



Sulfonação / Sulfatação

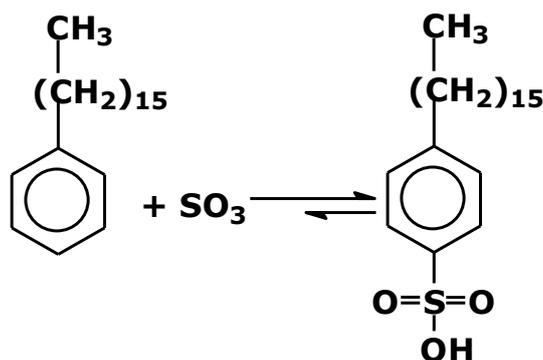
Prof. Marcos Villela Barcza

Sulfonação e Sulfatação

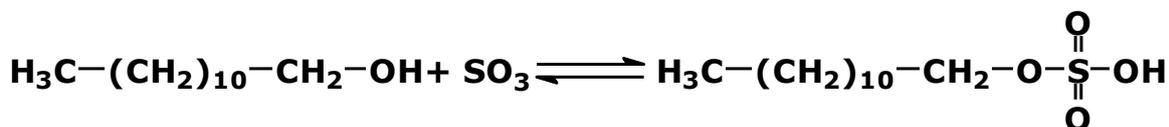
1- Introdução:

Sulfonação e sulfatação são processos empregados industrialmente para a produção de compostos orgânicos empregados nos mercados de tintas, pigmentos, fármacos, pesticidas e intermediários químicos. Entretanto, a grande aplicação de compostos sulfonados e sulfatados encontra-se na obtenção de produtos utilizados nas áreas de lavanderia e detergência.

Embora compostos sulfonados e sulfatados são similares, apresentam diferenças importantes. Trióxido de enxofre (SO_3) é introduzido em um composto orgânico através da formação de ligação carbono-enxofre, processo de sulfonação. Sua principal característica é a formação de compostos estáveis de ácidos alquil-sulfônicos:



Sulfatação, por outro lado, envolve a reação do trióxido de enxofre com álcoois, alifático ou aromático, obtendo compostos, instáveis, chamados sulfatos ácidos através da formação de ligação carbono-oxigênio:



Produtos sulfonados podem ser isolados, estocados e comercializados, por outro lado, compostos sulfatados somente são estáveis se neutralizados. Esta diferença na estabilidade dos produtos traz impacto na escolha do processo utilizado para obtenção de compostos sulfonados ou sulfatado.

2- Agentes utilizados e fatores que influenciam a sulfonação e sulfatação:

Trióxido de enxofre é o agente de sulfonação e sulfatação utilizado com qualquer composto orgânico, alquil ou aril. É um reagente eletrófilo agressivo, reage rapidamente com qualquer composto orgânico que contenha um grupo eletrodoador.

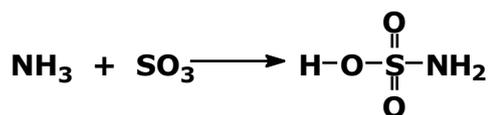
Sulfonação e sulfatação são processos de performance industrial difícil, as reações ocorrem de forma rápida e muita exotérmica. O aumento muito rápido na viscosidade do composto sulfonado e/ou sulfatado, em comparação ao composto orgânico inicial, da ordem de 15 a 300 vezes, dificulta a remoção do calor liberado (Tabela 01)

Tabela 01 – Viscosidade de compostos orgânicos antes e após a sulfonação/sulfatação

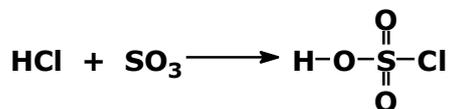
<i>Composto Orgânico</i>	<i>Viscosidade (cp)</i>	
	<i>Sulfonação/Sulfatação</i>	
	Antes	Após
Alquil benzeno linear	5	400
Alquil benzeno ramificado	15	1000
Álcool etoxilado	20	500
Álcool Graxo	10	150
Olefinas	3	1000

