

ICS 71. 100. 99

G 74

备案号: 60505~60509—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5189~5193—2017

常温有机硫转化吸收催化剂和 甲醇制氢催化剂化学成分分析方法、 甲醇制丙烯催化剂反应性能试验方法以及 甲醇制低碳烯烃催化剂化学成分分析方法和 积炭的测定 (2017)

2017-11-07 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5189—2017	常温有机硫转化吸收催化剂化学成分分析方法	(1)
HG/T 5190—2017	甲醇制丙烯催化剂反应性能试验方法	(13)
HG/T 5191—2017	甲醇制低碳烯烃催化剂化学成分分析方法	(23)
HG/T 5192—2017	甲醇制低碳烯烃催化剂积炭的测定	(37)
HG/T 5193—2017	甲醇制氢催化剂化学成分分析方法	(45)

ICS 71.100.99
G 74
备案号: 60506—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5190—2017

甲醇制丙烯催化剂反应性能试验方法

Reaction performance test methods of catalyst
for methanol to propylene

2017-11-07 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化工催化剂分技术委员会（SAC/TC63/SC10）归口。

本标准起草单位：神华宁夏煤业集团有限责任公司、大唐国际化工技术研究院有限公司、大唐内蒙古多伦煤化工有限责任公司、上海卓悦化工科技有限公司、南化集团研究院、江苏天诺新材料科技股份有限公司。

本标准主要起草人：齐静、刘素丽、李春启、高秀娟、薛招腾、胡思、罗春桃、雍晓静、梅长松、王宁、夏建超、文怀有、陈爱平。

甲醇制丙烯催化剂反应性能试验方法

1 范围

本标准规定了甲醇制丙烯催化剂反应性能试验方法。

本标准适用于以 ZSM-5 分子筛为活性组分，用于固定床反应器的甲醇制丙烯催化剂。

2 规范性引用文件

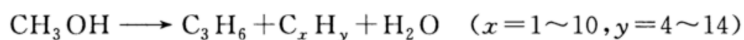
下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6003.1 试验筛 技术要求和检验 第1部分：金属丝编织网试验筛

