

ICS XX.XXX
CCS X XX

团 体 标 准

T/CIECCPA □□□—202□

适配波动工况低温低压绿色甲醇合成 催化剂

Catalyst for low-temperature and low-pressure green methanol synthesis
adapted to fluctuating operating conditions

(征求意见稿)

(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。)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

СЛЕДСТВИЕ

目 次

| | |
|---------------------------|-----|
| 前言 | III |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 产品分类与标记 | 3 |
| 4.1 产品分类 | 3 |
| 4.2 产品标记 | 3 |
| 5 技术要求 | 3 |
| 5.1 化学成分与杂质要求 | 3 |
| 5.2 外观与物理性能要求 | 4 |
| 5.3 基础催化性能要求 | 4 |
| 5.4 可再生能源波动工况服役性能要求 | 4 |
| 5.5 批量制备一致性要求 | 5 |
| 6 试验方法 | 5 |
| 6.1 化学成分与杂质含量测试 | 5 |
| 6.2 外观与物理性能测试 | 5 |
| 6.3 基础催化性能测试 | 6 |
| 6.4 可再生能源波动工况服役性能测试 | 6 |
| 6.5 批量制备一致性测试 | 7 |
| 7 检验规则 | 7 |
| 7.1 检验分类 | 7 |
| 7.2 出厂检验 | 8 |
| 7.3 型式检验 | 8 |
| 7.4 判定规则 | 8 |
| 7.5 留样要求 | 8 |
| 8 标志、包装、运输、贮存和报废 | 8 |
| 8.1 标志 | 8 |
| 8.2 包装 | 8 |
| 8.3 运输 | 9 |
| 8.4 贮存 | 9 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 8.5 报废..... | 9 |
| 附录 A（规范性） 催化剂活性评价标准工况与色谱分析规范..... | 11 |
| A.1 标准活性评价工况..... | 11 |
| A.2 气相色谱分析条件..... | 11 |
| 表 1 有害杂质限量要求（质量分数）..... | 3 |
| 表 2 催化剂物理性能指标..... | 4 |
| 表 3 基础催化性能指标..... | 4 |
| 表 4 可再生能源波动工况模拟参数范围..... | 5 |
| 表 5 检验项目分类表..... | 7 |
| 表 A.1 标准评价工况参数..... | 9 |

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。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：内蒙古大青山实验室有限公司、内蒙古电力（集团）有限责任公司、浙江大学、浙江臻泰能源科技有限公司、内蒙古科电电气有限责任公司、包头稀土研究院、北京电力设备总厂有限公司、内蒙古宝丰煤基新材料有限公司。

本文件主要起草人：XXX。

本文件为首次发布。

СЛЕДСТВИЕ

适配波动工况低温低压绿色甲醇合成催化剂

1 范围

本文件规定了适配波动工况低温低压绿色甲醇合成催化剂的产品分类、标记和技术要求，描述了相应的试验方法，规定了检验规则、标志、包装、运输及贮存和报废。

本文件适用于以可再生能源电解水制绿氢为氢源，在反应温度不大于 240 °C、反应压力不大于 3.0 MPa 工况下服役的铜基绿色甲醇合成催化剂。

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 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 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB/T 21650.2 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第 2 部分：气体吸附法分析介孔和大孔

GB/T 35950 催化材料术语

HG/T 2073 化工催化剂产品包装、标志、贮存和运输通则

HG/T 2782 化肥催化剂颗粒抗压碎力测定方法

HG/T 2976 化肥催化剂磨耗率测定方法

3 术语和定义

GB/T 35950 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

绿色甲醇合成催化剂 catalyst for green methanol synthesis

以可再生能源电解水制绿氢为氢源，在低温低压条件下催化 CO₂ 加氢合成甲醇，且产品全生命周期碳排放符合绿色产品相关要求的甲醇合成催化剂。

3.2

可再生能源波动工况 fluctuating operating conditions of renewable energy

甲醇合成反应温度不大于 240 °C、反应压力不大于 3.0 MPa，适配可再生能源制氢系统的氢源供给波动特征的合成工况。

3.3

CO₂ 单程转化率 CO₂ one-pass conversion rate

在单次催化合成反应中，参与反应的 CO₂ 摩尔量占反应器进料 CO₂ 总摩尔量的比例，按公

式(1)计算:

$$X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2,in} - n_{CO_2,out}}{n_{CO_2,in}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_{CO_2} —— CO_2 单程转化率, %;

