

ICS 71. 100. 99

G 74

备案号: 65341~65343—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5405~5407—2018

乙烯聚合催化剂催化性能试验方法、 脱液化气中无机硫催化剂硫容试验方法 和常温脱硫醇催化剂活性试验方法 (2018)

2018-10-22 发布

2019-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5405—2018	乙烯聚合催化剂催化性能试验方法	(1)
HG/T 5406—2018	脱液化气中无机硫催化剂硫容试验方法	(13)
HG/T 5407—2018	常温脱硫醇催化剂活性试验方法	(25)

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号: 65341—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5405—2018

乙烯聚合催化剂催化性能试验方法

Test method of catalytic performance for ethylene polymerization catalyst

2018-10-22 发布

2019-04-01 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：中国石化催化剂有限公司、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院、上海化工研究院、南化集团研究院。

本标准主要起草人：罗志强、孙晓薇、付文文、常震宇、崔海祥、郭子方、张欣、李叶、殷喜平、张红惠、李莉、李艳艳。

乙烯聚合催化剂催化性能试验方法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了乙烯聚合催化剂催化性能试验的方法。

本标准适用于淤浆型乙烯聚合催化剂和气相型乙烯聚合催化剂催化性能的测定。

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 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

JJG 178 紫外、可见、近红外分光光度计

3 方法概要

本标准采用的是乙烯淤浆聚合反应进行乙烯聚合催化剂催化性能评价。即在经过惰性气体充分置换的聚合釜中加入溶剂、一定配比的助剂、适量的乙烯聚合催化剂、氢气以及乙烯，在指定的温度下聚合反应一定的时间，得到聚合物粉料，称重并通过公式计算求出乙烯聚合催化剂的活性。

4 试剂

4.1 氮气：纯度大于等于99.999%（体积分数），水含量小于等于5 μg/g，氧含量小于等于2 μg/g。

4.2 氢气：纯度大于等于99.999%（体积分数），水含量小于等于5 μg/g，氧含量小于等于2 μg/g。

4.3 气相乙烯：聚合级，纯度大于等于99.6%（体积分数）。

4.4 己烷：水含量小于等于5 μg/g。

4.5 三乙基铝：纯度大于等于97.0%（质量分数）。

4.6 三乙基铝己烷溶液：1.0 mol/L。

在氮气干箱里量取13.6 mL三乙基铝，加入到86.4 mL己烷中，摇匀。

5 仪器设备

5.1 分析天平：感量 0.1 mg。

5.2 电子天平：感量 0.1 g。

5.3 磁力搅拌器：转速可调，可定时。

5.4 氮气干箱。

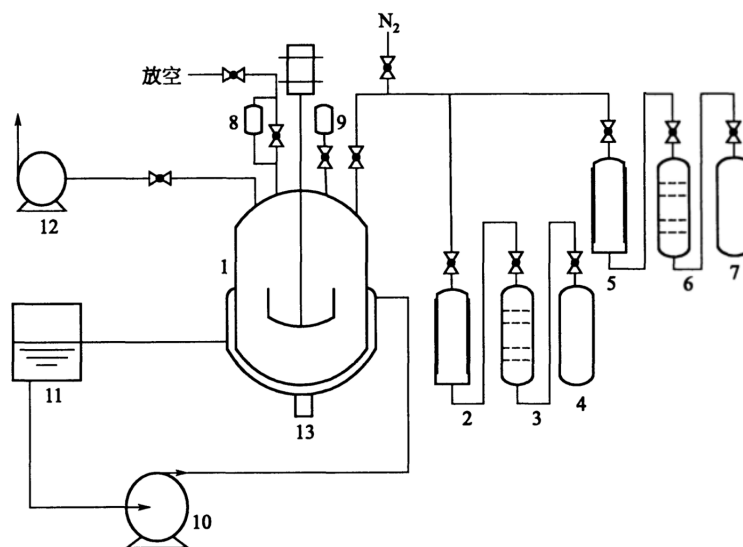
5.5 注射器：2 mL，5 mL，10 mL，50 mL。

5.6 砂芯漏斗滤瓶：G4，滤板孔径 $3\ \mu\text{m}\sim 4\ \mu\text{m}$ 。

6 试验装置

6.1 流程

乙烯聚合催化剂催化性能评价装置示意图见图 1。



说明：

- 1——聚合反应釜；
- 2——乙烯计量罐；
- 3——乙烯净化塔；
- 4——乙烯钢瓶；
- 5——氢气计量罐；
- 6——氢气净化塔；
- 7——氢气钢瓶；
- 8——油封；
- 9——加料器；
- 10——水泵；
- 11——调温水系统；
- 12——真空泵；
- 13——出料口。

