



中华人民共和国国家标准

GB/T 31585—2015

煤制气中氧硫氰化物净化催化剂 活性试验方法

Test method of activity for oxygen and sulphur and cyanide
removal purification catalyst from coal gas

2015-06-02 发布

2016-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 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(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位:华烁科技股份有限公司、福州大学化肥催化剂国家工程研究中心、南化集团研究院。

本标准主要起草人:肖安陆、钱胜涛、江莉龙、邱爱玲、刘华伟、张清建、魏华、孔渝华。

煤制气中氧硫氰化物净化催化剂 活性试验方法

1 范围

本标准规定了煤制气中氧硫氰化物净化催化剂的活性试验方法。

本标准适用于焦炉煤气及 IGCC 煤制气等煤制工业原料气中同时用于耐硫脱氧、氢氰酸转化、氧硫化碳和二硫化碳水解转化的净化催化剂。

2 规范性引用文件

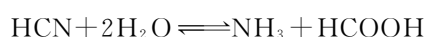
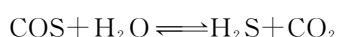
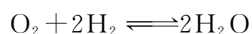
下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

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 6678 化工产品采样总则

3 原理

原料气中的氧气、氧硫化碳、二硫化碳、氢氰酸在催化剂的作用下,分别发生化学反应,其化学反应方程式如下:

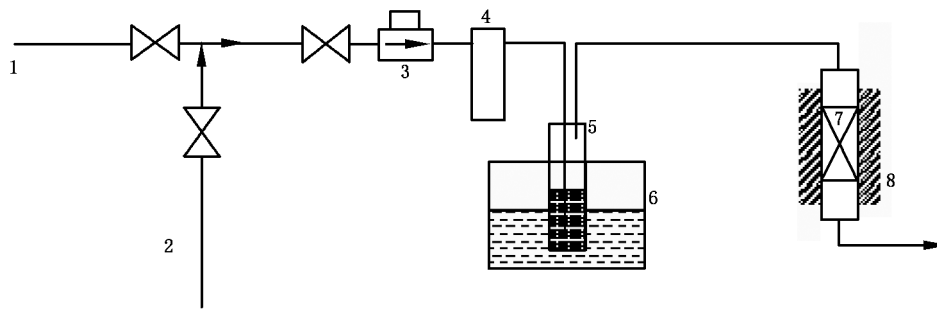


用控氧仪分析反应前后气体中氧的体积分数,计算出氧的转化率;用微量硫分析仪分析反应前后气体中氧硫化碳和二硫化碳的体积分数,计算出氧硫化碳和二硫化碳转化率;用氢氰酸检测管分析反应前后气体中氢氰酸的体积分数,计算出氢氰酸的转化率,以此表征催化剂活性。

4 试验装置

4.1 流程

煤制气中氧硫氰化物净化催化剂活性试验装置示意图见图 1。



说明：

- 1——原料气；
- 2——硫化气；
- 3——质量流量计；
- 4——缓冲罐；
- 5——水饱和器；
- 6——恒温水浴；
- 7——反应管；
- 8——加热炉。

图 1 煤制气中氧硫氧化物净化催化剂活性试验装置示意图

4.2 主要性能

煤制气中氧硫氧化物净化催化剂活性试验装置主要性能设计参数见表 1。

表 1 活性试验装置主要性能设计参数

项 目	性能参数
反应管规格(不锈钢)/mm	$\phi 8 \times 1$
反应器等温区长度 ^a /mm	≥ 75
最高使用压力/MPa	2.0
最高使用温度/℃	600
平行性(极差值)/%	≤ 1
复现性(极差值)/%	≤ 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,检验装置的平行性、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 中的规定取得。

5.2 试样

将实验室样品混合均匀,用四分法取约 20 g,置于瓷研钵内破碎研细,再用四分法取约 10 g,用孔径为 0.45 mm 和 0.90 mm 的试验筛(符合 GB/T 6003.1 中 R 40/3 系列)筛分。取粒度为 0.45 mm~0.90 mm 的试样,置于烘箱中 (120±5)℃干燥 2 h,取出放在干燥器中冷却至室温,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 1.0 mL 对应质量的试样,精确至 0.01 g,待用。

6 试验步骤

警告——本标准所涉及的试验用原料气和尾气(含 CO、HCN、COS、H₂S、CS₂ 等)对人体健康和安全性具有中毒、易燃、易爆危害,应严防系统漏气,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。

6.1 原料气

原料气(以体积分数计)由氢气(30%)、二氧化碳(8%)、一氧化碳(5%)、硫化氢(0.001%~0.100%)、氧气(0.1%~0.4%)、氧硫化碳(0.01%~0.10%)、二硫化碳(0.01%~0.10%)、氢氰酸(0.001%~0.050%),其余为氮气组成。