$n_{CO_2,in}$ —— 反应器进口 CO_2 的摩尔流量, 单位为摩尔每小时 (mol/h);

$n_{CO_2,out}$ —— 反应器出口 CO_2 的摩尔流量, 单位为摩尔每小时 (mol/h)。

[来源: GB/T 35950—2018, 3.13, 有修改]

3.4

甲醇选择性 **methanol selectivity**

在 CO_2 加氢合成甲醇的催化反应中, 生成甲醇的碳摩尔量占液相含碳产物中总碳摩尔量的比例, 按公式(2)计算:

$$S_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH,liquid,out}}{n_{totalC,liquid,out}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

S_{CH_3OH} —— 甲醇选择性, %;

$n_{CH_3OH,liquid,out}$ —— 反应器出口液相产物中甲醇的碳摩尔流量, 单位为摩尔每小时 (mol/h)。

$n_{totalC,liquid,out}$ —— 反应器出口液相产物中所有含碳组分的总碳摩尔流量, 单位为摩尔每小时 (mol/h)。

[来源: GB/T 35950—2018, 3.14, 有修改]

3.5

波动工况服役性能 **service performance under fluctuating conditions**

催化剂在氢碳摩尔比、反应空速、反应温度、反应压力出现规律性波动的可再生能源配套工况下, 保持催化活性、选择性、结构稳定性的能力。

3.6

活性衰减率 **activity decay rate**

催化剂在规定工况下连续运行后, CO_2 单程转化率的下降幅度, 按公式(3)计算:

$$D = \frac{X_0 - X_t}{X_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

D —— 活性衰减率, %;

X_0 —— 催化剂初始稳定态的 CO_2 单程转化率, %;

X_t —— 催化剂运行 t 时间后的 CO_2 单程转化率, %。

[来源: GB/T 35950—2018, 3.27, 有修改]

4 产品分类与标记

4.1 产品分类

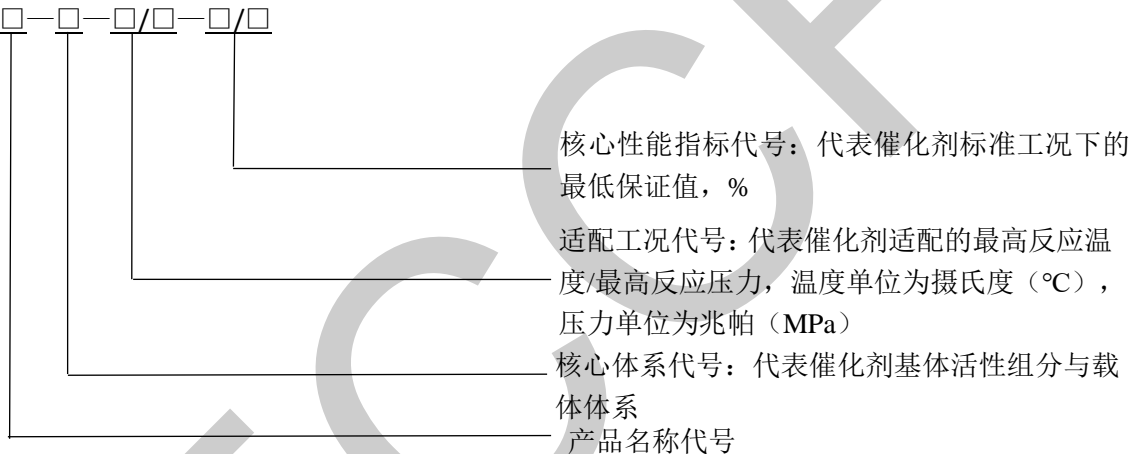
产品分类应按催化剂基体活性组分与载体体系分类：

- a) Cu-Zn-Al 基催化剂：以铜为核心活性组分，锌为助剂，氧化铝为载体的低温低压甲醇合成催化剂；
- b) Cu 基复合氧化物催化剂：以铜为核心活性组分，以 Zn、Zr、Ce、In 等一种或多种金属氧化物为助剂/载体的复合体系甲醇合成催化剂。

