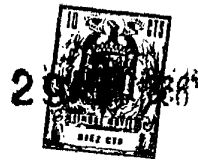


326142

PATENTE DE INTRODUCCION

Your Case No. 15.761.

326142



*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA SOLUCION ACUOSA CONCENTRADA  
DE UN TIOCIANATO ALCALINO".

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne,  
Estado de New Jersey, EE. UU de A.

-----

Este invento se refiere a un procedimiento  
para la obtención ó recuperación de soluciones valiosas  
y útiles de tiocianato de soluciones con tiocianato  
que de otro modo serían productos de desecho debido a  
5. su falta de utilidad comercial desde el punto de vista



- económico. De una forma más particular el invento se refiere a un procedimiento nuevo y perfeccionado para obtener una solución acuosa concentrada (v.g. una solución que contiene un disolvente con agua) de un tiocianato soluble en agua, (por ejemplo: tiocianato sódico, tiocianato potásico u otro tiocianato de metal alcalino) partiendo de una solución diluída del mismo, específicamente una solución ácida diluída de un tiocianato soluble en agua; es decir, una solución que
5. tenga un pH inferior a 7,0, v.g., de 4 o 5 a 6,9. De una forma todavía más particular, el invento se refiere a la obtención de un producto valioso y útil partiendo de un subproducto procedente de la manufactura de ciertas fibras sintéticas, en particular de las fibras que comprenden un polímero de acrilonitrilo que se han elaborado con un procedimiento particular.
- 10.
- 15.

Uno de los procedimientos por los que se pueden producir fibras de poliacrilonitrilo implica el uso de una solución de hilatura que comprende un polímero (homopolímero o copolímero) o acrilonitrilo disuelto en una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que desprende iones áltamente hidratados en una solución acuosa.

20.

Dichas sales que son principalmente sales hidratadas, comprenden tiocianatos, cloruros, bromuros, ioduros, percloratos y nitratos. (Para obtener una información adicional sobre estas sales y los usos de las mismas en soluciones acuosas concentradas, véase, por ejemplo, la Patente Norteamericana de Rein N° 2.140.921, del 20 de diciembre de 1938). Otras patentes

25.

30.

326142



- que describen el uso del tiocianato y de las demás soluciones salinas en la manufactura de fibras a partir de un polímero de acrilonitrilo comprenden, por ejemplo: Patente Norteamericana de Cresswell
5. N° 2.533.224, del 12 de diciembre de 1950, que explica el uso de soluciones acuosas o alcohólicas de tiocianato de guanidina como disolvente de un polímero de acrilonitrilo y el uso de dichas soluciones en la elaboración de fibras y otros artículos conformados con el mismo; Patentes Norteamericanas de Cresswell 2.558.730, -1, -2, -4, y -5, todas ellas de fecha 3 de julio de 1951; Patente Norteamericana de Cresswell y Wison N° 2.558.733 y Patente Norteamericana de Pollard N° 2.558.781,
15. todas de fecha 3 de julio de 1951; y, por ejemplo, las Patentes Británicas 714.530; 715.915; 729.472 y 732.135. Algunas de estas patentes, v.g., la Patente Británica 714.530, descubren mezclas de disolventes para polímeros de acrilonitrilo que contienen, además de agua y tiocianato soluble en agua u otra
20. sal del tipo descrito anteriormente y en las mencionadas patentes, también uno o más líquidos alifáticos miscibles en agua que contienen no más de seis átomos de carbono y un grupo hidroxil alcohólico en la molécula; y también comprenden artículos conformados,
25. específicamente fibras, manufacturados partiendo de una solución que contiene un polímero de acrilonitrilo disuelto en dicha mezcla disolvente.
30. En la producción de fibras cortadas, filamentos continuos (mono y multifilamentos), varillas,



tubos, películas, cintas, láminas y otros artículos conformados o extruídos partiendo de una solución de un polímero de acrilonitrilo disuelto en una solución concentrada de tiocianato soluble en agua (con o sin otros aditivos, como puede ser un alcohol monohídrico bajo), se obtienen soluciones diluídas del tiocianato .

