

SULFONACION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS
I. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA CINETICA DE LA SULFONACION
DEL BENCENO

AROMATIC HYDROCARBON SULFONATION
I. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE BENZENE SULFONATION
KINETICS

R. F. POPPI, O. D. QUIROGA, M. E. CAPRETTO de CASTILLO, E. E. GONZO

Departamento de Ciencias Tecnológicas, Universidad Nacional de Salta, República Argentina

Resumen

La cinética de la reacción del benceno fue determinada experimentalmente en un reactor discontinuo completamente mezclado, con la fase acuosa formada por la mezcla de ácido sulfúrico, agua y el ácido benceno sulfónico producto de la reacción, en equilibrio con una fase oleosa de benceno puro. Las mediciones se efectuaron en un amplio campo de concentración inicial de ácido, de 95,5 a 80,5%, y de conversiones de 5 a 30%, a tres temperaturas (288, 303 y 318 K). Los resultados experimentales fueron procesados para derivar valores de r/c_A (velocidad de reacción sobre concentración de ácido sulfúrico), los cuales se presentan como correlación gráfica en función de la composición. La información presentada es suficiente para cálculos de ingeniería del reactor de sulfonación y se discute la utilización de tal correlación para tal fin.

1. Introducción

La sulfonación de hidrocarburos aromáticos es un proceso que presenta singulares características de gran interés, tanto desde el punto de vista práctico como teórico. Se trata generalmente de un proceso heterogéneo entre fases líquidas y, aunque se lo suele considerar no catalítico, la fuerte no-idealidad de la solución ácida en la que ocurre la reacción, hace que la cinética difiera notablemente de las habituales, típicas de fenómenos en medios ideales.

Abstract

The kinetics of the benzene sulfonation reaction was determined experimentally in a batch reactor where the aqueous phase of sulfuric acid, water and benzene sulfonic acid (reaction product), was completely mixed with an oleose phase of benzene. These two phases were considered in equilibrium. The measurements were carried out in a large range of sulfuric acid initial concentrations (80.5% to 95.5%), and conversions (from 5 to 30%), at three different temperatures (288°K, 303°K and 319°K). The experimental results were processed to derive values of r/c_A (reaction rate/sulfuric acid concentration), which are presented as a graphical correlation function of composition. The information presented is enough for the sulfonation reactor engineering calculations. The utilization of the graphical correlations for reactor design and analysis are also discussed.

1. Introduction

The sulfonation of aromatic compounds is a process showing very interesting theoretical characteristics and practical difficulties. Generality is an heterogeneous process between two liquid phases and, even if it is considered non catalytic, the strong non-ideality of the acid solution, where the reaction occurs, makes the kinetics very different from the usual ones. Those typical of phenomena in ideal systems.

Si bien existe gran cantidad de trabajos realizados y publicados que incluyen intentos de proposición de mecanismos¹⁻⁷, la gran mayoría ha sido realizado agregando una pequeña cantidad de hidrocarburo a una masa de ácido en exceso y por lo tanto, en condiciones tales que los productos de la reacción no alteran el medio reaccionante. Aunque la información cinética obtenida de esta manera es sumamente valiosa, es evidente que esta técnica permite obtener sólo una parte de la información necesaria para poder derivar conclusiones generales sobre la ley cinética o el mecanismo del proceso. Algunos trabajos refieren mediciones realizadas en sistemas fuertemente alterados por los productos, pero conducidas con el hidrocarburo en fase vapor⁶⁻⁷; de tales mediciones, se evidencia un importante efecto de los productos sobre la cinética. No existe información experimental que permita asegurar la extrapolabilidad de la forma de la ley cinética obtenida en tales condiciones al caso líquido-líquido. Los únicos trabajos conocidos con mediciones en condiciones de importante contaminación del ácido sulfúrico acuoso con productos de la sulfonación y en equilibrio con hidrocarburos líquidos, son los de Cerfontain et al.¹ⁱ, Sorabi et al.⁵, Leitman et al.⁴ y los de Parera, Poppi y Recalcatti⁸. Este último trabajo, sin embargo, fue limitado al estudio de la importancia de la reacción en cada fase, encontrándose que la misma sólo ocurre en fase acuosa.

El estudio que describe la presente nota, fue encarado para cubrir el vacío de información existente en relación con los valores de la velocidad de la reacción de sulfonación para el sistema heterogéneo líquido-líquido, en condiciones tales que se tenga en el medio importantes cantidades de los productos de la reacción. Independientemente de su importancia teórica, esta información es fundamental para cálculos de ingeniería de la sulfonación. El objeto de esta presentación está relacionado con esta aplicación de la información científica, para la cual es suficiente la correlación empírica de los datos.

2. Equipos, materiales y técnica experimental

Equipo experimental

La reacción de sulfonación de benceno se llevó a cabo en un sistema discontinuo cuyas

There are several published works¹⁻⁷ claiming proposed mechanism, most of them carried out adding a small amount of hydrocarbon to an excess mass of acid, and therefore, in conditions where the reaction products do not alter the reacting medium. Nevertheless, the kinetic information obtained in this way is very useful, but it is evident that this technique permits one to obtain only part of the needed information to derive general conclusions on the kinetic law or the reaction mechanism. Only a few experimental works were carried out in systems strongly altered by the reaction products, but with the hydrocarbon phase being gaseous^{6,7}. From such measurement is evident that the products have an important effect on the kinetics. There is no experimental information that assures the extrapolability of the kinetic law obtained in such conditions to the liquid-liquid case. The works of Cerfontain, Sixma and Vellbracht¹ⁱ; Sohrabi, Kagazchi and Hanson⁵; Leitman and Peuzner⁴ and Parera, Poppi and Recalcatti⁸, are a few of those known that were carried out in conditions of important contamination of the sulfuric acid solution by the sulfonation products and in equilibrium with a liquid hydrocarbon. The last work, was limited to the study of the relative importance of the reaction in each phase and it was found that the reaction occurs only in the aqueous phase.

The present work was accomplished to cover the lack of information existing in the sulfonation reaction rate values in a liquid-liquid system, under conditions where important amounts of reaction products were present in the reaction medium. Independently from its theoretical importance, this information is fundamental for sulfonation engineering calculations. The aim of this paper is related to kinetic information applications for which the empirical correlation of data is sufficient.

2. Experimental

Equipment

The benzene sulfonation reaction was carried out in a batch system whose principal

principales características pueden observarse en la figura 1.

