

固体催化剂的成型与热处理对其强度的影响

张宗跃¹, 施王庆¹, 杨宇雷^{2*}, 杨雪晶^{1*}

(1. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200030;

2. 中国石化海南炼化化工有限公司, 海南 儋州 578101)

摘要:针对挤条成型氧化铝催化剂机械强度的调控机制, 系统考察了成型工艺与热处理参数对径向抗压强度的影响规律。实验表明, 胶溶剂与助挤剂的添加量存在最优阈值, 当添加质量分数为 5% 的柠檬酸与田菁粉时, 颗粒径向强度分别达到 27.43 N/mm 和 27.65 N/mm; 粒性分析中, 三叶草形颗粒因双接触线结构, 其平均径向强度较圆柱形颗粒提升 16.69%。热处理过程中, 干燥升温速率从 2°C/min 提升至 10°C/min 可使强度增加 9.96%; 焙烧时, 温度对强度具有显著调控作用, 850°C 焙烧样品较 450°C 样品强度提高 72.76%, 焙烧时间对机械强度的影响幅度相对有限, 焙烧时间由 4 h 延长至 24 h 则强度提升 16.2%。不同元素掺杂同样会对机械强度产生影响, 实验发现含 4% La₂O₃ 的氧化铝颗粒强度分布集中, 优于其他掺杂体系。该研究揭示了胶溶-挤出协同作用及晶相转变对孔隙结构与应力分布的调控机制, 为高机械强度催化剂的可控制备提供了工艺优化窗口。

关键词: 固体催化剂; 氧化铝; 成型; 单颗粒压碎; 径向强度

中图分类号: TQ426.65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0296-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.055

Impact of molding and heat treatment on strength of solid catalysts

ZHANG Zong-yue¹, SHI Wang-qing¹, YANG Yu-lei^{2*}, YANG Xue-jing^{1*}

(1. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China; 2. Sinopec Hainan Refining & Chemical Co., Ltd., Danzhou 578101, China)

Abstract: With regard to the regulation mechanism for mechanical strength of extruded alumina catalysts, this study systematically investigates the influences of molding process and heat treatment parameters on the radial compressive strength of the catalysts. It is shown from the experiments that there is an optimal threshold for the addition of gum solvent and extrusion aid. The radial strength of the catalyst particles reaches 27.43 N·mm⁻¹ and 27.65 N·mm⁻¹, respectively when 5% citric acid and 5% sesbania powder are added independently. During the granularity comparison, the average radial strength of clover-shaped particles, due to their double-contact lines structure, is 16.69% higher than that of cylindrical particles. During the heat treatment process, the heating rate for drying increases from 2°C·min⁻¹ to 10°C·min⁻¹, which can increase the strength of catalyst particles by 9.96%. During the roasting process, the temperature has a significant role in regulating the strength of catalyst particles, and the strength of the sample roasted at 850°C is 72.76% higher than that of the sample roasted at 450°C. The roasting time has little impact on the mechanical strength of catalyst particles, which can be increased by 16.2% only when the roasting time prolongs from 4 h to 24 h. Doping with different elements also affects the mechanical strength of catalyst particles. It is found that alumina particles containing 4% La₂O₃ has a concentrated strength distribution, better than other doping systems. This study reveals the regulation mechanism of the pore structure and stress distribution by colloidal-extrusion synergism and crystalline phase transformation, which provides a process optimization window for the controllable preparation of the catalysts with high mechanical strength.

Key words: solid catalyst; alumina; molding; single particle crushing; radial strength

固体催化剂因其具有易回收利用和产物易分离等优势被大量使用, 是目前石油化工等工业上应用最广的催化剂类型之一。固体催化剂通常是混合金属氧化物的团块, 或负载金属、金属氧化物和高熔点氧化物团块上的硫化物的团块。它们通常是脆性材料, 被特意制造以产生高孔隙率和优化孔隙分布。商用催化剂的形状多种多样, 如球状、片状、挤压状、环状、颗粒状等^[1-2]。

一种能在工业中长期稳定使用的固体催化剂不仅需要良好的催化性能, 如选择性和活性, 还需要良好的物理性能, 如机械强度。催化剂颗粒在反应器中或在运输和储存过程中可能经历各种破坏应力, 例如热应力、化学应力和机械应力^[3-5]。固体催化剂的破碎会产生很多微小的碎片和粉末, 这些细小颗粒的累积会导致反应器中流体的不均匀分布、热流密度的变化、结垢或堵塞管口, 以及反应器内的高

收稿日期: 2025-01-08; 修回日期: 2025-04-07

作者简介: 张宗跃(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为固体催化剂的机械强度, y84220048@mail.ecust.edu.cn; 杨宇雷(1992-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为环氧乙烷/乙二醇运行优化、催化剂的开发与设计, 通讯联系人, yangyl.hnlh@sinopec.com; 杨雪晶(1986-), 女, 博士, 教授, 研究方向为“水-能源-食物”耦合(InFEWs)的低碳制造、污染控制化学, 通讯联系人 xj.yang@ecust.edu.cn。

