



ESPAÑA

14 MAR 1978
CONCEDIDA

NUMERO	461.350	10 A1
FECHA DE PRESENTACION	4-8-77	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 26 35 281.8	5 de agosto de 1.976	Alemania.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE ACIDO BENCENOSULFONI CO.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Heinz Ulrich Blank.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de cloruro de ácido bencenosulfónico.

5. Ya es sabido que por reacción de ácido bencenosulfónico con cloruro tionílico en exceso, a temperatura de ebullición, por lo general no se obtiene ningún cloruro de ácido bencenosulfónico sino casi exclusivamente anhídrido de ácido bencenosulfónico (Monatsheft für Chemie, Tomo 34 (1913), página 570).

10. Se ha descubierto que se obtiene cloruro de ácido bencenosulfónico por reacción de ácido bencenosulfónico con cloruro tionílico si la reacción del ácido bencenosulfónico con cloruro tionílico se efectúa en presencia de un agente de sulfonación.

15. Como agentes de sulfonación entran en consideración, por ejemplo, ácido sulfúrico, trióxido de azufre, ácido clorosulfónico, ácido fluorsulfónico o sus mezclas; con especial preferencia se emplea ácido sulfúrico, trióxido de azufre y ácido clorosulfónico o sus mezclas, por ejemplo, oleu.

20. Por lo general entran en consideración como agentes de sulfonación los agentes de sulfonación electrófilos (por ejemplo cerfontaina, Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation, Interscience Publishers, 1968, páginas 1-11).

25. Por lo general se emplea hasta un 20% en peso, preferentemente un 0,1 hasta 15,0% en peso y en especial 0,25 hasta 5,0% en peso de agente de sulfonación, refiriéndose la cantidad del agente de sulfonación a la cantidad de ácido bencenosulfónico empleada; con cantidades reducidas de agente de sulfonación se aumenta la velocidad de reacción por lo general según se incrementa la cantidad de agente de sulfonación.

30.

Sin embargo también es posible emplear más de un 20% en peso de un agente de sulfonación, esto, sin embargo, por lo general no aporta ninguna ventaja.

5. El agente de sulfonación se puede presentar en caso dado en mezcla con un reactante, tanto al comienzo de la reacción, como ser agregado proporcionalmente o de una sola vez durante la reacción.

10. Por lo general se realiza el procedimiento de la presente invención en un margen de temperaturas entre 0 hasta 170°C, preferentemente entre 20 y 160°C y, especialmente, entre 50 y 150°C.

15. Por lo general se emplea el cloruro tionílico en exceso sobre la cantidad estequiométricamente necesaria de un mol de cloruro tionílico por mol de ácido bencenosulfónico.

Aquí puede ascender el exceso hasta 10 moles de cloruro tionílico por mol de ácido bencenosulfónico; también es posible emplear un mayor exceso, pudiendo servir el cloruro tionílico en exceso simultáneamente como disolvente.

20. Ventajosamente se pueden emplear por mol de ácido bencenosulfónico 1,1 hasta 5,0 moles y, especialmente, 1,2 hasta 2,5 moles de cloruro tionílico.

25. El cloruro tionílico en exceso puede servir simultáneamente como disolvente, pero el procedimiento de la presente invención se puede realizar también en presencia de un disolvente o diluyente inerte bajo las condiciones de reacción. Como tales entran en consideración el dióxido de azufre y el cloruro sulfurílico, los hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, especialmente los alcanos y halógenoalcanos tales como cloroformo, tetraclorocarbono, cloruro metilénico,
30. di-, tri-, y tetracloroetileno, di-, tri-, tetra-, penta-, y he-

xacloroetano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano, tetrafluoretileno; también se puede emplear el producto final del procedimiento de la presente invención, el cloruro de ácido bencenosulfónico, como disolvente al igual que la difenilsulfona.

5. Aquí no es necesario emplear un cloruro tionílico especialmente purificado; también por razones económicas es ventajoso emplear cloruro tionílico comercial.

10. El ácido bencenosulfónico se puede emplear como compuesto de partida para el procedimiento de la presente invención tanto en forma pura como también como producto en bruto. Como impurezas en el ácido bencenosulfónico en bruto entran en consideración, por ejemplo, según los procedimientos de obtención especiales: agua, ácido bencenodisulfónico, difenilsulfona, ácido difenilsulfon-sulfónico, anhídrido de ácido bencenosulfónico y benceno como producto de partida sin reaccionar. Además, el ácido bencenosulfónico puede contener restos de agente de sulfonación, tal como trióxido de azufre, ácido sulfúrico y ácido clorosulfónico y asimismo aquellos aditivos que se emplearon en su obtención para evitar la formación de sulfona, tal como ácido acético, oxiclорuro de fósforo, ácido fosfórico, éster de ácido fosfórico, ácido benzóico y sulfatos. Aquí puede variar la cantidad y la proporción de las distintas impurezas según el procedimiento de obtención empleado.

15. Como producto de partida para el procedimiento de la presente invención se emplea preferentemente ácido bencenosulfónico que se ha obtenido en forma en sí conocida por reacción de benceno con trióxido de azufre. Para ello se puede hacer reaccionar el benceno con el trióxido de azufre a temperaturas entre unos 10 hasta 100°C, preferentemente 25 hasta 65 y especialmente 40 hasta 60°C bajo presión normal, más reducida

20.

25.

30.

o más elevada; preferentemente bajo presión reducida de 50 a 60 mbar, preferentemente 100 hasta 500 y especialmente 150 hasta 400 mbar. Por lo general se emplean aquí 0,1 hasta 1,1, preferentemente 0,25 hasta 0,8 y, especialmente, 0,3 hasta 0,7 moles de SO_3 por mol de benceno.

