

催化剂测试方法 的 标 准 化

〔美〕索尔.W.韦勒 主编

化 学 工 业 出 版 社

催化剂测试方法的标准化

[美] 索尔·W.韦勒 主编

南京化学工业公司研究院 译

化学工业出版社

本书是美国化学工程师协会的催化剂论文集,评价了催化剂机械强度、抗磨性、活性、选择性、老化和表面积测定方法,论述了测试反应器类型及其应用实例,并讨论了催化剂标准化的实际问题。

本书可供从事催化剂的科研、设计、生产和使用的工程技术人员和中、高等院校化学、化工专业师生阅读参考。

Sol W. Weller, editor

Standardization of catalyst test methods

American Institute of Chemical Engineers, 1974

催化剂测试方法的标准化

南京化学工业公司研究院 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张5字数109千字印数1—3,500

1981年11月北京第1版1981年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3338定价0.53元

译者说明

催化剂是现代化工生产中的一个关键，目前大约有80%以上的化工过程均采用催化剂。由于催化剂的研制和生产还没有完全摆脱经验和技巧的束缚，加之资本主义国家的私人企业对其专利和技术诀窍的垄断保密，因而使催化剂的标准化工作迟迟难以开展，远远落后于其它行业。1974年美国化学工程师协会召开年会以后，选编了有关催化剂测试及其标准化问题的论文和讨论会记录共八篇，作为该会第143号专论丛书的单行本出版。该书对催化剂的各种物化性能和工艺操作性能的测试方法以及不同类型的测试反应器，均作了比较全面的评价，论述了一些新颖的技术观点，并引用了很多文献，对我们从事催化剂工作的人员有一定的参考价值。当然，由于资本主义制度的上述固有属性，有些论点尤其是开展标准化的论点相当混乱，这方面是不足为训的。我国于一九七九年三月召开了全国标准化工作会议，明确指出：标准化是现代化大生产的重要手段，是科学管理的重要组成部分，是联系科研、设计、生产、流通和使用等方面的技术纽带，是组织专业化协作生产的技术保证，是现代化的一个重要标志。为适应四个现代化建设的需要，适应国民经济在调整中前进的要求，搞好标准化是一件刻不容缓的大事。近几年来，我国催化剂的标准化工作得到应有的重视，业已制订化肥催化剂的分类和命名标准，并正在逐步确定各种测试装置，以便在统一的基础上评定质量。我们相信，这些工作一定会对我国催化剂的质量和水平的提高起重要作用。但

催化剂标准化工作必须由有关方面的人员来共同关心、共同了解、共同努力、共同执行，才能普及并把它做好。因此，我们借此时机特地将该书译出，提供参考。鉴于国外催化剂情报极端保密，所以对本书各个作者工作单位以及致谢一栏，均予列出，以利了解情况。本书内容概括性较强，涉及面较广，译、校者限于水平，定有谬误和不当之处，请读者指正。本书由南京化学工业公司研究院黄嘉武（第二篇至第八篇）、王鸿喜（第一篇）翻译，全文由俞康庄、厉杜生共同校对。

译 者

一九七九年五月于

南京化学工业公司研究院

原 序

尽管催化剂有很大的工业重要性，但除了测定总表面积的BET方法而外，没有一项固体催化剂特性的测试方法被公认为标准，这看来很反常。每一个较大的催化剂制造厂和许多用户都有它们自己的测试方法。

标准化的很多困难在性质上是不相同的，取决于人们在测定时所关心的个别特性。这可以区分为两类问题。第一类问题是：对于某一给定的催化剂性能，为了研究一种能给出重现性的测试方法和对此性能得到普遍公认的数值测定方法，在技术上是否可行？第二类问题是：即使给定性能的标准测试方法是可行的，但是这种定量测定方法对于工业装置中的催化剂性能是不是有意义？

