

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷
B01J 23/83 C01B 21/26

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97180780.9

[45]授权公告日 2002 年 12 月 4 日

[11]授权公告号 CN 1095398C

[22]申请日 1997. 11. 20 [21]申请号 97180780. 9

[30]优先权

[32]1996. 12. 20 [33]GB [31]9626516. 0

[86]国际申请 PCT/GB97/03193 1997. 11. 20

[87]国际公布 WO98/28073 英 1998. 7. 2

[85]进入国家阶段日期 1999. 6. 18

[73]专利权人 帝国化学工业公司

地址 英国伦敦

[72]发明人 A·M·瓦尔德 B·A·沃芬达尔 F·金
B·J·克露德桑

[56]参考文献

CN1058357 1992. 2. 5 B01J23/70

CN86108985B 1988. 11. 23 B01J23/76

EP513413 1992. 11. 19 B01D53/36

EP525677 1993. 2. 3 B01D53/36

US5149516 1992. 9. 22 B01D53/36

审查员 沙开清

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54]发明名称 氨氧化催化剂

[57]摘要

用于氧化反应、特别是氨氧化的催化剂,包括(a)至少一种选自稀土和钇的元素 A 和(b)钴的氧化物,所述钴和元素 A 的比例使元素 A 与钴之原子比在 0.8 至 1.2 的范围内,至少一些所述钴和元素 A 的氧化物以混合氧化物相存在,低于 25% 的钴(按原子计)以游离的钴氧化物形式存在。该催化剂可负载于在由高温铁/铝合金形成的丝网、筛网、填料、或整体结构或陶瓷材料的丝网、筛网、填料、整体结构、或泡沫形式的主载体之上的无碱金属的氧化铝或氧化镧的修补基面涂层形式的第二载体上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种氨氧化方法，其中氨和空气在氧化催化剂存在下反应，所述催化剂包括(a)至少一种选自铈和镨的元素 V_v 和至少一种选自钇和不可变价稀土元素的元素 V_n 和(b)钴的氧化物，所述钴和元素 V_v 和 V_n 的比例使元素 V_v 和 V_n 之和与钴之原子比在 0.8 至 1.2 的范围内，和所述氧化催化剂是通过将含有钴和元素 V_v 和 V_n 的氧化物的组合物加热至 900-1200℃ 的温度获得，加热到温度使得至少一些所述氧化物以混合氧化物相存在，低于 30% 的钴（按原子计）以游离的钴氧化物形式存在。

2. 权利要求 1 的方法，其中低于 25% 的钴（按原子计）以游离的钴氧化物形式存在。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中低于 15% 的钴（按原子计）以一氧化钴形式存在。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述组合物的低于 5%（重）是游离的一氧化钴合三氧化二钴，低于 2%（重）是游离的一氧化钴。

5. 权利要求 1 的方法，其中元素 V_n 选自钇、镧和铈。

6. 权利要求 1 的方法，其中元素 V_v 与元素 V_n 之原子比小于 0.3。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述氧化催化剂包括由高温铁/铝合金形成的丝网、筛网、填料、或整体结构或陶瓷材料的丝网、筛网、填料、整体结构、或泡沫形式的主载体，在所述主载体之上的无碱金属的氧化铝或氧化镧的修补基面涂层形式的第二载体；和负载于所述第二载体之上的(a)至少一种选自铈和镨的元素 V_v 和至少一种选自钇和不可变价稀土元素的元素 V_n 和(b)钴的氧化物的活性涂层，所述钴与元素 V_v 和 V_n 的比例使元素 V_v+V_n 与钴之原子比在 0.8 至 1.2 的范围内，和所述氧化催化剂是通过将含有钴和元素 V_v 和 V_n 的氧化物的组合物加热至 900-1200℃ 的温度获得，加热到上述温度使得至少一些所述氧化物以混合氧化物相存在，低于 30% 的钴（按原子计）以游离的钴氧化物形式存在。

氮氧化催化剂

本发明涉及氮氧化。氮氧化广泛用于生产硝酸和氰化氢。在硝酸的生产中，用空气使氮氧化成氧化氮，而在氰化氢的生产中，用空气氧化氮和甲烷（通常为天然气）的混合物。两方法中，均使气体混合物在升温下通过催化剂实现氧化。副反应如生成氮或氧化亚氮是不希望的。因此，要求催化剂除具有良好的活性之外，还有良好的选择性。

