



420105

420105

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una Patente de Invención a nombre de:
ADOLF KOEBNER, de nacionalidad británica,
domiciliado en The Retreat, St. Bees, Cum
berland, (INGLATERRA); por: "PROCEDIMIEN-
TO PARA LA SULFONACION DE SUSTANCIAS ARO-
MATICAS".

F. O. 15-9-75

Int. Cl. 000000-----
C 0 7 B

Este invento concierne a mejoras en o referentes a la sulfonación de compuestos aromáticos en presencia de disolventes.

5 Tal como se explica de modo más detallado en la so-
licitud de la misma fecha que la presente, cuya memoria des-
criptiva se incorpora aquí como referencia cruzada, los áci-
dos sulfónicos aromáticos se utilizan ampliamente bien sea
como tales bien sea en forma de sus sales con bases orgáni-
cas o inorgánicas. Dichos ácidos sulfónicos aromáticos son
10 preparados usualmente haciendo reaccionar el correspondien-
te compuesto aromático no sulfonado con un agente sulfonan-



420105

5 te. En el pasado, el ácido sulfúrico concentrado ha constituido el principal agente sulfonante empleado, pero el oleum (que es una solución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico concentrado) ha sido también utilizado y en ciertos casos asimismo lo ha sido el trióxido de azufre propiamente dicho.

10 Sin embargo, la utilización de ácido sulfúrico da como resultado siempre la producción de agua, que diluye progresivamente al ácido sulfúrico empleado, hasta que su concentración se hace demasiado baja para que pueda efectuar la sulfonación. Por lo tanto, en general será necesario emplear un gran exceso de ácido sulfúrico por encima del teóricamente necesario, con el fin de llevar a cabo una alta conversión del compuesto aromático presente en el correspondiente ácido sulfónico; no obstante, en este caso, el producto final es una mezcla que comprende el deseado ácido sulfónico aromático, - cualquier cantidad de compuesto aromático no reaccionado, subproductos de la reacción y ácido sulfúrico en exceso. La separación de éstos sólo se puede lograr con dificultades; y las cantidades substanciales de subproductos inorgánicos (principalmente ácido sulfúrico) sólo pueden ser desechadas con dificultades, particularmente ahora que se van haciendo más estrictas las exigencias en cuanto a los fluidos residuales y vertidos.

20 La utilización de oleum disminuye algo estos problemas, ya que es posible utilizar menos cantidad de oleum que de ácido sulfúrico, pero todavía será necesario normalmente utilizar un exceso por encima del teóricamente necesario para

420105



reaccionar con el compuesto aromático, y por lo tanto subsisten todavía los problemas de separar el ácido sulfónico deseado desde el ácido sulfúrico en exceso y de desechar a este último.

5 Estos problemas pueden ser eliminados en mayor o menor grado utilizando dióxido de azufre en calidad de agente de sulfonación. Este reacciona instantáneamente con compuestos aromáticos, y no es necesario emplear un exceso sustancial para poder lograr una sulfonación completa. No obstante,
10 el trióxido de azufre es muy altamente reactivo, y sus reacciones con compuestos aromáticos son extremadamente exotérmicas y difíciles de controlar; frecuentemente, aparecen en una extensión perturbadora reacciones secundarias indeseables, particularmente formación de sulfonas.

15 En intentos de superar estas desventajas y con el fin de moderar y controlar sus reacciones con compuestos aromáticos, el trióxido de azufre ha sido diluído con diluyentes inertes antes de su utilización. Se han desarrollado dos de tales métodos; no obstante, uno de ellos es sólo practicable para la sulfonación de hidrocarburos de alto peso molecular (y por lo tanto con presión de vapor muy baja a la
20 temperatura de reacción) mientras que el otro es costoso de realizar.

25 El primero de estos dos métodos conocidos, que utiliza trióxido de azufre diluído, implica diluirlo con aire secado a fondo, hasta una concentración que se encuentra generalmente entre 1 y 7% en volumen/volumen; pero éste es ina



420105

propiado para sulfonar los compuestos aromáticos más volátiles, ya que las cantidades de dichos compuestos arrastradas en el aire efluente son tan grandes que resultan inaceptables, tanto desde el punto de vista del costo como también debido a los riesgos de toxicidad resultantes y a los peligros de incendio y de explosión, cuando el aire efluente es descargado a la atmósfera - dicho aire efluente no puede ser recirculado, debido a su contaminación con pequeñas gotitas de materia orgánica y de ácido sulfúrico. Además, el volumen de aire utilizado es grande, y es costoso el secado de grandes volúmenes de aire.

El otro de estos dos métodos conocidos, que utiliza trióxido de azufre diluído, implica diluirlo con un disolvente inerte para todos los reaccionantes, y en el que se disuelve el trióxido de azufre. Este procedimiento no está restringido a la sulfonación de los compuestos aromáticos menos volátiles, pero es inevitablemente costoso, ya que el disolvente debe ser recuperado una vez ha sido completada la reacción y son inevitables algunas pérdidas. Además de ello en la práctica son satisfactorios muy pocos disolventes, ya que un disolvente apropiado debe ser completamente inerte con relación a los reaccionantes, y no sólo debe disolver trióxido de azufre sino que también deberá disolver preferiblemente tanto el compuesto aromático que ha de ser sulfonado como el ácido sulfónico aromático obtenido a partir de él. El dióxido de azufre líquido satisface todas estas exigencias y ha sido el disolvente utilizado en general a

420105



escala comercial hasta el momento; no obstante su uso requiere inevitablemente un equipo de presión costoso, y es necesaria una instalación de refrigeración para su recuperación. Resultará evidente, por lo tanto, que la utilización de este procedimiento estará justificada comercialmente sólo para la producción de sulfonatos que sean vendidos a precios comparativamente altos.

Otro procedimiento, que implica la reacción directa de trióxido de azufre con el compuesto aromático ha sido asimismo desarrollado, e implica mantener una presión reducida o condiciones próximas al vacío en la zona de reacción, aumentando de este modo el distanciamiento intermolecular del trióxido de azufre y disminuyendo por lo tanto la velocidad de reacción. La sulfonación por este método ha sido descrita para alcohilbencenos que tienen de 11 a 15 átomos de carbono en el grupo alcohilo, los cuales compuestos tienen una presión de vapor compativamente baja a la temperatura de sulfonación. No obstante, este método es inaplicable para la sulfonación de compuestos aromáticos que tienen una alta presión de vapor a la temperatura de sulfonación, ya que cuando se utilizan dichos compuestos la cantidad de vapor succionada hacia la bomba de vacío (dispuesta con el fin de reducir la presión) sería inaceptablemente alta. Además de ello, este procedimiento requiere conducir continuamente en ciclo la mezcla de reacción a través de un intercambiador de calor con el fin de impedir que su temperatura suba hasta un punto en el que las reacciones secundarias se harían inaceptables.

420105



En la solicitud pendiente antedicha de la misma fecha que la presente, se describe un procedimiento en el cual el trióxido de azufre es hecho pasar dentro de la sustancia aromática en el estado líquido a su punto de ebullición, normalmente bajo presión reducida. La reacción altamente exotérmica entre trióxido de azufre y la sustancia aromática es controlada en el procedimiento, dado que la ebullición de la sustancia aromática realiza un mezclado a fondo, haciendo mínimos de este modo los peligros de un sobrecalentamiento local, y el calor de reacción es eliminado de la cámara de reacción en forma del calor latente de volatilización de la sustancia aromática. No obstante, el procedimiento descrito en la antedicha solicitud también pendiente es sólo apropiado para la sulfonación de sustancias aromáticas que hierven bajo una presión de 0,1 mm de Hg a 100°C o temperatura inferior. La sulfonación se debe llevar a cabo a una temperatura de 100°C o menor, ya que por encima de esta temperatura tienen lugar reacciones secundarias y un oscurecimiento del producto en grado importante, y por lo tanto este procedimiento puede ser aplicado solamente a sustancias aromáticas a las que no se puede hacer que hiervan a 100°C o por debajo de esta temperatura.

Se ha encontrado ahora que compuestos aromáticos, incluyendo los que tienen altas presiones de vapor, pueden ser sulfonados por procedimientos de acuerdo con el presente invento de una manera que es controlable con facilidad y comparativamente sencilla de realizar a una escala comer-

420105



cial para rendir un producto de reacción desde el cual es fácilmente posible aislar ácidos sulfónicos o sulfonatos con una pureza relativamente alta, y además sin ningún problema importante para desechar ácido sulfúrico en exceso.

5 En el procedimiento del presente invento se utiliza un disolvente, y es el disolvente el que hierve para eliminar el calor de la reacción, de manera que se hace posible sulfonar cualquier sustancia aromática con tal que ésta sea susceptible de experimentar la acción directa del trióxido de azufre, para rendir de esta manera un producto que tenga un núcleo aromático sulfonado, y con la condición, desde luego, de que el compuesto aromático sea por lo demás sustancialmente inerte a la acción del trióxido de azufre en las condiciones del procedimiento. Por lo tanto, el procedimiento del presente invento es aplicable no solamente a sustancias que hierven bajo una presión de 0,1 mm de Hg a 100°C o por debajo de esta temperatura sino también para sustancias aromáticas a las que no se puede hacer hervir convenientemente a 100°C, y por lo tanto el procedimiento puede ser utilizado para sulfonar materiales, tales como dodecilbenceno, cuyo sulfonato es importante en la industria de los detergentes.

10

15

20

Correspondientemente este invento proporciona un procedimiento para la sulfonación de sustancias aromáticas que comprenden uno o más compuestos aromáticos susceptibles de experimentar la acción directa del trióxido de azufre para rendir un producto que tiene un núcleo aromático sulfona

25



420105

do, pero que por lo demás sustancialmente inertes en las condiciones de reacción al trióxido de azufre, en el cual:

5 (1) dicha sustancia aromática es mezclada con un material orgánico sustancialmente inerte a la acción del trióxido de azufre en las condiciones de reacción que se han de emplear, de manera que se forma un reaccionante el cual, a una temperatura de 100°C o inferior, forma una solución y/o suspensión que hierve a una temperatura de 100°C o menor, bajo una presión de 0,1 mm de Hg.;

10 (2) dicho reaccionante es hecho hervir en una cámara de reacción a una temperatura de 100°C o menor bajo una presión de desde 0,1 mm de Hg hasta la presión atmosférica (normalmente alrededor de 760 mm de Hg);

15 (3) se introduce trióxido de azufre gaseoso en la mezcla líquida hirviendo dentro de la cámara de reacción para reaccionar de modo exotérmico con la sustancia aromática, haciendo el calor liberado en la reacción de sulfonación exotérmica que la mezcla continúe hirviendo y proporcionando el calor latente de volatilización de la materia que se volatiliza;

20

(4) la materia que se volatiliza de este modo es convertida de nuevo en líquido en un intercambiador de calor, de manera que el calor latente de volatilización es - cedido en el intercambiador de calor y el calor liberado en la reacción de sulfonación es eliminado de este modo de la cámara de reacción;

25

(5) la materia volatilizada convertida nuevamente



420105

en líquido en el intercambiador de calor es recirculada a la cámara de reacción; y

(6) la presión en la cámara de reacción y la velocidad con la que el trióxido de azufre gaseoso es introducido en la mezcla dentro de la cámara de reacción se controlan de manera tal que la materia es volatilizada, es convertida nuevamente al estado líquido y es recirculada a la cámara de reacción con una velocidad tal que se asegura que siempre esté presente en la mezcla dentro de la cámara de reacción una cantidad de materia volatilizable que supere a la cantidad capaz de ser volatilizada por el calor de reacción de la sustancia aromática presente con el trióxido de azufre gaseoso en contacto con dicha sustancia aromática en la cámara de reacción y que la temperatura de la mezcla sea una temperatura de 100°C o por debajo.