A solução para diminuir a reatividade do trióxido de enxofre, com velocidade de reação e liberação de calor moderados, é utilizá-lo na forma diluída ou conjugado a agentes complexantes. Comercialmente, são encontrados trióxido de enxofre com amônia (ácido sulfâmico), com ácido clorídrico (ácido cloro-sulfônico), água e/ou ácido sulfúrico (óleum) e ar seco (O₂/SO₃):

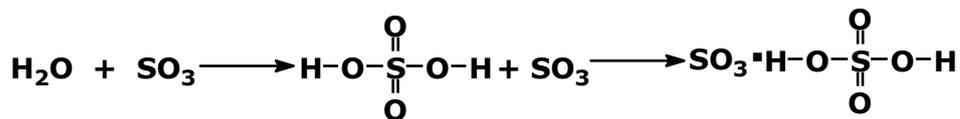
- Amônia: ácido sulfâmico



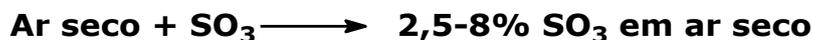
- Ácido clorídrico: ácido cloro-sulfônico



Água: ácido sulfúrico e óleum



Ar seco:



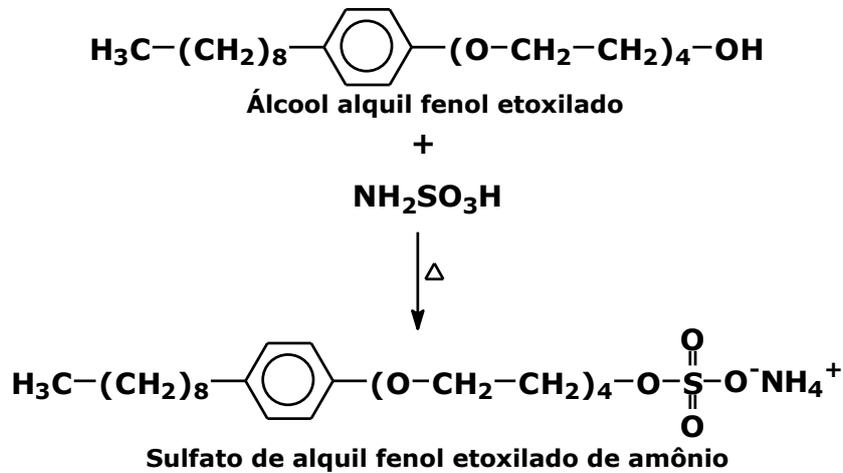
Controle da razão molar entre SO_3 e composto orgânico é vital para alcançar pureza desejada do produto sulfonado e/ou sulfatado a ser obtido, não importando qual agente utilizado. É importante a retirada do calor gerado de forma eficiente para manter a qualidade do produto final. Excesso de SO_3 e/ou aumento da temperatura no meio reacional contribuem para ocorrência de reações paralelas indesejáveis e, por consequência, a formação de subprodutos como sulfonas ($\text{R-SO}_2\text{-R}$) e compostos oxidados. Também, isômeros, quando empregado um composto orgânico aromático, são considerados subprodutos em muitos processos industriais.

Alguns processos industriais empregam catalisadores para formação de compostos sulfonados e/ou sulfatados específicos, principalmente em derivados aromáticos substituídos de naftaleno, na orientação e/ou aceleração a uma posição específica, são eles:

- Mercúrio e seus sais;
- Vanádio: óxidos e bissulfatos;
- Carbonatos alcalinos e piridina;
- Ácido bórico e trifluoreto de boro.

3- Características dos processos industriais:

Ácido sulfâmico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) é usado para sulfatar álcoois e álcoois etoxilados produzindo sais de amônio neutros:



É um reagente caro, custa cerca de US\$ 0,51/Kg de SO_3 , possui reatividade média, se comparado ao trióxido puro, e facilmente manipulado. Uma vantagem significativa do ácido sulfâmico está relacionada às reações com álcoois aromáticos de forma seletiva, não reagindo no anel aromático. Sua principal utilização é em processos de sulfatação com alquil fenol etoxilados. Esta especificidade impede a formação de misturas de compostos sulfatados e sulfonados.

