

F.C. 5-III-75  
Int. Cl.²: C07B



415471

COMO DIVISIONAL DE LA SOLICITUD DE PATENTE Nº 388.435  
DEL 19 de Febrero de 1.971.

## 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 APARATO DE SULFONACION Y SULFATA  
CION DE COMPUESTOS ORGANICOS LIQUIDOS".

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

RJ.

415411



30 MAR

1

La presente invención tiene por objeto un procedimiento continuo de sulfonación y sulfatación de compuestos orgánicos líquidos con anhídrido sulfúrico gaseoso. El término "líquidos" significa que los compuestos orgánicos a

5

tratar son líquidos a la temperatura ambiente o a la temperatura a la cual se hacen reaccionar con el anhídrido sulfúrico.

10

Más especialmente, la presente invención trata de un procedimiento y de un aparato para hacer reaccionar los compuestos orgánicos con un gas conteniendo anhídrido sulfúrico 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 anhídrido sulfúrico diluido, ya formen sulfonatos o sulfatos.

15

Se conocen procedimientos para efectuar reacciones gas-líquido en sistemas de flujo de dos fases con corrientes 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 corriente gaseosa. Con este fin, se utilizan generalmente zonas 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 técnica de reacción de este tipo para la sulfocloruración de

20

25

30

Este tipo de flujo está caracterizado porque el líquido es



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-  
so, que penetra en esta última en posición central.  
10

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  
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  
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-  
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.  
20  
25

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

415411

30 MAY



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-  
25 les de recorrido descendente, donde el flujo de tipo anular  
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

- 5 -  
415411



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 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 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 depender de las variaciones en el diámetro interno del tubo dentro de los límites de tolerancias comerciales o de la

30

415417



80 MAR

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

rugosidad de las superficies internas. Una variación dada (en valor absoluto de longitud) en el diámetro interno produce una variación porcentual en la caída de presión tanto mayor cuanto más pequeño es el diámetro del tubo. De ello se deduce que cuando el diámetro interior del tubo disminuye, mejoran las condiciones para la reacción, mientras que resultan más desfavorables las condiciones para una distribución uniforme de los reactivos. Estas variaciones pueden acentuarse con el tiempo a causa de la falta de uniformidad en la corrosión y en la erosión. Además de esto, en el flujo de dos fases líquido-gas, ocurre que un aumento del caudal del líquido o de la viscosidad del mismo provoca un aumento de la resistencia al flujo gaseoso. Por consiguiente, puede suceder que en un tubo de reacción donde el caudal 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 por defecto. Finalmente, pueden existir condiciones de reacción ligeramente diferentes entre un tubo y otro que pueden traducirse en variaciones en la caída de presión del flujo gaseoso.

En la patente estadounidense nº 3.169.142 se describe 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 boquillas capaces de crear una caída de presión elevada, con el fin de reducir al mínimo el efecto de las posibles variaciones en la presión delante de las boquillas sobre el cau-

415411



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-  
5 sión en los tubos de reacción. De esta forma, las variacio-  
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 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 estas 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-  
ducto. Sin embargo, esto requiere un cierto consumo de emer-  
30

- 8 -  
41541130



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-  
20       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

415411



1 gas inerte suplementario es denominado en adelante gas de  
compensación. En funcionamiento, el gas de compensación co-  
rre libremente hacia los tubos de reacción cuando las caí-  
das 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 distri-  
bución suficientemente uniforme de los reactivos cuando las  
caídas de presión de entrada del gas de compensación repre-  
sentan como máximo algunas unidades por ciento de la caída  
10 de presión en las boquillas de inyección del reactivo gaseo-  
so. En estas condiciones, el gas de compensación se distri-  
buye en los tubos de reacción de forma que el caudal gaseo-  
so complejo de cada tubo resulta sustancialmente inversa-  
15 mente proporcional a la resistencia que éste opone al flu-  
jo. De lo que precede, resulta evidente que la igualación  
sustancial de las presiones delante de las boquillas de dis-  
tribución del reactivo líquido y del reactivo gaseoso está  
ligada a una igualación sustancial de las caídas de pre-  
20 sión en todos los tubos de reacción. Generalmente, la canti-  
dad de gas de compensación varía entre 8 % y 19 % aproxima-  
damente de la cantidad total de gas inerte que corre en ca-  
da tubo. El gas inerte de compensación es generalmente aire.  
El gas de compensación puede ser introducido en los tubos  
25 de reacción concéntricamente entre el reactivo líquido ali-  
mentado 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 tra-  
vés de las embocaduras de los tubos de reacción en forma  
30 convergente que rodean a las boquillas de inyección del reac

