



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

227 534

(I1)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 20 08 82

(21) PV 6092-82

(51) Int. Cl.³

C 07 C 147/14

(40) Zveřejněné 26 08 83

(45) Vydané 01 09 85

(75)

Autor vynálezu

KLANDÚCH JOZEF ing. CSc.,
FIALA JÁN ing.,
ZPĚVÁK ZDENĚK ing., BRATISLAVA,
KRŠKA JAROSLAV, RUŽOMBEROK

(54)

Spůsob výroby dimetylsulfoxidu

Predmetom vynálezu je spôsob výroby dimetylsulfoxidu vzorca CH_3SOCH_3 . Podľa doteraz známeho spôsobu sa dimetylsulfoxid vyrába oxidáciou dimetylsulfoxidu v kvapalnej fáze tak, že sa oxidačné činidlo, kysličník dusičitý, absorbuje do dimetylsulfoxidu a s takto pripraveným tzv. oxidačným roztokom s obsahom kysličníka dusičitého max. do 25 % hmot. sa oxiduje dimetylsulfid pri teplotách do 70 °C. Pri oxidácii sa používa stechiometrický prebytok dimetylsulfidu. Spôsob výroby s prebytkom dimetylsulfidu bol volený na základe poznatku, že pri podmienkach reakcie s prebytkom kysličníka dusičitého prebieha reakcia oxidácie dimetylsulfidu cez dimetylsulfoxid až na dimetylsulfón vzorca $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$. Pri reakcii oxidácie dimetylsulfidu sa kysličník dusičitý redukuje na kysličník dusnatý, ktorý v plynnom stave uniká z reakčného roztoku, pričom do ďalšieho technologického zariadenia strháva časť nezreagovaného dimetylsulfidu. Regenerácia redukovaných kysličníkov dusíka sa uskutočňuje vzduchom, reakciou vytvorený kysličník dusičitý sa použije pri opätovnej príprave oxidačného roztoku.

Pred zariadením na regeneráciu kysličníkov dusíka je zaradený oxidačný reaktor na oxidáciu dimetylsulfidu v plynnej fáze, do ktorého sa pridáva plynný kysličník dusičitý v takom množstve, aby sa všetok dimetylsulfid unikajúci z reaktora spolu s kysličníkom dusnatým zoxidoval. Ak sa totiž dimetylsulfid dostane až do zariadenia na regeneráciu kysličníkov dusíka,

vytvára sa z dimetylsulfoxidu, vzniklého jeho oxidáciou a z kyseliny dusičnej, vytvorenej reakciou medzi kyslíčnikom dusičitým a vzdušnou vlhkosťou komplexná zlúčenina vzorca $\text{CH}_3\text{SOCH}_3 \cdot \text{HNO}_3$, ktorá vo forme aerosolu odchádza zo zariadenia a spôsobuje značnú inkrustáciu prepravných trás s plynným médiom. Komplexná zlúčenina je v prebytku dimetylsulfoxidu rozpustná.

Oxidácia dimetylsulfoxidu kyslíčnikom dusičitým v parnej fáze, ako i pri teplotách nad 40°C je značne riziková, je známy prípad zničenia zariadenia v USA, ktorý bol vysvetlený práve použitím vyššieuvedených podmienok technologického procesu. Tento spôsob je popísaný v USA pat. č. 2 581 050, kde sa oxidácia dimetylsulfidu robí v plynnej fáze pomocou vzduchu alebo kyslíka, za prítomnosti nitróznych plynov. Oxidácia sa uskutočňuje v trubkových reaktoroch pri teplotách okolo 75°C . Predmet tohto patentu v priemyselnom meradle bol využívaný v USA až do roku 1959, kedy výroba zanikla z havárijných dôvodov.

Ďalší postup je popísaný v USA pat. č. 2 702 804. Pri tomto postupe sa kyslík zavádza do roztoku dimetylsulfidu v dimetylsulfoxide za prítomnosti nadbytku kyslíčníkov dusíka (ako katalyzátora) a malých množstiev HNO_3 ako iniciátora reakcie.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené postupom výroby podľa vynálezu, podstatou ktorého je použitie prebytku kyslíčníka dusičitého pri reakcii oxidácie dimetylsulfidu a to v množstve,

ktoré sa rovná $1,05 \sqrt[0,2]{1,15}$ násobku množstva zodpovedajúceho stechiometrickému pomeru reagujúcich látok, pričom reakcia oxidácie sa uskutočňuje pri teplotách $25 \sqrt[0,2]{30}^{\circ}\text{C}$ pri atmosférickom tlaku a nadbytočná kyselina dusičná sa neutralizuje lúhom sodným, čím sa po dvojstupňovej rektifikácii získava čistý dimetylsulfoxid.

