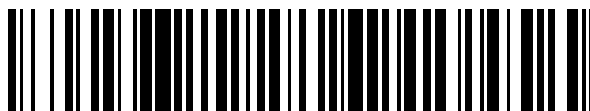


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 323**

51 Int. Cl.:

C01G 49/06	(2006.01)
C01G 49/10	(2006.01)
C01G 53/09	(2006.01)
C23G 1/36	(2006.01)
C01B 9/02	(2006.01)
C01B 7/03	(2006.01)
C01B 7/07	(2006.01)
C22B 3/10	(2006.01)
C22B 3/44	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2012 PCT/AT2012/050195**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13086555**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012 E 12815612 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2791060**

54 Título: **Procedimiento para la concentración y la separación de cloruros de metal en/de una solución de ácido clorhídrico que contiene cloruro de hierro(III)**

30 Prioridad:

16.12.2011 AT 18382011
25.05.2012 AT 502052012

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.07.2019

73 Titular/es:

SMS GROUP PROCESS TECHNOLOGIES GMBH
(100.0%)
Daffingerstraße 4
1030 Wien, AT

72 Inventor/es:

WEISSENBAECK, HERBERT y
VOGL, DIETER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 721 323 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

Procedimiento para la concentración y la separación de cloruros de metal en/de una solución de ácido clorhídrico que contiene cloruro de hierro(III)

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la concentración y separación de cloruros de metal en/de una solución de ácido clorhídrico que contiene cloruro de hierro(III).

10 Las soluciones de ácido clorhídrico que contienen hierro se producen en los más diversos procesos, entre otros en el decapado en la industria del acero, donde se separan las escamas de óxido por medio de reacción química con ácido clorhídrico. Las soluciones de ácido clorhídrico que contienen hierro se producen sin embargo también en la industria de no hierro, donde las más diversas menas se disuelven en ácido clorhídrico y en un proceso hidrometalúrgico conectado posteriormente se obtienen los metales de no hierro. Dado que en las menas está presente hierro prácticamente siempre, se producen también en este caso soluciones de ácido clorhídrico que contienen hierro. Para la separación de cloruros de metal de soluciones que contienen cloruro de hierro(III) existen las más diversas causas y necesidades.

15 Por motivos de la rentabilidad es un objetivo de los operadores de instalaciones de producción, en las que se producen cloruros de hierro como producto de desecho, recuperar el ácido clorhídrico en un procedimiento de regeneración y por consiguiente crear un circuito de cloruro cerrado en la ubicación de la instalación de producción.

20 En procesos industriales, las soluciones de ácido clorhídrico que contienen hierro producidas en el caso normal no se encuentran en forma pura. En el caso de soluciones de ácido clorhídrico que contienen hierro procedentes de procesos de decapado en la industria de acero está impurificada la solución de ácido clorhídrico en cuestión con los elementos de aleación presentes en el acero, por ejemplo Mn, Zn, Ni etc.. En este caso, el objetivo de los operadores es descargar los elementos de aleación en cuestión del circuito de cloruro cerrado entre la instalación de producción y el procedimiento de regeneración para impedir la acumulación de la impurificación. En procesos hidrometalúrgicos es el objetivo algo distinto, tratándose allí en el caso de las impurificaciones contenidas en bajas concentraciones en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro de materias reciclables que pueden extraerse.

25 En los procedimientos de recuperación habituales para la recuperación de cloruro de hidrógeno de soluciones de ácido clorhídrico que contienen hierro se diferencia entre procedimientos pirohidrolíticos e hidrotérmicos.

30 Los dos procedimientos pirohidrolíticos conocidos son por un lado el procedimiento de Ruthner, conocido también como procedimiento de tostación por pulverización, y el procedimiento de Lurgi, conocido también como procedimiento de lecho fluidizado. Básicamente trabajan los dos procedimientos según el mismo principio, diferenciándose éstos principalmente en el tipo de construcción del tostador. La solución de cloruro de hierro producida se inyecta directamente en un horno calentado con combustible, se evapora el agua existente en la solución de cloruro de hierro y el cloruro de hierro reacciona con agua y – en el caso de cloruro de hierro(II) también con oxígeno – para dar óxido de hierro en forma de hematita, que se descarga de manera continua del reactor, y cloruro de hidrógeno, que se descarga del reactor en forma de gas con el vapor de agua y el porcentaje de materiales que pueden quemarse en residuos procedente de la combustión. En el caso de un tostador por pulverización se pulveriza finamente la solución de cloruro de hierro desde arriba en el reactor, el polvo de óxido de hierro que se forma cae hacia abajo y se retira allí. Normalmente se ajusta la temperatura de salida del gas de calcinación hasta aproximadamente 400 °C.

40 En el procedimiento de Lurgi se usa como horno de tostar un horno de lecho fluidizado. Según esto se usa como medio de fluidificación el porcentaje de materiales que pueden quemarse en residuos de la combustión necesaria para el proceso. Como material de lecho sirve el granulado de óxido de hierro producido. La solución de cloruro de hierro se aplica por medio de lanzas sin presión sobre el fluidizado. A este respecto se humedece el granulado de óxido de hierro con la solución de cloruro de hierro y se tuesta la solución de cloruro de hierro, se produce óxido de hierro en forma de hematita y ácido clorhídrico. Debido a la alta temperatura de 850 °C se sinteriza la capa de óxido de hierro formada nuevamente con el material base y se lava el granulado de óxido de hierro. Del reactor se elimina de manera continua el granulado de óxido de hierro para mantener constante la altura del lecho. De manera similar al procedimiento de Ruthner se retira del reactor el cloruro de hidrógeno formado con el vapor de agua y el porcentaje de materiales que pueden quemarse en residuos de la combustión en forma de gas.

50 Los gases de calcinación se enfrían en los dos procedimientos en primer lugar en un evaporador Venturi, usándose como medio de enfriamiento la solución de cloruro de hierro y concentrándose a este respecto mediante evaporación. La solución de cloruro de hierro concentrada resultante se inyecta en el tostador.

55 El cloruro de hidrógeno se separa por lavado del gas de calcinación enfriado en un lavado con gas de múltiples etapas. A este respecto se genera ácido clorhídrico, que a su vez puede usarse en el proceso de producción original.

En el procedimiento de regeneración pirohidrolítica no tiene lugar la hidrólisis en la fase acuosa. El ácido se inyecta en el reactor, se evapora el agua y los cloruros de metal contenidos en la solución de ácido clorhídrico que contiene

- 5 hierro cristalizan y se tuestan. Esto significa que los cloruros de metal reaccionan con el agua en la atmósfera del horno para dar óxidos de metal y liberan cloruro de hidrógeno. Una ventaja en este procedimiento es que la mayor parte de las impurificaciones existentes en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro se tuesta en estas condiciones y con ello se descarga del circuito de cloruro cerrado. Incluso elementos que no pueden tostarse, tal como por ejemplo K, Ca, Na, se descargan como impurificaciones de cloruro en el óxido.
- Los cloruros de metal con baja temperatura de sublimación, tal como por ejemplo $ZnCl_2$ o $FeCl_3$, no son adecuados para este procedimiento, dado que estos cloruros de metal se retiran como vapor del reactor y se condensan en zonas más frías de la instalación y forman partículas muy finas que conducen a deposiciones y obstrucción en la sección de gas de escape.
- 10 En el documento AT 315 603 B (procedimiento para la regeneración de soluciones de decapado de hierro de ácido clorhídrico que contiene cinc) se describe un procedimiento, en el que se procesa una solución de ácido clorhídrico que contiene hierro impurificada con cloruro de cinc, tal como una solución de decapado procedente de procesos galvánicos, mediante adición de ácido sulfúrico en un tostador por pulverización, encontrándose el cinc en el óxido de hierro producido como sulfato de cinc.
- 15 Otro procedimiento para el procesamiento de soluciones de cloruro de hierro lo representa la regeneración hidrotérmica, donde se precipita hematita directamente a partir de la solución de cloruro de hierro(III). Esto significa que el cloruro de hierro(III) disuelto reacciona con agua para dar hematita y cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno se expulsa de la solución mediante evaporación. Debido a que el cloruro de hidrógeno se separa continuamente del equilibrio de reacción, se acciona la reacción de hidrólisis de cloruro de hierro(III).
- 20 En el documento US 3 682 592 B se describe, en el denominado proceso PORI, la hidrólisis de cloruro de hierro(III). A este respecto se concentra una solución de cloruro de hierro(II) que procede del decapado de acero en una primera etapa de procedimiento y a continuación se oxida por medio de oxígeno para dar una solución de cloruro de hierro(III). La energía necesaria para la evaporación en el reactor de hidrólisis se facilita mediante el porcentaje de materiales que pueden quemarse en residuos de una combustión. La entrada de energía en el reactor se realiza mediante contacto directo de la solución de cloruro de hierro(III) con el porcentaje de materiales que pueden quemarse en residuos caliente. En un dispositivo de lavado con gas se separa por lavado el cloruro de hidrógeno del gas de escape y se recupera el ácido clorhídrico.
- 25 El documento JP 2006-137118 describe un procedimiento para la regeneración de soluciones de cloruro de hierro según el principio hidrotérmico, en el que se realiza la hidrólisis a una temperatura de 120 °C a 150 °C y con vacío parcial para la reducción de la temperatura de ebullición de la solución de cloruro de hierro(III). A diferencia del proceso PORI se introduce la energía necesaria para la evaporación indirectamente a través de un intercambiador de calor en el reactor de hidrólisis. Sin embargo, los ensayos han mostrado que el óxido de hierro precipitado a partir de la solución no presenta la calidad deseada. Mediante aplicación de un vacío parcial para la reducción de la temperatura de ebullición de la solución de cloruro de hierro(III) en el reactor de hidrólisis presenta la solución de cloruro de hierro(III) en cuestión, debido al equilibrio de vapor-líquido, una alta concentración de cloruro de hierro(III), de modo que debido a la falta de agua se forma en lugar de hematita el oxiclورو de hierro desventajoso.
- 30 En el procedimiento de acuerdo con el documento WO 2009/153321 se hace funcionar el reactor de hidrólisis con presión atmosférica, la alimentación de energía se realiza indirectamente mediante un intercambiador de calor. A la hidrólisis están conectadas previamente dos etapas de procedimiento adicionales. En primer lugar se concentra la solución de cloruro de hierro, realizándose la energía necesaria para ello mediante energía de condensación de los vapores procedentes del reactor de hidrólisis. Mediante el uso hábil de calor de proceso interno puede reducirse a la mitad el consumo de energía de la regeneración hidrotérmica en comparación con los procedimientos pirohidrolíticos.
- 35 Las impurificaciones contenidas en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro, por ejemplo Mn, Zn, Ca, K, Mg, Na etc. no pueden hidrolizarse por regla general en la solución acuosa, lo que conduce a que los elementos en cuestión se concentren en el reactor de hidrólisis. Con concentración creciente de los metales que no pueden hidrolizarse se modifica sin embargo también el equilibrio de vapor-líquido, de manera que la concentración de los metales que no pueden hidrolizarse es aceptable hasta un cierto grado.
- 40 En el caso normal no se aprovechan de manera económica los elementos de aleación contenidos en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro procedente del decapado de acero. Debido a ello resulta un inconveniente en comparación con los procedimientos de regeneración pirohidrolíticos, donde pueden descargarse los elementos de aleación en cuestión del circuito de cloruro cerrado y pueden usarse. Actualmente se desecha una parte de la solución de hidrólisis de manera continua para poder ajustar la concentración de los metales que no pueden hidrolizarse. A este respecto se desecha también cloruro de hierro(III) que puede usarse, de manera que el grado de recuperación de cloruro de hidrógeno se reduce. Cuanto más grande sea el grado de concentración de los metales que pueden hidrolizarse en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en el reactor de hidrólisis, más baja es la proporción de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro que se desecha. A pesar del grado de recuperación más bajo de cloruro de hidrógeno en comparación con los procedimientos de regeneración pirohidrolíticos es rentable la regeneración hidrotérmica debido a la eficacia de energía.
- 45
- 50
- 55