多年来一直使用的催化剂是铂，有时是与其它贵金属的合金，为由金属丝形成的筛网或丝网形式的。这种催化剂有良好的活性和选择性，但缺点是该催化剂不仅非常贵，而且在所遇到的温度下，该金属表现出相当大的挥发性而逐渐损失进入气流中。虽然公知可在下游设置捕集挥发的金属的装置从而可回收这些金属，但由于不断的挥发，催化剂的寿命短而需频繁置换。此外，由下游的捕集器回收金属及催化剂筛网或丝网的再生涉及相当大的流动资金分配。

因而，希望提供这种贵金属催化剂的替代物。

氧化钴对氮氧化表现出活性是公知的。为改善其活性和选择性，已提出许多建议将各种促进剂如稀土金属掺入氧化钴催化剂中。

例如，CN-A-86108985 中提出用通过特殊的共沉积方法制备的通式 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ （其中 x 为 0 至 1）的镧/铈/钴氧化物组合物作为氮氧化催化剂。据报道这种材料在小试时有良好的活性和选择性，但暗示在常用于氮氧化的温度范围的上端（800-1000℃）的操作温度下活性和/或选择性下降。

我们发现在此类催化剂中，钴的主体以混合氧化物相例如 Perovskite 结构 RECoO_3 （RE=稀土）或其中氧是非化学计量的形式存在而不以游离的钴氧化物如一氧化钴合三氧化二钴 Co_3O_4 或一氧化钴 CoO 形式存在是重要的。我们相信如果在高温例如高于约 850℃ 的温度下使用时存在适当比例的游离氧化物形式的钴，则所述游离的钴氧化

物能够催化所述副反应即氧化成例如氧化氮或氧化亚氮，而如果钴的主体被“锁”在混合氧化物相如 Perovskite 结构中，则氧化的可能性被更好地限制在要求的氧化中。

仅通过各组分氧化物（或易分解成其氧化物的化合物）的共沉淀或通过蒸发所要金属的可热解盐如硝酸盐的混合物的溶液然后在适度的温度如 600-900℃ 下焙烧生产催化剂未必将钴的主体锁定在混合氧化物相如 Perovskite 结构中，即使各组分以所需比例存在。要得到所要结构，必须对产品热处理。在上述 CN-A-86108985 中，使用前催化剂在 900℃ 焙烧 5 小时；我们相信这种热处理不充分，需要在更高的温度和/或用更长的时间处理以使游离氧化钴的存在量最小。然而，在太高的温度（高于约 1150℃）下加热可能导致混合氧化相分解，释放出游离的氧化钴。或者，或此外，可采用从组合物中除去游离氧化钴的步骤：例如可用氨溶液或含钴配位剂的其它溶液洗涤该组合物。乙二胺四乙酸是这种配位剂的一例。

本发明提供一种氧化催化剂，包括 (a) 至少一种选自稀土和钇的元素 A 和 (b) 钴的氧化物，所述钴和元素 A 的比例使元素 A 与钴之原子比在 0.8 至 1.2 的范围内，至少一些所述钴和元素 A 的氧化物以混合氧化物相存在，低于 30%、优选低于 25% 的钴（按原子计）以游离的钴氧化物形式存在。

因此该催化剂含有至少一种包含钴和至少一种元素 A 的混合氧化物相。该催化剂可还含有游离的元素 A 的氧化物和/或一或多个含两或多种元素 A 的混合氧化物相。元素 A 与钴之原子比为 0.8 至 1.2，特别是 1.0 至 1.2。优选低于 25%（按原子计）的钴以游离的钴氧化物形式存在，特别优选低于 15%（按原子计）的钴以一氧化钴 CoO 形式存在。各相的比例可通过 X-射线衍射（XRF）或通过热解重量分析法（TGA）确定，在后一情况下，利用与 Co_3O_4 在空气中约 930℃ 下发生的特征热分解相关的重量损失。优选低于 10%、特别是低于 5%（重）的组合物是游离的一氧化钴合三氧化二钴和低于 2%（重）是游离的一氧化钴。

