempera-
tura de 44°C. La presión en la cámara de alimentación del
reactivo gaseoso es de 0,60 kg/cm² y la presión en la cáma-
ra de aire de compensación es de 0,36 kg/cm². La mezcla de
15 reacción sale del reactor a una temperatura de 51°C. El mo-
noéster sulfúrico, después de la separación del gas agota-
do, es enfriado rápidamente a una temperatura de 45°C y
después es neutralizado en forma continua mediante una solu-
ción de hidróxido sódico al 5 %, manteniendo la temperatu-
ra a 45°C. El producto neutralizado se disuelve con limpi-
20 dez en agua caliente. Contiene 9,5 % de extracto de éter
de petróleo y 4,3 % de sulfato sódico, referidos a la sus-
tancia activa al 100 %. La solución acuosa al 5 % de sus-
tancia activa tiene un color correspondiente a 45 unidades
25 de la escala Klett.

EJEMPLO 5

Se repite la sulfatación del Ejemplo 4 en un reac-
tor formado por tubos con las dimensiones indicadas en el
Ejemplo 1, pero empleando el sistema de distribución de los
30 reactivos y del aire de compensación representado en la

388435



1 Figura 4, con un retraso de los extremos de la boquilla del
reactivo gaseoso de 3 mm con respecto al extremo de la em-
bocadura convergente del tubo de reacción. Los caudales de
aire y los reactivos y las restantes condiciones de la ope-
5 ración son idénticos a los del Ejemplo 4.

El producto neutralizado presenta características
analíticas, de solubilidad y de color prácticamente idénti-
cas a las del producto obtenido en el Ejemplo 4.

EJEMPLO 6

10 Este ejemplo demuestra la influencia de la veloci-
dad del gas en los tubos de reacción sobre el color del
producto, con referencia a la sulfatación de la fracción de
alcoholes grasos del Ejemplo 4. Las características del
reactor son las indicadas en el Ejemplo 1. El caudal de
15 aire complejo es de 10,3 Nm³/hora por tubo, de los cuales
8,3 Nm³/hora por tubo entran como aire de dilución del anhí-
drido sulfúrico y, por término medio, 2 Nm³/hora por tubo
entran como aire de compensación. La velocidad del aire
referida a la sección de los tubos es del orden de 30 m/se-
20 gundo. El caudal de reactivo orgánico es reducido con respec-
to al caudal del Ejemplo 4, con objeto de evitar la influen-
cia sobre el color del producto de una concentración dema-
siado elevada del reactivo gaseoso. El reactivo orgánico
es alimentado al reactor a razón de 3,6 kg/hora por tubo
y el anhídrido sulfúrico es evaporado en la corriente de
25 aire principal a razón de 1,07 kg/hora por tubo. La concen-
tración de anhídrido sulfúrico en el reactivo gaseoso es
de 3,5 % en volumen; desciende por término medio al 2,8 %
en volumen en el momento en que el reactivo gaseoso encuen-
tra al aire de compensación y se pone en contacto con el
30



388435

1

5

10

15

20

25

30

reactivo orgánico. Las temperaturas del reactivo orgánico, del reactivo gaseoso y del aire de compensación son las del Ejemplo 4. En el reactor se hace circular agua de refrigeración a una temperatura de 46°C, para mantener la temperatura de salida de la mezcla de reacción a 51°C. El monoéster sulfúrico, después de la separación del gas agotado, es enfriado y neutralizado en la forma indicada en el Ejemplo 4. El color del producto neutralizado en solución acuosa al 5 % de materia activa corresponde a 75 unidades de la escala Klett. Sucesivamente se aumenta el caudal de aire de dilución del anhídrido sulfúrico a 15 Nm³/hora, como en el Ejemplo 4, permaneciendo invariables las restantes condiciones. El color del nuevo producto neutralizado en solución acuosa al 5 % de materia activa corresponde a 37 unidades de la escala Klett. Todavía más significativo es el hecho de que el aumento del caudal de aire determina durante ciertos momentos la salida del reactor de un producto de sulfatación muy oscuro. El reactivo líquido que con una baja velocidad del gas tiende a permanecer demasiado tiempo en los tubos de reacción y a volverse oscuro, es "soplado" fuera mientras que se establece el nuevo régimen de flujo correspondiente al caudal gaseoso aumentado.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de sulfonación y sulfatación de compuestos orgánicos líquidos con anhídrido sulfúrico gaseoso diluido con gas inerte, en varios tubos de reacción paralelos, de flujo descendente, refrigerados en su parte externa, cuyo procedimiento está caracterizado porque

