

铂族金属催化网在硝酸工业中的应用

贺小塘, 赵 雨, 王 欢, 吴喜龙, 郭俊梅, 韩守礼, 肖 雄, 李子璇, 陈 晓
(贵研资源(易门)有限公司, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 回顾了硝酸工业氨氧化催化材料和催化网生产技术的发展历程, 通过不同技术的对比指明了多元合金催化网和全功能催化网将是氨氧化催化网的发展方向。与此同时, 由于技术的发展, 铂回收网将逐步被淘汰; NO_x 减排催化剂将得到广泛使用。

关键词: 铂族金属; 催化剂; 氨氧化; 硝酸工业

中图分类号: TG146.3, TQ111.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0158-06

Application of Platinum Group Metals Catalysts in Nitric Acid Industry

HE Xiaotang, ZHAO Yu, WANG Huan, WU Xilong, GUO Junmei,
HAN Shouli, XIAO Xiong, LI Zixuan, CHEN Xiao

(Sino-Platinum Metals Resources(Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization
of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The development course of production technology which nitric industrial ammonia oxidation catalytic materials and catalytic net are reviewed. By comparing the different techniques shows the development direction of ammonia oxidation catalytic net that multi-element alloy catalytic net and full functional catalytic net. At the same time, with the development of technology, platinum recovery network will gradually be eliminated; NO_x reduction catalyst will be widely used.

Key words: platinum group metals; catalytic gauze; ammoxidation; nitric acid industry

铂族金属具有优良的催化性能、化学稳定性和高温抗氧化性, 在硝酸工业中必不可少。铂合金催化网是硝酸生产的核心部件, 其消耗量约占硝酸生产成本的 5%~8%, 是仅次于原料氨气的第二大原材料费用^[1-2]。目前我国铂合金催化网主要生产家有中海油太原贵金属有限公司、上海贺利氏工业材料技术有限公司、太原华贵金属有限公司、贵研铂业股份有限公司和上海派特贵金属有限公司等, 每年生产大约 10 t 铂合金催化网满足中国市场^[3]。

降低成本, 增强产品的市场竞争力一直是企业面临的重要课题, 降低铂族金属催化剂的消耗量是实现降低硝酸生产成本的关键。高的转换率、低的铂耗、使用寿命长和低成本一直是硝酸生产企业追

求的目标, 也是科技工作者致力于新型铂合金催化网研究的动力^[4]。铂合金催化网材料、铂网结构、铂网产品尺寸规格的多样化、产品质量的稳定性、抗毒性能力的增长、失活过程的控制、再生后活性的恢复及铂族金属的回收等形成了一个领域的技术内容, 推动了铂合金催化网综合技术的发展^[5-10]。

1 铂合金催化网材料的发展

奥斯特沃德的硝酸中间工厂最初选择铂作催化剂, 随着硝酸生产规模扩大和工作压力的增大, 纯铂的强度低, 不能满足长期使用高温的要求, 因而发展了铂合金催化剂。第一批用作催化剂的铂合金

收稿日期: 2014-06-18

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2012AA063204、2012AA063207、2012AA063203)、云南省科技创新强省计划项目(2011AA004)、国家科技支撑计划(2012BAE06B08)。

第一作者: 贺小塘, 男, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金技术开发与生产研究。E-mail: hxt1130@163.com

有 Pt-Ir 和 Pt-(10~20)Pd 合金,但综合评估证明这些合金都不是理想材料。20 世纪 40 年代,杜邦公司开发了 Pt-(5~10)Rh 合金催化剂,其代表产品有 Pt-10Rh 和 Pt-(7~7.5)Rh 合金。50 年代以后,苏联相继开发了 Pt-4Pd-3.5Rh 和 Pt-15Pd-3.5Rh-0.5Ru 合金催化剂,并投入工业应用,前者是在 Pt-(7~7.5)Rh 合金原型产品基础上以 4% Pd 代替相同质量分数的 Rh;后者则以 15% Pd 取代 Pt,并添加少量 Ru 作增强、增韧剂。80 年代以后,鉴于国际市场上 Pt 和 Rh 价格持续走高,西方国家开发了一系列 Pt-Pd-Rh 催化合金,如 Pt-5Pd-5Rh 合金,甚至高 Pd 合金如 Pt-(30~40)Pd-(5~7Rh)合金等。

