

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 311**

51 Int. Cl.:

<b>B01D 53/68</b>	(2006.01)	<b>C02F 1/74</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/78</b>	(2006.01)	<b>C23F 1/46</b>	(2006.01)
<b>C01G 49/10</b>	(2006.01)		
<b>C01B 7/07</b>	(2006.01)		
<b>C02F 1/72</b>	(2006.01)		
<b>B01F 5/02</b>	(2006.01)		
<b>B01F 5/10</b>	(2006.01)		
<b>B01F 3/04</b>	(2006.01)		
<b>C01G 49/00</b>	(2006.01)		
<b>C01G 49/14</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2014** **E 14169447 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 2808074**

54 Título: **Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno con compuestos ferrosos**

30 Prioridad:

**22.05.2013 EP 13168775**  
**05.12.2013 EP 13195781**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.05.2018**

73 Titular/es:

**TESENDERLO GROUP NV (100.0%)**  
**Troonstraat 130**  
**1050 Brussel, BE**

72 Inventor/es:

**PEETERS, RUDY**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 668 311 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno con compuestos ferrosos

### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno. Más específicamente, la presente invención se refiere al campo de retirada de ácido clorhídrico de un gas mediante absorción en una disolución que comprende compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  tales como, por ejemplo, cloruro ferroso con posterior oxidación de dicho cloruro ferroso a cloruro férrico.

### Introducción

Los gases residuales que contienen ácido clorhídrico con bajo contenido en ácido clorhídrico y componentes inertes tales como aire, gas nitrógeno, dióxido de carbono o gases de combustión se tratan generalmente con el fin de reducir sustancialmente la concentración de ácido clorhídrico antes de la eliminación del gas residual en la atmósfera. Tales tratamientos están compuestos esencialmente por la absorción de ácido clorhídrico en agua, generando así una disolución de ácido clorhídrico con una concentración significativamente inferior al 30% en peso, conocida en el campo técnico como "ácido fatal", que es de poco interés para su uso adicional en aplicaciones técnicas.

Sin embargo, varias publicaciones notifican aplicaciones útiles del ácido clorhídrico gaseoso para usos industriales.

El documento WO 2010/138443 describe un proceso para formar disoluciones de cloruro férrico que son estables a temperaturas relativamente bajas y adecuadas para su transporte sin precipitación, absorbiendo ácido clorhídrico gaseoso en disoluciones de cloruro férrico. Las disoluciones de cloruro férrico estables tienen un contenido en hierro del 16 al 23% en peso y un contenido en ácido clorhídrico del 10 al 17% en peso, en el que la disolución de cloruro férrico es una disolución estable y/o se congela de manera reversible a  $-10^{\circ}\text{C}$ .

El documento US 2003/0211031 describe un método para producir cloruro férrico mediante la conversión de líquido de decapado que contiene cloruro ferroso y enriquecido con suficiente HCl en cloruro férrico en presencia de oxígeno en una torre a una temperatura por encima de  $132^{\circ}\text{F}$ . La disolución de cloruro férrico de la torre se somete a evaporación para aumentar la concentración del cloruro férrico. El concentrado resultante se recircula a la torre hasta que se obtiene una concentración de aproximadamente el 40% en peso de cloruro férrico. Una fase gaseosa de o bien uno o bien ambos de la torre y el evaporador se somete a lavado químico con el fin de retirar HCl que puede usarse para enriquecer el líquido de decapado.

El documento EP 0938961 describe un proceso para tratar líquido de decapado de HCl residual mediante oxidación para formar cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) acuoso sin usar gas cloro. Según los procesos, se retiran metales pesados y otras impurezas del líquido de decapado de HCl residual, según se desee. La disolución que contiene cloruro ferroso se oxida en presencia de una cantidad estequiométrica de HCl para formar disolución de cloruro férrico acuosa. La disolución resultante, que está relativamente diluida, se concentra preferiblemente, en general mediante evaporación. La disolución de cloruro férrico es útil, por ejemplo, para el tratamiento de agua.

Sin embargo, la mayoría de las metodologías contemplan emplear un gas ácido clorhídrico de concentración relativamente alta en el proceso con el fin de garantizar una buena conversión o absorción. Por desgracia, no están documentados métodos para la retirada o recuperación de cloro a partir de una composición de ácido clorhídrico gaseoso con un contenido en ácido clorhídrico inferior al 15% en volumen en una escala industrialmente viable.

Además, la mayoría de las aplicaciones industriales requieren un uso estequiométrico excesivo de ácido clorhídrico, una condición económicamente indeseable con la generación de ácido clorhídrico residual adicional, requiriendo este último neutralización química antes de su eliminación.

Además, los métodos disponibles actualmente no garantizan una concentración suficientemente baja de ácido clorhídrico en los gases de escape para permitir la eliminación en la atmósfera. Ninguno de estos métodos evita la generación de residuos generados durante el proceso de retirada de cloruro de hidrógeno.

