

ICS 71. 100. 99

G 74

备案号:38602—2013

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4352—2012

### 一氧化碳低温变换催化剂 加压活性试验方法

Test method of activity for low temperature carbon monoxide shift  
catalysts in high pressure

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～附录 D 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:南化集团研究院、西安向阳航天材料股份有限公司。

本标准主要起草人:陈延浩、邱爱玲、彭东、吴结华、谢龙、董金成。

# 一氧化碳低温变换催化剂加压活性试验方法

## 1 范围

本标准规定了一氧化碳低温变换催化剂的加压活性试验方法。

本标准适用于合成氨及制氢装置中一氧化碳加水蒸气制氢的一氧化碳低温变换催化剂。

## 2 规范性引用文件

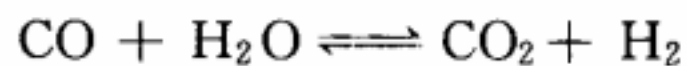
下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6003.1 金属丝编织网试验筛

HG/T 3556 一氧化碳低温变换催化剂

## 3 原理

原料气中的一氧化碳与一定比例的水蒸气在一氧化碳低温变换催化剂的作用下,发生化学反应生成二氧化碳和氢气,其化学反应方程式如下:



用气相色谱仪(或其他一氧化碳分析仪)分析反应前后气体中一氧化碳体积分数,计算出其一氧化碳转化率,以此表征催化剂活性。

## 4 试验装置

### 4.1 流程

一氧化碳低温变换催化剂加压活性试验装置示意图见图 1。

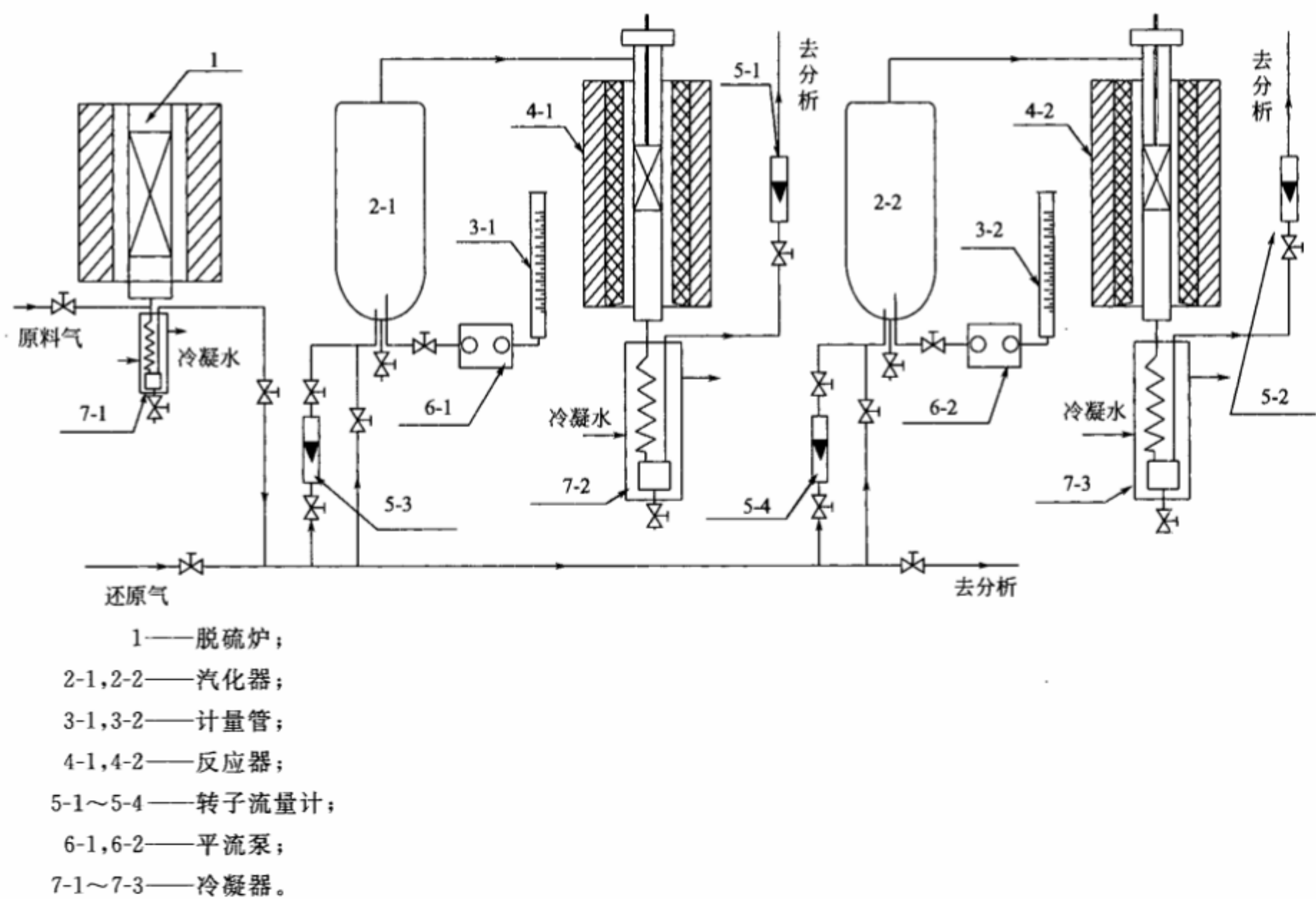


图 1 一氧化碳低温变换催化剂加压活性试验装置示意图

4.2 主要性能

一氧化碳低温变换催化剂加压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
反应器中反应管的规格/mm	φ38×3
反应器的等温区长度 <sup>a</sup> /mm	≥ 50
最高使用压力/MPa	2.0
最高使用温度/℃	500
平行性(绝对差值)/%	≤ 2
复现性(绝对差值)/%	≤ 3
<sup>a</sup> 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 采样

5.1 实验室样品

按 HG/T 3556 中的规定取得。

5.2 试样

取适量原粒度[φ5 mm×(4~5) mm]实验室样品用孔径为 4.0 mm 的试验筛(符合 GB/T 6003.1

中 R 40/3 系列)筛去粉尘、碎粒,并按附录 B 的规定测定其堆积密度。