Los procedimientos del presente invento son aplicables a la sulfonación de cualquier sustancia aromática (el cual término incluye tanto compuestos aromáticos individuales como también mezclas de dos o más de tales compuestos, e incluye los compuestos propiamente dichos así como mezclas de dichos compuestos, que tienen un sistema de anillo enteramente conjugado y compuestos heterocíclicos los cuales, aunque no poseen un sistema de anillo enteramente conjugado, tienen no obstante un grado sustancial de carácter aromático), naturalmente con la condición de que la sustancia aromática sea susceptible de experimentar la acción directa del trióxido de azufre para rendir un producto que tiene un núcleo ar

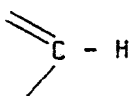


420105

mático sulfonado, y por lo demás sea sustancialmente inerte a la acción del trióxido de azufre en las condiciones del procedimiento.

5 Se cree que cualquier químico es bien competente para determinar si cualquier compuesto particular satisface estas exigencias. Sustancias aromáticas que por sí mismas - hervirían a temperaturas de 100°C o menos, bajo una presión reducida de 0,1 mm de Hg, pueden desde luego ser sulfonadas por el procedimiento de este invento. Tales compuestos y -
10 sustancias aromáticas de puntos de ebullición relativamente bajos pueden ser sulfonados no obstante de igual manera y posiblemente de modo más conveniente por el procedimiento de la solicitud pendiente de la misma fecha que la actual, el cual sin embargo no puede ser utilizado para sulfonar compuestos aromáticos de alto punto de ebullición que no pueden
15 ser hechos hervir, incluso bajo una presión tan baja como 0,1 mm de Hg, a una temperatura de 100°C o menos. Además de ello, constituye evidentemente una ventaja del procedimiento de este invento el hecho de que puede ser utilizado para
20 sulfonar todas las sustancias aromáticas susceptibles de sulfonación en el núcleo aromático por trióxido de azufre y por lo demás sustancialmente inertes al trióxido de azufre en las condiciones del procedimiento.

25 Un compuesto aromático que sea susceptible de sulfonación por el procedimiento de este invento debe incluir el grupo

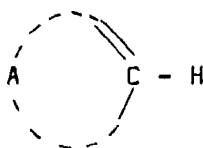




420 105

en el núcleo aromático, y las sustancias aromáticas sulfonadas con la mayor frecuencia por el procedimiento de este invento serán compuestos aromáticos y mezclas de los mismos, estando representados dichos compuestos aromáticos por la fórmula:

5



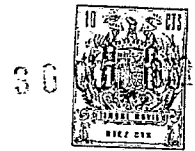
en que A representa el resto de un sistema de anillo aromático derivado de hidrocarburos aromáticos, tiofeno o derivados sustituidos de hidrocarburos aromáticos y tiofeno en que todos los grupos sustituyentes son sustancialmente inertes a la acción del trióxido de azufre a una temperatura a la cual se puede efectuar la sulfonación del núcleo aromático por trióxido de azufre.

10

Si bien un número muy grande de compuestos aromáticos pueden ser sulfonados por los procedimientos del presente invento, las clases más importantes de compuestos aromáticos para la mayor parte de los fines industriales son sistemas hidrocarbonados de un sólo anillo y de dos anillos (por ejemplo benceno y naftaleno) así como tiofeno, igual que derivados sustituidos de todos estos compuestos.

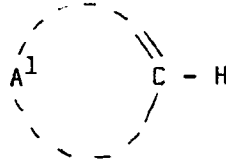
20

Por lo tanto, el procedimiento de sulfonación del presente invento es particularmente aplicable a compuestos aromáticos y a mezclas de los mismos, estando representados



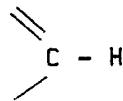
420 105

dichos compuestos aromáticos por la fórmula



5 en que A¹ representa el resto de un sistema de anillo aromático derivado de benceno, naftaleno, tiofeno o de derivados sustituidos de benceno, naftaleno y tiofeno en que todos los grupos sustituyentes son sustancialmente inertes a la acción del trióxido de azufre a una temperatura a la cual la sulfonación del núcleo aromático se puede efectuar por medio de trióxido de azufre.

10 Cualquier sustancia aromática puede ser sulfonada por el procedimiento de este invento con tal que se acomode a las exigencias de que debe ser susceptible de experimentar la acción directa de trióxido de azufre con el fin de rendir un producto que tenga un núcleo aromático sulfonado, y por lo demás ser sustancialmente inerte a la acción
15 del trióxido de azufre en las condiciones del procedimiento. No obstante, como guía general, pueden decirse que compuestos aromáticos particularmente apropiados para sulfonación por el procedimiento del invento son los que contienen de 1 a 14 radicales.
20



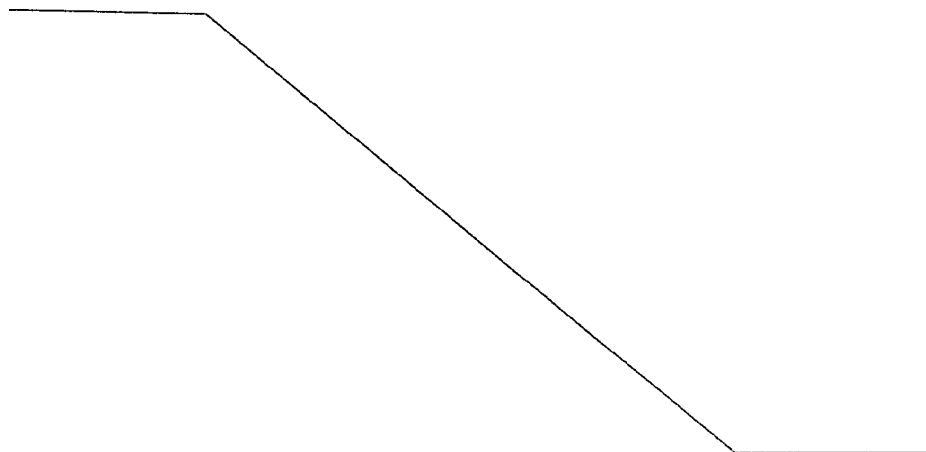


420105

en que C es un átomo de carbono de un núcleo aromático, dichos compuestos aromáticos que contienen de 6 a 24 átomos de carbono o compuestos que contienen de 6 a 24 equivalentes de carbono en que

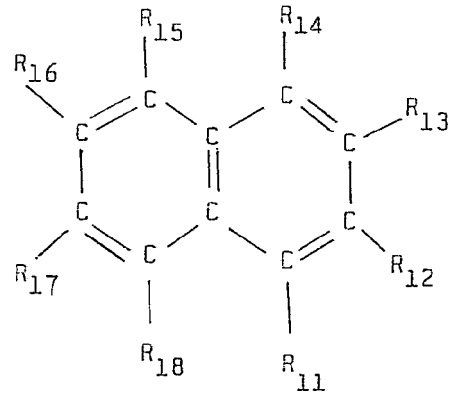
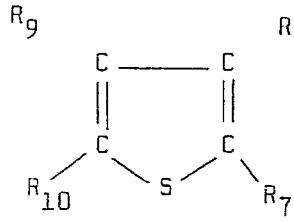
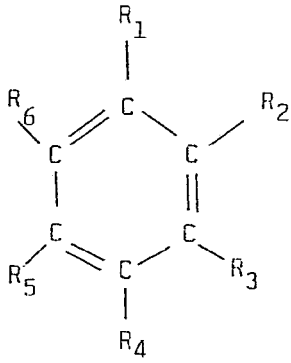
- 5 1 átomo de carbono es considerado como 1 equivalente de carbono,
- 1 átomo de flúor es considerado como 1 equivalente de carbono,
- 1 átomo de cloro es considerado como 2 equivalentes de carbono,
- 1 átomo de bromo es considerado como 3 equivalentes de carbono,
- 1 átomo de yodo es considerado como 6 equivalentes de carbono,
- 10 1 radical -O- es considerado como 1 equivalente de carbono,
- 1 radical -S- es considerado como 2 equivalentes de carbono,
- 1 radical NO₂ es considerado como 6 equivalentes de carbono,

15 y siendo representados estos compuestos por una de las fórmulas I, II, III, IV y V que se dan seguidamente:





420105

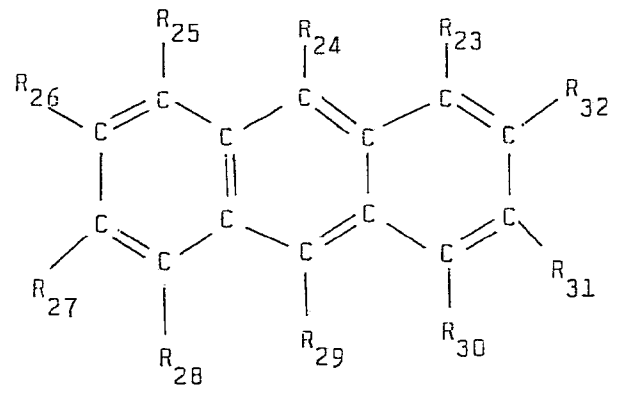
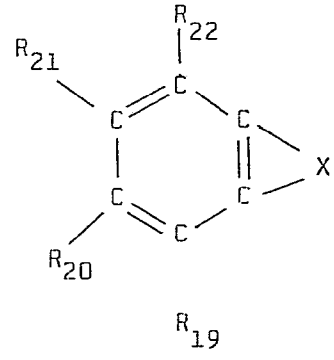


5

(I)

(II)

(III)



10

(IV)

(V)

en donde los radicales R_1 hasta R_{32} representan, cada uno, NO_2 ,
 F, Cl, Br, I, alcoholo que contiene 1 a 18 átomos de carbono,
 fenilo, alcohol-fenilo en que el grupo alcoholo contiene 1 a
 12 átomos de carbono, fenil-alcoholo en que el grupo alcoholo
 15 contiene 1 a 12 átomos de carbono, fenoxi, alcohol-fenoxi
 en que el grupo alcoholo contiene 1 a 11 átomos de carbono,
 fenoxi-alcoholo en que el grupo alcoholo contiene 1 a 11 áto-
 mos de carbono, alcohol-fenil-alcoholo en que los grupos al-
 cohilo contienen en total 2 a 12 átomos de carbono, o H, y



420105

en donde X representa un radical hidrocarbonado alifático saturado que contiene 4 a 18 átomos de carbono o un radical hidrocarbonado alifático saturado sustituido por alcoxi que contiene en total 4 a 17 átomos de carbono, y 3 - 4 de los átomos de carbono en X juntamente con los dos átomos de carbono de un núcleo aromático al que X está unido forman un anillo de 5 ó 6 miembros.

