

ICS 71.100.99

G 74

备案号: 63677~63680—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5316~5319—2018

氨裂解制氢催化剂活性试验方法、常温 脱硫醇催化剂化学成分分析方法、氧化锰 脱硫剂硫容试验和化学成分分析方法 (2018)

2018-04-30 发布

2018-09-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5316—2018	氨裂解制氢催化剂活性试验方法	(1)
HG/T 5317—2018	常温脱硫醇催化剂化学成分分析方法	(15)
HG/T 5318—2018	氧化锰脱硫剂硫容试验方法	(27)
HG/T 5319—2018	氧化锰脱硫剂化学成分分析方法	(43)

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号：63677—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5316—2018

氨裂解制氢催化剂活性试验方法

Test method of activity for ammonia decomposition hydrogen production catalysts

2018-04-30 发布

2018-09-01 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、福州大学化肥催化剂国家工程研究中心、湖北双雄催化剂有限公司、山东省产品质量检验研究院。

本标准主要起草人：邹惠玲、詹瑛瑛、钟立宏、周志斌、张娟、滕江波。

氨裂解制氢催化剂活性试验方法

1 范围

本标准规定了氨裂解制氢催化剂活性试验方法。

本标准适用于以氨气为原料气制备氢气用铁系氨裂解制氢催化剂。

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

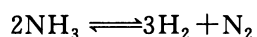
GB/T 6003.1 试验筛 技术要求和检验 第1部分：金属丝编织网试验筛

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

氨气在一定条件下通过催化剂的作用发生化学反应生成氢气和氮气，其化学反应方程式如下：



用硫酸标准滴定溶液吸收氨气，测定出口气体中氢氮混合气体积，计算出氢气体积分数，以此表征催化剂活性。

4 试验装置

4.1 流程

氨裂解制氢催化剂活性试验装置示意图见图1。

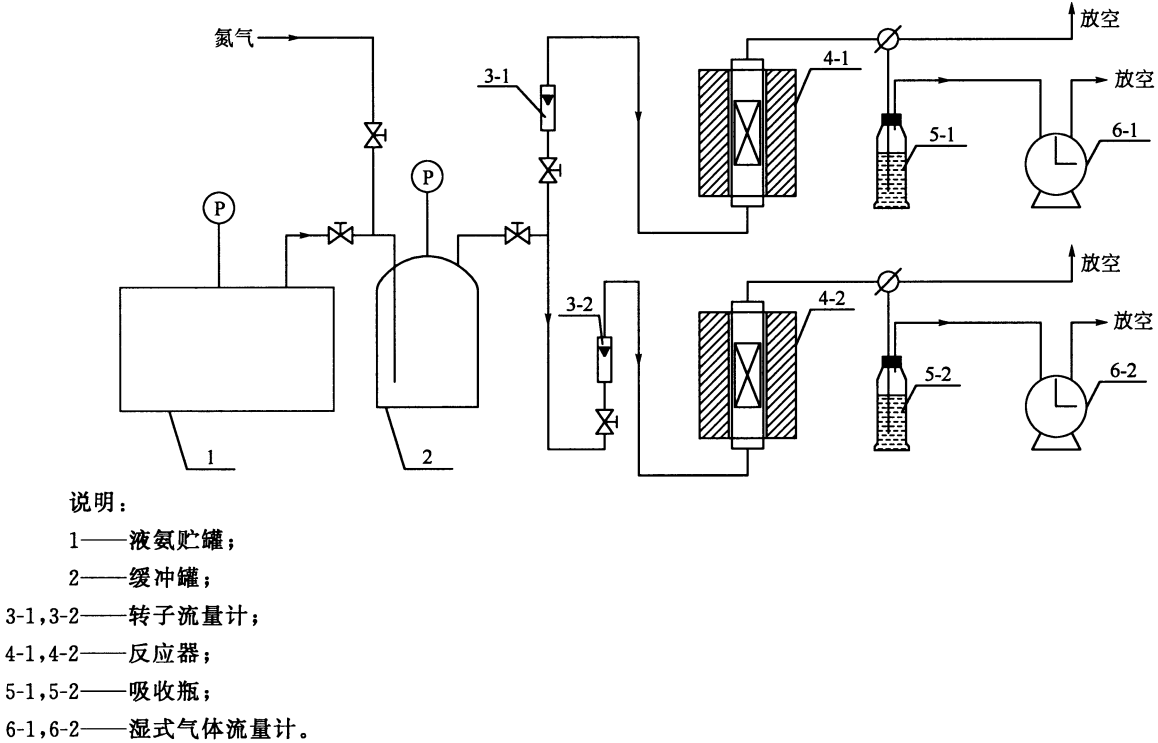


图 1 氨裂解制氢催化剂活性试验装置示意图

4.2 主要性能

氨裂解制氢催化剂活性试验装置主要性能参数见表 1。

表 1 氨裂解制氢催化剂活性试验装置主要性能参数

项 目	性能参数
反应器中反应管的规格/mm	$\phi 38 \times 3$
反应器等温区长度 ^a /mm	≥ 50
使用压力/MPa	常压
最高使用温度/℃	750
平行性（极差值）/%	≤ 0.5
复现性（极差值）/%	≤ 1.0
^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 样品

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，置于钢臼内破碎研细，用孔径为 2.00 mm 和 2.80 mm 的试验筛（按照 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列）筛分。取粒度为 2.00 mm~2.80 mm 的试样，按附录 B 的规定测定其紧堆密度。

5.3 试料

根据试样的紧堆密度，称取 30 mL 对应质量的试样，精确至 0.1 g，待用。

6 试验步骤

6.1 警示

本标准所涉及的试验用原料气和尾气（含 NH_3 、 H_2 、 N_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 原料气