5.3 试料

根据试样的堆积密度,称取 30 mL 的试样(5.2),精确至 0.1 g,待用。

6 试验步骤

警告——本标准所涉及的试验用原料气和尾气(含 CO、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>)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。

6.1 原料气的配制

原料气(以体积分数计)由一氧化碳(2.5 %~4.0 %)、二氧化碳(14.0 %~20.0 %)组成,其余由氢氮气(3 : 1)组成。

根据原料气的组成和高压储气罐的最终压力,计算出所需一氧化碳、二氧化碳的体积分数。向储气罐内压入计算好体积分数的一氧化碳、二氧化碳,并用氢氮气稀释至最终压力。

6.2 试料的填装

在反应器的反应管底部垫一层不锈钢筛板,将处理干净的粒度为 4 mm~5 mm 的瓷球装入反应管内,并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(5.3)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,然后加上一层不锈钢筛板,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 2.5 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。将测温热电偶插入热电偶套管内,使其热端位于气体入口离开催化剂床层 5 mm 临界面处。

6.3 升温还原

一氧化碳低温变换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铜还原为铜,还原后的铜对一氧化碳的变换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(氢氮气),空速为 1 000 h<sup>-1</sup>(空速相关的流量校正见附录 C),系统压力为常压。其升温还原操作按表 2 的规定。

6.4 活性的测定

6.4.1 活性的测定条件

一氧化碳低温变换催化剂加压活性的测定条件见表 3。

表 2 还原操作条件

温度范围 /℃	升温速率 /(℃/h)	所需时间 /h	还原气中氢气浓度 /%
室温~120	50	2	3~5
120	0	2	3~5
120~200	20	4	3~5
200	0	2	逐渐提高至 15
200	0	2	15

表 3 活性的测定条件

项 目	条 件
试料装填量/mL	30
原料气空速 <sup>a</sup> /h <sup>-1</sup>	4 000±50
水蒸气与原料气体积比 <sup>b</sup>	0.33±0.02
系统压力/MPa	2.0±0.02
活性测定温度/℃	200±1
<sup>a</sup> 空速相关的流量校正见附录 C。 <sup>b</sup> 水蒸气与原料气体积比的测定见附录 D。	

