

主要内容:

沉淀法

浸渍法

溶胶—凝胶法

离子交换法

热熔融法

混正当

固体催化剂成型

催化剂干燥与焙烧

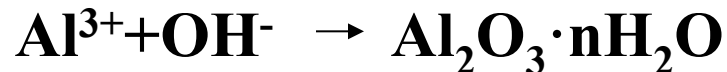
第一节 沉淀法

沉淀法是以沉淀操作作为基本特征工业催化剂制备方法，是固体催化剂最惯用制备方法之一，主要用于制备催化剂活性组分含量较高，且价格相对较低非贵金属、金属氧化物、金属硫化物、金属盐催化剂以及催化剂载体。

一、各种沉淀法

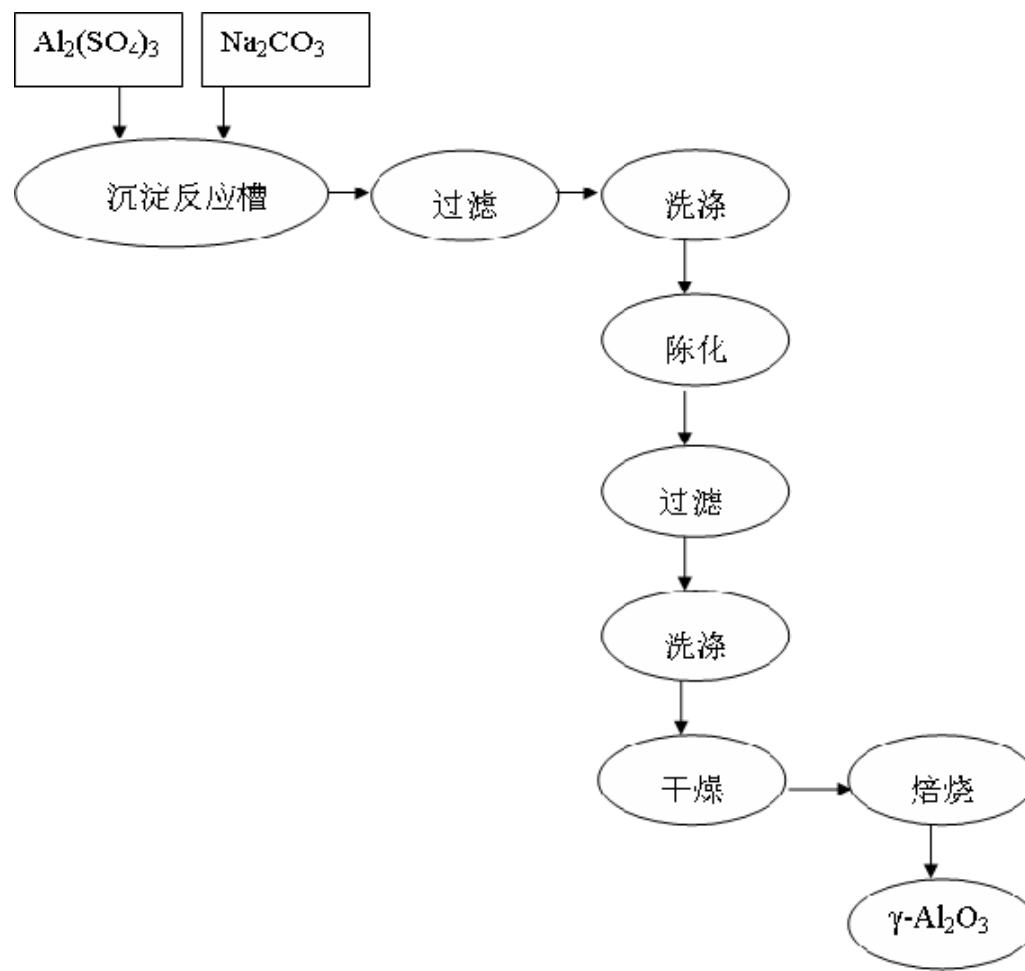
1、单组分沉淀法

本法是经过沉淀剂作用，将单一组分沉淀制备催化剂方法，其沉淀物组分单一，所以沉淀操作和过程控制相对比较简单，是制备单组分催化剂或催化剂载体惯用方法。如以碱为沉淀剂，从酸化铝盐溶液中沉淀水合氧化铝，反应式以下：



第一节 沉淀法

酸法沉淀法制备 γ - Al_2O_3 实例，工艺流程示意图：



第一节 沉淀法

详细制作过程:

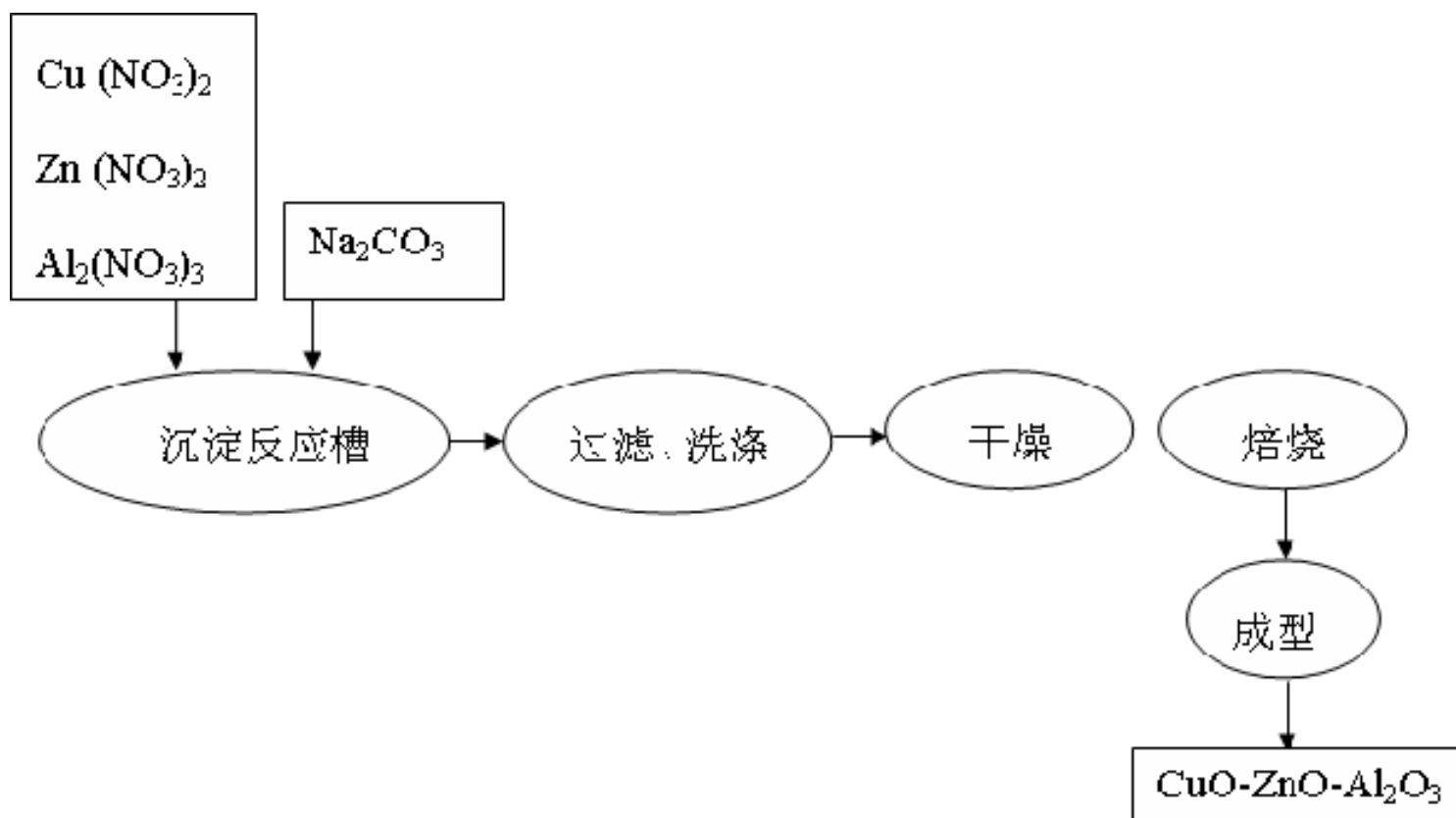
将工业硫酸铝产品粉碎，于60-70℃温水中溶解，制成相对密度为1.21-1.23 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。同时配制质量含量为20% Na_2CO_3 溶液。将此两种溶液分别加入各自高温槽，然后经过热交换器预热至50-60℃，经过活塞开关并流到沉淀槽混合充分，pH值控制在5-6，在不停搅拌下形成无定形氢氧化铝沉淀，沉淀浆液送入到过滤器抽滤分离，沉淀移入洗涤槽打浆洗涤，洗液为50-60℃蒸馏水，洗涤至不显 SO_4^{2-} 为止。洗净沉淀转入pH值为9.5-10.5，温度为60℃左右氨水溶液中，静置陈化4h，陈化后沉淀物又重复过滤，洗涤至溶液比电阻超出200 Ω/cm ，将沉淀物于100-110℃温度下干燥，制得半结晶状假-水软铝石 ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，最终在500℃焙烧6h，即可制得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2、多组分沉淀法（共沉淀法）

两个或两个以上催化剂活性组分同时沉淀制备催化剂方法，可用于制备多组分催化剂或催化剂载体，其特点是一次沉淀操作可同时取得多个组分，而且各个组分之间百分比较为恒定，各组分之间分布也比较均匀。如：低压合成甲醇催化过程用**CuO-ZnO/Al₂O₃**催化剂制备。

第一节 沉淀法

低压合成甲醇CuO-ZnO/Al₂O₃催化剂制备实例，工艺流程示意图以下：



第一节 沉淀法

制备过程:

将给定浓度和百分比 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$ 溶液，与 Na_2CO_3 溶液并流加入沉淀槽反应器，在激烈搅拌同时，注意调整加料流速，以控制沉淀介质 pH 值稳定在 7 ± 0.2 之间，沉淀温度为 70°C ，加料完成后，过滤，洗涤至没有 Na^+ ，于 110°C 将沉淀物干燥，并在空气中，于 300°C 焙烧，然后将焙烧粉末在 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下，压成 $\phi 15\text{mm} \times 80\text{mm}$ 圆柱体，即为制备 $\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

3、均匀沉淀法

该法首先使待沉淀溶液与沉淀剂母体充分混合，造成一个十分均匀体系，然后调整温度，逐步提升 pH 值，或在体系中逐步生成沉淀剂等方法，创造形成沉淀条件，使沉淀迟缓进行，以制得颗粒十分均匀固体催化剂。

第一节 沉淀法

表 1-2 均匀沉淀法使用的沉淀剂母体

沉淀剂	母体	化学反应
OH^-	尿素	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2$
PO_4^{3-}	磷酸三甲酯	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	尿素与草酸等	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{CO}_2$
SO_4^{2-}	硫酸二甲酯	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
S^{2-}	硫代乙酰胺	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$
CrO_4^{2-}	尿素与 HCrO_4^-	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{CrO}_4^{2-}$
-----	-----	-----

4、超均匀共沉淀法

前面方法形成沉淀时，存在时间差或空间差。要防止这种差异，可采取超均匀共沉淀法。

基本原理：首先制成盐溶液悬浮层，并将这些悬浮层（普通为2—3层），马上瞬间混合成为过饱和均匀溶液，然后由过饱和均匀溶液得到超均匀沉淀物。此沉淀过程中可大大减小时间差和空间差，所以能够形成超均匀沉淀物。

5、导晶沉淀法

借助晶种等晶化导向剂，引导非晶型沉淀转化为晶型沉淀有效方法。如以水玻璃为原料制高硅钠型分子筛等。

二、沉淀法操作技术关键点[1]

1、待沉淀盐类和沉淀剂选择标准

(1) 待沉淀盐类

首选是各类金属硝酸盐，因为绝大部分硝酸盐都可溶于水，这么配制沉淀溶液时较方便，对沉淀反应比较有利。一些金属甲酸盐和草酸盐也是常选盐类，但价格相对较贵。贵金属盐类常为氯化物，因它硝酸盐较少，沉淀后氯离子也轻易被水洗洁净。

(2) 沉淀剂

应选择沉淀后轻易分解、挥发和较易洗涤洁净沉淀剂，如氨水、尿素、碳酸铵等铵盐、碳酸钠等碳酸盐、氢氧化钠等碱金属盐类，这么才能制备出纯度较高催化剂。

另外，形成沉淀物应便于过滤和洗涤，防止形成非晶型沉淀。同时，沉淀物溶解度愈小愈好，这么沉淀反应完全，可降低原料浪费。

二、沉淀法操作技术关键点[2]

2、沉淀形成影响原因：

(1) 溶液浓度

从沉淀原理上讲，待沉淀溶液浓度到达饱和浓度时，沉淀开始生成，所以取得沉淀必要条件是溶液浓度要超出饱和浓度。溶液浓度超出饱和浓度程度称为溶液过饱和度，通常情况下，溶液过饱和度与沉淀晶型有直接关系，当沉淀在较稀溶液中进行时，沉淀在较小过饱和度下就会形成，晶核生成速度较低，有利于晶体颗粒长大。若沉淀溶液浓度较大，沉淀时过饱和度就会较高，晶核生成速度较快，沉淀颗粒相对会比较细。

(2) 沉淀操作温度

沉淀时晶核形成和长大与溶液过饱和度相关，而溶液过饱和度又与温度相关，所以沉淀时温度与沉淀物颗粒也有很大关系。通常情况下沉淀时温度愈低晶核形成速度愈快，晶核颗粒也较小；较高温度下沉淀溶液过饱和度相对较低，有利于晶体颗粒成长增大。另外，较高温度下沉淀还可降低沉淀颗粒中杂质，缩短沉淀时间，提升效率。但受水沸点限制，多数沉淀操作在70-80℃进行。

(3) 溶液pH值

沉淀法中沉淀剂大多是碱性物质，所以沉淀物生成与溶液pH有很大关系。在多组分沉淀过程中，假如各组分形成沉淀所需pH值相差较大，将沉淀剂加入待沉淀溶液时，局部pH值会有大改变，所以，往往会出现沉淀物不均匀现象。为了降低这种不均匀沉淀，能够采取将不一样浓度待沉淀溶液加入沉淀剂溶液中方法，尽可能使各组分同时沉淀。

(4) 溶液加料方式和搅拌强度

在沉淀过程中，待沉淀溶液和沉淀剂溶液加料先后次序对沉淀物也有一定影响。如硝酸盐加碱沉淀时，先预热硝酸盐到沉淀温度后逐步加入到碱中，或先预热碱后逐步加入到硝酸盐中，或硝酸盐和碱分别预热后同时加入沉淀槽中。沉淀时局部pH值是有差异，所以沉淀物性质也会有一定差异。对于一个详细沉淀反应，最终加料方式将会由催化剂性质来确定。

另外，沉淀反应过程中搅拌强度对沉淀物结晶也有一定影响。通常对于晶型沉淀，应在不停搅拌下迟缓地加入沉淀剂，以防止发生溶液局部过浓而影响晶型；对于非晶型沉淀，应在不停搅拌下快速加入沉淀剂，方便快速析出沉淀，防止胶体溶液形成。

二、沉淀法操作技术关键点[3]

3、沉淀陈化和洗涤

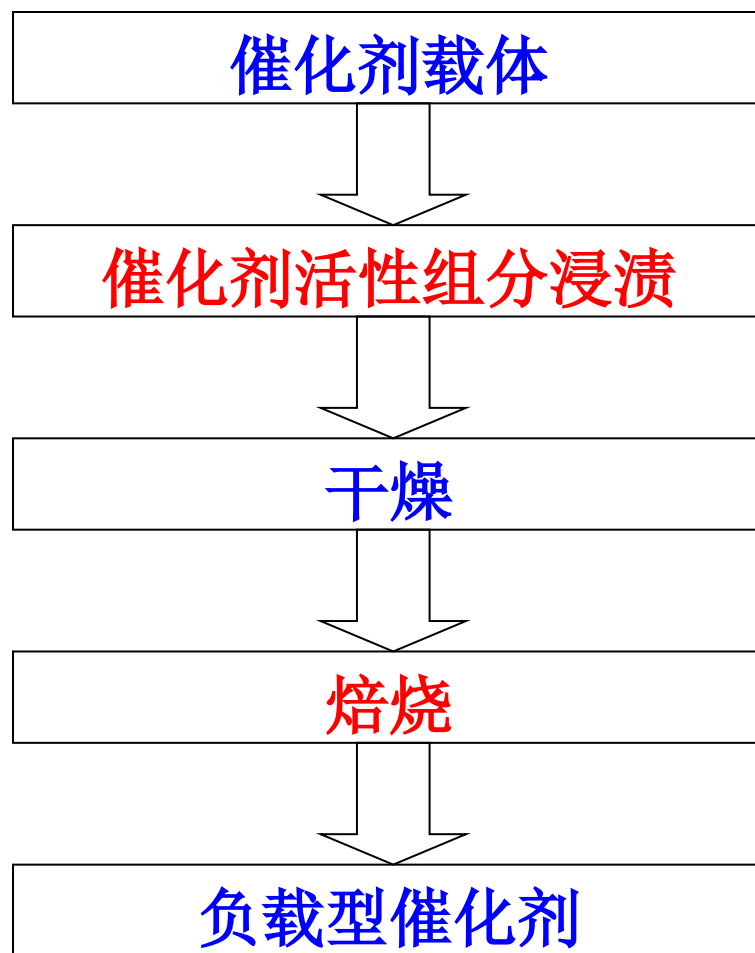
沉淀反应完成后，将沉淀物与其母液一起放置一段时间过程成为沉淀陈化。在晶型沉淀过程中，陈化是必要，因为陈化过程中细小晶体会溶解并沉积于粗晶颗粒上，这么可取得颗粒大小比较均匀晶型沉淀。但在大部分非晶型沉淀过程中，沉淀形成后不宜采取陈化操作，应马上过滤，以防止沉淀深入凝聚而难以过滤、洗涤。

沉淀法中洗涤操作主要是为了除去沉淀物中杂质，因为沉淀过程中因为沉淀物表面吸附等，沉淀中混入杂质是不可防止，经过选择适合洗涤液和洗涤温度，普通情况下都可将杂质洗掉。通常晶型沉淀宜用冷洗涤液洗涤，非晶沉淀用热洗涤液洗涤很好。

浸渍法是以浸渍操作为基础工业催化剂制备方法，是负载型催化剂最惯用制备方法之一。**浸渍法原理**是基于多孔性固体孔隙与液体接触时毛细管现象和催化剂活性组分在多孔性载体表面吸附作用。浸渍法中常采取多孔**载体**有氧化铝、氧化硅、活性炭、硅藻土、分子筛等，它们大多都很轻易被水溶液浸湿，在浸渍过程中，毛细管作用力可确保浸渍液体被吸入到整个多孔载体孔中，从而将活性组分均匀分布在载体表面。

第二节 浸渍法

一、浸渍法工艺流程



二、各种浸渍法

1、等体积浸渍法：

本法是将多孔载体与它恰好可吸附体积浸渍液相浸渍，因为浸渍溶液体积与载体微孔体积相当，浸渍后浸渍溶液恰好浸渍载体而无过剩，无需过滤等单元操作。等体积浸渍法制备催化剂时，**能准确调整催化剂活性组分负载量。**

