



中华人民共和国国家标准

GB/T 35960—2018

二氧化钛型硫磺回收催化剂

Catalysts titanium oxide type for sulfur recovery

2018-02-06 发布

2018-09-01 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:山东迅达化工集团有限公司、山东齐鲁科力化工研究院有限公司、淄博鲁源工业催化剂有限公司、山东省产品质量检验研究院、南化集团研究院。

本标准主要起草人:胡文斌、邹惠玲、燕京、潘兆德、崔国栋、王强、邢西猛、崔旭浩、程玉春、徐东刚、邱爱玲。

二氧化钛型硫磺回收催化剂

1 范围

本标准规定了二氧化钛型硫磺回收催化剂的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和产品随行文件。

本标准适用于含硫化氢酸性气为原料的克劳斯硫回收工艺中,以二氧化钛为主要活性组分的硫磺回收催化剂。

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 191 包装储运图示标志
- 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
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 31193 二氧化钛型硫磺回收催化剂活性试验方法
- GB/T 35961 二氧化钛型硫磺回收催化剂物理性能试验方法

3 要求

二氧化钛型硫磺回收催化剂的技术要求应符合表1的规定。

表 1 二氧化钛型硫磺回收催化剂的技术要求

项目		指标
活性	条件一 ^a 总硫转化率/%	≥ 63.0
	条件一 ^a 有机硫水解率/%	≥ 98.0
	条件二 ^b 总硫转化率/%	≥ 75.0
颗粒径向抗压碎力 平均值/(N/cm) ≥	三叶草形	150
	圆柱形	80
比表面积/(m ² /g)		≥ 100
孔体积/(mL/g)		≥ 0.20
紧堆密度/(g/mL)		0.90~1.10
磨损率/%		≤ 2.0

表 1 (续)

项目	指标
二氧化钛(TiO_2)质量分数/% $\geq$	85.0
^a 催化剂试样装填量 30.0 mL;原料气的空速 $1\,500\text{ h}^{-1} \pm 50\text{ h}^{-1}$;水蒸气与原料气体积比 0.35 ± 0.02 ;活性测定温度 $320.0\text{ }^\circ\text{C} \pm 1.0\text{ }^\circ\text{C}$;原料气组成 H_2S : $2.0\% \sim 2.2\%$, SO_2 : $1.9\% \sim 2.1\%$, CS_2 : $0.9\% \sim 1.1\%$, O_2 : $0.18\% \sim 0.22\%$, CO_2 : $19.0\% \sim 21.0\%$,其余为 N_2 。	
^b 催化剂试样装填量 30.0 mL;原料气的空速 $1\,500\text{ h}^{-1} \pm 50\text{ h}^{-1}$;水蒸气与原料气体积比 0.38 ± 0.02 ;活性测定温度 $230.0\text{ }^\circ\text{C} \pm 1.0\text{ }^\circ\text{C}$;原料气组成 H_2S : $2.0\% \sim 2.2\%$, SO_2 : $0.9\% \sim 1.1\%$, CO_2 : $19.0\% \sim 21.0\%$,其余为 N_2 。	

4 试验方法

4.1 活性

按 GB/T 31193 的规定。

4.2 颗粒径向抗压碎力、比表面积、孔体积、紧堆密度、磨耗率的测定

按 GB/T 35961 的规定。

4.3 二氧化钛(TiO_2)质量分数的测定

4.3.1 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682 中规定的三级水。

4.3.2 样品

4.3.2.1 实验室样品

按 GB/T 6678 的规定确定抽样单元数。从随机选定的每个抽样单元中抽出不少于 100 mL 样品,每批产品抽样总量约 2 L 的样品,充分混合均匀,以四分法为试验样和保留样,并分别装入样品瓶内密封。样品瓶上应贴标签,说明产品名称、型号、批号、批量、采样日期、采样人等。其中保留样至少保留一年,以备查核。

4.3.2.2 试样

将试验样混合均匀,用四分法称取约 40 g,在瓷研钵中破碎研细。再用四分法取约 10 g,继续研细至试样全部通过 $150\text{ }\mu\text{m}$ 实验筛(按照 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列),于瓷坩埚中, $450\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h,放入干燥器内冷却至室温,备用。

