



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201814055 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：106130256

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl. : C22B11/06 (2006.01)

(30)優先權：2016/10/07 歐洲專利局 16192811.4

(71)申請人：德商賀利氏德國有限責任兩合公司 (德國) HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG (DE)

德國

(72)發明人：羅德 簡 RODER, JAN (DE)；克勞斯哈爾 克莉絲汀 KRAUSHAAR, CHRISTIAN (DE)；羅利奇 克理斯多夫 ROHLICH, CHRISTOPH (DE)；溫克勒 荷傑 WINKLER, HOLGER (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離貴金屬之方法

PROCESS FOR SEPARATING PRECIOUS METAL FROM COARSE POROUS FORM BODIES MADE OF PRECIOUS METAL-CONTAINING REFRACTORY MATERIAL

(57)摘要

一種自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離貴金屬之方法，其包含以下步驟：(1) 提供含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體；(2) 使在步驟(1)中所提供且溫度在 200°C 至 650°C 範圍內之不移動粗多孔成形體與氯及氣態氯化鋁在氣體流經且於 200°C 至 650°C 溫度下之熱反應區中接觸；及 (3) 將氣流導離該反應區。

Process for separating precious metal from coarse porous form bodies made of precious metal-containing refractory material, comprising the steps of: (1) Providing coarse porous form bodies made of precious metal-containing refractory material; (2) contacting the unmoved coarse porous form bodies, which are being provided in step (1) and have a temperature in the range of 200 to 650°C, to chlorine and gaseous aluminium chloride in a hot reaction zone through which gas flows and that is at a temperature of 200 to 650°C; and (3) guiding away a gas flow out of the reaction zone.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離貴金屬之方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR SEPARATING PRECIOUS METAL FROM
COARSE POROUS FORM BODIES MADE OF PRECIOUS METAL-
CONTAINING REFRACTORY MATERIAL

【技術領域】

本發明係關於自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離貴金屬之方法。

【先前技術】

US 2,860,045揭示藉由與氣態氯化鋁(若適用)與稀釋載氣(例如，氮、氬、氯、二氧化碳、空氣、一氧化碳等)之組合接觸自含鉑氧化鋁支持材料中分離鉑。US 2,860,045之實例不僅揭示不形成氧化鋁支持材料，而且揭示一些呈厚度約3 mm之丸粒或球形狀者。

呈含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體形式之含貴金屬異相觸媒甚為常見。該等異相觸媒之活性在某操作時間後降低且需要更換觸媒。由於貴金屬之高價格，利用含貴金屬觸媒通常僅在方法中所用之貴金屬可回收時係經濟的。通常，出於回收目的將基於耐火材料所製得之粗成形體之廢含貴金屬異相觸媒崩解之成粉末，且隨後藉由濕法化學使貴金屬自材料溶出或使用US 2,860,045中所揭示之程序。或者，分離成貴金屬及耐火材料可藉由熔融冶金技術進行。成形體在該等已知方法之過程中經破壞。然而，由於生產成形體同樣亦可相當昂貴，故期望不僅回收貴金屬，而且

回收成形體，以能夠再次供應具有貴金屬之該等。

【發明內容】

本發明之目標係設計可用於有效且無破壞性地自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離貴金屬之方法。具體而言，欲在不需要利用複雜或多階段化學反應系統之情形下迅速且基本上完全地自大量此等粗成形體分離貴金屬，且在方法中不損害或甚至破壞粗多孔成形體。舉例而言，欲藉助欲設計之方法使得在小於5小時之時間段內自5 kg至3,000 kg含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中基本上完全地分離貴金屬可行。基本上完全分離貴金屬應理解為意指使含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中之貴金屬含量自約(例如) 0.01重量%至5重量%或0.1重量%至5重量%之典型起始值減小至以重量計約(例如) 10 ppm至900 ppm之殘餘含量、尤其以重量計約(例如) 10 ppm至200 ppm之殘餘含量，出於經濟原因無法再有任何進一步減小。

令人驚訝的是，該目標可藉由下文中所揭示之自含貴金屬耐火材料所製得之粗成形體中分離貴金屬之本發明方法來達成。該方法包含以下步驟：

提供含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體；

使在步驟(1)中所提供且溫度在200°C至650°C、較佳250°C至600°C、尤其300°C至500°C範圍內之不移動粗多孔成形體與氯及氣態氯化鋁在氣體流經且在200°C至650°C、較佳250°C至600°C、尤其300°C至500°C溫度下之熱反應區中接觸；及

