

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4348—2012

轻油蒸汽转化催化剂活性试验方法

Test method of naphtha steam reforming catalysts

2012-12-28 发布

2013-06-01 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。

本标准的附录 A 为规范性附录。

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：山东齐鲁科力化工研究院有限公司、南化集团研究院。

本标准主要起草人：程玉春、高步良、田力、尹长学、谭永放、李世勤。

轻油蒸汽转化催化剂活性试验方法

警告——本标准所涉及的试验用原料(原料气)和尾气(含 H_2 、 CO 、 CO_2 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。

1 范围

本标准规定了轻油蒸汽转化催化剂的试验方法。

本标准适用于以石脑油、炼厂气、液态烃等为原料的轻油蒸汽转化催化剂。

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,仅所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。

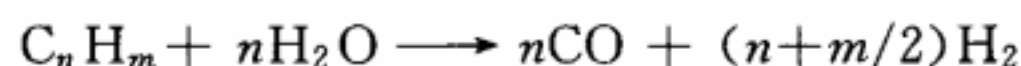
GB/T 6003.1 金属丝编织网试验筛

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

3.1 原料气中的碳氢化合物在轻油蒸汽转化催化剂的作用下,发生化学反应生成氢气、一氧化碳、二氧化碳以及甲烷等,其化学反应方程式如下:



分析反应前的烃原料组成以及反应后气体中烃类体积分数,计算出其反应后 C_2 以上组分的体积分数,以此表征催化剂活性。

3.2 原料气中的甲烷在轻油蒸汽转化催化剂的作用下,发生化学反应生成氢气、一氧化碳以及二氧化碳等,其化学反应方程式如下:



分析反应后的一氧化碳、二氧化碳的体积分数,计算出其反应后单位时间和单位质量催化剂所转化的甲烷的体积分数,以此表征催化剂活性。

4 试验装置

4.1 流程

轻油蒸汽转化催化剂活性试验装置示意图见图 1、图 2。

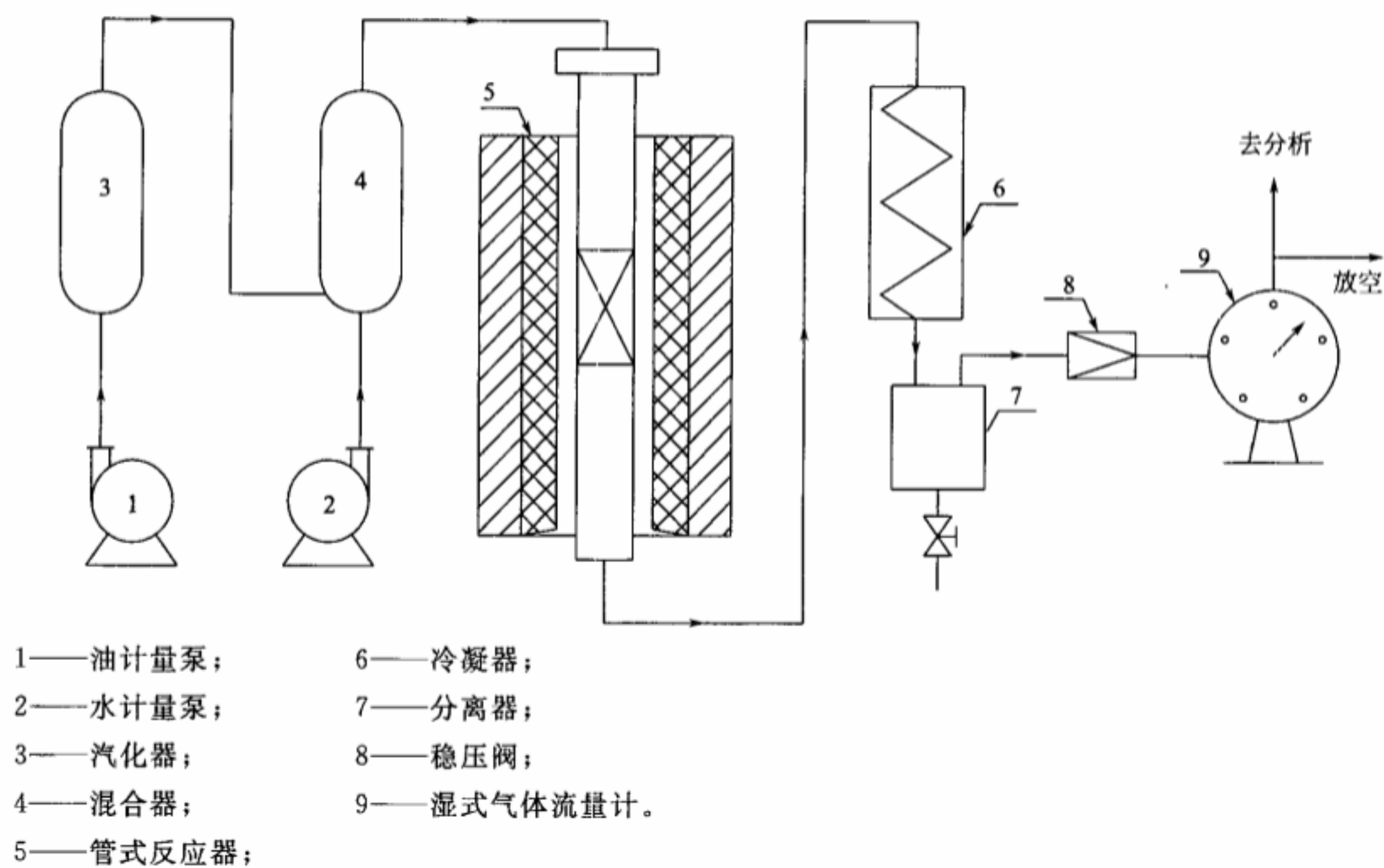


图 1 轻油蒸汽转化催化剂(上段)活性试验装置示意图

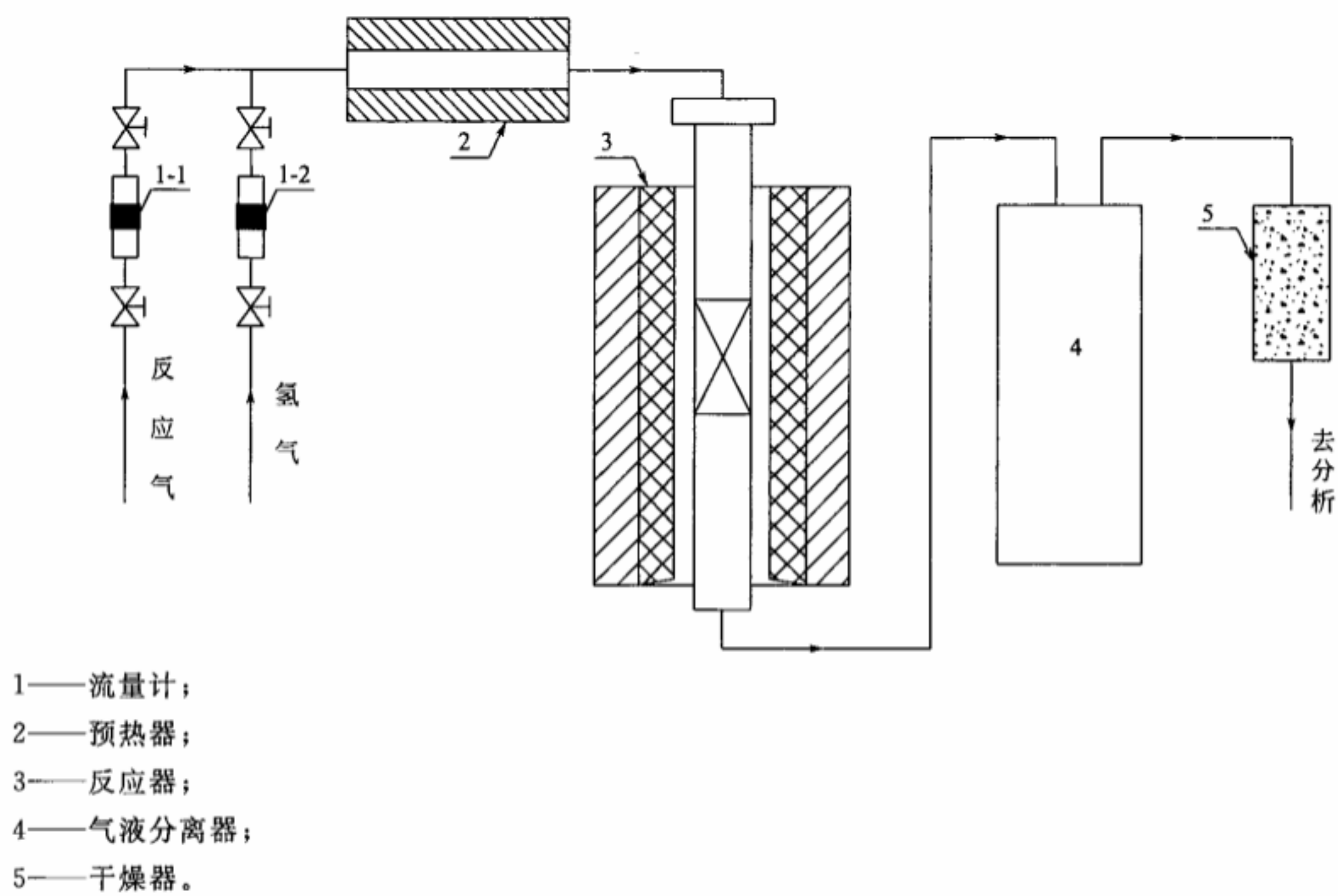


图 2 轻油蒸汽转化催化剂(下段)活性试验装置示意图

4.2 主要性能

轻油蒸汽转化催化剂活性试验装置主要性能设计参数见表 1。

表 1 活性试验装置主要性能设计参数

项 目	参 数	
	上 段	下 段
反应器中反应管的规格/mm	φ25×3	φ10×2
最高使用压力/MPa	5.0	0.5
最高使用温度/℃	950	950
平行性(绝对差值)/% ≤	5	5
复现性(绝对差值)/% ≤	5	5

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 5 章和第 6 章的规定。

5 上段催化剂

5.1 采样

5.1.1 实验室样品

按 GB/T 6678 中的规定取得。

5.1.2 试样

取适量实验室样品破碎后,用孔径为 0.850 mm 和 2.00 mm 的试验筛(符合 GB/T 6003.1 中 R 40/3 系列)筛分。取粒度为 0.850 mm~2.00 mm 的试样按附录 A 的规定测定其堆积密度。

5.1.3 试料

根据试样的堆积密度,称取 45 mL 的试样(5.1.2),精确至 0.1 g,待用。

5.2 试验步骤

5.2.1 原料

直馏轻油:干点≤180℃,芳烃体积分数≤12%,烯烃体积分数≤1%,硫的质量分数<0.5 mg/kg;
去离子水:符合 GB/T 6682 中的二级水;
氢气:99.9%(体积分数)。

5.2.2 试料的填装

