

ICS 71. 100. 99  
G 74; G 75

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5584~5587—2019

---

对苯二甲酸加氢精制催化剂、  
钨基氨合成催化剂活性试验方法、  
负载型氨合成催化剂化学成分分析方法  
和加氢合成芳胺用催化剂  
化学成分分析方法  
(2019)

2019-12-24 发布

2020-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 目 录

HG/T 5584—2019	对苯二甲酸加氢精制催化剂 .....	( 1 )
HG/T 5585—2019	钨基氨合成催化剂活性试验方法 .....	(13)
HG/T 5586—2019	负载型氨合成催化剂化学成分分析方法 .....	(25)
HG/T 5587—2019	加氢合成芳胺用催化剂化学成分分析方法 .....	(35)

ICS 71. 100. 99  
G 74

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5585—2019

---

### 钌基氨合成催化剂活性试验方法

Test method for determining activity  
of ruthenium-based ammonia synthesis catalysts

2019-12-24 发布

2020-07-01 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：福州大学化肥催化剂国家工程研究中心、北京三聚环保新材料股份有限公司、西安凯立新材料股份有限公司、中石化南京化工研究院有限公司。

本标准主要起草人：江莉龙、林建新、倪军、詹瑛瑛、赵文涛、孙洁、孙国双、王鹏宝、吴永涛、李小虎。

## 钨基氨合成催化剂活性试验方法

### 1 范围

本标准规定了钨基氨合成催化剂活性试验方法。

本标准适用于以炭为载体、以钨为活性组分，应用于以煤气化法，天然气、重油、渣油部分氧化法造气制取氨合成气的低压氨合成工艺用催化剂。

### 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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

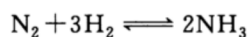
GB/T 6003.1 试验筛 技术要求和检验 第1部分：金属丝编织网试验筛

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 3550 氨合成催化剂

### 3 原理

一定比例的氢氮混合气体在特定条件下通过钨基氨合成催化剂的作用发生化学反应生成氨，其化学反应方程式如下：

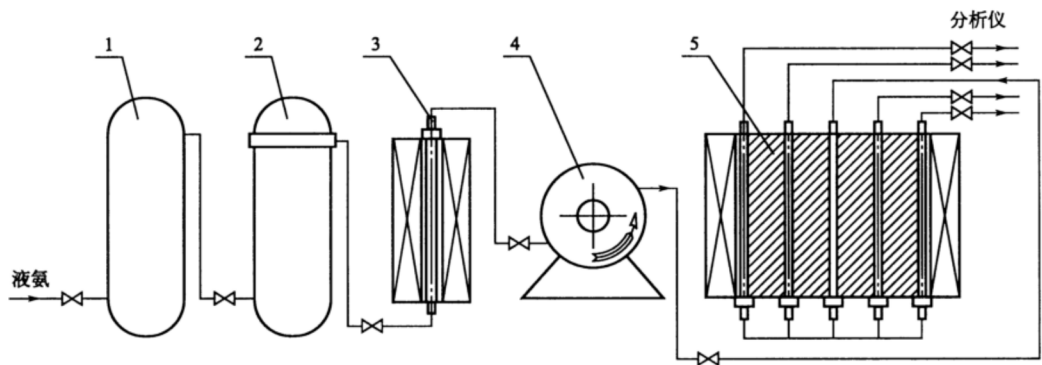


用硫酸标准滴定溶液吸收并测定出口气中氨气体积分数，以此表征催化剂活性。

### 4 试验装置

#### 4.1 装置

钨基氨合成催化剂活性试验装置示意图见图1。



说明：  
1——缓冲瓶；  
2——裂解炉；  
3——净化系统；  
4——压缩机；  
5——五槽反应器。

图 1 钉基氨合成催化剂活性试验装置示意图

4.2 主要性能

钉基氨合成催化剂活性试验装置主要性能参数见表 1。

表 1 钉基氨合成催化剂活性试验装置主要性能参数

项 目	性能参数
五槽反应器中反应管的规格/mm	$\phi 16 \times 2$
五槽反应器中反应管的数量/根	4
五槽反应器等温区长度 <sup>a</sup> /mm	$\geq 40$
系统最高压力/MPa	15
最高温度/℃	530
原料气空速/h <sup>-1</sup>	10 000~30 000
平行性（极差值）/%	$\leq 0.3$
复现性（绝对差值）/%	$\leq 0.5$
<sup>a</sup> 五槽反应器等温区长度的测定按附录 A 的规定。	

