

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 145 678**

(21) Número de solicitud: 009701381

(51) Int. Cl.⁷: C22B 11/08

(12)

PATENTE DE INVENCION

B1

(22) Fecha de presentación: **16.06.1997**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2000**

Fecha de concesión: **03.01.2001**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.03.2001**

(45) Fecha de publicación del folleto de patente:
16.03.2001

(73) Titular/es: **UNIVERSIDAD POLITÈCNICA
DE CATALUNYA**
Av. Doctor Gregorio Marañón, 42
08028 Barcelona, ES

(72) Inventor/es: **Cortina Pallas, José Luis;**
Rojals Morcillo, Oscar;
Marti Gregorio, Vicens y
Meinhart, Erny Lauro

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Procedimiento para la recuperación y separación de metales preciosos de convertidores catalíticos.**

(57) Resumen:

Procedimiento para la recuperación y separación de metales preciosos de convertidores catalíticos. El objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo método de recuperación y separación de los metales del grupo de platino de diferentes tipos de catalizadores, especialmente de los convertidores catalíticos empleados en automoción, caracterizado porque conlleva la lixiviación de dichos metales preciosos del grupo del platino por procesos de cianuración a alta temperatura y una posterior separación de los metales del grupo del platino (platino, paladio y rodio) mediante carbono activo y precipitación térmica selectiva.

ES 2 145 678 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

DESCRIPCION

Procedimiento para la recuperación y separación de metales preciosos de convertidores catalíticos.

Sector de la técnica

Recuperación de metales preciosos y convertidores catalíticos utilizados en vehículos de automoción.

Estado de la técnica

La presente invención se engloba en el campo de la recuperación de los metales preciosos del grupo del platino mediante procesos de lixiviación, técnicas de separación líquido-sólido, técnicas de precipitación por temperatura, de materiales cerámicos. En particular se ha estudiado el caso de convertidores catalíticos utilizados en vehículos de automoción (diesel y gasolina) que contienen estos metales soportados sobre diferentes tipos de matrices cerámicas y de alúmina.

Los convertidores catalíticos empleados en automoción son sometidos a etapas de reciclado con el objeto de recuperar los metales del grupo del platino, principalmente Pt, Pd y Rh, presentes en los mismos, debido a su alta cotización en el mercado internacional y debido también a su importante aplicación en diversos campos tecnológicos, tal como señala Hagelünken en "Recycling of automotive catalytic converter", 2nd European Precious Metals Conference, Lisboa, 10-12 May 1995.

Los procesos establecidos de recuperación de estos metales combinan etapas de procesamiento pirometalúrgicas con etapas hidrometalúrgicas tal como revisó Hoffmann, "Recovering platinum group metals from autocatalyst", Journal of Metals, June 1988, pp 40-48. En las etapas hidrometalúrgicas los metales del grupo del platino soportados sobre una matriz cerámica se someten a una etapa de disolución ácida mediante agua regia, ácido sulfúrico o diferentes técnicas de cloración directa. La utilización de ácido sulfúrico requiere un segundo paso de cementación con aluminio en presencia de telurio y un posterior tratamiento con ácido clorhídrico y clórico para la extracción efectiva de los metales del grupo del platino. El residuo se somete a tratamiento térmico para recuperar las pequeñas trazas de estos metales, mientras que los lixiviados se tratan con dióxido de azufre.

Los procesos que utilizan agua regia o cloraciones directas siguen un esquema general, pudiendo o no requerir la ayuda de un proceso pirometalúrgico como etapa final. Con esta etapa se forman disoluciones que contienen los clorocomplejos correspondientes de cada metal, siendo posteriormente dichas disoluciones sometidas a una etapa de separación selectiva entre los metales del grupo del platino y los diferentes metales base que pueden estar presentes en la matriz cerámica (Al, Fe, Ni, Cu) o bien de contaminación procedente del combustible utilizado (Pb). Finalmente se procede a la separación selectiva de los metales preciosos del grupo del platino. Los rendimientos alcanzados con estos métodos ácidos oscilan entre el 66-98 % para el Pt, 72-97 % para el Pd y 65-90 % para el Rh. En general este tipo de procesos tienen las desventajas de utilizar reactivos de elevado coste como el ácido nítrico, requieren, un

consumo eléctrico y energético elevado, generan graves problemas de corrosión y presentan problemas en la etapa pirometalúrgica por la presencia de níquel, plomo y otras impurezas.

