

ICS 71. 100. 99  
G 74  
备案号：50895—2015

HG

# 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4855—2015

## 环己醇脱氢制环己酮催化剂 活性试验方法

Test method of activity for cyclohexanol dehydrogenation  
cyclohexanone catalysts

2015-07-29 发布

2016-01-01 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、鲁西催化剂有限公司、山东省产品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人：殷玉圣、郭喜文、刘晖、邱爱玲、陈延浩。

# 环己醇脱氢制环己酮催化剂活性试验方法

## 1 范围

本标准规定了环己醇脱氢制环己酮催化剂的活性试验方法。  
本标准适用于大、中型环己酮生产装置中环己醇脱氢制环己酮用铜系环己醇脱氢催化剂。

## 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  
HG/T 4556 环己醇脱氢催化剂

## 3 原理

环己醇在一定温度、压力及催化剂的作用下，脱氢生成环己酮。采用气相色谱仪分析反应前、后环己醇和环己酮的质量分数，计算出环己醇转化率即活性和环己酮选择性，以此表征催化剂的催化效能。

## 4 试验装置

### 4.1 流程

环己醇脱氢制环己酮催化剂活性和选择性试验装置示意图见图1。

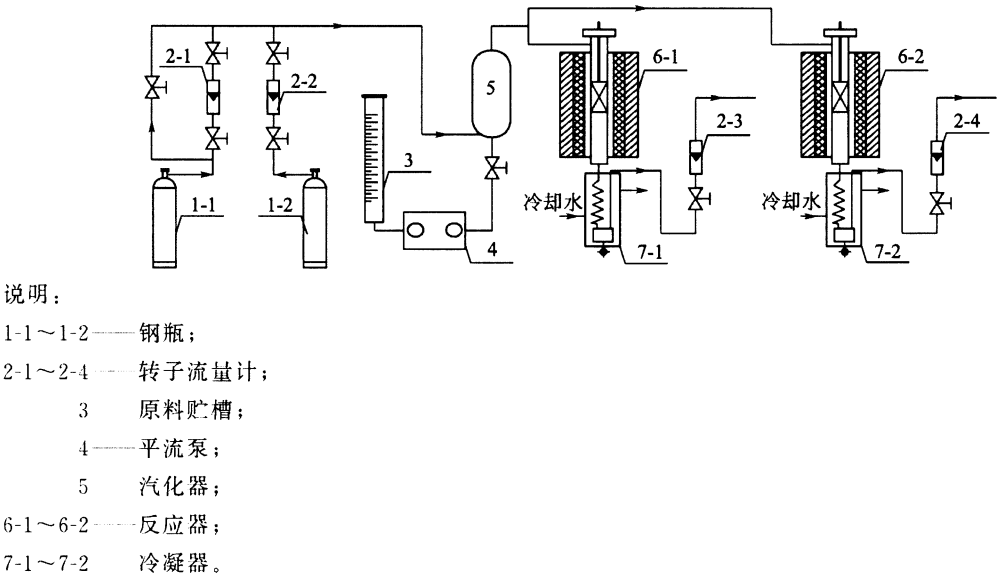


图1 环己醇脱氢制环己酮催化剂活性和选择性试验装置示意图

### 4.2 主要性能

环己醇脱氢制环己酮催化剂活性和选择性试验装置主要性能设计参数见表1。

表 1 活性和选择性试验装置主要性能设计参数

项 目	指 标
反应器中的反应管规格/mm	$\phi 32 \times 2$
反应器的等温区长度 <sup>a</sup> /mm	$\geq 100$
最高使用压力/MPa	0.3
最高使用温度/℃	300
平行性(极差值)/%	$\leq 1.5$
复现性(极差值)/%	$\leq 2.0$
<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 HG/T 4556 的规定取得。

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 50 mL 对应质量的试样，精确至 0.1 g，待用。

6 试验步骤

警告：本标准所涉及的试验用还原气和尾气（含 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等）对人体健康和安全具有中毒、易燃、易爆危害，必须严防系统漏气，现场严禁有明火，并且应配有必要的灭火器材和排风设备等预防设施。

6.1 试料的装填

在反应器的反应管底部垫一层不锈钢筛板，将处理干净的瓷环（Φ5 mm×5 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筛板，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，并测量其催化剂床层的装填高度。然后加上一层不锈钢筛板，用瓷环填充至管口，拧紧反应器螺帽后，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，并稳定在 0.2 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，使其热端位于气体入口催化剂床层内 5 mm 处。

