

78  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION DE LA SINTESIS DEL  
ACIDO METANSULFONICO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
CECILIA IZQUIERDO SABIDO



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN  
MEXICO, D.F.

1993



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Indice**

<b>Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>6</b>
<b>1. Generalidades.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Antecedentes bibliográficos de síntesis.....</b>	<b>26</b>
<b>3. Procedimiento experimental.....</b>	<b>33</b>
<b>4. Resultados.....</b>	<b>43</b>
<b>5. Análisis y discusión de resultados.....</b>	<b>45</b>
<b>6. Estudio de costo de materia prima.....</b>	<b>51</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>54</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>55</b>

### **Objetivos**

Con el presente trabajo de tesis se pretende:

- Evaluar diferentes formas de obtener el ácido metansulfónico en el laboratorio.
- Estudiar la susceptibilidad de adaptar alguna de las rutas sintéticas ensayadas, a las características de la industria química nacional; incluyendo el costo de las materias primas empleadas en cada caso.

## Introducción

En esta época de grandes cambios socioeconómicos y políticos, la industria química juega un papel determinante en el desarrollo económico de toda nación.

Desde siempre ha sido necesario mejorar los procesos de fabricación de productos químicos en general, buscando la competitividad en el mercado. Afortunadamente, ahora en la industria química se busca no sólo el obtener un alto rendimiento económico a costa del deterioro ambiental. Por ejemplo, se sacrifican procesos muy rentables pero con alto impacto ambiental por otros que causen un menor daño a la naturaleza.

El ácido metansulfónico tiene múltiples usos en la industria química; es uno de los más importantes catalizadores en las reacciones de esterificación y alquilación. De hecho, se recomienda por sobre catalizadores tradicionales como el ácido sulfúrico y el ácido para-toluensulfónico. Ofrece ventajas al ser menos corrosivo, obtenerse un producto de mayor limpieza con un mejor rendimiento y ser menos contaminante.

En este trabajo de tesis se presentan alternativas para la síntesis del ácido metansulfónico, incluyendo el tratamiento de los residuos en las reacciones de síntesis en las que éste participa como catalizador.

Se estudió la recuperación y recirculación de los subproductos en los procesos de síntesis del ácido metansulfónico.

También se incluye el costo de las materias primas necesarias para la obtención del producto.

Se concluye sobre una alternativa de síntesis del ácido metansulfónico, tomando en cuenta los tres criterios antes mencionados: el químico, el ambiental y el económico.

## 1. Generalidades

Los ácidos sulfónicos se caracterizan por contener el grupo sulfónico  $-SO_3H$  o  $-SO_2OH$ , y pueden ser considerados como derivados del ácido sulfúrico; debido a una substitución del grupo hidroxilo por un elemento o grupo inorgánico o bien un radical orgánico. Estos ácidos inorgánicos cuya fórmula general es  $XSO_2OH$ , donde X puede ser  $Cl-$ ,  $F-$  o  $NH_2-$  son designados actualmente como ácidos clorosulfúrico, fluorosulfúrico y amidosulfúrico, aunque también son llamados como ácidos clorosulfónico, fluorosulfónico y amidosulfónico respectivamente.

A los ácidos sulfónicos orgánicos con la fórmula general  $RSO_2OH$  se les clasifica de acuerdo al grupo R, así tenemos los ácidos cuyas partes orgánicas pueden ser: parafinas, cicloalcanos, grupos cíclicos o arenos, heterocíclos, cadenas insaturadas lineales o ramificadas.

### 1.1 Propiedades físicas

La naturaleza del grupo orgánico, tiene una fuerte influencia sobre las propiedades físicas y químicas de los ácidos sulfónicos. En general su acidez es comparable con la del ácido sulfúrico, y presentan las siguientes características: son higroscópicos, no volátiles, solubles en agua, disolventes polares y son químicamente estables. Ya que se descomponen a temperaturas elevadas, los ácidos sulfónicos

se deben destilar a presión reducida. Constituyen la excepción los ácidos trifluorometansulfónico, perfluoroalcansulfónicos, bencensulfónicos y el p-toluensulfónico.

Retomando la idea sobre la influencia que tiene el grupo orgánico en las propiedades físicas de los ácidos sulfónicos, se puede mencionar que, los ácidos metan-, etan-, 1-propan y 2-propansulfónicos son estables a temperaturas moderadamente elevadas (175°C aprox.) Parece ser que la estabilidad térmica de estos compuestos depende tanto del número de átomos de carbono, como de la posición del grupo sulfónico en la molécula.

En la tabla 1 se presentan algunas propiedades físicas de los ácidos alcansulfónicos.

Compuesto	P. eb. °C STP	P. fusión °C	Densidad g/ml
metan sulfónico	122	20	1.4844
etan sulfónico	123	-17	1.3341
propan sulfónico	136	7.5	1.2516
butan sulfónico	149	-15.2	1.1906
pentan sulfónico	163	-15.9	1.1226
hexan sulfónico	174	16.1	1.1047

Tabla 1  
Propiedades Físicas de ácidos alcansulfónicos

## 1.2 Propiedades químicas

El ácido metansulfónico es un ácido más fuerte que el para-toluensulfónico y otros ácidos arilsulfónicos, es tan fuerte como el sulfúrico(18) y es soluble en algunos alcoholes, éteres y ésteres de bajo peso molecular. A diferencia de los sulfatos, las sales de los ácidos sulfónicos, no se hidrolizan con agua hirviendo o en soluciones básicas, incluso después de un tratamiento prolongado.

Bajo condiciones ordinarias, los ácidos metan y etansulfónicos no reaccionan con cloro libre. En general parece ser que el grupo sulfónico reduce la reactividad del grupo alquilo.

### Transformación de la parte ácida del grupo sulfónico

a) Cuando reaccionan el ácido sulfónico, o una sal de él, con pentacloruro de fósforo, o con un ácido clorosulfónico se obtienen cloruros de sulfonilo. (1)

Al llevarse acabo la reacción hay una substitución del grupo hidroxilo del ácido por el cloro:

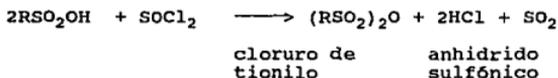


No obstante, los cloruros de estos ácidos se preparan normalmente a partir de su homólogo aromático con ácido clorosulfónico (1)

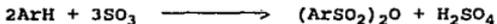


En general los cloruros de sulfonilo son los intermediarios más empleados para obtener sulfonamidas, ácidos sulfínicos y tioles, ya que estos no se pueden obtener directamente del ácido sulfónico; a excepción hecha de los tioles y algunos ésteres alifáticos.

b) Un ácido sulfónico en presencia de un agente deshidratante como cloruro de tionilo o pentóxido de fósforo, reacciona para obtener como resultado un anhídrido sulfónico:



c) Los anhídridos arensulfónicos se pueden obtener por tratamiento directo de un compuesto aromático con un complejo de trióxido de azufre y nitrometano como disolvente.



d) Al efectuar la reacción entre los ácidos alcan o arensulfónicos con compuestos aromáticos en presencia de un agente deshidratante, se obtienen sulfonas:



esta transformación química procede, vía un intermediario que es el anhídrido.

e) Los cloruros de sulfonilo de los ácidos sulfónicos, pueden ser reducidos con cinc pulverizado en presencia de ácidos minerales



Aunque la reacción anterior procede con extrema dificultad, ha sido la base para la producción a nivel comercial del 4-clorotiofenol a partir del cloruro del ácido 4-cloro-fenil-sulfónico.