20 世纪 50~60 年代,中国硝酸工业使用进口的 Pt-4Pd-3.5Rh 合金催化剂,70 年代实现了催化剂生产国产化并建立了催化剂生产基地^[11-19]。90 年代,出于节约我国短缺的铂族金属资源和利用丰产的稀土资源考虑,昆明贵金属研究所研制与开发了以稀土金属(RE)改性的增强型和节铂型 Pt-Pd-Rh-RE 催化合金并推向硝酸工业应用,获得了中国发明专利。我国硝酸工业常用的铂合金催化网的成分、物理性质和应用情况见表 1。

表 1 中国硝酸工业常用铂合金催化网

Tab.1 Platinum alloy catalytic gauze often used in nitric acid industry of China

品名	密度/(g/cm ³)	熔点/℃	工业应用
Pt-4Pd-3.5Rh	20.3	1750	常压、中压
Pt-5Pd-5Rh	19.94	1785	常压、中压
Pt-5Rh	20.70	1805	全部压力
Pt-8Rh	20.28	1820	全部压力
Pt-10Rh	20.00	1830	全部压力

由此可见,硝酸工业铂合金催化剂经历了从纯 Pt 到 Pt-Rh 二元合金再到 Pt-Pd-Rh、Pt-Pd-Rh-Ru 和 Pt-Pd-Rh-RE 多元 Pt 合金的发展,其目的在于不断改进铂合金催化剂的氨氧化催化活性和其他性能、合理地利用铂族金属资源、降低铂合金催化剂成本和硝酸生产成本。

1.1 铂铑合金催化网

杜邦公司于 1928 年提出了现在最为常用的铂铑二元催化网,其最大的优点是:较高的强度和抗再结晶性能,允许较高的操作温度,能达到更高的氨转化效率及降低铂的损耗。

铂-铑二元合金催化网常用于中压炉和高压炉

中氨氧化催化,也可以应用于常压炉中氨氧化催化。常用的二元合金有 Pt-5Rh、Pt-7Rh、Pt-8Rh、Pt-10Rh 等,二元合金的高温强度、抗蠕变性能、机械强度、抗毒能力、氨氧化转换率的顺序为^[7]: Pt-10Rh>Pt-8Rh>Pt-7Rh>Pt-5Rh,铂氧化挥发损失的顺序为: Pt-10Rh<Pt-8Rh<Pt-7Rh<Pt-5Rh,铑的氧化的顺序为: Pt-10Rh>Pt-8Rh>Pt-7Rh>Pt-5Rh。

铂铑合金催化网的缺点:由于铂和铑的氧化物不同特性,铂在较高温度下形成氧化物易挥发,而铑的氧化物主要是固相的 Rh₂O₃。铑的氧化物是一种很特别的针状物,它的形成会显著降低氨氧化效率,加上铑的价格波动极大,也是合金中铑含量不超过 10%的重要原因。

1.2 铂钯铑合金催化网

硝酸生产中,以钯代替部分铂、铑,在铂-铑二元合金催化网中引入钯所具有明显的优点:①固溶强化;②催化网抗毒性增强;③减少铂的挥发损失;④钯的价格比铂铑低,可以降低铂合金催化网成本。铂-钯-铑三元合金催化网常应用于常压炉中氨氧化催化,同时也能应用于中压炉中氨氧化催化。常用的三元合金催化网有: Pt-4Pd-3.5Rh、增强 Pt-4Pd-3.5Rh、Pt-5Pd-5Rh 等。由于用常压法生产硝酸逐渐被淘汰,三元合金催化网氨转化率低,人们关注 N₂O 减排及近年来钯价格上涨等因素的影响,工业上对铂-钯-铑三元合金催化网需求越来越少^[11-12]。

1.3 多元合金催化网

在铂-钯-铑三元合金中添加少量的活性元素 Ru、Au 或少量的稀土元素 RE,变成四元(Pt-Pd-Rh-M)或五元(Pt-Pd-Rh-RE-M)合金催化网,可以提高材料的抗拉强度、抗蠕变性能和蠕变寿命及相当的延伸率、更高的再结晶温度和低的挥发损失。同二元合金和三元合金相比,四元或五元催化合金网在氨氧化中显示出了更高的氨氧化率、更低的铂耗、更强的耐腐蚀性、抗毒性、抗粘连,使用寿命更长。常见的四元催化材料有: Pt-3.5Pd-6.5Rh-10Au、Pt-15Pd-3.5Rh-0.5Ru、Pt-12Pd-3.5Rh-RE、Pt-10Pd-10Rh-RE,常见的五元催化材料有: Pt-10Pd-2.5Rh-RE-0.5Ru。多元合金催化网性能优良,未来发展的空间将会很大。