Muito utilizado em processos em que são operadas em plantas industriais de baixa produção, em batelada, utilizando equipamentos de baixo custo.

A Figura 01 ilustra equipamento utilizado para sulfatação com ácido sulfâmico, executados em reatores encamisados de aço inoxidável, também são revestidos com vidro borossilicato ou polímeros termoresistentes, sistemas de agitação, aquecimento e resfriamento. Sistema de purga para retirada de oxigênio e introdução de nitrogênio a fim de evitar reações por oxidação. É alimentado com o composto orgânico e um excesso de no máximo 5% do ácido sulfâmico.

Reagentes são aquecidos entre 110°C e 160°C , depende do composto orgânico e, mantida a esta temperatura durante aproximadamente 90 minutos. Em seguida, resfriado a 70°C e adicionados água ou álcool para diluir o produto.

Como é formado sal de amônio neutro, não há a necessidade da etapa de neutralização do produto sulfatado.

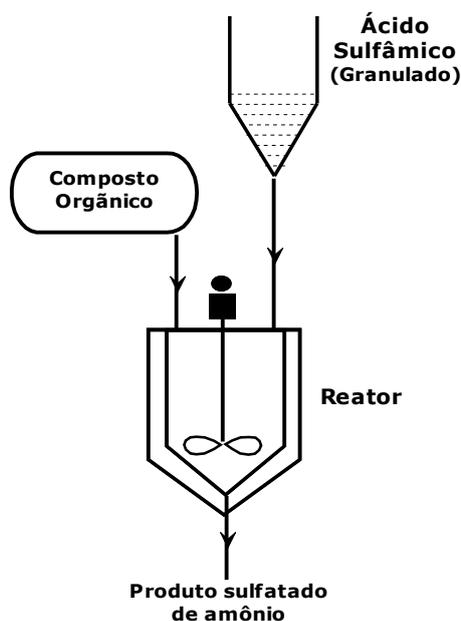
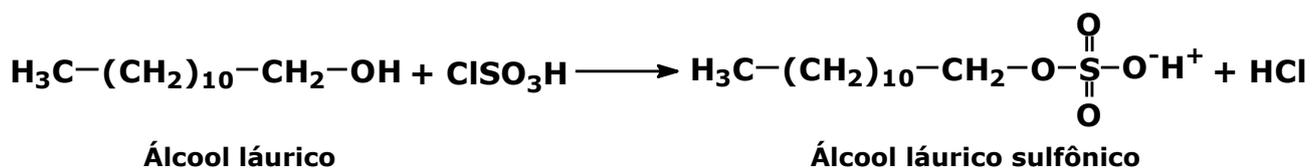


Figura 01 – Instalação para sulfatação com ácido sulfâmico

Também utilizado em processos de sulfatação de álcool e álcool etoxilado, **ácido cloro-sulfônico** (ClSO₃H) é importante na obtenção de corantes e seus intermediários. Forma como subproduto o ácido clorídrico, recuperado ou neutralizado:



Apresenta um custo de US\$ 0,25/Kg de SO₃, também considerado caro, mas aproximadamente metade do custo do ácido sulfâmico. Faz reação rápida e estequiométrica, mas de difícil manuseio e o ácido clorídrico formado é muito corrosivo. Este ácido pode ser recuperado como solução aquosa ou neutralizado em lavador alcalino (scrubber), com solução aquosa de hidróxido de sódio. Em ambos os casos, equipamentos adicionais são necessários.

Pode ser utilizado em processos em batelada ou contínuo. Para o primeiro (Figura 02), é empregado reator encamisado, fechado, de aço inoxidável ou revestido com vidro borossilicato com sistemas de agitação, aquecimento e resfriamento. Conectado ao reator encontra-se um absorvedor para o ácido

clorídrico gasoso formado; eventualmente um sistema de vácuo é utilizado para auxiliar na remoção deste gás. O ácido clorídrico liberado é absorvido em água para formar uma solução aquosa ou em lavador alcalino para neutralização.

