

Procédé de purification du Diméthylsulfoxyde (DMSO).

La présente invention concerne un procédé de purification de Diméthylsulfoxyde (DMSO) et le DMSO ainsi purifié.

5 Le DMSO disponible actuellement sur le marché est un produit ayant déjà une bonne pureté. Ses spécifications commerciales sont généralement :

pureté : $\geq 99,7$ % par chromatographie

acidité : $\leq 0,04$ mg KOH/g par potentiométrie

10 point de cris-

tallisation : $\geq 18,2^{\circ}\text{C}$

aspect visuel : limpide

teneur en eau : $\leq 0,15$ % en poids par rapport au poids total.

15 couleur (APHA) : ≤ 10

La demande de brevet FR 2 014 385 décrit un procédé de préparation de DMSO purifié. Ce procédé met en oeuvre un échangeur d'ions cationiques qui peut être
20 régénéré par un traitement avec des acides. Par contre, le DMSO traité à l'aide de cet échangeur d'ions contient une très forte teneur en eau. De plus, les exemples indiquent l'utilisation d'une résine fortement basique du type
Amberlite IR-A 400 ou Merck III, pour des mélanges
25 ternaires Diméthylsulfure/DMSO/acide sulfurique à 10 %, ce qui entraîne peut être la neutralisation de l'acidité mais également l'introduction du contre-cation de la résine basique dans le mélange ainsi traité. En fait, dans ce
procédé la purification semble essentiellement apportée par
30 une distillation fractionnée d'une solution aqueuse de DMSO traitée auparavant par un ou plusieurs échangeurs d'ions.

On a effectué maintenant des analyses de traces métalliques sur plusieurs échantillons (1 à 6) de DMSO commercial, de différentes provenances. Ces analyses sont
35 rapportées dans le tableau I.

Les concentrations en sodium, fer, potassium, calcium, chrome, cuivre, nickel et zinc ont été mesurées par ICP (spectrométrie d'émission atomique-torche à plasma-, appareil Perkin Elmer, modèle Optima 3000) et sont exprimées
5 en p.p.b. (1 p.p.b.= 1 partie en poids par milliard = 1 µg par kg).

La liste des éléments , métalliques, figurant dans le tableau I, n'est pas exhaustive quant aux éléments métalliques présents dans ces échantillons.

TABLEAU I

Echantillon	Cations métalliques							
	Na	Fe	K	Ca	Cr	Cu	Ni	Zn
1	40	13	60	20	2	10	8	10
2	39	60	3	13	13	< 2	18	3
3	30	40	3	20	12	< 2	15	3
4	30	40	3	14	13	< 2	15	3
5	30	< 1	20	25	< 2	< 2	< 3	< 3
6	70	90	65	55	15	2	25	60
limite de détection	2	1	3	2	2	2	3	3

Pour certaines applications, comme par exemple en électronique ou en pharmacie, les DMSO analysés ci-dessus contiennent trop d'impuretés métalliques. En général, un DMSO contenant moins de 10 p.p.b de chaque contaminant métallique, alcalin et alcalino-terreux serait nécessaire pour la plupart des utilisations dans les deux domaines techniques précités.

Le but de la présente invention est de trouver un procédé de purification du DMSO commercial ayant déjà une bonne pureté, mais cependant insuffisante pour certaines applications.

Ce but est atteint par un procédé de purification de Dimethylsulfoxyde (DMSO) pour en diminuer la teneur en cations différents de H^+ , caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

1°/ on sélectionne un DMSO à l'état liquide et à faible teneur en eau,

2°/ on met ce DMSO en contact avec un solide constitué par une résine échangeuse d'ions de type sulfonique ayant ses groupes actifs sous forme acide sulfonique (SO_3H).

3°/ on sépare ensuite du solide le liquide constitué par du DMSO purifié à de très faibles teneurs en cations différents de H^+ , par tout moyen connu approprié, notamment filtration, percolation ou centrifugation.

Avantageusement, le DMSO sélectionné à l'étape 1°/ a une teneur en eau inférieure ou égale à 0,15 % en poids par rapport au poids total.

L'échange d'ions par la mise en oeuvre de résines est une technique très utilisée pour les milieux aqueux et permet notamment l'obtention d'eau désionisée. L'échange d'anions en milieu DMSO liquide à faible teneur en eau a déjà été réalisé par Alan M. Phipps, Anal. Chem. 40(12) pp. 1769-1773, 1968, dans le but de mesurer les quantités d'anions fixés sur la résine dans des conditions expérimentales s'approchant de l'équilibre thermodynamique.

