

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 880**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/26** (2006.01)  
**C25B 1/46** (2006.01)  
**C25B 9/10** (2006.01)  
**C25B 15/08** (2006.01)  
**C25B 1/02** (2006.01)  
**C01B 7/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2013 PCT/AU2013/000685**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14000030**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2013 E 13808609 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 2867388**

54 Título: **Método y aparato para generar o recuperar ácido clorhídrico a partir de soluciones de sales metálicas**

30 Prioridad:

**29.06.2012 AU 2012902774**

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

**03.09.2019**

73 Titular/es:

**AUSTRALIAN BIOREFINING PTY LTD (100.0%)  
Level 9, 110 Eagle Street  
Brisbane, Queensland 4000, AU**

72 Inventor/es:

**BLUNN, ADAM JUSTIN y  
TREASURE, DIRK MOORE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 723 880 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

Método y aparato para generar o recuperar ácido clorhídrico a partir de soluciones de sales metálicas

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método electroquímico para generar o recuperar ácido clorhídrico a partir de soluciones de cloruro metálico de acuerdo con la reivindicación 1. El método es útil para tratar soluciones de sales ácidas que son productos residuales del procesamiento de minerales u otros métodos industriales tales como acabado de metales, ablandamiento de agua, tratamiento de agua, ósmosis inversa, electrodiálisis, extracción de gases de depósitos de carbón, extracción de gases de esquisto y extracción de petróleo de esquisto, para generar ácido clorhídrico de alta pureza, sales metálicas y agua reciclada que se puede reutilizar en el método industrial. La invención también se refiere a un aparato para recuperar o generar ácido clorhídrico de acuerdo con la reivindicación 13.

## 15 Antecedentes de la invención

Las soluciones que tienen pH bajo y/o concentraciones elevadas de cloruros metálicos se producen como productos residuales en minería y otros métodos industriales que están presentes en el agua o agua residual que requiere tratamiento o se forman en el medio ambiente y producen la salinización de un entorno.

Generalmente el procesamiento de minerales y otros métodos industriales producen soluciones residuales que están muy cargadas con una gama de iones metálicos, a menudo son altamente salinas y en ocasiones ácidas. La mayoría de los iones metálicos son solubles en solución acuosa a pH bajo y por lo tanto no precipitan fácilmente para permitir la separación o extracción de la solución. Las soluciones de ese tipo se han considerado productos residuales y la recuperación de ácido y/o extracción de iones metálicos no se consideró viable.

Se han desarrollado varios métodos para producir ácido clorhídrico (HCl) y un hidróxido metálico a partir de soluciones salinas. Estos métodos a menudo usan celdas electrolíticas que tienen membranas de intercambio catiónico que son susceptibles de ensuciado por iones metálicos. Otros métodos requieren una purificación significativa de la solución que contiene cloruro metálico o aparatos complejos y a menudo producen solamente bajas concentraciones de HCl. Estos métodos no son prácticos o no son lo suficientemente eficaces como para ser medios comercialmente viables para solucionar el problema del agua residual o para producir HCl concentrado de alta calidad.

Sachdeva *et al.*, Synthesis of anion exchange polystyrene membranes for the electrolysis of sodium chloride, AIChE Journal, Vol. 54, n.º 4, 2008, páginas 940-949 describe la síntesis de una membrana compuesta de intercambio aniónico de poliestireno reticulado y su uso en la electrolisis de cloruro de sodio para producir hidróxido de sodio mediante la extracción selectiva de iones cloruro.

El documento WO 2010/138947 (Keshavarz *et al*) describe un método para producir ácido clorhídrico a partir de gas hidrógeno y gas cloro usando radiación ultravioleta en una cámara fotoquímica.

El documento US 2 865 823 (Harris *et al*) describe un método para recuperar licor de decapado de ácido clorhídrico residual mediante hidrólisis de una solución de cloruro ferroso en una celda electrolítica, quemando el cloro resultante en una atmósfera de hidrógeno y disolviendo el cloruro de hidrógeno resultante en un licor de decapado residual.

Se conoce un método conocido para producir ácido sulfúrico por vía electrolítica usando una membrana de intercambio aniónico (documento WO2010/083555). Sin embargo, este método no es satisfactorio con los iones cloruro porque los iones cloruro reaccionan en el ánodo para producir cloro en lugar de iones hidrógeno para producir HCl. Aunque se han investigado algunos intentos para evitar la oxidación del cloruro en el ánodo, incluyendo el uso de membranas adicionales para evitar el transporte de cloruro al ánodo (K. Scott, Electrical Processes for Clean Technology, Royal Society of Chemistry, 1995) y el uso de ánodos catalíticos con el objeto de prevenir la oxidación del cloruro (D. Pletcher y F.C. Walsh, Industrial Electrochemistry, 2ª Edición, Springer, 1990), las soluciones de ese tipo no han sido eficaces para producir HCl comercialmente económico.