Ejemplos de compuestos que se encuentran dentro de la fórmula I antedicha son:

benceno, tolueno, etil-benceno, fluorobenceno, clorobenceno, bromobenceno, yodobenceno, nitrobenceno, pentametil-benceno, octil-benceno, cumeno, pseudocumeno, paracimeno, mesitileno, anisol, fenetol, dodecilbenceno, octadecilbenceno y fenoxidecano, y todas las formas isómeras de xileno, etil-tolueno, monofluorotolueno, monoclorotolueno, monobromotolueno, monoyodotolueno, diclorobenceno, triclorobenceno, tetraclorobenceno, tetrafluorobenceno, dibromobenceno, dietoxibenceno, nitrotolueno, monoclorotolueno, monobromotolueno, monobromoxileno, dibromoxileno, dibromotolueno, monoyodotolueno, monoyodoxileno, monoclorofenetol, mononitrocumeno, mononitroanisol, monocloro-mononitrobenceno, dinitrotolueno, dinitroxileno, diyodo-xileno y mono-yodo-mono-nitro-xileno.

Ejemplos de compuestos dentro de la fórmula II antedicha son: tiofeno y todas las formas isómeras de metiltiofeno, dimetiltiofeno, etiltiofeno, octiltiofeno, monoclorotiofeno, monobromotiofeno, monoyodotiofeno, monofluorotiofeno,

420 105



feno, diclorotiofeno, triclorotiofeno, trifluorotiofeno, mononitrotiofeno, metoxi-tiofeno, heptoxi-tiofeno, dodecil-tiofeno, octadecil-tiofeno, dinitrotiofeno y monoyodo-mono nitro-tiofeno.

5 Ejemplos de compuestos que se encuentran dentro de la fórmula III antedicha son: naftaleno y todas las formas isómeras de metilnaftaleno, monofluoronaftaleno, monocloro naftaleno, dimetilnaftaleno, etilnaftaleno, monoclorometilnaftaleno, monocloroetilnaftaleno, metiletilnaftaleno, iso-
10 propilnaftaleno, dietilnaftaleno, dinitronaftaleno, mononitromonoyodonaftaleno, dibutil-naftaleno, diisopropilnaftaleno, decilnaftaleno y tetradecilnaftaleno.

Ejemplos de compuestos que se encuentran dentro de la fórmula IV antedicha son:

15 tetrahidronaftaleno e indano y todas las formas isómeras de metiltetrahidronaftaleno, etiltetrahidronaftaleno, monofluorotetrahidronaftaleno y monoclorotetrahidronaftaleno (estando unido el átomo de fluor o cloro en los dos compuestos citados en último término con un átomo de carbono en el anillo aromático) metoxitetrahidronaftaleno, etoxi
20 tetrahidronaftaleno, dimetoxitetrahidronaftaleno, mononitrotetrahidronaftaleno y dinitrotetrahidronaftaleno (estando unido el grupo nitro en los dos compuestos citados en último término con el núcleo aromático), dibutiltetrahidronafta
25 leno, deciltetrahidronaftaleno, tetradeciltetrahidronaftaleno, metil-indano, pentil-indano, pentadecil-indano, así como monocloro-indano y monobromo-indano (estando unido el átomo

420105



de cloro o bromo en los dos compuestos citados en último término con un átomo de carbono en el anillo aromático).

Ejemplos de compuestos dentro de la fórmula V an tedicha son: antraceno y todas las formas isómeras de ni-
5 troantraceno, monocloroantraceno, dicloroantraceno, decilan traceno y dietilantraceno.

No es necesario que sea puro el compuesto aromá-
tico que ha de ser sulfonado por el procedimiento del pre-
sente invento. No solamente pueden emplearse mezclas de di-
10 ferentes compuestos aromáticos en calidad de sustancia aro-
mática, de la manera ya indicada, sino que frecuentemente
también es conveniente utilizar materiales aromáticos dis-
ponibles comercialmente que son mezclas de diferentes isó-
meros. Con frecuencia, será conveniente utilizar sustancias
15 aromáticas disponibles comercialmente que contengan impure-
zas, si bien será evidente que generalmente es indeseable
que la sustancia aromática contenga cantidades sustancia-
les de impurezas no sulfonables que sean susceptibles de
perjudicar la utilidad del producto final del método de
20 sulfonación, o que contengan impurezas que reaccionen con
el trióxido de azufre para producir alquitrán u otros pro-
ductos indeseables.

En la primera etapa del procedimiento de este in-
vento la sustancia aromática que ha de ser sulfonada debe
25 ser mezclada con un material orgánico, sustancialmente ine
te a la acción del trióxido de azufre en las condiciones de
reacción que se han de emplear, de manera que se forme un



420105

reaccionante que sea líquido y desde luego capaz de hervir a una temperatura de 100°C o menor. Este material orgánico será con frecuencia por sí mismo un líquido a temperaturas ambientes ordinarias, y con frecuencia puede disolver la sustancia aromática que ha de ser sulfonada. Por lo tanto en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones es ci tado algunas veces, por razones de conveniencia, como disol vente orgánico. No obstante, el material orgánico escogido no necesita indispensablemente ser líquido a la temperatura ambiente ni ha de disolver a la sustancia aromática.

En realidad, cualquier sustancia orgánica puede ser utilizada con tal que después de mezclarse con la sustancia aromática a sulfonar el reaccionante resultante hier va bajo una presión de 0,1 mm a 100°C o menos, y naturalmente también con la condición de que sea sustancialmente inerte a la acción del trióxido de azufre en las condiciones del procedimiento. A diferencia de los procedimientos de la técnica anterior en que se utiliza trióxido de azufre con un diluyente líquido inerte, no es necesario en el procedimiento del presente invento que el disolvente orgánico utilizado disuelva al trióxido de azufre. Normalmente es preferible que la sustancia aromática que ha de ser sul fonada forme una mezcla homogénea con el disolvente orgánico a la temperatura de reacción, y por lo tanto es preferible que el disolvente orgánico disuelva la sustancia aromática o viceversa. En muchos casos, cuando se sulfona una de las sustancias aromáticas aquí descritas, como apropiadas utili



420105

zando uno de los disolventes preferidos a una temperatura dentro del margen preferido de 20 a 80°C, se obtendrá un líquido homogéneo a la temperatura de reacción. No obstante, no es esencial que se obtenga un líquido homogéneo; y el procedimiento puede llevarse a cabo satisfactoriamente cuando haya dos o más fases en la cámara de reacción ya que en general la ebullición, según hierve la mezcla de reacción, efectuará una agitación de la mezcla, mezclando de este modo las fases. Por lo tanto, referencias dadas seguidamente a "disolvente" deberán interpretarse que significan una sustancias que, a la temperatura de reacción, se disolverá o dispersará en la sustancia aromática que ha de ser sulfonada y/o en la cual se disolverá o dispersará la sustancia aromática que ha de ser sulfonada.

Tal como ya se ha indicado, el disolvente orgánico utilizado puede ser cualquier sustancia orgánica que sea substancialmente inerte a la acción de trióxido de azufre en las condiciones de reacción e hierva bajo una presión de 0,1 mm a 100°C o por debajo de esta temperatura. Por lo tanto, pueden utilizarse mezclas de dos o más sustancias orgánicas, hiervan o no hiervan algunos de los componentes de esta mezcla bajo una presión de 0,1 mm de Hg a una temperatura por encima de 100°C a condición de que la mezcla hierva bajo una presión de 0,1 mm de Hg a una temperatura de 100° C o menos - y naturalmente también con la condición de que todos los componentes de la mezcla sean substancialmente inertes a la acción del trióxido de azufre en las con



420105

diciones de reacción. Se prefiere que el disolvente hierva a la temperatura de sulfonación escogida sin descomposición importante.

5 Se cree que se encuentra dentro del adiestramiento de cualquier químico competente determinar cuales son los disolventes orgánicos que satisfacen estas exigencias. Sin embargo, como guía, se puede decir que los disolventes orgánicos preferidos son compuestos orgánicos y mezclas -- de estos dichos compuestos orgánicos constituyendo compues-
10 tos que contienen 3 a 16 átomos de carbono o 3 a 16 equivalentes de carbono en donde:

- 1 átomo de carbono es considerado como 1 equivalente de carbono,
- 1 átomo de fluor es considerado como 1 equivalente de carbono,
- 1 átomo de cloro es considerado como 2 equivalentes de carbono,
- 15 1 átomo de bromo es considerado como 3 equivalentes de carbono,
- 1 átomo de yodo es considerado como 6 equivalentes de carbono,
- 1 radical -O- es considerado como 1 equivalente de carbono,
- 1 radical NO₂ es considerado como 6 equivalentes de carbono,

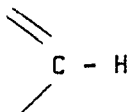
20 los cuales compuestos son también hidrocarburos alifáticos saturados, hidrocarburos alifáticos saturados sustituidos con halógenos que contienen 1 a 10 átomos de halógeno, hidrocarburos alifáticos saturados sustituidos con nitro que contienen 1 - 2 radicales nitro, cadenas alifáticas saturadas



420105

que contienen 1-2 enlaces -O- en una cadena por lo demás hidrocarbonada, cadenas alifáticas saturadas sustituidas con halógeno que contienen 1-2 enlaces -O- y 1 a 6 átomos de carbono en una cadena por lo demás hidrocarbonada, o hidrocarburos aromáticos hexa-sustituídos en que los grupos sustituyentes son fluor, metilo y etilo.

Además de los hidrocarburos aromáticos arriba citados, es en realidad posible en ciertas condiciones emplear otros hidrocarburos aromáticos como la totalidad o una parte del disolvente, incluso aunque contengan una o más agrupaciones



en el núcleo aromático, naturalmente con la condición de que puedan ser hechos hervir bajo una presión de 0,1 mm de Hg a una temperatura de 100°C o por debajo de ésta y de que o bien no reaccionen con trióxido de azufre en las condiciones escogidas del procedimiento o por lo menos reaccionen con éste sólo muy lentamente debido a que una o más de las agrupaciones sustituyentes presentes inhiban o retarden la reacción de sulfonación. Por lo tanto, incluso sustancias aromáticas que por si mismas pueden ser sulfonadas por el procedimiento del invento pero que se sulfonen sólo con lentitud (por ejemplo para-xileno, nitrobenzeno, todos los isómeros de nitrotolueno y nitro-xileno), pueden ser utilizadas como disolvente en el procedimiento cuando se sulfonan otras



420 105

sustancias aromáticas sulfonables con mayor facilidad y con mayor rapidez. Naturalmente, en tales circunstancias una cantidad secundaria del material utilizado como disolvente puede ser convertida a su vez en el correspondiente ácido sulfónico, pero esto es usualmente aceptable. Como un ejemplo, se puede utilizar convenientemente para-xileno como disolvente cuando se somete a sulfonación naftaleno por el procedimiento de este invento.