Las dos fases líquidas (benceno y solución acuosa de ácido sulfúrico), fueron mezcladas con un equipo "Vibro-mix", con el cual es posible obtener una buena emulsión entre ambas fases. Se utilizó un reactor de vidrio pyrex de 180 cm^3 (fig. 2). Este posee un robinete de tres vías a través del cual pueden ser extraídas las muestras de la mezcla reaccionante a distintos tiempos, y también permite la entrada de un flujo de aire seco que pasa a través de una trampa con gel de sílice, un frasco burbujeador con una solución concentrada de ácido sulfúrico y otro con benceno, antes de entrar al reactor. El propósito de este flujo de aire es mantener la presión dentro del reactor ligeramente por encima de la atmosférica para impedir la humidificación de la mezcla por el aire atmosférico y, además, agitar los reactivos de la zona muerta en el fondo del reactor. El aire es saturado con benceno para minimizar la pérdida de éste por evaporación desde la mezcla reaccionante.

La temperatura de reacción fue controlada haciendo circular agua de un baño termostático a través de la camisa del reactor. La temperatura de la mezcla reaccionante se midió con un termómetro insertado a través de la pared del reactor, el cual se sumerge en los reactivos. La temperatura se mantuvo constante en cada ensayo y la máxima variación de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

characteristics may be seen in figure 1.

The two liquid phases (benzene and sulfuric acid water solution), were mixed with a "Vibro-mix" apparatus, through which it is possible to obtain a good emulsion, in a pyrex glass reactor of 180 cm^3 (fig. 2). It has a three way atcock, through which samples of the reaction mixture can be withdrawn at different times, and it also allows a continuous supply of dry air. The air passes through a silica gel trap, a bubble flask with concentrated sulfuric acid solution and another bubble flask with benzene, before it enters into the reactor. The purpose of the dry air flow is to maintain the pressure inside the reactor slightly above atmospheric pressure to avoid humidification of the reaction mixture by atmospheric air and also to agitate the reactants in the dead zone on the bottom of the reactor. The air is saturated with benzene to minimize its lost by evaporation from the reaction mixture.

The reaction temperature was controlled by pumping water from a thermostatic bath through the reactor jacket. The temperature of the reaction mixture was measured by a thermometer inserted through the reactor wall which dipped into the reactants. The temperature in all of the experiments was kept constant and the maximum variation was about $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

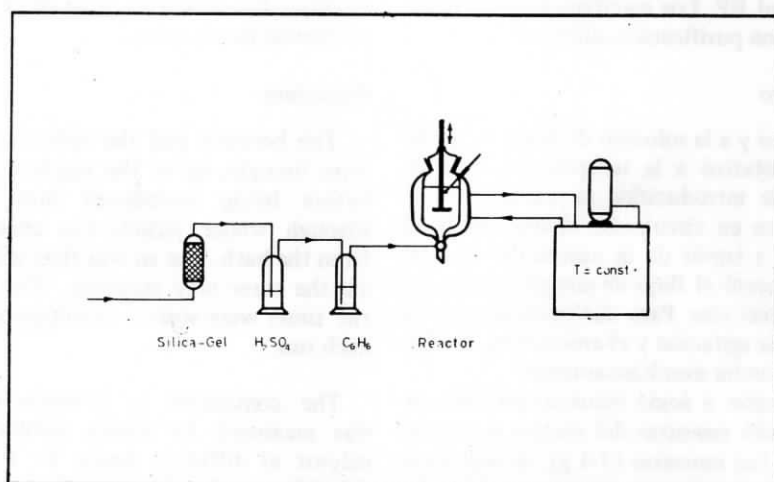


Fig. 1.- Equipo experimental. (Experimental equipment).

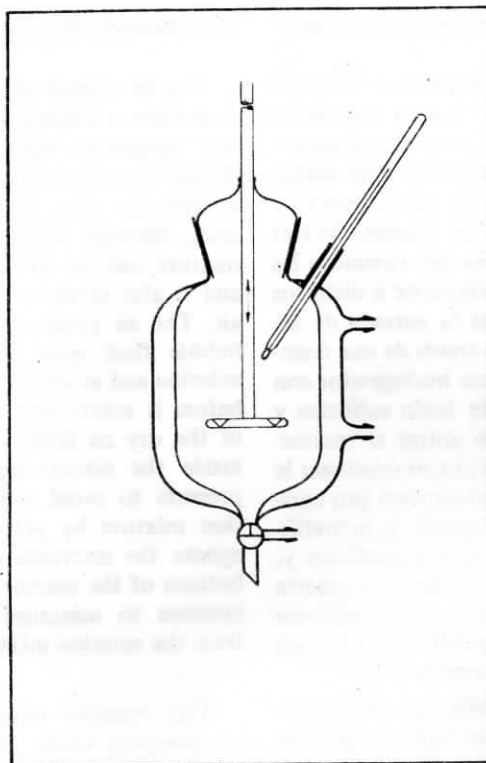


Fig. 2.— Reactor.

Reactivos

Los reactivos utilizados fueron: benceno "Carlo Erba" calidad RP-ACS; ácido sulfúrico "Merck" 95-98% puro, y ciclohexano "Carlo Erba" calidad RP. Los reactivos fueron utilizados sin ninguna purificación adicional.

Procedimiento

Al benceno y a la solución de ácido sulfúrico se los termostatóizó a la temperatura de reacción antes de introducirlos al reactor. Previamente se puso en circulación el agua del baño termostático a través de la camisa del reactor. Luego se conectó el flujo de aire por medio del robinete de tres vías. Para dar comienzo a cada experiencia, la agitación y el cronómetro fueron puestos en marcha simultáneamente.

La conversión a ácido benceno sulfónico se midió tomando muestras del reactor a diferentes tiempos. Las muestras (3-4 g), se recibieron sobre 10 ml de ciclohexano en un pequeño erlenmeyer para detener la reacción. La mezcla se agitó y luego se centrifugó. Se extrajo la fase

Reactants

The reactants used were: benzene "Carlo Erba", RP ACS quality; sulfuric acid "Merck" 95-98% pure and cyclohexane "Carlo Erba" RP quality. The reactants were used without any additional purification.

Procedure

The benzene and the sulfuric acid solution were brought up to the reaction temperature, before being introduced into the reactor, through whose jacket was circulating water from the bath. The air was then allowed to flow via the three way stopcock. The agitation and the timer were started simultaneously to begin each run.

The conversion to benzene sulfonic acid was measured by taking samples from the reactor at different times. To stop the reaction, the samples (3-4 g) were received on 10 ml cyclohexane in a small flask. The mixture was agitated and then centrifugated. The organic

orgánica y una nueva cantidad de ciclohexano puro fue adicionada. El doble lavado de la muestra con ciclohexano asegura que todo el benceno de la fase acuosa fue eliminado y permite llevar a cabo el análisis espectrofotométrico.

Técnicas de análisis

La concentración inicial de la solución acuosa de ácido sulfúrico fue determinada (por volumetría), con solución de hidróxido de sodio 0,5 N, utilizando heliantina como indicador. El contenido de ácido benceno sulfónico en las muestras fue medido por espectrofotometría, en soluciones ácidas muy diluidas; se utilizó una longitud de onda de 269 μ . Tal como fue demostrado previamente⁹, el coeficiente de extinción para esta longitud de onda es de $3,952 \cdot 10^5$ ml/cm mol, utilizando una solución de ácido sulfúrico al 1% en peso como solución de referencia. El análisis se realizó en un espectrofotómetro Hitachi-Perkin-Elmer mod. 139 UV-VIS y celdas de cuarzo de 1 cm de paso.