415411



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: A<sub>1</sub> indica SO<sub>2</sub> + gas diluyente inerte; B<sub>1</sub>, 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 de 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

415411



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  
la parte inferior y apretados en la parte superior de los  
25 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

415411



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 realzada 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-  
te superior del reactor comprendida entre la placa de brida  
15 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 agujero-  
s 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  
30 25, desciende a través del conducto 24 hasta el emplaza-

415411'



1 miento 30 comprendido entre los empalmes 13 y 14 dentro  
del agujero aterrajado de la placa 7; desde aquí el líquido,  
5 do, mediante la abertura anular 28, comprendida entre la  
superficie cilíndrica interior del empalme 13 y la super-  
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 convenient-  
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  
superpuestos para recibir los empalmes 41 y 42. Los empal-  
30

415411



1 mes 41 tienen una parte terminal convergente con un ángulo  
del cono de  $22^\circ$  aproximadamente. Los empalmes 42 tienen una  
prolongación tubular 43 que rodea a la boquilla del gas 26  
5 formando un conducto anular 45 a través del cual el reacti-  
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.

415411



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

415411



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/cm<sup>2</sup>.

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  $\Delta P$  es la caída de presión en las boquillas del reac-  
tivo gaseoso, mientras que  $\Delta p_{\text{max}}$  y  $\Delta p_{\text{min}}$  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  
máxima de distribución del reactivo líquido. Como las caí-  
25 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

415411



1 de distribución del líquido resulta mínima. Por consiguien-  
te, se pueden emplear boquillas con una caída de presión  
relativamente baja para el caudal de líquido requerido. Es-  
to es conveniente para evitar una velocidad de líquido de-  
5 demasiado elevada que puede producir la erosión de las super-  
ficies interiores de los agujeros calibrados.

La caída de presión en los tubos de reacción 23  
puede ser también esencialmente mayor que la caída de pre-  
sión en las boquillas 26. Por lo tanto, es posible sobrepasa-  
10 sar 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, re-  
lacionada con la sección de los tubos, está comprendida en  
15 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 de-  
masiado tiempo en la zona de reacción. En el campo de velo-  
20 cidades 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 conti-  
25 nua. Para velocidades crecientes por encima del límite má-  
ximo 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 su-  
cesivamente con el anhídrido sulfúrico o ser arrastradas  
30 por el gas agotado a la salida.

415411



SECRET  
1947

1

La concentración de anhídrido sulfúrico en el gas en el momento en que éste se pone en contacto con el reactivo orgánico líquido está comprendida en general entre 2 % y 12 % en volumen y preferiblemente entre 3 % y 6 % en volumen. 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.

5

10

El reactivo gaseoso que contiene el anhídrido sulfúrico puede ser obtenido por evaporación de anhídrido sulfúrico líquido estabilizado comercial o de anhídrido sulfúrico 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 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 gaseoso puede derivarse un flujo de gas o de aire seco para ser utilizado como gas de compensación.

15

20

El reactivo gaseoso conteniendo anhídrido sulfúrico es alimentado al reactor bajo una presión comprendida aproximadamente entre 0,3 y 1,3 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura conveniente para que no se produzca condensación ni obstrucción de las boquillas de distribución o solidificación del compuesto orgánico en la cámara de alimentación. En el 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.

