

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 ENE. 1979 ES 11  
Concedida el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en el pro-  
yecto de solicitud y en el con-  
tenido de la memoria adjunta.

11	NUMERO	10	A1
21			
22	FECHA DE PRESENTACION		

472754

**PATENTE DE INVENCION**

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	P 27 44 066.0		30 septiembre 1977		Alemania

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO7D		

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TIONAFTENO A PARTIR DE ACIDO TIONAFTENOSULFONICO".

71 SOLICITANTE (ES)

RÜTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D 6000 Frankfurt/Main 1, Mainzer Landstrasse 217 (Alemania)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Georg Grigoleit, Kurt Matern, Dr. Helmut Köhler y Dr. Gerd Colditz

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS

**POOR  
QUALITY**

El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de tionafteno por desdoblamiento de ácido tionaftenosulfónico, tal como resulta por ejemplo en la sulfonación parcial de fracciones naftalénicas del alquitrán de hulla (véase Franck y Collin, Steinkohlen-  
5 teer, Springer Verlag 1968, página 72).

De la DE-AS 25 35 192 es sabido aislar tionafteno a partir de correspondientes fracciones de aceite de alquitrán mediante sulfonación parcial y subsiguiente des-  
10 doblamiento de la mezcla resultante de ácidos sulfónicos, con vapor de agua recalentado.

El tionafteno, que según este procedimiento resulta a temperaturas de aproximadamente 120 hasta 140°C en un enriquecimiento de 70 a 80%, es obtenido en forma  
15 pura en otra etapa de purificación adicional mediante destilación y cristalización.

No obstante, este procedimiento es poco apropiado para una obtención técnica de tionafteno, dado que el proceso de desdoblamiento es extremadamente largo y rico  
20 en pérdidas, y por lo tanto conduce a costos considerables. Por esta razón no pudo obtenerse hasta ahora prácticamente ninguna importancia práctica para los sectores de empleo para tionafteno y sus derivados (véase Franck y Collin l.c., página 183)

25 Por lo tanto, fué misión del invento encontrar un nuevo procedimiento para la obtención de tionafteno - por desdoblamiento del ácido tionaftenosulfónico que pudiera ser llevado a cabo a escala industrial y que se ba

sase en un método sencillo y barato.

Esta misión es resuelta mediante el procedimiento según el invento.

Es objeto del invento un procedimiento para la  
5 preparación de tionafteno a partir de ácido tionaftenosul-  
fónico por desdoblamiento con vapor de agua, que está ca-  
racterizado porque durante toda la duración de la reac-  
ción se mantiene constante en lo esencial la densidad de  
la mezcla de reacción no es eliminado mediante destila-  
10 ción azeótropa y el tionafteno que se forma.

A diferencia de los métodos hasta ahora usuales  
de desdoblamiento con vapor de agua recalentado con simul-  
tánea destilación azeótropa del tionafteno resultante, -  
se encontró que de acuerdo con el procedimiento según el  
15 invento, con rendimientos al menos iguales, son suficien-  
tes tiempos de reacción esencialmente más cortos, con lo  
cual se creó un procedimiento realizable de manera sencí-  
lla a escala industrial. En el caso de cargas industria-  
les se ha puesto de manifiesto que en el desdoblamiento  
20 habitual con vapor de agua se puede separar en promedio,  
por ejemplo, sólo aproximadamente 15 kg por hora de tionafteno  
con una cantidad aproximadamente diez veces mayor  
de agua en forma de azeótropo. Esto significa que para -  
el desdoblamiento de ácido sulfónico y la destilación pa-  
25 ra la obtención de una tonelada de tionafteno habrían de  
consumirse aproximadamente 70 a 80 horas. Por el contra-  
rio, según el procedimiento de acuerdo con el invento se  
puede obtener la misma cantidad en un tiempo esencialmen

te más corto (alrededor de 10 horas), dado que según este procedimiento se suprime la larga destilación con vapor de agua.

5 El procedimiento de acuerdo con el invento es empleado especialmente para la obtención de tionafteno a partir de ácido tionaftenosulfónico técnico, tal como puede obtenerse después de la sulfonación parcial de naftaleno bruto a partir de alquitrán de hulla (por ejemplo, de acuerdo con la DE-AS 25 35 192) .

10 De este modo, existe la posibilidad de obtener, de manera sencilla e industrialmente utilizable, también el tionafteno, además de naftaleno purísimo.

Como "mezcla de reacción" se entiende una solución acuosa de ácidos tionaftenosulfónicos, tal como se obtiene por ejemplo en el tratamiento de la sulfonación parcial de naftaleno bruto (véase DE-AS 25 35 192).

