



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	426.714	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		28.5.74	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA REFINAR UNA SOLUCION ACUOSA DE TIOCIANATO.		
71 SOLICITANTE (S)		
AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (ES)		
Yukio Shimosaka, Masahiko Ozaki y Jiro Negi.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.		

PATENTE DE INVENCIÓN

=====
Case No. 25.367.
=====

426714

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA REFINAR UNA SOLUCIÓN ACUOSA
DE TIOCIANATO.

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

=====
Esta invención se refiere a un proceso para refinar
una solución acuosa de tiocianato que contiene impurezas. Más
particularmente, la invención se refiere a un proceso en el
que la solución de tiocianato se alimenta a una columna que
5 contiene dextran reticulado que retiene las impurezas del tio-

cianato y que posteriormente se separan por elutriación.

5 Las soluciones de tiocianato se utilizan ampliamente en la preparación de fibras acrílicas y para hacer inocuos los gases residuales. Estas soluciones acuosas se recuperan generalmente para uso continuado. Casi siempre hay impurezas, tales como sales inorgánicas, compuestos orgánicos y polímeros, presentes en las soluciones acuosas que se preparan, se recuperan o se obtienen como sub-producto. Con el fin de utilizar estas soluciones para producir, por ejemplo, fibras, es preciso refinar o purificar las soluciones.

10 Dado que la solución de tiocianato contiene sal inorgánica como su soluto esencial, el refinado por el proceso de destilación, que es útil con los líquidos orgánicos, no puede emplearse sino que se necesitan otros procesos en los que interviene la filtración por absorción, la filtración por precipitación o depósito o la recristalización. En un procedimiento, tal como la filtración por absorción, se utiliza carbón activado para eliminar las impurezas ion-disociables, tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos nº 2.871.093.

15 En un procedimiento en el que se utiliza la filtración por precipitación y depósito, solo pueden retirarse las impurezas de poca solubilidad. En un procedimiento en el que interviene la recristalización, la retirada de las impurezas es incompleta, una gran cantidad de tiocianato permanece en el licor madre y la eficiencia de la recuperación es demasiado baja para ser práctica. Debido a las diversas deficiencias observadas se necesita un proceso perfeccionado.

20 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para refinar una solución acuosa de tiocianato, caracterizado por pasar dicha solución a través de una columna

30

de dextran reticulado que tiene una acción de filtración molecular para captar el tiocianato y las impurezas dentro de dicha columna, eluir las impurezas de dicha columna y a continuación eluir adicionalmente para recuperar el tiocianato como solución acuosa purificada.

El presente proceso, que es un procedimiento de filtración en gel que emplea un dextran reticulado con capacidad para filtración molecular, muestra un comportamiento peculiar en relación a la sal de tiocianato en comparación con otras sales inorgánicas o compuestos orgánicos que coexisten en la solución acuosa. Como resultado, la sal de tiocianato puede obtenerse fácilmente como solución refinada sin tener que recurrir a operaciones que provoquen reacciones secundarias o la descomposición y desnaturalización del tiocianato.

En el proceso de elaboración de una solución de sal de tiocianato, utilizado en la preparación de la fibra acrílica, existirán como impurezas un polímero de acrilonitrilo (con peso molecular en la gama de 10.000 a 100.000), sulfito sódico, sulfato sódico, cloruro sódico y nitrato sódico. Cuando se trata dicha solución con el proceso de la presente invención, los materiales capturados por la columna de dextran se eluirán en el siguiente orden: polímero de acrilonitrilo, sulfito sódico o sulfato sódico, cloruro sódico, nitrato sódico y sal de tiocianato. Por consiguiente, cuando la solución se hace pasar a través de la columna de dextran y se eliminan las impurezas por elución, puede recuperarse una solución refinada de sal de tiocianato en la solución posterior.

El hecho de que la sal de tiocianato sea la última en eluirse en el proceso no puede explicarse por el tamaño de las moléculas de soluto. Esto se debe a que el cloruro sódico tiene

un radio de ión-hidratado de 3,32 Å para el ión cloruro que es menor que el radio de ión hidratado del ión nitrato, de 3,35 Å. Si nos basáramos en el tamaño, por consiguiente, cabría esperar que el nitrato se eluiría antes que el cloruro, pero en realidad ocurre lo contrario. Así pues, el comportamiento peculiar de la columna de dextran reticulado puede suponerse que se debe a un fenómeno de absorción independiente del tamaño molecular del material absorbido.

