

11



426037

P.- 58.096  
JS/SB/P.1851  
Case No. 338

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de BRITISH TITAN LIMITED

entidad británica

establecida en Haverton Hill Road, Billingham, Teesside,  
Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PURIFICACION DE  
ACIDO SULFURICO ACUOSO"

(Clase Internacional 01b)

5-9-74

- 1 -

11 SET 1974

La presente invención se refiere a un método mejorado de purificación de ácido sulfúrico acuoso que contiene una o más sales metálicas como impurezas.

5 El ácido sulfúrico acuoso, por ejemplo de una concentración en el intervalo de 0,1% a 50% en peso, que contiene sulfato ferroso y, usualmente, otras sales metálicas como impurezas, se produce en grandes cantidades en varios procesos industriales y, en particular, en el proceso llamado del "sulfato" para la producción de pigmentos de dióxido de titanio. En este procedimiento, un material titanífero que contiene hierro, tal como la ilmenita, leucoxeno, o una escoria titanífera (derivada de la fusión en horno eléctrico de ilmenita seguida de la separación de al menos parte del contenido de hierro), se digiere con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura elevada, para formar una disolución ácida de sulfato de titanio que contiene cierto número de sales metálicas como impurezas. La impureza principal es sulfato de hierro, pero también pueden estar presentes en la disolución en cantidades importantes sales de aluminio, magnesio, manganeso, vanadio y/o cromo. La disolución, normalmente después de su reducción para asegurar que todo el hierro está en estado ferroso, se somete a una hidrólisis térmica pa-

10

15

20

25



ra precipitar dióxido de titanio hidratado que se recupera por filtración. El filtrado, o el filtrado después de haber separado algo de sulfato ferroso, por ejemplo por cristalización, es la fuente principal de ácido sulfúrico acuoso impuro del procedimiento del "sulfato" citado anteriormente. Otra fuente corriente de este material es el líquido decapante de las acé-

El contenido de hierro del material producido por el proceso del "sulfato" está usualmente en el intervalo de 5 a 100 gramos/litro (expresado en forma de Fe), y el del líquido decapante, en el intervalo de 5 a 80 gramos/litro, también expresado en forma de Fe.

La presencia de sal(es) metálica(s) en el ácido sulfúrico acuoso da lugar a ciertas dificultades en su eliminación. Por ejemplo, la concentración del ácido para usarlo de nuevo está perturbada porque el concentrarlo da también como resultado un aumento de la concentración de las impurezas, y, naturalmente, es limitado el grado de concentración que puede intentarse en estas condiciones. Además, mientras que es posible volver a utilizar ácido sulfúrico acuoso relativamente puro, si es necesario después de concentrarlo y/o añadir ácido más fuerte, evitando o disminuyendo

11 SET. 1974

así los problemas de efluentes, no es posible hacer  
ésto cuando el ácido sulfúrico acuoso contiene gran-  
des cantidades de sales metálicas tales como sulfato  
ferroso, y estas disoluciones sólo pueden desecharse  
5 por vertido o por descarga en ríos o en el mar. Cada  
vez es más difícil obtener de las autoridades corres-  
pondientes el permiso para descargar estas disolucio-  
nes.

Por lo tanto, es un objeto de la presente  
10 invención proporcionar un procedimiento para eliminar  
sales metálicas de disoluciones acuosas impuras de  
ácido sulfúrico que las contienen.

Por consiguiente, la presente invención  
proporciona un procedimiento que comprende añadir, a  
15 un ácido sulfúrico acuoso que contiene sulfato ferroso  
disuelto, acetona en cantidad suficiente para dar al  
menos un 70% en volumen, o isopropanol en cantidad su-  
ficiente para dar al menos un 25% en volumen en la mez-  
cla resultante, separar del líquido los sólidos preci-  
pitados, y después destilar el líquido para recuperar  
20 acetona o isopropanol y ácido sulfúrico acuoso purifi-  
cado.

El ácido sulfúrico acuoso que contiene, en-  
tre otras cosas, sulfato ferroso disuelto, al que se  
25 aplica el procedimiento de la presente invención, con-



tendrá normalmente ácido sulfúrico en una concentración en el intervalo de 5 a 50 por ciento en peso, y particularmente una cantidad en el intervalo de 20 a 40 por ciento en peso, y el contenido de sulfato ferroso, expresado en forma de Fe, estará normalmente en el intervalo de 5 a 100, y particularmente en el intervalo de 10 a 70 gramos/litro. Si las disoluciones proceden del procedimiento del "sulfato" para la producción de dióxido de titanio, la disolución contendrá, desde luego, normalmente cierto número de sales metálicas derivadas de las impurezas existentes en el material titanífero de partida que contiene hierro. Las impurezas principales, además del sulfato ferroso, serán usualmente sales (los sulfatos normalmente) de aluminio, magnesio, manganeso, vanadio y/o cromo. En el caso de líquido de decapado, las impurezas distintas del sulfato ferroso, estarán usualmente en menor número y/o en menores cantidades.

