

227342

16



227342

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE LA SOCIETE ANONYME DES MANUFACTURES DES GLACES  
ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-GOBAIN, CHAUNY ET CIREY,  
DE NACIONALIDAD FRANCESA, CON DOMICILIO EN PARIS (FRANCIA)  
1 bis, Place des Saussaies,

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DIOXIDO DE TIUREA".

-----

227342<sup>16</sup>



La invención, en la cual ha colaborado la Señorita Marguerite PROVOOST, se refiere a la fabricación del dióxido de tiourea  $O^2CS (NH^2)^2$ .-

Es conocido preparar este compuesto por oxidación 5.- de la tiourea por medio de agua oxigenada. Este procedimiento presenta el inconveniente de diluir de una forma excesiva el medio reaccional, no solamente por el agua normalmente contenida en la solución comercial de agua oxigenada, sino también por el agua que resulta de la reducción del agua oxigenada. Esta dilución inevitable del medio reaccional compli- 10.- ca las recuperaciones del dióxido de tiourea que es relativamente soluble en el agua y disminuye considerablemente el rendimiento de la fabricación.-

El procedimiento de la presente invención permite 15.- evitar este inconveniente y presenta además ventajas por lo que se refiere al precio de coste de la operación.-

Este procedimiento consiste en someter la tiourea a la acción de un gas que contenga ozono u oxígeno activado.-

El gas utilizado puede ser aire u oxígeno que haya 20.- atravesado un aparato de efluvios o un ozonizador o cualquier otro aparato similar, susceptible de producir oxígeno activado u ozonizado.-

En la práctica, se puede realizar este procedimiento haciendo burbujear el gas oxidante en una solución o suspen- 25.- sión de tiourea en un líquido.-

Una disminución de la temperatura del medio reaccional tiene por efecto mejorar el rendimiento en dióxido de tiourea. Efectivamente, en el caso en que se opere en solución o en suspensión acuosa, se obtienen los rendimientos mejores manteniendo durante la operación el líquido que contiene la tiourea a temperaturas comprendidas entre  $-2^{\circ}$  y  $+20^{\circ}C$ , 30.-

227342



y preferentemente entre 0 y 5°C. Se puede mejorar todavía el rendimiento utilizando un disolvente que permita operar a temperaturas inferiores a 0°, como por ejemplo la acetona.

Al mismo objeto, se recomienda igualmente refrigerar

5.- el gas oxidante después de su salida del dispositivo de efluvios u ozonizador. La fabricación puede ser conducida en discontinuo o en continuo.

Los ensayos de la solicitante han demostrado que el agente de oxidación tiene tendencia a descomponer el dióxido

10.- de tiourea formado y esto más particularmente cuando, por el cumplimiento de la reacción la tiourea ha desaparecido del medio reaccional. Es pues interesante que la solución o sus-

pensión de tiourea contenga constantemente al menos la cantidad de esta substancia correspondiente al oxígeno activo

15.- introducido y preferentemente un ligero exceso. Para tener un buen rendimiento, se recomienda que el caudal de gas oxidante sea lo más elevado posible para que la oxidación sea rápida y para que así el dióxido de tiourea formado no tenga tiempo de descomponerse de una forma apreciable. Práctica-

20.- mente se obtienen buenos resultados introduciendo el gas oxidante en el líquido que contiene la tiourea con un caudal correspondiente a la introducción de alrededor de 1 kg. de ozono por hora para 10 litros de capacidad útil del recipiente que contiene el líquido.-

25.- Para controlar el grado de avance de la reacción, se puede medir el potencial al cual se encuentra llevado un electrodo sumergido en el medio, en relación a un electrodo de referencia. Si se trabaja en discontinuo, se observa que el potencial crece regularmente desde el principio de la ope-

30.- ración hasta un valor máximo, para decrecer seguidamente. El máximo de potencial corresponde al máximo del rendimiento

./.

227342

16



de la transformación de la tiourea en dióxido de tiourea, de suerte que hay que detener la operación desde que el potencial alcanza este valor máximo y comienza a decrecer. En continuo, se puede igualmente vigilar la operación siguiendo el valor de este potencial y regulando el caudal de gas oxidante y de tiourea de forma que se mantenga constantemente el potencial en la proximidad de su valor óptimo. Este depende de numerosos factores, y particularmente de la naturaleza del electrodo de medida y del electrodo de referencia. Puede ser determinado fácilmente por ensayos preliminares.-

