

ICS 71. 100. 99  
G 75  
备案号:41880—2013

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4556—2013

---

### 环己醇脱氢催化剂

The catalyst for cyclohexanol dehydrogenation

2013-10-17 发布

2014-03-01 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。

本标准的附录 A 和附录 B 均为规范性附录。

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、泰州市产品质量监督检验所、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、钱辉、杜伯会、陈延浩、邱爱玲、王爱霞。

环己醇脱氢催化剂

警告——本标准所涉及的试验用还原气和尾气(含 H<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。

1 范围

本标准规定了环己醇脱氢制环己酮催化剂的要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、储存、运输。  
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的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,仅所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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- HG/T 2782 化肥催化剂颗粒抗压碎力的测定

3 要求

环己醇脱氢催化剂的技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 环己醇脱氢催化剂的技术要求

项 目			指 标
粒径/mm			φ6×(3.0~3.5)
活性(以环己醇转化率计)/%			≥ 50.0
环己酮选择性/%			≥ 99.0
颗粒径向抗压碎力	平均值/(N/cm)	≥	150
	低于 100 N/cm 的颗粒分数/%	≤	10

4 试验方法

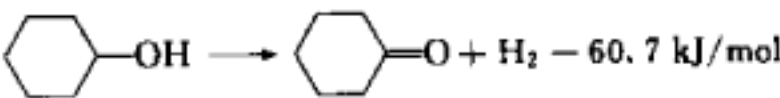
4.1 粒径的测定

用游标卡尺(精度为 0.02 mm)测定,样品测定颗粒数为 40 颗,取算术平均值为测定值。

4.2 活性及选择性的测定

4.2.1 原理

环己醇在一定温度、压力及催化剂作用下,脱氢生成环己酮,其化学反应方程式如下:



