

**NORGE**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129854**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 07 c 147/00

(52) Kl. 12 o-23/03

(21) Patentsøknad nr. 1863/69

(22) Inngitt 6.5.1969

(23) Løpedag 6.5.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 7.11.1969

(44) Søknaden utlagt og  
utlegningskrift utgitt 4.6.1974

(30) Prioritet begjært fra: 6.5.1968 Frankrike,  
nr. 150750

- 
- (71)(73) SOCIÉTÉ NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,  
Tour Aquitaine,  
92 - Courbevoie, Frankrike.
- (72) Claude Thibault, La Lézardière, Chemin Beziou, 64 Pau og  
Pierre Mathieu, 1, Cité les Allées, 64 Arthez-de-Béarn,  
begge: Frankrike.
- (74) Siv.ing. Audun Kristensen.
- (54) Fremgangsmåte og elektrolysecelle for fremstilling  
av organisk sulfoksyd.

Foreliggende oppfinnelse angår elektrolytisk fremstilling av forskjellige organiske sulfoksyder, spesielt dialkyl- eller diaryl-sulfoksyder, særlig med henblikk på fremstilling av dimetylsulfoksyd, idet dette er et industrielt produkt for hvilket tallrike praktiske anvendelser er funnet under de siste år.

Den anodiske oksydasjon av organiske sulfider er en kjent operasjon og det er mulig å fremstille sulfoksyder, som vist av Fichter og Braun i Berichte 47, 1526-34, og Pursley i U.S. patentskrift 3.200.054. Ikke desto mindre har de fremgangsmåter Kfr. kl. 12h-1

## 129854

som tidligere er foreslått ført til resultater som industrielt var av liten interesse. Sulfoksydet, når dette oppnås med et brukbart utbytte, krevde store utgifter for elektrisk energi, da coulomb-virkningsgraden (Faraday-utbyttet) ved dets fremstilling var utilstrekkelig. På den annen side ble det generelt oppnådd sammen med store mengder av andre oksyderte forbindelser, særlig det tilsvarende sulfon. Således oppnådde f.eks. de første forfattere nevnt ovenfor difenylsulfoksyd med et molart utbytte på 82,5% med hensyn til det tilførte difenylsulfid og med en coulomb-virkningsgrad på bare omtrent 62%. Hva angår det nevnte U.S. patentskrift beskriver dette en prosess som hovedsakelig gir sulfonet, sammen med en mengde sulfoksyd som ikke overstiger 10%.

Den foreliggende oppfinnelse fremskaffer en reell industriell prosess ved hjelp av hvilken det er mulig å fremstille et organisk sulfoksyd ved anodisk oksydasjon av det tilsvarende sulfid med utbytter som både med hensyn til vekt og strömutbytte ligger nær opp til 100%. Dertil kan den nye prosess utføres lett og økonomisk da den ikke krever noen elektrolytt eller kostbart løsningsmiddel og kan utføres i vanlige elektrolytiske celler, endog uten diafragma. Denne siste mulighet frembyr fordelene med reduksjon av energiforbruket. Den nye prosess frembyr en perfekt arbeidssikkerhet på grunn av fraværet av peroksydholdige produkter, i motsetning til de kjemiske prosesser for fremstilling av sulfoksyder. På grunn av det forhold at oksydasjons-selektiviteten fører til at praktisk bare sulfoksydet oppnås, ansees separeringen av det resulterende produkt å være betraktelig lettere i sammenligning med de kjente prosesser.

Oppfinnelsen baserer seg på den erkjennelse at det ikke er tilstrekkelig å regulere temperaturen og konsentrasjonen av det elektrolytiske bad, samt strömtettheten og spenningen over cellens klemmer, hvilket er gjort under den tidligere teknikens stand for å oppnå de beste resultater. Det er nå funnet at en viktig faktor som må tas i betraktning er anode-potensialet som må holdes innen visse vel-etablerte grenser for at sulfoksydet skal dannes alene og med et meget høyt elektrisk utbytte. Andre

trekk ved oppfinnelsen som muliggjør at utmerkede resultater kan oppnås er angitt i det følgende.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen går ut på en fremgangsmåte for fremstilling av organisk sulfoksyd ved anodisk oksydasjon av tilsvarende vann-uoppløselig dialkyl-sulfid eller diaryl-sulfid i et organisk løsningsmiddel inneholdende vann og en elektrolytt, idet løsningsmiddel og anionet for elektrolytten velges slik at deres oksydasjonspotensial er høyere enn for sulfidet, idet den flytende blanding elektrolyseres mellom uoppløselige elektroder, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at anodepotensialet stadig måles under elektrolysen og holdes på en verdi som overstiger oksydasjonspotensialet for sulfidet, men under verdien for oksydasjonspotensialet for løsningsmidlet, anionet i elektrolytten og det sulfoksyd som skal fremstilles.