Por el hecho de que ni la reacción de oxidación, ni el agente de oxidación aportan agua al medio reaccional, éste no se encuentra más diluido al final de la reacción que al principio de la misma, de suerte que se puede recoger por filtración, enjugado, etc. el dióxido de tiourea precipitado, y utilizar el líquido filtrado, saturado de dióxido de tiourea, en una operación ulterior después de adición de tiourea, separándose entonces el dióxido de tiourea formado en la reacción ulterior íntegramente.-

20.- EJEMPLO 1.-

Se prepara una solución que contenga 400 grs. de agua, 40 gramos de tiourea y 8 gramos de dióxido de tiourea (proveniente de una fabricación anterior). Se hace pasar en esta solución a razón de 700 litros por hora, oxígeno que sale de un ozonizador que contenga de 50 a 60 miligramos de ozono por litro, y sea refrigerado a 10°. Se mantiene la solución de tiourea a una temperatura comprendida entre 1 y 3°. Se controla la operación midiendo el potencial existente entre un electrodo de platino sumergido en la solución y un electrodo de calomel. Al principio de la operación, este potencial es de 100 milivoltios aproximadamente. Se detiene la

./.

227342<sup>16</sup>



corriente gaseosa cuando el potencial alcanza su valor máximo. Este máximo se sitúa en general entre 230 y 290 milivoltios. Se saca entonces la solución, y después de filtración y secado, se recogen 44 gramos de dióxido de tiourea puro, lo que representa un rendimiento de 77% en relación a la tiourea utilizada. Las aguas madres que retienen en solución 8 gramos de dióxido de tiourea, son utilizadas en una operación ulterior.-

Naturalmente pueden utilizarse cualesquiera otros dispositivos para controlar el valor del potencial de óxido-reducción. Por ejemplo, se podría utilizar una lámina de oro pulida asociada con un electrodo de vidrio sumergido en una solución tamponada de pH conocido, siendo fácil de determinar el valor óptimo del potencial de manera experimental.-

El ejemplo siguiente muestra la forma en la cual se puede operar con una mezcla reaccional no acuosa.-

EJEMPLO 2.-

En un litro de acetona, se introduce tiourea a razón de 5% en peso en relación a la acetona. La tiourea no se disuelve enteramente y permanece parcialmente en suspensión, lo que no supone ningún inconveniente, disolviéndose la tiourea no disuelta al principio a medida de la transformación. La solución acetónica es mantenida entre -5° y -10°. Se hace pasar durante 2 horas una corriente de ozono obtenido haciendo pasar oxígeno a razón de 36 litros a la hora por un ozonizador que funciona bajo 110 voltios con una intensidad de 0,5 amperios. Después de 2 horas de paso del ozono, se detiene la operación y se separa el dióxido de tiourea. El rendimiento es de 89,3% en relación a la tiourea consumida.

./.

227342



N O T A.

En resumen; la patente de invención que nos ocupa se contrae a las siguientes reivindicaciones:

- 5.- 1ª.- Procedimiento de fabricación de dióxido de tiourea, caracterizado porque consiste en hacer pasar un gas que contiene ozono u oxígeno activado por una solución o suspensión de tiourea en un líquido, manteniéndose dicha solución a una temperatura comprendida entre -10 y + 20 grados centígrados.-
- 10.- 2ª.- Procedimiento de fabricación de dióxido de tiourea, caracterizado porque la operación descrita en la reivindicación precedente es discontinua y queda detenida cuando el potencial medido entre un electrodo sumergido en el medio reaccional constituido por la solución o suspensión de tiourea anteriormente reivindicada y otro electrodo de referencia alcanza un valor máximo y comienza a decrecer.-
- 20.- 3ª.- Procedimiento de fabricación de dióxido de tiourea, caracterizado porque la operación descrita en la reivindicación primera es continua, manteniéndose el potencial medido entre un electrodo sumergido en el medio reaccional constituido por la solución o suspensión de tiourea citada en la primera reivindicación en un valor correspondiente al máximo rendimiento en dióxido de tiourea mediante una regulación apropiada del caudal relativo de gas oxidante y de tiourea.-
- 30.- 4ª.- Procedimiento de fabricación de dióxido de tiourea, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el caudal de gas oxidante es tal que corresponde a la introducción de alrededor de 1 kilogramo de ozono por hora para cada 10 litros de capacidad útil del reci-

227342<sup>16</sup>



piante que contiene la solución o suspensión de tiourea en un líquido en cantidad susceptible de reaccionar con el ozono.-

5a.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DIOXIDO DE  
5.- TIOUREA, según descrito y reivindicado en la precedente memoria, que consta de siete páginas mecanografiadas.-

Madrid, 16 MAR. 1956

SOCIETE ANONYME DES MANUFACTURES  
DES GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES  
DE SAINT-ROBAIN CHAUNY ET CIREY.