

ICS 71.100.99

CCS G 74

备案号:

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

固定床钯基蒽醌加氢催化剂活性试验方法

Test method for determining activity of fixed-bed palladium-based anthraquinone hydrogenation catalyst

(报批稿)

(本稿完成日期: 2021.10)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部

发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件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。

本文件起草单位：福州大学化肥催化剂国家工程研究中心、福建省福大百阳化工科技有限公司、广东中研标准及检测技术有限公司、鲁西催化剂有限公司、中石化南京化工研究院有限公司、东莞市合标科技有限公司。

本文件主要起草人：詹瑛瑛 林建新 林王财、郭喜文、梁小武、陈延浩、谭学岭、王榕、瞿胜、屈兴合。

固定床钯基蒽醌加氢催化剂活性试验方法

警示——本文件所涉及的试验用原料气和尾气（含 H_2 、 N_2 ）对人体健康和安全具有易燃、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

本文件规定了固定床钯基蒽醌加氢催化剂活性试验方法。

本文件适用于固定床蒽醌加氢制取过氧化氢工艺用，以球形或近球形氧化铝为载体、钯为活性组分的钯基蒽醌加氢催化剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 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 6679 固体化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

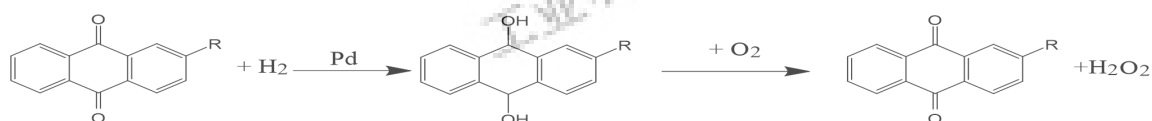
本文件没有需要界定的术语和定义。

4 一般规定

本文件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中规定的二级水。试验中标准滴定溶液、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。