Por lo expuesto anteriormente la ruta preferida en la manufactura a nivel laboratorio e industrial de los tioles, es vía sus cloruros de sulfonilo.

f) Debido a su fuerte acidez, los ácidos sulfónicos corroen a metales como el hierro, acero, cobre, bronce y plomo. El acero inoxidable presenta una mayor resistencia al ataque cuando está en contacto con ácidos impuros, como consecuencia de lo anterior la presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico (0.5 a 1%) son suficientes para retardar de forma considerable el fenómeno corrosivo.

### 1.3 Usos

Al emplear estos ácidos como disolventes de varios compuestos orgánicos, se observó una correlación entre el tamaño de la cadena alifática y su eficiencia como disolvente.

En general las olefinas de bajo peso molecular o compuestos oxigenados como alcoholes, éteres y ésteres son completamente miscibles en estos ácidos. En la tabla 2 se presentan las propiedades de los ácidos alcansulfónicos como disolventes. A pesar de la inmiscibilidad de las parafinas y naftenos en ácido butansulfónico; compuestos como el benceno, son completamente solubles en él. Las olefinas de alto peso molecular no reaccionan con los ácidos, y también presentan baja solubilidad en ellos.

	Mezcla de ácidos 1:1 96%		metan sulfónico 97%		etan sulfónico 97%		propan sulfónico 97%	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
hexano	0.97	.09	0.19	0.00	1.23	0.18	4.25	0.44
(1)	1.10	0.19	0.79	0.00	2.18	0.09	7.88	0.71
benceno	26.6	5.65	9.02	1.50	40.0	9.62	miscible	
tolueno	15.9	3.26	4.34	0.38	21.4	3.91	---	---
(2)	13.7	1.78	2.51	0.23	---	---	---	---
(3)	1.90	0.38	---	---	2.66	0.10	---	---
EtS <sub>2</sub>	9.80	1.40	1.79	0.47	12.8	1.70	miscible	

(a) compuesto en el ácido (b) ácido en el compuesto  
solubilidad reportada a 26-28°C, % en peso

Tabla 2  
Ácidos alcansulfónicos como disolventes

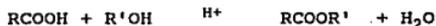
Los ácidos alcansulfónicos tienen diversos usos en la industria química: entre ellos la purificación del aspartame (12) la cual se efectúa mediante la precipitación de la sal ácida del aspartame, cuando esta se encuentra disuelta en un ácido orgánico. Esta sal ácida, se forma al adicionar a una disolución del aspartame el ácido metansulfónico. Posterior a la precipitación del aspartame se filtra este de la disolución, con una eficiencia del 94%.

Debido a su acidez, los ácidos sulfónicos pueden ser usados como catalizadores en las reacciones de esterificación y alquilación.

#### 1.4 Reacciones de esterificación

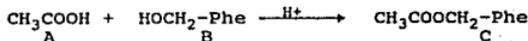
Existen varios métodos para la preparación de ésteres, entre los que se encuentran los siguientes:

##### 1.4.1 Condensación de un ácido carboxílico y un alcohol usando un ácido como catalizador.



Reactividad de R'OH: 1° > 2° > 3°

Ejemplo:



A: ácido acético

B: alcohol bencílico

C: acetato de bencilo

Con el propósito de elegir un catalizador adecuado, para una reacción de esterificación es necesario considerar varios factores tales como: miscibilidad en la mezcla de reacción, temperatura óptima de trabajo, cantidad de catalizador y rendimiento. Los catalizadores tradicionalmente empleados son ácidos minerales fuertes sin embargo se emplean también sales de estaño, organo-titanatos, sílica gel y resinas de intercambio iónico. En la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol para obtener un éster, se hace necesaria la presencia de un catalizador ácido; es una condición necesaria, que el catalizador ácido sea más fuerte que el ácido carboxílico a condensar.

A nivel laboratorio, la mezcla de ácido sulfúrico y clorhídrico ha sido usada de manera tradicional como catalizador en esterificaciones; pero la formación de cloruros de alquilo o reacciones secundarias de isomerización o polimerización es en algunas ocasiones inevitables y siempre indeseable.

Con base en lo anterior se prefieren como catalizadores a los ácidos sulfónicos: el bencensulfónico, p-toluensulfónico o metansulfónico para efectuar esterificaciones a nivel industrial, ya que son menos corrosivos y no presentan el inconveniente de las reacciones secundarias.

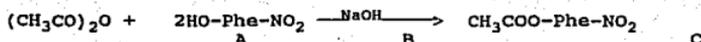
A veces se emplea el ácido fosfórico, aunque la velocidad de reacción observada es menor que la de los ácidos mencionados.

Asimismo, al ocupar sales metálicas se disminuye la presencia de reacciones secundarias, pero la temperatura de reacción es superior que al usar ácidos fuertes.

#### 1.4.2 Con cloruros o anhídridos de ácido



Ejemplo:



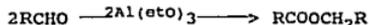
A: anhídrido acético

C: acetato de p-nitrofenol

B: p-nitrofenol

#### 1.4.3 Reacción de Tishchenko

Cuando dos moles de aldehído con o sin hidrógenos en posición alfa se tratan con etóxido de aluminio, una molécula se oxida y la otra se reduce, formándose el éster correspondiente.



Las reacciones de Tishchenko cruzadas también son posibles; si se emplean alcóxidos básicos más fuertes, como los de magnesio sodio.

Los aldehídos con un hidrógeno en posición alfa, darán la condensación aldólica. A su vez, la reacción de Tishchenko puede ser catalizada por ácido bórico.

#### 1.4.4. De carboxilatos alcalinos y halogenuros de alquilo

Las sales sódicas de los ácidos carboxílicos, incluso aquellos muy impedidos estéricamente reaccionan con bromuros y yoduros de alquilo, primarios y secundarios, a temperatura ambiente en disolventes apróticos y poco polares, para obtener con altos rendimientos ésteres carboxílicos. Otro método similar emplea el uso de reactivos de transferencia de fase



#### 1.4.5. Hidrólisis de nitrilos

Los nitrilos se pueden hidrolizar en medios ácidos o básicos al ácido carboxílico correspondiente. Como un intermediario se obtiene la amida correspondiente al nitrilo, éstas a su vez se hidrolizan al ácido carboxílico. Estos ácidos carboxílicos en presencia de un alcohol se condensan para formar el éster; el cual puede ser simétrico o asimétrico.



