[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 23/40 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01D 53/56 (2006.01)
C01B 21/26 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510055088.8

[45] 授权公告日 2010 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100594058C

[22] 申请日 2005.3.8
[21] 申请号 200510055088.8
[30] 优先权
[32] 2004.3.11 [33] DE [31] 102004012333.0
[32] 2004.5.13 [33] DE [31] 102004024026.4
[73] 专利权人 W. C. 贺利氏有限公司
地址 德国哈瑙市
[72] 发明人 U·简特西 J·朗特
M·戈雷沃达 M·克劳斯
[56] 参考文献
CN88100589A 1988.9.7
JP6-142515A 1994.5.24
CN1344178A 2002.4.10
JP6-142509A 1994.5.24
CN1032748A 1989.5.10
JP6-142517A 1994.5.24
DE10016276A1 2001.10.18
CN1457271A 2003.11.19
审查员 孙瑞丰
[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
代理人 楼仙英
权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

奥斯特瓦尔德法生产中 N_2O 分解用催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种在奥氏法生产条件下为分解 N_2O 所使用的催化剂，具有载体和在其表面上的铑或铑/钯或铑的氧化物涂层，特别适合于获得含笑气少的一氧化氮作为一级工艺产品。

1.催化剂的用途，所述催化剂用于在催化氨燃烧法生产条件下分解N_2O，所述分解过程在750-1000℃和1-15巴的条件下进行，所述催化剂是：

A 载体材料，选自α-Al_2O_3或者ZrO_2，

B 在载体材料上涂抹的、由铑或铑的氧化物或者Pd-Rh合金构成的涂层。

2.按照权利要求1所述的用途，其特征是，Pd-Rh合金中Pd的含量为0＜Pd＜95%。

3.按照权利要求2所述的用途，其特征是，Pd-Rh合金中Pd的含量为30至70%。

4.按照权利要求1所述的用途，其特征是，所述催化剂是固定床用催化剂。

5.按照权利要求1所述的用途，其特征是，所述催化剂以颗粒、拉西环、多孔结构或蜂窝结构形式存在。

6.按照权利要求1所述的用途，其特征是，至少一种所述的催化剂设置在NH_3-氧化催化剂网后部的气流通道内。

奥斯特瓦尔德法生产中 N_2O 分解用催化剂

技术领域

本发明涉及一种分解奥斯瓦尔德法生产过程中氨催化氧化时伴生的副产品 N_2O 而采用的催化剂。

背景技术

众所周知，硝酸生产就是采用的催化氨燃烧法（奥斯特瓦尔德法，以下简称奥氏法）。在使用大型设备的氨燃烧法生产中，NO 常作为一级反应过程中的产物是在高温（如，在 800-950℃）及有 PtRh-或 PtRhPd-合金催化剂存在条件下进行的。这些催化剂在反应器中一般都是针织或编织的网，并以多层相互叠放在一起的形式使用的。为生产这些金属网，通常都要采用直径为 76μm 的 PtRh-或 PtRhPd-合金金属丝来编织。

由于在氨燃烧时贵重金属要以氧化物的形式损失掉，因此，通常的作法就是在催化剂网下面都设置了回收网来拦截一部分铂。目前在与铂进行的置换反应中，采用重量轻，价格便宜的钯来取代它。

在硝酸生产中，通过催化剂网先生成的 NO 会被氧化成 NO_2，经冷却后的气流被引入吸收塔，氮氧化物在水中被吸收，通过补充氧气转化为硝酸。

作为氨燃烧的副产品，会有 N_2O 和 N_2 气生成。与 NO 和 NO_2 不同，N_2O 不再继续反应，并且根据反应过程，所有过程都将向大气中放热。对于那些没有设置清除 N_2O 工序的工艺，采用常规催化剂网和回收网的情况下，在其环境氛围中包含 N_2O 的量一般在 500-3000ppm 之间（请看 EP1076634B1）。

在许久以前，N_2O 总是被划归为对空气有害的气体，这是因为，它不仅会对臭氧层产生负面影响，而且还会使全球气候变暖，如果已经有很少一部分 N_2O 被排放，并对全球变暖起到了一定作用，那么，在这种情况下，它们致使全球变暖的潜能要比 CO_2 造成的后果大 310 倍。因此，人们致力于如何减少 N_2O 的排放量。

