

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 094**

51 Int. Cl.:

C01B 7/07 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/68 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2020 PCT/EP2020/058053**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2020 WO20165462**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2020 E 20715293 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024 EP 3947270**

54 Título: **Unidad de recuperación de HCL**

30 Prioridad:
29.03.2019 DE 102019204498

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2024

73 Titular/es:
**SGL CARBON SE (100.0%)
Söhnleinstrasse 8
65201 Wiesbaden, DE**

72 Inventor/es:
**WOLTZ, CHRISTIAN;
ANGELES PALACIOS, ODÓN DE JESÚS;
KIBILI, MARTIN y
LEUSCHNER, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:
DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 987 094 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

Unidad de recuperación de HCL

5 La presente invención se refiere a una unidad y a un procedimiento para la recuperación de cloruro de hidrógeno (HCl) a partir de líquidos acuosos de ácido clorhídrico, contaminados con impurezas poco volátiles o no volátiles, que se producen en particular en la producción de óxido de aluminio como flujo de subproducto.

10 **Descripción**

10 El óxido de aluminio se puede obtener a partir de la bauxita. Para ello, se utiliza principalmente el proceso Bayer, en donde la bauxita se disgrega bajo presión con hidróxido de sodio (p. ej., 7 bar, 180 °C), se separan las impurezas insolubles y se precipita hidróxido de aluminio del sobrenadante. El hidróxido de aluminio se convierte en óxido de aluminio mediante calcinación. Este proceso requiere mucha energía. Cuando se desarrolló este proceso, se disponía de minerales con altos contenidos en aluminio en cantidades suficientes.

15 Algunos de los minerales que contienen aluminio que quedan hoy en día tienen un contenido en aluminio significativamente menor. Se están desarrollando procesos alternativos y eficientes con los que se pueda extraer óxido de aluminio de los minerales que quedan con la pureza deseada.

20 El documento US 5.174.865 A se refiere a un procedimiento para purificar ácido clorhídrico bruto con varias etapas de destilación. En el procedimiento, el ácido clorhídrico bruto se alimenta primero a un almacén intermedio y luego se transfiere a la primera de, en total, tres unidades de destilación secuenciales. Cada una de las unidades de destilación comprende un intercambiador de calor, que precalienta el ácido clorhídrico bruto antes de transferirlo a la columna de destilación propiamente dicha.

25 Se describen procesos que parten del caolín en los documentos AU 2014 253 487 A1 y AU 2018 101 228 A4. A este respecto, se utiliza cloruro de hidrógeno en forma de gas y en forma de ácido clorhídrico en diferentes etapas del proceso. El aluminio se extrae del mineral triturado y calcinado por disolución utilizando ácido clorhídrico. A este respecto, otros metales contenidos en el mineral también se disuelven. A continuación, componentes insolubles, como SiO₂, se separan de la solución mediante separación sólido-líquido. Además de grandes cantidades de aluminio disuelto, el sobrenadante resultante a este respecto también contiene otros metales disueltos, por ejemplo, trazas de hierro, magnesio, manganeso, calcio, sodio y/o potasio. El aluminio se separa de los demás metales disueltos aumentando el contenido en HCl del sobrenadante ya de ácido clorhídrico (por ejemplo, introduciendo gas de HCl), con lo que precipita hexahidrato de cloruro de aluminio. El hexahidrato de cloruro de aluminio se separa del sobrenadante de la precipitación de hexahidrato de cloruro de aluminio y se convierte en óxido de aluminio alfa mediante calentamiento hasta 1300 °C, donde se elimina el gas de calcinación que contiene cloruro de hidrógeno.

30 Tales procesos impulsados por HCl para producir óxido de aluminio producen subproductos o flujos de subproductos ricos en HCl. Estos incluyen el sobrenadante de la precipitación de hexahidrato de cloruro de aluminio, que tiene una alta concentración de HCl y también contiene aluminio y otros metales que no precipitaron. Además, se produce el gas de calcinación que contiene cloruro de hidrógeno. Este es muy difícil de manipular, porque está muy caliente y es muy corrosivo. Aún no se ha hecho ninguna propuesta completamente satisfactoria para manipular estos flujos de subproductos ricos en HCl.

35 La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar una unidad para los procesos descritos impulsados por HCl para la obtención de óxido de aluminio, con ayuda de la cual se garantiza una alta pureza del óxido de aluminio y al mismo tiempo se consigue un control del proceso especialmente eficiente. En particular, la unidad, interaccionando con el proceso impulsado por HCl, está destinada a contrarrestar eficazmente el arrastre de metales contenidos en el mineral al óxido de aluminio. Básicamente, esto debería lograrse sin aporte de HCl nuevo desde el exterior y con el menor esfuerzo posible de eliminación de subproductos contaminados con cloruro de hidrógeno.

40 Este objetivo se consigue mediante una unidad para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de líquido acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles, que presenta

55 – una unidad de evaporación para formar un vapor que contiene cloruro de hidrógeno y un concentrado líquido contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles a partir del líquido,

60 – una primera unidad de destilación para separar el vapor que contiene cloruro de hidrógeno en un primer producto de cabeza y un primer producto de cola, y

– una segunda unidad de destilación para separar un fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno en un segundo producto de cabeza y un segundo producto de cola,

65 en donde

– una de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por encima de la presión ambiente y la otra de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente, y

5 – la primera unidad de destilación está conectada en comunicación de fluido a la segunda unidad de destilación de tal manera que al menos una parte del primer producto de cola puede formar al menos una parte del fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno.

10 El producto de cabeza de la unidad de destilación, que está diseñado para la destilación por encima de la presión ambiente, es muy rico en cloruro de hidrógeno y contiene, por ejemplo, al menos un 90 % en peso de cloruro de hidrógeno. Está (prácticamente) libre de impurezas poco volátiles o no volátiles, como por ejemplo metales. Por lo tanto, este producto de cabeza se puede utilizar, preferiblemente, para precipitar un hexahidrato de cloruro de aluminio a partir de una solución que contiene aluminio, por ejemplo, del sobrenadante, que se obtiene en el proceso del documento AU 2018 101 228 A4 después de la separación de SiO₂. El producto de cabeza reemplaza el HCl nuevo, que de otro modo tendría que agregarse. En determinadas unidades según la invención está integrado un dispositivo separador de gotas, a través del cual pasa el producto de cabeza de la unidad de destilación, que está diseñada para la destilación por encima de la presión ambiente. Esto permite conseguir un contenido total de impurezas metálicas inferior a 10 ppmp.

