



## Università degli Studi dell'Aquila

Titolare / Assignee  
Università degli Studi dell'Aquila  
Orim S. p. A.

Inventori / Inventors  
Francesco Vegliò  
Valentina Innocenzi  
Ida De Michelis  
Francesco Ferella

Procedura brevettuale /  
Patent Procedure  
Nazionale / National

Data e numero domanda /  
Filing date and number  
31/07/2013  
PCT/IT2013/000211

Data di Priorità / Priority date  
31/07/2012  
RM20112A000374

Stato / Status  
Disponibile  
per cessione o licenza /  
Available for sale  
or license

## PROCESS FOR RECOVERING RARE EARTH METALS (PCT/IT2013/000211)

### Settori di applicazione industriale / Fields of use

Raffinazione di petrolio, industria mineraria, produzione di vetro e tutti i settori che generano rifiuti contenenti terre rare.

Oil refining, mining industry, production of glass and all sectors that produce wastes containing rare earths

### CONTATTI / CONTACTS

#### SETTORE TRASFERIMENTO TECNOLOGICO E SPIN-OFF

VIA G. FALCONE 25 - 67100 L'AQUILA

www.univaq.it - www.aqube.it

TEL +39 0862 432765 - alessandro.dicesare@cc.univaq.it

### Riferimenti Bibliografici / Bibliographic references

WO2005081990: "Discarded FCC equilibrium catalysts through reclamation"

KR1020030001152: "High strength admixture of cement for steam curing and the admixture added cement"

KR100177793: "Manufacturing method for durable fertilizer using waste fluidized catalytic cracking (FCC)"

EP0629712: "A process for treating compositions containing noble metals and optionally, other valuable elements in order to recover said valuables"

CN102125872: "Method for synthesizing porous microsphere material containing NaY zeolite by waste FCC (Fluid catalytic cracking catalyst)"

TW432024: "Process of adding waste FCC catalyst into concrete"

### DESCRIZIONE / DESCRIPTION

I catalizzatori FCC sono lisciviati con acido solforico con l'obiettivo di estrarre lantanio e cerio (terre rare) successivamente recuperati per precipitazione aggiungendo in soluzione dell'idrossido di sodio per modificare il pH. Test sperimentali hanno mostrato che è possibile estrarre 80-90% delle terre rare presenti nel materiale iniziale e precipitare il 95-100% del lantanio e del cerio dissolti nella soluzione di leaching. Il recupero totale di terre rare dopo lisciviazione e precipitazione è pari all'85-90% ed il precipitato contiene circa il 75% di lantanio e cerio ed il 10% di impurezze varie (alluminio ed altri metalli). Il presente brevetto prevede anche un processo alternativo in cui i catalizzatori FCC sono lisciviati con un altro acido forte ed il lantanio e cerio estratti con una operazione di estrazione con solvente. I due metalli di interesse sono quindi strippati dalla fase organica con una soluzione dello stesso acido forte, eventualmente in più stadi successivi, per poi essere precipitato con un acido organico. Il precipitato che si ottiene, lavato ed essiccato, contiene circa il 48% di lantanio ed il 3,5% di cerio. Tale precipitato può essere quindi calcinato per ottenere un ossido misto di lantanio e cerio di adeguata purezza commerciale. Il processo può essere applicato anche a tutti quei rifiuti o minerali che contengono tutte le terre rare, in special modo lantanio e cerio.

The process consists of a leaching of the FCC catalysts' powder by sulphuric acid and subsequent precipitation of the rare earths sulphates at pH around 2. Experimental tests demonstrated that 80-90% of lanthanum and cerium can be extracted from original materials by using the following conditions: sulphuric acid concentration 2 mol/L, pulp density 15% w/v, leaching time 3 h and temperature 80°C. After the leaching stage the suspension is filtered and NaOH is added to the resulting pregnant solution to increase the pH. Hence, rare earths sulphates precipitate: this salt is composed by around 75% of La and Ce, 10% of Al and other impurities. The total recovery of La and Ce is 80-90% referred to the initial concentration of the FCC sample. If the grade of such final rare earth's compound must be improved a solvent extraction stage is carried out; this change is an alternative process that is an integral part of the present patent. After leaching of FCC powder with a strong acid such as HCl or HNO<sub>3</sub>, the pH of the pregnant solution is adjusted by a concentrated solution of NaOH. Solvent extraction operation is performed under vigorous stirring by using 20%vol. (2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) or 20%vol. (2,4,4-trimethylpentyl)phosphine acid (CYANEX 272) in n-heptane or kerosene. Extraction of Ce and La could be done in one or two consecutive steps; the two metals are thus stripped from the organic phase by a HCl or HNO<sub>3</sub> solution. Solvent extraction can be applied again on the new aqueous solution up to four sequential stages in order to obtain cerium and lanthanum trioxides of at least 99,5% grade. Stripping is carried out in a single step but up to four stages are foreseen. Ce and La are stripped into the aqueous acid solution from which they precipitate with a concentrated solution of oxalic acid in the pH range of 0.5-3.5, adjusted with concentrated NaOH. The precipitate obtained in this manner, after washing and drying, is a mixed Ce-La oxalate (Ce,La)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> containing 47,3% of La and 3,1% of Ce. Such oxalate can be further processed by a calcination at 600°C, obtaining a mixed rare earths trioxide.