

ICS 71.100.99
G 74
备案号: 56398—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5037—2016

甲醇制氢催化剂活性试验方法

Test method of activity for methanol hydrogen production catalysts

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、四川天一科技股份有限公司、山东齐鲁科力化工研究院有限公司、南京国昌化工科技有限公司。

本标准主要起草人：陆建国、杜勇、程玉春、施燕飞、唐明亮、程松、贺承国。

甲醇制氢催化剂活性试验方法

1 范围

本标准规定了甲醇制氢催化剂的活性试验方法。

本标准适用于制氢工艺中甲醇加水制备氢气用催化剂。

2 规范性引用文件

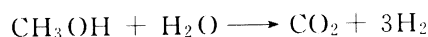
下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 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 6679 固体化工产品采样通则

3 原理

甲醇和水在催化剂作用下发生化学反应，生成氢气和二氧化碳。其化学反应方程式如下：



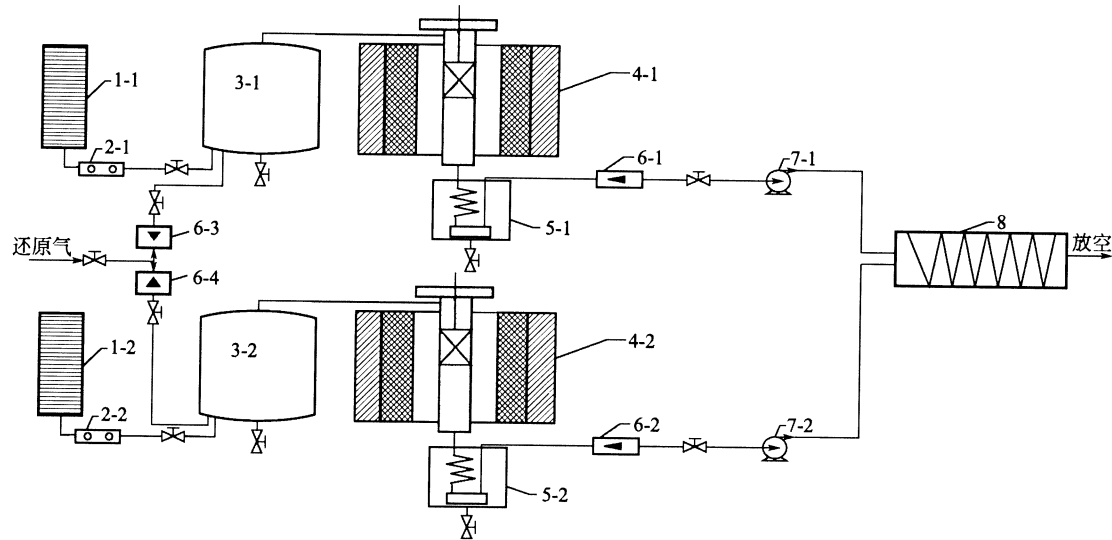
用湿式气体流量计计量单位时间内产生的气体体积、气相色谱仪分析气体中氢气的体积分数，计算出氢气的时空产率，以此表征催化剂的活性。

4 试验装置

4.1 流程

甲醇制氢催化剂活性试验装置示意图见图1。

HG/T 5037—2016



- 说明：
- 1-1, 1-2 计量管；
 - 2-1, 2-2 平流泵；
 - 3-1, 3-2 汽化器；
 - 4-1, 4-2 反应器；
 - 5-1, 5-2 冷凝器；
 - 6-1~6-4 转子流量计；
 - 7-1, 7-2 湿式气体流量计；
 - 8 气相色谱仪。

图 1 甲醇制氢催化剂活性试验装置示意图

4.2 主要性能

甲醇制氢催化剂活性试验装置主要性能设计参数见表 1。

表 1 甲醇制氢催化剂活性试验装置主要性能设计参数

项 目	参 数
反应器中反应管规格/mm	$\phi 38 \times 3$
反应器等温区长度 ^a /mm	≥ 100
最高使用压力/MPa	2.0
最高使用温度/℃	500
平行性(绝对差值)/[Nm ³ /(m ³ ·h)]	≤ 10
复现性(绝对差值)/[Nm ³ /(m ³ ·h)]	≤ 15

^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 6679 中规定取得。

5.2 试样

取适量实验室样品，用孔径为 4.0 mm 的试验筛（符合 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列）筛去粉尘、碎粒，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 60 mL 对应质量的试样，精确至 0.1 g，待用。

6 试验步骤

6.1 警告

本标准所涉及的试验用原料和尾气（含 CH_3OH 、 CO 、 H_2 、 CO_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。

6.2 催化剂的装填

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（ $\phi 4\text{ mm} \sim \phi 5\text{ mm}$ ）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）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，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，将反应器接入试验系统。

6.3 试漏

打开氮气阀，向系统内通入氮气，并稳定在 2.0 MPa。关闭系统进、出口阀门，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。

6.4 升温还原

向反应器内通入氢氮混合气 [氢气为 3 % ~ 5 %（以体积分数计），其余为氮气]，空速为 $1\,000\text{ h}^{-1}$ （空速相关流量的校正见附录 C），系统压力为常压。按表 2 的条件进行升温还原。于 230 °C 恒温 10 h 后，逐步将氢氮混合气中的氢体积分数由 3 % ~ 5 % 提高至 8 % ~ 15 %，保持 2 h，还原结束。

