

科研与开发

整体式催化剂制备过程中料浆流动特性测定及其对催化剂机械性能的影响

蒋 炜¹ 蒲开蕴² 梁 斌¹

(1. 四川大学化学工程系, 四川 成都 610065; 2. 成都川大天华科技开发有限公司, 四川 成都 610065)

摘要:利用浇注压制成型制备了 SO₂ 氧化反应的整体式催化剂, 研究了成型过程中不同处理方法和不同的配方对浇注料浆流动性质的影响规律, 测定了催化剂料浆在不同处理条件下的塑限、液限、流动度等参数, 讨论了浆料流动性与成型后的催化剂机械强度之间的关系。结果表明通过对催化剂硅质载体进行酸洗处理、调节催化剂活性组分浆料 pH 值、对浆料进行捏合处理、适当添加润滑剂等措施, 可以有效提高浆料的流动性、降低浆料在相同流动性情况下的含水量, 利用该浆料浇注压制成型催化剂裂纹少、机械强度高。

关键词:整体式钒催化剂; 浇注成型; 流动度; 机械强度

中图分类号: TQ111.14

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)11-0027-04

Measurements of catalyst slurry fluidity in the shaping process and its influence on mechanic strength of monolithic catalyst

JIANG Wei¹, PU Kai-yun², LIANG Bin¹

(1. Department of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. C&T Co., Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A monolithic catalyst with inner sectional channels for the oxidation of sulfur dioxide in sulfuric acid production was prepared through pouring and compressing method. The influence of slurry dosage and processing conditions on the flow behavior of the pouring catalyst slurry was studied. The relationship between the flow behavior of slurry and the mechanic strength was discussed in detail. The result showed that the fluidity of catalyst slurry could be improved by acid processing, lowering pH value, kneading, adding lubricant additives, etc, which made it possible to use low water content in the shaping process of catalyst, and the monolithic catalyst prepared in that way had less cracks and a high mechanic strength.

Key words: monolithic vanadium catalyst; pouring shaping; fluidity; mechanic strength

现有硫酸工业用的 SO₂ 转化催化剂采用散堆条状颗粒钒催化剂, 其床层压力降较大, 容易形成沟流和壁流, 且易随气流流动发生振动、摩擦而碎裂、粉化, 导致流体通道阻塞、压力降升高, 为了改善床层中反应流体流动特性的球形、菊形或环形催化剂, 其机械强度更低, 使床层装填率下降^[1-2]。整体式催化剂具有流体流动通道规则、压降小、抗阻性能好等优点^[3-5], 但现有的整体式催化剂不具有径向传质作用, 其径向传热依靠通道壁径向热传导, 对热效应较大的反应容易导致反应骤停或催化剂融化, 因而

出现了利用发泡陶瓷载体制备的整体式泡沫催化剂和用金属丝串连催化剂条构成的 PLR 反应器 (Polyolith Reactor)^[6-7], 但它们单位床层中催化活性组分负载量很难提高, 制作成本也高, 很难满足高浓度中速化学反应过程 (例如 SO₂ 氧化) 低阻力降、高催化剂填充率的要求^[8]。

梁斌等^[9]提出了具有规则流体通道的规整催化剂, 并将其应用于 SO₂ 转化催化剂。利用具有交错孔道的模板, 通过催化剂浆料的直接浇注成型, 可以得到具有高催化剂活性组分填充率, 同时又具有发

收稿日期: 2003-08-20

作者简介: 蒋炜 (1976-), 男, 博士生; 梁斌 (1963-), 男, 博士, 教授, 博导, 主要从事化学工艺、工业催化及环境工程方面的研究, 通讯联系人,

028-85460556, binliang@mail.sc.cninfo.net。

达的交错气流流动孔道的整体式催化剂。硫酸工业中 SO_2 转化钒催化剂都使用硅藻土作载体、 V_2O_5 及 K_2SO_4 为活性组分, 催化剂组分的混合浆料要浇注成型, 浆料的性质对成型后的催化剂强度性质及整体式催化剂的流道完整性都有很大的影响。笔者注重研究了整体式 SO_2 转化钒催化剂制作过程中, 催化剂料浆处理工艺对成型后催化剂的机械强度等特性的影响, 定量表征催化剂料浆的流动特性等参数, 优化整体示范催化剂的成型制备参数。

