

URZĄDZENIA DO OBRÓBKI CIEPLNEJ I CIEPLNO- CHEMICZNEJ	NORMA BRANŻOWA	
	Atmosfery regulowane do obróbki cieplnej	
	Katalizator nikłowy do wytwarzania	
	atmosfer endotermicznych	
	BN-75	
	1549-03	
	Zamiast BN-67/1549-03	
	Grupa katalogowa III 04	

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są wymagania i badania dotyczące katalizatora nikłowego przeznaczonego do wytwarzania atmosfer endotermicznych z gazów opałowych i ciekłych związków organicznych.

1.2. Określenia

1.2.1. Katalizator nikłowy — nikiel lub tlenek niklu, osadzony na nośniku ceramicznym, przyspieszający procesy konwersji gazu opałowego lub cieczy organicznej z powietrzem zachodzące podczas wytwarzania atmosfery endotermicznej w reaktorze generatora.

1.2.2. Nośnik ceramiczny — izolacyjny wyrób ogniotrwały na bazie koaliny, na przykład LA-10 o określonej gęstości pozornej, ogniotrwałości i wytrzymałości na ściskanie.

1.2.3. Aktywność katalizatora — stopień przyspieszenia procesów konwersji gazów opałowych lub cieczy organicznych z powietrzem w kierunku osiągnięcia równowagi termodynamicznej przez produkty konwersji wyrażony w procentach objętościowych zawartego w nich metanu.

2. OZNACZENIE

Przykład oznaczenia katalizatora nikłowego o zawartości 5% niklu:

KATALIZATOR NIKŁOWY Ni 5 BN-75/1549-03

3. WYMAGANIA

3.1. Kształt i wymiary. Katalizator powinien być wykonany w postaci kostek sześciennych o wymiarach boku 25₋₃ mm. Kształtki katalizatora powinny mieć jednakowe zabarwienie. Nie mogą być pokruszone ani popękane. Dopuszcza się wykonanie katalizatora w kształcie kulek lub pierścieni o średnicy nie przekraczającej 25 mm.

3.2. Skład chemiczny katalizatora. Zawartość niklu w masie katalizatora powinna wynosić 3÷10% wagowo. Zawartość tlenku żelazowego (Fe₂O₃) nie powinna przekraczać 2%. Resztę 88÷95% stanowi masa katalizatora. Zawartość niklu ustala zamawiający z dokładnością ±1% Ni.

3.3. Gęstość pozorna — poniżej 1,2 g/cm³.

3.4. Wytrzymałość na ściskanie — powyżej 20 kG/cm².

3.5. Ogniotrwałość zwykła — powyżej 1700°C.

3.6. Aktywność katalizatora. Przy wytwarzaniu atmosfery endotermicznej w zakresie punktów rosy +12 do -12°C, w obecności katalizatora, objętościowa zawartość metanu w tej atmosferze nie powinna wynosić więcej niż 1,2%.

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE, TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Katalizator należy pakować w sposób zabezpieczający go przed wilgocią atmosferyczną i uszkodzeniami mechanicznymi.

Na opakowaniach należy podać:
— oznaczenie katalizatora wg 2,
— nazwę wytwórni,
— datę produkcji,
— znak KT.

4.2. Przechowywanie. Katalizator należy przechowywać w pomieszczeniach suchych i zamkniętych.

4.3. Transport katalizatora powinien odbywać się dowolnym środkiem transportowym w sposób zabezpieczający przed zawilgoceniem i uszkodzeniem mechanicznym.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- sprawdzanie kształtu i wymiarów kształtek katalizatora (3.1),
- oznaczanie niklu i tlenku żelazowego w katalizatorze (3.2.),

Zgłoszona przez Instytut Mechaniki Precyzyjnej
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Urządzeń Technologicznych TECHMA
dnia 29 września 1975 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 lipca 1976 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 25/1975 poz. 92)

- c) oznaczanie gęstości pozornej (3.3),
- d) oznaczanie wytrzymałości na ściskanie (3.4),
- e) oznaczanie ogniotrwałości zwykłej (3.5),
- f) oznaczanie aktywności (3.6).

