



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 275 678 A1

4(51) C 07 D 251/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 320 093 3	(22)	26.09.88	(44)	31.01.90
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD				
(72)	Balaske, Bettina, Dipl.-Chem.; Kießling, Wolf, Dr. Dipl.-Chem.; Moll, Karl-Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Beckhaus, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Schröder, Roland, Dr. Dipl.-Chem.; Schmidt, Harald, Dr. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Gewinnung von Cyanursäure				

(55) Cyanursäure, Isocyanursäure, Gewinnung, 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin, Nebenprodukte, basische Verbindung, erhöhte Temperatur

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Cyanursäure. Bei der Herstellung von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DHT) fällt ein Nebenprodukt an, das im wesentlichen aus DHT, Cyanursäure, Harnstoff, Methylenharnstoff, Biuret und deren Homologen besteht. Durch die Behandlung des Produktgemisches mit basischen Verbindungen bei erhöhten Temperaturen kann die darin enthaltene Cyanursäure weitgehend isoliert werden. Das erfindungsgemäß erhaltene Produkt ist für die üblichen Einsatzgebiete der Cyanursäure, wie z. B. die Herstellung von Bleich- und Desinfektionsmitteln durch Chlorierung, verwendbar.

Patentanspruch:

Verfahren zur Gewinnung von Cyanursäure aus Produktgemischen, die bei der Synthese von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Formaldehyd enthaltenden Verbindungen und Harnstoff als Nebenprodukt erhalten werden und vorzugsweise die Verbindungen 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin, Cyanursäure, Harnstoff, Methylendiharnstoff, Biuret sowie Homologe des Methylendiharnstoffs und des Biurets in unterschiedlicher Anzahl und Menge enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produktgemisch mit 1 bis 3 Mol einer als wäßrige Lösung oder Suspension einzusetzenden basischen Verbindung, vorzugsweise einer anorganischen Base, pro Mol der im Produktgemisch enthaltenen Verbindungen bei 353 bis 373 K während 1 bis 40 Stunden behandelt und nach der Neutralisation ein vorzugsweise Cyanursäure enthaltender Feststoff isoliert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Cyanursäure aus Produktgemischen, die bei der Synthese von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DHT) als Nebenprodukt erhalten werden. Durch die erfindungsgemäße Behandlung der Produktgemische kann die darin enthaltene Cyanur- und Isocyanursäure (nachfolgend als Cyanursäure bezeichnet) weitgehend isoliert werden. Das Produkt ist für die üblichen Einsatzgebiete der Cyanursäure, z. B. die Herstellung chlorierter Produkte (Bleich- und Desinfektionsmittel), verwendbar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Cyanursäure wird im allgemeinen durch Hydrolyse von Melamin in 50- bis 70%iger Schwefelsäure bei 433 bis 473 K (DE-OS 2929211, DE-OS 3316963) oder durch thermische Behandlung von Harnstoff und/oder Biuret bei 453 bis 613 K, gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel bzw. verschiedener Zusätze, hergestellt (DE-OS 2820215, 3404873). Bei der Synthese von DHT aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Formaldehyd enthaltenden Verbindungen und Harnstoff durch Umsetzung in flüssiger Phase bzw. fest/flüssiger Mischphase und Abbruch der Reaktion vor dem Übergang in die feste Phase (DD-PS 237437) verbleibt nach dem Reaktionsabbruch durch Wasserzugabe und Abtrennung der ungelösten Substanzen die wäßrige Lösung eines Produktgemisches, das vorzugsweise DHT, Cyanursäure, Harnstoff, Methylendiharnstoff, Biuret sowie Homologe des Methylendiharnstoffs und des Biurets enthält.

Zur Erhöhung der Ausbeute an DHT ist bekannt, das Produktgemisch entsprechend den für die Bildung der Inhaltsstoffe erforderlichen Mengen Formaldehyd und Harnstoff zur Substitution von Formaldehyd und Harnstoff bei der Herstellung von DHT zu verwenden (DD-PS 229692). Diese Verfahrensweise bringt deutliche Vorteile, ist aber nicht uneingeschränkt anwendbar, da die vollständige Rückführung des Produktgemisches in die Synthesestufe zu einer Vertiefung der Produktfärbung führt, die eine teilweise Auskreisung erforderlich macht.

Es ist weiterhin vorgeschlagen worden, die bei der Synthese von DHT als Nebenprodukt erhaltenen Produktgemische für die Granulierung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) einzusetzen (DD-PS 255884). Damit wurde eine Verwertungsmöglichkeit eröffnet, die dann vorteilhaft ist, wenn DHT zu DADHT weiterverarbeitet wird. Nachteilig ist, daß diese Variante auf die genannte Weiterverarbeitung von DHT und an den Bedarf für ein spezifisches Granulat gebunden ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das die umfassende und ökonomisch vorteilhafte Verwertung der bei der Herstellung von DHT aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Formaldehyd enthaltenden Verbindungen und Harnstoff als Nebenprodukt erhaltenen Produktgemische gestattet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, die Möglichkeiten zur Verwertung der bei der Herstellung von DHT aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Formaldehyd enthaltenden Verbindungen und Harnstoff als Nebenprodukt erhaltenen Produktgemische zu erweitern. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Gewinnung von Cyanursäure aus Produktgemischen, die bei der Synthese von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Formaldehyd enthaltenden Verbindungen und Harnstoff als Nebenprodukt erhalten werden und vorzugsweise die Verbindungen 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin, Cyanursäure, Harnstoff, Methylendiharnstoff, Biuret sowie Homologe des Methylendiharnstoffs und des Biurets in unterschiedlicher Anzahl und Menge enthalten, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Produktgemisch mit 1 bis 3 Mol einer als wäßrige Lösung oder Suspension einzusetzenden basischen Verbindung, vorzugsweise einer anorganischen Base, pro Mol der im Produktgemisch enthaltenen Verbindungen bei 353 bis 373 K während 1 bis 40 Stunden behandelt und nach der Neutralisation ein vorzugsweise Cyanursäure enthaltender Feststoff isoliert wird.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Produktgemische werden in erster Linie im Verlauf des Verfahrens zur Herstellung von DHT als Filtrate der fest/flüssig-Trennung des abgekühlten Reaktionsgemisches erhalten. In diesen Gemischen sind im allgemeinen die Verbindungen DHT, Cyanursäure, Harnstoff, Methylendiharnstoff, Biuret sowie Homologe des

Methylendiharnstoffs und des Biurets und darüber hinaus geringe Mengen weiterer Folgeprodukte des Harnstoffs enthalten. Es ist aber auch möglich, Gemische der genannten Produkte in anderer Zusammensetzung, wie sie z. B. aus Waschprozessen resultieren oder bei der Trennung von DHT und Cyanursäure nach DD-PS 138977 als Filtrat verbleiben, erfindungsgemäß anzuwenden. Prinzipiell ist das Verfahren auch auf technisches DHT, das in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren bis zu 25% Cyanursäure enthalten kann, anwendbar, verliert dabei aber die ökonomische Zweckmäßigkeit.

Auf Grund der chemischen Eigenschaften der Substanzen, die in den erfindungsgemäß verwendeten Produktgemischen enthalten sind, war anzunehmen, daß strukturell vergleichbare Verbindungen, wie z. B. DHT und Cyanursäure, auch in analoger Weise hydrolytischen Reaktionen zugänglich sind. Während diese Hypothese für weite Bereiche der pH-Skala zutrifft, wurde überraschenderweise gefunden, daß die Triazinderivate unter den erfindungsgemäßen Bedingungen, die pH-Werte > 11 einschließen, unterschiedlich reagieren. Während Cyanursäure praktisch vollständig erhalten bleibt, wird DHT mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit in Harnstoff übergeführt, dessen weitere Hydrolyse in bekannter Weise verläuft. Da alle weiteren Inhaltsstoffe der erfindungsgemäß einzusetzenden Produkte ähnlich wie DHT reagieren, kann unter den erfindungsgemäßen Bedingungen Cyanursäure isoliert werden. Dabei ist es durch die Wahl der Reaktionsbedingungen möglich, die neben Cyanursäure eingesetzten Produkte vorzugsweise in Harnstoff oder Ammoniak und Kohlendioxid überzuführen. Die Wahl der Reaktionsrichtung hängt vor allem vom Cyanursäuregehalt des Einsatzproduktes ab, da Harnstoff die Löslichkeit der Cyanursäure fördert.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Produktgemische wird zweckmäßig bei Temperaturen nahe 373K durchgeführt. Obwohl höhere oder tiefere Temperaturen möglich sind, hat sich der damit verbundene Einsatz von Druckapparaturen bzw. die erforderliche Verlängerung der Reaktionszeit als Nachteil erwiesen.