1974年6月在宾夕法尼亚州匹兹堡市美国化学工程师协会举行的一个全天专题讨论会上研究了这些问题。正式论文的内容集中在四个方面：（1）机械强度测试；（2）物化特性；（3）活性、选择性和失活；（4）标准化的一般问题。除了正式论文之外，还有上午和下午的专家小组讨论会。这些讨论有论文宣读者和三位专家参加，三位专家是：克杰（Ketjen）催化剂公司的洛文克（H. J. Lovink）；空气制品及化学品公司胡得利（Houdry）分公司的小米切尔（M. M. Mitchell, Jr.）；以及恩格哈德（Engelhard）矿物及化学品公司的罗伯茨（G. W. Roberts）。

这本册子包括正式论文、专家小组讨论记录和一般讨论

记录。我们相信：关心催化剂测试的读者将会发现正式论文和讨论记录都是非常有价值的。

索尔.W.韦勒

于纽约州立大学

约翰.B.巴特

于西北大学

目 录

译者说明

原 序

挤条、压片和环状催化剂的机械测试

(厄尔.R.比弗) 1

催化剂强度和抗磨性的机械测试方法

(J.C.达特) 10

催化剂表面积的测定和应用

(罗伯特.J.法劳托) 21

关于机械强度和物化方法的讨论 60

多相催化剂的活性、选择性和老化性质的特征

(约翰.B.巴特和小维恩.W.威克曼) 70

催化剂测试反应器类型及其应用实例

(安东尼.M.R.迪福德和迈克尔.S.斯潘塞) 110

实施催化剂测试方法标准化的几个实际问题

(C.R.亚当斯; A.F.萨尔托和
J.G.韦尔奇) 126

关于活性测试和标准化一般问题的讨论 139

36248

挤条、压片和环状催化剂的机械测试

厄尔·R·比弗*

提要：对于使用多相催化剂的过程来说，催化剂抗粉化，破裂或压碎这样一类的机械损坏的能力是一种需要考虑的技术问题。在很多工业应用中，催化剂的机械性能或物理性能损坏是生产停车和催化剂更换的主要原因，往往比失活所造成的还要多。为了生产较耐久的催化剂或者从催化剂的寿命观点出发确定最佳工艺条件，准确而精密地测定催化剂机械性能是必不可少的。

最近，催化剂用户终于认识到对于所采购的催化剂有制定技术规范的重要性。因为每个售主多半有他自己特有的催化剂测试方法，而对使用者来说重要的是在共同的基础上比较这些催化剂。本文将论及有关挤条、压片和环状催化剂的抗碎强度的测定以及有意义的技术规范的制定。

环 状 催 化 剂

本文所讨论的三种类型的催化剂中最容易处理的大概是环状催化剂。过去，售主们曾采用磅（力）来表示拉西环催化剂的平均抗碎强度。所采用的测试方法从简单的鱼秤（fish-scale）和手动杠杆系统到复杂的带记录仪（采用位

* Earl R. Beaver, Monsanto Polymers and Petrochemicals Company, Texas city, Texas.

移与外加力的关系曲线)的液压操作装置。苏联工作者在研制属于这两者之间的仪器方面曾经是很活跃的。斯特利戈夫

(Sterligov) 和波列斯琴柯 (Breshchenko)^[1] 采用过一种铁砧位移的速率可变的装置, 并报道了抗碎强度随位移速率而变化的关系。关于机械驱动液压系统也曾报道了同样的结果^[2]。图 1 说明水蒸汽-烃类转化催化剂 $5/8'' \times 5/8'' \times 1/4''$

(长×外径×内径) 所测得的强度因负荷速率而改变的情况。其它尺寸和型号的环也得到类似的曲线。

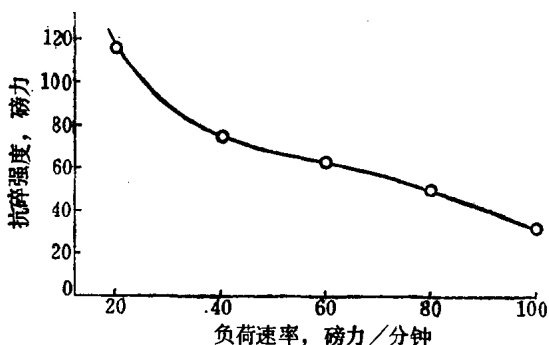


图 1 水蒸汽-烃转化催化剂的测定强度与负荷速率的关系曲线

手动操作装置所测定的抗碎强度受外加力的速率影响很大, 从而受操作人员进行测试的情况影响很大。售主们通常采用手动操作装置取得它们的平均抗碎强度, 有一种情况, 是用一个弹簧天平与杠杆的装置。操作者在杠杆上增加一个外力并记下按五磅划分的刻度尺上所指示的最大的力。另一个售主采用一种带有双缸双活塞装置和压力表的密闭回路液压系统。操作者逐渐增加外力并记录破损前所达到的最高压力。第三个售主采用一个带液压数字显示的手摇螺杆加压^[3],

由这些方法所得数据求出的平均侧压强度（轴向强度则要大得多）约为可控制的静重液压系统所得侧压强度的两倍范围以内。

然而平均抗碎强度本身并不重要。在大多数应用中，如果催化剂中的25%被破碎了，严重的工艺问题就要产生了，如催化剂床层压力降增高、热流的改变、后面设备的沾污等等。遗憾的是，在测定较低的抗碎强度和抗碎强度分布方面，最主要的都是所采用的压碎试验方法。平均抗碎强度相同的两种催化剂，如果其中一种催化剂的抗碎强度分布比另一种宽得多的话，将具有大为不同的使用寿命。根据两个售主通常提供的数据来比较催化剂的强度分布，即使完全可能也是极为困难的。

抗碎强度的分布对取样方法也很敏感。对于一定批量的催化剂，每桶都应当抽样并逐次分成四分之一，直到剩下大约50片为止。使用机械驱动的液压测试系统，在平均强度为115磅时，平均抗碎强度的重现性可达到95%，其置信界限为 ± 2.5 磅。采用同一方法，抗碎强度低的20%的催化剂，在平均抗碎强度为40磅时，抗碎强度重现性可达到95%，其置信界限为 ± 1.5 磅^[2]。

机械传动装置测试设备优于手工操作系统，因为它的重现性高。

挤条催化剂

挤条催化剂的强度测试与环状催化剂测试相比，复杂的因素有三。第一，挤条催化剂长度是不太均匀的，在某些情况下，发现变化可达一个数量级。第二，挤条形状难得是真正的圆柱体，可能有几种复合的曲线。第三，挤条直径通常

是 $1/16'' \sim 1/4''$ ，长度小于 $1''$ 。这种比较小的尺寸就意味着在一定体积内颗粒较多。

贝索诺夫 (Bessonov) 和施丘金 (Schchukin)^[4]致力于这三个方面的工作，并为测试单个颗粒催化剂研制了两种仪器，他们的结果，以公斤(力)/平方厘米计的强度报道，并对每种型号和形状的物料，按照几何形状进行计算，对于挤条或“蚯蚓状”物料，他们选择“平滑的、不扭曲的部分……，由此切成底面平行的、高度与直径大体上相等的柱体”。该方法十分费时而且切割操作会影响所记录的最后强度。

在另一项工作中，贝索诺夫，西伯里亚可夫和施丘金^[5]用一个冲击截面较小的动力试验仪测定各种催化剂的机械强度。然而整个样品的准备和测试仍非常耗费时间。

孟山都聚合物与石油化学品公司^[6]最近研制一种堆积催化剂强度测试仪，如图2所示。

该装置可以将300厘米³有代表性的催化剂样品在反应器温度450℃和压力20磅/英寸²表压下进行测试。加压活塞被Enerpac液压系统压进催化剂床层。于是，所加外力与位移的关系曲线上任意一点就表示催化剂的微分抗碎强度。当将曲线绘成如图3时，曲线下方的面积与催化剂的积分抗碎强度成反比。在给定的压力下，位移越小就表示强度越大。图3中所示是两个售主为同一工业用途所提供的两种化学性质类似的催化剂的数据，测试是在氮气中于300℃下进行的。图3中下面的曲线实际上是两条重合为一的曲线，表示催化剂1测试的重现性。

