

铂合金催化网及其在氨氧化法中的应用和研究进展

罗仙慧, 谭志龙, 黎玉盛, 秦庆彦, 王兴宇, 巫小飞*

(云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司, 云南贵金属实验室公司, 昆明 650106)

摘要: 铂合金催化网具有化学稳定性好、催化活性和目标物选择性高、使用寿命长等优点, 在氨氧化法制备硝酸和氢氰酸等化工原料中难以替代。本文概述了铂合金催化网从合金化到网面编织的制备加工技术, 并分别介绍了氨氧化法合成硝酸和氢氰酸的反应机理和反应诱导催化网表面变化的研究进展, 最后探讨了氨氧化法及铂合金催化网的未来发展趋势。

关键词: 铂合金; 催化网; 氨氧化; HNO₃ 制备; HCN 制备

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)02-0088-08

Progress in research and application of platinum alloy catalyst gauzes for ammonia oxidation process

LUO Xianhui, TAN Zhilong, LI Yusheng, QIN Qingyan, WANG Xingyu, WU Xiaofei*

(Yunnan Precious Metals New Materials Holding Group Co. Ltd., Yunnan Precious Metal Laboratory Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Owing to good chemical stability, high catalytic activity and selectivity for target products as well as long service life, platinum alloy gauzes are irreplaceable catalysts for the synthesis of nitric acid, hydrocyanic acid and other chemicals via the ammonia oxidation process. In this paper, the preparation and processing of platinum alloy catalyst gauzes were briefly summarized from alloying to knitting. And then the mechanism of ammonia oxidation involved in the production of nitric acid and hydrocyanic acid was explored and the recent progress in the reaction-induced surface reconstruction was also introduced. Finally, the future development trends for the catalyst gauzes and ammonia oxidation method were proposed.

Key words: platinum alloys; catalyst gauzes; ammonia oxidation; HNO₃ synthesis; HCN synthesis

铂及其合金在强酸强碱、高温高压强氧化的环境中表现出良好的化学稳定性, 同时其具有优异的催化活性及选择性, 是硝酸、氢氰酸、己内酰胺等化工原料生产中不可或缺的关键材料。自 1902 年 Ostwald 发明氨氧化法制备硝酸、1935 年 Andrussov 通过甲烷氨氧化法制备氢氰酸起, 铂及铂合金作为氨氧化反应的催化剂沿用至今已有百余年历史。铂合金催化网制备技术不断改进, 促进了氨氧化法的成熟, 对实现硝酸和氢氰酸大规模的工业化生产具有重要意义。

1 铂合金催化网

铂合金催化网的发展经历了从纯铂向多元型、节铂型、增强型铂合金的转变, 其制备技术涵盖熔铸、锻造、轧制、热处理、拉拔、整经、网面编制、活化、焊接等多种加工工艺, 生产过程复杂, 影响因素较多。但总体而言, 铂合金催化网的制备技术重点从合理选择组分及控制有害杂质、改进编织工艺两个方面出发, 以此提高催化网的整体性能和功能, 并朝着提高氨转化率、减少铂耗、节约资源、降低成本的生产应用目标发展。

收稿日期: 2022-11-16

基金项目: 云南省贵金属实验室产业化技术攻关项目(2022050203); 云南省贵金属实验室重点研发计划(2023050210); 云南省院士专家工作站(202305AF150170)

第一作者: 罗仙慧, 女, 助理工程师; 研究方向: 贵金属合金功能材料; E-mail: luoxh@ipm.com.cn

*通信作者: 巫小飞, 男, 高级工程师; 研究方向: 贵金属功能材料; E-mail: wxf@ipm.com.cn

1.1 铂合金催化网的组分选择及杂质控制

氨氧化法最初选择 Pt 作催化剂,但随着反应体系压力和温度增大,纯 Pt 的高温强度难以满足实际需要。为解决该问题,同时保证催化材料具有高的氨转化率,先是研制了 Rh 作为主要强化元素的 Pt-Rh 催化剂,后相继开发了以 Pd 取代部分 Rh、以 Pd 取代部分 Pt 并添加少量 Ru 的 Pt-Pd-Rh 系、Pt-Pd-Rh-Ru 系催化剂,到 90 年代研制了以稀土金属(RE)改性的 Pt-Pd-Rh-RE 催化剂。从铂合金催化网材料的发展历程上看,添加适量的合金化元素可产生强化作用从而提高铂网强度,但强化效果与元素含量关系密切。Rh、Pd、Ru、RE 均可以起到高温固溶强化的作用,但 Pd 的熔点和高温强度比 Rh、Pt 低,过多地添加 Pd 易在晶界生成脆性氧化物,Ru 熔点高但蒸发速率过大,挥发剧烈易导致空位聚集,因此 Pd 和 Ru 都不宜作为高温固溶强化的主要元素,否则都会损伤晶界强度,显著降低合金强度^[1]。随着 Rh 含量增高,常温和高温下 Pt-Rh 合金的强度、蠕变寿命都明显升高,但 Rh 元素含量高于 40%时晶间脆性断裂倾向加大,高于 25%时硬化效果减弱且加工性能变差^[2-3],考虑到生产成本,在保证氨氧化率和尽可能降低贵金属损失的前提下,实际生产和应用过程中 Rh 的含量一般控制在 10%及以下。除固溶强化,RE 元素强化作用还包括两种:在凝固过程中增大成分过冷或退火过程中在晶界富集并阻碍晶界移动从而引发的细晶强化;高温内氧化生成氧化物钉扎晶界从而形成第二相强化^[4]。