5. La reacción se puede realizar tanto sin como también en presencia de un disolvente inerte. Se pueden agregar, además, al benceno empleado un 0,1 hasta 5, especialmente un 0,2 hasta 2,5% en peso de sustancias conocidas que reduzcan o eviten la reacción secundaria de la formación de difenilsulfona.

10. Estos procedimientos conocidos para la obtención de ácido bencenosulfónico por reacción de benceno con SO_3 gaseoso y los aditivos para evitar la formación de sulfona se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.704.295, 2.831.020, 3.072.618, 3.072.703, 3.133.117, 3.248.413, 3.232.976, 1.422.554, en la patente británica 791.995, en la publicación alemana DAS 1.468.490 y en las publicaciones alemanas DOS 2.353.918, 2.354.097, 2.019.527, 2.019.250, 1.493.311, 1.443.414 y 20. 1.418.773.

25. El ácido bencenosulfónico así preparado contiene frecuentemente como impurezas provenientes de su obtención ya agentes de sulfonación en cantidad suficiente tal y como se precisa para el procedimiento de la presente invención. En muchos casos no es por lo tanto necesaria la ulterior adición de agente de sulfonación.

30. También es en igual forma posible el empleo de ácido bencenosulfónico que se ha obtenido por reacción de benceno con otros agentes de sulfonación, tal como ácido sulfúrico, oleu o ácido clorosulfónico.

5. En caso de que el ácido bencenosulfónico en bruto, proveniente de su obtención contenga aún mayores cantidades de benceno como impurezas se ha de tener naturalmente en consideración que éste benceno aún se puede sulfonizar por agentes de sulfonación y consume así agentes de sulfonación; este agente de sulfonación consumido por el benceno se ha de utilizar entonces adicionalmente a la cantidad de agente de sulfonación que es necesario y se ha de emplear según el procedimiento de la presente invención.

10. Naturalmente también se puede emplear ácido bencenosulfónico puro o un ácido bencenosulfónico que esté tan purificado que ya no contenga ningún agente de sulfonación como impurezas; en este caso se ha de agregar un agente de sulfonación en cantidad correspondiente. La secuencia de la reunión de los tres reactantes no es crítica; tan solo es necesario que a la mezcla de reacción, en el transcurso de la reacción, se le agregue la cantidad de agente de sulfonación correspondiente a la cantidad de ácido bencenosulfónico empleada.

15. En una variante se realiza el procedimiento de la presente invención presentando el cloruro tionílico y la cantidad de agente de sulfonación seleccionada, calentado a la temperatura de reacción seleccionada y agregando a continuación, a esta temperatura, el ácido bencenosulfónico.

20. Por otra parte también se puede presentar el cloruro tionílico y agregar el ácido bencenosulfónico y el agente de sulfonación bien después de una mezcla previa o independientemente al mismo tiempo al cloruro tionílico.

25. Así, en el empleo preferente del ácido bencenosulfónico en bruto que ya contiene una cantidad correspondiente de agente de sulfonación como impureza, se puede introducir,

30.

por ejemplo, el agente de sulfonación junto con ácido bencenosulfónico en el cloruro tionílico presentado.

5. También es posible presentar el ácido bencenosulfónico, en caso dado junto con agente de sulfonación, y agregar el cloruro tionílico a la temperatura correspondiente.

10. También trabajando de esta manera se puede agregar el agente de sulfonación, en lugar desde un principio al ácido bencenosulfónico, simultáneamente con el cloruro tionílico bien mezclado con éste o también por separado, debiendo estar presente la cantidad total de agente de sulfonación solo después de agregar toda la cantidad de cloruro tionílico a la mezcla de reacción.

15. En una variante especial del procedimiento de la presente invención se pueden reunir también el ácido bencenosulfónico y el cloruro tionílico a temperatura ambiente o a temperatura de reacción, iniciándose la reacción anteriormente mencionada al anhídrido de ácido sulfónico y formándose, según la temperatura y tiempo hasta agregar el agente de sulfonación una cantidad correspondiente de anhídrido de ácido bencenosulfónico. A continuación se le agrega a la mezcla de reacción la cantidad correspondiente de agente de sulfonación, no necesitándose efectuar esta adición inmediatamente, sino que también se puede efectuar cuando ya una mayor parte del ácido bencenosulfónico se halla transformado en anhídrido de ácido bencenosulfónico. Según ésta variante es por lo tanto también posible emplear, en lugar de ácido bencenosulfónico, anhídrido de ácido bencenosulfónico.

30. Para el procedimiento de la presente invención no es tan esencial que la reacción entre el ácido bencenosulfónico y el cloruro tionílico comience ya en presencia de un agente

de sulfonación, sino que se termine en presencia de la cantidad correspondiente del agente de sulfonación.

5. En caso dado puede servir según el procedimiento de la presente invención como producto de partida, en lugar del ácido bencenosulfónico, también el anhídrido del ácido bencenosulfónico.

10. Siempre que se presente el cloruro tionílico se puede agregar el ácido bencenosulfónico en forma sólida o líquida, fundida o disuelto en un disolvente inerte, a la temperatura de reacción seleccionada, al cloruro tionílico, bien de una sola vez o en partes o en forma continua. Naturalmente se puede fundir el ácido bencenosulfónico, si es necesario, a una temperatura superior a la temperatura de reacción seleccionada para poderle agregar en forma líquida.

15. Siempre que se presente el ácido bencenosulfónico puede ser ventajoso seleccionar la temperatura de reacción de manera que el ácido bencenosulfónico esté presente como fusión. Si se quiere trabajar a temperatura más baja entonces se puede trabajar ventajosamente en presencia de un disolvente inerte de manera que el ácido bencenosulfónico esté como mínimo parcialmente disuelto.