GB/T 6678 化工产品采样总则

3 原理

甲醇在一定的条件下通过催化剂的作用脱水生成丙烯和其他烃类组分，其主要的反应方程式如下：



用气相色谱仪分析反应前后各组分质量分数，计算出甲醇的转化率、丙烯的选择性，以此表征催化剂的反应性能。

4 试验装置

4.1 流程

甲醇制丙烯催化剂反应性能试验装置示意图见图1。

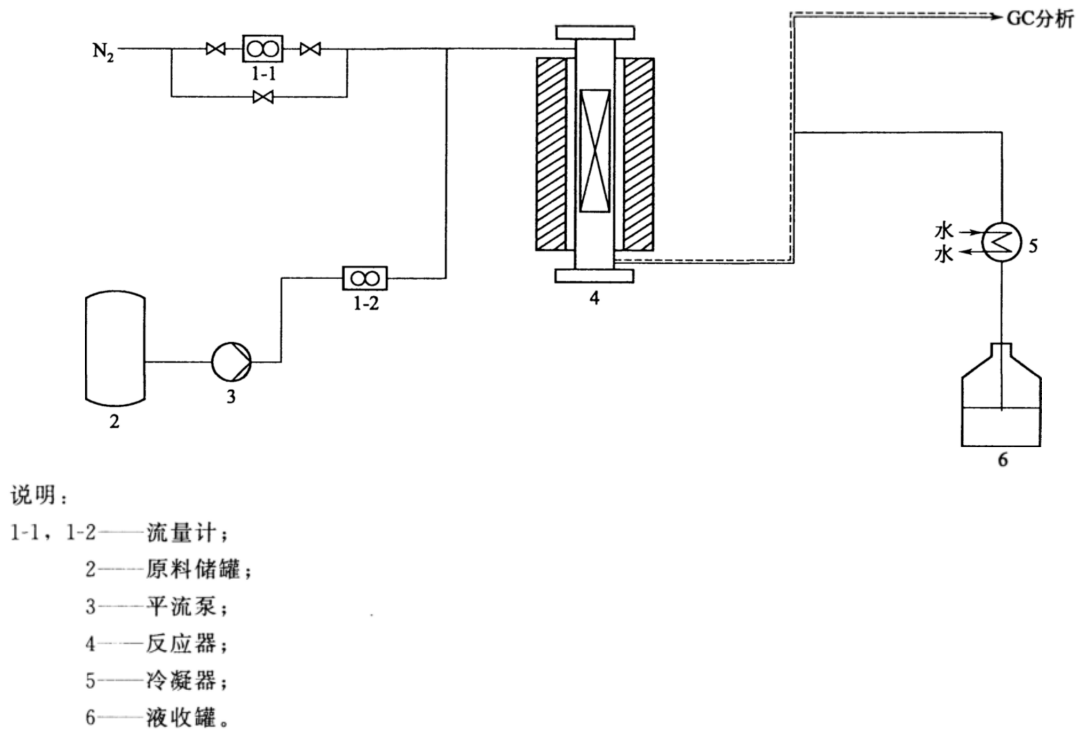


图 1 甲醇制丙烯催化剂反应性能试验装置示意图

4.2 装置参数

甲醇制丙烯催化剂反应性能试验装置主要参数见表 1。

表 1 反应性能试验装置主要参数

项 目	参 数
反应器中反应管的规格/mm	$\phi 13 \times 2$
反应器等温区长度 ^a /mm	≥ 80
系统压力/MPa	常压
最高温度/℃	600
催化剂装填高径比 ^b	4 ± 1
平行性（绝对差值）/%	≤ 1.5
复现性（绝对差值）/%	≤ 2.0
^a 反应器等温区长度的测定按附录 A 的规定。	
^b 催化剂装填高径比在此范围内时，不同规模反应管规格可能略有差别。	

4.3 校验

正常情况下，试验装置的复现性每季度用参考样或保留样至少测定 2 次，其测定方法按第 6 章和第 7 章的规定。

5 样品

5.1 实验室样品

按 GB/T 6678 的规定，其中每袋的采样量不低于 25 g，每批采样总量不低于 800 g。以四分法分

取约 200 g，待用。如当时不进行试验，应将样品放入自封袋中，并置于干燥器内保存。

5.2 试样

取适量实验室样品，置于研钵内研碎，用孔径为 0.425 mm 和 0.850 mm 的试验筛（按 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列）筛分。取粒度为 0.425 mm~0.850 mm 的试样，按附录 B 的规定测定其堆积密度。

5.3 试料

根据试样的堆积密度和高径比称取 2 mL~4 mL 对应质量的试样，精确至 0.01 g，待用。

6 试验步骤

6.1 警示

本标准所涉及的试验用原料和尾气（含 CH_3OH 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_6 等）具有中毒、易燃、易爆的危害。为保证人体健康和生命安全，必须严防系统漏气，现场严禁有明火，并且应配有必要的灭火器材和排风设备等预防设施。

6.2 原料

原料（以质量分数计）由甲醇（58.7 %）、去离子水（41.3 %）组成。其中甲醇为分析纯，去离子水电阻率大于等于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

6.3 试料的装填

在反应管的底部垫一层石英棉，将处理好的粒径为 0.425 mm~0.850 mm 的石英砂装入反应器内，并敲实，填至测定等温区时所确定的位置。可在石英砂上垫一层石英棉。将催化剂试料小心倒入反应管内，轻轻敲打管壁使催化剂床层装填紧密、均匀、平整，并测量其催化剂床层装填高度。可再加上一层石英棉。用石英砂填充至管口，拧紧反应管螺帽，将反应管放入加热炉中固定好。

6.4 系统试漏

将装填好的反应器接入试验装置系统，通入氮气，并稳定在 0.2 MPa。关闭系统进出口阀门。如在 0.5 h 内压力下降小于 0.02 MPa，则视为系统气密合格。打开系统出口阀，使系统降压至常压。将测温热电偶插入热电偶套管内，使其顶端位于催化剂床层中间处。

6.5 反应性能的测定

打开系统进口阀，控制氮气流量为 5 mL/min。将反应器以 $150 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 $480 \text{ }^\circ\text{C}$ 。启动平流泵，将原料注入反应器，控制系统压力为常压、活性测定温度为 $480 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。连续稳定运行 2 h 后，用气相色谱仪在线测定反应器出口气体中各组分质量分数，并计算甲醇转化率和烃类产物中丙烯的质量分数。然后，每隔 2 h 测定一次。当连续 3 次烃类产物中丙烯质量分数的极差值不大于 1.5 % 时，则可以结束试验。