4.3.3 铝还原法(仲裁法)

4.3.3.1 原理

试样溶解在含有硫酸铁的硫酸中,在二氧化碳气氛下用金属铝将四价钛还原成三价钛,以硫氰酸铵作指示液,用硫酸铁铵标准滴定溶液滴定。

4.3.3.2 试剂

- 4.3.3.2.1 浓盐酸。
- 4.3.3.2.2 浓硫酸。
- 4.3.3.2.3 硫酸铵。
- 4.3.3.2.4 金属铝：电解级，以铝箔、铝片和铝线形式存在，含量(质量分数)不低于 99.5%。
- 4.3.3.2.5 碳酸氢钠饱和溶液：将约 10 g 碳酸氢钠加入到 90 mL 水中。
- 4.3.3.2.6 硫酸铁铵标准滴定溶液：称取 30 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 置于 1 000 mL 烧杯中，加入 300 mL 硫酸溶液(1+20)溶解。滴加高锰酸钾溶液 $[c(1/5 \text{KMnO}_4)=0.1 \text{ mol/L}]$ 至溶液呈黄色，冷却至室温，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度并摇匀。如溶液浑浊则过滤。

标定：称取经 450 °C ± 5 °C 下干燥至恒量的光谱纯二氧化钛约 0.2 g，精确至 0.000 1 g，按 4.3.3.3 中所述步骤标定上述溶液。

硫酸铁铵标准滴定溶液浓度 c ，以摩尔每升(mol/L)表示，按式(1)计算：

$$c = \frac{1\,000m}{MV} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- m ——二氧化钛质量的数值，单位为克(g)；
- M ——二氧化钛的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ($M=79.865\,8$)；
- V ——滴定消耗硫酸铁铵标准溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)。

4.3.3.2.7 硫氰酸铵指示液：将 24.5 g 硫氰酸铵溶于 80 mL 热水中，过滤，冷却至室温并稀释至 100 mL，贮存于棕色瓶中。

4.3.3.3 试验步骤

称取 0.2 g 试样(精确至 0.000 1 g)于 500 mL 锥形瓶中，加入 7 g~8 g 硫酸铵、20 mL 浓硫酸。摇匀置于电热板上先小火缓慢加热，直至产生强烈白烟，再继续加强热直至溶解完全。冷却后，加入 120 mL 水和 20 mL 浓盐酸。

加入约 2.5 g 金属铝片于锥形瓶中，装上液封管，塞紧胶塞，并在液封管中加入碳酸氢钠溶液。待铝片溶解完全，加热溶液至微沸并保持 3 min~5 min。冷却至约 60 °C，将锥形瓶部分浸入盛水容器中，冷却过程中碳酸氢钠溶液会吸入瓶中在还原后的钛溶液上方产生二氧化碳气体，在这个过程中应随时补加碳酸氢钠溶液。取下塞子，将其中的碳酸氢钠溶液倒入锥形瓶中并用少量水淋洗塞子，将淋洗液收集于锥形瓶中。

加入 2 mL 硫氰酸铵指示液，立即用硫酸铁铵标准滴定溶液快速滴定，临近终点时，逐滴加入硫酸铁铵标准滴定溶液至溶液呈淡橙色为终点。

4.3.3.4 试验数据处理

二氧化钛质量分数 w_1 ，按式(2)计算：

$$w_1 = \frac{cVM}{1\,000m} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中：

- c ——硫酸铁铵标准滴定溶液的浓度的数值，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V ——滴定消耗硫酸铁铵标准溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；
- M ——二氧化钛的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ($M=79.865\,8$)；
- m ——试样的质量的数值，单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后一位。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应不大于 0.4%。