En procedimientos hidrometalúrgicos, el objetivo es obtener los cloruros de metal existentes en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro como materia reciclable, por ejemplo: Li, Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu. A este respecto, mediante la hidrólisis de cloruro de hierro(III) en la solución acuosa puede hacerse precipitar el hierro disuelto como óxido de hierro, preferentemente hematita, a partir de la solución acuosa, mientras que los metales que no pueden hidrolizarse permanecen disueltos como cloruros en la solución acuosa. El documento EP 1 900 831 A1 describe un procedimiento para la concentración y separación de cloruros de metal en/de una solución de ácido clorhídrico que contiene cloruro de hierro(III). A este respecto se hace precipitar en primer lugar el hierro existente como hematita en la solución y se separa por filtración. Tras la separación del hierro, los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse que permanecían en la solución se separan del filtrado, por ejemplo mediante precipitación mediante la adición de cloro y peróxido de hidrógeno.

En el caso de la presente invención se trata de un procedimiento para la concentración y separación de cloruros de metal en/de una solución de ácido clorhídrico que contiene cloruro de hierro(III), en el que se hace precipitar hierro como hematita por medio de hidrólisis a temperaturas de 150 °C a 300 °C y con una presión de -80 kPa a 2.000 kPa a partir de la solución y se separa por filtración en un dispositivo de filtración, en el que de al menos una parte del filtrado obtenido a este respecto se separan cloruros de metal que no pueden hidrolizarse mediante precipitación y filtración, este filtrado de ácido clorhídrico se conduce hacia un evaporador previo, donde se descarga una gran parte del cloruro de hidrógeno contenido en la solución con alimentación de energía y se recupera como material regenerado, tras lo cual se bombea la solución concentrada desde el evaporador previo hacia el reactor de hidrólisis, caracterizado porque se extrae una parte del material regenerado obtenido de la hidrólisis y en una etapa de concentración a partir del material regenerado se obtiene cloruro de hidrógeno puro con una concentración de al menos el 70 % en peso, que se usa para la precipitación de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse concentrados a partir del filtrado de ácido clorhídrico mediante aumento de la concentración de cloruro de hidrógeno libre en la solución. La concentración de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro concentrada asciende a como máximo el 30 % en peso, preferentemente a como máximo el 20 % en peso, ascendiendo la concentración del cloruro de hierro(III) en la solución en cuestión a del 30 % al 80 % en peso, preferentemente a del 40 % en peso al 75 % en peso.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera continua o de manera discontinua, a continuación para simplificar se hace referencia a un desarrollo de procedimiento continuo. El experto puede realizar este procedimiento continuo con modificaciones adecuadas sin más también de manera discontinua. Una solución de ácido clorhídrico que contiene hierro mezclada con cloruros de metal, encontrándose el hierro disuelto en gran parte de manera trivalente, se conduce hacia un reactor de hidrólisis. Allí tiene lugar la reacción de hidrólisis, en la que el cloruro de hierro(III) existente en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro reacciona con agua para dar cloruro de hidrógeno y hematita. La reacción de hidrólisis en cuestión es un reacción de equilibrio y para mantener la reacción en marcha debe descargarse el cloruro de hidrógeno de manera continua de la solución. El equilibrio de vapor-líquido se modifica mediante la presencia de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse (véase el ejemplo 1 y 2), y por tanto han de considerarse las condiciones de funcionamiento en el reactor de hidrólisis bajo nuevos puntos de vista. El reactor de hidrólisis se hace funcionar a este respecto a temperaturas de 150 °C a 300 °C, preferentemente a temperaturas de 160 °C a 200 °C, con una presión de -80 kPa a 2.000 kPa, preferentemente a -50 kPa a 1.000 kPa. La concentración de cloruro de hidrógeno en el vapor de hidrólisis se encuentra en del 10 % al 40 % en peso, preferentemente en del 15 % al 35 % en peso.

Mediante alimentación de energía térmica se evapora en el funcionamiento agua y cloruro de hidrógeno. Una parte de la solución se extrae ahora del reactor de hidrólisis y la hematita precipitada a partir de la solución se separa por filtración en un dispositivo de filtración. En otra etapa de procedimiento se separan los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse ahora concentrados de al menos una parte del filtrado de ácido clorhídrico que contiene hierro. A este respecto existe la posibilidad de que la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en cuestión se enfría antes de la etapa de procedimiento adicional y/o se diluye con agua, para impedir una cristalización no controlada de cloruro de hierro(III). En una variante de acuerdo con la invención puede enfriarse ya antes de la filtración de hematita precipitada la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en cuestión y/o puede diluirse con agua. La parte del filtrado en cuestión que no se ha tratado posteriormente se recircula por bombeo al reactor de hidrólisis (o a otra etapa de procedimiento precedente en el proceso).

De acuerdo con una forma de realización no de acuerdo con la invención, para la separación de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse concentrados de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro separada por filtración del reactor se obtienen los cloruros de metal individuales de manera selectiva por medio de extracción con disolvente. La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro que queda se recircula por bombeo al reactor de hidrólisis, o a otra etapa de procedimiento precedente en el proceso. En un proceso de destilación se extraen de nuevo los cloruros de metal en cuestión entonces de la fase orgánica, por ejemplo en una fase acuosa. La fase orgánica se recupera y se usa para la extracción con disolvente adicional.

Mediante este procedimiento es ahora posible elevar, en el caso de la regeneración de ácido hidrotérmica, el grado de recuperación de cloruro de hidrógeno, dado que no se desecha ninguna solución de ácido clorhídrico que contiene hierro. Otra ventaja decisiva de este procedimiento es que la concentración de cloruros de metal que no

pueden hidrolizarse en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro probablemente es sumamente baja y mediante la presente invención es posible en primer lugar concentrar estos cloruros de metal en cuestión en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro y obtenerlos por medio de extracción con disolvente.

5 A este respecto es además favorable cuando para cada cloruro de metal que va a extraerse de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro se realiza en serie en cada caso procedimientos de extracción con disolventes específicos para el cloruro de metal en cuestión.

10 De acuerdo con otra forma de realización no de acuerdo con la invención se extrae el cloruro de hierro(III) contenido en el filtrado de ácido clorhídrico que contiene hierro directamente por medio de extracción con disolvente y de la solución ahora libre de hierro resultante se obtienen entonces los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse selectivamente por medio de extracción con disolvente.

En otra forma de realización no de acuerdo con la invención alternativa, para la separación de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse concentrados de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro separada por filtración procedente del reactor se obtienen los cloruros de metal individuales de manera selectiva por medio de intercambiador de iones.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención se hacen precipitar los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse concentrados a partir de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro mediante aumento de la concentración de cloruro de hidrógeno libre en la solución. Mientras que la solubilidad de cloruro de hierro(III) en solución acuosa con concentración creciente de cloruro de hidrógeno libre apenas se ve influida, disminuye la solubilidad de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse, tal como por ejemplo Ni o Zn. El cloruro de metal precipitado de este modo se filtra y eventualmente se lava con ácido clorhídrico concentrado, el filtrado obtenido así como el líquido de lavado puede reconducirse al reactor de hidrólisis o a otra etapa de proceso precedente.

20 Especialmente ventajoso ha resultado en la variante de procedimiento de acuerdo con la invención, en la que se cristalizan los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse mediante aumento de la concentración del ácido clorhídrico libre en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro, la presencia de cloruro de hierro(III) en la solución en cuestión. Las altas concentraciones de cloruro de hierro(III) en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro reducen la solubilidad de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse dependiendo del ácido clorhídrico libre en comparación con el sistema puro de cloruro de metal-agua-cloruro de hidrógeno (véase el ejemplo 5).

30 Esto significa que se requiere una concentración esencialmente más baja de ácido clorhídrico libre para la variante de procedimiento de acuerdo con la invención en cuestión, de manera que por un lado se posibilita en primer lugar el procedimiento para la cristalización de cloruros de metal mediante aumento de cloruro de hidrógeno o por otro lado se reduce el procesamiento de ácido clorhídrico puro, o se reduce el consumo de energía del proceso total.

35 La cristalización de acuerdo con la invención se acciona a temperaturas de 10 a 200 °C, preferentemente entre 20 y 150 °C y una presión de -80 a 3.000 kPa, preferentemente de -50 a 2.000 kPa y la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro contiene del 10 % al 70 % en peso, preferentemente del 20 % al 60 % en peso, de cloruro de hierro(III). La concentración del cloruro de hidrógeno libre en la solución en cuestión se eleva hasta como máximo el 50 % en peso, preferentemente como máximo el 40 % en peso.

40 Es práctico entre otras cosas, para la separación de cloruros de metal que no pueden hidrolizarse por medio de un proceso de cristalización de una solución de ácido clorhídrico, mezclar la solución en cuestión con cloruro de hierro(III) para permitir la cristalización mediante aumento del ácido clorhídrico libre de manera correspondiente a la variante de procedimiento de acuerdo con la invención. Además, en soluciones de ácido clorhídrico que contienen hierro, en las que el hierro se encuentra de manera divalente, puede transformarse el cloruro de hierro divalente en cuestión mediante oxidación en cloruro de hierro trivalente en el proceso, para permitir la hidrólisis de cloruro de hierro para dar hematita.