ME

388435



1 los tubos de reacción situados enfrente de las boquillas -
de inyección del reactivo líquido y del reactivo gaseoso -
están en comunicación con una cámara única de presión uni-
forme, desde la cual corre libremente una cantidad de gas
5 inerte hasta el interior de los diferentes tubos de reac-
ción, de forma que iguala sustancialmente las presiones de
lante de todas las boquillas de inyección de reactivo lí-
quido y de reactivo gaseoso, con objeto de obtener una dis-
tribución uniforme de los reactivos en los tubos de reac-
10 ción.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque el gas inerte necesario para igualar las
presiones corre en los tubos de reacción concéntricamente
entre el reactivo líquido alimentado a las superficies in-
15 teriores de los tubos y el reactivo gaseoso inyectado en
la zona central de cada tubo.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el
que el gas inerte necesario para igualar las presiones corre
en los tubos de reacción con el reactivo líquido a través
20 de las embocaduras de los tubos de reacción de forma con-
vergente que rodean a las boquillas de inyección del reac-
tivo gaseoso.

4. Un procedimiento según las reivindicaciones ante-
riores, caracterizado porque los tubos de reacción tienen
25 una longitud suficiente para permitir el enfriamiento de
la mezcla de reacción hasta una temperatura a la cual el
producto es suficientemente estable para poder ser trans-
ferido para su tratamiento posterior.

5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,
30 caracterizado porque los tubos de reacción tienen una lon-

M E



1

gitud suficiente para obtener una absorción de anhídrido sulfúrico sustancialmente completa y el producto de reacción es enfriado posteriormente a la salida del reactor, antes o después de la separación del gas agotado, por contacto y mezcla con el producto previamente enfriado.

5

6. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los tubos de reacción tienen un diámetro interno comprendido entre 8 y 18 mm. y una longitud comprendida entre 0,8 y 5 m.

10

7. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la velocidad del gas en los tubos de reacción, referida a la sección del tubo, está comprendida entre 20 y 80 m/segundo.

15

8. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de anhídrido sulfúrico en el reactivo gaseoso, en el momento en que éste entra en contacto con el compuesto orgánico, está comprendido entre 2% y 12% en volumen.

20

9. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto orgánico de partida contiene un enlace olefínico, un núcleo aromático, un grupo metilénico reactivo frente al anhídrido sulfúrico o un hidroxilo alcohólico.

25

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO DE SULFONACION Y SULFATACION DE COMPUESTOS ORGANICOS LIQUIDOS.

30

mE

3884350



1

Todo conforme, queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 19 de Febrero de 1.971

BERNARDO UNGRIA

5

P.P.

10

15

20

25

30

Mazzoni

388625

Hoja 1 (3 Hojas)

