



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101327432 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200810055488. 2

CN 86108985 A, 1988. 04. 20, 实施例 1, 权利要求 1, 说明书第 6 页第 12-15 行.

(22) 申请日 2008. 07. 22

CN 86108360 A, 1987. 06. 17, 说明书第 1 页第 3-5 段.

(73) 专利权人 太原华宝贵金属回收有限公司
地址 030006 山西省太原市高新技术开发区
开通巷 11 号

审查员 杜骁勇

(72) 发明人 王建国 苏璐丽 张拴虎 崔爱凤

(74) 专利代理机构 山西太原科卫专利事务所
14100

代理人 朱源

(51) Int. Cl.

B01J 23/83 (2006. 01)

C01B 21/38 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 85101848 A, 1986. 10. 08, 说明书第 2 页第 2-5 段.

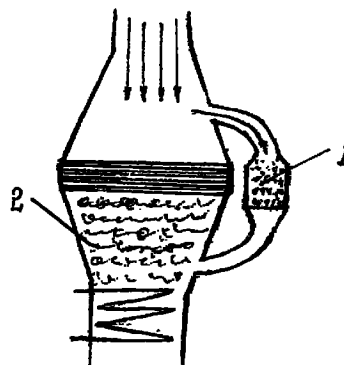
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂

(57) 摘要

本是发明涉及一种氨氧化催化剂及其制备方法, 具体为一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂, 解决现有铂系和过渡金属氧化物氨氧化催化剂在制备硝酸时, 存在上述各自不同缺点的问题, 该催化剂的活性中心元素为金属钴、镍, 结构特征元素为稀土元素镧、铈; 其中钴 25-30 份, 镍 1.5-3.5 份, 氧化镧 55-70 份, 氧化铈 10-20 份。将上述金属钴、镍、氧化镧、氧化铈的酸溶液混合均匀, 以草酸溶液和碳酸铵溶液作为沉淀剂, 生成混合沉淀物, 后经过滤、烘干、热分解后造粒, 再焙烧, 最后在催化剂颗粒上开设通孔即可。该催化剂具有活性好、转化率高、耐高温、抗毒性、寿命长、抗节炭性等特性, 制备简单、造价低, 可逐步替代铂系催化剂。



1. 一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂,其特征是该催化剂的活性中心元素为金属钴、镍,结构特征元素为稀土元素镧、铈,镧元素选自氧化镧,铈元素选自氧化铈;该催化剂中,钴 25-30 份,镍 1.5-3.5 份,氧化镧 55-70 份,氧化铈 10-20 份;制备稀土复合氧化物催化剂的方法是包括以下步骤:

(1) 将上述重量份数的金属钴、镍、氧化镧、氧化铈分别用相应量的酸溶解后,混合均匀,得到原料混合液作为沉淀组分;所述重量份数的金属钴用 450-650 份浓硝酸溶解;所述重量份数的金属镍用 250-350 份的盐酸溶解;所述重量份数的氧化镧用 450-550 份的浓硝酸溶解;所述重量份数的氧化铈用 450-550 份浓硝酸和 200-300 份过氧化氢溶解;

(2) 以草酸溶液和碳酸铵溶液作为沉淀剂,与上述原料混合液发生反应,生成含有钴、镍、氧化镧和氧化铈的混合沉淀物,反应温度为 50-60℃,pH 值控制在 6-7,所述草酸溶液是由 150-220 份草酸和 1500-2500 份水配制而成;所述碳酸铵溶液是由 100-150 份碳酸铵和 2500-3500 份水配制而成;

(3) 过滤得到混合沉淀物,在 100-130℃温度下烘烤 4-7h,得块状物;

(4) 将块状物于 550-750℃的温度下热分解 4.5-5.5h;

(5) 热解后的产物加 30-35%的水,碾压、焙干、造粒成型;

(6) 成型后的催化剂在 850-950℃的氧气或空气中焙烧 4-6h。

2. 根据权利要求 1 所述的一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂,其特征是该催化剂颗粒为片状,并且开设有 4 个通孔。

一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂

技术领域

[0001] 本是发明涉及一种氨氧化催化剂及其制备方法,具体为一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂。

背景技术

[0002] 公知,工业上由氨氧化制硝酸涉及到一系列平行反应和连续反应,如下所示,1、氧化反应:氨在纯氧中燃烧生成氮和水并放出黄色火焰, $4\text{NH}_3+3\text{O}_2=2\text{N}_2\uparrow+6\text{H}_2\text{O}$;2、还原反应:在有铂催化剂存在下,氨被氧化生成NO, $4\text{NH}_3+5\text{O}_2=4\text{NO}\uparrow+6\text{H}_2\text{O}$ 。在氨氧化制备硝酸的过程中,反应过程的复杂性使得保证反应顺利进行的催化剂必须具有三个特点:

[0003] 一、是对 NH_3 的转化率要高;

[0004] 二、是对反应具有选择催化作用,即NO的还原率选择性要高;

[0005] 三、是具有减少 NO_2 排放的特性。

[0006] 目前,氨氧化制硝酸从工业化以来就一直使用铂铑合金网作为催化剂,铂系催化剂性能已相当优越,表现为转化率高(98%),反应速度快,耐高温性好(850℃以上),使用寿命长(6-12个月)。但其资源短缺,价格昂贵,使硝酸成本以成倍递增,这样就促进了研究廉价易得催化剂的一项重大理论和迫切实践开发的重大课题。

[0007] 在取代铂系催化剂的研究中,过渡金属氧化物具有氧化还原性能,早在许多氧化反应中作为催化剂应用,而被首先用在氨氧化反应中也有相当好的催化性能。但其缺点是活性比铂系催化剂低,最佳活性温区窄,高温活性降温快,因而目前尚不能完全取代铂网用于 NH_3 氧化制硝酸的工业生产。

发明内容

[0008] 本发明为了解决现有铂系和过渡金属氧化物氨氧化催化剂在制备硝酸时,存在上述各自不同缺点的问题,提供一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂。

[0009] 本发明是采用如下技术方案实现的:一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂,该催化剂的活性中心元素为金属钴、镍,结构特征元素为稀土元素镧、铈,镧元素选自氧化镧,铈元素选自氧化铈;该催化剂中,钴25-30份,镍1.5-3.5份,氧化镧55-70份,氧化铈10-20份。

[0010] 本发明所述的含有La、Ce、Co、Ni元素的催化剂在 NH_3 氧化反应中使用具有优异性能,可取代大部至全部铂网用于 NH_3 氧化制硝酸工业生产,根据多方研究表明稀土是以氧化物等形式加入催化剂中,在保证催化剂活性不变的前提下,可以大幅度减少贵金属的用量,并改善催化剂的性能。稀土在 NH_3 氧化制硝酸的作用是多方面的,主要有以下几个方面:

[0011] (1) 稀土提高催化剂储氧能力,由于氧化铈中铈的价态很容易在三价(Ce_2O_3)和四价(CeO_2)之间转变,因此可与氧气产生良好的缓冲作用。当混合气中含氧量过剩时它可以吸收氧气并储存起来,当混合气中氧含量不足时,它可以把氧气释放出来,使 NO_3 氧化的反应得以快速进行;

[0012] (2) 稀土可以提高催化剂的稳定性,一般催化剂在 800-1000℃下会变得酥脆,但其中加入稀土(La)就具有很好的性能,(如弹性和高温抗氧化性能)还有一定非稳定性产物,而加入氧化铈和氧化镧的混合氧化物后就能提高热稳定性,稀土氧化物还可以提高机械强度。

[0013] (3) 稀土可提高催化剂的抗毒性能,氨混合气中有时含有有毒物(如硫、磷、铁、油质),当加入(CeO₂)后它能与硫化物反应生成稳定的Ce₂(SO₄)₃,并在燃烧时转变为H₂S随尾气一道被净化除去。

[0014] 此外金属元素钴和镍也分别具有以下作用:

[0015] 钴(Co)能减少催化剂体积的膨胀和提高催化剂的抗粉化能力,能减少催化剂的腐蚀速度,提高催化剂的使用寿命;而镍(Ni)可提高该催化剂的抗结炭性能,在稀土氧化物(La₂O₃、CeO₂)中加入活性组分镍,就可以改善催化剂的选择性的活性、稳定性及抗节炭性能。

[0016] 以上本发明所述各元素的特性,是铂系元素催化剂都不能比拟的。

[0017] 制备所述的氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂的方法,包括以下步骤:(1)将上述重量份数的金属钴、镍、氧化镧、氧化铈分别用相应量的酸溶解后,混合均匀,得到原料混合液作为沉淀组分;所述重量份数的金属钴用450-650份浓硝酸溶解;所述重量份数的金属镍用250-350份的盐酸溶解;所述重量份数的氧化镧用450-550份的浓硝酸溶解;所述重量份数的氧化铈用450-550份浓硝酸和200-300份过氧化氢溶解;(2)以草酸溶液和碳酸铵溶液作为沉淀剂,与上述原料混合液发生反应,生成含有钴、镍、氧化镧和氧化铈的混合沉淀物,反应温度为50-60℃,PH值控制在6-7,所述草酸溶液是由150-220份草酸和1500-2500份水配制而成;所述碳酸铵溶液是由100-150份碳酸铵和2500-3500份水配制而成;(3)过滤得到混合沉淀物,在100-130℃温度下烘烤4-7h,得块状物;(4)将块状物于550-750℃的温度下热分解4.5-5.5h;(5)热解后的产物加30-35%的水,碾压、焙干、造粒成型;(6)成型后的催化剂在850-950℃的氧气或空气中焙烧4-6h,即得到本发明所述的催化剂。