45 Un punto importante en el procedimiento de acuerdo con la invención es el cloruro de hidrógeno necesario para la cristalización de los cloruros de metal. Para ello se extrae una parte del material regenerado obtenido de la hidrólisis y en una etapa de concentración se obtiene cloruro de hidrógeno puro a partir del material regenerado, con una concentración de al menos el 70 %, preferentemente el 80 % en peso, que se usa para la cristalización. Para la compensación del balance de agua se reconduce el agua separada del cloruro de hidrógeno en la etapa de concentración al reactor de hidrólisis. Con ello resulta dentro del proceso un circuito de cloruro desde el reactor de hidrólisis a través de la etapa de concentración hacia la cristalización y a través del filtrado de vuelta al reactor de hidrólisis.

55 Para la etapa de concentración, o sea la producción de cloruro de hidrógeno procesado con una pureza de como mínimo el 70 %, preferentemente como mínimo el 80 %, existen distintos procedimientos. Por un lado puede producirse el cloruro de hidrógeno procesado con una pureza de como mínimo el 70 %, preferentemente como mínimo el 80 %, a través de una rectificación con presión variable que requiere relativamente mucha energía. Otra posibilidad consiste en que se lleva a contacto ácido clorhídrico con ácido sulfúrico altamente concentrado. Dado que el ácido sulfúrico es muy higroscópico, el agua contenida en el ácido clorhídrico o bien en el material regenerado

se une al ácido sulfúrico, mientras que el cloruro de hidrógeno puro puede retirarse en forma de gas. Para el aumento de la eficacia puede realizarse el procedimiento en múltiples etapas en el principio de contracorriente. El ácido sulfúrico diluido puede regenerarse en una columna de rectificación.

5 La ventaja esencial del procedimiento mencionado en último lugar para la producción de cloruro de hidrógeno en comparación con la rectificación directa con presión variable de cloruro de hidrógeno es aquélla que durante la rectificación de ácido sulfúrico no debe saltarse ningún punto azeotrópico, dado que el punto azeotrópico en el caso del ácido sulfúrico se encuentra en 96 %. Esto ofrece ventajas tanto en el gasto mecánico como también en el consumo de energía. Sin embargo también la destilación con agente arrastrador, en la que se usan otros cloruros de metal tal como por ejemplo CaCl_2 , es posible en este punto.

10 Otra posibilidad de la concentración la ofrece la destilación con membrana, que puede usarse tanto directamente con ácido clorhídrico puro como también a través del desvío con el ácido sulfúrico o bien con otros cloruros de metal, por ejemplo CaCl_2 , como agente arrastrador.

15 La solución de ácido clorhídrico que procede de la filtración de cloruro de metal se conduce a un evaporador previo, donde una gran parte del cloruro de hidrógeno contenido en la solución se expulsa con alimentación de energía y se recupera como material regenerado. A continuación se bombea la solución concentrada desde el evaporador previo hacia el reactor de hidrólisis, para cerrar el circuito dentro del proceso. La energía necesaria para la evaporación previa puede facilitarse mediante la energía de condensación que se libera de los vapores que contienen cloruro de hidrógeno procedentes del reactor de hidrólisis. Mediante la expulsión del ácido clorhídrico libre de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro antes de la introducción hacia el reactor de hidrólisis se reduce la carga de cloruro en el reactor de hidrólisis, de manera que a su vez puede reducirse la adición de agua para la regulación de la concentración salina y del equilibrio de vapor-líquido. En comparación con esto se consume, en el documento WO 2009/153321, el cloruro de hidrógeno libre delante del reactor de hidrólisis mediante la reacción de oxidación conectada previamente. La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro que va a procesarse, que se produce en el funcionamiento de producción puede introducirse tanto en el evaporador previo como también directamente en el reactor de hidrólisis.

25 A continuación se presenta ahora una variante de procedimiento de acuerdo con la invención que reduce el gasto para al generación del ácido clorhídrico purificado y por consiguiente es más favorable energética y económicamente. Esta variante de procedimiento de acuerdo con la invención supone que la concentración de cloruro de hidrógeno en el vapor que contiene cloruro de hidrógeno procedente del reactor de hidrólisis se encuentra en el intervalo superazeotrópico.

30 El vapor que contiene cloruro de hidrógeno procedente del reactor de hidrólisis, con concentración de cloruro de hidrógeno superazeotrópica, se divide a este respecto en un proceso de concentración en dos fracciones, en una fracción de cloruro de hidrógeno con una concentración de cloruro de hidrógeno de como mínimo el 70 %, preferentemente como mínimo el 80 %, y otra fracción, que contiene como mínimo el 10 %, preferentemente como mínimo el 15 % en peso, de cloruro de hidrógeno que se reconduce directamente como ácido regenerado al proceso de producción para el cierre del circuito de cloruro. Además de los procedimientos ya mencionados para la concentración de cloruro de hidrógeno puede usarse también directamente una columna de rectificación superazeotrópica. A este respecto se obtiene como producto de cabeza cloruro de hidrógeno altamente concentrado con una concentración de como mínimo el 70 % en peso, preferentemente el 80 % en peso. Como producto de fondo se produce ácido clorhídrico, cuya concentración corresponde como mínimo a la concentración azeotrópica con presión de funcionamiento. La columna azeotrópica se hace funcionar con una presión de funcionamiento en un intervalo de hasta como máximo 5.000 kPa, preferentemente 3.000 kPa.

35 El vapor que contiene cloruro de hidrógeno procedente del reactor de hidrólisis se condensa por un lado y en forma líquida o por otro lado directamente en forma de vapor se conduce a la concentración. Esta variante de procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente favorable energéticamente, dado que en la concentración de ácido clorhídrico no se trabaja por encima del punto azeotrópico.

40 En el intervalo superazeotrópico disminuye rápidamente la temperatura de condensación de un vapor que contiene cloruro de hidrógeno con concentración de cloruro de hidrógeno elevada. Con presión atmosférica asciende la temperatura de ebullición de la mezcla azeotrópica, que se encuentra en aprox. el 20 % en peso de cloruro de hidrógeno, a 108 °C y la temperatura de condensación de cloruro de hidrógeno puro asciende a -70 °C. Durante la condensación de vapores que contienen cloruro de hidrógeno con mezclas superazeotrópicas son necesarias por tanto medios de refrigeración con temperaturas comparativamente bajas, para condensar completamente los vapores que contienen cloruro de hidrógeno. Para la condensación completa de vapores que contienen cloruro de hidrógeno con una concentración de cloruro de hidrógeno del 35 % en peso se requiere una temperatura de condensación de 71 °C. Cuando se usa energía de condensación que se libera dentro del proceso para el funcionamiento de un evaporador previo, es este nivel de temperatura posiblemente ya demasiado bajo, dado que posteriormente debe descargarse también aún la energía de condensación de los vapores procedentes del evaporador previo en cuestión por medio de agua de refrigeración. A este respecto ha de considerarse dentro del proceso otro nivel de temperatura que se encuentra más bajo. Para el caso de que el nivel de temperatura existente del medio de refrigeración que está a disposición sea demasiado bajo para una condensación completa de los

vapores que contienen cloruro de hidrógeno procedentes del reactor de hidrólisis, es por tanto necesario inyectar agua adicionalmente en los vapores en cuestión procedentes del reactor de hidrólisis, preferentemente agua propia del proceso, para impedir la dilución del ácido regenerado, para desplazar la concentración de los vapores que contienen cloruro de hidrógeno procedentes del reactor de hidrólisis hacia el punto azeotrópico. Mediante la reducción de la concentración del cloruro de hidrógeno en los vapores en cuestión desde por ejemplo el 35 % hasta el 27 % se eleva el intervalo de temperatura para la condensación completa desde 71 – 107 °C hasta 100 – 108 °C. Dado que de manera técnica de procedimiento no se mide *in situ* la concentración del cloruro de hidrógeno en el vapor que contiene cloruro de hidrógeno procedente del reactor de hidrólisis, no es posible una regulación automática de la inyección de agua para la reducción de la concentración del cloruro de hidrógeno en el vapor en cuestión. Para la conducción del proceso de la variante de procedimiento de acuerdo con la invención, en la que se produce el cloruro de hidrógeno procesado con una pureza de como mínimo el 70, preferentemente como mínimo el 80 %, con una columna de rectificación superazeotrópica, es sin embargo indispensable que a pesar de la dilución del vapor que contiene cloruro de hidrógeno procedente del reactor de hidrólisis exista una concentración de cloruro de hidrógeno superazeotrópica.

Es por tanto práctico generar el ácido clorhídrico superazeotrópico para la preparación de cloruro de hidrógeno puro de manera correspondiente a la variante de procedimiento de acuerdo con la invención, realizando la condensación de los vapores que contienen cloruro de hidrógeno procedentes del reactor de hidrólisis en dos etapas, de manera que se simplifica considerablemente la regulación del proceso. En la primera etapa de condensación se condensa parcialmente el vapor superazeotrópico procedente del reactor de hidrólisis a temperatura de condensación baja y se conduce a la concentración de cloruro de hidrógeno en cuestión. Los vapores que contienen cloruro de hidrógeno no condensados en la primera etapa de condensación procedentes del reactor de hidrólisis se condensan en otra etapa de condensación. Para ello se inyecta adicionalmente agua en el vapor de hidrólisis. La concentración del cloruro de hidrógeno se desplaza a este respecto hacia el punto azeotrópico, de manera que se eleva la temperatura de condensación de los vapores que contienen cloruro de hidrógeno. Preferentemente se usa agua propia del proceso para no influir en el balance de agua del proceso, lo que conduce a una dilución del ácido regenerado.

En el sector de la hidrometalurgia se disuelven metales de la mena mediante disgregación de menas con ácido clorhídrico. La composición de las distintas menas es distinta de yacimiento en yacimiento y con frecuencia es normal que se encuentren concentraciones de materias reciclables tal como por ejemplo tierras raras en el intervalo de ppm, mientras que la parte principal sea hierro. Otros cloruros de metal que no pueden hidrolizarse, por ejemplo: CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl , KCl están contenidos igualmente alguna vez, encontrándose las concentraciones en zonas de algunos porcentajes en peso.

Además describe Harris *et al.* en “The Jaguar Nickel Inc. Sechol Laterite Project Atmospheric Chloride Leach Process”, International Laterite Nickel Symposium; 2004, un procedimiento de lixiviación de mena, en el que se añaden sales de cloruro de metal, tal como por ejemplo cloruro de magnesio, en altas concentraciones para elevar la actividad del ácido clorhídrico libre durante el proceso de lixiviación. También en este caso se superpone el material reciclable, que en este caso es níquel, por otro cloruro de metal que no puede hidrolizarse, es decir cloruro de magnesio, en la concentración.

