

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 898**

51 Int. Cl.:

**C22B 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2010 E 10731712 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2430202**

54 Título: **Recuperación de metales preciosos a partir de catalizadores homogéneos agotados**

30 Prioridad:

**14.05.2009 EP 09006502**  
**21.05.2009 US 213258 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.03.2015**

73 Titular/es:

**UMICORE (100.0%)**  
**Rue du Marais 31**  
**1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**DOBELLAERE, WIM y**  
**CRAUWELS, DIRK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 530 898 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

Recuperación de metales preciosos a partir de catalizadores homogéneos agotados.

Esta descripción se refiere a la recuperación de PGM (metales del grupo del platino, por sus siglas en inglés) a partir de catalizadores homogéneos agotados presentes en una fase orgánica.

- 5 Específicamente, se proporciona un procedimiento pirometalúrgico según el cual el PGM, y Rh en particular, se concentra en fases metalúrgicas, haciéndolos accesibles para refinado según procedimientos conocidos.

Se han desarrollado diversos métodos en los que se usan compuestos organometálicos solubles, que contienen con frecuencia PGM, y Rh en particular, como catalizadores en una reacción catalítica homogénea. Estos compuestos son útiles para diversas reacciones tales como hidrogenación, hidroformilación e hidrocarboxilación de olefinas.

- 10 Como los compuestos mencionados son químicamente muy estables, se puede reciclar la disolución catalítica en el sistema de reacción después de separarlo de los productos de reacción por destilación. Sin embargo, como se forman diversos subproductos de ebullición alta en la reacción mencionada, y también como el catalizador usado en la reacción está parcialmente inactivado, se puede desechar una porción del residuo que contiene catalizador obtenido en la recuperación de los productos de reacción por destilación. Esto es necesario para evitar la  
15 acumulación de subproductos de ebullición alta y de catalizador inactivado.

El residuo que contiene catalizador, también referido como catalizador agotado, contiene PGM caro que se tienen que recuperar desde un punto de vista ecológico así como desde un punto de vista económico.

Se han propuesto diversos métodos para la recuperación de PGM a partir de tales catalizadores agotados. En general, los métodos se clasifican como húmedos o secos, según el tipo de tratamiento que se use.

- 20 En los métodos húmedos, tal como se conoce a partir de la patente europea EP-A-0147824, se retira rodio y se recupera extrayéndolo del producto agotado bruto mediante sulfonatos o carboxilatos de fosfina como reactivos complejantes. Se han descrito otros métodos, incluyendo precipitación de metales preciosos como sulfuros, reducción por adición de un agente reductor tal como Te según la patente de EE.UU. 4.687.514 o absorción sobre carbono activo.

- 25 Los métodos húmedos, aunque permiten la recuperación de los PGM, no resuelven el problema de desechar o de otro modo usar los productos de desecho orgánicos de una manera ecológica. Por otra parte, el rendimiento del procedimiento depende críticamente de la descomposición de los complejos de PGM iniciales, que pueden ser muy estables.

- 30 En los métodos secos, tal como se conoce a partir de la patente de EE.UU. 3.920.449, se recuperan metales de una disolución de disolvente orgánico que contiene un complejo soluble del metal noble y un compuesto de organofósforo calcinando la disolución de disolvente orgánico en una zona de combustión. Los productos de la combustión se introducen inmediatamente en una disolución absorbente acuosa para capturar las partículas del metal noble y óxido de fósforo formado en la combustión. La patente de EE.UU. 5.364.445 proporciona un método similar para recuperar rodio que comprende las etapas de: añadir un compuesto básico a la disolución orgánica que  
35 contiene un complejo de rodio y al menos un tipo de compuesto de organofósforo como ligando y un compuesto de organofósforo; calcinar la mezcla resultante a cenizas bajo una temperatura controlada menor que 1.000°C y limpiar la ceniza usando una disolución que contiene un agente reductor.

- 40 Una desventaja de los procedimientos secos convencionales se encuentra en la calcinación de las fracciones orgánicas. La recuperación del calor y la filtración de la descarga gaseosa no son directas. Hay, por otra parte, un riesgo significativo de perder PGM en el hollín o en las cenizas.

El objetivo de la invención es, por lo tanto, garantizar un alto rendimiento para la recuperación de los metales valiosos, al tiempo que destruir los productos de desecho orgánicos perjudiciales desde el punto de vista medioambiental. El PGM, y Rh en particular, se debería obtener en fases fácilmente recuperables y purificables. Los compuestos orgánicos se deberían apreciar por su energía contenida.

- 45 Con este propósito, se describe un procedimiento para recuperar PGM de un catalizador homogéneo agotado, que comprende las etapas de:

- proporcionar un horno de baño de masa fundida, con un inyector sumergido equipado para combustión de combustible líquido;

- proporcionar un baño de masa fundida que comprende una fase metálica y/o mata y una fase escoria;

- 50 - alimentar el catalizador homogéneo agotado y un gas que soporte O<sub>2</sub> por el inyector, una parte principal (es decir, más del 50% en peso) de PGM que se recupera en la fase metálica y/o mata;

- separar la fase metálica y/o mata que soporta PGM de la fase escoria.

Típicamente, se recupera más de 90% del PGM en la fase metálica y/o mata;

El catalizador homogéneo agotado contiene preferiblemente más de 10 ppm de PGM, preferiblemente Rh. Esta cantidad mínima es necesaria para asegurar la economía del procedimiento.

5 Es ventajoso recoger el PGM en una fase fundida que soporta metal, tal como una fase metálica y/o mata que comprende un contenido total en metal de al menos 50% en peso de uno o más cualesquiera de Cu, Ni, Co, Fe y Pb. Esta fase comprende preferiblemente al menos 50% de Cu. El PGM se recoge con eficacia en estos metales y se pueden refinar además usando técnicas conocidas.

10 Cuando está disponible una cantidad suficiente de catalizador agotado, es ventajoso reemplazar completamente el combustible líquido. Esto tiende a maximizar la concentración de PGM en la fase metálica y/o mata evitando la dilución por lotes.

15 Ventajosamente, durante la etapa de alimentación del catalizador homogéneo agotado y un gas que soporta O<sub>2</sub> por el inyector, se introduce una carga metalúrgica compleja en el horno y se funde, produciendo de ese modo una fase metálica y/o mata, escoria y polvo de combustión. De esta manera, el contenido de energía del material orgánico de desecho en el catalizador se utiliza con eficacia para calentamiento y/o reducción de la carga metalúrgica en el horno. El polvo de combustión se puede reciclar como parte de la carga de complejo para la operación de fundición. Dicha carga metalúrgica de complejo comprende típicamente Pb, Cu y Fe como óxidos y/o como sulfuros.

20 Los procedimientos pirometalúrgicos para recoger PGM en una fase metálica se aplican extensamente para reciclar catalizadores ligados a sustrato. Los catalizadores se alimentan directamente por la presente a un horno de baño de masa fundida, posiblemente después de un pretratamiento simple tal como humectación, para evitar el arrastre de partículas finas con el efluente gaseoso.

Los catalizadores homogéneos agotados, sin embargo, comprenden compuestos orgánicos volátiles y por lo tanto no se pueden alimentar a un horno de la manera normal, ni como tales ni después de, por ejemplo, impregnación sobre un soporte sólido. Por supuesto, dicho procedimiento conduciría invariablemente a la evaporación y pérdida de cantidades significativas de compuestos orgánicos, incluyendo complejos de PGM.

25 Según la presente descripción, se ha mostrado sin embargo que las pérdidas por evaporación se pueden reducir enormemente e incluso evitar inyectando el catalizador homogéneo agotado directamente en el baño de masa fundida a través de un inyector de combustible, siendo una lanza sumergida o una tobera.

30 Por una lanza sumergida se quiere decir una tubería diseñada para introducir gas comprimido, típicamente aire enriquecido en oxígeno, en un baño metalúrgico, según una dirección generalmente descendente. Con frecuencia se monta verticalmente una lanza sobre el baño, con su punta sumergida por debajo del nivel del baño en el horno.

Por una tobera se quiere decir una tubería diseñada para introducir gas comprimido, típicamente aire enriquecido en oxígeno, en un baño, según una dirección generalmente horizontal o ascendente. Una tobera se sumerge por naturaleza, ya que se coloca por debajo del nivel del baño, a través de un agujero que perfora el fondo o la pared del horno.

35 Las lanzas y las toberas pueden estar provistas de un inyector de combustible. Este inyector puede estar situado, por ejemplo, en una posición coaxial, en o cerca de la punta de la tubería. El combustible se quema con el oxígeno dentro del baño, contribuyendo de ese modo a la entrada de calor a la operación. En la presente descripción, sólo se consideran lanzas y toberas equipadas para quemar combustible líquido.

Por PGM se quiere decir Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt.

40 El catalizador homogéneo agotado puede ser muy pegajoso, con una viscosidad mayor que 400 mPa.s. Dichos productos se deberían precondicionar para evitar obstrucciones en las bombas y las tuberías. Esto puede implicar precalentarlos y/o diluirlos con un disolvente orgánico.

45 Cuando se trata con una aleación a base de Cu, se realiza molienda y lixiviación del cobre para recoger el PGM en un residuo. El procedimiento además del residuo de PGM se puede realizar por un método clásico, por ejemplo, por copelación y electrodeposición.

### Ejemplos

El procedimiento se realiza en un horno de acero cilíndrico, revestido con ladrillos de MgO-Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, con un diámetro interno de 0,7 m. El horno está provisto además de orificios roscados para escoria y metal y en la sección superior con aberturas para gases de escape y para inserción de una lanza de inyección.

50 La lanza comprende un tubo externo de acero RVS para inyección de aire/oxígeno con un diámetro de 48 mm y un tubo coaxial interno con un diámetro de 17 mm para inyección de combustible. El tubo interno está provisto de boquilla pulverizadora en su punta.

## ES 2 530 898 T3

La carga metalúrgica se añade durante el transcurso de 5 horas. Esto consiste en:

500 kg de escoria rica en plomo como un baño de partida y

4.000 kg (peso seco) de carga de complejo de Pb/Cu/Metales preciosos.

Los parámetros de la lanza son:

5 Caudal de gas total 265 Nm<sup>3</sup>/h;

Caudal de aire 224 Nm<sup>3</sup>/h;

Caudal de O<sub>2</sub> 41 Nm<sup>3</sup>/h;

Enriquecimiento en oxígeno del 33,1%;

Caudal de Combustible (Ejemplo Comparativo 1) o Rh agotado (Ejemplo 2) 22 kg/h y

10 Estequiometría de la llama ( $\lambda$ ) 2,18.

El procedimiento se realiza a una temperatura del baño de 1.200°C. La estequiometría de la llama se puede adaptar de manera que se aseguren condiciones reductoras suficientemente fuertes como se indica por una concentración de Cu en la escoria menor que 5%.

15 Se enfría el efluente gaseoso y el polvo de combustión de 1.200°C a aproximadamente 120°C, primero en una cámara de radiación y después en un refrigerador adiabático. Se recoge el polvo de combustión en una cámara de filtros. El SO<sub>2</sub> en el efluente de gases se neutraliza en un lavador de polvos de NaOH.

Ejemplo comparativo 1

20 En un ejemplo comparativo (referencia), se inyecta sólo combustible convencional. La carga metalúrgica comprende una cantidad limitada de Rh, que es un fondo típico para los materiales reciclados en este tipo de operación. La alimentación, producción y la distribución de Rh por las fases, se muestran en la Tabla 1. La carga contiene 17,8% de humedad, que significa que se alimenta en realidad un peso seco de 4.000 kg al horno. Tanto la escoria como la carga contienen además cantidades no críticas de metales (un total de 2 a 5% de Ni, Zn y Sn, como óxidos), metaloides (un total de 4 a 8% de As, Sb y Te, como óxidos) y otros óxidos (un total de 4 a 8% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO). El S en la carga es una mezcla de sulfuros y sulfatos.

25 Tabla 1: Ejemplo comparativo con fondo de Rh típico en la carga e inyección de combustible convencional.

Alimentación	Peso seco (kg)	Pb (%)	Cu (%)	Fe (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	S (%)	C (%)	Rh (ppm)	Rh (g)
Escoria	500	31,0	4,0	8,0	7,0	18,0	0,4		2,0	1,0
Carga	3.288	19,9	12,0	5,3	3,3	8,4	10,7	2,0	21,9	72,0
Combustible	110									
	Peso seco (kg)	Pb (%)	Cu (%)	Fe (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	S (%)	C (%)	Rh (ppm)	Rh (g)
Producción	460	15,7	62,0	1,4			15,0		151,9	69,9
Mata/aleación	1.992	28,0	5,2	10,4	7,2	18,4	0,4		1,2	2,4
Escoria	371	48,5	7,1				10,2		2,0	0,74
Polvo de combustión										

Distribución	Rh (%)
Mata/aleación	95,7
Escoria	3,3
Polvo de combustión	1,0

El Rh se recoge con un rendimiento mayor que 95% en la fase mata/aleación. Los metales preciosos se pueden separar además y refinar, según medios convencionales.

Ejemplo 2

- 5 En este ejemplo según la invención, se trata una carga metalúrgica con la misma composición, pero con inyección de catalizador agotado que soporta Rh en vez de combustible. Este catalizador agotado particular es un catalizador homogéneo en una fase orgánica, tiene un contenido en Rh de 743 ppm, un valor calorífico de 38 MJ/kg y un punto de inflamación mayor que 70°C. La alimentación, producción y la distribución de Rh por las fases, se muestran en la Tabla 2.

10 Tabla 2: Ejemplo según la invención con fondo de Rh e inyección de catalisis de Rh agotado

Alimentación	Peso seco (kg)	Pb (%)	Cu (%)	Fe (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	S (%)	C (%)	Rh (ppm)	Rh (g)
Escoria	500	31,0	4,0	8,0	7,0	18,0	0,4		2,0	1,0
Carga	3.288	19,9	12,0	5,3	3,3	8,4	10,7	2,0	21,9	72,0
Catalizador de Rh	110								743,0	81,7
Producción	Peso seco (kg)	Pb (%)	Cu (%)	Fe (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	S (%)	C (%)	Rh (ppm)	Rh (g)
Mata/aleación	460	15,7	62,0	1,4			15,0		315,7	145,2
Escoria	1.992	28,0	5,2	10,4	7,2	18,4	0,4		3,1	6,2
Polvo de combustión	371	48,5	7,1				10,2		8,0	3,0

Distribución	Rh (%)
Mata/aleación	93,9
Escoria	4,0
Polvo de combustión	1,9

Se observa un rendimiento de Rh global en la fase mata/aleación de casi 94%.

- 15 A partir de una comparación entre los Ejemplos 1 y 2, se puede calcular que más del 92% del Rh añadido por el catalizador es recuperado en la mata y/o aleación. En este contexto, un rendimiento mayor que 90% se considera como satisfactorio.

Las cantidades minoritarias de Rh en el polvo de combustión se pueden recuperar reciclando todo o parte del polvo de combustión al horno. Tales reciclados se realizan como una cuestión de rutina cuando se hace funcionar este tipo de horno. El tiempo de permanencia adicional de parte del Rh en este bucle de reciclado no afecta significativamente a la economía del procedimiento.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para recuperar PGM de un catalizador homogéneo agotado, que comprende las etapas de:
  - proporcionar un horno de baño de masa fundida, con un inyector sumergido equipado para combustión de combustible líquido;
- 5 - proporcionar un baño de masa fundida que comprende una fase metálica y/o mata y una fase escoria;
  - alimentar el catalizador homogéneo agotado y un gas que soporte O<sub>2</sub> por el inyector, recuperándose una parte principal del PGM en la fase metálica y/o mata;
  - separar la fase metálica y/o mata que soporta PGM de la fase escoria.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual el catalizador homogéneo agotado contiene más de 10 ppm de PGM, preferiblemente Rh.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, según el cual la fase metálica y/o mata de masa fundida comprende, un total de al menos 50% en peso de uno o más cualesquiera de Cu, Ni, Co, Fe y Pb y preferiblemente al menos 50% de Cu.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, según el cual el catalizador homogéneo agotado reemplaza completamente el combustible líquido.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, según el cual, durante la etapa de alimentación del catalizador homogéneo agotado y un gas que soporta O<sub>2</sub> a través del inyector, se introduce una carga metalúrgica compleja en el horno y se funde, produciendo de ese modo una fase metálica y/o mata, escoria y polvo de combustión.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, según el cual al menos una parte principal del polvo de combustión es reciclada como parte de dicha carga compleja a dicho horno.