6.2 硫化气

硫化气(以体积分数计)由硫化氢(1%)、氢气(5%~10%),其余为氮气组成。

6.3 试料的装填

在反应器的反应管底部的筛板上垫一层干净细钢网,将处理好的粒度为 0.45 mm~0.9 mm 的石英砂装入反应管内,并敲实,填至测定等温区时所确定的位置。再在石英砂上加一层细钢网,将催化剂试料(见 5.3)分次小心倒入反应管内,轻轻敲打管壁,使催化剂床层装填紧密,并测量其催化剂床层装填高度,然后加一层细钢网,用石英砂装填至距反应管入口截面 10 mm 左右的位置。

6.4 系统试漏

将反应管接入系统。打开氮气总阀,向系统内通入氮气,并稳定在 0.8 MPa,关闭系统进出口阀门,如在 0.5 h 内压力下降小于 0.05 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,使其热端位于反应管外壁、催化剂床层内 5 mm 处。

6.5 升温硫化

向反应器内通入氮气,按表 2 的条件进行升温;在反应器温度升至 200 ℃时,切换为硫化气,开始硫化;400 ℃时,分析反应器进出口 H₂S 体积分数,直至进出口 H₂S 含量平衡,硫化结束。

表 2 升温硫化条件

反应器温度范围/℃	升温速率/(℃/h)	所需时间/h	空速/h ⁻¹	系统压力
室温至 200	100	2	500	常压
200	0	1		
200~300	100	1		
300	0	2.5	1 000	
300~400	100	1		
400	0	4		

6.6 活性的测定

硫化结束后,切断硫化气,系统改通原料气,控制并调节其系统压力为常压、活性测定温度为(200±1)℃、空速为(3 000±20)h⁻¹(气体相关的流量校正见附录 C)、水汽饱和器温度控制在(30±1)℃,稳定 2 h 后,开始用控氧仪分析反应前后气体中氧的体积分数,计算出其脱氧率;用微量硫分析仪(FPD 检测器)分析反应前后气体中氧硫化碳和二硫化碳的体积分数,计算出其氧硫化碳和二硫化碳转化率;用氢氰酸检测管分析反应前后气体中氢氰酸的体积分数,计算出其氢氰酸脱除率。然后每隔 0.5 h 测定一次,当连续三次测定数值的绝对差值不大于 2%,则可结束试验。

7 结果计算

活性以氧(或氧硫化碳、二硫化碳、氢氰酸)的转化率 E 计,按式(1)计算:

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

式中:

φ_1 ——原料气中氧(或氧硫化碳、二硫化碳、氢氰酸)的体积分数的数值,以 10⁻⁶表示;

φ_2 ——尾气中氧(或氧硫化碳、二硫化碳、氢氰酸)的体积分数的数值,以 10⁻⁶表示。

取三次连续测定结果的算术平均值作为测定结果,三次测定结果的绝对差值应不大于 2.0%。

附 录 A

(规范性附录)

反应器等温区长度的测定

A.1 装填

在反应器底部垫两层细不锈钢丝网,装入 0.45 mm~0.9 mm 的石英砂,至距反应器入口截面 10 mm 左右的位置,并敲实。将反应器联接到多功能净化催化剂性能试验装置中,试压试漏至合格,向反应管外壁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 2 min~3 min,记录稳定后的温度,直至温度相差 2 °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。按上述步骤再重复测定一次,取两次测定的共同区间为该温度下等温区。
- b) 将反应器温度升温至 400 °C 恒温,待条件稳定 2 h 后,按 a) 的步骤测定 400 °C 下的等温区。
- c) 取 200 °C 和 400 °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 ≤ 1 °C,等温区长度应 ≥ 75 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,然后重测等温度区。

A.3 等温区的确定

根据测得等温度区的长度,确定反应器内不锈钢筛板的固定位置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(见 5.2)分成若干份,依次加入 10 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 10 mL。

B.2 试样的称量

称量振实的 10 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 ,单位为克每毫升(g/mL),按式(B.1)计算:

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

式中:

m_2 ——10 mL 量筒和 10 mL 试样的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——10 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)。

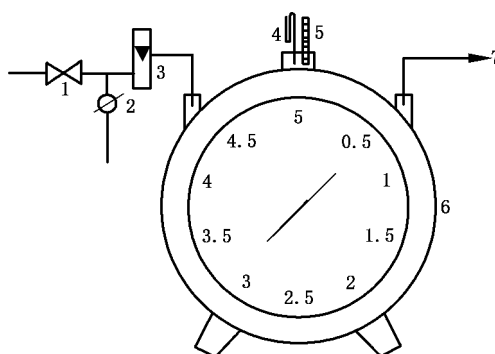
计算结果保留 3 位有效数字。

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

打开通气阀,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,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。

C.3 结果计算

原料气的体积流量 Q ,单位为毫升每分(mL/min),按式(C.1)计算:

$$Q = \frac{SvV_{\text{cat}}p_0T}{60pT_0} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

Sv ——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)($T_0 = 273$)。

