

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号：56394—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5033—2016

铂系苯加氢制环己烷催化剂 活性试验方法

Test method of activity
for platinum series gas phase benzene hydrogenation catalysts

2016-10-22 发布

2017-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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/TC63/SC10）归口。

本标准起草单位：南化集团研究院、江苏省产品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人：李忠于、苏玉倩、姜琴、陈延浩、陆建国。

铂系苯加氢制环己烷催化剂活性试验方法

1 范围

本标准规定了铂系苯加氢制环己烷催化剂活性试验方法。

本标准适用于以铂为主要活性组分、主要用于以苯或含苯的有机物为原料制环己烷的铂系苯加氢催化剂。

2 规范性引用文件

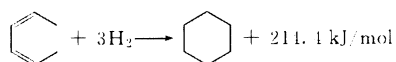
下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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 6678 化工产品采样总则

3 原理

苯在一定温度、压力及催化剂作用下与氢气反应生成环己烷，其化学反应方程式如下：



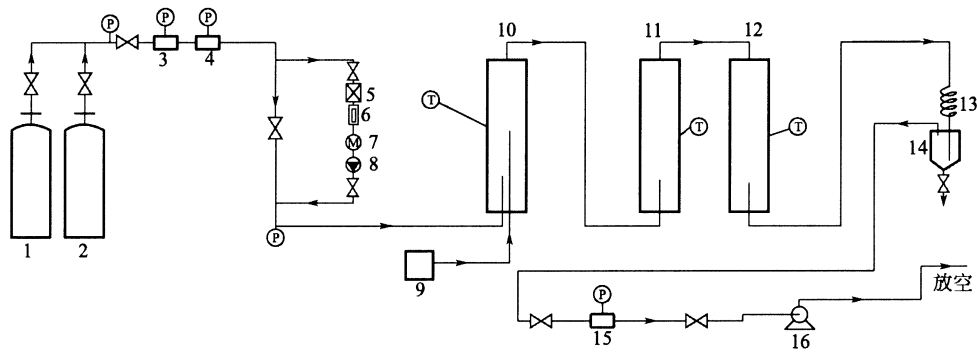
通过测定反应前后苯和环己烷的质量分数计算出其苯转化率即活性和环己烷选择性，以此表征催化剂的催化性能。

4 试验装置

4.1 流程

铂系苯加氢制环己烷催化剂活性及选择性试验装置示意图见图1。

HG/T 5033—2016



说明：

- 1 钢瓶 (H₂)；
- 2 钢瓶 (N₂)；
- 3,4,15 稳压阀；
- 5 过滤器；
- 6 干燥器；
- 7 质量流量计；
- 8 单向阀；
- 9 平流泵；
- 10 汽化器；
- 11 预热炉；
- 12 反应器；
- 13 冷凝器；
- 14 气液分离器；
- 16 湿式气体流量计。

图 1 铂系苯加氢制环己烷催化剂活性及选择性试验装置示意图

4.2 主要性能

铂系苯加氢制环己烷催化剂活性及选择性试验装置主要性能设计参数见表 1。

表 1 活性及选择性试验装置主要性能设计参数

项 目	指 标
反应器中反应管规格/mm	φ30×2
反应器等温区长度 ^a /mm	≥ 90
最高使用压力/MPa	5.0
最高使用温度/℃	250
平行性(极差值)/%	≤ 0.05
复现性(极差值)/%	≤ 0.06
^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，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 6 章和第 7 章的规定。

5 采样

5.1 实验室样品

按 GB/T 6678 的规定确定抽样桶数。从随机选定的每个桶中取出不少于 50 mL 样品。将取得的样品充分混合均匀，以四分法缩分成 1 L 的样量，装入样品瓶内，密封。

5.2 试样

取适量实验室样品，用孔径为 2.8 mm 的试验筛（符合 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列）筛去粉尘、碎粒，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 30 mL 对应质量的试样，精确至 0.1 g，待用。