6.4.2 耐热后活性的测定

还原结束后，切断还原气，接通原料气。在 0.5 h 内将反应器升压至 2.0 MPa，空速提至 4 000 h<sup>-1</sup>；在 1 h 内将反应器温度升至 400 ℃，保持 2 h，然后迅速降温至 200 ℃；保温管汽化器同时升温，控制保温管温度约 150 ℃、汽化器温度约 250 ℃；启动平流泵，待反应器压力、温度、原料气空速、水汽比以及汽化器温度等稳定 1.5 h~2 h 后，用气相色谱分析仪(或其他一氧化碳分析仪)分析原料气和变换气中的一氧化碳体积分数，并计算其一氧化碳转化率，然后每隔 1 h~1.5 h 分析一次。当连续三次测定一氧化碳转化率的绝对差值≤2 %，则可以结束试验。

6.5 停车

试验结束后，先关闭原料气总阀，系统排气降压，同时排放冷凝器中的冷凝水，当系统降至常压时，关闭平流泵，停止注水，最后切断系统电源、关闭冷凝水总阀。

7 结果计算

催化剂活性以一氧化碳转化率 E 计，数值以 % 表示，按式(1)计算：

$$E=\frac{(\varphi_1-\varphi_2)\times100}{\varphi_1\times(100+\varphi_2)}\times100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- φ<sub>1</sub>——原料气中一氧化碳的体积分数的数值，以 % 表示；
  - φ<sub>2</sub>——变换气中一氧化碳的体积分数的数值，以 % 表示。
- 取三次连续测定结果的算术平均值作为测定结果，三次测定结果的绝对差值应≤2 %。



## 附 录 A

## (规范性附录)

## 反应器等温区长度的测定

- A.1** 在反应器底部垫一层不锈钢筛板,装满直径为 4 mm~5 mm 的瓷球,并敲实,拧紧封头螺母。将反应器接到活性试验装置中,试压试漏至合格,向热电偶套管内插入热电偶。
- A.2** 向反应器内通入原料气并升温,将温度、压力、空速、水蒸气与原料气体积比控制在活性试验条件下,待条件稳定 2 h 后开始测定等温区。
- A.3** 将热电偶插入反应器电偶套管内的适当位置,记下热电偶插入反应器电偶套管内的长度和相应的温度(即原点处的温度)。将热电偶沿反应器电偶套管向外拉,每拉出 10 mm,等 1 min 左右,记录稳定后的温度,直至温度相差 2℃ 以上为止。随后再将热电偶向反应器电偶套管内插入,方法同上,直到热电偶插到原点位置为测定一次。
- A.4** 按 A.3 的步骤再重复测定一次,取两次测定的共同区间为该温度下的等温区。
- A.5** 将反应器温度升至 400℃ 恒温,待条件稳定 2 h 后,按 A.3、A.4 的步骤测定 400℃ 下的等温区。取 200℃ 和 400℃ 的共同区间作为该反应器的等温区。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℃。等温区的长度应不小于 50 mm。
- A.6** 若所测温度显示不出等温区或等温区长度不符合要求,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.7** 根据测得等温区的长度,确定反应器底部装填瓷球的高度和催化剂试料装填高度,并计算出热电偶插入的长度。

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(5.2)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(B.1)的质量,精确至 0.1 g。

B.3 堆积密度的计算

催化剂堆积密度  $\rho$ ,数值以克每毫升(g/mL)表示,按式(B.1)计算:

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

式中:

$m_2$ ——250 mL 量筒和 100 mL 试样的质量的数值,单位为克(g);

