

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 517**

51 Int. Cl.:

C01G 55/00 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

C22B 1/00 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2013 PCT/CN2013/072105**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13131451**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2013 E 13758228 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2823900**

54 Título: **Procedimiento de preparación de nitrosil nitrato de rutenio sólido mediante el uso de un catalizador gastado que contiene rutenio**

30 Prioridad:

05.03.2012 CN 201210055796

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

13.10.2017

73 Titular/es:

**SUNSHINE KAIDI NEW ENERGY GROUP CO., LTD (100.0%)
Kaidi Building T1 Jiangxia Avenue East Lake Hi-Tech Development Zone
Wuhan, Hubei 430223, CN**

72 Inventor/es:

**XU, LI;
LAI, BO;
SONG, DECHEN;
LIU, QIANQIAN y
HAN, YIMING**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 637 517 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 de preparación de nitrosil nitrato de rutenio sólido mediante el uso de un catalizador gastado que contiene rutenio

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere al reciclado de un metal del grupo platino y, más en particular, a un procedimiento para la preparación de un sólido de nitrosil nitrato de rutenio utilizando un catalizador gastado que contiene rutenio.

Antecedentes de la invención

10 Dado su comportamiento catalítico excelente, el uso del rutenio está muy extendido para la preparación de amoníaco, la hidrogenación selectiva de benceno para producir ciclohexeno, la hidrogenación de dióxido de carbono para producir metanol, etc. Sin embargo, el rutenio es caro y es un recurso limitado, pues la producción anual global es de docenas de toneladas solamente, lo que limita en gran medida la aplicación del rutenio. El reciclado del rutenio a partir de un catalizador gastado con contenido en rutenio para la preparación de catalizadores a base de rutenio puede reducir significativamente los costes de producción del catalizador y la contaminación medioambiental causada por la evacuación de los residuos, en virtud de lo cual presenta unas perspectivas prometedoras.

15 El nitrosil nitrato de rutenio sólido ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$) no contiene ningún elemento tóxico contra catalizadores como halógeno, azufre, fósforo y es perfectamente soluble en agua, éter y acetona, de manera que es un precursor ideal para la preparación de un catalizador con contenido en rutenio. Por lo tanto, la preparación de un sólido de nitrosil nitrato de rutenio de alta pureza a partir de un catalizador gastado con contenido en rutenio tiene un gran valor de aplicación industrial.

20 Convencionalmente, existen dos procedimientos típicos para preparar nitrosil nitrato de rutenio. Uno consiste en disolver directamente RuO_4 en una solución de ácido nítrico enfriada y el otro, en disolver y someter a reflujo hidróxido de nitrosil rutenio utilizando ácido nítrico. En la publicación de patente china No. CN101638727A se desvela un procedimiento para reciclar rutenio a partir de un catalizador de rutenio soportado sobre carbón activo, que implica la preparación de nitrosil nitrato de rutenio. En dicho procedimiento, se mezcla y se agita el hidróxido de rutenio o $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con ácido nítrico en micro-ebullición en un dispositivo de reflujo para producir una solución de ácido nítrico de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, que tiene una alta acidez y cuyo almacenamiento y transporte presentan dificultades.

25 La publicación de patente china No. CN102167405A desvela un procedimiento de preparación de nitrosil nitrato de rutenio. Se hace reaccionar tricloruro de rutenio y nitrito sódico para producir un producto intermedio de nitrosil cloruro de rutenio que se deja reaccionar con nitrato de plata para producir una solución de nitrosil nitrato de rutenio. Se extrae la solución con éter y se evapora la solución de extracción con éter para producir un sólido de nitrosil nitrato de rutenio. Sin embargo, el procedimiento presenta los siguientes inconvenientes: 1. Se utiliza cloruro que es tóxico para el catalizador; 2. El procedimiento implica el producto intermedio de nitrosil cloruro de rutenio con lo que se reduce el rendimiento del producto; 3. Como materia en bruto, el tricloruro de rutenio se presenta en forma de hidrato cristalino, que es caro. CN 102 108 444 A desvela un procedimiento para recuperar rutenio a partir de un catalizador de metal de rutenio a través de un procedimiento que comprende las etapas de proceso de calentamiento, calcinación, trituración y reducción para obtener una solución acuosa de tricloruro de rutenio. CN 101 331 240 A desvela un proceso para recuperar rutenio a partir de un catalizador que comprende rutenio a través de un proceso que comprende las etapas de reducción del óxido de rutenio en un rutenio metálico, tratamiento con ácido clorhídrico para disolver el rutenio metálico como cloruro de rutenio (III) en solución y, opcionalmente, procesado posterior de la solución de cloruro de rutenio(III).