压降;在某些情况下,还会导致催化剂破碎产生的细小颗粒被释放到外界环境中造成污染问题^[6-8]。

目前针对催化剂在不同工艺中的化学活性和选择性的开发工作已有较多研究,但对于能够体现其稳定性的载体机械强度的探讨相对较少。催化剂颗粒在床层中可能受到来自床层的压实、流体流动或颗粒之间的相互作用所施加的作用力,在这些作用力下常表现为拉应力破坏。在评估催化剂颗粒的强度时,研究人员通常选择侧压强度(即径向抗压强度)作为关键指标。侧压强度是催化剂颗粒在径向上抵抗压缩的能力,它直接反映了催化剂颗粒能够承受的最大拉应力。因此,侧压强度是评估催化剂强度的有效标准^[9]。本研究对工业中常见的以氧化铝(Al_2O_3)为载体的固体催化剂进行了研究,采用单颗粒压碎强度测试法测量固体催化剂径向强度,探究了成型过程、热处理过程以及颗粒材料的形状与尺寸对其机械强度的影响,对固体催化剂的工业需求与机械强度理论研究都具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 实验材料与样品制备

本研究中所使用的试剂与材料,如下表1所示。

表1 试剂与材料及生产厂家

试剂与材料	纯度	生产厂家
含4% La_2O_3 的氧化铝	99.8%	宁波盈诺新材料科技有限公司
SD 氧化铝	99%	上海华明高纳
Osang 氧化铝	99%	上海华明高纳
YH-1 氧化铝	99%	上海华明高纳
HNO_3	65%	广州和为医药科技有限公司
柠檬酸	AR	天津市登峰化学试剂厂
田菁粉	食品级	河南美罗实业有限公司
去离子水	—	昆山埃诺特水处理设备有限公司
拟薄水铝石	AR	上海恩拿马生物科技有限公司

成型过程因素的实验材料制备:使用100 g YH-1的氧化铝、66 mL去离子水、34 mL质量分数为5%的 HNO_3 、干燥温度120℃、干燥时间2 h、焙烧温度650℃、焙烧时间4 h;改变柠檬酸用量和田菁粉用量,探究成型过程对氧化铝催化剂载体颗粒机械强度的影响。

热处理因素的实验材料制备:使用100 g含 La_2O_3 的氧化铝、66 mL去离子水、34 mL质量分数

为5%的 HNO_3 、5 g柠檬酸;改变干燥温度、干燥时间、干燥升温速率、焙烧温度和焙烧时间等因素,探究热处理过程对氧化铝催化剂载体颗粒机械强度的影响。

1.2 催化剂强度测试方法与仪器

固体催化剂的机械强度测试方法主要有3类:单颗粒强度、整体堆积压碎强度和磨损强度。固体催化剂颗粒在床层中受拉应力作用最大,而拉应力可能源于床层的压实过程、流体流动或颗粒之间的相互作用等^[10]。侧压强度(径向抗压强度)是催化剂颗粒在径向上抵抗压缩的能力,它直接反映了催化剂颗粒能够承受的最大拉应力。因此,本研究选取侧压强度评估固体催化剂的机械强度,并根据美国材料与试验学会(ASTM D4179—88a、ASTM D6175—98^[11-12])和我国(GB—10505.1—89、HG/T 2782—2011^[13-14])所发布的强度测试标准,选择径向强度测试颗粒数为60颗。

实验涉及成型过程与测试过程,所用到的实验仪器型号及生产厂家如表2所示。

表2 实验设备型号及生产厂家

仪器名称	型号	生产厂家
单螺杆自动压料挤条机	ZYDJ-40	淄博市淄博海昌机械有限公司
颗粒强度测定仪	KQ-3	云南省化工研究院
真空干燥箱	DZF-6032	上海一恒科学仪器有限公司
真空烘箱	DZF-6020	合肥科品材料技术有限公司
马弗炉	KSL-1200X-J	合肥科品材料技术有限公司

1.3 材料径向强度的 Weibull 分布

实验表明,通常,特制的具有高孔隙率和优化孔隙分布的固体催化剂是一种脆性材料^[15-16],由于固体催化剂颗粒内部具有大小、形状、取向不同的各种缺陷,这种随机化的缺陷使得其径向强度数据高度离散,而这种离散特性可以通过使用 Weibull 分布来进行描述^[17-19]。氧化铝基催化剂的单颗粒强度数据符合两参数 Weibull 分布^[20],如式:

$$P_f(F) = 1 - \exp(-\beta F^m) \quad (1)$$

式中, F 为颗粒失效时外加负载; $P_f(F)$ 为失效概率; β 为 Weibull 尺寸参数; m 为 Weibull 模量。

Weibull 分布统计需要根据实测强度数据估算出 Weibull 分布的模量和尺寸参数,较为准确而又简便的方式是通过实验数据取方程的双对数来计算 Weibull 系数,计算过程见下式:

$$Y = \ln \ln \{1/[1 - P_f(F)]\} / m \ln F + \ln \beta \quad (2)$$

将试样实测强度数据按照从小到大排列 $F_1 \leq F_2 \leq F_i \dots \leq F_n$, 通过绘制 Y 与 $\ln F$ 的关系图, 并拟合直线的斜率给出模量 m 的估计值, 截距给出 $\ln \beta$ 的估计值, 其中失效概率 $P_f(F)$ 通过式(3)计算:

$$P_f(F_i) = (i - 0.3)/(n + 0.4) \quad (3)$$

式中, i 为强度数据的序号; n 为测试试样的总个数。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝载体颗粒的成型过程

