

ICS 71. 100. 99  
G 75  
备案号:41881—2013

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4557—2013

---

### 硝基苯加氢制苯胺催化剂

The catalyst for nitrobenzene hydrogenation to aniline

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、山东省产品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人：邱爱玲、殷玉圣、范晓明、陈延浩。

硝基苯加氢制苯胺催化剂

警告——本标准中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,部分操作具有危险性。本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者操作时应小心谨慎并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了硝基苯加氢制苯胺催化剂的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、储存、运输。  
本标准适用于流化床用硝基苯加氢制苯胺催化剂。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6284 化工产品中水分测定的通用方法 干燥减重法
- 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

3 要求

硝基苯加氢制苯胺催化剂的技术要求应符合表1的规定。

表1 硝基苯加氢制苯胺催化剂的技术要求

项 目	指 标
外观	淡蓝色或草绿色微球形固体颗粒
粒度(125 μm~450 μm)/%	≥ 85.0
水分(H <sub>2</sub> O)的质量分数/%	≤ 5.0
铜(Cu)的质量分数(以干基计)/%	15.0~20.0
活性(以硝基苯转化率计)/%	≥ 99.8
苯胺选择性/%	≥ 99.5

4 试验方法

4.1 外观

自然光下用目视法测定。

4.2 粒度的测定

4.2.1 原理

用一定规格的试验筛,将样品分成不同粒径的颗粒,称量并计算其质量分数。

**HG/T 4557—2013**

**4.2.2 测定**

称取约 100 g 的试样,精确至 0.1 g,用 125 μm 和 450 μm 的试验筛(符合 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列)进行筛分,称量 125 μm 试验筛上的筛上物,精确至 0.1 g。

**4.2.3 结果计算**

粒度  $w$ ,以粒径 125 μm~450 μm 的颗粒质量占试料的质量分数计,按式(1)计算:

$$w = \frac{m}{m_0} \times 100 \% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$m$ ——125 μm~450 μm 之间的颗粒质量的数值,单位为克(g);

$m_0$ ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应 $\leq 0.3\%$ 。

**4.3 水分的测定**

按 GB/T 6284 的规定,其中干燥温度控制在(120 $\pm$ 2)℃。

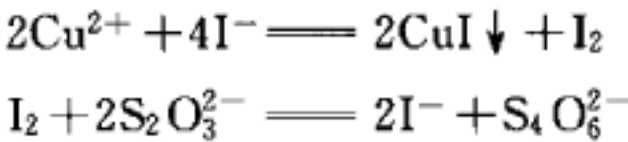
**4.4 铜(Cu)质量分数的测定**

**4.4.1 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 GB/T 6682 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601 和 GB/T 603 的规定制备。

**4.4.2 原理**

在弱酸性介质中,Cu<sup>2+</sup>与过量的碘化钾反应,生成碘化亚铜沉淀,同时析出定量的碘。析出的碘以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。反应方程式为:



**4.4.3 试剂**

**4.4.3.1 硫酸溶液:**1+5。

**4.4.3.2 碘化钾溶液:**100 g/L。

**4.4.3.3 硫氰酸钾溶液:**100 g/L。

**4.4.3.4 硫代硫酸钠标准滴定溶液:** $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

**4.4.3.5 淀粉指示液:**10 g/L。

**4.4.4 分析步骤**

称取烘干(120℃)后的样品约 0.5 g,精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 磨口锥形瓶中,加 20 mL 硫酸溶液(4.4.3.1)使其完全溶解,再加 10 mL 碘化钾溶液(4.4.3.2),摇匀,水封,于暗处静置 5 min。用少量蒸馏水冲洗瓶塞和瓶颈处的碘,再用硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.4.3.4)滴定至淡黄色,先后加入 10 mL 硫氰酸钾溶液(4.4.3.3)和 2 mL~3 mL 淀粉指示液(4.4.3.5),继续用硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.4.3.4)滴定至蓝色消失,即为终点。

**4.4.5 结果计算**

铜(Cu)的质量分数  $w$ ,按式(2)计算:

$$w = \frac{(V/1\,000)cM}{m} \times 100 \% = \frac{VcM}{1\,000m} \times 100 \% \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$V$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.4.3.4)体积的数值,单位为毫升(mL);

$c$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.4.3.4)浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

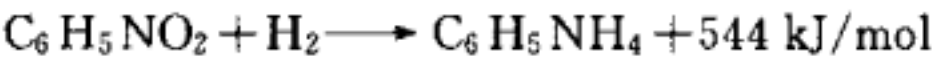
$M$ ——铜摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)( $M = 63.55$ );

$m$ ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。  
取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应 $\leq 0.3\%$ 。

4.5 活性及选择性的测定

4.5.1 原理

硝基苯在一定温度、压力及催化剂作用下,与氢气反应生成苯胺,其化学反应方程式如下:



通过测定反应前后硝基苯和苯胺的质量分数的变化(硝基苯转化率和苯胺选择性)来鉴别催化剂的催化效能。

4.5.2 试验装置

4.5.2.1 流程

硝基苯加氢制苯胺催化剂的活性及选择性试验装置示意图见图 1。

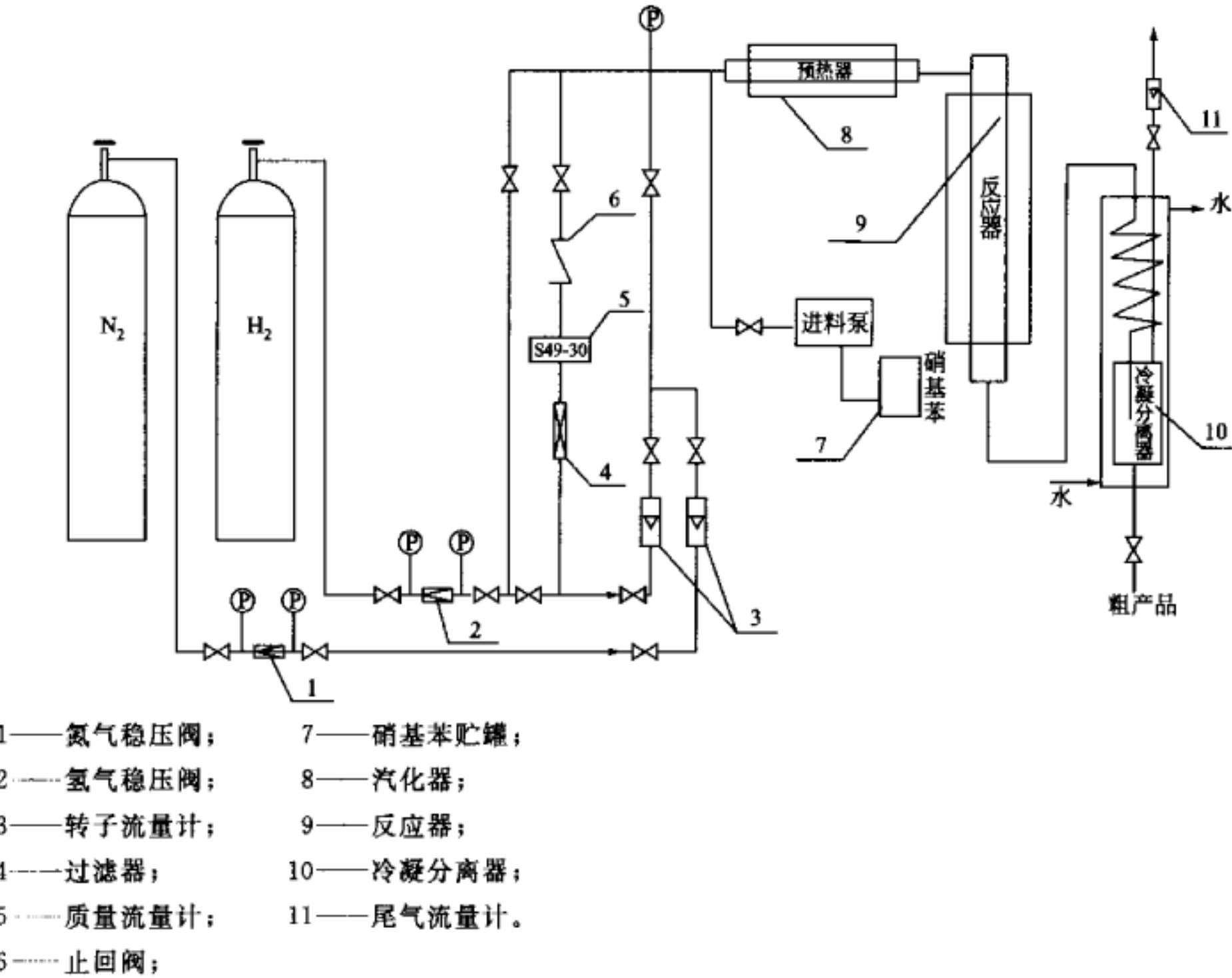


图 1 硝基苯加氢制苯胺催化剂的活性及选择性试验装置示意图

4.5.2.2 主要性能

硝基苯加氢制苯胺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	φ18×2
反应器的等温区长度/mm	≥ 100
最高使用压力/MPa	0.3
最高使用温度/℃	300
平行性(极差值)/%	≤ 0.10
复现性(极差值)/%	≤ 0.15

HG/T 4557—2013

4.5.2.3 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4.5.3和4.5.4的规定。

4.5.3 试验步骤

4.5.3.1 催化剂的装填

根据试样的堆积密度,称取6 mL对应质量的试样,精确至0.1 g,待用。

在反应器的反应管底部垫一层不锈钢筛板,将处理干净的石英砂[ $\phi(2\sim2.5)\text{mm}$ ]装入反应管内,敲实填紧至规定尺寸。再在石英砂上加一层不锈钢筛板,将称取的催化剂试样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,用石英砂填充至管口,拧紧反应管螺母后,将反应器接入系统。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。

4.5.3.2 催化剂的升温还原

向反应器内通入还原气,空速为 $1\,000\text{ h}^{-1}$ ,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。

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~160	30	4~5
160~220	10	6
220	0	2

4.5.3.3 活性及选择性的测定方法

还原结束后,切断氮气气源,同时启动硝基苯进料泵,按硝基苯液体空速 $1.5\text{ h}^{-1}$ 将硝基苯送入温度为 $(180\pm1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的汽化器完全汽化后进入反应器。控制并调节其系统压力为0.20 MPa、活性测定温度为 $(160\pm1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氢气与硝基苯的摩尔比为50:1。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2 h收集一次分离产物并进行分析,当连续三次硝基苯转化率的极差值和苯胺选择性的极差值均 $\leq 0.10\%$ 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。

4.5.3.4 硝基苯、苯胺质量分数的测定

4.5.3.4.1 色谱操作条件

- a) 检测器:氢火焰检测器;
- b) 色谱柱:Agilent 19091 J-213:  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,规格为 $30\text{ m}\times 320\text{ }\mu\text{m}\times 1\text{ }\mu\text{m}$ ;
- c) 氮气流量:1.5 mL/min,氢气流量:30 mL/min,空气流量:300 mL/min;
- d) 柱温:初始温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持5 min,然后以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,再在4 min内升到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- e) 汽化室温度: $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- f) 离子室温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- g) 进样量:1  $\mu\text{L}$ 。

4.5.3.4.2 样品测定

分别以4.5.3.3所收集的产物为被测样品。用微量注射器吸入样品,注入色谱仪,测定样品的峰面



积,采用面积归一法计算各组分含量。

4.5.4 结果计算

4.5.4.1 活性

催化剂活性以硝基苯转化率  $E$  计,按式(3)计算:

$$E=\frac{w_1-w_2}{w_1}\times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w_1$ ——原料中硝基苯质量分数的数值,以%表示;

$w_2$ ——产物中硝基苯质量分数的数值,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  $\leq 0.10\%$  。

4.5.4.2 选择性

苯胺选择性  $Y$ ,按式(4)计算:

$$Y=\frac{w_3-w_4}{w_1-w_2}\times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$w_3$ ——产物中苯胺的质量分数的数值,以%表示;

$w_4$ ——原料中苯胺的质量分数的数值,以%表示;

$w_1$ ——原料中硝基苯的质量分数的数值,以%表示;

$w_2$ ——产物中硝基苯的质量分数的数值,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  $\leq 0.10\%$  。

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、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 5 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 的规定确定抽样袋数(见表 4)。从随机选定的每个抽样袋中抽出不少于 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。

表 4 采样袋数的确定

总袋数	最少采样袋数	总袋数	最少采样袋数
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	$3\times\sqrt[3]{N}^a$
<sup>a</sup> $N$ 为总袋数;如遇小数,则采样袋数进为整数。			

## **HG/T 4557—2013**

**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,其中当总袋数不超过 22 时,抽样袋数为总袋数;当总袋数大于 22 时,抽样袋数为表 4 中相应抽样袋数的两倍。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。

## **6 标志、包装、储存、运输**

**6.1** 包装袋上应有清晰、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”、“禁用手钩”标志。

**6.2** 产品宜用内衬聚乙烯塑料袋的塑料编织袋包装,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。

**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** 产品运输装卸时严禁摔滚和撞击。在运输过程中应有防雨设施。

---



BZ002102999  


中 华 人 民 共 和 国  
化 工 行 业 标 准  
硝基苯加氢制苯胺催化剂

HG/T 4557—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 $\frac{1}{2}$  字数14千字

2014年2月北京第1版第1次印刷

书号：155025·1662

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：10.00 元

版权所有 违者必究