4.3.4 过氧化氢分光光度法

4.3.4.1 原理

在强酸溶液中,钛酰离子与过氧化氢形成稳定的黄色络合物,用分光光度法测定,镍与铁有干扰,可用试液作参比消除。

4.3.4.2 试剂

4.3.4.2.1 硫酸铵。

4.3.4.2.2 浓硫酸。

4.3.4.2.3 硫酸溶液:1+1。

4.3.4.2.4 硫酸溶液:1+2。

4.3.4.2.5 过氧化氢溶液:1+9。

4.3.4.2.6 二氧化钛标准溶液:1 mg/mL。称取在 950 °C 灼烧 1 h 的高纯二氧化钛 0.250 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 浓硫酸、6 g 硫酸铵,加热微沸至完全溶解。冷却,慢慢移入盛有 100 mL 硫酸溶液的 250 mL 容量瓶中,冷却至室温,稀释至刻度,摇匀。

4.3.4.2.7 二氧化钛标准溶液:0.2 mg/mL。量取 20.00 mL 二氧化钛标准溶液(见 4.3.4.2.6),置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硫酸溶液,稀释至刻度,摇匀。

4.3.4.3 仪器

分光光度计:具有 420 nm 波长。

4.3.4.4 分析步骤

4.3.4.4.1 工作曲线的绘制

4.3.4.4.1.1 取 7 只 50 mL 容量瓶,分别加入二氧化钛标准溶液(见 4.3.4.2.7)0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL。在每个容量瓶中,各加入 7 mL 硫酸溶液(见 4.3.4.2.4)、15 mL 过氧化氢溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

4.3.4.4.1.2 以不加入二氧化钛标准溶液的空白试液为参比,用 2 cm 吸收池,于 420 nm 处,测定标准系列溶液的吸光度。

4.3.4.4.1.3 以上述标准系列溶液中的二氧化钛的质量为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。

4.3.4.4.2 测定

称取 0.1 g 试样(精确至 0.000 1 g)于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 硫酸溶液(见 4.3.4.2.3),置于电热板上加热直至溶解完全。冷却后转移至 250 mL 容量瓶中,蒸馏水定容,摇匀。

量取 2.00 mL 上述试料溶液,置于 50 mL 容量瓶中,按 4.3.4.4.1.2 的规定测定溶液的吸光度(以不加过氧化氢试料溶液为参比),从工作曲线上查得被测溶液中二氧化钛的质量数值。

4.3.4.5 结果计算

二氧化钛质量分数 w_2 ,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100\%$$

.....(3)

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的二氧化钛质量的数值，单位为毫克(mg)；

m ——分取试料的质量的数值，单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.50%。

5 检验规则

5.1 出厂检验

本标准表 1 中规定的所有项目均为出厂检验项目。

5.2 组批规则

产品按检验批检验，每个检验批量不超过 20 t。一个检验批可以是由相同的原料、工艺、设备等条件下制造出来的同一规格的产品组成。或根据用户要求组批。

5.3 判定规则

- 5.3.1 按 GB/T 8170 规定的“修约值比较法”判定检验结果是否符合本标准。
- 5.3.2 检验结果全部符合表 1 的规定时，则判定该批产品合格。

5.4 复检规则

如果检验结果中有不符合表 1 的规定时，允许按规定重新抽样进行复检，其中当总包装单元数不超过 22 时，抽样单元数为总包装单元数；当总包装单元数大于 22 时，抽样单元数为 GB/T 6678 规定相应抽样单元数的两倍。复检结果若仍有指标不符合表 1 的规定时，则判定该批产品不合格。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

包装上应有清晰、牢固的标志，标明产品名称、型号、商标、净含量及生产企业名称、地址和执行标准号，醒目标明 GB/T 191 中规定的“怕雨”“禁止翻滚”图示标志。

6.2 包装

产品宜用纸板桶或铁桶、内衬塑料袋包装。用户对包装规格和包装材质有特殊要求时，由供需双方协商确定。

6.3 运输

产品运输装卸时严禁摔滚和撞击，以免造成破包散包。运输过程注意防潮，运输工具应有防雨设施。

6.4 贮存

产品应贮存在阴凉、干燥、通风的库房内，严防污染受潮。

7 产品随行文件

产品交付时应提供产品合格证,其内容应包括:

- a) 产品名称、批号、批量;
 - b) 执行的产品标准号;
 - c) 检验项目及其结果或检验结论;
 - d) 生产厂名称;
 - e) 出厂日期、检验员签名或盖章。
-