20 Por ejemplo, cualquier sobrenadante de una precipitación de hexahidrato de cloruro de aluminio causada por el aumento de la concentración de HCl puede servir como líquido acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles, por ejemplo, el sobrenadante de la precipitación de hexahidrato de cloruro de aluminio que se produce en procesos impulsados por HCl para la obtención de óxido de aluminio. Las impurezas poco volátiles o no volátiles comprenden entonces el aluminio que no precipitó y los otros metales que no precipitaron. Sin embargo, con la ayuda de la unidad inventada, también se puede tratar cualquier otro líquido acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles. Por ejemplo, cualquier líquido acuoso de ácido clorhídrico que se haya puesto en contacto con un mineral en una digestión ácida.

30 Sorprendentemente, se observó que el primer y/o el segundo producto de cola, que durante el funcionamiento de la unidad según la invención se acumulan en el fondo de las unidades de destilación, representan respectivamente líquidos de absorción ideales para absorber cloruro de hidrógeno adicional. Por ejemplo, el proceso del documento AU 2018 101 228 A4 produce gases de calcinación que contienen cloruro de hidrógeno, de los cuales el gas de cloruro de hidrógeno se puede separar al menos parcialmente mediante absorción en al menos uno de los productos de cola. Por lo tanto, la unidad según la invención es igualmente adecuada para el tratamiento de líquidos acuosos de ácido clorhídrico, contaminados con impurezas poco volátiles o no volátiles y para el tratamiento de gases contaminados con cloruro de hidrógeno.

35 La invención se puede utilizar universalmente junto con cualquier proceso en el que se requiera HCl y/o ácido clorhídrico y se produzcan subproductos acuosos de ácido clorhídrico, contaminados con impurezas poco volátiles o no volátiles.

40 La presente invención no está limitada en cuanto al tipo de unidad de evaporación. Para la formación del vapor que contiene cloruro de hidrógeno a partir del líquido acuoso, se pueden utilizar unidades de evaporación conocidas por el experto en la materia, que sean suficientemente resistentes a la corrosión frente al cloruro de hidrógeno y al ácido clorhídrico. Se consiguen buenos resultados, en particular, cuando el vapor que contiene cloruro de hidrógeno se forma a partir del líquido acuoso en una unidad de evaporación que comprende al menos un evaporador seleccionado de entre evaporadores de circulación natural, evaporadores de circulación forzada, evaporadores de caldera, evaporadores de película descendente y cualquier combinación de los evaporadores anteriores. Se prefieren especialmente los evaporadores de circulación forzada. En ellos se produce particularmente poca cristalización (incrustación). El concentrado líquido que se forma se puede concentrar aún más, de modo que se obtenga un volumen particularmente pequeño de líquido que deba ser tratado posteriormente y contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles, por ejemplo, metales. Si la unidad de evaporación comprende un evaporador de circulación forzada, también se puede conectar un evaporador *flash* aguas abajo del mismo.

50 Aunque en el marco de la presente invención es básicamente posible diseñar la unidad de evaporación en varias fases, se prefieren especialmente unidades de evaporación de una sola fase.

55 A diferencia de cuando hay una fase, en relación con la unidad de evaporación, que sea de varias fases significa que hay al menos una fase de evaporación aguas arriba y otra aguas abajo. En la fase de evaporación aguas arriba se forma una parte del vapor que contiene cloruro de hidrógeno. Esta parte del vapor que contiene cloruro de hidrógeno proporciona al menos una parte de la energía térmica para el funcionamiento de la fase de evaporación aguas abajo. En la fase de evaporación aguas abajo se evapora una parte del líquido que aún no se ha evaporado en la primera fase de evaporación. La fase de evaporación aguas abajo generalmente funciona a una presión más baja y/o a una temperatura más baja que la fase de evaporación aguas arriba.

60 Se prefiere la unidad de evaporación de una sola fase, debido a la simplicidad del aparato. Además, la invención también implementa la recuperación de energía inherente a la evaporación en dos fases con una unidad de evaporación de una sola fase. Esto se debe a que el vapor que contiene cloruro de hidrógeno contribuye a calentar la cola de la primera unidad de destilación.

65

Para proteger la unidad de evaporación del ataque corrosivo del líquido acuoso de ácido clorhídrico, las superficies internas de la unidad de evaporación que entran en contacto con el líquido y/o con el vapor que contiene cloruro de hidrógeno están hechas, al menos por secciones, preferiblemente, de grafito, carburo de silicio, materiales compuestos que contienen fibra de carbono, polímeros fluorados, esmalte, vidrio, plástico reforzado con fibra de vidrio (PRFV) y/o aceros cauchutados, para lo cual se prefieren especialmente el grafito, el carburo de silicio y/o el politetrafluoroetileno. Esto aumenta la durabilidad de la unidad de evaporación. Preferiblemente, el grafito está impregnado con resina tal como resina fenólica. El politetrafluoroetileno se puede aplicar a superficies internas como revestimiento o como película.

Cuando la unidad de evaporación está en funcionamiento, el líquido se concentra y lugar al concentrado líquido. La unidad de evaporación presenta preferiblemente una descarga de líquido para evacuar el concentrado líquido que se forma. El término concentrado líquido expresa que las impurezas poco volátiles o no volátiles están presentes en una concentración más alta (es decir, con una fracción de masa más alta) que en el líquido. El concentrado líquido también puede contener sólidos, por ejemplo, sales metálicas dispersas. Con evacuación del concentrado líquido formado se entiende que a través de la descarga de líquido no se introducen en ninguna de las unidades de destilación sustancias de poca volatilidad o no volátiles, por ejemplo, iones metálicos disueltos en el mismo o sales metálicas dispersas. En última instancia, esto permite generar un gas de HCl de alta pureza.