Oppfinnelsen vedrører også en elektrolysecelle for gjennomføring av den fremgangsmåte som er angitt i krav 1, omfattende en eller flere anoder av platina eller karbon, såvel som en eller flere katoder av rustfritt stål eller platina, fortrinnsvis utstyrt med et omrøringssystem, samt anordning for kjøling og innretninger for å utvinne det sulfid som medrives ved utviklingen av hydrogen, og det særegne ved elektrolyseceller i henhold til oppfinnelsen er at den har innretninger for stadig måling av anodepotensialet forbundet til anoden eller anodene i cellen.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

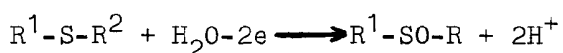
Da sulfoksyder generelt har oksydasjonspotensialer høyere enn de tilsvarende sulfider er det greiest, når den nye prosess utføres, at anodepotensialet reguleres til en verdi lavere enn den som tilsvarer oksydasjon av det dannede sulfoksyd. På denne måte unngås fremstilling av mer oksyderte forbindelser, særlig av sulfoner.

Selvom oksydasjonspotensialene kan variere med arten av de behandlede sulfider er de generelt på + 0,4 til 1,7 volt på karbon eller platina-anoder. Generelt er det foretrukne område for anode-

## 129854

potensialet i henhold til oppfinnelsen omtrent + 0,5 til + 1,6 volt. Det er klart at potensialet må avpasses i henhold til den type anode som anvendes. F.eks., i det tilfelle hvor dimetylsulfid oksyderes til dimetylsulfoksyd med karbon eller platinaanoder, er anodepotensialet vanlig fra omtrent 0,8 til + 1,1 volt i dimetylformamid og kan nå +1,6 volt i acetonitril. De potensialer som er angitt i den foreliggende fremstilling er angitt i forhold til mettet kalomel-elektrode.

Den anodiske oksydasjon i henhold til oppfinnelsen kan representeres ved følgende summeformel:



hvori hydrokarbongruppene  $R^1$  og  $R^2$  er like eller forskjellige og kan være alkyl eller aryl. Således kan f.eks. hver av gruppene  $R^1$  og  $R^2$  være metyl, etyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, heksyl, fenyl, tolyl, cresyl eller etyl-fenyl.

Som tidligere angitt velges løsningsmidlet, som spiller en viktig rolle, fra væsker hvis oksydasjonspotensial under de angitte arbeidsbetingelser er avgjort høyere enn for det behandlende organiske sulfid. Dette løsningsmiddel må da klart være istand til å løse en betrakelig mengde av en elektrolytt. På den annen side, med en viss mengde vann tilsatt dertil, må det fremvise en dielektrisitetskonstant tilstrekkelig høy til å føre til den nødvendige ioniske dissosiasjon av elektrolytten. Ved å ta hensyn til disse betingelser er det lett å finne en rekke forskjellige passende løsningsmidler, hvorav f.eks. kan nevnes dialkylformamidene, og særlig dimetylformamid, acetonitril, nitrometan,

Løsningsmidlet kan med fordel være et sulfoksyd og med særlig fordel selve det sulfoksyd som skal fremstilles. Eksempelvis utgjør dimetylsulfoksyd et utmerket løsningsmiddel som er brukbart for fremstilling av forskjellige dialkyl- eller diaryl-sulfoksyder, og mer spesielt fremstilling av dimetylsulfoksyd.

Passende elektrolytter er forskjellige mineralsalter, som. f.eks. halogenider, halogenater, perhalogenater, sulfater, nitrater, sulfonater og andre, av alkali- og/eller jordalkalimetaller, hvorav anionet oksyderes med et potensial som er avgjort høyere enn oksydasjonspotensialet for det behandlende organiske sulfid. De syrer hvis anion også tilfredsstiller denne betingelse er likeledes brukbare. Det forstås at valget av den passende elektrolytt avhenger av arten av det sulfid som skal oksyderes.