將氣流導離反應區。

【實施方式】

本文使用術語「含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體」。在此情況下，形容詞「粗」應理解為意指，此關於直徑或大小在(例如)約4毫米至30毫米、較佳4毫米至20毫米、尤其4毫米至15毫米範圍內之含貴金屬耐火材料所製得之成形體。在此情況下，成形體在其最厚位點之直徑在(例如)4毫米至30毫米、較佳4毫米至20毫米、尤其4毫米至15毫米之範圍內。在此情況下，形容詞「多孔」應理解為意指含貴金屬耐火材料所製得之成形體具有孔徑在(例如) 0.5 nm至100 μm 範圍內之內孔。

本文使用術語「貴金屬」及/或「含貴金屬」。除非另有說明，否則該等術語係指單一貴金屬或不同貴金屬之組合，其各選自由以下各項組成之群：銀、金、銻、鈮、鐵、銱、鉑、鈱及銻，尤其選自由以下各項組成之群：鉑、鈱及銻。

本文使用術語「耐火材料」。耐火材料應理解為在高溫(例如，在200 $^{\circ}\text{C}$ 至650 $^{\circ}\text{C}$ 範圍內)下抵抗氯及氯化鋁作用之無機非金屬材料，即其在此情況下在物理及化學上不改變或基本上不改變。舉例而言，此可係陶瓷耐火材料。適宜耐火材料可選自(例如)由以下各項組成之群：氧化鋁(例如， α -氧化鋁或 γ -氧化鋁)、二氧化鈦、二氧化矽、氧化鎂、氧化鋯、混合氧化物(例如，鈾/鋯混合氧化物)，矽酸鹽(例如，矽酸鋁(例如、堇青石、富鋁紅柱石、沸石))、鈦酸鹽(例如，鈦酸鋁、鋯鈦酸鉛及鈦酸鋇)、碳化矽及氮化矽。耐火材料可經(例如)非貴金屬摻雜。因此耐火材料不含貴金屬。耐火材料可單獨存在或以組合形式存在，例如以形成體內組合或以多種粗多孔成形體之混合物形式存在。

熟習此項技術者將本文所用術語「無貴金屬」理解為意指不含貴金屬，但貴金屬含量及/或殘餘貴金屬含量以重量計在(例如) >0 ppm至10

ppm範圍內，其出於技術原因對於相應材料而言基本上係不可避免的。

因此，成形體可呈(例如)束、圓柱體、丸粒、環、多孔環、球、鞍點、輪、椅、立方體、小板、泡沫體或蜂巢之形狀。成形體可藉由常用技術產生，例如擠出或壓製。

因此，術語「含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體」應理解為意指呈粗多孔成形體形式之耐火材料，其中其內孔之表面(內孔表面)提供有貴金屬。若適用，含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體之外表面亦提供有貴金屬。在較佳實施例中，僅內孔之表面提供有貴金屬。換言之，粗多孔成形體之耐火材料用作貴金屬載體材料；在此情況下，內孔之表面及外表面(若適用)用作貴金屬載體。

在本發明方法之較佳實施例中，實現在步驟(2)期間將含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體與氯及氣態氯化鋁接觸及/或用氯及氣態氯化鋁處理，其中流經反應區之氣體係包含氣態氯化鋁、氯及惰性氣體(若適用)或基本上由其組成之氣體混合物之流。然後本發明方法包含以下步驟：

提供含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體；

使在步驟(1)中所提供且溫度在200℃至650℃、較佳250℃至600℃、尤其300℃至500℃範圍內之不移動粗成形體與包含氣態氯化鋁、氯及惰性氣體(若適用)或基本上由其組成之氣體混合物之流在於200℃至650℃、較佳250℃至600℃、尤其300℃至500℃溫度下之熱反應區中接觸；及

將氣流導離該反應區。

在本發明方法之步驟(1)中，提供含貴金屬耐火材料之粗多孔成形體，其呈(例如)一種類型或多種不同類型之含貴金屬耐火材料所製得之粗

多孔成形體之混合物之形式。

在步驟(1)中所提供之含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體之貴金屬含量各自相對於所提供含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體之總量，在(例如) 0.01重量%至5重量%之範圍內，或較佳在0.1重量%至5重量%之範圍內。

