

从失效丙烷脱氢催化剂中回收铂

李红梅¹, 赵金成^{1,2*}, 王 欢³, 李 勇³, 张济祥¹, 曾艳萍¹

(1. 玉溪师范学院, 云南 玉溪 653100; 2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093;

3. 贵研资源(易门)有限公司, 云南 玉溪 651100)

摘 要: 失效丙烷脱氢催化剂以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 由于载体 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸碱不溶的性质, 采用盐酸-氯酸钠浸出回收其中的铂。由于失效催化剂积碳较高, 为 38.84%, 先焙烧除碳预处理, 再研究温度、液固比、时间等浸出条件对铂浸出率的影响。结果表明, 失效催化剂中铂的适宜浸出条件为浸出温度 80 °C, 液固比 8:1 (mL/g), 反应时间 60 min, HCl 浓度 6 mol/L, 饱和氯酸钠溶液与原料质量比 1:6 (mL/g), 此时铂浸出率 98.64%, 铂得到有效回收。

关键词: 失效丙烷脱氢催化剂; 铂回收; 资源再生

中图分类号: TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)04-0043-05

Recovery of platinum from spent propane dehydrogenation catalyst

LI Hongmei¹, ZHAO Jincheng^{1,2*}, WANG Huan³, LI Yong³, ZHANG Jixiang¹, ZENG Yanping¹

(1. Yuxi Normal University, Yuxi 653100, Yunnan, China;

2. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

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

Abstract: The catalyst for the dehydrogenation of propane is supported by $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and the active metal is platinum. Given that $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is insoluble either in acid or in alkali, a mixture of hydrochloric acid and sodium chlorate was used in the present study to leach platinum from $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Because the spent catalyst usually has a high content of carbon deposition, usually up to 38.84%, the pretreatment of calcination was carried out to remove carbon. And then the influence of leaching conditions on the leaching rate of platinum was investigated. The results showed that the optimum leaching conditions of platinum from the spent catalyst were as follows: leaching temperature 80°C, liquid-solid ratio 8:1, reaction time 60 min, HCl concentration 6 mol/L, the ratio of saturated NaClO_3 to raw material 1/6 (mL/g). Under these conditions, the leaching rate reached as high as 98.64%, indicating the recovery of platinum was well achieved.

Key words: spent propane dehydrogenation catalyst; platinum recycling; resource regeneration

丙烷脱氢制丙烯技术主要有催化脱氢和氧化脱氢两种, 催化脱氢已经实现工业化。用于丙烷催化脱氢制丙烯的催化剂主要包括铂基和铬基催化剂两大类^[1-3]。丙烷脱氢反应需要在高温下进行, 高温加速了催化剂积炭。因为催化剂积炭和高温导致铂晶粒烧结, 使得催化剂催化活性降低, 在反应一段时

间后就需要重新再生, 来修复催化剂功能^[4-5]。积炭沉积于催化剂表面阻断催化剂的活性位点, 导致催化功能丧失, 最终使催化剂失效^[6]。失效催化剂中含有活性金属铂, 是重要的含铂二次资源, 必须进行回收^[7]。

从失效石油化工铂催化剂中回收铂, 湿法工艺

收稿日期: 2022-11-01

基金项目: 云南省科技人才和平台计划项目(2018HB110); 云南省应用基础研究计划面上项目(2016FB091、2017FB145); 云南省高层次人才培养支持计划项目(YNWR-QNBJ-2020-011)

第一作者: 李红梅, 女, 博士, 研究员; 研究方向: 稀贵金属资源再生与分离; E-mail: lhmhyq@126.com

*通信作者: 赵金成, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属资源再生与分离; E-mail: 360196038@qq.com

主要包括载体溶解法、活性组分浸出法和全溶解法等^[8]。郑远东等^[9]采用“氯化浸出-离子交换”工艺处理 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体废催化剂, 铂收率 95%。Shams 等人^[10]研究了用浓盐酸和硝酸作为氧化剂浸出 Pt/ α -氧化铝中的铂, 浸出 30 h 铂浸出率约 98%。使用氰化物浸出, 大约 1 h 内铂浸出率 95%。