For utførelse av den nye prosess kan anoden i den elektrolytiske celle være av platina, gull, nikkel, paladium, kobolt, renium, iridium, tantal, karbon eller andre materialer som ikke angripes under arbeidsbetingelsene. Legeringer av de forskjellige nevnte metaller kan anvendes. Karbon, fortrinnsvis i form av grafitt, kan med fordel impregneres i samsvar med vanlig elektrokjemisk teknikk. Anoden kan også bestå av blydioksyd.

Arten av katoden er av mindre viktighet enn for anoden, idet metaller som f.eks. jern, rustfritt stål, bly, kvikksølv, kobber, etc. kan brukes i tillegg til de nevnte metaller for anoden, med unntagelse av blydioksyd. Det er klart, da katoden må forbli uoppløselig, at valget derav avhenger av den type elektrolytt som anvendes.

Når den elektrolytiske celle er anordnet for å virke uten et diafragma er det nødvendig å velge en katode på hvilken sulfoksydet ikke reduseres.

Konsentrasjonen av organisk sulfid i det flytende medium som skal elektrolyseres kan variere betraktelig. Med sulfider som f.eks. dimetylsulfid er det fordelaktig å arbeide i relativt konsentrerte løsninger, f.eks. med et innhold på 5 til 50 vektprosent eller ennå bedre fra 10 til 40 vektprosent.

Det er generelt foretrukket at det molare forhold mellom tilstedeværende vann og det sulfid som til å begynne med innføres er lik eller høyere enn 0,45, og særlig fra 0,45 til 20.

Proessen i henhold til oppfinnelsen utføres fortrinnsvis ved moderate temperaturer, særlig mellom 0 og 100°C. For relativt flyktige sulfider er det greit f.eks. å arbeide mellom 10 og 35°C. Utmerkede resultater oppnås med dimetylsulfid ved romtemperatur, dvs. mellom 20 og 30°C. I tilfellet av tyngre sulfider, som f.eks. difenylsulfid, er det fordelaktig å heve temperaturen for å øke konduktiviteten av mediet.

**129854**

Etter den anodiske oksydasjon av sulfidet skilles sulfoksydet fra det flytende medium ved hvilke som helst kjente innretninger, f.eks. ved destillasjon og/eller krystallisering etc.

I det særlige tilfelle med dimetylsulfoksyd ( $\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , som industrielt er av stor viktighet, kan med særlig stor fordel den nye prosess utføres med oksydasjon av dimetylsulfidet i løsning i dimetylsulfoksyd.

Selvom de ovenfor nevnte metaller er helt brukbare i tilfellet med dimetylsulfoksyd, er platina og karbon særlig fordelaktige når elektrolytten er sur. Syrer som f.eks. svovelsyre, perklorisyre, salpetersyre eller toluensulfonsyre er særlig brukbare.

Med hensyn til katoden, i det spesielle tilfelle nevnt i det foregående, så består denne fordelaktig av platina eller rustfritt stål som kan anvendes uten et diafragma. I motsetning hertil kan grafitt bare brukes for å danne katoden hvis et diafragma anvendes. Videre må katolytten ikke inneholde dimetylsulfoksyd på grunn av at dette ville reduseres i kontakt med karbon. Med vanlige katoder bestående av kvikksølv, bly, kobber, etc. må samme forholdsregler tas som med karbon.

Den foretrukne anordning for utførelse av den nye fremgangsmåte for fremstilling av dimetylsulfoksyd er en celle uten diafragma med en eller flere grafittelektroder og en eller flere katoder av rustfritt stål eller platina. Cellen har et røranlegg og kjøleinnretninger som tillater at temperaturen for det elektrolytiske medium holdes under  $37,3^\circ\text{C}$  som tilsværer kokepunktet for dimetylsulfid. En innretning er fortrinnsvis anordnet sammen med cellen for å utvinne det sulfid som medrives av det hydrogen som frigis ved katoden. Denne innretning omfatter en eller flere kjente apparater som f.eks. kondensatorer eller kolonner for adsorpsjon eller absorpsjon. Ved en fordelaktig utførelsesform for oppfinnelsen utgjøres innretningen for utvinning av en dimetylsulfoksyd-skrubber. Det sulfid som er oppløst i denne kan gjennomføres direkte, med sitt løsningsmiddel, i elektrolysecellen.

