

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01G 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510047116.1

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100357185C

[22] 申请日 2005.9.1

[21] 申请号 200510047116.1

[73] 专利权人 辽宁大学

地址 110036 辽宁省沈阳市皇姑区崇山中路 66 号

[72] 发明人 臧树良 李俊 包昌年 岳爽
周明东

[56] 参考文献

JP62-148327A 1987.7.2

以辉钼精矿为原料制取钼酸铵和铈酸铵新工艺. 秦玉楠. 化工进展, 第 4 期. 1990

审查员 王静

[74] 专利代理机构 沈阳杰克知识产权代理有限公司
代理人 孙国瑞

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

高铈酸银制备方法

[57] 摘要

一种高铈酸银制备方法, 是用硝酸双氧水混合液对铈粉进行氧化制取高铈酸, 然后与硝酸银反应制成高铈酸银。本发明高铈酸银制备方法, 采用硝酸双氧水混合液氧化铈粉, 反应温度低, 反应速度快, 反应时间比过氧化氢法缩短 7 倍, 并且由于对国产铈粉氧化完全, 高铈酸银产率可由常规方法 70% 提高到 95% 以上, 由于减少单独硝酸氧化法的硝酸用量, 因此产生的氮氧化物很少, 对环境污染较硝酸法有较大降低。

1、一种高铈酸银制备方法，其特征在于：将铈粉置于反应容器中，加少量水，在搅拌下，滴加按一定比例混合的硝酸双氧水溶液，滴完后维持反应温度30~50℃至铈粉全部溶解，然后加入硝酸银溶液，产生大量白色沉淀，停止加热，静置冷却至室温，抽滤，除去滤液，滤饼用有机溶剂洗涤，然后在60~65℃真空干燥；

其中，双氧水和硝酸的摩尔比为1：0.2~1；铈粉与双氧水的摩尔比为1：20~40；硝酸的浓度为50~70%。

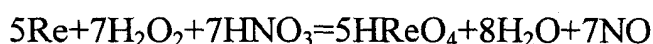
高铼酸银制备方法

技术领域：本发明涉及一种无机化合物的制备方法，具体说涉及稀散元素铼的化合物制备方法。

背景技术：高铼酸银（ AgReO_4 ）是高效催化剂甲基三氧化铼（ CH_3ReO_3 ）的合成原料，甲基三氧化铼由于它具有地高效、高选择性催化，已经逐渐被人们认识，随着甲基三氧化铼催化剂的应用，甲基三氧化铼的合成方法已引起人们的注意，特别是在缩短合成周期和降低成本方面更为注重，以往由于甲基三氧化铼用量很少，高铼酸银应用很少，因此市场上没有高铼酸银商品出售，通常都是由合成甲基三氧化铼时按照初始的方法制备高铼酸银，这种方法是从铼粉开始，用 H_2O_2 溶解，氧化成高铼酸，再加入 AgNO_3 ，反应是在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 下进行 20 余小时，周期长，因此，对于今后需求量增大时，难以满足市场需求，尤其是采用国产铼粉，铼粉溶解性较差，反应难于进行完全，一般产率仅在 70%，而采用硝酸氧化法虽然反应时间短，但反应激烈，不易控制，且反应过程中产生大量的氮氧化物，对环境造成污染，目前尚未见反应时间短、产率高环境污染小的高铼酸银的制备方法。

发明内容：本发明针对目前高铼酸银反应时间长，生产效率低的缺陷，提供一种反应速度快、产率高、环境污染小、具有实用价值的高铼酸银的制备方法，本发明完成上述目的具体技术方案是：

双氧水与硝酸摩尔比为 1：1，其反应式如下



一种高铼酸银的制备方法，将铼粉置于反应容器中，加少量水，在搅拌下，滴加按一定比例混合的硝酸双氧水溶液，滴完后维持反应温度 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 至铼粉全部溶解，然后加入硝酸银溶液，产生大量白色沉淀，停止加热，静置冷却至室温，抽滤，除去滤液，滤饼用有机溶剂洗涤，然后在 $60\sim 65^\circ\text{C}$ 真空干燥。

本发明的高铼酸银制备方法，在于使用硝酸双氧水混合液对铼粉进行氧化制取高铼酸，硝酸可将铼粉迅速溶解，并且硝酸可使部分铼粉氧化成高铼酸，为使反应平稳进行，并且尽量减少氮氧化物产生，同时采用双氧水氧化，硝酸与双氧水的混合比例可根据铼粉与氧化剂的摩尔比来调整。所使用的硝酸为 50%~98%（w%）均可，硝酸双氧水混合液含水量大，反应时间长，而且产物溶