20 Preferiblemente el procedimiento se lleva a cabo en el margen de densidades de aproximadamente 1,40 a 1,07  $[g/cm^3]$  y a temperaturas de 120 a 180°C. En tal caso, densidades más elevadas corresponden preferiblemente a temperaturas de reacción más bajas, y a la inversa.

25 El margen de densidades mencionado como preferente, corresponde en tal caso a concentraciones que se presentan normalmente en las mezclas de sulfonación obtenidas mediante sulfonación parcial de naftaleno bruto, o pueden ser obtenidas a partir de aquéllas por concentración.

El procedimiento según el invento se puede rea

lizar o bien de modo discontinuo (por cargas) o bien de modo continuo. Si se trabaja de modo discontinuo, se trabaja a reflujo preferiblemente con densidades de 1,30 a 1,40, especialmente de 1,30 a 1,33, con lo cual se establecen temperaturas de aproximadamente 120 a 130°C, mientras que en el caso del modo de trabajo continuo se trabaja en un reactor de capa delgada con densidades de aproximadamente 1,22 a 1,07 a temperaturas entre 150 a 180°C, especialmente 155 a 160°C.

10 Mediante adición controlada de agua se puede - mantener en lo esencial constante la densidad original de la mezcla de reacción, no influyendo sobre el resultado todavía esencialmente desviaciones de los valores de densidades de hasta  $\pm 0,04$ .

#### 15 Ejemplo 1

En un matraz de reacción, provisto con mecanismo agitador, tubo para introducción, termómetro y refrigerante de reflujo con conducción de salida de destilación, se disponen previamente 100 partes de un ácido tío-naftenosulfónico técnico, densidad 1,33, tal como puede obtenerse mediante concentración de acuerdo con el procedimiento de la DE-AS 25 35 192.

20 Después de calentar a 120°C se alimentan 50 -- partes de agua fría, con agitación en el espacio de 90 - minutos. Durante el proceso exotérmico de desdoblamiento se evaporan y condensan 30 partes de agua a partir del - matraz de reacción. Al final del desdoblamiento de ácido se ha establecido una temperatura de 125°C. La densidad final de la mezcla de reacción es de 1,37. Después de en

friar a aproximadamente 30°, la fase oleosa es retirada a través de un recipiente separador y es neutralizada con agua y lejía diluida. Con una pureza de 85%, se obtiene 83% de la teoría de tionafteno con un punto de solidificación de 24°C. Mediante destilación y cristalización se obtiene un tionafteno al 98 hasta 99%.

### Ejemplo 2

En un reactor de capa delgada instalado verticalmente, provisto con una porción calentada de precalentamiento, un rotor de cuchillas rozantes y un colector de condensación con recipientes de separación, se incorpora dosificadamente, mediante una disposición dosificadora a temperaturas de envolventes del reactor de 150 hasta 160°C, de un modo continuo, ácido tionaftenosulfónico técnico, tal como resulta según el procedimiento de la DE-AS 25 35 192. El ácido sulfónico tiene una densidad de 1,07. La velocidad espacial de líquido es de 0,7 h<sup>-1</sup>.

El desdoblamiento del ácido sulfónico se inicia casi instantáneamente después de la entrada en el reactor, lo cual se pone de manifiesto mediante formación de los junto a la pared de vidrios del reactor.

Después de abandonar el reactor, el material desdoblado es separado a través de un recipiente separador. La fase de tionafteno inferior es neutralizada en una columna de extracción de un modo continuo con lejía diluida. La densidad final de la mezcla de reacción es de 1,06.