目前,铂合金催化网的合金材料主要包括 Pt-Rh、Pt-Pd-Rh、Pt-Pd-Rh-Ru、Pt-Pd-Rh-RE^[5],其制备通常采用高频或中频真空感应炉,选用 Al_2O_3 或 ZrO_2 坩埚,将原料按一定比例配制,经过熔炼、精炼、浇铸形成铸锭。真空感应熔炼具有强烈的电磁搅拌作用,可充分混合熔体、去除气体杂质和低熔点有害杂质等,抽除真空、通入惰性气体可减缓合金元素氧化和挥发^[6]。熔炼是决定后续加工难易程度以及催化网材料性能和功能好坏的基础,尽管真空感应熔炼是目前生产中最为普遍的熔铸方法,但关于熔铸工艺对铸态合金的微观组织结构和性能影响的研究报道却很少。

在常规熔炼基础上,刘晓红等^[7]继续采用内氧化法使 Pt-Pd-Rh-Er 中的强化元素 Er 被氧化并形成稳定且均匀弥散的 Er_2O_3 颗粒,其常温力学性能和高温蠕变寿命均明显优于 Pt-Rh₅、Pt-Rh₇ 二元合金及 Pt-Pd₄-Rh_{3.5} 三元合金,但未进一步研究其在氨氧

化反应中的使用性能。除了利用常规熔炼方法制备铂合金,有部分学者研制了颗粒增强的铂基复合材料,如采用粉末冶金^[8]或真空熔炼^[9]制备微量硼改性的铂铑合金、采用粉末冶金法制备 TiC 弥散强化 Pt-Rh₁₀ 复合材料^[10]。这些研究都表明铂基复合材料在机械性能提升上较铂合金具有明显优势,但复合材料的催化效果是否普遍优于铂合金仍需更多研究来证实,其经氨氧化反应后的材料组织和性能以及催化网面特性的变化、颗粒对于催化反应是否有意义等也需作进一步研究和解答。不论是铂合金或者铂基复合材料,要满足高温高压、强酸强氧化环境中的长期使用要求,还需重视高温下抗氧化挥发性、耐蚀性、抗毒化等特性,并根据实际反映条件,选择符合要求的催化网材料,以提高氨氧化率和节约贵金属为最终目标。

此外,杂质元素对铸锭质量和合金的性能有不可忽略的影响。熔炼温度高达一定程度时,某些有害杂质元素会与 Pt 反应^[11],损耗原料,或者是某些颗粒在铸锭中形成夹杂等缺陷,使材料塑性降低,给后续加工如拉丝、网面编织带来困难,降低成品率,最终影响材料的使用性能和使用寿命。有害杂质元素包括 Fe、Mg、Al、Cu、Zn、Si、P、C 等,HG/T 2271-2007 标准中明确氨氧化反应常用二元和三元铂合金催化剂的杂质总量应控制在 7.0×10^{-6} 和 9.500×10^{-6} 及以下。因此,为减少有害杂质带来的负作用,既要保证原料纯度,又要避免在熔炼、塑性加工和热处理过程中引入杂质元素。

1.2 铂合金催化网的编织工艺

铂族金属大多强度高,可保证在高温、气流冲刷、氧化物沉积下正常使用,同时 Pt 和 Rh 延展性较好^[12],适宜进行大塑性变形和编织。铂合金经熔铸、锻造、轧制等加工成棒材后,再通过多模拉拔、连续退火、整经、织网、活化、焊接等技术加工处理成一定尺寸形状的网面结构,该结构可节省用料、尽可能地增大反应比表面积和充分流通反应气体。

铂合金催化网编织方法先后发展出机织网、针织网、成套催化网,丝材直径一般在 0.09~0.06 mm。机织包括平织和斜织,斜织网的整体强度高于平织网,但其经纬向强度表现出各向异性的特征^[13]。针织分为经编和纬编,纬编弹性高致使机械稳定性下降,如有断丝易形成梯状脱落,而经编法效率更高、结构更稳定、适用范围更广^[13],特别适合于在中高压环境使用。针织属于三维立体结构,可减少 Rh_2O_3 沉积和铂耗、增大转化率,且其抗撕裂强度高、使

使用寿命长,故目前针织催化网已基本取代平织催化网^[14]。在经编的基础上衍生出的多层立体催化网^[15],其特殊之处在于中间立体层的经平组织将上下两面网连接成一体,有效增大了催化表面积,提高了网型稳定性。

实际氨氧化反应具有区域性、不均匀的特点,采用同配比催化网简单重复安装易造成贵金属无故损耗和浪费。成套催化网是包含铂合金催化网、高钯合金或纯钯网在内,集催化、回收于一体的多功能组合网,如德国 Heraeus 的 FTC 催化网^[16],中海油太原贵金属有限公司的 DEC 系统^[17]和铂钯铑组合网^[18],贵研铂业的 SMC 催化网^[19]等。成套催化网通过对催化网组分配比、编织方法、丝材直径、安装层数及位置等因素的综合考虑和合理设计,在保证乃至提高催化效率的同时减少铂耗,是铂合金催化网未来发展的热点。

