



CO7B; CO7C

439123

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

Domicilio: 25 Boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS 16ème
FRANCIA.-

Enunciado: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DIMETIL-SUL
FOXIDO.

Prioridad: de la solicitud de patente francesa
Nº 74 23264 del 4 de Julio de 1.974.



1 La presente invención se refiere a un procedimiento
de fabricación industrial de dimetilsulfóxido por oxidación
de dimetilsulfuro mediante agua oxigenada.

5 Varios métodos se han propuesto para realizar la oxi-
dación de sulfuros orgánicos en sulfóxidos correspondientes.
Industrialmente, se obtiene por ejemplo el dimetilsulfóxido
por oxidación del dimetilsulfuro mediante oxígeno en presen-
cia de dióxido de nitrógeno (Kirk-Othmer, Enciclopedia de
10 Tecnología Química, 3a. edición, volumen 19, páginas 332 y
333). Sin embargo, este procedimiento presenta numerosos
inconvenientes: es particularmente peligroso debido al ám-
bito de posibilidades de explosión extendido del dimetilsul-
furo en oxígeno, es difícil detener la oxidación en la etapa
15 dimetilsulfóxido y se forman cantidades no despreciables de
dimetilsulfona que es preciso separar, por otro lado el dime-
tilsulfóxido bruto es muy ácido y debe neutralizarse antes
de secarse y destilarse.

 Otros agentes de oxidación del dimetilsulfuro se se-
ñalan en la literatura, entre los cuales el agua oxigenada,
20 el ozono y los hidroperóxidos orgánicos.

 En lo que a la oxidación del dimetilsulfuro mediante
agua oxigenada se refiere, los procedimientos anteriormente
conocidos presentan un cierto número de inconvenientes tales
como la necesidad de operar a baja temperatura y utilizar
25 equipos especiales, la contaminación del dimetilsulfóxido
por subproductos, la dependencia crítica de las condiciones
de pH y sobretodo la obtención de un dimetilsulfóxido que
incluye más que su peso de agua.

 Así la patente rusa No. 165.713 describe la oxidación
30 del dimetilsulfuro mediante agua oxigenada al 30%, haciendo



1 barbotear en agua oxigenada mantenida a 50°C los vapores de
dimetilsulfuro mezclados con un gas, por ejemplo aire, en un
conjunto de cinco columnas de oxidación.

5 En la patente rusa No. 175.055 el dimetilsulfuro, pre-
viamente tratado mediante una solución cuproamoniacal hasta
la obtención de un pH ≥ 8 , se mezcla, bajo agitación muy
intensa (6000 v/min), con peróxido de hidrógeno al 30%, a
una temperatura que no pasa de los 20°C.

10 En la patente rusa No. 249.375 el dimetilsulfuro se
trata con ácido sulfúrico hasta la obtención de una concen-
tración de 4 a 11 g/l de anhídrido sulfuroso en el dimetil-
sulfuro, antes de oxidarse con agua oxigenada al 30%.

15 Un objeto de la presente invención es el de propor-
cionar un procedimiento de oxidación de dimetilsulfuro median-
te agua oxigenada en dimetilsulfóxido que evite las dificul-
tades mencionadas anteriormente y que ofrezca una gran flexi-
bilidad, una buena fiabilidad y una elevada productividad,
condiciones estas todas deseables para una aplicación a es-
cala industrial.

20 El procedimiento de obtención de dimetilsulfóxido
llevado a cabo por la Firma solicitante se caracteriza por
el hecho de que se realiza la oxidación del dimetilsulfuro
mediante agua oxigenada en un pie de dimetilsulfóxido en solu-
ción acuosa sin utilización de reactivos anejos.

