



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014021850-1 B1



(22) Data do Depósito: 04/03/2013

(45) Data de Concessão: 28/05/2019

(54) Título: MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO

(51) Int.Cl.: C22B 7/00; C22B 11/00.

(30) Prioridade Unionista: 05/03/2012 CN 201210055806.1.

(73) Titular(es): WUHAN KAIDI ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD..

(72) Inventor(es): YIMING HAN; QIANQIAN LIU; BO LAI; LI XU; DECHEN SONG.

(86) Pedido PCT: PCT CN2013072114 de 04/03/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/131453 de 12/09/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 03/09/2014

(57) Resumo: RESUMO MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO Método para recuperar rutênio a partir do resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio, compreendendo as seguintes etapas: Secar, calcinar e resfriar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio; moer até pó preto contendo óxido de rutênio, colocar o pó preto em um reator de leito fluidizado, introduzir hidrogênio e realizar a reação de redução, obtendo dessa forma Ru metálico; introduzir um gás misto de oxigênio e ozônio no reator de leito fluidizado e oxidar o resíduo de catalisador, obtendo assim o gás RuO₄; introduzir o gás RuO₄ em uma solução clorídrica suficiente para dissolver o gás RuO₄, obtendo assim uma solução de H₃RuCl₆; adicionar oxidante em excesso à solução de H₃RuCl₆ e permitir que o H₃RuCl₆ seja completamente oxidado, gerando assim um ácido hexacloro de rutênio (IV); adicionar excesso de NH₄Cl, reagir, filtrar e lavar a torta do filtrado, obter um sólido de hexacloro de amônio e rutênio (IV); e, finalmente, realizar um tratamento de redução com hidrogênio ao sólido de hexacloro de amônio e rutênio (IV) obtendo assim o (...).

RELATÓRIO DESCRITIVO

MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A invenção está relacionada ao campo técnico da recuperação de um metal nobre a partir de um resíduo de catalisador, em particular, a um método para recuperar rutênio a partir de um resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio.

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

[0002] O rutênio é um metal raro bastante caro, possui excelente desempenho catalítico, tem ampla aplicação na indústria de catalisadores e é utilizado principalmente na síntese da amônia, preparação do ciclohexeno por meio da hidrogenação seletiva do benzeno e na produção de células a combustível. A produção anual de rutênio no mundo é de apenas dezenas de toneladas, enquanto que a produção anual de rutênio na China é de apenas alguns quilogramas, o que representa menos de 1% do total da demanda. Portanto, a maior parte do rutênio utilizado para a produção de catalisadores na China depende de importação, o que resulta em custo muito alto para o catalisador de rutênio. Além disso, a pureza do rutênio nos minerais naturais na China é de apenas 0,028 g/t, ao passo que a pureza do rutênio no catalisador geralmente não é menor do que 500 g/t, ou seja, muito maior do que a pureza do rutênio nos minerais naturais. Ainda, a composição no resíduo de catalisador é muito mais simples do que nos minerais naturais. Sendo assim, recuperar o rutênio a partir do resíduo de catalisador possibilita estabelecer uma utilização cíclica dos recursos de rutênio, o que é extremamente importante para a preservação dos recursos e proteção do meio ambiente e tem grande valor econômico.

[0003] Um método conhecido para recuperar rutênio a partir de um catalisador suportado é utilizar o método da “fusão alcalina – destilação oxidante” para a obtenção de cristais β - $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. O Pedido de Patente Chinesa N° 200610052073.0 divulga um método de recuperação a partir de catalisador de rutênio suportado em carbono ativado, incluindo as etapas de: calcinar o catalisador de rutênio suportado em carbono ativado, sem um promotor metálico de metal alcalino ou metal alcalino terroso, a 600°C-1000°C por 2-20 horas, para obtenção de um composto preto acinzentado; misturar o composto preto acinzentado com KOH e KNO_3 , aquecê-lo em 300°C-950°C por 1-5 horas e resfriá-lo para obtenção de um produto de fusão alcalina; dissolver o produto de fusão alcalina em água a 50°C-90°C para obtenção de uma solução de K_2RuO_4 ; introduzir NaClO e H_2SO_4 concentrado na solução de K_2RuO_4 e destilar a solução de K_2RuO_4 a 50°C-90°C por 2-4 horas para obtenção do gás RuO_4 ; utilizar um ácido forte para absorver o gás RuO_4 e destilar o ácido concentrado sob pressão normal ou sob pressão reduzida para obtenção do sal de rutênio. O método tem operação complicada, elevado consumo de energia, baixa taxa de recuperação do produto e longo período de reciclagem.

