

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4107—2016

代替 HG/T 4107—2009

甲醇合成催化剂

Methanol synthesis catalysts

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。

本标准代替 HG/T 4107—2009《甲醇合成催化剂》。与 HG/T 4107—2009 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 取消了甲醇合成催化剂的型号（见 2009 年版的表 1）；
- 修改了甲醇合成催化剂技术要求中的部分内容（见表 1，2009 年版的表 1）；
- 修改了试验方法的部分内容（见 4，2009 年版的 4）；
- 修改了检验规则的部分内容（见 5，2009 年版的 5）。

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、四川天一科技股份有限公司、北京三聚环保新材料股份有限公司、常熟市开拓催化剂有限公司。

本标准主要起草人：储政、杜勇、孙国双、顾一飞、李忠于、倪雪梅、贺承国、唐明亮、钟立宏、陈海波。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- HG/T 4107—2009。

甲醇合成催化剂

警告——本标准所涉及的试验用原料气和尾气（含 CO、H₂、CO₂）对人体健康和安全具有中毒、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措施。本标准并未揭示所有可能的安全问题，使用者应严格按照有关规定正确使用，并有责任采取适当的的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了联产甲醇催化剂（简称“联醇催化剂”）和高压甲醇合成催化剂（简称“高压甲醇催化剂”）、中低压甲醇合成催化剂（简称“中低压甲醇催化剂”）的要求，采样，试验方法，检验规则以及标志、包装、储存和运输。

本标准适用于以煤、油、天然气（包括油田气）、焦炉气、乙烯尾气、乙炔尾气等为原料生产甲醇的甲醇合成催化剂。

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 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 数字修约规则与极限数值的表示和判定
- 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

3 要求

甲醇合成催化剂的技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 甲醇合成催化剂的技术要求

项 目		指 标				
		联醇 催化剂 (小粒度)	联醇 催化剂 (大粒度)	高压甲醇 催化剂 (小粒度)	高压甲醇 催化剂 (大粒度)	中低压甲醇 催化剂 (小粒度)
活性	初活性	≥	81	1.00		1.30
	耐热后活性	≥	63	0.80		1.00
颗粒 径向 抗压 碎力	平均值/(N/cm)	≥	160	250	180	250
	低于 90 N/cm 的颗粒分数/%	≤	7.5	—	7.5	—
	低于 160 N/cm 的颗粒分数/%	≤	—	7.5	—	7.5
磨损率/%		≤	3.0	6.0	4.0	6.0
注 1：指标中的“—”表示该型号催化剂的技术要求中没有此项目。 注 2：联醇催化剂的活性以一氧化碳转化率计，数值以%表示；高压、中低压甲醇催化剂的活性以甲醇时空产率计，单位为克每毫升小时 [g/（mL·h）]。 注 3：小粒度是指直径 5 mm、高度 4 mm~6 mm；大粒度是指直径 9 mm、高度 5 mm~7 mm。						

4 采样

4.1 实验室样品

按 GB/T 6678 的规定取得。

4.2 试样

取适量实验室样品，置于瓷研钵内破碎研细，再用孔径为 0.425 mm 和 1.18 mm 的试验筛（符合 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列）筛分。取粒度为 0.425 mm 和 1.18 mm 的试样，按附录 A 的规定测定其堆积密度。

4.3 试料

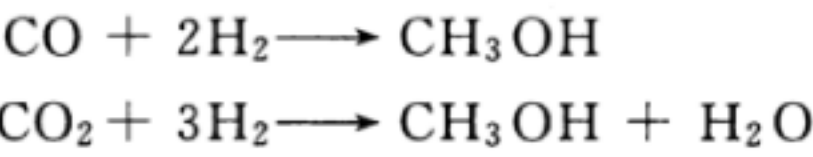
根据试样的堆积密度称取 2 mL（联醇催化剂）或 4 mL（高压、中低压甲醇催化剂）对应质量的试样，精确至 0.1 g，待用。