在水里量增加,造成损失,以不超过 70%为宜。

双氧水与硝酸按 mol 比 1:0.2~1 混合,由于氧化过程中氧逸出消耗量较大,通常是在氧化剂过量下进行反应,混合液加入量按铈粉与双氧水 mol 比 1:20~40,反应温度可依氧化剂含水量选择,含水量高,选择高温有利于蒸发多余水分。所述的有机溶剂可为乙醚、环己烷、正己烷、氯仿、四氯化碳。

本发明的方法也适用于非银盐的高铈酸盐的制备。

本发明的有益效果:本发明高铈酸银制备方法,采用硝酸双氧水混合液氧化铈粉,反应温度低,反应速度快,反应时间比过氧化氢法缩短 7 倍,并且由于对国产铈粉氧化完全,高铈酸银产率可由常规方法 70%提高到 95%以上,由于减少单独硝酸氧化法的硝酸用量,因此产生的氮氧化物很少,对环境污染较硝酸法有较大降低。

具体实施方式:

仪器:

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市英峪予华仪器厂

DZF-6020 真空干燥箱 巩义市英峪予华仪器厂

药品:

铈粉 株洲凯特金属试剂厂

双氧水(w%) 30

硝酸(w%) 98 60 50

无水乙醚 AR 上海马陆制药厂

环己烷 AR

四氯化碳 AR

实施例 1: 在反应器中加入 19g(0.1mol)铈粉,加入 20mL 蒸馏水,在室温搅拌下滴加预先用含量 98%的硝酸 60mL(1.44mol)与双氧水 50mL (2mol)配制的混合溶液滴加完,提高反应温度至 30℃,继续搅拌,至铈粉全部溶解,再加入预先用 17g(0.1mol)的硝酸银溶于 20ml 水中的硝酸银溶液,反应液中立刻产生白色沉淀,继续反应 10 分钟,降至室温,抽滤,滤饼用 100mL 乙醚洗涤三次,然后置入真空干燥箱中,在 60℃ 0.1mm-Hg 下进行真空高燥 4 小时,制得高纯度高铈酸银。

实施例 2: 在反应器中加入 19g(0.1mol)铈粉,加入 20mL 蒸馏水,在室温搅拌下滴加预先用含量 60%的硝酸 25.2mL (0.56mol)与双氧水 70mL(2.8mol)配制的混合溶液,滴加完,提高反应温度至 40℃搅拌,反应至铈粉全部溶解,再加入预先用 17g(0.1mol)的硝酸银溶于 20ml 水中的硝酸银溶液,反应液中立刻产生

白色沉淀，继续反应 10 分钟，降至室温，抽滤，滤饼用 100mL 环己烷洗涤三次，然后置入真空干燥箱中，在 60℃ 0.1mm-Hg 下进行真空高燥 4 小时，制得高纯度高铈酸银。

实施例 3：在反应器中加入 19g(0.1mol)铈粉，加入 20mL 蒸馏水，在室温搅拌下滴加预先用含量 50%的硝酸 90mL (2mol) 与双氧水 50mL(2mol)配制的混合溶液，滴加完，提高反应温度至 50℃，继续搅拌，反应至铈粉全部溶解，再加入预先用 17g(0.1mol)的硝酸银溶于 20ml 水中的硝酸银溶液，反应液中立刻产生白色沉淀，继续反应 10 分钟，降至室温，抽滤，滤饼用 100mL 四氯化碳洗涤三次，然后置入真空干燥箱中，在 65℃ 0.1mm-Hg 下进行真空高燥 4 小时，制得高纯度高铈酸银。

实施例 4：按实施例 1 方法配硝酸双氧水混合液，在 19g(0.1mol)铈粉中按实施例 1 方法分别滴加硝酸双氧水混合液 220mL，其他同实施例 1。

比较例：在反应器中加入 19g(0.1mol)铈粉，加入 20mL 蒸馏水，在室温搅拌下滴加双氧水 100mL (4mol)，滴加完，提高反应温度至 70℃，继续搅拌，至铈粉全部溶解，再加入预先用 17g(0.1mol)的硝酸银溶于 20ml 水中的硝酸银溶液，反应液中立刻产生白色沉淀，继续反应 10 分钟，降至室温，抽滤，滤饼用 100mL 乙醚洗涤三次，然后置入真空干燥箱中，在 60℃ 0.1mm-Hg 下进行真空高燥 4 小时，制得高纯度高铈酸银。

上述实施例方法制备高铈酸银与常规 H_2O_2 法，其效果比较如下：

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例
反应时间（小时）	3	2.5	2	2	22
产率(%)	95.2	94.3	95.7	97.3	72