

# 团体标准

T/CICEIA/CAMS 26-2021

## 柴油机选择性催化还原（SCR）催化剂 Cu 基分子筛

Diesel engine — Cu-zeolite SCR catalyst for NO<sub>x</sub> emission control

2021 - 02 - 08 发布

2021 - 02 - 28 实施

中国内燃机工业协会  
中国机械工业标准化技术协会

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 技术要求 .....	2
5 测试方法和原理 .....	3
6 检验规则 .....	4
7 标志 包装 运输与贮存 .....	5
附录 A（规范性附录） 元素含量测试方法 .....	7
附录 B（规范性附录） 氨储存量和催化性能测试 .....	10

## 前 言

本标准按GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由中国内燃机工业协会提出。

本标准由中国内燃机工业协会标准化工作委员会归口。

本标准起草单位：中国科学院生态环境研究中心、无锡威孚环保催化剂有限公司、浙江大学、安徽艾可蓝环保股份有限公司、中自环保科技股份有限公司、中国科学院城市环境研究所、中国重汽集团济南动力有限公司、华中师范大学、昆明贵研催化剂有限责任公司。

本标准主要起草人：余运波、王家明、孟祥举、成薛峰、刘志敏、单文坡、王涛、郭彦炳、赖慧龙、单玉龙、石晓燕。

本标准为首次发布。

C I C E I A

# 柴油机 选择性催化还原 (SCR) 催化剂 Cu 基分子筛

## 1 范围

本标准规定了柴油机排气净化用SCR催化剂Cu基分子筛（以下简称催化剂）的术语和定义、技术要求、试验方法、检测规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于柴油机排气净化用Cu基SCR催化剂及由此衍生组合的后处理催化剂；其他用途的SCR催化剂亦可参照执行。

## 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，仅所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 2828.1-2012 计数抽样检验程序 第1部分：按接收质量限（AQL）检索的逐批检验抽样计划

GB/T 6679-2003 固体化工产品采样通则

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 33032-2016 分子筛相关术语及其定义

GB/T 36244-2018 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

JB/T 11144-2011 X射线衍射仪标准

JB/T 11880.9-2016 柴油机 选择性催化还原 (SCR) 系统 第9部分：催化剂

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**SCR 催化剂 Cu 基分子筛** Cu-zeolite SCR (selective catalytic reduction) catalyst

以分子筛为载体、Cu为活性组分，能够加速柴油机排气中的氮氧化物（NO<sub>x</sub>）与还原剂（如氨气）发生选择性催化还原反应，以降低NO<sub>x</sub>排放的催化剂。

