



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 90427 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)  
C01G049/10 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i>	1989.04.28	(73) <i>Titular(es):</i>	ATOCHEM LA DÉFENSE 10 - 4 & 8, COURS MICHELET 92800 PUTEAUX FR
(30) <i>Prioridade:</i>	1988.04.29 FR 88 05800		
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i>	1989.11.10	(72) <i>Inventor(es):</i>	RENÉ CLAIR FR ALAIN GALLET FR
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i>	03/94 1994.03.01	(74) <i>Mandatário(s):</i>	ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT
(54) <i>Epígrafe:</i>	PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CLORETO FÉRRICO A PARTIR DE CLORETO FERROSO		
(57) <i>Resumo:</i>			

[Fig.]

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º 90 427**

**REQUERENTE:** ATOCHEM, francesa, com sede em 4 e 8, Cours  
Michelet, La Défense 10, 92800 Puteux ,  
França.

**EPÍGRAFE:** " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CLORETO  
FÉRRICO A PARTIR DE CLORETO FERROSO "

**INVENTORES:** René Clair e Alain Gallet.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris  
de 20 de Março de 1883.

França, em 29 de Abril de 1988, sob o  
88 05800.

1- P. 2. 4090427 4.

ATOCHEM

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CLORETO FÉRRICO  
A PARTIR DE CLORETO FERROSO"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de cloreto férrico a partir de cloreto ferroso. Diz mais particularmente respeito à preparação de cloreto férrico em solução aquosa com um título compreendido entre 35% e 45% em peso. Esta formulação de cloreto férrico é utilizada como agente flocculante no tratamento de águas. Pode consultar-se KIRK OTHMER, 3ª edição, volume 24, páginas 394-396 (1984) e o volume 10, página 498 (1980) onde esta aplicação é indicada. O processo mais simples consiste em atacar ferro com ácido clorídrico concentrado, obtendo-se assim uma solução a aproximadamente 36% em peso de cloreto ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ) que é clorado para se obter uma solução de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) com o título de aproximadamente 41% em peso e directamente utilizável como agente flocculante. Esta solução a 41% é a forma comercial habitual. É necessário obter uma solução concentrada de  $\text{FeCl}_2$ , visto que o  $\text{FeCl}_2$  e o  $\text{FeCl}_3$  podem, no decurso de uma concentração por evaporação, sofrer uma hidrólise parcial que proporciona  $\text{HCl}$ . A presença de  $\text{HCl}$  no  $\text{FeCl}_3$  prejudica o tratamento das águas. Este processo obriga a utilizar ácido clorídrico concentrado.

A patente de invenção norte-americana US 4 066 748 descreve um processo a partir de uma solução de  $\text{FeCl}_2$  proveniente de um banho de desoxidação (decapagem). Este processo obriga a concentrar o cloreto ferroso e requer uma cloração em duas fases.

A patente de invenção norte-americana US 3 682 592 descreve um processo análogo ao anterior, mas a solução de cloreto ferroso é posta em contacto com oxigénio.

Descobriu-se agora um processo muito simples que permite pre

parar uma solução concentrada de cloreto férrico mediante cloração de uma solução diluída de cloreto ferroso.

O processo de acordo com a invenção consiste em preparar cloreto férrico a partir de cloreto ferroso e compreende as fases seguintes:

- a) põe-se cloro em contacto com uma solução que contém cloreto ferroso na presença de uma solução que contém cloreto férrico,
- b) descomprime-se o produto obtido em a),
- c) a fase líquida obtida em b) é parcialmente reciclada na fase a), e a outra parte constitui a produção de cloreto férrico.

O cloreto ferroso encontra-se presente sob a forma de uma solução aquosa, e o mesmo sucede com o cloreto férrico. "Na presença de cloreto férrico" significa que se injecta na fase a) cloreto férrico além de cloreto ferroso, sendo este cloreto ferroso seguidamente clorado para se obter cloreto férrico. Pode utilizar-se cloro líquido ou gasoso, ou um gás ou líquido que contenha cloro. O contacto pode ser estabelecido de uma maneira qualquer, bastando promover um contacto entre o cloro e o cloreto ferroso. Utiliza-se, por exemplo, um reactor agitado ou uma coluna do género coluna de destilação ou coluna de absorção. Utiliza-se vantajosamente uma coluna que tem dispositivos de contacto tais como pratos ou enchimentos de anéis ou vários destes dispositivos. A solução de cloreto ferroso e a solução de cloreto férrico alimentam a coluna por cima e o cloro é introduzido por baixo desta coluna. No cimo desta coluna recolhe-se um pouco de cloro, se este foi utilizado em excesso (em relação à quantidade de cloreto ferroso), os gases que acompanhavam eventualmente o cloro e um pouco de vapor de água arrastado pela sua tensão de vapor. No fundo da coluna obtém-se uma solução de cloreto férrico. Não se sairia do âmbito da invenção se se introduzissem as soluções de cloreto ferroso e de cloreto férrico em vários pontos da coluna, o mesmo sucedendo com o cloro, que pode ser introduzido em diversos pontos.

