



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113088696 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(21) 申请号 202110317448.6

(22) 申请日 2021.03.25

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

申请人 北京科技大学顺德研究生院

(72) 发明人 丁云集 张深根

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

责任公司 11237

代理人 张仲波

(51) Int. Cl.

G22B 7/00 (2006.01)

G22B 1/02 (2006.01)

G22B 11/00 (2006.01)

G22B 11/02 (2006.01)

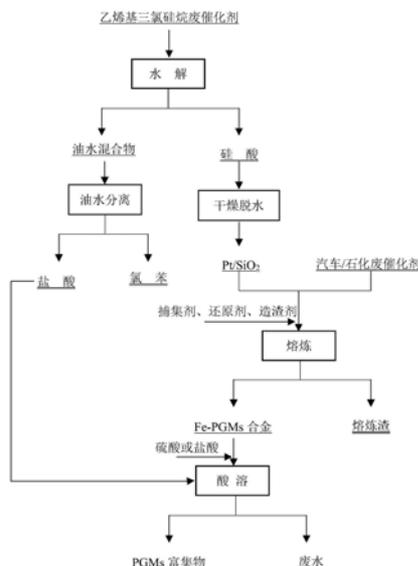
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法

(57) 摘要

本发明属于铂族金属再生领域,具体公开了一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法。该方法包括如下步骤:水解废催化剂中硅烷类有机物获得硅酸和油水混合物,利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯,硅酸经干燥脱水后与废汽车尾气催化剂或废石化催化剂配料,采用铁捕集协同回收铂族金属。本发明实现了乙烯基三氯硅烷废催化剂全组分回收,具有工艺流程短、生产成本低、铂回收率高和绿色清洁等优点,适合于工业化生产。



1. 一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 缓慢加水将废催化剂中硅烷类有机物水解为盐酸和硅酸,利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯;

(2) 硅酸经干燥脱水后得到含铂二氧化硅;

(3) 通过添加捕集剂、还原剂、造渣剂,协同熔炼含铂二氧化硅和含铂族金属二次资源,将铂族金属富集在合金相中。

2. 如权利要求1所述的一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法,其特征在于,所述乙烯基三氯硅烷废催化剂是乙烯基三氯硅烷生产过程中产生的,主要成分包括六氯乙硅烷、乙烯基三氯硅烷和氯苯,铂含量20-100g/t。

3. 如权利要求1所述的一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法,其特征在于,所述步骤(1)中水解过程加水量为废催化剂体积的5-10倍,每分钟水的添加量为废催化剂体积分数的0.1-5.0%。

4. 如权利要求1所述的一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法,其特征在于,所述硅酸干燥脱水温度为150-300℃。

5. 如权利要求1所述的一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法,其特征在于,所述含铂族金属二次资源为废汽车尾气催化剂、 Al_2O_3 基废石化催化剂、低品位铂族金属冶炼渣中的任意一种或两种以上。

6. 如权利要求1所述的一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法,其特征在于,所述捕集剂为铁粉、氧化铁、铁精矿中的任意一种或两种以上,还原剂为焦炭、碳粉中的任意一种,造渣剂为氧化钙、氧化铝、碳酸钠、硼砂、氟化钙中的一种或两种以上。

7. 如权利要求1所述的一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法,其特征在于,所述熔炼温度为1300-1600℃。

一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法

技术领域

[0001] 本发明属于再生铂族金属领域,特别涉及协同回收乙烯基三氯硅烷生产过程中产生的废催化剂的方法。

背景技术

[0002] 乙烯基三氯硅烷是合成乙烯基系有机硅偶联剂重要原料,主要以Karstedt催化剂,通过乙炔与三氯氢硅加成反应合成得到,其中Karstedt催化剂是一种有机铂化合物,反应原理如下:



[0004] 生产过程中不可避免地有大量的副反应发生,如乙烯基三氯硅烷与三氯硅烷进一步反应将生成双加成产物即1,2-二(三氯硅基)乙烷,以及反应生产高沸点的六氯二硅烷。反应结束后,产物经蒸馏分别分离出乙烯基三氯硅烷、氯苯、1,2-二(三氯硅基)乙烷,剩余的高沸点残余物主要为六氯二硅烷、少量氯苯、乙烯基三氯硅烷和含铂废催化剂,其中铂含量约20-100g/t。但这类物质成分复杂、毒性大,属于危险废物;同时因含少量铂,具有较高的经济价值。