本论文针对以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的失效丙烷脱氢催化剂, 经氧化焙烧预处理去除积碳后, 采用活性组分浸出法, 盐酸加氯酸钠氧化浸出回收铂。

1 实验

1.1 试剂及设备

实验过程中使用的试剂盐酸和氯酸钠等均为分析纯试剂。主要设备包括高温马弗炉、恒温水浴锅、循环水式真空泵等。分析检测设备包括 Rigaku Smart Lab 9Kw 型 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线荧光光谱仪(XRF)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 美国 PE 公司 Optima 5300DV)、电子探针显微分析仪(EPMA, JXA-8230 型)、热分析仪(Netzsch STA409PC)、红外碳/硫分析仪等。

1.2 实验原料

以某石油化工企业的失效丙烷脱氢催化剂为原料。催化剂载体主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 呈球状(直径约 2 mm), 表层包覆有机物和积碳, 为灰色-浅褐色夹杂, 如图 1 所示。采用 XRF 测定催化剂成分, 采用红外碳/硫分析仪测定积碳含量, 采用 ICP-AES 测定铂含量, 经分析催化剂中金属铂含量为 1654 g/t。



图 1 失效催化剂外观

Fig.1 Appearance of the spent catalyst

1.3 实验方法

针对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体酸碱不溶的特性, 采用湿法工艺首先考虑选择性浸出活性组分铂, 载体留在渣中, 实验流程如图 2 所示。

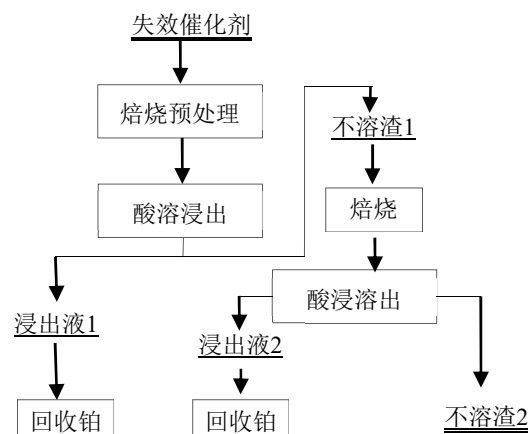


图 2 实验工艺流程

Fig.2 Experimental process flow

实验过程包括焙烧和氧化浸出两个阶段。在焙烧阶段, 称取一定量失效催化剂, 放入瓷钵中, 将瓷钵放入马弗炉, 升温焙烧一段时间除积碳, 冷却至室温后取出, 称重, 计算烧损率。在浸出阶段, 称取一定量焙烧后的失效催化剂转入锥形瓶, 分别按不同的实验条件加入浸出试剂盐酸和氯酸钠, 放入水浴锅中加热浸出铂, 然后过滤, 得到浸出液 1; 不溶渣 1 再次进行焙烧, 然后重复酸溶浸出铂, 过滤得到的浸出液 2 与浸出液 1 合并回收铂; 浸出液取样 ICP-AES 分析铂含量, 不溶渣 2 烘干称重, 分析铂含量, 计算铂浸出率。

1.4 测定和计算

原料、不溶渣和试验过程中溶液中的铂含量用 ICP-AES 分析, 其中原料和不溶渣先经过消解罐高温高压浸出铂后再分析铂含量; 原料主体成分采用 XRF、碳硫仪分析测定; 失效催化剂原料和不溶渣的物相采用 XRD 分析。

采用下式计算烧损率和铂浸出率:

$$\text{烧损率} = \frac{\text{焙烧前质量} - \text{焙烧后质量}}{\text{焙烧前质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{铂浸出率}(R_{\text{Pt}}) = \frac{\text{浸出液中铂含量}}{\text{原料中铂含量}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 原料特征分析

