

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 042

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12g,11/18

Zgłoszono: 29.XI.1966 (P 117 655)

Pierwszeństwo: 29.I.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP B01j 11/18

Opublikowano: 21.I.1974

Współtwórcy wynalazku: Kurt Sennewald, Wilhelm Vogt, Herman Glaser

Właściciel patentu: Knapsack Aktiengesellschaft, Knapsack (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób regeneracji palladowego katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania octanu winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji palladowego katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania octanu winylu w fazie gazowej, stanowiącego metaliczny pallad, ewentualnie w mieszaninie z aktywatorami jak miedź, srebro, złoto, ruten, rod, osm, iryd lub platyna, osadzony na żelu krzemionkowym jako nośniku.

Sposoby regeneracji palladowego katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania octanu winylu nie są dotychczas znane. Brak informacji odnośnie sposobów regeneracji tych katalizatorów spowodowany jest tym, że proces wytwarzania octanu winylu w fazie gazowej z etylenu, kwasu octowego i tlenu, w obecności katalizatora palladowego o wyżej podanym składzie osadzonego na nośniku takim, jak żel krzemionkowy, tlenek glinu, azbest, pumeks, węgiel aktywny i tym podobne materiały, jest procesem stosunkowo nowym, przy czym wysoka wydajność czasowo-przestrzenna, jak i bardzo powolny spadek aktywności tych katalizatorów, umożliwia prowadzenie procesu wytwarzania octanu winylu bez konieczności regeneracji katalizatora. Regeneracja tych katalizatorów jest jednak konieczna ze względu na trudno dostępne metale.

Spośród znanych sposobów regeneracji innych katalizatorów palladowych, stosowanych w innych najbardziej zbliżonych procesach technologicznych, należy wymienić sposób regeneracji katalizatora stosowanego w procesie uwodorniania ciekłych węglowodorów, podany w amerykańskim opisie patentowym nr 3016354, według którego katalizator palladowy, osadzony na tlenku glinowym, utlenia się kwasem i środkiem utleniającym, a następnie redukuje wodorem.

Znane są również sposoby wytwarzania innych katalizato-

2

rów palladowych, tj. takich, które są osadzone na tlenku glinowym, a nie na żelu krzemionkowym, jak katalizator regenerowany sposobem według wynalazku, jednak sposoby te dotyczą wyłącznie procesu wytwarzania, wskazując, że jeden z etapów procesu wytwarzania przebiega poprzez redukcję hydrazyną, ewentualnie przy dawkowaniu metalu alkalicznego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że katalizator, ewentualnie po uprzednim wymyciu wodą, wypalaniu w strumieniu mieszaniny azotu z tlenem i redukcji wodzionem hydrazyny, poddaje się działaniu kwasu i środka utleniającego, aż do zmiany barwy katalizatora z szaro-czarnej na żółto-brązową i odparowuje, aż do suchej masy lub traktuje się strumieniem gazowego chloru, w postaci mieszaniny z parą wodną albo z nasyconą parą wodną, w temperaturze 15–150°C, aż do zmiany barwy katalizatora z szaro-czarnej na żółto-brązową, po czym uwalnia się masę katalizatora z zawartego w niej chloru przez przedmuchiwanie powietrzem i masę katalizatora, albo redukuje się wodnym roztworem wodzianu hydrazyny w temperaturze 35–50°C lub mieszaniną pary wodnej z hydrazyną w temperaturze 100–200°C ewentualnie z dodatkiem obojętnego nośnika jak zwłaszcza azot, a następnie myje gorącą wodą przez dekantację i w końcowym etapie procesu masę katalizatora traktuje się 1–5% roztworem wodnym mrówczanu lub octanu metalu alkalicznego, po czym roztwór myje się przez dekantację i suszy masę pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50–70°C.

Proces redukcji wodzionem hydrazyny korzystnie prowadzi się w ten sposób, że masę katalizatora przenosi się do

roztworu wodzianu hydrazyny utrzymywanego w temperaturze wyżej podanej.

Wyżej opisany wariant regeneracji sposobem według wynalazku, w którym regenerowany katalizator poddaje się bezpośrednio, albo działaniu kwasu i środka utleniającego, albo działaniu wilgotnego chloru, po czym usuwa roztwór kwasu przez dekantację i katalizator myje wodą lub usuwa nadmiar chloru strumieniem powietrza, a następnie redukuje katalizator wodzianem hydrazyny i poddaje obróbce wodnym roztworem mrówczanu lub octanu metalu alkalicznego, myje i suszy w sposób jak wyżej podano, jest odpowiedni do regeneracji tylko tych katalizatorów, które są osadzone na nośnikach odznaczających się znaczną lub całkowitą odpornością na działanie kwasów lub gazowego chloru, jak kwas krzemowy, natomiast nie może być stosowany w przypadku nośników mało odpornych, ponieważ wówczas na skutek zniszczenia nośnika prowadzi on jedynie tylko do odzyskania palladu i innych cennych metali.

Pomimo, iż katalizatory zregenerowane według podanego wariantu charakteryzują się taką samą aktywnością i trwałością jak katalizatory świeżo wytworzone, to jednak po wielokrotnej regeneracji wydajność czasowo-przestrzenna tych katalizatorów, a zwłaszcza katalizatorów, które uległy inaktywacji w wyniku zbyt długiego okresu użytkowania, ulega stałemu spadkowi, na skutek systematycznego zatruwania związkami organicznymi. Związki organiczne zatrzymujące kontakt są nierozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych, takich jak kwas octowy lub aceton i nie można ich całkowicie usunąć lub zniszczyć nawet za pomocą wyżej podanego sposobu chlorowania, jeśli jest ono prowadzone w temperaturze 15–30°C, ponieważ po wymyciu chlorowanego i zredukowanego hydrazyną katalizatora, w wodzie stosowanej do mycia stwierdza się stale obecność chlorowanych węglowodorów.

Z powyższego względu korzystniejszy jest ten wariant, w którym katalizator po przemyciu wodą poddaje się działaniu gazowego chloru zawierającego parę wodną, w temperaturze 15–500°, zwłaszcza 100–200°, aż do zmiany barwy katalizatora w odcień szaro-żółty, a następnie usuwa nadmiar chloru strumieniem powietrza i albo przenosi masę katalizatora do roztworu wodzianu hydrazyny, albo wysysa mieszaniną pary wodnej z hydrazyną w temperaturze 100–200°C ewentualnie w obecności gazu chemicznie obojętnego jako nośnika, zwłaszcza azotu, po czym myje gorącą wodą, dekantuje i poddaje działaniu mrówczanu – lub octanu metalu alkalicznego i następnie suszy jak wyżej podano.

Powyższy sposób redukcji za pomocą mieszaniny pary wodnej z hydrazyną, można również stosować przy redukcji katalizatora, który uprzednio poddano obróbce kwasem i środkiem utleniającym, jak na przykład kwasem solnym i wodą.

Dogodny jest również inny wyżej opisany wariant, według którego w każdym przypadku regeneracja prowadzi do uzyskania katalizatora o własnościach takich, jakie wykazuje katalizator świeżo wytworzony. Według tego wariantu katalizator myje się wodą w celu usunięcia octanu metalu alkalicznego, a następnie wypala się w strumieniu mieszaniny azotu z tlenem w temperaturze 150–500°C, po czym traktuje katalizator kwasem i środkiem utleniającym lub wilgotnym strumieniem gazowego chloru, w celu przeprowadzenia palladu i innych metali w chlorki, redukuje hydrazyną, poddaje działaniu mrówczanu lub octanu metalu alkalicznego i suszy według wyżej podanego sposobu.

Proces wypalania można również prowadzić w temperaturze 500–800°C, jednak w tym przypadku otrzymuje się tle-

nek palladu, który należy zredukować do metalicznego palladu za pomocą roztworu wodzianu hydrazyny, a następnie poddać działaniu kwasu i środka utleniającego lub wilgotnego chloru, w celu przeprowadzenia metali w chlorki, ponownie zredukować hydrazyną i poddać obróbce mrówczanem – lub octanem metalu alkalicznego, według wyżej opisanego sposobu. W tym drugim przypadku po spalaniu konieczne jest wprowadzenie wyżej podanych dodatkowych operacji redukcji i chlorowania, ponieważ ominiecie procesu chlorowania, i bezpośrednio nasycanie octanem zredukowanego katalizatora prowadzi do uzyskania katalizatora o zaniżonej wydajności czasowo-przestrzennej, odpowiadającej zaledwie 70% wydajności nowego katalizatora.

W sposobie według wynalazku proces wypalania katalizatora prowadzi się korzystnie w strumieniu azotu, zawierającego początkowo niewielką ilość tlenu, który stopniowo zastępuje się powietrzem. Natomiast obróbkę kwasem i środkiem utleniającym prowadzi się korzystnie w ten sposób, że masę katalizatora zalewa się 1–30% kwasem solnym i mieszając dodaje nadtlenek wodoru jako środek utleniający.

Sposób według wynalazku wyjaśniono bliżej w niżej podanych przykładach.

Przykład I. Do reaktora ze stali chromoniklowej 18/8, mającego postać rury o przekroju wewnętrznym 25 mm, wyposażonej w rdzeń o przekroju zewnętrznym 14 mm, wykonany z tego samego materiału, służący do odprowadzania ciepła reakcji do termoelementu urządzenia rejestrującego temperaturę, jak i wyposażonego w płaszcz ogrzewczy do ogrzewania za pomocą kąpeli, ustawionego pionowo, wprowadzono 400 cm³ katalizatora, zawierającego około 6,5% wagowych palladu. Zastosowany w tym przypadku katalizator wytworzono przez redukcję chlorku palladu naniesionego z roztworu mrówczanu sodu i kwasu mrówkowego na włókna żelu kwasu krzemowego, w temperaturze 60°C (przekrój 3 mm, powierzchnia 180 m² według metody BET). Po ogrzaniu kąpeli do temperatury 180°C, przez reaktor w ciągu 1 godziny przepuszczano pod ciśnieniem 6 ata, mieszaninę gazów złożoną z 90 normalnych litrów etylenu, 50 Nl powietrza i 100 g kwasu octowego. Mieszaninę gazów odlotowych ochłodzono do temperatury –70°C i otrzymany kondensat analizowano metodą frakcjonowanej destylacji. W ciągu pierwszych 10 dni pracy katalizator wykazywał wydajność czasowo-przestrzenną rzędu 20–30 g octanu winylu na 1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny. Po przeprowadzonej obróbce katalizatora strumieniem powietrza i azotem, wydajność czasowo-przestrzenna wzrosła do wartości 50 g octanu winylu /litr katalizatora/1 godzinę i utrzymywała się w tej wysokości w ciągu następnych dni pracy, to jest od dnia 10 do 40, po czym ulegała stałemu spadkowi, tak, że w 57 dniu wynosiła już 20 g/litr/godzinę, osiągając w 63 dniu wartość 6 g/litr/godzinę. Katalizator, nieprzydatny już do dalszego wykorzystania, poddano wówczas następującej regeneracji sposobem według wynalazku. Masę katalizatora przeniesiono do naczynia porcelanowego i zalano 10% roztworem kwasu solnego w temperaturze 15–30°C, po czym mieszając dodawano taką ilość nadtlenu wodoru (3–30%), w temperaturze 15–30°C, aż nastąpiła zmiana szaro-czerwonego zabarwienia mieszaniny Pd/SiO₂ w odcień żółto-brunatny mieszaniny PdCl₂/SiO₂. Następnie, mieszając, odparowano masę, po czym przeniesiono suchą masę katalizatora do 3% roztworu wodnego wodzianu hydrazyny, ogrzanego do temperatury 40°C i PdCl₂ zaadsorbowany na ziarnach SiO₂ zredukować do metalicznego palladu, po czym roztwór redukcyjny usunęto przez dekantację, osad przemyci wodą i przeniesiono do 10% roztworu wodnego octanu

sodu. Nasywanie prowadzono w ciągu 1 godziny w temperaturze 15–30°C, po czym roztwór usunięto przez dekantację, a pozostałość wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. Zregenerowany katalizator wykazywał taką samą wydajność czasowo-przestrzenną jak świeżo wytworzony, to jest 45–50 g octanu winylu na 1 litr w ciągu 1 godziny.

Przykład II. Katalizator wytworzony według sposobu podanego w przykładzie I, użytkowany w ciągu dłuższego okresu czasu i nieprzydatny do dalszego wykorzystania zregenerowano w następujący sposób:

Nieaktywny katalizator wprowadzono do szklanej rury, przez którą przepuszczano następnie wilgotny chlor gazowy, w temperaturze 15–30°C. Przy prowadzeniu tego procesu nieodzowna jest niewielka zawartość wody w regenerowanym katalizatorze lub w strumieniu stosowanego chloru, ponieważ metaliczny pallad reaguje z chlorem tylko w obecności śladów wody. Jeżeli w procesie chlorowania stosuje się chlor wysycony parą wodną w temperaturze pokojowej, wówczas przemiana palladu w PdCl_2 zostaje zakończona w ciągu 1 godziny, przy czym zabarwienie masy katalizatora ulega zmianie z czarno-szarego w odcień brązowo-żółty. Po zakończeniu chlorowania masę katalizatora przedmuchano strumieniem powietrza i po usunięciu nadmiaru chloru przeniesiono do roztworu wodzianu hydrazyny i postępowano dalej według sposobu opisanego w przykładzie I.

Zregenerowany katalizator po wysuszeniu wprowadzono do reaktora, uzyskując wydajność czasowo-przestrzenną rzędu 50–60 g octanu winylu/1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny. Zregenerowany katalizator nie różni się od katalizatora świeżego wytworzonego zarówno pod względem trwałości, jak i wydajności.

Przykład III. Wytworzono katalizator na nośniku krzemionkowym przez nasycanie włókien krzemowych o przekroju 3 mm i powierzchni 180 m² według BET, chlorkiem palladu i złotem w postaci kwasów $\text{H}(\text{AuCl}_4)$ i następną redukcją 3% roztworem wodzianu hydrazyny w temperaturze 40°C. Otrzymany katalizator zawierał 1% wagowy palladu, obok 0,04% wagowych złota i po nasyceniu 10% roztworem octanu sodu wykazywał wydajność czasowo-przestrzenną rzędu 50 g octanu winylu/1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny. Katalizator ten zdeaktywowany wielotygodniowym stosowaniem zregenerowano według sposobu opisanego w przykładzie II. Po regeneracji katalizator ten wykazywał następującą wydajność czasowo-przestrzenną:

1 dzień użytkowania	53 g
2 dzień użytkowania	59 g
3 dzień użytkowania	65,3 g
4 dzień użytkowania	76 g
5 dzień użytkowania	78,5 g
6 dzień użytkowania	82 g

Przykład IV. 1 kg włókien kwasu krzemowego o przekroju 3 mm zmieszano z wodnym roztworem złożonym z 10,7 g palladu w postaci PdCl_2 i 9 g złota w postaci $\text{H}(\text{AuCl}_4)$. Po starannie przeprowadzonym nasycaniu, mieszaninę wysuszono przy mieszaniu, w celu równomiernego osadzenia metali na podłożu i suchą masę przeniesiono powoli do 3% roztworu wodnego wodzianu hydrazyny, o temperaturze 40°C. Chlorek palladu i kwas chlorozłotowy reagują natychmiast, przy równoczesnym wydzielaniu się azotu. Po zakończeniu reakcji zdekantowano wodą znad osadu i wilgotną masę katalizatora przeniesiono do 10% roztworu octanu sodu. Po zdekantowaniu nadmiaru roztworu octanu, masę katalizatora suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. Otrzymany w ten sposób katalizator zawierał 1,03%

wagowych palladu, obok 0,86% wagowych Au i 1,8% wagowych sodu w postaci octanu sodu. Zawartość złota wynosiła 30% gramoatomów złota, w przeliczeniu na całkowitą ilość gramoatomów palladu i złota. Katalizator ten zastosowano bezpośrednio do reakcji wytwarzania octanu winylu według sposobu opisanego w przykładzie I, ale z tą różnicą, że użyto 350 ml katalizatora i reakcję prowadzono w temperaturze 170°C, przy przepuszczaniu mieszaniny gazów złożonej z 120 g kwasu octowego, 90 NI etylenu i 65 NI powietrza, pod ciśnieniem 6 ata. Mieszaninę gazów odlotowych chłodzono do temperatury –70°C, a uzyskany kondensat analizowano za pomocą destylacji frakcyjnej. Uzyskano wydajność czasowo-przestrzenną 110–120 g octanu winylu na 1 litr w ciągu 1 godziny.

