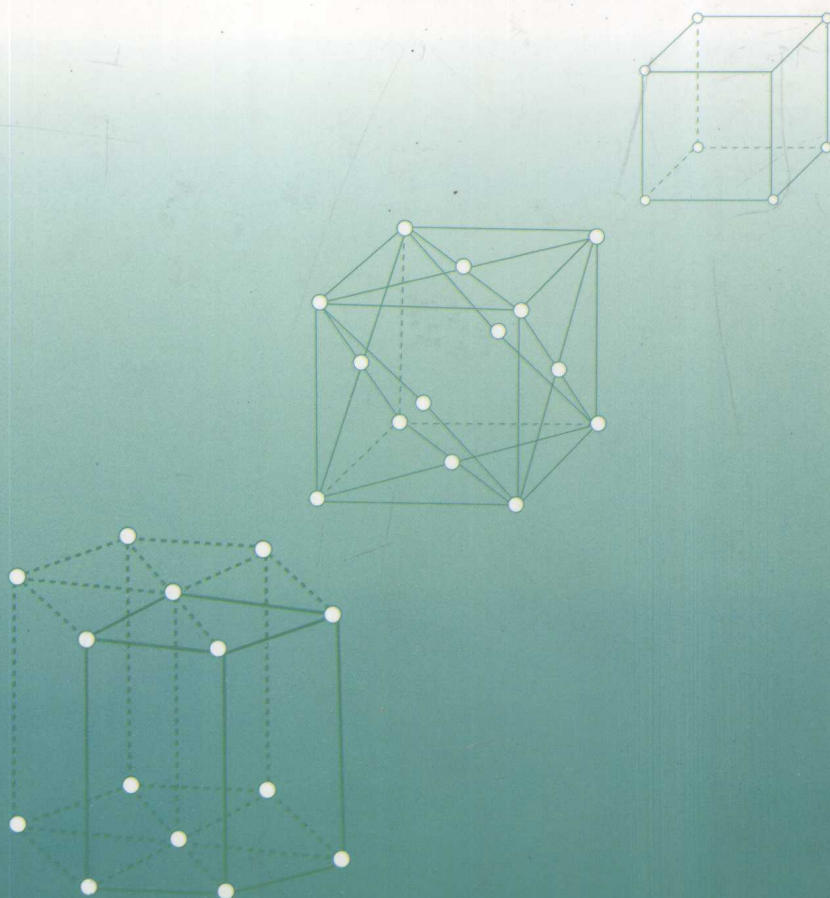


催化剂分析

廖克俭 姜 恒 编著



NEUPRESS
东北大学出版社

催 化 剂 分 析

廖克俭 姜 恒 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

东北大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

催化剂分析/廖克俭, 姜恒编著. —沈阳: 东北大学出版社, 2000.7

ISBN 7-81054-533-7

I. 催… II. ①廖… ②姜… III. 催化剂-分析(化学) IV. O643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 13258 号

内 容 提 要

本书系统地介绍了催化剂分析测试技术。全书共 5 章, 主要讲述催化剂宏观物性测定、多相催化剂酸碱性及金属分散度的测定、X-射线衍射分析以及热分析和多相催化剂表面分析技术。

本书可作为高等院校工业分析专业的教学用书, 还可作为炼油厂、科研单位和相关专业的技术人员的参考书。

©东北大学出版社出版

(沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号 邮政编码 110006)

沈阳农业大学印刷厂印刷

东北大学出版社发行

开本: 787×1092 1/16 字数: 362 千字 印张: 14.5

印数: 1~1000 册

2000 年 7 月第 1 版

2000 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑: 孟 颖

责任校对: 米 戎

封面设计: 唐敏智

责任出版: 秦 力

定价: 25.00 元

前 言

石油加工和石油化工,尤其是近代石油化学工业的发展促进了催化剂研制技术及催化剂分析工作的发展。而催化剂分析工作又为制备催化剂、揭示选择催化剂的规律,以获得工业上需要的活性高、选择性好、寿命长、价格便宜的高质量催化剂提供了可靠的数据和理论依据。具体表现在以下3个方面。

(1) 催化基础研究

多相催化过程涉及气(液)相携带的反应物分子在固(催化剂)-气(液)相界面处发生催化转化,表现为反应物分子的特定转化具有一定的转化率和选择性,而反应转化过程则包含了一系列现象,为了认识这些现象,以控制所需的反应转化,必须进行下列基础研究:

①研究催化剂的体相和表面组成情况,即研究它们在催化反应过程中的化学变化、表面与体相间原子交换和烧结(活性相在载体表面上分散状况变化)等;

②研究气(或液)相组分的变动及动力学情况,及催化剂表面非均匀性对动力学行为的影响;

③研究吸附物种及其与催化剂表面键合的界面性质。

通过上述三方面的研究,可为研究催化机理提供信息。

(2) 工业催化剂开发和使用

表征催化剂某些性能在催化反应过程中所起的作用,常常是新的工业催化剂开发工作的重要组成部分;分析、测定催化剂在使用过程中的各种性能变化,并与催化剂制备科学和技术知识以及操作经验结合,研究失活原因,不仅可为延长催化剂使用期限,改进已有性能提供依据,还为新的工业催化剂的优化设计和开发提供重要信息。

(3) 工业催化剂生产控制

催化剂分析、测试技术在控制工业催化剂的生产过程、中间产品和最终产品的质量监测方面所起的作用是显而易见的。此外,使用现有的表征技术也可以了解催化剂制备流程中的某一环节对性能的影响,从而可减少或消除生产中出现的问题。

近代催化剂分析、测试、表征涉及到催化剂的各个方面:从相体到表面,从广域到局域(微区),从化学组成到晶体结构,从物相变化到孔隙特征,从静态吸附行为到动态反应性能,以及原子的化学环境与键合等,内容十分丰富。我国催化剂分析、测试技术在最近20年来已取得较大发展,积累了丰富经验。为适应我国石油化工科技事业的飞速发展,尚需不断地学习日新月异的新技术和新方法,满足高校工业分析专业的教学需求,因此我们在多年教学实践的基础上编写了本书。本书可作为高等院校“催化剂分析”课程的教学用书,也可供相关专业技术人员参考。鉴于催化剂分析、测试、表征的内容浩繁,作者知识有限,难免有疏漏之处,敬请读者不吝指出。

编 者

1999年12月

目 录

前 言

1 催化剂宏观物性测定	1
1.1 催化剂密度测定	1
1.1.1 催化剂密度	1
1.1.2 催化剂密度的测定方法	1
1.2 催化剂颗粒度测定	7
1.2.1 颗粒度和颗粒分布	7
1.2.2 颗粒度测定方法	8
1.3 催化剂比表面积测定	18
1.3.1 物理吸附与吸附等温线	18
1.3.2 吸附位能曲线及吸附热	20
1.3.3 朗格缪(Langmuir)吸附模型及其等温方程	21
1.3.4 BET 吸附模型及其等温方程	23
1.3.5 催化剂比表面积的测定方法	27
1.4 催化剂孔结构的测定	38
1.4.1 液体的表面现象	38
1.4.2 弯曲表面上蒸气压-Kelven 公式推导	40
1.4.3 催化剂孔结构测定方法	41
1.5 催化剂机械强度测定	57
1.5.1 固定床催化剂压碎强度测定方法	58
1.5.2 固定床催化剂磨损率的测定	60
1.5.3 流化床催化剂磨损性能的测定	61
2 多相催化剂酸碱性及金属分散度的测定	63
2.1 多相催化剂的酸碱性	63
2.1.1 固体酸和碱	63
2.1.2 固体酸性	65
2.1.3 石油化工催化剂酸性来源	68
2.2 固体酸性常规测定法	71
2.2.1 有机胺滴定法(非水溶液滴定法)	71
2.2.2 电化学滴定法	76
2.3 碱性气体吸附-脱附法	77
2.3.1 差热分析-热重分析法简介	77
2.3.2 氨吸附——差热法	78
2.3.3 气相色谱法	81
2.3.4 程序升温脱附法(TPD)	84
2.3.5 红外光谱测定酸性	87
2.3.6 其他方法	92

2.4	固体表面碱性的测定	93
2.4.1	碱强度测定方法	94
2.4.2	碱量测定方法	95
2.5	化学吸附法测定金属分散度(活性表面)	96
2.5.1	氢吸附法	97
2.5.2	氢氧滴定法	99
3	X-射线衍射分析	101
3.1	X-射线的性质及其产生	101
3.1.1	X-射线的性质	101
3.1.2	X-射线的产生	101
3.2	X-射线光谱的种类	102
3.2.1	连续光谱	102
3.2.2	特征光谱	102
3.3	X-射线的吸收及滤波器	104
3.4	晶体学基本知识	106
3.4.1	晶体	106
3.4.2	点阵与格子	106
3.4.3	晶胞、晶系与点阵形式	106
3.4.4	晶面、晶面指数、面间距	109
3.5	X-射线衍射的基本原理、衍射方法及衍射强度	110
3.5.1	X-射线衍射原理	110
3.5.2	X-射线衍射方法	111
3.5.3	X-射线衍射强度	112
3.6	X-射线衍射实验方法	114
3.6.1	粉末照相法	114
3.6.2	衍射仪法	120
3.6.3	ASTM D3906-80 测定分子筛相对衍射强度试验标准方法	130
3.7	X-射线衍射物相分析	133
3.7.1	定性相分析	133
3.7.2	定量相分析	139
3.8	晶胞参数测定	144
3.8.1	测定晶胞参数时的主要注意事项	145
3.8.2	测角仪测定衍射角的误差与修正方法	147
3.8.3	分子筛晶胞常数及硅/铝比的测定	148
3.8.4	图解外推法精确测定晶胞常数	154
3.9	晶面指数的确定方法	155
3.9.1	已知点阵参数确定晶面指数	156
3.9.2	点阵参数未知时晶面指数的确定	156
3.9.3	样品所属晶系未知的情况下如何确定晶面指数	157
3.9.4	确定晶面指数时的注意事项	157

3.10	晶粒大小的测定	157
3.10.1	线宽法测定平均晶粒大小基本原理	157
3.10.2	谢乐公式中 D , B , K 的讨论	158
3.10.3	K_α 双线及仪器几何因子校正	159
3.10.4	测定晶粒大小的步骤	162
3.11	Na-Y 分子筛结晶度测定	162
3.11.1	ZBE49002-88 NaY 分子筛结晶度测定法	162
3.11.2	稀释外推法测 NaY 分子筛结晶度	164
4	热分析	165
4.1	差热分析 (DTA)	165
4.1.1	差热分析原理	165
4.1.2	差热分析实验装置	167
4.2	差热分析实验技术	171
4.2.1	DTA 实验因素	171
4.2.2	DTA 实验数据	173
4.2.3	DTA 标定	174
4.3	热重分析 (TG)	175
4.3.1	热重分析原理	175
4.3.2	热天平	177
4.3.3	实验技术与误差因素	178
4.3.4	热重实验标定	181
4.4	差示扫描量热法 (DSC)	182
4.4.1	功率补偿的三种方式	182
4.4.2	差示扫描量热计及其工作原理	183
4.4.3	差示扫描量热曲线	183
4.4.4	DSC 曲线的应用	183
4.5	热分析技术实际应用	184
4.5.1	差热分析实际应用	185
4.5.2	热重分析实际应用	194
5	多相催化剂表面分析技术	197
5.1	概 述	197
5.1.1	固体表面及其特征	197
5.1.2	固体表面分析技术种类	198
5.2	X 光光电子能谱 (XPS)	200
5.2.1	引 言	200
5.2.2	仪器结构	200
5.2.3	基本原理	202
5.2.4	电子逃逸深度	207
5.2.5	应 用	208
5.3	紫外光电子能谱 (UPS)	212

5.3.1 引 言	212
5.3.2 光致发射的三步模型	212
5.3.3 应 用	213
5.3.4 同步辐射在 UPS 中的应用	214
5.4 俄歇电子能谱 (AES)	217
5.4.1 基本原理	217
5.4.2 俄歇实验方法与实验信号	218
5.4.3 定性定量	220
参考文献	224

1 催化剂宏观物性测定

催化剂宏观性能是指催化剂的比表面、孔结构和催化剂密度、颗粒度及机械强度等。由于石油化工生产中使用的催化剂常为多孔性的,且多相催化反应都是在催化剂表面进行,因此当化学反应由多孔性催化剂所催化时,便能表现出一般催化反应的规律,如加快反应速度;而且还有其特殊规律,如催化剂孔结构不同时,将直接影响反应速率;影响一系列动力学参数(反应级数、速度常数、活化能等)以及选择性,还能影响催化剂的寿命、机械强度和耐热性等。总的来说,催化剂的性能与催化剂的宏观结构是密切相关的。所以宏观物性的测定是研究催化剂的一个重要方面。它对改进催化剂,提高产率和选择性具有重要意义。

1.1 催化剂密度测定

1.1.1 催化剂密度

催化剂的密度是单位体积内含有的催化剂质量(在真空中的重量)。以下式表示:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1-1)$$

式中 ρ 为催化剂密度; m 为催化剂质量; V 为催化剂体积。

通常以重量 W 来代替质量 m ,而物质密度与 4℃ 下纯水密度之比称为比重。因此催化剂密度测定在工程上又称为催化剂比重测定。

对于多孔催化剂,密度是其孔隙结构与化学组成、晶粒组成的反映。一般而言,催化剂的孔容越大密度越小,催化剂组分中重金属含量越高密度越大。载体的晶相组成不同,密度也不相同,例如, α - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 的密度就各不相同。另一方面,催化剂的密度也会影响催化剂的使用性能(如催化剂的活性、生焦性能、再生性能、机械强度和寿命)。

由于催化剂是孔性物质,它的外观体积又称堆体积,即催化剂颗粒紧密堆积起来所得到的体积,用 $V_{\text{堆}}$ 表示。 $V_{\text{堆}}(V_c)$ 实际上由三部分组成:堆积时颗粒之间的空隙 $V_{\text{隙}}(V_{\text{sp}})$;催化剂颗粒内部实际孔所占体积 $V_{\text{孔}}(V_{\text{po}})$;构成成型催化剂的粒片体积中包含的固体骨架部分的体积 $V_{\text{骨架}}(V_{\text{sk}})$ 。所以一群堆积的催化剂占有的总堆积体积应为:

$$V_{\text{堆}} = V_{\text{隙}} + V_{\text{孔}} + V_{\text{骨架}}$$

$$\text{即} \quad V_c = V_{\text{sp}} + V_{\text{po}} + V_{\text{sk}} \quad (1-2)$$

实际上以不同涵义的体积代入(1-1)式中时,会有不同涵义的密度。另外,由于催化剂颗粒间的空隙不同,所含 V_{sp} 项的密度值也会有差异。所以各种密度的测定,实际上就是各种涵义的体积测量。

1.1.2 催化剂密度的测定方法

1.1.2.1 松装密度 ρ_B

松装密度又称表观松密度(Apparent Bulk Density, ABD),表示反应器中每单位松装体积

的催化剂颗粒片的质量,应在无荷载状态下,自然堆装测量体积。

①实验设备。铜漏斗一个,直径 10.16cm(4 英吋),颈长 2.54cm(1 英吋),颈内径 0.95cm(3/8 英吋);25ml 量筒一个,刻度应在筒壁顶沿处;天平一台,精度 0.1g。

②测量。将经 400~600℃/h 预处理过的催化剂装入一洁净的细口瓶中,充分摇匀后转入 50ml 烧杯中,然后迅速经垂直的铜漏斗注入 25ml 测量量筒中,使催化剂呈突起状,用木或竹制刮铲沿筒壁顶沿刮平过剩的催化剂,再用毛刷轻轻刷去粘在量筒外壁的催化剂粉末。由松装催化剂前后的量筒质量差得到松装催化剂净重(g),除以量筒体积(25ml)后算出 ρ_B , $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 。

1.1.2.2 堆积密度(堆比重) ρ_c

堆积密度表示反应器中密实堆积的单位体积催化剂颗粒片所含的质(重)量,常以符号 ρ_c (Compacted Packing Density)表示,即:

$$\rho_c = \frac{m}{V_c} = \frac{m}{V_{sp} + V_{po} + V_{sk}} \quad (1-3)$$

测定 ρ_c 必须在振动密实的条件下进行,否则易与测定 ρ_B 的条件混淆,常用的测定方法有两种:

(1) 振动法

本方法是 ASTM D4180-82 成型催化剂颗粒的振视堆密度试验标准方法。该方法使用如图 1-1 所示实验设备,其中包括 250ml 量筒一个,铜质进料漏斗一个,带硬橡胶冲击器的机械振动器及支架,它们均牢固地连结在一振动台基上。实验样品在 400℃ 空气中预处理(还原催化剂需在隋性气氛中进行)3h 以上,冷却后,启动振动器,以 2~3ml/s 的速度经进料漏斗加入到测量量筒之中,加样之后继续振动 1min,关振动器,读取催化剂体积并称重,然后计算 ρ_c 。

(2) 机械敲击法

本方法系 ASTM D4164-82 成型催化剂颗粒的机械敲击视堆积密度试验标准方法。该法限定催化剂颗粒直径为 0.8~4.8mm 的挤压成型物,多为球体或成型粒片。

首先取足够的催化剂试样在 $100 \pm 15^\circ\text{C}$ 下加热,处理时间不少于 3h,一般在空气中进行。对升温时可能与空气反应的物质(如预还原的催化剂)则应在惰性气氛中进行。然后取出放入干燥器中冷却,以免试验前吸湿。将约为 240~250ml 的干燥试样用漏斗小心倒入一校准过的容积为 250ml 的刻度量筒中,然后立即称重,得样品质量 $W\text{g}$,精确至 0.1g,按预置敲击次数(1000 次)启动敲击装置,敲击结束后,精确读取(精确到 1.0ml)量筒中催化剂体积 $V\text{ml}$,则视堆密度为

$$\rho_{\text{堆}} = \frac{W}{V_c} \quad (1-4)$$

该法所用敲击器是由一个用螺杆传动的基座组成,减速比为 15:1,凸轮轴速率 250r/min,敲击行程 3.2mm。

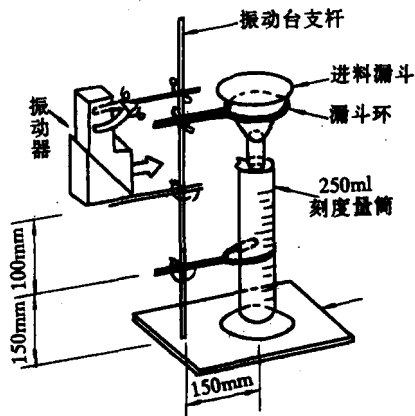


图 1-1 振动器法测 ρ_c 试验装置

1.1.2.3 颗粒密度 ρ_p

颗粒密度为单粒催化剂的质(重)量与其几何体积之比。实践中很难准确测量单粒催化剂的几何体积 $V_{\text{颗}}$ (V_p), 而是取一定堆积体积 (V_c) 的催化剂精确测量颗粒间空隙体积 (V_{sp}), 按下式计算 ρ_p :

$$\rho_p = \frac{m}{V_p} = \frac{m}{V_{\text{sk}} + V_{\text{po}}} = \frac{m}{V_c - V_{\text{sp}}} \quad (1-5)$$

V_{sp} 的测定可采用汞置换法。常压下, 汞只能充满催化剂颗粒间的空隙和进入颗粒孔半径大于 $0.5 \times 10^4 \text{ nm}$ 的孔中。所以, 从 V_c 中扣除汞置换体积 (V_{sp}) 以后的体积, 则代表孔半径小于 $0.5 \times 10^4 \text{ nm}$ 的催化剂的内孔体积和催化剂骨架的体积之和。这样得到的颗粒密度又称汞置换密度, 也称假密度。

颗粒密度测量装置如图 1-2 所示。测定前先行检查玻璃活塞是否漏气, 测定时在颗粒密度计 1 (颗粒体积测定器) 中充以适量汞。再将活塞 6 接通真空泵, 打开活塞 4 抽空一段时间

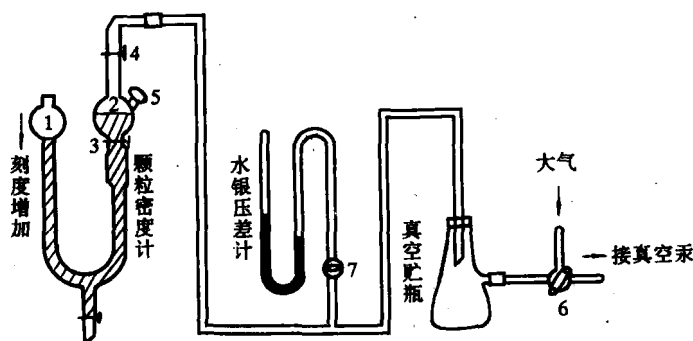


图 1-2 颗粒密度测定装置示意图

1—汞; 2—密度计空间; 3, 4, 6, 7—活塞; 5—磨口盖

后(此时活塞 3 是关闭的, 否则汞被抽走), 用活塞 7 连接的水银压差计检查真空度(试验时, 要求每次测定均控制真空度在 $133.322 \text{ Pa} \sim 399.966 \text{ Pa}$ 之间。当确定形成真空后, 关闭活塞 4 与 7, 由活塞 6 缓缓放入大气后停泵。再慢慢打开活塞 3 使汞充满空间 2, 当汞面上升到活塞 4 位置时关闭活塞 3, 读取此时左边刻度管汞面的刻度, 设为 $V_1 \text{ ml}$, 然后经活塞 4 放入大气, 打开活塞 3, 使汞面下降。打开磨口盖 5, 放入称重过的催化剂粒片(设为 W_g)后, 如前重复操作, 读取体积 $V_2 \text{ ml}$ 。然后经活塞 4 放入大气, 开活塞 3 使汞面降至适当位置时, 关闭活塞 3, 打开磨口盖 5, 用小勺取出催化剂。由以上操作得到数据后, 用下式计算 ρ_p

$$\rho_p (\text{g/ml}) = \frac{W}{V_1 - V_2} \quad (1-6)$$

式中 $V_1 - V_2 = V_{\text{颗}} (\text{ml})$ 。

样品装量大于 1 g 时, 本方法的最大误差不超过 $\pm 1.0\%$ 。在合适条件下操作, 催化剂颗粒度对结果影响不大。

此外, 也可采用如图 1-3 所示的汞置换空隙体积玻璃瓶进行 ρ_p 的测定。瓶的体积 $20 \sim 30 \text{ ml}$, 厚壁毛细管的内径 2 mm , 并有精确的长度刻度(可以换算出体积刻度)。也可用压汞仪的已知管径的长颈样品管代替, 但须用测高仪量取位置读数。测量时, 称取 400°C 预处

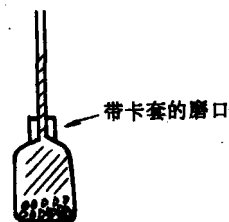


图 1-3 近似汞置换空隙体积测定瓶

理过的催化剂样品 20g, 预先测出堆积体积 V_c , 然后将此样品仔细装入测量玻璃瓶中, 插好毛细管并用卡套将毛细管与玻璃瓶口卡牢, 接通抽空系统抽空至 $0.1 \sim 1.3 \text{ Pa}$ 后继续抽空 0.5h, 在持续抽空下充汞使汞面达毛细管上部某一位置为止, 记下此位置刻度; 然后接通大气, 观察并记下毛细管中汞面下降的新位置刻度。放空前后两次汞面位置读数差可直接给出 V_{sp} , 实验重复三次, 相对平均偏差不大于 0.5%, 结果以平均值算出。

1.1.2.4 骨架密度 ρ_s

单位体积催化剂的实际固体骨架质量称作骨架密度 (Skeletal Density), 又叫真密度 ρ_t 。

$$\rho_s (\text{或 } \rho_t) = \frac{m}{V_{sk}} = \frac{m}{V_c - (V_{po} + V_{sp})} \quad (1-7)$$

由 (1-7) 式知直接测量一定质量的催化剂的 V_{sk} 是很困难的。但可以测出 V_{po} 与 V_{sp} 的总体积。由 $V_{sk} = V_c - (V_{po} + V_{sp})$ 可得到催化剂骨架密度。氮 (气体) 分子直径 $< 0.2 \text{ nm}$, 并且几乎不被样品吸附, 所以可作为置换 $V_{po} + V_{sp}$ 空隙的理想介质。图 1-4 所示为一套氮-汞联用置换装置, 具有可联合测出汞置换体积和氮置换体积的优点, 一次试验可同时给出真、假密度。装置的毛细管径约 3mm, 氮计量管从刻线 H_1 到 H_2 , 汞计量管从刻线 M_1 到 M_2 的体积约为 10ml, 其中三球体积分别为 2, 1.5, 1ml, 真空活塞 7 以下包括毛细支管 b 和样品管 ST 的总体积大于计量管的三球体积之和 (4.5ml), 但小于各计量管刻度线间的体积 (约 10ml), 一般设计为 7~8ml。实验测定时, 先在一定温度下对计量管内径及各球的体积用汞称重法标定。样品管 ST 外可套一加热带 (或加热电炉), 供升温脱气使用。实验测定步骤如下:

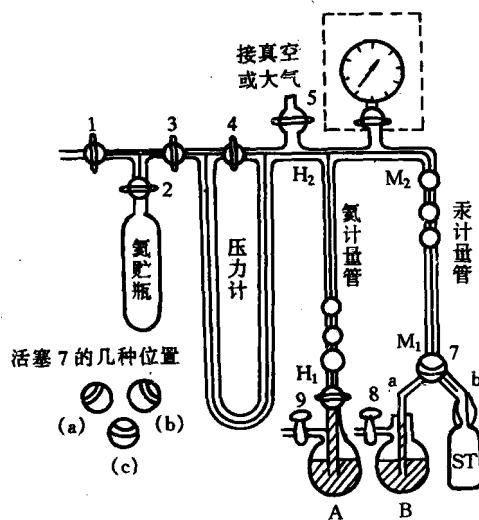


图 1-4 氮汞联用置换法测密度装置

①将空样品管 ST 接于毛细支管 b 处, 打开阀 3, 4, 5, 6, 8, 9, 接通真空系统 (5, 8, 9 接同一真空泵抽空), 放置阀 7 于 (b) 位置使汞计量管与支管 b 连通, 抽真空。

②系统真空达 $1.3332 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时, 关闭阀 3 和 5 及阀 8 和 9, 并置阀 7 于 (c) 位置。缓缓打开阀 9 通向大气, 使贮汞球 A 中汞面上升到氮计量管刻线 H_1 以上约 1~2cm (根据经验判定) 处, 关闭阀 9 而打开阀 2, 充氮到阀 1, 2, 3 之间的体积空间, 关闭阀 2, 再缓缓打开阀 3 使氮充入测量系统。如此反复 2~3 次充氮将氮计量管中汞面调至 H_1 刻线位置, 立即关闭阀 3 和 6。用测高仪读取压力计汞面的平衡位置, 关闭阀 4。

③将活塞 7 转到 (b) 位置使汞量管与样品管接通, 压力计右臂汞面因此而上升, 微微打开通向大气的阀 9 并打开阀 6, 使氮计量管中汞面由 H_1 上升而使压力计右臂汞面下降, 当此压力计右臂汞面下降到第②步测得的平衡位置时, 立即关闭阀 6 和 9, 并用测高仪量取氮计量管汞面自 H_1 上升的高度, 由此再根据已标定好的数据 (三球体积及毛细管内径) 测出空样品管体积为 V_1 。重复三次取平均值。

④测样品管充汞体积 V_1' , 开启真空泵, 打开阀 5, 抽空到 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 如此可认为系统中氮已被抽尽, 再将阀 7 转至 (a) 位置, 此时贮汞球 B 中已在前一步抽空至 $1.3332 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

然后将阀 8 缓缓接通大气,令贮汞球 B 中汞面缓缓上升到刻线 M_2 处,立即关闭阀 8。再将活塞 7 转到(b)位置使汞计量管与支管 b 缓缓接通,汞计量管中的汞面便由 M_2 缓缓下降到某一稳定值,此时阀 4 为关闭。后再使阀 5 接通大气,并经阀 5 缓缓向系统引入大气使汞压力计的差值与汞计量管中汞柱高的和为 $101.325 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 为止,关闭阀 5,用测高仪记取汞计量管中汞面自 M_2 下降的总高度,依据已标定数据算出汞测定空样品管的体积 V_1' ,重复三次取平均值。 V_1 与 V_1' 的差值是活塞 7 的孔道体积。

⑤精确称重样品为 W_g ,按前 3 步测得充氮样品管加样品的体积 V_2 ,重复三次取平均值。

⑥抽脱氮后按第④步测得样品管加样品后的充汞体积 V_2' 。按下式计算骨架密度与颗粒密度:

$$\rho_t = \frac{W}{V_1 - V_2} \quad (1-8)$$

$$\rho_p = \frac{W}{V_1' - V_2'} \quad (1-9)$$

1.1.2.5 视密度 ρ_a

由于一般实验室不易得到氮,如果要求不太严或内孔较大时,也可采用诸如苯、异丙醇、水等物质代替氮,显然,由于这些代用物分子较大,不能完全进入催化剂内孔隙(尤其为微孔)。也就是说代用物只能进入大于或等于其分子截面的孔中,而不能进入小于分子截面的孔中,由此得到的骨架体积是一近似值,所以用这样的置换介质测定的骨架密度不是真密度,仅作为近似骨架密度,通称视密度(Apparent Density)。视密度是在恒定的温度下测定的。若溶剂选择得好,使溶剂分子几乎完全充满骨架之外的所有空隙,视密度就几乎接近真密度,因此工程上常用视密度代替真密度。测定视密度的常用方法有水(或苯)和异丙醇置换法。用水作溶剂测视密度仅需如图 1-5 所示的比重瓶和一台精密天平及恒温槽,一般实验室均能做到。其测量步骤如下:

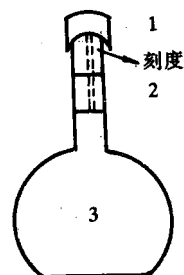


图 1-5 比重瓶示意图

瓶容积: 25ml, 10ml, 5ml

1—比重瓶帽; 2—比重瓶塞
(带毛细管); 3—比重瓶

①先后用铬酸洗液、蒸馏水洗净比重瓶,并干燥,称得空比重瓶重 G_1 g。

②在恒温条件下测出比重瓶装满(满刻度处)溶剂时的质量 G g。

则比重瓶的容积 $V_{\text{瓶}} = \frac{G - G_1}{\rho_{\text{溶}}}$, $\rho_{\text{溶}}$ 为溶剂在恒温时的密度, g/cm^3 。

③倒出溶剂,将比重瓶洗净烘干,称取几 g 催化剂样品(据比重瓶容积而定,一般装至一半)放入比重瓶中称重得 G_2 (样 + 瓶重),缓慢注入溶剂,使溶剂液面略高于试样表面,摇动比重瓶,直至悬浮液中无气泡逸出为止。待试样沉下后,注满溶剂,盖上毛细管盖,将比重瓶置于恒温水浴中恒温(同全部充满溶剂时温度),保持 30min。取出比重瓶,用滤纸擦干比重瓶外部多余的水并吸去毛细管刻度以上的溶剂,然后称重得 G_3 (瓶 + 样 + 溶剂之重)。所以,半瓶样

品体积: $V_{\text{真}} = \frac{G_2 - G_1}{\rho_{\text{视}}}$, 半瓶溶剂体积 $V_{\text{溶}} = \frac{G_3 - G_2}{\rho_{\text{溶}}}$ 。

因为

$$V_{\text{瓶}} = V_{\text{真}} + V_{\text{溶}}$$

所以

$$\frac{G - G_1}{\rho_{\text{溶}}} = \frac{G_2 - G_1}{\rho_{\text{视}}} + \frac{G_3 - G_2}{\rho_{\text{溶}}}$$

则

$$\rho_a = \frac{(G_2 - G_1)\rho_{\text{溶}}}{(G - G_1) - (G_3 - G_2)} \quad (1-10)$$

校正空气浮力影响后,视密度为

$$\rho_a = \frac{(G_2 - G_1)}{(G - G_1) - (G_3 - G_2)} \times (\rho_{\text{溶}} - \rho_{\text{空}}) + \rho_{\text{空}} \quad (1-11)$$

式(1-11)中 $\rho_{\text{空}}$ 一般取 20℃ 时空气密度 ($\rho_{\text{空}} = 0.0012 \text{ g/cm}^3$) 不同温度时水和苯的密度见表 1-1。

表 1-1

不同温度时水和苯的密度

单位: g/cm^3

温度 / °C	0	10	20	30	40	50	60
溶 剂							
苯	—	0.889 5	0.879 0	0.868 5	0.857 6	0.846 6	0.835 7
水	0.999 9	0.999 7	0.998 2	0.995 7	0.992 2	0.988 1	0.983 2

美国 ISO 公司推荐的用异丙醇置换法测流化催化剂的视密度方法如下:

该法采用带毛细管塞的韦德比重瓶(韦德比重瓶容积 10ml, 带内径 1~2mm, 长约 15mm 的毛细管塞及磨口盖)及一种如图 1-6 所示的加料装置。测样前先用水及异丙醇在测量温度下对比重瓶进行校正。即在测试温度下测得充满水的比重瓶重为 W_2 g, 充满异丙醇的比重瓶重 W_3 g。空比重瓶重 W_1 g。测定时, 先在 450℃ 预处理催化剂, 然后用勺将 4~6g 催化剂迅速加入已准确称重的空比重瓶中(约装半瓶), 经称重得样品加比重瓶重为 W_4 g。将盛样的比重瓶与加入异丙醇的玻璃装置套接, 关闭异丙醇贮管而抽空比重瓶, 当抽到压力小于 133.322Pa 时, 立即旋转三通旋塞, 将异丙醇徐徐注入比重瓶中(注满为止), 放空停泵, 从异丙醇加入装置上取下比重瓶后立即插入毛细管塞, 在测定温度下恒温 15min 后称重得 W_5 。令 ρ_w 为测试温度下水的密度, ρ_A 为同温度下空气密度, 由下式便可算出 ρ_a

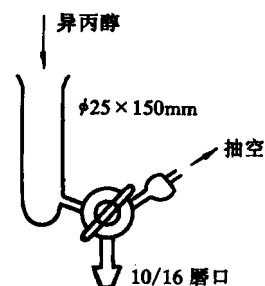


图 1-6 异丙醇加入装置

$$\rho_a = \frac{(W_4 - W_1)}{(W_3 - W_1) - (W_5 - W_4)} \cdot \frac{(W_3 - W_1)}{(W_2 - W_1)} \cdot (\rho_w - \rho_A) + \rho_A \quad (1-12)$$

1.1.2.6 自动密度计

近年来利用气体体积置换原理测定真密度和视密度的仪器, 已有不少成型产品, 一般都具有结构简单、操作方便、结果准确的优点。其中典型代表是微粉公司(Micromeritics)的 1320 自动密度计, 其工作原理见图 1-7。首先抽空、充氮, 排除系统中的空气, 然后充氮至 $101.325 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。在同温和同压下压缩两个相等体积的 D 室和 E 室。样品室 A 和校正体积 C 分别与等体积压缩室 D 和 E 相连, 室 B 的一侧是压力传感器, 又与体积测量系统相连。当 D 和 E 被压缩时, 由于 A 中样品的体积被气体置换, 因而引起差动压力传感器 B 的右侧出现高压, 由此引起校正体积 C 的活塞运动, 补偿压差而测出 A 中样品被气体置换的体积。这种抽空、充氮、排气、增压、降压的循环过程自动重复, 直至压力传感器 B 测不出压差时为止。仪器采用一个光斩波器和分辨率为 0.001 ml 的递增编码器, 把由校正体积 C 活塞测量的体积信息传输到微处理机, 累积总的体积变化并存储于记忆单元。然后由已经精确测出的样品体积(骨架体积)和已存入该仪器之中的干燥样品的质量计算出密度。精确的样品骨架体积是样品盘加样品的体积与空载时样品盘体积的差。样品室为一特制的密封样品盒, 易于对湿样品进行干燥、

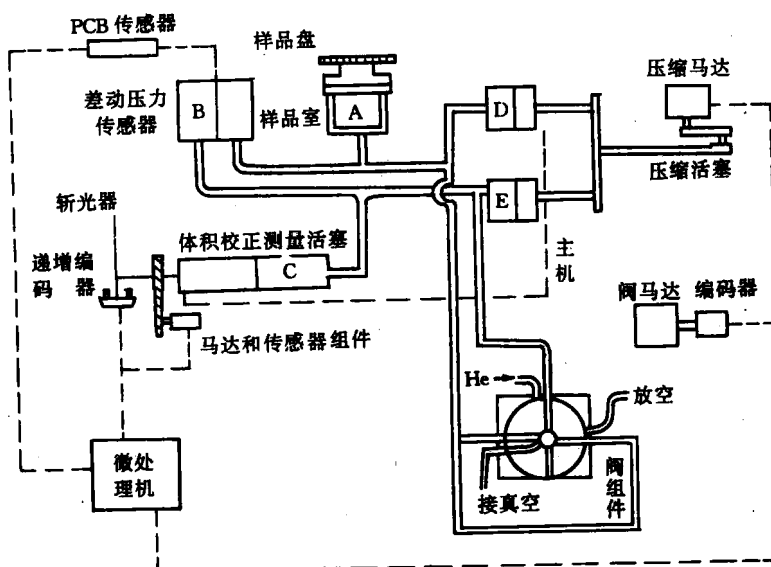


图 1-7 催化剂自动密度计工作原理图

冷却和称重。采用自动密度计测量的密度范围为 $0 \sim 19.99 \text{ g/cm}^3$ ，测量的体积精度对 9ml 样品为 $\pm 0.02 \text{ ml}$ 。

1.2 催化剂颗粒度测定

1.2.1 颗粒度和颗粒分布

1.2.1.1 颗粒

催化剂和一切化学物质一样，也是由原子或离子、分子组成的。这些原子、分子或离子按照晶体结构的规则，组成大小约为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的晶粒子，即一次（颗）粒子；由于催化剂制备的化学条件不同，若干晶粒子可以组成大小不一的颗粒，即二次（颗）粒子，其大小约 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ ；若干颗粒又可堆积成成型催化剂的球、条、粒片、粉体（微球）等不同形状的颗粒集合体，如图 1-8 所示。构成颗粒集合体的各个颗粒之间的作用、堆积状况，以及集合体的几何外形等，取决于催化剂的制备和成型条件，根据需要其大小一般可为 $1 \sim 6 \text{ mm}$ （直径）；也有大到 $10 \sim 90 \text{ mm}$ 的成型颗粒催化剂。

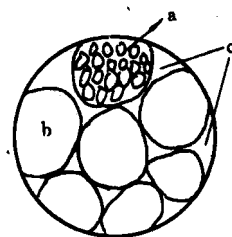


图 1-8 催化剂颗粒集合体示意图

a—晶粒；b—颗粒；c—孔隙

1.2.1.2 颗粒度和颗粒分布

颗粒的大小或尺寸称为颗粒度，意味着在操作条件下，催化剂颗粒不再人为分开的最小基本单元。因此，依据反应器的实际要求，可以有不同涵义的颗粒度，可以是颗粒（二次粒子）的大小（Particle Size），也可以是颗粒集合体的大小，即各种形状粒状物的大小（Pellet Size）；一般来说，实际工业催化剂的颗粒度大都指颗粒集合体的大小，即使像流化催化裂化用的 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 的微球状催化剂也是如此。

实际的催化剂颗粒系统,极少是颗粒度相同的单分散颗粒系统,对此,更有意义的是测知该系统中各种不同粒度的颗粒数目,或它们在系统中所占的百分数。称这种不同粒度范围的颗粒组成为颗粒(度)分布。

1.2.2 颗粒度测定方法

测定催化剂颗粒度和颗粒分布的主要方法有筛分法、沉降法、气动筛分法、显微镜法和电导法等。

1.2.2.1 筛分法

筛分法又称微筛法,是颗粒度分布测量方法中最通用、最简单的一种方法。可测范围一般为 $37 \sim 5\,000\mu\text{m}$ 。特别适用于 $80\mu\text{m}$ 以上的较粗粒子^[4]。

筛分法使用的筛子是由黄铜或青铜丝编织而成。标准筛具有严格的尺寸规格,要求每个筛子本身的直径 200mm ,高 50mm ,由 $5\,660 \sim 37\mu\text{m}$ 间共 30 个孔级的筛子组成一套筛组系,筛孔由大到小顺序排列。许多国家均有自己的筛系标准,但通用的是美国 ASTM 标准和泰勒 (Tyler) 标准。ASTM 以 No. 号标记筛号,筛号对应的筛孔尺寸微米数值作为名义量度;Tyler 标准则以每平方英寸筛网上有多少筛孔数的筛目号标记筛号,并且附有筛孔尺寸的微米数值。ASTM 标准系以 No. 18 ($1\,000\mu\text{m}$) 为基准, Tyler 标准系以 200 筛目 ($74\mu\text{m}$) 为基准。但是两个标准都规定相邻筛间筛孔大小的比值为 $\sqrt{2}$,筛孔面积的比值为 2。两种筛系对照见表 1-2。