2 铂合金催化网的织造技术

铂合金催化网是硝酸工业生产中关键的催化材料。工业氨氧化催化剂做成网状形式可以尽可能增

大反应表面积和促进气流流通,加速反应。因此,科学工作者对铂催化网的材料及织网技术也在进行着不断改进和发展,并逐步形成了一个重要的铂合金催化网产业。

2.1 平编催化网

平编网是由两组线(经线和纬线)编织而成,首先将经线排列在编织机上,然后纬线交替穿过经线。1909年,凯瑟(Kaiser K)发明铂催化网并取得专利。此后氨氧化铂合金催化剂通常做成网状形式以尽可能增大反应表面积。传统的铂网是用织网机织成的,将连续退火的直径为 0.09~0.06 mm 的铂合金丝材按要求在织网机上排布经纬线,然后用有梭或无梭织网机织成。标准铂网织成 1024 眼/cm²,其网径大小视氨氧化装置而定,机织网有多种形式,取决于经线与纬线的不同排布,常见的有平纹网和斜纹网。

2.2 针织催化网

针织网用一组平行的纬线或经线同左右的线互相连接成环,靠针的集体移动来织成网,即一排环是同时形成的。20 世纪 90 年代初期,英国的庄信万丰发明了针织催化网,中国也于 21 世纪初实现了针织催化网的生产与工业应用。据数据统计,1994 年铂网的销售中针织网达到 80%。德国贺利氏主要用经编法针织网,随着我国硝酸新技术、新工艺及新装备的不断发展,为满足硝酸工业生产发展的要求,我国的铂网生产厂家相继开展了铂合金针织催化网的研制生产,使铂合金针织网(纬织网和经织网)在硝酸生产的中、高压氧化炉中得到广泛的应用。

针织铂合金催化网用 3 根或 3 根以上的涤纶丝包复一根铂合金丝用纬编方式进行针织。涤纶丝对铂合金丝和催化网具有保护作用,以避免催化剂被污染,直至制成成品催化网后,才被清除,针织网属于三维结构组织,与二维结构的平纹网相比具有更多的优点^[20]:

① 针织网机械强度高,结构稳定。织物的柔软性提高了抗热冲击的能力,具有更高的结构强度和更大的伸长率,抵抗撕裂强度高,在应用中针织网不易撕裂;② 针织网具有自身修补行为;③ 氨氧化反应压力降低,大大降低硝酸生产的能耗;④ 加大了适于催化活性的表面积,气相接触表面积增大 10%,氨气氧化转化率提高 1%~3%,氨的损耗率降低;⑤ 铂损耗少,统计表明针织网的铂耗率(生产 1 t 硝酸耗 0.032 g Pt)低于机织网(生产 1 t 硝酸耗 0.042 g Pt);⑥ 降低氧化铑的形成,针织网表面铑氧化物的形成量相当于平纹网的 1/3~1/2,从而提高

了催化活性;⑦ 使用寿命延长;⑧ 机织网长时间占用大量铂合金并产生大量的边角废料,而针织网可以按照催化网尺寸要求织成,节省铂合金用料和减少铂合金损失;⑨ 机织网工序较多,织网时间较长,而针织网工序少,生产灵活、方便、省时。

通过平纹催化网和针织催化网在不同的生产技术进行广泛的比较测试,经过数学模型化和反应过程模拟技术及针织催化网在工业生产条件下的突出表现,证明针织催化网的使用效果较好。目前针织催化网已经基本取代传统的平纹催化网。

2.3 全功能催化网

全功能催化网(FTC 催化网和 DEC 催化网)是成套催化网,每套催化网有多张催化网,上层是多张常用的铂合金网,中间是高钯合金网,下层是钯回收网。在铂网与铂网、铂网与高钯合金网、高钯合金网与钯回收网之间安装不锈钢保护网。