25

30

La temperatura de reacción varía con la viscosidad

415<sup>19</sup>411



1 y con el punto de fusión de la fase líquida y generalmente  
está comprendida entre 30° y 110° 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-  
25 finas con una cadena lineal o ramificada, conteniendo de 8  
a 20 átomos de carbono con un doble enlace interior o ter-  
minal ( $\alpha$ -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

415411



1 los alquilbencenos y en particular el dodecilbenceno y el  
tridecilbenceno; 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;  
5 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 constituí-  
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 dodecilbenceno) y un  
caudal de aire complejo de 17 Nm<sup>3</sup>/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

415411



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/cm<sup>2</sup> (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 Nm<sup>3</sup>/hora por tu-  
 bo. La corriente de aire principal de 15 Nm<sup>3</sup>/hora por tubo  
 es empleada para diluir el anhídrido sulfúrico. Se ha pre-  
 visto la compensación de las variaciones del caudal de aire  
 10 complejo, debidas a las variaciones en la resistencia de  
 los tubos, como máximo del 6 %, es decir entre 1 Nm<sup>3</sup>/hora  
 por tubo. El aire de compensación corre por lo tanto hacia  
 los diferentes tubos en cantidades que varían entre un mí-  
 15 nimo de 1,5 y un máximo de 2,5 Nm<sup>3</sup>/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/cm<sup>2</sup>, 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

415411



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-  
to en que el reactivo gaseoso encuentra al aire de compen-  
5 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-  
so es de 0,75 kg/cm<sup>2</sup> y la presión en la cámara del aire de  
10 compensación es de 0,55 kg/cm<sup>2</sup>. La mezcla de reacción sale  
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  
es mantenido en digestión durante 20 minutos para comple-  
15 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-  
co. El producto neutralizado con hidróxido sódico en solu-  
ción acuosa al 5 % de sustancia activa tiene un color corres-  
20 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  
30 anhídrido sulfúrico en el reactivo gaseoso del 8 % en volu-

415411



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  
el color del producto; sin embargo, esto supone una consi-  
5 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  $C_{12}$  y  $C_{14}$ . 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  $22^{\circ}C$   
y es alimentado al reactor a una temperatura de  $29^{\circ}C$ . La  
temperatura del reactivo gaseoso es  $40^{\circ}C$ . En el reactor se  
hace circular agua de refrigeración a una temperatura de  
30  $29^{\circ}C$ . La presión en la cámara de alimentación del reactivo

41541↑



1 gaseoso es de 0,53 kg/cm<sup>2</sup> y la presión en la cámara de aire  
de compensación es de 0,30 kg/cm<sup>2</sup>. La mezcla de reacción  
sale del reactor a una temperatura de 37°C. El monoéster  
sulfúrico, después de la separación del gas agotado, es  
5 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  
producto neutralizado contiene 3,0 % de extracto de éter  
de petróleo y 1,2 % de sulfato sódico, referidos a la sus-  
10 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 kg/hora de  
alcohol laurílico por tubo, con una concentración de anhí-  
drido sulfúrico en el reactivo gaseoso del 4,5 % en volu-  
20 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<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, y C<sub>20</sub> 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 kg/hora por tubo y el anhídrido sulfúrico es evaporado

415411<sup>-25</sup>

80



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  
término medio al 3,4 % en volumen en el momento en que el  
5 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/cm<sup>2</sup> y la presión en la cáma-  
ra de aire de compensación es de 0,36 kg/cm<sup>2</sup>. 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  
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 .

45411



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 idénticas 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 Nm<sup>3</sup>/hora por tubo, de los cuales  
8,3 Nm<sup>3</sup>/hora por tubo entran como aire de dilución del anhí-  
drido sulfúrico y, por término medio, 2 Nm<sup>3</sup>/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

