



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116037609 A

(43) 申请公布日 2023.05.02

(21) 申请号 202310094674.1

B09B 101/95 (2022.01)

(22) 申请日 2023.02.10

(71) 申请人 成都华域环保有限公司

地址 610000 四川省成都市彭州市成都石油化学工业园区内技术创新中心大楼  
A区第6层

(72) 发明人 王莉 崔振涛 曾兰 魏可

高其兵 杨兴福 王贵萍

(74) 专利代理机构 成都华飞知识产权代理事务

所(普通合伙) 51281

专利代理师 徐鸿

(51) Int. Cl.

B09B 3/30 (2022.01)

B09B 5/00 (2006.01)

B03C 1/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种回收利用催化裂化废催化剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及催化剂回收利用技术领域,提供了一种回收利用催化裂化废催化剂的方法,包括以下步骤:步骤S1.将催化裂化废催化剂进行磁分离处理以得到低磁剂和高磁剂;步骤S2.以步骤S1中得到的高磁剂作为原料,采用浸渍法或球磨法制备得到二噁英分解剂。本发明提供的回收利用催化裂化废催化剂的方法,通过将催化裂化废催化剂经磁分离后得到的高磁剂作为原料,并采用浸渍法或球磨法进行制备得到一种新的二噁英分解剂,生产成本低,二次污染少,真正实现了催化裂化废催化剂的资源化利用,大大提高了回收利用催化裂化废催化剂的综合经济效益和社会效益。

1. 一种回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,包括以下步骤:  
步骤S1.将催化裂化废催化剂进行磁分离处理以得到低磁剂和高磁剂;  
步骤S2.以步骤S1中得到的高磁剂作为原料,采用浸渍法或球磨法制备得到二噁英分解剂。
2. 根据权利要求1所述的回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,在步骤S2中,采用浸渍法制备二噁英分解剂的步骤包括:  
步骤S21.取一定量的高磁剂和 $TiO_2$ 粉末混合均匀,以得到混合物;  
步骤S22.将步骤S21中得到的混合物在 $105^{\circ}C$ 条件下干燥12h,冷却后称取一定量的混合物;  
步骤S23.将一定量的偏钒酸铵溶于草酸中,并加入去离子水,以制成 $V_2O_5$ 浸渍液;  
步骤S24.将步骤S23中制得的 $V_2O_5$ 浸渍液缓慢倒入步骤S22中称取的混合物中,充分搅拌成糊状膏体,让糊状膏体在空气气氛中静置24h后在 $105^{\circ}C$ 条件下干燥,以得到粉末;  
步骤S25.在空气气氛中对步骤S24中干燥后的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二噁英分解剂。
3. 根据权利要求2所述的回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,在步骤S21中,高磁剂的质量含量为 $0.1\%-90\%$ , $TiO_2$ 的质量含量为 $0.1\%-10\%$ 。
4. 根据权利要求2所述的回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,在步骤S23中,草酸的摩尔添加量为偏钒酸铵的摩尔添加量的两倍。
5. 根据权利要求2所述的回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,在步骤S25中,煅烧温度为 $200-800^{\circ}C$ ,煅烧时间为1-48h。
6. 根据权利要求1所述的回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,在步骤S2中,采用球磨法制备二噁英分解剂的步骤包括:  
步骤S21'.称取一定量高磁剂、 $V_2O_5$ 粉末以及 $TiO_2$ 粉末混合均匀,以得到混合物;  
步骤S22'.将步骤S21'中得到的混合物置于球磨罐中进行研磨,以得到粉末;  
步骤S23'.在空气气氛中,将步骤S22'中得到的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二噁英分解剂。
7. 根据权利要求6所述的回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,在步骤S21'中,高磁剂的质量分数为 $0.1\%-90\%$ , $V_2O_5$ 粉末的质量分数为 $0.1\%-10\%$ , $TiO_2$ 粉末的质量分数为 $0.1\%-10\%$ 。
8. 根据权利要求6所述的回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,在步骤S22'中,球磨罐中具有两种不锈钢球,两种不锈钢球的直径分别为10mm和5mm,且两种不锈钢球的质量比为1:1。
9. 根据权利要求6或8所述的回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,在步骤S22'中,球磨罐中的不锈钢球与混合物的质量比为10:1-100:1,球磨罐的转速为100-1000rpm,球磨时间为1-48h。
10. 根据权利要求6所述的回收利用催化裂化废催化剂的方法,其特征在于,在步骤S23'中,煅烧温度为 $200-800^{\circ}C$ ,煅烧时间为1-48h。