Nous avons trouvé dans le présente invention que tout cation M^{n+} (n nombre entier supérieur ou égal à 1) était retenu et échangé par des protons $n.H^+$ par une résine sulfonique sous forme protonique, en opérant avec du DMSO à faible teneur en eau ou quasi-anhydre.

De préférence, la résine sulfonique est à base d'un copolymère polystyrène-divinylbenzène. En effet, ces résines ont un squelette résistant aux attaques chimiques et en particulier, elles ne se dissolvent pas dans le DMSO à faible teneur en eau ou quasi-anhydre. Ces résines sont généralement définies par leur taux de divinylbenzène. En effet, ce dernier détermine le taux de réticulation de la résine et donc la taille des pores dans lesquels l'échange cationique se fait à l'échelle atomique.

De préférence, dans le copolymère, le divinylbenzène représente de 50 à 60 % en poids et le polystyrène de 50 à 40 % en poids par rapport au poids total du copolymère, sans tenir compte des groupes sulfonique (SO_3H). Ce taux de divinylbenzène assure une bonne activité cinétique de l'échange des cations M^{n+} par $n.H^+$.

La mise en contact à l'étape 2°/ a lieu à une température allant de 18,45°C (point de fusion du DMSO) à 120°C. La température de 120°C est la température limite de stabilité thermique des résines.

Avantageusement, la mise en contact du DMSO à l'étape 2°/ a lieu à une température de 19 à 80°C.

De préférence, cette température va de 20 à 50°C pour le DMSO.

Pour avoir une définition de la qualité du DMSO à faible teneur en eau ou quasi-anhydre susceptible d'être obtenu purifié par le procédé selon l'invention, le fer et le sodium ont été retenus comme éléments traceurs et indicateurs de la teneur générale en cations M^{n+} notamment métalliques, alcalins et alcalino-terreux.

Ce DMSO se caractérise en ce qu'il comporte une teneur en éléments traceurs cation Fe inférieure ou égale à

1 p.p.b. et cation Na inférieure ou égale à 2 p.p.b., limite respective de détection de la méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique-torche à plasma.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la
5 partie expérimentale suivante décrivant des exemples de réalisation de la présente invention.

Partie expérimentale

I - Réduction de la teneur en métaux

10 I-1. Méthode d'analyse :

La méthode d'analyse de traces métalliques dans le DMSO :

- l'ICP (spectrométrie d'émission atomique-torche à plasma-) : l'échantillon est introduit dans une torche plasma, les différents éléments présents sont excités et
15 émettent des photons dont l'énergie est caractéristique de l'élément puisqu'elle est définie par la structure électronique de l'élément considérée. Nous avons utilisé en routine un appareil Perkin Elmer (modèle Optima 3000).

I-2. Méthodologie :

20 Principe : les traces métalliques sont sous forme M^{n+} . Par passage du DMSO sur une résine échangeuse de cations, elle-même sous forme H^+ , on substitue les ions M^{n+} en solution par nH^+ .

Puisqu'il existe sur le marché de nombreuses résines
25 échangeuses de cations, nous avons choisi de classer les résines suivant leurs performances cinétiques (réactions en batch) et de tester en continu les résines les plus intéressantes. Toutes les résines sont:

-sous forme sulfonique, à base de poly(styrène-divinylbenzène) la teneur initiale, avant réticulation, en
30 divinylbenzène et le fournisseur des résines étant variables, (voir Tableau II),

et dans le Tableau III:

-sous forme sulfonique, à base poly(acrylique-divinylbenzène): C 106,

-sous forme iminodiacétique, à base poly(styrène-divinylbenzène): S 930,

5 -sous forme aminophosphonique, à base poly(styrène-divinylbenzène): S 940,

-sous forme acétique, à base poly(styrène-divinylbenzène)

I-3. Sélection des résines :

Principe : par souci de simplifier les analyses, le
10 sodium et/ou le fer ont été choisis comme traceurs
représentatifs de l'ensemble des impuretés métalliques
contenues dans le DMSO.

Le sodium est caractéristique de la pollution
atmosphérique et accidentelle (poussières, environnement) et
15 le fer est caractéristique de la pollution pouvant provenir
du process (unité en inox).

I-4. Réduction de la teneur en cations (différents de H^+)
dans du DMSO.