Para la obtención de materias reciclables a partir de una solución de ácido clorhídrico que contiene hierro, cuyas concentraciones en la solución en cuestión son bajas en relación con otros cloruros de metal que no pueden hidrolizarse, es por tanto necesario realizar en múltiples etapas la concentración de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse mediante hidrólisis de hierro trivalente y la cristalización selectiva de acuerdo con la invención mediante aumento de la concentración del cloruro de hidrógeno libre en la solución en cuestión.

La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro se conduce a un reactor de hidrólisis, donde mediante la hidrólisis de hierro trivalente se forma hematita y cloruro de hidrógeno. A este respecto se concentran los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse. La concentración de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro concentrada asciende a como máximo el 30 % en peso, preferentemente a como máximo el 20 % en peso, ascendiendo la concentración del cloruro de hierro(III) en la solución en cuestión a del 30 % al 80 % en peso, preferentemente a del 40 % en peso al 75 % en peso. El reactor de hidrólisis se hace funcionar a este respecto a temperaturas de 150 °C a 300 °C, preferentemente a temperaturas de 160 °C a 200 °C y una presión de -80 kPa a 2.000 kPa, preferentemente en de -50 a 1.000 kPa. La concentración de cloruro de hidrógeno en el vapor de hidrólisis se encuentra en del 10 % al 40 % en peso, preferentemente del 15 % al 35 % en peso.

Una parte de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro concentrada procedente del reactor de hidrólisis se extrae del reactor de hidrólisis y se separa por filtración el hierro precipitado como hematita. Existe la posibilidad de enfriar y eventualmente diluir la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro concentrada en cuestión antes de las otras etapas de procedimiento, la filtración o bien la cristalización, para impedir la cristalización no controlada de cloruro de hierro(III). La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro separada por filtración se conduce posteriormente de manera completa o en parte a la cristalización. El resto que queda de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en cuestión se recircula por bombeo al reactor de hidrólisis o a otra etapa de proceso precedente, por ejemplo: un evaporador previo. En el reactor de cristalización se separan por cristalización de la solución en cuestión los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse de manera selectiva mediante aumento de la

concentración de cloruro de hidrógeno libre en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro y por consiguiente se separan del hierro. La cristalización se realiza a temperaturas de 10 °C a 200 °C, preferentemente entre 20 °C y 150 °C, y una presión de -80 kPa a 3.000 kPa, preferentemente de -50 kPa a 2.000 kPa. La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro contiene del 10 % al 70 % en peso, preferentemente del 20 % al 60 % en peso, de cloruro de hierro(III). La concentración del cloruro de hidrógeno libre en la solución en cuestión se eleva hasta como máximo el 50 % en peso, preferentemente como máximo al 40 % en peso.

La solubilidad de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse disminuye de manera constante con concentración elevada. Preferentemente puede seleccionarse la concentración del cloruro de hidrógeno libre en la primera etapa de cristalización de modo que en la etapa de cristalización en cuestión preferentemente se precipiten los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse, que presentan un múltiplo de la concentración de las materias reciclables, mientras que no se alcance el límite de solubilidad de las materias reciclables en cuestión con concentración existente de cloruro de hidrógeno libre en la solución en cuestión.

Tras la filtración de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse cristalizados, la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro empobrecida con cloruros de metal que no pueden hidrolizarse se conduce a un segundo reactor de hidrólisis, donde se concentran adicionalmente los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse. La regulación de la concentración salina y con ello del equilibrio de vapor-líquido en el reactor de hidrólisis se realiza mediante adición de agua, prefiriéndose agua propia del proceso por motivos de balance de agua. Del segundo reactor de hidrólisis se extrae de nuevo una parte de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro, se separa por filtración la hematita y en una segunda etapa de cristalización, mediante aumento de la concentración del cloruro de hidrógeno libre se cristalizan los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse y se separan por filtración.

Es un hecho que los cloruros de metal más altamente concentrados contenidos en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro original no puedan cristalizarse completamente en la primera etapa de cristalización y por consiguiente llegan a la segunda etapa de proceso. Cuando las diferencias de concentración de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse y de las materias reciclables se encuentran bastante separadas, por ejemplo CaCl_2 en intervalos del 1-5 % y cloruros de metales de tierras raras en intervalos de 1 - 1000 ppm, no es suficiente probablemente un procedimiento de dos etapas para concentrar las materias reciclables en cuestión, por ejemplo: metales de tierras raras, en la segunda etapa de hidrólisis en tanto que las materias reciclables en cuestión puedan cristalizarse en la segunda etapa de cristalización mediante aumento de la concentración de cloruro de hidrógeno libre. En este caso se repite varias veces la hidrólisis y cristalización. Tras la última etapa de cristalización se reconduce la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro separada por filtración a una de las etapas de proceso precedentes.

La presente invención se explica en más detalle ahora por medio de los dibujos adjuntos, a los que no debe limitarse ésta. En la figura 1 está representado un procedimiento no de acuerdo con la invención, en el que los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse contenidos en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro se concentran en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro y a continuación en otra etapa de procedimiento se obtienen por medio de extracción con disolvente directamente y de manera selectiva a partir de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro.

La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro se bombea a través de la conducción de alimentación (1) hacia el reactor de hidrólisis 1, donde tiene lugar la reacción de hidrólisis. A este respecto, el cloruro de hierro(III) que se encuentra en la solución reacciona con agua para dar cloruro de hidrógeno y para dar óxido de hierro, preferentemente hematita, que precipita a partir de la solución. Los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro se concentran así. Una parte de la solución se extrae del reactor de hidrólisis 1 y se bombea a través del conducto de circulación (4) hacia el intercambiador de calor 4 externo, que se hace funcionar por ejemplo con vapor o aceite portador de calor. La solución se sobrecalienta a este respecto en el intercambiador de calor 4 y en el reactor de hidrólisis 1 se reduce la presión, debido a ello se evapora agua y cloruro de hidrógeno. Este vapor de hidrólisis se retira a través de la conducción de salida (2) del reactor de hidrólisis 1 y se condensa en el condensador 5. El material regenerado producido se retira del proceso a través de la descarga (3) y se usa de nuevo en el funcionamiento de producción, de manera que se cierra el circuito de cloruro.

Antes de la verdadera separación de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro mediante extracción con disolvente se conduce la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro extraída del reactor de hidrólisis 1 a través del conducto de alimentación (5) al dispositivo para la filtración 2. El óxido de hierro precipitado a partir de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro, preferentemente hematita, se separa por filtración y se descarga del proceso a través de la descarga (6). El filtrado de ácido clorhídrico que contiene hierro obtenido a este respecto se bombea al menos en parte a través de la entrada (8) hacia el dispositivo 3 para la extracción con disolvente. El filtrado que queda se bombea a través de la conducción de reconducción (7) de vuelta hacia el reactor de hidrólisis 1.

En el dispositivo 3 se lleva a contacto directo la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro con una o varias fases orgánicas no miscibles con ésta. Los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse se extraen de manera selectiva del filtrado de ácido clorhídrico que contiene hierro en la(s) fase(s) orgánica(s). La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro liberada de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse se recircula por bombeo

entonces desde el dispositivo 3 a través del conducto de reconducción (9) al reactor de hidrólisis 1. La solución orgánica producida con los cloruros de metal extraídos se bombea a través del conducto de alimentación 10 hacia el dispositivo 6 para la destilación de la fase orgánica. A través del conducto de alimentación (12) se bombea agua para la destilación de la fase orgánica hacia el dispositivo 6. Los cloruros de metal extraídos se extraen de la fase orgánica en la fase acuosa y la fase acuosa cargada con los cloruros de metal se conduce posteriormente a través del conducto de descarga (13) a la preparación de metales. La fase orgánica liberada de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse se reconduce desde el dispositivo 6 a través del conducto de reconducción (11) al dispositivo 3 para la extracción con disolvente.

En la figura 2 se representa otro procedimiento no de acuerdo con la invención, en el que los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse contenidos en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro se concentran y a continuación en otra etapa de procedimiento se obtiene hierro mediante extracción con disolvente de manera directa y selectiva de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en cuestión. Los conductos y dispositivos no mencionados de manera explícita con los mismos números de referencia se explican en la descripción con respecto a la figura 1.

En principio se asemeja este procedimiento al procedimiento descrito previamente en la figura 1, en el que en el dispositivo 3 para la extracción con disolvente se extrae también el hierro residual contenido en la solución de la fase acuosa en la fase orgánica. Los cloruros de metal que quedan en la fase acuosa se alimentan a través de la descarga (13) a otras etapas de procesamiento. La fase orgánica cargada con hierro se bombea a través del conducto de alimentación (10) hacia el dispositivo para la destilación de la fase orgánica 6 y se lleva a contacto con agua, que se bombea a través del conducto de alimentación (12) hacia el dispositivo 6 en cuestión. El hierro contenido en la fase orgánica se extrae en la fase acuosa y se bombea a través del conducto de reconducción (9) de vuelta hacia el reactor de hidrólisis 1.

En la figura 3 está representado el procedimiento de acuerdo con la invención, en el que los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse contenidos en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro se concentran en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro y a continuación en otra etapa de procedimiento mediante aumento de la concentración de ácido clorhídrico en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro concentrada se hacen precipitar los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse en cuestión como sales de cloruro de metal. Los conductos y dispositivos no mencionados de manera explícita con los mismos números de referencia se explican en la descripción con respecto a la figura 1.

Los cloruros de metal contenidos en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro que va a procesarse se concentran tal como en las dos variantes de procedimiento descritas anteriormente en el reactor de hidrólisis 1. Tras la filtración de hematita en el dispositivo para la filtración 2 se bombea el filtrado de ácido clorhídrico que contiene hierro a través del conducto de alimentación (18) hacia el reactor de cristalización 7. A través del conducto de alimentación (14) se introduce el cloruro de hidrógeno procesado procedente del dispositivo 9 para la concentración de cloruro de hidrógeno en el reactor de cristalización 7, donde debido a la baja solubilidad de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse se hacen precipitar éstos como sales de cloruro de metal a partir de la solución. A través del conducto de alimentación (17) se bombea la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en cuestión con las sales de cloruro de metal precipitadas hacia el dispositivo para la filtración de sales de metal 8. El filtrado se bombea a través del conducto de reconducción (9) de vuelta hacia el reactor de hidrólisis, las sales de cloruro de metal se retiran a través de la descarga (13).

