



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월29일
 (11) 등록번호 10-1613258
 (24) 등록일자 2016년04월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22B 11/00 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7027916
 (22) 출원일자(국제) 2013년03월04일
 심사청구일자 2014년10월02일
 (85) 번역문제출일자 2014년10월02일
 (65) 공개번호 10-2014-0130549
 (43) 공개일자 2014년11월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2013/072114
 (87) 국제공개번호 WO 2013/131453
 국제공개일자 2013년09월12일
 (30) 우선권주장
 201210055806.1 2012년03월05일 중국(CN)
 (56) 선행기술조사문헌
 CN101797649 A
 CN102108444 A
 JP2005272917 A
 JP2009520589 A

(73) 특허권자
 우한 카이디 엔지니어링 테크놀로지 리서치 인스티튜트 코오퍼레이션 엘티디.
 중국, 후베이 430212, 지양시아 디스트릭트 우한, 미아오쉬안 디벨롭먼트 존, 티1 지양시아 예비뉴
 (72) 발명자
 라이, 보
 중국, 후베이 430212, 지양시아 디스트릭트 우한, 미아오쉬안 디벨롭먼트 존, 티1 지양시아 예비뉴
 수, 리
 중국, 후베이 430212, 지양시아 디스트릭트 우한, 미아오쉬안 디벨롭먼트 존, 티1 지양시아 예비뉴
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인필엔은지

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드의 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법

(57) 요약

본 발명은 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 하기 단계들을 포함한다: 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 건조, 소성 및 냉각시키는 단계; 루테튬 옥사이드를 함유하는 검정색 분말로 분쇄하는 단계; 상기 검정색 분말을 유동층 반응기 내부에 넣고 수소를 유입시켜 환원 반응을 수행함으로써 금속 Ru를 수득하는 단계; 산소 및 오존의 혼합 가스를 상기 유동층 반응기 내로 유입시켜 상기 폐촉매제를 산화시킴으로써 RuO₄ 가스를 수득하는 단계; 상기 RuO₄ 가스를 충분한 양의 염산 용액내로 유입시켜 상기 RuO₄ 가스를 완전히 용해함으로써 H₃RuCl₆ 용액을 수득하는 단계; 상기 H₃RuCl₆ 용액내로 과량의 산화제를 유입시키고, 상기 H₃RuCl₆ 용액이 완전히 산화되도록 촉진시킴으로써, 헥사클로로(IV) 루테튬 산을 생성하는 단계; 과량의 NH₄Cl를 첨가하고, 반응시키고, 여과하고, 여과 케이크를 세척함으로써 암모늄 헥사클로로(IV) 루테튬 고형물을 수득하는 단계; 마지막으로 상기 암모늄 헥사클로로(IV) 루테튬 고형물을 수소 환원 처리하여 루테튬 금속을 수득하는 단계. 이 방법은 조작성이 간단하고 비용이 적게 들고 회수 기간이 짧으며 회수율이 높다.