[0004] Além disso, o Pedido de Patente Chinesa Nº 200610106338.0 divulga um método para a preparação de rutênio em pó com alta qualidade a partir de soluções que contêm rutênio. O método divulga uma etapa de calcinar $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ para preparar rutênio em pó, a etapa inclui primeiramente calcinar $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ a 500°C - 800°C para obtenção de um pó bruto de rutênio, a seguir triturar o pó bruto de rutênio e, finalmente, calcinar novamente o pó bruto de rutênio a 800°C - 1000°C para obtenção de rutênio em pó contendo 100 ppm ou menos de cloro. Esse método utiliza cloreto de amônio para precipitar diretamente o Ru(III) em ácido clorídrico contendo rutênio e para produzir $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$, calcina o $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ e utiliza hidrogênio para reduzir o $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ para então obter o rutênio. Esse método possibilita produzir rutênio em pó de alta qualidade. No entanto, devido ao fato do $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ produzido pela precipitação do Ru(III) ter alta solubilidade em água, a precipitação do rutênio na solução não é completa e a taxa de recuperação é muito baixa.

RESUMO DA INVENÇÃO

[0005] Considerando os problemas acima descritos, é um objetivo da invenção fornecer um método para recuperar rutênio a partir de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio, que tenha operação simples, baixo custo, curto período de recuperação e alta taxa de recuperação.

[0006] Para alcançar o objetivo acima, de acordo com uma modalidade da invenção, é fornecido um método para recuperar rutênio a partir de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio, o método compreendendo:

[0007] 1) Secar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 100°C - 150°C em uma atmosfera de nitrogênio por 1-2 horas, calcinar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 300°C - 500°C por 2-4 horas, resfriar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio até temperatura ambiente e moer o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio até pó preto contendo óxido de rutênio;

[0008] 2) Colocar o pó preto dentro de um reator de leito fluidizado, purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 20-40 minutos e, a seguir, purgar o reator de leito fluidizado com hidrogênio e reduzir o pó preto para obter um pó contendo rutênio a uma temperatura de 200°C - 400°C em uma pressão de 1-2 MPa por 2-3 horas;

[0009] 3) Purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 20-40 minutos e, a seguir, introduzir um gás misto de oxigênio e ozônio para oxidar o pó contendo rutênio para obtenção de gás RuO_4 em uma temperatura de 500°C - 750°C em uma pressão de 1-2 MPa por 1-8 horas;

[0010] 4) Introduzir o gás RuO_4 em uma solução clorídrica 3-8 mol/L e dissolver completamente o gás RuO_4 para obter a solução de H_3RuCl_6 ;

[0011] 5) Introduzir oxidante em excesso à solução de H_3RuCl_6 , agitar a solução de H_3RuCl_6 por 30 minutos-1,5 horas para oxidar completamente a solução de H_3RuCl_6 para gerar H_2RuCl_6 , introduzir excesso de NH_4Cl na solução de H_2RuCl_6 , aquecer a solução de H_2RuCl_6 a 60°C - 90°C , agitar a solução de H_2RuCl_6 por 1-3

horas, filtrar a solução de H_2RuCl_6 para obter uma torta e lavar a torta para obter $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido, onde o oxidante é um clorato solúvel; e

[0012] 6) Reduzir o $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido em uma temperatura de 450°C - 800°C usando um gás misto de hidrogênio e nitrogênio para obtenção do rutênio, onde a fração volumétrica do hidrogênio no gás misto é 1-15%.