挤条催化剂的取样方法和环状催化剂的同样重要。对于单个的压碎测试，例如长度测量加上压碎试验，最少需要进

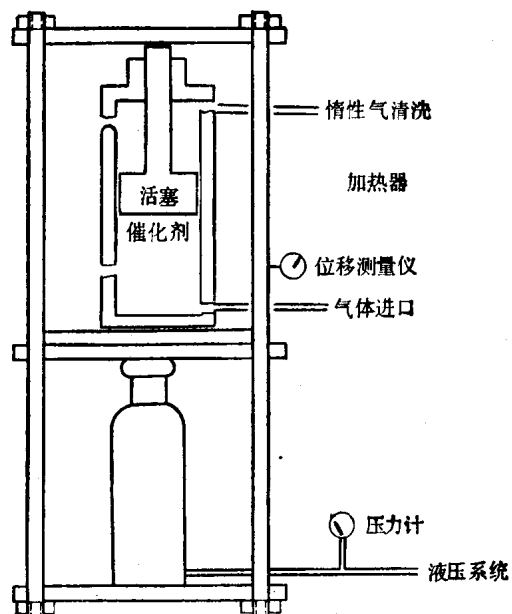


图 2 堆积催化剂强度测试仪

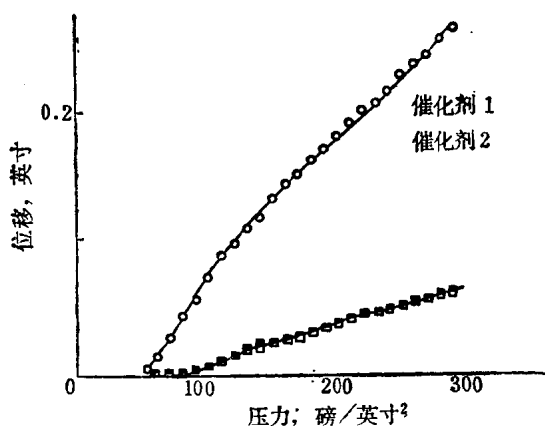


图 3 两种化学性质类似的催化剂的测试数据

行100次测试，以达到95%的置信界限平均为 $\pm 5\%$ 。如上所述，堆积催化剂的测试方法，曲线在置信限度3%以内的整个范围中是可重现的。对于堆积催化剂的测试方法，一个有用的附加参数是在达到给定的外力时所产生的细粉重量。这种测定方法的重现性则比上述数值要差得很多。

压片催化剂

压片催化剂兼有前面两种催化剂的某些性质。它们通常小于拉西环，其几何形状随制造者的工艺和用户的需要而改变。直径大于1厘米的圆柱形片剂如同圆环一样很好处理并且单个压碎^[2,3]。其强度一般以磅力/英寸（长）或公斤/厘米（长）表示。直径为1厘米或更小的圆柱形片剂，无平行面或侧边的片剂，以及直径大于平均长度的片剂，最好通过堆积催化剂测试方法测试^[6]或如贝索诺夫^[4]那样用一种特制的装置测试。

取样方法和取样多少的要求因所采用的测试方法而异。对于单颗的强度测试，来自一个分样器的50~100片样品将得到95%的置信限度为 $\pm 3\%$ （公斤/毫米），作者测试最多的催化剂是甲醇合成催化剂、低温变换催化剂和各种加氢催化剂。