5 试验方法

5.1 活性试验方法

5.1.1 原理

原料气中一氧化碳、二氧化碳和氢气在甲醇合成催化剂作用下发生化学反应，生成甲醇。其化学反应方程式如下：



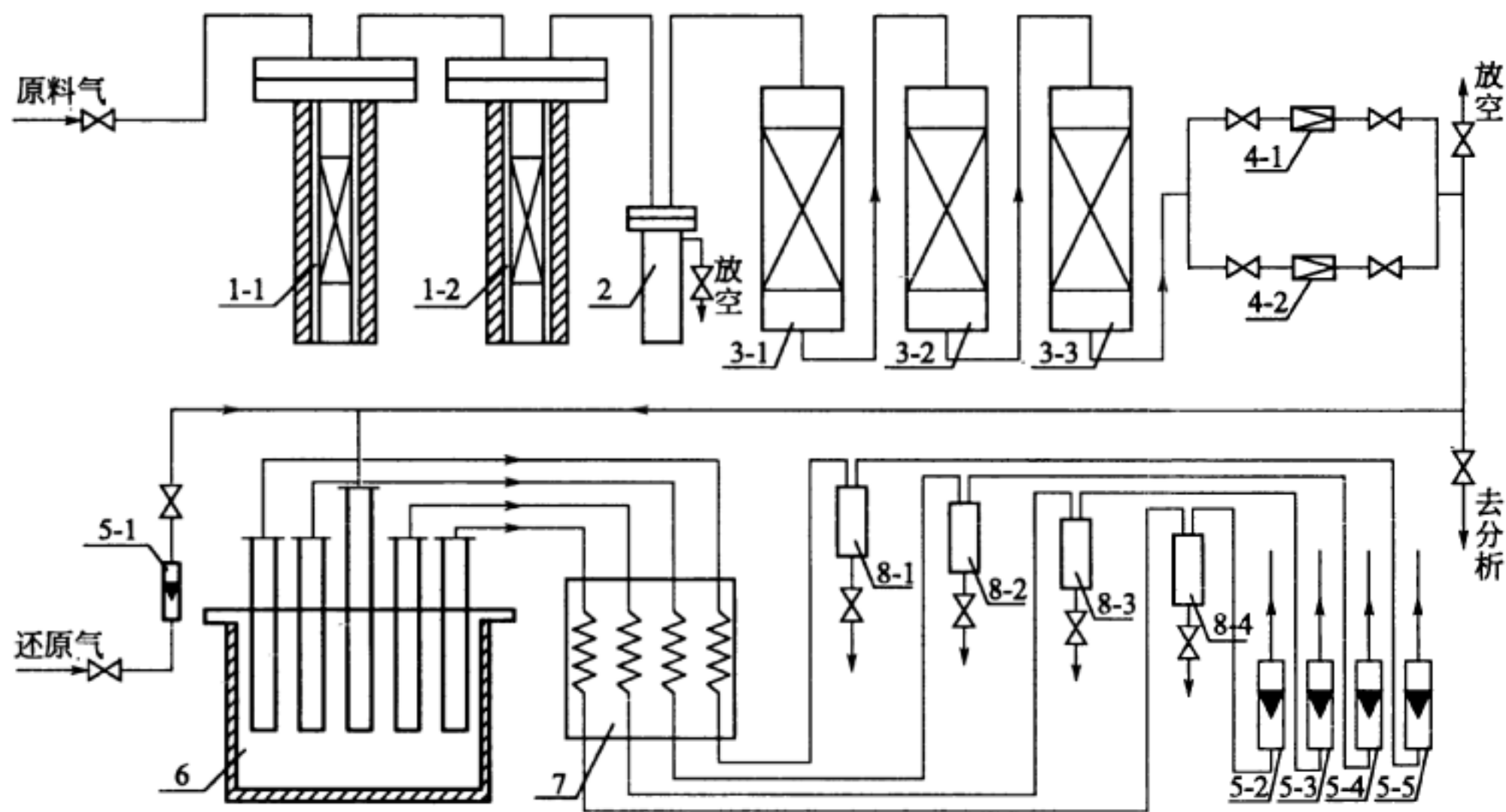
对于联醇催化剂，通过分析反应前后气体中一氧化碳的体积分数，计算出一氧化碳转化率来表征催化剂活性；对于高压、中低压甲醇催化剂，通过分析一定时间内生成甲醇的质量，计算出甲醇时空