5. Es importante para la economía del procedimiento que dichas soluciones diluídas se concentren y que la solución de tiocianato concentrada se vuelva a utilizar en el proceso de elaboración. De lo contrario los costos de fabricación pueden ser prohibitivos desde un punto de vista de competencia.

10.

A primera vista puede parecer que no se van a hallar problemas de recuperación. Realmente, surgió el problema, uno de cuyos aspectos era el grave asunto de la descomposición del tiocianato, específicamente el tiocianato sódico y la consiguiente formación de sulfuro de hidrógeno durante la concentración de la solución diluída como, por ejemplo, por evaporación al calor. Otro problema fué el de tener que eliminar o reducir al mínimo dicha descomposición del tiocianato sin tener que introducir aditivos perjudiciales y proporcionar un procedimiento económico y práctico que diera lugar a una estabilidad mejorada contra la descoloración de, por ejemplo, soluciones de hilatura o aditivos que comprenden un polímero de acrilonitrilo disuelto en la solución recuperada de tiocianato acuoso concentrado.

15.

20.

25.

El principal objeto de este invento es proporcionar un procedimiento económico y práctico mediante

30.



el cual se puede recuperar una solución acuosa concentrada de un tiocianato soluble en agua partiendo de una solución diluída del mismo y especialmente cuando dicha solución tiene un pH inferior a 7.0.

5. Otra finalidad del invento es proporcionar un procedimiento del tipo descrito sin que tenga lugar u ocurra un mínimo de descomposición del tiocianato durante la concentración de la solución de tiocianato diluído a una solución más concentrada.

10. Otro fin adicional del invento es proporcionar un procedimiento del tipo o clase mencionados que conduce a alcanzar una mayor estabilidad contra la decoloración de soluciones que comprenden un polímero de acrilonitrilo disuelto en una solución acuosa concentrada de tiocianato soluble en agua que se ha recuperado a partir de una solución diluída del mismo.

15. Otros objetos del invento se harán evidentes a los expertos en la materia en el transcurso de la descripción siguiente detallada referenciada por el plano adjunto que ilustra en esquema de elaboración la forma preferida de poner en práctica el invento.

20. Las soluciones acuosas concentradas de tiocianatos solubles en agua obtenidas o recuperadas con la práctica del invento son soluciones de tiocianatos orgánicos e inorgánicos solubles en agua que producen iones áltamente hidratados en una solución acuosa (v.g., tiocianato de guanidina y tiocianatos sustituidos como los expuestos en la mencionada Patente Norteamericana de Cresswell N°. 2.533.224; tiociánato sódico y otros

25. tiocianatos de metal alcalino, calcio, estroncio, bario,

30.



cinc, estaño, plomo y otros tiocianatos metálicos solubles en agua; etc.). De las soluciones mencionadas anteriormente, aquellas en las que el tiocianato es tiocianato sódico o cálcico se emplean más frecuentemente por su económico rendimiento y son a las que el presente invento se aplica de una forma especial.

5.

Las soluciones de tiocianato diluído tra-

tadas en la práctica de este invento contienen normalmente de un 2% a un 8 o un 10% en peso de un tiociana-

10.

to, específicamente tiocianato sódico o cálcico sobre la base del peso neto en seco y tienen un pH ácido que puede oscilar, por ejemplo, de aproximadamente 4 o 5, a 6,9. Asimismo contienen un compuesto férrico disuelto,

15.

probablemente un complejo de tiocianato de hierro, que da un color indeseable a la solución y por consiguiente ha de eliminarse si se desea volver a usar la solución recuperada concentrada en la manufactura de una fibra

de acrilonitrilo o cualquier otro artículo conformado o extruído o para fines similares. La solución de tio-

20.

cianato diluído es en general de color amarillo pálido y, en ocasiones, turbio.