技术规范的制作

催化剂的机械测试技术规范的制作应考虑到用户的需要以及制造者满足这些要求的能力。倘若少量催化剂压碎就会导致不能允许的压力降或产生细粉，则平均抗碎强度是没有多大意义的。另一个考虑是当初次投入使用时^[2]，因化学变化（例如还原、氧化）或热波动，大多数催化剂的强度会降

低很多。

现将水蒸汽-烃类转化催化剂技术规范制定实例示于表 1。

表 1 水蒸汽-烃类转化催化剂强度的技术规范

抗碎强度, 新出厂产品	平均 >100 磅 < 5 % < 50 磅 < 1 % < 40 磅
抗碎强度, 还原后	平均 > 60 磅
48 小时 2:1 H_2/H_2O	< 20 % < 50 磅
860 °C	< 1 % < 35 磅

该实际指标不是任意的, 而是表示在工厂使用寿命期间的最低安全系数。对 $5/8" \times 5/8" \times 1/4"$ (长 $\times$ 外径 $\times$ 内径) 而言, 在标准操作条件下, 平均强度 20 磅就将产生不许可的损坏率。

对于挤条或压片催化剂也应制定类似的技术规范。售主和用户之间应对样品的测试和预处理以及取样方法达成协议。

为使不同实验室采用的方法得到校准, 交换催化剂的代表性样品是有益的。售主 A 提供的数据, 约为按本文作者的方法⁽²⁾测定的平均抗碎强度的 1.1 倍, 售主 B 提供的约为 0.9 倍, 售主 C 提供的则是 1.2 倍。在较低的抗碎强度方面, 其结果更为悬殊, 如表 2 所示。这种不一致使售主在较低的抗碎强度方面报道的总数减少了, 很可能就是所用测试方法不同的结果。

任何机械强度技术规范表应该包括外形尺寸的公差。直径、长度或孔大小的改变会影响催化剂的抗碎强度, 然而它更直接影响流量的分布和压力降。经过作者与两个售主讨论

表 2 抗碎强度的比较

抗碎强度, 售主/作者		
	使用后平均40磅	新出厂产品 平均110磅
售主A	1.4	1.1
售主B	1.9	0.9
售主C	2.6	1.2

和考察工业催化剂后, 表明大多数制造者在催化剂长度、外径、拉西环孔的尺寸、压片的长度和直径、挤条的直径和堆密度方面总平均公差可达到 $\pm 5\%$ (各批之间)。各批的样品应保持分开和测试其尺寸的变化。

结 语

在取样方法、预处理条件和抗碎强度的测试方法上完全缺乏一致性, 迫使各个催化剂用户、催化剂售主和研究者各自开发其独特的方法。因此相互比较是困难的, 而且往往是没有意义的。

大颗粒催化剂, 如像拉西环和直径大于1厘米的压片, 单颗测试用平均值表示是足可以的, 而小的颗粒 (直径小于1厘米) 最好以堆积形式测试。对于每个类型和尺寸的催化剂颗粒, 普遍承认的测试方法必将简化各研究者所需要做的工作, 并能使售主和用户之间有更好的交流。

参 考 文 献

- [1] Sterligov, O. D., et al., *Kinstika i Kataliz*, 5, 491(1964).
- [2] Beaver, E. R., C. L. Collier, and C. R. Murrell, paper presented at the Gasification of petroleum Symp., Am. Chem.

Soc. Meeting, Dallas, Texas(1973).

- [3] Campbell, J. S., et al., "Catalyst Handbook,"p. 44. Springer-Verlag, New York(1970).
- [4] Bessonov, A. I., and E. D. Schchukin, *Kinetikai Kataliz.* 11,215(1972).
- [5] Bessonov, A. I., A. S. Sibiriyakov, and E. D. Schchukin, *ibid.*, 11, 773(1972).
- [6] McLane, M. M., et al., Monsanto Polymers & Petrochemicals Company, Texas City, texas, in press.