具體而言，含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體係含貴金屬異相觸媒，尤其廢含貴金屬異相觸媒。含貴金屬異相觸媒可源自廣泛範圍之來源。舉例而言，廢含貴金屬異相觸媒可係(例如)廢排出空氣淨化觸媒；廢排出氣體淨化觸媒；廢燃燒排出氣體淨化觸媒；廢柴油顆粒過濾器；用於生產純氣體之廢觸媒；及/或廢製程觸媒。製程觸媒之實例包括Fischer-Tropsch (費希爾-特羅普希)觸媒、重整觸媒、用於生產環氧乙烷之觸媒及氫化觸媒。

呈含貴金屬耐火材料所製得之粗成形體形式之廢含貴金屬異相觸媒可固有力地充分地不含干擾雜質，使得其可根據本發明方法之步驟(2)直接經處理。若情況並非如此，則可藉助熟習此項技術者已知之適宜方法首先自其去除不期望之雜質，例如藉由添加或不添加空氣之煅燒。若適用，可實施還原處理(例如在還原氣氛中熱處理)，以將不以元素形式而(例如)以貴金屬氧化物形式存在於含貴金屬耐火材料中之貴金屬轉化為元素貴金屬。

在本發明方法之步驟(2)中，使在步驟(1)中所提供且溫度在200℃至650℃、較佳250℃至600℃、尤其300℃至500℃範圍內之含貴金屬耐火材料所製得之不移動粗多孔成形體與氯及氣態氯化鋁及惰性氣體(若適用)在氣體流經且於200℃至650℃、較佳250℃至600℃、尤其300℃至500℃溫

度下之熱反應區中接觸。

具體而言，適宜惰性氣體之實例係氮及稀有氣體，例如氬。

氯及態氯化鋁共同係活性組分。

氯、可選惰性氣體及氯態氯化鋁可各自個別地及/或混合經供應至反應區中。具體而言，氣體可在其供應至反應區中時經預加熱。氯態氯化鋁亦可自與含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體混合之固體氯化鋁原位形成。

含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體在其在步驟(2)中用氯及氯態氯化鋁處理期間不移動，以用機械方式保存成形體並儘可能排除對成形體形成磨損或損害。舉例而言，含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體可以不移動塊狀材料形式在步驟(2)中存在。熟習此項技術者將適當緩慢地設定氣流並防止成形體在步驟(2)期間移動。

在本發明方法之較佳實施例之步驟(2)中，使包含氯態氯化鋁、氯及惰性氣體(若適用)或基本上由其組成之氣體混合物之流流經於200℃至650℃、較佳250℃至600℃、尤其300℃至500℃溫度下之熱反應區。較佳地，供應至於200℃至650℃、較佳250℃至600℃、尤其300℃至500℃溫度下之熱反應區之氣體混合物係熱的，即其經適當預加熱至200℃至650℃、較佳250℃至600℃、尤其300℃至500℃之溫度。氣體混合物可經單獨產生。氣體混合物包含氯態氯化鋁、氯及惰性氣體(若適用)，較佳地其基本上由氯態氯化鋁、氯化物及惰性氣體(若適用)組成。較佳地，氣體混合物含有惰性氣體。氯態氯化鋁在氣體混合物中之重量分數在(例如) 10重量%至80重量%、較佳30重量%至70重量%之範圍內，氯之重量分數在(例如) 10重量%至40重量%、較佳15重量%至30重量%之範圍內，且惰性氣

體之重量分數在(例如) 0重量%至80重量%、較佳10重量%至50重量%之範圍內。

反應區係熱的，其溫度為200°C至650°C、較佳250°C至600°C、尤其300°C至500°C。存在於其中之所有物質，即氯、氯態氯化鋁及含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體，以及可選惰性氣體及在反應區中所產生之反應產物處於反應區中佔優之相同溫度下，在200°C至650°C、較佳250°C至600°C、尤其300°C至500°C範圍內，或承受此溫度。流經反應區之氣流以(例如)每小時且每公斤含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體(即，每公斤存在於反應區中之含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體)5公升至15公升範圍內之體積流量流動。

一般而言，超壓在反應區中不佔優，通常壓力可在大氣壓至約1.5倍大氣壓之範圍內。

在步驟(1)中所提供且溫度在200°C至650°C、較佳250°C至600°C、尤其300°C至500°C範圍內之粗多孔成形體與氯及氯態氯化鋁在氣體流經且在200°C至650°C、較佳250°C至600°C、尤其300°C至500°C溫度下之熱反應區中之接觸可在含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體經加熱時開始，或可僅在含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體達到期望溫度後進行。

步驟(2)及(若適用)加熱含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體之過程可在(例如)管式爐中及/或在管式爐之爐空間中進行。方便地，在此情況下所用之管式爐具有內壁及/或內襯，其在200°C至650°C下抵抗氯及氯化鋁，其係(例如)由石英玻璃、鎳基合金(例如Hastelloy® C)或適宜無機非金屬耐火材料(例如，石墨)製得。熟習此項技術者將適當選擇管式爐及/

或管式爐之尺寸，(例如)以良好適應於欲處理之含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體之量。

通常適當選擇含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體與氯及氣態氯化鋁在氣體流經之熱反應區中之接觸時間及/或處理時間，使得確保貴金屬自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離，直至期望殘餘含量或直至貴金屬不存在(參見上文所提及之「不含貴金屬」之定義)。通常，必需接觸時間及/或處理時間在(例如) 10分鐘至240分鐘、尤其15分鐘至120分鐘之範圍內。

方便地，亦使用含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體在其中經加熱之空間作為反應區。換言之，較佳在反應區中加熱含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體。因此，較佳反應區係在(例如)上文所揭示為可能設備之管式爐內、換言之係管式爐空間。

反應區具有固有簡單的反應系統，其包含反應物、貴金屬、氯及氣態氯化鋁及/或基本上由其組成。流經反應區之氣流流過而且穿過含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體。在於反應區中佔優之200℃至650℃、較佳250℃至600℃、尤其300℃至500℃範圍內之溫度下，產生含氣態鋁、氯及貴金屬之化合物，假定產生含鋁及貴金屬之氯化複合物。用在步驟(3)中自反應區引導離開之熱氣流將含氣態鋁、氯及貴金屬之化合物一起攜帶離開。

本發明方法令人驚訝地容許達成上文所表述之目標，即有效率且非破壞性地自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離貴金屬，且不僅關於在短時間段內處理大量含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體達成目標，而且關於在根據本發明處理之含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔

成形體中獲得均勻低殘餘貴金屬含量(當在個別成形體之層面上考慮時)達成目標。本發明方法容許去除大於99重量%之貴金屬，該貴金屬最初存在於含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體上及/或其中。特定而言，預計本發明方法不可利用此類含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體成功地實施。

本發明方法不僅容許回收經去除之貴金屬，而且容許回收無貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體，其可再次經處理成含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體。可基本上防止產生不期望之磨損耐火材料。舉例而言，本發明方法中所產生磨損材料之量相對於在本發明方法之步驟(1)中所提供之含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體，在僅0.01重量%至0.1重量%之範圍內。

在步驟(3)中，將氣流，即正流經或已流經反應區之氣流在其離開反應區時自反應區引導離開。氣流在相應溫度下離開於200°C至650°C、較佳250°C至600°C、尤其300°C至500°C溫度下之熱反應區，且可經導離至允許形成並沈積固體貴金屬氯化物之較冷區域中，例如導離至具有抵抗氣流組分之內表面且溫度低於反應區中所佔優彼等之區域中。舉例而言，該等較低溫度可在(例如) 180°C至< 300°C之範圍內。在該等較低溫度下，由氣流一起隨同攜帶之含鋁、氯及貴金屬之化合物崩解，同時釋放沈積貴金屬氯化物，而惰性氣體、未使用的氯及氣態氯化鋁經進一步引導至(例如)氣體洗滌器中。或者，經去除及/或耗盡貴金屬及/或貴金屬氯化物之氣流可經引導回至反應區，以形成再循環系統。在反應區上游，可藉助添加因消耗氯而丟失之氯部分以及氯化鋁(若適用)來調整期望之氣體組成。

特別依賴於步驟(1)中所提供之含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成

形體之類型，沈積貴金屬氯化物可係單一類型之物質或可以不同貴金屬氯化物之混合物形式存在。貴金屬氯化物之實例包括 PtCl_2 、 PdCl_2 及 RhCl_3 。可使經分離之貴金屬氯化物經受常見再處理方法，例如濕法化學再處理。

實例

實例1

將總計6,000 g塊狀觸媒成形體(長1 cm之中空圓柱體，其具有1 cm之外徑，且圓柱形中空空間之內徑為0.3 cm，載體材料為多孔氧化鋁，內孔提供有鉑，成形體之鉑含量為0.5重量%) 在管式爐(熱反應區具有1 m之長度，在400°C下，具有15 cm之直徑)中用流經反應區之氣體混合物(67重量%之氣態氯化鋁，18重量%之氯、15重量%之氮)處理60分鐘。氣體混合物之體積流量係70公升/h。觸媒成形體在處理期間不移動。以 PdCl_2 之形式自離開反應區之氣體分離總計99.9%之最初含於觸媒成形體中之鉑並在200°C溫度下之熱區中回收(藉助ICP-OES測定)；0.1%之最初含於觸媒成形體中之鉑留在觸媒材料中(在濕法化學消化鉑耗盡之觸媒後，藉助ICP-MS測定)。用水沖洗鉑耗盡之觸媒成形體並使由此所生成之懸浮液經受過濾。稱重乾燥濾渣，其係磨損材料。其僅重3.8 g。



201814055

申請日：
IPC 分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】

自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離貴金屬之方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR SEPARATING PRECIOUS METAL FROM
COARSE POROUS FORM BODIES MADE OF PRECIOUS METAL-
CONTAINING REFRACTORY MATERIAL

【中文】

一種自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離貴金屬之方法，其包含以下步驟：

- (1) 提供含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體；
- (2) 使在步驟(1)中所提供且溫度在200℃至650℃範圍內之不移動粗多孔成形體與氯及氣態氯化鋁在氣體流經且於200℃至650℃溫度下之熱反應區中接觸；及
- (3) 將氣流導離該反應區。

【英文】

Process for separating precious metal from coarse porous form bodies made of precious metal-containing refractory material, comprising the steps of:

- (1) Providing coarse porous form bodies made of precious metal-containing refractory material;
- (2) contacting the unmoved coarse porous form bodies, which are being provided in step (1) and have a temperature in the range of 200 to

650°C, to chlorine and gaseous aluminium chloride in a hot reaction zone through which gas flows and that is at a temperature of 200 to 650°C; and

(3) guiding away a gas flow out of the reaction zone.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種自含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體中分離貴金屬之方法，其包含以下步驟：

- (1) 提供含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體；
- (2) 使在步驟(1)中所提供且溫度在200℃至650℃範圍內之不移動粗多孔成形體與氯及氣態氯化鋁在氣體流經且於200℃至650℃溫度下之熱反應區中接觸；及
- (3) 將氣流導離該反應區。

【第2項】

如請求項1之方法，其中流經該反應區之該氣體係包含氣態氯化鋁、氯及惰性氣體(若適用)或由其組成之氣體混合物之流。

【第3項】

如請求項1之方法，其中含貴金屬耐火材料所製得之該粗多孔成形體之該貴金屬係至少一種選自由以下各項組成之群之貴金屬：銀、金、銻、鈹、鐵、銦、鉑、鈾及銻。

【第4項】

如請求項1之方法，其中在步驟(1)中所提供之含貴金屬耐火材料所製得之該粗多孔成形體之該貴金屬含量相對於所提供含貴金屬耐火材料所製得之該粗多孔成形體之總量，在0.01重量%至5重量%之範圍內。

【第5項】

如請求項1之方法，其中含貴金屬耐火材料所製得之該粗多孔成形體之內孔表面及外表面提供有貴金屬。

【第6項】

如請求項1之方法，其中僅含貴金屬耐火材料所製得之該粗多孔成形體之內孔表面提供有貴金屬。

【第7項】

如請求項1之方法，其中含貴金屬耐火材料所製得之該粗多孔成形體係含貴金屬異相觸媒。

【第8項】

如請求項1之方法，其中含貴金屬耐火材料所製得之該粗多孔成形體在步驟(2)期間係以不移動塊狀材料之形式存在。

【第9項】

如請求項1之方法，其中步驟(2)及(若適用)加熱含貴金屬耐火材料所製得之該粗多孔成形體之過程在管式爐中進行。

【第10項】

如請求項1之方法，其中該氣態氯化鋁在該氣體混合物中之重量分數在10重量%至80重量%之範圍內，該氯之重量分數在10重量%至40重量%之範圍內且該惰性氣體之重量分數在0重量%至80重量%之範圍內。

【第11項】

如請求項1之方法，其中流經該反應區之該氣流包含每小時且每公斤含貴金屬耐火材料所製得之粗多孔成形體5公升至15公升範圍內之體積流量。

【第12項】

如請求項1之方法，其中含貴金屬耐火材料所製得之該粗多孔成形體與氯及氣態氯化鋁在氣體流經之該熱反應區中之接觸時間係10分鐘至240

分鐘。

【第13項】

如請求項1之方法，其中將導出該反應區之該氣流導離至允許形成並沈積固體貴金屬氯化物之較冷區域中。