3. Resultados

Los experimentos fueron realizados a tres temperaturas diferentes: 288, 303 y 310°K, con diferentes concentraciones iniciales de ácido sulfúrico. El tiempo de cada experiencia fue de diez horas en todos los casos. La conversión η se define como el número de moles de ácido benceno sulfónico dividido por el número de moles iniciales de ácido sulfúrico. Los resultados de conversión porcentual versus tiempo a 288°K, para cinco concentraciones iniciales de ácido sulfúrico entre 90,08% y 95,91%, se muestran en la figura 3. A 303°K y para seis concentraciones iniciales diferentes de ácido sulfúrico, que van desde 88,28% a 95,88% en peso, la conversión porcentual varió con el tiempo como lo indica la figura 4. En la figura 5 se indican los cambios de la conversión porcentual durante las pruebas, a la temperatura de 318°K y once concentraciones iniciales de ácido sulfúrico que cubren el rango desde 84,47% al 95,45% en peso.

La ausencia de limitaciones en la transferencia entre ambas fases, fue comprobada mediante el cambio de la velocidad de agitación. Se llevaron a cabo tres pruebas a 303°K y una concentración inicial de ácido sulfúrico de 93,9% en peso y tres velocidades de agitación

phase was withdrawn and a fresh amount of cyclohexane was added. The double rinse of the sample with cyclohexane insured that all the benzene was eliminated from the aqueous phase and permitted carrying out the spectrophotometric analysis.

Analysis technics

The initial concentration of the sulfuric acid water solution, was determined by volumetry with 0.5 N sodium hydroxide solution using heliantine as the indicator. The content of benzene sulfuric acid in the sample was measured by spectrophotometry on very dilute acid solutions, using a wave length of 269 μ . As was previously shown⁹, the molar absorptivity for this wave length is $3,952 \times 10^5$ ml/cm mol, using a 1% in weight of sulfuric acid as reference. The analysis were carried out in a Hitachi-Perkin-Elmer spectrophotometer Mod. 139 UV-VIS with quartz cells of 1 cm pass.

3. Results

The experiments were carried out at three different temperatures: 288°, 303° and 318°K, with different initial concentrations of sulfuric acid solution. The time of each run, in all cases, was ten hours. The conversion η is given as the number of moles of benzene sulfonic acid divided by the initial number of moles of sulfuric acid. The results of percent conversion versus time at 288°K, for five different initial sulfuric acid concentrations between 90.08% and 95.91% by weight, is shown in figure 3. At 303°K studies were made with six different initial sulfuric acid concentrations, that ranged from 88.28% to 95.85%, the percent conversion varied with time as indicated in figure 4. Figure 5 shows the change of percent conversion during the run for a temperature of 318°K and eleven different initial sulfuric acid concentrations that go from 84.47% to 95.45%.

The absence of mass transport limitation between both phases, was checked by changing the agitation rate. Three runs at 303°K and 93.9% sulfuric acid initial concentration were carried out with the three agitation rates "low", "medium" and "high" of the "Vibro-mix"

diferentes: "baja", "media" y "alta" del mezclador "Vibro-mix". Con las velocidades de agitación "media" y "alta", se obtuvieron los mismos valores de conversión, pero no con

mixer. With "medium" and "high" agitation rates we obtained the same conversion values, but with the "low" agitation rate the conversion was lower than the others. This means