(72) 발명자

한, 이밍

중국, 후베이 430212, 지양시아 디스트릭트 우한,
미아오쉬안 디벨롭먼트 존, 티1 지양시아 예비뉴

리우, 키안키안

중국, 후베이 430212, 지양시아 디스트릭트 우한,
미아오쉬안 디벨롭먼트 존, 티1 지양시아 예비뉴

송, 데첸

중국, 후베이 430212, 지양시아 디스트릭트 우한,
미아오쉬안 디벨롭먼트 존, 티1 지양시아 예비뉴

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 질소 분위기하에 100 내지 150℃에서 1 내지 2시간 동안 건조시키고, 상기 루테튬 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 300 내지 500℃에서 2 내지 4시간 동안 소성시키고, 상기 루테튬 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 실온으로 냉각시킨 후, 상기 루테튬 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 루테튬 옥사이드를 포함하는 검정색 분말로 분쇄하는 단계;
- 2) 상기 검정색 분말을 유동층 반응기 내부에 넣고, 상기 유동층 반응기를 질소로 20 내지 40분 동안 퍼징시킨 다음 상기 유동층 반응기를 수소로 퍼징시키고, 상기 검정색 분말을 200 내지 400℃의 온도 및 1 내지 2 MPa의 압력에서 2 내지 3 시간 동안 환원시켜, 루테튬을 포함하는 분말을 수득하는 단계;
- 3) 상기 유동층 반응기를 질소로 20 내지 40분 동안 퍼징시킨 다음, 산소 및 오존의 혼합 가스를 유입시켜 상기 루테튬을 포함하는 분말을 500 내지 750℃의 온도 및 1 내지 2 MPa의 압력에서 1 내지 8시간 동안 산화시킴으로써, RuO₄ 가스를 수득하는 단계;
- 4) 상기 RuO₄ 가스를 3 내지 8 mol/L 염산 용액내로 유입시켜 상기 RuO₄ 가스를 완전히 용해함으로써, H₃RuCl₆ 용액을 수득하는 단계;
- 5) 상기 H₃RuCl₆ 용액내로 과량의(반응을 완결하는데 필요한 이론적 중량에 대해 과량의) 산화제를 서서히 유입시키고, 상기 H₃RuCl₆ 용액을 0.5 내지 1.5 시간 동안 교반하여 상기 H₃RuCl₆ 용액을 완전히 산화시킴으로써 H₂RuCl₆를 생성하고, 상기 H₂RuCl₆ 용액내로 과량의(반응을 완결하는데 필요한 이론적 중량에 대한 과량의) NH₄Cl을 유입시키고, 상기 H₂RuCl₆ 용액을 60 내지 90℃로 가열하고, 상기 H₂RuCl₆ 용액을 1 내지 3 시간 동안 교반한 후, 상기 H₂RuCl₆ 용액을 여과하여 여과 케이크를 수득하고 상기 여과 케이크를 세척하여, (NH₄)₂RuCl₆ 고형물을 수득하며, 상기 산화제가 가용성 클로레이트인 단계; 및
- 6) 상기 (NH₄)₂RuCl₆ 고형물을 수소 및 질소의 혼합 가스를 사용하여 450 내지 800 ℃의 온도에서 환원시켜 루테튬을 수득하며, 상기 혼합 가스중의 수소의 부피 분율이 1 내지 15%인 단계를 포함하는, 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

단계 3)에서, 산소와 오존의 혼합 가스의 유속이 1000 내지 4000 h⁻¹ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 3)에서, 산소와 오존의 상기 혼합 가스 중의 오존의 부피 분율이 1 내지 20%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 4)에서, 상기 염산 용액의 농도가 6 mol/L 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 5)에서, 상기 NH₄Cl의 중량이 상기 H₂RuCl₆ 용액과 완전히 반응하는데 필요한, NH₄Cl의 이론적 중량의 1.2 내지 2.5배인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 5)에서, 상기 산화제가 암모늄 클로레이트, 포타슘 클로레이트, 소듐 클로레이트, 및 마그네슘 클로레이트 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 5)에서, 상기 여과 케이크가 에탄올 용액에 의해 세척되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 5)에서, 상기 H_2RuCl_6 용액이 100 내지 400 r/분으로 1 내지 3 시간 동안 교반되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 H_2RuCl_6 용액이 200 r/분으로 1.5 내지 2.5 시간 동안 교반되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐촉매제로부터 희귀 금속을 회수하는 기술분야에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드의 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 루테튬은 매우 값비싼 희귀 금속으로, 촉매 성능이 우수하여 촉매 산업에서 널리 응용되고 있으며, 주로 암모니아 합성, 벤젠의 선택적 수소화를 통한 사이클로헥산의 제조, 및 연료 전지의 제조에 사용되고 있다. 전세계에서 루테튬의 연간 생산량은 겨우 수십톤인 반면, 중국에서의 연간 루테튬 생산량은 단지 수 kg의 수준이며, 이는 전체 요구량의 1% 미만에 해당된다. 그러므로, 중국에서 촉매 제조에 사용되는 대부분의 루테튬은 수입에 의존하고 있으며, 이는 루테튬 촉매의 가격을 매우 증가시키게 된다. 또한, 중국에서는 천연 광물 중의 루테튬 순도가 단지 0.028 g/t인 반면, 일반적으로 촉매중의 루테튬의 순도는 500 g/t을 초과하여, 천연 광물중의 루테튬 순도 보다 훨씬 높다. 또한, 폐촉매제 중의 조성은 천연 광물 중의 조성보다 훨씬 단순하다. 그렇기 때문에, 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 것은 루테튬 자원의 순환 활용을 도모할 수 있으며, 자원 절약 및 환경 보호면에서 매우 중요하고, 경제적 가치도 높다.