Existe una necesidad de un método que se pueda usar para tratar soluciones que contengan altas concentraciones de cloruros metálicos y que también puedan ser ácidas, para producir HCl concentrado de alta pureza, precipitados de hidróxido metálico y agua limpia, que sea fácil de usar, que tenga un ensuciado mínimo de la membrana, que sea insensible a otros componentes que no sean cloruro metálico que puedan estar presentes en la solución y que sea eficaz para producir HCl de alta pureza y agua reutilizable.

## 65 Sumario de la invención

En un primer aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para recuperar o generar ácido clorhídrico a partir de una solución que comprende uno o más cloruros metálicos, dicho método comprendiendo:

- 5 1. suministrar una solución de alimentación que comprende al menos un cloruro metálico a una celda electrolítica que comprende una cámara anódica que alberga un ánodo y una cámara catódica que alberga un cátodo, la cámara anódica y la cámara catódica separadas por una membrana de intercambio aniónico; en el que la solución de alimentación se suministra a la cámara catódica;
- 10 2. aplicar una corriente eléctrica a la celda electrolítica suficiente para generar hidrógeno gaseoso e iones hidróxido en el cátodo, en el que los cloruros metálicos se disocian para formar iones metálicos e iones cloruro, los iones metálicos reaccionando con los iones hidróxido para formar hidróxidos metálicos y los iones cloruro pasando a través de la membrana de intercambio aniónico; y en el que los iones cloruro experimentan oxidación en el ánodo en la cámara anódica para formar cloro gaseoso;
- 15 3. hacer reaccionar el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador para formar cloruro de hidrógeno gaseoso; y
4. condensar el cloruro de hidrógeno gaseoso en una o más cámaras de condensación.

En otro aspecto de la divulgación se proporciona el uso del método en el tratamiento de una composición acuosa que comprende cloruros metálicos.

20 En otro aspecto de la divulgación se proporciona un aparato para recuperar o generar ácido clorhídrico que comprende:

1. una celda electrolítica que comprende:
  - 25 a. una cámara anódica que comprende un ánodo, una entrada y una salida;
  - b. una cámara catódica que comprende un cátodo, una entrada y una salida;
  - c. una membrana de intercambio aniónico que separa la cámara anódica y la cámara catódica;
2. un reactor catalítico para hacer reaccionar hidrógeno gaseoso y el cloro gaseoso; dicho reactor teniendo una
  - 30 entrada conectada a la salida de la cámara catódica y la salida de la cámara anódica y una salida conectada a la al menos una cámara de condensación y dicho reactor catalítico que comprende una fuente de catalizador; y
  3. al menos una cámara de condensación para la condensación de cloruro de hidrógeno gaseoso, dicha cámara de condensación comprendiendo agua.

35 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama de un aparato electroquímico de la invención que comprende un ánodo (5) y un cátodo (6), un reactor catalítico (14), una trampa de condensación (16) y una bomba (19).

40 Descripción detallada de la invención

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que normalmente entienden las personas con una experiencia habitual en la materia a la que pertenece la invención. Aunque cualquier método y material similar o equivalente a los que se describen en el presente documento se puede usar en la práctica o ensayo de la presente invención, se describen métodos y materiales preferentes.

Los artículos "un" y "uno" en el presente documento se usa para hacer referencia a uno o a más de uno (es decir, al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "un elemento" se refiere a un elemento o más de un elemento.

A través de la presente memoria descriptiva, a menos que el contexto lo requiera de otro modo, se entenderá que los términos "comprender", "comprende" y "que comprende" implican la inclusión de una etapa o elemento o grupo de etapas o elementos indicados pero no la exclusión de cualquier otra etapa o elemento un grupo de etapas o elementos.

En un primer aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para recuperar o generar ácido clorhídrico a partir de una solución que comprende uno o más cloruros metálicos, dicho método comprendiendo:

- 60 1. suministrar una solución de alimentación que comprende al menos un cloruro metálico a una celda electrolítica que comprende una cámara anódica que alberga un ánodo y una cámara catódica que alberga un cátodo, la cámara anódica y la cámara catódica separadas por una membrana de intercambio aniónico; en el que la solución de alimentación se suministra a la cámara catódica;
- 65 2. aplicar una corriente eléctrica a la celda electrolítica suficiente para generar hidrógeno gaseoso e iones hidróxido en el cátodo, en el que los cloruros metálicos se disocian para formar iones metálicos e iones cloruro, los iones metálicos reaccionando con los iones hidróxido para formar hidróxidos metálicos y los iones cloruro

pasando a través de la membrana de intercambio aniónico; y en el que los iones cloruro experimentan oxidación en el ánodo en la cámara anódica para formar cloro gaseoso;

3. hacer reaccionar el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador para formar cloruro de hidrógeno gaseoso; y

4. condensar el cloruro de hidrógeno gaseoso en una o más cámaras de condensación.

En algunas realizaciones, la solución de alimentación comprende al menos un cloruro metálico seleccionado entre cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de manganeso, cloruro de calcio, cloruro férrico, cloruro ferroso, cloruro de cinc, cloruro de níquel, cloruro de cobre, cloruro de bario, cloruro de estroncio y cloruro de aluminio.

