

ICS XXXXXX

CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

二氧化碳加氢制甲醇催化剂评价标准

Evaluation criteria for catalysts in carbon dioxide hydrogenation to
methanol

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会 发 布

目 次

1 范围1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 催化剂评价所需原料要求 2

5 性能评价 3

附 录 A（资料性）催化剂评价报告模板 13

附 录 B（资料性）气相色谱校准报告及催化剂表征图谱模板 15

图 1 催化剂评价装置（示例） 4

表 1 原料二氧化碳规格要求 2

表 2 原料氢气规格要求 3

表 3 二氧化碳加氢制甲醇评价装置要求 3

表 4 二氧化碳加氢制甲醇性能评价实验条件 4

表 A.1 某一条件下催化剂评价报告 13

表 A.2 某条件对催化剂性能的影响（以温度 T 为例） 13

表 B.1 气相色谱校准报告 15

表 B.2 催化剂表征图谱（选附） 16

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：中国科学院大连化学物理研究所、中国宝武清洁能源有限公司、西南化工研究设计院有限公司、清华大学山西清洁能源研究院、东华工程科技股份有限公司、四川蜀泰化工科技有限公司、海洋石油富岛有限公司、能建绿色氢氨新能源（松原）有限公司、中石化南京化工研究院有限公司、福州大学。

本文件主要起草人：李灿、王集杰、曹先常、郑珩、胡志彪、张建胜、冯玉峰、李全伟、徐韬、许云波、严会成、李如金、王升、杨哲林、储政、于杨、谭理、吴立志、吴越峰、杨丽娣。

二氧化碳加氢制甲醇催化剂评价标准

1 范围

本文件规定了二氧化碳加氢制甲醇催化剂评价所需原料要求以及性能评价操作方法。

本文件适用于以二氧化碳及氢气为原料,以甲醇为合成目标产物的固定床工艺中所使用的各种类型催化剂。

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 6052-2011 工业液体二氧化碳

GB/T 3634.1 氢气 第1部分:工业氢

IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (1997) (《化学术语汇编》第 2 版)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

二氧化碳加氢制甲醇催化剂 catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol

以二氧化碳和氢气作为原料合成主要目标产物甲醇所使用的催化剂。

3.2

单程反应 once-through reaction

反应物只通过反应器一次,完成反应后离开。

3.3

空速 space velocity

指规定的条件下,单位时间单位体积催化剂处理的气体量。

3.4

催化剂单程转化率 single-pass conversion of catalyst

催化剂单程转化率指在单程反应过程中原料的转化程度,即参加反应的原料摩尔量占通过反应器原料总摩尔量的百分率。

在二氧化碳加氢制甲醇反应中,二氧化碳(氢气)的单程转化率=单程反应中参与反应的二氧化碳(氢气)的量/初始二氧化碳(氢气)的量。

注:原料量以摩尔数计,计算时需排除未参与反应的惰性气体(如 Ar、N₂)干扰。

3.5

催化剂单程选择性 single-pass selectivity of catalyst

催化剂单程选择性指单程反应中,某一产物生成的比率或效率。

示例:在本反应中,如甲醇单程选择性指一次反应过程中甲醇的生成摩尔量/二氧化碳转化的摩尔

量。二氧化碳转化的摩尔量 = 生成甲醇的碳摩尔量 + 生成 CO、CH₄、DME 等副产物的碳摩尔量，按碳元素守恒计算。其他产物选择性计算方法可以甲醇作为参考，将甲醇替换为所求物质。

3.6

催化剂时空收率 space time yield of catalyst

单位时间内单位体积（或质量）催化剂能转化得到的产物量。

3.7

催化剂时空收率衰减率 attenuation rate of space time yield

在相同反应条件下，经过200h及以上连续反应（若催化剂预期寿命>500h，需经过 500h 连续反应），时空收率的减小值与初始时空收率的比值。

3.8

催化剂寿命 catalyst service life

在本标准规定的评价条件下，催化剂二氧化碳转化率下降至初始值 80% 时的连续运行时间（h）；若运行 1000h 后转化率仍≥初始值的 90%，则可判定为长寿命催化剂。

4 催化剂评价所需原料要求

催化剂评价所需原料为二氧化碳及氢气。二氧化碳在满足GB/T 6052-2011标准的基础上、氢气在满足GB/T 3634.1-2006第1部分优等品的基础上，还应进一步满足表1、表2中对杂质的规定要求。

表 1 原料二氧化碳规格要求

项目	CO ₂ 规格
CO ₂ 含量(V/V)	≥99.9%
酸度	按（国家标准 GB/T6052-2011）检验合格
硫化氢（ppm）	<0.1
二氧化硫（ppm）	<0.1
一氧化氮（ppm）	<0.1
二氧化氮（ppm）	<0.1
氮气（ppm）	<50
甲烷（ppm）	<50
氯离子（ppm）	<0.1
蒸发残渣（ppm）	<10
氧气（ppm）	<10
油分	按（国家标准 GB/T6052-2011）检验合格
磷化氢（ppm）	<0.5
氰化氢（ppm）	<0.5
游离水(V/V)	<0.1%
总烃含量（ppm）	<10