La unidad de evaporación puede presentar un separador de fases. El vapor generado durante la evaporación fluye hacia el separador de fases. En el separador de fases se acumula líquido y este se ve arrastrado por el vapor en forma de gotas. El separador de fases presenta preferiblemente un conducto de retorno para devolver el líquido recogido a la evaporación. Este hecho tiene la ventaja de que a la primera unidad de destilación se transportan incluso menos sustancias poco volátiles o no volátiles, que de lo contrario se acumularían en su cola. La unidad según la invención resulta aún más eficiente, porque no es necesario eliminar ningún producto de cola o solo una proporción muy pequeña, para contrarrestar una acumulación no deseada de sustancias poco volátiles o no volátiles, como por ejemplo, iones metálicos disueltos en los productos de cola.

Según la invención, la unidad de evaporación está conectada en comunicación de fluido a la primera unidad de destilación de tal manera que al menos una parte del vapor que contiene cloruro de hidrógeno, preferiblemente, todo el vapor que contiene cloruro de hidrógeno pueda llegar a la primera unidad de destilación. La conexión en comunicación de fluido entre ambas unidades puede realizarse, por ejemplo, mediante un conducto que conduzca desde la unidad de evaporación hasta la primera unidad de destilación. En la conexión en comunicación de fluido se puede integrar un dispositivo separador de gotas. En el separador de gotas se separan las gotas que, de otro modo, transportarían ciertas cantidades de sustancias poco volátiles o no volátiles, por ejemplo, iones metálicos disueltos a la primera unidad de destilación. También se puede desviar una parte del vapor que contiene cloruro de hidrógeno.

La conexión en comunicación de fluido de la unidad de evaporación con la primera unidad de destilación desemboca preferiblemente en una zona inferior de la primera unidad de destilación. Se ha observado que el calor utilizado para la evaporación en la unidad de evaporación puede introducirse con el vapor en la primera unidad de destilación y usarse para calentar la cola, si la conexión en comunicación de fluido desemboca en la zona inferior de la primera unidad de destilación. Sorprendentemente, esto permite ahorrar una gran parte de la energía que, de otro modo, tendría que aportarse desde el exterior para calentar la cola de la primera unidad de destilación.

La unidad según la invención presenta una primera unidad de destilación. Como primera unidad de destilación es adecuada cualquier unidad de destilación con la que el vapor que contiene cloruro de hidrógeno pueda separarse en el primer producto de cabeza y el primer producto de cola. El primer producto de cabeza es una fracción gaseosa de punto de ebullición más bajo y el primer producto de cola es una fracción líquida de punto de ebullición más alto. Preferiblemente, la primera unidad de destilación es una primera columna.

Asimismo, la unidad según la invención presenta una segunda unidad de destilación. Cualquier unidad de destilación con la que el fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno pueda separarse en el segundo producto de cabeza y el segundo producto de cola es adecuada como segunda unidad de destilación. El segundo producto de cabeza es una fracción gaseosa de punto de ebullición más bajo y el segundo producto de cola es una fracción líquida de punto de ebullición más alto. Preferiblemente, la segunda unidad de destilación es una segunda columna.

El experto en la materia conoce piezas internas, materiales de relleno y revestimientos que son suficientemente resistentes a la corrosión frente a la influencia del ácido clorhídrico y de los gases que contienen cloruro de hidrógeno y equipará la primera y la segunda unidad o columna de destilación correspondientemente, por ejemplo revisiéndolas con PTFE.

Según la invención, la primera unidad de destilación está conectada en comunicación de fluido a la segunda unidad de destilación de tal manera que al menos una parte del primer producto de cola puede formar al menos una parte del fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno. La conexión en comunicación de fluido entre ambas unidades puede realizarse, por ejemplo, mediante un conducto que conduzca desde la cola de la primera unidad de destilación hasta la segunda unidad de destilación. El primer producto de cola forma entonces el fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno. Preferiblemente, en el conducto está integrado un depósito, en donde un tramo del conducto conduce desde una zona inferior del depósito hasta la segunda unidad de destilación. Esto garantiza que se pueda alimentar un flujo constante de fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno a la segunda unidad de

destilación, incluso aunque se produzcan fluctuaciones en las etapas de procedimiento previas. Sin embargo, la afirmación de que al menos una parte del primer producto de cola puede formar al menos una parte del fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno expresa que la conexión en comunicación de fluido puede presentar, por ejemplo, una derivación y que una parte derivable del primer producto de cola no se alimenta a la segunda unidad de destilación, sino que más bien se evacua de la unidad, por ejemplo, para eliminar impurezas poco volátiles o no volátiles (arrastradas durante la evaporación en la unidad de evaporación). Alternativa o adicionalmente, se puede alimentar otro fluido a la conexión en comunicación de fluido, por ejemplo, a través de un conducto de alimentación que desemboca en el conducto o en el depósito, de modo que una parte adicional del fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno, no formada a partir del primer producto de cola, vuelve a ser un líquido que se puede alimentar.

Según la invención, las dos unidades de destilación están diseñadas de forma diferente. Una de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por encima de la presión ambiente y la otra de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente.

Las unidades de destilación, tales como por ejemplo columnas, diseñadas para funcionar por encima de la presión ambiente, han de estar selladas frente a fugas de fluido del interior al exterior. Además, sus paredes han de ser de tal naturaleza en toda su extensión, que puedan absorber las cargas de tracción asociadas a la sobrepresión sin deformarse.

En cambio, las unidades de destilación, tales como por ejemplo columnas, diseñadas para funcionar por debajo de la presión ambiente han de estar selladas frente a la entrada de aire ambiente al interior de la columna. Además, sus paredes tienen que ser de tal naturaleza en toda su extensión, que puedan resistir las cargas de compresión asociadas a la presión negativa sin deformarse.