2、过量浸渍法：

本法是将载体浸入过量浸渍溶液中，使浸渍液体积大大超出载体可吸收体积，等吸附平衡后，沥去过剩浸渍液，再干燥、焙烧、活化即可得催化剂。

过量浸渍法过程中，先将干燥后多孔载体放入容器中，加入含有活性组分浸渍液进行浸渍，这时载体孔隙中空气被液体毛细管压力而逐出，浸渍液充满载体孔中。浸渍完成后，过量浸渍液可采取沥析、过滤或离心等方法分离。

铂铈重整催化剂制备实例：

(1) 条形催化剂载体制备

首先在氢氧化铝粉（惯用SB粉）中加入质量含量为0.1%-4.0%田菁粉混合均匀，然后取占氢氧化铝粉质量含量为0.1%-5.0%硝酸，1.0%-10.0%醋酸，1.0%-10.0%柠檬酸组成混合液配制成胶溶剂倒入氢氧化铝干粉中，揉捏至可塑体状，在挤条机上挤条成型，然后60-80℃干燥4-10h，100-130℃干燥6-24h，650℃空气中焙烧8h，即得到 γ -Al₂O₃载体。

(2) 催化剂制备

用预定量铂化合物（如氢铂酸或氯铂酸铵），铈化合物（如高铈酸或高铈酸铵），盐酸，去离子水混合成浸渍液，浸渍液与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积比为1.0-2.5，在室温下浸渍12-24h，然后过滤，60-80℃干燥6-10h，100-130℃干燥12-24h，于空气中450-550℃，气剂比为500-1200条件下，活化2-12h， H_2 中400-500℃还原4h，即得铂铈重整催化剂制备。

3、屡次浸渍法：

本法是将浸渍、干燥、焙烧重复进行屡次催化剂制备法。采取屡次浸渍法是基于以下理由：一是需要浸渍催化剂活性组分溶解度较小，一次浸渍不能满足符合要求负载量，需要屡次浸渍；二是为了防止含多组分浸渍液因为各组分竞争吸附而造成浸渍不均匀。在屡次浸渍过程中，每次浸渍后都需要进行干燥和焙烧，以使浸渍上去组分转变为不可溶物质，防止下一次浸渍时重新溶解到浸渍液中。

4、流化喷洒浸渍法：

对于流化床反应器所使用细粉状催化剂，可在流化床中使载体在流化状态下直接喷洒浸渍液进行浸渍操作，然后进行干燥焙烧和活化，即可制备出催化剂。

可见，这种方法可使浸渍、干燥、分解、活化等操作在流化床中一次完成，所以含有工艺流程简单、操作方便等优点。

5、蒸发浸渍法：

借助浸渍化合物挥发性，将其以蒸汽形态附载到多孔载体上制备催化剂方法。

一个经典例子是用于正丁烷异构化催化剂 AlCl_3 /铁矾土催化剂制备，过程以下：先在反应器内装入铁矾土载体，然后以热正丁烷气流将活性组分 AlCl_3 升华，并带入反应器，当附载量足够时，便转入异构化反应。

另外，固体超强酸催化剂 $\text{SbF}_5/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 也是采取这种方法制备，因为 SbF_5 很轻易升华。

浸渍法最大优点：

催化剂活性组分利用率高，用量少。因为活性组分大多仅分布在载体表面，这对贵金属催化剂有为主要。

同时，浸渍法操作工艺相对较为简单，制备步骤也较少。

第三节 溶胶—凝胶法 (Sol-gel法)

一、基本原理:

在胶体化学中, 被分散胶体粒子称为分散相, 粒子所在介质称为分散介质 (溶剂), 当分散相颗粒大小在1-100 nm范围内形成溶液称为胶体溶液, 简称为溶胶。在一定条件下, 溶胶中胶体粒子会相互凝结而生成凝胶沉淀, 这种凝胶沉淀是一个含有较多溶剂, 体积庞大非晶体沉淀, 经脱出溶剂后, 便可得到三维立体网状结构多孔、大表面固体, 这是溶胶—凝胶法制备催化剂基础。

将这种凝结胶体经过熟化、洗涤、干燥、焙烧, 即可制成催化剂。溶胶—凝胶法尤其适合于用于制备大比表面积催化剂和载体。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/496154212234010120>