表 2 原料氢气规格要求

项目	H ₂ 规格
H ₂ 含量(V/V)	≥99.95%
O ₂ 含量(V/V)	<0.001%
硫化氢 (ppm)	<0.1
二氧化硫 (ppm)	<0.1
一氧化氮 (ppm)	<0.1
二氧化氮 (ppm)	<0.1
氮气 (ppm)	<50
甲烷 (ppm)	<50
氯离子 (ppm)	<0.5
蒸发残渣 (ppm)	<10
残留杂质 (ppm)	<10
水分露点	按（国家标准 GB/T 3634.1-2006 氢气）检验合格
游离水(V/V)	<0.1%

5 性能评价

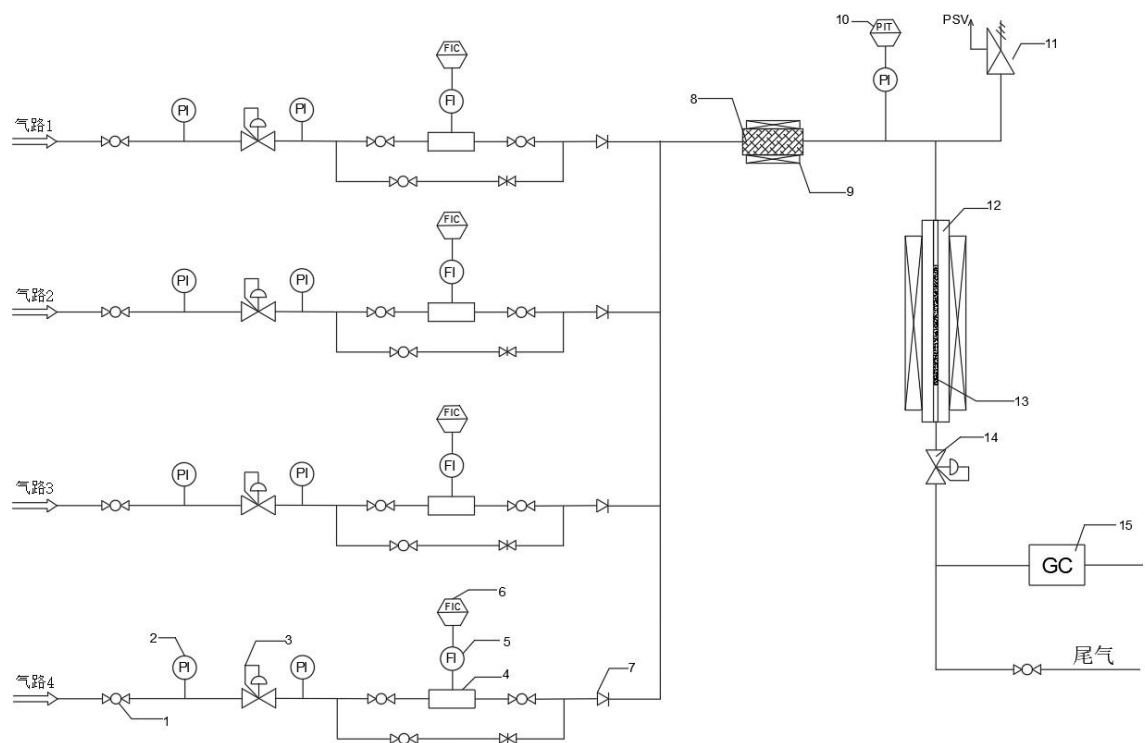
5.1 评价装置

催化剂性能评价利用微反装置（固定床反应器），简易流程见图1。装置包含了原料混合器、预热器、反应器、加热设备以及产品检测使用的气相色谱（GC）等部分构成。

原料气体经过混合器混合后，进入预热器预热，预热后的气体流经装填有小颗粒状催化剂的固定床反应器中，在催化剂作用下，二氧化碳与氢气发生化学反应，生成目标产物甲醇。反应后的混合气体，经过气相色谱分离检测分析，最终通过计算得到催化剂性能数据。

表 3 二氧化碳加氢制甲醇评价装置要求

项目	条件要求
材质	316L 不锈钢
反应管内径/mm	10~20
反应管长度/mm	300~500
原料混合器	均匀度≥95%（按 GB/T 14518-1993 测试）
压力控制系统	精度±0.05MPa，具备超压自动泄压功能（最高工作压力的 1.1 倍）
温度控制系统	控温梯度≤ ±2℃