Elektrolysen kan fortsettes til fullstendig utarming av det sulfid som til å begynne med ble innført sammen med elektrolysevæsken. For imidlertid å unngå et betraktelig tap i intensitet kan det være fordelaktig å avbryte elektrolysen når bare en del av sulfidet er oksydert, adskille produktene og resirkulere det gjenværende sulfid til elektrolysen. Det er også mulig periodisk å ekstrahere

en del av den elektrolyserte væske for å skille det sulfoksyd som er dannet derfra og erstatte det med nytt sulfid før alt det opprinnelige sulfid er oksydert.

Separeringen av produktene i elektrolyseblandingen kan utføres ved hjelp av kjente innretninger, med eller uten nøytralisering av elektrolytten.

Alle eller visse av disse operasjoner kan utføres kontinuerlig.

De etterfølgende utførelseseksempler illustrerer oppfinnelsen med henvisning til de vedføyde tegninger.

Fig. 1 er et loddrett aksialt snitt av den elektrolysecelle som anvendes, langs linjen I-I i fig. 2.

Fig. 2 er et planriss av samme celle.

#### Eksempel 1.

Fremstilling av dimetylsulfoksyd utføres ved elektrolyse av en løsning bestående av:

17 g dimetylsulfid,

100g vann

46 g natriumparatoluensulfonat

900 ml dimetylformamid

Operasjonen gjennomføres i en sylindrisk celle 1 (se figurene 1 og 2) med en kapasitet på omtrent 160 ml. Tre anoder A1-A2-A3, dannet av små grafittplater eller gittere av platinatråd, er anordnet i form av en U ved midten av cellen og elektrisk forbundet med hverandre. Katodene C1 og C2 er gittere av rustfritt stål eller platinatråd. Den første, i form av en U, er anbragt inne i den U som dannes av anodene A1 - A2 - A3, mens den annen har form av en sirkelbue konsentrisk med veggene i cellen 1. De to katoder er forbundet med hverandre. Den sirkulære katode C2 omslutter anodeforgreningene A1 og A3, men ikke den tversgående gren A2, bak hvilken det er anbragt referanseelektroden 4 for å måle anodepotensialet. Omrøringen sikres ved hjelp av en magnetisk rører 5. Vannbadet som eventuelt er anordnet for kjøling av cellen er ikke vist. Den totale overflate av anodene A1, A2 og A3 er  $64\text{cm}^2$ , og for katodene C1 og C2 tilsammen  $75\text{cm}^2$ .

## 129854

Anodepotensialet måles på kjent måte i forhold til den mettede kalomel-elektrode 4. Kontakten med løsningen i cellen sikres ved en bro som forbinder en mettet løsning av  $\text{KNO}_3$  i det samme løsningsmiddel som for det elektrolyserte medium, særlig dimetylformamid eller dimetylsulfid. Enden av broen dannes ved hjelp av et Luggin-kapillar 6 som kommer i kontakt med anoden A2.

Anodepotensialet for sidegrenene A1 og A3, som er generelt litt sterkere enn på A2, på grunn av asymmetrien for cellen, bestemmes på samme måte.

En likestrøm bringes til å gå med et anodepotensial på +0,89 volt på A2 og +1,04 volt for A1 og A3. Strømtettheten er  $0,43 \text{ A/dm}^2$ . Temperaturen for løsningen er fra 20 til  $25^\circ\text{C}$ . Når 42,5% av den teoretiske strømmengde er passert gjennom løsningen stoppes elektrolysen og coulombutbyttet av det dannede dimetylsulfoksyd bestemmes etter å ha målt dette kromatografisk: strömubyttet var 100%.

### Eksempel 2.

Under anvendelse av samme celle som i eksempel 1 ble en løsning med samme sammensetning men hvor elektrolytten var svovelsyre med konsentrasjon 0,28 N elektrolysert.

Anodepotensialet er +0,91 volt for A2 og +1,09 volt på A1 og A3. Anodestrømtettheten er  $0,48 \text{ A/dm}^2$  og temperaturen holdes mellom 20 og  $25^\circ\text{C}$ . Etter passering av 80% av den teoretiske strømmengde finnes coulomb-utbyttet for dannelsen av dimetylsulfoksyd å være 100%.