在反应器的反应管底部托盘上装一层粒度为 3.00 mm~5.00 mm 的惰性氧化铝,并敲实填充至规定的位置。将催化剂试料(5.1.3)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,并测量其催化剂床层的装填高度(约为 270 mm);拧紧反应器螺帽后,将反应器接入试验系统。打开原料气总阀,向系统内通入原料气,并稳定在 3.0 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,则视为系统密封。试漏符合要求后打开系统出口阀排气,使系统降至常压,并将三支热电偶插入热电偶套管内,使其热端位于催化剂床层的顶部入口、中部 2/3 处、底部出口。

5.2.3 升温还原

催化剂在未经还原前不具有活性。使用前必须采用氢气将氧化镍还原为镍,还原后的活性镍对轻油转化反应具有良好的活性。

其还原反应方程式如下:



还原步骤:向反应器内通入还原气(氢气和水,其物质的量比为 6.0),空速为 1 000 h⁻¹,系统压力为 0.5 MPa。其升温还原操作按表 2 的规定。

表 2 还原操作条件

温度范围 /℃		升温速率 /(℃/h)	所需时间 /h
室温～	480℃(催化剂床层入口)	120	4
	750℃(催化剂床层 2/3 处)	185	
	800℃(催化剂床层出口)	200	
恒温	480℃(催化剂床层入口)	0	8
	750℃(催化剂床层 2/3 处)		
	800℃(催化剂床层出口)		

5.2.4 活性的测定

5.2.4.1 活性的测定条件

轻油蒸汽转化催化剂活性的测定条件见表 3。

表 3 活性的测定条件

项 目		条 件
试料装填量/mL		45
原料空速/h ⁻¹ (碳空速)		8 000±50
水碳比		2.5
系统压力/MPa		3.0
活性测定温度/℃	催化剂床层入口	480±5
	催化剂床层 2/3 处	670±5
	催化剂床层出口	750±5

5.2.4.2 活性测定步骤

还原结束后,改通轻油原料,在 0.5 h 内将压力升至 3.0 MPa、空速提至 8 000 h⁻¹。待反应器温度、原料空速等稳定 10 h 后,用分析仪分析转化气中的 C₂ 组分的体积分数,然后每隔 1 h~1.5 h 分析一次。当连续三次所测定出口 C₂ 以上烃类体积分数<0.2%,则可以结束试验。