20 I-4-1. Traitement en batch :

Du DMSO dopé à 1000 p.p.b. de fer et environ 1000
p.p.b. de sodium est mis au contact de résine échangeuse de
cations, sous forme H^+ (2 g de résine pour 100 g de DMSO
sous la forme d'un liquide) à 25°C. Des échantillons de ce
25 liquide sont prélevés au cours du temps. On peut ainsi
suivre les évolutions des concentrations en fer et sodium
avec le temps.

Toutes les résines sont séchées par mise en suspension
dans du méthanol et évaporation sous vide à l'évaporateur
30 rotatif (90°C, $20 \cdot 10^2$ Pa) jusqu'à observation d'un poids
constant.

Lorsque les résines commerciales sont fournies sous
forme H^+ , elles sont séchées telles quelles.

Lorsqu'elles sont sous forme Na^+ , elles sont échangées au préalable pour obtenir la forme H^+ de la manière suivante: 90 ml de résine sont placés dans une colonne. 540 ml d'HCl 5% la traversent à un débit constant et tel que
5 l'opération dure 30 à 45 min. La résine est ensuite rincée à l'eau déionisée jusqu'à neutralité de l'eau sortante.

Dans certains cas, (obtention d'un plateau pour la concentration en sodium, à des teneurs de l'ordre de 200-300 p.p.b., les résines ont été échangées à nouveau par du HCl à
10 5%.

Le tableau suivant II rassemble pour chaque résine sulfonique à base poly(styrène-divinylbenzène): le nom du fournisseur, la référence commerciale de la résine, la teneur en divinylbenzène et les teneurs en fer et sodium du
15 DMSO en fonction du temps. Les dosages de fer et sodium ont été réalisés par ICP. Lorsque les résultats sont inférieurs à la limite de détection, inhérente à l'appareil, ils sont portés "< limite de détection" (1 p.p.b. pour le fer et 2 p.p.b. pour le sodium).

20 Le Tableau III rassemble les résultats obtenus avec du DMSO mis en contact avec d'autres résines.

TABLEAU II

Exemple N°	1		2		3		4		5		6	
Fournisseur	Rohm & Haas		Rohm & Haas		Purolite		Purolite		Bayer		Bayer	
Références	Amberlyst® 35		Amberlyst® 36		Hypersol Macronet® MN 500		Hypersol Macronet® MN 500*		K 1221		K 2631	
% DVB	20		12		60		60		4		12	
Temps	Fe	Na	Fe	Na	Fe	Na	Fe	Na	Fe	Na	Fe	Na
5 min.	230	< 2	400	200	300	540	< 1	23	800	700	380	220
10 min.	200	< 2	440	20	30	420	< 1	< 2	200	800	170	< 2
15 min.	200	< 2	440	< 2	< 1	300	< 1	< 2	300	400	170	< 2
20 min.	160	< 2	380	< 2	< 1	260	< 1	< 2	300	160	160	< 2
25 min.	160	< 2	370	< 2	< 1	260	< 1	< 2	400	170	170	< 2
30 min.	150	< 2	360	< 2	< 1	240	< 1	< 2	400	80	180	< 2
45 min.	160	< 2	360	< 2	< 1	240	< 1	< 2	120	90	170	< 2
60 min.	150	< 2	300	< 2	< 1	220	nd	nd	60	40	160	< 2
90 min.	160	< 2	260	< 2	< 1	220	nd	nd	40	20	180	< 2
120 min.	160	< 2	200	< 2	< 1	220	nd	nd	40	20	180	< 2

TABLEAU II (Suite)

Exemple N°	7		8		9		10		11	
Fournisseur	Mitsubishi		Mitsubishi		Rohm & Haas		Rohm & Haas		Rohm & Haas	
Références	Relite®EXC04		Relite®EXC29		XN 1010		XN 1010*		Amberlyst® 35	
% DVB	60		?		50		50		20	
Temps	Fe	Na	Fe	Na	Fe	Na	Fe	Na	Fe	Na
5 min.	80	17	80	200	360	360	10	30	130	100
10 min.	20	< 2	20	140	160	320	5	27	80	20
15 min.	20	< 2	20	50	100	320	< 1	13	80	25
20 min.	20	< 2	20	50	60	360	< 1	10	66	10
25 min.	8	< 2	2	40	60	440	< 1	< 2	65	< 2
30 min.	< 1	< 2	8	40	20	400	< 1	< 2	60	< 2
45 min.	< 1	< 2	10	40	nd	nd	nd	nd	nd	nd
60 min.	< 1	< 2	10	30	nd	nd	nd	nd	nd	nd
90 min.	< 1	< 2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
120 min.	< 1	< 2	2	20	nd	nd	nd	nd	nd	nd

* résine échangée à nouveau au laboratoire

nd : non déterminée.

