

催化剂成型

朱洪法 编



中國石化出版社

催 化 剂 成 型

朱洪法 编

中 国 石 化 出 版 社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书是从工业应用角度出发,介绍固体催化剂成型的基本原理,详细叙述片状、球状、微球状、条状等各种形状催化剂的成型方法及成型机的选择。

本书适合于从事催化剂研究及生产的技术人员、工人阅读,亦可供高等院校催化剂专业的师生参考。

催 化 剂 成 型

朱洪法 编

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 6¹/₄印张 136千字 印1—1700

1992年1月北京第1版 1992年1月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-191-6/TE·030 定价:3.05元

前 言

化学工业的巨大发展，正日益受到资源缺乏、能源不足、污染严重的威胁，这就赋予催化剂新的使命，即通过催化剂更新换代，提高催化剂活性和选择性，以求使用最少原料，消耗最低能量，获得最高收率，制取最佳产品。

催化剂成型是催化剂工业生产过程中的关键步骤之一。由于催化剂成型方法和工艺不同，所制得的催化剂孔结构、比表面积和表面纹理结构也有显著差别，从而带来不同的使用效果。所以，国外催化剂制造公司非常重视催化剂成型技术的研究与开发，在此基础上不断发展出各种催化剂新品种。

国内化学工业使用的数千种催化剂中，有相当一部分在不同程度上存在成型技术问题。由于催化剂制备技术一般都保密，成型技术也不例外，有关成型技术都散见于一些文献资料中。另外，催化剂成型方法也很多，各种成型方法中有关工艺条件，操作生产原理也各不相同，甚至同一种催化剂配方，有时却采用不同的成型方法。

为了适应催化剂工业的发展，本书从实用角度出发，介绍催化剂各种主要成型方法的原理及工艺过程，并对每种方法给出相应的催化剂制备示例。

全书由石油化工科学研究院李大东同志进行审阅并提出宝贵意见，表示衷心感谢。

由于编者水平所限，缺点和错误在所难免，请读者予以指正。

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 催化剂成型目的	1
1.2 成型加工对催化剂制备性能的影响	3
1.3 固体催化剂的形状分类	8
第二章 粉体的物性	11
2.1 粉体的基本物性	11
2.2 粉体的附着性质	27
2.3 粉体的力化学性质	34
2.4 粉体的偏析现象	36
2.5 粉体的混合	37
第三章 成型助剂	39
3.1 成型助剂的选用目的	39
3.2 成型助剂的类别	45
第四章 压缩成型法	54
4.1 压缩成型机理	55
4.2 影响压缩成型的因素	58
4.3 压缩成型对催化剂性能的影响	61
4.4 压缩成型机械	67
4.5 压缩成型法制备催化剂举例	75
第五章 挤出成型法	79
5.1 挤出成型过程	79
5.2 挤条机的组成	80
5.3 催化剂常用挤出成型机	84
5.4 影响挤出成型的因素	88

5.5	挤出成型法制备催化剂举例	96
5.6	条状催化剂切粒机	105
第六章	转动成型法	109
6.1	常用转动成型机械	109
6.2	转动成型机理	118
6.3	影响转动成型产品的主要因素	120
6.4	转动成型法制备催化剂举例	127
6.5	球形整粒法	131
第七章	喷雾成型	136
7.1	喷雾成型的基本原理	136
7.2	喷雾成型的分类	139
7.3	雾化器	142
7.4	喷雾成型塔塔径及塔高的选定	153
7.5	喷雾成型法制备催化剂举例	156
第八章	其它成型方法	167
8.1	油中成型法	167
8.2	喷动成型	176
8.3	蜂窝型催化剂成型	184
8.4	纤维催化剂成型	189
主要参考文献		191

第一章 绪 论

1.1 催化剂成型目的

“成型”是一门古老而又是近代新颖技术，早在窑业制作陶器的时代就已采用成型技艺。随着生产和科学技术的发展，“成型”工艺已渗入许多重要行业，如：建筑材料、耐火材料、医药、橡胶、塑料加工、电瓷、催化剂等工业。对催化剂成型技术更为深入的研究中，各种实验手段及近代测试仪器的应用，加深了对粉体微观纹理结构、组成和成型过程动力学，固体表面几何结构之间相互关系的认识，从而促进粉体成型技术的发展。