原料气为氨气。

原料气中杂质含量应符合以下要求：水蒸气的体积分数小于 30×10^{-6} ，氧气的体积分数小于 10×10^{-6} ，硫（以 H_2S 计）的体积分数小于 5×10^{-6} 。

6.3 试料的装填

在反应管底部垫一只不锈钢筛板，将处理干净的粒度为 $\Phi 2 \text{ mm} \sim \Phi 3 \text{ mm}$ 的瓷球装入反应管内，敲实，填至测定等温区时所确定的位置。再在瓷球层面上加一只不锈钢筛板，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，测量其催化剂床层装填高度。然后加一只不锈钢筛板，再装入适量的粒度为 $\Phi 2 \text{ mm} \sim \Phi 3 \text{ mm}$ 的瓷球，轻轻敲实，封口，拧紧反应器螺帽。将反应器接入试验系统。

6.4 系统试漏

打开氮气钢瓶总阀，向系统内通入氮气，压力稳定在 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。试漏符合要求后，打开系统出口阀，使系统压力降至常压。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。

6.5 升温还原

向反应器内通入氨气，空速为 $1\,000 \text{ h}^{-1}$ （空速相关的流量校正见附录 C），系统压力为常压。按表 2 的条件进行升温还原。

表 2 升温还原条件

温度范围/℃	升温速率/（℃/h）	所需时间/h
室温～350	80	4
350～450	50	2
450	0	8
450～475	25	1
475	0	6
475～500	25	1
500	0	4
500～550	25	2
550	0	2

6.6 活性的测定

6.6.1 测定方法

还原结束后，控制并调节其系统压力为常压、活性测定温度为 600℃±1℃、空速为 2 000 h⁻¹。稳定并保持 2 h 后，开始测定反应器出口氢氮混合气体积，计算出氢气体积分数。然后每隔 1.0 h～1.5 h 测定一次。当连续 3 次出口氢气体积分数的极差值小于等于 0.5%，则可结束试验。

6.6.2 出口氢氮混合气体积的测定

6.6.2.1 试剂

6.6.2.1.1 硫酸标准滴定溶液： $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=1\text{ mol/L}$ ，按 GB/T 601 的规定配制。

6.6.2.1.2 甲基红指示液：按 GB/T 603 的规定制备。

6.6.2.2 测定步骤

6.6.2.2.1 量取 20.00 mL 硫酸标准滴定溶液于吸收瓶中，加入 2 滴～3 滴甲基红指示液，再加水（按照 GB/T 6682 规定的三级水）稀释至吸收瓶的 1/2 处，溶液呈红色。将吸收瓶与尾气出口、湿式气体流量计进口连接，通气吸收，至溶液变橙黄色时停止通气。

6.6.2.2.2 读取通过湿式气体流量计计量的氢氮混合气体积、湿式气体流量计的温度。气体体积精确至百位数，温度精确至个位数。

7 试验数据处理

7.1 换算因子

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 ，按公式（1）计算：

$$f=\frac{(P-P_{\text{H}_2\text{O}})T_0}{P_0T}\dots\dots\dots(1)$$

式中：

P ——测定时的大气压的数值，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）（ $P_0 = 101\,325$ ）；

T ——测定时室温的热力学温度的数值，单位为开尔文（K）。

计算结果表示到小数点后 4 位。

7.2 活性

催化剂活性以出口氢气体积分数 φ 计，按公式（2）计算：

$$\varphi = \frac{0.75fV_{\text{余}}}{0.75fV_{\text{余}} + V_{\text{m}}cV} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

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；

$V_{\text{余}}$ ——湿式气体流量计计量的氢氮混合气体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_{m} ——标准状况下氮气的摩尔体积的数值，单位为升每摩尔（L/mol）（ $V_{\text{m}} = 22.081$ ）；

c ——硫酸标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V ——硫酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

0.75——氢气与氢氮混合气体积比的数值。

取 3 次连续测定结果的算术平均值作为测定结果；3 次测定结果的极差值应小于等于 0.5 %。

附 录 A
(规范性附录)
反应器等温区的测定

A.1 装填

在反应器的反应管的底部垫上筛板，装满粒度为 $\Phi 2\text{ mm} \sim \Phi 3\text{ mm}$ 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并升温，将温度、压力、空速控制到催化剂活性试验条件，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) 将反应器温度降至 450℃ 恒温，待条件稳定 2 h 后，按 a) 的步骤测定 450℃ 下的等温区。
- c) 取 600℃ 和 450℃ 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 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)
催化剂紧堆密度的测定

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 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。

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 紧堆密度的计算

紧堆密度 ρ ，数值以克每毫升（g/mL）表示，按公式（B.1）计算：

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

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）。

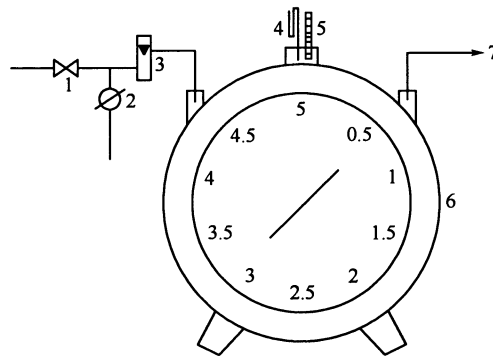
计算结果表示到小数点后 2 位。

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：

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

(12)

式中：

S_v ——空速的数值，单位为每小时 (h^{-1})；

V_{cat} ——催化剂试料的体积的数值，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) ($P_0=101\,325$)；

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) ($T_0=273$)。