5.2.5 停车

试验结束后,切断系统电源,排放冷凝器中的冷凝水,然后关闭原料气总阀和冷凝水总阀。

5.3 结果计算

催化剂活性以转化后组分中 C₂ 以上烃类的残余量计,数值以%表示。

取三次连续测定结果的算术平均值作为测定结果。

6 下段催化剂

6.1 采样

6.1.1 实验室样品

按 GB/T 6678 中的规定取得。

6.1.2 试样

取适量实验室样品置于研钵内研碎,用孔径为 0.300 mm 和 0.500 mm 的试验筛(符合 GB/T 6003.1中 R 40/3 系列)筛分。

6.1.3 试料

称取 0.1 g 的试样(5.2),精确至 0.001 g,待用。

6.2 试验步骤

6.2.1 原料

- 甲烷:硫的体积分数小于 5×10^{-7} ,甲烷的体积分数大于 99 %;
- 去离子水:符合 GB/T 6682 中的二级水;
- 氢气: 99.9 %(体积分数)。

6.2.2 试料的填装

在反应器的反应管底部托盘上装一层粒度为 0.500 mm~1.00 mm 的惰性氧化铝,并敲实填充至规定的位置。将催化剂试料(6.1.3)小心倒入反应管内,轻轻敲击管壁,使催化剂床层装填紧密,并测量其催化剂床层的装填高度;拧紧反应器螺帽后,将反应器接入试验系统。打开原料气总阀,向系统内通入原料气,并稳定在 0.5 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,则视为系统密封。试漏符合要求后打开系统出口阀排气,使系统降至常压,并将热电偶插入热电偶套管内,使其热端位于催化剂床层的中部。

6.2.3 升温还原

催化剂在未经还原前不具有活性。使用前必须采用氢气将氧化镍还原为镍,还原后的活性镍对轻油转化反应具有良好的活性。
其还原反应方程式如下:



还原步骤:向反应器内通入还原气(氢气和水,其物质的量比为 3.0),空速为 20 000 h⁻¹,系统压力为常压。其升温还原操作按表 4 的规定。

表 4 还原操作条件

温度范围 /℃	升温速率 /(℃/h)	所需时间 /h
室温~750	500	1.5
750	0	2

6.2.4 活性的测定

6.2.4.1 活性的测定条件

轻油蒸汽转化催化剂活性的测定条件见表 5。

表 5 活性的测定条件

项 目	条 件
试料装填量/g	0.1
原料空速/h ⁻¹	40 000±50
水碳比	3.0
系统压力	常压
活性测定温度/℃	750±5

6.2.4.2 活性测定步骤

还原结束后,改通天然气原料。待反应器温度、原料空速等稳定 2 h 后,用分析仪分析转化气中一氧化碳、二氧化碳的体积分数,并计算其甲烷的转化速率,然后每隔 0.5 h 分析一次。当连续三次测定

甲烷转化速率的相对偏差 $\leq 3\%$ ，则可以结束试验。

6.2.5 停车

试验结束后，切断系统电源，关闭原料气总阀。

6.3 结果计算

催化剂活性以甲烷的转化速率 γ 计，数值以毫升每克分 $[\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{min})]$ 表示，按式(1)计算：

$$\gamma = \frac{\sum C \cdot Q_t}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\sum C$ ——尾气中 CO 、 CO_2 体积分数的数值，以 $\%$ 表示；

Q_t ——转化气流量的数值，单位为毫升每分 (mL/min) ；

m ——试料的质量的数值，单位为克 (g) 。

取三次连续测定结果的算术平均值作为测定结果，三次测定结果的相对偏差应 $\leq 3\%$ 。

附 录 A
(规范性附录)
催化剂堆积密度的测定

A.1 试样的堆积

将适量的试样(5.1.2)分成若干份,依次加入 100 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。

A.2 试样的称量

称量振实的 100 mL 试样(A.1)的质量,精确至 0.1 g。

A.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,按式(A.1)计算:

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

式中:

m_2 ——100 mL 量筒和 100 mL 试样的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——100 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)。

计算结果保留三位有效数字。

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应 ≤ 0.2 g。

中华人民共和国
化工行业标准
轻油蒸汽转化催化剂活性试验方法
HG/T 4348—2012
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)
化学工业出版社印刷厂
880mm×1230mm 1/16 印张3/4 字数16千字
2013年3月北京第1版第1次印刷
书号：155025·1441

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：12.00元 版权所有 违者必究