



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206545

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 01 02 80
/21/ /PV 697-80/

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 15 01 83

(51) Int. Cl.³
C 01 G 55/00

(75)
Autor vynálezu

KÜRBL JIŘÍ ing., KRAUS EDUARD, MARTÍNEK JAROSLAV ing., KALINA KAREL ing.
a ZOULA VÁCLAV, PRAHA

(54) Způsob regenerace paládía

1

Vynález se týká způsobu regenerace paládía, zejména z upotřebeného katalyzátoru na nosiči rozpustném ve zředěných minerálních kyselinách.

Jak je známo, používá se pro hydrogenace v kapalně fázi mnohdy katalyzátoru, který obsahuje jemně rozptýlené paládium na nosiči rozpustném ve zředěné minerální kyselině, například na uhlíčitane vápenatém. Ke zvýšení selektivity hydrogenace může být v katalyzátoru přítomen ještě jiný kov, například olovo. Poněvadž paládium je drahý kov, který svou cenou do značné míry ovlivňuje ekonomiku příslušné technologie, je žádoucí z upotřebeného katalyzátoru, který již ztratil požadovanou aktivitu, získat zpět paládium ve formě vhodné pro opětovnou přípravu čerstvého katalyzátoru, popřípadě i další kov, například olovo, alespoň ve formě odpadní suroviny, jednoduše dále zpracovatelné.

U katalyzátoru obsahujícího paládium a olovo na uhlíčitane vápenatém se obvykle postupuje tak, že se na upotřebený katalyzátor působí přiměřeně zředěnou chlorovodíkovou kyselinou, například 12,5%, která rozpustí uhlíctan vápenatý a předpokládá se, že i olovo, neboť je přítomno v jemně rozptýlené formě. Dále se předpokládá, že se prakticky nerozpouští paládium, takže je možno separovat je z reakční směsi jako nerozpustný zbytek a po promytí vodou zpracovat na chlorid paladnatý, například rozpuštěním v konc. chlorovodíkové kyselině za uvádění plynného chloru a zahuštěním vzniklého roztoku. Koncentrovaný roztok chloridu paladnatého je vhodnou surovinou pro přípravu nového katalyzátoru.

Při podrobném studiu bylo zjištěno, že tato záležitost není tak jednoduchá, jak se dosud předpokládalo, a že při praktickém provedení se objevují potíže, z nichž některé jsou principiální.

206545

Tak předpokládá, že se chlorovodíkovou kyselinou vylouží všechno olovo, byl shledán mylným; významná část olova zůstává v nerozpustném zbytku, takže vyrobený chlorid paládnatý obsahuje 20 % i více olova, vztaheno na obsah paládia. Takovouto směs není radno používat pro přípravu katalyzátoru, u něhož se předepisuje nejprve vyloučení čistého paládia na nosiči, a potom teprve dodatečná kontaminace definovaným množstvím olova. Dále bylo zjištěno, že při rozpouštění katalyzátoru nejen ve zředěné kyselině chlorovodíkové, nýbrž dokonce i v kyselině octové, se vždy rozpouští i nezanedbatelné množství paládia. Rozpouštění paládia podporují přenašeče kyslíku. Tak například množství paládia v rezultujícím roztoku silně stoupá, je-li v systému přítomno železo. Bylo ověřeno, že se katalyzátor okamžitě rozpustí ve směsi kyseliny chlorovodíkové a chloridu železitého. Hromadění železa v použitém katalyzátoru bylo rovněž prokázáno.

Další komplikace nastává, zůstane-li v katalyzátoru organické látky nerozpustné v chlorovodíkové kyselině. Tento jev bývá dosti častý, neboť promývání katalyzátoru není mnohdy dostatečně účinné. Organické látky zůstávají v nerozpustném zbytku paládia a olova, ztěžují filtrovatelnost a při rozpouštění tohoto zbytku v chlorovodíkové kyselině za uvádění plynného chloru vytvářejí nerozpustné kaly, které znesnadňují rozpoznání konce reakce. Kaly je nutno odfiltrovat, což bývá obtížné vzhledem k jejich povaze. Často zadržují i po promytí část paládia, takže je nutné je zpracovat, aby se regenerovalo. Rozpouštění paládia v chlorovodíkové kyselině za uvádění chloru může být a prakticky také bývá zdrojem znečištění produktu železem.