一般来说,大多编织工艺先直接织成方形网,再按氨氧化炉尺寸通过剪裁、常规熔焊拼接成圆形网,但若拼接弥散强化的铂合金,需使用特殊焊接工艺如扩散焊、压力焊、热冲击焊,以避免析出长大、聚集而失去强化作用,且该材料不适宜在高真空和强还原气氛中使用,否则,弥散质点可能被还原而丧失强化效果^[10]。

2 铂合金催化网的应用

2.1 硝酸用铂合金催化网

2.1.1 反应过程及基本原理

氨氧化制硝酸通常在 760~950 °C 及 0.1~1.0 MPa 的氨-氧混合气氛中进行。理想情况下,当温度高于 500 °C, NH₃ 被氧化为 NO(主反应 1), NO 被进一步氧化为 NO₂, NO₂ 被水蒸汽吸收生成 HNO₃。铂合金催化网对 NO 的选择性高,不少研究表明,

通过降压、升温、减缓流速、提高 O/NH₃ 比例改变催化剂表面状态可提高 NO 的选择性转化^[20]。同时,氨氧化过程中可能会发生平行反应生成 N₂、N₂O 等副产物(表 1 所示)。

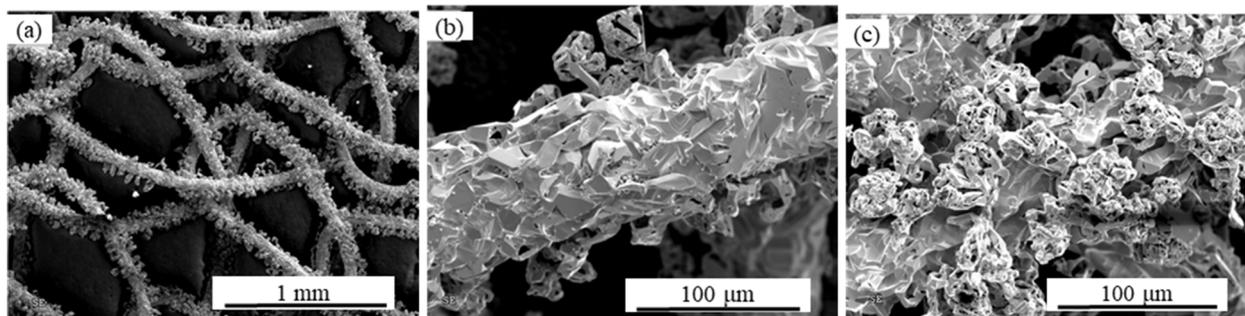
表 1 氨氧化法制硝酸中的主副反应^[21]

Tab.1 Principal and side reactions in the synthesis of nitric acid via the ammonia oxidation

反应	反应式	热效应(ΔH) / (kJ/mol)	编号
主反应	$\text{NH}_3 + 1.25\text{O}_2 = \text{NO} + 1.5\text{H}_2\text{O}$	-226.1	(1)
	$\text{NH}_3 + 1.75\text{O}_2 = \text{NO}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$	-284.7	(2)
	$\text{NH}_3 + 0.75\text{O}_2 = 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$	-318.2	(3)
副反应	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 0.5\text{N}_2\text{O} + 1.5\text{H}_2\text{O}$	-276.3	(4)
	$\text{NH}_3 = 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2$	46.06	(5)
	$\text{NH}_3 + \text{NO} = 1.25\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$	-435.4	(6)

生成 N₂ 不仅抑制 NO 产量,而且 N₂O 还会产生温室效应(CO₂ 的 298 倍),额外增加了经济和环保负担。对于表 1 中编号(3)、(4)、(6)的高放热反应,其反应温度高达 1200~1500 °C,可使催化网烧结粘连并失效。因此,控制并减少 N₂O 的排放将成为氨氧化反应改进的一大热点。

在高温强氧化甚至高压环境中,铂合金催化网表面变化显著,可观察到以下现象:经反应的催化网表面由光滑变为粗糙,出现孔洞、凹坑、刻蚀面、突起等组织形貌,检测到 Pt、Pd、Rh 金属态和氧化产物,催化网正反面受腐蚀程度不一^[21],如图 1(a/b)和(c)所示。由于氧沿着晶界、裂纹和缺陷向内部扩散和渗透,合金组分被氧化形成不可挥发性的针状 Rh₂O₃ 和可挥发性氧化物 PtO₂、PdO、RhO₂,前者在常规氨氧化条件(850 °C)下不稳定,因此反应后检测到 Rh₂O₃ 可能是在系统冷却过程中形成的;PtO₂、PdO、RhO₂ 经挥发和分解后迅速沉积在催化剂表



(a/b). 气体流入一侧(gas inflow side); (c). 气体流出一侧(gas outflow side)

图 1 Pt-Rh₇ 催化网经使用后的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of used Pt-Rh₇ catalyst gauzes

面, 由区域存在的温度梯度驱动传输分子 PtO_2 和 RhO_2 即运输 Pt 和 Rh 元素^[22], 最终形成纳米/亚微米结构的“花椰菜”状突起, 如图 1 所示^[23]。随着反应进行和气压气流冲刷, 沉积产物进一步长大并脱落在含钯的捕集回收网上, 催化网裸露出新的催化表面, 催化腐蚀过程不断重复, 直至催化网失活无法继续参与反应。尽管不少学者通过实验和模拟研究氨氧化反应传质过程并提出催化网表面动力学机制^[24-28], 但缺乏在工业使用背景下对氨氧化过程的准确描述^[20], 反应过程中产生的中间活性物质具有不确定性且缺少原位测量的动力学数据^[22]。