En el caso de absorción en o generación de disoluciones de sales férricas, la necesidad de etapas de procesamiento adicionales para potenciar la concentración de la sal férrica es una alternativa de gran consumo energético y objetable desde el punto de vista medioambiental.

### Sumario de la invención

La presente invención proporciona una solución para al menos uno de los problemas mencionados anteriormente proporcionando un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno, tal como se describe en la reivindicación 1.

Esto es de interés porque este proceso permite (i) la recuperación de cloro a partir de un gas que comprende un agente oxidante; y (ii) una reducción sustancial de ácido clorhídrico en gases de escape, permitiendo así la eliminación de dicho gas de escape en la atmósfera sin ninguna necesidad de tratamiento adicional.

- 5 Además, dicho proceso evita la generación de residuos industriales en forma de, por ejemplo ácido fatal, y la necesidad de neutralización, eliminación y/o almacenamiento posteriores.

Además, dicho proceso es de interés puesto que el gas cloro ( $Cl_2$ ) presente en dicho gas que comprende gas ácido clorhídrico se retira simultáneamente en las mismas condiciones y parámetros de proceso. Por tanto, no se requieren equipos especiales o etapas de proceso adicionales para retirar gas cloro.

10

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una disolución de cloruro férrico acuosa que puede obtenerse mediante un proceso según el primer aspecto de la invención.

- 15 Esto es de interés porque de ese modo se obtiene un producto que comprende cloro a partir de una fuente de residuos industriales, siendo el producto en sí de uso en aplicaciones industriales adicionales. De ese modo, se evita la neutralización, eliminación y/o almacenamiento de componentes residuales.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un uso de una disolución de sal férrica según el segundo aspecto de la invención en un proceso de tratamiento de agua o aguas residuales.

20

Esto es de interés porque además de evitar la generación de residuos, dicho proceso de retirada de cloruro de hidrógeno da como resultado productos que pueden usarse para aplicaciones en el campo de la protección medioambiental.

25

### Descripción de las figuras

Por medio de orientación adicional, se incluyen figuras para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención. Se pretende que dichas figuras ayuden en la descripción de la invención y no se pretende de ningún modo que sean una limitación de la invención dada a conocer en el presente documento.

30

Las figuras y los símbolos contenidos en la misma pueden tener el significado que comúnmente entiende un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta invención.

- 35 La figura 1 muestra un esquema de proceso de una unidad de retirada de cloruro de hidrógeno según la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

- 40 A menos que se defina lo contrario, todos los términos usados para dar a conocer la invención, incluyendo términos técnicos y científicos, tienen el significado comúnmente entendido por un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta invención. Por medio de orientación adicional, las definiciones de los términos se incluyen para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

- 45 Tal como se usa en el presente documento, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

“Un”, “uno” y “el”, “la” tal como se usan en el presente documento se refieren a tanto referentes singulares como plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. A modo de ejemplo, “un compartimento” se refiere a uno o más de un compartimento.

50

“Aproximadamente” tal como se usa en el presente documento en referencia a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal, y similar, pretende abarcar variaciones de +/-20% o menos, preferiblemente +/-10% o menos, más preferiblemente +/-5% o menos, incluso más preferiblemente +/-1% o menos, y todavía más preferiblemente +/-0,1% o menos de y a partir del valor especificado, con tal de que tales variaciones sean adecuadas para realizarse en la invención dada a conocer. Sin embargo, debe entenderse que el valor al que el modificador “aproximadamente” se refiere también se da a conocer en sí específicamente.

55

“Comprenden”, “que comprende” y “comprende” y “compuesto por” tal como se usan en el presente documento son sinónimos de “incluyen”, “que incluye”, “incluye” o “contienen”, “que contiene”, “contiene” y son términos inclusivos o de extremos abiertos que especifican la presencia de lo que sigue, por ejemplo, componente y no excluyen o impiden la presencia de componentes, características, elementos, miembros, etapas no mencionados, adicionales, conocidos en la técnica o dados a conocer en la misma.

60

La mención de intervalos numéricos mediante puntos finales incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de ese intervalo, así como los puntos finales mencionados. Todos los porcentajes han de entenderse como porcentaje en peso, abreviado como “% en peso” o como por ciento en volumen, abreviado como “% en volumen”, a

65

menos que se defina de otro modo o a menos que un significado diferente sea obvio para el experto en la técnica a partir de su uso y en el contexto en el que se usa.

5 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según la reivindicación 1. Por el presente documento, el término “alimentación de gas de reactor que comprende un agente oxidante, gas ácido clorhídrico y opcionalmente gas cloro” se refiere a un gas, que comprende un agente oxidante y que comprende además ácido clorhídrico en una cantidad del 0,01 al 99% en volumen de ácido clorhídrico. Más preferiblemente, dicho gas comprende entre el 0,05 y el 75% en volumen de ácido clorhídrico.

