

从失效丙烷脱氢催化剂中回收铂的除碳工艺研究

张锦云^{1,2}, 谭文进^{2*}, 李春辉²

(1. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106; 2. 贵研资源(易门)有限公司, 云南 易门 651100)

摘要: 丙烷脱氢失效铂基催化剂的种类主要以炭含量划分为低炭和高炭型, 回收其中的铂, 重点在于炭的脱除。生产和实验数据表明, 低炭型丙烷脱氢催化剂在预处理 500℃, 处理时间 4 h, 酸比 1:1.7, 回收率达到 98%; 高炭型丙烷脱氢催化剂预处理 900℃, 通氧流量 6~13 L/min, 热处理时间 6 h, 6 段动态热处理, 直收率达到 90%, 有待进一步提高。

关键词: 有色金属冶金; 丙烷脱氢催化剂; 回收铂; α -Al₂O₃ 载体

中图分类号: TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0104-04

Decarbonization on Recovery of Platinum from Spent Propane Dehydrogenation Catalyst

ZHANG Jinyun^{1,2}, TAN Wenjin^{2*}, LI Chunhui²

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yimen 651100, Yunnan, China)

Abstract: The main types of platinum based catalysts for propane dehydrogenation are classified into low carbon and high carbon types based on carbon content. The production and experimental data show that the recovery of low carbon propane dehydrogenation catalyst is 98% at 500℃ for 4 hours, acid ratio 1:1.7, and that of high carbon propane dehydrogenation catalyst at 900℃, oxygen flow rate 6~13 L/min, heat treatment time 6 hours, 6-stage dynamic heat treatment, the direct yield is 90%, which needs to be further improved.

Key words: nonferrous metallurgy; propane dehydrogenation catalyst; recovery of platinum; α -Al₂O₃ carrier

我国铂族金属储量少, 目前我国铂的年需求量在 70 t 以上。但我国资源有限, 铂钯铑总矿产仅约 3 t/年, 过度依赖进口使得供需矛盾突出^[1], 铂族金属资源综合高效回收利用研究显得十分迫切。丙烯是一种重要化工原料, 近年来, 随着丙烯下游产品需求量的增加, 传统丙烯生产技术难以满足日益增长的丙烯需求, 寻求新的丙烯生产技术成为石油化工行业的重要趋势^[2-4]。另外, 由于美国页岩气开采技术日益成熟, 大量廉价的丙烷被开采出来。丙烷直接脱氢制丙烯成本大大降低, 并逐渐成为丙烯生产来源的一个重要方面^[5-6]。

丙烷催化脱氢反应中主要包括以下反应: 丙烷脱氧生成丙烯, 该反应为主反应, 丙烷裂解反应以及丙烷氢解反应, 裂解及氢解反应属于副反应, 对于提高丙烯选择性均是不利因素, 同时由于催化剂反应过程中的裂解副反应以及烯烟的聚合而导致催化剂易形成积炭而最终失活^[7-15]。铂系催化剂催化反应过程中, 小颗粒催化剂有利于 C-C 键断裂, 易于发生裂解反应, 从而使反应活性非常高, 但积炭现象非常严重, 丙烯的选择性低; 大颗粒催化剂则对 C-H 键断裂反应的选择性较好, 使得催化剂具有高的丙烯选择性和较低的积炭量, 但活性不如小颗

收稿日期: 2019-08-27

第一作者: 张锦云, 女, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属二次资源回收。E-mail: 1017612462@qq.com

*通讯作者: 谭文进, 男, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属二次资源回收。E-mail: 345294118@qq.com

粒催化剂^[16]。因此不同的铂系催化剂中在积炭失活后含炭量会有所区别，在实际回收失效催化剂中积炭过多会较大程度上影响铂的浸出进而导致其回收率的下降。

本文将从低炭和高炭两种含炭量不同的物料出发研究失效丙烷脱氢催化剂回收的除炭工艺。

1 实验

1.1 原料

低炭型失效丙烷脱氢催化剂：载体为粉状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；高炭型失效丙烷脱氢催化剂：载体为颗粒状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

用 ICP-AES 测定失效催化剂中的铂，差热分析 (DTA) 测定炭，其他元素采用 X 荧光光谱测定含量。结果表明，低炭催化剂中含铂 3710 g/t，含炭 6.5%， Al_2O_3 88%， Fe_2O_3 2%， K_2O 1.8%，Cl 0.4%，S 0.3%；高炭催化剂中含铂 1510 g/t，含炭 51.8%， Al_2O_3