No es necesario que el disolvente sea puro. Frecuentemente se emplearán mezclas de disolventes apropiados individualmente, y también es bastante posible utilizar disolventes o mezclas de disolventes que contengan impurezas con la condición de que tales impurezas sean sustancialmente inertes a la acción del trióxido de azufre en las condiciones de reacción y no permanezcan en el ácido sulfónico o sulfonato producido por el procedimiento en una extensión tal que perjudique sus propiedades.

La sulfonación se debe llevar a cabo a 100°C o por debajo de esta temperatura, y se prefiere llevar a cabo la sulfonación a temperaturas dentro del margen de desde 20°C hasta 80°C, prefiriéndose especialmente temperaturas de 40°C a 60°C. Un cierto número de disolventes apropiados hierven a menos de 100°C bajo la presión atmosférica, y por lo tanto cuando se utilizan tales disolventes el procedimiento se puede realizar a la presión atmosférica, es decir a 760 mm de Hg o a alrededor de este valor. No obstante, se prefiere realizar el procedimiento bajo presión reducida,

420105



5 dado que el trióxido de azufre gaseoso puede ser entonces convenientemente succionado o aspirado dentro de la mezcla de reacción. Cuando se trabaja a la presión atmosférica, el trióxido de azufre debe ser impulsado dentro de la mezcla bajo presión, lo cual es menos conveniente. El procedimiento se puede realizar a una presión tan baja como de 0,1 mm de Hg, pero se prefiere trabajar bajo presiones que oscilen entre 3 y 700 mm de Hg, siendo máximamente convenientes presiones de 25 a 400 mm de Hg.

10 Por lo tanto, los disolventes preferidos son aquellos que hierven a 20-80°C bajo una presión de 3-700 mm de Hg, y especialmente los que hierven a 40-60°C bajo una presión de 25-400 mm de Hg.

15 Ejemplos de disolventes particularmente preferidos son n-hexano, ciclohexano, n-heptano, n-octano y mezclas de dos o más de estos. Ejemplos de otros disolventes apropiados son n-butano, n-pentano, n-decano, n-hexadecano y todos los otros isómeros de butano, pentano, decano y hexadecano, así como también nitro-metano, dinitro-butano, (todos los isómeros), tetracloroetano (1,1,2,2), tetracloruro de carbono, dicloro-difluoro-etano (todos los isómeros), penta-cloro-etano, hexafluoro-hexano (todos los isómeros), hexametil-benceno, etil-pentametil-benceno, monocloro-pentametil-benceno, monofluoro-pentametil-benceno, dietileter, dioxano, dibutil-éter (todos los isómeros), dihexil-éter (todos los isómeros), tetrahidrofurano, dicloro-dietileter (todos los isómeros), difluoro-dietil-éter (todos los isómeros), tetrafluoro-dibutil-éter (todos los isómeros) y hexacloro-dietil-éter (todos los isómeros).

20

25

420105



Se prefieren los hidrocarburos alifáticos saturados y los hidrocarburos aromáticos inertes con relación al trióxido de azufre, ya que los otros disolventes arriba citados tienden a ser menos estables en las condiciones de la reacción, Por ejemplo, los disolventes clorados pueden descomponerse en el procedimiento en un cierto grado, produciendo en algunos casos fosgeno que es tóxico e indeseable.

La proporción de disolvente a sustancia aromática que ha de ser sulfonada puede ser hecha variar considerablemente. Puede utilizarse una cantidad tan pequeña como 1% en peso del disolvente, calculado con respecto a la sustancia aromática que ha de ser sulfonada, o incluso una cantidad menor. Si la sustancia aromática que ha de ser sulfonada hierve también a la temperatura de reacción, entonces puede ser innecesario utilizar un porcentaje sustancial del disolvente; e incluso cuando la sustancia aromática no hierve ni se vaporiza en un grado significativo a la temperatura de reacción, todavía es posible utilizar un pequeño porcentaje del disolvente, incluso tan pequeño como 1% en peso de disolvente calculado con respecto a la sustancia aromática que ha de ser sulfonada. No obstante, es esencial mantener una cantidad de materia volatilizable en la cámara de reacción que supere a la cantidad capaz de ser volatilizada por el calor de reacción de la sustancia aromática presente con el trióxido de azufre gaseoso en contacto con la sustancia aromática en la cámara de reacción. Claramente, esto será difícil de lograr si el disolvente es el único material volatilizable presente y sólo está presente muy poca cantidad del disolvente; y en tales circunstancias es necesario que el trióxido de azufre sea hecho pasar sólo con mucha lentitud dentro de la mezcla de



420105

reacción, de manera que la velocidad de sulfonación será por
consiguiente lenta. Por otro lado, no es conveniente utilizar
un exceso muy grande de disolvente ya que la totalidad de éste
ha de ser separada por destilación al final de la reacción o
5 eliminada del producto de reacción de alguna otra manera. En ge
neral se prefiere utilizar de 1% a 1.000% de disolvente en peso
calculado con respecto a la sustancia aromática que ha de ser
sulfonada, y especialmente se prefiere utilizar de 20% a 200%
en peso.

10 En el procedimiento de la antedicha solicitud también
pendiente de este mismo día, es necesario tener presente un ex
ceso de la sustancia aromática durante toda la reacción, ya que
se requiere que hierva esta sustancia aromática con el fin de eli
minar el calor de la reacción. En el presente procedimiento no
15 obstante no es necesario que quede un exceso de la sustancia ar
omática hasta el final de la reacción, y es posible que la can
tidad de trióxido de azufre hecho pasar durante el procedimiento
sea suficiente o casi suficiente para convertir la totalidad de
la sustancia aromática presente en el ácido sulfónico. Convenien
20 temente, puede emplearse suficiente cantidad de trióxido de azu
fre para que reaccione con desde 90% hasta 100% de la sustancia
aromática presente, y en dichos casos es necesario detener la
circulación de trióxido de azufre dentro de la mezcla de reac
ción cuando se ha alcanzado el grado de conversión deseado de la
25 sustancia aromática en el correspondiente sulfonato. Si se desea
convertir la totalidad de la sustancia aromática presente en sul
fonato, es posible desde luego hacer pasar un exceso de trióxido
de azufre, pero esto, a una escala comercial, no será conveniente

420105



en general, ya que significa que escapará trióxido de azufre de la cámara de reacción, y manifiestamente es indeseable que éste pase a la atmósfera. Por lo tanto, cuando se desea sulfonar la totalidad o sustancialmente la totalidad de la sustancia aromá-
5 tica presente, generalmente será necesario medir cuidadosamente la cantidad de trióxido de azufre que se hace pasar. Naturalmente es posible emplear un exceso de la sustancia aromática y esto puede ser conveniente con frecuencia especialmente cuando la sus-
tancia aromática es volátil y puede ser destilada convenientemen-
10 te, si es necesario bajo presión reducida. El exceso empleado cuando se realiza el procedimiento como un proceso discontinuo, será con frecuencia convenientemente de desde 1% hasta 100% en peso por encima del teóricamente necesario para reaccionar con el trióxido de azufre utilizado en el procedimiento. Cuando se uti-
15 liza un exceso de sustancia aromática es innecesario, no obstante, utilizar cantidades pesadas o medidas con exactitud de los reaccionantes, siempre que esté presente en todo momento un exce-
so de la sustancia aromática en la cámara de reacción, mientras se está haciendo pasar trióxido de azufre. El hecho de que no es
20 necesario controlar con exactitud las proporciones de los reac-
cionantes resulta especialmente conveniente cuando la reacción se realiza como un procedimiento continuo, ya que esto facilita los problemas técnicos de medir y controlar la corriente de trióxi-
do de azufre. La utilización de un exceso de la sustancia aromá-
25 tica hace también mínima la formación de sulfonas indeseables. Incluso por este procedimiento, no obstante, puede producirse algo de sulfona, y puede incorporarse un agente depresor de la forma-
ción de sulfona (por ejemplo ácido acético o anhídrido acético) en la mezcla de reacción de manera que se reduzca la formación



de sulfona.

En el presente procedimiento es esencial que esté presente durante toda la reacción algo de disolvente y/o algo de sustancia aromática volátil. Inevitablemente, por lo tanto, el producto terminado comprenderá el ácido sulfónico aromático deseado (juntamente con cualquier sustancia aromática no reaccionada y ciertas impurezas) y usualmente con una cantidad del disolvente empleado.

Si no se ha empleado un exceso importante de la sustancia aromática, el producto final de la reacción comprenderá en general el ácido sulfónico deseado y el disolvente, juntamente con una cantidad comparativamente secundaria de sustancia aromática no reaccionada y de subproductos de la reacción. El disolvente puede ser eliminado convenientemente por destilación, preferiblemente bajo presión reducida, dejando el ácido sulfónico aromático juntamente con la sustancia aromática no reaccionada y subproductos de la reacción. En muchos casos el ácido sulfónico aromático será suficientemente puro, cuando el disolvente haya sido eliminado, para poder ser utilizado comercialmente sin ninguna purificación adicional.

Si se ha empleado un exceso de sustancia aromática, entonces el producto final de la reacción comprenderá en general el ácido sulfónico deseado (juntamente con cualesquiera subproductos de la reacción), sustancia aromática en exceso y el disolvente. En muchos casos, los dos últimos materiales son eliminados convenientemente de modo conjunto

420105



5 desde el producto de reacción, y son simplemente recirculados al procedimiento añadiendo sustancia aromática adicional a la mezcla con el fin de reemplazar la cantidad de sustancia aromática que ha sido convertida en sulfonato. En un procedimiento continuo será normalmente conveniente utilizar un exceso de sustancia aromática, y recircular la mezcla de sustancia aromática y disolvente, añadiendo sustancia aromática adicional en la cantidad necesaria de la manera que se ha descrito.