Con un rendimiento de 92% de la teoría se obtie

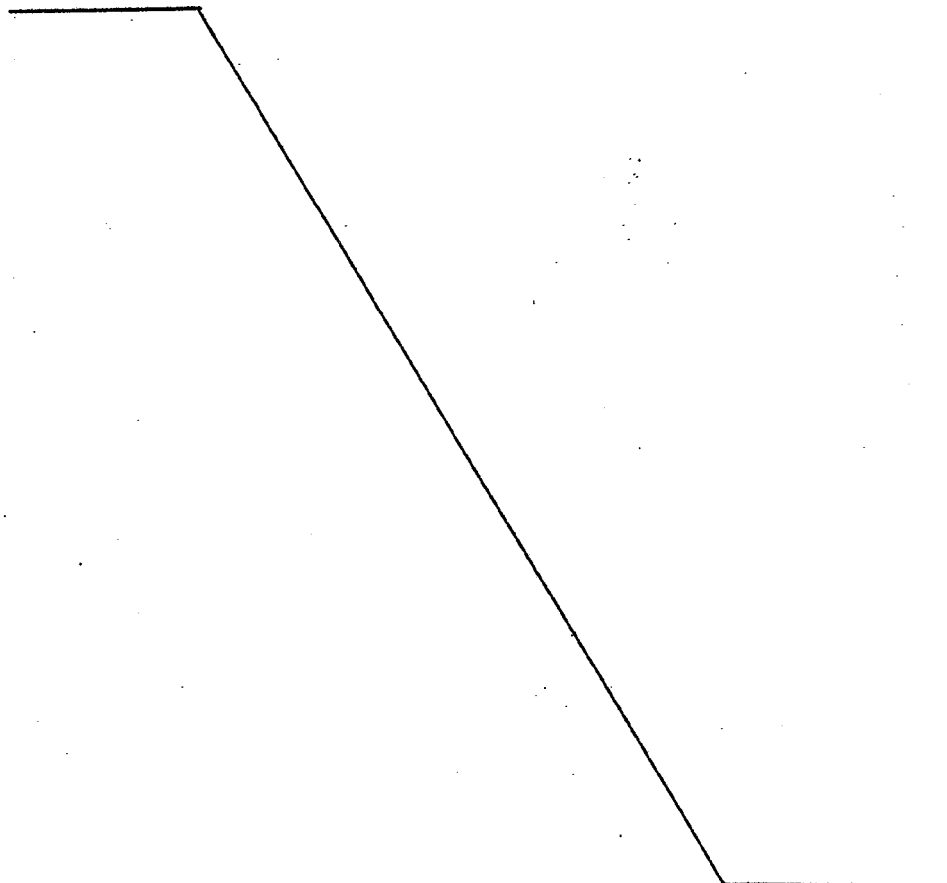
ne un tionafteno al 78% (punto de solidificación 20°C, el cual mediante destilación y cristalización es llevado a un grado de pureza de 98%.

5 Análogamente a los Ejemplos 1 ó 2, en el caso de modificación de las condiciones de reacción se obtienen los resultados recopilados en la siguiente tabla.

RF significa desdoblamiento a reflujo;

DS significa desdoblamiento en el reactor de ca  
pa delgada y

10 WD significa el desdoblamiento con vapor de agua con simultánea destilación azeótropa, que se presenta como comparación.



Material de partida	$D_4^{20}$	Temperatura	Condiciones de desdoblamiento	Tionafteno
			Tiempo en minutos o velocidad espacial de líquido	Rendimiento
RF Acido tionafteno sulfónico-(2) puro	1,33	120	180	80,0
	1,33	120	180	81,8
	1,33	120	180	82,5
	1,33	125	60	71,1
DS Acido tionafteno sulfónico-(2) puro	1,22	160	0,7	81,5
	1,15	160	0,7	85,2
	1,15	155	0,7	86,1
	1,15	180	0,7	75,1
	1,07	155	0,7	79,8
WD Acido tionafteno sulfónico-(2) puro	1,33*	130	435	81,9
WD Acido tionafteno sulfónico técnico RF	1,33*	130	480	83,8
	1,33	125	90/240	83,3
DS Acido tionafteno sulfónico técnico	1,07	155	0,7	92,1
	1,07	155	0,7	91,6
	1,07	160	0,7	91,8
	1,07	180	0,7	72,9

\* Valores iniciales

- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para la preparación de tio--  
nafteno a partir de ácido tionaftenosulfónico, por desdo  
blamiento con vapor de agua, caracterizado porque duran-  
5 te toda la duración de la reacción se mantiene constante  
en lo esencial la densidad de la mezcla de reacción y no  
es eliminado por destilación azeótropa el tionafteno que  
se forma.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, -  
10 caracterizado porque se trabaja con una densidad de la -  
mezcla de reacción de aproximadamente 1,07 a 1,40 y a -  
una temperatura de 120-180°C.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones -  
anteriores, caracterizado porque se trabaja con una densi-  
15 dad de la mezcla de reacción de 1,30 a 1,40 y a una tem-  
peratura de 120-130°C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones -  
anteriores, caracterizado porque se trabaja con una den-  
sidad de la mezcla de reacción de 1,07 - 1,22 y a una --  
20 temperatura de 150-180°C, especialmente 155-160°C.

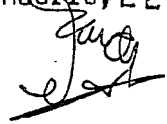
5.- Procedimiento según las reivindicaciones -  
anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a  
cabo en un reactor de capa delgada.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones -  
25 anteriores, caracterizado porque se parte de una mezcla  
de ácidos sulfónicos obtenida por sulfonación parcial de  
fracciones naftalénicas del alquitrán de hulla.

7.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TIONAFTENO A PARTIR DE ACIDO TIONAFTENOSULFONICO".

Tal como se describe y reivindica la presente memoria descriptiva que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara

Madrid, 22 AGO, 1978

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. A.', written over the typed date.