表 2 氨氧化法制硝酸常用铂合金催化网

Tab.2 Common platinum alloy catalytic gauzes used for the ammonia oxidation

品名	密度/(g/cm ³)	熔点/°C	应用条件	氨转化率/%	铂耗/(g/t)	使用周期/h	文献
Pt-5Rh	20.70	1805	全部压力	96.32, 95.0	0.118, 0.3096	7200, /	[30], [31]
Pt-10Rh	20.00	1830	全部压力	96.72, 95.9, 96.0	0.092, 0.1347, 0.2060	3636, 2976, /	[32], [33], [31]
Pt-4Pd-3.5Rh	20.3	1750	常压、中压	95.86, 94.5~96.2	0.136, 0.11~0.13	7680, 2400~2880	[30], [32]
Pt-12Pd-3.4Rh-RE	19.1	/	全部压力	98.5, 97.0	0.04, 0.012	/, /	[34]
Pt-4Pd-3.5Rh-RE	/	/	全部压力	95.2~97.6	0.0647	3600~4464	[35]

2.1.2.1 氨转化率

氨氧化反应本质是氨被氧化为 NO 继而转化为 HNO_3 , 氨转化率是铂合金催化网对 NO 选择性转化和催化活性最直接的体现, 是催化网最重要的性能和生产技术指标。铂合金催化网优良催化活性与其易于吸附氧的特性有关^[36]。Pt、Rh、Pd 的 d 层电子轨道未充满, 故对氧表现良好的吸附作用, 可促进形成中间“活性化合物”, 提高氨氧化反应的速度, RE 元素的 4f 外层电子轨道未充满故具有助催化作用。同时, 研究表明^[37], 700~1000 °C 温度范围内, NO 在 Rh 上的形成能垒高、吸附稳定, 易在氨气还原作用下解离为 N_2O 或 N_2 , 故 Rh 对 NO 选择性最差, Pd 次之, Pt 对 NO 选择性最好, 因此, 制备硝酸的铂合金催化网仍以 Pt 为主要催化组分。

一般来说, 氨转化率影响因素包括温度、压力、氨浓度、氨氧比例、催化网合金成分、催化网编织工艺、装置设计和运行参数等^[38]。就合金成分而言, 多元合金催化剂的氨氧化效果优于纯铂, 但二元 Pt-Rh 合金以及三元合金 Pt-Pd-Rh 的组分变化对氨转化率的提升效果受诸多环境因素影响。成亦飞^[32]和宁远涛等^[39]提到在中压和高压条件下 Pt-Rh₁₀ 氨氧化率高于 Pt-Rh₅, 贺小塘等^[4]也认为 Pt-Rh 二元催化剂的氨转化率顺序为 Pt-Rh₁₀ > Pt-Rh₈ > Pt-Rh₇ >

2.1.2 催化网性能评价

铂合金催化网的选择性、催化活性和稳定性, 在实际氨氧化反应中主要体现在氨转化率、铂耗和使用寿命为主的关键指标, 同时与高温强度、抗蠕变性、抗腐蚀、抗粘连和抗毒化等考察因素共同组成铂合金催化网的综合评价体系。在常压(0.1 MPa、810~850 °C)、中压(0.3~0.6 MPa、870~890 °C)及高压(0.7~0.9 MPa、920~940 °C)氨氧化炉中, 常用 Pt-Rh 系、Pt-Pd-Rh 系和 Pt-Pd-Rh-RE 系催化网的特性及应用各有侧重^[29](如表 2 所示)。

Pt-Rh₅, 然而, 孙立辉等^[40]认为 Pt-Rh₅ 氨氧化率较 Pt-Rh₁₀ 高。此外, 有学者指出在 Pt-Rh 合金中添加 Pd 或在 Pt-Pd-Rh 合金中增大 Pd 浓度可使氨转化率提高 1.0%~1.5%^[36, 41]。上述研究都肯定了 Rh 和 Pd 含量变化对氨氧化率存在影响, 但是陶再仁^[34]则认为 Pt 含量在不低于 90% 时, 合金组分变化不会影响氨转化率。实际上, 通过比较氨转化率的详细数据, 可以发现 Rh 在 10% 含量内变化以及添加 Pd 或小范围提升 Pd 含量对氨氧化率并没有形成质的飞跃。正如之前所提到的, 氨转化率是铂合金催化网评价的重要指标但不是唯一指标。添加 Rh 和 Pd 元素的主要目的是在保证氨氧化率的同时提高铂合金网强度、减少铂耗。而四元合金中添加 RE 元素如 Ce, 同样可以使氨转化率增加 1.0%~1.5%^[36], 这是因为其氧化过程可逆、储氧能力好, 特别在含 Pd 催化网中, 氧化物(如 CeO_2) 被还原并迁移到 Pd 晶体表面, 在铂合金表面或在 Ce 和 Pd 界面上形成新的反应活性位, 需要强调的是 RE 元素对蠕变寿命、耐蚀性、抗毒化和抗粘结具有改善作用。

2.1.2.2 铂耗

催化剂在实际使用过程中会发生一定物理和化学变化, 如活性组分流失、比表面积变化、晶格畸变等引起催化剂破裂破碎、降低或丧失催化活性,

损害催化网的使用寿命。铂合金催化网在高温强氧化环境中发生以 Pt 组分挥发为主的失重,称为铂耗,是硝酸生产成本的第二大影响因素,是催化网在高温环境中化学稳定性下降的表现。Pd 和 Rh 的 d 带空穴多于 Pt,因此 Pd 和 Rh 对氧的吸附力高于 Pt,并优先挥发保护 Pt,同时 Pd 可还原 PtO_2 为 Pt 并减少 Rh_2O_3 形成,有利于减少铂损失。研究表明^[35,42]在相同工况条件下,Pt-Rh-Pd-RE 铂耗低于 Pt-Rh₅ 或 Pt-Pd₄-Rh_{3.5},借助于微量稀土元素的内氧化可减轻晶界和晶内的氧含量,有助于减缓铂的氧化挥发。

氨氧化反应是一个动态复杂过程,催化网初始状态并不能完全决定氨转化率和铂耗,催化腐蚀引起表面形态变化如氧化物沉积覆盖活性位点、网面结构变动、工艺因素导致污染、中毒、粘连等都会导致催化剂活性降低甚至失活。因此,在关注组分对于催化剂性能影响同时,也要从氨氧化工艺和装置上进行改进,不同成分的催化网只有在合适的反应条件下才最快达到并尽可能维持最佳催化状态。

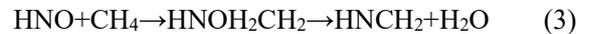
2.2 氢氰酸用铂合金催化网

生产 HCN 的传统工艺有甲烷氨氧化法(安氏法)、甲醇(甲醛)氨氧化法、德固赛 BMA 法、甲酰胺脱水法、丙烯腈副产法、轻油裂解法等方法。其中甲烷氨氧化法和德固赛 BMA 法均采用铂基催化剂,但 BMA 法反应过程无需氧气参与,催化剂多为经元素(如 Ag、W、Cu、Mg、Pd、Au 等)掺杂改性的铂或者铱的管状反应床^[43]。甲烷氨氧化法制氢氰酸中常用的铂合金催化网包括 Pt-Rh 针织网和 Pt-Pd-Rh 平织网,此外还有铂铱合金催化网^[43]、陶瓷(Al_2O_3)与 Pt-Rh 联合使用催化床^[44]、去合金化法改性的纳米多孔铂网催化剂^[45]以及负载型 Pt(和/或 Rh)催化剂^[44,46]。尽管 BMA 法是基于甲烷氨氧化法改进的,但这两种方法究竟是通过两种完全不同的路径进行反应或者 BMA 是安氏法更复杂的一部分仍待研究证实^[47]。

甲烷氨氧化法(安氏法)是生产 HCN 最主要的方法,该法是在常压和约 1100 °C 的条件下,以 CH_4 、 NH_3 、 O_2 混合气为原料,通过铂合金催化网发生反应生成气体氢氰酸,副反应产生的气体包括燃烧产生 CO 和 CO_2 以及氨直接分解形成的 N_2 和 H_2 ^[48],固体废物如甲烷分解形成的焦炭,气态 HCN 经冷却、脱氨、吸收、蒸馏提纯制得液体 HCN ($\geq 99.5\%$),其反应式为^[49]:



Andrussow 的中间化合物学说是甲烷氨氧化法合成氢氰酸的代表性机理之一。他提出 HCN 是经中间化合物 HNO(硝酸)、 $\text{HN}=\text{CH}_2$ (亚甲基亚胺)转化形成的,即^[50]:



Schmidt 团队提出,HCN 是甲烷和氨碎片生成 H_2NCH_3 (甲胺)和 HNCH_2 (甲亚胺)后经一系列脱氢反应形成,即^[50]:



此外,甲烷氨氧化法机理还有:1) 阿达都洛夫的元素合成学说。即高温条件下氢的部分燃烧使甲烷和氨裂解为元素,再由元素反应生产 HCN。2) 西蒙诺夫的自由基理论。用自由基锁链理论解释该过程,即甲烷、氧一类的物质以自由基状态而不是分子状态进行反应^[51],众多学者基于化学链反应通过实验和模拟提出了不同设想,如 Herceg 和 Trenary 提出甲烷和氨脱氢后 C 和 N 原子形成 CN 中间体,CN 加氢形成 HCN,即^[50]:



Delagrange 等^[52]通过 TAP 反应器的研究补充了 CH 中间体和 N 重组的机制/氮原子和 CH_x 中间体耦合形成 HCN,即:



Kondratenko^[50,53]则通过 TAP 反应器和 SEM 研究提出,未使用、活化、使用过的催化网在甲烷氨氧化反应中的表面形态和 HCN 产率有较大差异,但产物(HCN 、 CO_x 和 N_2)的生成顺序并不依赖于反应诱导的催化剂形态的变化,并提出 HCN 主要是有 N/NO 和吸附在催化剂表面的 CH_y ($y=0\sim 3$)耦合形成,图 2 为主产物 HCN 和副产物 CO_x 和 N_2 的具体生成路径。

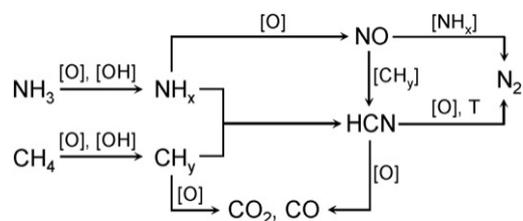


图 2 甲烷氨氧化法制备 HCN 反应机理^[50]

Fig.2 Reaction mechanism of HCN from the methane and ammonia oxidation

尽管人们已经对甲烷氨氧化法合成 HCN 的机理已经有所了解,大体上可以分为脱氢和加氢两种路径,但并没有形成一致的认识。总体而言,大部分研究基本认同反应物在催化剂表面经历吸附-活化-解离-脱附,但对于每个步骤参与的反应物、形成中间体、反应程度观点不一。

和氨氧化法制硝酸类似,HCN 制备过程中催化剂表面也会因为催化腐蚀诱发表面重构,引起再结晶以及产生刻蚀面、腐蚀凹坑以及“菜花状”突出物等腐蚀形貌。但是,不同于制 HNO₃ 过程中严重的贵金属损耗,HCN 合成反应是在还原性气氛进行的,没有明显的 Pt 氧化挥发^[54]。Schmidt 等^[55]对比了 Pt-Rh₁₀ 催化网在制 HNO₃ 和 HCN 条件下的表面形貌,发现在合成 HCN 环境中催化剂表面出现更多的刻蚀面。因此 Schmidt 认为 HCN 制备过程的催化腐蚀除了受到铂挥发的影响外,还可能是与放热反应促进表面扩散以及缺陷处产生局部热区域导致形成高能态的铂原子有关。HCN 选择性和产率对表面结构非常敏感,而催化剂表面的变化与反应条件息息相关,通过控制原料配比、气流速度和压力、预热催化网、净化原料等^[56]措施实现良好的工艺设计是发挥催化剂最优性能的必要条件。

3 总结与展望

作为氨氧化反应中的关键材料,铂合金催化网主要通过优化组分和控制杂质、改进编织工艺两大方面,不断朝着改善催化网性能和功能、节约铂族资源的方向发展,推动了氨氧化法技术的进步。尽管铂合金催化网在硝酸和氢氰酸生产中已实现商业化应用,但对其反应机理尚无统一认识,催化网参与催化的中间形态尚待研究,反应过程中贵金属损耗、催化剂失活、产率较低(HCN 合成)等问题仍待解决。先进表征技术和计算/模拟方法的结合为探究氨氧化法合成硝酸和氢氰酸的详细机制以及催化网表面反应机理提供了强有力的支持,对工业化生产和应用具有直接的指导作用。

参考文献:

- [1] 胡新, 宁远涛. Pt-Pd-Rh 合金的高温力学性能[J]. 贵金属, 1998, 19(2): 4-10.
HU X, NING Y T. High-temperature mechanical properties of Pt-Pd-Rh alloys[J]. Precious Metals, 1998, 19(2): 4-10.
- [2] 李小甫. 铂材料的强化及其应用[J]. 有色金属, 2004, 3: 21-25.
LI X F. Strengthening methods and application of platinum metals[J]. Nonferrous Metals, 2004, 3: 21-25.
- [3] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
NING Y T, YANG Z F, WEN F. Platinum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- [4] 胡新, 张文莉, 杨桂生, 等. Pd、Ru、Ce 溶质对 Pt-Pd-Rh 合金晶粒长大的影响[J]. 贵金属, 2009, 30(1): 22-25.
HU X, ZHANG W L, YANG G S, et al. Influence of Pd, Ru, Ce solutes on grain growth of Pt-Pd-Rh alloy[J]. Precious Metals, 2009, 30(1): 22-25.
- [5] 宁远涛, 王建国. 氨氧化催化剂用铂基合金: CN92104 729.0[P]. 1994-10-26.
- [6] 张勇, 李佩桓, 贾崇林, 等. 变形高温合金纯净熔炼设备及工艺研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(9): 1496-1499.
ZHANG Y, LI P H, JIA C L, et al. Research progress of melting purification techniques and equipment for cast & wrought superalloy[J]. Materials Reports, 2018, 32(9): 1496-1499.
- [7] 刘晓红, 刘欣. 氧化铈弥散强化氨氧化铂催化剂的制备及性能[J]. 工业催化, 2017, 25(12): 52-54.
LIU X H, LIU X. The preparation and performance of erbium oxide dispersion strengthened catalyst for ammonia oxidation[J]. Industrial Catalysis, 2017, 25(12): 52-54.
- [8] GARBACZ H, MIZERA J, LASKOWSKI Z, et al. Microstructure and mechanical properties of a Pt-Rh alloy produced by powder metallurgy and subjected to plastic working[J]. Powder Technology, 2011, 208(2): 488-490.
- [9] RDZAWSKI Z M, STOBRAWA J P. Microstructure and properties of the new Pt-Rh based alloys for high-temperature applications[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153/154: 681-687.
- [10] 陈湘健. 论弥散强化铂及铂铑合金[J]. 贵金属, 1983, 4(1): 13-19.
CHEN X J. Dispersion strengthened platinum-based and Pt-Rh alloys[J]. Precious Metals, 1983, 4(1): 13-19.
- [11] 李国纲, 王云春, 潘勇. 铂铑热电偶材料的生产及应用[J]. 贵金属, 2008, 29(1): 60-63.
LI G G, WANG Y C, PAN Y. Production and application of the platinum-rhodium thermocouple materials[J]. Precious Metals, 2008, 29(1): 60-63.
- [12] ELGUINDY M. Platinum group metals: Alloying, properties, and applications[J]. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001: 7117-7121.
- [13] 赵骥. 氨氧化铂合金网催化剂进展[J]. 工业催化, 1995, 4: 3-12.
ZHAO X. Advances in platinum alloy catalytic gauzes for ammonia oxidation[J]. Industrial Catalysis, 1995, 4: 3-12.

- [14] 贺小塘, 赵雨, 王欢, 等. 铂族金属催化网在硝酸工业中的应用[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 158-163.
HE X T, ZHAO Y, WANG X, et al. Application of platinum group metals catalysts in nitric acid industry[J]. Precious Metals, 2014, 35(S1): 158-163.
- [15] 黎玉盛, 戴懿, 赛兴鹏, 等. 新型铂铑合金多层立体催化网: CN201320425269.5[P]. 2014-01-15.
- [16] 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 S, FENG J Q. The application of FTC net in double pressure-adding nitric acid device[J]. Taiyuan Technology, 2007, 1: 65-67.
- [17] 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 H, LIU X, LI Z. The optimum design of ammonia oxidation catalyst system[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 6-9.
- [18] LIU X, HAN Y Q, JIA W S. Pt-Rh-Pd alloy group gauze catalysts used for ammonia oxidation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(2): 339-341.
- [19] 黎玉盛, 谢宏潮, 巫小飞, 等. 氨氧化用铂合金催化网技术进展[J]. 贵金属, 2016, 37(S1): 19-22.
LI Y S, XIE H C, WU X F, et al. Technology progress of platinum alloy catalytic gauze for ammoxidation[J]. Precious Metals, 2016, 37(S1): 19-22.
- [20] POTTBACKER J, JAKOBTORWEIHEN S, BEHNECKE A S, et al. Resolving gradients in an ammonia oxidation reactor under industrial conditions: A combined experimental and simulation study[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135-350.
- [21] 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): 41-46.
NING Y T. 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 Metals, 2008, 29(4): 41-46.
- [22] SALANOV A N, SERKOVA A N, CHESNOKOV A N M, et al. Characterization of platinum alloy used in ammonia oxidation. Morphology and microstructure of Pt-Pd-Rh-Ru gauzes after the oxidation of NH_3 with air at 1133 K[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 273: 125-138.
- [23] HANNEVOLD L, NILSEN O, KJEKSHUS A, et al. Reconstruction of platinum-rhodium catalysts during oxidation of ammonia[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 284(1): 163-176.
- [24] PURA J, WIECIŃSKI P, KWAŚNIAK P, et al. Investigation of the degradation mechanism of catalytic wires during oxidation of ammonia process[J]. Applied Surface Science, 2016, 388: 670-677.
- [25] WARNER M. The kinetics of industrial ammonia combustion[D]. Sydney: The university of Sydney, 2013.
- [26] PÉREZ-RAMÍREZ J, KONDRATENKO E V, NOVELL-LERUTH G, et al. Mechanism of ammonia oxidation over PGM (Pt, Pd, Rh) wires by temporal analysis of products and density functional theory[J]. Journal of Catalysis, 2009, 261(2): 217-223.
- [27] NUTT C W, KAPUR S. Mechanism of oxidation of ammonia on platinum[J]. Nature, 1968, 220(5168): 697.
- [28] REBROV E V, DE CROON M H J M, SCHOUTEN J C. Development of the kinetic model of platinum catalyzed ammonia oxidation in a microreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 90(1): 61-76.
- [29] PÉREZ-RAMÍREZ J, KONDRATENKO E V, KONDRATENKO V A, et al. Selectivity-directing factors of ammonia oxidation over PGM gauzes in the temporal analysis of products reactor: Primary interactions of NH_3 and O_2 [J]. Journal of Catalysis, 2004, 227(1): 90-100.
- [30] 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, 6: 1-6.
SAI X P, WAGN K J, YANG H Q, et al. Latest advances in platinum alloy catalyst gauzes for nitric acid production[J]. Industrial Catalysis, 2008, 6: 1-6.
- [31] 王汝祖, 方建林. 铂金网催化剂在氨氧化制硝酸中的优化应用[J]. 甘肃科技, 2008, 8: 40-41.
WANG R Z, FANG J L. The advanced application of platinum catalyst gauzes for nitric acid production by ammonia oxidation[J]. Gansu Science and Technology, 2008, 8: 40-41.
- [32] 成亦飞, 赵伟彪. 氨氧化法制造硝酸用催化剂研究[J]. 材料工程, 1998, 6: 32-34.
CHENG Y F, ZHAO W B. A study on the catalyst for production of nitric acid[J]. Journal of Materials Engineering, 1998, 6: 32-34.
- [33] 卿山, 张爱敏, 王华, 等. 铂/铑二元针织网在云天化硝酸生产中的应用[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(4): 173.
QING S, ZHANG A M, WANG H, et al. Catalyst in production of nitric acid[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(4): 173.
- [34] 陶再仁. 铂铑二元网新产品的试制[J]. 中氮肥, 1987, 2: 51-54.
TAO Z R. Trial production of new products of Pt-Rh dual nets[J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 1987, 2: 51-54.
- [35] 胡新, 杨桂生, 张文莉. 硝酸工业用铂合金催化网的发