10 Si la sustancia aromática y el disolvente son, ambos, fácilmente volátiles pueden ser separados por destilación (si es necesario bajo presión reducida) conjuntamente desde el ácido sulfónico y los subproductos de reacción. De esta manera pueden obtenerse ácidos sulfónicos anhidros con
15 una pureza superior al 95%. Alternativamente puede añadirse agua o soluciones acuosas de álcali, con enfriamiento, al producto de reacción y la mezcla al reposar se separará con frecuencia en dos fases. Si la densidad relativa de la mezcla de la sustancia aromática no reaccionada y del disolvente es menor que la densidad relativa de la solución acuosa
20 de ácido sulfónico o de sulfonato que se ha formado, entonces la capa superior contendrá el disolvente y la sustancia aromática. Las dos capas pueden luego ser separadas. La capa inferior contendrá el ácido sulfónico o la sal de sulfonato que
25 se desee, y esta capa puede ser hecha hervir -preferiblemente bajo presión reducida - con el fin de eliminar cualquier cantidad de disolvente remanente y, si ésta es suficientemente



5 volátil, cualquier cantidad de sustancia aromática no reac-
cionada. Este último método elimina desde la solución de áci-
do sulfónico o de sulfonato la mayor parte de la sulfona,
cuya formación acompaña siempre en cierta extensión a la
producción de ácidos sulfónicos por sulfonación con trióxido
de azufre. La otra capa, que contiene la sustancia aromá-
tica no reaccionada y disolvente, puede luego ser recircula-
da al procedimiento del invento tras efectuar un secado, y si
es necesario tras efectuar una purificación, por ejemplo por
10 destilación.

El trióxido de azufre empleado en el procedimien-
to del invento puede ser aportado de cualquier modo conve-
niente. Si bien no está excluida la utilización de trióxido
de azufre diluído con aire o con otro gas inerte, esto podría
15 dar lugar a pérdidas por arrastre que serían cada vez más
inaceptables según aumentase el grado de dilución. Por lo
tanto no se ve usualmente ninguna ventaja en diluir el trió-
xido de azufre, el cual por lo tanto deberá ser utilizado
normalmente en estado no diluído, por consiguiente en el es-
tado de pureza en el que se encuentra disponible en el co-
20 mercio. Por lo tanto, los manantiales de trióxido de azufre
pueden ser convenientemente o bien trióxido de azufre esta-
bilizado disponible en el comercio o bien oleum. El trióxido
de azufre generado de este modo puede ser simplemente aspira-
do dentro de la sustancia aromática.
25

Se ha encontrado que la absorción de trióxido de
azufre en el procedimiento del presente invento es casi cuan



titativa en la fase líquida. No obstante, si la sustancia aromática se volatiliza durante el procedimiento, la sustancia aromática líquida que vuelve a la cámara de reacción procedente del intercambiador de calor efectuará un barrido adicional de cualquier cantidad de trióxido de azufre gaseoso que pueda haber escapado de la cámara de reacción.

Naturalmente, cualquier cantidad de disolvente o compuesto aromático recuperado puede ser recirculada al procedimiento del invento, si es necesario tras efectuar purificación por destilación.

Cuando es posible hacerlo, se prefiere realizar el procedimiento de modo continuo, alimentando la sustancia aromática y el material orgánico sustancialmente inerte de manera continua dentro de la cámara de reacción para formar allí un reaccionante líquido hirviendo, introducir el trióxido de azufre de manera continua en la mezcla hirviendo dentro de la cámara de reacción, retirar mezcla de reacción de manera continua desde la cámara de reacción, separar tanto la sustancia aromática no reaccionada como el material orgánico inerte desde la sustancia aromática sulfonada, y purificar esta última y recircularla al procedimiento.

El invento se extiende también a cualquier ácido sulfónico aromático y a las sales del mismo cuando el ácido sulfónico es preparado por el procedimiento de sulfonación de este invento.

El invento será descrito ahora, si bien sólo a título de ilustración, con referencia a los aparatos mostrados



en los dibujos anejos. Detalles de los reaccionantes, condiciones y técnicas preferidas empleadas en el procedimiento del presente invento se dan en el ejemplo que sigue a la descripción con referencia a los dibujos.

5 Producción discontinua general

Un aparato para llevar a cabo una reacción de modo discontinuo de acuerdo con el presente invento está ilustrado en la figura 1 de los dibujos anejos. En este aparato, se emplea un matraz de tres bocas en calidad de recipiente de reacción, y éste está acoplado con un termómetro 2, un tubo de entrada para gas 3 que llega hasta el fondo del matraz y un condensador de reflujo 4 que está conectado con una bomba de vacío por la conducción 5. Un matraz de dos bocas 6 acoplado con un termómetro 7 y una conducción de salida para vapor 8, está previsto como generador de trióxido de azufre. Los dos matraces están conectados por medio de una unidad de grifo de conexión 9 y dos matraces vacíos 10 y 11 que sirven como colectores de seguridad.

La cantidad aproximada de la sustancia aromática anhídrica que ha de ser sulfonada es dispuesta en el recipiente de reacción 1 juntamente con la cantidad apropiada del disolvente, y la cantidad apropiada de trióxido de azufre en forma líquida estabilizada es dispuesta en el matraz 6. Luego la sustancia aromática y el disolvente son calentados a la temperatura de reacción deseada y, al disminuir la presión, comienza a pasar a reflujo materia. El generador de



5 trióxido de azufre calentado a una temperatura predeterminada
es luego conectado a través de la unidad de grifo de conexión
9 con el reactor 1 a través de la conducción para vapor del
generador y de la conducción de entrada para gas de este úl-
timo. Trióxido de azufre se evapora dentro del sistema, par-
cialmente puesto en vacío, y pasa dentro de la mezcla de reac-
ción hirviendo que permanece agitada vigorosamente por ebu-
llición a todo lo largo de la reacción. Un moderado y suave
calentamiento del generador de trióxido de azufre es manteni-
do por toda la reacción con el fin de ayudar a la evaporación.
10 El recipiente de reacción propiamente dicho no necesita ser
calentado de ninguna manera ya que la reacción fuertemente
exotérmica mantiene a la mezcla en ebullición mientras que
cualquier cantidad de calor de reacción en exceso es elimina-
da como calor latente de volatilización.
15

La reacción está completa cuando la totalidad del
trióxido de azufre se ha evaporado y ha pasado del generador
a la mezcla de reacción. Al mismo tiempo cesa el reflujo, ya
que no se desprende más cantidad de calor.

20

Producción continua general

Una instalación para llevar a cabo un procedimiento
del presente invento para la sulfonación de una sustancia aro-
mática volátil de una manera continua utilizando un disolvente
hidrocarbonado volátil que tiene una densidad relativa menor
de 1, está ilustrada en la figura 2 de los dibujos anejos.
25

En esta instalación un reactor 21 está provisto con

420105



un condensador de reflujo 22 unido a su vez con una conducción de vacío 23. Se suministra trióxido de azufre a través de una conducción 24 regulada por un grifo de conexión 25 con un evaporador 26 y desde allí a una boquilla de entrada para gas 27 en la base del reactor 21. La sustancia aromática que ha de ser sulfonada es mezclada con el disolvente, y la mezcla es suministrada desde un almacenamiento, a granel a través de una conducción 28 a un depósito de alimentación 29 que tiene un sistema de purga de seguridad 30. Desde este depósito la mezcla de disolvente y sustancia aromática es alimentada al reactor 21 por la conducción 31. Se puede retirar continuamente mezcla de reacción desde la base del reactor a través de la conducción 32 y se la puede mezclar con agua o álcali acuoso alimentado por la conducción 33 en una unidad mezcladora 34, situada dentro de la conducción, desde donde pasa a un separador 35 con un circuito de recirculación. El disolvente, juntamente con sustancia aromática no reaccionada, es tomado del separador 35 como capa superior y es alimentado a través de la conducción 36 a un recipiente de destilación 37 unido con una conducción de vacío 38. Después de haber destilado en vacío, la mezcla de disolvente y sustancia aromática no reaccionada es hecha pasar a través de la conducción 39 dentro de otro separador 40 desde donde se retira agua por la conducción 41, y luego la mezcla de sustancia aromática no reaccionada y disolvente es devuelta a través de la conducción 42 al depósito de alimentación 29. Según se va desarrollando el procedimiento, el porcentaje de disolvente en el depósito de alimen-



tación 29 aumentará y deberá añadirse más cantidad de sustancia aromática no mezclada con disolvente con el fin de mantener la deseada proporción de disolvente a sustancia aromática.

5 La solución acuosa de ácido sulfónico o sulfonato es alimentada desde el separador 35 a la parte superior de una columna de extracción 43, dentro de cuyo centro se hace pasar algo de la mezcla de disolvente y sustancia aromática tomada por una conducción 44 desde la conducción de suministro 31. La mezcla de disolvente y compuesto aromático retirada por la parte superior desde la columna de extracción es hecha pasar por la conducción 45 al recipiente de destilación 37, la solución acuosa de ácido sulfónico o sulfonato es conducida desde la base de la columna de extracción 43
10 a un separador 46 desde donde se eliminan los vestigios finales de disolvente y de sustancia aromática no reaccionada y luego el producto final puro es retirado de la instalación a través de una conducción 47. Las pequeñas cantidades de agua disolvente y sustancia aromática no reaccionada que
15 se retiran en este separador final 46 son condensadas en el recipiente 48 y luego son recirculadas a través de la conducción 49. Por lo tanto, algo de agua está contenida en la conducción de recirculación 42, y ésta se acumula en la parte inferior del depósito de alimentación 29 desde el cual puede
20 ser retirada mediante el tapón de desagüe 50.
25

EJEMPLO 1

En el aparato descrito en la figura 1 se sometió a



sulfonación nitrobenzeno. Nitrobenzeno anhidro (246 g, 2 moléculas-gramo) que contiene ácido acético (1 g) fué diluído con ciclohexano (100 g) previamente lavado con ácido sulfúrico concentrado con el fin de eliminar cualesquiera vestigios de material insaturado u oxidado. La sulfonación se llevó a cabo a 40°C bajo una presión de 500 mm de Hg aspirando dentro de la mezcla a reflujo trióxido de azufre (80 g, 1 molécula-gramo) en forma de vapor. Tras completarse la reacción se aisló ácido meta-nitrobenzeno sulfónico en forma de una solución acuosa al 50% del color amarillo oscuro por medio de la adición de agua (200 g). La solución acuosa fue hecha hervir brevemente con el fin de eliminar y recuperar mediante destilación con vapor el nitrobenzeno en exceso y el disolvente ciclohexano, El nitrobenzeno en exceso y el disolvente recuperados son apropiados para utilizarse de nuevo después de secar.

Cada uno de los compuestos siguientes puede ser hecho reaccionar con trióxido de azufre (utilizando los reactivos en la proporción de 2 moléculas-gramo del compuesto por 1 molécula-gramo del trióxido de azufre) por el método arriba indicado, simplemente reemplazando el ciclohexano utilizado en dicho ejemplo por el disolvente citado en cada caso, efectuando en cada caso un ajuste apropiado de la presión con el fin de asegurar que la mezcla de disolvente y sustancia aromática hierve a una temperatura de desde 20°C a 80°C (la cantidad utilizada de disolvente no necesita ser la misma que en el Ejemplo antedicho, sino que puede variar de 30% a 200% en peso, calculado con respecto a la cantidad de sustancia aromática utilizada).

