

ICS 71. 100. 99
G 74

备案号: 65353~65356—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5417~5420—2018

甲醇气相脱水制二甲醚催化剂活性试验
方法、锰系臭氧分解催化剂化学成分分析
方法和活性试验方法以及液化气中正构
烯烃制异丁烯催化剂化学成分分析方法
(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 5417—2018	甲醇气相脱水制二甲醚催化剂活性试验方法	(1)
HG/T 5418—2018	锰系臭氧分解催化剂化学成分分析方法	(13)
HG/T 5419—2018	锰系臭氧分解催化剂活性试验方法	(27)
HG/T 5420—2018	液化气中正构烯烃制异丁烯催化剂化学成分分析方法	(39)

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号: 65353—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5417—2018

甲醇气相脱水制二甲醚催化剂 活性试验方法

Test method of activity
for methanol vapor phase dehydration to methyl ether 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：南化集团研究院、四川天一科技股份有限公司、武汉科林精细化工有限公司。

本标准主要起草人：陆建国、杜勇、王国兴、贺安平、张先茂、唐明亮、王泽。

甲醇气相脱水制二甲醚催化剂活性试验方法

1 范围

本标准规定了甲醇气相脱水制二甲醚催化剂活性试验方法。

本标准适用于以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主要活性组分的甲醇气相脱水制二甲醚催化剂。

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 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

甲醇蒸气在一定温度、压力及催化剂作用下脱水生成二甲醚，其化学反应方程式如下：



通过测定反应后的甲醇质量分数和二甲醚体积分数计算出甲醇转化率和二甲醚选择性，以此表征催化剂的活性。

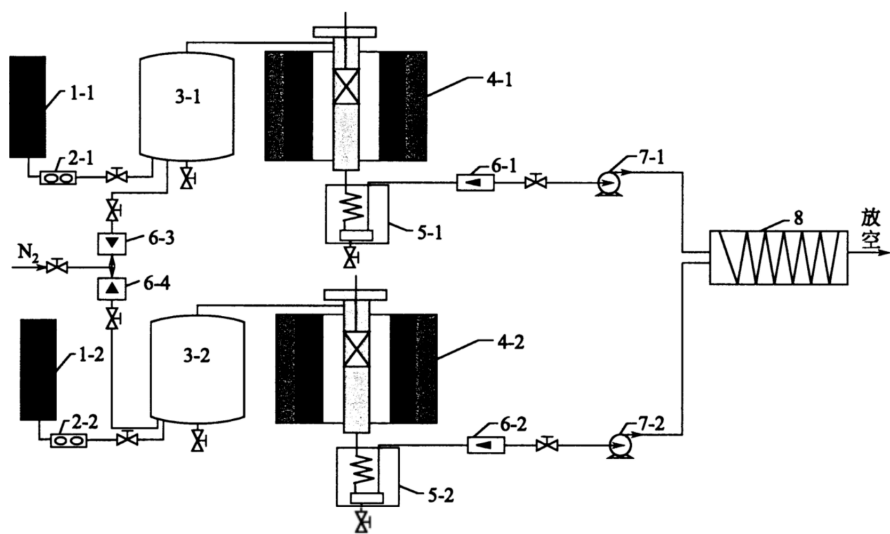
4 一般规定

本标准所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。

5 试验装置

5.1 流程

甲醇气相脱水制二甲醚催化剂活性试验装置示意图见图 1。



说明：

1-1，1-2——计量器；

2-1，2-2——平流泵；

3-1，3-2——汽化器；

4-1，4-2——反应器；

5-1，5-2——冷凝器；

6-1～6-4——转子流量计；

7-1，7-2——湿式气体流量计；

8——气相色谱仪。

图 1 甲醇气相脱水制二甲醚催化剂活性试验装置示意图

5.2 主要性能

甲醇气相脱水制二甲醚催化剂活性试验装置主要性能设计参数见表 1。

表 1 甲醇气相脱水制二甲醚催化剂活性试验装置主要性能设计参数

项 目	性能参数
反应器中反应管的规格/mm	φ38×3
反应器等温区长度 ^a /mm	≥ 50
使用压力/MPa	常压
最高使用温度/℃	500
平行性（极差值）/%	≤ 1.5
复现性（极差值）/%	≤ 2.0
^a 反应器等温区长度的测定按附录 A 的规定。	