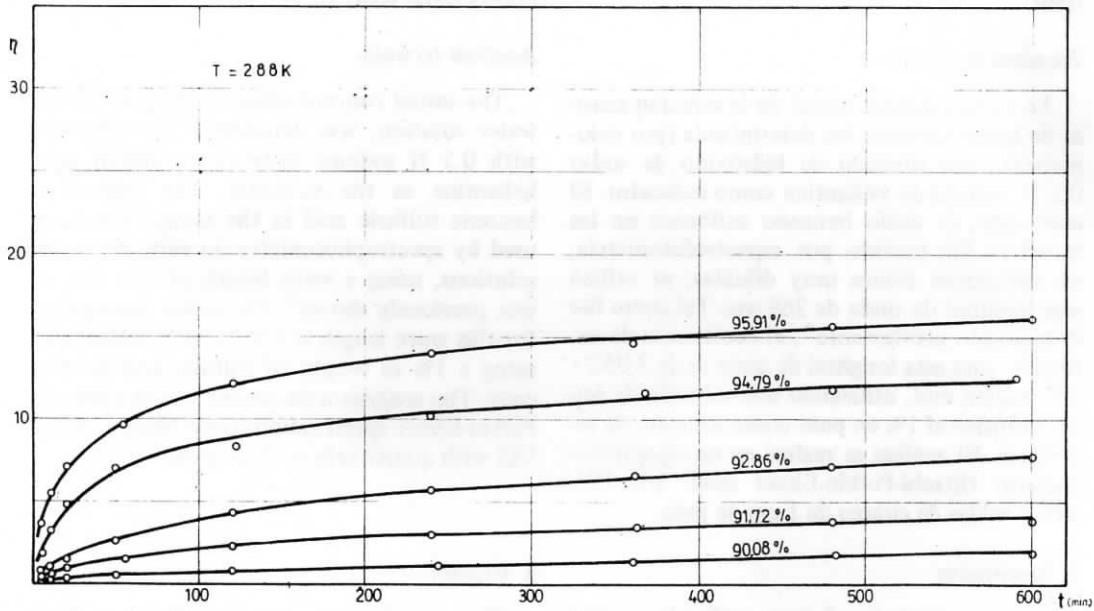


Fig. 3.-

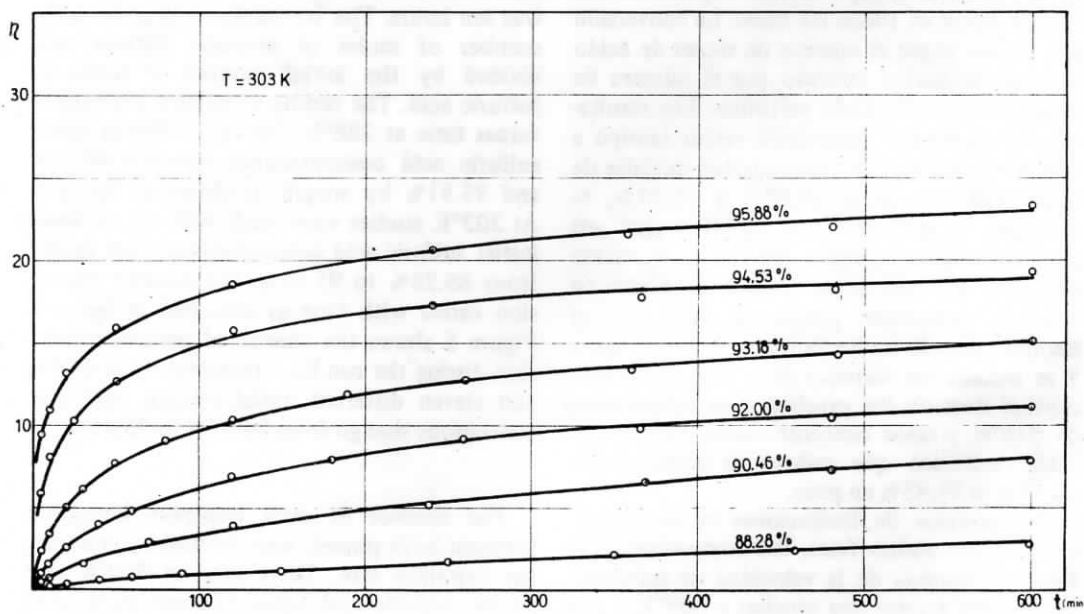


Fig. 4.-

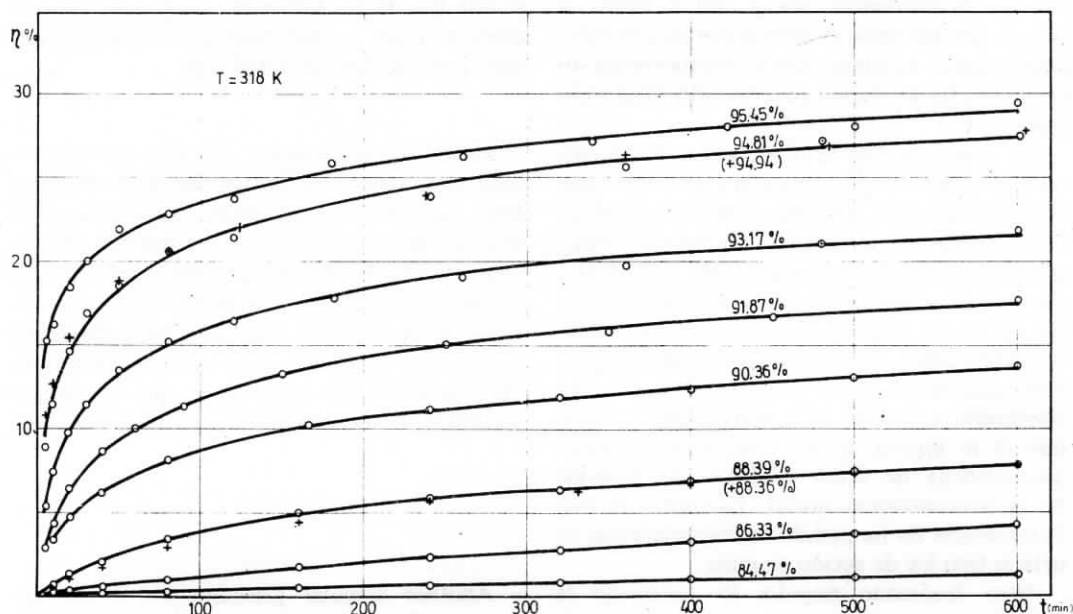


Fig. 5.—

la velocidad de agitación “baja”, con la cual la conversión fue menor que las otras. Esto significa que, para velocidades de agitación mayores que la “media”, el sistema, aparentemente, está libre de influencias de transporte. De cualquier manera, todas las experiencias fueron conducidas con la máxima velocidad de agitación.

Bajo las condiciones empleadas en las experiencias no se detectó, mediante análisis espectrofotométrico, la presencia de subproductos de la sulfonación como la difenil sulfona y el ácido benceno disulfónico. Se realizaron dos pruebas con concentraciones iniciales de ácido sulfúrico de 71% y 73% en peso, a temperaturas entre 333 y 353°K. En las muestras extraídas luego de uno, dos y tres días y una semana de contacto, no se detectó la presencia de ácido sulfónico. Un resultado similar fue obtenido por Crooks y White⁶, quienes aceptan, de acuerdo con Guyot¹⁰, que con concentraciones iniciales de ácido sulfúrico inferiores a la correspondiente al dihidrato ($\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la reacción no se lleva a cabo.

4. Análisis y discusión de resultados

El método experimental empleado permite medir con buena precisión los datos integrales de conversión versus tiempo cuando la veloci-

that for agitation rates higher than “medium”, the system is apparently free of transport influences. However, all runs were conducted with the highest agitation rate.

Under the conditions employed in these experiments, the presence of by-products of the sulfonation such as diphenil sulfone and benzene disulfonic acid were not detected by spectrophotometric analysis. Two experiments with 71% and 73% sulfuric acid as initial concentrations were performed at temperatures between 333°K and 353°K. In the samples withdrawn after one, two, three and seven days of reaction time, the presence of benzene sulfonic acid was not detected. A similar result was obtained by Crook and White⁶, who proposed that with sulfuric acid initial concentrations lower than that corresponding to the dihydrate ($\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), the reaction may not proceed.

4. Analysis and discussion

The experimental method used permits accurate measurements of the integral data of conversion versus time, when the reaction rate

dad no es demasiado alta y, por lo tanto, si bien se pueden esperar buenas medidas de velocidad cuando la conversión es relativamente alta, no ocurre lo mismo para las velocidades iniciales.

De todos modos, la observación de las curvas conversión-tiempo muestra claramente que la velocidad sufre grandes y rápidos cambios desde el valor inicial hasta alcanzar un valor aproximadamente constante, para un amplio rango de la temperatura y la concentración inicial de ácido. Este valor de la velocidad puede ser varios miles de veces inferior al inicial, sobre todo para ácidos concentrados, y ocurre a una conversión típica de cada concentración o, lo que es lo mismo, a una concentración (estequiométrica), de ácido sulfúrico que depende de la concentración inicial. La forma de esta dependencia no ha podido ser explicada con cinéticas tipo ley de acción de masa.

Otro fenómeno singular lo constituye la velocidad aparentemente nula, con ácidos de concentración inicial inferior al 73%, pero no con ácidos de concentración equivalente cuando hay ácido benceno sulfónico presente. Esta aparente autocatálisis tampoco pudo ser explicada con leyes tipo acción de masa.

Ambos fenómenos fueron observados también por Harvey⁷ operando un reactor discontinuo a temperaturas superiores a la de ebullición del benceno con la fase ácida en equilibrio con benceno vapor a 1 atm., y por Crooks y White⁶, que trabajaron en condiciones similares pero en un reactor continuo.