产率来表征催化剂活性。

5.1.2 试验装置

5.1.2.1 流程

甲醇合成催化剂活性试验装置示意图见图 1。



- 说明：
- 1-1, 1-2——脱硫炉；
 - 2——冷凝分离器；
 - 3-1~3-3——过滤器；
 - 4-1, 4-2——稳压阀；
 - 5-1~5-5——转子流量计；
 - 6——五槽反应器；
 - 7——冷凝器；
 - 8-1~8-4——气醇分离器。

图 1 甲醇合成催化剂活性试验装置示意图

5.1.2.2 主要性能

甲醇合成催化剂活性试验装置主要性能参数见表 2。

表 2 甲醇合成催化剂活性试验装置主要性能参数

项 目	指 标
五槽反应器(单管反应器)中反应管内径/mm	Φ12
五槽反应器中反应管数量	4
五槽反应器等温区长度 ^a /mm	≥40
最高使用压力/MPa	20
最高使用温度/℃	600
原料气空速/h ⁻¹	≤30 000
平行性(极差值) ^b	≤3.0 %(联醇催化剂); 0.08 g/(mL·h)(高压、中低压甲醇催化剂)
复现性(极差值)	≤3.0 %(联醇催化剂); 0.08 g/(mL·h)(高压、中低压甲醇催化剂)
<div><div>^a 五槽反应器等温区长度的测定按附录 B 的规定。</div><div>^b 原料气空速的测定按附录 C 的规定。</div></div>	

5.1.2.3 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 5.1.3 和 5.1.4 的规定。

5.1.3 试验步骤

5.1.3.1 原料气

联醇催化剂原料气(以体积分数计)由一氧化碳 3.0 %~5.0 %、二氧化碳 0.8 %~1.2 %、氢气 60.0 %~72.0 %, 其余为惰性气体组成。

高压、中低压甲醇催化剂原料气(以体积分数计)由一氧化碳 13.0 %~15.0 %、二氧化碳 3.0 %~5.0 %、氢气 50.0 %~63.0 %, 其余为惰性气体组成。

5.1.3.2 试料的装填

在五槽反应器反应管底部的筛板上垫一层干净细铜网, 将处理好的粒度为 1.18 mm~1.70 mm 的石英砂装入反应管内, 敲实, 填至测定等温区时所确定的位置。再在石英砂层面上加一层细铜网, 将催化剂试料小心倒入反应管内, 轻轻敲打反应器壁使催化剂床层装填紧密, 测量其催化剂床层装填高度。然后加一层细铜网, 再装入适量的粒度为 1.18 mm~1.70 mm 的石英砂, 轻轻敲实。最后用细铜网封口, 拧紧封头螺母。接入系统。

5.1.3.3 系统试漏

打开原料气总阀, 向系统内通入原料气, 并稳定在 10 MPa。关闭系统进、出口阀门和放空阀。如在 0.5 h 内压力下降小于 0.1 MPa, 则视为系统密封。试漏符合要求后, 将五槽反应器内气体泄至常压, 将热电偶插入五槽反应器中心管内, 使其热端位于气体出口催化剂床层临界面处。