Badania w zakresie od a) do e) dotyczą wytwórcy katalizatora. Badania w zakresie a) i f) dotycząca użytkowania.

5.2. Liczba próbek do badań. Do badań w zakresie od a) do e) wybrać losowo z każdej odbieranej partii 20 kształtek katalizatora. Do badań f) z dostarczonej partii pobrać losowo katalizator w ilości potrzebnej do wypełnienia retorty generatora endotermicznego, przyjmując średnio 1 kg katalizatora na 1 dm³ objętości retorty.

5.3. Opis badań

5.3.1. Sprawdzanie wyglądu zewnętrznego wymiarów kształtek katalizatora na zgodność z wymaganiami 3.1 przeprowadza się wizualnie i za pomocą liniału lub suwmiarki.

5.3.2. Oznaczanie zawartości niklu w katalizatorze

5.3.2.1. Zasada oznaczania. Wydzielenie niklu w postaci trudno rozpuszczalnego osadu dwumetyloglioksymianu niklu z roztworu amoniakalnego po uprzednim usunięciu krzemionki. Odsączenie, wysuszenie i zważenie otrzymanego osadu.

5.3.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny 1,18 cz.d.a., roztwór 1+1.
- b) Kwas azotowy 1,4 cz.d.a.
- c) Kwas siarkowy 1,83 cz.d.a.
- d) Kwas fluorowodorowy cz.d.a., roztwór 40-procentowy.
- e) Kwas winowy cz.d.a.
- f) Amoniak (0,41) cz.d.a.
- g) Węglan sodowy cz.d.a.
- h) Węglan potasowy cz.d.a.
- i) Dumetyloglioksymu roztwór: 10 g dwumetyloglioksymu rozpuścić w 1 dm³ alkoholu etylowego (96%).

5.3.2.3. Przygotowanie próbki do badań. Pobrąną do badań próbkę katalizatora rozdrobnić na pył, z którego odważyć trzy próbki po 0,5 g z dokładnością 0,0002 g.

5.3.2.4. Wykonanie oznaczania. Odważoną próbkę rozpuścić w 20÷30 cm³ kwasu solnego (1,18) utleniając kwasem azotowym (1,4). Roztwór odparować w celu wydzielenia krzemionki. Suchą pozostałość zadać 10 cm³ kwasu solnego (1,18), a następnie dodać 40÷100 cm³ gorącej wody, odsączyć części nierozpuszczalne i przemyć gorącą wodą.

Sączek z osadem wysuszyć, spalić i prażyć w tyglu platynowym, a następnie usunąć krzemionkę przez odparowanie z kwasem siarkowym (1,83) i 40-procentowym roztworem kwasu fluorowodorowego. Pozostałość w tyglu stopić z mie-

szanką węglanu sodowego i potasowego, a powstały stop rozpuścić w roztworze kwasu solnego (1:1) i otrzymany roztwór połączyć z głównym przesączem. Do połączonych roztworów dodać kwasu winowego w ilości 5 g na każdy gram próbki oraz amoniaku, aż do słabo alkalicznej reakcji. Roztwór uzupełnić wodą do objętości 300 cm³, zakwasić kilkoma kroplami kwasu solnego (1,18) i ogrzać do temperatury 70°C po czym dodać 25 cm³ roztworu alkoholowego dwumetyloglioksymu i zalkalizować amoniakiem. Dla strącenia niklu roztwór pozostawić na 1 godz w temperaturze 40÷70°C, po czym wydzielony osad odsączyć i przemyć ciepłą wodą. Następnie osad rozpuścić w roztworze kwasu solnego (1:1), utlenić kilkoma kroplami kwasu azotowego (1,4) i odparować do suchości. Pozostałość po odparowaniu rozpuścić w roztworze kwasu solnego 1:1 i po dodaniu wody do objętości 300 cm³ i 1 g kwasu winowego powtórzyć strącanie niklu w sposób poprzednio opisany. Osad odsączyć przez zważony przed tym tygiel Schotta G4, przemyć wodą i wysuszyć przy temperaturze 105°C, a po ostudzeniu zważyć tygiel z osadem.