图 1 乙烯聚合催化剂催化性能评价装置示意图

6.2 主要性能

乙烯聚合催化剂催化性能试验装置主要性能参数见表 1。

表 1 乙烯聚合催化剂催化性能试验装置主要性能参数

项 目	性能参数
聚合反应釜	不锈钢制成，密封可耐压 4.0 MPa，采用锚式搅拌，容积为 2 L，有下底阀出料口
乙烯计量罐	40 L
真空泵	抽速 8 L/s，极限压力 4×10^{-2} Pa，功率 1.1 kW

7 样品预处理

7.1 淤浆型乙烯聚合催化剂

7.1.1 己烷浆液样品

取适量摇匀的己烷浆液样品，加入到 60 mL 己烷中，滴加 1 滴~2 滴 1.0 mol/L 三乙基铝溶液进行稀释，稀释液的钛含量控制在 0.05 mg/mL~0.10 mg/mL。将上述稀释液置于磁力搅拌器上，转速为 1 000 r/min 搅拌 5 min，在搅拌的状态下移取 5 mL 稀释液，按附录 A 的规定测定稀释液的钛含量。

根据公式 (1) 计算稀释液的加入量 V ：

$$V=\frac{m_{Ti}}{\rho_{Ti}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_{Ti} ——催化剂己烷浆液稀释液的加入质量（以钛计）的数值，单位为毫克（mg）（ $m_{Ti}=0.30$ mg）；

ρ_{Ti} ——催化剂己烷浆液稀释液的钛含量的数值，单位为毫克每毫升（mg/mL）。

计算结果保留到小数点后 1 位。

7.1.2 干粉样品

在氮气保护下，用 2 mL 注射器取适量的干粉样品，准确称量，质量为 m_0 。

7.2 气相型乙烯聚合催化剂

7.2.1 白油浆液样品

在氮气保护下，取 20 mL 摇匀的白油浆液样品，放入 150 mL 砂芯漏斗滤瓶中，用 100 mL 己烷进行洗涤，连续洗涤 5 次（每次均用 100 mL 己烷进行洗涤）。然后用中间穿孔的胶塞塞住砂芯漏斗上端，调节氮气流量，以能透过催化剂层、砂芯漏斗小口有气通过为准，样品用氮气吹干时间不少于 45 min。吹干后的干粉样品按照 7.1.2 的方法进行取样，称量，备用。

7.2.2 干粉样品

同 7.1.2。

8 试验步骤

8.1 试验条件

乙烯聚合催化剂催化性能试验条件见表 2。

表 2 乙烯聚合催化剂催化性能试验条件

催化剂类型		淤浆型乙烯聚合催化剂		气相型乙烯聚合催化剂	
样品状态		己烷浆液	干粉	白油浆液	干粉
预处理后样品状态		己烷浆液稀释液	干粉	干粉	
反应物料加入量	催化剂/mgTi	0.30±0.02	—	—	
	催化剂/mg	—	10~15	20~25	
	三乙基铝/mL	2.0			
	己烷/L	1.0			
	氢气/MPa	0.28			
	乙烯/MPa	0.45		0.75	
聚合温度/℃		80±1		85±1	
聚合时间/h		2			
搅拌转速/(r/min)		450±20			

8.2 原料及助剂的准备

8.2.1 打开乙烯计量罐进料阀门，将乙烯原料通过净化塔引入乙烯计量罐，然后关闭计量罐进料阀门。

8.2.2 在氮气箱内，用 2 mL 注射器量取一定量的催化剂样品，在分析天平上准确称重 (m_0)，或者用注射器量移取经公式 (1) 计算的己烷浆液稀释液。

8.2.3 将己烷加入 5 L 己烷计量瓶内。

8.2.4 用注射器量取 2.0 mL 三乙基铝溶液。

8.3 聚合反应釜的准备

8.3.1 聚合反应釜加压、试漏，检查聚合釜的气密性。

8.3.2 开启反应釜搅拌，转速调节至 120 r/min±20 r/min。

8.3.3 将聚合釜升温至 70℃~75℃，用真空泵静抽不少于 2 min，并用氢气充分置换反应釜不少于 5 次后，放空。反应釜压力示数为零时，关闭搅拌，备用。

8.4 催化剂和助剂的加入及过程控制

8.4.1 将己烷计量瓶、加料器与聚合釜加料阀连接好。

8.4.2 开启聚合釜上油封管线阀门，用氮气球胆向装有下底管的己烷计量瓶内充入氮气，向反应釜

加入己烷。

8.4.3 当己烷加入量达到约 400 mL 时，用注射器将 2 mL 三乙基铝溶液通过加料器加入反应釜，然后迅速将催化剂己烷浆液稀释液或催化剂干粉加入反应釜，持续加入己烷至加入量为 1.0 L，关闭进料阀和油封管线阀门。