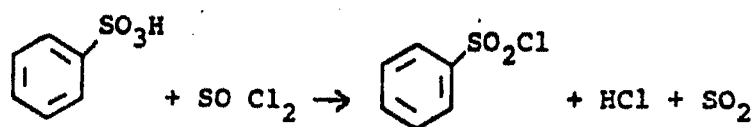
20. También puede ser ventajoso efectuar el procedimiento de la presente invención presentando el cloruro tionílico; este modo de trabajo se puede recomendar debido a que el cloruro tionílico también en el margen de temperaturas inferiores del procedimiento de la presente invención es un líquido y con ello se evita en todos los casos el empleo de un disolvente inerte.

25. En un procedimiento preferente se le agrega al
30. ácido bencenosulfónico fundido, a temperaturas desde su punto

de fusión hasta 170°C, preferentemente de 60 a 160°C, especialmente de 65 hasta 150°C, cloruro tionílico líquido o gaseoso en presencia de un agente de sulfonación.

5. Naturalmente se puede agregar el agente de sulfonación en la cantidad seleccionada, como anteriormente indicado, bien al cloruro tionílico antes de la reacción o mezclable con el ácido bencenosulfónico o está contenido en éste como impureza; también es posible, como anteriormente descrito, la adición independiente del agente de sulfonación en cantidad correspondiente simultáneamente con o después del segundo reactante.
- 10.

En la ecuación de reacción mencionada a continuación



15. se forman como productos secundarios de la reacción hidrógeno clorado y dióxido de azufre que, en forma conocida, se separan y, en caso dado se siguen empleando.

20. Terminada la reacción, lo que se aprecia en la terminación del desarrollo de gas o según métodos analíticos conocidos, se separa el cloruro tionílico en caso dado en exceso, por ejemplo, por destilación y se aísla el cloruro de ácido bencenosulfónico. Este se puede emplear bien directamente o purificar en forma conocida, por ejemplo, por cristalización o destilación.

25. Ventajosamente se elabora la mezcla de reacción por destilación separándose primeramente por destilación el cloruro tionílico en caso dado en exceso, por lo general a presión normal, o a presión más reducida hasta unos 10 mbar y

aislando después el cloruro de ácido bencenosulfónico por destilación fraccionada bajo presión más reducida, preferentemente en la zona de 0,1 hasta 10 mbar.

5. Los eluados previos y ulteriores así obtenidos, al igual que en caso dado el residuo, pueden contener agentes de sulfonación que se emplean en una nueva carga en cantidad correspondiente como agente de sulfonación o, en una realización continua del procedimiento de la presente invención, se reciclan parcial o totalmente a la reacción.

10. Si el ácido bencenosulfónico empleado contiene impurezas de alto punto de ebullición, tales como difenilsulfona, éstas se hallarán de nuevo en el residuo de destilación y se pueden en caso dado aislar de éste y ser conducidas a una utilización independiente.

15. Asimismo se puede encontrar el ácido bencenosulfónico en caso dado sin reaccionar, como tal o en forma de su anhídrido, en el residuo de destilación y, en caso dado después de separar la difenilsulfona y otras impurezas no reaccionables al cloruro del ácido bencenosulfónico, emplear de nuevo como producto de partida para el procedimiento de la presente invención o reciclar a la reacción.

20. Por lo general se efectúa el procedimiento de la presente invención a presión normal o ligera sobrepresión de manera que el punto de ebullición de la mezcla de reacción se encuentre en o por encima de la temperatura de reacción.

25. También es posible trabajar bajo presión más reducida de manera que los productos secundarios gaseosos, el dióxido de azufre y el hidrógeno clorado, puedan salir más rápidamente.

30. Sin embargo, la presión no es en sí esencial para

la realización del procedimiento de la presente invención.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar tanto en forma discontinua como también continua.

5. En la realización discontinua se puede trabajar ventajosamente introduciendo al comienzo de la reacción solo una reducida parte del ácido bencenosulfónico en el cloruro tionílico y agregar el resto en cargas o continuamente a la misma velocidad bajo la que se forma el cloruro del ácido sulfónico. La formación del cloruro de ácido sulfónico se puede seguir por la formación con ello ligada del hidrógeno clorado y dióxido de azúfre, manométricamente o por métodos analíticos conocidos.

10. Los gases que se forman como productos secundarios el hidrógeno clorado y el dióxido de azúfre, pueden arrastrar el cloruro tionílico en forma gaseosa o líquida; puede ser conveniente conducir este gas de salida para la recuperación o reacción del cloruro tionílico a través del ácido bencenosulfónico en caso dado solo parcialmente líquido, en caso dado conteniendo agentes de sulfonación, y emplear simultáneamente su calor para fundir y calentar previamente el ácido bencenosulfónico.

15. Esta manera de actuar se recomienda especialmente en el procedimiento continuo.

25. Preferentemente se realiza el procedimiento de la presente invención en forma continua. Se puede trabajar, por ejemplo, con un reactor de lavava, en el que en dos alimentaciones una detrás de la otra se dosifica cloruro tionílico y ácido bencenosulfónico conteniendo agente de sulfonación, mientras en un lugar de salida que se encuentra poco por delante de las alimentaciones se extrae la mezcla de reacción; el

30.

5. hidrógeno clorado y el dióxido de azúfre se pueden extraer junto con la mezcla de reacción o como gas también por otros lugares del reactor de lazava a través de válvulas de destensión. Preferentemente se efectua el procedimiento continuo según un procedimiento de contracorriente. En una variante de estas del procedimiento continuo se puede trabajar, por ejemplo, en una columna de burbuja según el principio de contracorriente alimentandose por la cabeza de la columna ácido bencenosulfónico líquido y por la zona inferior de la columna cloruro tionílico líquido o gaseoso; aquí se puede mezclar el agente de sulfonación bien preferentemente antes con el ácido bencenosulfónico o alimentar simultáneamente por corriente independiente, pero también se puede mezclar junto con el cloruro tionílico o alimentar en forma independiente.