5.3.2.5. Obliczanie wyników oznaczania. Zawartość niklu w próbce obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{m_1 \cdot 0,2032 \cdot 100}{m}$$

w którym:

- m_1 — masa osadu dwumetyloglioksymenu niklawego, g,
- m — masa próbki, g,
- 0,2032 — zawartość niklu w 1 g dwumetyloglioksymianie niklawym, g.

5.3.2.6. Wynik końcowy oznaczania. Należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech równoległych oznaczeń, których rozbieżność nie przekracza $\pm 0,25\%$ Ni.

5.3.3. Oznaczanie zawartości tlenku żelaza (Fe₂O₃) na zgodność z wymaganiami 3.2. wg PN-69/H-04154.

5.3.4. Oznaczanie gęstości pozornej na zgodność z wymaganiami 3.3 należy wykonać zgodnie z PN-64/H-04185.

5.3.5. Oznaczanie wytrzymałości na ściskanie na zgodność z wymaganiami 3.4 należy wykonać zgodnie z PN-69/H-04179.

5.3.6. Oznaczanie ogniotrwałości zwykłej na zgodność z wymaganiami 3.5 należy wykonać zgodnie z PN-64/H-04177 na stożkach przygotowanych z uprzednio wypalonego katalizatora.

5.3.7. Oznaczanie aktywności katalizatora

5.3.7.1. Zasada oznaczania. Pomiar zawartości objętościowej metanu w atmosferze endotermicznej wytwarzanej w generatorze endotermi-

cznym z retortą wypełnioną badanym katalizatorem.

5.3.7.2. Aparatura i przyrządy

a) generator endotermiczny o temperaturze znamionowej 1050°C , (dowolnej wielkości i firmy) odpowiadający wymaganiom BN-71/1549-09,

b) miernik temperatury punktu rosy o zakresie pomiarowym co najmniej -15°C do $+15^{\circ}\text{C}$ i dokładności pomiarowej $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Do pomiarów temperatury punktu rosy można stosować mierniki działające na zasadzie kondensacji pary wodnej, z chłodzeniem gazu przez adiabatyczne rozprężanie lub działające na innej zasadzie,

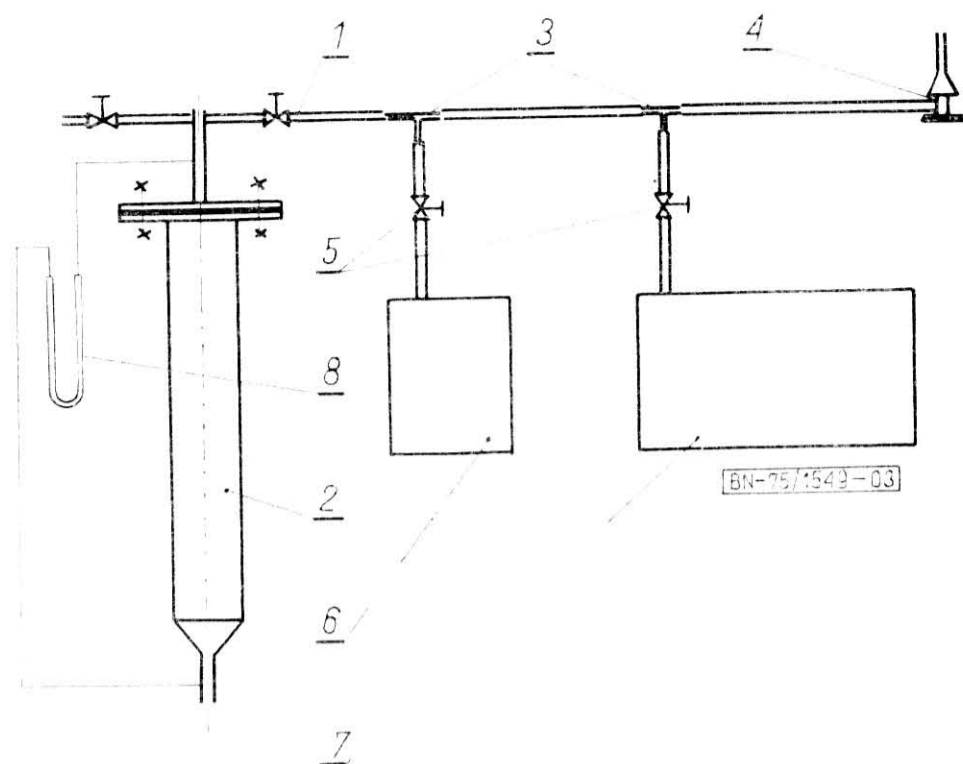
c) miernik objętościowej zawartości metanu w gazach chromatopłat analizator metanu na podczerwień lub orsatochromatograf.

