

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NUMERO	2451789	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		

(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D; C07C	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR UNA SOLUCION DE TIOCIANATO QUE CONTIENE IMPUREZAS.

(71) SOLICITANTE (S)
AMERICAN CYANAMID COMPANY

(72) DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A

(73) INVENTOR (ES)
MASAHITO OZAKI, SHIGERU NAKAZIMA.

(74) TITULAR (ES)

(75) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para purificar una solución de tiocianato que contiene impurezas. Más particularmente, la invención se relaciona con un procedimiento que comprende alimentar una solución de tiocianato que contiene impurezas a una capa rellena de un polímero reticulado consistente en esencia de acrilamida ó sus unidades derivadas, - para hacer que dicha capa atrape las impurezas y tiocianato; pasar un eluyente a través de dicha capa de polímero reticulado, - eluyendo de éste modo las impurezas y el tiocianato consecutivamente junto con el eluyente; y separar un eluado que contiene tiocianato, purificando así a la solución de tiocianato que contiene impurezas.

Las soluciones acuosas de tiocianatos, generadas ó recuperadas ó sub-productas en las síntesis de tiocianatos, etapa de producción de fibras acrílicas sintéticas ó tratamiento destinado a hacer que los gases sean menos perjudiciales, contienen generalmente una gran cantidad de impurezas inorgánicas ú orgánicas tales como sales inorgánicas, compuestos orgánicos y polímeros. Por tanto, y al objeto de obtener un tiocianato puro a partir de tales soluciones de tiocianatos, es necesario someter la solución de tiocianato que contiene impurezas a una operación adecuada de purificación.

Puesto que los tiocianatos son sales inorgánicas, no pueden ser purificados mediante destilación, al contrario que los compuestos orgánicos, de modo que se utilizan exclusivamente procesos de purificación complicados tales como filtración por adsorción, filtración por precipitación, recristalización, etc. Mediante el proceso de filtración por adsorción, empleando carbón activo, tal y como se describe en la patente USA Nº2.871.093 no pueden recuperarse impurezas ionizables. Igualmente, el proce-

so de filtración por precipitación, que utiliza una diferencia en solubilidad, solamente puede separar impurezas que tienen un bajo grado de solubilidad. En adición, el proceso de recristalización sufre varios defectos tales como la separación imperfecta de impurezas, la permanencia de una gran cantidad de tiocianato en el líquido madre y la baja proporción de recuperación, -
5 haciendo estos defectos que el proceso sea impracticable.

A la luz de tal situación, se ha llevado a cabo un estudio intensivo para separar dichos defectos. Como resultado, se ha encontrado, que en el proceso de filtración con gel usando un polímero reticulado consistente esencialmente en acrilamida ó -
10 sus unidades derivadas, que tiene un efecto de tamiz molecular, los tiocianatos exhiben un comportamiento peculiar hacia dicho polímero reticulado, en comparación con los diversos otros compuestos orgánicos e inorgánicos.
15

Mediante la aplicación de éste descubrimiento a la purificación de soluciones de tiocianato que contienen impurezas orgánicas e inorgánicas, se ha encontrado que las impurezas orgánicas ó inorgánicas que coexisten en la solución de tiocianato se pueden separar con una elevada eficacia.
20

La presente invención se ha conseguido teniendo en cuenta este descubrimiento.

El objeto principal de la presente invención, por lo tanto, consiste en proporcionar un procedimiento excelente para la purificación de una solución de tiocianato que contiene impurezas.
25

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso que permitirá una separación fácil y perfecta de las impurezas de una solución de tiocianato que contiene dichas impurezas, sin recurrir a operaciones tales como destilación, etc.
30

Otro objeto de la presente invención consiste en limitar diversas reacciones secundarias que pueden ocurrir en el proceso de purificación hasta llevarlas a un valor mínimo y evitar la descomposición y desnaturalización del tiocianato, purificando con ello al tiocianato con una elevada eficacia.

Otros objetos de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente explicación concreta de la invención.

Los objetos antes citados de la presente invención se pueden conseguir alimentando una solución de tiocianato que contiene impurezas a una capa rellena de un polímero reticulado consistente esencialmente en acrilamida ó sus unidades derivadas, para hacer que dicha capa atrape las impurezas y tiocianato, tras lo cual se pasa un eluyente a través de la capa reticulada eluyendo de éste modo las impurezas junto con el eluyente y a continuación se pasa una cantidad adicional del eluyente separando con ello un eluado que contiene al tiocianato.