10 En una realización más preferida, dicho gas que comprende un agente oxidante, gas ácido clorhídrico y opcionalmente gas cloro comprende ácido clorhídrico en una cantidad del 0,1 al 50,0% en volumen de ácido clorhídrico, incluso más preferiblemente del 0,1 al 25,0% en volumen de ácido clorhídrico, más preferible que eso de aproximadamente el 0,1 al 20,0% en volumen de ácido clorhídrico. Lo más preferiblemente, dicha concentración es de entre el 0,1 y el 15,0% en volumen de ácido clorhídrico.

15 En otra realización preferida, dicho gas que comprende un agente oxidante, gas ácido clorhídrico y opcionalmente gas cloro comprende ácido clorhídrico en una cantidad de como máximo el 99% en volumen, preferiblemente como máximo del 95% en volumen, más preferiblemente como máximo del 90% en volumen, incluso más preferiblemente como máximo del 85% en volumen, aún más preferiblemente como máximo del 80% en volumen, todavía más preferiblemente como máximo del 75% en volumen, incluso más preferiblemente como máximo del 70% en volumen, incluso todavía más preferiblemente como máximo del 65% en volumen, aún todavía más preferiblemente como máximo del 60% en volumen, aún incluso más preferiblemente como máximo del 55% en volumen de ácido clorhídrico.

25 El término “un agente oxidante” se refiere a cualquier agente oxidante conocido que puede oxidar compuestos de  $Fe^{2+}$  a compuestos de  $Fe^{3+}$ , tal como pero sin limitarse a por ejemplo  $O_2$ ,  $H_2O_2$  y  $NaClO_3$ . Esto es ventajoso porque dicho agente oxidante permite la oxidación de compuestos de  $Fe^{2+}$  a compuestos de  $Fe^{3+}$ . Además, dicho agente oxidante potencia la tasa de conversión de compuestos de  $Fe^{2+}$  en compuestos de  $Fe^{3+}$ .

30 Incluso más específicamente, el término “gas que comprende un agente oxidante, gas ácido clorhídrico y opcionalmente gas cloro” se refiere a un gas tal como se describió anteriormente, que comprende además gas cloro ( $Cl_2$ ).

35 El término “disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $Fe^{2+}$ ” se refiere a una disolución compuesta por agua y al menos un compuesto de  $Fe^{2+}$ , tal como  $FeCl_2$  y  $FeO$ .

40 El término “oxidar dichos compuestos de  $Fe^{2+}$  a compuestos de  $Fe^{3+}$ ” se refiere a una reacción química mediante la cual uno o más compuestos de  $Fe^{2+}$  se convierten en compuestos de  $Fe^{3+}$  según la ecuación (2), precedía opcionalmente por una reacción según la ecuación (1).



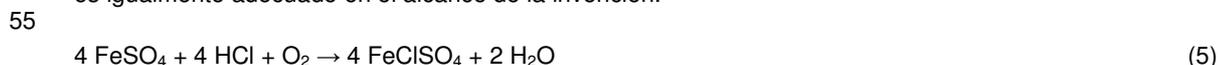
45 En general, la ecuación (2) se denomina reacción de oxiclорación. Además, el gas cloro presente en dicho gas que comprende gas ácido clorhídrico se consume en una reacción según la ecuación (3).



Otra reacción que puede tener lugar es la conversión de óxido férrico,  $Fe_2O_3$ , en cloruro férrico,  $FeCl_3$  según la ecuación (4).



50 A continuación del óxido de hierro (II) y cloruro de hierro (II), otros compuestos de hierro (II) son adecuados para depurar ácido clorhídrico con la conversión concomitante mediante oxidación de dichos compuestos de  $Fe^{2+}$  a compuestos de  $Fe^{3+}$ . Como ejemplo adicional, sin embargo no limitativo, las ecuaciones (5) y (6) ilustran que  $FeSO_4$  es igualmente adecuado en el alcance de la invención.