En la realización del proceso de la presente invención, se prefiere generalmente obtener una curva de elución utilizando una columna que contenga el dextran reticulado y una muestra de la solución que hay que refinar, realizándose a continuación la purificación según la curva resultante. También se puede purificar el eluyente cuando sale de la columna, para indicar el soluto objetivo. La adsorción ultravioleta, el residuo de destilación, la concentración del ión hidrógeno y el color, pueden emplearse como ayudas para identificar el soluto. En el análisis de los componentes iónicos se prefiere la conductividad eléctrica.

La cantidad de eluyente necesaria para eliminar las impurezas de la columna de dextran depende de la cantidad de dextran reticulado utilizado en la columna, del volumen de la solución de tiocianato que hay que refinar y de la naturaleza de las impurezas presentes. No es posible indicar la cantidad de eluyente necesario de forma general pero, en cualquier caso, esta cantidad puede determinarse fácilmente por pruebas o por una curva de elución.

En el proceso de la presente invención, la cantidad de alimentación de solución acuosa de sal de tiocianato que contiene impurezas es generalmente inferior a 1/5 y preferente

mente inferior a 1/10 aproximadamente del volumen del dextran reticulado que forma la columna.

El término dextran, denominado también macrosa, hace referencia a ciertos polímeros de glucosa que tienen estructuras similares a una cadena y pesos moleculares muy elevados, es decir, de hasta 200.000 ó más. El dextran se produce a partir de la sacarosa por la enzima de la bacteria Lenconostoc, y aparece como limo en los tanques de cristalización de las refinerías de azúcar, al fermentar los vegetales o en los productos lácteos. En la presente invención, el dextran es el que ha sido reticulado con epíclorhidrina u otro agente reticulante, para proporcionar una estructura tridimensional hidrofílica, soluble en agua. Se dispone comercialmente de polímeros adecuados de dextran reticulado bajo el nombre comercial Sephadex (marca registrada) LH-20, G-10, G-15 y G-25. Estos productos son fabricados por Pharmacia Fine Chemical Co., Japón.

La solución acuosa de tiocianato que puede refinarse de acuerdo con la presente invención puede ser un tiocianato orgánico, como por ejemplo, tiocianato sódico, tiocianato potásico, tiocianato amónico y similares. Puede emplearse una concentración de tiocianato en la gama de 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 0,5 al 50 % en peso.

Como eluyente utilizado en la presente invención se prefiere el agua, pero también se puede emplear dimetilformamida y etanol y mezclas de los mismos.

El proceso se aplica ampliamente al refinado de una solución acuosa de tiocianato que contiene impurezas. Estas soluciones pueden producirse directamente, pueden recuperarse de un proceso que proporcione fibras acrílicas o pueden ser el sub-producto obtenido al tratar gases de desecho para ha-

cerlos inocuos. Se prefiere particularmente el refino de una solución acuosa de tiocianato recuperado de la producción de fibras acrílicas. Cuando se proporcionan fibras acrílicas por hilatura en húmedo, las soluciones acuosas de sal de tiocianato se recuperan del baño de coagulación para su reutilización en el proceso de hilatura.

Las impurezas presentes en dicha solución de tiocianato son, por lo general, sales inorgánicas, sulfonatos orgánicos y polímeros de bajo peso molecular. Estas impurezas provocan problemas tales como la menor solubilidad del polímero formador de fibra, el atascamiento del filtro de la hilera, el atascamiento de la boquilla de la hilera, la rotura de las fibras hiladas y el deterioro de la calidad de la fibra. No obstante, empleando el proceso de refino de la presente invención, la eliminación de las diversas impurezas servirá para eliminar los problemas descritos.

En la puesta en práctica a escala industrial del proceso de la presente invención, deben tenerse en cuenta las consideraciones económicas. Por lo tanto, a efectos prácticos, generalmente es mejor disminuir la cantidad de tiocianato mezclado en el eluyente que contiene impurezas que impedir que cualesquiera impurezas se mezclen en el eluyente que contiene tiocianato.

La invención se ilustrará más completamente en los ejemplos que siguen en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

En una columna de 50 mm de diámetro interior y 1 m de longitud, se introdujo un dextran reticulado, identificado como Sephadex LH-20, empapado con agua. La introducción se efectuó

de forma que se proporcionara un volumen vacío de aproximadamente 500 mililitros. Se añadió a la columna 50 mililitros de una solución acuosa de un polímero de acrilonitrilo de bajo peso molecular, (peso molecular inferior a 10.000 aproximadamente) a una concentración de 0,1 %. La solución polimérica se añadió a la parte superior de la columna vertical de forma que el polímero se adsorbiera en el dextran reticulado. A continuación se hizo pasar a través de la columna agua pura como eluyente, a una velocidad de 2 mililitros por minuto. Se midieron la conductividad eléctrica y la capacidad del eluyente de salida, preparándose una curva de elución. De igual modo se prepararon curvas de elución utilizando soluciones acuosas al 0,1 % de sulfato sódico, cloruro sódico, cloruro cálcico, nitrato sódico y tiocianato sódico. Con el fin de eliminar las diversas impurezas que aparecían en 50 mililitros de la solución acuosa de tiocianato, se determinó por las curvas que se necesitaban 1.300 mililitros de agua pura.