失效催化剂表层容易摩擦脱落。取失效催化剂用研钵轻轻研磨，分别取催化剂脱落的表面层和除去表面层的内部部分进行 ICP-AES 分析，催化剂表面层物料含铂 2967 g/t，内部物料含铂 1345 g/t。失效催化剂内部颜色呈黑色，含大量积碳，积碳是影响铂浸出的关键因素。为考察积碳分布，将催化剂

焙烧后对断面进行观察。
取催化剂原料 100 g 放入瓷钵中，放入马弗炉升温至 750 ℃或者 950 ℃，保温焙烧 4 h，冷却至室温后取出，催化剂断面外圈部份呈灰白色，内部呈黑色。分别将在不同温度焙烧后的催化剂小球，进行镶嵌制样并粗磨至小球中部，得到一个平整的中部断面，然后进行电子探针显微分析(EPMA)，样品微观形貌如图 3 所示，外圈和内部的微区成分分析结果如表 1 所列。

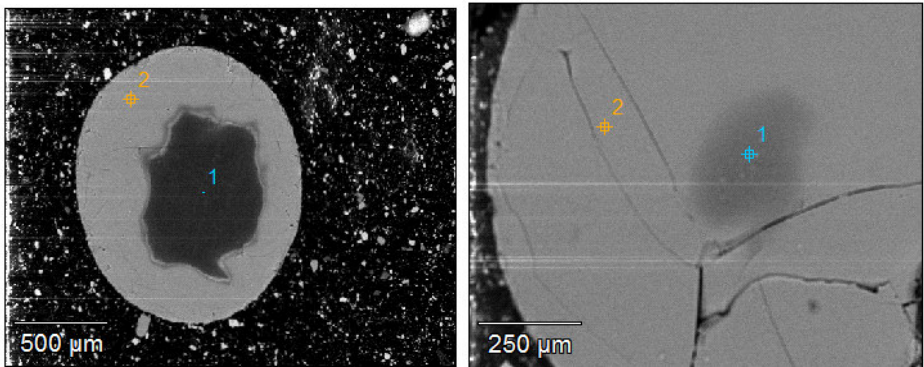


图 3 催化剂经 750 ℃(左)和 950 ℃(右)焙烧后的断面 SEM 图像
Fig.3 SEM images of a cross-section of the catalyst calcinated at 750 ℃ (left) and 950 ℃ (right)

表 1 失效催化剂断面元素含量

Tab.1 Element content of spent catalyst							/%
焙烧温度	位置	C	O	Al	S	K	
750 ℃	断面内部(1#)	32.71	22.74	41.70	0.93	1.19	
	断面外圈(2#)	0	43.24	55.39	0.57	0.73	
950 ℃	断面内部(1#)	11.62	33.91	52.46	0.54	0.98	
	断面外圈(2#)	0	42.57	55.91	0.68	0.65	

由图 3 和表 1 可知，750 ℃温度焙烧的催化剂内部部分还存在大量的积碳，能谱显示内部黑色部分含碳量达到 32.71%，外层白色部分未检测到炭含量。950 ℃高温焙烧后，含积碳区域缩小，内部碳含量减小至 11.62%。可以升高焙烧温度和延长焙烧时间除去积碳。

用 Al₂O₃ 坩埚盛装失效催化剂，以 10 ℃/min 的升温速率从室温升至 1000 ℃，气氛为模拟空气气氛，热重-差热分析(TG-DSC)结果如图 4 所示。结果表明，催化剂从升温 100 ℃开始，一直持续失重，TG 曲线显示总失重为 9.22%，DSC 曲线显示在 550 ℃出现一个放热峰。失重是由于样品中的积碳和有机物与氧气反应生成二氧化碳，并出现放热峰。