### 3.2

**沸石分子筛** zeolite molecular sieves

具有均匀孔径的洁净硅铝酸盐。沸石分子筛是最具代表性的分子筛，常以沸石或分子筛简称。

### 3.3

**硅氧四面体** silicon-oxygen tetrahedron

中心是硅原子，周围连接四个氧原子的四面体。

### 3.4

#### 铝氧四面体 aluminium-oxygen tetrahedron

中心是铝原子，周围连接四个氧原子的四面体。

### 3.5

#### 多元环 multiple rings

几个硅（铝）氧四面体通过氧桥相互连接在一起，形成首尾相接的环状，连成多元环的四面体数目叫做多元环的元数。

### 3.6

#### 沸石分子筛骨架 zeolite framework

沸石分子筛中硅氧四面体和铝氧四面体以共用氧原子的方式相连接，彼此交联构成笼形、孔道等一维、二维和三维的立体结构。

### 3.7

#### 硅铝比 silica-alumina ratio

氧化硅与氧化铝摩尔数的相对比值。

### 3.8

#### 骨架对铝 pair Al in the framework

分子筛骨架中成对的铝，位于 $[Al-O-(Si-O)_2-Al]$ 位置的铝。

### 3.9

#### 骨架单铝 single Al in the framework

分子筛骨架中不成对的铝，位于 $[(Si-O)_n-Al-(Si-O)_n]$ 位置的铝。

### 3.10

#### 铜含量 loading of copper

催化剂中铜的质量百分比含量。

### 3.11

#### 氨储存量 ammonium storage amount

单位质量催化剂吸附氨储存量。

### 3.12

#### 离子交换 ion-exchange

使用其它阳离子取代分子筛原有平衡阳离子的过程。

### 3.13

### 新鲜态催化剂 fresh catalyst

无任何附件处理，按照正常的生产工艺流程得到的催化剂成品。

### 3.14

#### 老化态催化剂 aged catalyst

将新鲜态催化剂置于某一试验条件（温度、湿度、含硫量等）处理一段时间后，得到的催化剂。

注：老化态催化剂分为高温水热老化催化剂（经高温、含水气氛处理的催化剂）和硫老化催化剂（经硫中毒处理的催化剂）。

### 3.15

#### 催化剂小样 test sample of the catalyst

从催化剂成品中取得的，并用以进行检验或观测的一定量的物料。

### 3.16

#### 活性温度窗口 range of active temperature window

在特定评价条件下，催化剂对NO<sub>x</sub>的转化效率大于80%时的入口气体温度区间（活性温度区间）中最高温度与最低温度的差值，其值按公式（1）计算。

$$T_w = T_{\max} - T_{\min} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

T<sub>w</sub> ——活性温度窗口范围，单位为摄氏度（℃）；

T<sub>max</sub> ——活性温度区间最高温度，单位为摄氏度（℃）；

T<sub>min</sub> ——活性温度区间最低温度，单位为摄氏度（℃）。

### 3.17

#### 低温催化性能 low-temperature catalytic activity

在200℃条件下，催化剂对NO<sub>x</sub>的转化效率。

## 4 技术要求

### 4.1 催化剂结构与理化性能要求

催化剂小样按照5.3-5.5的要求进行测试试验，其结构与理化性能应满足表1的要求。

表1 催化剂结构与理化性能要求

催化剂小样	要求
催化剂类型	8元环硅铝沸石分子筛
骨架 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 ≤ SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤ 15
对铝存在比例	≥ 60%
单铝存在比例	≤ 40%

表 1 催化剂结构与理化性能要求 (续)

催化剂小样	要求
铜质量负载量	3.2% ≤ Cu 含量 ≤ 5.0%
活化态氮储存量	≥ 2.0 毫摩尔/克 (mmol/g)
老化态氮储存量	≥ 0.8 毫摩尔/克 (mmol/g)

## 4.2 催化性能

催化剂小样按照5.6的要求进行活性测试试验,其活性温度窗口范围和低温催化活性应满足表2和表3的要求。

表2 催化剂活性要求

催化剂小样	活性温度窗口范围 °C
活化后催化剂	≥ 350
水热老化态催化剂	≥ 300
硫老化态催化剂	≥ 250

表3 催化剂活性要求

催化剂小样	低温催化活性 %
活化后催化剂	≥ 80
水热老化态催化剂	≥ 60

## 5 测试方法和原理

### 5.1 分子筛术语和定义

分子筛术语与定义参照GB/T 33032-2016的规定。

### 5.2 物相结构测试方法

催化剂的物相结构检测按JB/T 11144-2011的规定进行。

### 5.3 元素含量测试方法

催化剂中铝 (Al)、铜 (Cu)、硅 (Si) 元素含量按附录A的规定进行,其值按公式 (2) 计算。

$$X = \frac{c \times V}{M} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X ——元素的质量分数, 单位为(%);
- c ——所测元素的浓度, 单位为毫克/升 (mg/L) ;
- V ——溶解样品后定容溶剂, 单位为升 (L) ;
- M ——测试催化剂样品量, 单位为毫克 (mg) 。

硅铝比按照公式 (3) 计算。

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = \frac{2X_{Si}/M_{Si}}{X_{Al}/M_{Al}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- $X_{Si}$ ——硅的质量分数, 单位为(%);
- $M_{Si}$ ——硅的摩尔质量, 单位为摩尔/克 (mol/g);
- $X_{Al}$ ——铝的质量分数, 单位为(%);
- $M_{Al}$ ——铝的摩尔质量, 单位为摩尔/克 (mol/g)。