Sumario de la invención

30 En vista de los problemas que se han descrito, uno de los objetivos de la invención es un procedimiento para preparar un sólido de nitrosil nitrato de rutenio sólido utilizando un catalizador gastado que contiene rutenio. El procedimiento es simple, muy eficiente y sirve para producir un sólido de nitrosil nitrato de rutenio a partir de un catalizador gastado con contenido en rutenio. El sólido de nitrosil nitrato de rutenio se puede utilizar para la preparación de un catalizador con contenido en rutenio.

35 Para conseguir el objetivo mencionado, de acuerdo con una realización de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar un sólido de un nitrosil nitrato de rutenio utilizando un catalizador gastado con contenido en rutenio. El procedimiento comprende las siguientes etapas:

50 1) secado de un catalizador gastado con contenido en rutenio y calcinación del catalizador gastado, a una temperatura comprendida entre 300 y 500 °C durante entre 2 y 4 horas, y enfriado a temperatura ambiente para producir un sólido negro con contenido en rutenio;

55 2) triturado del sólido negro con contenido en rutenio obtenido en la etapa 1) para producir un polvo, introducción del polvo en un reactor de lecho fluidizado, ventilación del reactor de lecho fluidizado con nitrógeno o un gas inerte durante entre 0,5 y 2 horas, carga de hidrógeno, calentamiento del reactor de lecho fluidizado a una

temperatura comprendida entre 100 y 600 °C para una reacción de reducción, obteniéndose de esta forma un metal de rutenio;

5 3) contacto de un gas mixto de ozono y aire con el metal de rutenio obtenido en la etapa 2), reacción del gas mixto y el metal de rutenio a una temperatura comprendida entre 600 y 650 °C, obteniéndose de esta forma un gas de tetróxido de rutenio;

4) introducción del gas de tetróxido de rutenio obtenido en la etapa 3) en una planta de absorción en tres etapas que comprende una solución de ácido nítrico para producir una solución ácida que comprende nitrato de rutenio;

10 5) adición de un sólido de nitrito sódico a la solución ácida que comprende nitrato de rutenio obtenida en la etapa 4), agitación y calentamiento de la solución resultante en un estado de reflujo en micro-ebullición para producir de esta forma una solución de nitrosil nitrato de rutenio; y

6) extracción de la solución de nitrosil nitrato de rutenio obtenida en la etapa 5) con éter anhidro, recogida y evaporación de la solución de extracción para eliminar el éter, para producir de esta forma un sólido de nitrosil nitrato de rutenio.

15 En la etapa 1), se seca el catalizador gastado con contenido en rutenio en presencia de nitrógeno o un gas inerte a una temperatura comprendida entre 100 y 150 °C, durante entre 1 y 2 horas. Se calcina el catalizador gastado con contenido en rutenio en un horno de mufla.

En la etapa 2), el caudal del hidrógeno está comprendida preferentemente entre 1200 y 4000 h⁻¹, y el tiempo de reducción está comprendido entre 1 y 12 horas, preferentemente, entre 6 y 12 horas. La ecuación química rédox es: $\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$.

20 En la etapa 3), el caudal del gas mixto de ozono y aire está comprendida entre 1200 y 4000 h⁻¹, el porcentaje en volumen del ozono en el gas mixto es entre 1 y 20 %, preferentemente, 15 %; y el tiempo de oxidación está comprendido entre 1 y 12 horas, preferentemente, entre 8 y 12 horas. La ecuación química es: $\text{Ru} + 2\text{O}_2 = \text{RuO}_4\uparrow$, $3\text{Ru} + 4\text{O}_3 = 3\text{RuO}_4\uparrow$.