S. García et al. "Recuperación de los metales preciosos contenidos en los convertidores de automoción", Proceedings International Symposium on Filtration and Separation, Salamanca, 28-29, 1995, y Brackord et al. "Platinum, palladium and gold extraction from Coronation Hill ore by cyanidation at elevated temperatures", Hydrometallurgy, 30, 1992, encontraron que los procesos de cianuración a temperatura ambiente únicamente alcanzaban rendimientos de entre 5-35 % en Pd y 5-25 % en Pt. Estos últimos desarrollaron pruebas de extracción de oro, platino y paladio de minerales a alta temperatura, elevando los rendimientos de extracción de platino y paladio a niveles del 78 y 94 % respectivamente a temperaturas superiores a 50 °C y en atmósferas de oxígeno, nitrógeno y aire.

Kuczynski et al "High temperature cyanide leaching of platinum-group metals from automobile catalysts- Process Development Unit" Report of Investigation 9428, U.S. Bureau of Mines, 1992; y Desmond et al. "High temperature cyanide leaching of platinum-group metals from automobile catalysts-laboratory tests", Report of Investigation 9348, U.S. Bureau of Mines, 1991, realizaron pruebas de cianuración a temperaturas superiores a 100 °C, bajo condiciones alcalinas en presencia de NaCN (0.1-10 %) e hidróxido de sodio, obteniendo rendimientos del 97 % de extracción de paladio, 94 % de platino y 98 % de rodio. Tras el proceso de lixiviación las disoluciones que contienen los cianocomplejos de dichos metales se someten a un tratamiento a alta temperatura (200 - 250°C) para descomponer estos complejos y precipitar los metales del grupo del platino.

Breve descripción de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo método de recuperación y separación de los metales del grupo de platino de diferentes tipos de catalizadores, especialmente de los convertidores catalíticos empleados en automoción. El procedimiento propuesto conlleva la lixiviación de dichos metales con una disolución de hidróxido de sodio y cianuro de sodio a temperaturas superiores a 95 °C para obtener un lixiviado que contiene los metales del grupo del platino (platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh)) en forma de sus correspondientes ciano-complejos.

Los lixiviados obtenidos se someten a un proceso posterior de separación de los metales preciosos (platino, paladio y rodio) mediante el empleo de carbón activo. En esta etapa se separa el rodio (prácticamente no absorbido en el carbón activo) de la mezcla platino/paladio, (adsorbidos completamente en el carbón activo). La disolución que contiene Rh se envía directamente a una etapa de precipitación mediante tratamiento de la disolución cianurada a temperaturas superiores a 200 °C. El platino y paladio adsorbidos en el carbón activo son eluidos mediante una disolución de hidróxido de sodio y cianuro a temperaturas mayores de 50°C.

La disolución obtenida que contiene Pt y Pd, en forma de sus ciano-complejos, se somete en

una primera etapa a un tratamiento a temperaturas superiores a 160°C e inferiores a 200 °C para precipitar el paladio presente en la disolución en forma de paladio metal. Tras separación del sólido formado de la disolución que contiene el platino en forma de ciano-complejo, ésta se somete a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 200 °C, con objeto de producir la precipitación del platino en forma de platino metálico.

El procedimiento descrito de la invención se caracteriza por ser estanco, de bajo coste de implementación, sin problemas de corrosión, de sencillo control en cuanto a corrientes residuales, de bajo consumo energético y con un bajo coste en lo que a reactivos se refiere. Asimismo permite la separación de los metales del grupo del platino y proporciona rendimientos globales de extracción elevados, obteniendo corrientes concentradas en los metales preciosos del grupo del platino.

Para conseguir las características descritas se combinan diferentes etapas: molienda de los catalizadores hasta granulometrías inferiores a 200 mesh, lixiviación en autoclave a temperaturas superiores a 90 °C y tiempos de lixiviación superiores a los 45 minutos. Posteriormente se someten los lixiviados concentrados a una etapa de separación selectiva utilizando carbón activo (para la separación del rodio respecto al platino y paladio). Finalmente las corrientes de platino y paladio se someten a una doble etapa de tratamiento térmico en gradiente de forma controlada que permite la precipitación selectiva y por separado de dichos metales preciosos en forma metálica.

Los rendimientos efectivos de extracción de los metales del grupo del platino oscilan entre el 90-98 % para el Pt y Pd, y en torno al 75-90 % para el Rh. Las condiciones de estanqueidad empleadas en el proceso y el propio comportamiento del sistema químico existente a alta temperatura permiten obtener un proceso totalmente seguro y de sencillo tratamiento para con el medio ambiente.

Descripción detallada de la invención

Los métodos empleados en la presente invención permiten la recuperación de los metales del grupo del platino de convertidores catalíticos y su posterior separación selectiva. En particular los métodos aquí descritos permiten la recuperación del rodio (Rh), paladio (Pd) y platino (Pt) de los convertidores catalíticos empleados en automoción.