#### 1.4.6. El ácido metansulfónico como catalizador para esterificación

Debido a su bajo peso molecular, el ácido metansulfónico (AMS) se puede usar a menores concentraciones en peso que el ácido para-toluensulfónico (APTS), lo cual significa un menor costo. Dada su naturaleza no oxidante, los ésteres preparados con AMS tienen un color claro más estable que aquellos

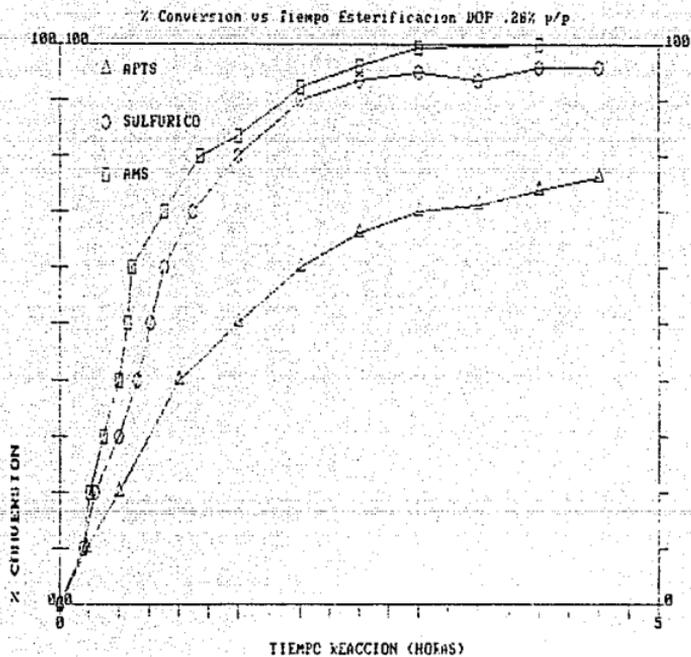
sintetizados usando ácido sulfúrico. Esto es especialmente útil cuando la oxidación del producto interfiere con la esterificación. El uso de AMS disminuye la cantidad de subproductos, residuos y efluentes; con la consiguiente simplificación de los procesos de purificación.

La formación de éteres como subproductos en las reacciones de esterificación y transesterificación se mantiene al mínimo. Dada su mayor estabilidad térmica el AMS no presenta productos de descomposición similares a los encontrados cuando se usa APTS.

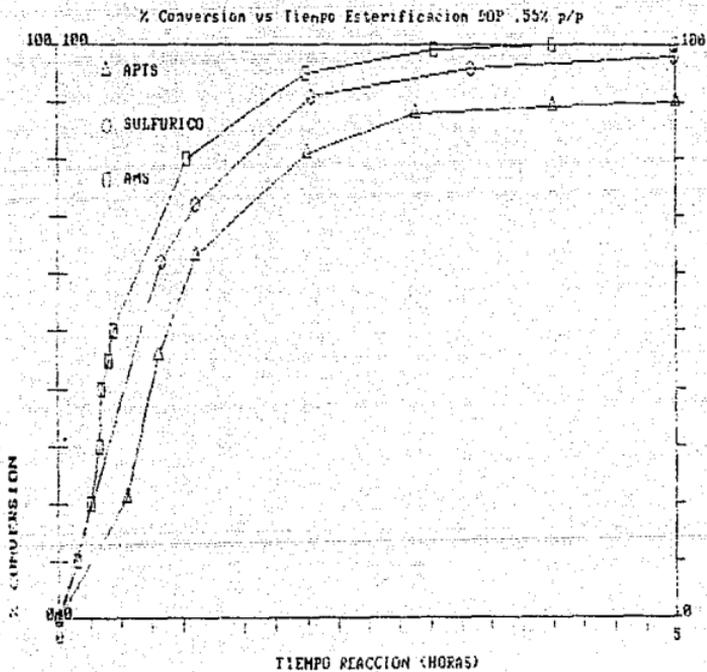
A su vez, el AMS permite una mejor separación de la fase acuosa ácida que se forma sobre el producto terminado con lo que se reduce o elimina la formación de manchas, disminuyendo la pérdida de producto, el volumen de los efluentes y facilitando la recuperación del ácido para su eventual recirculación al proceso.

Al contrario de lo que ocurre con el APTS, el AMS es muy soluble en agua por lo que puede ser eliminado del crudo de la reacción con un lavado acuoso, evitando el uso de bases para la neutralización.

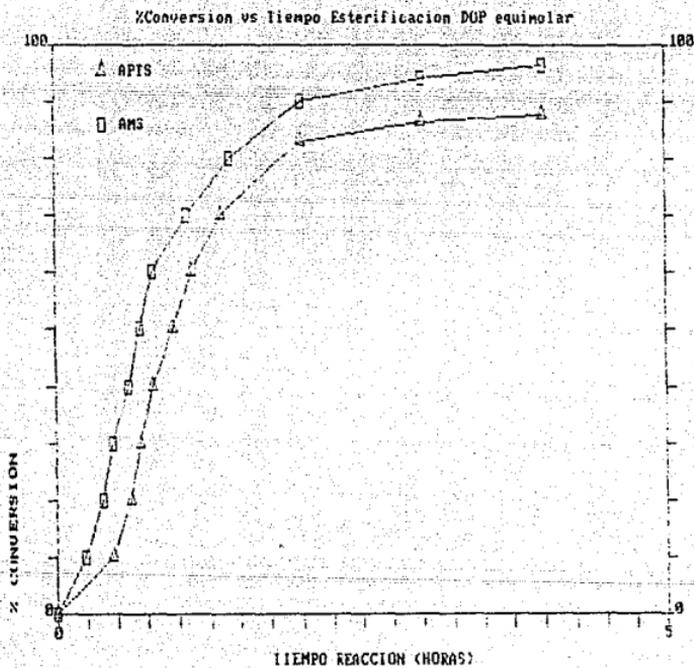
A continuación se presentan en las gráficas 1, 2 y 3 datos comparativos para la obtención de dioctilftalato (DOP) empleando como catalizadores APTS, AMS y ácido sulfúrico



**Gráfica 1**  
**Obtención de dioctilftalato**



**Gráfica 2**  
**Obtención de dioctilftalato**



**Gráfica 3**  
**Obtención de dioctilftalato**

Como se puede ver en las gráficas anteriores los rendimientos en condiciones similares son siempre superiores cuando se emplea AMS. El uso de APTS el rendimiento de la reacción siempre es menor. En las dos primeras gráficas se observa, que utilizando una misma cantidad en gramos de los tres ácidos, se obtiene un mayor por ciento de conversión cuando se emplea el AMS.

En la tercera gráfica se utilizan cantidades equimolares de los ácidos metan y para-toluensulfónicos para efectuar la esterificación del DOP. Es en esta gráfica donde se nota la mayor fuerza ácida del AMS con respecto al APTS, ya que con un mol de AMS se obtiene una mayor conversión a un mismo tiempo. Esta es otra de las ventajas del AMS ya que debido a su bajo peso molecular, con pequeñas cantidades en masa se tiene proporcionalmente una gran cantidad en moles.

