

团 体 标 准

P/CIQA-146-2023

船用甲醇燃料

Marine methanol

(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)

2023 - XX - XX 发布

2023 - XX - XX 实施

中国出入境检验检疫协会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 来源	2
5 要求和试验方法	2
6 检验规则	2
7 包装、标志、运输、贮存	3
8 安全	3
附录 A (资料性) 绿色船用甲醇燃料	4
附录 B (规范性) 甲醇含量的测定方法	5
附录 C (规范性) 无机氯含量的测定方法	8
参考文献	10

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这些专利的责任。

本文件由中国出入境检验检疫协会检验鉴定标准化技术委员会（CIQA/TC 1）提出并归口。

本文件起草单位：中国船舶燃料有限责任公司、中理检验有限公司、隆基绿能科技股份有限公司、中国神华煤制油化工有限公司

本文件主要起草人：XXXXXXXXXX。

本文件知识产权归中国出入境检验检疫协会所有。任何单位或个人未经许可，不得以营利为目的，印制、出版、翻译、转发或复制全文或部分文字。

船用甲醇燃料

警告：如果不遵守适当的防范措施，本标准所属产品在生产、运输、装卸、储运和使用过程中可能存在危险。本标准无意对与本产品有关的所有安全问题提出建议。使用者应采用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

本标准规定了船用甲醇燃料的来源、要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输、贮存和安全。本标准适用于船用发动机及锅炉用燃料。

分子式： CH_3OH

结构式： $\text{CH}_3\text{—OH}$

相对分子质量：32.042（按2007年国际相对原子质量）

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 190 危险货物包装标志
- GB/T 511 石油和石油产品及添加剂机械杂质测定法
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备（ISO 6353-1：1982，NEQ）
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备（ISO 6353-1：1982，NEQ）
- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则（GB/T 3723-1999，idt ISO 3165：1976）
- GB/T 4472 化工产品密度、相对密度测定
- GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）（ISO 760：1978，NEQ）
- GB/T 6324.2 有机化工产品试验方法 第2部分：挥发性有机液体水浴上蒸发后干残渣的测定（ISO 759：1981，MOD）
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法（ISO 3696：1987，MOD）
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则
- GB 13690 化学品分类和危险性公示通则
- GB/T 16483 化学品安全技术说明书 内容和项目顺序
- GB 18350 变性燃料乙醇
- SH 0164 石油产品包装、贮运及交货验收规则
- SH/T 0689 轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法（紫外荧光法）
- ASTM D1613 色漆、清漆、喷漆和有关产品用挥发性溶剂和化学介质中酸度的标准试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 船用甲醇燃料 marine methanol

以甲醇为主要组分作为船舶发动机使用的液体燃料。

3.2 绿色船用甲醇燃料 green marine methanol

在甲醇生产的全生命周期过程中，具有温室气体和污染排放低，且符合产品技术指标和安全要求的可再生清洁燃料。

注：参见附录A。

3.3 碳排放 carbon emission

在能源消费过程中所产生的二氧化碳等温室气体的排放，与气候变化直接相关。

4 来源

船用甲醇燃料来源包括化石能源气化合成甲醇、生物质气化合成甲醇，以及电制甲醇三大来源。

5 要求和试验方法

5.1 按照本标准规定的试验方法检测，船用甲醇燃料应符合表1的性能指标要求。

5.2 船用甲醇燃料不能含有可能导致船舶使用异常的物质。

5.3 船用甲醇燃料可以加入改善船用甲醇燃料的某些性能和特点的添加剂，不应人为加入可能产生下述影响的任何添加剂或者化学废料：

- a) 危及船舶安全或者对机械性能产生不利影响；
- b) 损害身体健康；
- c) 增加空气污染。

表1 船用甲醇燃料技术要求和试验方法

项目	质量指标	试验方法
外观	透明，无悬浮物或沉淀	目测 ^a
气味	无异臭味	嗅觉 ^b
甲醇含量（质量分数）/%	不低于 99.85	附录B
密度（20℃）/（g/cm ³ ）	0.7910~0.7930	GB/T 4472
蒸发残渣（质量分数）/%	不大于 0.001	GB/T 6324.2
水分（质量分数）/%	不大于 0.15	GB/T 6283
酸值（以乙酸计）（质量分数）/%	不大于 0.003	ASTM D1613
无机氯含量（以Cl ⁻¹ 计）/（mg/kg）	不大于 0.5	附录C
硫含量 ^c /（mg/kg）	不大于 1.0	SH/T 0689
^a 将试样注入具塞比色管中，在日光或日光灯下目测。有异议时以 GB/T 511 测定结果为准。 ^b 可参考 GB/T 15549 《感官分析 方法学 检测和识别气味方面评价员的入门和培训》。 ^c 也可采用 GB/T 11140 和 ASTM D7039 进行测定，结果有异议时，以 SH/T 0689 方法为准。		