Em operação, o álcool ou álcool etoxilado é alimentado no reator e o ácido cloro-sulfônico, líquido, é adicionado gradualmente. Sistema de refrigeração eficiente é desejável para remover o calor gerado. A temperatura da reação não deve exceder a 25°C a fim de evitar reações paralelas, em especial processo de oxidação, que interfere principalmente na cor do produto. Ajustes na velocidade de adição do ácido cloro-sulfônico garantem a manutenção da temperatura do processo.

Ao contrário do processo anterior, com ácido sulfâmico, é necessário imediatamente após o término da reação, a neutralização do produto sulfatado com solução de hidróxido de sódio ou amônio.

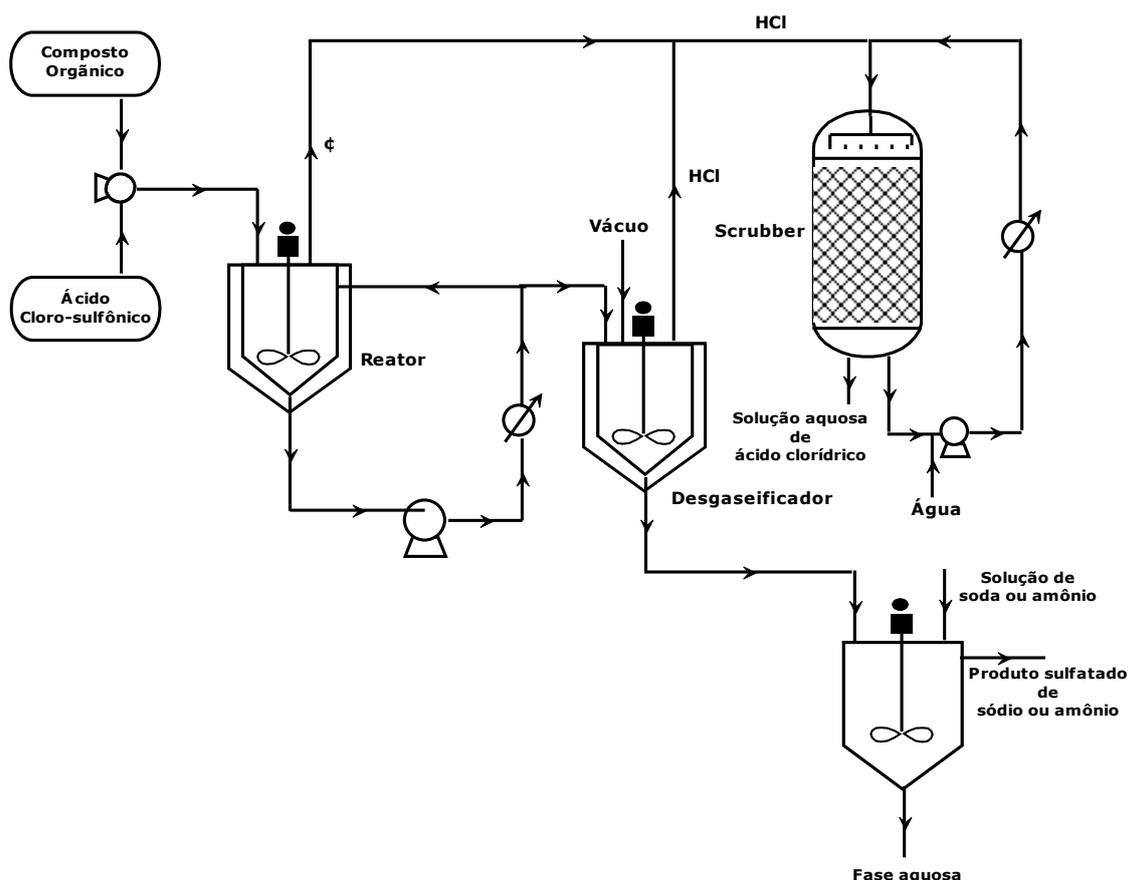


Figura 02 – Instalação para sulfatação com ácido cloro-sulfônico (Processo Batelada)