### 1.5 Alquilaciones

Además de su uso como catalizador en esterificaciones, varias referencias describen el uso del AMS como catalizador de alquilaciones. Tal y como ocurre con las esterificaciones su fuerte acidez, su naturaleza no oxidante, su relativa alta estabilidad térmica, y por lo tanto el mínimo de subproductos obtenidos, hacen del AMS una buena elección como catalizador de alquilaciones. Para las alquilaciones se recomienda utilizar AMS anhidro.

El uso de AMS aumenta la regioselectividad en la alquilación de arenos. El naftaleno puede ser alquilado de manera selectiva con 1-hexeno para dar 2-hexil-naftaleno en presencia de una mezcla de AMS- $H_3PO_4$ . Similarmente en presencia de AMS, el antraceno se alquila en la posición dos.

El AMS también se ha utilizado para catalizar la alquilación de benceno con olefinas y así obtener una variedad de compuestos cíclicos.

El AMS es el catalizador preferido en una gran cantidad de policarbamatos. Estos policarbamatos son para la producción eficiente de poliisocianatos sin requerir fosgeno; en una reacción similar se puede obtener bis(4-aminofenil) metano de anilina y formaldehído.

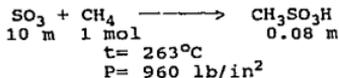
## 2. Antecedentes bibliográficos de síntesis

Para efectuar la síntesis de un compuesto, existen por lo general diversos caminos. El ácido metansulfónico no constituye la excepción, de tal forma que en la literatura se encuentran registradas cuatro vías principales entre las referencias que se tienen: la oxidación en fase gaseosa del metano ya sea catalizada por radiaciones o bien por un agente de tipo químico, reacciones en fase líquida catalizadas por soluciones oxidantes de agua oxigenada y ácido clorhídrico, transformaciones donde la catálisis es hecha por sales metálicas y por último, cuando se emplea la vía electrolítica.

Esta revisión bibliográfica comprende el periodo entre 1950 y 1991.

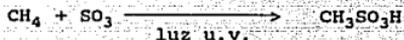
### 2.1 Oxidación en fase gaseosa

2.1.1. Se informa (2) la reacción entre el metano y trióxido de azufre, obteniendo como resultado ácido metansulfónico, en un sistema a presión con las siguientes características:



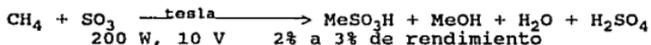
El rendimiento de esta reacción es del 8%, lo cual es considerado bajo .

2.1.2. Asimismo la oxidación del metano puede efectuarse con trióxido de azufre (3), empleando radiaciones de diferentes longitudes de onda, dándose por consecuencia una reacción fotoquímica. Así tenemos que de la reacción:



se han obtenido rendimientos superiores al 50%.

2.1.3. Al aplicar (15) durante 1.5 a 4.5 minutos una radiación de alta frecuencia como la proporcionada por una bobina de Tesla, el rendimiento de la reacción es de un 2% a 3%

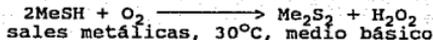


En el efluente se encontró también formaldehído, alquinos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, olefinas e hidrógeno en bajas concentraciones.

2.1.4. Se informa (13) la oxidación fotolítica del metilmercaptano (MeSH), dimetilsulfuro (Me<sub>2</sub>S) y dimetildisulfuro (Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) cuando se emplean diferentes longitudes de onda en el ultravioleta. Así por ejemplo, cuando se emplea radiación solar, después de nueve días de exposición queda un 32%, 96.5 y 2% del producto sin reaccionar respectivamente. Cuando la radiación empleada fue de 2537 Å, para lograr el 100% de descomposición se requirieron 45 min. 16 hrs. y 51 min. respectivamente.

## 2.2 Reacciones en fase líquida

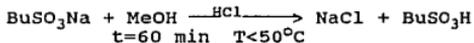
2.2.1 Se informa la oxidación del metilmercaptano con oxígeno en presencia de sales metálicas como catalizador (5). Los productos de dicha oxidación a 30°C en un medio fuertemente básico fueron el dimetildisulfuro y agua oxigenada.



A su vez el estudio de la cinética de la reacción indicó que ésta es de primer orden con respecto a ambos reactivos el metilmercaptano y el oxígeno disuelto.

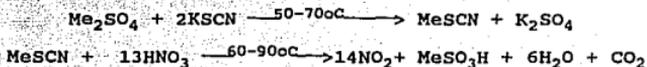
Es posible la obtención de ácidos alcansulfónicos desde uno hasta cinco átomos de carbono a partir de sus sales metálicas alcalinas.

2.2.2. Al tratar una disolución o suspensión de un alquilsulfonato de sodio (6) con algún alcohol que puede ser desde metanol hasta butanol y en medio ácido (HCl) se forma el cloruro de sodio y un ácido alcansulfónico; la sal es precipitada de la solución y el ácido es recuperado del alcohol.



Después de lavar los productos con metanol para separar el cloruro de sodio y evaporar el disolvente, obteniéndose ácido butansulfónico.

2.2.3. El sulfato de metilo al reaccionar con el tiocianato de potasio produce tiocianato de metilo (19) el cual al ser calentado con ácido nítrico, ( un oxidante fuerte) da como resultado de la reacción el ácido metansulfónico.



2.2.4. Se informa un procedimiento (16) con el fin de elevar la calidad de los compuestos obtenidos de la oxidación de mercaptanos en su transformación a ácidos alcansulfónicos.

Si se parte del dimetildisulfuro como materia prima  $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ , se pueden obtener los siguientes compuestos como subproductos de la oxidación:  $\text{RSOSR}$ ,  $\text{RSOSOR}$ ,  $\text{RSO}_2\text{SOR}$ ,  $\text{R:CH}_3$ . Estos productos indeseables son completamente oxidados cuando se les pone en contacto con ozono gaseoso a temperaturas desde 20 hasta 100°C.

Al hacer este tratamiento el ácido alcansulfónico tendrá mejor color, olor y un incremento en la permanencia de su color. Por ejemplo: tratando 50 ml de una disolución al 70% de ácido metansulfónico color APHA 160 con 0.10% de  $\text{O}_3$  (gasto de 230 ml/min) durante 170 min. a 24°C dió un color blanco papel APHA 10.

2.2.5. Existen ocasiones en que debido a las condiciones de proceso se hace necesario deshidratar el ácido metansulfónico (7), para lograrlo se envía la corriente húmeda a través de dos evaporadores de columna en forma vertical, conectados en serie a elevada temperatura y presión menor a una atmósfera, lográndose obtener una corriente de salida con un contenido de agua menor al 2% .

### 2.3 Producción electrolítica de ácidos alcansulfónicos

2.3.1. Se informa (8) que los dialquil-disulfuros que contienen desde uno hasta cuatro átomos de carbono, pueden ser oxidados hasta sus respectivos ácidos sulfónicos al hacer pasar una corriente eléctrica a través de una disolución a una temperatura entre 10 y 170 °F y un voltaje entre 1 y 10 volts. La disolución de dialquil-disulfuros puede contener hasta un 25% de agua. Los dialquil-disulfuros empleados fueron: dimetil, metil, etil, dietil, metil-propil, dipropil, dicitclohexil, diacetil y dilauril disulfuros.