420105



	<u>Sustancia aromática</u>	<u>Disolvente</u>
	Benceno	n-pentano
	Tiofeno	n-pentano
	Bromobenceno	ciclohexano
5	Tolueno	n-heptano
	Orto-xileno	n-hexano
	Meta-xileno	1,1,2,2-tetracloroetano
	Anisol	dietil-éter

Las siguientes sustancias pueden ser sulfonadas por un método similar, utilizando en cada caso el disolvente especificado pero utilizando 0,9 a 1,0 moléculas-gramo de trióxido de azufre por 1 molécula -gramo de la sustancia aromática, y efectuando en cada caso un apropiado ajuste de la presión con el fin de asegurar que la mezcla de disolvente y sustancia aromática hierva a una temperatura de desde 20°C a 100°C.

	<u>Sustancia aromática</u>	<u>Disolvente</u>
	Naftaleno	dioxano
	Nitro-naftaleno	iso-heptano
20	Antraceno	metil-ciclohexano
	Tetrahidro-naftaleno	nitrometano

420105

30



N O T A

=====

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la sulfonación de sustancias aromáticas que comprenden uno o más compuestos aromáticos susceptibles de experimentar la acción directa de trióxido de azufre para rendir un producto que tiene un núcleo aromático sulfonado, pero por lo demás sustancialmente inerte en las condiciones de reacción con relación al trióxido de azufre, caracterizados porque dicha sustancia aromática es mezclada con un material orgánico sustancialmente inerte a la acción del trióxido de azufre en las condiciones de reacción que se han de emplear, de manera que se forma un reaccionante el cual, a una temperatura de 100°C o menor, forma una solución y/o suspensión que hierve a una temperatura de 100°C o menor bajo una presión de 0,1 mm de Hg; porque dicho reaccionante es llevado a ebullición en una cámara de reacción a una temperatura de 100°C o menor bajo una presión de desde 0,1 mm de Hg hasta la presión atmosférica; porque se introduce trióxido de azufre gaseoso en la mezcla líquida hirviendo desde la cámara de reacción para reaccionar exotérmicamente con la sustancia aromática, haciendo el calor liberado en la reacción de sulfonación exotérmica que la mezcla continúe hirviendo y proporcionando el calor latente de volatilización de la materia que se volatiliza; porque la materia volatilizada de este modo es convertida de nuevo en un líquido en un intercambiador de calor, de manera que

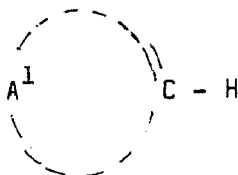


derivado sustituido de un hidrocarburo aromático o tiofeno en que la totalidad de los grupos sustituyentes son sustancialmente inertes a la acción del trióxido de azufre a una temperatura a la cual la sulfonación del núcleo aromático se puede efectuar por medio de trióxido de azufre).

5

3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto aromático o cada compuesto aromático que ha de ser sulfonado es un compuesto de la fórmula general

10



15

en que A¹ representa el resto de un sistema de anillo aromático derivado de benceno, naftaleno o tiofeno o un derivado sustituido de benceno, naftaleno o tiofeno en que la totalidad de los grupos sustituyentes son sustancialmente inertes a la acción del trióxido de azufre a una temperatura a la cual la sulfonación del núcleo aromático puede ser efectuada por medio de trióxido de azufre.

20

4.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto aromático o cada compuesto aromático que ha de ser sulfonado es un compuesto que tiene de 1 a 14 radicales

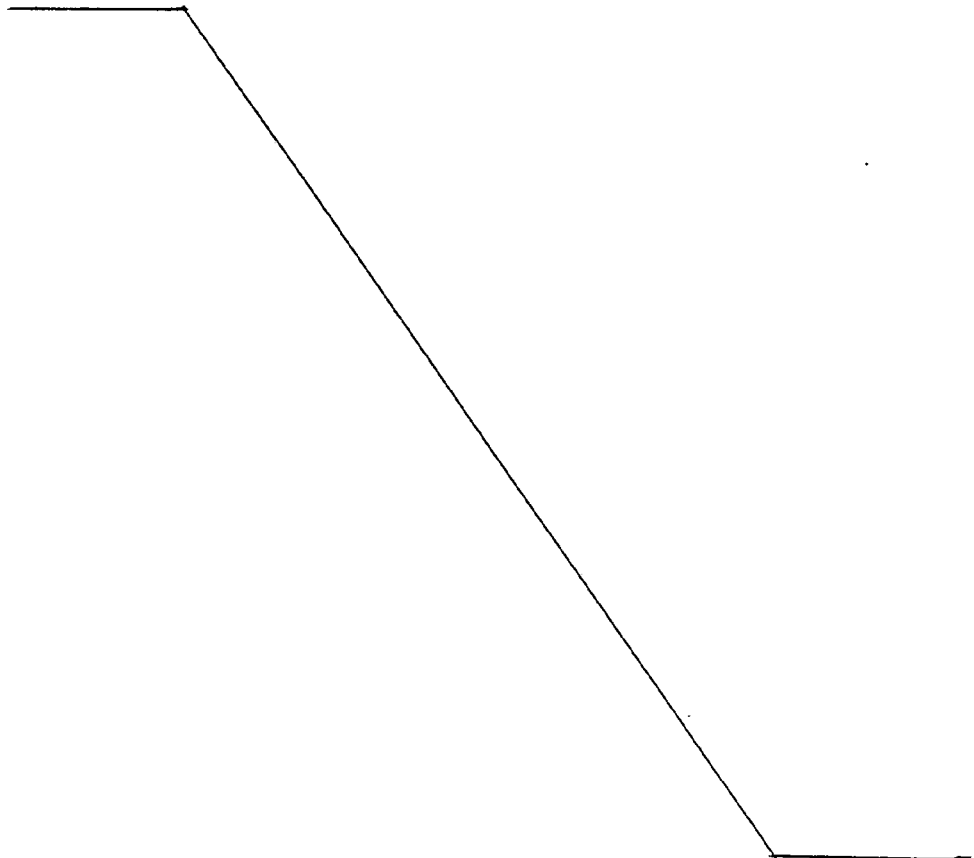


en que C es un átomo de carbono de un núcleo aromático, o es

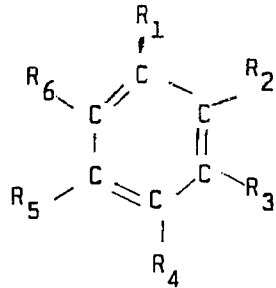




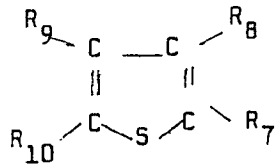
un compuesto que tiene de 6 a 24 átomos de carbono o equivalentes de carbono en donde 1 átomo de carbono es considerado como 1 equivalente de carbono; 1 átomo de flúor es considerado como 1 equivalente de carbono; 1 átomo de cloro es considerado como 2 equivalentes de carbono; 1 átomo de bromo es considerado como 3 equivalentes de carbono, 1 átomo de yodo es considerado como 6 equivalentes de carbono; 1 radical -O- es considerado como 1 equivalente de carbono; un radical -S- es considerado como 2 equivalentes de carbono; 1 radical NO₂ es considerado como 6 equivalentes de carbono; y es un compuesto de una de las fórmulas I, II, III, IV y V dadas seguidamente:



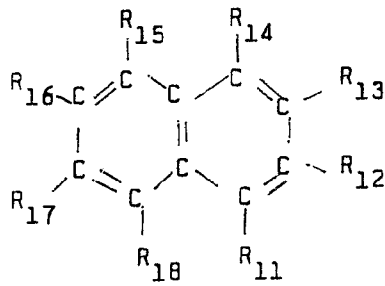
420105



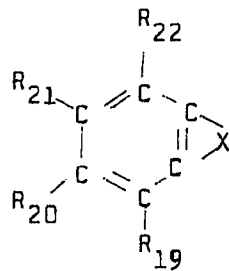
(I)



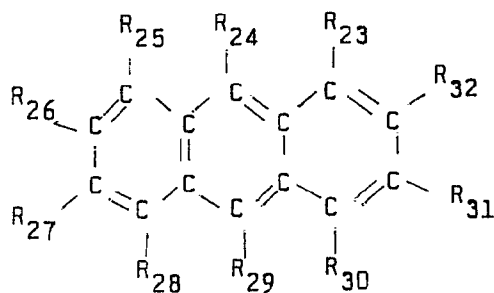
(II)



(III)



(IV)



(V)



420105



(en donde los radicales R_1 a R_{32} son, cada uno, NO_2 , F, Br, I, alcoholo que contiene 1 a 18 átomos de carbono, fenilo alcohol-fenilo en que el grupo alcoholo contiene 1 a 12 átomos de carbono, fenil-alcoholo en que el grupo alcoholo contiene 1 a 12 átomos de carbono, fenoxi, alcohol-fenoxi en que el grupo alcoholo contiene 1 a 11 átomos de carbono, fenoxi-alcoholo en que el grupo alcoholo contiene 1 a 11 átomos de carbono, alcohol-fenil-alcoholo en que los grupos alcoholo contiene en total 2 a 12 átomos de carbono, o H; y en donde X es un radical hidrocarbonado alifático saturado que contiene 4 a 18 átomos de carbono o un radical hidrocarbonado alifático saturado sustituido con alcoxi que contiene en total 4 a 17 átomos de carbono, y 3-4 de los átomos de carbono en X juntamente con los dos átomos de carbono del núcleo aromático al que está unido X forman un anillo de 5 ó 6 miembros.