A fase b) consiste em descomprimir a solução recolhida na fase a). Esta descompressão provoca uma vaporização parcial da água contida na solução de cloreto férrico, obtendo-se assim uma concentração da solução de cloreto férrico. Esta descompressão é realizada num recipiente qualquer, bastando que a sua geometria permita separar a fase vapor e a fase líquida.

A fase c) do processo de acordo com a invenção consiste em reciclar uma parte da fase líquida anterior para o andar a) e a parte restante que se recupera constitui a produção de cloreto férrico, quantidade esta que corresponde em número de moles à quantidade de cloreto ferroso introduzida na fase a).

Vantajosamente, esta solução volta para a temperatura ambiente.

A solução de cloreto ferroso que alimenta a fase a) pode ter qualquer concentração, e pode também conter ácido clorídrico. Vantajosamente, utiliza-se uma solução de cloreto ferroso que não contém ácido clorídrico, o que permite utilizar o cloreto férrico directamente como agente flocculante para o tratamento das águas.

Convém que a fase a) seja efectuada a uma temperatura moderada, isto é, uma temperatura tal que, sendo adicionada ao tempo de permanência da fase a), não provoque a hidrólise do  $\text{FeCl}_2$ .

A reacção entre o cloreto ferroso e o cloro é total. Convém que se respeite um tempo de permanência do cloreto ferroso de pelo menos 10 segundos e de preferência inferior a 4 horas.

Não é necessário clorar todo o  $\text{FeCl}_2$ ; as especificações do cloreto férrico podem tolerar por vezes 0,1 a 1% em peso de  $\text{FeCl}_2$  na solução de cloreto férrico. Não se sairia do âmbito da invenção se se utilizasse um excesso de cloro em relação à estequiometria.

Vantajosamente, a temperatura do meio reaccional desta fase a) está compreendida entre 50° e 100°C. A pressão da fase a) pode ser

qualquer, mas, por uma questão de comodidade, opera-se entre a pressão atmosférica e 6 bars, e de preferência entre a pressão atmosférica e 1 bar relativo.

A pressão à qual se descomprime o produto obtido em a) está ligada à quantidade de água que se pretende evaporar. Quanto mais se descomprime, mais água se evapora. A quantidade de água evaporada depende também do débito de solução que se descomprime; quanto maior for esta quantidade, mais água se evapora. Vantajosamente, a quantidade de cloreto férrico reciclada está compreendida entre 1 e 10 vezes a produção.

A quantidade de água a evaporar depende da concentração da solução de  $\text{FeCl}_2$  e da concentração que se pretende para o  $\text{FeCl}_3$  produzido. A quantidade de  $\text{FeCl}_3$  reciclada permite também controlar a temperatura; quanto maior for o débito reciclado para uma mesma quantidade de  $\text{FeCl}_2$ , mais baixa será a temperatura de saída de a). As calorias fornecidas pela reacção de cloração de  $\text{FeCl}_2$  são essencialmente consumidas pela descompressão que se traduz numa descida da temperatura. Se se desejar evaporar mais água, será preciso fornecer energia, sendo conveniente aquecer o produto obtido em a) antes de o descomprimir. Convém não aquecer até mais de  $110^\circ \text{C}$  para não degradar o  $\text{FeCl}_3$ . Também se pode repetir várias vezes o ciclo de aquecimento-descompressão; basta, evidentemente, comprimir novamente a fase líquida depois da descompressão, por exemplo por meio de uma bomba. Vantajosamente, descomprime-se até uma pressão absoluta compreendida entre 0,05 e 0,3 bars. Obtém-se o vácuo, por exemplo, por meio de uma bomba ou de um ejector de vapor.

Segundo uma outra forma de realização da presente invenção, também se pode voltar a aquecer a solução de cloreto férrico depois da descompressão e antes da sua reciclagem na fase a), mas, como é evidente, depois da trasfega da produção, o que permite fornecer calor em pequena quantidade, e, portanto, permite valorizar calo-

rias e também não fazer subir muito a temperatura do  $\text{FeCl}_3$ .

Segundo uma outra forma de realização preferida da invenção, e desde que os níveis de temperatura sejam compatíveis, podem transferir-se as calorias da produção de cloreto férrico para a solução de cloreto ferroso que alimenta a fase a), o que permite aquecê-la previamente. Esta recuperação permite ganhar uma pequena quantidade de calorias, e, portanto, evaporar mais água na descompressão e fornecer menos calorias suplementares antes desta descompressão.

