



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

222 920

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 15 10 81

(21) PV 7583-81

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> B 01 J 23/44  
C 01 G 55/00  
B 01 J 23/96

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 01 03 84

(75)

Autor vynálezu

KACINA ROMAN ing.,

GÖMÖRY JURAJ ing.,

ŠNUPÁREK VLADISLAV ing.,

TOMLEIN PAVOL ing.,

KARABINOS JÓZEF ing., HLOHOVEC

(54) Spôsob čistenia paládia

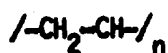
Spôsob čistenia paládia pri jeho regenerácii hlavne z použitých katalyzátorov nanesených na nosičoch rozpustných aj nerozpustných v kyseline chlorovodíkovej a bromovodíkovej, s využitím silne báziického anexu v Cl a Br forme na základe eluácie delených kovov roztokmi kyseliny chlorovodíkovej, bromovodíkovej, dusičnej a amoniaku.

Uvedený spôsob je aplikovateľný pri získavaní paládia hlavne z použitých katalyzátorov a iných znečistených foriem paládia.

Vynález sa týka spôsobu čistenia paládia pri jeho regenerácii hlavne z použitých katalyzátorov nanesených na nosičoch rozpustných aj nerozpustných v minerálnych kyselinách, alebo inej znečistenej formy paládia.

Podľa doterajšieho stavu paládium sa získava zo zmesi solí kovov alebo samotných kovov viacerými spôsobmi: NSR pat. 1,926,042; Čs. a. o. 206 545; NSR pat. 1,694,922; Jap. Pat. 70 27,321; Gjerde a spol.: J.Chromatogr., 1980, 188/2/, 391 a ďalšie.

Podľa NSR pat. 1.926 042 sa zmes kovov obsahujúca paládium delí elektrochemicky. Nevýhodou tohto spôsobu je energetická náročnosť procesu. Čs. a. o. 206 545 využíva skutočnosť, že kovy sprevádzajúce paládium /železo, olovo/ sa vyzrážajú vodným roztokom amoniaku. Avšak vznikajúce zrazeniny hydroxidov /olova, železa/ koloidného charakteru, zachytávajú na svojom povrchu nezanedbateľné množstvo paládia. Ani pri viacnásobnej regenerácii paládia z týchto zrazenín sa paládium nezíska kvantitatívne. Jap. pat. 70 27,321 uvádza izoláciu paládia zo zmesi kovov /meď, železo, nikel/. Pracuje sa v dvoch stupňoch, pričom sa zmes chloridov kovov prepúšťa cez silne bázičský anex a nasledovne cez chelatačný iónomenič. Táto dvojstupňová metóda je manipulačne pomerne zložitá. Používané iónomeniče sú menej dostupné. NSR pat. 1,964 922 pojednáva o separácii drahých kovov /zlatu, paládium, irídium, rodium, osmium, ruténium/ z roztokov zriedených kyselin použitím anexov nasledovného typu:



O



X = SO, NH alebo alkylén

R = H alebo Me

R<sup>1</sup> = H, Me, Ph alebo CH<sub>2</sub> : CH

Tento postup nepojednáva o separácii paládia od iných ťažkých kovov /olovo, železo/ a kovov alkalických zemín. Gjerde a spol.: J.Chromatogr., 1980, 188/2/, 391 uvádzajú delenie zmesi paládia, platiny a ortuti silne bázičným anexom XAD-4 vo forme chlorokomplexov z prostredia 0,2 molárnej kyseliny chlorovodíkovej. Kovy sú selektívne eluované roztokom kyseliny chlorovodíkovej rôznej koncentrácie. Na elúciu týchto kovov sa používa kyselina chlorovodíková aj vyššej koncentrácie, čo spôsobuje vzhľad samotného iónomeniča. Spracovanie paládia z koncentrovaného roztoku kyseliny chlorovodíkovej je technic-

222 920

ky obtiažne.

Nedostatky uvedené pri predchádzajúcich spôsoboch v plnej miere odstraňuje spôsob podľa tohto vynálezu. Spôsob čistenia paládia, hlavne z použitých katalyzátorov, podľa tohto vynálezu značne zjednodušuje a robí ekonomicky výhodným proces izolácie paládia. Je to metóda energeticky nenáročná využívajúca komerčne dostupný silne bázičný anex /chlórmetylovaný kopolymér styrén-divinylbenzén/.

