

钒基催化剂在船舶尾气脱硝中的应用

马晨阳 李杭宸 苏玉栋

青岛双瑞海洋环境工程股份有限公司

DOI:10.32629/eep.v8i9.2867

[摘要] 随着国际海事组织(IMO)Tier III排放标准的全面实施,船舶尾气氮氧化物(NO_x)排放限值的大幅收紧(从Tier II的14.4g/kWh降至Tier III的3.4g/kWh),选择性催化还原(SCR)技术已成为船舶氮氧化物(NO_x)减排的核心解决方案。鉴于选择性催化还原(SCR)技术已成为绝大多数船舶尾气脱硝的首要选择,而钒基催化剂作为SCR技术的关键部件,又具有非常重要的地位,其性能直接决定了船舶尾气脱硝的效果及应用成本。因此本文聚焦船舶实际应用场景,以SCR的催化剂为对象,对SCR反应原理、催化剂的种类、钒基催化剂研究进展、实际应用案例、催化剂面临的挑战进行了综述,为绿色航运提供理论参考与技术展望。

[关键词] 催化剂; 船舶尾气脱硝; SCR

中图分类号: TG146.21 **文献标识码:** A

Application of Vanadium Based Catalysts in Ship Exhaust Gas Denitrification

Chenyang Ma Hangchen Li Yudong Su

SunRui Marine Environment Engineering Co., Ltd.

[Abstract] With the full implementation of the Tier III emission standards of International Maritime Organization (IMO), the emission limitations of nitrogen oxides (NO_x) from ship exhaust gas have been significantly decreased (from 14.4 g/kWh in Tier II to 3.4 g/kWh in Tier III), and selective catalytic reduction (SCR) technology has become the core solution scheme for reducing NO_x emissions from ships. Given that selective catalytic reduction (SCR) technology has become the primary choice for the exhaust gas denitrification of majority of ships, and vanadium based catalysts, as key components of SCR technology, play a very important role in SCR. Catalysts' characteristic directly determines the effectiveness and application cost of ship exhaust gas denitrification. Therefore, this article focuses on the practical application scenarios of ships, taking SCR catalysts as the object, and summarizes the SCR reaction mechanisms, types of catalysts, catalysts research progress, practical application case and challenges faced by catalysts, providing theoretical references and technical prospects for green shipping.

[Key words] catalyst; ship exhaust gas denitrification; SCR

航运业是全球贸易的基石和载体,是经济活动的重要支柱,目前已有超过80%的国际贸易运输量由船舶航运完成。然而,随着经济的不断发展,大气污染问题也日趋严重,船舶航行严重依赖化石燃料,尤其是柴油,柴油的燃烧会产生大量的氮氧化物(以下简称NO_x),NO_x是形成酸雨的重要前体物,它们与降水结合生成的酸性物质,会对植被和建筑物造成腐蚀。同时,NO_x能转化为硝酸盐颗粒并沉降进入土壤与水系,进而引发环境酸化,对土壤及地下水构成污染。此外,当NO_x进入高层大气(平流层)后,会参与破坏臭氧层的化学反应,此种过程不仅加剧了全球气候变化,还会引发一系列深远的生态环境效应^[1]。

近年来,船舶发动机尾气中NO_x的排放逐渐引起了国内外广

泛的关注,鉴于NO_x的严重危害,多个国家以及国际组织开始制定相关的排放法规,其中国际海事组织(IMO, International Maritime Organization)制定了关于船舶发动机尾气排放标准的《MARPOL 73/78公约》附则VI,该标准于2005年5月19日正式生效。在随后的几年中,MEPC又对附则VI进行了进一步地修改和完善,并于2016年1月1日强制实施Tier III阶段法规,船舶发动机尾气NO_x排放限值大幅收紧,从Tier II的14.4g/kWh降至Tier III的3.4g/kWh。