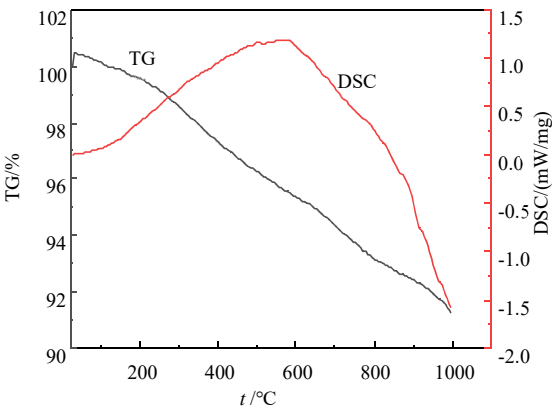


图 4 失效催化剂的热重-差热曲线
Fig.4 TG-DSC curve of the spent catalyst

2.2 失效催化剂焙烧除碳预处理

根据原料成分分析结果,除主体成分 Al_2O_3 外,失效丙烷脱氢催化剂中含有大量积碳,必须首先进行焙烧除碳,再浸出铂,否则积碳会降低铂浸出率。

取失效催化剂 200.05 g 放入瓷钵中,放入马弗炉(炉门未完全封闭),升温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$,保温焙烧 4 h,冷却至室温后,将瓷钵中的失效催化剂取出,净质量 168.75 g,烧损率 15.65%;再次将失效催化剂放入马弗炉,在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 保温焙烧 3 h,冷却至室温后取出,净质量 127.30 g,烧损率 24.56%。两次焙烧总烧损率 36.37%。焙烧除去物质为失效催化剂的积碳和有机物,从烧损率和原料中的碳含量数据对比可知,焙烧 2 次后原料中的有机物和积碳基本除去。经分析焙烧后的催化剂中铂含量为 1993 g/t。Bao 等^[11]研究了 Pt/氧化铝催化剂和 Pt-Sn/氧化铝催化剂在丙烷脱氢中的失活行为、焦炭结构和焦炭位置。结果证实,所有废催化剂的焦炭结构均为类石墨碳。

2.3 浸出条件优化

经过高温焙烧后的催化剂,铂含量为 1993 g/t,直接添加试剂浸出铂, HCl 浓度 6 mol/L,饱和氯酸钠溶液与原料质量比 1:6 (mL/g),研究了浸出温度、液固比、浸出时间等因素对铂浸出率的影响。

2.3.1 浸出温度的影响

称取焙烧后失效催化剂 30 g 共 5 份,分别放入锥形瓶中,按液固比 6:1 (mL/g),加入 6 mol/L HCl 溶液 180 mL,再加入饱和氯酸钠溶液 5 mL,在恒温水浴锅中分别在 30、45、65、80、 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 浸出 10 min,浸出后过滤, ICP-AES 分析浸出液中铂含量,计算浸出率,结果如图 5 所示。

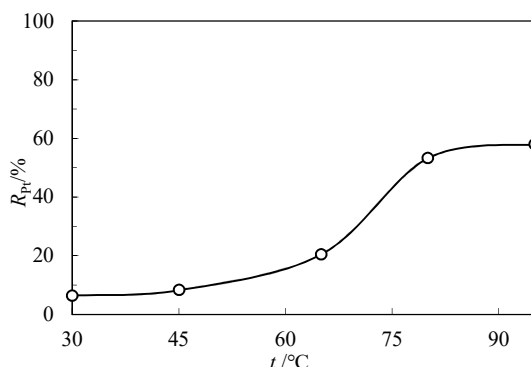


图 5 浸出温度对铂浸出率的影响

Fig.5 Effect of the leaching temperature on the recovery of platinum

由图 5 可知,铂的浸出率随温度升高而增大。当浸出温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,铂浸出率 53.30%。继续升高温度,铂浸出率变化不大。当浸出温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 时,铂浸出率为 58.00%。当浸出温度较高时,溶液中盐酸挥发损失较快,不利于铂的浸出,因此选择浸出温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 较合适。