6 检验规则

6.1 出厂检验

出厂批次检验项目包括：外观、气味、甲醇含量、密度、蒸发残渣、水分、酸值、无机氯、硫含量。

6.2 型式检验

型式检验项目为表1中所有项目，在正常生产的情况下，每年应至少进行一次型式检验。有下列情况之一时，也应进行型式检验：

- a) 更改关键工艺；
- b) 主要原料发生变化；
- c) 停产恢复生产；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
- e) 合同规定。

6.3 组批与取样

在原材料、工艺不变的条件下，产品连续生产的实际批为一个组批，但若干个生产批构成一个检验批的时间通常不超过一周。

采样按GB/T 3723、GB/T 6678 和GB/T 6680的规定进行，取3L样品作为检验和留样，采样容器不应应对样品造成污染、不应存在安全隐患。

6.4 判定规则

出厂检验和型式检验结果全部符合第5章相应技术要求时，则判定该批次产品合格。

6.5 复检规则

如果出厂检验和型式检验结果有不符合第5章要求规定时，按GB/T 3723、GB/T 6678 和GB/T 6680的规定自同批次产品中重新抽取双倍量产品，对不合格项目进行复验，复验结果如仍不符合要求，则判定该批次产品不合格。

7 包装、标志、运输、贮存

属于易燃、有毒液体的船用甲醇燃料按GB 13690《化学品分类和危险性公示通则》和GB 190《危险货物包装标志》的相关规定进行，包装、运输和贮存及交货验收应按SH 0164《石油产品包装、贮运及交货验收规则》的相关规定进行，其中绿色船用甲醇燃料还应附带可持续燃料认证报告。

8 安全

8.1 安全警告

船用甲醇燃料是易燃液体，闪点为8℃，自燃温度为436℃。空气中爆炸极限6%~36.5%（体积分数）。遇热、明火易引起激烈燃烧或爆炸。船用甲醇燃料有毒，甲醇蒸汽对神经系统有刺激作用，吸入人体内，可引起失明和中毒。

8.2 安全措施

船用甲醇燃料跑冒滴漏时应立即用水冲洗。着火时，用砂子、干粉或抗溶性泡沫灭火器、石棉布等进行扑救。应避免船用甲醇燃料与皮肤接触，如果溅到皮肤上或眼睛里，应迅速用大量清水冲洗，并急速医治。

附录 A

附录 B（资料性）

附录 C 绿色船用甲醇燃料

C.1 绿色甲醇

在全球能源系统脱碳趋势和国家“双碳”政策的推动下，绿色燃料成为航运业脱碳的首选。绿色甲醇是指在原材料获取、甲醇生产、使用等全生命周期过程中，温室气体和污染物排放均符合国家对绿色产品的评价和要求的绿色燃料。

C.2 来源

绿色甲醇具有甲醇的本征燃料属性与绿色产品双重属性。基于生产工艺，包括生物质甲醇和二氧化碳催化加绿氢合成甲醇（又称电制甲醇，或e-甲醇）。

C.2.1 生物质甲醇

生物质甲醇将可持续生物质原料通过一定工艺合成甲醇，包括农作物秸秆、林业剩余物和城市垃圾等。作为绿色燃料，原料资源丰富且具有可再生属性，显著减少温室气体（GHG）排放，又被称为碳减排甲醇。

C.2.2 电制甲醇

电制甲醇是将碳捕集技术获取空气中二氧化碳与可再生能源电力生产的绿氢形成合成气，并以可再生能源电力为能源催化合成甲醇。二氧化碳被捕集并存储在甲醇燃料当中，并在其燃烧时释放出来，排放的二氧化碳又通过回收捕集技术再被用作甲醇燃料，整个过程绿色、可持续，实现了全生命周期的“零碳”排放，因此，电制甲醇又被称为碳中和甲醇。

C.3 碳排放强度

在全球燃料应用历程中，甲醇燃料显著比传统燃料具有生产来源广泛、污染物及碳排放低的优势，其清洁应用能有效解决能源安全和环境保护问题。甲醇来源广泛，能做到全产业链可持续发展，是我国的优势能源项目，主流生产工艺分为化石能源甲醇和绿色甲醇，绿色甲醇的碳排放属性显著优于化石能源甲醇，其产业化应用更加符合我国实现“双碳”的长远目标。

绿色甲醇在生产过程中使用绿电和可再生原料，严格控制碳排放，既解决可再生能源的稳定使用问题，又能助力于航运业脱碳。

温室气体排放标准和核算方法可参考国际标准《ISO 14067: 2018 温室气体产品碳足迹量化要求和指南》《PAS 2050: 2008 商品和服务在生命周期内的温室气体排放评价规范》《GHG Protocol温室气体核算体系》和国内标准《GB/T 32150-2015 工业企业温室气体排放核算和报告通则》《GB/T 32151 温室气体排放核算与报告要求》。

C.4 政策监管

国务院提出交通运输绿色低碳行动方案，要求加快形成绿色低碳运输方式，交通运输碳排放强度降低，详情参考《2030年前碳达峰行动方案》。

交通运输部提出了绿色交通的发展目标，要求船舶能耗和碳排放强度进一步下降，碳减排要求和指标参考《绿色交通“十四五”发展规划》。

交通运输部要求建立航运温室气体减排监测、报告和核算体系，实施船舶排放控制区监测监管示范工程，碳减排要求和指标参考《海事系统“十四五”发展规划》。

附 录 D

附 录 E（规范性）

附 录 F 甲醇含量的测定方法

F.1 范围

本试验方法规定了船用甲醇燃料中甲醇含量及杂质含量测定的气相色谱法。本方法适用于测定船用甲醇燃料中杂质含量的质量分数为0.0005 %~3 %的样品。气相色谱法不能保证测定出的船用甲醇燃料中所有的杂质组分，特别是不挥发组分和火焰离子化检测其检测信号弱的或无检测信号的组分。

F.2 方法概要

用气相色谱法，在选定的工作条件下，样品经汽化通过毛细管色谱柱，使其中各组分得到分离，用氢火焰离子化检测器检测，测定定量校正因子，根据内标法或者外标法计算出杂质组分的质量分数，用100减去杂质和水的质量分数即为甲醇的质量分数。

F.3 试剂

F.3.1 异丙醇，色谱纯，内标物。

F.3.2 乙酸乙酯，色谱纯，内标物。

F.3.3 甲醇：质量分数不小于99.98 %，乙醇的质量分数不超过0.001 %，如果乙醇的含量大于此量，应扣除本底。

F.3.4 氢气，体积分数不低于99.9 %，经硅胶与分子筛干燥、净化。

F.3.5 氦气，体积分数不低于99.9 %，经硅胶与分子筛干燥、净化。

F.3.6 空气，经硅胶与分子筛干燥、净化。

F.4 仪器

F.4.1 气相色谱仪，配有火焰离子化检测器，整机灵敏度和稳定性符合GB/T 9722-2006中的有关规定。

F.4.2 记录仪：色谱数据处理机或色谱工作站。

F.4.3 进样器：微量进样器，0.5 μL 或1 μL 。

F.4.4 色谱柱及典型色谱操作条件。

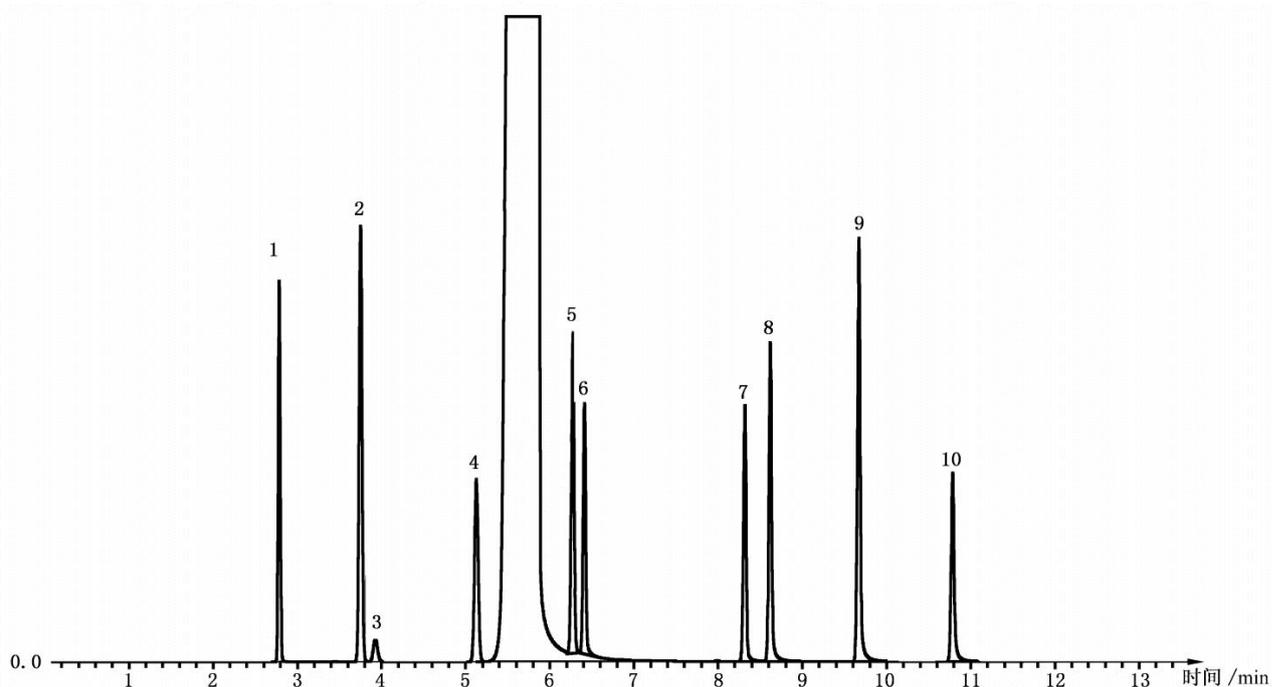
推荐的毛细管色谱柱和典型色谱操作条件见表B.1。典型的毛细管色谱柱图和燃料用甲醇样品色谱柱图B.1。其他能达到同等分离程度的色谱柱和色谱操作条件也可以使用。

表 B.1 推荐的毛细管色谱柱和典型色谱操作条件

色谱柱	固定相为PEG-20M的熔融石英毛细管柱
柱长/柱内径/液膜厚度	30 m×0.32 mm×0.5 μm
柱温	40 $^{\circ}\text{C}$ (4min) , 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ (6min)
气化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	150
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	200
载气 (N_2) 流速/ (mL/min)	0.7
空气流量/ (mL /min)	300
氦气流量/ (mL /min)	30
分流比	20:1
进样量/ μL	0.8

F.5 分析步骤

启动气相色谱仪，按照表B.1所列的色谱操作条件，稳定后准备进样分析。
用进样器进行分析，用色谱数据处理机或者积分仪处理计算结果。



- 1——二甲氧基甲烷；
2——丙酮；
3——未知物；
4——乙酸乙酯（内标）；
5——异丙醇；
6——乙醇；
7——仲丁醇；
8——正丙醇；
9——异丁醇；
10——正丁醇。

图 B.1 配制的典型色谱图

F.6 定量方法

内标法。在样品的杂质组分种类单一并已知的情况下，可采用外标法。

F.7 计算结果

F.7.1 内标法的计算

船用甲醇燃料杂质组分的质量分数 w_i ，数值以%表示，按式（B.1）计算：

$$w_i = \frac{A_i \times f_i \times m_s}{A_s \times m} \times 100 \quad (\text{B.1})$$

式中：

- A_i ——被测杂质组分的峰面积；
 f_i ——被测杂质组分的相对校正因子；
 m_s ——内标物的质量，单位为克（g）；
 A_s ——内标物的峰面积；

m —— 试料的质量，单位为克（g）。

F. 7. 2 外标法的计算

船用甲醇燃料中的杂质组分的质量分数 w_i ，数值以%表示，按式（B. 2）计算：

$$w_i = \frac{w_{is} \times A_i}{A_s} \dots\dots\dots (B. 2)$$

式中：

w_{is} —— 标准样品中的组分 i 以%表示的质量分数；

A_i —— 试样中组分 i 的峰面积；

A_s —— 标准样品中组分 i 的峰面积。

F. 7. 3 船用甲醇燃料的质量分数计算

船用甲醇燃料的质量分数 w ，数值以%表示，按式（B. 3）计算：

$$w = 100 - \sum w_i - w_{\text{水}} \dots\dots\dots (B. 3)$$

式中：

$\sum w_i$ —— 船用甲醇燃料中杂质组分的质量分数之和；

$w_{\text{水}}$ —— 按照表1要求测得的船用甲醇燃料中水的质量分数。

F. 7. 4 允许差

取两次平行测定算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值，杂质含量为不大于这两个算术平均值的20%，主含量为不大于0. 2%。

附 录 G

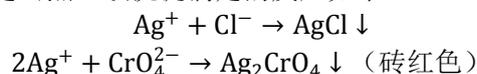
附 录 H（规范性）

附 录 I 无机氯含量的测定方法

I.1 沉淀滴定法

I.1.1 方法提要

在中性至弱碱性范围内（pH值为6.5~10.5），以铬酸钾为指示剂，用硝酸银滴定氯化物，由于氯化银的溶解度小于铬酸银的溶解度，氯离子首先被沉淀出来，铬酸盐与过量的硝酸银反应以铬酸银的形式被沉淀，产生砖红色指示滴定终点，该沉淀滴定的反应如下：



I.1.2 试剂

I.1.2.1 硫酸溶液：1+99

I.1.2.2 氢氧化钠溶液：2 g/L。

I.1.2.3 铬酸钾（ K_2CrO_4 ）溶液：50 g/L。称取 5 g 铬酸钾（ K_2CrO_4 ）溶于少量水中，滴加硝酸银溶液至有红色沉淀生成。摇匀，静置 12 h，过滤并用水稀释至 100 mL。

I.1.2.4 硝酸银标准滴定溶液： $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

I.1.2.5 酚酞指示液：称取 0.5 g 酚酞溶于 50 mL 乙醇（95%），加 50 mL 水，再滴加氢氧化钠溶液，使呈微粉红色。

I.1.3 分析步骤

I.1.3.1 样品处理

取 300 mL 样品与瓷蒸发皿中，用氢氧化钠溶液调节 pH 值为 8~9，置于水浴上蒸发，放入马弗炉中，在 600 °C 下灼烧 1 h，冷却，用 70 mL 水浸泡 20 min 左右，再用 30 mL 水分 3 次冲洗蒸发皿，定量转移至 250 mL 锥形瓶中。

I.1.3.2 测定

在样品溶液中加入一滴酚酞指示剂，用硫酸溶液或者氢氧化钠溶液调节样品溶液至粉红色刚刚褪去。加入 2 mL 铬酸钾溶液，用硝酸银标准滴定溶液滴定至砖红色刚刚出现即为终点。

I.1.3.3 空白实验

在测定的同时，按与测定相同的步骤，用 100 mL 水替代试料，使用相同数量的试剂溶液坐空白试验。

I.1.3.4 计算结果

氯化物含量 w ，数值以 mg/L 表示，按式（D.1）计算：

$$w = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times M \times 1000}{V} \dots\dots\dots \text{(D.1)}$$

式中：

V_1 ——空白消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——试样消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V ——试样的体积的数值，单位为毫升（mL）

M ——氯的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（M=35.45）。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于0.1 mol/L。

1.2 电位滴定法（仲裁法）

1.2.1 方法提要

以玻璃电极为参比电极，银电极为指示电极，用硝酸银标准滴定溶液滴定试样中的氯离子，按照电位的突跃点（二级微商法）判定其滴定终点。根据硝酸银标准滴定溶液的消耗量，计算出试样中氯离子的含量。

1.2.2 分析步骤

仪器和设备、试剂和溶液、操作步骤及结果计算按照GB 18350附录C第一法进行。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果之差不大于0.1 mg/L。

参 考 文 献

- [1] GB/T 388-2011 工业用甲醇
- [2] GB/T 23510—2009 车用燃料甲醇
- [3] IMPCA methanol reference, published by International Methanol Producers and Consumers Association, Jun 2021
- [4] Guiding Methanol Fuel Specification for MAN B&W ME-LGIM Engines, published by MAN Energy Solutions, Jun 2021
- [5] Wärtsilä 32 Methanol Product Guide, published by Wärtsilä