优选至少一种选自钇、铈、镧、铈、和镨的元素作为元素 A 的部分或全部。元素 A 可包括至少一种选自铈和镨的可变价元素 Vv 和至少一种选自钇和不可变价稀土元素如镧或铈的不可变价元素 Vn。特别优选可变价元素 Vv 与不可变价元素 Vn 之原子比在 0 至 1 的范围内、特别是 0 至 0.3。优选多数钴以 Perovskite 相 ACoO_3 形式存在，但当元素 A 包括两或多种元素如 Vv 和 Vn 时，不必有混合的 Perovskite，如 $\text{Vv}_x\text{Vn}_{1-x}\text{CoO}_3$ ，其中 x 在 0 和 1 之间。因此，可能有 Perovskite 相如 VnCoO_3 或 VvCoO_3 与其它相如 Vv_2O_3 、 Vn_2O_3 、 $(\text{Vv}_x\text{Vn}_{1-x})_2\text{O}_3$ 或 $\text{Vv}_x\text{Vn}_{1-x}\text{O}_2$ 混合。

如前所述，该催化剂可以是其中氧的量是非化学计量的形式。这起因于钴的可变价和作为元素 A 的部分或全部存在的任何可变价稀土元素。

可通过将含钴和元素 A 的氧化物的组合物加热（优选在空气中）至 900-1200℃ 的温度产生其中仅少部分钴以游离氧化物形式存在的物质，形成该催化剂。

所述组合物可通过沉淀制备，例如将相关金属的可溶性盐的溶液加入碱如碳酸铵或氢氧化铵的溶液中，使相关金属以（碱式）碳酸盐、氢氧化物、或氧化物形式沉淀，然后焙烧使沉淀的化合物转化成氧化物。用碱金属化合物作为所述碱进行沉淀是不优选的，因为它们不可避免地导致产物在某种程度上被可起催化毒物作用的钠污染。或者可通过将碱加入混合盐的溶液中实现沉淀，但不优选。或者，可通过以下方法制备所述组合物：以适当比例配制成金属的可热解盐如硝酸盐或有机酸如草酸或柠檬酸的盐的溶液，将溶液蒸干，然后焙烧分解成适当的氧化物。不优选地，可通过以适当比例混合预形成的金属的氧化物制备所述组合物。

在另一种可选方案中，可用一些或所有元素 A 物质作为载体，钴或任何其余的元素 A 涂布在该载体之上。如此，可用含有钴盐（也可能含有元素 A 的盐如镧盐）的溶液浸渍细分散的元素 A 的氧化物如氧化铈，然后例如钴和任何元素 A 的盐分解。或者，可通过沉淀制备这

种负载型物质，使钴和可选的某些元素 A 以可热解化合物形式沉淀在细分散的例如沉淀的元素 A 的氧化物或可分解成氧化物的化合物上。

无论用何种方法制备氧化物组合物，都应使组合物在足够高的温度下（例如在空气中）焙烧足够长时间以形成足够的有混合氧化物结构例如 Perovskite 结构的物质，使大多数（即使不是基本上所有）游离的钴氧化物结合成一或多个混合氧化物相。如上所述，焙烧温度优选在 900-1200℃ 的范围内。所需的加热时间取决于所用温度和制备组合物所用的方法。如果加热温度低于 1100℃，优选加热至少 6 小时。另一方面，在高于 1150℃ 的温度下加热时间优选低于 6 小时以使含氧化钴的相分解成游离的一氧化钴最少。然而，通过将含相关金属的有机盐如柠檬酸盐的混合物的溶液蒸干然后焙烧制备的催化剂可能需要热处理较短时间和/或在比例如通过沉淀法制备的组合物所需温度低 200-300℃ 的温度下热处理。另一方面，如果通过焙烧预形成的氧化物的混合物制备催化剂，则可能需要较长时间和/或较高温度以产生仅少量钴以游离氧化物形式存在的物质。