1 实验部分

1.1 成型工艺及影响因素分析

整体式催化剂的制作是采用预埋模板浇注的方法, 根据设计的交错孔道, 预制与其尺寸相同的网格模板, 然后将模板平行、直立放置于模具中, 模板之间固定一定的间隔, 如图 1。将催化剂活性组分制作作为可塑、流动的浆料, 从模具顶部浇注到模板之间的空隙, 然后加压让浇注料浆接触密实并成型。压制后的成型催化剂经干燥、除去模板、煅烧等工序后得到具有规则、相互交错流道的整体式催化剂。

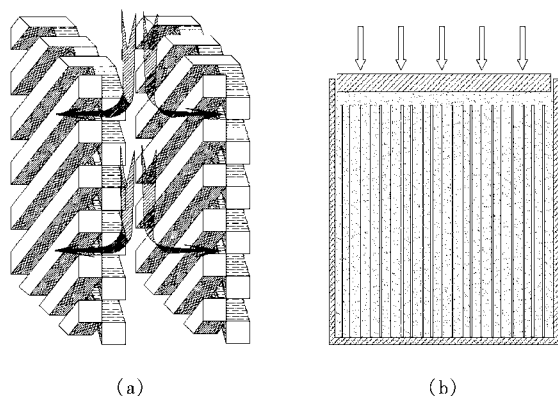


图 1 新型整体式催化剂制作方法示意图

从浇注成型过程可以看出, 浆料需从模板间隙之间流下, 再在压力的作用下充满模板的网格孔眼并形成一体化的整体。模板网格孔眼之间催化剂物料的粘接程度决定了成型去模板后成品催化剂的抗拉强度。因此压制过程中催化剂料浆必须具有足够的流动性以充分填充模板网格孔眼; 还要具有一定的可塑性, 能被压缩密实并形成良好的机械性能。

水含量对于料浆的流动性和可塑性是至关重要的。岩土力学中通常采用塑限(指物料刚好能粘接成团时的含水量, w_p)和液限(液限则是指物料随含水量增加流动性刚好增大到有液体流动特征时的物料含水量, w_l) 2 个指标来表征物料的流动性变化时的特征含水量^[10]。用于成型的催化剂料浆含水量

应该在液限和塑限之间, $w_p < w < w_l$, 此时料浆具有较好的塑性, 同时又具有很好流动性。

另一个重要的料浆物性指标是料浆的回弹模量 E_0 ^[11]。当回弹变形量较大时, 成型后的催化剂强度差, 表面裂纹较多。回弹变形量 l 与回弹模量 E_0 呈反比, 而 E_0 与料浆的液、塑限之差, 即塑性指数 I_p 成正比, 如公式(1):

$$E_0 = 0.0023(I_p - 4.5), l = \frac{1}{E_0} \cdot \frac{\pi D(1 - \mu^2)}{4} p, \quad (1)$$

$$I_p = W_L - W_p$$

式中 D 为承压面直径, μ 泊松比, p 压力。实际的催化剂制备过程中, 在保证活性组分浆料流动性的情况下, 应降低料浆含水量, 增大塑性指数。

1.2 实验

1.2.1 成型试验

将载体硅藻土用酸浸泡处理后, 控制适当的 pH 值和含水量, 加入含规定浓度的钒酸盐及硫酸钾溶液, 搅拌混合形成成型所用的浆料; 为了增强浆料的流动性和成型后催化剂的强度性质, 可适当向浆料中加入石墨、纤维等添加剂, 同时对浆料进行混捏以提高催化剂料浆的均匀性和成型性能。

成型所用的模具为边长 100 mm 的正立方体, 将边长 100 mm 正方形模板垂直平行置于模具中, 将准备好的料浆在可塑状态下装入模具, 装填好后用液压机加压 10 MPa 成型。成型样品随后被去模、干燥、煅烧。