#### 5.4 催化剂中铝的分布形态

按附录A的规定对催化剂样品进行硝酸钴离子交换, 进行骨架对铝含量测试试验, 其值按公式(4)计算。

$$\eta_p = \frac{X_{Co}/M_{Co}}{X_{Al}/M_{Al}} \times 200\% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- $\eta_p$  ——对铝的百分含量, 单位为(%);
- $X_{Co}$  ——钴的质量分数, 单位为(%);
- $M_{Co}$  ——钴的摩尔质量, 单位为摩尔/克 (mol/g);
- $X_{Al}$  ——铝的质量分数, 单位为(%);
- $M_{Al}$  ——铝的摩尔质量, 单位为摩尔/克 (mol/g)。

单铝含量按公式(5)计算。

$$\eta_i = 1 - \eta_p \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- $\eta_p$  ——对铝的百分含量, 单位为(%);
- $\eta_i$  ——单铝的百分含量, 单位为(%)。

#### 5.5 氨储存量测试

按附录B的规定进行, 其值按公式(6)计算。

$$n_{NH_3} = \frac{n}{M} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- $n_{NH_3}$  ——氨储存量, 单位为毫摩尔/克 (mmol/g);
- $n$  ——所取样品的氨吸附总量, 单位为毫摩尔 (mmol);
- $M$  ——所取样品的质量, 单位为克 (g)。

#### 5.6 催化性能试验

按附录B的规定进行。

### 6 检验规则

#### 6.1 检验分类

催化剂的检测分为出厂检验、抽样检验和型式检验三类。

#### 6.2 出厂检验

每个产品出厂前均应进行出厂检测，检测合格后才能出厂，并应出具合格证明。

### 6.3 抽样检验

成批生产的样品应定期进行抽样检验，以检验产品制造过程中的质量稳定性。

### 6.4 型式检验

有下列情况之一时，产品应进行型式检验：

- a) 新产品的定型鉴定；
- b) 产品结构进行重大改进；
- c) 产品的设计、工艺或所用材料的改变影响到产品性能；
- d) 产品长期停产后，恢复生产；
- e) 正常生产时，每三年进行一次；
- f) 国家有关部门提出进行型式检验的要求。

### 6.5 检验项目

检测项目见表4。

表4 检验的项目

序号	项目	出厂检验	抽样检验	型式检验	技术要求	试验方法
1	分子筛结构	√	√	√	4.1	5.2
2	硅铝比	√	√	√	4.2	5.3
3	铝分布形态	√	√	√	4.3	5.4
4	铜含量	√	√	√	4.4	5.3
5	氨储存量	√	√	√	4.5	5.5
6	催化性能	√	√	√	4.6	5.6

### 6.6 抽样方案及评定规则

抽样方案及评定规则由供需双方按GB/T 2828.1-2012的规定确定。

## 7 标志 包装 运输与贮存

### 7.1 标志

包装箱上应印有产品名称、产品规格、批号、数量、供方名称、供方地址、出厂日期以及防水、防油等标志。

### 7.2 包装

产品宜用内衬双层聚乙烯塑料袋的碳钢箱内包装，防水、防油，保证产品在运输中不受污染、损伤。

### 7.3 运输

产品在运输过程中应避免振动，防止油、水等液体物质渗入。

#### 7.4 贮存

产品应装箱贮存于通风、干燥、无腐蚀的仓库内，并定期检查。

#### 7.5 质量说明书

每批产品应附有质量说明书，注明：

- 供方名称；
- 产品名称、牌号、规格；
- 生产批号；
- 件数；
- 出厂日期。

CITCELEIA

附 录 A  
(规范性附录)  
元素含量测试方法

### A.1 试验方法

采用硝酸-氢氟酸-高氯酸-盐酸全溶解催化剂试样，制备试液；试液分析采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES/AES），参照GB/T 36244-2018的规定，测定试液中铝（Al）、硅（Si）、铜（Cu）、钴（Co）元素的含量。