目前,选择性催化还原(SCR)脱硝技术已成为船舶发动机尾气中NO_x减排的核心解决方案。在SCR脱硝中,还原剂NH₃在催化剂作用下与NO_x反应,生成N₂和H₂O,因此催化剂是SCR脱硝的关

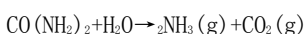
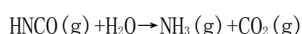
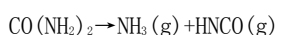
键部件。钒基催化剂在SCR脱硝技术中占据主导地位,这主要归因于其四大核心优势:低廉的成本、卓越的活性、良好的热稳定性以及强大的抗硫化物中毒能力。这使得钒基催化剂成为SCR脱硝的首选。

本文聚焦实际应用场景,以SCR的催化剂为对象,对SCR脱硝反应原理、催化剂的种类、钒基催化剂研究进展、实际应用案例、催化剂面临的挑战进行了综述,为绿色航运提供理论参考与技术展望。

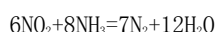
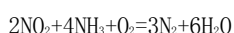
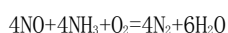
1 SCR反应原理

SCR脱硝技术是指通过向高温烟气中喷入还原剂,并在催化剂作用下与NO_x发生氧化还原反应,以达到减排的目的。目前,可用于SCR脱硝技术的还原剂包括H₂、CO、NH₃等,其中以NH₃作为还原剂的SCR脱硝技术已得到广泛应用,其反应原理^[2]如下所示:

在喷入尿素溶液(质量分数40%)时发生如下分解反应:



氮氧化物(NO_x)与NH₃发生如下氧化还原反应:



SCR技术具有脱硝效率高,燃油经济性好,对发动机改动较小等特点。且研究表明,SCR脱硝技术是最为合理的且能够满足国际海事组织(IMO)最新排放要求的船舶柴油机尾气净化技术。

2 催化剂种类

2.1 按催化剂主要成分分类

常用的催化剂根据其成分的不同,可分为贵金属催化剂(Pt、Pd)、活性炭催化剂、金属氧化物催化剂(如铈基催化剂、锰基催化剂、铁基催化剂)等。如下表1所示,不同成分的催化剂具有不同的优缺点,这些都影响了催化剂的应用和发展^[3]。

表1 催化剂的种类及其优缺点

催化剂种类	温度窗口	优点	缺点
铁基催化剂	300-430℃	高温活性好,耐硫性能好,价格低廉	中低温催化活性差
锰基催化剂	100-300℃	低温活性好,比表面积大,价态和晶型丰富	高温段不适用,抗硫中毒性能差
铈基催化剂	200-300℃	高储放氧能力和热稳定性良好	酸性较弱,抗碱中毒能力较差
钒基催化剂	300-450℃	脱硝效率高,良好的氮气选择性	操作温度高
贵金属催化剂	180-290℃	良好的低温活性	副产品有害,成本高
活性炭催化剂	100-150℃	比表面积大,资源丰富,价格低廉	耐水性和耐硫性差

2.2 按催化剂成型状态分类

常用的催化剂根据其成型状态的不同,可分为蜂窝式催化

剂、波纹板式催化剂^[4]。

传统蜂窝式催化剂的核心优势源于其独特的结构与制备工艺。它通过将载体、活性组分和陶瓷原料均相混合后模压成型,保证了催化剂活性成分的均匀分布,从而赋予其优异的耐磨损特性^[5]。此外,蜂窝状结构带来的高开孔率,不仅减小了达到特定脱硝效率所需的催化剂体积,还显著提升了抗堵塞能力,使其能够灵活应对高灰与低灰烟气的工况。朱崇兵^[6]等使用常用配方制备了0.73%V₂O₅-7.43%WO₃-86.43%TiO₂催化剂,采用柱塞式挤压机制成蜂窝状催化剂,达到了80%以上的脱硝效率。