5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto aromático o cada compuesto aromático que ha de ser sulfonado es : benceno, tolueno, etil-benceno, fluorobenceno, clorobenceno, bromobenceno, yodobenceno, nitrobenceno, pentametil-benceno, octil-benceno, - cumeno, pseudocumeno, para-cimeno, mesitileno, anisol, fenetol, dodecilbenceno, octadecilbenceno, fenoxi-decano, tiofeno, naftaleno, tetrahidronaftaleno, indano o antraceno, o una o varias de las formas isómeras de : xileno, etil-tolueno, monofluorotolueno, monoclorotolueno, monobromotolueno, monoyodotolueno, diclorobenceno, triclorobenceno, tetraclorobenceno, tetrafluorobenceno, dimobrobenceno, dietoxibenceno, nitrotolueno,

420105



monoclorotolueno, monobromotolueno, monobromoxileno, dibromoxileno, dibromotolueno, monoyodotolueno, monoyodoxileno, monoclorofenetol, mononitrocumeno, mononitroanisol, monocloro-
mononitro-benceno, dinitrotolueno, dinitroxileno, diyodo-xi-
5 leno, monoyodo-mononitro-xileno, metiltiofeno, dimetiltiofeno, etil-tiofeno, octil-tiofeno, monoclorotiofeno, monobromotiofeno, monoyodotiofeno, monofluorotiofeno, diclorotiofeno, triclorotiofeno, trifluorotiofeno, mononitrotiofeno, metoxitiofeno, heptoxi-tiofeno, dodecil-tiofeno, octadecil-tiofeno,
10 dinitrotiofeno, monoyodo-mononitro-tiofeno, metil-naftaleno, monofluoronaftaleno, monocloronaftaleno, dimetilnaftaleno, etilnaftaleno, monoclorometilnaftaleno, monocloroetilnaftaleno, metil-etil-naftaleno, isopropilnaftaleno, dietilnaftaleno, dinitronaftaleno, mononitro-monoyodo-naftaleno, dibutil-nafta-
15 leno, diisopropilnaftaleno, decilnaftaleno, tetradecilnaftaleno, metiltetrahidronaftaleno, etil-tetrahidronaftaleno, monofluorotetrahidronaftaleno y monoclorotetrahidronaftaleno (estando unidos el átomo de flúor o de cloro en los dos compuestos citados en último término con un átomo de carbono en el anillo
20 aromático), metoxitetrahidronaftaleno, etoxitetrahidronaftaleno, dimetoxitetrahidronaftaleno, mononitrotetrahidronaftaleno y dinitrotetrahidronaftaleno (estando unido el grupo nitro en los dos compuestos citados en último término con el núcleo aromático), dibutiltetrahidronaftaleno, deciltetrahidronaftaleno, tetradecil-tetrahidronaftaleno, metil-indano, pentil-indano, pentadecil-indano, monocloro-indano y monobromo-inda-
25 no (estando unido el átomo de cloro o de bromo en los dos



compuestos citados en último término con un átomo de carbono en el anillo aromático), nitroantraceno, monocloroantraceno, dicloro-antraceno, decil-antraceno o dietil-antraceno,

5 6.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sustancia aromática utilizada es una mezcla disponible en el comercio de diferentes formas isómeras de un compuesto aromático.

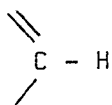
10 7.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material orgánico empleado es uno o más de los compuestos orgánicos que contienen 3-16 átomos de carbono o 3-16 equivalentes de carbono, en donde: 1 átomo de carbono es considerado como 1 equivalente de carbono, 1 átomo de flúor es considerado como 1 equivalente de carbono, 1 átomo de cloro es considerado como 2 equivalentes de carbono, 15 1 átomo de bromo es considerado como 3 equivalentes de carbono, 1 átomo de yodo es considerado como 6 equivalentes de carbono, 1 radical -O- es considerado como 1 equivalente de carbono, 1 radical NO₂ es considerado como 6 equivalentes de carbono; y que son también hidrocarburos alifáticos saturados, 20 hidrocarburos alifáticos saturados sustituidos con halógeno que contienen 1-10 átomos de halógeno, hidrocarburos alifáticos saturados sustituidos con nitro que contienen 1-2 radicales nitro, cadenas alifáticas saturadas que contienen 1-2 enlaces -O- en una cadena por lo demás hidrocarbonada, cadenas 25 alifáticas saturadas sustituidas con halógeno que contienen 1-2 enlaces -O- y 1-6 átomos de halógeno en una cadena por lo demás hidrocarbonada, o hidrocarburos aromáticos hexa-sustituidos en que los grupos sustituyentes son, cada uno, flúor, metil o etilo.

420105



8.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material orgánico empleado es uno o más de: n-hexano, ciclohexano, n-heptano, n-octano, n-butano, n-pentano, n-decano, n-hexadecano; los otros isómeros de butano, pentano, decano y hexadecano; nitrometano; los isómeros de dinitrobutano; tetracloroetano (1,1,2,2), tetracloruro de carbono; los isómeros de dicloro-difluoro-etano; pentacloroetano; los isómeros de hexafluoro-hexano; hexametil-benceno, etil-pentametilbenceno, monocloro-pentametil-benceno, monofluoro, pentametil-benceno, dietil-éter, dioxano; los isómeros de dibutil-éter; los isómeros de dihexil-éter, tetrahidrofurano; los isómeros de dicloro-dietil-éter; los isómeros de difluoro-dietil-éter; los isómeros de tetrafluoro-dibutiléter y los isómeros de hexacloro-dietiléter.

9.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material orgánico empleado es o contiene un compuesto aromático que contiene uno o más de los radicales



en que C es un átomo de carbono de un núcleo aromático, y que contiene uno o más grupos sustituyentes que inhiben o retardan su sulfonación por trióxido de azufre.

10.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material orgánico empleado hierve a 20-80°C bajo una presión de 3 - 700 mm de Hg.

11.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,



caracterizado porque el material orgánico empleado hierve a 40°-60°C bajo una presión de 25-400 mm de Hg.

5 12.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el trióxido de azufre gaseoso es introducido en la mezcla líquida dentro de la cámara de reacción al tiempo que esta mezcla está hirviendo a una temperatura de desde 20°C hasta 80°C.

10 13.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el trióxido de azufre gaseoso es introducido en la mezcla líquida dentro de la cámara de reacción al tiempo que esta mezcla está hirviendo a una temperatura de desde 40°C hasta 60°C.

15 14.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión en la cámara de reacción cuando el trióxido de azufre es introducido en la mezcla líquida dentro de la cámara de reacción es una presión inferior a la atmosférica, por debajo de 760 mm de Hg.

20 15.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión en la cámara de reacción, cuando es introducido el trióxido de azufre en la mezcla líquida dentro de la cámara de reacción, es de 3 a 700 mm de Hg.

25 16.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión en la cámara de reacción, cuando el trióxido de azufre es introducido en la mezcla líquida dentro de la cámara de reacción, es de 25 a 400 mm de Hg.



420105



17.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material orgánico es utilizado en una cantidad de desde 1% a 1.000 % en peso calculado con respecto a la sustancia aromática que ha de ser sulfonada.

5 18.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material orgánico es utilizado en una cantidad de desde 20% a 200% en peso calculado con respecto a la sustancia aromática que ha de ser sulfonada.

10 19.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el trióxido de azufre gaseoso es introducido en forma sustancialmente pura en la mezcla líquida dentro de la cámara de reacción.

15 20.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea un exceso de la sustancia aromática que es de 1% a 100% en peso por encima de la cantidad teóricamente necesaria para reaccionar con la cantidad total de trióxido de azufre empleado.

20 21.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque un depresor de la formación de sulfona se incorpora dentro del reaccionante líquido.

22.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el intercambiador de calor empleado es un condensador enfriado con agua.

25 23.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento es realizado de modo continuo, siendo alimentadas de modo continuo la sustancia aromática y el material orgánico sustancialmente inerte



a la cámara de reacción para formar allí un reaccionante líquido, siendo introducido continuamente el trióxido de azufre en el reaccionante líquido mientras que éste está hirviendo dentro de la cámara, siendo retirada continuamente la mezcla de reacción desde la cámara de reacción y siendo separados tanto el material orgánico sustancialmente inerte como la sustancia aromática no reaccionada de la sustancia aromática sulfonada purificada, y siendo recirculados a la cámara de reacción.

10 24.- PROCEDIMIENTO PARA LA SULFONACION DE SUSTANCIAS AROMATICAS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de cuarenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 OCT. 1973

CARLOS FERNANDEZ CADELLAS
P.P.



42010!

420105

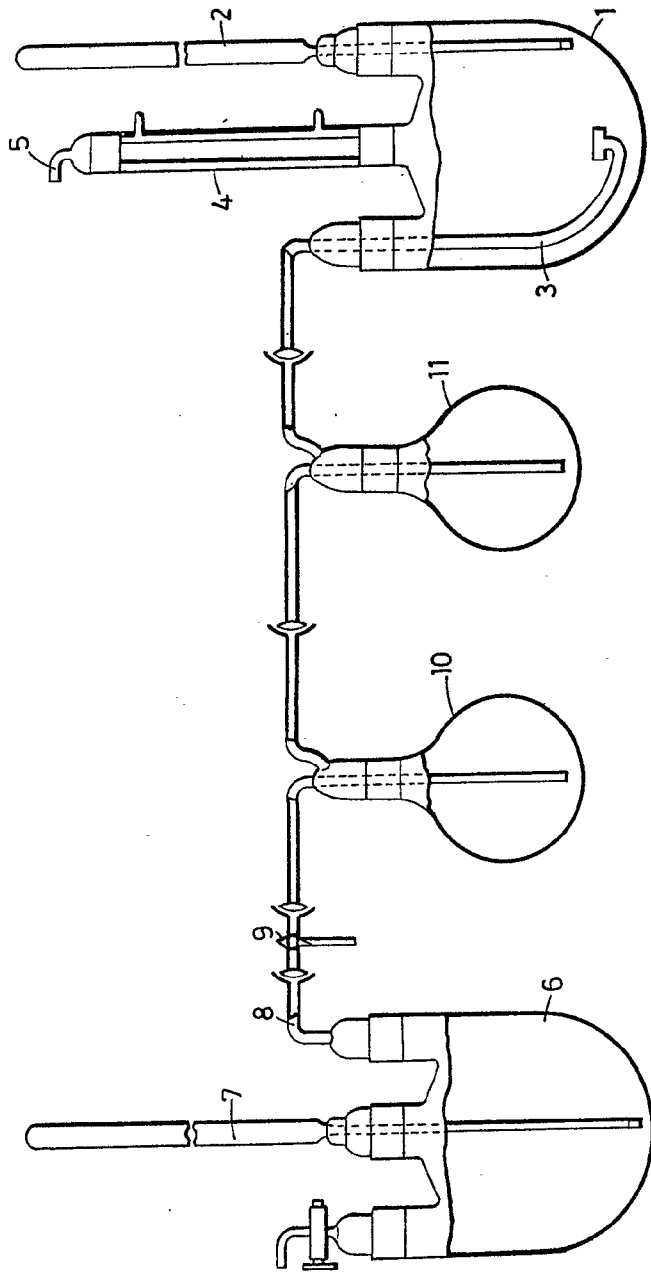


FIG.1.

Escala variable

Madrid, 30 Octubre 1973

CARLOS FERNANDEZ

P.P.

42010!