4.3 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 6 章和第 7 章的规定。

5 样品

5.1 实验室样品

按 HG/T 3550 的规定取得。

## 5.2 试样

取适量实验室样品，置于玛瑙研钵内，破碎研细，用孔径为 1.0 mm 和 1.4 mm 的试验筛（按照 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列）筛分。取粒度为 1.0 mm~1.4 mm 的试样，按附录 B 的规定测定其紧堆密度。

## 5.3 试料

根据试样的紧堆密度，称取 2.0 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气和尾气（含  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ ）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。

### 6.2 原料气

原料气宜为氨裂解气。原料气的氢氮体积比为（2.8~3.1）：1。

进入五槽反应器的原料气中杂质含量应符合以下要求：水蒸气的体积分数小于  $30 \times 10^{-6}$ ；氧气的体积分数小于  $10 \times 10^{-6}$ ；硫（以  $\text{H}_2\text{S}$  计）的体积分数小于  $5 \times 10^{-6}$ 。

### 6.3 试料的装填

在五槽反应器各反应管底部的筛板上垫一层干净的不锈钢丝网，将处理好的粒度为 1.0 mm~1.4 mm 的石英砂装入反应管内，敲实，填至测定等温区时所确定的位置。再在石英砂层面上加一层不锈钢丝网，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，测量其催化剂床层装填高度。然后加一层不锈钢丝网，再装入适量的粒度为 1.0 mm~1.4 mm 的石英砂，轻轻敲实。最后用不锈钢丝网封口，拧紧封头螺母后，接入系统。

### 6.4 系统试漏

打开原料气总阀，向系统内通入原料气，使压力稳定在 15 MPa，关闭系统进出口阀和放空阀。如在 0.5 h 内压力下降小于 0.1 MPa，则视为系统密封。试漏符合要求后，将五槽反应器内气体泄至常压，将热电偶插入五槽反应器中心管内，使其热端位于气体入口催化剂床层内 5 mm 处。

### 6.5 升温还原

钉基氨合成催化剂升温还原操作条件见表 2。

表 2 钨基氨合成催化剂升温还原操作条件

温度范围/℃	升温速率/(℃/h)	所需时间/min	条 件
室温~100	60	60	空速：10 000 h <sup>-1</sup> 压力：1 MPa
100	0	120	
100~125	60	25	
125	0	120	
125~150	60	25	
150	0	120	
150~175	60	25	
175	0	120	
175~200	60	25	
200	0	120	
200~225	60	25	
225	0	120	
225~250	60	25	
250	0	120	
250~275	60	25	
275	0	120	
275~300	60	25	
300	0	120	
300~400	60	100	
400	0	120	
400~500	60	100	
500	0	120	

6.6 耐热后活性测定

还原结束后，将反应器升温至 500 ℃，控制并调节系统压力为 10.0 MPa、空速为 10 000 h<sup>-1</sup>、温度为 500 ℃。20 h 后，将温度降至 400 ℃，稳定 4 h，然后开始分析耐热后出口氨体积分数。每隔 1.5 h~2.0 h 分析一次。当连续 3 次出口氨体积分数的极差值不大于 0.3% 时，则可结束试验。

6.7 耐热后出口氨体积分数的测定

6.7.1 试剂或材料

6.7.1.1 硫酸标准滴定溶液： $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=1\text{ mol/L}$ 。按 GB/T 601 的规定制备。

