

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号:41877—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4553—2013

一氧化碳耐硫变换催化剂 中高压活性试验方法

Test method of activity for sulfur-tolerant carbon monoxide shift catalysts
in medium-high pressure

2013-10-17 发布

2014-03-01 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~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、福州大学化肥催化剂国家工程研究中心、山东齐鲁科力化工研究院有限公司、华烁科技股份有限公司、淄博鲁源工业催化剂有限公司、湖北双雄催化剂有限公司、北京三聚环保新材料股份有限公司。

本标准主要起草人：邱爱玲、江莉龙、程玉春、张雄斌、徐东刚、周志斌、赵文涛、陈延浩。

一氧化碳耐硫变换催化剂中高压活性试验方法

警告——本标准所涉及的试验用原料气和尾气(含 H_2 、 N_2 、 CO 、 H_2S 、 CO_2 、 CS_2)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

本标准规定了一氧化碳耐硫变换催化剂中高压活性试验方法。

本标准适用于工况压力大于 3.0 MPa 的合成氨及制氢等装置中,使用的一氧化碳加水蒸气制氢的一氧化碳耐硫变换催化剂。

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 试验筛 技术要求和检验 第1部分:金属丝编织网试验筛

HG/T 2779 一氧化碳耐硫变换催化剂(低压部分)

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耐硫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

一氧化碳耐硫变换催化剂中高压活性试验装置示意图见图 1。



4-1,4-2 反应器； 11-1,11-2 脱
5 汽化器； 12-1,12-2 碱
6 平流泵； 13 保

图 1 一氧化碳耐硫变换

4.2 主要性能

一氧化碳耐硫变换催化剂中高压活性试验

表 1 活性试验

项 目	
反应器中反应管的规格/mm	
反应器的等温区长度 ^a /mm	
最高使用压力/MPa	
最高使用温度/℃	
平行性(极差值)/%	
复现性(极差值)/%	
^a 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 2779 中的规定取得。

5.2 试样

取适量实验室样品,如果是条形,应处理成长度为 3.5 mm~4.0 mm 的试样;如果是球形,应处理成直径为 4.0mm~5.0mm 的试样[用孔径为 4.0 mm 和 5.0 mm 的试验筛(符合 GB/T 6003.1 中 R40/30 系列)筛分]。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 对应质量的试样,精确到 0.1 g,待用。

6 试验步骤

6.1 原料气

原料气(以体积分数计)由一氧化碳(15%~50%),二氧化碳(3%~5%),硫化氢(0.1%~0.5%),其余为氢气组成。

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 3 mm~5 mm 的瓷球装入反应管内,并敲实,填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)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装填高度,然后加上一层不锈钢筛板,不锈钢筛板上装入适量的粒度为 3 mm~5 mm 的瓷球,轻轻敲实,装满后拧紧反应器螺帽,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,并稳定在活性测定压力下,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催化剂床层内 5 mm 处。

6.3 升温硫化

向反应器内通入原料气,原料气空速为 750 h⁻¹(空速相关的流量校正见附录 C),系统压力为常压。其升温硫化操作按表 2 的规定。反应器温度升至 180 ℃时,开始向原料气中配入总硫(以 H₂S 计)为 15 g/Nm³~20 g/Nm³ 的硫化剂,直至反应器温度从 420 ℃降温时停止配硫,硫化结束。

表 2 硫化操作条件

温度范围/℃	升温速率/(℃/h)	所需时间/h
室温~250	60	4
250	0	6
250~350	50	2
350	0	4
350~420	50	1.5
420	0	2
420~350	自然降温	

6.4 活性的测定

6.4.1 一氧化碳耐硫变换催化剂中高压活性试验条件见表 3。

表 3 活性试验条件

项 目	条 件
试料装填量/mL	30
原料气空速/h ⁻¹	3 000±50
水蒸气与原料气体积比 ^a	1.0±0.02
系统压力/MPa	4.0±0.02(8.0±0.02)
活性测定温度/℃	350±1
^a 水蒸气与原料气体积比的测定见附录 D。	

HG/T 4553—2013

6.4.2 硫化结束后,将汽化器、保温管升温至约 320 ℃,控制并调节系统压力、原料气空速、水蒸气与原料气体积比、活性测定温度等试验条件,在活性试验条件下稳定至少 4 h 后,开始分析反应器进口气体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 1.5 h~2.0 h 测定一次。当连续三次一氧化碳转化率的极差值≤1.0 %,则可以结束试验。

6.4.3 试验结束后,先关闭原料气总阀,系统排空降压,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。

7 结果计算

活性以一氧化碳转化率 E 计,按式(1)计算:

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

式中:

φ_1 原料气中一氧化碳体积分数的数值,以%表示;

φ_2 变换气中一氧化碳体积分数的数值,以%表示。

取三次连续测定结果的算术平均值作为测定结果,三次测定结果的极差值应≤1.0 %。

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 3 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 将反应器温度升温至 420℃ 恒温,待条件稳定 2 h 后,按 A.3、A.4 的步骤测定 420℃ 下的等温区。取 350℃ 和 420℃ 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 $\leq 1^{\circ}\text{C}$,等温区的长度应 $\geq 50\text{ mm}$ 。
- A.6 若所测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.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,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,精确到 0.1 g。

B.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(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 试样质量的数值,单位为克(g);

m_1 250 mL 量筒质量的数值,单位为克(g);

V 试样体积的数值,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,平行测定结果的相对误差应不大于 2.0 %。