Podstatou vynálezu je spôsob čistenia paládia napr. Z použitých katalyzátorov na nosičoch rozpustných aj nerozpustných v kyseline chlorovodíkovej aj bromovodíkovej podľa ktorého sa použitý katalyzátor rozpustí v kyseline chlorovodíkovej alebo bromovodíkovej za účinku peroxidu vodíka. Nerozpustné organické podiely a indiferentný materiál sa odfiltrujú. Filtrát obsahujúci chloridy paládia, olova, železa, niklu, kobaltu, mangánu, chrómu, alkalických kovov a kovov alkalických zemín sa upraví na 0,5 až 3,0 molárny roztok kyseliny chlorovodíkovej a prepustí cez silne bázičný anex typu chlórmetylovaný kopolymér styrén-divinylbenzén s trimetylamóniovou funkčnou skupinou. Na anexe sa vo forme chlórokomplexov zachytáva paládium, čiastočne olovo a železo. Eluácia železa sa robí zriedenou kyselinou chlorovodíkovou s výhodou 0,5 molárnou, potom sa robí eluácia olova zriedenou kyselinou chlorovodíkovou s výhodou 0,02 molárnou. Nakoniec sa robí eluácia paládia vodným roztokom amoniaku s výhodou 0,8 až 1,5 molárnym, vo forme komplexu diamín-dichlor paládnateho. V prípade bromidov paládia, olova, železa, hliníka, mangánu, medi, alkalických kovov a kovov alkalických zemín sa filtrát upraví na 0,1 až 1 molárny roztok kyseliny bromovodíkovej a prepustí cez silne bázičný anex typu chlórmetylovaný kopolymér styrén-divinylbenzén v Br forme. Na anexe sa vo forme bromokomplexov zachytáva paládium a olovo. Najprv sa eluuje olovo roztokom zmesi 0,2 až 0,5 molárnej kyseliny dusičnej a 0,02 až 0,05 molárnej kyseliny bromovodíkovej. Paládium sa eluuje 0,8 až 1,5 molárnym vodným roztokom amoniaku vo forme komplexu diamín-dibrom paládnateho.

Ak nosič paládia je nerozpustný v kyseline chlorovodíkovej a bromovodíkovej napr. aktívne uhlie, postupuje sa obdobným spôsobom až na to, že nerozpustný nosič po pôsobení kyseliny chlorovodíkovej, bromovodíkovej za tepla v prítomnosti peroxidu vodíka zostáva vo filtračnom koláči spolu s inými nerozpustnými podielmi. Delenie paládia od ostatných prítomných kovov je analogické ako v predchádzajúcom prípade. Podstatu vynálezu vysvetľujú nasledujúce príklady

#### Príklad 1

Spracuje sa 300 g použitého suchého Lindlarovho katalyzátora s obsahom 5 % hmot. paládia a 5 % hmot. olova na uhličitane vápenatom ako nosiči. 300 g použitého katalyzátora sa suspenduje do 300 ml dest. vody. Pridá sa 5 kvapiek laurylalkoholu a po častiach 600 ml konc. kyseliny chlorovodíkovej. Potom sa reakčná zmes vyhreje na 30 °C a opatrne sa pridá 40 ml 25 až 30 % peroxidu vodíka. Reakčná zmes sa vyhreje na 96 °C a

mieša sa do negatívnej reakcie na chlór. Po ochladení reakčnej zmesi na izbovú teplotu sa nerozpustné podiely odfiltrujú a molarita kyseliny chlorovodíkovej vo filtráte sa upraví na 0,5 až 3. Takto upravený roztok sa nanesie na 500 ml napučaného anexu Wofatit S8W v Cl forme. Po prepustení celého objemu filtrátu sa železo eluuje 0,5 molárnou kyselinou chlorovodíkovou. Olovo sa eluuje 0,02 molárnou kyselinou chlorovodíkovou. Paládium sa eluuje 0,8 až 1,5 molárnym vodným roztokom amoniaku. Získané paládium po redukcii má obsah 99,9 %. Výťažok je takmer kvantitatívny.

