

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号：56390—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5029—2016

钴钼硫化催化剂活性试验方法

Test method of activity for cobalt molybdenum curing uses catalyst

2016-10-22 发布

2017-04-01 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、江苏省产品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人：钟立宏、耿宁、邱爱玲、陆建国、史志刚。

钴钼硫化催化剂活性试验方法

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 ）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；本标准并未揭示所有可能的安全问题，使用者应严格按照有关规定正确使用，并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了钴钼硫化催化剂活性试验方法。

本标准适用于以无机硫为活性组分，通过共沉淀法制备的钴钼硫化用催化剂。

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

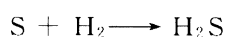
GB/T 6003.1 试验筛 技术要求和检验 第1部分：金属丝编织网试验筛

GB/T 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

钴钼硫化催化剂与氢气发生反应生成硫化氢气体，其化学反应方程式如下：



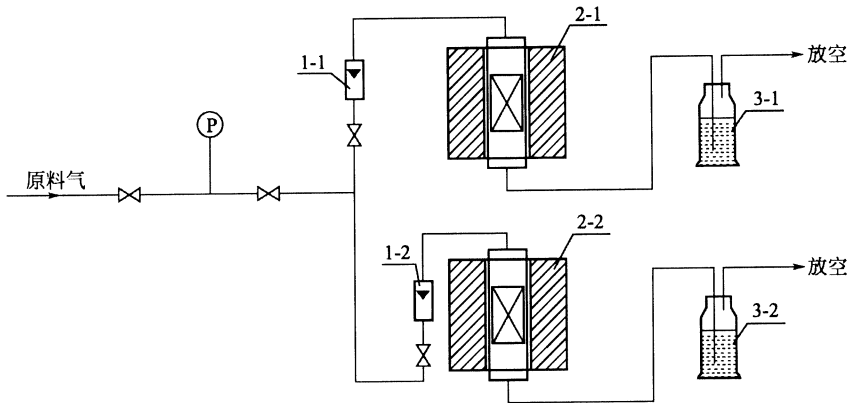
通过测定反应器出口硫的质量浓度来表征催化剂的活性。

4 试验装置

4.1 流程

钴钼硫化催化剂活性试验装置示意图见图1。

HG/T 5029—2016



说明：
1-1、1-2 —— 转子流量计；
2-1、2-2 —— 反应器；
3-1、3-2 —— 吸收瓶。

图 1 钴钼硫化催化剂活性试验装置示意图

4.2 主要性能

钴钼硫化催化剂活性试验装置主要性能参数见表 1。

表 1 钴钼硫化催化剂活性试验装置主要性能参数

项 目	参 数
反应器中反应管规格/mm	Φ38×3
反应器等温区长度 ^a /mm	≥ 50
系统压力/Pa	常压
最高使用温度/℃	450
平行性(绝对差值)/(g/m ³)	≤ 1
复现性(绝对差值)/(g/m ³)	≤ 2
^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 GB/T 6678 的规定取得。

5.2 试样

取适量实验室样品，置于瓷研钵内破碎研细，再用孔径为 3.35 mm 和 4.00 mm 的试验筛（符合 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列）筛分。取粒度为 3.35 mm～4.00 mm 的试样，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 对应质量的试料，精确至 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（28 %～32 %）、二氧化碳（6 %～10 %）、氢气（35 %～65 %）、氧气（应低于 0.5 %），其余为惰性气体组成。

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，将处理干净的瓷球（ $\Phi 4\text{ mm} \sim \Phi 6\text{ mm}$ ）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 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，测量其催化剂床层装填高度。然后加上一层不锈钢筛板，拧紧反应器螺帽，将反应器接入试验系统。

6.3 试漏

打开原料气总阀，向系统内通入原料气，并稳定在 0.1 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。打开系统出口阀，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临界面处。

6.4 活性的测定

6.4.1 测定步骤

试漏结束后，将反应器以 120 °C/h 的速率升温至 200 °C，控制并调节系统压力为常压、原料气空速为 1 000 h⁻¹（原料气空速的测定见附录 C）、活性测定温度为 200 °C。待试验条件稳定 2 h 后，分析并计算反应器出口气体中硫的质量浓度。然后每隔 1.0 h～1.5 h 测定一次。当连续 3 次硫的质量浓度的极差值不大于 1.0 g/m³ 时，可以结束试验。

6.4.2 硫质量浓度的测定（汞量法）

6.4.2.1 一般规定

本章所用试剂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。试验中所用的标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 601 和 GB/T 603 的规定制备。