Die bei Reaktionstemperaturen nahe 373K erforderliche Reaktionszeit ist von der basischen Verbindung und deren Menge sowie der gewünschten Umwandlung abhängig. Bei Verwendung äquimolarer Mengen Natriumhydroxid als basische Verbindung werden innerhalb einer Stunde mit Ausnahme der Cyanursäure etwa 50 Ma.-% der Einsatzprodukte in Harnstoff übergeführt. Durch Erhöhung der Natriumhydroxidmenge kann diese Umwandlung innerhalb 15 bis 30 Min. weitgehend abgeschlossen werden. Soll die Hydrolyse die praktisch vollständige Spaltung des Harnstoffs einschließen, sind Reaktionszeiten von mehreren Stunden erforderlich.

Als basische Verbindungen werden zweckmäßigerweise Alkalihydroxide eingesetzt. Es ist aber auch möglich, andere Verbindungen zu verwenden, wobei hohe Basizitätswerte vorteilhaft sind.

Die bei der Hydrolyse gebildeten, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unterschiedlichen Mengen Ammoniak und Kohlendioxid können in üblicher Weise isoliert und verwendet werden.

Die nach der Neutralisation der erfindungsgemäß behandelten Produktgemische erhaltene Cyanursäure weist Reinheiten von 70 bis 90% auf. Der Reinheitsgrad ist von der Zusammensetzung der Einsatzprodukte und von den Reaktionsbedingungen abhängig. Die Verunreinigungen können sowohl Salze der basischen Verbindung als auch nicht vollständig umgesetzte Einsatzprodukte sein. Als Reinigungsoperationen haben sich die Behandlung mit Wasser oder verdünnten Säuren, die Umfällung und die Umkristallisation bzw. Kombinationen dieser Methoden bewährt. Die Auswahl der Verfahrensweise ist unter Berücksichtigung der Reinheit des nach der erfindungsgemäßen Behandlung erhaltenen Produktes vorzunehmen. Die Durchführung der Reinigung kann in den üblichen Aufarbeitungsprozeß einbezogen werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

100g eines Gemisches aus

80,5 Ma.-% Cyanursäure

10,3 Ma.-% DHT

1,2 Ma.-% Harnstoff

0,6 Ma.-% Methylendiharnstoff

0,5 Ma.-% Biuret

6,9 Ma.-% Homologe des Methylendiharnstoffs und des Biurets sowie weitere Harnstofffolgeprodukte

werden mit 25g Natriumhydroxid und 375g Wasser unter Rühren auf 373K erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird bis zur Einstellung eines pH-Wertes < 2 mit 25%iger Schwefelsäure versetzt. Nach der Abkühlung sowie der Abtrennung, Wäsche mit Wasser und Trocknung des Feststoffes verbleiben 69,5g Cyanursäure einer Reinheit von 99,2 Ma.-%.

Beispiel 2

100g eines Gemisches aus

40,5 Ma.-% Cyanursäure

23,1 Ma.-% DHT

11,5 Ma.-% Harnstoff

6,6 Ma.-% Methylendiharnstoff

9,7 Ma.-% Biuret

8,6 Ma.-% Homologe des Methylendiharnstoffs und des Biurets sowie weitere Folgeprodukte des Harnstoffs

werden mit 50g Natriumhydroxid und 850g Wasser unter Rühren 8 Stunden auf 373K erhitzt, mit konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert < 2 gebracht und anschließend abgekühlt. Der abgetrennte Feststoff wird in wäßriger Natronlauge gelöst und durch Ansäuern ausgefällt. Nach der Abtrennung, der Wäsche mit Wasser und der Trocknung werden 23,4g Cyanursäure in einer Reinheit von 98,7 Ma.-% erhalten.

Beispiel 3

166 kg eines Gemisches der Zusammensetzung

0,7 Ma.-% Cyanursäure

3,7 Ma.-% DHT

4,6 Ma.-% Harnstoff

1,0 Ma.-% Methylendiarnstoff

2,1 Ma.-% Biuret

1,0 Ma.-% Homologe des Methylendiarnstoffs und des Biurets sowie weitere Harnstofffolgeprodukte

86,9 Ma.-% Wasser

werden mit 75 kg 20%iger Natronlauge versetzt, unter Rühren auf 373 K erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Anschließend gibt man unter Einhaltung der Temperatur von 373 K durch Kühlung bis zum Erreichen eines pH-Wertes < 2

25%ige Schwefelsäure zu und hält weitere 3 Stunden auf 373 K. Nach der Kühlung des Reaktionsgemisches sowie der

Abtrennung, Wäsche mit Wasser und Trocknung des Feststoffes verbleibt 0,6 kg Cyanursäure, die eine Reinheit von 98,8 Ma.-% aufweist.