415<sup>27</sup>411



1 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 re-  
frigeración a una temperatura de 46°C, para mantener la -  
5 temperatura de salida de la mezcla de reacción a 51°C. El  
monoéster sulfúrico, después de la separación del gas ago-  
tado, es enfriado y neutralizado en la forma indicada en  
el Ejemplo 4. El color del producto neutralizado en solu-  
ción acuosa al 5% de materia activa corresponde a 75 uni-  
dades de la escala Klett. Sucesivamente se aumenta el cau-  
dal de aire de dilución del anhídrido sulfúrico a 15 Nm<sup>3</sup>/  
hora, como en el Ejemplo 4, permaneciendo invariables las  
restantes condiciones. El color del nuevo producto neutra-  
lizado en solución acuosa al 5% de materia activa corres-  
ponde a 37 unidades de la escala Klett. Todavía más signi-  
ficativo 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 lí-  
quido que con una baja velocidad del gas tiende a permane-  
cer 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.

15  
20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita,  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Un aparato de sulfonación y sulfatación de com-  
puestos orgánicos líquidos, caracterizado por estar cons-  
tituido por varios tubos de reacción paralelos (23) refri-  
gerados en su parte externa que, a través de las mismas -  
30

415411

80 M



1

aberturas de introducción del reactivo líquido (29 ó 47) -  
están en comunicación con una cámara única (17), desde la  
cual puede correr libremente un gas inerte hasta dichos -  
tubos de reacción enfrente y delante de las boquillas de in  
yección del reactivo líquido (25) y del reactivo gaseoso  
(26).

5

2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN  
APARATO DE SULFONACION Y SULFATACION DE COMPUESTOS ORGANI  
COS LIQUIDOS.

10

Todo conforme, queda descrito y reivindicado en la -  
presente Memoria descriptiva que consta de veintiocho pá-  
ginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 30 de Mayo de 1.973

BERNARDO UNGRIA

15

p.p.

