



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009129455/04, 30.07.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.07.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.07.2009

(45) Опубликовано: 20.01.2011 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 739069 A1, 05.06.1980. SU 631515 A1,
05.11.1978. SU 347990 A3, 10.08.1972. EP
1024136 A2, 02.08.2000.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр. Академика
Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.
Борескова, патентный отдел, Т.Д. Юдиной

(72) Автор(ы):

Машкина Анна Васильевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской
Академии наук (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения диметилсульфоксида, который осуществляют окислением диметилсульфида кислородом воздуха при нагреве и повышенном давлении в среде ацетона, в присутствии катализаторов на основе соединений меди, окисление проводят без добавки кислоты к реакционной смеси и используют катализаторы, не содержащие галоиды, такие как, например, ацетат, пара-крезолят, нафтолят, пара-аминофенолят меди,

процесс проводят в условиях, при которых конверсия диметилсульфида, не превышает 80%. Технический результат: предотвращается коррозия аппаратуры, не образуется побочный продукт - диметилсульфон, увеличение производительности по диметилсульфоксиду, который находит свое применение в качестве растворителя, комплексообразователя, экстрагента и лекарственного препарата. 2 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 409 561 C1

RU 2 409 561 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 315/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009129455/04, 30.07.2009**

(24) Effective date for property rights:
30.07.2009

Priority:

(22) Date of filing: **30.07.2009**

(45) Date of publication: **20.01.2011 Bull. 2**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

Mashkina Anna Vasil'evna (RU)

(73) Proprietor(s):

**Institut kataliza im. G.K. Boreskova Sibirskogo
otdelenija Rossijskoj Akademii nauk (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING DIMETHYL SULPHOXIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of producing dimethyl sulphoxide is realised through oxidation of dimethyl sulphide with atmospheric oxygen while heating at high pressure in a medium of acetone in the presence of a copper compound based catalyst. Oxidation is carried out without adding acid to the reaction mixture and non-halide containing catalysts such as copper- acetate, para-cresylate, naphtholate, para-

aminophenolate are used. The process is carried out in conditions where conversion of dimethyl sulphide does not exceed 80%.

EFFECT: prevention of corrosion of the apparatus, avoiding formation dimethyl sulphone by-product, high output of dimethyl sulphoxide, which can be used as a solvent, complexing agent, extraction agent and medicinal agent.

3 cl, 1 tbl, 15 ex

RU 2 409 561 C1

RU 2 409 561 C1

Изобретение относится к способам получения серосодержащих соединений, конкретно к диметилсульфоксиду, который используется как растворитель, комплексообразователь, экстрагент и лекарственный препарат.

5 В препаративных целях диметилсульфоксид получают действием на диметилсульфид различных стехиометрических окислителей - пероксида, гидропероксидов, азотной кислоты, оксидов азота и др. Но более экономично использовать в этом процессе доступный и дешевый окислитель - кислород воздуха, и проводить окисление в жидкой фазе в присутствии катализаторов на основе соединений металлов.

Наиболее близким по технической сущности изобретения является способ получения сульфоксидов путем жидкофазного окисления циклических и алифатических сульфидов, в том числе диметилсульфида, кислородом воздуха при нагревании и повышенном давлении, в среде ацетона с добавкой органических кислот - уксусной, трифторуксусной и бензойной, в присутствии катализатора - хлорида меди. Диметилсульфид по этому способу окисляли при $T=130^{\circ}\text{C}$, давлении воздуха 50 атм, в растворе ацетона с добавкой к нему 3.3 моль/л уксусной кислоты, при концентрациях диметилсульфида 0.74 моль/л, катализатора 33.4 ммоль/л, времени реакции 5 мин. В этих условиях конверсия диметилсульфида составляла 100%, выход диметилсульфоксида 96% [SU 631515, C07C 315/02, 05.11.1978].