在上述 CN-A-86108985 中，以粗粉床形式对催化剂进行小试。

实际上，在真实的氨氧化设备中采用粉状催化剂床是不理想的；理想地催化剂应为这样形式的以直接替换传统使用的贵金属筛网或丝网。

CS266106 中提出使用有用少量氧化铈、氧化铬和/或氧化铝促进的氧化钴混合物涂层的不锈钢丝网形式的催化剂。然而，这种催化剂含有比 Perovskite 结构所需多得多的钴，不可避免地含有大量游离的钴氧化物。

使用金属丝载体时为产生足够的催化剂表面积，必须在载体上涂布陶瓷涂层，称为修补基面涂层，然后使活性物质沉积在该修补基面涂层之上。通常用氧化铝或氧化铜组合物作为此修补基面涂层。然而，用常规的高温钢载体，存在着由于使用碱金属铝酸盐溶液形成所述修补基面涂层所致修补基面涂层的物质或其中残留的杂质如碱金属可能在使用中逐渐扩散进入活性物质中、破坏所要结构并干扰催化性能的

危险。

然而，我们已发现使用由高温含铝的铁合金制成的主载体，可在不使用碱性修补基面涂层溶液的情况下获得修补基面涂层与主载体的良好粘合，从而也可避免碱性杂质移入活性催化剂的问题。

GB-A-2077136 中提出了使用无规填充的有多个通道的催化剂载体单元的床的催化方法，催化剂负载于所述载体单元之上，所述载体单元可由这种合金制成。该参考文献列举了氨氧化作为可使用这种单元的催化方法的一个例子。该参考文献提及 GB-A-1568861 用于涂布适用的修补基面涂层的方法，不使用碱性修补基面涂层溶液。

适用的铁/铝合金是上述 GB-A-2077136 中描述的那些，特别是以下重量组成的那些：

铬	10-25%	铝	3-6%
钇和/或铈	0-1%	钴	0-5%
碳	0-0.5%	铁(及通常	余量
的杂质)			

优选存在钇和/或铈，因为它们对焙烧合金时形成的氧化铝或最终催化剂有稳定作用。还希望存在钴使组分从合金或修补基面涂层向活性催化剂的迁移最小；优选合金含有 15-25%铬、4-6%铝、0.3-1%钇、铈、和/或 1-3%钴、0-0.5%碳、余量的铁和通常的杂质。

本发明中优选催化剂是通过以下方法制备：形成铁/铝合金丝的筛网、丝网或填料，涂布氧化铝、氧化铈、氧化钴、或氧化镧的修补基面涂层（例如如 GB-A-1568861 中所述），然后涂布含有活性氧化物组合物的分散体或可分解成活性氧化物的化合物的溶液。优选在例如 1000℃ 空气中焙烧合金实现合金的表面氧化之后，将修补基面涂层涂布于合金上。然后使涂布后的筛网、丝网或填料在高温、空气中焙烧以降低游离的钴氧化物的量。同时，此焙烧将实现相邻的涂布后金属丝之间的某些烧结使筛网、丝网或填料在相邻金属丝的相互接触点处粘合成强结构。

在最终组合物在高温下焙烧形成所要的游离钴氧化物量最少的混

合氧化物结构期间，发现氧化铝和氧化镧（如果用作修补基面涂层）以延伸至相邻组分中的扩散层形式存在，但之后是相对稳定的从而在使用期间几乎不发生进一步的迁移。

可采用由陶瓷（如 α -氧化铝）纤维或细丝形成的填料、丝网或筛网（例如通过编织）代替使用金属主载体；这种陶瓷主载体可有如上所述修补基面涂层第二载体。

或者，代替使用筛网、丝网或填料，可使用陶瓷材料如氧化铝或氧化锆的蜂窝或泡沫形式的整体载体，或由铁/铝合金形成的整体结构，例如如 GB-A-2077136 中所提出的铁/铝合金但未必以 GB-A-2077136 中提出的单元的无规填充床形式使用。可使用这样的整体结构，在与气体流动方向呈预定角度的方向有通道。这种整体载体也可有如上所述修补基面涂层第二载体。