全功能催化网是承包铂损耗的成套网,不能在多个厂家进行互换,只能由铂催化网生产厂家进行更换、回收和分离提纯。

2.3.1 FTC 催化网

FTC 催化网是由贺利氏硝酸技术公司于 1996 年推出、专门为降低生产成本而设计的一种全新的铂合金催化网。FTC 催化网是氨催化氧化的一种全新概念,通过复杂的计算机模拟技术为大多数的硝酸氧化炉设计合适的综合催化系统^[21]。

FTC 催化网是通过催化剂负载的不均衡性和其工作效率不均衡性的特点,根据铂网承担氨氧化的主要负载,沿气体方向的有效系数急剧降低,所承担的负载依次减少,然后用于氧化残余氨的一套催化网。FTC 催化网的分布从上到下所用到的合金组分是不同的,上部分的合金富含铂,下层部分的合金富含钯,下层部分可以使整套网的催化功效增强,而且能减少上层铂的氧化和挥发损耗。此外,特殊设计的富含钯的合金网有很高的活性,能很高效的置换气体中的 PtO₂。活性的增强与玉米片状结构的生成是相关的,钯将铂捕集下来,弥补了铂流失引起的催化效率损失,使 FTC 催化网的寿命大大得到延长。FTC 催化网其主要特点有^[22]:

① 在不影响转化率和炉体使用寿命的情况下,通过特殊的合金成份和微观结构,FTC 系统可以减少铂的使用总量,减少约 30%的贵金属资金占用;② 铂损耗降低 40%~50%;③ 氨氧化率增加 0.5%~1%;④ 生产成本降低约 35%;⑤ 不需要单独安装钯回收网;⑥ 铂网的使用寿命延长;⑦ 安装一体

化、简化催化网安装程序。

2.3.2 DEC 催化网

DEC 催化网是中海油太原贵金属有限公司开发的产品^[21], 与贺利氏 FTC 催化网的性能大致相同, 具有催化作用和吸附回收铂双重功能, DEC 催化网中铂含量降低, 生产成本降低 25%~35%, 铂的损耗降低 40%~50%。

2.4 Wafer 催化剂

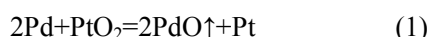
Wafer 催化剂是贺利氏开发出的一种高科技产品, 是一个革命性的催化产品, 这种催化剂最终将替代传统的铂合金催化网。先用熔体抽丝的方法生产出丝, 然后再将丝压制和烧结机械性能稳定的“饼”, 称之为 Wafer。Wafer 催化系统是一种高强度的, 具有无限定制性的催化剂包, 在氨氧化反应中是无网线结构, 这种技术具有 CAD 结构, 能灵活地将各种材料集成到设计中, 与传统的铂合金催化网相比, Wafer 催化系统具有以下优点^[22]:

① 更高的多孔性使得反应速度变得更快, 并能减少副反应和逆反应, 降低能耗; ② 表面积活性更强, 使得催化剂装载能力更高, 减少贵金属的直接安装量, 间接减少了贵金属的库存要求; ③ 内在的催化活化性, 非几何随意形成过程具有更高的催化活性, 在延长期也能保持较高的活性; ④ 催化剂包坚固抗损坏, 通过集成的功能, 所有的应用只需要采用一种或者两种方案, 有利于安装和拆除; ⑤ 可以按照波纹式或型材式的结构提供催化剂包, 适合所有的常压、中压和高压法生产硝酸的氨氧化炉。

Wafer 催化剂可以用 2 种或 2 种以上的合金丝来生产, 可以使用上下层成分相同的金属, 也可以使用上下层成分不同的金属, 既可以节省贵金属的投资, 也可以减少贵金属的挥发和提高氨的转化率。

3 铂回收网

在氨氧化炉中铂的主要损失是铂氧化物 PtO_2 挥发损失^[23-29], 而不是由气流带走的铂微细颗粒。钯能将铂从气态的 PtO_2 中置换出来, 吸收并扩散到钯中, 钯吸收铂的反应式为:



尽管钯能最有效的捕集金属, 但纯钯网的机械性能不稳定, 容易在使用过程中变脆, 必须使用钯合金捕集网。目前最广泛使用的是 Pd-5%Ni 合金捕集网。

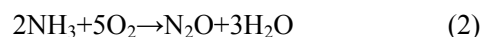
常压法和高压法合成硝酸将逐渐被淘汰, 先进的双加压法在我国硝酸生产中已逐渐占有主导地位。双加压炉采用性能更好的成套铂合金催化网, 套网具有铂合金催化网和钯合金捕集网双重功能。