### A.2 试验前的准备

#### A.2.1 实验室条件要求

实验室条件应满足化学试剂材料的制备和储存要求；设备仪器的工作环境条件，具体参照仪器使用说明书。

#### A.2.2 试剂和材料准备

本标准所用试剂的纯度除有特殊说明外，均为分析纯试剂；实验室用水应符合GB/T 6682-2008中三级水的规格。

表A.1 试剂和材料要求

试剂、材料名称	浓度
铝标准储备溶液	100 ppm
钴标准储备溶液	100 ppm
铜标准储备溶液	100 ppm
硅标准储备溶液	100 ppm
硝酸（HNO <sub>3</sub> ）	$\rho = 1.42 \text{ g/mL}$
氢氟酸 40%（HF）	$\rho = 1.49 \text{ g/mL}$
高氯酸（HClO <sub>4</sub> ）	$\rho = 1.68 \text{ g/mL}$
盐酸（HCl）	$\rho = 1.19 \text{ g/mL}$
王水	3 体积盐酸+1 体积硝酸
5%硝酸（体积分数）	量取 5 mL 硝酸，用水稀释至 50 mL

#### A.2.3 仪器

##### A.2.3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-OES/AES）

按照仪器说明书要求，在仪器运行稳定后，凡能达到下列指标者均可使用：

- 反射功率： $\leq 10 \text{ W}$ ；
- 功率波动： $\leq 0.1\%$ ；
- 频率稳定性： $\leq 0.1\%$ 。

##### A.2.3.2 其他仪器要求如下：

- a) 分析天平：分度值  $\leq 0.1 \text{ mg}$ ；

- b) 电子天平：分度值  $\leq 0.01$  g；
- c) 电加热板： $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- d) 一般实验室常用仪器。

### A.3 试样和试液的制备

#### A.3.1 总则

试样制备的原则应依据GB/T 6679-2003的规定，试样制备过程中应防止样品交叉污染。

#### A.3.2 试样的制备

##### A.3.2.1 干燥

对成批生产的样品随机抽样，将抽取的样品放置在烘箱或马弗炉中，于 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥至恒重，取出并冷却至室温。

##### A.3.2.2 称量质量

将试样在电子天平上称重，数值精确到0.01 g。

#### A.3.3 试液的制备

##### A.3.3.1 待测液的制备

做两份试料，一份用于铜(Cu)、硅(Si)和铝(Al)含量测试，一份经处理后（详见A.3.3.3、A.3.3.4、A.3.3.5）用于钴(Co)含量测试。

##### A.3.3.2 称料

用分析天平称取1 g试样两份，数值精确到0.0001 g。

##### A.3.3.3 氯化铵离子交换

将其中一份试样置于烧瓶中，加入50 mL纯水和0.265 g氯化铵，搅拌加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并在此温度下搅拌4个小时，过滤液体，保留固体，将所得固体样品放置在烘箱或马弗炉中，于 $120\text{ }^{\circ}\text{C} (\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C})$ 温度下干燥至恒重，取出并冷却至室温。重复上述步骤2次。

##### A.3.3.4 焙烧

将A.3.3.3所得试样放置在马弗炉中，于 $450\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下焙烧至恒重，取出并冷却至室温。

##### A.3.3.5 硝酸钴离子交换

将A.3.3.4所得试样置于烧瓶中，加入50 mL纯水和0.46 g硝酸钴，搅拌加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并在此温度下搅拌4个小时，过滤液体，保留固体，将所得固体样品放置在烘箱或马弗炉中，于 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥至恒重，取出并冷却至室温。重复上述步骤2次。

##### A.3.3.6 消解

将以上试料和未处理的试料分别置于不同的聚四氟乙烯坩埚中。加入12 mL HF、8 mL  $\text{HNO}_3$ 、2 mL  $\text{HClO}_4$ 、12 mL HCl后，盖上盖子；在加热板上于 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 缓慢加热1 h后，开盖，于 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 驱赶 $\text{HClO}_4$ 白烟，并蒸至内容物呈粘稠的团状固体物；用少量水冲洗坩埚盖和内壁，再加入王水约10 mL后。盖上盖子，于 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 缓慢加热1 h左右，直到得到清亮试液，取下冷却至室温后，移入容量瓶中，迅