5.3.7.3. Surowce. Do wytwarzania atmosfery endotermicznej przy sprawdzaniu katalizatora należy stosować gazy opałowe odpowiadające wymaganiom BN-68/1549-04.

5.3.7.4. Przygotowanie do badań

a) Suszenie katalizatora w retorcie generatora. Z wygaszonego generatora wymontować retortę, odkręcić pokrywę retorty, opróżnić z uprzednio używanego katalizatora, a wewnątrz retorty dokładnie oczyścić. Następnie napełnić retortę katalizatorem. Wmontować retortę w generator. Nastawić regulator temperatury generatora na 400°C i włączyć ogrzewanie. Przy zamkniętym zaworze dopływu gazu opałowego włączyć sprężarkę dla przedmuchiwania retorty powietrzem, nastawiając (zaworem na tablicy generatora) przepływ równy 10% nominalnej wydajności generatora. W temperaturze 400°C suszyć katalizator przez 24 godz. Następnie podwyższyć temperaturę generatora do 700°C i suszyć katalizator dalsze 24 godz. Po wysuszeniu katalizatora sprawdzić górne położenie katalizatora w retorcie. Uzupełnić powstały ewentualnie ubytek i zamknąć szczelnie pokrywę retorty włączając ją do układu wyciągowego.

b) Aparatura pomiarowa. Przeprowadzić montaż aparatury zgodnie ze schematem. Na końcówce 1 do pobierania próbek atmosfery endotermicznej z retorty 2 należy zainstalować rurkę gumową lub metalową z dwoma trójnikami 3 i zakończoną palnikiem Bunzена 4. Na końcówkach trójników nałożyć przewody z kurkami gazowymi 5 doprowadzając atmosferę z generatora do miernika punktu rosy 6 i miernika 7 metanu. W rurce manometru wodnego 8 znajdującego się na tablicy sterującej generatora i wskazującego różnicę ciśnień między obydwu końcami retorty sprawdzić poziom cieczy wskaźnikowej i w razie



Schemat montażu aparatury pomiarowej do sprawdzania aktywności katalizatora

potrzeby dopełnić do wymaganego poziomu. Sprawdzić połączenia z końcami retorty.

c) Płukanie retorty generatora wypełnionej katalizatorem. Przy wyłączonym dopływie gazu i powietrza nagrzać generator do temperatury 1050°C i wygrzewać go w tej temperaturze przez 2 godz. Następnie włączyć sprężarkę i otworzyć dopływ gazu do retorty, nastawiając regulatorem dopływ gazu i powietrza do retorty (odpowiednio do wskazań instrukcji fabrycznej) generatora dla uzyskania atmosfery endotermicznej o punkcie rosy $+12^{\circ}\text{C}$ i wydatku atmosfery równego 0,75 wydatku nominalnego generatora. Włączyć dopływ gazu do zestawu aparatury pomiarowej podanej na schemacie. Zanotować wskazania manometru spadku ciśnienia w retorcie. W czasie płukania retorty, jak również w czasie pomiarów aktywności katalizatora, wahania wskazań manometru nie powinny przekraczać początkowej wartości $+50$ mm. Nadmierny wzrost różnicy ciśnienia w retorcie wskazuje na nieprawidłowy przebieg wytwarzania atmosfery w retorcie. Atmosferę endotermiczną przy nastawionym dopływie gazu i powietrza należy wytwarzać w czasie 2÷4 godz mierząc co 0,5 godz temperaturę punktu rosy. Natężenia dopływów gazu i powietrza powinny zapewnić wytwarzanie atmosfery o temperaturze punktu rosy $+12^{\circ}\text{C}$. W przypadku stwierdzenia niższej temperatury punktu rosy należy zwiększyć dopływ powietrza. Po upływie podanego czasu wysoki początkowo punkt rosy powinien ustalić się na poziomie $+12^{\circ}\text{C}$. W razie potrzeby należy skorygować wskazywaną wartość zmieniając odpowiednio stosunek powietrza do gazu i doprowadzając go do wartości $+12 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Po uzyskaniu tej wartości, z dwóch kolejnych pomiarów przeprowadzonych w odstępach co 0,5 godz można przystąpić do sprawdzania katalizatora.