Los problemas mencionados anteriormente

relativos a la concentración de soluciones de tiocianato diluído del tipo descrito en el párrafo anterior

25.

(incluyendo aquellos que contienen también un alcohol alifático monohídrico bajo, v.g., alcohol etílico o metílico) han quedado resueltos según se expone y reivindica en esta solicitud de patente. Aún más en parti-

cular, se ha descubierto que se pueden obtener soluciones acuosas concentradas de un tiocianato soluble en

30.



1966

- agua partiendo de una solución diluída del mismo con un pH inferior a 7.0 aumentando el pH de dicha solución diluída a por lo menos 7,5 y concentrando entonces la solución resultante al grado deseado de concentración como, por
5. ejemplo, a un grado de concentración de aproximadamente el 57% al 58%, por evaporación por calor, mediante un procedimiento de recuperación en tandas o un procedimiento semicontinuo o totalmente continuo. La concentración de la solución puede efectuarse a presión atmosférica o a
10. presión reducida, según se desee o las condiciones lo exijan.

- En una forma de realización del invento se aumenta el pH de la solución diluída del tiocianato soluble en agua, v.g. sódico u otro tiocianato de metal
15. alcalino, que además es un subproducto de la manufactura de fibras sintéticas o de otros artículos conformados en varillas, películas o cualquier otra forma, a por lo menos 7.0 y preferiblemente a más de 7,5 (v.g., a un pH de 7,5 a 8,5 o 9,0), después de lo cual se filtra para
20. eliminar cualquier materia sólida en suspensión y entonces se concentra al grado de concentración deseado.

- Según otra forma de realización del invento, se añade a la solución diluída de tiocianato un adsorbente finamente dividido, preferiblemente un compuesto descolorante, v.g., carbón activado, carbón animal, ciertas
25. arcillas blanqueantes naturales o activadas, etc., y también un material alcalino, v.g., hidróxido de sodio o potasio, carbonato de sodio o potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de amonio, etc., en cantidad suficiente para aumentar el pH de la citada solución a 7 por lo
- 30.

326142



1966

- menos y, preferiblemente, a más de 7,5 aproximadamente, después de lo cual se filtra la solución para eliminar la materia en suspensión y concentrar la solución al grado de concentración deseado. Al objeto de facilitar la filtración se añade también un producto que la favorezca como puede ser trípoli (tierra diatomácea) finamente dividido a la solución diluída de tiocianato. Como compuesto descolorante de preferencia se emplea carbón activado finamente dividido e hidróxido amónico como material alcalino. Una de las ventajas de dicho hidróxido es que con su uso y cuando se emplea un procedimiento de evaporación o concentración continua, se obtiene una solución concentrada de tiocianato que exige muy poca regulación (a veces nada) del pH al objeto de cumplir con las exigencias de la solución de tiocianato que se ha de emplear como disolvente de un polímero de acrilonitrilo que ha de extruirse en fibras o conformarse en cualquier otro artículo.
5. la filtración se añade también un producto que la favorezca como puede ser trípoli (tierra diatomácea) finamente dividido a la solución diluída de tiocianato. Como compuesto descolorante de preferencia se emplea carbón activado finamente dividido e hidróxido amónico como material alcalino. Una de las ventajas de dicho hidróxido es que con su uso y cuando se emplea un procedimiento de evaporación o concentración continua, se obtiene una solución concentrada de tiocianato que exige muy poca regulación (a veces nada) del pH al objeto de cumplir con las exigencias de la solución de tiocianato que se ha de emplear como disolvente de un polímero de acrilonitrilo que ha de extruirse en fibras o conformarse en cualquier otro artículo.
10. dicho hidróxido es que con su uso y cuando se emplea un procedimiento de evaporación o concentración continua, se obtiene una solución concentrada de tiocianato que exige muy poca regulación (a veces nada) del pH al objeto de cumplir con las exigencias de la solución de tiocianato que se ha de emplear como disolvente de un polímero de acrilonitrilo que ha de extruirse en fibras o conformarse en cualquier otro artículo.
15. del pH al objeto de cumplir con las exigencias de la solución de tiocianato que se ha de emplear como disolvente de un polímero de acrilonitrilo que ha de extruirse en fibras o conformarse en cualquier otro artículo.
20. Si se desea descolorar la solución de tiocianato diluído antes de su concentración, o para descolorar la solución concentrada, no es necesario emplear un compuesto descolorante o adsorbente finamente dividido. Por ejemplo, se puede obtener el mismo resultado pasando la solución neutra o, preferiblemente, algo alcalina por un lecho o columna de material granular adsorbente o descolorante, v.g., carbón animal granular.
25. mismo resultado pasando la solución neutra o, preferiblemente, algo alcalina por un lecho o columna de material granular adsorbente o descolorante, v.g., carbón animal granular.
30. Según otra forma de llevar el invento a la práctica, el pH de la solución de tiocianato concentrado,