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。

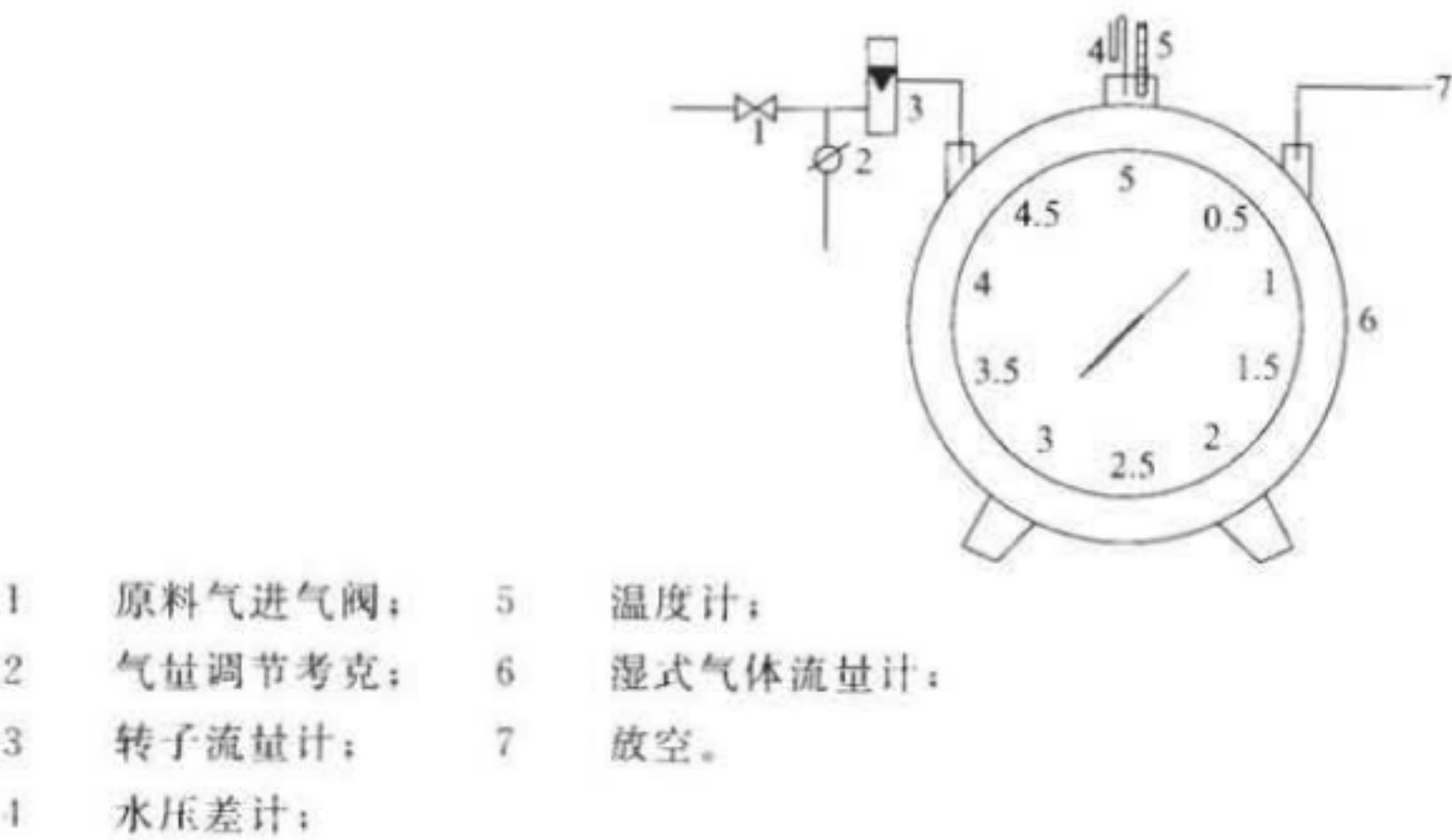


图 C.1 湿式气体流量计比对法流量校正装置示意图

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

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.1)计算:

$$Q_2 = \frac{S_v V_{cat} p_0 T}{60 p T_0} \times \left(1 + \frac{\varphi E}{10\,000}\right) \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

- S_v 原料气空速的数值,单位为每小时(h^{-1});
- V_{cat} 催化剂试料体积的数值,单位为毫升(mL);
- p_0 标准状态下大气压的数值,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);
- p 测定时大气压的数值,单位为帕斯卡(Pa);
- T_0 标准状态下热力学温度的数值,单位为开尔文(K)($T_0 = 273$);
- φ 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。

C.3 校正步骤

打开进气阀 1,气体经转子流量计进入湿式气体流量计,用考克 2 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

测定装置见图 1。

D.2 原理

本标准活性试验装置采用平流泵将水定量地打入汽化器,水在汽化器内全部汽化并和原料气混合,形成一定比例的混合气体进入反应器进行变换反应。

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据,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 冷凝分离后的原料气流量的测定

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.3.3 水蒸气与原料气体积比例的计算

D.3.3.1 水消耗速率 Q_k ,数值以毫升每分钟(mL/min)表示,按式(D.1)计算:

$$Q_k = \frac{V_2 - V_1}{t} \quad \dots\dots (D.1)$$

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.3.3.2 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:

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

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.3.3.3 水蒸气与原料气体积比例 R ,按式(D.3)计算:

$$R = \frac{1.214 \rho_T Q_k}{Q_{\text{气}} f} \quad \dots\dots (D.3)$$

式中:

- ρ_T 室温为 T 时水的密度,单位为克每毫升(g/mL);
 Q_k 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.3.3.4 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:

$$f = \frac{(p + p_1 - p_{H_2O}) T_0}{p_0 T} \dots\dots\dots (D.4)$$

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_{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) ($p_0 = 101325$);
- 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
一氧化碳耐硫变换催化剂
中高压活性试验方法

HG/T 4553—2013

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21千字

2014年2月北京第1版第1次印刷

书号:155025·1614

购书咨询:010-64118888

售后服务:010-64118899

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