



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211655

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 28 12 79
/21/ /PV 9503-79/

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/40

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 05 83

(75)

Autor vynálezu

PEKA IVO ing. CSc., ULLRICH JAN, VODIČKA LUDĚK ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob zpracovávání použitých katalyzátorů obsahujících drahé kovy

1

Vynález se týká zpracování použitých katalyzátorů, obsahujících drahé kovy, např. platinu, paládium, rhenium, rhodium, iridium.

Tyto katalyzátory, v nichž je drahý kov nanesen na kysličník hlinitý nebo kysličník křemičitý, se v současné době využívají ve velkém množství v petrochemickém průmyslu, a to především při hydrogenačních a dehydrogenačních procesech. Původně užívané katalyzátory, obsahující pouze jeden kov, jsou stále ve větší míře nahrazovány katalyzátory bimetallickými nebo polymetallickými, které obsahují několik drahých kovů o celkovém obsahu do 1 %.

Vzhledem k vysokým cenám drahých kovů je třeba zpracovávat použité katalyzátory co nejefektivněji, aby se z nich získalo co nejvíce těchto kovů pro výrobu nových katalyzátorů.

Katalyzátory na bázi platiny nebo jiných drahých kovů na kysličníku hlinitém se dosud zpracovávaly postupy, jejichž základem je buď loužení, nebo chlorace.

Při chlorační metodě se drahé kovy převedou na těkavé chlorované sloučeniny, které se v plynné fázi odvedou z reaktoru a pohltní se ve vodě. Z roztoku se kov získá různými redukčními způsoby.

Dosud známé loužicí postupy je možno rozdělit v zásadě na způsoby, při nichž se používá k rozpouštění katalyzátorů minerálních kyselin a na způsoby alkalické, používající roztoků alkalických hydroxidů.

211655

Před vlastním zpracováním loužením je ve většině případů použité katalyzátory nutno vyžíhat na vysokou teplotu, která se pohybuje zpravidla v rozmezí 800 až 1200 °C, aby se odstranily organické látky.

Při kyselém loužení se používá především kyselina sírová nebo kyselina solná. Pracuje se při zvýšené teplotě, zpravidla 100 až 150 °C a velmi často je nutno použít i zvýšeného tlaku až do 5,0 MPa.

U některých postupů se používá i lučavka královská nebo kyselina solná s přidávkem chloru.

Při alkalických postupech je nutno tavit použitý katalyzátor s přebytkem alkalického hydroxidu při teplotách 100 až 150 °C.

Dosud známé postupy přepracování použitých katalyzátorů na bázi platiny, případně paládia, rhenia, rhodia, iridia, nanesených na kysličníku hlinitém, případně na kysličníku křemičitém mají nevýhody spočívající zejména v tom, že nároky na energii jsou vysoké, loužení katalyzátoru probíhá při vysoké teplotě a v některých případech i při vysokém tlaku, doba loužení je poměrně dlouhá, ztráty drahých kovů jsou vzhledem k velkému počtu následných operací dosti vysoké a činí 3 až 5 %. Při těchto známých postupech vzniká značné množství odpadních látek, které se nedají nijak využít a znečišťují životní prostředí.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob zpracování uvedených katalyzátorů podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se použitý katalyzátor obsahující jeden nebo více drahých kovů, např. platinu, paládium, rhenium, rhodium, iridium, nanesených na kysličníku hlinitém nebo kysličníku křemičitém, podrobí působení 10 až 80% kyseliny fluorovodíkové a vzniklý roztok kyseliny fluorohlinité, případně kyseliny fluorokřemičité se oddělí od uvolněného drahého kovu.

Použitý katalyzátor se před loužením kyselinou fluorovodíkovou s výhodou zbaví uhlíku a zbytků organických látek, které v katalyzátoru zůstaly z výrobního procesu.

Je výhodné použít katalyzátor obsahující zbytky organických látek a uhlík zahřát na teplotu od 300 do 900 °C a vystavit jej působení oxidační atmosféry, například kyslíku nebo vzduchu.

Z hlediska komplexního zpracování uvedených upotřebených katalyzátorů je výhodné zpracovat získaný roztok kyseliny fluorohlinité uhličitánem nebo chloridem sodným na fluorohlinitan sodný, tj. syntetický kryolit, který je možno dále využít pro výrobu hliníku.

V případě zpracování katalyzátoru, kde je jako nosič použit kysličník křemičitý, se oddělený roztok kyseliny fluorokřemičité zpracuje uhličitánem sodným na fluorokřemičitan.

Postup podle vynálezu je výhodný zejména tím, že se dosahuje vysoké výtěžnosti drahých kovů, která dosahuje 99,6 % až 99,8 % hmot., a že je universální, tj. hodí se jak pro katalyzátory obsahující jeden z drahých kovů, tak i pro katalyzátory polymetalické. Popsaný technologický postup zpětného získávání drahých kovů je velmi jednoduchý, nevyžaduje žádné zvláštní zařízení a má relativně nízkou spotřebu energie i pomocných surovin.

Jedná se prakticky o bezodpadovou technologii, při níž nevznikají žádné exhalace ani se neznečišťují odpadní vody. Postup řeší i otázku využití vedlejších produktů, například syntetický kryolit získaný ze zpracování nosiče katalyzátoru (Al_2O_3) je cennou surovinou pro výrobu hliníku.

Způsob podle vynálezu a jeho výhody jsou blíže popsány v dále uvedených příkladech jeho provedení.

P ř í k l a d 1

Byl zpracován jeden kilogram detoxikačního platinového katalyzátoru, o obsahu platiny 0,6 % hmot., naneseném na nosiči tvořeném vysokopovrchovým Al_2O_3 .

