

利用含钌废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钌的方法

技术领域

本发明涉及铂族金属的回收再利用，具体地指一种利用含钌废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钌的方法。

背景技术

钌具有优良的催化性能，在催化剂行业用途广泛，多用于合成氨、苯选择加氢制环己烯和二氧化碳加氢制甲醇等，然而钌资源有限、价格昂贵、全球年产量仅有几十吨，限制了钌在上述领域的应用。从含钌废催化剂中回收钌用于再次生产钌基催化剂，可大幅降低该催化剂的使用成本，有效减少废催化剂对环境的污染，具有广泛的应用前景。

由于固体亚硝酰硝酸钌 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 不含卤素、硫、磷等易引起催化剂中毒的元素，且易溶于水、乙醚、丙酮等有机溶剂，因此成为众多含钌催化剂制备过程中的理想前驱体。如何有效地从负载型含钌废催化剂中制备高纯固体亚硝酰硝酸钌，具有重要的工业应用价值。

目前，文献关于亚硝酰硝酸钌的制备方法有两种：一种是将 RuO_4 直接吸收在冷却的硝酸溶液中；另一种是用硝酸溶解回流亚硝酰氢氧化钌。专利CN101638727A公开了一种活性炭负载钌催化剂中钌的回收方法，其中涉及到亚硝酰硝酸钌的制备。该方法通过碱熔等一系列步骤将得到的氢氧化钌或 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在回流装置中用微沸的硝酸搅拌、溶解，得到 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 的硝酸溶液。以上方法得到的产品均为亚硝酰硝酸钌的酸溶液，但由于其酸度较高，不易于储存及运输。

专利CN102167405A公开了一种制备固体亚硝酰硝酸钌的方法，该方法将三氯化钌和亚硝酸钠反应合成亚硝酰氯化钌中间体，中间体与硝酸银作用得到亚硝酰硝酸钌溶液，再用乙醚萃取亚硝酰硝酸钌，最后将乙醚萃取液蒸发，得到亚硝酰硝酸钌固体。该方法虽然可以制得固体亚硝酰硝酸钌，但仍然存在缺点：其一，由于制备过程中引入氯化物，导致产品中含有杂质氯，

容易引起催化剂中毒；其二，该方法在实施过程中需要通过制备钌中间体以获得最终产品，导致产品收率偏低；其三，该方法使用的原料 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 本身可以直接用作催化剂的制备，以该结晶水合物作为原料制备亚硝酰硝酸钌，成本较高。

发明内容

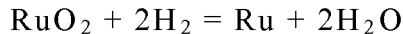
本发明的目的就是要提供一种利用含钌废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钌的方法。该方法简单、高效，可以从负载型含钌废催化剂中直接制备出高纯固体亚硝酰硝酸钌，所得的固体亚硝酰硝酸钌可以作为原料再次制备含钌催化剂。

为实现上述目的，本发明所设计的利用含钌废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钌的方法，包括以下步骤：

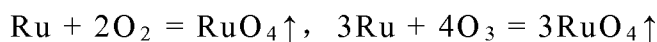
- 1) 将含钌废催化剂干燥后，于 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 煅烧 $2 \sim 4\text{h}$ ，降温至室温，得到含钌黑色固体；
- 2) 将步骤 1) 中得到的含钌黑色固体研磨至粉末，置于流化床反应器中，通氮气或惰性气体置换 $0.5 \sim 2\text{h}$ 后切换为氢气，升温至 $100 \sim 600^\circ\text{C}$ ，恒温还原，将废催化剂中的氧化钌还原为金属钌；
- 3) 将臭氧和空气的混合气通入步骤 2) 中得到的金属钌，对金属钌进行氧化，温度控制在 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ ，产生四氧化钌气体；
- 4) 将步骤 3) 中产生的四氧化钌气体导入盛有硝酸溶液的三级吸收装置中，得到硝酸钌的酸溶液；
- 5) 将亚硝酸钠固体加入步骤 4) 中得到的硝酸钌的酸溶液中，适当搅拌，加热至溶液微沸回流，制得含亚硝酰硝酸钌的溶液；
- 6) 将步骤 5) 中得到的含亚硝酰硝酸钌的溶液用无水乙醚萃取，收集乙醚萃取液，再将乙醚蒸发，得到亚硝酰硝酸钌固体。

其中，所述步骤 1) 中，含钌废催化剂的干燥条件可选为在氮气或惰性气体氛围中升温至 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ ，干燥 $1 \sim 2\text{h}$ ，含钌废催化剂可置于马弗炉中煅烧。

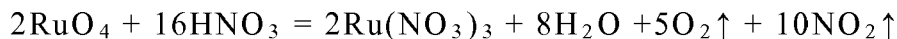
所述步骤 2) 中, 还原反应时, 氢气的流速无特别限制, 但优选为 $1200 \sim 4000 \text{ h}^{-1}$, 还原时间为 $1 \sim 12 \text{ h}$, 优选为 $6 \sim 12 \text{ h}$ 。利用氢气将含钌废催化剂中被氧化的钌还原, 其反应的化学方程式如下:



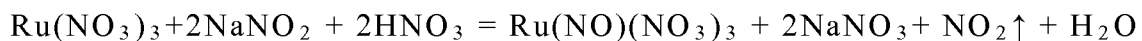
所述步骤 3) 中, 臭氧和空气的混合气的流速无特别限制, 但优选为 $1200 \sim 4000 \text{ h}^{-1}$, 臭氧在所述混合气中的体积分数为 $1 \sim 20\%$, 优选为 15% , 氧化时间为 $1 \sim 12 \text{ h}$, 优选为 $8 \sim 12 \text{ h}$ 。金属钌被混合气氧化为四氧化钌气体, 其反应的化学方程式如下:



所述步骤 4) 中, 所述硝酸溶液的温度为 $50 \sim 95^\circ\text{C}$ 、质量浓度为 $45 \sim 68\%$, 根据含钌废催化剂中钌的负载量计算硝酸溶液的理论用量, 取理论用量的 $1.2 \sim 2.0$ 倍作为硝酸溶液的实际用量。所述三级吸收装置为三个串联的棕色容器。四氧化钌气体通入硝酸溶液中, 四氧化钌气体被吸收, 在加热的条件下生成硝酸钌溶液, 其反应的化学方程式如下:



所述步骤 5) 中, 根据含钌废催化剂中钌的负载量计算亚硝酸钠固体的理论用量, 取理论用量的 $1.5 \sim 2.0$ 倍作为亚硝酸钠固体的实际用量。亚硝酸钠固体适宜缓慢地加入硝酸钌的酸溶液中且伴随适当搅拌, 以使其均匀扩散在硝酸钌的酸溶液中, 加热该溶液至微沸进行回流, 该反应回流时间为 $1 \sim 8 \text{ h}$, 优选为 $4 \sim 8 \text{ h}$ 。加热回流的反应容器为常用的三颈圆底烧瓶, 为本领域常用技术手段, 此处不做赘述。硝酸钌的硝酸溶液与亚硝酸钠发生反应的化学方程式如下:



所述步骤 6) 中, 可进行多次无水乙醚萃取, 提高亚硝酰硝酸钌固体的收率。

所述含钌废催化剂为负载型含钌废催化剂, 其载体范围广, 可为氧化铝、二氧化硅、二氧化锆、二氧化钛和沸石中的一种或几种混合物的组合。载体可以为任何形状, 常见的球型、圆柱型、三叶草型、四叶草型、环型、蜂窝

型等均可利用本发明所述的方法回收钉。

本发明的有益效果：其一，利用本发明所述的方法可以由负载型含钉的废催化剂直接制备固体亚硝酸酞酸钉，回收成本低，所得固体产品便于储存及运输；其二，本发明方法制得的固体亚硝酸酞酸钉不含卤素，避免了含钉催化剂在反应过程中由于卤素而引起的中毒现象；其三，本发明方法操作步骤简单，不涉及钉中间体的引入，有效地提高了固体产品亚硝酸酞酸钉的收率。综上所述，本发明方法实现了钉资源的再利用，回收成本低，操作简单，产品收率高、纯度高，适于规模化生产。

附图说明

图 1 为本发明利用含钉废催化剂制备固体亚硝酸酞酸钉的方法的流程示意图。

具体实施方式

以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步的详细描述，本发明的保护范围并不受这些实施例的限制。

实施例 1

称取 60g 含钉催化剂（球型，Ru/Al₂O₃，Ru 负载量 5%）装在坩埚中，将其置于马弗炉中，通入 N₂，120℃干燥 2h，随后在 450℃煅烧 3h，除去废催化剂中残留的有机物质，冷却至室温称重得到 58.6g 固体。将黑色固体研磨呈均匀粉末，转移至流化床反应器中，通氮气置换 30min 后切换为氢气，氢气空速为 1200h⁻¹，升温至 300℃，恒温还原 12h，继续升温至 600℃，再通入混合气 15vol%O₃/空气，保持混合气空速 1200 h⁻¹流通 12h。将产生的 RuO₄ 气体依次导入 3 个装有 40g 质量浓度为 68% 的硝酸溶液的吸收瓶中，并控制硝酸溶液温度为 75℃附近，得到 Ru(NO₃)₃ 的酸溶液。

收集上述得到的 Ru(NO₃)₃ 酸溶液于三颈圆底烧瓶中，缓慢加入理论用量 1.5 倍（6g）的 NaNO₂ 粉末，搅拌并加热回流 8h，溶液逐渐变为深红黑色。冷却该溶液，用 130ml 无水乙醚萃取 3 次，收集乙醚萃取液，并将乙醚蒸发，

得到棕黄色固体 8.84g。经KBr压片红外分析，其特征峰位于 1924cm^{-1} ，与 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 特征结构参数吻合，计算收率为 96.2%，杂质金属含量 < 30ppm。

实施例 2

称取 50g 含钌催化剂（圆柱型， Ru/SiO_2 ，Ru 负载量 3%）装在坩埚中，将其置于马弗炉中，通入 N_2 ， 120°C 干燥 2h，随后在 450°C 煅烧 3h，冷却至室温称重得到 48.9g 固体。将黑色固体研磨呈均匀粉末，转移至流化床反应器中，通氮气置换 30min 后切换为氢气，氢气空速为 2500 h^{-1} ，升温至 350°C ，恒温还原 10h，继续升温至 620°C ，再通入混合气 15vol% O_3 /空气，保持混合气空速 2500 h^{-1} 流通 10h，将产生的 RuO_4 气体依次导入 3 个装有 24g 质量浓度为 60% 的硝酸溶液的吸收瓶中，控制硝酸溶液温度为 75°C 附近，得到 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 的酸溶液。

将得到的 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 的酸溶液转移至三颈圆底烧瓶中，缓慢加入理论用量 1.8 倍（3.6g）的 NaNO_2 粉末，搅拌并加热回流 4h，溶液逐渐变为深红黑色。冷却该溶液，用 80ml 无水乙醚萃取 3 次，收集乙醚萃取液，并将乙醚蒸发，得到棕黄色固体 4.41g。经KBr压片红外分析，其特征峰位于 1924cm^{-1} ，与 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 特征结构参数吻合，计算收率为 95.8%，杂质金属含量 < 30ppm。

实施例 3

称取 120g 含钌催化剂（三叶草型， Ru/ZrO_2 ，Ru 负载量 4%）装在坩埚中，将其置于马弗炉中，通入 N_2 ， 120°C 干燥 2h，随后在 450°C 煅烧 3h，冷却至室温称重得到 118.2g 固体。将黑色固体研磨呈均匀粉末，转移至流化床反应器中，通氮气置换 30min 后切换为氢气，氢气空速为 4000 h^{-1} ，升温至 350°C ，恒温还原 6h，继续升温至 650°C ，再通入混合气 15vol% O_3 /空气，保持混合气空速 4000 h^{-1} 流通 8h，将产生的 RuO_4 气体依次导入 3 个装有 13g 质量浓度为 45% 的硝酸溶液的吸收瓶中，控制硝酸溶液温度为 75°C 附近，得到

$\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 的酸溶液。

将得到的 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 的酸溶液转移至三颈圆底烧瓶中，缓慢加入理论用量2.0倍（1.29g）的 NaNO_2 粉末，搅拌并加热回流6h，溶液逐渐变为深红黑色。冷却该溶液，用60ml无水乙醚萃取3次，收集乙醚萃取液，并将乙醚蒸发，得到棕黄色固体1.44g。经KBr压片红外分析，其特征峰位于 1924cm^{-1} ，与 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 特征结构参数吻合，计算收率为97.3%，杂质金属含量<30ppm。

实施例4

称取60g含钌催化剂（四叶草型， Ru/TiO_2 ，Ru负载量5%）装在坩埚中，将其置于马弗炉中，通入 N_2 ， 120°C 干燥2h，随后在 450°C 煅烧3h，除去废催化剂中残留的有机物质，冷却至室温称重得到58.1g固体。将黑色固体研磨呈均匀粉末，转移至流化床反应器中，通氮气置换30min后切换为氢气，氢气空速为 2000h^{-1} ，升温至 350°C ，恒温还原8h，继续升温至 620°C ，再通入混合气10vol% O_3 /空气，保持混合气空速 1500h^{-1} 流通5h。将产生的 RuO_4 气体依次导入3个装有27g质量浓度为68%的硝酸溶液的吸收瓶中，并控制硝酸溶液温度为 75°C 附近，得到 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 的酸溶液。

收集上述得到的 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 酸溶液于三颈圆底烧瓶中，缓慢加入理论用量0.9倍的（3.56g） NaNO_2 粉末，搅拌并加热回流6h，溶液逐渐变为深红黑色。冷却该溶液，用100ml无水乙醚萃取3次，收集乙醚萃取液，并将乙醚蒸发，得到棕黄色固体8.21g。经KBr压片红外分析，其特征峰位于 1924cm^{-1} ，与 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 特征结构参数吻合，计算收率为90.3%，杂质金属含量<30ppm。

实施例5

称取60g含钌催化剂（环型， $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ ，Ru负载量1%）装在坩埚中，将其置于马弗炉中，通入 N_2 ， 120°C 干燥2h，随后在 450°C 煅烧3h，除去废催化剂中残留的有机物质，冷却至室温称重得到59.0g固体。将黑色

固体研磨呈均匀粉末，转移至流化床反应器中，通氮气置换 30min后切换为氢气，氢气空速为 2000h^{-1} ，升温至 350°C ，恒温还原 8h，继续升温至 620°C ，再通入混合气 $15\text{vol}\%\text{O}_3/\text{空气}$ ，保持混合气空速 3000h^{-1} 流通 8h。将产生的 RuO_4 气体依次导入 3 个装有 16g质量浓度为 45%的硝酸溶液的吸收瓶中，并控制硝酸溶液温度为 75°C 附近，得到 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 的酸溶液。

收集上述得到的 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 酸溶液于三颈圆底烧瓶中，缓慢加入用量为理论用量 1.5 倍（1.2g）的 NaNO_2 粉末，搅拌并加热回流 6h，溶液逐渐变为深红黑色。冷却该溶液，用 50ml无水乙醚萃取 3 次，收集乙醚萃取液，并将乙醚蒸发，得到棕黄色固体 1.78g。经KBr压片红外分析，其特征峰位于 1924cm^{-1} ，与 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 特征结构参数吻合，计算收率为 96.6%，杂质金属含量 $< 30\text{ppm}$ 。

实施例 6

称取 160g含钌催化剂（蜂窝型， $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ，Ru负载量 2%）装在坩埚中，将其置于马弗炉中，通入 N_2 ， 120°C 干燥 2h，随后在 450°C 煅烧 3h，除去废催化剂中残留的有机物质，冷却至室温称重得到 156.4g固体。将黑色固体研磨呈均匀粉末，转移至流化床反应器中，通氮气置换 30min后切换为氢气，氢气空速为 2000h^{-1} ，升温至 350°C ，恒温还原 8h，继续升温至 620°C ，再通入混合气 $15\text{vol}\%\text{O}_3/\text{空气}$ ，保持混合气空速 2500h^{-1} 流通 8h。将产生的 RuO_4 气体依次导入 3 个装有 8.6g质量浓度为 45%的硝酸溶液的吸收瓶中，并控制硝酸溶液温度为 75°C 附近，得到 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 的酸溶液。

收集上述得到的 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 酸溶液于三颈圆底烧瓶中，缓慢加入理论用量 1.5 倍（0.64g）的 NaNO_2 粉末，搅拌并加热回流 8h，溶液逐渐变为深红黑色。冷却该溶液，用 30ml无水乙醚萃取 3 次，收集乙醚萃取液，并将乙醚蒸发，得到棕黄色固体 0.95g。经KBr压片红外分析，其特征峰位于 1924cm^{-1} ，与 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 特征结构参数吻合，计算收率为 97.2%，杂质金属含量 $< 30\text{ppm}$ 。

结果分析：

根据实施例 1~6 的实验结果，可以得出，根据本发明所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钨的方法，以含钨的废催化剂作为原料制备的固体亚硝酰硝酸钨收率均在 90%以上，并且在优选条件下，其收率可达 95%以上。所得的固体亚硝酰硝酸钨可以作为原料再次制备含钨催化剂，实现了钨资源的有效利用。本发明方法回收成本低，操作简单，制得的产品收率高、纯度高，适于规模化生产。

权 利 要 求 书

1、一种利用含钨废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钨的方法，包括以下步骤：

1) 将含钨废催化剂干燥后，于 300~500℃煅烧 2~4h，降温至室温，得到含钨黑色固体；

2) 将步骤 1) 中得到的含钨黑色固体研磨至粉末，置于流化床反应器中，通氮气或惰性气体置换 0.5~2h 后切换为氢气，升温至 100~600℃，恒温还原，将废催化剂中的氧化钨还原为金属钨；

3) 将臭氧和空气的混合气通入步骤 2) 中得到的金属钨，对金属钨进行氧化，温度控制在 600~650℃，产生四氧化钨气体；

4) 将步骤 3) 中产生的四氧化钨气体导入盛有硝酸溶液的三级吸收装置中，得到硝酸钨的酸溶液；

5) 将亚硝酸钠固体加入步骤 4) 中得到的硝酸钨的酸溶液中，适当搅拌，加热至溶液微沸回流，制得含亚硝酰硝酸钨的溶液；

6) 将步骤 5) 中得到的含亚硝酰硝酸钨的溶液用无水乙醚萃取，收集乙醚萃取液，再将乙醚蒸发，得到亚硝酰硝酸钨固体。

2、根据权利要求 1 所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钨的方法，其特征在于：所述步骤 1) 中，含钨废催化剂的干燥条件为在氮气或惰性气体氛围中升温至 100~150℃，干燥 1~2h。

3、根据权利要求 1 所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钨的方法，其特征在于：所述步骤 2) 中，氢气的流速为 1200~4000h⁻¹，还原时间为 1~12h。

4、根据权利要求 3 所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酰硝酸钨的方法，其特征在于：所述步骤 2) 中，还原时间为 6~12h。

5、根据权利要求 1 所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酸酐硝酸钨的方法，其特征在于：所述步骤 3) 中，臭氧和空气的混合气的流速为 $1200 \sim 4000 \text{h}^{-1}$ ，臭氧在所述混合气中的体积分数为 $1 \sim 20\%$ ，氧化时间为 $1 \sim 12 \text{h}$ 。

6、根据权利要求 5 所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酸酐硝酸钨的方法，其特征在于：所述步骤 3) 中，臭氧的体积分数为 15% ，氧化时间为 $8 \sim 12 \text{h}$ 。

7、根据权利要求 1 所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酸酐硝酸钨的方法，其特征在于：所述步骤 4) 中，硝酸溶液的温度为 $50 \sim 95^\circ\text{C}$ 、质量浓度为 $45 \sim 68\%$ ，根据含钨废催化剂中钨的负载量计算硝酸溶液的理论用量，取理论用量的 $1.2 \sim 2.0$ 倍作为硝酸溶液的实际用量，且硝酸溶液的盛放容器为三个串联的棕色容器。

8、根据权利要求 1 所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酸酐硝酸钨的方法，其特征在于：所述步骤 5) 中，根据含钨废催化剂中钨的负载量计算亚硝酸钠固体的理论用量，取理论用量的 $1.5 \sim 2.0$ 倍作为亚硝酸钠固体的实际用量，加热回流的时间为 $1 \sim 8 \text{h}$ 。

9、根据权利要求 8 所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酸酐硝酸钨的方法，其特征在于：所述步骤 5) 中，加热回流的时间为 $4 \sim 8 \text{h}$ 。

10、根据权利要求 1~9 中任一项所述的利用含钨废催化剂制备固体亚硝酸酐硝酸钨的方法，其特征在于：所述含钨废催化剂为负载型含钨废催化剂，其载体为氧化铝、二氧化硅、二氧化锆、二氧化钛和沸石中的一种或几种混合物的组合。