

废催化剂回收利用

● 孙锦宜 刘惠青 编著

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心



废催化剂回收利用

孙锦宜 刘惠青 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

废催化剂回收利用/孙锦宜, 刘惠青编著. —北京:
化学工业出版社, 2001.5

ISBN 7-5025-3191-2

I. 废… II. ①孙…②刘… III. 金属催化剂—废
物综合利用 IV. X783

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 17548 号

废催化剂回收利用

孙锦宜 刘惠青 编著

责任编辑: 马 强

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市云浩印刷厂印刷

北京市云浩印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 10 $\frac{1}{4}$ 字数 227 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3191-2/X·88

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序 言

石油和化工是 20 世纪以来的主要工业部门之一。20 世纪 50 年代之后，特别是近 20 年来，我国石油和化工工业得到飞速的发展，如合成氨、甲醇、乙烯、硝酸、硫酸以及油气产品，其中催化剂发挥了巨大的作用。

催化剂是一种精细化工产品，它的特性是：在化学反应中能改善化学反应和改变反应速度，而其本身不参与化学反应的化学计量。目前，催化剂的研制和生产已成为一个重要的行业，21 世纪仍将主宰着石油和化工行业的发展。

为了提高催化剂的活性、选择性和耐毒性等性能，人们不惜选用一些有色金属和贵金属作为其组分，由此也提高了催化剂的生产成本。进行废催化剂的回收利用，不仅可以降低催化剂成本，变废为宝，物尽其用，而且在可持续发展中，能对环境保护起到积极和重要的作用。

全世界每年约排放 80 万 t 废催化剂，我国每年石油和化工催化剂的更换量超过 10 万 t，其中化肥行业所更换的催化剂就接近 3 万 t。废催化剂的回收利用已成为科研、生产和环保部门的重点工作，不少单位已开发了废催化剂回收利用的方法和途径，并有很多成果已转化为生产力，在工业上的实施已获得较好的经济效益、社会效益和环保效益。

本书对于宣传、推广废催化剂回收技术将会起到有益的作用。

冯元琦

2000 年 10 月北京

前 言

本书是在作者收集废催化剂回收利用的相关资料的基础上，经过全面、系统的分析和汇集整理，最终编著而成的。希望本书的出版能对新催化剂的开发、研制工作有所促进，也能对我国环保工作的开展有所促进。

我真诚地将此书献给有志于研究废催化剂回收利用的人们，献给热心于废催化剂回收利用的人们。

本人在编著此书的过程中得到了许多人的大力支持和帮助。

非常感谢化学工业出版社对此书出版的鼎力相助。

非常感谢原化学工业部总工程师（化工部经济技术委员会高工）冯元琦教授对此书的大力支持。他除了从思想上给以鼓励外，还亲自为此书撰写了序并提供了许多有关资料。

感谢南化集团研究院的老领导们，多年来为我创造了非常宽松的工作环境，使我有较多的时间和精力投入到本书的写作之中。

在编著本书时曾得到南化集团公司总工程师曹荣的支持，得到原《南化科技》编辑陈文灏的支持。还得到湖北省化学所孔渝华教授、福建晋江东风化工厂陈长金厂长的支持。谨借机会向所有支持和帮助我编著此书的人们表示衷心的感谢。

全书由原《工业催化》主编赵骧研究员协助审核。刘莺为此书翻译了不少参考资料，并帮助收集整理资料。

因时间比较仓促，本人水平有限，书中的错误和不足之处，请大家指正。

孙锦宜

2000 年 12 月 25 日

内 容 提 要

本书共分十章，主要介绍了废催化剂的回收利用的方法。

全书按废催化剂中所含金属的品种进行了分类。第一章为基本情况，介绍了废催化剂回收利用的一般性问题和共性的问题。第二章介绍了含贵金属催化剂的回收利用。其余几章依次介绍了含钼、钴、锌、铜、镍、钒、铬金属催化剂的回收利用。最后一章介绍了含铁、锑、硅/铝等催化剂的回收利用。对于多组分催化剂来说，主要根据其回收金属的品种进行归类，例如对于含 Co-Mo-Ni 加氢类催化剂而言，如若回收工艺以回收钴为主，则归钴系；如若以回收钼为主，则归钼系；以镍为主，归镍系。