20

25

30

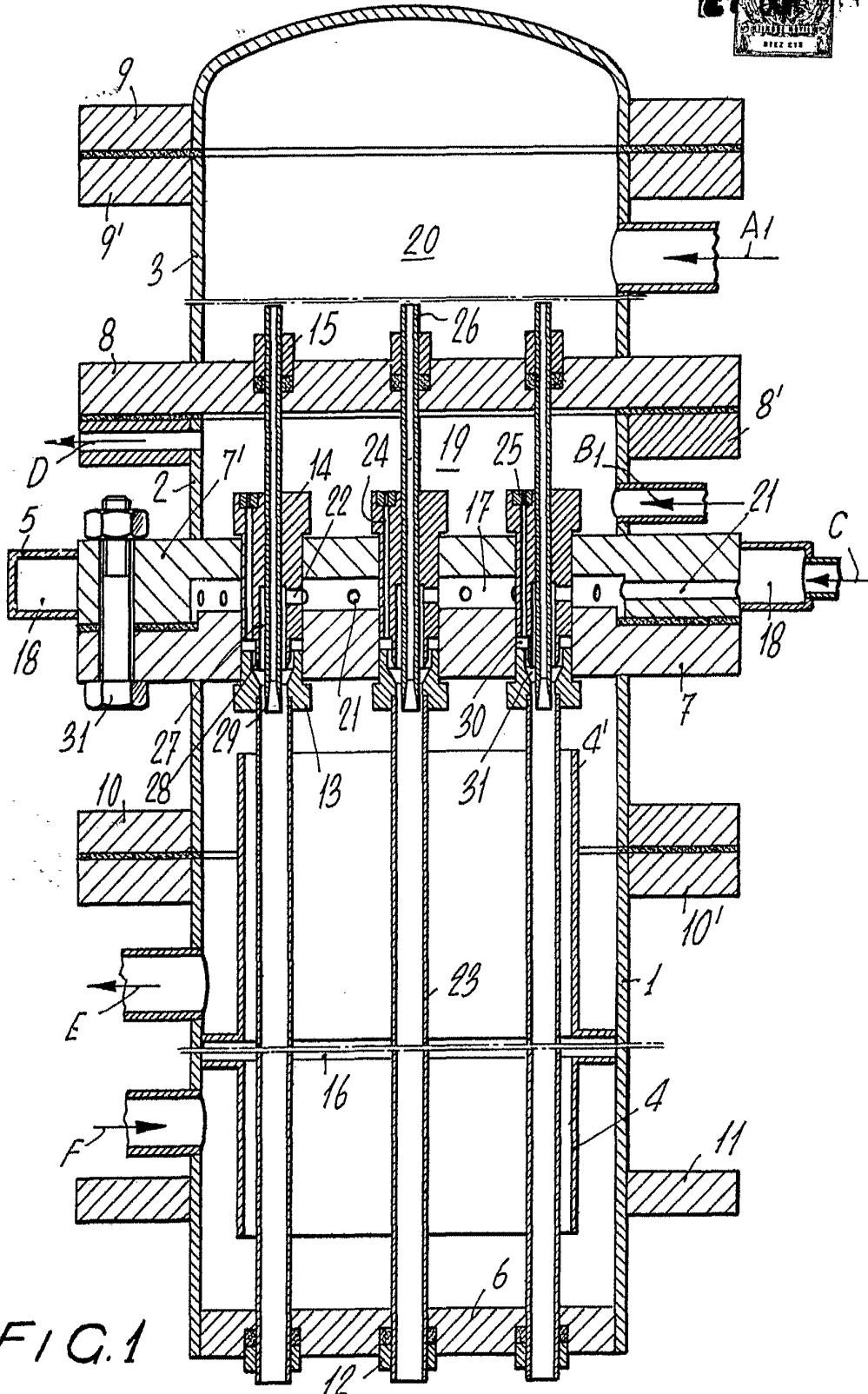


FIG. 1

Madrid, 30 mayo 1.973

Escala variable

BERNARDO UNGRIA p.p.

1.154.11



27 JUN 1973

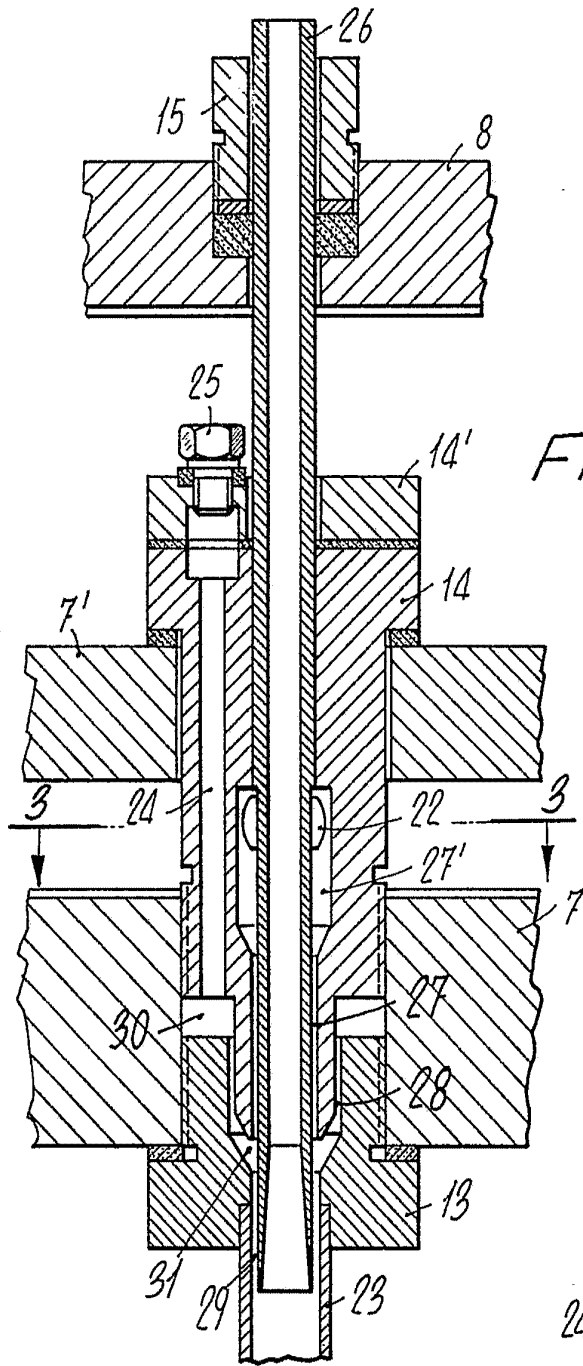


FIG. 2

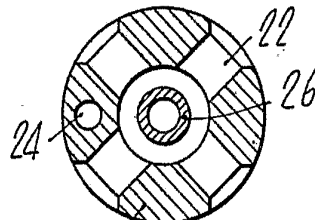


FIG. 3

Madrid, 30 mayo 1.973

Escala variable

BERNARDO UNGHIA p.p.

