



中华人民共和国国家标准

GB/T 38108—2019

碱土金属高温脱氯剂氯容试验方法

Test method for determining chlorine capacity of alkaline earth metal-based
sorbents at high temperature

2019-10-18 发布

2020-09-01 实施

国家市场监督管理总局 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(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位：北京三聚环保新材料股份有限公司、铜陵铜冠神虹化工有限责任公司、中石化南京化工研究院有限公司、西安向阳航天材料股份有限公司。

本标准主要起草人：孙国双、倪雪梅、刘玉军、徐舒言、迟莹、唐雁、赵素云、戴正亮、封超、李平利。

碱土金属高温脱氯剂氯容试验方法

警示——本方法中使用的部分试剂具有腐蚀性,操作时须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。另外所涉及的原料气和尾气(含 HCl、Cl₂)对人体健康和安全具有中毒危害,必须严防系统漏气,现场应配有排风设备等预防措施。

1 范围

本标准规定了碱土金属高温脱氯剂氯容试验方法。

本标准适用于在高温条件下脱除石油化工气、液物料中氯化氢的碱土金属脱氯剂。

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

3.1 在高温条件下,原料气中的氯化氢气体与脱氯剂进行反应,生成稳定的金属氯化物。其化学反应方程式如下:



3.2 通过测定反应后脱氯剂中的氯质量分数来计算穿透氯容。

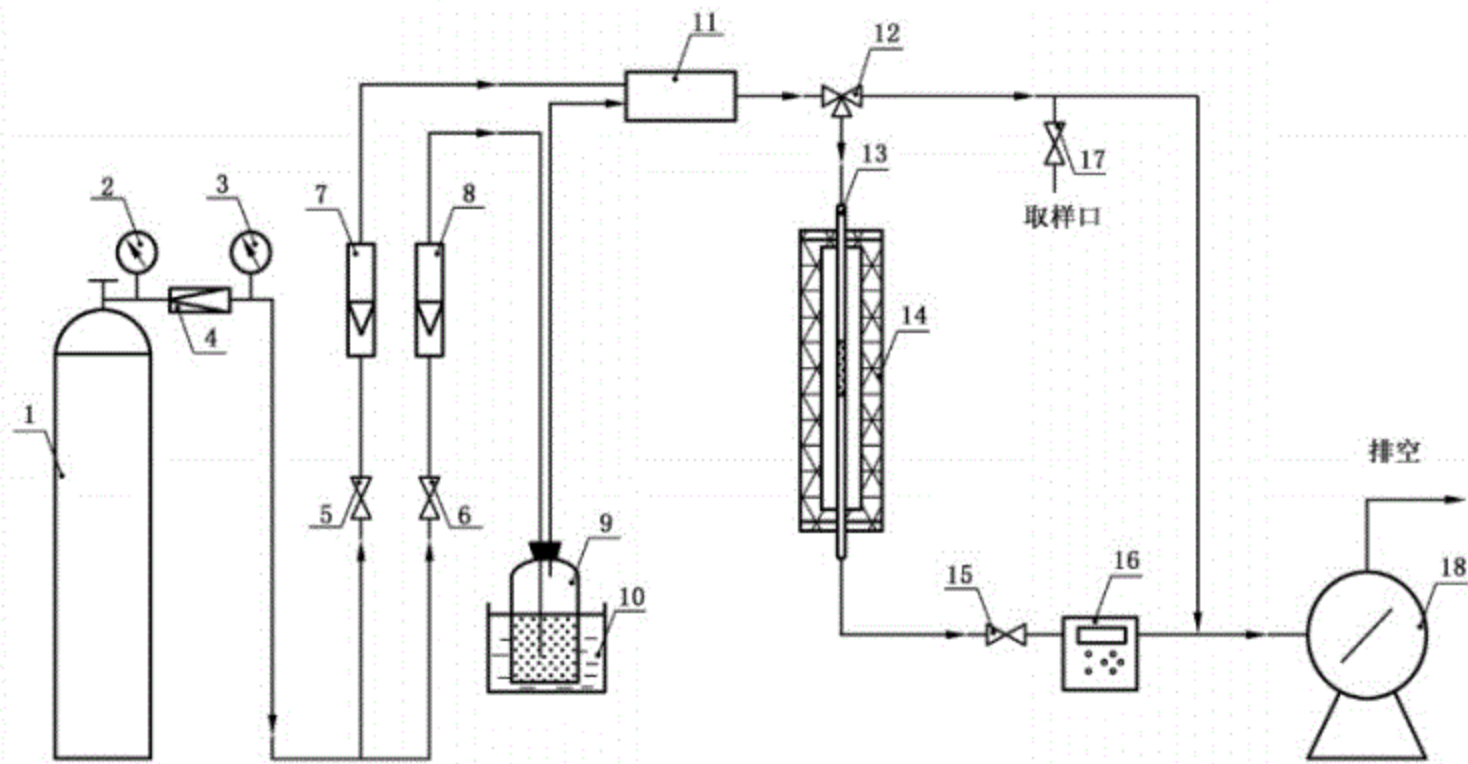
4 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601 和 GB/T 603 的规定制备。