6.4.2.2 试剂

6.4.2.2.1 硝酸：分析纯。

6.4.2.2.2 氢氧化钠溶液：10.0 g/L。

6.4.2.2.3 汞离子标准溶液： $c(\text{Hg}^{2+}) = 20\text{ mg/L}$ 。

称取 68.0 mg 氧化汞（以氧化汞含量 99.6 % 为基准计算）于 100 mL 烧杯中，加入 6 mL 硝酸，使其完全溶解，加入适量蒸馏水，移至 500 mL 棕色容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

HG/T 5029—2016

6.4.2.2.4 汞离子标准溶液： $c(\text{Hg}^{2+})=4\text{ mg/L}$ 。

吸取 20.00 mL 汞离子标准溶液（见 6.4.2.2.3）于 100 mL 棕色容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用时现配。

6.4.2.2.5 双硫脲三氯甲烷指示液：0.01 g/L。

6.4.2.3 仪器

6.4.2.3.1 医用注射器：2 mL。

6.4.2.3.2 锥形瓶：50 mL。

6.4.2.3.3 湿式气体流量计：2 L。

6.4.2.4 分析步骤

在 50 mL 锥形瓶中加入约 10 mL 氢氧化钠溶液，用橡胶塞塞紧，抽真空。用注射器抽取 2 mL 尾气，注入锥形瓶中，振摇，使尾气中的硫化氢被氢氧化钠溶液充分吸收。加入 1 滴双硫脲三氯甲烷指示液，用汞离子标准溶液（见 6.4.2.2.4）滴定至微红色为终点。同时做空白试验。

7 结果计算

尾气中硫质量浓度 ρ ，数值以克每立方米（ g/m^3 ）表示，按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{c(V_1 - V_2)}{V'_{\text{气}}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c ——汞离子标准溶液（见 6.4.2.2.4）的浓度的数值，单位为毫克每升（ mg/L ）；

V_1 ——汞离子标准溶液耗用的体积的数值，单位为毫升（ mL ）；

V_2 ——汞离子标准溶液空白试验耗用的体积的数值，单位为毫升（ mL ）；

$V'_{\text{气}}$ ——气体试样的体积的数值，单位为毫升（ mL ）。

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 3 %。

附 录 A
(规范性附录)
反应器等温区长度的测定

A.1 装填

在反应器的反应管的底部垫上筛板，装满粒度为 $\Phi 4\text{ mm} \sim \Phi 6\text{ mm}$ 的瓷球，敲实，拧紧封头螺帽。将反应器接到活性试验装置中，试漏至合格，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，升温，将温度、压力、空速控制在催化剂活性试验的条件下，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 \sim 3 min，记录稳定后的温度，直至温度相差 2 $^{\circ}\text{C}$ 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的等温区。
- b) 将反应器温度升至 400 $^{\circ}\text{C}$ 恒温，待条件稳定 2 h 后，按 a) 的步骤测定 400 $^{\circ}\text{C}$ 下的等温区。
- c) 取 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ ，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环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)
催化剂试样堆积密度的测定

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 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 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，按公式（B.1）计算：

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

式中：

m_2 ——量筒和 100 mL 试样的质量的数值，单位为克（g）；

m_1 ——量筒的质量的数值，单位为克（g）；

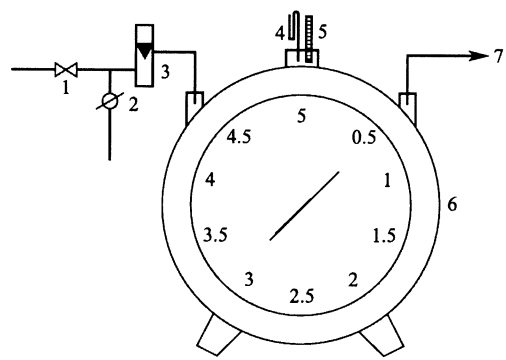
V ——试样的体积的数值，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的极差值应不大于 0.1 g/mL。

附 录 C
(规范性附录)
转子流量计流量的校正

C.1 校正装置

湿式气体流量计流量校正装置示意图见图 C.1。



- 说明：
- 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 校正步骤

打开进气阀，原料气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读数，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，计算气体的体积流量。调节气体流量大小，重复测定，直至气体体积流量为 Q 时为止，确定转子流量计内浮子上端面的刻度位置。

C.3 流量计算

气体体积流量 Q ，数值以毫升每分钟 (mL/min) 表示，按公式 (C.1) 计算：

$$Q = \frac{SVV_{cat} p_0 T}{60 p T_0} \dots\dots\dots (C.1)$$

(11)

HG/T 5029—2016

式中：

SV ——空速的数值，单位为每小时 (h^{-1})；

V_{cat} ——催化剂试样的体积的数值，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) ($p_0 = 101\,325$)；

p ——测定时的大气压的数值，单位为帕斯卡 (Pa)；

T ——测定时的室温的热力学温度的数值，单位为开尔文 (K)；

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