Para generar el cloruro de hidrógeno necesario para la cristalización, se bombea una parte del material regenerado obtenido en el condensador 5 a través del conducto de alimentación (15) hacia el dispositivo 9 para la concentración de cloruro de hidrógeno. A través del conducto de reconducción (16) se reconduce, para la compensación del balance de agua, el agua obtenida mediante la concentración del cloruro de hidrógeno al reactor de hidrólisis (1).

Otra forma de realización de la presente invención está representada en la figura 4. La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro mezclada con cloruros de metal que no pueden hidrolizarse se conduce a través del conducto de alimentación (20) al evaporador previo 10. Adicionalmente, el conducto de reconducción de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro (9) se integra en el evaporador previo 10, sin embargo en otra forma de realización posible puede integrarse también en el reactor de hidrólisis 1. En el evaporador previo 10 se concentra la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en cuestión. La energía necesaria para ello se facilita mediante la condensación de los vapores que contienen cloruro de hidrógeno procedentes del reactor de hidrólisis 1. Como una posible forma de realización se conduce el conducto de circulación para el evaporador previo (19) a través del condensador 5. Por consiguiente, la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro es en el evaporador previo 10 el medio de refrigeración para los vapores que contienen cloruro de hidrógeno concentrados en el condensador 5 procedentes del reactor de hidrólisis 1.

Los vapores del evaporador previo 10 se retiran a través del conducto de salida (21) y se condensan en el condensador para el evaporador previo 11. El destilado producido a este respecto se recoge y a través de la reconducción para el agua 16 se distribuye dentro del proceso. El agua se requiere por un lado en el reactor de hidrólisis 1, para regular allí la concentración de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro. Por otro lado se requiere agua para diluir la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro extraída del reactor de hidrólisis 1 tras la

filtración, para evitar la cristalización no controlada de cloruro de hierro(III) durante el enfriamiento de la solución en cuestión. Se descarga del proceso el exceso de agua junto con el ácido clorhídrico generado en el dispositivo para la producción de cloruro de hidrógeno 9 a través de la descarga (3).

5 En este punto ha de añadirse que esta variante de procedimiento de acuerdo con la invención tiene un balance de agua cerrado. En este sentido es importante, según la posibilidad, evitar que no se introduzca desde fuera agua en el proceso. Considerando los límites de equilibrio se determina que se introduzcan agua y cloruros exclusivamente a través de la entrada (20) en el proceso, mientras que aparte de pérdidas de cloruro mediante extracción de cloruros de metal que no pueden hidrolizarse del proceso a través de la descarga (13), se descargan del proceso los cloruros y agua como material regenerado a través de la descarga (3). Por consiguiente resulta de manera automática
10 aquella concentración de cloruro de hidrógeno en el material regenerado, que se usó originariamente en el proceso de producción. El agua que se introduce adicionalmente de manera externa en el proceso conduce forzosamente a la dilución del material regenerado.

A través del conducto de alimentación (1) se transfiere la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro concentrada desde el evaporador previo 10 al reactor de hidrólisis 1. En el reactor de hidrólisis 1 tiene lugar la
15 hidrólisis, donde se hace reaccionar cloruro de hierro(III) directamente en la solución con agua para dar hematita, que precipita a partir de la solución, y para dar cloruro de hidrógeno. El agua y el cloruro de hidrógeno se eliminan mediante evaporación del reactor de hidrólisis 1 a través del conducto de salida (2). La facilitación de energía se realiza de manera externa, incorporándose en el conducto de circulación en el reactor de hidrólisis (4) el intercambiador de calor 4. Este intercambiador de calor 4 puede hacerse funcionar con vapor o aceite portador de
20 calor u otros medios de transferencia de energía.

Al mismo tiempo se concentran los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse en el reactor de hidrólisis 1, dado que permanecen éstos en solución, mientras que se hace precipitar hierro como hematita a partir de la solución y se expulsan de la solución agua y cloruro de hidrógeno.

25 Para la regulación de la concentración de los cloruros de metal de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en el reactor de hidrólisis 1 se introduce una parte de los vapores condensados procedentes del evaporador previo a través de la reconducción (16) en el reactor de hidrólisis 1.

El equilibrio de vapor-líquido en el reactor de hidrólisis 1 es decisivamente importante para el diseño del proceso. Los factores determinantes importantes del equilibrio de vapor-líquido son además de la concentración del cloruro de hierro(III) en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en el reactor de hidrólisis 1 también las
30 concentraciones de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse.

Los vapores que contienen cloruro de hidrógeno con concentración de cloruro de hidrógeno superazeotrópica se condensan en el condensador 5. El calor de condensación que se libera se usa para el calentamiento del evaporador previo 1. En el presente ejemplo, el nivel de temperatura del medio de refrigeración que está a
35 disposición, de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en el evaporador previo 10, es suficientemente bajo para garantizar la completa condensación de los vapores que contienen cloruro de hidrógeno procedentes del reactor de hidrólisis 1. Los vapores que contienen cloruro de hidrógeno completamente condensados procedentes del reactor de hidrólisis 1 se conducen ahora a través de la entrada (15) al dispositivo para la producción de cloruro de hidrógeno 9. El dispositivo para la producción de cloruro de hidrógeno 9 puede realizarse como una columna superazeotrópica, cuando la concentración del cloruro de hidrógeno en el vapor que contiene cloruro de hidrógeno
40 procedente del reactor de hidrólisis 1 es superazeotrópica. Como producto de cabeza se conduce cloruro de hidrógeno concentrado con una concentración de como mínimo el 70 % en peso, preferentemente como mínimo el 80 % en peso a través de la entrada (14) al reactor de cristalización 7. La concentración del cloruro de hidrógeno en el producto de fondo de la columna superazeotrópica presenta al menos la composición azeotrópica con presión de funcionamiento de la columna de rectificación azetrópica. No es posible saltar al punto azeotrópico por medio de una
45 rectificación superazeotrópica. El producto de fondo en cuestión se descarga del proceso junto con el resto de los vapores condensados procedentes del evaporador previo 10 como material regenerado a través de la descarga (3).

Del reactor de hidrólisis 1 se bombea una parte de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro a través de la entrada (5) hacia el dispositivo para la filtración 2. La hematita formada en el reactor de hidrólisis 1 se separa por
50 filtración de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro y se obtiene y se descarga a través de la descarga (6) del proceso. Al menos una parte del filtrado se bombea a través de la entrada (18) desde el dispositivo para la filtración 2 hacia el reactor de cristalización 7. La otra parte del filtrado se recircula por bombeo a través de la reconducción de filtrado (7) hacia el reactor de hidrólisis 1. Para impedir durante el enfriamiento del filtrado la cristalización no controlada de cloruro de hierro(III), se diluye el filtrado con agua. A este respecto, en el presente ejemplo, el vapor condensado procedente del evaporador previo a través de la reconducción (16) se mezcla con el
55 filtrado delante del reactor de cristalización 7. La reconducción (16) en cuestión puede integrarse también directamente tras la extracción de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro procedente del reactor de hidrólisis o en un sitio discrecional entre esto.

En el reactor de cristalización 7, mediante aumento de la concentración del cloruro de hidrógeno libre en la solución que contiene hierro se cristalizan los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse a partir de la solución. El cloruro

de hidrógeno procesado se introduce desde el dispositivo para la producción de cloruro de hidrógeno a través de la entrada de cloruro de hidrógeno (14) en el reactor de cristalización 7. A través del conducto de alimentación (17) se bombea la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro cargada con cloruros de metal que no pueden hidrolizarse precipitados hacia un dispositivo para la filtración de cloruros de metal 8. Los cloruros de metal sólidos se separan por filtración en el dispositivo para la filtración de cloruros de metal 8 y se descargan del proceso a través de la descarga (13) y se procesan en otras etapas de proceso. El filtrado se recircula por bombeo a través de la reconducción (9) hacia el evaporador previo.

Ejemplo 1

En el ejemplo 1 se determina un ensayo para la determinación del equilibrio de vapor-líquido de cloruro de manganeso como elemento que no puede hidrolizarse en una solución de cloruro de hierro(III) concentrada con presión atmosférica. En un reactor de vidrio calentado desde fuera se instala un refrigerador de reflujo. La solución que va a someterse a estudio se dispone en el reactor y se lleva a ebullición. La temperatura se registra continuamente. Después de que se haya ajustado el equilibrio, se analiza la composición de la solución de cloruro de hierro(III) concentrada en el reactor de vidrio y en el destilado. La temperatura de ebullición se registra igualmente en el momento de la extracción de muestras.

Se seleccionó una matriz de ensayo, en la que la concentración total de las sales de metal (cloruro de manganeso y cloruro de hierro(III)) asciende al 76 % en peso. Claramente, con el aumento de la concentración de cloruro de manganeso en la solución disminuye la concentración del cloruro de hierro(III).

Con concentración de cloruro de manganeso creciente disminuye la concentración del cloruro de hidrógeno en la fase vapor y disminuye igualmente la temperatura de ebullición.

Concentración de $MnCl_2$ en la solución de cloruro de hierro(II) [% en peso]	Concentración de HCl en la fase vapor [% en peso]	Temperatura de ebullición [°C]
0	26,4	170
5	22,8	169
10	19,3	167
15	14,1	164

Los presentes resultados muestran que el equilibrio de vapor-líquido se ve influido considerablemente mediante la presencia de cloruros de metal que no pueden hidrolizarse.

Ejemplo 2:

En otro ensayo se determinó la presión de vapor de cloruro de níquel en la solución de cloruro de hierro(III). Los ensayos se realizaron basándose en una concentración de sal total del 75 % en peso.

Concentración de $NiCl_2$ en la solución de cloruro de hierro(III) [% en peso]	Concentración de HCl en la fase vapor [% en peso]	Temperatura de ebullición [°C]
0	23,4	168
2	21,7	175
4	20,2	178

A diferencia de los ensayos de vapor-líquido del cloruro de manganeso aumenta la temperatura de ebullición del cloruro de níquel con concentración creciente, mientras que disminuye la concentración de cloruro de hidrógeno en la fase vapor.

Ejemplo 3:

Mediante aumento de la concentración de sal total se eleva la temperatura de ebullición así como la concentración de cloruro de hidrógeno en la fase vapor. Una solución de cloruro de hierro(III) acuosa concentrada con el 72,8 % en peso de cloruro de hierro(III) y una concentración de níquel del 4,6 % en peso tiene un punto de ebullición de 184 °C. La concentración de cloruro de hidrógeno en el vapor asciende al 27,6 % en peso.