1.2.2 料浆性质测定

催化剂料浆液限、塑限的测定采用搓条法^[12]进行测量。催化剂料浆流动度测试采用标准的截锥圆模法^[13], 本试验中采用直径增加百分比 L 作为流动度指标:

$$L = \frac{D_1 - D_0}{D_0} \times 100 \quad (2)$$

式中 D_0 为锥筒下口的直径, D_1 为 30 min 后料浆底部的直径平均值。

改善料浆的组成、处理工艺等可以降低料浆在达到同等流动度时的含水量。减水率 w_R , 是指料浆通过改善后与同等流动度的标准料浆相比含水量降低的百分率^[14], 本试验中选用的标准料浆样为硅藻土载体与水直接调制成的中性料浆。

1.2.3 成型催化剂强度测试

催化剂的机械强度测试采用的 AG-10TA 万能试验机(日本岛津), 加压速度 1 mm/min, 量程 2 000 N, 环境相对湿度 80%。测试指标包括催化剂的抗

压和抗拉强度。

2 实验结果与讨论

2.1 空白实验

空白实验是采用纯硅藻土加水制备料浆,该料浆也作为减水率计算的标准样。对空白浆料样品进行塑限、液限测试,结果 $w_L = 61.39\%$, $w_P = 60.32\%$,其塑性指数为 $I_p = 0.0107$,表明未经过任何处理的硅藻土料浆要具有足够的流动性需要很高的含水量,可供操作的塑性区间十分狭窄。

强度试验的空白样品,是将活性组分钒、钾等溶解于水中,用水量刚好处于硅藻土的塑限和液限之间,调制的料浆用于浇铸压制成型,经过去模、干燥和煅烧制得空白催化剂成型样品。通过强度试验,该空白催化剂样品抗压强度为 1.21 MPa,抗拉强度为 0.3544 MPa。

2.2 pH 值对稠度性质的影响

根据双电层理论,pH 减小时 OH^- 的离解度降低,净负电荷减少,双电层厚度变薄,料浆形成絮凝结构,将分散的硅藻土结合成团,可塑性增加,利于成品催化剂机械强度增加而收缩比减小^[15]。对于纯硅藻土与水制备的料浆,通过添加硫酸或氢氧化钾调节 pH 值,试验 pH 值范围为 2~12。对不同 pH 值的料浆的塑限和液限测定结果如图 2 所示,随着 pH 值的降低,液限、塑限变化不明显,塑性指数随 pH 值降低而显著增加,可塑范围增大。

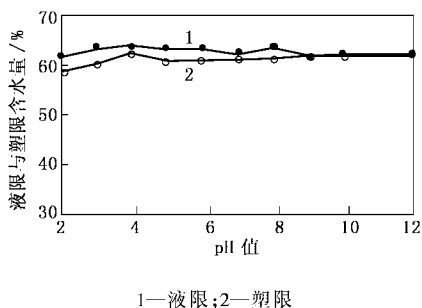


图 2 pH 值与液限、塑限的关系曲线(未酸洗)

2.3 酸化时间对稠度性质的影响

实验发现将硅藻土在 pH 值为 2 的硫酸酸液浸泡酸化一定时间后,制成的浆料流动性增加。测定了酸化时间对料浆流动度的影响,结果见图 3。随着酸液浸泡时间延长,料浆液限、塑限逐渐下降;当酸化时间达 72 h 后,其液限、塑限发生突变下降,此时酸在硅藻土内的扩散基本完全覆盖所有的胶体微粒;酸化时间超过 120 h 后,液限、塑限基本稳定

不变。

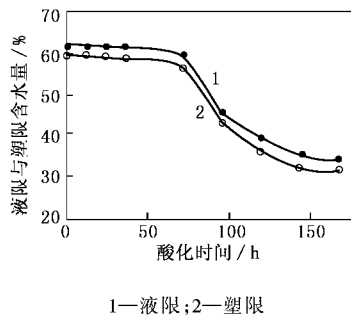


图 3 酸化时间与液限、塑限的关系曲线

2.4 石墨对硅藻土料浆流动性质的改变

石墨为常用固体润滑剂,取经过酸化 72 h 的料浆,加入少量石墨,图 4 是料浆的塑限、液限随石墨添加量的变化曲线,结果表明添加 2% (质量分数,下同)的石墨时,料浆的塑限、液限明显降低,再增加石墨添加量作用不大。