25 En la etapa 4), la solución de ácido nítrico tiene una temperatura de entre 50 y 95 °C, una concentración en masa comprendida entre 45 y 68 %, la adición real de la misma es entre 1,2 y 2,0 veces más la cantidad de consumo teórico calculada sobre la base del contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio, y la planta de absorción en tres etapas tiene tres contenedores marrones conectados en serie. La ecuación química es: $2\text{RuO}_4 + 16\text{HNO}_3 = 2\text{Ru}(\text{NO}_3)_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2\uparrow + 10\text{NO}_2\uparrow$.

30 En la etapa 5), la adición real del sólido de nitrito sódico está comprendida entre 1,2 y 2,0 veces más la cantidad del consumo teórico del mismo calculada sobre la base del contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio. Se añade lentamente el sólido de nitrito sódico a la solución ácida que comprende nitrato de rutenio con agitación. El tiempo de calentamiento está comprendido entre 1 y 8 horas, preferentemente, entre 4 y 8 horas. El vaso de reacción es un matraz de fondo redondo de tres bocas. La ecuación química es: $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

35 En la etapa 6), la extracción con éter anhidro se lleva a cabo varias veces para mejorar el rendimiento del sólido de nitrosil nitrato de rutenio.

En un tipo de realización como ésta, el catalizador gastado con contenido en rutenio es un catalizador soportado, y el soporte del mismo es alúmina, sílice, circonia, titanía, zeolita o una combinación de las mismas. La forma del soporte es esférica, cilíndrica, de tipo trébol, de cuatro hojas, de tipo anular o de tipo panal.

40 Las ventajas de la presente divulgación se resumen tal como sigue. 1. El procedimiento tiene un bajo coste de reciclado y el producto sólido resultante es adecuado para su almacenamiento y transporte. 2. El sólido de nitrosil nitrato de rutenio no contiene halógeno y, por tanto, se evita la toxicidad. 3. El procedimiento es un proceso sencillo y no implica un producto intermedio de rutenio que sea conductor para mejorar el rendimiento del producto. En resumen, el procedimiento tiene un bajo coste, es un proceso sencillo, supone un alto rendimiento del producto y el producto resultante tiene una alta pureza y es adecuado para la producción a gran escala.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de un procedimiento para preparar un sólido de nitrosil nitrato de rutenio utilizando un catalizador gastado con contenido en rutenio de acuerdo con una realización de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones

50 Para ilustrar mejor la invención, se describen a continuación experimentos en los que se ofrecen detalles del procedimiento para preparar un sólido de nitrosil nitrato de rutenio empleando un catalizador gastado con contenido en rutenio. Debe advertirse que se pretende que los ejemplos expuestos a continuación sirvan para describir la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

Se colocaron en un crisol 60 g de un catalizador gastado con contenido en rutenio ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, esférico, que comprendía 5 % en peso de Ru) y se transportaron a un horno de mufla. Se ventiló el horno con nitrógeno. Se secó el catalizador a 120 °C durante 2 horas, se calcinó a 450 °C durante 3 horas para eliminar los residuos orgánicos en el catalizador gastado y se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvieron 58,6 g de un sólido negro. Se trituró el sólido negro en un polvo y se transportó hasta un reactor de lecho fluidizado. Se ventiló el reactor de lecho fluidizado primero con nitrógeno durante 30 min, y después con hidrógeno, a un caudal de 1200 h^{-1} , se calentó a 300 °C para reducción durante 12 horas. Se aumentó aún más la temperatura a 600 °C. Se cargó un gas mixto de ozono y aire que comprendía 15 % en vol. de ozono en el reactor con un caudal de 1200 h^{-1} durante 12 horas, para producir un gas de RuO_4 . Se introdujo sucesivamente el gas de RuO_4 en los tres frascos de absorción que comprendían cada uno de ellos 40 g de una solución de ácido nítrico al 68 % en peso a una temperatura de aproximadamente 75 °C, para producir una solución ácida que comprendía nitrato de rutenio ($\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$).