- con o sin (según se desee o las circunstancias lo puedan exigir) un previo tratamiento con carbón activado u otro cualquier compuesto descolorante de la clase mencionada anteriormente a título de ejemplo, se reduce a
5. un pH inferior a 7,0 (si es que no se encuentra ya en el pH deseado) y, preferiblemente a un pH que oscile entre 6,0 a 6,5 aproximadamente. Se puede emplear cualquier procedimiento apropiado para reducir la solución concentrada de tiocianato al pH ácido deseado,
  10. como por ejemplo añadiendo un ácido o cualquier otra sustancia ácida o formadora de ácido a la solución, o pasando la solución por un lecho de una resina permutadora de cationes. Si se usa un ácido, es preferible emplear ácido acético o cualquier otro ácido suave relativamente barato que tenga muy poca tendencia o ninguna a corroer los depósitos metálicos de almacenamiento u otros aparatos con los que después se pueda poner en contacto la solución. Naturalmente, se pueden utilizar otros ácidos orgánicos (v.g., propiónico, butírico, etc)
  15. o inorgánicos (v.g., sulfúrico, fosfórico, clorhídrico, etc.), pero en general es preferible evitar el uso de los mismos por su acción corrosiva sobre las piezas metálicas ordinarias, pues si se emplearan, exigirían el uso de equipo más costoso resistente a la corrosión.
  20. Al ajustar la solución de tiocianato concentrado a un pH ácido, las soluciones para hilatura y otras soluciones preparadas con dicho concentrado y que contienen, por ejemplo, un polímero de acrilonitrilo, tienen una mejor estabilidad contra la decoloración durante su almacenamiento.
  - 25.
  - 30.



El esquema de producción ilustrado en el plano adjunto, representa las características principales del procedimiento preferido del invento, cuyo procedimiento se detalla a continuación:

5. Según se ilustra en el esquema de producción, la solución débil o diluída de tiocianato, v.g., una solución diluída de tiocianato sódico, se recoge en una de los dos depósitos de almacenamiento, y pasa de los mismos a otro depósito en el que: (a) un agente descolorante, v.g., carbón activado finamente dividido, (b)
10. un aditamento de filtro, v.g., tripoli finamente dividido y (c) un material alcalino, v.g., una solución débil (v.g., 2% al 3% en peso) de hidróxido amónico, o una solución débil (v.g., 8% al 10% en peso) de hidróxido
15. sódico, se añaden de una forma continua normalmente. Se agitan la solución de tiocianato y los aditivos mencionados en este depósito y después desaguan por rebose al segundo depósito de la serie. El aditivo alcalino produce hidróxido férrico que se ha de precipitar y, junto con
20. otras materias en suspensión (incluyendo el agente descolorante y el aditivo de ayuda de filtro), se separan por filtración pasando la solución por una prensa de filtro apropiada. La solución filtrada (clarificada y descolorada) pasa entonces a un depósito de almace-
25. namiento y después a un evaporador de doble efecto en el que la solución se concentra bajo presión reducida y a temperatura elevada para alcanzar el grado deseado de concentración.