- Este concepto se entiende más fácilmente mediante el proceso descrito en la figura 1. Un gas que comprende ácido clorhídrico (5) derivado de, por ejemplo, tanques de almacenamiento de ácido clorhídrico comprende una concentración de ácido clorhídrico suficiente para oxidar dichos compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$ , por ejemplo el 1% en peso.
- 5 Dicho gas que comprende ácido clorhídrico (5) se lleva a un primer reactor (1) de oxiclación en el que se mezcla con una disolución (7) de cloruro ferroso de baja concentración que es una disolución acuosa derivada del segundo reactor (2) de oxiclación. De ese modo, la concentración de ácido clorhídrico en el líquido acuoso en dicho primer reactor (1) de oxiclación aumenta y dicho cloruro ferroso se oxida en presencia de oxígeno presente en el reactor a cloruro férrico según la ecuación (2).
- 10 Una disolución acuosa que comprende cloruro férrico (9) se evacúa de dicho primer reactor (1) de oxiclación como producto obtenido mediante dicho proceso de retirada de cloruro de hidrógeno.
- El gas (6) de escape que sale de dicho primer reactor (1) de oxiclación comprende una cantidad residual de gas ácido clorhídrico y se conduce a un segundo reactor (2) de oxiclación para una retirada adicional de cloruro de hidrógeno. En dicho segundo reactor (2) de oxiclación, dicho gas de escape que comprende ácido clorhídrico gaseoso (6) se absorbe en una disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  (7) tales como cloruro ferroso y/u óxido ferroso a partir de líquido decapado residual, produciendo así un gas (10) de escape sustancialmente purificado a partir de ácido clorhídrico.
- 15 20 Con el fin de potenciar las eficacias de absorción y oxidación de dichos reactores de oxiclación, el contenido de los reactores se recircula parcialmente mediante bombas (3 y 4) según buenas prácticas.
- Puede realizarse un control del proceso mediante análisis de gas clorhídrico en dicho gas (6 y/o 10) de escape y adaptación de los flujos de producto y/o reactivo líquido y/o gaseoso. Opcionalmente, puede garantizarse el control del proceso de manera análoga mediante medición electroquímica de las concentraciones de compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  y/o de  $\text{Fe}^{3+}$  en dichos reactores (1 y/o 2) de oxiclación y/o en corrientes (3, 4, 8 y/o 9) de efluente líquido.
- 25 30 En una realización más preferida, dicho gas (10) de escape comprende ácido clorhídrico en una cantidad inferior a  $300 \text{ mg/Nm}^3$ , preferiblemente inferior a  $100 \text{ mg/Nm}^3$ , más preferiblemente inferior a  $50 \text{ mg/Nm}^3$ , más preferiblemente que eso, inferior a  $30 \text{ mg/Nm}^3$ , incluso más preferiblemente inferior a  $20 \text{ mg/Nm}^3$ , lo más preferiblemente inferior a  $10 \text{ mg/Nm}^3$ .
- 35 En una realización incluso más preferida, dicho gas (10) de escape comprende ácido clorhídrico en una cantidad inferior a  $5 \text{ mg/Nm}^3$ , y lo más preferiblemente inferior a  $1 \text{ mg/Nm}^3$ .
- Esto es de interés porque este proceso permite (i) la recuperación de cloro a partir de un gas que comprende gas ácido clorhídrico; y (ii) una reducción sustancial de ácido clorhídrico en gases de escape, permitiendo así la eliminación de dicho gas de escape en la atmósfera sin ningún tratamiento adicional.
- 40 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso según el primer aspecto, mediante el cual dicho gas comprende un gas de alimentación de reactor que comprende un agente oxidante, gas ácido clorhídrico y opcionalmente gas cloro; y mediante el cual dicho gas ácido clorhídrico está comprendido en una cantidad de como máximo el 99% en volumen, preferiblemente como máximo del 95% en volumen, más preferiblemente como máximo del 90% en volumen, incluso más preferiblemente como máximo del 85% en volumen, aún más preferiblemente como máximo del 80% en volumen, todavía más preferiblemente como máximo del 75% en volumen, incluso más preferiblemente como máximo del 70% en volumen, incluso todavía más preferiblemente como máximo del 65% en volumen, todavía aún más preferiblemente como máximo del 60% en volumen, preferiblemente del 0,1 al 60,0% en volumen, más preferiblemente del 0,1 al 50,0% en volumen, todavía más preferiblemente del 0,5 al 45,0% en volumen; convirtiendo así dicho gas de alimentación de reactor que comprende ácido clorhídrico en un gas de escape de reactor que comprende un contenido en ácido clorhídrico reducido en comparación con dicho gas de alimentación de reactor. Esto es ventajoso porque el proceso descrito permite el secuestro de una cantidad diluida de ácido clorhídrico a partir de un gas o flujo de gas, mientras que oxida simultáneamente compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  en una disolución acuosa a los correspondientes compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$ . Dicho gas o flujo de gas puede eliminarse tras la retirada de gas ácido clorhídrico en la atmósfera sin etapas de purificación adicionales. Dichas disoluciones acuosas de uno o más compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$  son de interés, es decir, para su uso en procesos de tratamiento de aguas residuales.
- 45 50 55 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso según el primer aspecto, mediante el cual un agente oxidante se pone en contacto con dicha disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$ . Dicho contacto puede proporcionarse antes de que se añada dicha disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  a dicho reactor o tras añadir dicha disolución acuosa a dicho reactor. Esto es ventajoso con el fin de ayudar a y mejorar la conversión de uno o más compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  en compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$ .
- 60 65 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, mediante el cual dicho agente oxidante es un compuesto que comprende oxígeno.

Esto es ventajoso porque dicho agente oxidante que comprende oxígeno conduce generalmente a un bajo contenido de productos secundarios perjudiciales desde el punto de vista medioambiental. Más preferiblemente, dicho agente oxidante se selecciona del grupo que comprende, pero no se limita a: aire, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl, NaClO<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>.