Processo contínuo (Figura 03) com ácido cloro-sulfônico, o composto orgânico e ácido cloro-sulfônico são continuamente misturados em um primeiro reator, semelhante ao apresentado para o processo em batelada. Após, é enviado

a um equipamento chamado desgaseificador onde, um leve vácuo é aplicado para facilitar a retirada do ácido clorídrico formado. As saídas de gás são enviadas a um absorvedor gasoso (scrubber) para absorção do ácido clorídrico em água. Este processo é exotérmico necessitando de refrigeração para retirada do calor gerado, geralmente através de circulação da solução formada em um trocador de calor externo. A solução, quando atinge grau comercial (32 a 36% em peso de HCl) é retirada pelo fundo do scrubber.

O produto sulfatado ou sulfonado é enviado imediatamente para neutralização com solução de hidróxido de sódio ou de amônio. Este processo ocorre a temperatura ambiente em um equipamento que atua como neutralizador e separador orgânico. Na porção superior do equipamento é retirada a fase orgânica, produto sulfatado na forma de sal neutro de sódio ou amônio, ambos aceitos pelo mercado e, pelo fundo do equipamento, a fase aquosa, solução diluída de hidróxido de sódio ou amônio.

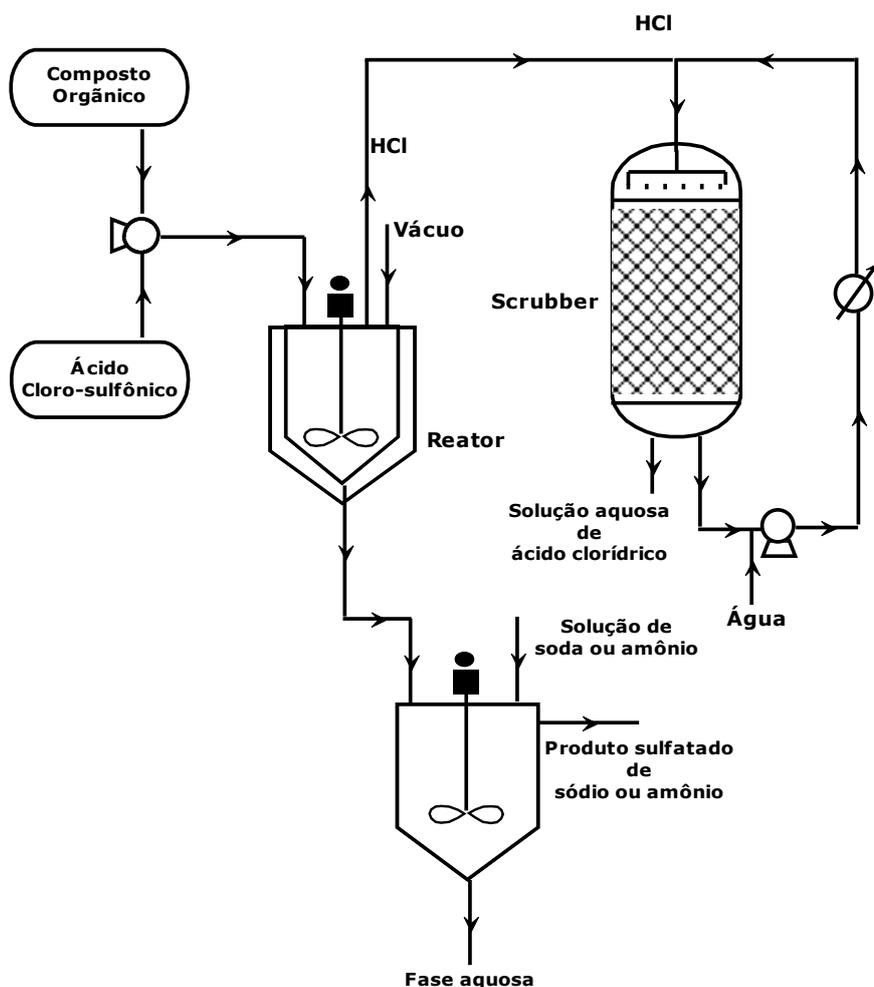
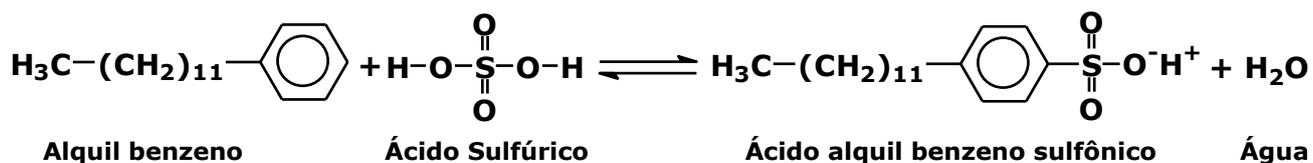