5.1.3.4 升温还原

向反应器内通入氢氮混合气 [氢气为 5.0 % (以体积分数计), 其余为氮气], 空速为 1 500 h⁻¹, 系统压力为常压。按表 3 的条件进行升温还原。

表 3 升温还原条件

温 度 ℃	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	0	2

5.1.3.5 初活性的测定

5.1.3.5.1 联醇催化剂

还原结束后，系统改通原料气，同时将脱硫炉升温至约 210℃。控制并调节系统压力为 10 MPa、原料气空速为 20 000 h⁻¹、活性测定温度为 250℃，稳定并保持 4 h 后，每隔 1.0 h~1.5 h 分析一次反应器进出口气中一氧化碳的体积分数，计算出一氧化碳转化率。当连续 3 次一氧化碳转化率的极差值不大于 2.0 % 时，可以结束初活性的测定。

5.1.3.5.2 高压、中低压甲醇催化剂

还原结束后，系统改通原料气，同时将脱硫炉升温至约 210℃。控制并调节系统压力为 5 MPa、原料气空速为 10 000 h⁻¹、活性测定温度为 230℃，稳定并保持 4 h 后，打开气醇分离器出口阀，排净粗甲醇，关闭阀门，开始计时。每隔 2.5 h 测定一次甲醇质量分数，计算出甲醇时空产率。当连续 3 次甲醇时空产率的极差值不大于 0.06 g/(mL·h) 时，可以结束初活性的测定。

5.1.3.6 耐热后活性测定方法

5.1.3.6.1 联醇催化剂

初活性测定完成后，控制并调节系统压力为 5 MPa、原料气空速为 20 000 h⁻¹，将反应器升温至 450℃，恒温保持 5 h 后，将反应器温度降至活性测定温度，按 5.1.3.5.1 的步骤进行耐热后活性测定。

5.1.3.6.2 高压、中低压甲醇催化剂

初活性测定完成后，控制并调节系统压力为常压、原料气空速为 10 000 h⁻¹，将反应器升温至 400℃，恒温保持 5 h 后，将反应器温度降至活性测定温度，按 5.1.3.5.2 的步骤进行耐热后活性测定。

5.1.3.7 甲醇质量分数的测定

5.1.3.7.1 色谱操作条件

- 色谱柱：强极性色谱柱，柱长 3 m、外径 3 mm；
- 柱温度：260℃；
- 检测器：氢火焰检测器；
- 检测器温度：300℃；

HG/T 4107—2016

载气流速：400 mL/min（空气），30 mL/min（H₂），25 mL/min（N₂）；
进样量：1 μL。

5.1.3.7.2 样品测定

以 5.1.3.5.2 和 5.1.3.6.2 所收集的粗甲醇为被测样品，以标准样为外标样品，用微量进样器分别吸取 1 μL 样品注入色谱仪，测定其甲醇峰的峰面积。

5.1.4 结果计算

5.1.4.1 甲醇质量分数

粗甲醇中甲醇的质量分数 w ，按公式（1）计算：

$$w = \frac{Aw_1}{A_1} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 w_1 ——外标样品中的甲醇的质量分数；
 A ——粗甲醇样品中的甲醇峰的峰面积；
 A_1 ——外标样品中的甲醇峰的峰面积。

5.1.4.2 联醇催化剂活性

联醇催化剂活性以一氧化碳转化率 E 计，按公式（2）计算：

$$E = \frac{(\varphi_1 - \varphi_2) \times 100}{\varphi_1 (100 - 3\varphi_2)} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 φ_1 ——进口气中一氧化碳的体积分数，以 % 表示；
 φ_2 ——出口气中一氧化碳的体积分数，以 % 表示。

取 3 次连续测定结果的算术平均值为测定结果，3 次连续测定结果的极差值应不大于 2.0 %。

5.1.4.3 高压、中低压甲醇催化剂活性

高压、中低压甲醇催化剂活性以甲醇时空产率 Y 计，数值以克每毫升小时 [g/（mL·h）] 表示，按公式（3）计算：

$$Y = \frac{mw}{Vt} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：
 m ——收集的粗甲醇的质量的数值，单位为克（g）；
 w ——粗甲醇中甲醇的质量分数；
 V ——催化剂的装量的数值，单位为毫升（mL）；
 t ——收集粗甲醇的时间的数值，单位为小时（h）。

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 0.06 g/（mL·h）。

5.2 颗粒径向抗压碎力的测定

按 HG/T 2782 的规定，其中颗粒强度试验机量程为 0 N～500 N，试样测定颗粒数为 40 颗。
注：若被测定的颗粒是两端为球面的柱体，在计算径向抗压碎力时，颗粒长度为颗粒总长度减去两端球面的高度，即柱体部分的长度。

5.3 磨耗率的测定

按 HG/T 2976 的规定。

6 检验规则

6.1 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。

6.2 产品按检验批检验，每个检验批量不超过 10 t。一个检验批可以是在基本相同的材料、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 1 个月。

6.3 产品按 GB/T 6678 的规定确定抽样桶数（见表 4）。从随机选定的每个抽样桶中抽出不少于 100 mL 样品，每批产品抽出总量约 2 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、抽样日期、抽样人等。其中保留样宜保留 1 年，以备查核。

表 4 抽样桶数的确定

总包装桶数	抽样桶数	总包装桶数	抽样桶数
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	$3\sqrt[3]{N}^a$
^a N 为总包装桶数。如遇小数，则抽样桶数进位为整数。			

6.4 如果检验结果中有一项指标不符合表 1 的规定，允许按 6.3 的规定重新抽样进行复检，其中当总包装桶数不超过 22 时抽样桶数为总包装桶数，当总包装桶数大于 22 时抽样桶数为表 4 中相应抽样桶数的 2 倍。复检结果若仍有一项指标不符合表 1 的规定，则判该批产品为不合格产品。

6.5 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。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。

6.6 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。

7 标志、包装、储存和运输

7.1 包装桶上应有清晰、牢固的标志，标明产品名称、型号、商标、净含量、生产厂名称、地址和执行标准号，醒目标明 GB/T 191 规定的“怕雨”“禁止翻滚”标志。

7.2 产品宜用内衬聚乙烯薄膜袋的铁桶包装，并应附有质量合格证，内容包括产品名称、型号、批号、生产日期、生产厂名称、合格签章等。包装时应注意密封防潮。

7.3 包装好的产品应储存在干燥的仓库内，严防污染、受潮。

7.4 运输装卸时严禁摔、滚和撞击。在运输中应有防雨设施。

附 录 A
(规范性附录)
催化剂堆积密度的测定

A.1 试样的堆积

将适量的试样分成若干份，依次加入 10 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。

A.2 试样的称量

称量振实的 10 mL 试样 (A.1) 的质量，精确至 0.01 g。

A.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 (A.1) 计算：

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

式中：

m_2 ——10 mL 量筒和 10 mL 试样的质量的数值，单位为克 (g)；

m_1 ——10 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)。

计算结果表示到小数点后 2 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 %。

附 录 B
(规范性附录)
反应器等温区长度的测定

B.1 装填

在反应器的反应管底部的筛板上垫一层细铜网，装满粒度为 1.18 mm~1.70 mm 的石英砂，敲实，再用细铜网封口，拧紧封头螺帽。将反应器接到活性试验装置中，试漏至合格，将热电偶插入热电偶套管内。

B.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 400℃ 恒温，待条件稳定 2 h 后，按 a) 的步骤测定 400℃ 下的等温区。
- c) 取 230℃ 和 400℃ 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 40 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。

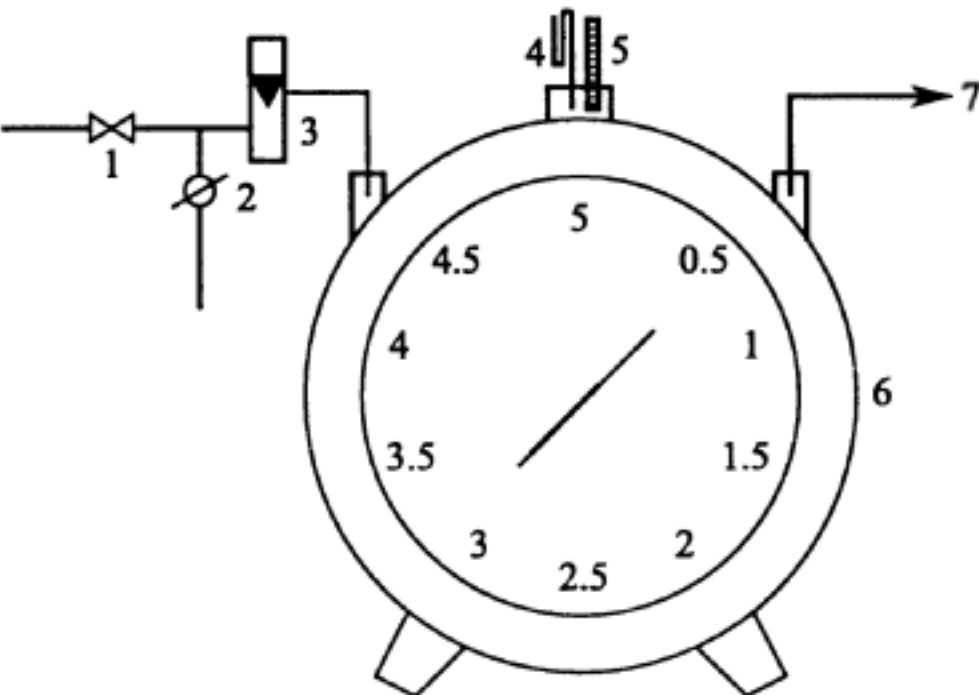
B.3 等温区的确定

根据测得的等温度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。

附 录 C
(规范性附录)
转子流量计流量的校正

C.1 校正装置

湿式气体流量计流量校正装置示意图见图 C.1。



- 说明：
- 1——原料气进气阀；
 - 2——气量调节考克；
 - 3——转子流量计；
 - 4——水压差计；
 - 5——温度计；
 - 6——湿式气体流量计；
 - 7——放空。

图 C.1 湿式气体流量计流量校正装置示意图

首先调节好湿式气体流量计的水平。再拧开水位溢流孔的螺帽，向湿式气体流量计内加入蒸馏水。当水由溢流孔漫出时，停止加水。待溢流孔不漫水时，拧紧溢流孔螺帽。

C.2 校正步骤

打开进气阀，原料气经转子流量计进入湿式气体流量计，用考克调节气体流量的大小。记下湿式气体流量计的起始读数，同时启动秒表计时。当湿式气体流量计计量一定量气体体积时，按下秒表，记下时间和湿式气体流量计的终止读数，计算气体的体积流量。调节气体流量大小，重复测定，直至气体体积流量为 Q 时为止，确定转子流量计内浮子上端面的刻度位置。

C.3 流量计算

气体体积流量 Q ，数值以毫升每分钟 (mL/min) 表示，按公式 (C.1) 计算：

$$Q = \frac{SVV_{\text{cat}} p_0 T}{60 p T_0} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

SV ——空速的数值，单位为每小时 (h^{-1})；

V_{cat} ——催化剂试样的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

p_0 ——标准状态下的大气压的数值，单位为帕斯卡 (Pa) ($p_0 = 101\,325$)；

T ——测定时的室温的热力学温度的数值，单位为开尔文 (K)；

p ——测定时的大气压的数值，单位为帕斯卡 (Pa)；

T_0 ——标准状态下的热力学温度的数值，单位为开尔文 (K) ($T_0 = 273$)。

中华人民共和国

化工行业标准

甲醇合成催化剂

HG/T 4107—2016

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)

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张1¼ 字数26千字

2017年3月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2261

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：18.00 元

版权所有 违者必究