8.4.4 搅拌转速调整至 450 r/min±20 r/min。

8.4.5 通过调温水系统对反应釜进行升温，当聚合釜温度达到比设定的反应温度低 5℃ 时，打开氢气阀门，加入 8.1 规定的氢气压力。然后关闭氢气阀门，同时打开乙烯进料阀门，持续加入乙烯，并保持 8.1 规定的乙烯压力。

8.4.6 当反应釜温度达到设定的聚合温度时，开始计时，保持 2 h。

8.5 出料

8.5.1 2 h 后，通过调温水对聚合釜进行降温。

8.5.2 当聚合釜温度降至 50℃ 时，调节搅拌转速至 120 r/min±20 r/min，通过放空阀缓慢对反应釜卸压。

8.5.3 依次打开聚合釜氮气阀和下底阀，在氮气吹排下，釜底出料，聚合物浆液收集于敞口容器中，无浆液从下底阀流出时关闭下底阀。

8.5.4 用抽滤装置对聚合物浆液进行抽滤，滤饼平铺于托盘上放置于通风橱内，待溶剂完全挥发后，收集聚合物。

8.5.5 对聚合物质量进行称量 (m_1)。

9 试验结果处理

9.1 淤浆型乙烯聚合催化剂己烷浆液活性

淤浆型乙烯聚合催化剂己烷浆液活性 AC，数值以 10^4 gPE/gTi 表示，按公式 (2) 计算：

$$AC = \frac{m_1}{\rho_{Ti} V / 1\,000} \times 10^{-4} = \frac{1\,000 m_1}{\rho_{Ti} V} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_1 ——聚合反应后得到聚合物粉料的质量的数值，单位为克 (g)；

ρ_{Ti} ——催化剂己烷浆液稀释后样品的钛含量的数值，单位为毫克每毫升 (mg/mL)；

V ——加入催化剂己烷浆液稀释后样品的体积的数值，单位为毫升 (mL)。

计算结果保留到小数点后 1 位。

9.2 淤浆型乙烯聚合催化剂干粉活性

淤浆型乙烯聚合催化剂干粉活性 AC，数值以 10^4 gPE/gCat 表示，按公式 (3) 计算：

$$AC = \frac{m_1}{m_0 / 1\,000} \times 10^{-4} = \frac{1\,000 m_1}{m_0} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_1 ——聚合反应后得到的聚合物粉料的质量的数值，单位为克 (g)；

m_0 ——加入催化剂的质量的数值，单位为毫克（mg）。

计算结果保留到小数点后 2 位。

9.3 气相型乙烯聚合催化剂干粉活性

气相型乙烯聚合催化剂干粉活性 AC ，数值以 gPE/gCat 表示，按公式（4）计算：

$$AC = \frac{m_1}{m_0/1\,000} = \frac{1\,000m_1}{m_0} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

m_1 ——聚合反应后得到的聚合物粉料的质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——加入催化剂的质量的数值，单位为毫克（mg）。

计算结果保留到整数位。

10 精密度

10.1 概述

本标准淤浆型乙烯聚合催化剂和气相型乙烯聚合催化剂活性试验方法的精密度是各采用 3 个水平的催化剂样品，在 8 个实验室进行协同试验得到的（每个水平在每个实验室各进行 3 次重复试验），然后采用 GB/T 6379.2 计算本标准的精密度。按下述规定判断试验结果的可靠性（95 % 的置信水平）。

10.2 重复性限 r

在同一个实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 3 中的重复性限 r 。

10.3 再现性限 R

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 3 中的再现性限 R 。

表 3 重复性限（ r ）与再现性限（ R ）

样品类型		重复性限（ r ）	再现性限（ R ）
淤浆型乙烯聚合催化剂样品	己烷浆液/（ 10^4 gPE/gTi ）	6.2	7.0
	干粉/（ 10^4 gPE/gCat ）	0.38	0.42
气相型乙烯聚合催化剂样品/（ gPE/gCat ）		870	1 100

