

前 言

本标准是与《一氧化碳耐硫变换催化剂》标准配套的,是该催化剂产品的活性、强度、磨耗率、钴钼含量测定的方法标准。

本标准是根据国内外有关资料并参照国内有关的催化剂生产厂的企业标准,在大量实验室试验的基础上,结合我国的实际情况而制定的。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 都是提示的附录。

本标准由中华人民共和国化学工业部技术监督司提出。

本标准由化学工业部化肥催化剂标准化技术归口单位归口。

本标准负责起草单位:南京化学工业(集团)公司研究院。参加起草单位:化学工业部上海化工研究院、湖北省化学研究所。

本标准主要起草人:龚世斌、张玲霞、沈兴男、陈劲松、顾仁兴。

本标准于 1996 年 1 月 23 日首次发布。

目 次

前言

1 范围	(7)
2 引用标准	(7)
3 活性测定	(7)
4 点压抗压碎力的测定	(11)
5 磨损率的测定	(12)
6 钴钼含量的测定	(12)
附录 A (提示的附录) 转化器等温区的测定	(13)
附录 B (提示的附录) 气体流量的校正	(14)
附录 C (提示的附录) 气体分析和温度控制	(15)
附录 D (提示的附录) 催化剂试样堆积密度的测定	(16)
附录 E (提示的附录) 水蒸汽与原料气体积比例的测定	(17)

一氧化碳耐硫变换催化剂试验方法

1 范围

本标准规定了一氧化碳耐硫变换催化剂产品的活性、点压抗压碎力、磨耗率、钴钼含量的测定和活性试验装置的校验。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 3636—83 (88) 化肥催化剂、分子筛、吸附剂磨耗率测定方法