Katalyzátor byl oxidován vzduchem ve vertikálním násypném nerezovém reaktoru předehřátém na 600 °C. Během reakce teplota vystoupila na 700 až 800 °C. Vody, grafitu a organických zbytků zbavený katalyzátor byl rozpouštěn v polypropylénovém rozpouštěči v 38% kyselině fluorovodíkové. Reakce byla exotermická a reaktor bylo nutno chladit, veškerý nosič se rozpustil za vzniku H_3AlF_6 a surová platina se usadila na dně nádoby. Pevná usazenina byla odfiltrována, promyta vodou a získán 85% platinový koncentrát. Filtrací získaný roztok byl neutralizován roztokem Na_2CO_3 a z roztoku se vyloučil nerozpustný, průmyslově využitelný Na_3AlF_6 . Výtěžek platiny činil 99,85 %.

P ř í k l a d 2

Byl zpracován jeden kilogram reformingového platinového katalyzátoru s obsahem platiny 0,5 % a naneseného na granulovaném Al_2O_3 .

Katalyzátor byl zbaven vody a zbytků organických látek ve vakuové sušárně vyhřáté na 200 °C. K rozpouštění bylo použito 20% kyseliny fluorovodíkové. Rozpouštění bylo uskutečněno v polypropylenové rozpouštěcí nádobě opatřené zpětným chladičem. Při rozpouštění vzrostla teplota roztoku z původních 20 °C na 60 až 70 °C. Nosič katalyzátoru Al_2O_3 se rozpustil za vzniku H_3AlF_6 . Platina se usadila na dně rozpouštěče. Další postup zpracování jako v příkladu 1. Výtěžek platiny činil 99,9 %.

P ř í k l a d 3

Byl zpracován jeden kilogram syntézního katalyzátoru na přípravu vysokooktanových benzínů s obsahem 0,25 % platiny a 0,25 % rhenia, naneseného na aktivním Al_2O_3 . Katalyzátor byl vyhříván ve vakuovém reaktoru při teplotě 200 až 250 °C. Vysušený a organických zbytků zbavený katalyzátor byl rozpouštěn v 25% kyselině fluorovodíkové a polypropylénové rozpouštěcí nádobě. Nosič se kvantitativně rozpustil za vzniku H_3AlF_6 (nebo $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{HF}$), platiny a rhenium se usadily na dně rozpouštěcí nádoby. Kovová platina a rhenium byly odfiltrovány a promyty vodou a vysušeny. Roztok byl zneutralizován na Na_3AlF_6 , jak je uvedeno v příkladu 1. Výtěžek platiny činil 99,9 %, rhenia 99,75 %. Získaný koncentrát obsahoval 80 až 85 % platiny a rhenia.

P ř í k l a d 4

Byla zpracována platina a rhodium ze sít konvertorů na výrobu kyseliny dusičné.

Do konvertoru nanesený kuličkový vysokopovrchový granulovaný Al_2O_3 sloužil k usazování platiny a rhodia z katalyzátorových sít. Obsah platiny k rhodiu byl 9:1. Bylo zpracováno cca 20 kg materiálu s obsahem 0,2 až 10 % drahých kovů. K rozpouštění bylo použito 40% kyseliny fluorovodíkové. Krystaly kovů byly větších rozměrů, proto po rozpouštění daleko rychleji sedimentovaly než jemné podíly z předcházejících případů. Získaný pevný produkt obsahoval až 90 % drahých kovů. Výtěžek drahého kovu se pohyboval na úrovni 99,5 %. Zpracování roztoku bylo analogické příkladu 1.

P ř í k l a d 5

Bylo získáváno iridium z materiálu, kde bylo použito vysokopovrchové křemeliny jako nosiče.

Obsah iridia se pohyboval v rozmezí 0,2 až 0,4 %. Materiál byl před zpracováním sušen ve vakuové sušárně při teplotě 300 °C za účelem odstranění vlhkosti a jiných většinou organických nečistot.

Dále byl materiál rozpouštěn v 60% kyselině fluorovodíkové, reakce byla exotermická, polypropylénový rozpouštěč byl opatřen zpětným chladičem a vnější stěny aparátu chlazeny vodou. Po rozpouštění se iridium usadilo na dně rozpouštěče.

Rozpuštěním vznikla kyselina fluorokřemičitá, která se neutralizovala roztokem Na_2CO_3 . Roztok byl odpařováním zahuštěn, až vypadla sloučenina Na_2SiF_6 průmyslově využitelná. Výtěžek iridia činil 99,8 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob zpracování použitých katalyzátorů obsahujících drahé kovy, zejména platinu, paládium, rhenium, rhodium, iridium, nanesených na kysličníku hlinitém nebo křemičitém, vyznačující se tím, že se na použitý katalyzátor působí 10 až 80% roztokem kyseliny fluorovodíkové a od reakcí uvolněného drahého kovu se oddělí roztok kyseliny fluoro-hlinité, případně fluorokřemičité.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se použitý katalyzátor nejdříve zbaví zbytků organických látek a kyslíku.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se použitý katalyzátor obsahující zbytky organických látek a uhlík zahřeje na teplotu od 300 do 900 °C a vystaví se přitom působení oxidační atmosféry, například kyslíku nebo vzduchu.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na oddělený roztok kyseliny fluoro-hlinité působí uhličitánem nebo chloridem sodným a vzniklý fluorohlinitan sodný se oddělí.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na oddělený roztok kyseliny fluoro-křemičité působí uhličitánem sodným a vzniklý fluorokřemičitan se vydělí.