Basándose en dicha determinación, se introdujeron en la columna anteriormente mencionada 50 mililitros de una solución acuosa de tiocianato sódico al 50 % conteniendo las cantidades especificadas de polímero de bajo peso molecular, sulfato sódico, cloruro sódico, cloruro cálcico y nitrato sódico para adsorber las impurezas y el tiocianato sódico. A continuación se hicieron pasar a través de la columna 1.300 mililitros de agua pura como eluyente, a una velocidad de 2 mililitros por minuto, para eliminar las impurezas de la columna. Acto seguido, se hizo pasar a través de la columna y, a la misma velocidad, más agua pura como eluyente para eliminar el tiocianato sódico y se recogió el eluyente de salida para obtener una solución de tiocianato libre de impurezas.

EJEMPLO 2

Utilizando la misma columna utilizada en el ejemplo 1 se introdujeron en la columna 50 partes de una solución acuosa de tiocianato sódico al 50 % conteniendo como impurezas un polímero de acrilonitrilo de bajo peso molecular (peso molecular inferior a 10.000 aproximadamente), con grupos terminales ácido sulfónico, sulfato sódico, cloruro sódico y nitrato sódico, para adsorber las impurezas y el tiocianato sódico. A continuación se hizo pasar por la columna agua pura a una velocidad de 2 ml/min., determinándose la conductividad eléctrica y la capacidad del eluyente de salida para preparar una curva de elución. Se comprobó por la curva que se necesitaban unas 1.300 partes de agua pura como eluyente para eliminar las impurezas adsorbidas. Sobre esta base se introdujeron en la columna 50 ml del tiocianato sódico para adsorber las impurezas y el tiocianato sódico. A continuación se hicieron pasar a través de la columna 1.300 ml de agua pura como eluyente a 2 ml/min., para eliminar las impurezas. Acto seguido se pasó a través de la columna más agua pura, recogiendo el eluyente de salida para proporcionar una solución acuosa pura de tiocianato sódico.

EJEMPLO 3

Una columna de 13 mm de diámetro interior y 70 cm de longitud se llenó con un dextran reticulado, identificado como Sephadex G-10, empapado con agua de manera que proporcionara un volumen de vacío de aproximadamente 35 ml. A la parte superior de la columna se añadieron 5 partes de una solución acuosa al 60 % de tiocianato sódico, conteniendo también un 1,2 % de nitrato sódico, para obtener una curva de elución como en el ejemplo 2, excepto que la velocidad de flujo del

agua pura fue de 3,5 ml/min. Se determinó por la curva que se necesitaron 50 partes de agua pura como eluyente para eliminar el nitrato sódico.

5 Sobre esta base, se obtuvo una solución acuosa pura de tiocianato sódico siguiendo el procedimiento general del ejemplo 2.

EJEMPLO 4

10 En una columna de 50 mm de diámetro interior y 1 metro de longitud se introdujo dextran reticulado y empapado con agua, de manera que se proporcionara un volumen vacío de 25 ml. Se añadió a la parte superior de la columna vertical 150 partes de una solución acuosa al 60 % de tiocianato sódico conteniendo también 1,28 % de nitrato sódico para obtener una curva de elución como en el ejemplo 2. Se determinó por la curva que para 15 eliminar el nitrato sódico en 150 partes de la solución de tiocianato, se necesitaban aproximadamente 1.000 partes de agua como eluyente. Sobre esta base, se obtuvo una solución acuosa pura de tiocianato sódico siguiendo el procedimiento general del ejemplo 2.

20 N--O--T--A

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamenta, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA REFINAR UNA SOLUCION ACUOSA DE TIOCIANATO; caracterizándose por lo siguiente:

30 1.- Procedimiento para refinar una solución acuosa

de tiocianato, caracterizado porque se pasa dicha solución a través de una columna de dextran reticulado que tiene una acción de filtración molecular, para capturar el tiocianato y las impurezas en el interior de dicha columna; se eluyen las impurezas de dicha columna; y a continuación se eluye adicionalmente para recuperar el tiocianato como solución acuosa purificada.

2.- Procedimiento para refinar una solución acuosa de tiocianato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 ABR. 1976

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

RODRIGUEZ ACEBS Y MUÑOZ

En p. Firmado: L. García Fernández