6 试验步骤

6.1 试料的装填

在反应器的反应管底部垫一层不锈钢丝网，将处理干净的瓷环（ $\phi 3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ ）装入反应管内，敲实填充至测定等温区时所确定的位置。再在瓷环上加一层不锈钢丝网，将催化剂试料（见 5.3）分次小心倒入反应管内，轻轻敲击管壁使催化剂床层装填紧密，测量其催化剂床层的装填高度。然后加上一层不锈钢丝网，用瓷环填充至管口。拧紧反应器螺帽，将反应器接入试验系统。

6.2 试漏

打开氮气总阀，向系统内通入氮气，稳定在 3.0 MPa。关闭系统进、出口阀门。如在 0.5 h 内压力下降小于 0.1 MPa，则视为系统密封。打开系统出口阀，使系统降至常压。将测温热电偶插入热电偶套管内，使其热端位于气体入口催化剂床层界面处。

6.3 升温还原

向反应器内通入氢氮混合气 [氢气为 25 %（以体积分数计），其余为氮气]，空速为 1 000 h⁻¹，系统压力为常压。按表 2 的条件进行升温还原。

表 2 催化剂升温还原条件

温 度 ℃	升温速率 ℃/h	所需时间 h
室温～150	35	4
150～200	12.5	4
200	0	6
200～170	自然降温	

6.4 活性及选择性的测定

还原结束后，切断氮气，控制氢气流量为 1 300 mL/min。启动平流泵，将苯送入温度约 200 ℃ 的汽化器中，完全汽化后进入反应器。控制并调节反应器压力为 3.0 MPa、活性测定温度为 170 ℃、

HG/T 5033—2016

液空速为 2.0 h^{-1} 。打开气液分离器出口阀，将液体排净后关闭阀门。待试验条件稳定 2 h 后，每隔 2 h 收集一次分离产物，对苯和环己烷进行分析，当连续 3 次苯转化率的极差值和环己烷选择性的极差值均不大于 0.05 % 时，可以结束试验。

6.5 停车

试验结束后，切断系统的电源，关闭原料总阀，系统排气降压，同时排放气液分离器中的冷凝物。

7 苯、环己烷质量分数的测定

7.1 色谱操作条件

色谱柱：DB-WAX 30 m 毛细柱；
柱温度：60 ℃；
检测器温度：200 ℃；
汽化室温度：150 ℃；
载气（He）流速：67 mL/min；
分流比：20 : 1；
进样量：0.1 μL 。

7.2 样品测定

以 6.4 所收集的分离产物为被测样品。用微量注射器吸取 0.1 μL 样品，注入色谱仪，测定苯和环己烷峰面积，以归一化法进行定量。

7.3 结果计算

7.3.1 活性

催化剂活性以苯转化率 E 计，按公式（1）计算：

$$E = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

w_1 ——原料中苯的质量分数，以 % 表示；

w_2 ——产物中苯的质量分数，以 % 表示。

取 3 次连续测定结果的算术平均值作为测定结果，3 次连续测定结果的极差值应不大于 0.05 %。

7.3.2 选择性

环己烷选择性 Y ，按公式（2）计算：

$$Y = \frac{w_3 - w_4}{w_1 - w_2} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

w_3 ——产物中环己烷的质量分数，以 % 表示；

w_4 ——原料中环己烷的质量分数，以 % 表示；

w_1 ——原料中苯的质量分数，以 % 表示；

w_2 ——产物中苯的质量分数，以 % 表示。

取 3 次连续测定结果的算术平均值作为测定结果，3 次连续测定结果的极差值应不大于 0.05 %。

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 $\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的瓷环，敲实，拧紧封头螺母。将反应器接到活性试验装置中，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热电偶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，等待 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) 将反应器温度升至 200℃ 恒温，待条件稳定 2 h 后，按 a) 的步骤测定 200℃ 下的等温区。
- c) 取 170℃ 和 200℃ 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不大于 1℃，等温区长度应不小于 90 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，然后重测等温区。

A.3 等温区的确定

根据测得的等温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 ρ ，数值以克每毫升（g/mL）表示，按公式（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 %。