$m_1$ ——250 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。

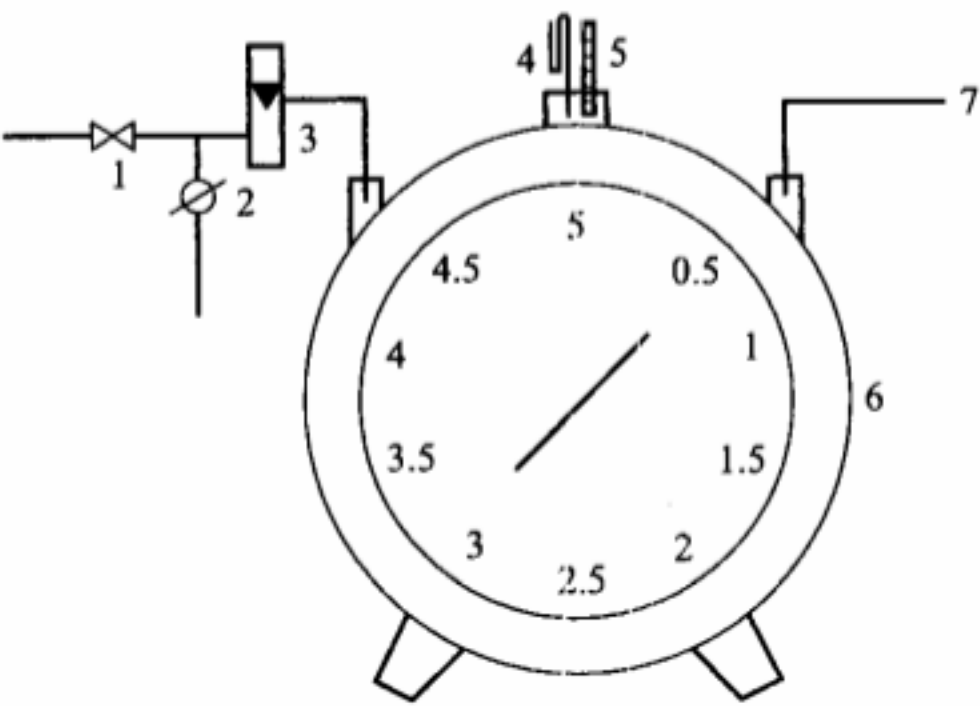
取平行测定结果的算术平均值作为测定结果,平行测定结果的绝对差值应 $\leq$ 0.02 g。



附 录 C  
(规范性附录)  
转子流量计流量校正

C.1 校正装置

湿式气体流量计比对法流量校正装置示意图见图 C.1。



- 1——原料气进气阀；
- 2——气量调节考克；
- 3——转子流量计；
- 4——水压差计；
- 5——温度计；
- 6——湿式气体流量计；
- 7——放空。

图 C.1 湿式气体流量计比对法流量校正装置示意图

首先调节好湿式气体流量计的水平,再拧开水位溢流孔的螺帽,向湿式气体流量计内加入蒸馏水,当水由溢流孔漫出时,停止加水,待溢流孔不漫水时,拧紧溢流孔螺帽。

C.2 流量计算

C.2.1 还原气的体积流量

还原气的体积流量  $Q_1$ ,数值以毫升每分钟(mL/min)表示,按式(C.1)计算:

$$Q_1 = \frac{SvV_{cat}P_0T}{60PT_0} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

- $Sv$ ——还原气空速的数值,单位为每小时( $h^{-1}$ );
- $V_{cat}$ ——催化剂试料的数值,单位为毫升(mL);
- $P_0$ ——标准状态下的大气压的数值,单位为帕斯卡(Pa)( $P_0=101325$ );
- $T$ ——测定时室温的热力学温度的数值,单位为开尔文(K);
- $P$ ——测定时的大气压的数值,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)( $T_0=273$ )。

C.2.2 原料气的体积流量

原料气的体积流量  $Q_2$ ,数值以毫升每分钟(mL/min)表示,按式(C.2)计算:

$$Q_2 = \frac{SvV_{cat}P_0T}{60PT_0} \times \left(1 + \frac{\varphi E}{10\,000}\right) \dots\dots\dots (C.2)$$

式中：

$S_v$ ——原料气空速的数值，单位为每小时( $\text{h}^{-1}$ )；

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

$P_0$ ——标准状态下的大气压的数值，单位为帕斯卡( $\text{Pa}$ )( $P_0 = 101325$ )；

$T$ ——测定时室温的热力学温度的数值，单位为开尔文( $\text{K}$ )；

$P$ ——测定时的大气压的数值，单位为帕斯卡( $\text{Pa}$ )；

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

$\varphi$ ——原料气中一氧化碳体积分数的数值，以%表示；

$E$ ——一氧化碳转化率的数值，以%表示。

### C.3 校正步骤

打开进气阀，气体经转子流量计进入湿式气体流量计，用考克调节气体流量的大小。记下湿式气体流量计的起始，同时启动秒表计时，当湿式气体流量计计量一定量气体体积时，按下秒表，记下时间和湿式气体流量计的终止读数，并计算气体的体积流量。调节气体流量大小，重复测定，直至气体体积流量合格为止，确定转子流量计内浮子上端面的刻度位置。

