



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 34233—2017

---

## 低温硫磺尾气加氢催化剂活性试验方法

Test method of activity for low temperature sulphur tail gas hydrogenation catalyst

2017-09-07 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布  
中国国家标准化管理委员会



## 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/TC 63/SC 10)归口。

本标准起草单位：山东齐鲁科力化工研究院有限公司、山东迅达化工集团有限公司、南化集团研究院。

本标准主要起草人：燕京、刘剑利、程玉春、田力、胡文宾、邱爱玲、陈延浩。



# 低温硫磺尾气加氢催化剂活性试验方法

## 1 范围

本标准规定了低温硫磺尾气加氢催化剂活性试验方法。

本标准适用含硫化氢酸性气为原料的克劳斯硫回收工艺中,以氧化钴、氧化钼等为主活性组分,以氧化铝或氧化铝/氧化钛为载体的低温硫磺尾气加氢催化剂。

## 2 规范性引用文件

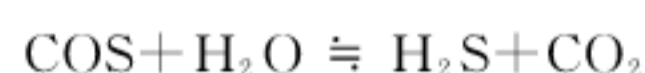
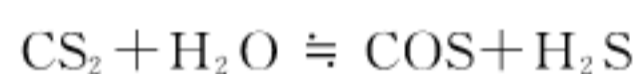
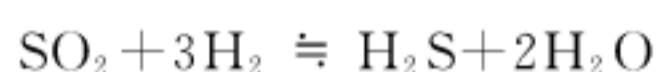
下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 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

原料气中的二氧化硫与氢气在催化剂的作用下,发生化学反应生成硫化氢和水;原料气中的二硫化碳与水在催化剂的作用下,水解生成硫氧化碳和硫化氢,硫氧化碳再水解生成硫化氢和二氧化碳。其化学反应方程式如下:

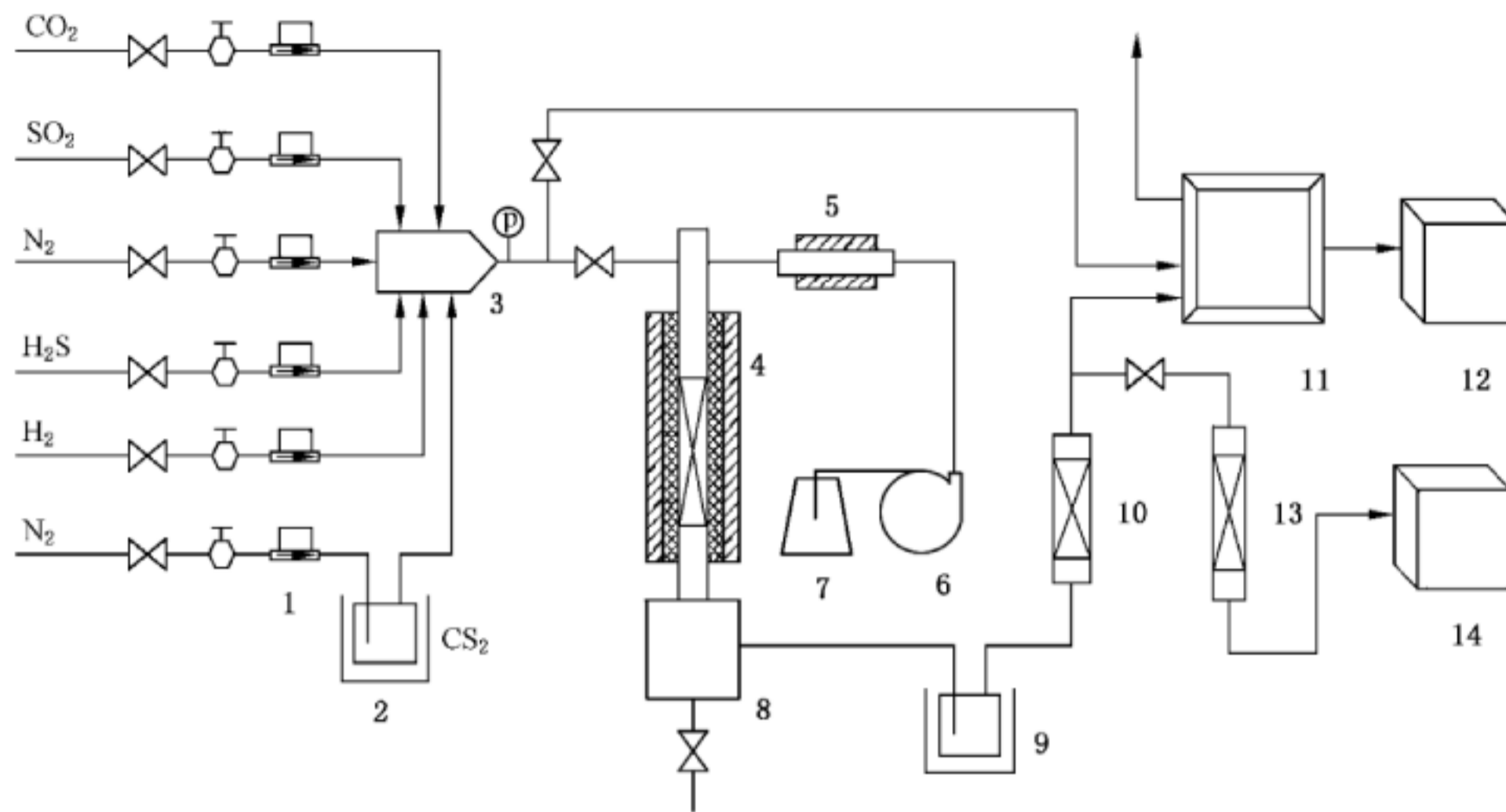


用气相色谱仪分析反应前后气体中二氧化硫、硫氧化碳和二硫化碳的体积分数,计算出二氧化硫转化率和有机硫水解率,以此表征催化剂活性。

## 4 试验装置

### 4.1 流程

低温硫磺尾气加氢催化剂活性试验装置示意图见图1。



说明：

- 1 —— 气体质量流量计；
- 2、9 —— 冷井；
- 3 —— 混合器；
- 4 —— 反应器；
- 5 —— 汽化器；
- 6 —— 平流泵；
- 7 —— 蒸馏水瓶；
- 8 —— 硫磺扑集器；
- 10 —— 干燥器；
- 11 —— 气相色谱仪；
- 12 —— 数据处理器；
- 13 —— 硫化氢/二氧化硫吸附管；
- 14 —— FPD 色谱仪。

图 1 低温硫磺尾气加氢催化剂活性试验装置示意图

#### 4.2 主要性能

低温硫磺尾气加氢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	参 数
反应器中反应管的规格/mm	$\phi 16 \times 1.5$ (内径为 13 mm)
反应器的等温区长度 <sup>a</sup> /mm	$\geq 90$
最高使用压力/MPa	0.25
最高使用温度/°C	500
复现性(绝对差值)/ $10^{-6}$	$\leq 4.0$
<sup>a</sup> 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 6679 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,用孔径为 1.18 mm 和 2.36 mm 的试验筛(按照 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列)筛分,取粒度为 1.18 mm~2.36 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 10 mL 对应质量的试样,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)由硫化氢(1.0%)、二氧化硫(0.6%)、二硫化碳(0.6%)、氢气(8.0%)、二氧化碳(10.0%),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(2.0%)、氢气(8.0%),其余为氮气组成。

### 6.3 试料的装填

在反应器的反应管等温区底部垫一层不锈钢筛板,再在不锈钢筛板上垫三层不锈钢丝网,将催化剂试料小心倒入反应管内,轻轻敲击管壁,使催化剂床层装填紧密,并测量其催化剂床层装填高度,然后再装入 5 mL 粒度为 1.4 mm~2.5 mm 的瓷球,轻轻敲实,拧紧反应器螺帽,将反应器接入试验系统。

### 6.4 系统试漏

打开氮气阀门,向系统通入氮气,并稳定在 0.25 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,使其热端位于催化剂床层中部。

### 6.5 升温硫化

向反应器内通入硫化气,空速为  $2\ 500\ \text{h}^{-1} \pm 50\ \text{h}^{-1}$ 、系统压力小于等于 50 kPa,反应炉以  $120\ \text{°C/h}$  的速率升温至  $250\ \text{°C}$ ,恒温保持 4 h,硫化结束。