Los convertidores catalíticos que contienen al menos uno de los tres metales del grupo del platino se someten en primer lugar a una etapa de molienda en la que se llega a granulometrías inferiores a 200 mesh que permitirán alcanzar mayores rendimientos en la etapa de lixiviación.

En dicha etapa de lixiviación el catalizador se pone en contacto con una disolución alcalina cianurada a temperaturas entre los 90 °C y 200 °C, y tiempos de contacto a esa temperatura superiores a los 45 minutos. En esas condiciones se forman los cianocomplejos de los metales del grupo del platino en la disolución, mientras que aproximadamente el 92 % del cianuro inicial sufre procesos de oxidación y descomposición a cianato, amoníaco y carbonatos (en esta secuencia), reacciones de descomposición más lentas que las correspondientes reacciones de formación de cianocomplejos. La temperatura óptima depende

del tipo de catalizador (composición de metales del grupo del platino y de trazas de otros metales procedentes de la matriz cerámica (níquel, hierro, cobre) o de los combustibles (plomo)). El incremento de la temperatura se traduce en una mejor disolución de los metales del grupo del platino hasta alcanzar una temperatura en la que se produce la descomposición de los ciano-complejos correspondientes. No obstante, los ciano-complejos son relativamente estables hasta la temperatura de su descomposición.

En función de la historia del catalizador, es decir, en función de lo agotado que esté y de las impurezas que presente, los rendimientos obtenidos son diferentes. Tanto para catalizadores vírgenes como usados es conveniente que la disolución cianurada presente una matriz de hidróxido de sodio superior a 0.4 g/l para incrementar los rendimientos de lixiviación, ya que sirve para disolver todas las impurezas presentes derivadas de las fatigas térmicas y contaminaciones a las que se ven sometidos los catalizadores durante su ciclo de vida.

La etapa de lixiviación se realiza en un autoclave que garantiza la estanqueidad del proceso, sin necesidad de agitación, y a la presión de vapor correspondiente a la temperatura de trabajo. La disolución de cianuro empleada oscila entre los 10 y 20 g/l de NaCN en una matriz entre 0.4 y 80 g/l de NaOH, concentraciones que han sido optimizadas en función del tipo de catalizador y su historia. Las relaciones sólido:líquido utilizadas (masa de catalizador:disolución de cianuro) oscilan entre 1:5 y 1:10.

Para obtener rendimientos elevados son necesarios entre 2 y 3 ciclos de lixiviación, dependiendo del tipo de catalizador y su historia. Los segundos lixiviados obtenidos se utilizan como disolución lixivante para el primer ciclo de lixiviación, y los terceros lixiviados para el segundo ciclo de lixiviación, previa adición de la concentración idónea de cianuro en cada una de estas corrientes.

Tras la etapa de lixiviación a temperatura los lixiviados que contienen concentraciones elevadas de los metales del grupo del platino en forma de sus ciano-complejos correspondientes entran en contacto con una masa de carbón activo. Los tiempos de contacto oscilan entre 30 y 120 minutos, dependiendo del tipo de carbón activo empleado y de la concentración de los lixiviados. Esta etapa se realiza a temperatura ambiente y en condiciones de agitación, a un pH natural de los propios lixiviados.

En esta etapa se adsorben en el carbón activo entre el 90-99% del platino y paladio presentes en los lixiviados, mientras que el rodio puede ser adsorbido entre un 2-5 %.

En las condiciones óptimas de proceso se ha conseguido adsorber el 98 % del platino y paladio y el 2 % del rodio presentes en la disolución inicialmente. En los ejemplos que se presentan con posterioridad se pueden ver diferentes condiciones de operación y los resultados obtenidos para cada una de ellas.

La disolución que contiene aproximadamente entre el 95 y el 98 % del rodio inicial se somete a un proceso de precipitación térmica por calentamiento de la disolución a una temperatura supe-

rior a 200°C.

Por otro lado, el carbón activo cargado con el 98 % del platino y paladio iniciales, y entre el 2 y 5 % del rodio inicial, se somete a un proceso de elución a temperatura (superior a 50 °C) con agitación continua y en un tiempo superior a los 90 minutos. Los porcentajes de elución obtenidos oscilan entre el 90 y el 100 % para todos los metales adsorbidos. Las condiciones de elución requieren que el carbón activo entre en contacto con una disolución concentrada de cianuro sódico o potásico en una matriz alcalina. La disolución cianurada tiene una concentración de entre 2 y 20 g/l en cianuro potásico o sódico, y entre 4 y 80 g/l de hidróxido sódico.