本发明还提供一种氧化催化剂，包括由高温铁/铝合金形成的丝网、筛网、填料、或整体结构或陶瓷材料的丝网、筛网、填料、整体结构、或泡沫形式的主载体，在所述主载体之上的无碱金属的氧化铝或氧化镧的修补基面涂层形式的第二载体；和负载于所述第二载体之上的 (a) 至少一种选自稀土元素和钇的元素 A 和 (b) 钴的氧化物的活性涂层，所述钴和元素 A 的比例为元素 A 与钴之原子比在 0.8 至 1.2 的范围内，至少一些所述钴和元素 A 的氧化物以混合氧化物相存在，低于 30%、优选低于 25% 的钴（按原子计）以游离的钴氧化物形式存在。

使用陶瓷蜂窝或泡沫时，它本身可由催化组合物形成，从而不需要单独的载体材料。

本发明催化剂，特别是筛网、丝网、或填料形式的那些催化剂，可用于直接替代常用的贵金属催化剂而基本上不改变氨氧化方法，但可取消常规的贵金属捕集装置。在氨氧化成氧化氮以生产硝酸中，氧化工艺可在 800-1000℃、特别是 850-950℃ 的温度、1 至 15 巴（绝压）的压力下操作，氨在空气中的浓度为 5-15%、通常约 10%（体积）。

除用于氨氧化反应之外，该催化剂还可用于其它氧化。

通过以下实施例说明本发明。

实施例 1

以这样的比例混合硝酸镧、硝酸铈和硝酸钴的溶液制备催化剂使每原子铈 3 原子镧和 4 原子钴。将溶液蒸干，所得粉末在 1100℃ 空气中焙烧 8 小时得到混合氧化物结构。TGA 显示 5.8% 的钴原子以游离的钴氧化物形式存在。

通过同样方法制备第二种催化剂，但省去硝酸铈并使用这样的比例使每原子钴 1 原子镧。TGA 显示 13.3% 的钴原子以游离的钴氧化物形式存在。

将所得粉末状催化剂约 0.1g 放在微型反应器管中，使含有 5% (体积) 氨气和 10% (体积) 氧气的氮混合气以 5000m/hr 的线速通过该微型反应器管，测试这些催化剂。这对应于 $1.8 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ 的空速。然后使温度以 30℃/min 的速度从 100℃ 升至 1000℃，在各温度下分析出口气体。

为进行对比，在相同条件下测试 5 层铂/铑筛网填料 (0.13g) (已发现其对氨氧化成氧化氮的选择性最佳)。

下表中示出在各温度下的选择性，定义为 $[\text{NO}]/([\text{NO}] + 2[\text{N}_2])$ ，其中 $[\text{NO}]$ 和 $[\text{N}_2]$ 分别代表出口气体中氧化氮和氮气的体积比。

温度	选择性 (%)		
(℃)	La/Ce/Co (3:1:4)	La/Co (1:1)	Pt/Rh
800	95.6	94.4	95.8
850	95.2	93.1	96.0
900	94.3	93.5	96.1
950	92.9	92.4	94.4
1000	89.7	89.6	89.5

实施例 2

将含有原子比 La:Ce:Co 为 4:1:5 的硝酸镧、硝酸铈和硝酸钴的溶液逐步加入包括碳酸铵和草酸的沉淀剂溶液中，沉淀出镧、铈和钴化合物的混合物。沉淀过程中，连续搅拌该混合物，pH 保持在 6 和 7

之间，温度在 48 和 57℃ 之间。然后使悬浮液静置，观察到形成絮状沉淀。上层清液为深粉色，表示钴未全部沉淀。滤出沉淀，在 120℃ 空气中干燥 6 小时，然后在 600℃ 空气中焙烧 6 小时。将焙烧后的物料分成数份，每份约 10g。

一份在 900℃ 空气中焙烧 6 小时。其余各份分别在 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃ 和 1400℃ 空气中焙烧。在 900℃ 焙烧的试样的化学分析显示金属的原子比为 $\text{La}:\text{Ce}:\text{Co}=4.6:1.06:5$ ，即稀土元素与钴之原子比为约 1.13，这与钴未全部沉淀的观察一致。XRF 分析显示钴占催化剂重量的 22.6%（重）。

用氧化硅作为内标物，对在不同温度下焙烧的各部分进行 XRD 分析，确定一氧化钴合三氧化二钴和一氧化钴的存在比例。由此数据计算以游离的钴氧化物形式存在的钴的原子比。结果示于下表中。