本书可供催化剂生产、使用单位，科研及设计单位，大专院校，冶金部门和废催化剂回收部门的工作人员作参考；也可供环保部门的工作人员作参考。

目 录

1 基本情况及机理	1
1.1 废催化剂回收利用的重要意义	2
1.2 废催化剂回收利用的现状	5
1.2.1 国外情况	5
1.2.2 国内情况	11
1.3 废催化剂的分类	14
1.3.1 按形状分	15
1.3.2 按数量分	16
1.3.3 按经济效益分	16
1.3.4 按载体分	17
1.3.5 按吸附物分	17
1.3.6 按组分分	18
1.4 废催化剂的常规回收方法及机理	19
1.4.1 干法	19
1.4.2 湿法	19
1.4.3 干湿结合法	20
1.4.4 不分离法	20
1.4.5 废催化剂回收机理	21
1.5 废催化剂回收利用的一般步骤	38
1.5.1 调查研究	38
1.5.2 选择合理的回收工艺路线	39
1.5.3 进行回收小试验	40
1.5.4 对初选工艺的重新评价	40
1.6 废催化剂回收利用前景展望	41

1.6.1	废催化剂的收集问题	41
1.6.2	废催化剂的保管问题	42
1.6.3	废催化剂的回收技术与设备问题	42
1.6.4	法规及组织机构问题	43
1.6.5	标准化问题	43
2	含贵金属废催化剂的回收利用	45
2.1	含银废催化剂的回收利用	45
2.1.1	硝酸溶解法	46
2.1.2	混酸溶解法	49
2.1.3	酸碱法	49
2.1.4	硫化物法	50
2.1.5	置换法	50
2.1.6	还原法	51
2.1.7	离子交换法	51
2.1.8	电解法	51
2.1.9	重制银催化剂法	52
2.1.10	废银催化剂的再生法	52
2.2	含铂废催化剂的回收利用	53
2.2.1	铂重整催化剂的回收利用	53
2.2.2	二甲苯异构化催化剂的回收利用	66
2.2.3	铂合金催化剂的回收利用	67
2.2.4	其他含铂催化剂的回收利用	76
2.3	汽车排气催化剂的回收利用	81
2.3.1	湿式溶解法	82
2.3.2	湿式抽提法	82
2.3.3	还原法	82
2.3.4	氰化物浸渍法	83
2.3.5	等离子熔融法	83
2.3.6	电解分离法	84
2.3.7	氯化法	84

2.3.8	湿式置换法	85
2.3.9	离子交换法	86
2.3.10	铜捕集法	88
2.3.11	高温熔融法	89
2.3.12	盐化焙烧-水浸法	89
2.4	含钯废催化剂的回收利用	90
2.4.1	钯-铜催化剂的回收利用	90
2.4.2	活性炭载钯催化剂的回收利用	91
2.4.3	氧化铝载钯催化剂的回收利用	99
2.4.4	乙二醇酯合成用钯催化剂的回收利用	104
2.4.5	合金载钯催化剂的回收利用	105
2.4.6	钯-锰催化剂的回收利用	105
2.5	含铑废催化剂的回收利用	106
2.5.1	氯化法	106
2.5.2	离子交换法	106
3	含钼废催化剂的回收利用	110
3.1	钼-钒催化剂的回收利用	112
3.1.1	氧化焙烧法	112
3.1.2	萃取法	112
3.1.3	碱浸法	113
3.1.4	硫化物净化法	114
3.1.5	双氧水浸取法	114
3.1.6	离子交换法	114
3.2	钼-硅催化剂的回收利用	114
3.3	钼-铁催化剂的回收利用	115
3.3.1	熔炼法	115
3.3.2	碱浸法	117
3.4	钼-镍催化剂的回收利用	117
3.4.1	硫化物沉淀法	117
3.4.2	还原法	118