Ejemplo 4:

En el ejemplo 4 se realizó una hidrólisis semicontinua. En un reactor de vidrio calentado se dispone una solución de cloruro de hierro(III) sintética pura con el 75 % en peso. El vapor se conduce a través de un puente de destilación y se condensa. El condensado se recoge. La solución en el reactor de hidrólisis se lleva a ebullición. Tras conseguir la temperatura de ebullición se pone en marcha la alimentación en el reactor de hidrólisis. La composición de la solución de alimentación asciende al 30 % en peso de cloruro de hierro(III) y al 2 % en peso de cloruro de níquel. La velocidad de alimentación se reguló, de modo que se mantiene constante la temperatura de ebullición en el reactor de vidrio a 170 °C. El ensayo se realizó durante 3 h y la concentración de cloruro de níquel en la solución de hidrólisis de ácido clorhídrico que contiene hierro asciende al 1,1 % en peso al final del ensayo. En total se produjeron aprox. 200 g de óxido de hierro. Por medio de GDMS (*glow discharge mass spectroscopy*) se determinó la concentración de níquel en el óxido de hierro y ascendía a 200 ppm. Con este ensayo se muestra que el níquel no puede hidrolizarse y por tanto puede concentrarse en el reactor de hidrólisis.

Ejemplo 5:

En el ejemplo 5 se realizaron ensayos de cristalización para la precipitación de cloruro de níquel a partir de una solución de ácido clorhídrico que contiene hierro. En un reactor de cristalización se dispuso una solución sintética de cloruro de hierro(III) y cloruro de níquel. Al inicio del ensayo contiene la solución el 47 % en peso de cloruro de hierro(III) y el 11 % en peso de cloruro de níquel. En el reactor se inyecta cloruro de hidrógeno puro y se disuelve en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro. El ensayo se realizó a 60 °C. El calentamiento se realiza de manera externa por medio de termostatos.

Concentración de HCl libre [% en peso]	Concentración de cloruro de níquel [% en peso]	Concentración de cloruro de hierro(III) [% en peso]
1,2	10,9	46,9
5,0	10,1	42,7
10,7	7,4	40,5
14,9	0,6	45,0
20,4	0,3	39,2

En la tabla se muestra que se desarrolla la concentración de cloruro de níquel y cloruro de hierro con aumento de la concentración de cloruro de hidrógeno libre. Al inicio disminuye tanto la concentración de cloruro de níquel como también la concentración de cloruro de hierro(III) en la solución. Mediante disolución de cloruro de hidrógeno en la solución se "diluyen" ambos cloruros de metal. A partir de una concentración de cloruro de hidrógeno libre del 5 % en peso se alcanza el límite de solubilidad de cloruro de níquel y se cristaliza. Dado que la pérdida de masa de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro mediante cristalización de cloruro de níquel no se compensa mediante el aumento de masa mediante disolución de cloruro de hidrógeno, aumenta de nuevo a partir de este momento la concentración de cloruro de hierro(III). Después de que haya precipitado el cloruro de níquel casi completamente a partir de la solución, disminuye la concentración de cloruro de hierro(III) de nuevo mediante aumento de la concentración de cloruro de hidrógeno libre.

Tras finalizar en ensayo se separó por filtración la solución. La torta de filtro se disolvió en agua y se analizó por medio de ICP-OES. Ha de considerarse que la torta de filtro no se lavó para el análisis. La torta de filtro contiene el 37 % de Ni, el 5,7 % de Fe y el 45 % de Cl. El resto es agua de cristalización.

El ensayo ha mostrado que es posible cristalizar un cloruro de metal que no puede hidrolizarse a partir de una solución de cloruro de hierro(III) de manera selectiva.

Para la comparación se presenta en la siguiente tabla la solubilidad de cloruro de níquel en el sistema $\text{NiCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ a 80 °C (Solubilities on Inorganic and Metalorganic Compounds; Seidell y Linke; 1965).

Concentración de HCl libre [% en peso]	Concentración de cloruro de níquel [% en peso]
0,0	45,96
1,0	44,00
3,82	39,39
6,64	34,86

(continuación)

Concentración de HCl libre [% en peso]	Concentración de cloruro de níquel [% en peso]
11,54	28,09
15,04	22,79
19,54	16,40
23,2	11,12
26,2	8,63

5 Con una concentración de cloruro de hidrógeno del 26,2 % en peso en el sistema $\text{NiCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ asciende la solubilidad de cloruro de níquel al 8,63% en peso. Es decir que el límite de solubilidad de cloruro de níquel se reduce mediante la presencia de cloruro de hierro(III). Para la comparación asciende la solubilidad de cloruro de níquel al 0,3 % en peso con el 39,2 % en peso de cloruro de hierro(III) y el 20,4 % en peso de cloruro de hidrógeno libre.

Ejemplo 6:

Se realiza otro ensayo de cristalización, en el que se realiza una solución de cloruro de hierro(III) con dos cloruros de metal que no pueden hidrolizarse, cloruro de níquel y cloruro de cobalto.

Concentración de HCl libre [% en peso]	Concentración de cloruro de níquel [% en peso]	Concentración de cloruro de cobalto [% en peso]	Concentración de cloruro de hierro(III) [% en peso]
5,9	5,3	5,1	46,9
6,1	4,8	4,7	42,1
13,9	3,1	1,2	40,5
18,1	0,5	0,7	45,0
20,4	0,1	1,8	39,2

10 Los resultados muestran que la separación de cloruros de metal que no pueden hidrolizarse de una solución de cloruro de hierro(III) mediante cristalización de cloruro de hidrógeno funciona también en el caso de dos cloruros de metal que no pueden hidrolizarse. La torta de filtro no lavada al final del ensayo contiene el 9,2 % de Fe, el 8,5 % de Co, el 15,2 % de Ni y el 45 % de Cl. El resto es agua de cristalización incorporada.

Ejemplo 7:

Se realizó otro ensayo de cristalización con cloruro de cerio(III).

Concentración de HCl libre [% en peso]	Concentración de cloruro de cerio(III) [% en peso]	Concentración de cloruro de hierro(III) [% en peso]
0	10,1	53,4
3,4	9,6	51,0
9,5	2,2	49,8
12,26	0,6	51,7

La torta de filtro no lavada, que se obtuvo tras el final del ensayo, contiene el 3,5 % en peso de Fe, el 34,2 % en peso de Ce, el 32 % en peso de Cl. El residuo es agua de cristalización.

20 Este ensayo muestra que pueden separarse cloruros del metal de tierras raras cerio mediante cristalización selectiva por medio de cloruro de hidrógeno de una solución de ácido clorhídrico que contiene hierro.

Ejemplo 8:

En el ejemplo 8 se muestra el balance de una variante de proceso de acuerdo con la invención, que está representada en la figura 4, en el que se procesa una solución de ácido clorhídrico que contiene hierro mezclada con cloruros de metal que no pueden hidrolizarse, concretamente cloruro de níquel. El cloruro de níquel contenido en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro se concentra en primer lugar en el reactor de hidrólisis y en otra etapa de procedimiento se cristaliza el cloruro de níquel en cuestión mediante aumento de la concentración del cloruro de hidrógeno libre en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en el reactor de cristalización y por consiguiente se separa del hierro.

El proceso procesa a la hora 1000 kg de una solución de ácido clorhídrico que contiene hierro, que se conduce mediante el conducto de alimentación para el evaporador previo (20) al evaporador previo 1. La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en cuestión se compone del 25 % en peso de cloruro de hierro(III) y el 1 % en peso de cloruro de níquel. En el evaporador previo 10 se concentra mediante evaporación la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro. La energía necesaria para ello, 500 kW, se facilita mediante la condensación de los vapores que contienen cloruro de hidrógeno procedentes del reactor de hidrólisis 1. La evaporación se realiza en vacío parcial para reducir el punto de ebullición hasta aprox. 60 °C en el evaporador previo 10. En el evaporador previo 1 se integra además la reconducción de solución de ácido clorhídrico que contiene hierro (9) desde el dispositivo para la filtración de cloruros de metal 8. El flujo de masa de esta reconducción de proceso asciende a 450 kg/h y se compone del 44 % en peso de cloruro de hierro(III), el 0,5 % en peso de cloruro de níquel y el 15 % en peso de cloruro de hidrógeno.

A través del conducto de salida para el evaporador previo (21) se retiran 775 kg/h de vapores con aprox. el 6 % en peso de cloruro de hidrógeno del evaporador previo 10 y se condensan en el condensador para el evaporador previo 11. La energía de condensación que se libera, 510 kW, se descarga por medio de agua de refrigeración. Los vapores condensados se bombean dentro del proceso a través de la reconducción de agua (16) hacia el reactor de hidrólisis 1 para la regulación de la concentración de sal (515 kg/h) y hacia el reactor de cristalización 7 para la dilución (125 kg/h). El agua restante (135 kg/h) se integra en la descarga para el material regenerado (16) y se mezcla con el ácido clorhídrico retirado del dispositivo para la producción de cloruro de hidrógeno 9.

En este punto ha de mencionarse que este procedimiento tiene un balance de agua cerrado. La introducción de agua externa conduce forzosamente de manera automática a la dilución del material regenerado. El agua y los cloruros, unidos como cloruros de metal, se introducen exclusivamente como solución de ácido clorhídrico que contiene hierro a través del conducto de alimentación para el evaporador previo 11 en el proceso. Aparte de las pérdidas de cloruro mediante extracción de cloruro de níquel del proceso a través de la descarga de cloruros de metal (13) se descargan del proceso los cloruros y el agua en forma de ácido clorhídrico a través de la descarga para el material regenerado (3) como material regenerado. Por consiguiente resulta automáticamente aquella concentración de cloruro de hidrógeno en el material regenerado que se usó en el proceso de producción.

Del evaporador previo 10 se bombean aproximadamente 675 kg/h de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro concentrada a través del conducto de alimentación para el reactor de hidrólisis (1) hacia el reactor de hidrólisis 1. La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro concentrada en cuestión contiene aprox. el 66 % en peso de cloruro de hierro(III) y el 1,9 % en peso de cloruro de níquel y el 3 % en peso de cloruro de hidrógeno libre.

En el reactor de hidrólisis 1 tiene lugar la hidrólisis, en la que reacciona el cloruro de hierro(III) con agua para dar hematita y cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno y el agua formados mediante la reacción de hidrólisis se expulsan mediante evaporación de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro. La energía térmica necesaria para ello asciende a 590 kW. Dado que el cloruro de níquel no se hidroliza en el reactor de hidrólisis 1, sin embargo al mismo tiempo precipita hierro mediante hidrólisis como hematita a partir de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro, y se evaporan agua y cloruro de hidrógeno, se produce la concentración de cloruro de níquel en el reactor de hidrólisis 1. La solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en el reactor de hidrólisis 1 contiene el 73 % en peso de cloruro de hierro(III) y el 4,6 % en peso de cloruro de níquel. La composición del vapor que contiene cloruro de hidrógeno depende del equilibrio de vapor-líquido a través de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en el reactor de hidrólisis 1. Los factores determinantes importantes son además de la concentración de cloruro de hierro(III) también las concentraciones de los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse. La concentración de equilibrio de cloruro de hidrógeno en el vapor a través de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro mencionada previamente asciende al 27,6 % en peso a una temperatura de ebullición de 183 °C. Para mantener constante la concentración de sal en el reactor de hidrólisis 1, es necesario por tanto, bombear adicionalmente 515 kg/h de agua a través de la reconducción de agua (16) hacia el reactor de hidrólisis 1.