La corriente concentrada que se obtiene está constituida principalmente por platino y paladio (aproximadamente un 95 % del inicial) y entre 1-5 % del rodio inicial. Las corrientes resultantes del proceso de elución se someten a una doble etapa de tratamiento térmico para la precipitación selectiva de ambos metales.

La disolución obtenida que contiene Pt y Pd, en forma de sus ciano complejos, se somete en una primera etapa a un tratamiento a temperaturas superiores a 160°C e inferiores a 200 °C para precipitar el paladio presente en la disolución en forma de paladio metal (aproximadamente entre un 80-98 % del paladio inicial con una contaminación de platino de entre un 1-2 % del inicial).

Tras separación del sólido formado de la disolución que contiene el platino en forma de ciano-complejo, esta se somete a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 200 °C, con objeto de producir la precipitación del platino en forma de platino metálico (aproximadamente entre un 97-98 % del platino inicial) a temperaturas superiores a los 200°C para precipitar los metales que contienen, obteniéndose rendimientos del 99-100 %.

Los métodos y técnicas de la presente invención se pueden justificar en base a los ejemplos que se adjuntan a continuación en el glosario de ejemplos de aplicación de la invención.

Glosario de ejemplos de aplicación de la invención

Ejemplos 1-4: Influencia de la granulometría en los rendimientos de lixiviación.

Ejemplo 1

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría de entre 100 y 200 mesh y fue lixiviado con una disolución de 2.5 g/l de NaCN y 0.1M de NaOH con una relación líquido:sólido de 2 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 25.1 mg Rh/kg catalizador, 199 mg Pt/kg catalizador y 5 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 2

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría < 200 mesh y fue lixiviado con una disolución de 2.5 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 2 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 34.4 mg Rh/kg catalizador, 344.6 mg Pt/kg catalizador y 8.2 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 3

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría entre 100-

200 mesh y fue lixiviado con una disolución de 4 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 10 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 19.2 mg Rh/kg catalizador, 155 mg Pt/kg catalizador y 4.1 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 4

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 4 g/l de NaCN y 0.01 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 10 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 23.8 mg Rh/kg catalizador, 268.5 mg Pt/kg catalizador y 7.6 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplos 5-8: Influencia de la temperatura en los rendimientos de lixiviación.

Ejemplo 5

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría entre 100-200 mesh y fue lixiviado con una disolución de 2.5 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 38.5 mg Rh/kg catalizador, 274.2 mg Pt/kg catalizador y 6.5 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 6

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría entre 100-200 mesh y fue lixiviado con una disolución de 2.5 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 100 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 10.4 mg Rh/kg catalizador, 91.7 mg Pt/kg catalizador y 2.6 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 7

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría entre 100-200 mesh y fue lixiviado con una disolución de 2.5 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g en un ciclo variable de 25 a 140 °C durante 35 minutos. Se obtuvieron 43.5 mg Rh/kg catalizador, 232.5 mg Pt/kg catalizador y 6.0 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 8

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría entre 100-200 mesh y fue lixiviado con una disolución de 2.5 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 25 °C durante 335 horas. No se produjo la extracción de los PGM.

Ejemplos 9-16:

Influencia de la concentración de NaCN en los rendimientos de lixiviación y del tipo de convertidor utilizado.

Ejemplo 9

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 2 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 10 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 23.4 mg Rh/kg catalizador, 244.4 mg Pt/kg catalizador y 5.8 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 10

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituró hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 2.5 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 10 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 27.9 mg Rh/kg catalizador, 246.8 mg Pt/kg catalizador y 5.8 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 11

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituro hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 10 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 57.0 mg Rh/kg catalizador, 423.3 mg Pt/kg catalizador y 10.4 mg Pd/kg catalizador

Ejemplo 12

En este ejemplo, un convertidor catalítico usado se trituro hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 12 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 64.8 mg Rh/kg catalizador, 477.6 mg Pt/kg catalizador y 12.2 mg Pd/kg catalizador

Ejemplo 13

En este ejemplo, un convertidor catalítico virgen se trituro hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 10 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 107.2 mg Rh/kg catalizador, 583.5 mg Pt/kg catalizador y 2.8 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 14

En este ejemplo, un convertidor catalítico virgen se trituro hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 12 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 112.9 mg Rh/kg catalizador, 621.9 mg Pt/kg catalizador y 3.0 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 15

En este ejemplo, un convertidor catalítico virgen se trituro hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 18 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 113.1 mg Rh/kg catalizador, 592.7 mg Pt/kg catalizador y 1.9 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 16

En este ejemplo, un convertidor catalítico virgen se trituro hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 20 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 114.4 mg Rh/kg catalizador, 614.5 mg Pt/kg catalizador y 2.0 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplos 17-18:

Influencia de la matriz de NaOH en los rendimientos de lixiviación.

Ejemplo 17

En este ejemplo, un convertidor catalítico virgen se trituro hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 10 g/l de NaCN y 0.2 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 94.0 mg Rh/kg catalizador, 515.0 mg Pt/kg catalizador y 2.5 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplo 18

En este ejemplo, un convertidor catalítico virgen se trituro hasta una granulometría < 325 mesh y fue lixiviado con una disolución de 12 g/l de NaCN y 0.2 M de NaOH con una relación líquido:sólido de 5 ml/g a 140 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 95.2 mg Rh/kg catalizador, 569.8 mg Pt/kg catalizador y 2.6 mg Pd/kg catalizador.

Ejemplos 19-22:

Rendimientos de adsorción en carbón activo

Ejemplo 19

En este ejemplo se pusieron en contacto 20 ml de una corriente procedente de lixiviación, con un contenido inicial de 100.2 ppm de Pt, 0.4 ppm de Pd y 26.5 ppm de Rh, con 0.3 gramos de carbón activo, durante un tiempo de 35 minutos. Los porcentajes de adsorción en carbón activo fueron del 24.1 % de Rh, 62.8 % de Pd y 56.2 % de Pt.

Ejemplo 20

En este ejemplo se pusieron en contacto 20 ml de una corriente procedente de lixiviación, con un contenido inicial de 100.2 ppm de Pt, 0.4 ppm de Pd y 26.5 ppm de Rh, con 0.4 gramos de carbón activo, durante un tiempo de 30 minutos. Los porcentajes de adsorción en carbón activo fueron del 31.2 % de Rh, 73.1 % de Pd y 73.9 % de Pt.

Ejemplo 21

En este ejemplo se pusieron en contacto 20 ml de una corriente procedente de lixiviación, con un contenido inicial de 100.2 ppm de Pt, 0.4 ppm de Pd y 26.5 ppm de Rh, con 0.5 gramos de carbón activo, durante un tiempo de 30 minutos. Los porcentajes de adsorción en carbón activo fueron del 31.1 % de Rh, 100 % de Pd y 87.7 % de Pt.

Ejemplo 22

En este ejemplo se pusieron en contacto 5-25 ml de una corriente procedente de lixiviación, con un contenido inicial de 253.9 ppm de Pt, 0 ppm de Pd y 24.9 ppm de Rh, con 0.1 gramos de carbón activo. En la siguiente tabla se presentan los porcentajes de adsorción obtenidos para cada uno de los ensayos realizados.

g carbón activo	Volumen (ml)	% ext. Pt	% ext Rh
0.1	5	80.4	5.7
0.1	10	61.0	2.9
0.1	15	38.6	2.6
0.1	20	33.9	2.6
0.1	25	29.0	0.1

Ejemplos 23-26:

Pruebas de elución de PGM del carbón activo.

Ejemplo 23

En este ejemplo se pusieron en contacto 0.1 gramos de carbón activo, cargados inicialmente con 18 mg de Pt, con 2 ml de una disolución de 20 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH, a 90 °C durante 3.5 horas. El 60.2 % del Pt cargado inicialmente en el carbón activo pasó a la disolución.

Ejemplo 24

En este ejemplo se pusieron en contacto 0.1 gramos de carbón activo, cargados inicialmente con 18 mg de Pt, con 2 ml de una disolución de 100 g/l de NaCN y 1 M de NaOH, a 90 °C durante 3.5 horas. El 42.9 % del Pt cargado inicialmente en el carbón activo pasó a la disolución.

Ejemplo 25

En este ejemplo se pusieron en contacto 0.1 gramos de carbón activo, cargados inicialmente con 18 mg de Pt, con 2 ml de una disolución de

20 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH, a 25°C durante 3.5 horas. Únicamente el 2 % del Pt cargado inicialmente en el carbón activo pasó a la disolución.

Ejemplo 26

En este ejemplo se pusieron en contacto 0.1 gramos de carbón activo, cargados inicialmente con 18 mg de Pt, con 2 ml de una disolución de 20 g/l de NaCN y 0.1 M de NaOH, a 90°C durante tres ciclos de elución consecutivos de 3.5 horas. El 100 % del Pt cargado inicialmente en el carbón activo pasó a la disolución.

Ejemplos 27-28:

Pruebas de electrodeposición y precipitación térmica de los PGM

Ejemplo 27

En este ejemplo se puso sumergieron un ánodo y un cátodo de acero inoxidable en una disolución con 400 ppm de Pt. Se trabajó con una corriente de 4.5 A y una diferencia de potencial de 1 V. Tras 4 horas el 60.9 % de Pt se había electrodepositado en el cátodo.

Ejemplo 28

En este ejemplo se introdujo una disolución procedente de lixiviación, con un contenido inicial de 250 ppm de Pt, 78 ppm de Rh y 5.6 ppm de Pd, en un reactor a 375 °C durante 4.5 horas. El 100 % de los metales presentes en la disolución se recuperaron en su estado sólido elemental.

Ejemplo 29

En este ejemplo se introdujo una disolución procedente de lixiviación, con un contenido inicial de 285 ppm de Pt y 34 ppm de Rh, en un reactor

sometido a 250°C durante 5.5 horas. El 97 % del Rh y el 46.2 % de Pt precipitaron en su forma metálica.

Ejemplo 30

En este ejemplo se introdujo una disolución procedente de lixiviación, con un contenido inicial de 61.5 ppm de Rh y 341 ppm de Pt, junto con una adición de 14 ppm de Pd, en un reactor sometido a 250°C durante 24 horas. El 99.2 % del Rh, el 96.2 % del Pd y el 98.3 % de Pt precipitaron y se obtuvieron en su forma metálica.

Ejemplo 31

En este ejemplo se introdujo una disolución procedente de lixiviación, con un contenido inicial de 61.5 ppm de Rh y 341 ppm de Pt, junto con una adición de 14 ppm de Pd, en un reactor sometido a 200°C durante 6.5 horas. El 8 % del Rh, el 97.5 % del Pd precipitaron y se obtuvieron en su forma metálica. El Pt no precipitó.

Ejemplo 32

En este ejemplo se introdujo una disolución con 604 ppm de Al a 200 °C durante 6.5 horas, obteniéndose un precipitado que contenía el 1.5 % del Al inicial, mayoritariamente en la forma Al_2O_3 .

Ejemplo 33

En este ejemplo se introdujo en un reactor una disolución con 613.5 ppm de Al a 250 °C durante 6.5 horas, obteniéndose un precipitado que contenía el 72.1 % del Al inicial, mayoritariamente en la forma Al_2O_3 .

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación y separación selectiva de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción, **caracterizado** porque conlleva la lixiviación de dichos metales preciosos del grupo del platino por procesos de cianuración a alta temperatura y una posterior separación de los metales del grupo del platino (platino, paladio y rodio) mediante carbono activo y precipitación térmica selectiva.

2. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según la reivindicación 1 **caracterizado** porque se realiza siguiendo las etapas siguientes:

- a) Molienda de la matriz cerámica de los convertidores catalíticos de vehículos de automoción conteniendo, al menor, uno de los metales del grupo del platino seleccionados (paladio, platino y rodio)
- b) Lixiviación del catalizador triturado con una disolución alcalina cianurada a temperaturas mayores de 90°C e inferiores a 200°C para formar los ciano-complejos de dichos metales del grupo de platino en disolución
- c) Separación del soporte cerámico no atacado en la etapa de lixiviación de la disolución que contiene los metales del grupo del platino.
- d) La disolución que contiene los metales del grupo del platino en forma de sus ciano-complejos correspondientes entra en contacto con una masa de carbón activo.
- e) Separación de la disolución cianurada que contiene el ciano complejo de rodio del carbón activo el cual contiene adsorbidos los ciano complejos de platino y paladio.
- f) Calentamiento de la disolución cianurada obtenida en la etapa de separación del carbón activo de la disolución cianurada que contiene el ciano complejo de rodio a una temperatura suficiente para la descomposición del ciano complejo de rodio y su precipitación en forma de metal.
- g) Elución de los complejos de platino y paladio adsorbidos en el carbón activo con una disolución cianurada a temperaturas superiores a los 50°C.
- h) Calentamiento de la disolución cianurada obtenida en la etapa de desorción del platino y paladio del carbón activo a una temperatura superior a 160 °C e inferior a 200°C suficiente para la descomposición del cianuro de paladio y su precipitación en forma de metal.

i) Separación del paladio metal precipitado en la etapa de tratamiento térmico de la disolución que contiene el ciano complejo de platino.

j) Calentamiento de la disolución obtenida en la etapa anterior de precipitación del paladio a una temperatura superior a 200 °C e inferior a 300 °C suficiente para la descomposición del cianuro de platino y su precipitación en forma de platino metal.

3. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según la reivindicación 2 **caracterizado** porque en el caso en que el catalizador contiene rodio como metal del grupo del platino el método consistiría:

- a) Molienda de la matriz cerámica de los convertidores catalíticos.
- b) Lixiviación del catalizador triturado con una disolución alcalina cianurada a temperaturas mayores de 90°C para formar el ciano complejo de rodio en disolución
- c) Separación del soporte cerámico no atacado en la etapa de lixiviación de la disolución que contiene el ciano complejo de rodio.
- d) Calentamiento de la disolución cianurada contiene el ciano complejo de rodio a una temperatura suficiente para la descomposición del ciano complejo de rodio y su precipitación en forma de metal.

4. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según la reivindicación 2 **caracterizado** porque para el caso en que el catalizador contiene platino como metal del grupo del platino el método seguirá las etapas siguientes:

- a) Molienda de la matriz cerámica de los convertidores catalíticos.
- b) Lixiviación del catalizador triturado con una disolución alcalina cianurada a temperaturas mayores de 90°C para formar el ciano complejo de platino en disolución
- c) Separación del soporte cerámico no atacado en la etapa de lixiviación de la disolución que contiene el ciano complejo de platino.
- d) Calentamiento de la disolución cianurada contiene el ciano complejo de platino a una temperatura suficiente para la descomposición del ciano complejo de platino y su precipitación en forma de metal.

5. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según la reivindicación 2 **caracterizado** porque para el caso en que el catalizador contiene paladio como metal del grupo del platino el método seguirá las etapas siguientes:

- a) Molienda de la matriz cerámica de los convertidores catalíticos.
- b) Lixiviación del catalizador triturado con una disolución alcalina cianurada a temperaturas mayores de 90°C para formar el ciano complejo de paladio en disolución
- c) Separación del soporte cerámico no atacado en la etapa de lixiviación de la disolución que contiene el ciano complejo de paladio.
- d) Calentamiento de la disolución cianurada contiene el ciano complejo de paladio a una temperatura suficiente para la descomposición del ciano complejo de paladio y su precipitación en forma de metal.
6. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según la reivindicación 2 **caracterizado** porque para el caso en que el catalizador contiene platino y rodio como metal del grupo del platino el método seguirá las etapas siguientes:
- a) Molienda de la matriz cerámica de los convertidores catalíticos conteniendo platino y paladio.
- b) Lixiviación del catalizador triturado con una disolución alcalina cianurada a temperaturas mayores de 90°C para formar los ciano complejos de dichos metales del grupo de platino en disolución
- c) Separación del soporte cerámico no atacado en la etapa de lixiviación de la disolución que contiene los metales del grupo del platino.
- d) La disolución que contiene los metales del grupo del platino en disolución en forma de sus ciano-complejos correspondientes entran en contacto con una masa de carbón activo.
- e) Separación de la disolución cianurada que contiene el ciano complejo de rodio del carbón activo que contiene adsorbido el ciano complejo de platino.
- f) Calentamiento de la disolución cianurada obtenida en la etapa de separación del carbón activo de la disolución cianurada que contiene el ciano complejo de rodio a una temperatura suficiente para la descomposición del ciano complejo de rodio y su precipitación en forma de metal.
- g) Elución del ciano complejo de platino adsorbido en el carbón activo con una disolución cianurada a una temperatura superior a los 50°C.
- h) Calentamiento de la disolución cianurada obtenida en la etapa de desorción del platino del carbón activo a una temperatura suficiente para la descomposición del ciano complejo de platino y su precipitación en forma metálica.

7. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según la reivindicación 2 **caracterizado** porque en el caso en que el catalizador contiene paladio y rodio como metal del grupo del platino el método seguirá las siguientes etapas:

- a) Molienda de la matriz cerámica de los convertidores catalíticos conteniendo rodio y paladio.
- b) Lixiviación del catalizador triturado con una disolución alcalina cianurada a temperaturas mayores de 90°C para formar los ciano complejos de dichos metales del grupo de paladio en disolución
- c) Separación del soporte cerámico no atacado en la etapa de lixiviación de la disolución que contiene los metales del grupo del platino.
- d) La disolución que contiene los metales del grupo del platino en disolución en forma de sus ciano-complejos correspondientes entran en contacto con una masa de carbón activo.
- e) Separación de la disolución cianurada que contiene el ciano complejo de rodio del carbón activo que contiene adsorbido el ciano complejo de paladio.
- f) Calentamiento de la disolución cianurada obtenida en la etapa de separación del carbón activo de la disolución cianurada que contiene el ciano complejo de rodio a una temperatura suficiente para la descomposición del ciano complejo de rodio y su precipitación en forma de metal.
- g) Elución del ciano complejo de paladio adsorbido en el carbón activo con una disolución cianurada a temperaturas superiores a los 50°C.
- h) Calentamiento de la disolución cianurada obtenida en la etapa de desorción del paladio del carbón activo a una temperatura suficiente para la descomposición del ciano complejo de paladio y su precipitación en forma de metal.

8. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según la reivindicación 2 **caracterizado** porque para el caso en que el catalizador contiene paladio y platino como metal del grupo del platino el método consistiría:

- a) Molienda de la matriz cerámica de los convertidores catalíticos conteniendo paladio y platino.
- b) Lixiviación del catalizador triturado con una disolución alcalina cianurada a temperaturas mayores de 90°C para formar los ciano complejos de dichos metales del grupo de paladio en disolución

- c) Separación del soporte cerámico no atacado en la etapa de lixiviación de la disolución que contiene los metales del grupo del platino.
- d) Calentamiento de la disolución cianurada obtenida a una temperatura superior a 160°C e inferior a 200 °C suficiente para la descomposición del cianuro de paladio y su precipitación en forma de metal.
- e) Separación del paladio metal precipitado en la etapa de tratamiento térmico de la disolución que contiene el ciano complejo de platino.
- f) Calentamiento de la disolución obtenida en la etapa anterior de precipitación del paladio a una temperatura superior a 200 °C e inferior a 300 °C suficiente para la descomposición del cianuro de platino y su precipitación en forma de platino metal.

9. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 2, 3, 6 y 7, **caracterizado** porque la disolución que contiene el ciano complejo de rodio es calentado a una temperatura mayor de 200°C para descomponer el ciano complejo de rodio.

10. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1, 2, 4, 6 y 8 **caracterizado** porque la disolución que contiene el ciano complejo de platino es calentada a una temperatura mayor de 200°C para descomponer los ciano complejo de platino

11. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1, 2, 5, 7 y 8 **caracterizado** porque la disolución que contiene el ciano complejo de paladio es calentado a una temperatura mayor de 160°C y menor de 200°C para descomponer el ciano complejo de paladio.

12. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la temperatura de lixiviación es mayor de 130°C.

13. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la disolución cianurada utilizada en la etapa de lixiviación comprende un cianuro metálico de un metal alcalino.

14. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la disolución cianurada utilizada en la etapa de lixiviación comprende un hidróxido metálico de un metal alcalino y/o alcalinotérreo.

15. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la matriz cerámica de catalizador se somete a un proceso de molienda hasta obtener tamaños de partícula por debajo de 200 MESH.

16. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la disolución cianurada utilizada en la etapa de lixiviación comprende desde 0.1 a un 2 % en peso del compuesto cianurado.

17. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la disolución cianurada utilizada en la etapa de lixiviación comprende un concentración de hidróxido alcalino desde 0.4 a un 8 % en peso.

18. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la disolución cianurada que contiene los ciano complejos del grupo del platino se trata con un carbón activo natural.

19. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la disolución utilizada para eluir los ciano complejos del grupo del platino retenidos en el carbón activo natural contiene un cianuro de metal alcalino.

20. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la disolución cianurada utilizada para eluir los ciano complejos del grupo del platino retenidos en el carbón activo natural contiene un cianuro metálico de un metal alcalino o alcalinotérreo.

21. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la disolución cianurada utilizada para eluir los ciano complejos del grupo del platino retenidos en el carbón activo natural contiene entre 0.2 y 2% en peso del cianuro metálico.

22. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la disolución cianurada utilizada para eluir los ciano complejos del grupo del platino retenidos en el carbón activo natural contiene entre 0.1 y 10 % en peso del hidróxido metálico.

23. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los emplea-

dos en automoción **caracterizado** porque la disolución cianurada utilizada para eluir los ciano complejos del grupo del platino retenidos en el carbón activo natural debe calentarse a temperaturas superiores a 50°C.

24. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción según todas las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las disoluciones que contienen los ciano complejos de rodio, platino y paladio son tratadas a presiones superiores a las atmosféricas.

25. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las disoluciones que contienen los ciano complejos de rodio, platino y paladio son calentadas bajo presiones superiores a las atmosféricas.

26. Procedimiento para la recuperación de metales preciosos del grupo del platino, de convertidores catalíticos, especialmente los empleados en automoción.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 145 678
⑫ N.º solicitud: 009701381
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 16.06.1997
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C22B 11/08

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y A	US 5160711 A (ATKINSON et al.) 03.11.1992, columnas 2,3.	1-14 15-25
Y A	US 4548791 A (FLETCHER et al.) 22.10.1985, ejemplos.	1-14 15-25
Y	GB 2127001 A (W. HUNTER et al.) 04.04.1984, ejemplos.	1-14
Y	US 5290339 A (GALLUP et al.) 01.03.1994, columnas 3-4.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
16.05.2000

Examinador
J. García-Cernuda Gallardo

Página
1/1