4.2 产品标记

催化剂产品型号由生产企业自行编制，标记应至少包含以下信息：产品名称代号、核心体系代号、适配工况代号、核心性能指标。

□—□—□/□—□/□



示例：

GM-CuZnAl-240/3.0-15/95

其中：GM 代表绿色甲醇合成催化剂；CuZnAl 代表核心体系；240/3.0 代表适配最高反应温度 240 ℃、最高反应压力 3.0 MPa；15/95 代表 CO₂ 单程转化率不小于 15 %、甲醇选择性不小于 95 %。

5 技术要求

5.1 化学成分与杂质要求

催化剂活性组分、助剂及载体的化学成分应符合生产企业明示的质量要求，其中有害杂质限量应满足表 1 的规定。

表 1 有害杂质限量要求（质量分数）

| 杂质元素 | 限量值 |
|-------|----------|
| 硫（S） | ≤0.01 % |
| 氯（Cl） | ≤0.01 % |
| 磷（P） | ≤0.005 % |
| 砷（As） | ≤0.001 % |
| 铅（Pb） | ≤0.005 % |

5.2 外观与物理性能要求

5.2.1 外观

催化剂应为条形、球形、圆柱形或异形颗粒，外观均匀，无破碎、结块、粉化，无肉眼可见杂质。

5.2.2 物理性能

催化剂物理性能指标应满足表 2 的规定。

表 2 催化剂物理性能指标

| 项目 | 指标要求 |
|--------------|---|
| 颗粒抗压碎力 | 条形 ≥ 80 N/粒；球形/颗粒状 ≥ 50 N/粒 |
| 磨损率 | ≤ 1.0 % |
| 堆密度 | 0.8~1.2 g/cm ³ ，允差 ± 5 % |
| 比表面积（BET 法） | ≥ 80 m ² /g |
| 孔容 | ≥ 0.25 cm ³ /g |
| 活性组分 Cu 晶粒尺寸 | ≤ 10 nm |

5.3 基础催化性能要求

催化剂活性评价标准工况与色谱分析应符合附录 A 的规定。在此工况下，催化剂的基础催化性能应满足表 3 的规定。

表 3 基础催化性能指标

| 项目 | 指标要求 |
|-----------------------|---------------------------------|
| CO ₂ 单程转化率 | ≥ 15 % |
| 甲醇选择性 | ≥ 95 % |
| 初始稳定时间 | ≤ 24 h |
| 连续稳定运行寿命 | ≥ 3000 h，活性衰减率 ≤ 15 % |

5.4 可再生能源波动工况服役性能要求

在模拟可再生能源波动工况下（波动参数范围见表 4），催化剂的服役性能应满足以下要求：

- 波动周期内，CO₂ 单程转化率波动幅度不大于 3 个百分点，且最低值不小于 12 %；
- 波动周期内，甲醇选择性始终不小于 93 %，无不可逆下降；
- 累计 1000 h 波动工况运行后，催化剂活性衰减率不大于 10 %；
- 波动工况运行后，催化剂无粉化、活性组分脱落，磨损率不大于 1.5 %，抗压碎力下降幅度不大于 15 %。

表 4 可再生能源波动工况模拟参数范围

| 工况参数 | 基准值 | 波动范围 | 波动周期 |
|--|-----------------------|----------|---------|
| 氢碳摩尔比 (H ₂ /CO ₂) | 3.5 | ±0.5 | 24 h/周期 |
| 反应温度 | 220 °C | ±10 °C | 12 h/周期 |
| 反应压力 | 3.0 MPa | ±0.2 MPa | 6 h/周期 |
| 反应体积空速 | 10000 h ⁻¹ | ±10 % | 4 h/周期 |

5.5 批量制备一致性要求

同一批次、同一规格的催化剂产品，批量一致性应满足以下要求：

- a) 活性组分含量偏差 \leq ±2 %（质量分数）；
- b) CO₂单程转化率批内偏差 \leq 2个百分点；
- c) 甲醇选择性批内偏差 \leq 1个百分点；
- d) 抗压碎力批内相对标准偏差 \leq 10 %。

6 试验方法

6.1 化学成分与杂质含量测试

6.1.1 化学成分采用 X 射线荧光光谱法（XRF）或电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定，测试结果以质量分数表示。

6.1.2 杂质含量（硫、氯、磷、砷、铅等有害杂质）采用 ICP-OES 或离子色谱法测定，测试结果以质量分数表示，检出限应满足表 1 的限量要求。

6.1.3 Cu 晶粒尺寸采用 X 射线衍射仪（XRD）测试，通过 Scherrer 公式计算 Cu 晶粒尺寸。

6.1.4 测试前将催化剂样品在 105 °C ± 2 °C 烘箱中干燥 2 h，置于干燥器中冷却至室温后备用。

6.2 外观与物理性能测试

6.2.1 外观

采用目视法，在自然光下观察催化剂的外观、形态、破损及杂质情况。

6.2.2 颗粒抗压碎力

按 HG/T 2782 执行，随机抽取 20 粒完整催化剂颗粒，测试单粒轴向抗压碎力，取算术平均值。

6.2.3 磨损率

按 HG/T 2976 执行，采用旋转磨损仪，300 r/min 转速旋转 2 h，计算磨损后细粉质量占样品总质量的百分比。

6.2.4 堆密度

采用量筒法，将催化剂样品自由落入已知容积的量筒中，不施加额外振实或压实操作，称量样品质量，计算单位体积的质量，平行测定 3 次，取算术平均值，所测定结果为催化剂松散堆积密度（松装堆密度）。

6.2.5 比表面积与孔容

按 GB/T 21650.2 执行，采用低温氮气吸附法（BET 法）测试，以液氮为吸附介质，在 77 K 下测定吸附-脱附等温线，计算比表面积和孔容。

6.3 基础催化性能测试

6.3.1 试验装置

采用固定床催化反应评价装置，装置包含原料气净化单元、预热单元、固定床反应器、产物冷凝分离单元、在线检测单元，控温精度 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，压力控制精度 $\pm 0.05\text{ MPa}$ 。

6.3.2 试验材料

试验用水按 GB/T 6682 三级水执行；试验用试剂均应为分析纯及以上试剂；试验用标准气体、载气纯度应不低于 99.999 %。

6.3.3 催化剂还原

取粒径为 0.425 mm~0.850 mm 的催化剂样品 3 mL，与等体积同粒径的石英砂均匀混合后装入反应器；在常压、氮气氛下升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h，随后通入氢氮混合气（ H_2 体积分数 5 %~10 %），以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温还原 24 h，还原结束后调整至标准评价工况。

6.3.4 标准评价工况

按附录 A 执行，反应稳定运行 4 h 后开始采样测试。

6.3.5 产物分析

采用配备热导检测器（TCD）和氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪，在线检测反应器进出口气体组成和液相产物组成，色谱分析条件按附录 A。

6.3.6 数据计算

按 3.3、3.4 的公式计算 CO_2 单程转化率、甲醇选择性。

6.3.7 寿命测试

在标准工况下连续运行，定期记录催化性能数据，统计催化剂满足性能指标的累计运行时间和活性衰减率。

6.4 可再生能源波动工况服役性能测试

6.4.1 试验装置

在 6.4.1 规定的评价装置基础上，配备可实现氢碳配比、温度、压力、空速自动程控波动的控制系统。

6.4.2 催化剂还原

按 6.4.2 执行。

6.4.3 波动工况模拟

按表 4 规定的波动参数范围，设置程控波动循环，每个完整波动周期为 24 h，连续循环测试不小于 40 个周期。

6.4.4 数据采集

实时采集进出口气体组成数据，记录 CO₂ 单程转化率、甲醇选择性的波动幅度；测试结束后，按 6.3 的方法测试催化剂的磨损率、抗压碎力，计算变化幅度。

6.4.5 长期波动运行测试

累计波动工况运行 1000 h 后，恢复至标准评价工况，测试催化剂的稳定活性，按 3.7 的公式计算活性衰减率。

6.5 批量制备一致性测试

从同批次产品中，按 GB/T 6678 随机抽取 5 个独立包装单元，每个单元取样 100 g，分别测试主成分含量、CO₂ 单程转化率、甲醇选择性、抗压碎力，计算批内偏差。

7 检验规则

7.1 检验分类

催化剂产品的检验分为出厂检验和型式检验。

表 5 检验项目分类表

| 序号 | 检验项目 | “技术要求”的章条号 | “试验方法”的章条号 | 出厂检验 | 型式检验 |
|----|-----------------------------------|------------|------------|------|------|
| 1 | 化学成分与杂质 | 5.1 | 6.1 | √ | √ |
| 2 | 外观 | 5.2.1 | 6.2.1 | √ | √ |
| 3 | 抗压碎力 | 5.2.2 | 6.2.2 | √ | √ |
| 4 | 磨损率 | 5.2.2 | 6.2.3 | √ | √ |
| 5 | 堆密度 | 5.2.2 | 6.2.4 | √ | √ |
| 6 | 比表面积、孔容 | 5.2.2 | 6.2.5 | — | √ |
| 7 | 基础催化性能(CO ₂ 转化率、甲醇选择性) | 5.3 | 6.3 | √ | √ |
| 8 | 甲醇稳定运行寿命 | 5.3 | 6.3 | — | √ |
| 9 | 波动工况服役性能 | 5.4 | 6.4 | — | √ |
| 10 | 批量制备一致性 | 5.5 | 6.5 | √ | √ |

注：打“√”表示需要检验的项目，打“—”表示不需要检验的项目。

7.2 出厂检验

7.2.1 每批次产品经制造厂质量检验部门检验合格后，方可出厂，并应附有产品合格证。

7.2.2 出厂检验项目见表 5。

7.3 型式检验

7.3.1 下列情况应进行型式检验：

- a) 首批生产时；
- b) 正常生产后，如结构、材料、工艺有较大改变可能影响到催化剂的性能时；
- c) 成批生产时，按批次对催化剂进行定期抽检；
- d) 国家质量监督机构提出要求时。

7.3.2 型式检验在出厂检验合格的产品中随机抽取。

7.3.3 型式检验项目见表 5。

7.4 判定规则

7.4.1 出厂检验

所有检验项目均符合本文件要求，判定该批次产品出厂检验合格；若有一项及以上指标不符合要求，应从同批次产品中加倍抽样对不合格项进行复检，复检结果仍不合格，判定该批次产品不合格。

7.4.2 型式检验

所有检验项目均符合本文件要求，判定型式检验合格；若有一项及以上指标不符合要求，应分析原因并整改后，重新抽样进行型式检验，复检仍不合格，判定型式检验不合格。

7.5 留样要求

每批次产品应留存代表性样品，留样量不少于 500 g，密封贮存于符合贮存要求的环境中，留样期不少于产品保质期。

8 标志、包装、运输、贮存和报废

8.1 标志

催化剂产品的包装容器上应设置清晰、牢固、持久的标志，至少包含以下内容：

- a) 产品名称、型号、规格；
- b) 生产企业名称、地址、联系方式；
- c) 产品批号、生产日期、净含量；
- d) 核心性能指标（CO₂ 单程转化率、甲醇选择性、适配工况）；
- e) 执行标准编号；
- f) 产品保质期；
- g) 警示标识：防潮、防碰撞、易碎、向上、远离火源与腐蚀性物质；
- h) 危险化学品相关标识（如适用）。

8.2 包装

8.2.1 产品包装应符合 HG/T 2073 的规定，内包装采用食品级聚乙烯塑料薄膜袋，双层密封，确保防潮、防氧化；外包装采用硬质铁桶或高强度纸板桶，桶内设置防震缓冲层，防止颗粒破损。

8.2.2 包装净含量可分为 20 kg、50 kg 等规格，净含量偏差应符合国家计量相关规定，允差不大于±1%。

8.2.3 每个包装单元内应随附产品质量合格证明、产品使用说明书，说明书应包含产品特性、适配工况、还原预处理方法、使用注意事项、贮存要求等内容。

8.3 运输

8.3.1 产品运输应符合国家道路、铁路、水路运输的相关规定，运输工具应清洁、干燥、无腐蚀性、无异味，具备防雨、防晒、防碰撞设施。

8.3.2 运输过程中应轻装轻卸，严禁抛掷、翻滚、重压，避免包装破损和催化剂粉化。

8.3.3 严禁与腐蚀性物质、有毒有害物质、易燃易爆品、易潮解物品混装混运。

8.3.4 运输过程中环境温度应控制在 5℃~35℃，相对湿度不大于 75%，避免极端温湿度环境。

8.4 贮存

8.4.1 产品应贮存于清洁、干燥、通风、阴凉的封闭库房内，库房环境温度 5℃~35℃，相对湿度不大于 75%，远离火源、热源、腐蚀性物质，避免阳光直射和雨淋。

8.4.2 产品应按批次、型号分类堆放，堆放高度不超过 2 m，防止底层包装受压破损；堆放应设置防潮垫板，距离地面不小于 10 cm，距离墙壁不小于 30 cm。

8.4.3 在符合规定的包装和贮存条件下，产品未开封保质期为 12 个月；超过保质期的产品，应重新进行全项检验，检验合格后方可使用。

8.4.4 产品开封后应立即使用，未用完的产品应立即重新真空密封，开封后二次贮存保质期不超过 3 个月。

8.5 报废

8.5.1 报废判定

催化剂出现以下任一情形时，应予以报废：

- a) 产品超过保质期，经全项检验后仍不符合本文件 5.1~5.5 规定的技术要求的；
- b) 运输、贮存过程中出现严重受潮、氧化、包装破损污染，经检验无法满足使用性能要求的；
- c) 工业装置服役后，催化活性、选择性等核心性能无法满足生产工况要求，且无再生利用价值的；
- d) 出现严重粉化、结构坍塌、活性组分流失，无法满足稳定运行要求的。

8.5.2 处置要求

a) 报废催化剂的贮存、转运、处置应符合 GB 18597 及国家危险废物管理、生态环境保护相关法律法规的规定，严禁随意丢弃、填埋；

- b) 失活报废的催化剂应优先委托具备相应资质的单位进行有价金属回收与资源化利用；无法资源化利用的，应交由具备危险废物处置资质的单位进行无害化处置；
- c) 报废催化剂的全生命周期处置应建立完整台账，台账留存期限不应少于 3 年。

CIECCPA

附录 A

(规范性)

催化剂活性评价标准工况与色谱分析规范

A.1 标准活性评价工况

催化剂基础催化性能评价的标准工况参数见表 A.1。

表 A.1 标准评价工况参数

| 工况参数 | 指标值 | 允差范围 |
|--|---|-----------|
| 反应温度 | 220 °C | ±1 °C |
| 反应压力 | 3.0 MPa | ±0.05 MPa |
| 氢碳摩尔比 (H ₂ /CO ₂) | 3.5 | ±0.05 |
| 反应体积空速 | 5000 h ⁻¹ ~20000 h ⁻¹ | ±2 % |
| 催化剂装填量 | 3 mL | — |
| 催化剂粒径 | 0.425 mm~0.850 mm | — |

A.2 气相色谱分析条件

A.2.1 仪器与检测器

采用在线气相色谱仪，配备：

热导检测器 (TCD)：用于检测 H₂、CO₂、CO 等无机气体；

氢火焰离子化检测器 (FID)：用于检测甲醇、二甲醚、烃类等有机产物。

A.2.2 色谱柱配置

5A 分子筛色谱柱：用于分离 H₂、N₂、CO 等永久性气体；

GDX-104 多孔聚合物色谱柱：用于分离 CO₂、甲醇、水等组分；

毛细管色谱柱 (如 HP-PLOT Q)：用于分离有机副产物。

A.2.3 色谱操作条件

柱温：程序升温，初温 80 °C，保持 5 min，以 10 °C/min 速率升温至 180 °C，保持 3 min；

进样口温度：150 °C；

TCD 检测器温度：180 °C；

FID 检测器温度：200 °C；

载气：高纯氮气 (纯度不小于 99.999 %)，载气流速 30 mL/min；

进样量：0.2 mL (气体)；液体产物采用离线进样，进样量 0.2 μL。

A.2.4 定量方法

采用外标法结合氮气内标法定量，配制已知浓度的标准气体和标准液体样品，建立标准曲线，对样品中各组分进行定量计算；通过恒定进料的高纯 N₂ 内标气标定反应器进出口各组分的摩尔流量。