

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.<sup>4</sup>



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 01848 A

B01J 23/10

B01J 23/76

B01J 23/28

B01J 23/34

B01J23/22

B01J37/03

C01B 21/26

CN 85 1 01848 A

[43]公开日 1986年10月8日

[21]申请号 85 1 01848

[22]申请日 85. 4. 1

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 吴越 王承宪 王成林 窦伯生

范致荣 贾树贤 姚国生 范淑蓉

李焕武 张伯东 崔豪星 王玉华

杨桐生 范玉琴 王秋波

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 宋天平 曹桂珍

[54]发明名称 氨氧化制硝酸稀土复合氧化物催化剂

[57]摘要

氨氧化制硝酸属基础化工制备中无机合成类。本发明是以稀土复合氧化物取代铂网作为  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  反应的催化剂。通式为  $\text{ABO}_3$ ，其中A为一个或多个稀土元素、碱金属或碱土金属元素。B为一个或多个过渡金属元素。催化剂合成采用共沉淀法，可以大批量制备。经实验室和扩大试验表明该类催化剂具有寿命长，效率高、成本低的特点，运转三个月NO收率为95~97%。

242/8603521/05

北京市期刊登记证第1405号

1. 硝酸工业上实现  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  这一氧化反应，均采用铂网催化剂。采用非铂催化剂（例如过渡金属氧化物）还存在难以实施的技术问题。本发明的特征在于采用一类  $\text{ABO}_3$  型稀土复合氧化物作为催化剂成功地在工业生产条件下实现了这一反应，而且具有高效率、长寿命、低成本的特点。本发明所用稀土  $\text{ABO}_3$  复合氧化物中  $\text{A}=\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}$  或混合稀土（RE）； $\text{B}=\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Mo}$ ；A位和B位可以是一个也可以是多个元素。其式为  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ )。

2. 如同权利要求1所述的  $\text{ABO}_3$  型稀土复合氧化物催化剂，其制法有多种。本发明特征在于用共沉淀法，控制合适的条件，按一定方式加料从而得到高效的催化剂，并且适于大批量制造。制造中使用沉淀剂  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ；PH调节剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ；沉淀条件：温度  $20\sim 80^\circ\text{C}$ ， $\text{PH}=1\sim 9$ ；烘干温度  $120^\circ\text{C}$ ，分解温度  $600\sim 650^\circ\text{C}$ ；焙烧温度  $900\sim 1200^\circ\text{C}$ ，在氧气、空气或惰性气氛中进行。

3. 本发明所述  $\text{ABO}_3$  型稀土复合氧化物催化剂用于氨氧化反应，其特征特征在于可用下列技术条件进行：流动体系、固定床反应器、原料气自上而下轴向通过催化剂层；反应系统压力  $0\sim 3$  公斤/厘米<sup>2</sup>；反应温度  $700\sim 900^\circ\text{C}$ ；混合气中  $\text{NH}_3$  含量  $9\sim 12\%$ （体积）；混合气予热温度  $40\sim 200^\circ\text{C}$ ；混合气时空速度为  $3\sim 7$  万时<sup>-1</sup>；催化剂床层高度为  $50\sim 80\text{m}/\text{m}$ 。

氨氧化制硝酸稀土复合氧化物催化剂

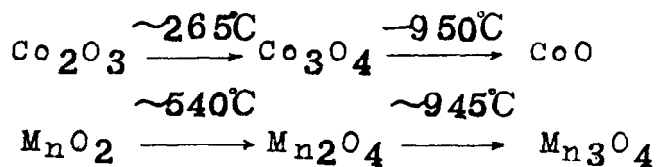
本发明属于基础化工制备中无机合成类。

氨氧化为一氧化氮的反应  $4\text{NH}_3+5\text{O}_2=4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}$  是工业上制硝酸的主反应，因而是硝酸和硝酸铵生产的关键环节。从二十世纪至今，该反应一直利用铂网催化剂来实现。

取代铂网催化剂的研究是硝酸工业上尚未解决的问题，至今为止大量研究还局限于过渡金属氧化物体系，其中， $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂被认为是最有可能取代铂网的催化剂。但是这种催化剂与铂网比较仍然存在以下缺点：

1. 高温性能差、使用中活性下降快、寿命和平均转化率都不如铂网。
2. 最佳反应温度范围较窄，操作要求严格。
3. 抗毒化性能差，对原料气净化要求高。

虽然以往的工作对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂做了大量改进，例如添加少量稀土元素以增加机械强度和使用寿命，加少量铂提高活性等，但至今仍未见这种体系应用于工业生产。过渡金属氧化物体系之所以在使用过程中转化率下降，如其初活性（NO 收率）可达 97—98%，使用数月后降至 < 95%，其根本原因在于这类氧化物在高温下活性组分不稳定，容易失去部分晶格氧而产生相变：