15. La columna de burbuja puede estas también dotada de pisos intermedios y ser conducida a distintas temperaturas de reacción en las distintas zonas de la columna.

20. La extracción del producto de reacción se efectua generalmente en la zona inferior de la columna, mientras que el ácido bencenosulfónico se alimenta por la zona superior de la columna.

La reacción según el procedimiento de la presente invención se puede efectuar también en una cascada de recipientes de reacción.

25. La mezcla de reacción extraida se elabora, por ejemplo, destilativamente en forma discontinua o continua y el cloruro tionílico en exceso, así como en caso dado el ácido bencenosulfónico sin reaccionar, se retornan a la reacción.

30. En lo anterior no se mencionó la adición parcial del agente de sulfonación ya que éste bien puede estar ya con-

tenido en el ácido bencenosulfónico como impureza, y por otra parte, su adición ya fué anteriormente detalladamente descrita, por lo que es innecesario repetirlo en este lugar,

- Según una variante especialmente preferente del procedimiento de la presente invención se prepara en una primera etapa del procedimiento el ácido bencenosulfónico por reacción de benceno con hasta 0,8 moles de trióxido de azúfre por mol de benceno, después se separa el benceno sin reaccionar y el ácido bencenosulfónico en bruto así obtenido se emplea como producto de partida para el procedimiento de la presente invención. Esta variante del procedimiento de la presente invención resulta ventajosa debido a que el ácido bencenosulfónico en bruto así obtenido es de obtención especialmente sencilla y, como ya se ha descrito, debido a su contenido por lo general ya suficiente en agente de sulfonación como impurezas, resulta especialmente adecuado como producto de partida para el procedimiento de la presente invención ya que, por lo general, no es necesaria una ulterior adición de agente de sulfonación y por lo tanto también se suprimen los correspondientes dispositivos de dosificación y mezcla, lo que simplifica los aparatos para el procedimiento.

- Es sorprendente que la reacción del ácido bencenosulfónico con cloruro tionílico, en el que solo en medida subordinada se forma el cloruro bencenosulfónico y principalmente se forma el anhídrido del ácido bencenosulfónico, en presencia de agentes de sulfonación transcurre tan unitariamente que se forme en altos rendimientos exclusivamente el cloruro bencenosulfónico.

- En comparación con la obtención conocida de cloruro de ácido bencenosulfónico por reacción de benceno con ácido

5. clorosulfónico (Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4 edición, tomo 8 (1974), página 420) tiene el procedimiento de la presente invención especialmente la ventaja de que se puede elaborar directamente por destilación y que por lo tanto se suprime el problema del ácido diluido que existe en el actual estado de la técnica.

10. Se forman principalmente productos secundarios gaseosos, en hidrógeno clorado y el dióxido de azúfre, mientras que en los procedimientos conocidos se obtiene aproximadamente un 18% de la teoría de ácido bencenosulfónico y un 5 hasta 7% de la teoría, referido al benceno, de difenilsulfona y, como productos de reacción acoplados, hidrógeno clorado y ácido sulfúrico. La recuperación y el reciclado del ácido clorosulfónico empleado en exceso es especialmente un problema

15. aún sin resolver, por lo que se ha de descomponer con agua y elaborar junto con el ácido bencenosulfónico y el ácido sulfúrico como ácido diluido, recargándose así la economía del procedimiento y presentado también graves problemas para la eliminación de las aguas residuales y la protección del medio

20. ambiente.

Por tonelada de sulfocloruro de benceno se obtienen según el actual estado de la técnica unas 6 toneladas de ácido diluido (unos 0,2 t de ácido bencenosulfónico, 1,5 t de ácido sulfúrico, 0,3 t de ácido clorhídrico).

25. Además, en el procedimiento según el actual estado de la técnica se obtiene un gas de salida de la reacción que contiene benceno, que adicionalmente a los problemas de las aguas residuales mencionadas presenta problemas en el gas de salida, ya que también por este lado se ha de eliminar el benceno. Además del problema del ácido diluido se suprime en el

30.

procedimiento de la presente invención también el correspondiente problema de los gases de salida.

Se logra así un progreso técnico y ecológico especial, especialmente en el terreno de la protección del medio ambiente.

5.

El procedimiento de la presente invención tiene, además, la ventaja de que el rendimiento, referido al ácido bencenosulfónico, es muy alto y prácticamente cuantitativo. También en cloruro tionílico se consume en la realización del procedimiento de la presente invención, a pesar del exceso empleado generalmente, prácticamente solo la cantidad equimolar al ácido bencenosulfónico, mientras el exceso se puede recuperar o, al realizar el procedimiento en forma continua, conducir en circuito y sustituir solo la cantidad de cloruro tionílico consumida. También se puede recuperar ampliamente el agente de sulfonación empleado y ser utilizado de nuevo.

10.

15.

Los aparatos empleados en los ejemplos siguientes se componen de un matraz de un litro dotado de termómetro interior, agitador, refrigerador de reflujo y un embudo goteador calentable. Mediante una calefacción regulable se podía mantener la temperatura interior del matraz constante dentro de un margen de pocos grados, oscilando la temperatura de la mezcla de reacción solo en uno hasta 3°C alrededor de los valores indicados en los ejemplos a continuación.

20.

25.

El ácido bencenosulfónico empleado tenía la pureza en % indicada en cada caso y como impurezas contenía principalmente difenilsulfona, agua y restos de ácido sulfúrico.

La cantidad de agente de sulfonación se indica en cada caso en gramos, efectuándose a continuación entre paréntesis la indicación de moles y % en peso referido al ácido

30.

bencenosulfónico.