La influencia de la concentración del hidrocarburo ha sido investigada por diversos autores^{1d, 2, 3} y parece haber acuerdo en que la cinética es de primer orden con respecto a él. En este trabajo la concentración de benceno no fue medida pero se aseguró que su fugacidad sea idéntica a la de la fase orgánica, la cual puede calcularse fácilmente. En cuanto a la cinética para distintos aromáticos también hay coincidencia^{1, 3} en que la misma es predecible con los métodos de Hammett¹¹.

La búsqueda de una ley cinética y el cálculo de sus parámetros a partir de datos integrales de conversión versus tiempo, típicos de los reactores discontinuos, es más difícil que cuando se dispone de datos obtenidos con un reactor continuo, de acción discreta del cual se obtiene directamente la velocidad de reac-

is not too high. Although, with high conversions we have a good estimate of the reaction rate, it not so for the initial rate.

However, observation of the conversion-time plots show clearly that the rate undergoes large and fast changes from the initial value until an almost constant one is reached (in the large range of temperatures and sulfuric acid initial concentrations studied). The constant value of the reaction rate may be a thousand times lower than the initial acid concentration. The form of this dependency can not be explained with mass-action law type kinetics.

Another singular phenomenon is the apparent null reaction rate with sulfuric acid initial concentrations lower than 73%, but not with an equivalent sulfuric acid concentration when there is a benzene sulfonic acid present. Also, this apparent autocatalysis effect could not be explained with mass-action law kinetics.

Both phenomena were also observed by Harvey⁷ working in a discontinuous reactor at temperatures higher than the benzene boiling point with an acid phase in equilibrium with benzene vapor at 1 atm., and by Crook and White⁶ who worked with identical experimental conditions but in a continuous reactor.

The influences of the hydrocarbon concentrations on the reaction rates studied by several workers^{1d, 2, 3} are in agreement that the kinetics are a first order in the hydrocarbon. In this work the benzene concentration was not measured, but equal fugacity was assured between the two phases. The fugacity in the oleous phase can be easily calculated. Related with the kinetics of the sulfonation of various aromatic hydrocarbons there are also coincidences^{1, 3} that the kinetics can be predicted with the Hammett method¹¹.

The search for a kinetic law and the estimation of its parameters from the integral data of conversion versus time, typical of a batch reactor, is more difficult than when the data is obtained from a continuous reactor of discrete action, from which the reaction rate is directly obtained. The integral information processing

ción. El manejo de la información integral suele facilitarse con procedimientos intuitivos, basados en la observación de los resultados experimentales y sus propiedades, siendo lícito, en las indagaciones de este campo de procedimientos, el uso de toda clase de aproximaciones. En este trabajo los datos fueron interpolados con polinomios sin término independiente del tipo

$$\eta = \sum_{n=1}^3 a_n t^{p_n} \tag{1}$$

con p_n perteneciente a uno de los siguientes conjuntos

$$\begin{aligned} p_n &= \{1, 1/2, 1/4\} \\ p_n &= \{1, 1/3, 1/5\} \\ p_n &= \{1/2, 1/4, 1/6\} \end{aligned}$$

usually may be facilitated by intuitive procedures, which are based on the analysis of experimental results and their properties. In this type of procedure, it is valid to use many types of approximations. In this work the conversion (η), time (t) data were fitted by a polynomial without independent term, of the type:

with p_n belonging to one of the following groups:

La interpolación se hizo por regresión lineal, minimizando la suma de cuadrados de las diferencias ($\eta - \eta_{exp}$) y eligiendo el polinomio al que corresponde la menor suma de cuadrados. Las curvas de interpolación se trazaron en los respectivos gráficos (Fig. 3-5). Los valores de los parámetros a_n y p_n se dan en la tabla 1.

The fit was carried out by lineal regression seeking a_n parameters which minimized the sum of the square differences between experimental and calculated conversions ($\eta - \eta_{exp}$). The full lines in figures 3-5 were drawn choosing the polynomial which best fit the data. The a_n and p_n values for each run, are shown in table 1.

TABLA 1 (TABLE 1)

T(K)	C _A %	a ₁	a ₂	a ₃	P ₁	P ₂	P ₃	σ _{rel} (%)
288	90,08	0,1447	- 0,7833	0,8163	1/2	1/2	1/6	4,525
	91,72	-0,004864	0,3216	- 0,1939	1	1/2	1/4	9,190
	92,86	-0,007747	0,5823	- 0,3657	1	1/2	1/4	9,170
	94,79	-0,7478	13,85	-13,01	1/2	1/4	1/6	6,172
	95,91	-0,9419	15,87	-13,58	1/2	1/4	1/6	2,985
303	88,28	0,2094	- 0,8545	0,7227	1/2	1/4	1/6	4,014
	90,46	-0,005718	0,5949	- 0,6211	1	1/2	1/4	6,602
	92,00	-0,01753	1,051	- 0,8207	1	1/2	1/4	3,155
	93,18	-0,8293	16,19	-15,45	1/2	1/4	1/6	2,057
	94,53	-1,209	17,85	-13,69	1/2	1/4	1/6	2,572
	95,88	-0,6909	9,467	- 2,383	1/2	1/4	1/6	1,446
318	95,45	-0,3328	1,289	10,59	1/2	1/4	1/6	1,776
	94,94	-0,7881	11,35	- 3,191	1/2	1/4	1/6	1,695
	94,81	-1,353	19,85	-13,02	1/2	1/4	1/6	3,507
	93,17	-1,268	20,62	-17,04	1/2	1/4	1/6	2,274
	91,87	-1,081	19,85	-18,65	1/2	1/4	1/6	1,307
	90,36	-0,6152	12,71	-11,79	1/2	1/4	1/6	1,215
	88,39	-0,01242	0,8303	- 1,023	1	1/2	1/4	2,135
	88,36	-0,009583	0,7711	- 1,064	1	1/2	1/4	6,909
	86,33	0,3006	- 1,103	0,7949	1/2	1/4	1/6	7,590
	84,47	0,1237	- 0,7657	0,7080	1/2	1/4	1/6	3,850

Las correlaciones $\eta = \eta(t, c_{A0}, T)$, fueron elaboradas para calcular a partir de ellas valores de r/c_A en función de la composición. La elección de la magnitud r/c_A carece de otra justificación que la impuesta por la tradición en las publicaciones sobre cinéticas de sulfonaciones. Los valores de r/c_A se presentan como correlación gráfica en función de la composición del sistema en diagramas triangulares, para cada una de las temperaturas investigadas, en los gráficos de las figuras 6, 7 y 8.

Para facilitar el uso de esta correlación de la cinética, en el mismo gráfico se han dibujado con más nitidez las líneas Γ de la composición de la fase ácida de una mezcla reaccionante de

The correlation $\eta = \eta(t, c_{A0}, T)$ was processed to calculate the values of r/c_A as a function of system composition. The election of the variable r/c_A has no signification other than the usual one imposed by previous works on the subject. The values of r/c_A are presented as a graphic correlation in triangular diagrams (figs. 6-8). There are functions of the system composition, for each temperature investigated.