Недостатком известного способа получения диметилсульфоксида является необходимость проведения процесса в растворе, содержащем значительное количество уксусной кислоты, вызывающей коррозию аппаратуры. Кислота образует комплекс с диметилсульфоксидом; этот комплекс при выделении диметилсульфоксида перегонкой разлагается с образованием продуктов деструкции, их конденсация приводит к смолообразованию. Кроме того, взаимодействие протона кислоты с атомом серы уменьшает способность диметилсульфида активироваться под действием катализатора, что приводит к снижению скорости реакции. Применяемый в качестве катализатора хлорид меди вызывает хлоридную коррозию, а выделяемый в процессе хлор образует хлорпроизводные, загрязняющие целевой продукт.

Задачей изобретения является упрощение процесса получения диметилсульфоксида.

35 Задача решается тем, что получение диметилсульфоксида путем окисления диметилсульфида при температуре $130-150^{\circ}\text{C}$ и давлении воздуха 20-50 атм проводят в растворе ацетона без добавок к нему кислот, что предотвращает кислотную коррозию и облегчает активацию диметилсульфида, с использованием в качестве катализаторов бесхлоридных соединений меди - ацетата, нафтолята, пара-крезолята, пара-аминофенолята меди, и процесс проводят при конверсии диметилсульфида не более 80%.

Реакция образования диметилсульфоксида под действием медных катализаторов протекает через стадию одноэлектронного переноса от атома серы к иону двухвалентной меди с образованием ион-радикальной формы диметилсульфида, которая в окислительной среде превращается в пероксид. Последний реагирует с другой молекулой диметилсульфида с образованием диметилсульфоксида, а восстановленный ион меди реокисляется кислородом. Для проявления каталитической активности необходимо наличие в комплексе меди непрочной связи медь - лиганд, чтобы облегчить вхождение сульфида в координационную сферу комплекса [Бончев П.Р. Комплексообразование и каталитическая активность. М.: Мир. 1975]. Это достигается в присутствии таких катализаторов, как ацетат, пара-крезолят, нафтолят, пара-аминофенолят меди, в присутствии которых реакция протекает с большой

скоростью. Из кинетических данных следует, что при большой конверсии диметилсульфида происходит частичное окисление образовавшегося диметилсульфоксида в диметилсульфон, поэтому окисление проводят при конверсии, не превышающей 80%. В процессе получения диметилсульфоксида растворитель -
5 ацетон, немного окисляется до уксусной кислоты, выход которой составляет 1-2%. Очистка оксидата от уксусной кислоты достигается пропусканием его через анионит.

Опыты по окислению диметилсульфида проводят в автоклаве, в который загружают ацетоновый раствор, содержащий диметилсульфид и катализатор,
10 устанавливают требуемые температуру и давление воздуха и при интенсивном перемешивании смеси ведут процесс в течение определенного времени. Автоклав охлаждают и отбирают пробу для анализа оксидата. Анализ проводят на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром на неподвижной фазе карбовакс, нанесенный на хроматон-N-AW-DMCS. Точность анализа $\pm 5\%$. По результатам
15 анализа рассчитывают конверсию диметилсульфида, выходы продуктов и содержание в оксидате уксусной кислоты. Оксидат выгружают из автоклава и для удаления из него уксусной кислоты пропускают его с объемной скоростью $1-2 \text{ ч}^{-1}$ через анионит марки АВ-17-8. Затем раствор помещают в ректификационную колонну и при
20 пониженном давлении отгоняют сначала ацетон, затем диметилсульфоксид. Рассчитывают производительность, которую определяют по количеству выделенного диметилсульфоксида в граммах в час в расчете на 1 г катализатора.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1 (в условиях прототипа).

25 В автоклав загружают ацетоновый раствор, содержащий 0.74 моль/л диметилсульфида, 3.3 моль/л уксусной кислоты и 33.4 ммоль/л хлорида меди. Смесь нагревают при $T=130^\circ\text{C}$ и давлении воздуха 50 атм в течение 5 мин.

Реакционную смесь анализируют и определяют, что конверсия диметилсульфида
30 составляет 100%, выход диметилсульфоксида 96 мол.%, диметилсульфона 4 мол.%; содержание уксусной кислоты в оксидате равно 3.5 моль/л. Из оксидата при пониженном давлении удаляют уксусную кислоту, ацетон и диметилсульфоксид; в кубовом остатке содержатся диметилсульфон, катализатор и значительное количество
35 смолы.