EJEMPLO 1.-

5. Una mezcla de 238 g (2 moles) de cloruro tionílico y 5 g (0,063 moles, 3,2%) de trióxido de azúfre se introducen en el matraz y se calienta a 60°C. A esta temperatura se gotean en el transcurso de dos horas 158 g (1,0 mol) de ácido bencenosulfónico (98,1%), iniciándose un fuerte desarrollo de gas. Terminada la adición se sigue agitando durante otras dos horas hasta terminar el desarrollo de gas y a continuación se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación a presión normal.

10. Quedan 184 g del producto en bruto que se destila a una presión reducida de 2,0 a 0,7 Torr; se obtienen:
3,4 g de eluado previo entre 72 y 78°C,
15. 174,0g de eluado principal a unos 89°C y
2,3 g de residuo de destilación.

El eluado principal se compone de cloruro de ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,7% correspondiente a un rendimiento del 100% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico empleado (al 100%).

EJEMPLO 2.-

25. 238 g de cloruro tionílico se calientan en el matraz a una temperatura inferior de 60°C. Desde el embudo goteador se gotea en el transcurso de dos horas una mezcla de 158g (1,0 moles) de ácido bencenosulfónico (98,5%) y 5 g (0,043 moles, 3,2%) de ácido clorosulfónico.

30. A continuación se sigue agitando durante tres y media horas hasta terminar el desarrollo de gas a la misma temperatura y a continuación se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación a presión normal.

Se obtienen 189 g de producto en bruto por su destilación, bajo presión reducida entre 2,5 y 1,2 Torr:
7,3 g de eluado previo entre 40 y 78°C.
165,0 g de eluado principal entre 85 hasta 89°C,
5. 1,6 g de eluado ulterior entre 119 y 145°C y
6,5 g de residuo de destilación.

El eluado principal es cloruro del ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,6%, correspondiente a un rendimiento del 94,4% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).
10.

EJEMPLO 3.-

238 g de cloruro tionílico se calienta en el matraz a una temperatura interior de 60°C y bajo agitación se gotea en el transcurso de dos horas una mezcla de 158 g (1,0 moles) de ácido bencenosulfónico (98,5%) y 2,5 g (0,026 moles, 1,6 %) de H₂SO₄.
15.

A continuación se sigue agitando aún durante tres y media horas a la misma temperatura hasta terminar el desarrollo de gas y después se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación a bajo presión normal.
20.

Se obtienen 177 g de producto en bruto y por su destilación bajo presión reducida a 1,2 Torr:
3,1 g de eluado previo entre 80 y 87°C,
126,3 g de eluado principal a 87°C,
25. 3,7 g de eluado ulterior entre 100 y 150°C y
41 g de residuo de destilación.

El eluado principal es cloruro de ácido bencenosulfónico de una pureza del 100% correspondiente a un rendimiento del 72% de la teoría referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).
30.

El residuo de destilación se compone principalmente de ácido bencenosulfónico sin reaccionar.

EJEMPLO 4.-

5. 238 g de cloruro tionílico se mezclan a una temperatura inferior de 60°C en el transcurso de dos horas bajo agitación con una mezcla de 158 g (1,0 moles) de ácido bencenosulfónico (98,5%) y 7,5 g (0,075 moles, 4,7%) de H₂SO₄.
10. Hasta terminar el desarrollo de gas se sigue agitando aún durante tres y media horas a la misma temperatura y después se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación bajo presión normal.

Se obtienen así 188 g de producto bruto y por su destilación bajo presión reducida a 1,0 Torr:

15. 32,2 g de fracción I entre 85 y 86°C,
143,9 g de fracción II entre 86 y 90°C,
2,6 g de eluado ulterior a temperatura ascendiente desde 94°C y
1,0 g de residuo de destilación.

20. La fracción I era cloruro de ácido bencenosulfónico de una pureza del 98,6% y la fracción II cloruro del ácido bencenosulfónico de una pureza del 99,3%.

El rendimiento en cloruro del ácido bencenosulfónico (fracción I + fracción II) asciende aproximadamente al 100% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

25. Si el ensayo anterior se repite, pero en lugar de 7,5 g de H₂SO₄ se emplean 15 g (0,15 moles, 9,4%) de H₂SO₄ entonces la reacción ha terminado después de agitar ulteriormente durante dos horas.

30. Según la elaboración de la mezcla de reacción anteriormente descrita se obtiene asimismo el cloruro del ácido bencenosulfónico en rendimiento cuantitativo.

EJEMPLO 5.- (Ejemplo comparativo)

5. A 238 g de cloruro tionílico se gotean en el transcurso de unas dos horas, a 60°C, bajo agitación, 158 g de ácido bencenosulfónico (98,5%). Hata terminar el desarrollo de gas se siguió agitando durante otras dos horas a igual temperatura y después se separó el cloruro tionílico en exceso por destilación a presión normal.

10. Se obtiene 179 g de residuo y por su destilación bajo presión reducida a 1,0 Torr
37,9 g de fracción I entre 88 y 100°C
9,3 g de fracción II entre 100 y 140°C
132,0 g de residuo de destilación.

15. El contenido de la fracción I en cloruro de ácido bencenosulfónico corresponde a un rendimiento del 22% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

EJEMPLO 6.- (Ejemplo comparativo)

20. A 158 g de ácido bencenosulfónico (98,5%) se dosifican en el transcurso de unas dos horas, a 60°C, bajo agitación, 238 g de cloruro tionílico. Hasta terminar el desarrollo de gas se siguió agitando durante otras dos horas a igual temperatura y después se separó el cloruro tionílico en exceso por destilación bajo presión normal.

25. Por destilación fraccionada de residuo bajo presión reducida a 1,0 Torr se obtienen
42,9 g de fracción I entre 88 y 100°C,
8 g de fracción II entre 100 y 135°C
66,7 g de fracción III entre 135 y 165°C,
100 g de residuo de destilación.