波纹板式催化剂是在高强度板体上担载活性组分制成,其优势在于抗堵塞能力强、比表面积大,并且在受压时应力分布更为均匀。王欣等人使用经钛酸处理过的不锈钢丝网作为基板,以钒钛系催化剂作为活性物质,经浸渍、挤压、干燥、煅烧等过程制作平板催化剂,在实验中达到了85%的效率^[7]。

3 钒基催化剂研究进展

在SCR脱硝领域,钒基催化剂虽以高效脱氮和高氮气选择性而广受青睐,但其环境风险(钒毒性)与高操作温度的缺陷也相当突出。为此,通过调控活性组分、载体与催化剂结构来增强其低温活性,已成为当前重要的研发方向。

3.1 元素掺杂改性

现有的研究表明,在催化剂中加入某些非金属元素便可增强催化剂的脱硝性能。例如在V₂O₅/TiO₂添加N和S会对催化剂的性能有显著影响,S和N的加入使得催化剂的孔体积和比表面积得到了扩大,提升了催化剂的还原性及表面酸性,与此同时TiO₂与分散的钒物种之间的电子相互作用抑制了向金红石相转变,当S:N:Ti摩尔比为3:1:100时,NO_x转化率在210℃时达到90%,NO_x转化率超过80%的活性温度窗口扩大到180-450℃。梁^[8]等人发现F的掺杂大大提高了V₂O₅/TiO₂的低温SCR活性,0.2wt%F离子掺杂表现出最好的脱硝性能,在160-360℃温度范围内NO_x转化率超过95%,N₂选择性在110-280℃的范围内可达99.0%以上。

3.2 催化剂载体改性

载体改性、元素掺杂都是催化剂改性的研究方向。其目的在于增大催化剂比表面积、增强酸性与氧化还原能力来优化SCR反应微环境,最终提高脱硝效率。工业上普遍采用TiO₂作为钒基催化剂的载体,这归因于其能为钒提供优良的分散度并有效抵抗硫酸盐化。有鉴于此,当前的研究焦点一方面集中于对传统TiO₂载体的进一步修饰,另一方面则积极探索其他新型载体材料。于^[9]等人用含钛高炉渣为原料制备了TiO₂-SiO₂载体,得到的载体进一步用V₂O₅和WO₃浸渍,制成用于脱除NO_x的SCR催化剂,对催化剂的表征表明,由炉渣制备的载体中的二氧化硅和其中的杂质是维持其介孔结构和提高催化剂表面酸性和氧化还原性的原因,TiO₂-SiO₂载体提高了SCR反应活性。

3.3 制备方法

沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法及浸渍法等是制备催化剂的核心技术。这些合成方法及其具体参数(如温度、pH值等)能够精准调控催化剂的纳米结构、微观形貌与表面物理化学性质,

而这些性质的差异最终直接体现为其催化活性的高低。

何^[10]等人对两种不同方法合成的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂进行了比较, 结果发现共沉淀催化剂总是比浸渍法制备的催化剂活性更高。这归因于共沉淀的催化剂产生了新的表面 $O=WO_4$ 和 $O=VO_3$ 位点, 这增加了催化剂的氨吸附能力。

4 应用案例

本文以某63500载重吨散货船为例, 该船配置一台低速船用柴油机, 该机型号为6G50ME-C9.6, 其参数细节如下表2所示。通过配置一套高压SCR系统, 该柴油机尾气中 NO_x 的排放量大大降低, 并最终满足IMO Tier III标准。

表2 船舶主机参数

项目	参数
发动机型号	6G50ME-C9.6
气缸数	6
SMCR/kW	7000
转速/rpm	86.8
SMCR下最大烟量/(kg/s)	15.2
排放标准	IMO Tier III
催化剂种类	波纹板式钒基催化剂