El ácido sulfúrico acuoso y la acetona o el isopropanol pueden mezclarse de cualquier manera conveniente, por ejemplo el líquido orgánico puede añadirse al ácido acuoso impuro con agitación vigorosa, o viceversa.

Se ha encontrado que, cuando la concentración de ácido sulfúrico y/o sulfato ferroso en el áci-



11 SET. 1974

do impuro está en el extremo inferior del intervalo normal de concentración, por ejemplo ácido acuoso que contiene de 5 a 25 por ciento en peso de ácido sulfúrico y/o sulfato ferroso en cantidades en el intervalo de 15 a 60 gramos/litro (expresado como Fe), es ventajoso concentrar el ácido antes del tratamiento con acetona o isopropanol, por ejemplo hasta una concentración de ácido sulfúrico en el intervalo de 30 a 50 por ciento en peso y/o sulfato ferroso hasta una concentración en el intervalo de 50 a 100 gramos/litro, ya que tales disoluciones requieren una cantidad menor de acetona o isopropanol para alcanzar la pureza deseada en el ácido sulfúrico acuoso recuperado.

También puede ser deseable, después de la adición de la acetona o el isopropanol, enfriar la mezcla, aumentando con ello la cantidad de sólidos precipitados. Tal enfriamiento puede ser, por ejemplo, hasta temperaturas de hasta 10°C, y, usualmente, el mantenimiento de esta temperatura durante un tiempo en el intervalo de 30 a 120 minutos es suficiente para conseguir el resultado deseado.

En general, el procedimiento de la invención se efectúa hasta que han precipitado sólidos suficientes para producir un ácido sulfúrico acuoso que contiene una cantidad de sulfato ferroso, expresada co-



mo Fe, en el intervalo de 0 a 5 gramos/litro. También se reduce la cantidad de otras impurezas en el ácido, y particularmente las mencionadas anteriormente.

5 Si bien ha de añadirse acetona suficiente para dar una concentración de al menos 70% en volumen, y suficiente isopropanol para dar una concentración de al menos 25% en volumen, en la mezcla resultante, se prefiere añadir acetona en cantidad suficiente para dar al menos 75% en volumen, o isopropanol suficiente  
10 para dar al menos 50% en volumen, en la mezcla.

Una vez que los sólidos han precipitado, pueden separarse por cualquier medio adecuado, por ejemplo por filtración, decantación o empleando una centrífuga. Los sólidos son normalmente de grano grueso, y se separan fácilmente por cualquiera de estos métodos.  
15

La mezcla restante se somete después a destilación, tanto para recuperar el compuesto orgánico para usarlo de nuevo, como para obtener el ácido sulfúrico acuoso purificado. En el caso de la acetona, ésta se recupera por destilación a presión atmosférica en una concentración de aproximadamente 98% en peso, y es adecuada para usarla de nuevo inmediatamente. El isopropanol forma un azeótropo con el agua, y se recupera a  
20 presión atmosférica en una concentración de aproximada-  
25

11 SEP 1974



mente 88% en peso. También es adecuado para emplearlo de nuevo.

En los ejemplos siguientes se muestran procedimientos según la presente invención. El Ejemplo 1 describe el empleo de acetona, y el Ejemplo 2 el de isopropanol.

Ejemplo 1

Del procedimiento del "sulfato" para la producción de dióxido de titanio para pigmentos se obtuvo, como subproducto, un litro de cada una de dos muestras de ácido sulfúrico acuoso impuro que tenían las composiciones que se muestran a continuación.