催化剂成型是指在外力作用下使得催化剂的原料或前驱体互相聚集, 根据反应器尺寸与工艺需求

设计制备成特定形状和尺寸的固体颗粒的单元过程^[21]。成型过程对于催化剂的性能和应用非常重要, 一般步骤为胶溶、捏合、挤出、干燥、焙烧, 经过这一系列的制备过程, 载体由胶溶状固体转变为具有一定强度的催化剂载体。这些过程会为载体强度的提升提供固体桥联(高温烧结)、可移动介质的连结(液相张力与毛细力)、不移动介质的连结(固体粘结剂)、固体颗粒间的吸引(范德华力)、固体颗粒间的嵌合(杂原子嵌入)等方式的本源力作用^[22-23], 本研究中 Al_2O_3 催化剂颗粒的成型过程与过程中涉及的本源力作用如图 1 所示。

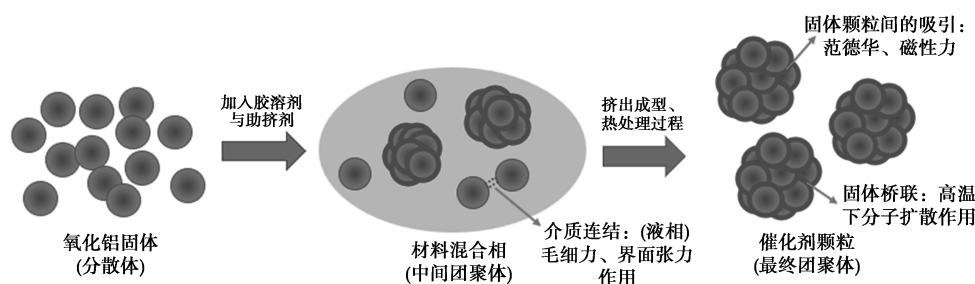


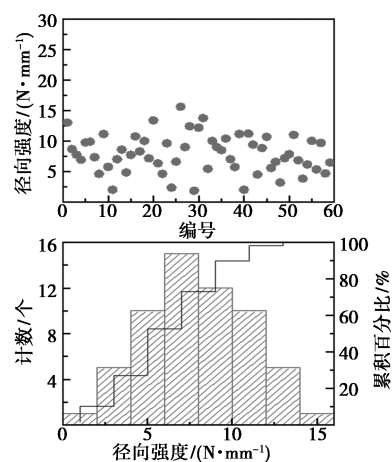
图 1 氧化铝基固体催化剂成型过程与本源力作用示意图

2.1.1 原料掺杂对载体强度的影响

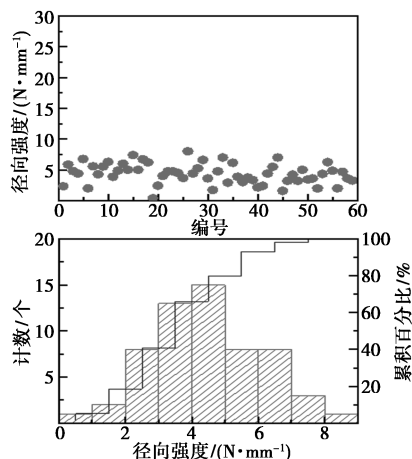
$\gamma-Al_2O_3$ 作为固体催化剂的主要基质材料之一, 具有良好的化学稳定性、适当的酸碱性, 以及一定的机械强度等优点^[24]。作为一种多孔材料, 其具有立方晶体结构, 有高比表面积, 因而在石油化工等工业催化过程中得以广泛应用。拟薄水铝石是一种重要的氧化铝前驱体, 其表面羟基群经过高温焙烧后会缩合脱水, 结晶水含量逐渐降低^[25], 在不同焙烧温度下, 脱水量不同, 原子之间的堆积方式发生变化, 导致最终氧化铝产物的不同, 当在 $450 \sim 850^\circ C$ 间焙烧脱水即可得到 $\gamma-Al_2O_3$ ^[26]。

杂原子的加入会改变 Al_2O_3 载体的比表面、孔结构等特性, 从而影响最终成型 Al_2O_3 载体材料的机械强度, 为了探究不同杂原子掺比的 Al_2O_3 载体强度, 选用了四种不同 Al_2O_3 材料进行径向强度测试, 结果如图 2 所示。

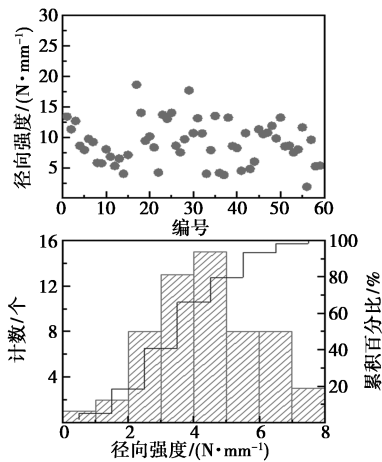
实验中的四种氧化铝固体催化剂材料均通过挤条成型, 制成直径为 2 mm 的圆柱形颗粒, 进行单颗粒强度测试。从图 2 可以看出, 由挤条成型的颗粒径向强度分布范围比较宽, 其径向强度大小顺序为: YH-1 型 > SD 型 > 含 4% La_2O_3 型 > Osang 型氧化铝。但是, YH-1 型氧化铝载体的强度分布最不均匀, 其余氧化铝载体的强度分布相对比较均匀。其中含 4% La_2O_3 的氧化铝具有一定的强度且强度分布也