表 1-2

ASTM 标准筛系与 Tyler 标准筛系

ASTM 筛系					Tyler 筛系			
筛号	筛孔尺寸		线径 mm	开孔率 %	筛目	筛孔尺寸 μm	线径 mm	开孔率 %
	μm	in						
3.5	5 660		1.680	59.4	3.5	5 613	1.651	59.7
4	4 760	0.187 0	1.540	67.0	4	4 699	1.651	54.8
5	4 000	0.157 0	1.370	55.5	5	3 962	1.118	60.8
6	3 360	0.132 0	1.230	53.6	6	3 327	0.914	61.5
7	2 830	0.111 0	1.100	51.8	7	2 794	0.833	59.4
8	2 380	0.093 7	1.000	49.5	8	2 362	0.813	55.4
10	2 000	0.078 7	0.900	47.5	9	1 981	0.838	49.4
12	1 680	0.066 1	0.810	45.5	10	1 651	0.889	42.2
14	1 410	0.055 5	0.725	43.8	12	1 397	0.711	44.0
16	1 190	0.046 9	0.650	41.8	14	1 168	0.635	42.0
18	1 000	0.039 4	0.580	40.1	16	991	0.597	38.9
20	840	0.033 1	0.510	38.6	20	833	0.437	43.0
25	710	0.028 0	0.450	37.4	24	701	0.358	43.8
30	590	0.023 2	0.390	36.2	28	589	0.318	42.2
35	500	0.019 7	0.340	35.4	32	495	0.310	38.8
40	420	0.016 5	0.290	35.0	35	417	0.300	32.9
45	350	0.013 8	0.247	34.4	42	351	0.254	33.7
50	297	0.011 7	0.215	33.6	48	295	0.234	31.1
60	250	0.009 8	0.180	33.8	60	246	0.178	33.7
70	210	0.008 3	0.152	33.7	65	208	0.183	28.3
80	177	0.007 0	0.131	33.0	80	175	0.142	30.5
100	149	0.005 9	0.110	33.1	100	147	0.107	33.5
120	125	0.004 9	0.091	33.5	115	124	0.097	31.5
140	105	0.004 1	0.076	33.7	150	104	0.066	37.4
170	88	0.003 5	0.064	33.5	170	89	0.061	35.2
200	74	0.002 9	0.053	33.8	200	74	0.053	33.9
230	63	0.002 4	0.044	34.2	250	61	0.041	35.8
270	53	0.002 1	0.037	34.6	270	53	0.041	31.8
325	44	0.001 7	0.030	35.4	325	43	0.036	29.6
400	37	0.001 5	0.025	35.6	400	38	0.025	36.4

测定样品颗粒度分布时,必须使用能装配标准筛组系的转动-击打振动机,用以模拟人工用筛的往复摇动和轻轻敲击,规定它的转速 290r/min,敲击次数 156 次/min,振幅 30mm,配备马达功率 0.184kW。测定时是将一定量(例如 25g)催化剂样品放入按筛孔大小顺序叠装成筛组的顶层粗筛中,加盖后将整套筛组装到转动-击打振动机上,振动一定时间(裂化催化剂一般需 30min),然后分别称重各筛上及筛底盘中的分级催化剂样重,按下式计算各级的百分含量 w_i ,得到实验的粒度分布结果。

$$w_i = \frac{W_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \times 100\% \quad (1-13)$$

式中 W_i 是每一筛网上余留的样品质量。回收各级样品的总和应当不小于原样的 99%。认为实验有效,取 3 次有效实验的平均值作为实验结果。

实验时样品湿度对实验结果影响甚大,干燥样品往往因静电效应产生粘筛现象。为此,一般须将待测样品先行在 120~150℃ 烘干,然后增水 10%~17% (裂化催化剂一般用 10%,高表面积催化剂用 17%),摇匀后测定。

筛分测定以及其他粒度分析,结果的可靠性在很大程度上取决于采样的代表性。并且样品量用得越多,测量精确度越高。采样时可用各种类型的采样法,至少要采用四分法取样。

颗粒度分布的表示方法。通常有两类:表格法和绘图法。表格法简单、直接,但不直观。绘图法直观、易于理解,一般分为柱形分布图和累积分布图,二者差异主要在于颗粒“量”表示不同,颗粒大小(尺寸)轴则可相同。累积分布如图 1-9,图中各点表示的是低于某一颗粒尺寸所贡献的颗粒量,所以曲线呈连续上升状,具有可直接给出中位(直)径和两尺寸间百分率的优点。柱形图使用较为广泛,如图 1-10,每个柱相应于颗粒大小(尺寸)分阶(或分级),柱的高度或面积正比于该尺寸分阶内(或粒级内)的颗粒量,对于线性分度轴的分阶宽度成算术级数,对于对数轴的分阶宽度呈几何级数。

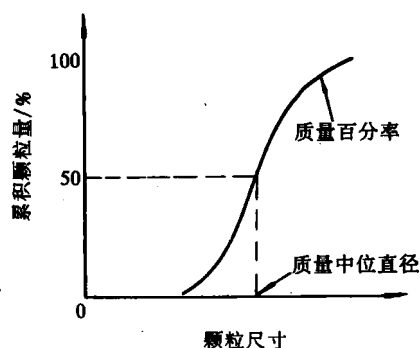


图 1-9 累积颗粒分布曲线

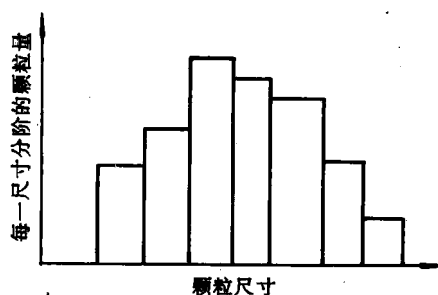


图 1-10 柱形颗粒度分布图

1.2.2.2 沉降法

沉降法测定颗粒度及其分布的理论基础是 Stokes 公式。它具有原理明确、测量精度高、应用的粒度范围和密度范围广等优点。

(1) Stokes 公式

在重力场、离心力场、电场、磁场等沉降力场作用下,同密度的球形颗粒,在具有一定粘度的流体介质中沉降速度与沉降的颗粒大小有关。例如在重力场作用下,同密度的球形颗粒在