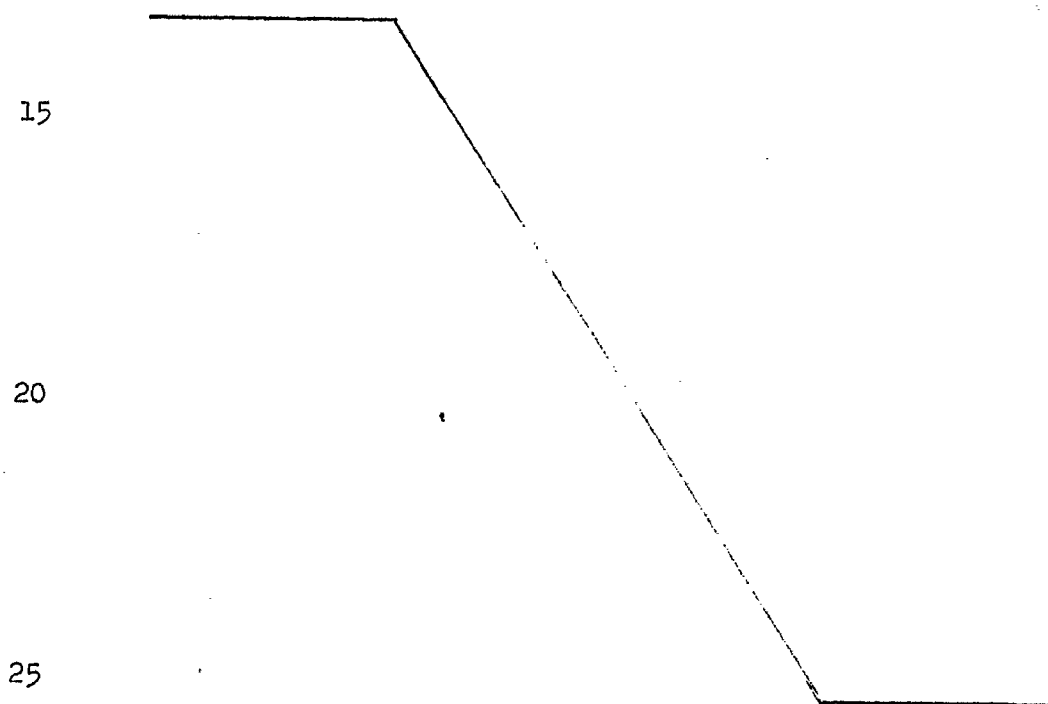
	<u>Muestra A</u>		<u>Muestra B</u>	
	<u>gramos/litro</u>		<u>gramos/litro</u>	
15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21,6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	197,0
	FeSO <sub>4</sub> (expresado como Fe)	210,3	FeSO <sub>4</sub> (expresado como Fe)	59,0
	TiO <sub>2</sub>	2,9	TiO <sub>2</sub>	3,2
20	Al	4,2	Al	1,3
	Mg	7,6	Mg	0,3
	Mn	0,32	Mn	3,6
	V	0,42	V	0,16
	Cr	0,19	Cr	0,05

25



A cada muestra de ácido impuro se la añadieron 3 litros de acetona a temperatura ambiente y con agitación, y las mezclas se dejaron reposar. Los sólidos precipitados se separaron por filtración y se lavaron con 0,5 litros de acetona.

Los líquidos de filtración reunidos se destilaron a presión atmosférica, y se analizaron los sólidos, la acetona y el ácido recuperado. La acetona contenía aproximadamente 2% de agua y una pequeña proporción de óxido de mesitilo. Los sólidos y el ácido recuperado tenían la composición siguiente:



11 SE



5

10

15

20

25

Muestra A

Acetona		Sólidos		Acido recuperado			
Volu- men re- cupera- do	% Recupe- rado	Peso obteni- do	Composi- ción	% del origi- nal	Volu- men ob- tenido	Compo- sición	% del ori- ginal
ml		g	%		ml	g/l	
3130	90	197	9,3 Fe	85	770	3,14 Fe	11
			- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0		276,4 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97
			0,23 TiO <sub>2</sub>	16		3,0 TiO <sub>2</sub>	79
			1,9 Al	89		0,55 Al	10
			2,6 Mg	68		2,8 Mg	28
			0,075 Mn	46		0,24 Mn	58
			0,02 V	9		0,46 V	84
			0,04 Cr	42		0,14 Cr	57

5-9-74

5  
10  
15  
20  
25

Muestra B

Acetona		Sólidos			Acido recuperado		
Volu- men recu- perado	% recu- perado	Peso obteni- do	Composi- ción	% del origi- nal	Volu- men ob- tenido	Compo- sición	% del original
ml		g	%		ml	g/l	
3240	93	301	18,9 Fe	97	690	3,9 Fe	5
			-	0		272,4 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96
			0,34 TiO <sub>2</sub>	32		2,8 TiO <sub>2</sub>	61
			0,22 Al	51		0,78 Al	41
			0,075 Mg	75		0,13 Mg	30
			0,60 Mn	50		2,2 Mn	42
			0,03 V	56		0,09 V	39
			0,01 Cr	10		0,06 Cr	82





Ejemplo 2

Se tomaron tres volúmenes, cada uno de 500 ml., de una muestra de ácido sulfúrico acuoso impuro obtenido del procedimiento del "sulfato" para la producción de  $TiO_2$ , y que contenían, entre otras cosas, 22,4 g/litro de hierro, y a muestras separadas del ácido impuro se les añadieron, con agitación, 500 ml., 1.000 ml., y 1.250 ml, respectivamente, de isopropanol. Las mezclas se dejaron reposar hasta que hubieron precipitado todos los sólidos. Uno de los experimentos anteriores se efectuó a 23°C, y los demás a 16°C, como se indica en la Tabla siguiente.