La primera unidad de destilación puede estar configurada para separar un fluido que puede recircularse a la unidad de destilación y el vapor que contiene cloruro de hidrógeno en el primer producto de cabeza y el primer producto de cola. Además de la entrada para el vapor que contiene cloruro de hidrógeno, presenta una entrada adicional para el fluido recirculable, que está dispuesta preferiblemente por encima de la entrada para el vapor que contiene cloruro de hidrógeno. En general, la segunda unidad de destilación está conectada entonces en comunicación de fluido a la primera unidad de destilación, de tal manera que al menos una parte del segundo producto de cola puede formar al menos una parte del fluido acuoso recirculable. La conexión en comunicación de fluido entre ambas unidades puede realizarse, por ejemplo, mediante un conducto que conduzca desde la cola de la segunda unidad de destilación hasta la primera unidad de destilación. El segundo producto de cola forma entonces el fluido acuoso recirculable. Preferiblemente, en el conducto está integrado un depósito, en donde un tramo del conducto conduce desde una zona inferior del depósito hasta la primera unidad de destilación. Esto garantiza que se pueda alimentar un flujo constante del fluido acuoso a la primera unidad de destilación, incluso aunque se produzcan fluctuaciones en la segunda unidad de destilación. Sin embargo, la afirmación de que al menos una parte del segundo producto de cola puede formar al menos una parte del fluido acuoso recirculable expresa que la conexión en comunicación de fluido puede presentar, por ejemplo, una derivación y que una parte derivable del segundo producto de cola no se alimenta a la primera unidad de destilación, sino que se evacua de la unidad según la invención. Alternativa o adicionalmente, se puede alimentar otro fluido a la conexión en comunicación de fluido, por ejemplo, a través de un conducto de alimentación que desemboca en el conducto o en el depósito, de modo que una parte adicional del fluido acuoso recirculable, no formada a partir del segundo producto de cola, vuelve a ser un líquido que se puede alimentar.

Según una forma de realización particular de las unidades según la invención para la recuperación de cloruro de hidrógeno, puede estar prevista una unidad de extracción de ácido clorhídrico, a través de la cual se puede alimentar una parte de uno de los productos de cola o del vapor que contiene cloruro de hidrógeno. Unidades de extracción de ácido clorhídrico adecuadas son las derivaciones aquí mencionadas o los depósitos. El ácido clorhídrico extraído puede reciclarse a un proceso impulsado por HCl para la obtención de óxido de aluminio y usarse en este, por ejemplo, para extraer aluminio del mineral triturado y calcinado.

Sin embargo, según la invención, se prefiere particularmente obtener todo el ácido clorhídrico y todo el gas de cloruro de hidrógeno que se vaya a reciclar en el proceso impulsado por HCl para obtener óxido de aluminio, a partir del producto de cabeza de la unidad de destilación diseñada para funcionar por encima de la presión ambiente, si es necesario con la adición de agua para la formación del ácido clorhídrico. Esto garantiza que prácticamente no se reciclen impurezas poco volátiles o no volátiles en la obtención de óxido de aluminio. De este modo, se garantiza una pureza especialmente alta del óxido de aluminio.

Ya se destacó anteriormente que el primer y/o el segundo producto de cola, que durante el funcionamiento de la unidad según la invención se acumula en el fondo de las unidades de destilación, representan respectivamente líquidos de absorción ideales para absorber cloruro de hidrógeno adicional. Partiendo de esto, se propone una forma de realización preferida de la unidad según la invención, que además es adecuada para recuperar cloruro de hidrógeno a partir de gas que contiene cloruro de hidrógeno, que presenta una unidad de absorción para absorber gas de cloruro de hidrógeno a partir del gas en un agente absorbente para obtener un agente absorbente enriquecido en cloruro de hidrógeno y un gas empobrecido en cloruro de hidrógeno. El gas que contiene cloruro de hidrógeno puede ser, por ejemplo, un gas de calcinación producido en procesos impulsados por HCl para obtener óxido de aluminio. Preferiblemente, al menos una de las unidades de

destilación está conectada en comunicación de fluido a la unidad de absorción de tal manera que al menos una parte de al menos uno de los dos productos de cola puede servir como agente absorbente en la unidad de absorción.

5 Cualquier unidad que permita una absorción mensurable de cloruro de hidrógeno en un líquido absorbente puede considerarse una unidad de absorción. Normalmente, este es siempre el caso cuando entre el gas que contiene cloruro de hidrógeno y uno de los productos de cola se produce solo un contacto poco intenso. Como unidad de absorción puede servir también, por ejemplo, un agente de templado. Las unidades de absorción preferidas tienen piezas internas y/o empaquetaduras que provocan un contacto íntimo de transferencia de masa entre gas y líquido.

10 La unidad de absorción puede ser una unidad de absorción con flujo a contracorriente de gas de calcinación y agente absorbente o con flujo paralelo de gas de calcinación y agente absorbente.

15 Preferiblemente, la segunda unidad de destilación está conectada en comunicación de fluido a la unidad de absorción de tal manera que al menos una parte del segundo producto de cola puede servir como agente absorbente en la unidad de absorción. La segunda unidad de destilación puede estar, por ejemplo, conectada en comunicación de fluido a la primera unidad de destilación a través de la unidad de absorción de tal manera que el segundo producto de cola puede actuar como agente absorbente y el agente absorbente enriquecido en cloruro de hidrógeno puede formar al menos una parte del fluido acuoso recirculable.

20 Alternativamente, la unidad de absorción puede integrarse en un circuito de cola de una unidad de destilación (preferiblemente, la segunda unidad de destilación) de tal manera que una parte del producto de cola de esta unidad de destilación (preferiblemente, el segundo producto de cola) puede actuar como agente absorbente.

25 En una forma de realización especialmente preferida, la unidad de absorción está conectada en comunicación de fluido a la unidad de destilación, que está diseñada para poder realizar una destilación en la misma por debajo de la presión ambiente, de tal manera que el gas empobrecido en cloruro de hidrógeno puede salir de la unidad de absorción hacia esta unidad de destilación. La conexión en comunicación de fluido de la unidad de absorción con esta unidad de destilación se encuentra preferiblemente en el lado del gas, de modo que la presión reducida que reina en la unidad de destilación permite un flujo constante de gas desde la unidad de absorción a esta unidad de destilación, por ejemplo, a través de una válvula. Esto a su vez conduce a que un gas que contiene cloruro de hidrógeno (por ejemplo, gas de calcinación) fluya de vuelta a la unidad de absorción. Esta forma de realización especialmente preferida tiene la sorprendente ventaja de que se pueden evitar de forma especialmente fiable fugas de gas de calcinación al ambiente. Cada subsistema de formación de gas de calcinación y de transporte de gas de calcinación que forma parte de una planta para producir óxido de aluminio puede diseñarse entonces para funcionar a presión ambiente. Esto se consigue de forma especialmente económica aprovechando la presión negativa que reina en la unidad de destilación que funciona a presión ambiente.

40 En una unidad preferida según la invención, la primera unidad de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por encima de la presión ambiente y la segunda unidad de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente.

En otra unidad según la invención, la segunda unidad de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente y la primera unidad de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente.

