



(12) 发明专利申请审定说明书

B01J 23/76

B01J 23/10

C01B 21/26

(11) CN 86 1 08985 B

CN 86 1 08985 B

[44] 审定公告日 1988年11月23日

[21] 申请号 86 1 08985

[22] 申请日 86.10.4

[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 张柏东 王成林 范致荣

杨桐兰 崔豪星 王承宪 范淑蓉

贾树贤 姚国生 范玉琴 王秋波

王玉华

[74] 专利代理机构 中科院长春专利事务所

代理人 宋天平 曹桂珍

[54] 发明名称 氨氧化制硝酸稀土钴酸盐催化剂

[57] 摘要

氨氧化制硝酸稀土钴酸盐催化剂, 其通式为  $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ ,  $0 < x < 1$ , 可实现工业上由氨氧化生产硝酸的过程。该催化剂效率高, 寿命长, 使用三个月  $N_2O$  收率仍为97—98%。催化剂制备无需特殊设备, 操作简便易行。可望取代铂用于氨氧化制硝酸工业。

881B01563/07-116

1、一类氨氧化制硝酸稀土复合氧化物催化剂，其特征是催化剂组通式为  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ，活性中心元素为过渡金属钴，结构特征元素为稀土元素镧和铈，其中  $0 \leq x \leq 1$ ；催化剂的制备方法如下：(1)按化学组成计量取金属钴，氧化镧和氧化铈制成硝酸溶液后混合作为沉淀组分，(2)草酸和碳酸铵溶液作为沉淀剂，并以碳酸铵溶液控制沉淀过程中的  $\text{pH}$  值，(3)草酸溶液分步加入，即在沉淀母液中先加入一半草酸溶液，另一半与沉淀组分 ( $\text{La-Ce-Co}$  溶液) 同时加入，(4)沉淀过程中充分搅拌，并严格控制  $\text{pH}$  值为  $6 \sim 7$ ，温度  $50 \sim 60^\circ\text{C}$ ，(5)粉末状沉淀物经过滤、烘干、热分解后造粒成型，于  $900^\circ\text{C}$  焙烧。

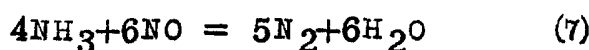
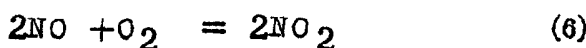
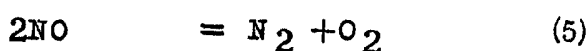
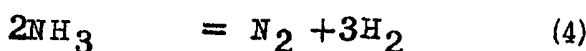
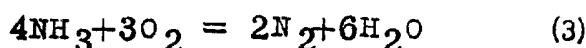
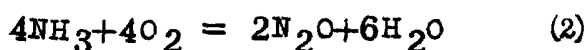
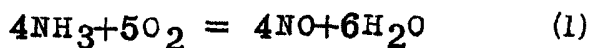
2 如同权利要求 1 所述的催化剂，其特征是组成通式中  $x$  的最佳值在  $0 \leq x \leq 0.4$  之间，尤以  $x = 0.2$  为最好，其组成中可存在阳离子缺陷和非化学计量氧。

3、如同权利要求 1、2 所述的催化剂，其特征是成功地用于氨氧化制硝酸反应，

### 氨氧化制硝酸稀土钴酸盐催化剂

本发明属氨氧化制硝酸催化剂，它的制法与应用。

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：



过程的复杂性使得保证反应(1)顺利进行的催化剂必须具备两个特点，一是对  $\text{NH}_3$  的转化率要高；二是对标的反应(1)具有选择催化作用，即  $\text{NO}$  的选择性要高。

氨氧化制硝酸从本世纪初工业化以来，一直使用铂铑合金网作为催化剂。铂网催化剂性能已相当优异，表现为有使  $\text{NH}_3$  100% 转化；相当高的催化标的反应(1)的选择性(97~98%)；极快的反应速度；极好的耐高温性能和  $850^\circ\text{C}$  下长期(3—6个月)的使用寿命。但是铂的昂贵和资源短缺促进了廉价易得催化剂的研究，用廉价易得的催化剂来取代铂网成为长时期以来  $\text{NH}_3$  氧化制硝酸催化剂研究的一项重大理论问题和迫切的实践问题。

在用以取代铂网的催化剂的研究中，过渡金属氧化物由于本身具有

氧化还原性能且早在许多氧化反应中作为催化剂应用而被首先用在  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}$  的反应中。 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  也有相当好的催化性能，但其活性尚比铂网低，最佳活性温区窄，高温使用时活性下降快，因而它们目前尚不能取代铂网用于  $\text{NH}_3$  氧化制硝酸的工业生产。