Se añadió la solución ácida que comprendía nitrato de rutenio al matraz de fondo redondo de tres bocas seguido de 6 g (que es 1,5 veces más la cantidad de consumo teórica calculada sobre la base de un contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio) de NaNO_2 en polvo, se agitó y se calentó a reflujo durante 8 horas para producir una solución negra-rojo oscuro. Se extrajo la solución negra-rojo oscuro tres veces utilizando 130 ml de éter anhidro y se recogió la solución de extracción y se evaporó para eliminar el éter para producir 8,84 g de un sólido amarillo pardo que, sobre la base del análisis de infrarrojo con aglomerado de KBr, tenía un pico característico en 1924 cm^{-1} , idéntico a los parámetros estructurales característicos de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. El rendimiento de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ fue 96,2 % y las impurezas metálicas fueron menos de 30 ppm.

Ejemplo 2

Se colocaron en un crisol 50 g de un catalizador gastado con contenido en rutenio (Ru/SiO_2 , cilíndrico, que comprendía 3 % en peso de Ru) y se transportó hasta un horno de mufla. Se ventiló el horno con nitrógeno. Se secó el catalizador a 120 °C durante 2 horas, se calcinó a 450 °C durante 3 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvieron 48,9 g de un sólido negro. Se trituró el sólido negro en un polvo y se transportó hasta un reactor de lecho fluidizado. Se ventiló el reactor de lecho fluidizado primero con nitrógeno durante 30 min y después con hidrógeno a un caudal de 2500 h^{-1} , se calentó a 350 °C para reducción durante 10 horas. Se aumentó aún más la temperatura a 620 °C. Se cargó un gas mixto de ozono y aire que comprendía 15 % en vol. de ozono en el reactor, a un caudal de 2500 h^{-1} durante 10 horas, para producir un gas de RuO_4 . Se introdujo sucesivamente el gas de RuO_4 en los tres frascos de absorción que comprendían cada uno de ellos 24 g de una solución de ácido nítrico al 60 % en peso, a una temperatura de aproximadamente 75 °C, para producir una solución ácida que comprendía nitrato de rutenio ($\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$).

Se añadió una solución ácida que comprendía nitrato de rutenio a un matraz de fondo redondo de tres bocas, seguido de 3,6 g (que es 1,8 veces más la cantidad de consumo teórica calculada sobre la base de un contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio) de NaNO_2 en polvo, se agitó y se calentó a reflujo durante 4 horas para producir una solución negra-rojo oscuro. Se extrajo la solución negra-rojo oscuro tres veces utilizando 80 ml de éter anhidro y se recogió la solución de extracción y se evaporó para eliminar el éter para producir 4,41 g de un sólido amarillo pardo que, sobre la base del análisis de infrarrojo con aglomerado de KBr, tenía un pico característico en 1924 cm^{-1} , idéntico a los parámetros estructurales característicos de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. El rendimiento de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ fue 95,8 % y las impurezas metálicas fueron menos de 30 ppm.

Ejemplo 3

Se colocaron en un crisol 120 g de un catalizador gastado con contenido en rutenio (Ru/ZrO_2 , de tipo trébol, que comprendía 4 ‰ en peso de Ru) y se transportó hasta un horno de mufla. Se ventiló el horno con nitrógeno. Se secó el catalizador a 120 °C durante 2 horas, se calcinó a 450 °C durante 3 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvieron 118,2 g de un sólido negro. Se trituró el sólido negro en un polvo y se transportó a un reactor de lecho fluidizado. Se ventiló el reactor de lecho fluidizado primero con nitrógeno durante 30 min y después con hidrógeno, a un caudal de 4000 h^{-1} , se calentó a 350 °C para reducción durante 6 horas. Se aumentó aún más la temperatura a 650 °C. Se cargó un gas mixto de ozono y aire que comprendía 15 % en vol. de ozono en el reactor, a un caudal de 4000 h^{-1} durante 8 horas, para producir un gas de RuO_4 . Se introdujo sucesivamente el gas de RuO_4 en los tres frascos de absorción que comprendían cada uno 13 g de una solución de ácido nítrico al 45 % en peso a una temperatura de aproximadamente 75 °C, para producir una solución ácida que comprendía nitrato de rutenio ($\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$).

Se añadió la solución ácida que comprendía nitrato de rutenio a un matraz de fondo redondo de tres bocas, seguido de 1,29 g (que es 2,0 veces más la cantidad de consumo teórica calculada sobre la base de un contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio) de NaNO_2 en polvo, se agitó y se calentó a reflujo durante 6 horas para producir una solución negra-rojo oscuro. Se extrajo la solución negra-rojo oscuro tres veces utilizando 60 ml de éter anhidro y se recogió la solución de extracción y se evaporó para eliminar el éter para producir 1,44 g de un sólido amarillo pardo que, sobre la base de un análisis de infrarrojo con aglomerado de KBr, tenía un pico característico en 1924 cm^{-1} , idéntico a los parámetros estructurales característicos de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. El rendimiento

de Ru(NO)(NO₃)₃ fue 97,3% y las impurezas metálicas fueron menos de 30 ppm.

Ejemplo 4

Se colocaron en un crisol 60 g de un catalizador gastado con contenido en rutenio (Ru/TiO₂, tipo cuatro hojas, que comprendía 5 % en peso de Ru) y se transportó hasta un horno de mufla. Se ventiló el horno con nitrógeno. Se secó el catalizador a 120 °C durante 2 horas, se calcinó a 450 °C durante 3 horas para eliminar los residuos orgánicos en el catalizador gastado y se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvieron 58,1 g de un sólido negro. Se trituró el sólido negro en un polvo y se transportó a un reactor de lecho fluidizado. Se ventiló el reactor de lecho fluidizado primero con nitrógeno durante 30 min y después con hidrógeno, a un caudal de 2000 h⁻¹, se calentó a 350 °C para reducción durante 8 horas. Se aumentó aún más la temperatura a 620 °C. Se cargó un gas mixto de ozono y aire que comprendía 10 % en vol. de ozono en el reactor, a un caudal de 1500 h⁻¹ durante 5 horas, para producir un gas de RuO₄. Se introdujo sucesivamente el gas de RuO₄ en tres frascos de absorción que comprendían cada uno 27 g de una solución de ácido nítrico al 68 % en peso, a una temperatura de aproximadamente 75 °C, para producir una solución ácida que comprendía nitrato de rutenio (Ru(NO₃)₃).

Se añadió la solución ácida que comprendía nitrato de rutenio a un matraz de fondo redondo de tres bocas, seguido de 3,56 g (que es 0,9 veces más la cantidad de consumo teórica calculada sobre la base del contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio) de NaNO₂ en polvo, se agitó y se calentó a reflujo durante 6 horas para producir una solución negra-rojo oscuro. Se extrajo la solución negra-rojo oscuro tres veces utilizando 100 ml de éter anhidro y se recogió la solución de extracción y se evaporó para eliminar el éter, para producir 8,21 g de un sólido amarillo pardo, que, sobre la base del análisis de infrarrojo con aglomerado de KBr, tenía un pico característico en 1924 cm⁻¹, idéntico a los parámetros estructurales característicos de Ru(NO)(NO₃)₃. El rendimiento de Ru(NO)(NO₃)₃ fue 90,3% y las impurezas metálicas fueron menos de 30 ppm.

Ejemplo 5

Se colocaron en un crisol 60 g de un catalizador gastado con contenido en rutenio (Ru/Al₂O₃-ZSM-5, tipo anular, que comprendía 1 % en peso de Ru) y se transportó a un horno de mufla. Se ventiló el horno con nitrógeno. Se secó el catalizador a 120 °C durante 2 horas, se calcinó a 450 °C durante 3 horas para eliminar los residuos orgánicos en el catalizador gastado y se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvieron 59,0 g de un sólido negro. Se trituró el sólido negro en un polvo y se transportó hasta un reactor de lecho fluidizado. Se ventiló el reactor de lecho fluidizado primero con nitrógeno durante 30 min y después con hidrógeno, a un caudal de 2000 h⁻¹, se calentó a 350 °C para reducción durante 8 horas. Se aumentó aún más la temperatura a 620 °C. Se cargó un gas mixto de ozono y aire que comprendía 15 % en vol. de ozono en el reactor, a un caudal de 3000 h⁻¹ durante 8 horas, para producir un gas de RuO₄. Se introdujo sucesivamente el gas de RuO₄ en tres frascos de absorción que comprendían cada uno 16 g de una solución de ácido nítrico al 45 % en peso, a una temperatura de aproximadamente 75 °C para producir una solución ácida que comprendía nitrato de rutenio (Ru(NO₃)₃).

Se añadió la solución ácida que comprendía nitrato de rutenio a un matraz de fondo redondo de tres bocas, seguido de 1,2 g (que es 1,5 veces más la cantidad de consumo teórica calculada sobre la base del contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio) de NaNO₂ en polvo, se agitó y se calentó a reflujo durante 6 horas para producir una solución negra-rojo oscuro. Se extrajo la solución negra-rojo oscuro tres veces utilizando 50 ml de éter anhidro y se recogió la solución de extracción y se evaporó para eliminar el éter para producir 1,78 g de un sólido amarillo pardo que, sobre la base del análisis de infrarrojo con aglomerado de KBr, tenía un pico característico en 1924 cm⁻¹, idéntico a los parámetros estructurales característicos de Ru(NO)(NO₃)₃. El rendimiento de Ru(NO)(NO₃)₃ fue 96,6%, y las impurezas metálicas fueron menos de 30 ppm.

Ejemplo 6

Se colocaron en un crisol 160 g de un catalizador gastado con contenido en rutenio (Ru/Al₂O₃-SiO₂, de tipo panal, que comprendía 2 % en peso de Ru) y se transportó hasta un horno de mufla. Se ventiló el horno con nitrógeno. Se secó el catalizador a 120 °C durante 2 horas, se calcinó a 450 °C durante 3 horas para eliminar los residuos orgánicos en el catalizador gastado y se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvieron 156,4 g de un sólido negro. Se trituró el sólido negro en un polvo y se transportó hasta un reactor de lecho fluidizado. Se ventiló el reactor de lecho fluidizado primero con nitrógeno durante 30 min y después con hidrógeno, a un caudal de 2000 h⁻¹, se calentó a 350 °C para reducción durante 8 horas. Se aumentó aún más la temperatura a 620 °C. Se cargó un gas mixto de ozono y aire que comprendía 15 % en vol. de ozono en el reactor, a un caudal de 2500 h⁻¹ durante 8 horas para producir un gas de RuO₄. Se introdujo sucesivamente el gas de RuO₄ en tres frascos de absorción que comprendían cada uno 8,6 g de una solución de ácido nítrico al 45 % en peso, a una temperatura de aproximadamente 75 °C para producir una solución ácida que comprendía nitrato de rutenio (Ru(NO₃)₃).

Se añadió la solución ácida que comprendía nitrato de rutenio a un matraz de fondo redondo de tres bocas, seguido de 0,64 g (que es 1,5 veces más la cantidad de consumo teórica calculada sobre la base del contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio) de NaNO₂ en polvo, se agitó y se calentó a reflujo durante 8 horas para producir una solución negra-rojo oscuro. Se extrajo la solución negra-rojo oscuro tres veces utilizando 130 ml de éter anhidro y se recogió la solución de extracción y se evaporó para eliminar el éter para producir 0,95 g de un

sólido amarillo pardo que, sobre la base del análisis de infrarrojo con aglomerado de KBr, tenía un pico característico en 1924 cm^{-1} , idéntico los parámetros estructurales característicos de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. El rendimiento de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ fue 97.2% y las impurezas metálicas fueron menos de 30 ppm.

Resultados del análisis:

- 5 Tal como se muestra en los resultados de las medidas de los Ejemplos 1-6, los rendimientos de producto del procedimiento para preparar el sólido de nitrosil nitrato de rutenio utilizando un catalizador gastado con contenido en rutenio excedieron todos ellos el 90 % y, en condiciones de reacción preferentes, el rendimiento del producto alcanzó un 95 % y más. El procedimiento emplea de forma eficaz recursos residuales de rutenio y tiene un bajo coste, es un proceso sencillo y el rendimiento del producto es alto. El producto resultante tiene una alta pureza y es
- 10 adecuado para la producción a gran escala

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un sólido de nitrosil nitrato de rutenio empleando un catalizador gastado con contenido en rutenio, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 5 1) secado de un catalizador gastado con contenido en rutenio y calcinación del catalizador gastado, a una temperatura comprendida entre 300 y 500 °C durante entre 2 y 4 horas, y enfriado a temperatura ambiente para dar un sólido negro con contenido en rutenio;
- 10 2) triturado del sólido negro con contenido en rutenio obtenido en la etapa 1) para dar un polvo, introducción del polvo en un reactor de lecho fluidizado, ventilación del reactor de lecho fluidizado con nitrógeno o un gas inerte durante entre 0,5 y 2 horas, carga de hidrógeno, calentamiento del reactor de lecho fluidizado a una temperatura comprendida entre 100 y 600 °C para una reacción de reducción, dando de esta forma un metal de rutenio;
- 15 3) poner en contacto un gas mixto de ozono y aire con el metal de rutenio obtenido en la etapa 2), reacción del gas mixto y el metal de rutenio a una temperatura comprendida entre 600 y 650 °C, dando de esta forma un gas de tetróxido de rutenio;
- 4) introducción del gas de tetróxido de rutenio obtenido en la etapa 3) en una planta de absorción en tres etapas que comprende una solución de ácido nítrico para dar de esta forma una solución ácida que comprende nitrato de rutenio;
- 20 5) adición de un sólido de nitrito sódico a la solución ácida que comprende nitrato de rutenio obtenida en la etapa 4), agitación y calentamiento de la solución resultante en un estado de reflujo en micro-ebullición para dar de esta forma una solución de nitrosil nitrato de rutenio; y
- 6) extracción de la solución de nitrosil nitrato de rutenio obtenida en la etapa 5) con éter anhidro, recogida y evaporación de la solución de extracción para eliminar el éter, para dar de esta forma un sólido de nitrosil nitrato de rutenio.
- 25 2. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa 1), se seca el catalizador gastado con contenido en rutenio en presencia de nitrógeno o un gas inerte a una temperatura de entre 100 y 150 °C durante entre 1 y 2 horas.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa 2), un caudal del hidrógeno es entre 1200 y 4000 h⁻¹, y un tiempo de reducción es entre 1 y 12 horas.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, **caracterizado porque** en la etapa 2), el tiempo de reducción es entre 6 y 12 horas.
- 30 5. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa 3), un caudal del gas mixto de ozono y aire es entre 1200 y 4000 h⁻¹, un porcentaje en volumen del ozono en el gas mixto es entre 1 y 20 % y un tiempo de oxidación es entre 1 y 12 horas.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, **caracterizado porque** en la etapa 3), el porcentaje en volumen del ozono en el gas mixto es 15 %, y el tiempo de oxidación es entre 8 y 12 horas.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa 4), la solución de ácido nítrico tiene una temperatura comprendida entre 50 y 95 °C, una concentración en masa de entre 45 y 68%, una adición real del mismo es entre 1,2 y 2,0 veces más la cantidad de consumo teórica calculada sobre la base de un contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio y la solución de ácido nítrico se carga en tres recipientes marrones conectados en serie.
- 40 8. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa 5), la adición real del sólido de nitrito sódico es entre 1,2 y 2,0 veces más la cantidad de consumo teórica del mismo calculada sobre la base de un contenido en rutenio en el catalizador gastado con contenido en rutenio y un tiempo de calentamiento es entre 1 y 8 horas.
- 45 9. El procedimiento de la reivindicación 8, **caracterizado porque** en la etapa 5), el tiempo de calentamiento es entre 4 y 8 horas.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado porque** el catalizador gastado con contenido en rutenio es un catalizador soportado y el soporte del mismo es alúmina, sílice, circonia, titania, zeolita o una combinación de los mismos.

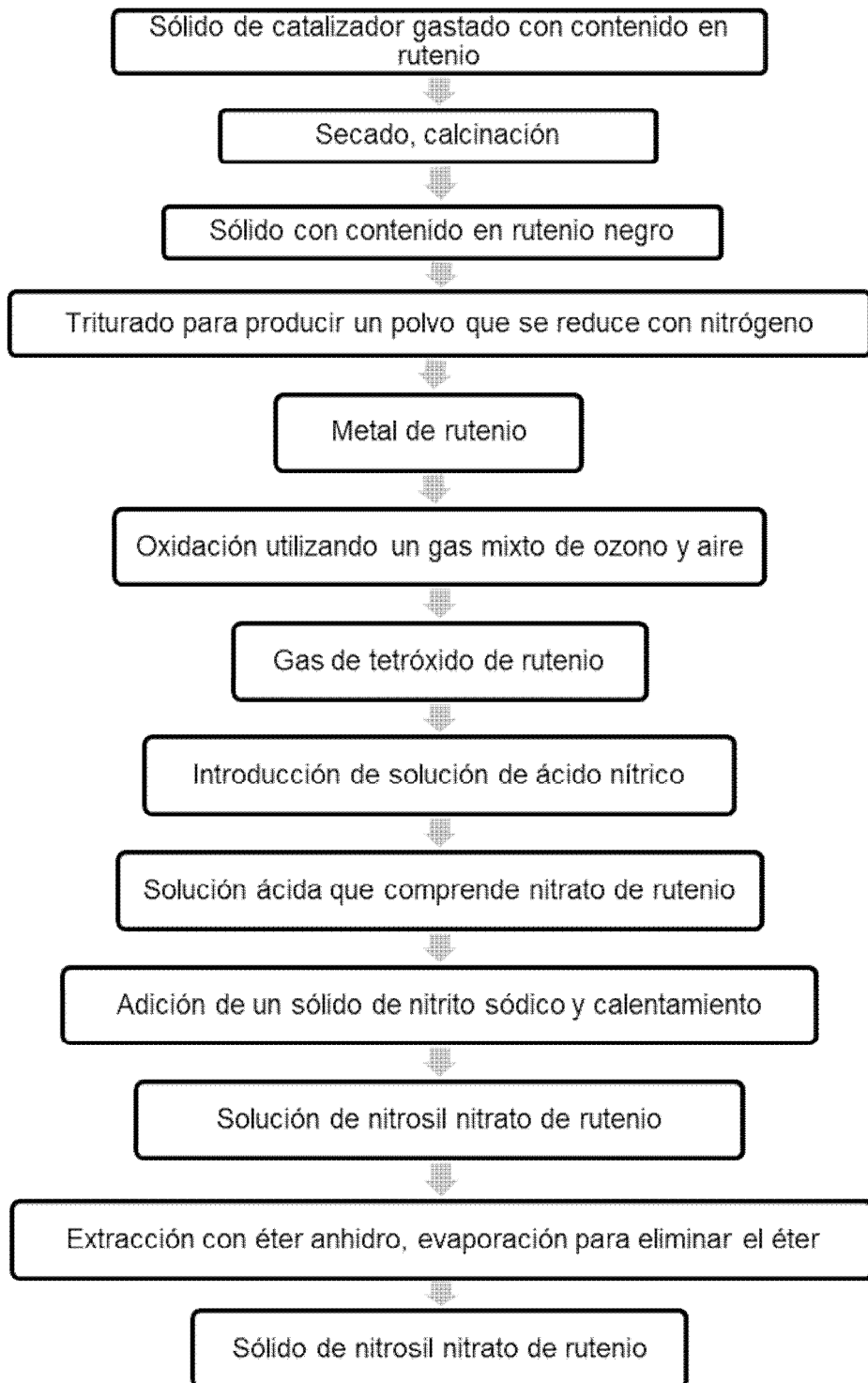


FIG. 1