To facilitate the use of these correlations, the lines Γ (reaction path for each initial composition of the acid phase) and the H lines (constant conversion) have been drawn. It can

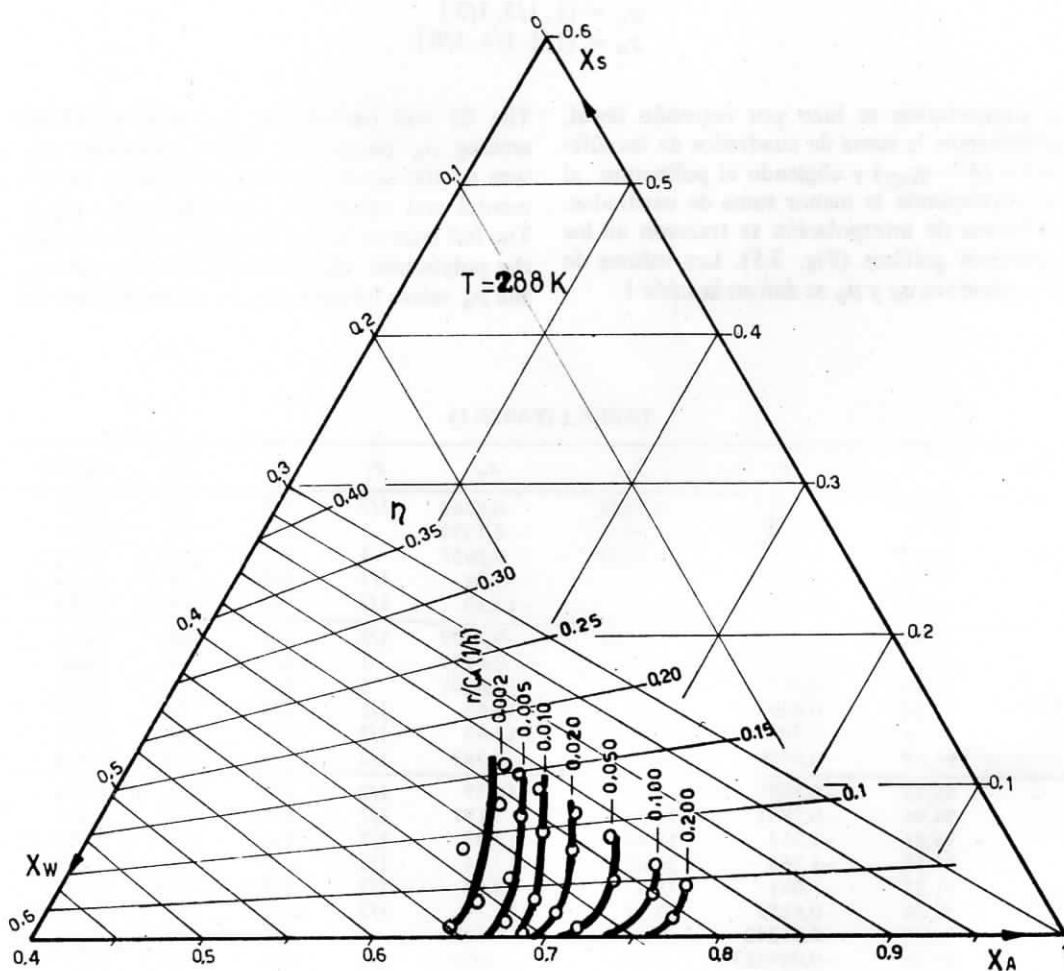


Fig. 6.-

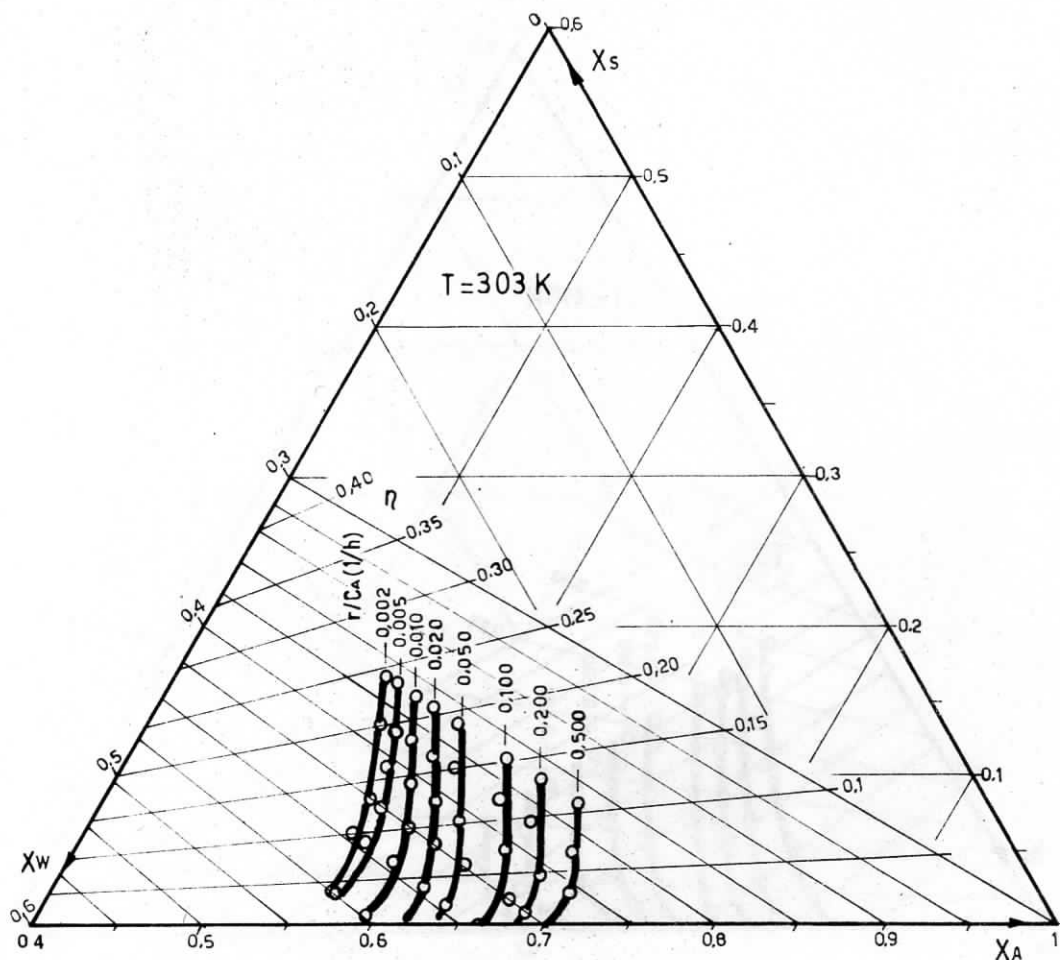


Fig. 7.-

una dada composición inicial (camino de reacción) y las líneas H de conversión constante. Puede mostrarse por simples razonamientos estequiométricos que las líneas Γ son un haz de rectas que parten desde el punto $X_A = -1$, $X_S = 1$, $X_W = 1$ hasta el punto $X_A = X_{A0}$, $X_S = 0$, $X_W = 1 - X_{A0}$ que se considere. Estas rectas pasan por los puntos $X_A = 0$, $X_S = X_{A0}/1 + X_{A0}$, $X_W = 1/1 + X_{A0}$. Las líneas H por su parte, son un haz de rectas que parte desde $X_A = 0$, $X_S = 0$, $X_W = 1$ hasta el punto $X_A = 1 - \eta$, $X_S = \eta$, $X_W = 0$ que se considere. En conjunto forman un sistema de coordenadas no-ortogonales (lo mismo que el sistema triangular X_A, X_W, X_S) sumamente cómodo para representar las transformaciones de sulfonación