5 原理

工作液中的蒽醌，在催化剂的作用下，与氢气反应生成氢蒽醌。氢蒽醌与氧气反应生成蒽醌和过氧化氢，其化学反应过程如下：



通过测定反应生成的过氧化氢摩尔浓度，获得氢化反应速率常数，以此来表征催化剂的活性。

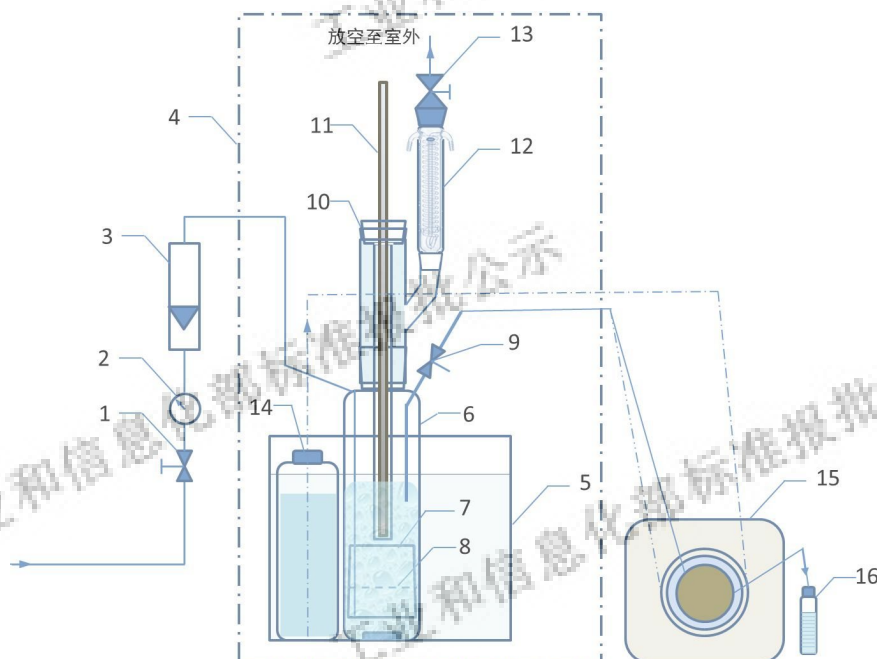
6 试剂或材料

- 6.1 氯化铵。
- 6.2 高锰酸钾。
- 6.3 磷酸。
- 6.4 氧气：其纯度大于 99.5%。
- 6.5 去离子水：电阻率为 $8\text{M}\Omega\cdot\text{cm}\sim 12\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C) 的去离子水。
- 6.6 2-乙基蒽醌：EAQ，纯度 99%，熔点大于等于 107°C ，苯中不溶物小于等于 0.1%。
- 6.7 四丁基脲：含量大于等于 99%，二丁胺含量小于等于 0.10%，硫含量小于等于 5×10^{-6} ，液体表面张力大于等于 18.5mN/m ，水分小于等于 0.10%。
- 6.8 重芳烃：比重小于等于 0.89g/cm^3 (20°C)，沸程 $175^\circ\text{C}\sim 205^\circ\text{C}$ (常压)，硫含量小于 5×10^{-6} 。
- 6.9 磷酸三辛酯：比重 $0.918\text{g/mL}\sim 0.924\text{g/mL}$ (25°C)，二乙基己醇含量小于等于 0.5%，硫含量小于 2×10^{-6} ，折光度 1.441 ± 0.001 (25°C)。
- 6.10 过氧化氢溶液：10%。
- 6.11 磷酸溶液：0.63mmol/L。
- 6.12 硫酸溶液：1+1。
- 6.13 高锰酸钾标准滴定溶液： $c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1\text{mol/L}$ 。
- 6.14 高锰酸钾标准滴定溶液： $c(1/5\text{KMnO}_4)=0.02\text{mol/L}$ 。量取 20.00mL 高锰酸钾标准滴定溶液（见 6.13），置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

7 试验装置

7.1 装置

固定床钌基蒽醌加氢催化剂活性试验在磁搅拌微型反应器中进行，其活性试验装置示意图见图1。



标引序号说明：

- 1——进气阀门；
- 2——压力表；
- 3——转子流量计；

- 4——微型反应器；
 5——恒温水浴磁力搅拌器；
 6——反应管；
 7——催化剂篮；
 8——催化剂篮筛板；
 9——液体进样/取样考克；
 10——温度计套管；
 11——温度计；
 12——冷凝管；
 13——出口考克；
 14——工作液预热瓶；
 15——双通道正反双向液体输送泵；
 16——定量取样瓶。

图1 催化剂活性试验装置示意图

7.2 主要性能

固定床钨基蒽醌加氢催化剂活性试验装置主要性能设计参数见表1。

表1 活性试验装置主要性能参数

项 目	性 能 参 数
反应管的直径/mm[高硼硅玻璃(95料或GG-17)]	Φ50×2
反应管的直管长度/mm	240
催化剂篮的直径/mm	Φ40×2
催化剂篮筛板上端高度/mm	45
催化剂篮筛板下端高度/mm	32
催化剂篮下端距底部高度/mm	20~25
微型反应器进气管下端距底部高度/mm	20~25
系统压力/MPa	常压
最高使用温度/℃	90
气体流量/(L·min ⁻¹)	0~2
最高磁力搅拌器转速/rpm	2000
平行性(极差值)/(mmol·L ⁻¹ ·h ⁻¹ ,以H ₂ O ₂ 计)	≤ 3.0
复现性(极差值)/(mmol·L ⁻¹ ·h ⁻¹ ,以H ₂ O ₂ 计)	≤ 4.0

7.3 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8章和第9章的规定。

8 样品

8.1 实验室样品

按GB/T 6679的规定取得。

8.2 试样

将实验室样品混合均匀，用四分法分取适量置于称量瓶中，于 $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下干燥1h，然后置于干燥器内，冷却至室温。按附录A的规定测定试样的紧堆密度。

8.3 试料

称取40mL对应质量的试样，精确至0.01g，备用。

9 试验步骤

9.1 原料气

原料气宜为氢氮混合气，氢氮体积比为3:1

杂质含量应符合以下要求：氮的体积分数小于 2×10^{-6} ，水蒸气的体积分数小于 30×10^{-6} ；氧气的体积分数小于 10×10^{-6} ；硫（以 H_2S 计）的体积分数小于 5×10^{-6} 。

9.2 工作液制备

9.2.1 称取116g 2-乙基蒽醌，置于2L圆底烧瓶中，加入113mL四丁基脲、450mL重芳烃和37mL磷酸三辛酯，在 50°C 水浴中搅拌溶解。

9.2.2 将溶液移至2L分液漏斗中，用230mL去离子水振荡洗涤10min~15min，经静置分层后放出下层水溶液及油水界面的絮状物。重复水洗直至油水界面的絮状物完全消失且下层水溶液呈现清亮透明为止（通常重复水洗4次可实现）。

9.2.3 加入90mL过氧化氢溶液，振荡20min~30min，经静置分层后，放出下层过氧化氢溶液，再按9.2.2中步骤，重复洗涤6~8次，即制成有效蒽醌浓度为167g/L的工作液。

9.3 萃取剂的制备

称取0.04g氯化铵，置于100mL烧杯中，用30mL去离子水搅拌溶解后，移入1000mL容量瓶中，加入0.575g磷酸，用去离子水定容至刻度。

9.4 试料的装填

将催化剂试料装入微型固定床反应器的催化剂篮中，上层用直径3mm~5mm的玻璃球压实，连接温度计套管。将温度计插入套管内，使其热端距催化剂床层顶部5mm~10mm处。

9.5 系统连接检查

取240mL工作液置于工作液预热瓶中，并置于水浴锅内。按图1所示，完成系统连接后，打开原料气总阀，向系统内通入原料气，并稳定在0.05MPa。关闭系统阀门及考克。如在15min内压力下降小于0.01MPa，则视为系统连接正常。

9.6 升温还原

向反应器内通入原料气，流量为 1L/min，系统压力为常压，水浴温度为 60℃~80℃，保持 6h 后，还原结束，将水浴温度降至 50℃。

9.7 氢化反应

还原结束后，打开输液泵先逆转 2min 用氢氮气置换进样管道及工作液预热瓶中的空气，再正转以 500mL/min 的速度向反应管内加入 240mL 温度为 50℃的工作液。控制并调节系统压力为常压，原料气流量 1L/min，磁力搅拌速度 1400r/min，反应管内温度 50℃±0.1℃。从加入工作液时起，每隔 0.5h 通过输液泵采样通道取 5mL 氢化液，分析氢化液中氢蒽醌的摩尔浓度。

9.8 产物分析

将 5mL 氢化液置于 250mL 分液漏斗中，加入 12mL 重芳烃、2 滴磷酸溶液，并通入 1L/min 的氧气。当溶液的颜色由深褐色变为亮黄色时，停止通气。加入 20mL 萃取剂，摇动 1min。重复萃取 5 次。将每次萃取出的水相收集至三角烧瓶中，加入 5mL 硫酸溶液，再用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色，并在 30s 内不消失即为滴定终点。

9.9 试验数据处理

9.9.1 催化剂的氢化效率

催化剂的氢化效率（取样时刻体系中氢蒽醌的摩尔浓度） B_t ，以过氧化氢的摩尔浓度计，单位为毫摩尔每升（ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ），按式（1）计算：

$$B_t = \frac{nC_{\text{KMnO}_4} \times V}{V'} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

n ——与 1mol 高锰酸钾标准滴定溶液完全反应的过氧化氢摩尔数换算因子， $n=2.5$ ；

C_{KMnO_4} ——高锰酸钾标准滴定溶液浓度的数值，单位为毫摩尔每升（ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）；

V ——高锰酸钾标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V' ——分取的反应液体积的数值，单位为毫升（mL）。

9.9.2 催化剂活性

钨基蒽醌加氢生成氢蒽醌反应为零级反应。

催化剂活性以氢化反应速率常数 k 计，单位为毫摩尔每升每小时 [$\text{mmol}(\text{H}_2\text{O}_2)\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]。以三次取样分析滴定结果作 B_t-t 图，由 B_t-t 图获得的直线斜率（要求拟合直线过原点且线性相关系数大于 99%）即为催化剂的氢化反应速率常数 k 。

附录 A

(规范性附录)

催化剂紧堆密度的测定

A.1 试样的堆积

将适量的试样(见8.2)分成若干份,依次加入100mL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100mL。

A.2 试样的称量

称量振实的100mL试样(A.1)的质量,精确至0.01g。

A.3 紧堆密度的计算

紧堆密度 ρ ,数值以克每毫升(g/mL)表示,按式(A.1)计算:

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

式中:

m_2 ——100mL量筒和100mL试样的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——100mL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)。

计算结果保留到小数点后两位。取平行测定结果的算术平均值作为测定结果,平行测定结果的相对误差应不大于2.0%。