A vantagem da presente invenção é poder utilizar uma solução diluída de cloreto ferroso para produzir uma solução concentrada de cloreto férrico, ao mesmo tempo que se evita a utilização de evaporadores.

O desenho único anexo representa um exemplo de realização da invenção. (1) representa uma coluna na qual se efectua a fase a), (3) é o recipiente de descompressão, (2) e (4) representam bombas. Em (5) introduz-se a solução de cloreto ferroso, em (6) o cloreto férrico reciclado e em (7) o cloro. Pelo tubo (8), conduz-se o produto por intermédio do permutador (11) para o recipiente de descompressão (3). O recipiente (3) está ligado pelo tubo (9) ao sistema de vácuo. Retoma-se pela bomba (4) a fase líquida do recipiente de descompressão. A produção é recuperada no tubo (10). Recolhem-se em (12) os inertes introduzidos com o cloro.

Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem no entanto a limitarem.

#### EXEMPLO 1

Utiliza-se um dispositivo de acordo com o desenho único anexo, no qual a coluna (1) é de vidro com um diâmetro interior de 0,35 m e uma altura de enchimento de 10 m.

Introduz-se em (5) uma solução de 296 kg/h de  $\text{FeCl}_2$  e 704 kg/h de água a 80°C e em (7) um débito de 82,7 kg/h de cloro e 5 kg/h de

inertes. Recolhem-se em (12) os 5 kg/h de inertes e em (8) uma solução de cloreto férrico a 85°C. A coluna (1) funciona a uma pressão de 1,1 bars absolutos. Aquece-se de novo o cloreto férrico de 85 para 94°C pelo permutador (11) e em seguida descomprime-se para uma pressão de 0,25 bars absolutos. Recicla-se em (6) uma solução que contém 2272 kg/h de  $\text{FeCl}_3$  e 3269 kg/h de água e trasfegam-se em (10) 379 kg/h de  $\text{FeCl}_3$  diluídos em 545 kg/h de água.

#### EXEMPLO 2

Opera-se como no exemplo 1, mas introduzindo em (5) uma solução mais diluída de  $\text{FeCl}_2$ , isto é, 296 kg/h de  $\text{FeCl}_2$  em 963 kg/h de água. A solução de  $\text{FeCl}_3$  em (8) está a 76°C; aquece-se de novo esta solução até 106°C, em seguida descomprime-se até 0,15 bars absolutos, e a temperatura da fase líquida diminui para 62°C. Obtém-se em (10) a mesma solução concentrada de  $\text{FeCl}_3$ .

#### EXEMPLO 3

Opera-se como no exemplo 1, mas numa coluna com o diâmetro de 0,4 m e introduzindo em (5) uma solução mais diluída de  $\text{FeCl}_2$ , isto é, 296 kg/h de  $\text{FeCl}_2$  em 963 kg/h de água. A solução de  $\text{FeCl}_3$  em (8) está a 69°C, aquece-se de novo esta solução até 92°C, e, em seguida, descomprime-se para 0,15 bars absolutos. Obtém-se em (10) a mesma solução concentrada de  $\text{FeCl}_3$ ; em contrapartida, o débito de reciclagem em (6) é de 3790 kg/h de  $\text{FeCl}_3$  diluído em 5450 kg/h de água.



R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de cloreto férrico a partir de cloreto ferroso, caracterizado pelo facto:

a) de se fazer contactar cloro com uma solução que contém cloreto ferroso na presença de uma solução que contém cloreto férrico,

b) de se descomprimir o produto obtido em a),


c) de se reciclar parcialmente a fase líquida obtida em b) para a fase a), constituindo a outra parte a produção de cloreto férrico.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase b) ser precedida por um aquecimento.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por a quantidade de cloreto férrico reciclada estar compreendida entre 1 e 10 vezes a produção,

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado por a produção de cloreto férrico ser utilizada para aquecer previamente a solução de cloreto ferroso a montante da fase a),

Lisboa, 28 de Abril de 1989  
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'M. J. Carneiro', is written over a horizontal line.

R E S U M O

"Processo para a preparação de cloreto férrico a partir de cloreto ferroso"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de cloreto férrico que consiste em clorar cloreto ferroso diluído na presença de cloreto férrico, em descomprimir em seguida o produto obtido para evaporar a água, e, por fim, em reciclar uma parte do cloreto férrico.

Este processo fornece cloreto férrico directamente utilizável como agente flocculante para o tratamento das águas.

Lisboa, 28 de Abril de 1989  
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