## 附 录 D

## (规范性附录)

## 水蒸气与原料气体积比的测定

## D.1 测定装置

水蒸气与原料气体积比的测定装置见一氧化碳低温变换催化剂加压活性试验装置示意图(图1)。

## D.2 原理

利用变换气与蒸汽混合气中蒸汽能冷凝成水而与变换气分离的原理,混合气先经冷凝管冷却,使蒸汽凝结成水,积聚于有刻度的玻璃管中,而变换气则经湿式气体流量计放空。通过收集到的水和放空的变换气计算出水蒸气与原料气的体积比。

## D.3 测定步骤

## D.3.1 水消耗速率的测定

启动平流泵,将平流泵的流量选择置于某一数值,待系统稳定 10 min 后,关闭玻璃下口瓶的出口考克,让计量管中的水进入平流泵,记下计量管中水的初始读数( $V_1$ )并用秒表同时开始计时,当时间达到约 10 min 时,记下计量管中水的终止读数( $V_2$ )。

## D.3.2 原料气流量的测定

启动平流泵的同时,向系统内通入原料气(反应器内全装瓷球),调节和控制原料气流量,同时向冷凝器内通入冷却水,保持系统稳定,尾气通入湿式气体流量计。在测定水消耗速率的同时,记下湿式气体流量计起始读数  $V_3$ ,并用秒表同时计时,当时间到约 10 min 时,记下湿式气体流量计的终止读数  $V_4$ 。

## D.4 结果计算

D.4.1 水消耗速率  $Q_{\text{水}}$ ,数值以毫升每分钟(mL/min)表示,按式(D.1)计算:

$$Q_{\text{水}} = \frac{V_2 - V_1}{t} \quad \text{..... (D.1)}$$

式中:

$V_1$ ——水的初始读数的数值,单位为毫升(mL);

$V_2$ ——水的终止读数的数值,单位为毫升(mL);

$t$ ——测定所用时间的数值,单位为分钟(min)。

D.4.2 原料气流量  $Q_{\text{气}}$ ,数值以升每分钟(L/min)表示,按式(D.2)计算:

$$Q_{\text{气}} = \frac{V_4 - V_3}{t} \quad \text{..... (D.2)}$$

式中:

$V_3$ ——湿式气体流量计的初始读数的数值,单位为升(L);

$V_4$ ——湿式气体流量计的终止读数的数值,单位为升(L);

$t$ ——测定所用时间的数值,单位为分钟(min)。

D.4.3 水蒸气与原料气体积比例  $R$ ,按式(D.3)计算:

$$R = \frac{1.244 \rho_T Q_{\text{水}}}{Q_{\text{气}} f} \quad \text{..... (D.3)}$$

式中:

$\rho_T$ ——室温为  $T$  时水的密度,单位为克每毫升(g/mL);

$Q_{\text{水}}$ ——水消耗速率,单位为毫升每分钟(mL/min);

$Q_{\text{气}}$ ——原料气流量,单位为升每分钟(L/min);

$f$ ——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。

**D. 4. 4** 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  $f$ ,按式(D. 4)计算:

$$f=\frac{(P+P_1-P_{\text{H}_2\text{O}})T_0}{P_0T} \dots\dots\dots \text{(D. 4)}$$

式中:

$P$ ——测定时的大气压的数值,单位为帕斯卡(Pa);

$P_1$ ——湿式气体流量计上水压差计指示的数值,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)( $P_0=101325$ );

$T$ ——测定时室温的热力学温度的数值,单位为开尔文(K)。

中 华 人 民 共 和 国  
化 工 行 业 标 准  
一 氧 化 碳 低 温 变 换 催 化 剂 加 压 活 性 试 验 方 法  
HG/T 4352—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 $\frac{3}{4}$  字数 23 千字  
2013 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷  
书号:155025·1462

---

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