速用水定容至标线，混匀后备测。必要时，应根据标准曲线的工作范围，稀释待测试液，且保证总溶解固体量（TDS）质量分数满足仪器测试要求。

#### A. 3. 3. 7 标准溶液的制备

用5%硝酸溶液稀释硅（Si）、铝（Al）、钴（Co）、铜（Cu）元素标准储备液至指定浓度。每种元素配置至少5个不同浓度的标准溶液，其浓度应处于仪器的最佳测试范围。

### A. 4 分析测试

#### A. 4. 1 ICP-OES仪器校准

根据仪器使用说明书，对仪器进行校准。进入波长校正界面，将样品管插入波长校正液中，等待1~2 min 以便提升波长校正液、稳定波长校正液流量。用已知元素的波长校正发射光谱，以确保各波段波长与检测器像素之间完全吻合。

#### A. 4. 2 ICP-OES仪器上分析条件设置

根据仪器使用说明书，分别设定硅（Si）、铝（Al）、钴（Co）、铜（Cu）元素的定量分析条件。

#### A. 4. 3 建立标准曲线

标准溶液应按照待测元素浓度从低到高的顺序测定。以待测溶液的浓度值为横标，待测溶液元素响应值或待测元素响应值与内标元素响应值的比值为纵标，绘制标准曲线。并用各个元素的标准曲线进行待测试液中元素浓度的测定。标准曲线的线性相关系数应大于0.999。

#### A. 4. 4 分析

试液应按照待测元素浓度从低到高的顺序测定，以避免记忆效应。如待测元素浓度高于标准曲线范围时，应将试液稀释至标准曲线范围内重新分析。

#### A. 4. 5 元素含量、硅铝比和对铝含量计算

铝（Al）、铜（Cu）、硅（Si）元素含量和硅铝比分别按公式（2）、（3）计算；对铝、单铝含量分别按公式（4）、（5）计算。

**附录 B**  
**(规范性附录)**  
**氨储存量和催化性能测试**

**B.1 试验方法**

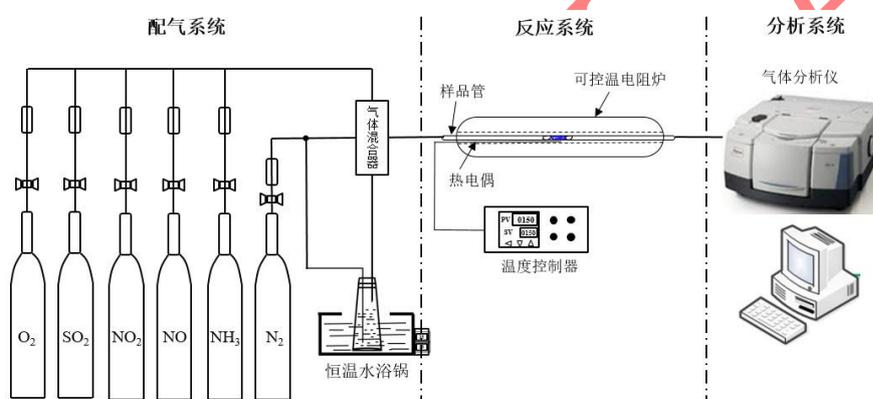
**B.1.1 试验原理**

参照JB/T 11880.9-2016的规定,以NH<sub>3</sub>为还原剂在催化剂小样上进行NH<sub>3</sub>-SCR反应,以考察脱硝效率,其反应式如下:



**B.1.2 试验装置**

新鲜态和老化态催化剂小样评价试验装置如图B.1所示。



图B.1 试验装置图

**B.1.3 试验条件**

本测试采用多气路固定床连续流动式反应器,氨储存量和催化性能试验条件见表B.1。

表 B.1 氨储存量和催化性能试验条件

测试项目	测试条件
氨储存量	试料: 30 mg; 预处理温度: 500 °C ± 5 °C; 预处理气及组成: 200 mL/min, 20% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ; 预处理时间: 2h; 氨吸附储存测试气流量及组成: 200 mL/min, 500 ppm NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> ; 载气流量及组成: 200 mL/min, N <sub>2</sub> ; 吸附温度: 120 °C ± 5 °C; 升温范围: 120 — 600°C; 升温速率: 10 °C/min。
催化剂活化	空速: 40,000 h <sup>-1</sup> ; 气体组成: 10% H <sub>2</sub> O/空气; 温度: 600 °C ± 5 °C;