4.1 高压SCR系统方案

该柴油机所配置的高压SCR系统包括混合器、反应器、尿素加药单元、控制柜等。通过在排气管道中喷入一定量的尿素溶液(质量分数40%), 尿素溶液与高温烟气混合后迅速气化并进一步分解为 NH_3 , 在催化剂作用下, NH_3 与 NO_x 发生氧化还原反应, 将 NO_x 转化为 N_2 和 H_2O , 从而达到降低烟气中的 NO_x 浓度的目的。高压SCR系统方案如图1所示。

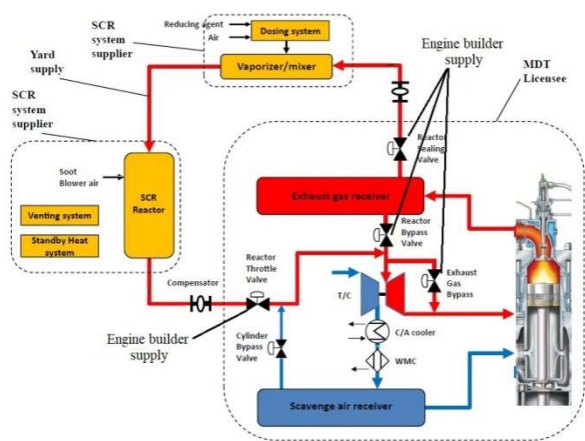


图1 高压SCR系统方案

4.2 台架试验结果

该高压SCR系统在柴油机厂进行了台架试验。现场工程师根

据柴油机负荷和试验时间安排, 运行SCR系统, 检查并记录SCR系统运行性能, 监测SCR系统中各传感器、泵等设备的工作状态, 定时记录柴油机数据和排烟中氮氧化物浓度。现场试验符合船级社法规要求, 并最终满足IMO Tier III排放标准, 顺利通过台架试验。试验过程主要参数如表3所示。

表3 不同负荷下SCR系统进出口 NO_x 浓度

项目	100%	75%	50%	25%
柴油机功率/kW	7000	5250	3500	1750
柴油机转速/rpm	86.8	78.9	68.9	54.7
SCR系统入口 NO_x 浓度/ppm	842	1121	1339	1371
SCR系统出口 NO_x 浓度/ppm	145	149	372	252

5 催化剂面临的挑战

SCR脱硝技术已逐渐成熟, 但核心部件催化剂仍然面临着各种各样的挑战, 其中积碳、硫、碱金属和重金属等物质都会导致催化剂中毒, 并严重影响着催化剂的性能。

5.1 积碳中毒

由于船舶柴油机所使用的燃油品质较低, 其燃烧过程不完全, 致使尾气中含有较高浓度的碳烟颗粒及表面吸附的可溶性有机物(SOF)^[11], 船舶尾气中碳烟含量显著高于其他组分, 这些未充分燃烧的碳烟颗粒因其表面带有黏性物质, 易附着于催化剂表面形成积碳, 覆盖活性位点, 导致催化剂活性快速衰减。此外, 尾气中的飞灰颗粒也易侵入催化剂微孔, 造成物理性堵塞, 进一步加剧了催化效率的下降^[12]。

5.2 硫中毒

船舶柴油机燃油中含有一定量的S, 燃烧后会生成一部分 SO_x , 较 SO_x 和喷入的还原剂 NH_3 反应产生的硫酸氢铵和硫酸铵具有极高的黏着力, 可覆盖和破坏活性位点而导致催化剂活性降低。Xi等^[13]在研究中证实了由于 SO_x 和 NH_3 之间的相互作用, 特别是在低温下形成硫酸铵, 导致催化剂中毒。

5.3 碱金属及重金属中毒

烟气中的碱金属(K、Na、Ca、Mg等)和重金属(Pb、As、Zn等)可能对SCR催化剂产生物理钝化或化学中毒作用, 导致催化剂中毒和失活^[14]。碱金属毒化的关键在于其化合物对催化剂表面的物理覆盖, 该过程会导致催化剂比表面积与孔容的缩减、孔道的堵塞, 以及表面酸性位点强度和数量的衰减。而重金属毒化则主要归因于其在活性表面形成的致密薄膜, 该薄膜会严重阻碍反应物 NH_3 的吸附, 并抑制活性位点的再生能力。

