



## XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

### RECUPERACIÓN DE Cu y Zn A PARTIR DE UN CATALIZADOR AGOTADO DE CuO- ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cristina Guibaldo<sup>1</sup>, J.M. Grau<sup>2</sup>, Ana Bohé<sup>3</sup> y Georgina De Micco<sup>4</sup>.

Av. Bustillo 9500, Centro Atómico Bariloche, (8400) S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

<sup>1</sup> [crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar](mailto:crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar)

<sup>2</sup> [jgrauster@hotmail.com](mailto:jgrauster@hotmail.com)

<sup>3</sup> [bohe@cab.cnea.gov.ar](mailto:bohe@cab.cnea.gov.ar)

<sup>4</sup> [demiccog@cab.cnea.gov.ar](mailto:demiccog@cab.cnea.gov.ar)

#### Introducción

Los catalizadores agotados son una importante fuente secundaria para la recuperación de elementos, lo cual aporta tanto un beneficio ambiental como también un potencial rédito económico. Los catalizadores de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son utilizados para la síntesis de hidrógeno y amonio gaseosos mediante un proceso de baja temperatura. En este trabajo se presentan los resultados de un estudio de la recuperación de Cu y Zn a partir de un catalizador agotado de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Resultados

Un catalizador agotado de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se caracterizó mediante DRX, FRX y FTIR. Las fases identificadas fueron ZnO y CuO, ambos presentes en el catalizador original; CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la presencia de estructuras espinel es característica de estos catalizadores; y C que sería un contaminante del uso normal del catalizador. El análisis elemental mostró la presencia de pequeñas cantidades de P, Ni, Ca, S y Fe.

Los elementos contenidos en los compuestos CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no pueden recuperarse ya que las estructuras espinel no reaccionan con Cl<sub>2</sub>. Para favorecer la recuperación de Cu, el catalizador se trató térmicamente en aire. Mediante análisis de DRX y cálculos Rietveld, se encontró que este tratamiento favorece la formación de la fase ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a expensas de la fase CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (y aumenta la fase CuO), al mismo tiempo que se elimina el C por formación de CO y/o CO<sub>2</sub>. La pérdida de masa debido a la gasificación del C se estimó en  $7,1 \pm 0,5$  % en peso.

Mediante cloración selectiva por vía seca a 550 °C se extrajeron los cloruros de Cu y de Zn, se confirmó que el material remanente en el crisol corresponde a los aluminatos. La mezcla de cloruros volátiles condensó en las zonas frías del reactor. Posteriormente, la mezcla de cloruros se trató a 300 °C en un medio reductor (20 % H<sub>2</sub> y 80 % Ar) para separar el Cu elemental (producto de la reducción de sus cloruros) y el ZnCl<sub>2</sub> gaseoso.

#### Conclusiones

Los procesos pirometalúrgicos basados en la cloración selectiva permiten recuperar metales valiosos de catalizadores agotados. Las pruebas de laboratorio indican que es factible la recuperación de Cu y Zn a partir de catalizadores agotados de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un tratamiento térmico previo favorece la recuperación de Cu. Finalmente, la separación de los metales a partir de la mezcla recuperada de cloruros es posible mediante un tratamiento térmico en un medio reductor.

# RECUPERACIÓN DE Cu y Zn POR CLORACIÓN SELECTIVA A PARTIR DE UN CATALIZADOR AGOTADO DE SÍNTESIS DE METANOL

Cristina Guibaldo<sup>1,a</sup>, Javier M. Grau<sup>2,b</sup>, Ana Bohé<sup>1,c</sup> y Georgina De Micco<sup>1,d</sup>

<sup>1</sup>Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500 (8400) S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina;

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" - INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), CCT CONICET SANTA FE "Dr. Alberto Cassano", Colec. Ruta Nac. N168 KM 0, Paraje El Pozo, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina.

<sup>a</sup> [crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar](mailto:crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar); <sup>b</sup> [jgrau@fiq.unl.edu.ar](mailto:jgrau@fiq.unl.edu.ar); <sup>c</sup> [bohe@cab.cnea.gov.ar](mailto:bohe@cab.cnea.gov.ar); <sup>d</sup> [demicog@cab.cnea.gov.ar](mailto:demicog@cab.cnea.gov.ar)

## Resumen

Los catalizadores de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son utilizados para la producción de metanol a partir de gas de síntesis, mediante un proceso de baja temperatura. En este trabajo se muestra que la desactivación de estos catalizadores está relacionada con la acumulación de coque (y desaparición de las fases de carbonatos) y de estructuras espinelas debido a la reacción entre los óxidos metálicos y la alúmina.

Los catalizadores industriales agotados son una importante fuente secundaria para la recuperación de metales, lo cual aporta tanto un beneficio ambiental como también un potencial rédito económico. Se estudiaron procesos pirometalúrgicos con el objetivo de recuperar los metales a partir de catalizadores de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en desuso (SC). La cloración por vía seca a 650 °C permite la extracción de cloruros de Cu y de Zn, mientras que el residuo sólido contiene sólo las fases espinelas. Es posible separar los metales de la mezcla de cloruros mediante un tratamiento térmico en atmósfera reductora (H<sub>2</sub> 5 %) a 400 °C, en estas condiciones, el Cu metálico es producto de la reducción del CuCl<sub>2</sub> y el ZnCl<sub>2</sub> es volátil. Finalmente, el Zn se puede recuperar por disolución y reducción electroquímica del cloruro condensado.

## Resultados

Material de partida: Catalizador CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en desuso (SC).

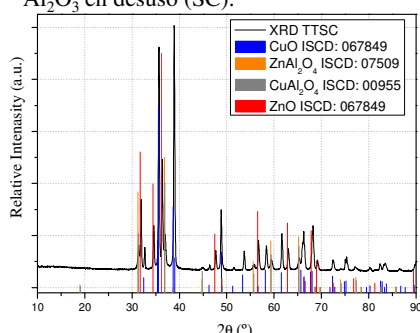


Figura 1. DRX del SC.

Tratamiento térmico en aire a 800 °C durante 4 hs

Se encontró que este tratamiento favorece la formación de la fase ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a expensas de la fase CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (y aumenta la fase CuO), al mismo tiempo que se elimina el C por formación de CO y/o CO<sub>2</sub>. La pérdida de masa debido al gasificado del C fue de 7,1 ± 0,5 % en peso.

SC + Cl<sub>2</sub> a 650 °C por 6 hs

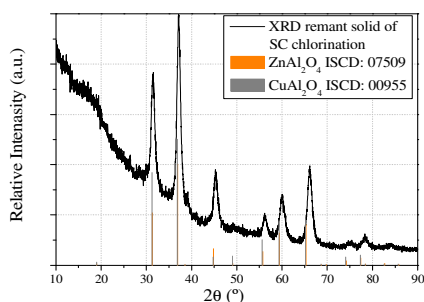


Figura 2: XRD del remanente sólido en el crisol

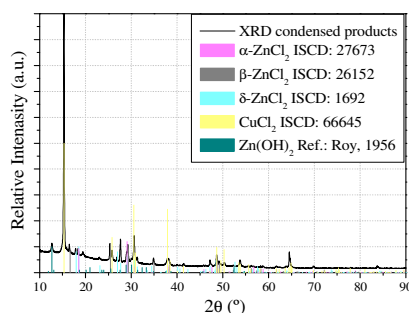


Figura 3: XRD de los productos condensados

Tabla 1. DRX – Análisis cuantitativo mediante cálculos Rietveld.

Fases, % en peso	Muestra	
	SC	TTSC
CuO	64,8	70,5
ZnO	5,2	7,7
CuAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,5	2,9
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	18,9
C grafitico	0,4	----

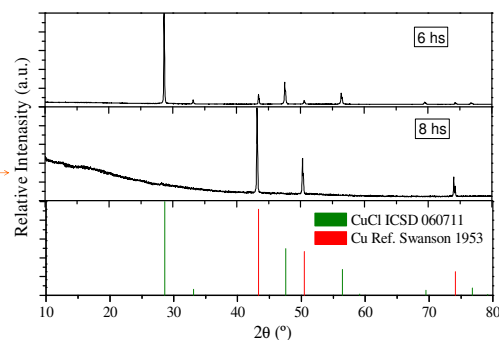


Figura 3: XRD de los productos sólidos del tratamiento térmico de la mezcla de cloruros en H<sub>2</sub> 5%.

## Conclusiones

Los procesos pirometalúrgicos basados en la cloración selectiva permiten recuperar Cu y Zn de catalizadores industriales agotados de síntesis de metanol. Las pruebas de laboratorio indican que es factible la recuperación de Cu y Zn a partir de catalizadores agotados de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con un tratamiento de cloración en seco a 650 °C es posible extraer todo el metal que se encuentra en el catalizador como óxido pero no el que está en forma de espinelas. Un incremento en la recuperación de Cu se puede lograr mediante una calcinación controlada en aire a 800 °C, condición en la que las espinelas de Zn aumentan en detrimento de las de cobre. Los cloruros de Zn y de Cu condensan en las zonas frías del reactor. La separación final de los cloruros puede hacerse mediante un tratamiento a 400 °C en atmósfera reductora con lo que se separa el Cu metálico del ZnCl<sub>2</sub>. Una redisolución y recuperación electroquímica del Zn es posible a partir de los cloruros condensados.