be shown by elementary stoichiometric reasoning that the Γ lines are a bundle of rays bonding point $X_A = -1$, $X_W = 1$, $X_S = 1$ (passing through the points $X_A = 0$, $X_S = X_{A0}/1 + X_{A0}$, $X_W = 1/1 + X_{A0}$) with points $X_A = X_{A0}$, $X_S = 0$, $X_W = 1 - X_{A0}$. The H lines are a group of rays bonding point $X_A = X_S = 0$, $X_W = 1$ with point $X_A = 1 - \eta$, $X_W = 0$, $X_S = \eta$. The whole forms of non orthogonal coordinate system (similar to the triangular system, $X_A - X_W - X_S$), which is very convenient to represent the sulfonation transformation under the hypothesis of very low solubility of the hydrocarbon in the aqueous phase and the sulfonation product in the oleous phase.

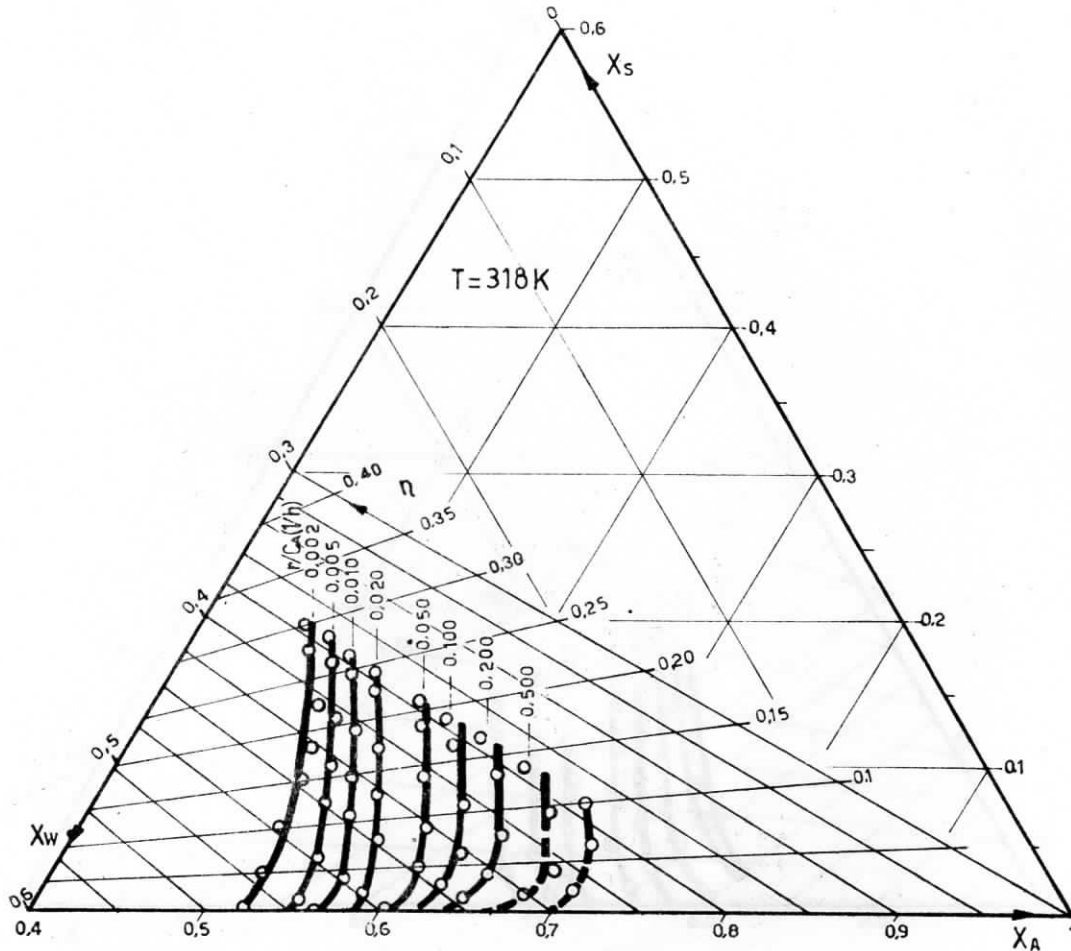


Fig. 8.-

bajo la hipótesis de muy bajas solubilidades tanto del hidrocarburo en la fase acuosa como del producto sulfonado en la fase oleosa.

Con la ayuda de estas líneas y la cinética $r/c_A = g(\eta, X_{A0})$ resulta sumamente fácil el cálculo de dimensionamiento o de análisis de funcionamiento de sulfonadores isoterms; para equipos de acción discreta (reactores continuos completamente mezclados), la masa de ácido de la fase acuosa por unidad de caudal másico (θ) de ácido alimentado está relacionada con la conversión mediante:

With the help of the Γ , H and $r/c_A = g(\eta, X_{A0})$ lines the design and the analysis of the performance of the isothermal sulfonation reactor turns out to be easy. For discrete action equipment (stirred-flow reactors) the acid mass in the aqueous phase per unit acid mass flow rate (θ), is related to the conversion as follows:

$$\theta = \frac{\eta}{g(\eta, X_{A0})}, \tag{2}$$

donde $g(\eta, X_{A0})$ es el valor r/c_A leído en el punto de intersección de la línea de la conversión considerada con el camino de reacción correspondiente a la composición inicial.

Para equipos de acción continua (reactores discontinuos cerrados o continuo mezclados normalmente al flujo pero sin mezclado axial), una relación equivalente se obtiene integrando los valores de la inversa de r/c_A frente a la conversión a lo largo del camino de reacción:

$$\theta = \int_0^\eta \frac{d\eta'}{(1-\eta')g(\eta', X_{A0})} \quad (3)$$

donde $g(\eta, X_{A0})$ es el valor de r/c_A leída sobre el camino de reacción correspondiente a la dada concentración inicial, para cada conversión. La cantidad θ es idéntica al tiempo de residencia para equipos continuos de acción discreta y al tiempo para equipos discontinuos.