- 标引序号说明：
- | | | |
|-------------|-----------|-------------|
| 1——阀门； | 2——压力表； | 3——减压阀混合器； |
| 4——流量计； | 5——流量示数； | 6——流量控制器； |
| 7——单项阀； | 8——气体混合器； | 9——加热及温控设施； |
| 10——压力远传显示； | 11——安全阀； | 12——反应器； |
| 13——催化剂； | 14——背压阀； | 15——气相色谱。 |

图 1 催化剂评价装置（示例）

5.2 性能评价方法

5.2.1 方法简述

二氧化碳加氢制甲醇催化剂性能评价装置（示例）工艺流程见图1。催化剂装填前需在 100~120℃ 下干燥 3~5 h，以保证彻底去除表面吸附水。将催化剂装填入评价装置中，装填时需采用石英砂（粒径与催化剂一致）填充反应器两端，以避免气流短路。装填过程中需采用分层装填加振实的操作方式，每装填 0.5 mL 催化剂振实 3 次（振实频率 1 次 / 秒），装填完成后测量床层高度，确保 L/d_r 、 L/d_c 、 d_r/d_c 比值符合要求。按表3中的实验条件，利用气相色谱测定原料气及尾气组成，计算得到催化剂各性能指标。

5.2.2 评价条件

二氧化碳加氢制甲醇性能评价实验条件见表3。

表 4 二氧化碳加氢制甲醇性能评价实验条件

项目	实验条件	备注
反应温度/℃	130~400	依据催化剂特性（按催化剂类型推荐优选范

		围：铜基 220-260℃、锌铅固溶体 300-340℃、氧化铜基 280-320℃、硫化钼基 220-260℃、钨钛基 270-310℃)
反应压力（表压）/MPa	2.0~8.0	为确保不同种类或同种类不同催化剂间平行有效比对，需选择同等压力测试条件，可选 3.0、5.0、7.0MPa。
催化剂堆密度/（g/cm ³ ）	0.4~2.0	无
体积空速/h ⁻¹	4000~30000	多催化剂平行比对时，可优选 8000 h ⁻¹ ；动力学研究时，需选取 4000、8000、12000、16000h ⁻¹ 四个梯度空速测试
催化剂装填量/mL	1.5~5.0	装填量需满足床层高度 L 与直径 d _r 比值 1.5~5.0，避免沟流或流动不均
催化剂床层直径 d _r /mm	5~15	依据催化剂特性及装填量合理确定
催化剂粒度 d _c /mm	0.10~1.30	依据催化剂特性，粒度以基本消除内扩散影响为宜
催化剂床层高度 L/mm	5~40	无
原料气组成	H ₂ /CO ₂ =3/1	无
催化剂床层高径比（L/d _r ）	1.5~5.5	以确保传质效率为宜
催化剂床层高度与粒度比（L/d _c ）	130~300	以基本消除轴向及径向扩散影响为宜
催化剂床层直径与粒度比（d _r /d _c ）	5~15	以基本消除轴向混合扩散影响为宜

5.2.3 操作步骤

5.2.3.1 催化剂装填

将符合粒度要求的适量催化剂装填在评价装置反应器内，并检查反应系统气密性；

5.2.3.2 系统置换

实验开始前，通入惰性气体对整个系统进行置换（置换时间≥30min，置换流量为评价流量的 1.5 倍）；

5.2.3.3 催化剂预处理

根据所评价催化剂特性，使用预处理气并升温至预处理温度（升温速率≤5℃）对催化剂进行预处理。

5.2.3.4 原料气置换

催化剂预处理结束后，调整至所需反应温度，再次使用原料气置换反应系统（置换时间≥30min，置换流量与评价流量相等），置换完成且系统温度、流量稳定后，即可开始正式评价实验。

5.2.3.5 设置反应参数

根据不同类型催化剂与评价目标合理设定反应温度、反应压力、体积空速和原料气组成，进行性能评价实验。

5.2.3.6 在线采集分析

每0.5或1小时用气相色谱仪分析一次，连续采集 6 次数据，取后 4 次平均值作为最终结果（前 2 次数据不计入，排除系统波动影响），然后根据原料气及尾气中的各组成数据经最终计算得到催化剂性能指标参数。

5.2.3.7 数据有效性判定

除上述操作外，数据有效性上也需满足如下条件：对所开展实验平行测定 3 次。所得数据中，CO₂ 转化率相对标准偏差（RSD）≤ 3%、CH₃OH 选择性 RSD ≤ 2%，方可判定数据有效。

5.2.4 催化剂性能计算

5.2.4.1 二氧化碳转化率

反应器进出口的气流流量为F，其中二氧化碳的浓度为C_{CO₂}，计算方法按公式（1）：

$$X(\text{CO}_2) = \frac{F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} = 1 - \frac{F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$X(\text{CO}_2)$ ——二氧化碳转化率（%）；
 $F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ——进口二氧化碳气体流量（mol/h）；
 $F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ——出口二氧化碳气体流量（mol/h）；
 F^{in} ——进口气体流量（mol/h）；
 F^{out} ——出口气体流量（mol/h）；
 $C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ——进口气体中二氧化碳体积分数（%）；
 $C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ——出口气体中二氧化碳体积分数（%）。

5.2.4.2 甲醇选择性

甲醇的生成量占二氧化碳转化量的比率，计算方法按公式（2）：

$$S(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}_2} \times X_{\text{CO}_2}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$S(\text{CH}_3\text{OH})$ ——甲醇选择性（%）；
 $n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ——甲醇的摩尔量（mol）；
 n_{CO_2} ——二氧化碳的摩尔量（mol）；
 X_{CO_2} ——二氧化碳的转化率（%）；
 $F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ——进口二氧化碳气体流量（mol/h）；
 $F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ——出口二氧化碳气体流量（mol/h）。

5.2.4.3 甲醇时空收率

甲醇时空收率的计算方法按公式（3）：

$$\text{甲醇时空产率 STY} = \frac{\text{甲醇的产量}}{\text{单位催化剂} \times \text{单位时间}} \dots\dots\dots (3)$$

5.2.4.4 一氧化碳选择性

一氧化碳的生成量占二氧化碳转化量的比率，计算方法按公式（4）：

$$S(\text{CO}) = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2} \times X_{\text{CO}_2}} = \frac{n_{\text{CO}}}{F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$S(\text{CO})$ ——一氧化碳选择性（%）；
 n_{CO} ——一氧化碳的摩尔量（mol）；
 n_{CO_2} ——二氧化碳的摩尔量（mol）；
 X_{CO_2} ——二氧化碳的转化率（%）；
 $F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ——进口二氧化碳气体流量（mol/h）；
 $F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ——出口二氧化碳气体流量（mol/h）。

5.2.4.5 甲烷选择性

甲烷的生成量占二氧化碳转化量的比率，计算方法按公式（5）：

$$S(CH_4) = \frac{n_{CH_4}}{n_{CO_2} \times X_{CO_2}} = \frac{n_{CH_4}}{F^{in}C_{CO_2}^{in} - F^{out}C_{CO_2}^{out}} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- $S(CH_4)$ ——甲烷选择性（%）；
 n_{CH_4} ——甲烷的摩尔量（mol）；
 n_{CO_2} ——二氧化碳的摩尔量（mol）；
 X_{CO_2} ——二氧化碳的转化率（%）；
 $F^{in}C_{CO_2}^{in}$ ——进口二氧化碳气体流量（mol/h）；
 $F^{out}C_{CO_2}^{out}$ ——出口二氧化碳气体流量（mol/h）。

5.2.4.6 二甲醚选择性

二甲醚的生成量占二氧化碳转化量的比率，计算方法按公式（6）：

$$S(DME) = \frac{n_{DME}}{n_{CO_2} \times X_{CO_2}} = \frac{n_{DME}}{F^{in}C_{CO_2}^{in} - F^{out}C_{CO_2}^{out}} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

- $S(DME)$ ——二甲醚选择性（%）；
 n_{DME} ——二甲醚的摩尔量（mol）；
 n_{CO_2} ——二氧化碳的摩尔量（mol）；
 X_{CO_2} ——二氧化碳的转化率（%）；
 $F^{in}C_{CO_2}^{in}$ ——进口二氧化碳气体流量（mol/h）；
 $F^{out}C_{CO_2}^{out}$ ——出口二氧化碳气体流量（mol/h）。

5.2.4.7 其他产物（others）选择性

其他产物的生成量占二氧化碳转化量的比率，计算方法按公式（7）：

$$S(others) = \frac{n_{others}}{n_{CO_2} \times X_{CO_2}} = \frac{n_{others}}{F^{in}C_{CO_2}^{in} - F^{out}C_{CO_2}^{out}} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

- $S(others)$ ——其他产物选择性（%）；
 n_{others} ——其他产物的摩尔量（mol）；
 n_{CO_2} ——二氧化碳的摩尔量（mol）；
 X_{CO_2} ——二氧化碳的转化率（%）；
 $F^{in}C_{CO_2}^{in}$ ——进口二氧化碳气体流量（mol/h）；
 $F^{out}C_{CO_2}^{out}$ ——出口二氧化碳气体流量（mol/h）。

5.2.4.8 催化性能衰减率

催化剂在使用后与初期时，主要性能（二氧化碳的转化率、甲醇的选择性）的衰减情况，计算方法按公式（8）、公式（9）：

$$\eta X(CO_2) = \frac{X_{t0}(CO_2) - X_t(CO_2)}{X_{t0}(CO_2)} \dots\dots\dots (8)$$

$$\eta S(CH_3OH) = \frac{S_{t0}(CH_3OH) - S_t(CH_3OH)}{S_{t0}(CH_3OH)} \dots\dots\dots (9)$$

式中：

$\eta X(\text{CO}_2)$ ——二氧化碳转化率衰减比(%)；

$\eta S(\text{CH}_3\text{OH})$ ——甲醇选择性衰减比(%)。

$\eta X(\text{CO}_2)$ 、 $\eta S(\text{CH}_3\text{OH})$ 计算可采用 2 种方式。1.基于正常反应条件,连续运行 200h 的测试数据,若催化剂寿命>500h,采用 500h 数据。2.升温加速失活方式,需注明正常反应温度、加速失活反应温度及时长。

5.2.5 气相色谱分析方法

5.2.5.1 分析基本要求

气相色谱利用多根不同种类的分离色谱柱将反应气体及生成产物进行有效分离,随后根据色谱分析结果可计算得到催化剂相关性能参数。为保证测试可靠性,气相色谱需定期校准:每 3 个月用标准气体($\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}/\text{CH}_4$ 等组分的混合气体,各浓度已知)校准,校准误差 $\leq 2\%$;每次实验前需用标准气体验证,确保检测精度。

5.2.5.2 内标法

在反应原料气中加入少量如Ar等气体作为内标物,内标物纯度 $\geq 99.99\%$,加入量为原料气总体积的 2%-5%; TCD 检测器操作参数:桥流 120mA,柱温 80°C ,载气(H_2)流量 30 mL/min; FID 检测器操作参数:氢气流量 40mL/min,空气流量 400mL/min,尾吹气(N_2)流量 30 mL/min,检测器温度 250°C 。对反应器进出口处的气流流速F与进出口气体中Ar浓度 C_{Ar} 之间有如公式(10)平衡:

$$F^{\text{in}} C_{\text{Ar}}^{\text{in}} = F^{\text{out}} C_{\text{Ar}}^{\text{out}} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

$F^{\text{in}} C_{\text{Ar}}^{\text{in}}$ ——进口氩气流量(mol/h);

$F^{\text{out}} C_{\text{Ar}}^{\text{out}}$ ——出口氩气流量(mol/h)。

二氧化碳转化率的计算方法按公式(11):

$$\begin{aligned} X(\text{CO}_2) &= \frac{F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} = 1 - \frac{F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} = 1 - \frac{F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \frac{F^{\text{in}} C_{\text{Ar}}^{\text{in}}}{F^{\text{out}} C_{\text{Ar}}^{\text{out}}} \\ &= 1 - \frac{C_{\text{Ar}}^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{C_{\text{Ar}}^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} = 1 - \frac{f_{\text{Ar}} A_{\text{Ar}}^{\text{in}} f_{\text{CO}_2} A_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{f_{\text{Ar}} A_{\text{Ar}}^{\text{out}} f_{\text{CO}_2} A_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} = 1 - \frac{A_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{A_{\text{Ar}}^{\text{out}}} \bigg/ \frac{A_{\text{CO}_2}^{\text{in}}}{A_{\text{Ar}}^{\text{in}}} \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

式中:

$X(\text{CO}_2)$ ——二氧化碳转化率(%)；

$F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ——进口二氧化碳气体流量(mol/h)；

$F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ——出口二氧化碳气体流量(mol/h)；

$F^{\text{in}} C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ——进口二氧化碳气体流量(mol/h)；

$F^{\text{out}} C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ——出口二氧化碳气体流量(mol/h)；

F^{in} ——进口气体流量(mol/h)；

F^{out} ——出口气体流量(mol/h)；

$C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ——进口气体中二氧化碳体积分数(%)；

$C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ——出口气体中二氧化碳体积分数(%)；

$C_{\text{Ar}}^{\text{in}}$ ——进口气体中氩气浓度(%)；

$C_{\text{Ar}}^{\text{out}}$ ——出口气体中氩气浓度(%)；

$A_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ——进口气体中二氧化碳峰面积；

$A_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ——出口气体中二氧化碳峰面积；

A_{Ar}^{in} ——进口气体中氩气峰面积；
 A_{Ar}^{out} ——出口气体中氩气峰面积；
 f_{CO_2} ——二氧化碳相对摩尔校正因子；
 f_{Ar} ——氩气相对摩尔校正因子。

其中， f 为相应组分的相对摩尔校正因子， A 为相应组分的峰面积。

甲醇选择性的计算方法按公式（12）：

$$S(CH_3OH) = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{CO_2} \times X_{CO_2}} = \frac{f_{CH_3OH} \times A_{CH_3OH}}{F_{CO_2}^{in} \times X_{CO_2}} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

$S(CH_3OH)$ ——甲醇选择性（%）；
 n_{CH_3OH} ——甲醇的摩尔量（mol/h）；
 n_{CO_2} ——二氧化碳的摩尔量（mol/h）；
 X_{CO_2} ——二氧化碳的转化率（%）；
 f_{CH_3OH} ——甲醇相对摩尔校正因子；
 A_{CH_3OH} ——甲醇峰面积；
 $F_{CO_2}^{in}$ ——进口二氧化碳气体流量（mol/h）；
 $F_{CO_2}^{out}$ ——出口二氧化碳气体流量（mol/h）。

产物中所包含的副产物如一氧化碳（CO）、甲烷（CH₄）、二甲醚（DME）以及其他副产物，其计算方法可以参照式（12），将式中甲醇替换为对应副产物。

甲醇时空收率的计算方法按公式（13）：

$$STY(CH_3OH) = \frac{GHSV(inlet) \times V\%(CO_2)}{22.4} \times X(CO_2) \times S(CH_3OH) \times M(CH_3OH) \dots\dots\dots (13)$$

式中：

$STY(CH_3OH)$ ——甲醇时空收率；
 $GHSV(inlet)$ ——体积空速（h⁻¹）；
 $V\%(CO_2)$ ——二氧化碳体积占比（%）；
 $X(CO_2)$ ——二氧化碳转化率（%）；
 $S(CH_3OH)$ ——甲醇选择性（%）；
 $M(CH_3OH)$ ——甲醇相对分子质量。

催化剂时空收率衰减率的计算方法按公式（14）：

$$STY(D) = \frac{STY(initial) - STY(afterwards)}{STY(initial)} = 1 - \frac{STY(afterwards)}{STY(initial)} \dots\dots\dots (14)$$

式中：

$STY(D)$ ——甲醇时空收率衰减率（%）；
 $STY(initial)$ ——反应初始甲醇时空收率（g/(L·h) 或 mg/(g·h)）；
 $STY(afterwards)$ ——反应末期甲醇时空收率（g/(L·h) 或 mg/(g·h)）。

5.2.5.3 归一化法

二氧化碳转化率的计算方法按公式（15）：

$$X(CO_2) = \frac{f_{CO}A_{CO} + f_{others}A_{others} + f_{CH_4}A_{CH_4} + f_{CH_3OH}A_{CH_3OH} + 2f_{DME}A_{DME} + f_{others}A'_{others}}{f_{CO}A_{CO} + f_{others}A_{others} + (f_{CH_4}A_{CH_4} + f_{CH_3OH}A_{CH_3OH} + 2f_{DME}A_{DME} + f_{others}A'_{others}) + f_{CO_2}A_{CO_2}} \dots\dots\dots (15)$$

式中：

$X(CO_2)$ ——二氧化碳转化率（%）；

- f_{CO} ——一氧化碳相对摩尔校正因子；
 A_{CO} ——一氧化碳峰面积；
 f_{others} ——TCD 检测器中其他某物质相对摩尔校正因子；
 A_{others} ——TCD 检测器中其他某物质峰面积；
 f_{CH_4} ——甲烷相对摩尔校正因子；
 A_{CH_4} ——甲烷峰面积；
 f_{CH_3OH} ——甲醇相对摩尔校正因子；
 A_{CH_3OH} ——甲醇峰面积；
 f_{DME} ——二甲醚相对摩尔校正因子；
 A_{DME} ——二甲醚峰面积；
 f'_{others} ——FID 检测器中其他某物质相对摩尔校正因子；
 A'_{others} ——FID 检测器中其他某物质峰面积；
 f_{CO_2} ——二氧化碳相对摩尔校正因子；
 A_{CO_2} ——二氧化碳峰面积；
 i ——关联系数。

甲醇选择性的计算方法按公式（16）：

$$S(CH_3OH) = \frac{i \times f_{CH_3OH} \times A_{CH_3OH}}{f_{CO} A_{CO} + f_{others} \times A_{others} + i(f_{CH_4} A_{CH_4} + f_{CH_3OH} \times A_{CH_3OH} + 2f_{DME} \times A_{DME} + f'_{others} \times A'_{others})} \dots (16)$$

式中：

- $S(CH_3OH)$ ——甲醇选择性（%）；
 f_{CH_3OH} ——甲醇相对摩尔校正因子；
 A_{CH_3OH} ——甲醇峰面积；
 f_{CO} ——一氧化碳相对摩尔校正因子；
 A_{CO} ——一氧化碳峰面积；
 f_{others} ——TCD 检测器中其他某物质相对摩尔校正因子；
 A_{others} ——TCD 检测器中其他某物质峰面积；
 f_{CH_4} ——甲烷相对摩尔校正因子；
 A_{CH_4} ——甲烷峰面积；
 f_{DME} ——二甲醚相对摩尔校正因子；
 A_{DME} ——二甲醚峰面积；
 f'_{others} ——FID 检测器中其他某物质相对摩尔校正因子；
 A'_{others} ——FID 检测器中其他某物质峰面积；
 i ——关联系数。

其中*i*表示当气相色谱中配置了FID与TCD两种检测器时，两者的关联系数，可以以甲烷或其他某一标准物作为关联物质。关联系数*i*值在每批次样品测试前需要校准。可利用标准气（CH₄浓度已知）校准*i*值，校准偏差控制在≤3%。

*i*值的计算方法按公式（17）：

$$i = \frac{f_{CH_4-TCD} \times A_{CH_4-TCD}}{f_{CH_4-FID} \times A_{CH_4-FID}} \dots (17)$$

式中：

- i ——关联系数；
 f_{CH_4-TCD} ——TCD 检测器中甲烷相对摩尔校正因子；

A_{CH_4-TCD} ——TCD 检测器中甲烷峰面积；

f_{CH_4-FID} ——FID 检测器中甲烷相对摩尔校正因子；

A_{CH_4-FID} ——FID 检测器中甲烷峰面积。

示例：若 TCD 检测器中 CH_4 峰面积 $A_{CH_4-TCD} = 100 \mu V \cdot s$ ，相对摩尔校正因子 $f_{CH_4-TCD} = 2.828$ ；FID 检测器中 CH_4 峰面积 $A_{CH_4-FID} = 80 \mu V \cdot s$ ，相对摩尔校正因子 $f_{CH_4-FID} = 5.606$ ，则关联系数 $i = (2.828 \times 100) / (5.606 \times 80) = 0.631$ 。

产物中所包含的副产物如一氧化碳（CO）、甲烷（CH₄）、二甲醚（DME）以及其他副产物，其计算方法可以参照式（16），将式中甲醇替换为对应副产物。

甲醇时空收率的计算方法按公式（18）：

$$STY(CH_3OH) = \frac{GHSV(inlet) \times V\%(CO_2)}{22.4} \times X(CO_2) \times S(CH_3OH) \times M(CH_3OH) \dots \dots \dots (18)$$

式中：

$STY(CH_3OH)$ ——甲醇时空收率（g/(L·h) 或 mg/(g·h)）；

$GHSV(inlet)$ ——体积空速（h⁻¹）；

$V\%(CO_2)$ ——二氧化碳体积分数（%）；

$X(CO_2)$ ——二氧化碳转化率（%）；

$S(CH_3OH)$ ——甲醇选择性（%）；

$M(CH_3OH)$ ——甲醇相对分子质量。

催化剂时空收率衰减率的计算方法按公式（19）：

$$STY(D) = \frac{STY(initial) - STY(afterwards)}{STY(initial)} = 1 - \frac{STY(afterwards)}{STY(initial)} \dots \dots \dots (19)$$

式中：

$STY(D)$ ——甲醇时空收率衰减率（%）；

$STY(initial)$ ——反应初始甲醇时空收率（%）；

$STY(afterwards)$ ——反应末期甲醇时空收率（g/(L·h) 或 mg/(g·h)）。

实验需重复3次并取平均值，偏差应≤5%。

5.2.6 催化剂稳定性测试方法

5.2.6.1 测试方法简述

催化剂稳定性以二氧化碳转化率、甲醇选择性、甲醇时空收率三项作为考查指标，测试可采用两种方法。

5.2.6.2 稳定性测试方法一

维持催化剂在某一反应条件下，运行一定时长后，得到催化剂的初始时空收率及衰减率；

5.2.6.3 稳定性测试方法二

催化剂在某一反应条件下，得到初始时空收率。随后通过加速老化的方式，即在保持其他反应条件不变，提高反应温度 30-50℃（铜基催化剂提升 30℃、锌铝固溶体基催化剂提升 40℃、氧化铜基催化剂提升 35℃），反应 24-72h（铜基 48h、锌铝固溶体基 72h、氧化铜基 60h），降回初始反应条件，得到老化后的时空收率，进而可以得到催化剂初始时空收率及衰减率。

5.2.6.4 稳定性测试采样要求

稳定性测试采样测试频率：连续运行期间，最短间隔可每 0.5h，最长间隔可每 24h 采样分析 1 次，记录 CO₂ 转化率、CH₃OH 选择性及 STY 变化。若连续 3 次间隔 24h 采样中，CO₂ 转化率下降幅度 >

T/CIECCPA XXX-20XX

10%或 CH₃OH 选择性下降幅度>5%，则可终止测试；若运行 1000 h 后仍满足转化率≥初始值 90%、选择性≥初始值 95%，则可提前终止并判定为长寿命催化剂（计算方法参照 5.1.5 中相关内容）。

5.2.6.5 稳定性测试结果分析

稳定性测试后可对催化剂失活原因进行探讨分析。可选附 XRD（晶体结构）、BET（比表面积）、XPS（表面元素价态）等表征结果至附录 B 中。表征结果及相关结论等记录一方面可以进一步佐证催化剂测试结果的可靠性，另一方面也可以作为参考资料供其他人员审阅或探究。

5.3 安全注意事项

5.3.1 高压系统安全

工作压力≥2.0MPa 的管路及反应器，每半年进行气体密封性测试，测试压力不低于工作压力的 1.15 倍，测试合格后方可使用；压力控制系统需设置超压保护（泄压值为工作压力的 1.1 倍），定期校验安全阀（每 3 个月 1 次）。

5.3.2 氢气安全

氢气管路需采用铜制或不锈钢材质，避免使用橡胶管；实验区域需配备可燃气体报警器（量程 0-100% LEL，精度±3%），报警值设定为 25% LEL；泄漏检测采用肥皂水或可燃气体报警器，装置周围禁止使用明火。

5.3.3 催化剂操作安全

催化剂装卸需在通风橱内进行，佩戴 N95 防尘口罩及一次性手套，避免粉尘吸入；废催化剂需按危废管理规定处置（若含重金属如 Cd、In 等）。

5.3.4 高温操作安全

反应器及加热设备需加装隔热罩，避免烫伤；升温速率控制在 5-10 °C/min，禁止骤升骤降。

5.3.5 压力操作安全

反应压力在调整过程中速率控制在≤0.5 MPa（G）/min，禁止骤升骤降。

5.3.6 应急处理

氢气泄漏时，立即关闭气源，通风置换，禁止开关电器；火灾时使用干粉灭火（禁止用水扑灭氢气火灾），人员迅速撤离并报警。

5.4 催化剂评价报告

催化剂评价报告模板可参考附录 A。

附录 A
(资料性)
催化剂评价报告模板

表 A.1 某一条件下催化剂评价报告

测试日期:		环境温度 (25±5℃):			相对湿度 (40%~60%):		
操作人员:				催化剂名称/批号:			
制备方法简述:							
粒径分布 (D10/D50/D90):			比表面积 (BET, m²/g):			主要活性组分含量:	
装填量 (cm³ 或 g):							
堆密度 (g/cm³):							
反应压力 (MPa):							
反应温度 (K 或℃):							
反应空速 (h⁻¹):							
原料气组成: H₂/CO₂=3/1							
CO₂ 转 化 率%	CH₃OH 选 择性%	CO 选 择性%	甲 烷 选 择性%	二 甲 醚 选 择性%	...	甲醇时空收率 mg/ (h·cm³) 或 mg/ (h·g)	快速衰减方式: X 小时衰减率
异常情况记录:							

注：数据有效性声明：平行实验 3 次，CO₂ 转化率相对标准偏差 (RSD) ≤ 3%、CH₃OH 选择性 RSD ≤ 2%，方可判定数据有效。

表 A.2 某条件对催化剂性能的影响（以温度 T 为例）

测试日期:		环境温度 (25±5℃):			相对湿度 (40%~60%):			
操作人员:				催化剂名称/批号:				
制备方法简述:								
粒径分布 (D10/D50/D90):			比表面积 (BET, m²/g):			主要活性组分含量:		
装填量 (cm³ 或 g):								
堆密度 (g/cm³):								
反应压力 (MPa):								
反应空速 (h ⁻¹):								
原料气组成: H ₂ /CO ₂ =3/1								
反应温度 (K 或℃): T1, T2, T3 (温度梯度间隔 20~30℃)								
T1= (273.15+ ℃) (K)			T2= (273.15+ ℃) (K)			T3= (273.15+ ℃) (K)		
CO ₂	CH ₃ OH	甲醇	CO ₂	CH ₃ OH	甲醇	CO ₂	CH ₃ OH	甲醇

T/CIECCPA XXX-20XX

转化率%	选择性%	时空收率 mg/(h·cm ³) 或 mg/(h·g)	转化率%	选择性%	时空收率 mg/(h·cm ³) 或 mg/(h·g)	转化率%	选择性%	时空收率 mg/(h·cm ³) 或 mg/(h·g)

异常情况记录：如压力波动（>±0.1MPa）、温度漂移（>±3℃）、色谱峰异常等情况及处理措施。

注：数据有效性声明：平行实验 3 次，CO₂ 转化率相对标准偏差（RSD）≤ 3%、CH₃OH 选择性 RSD≤ 2%，方可判定数据有效。

附录 B
(资料性)
气相色谱校准报告及催化剂表征图谱模板

表 B.1 气相色谱校准报告

日期:	气体组成:	操作人员:
色谱配置与检测方案: (简述定量环、色谱柱、检测器、阀、流程图等信息)		
过程及相关数据记录:		
结论:		
i 值测定过程数据记录及结果:		

表 B. 2 催化剂表征图谱（选附）

日期:	项目: XRD (晶体结构)	操作人员:
<div>测试结果:</div> <div>讨论:</div>		
日期:	项目: BET (比表面积)	操作人员:
<div>测试结果:</div> <div>讨论:</div>		
日期:	项目: XPS (表明元素价态)	操作人员:
<div>测试结果:</div> <div>讨论:</div>		