Se emplea retroalimentación en el evaporador

30. de doble efecto, por lo que la carga de diluto penetra en el segundo elemento calentado por el destilado del



- primer elemento. La carga que pasa a los dos elementos se regula mediante reguladores indicadores del nivel de líquido, mientras que un regulador de registro de densidad regula la descarga de la solución concentrada de tiocianato al depósito indicado en el esquema. En este primer depósito se enfría la solución concentrada de tiocianato, v.g., a 40° o 50°C antes de su traslado al segundo depósito receptor según se indica en el esquema.
- 5.
10. La solución concentrada puede ya emplearse si no se halla indeseablemente decolorada o si el color no es un factor de importancia en el uso que se la vaya a dar y si la solución concentrada se halla en el pH deseado.
15. Si la solución concentrada necesitara de tratamiento adicional para mejorar su color, esta operación se puede realizar según se indica en el plano, o mediante una serie de tratamientos de decoloración. En general es de desear que el color de la solución concentrada recuperada se halle por debajo del Color APHA N° 20 (Métodos Normativos para el Examen de Agua y Aguas residuales, 9ª Edición, página 14 (1946), publicada por Asociación Americana de Salud Pública, Broadway N° 1790, Nueva York 19, Nueva York). De igual modo, si la solución requiere su ajuste al pH ácido preferible, también puede realizarse esa operación según se ilustra en el plano o según se ha mencionado anteriormente. Un procedimiento alternativo al ilustrado en el plano, implica la adición simultánea de aditivo ácido y agente descolorante,
- 20.
- 25.
- 30.



con o sin la adición del aditivo de ayuda de filtro (según se desee o exijan las circunstancias) al objeto de mejorar las características de filtración de la mezcla. Otro procedimiento implica el ajuste al pH apropiado antes del tratamiento de descoloración.

5.

Si la solución de tiocianato diluido que se ha de tratar contiene cualquier otro producto valioso que se desee recuperar, v.g., metanol, etanol, o cualquier otro alcohol monohídrico alifático, la

10.

operación puede realizarse en cualquier etapa apropiada del proceso de concentración del tiocianato. Por ejemplo, un alcohol volátil como es el metanol o etanol puede separarse o bien antes del tratamiento con el aditivo alcalino o en cualquier etapa apropiada

15.

posterior como, por ejemplo, después de la filtración y antes de que pase la solución diluida al evaporador de doble efecto representado en el plano.

20.

La Tabla N° 1 expone los datos obtenidos en ciertos experimentos en laboratorio que demuestran, entre otras cosas, como se puede evitar la descomposición del tiocianato (según pone de evidencia la evolución o no evolución de  $H_2S$ ) efectuando la concentración de la solución diluida de tiocianato en condiciones no ácidas, más en particular en condiciones alcalinas y, específicamente, ajustando la solución de tiocianato diluido a un pH de 10 antes de la concentración.

25.

30.

En este trabajo de laboratorio se empleó un matraz de destilación de dos litros con un condensador de agua, termómetro y aspirador de agua. La carga



5. fué una solución al 10% de NaSCN procedente de un depósito de hilatura. En los experimentos 1 y 2 se empleó esta solución sin ajuste del pH, esto es, a un pH de 5,3 que es como se recibió. En los experimentos 3 a 5 se ajustó la carga a un pH de 10 y se trató con carbón activado según se indica en la Tabla I. La solución diluida, con o sin el tratamiento especificado, se cargó en el matraz y se concentró al 57-58% en peso de NaSCN, determinado por el punto de ebullición y cantidad de destilado.