化学工业的发展很大程度上依赖于催化剂的开发，其中又以反应物为气相、催化剂为固相的气-固多相催化过程，在化学工业中应用更普遍。

对一种工业多相催化剂来说，必须具备以下几个方面性能：

- (1) 活性好；
- (2) 选择性高；
- (3) 活性稳定，使用寿命长；
- (4) 具有适宜的物化性能（比表面积、孔体积、孔径等）；
- (5) 具有必要的强度（压碎强度、磨损强度）；
- (6) 有适宜的形状（粒径或粒度分布）。

上述各项催化剂使用性能，都与催化剂成型方法有不同程度的关系。例如，根据反应动力学理论，可以确定反应的最佳孔结构。对于缓慢进行的反应，细孔结构是有利的，孔的最小限度是由反应物和反应产物扩散的可能性决定，一般在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ cm；对于快速反应决定于扩散速度，最佳结构相当于孔径接近于反应分子的平均自由程。常压下约为 10^{-5} cm，30MPa时约为 10^{-7} cm。而催化剂的孔隙率及孔结构与成型方法及成型条件密切相关。一般说来，孔体积及平均孔半径随成型压力提高而降低⁽¹⁾。

在固定床催化反应过程中，为使催化剂充分发挥效率，就应使催化剂在反应床层中的颗粒形状、大小、装填等情况处于最佳状态，才能使催化剂的效率因子在实际工业应用中达到最大值，从而大大提高催化剂的使用效果。

催化剂生产需要的化工原料种类繁多，制备过程复杂。有时，实验室研究初步取得具有良好活性、选择性的催化剂，在扩大试验规模时却发现试验过程中催化剂容易碎裂或粉化，活性组分脱落，造成反应装置阻力增大，传热情况恶化，或者造成催化剂携带损失。这时往往又需要不断改进催化剂的配方及成型工艺，直至制得适合工业反应要求的催化剂为止。在工业操作中，因催化剂强度差而造成装置停车的例子也是屡见不鲜的。

现在已越来越清楚，催化剂成型是工业催化剂制备工序的重要步骤之一，而对气-固反应用的固体催化剂来说，成型操作通常也是必需的步骤，所以，国外把成型作为提高催化剂性能的重要内容之一。成型方法种类很多，各有其特点和用途。而国内有关催化剂成型工艺研究还不多，近年来已引起一些研究者的注意，石油化工科学研究院，北京化工研

究院，洛阳设计研究院等单位都开始对各种形状催化剂的成型工艺技术进行研究。催化剂通过成型加工，就能根据催化反应及反应装置要求，提供适宜形状、大小和机械强度的颗粒催化剂，并使催化剂充分发挥所具有的活性及选择性，延长催化剂使用寿命。

1.2 成型加工对催化剂制备性能的影响

随着成型工艺研究的深入，已经认识到，同样的物料由于成型方法和工艺的不同，所制得催化剂的孔结构、比表面积和表面纹理结构有显著差别。

氧化铝是用途最广的催化剂载体及一些催化反应的催化剂。氧化铝的物化性能及孔结构与氢氧化铝原料粉（如拟薄水铝石粉）的结晶度、晶粒大小与分布、化学纯度有密切关系。表1-1示出含74.3% α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构的拟薄水铝石粉。

表 1-1 拟薄水铝石粉的性质

项 目	测 定 值
化学组成，%(重)	
Al_2O_3	72.7
Na_2O	<0.01
Fe_2O_3	<0.01
SO_4^{2-}	<0.01
物化性质	
晶 相	α AlOOH
结晶度，%	74.1
平均晶粒度， μm	50.7×10^{-4}
表面总酸度， mmol/g	0.045
堆密度， g/cm^3	0.75
孔体积， ml/g	0.45
比表面积， m^2/g	297
平均孔径， μm	20.8×10^{-4}