TABLEAU III

Exemple N°	12	13	14	15	16
Fournisseur	Purolite	Purolite	Purolite	Purolite	Purolite
Références	MN 600	C 160	S930	S940	C106
Forme ionique		sulfonique	iminodiacétique	aminophosphonique	carboxylique
Structure	Styrène-divinyl benzène	Styrène-divinyl benzène	Styrène-divinyl benzène	Styrène-divinyl benzène	acrylique-divinyl benzène
Temps	Fe Na	Fe Na	Fe Na	Fe Na	Fe Na
0 min.	1460 1330	1500 1400	1270 1360	1390 1330	1430 1350
30 min.	800 1470	57 320	760 1260	64 1120	1430 1360
60 min.	760 1460	37 380	600 1270	< 1 960	1430 1380
90 min.	765 1500	37 400	460 1320	< 1 880	1160 1380
120 min.	760 1500	37 400	430 1340	< 1 800	1090 1360

Les résines préférées sont celles qui, dans le test de sélection I-3 ci-dessus, conduisent en 30 min. à des concentrations en fer et en sodium inférieures ou égales aux limites de détection, soit à 1 p.p.b. pour le fer et à 2 p.p.b. pour le sodium.

Toute résine ne figurant pas dans le Tableau II, mais répondant aux critères du test I-3, serait également préférée dans la présente invention.

A l'examen du Tableau II, on voit que les résines Purolite MN 500*, Relite® EXC04, et Rohm & Haas XN 1010* sont les plus actives, et par conséquent préférées. Leur pourcentage en divinylbenzène est de 50 à 60%.

I-4-2. Traitement en continu :

A partir des résultats en batch, plusieurs tests en continu ont été entrepris.

Conditions de test : selon les règles communément suivies par l'homme de l'art quant aux rapports diamètre de colonne/taille de grain, hauteur de colonne/diamètre de colonne et à la vitesse linéaire pour ne pas avoir de limitation diffusionnelle. La résine est mise en suspension dans 90 ml de DMSO dans un bêcher, légèrement agitée (pour éliminer les bulles d'air) puis cette suspension est introduite dans une colonne en polyéthylène, en position verticale et dont la partie inférieure est équipée d'un fritté en polyéthylène de porosité 70 μm . Le bêcher est rincé avec 10 ml de DMSO. Sous le fritté, la colonne est équipée d'un robinet en Téflon. Ce robinet est fermé au cours de l'opération de remplissage. Une fois la résine déposée et tassée dans la colonne, on ouvre le robinet et alimente la colonne en continu en DMSO grâce à une pompe équipée d'une tête en Téflon. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers, soit manuellement, soit à l'aide d'un échantillonneur automatique. Tous les tubes et

raccords sont en Téflon. Les flacons sont en polyéthylène haute densité.

I-4-2-1. Exemple 17

Résine Relite® EXC04

- 5 Volume de résine sèche : 35 cm³
Taille des grains : 0,3-0,8 mm
Diamètre de la colonne : 1.5 cm
Hauteur du lit : 21 cm
Débit de DMSO : 0.35 l/h
- 10 Dosage de fer et sodium dans les échantillons par ICP.
- Partant d'un DMSO contenant 10 p.p.b. de sodium et 50 p.p.b. de fer, 35 litres de DMSO contenant moins de 2 p.p.b. de sodium et 1 p.p.b. de fer (limites de détection de chaque élément par cette technique) ont été obtenus. L'expérience
- 15 n'a pas été poursuivie jusqu'à saturation de la résine.

I-4-2-2. Exemple 18

Résine Relite® EXC29

- Volume de résine sèche : 35 cm³
- 20 Taille des grains : 0,3-0,8mm
Diamètre de la colonne : 1.5 cm
Hauteur du lit : 26 cm
DMSO initial contenant 40 p.p.b. de sodium et 40 p.p.b. de fer.
- 25 Débit de DMSO : 0.40 l/h
- Dosage de fer et sodium dans les échantillons par ICP. Voir Tableau IV

Tableau IV

Volume de DMSO traité en litres	Na (p.p.b.)	Fe (p.p.b.)
0, (DMSO de départ)	40	40
1.46	≤ 2	≤ 1
4.06	25	≤ 1

5 I-4-2-3. Exemple 19

Résine Hypersol Macronet® MN 500

Volume de résine sèche : 35 cm³

Taille des grains : 0,3-1,2 mm

Diamètre de la colonne : 1.5 cm

10 Hauteur du lit : 21 cm

DMSO initial contenant 25 p.p.b. de sodium et 78 p.p.b. de fer

Débit de DMSO : environ 2 l/h

Dosage de fer et sodium dans les échantillons par ICP.