30. El contenido en cloruro de ácido bencenosulfónico de la fracción I corresponde a un rendimiento del 24% de la teo-

ría referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

EJEMPLO 7.- (Ejemplo comparativo)

5. 238 g de cloruro tionílico en 158 g de ácido bencenosulfónico (98,5%) se mezclan a temperatura ambiente y se calienta hasta terminar el desarrollo de gas durante 5 horas a 60°C.

A continuación se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación bajo presión normal y el residuo se destila bajo presión reducida de 1,0 Torr; se obtiene:

10. 39,6 g de fracción I entre 85 y 100°C,
10,6 g de fracción II entre 100 y 170°C,
82,5 g de fracción III entre 170 y 177°C,
38,1 g de residuo.

15. El contenido en cloruro de ácido bencenosulfónico de la fracción I corresponde a un rendimiento del 22% de la teoría referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

EJEMPLO 8.-

a) Acido bencenosulfónico

20. Los aparatos empleados se componían de un tubo reactor vertical de 6 cm de diámetro y 40 cm de altura sobre el cual se había colocado un refrigerador de reflujo. A una altura de 4 cm sobre el fondo del tubo reactor se introdujo un tubo alimentador de gas que terminaba en una frita horizontal de unos 4 cm de diámetro; a una altura de 20 cm sobre el fondo del tubo reactor se encontraba un termómetro interior introducido a través de una ranura lateral. Con ayuda de un agitador magnético se podía agitar el contenido del tubo reactor.

25. En el aparato anteriormente descrito se introducen 624 g (8 moles) de benceno y 8 g de ácido ortofosfórico y se
30. calienta bajo agitación a 40°C. En un evaporador calentado a

60°C se gotean 320 g de SO₃ líquido en el transcurso de una hora y el vapor SO₃ se introduce a través de un recipiente de seguridad por el tubo alimentador de gas y la frita antepuesta en el benceno. Simultáneamente se ajusta en la forma usual la presión detrás del refrigerador de reflujo en el tubo desviador de gas a unos 300 mbar y con ello se logra que a través de la frita de introducción de gas se axpire una corriente igualada de SO₃ gaseoso finamente repartido en la mezcla de reacción, alimentándose el SO₃ líquido solo en la medida en el evaporador en la que lo abandona en forma gaseosa. La temperatura medida con el termómetro interior se mantiene durante la reacción en 45 ± 5°C, la temperatura en el refrigerador de reflujo de manera que el benceno evaporado se condense de nuevo.

15. Después de un período de reacción de una hora se obtienen 938 g de una solución de ácido bencenosulfónico en benceno. El benceno en exceso se separa por destilación en un evaporador rotativo, finalmente a una temperatura del baño de 80°C y una presión de 10 mbar.

20. Se obtienen 631,4 g de ácido benceno sulfónico con una pureza correspondiente a los datos de análisis a continuación.

Análisis: 4,13% de ácido sulfúrico

5,1 % de difenilsulfona

25. < 0,25% de ácido difenilsulfonmonosulfónico

< 0,25% de ácido difenilsulfondisulfónico

< 0,25% de ácido bencenosdisulfónico

Resto: ácido bencenosulfónico

b) Sulfoclorurobencénico

30. Se emplea el mismo aparato como en los ejemplos

1 a 7. En el matraz se introducen 298 g (2,5 moles) de cloruro tionílico y se calienta a 60°C. Desde el embudo goteador se gotean en el transcurso de 3 horas 158g (1 mol) de ácido bencenosulfónico, calentado a 60°C, (preparado como descrito bajo a) bajo agitación). A través del refrigerador de reflujo se evacuaron en forma gaseosa los productos de reacción hidrogenoclorado y dióxido de azufre. Terminada la adición de ácido bencenosulfónico se siguió agitando hasta terminar el desarrollo de gas durante otras dos horas a 60°C.

10. A continuación se separó el cloruro tionílico por destilación en el evaporador rotativo a 60°C y vacío a la trompa de agua. El residuo líquido se destiló en un puente de destilación; con una temperatura en la cabeza de 86°C/1,0 Torr se obtienen 160,1 g de sulfocloruro bencénico (pureza 99,2%) como destilado incoloro; esto corresponde a un rendimiento del 99% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

EJEMPLO 9.-

20. 158 g de ácido bencenosulfónico (98,1) y 5 g (0,05 moles, 3%) de ácido sulfúrico se presenta a 60°C. A esta temperatura se gotean en el transcurso de cuatro horas 179 g (1,5 moles) de cloruro tionílico a través de un embudo goteador con compensación de presión introducido en la mezcla de reacción. A continuación se sigue agitando aún durante cuatro horas hasta terminar el desarrollo de gas y después se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación en vacío a la trompa de agua.

25. Se obtienen 180 g de producto en bruto que se destila a presión reducida de entre 1,7 y 0,6 Torr; se obtienen:
30. 3,4 g de eluado previo entre 65 y 80°C,

172 g de eluado principal a 86°C
3,7 g de residuo de destilación.

5. El eluado principal se compone de cloruro de ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,8%, correspondiente a un rendimiento del 99,2% de la teoría referido al ácido bencenosulfónico empleado (al 100%).

EJEMPLO 10.-

10. 158 g de ácido bencenosulfónico (98,1%), 5 g (0,05 moles, 3%) de ácido sulfúrico y 595 g (5 moles) de cloruro tionílico se mezclan a temperatura ambiente presentándose así ya un desarrollo de gas. Se calienta a 60°C y se agita durante 4 horas a esta temperatura hasta terminar el desarrollo de gas.