$\text{ABO}_3$  型复合氧化物是一种新型催化剂材料。我们对该类型催化剂在  $\text{NH}_3$  氧化反应中的性能进行较全面的系统研究。其中  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 在催化  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$  反应中已显示出优于纯金属氧化物催化剂的性能（中国科学院应用化学研究所集刊第十七集）。但从取代铂网催化剂的实用角度看，该催化剂在催化活性和高温条件下的稳定性等方面尚有相当差距。

本发明的目的是选择一类稀土钴酸盐  $\text{ABO}_3$  型复合氧化物，通过催化剂组成、活性组分和制法的优化，克服上述过渡金属氧化物和  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  催化剂的不足，将此催化剂用于  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}$  工业反应，取代铂网催化剂。

本发明提出一类通式为  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 的稀土钴酸盐催化剂，它们在催化  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}$  反应中使用，具有优异的性能，可望取代铂网用于  $\text{NH}_3$  氧化制硝酸的工业生产。

本发明催化剂组分的选择，是在流动体系，固定床反应器，8 毫升催化剂，床层高度 24m/m 条件下进行。强化实验是在 700°C 测初活性  $\alpha_0\%$ ，然后升温至 900°C 运转 2-4 小时后恢复初始条件测活性  $\alpha_1\%$ ， $\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha_1$ ，其值表示活性下降的分数，作为催化剂耐高温性能的指标。表 1 是三种系列催化剂在上述条件下实验结果；表中  $\text{NO}$  的收率作为催化活性的指标。

表1 三种不同系列催化剂NO的收率  
(常压、5万时<sup>-1</sup>)

催化剂	反应条件					强化结果 Δα %
	温度 (°C)					
	700	750	800	850	900	
La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub>	98.4	98.2	98.1	96.8		~0
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
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> **	96.7	96.3	95.0	93.7		>1.5

\*按应化集刊17所述制法,下同

\*\*草酸盐沉淀法,下同

从表1可以看出复合氧化物 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>和 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>系催化活性高于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 最佳活性温区前两者约150°C, 比 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为宽; 强化结果也表明前两者耐高温性能明显优于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 同属 ABO<sub>3</sub>型结构的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (简称 Co系) 和 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (简称 Mn系) 在性能上也有较大差别, 从 Mn系列 Co系, 由于活性中心元素 Mn 改为 Co, 催化活性显著提高, 由于结构特征元素由 Ca 改为 Ce, 其耐高温性能大为改善, Co系催化剂在强化试验中 Δα~0, 表明该催化剂在900°C反应时, 其结构与性能是很稳定的。

本发明催化剂各组分(元素)的最佳配比选择是通过对比试验完成的, 从表2可以看出, 在 0 ≤ x ≤ 0.4 范围内具有相对高的活性, 而且该催化剂中存在阳离子缺陷和非化学计量氧 (-0.09 < λ < 0.16)。

表2 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>不同配比的催化活性比较

选定 x 值	催化剂实际配比	NO 单程收率			Co <sub>3+</sub> / 总Co量	备 注
		700°C	750°C	800°C		
0.0	La <sub>1.002</sub> Co <sub>3-0.09</sub>	97.0	97.0	96.8	95.9	77.1
0.1	La <sub>0.917</sub> Ce <sub>0.085</sub> Co <sub>3-0.01</sub>	98.5	98.8	97.3	95.8	89.5
0.2	La <sub>0.771</sub> Ce <sub>0.196</sub> Co <sub>3.00</sub>	99.3	99.6	98.9	96.8	89.1
0.3	La <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.3</sub> Co <sub>3</sub>	98.3	97.9	97.4	96.0	配比按投料计
0.4	La <sub>0.598</sub> Ce <sub>0.397</sub> Co <sub>3+0.08</sub>	97.9	97.9	97.2	95.1	78.4
0.5	La <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Co <sub>3</sub>	97.0	96.7	97.1	95.1	配比按投料计
0.6	La <sub>0.381</sub> Ce <sub>0.594</sub> Co <sub>3+0.13</sub>	94.7	94.2	94.0	94.9	64.5
0.8	La <sub>0.174</sub> Ce <sub>0.781</sub> Co <sub>3+0.16</sub>	93.3	93.5	92.3	94.7	49.8
1.0	Ce <sub>0.965</sub> Co <sub>3+0.16</sub>	93.1	94.0	93.2	93.2	38.6