2.3.2. En 1990 se informó (9) otra técnica para la preparación de halogenuros de alcansulfonilo y ácidos alcansulfónicos. En ella se muestra un proceso continuo para la producción de halogenuros de alcansulfonilo, particularmente cloruros y ácidos alcansulfónicos, con altos rendimientos y sin la formación de subproductos de reacciones laterales así como de ácido clorhídrico.

Consiste en la electrólisis continua de un alcantíol (RSH) o disulfuro de dialquilo (RSSR') en una disolución de ácido clorhídrico en donde continuamente se retira la mezcla de productos electrolizados del medio de reacción, recuperando el cloruro  $\text{RSO}_2\text{Cl}$  o  $\text{RSO}_3\text{H}$  de la mezcla, y purificándolos posteriormente.

Los grupos alquilo en el disulfuro (R y R') pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, tener desde uno hasta doce átomos de carbono, pueden ser diferentes o iguales. La disolución de HCl que es empleada como medio de reacción y los reactivos sin reaccionar se pueden recircular en este sistema electrolítico.

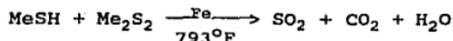
#### 2.4 Otras reacciones

2.4.1. En la industria química, principalmente la rama que se dedica a la fabricación de papel, genera gases tales como MeSH y  $\text{Me}_2\text{S}$  en gran proporción, y en menor medida otros como el  $\text{Me}_2\text{S}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Estos compuestos tienen un olor desagradable y por ello no pueden ser arrojados a la atmósfera (10). Sin embargo al someterlos a una oxidación con ozono, el MeSH y el resto de los compuestos con azufre se convierten en compuestos inodoros y solubles en agua, facilitándose así su manejo



Mediante un tratamiento químico posterior, se obtiene ácido metansulfónico.

2.4.2. Una técnica recientemente informada (11) para abatir la contaminación provocada por compuestos como MeSH y Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub> en la industria de fabricación de papel, consiste en la oxidación de estos productos azufrados sobre un catalizador de Fe a 793°F. La eficiencia en la oxidación del total de los sulfuros orgánicos fue de 100% con un tiempo de residencia de 1.1 seg. Los gases formados en esta reacción se absorbieron en una disolución de NaOH al 50%.



2.4.3. Dentro del mismo marco de procesos de purificación (20), se logró la eliminación del H<sub>2</sub>S, MeSH y sus sales de sodio aplicando una oxidación catalítica con oxígeno atmosférico y grafito como soporte; obteniendo un alto grado de purificación sin importar el pH de la disolución.

2.4.4. Los ácidos alcansulfónicos también se pueden emplear en la purificación de nitrilos (13). Por ejemplo en la reacción de obtención del p-Cl-Ph-CH<sub>2</sub>-CN, la adición del ácido metansulfónico al crudo de reacción aumenta el rendimiento del producto aislado, su pureza, disminuyendo el color del producto final.

2.4.5. También el ácido metansulfónico se usa como agente deshidratante en la obtención de quinolina (14) logrando un 75% de rendimiento por medio del método Skraup.

### 3. Procedimiento Experimental

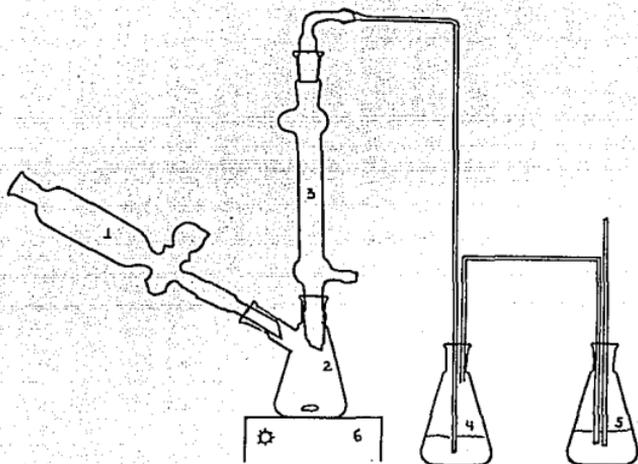
Para la síntesis del ácido metansulfónico se eligió como materia prima el disulfuro de dimetilo. Ante el problema de tener el metilmercaptano que es gas, debe considerarse que el primer paso de oxidación de este conduce al dimetildisulfuro que es líquido.

Se varió únicamente el oxidante empleado y en algunos casos las condiciones de reacción. En todos los casos la reacción se llevó hasta la conversión completa del disulfuro de metilo; en el apartado de resultados se señala el tiempo requerido para llegar al término de la reacción.

3.1 Oxidación con  $H_2O_2$  al 30%, catalizada con cobalto, seguido de  $HNO_3$  al 70% p/v



Se arma un equipo como el indicado en la figura siguiente:



- 1) Embudo de adición
- 2) Matraz de dos bocas
- 3) Refrigerante

- 4 y 5) Frascos lavadores con disolución de NaOH al 50%
- 6) Parrilla de calentamiento con agitación magnética.

Figura 1

En el frasco lavador se introducen 200 ml de una disolución de NaOH al 50% p/v. En el matraz de dos bocas, se introducen 31.3 g de  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  y 0.22 g de  $\text{CoCl}_2$ ; en el embudo de adición a presión compensada se introducen 75.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% p/v .

A temperatura ambiente se inicia el goteo del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la agitación de la mezcla. Una vez transcurridos 10 min, se agregaron a la mezcla mediante el embudo de adición 140 ml de  $\text{HNO}_3$  al 70% p/v. Simultáneamente se inició el calentamiento de la mezcla de reacción hasta llegar a  $80^\circ\text{C}$  . Una vez transcurridas 10 horas aproximadamente se apagó el calentamiento y cuando la temperatura dentro del matraz hubo descendido hasta  $20^\circ\text{C}$  se desarma el equipo descrito. El crudo de reacción se purifica mediante destilación a presión reducida, obteniéndose 64 g de un líquido con punto de ebullición (10 mmHg) =  $167^\circ\text{C}$

La cuantificación del rendimiento de la reacción se hizo mediante la obtención de un derivado insoluble del AMS: el metansulfonato de anilinio. Al destilado obtenido del crudo de la reacción se le agregó la cantidad estequiométrica necesaria para precipitar la sal insoluble, de acuerdo a la siguiente reacción:



que tiene un rendimiento del 99.3%

El precipitado obtenido se filtra y el residuo sólido se seca, se pesa y de acuerdo al peso del producto obtenido se calcula el rendimiento de la reacción de obtención del ácido metansulfónico.

Los dos gases producidos,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$  son absorbidos en la disolución alcalina que contienen los dos frascos lavadores (ver figura 1), transformándose en nitritos y nitratos sódicos. Posteriormente, se hizo la determinación de nitritos y nitratos por cerimetría. Este procedimiento se repitió en todas aquellas oxidaciones que generan óxidos de nitrógeno. Se incluye la técnica, de determinación empleada.

### 3.2 Oxidación con $\text{HNO}_3$ al 70% p/v

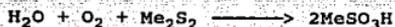


Se arma un equipo como el indicado en el párrafo anterior. En el matraz de dos bocas se introducen 31.3 g de  $\text{Me}_2\text{S}_2$  y en el embudo de adición 46.7 ml de  $\text{HNO}_3$  al 70% p/v. A temperatura ambiente, y mediante un goteo lento, se inicia la adición del  $\text{HNO}_3$  y la agitación de la mezcla. Una vez que se ha terminado la adición y sin detener la agitación se inicia el calentamiento de la mezcla de reacción, hasta llegar a  $80^\circ\text{C}$ .

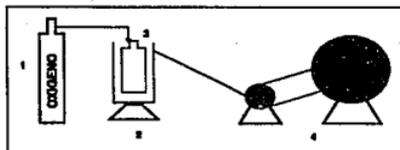
Una vez transcurridas 10 horas, se apagó el calentamiento y cuando la temperatura dentro del matraz hubo descendido hasta  $20^\circ\text{C}$  se desarma el equipo. El crudo de la reacción se purifica mediante destilación a presión reducida obteniéndose 61 g de un líquido que solidifica a los  $20^\circ\text{C}$  con un punto de ebullición (10 mm Hg) =  $167^\circ\text{C}$ .

La cuantificación del rendimiento de la reacción se hizo de la misma forma indicada en el procedimiento experimental 3.1.

### 3.3 Oxidación con oxígeno y catalizador de cobalto (II)



Se arma el siguiente equipo:



- |                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| 1. Tanque de oxígeno | 3. Matraz de reacción |
| 2. Contenedor        | 4. Agitador mecánico  |

Figura 2

Oxigenador de presión media con agitación mecánica

En el matraz de reacción del oxigenador a presión media, se introducen 31.33 g de  $\text{Me}_2\text{S}_2$  y 0.22 g de  $\text{CoCl}_2$ . Se sella el matraz de reacción iniciándose el flujo de oxígeno desde el cilindro y la agitación mecánica a temperatura ambiente. Después de 20 horas se cierra el flujo de oxígeno, se detiene la agitación mecánica y el producto crudo se destila a presión reducida obteniéndose 65 g de

un líquido de punto de ebullición (10 mmHg)=167°C. La cuantificación del rendimiento de la reacción se hizo de la misma forma indicada en el procedimiento experimental 3.1.

### 3.4 Oxidación con oxígeno sin catalizador de Co(II)



El procedimiento experimental es el mismo que el descrito en el inciso anterior, con la diferencia de no emplear cloruro de cobalto como catalizador. El tiempo de reacción fue de 36 horas. Al término de la reacción el ácido metansulfónico no requiere de purificación posterior.

La cuantificación del rendimiento de la reacción se hizo de la misma forma indicada en el procedimiento experimental 3.1

### 3.5 Determinación de nitritos y nitratos en las aguas de lavado de gases.

Se prepara una disolución 0.1 N de sulfato de cerio (IV) en ácido sulfúrico. La disolución de nitratos en medio alcalino se le agrega en exceso a un volumen conocido y en exceso de sulfato cérico 0.1 N. El exceso de sulfato cérico se determina con una disolución valorada de sulfato ferroso.

Se tomaron 25 ml. de las aguas de la trampa y se aforaron a 500 ml con agua destilada. Por otra parte, se midieron 50 ml de la disolución 0.1 N de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  que se ponen en un matraz Erlenmeyer de 300 ml y se acidularon con 10 ml de ácido sulfúrico diluido

(1:5); con una pipeta volumétrica se midieron 25 ml de la disolución de nitritos y se adicionaron a la disolución de sulfato cérico. La mezcla hecha se deja reposar unos minutos, y el exceso de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  se titula con una disolución valorada de sulfato ferroso, empleando como indicador ferroína.

Por diferencia se obtiene el volumen de disolución cérica que reaccionó con el nitrito para así calcular la cantidad de nitrito presente en la muestra.

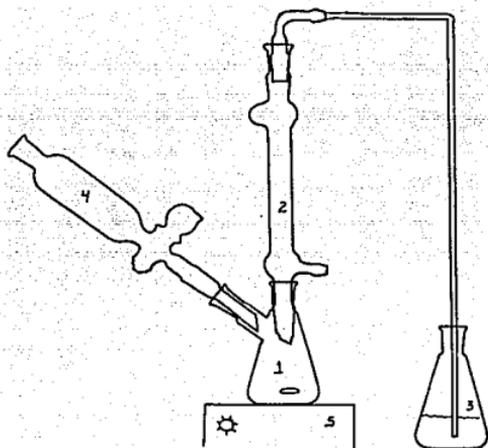
#### Determinación de nitratos

Los nitratos son reducidos a amoníaco mediante el uso de aluminio o cinc en una disolución fuertemente alcalina



El amoníaco producido se destila a una solución normalizada de ácido clorhídrico. El exceso de ácido clorhídrico es titulado con hidróxido de sodio. Esta técnica también reduce a los nitritos, por lo tanto, para poder cuantificar la cantidad de nitratos presentes, es necesario restar al resultado obtenido mediante esta técnica la cantidad de nitritos obtenidos en el proceso anteriormente descrito.

Se miden 25 ml de la disolución hecha a las aguas contenidas en las trampas de hidróxido de sodio y se introducen en el matraz del equipo siguiente (figura 3)



- |  |   |
|--|---|
| 1) Matraz de reacción                            | 4) Embudo de adición                                    |
| 2) Refrigerante                                  | 5) Parrilla de calentamiento<br>con agitación magnética |
| 3) Frasco lavador con disolución<br>de HCl 0.2 N |   |

Figura 3

En ese mismo matraz de reacción se agregan 240 ml de agua destilada y 2 g. de aluminio en polvo. En el embudo de adición se introducen 10 ml de NaOH al 20% y en el frasco lavador 100 ml de una disolución de ácido clorhídrico 0.2 N. Se inicia el calentamiento a temperatura moderada de la mezcla y la adición de hidróxido de sodio mediante un goteo lento. Una vez que ha transcurrido 1 hr. se aumenta el calentamiento y se inicia la destilación de la mezcla de reacción hasta sequedad.

El ácido clorhídrico contenido en el frasco lavador se titula con una disolución de hidróxido de sodio 0.2 N utilizando como indicador fenolftaleína. De manera indirecta se calcula la cantidad de amoníaco producido, la cantidad de nitrógeno presente en la muestra original y por diferencia con los resultados en la determinación de nitritos, la cantidad de nitratos contenidos en la muestra.

3.6 Recuperación del ácido metansulfónico empleado en reacciones de esterificación.

Se estudió la posibilidad de recuperar el ácido metansulfónico que se utiliza en reacciones de esterificación. Se pesa una cantidad conocida de las aguas de reacción; y utilizando fenolftaleína como indicador, se neutralizan las aguas residuales con NaOH al 50%.

Se evapora todo el disolvente, se adiciona una disolución de ácido sulfúrico al 98% p/v, el producto obtenido se destila a presión reducida recuperándose el AMS (p.e. 160 °C/10mm Hg). Esto se toma en cuenta para el cálculo del rendimiento de las diferentes reacciones estudiadas.

El ácido metansulfónico también se puede recuperar si después de la neutralización y obtenerse la sal del ácido ésta se disuelve en metanol y se le agrega ácido sulfúrico al 98% p/v. El sulfato de sodio formado se filtra eliminando el disolvente. El ácido metansulfónico se destila a presión reducida con una recuperación del 86%.

#### 4. Resultados Experimentales.

Se tabulan a continuación los resultados obtenidos para las diferentes reacciones de obtención del ácido metansulfónico. Para cada caso en particular se indica el tiempo de reacción y el rendimiento obtenido.

Reacción	Tiempo	Rendimiento
1. $\text{HNO}_3$ (c)	10 hrs	95%
2. $\text{H}_2\text{O}_2$ 30% / $\text{CoCl}_2\text{HNO}_3$ (c)	10 hrs	97%
3. oxígeno (g) / $\text{CoCl}_2$	20 hrs	98%
4. oxígeno (g)	36 hrs	97%

Tabla 3  
Resultados Experimentales

En la tabla 4. se presentan los resultados obtenidos de la determinación de nitritos y nitratos en las aguas de los frascos lavadores de las reacciones de oxidación con ácido nítrico. Esto con el fin de determinar la viabilidad de absorber los gases contaminantes.

Reacción	Concentración de nitritos	Concentración de nitratos
1. $\text{H}_2\text{O}_2$ 30% / $\text{CoCl}_2$ $\text{HNO}_3$ (c)	0.015 g/ml	0.019 g/ml
2. $\text{HNO}_3$ (c)	0.005 g/ml	0.006 g/ml

**Tabla 4**  
**Determinación de nitritos y nitratos**

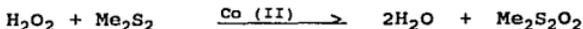
## 5. Análisis y discusión de resultados.

Se ensayaron diferentes rutas de síntesis en el laboratorio, empleando en todas ellas al dimetildisulfuro como materia prima.

### 5.1 Oxidación del dimetildisulfuro con agua oxigenada, seguida por una oxidación con ácido nítrico.

Esta técnica tiene la característica de ser un proceso facilmente controlable, y considerado mas limpio, con el cual se puede llegar a un producto de oxidación previo al deseado; para completar la oxidación y obtener el ácido es necesario efectuar una oxidación posterior, ya que un análisis del producto demostró que se estaba obteniendo un intermediario previo al AMS. La identidad de este intermediario se determinó mediante espectroscopía en infrarrojo; encontrándose el Me-SOSO-Me.

Se encuentra informado en la literatura (14), que la oxidación del disulfuro de metilo con agua oxigenada forma varios subproductos, entre los que se encuentran los siguientes: Me-SOS-Me, Me-SOSO-Me, Me-SO<sub>2</sub>SO-Me. La reacción balanceada quedaría así:



El rendimiento de esta reacción es comparable a cuando se utiliza unicamente como oxidante una disolución de ácido nítrico al 70% p/v; sin embargo, esta reacción a comparación de la otra es mucho menos violenta con tiempos de reacción iguales. Un inconveniente de esta reacción es la necesidad de purificar el producto obtenido de la reacción, ya que trazas del catalizador de cobalto contaminan el producto obtenido.

## 5.2 Oxidación del dimetildisulfuro con oxígeno gaseoso y catalizador a base de cobalto.

Se colocó en un matraz dimetildisulfuro, junto con una pequeña cantidad de cloruro de cobalto disuelto en agua; se sella el sistema de reacción, manteniendo una presión de oxígeno de 6 kg/cm<sup>2</sup> dentro del matraz sometido a agitación mecánica a temperatura ambiente.

Conforme avanza la reacción, se pueden observar los diferentes cambios de color en el medio, los cuales corresponden a los estados de oxidación por los que pasa el azúfre. Una vez transcurridas 20 hrs, se logró obtener una oxidación de la muestra, hasta el ácido metansulfónico.

En una segunda experiencia, con el fin de reducir el tiempo de reacción, se le aplicó calentamiento al matraz mediante una cinta eléctrica. Al aumentar la temperatura del sistema, el proceso de oxidación se torna más rápido y violento.

En otra prueba en un sistema resistente al incremento de presión, se logró la obtención de evidencias de productos de oxidación por la absorción de oxígeno (disminuyó la presión final) y se observó el crudo en infrarrojo.

Debido a los inconvenientes y a reserva de tener un equipo adecuado, se dejó esta opción pendiente. El producto se destiló después a presión reducida.

En un escalamiento a medio kilogramo de producto se obtuvieron excelentes rendimientos. La sal de cobalto empleada como catalizador, puede ser recuperada y emplearse nuevamente.

Esto nos indica la importancia de la temperatura como variable a controlar en una reacción de esta naturaleza.

Los rendimientos de las oxidaciones con oxígeno gaseoso, con o sin catalizador de cobalto son similares. Sin embargo, el uso del catalizador de cobalto, disminuye considerablemente el tiempo de reacción. En los experimentos realizados en el laboratorio, se empleo como fuente de oxígeno un cilindro del gas a presión; queda abierta la posibilidad de aprovechar para estas reacciones el oxígeno disuelto en el aire. Aunque se deben de considerar los contaminantes presentes en el mismo.

Un inconveniente de esta reacción, es que al emplear el catalizador de cobalto, el producto obtenido requiere de una purificación posterior; para así eliminar impurezas coloridas.

### 5.3 Oxidación del dimetildisulfuro con oxígeno gaseoso sin catalizador.

Se hace uso del mismo sistema sellado que en el experimento anterior, la variante es que al dimetildisulfuro no se le añade catalizador con el fin de evitar el proceso de destilación posterior.

La reacción se realizó a 70°C, lográndose la síntesis del producto deseado, sin embargo el tiempo en el que se desarrolla la reacción es de aproximadamente 36 horas.

Los tiempos de reacción son muy elevados para lograr un rendimiento similar a la oxidación con oxígeno gaseoso en la que se emplea catalizador de cobalto. Similarmente a lo dicho para aquella reacción; también se podría adaptar para emplear el oxígeno presente en el aire como oxidante.

A diferencia de la reacción antes descrita, el producto obtenido de esta reacción no requiere de una purificación posterior.

#### 5.4 Oxidación del dimetildisulfuro con ácido nítrico al 70% p/v

El ácido nítrico es un agente oxidante muy poderoso, el cual al entrar en contacto con el dimetildisulfuro provoca una reacción exotérmica muy violenta.

Por ello al realizar esta reacción, se deben tomar ciertas precauciones tales como: colocar el matraz que contiene el dimetildisulfuro en un baño de hielo e ir agregando muy lentamente el ácido nítrico al 70% m/v agitando suavemente, hasta observar que al incorporar más ácido la disolución permanezca incolora o ligeramente amarilla; en ese momento se ha logrado la primera etapa de oxidación del dimetildisulfuro.

Con el fin de obtener el ácido metansulfónico, se agrega un exceso de ácido al matraz y se somete a calentamiento y agitación constantes hasta obtener un producto incoloro e inodoro.

Durante el calentamiento de la muestra se liberan óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  los cuales por ser altamente tóxicos. Estos fueron atrapados en una trampa de hidróxido de sodio. A la disolución resultante se le determinó la cantidad de nitritos y nitratos formados.

Esta ruta de síntesis nos permite obtener un producto limpio, ya que el exceso de ácido nítrico se elimina a través del calentamiento, evitándose el proceso de purificación al que se debe someter el producto por otras rutas.

Con la determinación de la concentración de nitritos y nitratos en las aguas de lavado, se demuestra que el uso de una disolución alcalina a la que se le burbujan los gases producidos durante las oxidaciones con ácido nítrico sirve como un sistema de recuperación de los óxidos de nitrógeno desprendidos. Estos óxidos de nitrógeno así recuperados y en forma de nitritos o nitratos pueden ser utilizados como tales con otros fines industriales.

Aunque no se probó en el laboratorio, es posible la obtención del ácido nítrico empleando estos óxidos y utilizando un arco voltaico como fuente de poder (17).

## 6. Estudio de costo de materia prima.

Se presenta a continuación la cantidad y costo de reactivos necesarios para la obtención de cien kilogramos de ácido metansulfónico.

a) Oxidación del dimetildisulfuro con agua oxigenada al 30% seguida por una oxidación con ácido nítrico al 70%.

Reactivo	Cantidad	Costo
dimetildisulfuro	50.418 kg	N\$ 267.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30%	121.6 lt	N\$ 190.00
CoCl <sub>2</sub>	354 g	N\$ 11.00
HNO <sub>3</sub> al 70% p/v	225 lt	N\$ 197.00
<b>TOTAL</b>		<b>N\$ 665.00</b>

b) Oxidación del dimetildisulfuro con oxígeno gaseoso y catalizador a base de cobalto.

Reactivo	Cantidad	Costo
dimetil disulfuro	49.9 kg	N\$ 265.00
CoCl <sub>2</sub>	350 g	N\$ 11.00
oxígeno	17 kg	N\$ 0.17
<b>TOTAL</b>		<b>N\$ 276.17</b>

c) Oxidación del dimetildisulfuro con oxígeno gaseoso sin catalizador.

Reactivo	Cantidad	Costo
dimetil disulfuro	50.47 kg	N\$ 268.00
oxígeno	17 kg	N\$ 0.17
<b>TOTAL</b>		<b>N\$ 268.17</b>

d) Oxidación del dimetildisulfuro con ácido nítrico al 70%.

Reactivo	Cantidad	Costo
dimetil disulfuro	51.48 kg	N\$ 273.00
HNO <sub>3</sub> (c)	768 lt	N\$ 671.00
<b>TOTAL</b>		<b>N\$ 944.00</b>

Como resultado del análisis presentado, las opciones económicamente mas viables serían: la oxidación del dimetildisulfuro con oxígeno gaseoso, con y sin catalizador de cobalto.

## Conclusiones.

Se presenta el estudio de cuatro opciones para la preparación del ácido metansulfónico a partir de dimetil disulfuro como materia prima. De entre las rutas sintéticas estudiadas, la oxidación de dimetil disulfuro, con y sin catalizador de cobalto tienen la ventaja de altos rendimientos, y buena pureza del producto obtenido.

Estas dos reacciones se pueden adaptar a fin de utilizar como agente oxidante el oxígeno contenido en el aire; con el consecuente aumento en los tiempos de reacción.

La reacción es viable para su estudio en etapa de escala mayor, y considerando que el oxígeno utilizado sea del aire.

Se presenta un método de recuperación del ácido metansulfónico que se utiliza como catalizador en esterificaciones no informado en la literatura.

Se muestra una forma simple de analizar cualitativamente y cuantitativamente el ácido metansulfónico utilizando anilina.

### Bibliografia

1. Proell, W.A.; Adams, C.E.; Shoemaker, B.H. Properties and uses of alkanesulfonic acids. *Ind. Eng. Chem.* **40**, 6, (1948) 1129-1132
2. C.A., **44**, P 4021i, (1950) Snyder, J.C., Grosse, A.B. Reaction of methan and sulfur trioxide.
3. C.A., **51**, P 14538f, (1957) Topchiev, A.B., Gryaznov G.V. y Tsiguro, G.M. Sulfoxidation of methane with gaseous sulfur dioxide and oxygen.
4. C.A., **72**, P 42791a, (1970) Nielsen, D.R. Methanesulfonic acid.
5. C.A., **74**, P 6273r, (1971) Harkness A.C., Murray F.E. Oxidation of methylmercaptan with molecular oxygen with aqueous solution.
6. C.A., **112**, P 38719k, (1990) Bunte, R., Beuer, B. Preparation of C1-C6 alkanesulfonic acids from their alkali metal salts.
7. C.A., **109**, P 151920v, (1988) Coinstock, P.D., Keys, K.M., Preparation of anhydrous alkanesulfonic acid.
8. C.A., **44**, P 10556c, (1950) Brown, B.K. Electrolytic production of alkanesulfonic acids.
9. C.A., **112**, P 65465f, (1990) Gardner, D.M., Wheaton, G.A., Preparation of alkanesulfonyl halides and alkanesulfonic acids.
10. C.A., **68**, P 115814q, (1968) Isao Akamatsu. Ozone oxidation of dimethylsulfide and odor removal from kraft pulp blow gas.
11. C.A., **74**, P 34377w, (1971) Murray, F.E., Maranda, F. Recovering sulfur from the gaseous effluent from kraft pulp plants, for air pollution abatement.

12. C.A., 112, P 99265f, (1990) Katoh, Toshio; Higuchi, Chojiro; Oura, Takeshi; Ajioka, Masanobu; Yamaguchi, Akihiro.

Purification of aspartame via precipitation as mineral acid salts from carboxylic acid solvents.

13. C.A., 90, P 34698k, (1979) Koike, Kazutaro; Sano, Masayuki; Kataoka, Kunio; Matsui, Sadayoshi.

Purification of nitriles.

14. C.A., 88, P 74283h, (1978) Sandy, Alfred P., Jr.; Lodolini, Mark.

Methanesulfonic acid as dehydrating agent in the preparation of quinolines.

15. C.A., 73, P 24846p, (1970) Rayner, H.B.; Murray Francis Edward. Photolytic oxidation of methyl mercaptan.

16. C.A., 112, P 201117y, (1990) Nosowitz, Martin. Purification of alkanesulfonic acids using ozone.

17. Morrison, R.T. y Boyd, R.T. Química Orgánica, segunda edición. Fondo Educativo Interamericano. México, 1982.

18. Macketta. Encyclopedia of Chemical Processing and Design Vol 12.

19. C.A., 107, P 3921d, (1987) Sayvatecva, L.A.; Andrastchuk, N.P.; Kramerova, S.K.; Timoshenko, G.N.

Methanesulfonic acid.

20. Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. tercera edición. Vol. 15

21. The Merck Index. Tenth edition. Merck & Co. Inc.

22. Chemical Marketing Reporter, November 1992.