La cantidad de cloruros que pueden estar presentes en la solución de alimentación puede ser cualquier cantidad. La cantidad máxima presente de cualquier cloruro en particular se puede determinar mediante su solubilidad en la solución de alimentación. La solución de alimentación puede comprender una cantidad tan pequeña como 100 ppm o inferior de una o más cloruros o puede comprender uno o más cloruros hasta su punto de saturación o cualquier cantidad entre los mismos. En algunas realizaciones, la solución de alimentación comprende una mezcla de cloruros.

En algunas realizaciones, la solución de alimentación es ácida y tiene un pH inferior a 7. En algunas realizaciones, el ácido en la solución de alimentación es HCl. Sin embargo, otros ácidos, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido fosfórico pueden estar presentes sin afectar al método. Otros ácidos se recogen en el anolito o corriente que recibe aniones y se retiran con esa corriente o se extraen de la corriente que recibe aniones si fuera necesario.

La corriente aplicada a la celda electrolítica dependerá del contenido de la solución de alimentación. Generalmente la corriente aplicada estará entre 100 y 5000 amps por metro cuadrado de electrodo, especialmente entre 200 y 2000 amps por metro cuadrado de electrodo.

En algunas realizaciones, los hidróxidos metálicos formados en el cátodo precipitan. En estas realizaciones, los hidróxidos metálicos se pueden recuperar de la cámara catódica. En algunas realizaciones, los hidróxidos metálicos precipitan en el cátodo y se pueden recuperar extrayendo el cátodo de la Cámara y recogiendo los hidróxidos metálicos del cátodo, por ejemplo, mediante raspado o cepillado suave.

En algunas realizaciones el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso se recogen de la celda electrolítica mediante aplicación de presión negativa. La presión negativa saca los gases de la celda electrolítica a medida que se generan y los pone en contacto con el catalizador. En algunas realizaciones, la presión negativa aplicada se encuentra entre -1 y -30 kPa.

En algunas realizaciones, el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso se mezclan a medida que se extraen de la celda electrolítica. Por ejemplo, la salida de la cámara catódica y la salida de la cámara anódica se combinan para formar una tubería única o ambas entran en la misma tubería y el hidrógeno gaseoso y el cloro gaseoso se mezclan en la tubería. En otras realizaciones, el hidrógeno gaseoso y el cloro gaseoso se mezclan en una cámara de mezcla situada entre la celda electrolítica y una cámara en la que el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso reaccionan en presencia de un catalizador. En realizaciones particulares, la salida de la cámara catódica y la salida de la cámara anódica se combinan para formar una tubería única o ambas entran en la misma tubería y el hidrógeno gaseoso y el cloro gaseoso se mezclan en la tubería. Sin desear quedar ligado a la teoría, la producción de cantidades estequiometría de cloro gaseoso e hidrógeno gaseoso y la mezcla controlada del cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso después de que salgan del dispositivo electrolítico da como resultado pequeñas cantidades de gases que se mezclan en un momento cualquiera y reduce o eliminar cualquier riesgo de reacción explosiva entre los dos gases.

En algunas realizaciones, la reacción del cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso se produce en un reactor catalítico. En algunas realizaciones, la mezcla de cloro gaseoso e hidrógeno gaseoso se obtiene directamente a partir de la celda electrolítica y los dos gases se mezclan en la tubería entre la salida de la celda electrolítica y la entrada del reactor catalítico. En algunas realizaciones la mezcla de cloro gaseoso e hidrógeno gaseoso se obtiene a partir de una cámara de mezcla situada entre la celda electrolítica y el reactor catalítico.

En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador sólido. En otras realizaciones, el catalizador es luz UV. En realizaciones en las que el catalizador es un catalizador sólido, el catalizador se sitúa en la cámara catalítica. En realizaciones particulares, el catalizador sólido es carbón activo o un catalizador de metal de transición, especialmente carbón activo. En otras realizaciones, el catalizador es luz UV, la fuente de luz UV situada de modo que la luz UV se enfoca o se dispersa en el reactor catalítico. En algunas realizaciones, el catalizador se sitúa entre la entrada en la cámara catalítica y la salida de la cámara catalítica. Por ejemplo, la luz UV se puede enfocar en una región específica del reactor catalítico o se puede difundir a través del reactor catalítico. Como alternativa, un catalizador sólido se puede situar sobre un soporte sólido suspendido en la cámara. Por ejemplo, en una realización, el carbón activo se soporta en un tubo de flujo y los gases fluyen a través de la columna calentada de carbón activo.

En algunas realizaciones, la reacción entre el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso se produce a una temperatura de 150 °C y 400 °C, especialmente entre 170 °C y 350 °C, 170 °C y 300 °C o 170 °C y 250 °C, más especialmente entre 170 °C y 200 °C o de 180 °C a 200 °C. En algunas realizaciones, la temperatura es inferior a 200 °C.

5 En algunas realizaciones, el cloruro de hidrógeno gaseoso formado en el reactor catalítico se extrae del reactor usando presión negativa. La presión negativa extrae el gas cloruro de hidrógeno formado, fuera del reactor catalítico y lo lleva a la cámara de condensación. En algunas realizaciones en las que se aplica presión negativa, la presión se encuentra entre -1 y -30 kPa.

10 En algunas realizaciones, el cloruro de hidrógeno gaseoso se condensa en una o más trampas de condensación. En algunas realizaciones, el cloruro de hidrógeno se condensa en una trampa de agua única. En otras realizaciones, el cloruro de hidrógeno se condensa en múltiples trampas de agua, por ejemplo, dos, tres o cuatro, trampas de agua, colocadas en secuencia. El cloruro de hidrógeno gaseoso se absorbe en el agua de la trampa de agua para producir ácido clorhídrico. En algunas realizaciones, la trampa de agua es una cámara de agua en la que el cloruro de hidrógeno gaseoso entra y se disuelven o absorbe. En otras realizaciones, la trampa de agua es una columna de absorción de lecho de goteo o una cámara de absorción de pulverización de agua. En realizaciones en las que está presente más de una cámara de condensación, la cámara de condensación puede ser la misma o diferente.

20 En algunas realizaciones, el ácido clorhídrico (HCl) condensado producido mediante el método tiene una concentración en el intervalo de 0,5 M a 13 M, especialmente de 1 M a 12,5 M, de 2 M a 12,5 M, de 3 M a 12,5 M, de 4 M a 12,5 M, de 5 M a 12,5 M, de 6 a 12,5 M, de 7 a 12,5 M, de 8 M a 12,5 M, de 9 M a 12,5 M, de 10 M a 12,5 M, de 11 M a 12,5 M o de 11,5 M a 12,5 M. En algunas realizaciones, el HCl producido es HCl concentrado, especialmente HCl concentrado de alta pureza. En particular, el HCl concentrado tiene una concentración de al menos un 20 % (6,02 M), especialmente al menos un 30 % (9,45 M), más especialmente entre un 32 % y un 40 % (de 10,9 M a 12,39 M).

25 La pureza del HCl producido depende de la calidad del agua en la trampa de condensación. Cualquier impureza en el agua se incorporará en el HCl producido. En algunas realizaciones, la pureza del HCl es > 90 %, especialmente > 91 %, > 92 %, > 93 %, > 94 %, > 95 %, > 96 %, > 97 %, > 98 % o > 99 %. En algunas realizaciones, la pureza del HCl producido es > 99,5 %.

30 El HCl producido con el método se recoge mediante extracción del agua desde la trampa de agua cuando se ha obtenido la concentración necesaria de HCl.

35 En algunas realizaciones, la solución de alimentación tratada se extrae de la celda electrolítica a través de la salida en la cámara catódica. En algunas realizaciones, la solución de alimentación tratada es agua que tiene una calidad adecuada para su uso en el método industrial a partir del que se obtuvo la solución de alimentación o puede ser adecuada para su aplicación en la agricultura, limpieza u otros usos de agua no potable. La calidad del agua se refiere a cualquier impureza presente y depende de los componentes en la solución de alimentación. Por ejemplo, si la solución de alimentación solamente contiene cloruros metálicos, la calidad del agua de la solución de alimentación tratada será mayor y el contenido de sólidos disueltos totales (TDS) serán bajos. Sin embargo, si hay presencia de componentes que no son cloruros significativos, la calidad del agua será menor ya que los componentes que no son cloruro pueden permanecer en la solución de alimentación tratada. Algunas impurezas habituales incluyen Na, K, Ca, Sr y Ba. En algunas realizaciones, la calidad del agua es tal que el TDS es inferior a 1000 ppm, especialmente inferior a 500 ppm y en algunas realizaciones, inferior a 100 ppm.

40 En algunas realizaciones, la corriente que recibe aniones es HCl diluido, generalmente HCl al 10 % o inferior. En algunas realizaciones, la corriente que recibe aniones se recicla más de una vez a través de la cámara anódica de la celda electrolítica puntos y la solución de alimentación contiene aniones que no son cloruros y/o ácidos distintos al HCl, la corriente que recibe aniones puede llegar a contaminarse y puede ser necesario extraer al menos una parte de la cámara y sustituirla con agua.

45 En otro aspecto de la divulgación se proporciona el uso del método en el tratamiento de una composición acuosa que comprende cloruros metálicos.

50 En algunas realizaciones, la composición acuosa que comprende cloruros metálicos es un producto residual de un método industrial, por ejemplo, procesamiento de minerales, extracción de metales, acabado de metales, grabado de metales, extracción de gases de depósitos de carbón, extracción de gases de esquisto, extracción de petróleo de esquisto, ósmosis inversa o electrodiálisis. En algunas realizaciones, la composición acuosa es un riesgo ambiental, por ejemplo, en virtud de su naturaleza ácida o debido a la presencia de cloruros metálicos tóxicos. En algunas realizaciones, la composición acuosa requiere ablandamiento.

55 En algunas realizaciones, la composición acuosa es un licor de decapado agotado, por ejemplo a partir de un procesamiento de metales tales como en molinos de acero o a partir de métodos de la galvanización.

60

En otras realizaciones, la composición acuosa es una solución salina saturada producida durante la producción de gas de depósito de carbón o producción de gas de esquisto que de otro modo puede requerir almacenamiento en tanques de solución salina saturada.

5 Además en otra realización, la composición acuosa es una composición ambiental, por ejemplo, a partir de una zona en la que la salinización se ha llegado a convertir en un riesgo ambiental. Además en otras realizaciones adicionales, la solución de alimentación que contiene cloruro es solución salina o solución salina saturada, por ejemplo, agua marina.

10 En otro aspecto de la divulgación se proporciona un aparato para recuperar o generar ácido clorhídrico que comprende:

1. una celda electrolítica que comprende:

15 a. una cámara anódica que comprende un ánodo, una entrada y una salida;  
 b. una cámara catódica que comprende un cátodo, una entrada y una salida;  
 c. una membrana de intercambio aniónico que separa la cámara anódica y la cámara catódica;

20 2. un reactor catalítico para hacer reaccionar hidrógeno gaseoso y el cloro gaseoso; dicho reactor teniendo una entrada conectada a la salida de la cámara catódica y la salida de la cámara anódica y una salida conectada a la al menos una cámara de condensación y dicho reactor catalítico comprendiendo una fuente de catalizador; y

3. al menos una cámara de condensación para la condensación de cloruro de hidrógeno gaseoso, dicha cámara de condensación comprendiendo agua.

25 El ánodo es preferentemente un electrodo de metal de válvula dimensionalmente estable, tal como un electrodo de titanio. El diseño de los electrodos de metal dimensionalmente estable de ese tipo, especialmente los electrodos de titanio, se conoce bien en la técnica de la electrólisis, por ejemplo como se describe en Industrial Electrochemistry, D. Pletcher y F. C. Walsh, 2ª Edición, Springer, 1990. Un ejemplo adicional se describe en la Solicitud de Patente Canadiense N.º 915629.

30 El cátodo se encuentra preferentemente en forma de un electrodo de metal expandido o lámina de metal o malla metálica. En algunas realizaciones, el cátodo es un electrodo de titanio o de acero inoxidable. En realizaciones en particular, el cátodo se conecta a la fuente eléctrica a través de un terminal eléctrico de extraíble de modo que el cátodo se puede extraer de la cámara catódica y el hidróxido metálico formado durante el método se puede extraer del cátodo, por ejemplo mediante raspado o cepillado suave.

35 En algunas realizaciones, la salida de la cámara anódica y la salida de la cámara catódica se combinan en una sola tubería o ambas entran en la misma tubería para permitir la mezcla del hidrógeno gaseoso y el cloro gaseoso a medida que salen de la celda electrolítica y antes de que entren en el reactor catalítico.

40 En algunas realizaciones, el aparato además comprende una cámara de mezcla situada entre la celda electrolítica y el reactor catalítico, la cámara de mezcla teniendo una entrada conectada a la cámara catódica para permitir la entrada del hidrógeno gaseoso y una entrada conectada a la cámara anódica para permitir la entrada del cloro gaseoso. El cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso siendo mezclados en la cámara de mezcla. La cámara de mezcla además comprende una salida conectada a la entrada del reactor catalítico.

45 El catalizador está situado en el reactor catalítico entre la entrada y la salida del reactor catalítico. En algunas realizaciones, el catalizador es luz UV. En estas realizaciones, el reactor catalítico comprende una fuente de luz UV. En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador sólido tal como carbón activo. En estas realizaciones, el catalizador se puede dispersar sobre un soporte situado en la cámara.

50 La una o más cámaras de condensación se conectan ya sea directa o indirectamente a la salida del reactor catalítico. En algunas realizaciones, el aparato comprende una cámara de condensación. En otras realizaciones, el aparato comprende más de una cámara de condensación, en el que las cámaras de condensación se colocan en secuencia. Cada cámara de condensación teniendo una salida para recoger el HCl. Las cámaras de condensación comprenden agua de modo que a medida que el cloruro de hidrógeno gaseoso se condensa, se disuelve en el agua de la cámara de condensación para formar ácido clorhídrico.

55 En algunas realizaciones, los gases producidos en el aparato se desplazan a través del aparato mediante la aplicación de presión negativa. En estas realizaciones, el aparato comprende además una bomba.

60 De forma ventajosa, el aparato de la invención se puede usar en cualquier escala. En algunas realizaciones, el aparato se sitúa cerca de una fuente de solución salina saturada o en un sitio industrial y tiene un tamaño adecuado para gestionar las corrientes residuales producidas y/o producir la cantidad de HCl requerido. Como alternativa, el aparato se puede usar a pequeña escala para producir HCl concentrado en un momento y lugar en el que es

necesario para evitar la necesidad de transporte del HCl. En algunos casos, el aparato puede ser de una escala que es móvil y que se puede mover fácilmente desde un sitio a otro.

5 En la Figura 1 se muestra un aparato de la invención a modo de ejemplo. La celda de flujo electroquímica (1) se divide mediante una membrana de intercambio aniónico (2) en una cámara anódica (3) y una cámara catódica (4). La cámara anódica (3) contiene un electrodo de metal de válvula dimensionalmente estable (5), por ejemplo, un electrodo de titanio, que se conecta al polo positivo de una fuente de corriente directa.

10 La cámara catódica (4) comprende un cátodo (6) que se conecta a través de un terminal eléctrico extraíble al polo negativo de una fuente de voltaje de corriente directa. El cátodo está en forma de un electrodo de metal expandido, lámina de metal o malla metálica, por ejemplo, un electrodo de titanio o de acero inoxidable.

15 La cámara anódica (3) tiene una entrada (7) para la entrada de la corriente que recibe aniones y una salida (8) para la salida de la corriente enriquecida en aniones y gas cloro. La cámara catódica tiene una entrada (9) para la entrada de la solución de alimentación que contiene cloruro metálico que se va a tratar con el método electrolítico y una salida (10) para la salida de la corriente con agotamiento de cloruro metálico y el gas hidrógeno generado en el cátodo.

20 El paso de corriente eléctrica desde una fuente de voltaje produce la generación de gas hidrógeno en el cátodo y crea una región polarizada localizada en la superficie del cátodo. Debido a esta electropolarización, la especie de catión metálico se combina con los iones hidróxido también generados en el cátodo y puede precipitar como un hidróxido metálico. La precipitación del hidróxido metálico depende de la solubilidad del hidróxido metálico y el pH al que se realiza el método.

25 La formación de la especie de hidróxido metálico en el cátodo también da como resultado la liberación de iones cloruro. Los iones cloruro migran desde la cámara catódica (4) hacia la membrana de intercambio aniónico (2) a la cámara anódica (3). En la cámara anódica (3), los iones cloruro se oxidan en el ánodo (5) para formar gas cloro. El cloro gaseoso sale de la celda electrolítica (1) a través de la salida de la cámara anódica (8).

30 La solución rica en aniones y gas cloro generada sale de la cámara anódica (3) a través de la salida (8) y se separa en líquido y gas, cuando la solución rica en aniones sale del aparato a través de la salida (11) y el cloro gaseoso entra en la tubería (13).

35 La solución con agotamiento de cloruro metálico y el gas hidrógeno generado sale de la cámara catódica (4) a través de la salida (10) y se separa en líquido y gas, cuando la solución con agotamiento de cloruro metálico sale del aparato a través de la salida (12) y el hidrógeno gaseoso pasa a la tubería (13) en la que se mezcla con el cloro gaseoso que entra en la tubería (13) a través de la salida (8).

40 La tubería (13) lleva el hidrógeno gaseoso y cloruro gaseoso mezclados al reactor catalítico (14) en el que se produce la combinación catalítica de hidrógeno y cloro para formar cloruro de hidrógeno gaseoso.

45 El cloruro de hidrógeno gaseoso sale del reactor catalítico (14) a través de la salida (15) en el que se lleva al menos a una cámara de condensación (16). El cloruro de hidrógeno gaseoso se condensa en el agua de la cámara de condensación (16) para formar ácido clorhídrico. El exceso de cloruro de hidrógeno gaseoso que no se condensa en una primera cámara de condensación (16) se puede condensar en una cámara de condensación adicional si será necesario.

50 Cuando se ha condensado suficiente cloruro de hidrógeno en el agua de la cámara de condensación (16) para proporcionar la concentración deseada de HCl, el HCl se extrae de la cámara de condensación (16) a través de la salida (17).

A través del aparato se puede aplicar una presión negativa mediante una bomba (19) tal como una bomba de succión.

55 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar el método en funcionamiento.

### Ejemplos

60 Ejemplo 1

65 550 ml de solución de alimentación que contiene 142 g/l de Fe en forma de cloruro, 271 g/l de cloruro y que tiene un pH inferior a 0 se alimentaron en la cámara catódica de un aparato de la invención. La solución se sometió a electrólisis durante 32 horas a 5 amps. 148 g de ácido clorhídrico se recuperaron de la cámara de condensación. La solución con agotamiento de cloruro metálico recogida de la cámara catódica contenía menos de 0,7 g/l de hierro, 0,55 g/l de cloruro y tenía un pH de 4,3. El precipitado metálico adherido al cátodo se recuperó extrayendo el cátodo y raspando o cepillando suavemente el precipitado del cátodo.

Ejemplo 2

5 1 litro de solución de alimentación que contiene 142 g/l de hierro en forma de cloruros, 94,3 g/l de ácido clorhídrico libre, se alimentó en la cámara catódica de un aparato de la invención. La solución se sometió a electrólisis durante 54 horas a 6 amps. Se recuperó más de un 99 % del cloruro presente en la solución de alimentación en forma de ácido clorhídrico curó a una concentración de aproximadamente 100 g/l. La solución de alimentación tratada recuperada del cátodo después de completar el método contenía menos de 0,3 g/l de hierro y 0,42 g/l de cloruro. Los hidróxidos metálicos se recuperaron del cátodo como un precipitado adherente mediante raspado o cepillado suave.

10 Ejemplo 3:

15 1 litro de solución que contiene 50,7 g/l de cloruro, 2,7 g/l de calcio, 716 ppm de magnesio, 1330 ppm de estroncio, 1225 ppm de bario, y 37,99 g/l de ácido clorhídrico libre, se alimentó en el compartimento del cátodo de una celda de flujo electrolítica y se sometió a hidrólisis durante 6,25 horas a 6 amps. La solución tratada contenía 4,08 g/l de cloruro, 1 ppm de magnesio, 1,94 g/l de calcio, y todo el estroncio y bario originales. Se recuperaron 38,01 g de ácido clorhídrico en forma de ácido clorhídrico puro, el magnesio y el calcio se recuperaron como hidróxidos. El consumo de potencia total fue de 112 vatios por hora, y el pH de la solución tratada final era > 10.

20 Ejemplo 4:

25 1 litro de solución que contiene 584 ppm de Na, 1050 ppm de K, y 2415 ppm de Cl se alimentó en el compartimento del cátodo y se sometió a hidrólisis durante 13,5 horas a 1 amp. Se recuperó un 99 % del cloruro en forma de 2,393 g de ácido clorhídrico, se produjeron 1,08 g de sosa cáustica, y la solución salina saturada TDS alimentada se redujo de 4326 ppm a 115 ppm. El consumo de potencia total para esto fue de 43 vatios por hora.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para recuperar o generar ácido clorhídrico a partir de una solución que comprende uno o más cloruros metálicos, dicho método comprendiendo:
- 10 1. suministrar una solución de alimentación que comprende al menos un cloruro metálico a una celda electrolítica que comprende una cámara anódica que alberga un ánodo y una cámara catódica que alberga un cátodo, la cámara anódica y la cámara catódica separadas por una membrana de intercambio aniónico; en el que la solución de alimentación se suministra a la cámara catódica;
- 15 2. aplicar una corriente eléctrica a la celda electrolítica suficiente para generar hidrógeno gaseoso e iones hidróxido en el cátodo, en el que los cloruros metálicos se disocian para formar iones metálicos e iones cloruro, los iones metálicos reaccionando con los iones hidróxido para formar hidróxidos metálicos y los iones cloruro pasando a través de la membrana de intercambio aniónico; en el que los iones cloruro experimentan oxidación en el ánodo en la cámara anódica para formar cloro gaseoso; y en el que el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso se mezclan a medida que se extraen de la celda electrolítica y se recogen mediante aplicación de presión negativa;
- 20 3. hacer reaccionar el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador de carbón activo para formar cloruro de hidrógeno gaseoso; y
4. condensar el cloruro de hidrógeno gaseoso en una o más cámaras de condensación en el que la una o más cámaras de condensación comprenden agua.
- 25 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la solución de alimentación comprende al menos uno de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de manganeso, cloruro de calcio, cloruro férrico, cloruro ferroso, cloruro de cinc, cloruro de níquel, cloruro de cobre, cloruro de estroncio, cloruro de bario y cloruro de aluminio.
- 30 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que la solución de alimentación comprende adicionalmente ácido clorhídrico.
4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que los hidróxidos metálicos precipitan y se recogen en el cátodo.
- 35 5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso se mezclan en una cámara de mezcla después de recogida y extracción de la celda electrolítica.
6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que la reacción del cloro gaseoso y el hidrógeno gaseoso se produce a una temperatura de 170 °C a 200 °C.
- 40 7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el ácido clorhídrico producido es ácido clorhídrico concentrado que tiene una concentración superior a un 20 % (6,02 M).
8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que la solución de alimentación es una composición acuosa que comprende cloruros metálicos.
- 45 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en el que la composición acuosa comprende al menos uno de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de manganeso, cloruro de calcio, cloruro férrico, cloruro ferroso, cloruro de cinc, cloruro de níquel, cloruro de cobre, cloruro de bario, cloruro de estroncio y cloruro de aluminio.
- 50 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en el que la composición acuosa se obtiene a partir de un método industrial.
- 55 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10 en el que el método industrial es un método de acabado de metales, un método de grabado de metales, un método de extracción de metales, un método de procesamiento de minerales, un método de extracción de gases de depósitos de carbón, un método de extracción de gases de esquisto o un método de extracción de petróleo de esquisto.
- 60 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en el que la composición acuosa es una de un riesgo ambiental seleccionada entre composiciones ácidas y composiciones que comprenden cloruros metálicos tóxicos; un licor de decapado agotado; un producto residual de solución salina saturada de extracción de gases de depósitos de carbón o extracción de gases de esquisto; o agua marina.
- 65 13. Un aparato para recuperar o generar ácido clorhídrico que comprende:
1. una celda electrolítica que comprende:

- 5 a. una cámara anódica que comprende un ánodo, una entrada y una salida;  
b. una cámara catódica que comprende un cátodo, una entrada y una salida; en la que la entrada es para suministrar una solución de alimentación que comprende al menos un cloruro metálico a la cámara catódica;  
c. una membrana de intercambio aniónico que separa la cámara anódica y la cámara catódica;
- 10 2. un reactor catalítico que incluye un catalizador en el que el catalizador es carbón activo para hacer reaccionar hidrógeno gaseoso y el cloro gaseoso; dicho reactor teniendo una entrada conectada a la salida de la cámara catódica y la salida de la cámara anódica y una conectada al menos a una cámara de condensación; y en el que la salida del ánodo y la salida del cátodo se combinan en una sola tubería, o ambas entran en la misma tubería, para permitir la mezcla de hidrógeno gaseoso y el cloro gaseoso a medida que salen de la celda electrolítica y antes de que entren en el reactor catalítico; y
- 15 3. la al menos una cámara de condensación para la condensación de cloruro de hidrógeno gaseoso, dicha cámara de condensación comprendiendo agua; y  
4. una bomba para ejercer presión negativa dentro del aparato.
14. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 13 en el que el catalizador de carbón activo se sitúa en el reactor catalítico entre la entrada y la salida.
- 20 15. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14 que tiene una cámara de condensación única.
- 25 16. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14 que comprende más de una cámara de condensación colocadas de forma secuencial.

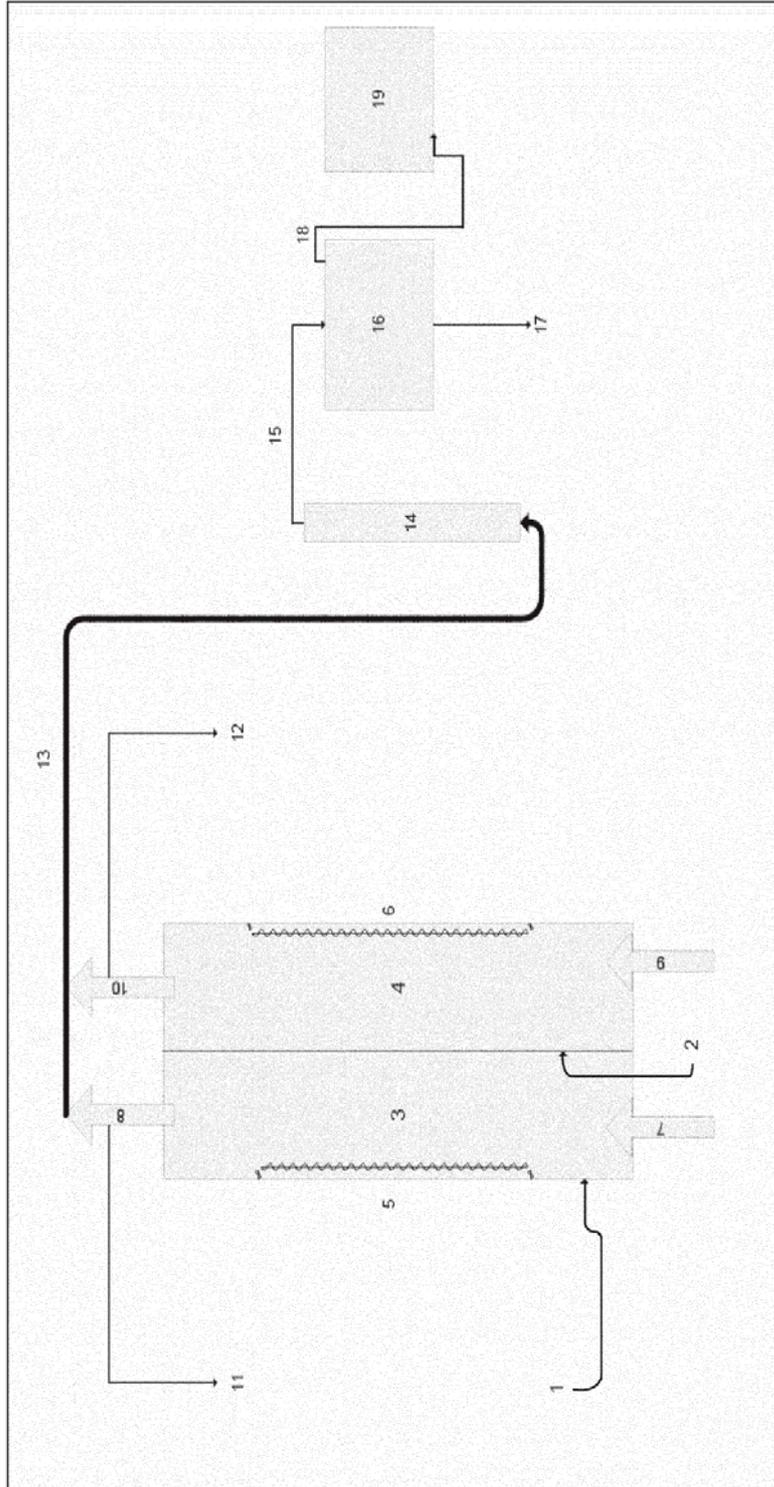


Figura 1