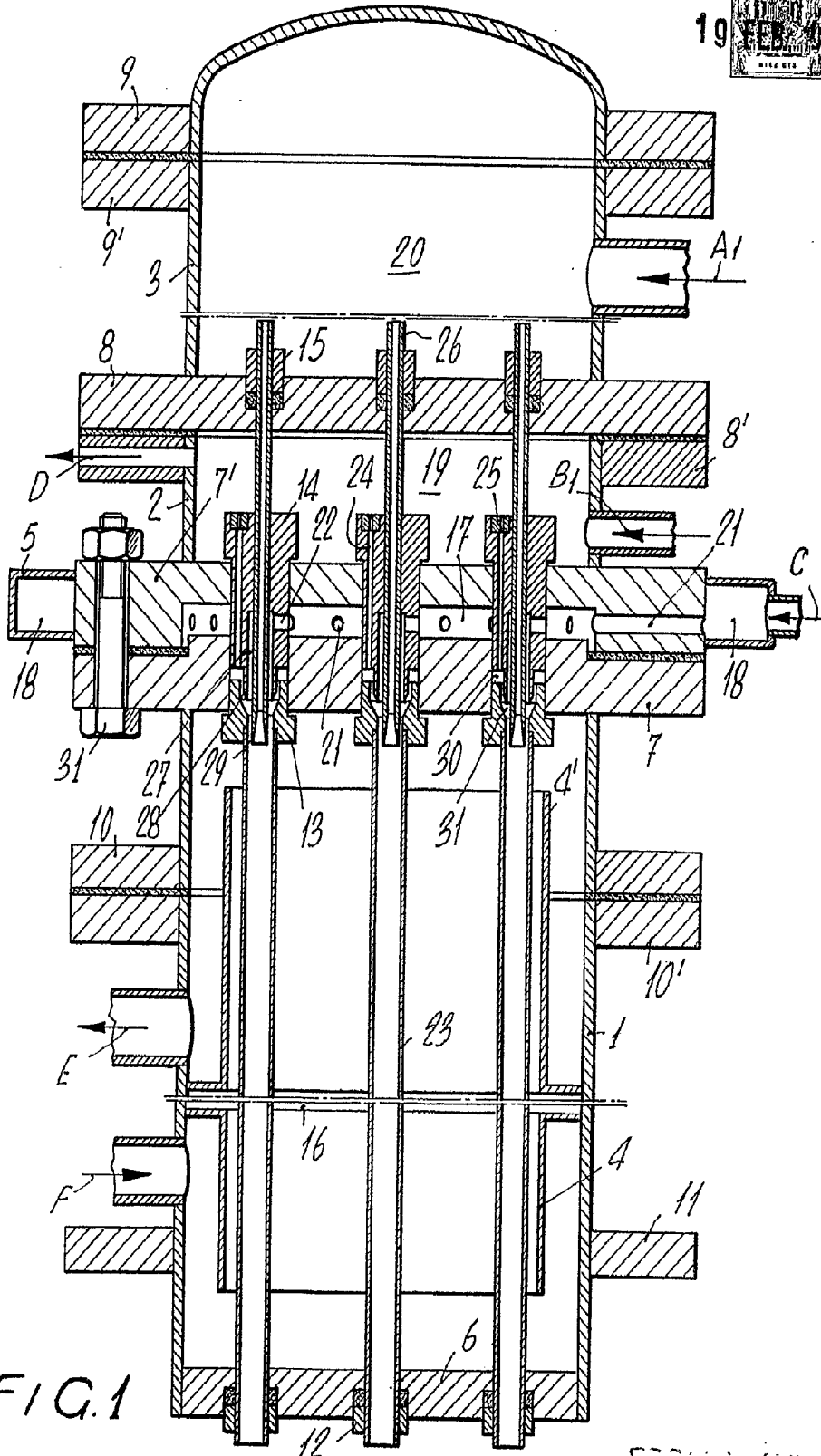


FIG. 1

DE 19 DE FEBRERO DE 1971
Escala variable
P. P.

388435

Mazzoni

Hoja 2 (3Hojas)



