



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135099

(51) Int. Cl.² C 22 B 5/12, C 22 B 15/12

(21) Patensøknad nr. 4894/73
(22) Inngitt 20.12.73
(23) Løpedag 20.12.73

(41) Alment tilgjengelig fra 25.06.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 01.11.76

(30) Prioritet begjært 22.12.72, Nederland, nr. 7217491

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av kobber.

(71)(73) Søker/Patenthaver SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.,
Carel van Bylandtlaan 30,
Haag, Nederland.

(72) Oppfinner GERRIT HENDRIK REMAN, Amsterdam,
ABRAHAM JOHANNES VAN DER ZEEUW, Amsterdam,
PETER KOENDERS, Amsterdam,
Nederland.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 1215574 (C 22 b 5/00),
1267586 (C 22 b 5/12)

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til fremstilling av kobber, idet en væskeformig organisk fase inneholdende en eller flere forbindelser og/eller komplekser av kobber bringes i kontakt med en reduserende gass, hvorved kobber utfelles.

For å isolere metaller fra malmer eller fra avfalls-materialer behandler man disse malmer eller materialer i følge en rekke prosesser på en sådan måte at forbindelser, eksempelvis salter, av angjeldende metaller fås i vandig løsning. I de fleste tilfeller får man en oppløsning av forbindelser av to eller flere metaller i vann. For å separere og isolere de metaller som foreligger i de vandige løsninger, kan man anvende ekstraksjonsmetoder hvor metallene overføres fra den vandige fase til en væskeformig organisk fase. De resulterende blandinger kan også fås ved at man behandler malmer eller avfalls-materialer på en sådan måte at metallene opptas direkte i en organisk fase, eksempelvis ved hjelp av organiske syrer.

I henhold til det som er angitt i norsk patent nr. 127 109, kan visse metaller separeres ved utnyttelse av det forhold at i tilfelle hvor to eller flere av metallene foreligger i form av forbindelser og/eller komplekser i en organisk fase, resulterer omsetning med en reduserende gass i at det fortrinnsvis utfelles en metallverdi av ett av de foreliggende metaller.

I det foreliggende skal uttrykket "kobberverdier" (evt. "metallverdier") innbefatte de former hvor kobber er utfelt fra organiske oppløsninger eller suspensjoner av kobberforbindelser fra reduksjon. Kobberverdiene kan overveiende bestå av det rene metall, men i noen tilfelle kan de bestå av eller omfatte oksyder eller hydridrider av kobber.

135099

2

Det er ofte fordelene å hente hvis et såkalt kimmateriale er til stede i det væskeformige organiske medium før man setter i gang reduksjonsprosessen. Godt egnet er findelt metallpulver, findelt karbon, f.eks. kolloidal grafitt, og findelt karbon påført palladium. Bruken av kimmateriale muliggjør anvendelse av lavere reaksjonstemperaturer og trykk og gir også kortere reaksjonstid og mer fullstendig utfelling. Høyere selektivitet ved utfellingen kan også oppnås.

Kontinuerlig utførelse av den ovennevnte prosess medfører betydelige vanskeligheter. Hvis kimmaterialet anvendes i et stasjonært sjikt bestående av partikler, agglomerer partiklene, hvilket gir stadig mindre kontakt mellom den væskeformige organiske fase og kimmaterialet. De agglomererte partikler og utfelt metall vil også hefte til innsiden av reaktorveggen og er vanskelig å fjerne. Søkerne har også observert at utførelse av fremgangsmåten i en reaktor i hvilken kimmaterialet holdes suspendert i den væskeformige organiske fase ved hjelp av røring, som beskrevet i det tyske offentliggjørelsesskrift nr. 1 583 902, fører til metallavsetninger på innsiden av reaktoren og på røreverket, hvilke avsetninger vanskelig lar seg fjerne. Den kontinuerlige prosess må derfor stanses etter en relativt kort tid. De ovenfor beskrevne vanskeligheter er også nevnt i US patent nr. 2 734 821 og 2 740 708.

En fremgangsmåte til fremstilling av kobberverdier ble nå funnet hvor de nevnte vanskeligheter ikke foreligger eller er betydelig redusert.

Oppfinnelsen kan defineres som en fremgangsmåte ved fremstilling av kobber, hvor en væskeformig organisk fase inneholdende en eller flere forbindelser og/eller komplekser av kobber bringes i kontakt med en reduserende gass, hvorved kobber utfelles, karakterisert ved at den organiske fase og/eller den reduserende gass ledes i retning oppover gjennom et sjikt av partikler av et kimmateriale med en slik hastighet at sjiktet fluidiseres.