42%， K_2O 1%，S 0.6%， Fe_2O_3 4.3%。

1.2 实验内容

1.2.1 低炭型丙烷脱氢催化剂

首先进行预处理热脱炭，采用回转窑在 500°C 处理 4 h。经 DTA 检测热处理后的炭含量为 0.5%~1%，适合用湿法进行后续处理。用 1:1.7 的硫酸进行溶解，加入盐酸和氯酸钠加强氧化气氛，同时加入双氧水去除氯气异味。为避免硫酸铝结晶，加水 15 倍稀释后再进行过滤分离。滤液用离子交换树脂吸附，吸附完成后用的摩尔浓度为 5%NaOH 溶液解吸树脂，得到浓度约 1%的铂溶液，可进行铂精炼。主要步骤如图 1 所示。

1.2.2 高炭型丙烷脱氢催化剂

重点探索了通氧强化燃烧。使用实验回转窑作为主要试验设备，通入氧气提高氧分压，促进炭和有机物的燃烧。后续采用活性组分溶解法处理^[17]。原则工艺流程如图 2 所示。

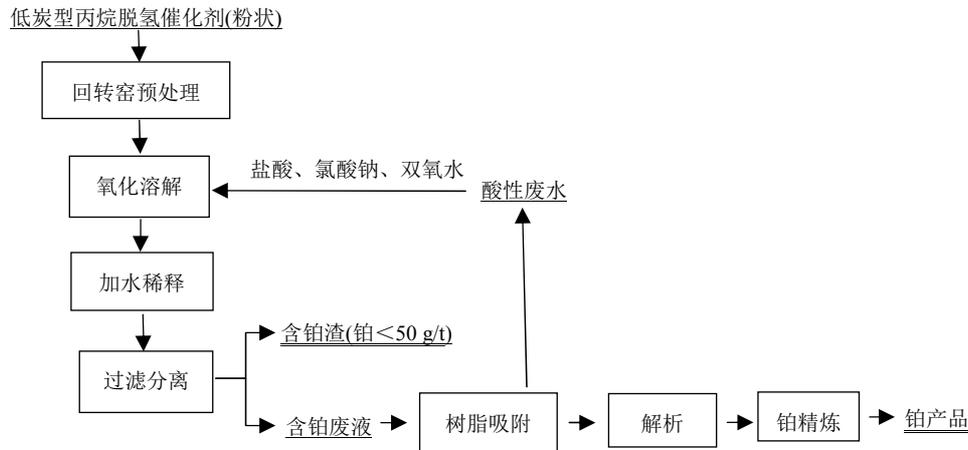


图 1 低炭型 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体丙烷脱氢催化剂回收铂工艺流程图

Fig.1 Process flow chart for recovering platinum from propane dehydrogenation catalyst supported on low carbon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

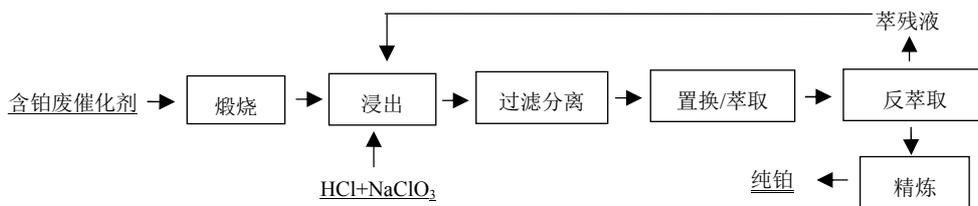


图 2 活性组分溶解法工艺流程图

Fig.2 Flow chart of active component dissolution process

2 结果与讨论

2.1 低炭型丙烷脱氢催化剂

根据前期的探索研究,采用湿法工艺处理了低炭 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型丙烷脱氢物料约 43 t,渣中残留铂含量平均约 50 g/吨,渣中金属占比约 2%,直收率约 98%。

通过生产验证,目前低炭物料的回收工艺基本拉通,按照现有贵研资源(易门)有限公司生产设备每天可处理物料约 1.5 t,铂的回收率可达到 98%,每吨物料产生酸性废水 8~10 m³,富集过程水电试剂费用约 5000 元/t。

2.2 高炭型丙烷脱氢催化剂

前期试验了直接溶解、碱溶解、火法富集等过程。无论湿法还是火法对原料的炭含量均有较高要求,其中湿法要求炭含量低于 1%,火法要求低于 5%。但是经过前期预处理后炭含量还有 8%。试验了反复多次焚烧和添加氧化剂强化焚烧,对焚烧除炭有一定的促进作用。表 1 为三段强化热处理条件脱炭的结果。

表 1 三段通氧强化燃烧除炭情况

Tab.1 Three stages removal of carbon by oxygen enhanced

combustion						
段序	烧前 净重/kg	温度	氧气流量/ (L/min)	时间/h	烧后 净重/kg	烧损/%
1	22.60	650℃	13	3	20.57	9.1
2	20.57	850℃	13	3	19.10	7.2
3	19.10	850℃	0	3	17.57	8.1
综合	22.60				17.57	22.26

