

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号：56396—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5035—2016

硝基苯加氢制苯胺催化剂 催化性能试验方法

Test method of catalytic performance
in the catalyst for nitrobenzene hydrogenation to aniline

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：殷玉圣、洪华、邱爱玲、陈延浩、曾飞。

硝基苯加氢制苯胺催化剂催化性能试验方法

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催化性能试验方法。

本标准适用于以铜为活性组分、通过溶解吸附制备，主要用于流化床的硝基苯加氢制苯胺催化剂。

2 规范性引用文件

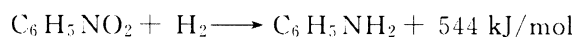
下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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

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：



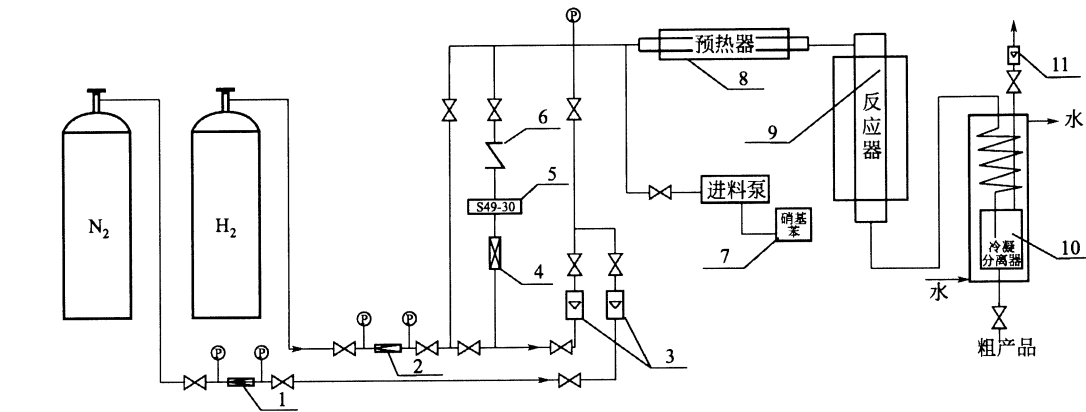
通过测定反应前、后硝基苯和苯胺的质量分数计算出其硝基苯转化率即活性和苯胺选择性，以此表征催化剂的催化性能。

4 试验装置

4.1 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。

HG/T 5035—2016



- 说明：
- 1, 2 稳压阀；
 - 3, 11 转子流量计；
 - 4 过滤器；
 - 5 质量流量计；
 - 6 止回阀；
 - 7 贮罐；
 - 8 汽化器；
 - 9 反应器；
 - 10 冷凝分离器。

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

4.2 主要性能

硝基苯加氢制苯胺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 硝基苯加氢制苯胺催化剂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	φ18×2
反应器等温区长度 ^a /mm	≥ 70
最高使用压力/MPa	0.3
最高使用温度/℃	300
平行性(极差值)/%	≤ 0.05
复现性(极差值)/%	≤ 0.05
^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

将适量实验室样品用孔径为 125 μm 的试验筛（符合 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列）筛分，取筛上物，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 6 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，将处理干净的石英砂（φ150 μm~φ180 μm）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，用石英砂填充至管口。拧紧反应管螺母，将反应器接入系统。

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。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内 5 mm 处。

6.3 升温还原

向反应器内通入氢氮混合气 [氢气为 1.5 %~2.5 %（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 升温还原条件

温 度 ℃	升温速率 ℃/h	所需时间 h
室温~160	30	4~5
160~220	10	6
220	0	2

6.4 活性及选择性的测定

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 h⁻¹ 将其送入温度为 180 ℃ 的汽化器内，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 ℃、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 3 次硝基苯转化率的极差值和苯胺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，同时排放冷凝分离器中的冷

HG/T 5035—2016

凝物。

7 硝基苯和苯胺质量分数的测定

7.1 色谱操作条件

检测器：氢火焰检测器；

色谱柱：Agilent 19091J-213; 325 °C，规格为 30 m×320 μm×1 μm；

氮气流量：1.5 mL/min；

氢气流量：30 mL/min；

空气流量：300 mL/min；

柱温：初始温度 150 °C 保持 5 min，然后以 30 °C/min 的升温速率升到 250 °C 保持 1 min，再在 4 min 内升到 280 °C；

汽化室温度：250 °C；

离子室温度：300 °C；

进样量：1 μL。

7.2 样品测定

分别以 6.4 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，测定硝基苯和苯胺的峰面积，以归一化法进行定量。

7.3 结果计算

7.3.1 活性

催化剂活性以硝基苯转化率 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 ——原料中硝基苯的质量分数，以 % 表示；

w'_2 ——产物中硝基苯的质量分数，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

苯胺选择性 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 ——产物中苯胺的质量分数，以 % 表示；

w_4 ——原料中苯胺的质量分数，以 % 表示；

w_1 ——原料中硝基苯的质量分数，以 % 表示；

w'_2 ——产物中硝基苯的质量分数，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 $\phi 150\ \mu\text{m} \sim \phi 180\ \mu\text{m}$ 的石英砂，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的等温区。
- b) 将反应器温度升至 220℃ 恒温，待条件稳定 2 h 后，按 a) 的步骤测定 220℃ 下的等温区。
- c) 取 160℃ 和 220℃ 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 70 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石英砂的高度和催化剂试料装填高度，并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 25 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 10 mL。

B.2 试样的称量

称量振实的 10 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 ——25 mL 量筒和 10 mL 试样的质量的数值，单位为克（g）；

m_1 ——25 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 %。