5.3 校验

正常情况下，试验装置的平行性、复现性每年用参考样或保留样至少测定一次，其测定方法按第 7 章和第 8 章的规定。

6 样品

6.1 实验室样品

按 GB/T 6678 的规定取得。

6.2 试样

取适量的实验室样品，处理成条长为 3.0 mm~3.5 mm，按附录 B 的规定测定其紧堆密度。

6.3 试料

根据试样的紧堆密度称取 30 mL 对应质量的试样，精确至 0.01 g，待用。

7 试验步骤

7.1 警示

本标准所涉及的试验用原料和尾气（含甲醇、二甲醚等）对人体健康和安全具有中毒、易燃、易爆危害，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。

7.2 试料的装填

在反应器的反应管底部垫一层不锈钢筛板，将处理干净的二氧化硅球（ $\Phi 2.0\text{ mm} \sim \Phi 4.0\text{ mm}$ ）装入反应管内，敲实填充至测定等温区时所确定的位置。再在瓷球上加一层不锈钢筛板，将催化剂试料（见 6.3）分次小心倒入反应管内，轻轻敲击管壁使催化剂床层装填紧密，测量其催化剂床层的装填高度。然后加上一层不锈钢筛板，装入 50 mL 二氧化硅球，拧紧反应器螺帽，将反应器接入试验系统。

7.3 试漏

打开高纯氮钢瓶总阀，向系统通入氮气，并稳定在 0.2 MPa 压力，关闭系统进、出口阀门。如在 0.5 h 内压力下降小于 0.02 MPa，则视为系统密封。试漏符合要求后，打开系统出口阀，使系统压力降至常压。将测温热电偶插入热电偶管套内，使其热端位于催化剂床层中部。

7.4 活性测定

反应炉和汽化器以 100 °C/h 速率升温。当汽化器、反应炉温度达到 200 °C 时，启动平流泵，调整液空速为 2.0 h⁻¹。当活性测定温度升到 320 °C \pm 1 °C 时，稳定并保持 2 h。然后排空冷凝液，开始计时，每隔 1.0 h 计量一次进入反应器的甲醇质量 W_1 、反应后冷凝液质量 W_2 和反应生成的气体体积 L_1 ，通过气相色谱仪分别测得冷凝液与气体中甲醇和二甲醚的含量，计算出甲醇转化率和二甲醚选择性。若连续 3 次甲醇转化率和二甲醚选择性的极差值不大于 1.0 %，则可以结束试验。

7.5 甲醇质量分数、二甲醚体积分数的测定

7.5.1 气相色谱仪操作条件

检测器：热导检测器（TCD）。

色谱柱：PLOT-Q 色谱柱（柱长 30 m，内径 0.53 mm）。

载气流速：400 mL/min（空气），30 mL/min（H₂），40 mL/min（N₂）。

柱温：150℃。

检测器温度：250℃。

汽化室温度：250℃。

7.5.2 甲醇质量分数的测定

以冷凝器收集液为被测样品，以标准样为外标样品，用微量进样器分别吸取 1 μL 样品注入色谱仪，测定其甲醇峰的峰面积。

7.5.3 二甲醚体积分数的测定

以活性试验中所产生的气体为被测样品，经三通阀进入气相色谱仪中，测得二甲醚峰面积，用归一化法进行定量。

7.6 停车

试验结束后，系统排空，关闭平流泵停止注入原料，同时排放冷凝器中的混合液，最后切断系统电源、关闭冷凝水总阀。

8 试验数据处理

8.1 甲醇质量分数

甲醇质量分数 w_1 ，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{Aw_0}{A_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

w_0 ——外标样品中甲醇质量分数；

A ——收集液样品中的甲醇峰的峰面积；

A_1 ——外标样品中的甲醇峰的峰面积。

取 3 次连续测定结果的算术平均值作为测定结果，3 次测定结果的极差值应不大于 1.0 %。

8.2 甲醇转化率

活性以甲醇转化率 E 计，按公式（2）计算：

$$E = \frac{W_1 - (w_1 W_2 + W_3)}{W_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

W_1 ——进入反应器的甲醇的质量的数值，单位为克（g）；

w_1 ——冷凝液中甲醇质量分数；

W_2 ——反应后冷凝液的质量的数值，单位为克（g）；

W_3 ——气体中甲醇的质量的数值，单位为克（g）。

取 3 次连续测定结果的算术平均值作为测定结果，3 次测定结果的极差值应不大于 1.0 %。

8.3 二甲醚选择性

二甲醚选择性以 Y 计，按公式（3）计算：

$$Y = \frac{W_4}{W_1 - (w_1 W_2 + W_3)} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

W_1 ——进入反应器的甲醇的质量的数值，单位为克（g）；

w_1 ——冷凝液中甲醇质量分数；

W_2 ——反应后冷凝液的质量的数值，单位为克（g）；

W_3 ——气体中甲醇的质量的数值，单位为克（g）；

W_4 ——理论生成二甲醚所需的甲醇的质量的数值，单位为克（g）。

取 3 次连续测定结果的算术平均值作为测定结果，3 次测定结果的极差值应不大于 1.0 %。

8.4 生成 1 L 二甲醚理论所需的甲醇的质量

理论所需的甲醇的质量以 W_4 计，按公式（4）计算：

$$W_4 = \frac{L_1 \varphi_1 f \times 64.08}{22.4} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

f ——标准状态下的气体体积的换算因子；

L_1 ——反应生成的气体体积的数值，单位为升（L）；

φ_1 ——生成气体中的二甲醚体积分数。

取 3 次连续测定结果的算术平均值作为测定结果，3 次测定结果的极差值应不大于 1.0 %。

8.5 换算因子

测定状况下的气体体积换算为标准状态下的气体体积的换算因子 f ，按公式（5）计算：

$$f = \frac{(P - P_{H_2O}) T_0}{P_0 T} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

P ——测定时的大气压的数值，单位为帕斯卡（Pa）；

P_{H_2O} ——测定时湿式气体流量计指示温度下的饱和水蒸气分压的数值，单位为帕斯卡（Pa）；

T_0 ——标准状态下的热力学温度的数值，单位为开尔文（K）（ $T_0 = 273$ ）；

P_0 ——标准状态下的大气压的数值，单位为帕斯卡（Pa）（ $P_0 = 101\,325$ ）；

T ——测定时室温的热力学温度的数值，单位为开尔文（K）。

计算结果表示到小数点后 4 位。

附 录 A
(规范性附录)
反应器等温区的测定

A.1 装填

反应管内全部装填粒度为 $\Phi 2.0\text{ mm} \sim \Phi 4.0\text{ mm}$ 的二氧化硅球，然后接入系统，将热电偶插入热电偶套管内。

A.2 测定步骤

向反应器内通入原料气并升温，将温度、压力、空速控制到试验条件，待条件稳定 2 h 后开始测定等温区。

具体按下列步骤进行：

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）。将热电偶沿反应器热电偶套管向外拉，每拉出 10 mm，等待 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，单位为 mm，等温区内的温度差值应不大于 1℃，等温区长度应不小于 50 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球的高度和催化剂试料装填高度，计算出热电偶的插入长度。

附 录 B
(规范性附录)
催化剂紧堆密度的测定

B.1 试样的紧堆

将适量的试样（见 6.2）分成若干份，依次加入 250 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 100 mL。

B.2 试样的称量

称量振实的 100 mL 试样（见 B.1）的质量，精确至 0.01 g。

B.3 紧堆密度的计算

催化剂试样紧堆密度 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_1 ——量筒的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——量筒和 100 mL 试样的质量的数值，单位为克（g）；

V ——试样的体积的数值，单位为毫升（mL）。

计算结果表示到小数点后 3 位。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应小于等于 2.0 %。

中华人民共和国
化工行业标准

甲醇气相脱水制二甲醚催化剂活性试验方法、
锰系臭氧分解催化剂化学成分分析方法和活性试验方法
以及液化气中正构烯烃制异丁烯催化剂化学成分分析方法
(2018)

HG/T 5417~5420—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3½ 字数79.4千字

2019年3月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2549

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：50.00元

版权所有 违者必究

打印日期：2019年5月13日