45 La invención también se refiere a un procedimiento para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de líquido acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles, en donde

50 – a partir del líquido se forma en una unidad de evaporación un vapor que contiene cloruro de hidrógeno y un concentrado líquido contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles,

– el vapor que contiene cloruro de hidrógeno se separa en una primera unidad de destilación en un primer producto de cabeza y un primer producto de cola,

55 – un fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno se separa en una segunda unidad de destilación en un segundo producto de cabeza y un segundo producto de cola,

en donde

60 – en una de estas dos unidades de destilación se realiza una destilación por encima de la presión ambiente y en la otra de estas dos unidades de destilación se realiza una destilación por debajo de la presión ambiente, y

– el primer producto de cola forma al menos una parte del fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno.

En general, al menos una parte del segundo producto de cola se devuelve a la primera unidad de destilación.

65

- Preferiblemente, el procedimiento no es un procedimiento de destilación extractiva. Los productos de cola de ambas unidades de destilación están esencialmente libres de aditivos, como sales o contienen concentraciones de sales significativamente más bajas en relación con los flujos de partida. La proporción de aditivos distintos del cloruro de hidrógeno y el agua en ambos productos de cola asciende preferiblemente como máximo al 20 % en peso, de forma especialmente preferible, como máximo al 6 % en peso y de forma muy especialmente preferible, como máximo al 3 % en peso. Esto significa que el producto de cabeza de HCl de la unidad de destilación que funciona a presión ambiente está casi completamente libre de impurezas arrastradas causadas por los aditivos y sorprendentemente se ha demostrado que solo por ello se puede obtener óxido de aluminio de manera fiable en los grados de pureza deseados.
- En determinados procedimientos según la invención, el producto de cabeza de la unidad de destilación, en la que la destilación se realiza por encima de la presión ambiente, se conduce a través de un dispositivo separador de gotas. Esto permite reducir el contenido total de impurezas metálicas en este producto de cabeza a menos de 10 ppmp.
- El líquido acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles tiene generalmente como mínimo un 0,5 % en peso, por ejemplo, como mínimo un 1 % en peso de metales disueltos y un contenido en cloruro de hidrógeno de como mínimo un 10 % en peso, en particular, como mínimo un 15 % en peso, preferiblemente, como mínimo un 20 % en peso, por ejemplo, como mínimo un 25 % en peso.
- El líquido acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles puede contener del 0,1 al 12 % en peso, en particular, del 0,3 al 9 % en peso, por ejemplo, del 0,5 al 7 % en peso de aluminio; y del 0,1 al 12 % en peso, en particular, del 0,3 al 9 % en peso, por ejemplo, del 0,5 al 7 % en peso de otros metales; y del 10 al 37 % en peso, en particular, del 15 al 35 % en peso, por ejemplo, del 20 al 35 % en peso de cloruro de hidrógeno. En el líquido, los metales están presentes en cada caso como iones, por ejemplo, con una capa de hidratación o con contraiones de cloruro coordinados o asociados de otro modo.
- Las fracciones de masa de aluminio y otros metales se refieren al aluminio o a la sal metálica presente en forma de cloruro, en el estado de oxidación estable más alto del metal respectivo (por eso el hierro se tiene en cuenta como FeCl_3). La fracción de masa de otros metales se refiere a la suma de las fracciones de masa de todos los metales distintos del aluminio. Según una forma de realización especialmente preferida del procedimiento según la invención, el líquido acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles se forma aumentando el contenido de cloruro de hidrógeno de una solución acuosa rica en aluminio, por ejemplo, introduciendo un gas que contiene HCl y separando el cloruro de aluminio que precipita a este respecto mediante separación sólido-líquido. El gas que contiene HCl se forma preferiblemente al menos parcialmente a partir del producto de cabeza de la unidad de destilación, en la que la destilación se lleva a cabo por encima de la presión ambiente.
- Las configuraciones de la invención descritas en el presente documento en relación con la unidad según la invención también son válidas en relación con el método según la invención y viceversa.
- El procedimiento según la invención también sirve preferiblemente para recuperar cloruro de hidrógeno a partir de un gas que contiene cloruro de hidrógeno, por ejemplo, gas de calcinación que contiene cloruro de hidrógeno, en el que el gas que contiene cloruro de hidrógeno se pone en contacto con un agente absorbente en una unidad de absorción. Por tanto, el agente absorbente puede formarse, por ejemplo, al menos parcialmente a partir de al menos una parte de al menos una de las dos fracciones de cola. Naturalmente, en este caso fracción de cola es equivalente a producto de cola.
- Preferiblemente, la primera unidad de destilación funciona por encima de la presión ambiente y la segunda unidad de destilación funciona por debajo de la presión ambiente. Alternativamente, la segunda unidad de destilación puede funcionar por encima de la presión ambiente y la primera unidad de destilación puede funcionar por debajo de la presión ambiente. El experto sabe cómo diseñar la respectiva unidad de destilación para que funcione con sobrepresión o con presión negativa.
- La invención también se refiere a un conjunto, por ejemplo, un módulo para configurar una unidad según la invención para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de líquido acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles, que comprende
- la unidad (30) de evaporación, que presenta
 - una entrada,
 - una salida y
 - una descarga de líquido,
 - la primera unidad (10) de destilación, que presenta
 - una entrada,
 - una salida superior y

una salida inferior,

– la segunda unidad (20) de destilación, que presenta

una entrada,

una salida superior y

una salida inferior,

en donde una de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por encima de la presión ambiente y la otra de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente, y el conjunto, por ejemplo, el módulo está diseñado para interconectar la unidad de evaporación y las dos unidades de destilación, como se describe para la unidad según la invención. El conjunto, por ejemplo, el módulo puede comprender un elemento de conexión, por ejemplo, un conducto para establecer una conexión en comunicación de fluido desde la salida de la unidad de evaporación hasta la entrada de la primera unidad de destilación y/o un elemento de conexión para establecer una conexión en comunicación de fluido desde la salida inferior de la primera unidad de destilación hasta la entrada de la segunda unidad de destilación.