## 一种回收利用催化裂化废催化剂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂回收利用技术领域,具体而言,涉及一种回收利用催化裂化废催化剂的方法。

### 背景技术

[0002] 催化裂化是一种重要的石油二次加工工艺,通过催化裂化可以将高沸点、高分子量的重油大分子转变成高附加值的产品。在催化裂化的过程中,催化剂起着举足轻重的作用,其应用规模大,年均消耗量在数十万吨以上,因此也就产生了大量的催化裂化废催化剂(FCC)。

[0003] 现有催化裂化废催化剂常见的处理方式主要有以下几种:

[0004] 第一种为化学法再生,此方法处理过程复杂,不但不能同时除去催化裂化废催化剂中的Ni、Fe、V,而且还需用到有毒的Cl<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S等,产污多,再生得到的催化剂活性不如新剂;

[0005] 第二种为磁分离回用低磁剂,此方法虽然简单,但只有低磁剂可以回用,高磁剂无法资源化利用;

[0006] 其他处理方法(如地下掩埋),此方法虽然同样简单,但是不环保且浪费资源。同时,也有将催化裂化废催化剂作为水泥、沥青、砖的配料的方法,然而,此类方法仅能利用催化裂化废催化剂的骨架,而对于稀土等金属则无法合理化利用,经济价值低。

[0007] 综上所述,亟待开发一种方法简单、利用率高、环境友好、经济效益好的催化裂化废催化剂回收利用方法。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种能够回收利用催化裂化废催化剂经磁分离后得到的高磁剂的方法,从而有效提高催化裂化废催化剂的回收利用率以及催化裂化废催化剂回收利用后所产生的经济效益。

[0009] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0010] 本发明提供了一种回收利用催化裂化废催化剂的方法,包括以下步骤:

[0011] 步骤S1.将催化裂化废催化剂进行磁分离处理以得到低磁剂和高磁剂;

[0012] 步骤S2.以步骤S1中得到的高磁剂作为原料,采用浸渍法或球磨法制备得到二噁英分解剂。

[0013] 在一些可能的实施例中,在步骤S2中,采用浸渍法制备二噁英分解剂的步骤包括:

[0014] 步骤S21.取一定量的高磁剂和TiO<sub>2</sub>粉末混合均匀,以得到混合物;

[0015] 步骤S22.将步骤S21中得到的混合物在105℃条件下干燥12h,冷却后称取一定量的混合物;

[0016] 步骤S23.将一定量的偏钒酸铵溶于草酸中,并加入去离子水,以制成V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浸渍液;

[0017] 步骤S24.将步骤S23中制得的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浸渍液缓慢倒入步骤S22中称取的混合物中,充

分搅拌成糊状膏体,让糊状膏体在空气气氛中静置24h后在105℃条件下干燥,以得到粉末;其中,在105℃条件下进行干燥时的干燥时间为12-72h。

[0018] 步骤S25.在空气气氛中对步骤S24中干燥后的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二噁英分解剂。

[0019] 在一些可能的实施例中,在步骤S21中,高磁剂的质量含量为0.1%-90%,TiO<sub>2</sub>的质量含量为0.1%-10%。

[0020] 在一些可能的实施例中,在步骤S23中,草酸的摩尔添加量为偏钒酸铵的摩尔添加量的两倍。

[0021] 在一些可能的实施例中,在步骤S25中,煅烧温度为200-800℃,煅烧时间为1-48h。

[0022] 在一些可能的实施例中,在步骤S2中,采用球磨法制备二噁英分解剂的步骤包括:

[0023] 步骤S21'.称取一定量高磁剂、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末以及TiO<sub>2</sub>粉末混合均匀,以得到混合物;

[0024] 步骤S22'.将步骤S21'中得到的混合物置于球磨罐中进行研磨,以得到粉末;

[0025] 步骤S23'.在空气气氛中,将步骤S22'中得到的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二噁英分解剂。

[0026] 在一些可能的实施例中,在步骤S21'中,高磁剂的质量分数为0.1%-90%,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末的质量分数为0.1%-10%,TiO<sub>2</sub>粉末的质量分数为0.1%-10%。

[0027] 在一些可能的实施例中,在步骤S22'中,球磨罐中具有两种不锈钢球,两种不锈钢球的直径分别为10mm和5mm,且两种不锈钢球的质量比为1:1。

[0028] 在一些可能的实施例中,在步骤S22'中,球磨罐中的不锈钢球与混合物的质量比为10:1-100:1,球磨罐的转速为100-1000rpm,球磨时间为1-48h。

[0029] 在一些可能的实施例中,在步骤S23'中,煅烧温度为200-800℃,煅烧时间为1-48h。

[0030] 本发明实施例的技术方案至少具有如下优点和有益效果:

[0031] 本发明提供的回收利用催化裂化废催化剂的方法,通过将催化裂化废催化剂经磁分离后得到的高磁剂作为原料,并采用浸渍法或球磨法进行制备得到一种新的二噁英分解剂,生产成本低,二次污染少,真正实现了催化裂化废催化剂的资源化利用,大大提高了回收利用催化裂化废催化剂的综合经济效益和社会效益。

### 具体实施方式

[0032] 本发明提供了一种回收利用催化裂化废催化剂的方法,该方法包括以下步骤:

[0033] 步骤S1.将催化裂化废催化剂进行磁分离处理以得到低磁剂和高磁剂。

[0034] 需要说明的是,催化裂化废催化剂经磁分离后得到的低磁剂可直接作为平衡剂回用,以实现低磁剂的回收利用。

[0035] 对于催化裂化废催化剂经磁分离后得到的高磁剂中的部分金属含量表如下表1所示。

[0036] 表1高磁剂中的部分金属含量表

元素	La	Ce	V	Ni	Ti
百分含量%	3.56	3.07	0.98	0.46	0.20 2

[0038] 根据分析,高磁剂中保留着超稳沸石的完整骨架和多孔结构,理化性质稳定,同时结合表1可见,高磁剂中含有很多的过渡金属,例如La、Ce、V、Ni等,结合高磁剂的特点,考虑将高磁剂作为原料来制备得到一种新的二噁英分解剂。

[0039] 步骤S2.以步骤S1中得到的高磁剂作为原料,采用浸渍法或球磨法制备得到一种新的二噁英分解剂。其中,以二噁英分解剂的总质量为基准,该二噁英分解剂的主要化学组分包括:主要活性组分为 $V_2O_5$ ,其质量含量为0.1%-10%,助催化剂为 $TiO_2$ ,其质量含量为0.1%-10%,基质为高磁剂,其质量含量为0.1%-90%。

[0040] 通过将高磁剂作为原料以制备得到一种新的用于分解二噁英的二噁英分解剂,实现了高磁剂的回收利用,使得催化裂化废催化剂得到了更加充分的资源化利用。

[0041] 需要说明的是,在实际制备二噁英分解剂时还应适当添加粘结剂、分散剂、保水剂、润滑剂等添加剂,以使得制得的二噁英分解剂在较低的温度下也能对二噁英有优良的分解作用,从而适用于工业化大规模生产。

[0042] 为了更加清楚直观的理解本发明提供的回收利用催化裂化废催化剂的方法,下面将结合具体地实施例对采用浸渍法或球磨法制备二噁英分解剂的过程作进一步的阐述。

[0043] 实施例1

[0044] 在步骤S2中,采用浸渍法制备二噁英分解剂的步骤包括:

[0045] 步骤S21.取一定量的高磁剂和 $TiO_2$ 粉末混合均匀,以得到混合物;其中,高磁剂的质量含量为90%, $TiO_2$ 粉末的质量含量为5%。

[0046] 步骤S22.将步骤S21中得到的混合物在105℃条件下干燥12h,冷却后称取95g的混合物。

[0047] 步骤S23.将6.41g的偏钒酸铵溶于草酸中,并加入适量的去离子水,以制成 $V_2O_5$ 浸渍液;其中,草酸的摩尔添加量为偏钒酸铵的摩尔添加量的两倍左右。

[0048] 步骤S24.将步骤S23中制得的 $V_2O_5$ 浸渍液缓慢倒入步骤S22中称取的混合物中,充分搅拌成糊状膏体,让糊状膏体在空气气氛中静置24h后在105℃条件下干燥24h,以得到粉末。

[0049] 步骤S25.在空气气氛中对步骤S24中干燥后的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二噁英分解剂;其中,煅烧温度为400℃,煅烧时间为9h。

[0050] 实施例2

[0051] 在步骤S2中,采用浸渍法制备二噁英分解剂的步骤包括:

[0052] 步骤S21.取一定量的高磁剂和 $TiO_2$ 粉末混合均匀,以得到混合物;其中,高磁剂的质量含量为80%, $TiO_2$ 粉末的质量含量为10%。

[0053] 步骤S22.将步骤S21中得到的混合物在105℃条件下干燥12h,冷却后称取90g的混合物。

[0054] 步骤S23.将12.82g的偏钒酸铵溶于草酸中,并加入适量的去离子水,以制成 $V_2O_5$ 浸渍液;其中,草酸的摩尔添加量为偏钒酸铵的摩尔添加量的两倍左右。

[0055] 步骤S24.将步骤S23中制得的 $V_2O_5$ 浸渍液缓慢倒入步骤S22中称取的混合物中,充分搅拌成糊状膏体,让糊状膏体在空气气氛中静置24h后在105℃条件下干燥48h,以得到粉末。

[0056] 步骤S25.在空气气氛中对步骤S24中干燥后的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二

噁英分解剂;其中,煅烧温度为450℃,煅烧时间为6h。

[0057] 实施例3

[0058] 在步骤S2中,采用浸渍法制备二噁英分解剂的步骤包括:

[0059] 步骤S21.取一定量的高磁剂和 $\text{TiO}_2$ 粉末混合均匀,以得到混合物;其中,高磁剂的质量含量为80%, $\text{TiO}_2$ 粉末的质量含量为5%。

[0060] 步骤S22.将步骤S21中得到的混合物在105℃条件下干燥12h,冷却后称取85g的混合物。

[0061] 步骤S23.将18.42g的偏钒酸铵溶于草酸中,并加入适量的去离子水,以制成 $\text{V}_2\text{O}_5$ 浸渍液;其中,草酸的摩尔添加量为偏钒酸铵的摩尔添加量的两倍左右。

[0062] 步骤S24.将步骤S23中制得的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 浸渍液缓慢倒入步骤S22中称取的混合物中,充分搅拌成糊状膏体,让糊状膏体在空气气氛中静置24h后在105℃条件下干燥72h,以得到粉末。

[0063] 步骤S25.在空气气氛中对步骤S24中干燥后的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二噁英分解剂;其中,煅烧温度为600℃,煅烧时间为3h。

[0064] 实施例4

[0065] 在步骤S2中,采用球磨法制备二噁英分解剂的步骤包括:

[0066] 步骤S21'.称取90g高磁剂、5g $\text{V}_2\text{O}_5$ 粉末以及5g $\text{TiO}_2$ 粉末混合均匀,以得到混合物。

[0067] 步骤S22'.将步骤S21'中得到的混合物置于球磨罐中进行研磨,以得到粉末;其中,球磨罐中具有两种不锈钢球,两种不锈钢球的直径分别为10mm和5mm,且两种不锈钢球的质量比为1:1,球磨罐中的不锈钢球与混合物的质量比则为10:1,同时控制球磨罐的转速为1000rpm,球磨时间为48h。

[0068] 步骤S23'.研磨后,在空气气氛中,将步骤S22'中得到的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二噁英分解剂;其中,煅烧温度为600℃,煅烧时间为3h。

[0069] 实施例5

[0070] 在步骤S2中,采用球磨法制备二噁英分解剂的步骤包括:

[0071] 步骤S21'.称取80g高磁剂、10g $\text{V}_2\text{O}_5$ 粉末以及10g $\text{TiO}_2$ 粉末混合均匀,以得到混合物。

[0072] 步骤S22'.将步骤S21'中得到的混合物置于球磨罐中进行研磨,以得到粉末;其中,球磨罐中具有两种不锈钢球,两种不锈钢球的直径分别为10mm和5mm,且两种不锈钢球的质量比为1:1,球磨罐中的不锈钢球与混合物的质量比则为50:1,同时控制球磨罐的转速为500rpm,球磨时间为36h。

[0073] 步骤S23'.研磨后,在空气气氛中,将步骤S22'中得到的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二噁英分解剂;其中,煅烧温度为500℃,煅烧时间为6h。

[0074] 实施例6

[0075] 在步骤S2中,采用球磨法制备二噁英分解剂的步骤包括:

[0076] 步骤S21'.称取95g高磁剂、3g $\text{V}_2\text{O}_5$ 粉末以及2g $\text{TiO}_2$ 粉末混合均匀,以得到混合物。

[0077] 步骤S22'.将步骤S21'中得到的混合物置于球磨罐中进行研磨,以得到粉末;其中,球磨罐中具有两种不锈钢球,两种不锈钢球的直径分别为10mm和5mm,且两种不锈钢球的质量比为1:1,球磨罐中的不锈钢球与混合物的质量比则为70:1,同时控制球磨罐的转速

为800rpm,球磨时间为24h。

[0078] 步骤S23'. 研磨后,在空气气氛中,将步骤S22'中得到的粉末进行煅烧,以得到粉末状的二噁英分解剂;其中,煅烧温度为600℃,煅烧时间为6h。

[0079] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。