[0005] 然而,目前对该类废催化剂的研究较少,主要利用高沸点残留物中有机硅制备单硅烷、硅油、有机硅防水剂、有机硅树脂等。如中国发明专利(申请号:201510951805.9)公开了一种利用乙烯基高沸物制备硅油的方法,通过加入三甲基氯硅烷避免乙烯基高沸物在水解时发生交联,同时在反应体系中加入催化剂四丁基氯化铵使反应物充分接触,该方法虽能获得硅油产品,但转化率低,同时铂不能有效回收,经济价值差。

[0006] 因此,本发明基于六氯二硅烷、乙烯基三氯硅烷水解生成盐酸和硅酸的原理,提出了有机物水解、硅酸干燥、铂族金属二次资源协同熔炼的方法,不仅实现了有机物的无害化处置与资源化利用,同时也回收了铂,为乙烯基三氯硅烷废催化剂提供了新思路和新方法。

发明内容

[0007] 针对乙烯基三氯硅烷生产过程产生的含铂有机硅烷类废剂成分复杂,传统用于制备单硅烷、硅油、有机硅防水剂等方法硅烷有机物转化率低、铂无法回收等现状,本发明提出了一种基于水解、协同熔炼回收铂的新方法,实现废催化剂的全组分综合利用。

[0008] 本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法,所述方法具体步骤如下:

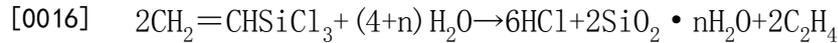
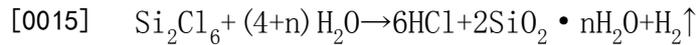
[0010] (1) 缓慢加水将废催化剂中硅烷类有机物水解为盐酸和硅酸,利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯;

[0011] (2) 硅酸经干燥脱水后得到含铂二氧化硅;

[0012] (3) 通过添加捕集剂、还原剂、造渣剂,协同熔炼含铂二氧化硅和含铂族金属二次资源,将铂族金属富集在合金相中。

[0013] 本发明的原理为:

[0014] 废催化剂中主要含六氯二硅烷和少量氯苯、乙烯基三氯硅烷,其中六氯二硅烷和乙烯基三氯硅烷水解原理如下:



[0017] 水解后生成盐酸、硅酸、和其他可燃性物质(H_2 和 C_2H_4),5-20%的铂溶解于盐酸中,其他铂吸附在硅酸中。根据铁与铂族金属形成固溶体原理,基于干燥后硅酸主要成分为二氧化硅,是良好的造渣剂,通过优选造渣剂和成分,降低渣相的熔点和降低粘度,协同处置其他铂族金属二次资源,实现乙烯基三氯硅烷废催化剂的全组分回收利用。

[0018] 进一步的,所述乙烯基三氯硅烷废催化剂是乙烯基三氯硅烷生产过程经蒸馏分别分离出乙烯基三氯硅烷、氯苯、1,2-二(三氯硅基)乙烷获得的高沸点残余物,主要成分为六氯二硅烷和少量氯苯、乙烯基三氯硅烷,铂含量20-100g/t。

[0019] 进一步的,所述水解过程加水量为废催化剂体积的5-10倍,为避免可燃气体生成过快,每分钟水的添加量为废催化剂体积分数的0.1-5.0%。

[0020] 进一步的,为充分利用所得盐酸和回收盐酸中的铂,所述盐酸用于铂族金属的酸溶工序,获得的PGMs富集物经分离提纯得到铂、钯、铑产品;所述硅酸干燥脱水温度为150-300℃。

[0021] 进一步的,所述含铂族金属二次资源为废汽车尾气催化剂、 Al_2O_3 基废石化催化剂、低品位铂族金属冶炼渣中的任意一种或两种以上;所述捕集剂为铁粉、氧化铁、铁精矿中的任意一种或两种以上,还原剂为焦炭、碳粉中的任意一种,造渣剂为氧化钙、氧化铝、碳酸钠、硼砂、氟化钙中的一种或两种以上。

[0022] 进一步的,所述熔炼温度为1300-1600℃。熔炼结束后,经固液分离得到Fe-PGMs合金和熔炼渣,熔炼渣用于制备水泥或微晶玻璃,Fe-PGMs合金用硫酸或盐酸中的其中一种或一种以上湿法分离铁和铂族金属。

[0023] 本发明的有益效果为:

[0024] (1) 本发明实现了乙烯基三氯硅烷的废催化剂全组分回收,杜绝了传统处置方法硅烷类有机物转化率低、铂不能回收的现状。

[0025] (2) 通过水解将硅烷类有机物转化为盐酸和硅酸,盐酸可用于铂族金属湿法浸出,硅酸经干燥用于协同熔炼其他铂族金属二次资源,铂回收率100%,无废水排放。

[0026] (3) 本发明具有成本低,物耗能耗低、铂族金属回收率高等优点,适合于工业化生产。

附图说明

[0027] 图1所示为本发明实施例乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0028] 下文将结合具体附图详细描述本发明具体实施例。应当注意的是,下述实施例中描述的技术特征或者技术特征的组合不应当被认为是孤立的,它们可以被相互组合从而达到更好的技术效果。在下述实施例的附图中,各附图所出现的相同标号代表相同的特征或

者部件,可应用于不同实施例中。

[0029] 本发明乙烯基三氯硅烷废催化剂的回收利用方法的工艺流程图如图1所示,所述方法首先缓慢水解硅烷类有机物得到盐酸和硅酸,利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯;硅酸经干燥脱水后得到含铂二氧化硅,添加捕集剂、还原剂、造渣剂,协同熔炼含铂二氧化硅和含铂族金属二次资源,将铂族金属富集在合金相中。

[0030] 以下结合具体实施例对本发明的实现进行详细描述:

[0031] 实施例1

[0032] 向100份乙烯基三氯硅烷废催化剂缓慢加入500份水,搅拌,水解时间20分钟,水解完全后压滤得到油水混合物和硅酸。利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯,盐酸用于铂族金属湿法浸出,氯苯用于工业原料。硅酸在150℃下脱水干燥后,与100份废汽车尾气催化剂、100份氧化钙、20份铁粉、10份焦炭粉混匀,在1300℃下熔炼,待反应完全后进行渣金分离,得到富含铂族金属的铁基合金相和熔炼渣。

[0033] 实施例2

[0034] 向100份乙烯基三氯硅烷废催化剂缓慢加入600份水,搅拌,水解时间85分钟,水解完全后压滤得到油水混合物和硅酸。利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯,盐酸用于铂族金属湿法浸出,氯苯用于工业原料。硅酸在180℃下脱水干燥后,与150份氧化铝载体废石化催化剂、100份氧化钙、100份碳酸钠、20份氟化钙、30份氧化铁、50份焦炭粉混匀,在1350℃下熔炼,待反应完全后进行渣金分离,得到富含铂族金属的铁基合金相和熔炼渣。

[0035] 实施例3

[0036] 向100份乙烯基三氯硅烷废催化剂缓慢加入700份水,搅拌,水解时间150分钟,水解完全后压滤得到油水混合物和硅酸。利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯,盐酸用于铂族金属湿法浸出,氯苯用于工业原料。硅酸在200℃下脱水干燥后,与300份氧化铝载体废石化催化剂、200份氧化钙、30份氟化钙、40份铁精矿、40份碳粉混匀,在1400℃下熔炼,待反应完全后进行渣金分离,得到富含铂族金属的铁基合金相和熔炼渣。

[0037] 实施例4

[0038] 向100份乙烯基三氯硅烷废催化剂缓慢加入900份水,搅拌,水解时间500分钟,水解完全后压滤得到油水混合物和硅酸。利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯,盐酸用于铂族金属湿法浸出,氯苯用于工业原料。硅酸在240℃下脱水干燥后,与200份低品位铂族金属冶炼渣、100份氧化钙、50份硼砂、30份铁粉、20份碳粉混匀,在1450℃下熔炼,待反应完全后进行渣金分离,得到富含铂族金属的铁基合金相和熔炼渣。

[0039] 实施例5

[0040] 向100份乙烯基三氯硅烷废催化剂缓慢加入900份水,搅拌,水解时间700分钟,水解完全后压滤得到油水混合物和硅酸。利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯,盐酸用于铂族金属湿法浸出,氯苯用于工业原料。硅酸在240℃下脱水干燥后,与100份低品位铂族金属冶炼渣、200份汽车尾气催化剂、100份氧化钙、100份碳酸钠、40份铁粉、20份碳粉混匀,在1400℃下熔炼,待反应完全后进行渣金分离,得到富含铂族金属的铁基合金相和熔炼渣。

[0041] 实施例6

[0042] 向100份乙烯基三氯硅烷废催化剂缓慢加入1000份水,搅拌,水解时间1000分钟,水解完全后压滤得到油水混合物和硅酸。利用密度差分离油水混合物中盐酸和氯苯,盐酸

用于铂族金属湿法浸出,氯苯用于工业原料。硅酸在240℃下脱水干燥后,与100份废汽车尾气催化剂、200份氧化铝载体废催化剂、150份氧化钙、100份碳酸钠、50份氟化钙、40份氧化铁、20份碳粉混匀,在1600℃下熔炼,待反应完全后进行渣金分离,得到富含铂族金属的铁基合金相和熔炼渣。

[0043] 本文虽然已经给出了本发明的几个实施例,但是本领域的技术人员应当理解,在不脱离本发明精神的情况下,可以对本文的实施例进行改变。上述实施例只是示例性的,不应以本文的实施例作为本发明权利范围的限定。

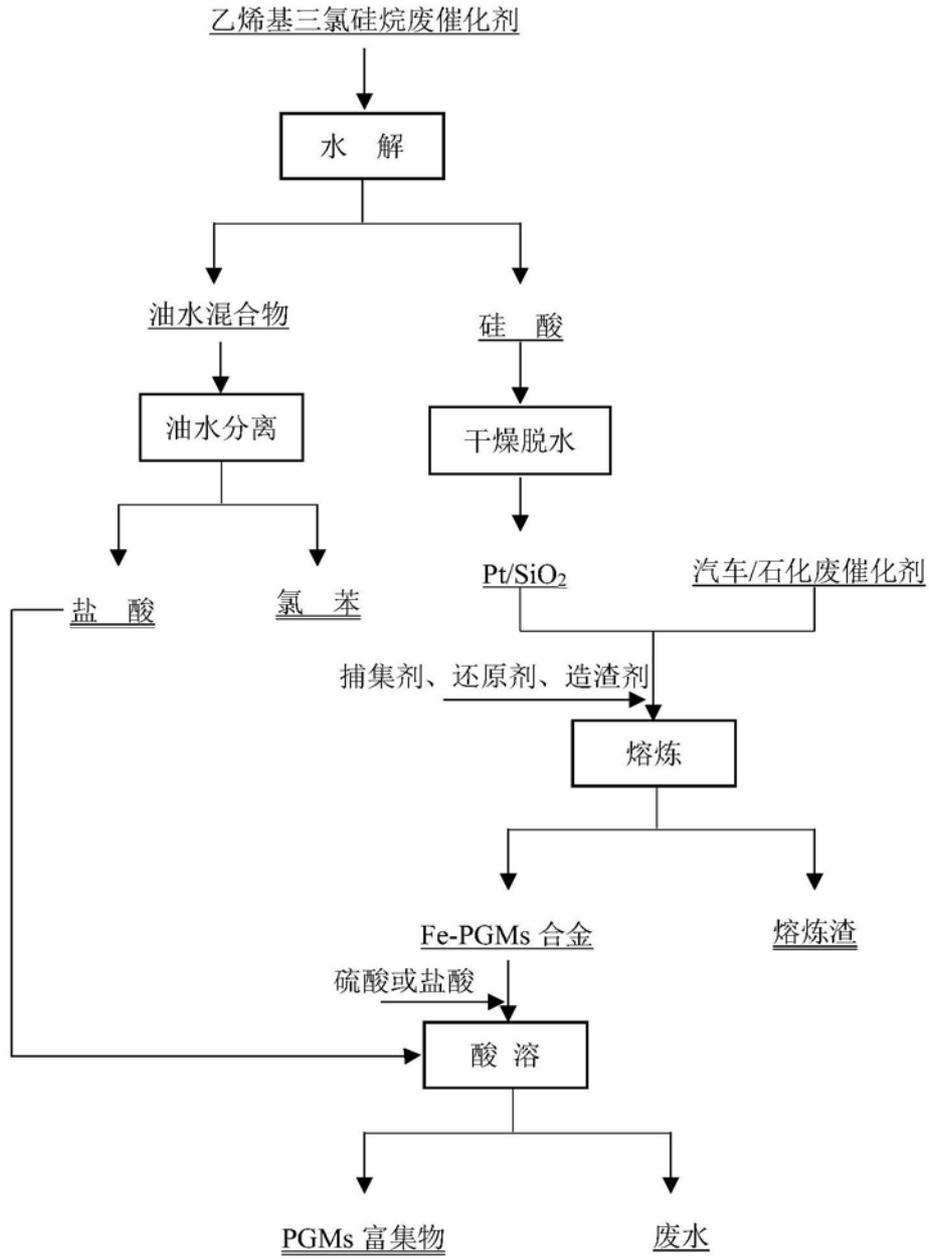


图1