Se entiende que el conjunto, por ejemplo, el módulo también puede comprender la unidad de absorción descrita en el presente documento. Entonces, la unidad de absorción presenta normalmente una entrada de líquido, una salida de líquido, una entrada de gas y una salida de gas. El conjunto, por ejemplo, el módulo con una unidad de absorción está diseñado entonces para conectarse con la unidad de evaporación y con las dos unidades de destilación, como se describe para una unidad según la invención con una unidad de absorción. El conjunto, por ejemplo, el módulo también puede comprender al menos un elemento de conexión con el que se puede establecer una conexión en comunicación de fluido desde al menos una salida inferior de una de las unidades de destilación hasta la entrada de líquido de la unidad de absorción.

Las configuraciones de la invención descritas en el presente documento en relación con la unidad según la invención también son válidas en relación con el conjunto según la invención, por ejemplo, en relación con el módulo según la invención y viceversa.

La invención se ilustra mediante las siguientes figuras, pero no se limita a ellas.

La Figura 1, la Figura 2 y la Figura 3 muestran diferentes configuraciones de la unidad según la invención para la recuperación de HCl.

La figura 1 muestra una unidad **1** para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de un líquido **31** acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles (en este caso, aluminio disuelto y otros metales). La unidad **1** presenta una unidad **30** de evaporación para formar un vapor **32** que contiene cloruro de hidrógeno y un concentrado **33** líquido a partir del líquido **31**. No se muestran detalles de la unidad de evaporación, como por ejemplo la unidad de calentamiento para proporcionar el calor necesario para la evaporación, un separador de fases para recircular gotas de líquido arrastradas que contienen metal. La unidad **1** también presenta una primera unidad **10** de destilación para separar el vapor **32** que contiene cloruro de hidrógeno en un primer producto **12** de cabeza y un primer producto **13** de cola. Además, la unidad **1** presenta una segunda unidad **20** de destilación para separar un segundo fluido **21** acuoso que contiene cloruro de hidrógeno en un segundo producto **22** de cabeza y un segundo producto **23** de cola. El fluido **21** acuoso que contiene cloruro de hidrógeno está formado a partir del primer producto **13** de cola, en el cual un flujo parcial **19** del primer producto **13** de cola se descarga para contrarrestar una acumulación de impurezas metálicas en las unidades de destilación. El fluido **11** recirculado en una zona superior de la primera unidad **10** de destilación está formado a partir del segundo producto **23** de cola. Las unidades **10**, **20** de destilación que se muestran en las figuras son columnas. Por simplicidad, no se muestran unidades de calentamiento para calentar las colas de las columnas ni unidades de enfriamiento para enfriar las cabezas de las columnas. En el ejemplo ilustrado en el presente caso, la primera unidad **10** de destilación está diseñada para poder realizar una destilación por encima de la presión ambiente. La segunda unidad **20** de destilación está diseñada para poder realizar una destilación por debajo de la presión ambiente. La bomba **18** transporta el producto **23** de cola contra un gradiente de presión. No se indican las juntas, los grosores de pared ni los materiales de columna necesarios para la respectiva presión de funcionamiento de la respectiva columna. Asimismo, tampoco se muestran los revestimientos de las distintas unidades resistentes a los efectos del ácido clorhídrico o del gas de cloruro de hidrógeno. Tampoco se muestran depósitos ni intercambiadores de calor.

En las figuras 2 y 3, los mismos números de referencia tienen el mismo significado que en la figura 1. Las unidades **1** según la invención para recuperar cloruro de hidrógeno mostradas en las figuras 2 y 3 presentan además una unidad **40** de absorción. La unidad de absorción sirve para absorber cloruro de hidrógeno procedente de un gas **41** que contiene cloruro de hidrógeno (por ejemplo, gas de calcinación) en un agente **42** absorbente con la obtención de un agente **43** absorbente enriquecido en cloruro de hidrógeno y un gas **44** empobrecido en cloruro de hidrógeno.

ES 2 987 094 T3

- 5 En la unidad **1** de la figura 2, la segunda unidad **20** de destilación está conectada en comunicación de fluido a la unidad **40** de absorción, de manera que el segundo producto **23** de cola en la unidad **40** de absorción sirve como agente **42** absorbente. La unidad **40** de absorción está conectada en comunicación de fluido a la primera unidad **10** de destilación, de manera que el agente **43** absorbente enriquecido en cloruro de hidrógeno forma el fluido **11** recirculado. Por lo tanto, una parte del segundo producto **23** de cola que no se ha convertido en gas **44** empobrecido en cloruro de hidrógeno en la unidad **40** de absorción forma, en este caso, una parte del fluido **11** acuoso recirculado, en donde además el fluido **11** comprende fracciones absorbidas del gas **41** que contiene cloruro de hidrógeno. En la unidad **40** de absorción se conduce el agente **42** absorbente de arriba abajo a contracorriente con respecto al gas **41** ascendente.
- 10 En la unidad **1** de la figura 3, la unidad **40** de absorción está integrada en la circulación de cola de la segunda unidad **20** de destilación de tal manera que una parte del segundo producto **23** de cola actúa como agente **42** absorbente. El gas **44** empobrecido en cloruro de hidrógeno sale hacia la segunda unidad **20** de destilación que, como se ha descrito anteriormente para la figura 1, está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente.

15 Lista de referencias:

	unidad para la recuperación de cloruro de hidrógeno	1
	primera unidad de destilación	10
20	fluido recirculable	11
	primer producto de cabeza	12
25	primer producto de cola	13
	bomba	18
	flujo parcial	19
30	segunda unidad de destilación	20
	fluido acuoso que contiene cloruro de hidrógeno	21
35	segundo producto de cabeza	22
	segundo producto de cola	23
	unidad de evaporación	30
40	líquido acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles	31
	vapor que contiene cloruro de hidrógeno	32
45	concentrado líquido	33
	unidad de absorción	40
	gas que contiene cloruro de hidrógeno	41
50	agente absorbente	42
	agente absorbente enriquecido en cloruro de hidrógeno	43
55	gas empobrecido en cloruro de hidrógeno	44