15. A continuación se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación en vacío a la trompa de agua. Se obtienen 183 g de producto en bruto y por su destilación a 3,4 hasta 1,1 Torr

- 3,0 g de eluado previo entre 65 y 90°C
175 g de eluado principal a 90 hasta 80°C (3,4 hasta 1,1 Torr)
20. 2,5 g de residuo de destilación.

El eluado principal es cloruro bencenosulfónico de una pureza del 99,8%, correspondiente a un rendimiento del 100% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

25. EJEMPLO 11.-

30. 158 g de ácido bencenosulfónico (98,1%) y 7,5 g (0,075 moles, 4,7%) de ácido sulfúrico se mezcla a 60°C, se calienta a 120°C y bajo agitación se gotean a esta temperatura en el transcurso de dos horas, 214 g (1,8 moles) de cloruro tionílico a través de un embudo goteador con compensación de

5. presión sumergido en la mezcla de reacción. La temperatura del preparado baja después de la dosificación de unos 120g de cloruro tionílico al agregar el restante cloruro tionílico a unos 110°C, mientras la mezcla de reacción hierve bajo reflujo. Se sigue agitando aún durante 90 minutos hasta terminar el desarrollo de gas y después se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación en vacío a la trompa de agua.

10. Se obtienen 189 g de producto en bruto y, por su destilación bajo presión reducida a 2,5 hasta 1,5 Torr
4,0 de eluado previo entre 30 y 89°C
174 g de eluado principal entre 94 y 95°C
4,7 g de residuo de destilación.

15. El eluado principal se compone de cloruro de ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,7%, correspondiente a un rendimiento cuantitativo referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

EJEMPLO 12.-

20. 158 g de ácido bencenosulfónico (98,1%) y 7,5 g de ácido sulfúrico se mezclan a 60°C, se calienta a 90°C y bajo agitación se gotean a esta temperatura en el transcurso de dos horas 214 g de cloruro tionílico a través de un embudo goteador con compensación de presión sumergido en la mezcla de reacción. Hasta terminar el desarrollo de gas se sigue agitando aún durante dos y media horas a 90°C, después se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación en vacío a la trompa de agua.

30. Quedan 190 g de producto en bruto que se destilan a una presión reducida de 2,8 hasta 2,0 Torr; se obtienen 6,9 g de eluado previo entre 59 y 92°C,
175 g de eluado principal entre 96 y 101°C.

4,4 g de residuo.

5. El eluado principal se compone de cloruro de ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,4%, lo que corresponde a un rendimiento cuantitativo referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

EJEMPLO 13.-

10. 238 g de cloruro tionílico y 158 g de ácido bencenosulfónico (98,1%) se mezclan a temperatura ambiente y se calienta a 60°C y se agitan hasta terminar el desarrollo de gas durante unas cinco horas a esta temperatura.

Terminado el desarrollo de gas se agregan 7,5 g de ácido sulfúrico. Se presentan inmediatamente un nuevo fuerte desarrollo de gas que al seguir agitando a 60°C ha terminado después de una 5½ horas.

15. Después se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación en vacío a la trompa de agua.

20. Quedan 186,4 g de producto en bruto que se destilan a una presión reducida de 4,4 hasta 4,0 Torr; se obtienen 4,8 g de eluado previo entre 80 y 85°C, 175,1 g de eluado principal entre 104 y 107°C, 2,2 g de residuo de destilación.

25. El eluado principal se compone de cloruro de ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,7%, correspondiente a un rendimiento del 100% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico empleado (al 100%).

EJEMPLO 14.-

30. En 283 g (2,0 moles) de cloruro tionílico se go-
tean a 40°C bajo agitación 158 g (1,0 moles) de ácido bence-
nosulfónico fundido, que contiene las siguientes impurezas:
0,03 % en peso de H₂O

2,7% en peso de ácido sulfúrico

6,5% de difenilsulfona

0,3 hasta 0,4 % en peso de ácido bencenodisulfónico,

5. en el transcurso de tres horas. Se sigue agitando a esta temperatura durante 11 horas hasta terminar el desarrollo de gas.

Después se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación a presión normal y a continuación el residuo de 166 g se destila bajo presión reducida a 15 Torr. Se obtienen

10. 69,4 g de destilado entre 110 y 120°C

86,3 g de residuo de destilación.

El destilado es cloruro de ácido bencenosulfónico y corresponde a un rendimiento del 44% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico empleado (al 100%).

15. EJEMPLO 15.-

En 238 g de cloruro tionílico se gotean a 50°C bajo agitación, en el transcurso de tres horas, 158 g del mismo ácido bencenosulfónico fundido empleado en el ejemplo 14.

20. A igual temperatura se sigue agitando hasta terminar el desarrollo de gas durante ocho horas y el cloruro tionílico en exceso se separa a continuación por destilación a presión normal.

El residuo obtenido de 180 g se destila a una presión reducida de unos 10 Torr y da

25. 158 g de destilado entre 105 y 115°C

12 g de residuo

El destilado es cloruro de ácido bencenosulfónico puro, correspondiente a un rendimiento del 99% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico empleado (al 100%).

30.

EJEMPLO 16.-

En 158 g de ácido bencenosulfónico que se empleó en el ejemplo 14 se gotean a 60°C bajo agitación, en el transcurso de cuatro horas, 119g (1,0 moles) de cloruro tionílico.

5. A continuación se sigue agitando a esta temperatura aún durante dos horas hasta terminar el desarrollo de gas.

A continuación se destila la mezcla de reacción bajo presión reducida con lo que a unos 100 Torr destila algo de cloruro tionílico.

10. El residuo de 175 g se destila entonces a unos 10 Torr y se obtienen 106 g de destilado entre 105 y 112°C 57 g de residuo.

