SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-07
SUBCLASE C

371345

P. 42.645
Dr. Gr./Kie
Pos. GW 1435

3 NOV. 1960

Memoria descriptiva

3 NOV

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG

entidad / [illegible] alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld,
Reública Federal Alemana

por: " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SULFOXIDO DE DIMETILO" (Clase Internacional C07c)

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de sulfóxido de dimetilo a partir de sulfuro de dimetilo.

Es conocido hacer reaccionar sulfuro de dimetilo con ácido nítrico fumante, bicromato de sodio y agentes de oxidación similares. Sin embargo, los rendimientos de sulfóxido de dimetilo son pequeños, y el compuesto está además fuertemente impurificado con productos secundarios.

Según un procedimiento conocido, se puede preparar sulfóxido de dimetilo también por oxidación de sulfuro de dimetilo con peróxido de hidrógeno. Sin embargo, en este caso es desventajoso el hecho de que el peróxido de hidrógeno debe ser producido en una instalación separada. Además, el peróxido de hidrógeno es un compuesto que se descompone en el curso del tiempo, de modo que se disminuye la capacidad de oxidación.

Según otro procedimiento conocido, se puede obtener sulfóxido de dimetilo por oxidación de sulfuro de dimetilo con oxígeno en presencia de óxidos de nitrógeno. En esta reacción aparecen, sin embargo, compuestos de adición explosivos de sulfóxido de dimetilo y dióxido de nitrógeno, de modo que a causa del peligro de explosión ligado con ello este método no constituye un modo de preparación apropiado. También es conocido oxidar sulfuro de dimetilo con un deficit de dioxido de nitrógeno disuelto en sulfóxido de dimetilo. En este caso, con el fin de excluir ampliamente la posibilidad de la formación de mezclas explosivas, se debe trabajar sin embargo con un gran déficit, lo cual trae consigo el que continuamente se debe

aportar al circuito una gran cantidad de los productos de partida. Sin embargo, en los procedimientos en los cuales están presentes mezclas de sulfuro de dimetilo, sulfóxido de dimetilo, dióxido de nitrógeno y trióxido de nitrógeno, así como eventualmente oxígeno, existe siempre el peligro de que aparezcan mezclas explosivas, aunque solo sea durante corto tiempo.

También se ha propuesto ya preparar sulfóxido de dimetilo por oxidación anódica de sulfuro de dimetilo en presencia de agua y de uno o de varios electrólitos y eventualmente de un disolvente orgánico. En calidad de disolvente orgánico se utiliza en este caso preferiblemente sulfóxido de dimetilo. El procedimiento propuesto puede llevarse a cabo de modo especialmente ventajoso en fase homogenea.

Se ha encontrado ahora que se puede preparar de modo especialmente ventajoso sulfóxido de dimetilo por oxidación anódica de sulfuro de dimetilo en presencia de agua, de uno o varios electrólitos así como de sulfóxido de dimetilo en calidad de disolvente orgánico, si a la cuba de electrólisis se añade dosificadamente de modo continuo sulfuro de dimetilo, agua y uno o varios electrólitos, se lleva a cabo la electrólisis manteniendo una concentración prácticamente constante de sulfuro de dimetilo, sulfóxido de dimetilo, agua y del o de los electrólitos en la cuba, y retirando y tratando continuamente al mismo tiempo una parte alicuota de la mezcla de electrólisis.

La electrólisis se lleva a cabo a presión elevada en una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con el invento. Se trabaja preferiblemente en fase homogenea.

371345

3 NO

Se alcanzan resultados especialmente buenos si se utilizan ánodos a base de titanio platinado.

Para la realización del procedimiento según el invento se puede utilizar una cuba de electrólisis, que es apropiada en principio también para un modo de funcionamiento discontinuo, es decir para procedimientos en los cuales se carga previamente una determinada mezcla de partida y se lleva a tèrmino la electrólisis hasta reacción prácticamente cuantitativa del producto de partida. Se puede utilizar una cuba en la cual los ánodos y cátodos están presentes en forma de placas, que muestran eventualmente una perforación. Evidentemente, los ánodos o los cátodos pueden mostrar también otras formas tales como por ejemplo la de un cilindro. También son apropiados simples electrodos de barra.

Es indicado proveer a la cuba con un dispositivo de agitación, con el fin de garantizar un buen mezclado a fondo de los diversos componentes y de impedir una elevación local de la temperatura en el recipiente de electrólisis. El mezclado a fondo puede llevarse a cabo también con ayuda de una bomba de circulación. El calor que se libera en la electrólisis es evacuado mediante dispositivos de refrigeración apropiados.

La cuba contiene una mezcla de sulfuro de dimetilo, sulfóxido de dimetilo, agua y uno o varios electrólitos. La concentración de los diversos componentes es mantenida prácticamente constante durante la electrólisis por adecuada adición dosificada.

