



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

### 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> [demiccog@cab.cnea.gov.ar](mailto:demiccog@cab.cnea.gov.ar)

#### Introducción

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. 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. Las causas de desactivación son ensuciamiento por coque y migración de metales a la alúmina. En este trabajo se estudia la recuperación de Cu y Zn a partir de un catalizador agotado utilizando un proceso de calcinación/cloración selectiva.

#### Resultados

Catalizadores agotados de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se caracterizaron mediante DRX y FRX. Las fases identificadas fueron ZnO y CuO, ambos presentes en el catalizador nuevo (sin uso); CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y C. La presencia de estructuras espinela es característica en el catalizador agotado. El análisis elemental mostró además la presencia de pequeñas cantidades de P, Ni, Ca, S y Fe.

Debido a que las estructuras espinela de Cu y Zn no reaccionan con Cl<sub>2</sub>, para favorecer la recuperación de Cu, el catalizador se trató térmicamente en aire antes de la cloración. 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 al quemado del C fue de 7,1 ± 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 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>. 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.