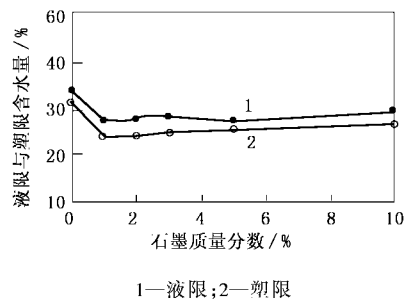


图 4 石墨添加量与液限、塑限的关系曲线

2.5 混捏处理对硅藻土料浆流动性质的影响

在浆料中添加了少量的玻璃纤维以增强催化剂的抗拉强度,并对添加玻璃纤维的硅藻土料浆进行机械混捏处理。取经过酸化 72 h 的硅藻土料浆,加入 2% 左右质量分数的玻璃纤维,采用市售 32# 手摇电动两用混捏机对料浆进行混捏处理。图 5 是不同混捏次数料浆的塑限、液限测定值,随着捏合次数增加,料浆液、塑限下降;混捏不仅使纤维在硅藻土料浆中均匀分布,同时也使料浆中的水分充分、均匀地分布在料浆中的固体颗粒表面,颗粒与颗粒之间形成薄液膜,在受压流动时料浆中固体颗粒之间的摩擦阻力降低,料浆流动性能更好。混捏后料浆的塑性指数也有所增大,捏合 4~5 次后,水分和固体物料在料浆中分布基本均匀。

图 6(a)是混捏后的硅藻土浆料的电镜照片,与图 6(b)未经混捏的料浆相比,内部结构具有明显的均匀性。经过混捏后的料浆中,固体颗粒之间形成

了絮凝结构。催化剂料浆经过混捏后可以降低料浆的塑限、液限,同时也改善了料浆的可塑性,料浆塑性指数提高。

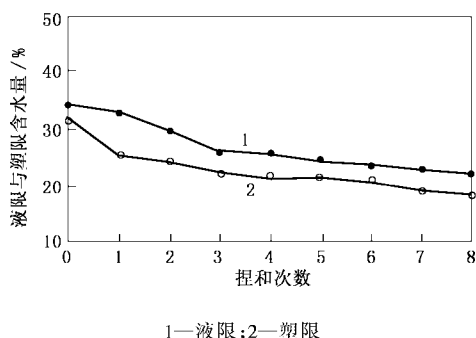


图 5 捏合次数与液限、塑限的关系曲线

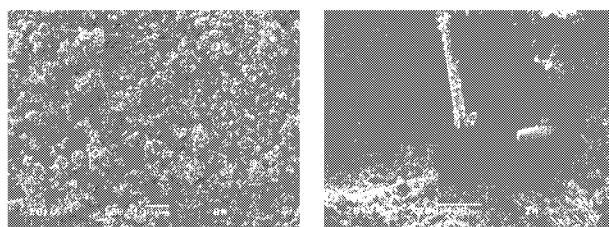


图 6 捏合前后料浆微观结构对比

2.6 流动度和减水率

用于成型的催化剂料浆应在保持足够流动性的情况下含尽量低的水分,以便水分蒸发后得到密实、粘接牢固的成型催化剂。实验显示,酸化 120 h 的硅藻土料浆,添加 2% 质量分数的石墨添加剂,混捏 4 次后得到的样品减水率高达 60%。工业上在挤条操作成型中,通常采用含水量 30% 左右的料浆。本实验中经过处理的浆料,其可塑流动区域的含水量可以降低到 25% 左右。