HG/T 2781—1996 一氧化碳耐硫变换催化剂中钴钼含量的测定

HG/T 2782—1996 化肥催化剂颗粒抗压碎力测定

ZB/T G74 001—89 一氧化碳中温变换催化剂试验方法

3 活性测定

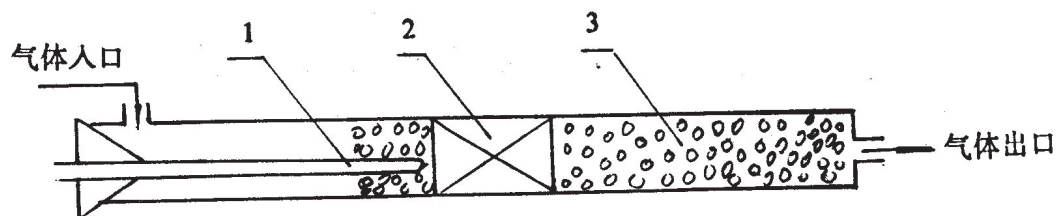
3.1 方法提要

一氧化碳与水蒸汽在催化剂的作用下，生成二氧化碳和氢气。通过测定进出口气体中一氧化碳含量的变化，可计算出一氧化碳转化率。其化学反应式如下：



3.2 试验条件

转化器：本标准采用直通式单管转化器，其内径为 32 mm，测温热电偶套管应在催化剂床层入口界面处（见图 1 转化器示意图）；



1—测温热电偶套管； 2—催化剂床层； 3—玻璃球填料

图 1 转化器示意图

催化剂粒度：直径为 4.0 mm~5.0 mm 原颗粒试样；

催化剂装置：30 mL；

操作压力：0.8±0.02 MPa；

空间速度：2 500±50 h⁻¹；

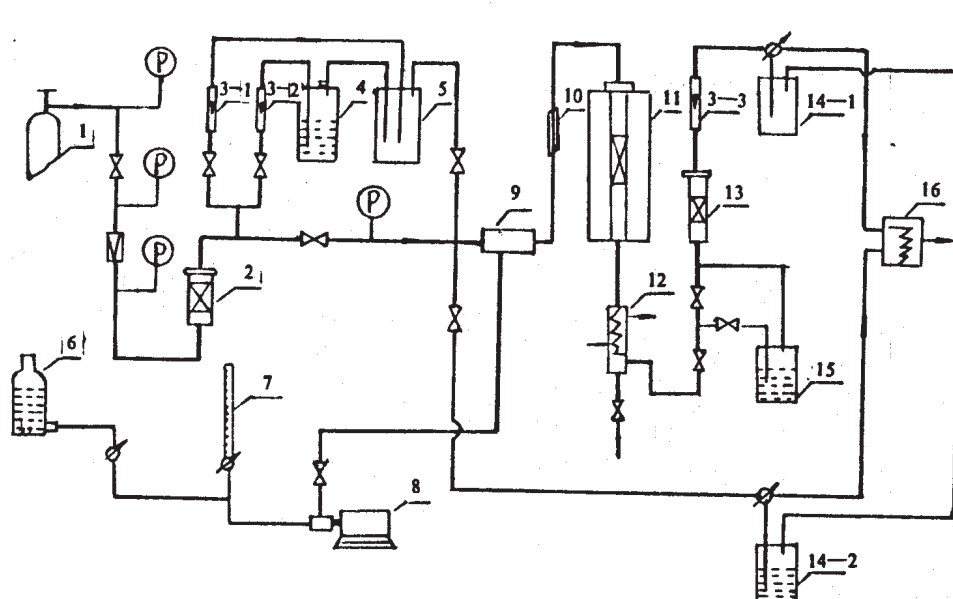
活性检验温度：200±1℃；

水蒸汽与原料气体积比例: 0.5 ± 0.02 ;

原料气组成 (V/V): 一氧化碳 28%~32%, 二氧化碳 6%~10%, 氢气 38%~42%, 氧气低于 0.5%, 总硫 (以 H_2S 计) 大于 0.1 g/Nm^3 , 其余为惰性气体。

3.3 试验装置流程

活性试验装置流程如图 2 所示。



1—钢瓶; 2—活性炭净化器; 3—1、3—2、3—3 流量计; 4— CS_2 蒸发器; 5—气体混合瓶
6—玻璃下口瓶; 7—水计量管; 8—平流泵; 9—汽化器; 10—保温管; 11—转化器
12—冷凝分离器; 13—脱硫剂净化器; 14—1、14—2 水封瓶; 15—碱洗瓶; 16—色谱仪

图 2 一氧化碳耐硫变换催化剂活性试验装置流程示意图

3.4 活性试验

3.4.1 试样制备及转化器的装填

按附录 D (提示的附录) 的规定求得堆积密度, 然后称取相当于 30 mL 质量的试样待用。

将处理好的直径为 3~5 mm 玻璃球填料装入转化器内, 轻轻敲击振实, 填至规定高度, 加一层合金筛板, 倒入备好的试样, 轻轻敲击管壁, 使催化剂床层表面平整, 并保证其床层高度为 $39 \pm 1 \text{ mm}$, 且位于转化器等温区内。再加上一层合金筛板, 最后加入少许填料, 拧紧转化器螺帽。

3.4.2 试验系统试漏

将转化器接入试验系统, 打开原料气总阀, 向系统内通入原料气, 并稳压在 0.8 MPa。关闭系统进出口阀门, 使系统处于密封状态下进行试漏, 试漏合格方能进行试验。试漏结束后打开系统出口阀排气, 系统降至常压。

3.4.3 测温、控温系统准备

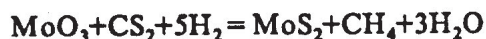
将测温热电偶插入转化器内的热电偶套管内, 使测温热电偶的热端位于气体进口离催化剂床层 5 mm 处。

检查测温、控温系统的仪器、仪表, 使其处于正常运转状态。

3.4.4 催化剂硫化

钴-钼系一氧化碳耐硫变换催化剂的活性组份在检验前系氧化态, 无活性或活性很低, 需经过硫化将其转化为硫化态方能显示正常活性。

硫化反应式如下:



硫化步骤:

向转化器内通入原料气, 空速为 750 h^{-1} , 系统压力为常压。其升温硫化操作指标按表 1。转化器温度升至 180°C 时, 开始向原料气中配入总硫 (以 H_2S 计) 为 $50 \sim 70 \text{ g/Nm}^3$ 的 CS_2 或 H_2S , 直至转化器温度从 420°C 降至 250°C 时停止配硫, 硫化结束。

表 1 硫化操作指标

转化器温度范围, $^\circ\text{C}$	升温速率, $^\circ\text{C/h}$	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 ~ 250	自然降温	

3.4.5 活性测试

硫化结束后, 汽化器、保温管通电加热, 控制汽化器在 $280 \pm 20^\circ\text{C}$ 、保温管在 $180 \pm 10^\circ\text{C}$ 恒温。

打开原料气总阀, 通过稳压阀向系统通气, 调节转化器出口流量计, 使流量计浮子控制在规定的刻度上, 缓慢调节系统压力, 半小时内使系统压力上升并稳定在 $0.8 \pm 0.02 \text{ MPa}$ 。

通原料气的同时, 启动平流泵向汽化器内注水, 控制汽气比为 0.5 ± 0.02 。进一步将转化器温度降至 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 并恒温。

控制并调节上述系统压力、空速、汽气比、温度等检验条件, 稳定 4 h 方可分析。每隔 1.5~2.0 h 分析一次转化器进出口气体中一氧化碳含量, 并计算其转化率。连续分析三次, 其转化率的绝对差值不大于 1.0%, 且无明显上升或下降趋势, 则认为分析稳定, 可以结束试验。

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, 系统降至常压时, 切断平流泵, 停止注水, 最后切断系统中的一切电源。

3.4.6 试验结果的表述

以一氧化碳转化率 E 表示的一氧化碳耐硫变换催化剂活性按式 (1) 计算:

$$E = \frac{V_{\text{CO}} - V'_{\text{CO}}}{V_{\text{CO}} \times (1 + V'_{\text{CO}})} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_{CO} ——原料气中一氧化碳体积百分浓度;

V'_{CO} ——变换气中一氧化碳体积百分浓度。

4 点压抗压碎力的测定

4.1 测定仪

量程: $0 \sim 250 \text{ N}$;

精度: 1 级;

加力速度: 5 N/S.

4.2 测定的颗粒数

取直径为 4.0~5.0 mm 催化剂试样不少于 40 粒进行测定 (用符合 GB/T 6003《试验筛》中孔径为 4.00 mm 和 5.00 mm 的试验筛过筛).

4.3 测定

点压抗压碎力按 HG/T 2782 规定的方法进行.

5 磨损率的测定

磨损率按 GB/T 3636 规定的方法进行, 其中测定样品取直径为 4.0~5.0 mm 催化剂试样 (用符合 GB/T 6003《试验筛》中孔径为 4.00 mm 和 5.00 mm 试验筛过筛).

6 钴钼含量的测定

催化剂中氧化钴和三氧化钼含量按 HG/T 2781 进行.

转化器等温区的测定

A 1 为了检验催化剂的活性, 必须将催化剂装在转化器的等温区内。对新制作或更换加热电炉丝的转化器或检验中发现异常时, 必须测定等温区。等温区测定每年至少一次。

A 2 将转化器内装满直径为 3~5 mm 的玻璃球, 拧紧螺母, 接入活性检验系统中, 试压试漏至合格, 向热电偶套管内插入热电偶。

A 3 按 50℃/h 左右的升温速率, 将转化器升温至 $200 \pm 5^\circ\text{C}$ 恒温。同时对检验系统通气升压, 对汽化器、保温管通电升温, 启动平流泵向汽化器内注水, 使检验系统的温度、压力、空速、汽气比全部符合本标准检验条件的要求。上述条件稳定 2 h 后开始测定等温区。

A 4 记下热电偶插入热电偶套管的长度和相应的温度, 即原点处的温度。先将热电偶向热电偶管内插入, 每插入 10 mm, 等一分钟左右, 记录稳定后的温度, 依次插入, 直至当热电偶插至某点后, 温度相差 2℃ 以上为止。然后将热电偶向外拉, 每拉出 10 mm, 等一分钟左右, 记录稳定后的温度, 依次拉出, 直至当热电偶拉至某点后, 温度相差 2℃ 以上为止。随后再将热电偶向热电偶套管内插入, 方法同上, 直到热电偶插至原点为测定一次。

A 5 按 A 4 的方法再重复测定一次, 取两次测定的共同等温区, 即为转化器的等温区。

A 6 有时所测温度显示不出等温区, 需将转化器的加热炉拆下, 调整电炉丝的疏密位置, 然后重测等温区。使等温区内温度差值不大于 1℃, 等温区的长度不小于 60 mm。

A 7 根据等温区的长度, 确定转化器底部装填玻璃球的高度和催化剂装填位置。测温热电偶套管的顶端位于催化剂床层与气体进口的界面处, 计算出热电偶插入的长度。

气体流量的校正

气体流量的大小,直接影响到催化剂活性的高低,所以新使用的流量计或室温变化较大或活性出现反常现象时,均需对转子流量计的流量进行校正。

本标准检验条件中的空速是以原料气为计量的。由于检验是在加压条件下进行,常压流量计不能使用,只能以减压后的尾气,即变换气为计量。因此,需根据一氧化碳转化率的高低换算出变换气相当于原料气的气体量来进行校正。其校正方法使用湿式气体流量计计量法。