[0003] 담지 촉매로부터 루테튬을 회수하는 한 가지 공지된 방법은 "알칼리 용융-산화 증류"의 방법을 이용하여 $\beta-RuCl_3 \cdot xH_2O$ 결정을 수득하는 것이다. 중국 특허 출원 제200610052073.0호는 활성탄에 담지된 루테튬 촉매로부터 루테튬을 회수하는 방법을 개시하고 있으며, 이 방법은 하기의 단계들을 포함한다: 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 프로모터 없이 활성탄상에 담지된 루테튬 촉매를 600-1000℃에서 2 내지 20 시간 동안 소성시켜 회색빛 검정 화합물을 수득하는 단계; 상기 회색빛 검정 화합물을 KOH 및 KNO_3 와 혼합하고, 이를 300 내지 950℃에서 1 내지 5 시간 동안 가열한 후, 냉각하여 알칼리 용융 생성물을 수득하는 단계; 상기 알칼리 용융생성물을 50 내지 90℃의 물에 용해하여 K_2RuO_4 용액을 수득하는 단계; 상기 K_2RuO_4 용액내로 NaClO 및 진한 H_2SO_4 을 유입시킨 후 상기 K_2RuO_4 용액을 50 내지 90℃에서 2 내지 4 시간 동안 증류하여 RuO_4 가스를 수득하는 단계; 및 강산을 사용하여 상기 RuO_4 가스를 흡수하고 진한 산으로 상압 증류 또는 감압 증류를 수행하여 루테튬 염을 수득하는 단계.

상기 방법은 조작이 복잡하고, 에너지 소모량이 높고, 생성물 회수율이 낮으며, 재생 기간이 길다.

[0004] 또한, 중국 특허 출원 제200610106338.0호는 루테튬 함유 용액으로부터 고순도의 루테튬 분말을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 을 소성하여 루테튬 분말을 생성하는 단계, $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 을 500 내지 800℃에서 먼저 소성시켜 거친 루테튬 분말을 수득한 후, 이 거친 루테튬 분말을 분쇄하고 마지막으로 이를 다시 800 내지 1000℃에서 소성하여, 염소 함량이 100 PPM 이하인 루테튬 분말을 수득하는 단계를 포함한다. 이 방법은 암모늄 클라이드를 사용하여 루테튬을 함유하는 염산중에서 Ru(III)을 직접 침전시켜 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 을 생성하고, 상기 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 을 소성시킨 후 수소를 이용해 상기 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 를 환원시켜 루테튬을 수득한다. 이러한 방법은 고순도의 루테튬 분말을 생성할 수 있다. 그러나, Ru(III)을 침전시킴으로써 생성된 상기 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 는 수용해도가 높아, 용액중의 루테튬 침전이 완전하지 않게 되어 루테튬 회수율이 매우 낮다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명의 한 가지 목적은 조작이 간단하고 비용이 적게 들고 회수 기간이 짧으며 회수율이 높은, 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0007] 1) 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 질소 분위기하에 100 내지 150℃에서 1 내지 2 시간 동안 건조시키고, 상기 루테튬 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 300 내지 500℃에서 2 내지 4 시간 동안 소성시키고, 상기 루테튬 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 실온으로 냉각시킨 후, 상기 루테튬 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 루테튬 옥사이드를 포함하는 검정색 분말로 분쇄하는 단계;

[0008] 2) 상기 검정색 분말을 유동층 반응기 내부에 넣고, 상기 유동층 반응기를 질소로 20 내지 40분 동안 퍼징(purging)시킨 다음 상기 유동층 반응기를 수소로 퍼징시키고, 상기 검정색 분말을 200 내지 400℃의 온도 및 1 내지 2 MPa의 압력에서 2 내지 3 시간 동안 환원시켜, 루테튬을 포함하는 분말을 수득하는 단계;

[0009] 3) 상기 유동층 반응기를 질소로 20 내지 40분 동안 퍼징시킨 다음, 산소 및 오존의 혼합 가스를 유입시켜 상기 루테튬을 포함하는 분말을 500 내지 750℃의 온도 및 1 내지 2 MPa의 압력에서 1 내지 8 시간 동안 산화시킴으로써, RuO_4 가스를 수득하는 단계;

[0010] 4) 상기 RuO_4 가스를 3 내지 8 mol/L 염산 용액내로 유입시켜 상기 RuO_4 가스를 완전히 용해함으로써, H_3RuCl_6 용액을 수득하는 단계;