Figura 03 – Instalação para sulfatação com ácido cloro-sulfônico (Processo Contínuo)

Óleo e **ácido sulfúrico** são muito utilizados em processos de sulfonação de derivados alquil benzeno e sulfatação de álcoois graxos:



São reações de equilíbrio onde há formação de água, conseqüentemente ocorre diluição do óleo e/ou ácido sulfúrico. A reação para quando a concentração do ácido sulfúrico decresce para cerca de 90%. Este pode ser separado do produto orgânico, se neutralizado, possui entre 6 e 10% de sulfato de sódio. Quando álcoois graxos são sulfatados, ácido residual e produto sulfatado não são separados, são obtidos sulfatos de álcoois graxos de sódio com elevada concentração de sulfato de sódio.

Óleo é relativamente barato, por volta de US\$ 0,15 /Kg de SO₃, operam de modo contínuo ou batelada e equipamentos de baixo custo. Como principal desvantagem é um processo de equilíbrio e exige elevado excesso de óleo ou ácido sulfúrico.

Para alquil aromáticos, os processos exigem equipamentos similares aos apresentados nos processos anteriores. Reator encamisado, fechado, de aço inoxidável ou revestido com vidro borossilicato com sistemas de agitação, aquecimento e resfriamento, também há necessidade de separador orgânico e neutralizador.

No processo em batelada (Figura 04), inicialmente é adicionado o alquil aromático no reator e após é colocado o óleo, lentamente. A reação é muito exotérmica e a velocidade de adição do óleo é determinante na remoção do calor gerado. A temperatura de reação é mantida constante próximo de 35°C para obtenção de produto sulfonado com pureza aceitável. Em alguns processos é necessária a circulação do meio reacional em trocadores de calor externos para uma remoção mais eficaz do calor gerado. Em função do equilíbrio de reação, há excesso de ácido sulfúrico no meio. Quando a reação é completada, ácido sulfúrico pode ser separado do alquil aromático sulfonado por adição de água, não excedendo a 10% em peso da mistura reacional. Em um separador orgânico, fase aquosa contendo ácido sulfúrico diluído e fase orgânica, alquil benzeno

sulfonado. Produto sulfonado é enviado para um neutralizador onde será neutralizado com solução aquosa de hidróxido de sódio.

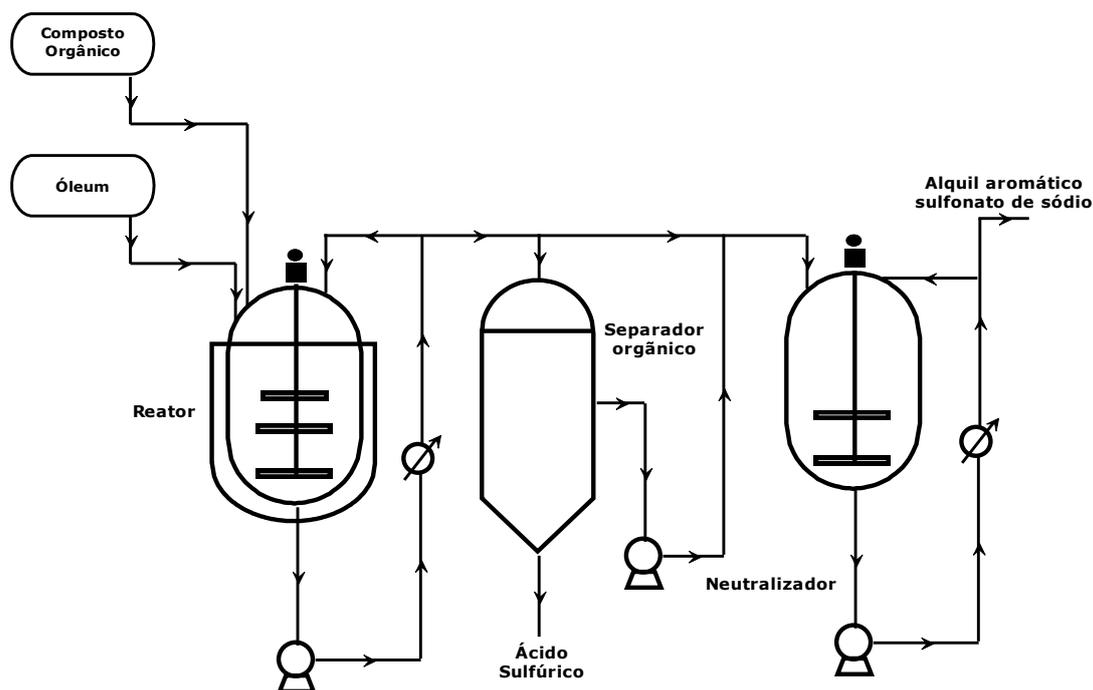


Figura 04 – Instalação para sulfonação com ácido sulfúrico ou óleo (Processo Batelada)

O produto final pode conter $\approx 15\%$ de sulfato de sódio se houver separação de ácido residual e até 60% se não houver o processo de separação, neste caso, a aplicação do produto sulfonado é limitado.

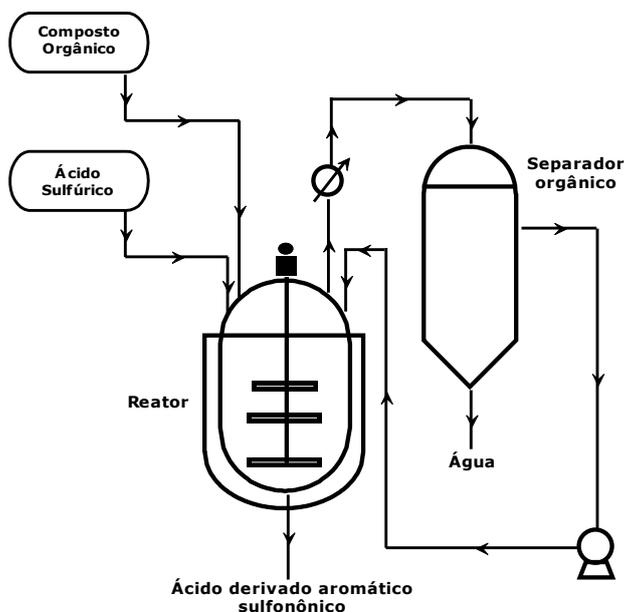


Figura 05 – Instalação para sulfonação com ácido sulfúrico ou óleo (Processo Contínuo)

Processos de sulfonação e/ou sulfatação de alquil aromáticos também são operados de modo contínuo (Figura 05), utilizando equipamentos análogos aos

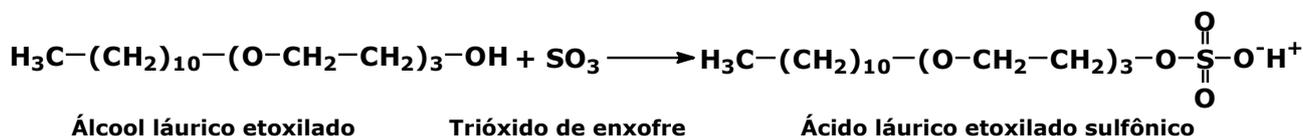
empregados em batelada com pequenas diferenças que o modo contínuo demanda.

Processos em batelada da sulfonação de tolueno, cumeno ou xilenos com ácido sulfúrico concentrado, são empregados condensadores de refluxo e separadores orgânicos no topo do reator. A água formada durante a reação é eliminada imediatamente através de destilação azeotrópica e a fase orgânica é reenviada ao reator. Com a eliminação da água, a reação é completa, sem a necessidade da utilização de excesso muito elevado de ácido sulfúrico.

Sulfonação e/ou sulfatação direta com mistura ar/SO₃ é um processo onde o gás SO₃ é diluído em ar seco e reage diretamente com o composto orgânico. Reagente SO₃ pode ser fornecido através de quatro fontes diferentes:

- Ácido sulfúrico convertido em gás SO₃;
- Gás SO₃ obtido a partir do aquecimento de óleo;
- SO₃ líquido (SULFAN);
- Queima direta do enxofre com oxigênio.

É uma reação rápida, exotérmica e estequiométrica:



Há possibilidade de reações paralelas e é essencial um rigoroso controle da reação. O custo de SO₃ líquido (SULFAN) é de US\$ 0,09/Kg de produto e, a partir da queima do enxofre é US\$ 0,02/Kg de SO₃. Dentre todos os processos apresentados é o que apresenta o menor custo unitário de SO₃, extremamente versátil, produzindo compostos sulfonado e/ou sulfatado com alta pureza. No entanto, em modo contínuo, é o que melhor se adapta para produção em grande escala. Requer equipamentos caros e controle de processo de alta precisão e mão de obra qualificada.

Com exceção do processo de produção de gás SO₃ pela queima direta de enxofre, todos os demais apresentam alguns inconvenientes, principalmente relacionados a estocagem e mistura de ar (oxigênio) com o trióxido produzido. Além dos sérios problemas ocasionados pela corrosão de equipamentos

relacionados com a alta concentração de ácido sulfúrico produzido pela umidade inerente do ar utilizado.

A escolha do processo de sulfonação e/ou sulfatação depende de vários fatores. Um dos mais importante é a qualidade desejada do produto sulfonado ou sulfatado produzido. Alguns processos são muito versáteis, outros produzem somente alguns tipos de compostos. Por exemplo, processos que utilizam o ácido sulfâmico produzem somente álcoois etoxilados sulfonados de amônio. Alquil benzeno sulfonados obtidos a partir de óleo ou ácido sulfúrico concentrado apresentam no mínimo 8% em peso de sulfato de sódio. Processos que utilizam SO_3/ar são capazes de sulfonar e/ou sulfatar diferentes compostos orgânicos com excelente qualidade e pureza.

O custo do reagente tem o maior impacto na escolha do processo. A mistura SO_3/ar apresenta o menor custo e o ácido sulfâmico o maior. Para grande escala de produção e operando em modo contínuo, SO_3/ar é claramente o que apresenta o menor custo.

Equipamentos são também um dos fatores primordiais na escolha do processo de sulfonação e/ou sulfatação. Custos de instalação da planta, armazenamento de reagentes e produtos, e de segurança exigidos são muito importantes. Este custo é aproximadamente inverso ao custo do reagente escolhido. Aqui, a mistura SO_3/ar é o processo que apresenta os maiores custos de instalação e manutenção, enquanto que para o ácido sulfâmico é o de menor custo total. Para os outros processos os custos de instalação e manutenção apresentam valores intermediários.

E, finalmente, um fator a ser considerado é o custo da eliminação dos subprodutos gerados. Processos de sulfonação e/ou sulfatação que utilizam ácido cloro-sulfônico, óleo ou ácido sulfúrico produzem uma grande quantidade de subproduto, soluções aquosas de ácido clorídrico e ácido sulfúrico, respectivamente. Estes subprodutos devem ser recuperados e vendidos, ou eliminados como resíduos. Esta eliminação pode ter um impacto significativo sobre a rentabilidade destes processos, como o custo do equipamento necessário e o próprio processo de eliminação podem ser elevados.