Výše uvedené nevýhody nemá způsob regenerace paládia zejména z upotřebeného katalyzátoru na nosiči rozpustném ve zředěných minerálních kyselinách, s výhodou v kyselině chlorovodíkové, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se upotřebený katalyzátor rozpouští v kyselině chlorovodíkové, s výhodou ve hmotnostní koncentraci 10 až 25 %, za přídavku oxidačního činidla, s výhodou peroxidu vodíku ve hmotnostní koncentraci 8 až 12 % při teplotě od 60 °C až k teplotě varu reakční směsi, nečež se po odstranění nerozpuštěných podílů kapalným podílem zalkalizuje čpavkovou vodou na hodnotu pH 9 až 10, opět se zbaví pevných podílů a získaný roztok se zpracovává známým způsobem, například okyselením na chlorid diaminpaládnatý nebo redukcí na kovové paládium.

Při provedení způsobu podle vynálezu se v první fázi rozpouští upotřebený katalyzátor za tepla, ve zředěné kyselině chlorovodíkové s přídavkem peroxidu vodíku. Za těchto podmínek se rozpustí veškerý uhličitán vápenatý, olovo i paládium. Nerozpuštěné zůstávají pouze organické látky, nerozpustné v tomto prostředí a jiný indiferentní materiál jako písek, apod. Tyto nerozpuštěné podíly je možno odfiltrovat již nyní, ale není to nutné. Dalším krokem je oddělení iontů olova, železa a popřípadě dalších iontů srážením amoniakem. Bylo zjištěno, že na rozdíl od literárních údajů o rozpustnosti hydroxidu olovnatého vede tato operace, pokud se dodrží potřebná hodnota pH 9 až 10, k dostatečně kvantitativnímu vysrážení olova. Pokud jde o železité ionty a ionty tzv. III. analytické třídy, není třeba tuto skutečnost zvláště zdůrazňovat. Z iontů paládnatých vzniká chlorid diaminpaládnatý, rozpustný v přebytku amoniaku. Rovněž chlorid vápenatý zůstává v roztoku. Po filtraci je olovo ve sraženině, která po vysušení představuje tuhý odpadní surovinu s vysokým obsahem olova. Z filtrátu lze získat paládium buď jako krystalický chlorid diaminpaládnatý okyselením, nebo jako kov redukcí, s výhodou hydrazinhydrátem nebo kyselinou mravenčí. Podobně lze zpracovat i matečný loup po izolaci chloridu diaminpaládnatého.

Vyredukovaný kov se může dále zpracovat na chlorid paládnatý buď obvyklými způsoby, nebo výhodně rozpouštěním ve směsi chlorovodíkové kyseliny a peroxidu vodíku výše popsaným způsobem a zahuštěním na potřebnou koncentraci. Redukci paládia je možno provést i přímo na čerstvém nosiči (uhličitanu vápenatém) a připravit tak nový katalyzátor. V každém případě matečný loup po redukcí paládia neobsahuje ani paládium, ani olovo a může se vypouštět bez dalších úprav do odpadu. Stopy paládia zůstávají v olověném odpadu. Mohou být získány kvantitativně, například ve formě filtrátu, po rozpouštění odpadu v chlorovodíkové kyselině a po vysrážení amoniakem, přičemž získaný filtrát se zpracovává stejně jako amoniakální

filtrát při regeneraci hlavní podílu paládía. Výhodou způsobu podle vynálezu je, že umožňuje jednoduchými prostředky ekonomizovat především ty výrobky, při kterých se používají trvale značná množství paládiových katalyzátorů.

Bližší podrobnosti způsobu podle vynálezu vyplývají z příkladu provedení, který ovšem nevyčerpává všechny možnosti a obměny realizace.

Příklad provedení

Zpracování paládía z upotřebeného Lindlarova katalyzátoru, který obsahoval 5 % paládía a 5 % olova na uhlíkatu vápenatém jako nosiči.

10 kg upotřebeného katalyzátoru, vysušeného na vzduchu, bylo promícháno s 5 litry vodou zředěného ethanolu /1:2/, takže vznikla hustá kaše, ke které bylo přidáváno v dávkách po 5 litrech celkem 50 litrů 20% kyseliny chlorovodíkové. Dávkování bylo řízeno tak, aby reakce, při které se uvolňuje kysličník uhlíčitý, nebyla příliš bouřlivá. Rezultující směs byla zahřáta na 80 °C a potom bylo po dávkách přidáno celkem 2,5 litru 10% peroxidu vodíku. Po odeznění reakce doprovázené vývojem plynů byla směs vařena ještě 1/2 hodiny, tj. tak dlouho, až vývoj plynů úplně ustal a v parách nad vroucí směsí byla reakce s joděškrobovým papírkem negativní. Směs byla zfiltrována a nerozpustný zbytek byl promyt 5 litry horké vody. Zbytek na filtru /I/ byl vysušen a uschován pro další zpracování.