Производительность равна 94 г диметилсульфоксида в час в расчете на 1 г катализатора.

Пример 2.

40 Пример 1 повторен с тем отличием, что процесс проводят в растворе ацетона без добавки кислоты, а в качестве катализатора используют пара-аминофенолят меди с концентрацией 7.2 ммоль/л и полученный оксидат перед выделением продукта очищают от уксусной кислоты на анионите.

Конверсия диметилсульфида равна 100%, выход диметилсульфоксида 95 мол.%,
45 диметилсульфона 5 мол.%. После выделения диметилсульфоксида в кубовом остатке содержатся диметилсульфон, катализатор и следы смолистых продуктов.

Производительность равна 292 г диметилсульфоксида в час в расчете на 1 г катализатора.

50 Примеры 3-15 повторяют с тем отличием, что окисление проводят в присутствии различных катализаторов, при различных временах контакта, температурах и концентрациях катализатора.

Результаты приведены в таблице.

Примеры 2, 7, 9-12 показывают, что нецелесообразно проводить процесс получения

диметилсульфоксида при конверсии диметилсульфида выше 80%, так как происходит доокисление сульфоксида в диметилсульфон.

Таким образом, предлагаемый способ имеет следующие преимущества по сравнению с известным способом:

5 производительность по диметилсульфоксиду увеличивается в 1.2-10.8 раз за счет использования в качестве катализаторов ацетата, пара-крезолята, нафтолята, пара-аминофенолята меди,

10 исключение из реакционной среды кислоты, что предотвращает не только коррозию аппаратуры, но и облегчает активацию субстрата,

а также проведение процесса при неполной конверсии диметилсульфида, в результате чего не образуется побочный продукт - диметилсульфон.

Каталитическое окисление диметилсульфида в растворе ацетона кислородом воздуха при давлении 50 атм

Пример	Катализатор	Содержание в исходном растворе, моль/л			Т, °С	Время, мин	Конверсия диметилсульфида, %	Выход, мол.%		Содержание в оксидате уксусной кислоты, моль/л	Производительность, моль диметилсульфоксида в час на 1 г катализатора
		Диметилсульфид	Катализатор	Уксусная кислота				Диметилсульфоксид	Диметилсульфон		
1	Хлорид меди	0.74	33.4	3.3	130	5	100	96	4	3.5	94
2	п-Аминофенолят меди	0.74	7.2	0	130	5	100	95	5	0.26	292
3	Ацетат меди	0.70	10.0	0	140	10	72	71	0	0.09	114
4	п-Крезолят меди	0.62	3.2	0	140	10	77	76	0.2	0.08	223
5	Нафтолят меди	0.60	1.7	0	140	10	75	73	0	0.10	388
6	п-Аминофенолят меди	0.63	1.3	0	140	10	75	75	0	0.12	540
7	“-	0.57	3.2	0	130	10	90	80	9	0.20	212
8	“-	0.63	2.0	0	130	10	78	77	0.6	0.15	364
9	“-	0.55	1.2	0	140	20	96	79	16	0.25	269
10	“-	0.60	0.7	0	140	20	83	81	2	0.12	515
11	“-	0.70	2.3	0	150	10	100	78	21	0.28	352
12	“-	0.67	1.6	0	150	20	95	82	11	0.22	254
13	“-	0.65	1.5	0	150	10	88	81	7	0.15	521
14	“-	0.66	1.0	0	150	10	77	77	0	0.14	755
15	“-	0.64	0.6	0	150	10	64	64	0	0.12	1014

Формула изобретения

1. Способ получения диметилсульфоксида окислением диметилсульфида кислородом воздуха при нагреве и повышенном давлении в среде ацетона, присутствии катализаторов на основе соединений меди, отличающийся тем, что окисление диметилсульфида проводят без добавки кислоты к реакционной смеси и используют катализаторы, не содержащие галоиды.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катализаторов используют ацетат-, пара-крезолят-, нафтолят-, пара-аминофенолят меди.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс окисления проводят в условиях, при которых конверсия диметилсульфида не превышает 80%.