Når den flytende organiske fase ledes med økende hastighet gjennom et fast, ikke-fluidisert sjikt av partikler av et kimmateriale, oppnås fluidisering når det i sjiktet begynner å vise seg partikler som ikke lenger hindres av andre partikler i sine bevegelser. Med en ytterligere økning i hastigheten nås

ganske snart en hastighet ved hvilken alle partikler kan bevege seg uten å hindres av andre partikler. Innenfor oppfinnelsens ramme er den sistnevnte hastighet minimumshastigheten som må opprettholdes for fluidisering av sjiktet ved hjelp av en oppadrettet væskestrøm. Ved denne minimumshastighet foreligger det faste sjikt ikke lenger som sådant, det vil si at forholdet mellom det totale volum mellom partiklene og sjiktets totale volum kan sies å være 1. Den nødvendige minimumshastighet kan lett bestemmes eksperimentelt.

Den overraskende virkning som oppnås i henhold til oppfinnelsen er utfellingen av hovedsakelig alt metall på partiklene av kimmaterialet, mens de individuelle partikler av kimmaterialet likevel fortsatt er adskilt. På grunn av denne virkning kan den foreliggende fremgangsmåte utføres kontinuerlig i lang tid uten avbrudd med en kontinuerlig tilførsel av nye partikler av kimmateriale til det fluidiserte sjikt og kontinuerlig uttak av flytende organisk fase i hvilket kimmateriale og utfelte kobberverdier er suspendert.

Det er mulig å oppnå fluidisering av sjiktet ved at man velger en tilstrekkelig høy tilførselshastighet for reduserende gass. Imidlertid vil det for dette formål vanligvis være nødvendig med en så høy tilførselshastighet at relativt store mengder av ubrukt reduserende gass må fjernes fra det fluidiserte sjikt. Dette problem oppstår ikke når fluidiseringen av sjiktet oppnås ved at man leder den flytende organiske fase oppover gjennom sjiktet med en tilstrekkelig høy hastighet.

Minimumshastigheten for væsken for oppnåelse av fluidisering vil vanligvis være så høy at bare en del av kobberverdiene som skal utfelles virkelig vil være utfelt i det øyeblikk et bestemt volum av den organiske væske har passert gjennom sjiktet en gang. Følgelig er det hensiktsmessig at den oppoverrettede væskestrøm velges lik eller ubetydelig større enn, fortrinnsvis ikke mer enn 10% større enn, minimumshastigheten som kreves for fluidisering. Når den flytende organiske fase har passert gjennom det fluidiserte sjikt og fremdeles inneholder reduserbare kobberforbindelser og/eller komplekser, kan det for en del på ny ledes inn ved bunnen av sjiktet. På denne måte kan en resirkulasjon av væske opprettholdes, med kontinuerlig tilførsel av ny væske inneholdende en eller flere forbindelser og/eller

135099

4

komplekser av kobber og kontinuerlig uttak av en sidestrøm av brukt flytende organisk fase som praktisk talt ikke inneholder kobberforbindelser og/eller komplekser. Den ovenfor nevnte tilførsel og uttak av nye partikler og utfelte kobberverdier skjer naturligvis samtidig. Når den flytende organiske fase har passert gjennom sjiktet, kan den helt eller delvis anvendes for ytterligere ekstraksjon av vandige oppløsninger av malmer eller avfall inneholdende kobber.

Kimmaterialets partikkelstørrelse er ikke avgjørende. Jo mindre partikkelstørrelsen er, desto mer aktive vil partiklene være; av denne grunn anvendes fortrinnsvis partikler hvis største dimensjon er mindre enn 1 mm, fortrinnsvis mindre enn 0,2 mm. Eksempelvis kan partikler med maksimaldimensjoner mellom 0,2 og 0,05 mm eller mellom 0,01 og 0,001 mm anvendes. Det foretrukne kimmateriale er pulver av kobber. Meget gode resultater oppnås når kobberpulver og/eller et metallpulver, eksempelvis nikkelpulver, hvor partiklene er forkobret, anvendes som kimmateriale.

De organiske deler av forbindelsene og/eller kompleksene av kobber som foreligger i den flytende organiske fase, kan stamme fra alle de stoffer som kan holde metallet i den organiske fase i oppløsning eller suspensjon. Spesielt egnet er de forbindelser som kan anvendes til ekstraksjon av kobber fra vandige oppløsninger av forbindelser (eksempelvis salter) av kobber. Disse stoffer er hensiktsmessig aminer, aminsalter, sulfonater, trialkylsulfonium-salter, organiske fosfater, fosfonater, fosfiter, alkylfosforsyrer, spesielt karboksylsyrer, så som naftensyrer, alifatiske alfa-hydrokso-oksimer så som 5,8-dietyl-7-hydrokso-dodekan-6-oksimer, og aromatiske 2-hydroksofenoksimer så som 2-hydrokso-5-dodecylbenzofenoksimer.