实际上在较低温度（800℃）第二步脱氧已经开始，而  $\text{NH}_3$  氧化为 NO 的反应通常须在 800℃ 左右进行，这就使得该催化剂相转化问题无法

得到根本解决。

本发明的目的在于找出一种能克服上述过渡金属氧化物催化剂前述缺点的新型催化体系来取代铂网催化氨氧化反应。

本发明成功地选择了一类新型的稀土  $ABO_3$  型复合氧化物作为催化  $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$  反应的催化剂。这种催化剂也可称作钙钛石型复合氧化物。

在本发明所述的  $ABO_3$  型复合氧化物中，A 表示单一的或多个的稀土元素，也可以是混合稀土，如：La、Ce、Pr、Nd 或其混合物；也可以是碱金属元素或碱土金属元素，如：K、Ca、Sr、Ba、Pb；或者是上述两类元素的组合，B 为单个或多个过渡金属元素，如：Co、Mn、Fe、Ni、Cr、V、Mo。

本发明稀土复合氧化物催化剂采用共沉淀法制备：将各组分元素制成硝酸盐后，按化学计量混合，然后控制一定温度和 PH 值，按一定加料方式与沉淀剂形成沉淀物，再在一定温度和条件下经滤、洗、烘、热解、焙烧而成。

本发明的稀土  $ABO_3$  型复合氧化物催化剂（A 位至少一个稀土元素）对  $NH_3$  氧化为 NO 具有较好的催化性能。表 I 是这类催化剂在流动体系、固定床反应器中所得结果，条件是 8 毫升催化剂，床层高度 24m/m，强化实验是在 700°C 测初活性  $\alpha_0\%$ ，升温至 900°C 运转 24 小时后恢复初始条件测活性  $\alpha_1\%$ ， $\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha_1$ ，其值表示活性下降百分数。其中有些催化剂经三个月寿命实验（条件与上述同）NO 收率平均 97—98%；用 1 立升到 2 立升催化剂的扩大实验证明，在较低予热温度，较大空速，稍加压或不加压情况下，当  $NH_3\%$  在 9~12%，反应温度为 720—850°C 时，运转三个月 NO 平均收率一般 95% 左右，最

好可大于 97%。

表 1 不同反应温度下 NO 的收率 (常压、5 万时<sup>-1</sup>)

催化剂	反应条件	温度 (°C)					强化结果 $\Delta\alpha\%$
		700	750	800	850	900	
RECoO <sub>3</sub>		98.4	98.2	98.1	96.8		~0
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub>		98.5	98.3	98.0	96.4		0.9
La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>		95.0	97.9	97.2	97.0	94.5	0.6
RE <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>		83.0	94.0	96.5	97.2	96.4	0.6
La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> Mn <sub>1-y</sub> O <sub>3</sub>		94.8	97.4	97.5	97.8	94.6	
RE <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> Mn <sub>1-y</sub> O <sub>3</sub>			94.7	97.9	96.4	95.3	
La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Co <sub>1-y</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>3</sub>			97.1				
RE <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>			89.7				
La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>			89.8				
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		96.7	96.3	95.0	98.7		

本发明所述稀土 ABO<sub>3</sub> 型催化剂使用在 NH<sub>3</sub> 氧化制 NO 中与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂相比较有若干特点：

1. 高温活性稳定，强化试验结果说明稀土 ABO<sub>3</sub> 催化剂的活性下降率比 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 小得多，因而使用寿命长。
2. 最佳活性温区比 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 宽，一般在 700—800°C 或 750—850°C 均可得到较高 NO 收率。
3. 活性较高，初活性与最佳化 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相近似，可达 98%，Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 长期运转（如三个月）下降到 93—94%，平均在 95%，而稀土 ABO<sub>3</sub> 催化剂只下降 1% 左右，平均在 97% 左右。
4. 稀土 ABO<sub>3</sub> 型催化剂 Co 用量大大少于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，造价降低。

本发明的稀土  $ABO_3$  型催化剂与铂网相比也具有如下特点：

1. 催化性能不差。
2. 生产强度（单位时间、单位面积的催化剂对  $NH_3$  处理量）大于铂网。因而同样规模的氧化炉则稀土催化剂产  $NO$  量比铂网大。
3. 催化剂造价低。仅为铂网的  $1/10-1/15$ 。

本发明稀土  $ABO_3$  型催化剂用于  $NH_3$  氧化制  $NO$  比  $Co_3O_4$  更具实用性。扩大试验结果表明。用它来取代铂网完全可以进行工业规模生产。

本发明的实施例 1。

$La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$  的制备及其在  $NH_3 \rightarrow NO$  反应中的催化性能。

按化学计量称取  $La$ 、 $Ca$ 、 $Mn$  的三种硝酸盐。溶解。混合均匀。以制取 1 克分子催化剂计算。原料  $CaCO_3$  用量为 0.8 克分子。金属锰（纯度  $> 99.9\%$ ）1 克分子。La 溶液为  $n$  克（ $n=0.2S$ 。S 为含 1 克分子 La 的溶液重量）。沉淀剂用  $NH_4HCO_3$ （约 4 克分子）。用蒸馏水溶后分成二份。一份作为沉淀液。另一份备用。搅拌并控制沉淀温度（ $40-50^\circ C$ ）。保持  $pH=8-9$ 。把混合的  $La-Ca-Mn$  溶液逐渐加入到沉淀液中。待加入近一半时。把另一份备用沉淀液同时加入。沉淀完毕搅拌 5 分钟。静止沉降。倾出清液后将沉淀洗至  $NO_3^-$  基本除掉为止。过滤。于  $120^\circ C$  烘干并于  $600^\circ C$  分解（5 小时）。按重量加 1% 石墨粉与分解后的沉淀物混匀。研细。再经造粒后。筛选 18-100 目粒打片成型（ $\varnothing 6.5 \times 3m/m$ ）最后在空气中  $900^\circ C$  焙烧 3 小时。1100-1200 $^\circ C$  焙烧 2 小时后。自然冷却得成品催化剂。

$La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$  催化剂在实验室条件下（流动体系、固定床反应器、8 毫升催化剂、层高 24  $m/m$ 、空速 5 万  $时^{-1}$ 、 $NH_3\%$  = 10.5-11.0%）在不同温度时  $NH_3$  氧化为  $NO$  的收率如表 2。

表2 不同批量制备催化剂的催化性能

催 化 剂	批 量 (克)	反 应 温 度 (°C)				
		-700	750	800	850	900
La <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.8</sub> MnO <sub>3</sub>	80	946	97.3	97.3	97.3	93.0
"	"	947	96.9	97.7	97.1	92.7
"	1600	947	97.5	97.2	97.2	92.7
"	"	95.0	97.9	97.2	97.0	94.5

从表2可看出重复制备与扩大制备后催化剂性能是一致的。重复的。催化剂活性较高。最佳温区较宽。

在不同反应条件下得到的NO%如表3。从而得到实验室最适宜条件为：反应温度：750—800°C；NH<sub>3</sub>%=9.5—10.5%。空速3—7万时<sup>-1</sup>；无需予热。

表3 不同反应条件下的NO收率(NO%)

空速 时 <sup>-1</sup>	反 应 温 度			反 应 温 度			反 应 温 度		
	750°C			800°C			850°C		
	NH <sub>3</sub> %								
	9.5			10.5			11.5		
	9.5	10.5	11.5	9.5	10.5	11.5	9.5	10.5	11.5
30000	97.3	98.1	96.3	97.8	96.2	96.0	94.0	93.6	93.4
50000	98.1	97.6	96.6	99.1	98.5	98.2	94.8	94.0	94.0
70000	97.0	96.5	95.1	97.5	95.1	94.2	95.8	96.1	95.6

该催化剂多次在1立升催化剂装置上扩大试验。结果与小试相近。三个月平均NO%为94.7%。得到最佳反应工艺条件：反应温度870—910°C；NH<sub>3</sub>%=10—11%；空速3—7万时<sup>-1</sup>；予热温度160—200°C。

本发明的实施例 2 .

$RECoO_3$  的制备·催化性能及最佳反应条件·与例 1 同样采用共沉淀方法制备·只是以草酸作沉淀剂·最高焙烧温度  $900^{\circ}C$ ·表 4 为三个混合稀土组分不同的催化剂在  $NH_3 \rightarrow NO$  反应中的  $NO\%$ ·条件同实施例 1 .

表 4  $RECoO_3$  在  $NH_3 \rightarrow NO$  反应中的  $NO$  收率( $NO\%$ )

催 化 剂	$NO\%$			
	$700^{\circ}C$	$750^{\circ}C$	$800^{\circ}C$	$850^{\circ}C$
A- $RECoO_3$	98.5	98.8	97.3	95.8
B- $RECoO_3$	98.4	98.2	98.1	96.8
C- $RECoO_3$	98.3	97.9	97.4	96.0

该催化剂扩大制备 32 批 ( 每批 5 克分子 ) · 重复性好 · 实验室条件下  $NO\%$  平均为  $99.0\%$  · 于 1 立升催化剂的反应装置上考察三个月 · 平均  $NO\%$ :  $97\%$  以上 · 初活性 ( $NO\%$ )  $97.8\%$  · 并得到该催化剂的最佳工艺条件为: 反应温度  $720-850^{\circ}C$ ; 空速  $5-7$  万时 $^{-1}$ ;  $NH_3\%$   $10-12\%$ ; 予热温度  $40-120^{\circ}C$ ; 床层高度  $50-80m/m$  · 系统压力小于  $0.5$  公斤/厘米 $^2$  .