2.7 成型催化剂样品的机械强度

对不同工艺处理条件下得到的浆料测定其流动性性能,并测定采用这些料浆制得成型催化剂的机械强度,结果列于表 1。料浆流动性对所得到的催化剂成品的机械强度有明显的对应关系。通过酸洗、添加石墨和混捏等工艺处理,可以使成型后的催化剂抗压强度提高 4 倍,抗拉强度提高近 10 倍。工艺优化后的整体式催化剂,机械强度超过现有散堆催化剂,其中抗拉强度达到 4 MPa,达到 S105 的工业抗压强度 ($> 1.5 \text{ MPa}$)^[1]。经过酸洗、添加石墨和捏合后的料浆压制得到的催化剂,物料填充完全,压力传递均匀,表面光洁且无裂纹。

表 1 改善后料浆制取成品催化剂机械强度

	空白样	酸洗 120 h 料浆	2% 石墨、酸洗 120 h	捏合 1 次	捏合 2 次	捏合 3 次	捏合 4 次	捏合 5 次	捏合 6 次
液限/%	61.39	39.759	28.17	32.66	29.329	25.926	25.373	24.242	23.372
塑限/%	60.32	36.306	24.44	25.373	24.242	21.875	21.569	21.26	20.635
抗压强度/MPa	1.21	1.3544	1.4589	2.038	2.689	3.35	4.312	4.936	5.585
抗拉强度/MPa	0.3544	0.38927	0.56555	1.569	2.526	2.825	4.046	4.01	4.064

注:用于捏合的料浆都为添加了 2% 质量分数的石墨、酸洗 120 h 后的料浆。

3 结语

成型料浆的含水量对成型后的催化剂机械强度有很大影响,料浆含水量较低时,成型后催化剂裂纹少,强度高。经过酸化 120 h, pH 值 2 ~ 3, 添加 2% 质量分数的石墨和 4 次捏合处理的催化剂料浆,其塑限和液限分别降到 21.6% 和 25.4%。与纯硅藻土料浆相比,减水率高达 60%。通过优化工艺条件处理后的催化剂料浆,具有很好的机械性能。催化剂成型后裂纹明显减少,机械性能提高近 10 倍。

参考文献

- [1] 南京化学工业公司催化剂厂. 钒催化剂[M]. 北京: 化学工业出版社. 1980.
- [2] 向德辉, 刘惠云. 化肥催化剂实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社. 1992.
- [3] 王亚军, 彭希, 冯长根. [J]. 工业催化, 2000, 8(2): 3 - 10.
- [4] 江莉龙, 林诚, 郑起. [J]. 四川大学学报, 2002, 34(增刊): 343 - 346.
- [5] Calis H P A. Development of dustproof, low pressure drop reactors with structured catalyst packings[D]. Delft, Netherlands: Technical University of Delft, 1995.
- [6] Twigg M V, Richardson J T. [J]. Ichem E (part A), 2002, 80(3): 183 - 189.
- [7] Calis H P A. Reactor packing(structured reactor packing and methods of manufacturing same)(polyolith reactor)[P]. NL 1000176, 1995 - 04 - 19.
- [8] J J 伯顿, R L 加坦. 新型催化材料[M]. 北京: 石油工业出版社, 1984. 12.

(下转第 37 页)

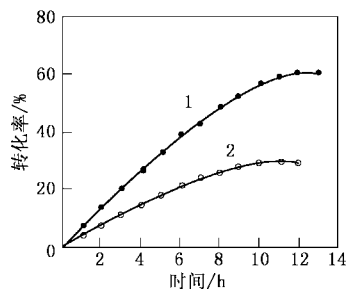
利于底物的转化。生成的产物甘油有着高度的渗透性(平均 $\delta = 0.06\%$),易于通过亲水性的纤维膜管束壁,进入外侧的水相,从而促使加速底物的酶解。

表 1 底物和产物的膜截留系数

实验	橄榄油浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\delta/\%$	油酸浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\delta/\%$	甘油浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\delta/\%$
1	1.1	91.0	39.1	81.5	60.2	0.05
2	1.9	90.3	61.2	82.1	95.7	0.07
3	3.0	92.1	163.4	80.8	180.4	0.04
4	4.4	91.4	241.2	81.9	290.4	0.05
5	5.7	90.8	324.6	82.3	400.1	0.08
平均值	—	91.0	—	82.0	—	0.06

2.2 膜反应器橄榄油水解时间进程

水解时间进程曲线如图 2 所示。由图可见,在相同条件下,包衣酶膜反应器内的底物转化率相对天然酶膜反应器的要高。水解反应 12 h 后,包衣酶催化底物的转化率为 60%,而天然酶仅 30%。包衣酶催化水解转化率高出天然酶的原因是由于脂肪酶经表面活性剂的包衣后,使得酶活性中心更易外露,并借助表面活性剂的两条疏水烷基链的亲油性,使得酶很好地溶解在油相中,有利于和疏水性底物橄榄油的结合。并且由于包衣剂的保护避免了酶直接与溶剂的接触而引起的酶活的降低。



1—包衣酶;2—天然酶

图 2 酶膜反应器中橄榄油水解时间进程图

经测定包衣酶和天然酶催化底物反应后,水相中甘油与油相中油酸的摩尔浓度比值分别为 2.9 和 3.1。两者都接近 3,即油酸基本没有透过超滤膜而被截留在纤维管内有机介质中,甘油则几乎全部从管内渗透到管外,可以认为中空纤维膜反应器起到一定的产物分离效果,也符合体系各组分截留率实验的预示规律。

3 结语

首次考察疏水性聚丙烯腈中空纤维膜反应器油-水两相体系中,包衣酶催化水解橄榄油的反应进程,并与相同条件下的天然脂肪酶催化做了对比。实验结果表明:在 30℃、橄榄油浓度为 0.62 mol/L 时,包衣酶催化底物转化率为 60%,是相应脂肪酶催化转化率的 2 倍。采用包衣酶在油-水两相体系中空纤维膜反应器催化橄榄油水解是具有较大的工业前景。

参考文献

- [1] Okahata Y, Ijro K. [J]. Chem Soc Chem Commun, 1988, 20: 1392 - 1394.
- [2] Goto M, Kamiya N, Miyata M, et al. [J]. Biotechnol Prog, 1994, 10: 263 - 268.
- [3] Noda S, Kamiya N, Goto M, et al. [J]. Biotechnol Lett, 1997, 19: 307 - 309.
- [4] Mori T, Kishimoto S, Ijro K, et al. [J]. Biotechnol Bioeng, 2001, 76: 157 - 163.
- [5] Goto M, Matsumoto M, Kondo K. [J]. J Chem Eng Jpn, 1987, 20(2): 157 - 164.
- [6] Okazaki SY, Kamiya N, Abe K, et al. [J]. Biotech and Bioeng, 1997, 55: 455 - 460.
- [7] Kamiya N, Goto M. [J]. J Ferment Bioeng, 1996, 82: 37 - 41.
- [8] Wu J C, Song B D, Xing A H, et al. [J]. Process Biochem, 2002, 37: 1229 - 1233.
- [9] 李秋良. 肥皂和甘油生产分析[M]. 北京:轻工业出版社, 1985.
- [10] Okahata Y, Ijro K. [J]. Bull Chem Soc Jap, 1992, 65: 2411 - 2420.
- [11] 丁辉, 邢爱华. [J]. 化学工业与工程, 2002, 19(6): 417 - 421. ■

(上接第 30 页)

- [9] 梁斌. 具有规则流体通道的规整催化剂[P]. ZL 02221221.3, 2003-7-23.
- [10] 梁允尚. [J]. 岩土工程学报, 1992, 14(3): 80 - 84.
- [11] 赵久柄, 王正良. [J]. 国外公路, 1996, 16(6): 18 - 22.
- [12] 张格, 刘乃庆, 吴华. [J]. 农业与技术, 1996, 5: 44 - 45.

- [13] 卢俊. [J]. 安庆石化, 1998, 120(4): 57 - 59.
- [14] 王雷. [J]. 混凝土, 2001, 2: 33 - 34.
- [15] Steele R, Hu Z X. Effect of pore-fluid on soil/water behavior with examples[A]. In: Proceedings of International Symposium on Environmental Geotechnology[C]. Bethlehem, PA: Envo Publishing Co, 1987. 301 - 309. ■