表 2 升温还原条件

温度范围/℃	升温速率/(℃/h)	所需时间/h
室温～120	20	5
120	0	2
120～200	10	8
200	0	10
200～230	10	3
230	0	10
230	0	2

6.5 活性的测定

还原结束后，切断还原气，系统改通原料 [原料为甲醇和水（二级水）的混合液，其摩尔比为 1：1.6]。启动平流泵，将甲醇和水送入温度约 200℃ 的汽化器中，完全汽化后进入反应器。控制并调节其系统压力为 1.0 MPa、活性测定温度为 240℃±1℃、液空速为 1.0 h⁻¹。稳定并保持 2 h 后，每隔 1.0 h～1.5 h 记录一次湿式气体流量计读数，分析气体中的氢气体积分数，计算氢气的时空产率。当连续 3 次氢气时空产率的极差值不大于 10 Nm³/（m³·h）时，可以结束试验。

6.6 氢气体积分数的测定

6.6.1 色谱仪操作条件

- 色谱柱：碳分子筛色谱柱，柱长 3 m，内径 0.5 mm；
- 柱温度：250℃（升温速率 20℃/min）；
- 检测器：热导检测器；
- 检测器温度：300℃；
- 载气（Ar）流速：30 mL/min；
- 检测气流速：20 mL/min。

6.6.2 测定步骤

以标准气体为外标样、反应产生气体为被测样，通入气相色谱仪，测定氢气的峰面积，计算出氢气体积分数。

6.7 停车

试验结束后，系统排气，关闭平流泵停止注入原料，同时排放冷凝器中的冷凝水，最后切断系统电源、关闭冷凝水总阀。

7 结果计算

7.1 氢气体积分数

氢气体积分数 φ，按公式（1）计算：

$$\varphi = \frac{A_{\varphi_1}}{A_1} \times 100\%$$

.....（1）

4

（30）

式中：

φ_1 ——标准气体中氢气体积分数；

A ——气体中氢气的峰面积；

A_1 ——标准气体中氢气的峰面积。

7.2 活性

催化剂的活性以氢气的时空产率 Y 计，数值以标准立方米每立方米小时 $[\text{Nm}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})]$ 表示，按公式 (2) 计算：

$$Y = \frac{V_1 f}{t V_2} \cdot \varphi \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V_1 ——气体的体积的数值，单位为立方米 (m^3)；

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_2 ——催化剂试料的体积的数值，单位为立方米 (m^3)；

t ——测定气体的时间的数值，单位为小时 (h)；

φ ——气体中氢气体积分数。

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 10 %。

7.3 气体体积的换算因子

测定状况下气体的体积换算为标准状态下气体的体积的换算因子 f ，按公式 (3) 计算：

$$f = \frac{(p + p_1 - p_{\text{H}_2\text{O}}) T_0}{p_0 T} \quad \dots\dots\dots (3)$$

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)；

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ ——测定时的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)；

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_0 ——标准状态下的热力学温度的数值，单位为开尔文 (K) ($T_0 = 273$)；

T ——测定时的室温的热力学温度的数值，单位为开尔文 (K)。

附 录 A
(规范性附录)
反应器等温区长度的测定

A.1 装填

在反应器底部垫一层不锈钢筛板，装满直径为 4 mm~5 mm 的瓷球，敲实，拧紧封头螺母。将反应器接到活性试验装置中，试漏合格后，向热电偶套管内插入热电偶。

A.2 测定步骤

向反应器内通入原料气并升温，将温度、压力、空速及原料气体积比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~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的等温区。
- b) 将反应器温度升至 400℃ 恒温，待条件稳定 2 h 后，按 a) 的步骤测定 400℃ 下的等温区。
- c) 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℃，等温区长度应不小于 100 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 0.1 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，按公式（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）。

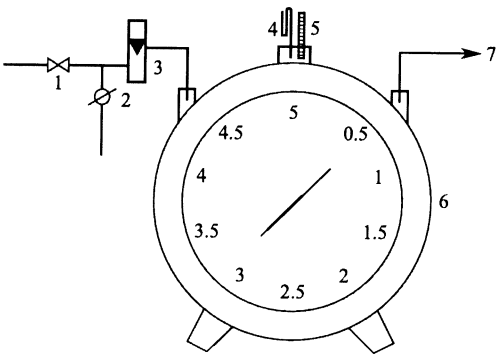
计算结果保留 3 位有效数字。

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不大于 0.02 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

湿式气体流量计比对法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 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，直至气体体积流量合格为止，确定转子流量计内浮子上端面的刻度位置。

C.3 结果计算

还原气体体积流量 Q_1 ，数值以毫升每分钟 (mL/min) 表示，按公式 (C.1) 计算：

$$Q_1 = \frac{SVV_{cat} p_0 T}{60 p T_0} \dots\dots\dots (C.1)$$

(31)

式中：

SV ——还原气的空速的数值，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) ($T_0 = 273$)。
