

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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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
35 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 (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				
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 μ m. 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.



PCT WORLD ORGANISATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
International Office
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification ⁶ : C07C 315/06, 317/04	A1	(11) International publication number: WO 97/19057 (43) International publication date: 29 May 1997 (29.05.97)
(21) International application number: PCT/FR96/01806 (22) International filing date: 15 November 1996 (15.11.96) (30) Data relating to the priority: 95/13,641 17 November 1995 (17.11.95) FR (71) Applicant (for all designated States except US): ELF AQUITAINE PRODUCTION [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): Annie COMMARIEU [FR/FR]; 4, boulevard des Pyrénées, F-64000 Pau (FR). Isabelle BAZIN [FR/FR]; Chemin du Berdoulou, F-64290 Gan (FR). (74) Representative: Jean LEBOULENGER; Elf Atochem S.A., Industrial Property Dept., 4/8, cours Michelet, La Défense 10, F-92091 La Défense Cédex 42 (FR).	(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With the International Search Report.	

As printed

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING DIMETHYL SULPHOXIDE (DMSO)

(54) Titre: PROCEDE DE PURIFICATION DU DIMETHYLSULFOXYDE (DMSO)

(57) Abstract

A method for purifying dimethyl sulphoxide (DMSO), wherein the liquid DMSO with a low water content is contacted with an ion exchange resin in the form of -SO₃H, and the liquid is separated from the resin. The resulting DMSO has an iron cation tracer element content of at most 1 ppb and an Na cation tracer element content of at most 2 ppb.

(57) Abrégé

Ce procédé consiste à mettre en contact du DMSO liquide à faible teneur en eau, avec une résine échangeuse d'ions sous forme -SO₃H, puis à séparer le liquide de la résine. Le DMSO ainsi obtenu a une teneur en éléments traceurs cation fer inférieure ou égale à 1 p.p.b. et cation Na inférieure ou égale à 2 p.p.b.

**Process for the purification of dimethyl
sulphoxide (DMSO)**

The present invention relates to a process for the purification of dimethyl sulphoxide (DMSO) and to the DMSO thus purified.

The DMSO currently available on the market is a product which is already of good purity. Its commercial specifications are generally:

purity	: $\geq 99.7\%$ by chromatography
10 acidity	: ≤ 0.04 mg KOH/g by potentiometry
crystallization	
point	: $\geq 18.2^{\circ}\text{C}$
visual	
appearance	: clear
15 water content	: $\leq 0.15\%$ by weight relative to the total weight
colour (APHA)	: ≤ 10

Patent application FR 2,014,385 describes a process for the preparation of purified DMSO. This process uses a cationic ion exchanger which can be regenerated by a treatment with acids. On the other hand, the DMSO treated with this ion exchanger has a very high water content. Furthermore, the examples indicate the use of a strongly basic resin of the Amberlite IR-A 400 or Merck III type for dimethyl sulphide/DMSO/10% sulphuric acid ternary mixtures, which possibly leads to the neutralization of the acidity but also the introduction of the counterion of the basic resin into the mixture thus treated. Indeed, in this process the purification appears to be afforded essentially by fractional distillation of an aqueous DMSO solution treated beforehand with one or more ion exchangers.

Analyses of traces of metals have now been carried out on several samples (1 to 6) of commercial DMSO, from different sources. These analyses are reported in Table I.

The sodium, iron, potassium, calcium, chromium, copper, nickel and zinc concentrations were measured by

ICP (plasma-torch atomic emission spectrometry, Perkin Elmer machine, Optima 3000 model) and are expressed in ppb (1 ppb = 1 part by weight per billion = 1 μ g per kg).

5 The list of metal elements featured in Table I is not exhaustive as regards the metal elements present in these samples.

TABLE 1

Sample	Metal cations							
	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
Detection limit	2	1	3	2	2	2	3	3

For certain applications such as, for example, in electronics or in pharmacy, the DMSOs analysed above contain too many metal impurities. In general, a DMSO containing less than 10 ppb of each alkali metal and alkaline-earth metal contaminant would be necessary for most of the uses in the two abovementioned technical fields.

The aim of the present invention is to find a process for the purification of commercial DMSO which is already of good purity but which is, however, of insufficient purity for certain applications.