[0018] 所述沉淀剂和原料混合液发生反应时,先在沉淀器中加入一半草酸溶液,在充分搅拌下加入碳酸铵溶液和原料混合液,同时控制两种料液的加入速度,保证反应溶液的PH值在6-7;待原料混合液加入一半时,再将另一半草酸溶液加入,然后继续按照上述方法滴加原料混合液和碳酸铵溶液,直至原料混合液加完。

[0019] 该催化剂颗粒为片状,并且开有通孔,通孔的设置可增大催化剂与原料气的接触面积,减小阻力;通孔的数量和大小可根据催化剂颗粒的大小及实际要求确定。

[0020] 本发明采用草酸溶液和碳酸铵溶液同时作为沉淀剂,而且采用分步加入,使沉淀过程溶液的PH值比较稳定,易于控制,省时简便,而且沉淀均匀;同时沉淀条件的控制可使沉淀物疏松,易过滤,催化剂组分损失小;成型后的催化剂颗粒再进行焙烧,可大大增加其强度。

[0021] 为了进一步证明本发明所述催化剂的工业应用效果,特别进行了一下试验:

[0022] 制作不锈钢小氧化炉同生产厂氧化炉(常压)相连接,从上部引出混合气经装有1.6立升本发明所述的催化剂,为 $\varnothing 8 \times 6\text{mm}$ 四孔片状,催化剂床层高26mm,经催化剂反应后的NO从下部引进氧化炉的废热锅炉,如图1所示,工艺操作条件如下:反应系通压

力:0.1kg/cm²、原料气空速:0.3米/秒、原料气温度:60-120℃、原料气配比:NH₃;空气=10-11%(体积)、反应温度:780℃-830℃、氨浓度保持:10.5-11.8%、燃氨强度控制在:600-800kg/m²、操作压力:-5-- +50毫米汞柱、氨气纯度:98.5%以上;

[0023] 反应开始初NO收率为97.8%,运转100天取样100个数据进行检测,NO转化率平均为98-98.2%,试验表明:

[0024] (1)NH₃;空比10-11.8%活性基本稳定;(2)原料空速在0.3米/秒,催化剂具有较高活性;(3)原料气可以不预热,如预热60℃以上反应效果更好;(4)实验时曾出现870℃的高温对催化剂性能无影响;(5)催化剂层高18-26mm,结果无大差别,活性均达到98%的转化率;(6)氧化炉系通压力影响较明显,压力在0-0.2kg/cm²之间转化率均可达大于90%以上。系通压力≥0.5kg/cm²,转化率>98%以上。

[0025] 结论:经工业化试验证明本发明所述催化剂制硝酸是切实可行的。同时具有以下优点:

[0026] (1)该催化剂比表面为1-6平方厘米/克,堆积密度1.6-2.1克/毫米(1.6-2.1公斤/升),催化剂呈片状并开有四个1.5mm的通孔,硬度≥250千克/平方厘米;

[0027] (2)该催化剂对NH₃氧化为NO具有选择性作用,经生产型小试,表明NO选择性平均在98%以上,催化活性稳定,耐高温、抗毒性、寿命长,可与工业使用的铂系催化剂相媲美;

[0028] (3)该催化剂在用于NH₃氨氧化反应时,其最佳反应条件与工业使用铂系催化剂的生产条件完全适应,实践表明使用该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;

[0029] (4)该催化剂制备简便,无需特殊设备,即可大批量制造,原材料国内充足,不含贵金属,造价低。

附图说明

[0030] 图1为本发明所述催化剂应用在工业试验中的设备结构示意图

[0031] 图中:1-本发明所述催化剂 2-铂系催化剂

具体实施方式

[0032] 实施例1:每份为1克

[0033] 一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂,该催化剂的活性中心元素为金属钴、镍,结构特征元素为稀土元素镧、铈,镧元素选自氧化镧,铈元素选自氧化铈;该催化剂中,钴25克,镍1.5克,氧化镧55克,氧化铈10克;