De stoffer som danner kobberforbindelsene og/eller kobberkompleksene, er fortrinnsvis sekundære og spesielt tertiære karboksylsyrer (eller blandinger av karboksylsyrer som hovedsakelig består av tertiære karboksylsyrer), hvor kobbersaltene er oppløselige i organiske løsningsmidler. En tertiær karboksylsyre defineres som en syre hvor det karbonatom som er bundet til karboksylgruppen, er direkte bundet til 4 karbonatomer. Innen denne gruppe av syrer (som eksempelvis innbefatter pivalinsyre) foretrekker man alkansyrer med minst 6 karbonatomer, særlig 9-11 karbonatomer, skjønt tertiære alkansyrer med færre eller

flere (eksempelvis 15-19) karbonatomer kan anvendes. Blandinger av flere alkansyrer (spesielt de med 9-11 karbonatomer) kan brukes med gode resultater. Disse tertiære alkansyrer fremstilles hensiktsmessig ved omsetning av et olefin (eller en blanding av olefiner) med karbonmonoksyd og vann under innvirkning av syrekatalysatorer (eksempelvis hydrogenfluorid eller svovelsyre eller bortrifluorid/fosforsyre-blandinger). De således dannede syrer inneholder ingen primærsyrer, sekundære syrer kan i alminnelighet være til stede i en mengde som ikke overstiger ca. 15%. Det er ikke nødvendig å fjerne de sekundære syrer fra de tertiære syrer som skal brukes i henhold til oppfinnelsen, da de sekundære syrer ikke hemmer ekstraksjonen av kobber fra vandige løsninger og heller ikke dannelsen av en ønsket kobberforbindelse under behandlingen av den organiske fase med reduserende gass.

Hvis forbindelsene og/eller kompleksene av kobber er organiske væsker, kan de brukes som sådanne som den væskeformige organiske fase i fremgangsmåten i følge oppfinnelsen. Hvis de ikke er væsker, er det nødvendig å bruke en flytende organisk forbindelse eller en flytende blanding av organiske forbindelser (også kalt fortynningsmiddel) for oppnåelse av en væskeformig organisk fase. Forbindelsene og/eller kompleksene kan foreligge suspendert i et sådant fortynningsmiddel, men de er fortrinnsvis oppløst i fortynningsmiddelet.

Organiske forbindelser som er inerte ved fremgangsmåten i følge oppfinnelsen, kan anvendes som fortynningsmidler; fortynningsmiddelet kan med fordel bestå av de flytende organiske forbindelser som er egnet som ekstraksjonsmidler for de vandige oppløsninger av kobberforbindelser (eksempelvis salter). Hvis kobberet eksempelvis foreligger i form av salter av de tertiære karboksylsyrer som er nevnt ovenfor, er disse tertiære karboksylsyrer meget godt egnet som fortynningsmidler/løsningsmidler for saltene. En slik oppløsning kan hensiktsmessig fremstilles ved ekstraksjon av vandige løsninger av forbindelser (eksempelvis salter) av kobber med et overskudd av tertiære karboksylsyrer i forhold til kobbermengden.

Fortynningsmiddelet kan også med fordel inneholde inerte alifatiske forbindelser, så som klorerte alifatiske hydrokarboner (for eksempel 1,2-dikloreten) og langkjedede alkoholer; fortrinnsvis anvendes mettede alifatiske hydrokarboner (sykliske eller

135099

ikke-sykliske) innen denne gruppe av forbindelser. Spesielt foretrekkes en blanding av mettede alifatiske hydrokarboner med kokepunkt mellom 150 og 250°C (kerosin).

Væskeformige organiske faser med unødig stor oppløselighet i vann bør unngås. Hvis de organiske væsker inneholdende forbindelsene og/eller kompleksene av kobber fås ved behandling av malmer eller avfallsmaterialer (eksempelvis batteriplater) med det organiske, eksempelvis karboksylsyreholdige materiale, behøver man ikke stille strenge krav til oppløseligheten av vann i den organiske fase.

Egnede reduserende gasser er karbonmonoksyd og svoveldioksyd. Fortrinnsvis anvendes hydrogen, som er lett tilgjengelig og lett å behandle. Hydrogen har den stor fordel at det stoff som ble anvendt for dannelsen av kobberforbindelsene og/eller -kompleksene i den organiske væske, ofte gjenvinnes under hydrogeneringen. Hvis man for eksempel hydrogenerer et kobbersalt av en karboksylsyre i en organisk væske, vil man, foruten utfellingen av kobber-verdiene, få frigitt karboksylsyren; denne kan resirkuleres og brukes til ny fremstilling av kobbersalter.