试验结束后，切断系统的电源，关闭原料总阀，排放气液分离器中的冷凝物。

6.6 各组分质量分数的测定

6.6.1 色谱操作条件

色谱柱：气相毛细管柱，HP PLOT-Q。

检测器：FID。

进样方式：十二通阀进样。

进样量：0.5 mL。

分流比：3 : 1。

检测器温度：240 ℃。

气化室温度：240 ℃。

载气 (Ar) 流速：5 mL/min。

柱温：初始温度 60 ℃ 保持 2 min，然后以 15 ℃/min 的升温速率升到 230 ℃ 保持 20 min，自然降温。

注：满足分离要求的其他色谱条件与程序升温方法也适用。

6.6.2 样品测定

以标准样为外标样品，测定反应器出口各组分峰的峰面积，包括甲醇、二甲醚、甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、C₄ 烯烃与烷烃以及 C₅ 以上组分，用归一化法计算各组分质量分数。

7 试验数据处理

7.1 活性

催化剂的活性以甲醇转化率 $E_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 计，按公式 (1) 计算：

$$E_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{m_{\text{CH}_3\text{OH}}^0} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$m_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$ ——反应进口单位时间甲醇的质量的数值，单位为克每小时 (g/h)；

$m_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ——反应出口单位时间甲醇的质量的数值，单位为克每小时 (g/h) (二甲醚也算作原料，折合成甲醇)。

7.2 烃类产物中丙烯质量分数

烃类产物中丙烯质量分数 $w_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ，按公式 (2) 计算：

$$w_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{m_{\text{C}_3\text{H}_6}}{\sum m_{\text{C}_x\text{H}_y}} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$m_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ——反应器出口单位时间丙烯的质量的数值，单位为克每小时 (g/h)；

$\sum m_{\text{C}_x\text{H}_y}$ ——反应器出口单位时间烃类产物的总质量的数值，单位为克每小时 (g/h)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值不大于 1.5 %。

附 录 A
(规范性附录)
反应器等温区长度的测定

A.1 装填

在反应管内装入 0.425 mm~0.850 mm 的石英砂，敲实，拧紧封头螺母。将反应管放入加热炉中固定后，接到试验装置中，向热电偶套管内插入热电偶。

A.2 测定步骤

向反应器内通入氮气并升温，将温度、压力、空速及原料质量比控制在催化剂活性试验的条件下，待条件稳定 2 h 后开始测定等温区。

将热电偶插入反应器热电偶套管内的适当位置，记下热电偶插入反应器套管内的长度和相应的温度（即原点处的温度）。将热电偶沿反应器电偶套管向外拉，每拉出 10 mm，等 2 min~3 min，记录稳定后的温度，直至温度相差 2℃ 以上为止。随后再将热电偶向套管内插入，方法同上，直到热电偶插到原点位置为测定一次。按上述步骤重复测定一次，取两次测定的共同区间为该温度下等温区。等温区内的温度差值应不大于 1℃，等温区长度应不小于 80 mm。

若所测量温度显示不出等温区，需将反应器拆下，调整电炉丝的疏密位置，然后重测等温度区。

A.3 等温区的确定

根据测得的等温区长度确定反应器底部装填瓷环的高度和催化剂试料装填高度，并计算出热电偶的插入长度。

附 录 B
(规范性附录)
催化剂堆积密度的测定

B.1 试样的堆积

将适量的试样（见 5.2）分成若干份，依次加入 10 mL 量筒内，每加一次均需将量筒上下振动若干次，直至试样在量筒内的位置不变为振实，反复操作，直至振实的试样量为 10 mL。

B.2 试样的称量

称量振实的 10 mL 试样（见 B.1）的质量，精确至 0.01 g。

B.3 堆积密度的计算

催化剂堆积密度 ρ ，数值以克每毫升（g/mL）表示，按公式（B.1）计算：

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

m_2 ——10 mL 量筒和 10 mL 试样的总质量的数值，单位为克（g）；

m_1 ——10 mL 量筒的质量的数值，单位为克（g）；

V ——试样的体积的数值，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的相对误差不大于 2.0%。

中华人民共和国
化工行业标准
常温有机硫转化吸收催化剂和甲醇制氢
催化剂化学成分分析方法、甲醇制丙烯
催化剂反应性能试验方法以及甲醇制
低碳烯烃催化剂化学成分分析方法和
积炭的测定
(2017)

HG/T 5189~5193--2017

出版发行：化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张4 字数90.8千字

2018年3月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2392

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：56.00元

版权所有 违者必究

打印日期：2018年8月22日