Del reactor de hidrólisis 1 se conducen 790 kg/h de vapores que contienen cloruro de hidrógeno a través del conducto de salida del reactor de hidrólisis (2) a un intercambiador de calor 5, donde se condensan éstos completamente. La energía de condensación que se libera, 500 kW, se usa para el calentamiento del evaporador previo 10. Para la condensación completa de los vapores que contienen cloruro de hidrógeno procedentes del reactor de hidrólisis 1 con una concentración de cloruro de hidrógeno del 27,6 % en peso tiene lugar la condensación en un intervalo de temperatura entre 107,6 °C y 101 °C. La temperatura de ebullición en el evaporador previo 10 se reduce mediante aplicación de un vacío parcial hasta 60 °C para garantizar la transferencia de calor en el intercambiador de calor 5.

Tras el intercambiador de calor 5 se bombean los vapores que contienen cloruro de hidrógeno completamente condensados procedentes del reactor de hidrólisis 1 a través del conducto de alimentación de material regenerado para el dispositivo para la concentración de cloruro de hidrógeno (15) hacia el dispositivo para la producción de cloruro de hidrógeno 9. En el presente ejemplo está realizado el dispositivo para la producción de cloruro de hidrógeno 9 en cuestión como una columna de rectificación superazeotrópica. Como producto de cabeza se generan 70 kg/h de cloruro de hidrógeno con una pureza del 95 % en peso y se conducen a través de la entrada de cloruro de hidrógeno (14) al reactor de cristalización 7. Como producto de fondo se generan 720 kg/h de ácido clorhídrico con una concentración de cloruro de hidrógeno del 21 % en peso. El ácido clorhídrico concentrado en cuestión se mezcla con los vapores condensados no necesarios propios del proceso procedentes del evaporador previo 10 (135 kg/h) y se descarga del proceso como ácido regenerado a través de la descarga para material regenerado (3). El proceso produce 860 kg/h de ácido clorhídrico con una concentración del 19 % en peso.

La potencia de calentamiento necesaria para el funcionamiento de la columna de rectificación superazeotrópica para el procesamiento de cloruro de hidrógeno asciende a 40 kW y la potencia de enfriamiento necesaria en la cabeza de la columna asciende a 10 kW.

Del reactor de hidrólisis 1 se extraen 400 kg/h de solución de ácido clorhídrico que contiene hierro y se conducen a través de la entrada para el dispositivo de filtración (5) al dispositivo para la filtración 2, donde se separan por filtración 120 kg/h de óxido de hierro de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro y a través de la descarga de óxido de hierro (6) se descargan del proceso.

Del dispositivo para la filtración 2 se conducen 270 kg/h de filtrado a través del conducto de alimentación para el dispositivo de filtración (18) al reactor de cristalización 7. Para impedir la cristalización no controlada de cloruro de hierro(III) durante el enfriamiento del filtrado, se mezcla el filtrado con vapores condensados procedentes del evaporador previo 10 (125 kg/h). El filtrado diluido contiene el 50 % en peso de cloruro de hierro(III) y el 3,2 % en peso de cloruro de níquel.

En el reactor de cristalización 7 se introducen 70 kg/h de cloruro de hidrógeno concentrado a través de la entrada de cloruro de hidrógeno (14). El reactor de cristalización se hace funcionar a 60 °C. A este respecto se eleva la concentración del cloruro de hidrógeno libre en la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro en el reactor de cristalización 7 hasta el 15 % en peso. La solubilidad del cloruro de níquel asciende con estas condiciones de funcionamiento al 0,6 % en peso.

El cloruro de níquel cristaliza como dihidrato y se separa por filtración en el dispositivo para la filtración para cloruros de metal de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro. A través de la descarga de cloruros de metal (13) se descargan del proceso 14 kg/h de cloruro de níquel con el 10 % en peso de impurificaciones mediante cloruro de hierro(III) y se procesan en otras etapas de procesamiento.

El filtrado procedente del dispositivo para la filtración de cloruros de metal 8 se reconduce a través de la reconducción de soluciones de ácido clorhídrico que contiene hierro (9) al evaporador previo 10. El flujo másico asciende a 450 kg/h y se compone del 44 % en peso de cloruro de hierro(III), el 0,6 % en peso de cloruro de níquel y el 15 % de cloruro de hidrógeno libre.

LEYENDAS

DISPOSITIVOS

- 1 reactor de hidrólisis
- 2 dispositivo para la filtración
- 3 dispositivo para la extracción con disolvente
- 4 intercambiador de calor
- 5 condensador
- 6 dispositivo para la destilación de la fase orgánica
- 7 reactor de cristalización
- 8 dispositivo para la filtración de cloruros de metal
- 9 dispositivo para la producción de cloruro de hidrógeno
- 10 evaporador previo
- 11 condensador para evaporador previo

CONDUCTOS

- (1) conducto de alimentación para el reactor de hidrólisis
- (2) conducto de salida del reactor de hidrólisis
- (3) descarga para material regenerado
- (4) conducto de circulación en el reactor de hidrólisis
- (5) entrada para el dispositivo de filtración
- (6) descarga de óxido de hierro
- (7) reconducción de filtrado

ES 2 721 323 T3

- (8) entrada para el dispositivo para la extracción con disolvente
- (9) reconducción de la solución de ácido clorhídrico que contiene hierro
- (10) conducto de alimentación para el dispositivo para la destilación de la fase orgánica
- (11) conducto de reconducción para la fase orgánica
- 5 (12) conducto de alimentación para agua
- (13) descarga de los cloruros de metal
- (14) entrada de cloruro de hidrógeno
- (15) entrada de material regenerado para el dispositivo para la concentración de cloruro de hidrógeno
- (16) reconducción de agua
- 10 (17) conducto de alimentación para el dispositivo para la filtración de cloruros de metal
- (18) conducto de alimentación para el reactor de cristalización
- (19) conducto de circulación para evaporador previo
- (20) conducto de alimentación para evaporador previo
- 15 (21) conducto de salida para evaporador previo

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la concentración y la separación de cloruros de metal en/de una solución de ácido clorhídrico que contiene cloruro de hierro(III), en el que se hace precipitar hierro como hematita por medio de hidrólisis a temperaturas de 150 °C a 300 °C y con una presión de -80 kPa a 2.000 kPa a partir de la solución y se separa por filtración en un dispositivo de filtración, en donde de al menos una parte del filtrado obtenido a este respecto se separan los cloruros de metal que no pueden hidrolizarse mediante precipitación y filtración, este filtrado de ácido clorhídrico se conduce a un evaporador previo, donde una gran parte del cloruro de hidrógeno contenido en la solución se expulsa con alimentación de energía y se recupera como material regenerado, tras lo cual se bombea la solución concentrada desde el evaporador previo hacia el reactor de hidrólisis, **caracterizado porque** se extrae una parte del material regenerado obtenido a partir de la hidrólisis y en una etapa de concentración a partir del material regenerado se obtiene cloruro de hidrógeno puro con una concentración de al menos el 70 % en peso, que se usa para la precipitación de los cloruros de metal concentrados que no pueden hidrolizarse a partir del filtrado de ácido clorhídrico mediante aumento de la concentración de cloruro de hidrógeno libre en la solución.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el vapor que contiene cloruro de hidrógeno procedente del reactor de hidrólisis con concentración de cloruro de hidrógeno superazeotrópica se divide mediante un proceso de concentración en una fracción de cloruro de hidrógeno con una concentración de cloruro de hidrógeno de como mínimo el 70 % en peso y otra fracción con una concentración de cloruro de hidrógeno de como mínimo el 10 % en peso, que se reconduce directamente como ácido regenerado al proceso de producción.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la hidrólisis tiene lugar a temperaturas de 160 °C a 200 °C.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la hidrólisis tiene lugar con una presión de -50 a 1.000 kPa.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el cloruro de hidrógeno puro obtenido en la etapa de concentración a partir del material regenerado presenta una concentración de al menos el 80 % en peso.

Figura 1

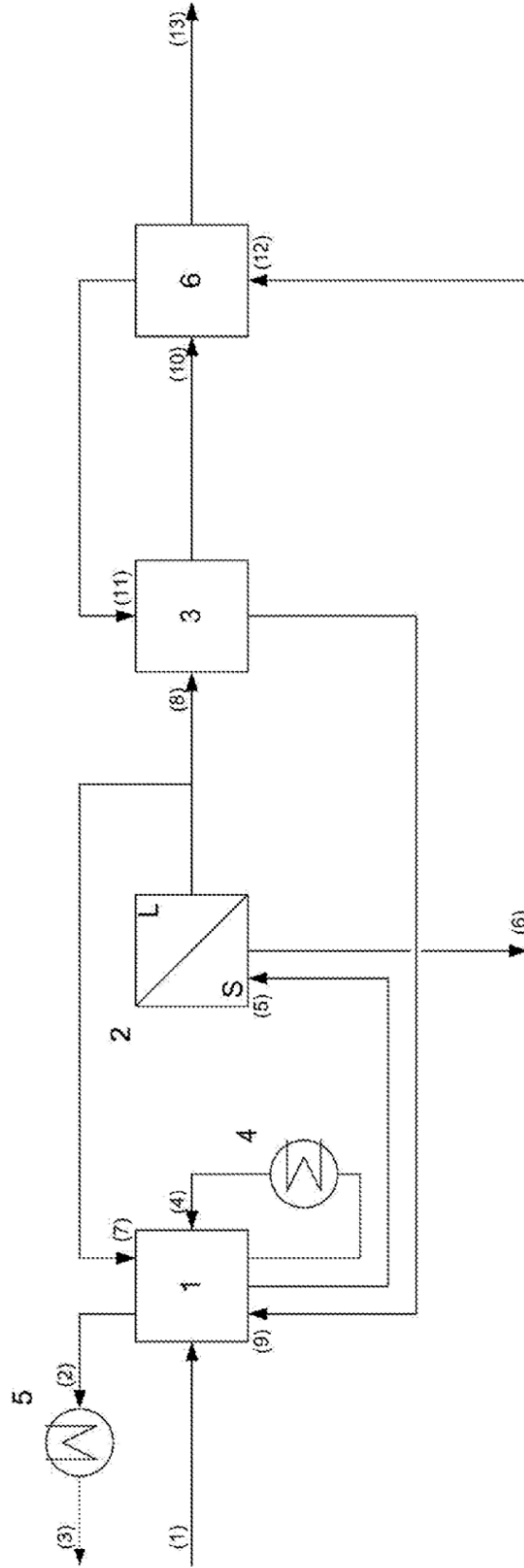


Figura 2

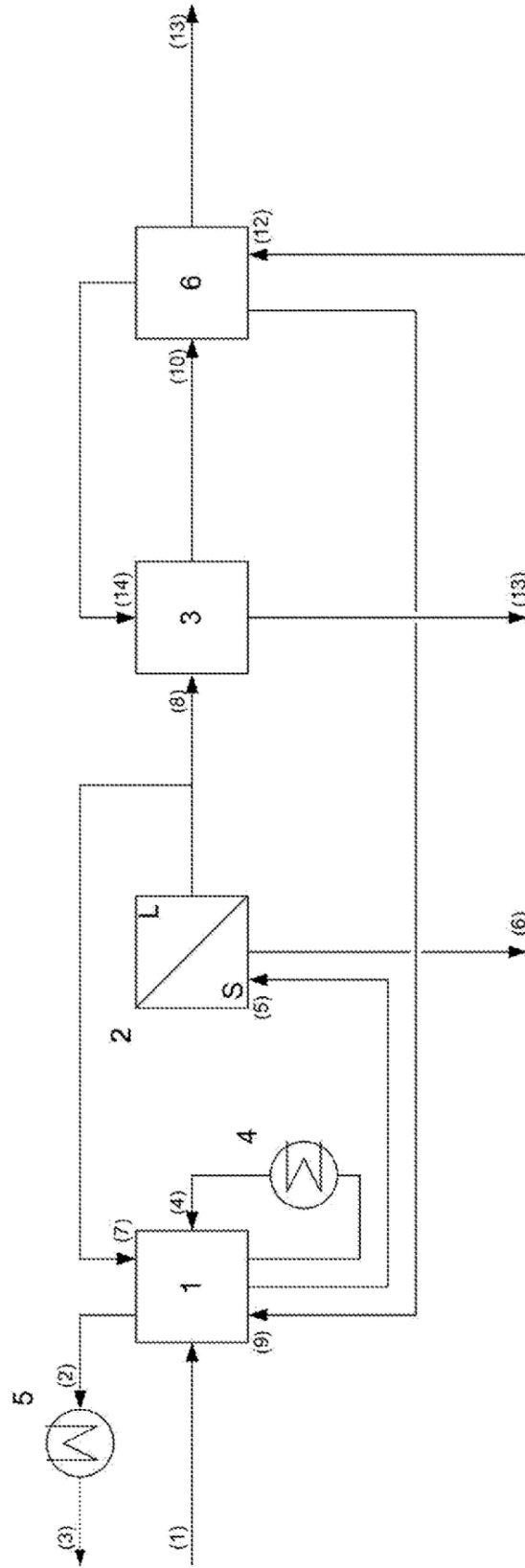
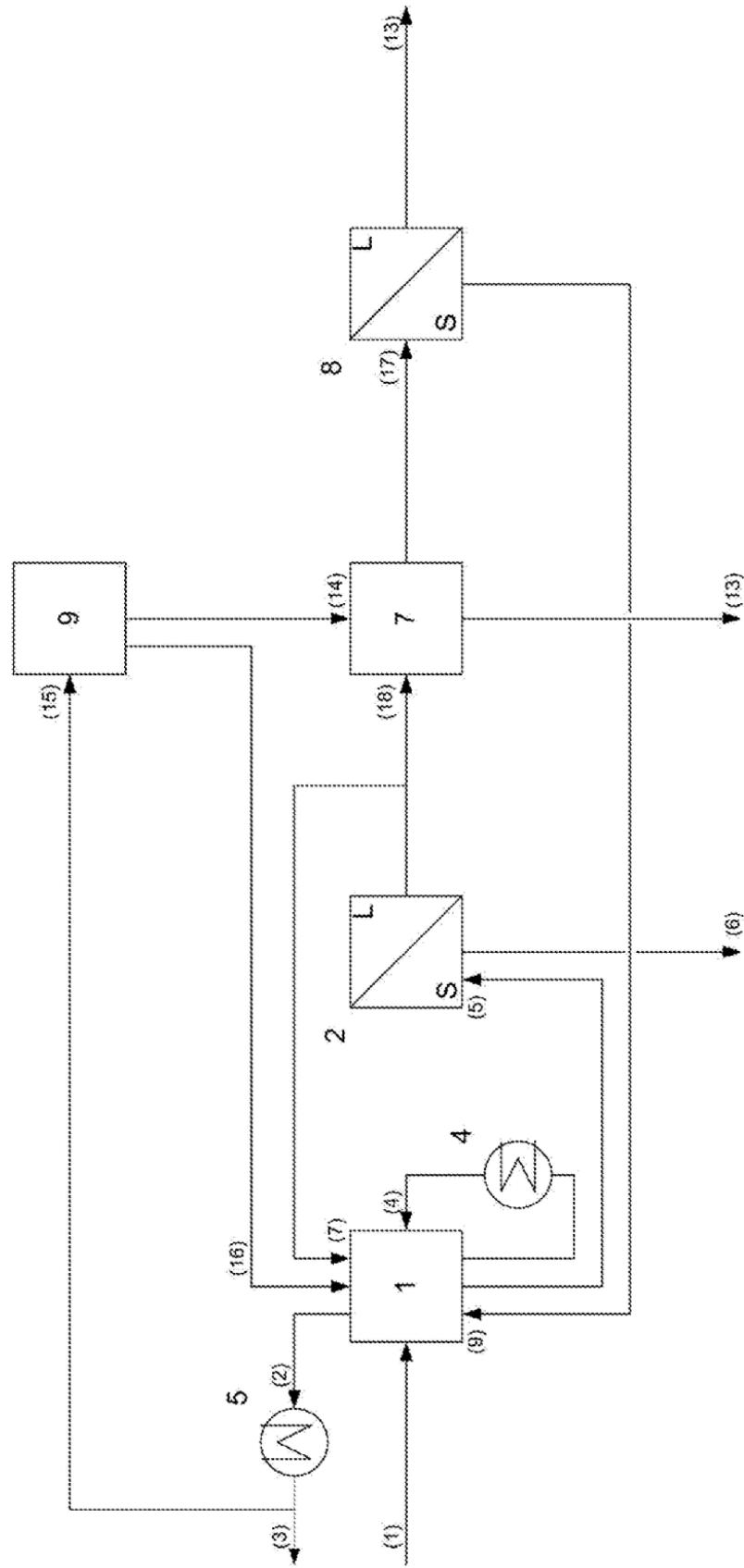


Figura 3



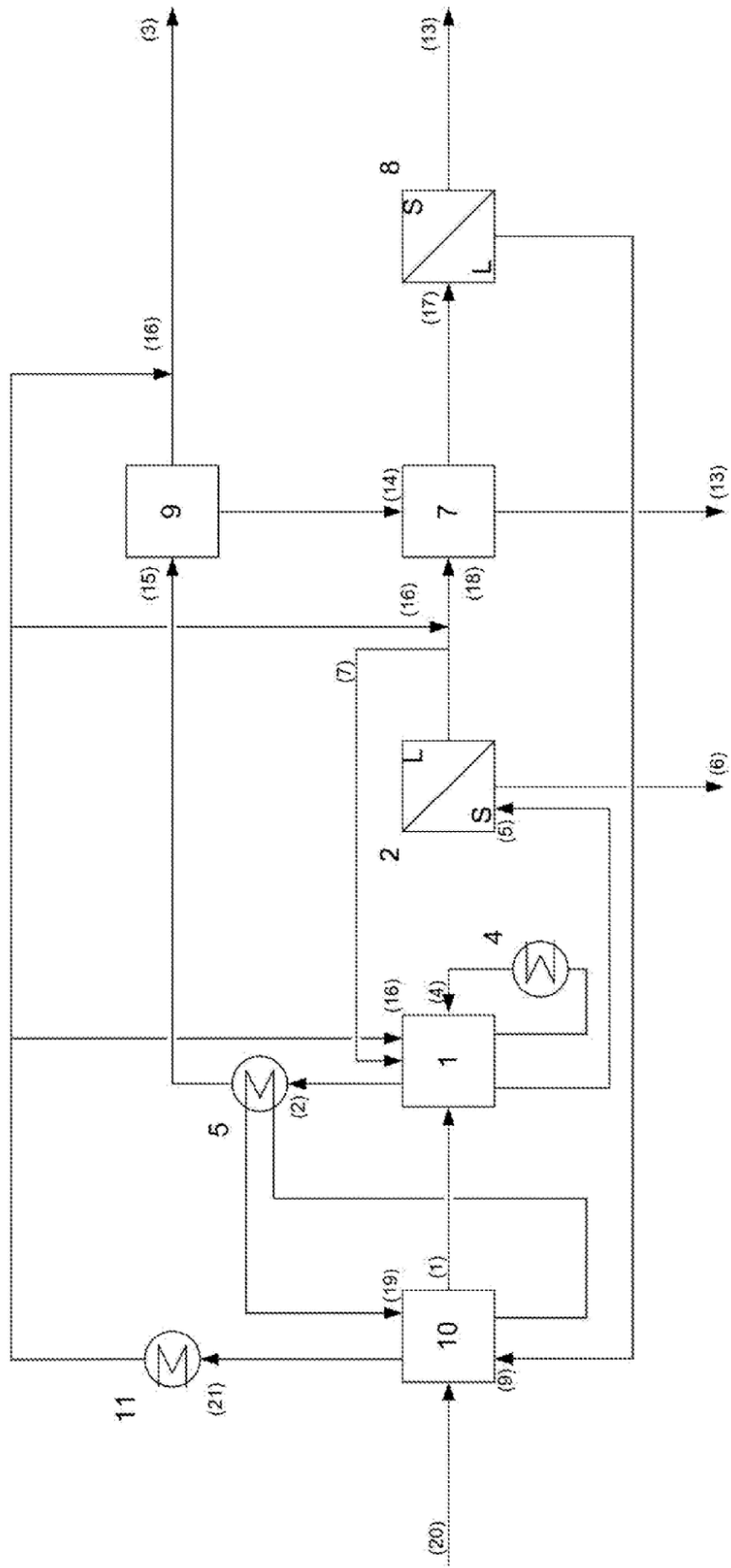


Figura 4