5.3.7.5. Wykonanie oznaczania polega na wytwarzaniu atmosfery endotermicznej o temperaturach punktu rosy $+12^{\circ}\text{C}$; 0°C ; -12°C z dokładnością $\pm 1^{\circ}\text{C}$ oraz na pomiarze zawartości metanu w wytwarzanej atmosferze z dokładnością $\pm 0,2\%$.

Żądane temperaturowe punktu rosy atmosfery uzyskuje się regulując odpowiednio dopływy gazu opałowego i powietrza. Czas wytwarzania atmosfery endotermicznej o żądanej stałej temperaturze punktu rosy (np. $+12^{\circ}\text{C}$) z wymaganą dokładnością $\pm 1^{\circ}\text{C}$ powinien wynosić 4 godz. W tym czasie należy dwukrotnie przeprowadzić pomiar zawartości metanu. Po zakończeniu drugiego pomiaru zawartości metanu należy zmienić natężenie dopływów gazu i powietrza tak, aby uzyskać atmosferę o kolejnej, podanej temperaturze punktu rosy 0°C . Po ustaleniu się temperatury punktu rosy atmosfery z żadaną dokładnością $\pm 1^{\circ}\text{C}$, powtórzyć poprzednie czynności. Analogicznie

wykonać czynności dla temperatury punktu rosy atmosfery -12°C .

W czasie sprawdzania aktywności katalizatora należy notować wskazania manometru spadku ciśnienia w retorcie co najmniej dwukrotnie tj. na początku pomiarów — po ustaleniu się temperatury punktu rosy $+12^{\circ}\text{C}$ i na końcu po drugim kolejnym pomiarze zawartości metanu w atmosferze o temperaturze punktu rosy -12°C .

5.3.7.6. Wynik końcowy oznaczania. Zawartość metanu w wytworzonych atmosferach endotermicznych o punktach rosy $+12^{\circ}\text{C}$; 0°C ; -12°C nie powinna przekroczyć (dla każdego punktu) $1,2\%$. W przypadku gdy zawartość metanu jest większa od $1,2\%$, oznaczanie należy powtórzyć, a uzyskany wynik uznać za końcowy.

5.4. Ocena wyników badań. Partię katalizatora należy uznać za zgodną z wymaganiami normy, jeżeli wyniki wg 5.1 są dodatnie.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-67/1549-03

a) obniżono przedział zawartości niklu i wprowadzono ograniczenie zawartości tlenku żelazowego (skład chemiczny),

b) obniżono gęstość pozorną katalizatora i jego wytrzymałość na ściskanie, a podwyższono ogniotrwałość,

c) wprowadzono nowe kryterium dotyczące aktywności katalizatora oraz badań dotyczących jej oznaczania.

3. Normy związane

PN-69/H-04154 Analiza chemiczna materiałów ogniotrwałych glinokrzemianowych

PN-69/H-04179 Materiały ogniotrwałe. Próba ściskania

PN-64/H-04177 Materiały ogniotrwałe. Oznaczanie ogniotrwałości zwykłej

PN-64/H-04185 Materiały ogniotrwałe. Oznaczanie gęstości pozornej porowatości i nasiąkliwości

BN-71/1549-09 Urządzenie do obróbki cieplnej. Generatory otosfer regulowanych. Wymagania ogólne

BN-68/1549-04 Atmosfery regulowane do obróbki cieplnej. Surowce do wytwarzania atmosfer. Wymagania techniczne i badania

4. Autorzy projektu normy — dr inż. Tadeusz Sobusiak i inż. Wiesław Olszański, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa.