

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211980

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 G 55/00

(22) Přihlášeno 10 11 80  
(21) (PV 7572-80)

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 29 07 83

(75)

Autor vynálezu

VÁHALA JOSEF ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM, KREJČA EDUARD, PODVINÍ

## (54) Způsob přípravy roztoku chloridu rutheničitého

Účelem vynálezu bylo vyvinout spolehlivou a bezztrátovou metodu rozpouštění kovového ruthenia. Totoho cíle se dosáhne tak, že se suspenze práškového ruthenia ve zředěném roztoku alkalického hydroxidu nechá reagovat za intenzivního míchání s roztokem chlornanu při teplotách 15 až 90 °C za vzniku ruthenanu, jehož roztok se dále oxiduje za varu plynným chlorem na kysličník rutheničitý, který se izoluje destilací s vodní parou a chlorem a absorbuje v kyselině solné o koncentraci nad 20 %. Celý proces lze provádět kontinuálně.

Vynález se týká způsobu přípravy roztoku chloridu rutheničitého z kovového ruthenia.

Sloučeniny ruthenia nabývají stále více významu například v organické chemii jako katalyzátory syntézy uhlovodíků nebo elektrokatalytické povlaky elektrod. Katalyzátory se obvykle připravují impregnací nosiče roztokem sloučeniny ruthenia. Vhodný je například roztok chloridu rutheničitého, který se získá z kovového ruthenia působením roztoku chlornanu alkalického kovu. Vzniklý ruthenan se dále oxiduje chlorem na kysličník rutheničelý, jenž se pohlcuje v kyselině solné za vzniku chloridu rutheničitého. Známé způsoby rozpouštění ruthenia postupují tak, že v reakční baňce připraví roztok chlornanu syčením roztoku alkalického hydroxidu chlorem a do vzniklého roztoku se přidá práškové ruthenium. Nebo se předloží komerční roztok chlornanu (například obsahující 150 g aktivního chloru na litr), ten se podchladí pod teplotu okolí, aby se zabránilo rozkladu chlornanu za vyšších teplot, ke kterým dochází během rozpouštění, které je silně exotermní. Takové rozpouštění je pomalé, na povrchu částic kovového ruthenia vznikají nežádoucí produkty obtížně rozpustné a výtěžek celé operace je pak snížen. Dávkování práškového ruthenia je obtížné a může při něm docházet k úniku par kysličníku rutheničelého. Reakční kapalina se pak přenesla do destilační aparatury, v níž se ruthenan oxiduje na kysličník rutheničelý a ten se proudem chloru přežene do kyseliny solné.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob přípravy roztoku chloridu rutheničitého z kovového ruthenia rozpouštěním v roztoku chlornanu alkalického kovu, oxidací vzniklého ruthenanu chlorem a absorpcí kysličníku rutheničelého v kyselině solné podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že suspenze práškového ruthenia ve zředěném roztoku alkalického hydroxidu se nechá reagovat za intenzivního míchání s roztokem chlornanu při teplotách 15 až 90 °C za vzniku ruthenanu, jehož roztok se dále oxiduje při 15 až 90 °C plynným chlorem na kysličník rutheničelý, ten se izoluje destilací s vodní parou a chlorem a absorbuje v kyselině solné o hmotnostní koncentraci nad 20 %. K suspenzi práškového ruthenia se s výhodou za míchání připojuje roztok chlornanu takovou rychlostí, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 90 °C a po zreagování přebytečného chlornanu se reakční kapalina za stálého přívodu chloru vyhřívá k varu, přičemž se páry nebo roztok kysličníku rutheničelého jímají do kyseliny solné. Při kontinuálním provozování způsobu podle vynálezu se suspenze práškového ruthenia nepřetržitě dává do horní části svislého reaktoru, roztok chlornanu se dává nepřetržitě ke dnu svislého reaktoru, vzniklý roztok ruthenanu přepadává do vrcholu kolony vyhřívané až na teplotu varu, do jejíž spodní části se vhání chlor, ze dna odchází roztok chloridu a chlorečnanu sodného zbavený ruthenia. Směs vodní páry, chloru, kyslíku a kysličníku rutheničelého se vede do spodu

absorbéru, tam se rovněž přivádí kyselina solná. Z horní části přepadává roztok chloridu rutheničitého, z vrcholu odchází chlor a kyslík z rozkladu přebytečného chlornanu.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že rozpouštění kovového ruthenia v roztoku chlornanu je možno provádět se 100% výtěžkem za teploty až 90 °C a tedy velmi rychlou reakcí, jestliže se roztok chlornanu přidává plynnule konstantní rychlostí do míchané suspenze práškového ruthenia ve zředěném roztoku alkalického hydroxidu. Doba prodlevy chlornanu na vysoké teplotě je krátká, neboť převážně reaguje s rutheniem na ruthenan a menší část se rozkládá na chlorečnan, resp. na chlorid a kyslík. Chemismus reakce vyžaduje, aby byl k dispozici hydroxid, potřebný k tvorbě ruthenanu a aby reakce byla zaručeně alkalická a rozklad chlornanu omezen. Potřebné množství chlornanu je pak o 25 % nižší než při postupu dávkování ruthenia do předloženého chlornanu.

Důležitou podmínkou je dokonalé míchání, při němž jsou všechny částice kovového ruthenia v pohybu. S ohledem na požadovanou vysokou čistotu produktu a silné korozní účinky reakční kapaliny je výhodné pracovat ve skleněné aparatuře a míchat pomocí elektromagnetického míchadla.

Během přidávání roztoku chlornanu roste teplota reakční směsi (s výhodou se začíná při teplotě okolí), podle okolních podmínek, typu aparatury a velikosti násady může dosáhnout až 90 °C. Kdyby hrozilo překročení této teploty, je třeba aparaturu chladit pomocí vloženého hadu, u malých aparatur stačí vnější chlazení proudem vzduchu. V době přidávání chlornanu, které se už neprojevuje vývinem tepla a teplota překročila 50 °C, vzniká vedle ruthenanu v malém množství i kysličník rutheničelý, jenž se projeví žlutými parami. Aby se předešlo ztrátám kysličníku rutheničelého, je třeba, aby reakční baňka byla během přidávání roztoku chlornanu napojena na absorbér naplněný kyselinou solnou.

Po napuštění celého množství roztoku chlornanu, které se volí v přebytku, aby se zaručilo rozpouštění všeho ruthenia, se krátkou dobu počká, až skončí rozklad přebytečného chlornanu (ustane vývin plynu) a začne se ke dnu reakční baňky zavádět chlor. Přeměna ruthenanu na kysličník rutheničelý se projeví změnou barvy reakční kapaliny z tmavě hnědé na světlou červenooranžovou.

Oxidovaná reakční kapalina se skládá ze dvou kapalných fází, spodní, tmavě červená je roztokem vody v kysličníku rutheničelém, horní světlejší je roztokem kysličníku rutheničelého ve vodě o obsahu kolem 20 g/l. Reakční směs se pak postupně vyhřívá stále za míchání s mírným proudem chloru podle potřeby až k varu (104 až 105 °C). Chlor je nezbytný, neboť stabilizuje vodný roztok kysličníku rutheničelého, nedovolí rozklad kysličníku rutheničelého za vzniku černé sraženiny hydrátu kysličníku rutheničelého. Směr par vody, kysličníku rutheničelého a chlo-

ru se odvádí přes vložený chladič do spodu absorbéru naplněného koncentrovanou kyselinou solnou, kde se kysličník rutheničelý redukuje na chlorid rutheničitý. Vzniklý roztok obsahuje 10 až 30 g ruthenia na liter (ve formě chloridu rutheničitého) se podle potřeby zahustí popřípadě až do sucha, jestliže se požaduje chlorid rutheničitý, prostý chlorovodíku nebo roztok v nevhodném rozpouštědle. Zahušťování se s výhodou provádí za sníženého tlaku, aby při teplotě kolem 100 °C nedocházelo k dehydrataci chloridu rutheničitého; rozpustnost bezvodého chloridu rutheničitého je snížena.