Para la proporción de concentraciones de los diversos componentes en una mezcla de electrólisis,

que se escoge para la realización del procedimiento según el invento, se pueden adoptar de por sí valores dentro de un margen numérico relativamente grande. Es importante que, una vez escogida la proporción de concentración, ésta sea mantenida prácticamente constante durante la electrólisis por adecuada adición dosificada de los componentes.

Se sobrentiende que no son convenientes proporciones extremadas tales como por ejemplo un contenido muy bajo del electrólito, que traería consigo una conductividad eléctrica de la mezcla demasiado pequeña. Se han mostrado como muy apropiadas mezclas en las cuales el electrólito está en una proporción de aproximadamente 1 a 10% en peso. Se muestran especialmente útiles, en calidad de electrólito, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Evidentemente se pueden utilizar también otros electrólitos tales como lejia de sosa así como sales que son solubles en la mezcla de electrólisis.

La concentración de sulfuro de dimetilo se encuentra preferiblemente entre 2 y 20% en peso, siendo especialmente ventajosas concentraciones de 4 a 6%. La proporción del agua asciende preferiblemente a 20 a 60%. También se pueden adoptar concentraciones superiores o inferiores, tales como por ejemplo 80% a 10%. Sin embargo, en el caso de contenidos de agua superiores, disminuye el rendimiento de corriente, y con contenidos inferiores disminuye la conductividad. La electrólisis puede llevarse a cabo a presión normal o a presión ligeramente reducida. En una forma de realización especialmente ventajoso del procedimiento según el invento se trabaja, sin embargo, a presión elevada, habiéndose mostrado como apropiada una presión de

3 NOV. 19

1 a 50 atmósferas manométricas. Se puede trabajar también a presiones todavía más altas, pero presiones más elevadas no aportan ninguna ventaja especial a causa del gasto, aparejado con ellas, para la hermetización. Preferiblemente, se trabaja a una presión de 1 a 5 atmósferas manométricas.

La electrólisis se lleva a cabo de la mejor manera a una temperatura de aproximadamente 25 a 30ºC, pero también es posible trabajar dentro de un mayor margen de temperaturas tal como de 0 a 70ºC. En el caso de temperaturas más bajas disminuye la conductividad. En el caso de temperaturas más elevadas aumenta apreciablemente la formación de productos secundarios.

De modo especialmente bueno, se puede realizar el procedimiento en fase homogenea.

En calidad de tensión entre bornas se han mostrado muy favorables diferencias de potencial de 3 a 7 voltios. Las densidades de corriente son de 10 a 60 miliamperios/cm2, preferiblemente de 30 a 50 miliamperios/cm2.En el caso de densidades de corriente más elevadas, se puede formar dimetilsulfona en grado creciente.

Los electrodos utilizados pueden ser producidos a base de metal tal como platino, plomo, o a base de escorias o batiduras de forja, o grafito. Se obtienen resultados especialmente buenos utilizando ánodos a base de titanio platinado.

Durante la electrólisis, se retira del sistema, de modo continuo, mezcla de electrólisis en cantidad correspondiente a la cantidad de sulfuro de dimetilo oxidado anódicamente. Desde esta porción retirada, que consiste en sulfuro de dimetilo, sulfóxido de dimetilo, electrólito

371345

y agua, se separa y fracciona sulfóxido de dimetilo. El sulfuro de dimetilo es separado también desde esto y es devuelto nuevamente al recipiente de electrólisis. Para el tratamiento de la mezcla, se puede hacer uso de métodos - que son usuales en la química orgánica de preparación. Así por ejemplo, el sulfuro de dimetilo y el sulfóxido de dimetilo pueden ser extraídos con ayuda de un disolvente orgánico y después pueden ser separados por destilación. El sulfóxido de dimetilo sustraído del sistema es reemplazado - por adición dosificada de la cantidad equivalente de sulfuro de dimetilo, el cual a continuación es oxidado anódicamente de nuevo de modo directo. Igualmente, se añaden dosificadamente de nuevo las cantidades retiradas de electrólito y de agua, de modo que la concentración de todos los componentes en la cuba de electrólisis permanece constante.

El hidrógeno que se libera en el cátodo es evacuado de la cuba, es purificado de sulfuro de dimetilo, y puede ser utilizado para otras finalidades de empleo.

La concentración de los diversos componentes en la mezcla puede ser controlada por sencillos procedimientos analíticos.

Con el procedimiento según el invento se puede transformar sulfuro de dimetilo, de un modo especialmente ventajoso, en sulfóxido de dimetilo. De modo sorprendente, no aparece prácticamente apenas dimetilsulfona como subproducto. Las cantidades encontradas se encuentran siempre por debajo de 0,1%. Se logran altos rendimientos de corriente. En el caso de la utilización de ánodos de titanio platinados se alcanzan incluso rendimientos de corriente de 98%. No es necesario el empleo de un diafragma. Además, es

ventajoso el hecho de que en el procedimiento no aparece ningún tipo de mezcla explosiva.

Se devuelve a la cuba solamente sulfuro de dimetilo. La porción que es transportada en el circuito en este caso, es relativamente pequeña. La devolución puede llevarse a cabo con ayuda de dispositivos relativamente sencillos. Las cantidades de energía necesarias para ello son más pequeñas que en procedimientos en los cuales se debe introducir en el circuito también disolvente, gases, etc.

El procedimiento no exige ningún gran gasto de aparatos; para la realización de la oxidación anódica se necesita solamente un recipiente de electrólisis.

Como la conducción del procedimiento es extraordinariamente simple, el proceso puede gobernarse muy bien de modo totalmente automático. Con ello se obtiene un producto de calidad constante.

El invento es explicado a continuación con más detalle mediante ejemplos.

Ejemplo 1

Una mezcla de 1.650 g (50,64%) de sulfóxido de dimetilo, 1.400 g (42,97%) de agua, 140 g (4,3%) de ácido sulfúrico y 68 g (2,09%) de sulfuro de dimetilo, fué electrolizada en una cuba de electrólisis a presión con una densidad de corriente de 20 miliamperios/cm2 y una tensión de 6 voltios, bajo una presión de 3 atmósferas manométricas. En calidad de material de cátodo se utilizó grafito y en calidad de material de ánodo se utilizó titatanio platinado. La superficie de un electrodo era de 1.500 cm2. En el espacio de 17 horas se absorbieron 30.600 ampe

rios.minuto. En el mismo tiempo se añadieron dosificadamente en corriente uniforme 415,3 g de sulfuro de dimetilo, 564 g de agua y 44,3 de ácido sulfúrico, y se retiraron de la cuba 1.031,3 g de mezcla de electrólisis. El hidrógeno resultante junto al cátodo fué evacuado a través de una válvula de retención de presión y fué liberado de sulfuro de dimetilo. A partir de la mezcla de electrólisis retirada se separó y fraccionó el sulfóxido de dimetilo. El sulfuro de dimetilo contenido en la mezcla de electrólisis retirada, fué recuperado, fué reunido con el sulfuro de dimetilo separado del hidrógeno y fué devuelto de modo continuo a la cuba de electrólisis. Para evacuar el calor y para obtener un buen mezclado a fondo, la solución de electrólisis fué succionada por una bomba a través de un refrigerador y fué transportada de retorno nuevamente a la cuba. La temperatura de la cuba fué mantenida en 28-30ºC. El rendimiento de corriente fué de 71,5%. El contenido de dimetilsulfona en el sulfóxido de dimetilo era menor de 0,1%.

Ejemplo 2

Una mezcla de 2.145 g (62,35%) de sulfóxido de dimetilo, 1.000 g (29,12%) de agua, 100 g (2,91%) de ácido sulfúrico y 195 g (5,68%) de sulfuro de dimetilo fué electrolizada en una cuba de electrólisis a presión con una densidad de corriente de 36 miliamperios/cm2 y una tensión de 4,5 voltios, bajo una presión de 3 atmósferas manométricas.

Para evacuar el calor y para obtener un buen mezclado a fondo, la solución de electrólisis fué succionada por una bomba a través de un refrigerador y fué

transportada de retorno nuevamente a la cuba. La temperatura de la cuba fué mantenida en este caso en 25-27ºC. En calidad de material de cátodo se utilizó grafito y en calidad de material de ánodo se utilizó titanio platinado. En el espacio de 20 horas la cuba absorbió 57.000 amperios. minuto. Durante este tiempo se añadieron dosificadamente en corriente uniforme 1.058 g de sulfuro de dimetilo, 939,6 g de agua y 63,2 de ácido sulfúrico. En el mismo tiempo se retiraron de la cuba de modo continuo 2.150,3 g de mezcla de electrólisis.

A partir de la mezcla de electrólisis desviada se separó y fraccionó el sulfóxido de dimetilo. El hidrógeno liberado junto al cátodo fué expandido y purificado a través de una válvula de retención de presión. Entonces éste se pudo utilizar para los más diferentes fines. El sulfuro de dimetilo resultante en el tratamiento del hidrógeno y de la mezcla de electrólisis desviada, fué conducido nuevamente a la cuba. El rendimiento de corriente fué de 97,5%. El contenido de dimetilsulfona en el sulfóxido de dimetilo se encontraba por debajo de 0,1%.

Ejemplo 3

Una mezcla de 2.145 g (62,35%) de sulfóxido de dimetilo, 1.000 g (29,12%) de agua, 100 g (2,91%) de ácido sulfúrico y 195 g (5,68%) de sulfuro de dimetilo fué electrolizada en una cuba de electrólisis a presión con una densidad de corriente de 36 miliamperios/cm2 y una tensión de 5,0 voltios, bajo una presión de 3 atmósferas manométricas.

Para evacuar el calor y con el fin de obtener un buen mezclado a fondo, la solución de electróli-

fué succionada por una bomba a través de un refrigerador, y fué transportada de retorno nuevamente a la cuba. La temperatura en la cuba fué mantenida en este caso en 28-30ºC. En calidad de material de cátodo se utilizó grafito y en calidad de material de ánodo se utulizò grafito. En el espacio de 19,5 horas la cuba absorbió 58.500 amperios. minuto. Durante este tiempo se añadieron dosificadamente en corriente uniforme 856,9 g de sulfuro de dimetilo, 754,1 g de agua y 50,5 g de ácido sulfúrico. En el mismo tiempo se retiraron de la cuba de modo continuo 1.731,8 g de mezcla de electrólisis.

A partir de la mezcla de electrólisis desviada se separó y fraccionó el sulfóxido de dimetilo. El hidrógeno liberado junto al cátodo fué expandido y purificado a través de una válvula de retención de presión. Este se puedo utilizar entonces para los más diferentes fines. El sulfuro de dimetilo resultante en el tratamiento del hidrógeno y de la mezcla de electrólisis desviada, fué conducido nuevamente a la cuba. El rendimiento de corriente fué de 77%. El contenido de dimetilsulfona en el sulfóxido de dimetilo se encontraba por debajo de 0,1%.

Ejemplo 4

Una mezcla de 1.980 g (62,9%) de sulfóxido de dimetilo, 900 g (28,58%) de agua, 90 g (2,86%) de cloruro de hidrógeno y 178 g (5,66%) de sulfuro de dimetilo fué electrolizada en una cuba de electrólisis a presión con una densidad de corriente de 31 miliamperios/cm2 y una tensión de 5,0 voltios, bajo una presión de 3 atmósferas manométricas.

Para evacuar el calor y con el fin de ob

tener un buen mezclado a fondo, la solución de electróli sis fué succionada por una bomba a través de un refrigerador, y fué transportada de retorno nuevamente a la cuba. La temperatura en la cuba fué mantenida en este caso en - 24-26ºC. En calidad de material de cátodo se utilizó platino y en calidad de material de ánodo se utilizó grafito. En el espacio de 16 horas la cuba absorbió 48.000 amperios. minuto. Durante este tiempo se añadieron dosificadamente en corriente uniforme 659,7 g de sulfuro de dimetilo, 568,5 g de agua y 37,7 g de cloruro de hidrógeno. En el mismo - tiempo se retiraron de la cuba de modo continuo 1.325,4 g de mezcla de electrólisis.

Desde la mezcla de electrólisis desviada se separó y fraccionó sulfóxido de dimetilo. El hidrógeno liberado junto al cátodo fué expandido y purificado a través de una válvula de retención de presión. Este se pudo utilizar entonces para los más diferentes fines. El sulfuro de dimetilo resultante en el tratamiento del hidrógeno y de la mezcla de electrólisis desviada fué conducido nuevamente a la cuba. El rendimiento de corriente fué de 72,5% El contenido de dimetilsulfona en el sulfóxido de dimetilo se encontraba por debajo de 0,1%.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 27 de Septiembre de 1.968, bajo el Nº P 17 93 505.6, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

371345

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de sulfóxido de dimetilo por oxidación anódica de sulfuro de dimetilo en presencia de agua, de uno o varios electrólitos así como de sulfóxido de dimetilo en calidad de disolvente orgànico, caracterizado porque a la cuba de electròlisis se añade dosificadamente de modo continuo sulfuro de dimetilo, agua y uno o varios electrólitos, se lleva a cabo la electrólisis manteniendo una concentración prácticamente constante de sulfuro de dimetilo, sulfóxido de dimetilo, agua y del o de los electrólitos en la cuba y al mismo tiempo se retira y trata de modo continuo una parte alicuota de la mezcla de electrólisis.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan ánodos a base de titanio platinado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la electrólisis a presión elevada.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se lleva a cabo la electrólisis a una presión de 1 a 50 atmósferas manométricas.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se lleva a cabo la electrólisis a una presión de 2 a 5 atmósferas manométricas.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la electrólisis en fase homogenea.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se lleva a cabo la electrólisis a temperaturas de 0 a 70ºC, preferiblemente de 25 a 30ºC.

8.- Procedimiento para la preparación de sulfóxido de dimetilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas - escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 NOV. 1969

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

371345