

T/CPCIF

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF XXXX—XX

合成甲醇催化剂

Catalyst for methanol synthesis

（征求意见稿）

（本草案完成时间：2023.8）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中国石油和化学工业联合会 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。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：中石化南京化工研究院有限公司、×××××、×××××。

本文件主要起草人：×××、×××、×××。

征求意见稿

合成甲醇催化剂

警示——如果不遵守适当的防范措施，本文件所属产品在试验、生产、运输、装卸、贮存和使用等过程中可能存在危险。本文件不是旨在说明与其使用有关的所有安全问题。使用者有责任采取适当的安全和防范措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了合成甲醇催化剂的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存。
本文件适用于年产 600kt 甲醇装置用合成甲醇催化剂（以下简称产品）。

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 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判定
- HG/T 2782 化肥催化剂颗粒抗压碎力的测定
- HG/T 2976 化肥催化剂磨耗率的测定
- HG/T 4680 化肥催化剂堆积密度的测定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

产品的技术要求见表1。

表1 产品的技术要求

项 目		指 标
外观		两端球面黑色圆柱体
粒度/mm		$\Phi 5.0 \times (4.5 \sim 5.5)$
堆积密度/(g/mL)		1.10~1.40
活性	初活性（以甲醇时空产率计）/[g/(mL·h)]	≥ 1.55
	耐热后活性（以甲醇时空产率计）/[g/(mL·h)]	≥ 1.30
颗粒径向抗压碎力	平均值/(N/cm)	≥ 250
	低于90N/cm的颗粒分数/%	≤ 7.5
磨耗率/%		≤ 3.0