5. Conclusión

Las medidas de conversión versus tiempo en un sulfonador discontinuo con fase acuosa saturada en benceno, elaboradas para presentar una correlación gráfica de la cinética (como r/c_A cte), en función de la composición de la fase acuosa, muestran notables propiedades del comportamiento de las soluciones de ácido sulfúrico conteniendo los productos de la sulfonación, algunas de las cuales no habían sido observadas en otros trabajos sobre sulfonación en fase líquida: un evidente efecto autocatalítico asociable al ácido-sulfónico, así como un efecto inhibitor del agua que aparentemente llega a frenar totalmente la reacción. Ambos efectos no pueden ser predichos con mecanismos cuyas etapas tengan cinéticas que dependan de la concentración al estilo de la ley de acción de masas. La correlación gráfica de la cinética puede sin embargo ser utilizada fácilmente para cálculos de ingeniería del reactor de sulfonación.

Existe abundante evidencia que muestra que la cinética de la sulfonación de hidrocarburos aromáticos depende fuertemente de la composición de la fase acuosa y, en cambio, para distintos tipos de hidrocarburos, se mantiene aproximadamente la forma variando sólo por un factor característico del hidrocarburo, el cual por otra parte puede ser considerado entre las

where $g(\eta, X_{A0})$ is the value of r/c_A at the intersection point of the (H) line (of the considered conversion) with the reaction path line (Γ) (of the initial acid composition).

For equipment of continuous action (batch or plug-flow reactors), the equivalent relation is obtained by the integration of c_A/r versus η throughout a reaction path:

where $g(\eta, X_{A0})$ are the r/c_A values belonging to the reaction path corresponding to the initial composition, for each conversion. The magnitude θ is the time for a batch reactor and to the residence time for continuous reactor or continuous action reactor (plug-flow).

5. Conclusion

The measurement of conversion versus time in a batch sulfonator with the aqueous phase saturated by benzene, has been processed and presented as graphic correlations which are a function of aqueous phase composition. These correlations show remarkable properties of sulfuric acid solution behavior when it contains sulfonation products, some of which have not previously been observed in other works on liquid phase sulfonation. There is an autocatalytic effect associated with benzene sulfonic acid and an inhibiting effect of water that can stop totally the reaction. Both effects can not be explained through a mechanism with steps having mass-action law type kinetics. Nevertheless, the kinetic graphical correlations can be used very easily for sulfonation reactor design.

There is enough evidence showing that the kinetics of an aromatic hydrocarbon sulfonation depends strongly upon aqueous phase composition, but for different hydrocarbons the dependency form is similar changing only the value of a characteristic factor for each hydrocarbon, which can be considered between the variables that define their activities. There-

variables que definen la actividad de los mismos. Por lo tanto es presumible que la forma de las curvas de las figuras 3 a 8 sea la misma para cualquier hidrocarburo, siendo sólo necesario determinar el citado factor y una simple verificación de la hipótesis de constancia de la forma. El método experimental y la técnica de procesamiento de datos usados en este trabajo, son particularmente aptos para tal verificación.

Agradecimiento

Este trabajo fue realizado con apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). El Sr. A. Gabin colaboró en la redacción y ejecución de los programas de cálculo.

Nomenclatura

parámetro definido en ec. (1)	a
concentración de ácido sulfúrico	C
parámetro definido en ec. (1)	p
velocidad de reacción	r
tiempo	t
fracción molar	X
temperatura absoluta	T
línea de conversión constante	H

Letras griegas

camino de reacción	Γ
conversión de ácido sulfúrico	η
tiempo (tiempo de residencia)	θ
desviación normal	σ

Subíndices

ácido sulfúrico	A
ácido benceno sulfónico	S
agua	W
inicial	0

Referencias

1. Cerfontain H. et al. Rec. trav. Chim. (a) 79: 935 (1960); *ibid.* (b) 80: 11 (1961); *ibid.* (c) 80: 296 (1961); *ibid.* (d) 81: 969 (1962); *ibid.* (e) 82: 113 (1963); *ibid.* (f) 82: 565 (1963); *ibid.* (g) 82: 659 (1963); *ibid.* (h) 82: 923 (1963); *ibid.* (i) 83: 226 (1964); *ibid.* (j) 83: 493 (1964); *ibid.* (k) 84: 1103 (1964); *ibid.* (l) 84: 552 (1964); *ibid.* (m) 84: 1613 (1965); *ibid.* (n) 85: 93 (1966); *ibid.* (o) 85: 358 (1966).
2. Gold V. and Satchell, D. P. H. J. Chem. Soc., 1635 (1956).
3. Kilpatrick, M.; Meyer, M. W. and Kilpatrick, M. L. J. Phys. Chem. (a) 64: 1433 (1960); *ibid.* (b) 65: 530 (1961); *ibid.* (c) 65: 1189 (1961); *ibid.* (d) 65: 1312 (1961).
4. Laitman, Y. P. and Peuzner, M. S. J. Appl. Chem. (USSR) 32: 167 (1963).
5. Sohrabi, M.; Kaghazeha, T. and Hanson, C. J. Appl. Chem. Biotechnol. 27: 453 (1977).

fore, it is presumable that the curve forms in figures 3-8 are similar for any hydrocarbon, and it is only necessary to obtain the factor previously cited, together with a verification of form constancy. The experimental method and the technique to process the experimental data used in this work, are capable for such verification.

Acknowledgment

The authors are grateful to Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Argentina), for partly supporting this work. Mr. A. Gabin collaborated preparing and running computer programs.

Nomenclature

parameter defined in eq. (1)	a
sulfuric acid concentration	C
parameter defined in eq. (1)	p
reaction rate	r
time	t
molar fraction	X
absolute temperature	T
constant conversion line	H

Greek letters

reaction path	Γ
sulfuric acid conversion	η
time (residence time)	θ
standard deviation	σ

Subscripts

sulfuric acid	A
benzene sulfonic acid	S
water	W
initial	0

References

6. Crooks and White, R. Chem. Eng. Prog. 46: 249 (1950).
7. Harvey, A. W., Ph.D. Dissertation University of Pittsburgh (1922).
8. Parera, J. M.; Poppi, R. F. and Recalcatti, J. C. Revista Fac. Ing. Qca. 32: 167 (1963).
9. Poppi, R. F.; Quiroga, O. D.; Capretto de Castillo, M. E. and Gonzo, E. (Submitted to the Lat. am. j. chem. eng. appl. chem.).
10. Guyot, A. Chimie et Industrie 2: 879 (1919).
11. Hammett, L. P. "Physical Organic Chemistry", Mc Graw Hill Book Co. Inc., New York (1940).

Recibido: Junio 2, 1980
Aceptado: Julio 25, 1980

Received: June 2, 1980
Accepted: July 25, 1980