15. El destilado es cloruro de ácido bencenosulfónico de una pureza del 99,3%, lo que corresponde a un rendimiento del 66% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

EJEMPLO 17.-

En 158 g de ácido bencenosulfónico de la composición mencionada en el ejemplo 14 se gotean a 60°C bajo agitación en el transcurso de 4 horas 149 g (1,25 moles) de cloruro tionílico. A continuación se sigue agitando a esta temperatura hasta terminar el desarrollo de gas.

20.

A una presión reducida de unos 10 Torr se extrae algo de cloruro tionílico en exceso y el residuo se destila entonces a unos 6 Torr; se obtienen 160,1 g de destilado a unos 103°C, 12,3 g de residuo.

25.

El destilado es cloruro de ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,1%, lo que corresponde a un rendimiento

30.

del 99% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

EJEMPLO 18.-

5. 158 g de ácido bencenosulfónico (al 97,4%) que contiene 1,6% de ácido sulfúrico, 0,4% de difenilsulfona y 0,6% de agua, se calienta a 150°C y bajo agitación se gotean a esta temperatura en el transcurso de dos horas 238 g de cloruro tionílico a través de un embudo goteador con compensación de presión introducido en la mezcla de reacción. La temperatura del preparado baja, después de agregar unos 140 g de cloruro tionílico, al agregar el cloruro tionílico restante, a unos 105°C, mientras la mezcla de reacción hierve bajo reflujo.

10. Se sigue agitando aún durante 60 minutos y después se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación en vacío a la trompa de agua.

15. Se obtienen 173 g de producto en bruto y por su destilación a unos 3 Torr

161 g de eluado principal (97-99°C)

20. 6,4 g de residuo

El eluado principal se compone de cloruro de ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,9%, correspondiente a un rendimiento del 93,5% de la teoría, referido a ácido bencenosulfónico al 100%

25. EJEMPLO 19.-

30. En una mezcla de 238 g (2 moles) de cloruro tionílico y 32 g (0,4 moles; 20%) de trióxido de azufre se gotean a 20°C en el transcurso de cuatro horas, bajo agitación, 158 g de ácido bencenosulfónico (al 99,5%). Se sigue agitando durante 6 horas y después se separa el cloruro tionílico en exceso

por destilación en vacío a la trompa de agua.

Se obtienen 208,2 g de producto en bruto que se destila a 5 hasta 1,4 Torr; se obtienen

5. 9,4 g de eluado previo I entre 40 y 65°/5 Torr
29,5 g de eluado previo II entre 65 y 84°/5 hasta 2,7 Torr
147,3 g de eluado principal a unos 85°/1,5 Torr
2,8 g de eluado ulterior a unos 120°/1,4 Torr
4,9 g de residuo.

10. El eluado principal se compone de cloruro de ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,3%, correspondiente a un rendimiento del 83% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico empleado (al 100%).

EJEMPLO 20.-

15. 158 g de ácido bencenosulfónico (al 99,5%), que contiene 0,14 % de ácido sulfúrico y 0,38% de difenilsulfona, se mezcla con 0,16 g de ácido sulfúrico (0,002 moles; 0,1%) y se calienta a 120°C. En dos horas se gotean 238 g de cloruro tionílico. La temperatura del preparado baja después de agregar unos 130 g de cloruro tionílico al agregar el restante
20. cloruro tionílico a unos 105°C, mientras la mezcla de reacción hierve bajo reflujo. Se sigue agitando aún durante 6 horas y después se separa el cloruro tionílico en exceso por destilación en vacío a la trompa de agua.

25. Se obtienen 178 g de producto en bruto y por su destilación a unos 8 Torr
154 g de eluado principal entre 115 y 118° C.
25 g de residuo

30. El eluado principal se compone de cloruro de ácido bencenosulfónico con una pureza del 99,7%, correspondiente a un rendimiento del 87% de la teoría, referido al ácido benceno-

sulfónico empleado (al 100%).

EJEMPLO 21.-

5. 158 g del ácido bencenosulfónico empleado en el ejemplo 20 y 1,6 g de ácido sulfúrico (0,02 moles, 1%) se calientan juntos a 120°C y bajo agitación se mezclan en el transcurso de dos horas con 238 g de cloruro tionílico. La temperatura del preparado baja, después de agregar unos 140 g de cloruro tionílico, al agregar el restante cloruro tionílico a unos 105°C mientras la mezcla de reacción hierve bajo reflujo.
10. Se sigue agitando aún durante 5 horas y después se separa el cloruro tionílico en exceso en vacío a la trompa de agua. Se obtienen 183 g de producto en bruto y por su destilación a unos 7 Torr
15. 1,3 g de eluado previo (92°)
171 g de eluado principal (110-113°)
2.5 g de residuo.

20. El eluado principal se compone de cloruro de ácido bencenosulfónico de una pureza del 99,6%, correspondiente a un rendimiento del 97% de la teoría, referido al ácido bencenosulfónico (al 100%).

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5. 1.-Procedimiento para la obtención de cloruro de ácido bencenosulfónico, caracterizado porque la reacción del ácido bencenosulfónico con el cloruro tionílico se efectua en presencia de un agente de sulfonación.

2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sulfonación se efectua con ácido sulfúrico, trióxido de azúfre, ácido clorosulfónico ó sus mezclas.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea hasta un 20% de agente de sulfonación, referido al ácido bencenosulfónico empleado.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque al ácido bencenosulfónico fundido se le agregan a temperaturas desde su punto de fusión hasta 170°C cloruro tionílico líquido o gaseoso.

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea un ácido bencenosulfónico tal y como se obtiene por reacción de un mol de benceno con hasta 0,8 moles de trióxido de azúfre y separación a continuación del benceno en exceso.

6.- Procedimiento para la obtención de cloruro de ácido bencenosulfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 ENE. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMEZ
P. P. E. Ingeniero Químico y Químico de Alimentos
P. P. E. Ingeniero Químico y Químico de Alimentos

29