5 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, mediante el cual dicho gas comprende del 0,1 al 30,0% en volumen de ácido clorhídrico, preferiblemente del 0,5 al 25,0% en volumen de ácido clorhídrico, incluso más preferiblemente del 0,5 al 15,0% en volumen de ácido clorhídrico, lo más preferiblemente el 1, el 2, el 3, el 4, el 5, el 6, el 7, el 8, el 9 o el 10% en volumen de ácido clorhídrico o cualquier cantidad entre medias. Esto es ventajoso, porque dicho proceso puede reducir la cantidad de ácido clorhídrico incluso en gases que comprenden una cantidad relativamente baja de ácido clorhídrico.

15 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso según el primer aspecto, mediante el cual dicha disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de Fe<sup>2+</sup> comprende metales distintos de hierro en una cantidad de menos del 5,0% en peso en relación con el contenido en metal total, y preferiblemente en una cantidad de menos del 2,0% en peso.

20 Más preferiblemente, dicha disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de Fe<sup>2+</sup> comprende metales distintos de hierro en una cantidad de menos del 1,0% en peso en relación con el contenido en metal total, y más preferiblemente en una cantidad de menos del 0,5% en peso. Lo más preferiblemente, dicha disolución acuosa comprende menos del 0,1% en peso de metales distintos de hierro. Esto es ventajoso puesto que la disolución de Fe<sup>3+</sup> acuosa obtenida mediante un proceso de este tipo puede emplearse directamente para fines de tratamiento de aguas sin ninguna etapa de purificación adicional. El término "metal distinto de hierro" se usa en el contexto de la invención para referirse a cualquier metal de la tabla periódica, y más preferiblemente para referirse a uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en: arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel, plomo, antimonio, selenio y manganeso.

30 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, que comprende además la etapa de evacuar de dicho reactor dicho gas de escape que comprende menos del 10% en volumen de ácido clorhídrico y/o dicha disolución acuosa que comprende compuestos de Fe<sup>3+</sup>. Más preferiblemente, dicho gas de escape comprende menos del 9% en volumen, preferiblemente menos del 8% en volumen, más preferiblemente menos del 7% en volumen, todavía más preferiblemente menos del 6% en volumen, aún más preferiblemente menos del 5% en volumen, incluso más preferiblemente menos del 4% en volumen, aún incluso más preferiblemente menos del 3% en volumen, todavía incluso más preferiblemente menos del 2% en volumen, aún todavía más preferiblemente menos del 1% en volumen, tal como el 0,9% en volumen, el 0,8% en volumen, el 0,7% en volumen, el 0,6% en volumen, el 0,5% en volumen, o cualquier valor entre medias, y todavía más preferiblemente menos del 0,5% en volumen, tal como el 0,4% en volumen, el 0,3% en volumen, el 0,2% en volumen, el 0,1% en volumen, o cualquier valor entre medias, y aún más preferiblemente menos del 0,1% en volumen de ácido clorhídrico.

45 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso según el primer aspecto, mediante el cual dicho uno o más compuestos de Fe<sup>2+</sup> se proporcionan en un exceso estequiométrico en relación con la cantidad de ácido clorhídrico en dicho gas de alimentación de reactor. Esto es ventajoso, porque dicho exceso estequiométrico permite un secuestro cuantitativo o casi cuantitativo de ácido clorhídrico a partir de dicho gas de alimentación de reactor.

50 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso según el primer aspecto, mediante el cual dicho gas de alimentación de reactor comprende gas nitrógeno en una cantidad de al menos el 5% en volumen en relación con la cantidad total de gas de alimentación de reactor, preferiblemente en una cantidad de al menos el 25% en volumen. En una realización incluso más preferida, dicho gas de alimentación de reactor comprende al menos el 5% en volumen de gas nitrógeno y al menos el 5% en volumen de gas oxígeno; y preferiblemente al menos el 20% en volumen de gas nitrógeno y al menos el 5% en volumen de gas oxígeno; y lo más preferible al menos el 40% en volumen de gas nitrógeno y al menos el 10% en volumen de gas oxígeno. En una realización más preferida, la presente invención proporciona un proceso según el primer aspecto, mediante el cual dicho gas de alimentación de reactor comprende, y preferiblemente consiste en, aire y ácido clorhídrico.

60 Esto es ventajoso, porque el gas de alimentación de reactor compuesto por al menos el 5% en volumen de gas nitrógeno puede proporcionarse fácilmente como una composición de gas ácido clorhídrico residual en aire, mediante lo cual dicha composición residual no puede aplicarse como recurso para procesos industriales útiles. Por consiguiente, se evitan procesos de purificación costosos para gas ácido clorhídrico residual y se encuentra una aplicación útil para la oxidación de compuestos de Fe<sup>2+</sup> a compuestos de Fe<sup>3+</sup>.