K filtrátu byla přidána po částech 25% čpavková voda až k dosažení pH 9 až 9,5, tj. celkem asi 12,5 litru, směs byla zahřáta k varu a vyloučená sraženina byla po chvíli odfiltrována, zbytek na filtru /II/ byl promyt 10 litry horké vody s přidavkem 100 ml 25% čpavkové vody, vysušen na vzduchu a uschován pro další zpracování. Filtrát byl alternativně zpracován dále uvedenými postupy A, B a C.

Zbytky I a II byly zpracovány jednak samostatně, jednak po spojení z několika násad, a to stejně jako výchozí upotřebený katalyzátor, nebo byly přidávány k dalším násadám upotřebeného katalyzátoru.

A/ Regenerace ve formě chloridu diaminpaladnatého

K vychlazenému amoniakálnímu filtrátu z předešlé operace byla přidána kyselina chlorovodíková až do dosažení pH 4 až 3, tj. asi 4 litry. Již v průběhu přidávání kyseliny se může vylučovat žlutá krystalická sraženina chloridu diaminpaladnatého. Po dosažení potřebné hodnoty pH byla směs za míchání ochlazená asi na 15 °C a míchána ještě další 2 hodiny. Poté byla sraženina odsáta, promyta 3 litry studené vody a vysušena při 105 °C. Bylo získáno 950 g chloridu diaminpaladnatého, čistoty vyšší než 99 %. Ve filtrátu zůstalo podle analýzy celkem 24,7 g paládía, které bylo s výtěžkem 99 % teorie získáno níže popsáním způsobem B/.

B/ Regenerace ve formě kovového paládía, resp. ve formě chloridu paladnatého

K horkému amoniakálnímu filtrátu z úvodní operace byla přidávána kyselina octová do pH 5, resp. do okamžiku počátku vylučování žluté sraženiny chloridu diaminpaladnatého. Jestliže došlo k vylučování, byla přidána 25% čpavková voda v množství právě potřebném k opětovnému rozpuštění sraženiny. Roztok byl zahřát k varu, přidán 1 litr kyseliny mravenčí a směs dále zahřívána, až se vyloučené kovové paládium sbalilo, ustal vývin plynů a roztok nad sraženinou byl čirý. Kovové paládium bylo odsáto, promyto vodou do vymizení reakce na chloridy a vysušeno na vzduchu za teploty místnosti.

Bylo získáno 497,5 g kovového paládía, tj. 99,5 % teorie, vztaženo na analýzu výchozího upotřebeného katalyzátoru. Kovové paládium bylo promícháno se 4 litry 20% chlorovodíkové kyseliny, směs byla zahřáta na 80 °C a za stálého udržování této teploty ± 5 °C/ bylo

přikapáno celkem 2,5 litru 10% peroxidu vodíku. Paládium se rozpustilo na čirý hnědý roztok, který byl zahříván, až ustal vývin plynů /asi 1 hodinu/ a poté zahuštěn na objem 4,4 litru destilací za sníženého tlaku. Byl získán 20% roztok chloridu paladnatého.

C/ Regenerace ve formě 5% paládia na uhličitanu vápenatém

Bylo zpracovááno tolik amoniakálního filtrátu z úvodní operace, kolik podle analýzy odpovídalo 50 g paládia, tj. okolo 8 litrů. Roztok byl zředěn na objem 25 litrů, poté byl přidán 5% roztok hydroxidu sodného do pH 11,0 (asi 0,5 litru) a přisypán 1 kg sráženého uhličitanu vápenatého; za stálého intenzivního míchání byl přidán 1 litr 1,5% vodného roztoku hydrazinhydrátu. Směs byla intenzivně míchána další 1 hodinu, načež byl uhličitán vápenatý s vyredukovaným paládiem odsát, promyt vodou do vymizení alkalické reakce a vysušen při 105 °C. Bylo získáno 1 050 g produktu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob regenerace paládia, zejména z upotřebeného katalyzátoru na nosiči rozpustném ve zředěných minerálních kyselinách, s výhodou v kyselině chlorovodíkové, vyznačující se tím, že se upotřebený katalyzátor rozpouští v kyselině chlorovodíkové, s výhodou ve hmotnostní koncentraci 10 až 25 %, za přídavku oxidačního činidla, s výhodou peroxidu vodíku ve hmotnostní koncentraci 8 až 12 %, při teplotě od 60 °C až k teplotě varu reakční směsi, načež se po odstranění nerozpuštěných podílů kapalný podíl zalkalizuje čpavkovou vodou na hodnotu pH 9 až 10, opět se zbaví pevných podílů a získaný roztok se zpracuje, například okyselením na chlorid diaminpaladnatý nebo redukcí na kovové paládium.