Los sólidos precipitados se separaron por filtración, y cada una de las muestras se lavó en el filtro con 250 ml. de isopropanol. Los filtrados reunidos se destilaron bajo presión atmosférica, y los sólidos, el isopropanol y el ácido recuperado se analizaron. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla siguiente.

Se advertirá de la creciente pureza del hierro (como sulfato de hierro) con el uso de cantidades menores de isopropanol. Con cantidades crecientes de isopropanol se precipitan cantidades crecientes de otras impurezas presentes en el ácido impuro, tales como sulfatos de aluminio y magnesio.

5  
10  
15  
20  
25

Añadido		Encontrado								
Isopropanol	Acido antes del tratamiento		Isopropanol		Sólidos		Líquido restante			
	Volu- men añadi- do (ml)	Fe Temp (g/l) (°C)	Volu- men re- cupera- do (ml)	% peso /vol H <sub>2</sub> O	% recupe- rado	Peso obte- nido (g)	% Fe origi- nal	Volu- men obteni- do (ml)	% de Fe del origi- nal	
1500	500	22,4	1650	14,9	94	107	9,03 (45%) <sup>e</sup>	255	4,76	11
750	500	22,4	810	16,9	90	44	18,1 (90%) <sup>e</sup>	350	9,4	29
1250	500	22,4	1405	17,8	93	86	11,45 (57%) <sup>e</sup>	270	3,8	9

<sup>e</sup> Sulfato de cobre



11 SEP 1974

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 10 de Agosto de 1.973, bajo el nº 37936/73 Provisional, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

20 1ª.- Un procedimiento mejorado para la purificación de ácido sulfúrico acuoso que comprende añadir, a ácido sulfúrico acuoso que contiene sulfato ferroso disuelto, acetona en cantidad suficiente para dar al menos un 70% en volumen, o isopropanol en cantidad suficiente para dar al menos 25% en volumen, en la mezcla resultante, separar del líquido los sólidos precipitados, y destilar después el líquido para recuperar acetona o isopropanol y ácido sulfúrico acuoso  
25 purificado.



2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que el ácido sulfúrico acuoso tiene inicialmente una concentración en el intervalo de 20% a 40% en peso.

5

3a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a ó 2a, en el que el ácido sulfúrico acuoso contiene inicialmente entre 10 y 70 g/litro de sulfato ferroso disuelto, expresado como Fe.

10

4a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido sulfúrico acuoso contiene también, antes de la adición de acetona o isopropanol, sales de aluminio, magnesio, manganeso, vanadio y/o cromo.

15

5a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido sulfúrico acuoso tiene inicialmente una concentración de entre 5% y 25% en peso, y se concentra antes de la adición de acetona o isopropanol hasta una concentración en el intervalo de 30% a 50% en peso.

20

6a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido sulfúrico acuoso contiene inicialmente sulfato ferroso, expresado como Fe, en una concentración en el intervalo de 15 a 60 gramos/litro, y se concentra antes de la adición de acetona o isopropanol hasta que

25

11 SEP 1974

la concentración de sulfato ferroso está en el intervalo de 50 a 100 gramos/litro.

5 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se enfría la mezcla de ácido sulfúrico acuoso y acetona o isopropanol.

8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 7<sup>a</sup>, en el que el enfriamiento se mantiene durante un período de 30 a 120 minutos.

10 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se precipitan sólidos suficientes para producir un ácido sulfúrico acuoso que contiene una cantidad de sulfato ferroso, expresada como Fe, en el intervalo de 0 a 5  
15 gramos/litro.

20 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade acetona suficiente para dar al menos un 75% en volumen, o isopropanol suficiente para dar al menos un 50% en volumen.

11<sup>a</sup>.- Un procedimiento mejorado para la purificación de ácido sulfúrico acuoso.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

11 SET.



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

11 SET. 1974

5

Madrid,

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder

10

15

20

25

5-9-74  
IGF.