1971

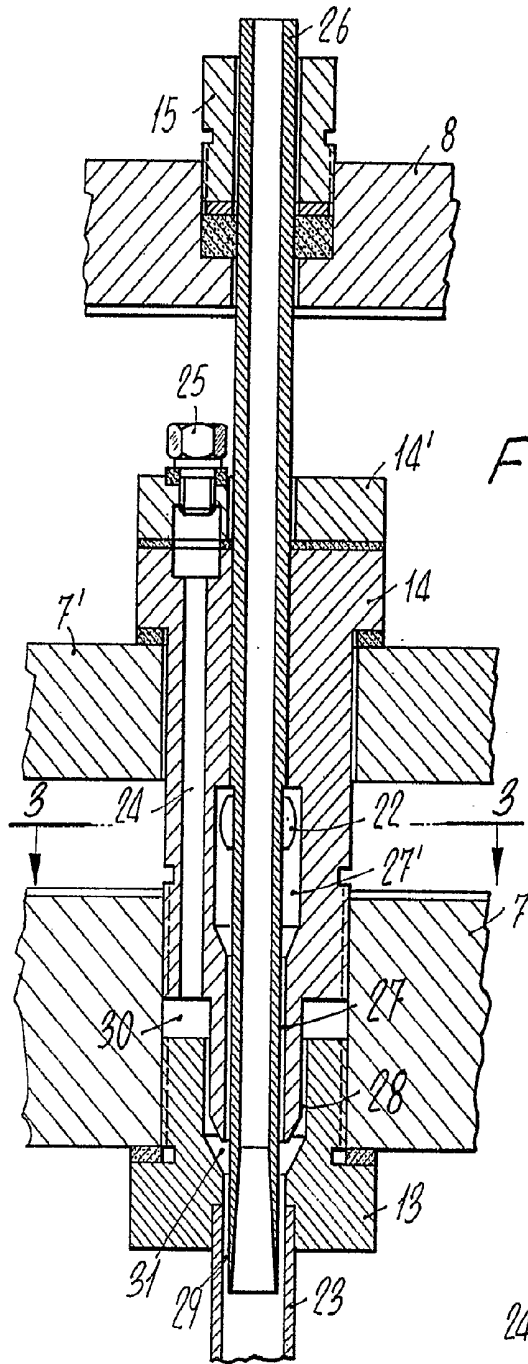


FIG. 2

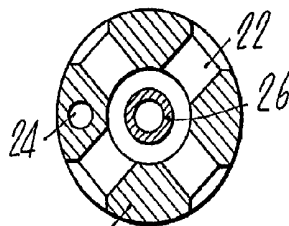
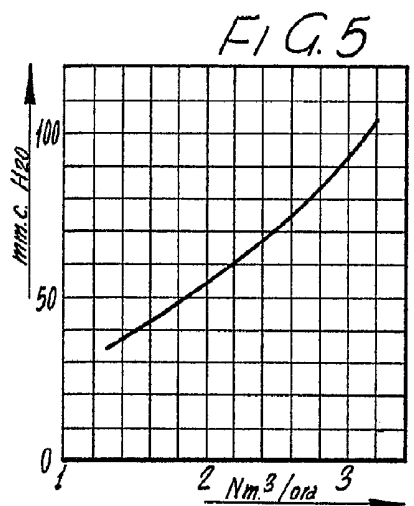
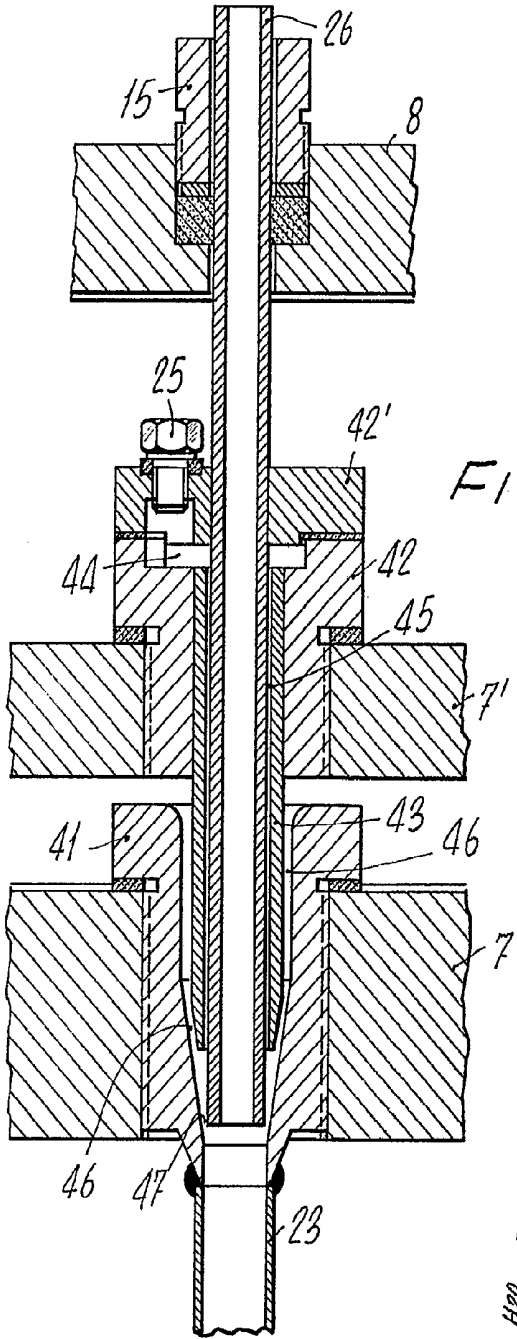


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
MADRID, 19 de Febrero DE 1971
Escala Variable
BERNARDO VIGORÍA
P. P.



ESCALA VARIABLE
 Escala variable
 MADRID, 19 Febrero 1971
 BERNARDO UNGER
 P. P.