15 Les résultats apparaissent dans le Tableau V suivant:

Tableau V

Temps en h	Volume traité en litres	Na en p.p.b.	Fe en p.p.b.
0	0	25	78
104	208	≤ 2	≤ 1
120	240	20	≤ 1

20 I-4-2-4. Exemple 20

Résine Relite® EXC04

Volume de résine sèche : 32 cm³

Taille des grains : 0,3-0,8 mm

Diamètre de la colonne : 1.5 cm

Hauteur du lit : 19 cm

DMSO initial contenant 20 p.p.b. de sodium et 40 p.p.b. de
5 fer

Débit de DMSO : environ 2 l/h

Dosage de fer et sodium dans les échantillons par ICP.

Les résultats apparaissent dans le Tableau VI suivant:

10

Tableau VI

Temps en h	Volume traité en litres	Na en p.p.b.	Fe en p.p.b.
0	0	20	40
53	106	≤ 2	≤ 1
77	154	≤ 2	≤ 1

15 I-4-2-5. Exemples 21 et 22.

Résine Hypersol Macronet® MN 500

Volume de résine sèche: 31 cm³

Taille des grains: 0,3-0,8 mm

Diamètre interne de la colonne: 2 cm

20 Hauteur du lit: 10 cm

DMSO initial : 10 p.p.b. de sodium et 20 p.p.b. de fer

Débit DMSO: 3,14 l.h⁻¹ (résultats Tableau VII)

Débit DMSO: 8,3 l.h⁻¹ (résultats Tableau VIII)

Tableau VII

Volume équivalent l de DMSO/l de résine*	Na p.p.b.	Fe p.p.b.
0	< 2	< 1
1700	< 2	< 1
2400	< 2	< 1
4100	< 2	< 1
7200	< 2	25
8948	< 2	26

* volume de DMSO traité par volume de résine, en litres.

5

Tableau VIII

Volume équivalent l de DMSO/l de résine*	Na p.p.b.	Fe p.p.b.
0	< 2	< 1
4887	< 2	< 1
6761	< 2	4
11313	< 2	5
13319	5	5
17806	18	24
19613	25	25

* volume de DMSO traité par volume de résine, en litres.

10 Il a été vérifié au cours de ces essais des exemples 21 et 22 que les teneurs en calcium, zinc, magnésium et silicium, étaient respectivement inférieures à 2, 2, 1, et 2 p.p.b.



REVENDEICATIONS

1. Procédé de purification de Dimethylsulfoxyde (DMSO) pour en diminuer la teneur en cations différents de H^+ , caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

5 1°/ on sélectionne un DMSO à l'état liquide et à faible teneur en eau,

2°/ on met ce DMSO en contact avec un solide constitué par une résine échangeuse d'ions de type sulfonique ayant ses groupes actifs sous forme acide sulfonique (SO_3H).

10 3°/ on sépare ensuite du solide le liquide constitué par du DMSO purifié à de très faibles teneurs en cations différents de H^+ , par tout moyen connu approprié, notamment filtration, percolation ou centrifugation.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé
15 en ce que le DMSO sélectionné à l'étape 1°/ a une teneur en eau inférieure ou égale à 0,15 % en poids par rapport au poids total.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la résine est à base d'un copolymère
20 polystyrène-divinylbenzène.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le divinylbenzène représente de 50 à 60% en poids du copolymère, sans tenir compte des groupes sulfonique
- SO_3H .

25 5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la mise en contact du DMSO à l'étape 2°/ a lieu à une température de 19 à 80°C.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la température est de 20 à 50°C.

30 7. DMSO susceptible d'être obtenu suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte une teneur en éléments traceurs cation Fe inférieure ou égale à 1 p.p.b. et cation Na inférieure ou égale à 2 p.p.b., limite respective de détection de la méthode d'analyse par
35 spectrométrie d'émission atomique-torche à plasma.

