



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89103708.X

[51] Int.Cl⁵
B01J 23/76

[43] 公开日 1990年12月12日

[22]申请日 89.5.31
 [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 于作龙 高利珍 单致容
 杨桐兰 张柏东

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
 代理人 曹桂珍 宋天平

C01B 21/38

说明书页数: 5 附图页数:

[54]发明名称 氨氧化制硝酸稀土镍酸盐催化剂

[57]摘要

本发明属于氨氧化制硝酸稀土镍酸盐催化剂的方法。

氨氧化制硝酸稀土镍酸盐催化剂,其通式为 $La_{1-x}Me_xNiO_3$, Me 为二价碱土金属,镧系元素,铜系元素。 $0 < x < 1$, 可实现工业上由氨氧化制硝酸的过程。该催化剂效率高,对 NO 的收率可达 97% 以上,原料易得,制备简便,可望取代贵金属铂网用于氨氧化制硝酸工业。

<7>

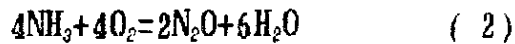
权 利 要 求 书

1. 一类氨氧化制硝酸稀土复合氧化物催化剂，其特征是催化剂组成通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{NiO}_3$ ，Me为二价碱土金属，稀土元素，铜系元素。活性中心元素为过渡金属镍，结构特征元素为La, Me。其中 $0 < x < 1$ 构成的系列催化剂均对 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 反应具有高选择性催化作用。催化剂的制备方法称柠檬酸络合法（又称爆炸法）。制备方法的特征为(1)按化学组成计量取镍，铜Me的硝酸盐，配成混合溶液。(2)加过量柠檬酸作为络合剂。(3)加热蒸发后剩黄绿色胶状物，经快速加热瞬时燃烧，成比表面浓度很大的超细粉末状物。(4)粉末状物经 600°C 焙烧，压片成型，再于 $900-1000^\circ\text{C}$ 下焙烧，即得成品催化剂。

氨氧化制硝酸稀土镍酸盐催化剂

本发明属于氨氧化制硝酸稀土镍酸盐催化剂的方法。

氨在空气中氧化，可发生下列反应：



制硝酸主要反应是反应(1)。能使反应(1)顺利进行的催化剂必须具备两个特点，一是对 NH_3 的转化率要高，二是对 NO 选择性要高。

氨氧化制硝酸从本世纪初工业化以来，一直使用铂网作为催化剂，其性能已相当优异，但是铂的昂贵和资源短缺促进了价廉易得催化剂的研究。

在用以取代铂网的催化剂的研究中，最初使用的是过渡金属氧化物，但由于在高温时易挥发，且活性尚低于铂，所以未能实现工业化生产。

ABO_3 型稀土复合氧化物新型催化剂适合于氨氧化制硝酸。

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$) 已具有较好的催化性能(中国科学院长春应用化学研究所集刊第17集)，但尚不能取代铂网。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0 < x < 1$) 的活性较 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 略好，但仍不能取代铂网。(中国科学B辑1988年第4期)。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x < 1$) (催化学报, 1985年第4期) 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ (中国专利86108985.5 1989) 已显示出和铂网相当的活性, 可望取代铂网。

由于钴的价格比镍的高, 资源也较镍少, 所以本发明的目的是选择一类稀土镍酸盐 ABO_3 型复合氧化物, 从性能上和价格上优化催化剂。

本发明提出一类通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{NiO}_3$ ($0 < x < 1$) 稀土镍酸盐催化剂, 式中 Me 为二价碱土金属, 稀土元素, 钪系元素, 活性中心元素为过渡金属镍, 结构特征元素为 La, Me。其中 $0 < x < 1$ 系列催化剂均对 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 反应具有高选择性催化剂作用。

本发明催化制备方法称柠檬酸络合法(又称爆炸法)其制备过程和条件是,

A、按化学组成计量取镍, 铜, Me 的硝酸盐配成混合溶液。

B、加过量柠檬酸作为络合剂。

C、慢速加热, 充分搅拌。

D、加热蒸发后剩黄绿色胶状物, 加快加热速度, 胶状物瞬时燃烧, 成比表面浓度大的超细粉末状。

E、于 600°C 焙烧粉末, 压片成型, 再于 $900-1000^\circ\text{C}$ 下焙烧。

本发明催化剂活性的考察是在流动体系固定床反应器, NH_3 (体积) - 10%, 空速 $5 \text{万时}^{-1} 8 \text{ml}$ 催化剂, 700°C 下进行的, NO 的收率在 85% - 98% 之间变化。催化剂的焙烧温度在 $750-1100^\circ\text{C}$ 之间变化时 NO 的收率在 91-98% 之间。

此法易于操作, 无需特殊设备, 省时、简便、原料无损失,

制成的催化剂高度分散，比表面近 $8\text{m}^2/\text{g}$ 。

本发明的 $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{NiO}_3$ 催化剂旨在取代铂网，所以各项指标均以铂网催化剂为参考对象。

1、 NH_3 转化为 NO 的单程收率在98%以上， NH_3 几乎100%转化，根据设备及操作不会有1%的波动。

2、原料气 $\text{NH}_3/\text{空气}=10\%$ （体积比），这一指标影响反应温度，它表明催化剂处理 NH_3 的能力。

3、原料气通过催化剂床层的速度，其大小是催化反应进行速度快慢的标志，与设备能力和产品质量直接相关，工业上以空速表示。对本催化剂装入量而言，铂网空速为 $3\text{万}\text{时}^{-1}$ ，根据以上指标，本发明催化剂用于氨氧化的对比条件是 700°C ， $\text{NH}_3\%$ =10%，空速 $5\text{万}\text{时}^{-1}$ ，同时考虑了催化剂的粒度，比表面等因素。

本发明催化剂具有以下特点：

1、比表面近 $8\text{m}^2/\text{g}$ ，压片以前呈粉末状，经扫描电子显微镜观察，其微观结构呈片状和柱状，其中有许多洞穴，化学分析认为 Ni 在其中呈二价、三价、四价混合态，晶体中存在阴阳离子缺陷。

2、催化剂在 x 取适当值时 NO 收率高于98%，活性稳定，可与工业使用的铂网相比。

3、催化剂在用于氨氧化反应时，其最佳条件与工业使用铂网的生产条件完全适合，实验表明，使用本发明催化剂不仅不会降低生产指标，而且可以提高设备的生产能力。

4、催化剂不含贵金属，且过渡技术镍比钴要便宜，催化剂

制备简述。

本发明提供的实施例如下，

实施例1，

LaNiO₃的制备及活性测试，

以制备40克催化剂为例，投料量为，取浓度为43.2%硝酸铜水溶液122.55克，浓度为11.1%的硝酸镍水溶液267.62克，两种原料混合，加蒸馏水，加入柠檬酸30克，充分搅拌，慢速加热蒸发，至成黄绿色胶状物后，提高加热温度，胶状物瞬时燃烧，成黑色粉末，此粉末在600℃焙烧一小时后，压片成型，在干900℃（空气气氛）焙烧3小时，即得成品催化剂。

实验条件下氨氧化反应中催化性能的测试。

石英管固定床反应器，内径约25mm，内装热电偶套管，催化剂床层实际面积约106mm²催化剂粒度10—20目，装8ml，床层高24mm，原料气自上而下轴向通过催化剂床层，产物由催化剂床下部引出，NO单层收率用常规酸碱滴定法分析计算。选择铂网催化剂的反应条件，反应温度700℃，NH₃%（体积）=10%，空速5万时⁻¹。此条件下LaNiO₃催化剂的活性为97.3%。

实施例2，

La_{0.8}Sr_{0.2}NiO₃的制备及活性测试。

以制备40克催化剂为例，投料量为，

取浓度为43.2%的硝酸铜水溶液102.38克，浓度为11.1%的硝酸镍水溶液279.45克，固体硝酸锶7.20克。三种原料混合，加蒸馏水，加柠檬酸30克，充分搅拌，慢速加热蒸发，至成黄绿色

胶状物后，提高加热温度，胶状物瞬时燃烧，成黑色粉末。此粉末于600℃焙烧1小时后，压片成型，再于900℃（空气气氛）焙烧3小时，即得成品催化剂。

催化剂活性测定方法同实施例1，活性为93.1%。

实施例3：

La_{0.6}Th_{0.3}NiO₃的制备及活性。

以制备40克催化剂为例，投料量为：

取浓度为43.2%的硝酸铜水溶液69.56克，浓度为11.1%的硝酸镍水溶液253.15克，浓度为18.6%的硝酸钍水溶液119.06克，三种原料混合，加蒸馏水，加入柠檬酸30克，充分搅拌，慢速加热蒸发，至成黄绿色胶状物后，提高加热温度，胶状物瞬时燃烧，成黑色粉末，此粉末于600℃焙烧1小时后，压片成型，再于900℃（空气气氛）焙烧3小时，即得成品催化剂。

催化剂活性测试同实施例1，活性为98.7%。

实施例4：

La_{0.9}Ce_{0.1}NiO₃的制备及活性。

仍以制备40克催化剂为例，投入量为：

取浓度为43.2%的硝酸铜水溶液110.29克，浓度为11.1%的硝酸镍水溶液267.62克，固体Ce(NO₃)₃·6H₂O 7.07克，三种原料混合，加蒸馏水，加入柠檬酸30克，充分搅拌，慢速加热蒸发，至成黄绿色胶状物后，提高加热温度，胶状物瞬时燃烧，呈黑色粉末。此粉末于600℃焙烧1小时后，压片成型，再于900℃（空气气氛）焙烧3小时，即得成品催化剂。

催化剂活性测试同实施例1，活性为97.0%。