[0013] Em uma classe dessa modalidade, na etapa 3) a velocidade espacial do gás misto de oxigênio e ozônio é 1000 - 4000 h^{-1} .

[0014] Em uma classe dessa modalidade, na etapa 3) a fração volumétrica do ozônio no gás misto de oxigênio e ozônio é 1-20%.

[0015] Em uma classe dessa modalidade, na etapa 4) a concentração da solução clorídrica é 6 mol/L .

[0016] Em uma classe dessa modalidade, na etapa 5) o peso do NH_4Cl é 1,2-2,5 vezes o peso teórico do NH_4Cl necessário para reagir completamente com a solução de H_2RuCl_6 .

[0017] Em uma classe preferida dessa modalidade, na etapa 5) o oxidante é um ou mais dos seguintes: clorato de amônio, clorato de potássio, clorato de sódio e clorato de magnésio.

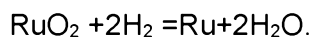
[0018] Em uma classe dessa modalidade, na etapa 5) a torta do filtrado é lavada com uma solução de etanol.

[0019] Em uma classe dessa modalidade, na etapa 5), a solução de H_2RuCl_6 é agitada a 100 - 400 rotações por minuto (rpm) por 1-3 horas. Além disso, é preferido que a solução de H_2RuCl_6 seja agitada a 200 rotações por minuto por 1,5-2,5 horas.

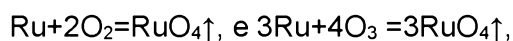
[0020] A função e o princípio dos parâmetros tecnológicos em cada etapa do método para recuperar rutênio a partir de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio são os seguintes:

[0021] A etapa 1) utiliza uma atmosfera de nitrogênio para secar e calcinar em alta temperatura, o que remove de forma eficaz a água e as substâncias orgânicas residuais no resíduo de catalisador. O produto obtido contém principalmente óxido de rutênio.

[0022] A etapa 2) reduz o óxido de rutênio no resíduo de catalisador em rutênio em estado livre, a reação é a seguinte:

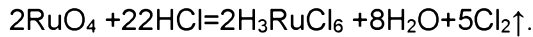


[0023] As reações da etapa 3) são:

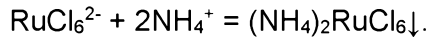
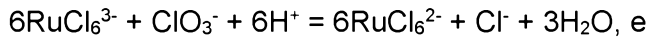


Ar ou oxigênio puro podem ser utilizados no gás misto.

[0024] Na etapa 4) o gás RuO_4 é introduzido em uma solução clorídrica 3-8 m/L e o gás RuO_4 é completamente absorvido e é reduzido a uma solução de H_3RuCl_6 , a reação é:



[0025] A etapa 5) utiliza oxidante para oxidar a solução de H_3RuCl_6 para H_2RuCl_6 e, a seguir, é introduzido excesso de cloreto de amônio para obter um precipitado de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, a reação é:



[0026] Na etapa 5), para precipitar completamente o rutênio, deve-se introduzir excesso de cloreto de amônio. De preferência, o peso do NH_4Cl deve ser 1,2-2,5 vezes o peso teórico do NH_4Cl necessário para reagir completamente com a solução de H_2RuCl_6 e para aumentar a taxa de recuperação. No entanto, quando um excesso de cloreto de amônio é introduzido, o cloreto de amônio que não reagiu pode cristalizar-se. Para precipitar completamente o H_2RuCl_6 e para reduzir o teor de água do precipitado, deve-se controlar a quantidade de cloreto de amônio introduzida e, também, é necessário agitar a solução de H_2RuCl_6 a 100-400 rotações por minuto por 1-3 horas ao introduzir o cloreto de amônio.

[0027] Na etapa 6) o $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido é reduzido pelo hidrogênio em alta temperatura para obtenção do rutênio metálico. Tratando-se ainda mais o rutênio metálico, pode ser preparado rutênio em pó para a preparação do material alvo.