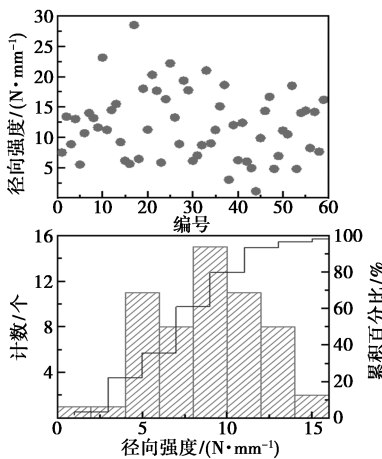
(a) 含 4% La_2O_3 氧化铝的径向强度散点和累计分布图



(b) Osang 氧化铝的径向强度散点和累计分布图



(c) SD 氧化铝的径向强度散点图和累计分布图



(d) YH-1 氧化铝的径向强度散点图和累计分布图

图2 不同原料掺杂对氧化铝载体强度的影响

较为集中,这是由于引入具有特殊电子层结构的稀土元素会使氧化铝基体的结构改变,形成阳离子空位,从而加速离子移动,起到细化晶粒、提高致密度以及改善纤维组织的作用^[27-28],后续实验则选用含4% La_2O_3 的氧化铝作为研究对象,研究其他因素对固体催化剂机械强度的影响。

2.1.2 粒性及成型方法对强度的影响

氧化铝基固体催化剂通过挤条成型时,挤条形状、胶溶剂和润滑剂的类型及用量、热处理工艺条件等因素均会对最终制备的催化剂载体的机械强度产生影响^[29]。颗粒的形状在很大程度上取决于催化剂载体的成型过程,球形催化剂多是由气相或液相制成的粉体颗粒;而对于一些具有特定形状需求的催化剂颗粒,则是由固相材料通过特定模具挤压而成的。粒度作为衡量颗粒状催化剂大小与尺寸的重要几何指标,会决定最终成型的固体催化剂在使用过程中的载荷分布与极限承压性能。

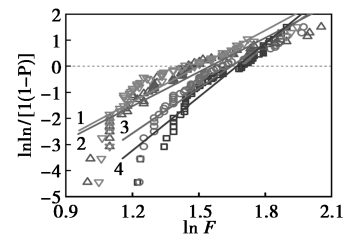
氧化铝基固体催化剂的制备以拟薄水铝石为原

料,在胶溶过程中通过结构表面的羟基与酸溶液提供的氢离子结合,使得带相同正电的微晶结构相互排斥发生解离,从而形成更加细小的颗粒^[25]。因此,原料的胶溶性能对催化剂颗粒的机械强度有重要影响,在拟薄水铝石水溶液中加入的酸量越少、溶解比例越高则原料的胶溶性能越好^[30]。

固体催化剂通过挤条成型时,粉料会在较高的挤压载荷下压缩成型。当粉体颗粒的粘结性不好时,会发生成型体脱帽、层裂和边缘破损等型体破损问题,为防止此类问题的发生,通常会通过加入少量的粘合剂(助挤剂)来填充颗粒间的空隙,从而增强成型后材料的稳固性和粘结性^[9]。

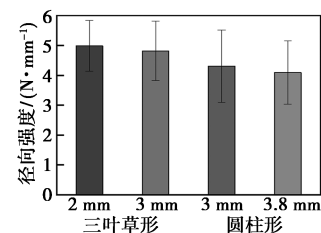
为探究催化剂颗粒形状和大小对其径向强度的影响,分别测试不同粒度的圆柱形与三叶草形的氧化铝颗粒,采用不同剂量的柠檬酸作为胶溶剂、田菁粉作为粘合剂(助挤剂),径向强度测试结果如图3所示。

结果显示,三叶草形颗粒的径向强度比圆柱形颗粒的平均强度高16.69%,这是因为三叶草形的载体受到径向压力时,存在两条接触线,而圆柱形的载体仅存在一条接触线,其受压界面比三叶草形载

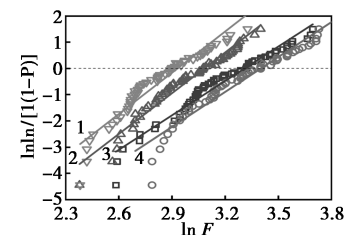


1—直径为3.8 mm的圆柱形;2—直径为3 mm的圆柱形;
3—直径为3 mm的三叶草形;4—直径为2 mm的三叶草形

(a) 不同粒性的径向强度 Weibull 分布

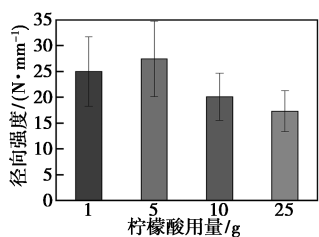


(b) 不同粒性的平均径向强度

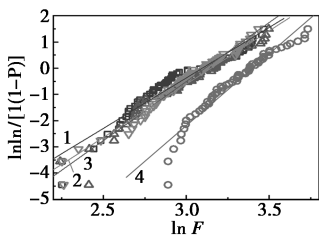


1—25 g 柠檬酸;2—10 g 柠檬酸;3—1 g 柠檬酸;4—5 g 柠檬酸

(c) 不同柠檬酸用量的径向强度 Weibull 分布

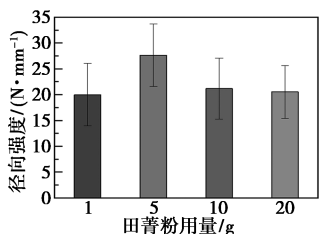


(d) 不同柠檬酸用量的平均径向强度



1—1 g 田菁粉; 2—20 g 田菁粉; 3—10 g 田菁粉; 4—5 g 田菁粉

(e) 不同田菁粉用量的径向强度 Weibull 分布



(f) 不同田菁粉用量的平均径向强度

图 3 粒性及成型过程对催化剂径向强度的影响

体的少,因此三叶草形的载体强度更大。此外,相同截面形状的载体,截面积越小,催化剂颗粒分子的堆积越紧密,强度越大。

催化剂颗粒成型过程中,加入胶溶剂和助挤剂后的载体材料,其径向强度显著提高,这是由于加入胶溶剂酸后,拟薄水铝石颗粒会与溶液中的 H⁺ 结合,并且颗粒间通过 H⁺ 相连形成长链,从而在溶液中吸引离子形成双电层结构,使载体成型后的孔径分布更加集中^[31-32];此外,柠檬酸所含的羧基是亲水基,引入三元羧酸的柠檬酸,不仅可以多电离 3 个氢离子,而且羧基还会与水形成氢键,在一定程度上增加了载体的强度。作为粘合剂(助挤剂)的田菁粉加入后,由于其在胶溶状态下的粘度较大,有利于颗粒的团聚,同时还可以减少颗粒间的距离,使其径向强度也随之增大。但是,胶溶剂酸和粘合剂的用量对径向强度的影响,都呈现先增大后减小的趋势,表明胶溶过程中的胶溶剂和粘合剂并不是越多越好,存在一个最佳用量比例;本研究中,当柠檬酸和田菁粉用量均在 5 g 时,成型后的氧化铝颗粒具有最大径向强度,分别是 27.43 N/mm 和 27.65 N/mm。

2.2 热处理过程

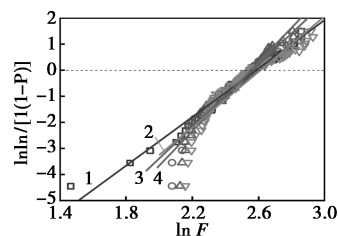
固体催化剂的后处理过程,同样对固体催化剂

载体的机械强度有着重要影响,后处理过程主要是对载体进行热处理,包括干燥与焙烧过程,这些过程会对载体的孔隙结构、孔径大小以及孔体积分布产生影响^[33-34],从而影响氧化铝载体最终成型的机械强度。

热处理过程的实验变量主要包括:干燥温度范围控制在 60~120℃、干燥时间范围控制在 1~24 h、焙烧温度范围控制在 450~1 250℃、焙烧时间范围控制在 2~24 h。实验方案的基准条件为干燥温度 120℃,干燥时间 2 h,焙烧温度 650℃,焙烧时间 4 h。

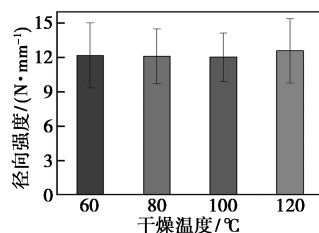
2.2.1 干燥温度、时间与升温速率的影响

经典干燥理论将干燥过程划分为恒速阶段、第 1 降速阶段和第 2 降速阶段。恒速阶段时,单位面积上的蒸发速率不变;第 1 降速阶段中,材料的表面的溶剂会大量蒸发;到达第 2 降速阶段时,此阶段的干燥速率较慢,主要是束缚在材料内部的水分通过扩散作用缓慢蒸发^[35-36]。基于上述干燥理论,为探究干燥过程对氧化铝固体催化剂颗粒径向强度的影响,选取干燥温度、干燥时间和干燥过程的升温速率为实验变量,测量氧化铝固体催化剂颗粒的径向强度,实验结果如图 4 所示。

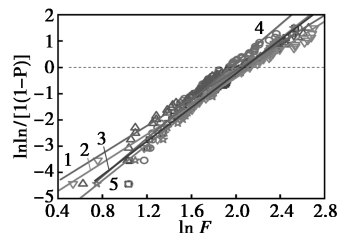


1—T=60℃; 2—T=120℃; 3—T=80℃; 4—T=100℃

(a) 不同干燥温度下的径向强度 Weibull 分布

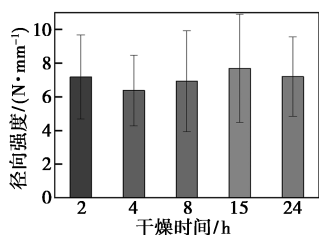


(b) 不同干燥温度下的平均径向强度

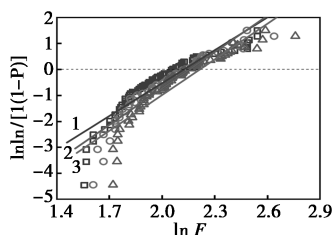


1—t=8 h; 2—t=15 h; 3—t=2 h; 4—t=4 h; 5—t=24 h

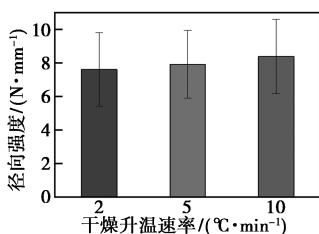
(c) 不同干燥时间下的径向强度 Weibull 分布



(d) 不同干燥时间下的平均径向强度

1—升温速率 2°C/min; 2—升温速率 5°C/min;
3—升温速率 10°C/min

(e) 干燥升温速率的径向强度 Weibull 分布



(f) 干燥升温速率的平均径向强度

图4 干燥过程对催化剂径向强度的影响

在催化剂颗粒成型时,水分子会在粒子周围形成水膜,此水膜在干燥过程中可以去除,然而水分的蒸发会使得结构发生形变,从而产生各种应力,导致固体催化剂颗粒结构间相互挤压、收缩和聚集,使得产物比表面和孔结构发生一定的改变。但实验结果显示,干燥时间和时间的变化对氧化铝催化剂颗粒的径向强度影响较小,这是由于干燥过程只去除了颗粒孔隙间的自由水,所以并不会对成型后的催化剂孔隙结构产生较大改变。

实验结果显示,催化剂强度随着干燥升温速率的提高有着略微提升,升温速率为 10°C/min 得到的载体强度比 2°C/min 得到的载体强度提高 9.96%,可能是由于干燥过程伴随着水分从内部向外部蒸发。当升温速率较小时,自由水从内而外缓慢蒸发,形成初级均匀的孔道;当升温速率较大时,外层的水分急剧减少,内层的水分蒸发不均匀,干燥速率的加快会加剧样品粒子间的聚集,导致样品孔隙率和比表面积下降^[36],催化剂的密度上升使得颗粒强度提升。

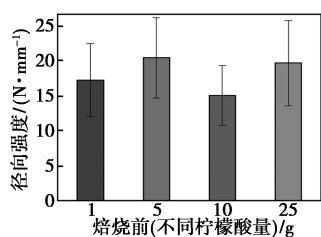
2.2.2 焙烧温度与时间的影响

经过干燥除水后的催化剂载体才能进行焙烧处

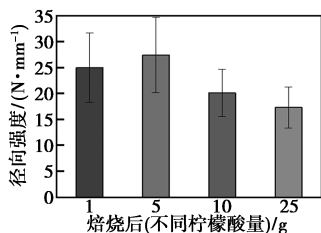
理,否则容易破坏分子筛孔道。焙烧过程对催化剂粉体材料结构与性质的改变,会引起固体催化剂机械强度及可靠性的变化。催化剂载体的焙烧工艺中会发生多种反应过程,在焙烧时会发生低价氧化物的氧化反应,同时,在高温条件下,会脱去载体材料孔隙结构中更深层的水分和烧失物,并且粘结、融合和交联一次粒子,形成某种形式的二次结构^[37-38]。

通过对比图 5(a)和(b)发现,经 650°C 焙烧处理后的氧化铝载体成型颗粒,其径向强度相较于未焙烧处理的颗粒有显著提升。在不同的柠檬酸用量下,前 3 组氧化铝颗粒的径向强度平均提高了 36.1%,原因在于焙烧过程中发生了结晶水的脱除以及无水氧化铝的晶型转变。在 450~850°C 的焙烧温度下,无水氧化铝会转变为呈立方紧密堆积的 γ -Al₂O₃,在具有更大表面积和较高催化活性的同时,也提高了其机械强度,而在 25 g 柠檬酸用量下的氧化铝经过焙烧后温度下降了 13.2%,这是由于酸用量过多时,胶溶作用渗透到氧化铝粒子的深层,经过高温焙烧后粒子的结构受到破坏,载体内应力增加,使得机械强度降低。

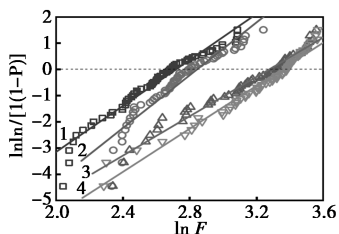
图 5(c)~(f)显示了不同焙烧温度与时间条件对氧化铝载体强度的影响,结果显示,在 450~1050°C 的焙烧温度下,随着焙烧温度的升高,烧结作用逐渐增强,载体颗粒不断长大,使得孔体分布更加集中,氧化铝固体颗粒的径向强度也随之提高,如在 850°C 下焙烧的得到氧化铝,其平均径向强度比 450°C 焙烧得到的氧化铝提升了 72.76%。当温度为 900°C 以上时, γ -Al₂O₃ 开始向 δ 相和 θ 相转变^[26,39-40],其比表面积和总孔容会随焙烧温度的升高而有所减少,与此同时,单位体积内接触点数量增加,从而导致机械强度进一步提高。焙烧时间从 4 h 延长至 24 h 可使平均径向强度由 7.4 N/mm 提升至 8.6 N/mm,提高了 16.2%,表明适度延长保温时间有利于促进微观层面上的粒子运动,长时间的保温使粒子有充足的时间和动力进行有序结合,有利于催化剂载体机械强度的提高。但与温度效应相比(450~850°C 焙烧使强度提升 72.76%),焙烧时间对机械强度的影响幅度相对有限。这说明在保证晶型转化的前提下,过长的保温时间对机械性能提升贡献趋于饱和,温度仍是主导载体机械强度的关键因素。



(a) 焙烧前颗粒的平均强度

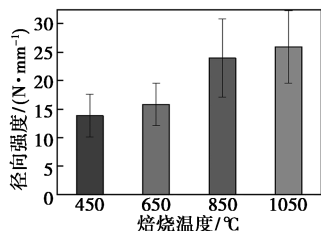


(b) 焙烧后颗粒的平均径向强度

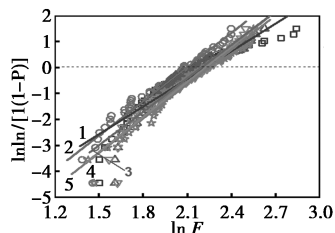


1— $T=450^{\circ}\text{C}$; 2— $T=650^{\circ}\text{C}$; 3— $T=850^{\circ}\text{C}$; 4— $T=1050^{\circ}\text{C}$