[0011] 5) 상기 H_3RuCl_6 용액내로 과량의 산화제를 유입시키고, 상기 H_3RuCl_6 용액을 0.5 내지 1.5 시간 동안 교반하여 상기 H_3RuCl_6 용액을 완전히 산화시킴으로써 H_2RuCl_6 를 생성하고, 상기 H_2RuCl_6 용액내로 과량의 NH_4Cl 를 유입시키고, 상기 H_2RuCl_6 용액을 60 내지 90℃로 가열하고, 상기 H_2RuCl_6 용액을 1 내지 3 시간 동안 교반한 후, 상기 H_2RuCl_6 용액을 여과하여 여과 케이크를 수득하고 상기 여과 케이크를 세척하여, $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 고형물을 수득하며, 상기 산화제가 가용성 클로레이트인 단계; 및

[0012] 6) 상기 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 고형물을 수소 및 질소의 혼합 가스를 사용하여 450 내지 800 ℃의 온도에서 환원시켜 루테튬을 수득하며, 상기 혼합 가스중의 수소의 부피 분율이 1 내지 15%인 단계.

[0013] 본 실시양태에 있어서, 단계 3)에서 산소와 오존의 혼합 가스의 유속은 1000 내지 4000 h^{-1} 이다.

- [0014] 본 실시양태에 있어서, 단계 3)에서, 산소와 오존의 상기 혼합 가스 중의 오존의 부피 분율은 1 내지 20%이다.
- [0015] 본 실시양태에 있어서, 단계 4)에서, 상기 염산 용액의 농도는 6 mol/L 이다.
- [0016] 본 실시양태에 있어서, 단계 5)에서, 상기 NH_4Cl 의 중량은 상기 H_2RuCl_6 용액과 완전히 반응하는데 필요한, NH_4Cl 의 이론적 중량의 1.2 내지 2.5배이다.
- [0017] 본 실시양태에 있어서, 단계 5)에서, 상기 산화제는 암모늄 클로라이드, 포타슘 클로라이드, 소듐 클로라이드, 및 마그네슘 클로라이드 중 하나 이상이다.
- [0018] 본 실시양태에 있어서, 단계 5)에서, 상기 여과 케이크는 에탄올 용액으로 세척한다.
- [0019] 본 실시양태에 있어서, 단계 5)에서, 상기 H_2RuCl_6 용액은 100 내지 400 r/분으로 1 내지 3 시간 동안 교반한다. 더욱이, 상기 H_2RuCl_6 용액은 200 r/분으로 1.5 내지 2.5 시간 동안 교반하는 것이 바람직하다.
- [0020] 루테늄이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매체로부터 루테늄을 회수하는 방법의 각 단계에서 기술적 변수들의 작용 및 원리는 다음과 같다:
- [0021] 단계 1)에서는 질소 분위기를 이용하여 건조 및 소성을 고온에서 수행함으로써, 폐촉매체중에서 물 및 잔여 유기물질을 효과적으로 제거할 수 있다. 수득된 생성물은 주로 루테늄 옥사이드를 함유한다.
- [0022] 단계 2)에서는 상기 폐촉매체중의 루테늄 옥사이드를 유리 상태의 루테늄으로 환원시키며, 그 반응과정은 다음과 같다:
- [0023] $\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$
- [0024] 단계 3)의 반응과정은 다음과 같고:
- [0025] $\text{Ru} + 2\text{O}_2 = \text{RuO}_4 \uparrow$, 및 $3\text{Ru} + 4\text{O}_3 = 3\text{RuO}_4 \uparrow$,
- [0026] 공기 또는 순수 산소가 혼합 가스로 사용될 수 있다.
- [0027] 단계 4)에서, 상기 RuO_4 가스는 충분한 양의 3 내지 8 mol/L 염산 용액내로 유입되며, 상기 RuO_4 가스는 완전하게 흡수되어 H_3RuCl_6 용액으로 환원되며, 그 반응과정은 다음과 같다:
- [0028] $2\text{RuO}_4 + 22\text{HCl} = 2\text{H}_3\text{RuCl}_6 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2 \uparrow$
- [0029] 단계 5)에서는 산화제를 사용하여 상기 H_3RuCl_6 용액을 H_2RuCl_6 로 산화시킨 다음, 과량의 암모늄 클로라이드를 유입시켜 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 침전물을 수득하며, 그 반응과정은 다음과 같다:
- [0030] $6\text{RuCl}_6^{3-} + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ = 6\text{RuCl}_6^{2-} + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, 및
- [0031] $\text{RuCl}_6^{2-} + 2\text{NH}_4^+ = (\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6 \downarrow$
- [0032] 단계 5)에서는 루테늄을 완전히 침전시키기 위하여 과량의 암모늄 클로라이드를 유입시켜야 한다. 바람직하게, NH_4Cl 의 중량은 상기 H_2RuCl_6 용액과 반응하고 회수율을 증가시키는데 필요한 NH_4Cl 의 이론적 중량의 1.2 내지 2.5배이다. 그러나, 과량의 암모늄 클로라이드가 유입되는 경우, 반응하지 않은 암모늄 클로라이드는 결정화될 것이다. 상기 H_2RuCl_6 를 완전히 침전시키고 이 침전물중의 물 함량을 감소시키기 위해서는, 유입된 암모늄 클로라이드의 양을 조절해야 하며, 상기 암모늄 클로라이드를 유입시킬 때 상기 H_2RuCl_6 용액을 100 내지 400 r/분으로 1 내지 3 시간 동안 교반하는 것이 필요하다.
- [0033] 단계 6)에서는 상기 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 고형물을 수소를 이용해 고온에서 환원하여 루테늄 금속을 수득한다. 루테늄 금속을 추가로 처리함으로써 목적 물질을 제조하기 위한 루테늄 분말이 생성될 수 있다..