[0028] Em comparação ao método convencional “fusão alcalina – destilação oxidante”, no método dessa invenção, após a obtenção da solução de H_3RuCl_6 que contém rutênio, na etapa de recuperação, é introduzido oxidante para oxidar completamente a solução de H_3RuCl_6 para H_2RuCl_6 e, a seguir, é introduzido excesso de cloreto de amônio para obtenção do precipitado de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, que aumenta a taxa de precipitação do rutênio na solução. Além disso, o precipitado de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ pode ser diretamente utilizado para obtenção do rutênio metálico por redução por calcinação pelo hidrogênio em alta temperatura. O processo de recuperação desse método é simples de operar, tem baixo consumo de energia, estabelece uma eficiente reciclagem do rutênio no resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio, aumenta os benefícios econômicos e é vantajoso para a utilização da reciclagem do rutênio.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES

[0029] A seguir, para ilustrar ainda mais a invenção de um método para recuperar rutênio a partir de um resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio, são descritas modalidades detalhadas. Deve ser observado que os exemplos a seguir destinam-se a descrever e não a limitar a invenção.

Exemplo 1

[0030] Um método para recuperar rutênio a partir de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio, o método compreendendo:

[0031] 1) Pesar 90 g de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio (no qual a porcentagem em peso do rutênio é 5,0%) e colocar o resíduo de catalisador em um cadinho, colocar o cadinho em uma mufla, purgar a mufla com nitrogênio, secar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 100-150°C em uma atmosfera de nitrogênio por 1-2 horas, calcinar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 300°C-500°C por 2-4 horas para remover as substâncias orgânicas residuais no resíduo de catalisador, resfriar até temperatura ambiente para obter 81,2 g de um sólido preto e moer o sólido preto até um sólido preto em pó;

[0032] 2) Colocar 60g do pó preto obtido dentro de um reator de leito fluidizado, purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 30 minutos e, a seguir, purgar o reator de leito fluidizado com hidrogênio e reduzir o pó preto para obter um pó contendo rutênio metálico a uma temperatura de 300°C em uma pressão de 1,0 MPa por 2 horas;

[0033] 3) Purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 20 minutos e, a seguir, introduzir um gás misto de oxigênio e ozônio para oxidar o pó contendo rutênio para obtenção do gás RuO_4 a uma temperatura de 600°C-650°C a uma pressão de 1MPa por 4 horas, no qual a velocidade espacial do gás misto de oxigênio e ozônio é 1200 h^{-1} e a fração volumétrica do ozônio no gás misto de oxigênio e ozônio é 20%;

[0034] 4) Introduzir o gás RuO_4 em uma solução clorídrica 6 mol/L e absorver completamente o gás RuO_4 para obter uma solução de H_3RuCl_6 ;

[0035] 5) Vagarosamente, introduzir 0,63 g (correspondentes a 1,2 vezes o peso teórico de 0,525 g necessários para uma reação completa) do oxidante NaClO_3 em pó à solução de H_3RuCl_6 , agitar a solução de H_3RuCl_6 por 30 minutos para oxidar completamente a solução de H_3RuCl_6 para gerar H_2RuCl_6 , introduzir 3,81 g de NH_4Cl (correspondentes a 1,2 vezes o peso teórico de 3,18 g do NH_4Cl necessários para uma reação completa) à solução de H_2RuCl_6 , aquecer a solução de H_2RuCl_6 a 90°C, agitar a solução de H_2RuCl_6 por 1,5 horas a 200 rotações por minuto para obtenção do precipitado de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, filtrar a solução de H_2RuCl_6 para obtenção de uma torta do filtrado, lavar a torta do filtrado com uma solução de etanol para remover as impurezas e o ácido muriático na torta de filtrado e secar a torta de filtrado para obtenção do $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido; e

[0036] 6) Reduzir o $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido a uma temperatura de 650°C usando um gás misto de hidrogênio e nitrogênio para obter o rutênio metálico, a fração volumétrica do hidrogênio no gás misto sendo 5%, o peso do rutênio metálico medido sendo 2,941 g.

[0037] Nessa modalidade, a taxa de recuperação do rutênio foi de 98,03%.