通氧气后回转窑尾气出口有明火,说明燃烧得到加强,有一定的作用,但处理过的物料仍为黑色,残留炭含量偏高。继续试验了提高温度、延长时间的焚烧,结果如表 2 所列。

经过反复 6 次通氧焚烧,总的烧损为 41.1%。反复烧过的物料仍为黑色,说明烧损只有部分炭,物料中还有积炭。由于在预处理脱炭时无法将炭降低到一个理想的状态,湿法处理过后渣中铂含量仍然高达 264 g/t,直收率约为 90%,还需进一步提高。

高炭型丙烷脱氢催化剂中铂不仅在载体 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 包裹中,在其包裹的载体内外又有不同结构的炭包裹。粉碎难度大且粉碎过程中铂的损失率高,加上热处理只能脱除约 3/4 的炭,还有被载体包裹

表 2 六段通氧强化燃烧除炭情况

Tab.2 Six stages removal of carbon by oxygen enhanced

combustion						
段序	烧前 净重/kg	温度	氧气流量/ (L/min)	时间/h	烧后 净重/kg	烧损/%
1	20.91	900℃	13	6	18.56	11.23
2	18.56	900℃	6	6	16.75	9.8
3	16.75	900℃	6	6	15.22	9.2
4	15.22	900℃	5	6	13.90	8.7
5	13.9	900℃	5	6	13.00	6.5
6	13.00	900℃	4	6	12.31	5.3
综合	20.91				12.31	41.1

的炭无法脱除,目前尚没有针对性的合适方法。

3 结论

热处理脱炭是失效丙烷脱氢铂基催化剂湿法进行回收前必须的预处理措施。

低炭型丙烷脱氢催化剂由于在其催化过程中结焦与积炭情况相对良好,因此在经 500℃、4 h 预处理后,酸比为 1:1.7 时回收率能达到 98%。

高炭型丙烷脱氢催化剂使用火-湿联合法处理,预处理 900℃,通氧流量 6~13 L/min,热处理时间 6 h,6 段动态热处理,直收率能达到 90%,仍需进一步实验研究。

参考文献:

- [1] 王生伟,孙晓明,廖震文,等.云南金宝山铂钯矿床铂族元素地球化学及找矿意义[J].矿床地质,2012,31(6):1259-1276.
- [2] 董群,张钢强,李金玲,等.丙烯生产技术的进展[J].化学工业与工程技术,2011,32(1):35-40.
- [3] 董金亮.工业化制丙烯生产技术现状及趋势研究[J].辽宁化工,2014,43(6):759-761.
- [4] 杨学萍.国内外丙烯生产技术进展及市场分析[J].石油化工技术与经济,2017,33(6):11-15.
- [5] JIANG B G, QIANG J, YING F. The impact of the North American shale gas revolution on regional natural gas markets: Evidence from the regime-switching model[J]. Energy policy, 2016, 96: 167-178.
- [6] CLARKSON C R, SOLANO N, BUSTIN R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. Fuel, 2013, 103: 606-616.

- [7] CARVALHO M C N A D, PASSOS F B, SCHMAL M. Study of the active phase of silver catalysts for ethylene epoxidation[J]. *Journal of catalysis*, 2007, 248(1): 124-129.
- [8] 胡昌龙. 丙烷脱氢制丙烯含铬催化剂制备与催化性能的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2014.
- [9] 田利利. 氧化铝改性及其负载 Pt 基催化剂催化丙烷脱氢[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [10] 高晓林, 王仕发, 向霞, 等. 聚丙烯酰胺凝胶法制备大孔 α -氧化铝及其发光性能研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(1): 336-341.
- [11] LIU H Y, NING G L, GAN Z H, et al. A simple procedure to prepare spherical alpha-alumina powders[J]. *Materials research bulletin*, 2009, 44(4): 785-788.
- [12] 陈巧力. 助催化剂 Sn、Ga、In 和 K 对丙烷脱氢催化剂 Pt/Al₂O₃ 性能的影响[J]. *工业催化*, 2015(8): 634-636.
- [13] JOSE P R, ALEJANDRO M M, ALFONSO T L, et al. Dehydrogenation of propane to propylene with highly stable catalysts of Pt-Sn supported over mesoporous silica KIT-6[J]. *International journal of chemical reactor engineering*, 2018, 16(10): 68-72.
- [14] 于世强. 气溶胶辅助合成铬基和锌基催化剂的丙烷催化脱氢反应性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [15] VAJDA S, PELLIN M J, GREELEY J P, et al. Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Nature Materials*, 2009, 8 (3): 213-216.
- [16] 张凌峰, 刘亚录, 胡忠攀, 等. 丙烷脱氢制丙烯催化剂研究的进展[J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31(2): 400-417.
- [17] 杨洪飏. 失效载体催化剂回收铂族金属工艺和技术[J]. *上海有色金属*, 2005(2): 86-92.