3.4.3	分步浸取法	118
3.4.4	碱浸法	119
3.4.5	氨浸法	119
3.4.6	氯化挥发法	120
3.4.7	加碱焙烧法	120
3.5	钼-钴催化剂的回收利用	121
3.5.1	加氢脱硫催化剂的回收利用	122
3.5.2	耐硫变换催化剂的回收利用	125
3.6	钼铈催化剂的回收利用	130
3.7	钼钛催化剂的回收利用	131
4	含钴废催化剂的回收利用	133
4.1	钴镍催化剂的回收利用(碱浸法)	133
4.2	钴铝催化剂的回收利用(碱熔融法)	133
4.3	钴钼催化剂的回收利用	134
4.3.1	硫酸溶解法	134
4.3.2	混酸溶解法	134
4.3.3	再生法	135
4.4	铁钴氨合成催化剂的回收利用(氧化沉淀法)	135
4.5	氧化钴氨氧化制硝酸用催化剂的回收利用	137
4.5.1	还原法	137
4.5.2	再生法	138
4.6	羰基合成用催化剂的回收利用	138
4.7	环烷酸钴的回收利用	138
4.7.1	复分解法	139
4.7.2	合成法	141
4.8	钴锰催化剂的回收利用	142
4.8.1	不分离回收法	143
4.8.2	分离回收法	149
4.9	其他含钴催化剂的回收利用	153
4.9.1	制磨料法	153

4.9.2	乙酸溶解法	154
5	含锌废催化剂的回收利用	155
5.1	制取金属锌的方法	156
5.1.1	氧化焙烧法	156
5.1.2	熔炼法	156
5.1.3	酸溶电解法	157
5.2	制取氧化锌的方法	157
5.2.1	水洗焙烧法	157
5.2.2	酸溶沉淀法	158
5.2.3	光催化氧化法	158
5.3	制取氯化锌的方法	160
5.3.1	生产氯化锌的方法	160
5.3.2	氯化锌的回收方法	161
5.4	制取含锌微肥的方法	162
5.4.1	制取硫酸锌的方法	162
5.4.2	制取锌镁混合微肥的方法	165
5.4.3	制取尿素锌肥的方法	167
5.4.4	制取锌氮合剂的方法	171
5.4.5	制取硝铵锌的方法	172
5.5	再制脱硫剂的方法	172
6	含镍废催化剂的回收利用	174
6.1	制取金属镍及其合金	175
6.1.1	电极电炉法	175
6.1.2	还原冶炼法	176
6.1.3	阳极液浸取法	177
6.1.4	氯化挥发法	177
6.1.5	萃取分离法	178
6.2	制取硫酸镍等镍盐	179
6.2.1	硫化法	179
6.2.2	氧化除杂法	180

6.2.3	黄钠铁矾沉铁法	189
6.2.4	碱溶法	191
6.2.5	溶剂萃取法	193
6.2.6	碱熔法	197
6.2.7	电解法	197
6.2.8	离子交换法	198
6.3	制取镍氨络合物	198
6.3.1	制取硫酸铵镍	198
6.3.2	制取碳酸铵镍	199
6.4	重制催化剂	200
6.4.1	制蒸汽转化催化剂	200
6.4.2	制苯酚加氢催化剂	204
6.4.3	制油脂加氢催化剂	205
6.4.4	制羰基镍催化剂	207
6.5	废加氢脱硫催化剂的回收利用	207
7	含铜废催化剂的回收利用	209
7.1	制取金属铜	210
7.1.1	氯化挥发法	210
7.1.2	熔炼法	210
7.2	制取氧化铜	211
7.3	制取氯化亚铜	211
7.3.1	碱法回收	212
7.3.2	生产氯化亚铜联产聚铁	212
7.3.3	氯化亚铜联产氧化锌	213
7.4	制取硫酸铜	215
7.4.1	置换法	215
7.4.2	重结晶法	217
7.4.3	多组分相平衡法	218
7.4.4	抽提法	219
7.4.5	络合浸取法	220

7.4.6	萃取分离法	222
7.5	制取微肥的方法	222
7.5.1	酸溶法	222
7.5.2	高温焙烧酸浸法	223
7.6	重制催化剂	224
7.6.1	硝酸液相混沉法	224
7.6.2	高温焙烧水洗酸浸法	225
7.6.3	氨络合物法	226
7.6.4	氨浸沉淀法	229
7.7	含铜废催化剂的直接利用	230
7.7.1	作低变催化剂的保护剂	230
7.7.2	作联醇催化剂的保护剂	230
8	含铬废催化剂的回收利用	232
8.1	铁铬催化剂的回收利用	233
8.1.1	制取铬盐的方法	234
8.1.2	制铬铁合金	236
8.1.3	制中变催化剂	237
8.1.4	制陶瓷用釉颜料	243
8.1.5	制作脱硫剂的方法	244
8.1.6	制砖的方法	245
8.2	铜铬催化剂的回收利用	246
8.2.1	焙烧-酸浸法	246
8.2.2	氧化-钠化焙烧法	247
8.3	铬铝催化剂的回收利用	248
9	含钒废催化剂的回收利用	249
9.1	还原氧化法	250
9.1.1	还原浸取法	250
9.1.2	还原酸浸法	252
9.1.3	改进的还原浸取法	254
9.2	酸溶法	256

9.2.1	酸溶氧化法	256
9.2.2	酸溶中和法	257
9.2.3	酸溶中和氧化法	257
9.3	碱浸法	259
9.3.1	氢氧化钠法	260
9.3.2	碳酸钠法	260
9.3.3	双氧水氧化法	261
9.4	富集提取法回收	262
9.5	高温活化法	264
9.6	重制钒催化剂	266
9.6.1	加木薯粉法	266
9.6.2	加淀粉法	267
9.6.3	沉淀硅胶法	268
9.7	溶剂萃取法	271
9.7.1	以脂族胺为萃取剂	271
9.7.2	TBP 为萃取剂	271
9.7.3	以 N-235 为萃取剂	273
9.7.4	以 TOA 为萃取剂	274
9.7.5	以 N-263 为萃取剂	274
9.7.6	以 P204 为萃取剂	277
9.7.7	有机胺为萃取剂	279
9.8	离子交换法	280
9.9	固化处理法	281
10	其他废催化剂的回收利用	284
10.1	含铁废催化剂的回收利用	284
10.1.1	作炼铁原料	284
10.1.2	作氨合成催化剂原料	284
10.1.3	作脱硫剂使用	285
10.2	含铈废催化剂的回收利用	285
10.2.1	制取氧化铈	286

10.2.2 制取混合氧化铈	288
10.2.3 制取五氯化铈	289
10.3 卤化物的回收利用	290
10.3.1 制取氟磺酸	290
10.3.2 制取溴化钠	290
10.4 己二酸生产用催化剂的回收利用	291
10.5 硅铝催化剂的回收利用	292
10.5.1 沸石催化剂的回收利用	292
10.5.2 硫磺回收催化剂的回收利用	294
10.5.3 催化裂化装置用催化剂的回收利用	295
10.5.4 废氧化铝催化剂制取高纯超细氧化铝的方法	296
10.6 含锰废催化剂的回收利用	297
10.7 含汞废催化剂的回收利用	298
附录 废催化剂分析方法集锦	299

1 基本情况及机理

现代科技的飞速发展需要各种高新材料的支持，而这些材料的生产又与催化剂密切相关。据统计化学工业中约有 80% 的反应离不开相应的催化剂。此外，石油炼制过程和环境污染物的控制及治理也都需要催化剂。据资料统计，按质量计，全世界每年消费的催化剂数量约为 80 万 t（不包括烷基化用的硫酸与氢氟酸催化剂），其中炼油催化剂约 41.5 万 t（占 52%），化工催化剂 33.5 万 t（占 42%），环保催化剂约 4700 万只催化转化器重约 4.7 万 t（占 6%）。我国工业催化剂年耗量约 7 万多 t，其中化肥催化剂接近 3 万 t。目前每年全世界对催化剂产品需求的总销售额已达 74 亿美元，预计到 2001 年全球催化剂的销售额将达到 107 亿美元^[1]（不包括许多大型企业自产自用的催化剂，其价值约合 10 亿美元以上）。其中炼油催化剂为 24 亿美元（占 22.4%），化工催化剂为 43 亿美元（占 40.2%），环保催化剂为 40 亿美元（占 37.4%）。据世界市场研究机构福斯特与沙利文（Frost & Sullivan）公司的预测在今后的十年内炼油催化剂将增长 5%，化工催化剂将增长 1% ~ 2%，而环保催化剂将增长 13%^[2]。

随着催化剂使用时间的增长，催化剂发生热老化，因过热而导致活性组分晶粒的长大甚至发生烧结而使催化活性下降；也会因遭受某些毒物的毒害而部分或全部丧失活性；亦会因一些污染物诸如油污、焦炭等积聚在催化剂活性表面上或堵塞催化剂孔道而降低活性；或因催化剂抗破碎强度欠佳，使用一段