通过测定反应前后环己醇和环己酮质量分数的变化(环己醇转化率和环己酮选择性)来鉴别催化剂的催化效能。

HG/T 4556—2013

4.2.2 试验装置

4.2.2.1 流程

环己醇脱氢催化剂活性及选择性试验装置示意图见图 1。

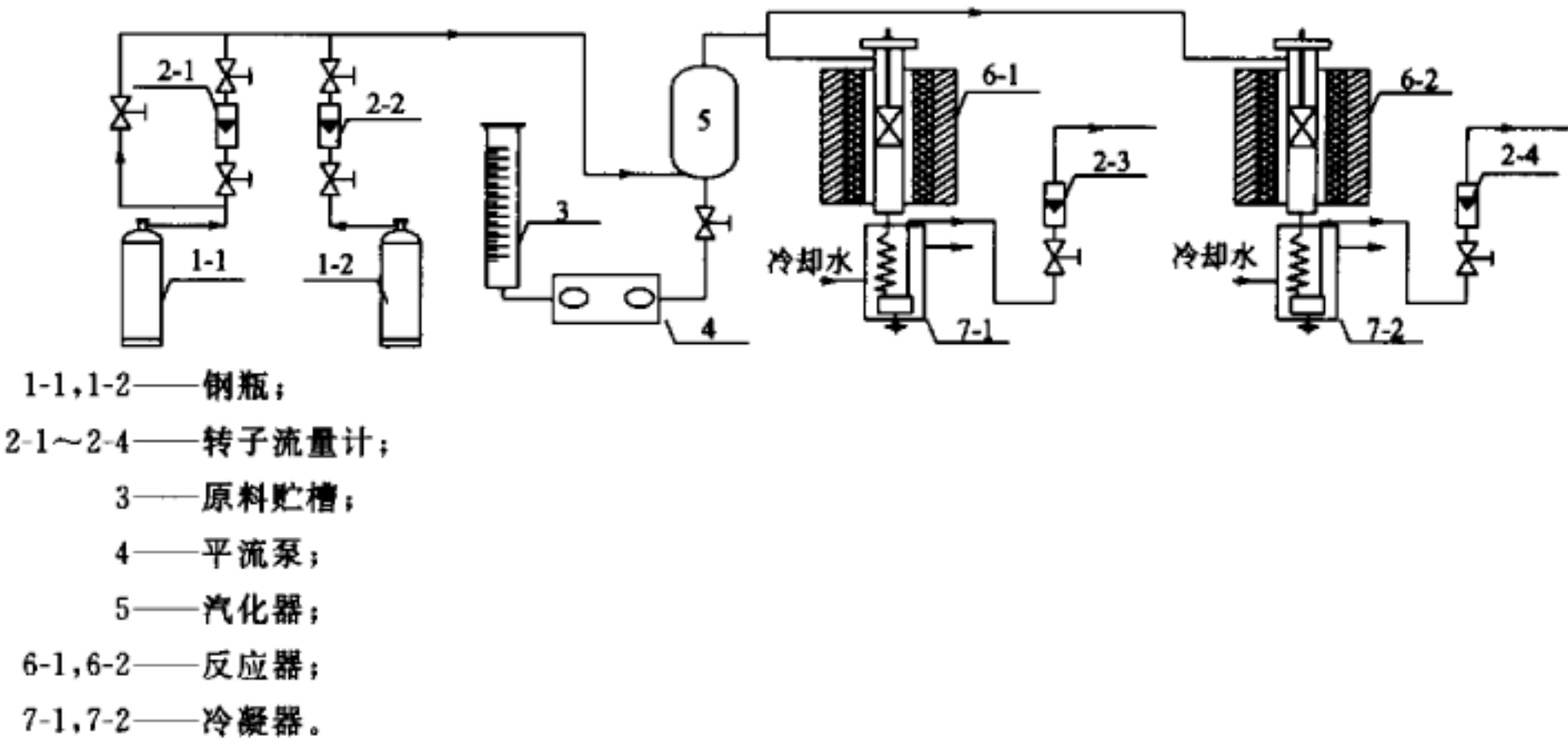


图 1 环己醇脱氢催化剂活性及选择性试验装置示意图

4.2.2.2 主要性能

环己醇脱氢催化剂的活性及选择性试验装置主要性能设计参数见表 2。

表 2 活性及选择性试验装置主要性能设计参数

项 目	指 标
反应器中反应管的规格/mm	φ32×2
反应器的等温区长度 <sup>a</sup> /mm	≥ 100
最高使用压力/MPa	0.3
最高使用温度/℃	300
平行性(极差值)/%	≤ 2.0
复现性(极差值)/%	≤ 2.0
<sup>a</sup> 反应器等温区长度的测定按附录 A 的规定。	

4.2.2.3 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 4.2.4 和 4.2.5 的规定。

4.2.3 采样

4.2.3.1 实验室样品

按 5.3 的规定取得。

4.2.3.2 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 R 40/3 系列)筛去粉尘、碎粒,并按附录 B 的规定测定其堆积密度。

4.2.3.3 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。

4.2.4 试验步骤

4.2.4.1 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(4.2.3.2)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。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。

4.2.4.2 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 3 的条件进行升温还原。230 ℃ 保持 2 h 后提高氢体积分数至 5 %~8 %,如观察不到明显的温升则认为还原结束。

表 3 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
230~230	0	2

4.2.4.3 活性及选择性的测定方法

还原结束后,切断还原气,系统改通原料环己醇,并以氮气为载气,原料与载气的摩尔比为 1:1。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>。打开分离器出口阀,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,当连续三次环己醇转化率的极差值≤1.5 %和环己酮选择性的极差值≤0.5 %时,则可以结束试验。

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

4.2.4.4 环己醇、环己酮质量分数的测定

4.2.4.4.1 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;
- 柱温度:130 ℃;
- 热导检测器温度:180 ℃;
- 汽化室温度:170 ℃;
- 桥流:150 mA;
- 载气(H<sub>2</sub>)流速:60 mL/min;
- 进样量:1 μL。

4.2.4.4.2 样品测定

以 4.2.4.3 所收集的分离产物为被测样品。用微量注射器吸取 1 μL 样品,注入色谱仪,测定其峰面积,归一化法进行定量。

4.2.5 结果计算

4.2.5.1 活性

催化剂活性以环己醇转化率 E 计,按公式(1)计算:

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

HG/T 4556—2013

式中：

$w_1$ ——原料中环己醇质量分数的数值，以％表示；

$w_2$ ——产物中环己醇质量分数的数值，以％表示。

取三次连续测定结果的算术平均值为测定结果，三次测定结果的极差值应 $\leq 1.5\%$ 。

4.2.5.2 选择性

环己酮选择性  $Y$ ，按式(2)计算：

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

式中：

$w_3$ ——产物中环己酮质量分数的数值，以％表示；

$w_4$ ——原料中环己酮质量分数的数值，以％表示；

$w_1$ ——原料中环己醇质量分数的数值，以％表示；

$w_2$ ——产物中环己醇质量分数的数值，以％表示。

取三次连续测定结果的算术平均值作为测定结果，三次测定结果的极差值应 $\leq 0.5\%$ 。

4.3 颗粒径向抗压碎力的测定

按 HG/T 2782 的规定，其中颗粒强度试验机量程为 0 N~500 N，样品测定颗粒数为 40 颗，颗粒径向抗压碎力测定结果的变异系数应 $\leq 0.50$ 。

5 检验规则

5.1 产品的质量由生产厂的质量监督检验部门负责检验。产品未经检验合格不准出厂。出厂产品应附有质量证明书，其内容包括：产品名称、型号、批号、生产日期和生产厂名称、产品质量检验内容及结果、执行标准号等。

5.2 产品按检验批检验，每个检验批量不超过 10 t。一个检验批可由基本相同的材料、工艺、设备等条件下制造出来的若干个生产批构成，但若干个生产批构成一个检验批的时间不得超过两个月。

5.3 产品按 GB/T 6678 的规定确定抽样桶数(见表 4)。从随机选定的每个抽样桶中抽出不少于 50 mL 样品，抽得样品充分混合均匀后缩分成 1 L 的样量，然后以四分法分为试验样和保留样，并分别装入样品瓶内密封。样品瓶上应贴标签，标明产品名称、型号、批号、批量、抽样日期、抽样人等。其中保留样宜保留一年，以备查核。

5.4 如果检验结果中有一项指标不符合表 1 的规定时，允许按 5.3 的规定重新抽样进行复检，其中当总桶数不超过 22 时，抽样桶数为总桶数；当总桶数大于 22 时，抽样桶数为表 4 中相应抽样桶数的两倍。复检结果若仍有一项指标不符合表 1 的规定时，则判该批产品为不合格产品。

5.5 需方有权按本标准规定的试验方法和检验规则对产品进行检验。当供需双方对产品质量发生异议需仲裁时，应由有资质的第三方检验机构进行仲裁。

5.6 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。



表 4 抽样桶数的确定

总桶数	抽样桶数	总桶数	抽样桶数
1~10	全部	182~216	18
11~49	11	217~254	19
50~64	12	255~296	20
65~81	13	297~343	21
82~101	14	344~394	22
102~125	15	395~450	23
126~151	16	451~512	24
152~181	17	>512	$3\times\sqrt[3]{N}$
* N 为总桶数;如遇小数,则抽样桶数进为整数。			

6 标志、包装、储存、运输

- 6.1 包装桶上应有清晰、牢固的标志,标明产品名称、型号、商标、净含量及生产厂名称、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”标志。
- 6.2 产品宜用内衬聚乙烯塑料袋的铁桶包装,并应附有产品质量合格证,合格证内容包括:产品名称、型号、批号、生产日期、执行标准号、生产厂名称、合格签章等。包装时应注意密封防潮。
- 6.3 包装好的产品应储存在干燥的仓库内,严防污染受潮。
- 6.4 运输装卸时严禁摔滚和撞击。在运输中应有防雨设施。

**HG/T 4556—2013**

**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** 向反应器内通入原料气并升温,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 的步骤再重复测定一次,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** 根据测得等温区的长度,确定反应器底部装填瓷环的高度和催化剂试料装填高度,并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(4.2.3.2)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(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 试样质量的数值,单位为克(g);
- $m_1$ ——250 mL 量筒质量的数值,单位为克(g);
- $V$ ——试样体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果保留三位有效数字。  
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 $\leq 2.0\%$ 。

中华人民共和国

化工行业标准

环己醇脱氢催化剂

HG/T 4556—2013

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)

化学工业出版社印刷厂

880mm×1230mm 1/16 印张3/4 字数16千字

2014年2月北京第1版第1次印刷

书号：155025·1637

BZ002103019



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