这种粉末具有晶相纯（不含 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、杂质含量低的特点，是优良的加氢催化剂载体制备原料。在常温下，用这些粉作原料，添加适量的胶溶剂、助挤剂，经挤条成型，可制得条状载体。表1-2、1-3示出了这种粉挤出前后的物性变化。

表 1-2 拟薄水铝石粉挤压成型前后的物性变化

试 样	孔 容 ml/g	比表面积 m ² /g	堆 密 度 g/ml	挤压方式
拟薄水铝石粉	0.45	297	0.75	
实验室挤条的氧化铝条	0.41~0.44	240~290	0.78~0.85	双螺杆
工业挤条的氧化铝条	0.37~0.39	230~280	0.80~0.89	双螺杆

表 1-3 拟薄水铝石粉挤压成型前后的孔径分布变化^①

试 样	孔 径 分 布, % (Å)							最可几孔 半径, Å
	15~25	25~30	30~40	40~50	50~100	100~200	200~250	
1	40.91	31.29	12.47	2.71	2.52	0.89	0.25	23
2	5.50	8.70	55.78	26.22	5.80	0.53	0.47	35
3	2.78	5.50	61.21	25.03	2.14	0.37	0.80	39

①1—拟薄水铝石粉；2—实验室挤条氧化铝；3—工业挤条氧化铝。

从表1-2、1-3的数据可以看出成型前后氧化铝性质变化，以及实验室挤条成型与工业挤条成型对产品性能的影响。氢氧化铝粉经挤条成型后，孔容及比表面积显著减少，堆积密度增加。实验室挤条结果与工业挤条结果相比，前者

所得产品孔容较大，堆积密度较小，后者却好相反。说明挤压条件及所用设备不同，所得氧化铝产品性质也不相同。

从表1-3看出，成型前的氢氧化铝粉，其孔径分布范围较宽，堆积密度较小，经挤压成型后，孔径分布趋向集中。挤压条件及挤出设备不同，孔径分布的集中趋向也不相同。上述例子说明，对同样的物料配方，成型方式不同，所得产品物性也不同。

图1-1是工业挤条氧化铝条的电镜照片，图1-2是放大

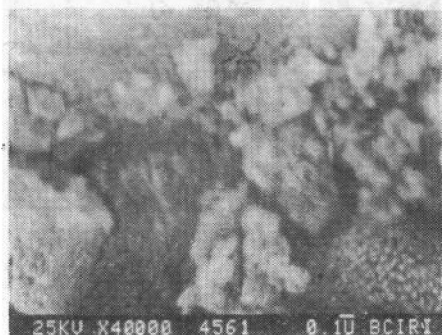
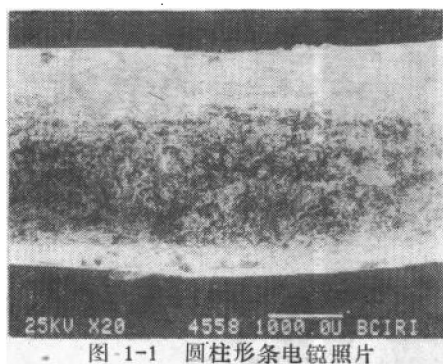


图 1-2 圆柱形条的表面纹理结构

4万倍的表面纹理结构，图1-3是这种条的内部孔道结构。上

述氢氧化铝粉也可采用转盘式成球机制成球形。作为对比,图1-4给出了球形氧化铝的电镜照片,图1-5是放大4万倍的表面纹理结构,图1-6是这种球的内部孔道结构。这两组照片明显看出,对相同原料,成型方法及工艺条件不同,成型物除外型不同外,内部孔结构也会产生显著差别。



图 1-3 圆柱形条的内部孔结构

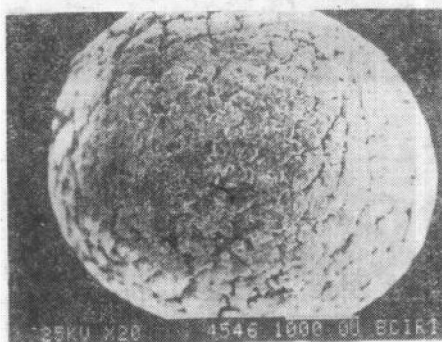


图 1-4 球形氧化铝的电镜照片

此外,从强度的角度考虑固体催化剂使用效果时,每种固体催化剂应具有抵抗以下五种型式的应力而不发生破碎:

(1) 催化剂应具有足够强度以抵抗装桶、搬运时因滚动、坠落而引起的磨损;

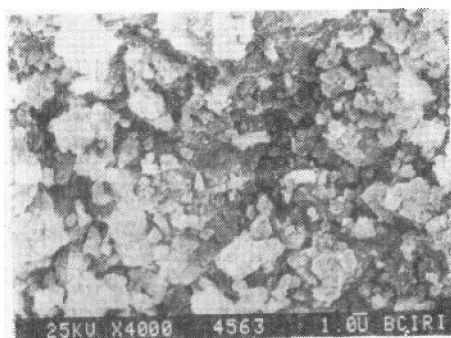


图 1-5 球形氧化铝的表面纹理结构

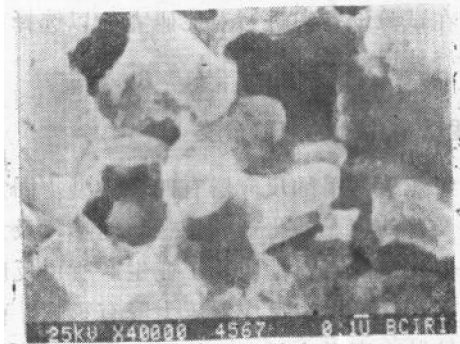


图 1-6 球形氧化铝的内部孔结构

(2) 能经受催化剂装填至反应器时产生的冲击负荷而不致粉碎；

(3) 能经受反应装置开工、停工时，催化剂床层的热膨胀、沉降、收缩等引起的相对运动，以及流体流动对催化剂颗粒的磨损；

(4) 不致因催化剂使用时所发生的物理、化学变化（如催化剂中某些组分的氧化或还原）而发生破碎；

(5) 某些过程使用流化床或移动床反应器，催化剂能

经受流动时产生的磨损。

为满足上述要求，除正确选择催化剂组成配方外，选择适宜的成型方法也十分重要。选择成型方法时要考虑多方面的因素，但主要取决于成型物料的流变性能，如某些物料能成球而不能挤出；有些物料能用环滚筒处理而不能用螺旋挤出机。在某些情况下，当物料不能很好成型时，适当改变粘接剂或润滑剂以及其它操作条件，常常使不能成型的物料能很好地成型。国外催化剂制造厂往往同时拥有多种成型技术设备和各种类型小规模成型试验装置。在催化剂放大制备过程中，可以在试验设备中进行对比研究，以选择最佳成型方法及获得良好使用效果。

1.3 固体催化剂的形状分类

目前，工业上常用的反应器有四种类型：固定床、流化床、悬浮床及移动床。催化剂成型颗粒的形状及大小，一般是根据制备催化剂的原料性质及工业生产所用反应器要求确定的。催化剂形态不仅对反应器压力降有影响，而且对反应物和产物的扩散速度影响很大。如固定床反应器常常采用片状、球状及圆柱状等各种形状的催化剂。催化剂成型目的，除了提高机械强度外，还在于减少流体流动所产生的压力降、防止发生沟流、获得均匀的流体流动。流化床反应器常使用直径 $20\sim 150\mu\text{m}$ 或更大粒径的微球催化剂。无棱角的微球具有良好的流动性能并降低催化剂流化所产生的磨损。移动床反应器常用直径为 $3\sim 4\text{mm}$ 或更大直径的球形催化剂。悬浮床反应器则要求颗粒在液体中容易悬浮循环流动，常采用微米级或毫米级的球形颗粒。

根据催化剂制备原料性质及工业过程的不同要求，常用

工业催化剂大致有以下一些形状。

1. 粒状（无定形）

将块状催化剂破碎，经适当筛分制成。由于形状不定，气体流通阻力不均匀，且大量筛下的小颗粒难以利用，所以随着成型技术的进步，这种催化剂的使用日趋减少。尽管有上述缺点。由于制法简便，有时强度也较高，因此工业上目前还有沿用，如合成氨熔铁催化剂、浮石、天然白土、硅胶及其他较难成型的催化剂。