- 展[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 76-81.
- HU X, YANG G S, ZHANG W L. The progresses of the catalyst gauze used in nitric acid production[J]. *Precious Metals*, 2016, 37(1): 76-81.
- [36] 赛兴鹏. 稀土强化 Pt-Pd-Rh 合金针织催化网在硝酸生产常压炉中的应用研究[J]. 贵金属, 2007, 28(2): 11-19.
- SAI X P. Application research of intensified rare earth Pt-Pd-Rh alloys knitted catalytic gauzes in atmospheric pressure furnace for nitric acid production[J]. *Precious Metals*, 2007, 28(2): 11-19.
- [37] PEREZ-RAMIREZ J, KONDRATENKO E V, NOVELL-LERUTH G, et al. Mechanism of ammonia oxidation over PGM (Pt, Pd, Rh) wires by temporal analysis of products and density functional theory[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 261(2): 217-223.
- [38] 袁年武, 朱晋军. 影响氨氧化经济运行的因素及改进措施[J]. 化工进展, 2003, 5: 537.
- YUAN N W, ZHU J J. Influence factors and improving measures for economic operation of ammonia oxidation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2003, 5: 537.
- [39] 宁远涛. 硝酸工厂铂合金催化网的铂耗[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 9-15.
- NING Y T. Platinum loss from platinum alloy catalyst gauzes in nitric acid plants[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(1): 9-15.
- [40] 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, 6: 14-15.
- SUN L H, ZHU W D. Advances in technology for production and use of platinum gauze in nitric acid manufacture[J]. *Fertilizer Industry*, 2004, 6: 14-15.
- [41] 朱元华. 硝酸铂网装置改型的可行性分析研究[J]. 当代化工, 2014, 43(10): 2023-2025.
- ZHU Y H. Feasibility analysis on modification of platinum gauze in ammonium nitrate unit[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2014, 43(10): 2023-2025.
- [42] 宁远涛, 文飞, 戴红, 等. 新型氨氧化催化合金的工业应用[J]. 贵金属, 1997, 18(3): 3-9.
- NING Y T, WEN F, DAI H, et al. The industrial application of a new catalyst based on platinum alloy for ammonia oxidation[J]. *Precious Metals*, 1997, 18(3): 3-9.
- [43] 范炎生, 宋红光, 王素梅. 直接法制备氢氰酸技术对比分析[J]. 山东化工, 2017, 46(6): 86-88.
- FAN Y S, SONG H G, WANG S M. Comparison of preparation technique of direct synthesis of hydrocyanic acid[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2017, 46(6): 86-88.
- [44] 肖增录. 国外合成氢氰酸技术发展概况[J]. 化工进展, 1989, 4: 28-31.
- XIAO Z L. Overview development of foreign technology of hydrocyanic acid synthesis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 1989, 4: 28-31.
- [45] 王向龙, 龚文照, 赵广, 等. 一种制备氢氰酸的方法: CN201710051832.X[P]. 2017-05-31.
- [46] 王志轩, 孟圆圆, 杜振宇, 等. 一种高效催化剂制备氢氰酸的方法: CN202210304714.6[P]. 2023-12-12.
- [47] ARNDT S, SCHOMÄCKER R. Methane activation[J]. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2014.
- [48] 李振虎, 童明全, 潘蓉, 等. 氢氰酸生产中氰化氢吸收操作条件优化研究[J]. 天然气化工, 2019, 44(4): 113-115.
- LI Z H, TONG M Q, PAN R, et al. Optimization of operating conditions for hydrogen cyanide absorption in hydrocyanic acid production[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2019, 44(4): 113-115.
- [49] 赵随民. 合成氢氰酸技术研究进展[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 9: 105-106.
- ZHAO S M. Research progress of hydrocyanic acid synthesis technology[J]. *Science and Technology Information Development and Economy*, 2008, 9: 105-106.
- [50] KONDRATENKO V A. Mechanistic aspects of the Andrussov process over Pt-Rh gauzes: Pathways of formation and consumption of HCN[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 381(1): 74-82.
- [51] 李云华. 天然气化工综合利用 第二讲 天然气氧化制氢氰酸及其主要再加工产品[J]. 天然气化工, 1979, 3: 74.
- LI Y H. Comprehensive utilization of natural gas chemical industry second lecture natural gas cyanide to hydrocyanic acid and its main reprocessed products[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 1979, 3: 74.
- [52] DELAGRANGE S, SCHURMAN Y. HCN synthesis from methane and ammonia over platinum[J]. *Catalysis Today*, 2007, 121(3): 204-209.
- [53] KONDRATENKO V A, WEINBERG G, POHL M M, et al. Mechanistic aspects of the andrussov process over Pt-Rh gauzes. Effect of gauze morphology and oxygen coverage on primary O₂-NH₃-CH₄ interactions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 381(1): 66-73.
- [54] VILLA P, NARDINI A. Catalytic industrial processes carried out at high temperature on precious metals[J]. *International Review of Chemical Engineering (Rapid Communications)*, 2011, 3(5): 515-529.
- [55] SCHMIDT L D, LUSS D. Physical and chemical characterization of platinum-rhodium gauze catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1971, 22(2): 269-279.
- [56] DIETZ III A G, SCHMIDT L D. Conditions for HCN synthesis and catalyst activation over Pt-Rh gauzes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 180(1): 287-298.