在钯捕集铂高温过程中, 钯网吸收气态 PtO_2 的同时, 钯会氧化生成 PdO 随气流损失, 根据式(1)反应计算, 理论上回收 1 g 铂, 同时有 1 g 金属钯变成气态的 PdO 挥发损失。当钯的价格远低于铂的价格时, 安装钯捕集网可行。现在, 随着钯价格的快速上涨及双加压炉中套网技术的广泛应用, 钯捕集网逐渐被淘汰。

4 环保技术

温室气体 N_2O 的温室效应比 CO_2 高 310 倍, 每年硝酸工业排放出的 N_2O 约有 120 万吨, 相当于 8 千万辆汽车排放出的 CO_2 。一方面, 京都协议签署后, 一些国家的环保法律越来越严格; 另一方面, 京都协议的清洁发展机制(CDM)又允许产业实施减排, 形成碳信用。向大气排放大量 CO_2 的产业可以花钱从排放减少的工厂购买碳信用是可行的^[25-26]。

氧化亚氮(N_2O)俗称笑气, 氨氧化生产硝酸时会生成副产物 N_2O 温室气体, 其反应方程式为:



氧化亚氮减排的途径有: ① 淘汰落后的硝酸生产方法, 选择具有代表性、先进性、规模化的生产工艺双加压硝酸生产方法, 尾气中 NO_x 达到排放标准; ② 使用功能好的成套铂合金网催化系统(一级催化剂), 减少 N_2O 的排放; ③ 在铂合金催化网的下面加装二级或三级催化剂, 使有害的 N_2O 分解成无害的 N_2 和 O_2 。 N_2O 在催化剂的作用下的分解反应式为:



4.1 一级催化网减排

FTC 催化网在 2000 年升级为 FTC plus 催化系统, FTC plus 催化剂系统能在源头减少 N_2O 的排放。

2000 年开始, FTC plus 催化剂系统就已经进入商业市场, 安装这种催化剂系统后, 在很多工业应用中能减少 30%以上的 N_2O 排放。FTC plus 催化剂系统由许多金属网层组成, 能安装在任何反应器中, 安装使用 FTC plus 催化剂系统不需要改变氨氧化炉本身, 也不需要额外的催化剂, FTC 催化剂系统几乎适合所有的氨氧化炉。

4.2 二级催化剂减排

贺利氏开发的二级催化剂系统(HR-SC)能减少 N_2O 的排放, HR-SC 系统由表面涂有贵金属的小球装入钢制盒子制成, 这样的盒子的设计适合安装到氨氧化炉反应器中。取决于运行条件和减排水平, 在中压设备中催化剂层的厚度范围在 20~60 mm, 这样能引起额外的压降是 1~40 mbar。 N_2O 减排催化剂不论在小规模的反应器还是在日产 1000 t 以上硝酸的商业工厂中都能发挥作用。

HR-SC 系统直接安装在一级催化剂(网)下面, 一般在安装二级催化剂之前一级催化剂不需要进行变动。在极少数情况, 需要对栏架进行加强, 或者降低钢支撑网格以便为系统留出足够的空间。通常会拆除与催化剂层数对应的一些拉西环。HR-SC 二级催化剂的优点^[22]:

① N_2O 减少催化剂安装时不需要对氨氧化炉进行大的改进, 不需要重新设计氨氧化炉; ② HR-SC 系统可以获得 90%以上 N_2O 的减排, 因此能挣到大量的碳信用; ③ 具有高的热稳定性; ④ 预成型不会有机械磨损; ⑤ 没有催化剂层的侵蚀; ⑥ 这个系统不含任何潜在的有害物质; ⑦ 对氨氧化效率影响很少; ⑧ 在工业反应器中使用很多个月后, 催化剂的稳定性还是能够得到保证; ⑨ 压降很低。

5 结语

硝酸工业铂合金催化网在过去百年间有了很大的技术进步, 铂合金催化网材料、织造技术及其应用技术的发展共同促进了氨氧化用铂合金催化技术的整体进步, 极大促进了硝酸生产技术的发展。通过对硝酸催化技术的回顾与研究, 得出以下结论:

(1) 随着材料技术的进步, 多元合金催化网将是硝酸催化剂材料的重点发展方向。

(2) 由于催化网制造技术的进步, 全功能催化网的优势更加突出, 而且由于双加压法逐渐占据硝酸生产的主导地位, 单独安装铂回收网的重要性已经不再突出。

(3) 由于环保标准的提高, 安装 NO_x 减排催化剂是必要的。

参考文献:

[1] 赛兴鹏, 王开军, 杨宏强, 等. 硝酸工业用铂合金催化网技术进展[J]. 工业催化, 2008, 16(6): 1-6.
Sai X, Wang K, Yang H, et al. Latest advances in platinum alloy catalyst gauzes for nitric acid production

[J]. Industrial Catalysis, 2008, 16(6): 1-6.

[2] 戴红, 宁远涛. Pd 的氧化与表面状态[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(7): 1256-1259.

Dai H, Ning Y. Oxidation and surface chemical species of palladium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(7): 1256-1259.

[3] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 82-89.

He X, Guo J, Wang H, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. Precious Metal, 2013, 34(2): 82-89.

[4] 宁远涛. 硝酸工业氨氧化反应铂合金催化网的百年发展: II. 氨氧化铂合金催化网的性质、表面状态和结构再造[J]. 贵金属, 2008, 29(4): 41-54.

Ning Y. The centennial development of platinum alloy catalytic gauzes for ammonia oxidation in nitric acid plants: II. performances, main species and reconstruction of platinum alloy catalytic gauzes[J]. Precious Metal, 2008, 29(4): 41-54.

[5] 宁远涛. 氨氧化装置非稳态瞬间反应的高热效应与催化网失活[J]. 贵金属, 2003, 24(3): 42-47.

Ning Y. High heat effect and deactivation of catalyst gauzes caused by non-steady-state transient reaction in ammonia oxidation equipment[J]. Precious Metal, 2003, 24(3): 42-47.

[6] 赛兴鹏, 文飞, 戴懿, 等. 硝酸生产用 Pt-10Rh 催化网的碎裂失活状态[J]. 贵金属, 2002, 23(4): 33-38.

Sai X, Wen F, Dai Y, et al. Broken and inactive Pt-10Rh catalyst gauzes used for nitric acid production[J]. Precious Metal, 2002, 23(4): 33-38.

[7] 宁远涛. 硝酸工业氨氧化反应铂合金催化网的百年发展: I. 氨氧化铂合金催化网的发展和某些技术进步[J]. 贵金属, 2008, 29(3): 60-65.

Ning Y. The centennial development of platinum alloy catalytic gauze for ammonia oxidation in nitric acid plants: I. Development of platinum alloy catalytic gauze and some technological improvements[J]. Precious Metal, 2008, 29(3): 60-65.

[8] 宁远涛. 硝酸工业用催化合金与捕集合金表面结构研究[J]. 中国科学基金, 1997(2): 129-133.

[9] 赵骥. 氨氧化铂合金网催化剂进展[J]. 工业催化, 1995(4): 3-12.

[10] 毛丽萍. 硝酸工业用氨氧化反应催化剂的技术进展[J]. 科技信息, 2009(1): 458-459.

[11] 赛兴鹏. 硝酸工业用铂合金催化网材料的技术进展[J].