对此，人们也正在想方设法降低氨气燃烧后产出气体中的 N_2O 含量。这可以通过直接减少 N_2O 的产出量，或者通过分解它们来达到此目的。

为了分解一氧化二氮（N_2O，笑气），已经提出了好几种分解用催化剂。在这种情况下的应用与需求各不相同，也要视情况而定（可能是用于废气提纯、分解过量神经麻醉气体，或者用于从工业气体中清除氨气）。此外，载体材料也有影响，例如在奥氏法生产中，在 γ-Al_2O_3 上的铑（氧化物）就不会使 N_2O 减少，然而，对于废气催化剂主要使用，而且是具有优点的 γ-Al_2O_3。

关于废气催化剂，在现已知的由 Pt，Rh，Ru 或 Ir 组成的体系中：例如，在 JP 06142509 中推荐采用在 300-500℃温度范围内、α-Al_2O_3 中包含 0.3-2%(重量%)的 Rh 来清除 N_2O。在此专利中还提出采用 Ru 和 Ir 作为催化剂的，相反，这些金属根本不会在奥氏法生产中起作用。

在 JP 6142517A1 专利说明书中，就对以 α-Al_2O_3 为载体，包含 Rh 或 Ru 及至少一种 Ti 、Zr 或 Nb 氧化物的催化剂作了介绍，认为 Ru 并不适用于奥氏法生产条件，而且，钛和铌的氧化物也不适用。

从 JP2002253967A1 中得知，同样可使用 SiO_2 或 Al_2O_3 上的 Ru 或 Pd 分解笑气（作为多余的麻醉气体），并且相应的化学反应器都是钢管做成的，内中装有外包覆贵重金属的 Al_2O_3 颗粒，并在 150-550℃温度下工作（JP55031463A1），在此还指出了各种不同的需要，对于奥氏法生产条件，Ru 及 Pd 都不起作用，而在同样条件下，SiO_2 无化学稳定性。在 JP06182203 说明书中谈到了贵重金属催化剂中含氟化物的载体。

按照 DE 4020914A1 所述，当氨气与 Pt，Pd，Rh 或 Ir 与 Mo，V 中至少一种氧化物化合接触时，几乎可在没有笑气生成情况下燃烧。当然所述方法并不是在采用大型工业设备的 NH_3-燃烧条件下发挥作用，而是用于从废气中除去低浓度的 NH_3。

按照 DE3543640 纯净的笑气可以借助于在金刚砂、氧化铝或硅酸上的 Pd 就能使其被彻底分解。但是，在奥氏法生产条件下，对 N_2O 的还原反应，钯却完全没有化学活性。

在奥氏法生产中使用有以下公知的体系：

DE19819882A1 介绍了一种 N_2O 分解反应中使用的催化剂，它们处在

网状催化剂后及换热反应前，并作为固定床设置。特别涉及到 $CuO.Al_2O_3$ 与锡或铅的组合催化剂。

由 DE4128629A1 得知，Al_2O_3 是承载银催化剂的一种良好载体。

根据 DE10016276，有人提议采用含 CuO 的催化剂。在工业规模的生产中，就对 $CuO-Al_2O_3$ 为基材（或载体）的催化剂进行过检验，结果得知，在常压下，N_2O 会有 80-90%得以还原，而在中压（如，5，5 巴压力）下，在安特沃普兰（Antwerp）中可达到 70%N_2O（可参看 G.Kuhn:2000 年克鲁伯 Uhde 工艺技术用户集团会议会刊，维也纳，2000 年 3 月 12-16 日）被还原。NO 的损耗小于 0.5%。在《适用的催化剂 B：环境 44（2003）PP117-151》文中，对此指出，铜可能会从催化剂中离析出来，在这种情况下，铜将会催化硝酸铵分解，因此这成了首先要解决的问题。

在 US2004023796 中介绍了一种在 250-1000℃温度条件下使 N_2O 分解的以 CeO_2 为载体的 Co 氧化物-尖晶石催化剂（$Co_{3-x}M_xO_4$，在这里 M 是 Fe 或 Al，并且 x 为 0-2）。采用它，NO 损耗小于 0.2% 。同样含氧化钴的系统本身也适合于在氨氧化反应中使用（EP0946290B1）。

在 US5478549 中介绍了利用 ZrO_2 作为 N_2O 分解反应催化剂。这项应用又在 WO0051715 中得到了扩展，即，可以将铁生产中的 ZrO_2 颗粒与任何一种过渡金属元素掺混在一起使用。

在 WO9964139 中介绍了混合氧化物催化剂（ZrO_2 和 Al_2O_3），这种催化剂中包含有经锆盐溶液浸渍过的催化剂，它们能使部分 N_2O（大 15%）转换成 NO。N_2O 总共能被分解 78-99%。但是，所需要的的催化剂量很大，并且一般需要修改现有的转换器。