REIVINDICACIONES

1. Unidad (1) para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de líquido (31) acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles, que presenta
- 5
- una unidad (30) de evaporación para formar un vapor (32) que contiene cloruro de hidrógeno y un concentrado (33) líquido contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles a partir del líquido (31),
 - 10 -una primera unidad (10) de destilación para separar el vapor (32) que contiene cloruro de hidrógeno en un primer producto (12) de cabeza y un primer producto (13) de cola y
 - una segunda unidad (20) de destilación para separar un fluido acuoso (21) que contiene cloruro de hidrógeno en un segundo producto (22) de cabeza y un segundo producto (23) de cola, en donde
 - 15 -una de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por encima de la presión ambiente y la otra de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente, y
 - la primera unidad (10) de destilación está conectada en comunicación de fluido con la segunda unidad (20) de destilación de tal manera que al menos una parte del primer producto (13) de cola puede formar al menos una parte del fluido (21) acuoso que contiene cloruro de hidrogeno.
- 20
2. Unidad (1) según la reivindicación 1, que comprende
- 25 -una primera unidad (10) de destilación para separar un fluido (11) que puede recircularse a la unidad (10) de destilación y el vapor (32) que contiene cloruro de hidrógeno en el primer producto (12) de cabeza y el primer producto (13) de cola, en donde
 - la segunda unidad (20) de destilación está conectada en comunicación de fluido a la primera unidad (10) de destilación de tal manera que al menos una parte del segundo producto (23) de cola puede formar al menos una parte del fluido (11) acuoso recirculable.
- 30
3. Unidad (1) según la reivindicación 1 o 2 para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de un líquido (31) acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles y para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de un gas (41) que contiene cloruro de hidrógeno, que presenta
- 35
- una unidad (40) de absorción para absorber gas de cloruro de hidrógeno procedente del gas (41) en un agente (23, 42) absorbente con la obtención de un agente (43) absorbente enriquecido en cloruro de hidrógeno y un gas (44) empobrecido en cloruro de hidrógeno.
- 40
4. Unidad (1) según la reivindicación 3, en donde al menos una de las unidades (10, 20) de destilación está conectada en comunicación de fluido a la unidad (40) de absorción de tal manera que al menos una parte de al menos uno de los dos productos (13, 23) de cola puede servir como agente (42) absorbente en la unidad (40) de absorción.
- 45
5. Unidad (1) según la reivindicación 4, en donde la segunda unidad (20) de destilación está conectada en comunicación de fluido a la unidad (40) de absorción de tal manera que al menos una parte del segundo producto (23) de cola puede servir como agente (42) absorbente en la unidad (40) de absorción.
- 50
6. Unidad (1) según la reivindicación 3, en donde la segunda unidad (20) de destilación está conectada en comunicación de fluido a la primera unidad (10) de destilación a través de la unidad (40) de absorción de tal manera que el segundo producto (23) de cola puede actuar como agente (42) absorbente y el agente (43) absorbente enriquecido en cloruro de hidrógeno puede formar al menos una parte del fluido (11) acuoso recirculable.
- 55
7. Unidad (1) según la reivindicación 5, en donde la unidad (40) de absorción está integrada en una circulación de cola de la segunda unidad (20) de destilación de tal manera que una parte del segundo producto (23) de cola puede actuar como agente (42) absorbente.
- 60
8. Unidad (1) según la reivindicación 3, en donde la unidad (40) de absorción está conectada en comunicación de fluido a la unidad (10, 20) de destilación que está diseñada para poder realizar una destilación en la misma por debajo de la presión ambiente, de tal manera que el gas (44) empobrecido en cloruro de hidrógeno puede salir de la unidad (40) de absorción hacia esta unidad de destilación (10, 20).
9. Unidad (1) según la reivindicación 1, en donde la primera unidad (10) de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por encima de la presión ambiente y la segunda unidad (20) de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente.

10. Unidad (1) según la reivindicación 1, en donde la segunda unidad (20) de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por encima de la presión ambiente y la primera unidad (10) de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente.
- 5 11. Procedimiento para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de líquido (31) acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles, en donde
- 10 -a partir del líquido (31) se forma en una unidad (30) de evaporación un vapor (32) que contiene cloruro de hidrógeno y un concentrado (33) líquido contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles,
- el vapor (32) que contiene cloruro de hidrógeno se separa en una primera unidad (10) de destilación en un primer producto (12) de cabeza y un primer producto (13) de cola,
- 15 -un fluido (21) acuoso que contiene cloruro de hidrógeno se separa en una segunda unidad (20) de destilación en un segundo producto (22) de cabeza y un segundo producto (23) de cola, en donde
- en una de estas dos unidades de destilación se realiza una destilación por encima de la presión ambiente y en la otra de estas dos unidades de destilación se realiza una destilación por debajo de la presión ambiente, y
- 20 -el primer producto (13) de cola forma al menos una parte del fluido (21) acuoso que contiene cloruro de hidrógeno.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de un líquido (31) acuoso de ácido clorhídrico, contaminado con impurezas poco volátiles o no volátiles, y para la recuperación de cloruro de hidrógeno a partir de un gas (41) que contiene cloruro de hidrógeno, en donde el gas (41) que contiene cloruro de hidrógeno en una unidad (40) de absorción se pone en contacto con un agente (23, 42) absorbente.
- 25 13. Conjunto para configurar una unidad según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10; que comprende
- 30 -la unidad (30) de evaporación, que presenta
- una entrada,
una salida y
una descarga de líquido,
- 35 -la primera unidad (10) de destilación, que presenta
- una entrada,
una salida superior y
una salida inferior,
- 40 -la segunda unidad (20) de destilación, que presenta
- una entrada,
una salida superior y
45 una salida inferior
- 50 en donde una de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por encima de la presión ambiente y la otra de estas dos unidades de destilación está diseñada para poder realizar una destilación en su interior por debajo de la presión ambiente,
y el conjunto está diseñado para interconectar la unidad de evaporación y las dos unidades de destilación para formar una unidad según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10.