5 试验方法

5.1 外观的测定

目视法测定。取适量试样，在自然光或日光灯下目视观察。

5.2 粒度的测定

随机抽取40颗试样，用游标卡尺测定。取其算术平均值为报告值。

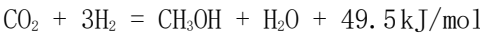
5.3 堆积密度的测定

按 HG/T 4680 的规定进行。

5.4 活性的测定

5.4.1 原理

一定温度和压力下，含有 CO、CO₂ 和 H₂ 的合成气在催化剂作用下生成甲醇。其化学反应式如下：



通过测定一定时间内甲醇的生成量，计算出甲醇时空产率，以此表征催化剂的活性。

5.4.2 试验条件

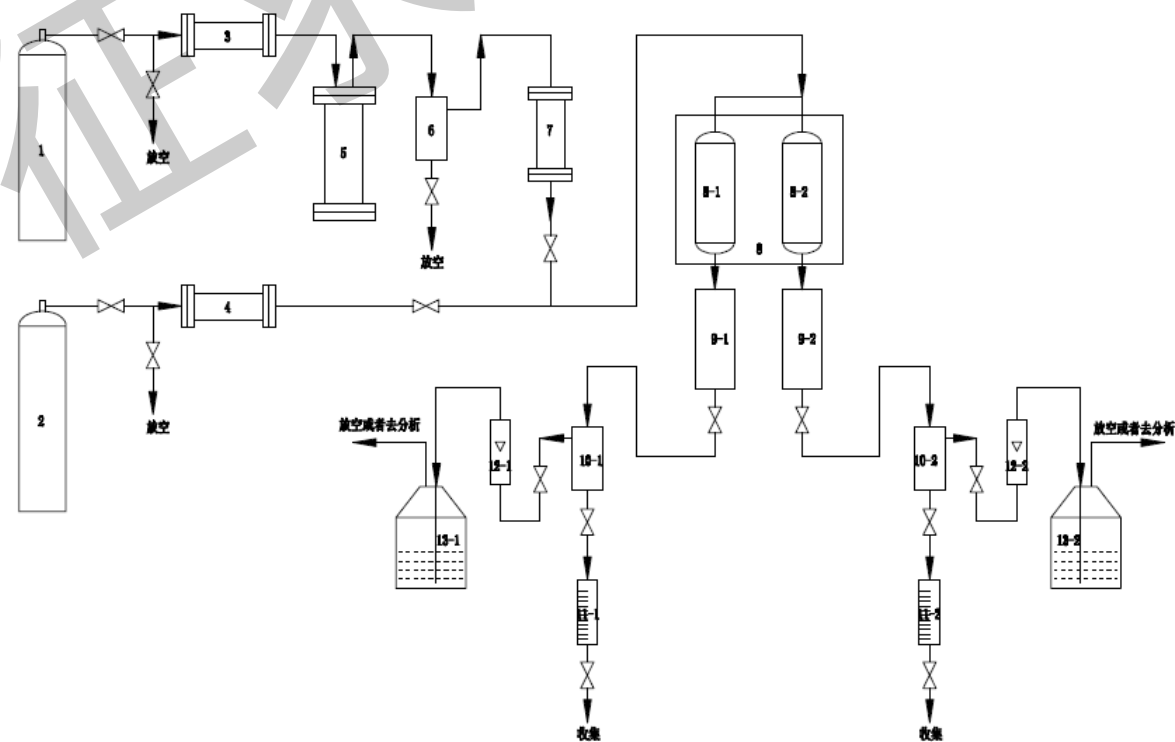
活性试验条件如下：

- a) 反应器：管式反应器，内径为 12 mm；
- b) 催化剂粒度：(0.425~1.18) mm；
- c) 催化剂装量：4 mL；
- d) 活性测定压力：7.0 MPa；
- e) 活性测定空速：10000 h⁻¹；
- f) 活性测定温度：230 ℃；
- g) 耐热温度：400 ℃；
- h) 耐热压力：常压；
- i) 耐热时间：5 h；
- j) 原料气组成（以体积分数计）：CO（13~15）%，CO₂（3~5）%，H₂（55~65）%，其余为惰性气体。

5.4.3 试验装置

5.4.3.1 试验装置图

产品活性试验装置示意图见图 1。



标引序号说明：

- 1——原料气钢瓶；
- 2——还原气钢瓶；
- 3——过滤器；
- 4——过滤器；
- 5——脱硫炉；
- 6——脱硫炉后分离器；
- 7——过滤器；
- 8——反应器；
- 8_{1, 2}——反应管；
- 9_{1, 2}——冷凝器；
- 10_{1, 2}——分离器；
- 11_{1, 2}——计量管；
- 12_{1, 2}——流量计；
- 13_{1, 2}——水封瓶。

图1 产品活性试验装置示意图

5.4.3.2 还原流程

来自还原气钢瓶（2）的氢气、氮气混合气，经过滤器（4）后，进入反应器（8），供催化剂还原用。尾气经水冷凝器（9）、分离器（10）、流量计（12）、水封瓶（13）后，放空。

5.4.3.3 测定流程

还原结束后，切断氢气、氮气混合气源，改通原料气。来自原料气钢瓶（1）的原料气，经过滤器（3）、脱硫炉（5）、脱硫后分离器（6）、过滤器（7）后，进入反应器（8）。反应后的气、醇混合气进入水冷凝器（9），使甲醇冷凝。冷凝后的气、醇混合物经分离器（10），得到分离。甲醇经计量管（11）计量后供分析用；气体经分离器上部进入流量计（12）计量后，经水封瓶（13）后放空或去分析。

5.4.4 试验步骤

5.4.4.1 试样的制备

取适量实验室样品，置于瓷研钵内研碎，用孔径0.425 mm和1.18 mm的试验筛（符合GB/T 6003.1中R 40/3系列）筛分。取粒度为（0.425~1.18）mm的试样，加入25 mL的量筒（精度0.2 mL）中，加填量约20 mL，然后放入振实密度仪，以100次/分的频率振动600次后，读取振实的催化剂的体积，称量振实的催化剂的质量（精确至0.01 g），计算出试样的堆积密度。称取相当于4 mL质量的试样，待用。

5.4.4.2 催化剂装填

将处理干净的石英砂〔（1.18~1.70）mm〕装入反应管内，轻轻敲击振实，填充至测定等温区时所确定的位置（反应器等温区的测定见附录A）。在石英砂上加一层不锈钢丝网，将催化剂试样（见5.4.4.1）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丝网，用石英砂填充至管口，拧紧反应管封头螺帽后，将反应管接入试验系统。

5.4.4.3 系统试漏

打开原料气总阀，向系统内通入原料气，并稳定在7.0 MPa。关闭系统进出口阀门。如在5 min内压力下降小于0.5 MPa，则视为系统密封。打开系统出口阀，使系统降至常压。

5.4.4.4 测温、控温系统准备

将测温热电偶插入管式反应器中心管的热电偶套管内，使测温热电偶的热端位于催化剂床层入口端的界面处。

检查测温、控温系统的仪器、仪表，使其处于正常状态。

5.4.4.5 催化剂升温还原

向反应器内通入还原气，空速为 1500 h^{-1} ，系统压力为常压。还原气组成（以体积分数计）：氢气5%，

氧气不大于 0.2%，其余为氮气。按表 2 的条件升温还原。同时，将脱硫炉升温至 250℃，恒温保持。

表2 升温还原操作要求

反应器温度范围/℃	升温速率/(℃/h)	所需时间/h
室温~130	60	2
130~170	20	2
170~200	5	6
200~230	20	1.5
230~230	0	2

5.4.4.6 初活性测定

还原结束后，系统改通原料气，控制并调节压力为 7.0MPa、活性测定温度为 230℃、空速为 10000 h⁻¹。2h 后，打开分离器出口阀，将甲醇和水排净，关闭阀门。开始计时。每隔 2h，测定一次粗甲醇体积。连续测定三次，其粗甲醇体积的极差值不大于 0.8mL 时，停止初活性测定，并记录粗甲醇收集时间 t_0 。

5.4.4.7 耐热后活性测定

初活性测定完成后，保持空速不变，将系统压力降至常压，反应器温度升至 400℃。恒温 5h 后，将反应器温度降至 230℃，按 5.4.4.6 规定，进行耐热后活性测定。

试验结束后，切断系统的电源，关闭原料气总阀，系统排气降压，同时排放分离器中的粗甲醇。

5.4.5 甲醇质量分数的测定

5.4.5.1 色谱操作条件

色谱操作条件如下：

- 色谱柱：HP-INNOWax 型毛细管柱，内径 0.32mm，柱长 60m，液膜厚度 0.5 μm；
- 柱温度：210℃；
- FID 检测器：进样口温度 250℃，恒压 10psi，分流模式 10:1；
- 载气（H₂）流速：30 mL/min；
- 尾吹流量：25 mL/min；
- 进样量：0.5 μL。

5.4.5.2 样品测定

以 5.4.4.6、5.4.4.7 所收集的粗甲醇为被测样品，以分析纯甲醇试剂为外标样品，用 0.5μL 的微量进样器，吸取被测样品，注入色谱仪，测定其甲醇峰的峰面积。

5.4.6 试验数据处理

5.4.6.1 甲醇质量分数

甲醇质量分数 ω ，按公式(1)计算：

$$\omega = \frac{A\omega_1}{A_1} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A ——粗甲醇中甲醇峰峰面积的数值；

ω_1 ——外标样品中甲醇质量分数的数值，以%表示；

A_1 ——外标样品中甲醇峰峰面积的数值。

5.4.6.2 活性

活性以甲醇时空产率 X 计，数值以克每毫升小时[g/（mL·h）]表示，按公式(2)计算：

$$X = \frac{V_1 \rho \omega}{Vt} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V_1 ——收集的粗甲醇体积的数值，单位为毫升（mL）；

ρ ——与 ω 相对应的粗甲醇密度的数值，单位为克每毫升（g/mL）；

ω ——粗甲醇中甲醇的质量分数的数值，以%表示；

V ——催化剂装量的数值，单位为毫升（mL）；

t ——收集粗甲醇时间的数值，单位为小时（h）。

取三次测定结果的算术平均值为测定结果，三次平行测定结果的极差值不大于这三次测定值的算术平均值的 1%。

5.5 颗粒径向抗压碎力的测定

按HG/T 2782的规定进行，其中颗粒强度试验机量程为（0~500）N，样品测定颗数40颗，取其平均值为报告值。计算颗粒径向抗压碎力平均值时，样品的长度不包括两端球面的高度。

5.6 磨损率的测定

按HG/T 2976的规定进行。

6 检验规则

6.1 出厂检验

表1中所有项目均为出厂检验项目。

6.2 组批规则

产品按检验批检验，每个检验批不超过 50 t。一个检验批应由相同的原料、工艺、设备等条件下制造出来的同一规格的产品组成。

6.3 抽样方案

产品按 GB/T 6678 的规定确定抽样单元数。从随机选定的每个抽样单元中抽出不少于 100 mL 样品，每批产品抽样总量约 3 L 的样品，充分混合均匀，以四分法分为试验样和保留样，分别装入两个样品瓶内密封。样品瓶上应贴标签，说明产品名称、型号、批号、批量、采样日期、采样人等。其中保留样至少保留 1 年，以备查核。

6.4 判定规则

6.4.1 按 GB/T 8170 规定的“修约值比较法”判定检验结果是否符合本文件。

6.4.2 检验结果全部符合表 1 的规定时，则判定该批产品合格。

6.5 复检规则

如果检验结果中有不符合表1的规定时，应按6.3的规定重新抽样进行复检，其中当总包装单元数不超过22时，抽样单元数为总包装单元数；当总包装单元数大于22时，抽样单元数为GB/T 6678规定相应抽样单元数的两倍。复检结果若仍有指标不符合表1的规定时，则判定该批产品不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

包装上应有清晰、牢固的标志，标明产品名称、型号、商标、净含量及生产企业名称、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”图示标志。

7.2 包装

产品宜用内衬聚乙烯塑料袋的铁桶包装。用户对包装规格和包装材质有特殊要求时，由供需双方协商确定。

7.3 运输

产品运输装卸时严禁摔滚和撞击，以免造成破包散包。运输过程注意防潮，运输工具应有防雨设施。

7.4 贮存

产品应贮存在阴凉、干燥、通风的库房内，严防污染受潮。

征求意见稿

附 录 A
(规范性)
反应器等温区长度的测定

A.1 装填

将处理干净的石英砂[(1.18~1.70) mm]装入反应管内并敲实,拧紧反应管上封头螺帽,将反应管接到试验装置中,热电偶插入热电偶套管内。

A.2 测定步骤

向反应器内通入空气并升温,将温度、压力、空速控制在催化剂活性试验条件下,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) 将反应器温度升温至 230 °C,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 2 min~3 min,记录稳定后的温度,直至温度相差 2 °C 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。
- b) 将反应器温度升温至 400 °C 恒温,待条件稳定 2 h 后,按 a) 的步骤测定 200 °C 下的等温区。
- c) 取 230 °C 和 400 °C 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 °C,等温区长度应不小于 70 mm。
- d) 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,计算出热电偶的插入长度。