5 试验装置

5.1 装置

碱土金属高温脱氯剂氯容试验装置示意图见图 1。



- 说明：
- 1 —— 氮气钢瓶；
 - 2、3 —— 压力表；
 - 4 —— 减压阀；
 - 5、6、15、17 —— 控制阀；
 - 7、8 —— 质量流量控制器；
 - 9 —— 氯化氢发生器；
 - 10 —— 恒温水浴；
 - 11 —— 混合器；
 - 12 —— 三通阀；
 - 13 —— 反应管；
 - 14 —— 开启式可编程管式炉；
 - 16 —— 氯化氢检测仪(或 0.1 mol/L 硝酸银溶液)；
 - 18 —— 湿式气体流量计。

图 1 碱土金属高温脱氯剂氯容试验装置示意图

5.2 性能参数

碱土金属高温脱氯剂氯容试验装置主要性能设计参数见表 1。

表 1 试验装置主要性能设计参数

序号	项 目	性能参数
1	反应器中反应管的规格(石英玻璃管)/mm	$\phi 7.5 \times 1.0$
2	反应器等温区长度 ^a /mm	≥ 100
3	使用压力/MPa	常压
4	最高使用温度/℃	350
5	平行性(绝对差值)/%	≤ 2
6	复现性(绝对差值)/%	≤ 3

^a 反应器等温区长度的测定见附录 A。

5.3 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8章、第9章的规定。

6 样品

6.1 实验室样品

按 GB/T 6678 的规定取得。

6.2 试样

取适量实验室样品置于瓷研钵内破碎研细,用孔径为 0.098 mm 和 0.180 mm 的试验筛(符合 GB/T 6003.1 中 R 40/3 系列)筛分。取粒度为 0.098 mm~0.180 mm 的试样置于电热鼓风干燥箱中,在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h,于干燥器中冷至室温,按附录 B 的规定测量其紧堆密度。

6.3 试料

根据试样的紧堆密度,称取 0.6 mL 对应质量的试样 m_1 ,精确至 0.000 1 g,待用。

7 试剂

7.1 碳酸氢钠。

7.2 盐酸溶液:5+1。

7.3 硝酸溶液:1+1。

7.4 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$ 。

7.5 铬酸钾指示剂:50 g/L。

8 试验步骤

8.1 原料气配制

8.1.1 原料气由氯化氢($20\,000\text{ mg/m}^3\sim 25\,000\text{ mg/m}^3$)和氮气组成。

8.1.2 打开氮气阀门,调节空速 $4\,000\text{ h}^{-1}\sim 4\,500\text{ h}^{-1}$ 。氮气气体分两路,一路通入盐酸溶液带出氯化氢气体进入气体混合器,调节空速 $2\,000\text{ h}^{-1}\sim 2\,500\text{ h}^{-1}$;另一路作为稀释气体直接进入气体混合器,调节空速 $2\,000\text{ h}^{-1}\sim 2\,500\text{ h}^{-1}$ 。按附录 C 的规定测定氯化氢浓度。

8.2 试料装填

在反应管一端塞入干净高温棉,将处理好的粒度为 0.098 mm~0.180 mm 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。再在石英砂层面上加一层高温棉,将脱氯剂试料小心倒入反应管内,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,然后加一层高温棉,再装入适量的石英砂,轻轻敲实。称量装填好高温棉、石英砂及脱氯剂试料的反应管,质量记为 m_0 。

8.3 系统试漏

将反应管接入系统,检查装置仪器、仪表及管线。正常后,打开氮气阀门,向系统内通入氮气。管路

表面涂肥皂水,观察是否有气泡产生,若无气泡则视为系统密封。

8.4 测定

8.4.1 将开启式可编程管式炉以 5 °C/min 的速率升至 300 °C,恒温 30 min 后通入原料气,控制并保持压力为常压、空速为 4 000 h⁻¹、温度为 300 °C。

8.4.2 当氯化氢检测仪显示出口氯化氢浓度大于 1 mg/m³ 时(或 0.1 mol/L 硝酸银溶液刚刚出现白色沉淀时),关闭气路,终止试验。

8.4.3 取下反应管,称其质量 m_2 ,精确至 0.000 1 g。

8.4.4 取出反应管中的试料,充分混匀,称取 0.12 g,精确至 0.000 1 g,记为 m ,置于 250 mL 锥形瓶中,用少量水润湿,加入 1 mL 硝酸溶液,使其充分溶解。慢慢加入碳酸氢钠,并充分摇动,中和溶液中过量的酸,直至刚好不再有气泡产生,即溶液呈中性,加 3 滴~4 滴铬酸钾指示剂,用硝酸银标准滴定溶液滴定,至溶液为砖红色,并记录消耗硝酸银的体积 V 。

9 试验数据处理

9.1 氯质量分数

9.1.1 氯质量分数 w_1 ,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{V \times c \times M}{m \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V ——滴定时消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——氯的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=35.45$ g/mol);

m ——滴定脱氯剂试料质量的数值,单位为克(g)。

9.1.2 取两次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应不大于 2%。

9.2 氯容

9.2.1 氯容 w_2 ,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 + (m_2 - m_0)}{m_1} \times w_1 \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_2 ——反应后反应管、高温棉、石英砂和脱氯剂试料质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——反应前反应管、高温棉、石英砂和脱氯剂试料质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——反应前脱氯剂试料质量的数值,单位为克(g);

w_1 ——反应后脱氯剂试料中的氯质量分数,以%表示。

9.2.2 取两次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应不大于 2%。



附 录 A
(规范性附录)
反应器等温区长度的测定

A.1 装填

在反应管一端塞入干净高温棉,装满粒度为 0.098 mm~0.180 mm 石英砂,并敲实,再用高温棉封口,将反应管接入系统。

A.2 测定步骤

A.2.1 向反应器内通入原料气并升温,将温度、压力、空速控制到脱氯剂氯容试验条件,待条件稳定 2 h 后开始测定等温区。

A.2.2 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 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。

A.2.3 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

根据测得等温区的长度,确定反应器底部装填石英砂的高度和脱氯剂试料装填位置,计算出热电偶插入的长度。



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 6.2)分成若干份,依次加入 25 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 0.01 g。

B.3 紧堆密度的计算

B.3.1 紧堆密度 ρ ,数值以克每毫升(g/mL)表示,按式(B.1)计算:

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

式中:

m_2 ——25 mL 量筒和 10 mL 试样的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——25 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)。

B.3.2 计算结果保留到小数点后两位。

B.3.3 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)

原料气中氯化氢浓度的测定

C.1 原理

用氢氧化钠标准溶液吸收原料气中的氯化氢,过量的氢氧化钠用盐酸标准溶液滴定,计算出原料气中氯化氢浓度。

C.2 试剂和溶液

C.2.1 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$ 。

C.2.2 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$ 。

C.2.3 酚酞-乙醇溶液:5 g/L。

C.3 试验步骤

C.3.1 准确移取氢氧化钠标准溶液 10.00 mL 注入吸收管中,加入 2 滴酚酞-乙醇溶液,将吸收管接在取样口位置,排气口接入湿式流量计,打开三通阀使原料气通入吸收管中,记录所取气体的体积 V_1 。当取样体积为 1.00 L 时,切换三通阀,移出吸收管。

C.3.2 将吸收管中的吸收液移至锥形瓶中并洗涤 3 次,洗涤液并入锥形瓶并稀释至约 50 mL,用盐酸标准滴定溶液滴定至红色刚好消失,记录体积 V 。同时用 10.00 mL 氢氧化钠标准溶液及 40 mL 水做空白滴定试验,并记录体积 V_0 。

C.4 试验数据处理

C.4.1 氯化氢的浓度 ρ_{HCl} ,数值以毫克每立方米(mg/m^3)表示,按式(C.1)计算:

$$\rho_{\text{HCl}} = \frac{(V_0 - V) \times c \times M \times 10^6}{V_1 \times 10^{-3}} \quad \dots\dots\dots (\text{C.1})$$

式中:

V_0 ——空白滴定消耗盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——滴定消耗盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——原料气采样体积的数值,单位为升(L);

M ——氯化氢的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=36.46\text{ g/mol}$);

c ——盐酸标准滴定溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L)。

C.4.2 取两次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应不大于 2%。