Pri týchto podmienkach prebieha oxidácia dimetylsulfidu v kvapalnej fáze komplexne, na dimetylsulfoxid, pričom nedochádza k oxidácii dimetylsulfidu až na dimetylsulfón. Pri uvedenom postupe sa z technologického procesu vynecháva tiež rizikový stupeň oxidácie dimetylsulfidu v plynnej fáze.

P r í k l a d 1

1 dm³ oxidačného roztoku, pripraveného absorpciou kyslíčnika dusičitého do dimetylsulfoxidu s obsahom 50 g kyslíčnika dusičitého (1,08 mól) sa za miešania pridáva ku 62 g dimetylsulfidu (1 mól). Reakčná zmes sa intenzívne ochladí, aby sa teplota roztoku držala v rozmedzí 25 až 30 °C. Vytvorený kyslíčnik dusnatý sa z reakčnej nádoby kontinuálne odvádza, čím sa v systéme udržiava atmosférický tlak. Roztok po reakcii obsahuje malé množstvo nezreagovaného kyslíčnika dusičitého, ktorý sa desorbuje dusíkom, čím sa získa dimetylsulfoxid s obsahom kyseliny dusičnej max. do 2 % hmot. Výťažky dimetylsulfoxidu počítané na dimetylsulfid sú 95 až 98 %. Čistý dimetylsulfoxid

sa získa po neutralizácii kyseliny dusičnej roztokom lúhu sodného a vákuovej frakčnej destilácii pri teplote $88 \sqrt[4]{105}^{\circ}\text{C}$ $\sqrt[2]{}$ tlaku $2,6 \sqrt[4]{6,7}$ kPa.

Získaný produkt má zloženie:

$\text{CH}_3\text{SO CH}_3$	
dimetylsulfoxid	99,73 %
voda (H_2O)	0,2 %
dimetylsulfid (CH_3S)	0,07 %

P r í k l a d 2

Do oxidačného reaktora sa kontinuálne dávkuje $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ oxidačného roztoku s celkovým obsahom 11,5 mól kyslíčnika dusičitého a $732,5 \text{ cm}^3/\text{h}$ dimetylsulfidu. Teplota v reaktore sa intenzívnym chladením udržiava v rozmedzí 25 až 30°C . Stupeň konverzie dimetylsulfidu na dimetylsulfoxid je 97 až 98 %. Reakciou vytvorený kyslíčnik dusnatý sa odvádza kontinuálne na regeneráciu a použije sa pri opätovnej príprave oxidačného roztoku. Zreagovaný roztok sa kontinuálne odvádza na desorpciu zvyškov kyslíčnika dusičitého dusíkom, resp. vzduchom. Kyselina dusičná sa neutralizuje lúhom sodným a čistý dimetylsulfoxid sa získava destiláciou na dvojstupňovej vákuovej rektifikačnej kolone, pri teplotách 88 až 90°C a tlaku $2,6 \sqrt[4]{6,7}$ kPa.

Získaný produkt má zloženie:

dimetylsulfoxid (CH_3SOCH_3)	min. 99,5 %
voda (H_2O)	max. 0,5 %
odparok	max. 0,008 %
neprchavé látky	max. 0,008 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

227 534

Spôsob výroby dimetylsulfoxidu oxidáciou dimetylsulfidu kysličníkom dusičitým v kvapalnej fáze, vyznačený tým, že pri oxidácii sa použije 1,05 až 1,15 násobný prebytok kysličníka dusičitého na stechiometricky zodpovedajúce množstvo dimetylsulfidu, pričom reakcia sa uskutočňuje pri teplotách 25 až 30 °C za atmosferického tlaku, nadbytočná kyselina dusičná sa neutralizuje lúhom sodným, pričom reakčná zmes sa podrobí dvojstupňovej rektifikácii.