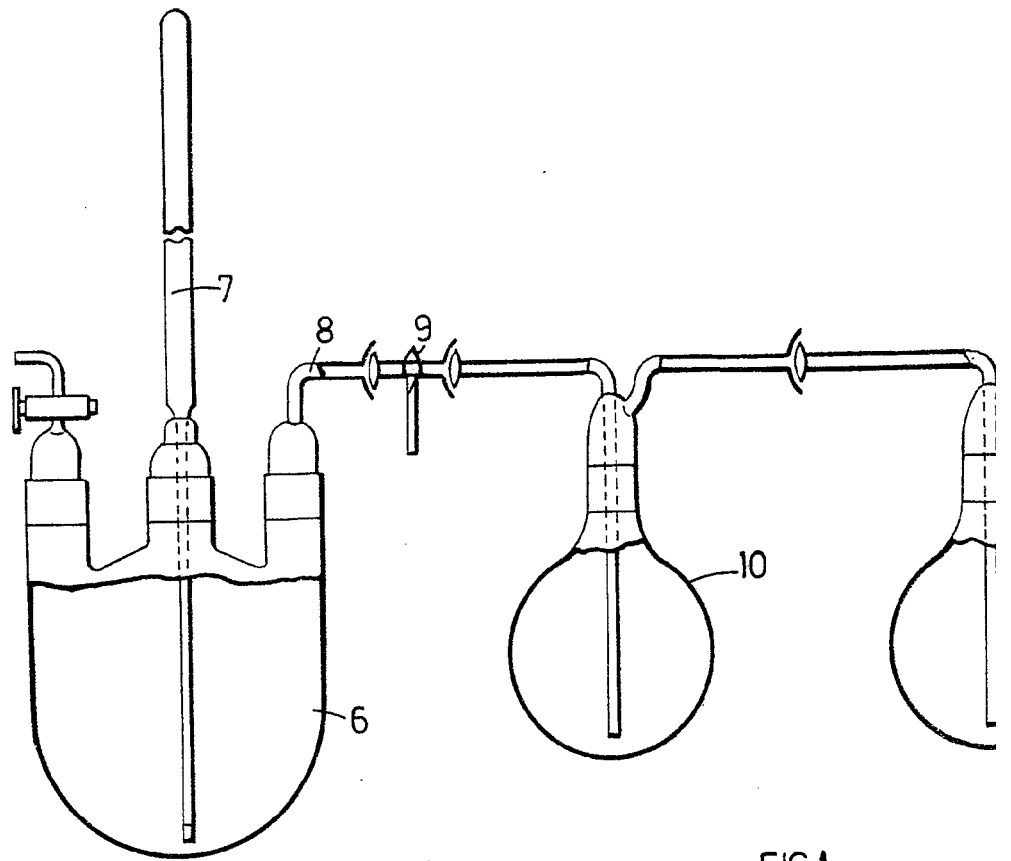
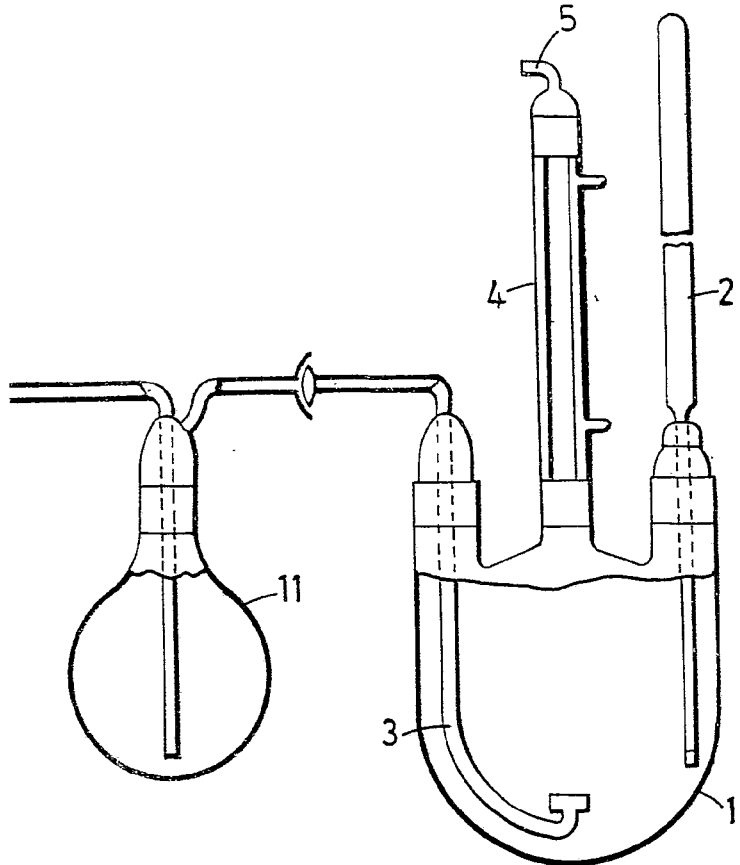


FIG.1.

Escala variable



420105



Madrid, 30 Octubre 1973

CARLOS FERNANDEZ DE CASTAÑEDA
P.P.



42010!

420105

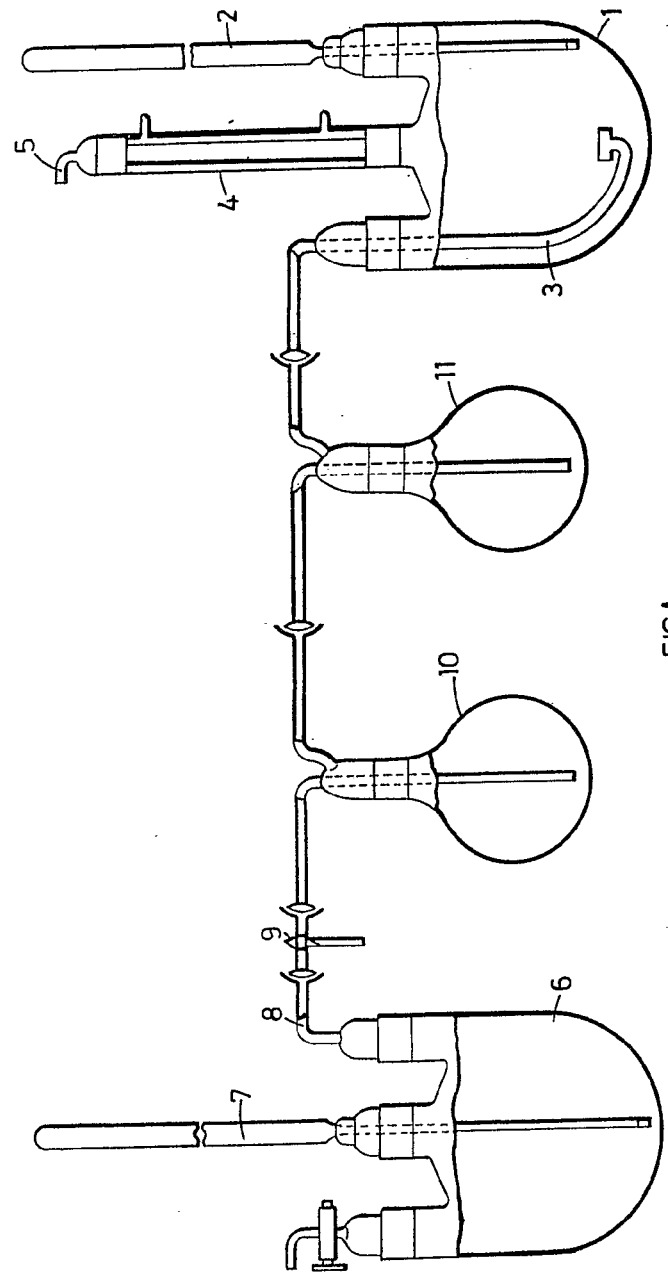


FIG.1.

Escala variable

Madrid, 30 Octubre 1973
 CARLOS FERRER
 P.P.

420 105

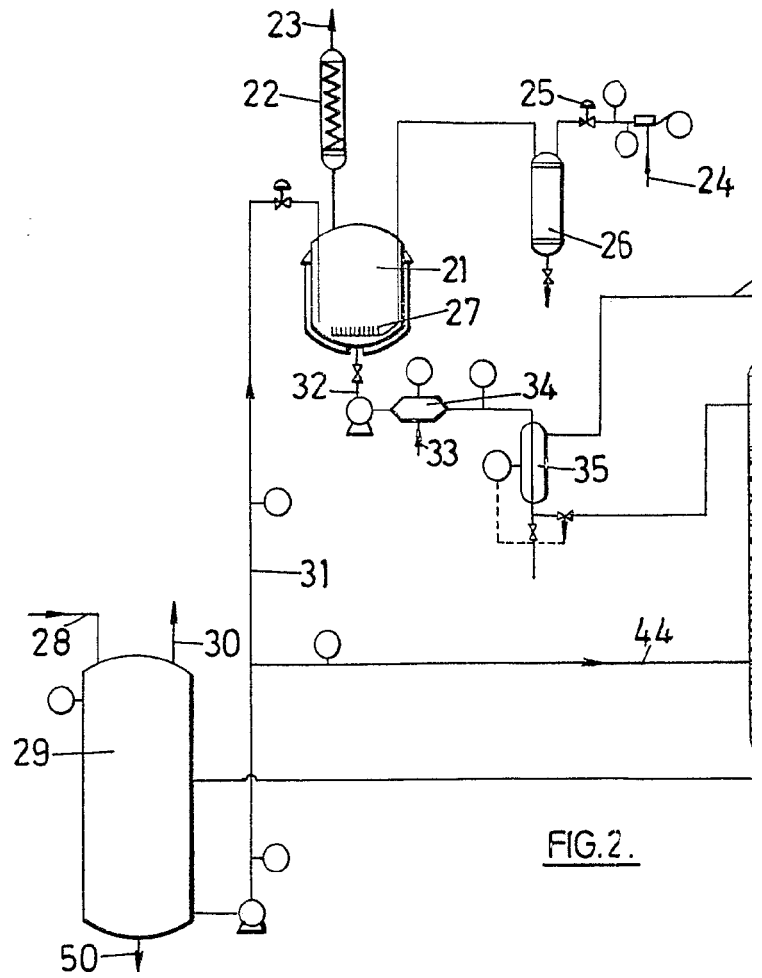
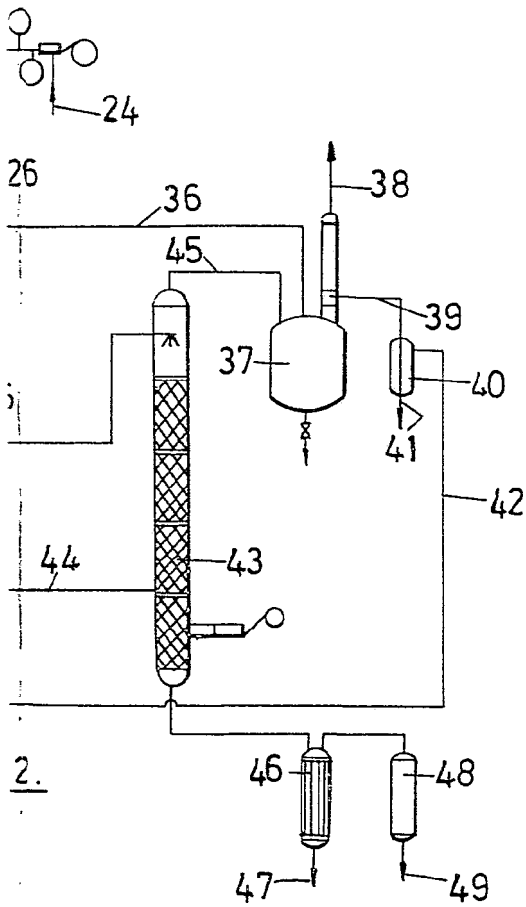


FIG. 2.

Escala variable



420105



Madrid, 30 Octubre 1973

ENCLOSURE
P.F.