### 6.6 转化率及选择性的测定

硫化结束后,系统改通原料气,控制并调节系统压力小于或等于 50 kPa、原料气空速为  $2\ 500\ \text{h}^{-1} \pm$

50 h<sup>-1</sup>、反应器温度为 250 °C ±1 °C,同时开启平流泵向系统加入去离子水,保持汽气比为 0.42。稳定 2 h 后,开始用色谱分析原料气和尾气中二氧化硫体积分数、二硫化碳体积分数以及尾气中硫氧化碳体积分数,并计算出二氧化硫转化率和有机硫水解率。然后,每隔 1 h 分析一次,24 h 后,停止试验。取 24 h 数值的平均值作为催化剂的二氧化硫转化率和有机硫水解率的最终数值。

### 6.7 二氧化硫、有机硫体积分数的测定

#### 6.7.1 色谱操作条件

- 检测器:SCD;
- 色谱柱:不锈钢柱长 30 m,内径 0.32 mm,液膜厚度 4 μm;液膜规格 PDMS-1;
- 柱温度:250 °C;
- 检测器温度:950 °C;
- 气化室温度:275 °C;
- 载气(N<sub>2</sub>)流速:90 mL/min;
- 进样量:1 μL。

#### 6.7.2 样品测定

手动压入气样,充分置换进样口后,通过六通阀自动控制进样量为 1 μL,测定微量含硫化合物峰面积,采用外标法[标准气(以体积分数计)由 H<sub>2</sub>S(10.4 × 10<sup>-6</sup>)、COS(10.7 × 10<sup>-6</sup>)、CH<sub>3</sub>SH(10.3 × 10<sup>-6</sup>)、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH(8.7 × 10<sup>-6</sup>)、CS<sub>2</sub>(11.3 × 10<sup>-6</sup>)、噻吩(11.0 × 10<sup>-6</sup>)组成]进行定量。

### 6.8 停车

试验结束后,关闭平流泵,停止注水;关闭除氮气外的其余气源,进行系统吹扫至少 1 h,再关闭氮气,切断系统电流。

## 7 试验数据处理

### 7.1 二氧化硫转化率

催化剂的二氧化硫转化率 E<sub>1</sub>,按式(1)计算:

$$E_1 = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

φ<sub>1</sub>——原料气中二氧化硫的体积分数的数值,以%表示;

φ<sub>2</sub>——尾气中二氧化硫的体积分数的数值,以%表示。

取 24 h 连续测定结果的算术平均值作为测定结果。

### 7.2 有机硫水解率

催化剂的有机硫水解率 E<sub>2</sub>,按式(2)计算:

$$E_2 = \frac{2\varphi_3 - \varphi_4}{2\varphi_3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

φ<sub>3</sub>——原料气中二硫化碳的体积分数的数值,以%表示;

φ<sub>4</sub>——尾气中有机硫的体积分数的数值,以%表示。

取 24 h 连续测定结果的算术平均值作为测定结果。



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丝网,装满粒度为 1.4 mm~2.5 mm 的瓷球,装填至距反应器入口截面 10 mm 左右的位置,并敲实,拧紧反应器螺帽。将反应器接到试验装置中,试压试漏至合格,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。具体测定步骤如下:

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。

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

根据测得的等温度区长度,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  $\rho$ ,数值以克每毫升(g/mL)表示,按式(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。

取两次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 2.0%。



中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
低温硫磺尾气加氢催化剂活性试验方法  
GB/T 34233—2017

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: [www.spc.org.cn](http://www.spc.org.cn)

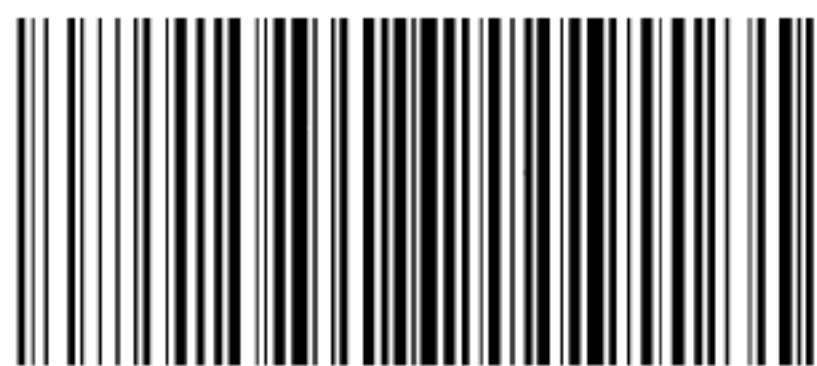
服务热线: 400-168-0010

2017年9月第一版

\*

书号: 155066 · 1-57577

版权专有 侵权必究



GB/T 34233—2017