발명의 효과

[0034] 통상적인 "알칼리 용융-산화 증류" 방법과 비교하여, 본 발명에 따르면, 회수 단계에서 루테튬을 함유하는 H_3RuCl_6 용액을 취득한 후, 산화제를 유입시켜 상기 H_3RuCl_6 용액을 H_2RuCl_6 으로 완전히 산화시킨 후 과량의 암모늄 클로라이드를 유입하여 $(NH_4)_2RuCl_6$ 침전물을 취득하며, 이는 상기 용액중에 루테튬의 침전률을 증가시킨다. 또한, 상기 $(NH_4)_2RuCl_6$ 침전물은 고온에서 수소에 의한 소성 환원으로 루테튬 금속을 취득하는데 직접 사용될 수 있다. 이러한 방법의 회수 공정은 조작이 간단하고, 반응 에너지 소모가 적으며, 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제에서 루테튬의 효율적인 재생을 도모하고, 경제적 이득을 증가시켜, 루테튬의 재생 활용에 유리하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명에 따른 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드의 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법을 추가로 예시하기 위해, 상세한 실시양태들을 하기에 기술한다. 하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것으로서 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니다.

[0036] 실시예 1

[0037] 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법으로서, 상기 방법은 다음 단계들을 포함함:

[0038] 1) 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제(루테튬을 5.0 중량% 함유) 90g을 칭량하여 이 폐촉매제를 도가니에 넣고, 상기 도가니를 머플 내부에 넣고, 상기 머플을 질소로 퍼징시키고, 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드의 폐촉매제를 100 내지 150℃에서 1 내지 2시간 동안 질소 분위기하에서 건조시키고, 상기 루테튬 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 300 내지 500℃에서 2 내지 4시간 동안 소성시켜 상기 폐촉매제중의 잔여 유기물질을 제거하고, 실온으로 냉각시켜 검정색의 고형물 81.2g을 취득한 후, 상기 검정색 고형물을 검정색 고형물 분말로 분쇄하는 단계;

[0039] 2) 취득된 검정색 분말 60g을 유동층 반응기 내부에 넣고, 상기 유동층 반응기를 질소로 30분 동안 퍼징시킨 다음, 상기 유동층 반응기를 수소로 퍼징시키고 상기 검정색 분말을 300℃의 온도 및 1.0MPa의 압력에서 2시간 동안 환원시켜, 루테튬 금속을 포함하는 분말을 취득하는 단계;

[0040] 3) 상기 유동층 반응기를 질소로 20분 동안 퍼징시킨 다음, 산소 및 오존의 혼합 가스를 유입시켜 상기 루테튬을 포함하는 분말을 600 내지 650℃의 온도 및 1 MPa의 압력에서 4시간 동안 산화시킴으로써, RuO_4 가스를 취득하며, 이때 산소 및 오존의 혼합 가스의 유속이 1200 h^{-1} 이고, 산소 및 오존의 혼합 가스중의 오존의 부피 분율이 20%인 단계;

[0041] 4) 상기 RuO_4 가스를 6 mol/L 염산 용액내로 유입시켜 상기 RuO_4 가스를 완전히 흡수함으로써, H_3RuCl_6 용액을 취득하는 단계;

