

## **Sposób odzysku palladu z przetworzonych katalizatorów**

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku palladu z przetworzonych katalizatorów homogenicznych zwłaszcza stosowanych w reakcjach sprzężenia Sonogashiry i Sonogashiry-Glasera.

Platynowce są powszechnie stosowane do produkcji katalizatorów używanych w różnych procesach technologicznych, prowadzonych zarówno w skali przemysłowej, jak i w reakcjach bardzo specyficznych prowadzonych w ograniczonej skali. Największe ilości platynowców zużywają w celach katalitycznych: przemysł petrochemiczny, przemysł chemiczny i przemysł samochodowy.

W większości przypadków katalizatory zbudowane są ze stałego, odpornego chemicznie, nośnika o rozwiniętej powierzchni, na który naniesiona jest cienka warstwa metaliczna, zawierająca platynowce. Znane są również przypadki stosowania kompleksowych związków platynowców jako katalizatorów homogenicznych, dodawanych bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej. Przykładem takich katalizatorów są dichlorobis(trifenylofosfina)palladu(II) i tetrakis(trifenylofosfina)palladu(0), stosowane w reakcjach sprzężenia Sonogashiry różnych jodoarenów z acetylenem, oraz w reakcjach sprzężenia Sonogashiry-Glasera jodoarenów z trimetylosililoacetylenem lub butadienem. Wysoka cena platynowców stosowanych do wytwarzania katalizatorów, wymusza konieczność opracowania sposobów odzysku tych metali z przetworzonych katalizatorów. Fakt, że do każdego procesu stosuje się katalizatory o różnej budowie i składzie nośnika oraz o różnej zawartości katalitycznego metalu, powoduje że nie ma uniwersalnej metody odzysku platynowców z przetworzonych katalizatorów. Zwykle złom katalityczny zawierający powyżej 1% platynowców odbierany jest od użytkownika przez wytwórcę katalizatorów. Zawarte w złomie platynowce są odzyskiwane i wykorzystywane do produkcji nowych katalizatorów. Użytkownik katalizatora płaci producentowi za odzysk i rafinację metali oraz wytworzenie nowego katalizatora. W przypadku złomu o zawartości platynowców niższej niż 1% tylko część zawartych w nim metali jest odzyskiwana, zależnie od możliwości użytkownika.

Złom katalityczny ma ze swej natury bardzo rozwiniętą powierzchnię, często zawiera również pewne ilości sadzy. Fakt ten uniemożliwia skuteczne stosowanie do przerobu złomu metod hydrometalurgicznych, gdyż roztworzone w trakcie ługowania metale ulegają wtórnej adsorpcji na rozwiniętej, aktywnej powierzchni nośnika. Inną przeszkodą w bezpośrednim ługowaniu przetworzonych katalizatorów jest zawarta często w nośniku katalizatora krzemionka, która, nawet w przypadku nieznacznego roztworzenia, praktycznie uniemożliwia skuteczny rozdział faz.

Znane z literatury i stosowane na świecie metody polegają na hutniczym przerobie tego typu materiałów, czego efektem jest koncentrat metali szlachetnych przerabiany dalej metodami chemicznymi. Patenty amerykańskie US4337085 i US4349381 zawierają opisy metod polegających na stapianiu złomu katalizatorów z nośnikiem ceramicznym w piecu łukowym z dodatkiem topników. Stopiony i upłynniony nośnik, zawierający głównie  $Al_2O_3$ , jest oddzielany od frakcji metalicznej, zawierającej metale szlachetne. Stop metali jest kierowany do dalszego przerobu celem odzysku czystych metali szlachetnych. Natomiast stopiony  $Al_2O_3$  jest wykorzystywany do produkcji świeżego nośnika. Podobne metody przedstawiają inne patenty amerykańskie US4427442 i US4428768. Zasadnicza różnica polega na tym, że do stapiania złomu katalizatorów stosuje się w nich piece plazmowe. Znana jest z amerykańskiego opisu patentowego US4334924 metoda polegająca na stapianiu złomu katalizatorów z siarczkami żelaza, a następnie na utlenianiu siarki. Molibden i metale szlachetne zostają skolektorowane w żelazie i oddzielone od nośnika, który tworzy fazę żużlową.

Znana jest z amerykańskiego opisu patentowego US5030274 metoda polegająca na dwustopniowym stapianiu złomu katalizatorów w piecach łukowych. W pierwszym większym piecu proces prowadzi się w temperaturze powyżej  $1850^{\circ}C$  w ciągu 1h. Jako topnik dodaje się około 20% CaO. Metale szlachetne przechodzą do fazy metalicznej tworząc koncentrat o zawartości platynowców w granicach 8÷10%. Ołów zawarty w katalizatorach i część metali lekkich zostają odparowane. Zawartość metali szlachetnych w żużlu po pierwszym piecu nie przekracza 25g/tonę. Żużel ten jest kierowany do drugiego pieca celem oddzielenia zawieszonych w nim resztek metali. Zawartość metali szlachetnych w żużlu po drugim piecu spada do poziomu <5g/tonę. Całkowity uzysk metali szlachetnych do fazy metalicznej przekracza w tej metodzie 97%. Wszystkie wymienione metody wymagają stosowania bardzo wysokich wartości temperatury, a otrzymywane w nich stopy metali szlachetnych z żelazem są trudne do dalszego przerobu.

Znana jest z polskiego opisu patentowego PL238437 metoda polegająca na roztworzeniu nośnika w roztworach kwasu siarkowego(VI), a następnie w ługu sodowym, która może mieć zastosowanie jedynie do wybranych rodzajów katalizatorów o ustalonym składzie nośnika. Znacznie bardziej uniwersalna jest metoda przedstawiona w polskim opisie patentowym PL238884, pozwalająca na odzysk nawet śladowych ilości metali szlachetnych z materiałów o bardzo zróżnicowanym składzie. Metoda ta polega na kolektorowaniu metali szlachetnych w ołowiu. Uzyskany stop ołowiu poddawany jest elektrorafinacji, w wyniku której odzyskuje się czysty ołów, oraz otrzymuje się szlam anodowy, stanowiący koncentrat metali szlachetnych, łatwy do dalszego przerobu znanymi metodami. Metoda ta, ze względu na stosowane operacje (kolektorowanie, elektrorafinacja), jest jednak opłacalna jedynie w przypadku przerobu dużych ilości materiałów.

W przypadku katalizatorów homogenicznych odzysk platynowców polega na ich wydzieleniu z mieszaniny poreakcyjnej przez adsorpcję na stałym porowatym materiale o rozwiniętej powierzchni właściwej. Jako sorbent stosuje się węgiel aktywny, rozdrobnione tlenki glinu i tytanu, żel krzemionkowy. Nasycony platynowcami sorbent suszy się pod próżnią, w temperaturze  $\sim 90^{\circ}\text{C}$ , w celu odpędzenia lotnych związków organicznych, a następnie przerabia jedną z metod pirometalurgicznych, stosowanych do przerobu katalizatorów heterogenicznych.

Istotą wynalazku jest sposób odzysku palladu z przepracowanych katalizatorów, stosowanych w reakcjach sprzęgania, polegający na wydzieleniu palladu z mieszaniny poreakcyjnej przez sorpcję na żelu krzemionkowym, charakteryzujący się tym, że zawierający pallad żel krzemionkowy (sorbent) poddaje się działaniu stężonego kwasu siarkowego(VI) w ilości 3 do 10  $\text{cm}^3$  na 1 gram żelu krzemionkowego, korzystnie 5  $\text{cm}^3$ , a następnie do mieszaniny przy ciągłym mieszaniu dodaje się kolejno 3 do 10  $\text{cm}^3$  stężonego kwasu azotowego(VI), korzystnie 5  $\text{cm}^3$ , i przy ciągłym mieszaniu dodaje się porcjami 20 do 40  $\text{cm}^3$  stężonego kwasu chlorowodorowego, korzystnie 30  $\text{cm}^3$  na każdy gram sorbenta, i całość miesza się przez 0,5 do 8 godzin, utrzymując temperaturę mieszaniny powyżej  $50^{\circ}\text{C}$ , i tak powstałą nieroztworzoną krzemionkę oddziela się od roztworu przez filtrację i przemywa na filtrze wodą, a z połączonych filtratu i popłuczyn znanymi metodami wydziela się pallad. Korzystnie połączone filtry i popłuczyny odparowuje się do sucha, a następnie suchą pozostałość rozpuszcza się w wodzie i z uzyskanego roztworu wydziela się pallad przez redukcję 40% wodzianem hydrazyny.

Szybkość dozowania HCl dobiera się tak aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie wzrosła powyżej 95°C. Po zadozowaniu wszystkich kwasów całość miesza się jeszcze przez 0,5 do 8 godzin, korzystnie 2 godziny, przy temperaturze powyżej 50°C. Po tym czasie mieszaninę filtruje się, a osad przemywa się na filtrze wodą do uzyskania wycieku o pH>5. Uzyskany osad można wykorzystać do kolejnej sorpcji palladu, natomiast połączone roztwory paruje się do sucha. Wydzielony osad rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody i nadmiarem 40% roztworu wodzianu hydrazyny wydziela gąbkę palladu.

Przykład I. 100 gramów krzemionkowego sorbenta zawierającego 0,303% Pd wymieszano z 500 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, następnie dodano porcjami najpierw 500 cm<sup>3</sup> stężonego HNO<sub>3</sub>, a następnie w ciągu 45 minut 3 dm<sup>3</sup> stężonego HCl. Po zadozowaniu kwasów całość mieszano przez 2 godziny, w zakresie temperatury wynoszącym 60÷70°C. Następnie mieszaninę przefiltrowano, a osad na filtrze przemyto 800 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Uzyskano po wysuszeniu 94,5g osadu, który skierowano do kolejnej sorpcji palladu. Natomiast filtrat i popłuczyny połączone i odparowano do sucha. Uzyskany osad rozpuszczono 20 cm<sup>3</sup> wody, odfiltrowano 0,3g stanowiącej odpad, nieroztworzonej pozostałości, a do uzyskanego roztworu dodano 10 cm<sup>3</sup> 40% roztworu wodzianu hydrazyny. Otrzymano 0,3 g Pd, który wykorzystano do wytworzenia kolejnych porcji katalizatora.

Przykład II. 100 gramów krzemionkowego sorbenta zawierającego 0,42% palladu wymieszano z 300 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, następnie dodano porcjami, przy ciągłym mieszanii, 1000 cm<sup>3</sup> stężonego HNO<sub>3</sub>, a następnie w ciągu godziny dodano 2000 cm<sup>3</sup> stężonego HCl. Po zadozowaniu wszystkich kwasów całość mieszano przez 8 godziny, utrzymując temperaturę mieszaniny w zakresie 55 do 65°C. Następnie mieszaninę przefiltrowano, a osad na filtrze przemyto 1000 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Uzyskano po wysuszeniu 94,0g osadu, który skierowano do kolejnej sorpcji palladu. Natomiast filtrat i popłuczyny połączone i odparowano do sucha. Uzyskany osad rozpuszczono w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, odfiltrowano 0,5g nieroztworzonej pozostałości, a do klarownego przesączu dodano 10 cm<sup>3</sup> 40% roztworu wodzianu hydrazyny. Wydzielony osad odfiltrowano, uzyskano 0,41g Pd, który wykorzystano do wytworzenia kolejnych porcji katalizatora.

Przykład III. 100 gramów krzemionkowego sorbenta zawierającego 0,36% palladu wymieszano z 300 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, następnie dodano porcjami, przy ciągłym mieszanii, 300 cm<sup>3</sup> stężonego HNO<sub>3</sub>, a następnie w ciągu godziny dodano 4000 cm<sup>3</sup> stężonego HCl. Po zadozowaniu wszystkich kwasów całość mieszano przez 1 godzinę, utrzymując temperaturę mieszaniny w zakresie 80 do 95°C. Następnie mieszaninę

przefiltrowano, a osad na filtrze przemyto 600 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Uzyskano po wysuszeniu 94,5g osadu, który skierowano do kolejnej sorpcji palladu. Natomiast filtrat i popłuczyny połączone i odparowano do sucha. Uzyskany osad rozpuszczono w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, odfiltrowano 0,2g nieroztworzonej pozostałości, a do klarownego przesączu dodano 10 cm<sup>3</sup> 40% roztworu wodzianu hydrazyny. Wydzielony osad odfiltrowano, uzyskano 0,35g Pd, który wykorzystano do wytworzenia kolejnych porcji katalizatora.

Przykład IV. 100 gramów krzemionkowego sorbenta zawierającego 0,313% palladu wymieszano z 1000 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, następnie dodano porcjami, przy ciągłym mieszaniu, 1000 cm<sup>3</sup> stężonego HNO<sub>3</sub>, a następnie w ciągu 40 minut dodano 2000 cm<sup>3</sup> stężonego HCl. Po zadozowaniu wszystkich kwasów całość mieszano przez 6 godzin, utrzymując temperaturę mieszaniny w zakresie 65 do 75°C. Następnie mieszaninę przefiltrowano, a osad na filtrze przemyto 900 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Uzyskano po wysuszeniu 94,6g osadu, który skierowano do kolejnej sorpcji palladu. Natomiast filtrat i popłuczyny połączone i odparowano do sucha. Uzyskany osad rozpuszczono w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, odfiltrowano 0,3g nieroztworzonej pozostałości, a do klarownego przesączu dodano 10 cm<sup>3</sup> 40% roztworu wodzianu hydrazyny. Wydzielony osad odfiltrowano, uzyskano 0,31g Pd, który wykorzystano do wytworzenia kolejnych porcji katalizatora.

Przykład V. Sposób odzysku palladu z przepracowanych katalizatorów, stosowanych w reakcjach sprzęgania, polegający na wydzieleniu palladu z mieszaniny poreakcyjnej przez sorpcję na żelu krzemionkowym polega na tym, że zawierający pallad w ilości 0,4% żel krzemionkowy w ilości 100 g poddaje się działaniu stężonego kwasu siarkowego(VI), w ilości 6 cm<sup>3</sup> na 1 gram żelu krzemionkowego, a następnie do mieszaniny przy ciągłym mieszaniu dodaje się kolejno 6 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego(VI), przy ciągłym mieszaniu dodaje się porcjami 30 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu chlorowodorowego na każdy gram sorbenta i całość miesza się przez 5 godzin, utrzymując temperaturę mieszaniny powyżej 90°C, i tak powstałą nieroztworzoną krzemionkę oddziela się od roztworu przez filtrację i przemywa na filtrze wodą, a z połączonych filtratu i popłuczyn znanymi metodami wydziela się pallad. Połączone filtry i popłuczyny odparowuje się do sucha, a następnie suchą pozostałość rozpuszcza się w wodzie i z uzyskanego roztworu wydziela się pallad przez redukcję 40% wodzianem hydrazyny. HCl dozuje się tak aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie wzrosła powyżej 95°C i wynosiła 90°C .