

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 496**

51 Int. Cl.:

C22B 11/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2009** **E 09801713 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014** **EP 2391740**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de rutenio a partir de catalizadores usados que contienen óxido de rutenio**

30 Prioridad:

30.12.2008 EP 08173096

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

HENZE, GUIDO;
URTEL, HEIKO;
SESING, MARTIN y
KARCHES, MARTIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 462 496 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la recuperación de rutenio a partir de catalizadores usados que contienen óxido de rutenio

La invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de rutenio a partir de catalizadores usados que contienen óxido de rutenio.

- 5 En el procedimiento desarrollado por Deacon 1868 de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de equilibrio exotérmica para dar cloro. El documento EP-A 0 743 277 da a conocer un procedimiento de este tipo de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, en el que se utiliza un catalizador de soporte que contiene rutenio. El rutenio se aplica sobre el soporte, a este respecto, en forma de cloruro de rutenio, oxicluros de rutenio, complejos de rutenato de cloro, hidróxido de rutenio, complejos de rutenio-
10 amina o en forma de otros complejos de rutenio. De acuerdo con el documento GB 1.046.313, en un procedimiento de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, se utiliza como catalizador cloruro de rutenio (III) sobre óxido de aluminio.

Habitualmente se utiliza como soporte de óxido de aluminio óxido de γ -aluminio.

- 15 Los catalizadores usados de metal noble, que contienen metales del grupo del platino sobre óxido de γ -aluminio como soporte, se tratan por regla general mediante procedimientos hidrometalúrgicos, para recuperar los metales nobles. A este respecto se disuelve el soporte de óxido de γ -aluminio en hidróxido de sodio o ácido sulfúrico, permaneciendo el metal noble como residuo no disuelto. Este tipo de recuperación requiere un bajo contenido en carbono de los catalizadores usados. Los catalizadores de metal noble con alto contenido en carbono así como los catalizadores que contienen metales nobles sobre soportes no solubles tales como óxido de α -aluminio, dióxido de silicio o zeolitas, se procesan en procedimientos pirometalúrgicos, para recuperar los metales nobles. En los procesos pirometalúrgicos se convierte el catalizador a temperaturas de $> 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una masa fundida y a continuación se separa en sus constituyentes elementales. Véase también Hydrocarbon Engineering, julio de 2003, páginas 48-53, e Hydrocarbon Engineering, marzo de 2004, páginas 31-36. La recuperación de metales nobles a partir de catalizadores usados, que contienen metal noble mediante procesos pirometalúrgicos es costosa y cara.

- 25 En los procedimientos de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, que trabajan con catalizadores sobre bases de óxido de γ -aluminio, es desventajosa la baja estabilidad mecánica de los catalizadores. Esto tiene como consecuencia un elevado desgaste y formación de polvos finos. Por lo tanto, en los últimos tiempos, en la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno se utilizan también catalizadores de metal noble, que contienen rutenio sobre óxido de α -aluminio como soporte. Dado que el óxido de α -aluminio es insoluble tanto en hidróxido de sodio como en ácido sulfúrico, se elimina la recuperación del rutenio a partir de los catalizadores usados, que contienen óxido de α -aluminio mediante procesos hidrometalúrgicos.

- 35 El documento JP 03-013531 da a conocer un procedimiento para la recuperación de rutenio a partir de residuos que contienen rutenio u óxido de rutenio. A este respecto estos se hacen reaccionar al calor con cloro gaseoso para dar cloruro de rutenio. El cloruro de rutenio volátil se conduce a continuación a través de una disolución de cloruro de bario y se recoge como BaRuCl_5 soluble en agua.

El documento JP 58-194745 da a conocer un procedimiento de recuperación de rutenio, en el que óxidos de rutenio presentes sobre un soporte resistente a la corrosión se reducen en primer lugar para dar rutenio metálico y a continuación se convierten en rutenatos alcalinos solubles.

- 40 El documento JP 2002-206122 se refiere a un procedimiento en el que se recupera rutenio a partir de óxidos mixtos que contienen rutenio, que contienen otros metales. El óxido mixto que contiene rutenio se reduce, reduciéndose rutenio y los metales adicionales. A continuación se disuelven los otros metales distintos de rutenio mediante tratamiento con ácido, permaneciendo rutenio como residuo insoluble y obteniéndose mediante filtración.

- 45 En el documento DE-A 10 2005 061 954 se describe un procedimiento para la recuperación de rutenio a partir de un catalizador usado que contiene rutenio, que contiene óxido de rutenio sobre un material de soporte, en el que en una primera etapa se reduce el óxido de rutenio presente sobre el soporte para dar rutenio metálico y a continuación se separa el rutenio metálico presente sobre el soporte con ácido clorhídrico en presencia de un gas que contiene oxígeno como cloruro de rutenio (III).

El uso de hidrógeno requiere una etapa de procedimiento separada. Además, el catalizador desactivado debe incorporarse en un horno de reducción separado.

- 50 Es objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para la recuperación de rutenio a partir de catalizadores que contienen rutenio, que contienen rutenio en forma oxidada sobre materiales de soporte cerámicos, escasamente solubles en ácidos minerales. El procedimiento será sencillo de realizar y económico.

- 55 El objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la recuperación de rutenio a partir de un catalizador usado que contiene rutenio, que contiene rutenio como óxido de rutenio sobre un material de soporte escasamente soluble en ácido mineral, con las etapas:

a) el catalizador que contiene óxido de rutenio se reduce en una corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno y opcionalmente un gas inerte a una temperatura de 300 a 500 °C;

b) el catalizador reducido en la etapa a) se trata con ácido clorhídrico en presencia de un gas que contiene oxígeno, disolviéndose el rutenio metálico presente sobre el soporte como cloruro de rutenio (III) y obteniéndose como disolución acuosa de cloruro de rutenio (III);

c) opcionalmente se trata adicionalmente la disolución de cloruro de rutenio (III) de la etapa b).

Se descubrió que el RuO_2 puede reducirse con cloruro de hidrógeno. Se supone que la reducción tiene lugar a través de RuCl_3 hasta rutenio elemental. Es decir, si se trata un catalizador que contiene rutenio con cloruro de hidrógeno, entonces se reduce presumiblemente, después de un tiempo de tratamiento de duración suficiente, el óxido de rutenio cuantitativamente para dar rutenio.

Es decir, se suprime la etapa de reducción separada con hidrógeno. El catalizador usado puede reducirse en el reactor, en el que se lleva a cabo la oxidación de cloruro de hidrógeno. El catalizador no tiene que incorporarse en un horno de reducción separado.

Materiales de soporte escasamente solubles, adecuados, que pueden tratarse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, son por ejemplo óxido de α -aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio (TiO_2 rutilo y anatasa, preferentemente TiO_2 rutilo), dióxido de zirconio, zeolita y grafito. Un soporte preferido es óxido de α -aluminio.

Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza para la recuperación de rutenio a partir de catalizadores usados que contienen rutenio utilizados en el procedimiento de Deacon, que contienen como soportes óxido de α -aluminio, opcionalmente en mezcla con otros materiales de soporte. En general, el soporte se compone esencialmente de óxido de α -aluminio, pero puede contener otros materiales de soporte, por ejemplo grafito, dióxido de silicio, dióxido de titanio y/o dióxido de zirconio, preferentemente dióxido de titanio y/o dióxido de zirconio. En general, este catalizador se utiliza en la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno a una temperatura de por encima de 200 °C, preferentemente por encima de 350 °C. La temperatura de reacción asciende a este respecto en general a no más de 600 °C, preferentemente no más de 500 °C.

En el procedimiento catalítico conocido también como proceso de Deacon se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de equilibrio exotérmica para dar cloro, produciéndose vapor de agua. Habitualmente se utiliza oxígeno en cantidades sobreestequiométricas. Es habitual por ejemplo un exceso de oxígeno de dos a cuatro veces. Dado que no ha de temerse pérdida de selectividad alguna, puede ser ventajoso económicamente trabajar a presiones relativamente altas y por consiguiente a tiempos de permanencia más largos con respecto a presión normal.

Aparatos de reacción habituales, en los que se lleva a cabo la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, son un reactor de lecho fijo o de lecho fluidizado. La oxidación de cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo en varias etapas.

La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo de manera adiabática o preferentemente de manera isotérmica o de manera aproximadamente isotérmica, de manera discontinua, preferentemente de manera continua, como procedimiento de lecho fluido o de lecho fijo. Preferentemente se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado a una temperatura de 320 a 400 °C y a una presión de 0,2 a 0,8 MPa.

En el caso del modo de proceder isotérmico o aproximadamente isotérmico pueden utilizarse también varios, es decir, de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6, de manera especialmente preferente de 2 a 5, en particular de 2 a 3 reactores conectados en serie con refrigeración intermedia adicional. El oxígeno puede añadirse o bien completamente junto con el cloruro de hidrógeno antes del primer reactor o bien de manera distribuida a lo largo de los distintos reactores. Esta conexión en serie de reactores individuales puede también reunirse en un aparato.

Una forma de realización consiste en que en el reactor de lecho fijo se utiliza una carga de catalizador estructurada, en la que la actividad del catalizador aumenta en la dirección del flujo. Una estructuración de este tipo de la carga de catalizador puede tener lugar mediante una impregnación diferente del soporte de catalizador con masa activa o mediante dilución diferente del catalizador con un material inerte. Como material inerte pueden utilizarse por ejemplo anillos, cilindros o esferas de dióxido de titanio, dióxido de zirconio o mezclas de los mismos, óxido de aluminio, esteatita, cerámica, vidrio, grafito o acero fino. En el uso preferido de cuerpos moldeados de catalizador el material inerte tendrá preferentemente dimensiones exteriores similares.

Como cuerpo moldeado de catalizador es adecuada cualquier forma, se preferentemente comprimidos, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de carro o esferas, se prefieren especialmente anillos, cilindros o filamentos de estrella.

El catalizador puede utilizarse también como catalizador de lecho fluidizado en forma de polvo con un tamaño de partícula medio de 10 a 200 micrómetros. Preferentemente, el catalizador se utiliza como catalizador de lecho fluidizado.

Los catalizadores de soporte de rutenio pueden obtenerse por ejemplo mediante impregnación del material de soporte con disoluciones acuosas de RuCl_3 y opcionalmente de un promotor para el dopado, preferentemente en forma de sus cloruros. La conformación del catalizador puede tener lugar después o preferentemente antes de la impregnación del material de soporte.

- 5 Para el dopado son adecuados como promotores metales alcalinos tales como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente litio, sodio y potasio, especialmente preferentemente potasio, metales alcalinotérreos tales como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente magnesio y calcio, especialmente preferentemente magnesio, metales de tierras raras tales como escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferentemente escandio, itrio, lantano y cerio, de manera especialmente preferente lantano y cerio, o mezclas de los mismos.

- 10 El material de soporte puede secarse, después de la impregnación y el dopado a temperaturas de 100 a 500 °C, preferentemente de 100 a 400 °C por ejemplo bajo una atmósfera de nitrógeno, de argón o de aire y opcionalmente calcinarse. Preferentemente se seca en primer lugar a de 100 a 200 °C y a continuación se seca a de 200 a 400 °C.

La relación en volumen de cloruro de hidrógeno con respecto a oxígeno en la entrada del reactor se encuentra, por regla general, entre 1:1 y 20:1, preferentemente entre 2:1 y 8:1, de manera especialmente preferente entre 2:1 y 5:1.

- 15 Los catalizadores que contienen rutenio procesados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen habitualmente mediante impregnación del material de soporte con disoluciones acuosas de sales de rutenio, teniendo lugar después o preferentemente antes de la impregnación del material de soporte una conformación del catalizador. Los catalizadores pueden utilizarse también como catalizadores de lecho fluidizado en forma de polvo con diámetros de partícula medios de 10 a 200 μm . Como catalizadores de lecho fijo se utilizan en general en forma de cuerpos moldeados de catalizador. Habitualmente, los cuerpos moldeados o polvos se secan después de la impregnación a temperaturas de 100 a 400 °C en atmósfera de aire, de nitrógeno o de argón, preferentemente atmósfera de aire y a continuación se calcinan. Preferentemente, los cuerpos moldeados o polvos se secan en primer lugar a de 100 a 150 °C y a continuación se calcinan a de 200 a 400 °C. Durante la calcinación se forman a partir de los cloruros los óxidos.

- 25 En el procedimiento de acuerdo con la invención para la recuperación de rutenio a partir de catalizadores de soporte que contienen rutenio es ventajoso el hecho de que el rutenio puede recuperarse en forma de una disolución acuosa de cloruro de rutenio (III). Esta disolución de cloruro de rutenio (III) puede utilizarse a continuación para la nueva producción de catalizador, aplicándose sobre material de soporte reciente, seguido de secado y opcionalmente calcinación del soporte impregnado.

- 30 En general la concentración de rutenio de la disolución de impregnación asciende a del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 6 % en peso. Si la disolución de cloruro de rutenio (III) en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se produce en concentración más baja, entonces le sigue preferentemente una etapa de concentración.

- 35 En una primera etapa a) se reduce el catalizador con una corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno y opcionalmente un gas inerte a una temperatura de 300 a 500 °C, preferentemente de 330 a 450 °C, y de manera especialmente preferente de 380 a 430 °C. La corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno puede contener además gases inertes tales como nitrógeno o argón u otros gases nobles. En general la corriente de gas contiene al menos del 10 al 100 % en volumen de cloruro de hidrógeno. La carga de gas asciende en general a de 0,1 a 1 kg de gas por kg de catalizador. La duración del tratamiento asciende por ejemplo a de 1 a 36 h.

- 40 La oxidación de rutenio en la etapa b) tiene lugar preferentemente en ácido clorhídrico concentrado con un contenido en cloruro de hidrógeno del 20 al 37 % en peso, por ejemplo aproximadamente el 32 % en peso. La oxidación tiene lugar en presencia de un gas que contiene oxígeno, preferentemente de aire. Por ejemplo, el soporte escasamente soluble, que contiene rutenio metálico, puede disponerse previamente en un autoclave con ácido clorhídrico concentrado e introducirse aire en esta disolución. Para limitar el volumen de disolución, puede introducirse adicionalmente cloruro de hidrógeno gaseoso. La disolución del rutenio metálico tiene lugar habitualmente a temperatura elevada de en general 60 a 150 °C, por ejemplo a aproximadamente 100 °C.

- La disolución acuosa que contiene cloruro de rutenio (III) obtenida puede contener opcionalmente otros metales en forma de sus cloruros. Estos metales adicionales pueden proceder del material del reactor y pueden llegar por desgaste al catalizador (por ejemplo níquel de aceros que contienen níquel) o en el catalizador que contiene rutenio pueden estar presentes contenidos, además de rutenio como metales activos adicionales. De este modo, el catalizador que contiene rutenio puede contener por ejemplo otros metales nobles, seleccionados de paladio, platino, osmio, iridio, cobre, plata, oro o renio. Estos metales adicionales pueden separarse parcial o completamente en una etapa de procesamiento opcional c) según métodos habituales. Procedimientos adecuados se describen en Beck, Edelmetall-Taschenbuch, 2ª edición, Heidelberg: Hüthig 1995, así como Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, 4ª edición, volumen 4, páginas 540 a 572.

- 55 En una forma de realización de la invención, el catalizador que contiene rutenio contiene níquel como metal adicional. Entonces, en la etapa b) se obtiene una disolución, que junto a cloruro de rutenio (III) contiene también níquel en forma disuelta. Esta disolución se utiliza a continuación, opcionalmente después de concentrarse, para la

nueva producción del catalizador de soporte de rutenio.

Un catalizador de lecho fluidizado de Deacon, desactivado, usado, puede contener por ejemplo hasta un 2,5 % en peso de níquel como cloruro de níquel. Es decir, si se reduce el catalizador *in situ* en el reactor con HCl gaseoso, entonces también el catalizador reducido contiene aún un 2,5 % en peso de cloruro de níquel. Un procesamiento de este catalizador sin eliminación por lavado previa del cloruro de níquel con agua da como resultado entonces una disolución acuosa que contiene rutenio y níquel. Esta disolución puede usarse sin procesamiento previo para la preparación de un catalizador reciente, mejorando aún el níquel como dopado la actividad del catalizador.

La invención se explica en detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

585 g de un catalizador de lecho fluidizado usado y desactivado (2 % de RuO_2 sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $d = 50 \mu\text{m}$) se tratan en un reactor de lecho fluidizado con un diámetro de 44 mm, una altura de 990 mm y una altura de lecho de 300 a 350 mm durante 70 h con 100 NL/h HCl gaseoso a 430 °C. El catalizador reducido así obtenido se trata en un reactor de vidrio de 2500 ml con 2000 ml de una disolución de HCl al 20 % con agitación intensiva durante 96 h a 100 °C. Durante la duración del tratamiento se burbujan 20 NL/h de aire. La disolución que contiene Ru superior se separa mediante filtración del sólido (soporte) y se lava la torta del filtro con 500 ml de agua. Las fases acuosas combinadas contienen >98 % del rutenio. La disolución acuosa puede procesarse a continuación adicionalmente.

Ejemplo 2

585 g de un catalizador de lecho fluidizado usado y desactivado, que contiene un 2 % en peso de RuO_2 sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (diámetro medio (valor d_{50}): $50 \mu\text{m}$) y, como consecuencia de la corrosión y erosión del reactor que contiene níquel, un 2,5 % en peso de cloruro de níquel, se trata en el reactor de lecho fluidizado descrito en el ejemplo 1 durante 70 h con 100 NL/h de HCl gaseoso a 430 °C. El catalizador reducido así obtenido se trata en un reactor de vidrio de 2500 ml con 2000 ml de una disolución de HCl al 20 % con agitación intensiva durante 96 h a 100 °C. Durante toda la duración del tratamiento se burbujan 20 NL/h de aire. La disolución que contiene Ru y Ni superior se separa mediante filtración del sólido (soporte) y se lava la torta del filtro con 500 ml de agua. Las fases acuosas combinadas contienen >98 % del rutenio y del níquel. Mediante evaporación de una parte de esta disolución hasta 18 ml se obtiene una disolución que contiene un 4,2 % en peso de rutenio y un 7,0 % en peso de níquel. Esta se pulveriza en un matraz de vidrio en rotación sobre 50 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (polvo, diámetro medio (valor d_{50}): $50 \mu\text{m}$) y a continuación se seca el sólido húmedo a 120 °C durante 16 h. El sólido seco se calcina a continuación bajo aire durante 2 h a 380 °C.

2 g de este catalizador se mezclan con 118 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y introducen en un reactor de lecho fluidizado ($d = 29 \text{ mm}$; altura del lecho fluidizado 20 a 25 cm) a 360 °C con 9,0 NL/h de HCl y 4,5 NL/h de O_2 desde abajo a través de una frita de vidrio y la conversión de HCl se determina mediante la introducción de la corriente de gas resultante en una disolución de yoduro de potasio y posterior valoración del yodo generado con una disolución de tiosulfato de sodio. Se establece una conversión de HCl del 40,0 %. Un catalizador comparable, preparado de manera análoga a partir de una disolución de cloruro de rutenio reciente, que está libre de níquel, da una conversión del 37,7 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de rutenio a partir de un catalizador usado que contiene rutenio, el cual contiene rutenio como óxido de rutenio sobre un material de soporte escasamente soluble en ácido mineral, con las etapas:
 - 5 a) el catalizador que contiene óxido de rutenio se reduce en una corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno y opcionalmente un gas inerte a una temperatura de 300 a 500 °C;
 - b) el catalizador reducido en la etapa a) se trata con ácido clorhídrico en presencia de un gas que contiene oxígeno, disolviéndose el rutenio metálico presente sobre el soporte como cloruro de rutenio (III) y obteniéndose como disolución acuosa de cloruro de rutenio (III);
 - 10 c) opcionalmente se trata adicionalmente la disolución de cloruro de rutenio (III) de la etapa b).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material de soporte escasamente soluble contiene óxido de α -aluminio.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador que contiene rutenio se produce mediante impregnación del soporte escasamente soluble con disolución de cloruro de rutenio (III),
15 secado y calcinación.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la disolución de cloruro de rutenio (III) obtenida en la etapa b) o c) se utiliza para la producción de nuevo catalizador.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el catalizador usado que contiene rutenio contiene adicionalmente níquel.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la disolución acuosa de cloruro de rutenio (III) obtenida en la etapa b) contiene níquel en forma disuelta, y esta disolución, opcionalmente después de concentrarse, se utiliza para la producción de nuevo catalizador.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el catalizador que contiene rutenio se utiliza en la oxidación de cloruro de hidrógeno.