- 化工进展, 2001(10): 21-25.
- Sai X. Development of platinum alloy materials for catalyst gauze in nitric acid industry[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2001(10): 21-25.
- [12] 台念强, 路安华. 经编二元网在双加压法硝酸装置的应用[J]. 化肥设计, 2005, 43(5): 30-32.
- Tai N, Lu Anhua, et al. Application of Warp-Knitted two-element screen in nitric acid plant with double pressurizing method[J]. Chemical Fertilizer Design, 2005, 43(5): 30-32.
- [13] 宁远涛. 硝酸工厂回收铂的原理和方法[J]. 贵金属, 1996, 17(1): 43-50.
- Ning Y. Principles and methods of platinum recovery in nitric acid plant[J]. Precious Metal, 1996, 17(1): 43-50.
- [14] 孙立辉, 朱卫东. 硝酸铂催化网的生产与使用技术进展[J]. 化肥工业, 2004, 31(6): 14-15.
- Sun L, Zhu W. Advances in technology for production and use of platinum gauze in nitric acid manufacture[J]. Chemical Fertilizer Industry, 2004, 31(6): 14-15.
- [15] 高山, 孙亚红, 吴云, 等. 硝酸生产铂(合金)催化网的现状与发展[J]. 有色金属, 2002, 54(S1): 79-81.
- Gao S, Sun Y, Wu Y, et al. Application and advance of platinum (alloy) gauze used in nitric acid production[J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(S1): 79-81.
- [16] 张耀, 高山, 成亦飞. 新型针织铂合金催化网研究[J]. 现代制造工程, 2008(7): 67-69.
- [17] 王汝祖, 方建林. 铂金网催化剂在氨氧化制硝酸中的优化作用[J]. 甘肃科技, 2008, 24(8): 40-41.
- [18] 宁远涛, 杨正芬, 赵怀志. 硝酸生产用的 Pt-Pd-Rh 催化剂表面状态研究[J]. 贵金属, 1999, 20(1): 1-9.
- Ning Y, Yang Z, Zhao H. Research on surface state of Pt-Pd-Rh catalysts used in nitric acid preparation[J]. Precious Metal, 1999, 20(1): 1-9.
- [19] 孙立辉, 朱卫东. 硝酸铂催化网的生产与使用技术进展[J]. 化肥工业, 2004, 31(6): 14-16.
- Sun L, Zhu W. Advances in technology for production and use of platinum gauze in nitric acid manufacture[J]. Chemical Fertilizer Industry, 2004, 31(6): 14-16.
- [20] 高山, 孙亚红, 吴云, 等. 硝酸生产用铂(合金)催化网的现状与发展[J]. 有色金属, 2002, 54(S1): 79-81.
- Gao S, Sun Y, Wu Y, et al. Application and advance of platinum(alloy) gauze used in nitric acid production[J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(S1): 79-81.
- [21] 牛晋生, 冯军强. FTC 网在双加压硝酸装置上的应用[J]. 太原科技, 2007(1): 65-67.
- Niu J, Feng J. The application of FFC net in double pressure-adding nitric acid device[J]. Taiyuan Science and Technology, 2007(1): 65-67.
- [22] Lupton D P, Glaab G, Jantsch U, et al. Progress of ammonia oxidation catalytic network[J]. Heraeus GmbH, 2011.
- [23] 刘晓红, 刘欣, 李志. 氨氧化催化系统的优化设计[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 6-9.
- Liu X, Liu X, Li Z. The optimum design of ammonia oxidation catalyst system[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 6-9.
- [24] 李明, 宁远涛, 宋月清, 等. 硝酸工业用钯合金捕集网的应用研究进展[J]. 贵金属, 2005, 26(3): 71-74.
- Li M, Ning Y, Song Y, et al. Research Progress of palladium alloy catchment gauzes in nitric acid industry [J]. Precious Metals, 2005, 26(3): 71-74.
- [25] 杨正芬, 宁远涛, 赵怀志. 高钯合金捕集网中钯的状态[J]. 中国有色金属学报, 1995, 5(4): 40-42.
- [26] 赛兴鹏. 铂合金催化剂网在氨氧化过程中的损耗研究[J]. 中国锡镍及小金属, 2001, (10): 30-34.
- [27] 宁远涛, 杨正芬, 赵怀志. 硝酸工厂钯合金捕集网回收铂的分析[J]. 贵金属, 2000, 21(1): 1-7.
- Ning Y, Yang Z, Zhao H. Analysis of platinum recovery by palladium alloy catchment gauzes in nitric acid plants [J]. Precious Metals, 2000, 21(1): 1-7.
- [28] 宁远涛. Pd-Ni 合金及其捕集网的结构变化[J]. 贵金属, 2001, 22(1): 1-7.
- Ning Y. Structure changes of Pd-Ni alloy and catchment gauzes[J]. Precious Metals, 2001, 22(1): 1-7.
- [29] 杨正芬, 宁远涛, 赵怀志. 工业 Pd-Ni 合金捕集网的表面状态研究[J]. 贵金属, 1999, 20(2): 1-9.
- Yang Z, Ning Y, Zhao H. Surface state of industrial Pd-Ni alloy catchment gauzes[J]. Precious Metals, 1999, 20(2): 1-9.