大部分这样的催化剂都显示出在安全性能方面的缺点（就象上述的以 $CuO-Al_2O_3$ 为基材的催化剂一样），即，当它们处于反应器中时是极其不稳定的。这不仅与催化剂的活性组分有关，也与催化剂的骨架结构有关，而且还与催化活性相关的稳定端基有关。

因此，人们仍迫切需要在奥氏法生产条件下有效地分离 N_2O 的催化剂系统。

此种催化剂应具备以下条件：

不催化分解 NO，因为这可能会使整个系统的效率降低；

当涉及使用固定床催化剂时，必须显示出具有很高的活性，并且在催化剂床层高度方向上只允许有非常小的压降。在 HNO_3 生产过程中，较高的压力损失同样会导致效率降低，特别是当现成的技术设备不可能再增大压力时。

不应当因催化剂使现有转换器在尺寸上做不必要的改动。

发明内容

本发明的目的是提供包含有可与相应载体材料全面结合的铑（或氧化铑）催化剂。令人惊奇的是这种催化剂能使笑气彻底分解，特别是对于所谓 FTC 网，它们更合适[请参看 DE19543102C1，该系统中没有采用专门的回收网(收集盘)的多层系统]。在这样的系统中催化剂最好作为固定床催化剂存在。

正如以上对催化剂所提出的要求，这种催化剂不得使奥氏法生产中的最初主要产物 NO 减少。陶瓷材料（如 α -Al_2O_3）已经作为机械性能很好的网状催化剂载体材料被采用，以及在 US5478549 中所见到的，在特殊反应条件下 ZrO_2 或 CeO_2 氧化物作为化学稳定的催化剂被采用。因此可以将这些优点供本发明催化剂的载体采用。

关于催化 N_2O 的问题，早先从技术状态上评定铑的作用都是负面的：OMG 公司的研究表明，在氨的燃烧过程中，铂合金中铑的反而会促使产生大量的 N_2O（参看《氮与甲醇》No.265，9/10 月，2003 年，PP45-47）。

然而令惊奇的是，铑或氧化铑（以 α -Al_2O_3 和/或 ZrO_2 为载体）显示，在分解 N_2O 过程中它具有很高的催化作用。此外，研究还指出，在奥氏法生产中钯/铑混合催化剂可对 N_2O 的分解反应特别有效，尽管纯的钯或钯-镍混合催化剂根本不会减少 N_2O 的含量（US2003/0124046A1）。

有利的是，将氨燃烧反应在催化剂网上进行时副反应生成的 N_2O 借助于随后设置的一催化剂清除，此时反应气流将顺流通过设置在下游的催化剂床。此时，这种催化剂可以直接放在催化剂网后，或在使用铂回收网（收集盘）情况下放在回收网的后面，就象在 US5478549 中所述情况一样。

对于 N_2O 分解催化剂所需要的操作温度可以通过氨燃烧过程中的工作温度来确定。该温度不要低 750℃、高于 1000℃，在现有型号的反应器

中，一般温度应控制在 800-950℃之间。因设备型号各不相同的情况，反应压力应在 1 巴-15 巴间选择。可见发生 N_2O 催化分解反应的条件将会对催化剂材料提出很高的要求：例如在未达到足够高的化学稳定状况，析出的催化剂可通过长时间浸渍富集于最终产品（如肥料）中。这会对最终产品本身的可操作性（Handhabbarkeit）产生负面影响（由于着火点降低造成爆炸的危险）。

在那些已为人们熟知的催化剂中，只有部分能满足此求。

特别有利的事，本发明催化剂与所谓 FTC 系统（DE19543102C1）一并适用，采用的特殊合金及显微结构可以使加入的贵重金属量明显减少，并且不会降低转换率及催化剂的使用寿命，单此一项，与标准催化剂/收集盘网系统相比，最后获得只很少量包含 N_2O 的氨燃烧气体产品。通过与本发明的 N_2O 分解催化剂结合，还可进一步降低 N_2O 量。此外，由于采用了包含少量贵重金属的 FTC 系统，因此在成本上很有竞争力。

业已证明，包覆（或涂抹）在 α -Al_2O_3 或 ZrO_2 载体上的铑或铑的氧化物是一种非常好的催化剂。此外，能与钯相结合也是一项优点：在奥氏法生产过程中采用包覆在 α -Al_2O_3 载体上的钯-铑催化剂可以使 N_2O 明显减少。

反应器中的网是按顺流方向安放在下游的，在此条件下，铑总是被氧化成氧化铑，这样的结果铑的氧化物就变成了催化剂中的有效组分。

在实际工艺条件下进行研究的结果表明，以 α -Al_2O_3 或 ZrO_2 为载体材料，并在其外层包覆或涂抹一层铑或铑的氧化物，经长时间使用后它们将依旧保持很好的催化活性。还可考虑采用包含有两个氧化物的载体材料（如单独的 CeO_2 或它与上述材料结合在一起的化合物）。