Vanligvis utføres fremgangsmåten ved temperaturer mellom 25 og 250°C, fortrinnsvis 175-250°C, og ved trykk mellom 1 og 100 bar abs., fortrinnsvis 5-70 bar. Temperaturen og trykket velges slik at den ønskede utfelling av kobber oppnås innen rimelig tid (eksempelvis 0,25-4 timer). Hvis den nødvendige tid for reduksjonen velges meget kort, vil små avvik i denne tiden ha vesentlig betydning for effektiviteten ved utfellingen av kobberverdiene, mens meget lang reduksjonstid helst unngås av økonomiske grunner.

Det er fordelaktig å skille suspensjonen av kimmateriale og utfelte kobberverdier i væskeformig organisk fase fra det fluidiserte sjikt i faste stoffer og væske så snart som mulig etter uttagningen, da de organiske stoffer som frigis fra de forbindelser og/eller komplekser i hvilke metallet opprinnelig forelå i den organiske fase, kan ha en tendens til å gjenoppløse kobberverdiene. Eksempelvis er dette tilfelle når salter av (f.eks. tertiære) karboksylsyrer anvendes. Kobberverdiene kan skilles fra den organiske fase på hvilken som helst passende måte, f.eks. ved filtrering.

135099

EKSEMPEL

En oppløsning av kobbersaltene av en blanding av tertiære alkansyrer inneholdende 10 karbonatomer pr. molekyl og de samme alkansyrer i en konsentrasjon på henholdsvis 0,09 og 1 mol/l oppløst i en kerosinfraksjon med lavt aromatinhold og et kokeområde på 210-230°C, ble ledet oppover gjennom en vertikalt anordnet rørformet reaktor av rustfritt stål med indre diameter på 1 cm og et volum på 30 cm³. Reaktoren var forsynt med en horisontal perforert plate som understøttet et sjikt av metallpartikler med et volum på 11,7 cm³ (totalvolum). Metallpartiklene besto av forkobret nikkel og hadde en partikkelstørrelse mindre enn 0,149 mm. Hydrogen ble innført like over den perforerte plate i mengder på 3 Nl/time. Trykket i reaktoren var 1,5 bar abs. Kerosinoppløsningen som ble uttatt fra toppen av reaktoren, ble kjølt til en temperatur mellom 80 og 90°C etter fraskillelse av hydrogenet, hvilket resulterte i at dannelsen av kobber ble stanset, og ble deretter oppvarmet til 225°C og ledet inn ved bunnen av reaktoren. Den hastighet med hvilken kerosinoppløsningen ble ledet gjennom sjiktet, den tid i hvilken oppløsningen ble pumpet rundt, samt antallet av sykler (antall ganger et kerosinvolum på 11,7 cm³ strømmet gjennom sjiktet) ble variert som vist i nedenstående tabell. Tabellen viser også utbyttet av kobber.

Forsøk nr.	Kerosin-oppløsningens hastighet, cm/sek.	Forsøkets varighet, timer	Antall sykler	Utbytte av kobber, %
1	0,09	1,5	22,5	60-70
2	0,7	1	40	30-40

I forsøk nr. 1 som ikke ble utført i henhold til oppfinnelsen, ble strømningshastigheten med hensikt holdt så lav at sjiktet ikke ble fluidisert. Etter at forsøket var gjennomført, besto en betydelig del av sjiktet av relativt store stykker av agglomererte metallpartikler, og noen av disse stykkene klebet til innsiden av reaktorveggen og lot seg ikke lett fjerne.

I forsøk nr. 2, som ble utført i henhold til oppfinnelsen, var strømningshastigheten akkurat tilstrekkelig til å fluidi-

135099

8

sere sjiktet. Etter at forsøket var ferdig, var partiklene av det forkobrede nikkelpulver fremdeles separate partikler, og innsiden av reaktorveggen var praktisk fri for kobberavsetninger. Sjiktets totale volum hadde øket til $12,5 \text{ cm}^3$. Det forholdsvis lave utbytte på 30-40% kan forbedres ved økning av hydrogentrykket.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av kobber, hvor en væskeformig organisk fase inneholdende en eller flere forbindelser og/eller komplekser av kobber bringes i kontakt med en reduserende gass, hvorved kobber utfelles, k a r a k t e r i s e r t ved at den organiske fase og/eller den reduserende gass ledes i retning oppover gjennom et sjikt av partikler av et kimmateriale med en slik hastighet at sjiktet fluidiseres.
2. Fremgangsmåte i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at den væskeformige organiske fases strømningshastighet settes ved en verdi på ikke over 10% utover minimumshastigheten for fluidisering.
3. Fremgangsmåte i følge et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at kimmaterialet anvendes i partikkelform hvor største dimensjon er mindre enn 1 mm.
4. Fremgangsmåte i følge et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at kobberpulver og/eller metallpulver hvor partiklene er forkobret, anvendes som kimmateriale.