6.3 催化剂的升温还原

向反应器内通入还原气，空速为 1 000 h<sup>-1</sup>，系统压力为常压。还原气的组分（以体积分数计）：氢气为 1.5 %~2.5 %，其余为氮气。按表 2 的条件进行升温还原。230 ℃恒温 2 h 后，提高氢气体积浓度至 5 %~8 %，如观察不到明显的温升则认为还原结束。

表 2 升温还原条件

反应器温度范围 /℃	升温速率 /(℃/h)	所需时间 /h
室温～140	30	4
140～180	10	4
180～210	10	3
210～230	20	1
230	0	2

6.4 活性和选择性的测定方法

还原结束后，切断还原气，系统改通原料环己醇。启动平流泵，将环己醇送入温度约 200℃的汽化器中，完全汽化后进入反应器。控制并调节其系统压力为常压、活性测定温度为 230℃±1℃、液空速为 0.6 h<sup>-1</sup>。打开冷凝器出口阀，将水排净后关闭阀门。待试验条件稳定 2 h 后，每隔 1 h 收集一次分离产物并进行分析，当连续 3 次环己醇转化率的极差值不大于 1.5 % 和环己酮选择性的极差值不大于 0.5 % 时，则可以结束试验。

6.5 停车

试验结束后，切断系统的电源，关闭原料总阀，通氮气吹扫 0.5 h 后，系统排气降压，同时排放分离器中的冷凝物。

7 环己醇、环己酮质量分数的测定

7.1 气相色谱操作条件

色谱柱：红色 6201 为载体、聚新戊二醇丁二酸酯为固定液，柱长 3 m、外径 3 mm。  
氢火焰离子化检测器。  
载气：N<sub>2</sub>。  
进样器温度：170℃。  
柱温度：140℃。  
检测器温度：200℃。  
进样量：4 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 4 μL 样品，注入色谱仪，测定其峰面积，用归一化法进行定量。

7.3 结果计算

7.3.1 活性

催化剂活性以环己醇转化率 *E* 计，按公式（1）计算：

$$E=\frac{w_1-w_2}{w_1}\times 100\%$$

..... (1)

式中：

*w*<sub>1</sub>——原料中环己醇的质量分数的数值，以 % 表示；  
*w*<sub>2</sub>——产物中环己醇的质量分数的数值，以 % 表示。

取 3 次连续测定结果的算术平均值为测定结果，3 次测定结果的极差值应不大于 1.5 %。

7.3.2 选择性

环己酮选择性 *Y*，按公式（2）计算：

$$Y=\frac{\omega_3-\omega_4}{\omega_1-\omega_2}\times 100\% \qquad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $\omega_3$ ——产物中环己酮的质量分数的数值，以%表示；
- $\omega_4$ ——原料中环己酮的质量分数的数值，以%表示；
- $\omega_1$ ——原料中环己醇的质量分数的数值，以%表示；
- $\omega_2$ ——产物中环己醇的质量分数的数值，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 次测定结果的极差值应不大于 0.5 %。

附 录 A  
(规范性附录)

反应器等温区长度的测定

- A.1** 在反应器底部垫一层不锈钢筛板，装满  $\phi 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  的瓷环并敲实，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** 向反应器内通入氮气并升温，将温度、压力、空速等控制在活性试验条件下，待条件稳定 2 h 后开始测定等温区。
- A.3** 将热电偶插入反应器电偶套管内的适当位置，记下热电偶插入反应器电偶套管内的长度和相应的温度（即原点处的温度）。将热电偶沿反应器电偶套管向外拉，每拉出 10 mm，等 1 min 左右，记录稳定后的温度，直至温度相差  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上为止。随后再将热电偶向反应器电偶套管内插入，方法同上，直到热电偶插到原点位置为测定一次。
- A.4** 按 A.3 的步骤重复测定一次，取两次测定的共同区间为该温度下的等温区。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  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。等温区的长度应不小于 100 mm。
- A.5** 若所测温度显示不出等温区或等温区长度不符合要求，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.6** 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，计算出热电偶插入的长度。

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，依次加到 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（见 B.1）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，按公式（B.1）计算：

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

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  
化工行业标准  
环己醇脱氢制环己酮催化剂  
活性试验方法

HG/T 4855—2015

出版发行：化学工业出版社

（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$  字数17千字

2015年11月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2091

---

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定价：12.00元

版权所有 违者必究