反应条件 8ml 催化剂·固定床流动体系，NH<sub>3</sub>% ~ 10%，空速 5 万时<sup>-1</sup>

本发明催化剂的制备方法和条件是：

A，按化学组成计量取金属钴、氧化镧和氧化铈制成硝酸盐溶液后混合作为沉淀组分。

B，草酸和碳酸铵用蒸馏水溶解后作沉淀剂，并以碳酸铵溶液控制沉淀过程中的 $P^H$ 值。

C，草酸溶液分步加入，即在沉淀母液中先加入一半草酸溶液，另一半则与沉淀组分（ $La-Ce-Co$  溶液）同时加入。

D，沉淀过程中应充分搅拌，并严格控制 $P^H$ 值6~7、温度50~60℃。

E，粉末状沉淀物经过滤、烘干，热分解后造粒成型，于900℃焙烧。

双沉淀剂的选择使沉淀过程溶液的 $P^H$ 值比较稳定，易于控制，而且沉淀不用洗涤，省时简便；沉淀条件的控制可使沉淀疏松，易于过滤，催化剂组分损失小；分步加入沉淀剂是沉淀均匀的保证；900℃焙烧既可保证催化剂质量又可节能省时，本发明催化剂的制备方法经大量对比实验证明是制取高效催化剂的切实保证。

本发明 $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ 催化剂用于氨氧化制硝酸反应条件的选择，尽管实现 $NH_3 - NO$ 反应可以根据不同催化剂选择最佳条件，取得最好结果，但本发明的目的是代替现有的铂网催化剂，因此无论如何选择条件，都应以不降低使用铂网催化剂的生产指标为原则，主要指标有以下诸项：

1.  $NH_3$ 转化为 $NO$ 的单程收率（由于 $NH_3$ 几乎100%转化，所以 $NO$ 单收也可视为 $NO$ 的选择性），在97%左右。根据设备及操作情况不同会有近1%的波动，这一指标表明原料 $NH_3$ 的利用率。

2. 原料气中 $\text{NH}_3$ :空气(称 $\text{NH}_3$ 比)一般为10%~11%(体积比)这一指标直接影响反应温度,它表明催化剂处理 $\text{NH}_3$ 的能力,在生产上直接关系产品( $\text{HNO}_3$ 或 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )的产量。

3. 原料气( $\text{NH}_3$ 加空气)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,与设备能力和产品产量直接相关。工业上以线速或空间速度(每小时通过的 $\text{NH}_3$ 体积与催化剂体积之比)表示,对本催化剂装入量而言,铂网空速相当于 $30.000\text{时}^{-1}$ 。根据以上指标,本发明催化剂用于氨氧化的对比反应条件为:750°C; $\text{NH}_3$ 比~10%,空速~ $50.000\text{时}^{-1}$ 。同时考虑催化剂粒度,强度,催化剂床层厚度,催化剂表面积和堆密度等因素。

本发明所述 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ 催化剂( $0 \leq x \leq 1$ ),具有以下特点:

1. 采用双沉淀剂共沉淀方法制备,比表面为 $1\sim 5\text{米}^2/\text{克}$ ,堆密度 $1.5\sim 2.0\text{克}/\text{毫升}$ ( $1.5\sim 2.0\text{公斤}/\text{升}$ ),催化剂呈片状或柱状,硬度 $>200\text{公斤}/\text{厘米}^2$ (纵向),该系列催化剂晶体中存在金属离子缺位或氧缺陷。

2. 催化剂对 $\text{NH}_3$ 氧化为 $\text{NO}$ 具有选择性催化作用,当 $x < 0.4$ , $\text{NO}$ 选择性 $> 97\%$ ,特别是当 $x=0.2$ 时,经扩大试验表明3个月 $\text{NO}$ 选择性平均大于98%,催化剂活性稳定,可与工业使用的铂网催化剂相比。

3. 催化剂在用于 $\text{NH}_3$ 氧化反应时,其最佳反应条件与工业使用铂网的生产条件完全适应。实验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。

4. 催化剂制备简便,无需特殊设备即可大批量制造,催化剂中不含贵金属,造价低。



### 实施例1 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CO}_3$ 催化剂制备及条件控制。

以制备0.5克分子催化剂为例，其投料量分别为金属钴29.5克，三氧化二钴65.19克，氧化铈164.1克，浓硝酸1500毫升，草酸173.4克（过量），碳酸铵113.2克（可变），过氧化氢少量，蒸馏水过量。

采用草酸，碳酸铵双沉淀剂共沉淀法，制备步骤如下：A，将金属钴、氧化钴，氧化铈，分别按计量用硝酸溶解后（溶解氧化铈时，需加适量过氧化氢并加热），混合作为料液（A）。B，溶解草酸和碳酸铵，分别作为料液（ $B_1$ ）和（ $B_2$ ）。C，将（ $B_1$ ）之一半放入沉淀器，在充分搅拌下，保持料液50—60°C条件下加（ $B_2$ ），使料液 $\text{pH}$ 保持6—7，之后同时加入（A）和（ $B_2$ ），控制料液加入速度，使 $\text{pH}$ 值稳定在6—7，待（A）加入一半时（体积），再将另一半备用的（ $B_1$ ）同时加入，直至（A）加完为止。D，停止加料后，继续搅拌3—5分钟，沉降时间15分钟。E，取出沉淀物过滤（粉红色）于120°C烘6小时至干。F，烘干后的块状物于600°C热分解5小时（呈暗绿色）。G，热解后的产物加30—35%蒸馏水，碾压，烘干，造粒，成型。H，成型后的产品于900°C氧气（或空气中）焙烧5小时，即得成品催化剂。