B1 变换气与原料气流量的换算

按式 (B1) 换算:

$$q_o = q_i (1 + V_{CO} \times E) \dots\dots\dots (B1)$$

式中: q_o ——变换气流量, L/min;

q_i ——原料气流量, L/min;

V_{CO} ——原料气中一氧化碳体积百分浓度;

E ——一氧化碳转化率。

B2 气体流量校正的计算、校正方法

按 ZB/T G74 001 附录 C 规定的方法进行。

附录 C (提示的附录)

气体分析和温度控制

按 ZB/T G74 001 的附录 E 进行。

催化剂试样堆积密度的测定

D1 样品的处理

用符合 GB 6003《试验筛》中孔径为 4.00 mm 和 5.00 mm 的试验筛,将样品过筛,取其 d 4.0 mm~d 5.0 mm 的试样待测。

D2 试样的堆积

将待测试样分成五份,每份约 20 mL,依次加入到 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,最终振实试样量为 100 mL。称量振实后的 100 mL 试样的质量(称准至 0.1 g)。

D3 堆积密度的计算

堆积密度按式 (D 1) 计算:

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

式中: ρ ——堆积密度, g/mL;

m_2 ——量筒的质量加 100 mL 试样的质量, g;

m_1 ——量筒的质量, g;

V ——试样的体积, mL。

D4 取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.02 g/mL。

水蒸汽与原料气体积比例的测定

水蒸汽与原料气体积比例的高低,对一氧化碳转化率有较大的影响,为此,使其比例维持在一定的范围内操作,是非常必要的。

本标准的活性检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转化器进行变换反应。

E 1 测定流程

测定流程见本标准图 2 所示。

E 2 测定过程

E 2.1 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,只准计量管中的水进入平流泵,记下计量管中水的初始读数 (h_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 (h_2)。按式 (E 1) 计算水的消耗速率 ($q_{\text{水}}$):

$$q_{\text{水}} = \frac{h_2 - h_1}{t} \dots\dots\dots (\text{E } 1)$$

式中: $q_{\text{水}}$ ——水消耗速率, mL/min;

h_2 ——水的终止读数, mL;

h_1 ——水的初始读数, mL;

t ——测定所用时间, min。

E 2.2 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(转化器内全装填料),控制原料气流量在某位置上,向冷凝器内通入冷却水,保持系统稳定。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_1),并用秒表同时计时,当时间达到约 10 min 时,记下湿式气体流量计的终止读数 (V_2)。按式 (E 2) 计算原料气流量 ($q_{\text{气}}$):

$$q_{\text{气}} = \frac{V_2 - V_1}{t} \dots\dots\dots (\text{E } 2)$$

式中: $q_{\text{气}}$ ——测定条件下原料气的流量, L/min;

V_2 ——湿式气体流量计终止读数, L;

V_1 ——湿式气体流量计起始读数, L;

t ——测定所用时间, min。

E 2.3 水蒸汽与原料气体积比例的计算

按式 (E 3) 计算:

$$R = \frac{\rho_T \times q_{\text{水}} \times 1.244}{q_{\text{气}} \times f} \dots\dots\dots (\text{E } 3)$$

式中: R ——水蒸汽与原料气体积比例;

ρ_T ——室温为 T 时水的密度, g/mL;

$q_{\text{水}}$ ——水消耗速率, mL/min;

1.244——标准状况下 1 g 水产生相应的水蒸汽体积, L / g;

q_v ——测定条件下原料气的流量, L / min;

f ——测定条件下原料气体积换算为标准状况下体积的换算系数, 按式 (E 4) 计算:

$$f = \frac{p + p_1 - p_2}{p_0} \times \frac{273}{T} \dots\dots\dots (E 4)$$

式中: p ——测定时的大气压, MPa;

p_1 ——湿式气体流量计上水银压力计的压强, MPa;

p_2 ——室温为 T 时的饱和水蒸汽分压, MPa;

p_0 ——标准状况下的大气压, MPa;

273——标准状况下的温度, K;

T ——测定时的室温, K.