表 B.1 氨储存量和催化性能试验条件 (续)

测试项目	测试条件
催化剂活化	时间: 2 h。
催化性能测试	空速: 400,000 h <sup>-1</sup> ; 反应气组成: [NO] = [NH <sub>3</sub> ] = 500 ppm, [O <sub>2</sub> ] = [H <sub>2</sub> O] = 5%; N <sub>2</sub> 为平衡气; 反应温度: 150 ± 5 °C— 600 °C ± 5 °C。
水热老化试验	空速: 40,000 h <sup>-1</sup> ; 气体组成: 10% H <sub>2</sub> O/空气。 升温速率: 10 °C/min; 温度: 750 °C ± 5 °C; 时间: 16 h。
硫老化试验	空速: 40,000 h <sup>-1</sup> ; 气体组成: 10% H <sub>2</sub> O + 50 ppm SO <sub>2</sub> , 平衡气为空气; 温度: 200 °C ± 5 °C; 时间: 16 h。
硫老化再生	空速: 40,000 h <sup>-1</sup> ; 气体组成: 空气; 升温速率: 10 °C/min; 温度: 600 °C ± 5 °C; 时间: 1 h。

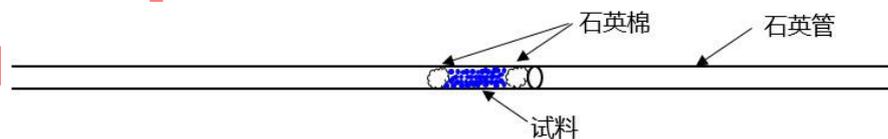
## B.2 测试过程

### B.2.1 污染物原始浓度值测定

将空石英管置于电阻炉中, 确认装置无漏气后, 按测试条件通入尾气模拟气并实时记录, 该值为活性测试中污染物原始浓度。

### B.2.2 催化剂小样的装载

如图B.2所示, 先在石英管中放入小块石英棉, 然后将一定量的催化剂放入石英管内, 过程中应确保催化剂不破损。随后再放入小块石英棉, 从而固定催化剂使其稳定。将装好催化剂的石英管放入电阻炉中并固定, 然后连接气路, 使尾气模拟气经过催化剂, 用电阻炉进行控温。确认装置无漏气后完成装载。



图B.2 催化剂小样装载示意图

### B.2.3 催化剂活化

将装载好的石英管放入电阻炉中, 按照表B.1的实验条件进行活化, 其中电阻炉升温速率控制为 10 °C/min。

### B.2.4 催化性能测试

将经活化处理后的催化剂小样先冷却至室温，然后按照表B.1列出的相应条件进行测试。测试过程中的数据采集可按a)或b)进行：

a) 控制电阻炉升温速率为10 °C/min，升温过程中由尾气分析系统实施记录出口NO的浓度值；

b) 控制电阻炉升温速率为10 °C/min，升温过程中以20 °C为间隔稳定温度后由尾气分析系统记录出口NO的浓度值。

性能测试完成后，计算催化剂在不同温度下对NO的转化效率，进而确定活性温度窗口范围。

#### B.2.5 热老化试验

活化后的催化剂样品按表B.1的规定进行水热老化试验，之后依次按B.2.3和B.2.4的要求进行催化剂活化和性能测试。

#### B.2.6 硫老化试验

活化后的催化剂样品按照表B.1的规定进行硫老化和再生试验，依次按B.2.3和B.2.4的要求进行催化剂活化和性能测试。

#### B.2.7 氨储存测试试验

将活化后的催化剂按照表B.1的规定进行预处理，随后降温至120°C±5 °C，关掉O<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>吹扫1小时。随后按照B.1的要求进行吸附，吸附饱和后，切换为载气，吹扫1小时。以10°C/min升温速率升温至650°C并实时记录出口氨的浓度值。

通过积分计算所取样品氨的吸附总量，并按公式(6)计算氨储存量。