Figura 1

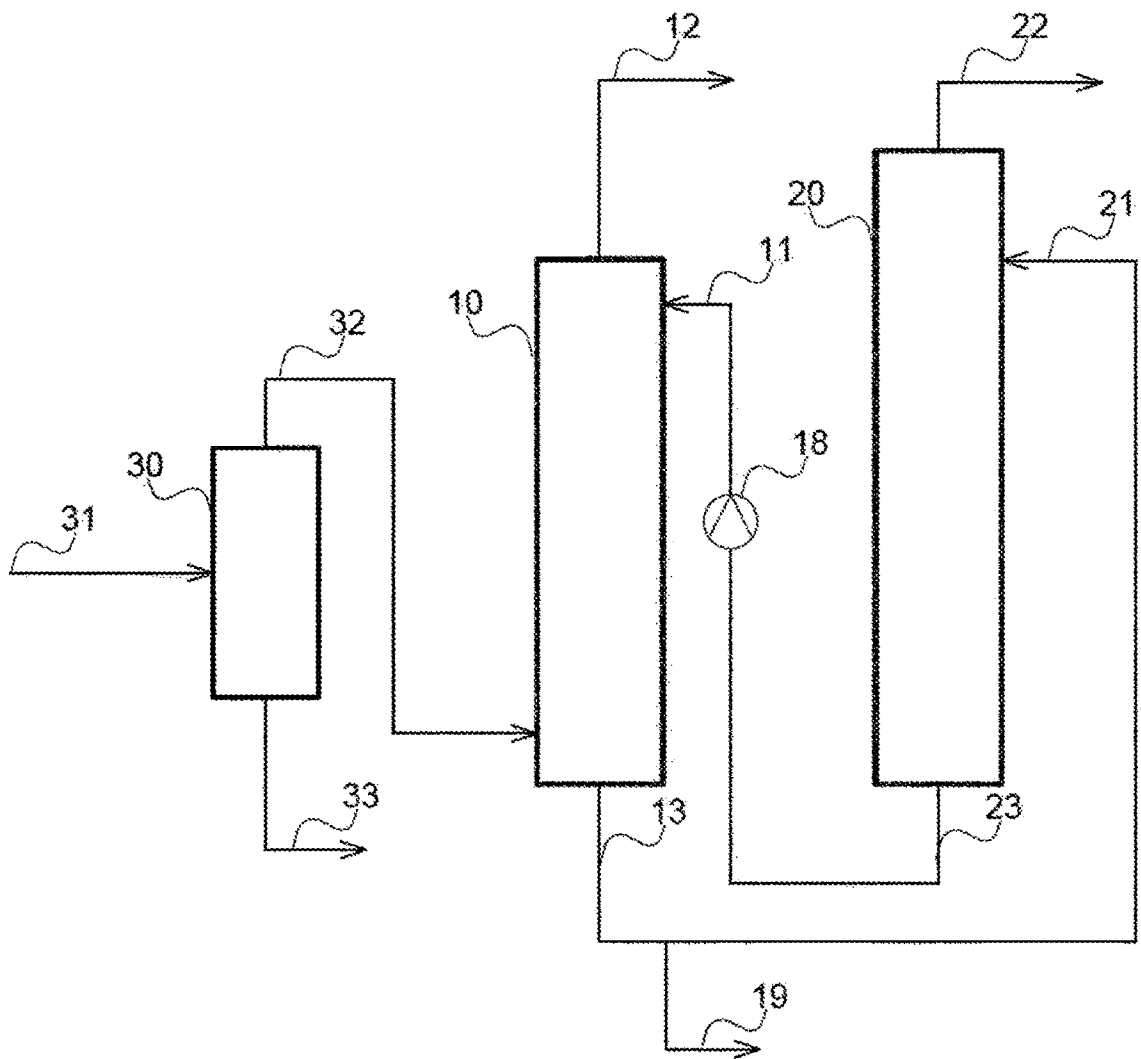


Figura 2

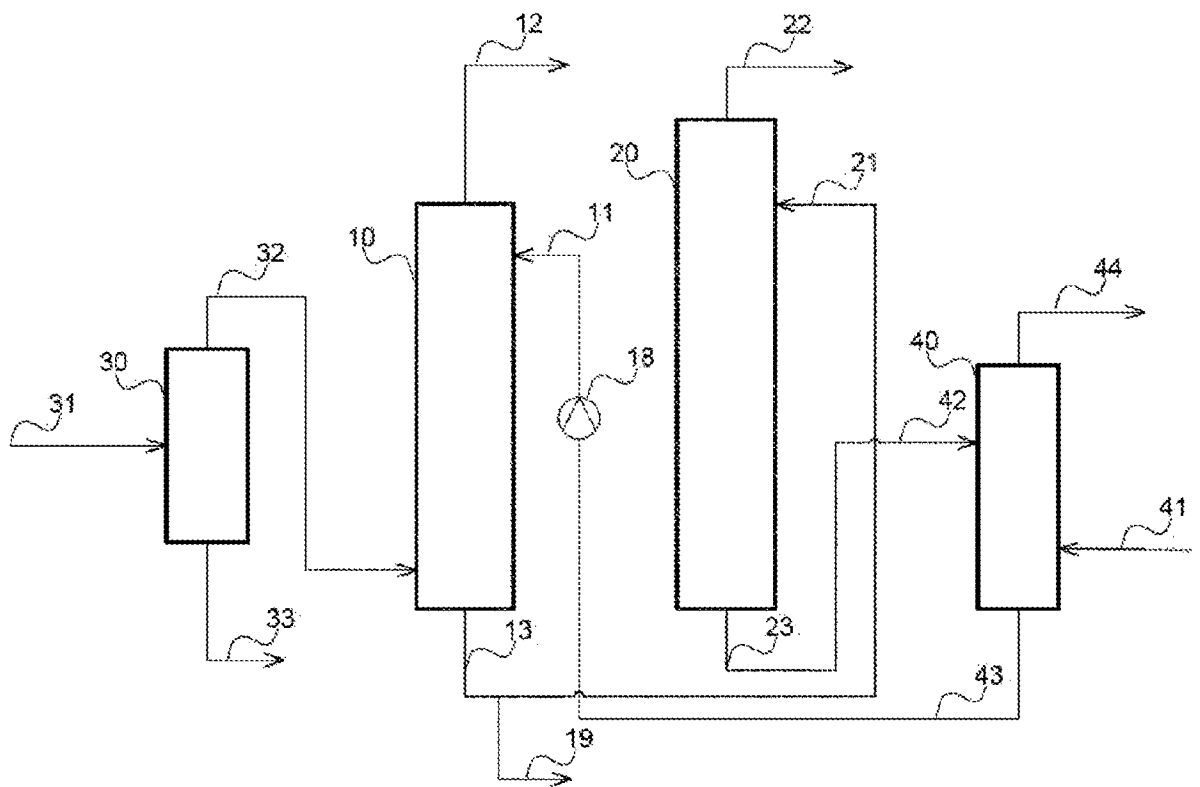


Figura 3