TABLA I

Concentración de solución al 10% de NaSCN procedente de un depósito del baño de hilados

Experimento Nº	1	2	3	4	5
15. Preparación de la carga:					
pH ajustado a <sup>+</sup>	5,3	5,3	10	10	10
Fe(OH) <sub>3</sub> filtrado	no	no	si	si	si
Tratamiento de carbón activado (una dosis)	no	si	si	si	no
20. Condiciones de la Operación:					
Presión	1 atm	1 atm	1 atm	110 mm	1 atm
Temperatura máxima	128	128	128	78	128
Evolución de H <sub>2</sub> S	si	si	no	no	no
Tratamiento del Concentrado:					
25. Nº de dosis de Carbón activado	3	2	1	1	2
pH final	5,3	5	9-10	10	8
Número de Color APHA	Amarillo	11	15	19	17
Hierro, p.p.m. Fe		2	3	2	

30. <sup>+</sup> Experimentos 3,4,5. Se empleó NaOH para ajustar el pH de la carga. Todas las dosis de carbón activado fueron

326142



de un 75% de NaSCN.

La Tabla II da unos datos típicos con respecto al ajuste del pH de la carga diluida de solución de tiocianato y del producto concentrado (solución acuosa del 57,5% + 0,2% en peso de NaSCN).

5. En general, se averiguó que cuando la solución de tiocianato diluido se aumentaba a un pH de aproximadamente 7,5, el pH de la solución después de la concentración descendía cuando el aditivo alcalino era hidróxido de amonio; y, también, la cantidad de aditivo ácido, v.g., ácido acético, si se empleaba, necesaria para un ajuste final de pH, también quedaba reducida.

10.

TABLA II

Ajuste del pH de la carga de diluto y del

15. producto concentrado

	pH de la carga de diluto al evaporador (término medio)	Reactivo	pH del concentrado (término medio)	Acido Acético glacial añadido; c.c. cada 2.271 lbs. de concentrado (término medio)	pH final (término medio)
	8.6	10% NaOH -----	6.4	0	6.4
	9.0	10% NaOH -----	7.1	46	6.4
20.	8.5	10% NaOH -----	7.1	51	6.3
	8.1	10% NaOH -----	7.0	48	6.3
	7.4	2% NH <sub>4</sub> OH -----	6.8	17	6.3
	-----	2% NH <sub>4</sub> OH -----	6.8	16	6.2
	7.6	2% NH <sub>4</sub> OH -----	6.3	2	6.2



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "Procedimiento para obtener una solución acuosa concentrada de un tiocianato alcalino"; caracterizado por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para obtener una solución acuosa concentrada de un tiocianato alcalino partiendo de una solución diluida que contenga de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 10% en peso del citado tiocianato y que tenga un pH inferior a 7,0, siendo además un subproducto procedente de la
  10. manufactura de fibras sintéticas, cuyo procedimiento comprende las operaciones de:añadir a la citada solución como único aditivo químico, una sustancia que resulte alcalina en la citada solución acuosa, en
  15. una cantidad que sea suficiente para aumentar el pH de la citada solución acuosa a 7,5 por lo menos; filtrar la
  20. solución que tiene ya un pH de 7,5 por lo menos para separar la materia sólida en suspensión; y concentrar la solución filtrada por evaporación obteniéndose una
  25. solución acuosa con una concentración del citado tiocianato de metal alcalino tal, que pueda disolver un
  30. polímero de acrilonitrilo.

326142



2.- Procedimiento según la reivindicación

- ción 1, caracterizado porque comprende las operaciones de: añadir a dicha solución diluída (a) un agente decolorante finamente dividido que comprende carbón activado, (b) un aditivo de ayuda de filtro y (c) un material alcalino consistente en hidróxido amónico en una cantidad suficiente para aumentar el pH de la solución diluída citada a aproximadamente 7,5; agitar la solución que contiene los referidos ingredientes de (a) (b) y (c); filtrar la solución para separar la materia en suspensión; concentrar la solución filtrada por evaporación hasta que contenga aproximadamente un 57 o un 58% en peso de tiocianato sódico; decolorar la solución concentrada de tiocianato sódico resultante con un agente decolorante consistente en carbón activado; y añadir, a continuación, a la solución resultante de tiocianato concentrado una cantidad de ácido acético suficiente para alcanzar un pH comprendido entre 6,0 y 6,5 aproximadamente.