(c) 不同焙烧温度下的径向强度 Weibull 分布

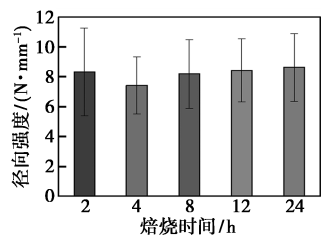


(d) 不同焙烧温度下的平均径向强度



1— $t=2\text{ h}$; 2— $t=4\text{ h}$; 3— $t=8\text{ h}$; 4— $t=12\text{ h}$; 5— $t=24\text{ h}$

(e) 不同焙烧时间下的径向强度 Weibull 分布



(f) 不同焙烧时间下的平均径向强度

图 5 焙烧过程对催化剂径向强度的影响

3 结论

以拟薄水铝石为原料,采用挤条成型法制备出了粒径为 2 mm 的圆柱形固体催化剂颗粒,探究了其成型过程中胶溶剂用量、助挤剂用量以及热处理过程中干燥与焙烧对固体催化剂机械强度的影响:

(1)通过对含不同掺杂原料挤条成型的氧化铝进行径向强度测试,发现其中含 4% La_2O_3 的氧化铝所成型的催化剂颗粒,不仅机械强度较高,而且强度分布相对集中,制备出的成品催化剂品控较好,能够满足工业生产需求;

(2)单颗粒强度压碎测试中,三叶草形氧化铝颗粒的平均径向强度比圆柱形颗粒高了 16.69%,原因在于受压状况下的三叶草形具有更稳定的力学结构,表明固体催化剂的粒性会较大程度影响颗粒的机械强度,因此在不同的工艺使用环境中,应选用粒性更适合的催化剂。

(3)成型过程对强度的影响结果显示,添加不同比重的胶溶剂和助挤剂均会改善氧化铝催化剂颗粒的机械强度,使之随着添加量的增加呈先增加后减少的趋势,当添加质量分数为 5% 的胶溶剂和助挤剂时,氧化铝颗粒具有最高的机械强度。

(4)热处理过程对催化剂颗粒强度的影响呈现阶段性特征。干燥阶段实验表明,常规温度($60\sim 120^{\circ}\text{C}$)和时间($2\sim 24\text{ h}$)的调整对径向强度影响较弱,但干燥程序中升温速率的控制对强度形成具有关键作用,将升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的载体强度比 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 得到的载体强度提高 9.96%;焙烧过程会大幅改变其原有结构,焙烧后的氧化铝径向强度较焙烧前平均提高了 36.1%,并且随着焙烧温度与时间的增加,径向强度也随之提高,焙烧 850°C 的氧化铝比 450°C 得到的平均径向强度高了 72.76%,焙烧时间从 4 h 延长到 24 h 的过程中径向强度平均提高了 16.2%。

参考文献

- [1] Wu D, Zhou J, Li Y. Mechanical strength of solid catalysts: Recent developments and future prospects [J]. AICHE Journal, 2007, 53 (10): 2618-2629.
- [2] 赵文忠. 焦炉煤气氨分解催化剂的应用研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [3] Andrew S. Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts [J]. Chemical Engineering Science, 1981, 36 (9): 1431-1445.
- [4] Richardson J T. Principles of catalyst development [M]. USA:

- Springer, 2013.
- [5] Gallei E, Schwab E. Development of technical catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, 51(3/4): 535-546.
- [6] Clause O, Dupraz C, Franck J. Continuing innovation in cat reforming [J]. *Oil, gas (Hamburg)*, 1998, 24.
- [7] Wu D, Song L, Zhang B, *et al.* Effect of the mechanical failure of catalyst pellets on the pressure drop of a reactor [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(17): 3995-4004.
- [8] 刘闪闪, 丁其达, 郭涛, 等. 固定床催化剂成型工艺研究进展 [J]. *过程工程学报*, 2023, 23(4): 501-511.
- [9] 姜浩锡. 固体催化剂的模压成型过程和机械强度研究 [D]. 天津: 天津大学, 2003.
- [10] 邹宗鹏. 己二酸二甲酯加氢制备 1,6-己二醇铜基催化剂模压成型与控制 [D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- [11] ASTM Standards. ASTM D 6175—03(2019): Standard test method for radial crush strength of extruded catalyst and catalyst carrier particles [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019.
- [12] ASTM Standards. ASTM D 4179—22: Standard test method for single pellet crush strength of formed catalysts and catalyst carriers [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2022.
- [13] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会分子筛分技术委员会. HG/T 2783—2020 分子筛抗压碎力试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [14] 全国化学标准化技术委员会化工催化剂分技术委员会. HG/T 2782—2024 化工催化剂颗粒抗压碎力的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
- [15] Li Y, Li X, Chang L, *et al.* Understandings on the scattering property of the mechanical strength data of solid catalysts; A statistical analysis of iron-based high-temperature water-gas shift catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, 51(1): 73-84.
- [16] Li Y, Wu D, Zhang J, *et al.* Measurement and statistics of single pellet mechanical strength of differently shaped catalysts [J]. *Powder Technology*, 2000, 113(1/2): 176-184.
- [17] Curitis R, Juszczak A. Analysis of strength data using two- and three-parameter Weibull models [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33: 1151-1157.
- [18] Trustrum K, Jayatilaka A D S. Applicability of Weibull analysis for brittle materials [J]. *Journal of Materials Science*, 1983, 18: 2765-2770.
- [19] Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability [J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1951, 18(3): 293-297.
- [20] 吴东方. 固体催化剂机械强度的基础研究 [D]. 天津: 天津大学, 2002.
- [21] 苏玉蕾, 何丰, 李华波. 催化剂成型工艺及技术研究 [J]. *工业催化*, 2013, (4): 11-15.
- [22] Krupp H. Particle adhesion theory and experiment [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1967, 1(2): 111-239.
- [23] Ovsyannikova I A, Goldenberg G I, Korayabkina N A, *et al.* Study of structural and mechanical properties of granulated alumina supports using X-ray microprobes [J]. *Applied Catalysis*, 1989, 55(1): 75-80.
- [24] 杨扬. 硅改性氧化铝基质的合成与表征 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- [25] 杨柳, 胡海强, 任靖, 等. 拟薄水铝石性质及其胶溶性能研究 [J]. *应用化工*, 2021, 50(5): 1311-1314, 1319.
- [26] 闫翔云, 季洪海, 蔡玉萍. 热处理对氧化铝载体微观结构及物化性质的影响研究 [J]. *集宁师范学院学报*, 2023, 45(3): 50-55.
- [27] 穆柏春, 孙旭东. 稀土对 Al_2O_3 陶瓷烧结温度、显微组织和力学性能的影响 [J]. *中国稀土学报*, 2002, (S1): 104-107.
- [28] 许崇海, 艾兴, 邓建新, 等. 稀土元素在氧、碳、硼化合物陶瓷材料中的应用研究 [J]. *硅酸盐通报*, 1998, (3): 64-68.
- [29] 田朝. 多级孔 ZSM-5 分子筛挤条成型及其机械强度研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019.
- [30] 皮秀娟, 盛毅. 氧化铝载体成型工艺条件研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2014, 45(7): 47-51.
- [31] 蒙延双, 王达健. 拟薄水铝石胶溶过程规律及微结构分析 [J]. *中国稀土学报*, 2004, (z1): 373-377.
- [32] 熊飞, 王达健, 蒙延双, 等. 拟薄水铝石胶溶过程参数及胶团结构 [J]. *材料与冶金学报*, 2004, 3(3): 236-240.
- [33] 张喆, 黄绍东, 郭冰之, 等. Al_2O_3 载体的合成及孔径调变 [J]. *光谱实验室*, 2008, (4): 700-704.
- [34] Kirchnerova J, Klvana D, Chaouki J. Preparation and characterization of alumina and chromia cryogel-based catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 196(2): 191-198.
- [35] 刘相东, 杨彬彬. 多孔介质干燥理论的回顾与展望 [J]. *中国农业大学学报*, 2005, (4): 81-92.
- [36] 杨勇. 催化剂载体氧化铝的制备工艺及改性研究 [D]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2011.
- [37] 李永丹, 王大祥, 张鉴. 煅烧过程中影响铁铬催化剂强度的因素 [J]. *化学工业与工程*, 1992, (3): 8-16.
- [38] 侯春阳. 氧化铝膜包覆活性炭载体的制备及其性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [39] 李建华, 刘海燕, 冯瑶, 等. 热处理对 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $\theta-Al_2O_3$ 性质的影响 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2017, 33(5): 466-473.
- [40] 张立忠, 柴永明, 张潮, 等. 焙烧温度对氧化铝载体物化性能的影响 [J]. *当代化工*, 2015, 44(10): 2317-2320. ■

(上接第 295 页)

- [14] Hu J, Ma Y, Wu S. Synthesis and application of optically stable red fluorescent carbon dots for sensitive and selective detection of ceftazidime [J]. *Spectrochemistry Acta Part A-molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2025, 327: 7.
- [15] Hegazy M M, Ayad M M, Ghali M. UV and blue light cut-off filters using phosphorus doped carbon quantum dots extracted from raw egg yolk [J]. *Journal of Physics D-applied Physics*, 2025, 58(1): 12.
- [16] 蒋官澄, 王乐, 张朔, 等. 低渗特低渗油藏钻井液储层保护技术 [J]. *特种油气藏*, 2014, 21(1): 113-116.
- [17] 欧彪, 梁大川, 孙勇, 等. 低渗透气藏防水锁剂 FS 研究及效果评价 [J]. *钻采工艺*, 2014, 37(3): 98-100.
- [18] 付军亚. 低渗透油藏采油技术研究现状及前景 [J]. *石化技术*, 2019, 26(3): 212.
- [19] 治华. 低渗气藏反凝析污染及水锁伤害解除技术研究 [D]. 荆州: 长江大学, 2024.
- [20] 蒲万芬, 侯帅, 沈超, 等. 低渗透砂岩储层解水锁剂优选及效果评价——以鄂尔多斯盆地 X 气田为例 [J/OL]. *大庆石油地质与开发*, 2024. DOI: 10.19597/J.ISSN.1000-3754.202402014.
- [21] 曹伟佳, 亓玉坤, 张晓芹, 等. 低渗致密气藏防水锁剂配方性能评价 [J]. *石油化工*, 2024, 53(7): 1006-1011.
- [22] 姚林萍. 聚合物修饰碳量子点基多功能润滑添加剂的制备及其性能研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2023.
- [23] 林艳. 杂原子掺杂碳点的制备及其对金属离子的传感研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2018. ■