415411

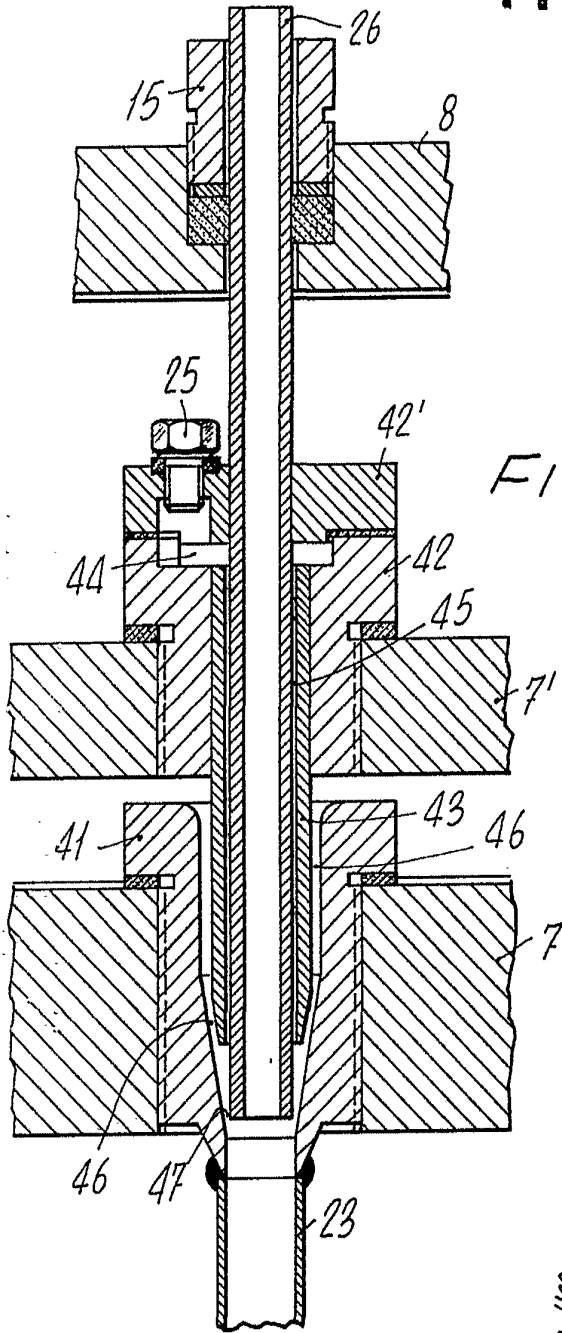


FIG. 4

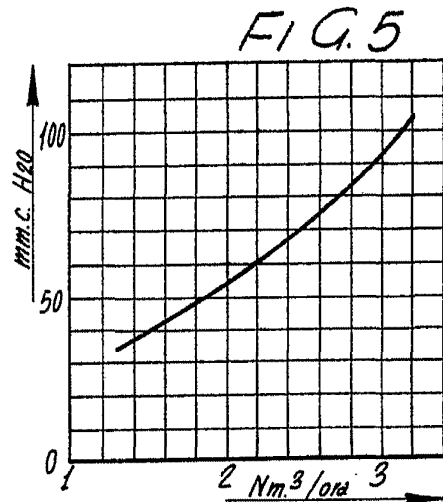


FIG. 5

Madrid, 30 mayo 1.973

Escala variable

BERNARDO UNGRIA p.p.