2. 圆柱状

这种形状催化剂还包括空心圆柱形及片状催化剂。规则而表面光滑的圆柱体在填充催化剂床层时很容易移动，因此充填均匀、有较均匀的自由空间分布、均匀的流体流动性质、以及良好的流体分布。圆柱形催化剂也是工业催化剂应用最广的一种类型。

与一般圆柱形催化剂相比，空心圆柱形催化剂具有表观密度小和单位体积的表面积大的优点。通常用于热流密度大的反应，如烃蒸汽转化制合成气过程及部分氧化反应过程；也用于要求流速大、压力降小的场合，如用于大气净化处理过程。

3. 球形

这种形状催化剂包括小球及微球状催化剂。球形颗粒具有充填均匀、流体阻力均匀而稳定的特点。当反应器的一定容积内希望充填尽量多催化剂，球形是最适宜的形状（一般球形颗粒充填反应器时，颗粒占有空间的体积可达到70%，而直径和高度相等的圆柱形颗粒，只达63~68%）。球形颗粒耐磨性能也较佳，故近年来球形催化剂的应用日趋广泛，成型技术也得到相应的发展。

微球形催化剂具有似流体的良好流动性能，为流化床反应器常用的颗粒形状。与固定床相比较，流化床由于催化剂粒子细小，有利于物质扩散，提高催化过程总速度，也便于传热，有利于控制反应区温度，使反应温度能接近于最适温度范围内进行。

4. 其他形状

蜂窝状陶瓷很早以来就用作换热器，而近来用于汽车废气净化催化剂引起人们注意。所谓蜂窝状是一种具有无序毛细微孔和有序轴向通道的结构，它的外形和轴向通道可以制成多种几何形状。陶瓷蜂窝状载体具有耐振动、强度大、耐热性好和气流阻力小等特点。

由无机材料制成的纤维状催化剂是近来引起注意的催化新材料。吸附测定结果表明，纤维状催化剂物理性质接近于同材料的颗粒催化剂。但纤维状催化剂的传质效果常优于粒状催化剂。这是由于纤维状催化剂直径小（只有几微米），内孔长度很短，因此可以消除或减少内扩散阻力的影响，提高表面利用率。对于快速反应，使用纤维状催化剂可以提高反应速度⁽²⁾。

自1977年美国氰胺公司开始出售三叶形催化剂以来，三叶形或四叶形催化剂在国际上迅速推广应用，国内最近开发的一些催化剂也已开始采用三叶形，据报道，三叶或四叶形催化剂对多种油加氢处理过程具有良好的性能⁽³⁾。

第二章 粉体的特性

2.1 粉体的基本物性

2.1.1 粉体的形状

固体催化剂或载体在成型前多数是一些粉体材料，而在喷雾干燥制微球催化剂前则是一些胶体或悬浊液。从较为基础的观点来看，催化剂的成型主要决定于粉体的基本物性。粉体的基本物性有形状、粒径、密度、粒度分布、堆积构造、流动性、孔结构等。实际粉体生产及成型过程中产生的一些现象，都是这些物性的复杂组合〔5~7〕。

一般所说粉体是粉末颗粒的堆积体，所以常把颗粒集合体归结为粉体，粒末颗粒的形状因粉体生产方法而不同。颗粒的形状对粉体的流动性、混合性及与流体相互作用性能有重要关系。表2-1列出了粉体颗粒的常见形状。近来，由于模拟计算机及微处理技术的发展，用图像分析仪进行颗粒形貌分析工作有很大进展，这对于更深刻了解粉体流动特性及流化状态有重要意义。

粉体颗粒的形状系随制备方法及粒子生成条件而异，表2-2示出了常见粉体制备方法。显然，制备方法不同，所获得的性能也不同。举例来说，固体块料的机械破碎是常见的粉体单元操作。粉体颗粒因受摩擦、冲击、剪切、压缩或受热应力等外力而引起破碎，破碎后的颗粒形状及粉体性质常与破碎方法、操作温度、湿度、压力及气氛等条件有关。表