En la presente invención, cuando un eluyente se pasa a través de una capa de un polímero reticulado que consiste esencialmente en acrilamida ó sus unidades derivadas, después de que un tiocianato que contiene compuestos orgánicos y/o inorgánicos (tales como por ejemplo polímeros de bajo peso molecular de acrilonitrilo, sulfito sódico, sulfato sódico, cloruro sódico, nitrato sódico, etc., mezclados como impurezas) ha sido alimentado a la capa de polímero reticulado y la capa en cuestión ha atrapado las impurezas y el tiocianato, éste último se eluye mientras se separa de estas impurezas.

Por lo tanto, y una vez eluidas las impurezas tal como polímero de acrilonitrilo, etc., se separa y recoge el eluado - que contiene tiocianato. De éste modo, la solución acuosa de tiocianato puede purificarse fácilmente con una elevada eficacia.

El fenómeno peculiar de eluir el tiocianato mientras -
se separan las impurezas coexistentes, se supone que no solamente
se debe a la diferencia entre los tamaños de las moléculas de so-
luto, sino también que es un resultado de una interacción compli-
cada entre dicha diferencia y el poder de adsorción del polímero
5 reticulado.

En la práctica de la presente invención y como un pro-
cedimiento más concreto, se emplea (1) un procedimiento en el -
cual se obtienen de antemano las curvas de elución de los respec-
tivos componentes, usando una columna rellena con el citado polí-
10 mero reticulado, y el eluado se separa sobre la base de las cur-
vas así obtenidas en función del tiempo de elución ó de la canti-
dad de eluado, ó (2) un procedimiento en el cual se analizan con-
secutivamente los solutos del eluado de la columna mediante un má-
todo analítico adecuado y a continuación el eluado, que contiene
15 el soluto deseado, se separa directamente por referencia a los -
resultados analíticos. Como medios para analizar las concentra-
ciones de los respectivos componentes del eluado, resultan adecua-
dos los análisis no destructivos tales como la determinación de
la intensidad de adsorción de rayos ultravioleta, conductividad
20 eléctrica, índice de refracción, calor diferencial, intensidad de
absorción de rayas visibles, concentración de ión-hidrógeno.

De todos estos, la determinación de la conductividad -
eléctrica resulta el método más adecuado para el análisis de los
componentes iónicos. En general, las concentraciones de los res-
25 pectivos componentes en el eluado, determinadas por cualquiera -
de estos medios analíticos, son registradas de forma continua. -
Sin embargo, y según lo requieran las circunstancias, es posible
transmitir señales correspondientes a las concentraciones de los
componentes respectivos a una válvula situada en el lado de sali-
30 da de la columna en la cual se lleva a cabo la separación, de mo

do que la válvula pueda abrirse ó cerrarse en conexión con las señales.

La cantidad de eluyente necesaria para eluir las impurezas y tiocianato atrapados por la columna depende del tipo y cantidad de polímero reticulado introducido en la columna, de la cantidad de solución de tiocianato que contiene impurezas a introducir en la columna de la pureza requerida del tiocianato purificado, etc. y por lo tanto, resultará difícil limitar dicha cantidad de un modo definitivo. De cualquier modo, la cantidad viene decidida por los medios analíticos empleados en cada caso.

La velocidad de flujo del eluyente deberá variarse en función del tipo de polímero reticulado a utilizar, de la densidad de empaçado. de la temperatura del eluyente y de las propiedades de la solución de tiocianato que contiene impurezas y, también, será difícil limitarla de forma precisa. En general, sin embargo, se utiliza un valor que oscila entre 0,1 a 10 ml/cm² minuto, preferiblemente 0,5 a 5 ml/cm² minuto. Igualmente, la temperatura del eluyente ó la temperatura del líquido en la columna depende de las características de la columna, del tipo de contenido de impurezas. etc., y resulta difícil limitarla de un modo preciso, aunque se utiliza una temperatura comprendida generalmente entre 15 y 70°C.

Entre los eluyentes necesarios para eluir las impurezas y tiocianato atrapados por el polímero reticulado, el agua se emplea más convenientemente para fines industriales en esta invención, pero pueden usarse otros disolventes capaces de disolver los solutos. cuando la ocasión así lo requiera. En la presente invención, la cantidad de alimentación de la solución de tiocianato conteniendo impurezas a purificar, es convenientemente de 1 a 30%, con preferencia de 3 a 15%, basado en el volúmen por cada

tiempo de la columna rellena con el polímero reticulado. En adición, cuando una solución de tiocianato que contiene impurezas y un eluyente. se alimentan a la columna alternativamente a intervalos de tiempo prescritos y de un modo continuo, por la salida de la columna fluye un eluado que contiene las impurezas y una solución purificada del tiocianato, a intervalos de tiempo prescritos y de un modo continuo. Por lo tanto, distribuyendo el eluado de acuerdo con cada sección, se pueden conseguir continua y fácilmente la separación del tiocianato de las impurezas.

