

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242590 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435376**

(22) Data zgłoszenia: **2020.09.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.03.28 BUP 13/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.03.13 WUP 11/2023**

(51) MKP:

C22B 3/24 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL
UNIWERSYTET MARII CURIE-
-SKŁODOWSKIEJ, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

SYLWIA RONKA, Kiełczów, PL
GRZEGORZ WÓJCIK, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

Anna Meissner, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Selektywny odzysk palladu z roztworów zawierających śladowe ilości jonów metali szlachetnych wyługowanych z katalitycznych konwerterów spalin samochodowych

PL 242590 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest selektywny odzysk palladu z roztworów zawierających śladowe ilości jonów metali szlachetnych wyługowanych z katalitycznych konwerterów spalin samochodowych.

Zdecydowana większość znanych sposobów odzyskiwania metali szlachetnych zawartych w katalitycznych konwerterach spalin samochodowych polega na trawieniu (ługowaniu), czyli przeprowadzeniu metalu szlachetnego w formę rozpuszczalną, głównie kompleksów chlorkowych, a następnie wydzieleniu wyekstrahowanego metalu. Znany z opisu patentowego PL 192985 sposób wyodrębnienia palladu z roztworu chlorkowego, zawierającego też inne metale szlachetne, polega na wielokrotnej ekstrakcji z udziałem tributylofosforanu rozpuszczonego w nafcie z dodatkiem dimetylogliksymu, a następnie wydzieleniu poszczególnych metali znanymi sposobami. Inny opis patentowy PL 200684 przedstawia sposób odzyskiwania metali z grupy platynowców rozproszonych na materiale o dużej powierzchni właściwej, polegający na przeprowadzeniu metali przy pomocy środków trawiących takich jak, kwasy z grupy fluorowców z dodatkiem środków utleniających, w formę rozpuszczalną np. chlorków lub bromków i potem ekstrakcji z roztworu poprzez redukcję dwu- czy trójwartościowym metalem nieszlachetnym. Z kolei w opisie patentowym PL 176954 przedstawiono sposób otrzymywania palladu z roztworów w trakcie 3-etapowego wydzielenia platyny. Odzyskiwanie palladu następuje w 1. etapie procesu, po wytrąceniu chloroplatynianu amonowego, alkalizacji otrzymanego roztworu, oddzieleniu z osadu wodorotlenków i wytrąceniu chlorku diaminapalladu, który poddaje się redukcji do metalicznego palladu.

Przytoczone przykłady odzysku palladu wymagają stosowania wielu odczynników, często w ilości przekraczającej ich wymagalność stechiometryczną, są wieloetapowe, co oznacza dodatkowe zaangażowanie środków chemicznych i aparatury, a używane ciekłe ekstrahenty to związki chemiczne o różnym stopniu toksyczności.

Bardziej korzystnym rozwiązaniem, zarówno w aspekcie środowiskowym, jak i ekonomicznym może być ekstrakcja w układzie ciecz-ciało stałe, przy zastosowaniu materiałów sorpcyjnych. Szczególnie zasadne jest stosowanie sorbentów polimerowych, takich jak jonity czy żywice koordynujące, ponieważ łatwo ulegają regeneracji i nie wymagają użycia dużych ilości szkodliwych środków regenerujących. Ponadto wykazują doskonałe właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów metali występujących w bardzo małych stężeniach.

W pracy Gaita, J.S. Al-Bazi, Talanta, 42 (1995) 249 zaproponowano metodę wymiany jonowej w celu oddzielenia palladu z roztworu otrzymanego przez wymywanie zużytego samochodowego katalizatora typu plastra miodu. Zastosowano polimerowe anionity Amberlite IRA. Słabo zasadowa żywica Amberlite IRA-93 okazała się odpowiednia do odzyskiwania metali z grupy platynowców, jednakże zastosowany materiał sorpcyjny nie był selektywny, przez co konieczne było etapowe usuwanie tych metali z żywicy przy użyciu różnych eluentów. Inny, znany z opisu patentowego PL 201400, sposób wydzielenia platynowców o niewielkiej ich zawartości, odnosi się do odzyskiwania tych metali z surowców zawierających ich chlorkowe kompleksy, występujące w roztworach porafinacyjnych i poredukcyjnych w różnych procesach przemysłowych. Na anionicie np. w formie polistyrenu usieciowanego diwinylobenzenem z grupami tiomocznikowymi, odbywa się nieselektywna sorpcja wszystkich kompleksów metali szlachetnych, które pojedynczo można odzyskiwać w dalszych pracochłonnych operacjach technologicznych, niekorzystnych do zastosowania na skalę przemysłową.

Selektywny rozdział na sorbentach polimerowych uzyskano w zgłoszeniu patentowym PL 228026, gdzie opisano sposób wydzielenia śladowych ilości palladu z roztworu wyługowanego z powierzchni zużytych katalizatorów, a w szczególności katalitycznych konwerterów samochodowych, przy zachowaniu pozostałego składu roztworu z zawartymi tam metalami szlachetnymi jak platyna czy rod. Jednakże zaproponowane sorbenty otrzymano przez impregnację polimerów właściwymi ekstrahentami, a ten typ funkcjonalizacji ogranicza możliwości wielokrotnego użycia sorbentów, co w znacznym stopniu zmniejsza ekonomiczność procesu.

Zatem do odzysku palladu z roztworów wyługowanych z katalitycznych konwerterów spalin samochodowych, wydaje się właściwym stosowanie materiałów sorpcyjnych mających kowalencyjnie związane grupy funkcyjne, zdolne do selektywnego wiązania palladu.

Celem wynalazku było opracowanie prostej, ekologicznej metody selektywnego wydzielenia palladu z roztworów wyługowanych z katalitycznych konwerterów spalin samochodowych, zawierających śladowe ilości jonów metali szlachetnych, do zastosowania na skalę przemysłową.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest selektywny odzysk palladu z roztworów zawierających śladowe ilości jonów metali szlachetnych wylugowanych z katalitycznych konwerterów spalin samochodowych, charakteryzujący się tym, że przebiega z udziałem sorbentu w postaci polimeru akrylowego, zawierającego donorowe atomy siarki, o wzorze 1, umożliwiającego selektywne wyizolowanie z wylugowanego roztworu kompleksu palladu, z którego dalej, otrzymuje się pierwiastek pallad.

Korzystnie polimer akrylowy stanowi kopolimer dimetakrylanu 2,2'-tiobisetanolu i dimetakrylanu glikolu etylenowego o wzorze 1.

Korzystnie udział komonomerów dimetakrylan 2,2'-tiobisetanolu:dimetakrylan glikolu etylenowego wynosi 4:1.

Korzystnie polimer posiada rozmiary ziaren w granicach 0,1–1 mm, powierzchnię właściwą $66 \text{ m}^2/\text{g}$ i średni rozmiar porów w zakresie 126 \AA .

Korzystnie zastosowany polimer akrylowy jest selektywny dla jonów palladu w wylugowanych roztworach zawierających jony platyny i rodu oraz kwas chlorowodorowy w zakresie stężeń 0,1–6 M.

Korzystnie zastosowany polimer może być stosowany w małej ilości 0,1–1 g na 100 cm^3 roztworu zawierającego jony metali Pt(IV), Pd(II) i Rh(III), korzystnie 0,5 g.

Korzystnie zastosowany polimer może być stosowany w kilku cyklach pracy sorpcja-desorpcja utrzymując wysoką wydajność procesu od 99,0%–99,6%.

Tak wyizolowany kompleks palladu $(\text{PdCl}_4)^{2-}$ jest produktem wyjściowym do łatwego pozyskania samego pierwiastka, a pozostały wylugowany roztwór w niezmienionym składzie, służy do dalszego odzysku zawartych tam innych jonów metali szlachetnych.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach, a budowę sorbentu określono wzorem 1.

Przykład 1

20 g zmielonego, ceramicznego katalizatora spalin samochodowych, zawierającego śladowe ilości metali szlachetnych jak pallad, platyna i rod, poddano procesowi ługowania, dodając doń 100 cm^3 36% kwasu chlorowodorowego i 120 cm^3 30% nadtlenu wodoru i 100 cm^3 wody destylowanej. Po 2 godzinach, otrzymano roztwór zawierający rozpuszczalne jony kompleksowe metali $(\text{PtCl}_6)^{2-}$, $(\text{PdCl}_4)^{2-}$, $(\text{RhCl}_6)^{3-}$, o zawartości: Pt(IV) – 71,80 ppm, Pd(II) – 43,00 ppm i Rh(III) – 10,50 ppm.

Do 100 cm^3 wylugowanego roztworu z kompleksami metali, dodano 0,5 g sorbentu i po 360 min dokonano jego analizy otrzymując następującą zawartość jonów: Pt(IV) – 71,60 ppm, Pd(II) – 0,1720 ppm i Rh(III) – 10,48 ppm.

Kompleks palladu wydzielony z roztworu z wydajnością 99,6% desorbowano znanym sposobem za pomocą 0,8 M roztworu tiomocznika w 3 M kwasie chlorowodorowym. Po procesie desorpcji przeprowadzono kolejne dwa cykle pracy sorpcja-desorpcja, korzystając z tego samego roztworu po ługowaniu konwertera spalin samochodowych. W trakcie kolejnych cykli uzyskano wysokie wydajności sorpcji wynoszące 99,3% oraz 99,2%.

Przykład 2

20 g zmielonego, ceramicznego katalizatora spalin samochodowych, zawierającego śladowe ilości metali szlachetnych jak pallad, platyna i rod, poddano procesowi ługowania, dodając doń 100 cm^3 36% kwasu chlorowodorowego i 120 cm^3 30% nadtlenu wodoru i 100 cm^3 wody destylowanej. Po 2 godzinach, otrzymano roztwór zawierający rozpuszczalne jony kompleksowe metali $(\text{PtCl}_6)^{2-}$, $(\text{PdCl}_4)^{2-}$, $(\text{RhCl}_6)^{3-}$, o zawartości: Pt(IV) – 70,40 ppm, Pd(II) – 43,90 ppm i Rh(III) – 10,90 ppm.

Do 100 cm^3 wylugowanego roztworu z kompleksami metali, dodano 0,1 g sorbentu i po 360 min dokonano jego analizy otrzymując następującą zawartość jonów: Pt(IV) – 70,29 ppm, Pd(II) – 0,3951 ppm i Rh(III) – 10,75 ppm.

Kompleks palladu wydzielony z roztworu z wydajnością 99,1% desorbowano znanym sposobem za pomocą 0,8 M roztworu tiomocznika w 3 M kwasie chlorowodorowym.

Przykład 3

20 g zmielonego, ceramicznego katalizatora spalin samochodowych, zawierającego śladowe ilości metali szlachetnych jak pallad, platyna i rod, poddano procesowi ługowania, dodając doń 50 cm^3 36% kwasu chlorowodorowego i 120 cm^3 30% nadtlenu wodoru i 150 cm^3 wody destylowanej. Po 2 godzinach, otrzymano roztwór zawierający rozpuszczalne jony kompleksowe metali $(\text{PtCl}_6)^{2-}$, $(\text{PdCl}_4)^{2-}$, $(\text{RhCl}_6)^{3-}$, o zawartości: Pt(IV) – 64,80 ppm, Pd(II) – 41,00 ppm i Rh(III) – 9,50 ppm.

Do 100 cm³ wylugowanego roztworu z kompleksami metali, dodano 0,5 g sorbentu i po 360 min dokonano jego analizy otrzymując następującą zawartość jonów: Pt(IV) – 64,60 ppm, Pd(II) – 0,2050 ppm i Rh(III) – 9,42 ppm.

Kompleks palladu wydzielony z roztworu z wydajnością 99,5% desorbowano znanym sposobem za pomocą 0,8 M roztworu tiomocznika w 3 M kwasie chlorowodorowym.

Przykład 4

20 g zmielonego, ceramicznego katalizatora spalin samochodowych, zawierającego śladowe ilości metali szlachetnych jak pallad, platyna i rod, poddano procesowi ługowania, dodając doń 180 cm³ 36% kwasu chlorowodorowego i 120 cm³ 30% nadtlenu wodoru i 20 cm³ wody destylowanej. Po 2 godzinach, otrzymano roztwór zawierający rozpuszczalne jony kompleksowe metali (PtCl₆)²⁻, (PdCl₄)²⁻, (RhCl₆)³⁻, o zawartości: Pt(IV) – 72,20 ppm, Pd(II) – 43,90 ppm i Rh(III) – 10,80 ppm.

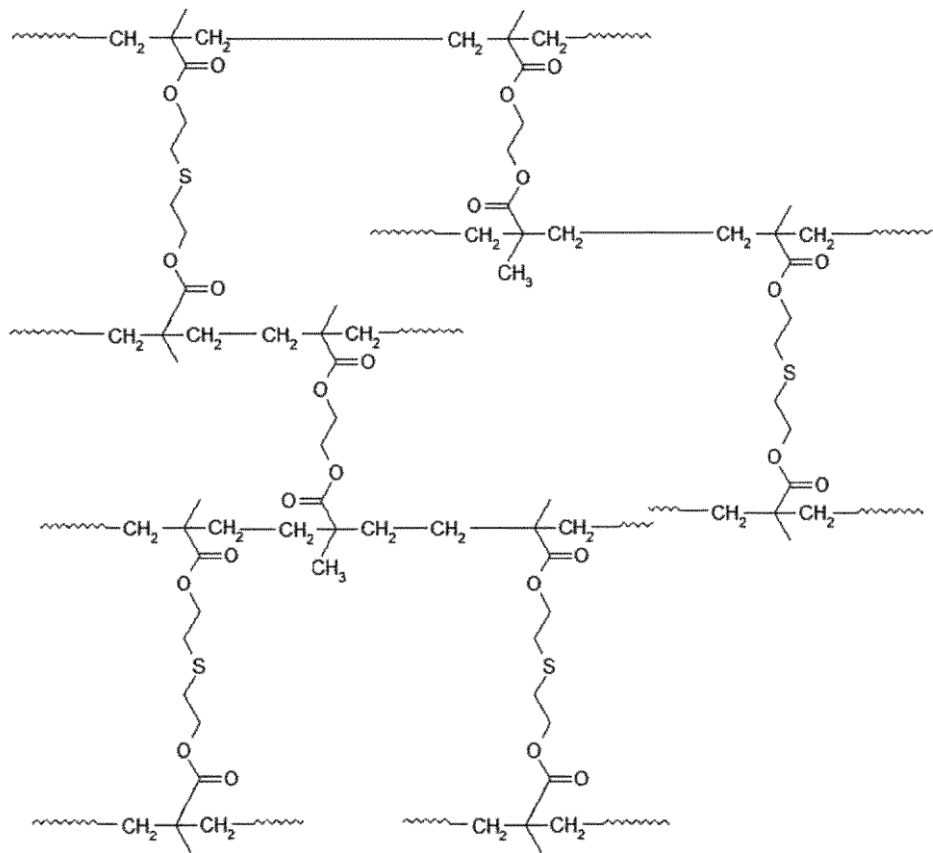
Do 100 cm³ wylugowanego roztworu z kompleksami metali, dodano 0,5 g sorbentu i po 360 min dokonano jego analizy otrzymując następującą zawartość jonów: Pt(IV) – 71,90 ppm, Pd(II) – 0,2634 ppm i Rh(III) – 10,68 ppm.

Kompleks palladu wydzielony z roztworu z wydajnością 99,4% desorbowano znanym sposobem za pomocą 0,8 M roztworu tiomocznika w 3 M kwasie chlorowodorowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Selektyny odzysk palladu z roztworów zawierających śladowe ilości jonów metali szlachetnych wylugowanych z katalitycznych konwerterów spalin samochodowych, **znamienny tym**, że przebiega z udziałem sorbentu w postaci polimeru akrylowego, zawierającego donorowe atomy siarki, o wzorze 1, umożliwiającego selektywne wyizolowanie z wylugowanego roztworu kompleksu palladu, z którego następnie otrzymuje się pierwiastek pallad.
2. Selektyny odzysk według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimer akrylowy stanowi kopolimer dimetakrylanu 2,2'-tiobisetanolu i dimetakrylanu glikolu etylenowego o wzorze 1.
3. Selektyny odzysk według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że udział komonomerów dimetakrylan 2,2'-tiobisetanolu: dimetakrylan glikolu etylenowego wynosi 4:1.
4. Selektyny odzysk według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że polimer posiada rozmiary ziaren w granicach 0,1–1 mm, powierzchnię właściwą 66 m²/g i średni rozmiar porów w zakresie 126 Å.
5. Selektyny odzysk według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że zastosowany polimer akrylowy jest selektywny dla jonów palladu w wylugowanych roztworach zawierających jony platyny i rodu oraz kwas chlorowodorowy w zakresie stężeń 0,1–6 M.
6. Selektyny odzysk według zastrz. 1 i 2, **znamienny jest tym**, że zastosowany polimer może być stosowany w małej ilości 0,1–1 g na 100 cm³ roztworu zawierającego jony metali Pt(IV), Pd(II) i Rh(III), korzystnie 0,5 g.
7. Selektyny odzysk według zastrz. 1 i 2, **znamienny jest tym**, że zastosowany polimer może być stosowany w kilku cyklach pracy sorpcja-desorpcja utrzymując wysoką wydajność procesu od 99,0%–99,6%.

Rysunek



Wzór 1