Volba koncentrace kyseliny solné, použité k absorpci kysličníku rutheničelého má omezení v tom, že v kyselině o obsahu chlorovodíku pod 20 % dochází k tvorbě hydrátu kysličníku rutheničitého, je tedy výhodné použití koncentrace kyseliny více než 30 %.

Vysoká rychlost rozpouštění ruthenia dovoluje provádět tuto reakci kontinuálně. Výhodou je, že odpadá potřeba míchání, vedle dalších výhod spojených s nepřetržitým provozem. Roztok chlornanu se nepřetržitě dává do spodu svislého reaktoru, do horní poloviny (přibližně 1/4 výšky hladiny pod přepadem) se dává suspenze práškového ruthenia ve zředěném roztoku alkalického hydroxidu. V reaktoru se pak ruthenium pohybuje volným pádem protisměrně proti toku chlornanu. Reaktor je dimenzován tak, aby jemné částice ruthenia zreagovaly dříve než v proudu chlornanu dospějí k přepadu z reaktoru do kolony a hrubé částice dříve než klesnou ke dnu reaktoru.

Roztok ruthenanu přepadá do vrcholu vyhřívané kolony, do jejíž spodní části je uváděn plynný chlor. Ze dna je odváděn roztok solí zbarvený ruthenií, z vrcholu odchází směs par vody, kysličníku rutheničelého a chloru a kyslíku (z rozkladu přebytečného chlornanu). Před vstupem do absorbéru se směs par ochladí ve vloženém chladiči, není to však podmínkou, pokud se chladí obsah absorbéru pod 30 °C. Do spodu absorbéru se kontinuálně přivádí koncentrovaná kyselina solná, z vrcholu je přepadem odebírán roztok chloridu rutheničitého.

#### Příklad 1

Do reakční baňky s plochým dnem o obsahu 1 litru se vsype 15 g práškového ruthenia a přelije se 45 ml 10% hydroxidu sodného. Rozmíchá se pomocí elektromagnetického míchadla a během 20 minut se konstantní rychlostí za energického míchání připustí 450 ml roztoku chlornanu sodného (150 g aktivního chlornanu a 6 g volného hydroxidu sodného na 1 liter). Během hlavní části reakce, kdy se napustí 200 ml během 8 minut, teplota stoupá ze 20 °C na 60 °C, zbylým množstvím studeného roztoku chlornanu se teplota sníží na 48 °C. Během dalších 6 minut při nezměněné teplotě ustane vývin plynu (kyslíku), tehdy se začne s přiváděním chloru ke dnu reakční baňky, s výhodou za stálého míchání. Tmavě hnědá až černá barva roztoku se během 25

minut změnil na oranžově červenou — přeměna ruthenanu na kysličník rutheničelý je skončena.

Reakční baňka je od počátku přípravy napojena pomocí přestupníku, popřípadě chlazeného vodou, na absorbér obsahu 1 litru, naplněný 0,6 litry koncentrované kyseliny solné. Již po napuštění 200 ml chlornanu odchází malé množství par kysličníku rutheničelého do absorbéru, což se projeví zbarvením kyseliny solné. Během připouštění chloru množství par kysličníku rutheničelého roste. Rychlost destilace kysličníku rutheničelého se výrazně zvýší ohřevem reakční kapaliny, ohřívání může začít současně s připouštěním chloru. Aby absorpce kysličníku rutheničelého v kyselině solné byla úplná, je žádoucí zvyšovat teplotu pozvolna. Průběh destilace kysličníku rutheničelého se projevuje změnou barvy reakční kapaliny, která se s úbytkem kysličníku rutheničelého mění z červené na žlutou až se po 95 minutách, když její teplota stoupne na bod varu (104 až 105 °C), zcela odbarví. Vodojasná vařáková kapalina je roztokem chloridu sodného a chlorečnanu sodného, neobsahuje částice nerozpuštěného ruthenia.