25 Una ventaja de este procedimiento es la de proporcionar
un procedimiento de oxidación del dimetilsulfuro mediante
agua oxigenada que permite el empleo en condiciones óptimas
de seguridad, de agua oxigenada de concentración más elevada
que la utilizada en la técnica anterior y por ello la obten-
30 ción de un dimetilsulfóxido más concentrado. Una ventaja su-



1 plementaria es la posibilidad de obtener un dimetilsulfóxido
bruto de calidad todavía mejorada sometiendo al producto que
sale del reactor de oxidación, a un tratamiento de purificación
mediante lavado con dimetilsulfuro.

5 De acuerdo con el procedimiento de esta invención, se
hace reaccionar el dimetilsulfuro y el agua oxigenada en
fase líquida. Más precisamente, el dimetilsulfuro y el agua
oxigenada se introducen por separado en un pie de dimetilsul-
fóxido en solución acuosa. Aunque el agua oxigenada y el di-
10 metilsulfuro tengan solo una escasa solubilidad mutua se ha
observado por la Firma solicitante que operando en un pie de
dimetilsulfóxido acuoso, la solubilidad del dimetilsulfuro
es suficiente para asegurar un avance rápido de la reacción.
Este pie de dimetilsulfóxido en solución acuosa está consti-
15 tuido preferentemente por una fracción del producto bruto
obtenido en una operación anterior.

 La temperatura de la reacción puede variar en límites
bastante amplios. Sin embargo, es preciso asegurarse mante-
ner en solución el dimetilsulfuro, lo cual implica operar
20 a una presión superior a la presión atmosférica si se selec-
ciona una temperatura de reacción superior a la temperatura
de ebullición del sistema dimetilsulfuro - agua - dimetil-
sulfóxido que componen el medio de reacción. Es preferible
mantenerse en temperaturas comprendidas entre 30 y 40°C, lo
25 cual permite utilizar el agua como medio de refrigeración
evitando de este modo el tener que mantener el reactor bajo
presión elevada. Resulta ventajoso y práctico operar bien
sea a presión atmosférica o bajo ligera sobrepresión, per-
mitiendo esta sobrepresión vencer las pérdidas de cargas
30 que se producen durante el paso por los dispositivos de ela-



1 boración de los productos que salen del reactor. Por otra
parte, no hay interés en aumentar demasiado la temperatura
de reacción pues se aumentan los riesgos de oxidación más
estimulada, en particular la formación de sulfona.

5 La concentración de agua oxigenada utilizada en el
procedimiento de la Firma solicitante puede variar en am-
plios límites. Se puede utilizar un agua oxigenada cuya con-
centración en peso esté comprendida entre el 30% y el 60%.
Sin embargo, no se tiene interés en utilizar un agua oxige-
nada con una concentración demasidado elevada, pues resulta
10 entonces más difícil obtener la transformación de la totali-
dad del agua oxigenada en un tiempo razonable. Por otra parte,
tampoco se tiene interés en utilizar un agua oxigenada dema-
siado diluida como sucede en los procedimientos anteriores,
15 pues se disminuye la productividad y además es preciso pro-
porcionar una cantidad de energía mayor para deshidratar el
dimetilsulfóxido. Una de las formas preferidas de la inven-
ción es la utilización de un agua oxigenada con una concen-
tración comprendida entre 35 y 55%, dependiendo la elección
20 de la concentración óptima de las condiciones económicas
locales. Esto conduce a la producción de un dimetilsulfóxido
bruto con una concentración comprendida entre 50 y 65% en
peso, aproximadamente.

25 Es preciso emplear un mol de agua oxigenada por mol
de dimetilsulfuro para formar un mol de dimetilsulfóxido
de acuerdo con la reacción:



30 Sin embargo, se recomienda operar con un ligero exce-
so de dimetilsulfuro con relación a la estequiometria, pues
de este modo se favorece la transformación completa de agua



1 oxigenada empleada en la reacción. Una relación molar dime-
tilsulfuro/agua oxigenada comprendida entre 1,05 y 1,25 es
favorable para la realización del procedimiento. El exceso
de dimetilsulfuro no aporta dificultades particulares pues
5 una gran parte de este exceso es soluble en el medio reac-
cional, si bien el reactor opera prácticamente en condiciones
de reacción en fase homogénea; por otra parte, resulta rela-
tivamente fácil eliminar el exceso de dimetilsulfuro del
dimetilsulfóxido bruto, por extracción. Este dimetilsulfuro
10 puede reciclarse seguidamente.