Przykład V. Katalizator wytworzony i stosowany według sposobu opisanego w przykładzie IV, poddawano regeneracji za pomocą chlorowania w temperaturze pokojowej po 3, a następnie po 6 tygodniach użytkowania. Po stwierdzeniu spadku wydajności czasowo-przestrzennej do wielkości 70 g octanu winylu na 1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny, katalizator poddano regeneracji, przy czym najpierw przemycano katalizator wodą w celu usunięcia octanu metalu alkalicznego, a następnie schlorowano za pomocą chloru gazowego zawierającego parę wodną, w temperaturze 150–180°C. Przemiana palladu i złota w PdCl_2 i AuCl_3 została zakończona w ciągu 1 godziny, przy czym czarno-szare zabarwienie masy katalizatora uległo zmianie w odcień żółto-brunatny. Następnie usunięto nadmiar chloru przez przedmuchanie masy katalizatora strumieniem powietrza, po czym katalizator poddano działaniu mieszaniny gazowej złożonej z hydrazyny, pary wodnej i azotu jako nośnika, o temperaturze 150–180°C w celu zredukowania chlorków metali szlachetnych. Redukcję prowadzono kilka minut, po czym masę katalizatora przemycano gorącą wodą, a następnie w ciągu 1 godziny nasycano 10% roztworem octanu metalu alkalicznego. Po wysuszeniu pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C, katalizator zastosowano w reakcji wytwarzania octanu winylu, uzyskując wzrost wydajności czasowo-przestrzennej do 104 g octanu winylu na 1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny. Powyższy sposób jest szczególnie odpowiedni do regeneracji katalizatora zdeaktywowanego długotrwałym stosowaniem.

Przykład VI. Katalizator zregenerowany według sposobu opisanego w przykładzie I, stosowany do wytwarzania octanu winylu, poddano ponownej regeneracji po stwierdzeniu spadku wydajności czasowo-przestrzennej do 25 g octanu winylu na 1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny, przy czym katalizator wymyto wodą, w celu usunięcia octanu metalu alkalicznego, a następnie chlorowano w temperaturze 100°C. Nadmiar chloru usunięto za pomocą strumienia powietrza, po czym masę katalizatora przeniesiono do 3–4% roztworu wodnego wodzianu hydrazyny o temperaturze 40°C, w celu zredukowania chlorków metali szlachetnych. Po zdekantowaniu, katalizator przemycano wodą, a następnie wysycono 10% wodnym roztworem octanu sodu. Roztwór octanu zdekantowano po upływie 1 godziny, a masę katalizatora wysuszono pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 60°C.

Wydajność czasowo-przestrzenna zregenerowanego katalizatora wzrosła do 70 g octanu winylu na 1 litr w ciągu 1 godziny.

Przykład VII. Katalizator wytworzony według sposobu opisanego w przykładzie VI użytkowano w ciągu 12 dni. Po stwierdzeniu spadku wydajności z 70 g na 40 g octanu winylu na litr katalizatora w ciągu 1 godziny, katalizator poddano regeneracji. W celu usunięcia wszystkich zanie-

czyszczeń węglowodorowych, katalizator przemyto najpierw wodą w celu usunięcia octanu metalu alkalicznego, a następnie wypalano w strumieniu powietrza w temperaturze 400–500°C, przy czym początkowo przy utlenianiu węglowodorów zastosowano strumień azotu zawierający poniżej 5% objętościowego tlenu, w celu uniknięcia możliwości wytworzenia zbyt wysokich temperatur, po czym przy stopniowym zwiększaniu ilości tlenu zastępowano azot powietrzem.

Wyżej opisaną reakcję spalania można prowadzić w temperaturze wyższej, np. w temperaturze do 800°C, jednak ze względu na tworzenie się tlenku platyny już w temperaturze powyżej 500°C, konieczne jest wówczas wprowadzenie dodatkowego procesu redukcji PdO do Pd, za pomocą wodnego roztworu hydrazyny według sposobu opisanego w przykładzie VI, ponieważ tlenku platyny nie można przeprowadzić w chlorek przez bezpośrednie chlorowanie lub za pomocą kwasu solnego.

Katalizator wypalany w temperaturze poniżej 500°C według wyżej podanego sposobu, zawierający metale szlachetne w postaci metalicznej, poddano następnie działaniu wilgotnego chloru w temperaturze 100°C i po przeprowadzeniu wolnych metali w chlorki, poddano dalszej obróbce według sposobu opisanego w przykładzie VI. Otrzymany po regeneracji katalizator charakteryzował się wydajnością rzędu 110 g octanu winylu na 1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny.

Przykład VIII. 1 kg krzemionki w postaci kulek o przekroju 4 mm, nasycano wodnym roztworem zawierającym 8 g palladu w postaci PdCl₂ i 3 g Au w postaci H(AuCl₄), po czym mieszając, w celu uzyskania równomiernego osadzania się metali, roztwór odparowano i suchą masę wprowadzono powoli do 4–5% roztworu wodzianu hydrazyny o temperaturze 40°C. Po zakończeniu redukcji zdekantowano warstwę wody z nad osadu i masę katalizatora spłukano starannie destylowaną wodą, a następnie przeniesiono wilgotny osad do 10% roztworu octanu sodu. Następnie nadmiar octanu sodu zdekantowano, a osad wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. Otrzymano katalizator zawierający 0,8% wagowych palladu, 0,3% wagowych złota i 1,8% wagowych sodu w postaci octanu sodu.

350 ml otrzymanego katalizatora użyto do wytwarzania octanu winylu według sposobu opisanego w przykładzie IV. Wydajność czasowo-przestrzenna wynosiła początkowo 83 g i w ciągu 24 godzin wzrosła do 110 g octanu winylu na 1 litr w ciągu 1 godziny i po 17 dniach roboczych spadła do 70 g octanu winylu na 1 litr w ciągu 1 godziny, średni dzienny spadek wydajności katalizatora wynosił 2,35 g octanu winylu na 1 litr na 1 godzinę. Po 17 dniach użytkowania katalizatora, katalizator przemyto wodą i poddano regeneracji według sposobu opisanego w przykładzie VII, przy czym katalizator wypalano w strumieniu powietrza, a następnie poddano działaniu wilgotnego chloru w temperaturze 100°C. Redukcję prowadzono za pomocą roztworu wodzianu hydrazyny według sposobu opisanego w przykładzie VI i po przemyciu zredukowanego katalizatora wodą, masę katalizatora nasycano

no 11% roztworem octanu sodowo-potasowego (użyto mieszaninę octanu potasu z octanem sodu w proporcji 1:1). Zregenerowany katalizator zawierał 0,8% wagowych palladu, 0,3% wagowych złota oraz 0,8% wagowych sodu w postaci CH₃COONa i 1,5% wagowych potasu w postaci CH₃COOK. Wydajność czasowo-przestrzenna katalizatora wynosiła 120 g octanu winylu na 1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny, przy czym po 28 dniach użytkowania katalizatora nie stwierdzono spadku jego wydajności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji palladowego katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania octanu winylu, stanowiącego metaliczny pallad, ewentualnie w mieszaninie z aktywatorami jak miedź, srebro, złoto, ruten, rod, osm, iryd lub platyna, osadzony na żelu krzemionkowym jako nośniku, znamieny tym, że katalizator, ewentualnie po uprzednim wymyciu wodą, wypalaniu w strumieniu mieszaniny azotu z tlenem i redukcji wodzianem hydrazyny, poddaje się działaniu kwasu i środka utleniającego, aż do zmiany barwy katalizatora z szaro-czarnej na żółto-brązową i odparowuje, aż do suchej masy lub traktuje się strumieniem gazowego chloru w postaci mieszaniny z parą wodną, albo z nasyconą parą wodną w temperaturze 15–500°C, aż do zmiany barwy katalizatora z szaro-czarnej na żółto-brązową, po czym uwalnia się masę katalizatora z zawartego w niej chloru przez przedmuchiwanie powietrzem i masę katalizatora albo redukuje się wodnym roztworem wodzianu hydrazyny w temperaturze 35–50°C lub mieszaniny pary wodnej z hydrazyną w temperaturze 100–200°C, ewentualnie z dodatkiem obojętnego nośnika jak zwłaszcza azot, a następnie myje gorącą wodą przez dekantację i w końcowym etapie procesu, masę katalizatora traktuje się 1–30% roztworem wodnym mrówczanu lub octanu metalu alkalicznego, po czym roztwór myje się przez dekantację i suszy masę pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze 50–70°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że regenerowany katalizator myje się wodą, a następnie wypala w strumieniu mieszaniny azotu z tlenem w temperaturze 150–500°C, po czym traktuje katalizator kwasem i środkiem utleniającym lub wilgotnym strumieniem gazowego chloru.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że regenerowany katalizator myje się wodą, a następnie wypala w strumieniu mieszaniny azotu z tlenem w temperaturze 500–800°C, po czym otrzymany tlenek palladu redukuje do metalicznego palladu, za pomocą roztworu wodzianu hydrazyny i poddaje działaniu kwasu i środka utleniającego lub wilgotnego chloru, po czym redukuje hydrazyną i traktuje roztworem octanu metalu alkalicznego.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamieny tym, że stosuje się strumień azotu zawierający początkowo niewielką ilość tlenu, który stopniowo zastępuje się powietrzem.

5. Sposób według zastrz. 1–4, znamieny tym, że masę katalizatora zalewa się 1–30% kwasem solnym i mieszając zadaje nadtlakiem wodoru jako środkiem utleniającym.