#### Príklad 2

Spracuje sa 300 g použitého suchého Lindlarovho katalyzátora s obsahom 5 % hmot. paládia a 5 % hmot. olova na uhličitan vápenatý ako nosiči. Rozpúšťanie je analogické ako v príklade 1 len miesto kyseliny chlorovodíkovej sa použije koncentrovaná kyselina bromovodíková. Filtrát sa upravuje na 0,1 až 1 molárny roztok kyseliny bromovodíkovej. Ióny vápnika a železa sa na anexe nezachytávajú. Zachytené olovo sa eluuje roztokom zmesi 0,2 až 0,5 molárnej kyseliny dusičnej a 0,02 až 0,05 molárnej kyseliny bromovodíkovej. Paládium sa eluuje 0,8 až 1,5 molárnym vodným roztokom amoniaku. Čistota paládia je 99,9 %. Výťažok je takmer kvantitatívny.

#### Príklad 3

Spracuje sa 200 g suchého katalyzátora na aktívnom uhlí s obsahom 5 % hmot. paládia. Katalyzátor sa suspenduje v 1000 ml 20 %-nej kyseline chlorovodíkovej. Reakčná zmes sa vyhreje na 80 °C a opatrne sa pridá 30 ml 25 až 30 % peroxidu vodíka. Potom sa teplota zvýši na 96 °C. Pri tejto teplote sa reakčná zmes mieša do negatívnej reakcie na chlór. Po ochladení sa aktívne uhlie odfiltruje a premyje 3-krát 150 ml 10 % kyseliny chlorovodíkovej. Ďalší postup je totožný ako v príklade 1. Čistota paládia je 99,9 %. Výťažok je takmer kvantitatívny.

#### Príklad 4

Spracuje sa 200 g použitého suchého katalyzátora na aktívnom uhlí s obsahom 5 % hmot. paládia. Postupuje sa ako v príklade 2 a 3. Miesto 20 % kyseliny chlorovodíkovej sa použije 20 % kyselina bromovodíková. Čistota paládia je 99,9 %. Výťažok je takmer kvantitatívny.

222 920

P R E D M E T   V Y N Á Ľ E Z U

Spôsob čistenia paládia, hlavne pri jeho regenerácii z použitých katalyzátorov na nosičoch rozpustných aj nerozpustných v kyseline chlorovodíkovej a bromovodíkovej, alebo z roztokov chloridov paládia, olova, železa, niklu, kobaltu, mangánu, chrómu, alkalických kovov a kovov alkalických zemín, prípadne bromidov paládia, olova, železa, hliníka, mangánu, medi, alkalických kovov a kovov alkalických zemín, získaných napr. rozpustením použitého katalyzátora v kyseline chlorovodíkovej alebo bromovodíkovej, vyznačujúci sa tým, že roztok kovových solí v prostredí kyseliny chlorovodíkovej s výhodou 0,5 až 3,0 molárnej alebo v prostredí kyseliny bromovodíkovej s výhodou 0,1 až 1,0 molárnej sa prepúšťa cez silne bázičný anex typu chlórmetylovaný kopolymér styrén-divinylbenzén s trimetylamóniovou funkčnou skupinou v Cl alebo Br forme, teda roztok chloridov paládia, olova, železa, niklu, mangánu, chrómu, alkalických kovov a kovov alkalických zemín sa prepúšťa cez silne bázičný anex v Cl forme, tak sa zachytáva paládium, čiastočne olovo, pričom sa robí najprv eluácia železa zriedenou kyselinou chlorovodíkovou s výhodou 0,5 molárnou, potom eluácia olova zriedenou kyselinou chlorovodíkovou s výhodou 0,02 molárnou a roztok bromidov paládia, olova, železa, hliníka, mangánu, medi, alkalických kovov a kovov alkalických zemín sa prepúšťa cez silne bázičný anex v Br forme, tak sa zachytáva paládium, olovo a najprv sa robí eluácia olova roztokom zmesi kyseliny dusičnej a bromovodíkovej s výhodou 0,02 až 0,5 molárnou kyselinou dusičnou a 0,02 až 0,05 molárnou kyselinou bromovodíkovou, nakoniec sa robí eluácia paládia z anexu v Cl a Br forme zriedeným vodným roztokom amoniaku s výhodou 0,8 až 1,5 molárnym.