3.- Procedimiento para obtener una solución acuosa concentrada de un tiocianato alcalino;

tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

- Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 ABR. 1966

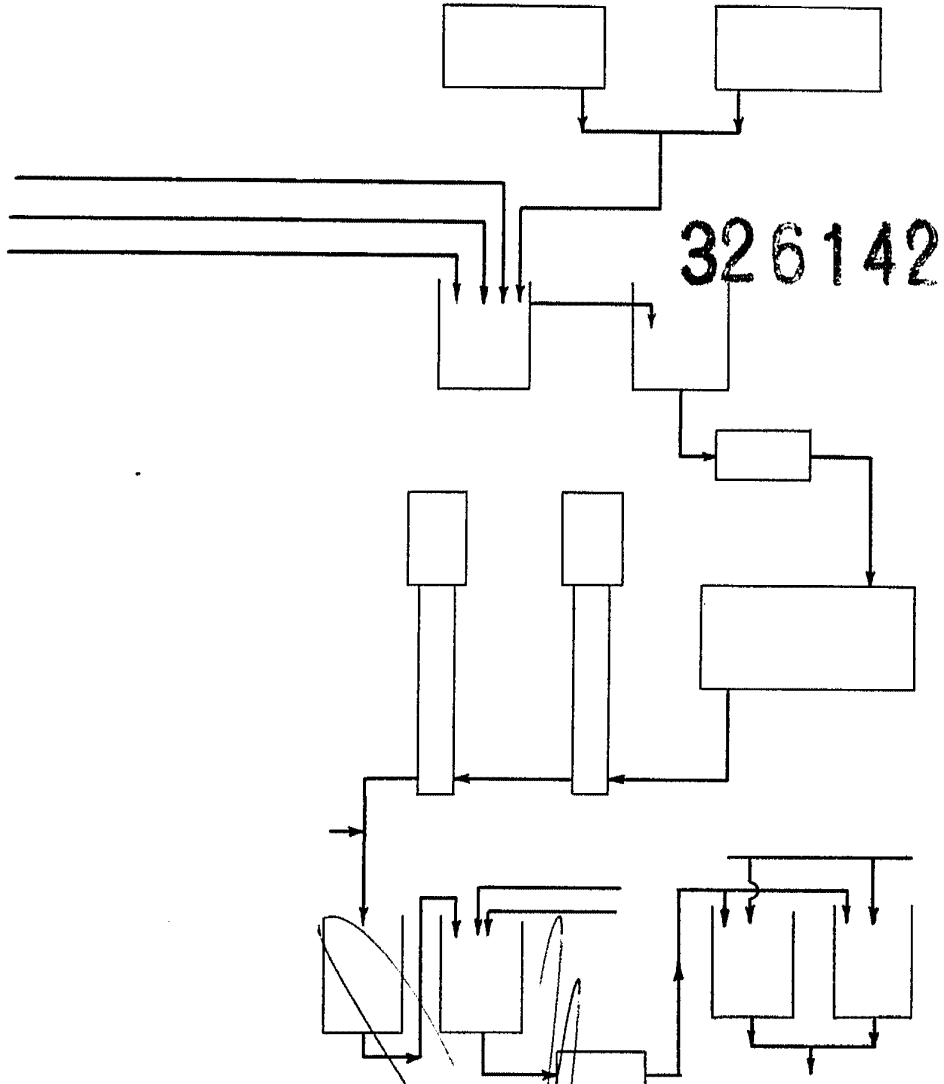
AMERICAN CYANAMIDE COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
F. Firmado: F. Hernández Rula

326142



ESPECIAL  
VARIABLE



326142

29 ABR 1960

*[Handwritten signature]*

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz