

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 11283

(54) Procédé de préparation du bioxyde de thio-urée.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 157/02.

(22) Date de dépôt..... 28 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 30-12-1983.

(71) Déposant : KRUGLOV Alexandr Ivanovich, TREGUBSKAYA Ljudmila Andreevna, DORONIN Vladimir Vasilievich, RESHETNIKOV Jury Petrovich, ZHADANOV Boris Vasilievich, BYSTROVA Tatyana Vladimirovna, BABINKOV Kirill Nikolaevich, SOROKIN Boris Ivanovich, KULAGINA Elena Nikolaevna, SERBUL Viktor Leonidovich, DORFMAN Yakov Ruvimovich, PERVYKH Evgeny Ivanovich, KONOPELKO Georgy Grigorievich et FEDOTOV Vadim Vasilievich. — SU.

(72) Invention de : A. I. Kruglov, L. A. Tregubskaya, V. V. Doronin, J. P. Reshetnikov,
B. V. Zhadanov, T. V. Bystrova, K. N. Babinkov, B. I. Sorokin, E. N. Kulagina,
V. L. Serbul, Y. R. Dorfman, E. I. Pervykh, G. G. Konopelko et V. V. Fedotov.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un procédé de préparation du bioxyde de thio-urée.

Le bioxyde de thio-urée est utilisé dans l'industrie textile comme décolorant clarifiant, mais il est utilisé de
5 préférence dans la production de la fibre synthétique "Nitron". De plus, le bioxyde de thio-urée trouve une large application dans la synthèse organique, dans l'industrie pharmaceutique ainsi que comme antioxydant pour la stabilisation du perchloro-éthylène.

10 On connaît un procédé de préparation du bioxyde de thio-urée par oxydation de la thio-urée avec des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène au sein de tétrachlorure de carbone (brevet français N° 1193884, cl. CO 7 c, 145/00). On obtient, suivant ce brevet, un produit ayant une teneur en
15 principe actif de 95,6 %, mais le rendement en produit n'est pas indiqué.

On connaît un autre procédé de préparation du bioxyde de thio-urée qui consiste en une interaction du cyanure de calcium et de l'hydrosulfure d'ammonium. La réaction terminée,
20 on sépare le précipité de thio-urée par filtration, on lave et on pré-sèche. On dissout le précipité de thio-urée obtenu dans l'eau et on oxyde avec une solution à 30 % de peroxyde d'hydrogène à une température ne dépassant pas 5 °C. On sépare par filtration le précipité, on sèche à une température non su-
25 périeure à 60 °C et on obtient le bioxyde de thio-urée avec un rendement d'environ 80 % en poids de la théorie et une teneur en principe actif de 97 %. (Certificat d'Auteur de l'URSS N° 385921).

On connaît aussi un procédé de préparation du bioxyde
30 de thio-urée par oxydation de solutions aqueuses de thio-urée avec une solution aqueuse à 50 % de peroxyde d'hydrogène en présence d'un additif organique, par exemple l'acétone (brevet du Japon N° 49-40451, cl. 16 B, 8a). On met en oeuvre ce procédé, de la manière suivante. On met en suspension 2 000 g
35 de thio-urée dans 4 l d'eau et on introduit, en qualité d'additif, de l'acétone à raison de 15 % par rapport à la thio-urée

et on oxyde ensuite avec une solution à 50 % de peroxyde d'hydrogène à une température de 5 à 15°, mais ne dépassant pas +15 °C pendant 3,5 heures. On obtient à la suite des opérations indiquées du bioxyde de thio-urée avec un rendement de 92 % et
5 une teneur en principe actif allant jusqu'à 99 %. L'utilisation des solutions mères n'est pas prévue selon ce procédé.

Le procédé mentionné ci-dessus présente un certain nombre d'inconvénients notables.

1 - La durée du processus est de 3 à 3,5 heures et
10 même davantage.

2 - Il demande un contrôle strict de la température de réaction d'oxydation entre des limites de 5 à 15 °C, étant donné qu'un écart insignifiant de la température, par exemple au-delà de 15 °C, se répercute brusquement sur la qualité du
15 produit.

3 - La solution mère contient une grande quantité de produits secondaires, particulièrement du disulfure et du gel de soufre, ce qui rend cette solution pratiquement inapte à une utilisation ultérieure, et ces solutions mères sont rejetées dans les eaux résiduaires. Les rejets des solutions mères, et surtout de celles qui sont saturées en impuretés organiques, dans les eaux résiduaires présentent un danger pour
20 l'environnement.

4 - Le procédé de préparation du bioxyde de thio-urée, décrit dans le brevet du Japon N° 49-40451, ne prévoit pas
25 l'utilisation des solutions mères et leur retour au stade d'oxydation de la thio-urée. Cela s'explique évidemment par le fait que, pendant l'oxydation de la thio-urée par le peroxyde d'hydrogène en présence d'additifs organiques, par exemple de
30 l'acétone, il se produit une oxydation et une résinification des additifs mêmes. La solution mère présente une opalescence et, après un court abandon (d'une heure environ), elle jaunit généralement. Aussi, l'utilisation de cette solution mère n'est-elle pas rationnelle parce que cela altère la qualité
35 du produit.

Vu la présence des additifs organiques dans la solu-

tion mère, le problème de leur régénération se pose. Ceci conduit à des dépenses supplémentaires dues à la distillation ou à la rectification des solutions mères.

L'utilisation d'additifs organiques et particulièrement, d'acétone en une quantité d'au moins 15 % en poids exige une grande attention pour la sécurité contre l'incendie. Ainsi, le procédé de préparation du bioxyde de thio-urée avec utilisation d'acétone est dangereux et nécessite l'emploi d'appareils de contrôle spéciaux à tous les stades du processus et tout ceci rend le processus plus coûteux.

Tous les procédés indiqués prévoient un lavage du bioxyde de thio-urée qui entraîne des pertes en produit visé, en quantité allant jusqu'à 8 %, qui sont rejetées avec la solution mère dans les eaux résiduaires, ce qui diminue de 5 à 7 % en poids le rendement en produit visé.

Le but de l'invention est d'intensifier et de simplifier le processus de préparation du bioxyde de thio-urée, d'améliorer la qualité du produit visé et d'augmenter son rendement, en utilisant les solutions mères.

On s'est donc proposé de perfectionner le procédé de préparation du bioxyde de thio-urée par oxydation de la thio-urée avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'un additif qui permet d'intensifier le processus et d'utiliser les solutions mères sans réduire le rendement en produit visé et sans altérer sa qualité.

Ce but est atteint par un procédé de préparation du bioxyde de thio-urée par oxydation de la thio-urée avec le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux, avec séparation ultérieure du produit visé de la solution mère, dans lequel, conformément à l'invention, on effectue l'oxydation de la thio-urée en présence d'un acétate de métal alcalin comme stabilisant.

La quantité d'acétate de métal alcalin, agissant comme stabilisant indispensable pour la réaction d'oxydation, peut être entre des limites de 2 à 15 % en poids.

L'introduction du stabilisant en une quantité infé-

rieure à 2 % en poids ne permet pas d'utiliser plusieurs fois la solution mère, et son introduction en une quantité dépassant 15 % en poids n'est pas rationnelle puisqu'elle n'aboutit pas à une augmentation ultérieure de l'effet cherché.

5 En qualité d'acétate de métal alcalin, il est préférable d'utiliser l'acétate de potassium, qui est le réactif le plus accessible et bon marché.

Conformément à l'invention, les solutions mères obtenues après l'isolement du produit visé, sont recyclées au sta-
10 de d'oxydation de la thio-urée.

La présente invention, à savoir l'utilisation d'un acétate de métal alcalin, permet d'intensifier le processus d'oxydation de la thio-urée en conservant simultanément une bonne qualité et un rendement élevé du produit visé. Ceci s'ex-
15 plique par le fait que l'acétate de métal alcalin dirige sélectivement la réaction vers la formation du produit visé, ce qui est confirmé par l'absence d'impuretés secondaires (disulfure) dans la solution mère.

L'utilisation de l'acétate de métal alcalin permet
20 d'éliminer un stade indésirable, à savoir un lavage multiple du produit visé et d'exclure de cette manière les pertes dues à celui-ci.

Il en résulte une possibilité d'augmenter de 2 à 3 % en poids le rendement en produit visé.

25 Les solutions mères obtenues après séparation du produit visé et stabilisées avec l'acétate de métal alcalin, peuvent être conservées invariables pendant plusieurs jours, ce qui permet de les utiliser dans des cycles d'oxydation ultérieurs. Ainsi, l'invention élimine les rejets des solutions
30 mères et, par cela même, contribue à la protection de l'environnement.

Le procédé est pratiquement mis en oeuvre de la manière suivante. On prépare préalablement des solutions aqueuses à 13-20 % de thio-urée, ou des suspensions à 40-50 % et on
35 les charge dans un réacteur. On introduit dans ce réacteur un acétate de métal alcalin pris à raison de 2 à 15 % en poids par

rapport à la thio-urée de départ. On peut introduire l'acétate de métal alcalin tant à l'état sec que sous forme de solution.

On agite le contenu du réacteur et on refroidit jusqu'à une température de 0-2 °C. La température indiquée étant atteinte, on introduit dans le réacteur une solution aqueuse à 34-50 % de peroxyde d'hydrogène à raison de 1,5 à 3 kg/heure et on maintient la température de la masse réactionnelle entre 5 et 30 °C pendant 0,5-à-1,5 heure.

La réaction d'oxydation de la thio-urée par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un acétate de métal alcalin est devenue possible dans un plus large intervalle de températures (jusqu'à 25-30 °C) et ceci ne se répercute pas sur la qualité du produit, tandis que dans le procédé connu la limite supérieure est de 15 °C. Compte tenu de ce qui est dit plus haut, la synthèse du bioxyde de thio-urée suivant l'invention, est plus souple.

La réaction d'oxydation terminée, on refroidit la masse réactionnelle jusqu'à une température de 0-2 °C et on la sépare par filtration. On sèche le précipité de bioxyde de thio-urée obtenu. Le rendement en produit est de 94 à 97 %, avec une teneur en la substance principale allant jusqu'à 99,8 % en poids.

Les solutions mères, après isolement du précipité, sont recyclées dans le réacteur pour le stade de la synthèse.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples concrets de réalisation.

EXEMPLE 1

On charge dans un réacteur une solution aqueuse à 30% de thio-urée déjà préparée (0,5 kg/1,170 kg de H₂O) et on introduit 11 % en poids d'acétate de potassium (0,055 kg par rapport à la thio-urée). On agite le contenu du réacteur et on refroidit jusqu'à une température de 0-2 °C. La température indiquée étant atteinte, on introduit dans le réacteur une solution à 34 % de peroxyde d'hydrogène (1,440 kg) à raison de 3 kg/heure et on maintient la température dans le réacteur de

+5 à +7 °C.

La durée de l'oxydation est de 0,5 heure. L'oxydation terminée, on refroidit la masse réactionnelle jusqu'à une température de 0 à 2 °C, puis on filtre. On sèche le précipité
5 du bioxyde de thio-urée après la filtration, et on obtient 0,6903 kg de produit, ce qui correspond à 97,1 % de théorie, avec une teneur en principe actif de 99,85 %.

La solution mère, après la filtration, est renvoyée vers le réacteur dans lequel on effectue une seconde synthèse
10 comme indiqué plus haut. On répète 5 fois la synthèse du bioxyde de thio-urée et le recyclage de la solution mère.

Les exemples 2 à 12 sont réunis dans le tableau 1, ci-après dans lequel à titre de comparaison, on donne des exemples de préparation du bioxyde de thio-urée suivant des procédés connus, sans additif pour l'exemple 13 (d'après le Certificat d'Auteur de l'URSS N° 385921) et avec additif pour
15 l'exemple 14 (d'après le brevet du Japon N° 49-40451).

L'utilisation des solutions mères est illustrée par les exemples 15 à 19, qui sont résumés dans le tableau 2.

20 Dans les tableaux 1 et 2, le terme "bioxyde de thio-urée" est abrégé en "BTU".

TABLEAU 1

Réalisation du processus d'oxydation de la thio-urée

5	N° de l'exemple	Réactifs Thio-urée	de départ, kg		Eau	Sol.H ₂ O ₂ , kg	
			Acétate de potassium	% pds		34 %	50 %
	1	2	3	4	5	6	7
10	2	0,5	0,025	5	1,17	1,44	-
	3	0,5	0,055	11	1,17	1,44	-
	4	0,5	0,075	15	1,17	1,44	-
	5	0,5	0,025	5	0,5	-	0,98
	6	0,5	0,055	11	0,5	-	0,98
	7	0,5	0,075	15	0,5	-	0,98
	8	0,5	0,025	5	3,35	1,44	-
	9	0,5	0,055	11	3,35	1,44	-
15	10	0,5	0,075	15	3,35	1,44	-
	<u>Acétate de sodium</u>						
	11	0,5	0,075	15	3,35	1,44	-
20	<u>Acétate de lithium</u>						
	12	0,5	0,01	2	3,35	1,44	-
	<u>Sans additif</u>						
25	13	0,5	-	-	1,17	1,44	-
	<u>Acétone</u>						
	14	2,0	1	15	4,0	-	50 %

(suite tableau I)

<u>Conditions d'oxydation</u>		BTU	BTU	Teneur en
Tempé- rature °C	Temps, heure	rendement, kg	rendement, % pds	principe ac- tif, % de BTU
8	9	10	11	12
5	5-15	1	0,672	94,0
	5-15	1	0,690	97,1
	5-15	1,5	0,690	97,0
	5-7	1	0,655	93,0
	5-7	1	0,693	97,4
	5-7	1,5	0,694	97,48
10	5-10	1	0,660	93,0
	5-10	1	0,662	93,0
	5-10	1,5	0,663	93,1
	5-7	1,5	0,600	93,1
	5-7	1,5	0,672	94,3
15	2-5	3	0,47	64,3
	5	3,5	-	92
				97,9

TABEAU 2
Réalisation du processus d'oxydation de la thio-urée dans les solutions mères

N° de l'exemple	Charge de réactifs, en g Solution mère suivant l'exemple 1	Thio-urée	Acétate de potassium	Solution à 34% de H_2O_2	BTU obtenu, en g	Rendement, % pds	Teneur en substance de base, en %
1	2	3	4	5	6	7	8
15	de la synthèse 1	50	5,5	140	69,0	97,1	99,7
16	de la synthèse 2	50	5,5	140	69,0	97,1	99,6
17	de la synthèse 3	50	5,5	140	69,0	97,1	99,3
18	de la synthèse 4	50	5,5	140	69,3	97,6	99,3
19	de la synthèse 5	50	5,5	140	69,6	98,01	99,0

Comme on peut le voir d'après les données résumées dans les tableaux 1 et 2, la présente invention présente des avantages essentiels, ce qui la rend avantageuse du point de vue commercial par comparaison avec les procédés connus.

5 L'invention permet d'obtenir un produit de haute qualité avec un rendement non inférieur à 93 % en poids. Le stabilisant utilisé, l'acétate de métal alcalin, est un réactif accessible et bon marché. Le procédé est simple du point de
10 vue technologique, n'exige pas de grandes dépenses d'installation et est facile à réaliser à l'échelle industrielle. L'un des avantages majeurs du procédé de l'invention tient à ce qu'il est devenu possible de renvoyer plusieurs fois les solu-
15 tions mères dans le cycle du processus et de résoudre le problème de la purification des eaux résiduaires résultant de cette production, ce qu'il est impossible de faire avec les procédés connus.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de préparation du bioxyde de thio-urée
par oxydation de la thio-urée avec le peroxyde d'hydrogène
en milieu aqueux avec isolement ultérieur du produit visé de
5 la solution mère, caractérisé en ce qu'on effectue l'oxyda-
tion de la thio-urée avec le peroxyde d'hydrogène en présence
d'un acétate de métal alcalin comme stabilisant.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé
en ce qu'on utilise l'acétate de métal alcalin à raison de
10 2 à 15 % en poids.

3 - Procédé suivant la revendication 1 ou 2, carac-
térisé en ce qu'à titre d'acétate de métal alcalin, on uti-
lise l'acétate de potassium.

4 - Procédé suivant l'une quelconque des revendica-
15 tions 1 à 3, caractérisé en ce que la solution mère, après
l'isolement du bioxyde de thio-urée, est renvoyée au stade
d'oxydation de la thio-urée.