This aim is achieved by a process for the purification of dimethyl sulphoxide (DMSO) in order to decrease the content of cations other than H^+ therein, characterized in that it includes the following steps:

1) a DMSO in the liquid state and with a low water content is selected,

2) this DMSO is placed in contact with a solid consisting of an ion exchange resin of sulphonic type having its active groups in sulphonic acid (SO_3H) form,

3) the liquid consisting of the purified DMSO with very low contents of cations other than H^+ is then separated from the solid by any suitable known means, in particular filtration, percolation or centrifugation.

Advantageously, the DMSO selected in step 1) has a water content of less than or equal to 0.15% by weight relative to the total weight.

Ion exchange by the use of resins is a very widely used technique for aqueous media and makes it possible in particular to obtain deionised water. The exchange of anions in liquid DMSO medium with a low water content has already been performed by Alan M. Phipps, Anal. Chem. 40(12) pp. 1769-1773, 1968, for the purpose of measuring the amounts of anions bound to the resin under experimental conditions approaching thermodynamic equilibrium.

We have found in the present invention that any cation M^{n+} (n being an integer greater than or equal to 1) is retained and exchanged by $n.H^+$ protons by a

sulphonic resin in protonic form, working with DMSO which has a low water content or is virtually anhydrous.

Preferably, the sulphonic resin is based on a polystyrene-divinylbenzene copolymer. The reason for this is that these resins have a skeleton which resists chemical attack and, in particular, they are not dissolved in DMSO which has a low water content or is virtually anhydrous. These resins are generally defined by their divinylbenzene content. Indeed, the latter determines the degree of crosslinking of the resin and thus the pore size in which the cationic exchange takes place at the atomic level.

Preferably, in the copolymer the divinylbenzene represents from 50 to 60% by weight and the polystyrene from 50 to 40% by weight relative to the total weight of the copolymer, without taking into account the sulphonic groups (SO_3H). This divinylbenzene content ensures good kinetic activity of the exchange of cations M^{n+} by $n\text{H}^+$.

The placing in contact at step 2) takes place at a temperature ranging from 18.45°C (the melting point of DMSO) to 120°C . The temperature of 120°C is the limit temperature of thermal stability of the resins.

Advantageously, the placing in contact of the DMSO in step 2) takes place at a temperature of from 19 to 80°C .

Preferably, this temperature ranges from 20 to 50°C for DMSO.

To have a definition of the quality of the DMSO, which has low water content or is virtually anhydrous, that is capable of being obtained purified by the process according to the invention, iron and sodium have been selected as tracer and indicator elements of the general content of cations M^{n+} , in particular alkali metal and alkaline-earth metal cations.

This DMSO is characterized in that it has a content of Fe cation tracer element of less than or equal to 1 ppb and a content of Na cation tracer element of less than or equal to 2 ppb, the respective detection limit of the method of analysis by plasma-torch atomic

emission spectrometry.

The invention will be better understood with the aid of the following experimental section describing exemplary embodiments of the present invention.

5 Experimental section

I - Reduction of the content of metals

I-1. Method of analysis:

Method of analysis of traces of metals in DMSO:

- ICP (plasma-torch atomic emission spectrometry):
10 the sample is introduced into a plasma torch, the various elements present are excited and emit photons whose energy is characteristic of the element since it is defined by the electronic structure of the element considered. We routinely used a Perkin Elmer machine
15 (Optima 3000 model).

I-2. Methodology:

Principle: the traces of metals are in M^{n+} form. By passing DMSO through a cation exchange resin, which is itself in H^+ form, the M^{n+} ions are substituted in solu-
20 tion by nH^+ .

Since many cation exchange resins exist on the market, we chose to classify the resins according to their kinetic performance (batch reactions) and to test the most advantageous resins continuously. All the resins
25 are:

- in sulphonic form, based on poly(styrene-divinylbenzene), the initial content, before crosslinking, of divinylbenzene and the resin supplier being variable (see Table II),
30 and in Table III:
- in sulphonic form, based on poly(acrylic-divinylbenzene): C 106,
- in iminodiacetic form, based on poly(styrene-divinylbenzene): S 930,
- 35 - in aminophosphonic form, based on poly(styrene-divinylbenzene): S 940,
- in acetic form, based on poly(styrene-divinylbenzene)

I-3. Selection of the resins:

Principle: out of concern to simplify the analyses, sodium and/or iron were chosen as tracers representative of all of the metal impurities contained in the DMSO.

5 Sodium is characteristic of atmospheric and accidental pollution (dusts, environment) and iron is characteristic of the pollution which may arise in the process (stainless steel unit).

10 I-4. Reduction of the content of cations (other than H^+) in DMSO.

I-4-1. Batch treatment:

15 DMSO doped with 1000 ppb of iron and about 1000 ppb of sodium is placed in contact with a cation exchange resin, in H^+ form (2 g of resin per 100 g of DMSO in the form of a liquid) at $25^\circ C$. Samples of this liquid are taken over time. It is thus possible to monitor the change in iron and sodium concentrations over time.

20 All the resins are dried by placing them in suspension in methanol and evaporation under vacuum on a rotary evaporator ($90^\circ C$, 20×10^2 Pa) until a constant weight is observed.

When the commercial resins are supplied in H^+ form, they are dried as they are.

25 When they are in Na^+ form, they are exchanged beforehand to obtain the H^+ form in the following manner: 90 ml of resin are placed in a column. 540 ml of 5% HCl are passed through it at a constant flow rate and such that the operation lasts for 30 to 45 min. The resin is
30 then rinsed with deionized water until the exiting water is neutral.

In certain cases (when a plateau is obtained in the case of the sodium concentration, at contents of the order of 200-300 ppb), the resins were exchanged again
35 with 5% HCl.

Table II below collates, for each poly(styrene-divinylbenzene)-based sulphonic resin: the name of the supplier, the commercial reference of the resin, the divinylbenzene content and the iron and sodium contents

of the DMSO as a function of time. The iron and sodium assays were performed by ICP. When the results are below the detection limit inherent in the machine, they are reported as "< detection limit" (1 ppb for iron and 2 ppb for sodium).

5

Table III collates the results obtained with DMSO placed in contact with other resins.

TABLE II

Example No.	1	2	3	4	5	6
Supplier	Rohm & Haas	Rohm & Haas	Purolite	Purolite	Bayer	Bayer
References	Amberlyst® 35	Amberlyst® 36	Hypersol Macronet® MN 500	Hypersol Macronet® MN 500*	K 1221	K 2631
% DVB	20	12	60	60	4	12
Time	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

TABLE II (continued)

Example No.	7	8	9	10	11					
Supplier	Mitsubishi	Mitsubishi	Rohm & Haas	Rohm & Haas	Rohm & Haas					
References	Relite®EXC04	Relite®EXC29	XN 1010	XN 1010*	Amberlyst® 35					
% DVB	60	?	50	50	20					
Time	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

* resin exchanged again in the laboratory:

nd : not determined

TABLE III

Example No.	12	13	14	15	16
Supplier	Purolite	Purolite	Purolite	Purolite	Purolite
References	MN 600	C 160	S930	S940	C106
Ionic form		Sulphonic	Iminodiacetic	Aminophosphonic	Carboxylic
Structure	Styrene-divinyl-benzene	Styrene-divinyl-benzene	Styrene-divinyl-benzene	Styrene-divinyl-benzene	Acrylic-divinyl-benzene
Time	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

The preferred resins are those which, in the selection test I-3 above, lead in 30 min. to iron and sodium concentrations below or equal to the detection limits, i.e. 1 ppb for iron and 2 ppb for sodium.

5 Any resin not featured in Table II but which satisfies the criteria of test I-3 would also be preferred in the present invention.

On examining Table II, it may be seen that the resins Purolite MN 500*, Relite® EXC04 and Rohm & Haas XN
10 1010* are the most active, and are consequently preferred. Their divinylbenzene percentage is from 50 to 60%.

I-4-2. Continuous treatment:

From the batch results, several continuous tests were
15 carried out.

Test conditions: according to the rules commonly followed by those skilled in the art as regards the column diameter/grain size ratio, the column height/diameter ratio and the linear speed so as not to be diffusion-
20 limited. The resin is suspended in 90 ml of DMSO in a beaker with gentle stirring (to remove the air bubbles) and this suspension is then introduced into a vertical polyethylene column whose lower part is fitted with a polyethylene sinter of porosity 70 μ m. The beaker is
25 rinsed with 10 ml of DMSO. Under the sinter, the column is fitted with a PTFE tap. This tap is closed during the filling operation. Once the resin has been loaded onto and packed in the column, the tap is opened and the column is fed continuously with DMSO by means of a pump
30 fitted with a PTFE head. Samples are taken at regular intervals, either manually or using an automatic sampler. All the tubes and joints are made of PTFE. The flasks are made of high-density polyethylene.

I-4-2-1. Example 17

35 Relite® EXC04 resin

Volume of dry resin: 35 cm²

Grain size: 0.3 - 0.8 mm

Column diameter: 1.5 cm

Bed height: 21 cm

Flow rate of DMSO: 0.35 l/h

Assay of iron and sodium in the samples by ICP.

5 Starting with a DMSO containing 10 ppb of sodium and 50 ppb of iron, 35 litres of DMSO containing less than 2 ppb of sodium and 1 ppb of iron (detection limits of each element by this technique) were obtained. The experiment was not continued to the saturation point of the resin.

10 I-4-2-2. Example 18

Relite® EXC29 resin

Volume of dry resin: 35 cm³

Grain size: 0.3 - 0.8 mm

Column diameter: 1.5 cm

15 Bed height: 26 cm

Initial DMSO containing 40 ppb of sodium and 40 ppb of iron.

Flow rate of DMSO: 0.40 l/h

20 Assay of iron and sodium in the samples by ICP. See Table IV.

Table IV

Volume of DMSO treated in litres	Na (ppb)	Fe (ppb)
0, (starting DMSO)	40	40
25 1.46	≤ 2	≤ 1
4.06	25	≤ 1

I-4-2-3. Example 19

Hypersol Macronet® MN 500 resin

Volume of dry resin: 35 cm³

30 Grain size: 0.3 - 1.2 mm

Column diameter: 1.5 cm

Bed height: 21 cm

Initial DMSO containing 25 ppb of sodium and 78 ppb of

iron

Flow rate of DMSO: about 2 l/h

Assay of iron and sodium in the samples by ICP.

The results are given in Table V below:

5	Time in h	Volume treated in litres	Na in ppb	Fe in ppb
	0	0	25	78
	104	208	≤ 2	≤ 1
	120	240	20	≤ 1

I-4-2-4. Example 20

10 Relite® EXC04 resin

Volume of dry resin: 32 cm³

Grain size: 0.3 - 0.8 mm

Column diameter: 1.5 cm

Bed height: 19 cm

15 Initial DMSO containing 20 ppb of sodium and 40 ppb of iron

Flow rate of DMSO: about 2 l/h

Assay of iron and sodium in the samples by ICP.

The results are given in Table VI below:

20	Time in h	Volume treated in litres	Na in ppb	Fe in ppb
	0	0	20	40
	53	106	≤ 2	≤ 1
	77	154	≤ 2	≤ 1

I-4-2-5. Examples 21 and 22.

Hypersol Macronet® MN 500 resin

Volume of dry resin: 31 cm³

Grain size: 0.3 - 0.8 mm

Internal diameter of the column: 2 cm

5 Bed height: 10 cm

Initial DMSO: 10 ppb of sodium and 20 ppb of iron

DMSO flow rate: 3.14 l h⁻¹ (results - Table VII)

DMSO flow rate: 8.3 l h⁻¹ (results - Table VIII)

Table VII

10	Equivalent volume 1 of DMSO/1 of resin*	Na ppb	Fe ppb
	0	< 2	< 1
	1700	< 2	< 1
	2400	< 2	< 1
15	4100	< 2	< 1
	7200	< 2	25
	8948	< 2	26

* volume of DMSO treated per volume of resin, in litres.

Table VIII

20	Equivalent volume 1 of DMSO/1 of resin*	Na ppb	Fe ppb
	0	< 2	< 1
	4887	< 2	< 1
	6761	< 2	4
25	11313	< 2	5
	13319	5	5
	17806	18	24
	19613	25	25

* volume of DMSO treated per volume of resin, in litres.

During these tests of Examples 21 and 22, it was verified that the calcium, zinc, magnesium and silicon contents were respectively less than 2, 2, 1 and 2 ppb.



CLAIMS

1. Process for the purification of dimethyl sulphoxide (DMSO) in order to decrease the content of cations other than H^+ therein, characterized in that it includes the following steps:

1) a DMSO in the liquid state and with a low water content is selected,

2) this DMSO is placed in contact with a solid consisting of an ion exchange resin of sulphonic type having its active groups in sulphonic acid (SO_3H) form,

3) the liquid consisting of the purified DMSO with very low contents of cations other than H^+ is then separated from the solid by any suitable known means, in particular filtration, percolation or centrifugation.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the DMSO selected at step 1) has a water content of less than or equal to 0.15% by weight relative to the total weight.

3. Process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the resin is based on a polystyrene-divinylbenzene copolymer.

4. Process according to Claim 3, characterized in that the divinylbenzene represents from 50 to 60% by weight of the copolymer, without taking into account the sulphonic groups $-SO_3H$.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the placing in contact of the DMSO at step 2) takes place at a temperature of from 19 to 80°C.

6. Process according to Claim 5, characterized in that the temperature is from 20 to 50°C.

7. DMSO capable of being obtained according to one of Claims 1 to 8, characterized in that it has a content of Fe cation tracer elements of less than or equal to 1 ppb and a content of Na cation tracer elements of less than or equal to 2 ppb, the respective detection limit of the method of analysis by plasma-torch atomic emission spectrometry.

This Sheet Has Been Replaced



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED



TELEFAX

REVENDICATIONS

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

(a) on sélectionne un DMSO liquide ayant une teneur pondérale en eau inférieure ou égale à 0,15 %,

(b) 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), cette résine étant à base d'un copolymère polystyrène-divinylbenzène dans lequel le divinylbenzène représente de 50 à 60% en poids du copolymère, et

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

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la mise en contact de l'étape (b) a lieu à une température de 19 à 80°C.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la température est de 20 à 50°C.

4. DMSO susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 3, 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., limites respectives de détection de la méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique-torche à plasma.



CLAIMS

1. Process for the purification of dimethyl sulphoxide (DMSO) in order to decrease the content of cations other than H^+ therein, characterized in that it includes the following steps:

(a) a liquid DMSO having a water content by weight of less than or equal to 0.15% is selected,

(b) this DMSO is placed in contact with a solid consisting of an ion exchange resin of sulphonic type having its active groups in sulphonic acid (SO_3H) form, this resin being based on a polystyrene-divinylbenzene copolymer, in which the divinylbenzene represents from 50 to 60% by weight of the copolymer, and

(c) the liquid consisting of the purified DMSO with very low contents of cations other than H^+ is then separated from the solid by any suitable known means, in particular filtration, percolation or centrifugation.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the placing in contact of step (b) takes place at a temperature of from 19 to 80°C.

3. Process according to Claim 2, characterized in that the temperature is from 20 to 50°C.

4. DMSO capable of being obtained by a process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that it has a content of Fe cation tracer elements of less than or equal to 1 ppb and a content of Na cation tracer elements of less than or equal to 2 ppb, the respective detection limits of the method of analysis by plasma-torch atomic emission spectrometry.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 315/06, 317/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/19057 (43) Date de publication internationale: 29 mai 1997 (29.05.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01806 (22) Date de dépôt international: 15 novembre 1996 (15.11.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/13641 17 novembre 1995 (17.11.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF AQUITAINE PRODUCTION [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR) (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COMMARIEU, Annie [FR/FR]; 4, boulevard des Pyrénées, F-64000 Pau (FR). BAZIN, Isabelle [FR/FR]; Chemin du Berdoulou, F-64290 Gan (FR). (74) Mandataire: LEBOULENGER, Jean; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, 4/8, cours Michelet, La Défense 10, F-92091 La Défense Cédex 42 (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.
(54) Title: METHOD FOR PURIFYING DIMETHYL SULPHOXIDE (DMSO) (54) Titre: PROCEDE DE PURIFICATION DU DIMETHYLSULFOXYDE (DMSO) (57) Abstract A method for purifying dimethyl sulphoxide (DMSO), wherein the liquid DMSO with a low water content is contacted with an ion exchange resin in the form of -SO₃H, and the liquid is separated from the resin. The resulting DMSO has an iron cation tracer element content of at most 1 ppb and an Na cation tracer element content of at most 2 ppb. (57) Abrégé Ce procédé consiste à mettre en contact du DMSO liquide à faible teneur en eau, avec une résine échangeuse d'ions sous forme -SO₃H, puis à séparer le liquide de la résine. Le DMSO ainsi obtenu a une teneur en éléments traceurs cation fer inférieure ou égale à 1 p.p.b. et cation Na inférieure ou égale à 2 p.p.b.		