[0042] 5) 상기 H_3RuCl_6 용액내로 산화제인 $NaClO_3$ 분말 0.63g (이는 완전한 반응에 필요한 이론적 중량인 0.525g의 1.2 배임)를 서서히 유입시키고, 상기 H_3RuCl_6 용액을 0.5 시간 동안 교반하여 상기 H_3RuCl_6 용액을 완전히 산화시킴으로써 H_2RuCl_6 를 생성하고, 상기 H_2RuCl_6 용액내로 NH_4Cl 3.81g(이는 완전한 반응에 필요한 NH_4Cl 의 이론적 중량인 3.18g의 1.2배임)을 유입시키고, 상기 H_2RuCl_6 용액을 90℃로 가열하고, 상기 H_2RuCl_6 용액을 1.5시간 동안 200 r/분으로 교반하여 $(NH_4)_2RuCl_6$ 침전물을 취득한 후, 상기 H_2RuCl_6 용액을 여과하여 여과 케이크를 취득하고, 상기 여과 케이크를 에탄올 용액으로 세척하여 상기 여과 케이크상의 불순물 및 염산(muriatic acid)을 제거한 후, 상기 여과 케이크를 건조하여 $(NH_4)_2RuCl_6$ 고형물을 취득하는 단계; 및

[0043] 6) 상기 $(NH_4)_2RuCl_6$ 고형물을 수소 및 질소의 혼합 가스를 사용하여 650℃의 온도에서 환원시켜 루테튬 금속을 취득하며, 이때 상기 혼합 가스중의 수소의 부피 분율은 5%이고, 루테튬 금속의 중량은 2.941g으로 측정된 단계.

[0044] 이 실시예에서, 루테튬의 회수율은 98.03% 였다.

[0045] **실시예 2**

[0046] 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법으로서, 상기 방법은 다음 단계들을 포함함:

[0047] 1) 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제(루테튬을 5.0 중량% 함유) 90g을 칭량하여 이 폐촉매제를 도가니에 넣고, 상기 도가니를 머플 내부에 넣고, 상기 머플을 질소로 퍼징시키고, 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드의 폐촉매제를 100 내지 150℃에서 1 내지 2시간 동안 질소 분위기하에서 건조시키고, 상기 루테튬 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 300 내지 500℃에서 2 내지 4시간 동안 소성시켜 상기 폐촉매제중의 잔여 유기물질을 제거하고, 실온으로 냉각시켜 검정색의 고형물 81.2g을 수득한 후, 상기 검정색 고형물을 검정색 고형물 분말로 분쇄하는 단계;

[0048] 2) 수득된 검정색 분말 60g을 유동층 반응기 내부에 넣고, 상기 유동층 반응기를 질소로 20분 동안 퍼징시킨 다음, 상기 유동층 반응기를 수소로 퍼징시키고 상기 검정색 분말을 200℃의 온도 및 1.5 MPa의 압력에서 3 시간 동안 환원시켜, 루테튬 금속을 포함하는 분말을 수득하는 단계;

[0049] 3) 상기 유동층 반응기를 질소로 30분 동안 퍼징시킨 다음, 산소 및 오존의 혼합 가스를 유입시켜 상기 루테튬을 포함하는 분말을 600℃의 온도 및 1.5 MPa의 압력에서 4시간 동안 산화시킴으로써, RuO₄ 가스를 수득하며, 이때 산소 및 오존의 혼합 가스의 유속이 3000 h⁻¹ 이고, 산소 및 오존의 혼합 가스중의 오존의 부피 비율이 10% 인 단계;

[0050] 4) 상기 RuO₄ 가스를 3 mol/L 염산 용액내로 유입시켜 상기 RuO₄ 가스를 완전히 용해함으로써, H₃RuCl₆ 용액을 수득하는 단계;

[0051] 5) 상기 H₃RuCl₆ 용액내로 산화제인 KClO₃ 분말 0.72g (이는 완전한 반응에 필요한 이론적 중량의 1.2배임)를 서서히 유입시키고, 상기 H₃RuCl₆ 용액을 1시간 동안 교반하여 상기 H₃RuCl₆ 용액을 완전히 산화시킴으로써 H₂RuCl₆를 생성하고, 상기 H₂RuCl₆ 용액내로 NH₄Cl 4.77g(이는 완전한 반응에 필요한 NH₄Cl의 이론적 중량의 1.5배임)을 유입시키고, 상기 H₂RuCl₆ 용액을 80℃로 가열하고, 상기 H₂RuCl₆ 용액을 1.5시간 동안 200 r/분으로 교반하여 (NH₄)₂RuCl₆ 침전물을 수득한 후, 상기 H₂RuCl₆ 용액을 여과하여 여과 케이크를 수득하고, 상기 여과 케이크를 에탄올 용액으로 세척하여 상기 여과 케이크상의 불순물 및 염산(muriatic acid)을 제거한 후, 상기 여과 케이크를 건조하여 (NH₄)₂RuCl₆ 고형물을 수득하는 단계; 및

[0052] 6) 상기 (NH₄)₂RuCl₆ 고형물을 수소 및 질소의 혼합 가스를 사용하여 800℃의 온도에서 환원시켜 루테튬 금속을 수득하며, 이때 상기 혼합 가스중의 수소의 부피 비율은 10%이고, 루테튬 금속의 중량은 2.976g으로 측정된 단계.

[0053] 이 실시예에서, 루테튬의 회수율은 99.2% 였다.

[0054] **실시예 3**

[0055] 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제로부터 루테튬을 회수하는 방법으로서, 상기 방법은 다음 단계들을 포함함:

[0056] 1) 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제(루테튬을 5.0 중량% 함유) 90g을 칭량하여 이 폐촉매제를 도가니에 넣고, 상기 도가니를 머플 내부에 넣고, 상기 머플을 질소로 퍼징시키고, 루테튬이 로딩된 알루미늄 옥사이드의 폐촉매제를 100 내지 150℃에서 1 내지 2시간 동안 질소 분위기하에서 건조시키고, 상기 루테튬 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 300 내지 500℃에서 2 내지 4시간 동안 소성시켜 상기 폐촉매제중의 잔여 유기물질을 제거하고, 실온으로 냉각시켜 검정색의 고형물 81.2g을 수득한 후, 상기 검정색 고형물을 검정색 고형물 분말로 분쇄하는 단계;

[0057] 2) 수득된 검정색 분말 60g을 유동층 반응기 내부에 넣고, 상기 유동층 반응기를 질소로 40분 동안 퍼징시킨 다

음, 상기 유동층 반응기를 수소로 퍼징시키고 상기 검정색 분말을 400℃의 온도 및 2.0 MPa의 압력에서 2.5 시간 동안 환원시켜, 루테늄 금속을 포함하는 분말을 수득하는 단계;

[0058] 3) 상기 유동층 반응기를 질소로 40분 동안 퍼징시킨 다음, 산소 및 오존의 혼합 가스를 유입시켜 상기 루테늄을 포함하는 분말을 650℃의 온도 및 2 MPa의 압력에서 5시간 동안 산화시킴으로써, RuO₄ 가스를 수득하며, 이때 산소 및 오존의 혼합 가스의 유속이 4000 h⁻¹ 이고, 산소 및 오존의 혼합 가스중의 오존의 부피 분율이 15%인 단계;

[0059] 4) 상기 RuO₄ 가스를 5 mol/L 염산 용액내로 유입시켜 상기 RuO₄ 가스를 완전히 용해시킴으로써, H₃RuCl₆ 용액을 수득하는 단계;

[0060] 5) 상기 H₃RuCl₆ 용액내로 산화제인 Mg(ClO₃)₂ 분말 1.13g (이는 완전한 반응에 필요한 이론적 중량의 1.2배임)를 서서히 유입시키고, 상기 H₃RuCl₆ 용액을 1.5 시간 동안 교반하여 상기 H₃RuCl₆ 용액을 완전히 산화시킴으로써 H₂RuCl₆를 생성하고, 상기 H₂RuCl₆ 용액내로 NH₄Cl 6.36g(이는 완전한 반응에 필요한 NH₄Cl의 이론적 중량의 2배임)을 유입시키고, 상기 H₂RuCl₆ 용액을 90℃로 가열하고, 상기 H₂RuCl₆ 용액을 2.5 시간 동안 100 r/분으로 교반하여 (NH₄)₂RuCl₆ 침전물을 수득한 후, 상기 H₂RuCl₆ 용액을 여과하여 여과 케이크를 수득하고, 상기 여과 케이크를 에탄올 용액으로 세척하여 상기 여과 케이크상의 불순물 및 염산(muriatic acid)을 제거한 후, 상기 여과 케이크를 건조하여 (NH₄)₂RuCl₆ 고형물을 수득하는 단계; 및

[0061] 6) 상기 (NH₄)₂RuCl₆ 고형물을 수소 및 질소의 혼합 가스를 사용하여 650℃의 온도에서 환원시켜 루테늄 금속을 수득하며, 이때 상기 혼합 가스중의 수소의 부피 분율은 15%이고, 루테늄 금속의 중량은 2.946g으로 측정된 단계.

[0062] 이 실시예에서, 루테늄의 회수율은 98.2% 였다.

[0063] **실시예 4**

[0064] 루테늄이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제로부터 루테늄을 회수하는 방법으로서, 상기 방법은 다음 단계들을 포함함:

[0065] 1) 루테늄이 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제(루테늄을 5.0 중량% 함유) 90g을 칭량하여 이 폐촉매제를 도가니에 넣고, 상기 도가니를 머플 내부에 넣고, 상기 머플을 질소로 퍼징시키고, 루테늄이 로딩된 알루미늄 옥사이드의 폐촉매제를 100 내지 150℃에서 1 내지 2시간 동안 질소 분위기하에서 건조시키고, 상기 루테늄 로딩된 알루미늄 옥사이드 폐촉매제를 300 내지 500℃에서 2 내지 4시간 동안 소성시켜 상기 폐촉매제중의 잔여 유기물질을 제거하고, 실온으로 냉각시켜 검정색의 고형물 81.2g을 수득한 후, 상기 검정색 고형물을 검정색 고형물 분말로 분쇄하는 단계;

[0066] 2) 수득된 검정색 분말 60g을 유동층 반응기 내부에 넣고, 상기 유동층 반응기를 질소로 25분 동안 퍼징시킨 다음, 상기 유동층 반응기를 수소로 퍼징시키고 상기 검정색 분말을 350℃의 온도 및 2.0 MPa의 압력에서 3 시간 동안 환원시켜, 루테늄을 포함하는 분말을 수득하는 단계;

[0067] 3) 상기 유동층 반응기를 질소로 35분 동안 퍼징시킨 다음, 산소 및 오존의 혼합 가스를 유입시켜 상기 루테늄을 포함하는 분말을 600℃의 온도 및 2 MPa의 압력에서 6시간 동안 산화시킴으로써, RuO₄ 가스를 수득하며, 이때 산소 및 오존의 혼합 가스의 유속이 4000 h⁻¹ 이고, 산소 및 오존의 혼합 가스중의 오존의 부피 분율이 5%인 단계;

[0068] 4) 상기 RuO₄ 가스를 6 mol/L 염산 용액내로 유입시켜 상기 RuO₄ 가스를 완전히 용해시킴으로써, H₃RuCl₆ 용액을 수득하는 단계;

[0069] 5) 상기 H₃RuCl₆ 용액내로 산화제인 NaClO₃ 분말 0.63g (이는 완전한 반응에 필요한 이론적 중량의 1.2배임)를 서서히 유입시키고, 상기 H₃RuCl₆ 용액을 1.5 시간 동안 교반하여 상기 H₃RuCl₆ 용액을 완전히 산화시킴으로써 H₂RuCl₆를 생성하고, 상기 H₂RuCl₆ 용액내로 NH₄Cl 7.94g(이는 완전한 반응에 필요한 NH₄Cl의 이론적 중량의 2.5

배임)을 유입시키고, 상기 H_2RuCl_6 용액을 70°C로 가열하고, 상기 H_2RuCl_6 용액을 1시간 동안 400 r/분으로 교반하여 $(NH_4)_2RuCl_6$ 침전물을 수득한 후, 상기 H_2RuCl_6 용액을 여과하여 여과 케이크를 수득하고, 상기 여과 케이크를 에탄올 용액으로 세척하여 상기 여과 케이크상의 불순물 및 염산(muriatic acid)을 제거한 후, 상기 여과 케이크를 건조하여 $(NH_4)_2RuCl_6$ 고형물을 수득하는 단계; 및

[0070] 6) 상기 $(NH_4)_2RuCl_6$ 고형물을 수소 및 질소의 혼합 가스를 사용하여 800°C의 온도에서 환원시켜 루테늄 금속을 수득하며, 이때 상기 혼합 가스중의 수소의 부피 비율은 15%이고, 루테늄 금속의 중량은 2.901g으로 측정된 단계.

[0071] 이 실시예에서, 루테늄의 회수율은 96.7% 였다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제1항

【변경전】

용액내로 과량의, 반응을--과량의, NH_4Cl 를

【변경후】

용액내로 과량의(반응을--과량의) NH_4Cl 를

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제1항

【변경전】

용액내로 과량의, 반응을--과량의, 산화제를

【변경후】

용액내로 과량의(반응을--과량의) 산화제를