Los polímeros reticulados usados en esta invención son polímeros hidrófilos e insolubles en agua que consisten esencialmente en acrilamida ó sus unidades derivadas, que han sido reticulados durante ó después de la polimerización y tienen una estructura de retícula tridimensional. Concretamente hablando, dichos polímeros son un polímero reticulado de acrilamida-metilenbisacrilamida, polímero reticulado de acrilamida-metacrilamida-metilenbisacrilamida, polímero reticulado de acrilamida-metilenbisacrilamida, polímero reticulado de acrilamida-metilenbisacrilamida-1-vinil-2-pirrolidina, polímero reticulado de metilenbisacrilamida-vinilcarbitol, polímero reticulado de acrilamida-N,N-dimetilacrilamida-metilenbisacrilamida, polímero reticulado de N,N-dimetilacrilamida-metilenbisacrilamida, polímero reticulado de acrilamida-N-metilolabrilamida, polímero reticulado de acrilamida-2-hidroxiethylmetracilato y polímeros de acrilamida reticulados con formaldehído ó glioxal. Dichos polímeros reticulados pueden tener unidades de otros monómeros vinílicos introducidos conocidos, por ejemplo, ácido acrílico, vinilsulfonato de sodio, p-estirenosulfonato de potasio, dimetilaminoethylmetacrilato, etc. Dichos polímeros reticulados se venden en el mercado. Los mismos son, por ejemplo, Bio-Gel P-2, P-4 y P-10 (Bio-Rad Laboratories)

5 Como soluciones acuosas de tiocianatos que pueden purificarse según esta invención, pueden mencionarse las soluciones acuosas de tiocianatos inorgánicos, tales como tiocianato sódico tiocianato potásico, tiocianato amónico, etc. Se prefieren concentraciones de los mismos de 0,01 a 70%, particularmente de 0,1 a 60%.

10 El procedimiento según la invención es ampliamente aplicable a la purificación de soluciones acuosas de tiocianatos que contienen impurezas que son generadas, recuperadas ó sub-producidas en la síntesis de tiocianatos, en la etapa de producción de fibras acrílicas sintéticas ó en el tratamiento para hacer -
que los gases residuales sean inofensivos. Entre estos, el procedimiento es particularmente eficaz para la purificación de soluciones acuosas de tiocianatos recuperadas en la etapa de producción de fibras sintéticas acrílicas. Las soluciones acuosas concentradas de tiocianatos, usadas como disolvente en la etapa de producción, se recuperan generalmente a partir de baños de coagulación. La solución acuosa de tiocianato recuperada contiene impurezas orgánicas e inorgánicas, tales como sales inorgánicas, -
20 excepto el tiocianato, sulfonatos orgánicos, polímeros de bajo peso molecular, etc., que son transportados al baño por el polímero mismo ó que resultan de los modificadores de las propiedades de las fibras, tales como agentes para evitar la decoloración, -
25 agentes sorbentes de rayos ultravioleta, ignífugos, agentes anti-táticos, suavizantes, agentes para evitar la oxidación, etc., usados en la etapa de producción de las fibras. Estas impurezas son responsables de varios inconvenientes, tales como disminución en la solubilidad del polímero, taponamiento de filtros e hilera, rotura de filamentos, deterioro de la calidad de los artículos textiles, etc. Mediante la aplicación de la operación de purifi-

30

cación según la invención, tales impurezas pueden eliminarse y, por tanto, se pueden cancelar totalmente los inconvenientes antes mencionados.

5 Es natural que el proceso de esta invención es aplicable a la separación de cualquier impureza inorgánica ú orgánica que se eluya antes de los tiocianatos. Concretamente hablando, -
dichas impurezas son sales orgánicas, por ejemplo sulfitos, sulfatos, cloruros, nitratos; ácidos sulfónicos orgánicos y sus sales, por ejemplo beta-sulfopropionitrilo, ácido beta-sulfopropiónico, ácido hidroximetanosulfónico y sus sales y Rongalit; ácidos carboxílicos orgánicos y sus sales, por ejemplo ácido maleico, ácido sulfomaleico, ácido malónico, ácido ftálico, por ejemplo trietanolamina, ácido aminocaproico y sus sales; otros compuestos orgánicos y polímeros (particularmente aquellos que son
10 solubles en agua). por ejemplo alcohol polivinílico, polietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, polivinilcianoetileter, metacrilato de metoxipolioxietileno y copolímeros de este último con acrilonitrilo, etc, polímeros de sales de ácido p-estirenosulfónico y polímeros de ácidos acrílico ó metacrílico y sus sales.
15
20