En el caso de una relación molar superior a 1,10, una
parte del dimetilsulfuro, soluble a la temperatura de reac-
ción, se separa en fase distinta al producirse la refrigera-
ción. Se ha observado que este dimetilsulfuro, al producirse
15 su separación, arrastra preferencialmente los vestigios de
sub-productos sulfurados, particularmente los disulfuros.
Por consiguiente, puede cumplir almismo tiempo la función
de agente de purificación del dimetilsulfóxido acuoso bruto.
Este dimetilsulfuro, después de la separación de las impure-
20 zas más pesadas, por ejemplo por destilación, puede utilizarse
de nuevo en la reacción. Es evidente de que si se desea com-
pletar la extracción de estas impurezas, se puede intercalar
en el procedimiento un dispositivo de extracción líquido-
líquido, alimentado por un complemento suplementario de di-
25 metilsulfuro o incluso aumentar a este fin el exceso de di-
metilsulfuro utilizado en la reacción. Pero eso por lo gene-
ral no es necesario, dada la escasa cantidad de sub-productos
formados en el procedimiento de esta invención.

La reacción puede realizarse en forma discontinua sin
30 dificultad, en continuo o en cualquier forma intermedia que



1 el entendido en la materia conozca o pueda imaginar. En
todos los casos, el reactor de oxidación está dotado de una
buena agitación para favorecer la disolución rápida del di-
metilsulfuro y la dilución del agua oxigenada, de disposi-
5 tivos de introducción por separado de los dos reactivos en
el seno del medio de reacción y de un medio de refrigeración
eficaz para la eliminación del calor de reacción. Por razo-
nes de seguridad se recomienda llevar a cabo la operación bajo
una atmósfera de gas inerte. En la realización en discontinuo,
10 basta con un solo reactor de oxidación para la obtención de
un porcentaje de conversión elevado de agua oxigenada. En
los demás casos, a pesar de la gran velocidad de reacción,
es preferible realizar la oxidación en varios reactores en
cascada. A título de ejemplo, se pueden utilizar una serie
15 de dos reactores: en el primer reactor se impulsará la oxi-
dación hasta la obtención de un porcentaje de transformación
de agua oxigenada de por lo menos el 90%, luego se hace pasar
este producto por un reactor de acabado, de equipo más suma-
rio, para terminar la reacción.

20 La reacción de oxidación del dimetilsulfuro llevada a
cabo de acuerdo con las condiciones de la presente invención
proporciona un dimetilsulfóxido de excelente calidad. Después
de la eliminación del dimetilsulfuro en exceso, el dimetil-
sulfóxido acuoso bruto es siempre incoloro y contiene por lo
25 general menos de 1 % en peso de impurezas organo-azufradas.
El paso al dimetilsulfóxido anhidro puro puede realizarse,
según la técnica conocida, sin dificultades especiales; el
procedimiento así descrito es por consiguiente muy selectivo.

Además puede llevarse a cabo en buenas condiciones de
30 seguridad pues, en las condiciones de trabajo descritas, no



1 se detecta nunca un contenido en oxígeno superior al 0,5% en la atmósfera gaseosa del reactor.

5 La introducción de indicios de alcali para modificar el pH del medio de reacción, y/o la adición de estabilizantes puede realizarse, pero la misma es lo mas corriente superflua como consecuencia de la selectividad y de la productividad elevadas obtenidas utilizando el procedimiento de la Firma solicitante.

10 Los ejemplos dados a continuación ilustran de un modo no limitativo el procedimiento de fabricación de dimetilsulfóxido por oxidación del dimetilsulfuro por medio de agua oxigenada puesto a punto por la Firma solicitante.

EJEMPLO 1

15 En un reactor de 200 cm³, provisto de un agitador, colocado bajo cubierta de nitrógeno y cuya temperatura se mantiene a 35°C, se introducen 129 g de dimetilsulfóxido acuoso al 48,5% en peso, luego 20 g de agua oxigenada al 34% en peso. Se añade un vestigio de amoniac para llevar el pH aparente de la solución a 9.

20 A continuación se introducen 18,6 g de dimetilsulfuro de un modo regular en 8 minutos. Se analiza el medio de reacción para seguir la desaparición del agua oxigenada. 15 minutos después del comienzo de la adición del dimetilsulfuro, quedan 15 mmoles de H₂O₂. Al cabo de 1 hora de reacción, quedan menos de 0,2 mmoles, o sea un porcentaje de transformación
25 de agua oxigenada superior al 99%.

EJEMPLO 2

30 En un reactor de 350cm³ equipado como el reactor del ejemplo anterior, se introducen 169 g de dimetilsulfóxido acuoso al 64,5% en peso, y luego 20,4 g de agua oxigenada



1 al 58% en peso. La temperatura del reactor se mantiene a 35°
durante todo el ensayo. El pH aparente del medio reaccional
se establece en 4,1 - 4,2. En 7 minutos se vierten 32,6 g.
de dimetilsulfuro. El pH aparente del medio de reacción no
5 evoluciona y se mantiene en 4,2. Se analiza la atmósfera
gasosa del reactor por medio de un analizador de oxígeno
SERVOMEX; el contenido de oxígeno permanece inferior al 0,2%
durante toda la duración de la operación. La desaparición del
agua oxigenada se sigue en función del tiempo. Después de
10 30 minutos de reacción, quedan 82 mmoles de agua oxigenada.
Después de 2 horas de reacción, se logra un porcentaje de
transformación de agua oxigenada del 95%. Después de 3 horas
éste porcentaje se eleva al 97%. Este ejemplo muestra que no
se tiene interés por conseguir un agua oxigenada demasiado
15 concentrada si se quiere obtener un porcentaje de transfor-
mación elevado de agua oxigenada en tiempos razonables.

EJEMPLO 3

Una instalación de producción de dimetilsulfóxido que
funciona en continuo comprende un primer reactor, tipo KELLER,
20 de 200 cm³ equipado con un agitador, un refrigerante cons-
tituido por un serpentín sumergido, dos conductos de intro-
ducción, uno para el agua oxigenada y el otro para el dime-
tilsulfuro. Este reactor se mantiene bajo cubierta de nitró-
geno y funciona a nivel constante. El producto que sale de
25 éste primer reactor alimenta un segundo reactor constituido
por un serpentín de diámetro interno de 10 mm sumergido en
un baño termostático. El producto que ha pasado por este
reactor de acabado alimenta a continuación de forma continua
una columna de extracción por su parte superior, para elimi-
30 nar allí su exceso de dimetilsulfuro.

La temperatura se mantiene a 35°C en los dos reactores.



1 El primer reactor se alimenta de forma continua por un lado
con dimetilsulfuro a razón de 1,10 moles por hora y por otro
lado con agua oxigenada al 44% en peso a un caudal de 1,0
moles por hora. El pH aparente en el primer reactor se man-
5 tiene en 8,8-9 mediante adición de vestigios de amoniaco. Los
volumenes de los dos reactores se regulan de modo que el
tiempo de estancia medio alcance los 65 minutos en el primer
reactor y 60 minutos en el segundo. El análisis de los produc-
tos que salen de los dos reactores muestra un porcentaje de
10 transformación de agua oxigenada del 91% a la salida del
primer reactor y del 99% a la salida del segundo reactor. El
contenido en oxígeno de los gases de cubierta del primer
reactor ha permanecido inferior al 0,2% durante toda la du-
ración del ensayo. El dimetilsulfóxido bruto que sale del
15 pie de la columna de extracción o separación va desde el 53,6
al 54% en peso y es incoloro y límpido, su coloración en la
escala de "l'American Public Health Association" es inferior
a 5.

EJEMPLO 4

20 Una instalación similar, que funciona de manera conti-
nua secuenciada utiliza un primer reactor de 350 ml equipado
como el primer reactor del ejemplo anterior, con la excepción
de la parte de fluidez en continuo. En este reactor llenado
al principio la mitad de su volumen, se introducen en 20 mi-
25 nutos de forma continua, 1,2 moles de dimetilsulfuro, luego
después de 5 minutos, del mismo modo, 1 mol de agua oxigenada
al 41,8% en peso. Al final de estas adiciones, o sea 25 minu-
tos después del comienzo del ciclo, el reactor se encuentra
a su nivel máximo. Se deja que continúe la reacción, mante-
niéndose la temperatura a 35°C y el ph aparente de la solución
30



1910

1 se fija en 4,1 - 4,3. 55 minutos después del comienzo del
ciclo, se vacia aproximadamente la mitad del contenido del
reactor en un segundo reactor, mantenido a 35°C. El análisis
5 del medio, realizado justo antes de esta operación de va-
ciado indica un contenido en agua oxigenada de cerca de 0,005
moles por 100 g, o sea un porcentaje de transformación de
agua oxigenada del 98,3% aproximadamente. Al cabo de 60 mi-
nutos se lleva a cabo un nuevo ciclo. El producto recogido en
10 el segundo reactor se mantiene durante 30 minutos a 35°C,
luego se transfiere a una ampolla de alimentación de extrac-
ción en continuo y se mantiene a 20°C aproximadamente, lo que
permite a una parte del dimetilsulfuro decantarse. El análi-
sis de este dimetilsulfuro, ligeramente coloreado, muestra
15 la presencia de pequeñas cantidades de dimetildisulfuro y de
etilmetildisulfuro, mientras que el dimetilsulfóxido bruto
obtenido no contiene nada.

Después del paso en continuo por la columna de extrac-
ción, se obtiene un dimetilsulfóxido acuoso de aproximadamente
20 el 54% en peso, incluyendo menos de 0,5 g/l de dimetilsulfona,
y cuyo índice de acidez es del 0,030 mg KOH por gramo. Por
otro lado, el análisis muestra que la totalidad del H₂O₂ ha
sido transformada. Por consiguiente, en este ensayo se ha ob-
tenido un porcentaje de transformación prácticamente total de
25 agua oxigenada, generando un porcentaje muy pequeño de sub-
productos.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

30





1376

1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de dimetilsulfóxido por oxidación del dimetilsulfuro mediante agua oxigenada caracterizado por el hecho de que se introduce por separado el dimetilsulfuro y el agua oxigenada con una concentración del 30 al 60% en peso en un pme de dimetilsulfóxido en solución acuosa.

5

2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde la reacción de oxidación se realiza a una temperatura de 30 a 40°C.

10

3. Procedimiento según la reivindicación 1 donde se utiliza agua oxigenada con una concentración en peso de 35 a 55%.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 donde la relación molar del dimetilsulfóxido y del agua oxigenada utilizada se encuentra comprendida entre 1,05 y 1,25.

15

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 donde el pme de dimetilsulfóxido acuoso utilizado está constituido por una fracción de dimetilsulfóxido bruto obtenido en una operación anterior.

20

6. Procedimiento de fabricación de dimetilsulfóxido según una de las reivindicaciones 1 a 5 donde el dimetilsulfóxido obtenido se purifica por lavado con dimetilsulfuro.

25

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patentede Invención que se solicita: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DIMETIL-SULFOXIDO.

30





1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 3 Julio 1.975

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30