11 结果报告

取两次重复测定结果的算术平均值为测定结果。

附 录 A
(规范性附录)

乙烯聚合催化剂己烷浆液稀释液的钛含量的测定 (分光光度法)

A.1 方法概要

试样中的钛在硫酸介质中水解,以4价钛离子的形式存在于水相中。在酸性条件下,钛离子与过氧化氢络合形成黄褐色络合物。采用分光光度法,在410 nm波长下进行比色测定,根据朗伯-比尔定律计算试样中的钛含量。

A.2 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682所规定的三级水。

A.3 试剂

A.3.1 过氧化氢:30 %。

A.3.2 硫酸溶液:10 % (质量分数)。

量取55.5 mL浓硫酸,缓慢注入1 000 mL水中,并不断用玻璃棒搅拌,摇匀。

A.3.3 钛标准溶液:0.1 mg/mL。

A.4 仪器

A.4.1 紫外-可见分光光度计:配带1 cm比色皿,技术性能应满足JJG 178的要求。

A.4.2 分析天平:感量0.1 mg。

A.4.3 容量瓶:25 mL、100 mL,符合GB/T 12806 A类。

A.4.4 分度吸量管:10 mL,符合GB/T 12807 A类。

A.4.5 单标线吸量管:5 mL,符合GB/T 12808 A类。

A.5 样品的预处理

将装有催化剂己烷浆液稀释液的样品瓶在磁力搅拌器上搅拌5 min,转速为1 000 r/min。在100 mL容量瓶中,加入硫酸溶液至容量瓶的2/3处。在搅拌的状态下,准确移取5 mL催化剂己烷浆液至容量瓶中,用硫酸溶液稀释至刻度,充分摇匀。静置5 min后,将上层有机溶剂完全吸出,待用。

A.6 样品的测定

A.6.1 工作曲线的绘制

用分度吸量管分别取钛标准溶液0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、

9.0 mL 于 25 mL 容量瓶中，用硫酸溶液稀释至刻度，摇匀。在比色池中加入配制好的钛标准溶液作为空白溶液，在 410 nm 波长下测出空白值 A_0 。在上述样品的比色池中加入 1 滴过氧化氢，盖上比色池盖，充分混匀，静置 1 min 后，在 410 nm 波长下测出其吸光度值 A_1 。以 1[#]~8[#] 样品的浓度与所对应的吸光度做标准曲线，所得到的斜率作为 K 值。标准曲线的相关系数 r 大于等于 0.999 0。

A.6.2 测定

将紫外-可见分光光度计的波长调至 410 nm 处。比色池中加入预处理后溶液（见 A.5）作为空白溶液，测出空白值 A_0 。在上述样品的比色池中加入 1 滴过氧化氢，盖上比色池盖，充分摇匀，静置 1 min 后，在 410 nm 波长下测出其吸光度值 A_1 。

A.7 试验数据处理

己烷浆液中的钛含量以质量浓度 ρ_{Ti} 计，数值以毫克每毫升（mg/mL）表示，按公式（A.1）计算：

$$\rho_{Ti} = \frac{(A_1 - A_0)V_0}{LK V_1} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

A_1 ——加入过氧化氢后的样品的吸光度；

A_0 ——空白值的吸光度；

V_0 ——移取样品的体积的数值，单位为毫升（mL）（ $V_0=5.0$ ）；

L ——比色池的厚度的数值，单位为厘米（cm）；

K ——钛标准曲线的斜率的数值，单位为毫升每毫克厘米 [mL/(mg·cm)]；

V_1 ——加入硫酸溶液稀释的体积的数值，单位为（mL）（ $V_1=95.0$ ）。

A.8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值小于等于 0.006 mg/mL。

A.9 结果报告

取两次重复测定结果的算术平均值为测定结果，结果保留 3 位有效数字。

A.10 质量保证与控制

A.10.1 每 3 个月至少进行一次钛标准曲线的斜率 K 值的测定。

A.10.2 每月用监控样品校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。

中华人民共和国

化工行业标准

乙烯聚合催化剂催化性能试验方法、
脱液化气中无机硫催化剂硫容试验方法
和常温脱硫醇催化剂活性试验方法
(2018)

HG/T 5405~5407—2018

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2 $\frac{3}{4}$ 字数62.4千字

2019年3月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2546

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：42.00元

版权所有 违者必究

打印日期：2019年5月13日