焙烧温度 (℃)	重量%		游离氧化物形式的 Co %
	CoO	Co ₃ O ₄	
无	0	27	88
900	0	17	55
1000	0	6	20
1100	<1	4	<17
1200	<1	3	<14
1300	2	3	17
1400	4	2	21

电子显微法研究表明这些试样均不含混合的镧/铈/钴 Perovskite 相，但在含有少量（低于约 2%）铈的在 900℃ 及更高温度焙烧的试样中可能存在镧/钴 Perovskite LaCoO_3 。然而，通过电子显微镜观察到许多颗粒有附着在或涂布在氧化铈和/或掺杂镧的氧化铈颗粒上的镧/钴 Perovskite 相。

此数据表明在高温下焙烧的试样中观察到的一氧化钴可能来自镧/钴 Perovskite 和/或一氧化钴合三氧化二钴的分解；其它研究已显示一氧化钴合三氧化二钴在约 930℃ 下可逆地分解形成一氧化钴。

通过前面实施例 1 中所述方法测试这些焙烧后的试样对氮氧化的选择性，但温度增至 1000℃ 之后，使温度保持在此水平 10 分钟，然后以约 30℃/min 的速度下降。在升温和降温期间进行出口气体的分析。结果示于下表中。

试验温度 (℃)	在以下温度下焙烧的试样对 NO 的选择性 (%)					
	900℃	1000℃	1100℃	1200℃	1300℃	1400℃
升温						
800	93.4	93.3	94.9	93.3	92.4	84.0
850	93.5	92.0	94.7	91.6	90.1	85.2
900	92.4	91.8	93.4	91.9	88.8	83.0
950	89.0	90.9	93.0	90.2	85.7	79.0
1000	84.9	87.4	91.8	86.5	80.7	69.1
降温						
1000	80.0	86.4	91.1	86.4	67.0	38.5
950	85.6	88.0	93.2	88.9	80.2	64.6
900	89.1	90.3	93.3	90.8	88.5	66.0
850	89.7	90.7	94.3	91.3	89.2	65.5
800	94.9	94.3	—	92.0	89.4	60.0

由此数据可见，在高操作温度（高于约 900℃）下选择性降低，因为那些试样有较大比例的钴以游离的钴氧化物形式存在。与加热循环相对在冷却循环中试样的选择性较差是由于在高操作温度下游离的一氧化钴合三氧化二钴分解成低选择性的一氧化钴所致；加热循环和冷却循环数据之间的此差别在较低操作温度下不明显，可能是因为在测试步骤的较高温度部分期间形成的游离的一氧化钴随着温度降低而可逆地转变成一氧化钴合三氧化二钴所致。

实施例 3

按实施例 2 中所述方法制备约 20kg 催化剂，最后的焙烧在 900℃ 焙烧 6 小时。XRF 显示金属的原子比为 La:Ce:Co=8.54:2.08:10。TGA 显示 23.8% 的钴原子以游离的钴氧化物形式存在。

将催化剂制成小圆柱形片，使片状试样经实施例 2 的选择性测试。在 900℃ 的测试温度下选择性为 92%。

然后将其余的催化剂片负载于金属丝网之上，在硝酸工厂的氨氧化反应器中作为催化剂，然后在典型的硝酸厂操作条件（空气中氨 11-12%；操作压力 1.1 巴；入口温度 200℃；和出口温度 910-925℃）下操作 6 个月。然后取出催化剂试样，按实施例 2 的方法测试选择性。TGA 显示仅有 5.7% 的钴原子以游离的钴氧化物形式存在，在 900℃ 的测试温度下选择性为 96%。

这些数据表明在前 6 个月的操作期间催化剂中的游离钴氧化物的含量在升温下明显降低，伴随着选择性增加。操作 6 个月之后，催化剂的性能与新的铂/铑网状催化剂相似。

然后在与前面相同的条件下再继续氨氧化工艺操作 6 个月，再分析试样，表明 5.5% 的钴原子以游离钴氧化物形式存在。这表明游离钴氧化物的含量已稳定，在后 6 个月操作期间仅有非常小的下降。