[0034] 制备所述的氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂的方法,包括以下步骤:(1)将上述重量克数的金属钴、镍、氧化镧、氧化铈分别用相应量的酸溶解后,混合均匀,得到原料混合液作为沉淀组分;所述重量克数的金属钴用450克浓硝酸溶解;所述重量克数的金属镍用250克的盐酸溶解;所述重量克数的氧化镧用450克的浓硝酸溶解;所述重量克数的氧化铈用450克浓硝酸和200克过氧化氢溶解;(2)以草酸溶液和碳酸铵溶液作为沉淀剂,与上述原料混合液发生反应,生成含有钴、镍、氧化镧和氧化铈的混合沉淀物,反应温度为50℃,PH值控制在6;具体做法是先在沉淀器中加入一半草酸溶液,在充分搅拌下加入碳酸铵溶液和原料混合液,同时控制两种料液的加入速度,保证反应溶液的PH值在6-7;待原

料混合液加入一半时,再将另一半草酸溶液加入,然后继续按照上述方法滴加原料混合液和碳酸铵溶液,直至原料混合液加完。所述草酸溶液是由 150 克草酸和 1500 克水配制而成;所述碳酸铵溶液是由 100 克碳酸铵和 2500 克水配制而成;(3) 过滤得到混合沉淀物,在 100℃ 温度下烘烤 4h,得块状物;(4) 将块状物于 550℃ 的温度下热分解 4.5h;(5) 热解后的产物加 30% 的水,碾压、焙干、造粒成型;(6) 成型后的催化剂在 850℃ 的氧气或空气中焙烧 4h,即得片状催化剂,然后在片状催化剂上开设四个通孔。

[0035] 实施例 2:每份为 1 千克

[0036] 一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂,该催化剂的活性中心元素为金属钴、镍,结构特征元素为稀土元素镧、铈,镧元素选自氧化镧,铈元素选自氧化铈;该催化剂中,钴 30 千克,镍 3.5 千克,氧化镧 70 千克,氧化铈 20 千克;

[0037] 制备所述的氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂的方法,包括以下步骤:(1) 将上述重量千克数的金属钴、镍、氧化镧、氧化铈分别用相应量的酸溶解后,混合均匀,得到原料混合液作为沉淀组分;所述重量千克数的金属钴用 650 千克浓硝酸溶解;所述重量千克数的金属镍用 350 千克的盐酸溶解;所述重量千克数的氧化镧用 550 千克的浓硝酸溶解;所述重量千克数的氧化铈用 550 千克浓硝酸和 300 千克过氧化氢溶解;(2) 以草酸溶液和碳酸铵溶液作为沉淀剂,与上述原料混合液发生反应,生成含有钴、镍、氧化镧和氧化铈的混合沉淀物,反应温度为 60℃,PH 值控制在 7;具体做法是先在沉淀器中加入一半草酸溶液,在充分搅拌下加入碳酸铵溶液和原料混合液,同时控制两种料液的加入速度,保证反应溶液的 PH 值在 7;待原料混合液加入一半时,再将另一半草酸溶液加入,然后继续按照上述方法滴加原料混合液和碳酸铵溶液,直至原料混合液加完。所述草酸溶液是由 220 千克草酸和 2500 千克水配制而成;所述碳酸铵溶液是由 150 千克碳酸铵和 3500 千克水配制而成;(3) 过滤得到混合沉淀物,在 130℃ 温度下烘烤 7h,得块状物;(4) 将块状物于 750℃ 的温度下热分解 5.5h;(5) 热解后的产物加 35% 的水,碾压、焙干、造粒成型;(6) 成型后的催化剂在 950℃ 的氧气或空气中焙烧 6h,即得片状催化剂,然后在片状催化剂上开设四个通孔。

[0038] 实施例 3:每份为 1 克

[0039] 一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂,该催化剂的活性中心元素为金属钴、镍,结构特征元素为稀土元素镧、铈,镧元素选自氧化镧,铈元素选自氧化铈;该催化剂中,钴 30 克,镍 1.5 克,氧化镧 60 克,氧化铈 15 克;

[0040] 制备所述的氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂的方法,包括以下步骤:(1) 将上述重量克数的金属钴、镍、氧化镧、氧化铈分别用相应量的酸溶解后,混合均匀,得到原料混合液作为沉淀组分;所述重量克数的金属钴用 450 克浓硝酸溶解;所述重量克数的金属镍用 250 克的盐酸溶解;所述重量克数的氧化镧用 500 克的浓硝酸溶解;所述重量克数的氧化铈用 450 克浓硝酸和 300 克过氧化氢溶解;(2) 以草酸溶液和碳酸铵溶液作为沉淀剂,与上述原料混合液发生反应,生成含有钴、镍、氧化镧和氧化铈的混合沉淀物,反应温度为 50℃,PH 值控制在 6;具体做法是先在沉淀器中加入一半草酸溶液,在充分搅拌下加入碳酸铵溶液和原料混合液,同时控制两种料液的加入速度,保证反应溶液的 PH 值在 6;待原料混合液加入一半时,再将另一半草酸溶液加入,然后继续按照上述方法滴加原料混合液和碳酸铵溶液,直至原料混合液加完。所述草酸溶液是由 150 克草酸和 2500 克水配制而成;所述碳酸铵溶液是由 120 克碳酸铵和 3000 克水配制而成;(3) 过滤得到混合沉淀物,在 100℃

温度下烘烤 5h, 得块状物 ;(4) 将块状物于 750℃ 的温度下热分解 5.0h ;(5) 热解后的产物加 30% 的水, 碾压、焙干、造粒成型 ;(6) 成型后的催化剂在 850℃ 的氧气或空气中焙烧 6h, 即得片状催化剂, 然后在片状催化剂上开设四个通孔。

[0041] 实施例 4 : 每份为 1 千克

[0042] 一种氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂, 该催化剂的活性中心元素为金属钴、镍, 结构特征元素为稀土元素镧、铈, 镧元素选自氧化镧, 铈元素选自氧化铈 ; 该催化剂中, 钴 28 千克, 镍 2.6 千克, 氧化镧 63 千克, 氧化铈 16 千克 ;

[0043] 制备所述的氨氧化制备硝酸的稀土复合氧化物催化剂的方法, 包括以下步骤 : (1) 将上述重量千克数的金属钴、镍、氧化镧、氧化铈分别用相应量的酸溶解后, 混合均匀, 得到原料混合液作为沉淀组分 ; 所述重量千克数的金属钴用 500 千克浓硝酸溶解 ; 所述重量千克数的金属镍用 315 千克的盐酸溶解 ; 所述重量千克数的氧化镧用 500 千克的浓硝酸溶解 ; 所述重量千克数的氧化铈用 485 千克浓硝酸和 275 千克过氧化氢溶解 ; (2) 以草酸溶液和碳酸铵溶液作为沉淀剂, 与上述原料混合液发生反应, 生成含有钴、镍、氧化镧和氧化铈的混合沉淀物, 反应温度为 55℃, PH 值控制在 6.5 ; 具体做法是先在沉淀器中加入一半草酸溶液, 在充分搅拌下加入碳酸铵溶液和原料混合液, 同时控制两种料液的加入速度, 保证反应溶液的 PH 值在 6.5 ; 待原料混合液加入一半时, 再将另一半草酸溶液加入, 然后继续按照上述方法滴加原料混合液和碳酸铵溶液, 直至原料混合液加完。所述草酸溶液是由 195 千克草酸和 2250 千克水配制而成 ; 所述碳酸铵溶液是由 135 千克碳酸铵和 2800 千克水配制而成 ; (3) 过滤得到混合沉淀物, 在 125℃ 温度下烘烤 6h, 得块状物 ; (4) 将块状物于 650℃ 的温度下热分解 4.95h ; (5) 热解后的产物加 33% 的水, 碾压、焙干、造粒成型 ; (6) 成型后的催化剂在 925℃ 的氧气或空气中焙烧 5h, 即得片状催化剂, 然后在片状催化剂上开设四个通孔。

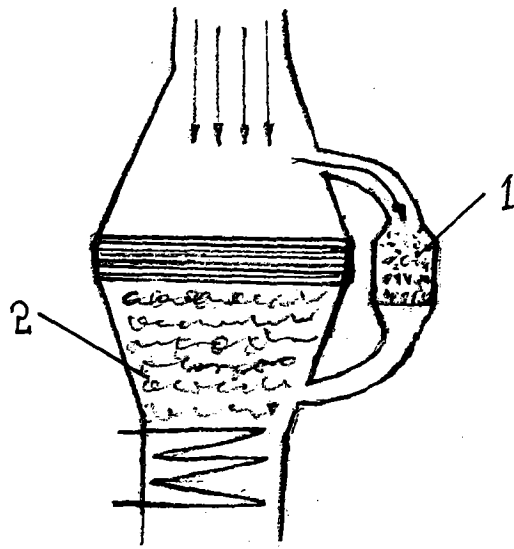


图 1