6.7.1.2 甲基红指示剂：1 g/L。按 GB/T 603 的规定制备。

6.7.2 测定步骤

6.7.2.1 量取 20.00 mL 硫酸标准滴定溶液于试管中，加入 2 滴~3 滴甲基红指示剂，再加水（符合



GB/T 6682 规定的三级水) 稀释至试管的 2/3 处, 溶液呈红色。将试管与尾气出口、湿式气体流量计进口连接后通气吸收。

6.7.2.2 通气吸收的同时用秒表计量通气时间, 直至溶液变橙黄色时停止通气。

6.7.2.3 读取通过湿式气体流量计计量的余气体积、通气吸收时间和当时湿式气体流量计上指示的温度。时间、温度精确至个位数, 气体体积精确至十位数。

注: 如需进行耐热前活性测定, 可参照耐热后活性测定方法。

## 7 试验数据处理

### 7.1 耐热后活性

耐热后活性以出口氨体积分数  $\varphi$  计, 按公式 (1) 计算:

$$\varphi = \frac{V_m c V}{f V_{\text{余}} + V_m c V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$V_m$ ——标准状态下氨气的摩尔体积的数值, 单位为升每摩尔 (L/mol) ( $V_m = 22.081$ );

$c$ ——硫酸标准滴定溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

$V$ ——硫酸标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

$f$ ——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;

$V_{\text{余}}$ ——湿式气体流量计计量的余气体积的数值, 单位为毫升 (mL)。

取 3 次连续测定结果的算术平均值作为测定结果, 3 次连续测定结果的极差值应不大于 0.3%。

### 7.2 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 (2) 计算:

$$f = \frac{(P - P_{\text{H}_2\text{O}}) T_0}{P_0 T} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$P$ ——测定时的大气压的数值, 单位为帕斯卡 (Pa);

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ——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)。

计算结果精确至 0.000 1。

### 7.3 空速

原料气空速  $S_v$ , 数值以每小时 ( $\text{h}^{-1}$ ) 表示, 按公式 (3) 计算:

$$S_v = 3.6 \times 10^3 \times \frac{V_{\text{余}} f}{V_{\text{催}} t} \times \frac{100 + \varphi}{100 - \varphi} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$V_{\text{余}}$ ——湿式气体流量计计量的余气体积的数值, 单位为毫升 (mL);

$f$ ——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;

$\varphi$ ——出口氨体积分数, 以 % 表示;

(21)

5

**HG/T 5585—2019**

$V_{\text{催}}$ ——催化剂试料的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$t$ ——通气吸收时间的数值，单位为秒（s）。

计算结果精确至 1。

注：空速的偏差符合要求（ $\pm 300 \text{ h}^{-1}$ ）时，活性测定结果有效；反之，通过调节气体空速重新进行试验，直至符合。

**附 录 A**  
**(规范性附录)**  
**反应器等温区长度的测定**

**A.1 装填**

在五槽反应器 4 个反应管底部的筛板上垫一层细不锈钢丝网，装满粒度为 1.0 mm~1.4 mm 的石英砂，敲实，再用不锈钢丝网封口，拧紧封头螺母。将五槽反应器接到活性试验装置中，将热电偶插入五槽反应器中心管内。

**A.2 测定步骤**

向反应器内通入原料气，升温，将温度、压力、空速控制到催化剂活性试验条件，待条件稳定 2 h 后开始测定等温区。

具体按下列步骤进行：

- a) 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热电偶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。
- b) 将反应器温度升至 500℃，恒温，待条件稳定 2 h 后，按 a) 的步骤测定 500℃ 下的等温区。
- c) 取 500℃ 和 400℃ 的共同区间作为该反应器等温区，该区间长度即为反应器等温区长度，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，确定五槽反应器底部装填石英砂的高度和催化剂试料装填位置，计算出热电偶插入的长度。

**附 录 B**  
(规范性附录)  
**催化剂紧堆密度的测定**

**B.1 试样的堆积**

将适量的试样（见 5.2）分成若干份，依次加入到 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 紧堆密度的计算**

紧堆密度  $\rho$ ，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）。

计算结果保留到小数点后 2 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不大于 2.0%。