Exemplo 2

[0038] Um método para recuperar rutênio a partir de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio, o método compreendendo:

[0039] 1) Pesar 90 g de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio (no qual a porcentagem em peso do rutênio é 5,0%) e colocar o resíduo de catalisador em um cadinho, colocar o cadinho em uma mufla, purgar a mufla com nitrogênio, secar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 100°C-150°C em uma atmosfera de nitrogênio por 1-2 horas, calcinar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 300°C-500°C por 2-4 horas para remover as substâncias orgânicas residuais no resíduo de catalisador, resfriar até temperatura ambiente para obter 81,2 g de um sólido preto e moer o sólido preto até um sólido preto em pó;

[0040] 2) Colocar 60g do pó preto obtido dentro de um reator de leito fluidizado, purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 20 minutos e, a seguir, purgar o reator de leito fluidizado com hidrogênio e reduzir o pó preto para obter um pó contendo rutênio metálico a uma temperatura de 200°C em uma pressão de 1,5 MPa por 3 horas;

[0041] 3) Purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 30 minutos e, a seguir, introduzir um gás misto de oxigênio e ozônio para oxidar o pó contendo rutênio para obtenção do gás RuO_4 a uma temperatura de 600°C a uma pressão de 1,5 MPa por 4 horas, no qual a velocidade espacial do gás misto de oxigênio e ozônio é 3000 h^{-1} e a fração volumétrica do ozônio no gás misto de oxigênio e ozônio é 10%;

[0042] 4) Introduzir o gás RuO_4 em uma solução clorídrica 3 mol/L e dissolver completamente o gás RuO_4 para obter a solução de H_3RuCl_6 ;

[0043] 5) Vagarosamente, introduzir 0,72 g (correspondentes a 1,2 vezes o peso teórico necessário para uma reação completa) do oxidante KClO_3 em pó à solução de H_3RuCl_6 , agitar a solução de H_3RuCl_6 por 1 hora para oxidar completamente a solução de H_3RuCl_6 para gerar H_2RuCl_6 , introduzir 4,77 g de NH_4Cl (correspondentes a 1,5 vezes o peso teórico do NH_4Cl necessário para uma reação completa) à solução de H_2RuCl_6 , aquecer a solução de H_2RuCl_6 a 80°C, agitar a solução de H_2RuCl_6 por 1,5 horas a 200 rotações por minuto para obtenção do precipitado de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, filtrar a solução de H_2RuCl_6 para obtenção de uma torta do filtrado, lavar a torta do filtrado com uma solução de etanol para remover as impurezas e o ácido muriático na torta de filtrado e secar a torta de filtrado para obtenção do $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido; e

[0044] 6) Reduzir o $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido a uma temperatura de 800°C usando um gás misto de hidrogênio e nitrogênio para obter o rutênio metálico, a fração volumétrica do hidrogênio no gás misto sendo 10%, o peso do rutênio metálico medido sendo 2,976 g.

[0045] Nessa modalidade, a taxa de recuperação do rutênio foi de 99,2%.

Exemplo 3

[0046] Um método para recuperar rutênio a partir de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio, o método compreendendo:

[0047] 1) Pesar 90 g de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio (no qual a porcentagem em peso do rutênio é 5,0%) e colocar o resíduo de catalisador em um cadinho, colocar o cadinho em uma mufla, purgar a mufla com

nitrogênio, secar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 100°C-150°C em uma atmosfera de nitrogênio por 1-2 horas, calcinar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 300°C-500°C por 2-4 horas para remover as substâncias orgânicas residuais no resíduo de catalisador, resfriar até temperatura ambiente para obter 81,2 g de um sólido preto e moer o sólido preto até um sólido preto em pó;

[0048] 2) Colocar 60g do pó preto obtido dentro de um reator de leito fluidizado, purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 40 minutos e, a seguir, purgar o reator de leito fluidizado com hidrogênio e reduzir o pó preto para obter um pó contendo rutênio metálico a uma temperatura de 400°C em uma pressão de 2,0 MPa por 2,5 horas;