### Eksempel 3.

I en celle uten et diafragma, utstyrt med en anode bestående av et platinagitter og en katode av rustfritt stål ble en løsning med følgende sammensetning elektrolysert:



129854

|                                |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| løsningsmiddel                 | dimetylsulfoksyd        |
| dimetylsulfid                  | 215 g pr. liter løsning |
| vann                           | 100 g " " "             |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 43,5 g " " "            |

Anodepotensialet er +0,84 volt ved A2 og +0,995 volt ved A1 og A3, idet temperaturen holdes på 22 til 27 C. Spenningen ved klemmene på cellen varierer mellom 3,5 og 4,5 volt og strømstyrken mellom 0,3 og 0,4 A. Str mtettheten er 1,9 A/dm<sup>2</sup>.

Etter passering av 40,5% av den teoretiske strømmengde er coulomb-utbyttet for dimetylsulfoksyd som fremstilt 95,5%.

#### Eksempel 4.

En løsning med samme sammensetning som i eksempel 3 elektrolyseres i en lignende celle hvori platina-anoden er erstattet av en karbon-anode. Anodepotensialet er +0,88 volt for A2 og +1,03 volt for A1 og A3. Temperaturen holdes på 23 til 27 C. Spenningen ved klemmene på cellen varierer mellom 7 og 10 volt og strømstyrken mellom 1,5 og 2,1 A. Str mtettheten n r 3,3 A/dm<sup>2</sup>. Etter passasje av 41,5% av den teoretiske strømmengde, ble det oppnådd et coulomb-utbytte på 95% for det fremstilte dimetylsulfoksyd.

#### Eksempel 5.

Ved å bruke den samme celle og de samme betingelser med hensyn til anodepotensial og temperatur som i eksempel 4, ble en løsning med følgende sammensetning elektrolysert:

|                                |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| løsningsmiddel                 | dimetylsulfoksyd        |
| dimetylsulfid                  | 340 g pr. liter løsning |
| H <sub>2</sub> O               | 45 g " " "              |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 43,5 g " " "            |

Anodepotensialet på A2 er +0,88 volt og på A1 og A3 +1,035 volt. Spenningen på klemmene varierer fra 8 til 8,5 volt og strømstyrken fra 0,8 til 0,9 A, og følgelig er den midlere strømtetthet 1,33 A/dm<sup>2</sup>. Etter passasje av 45,4% av den teoretiske strøm-

**129854**

mengde er coulomb-utbyttet 96,2% for dimetylsulfoksyd.

Eksempel 6.

Ved å anvende en celle uten diafragma og utstyrt med karbon-anoder og platinakatoder ble en løsning med følgende sammensetning elektrolysert:

|                                |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| løsningsmiddel                 | dimetylformamid         |
| dietylsulfid                   | 126 g pr. liter løsning |
| H <sub>2</sub> O               | 50 g " " "              |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 43,5 g " " "            |

Temperaturen holdes mellom 20 og 28°C og anodepotensialet holdes på en verdi på fra +0,835 til +0,98 volt, i forhold til mettet kalomel-elektrode. Under disse betingelser varierer potensialforskjellen over klemmene på cellen mellom 3 og 5 volt og strømstyrken fra 0,25 til 0,50 A (midlere strømtetthet 0,6 A/dm<sup>2</sup>). Etter passering av 50,5% av den teoretiske strømmengde ble det oppnådd et coulomb-utbytte på 97,5% for dietylsulfoksyd.

Eksempel 7.

Under anvendelse av samme celle som i eksempel 6 ble en løsning med følgende sammensetning elektrolysert:

|                                |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| løsningsmiddel                 | dimetylformamid         |
| difenylsulfid                  | 140 g pr. liter løsning |
| H <sub>2</sub> O               | 50 g " " "              |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 43,5 g " " "            |

Anodepotensialet er fra +0,835 til +0,965 volt i forhold til mettet kalomel-elektrode. Temperaturen holdes mellom 22 og 27°C. Potensialforskjellen over klemmene varierer mellom 2,2 og 3,5 volt og strømstyrken mellom 0,1 og 0,2 A idet den midlere anodestrømtetthet er 0,25 A/dm<sup>2</sup>.

Etter passering av 61% av den teoretiske strømmengde var coulomb-utbyttet for difenylsulfoksyd 94%.

129854

Eksemplene illustrerer anodisk oksydasjon under atmosfæretrykk, men det er mulig å arbeide under et høyere trykk, og i så fall kan temperaturen være høyere enn den ved hvilken det behandlede sulfid koker.

#### PATENTKRÅV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av organisk sulfoksyd ved anodisk oksydasjon av tilsvarende vann-uopløselig dialkyl-sulfid eller diaryl-sulfid i et organisk løsningsmiddel inneholdende vann og en elektrolytt, idet løsningsmiddel og anionet for elektrolytten velges slik at deres oksydasjonspotensial er høyere enn for sulfidet, idet den flytende blanding elektrolyseres mellom uopløselige elektroder,

k a r a k t e r i s e r t v e d at anodepotensialet stadig måles under elektrolysen og holdes på en verdi som overstiger oksydasjonspotensialet for sulfidet, men under verdien for oksydasjonspotensialet for løsningsmidlet, anionet i elektrolytten og det sulfoksyd som skal fremstilles.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor det som anode anvendes karbon eller platina, k a r a k t e r i s e r t v e d at potensialet for anoden holdes mellom +0,5 og +1,6 volt og foretrukket mellom +0,8 og +1,1 volt.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det foretas elektrolyse av en blanding inneholdende 5 - 50 vektprosent og foretrukket 10 - 40 vektprosent av sulfidet, idet molforholdet mellom vann og sulfid i blandingen er foretrukket lik eller høyere enn 0,45 og foretrukket mellom 0,45 og 20.

**129854**

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolysen avbrytes når 40 - 80% av sulfidet er oksydert, komponentene i den elektrolyserte blanding skilles og det resterende sulfid resirkuleres for videre elektrolyse.

5. Elektrolysecelle for gjennomføring av den fremgangsmåte som angitt i krav 1, omfattende en eller flere anoder av platina eller karbon, såvel som en eller flere katoder av rustfritt stål eller platina, fortrinnsvis utstyrt med et omrøringssystem, samt anordning for kjøling og innretninger for å utvinne det sulfid som medrives ved utviklingen av hydrogen, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har innretninger for stadig måling av anodepotensialet forbundet til anoden eller anodene i cellen.

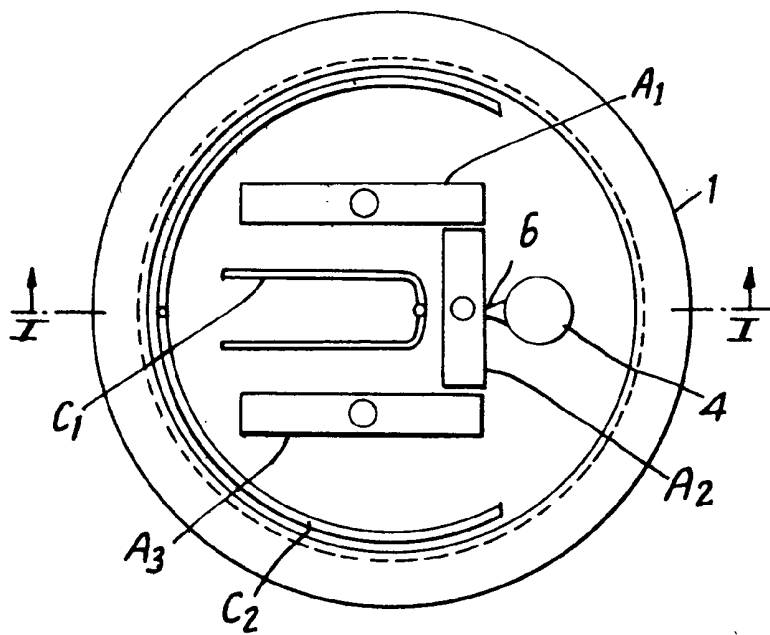
6. Elektrolysecelle som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at anodene er anordnet i form av en vannrett anordnet U, og at hver av de tre seksjoner av den U-formede anode er i kontakt med en egen normal kalomelelektrode for måling av potensialene for hver av de tre seksjoner.

(56) Anførte publikasjoner:

Alment tilgjengelig norsk søknad 4088/68  
U.S. patent nr. 3200054  
J. Am. Chem. Soc. 76, s. 2539-44, (1954)

129854

*Fig: 2*



*Fig: 1*