Produktem je 620 ml červenohnědého roztoku o obsahu 24,15 g ruthenia na 1 liter, neobsahuje sodík. Snížení výtěžku může být jen v důsledku manipulačních ztrát.

#### Příklad 2

Do spodu svislého reaktoru průměru 45 mm a výšky 530 mm se čerpá rychlostí 1,1 litr/h roztok chlornanu sodného (jako v příkladu 1), po naplnění po přepad, umístěný ve výšce 480 mm se počne s dávkováním suspenze 100 g práškového ruthenia v 0,5 l 6% hydroxidu sodného rychlostí 40 g ruthenia hodinově do horní poloviny reaktoru ve výšce 350 mm nade dnem. Místo nátok suspenze se upřesňuje podle velikosti částic ruthenia. Reakčním teplem se teplota roztoku ruthenanu v místě přepadu do vyhřívané kolony ustálí na 65 °C. Roztok se uvádí blízko pod hladinu v koloně, k jejíž dnu se přivádí plynný chlor. Kolona má stejnou výšku jako reaktor a průřez má čtyřnásobně větší. Je vyhřívána diferencovaně tak, aby teplota nahoře měla okolo 100 °C. Ze spodu kolony se odvádí vodojasný roztok chloridu a chlorečnanu sodného, z vrcholu odchází páry kysličníku rutheničelého, vody a chloru a spolu s kyslíkem z rozkladu přebytečného chlornanu. Vrchol kolony je spojen s vrcholem reaktoru pro odvod par kysličníku rutheničelého, který v malém množství vzniká již v reaktoru. Směs par odcházejících z kolony se ochladí ve vloženém chladiči a kondenzát spolu s nezkondenzovanými plyny se uvádí do spodu absorbéru, kam se rovněž dává koncentrovaná kyselina solná (35%) rychlostí 1,6 litru hodinově. Roztok chloridu rutheničitého o obsahu 24,0 g ruthenia na 1 liter v množství 1,67 litru hodinově přepadá z horní části absorbéru. Alternativně je možno vypustit chlazení par ve vloženém chladiči a regulovat teplotu v absorbéru pod 30 °C.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy roztoku chloridu rutheničitého z kovového ruthenia rozpuštěním v roztoku chlornanu alkalického kovu, oxidací vzniklého ruthenanu chlorem a absorpcí kysličníku rutheničitého v kyselině solné, vyznačený tím, že suspenze práškového ruthenia ve zředěném roztoku alkalického hydroxidu se nechá reagovat za intenzivního míchání s roztokem chlornanu při teplotách 15 až 90 °C za vzniku ruthenanu, jehož roztok se dále oxiduje při 15 až 90 °C plynným chlorem na kysličník rutheničelý, ten se izoluje destilací s vodní parou a chlorem a absorbuje v kyselině solné o koncentraci nad 20 %.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že k suspenzi práškového ruthenia se za míchání připouští roztok chlornanu takovou rychlostí, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 90 °C a po zreagování přebytečného chlornanu se re-

akční kapalina za stálého přívodu chloru vyhřívá k varu, přičemž se páry nebo roztok kysličníku rutheničitého jímají do kyseliny solné.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se suspenze práškového ruthenia nepřetržitě dává do horní části svislého reaktoru, roztok chlornanu se dává nepřetržitě ke dnu svislého reaktoru, vzniklý roztok ruthenanu přepadává do vrcholu kolony, vyhříváné až na teplotu varu, do jejíž spodní části se vhání chlor, ze dna odchází roztok chloridu a chlorečnanu sodného zbavený ruthenia a směs vodní páry, chloru, kyslíku a kysličníku rutheničitého se vede do spodu absorberu, kam se rovněž přivádí kyselina solná, přičemž z horní části přepadává roztok chloridu rutheničitého a z vrcholu odchází chlor a kyslík z rozkladu přebytečného chlornanu.