Al poner en práctica el procedimiento de esta invención es necesario tener en cuenta su economía. En consecuencia, las condiciones operativas prácticas deberán establecerse con vistas principalmente a disminuir la cantidad del tiocianato que entra
25 en el eluyente que contiene impurezas a eluir en lugar de evitar que las impurezas entren en el eluyente que contiene tiocianato.

EJEMPLO I

Un polímero reticulado de acrilamida (Bio-Gel P-2) que había sido hinchado con agua. se introduce en una columna que tiene un diámetro interno de 15 milímetros y una longitud de 60 cm.
30

de modo que el volumen de vacíos entre las partículas de gel sea de 35 milímetros. Después de que se alimentan 5 partes de una solución acuosa de sulfato sódico de una concentración de 1% a la columna por su parte superior para hacer que la capa de polímero reticulado atrape al sulfato sódico, se pasa agua pura a 30°C como eluyente, a través de la columna a una velocidad de 0,59 ml/cm² minuto. El eluado de la columna se conduce a un refractómetro diferencial para trazar la curva de elución mostrada en la figura 1. En adición, y de modo similar se trazan las curvas de elución mostradas en la figura para soluciones acuosas al 1% de cloruro sódico y nitrato sódico y para una solución acuosa al 45% de tiocianato sódico, respectivamente. A partir de la figura 1, puede apreciarse que se necesitan 80 minutos para eluir las diversas impurezas tal como sulfato sódico, contenidas en 5 partes de la solución acuosa de tiocianato.

Tomando como base la información así obtenida, se alimentan respectivamente a la columna antes citada 5 partes de una solución acuosa al 45% de tiocianato sódico conteniendo, como impurezas 1% de sulfato sódico, cloruro sódico y nitrato sódico, para atrapar las impurezas y tiocianato sódico. Se alimentan entonces agua pura a 30°C a la columna a una velocidad de 0,59 ml/cm² minuto, durante un periodo de 80 minutos, para eluir todas las impurezas. A continuación, se pasa otra cantidad de agua pura, se parándose y recogiendo un eluado que contiene tiocianato sódico. De este modo, se obtiene una solución acuosa de tiocianato sódico que no contiene impurezas.

EJEMPLO 2

Un polímero reticulado de acrilamida (Bio-Gel P-4) que había sido hinchado con agua, se introduce en una columna que tiene un diámetro interno de 15 milímetros y una longitud de 30

cm. de modo que el volumen de vacíos entre las partículas de gel sea de 14,5 ml. Después de alimentar a la columna, por su parte superior, 2 partes de una solución acuosa al 45% de tiocianato sódico conteniendo 1% de etilenglicol, polietilenglicol 600 y polietilenglicol 4.000, respectivamente, se efectúa la misma operación que en el ejemplo 1 excepto que la velocidad de flujo es de 0,58 ml/cm² minuto, para preparar la curva de elución mostrada en la figura 2. A partir de la figura 2 puede observarse que se necesitan unos 33,5 minutos para eluir las impurezas contenidas en 2 partes de la solución acuosa de tiocianato sódico. Tomando como base esta información, se obtiene, del mismo modo que en el ejemplo 1, una solución acuosa pura de tiocianato sódico que no contiene impurezas.

Las figuras 1 y 2 muestran las curvas de elución obtenidas utilizando las columnas rellenas con polímeros reticulados de acrilamida de los ejemplos 1 y 2, respectivamente.

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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para purificar una solución de tiocianato que contiene impurezas, caracterizado porque comprende alimentar una solución de tiocianato que contiene impurezas a una capa rellena de un polímero reticulado consistente esencialmente en acrilamida ó sus unidades derivadas, para hacer que la capa de polímero reticulado atrape las impurezas y el tiocianato pasar un eluyente a través de la capa de polímero reticulado, eluyendo así las impurezas junto con el eluyente; y pasar otra cantidad del eluyente para separar con ello el eluido que contiene al tiocianato.

15 2.- Procedimiento para purificar una solución de tiocianato que contiene impurezas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

27 SEI. 1976

Madrid,

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

GÓMEZ ACEBO Y FIDUET

D.º y Firmados L. Gómea Fernández