[0049] 3) Purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 40 minutos e, a seguir, introduzir um gás misto de oxigênio e ozônio para oxidar o pó contendo rutênio para obtenção do gás RuO_4 a uma temperatura de 650°C a uma pressão de 2 MPa por 5 horas, no qual a velocidade espacial do gás misto de oxigênio e ozônio é 4000 h^{-1} e a fração volumétrica do ozônio no gás misto de oxigênio e ozônio é 15%;

[0050] 4) Introduzir o gás RuO_4 em uma solução clorídrica 5 mol/L e dissolver completamente o gás RuO_4 para obter a solução de H_3RuCl_6 ;

[0051] 5) Vagarosamente, introduzir 1,13 g (correspondentes a 1,2 vezes o peso teórico necessário para uma reação completa) do oxidante $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ em pó à solução de H_3RuCl_6 , agitar a solução de H_3RuCl_6 por 1,5 horas para oxidar completamente a solução de H_3RuCl_6 para gerar H_2RuCl_6 , introduzir 6,36 g de NH_4Cl (correspondentes a 2 vezes o peso teórico do NH_4Cl necessário para uma reação completa) à solução de H_2RuCl_6 , aquecer a solução de H_2RuCl_6 a 90°C, agitar a solução de H_2RuCl_6 por 2,5 horas a 100 rotações por minuto para obtenção do precipitado de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, filtrar a solução de H_2RuCl_6 para obtenção de uma torta do filtrado, lavar a torta do filtrado com uma solução de etanol para remover as impurezas e o ácido muriático na torta de filtrado e secar a torta de filtrado para obtenção do $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido; e

[0052] 6) Reduzir o $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido a uma temperatura de 650°C usando um gás misto de hidrogênio e nitrogênio para obter o rutênio metálico, a fração volumétrica do hidrogênio no gás misto sendo 15%, o peso do rutênio metálico medido sendo 2,946 g.

[0053] Nessa modalidade, a taxa de recuperação do rutênio foi de 98,2%.

Exemplo 4

[0054] Um método para recuperar rutênio a partir de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio, o método compreendendo:

[0055] 1) Pesar 90 g de resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio (no qual a porcentagem em peso do rutênio é 5,0%) e colocar o resíduo de catalisador em um cadinho, colocar o cadinho em uma mufla, purgar a mufla com nitrogênio, secar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 100°C-150°C em uma atmosfera de nitrogênio por 1-2 horas, calcinar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 300°C-500°C por 2-4 horas

para remover as substâncias orgânicas residuais no resíduo de catalisador, resfriar até temperatura ambiente para obter 81,2 g de um sólido preto e moer o sólido preto até um sólido preto em pó;

[0056] 2) Colocar 60g do pó preto obtido dentro de um reator de leito fluidizado, purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 25 minutos e, a seguir, purgar o reator de leito fluidizado com hidrogênio e reduzir o pó preto para obter um pó contendo rutênio metálico a uma temperatura de 350°C em uma pressão de 2,0 MPa por 3 horas;

[0057] 3) Purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 35 minutos e, a seguir, introduzir um gás misto de oxigênio e ozônio para oxidar o pó contendo rutênio para obtenção do gás RuO_4 a uma temperatura de 600°C a uma pressão de 2 MPa por 6 horas, no qual a velocidade espacial do gás misto de oxigênio e ozônio é 4000 h^{-1} e a fração volumétrica do ozônio no gás misto de oxigênio e ozônio é 5%;

[0058] 4) Introduzir o gás RuO_4 em uma solução clorídrica 6 mol/L e dissolver completamente o gás RuO_4 para obter a solução de H_3RuCl_6 ;

[0059] 5) Vagarosamente, introduzir 0,63 g (correspondentes a 1,2 vezes o peso teórico necessário para uma reação completa) do oxidante NaClO_3 em pó à solução de H_3RuCl_6 , agitar a solução de H_3RuCl_6 por 1,5 horas para oxidar completamente a solução de H_3RuCl_6 para gerar H_2RuCl_6 , introduzir 7,94 g de NH_4Cl (correspondentes a 2,5 vezes o peso teórico do NH_4Cl necessário para uma reação completa) à solução de H_2RuCl_6 , aquecer a solução de H_2RuCl_6 a 70°C, agitar a solução de H_2RuCl_6 por 1 hora a 400 rotações por minuto para obtenção do precipitado de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, filtrar a solução de H_2RuCl_6 para obtenção de uma torta do filtrado, lavar a torta do filtrado com uma solução de etanol para remover as impurezas e o ácido muriático na torta de filtrado e secar a torta de filtrado para obtenção do $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido; e

[0060] 6) Reduzir o $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido a uma temperatura de 800°C usando um gás misto de hidrogênio e nitrogênio para obter o rutênio metálico, a fração volumétrica do hidrogênio no gás misto sendo 15%, o peso do rutênio metálico medido sendo 2,901 g.

[0061] Nessa modalidade, a taxa de recuperação do rutênio foi de 96,7%.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

1) secar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 100°C-150°C em uma atmosfera de nitrogênio por 1-2 horas, calcinar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio a 300°C-500°C por 2-4 horas, resfriar o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio até temperatura ambiente e moer o resíduo de catalisador de óxido de alumínio carregado com rutênio até pó preto contendo óxido de rutênio;

2) colocar o pó preto dentro de um reator de leito fluidizado, purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 20-40 minutos e, a seguir, purgar o reator de leito fluidizado com hidrogênio e reduzir o pó preto para obter um pó contendo rutênio a uma temperatura de 200°C-400°C em uma pressão de 1-2 MPa por 2-3 horas;

3) purgar o reator de leito fluidizado com nitrogênio por 20-40 minutos e, a seguir, introduzir um gás misto de oxigênio e ozônio para oxidar o pó contendo rutênio para obtenção do gás RuO₄ em uma temperatura de 500°C-750°C em uma pressão de 1-2 MPa por 1-8 horas;

4) introduzir o gás RuO₄ em uma solução clorídrica 3-8 mol/L e dissolver completamente o gás RuO₄ para obter a solução de H₃RuCl₆;

5) vagarosamente, introduzir oxidante em excesso à solução de H₃RuCl₆, agitar a solução de H₃RuCl₆ por 30 minutos-1,5 horas para oxidar completamente a solução de H₃RuCl₆ para gerar o H₂RuCl₆, introduzir excesso de NH₄Cl na solução de H₂RuCl₆, aquecer a solução de H₂RuCl₆ a 60°C-90°C, agitar a solução de H₂RuCl₆ por 1-3 horas, filtrar a solução de H₂RuCl₆ para obter uma torta e lavar a torta para obter (NH₄)₂RuCl₆ sólido, onde o oxidante é clorato solúvel; e

6) reduzir o $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ sólido em uma temperatura de 450°C - 800°C usando um gás misto de hidrogênio e nitrogênio para obtenção do rutênio, onde a fração volumétrica do hidrogênio no gás misto é 1-15%.

2. MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** na etapa 3) a velocidade espacial do gás misto de oxigênio e ozônio ser 1000-4000 h^{-1} .

3. MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** na etapa 3) a fração volumétrica do ozônio no gás misto de oxigênio e ozônio ser 1-20%.

4. MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** na etapa 4) a concentração da solução clorídrica ser 6 mol/L.

5. MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** na etapa 5) o peso do NH_4Cl ser 1,2-2,5 vezes o peso teórico do NH_4Cl necessário para reagir completamente com a solução de H_2RuCl_6 .

6. MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** na etapa 5) o oxidante ser um ou mais dos seguintes: clorato de amônio, clorato de potássio, clorato de sódio e clorato de magnésio.

7. MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** na etapa 5) a torta do filtrado ser lavada com solução de etanol.

8. MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** na etapa 5) a solução de H_2RuCl_6 ser agitada a 100-400 rotações por minuto por 1-3 horas.

9. MÉTODO PARA RECUPERAR RUTÊNIO A PARTIR DE RESÍDUO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO CARREGADO COM RUTÊNIO, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado por** na etapa 5) a solução de H_2RuCl_6 ser agitada a 200 rotações por minuto por 1,5-2,5 horas.