65 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, mediante el cual la concentración total de uno o más compuestos de hierro en dicha disolución acuosa es suficientemente baja como para evitar la cristalización.

5 En una realización más preferida, dicha concentración total de uno o más compuestos de hierro en dicha disolución acuosa está comprendida entre el 0,1 y el 50% en peso calculado sobre el contenido en hierro, más preferiblemente entre el 0,5 y el 40% en peso, incluso más preferiblemente entre el 1 y el 30% en peso, lo más preferiblemente entre el 2 y el 30% en peso. En la realización más preferida, dicha concentración es del 3, el 5, el 8, el 10, el 13, el 15, el 18, el 20, el 23, el 25, el 28 o el 30% en peso o cualquier cantidad entre medias.

10 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, mediante el cual dichos compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  comprenden cloruro ferroso y mediante el cual dichos compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$  comprenden cloruro férrico.

15 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, mediante el cual dicha disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  es un líquido de decapado residual o una disolución acuosa obtenida disolviendo materiales que contienen hierro en un ácido tal como ácido clorhídrico, y preferiblemente mediante el cual dicha disolución acuosa comprende uno o más compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  en una disolución acuosa que comprende del 5 al 40% en peso de cloruro ferroso y mediante el cual preferiblemente dicho gas de alimentación de reactor comprende del 0,1 al 5,0% en volumen, y preferiblemente del 0,5 al 2,5% en volumen de ácido clorhídrico.

20 Alternativamente, otros dichos materiales que contienen hierro pueden disolverse en ácido sulfúrico u otros ácidos que se sabe que disuelven compuestos de hierro sólido o de hierro metálico.

25 Los materiales de hierro adecuados incluyen, sin limitación, hierro, chatarra de hierro, mineral de hierro (por ejemplo, hematita, magnetita, limonita, y similares), todos los óxidos de hierro formados a nivel industrial, y similares. Opcionalmente, en lugar de un material que contiene hierro sólido, pueden usarse líquidos de decapado que contienen altas cantidades de hierro, y similares. De nuevo, los líquidos de decapado pueden incluir sales ferrosas, sales férricas, o mezclas de las mismas. El líquido de decapado puede concentrarse tal como mediante destilación para aumentar el contenido en hierro, si se desea.

30 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, mediante el cual dicha disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  es una disolución acuosa que comprende del 5 al 40% en peso de cloruro ferroso y mediante el cual dicho gas de alimentación de reactor comprende del 0,1 al 2,5% en volumen de ácido clorhídrico.

35 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, a una temperatura inferior a 100°C, preferiblemente a una temperatura inferior a 75°C, más preferiblemente a una temperatura de entre 0 y 50°C.

40 En una realización más preferida, dicha temperatura es de entre 10 y 45°C, más preferiblemente de entre 20 y 40°C. Esto es ventajoso, porque la reacción de oxiclорación puede realizarse sin el requisito de calentamiento excesivo de materiales, que es un proceso de alto consumo energético.

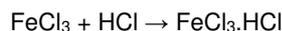
45 Preferiblemente, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno a una presión de entre 0,1 y 25 atm. Más preferiblemente, dicha presión es de entre 0,2 y 10 atm, incluso más preferiblemente de entre 0,5 y 2 atm, lo más preferiblemente de entre 0,75 y 1,25 atm. Esto es ventajoso, porque no se requieren medidas adicionales tales como bombas de alta presión y/o equipos de alta presión con el fin de garantizar la reducción deseada de ácido clorhídrico en dicho gas de alimentación de reactor que comprende gas ácido clorhídrico. Además, pueden emplearse equipos para la retirada de ácido clorhídrico usando un proceso basado en agua.

50 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, mediante el cual se secuestra al menos el 70% del ácido clorhídrico a partir de dicho gas de alimentación de reactor que comprende gas ácido clorhídrico .

55 En una realización más preferida, se secuestra al menos el 75% del ácido clorhídrico a partir de dicho gas de alimentación de reactor que comprende gas ácido clorhídrico, más preferiblemente al menos el 80%, más preferiblemente que eso al menos el 85%, incluso más preferiblemente al menos el 90%, incluso más preferiblemente que eso al menos el 95%, lo más preferiblemente al menos el 96%, el 97%, el 98% o el 99%.

60 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, que comprende además la etapa de absorber ácido clorhídrico a partir de dicho gas de alimentación de reactor que comprende gas ácido clorhídrico en una disolución acuosa que comprende cloruro férrico.

65 Dicha absorción se produce según una reacción según la ecuación (5).



(5)

5 Esto es ventajoso, porque dicho cloruro férrico puede absorber ácido clorhídrico a través de estabilización o unión de coordinación, reduciendo así adicionalmente la concentración de ácido clorhídrico en el gas de escape. Además, dicho producto de clorhidrato de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot \text{HCl}$ ) puede emplearse de manera útil para aplicaciones industriales adicionales.

10 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, mediante el que una disolución acuosa que comprende compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  y/o de  $\text{Fe}^{3+}$  se pone en contacto adicionalmente con un gas de alimentación de reactor que comprende gas ácido clorhídrico en un proceso de múltiples etapas.

15 En una realización preferida, la presente invención proporciona un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno tal como se describió anteriormente, mediante el cual dicho gas de escape que comprende un contenido en ácido clorhídrico reducido se pone en contacto adicionalmente con una disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  y/o de  $\text{Fe}^{3+}$  en un proceso de múltiples etapas.

20 Esto es ventajoso, porque un proceso de múltiples etapas para el tratamiento de un gas que comprende gas ácido clorhídrico permite potenciar adicionalmente la conversión de compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  en compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$ . Además, esto es ventajoso con el fin de potenciar adicionalmente la absorción de ácido clorhídrico en una disolución acuosa que comprende cloruro férrico, reduciendo así adicionalmente la cantidad de ácido clorhídrico en el gas de escape.

25 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una disolución de cloruro férrico acuosa y/o una disolución de clorhidrato de cloruro férrico que pueden obtenerse mediante un proceso según el primer aspecto de la invención.

30 En una realización preferida, la presente invención proporciona una disolución de cloruro férrico acuosa tal como se describió anteriormente, mediante la cual la concentración de cloruro férrico y/o un clorhidrato de cloruro férrico en dicha disolución está entre el 10 y el 70% en peso. En otra realización preferida, la concentración de cloruro férrico y/o un clorhidrato de cloruro férrico en dicha disolución es mayor del 70% en peso.

35 En una realización más preferida, dicha concentración de cloruro férrico en dicha disolución está entre el 20 y el 60% en peso, más preferiblemente entre el 25 y el 50% en peso, incluso más preferiblemente entre el 30 y el 45% en peso, lo más preferiblemente el 32, el 34, el 36, el 38, el 40, el 42 o el 44% en peso o cualquier concentración entre medias.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un uso de una disolución de cloruro férrico según el segundo aspecto de la invención en un proceso de tratamiento de agua o aguas residuales.

40 Se usan comúnmente disoluciones acuosas de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) como agentes floculantes para el tratamiento de agua, para control de sulfuro de hidrógeno, control de estruvita, acondicionamiento de fangos, eliminación de color, eliminación de fosfato, eliminación de metales pesados, aplicaciones de ablandamiento de cal, y similares. Para aplicaciones de tratamiento de agua, el hierro trivalente funciona excepcionalmente bien tanto para depuración de aguas potables como residuales.

#### 45 Ejemplos

Se pretende que los siguientes ejemplos aclaren adicionalmente la presente invención, y de ningún modo se pretende que limiten el alcance de la presente invención.

##### 50 Ejemplo 1

55 Se llevó un gas compuesto por aire y ácido clorhídrico (5) al 1% en volumen a un reactor de oxiclорación de 10 l y se puso en contacto con 5 l de un líquido de decapado acuoso que comprendía cloruro ferroso obtenido a partir de un proceso de decapado con ácido. El flujo parcial de ácido clorhídrico era de 5,8 l/h y el flujo parcial de aire atmosférico era de 520 l/h. En dicho reactor, se produce una reacción de oxiclорación según la ecuación (2). De este modo, se redujo la concentración de cloruro ferroso en dicho líquido y se potenció la concentración de cloruro férrico. Simultáneamente, se evacuó el gas de escape de manera continua del reactor.

60 Con el fin de determinar la cantidad de ácido clorhídrico en dicho gas de escape, se neutralizó dicho gas de escape en una disolución acuosa de 1500 ml de NaOH al 10% en peso y se determinó la cantidad de NaOH reaccionado mediante medición potenciométrica.

Las eficacias de absorción y oxidación se notifican en la tabla 1. Además, se notifica la cantidad de ácido clorhídrico en el gas de escape.

Tabla 1: Parámetros de proceso de un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según el ejemplo 1 con las fracciones respectivas de ácido clorhídrico absorbido y reaccionado.

Fe	FeCl <sub>2</sub>
tiempo de contacto total (horas)	6
temperatura	temperatura ambiente
absorbido en disolución (9)	9%
reaccionado en disolución (9)*	85%
contenido de HCl en el gas de escape (10)**	6%

\* reaccionado de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> según la ecuación (2).

- 5 \*\* determinado mediante la neutralización de HCl (g) en una disolución de NaOH y posterior medición potenciométrica.

### Ejemplo 2

- 10 Proceso como se describe en el ejemplo 1.

Tabla 2: Parámetros de proceso de un proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según el ejemplo 2 con la fracción resultante de ácido clorhídrico absorbido y reaccionado.

Fe	FeCl <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub>
tiempo de contacto total (horas)	6
temperatura	temperatura ambiente
absorbido en disolución (9)	0%
reaccionado en disolución (9)*	97%
contenido de HCl en el gas de escape (10)**	3%

### 15 Ejemplo 3

- Se realizó un proceso para depurar HCl de un flujo de gas según el esquema de proceso de la figura 1. Se hace entrar un gas ácido clorhídrico que contiene una mezcla (5) de gas en el reactor 1 mientras que se alimenta una mezcla (7) acuosa rica en Fe<sup>2+</sup> al reactor 2. En el reactor 1, se pone en contacto dicha mezcla (5) de gas que contiene gas ácido clorhídrico con la mezcla (8) de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> del reactor 2. Simultáneamente, se transfiere una mezcla de gas parcialmente desprovisto de ácido clorhídrico (6) desde el reactor 1 hasta el reactor 2. En dicho reactor 2, la mezcla (6) de gas se desprovee adicionalmente de ácido clorhídrico tras el contacto con la mezcla (7) acuosa rica en Fe<sup>2+</sup> antes de eliminarse en la atmósfera (10).

- 25 La composición de los diferentes flujos másicos líquidos se resume en la tabla 3. Se determinó la composición de los flujos másicos líquidos en línea usando mediciones potenciométricas convencionales.

Tabla 3: Composición de composiciones líquidas seleccionadas durante el proceso de depuración de ácido clorhídrico según el ejemplo 3.

Flujo másico*	Densidad g/ml	Contenido en FeCl <sub>3</sub> %	Contenido en FeCl <sub>2</sub> %	Concentración de HCl g/l
7	1,3748	0,81	14,50	7,40
8	1,3974	15,00	8,89	22,50
9	1,4480	31,10	3,27	51,30

- 30 \* correspondiente a la figura 1.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno, que comprende las etapas de:
- 5 i. poner en contacto en un reactor una disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $Fe^{2+}$  con un gas de alimentación de reactor que comprende un agente oxidante y gas ácido clorhídrico; y
- ii. oxidar dichos compuestos de  $Fe^{2+}$  a compuestos de  $Fe^{3+}$ ,
- 10 convirtiendo así dicho gas de alimentación de reactor que comprende ácido clorhídrico en un gas de escape que comprende un contenido en ácido clorhídrico reducido, caracterizado porque dichos uno o más compuestos de  $Fe^{2+}$  se proporcionan en un exceso estequiométrico en relación con la cantidad de ácido clorhídrico en dicho gas de alimentación de reactor.
- 15 2. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según la reivindicación 1, mediante el cual dicho gas de alimentación de reactor comprende un agente oxidante, gas ácido clorhídrico y opcionalmente gas cloro; y mediante el cual dicho gas ácido clorhídrico está comprendido en una cantidad del 0,1 al 50,0% en volumen; convirtiendo así dicho gas de alimentación de reactor que comprende ácido clorhídrico en un gas de escape de reactor que comprende un contenido en ácido clorhídrico reducido en comparación con dicho gas de alimentación de reactor.
- 20 3. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según la reivindicación 1 ó 2, mediante el cual un agente oxidante se pone en contacto con una disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $Fe^{2+}$ .
- 25 4. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, mediante el cual dicha disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $Fe^{2+}$  comprende metales distintos de hierro en una cantidad de menos del 5,0% en peso en relación con el contenido en metal total, y preferiblemente en una cantidad de menos del 2,0% en peso.
- 30 5. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, mediante el cual dicho gas de alimentación de reactor comprende gas nitrógeno en una cantidad de al menos el 5% en volumen en relación con la cantidad total de gas de alimentación de reactor, preferiblemente en una cantidad de al menos el 25% en volumen.
- 35 6. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, mediante el cual dicho gas de alimentación de reactor comprende, y preferiblemente consiste en, aire y ácido clorhídrico.
- 40 7. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, mediante el cual dicho gas de alimentación de reactor comprende al menos el 5% en volumen de gas nitrógeno y al menos el 5% en volumen de gas oxígeno.
- 45 8. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, mediante el cual dichos compuestos de  $Fe^{2+}$  comprenden cloruro ferroso y mediante el cual dichos compuestos de  $Fe^{3+}$  comprenden cloruro férrico.
- 50 9. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, mediante el cual dicha disolución acuosa que comprende uno o más compuestos de  $Fe^{2+}$  es un líquido de decapado residual o una disolución acuosa obtenida disolviendo materiales que contienen hierro en un ácido tal como ácido clorhídrico, y preferiblemente mediante el cual dicha disolución acuosa comprende uno o más compuestos de  $Fe^{2+}$  en una disolución acuosa que comprende del 5 al 40% en peso de cloruro ferroso y mediante el cual preferiblemente dicho gas de alimentación de reactor comprende del 0,1 al 2,5% en volumen de ácido clorhídrico.
10. Proceso de retirada de cloruro de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, a una temperatura inferior a 100°C.

FIGURA 1