本制备方法由0.5克分子规模扩大为5克分子规模（每批制1.23公斤催化剂），32批抽样测试，NO单收平均98.9%，最大误差0.6%重复性很好。

### 实施例2 实验室条件下氨氧化反应中催化性能及测试。

石英管固定床反应器，内径~25mm，内装热电偶套管，催化剂层实际面积约106mm<sup>2</sup>；催化剂粒度10~20目，装8ml，层高约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

程收率常规用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750℃，NH<sub>3</sub>比~10%，空速5万时<sup>-1</sup>在上述装置上也试验了反应温度和气体空间速度对NO单收的影响，其结果见表3。试验表明，在650-850℃，5-10万时<sup>-1</sup>的空速下，NO单收均可大于98%。

表3 温度和空速对La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>催化活性的影响

NO 收率% 空速时 <sup>-1</sup>	反温度℃				
	650	700	750	800	850
3万	96.7	94.5	93.4	93.4	
5万	98.1	97.8	98.0	97.9	96.8
7万	96.5	98.5	97.6	98.5	96.5
9万		98.2	97.2	98.7	96.4
10万	93.0	96.1	97.0	97.8	98.0

实施例3 强化实验，在700℃测催化剂的初活性以 $\alpha_0$ 表示，然后升温至900℃运转24小时，再恢复初始条件测活性 $\alpha_1$ ， $\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha_1$ 表示活性下降的百分数作为催化剂耐高温性能指标，本发明的催化剂La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>与对比催化剂La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>·Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>强化实验对比结果列入下表4。强化结果表明高温900℃运转24小时，La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>催化性能几乎不受影响。

表4 几种催化剂强化实验结果比较

催化剂化学组成	NO 单收 (%) 平均值			
	700°C $\alpha_0$	900°C 24小时	700°C 恢复 $\alpha_1$	$\Delta\alpha$ ( $\alpha_0 - \alpha_1$ )
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$	98.6	95.9	98.6	~0
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3^*$	97.3	93.7	96.4	0.9
$\text{Co}_3\text{O}_4^{**}$	97.7	92.8	94.5	3.2

\* 按“应化集刊17”制法

\*\* 草酸盐沉淀法

实施例4 寿命考查试验，在实验室条件下，进行500小时寿命试验，结果如下表5：

表5  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$  实验室500小时考查结果

天数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
NO 收率	98.4	98.3	98.3	97.5	97.9	97.9	97.7	97.7	97.3	97.0	
天数	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
NO 收率	97.0	97.0	97.4	97.5	97.3	97.1	97.4	97.2	97.0	97.6	97.5

催化剂  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ ，催化剂量 8ml，空速 5 万时<sup>-1</sup>，反应温度 700°C， $\text{NH}_3\%$ (体积) = 10-11%

\* 本实验因在 700°C 下进行，未用外加热，温度微小波动靠  $\text{NH}_3$  量控制。

### 实施例5 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 催化剂工业条件下的扩大试验

在生产厂直接引用原料气，在不锈钢固定床反应器（装1立升催化剂，催化剂为 $\phi 6.5 \times 4\text{m}/\text{m}$ 片状，该反应器与铂网氧化炉构造相似），实际运转93天。反应条件是：催化剂床层高度4—8cm，选6cm

反应系统压力 0.1Kg/cm<sup>2</sup>

原料气空速 4.5—5万时<sup>-1</sup>

原料气予热温度 60°C—120°C

原料气配比  $\text{NH}_3$ :空气=10—11%（体积）

反应温度 720—850°C

反应开始初活性（NO收率）97.8%，93天运转取400个数据平均NO收率98.1%，终活性98.2%。扩大试验表明：1.  $\text{NH}_3$ 比为9—12%活性基本稳定。2. 原料气可以不予热，予热 $>60^\circ\text{C}$ 反应效果较好。3. 原料气的空速在3—8万时<sup>-1</sup>区间，催化剂均具较高活性。4. 反应温度：试验时曾出现暂时的900—1000°C高温对催化剂性能无影响。5. 催化剂床高在4—8cm结果无大差别，活性均达到98%的收率。6. 反应系统压力影响较明显，0—2.0Kg/cm<sup>2</sup>之间收率均可大于90%，系统压力小于0.5Kg/cm<sup>2</sup>，活性 $>98\%$ 。

c = 予