相比之下，将涂抹或包覆在 γ -Al_2O_3 上的 Rh 催化剂放在催化剂网下方进行 N_2O 的还原反应是非常不合适的。同样，承载在 TiO_2 上的铑(或氧化铑)催化剂也显示，在特定的奥氏生产条件下对于 N_2O 还原反应也是不适合的。

将铑或氧化铑涂抹在 α -Al_2O_3 或 ZrO_2 上做成的催化剂，其活性却如此之高，以致于 3cm 散装填充高度的催化剂颗粒就足以在中压条件下使 N_2O 的含量减少到 200ppm 以下。

如果在常规的拉西环上涂抹例如带有 Rh/氧化物陶瓷-修补基面涂料(Washcoat)来取代颗粒料催化剂，那么催化剂系统上的压力损失将依旧会保持不变。但先决条件是，为了获得稳定的氧化物，在用 Rh 涂抹以前先要在高温（＞900℃）下进行热处理修补基层。这项工艺对于废气催化剂是难以适用的。但对于奥氏法生产来讲，人们借此可在非常小的压力损失条件下获得相当高的催化活性。这种方法也可用于其它不同几何形式的载体材料上。

尽管已知的其它载体材料，如多孔陶瓷或蜂窝状结构陶瓷都可采用，但还有一种更具发展前景的材料，就是在所应用的 Kanthal 或涂有铑的 Megapyr-网扑集网或涂有 Rh/ZrO_2 修补基面涂层之间进行多次涂抹将它们做成分隔网。不论是分隔网还是附加网，在收集网下放置的网都可以用铑（或铑/修补基面涂料）来涂抹，它们都能明显地降低 N_2O 的含量。

当与 FTC 系统在一起应用时，最好采用本发明的材料。对于分隔网，将它们放置在单一 FTC 网之间，然后再追加催化剂，同样可达到使 N_2O 含量明显降低的目的。

本发明催化剂，在其生产方法上所作的修改主要是：用带 γ-Al_2O_3-修补基面涂料涂抹烧结的拉西环（或 Kanthal 网），这些环要在高温条件下进行热处理以获得 α-Al_2O_3 的转换，然后再在其表面上涂抹 Rh 或 Pd-Rh 或 $RhxO_Y$。还可以用 ZrO_2 与 γ-Al_2O_3 组成的混合物来取代 γ-Al_2O_3，反之如不采用这样的方法进行处理，则它们的催化活性将明显下降。

根据本发明，获得的上述材料最适合于作为固定床催化剂使用。

具体实施方式

▲例 1

在拉西环或 Kanthal 网上涂上一层 γ-Al_2O_3 修补基面涂料，干燥后在950℃下进行热处理，直到彻底转变成 α-Al_2O_3。最后采用常规方法在其表面上涂抹 Rh 或 Rh_2O_3 或 PdRh。

▲例 2

用常规方法在直径为 3.5mm 左右、长度在 4-6mm 之间的氧化锆-挤出条和 α-Al_2O_3 珠粒（直径大约为 5mm）表面上涂抹 Rh 或 Rh_2O_3 或 PdRh

和 Pd。

▲例 3（比较例）

通过常规方法，将 Rh 或 PdRh 涂抹在直径大约为 3-5mm 的二氧化钛和 γ -Al_2O_3 珠粒上。

将例 1 和例 2 所采用的催化剂放在奥氏法生产条件下进行试验。催化剂放在氨气氧化网下方。作为参考系统，采用的是常规的装有回收网的催化剂系统，并在以下工业规模生产条件进行：

温度=880℃，压力=5 巴（绝对压力），氨负荷=14.5tNH_3/m^2/天，氨浓度=10.6vol%在空气/氨混合物中。

试验结果如下：

催化剂	氨的转换率 %	与常规网相比 N_2O 的还原率 %	催化剂堆放高度 [mm]	
0.6%Rh/ZrO_2	96	82	30	例 2
0.6%Rh/α-Al_2O_3	96	70	22	“
0.3%Rh/α-Al_2O_3	96	72	30	“
0.6%Pd/ ZrO_2	96	0	22	“
0.6%Pd Rh/ ZrO_2	96	84	30	“
Rh_2O_3/修补基面涂料在拉西环面上	96	80	100	例 1
0.6%Rh/γ-Al_2O_3	95	0	22	例 3
0.6%Rh/TiO_2	96	0	22	例 3