2.3.2 浸出液固比的影响

称取焙烧后失效催化剂 30 g 共 5 份,分别放入锥形瓶中,浸出温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,按液固比(mL/g) 4:1、6:1、7:1、8:1、10:1 分别加入 6 mol/L HCl 溶液,再加入饱和氯酸钠溶液 5 mL 作为氧化剂,在恒温水浴锅中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 浸出 10 min,浸出后过滤, ICP-AES 分析浸出液中铂含量,计算浸出率,结果如图 6 所示。

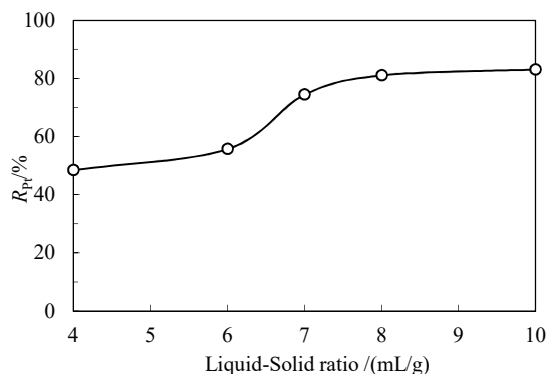


图 6 液固比对铂浸出率的影响

Fig.6 Effect of the liquid-solid ratio on the recovery of platinum

由图 6 可知,铂浸出率随液固比增大而增大。当液固比为 8:1 时,铂浸出率 81.12%。继续增大液固比为 10:1,铂浸出率 83.13%,浸出率变化不大。液固比增大,试剂消耗增多,废水量变大,对成本 and 环境保护都不利,因此选择液固比为 8:1 较合适。

2.3.3 浸出时间的影响

称取焙烧后的物料 30 g 5 份,分别放入锥形瓶中,浸出温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,按液固比 8:1 加入 6 mol/L HCl 溶液,再加入饱和氯酸钠溶液 5 mL 作为氧化剂,在恒温水浴锅中分别浸出 5、10、30、60 和 90 min,浸出后过滤, ICP-AES 分析浸出液中的铂含量,计算浸出率,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,铂浸出率随浸出时间延长而增大。当浸出时间为 10 min 时,铂浸出率 82.56%;当浸出时间为 60 min 时,铂浸出率 98.64%。继续延长浸出时间至 90 min,铂浸出率变化不大。因此选择浸出时间 60 min 较合适。

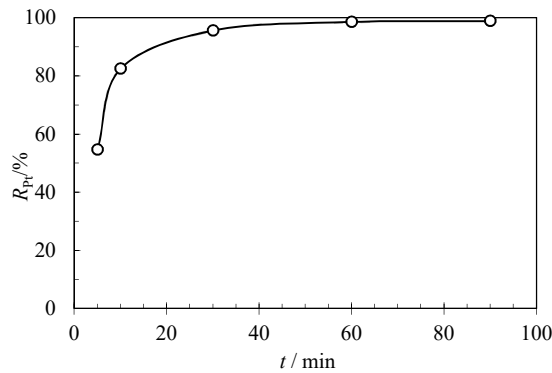


图 7 浸出时间对铂浸出率的影响

Fig.7 Effect of the reaction time on the recovery of platinum

基于上述实验，失效丙烷脱氢催化剂中铂的适宜浸出条件为，浸出温度 80℃，液固比 8:1，反应时间 60 min，HCl 浓度 6 mol/L，饱和氯酸钠溶液加入量 5 mL，此时铂浸出率 98.64%。

表 2 催化剂浸出前后的化学成分(质量分数)

Tab.2 Chemical composition (mass fraction) of catalys before and after leaching								/%
成分	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SnO ₂	C	Pt
原料	59.47	0.64	0.39	0.27	0.078	0.068	38.84	0.165
不溶渣	99.20	/	0.17	0.30	0.032	0.028	/	0.003

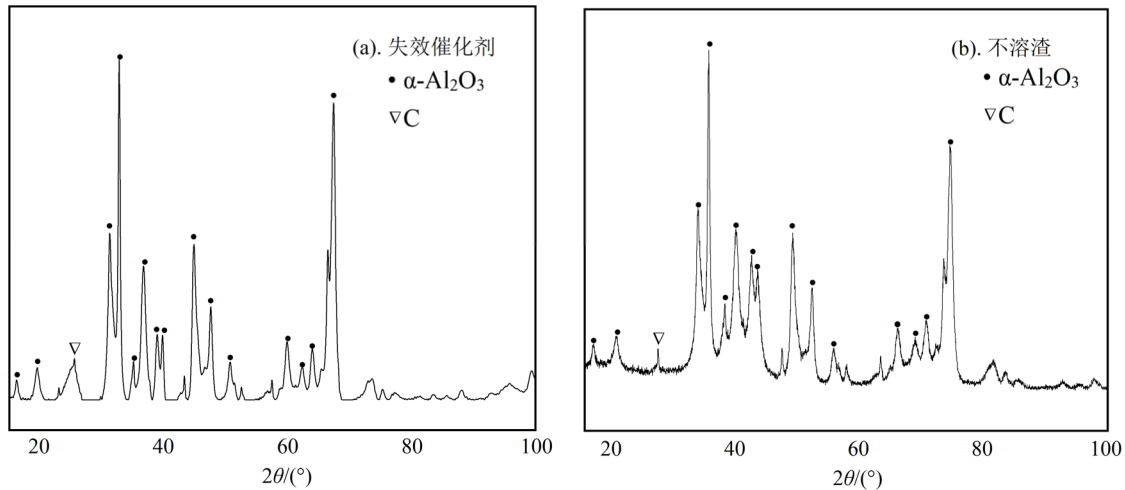


图 8 失效催化剂原料(a)和不溶渣(b)的 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of the spent catalyst (a) and insoluble residue (b)

图 8 表明，催化剂原料以 α -Al₂O₃ 为主晶相，还检测到碳 C 相，衍射图中没有出现 Pt 衍射峰。可能原因是铂在载体上含量较低或者小晶粒尺寸低于 XRD 检测极限。不溶渣也主要是 α -Al₂O₃ 相，对比催化剂原料和不溶渣衍射图，不溶渣中碳元素对应的衍射峰明显减弱，表明焙烧预处理已除去大部分积碳。

2.4 放大试验

取失效丙烷脱氢催化剂 1000 g，将试样放入瓷钵中放入马弗炉，升温至 750℃，保温焙烧 4 h，再继续升温至 950℃，保温焙烧 3 h，冷却至室温后取出，称重 663.77 g，烧损率 33.62%。然后在最适宜条件下浸出，饱和氯酸钠溶液加入量为 150 mL，反应结束后过滤，不溶渣烘干净重 469.2 g，渣率 46.92%，渣中含铂 45 g/t，浸出液含铂 1.63 g，以不溶渣中含铂量计算铂浸出率为 98.72%。

2.5 浸出前后物料对比

对比测定了失效催化剂原料和放大实验所得不溶渣的化学成分，如表 2 所列。表 2 数据可见，浸出后催化剂中的铂含量由 1650 g/t 降至 30 g/t，实现了铂的高效回收；除载体 α -Al₂O₃ 之外的其他组分含量均明显降低。对催化剂和不溶渣进行 XRD 分析，如图 8 所示。

3 结论

1) 失效丙烷脱氢催化剂积碳含量达 38.84%，催化剂内部也有渗碳，在马弗炉中 750℃焙烧 4 h，烧损率为 15.65%；再次将失效催化剂放入马弗炉 950℃焙烧 3 h，烧损率 24.56%。焙烧除去的物质

为失效催化剂的积碳和部分有机物。

2) 失效催化剂中的积碳是影响铂浸出率的关键因素, 催化剂需先进行焙烧尽可能除去碳, 再浸出铂, 否则积碳会降低铂的浸出率。

3) 铂的浸出率随温度升高、液固比增大和浸出时间延长而增大, 但出于对成本、能源消耗和环境保护方面的考虑, 铂的适宜浸出条件为, 浸出温度 80 °C, 液固比 8:1, 反应时间 60 min, HCl 浓度 6 mol/L, 饱和氯酸钠用量与原料质量比 1:6, 此时铂浸出率达到 98.64%。