6 总结和展望

随着国内外船舶尾气排放要求日趋严格, 未来大部分新建和改造船舶需安装SCR脱硝装置以满足 NO_x 排放限制, 其中催化剂是SCR脱硝装置的关键。关于钒基催化剂的发展, 未来的研究可以集中在以下几个方面: ①多功能催化剂设计。船舶柴油机尾气中含有多种污染物, 如 NO_x 、 SO_2 、挥发性有机污染物、重金

属和氨等,可开发多功能催化剂,实现多污染物协同去除,同时降低操作成本。②提高催化剂抗中毒特性,提高催化剂在恶劣工况下的性能等方面。

本文以SCR的催化剂为对象,对SCR反应原理、催化剂的种类、钒基催化剂研究进展、实际应用案例、催化剂面临的挑战进行了综述。我国在船舶SCR钒基催化剂的核心技术与关键材料方面尚未实现全面自主掌控,这已成为制约产业发展的瓶颈。开展相关攻关,不仅是为了摆脱技术依赖、构建自主知识产权体系,更是为了满足我国航运业落实“绿色发展”国家战略的迫切需求,其战略价值与现实意义十分突出。

[参考文献]

- [1]郭铭玉.用于船舶发动机尾气中NO_x去除的抗硫SCR催化剂研究[D].天津大学,2020.
- [2]王耀霖.船舶尾气高效脱硝系统的开发与优化[D].浙江大学,2017.
- [3]刘鹤.改性钒基脱硝催化剂的研究[D].北京化工大学,2022.
- [4]孟凡亮,喻小伟,杜延伟,等.蜂窝式催化剂与平板式催化剂的运行现状分析[J].清洗世界,2020,36(4):4.
- [5]张铭,王小伟.SCR催化剂成型技术研究进展[J].山东化工,2023,52(23):143-146.
- [6]朱崇兵,金保升,仲兆平.蜂窝式SCR催化剂的工业制备及性能试验[J].锅炉技术,2012,43(2):6.
- [7]王欣.SCR板式催化剂的制备与脱硝性能实验研究[D].北京交通大学,2009.

[8]Zhang ,Zhong Q,Zhao W,et al.Surface characterization studies on F-doped V2O5/TiO2 catalyst for NO reduction with NH3 at low-temperature[J].Chemical Engineering Journal,2014, 253:207-216.

[9]Tuyetsuong T,Jian Y,Lina G ,et al.Upgrading V2O5-WO3/TiO2 deNO_x Catalyst with TiO2-SiO2 Support Prepared from Ti-Bearing Blast Furnace Slag[J].Catalysts,2016,6(4):56.

[10]He Y,Ford M E,Zhu M,et al.Influence of catalyst synthesis method on selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH3 with V2O5-WO3/TiO2 catalysts[J].Applied Catalysis B: Environmental,2016,193:141-150.

[11]吕君英,龚凡,郭亚平.选择性催化还原NO_x的反应机理研究[J].工业催化,2006,14(001):40-45.

[12]刘显丽.燃煤电厂SCR脱硝催化剂的失活与再生[J].化工管理,2021(35):2.

[13]Xi Y, Su C, Ottinger N A, et al. Effects of hydrothermal aging on the sulfur poisoning of a Cu-SSZ-13 SCR catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284: 119749.

[14]Liang,Chen,Junhua,et al.Promotional Effect of Ce-doped V2O5-WO3/TiO2 with Low Vanadium Loadings for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH3[J].The Journal of Physical Chemistry C,2009,113(50):21177-21184.

作者简介:

马晨阳(1994--),男,汉族,山东青岛人,硕士,工程师,研究方向:船舶尾气治理。