参考文献:

- [1] 李泊源, 朱士贞, 王康, 等. 氧化铝煅烧温度对丙烷脱氢催化剂性能的影响[J]. 化学工业与工程, 2022, 39(1): 33-39.
- LI B Y, ZHU S H ZH, WANG K, et al. Effect of calcination temperature of alumina on performance of propane dehydrogenation catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering, 2022, 39(1): 33-39.
- [2] 陈冲, 胡忠攀, 张守民, 等. 丙烷直接脱氢制丙烯催化剂的研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2020, 36(3): 639-652.
- CHEN C, HU Z P, ZHANG S M, et al. Advance in the catalysts of direct dehydrogenation of propane to propylene [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2020, 36(3):639-652.
- [3] ZHANG H L, JIANG Y X, DAI W W, et al. Catalytic dehydrogenation of propane over unconventional Pb/SiO₂ catalysts[J]. Fuel, 2022, 318: 123532.
- [4] 师连杰, 李博, 李长明. 丙烷脱氢催化剂积炭失活机理研究进展[J]. 江西化工, 2022, 38(3): 70-73.
- SHI L J, LI B, LI C M. Research progress on deactivation mechanism of carbon deposition in propane dehydrogenation catalyst[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2022, 38(3): 70-73.
- [5] 张海娟, 王振宇, 李江红, 等. 反应条件对丙烷脱氢催化剂积炭行为的影响[J]. 天然气化工, 2014, 39(2): 38-42.
- ZHANG H J, WANG Z Y, LI J H, et al. Effect of reaction conditions on coke formation over the catalyst for propane dehydrogenation[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2014, 39(2): 38-42.
- [6] DENG L D, ZHOU Z J, SHISHIDO T. Behavior of active species on Pt-Sn/SiO₂ catalyst during the dehydrogenation of propane and regeneration[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 606, 117826.
- [7] 王欢, 吴喜龙, 熊庆丰, 等. 加压碱溶综合回收失效重整催化剂中的铂和铝[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 47-50.
- WANG H, WU X L, XIONG Q F, et al. Study on comprehensive recovery of platinum and aluminum in spent reforming catalysts by pressurized alkali dissolution [J]. Precious Metals, 2021, 42(3): 47-50.
- [8] 赵雨, 吴喜龙, 王彪, 等. 载体溶解法回收失效 Pt/TiO₂ 催化剂中的铂[J]. 贵金属, 2021, 42(4): 37-40.
- ZHAO Y, WU X L, WANG B, et al. Recovery of platinum in spent Pt/TiO₂ catalyst by carrier dissolution method [J]. Precious Metals, 2021, 42(4): 37-40.
- [9] 郑远东, 廖秋玲. 从 α -Al₂O₃ 载体废催化剂中回收铂[J]. 中国资源综合利用, 2015, 33(1): 38-39.
- [10] SHAMS K, GOODARZI F. Improved and selective platinum recovery from spent alpha-alumina supported catalysts using pretreated anionic ion exchange resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 131(1/3): 229-237.
- [11] BAO K V, SONG M B, AHN I Y, et al. Location and structure of coke generated over Pt-Sn/Al₂O₃ in propane dehydrogenation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(1): 71-76.

勘 误

由于校对失误,《贵金属》第 41 卷第 4 期王志达,甘源,闫常峰,刘光华作者发表的《质子交换膜燃料电池催化剂纳米铂材料研究进展》一文,基金项目编号出错。

经作者提供相关资料,第 72 页页脚基金项目“东莞市引进创新科研团队项目(201460710200034)”编号错误,需更正为“东莞市引进创新科研团队项目(2014607117)”。特此勘误。

《贵金属》编辑部

2023 年 11 月