

DOI:10.11784/tdxbz202409017

船用氨燃料发动机尾气条件下 Cu-SSZ-13 催化性能研究

李志军¹, 邓文烁¹, 李世龙¹, 张建华^{1,2}, 陈晓璇¹, 刘明顺¹

(1. 天津大学先进内燃动力全国重点实验室, 天津 300072; 2. 无锡先进内燃动力技术创新中心, 无锡 214100)

摘要: 为探究 Cu-SSZ-13 催化剂在氨燃料发动机高体积分水蒸气排气条件下的催化性能, 本文利用 GT-SUITE 软件建立了一维反应器模型以及催化反应动力学模型, 通过数值仿真的方法对 SCR 系统内化学反应进行了研究, 分析了不同工况下高体积分水蒸气对 Cu-SSZ-13 催化性能的影响。模型在 Eley-Rideal 机理的基础上, 首次引入了水蒸气的吸附与脱附反应, 并设置水蒸气抑制函数来表征水蒸气对硝酸铵(NH₄NO₃)分解的促进作用以及对氨(NH₃)选择性氧化的抑制作用, 同时补充了 NH₃ 的非选择性氧化反应和氧化亚氮(N₂O)的还原反应来进一步完善该模型。结果表明: Cu-SSZ-13 催化剂在 230~450 °C 范围内具有较高的氮氧化物(NO_x)转化效率, 在 350 °C 以下, 水蒸气对 NO_x 转化具有抑制作用, 而在 350 °C 以上表现出促进作用。定义不同工况下 NO_x 转化效率超过 95% 的温度范围为高效温度窗口, 发现较高的氨氮比与较低的空速均有助于高效温度窗口随水蒸气体积分数升高而拓宽, 但同时也使得各水蒸气体积分数下的 N₂O 生成量有所增加。基于模拟结果, 将 230~450 °C、氨氮比为 1.2、空速为 50 000 h⁻¹ 定义为该催化剂的优化工况。研究发现, 在优化工况下, 水蒸气对 NO_x 转化的不利影响显著降低, NO_x 转化效率均超过 98%。此外, 在 550 °C 时, 体积分数为 25% 的水蒸气对 NO_x 转化效率的促进作用最为显著, 相较于基准工况提升值达到 8.6%。

关键词: 船用氨燃料发动机; 选择性催化还原; 水蒸气; 分子筛催化剂; 数值模拟

中图分类号: TK431

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2026)02-0183-10

Study on the Catalytic Performance of Cu-SSZ-13 Under Exhaust Conditions of Marine Ammonia-Fueled Engines

Li Zhijun¹, Deng Wenshuo¹, Li Shilong¹, Zhang Jianhua^{1,2}, Chen Xiaoxuan¹, Liu Mingshun¹

(1. State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Wuxi Advanced Internal Combustion Power Technology Innovation Center, Wuxi 214100, China)

Abstract: To investigate the catalytic performance of Cu-SSZ-13 catalyst under conditions involving water vapor emissions of high volume fraction, a one-dimensional reactor model and a catalytic reaction kinetics model were established using GT-SUITE software. The chemical reactions occurring within the SCR system were analyzed through simulation methods. The influence of water vapor of high volume fraction on the catalytic performance of Cu-SSZ-13 was analyzed under different operating conditions. The model was based on the Eley-Rideal mechanism and, for the first time, incorporated water vapor adsorption and desorption, as well as a water vapor inhibition function to characterize the promoting effect of water vapor on ammonium nitrate (NH₄NO₃) decomposition and its inhibitory effect on the selective oxidation of ammonia (NH₃). In addition, nonselective oxidation of NH₃ and reduction of nitrous oxide (N₂O) were supplemented to further improve the model. The results show that the Cu-SSZ-13 catalyst achieves high NO_x conversion efficiency in a temperature range of 230—450 °C. Below 350 °C, water vapor inhibits NO_x con-

收稿日期: 2024-09-13; 修回日期: 2024-11-19.

作者简介: 李志军 (1962—), 男, 博士, 教授, zhijunli@tju.edu.cn.

通信作者: 李世龙, lishilong@tju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51976136, 51576140); 移动源排放控制技术国家工程实验室开放基金资助项目 (NELMS2019B01, NELMS2017A02); 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室开放基金资助项目 (KF1818).

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51976136, No. 51576140), the Open Fund Project of National Engineering Laboratory of Mobile Source Emission Control Technology (No. NELMS2019B01, No. NELMS2017A02), the Open Fund Project of State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University (No. KF1818).

version, whereas above 350 °C, it promotes conversion. The temperature range where NO_x conversion efficiency exceeds 95% is defined as the efficient temperature window. It was found that a higher ammonia-to-nitrogen ratio and a lower gas hourly space velocity can broaden this efficient temperature window when the volume fraction of water vapor increases. However, these conditions also cause increased formation of nitrous oxide (N₂O) at all the volume fractions of water vapor. Based on the simulation results, the optimized operating condition for the catalysts was identified as 230—450 °C, ammonia-to-nitrogen ratio was 1.2, and gas hourly space velocity was 50 000 h⁻¹. Under these conditions, the detrimental effect of water vapor on NO_x conversion was significantly reduced, with the NO_x conversion efficiency consistently exceeding 98%. Furthermore, at 550 °C, the water vapor with the volume fraction of 25% exhibited the most pronounced promotional effect on NO_x conversion efficiency, showing an improvement of 8.6% relative to the base-line condition.

Keywords: marine ammonia-fueled engine; selective catalytic reduction; water vapor; molecular sieve catalyst; numerical simulation

随着全球气候变暖问题的日益严峻,减少温室气体排放已成为国际社会亟待解决的问题。交通运输行业,特别是海上运输领域,因其巨大的能源消耗和排放量,成为了减排工作的重点关注对象之一^[1-2]。对此,国际海事组织(International Maritime Organization, IMO)已设定目标,到 2050 年温室气体排放量相较于 2008 年减少 50%,并力争到 2030 年使零或接近零温室气体排放的燃料和能源在国际海运业能源使用中的占比达到 5%~10%^[3]。

氨作为无碳燃料,因其储运便捷、工业化生产技术成熟等优势,成为了船舶柴油发动机替代燃料的理想选择。与传统船用柴油发动机的尾气排放相比,氨燃料的使用不仅可显著降低碳排放,而且在适当条件下,其燃烧过程的主要副产物仅为高体积分数的氮氧化物,并伴随有少量未燃氨以及高体积分数的水蒸气生成^[4-5]。因此,仅需合理使用选择性催化还原技术对船舶氨燃料发动机进行尾气处理,便可使其达到排放标准,同时发动机只需配备尿素罐,即可满足燃烧和尾气后处理的氨需求。

以往研究表明,水蒸气对 SCR 催化剂性能具有复杂影响,尤其在低温条件下容易显著降低 NO_x 去除率。部分研究显示,尾气中 5% 的水蒸气可导致 150~200 °C 范围内 NO_x 转化率下降 10%~20%^[6-7]。Wu 等^[8]通过研究 V₂O₅/TiO₂ 催化剂发现,水蒸气与钛原子间的强相互作用会改变催化剂电子结构,进而影响 VO_x 位点酸性,使 NH₃ 吸附在低覆盖度下增强、高覆盖度下受阻。Li 等^[9]针对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂研究表明,水蒸气通过竞争吸附与表面羟基化效应削弱催化剂氧化还原性能,导致低温条件下不可逆失活。目前,传统船用柴油发动机普遍采用钒钛基 SCR 催化剂,但此类催化剂活性温度窗口窄、水热稳定性差,难以适应船舶氨燃料发动机高 NO_x 体积分数及高含水量的排放特性^[10-11]。因此,寻找其替代品成为

了众多学者的研究目标。

Cu-CHA 小孔径分子筛催化剂因其出色的稳定性和较宽的工作温度范围,近年来被广泛应用于 SCR 后处理系统^[12]。此外,该类催化剂在船舶氨燃料发动机的尾气条件下,其易硫中毒的缺点也可忽略^[13]。在近期的研究中发现,铜基沸石催化剂(如 Cu-SSZ-13)和铁基沸石催化剂(如 Fe-ZSM-5)在低温下均展现出较高的 NO_x 转化效率,表现出了良好的替代潜力^[6]。已有研究表明,Cu-SSZ-13 在低温条件下虽受水蒸气抑制,但在高温区域则表现出促进作用^[14]。这一机制主要归因于低温下水蒸气的竞争吸附效应,而高温下则通过促进 NH₄NO₃ 分解及抑制 NH₃ 选择性氧化反应,改善 NO_x 转化效率^[15]。

综上,铜基分子筛催化剂在某些高含水量尾气条件下依然能够保持较好的 NO_x 转化效果,有望成为船舶氨燃料发动机 SCR 后处理系统的替代催化剂。然而,目前对于该类催化剂性能在复杂工况下的受水蒸气影响的研究仍然不足,并且有关水蒸气对 N₂O 生成量影响的研究较为稀缺。而 N₂O 的温室效应是 CO₂ 的 298 倍,其对环境的潜在影响不容忽视。

鉴于数值模拟在研究复杂工况中的优势,本研究基于 Liu 等^[16]的实验数据,针对船用氨燃料发动机尾气中高体积分数 NO_x 和高体积分数水蒸气的排放特性,构建了 NH₃-SCR 模型。通过研究不同温度、氨氮比以及空速条件下,水蒸气对该催化剂 NO_x 转化效率和 N₂O 生成量的影响,确定能够显著提升 NO_x 转化效率的优化工况,为铜基分子筛催化剂在船舶氨燃料发动机 SCR 系统中的应用提供参考。

1 NH₃-SCR 模型的建立与验证

1.1 NH₃-SCR 模型的建立

1.1.1 流体动力学模型

考虑到催化器通道结构的对称性,单孔道的特性

可以代表整个催化器的特性. 因此, 本研究采用 GT-SUITE 软件建立了催化剂单通道一维模型来模拟 SCR 催化器. 该反应过程属于典型的气固多相催化反应, NH_3 分子通过传质和孔扩散等过程穿过催化剂表面微孔, 移动至催化剂的活性位点附近, 并吸附在这些位点上. 随后吸附态的 NH_3 与 NO_x 发生化学反应, 理想情况下生成产物 N_2 和 H_2O , 生成的产物同样通过孔扩散和传质方式回到气流中, 并最终流出 SCR 催化器. 考虑到反应过程的动态特性, 所建立的数学模型为瞬态模型, 并评估了动力学模型与工程实际中各个因素对模拟结果的影响, 在符合工程计算的要求下, 对动力学模型进行了一系列简化, 最终模型基于以下假设:

(1) 催化器每个孔道内条件相同;

(2) 催化器温度分布均匀, 不考虑温度梯度对反应速率的影响;

(3) 由于反应气体的流速较快, 可以忽略催化器与外部环境之间的传热, 即假设催化器与外界绝热;

(4) 假定 SCR 入口气体为理想气体, 入口气体主要由 N_2 、 NH_3 、 NO 、 O_2 、 H_2O 组成, 且气体在孔道内的流动为一维定常流动, 忽略催化器单通道内的径向扩散, 只考虑轴向扩散和传质.

1.1.2 反应动力学模型

本研究选取 Eley-Rideal (E-R) 机理来描述 SCR 反应. 在传统 SCR 模型的基础上, 首次引入了水蒸气在催化剂表面的吸附和脱附反应 (R_3 、 R_4), 以及水蒸气抑制函数来表征水蒸气对催化反应的影响. 此外还补充了李志军等^[12]研究的 NH_4NO_3 的生成与分解反应 (R_{10} 、 R_{11}), 以及 NH_3 的非选择性氧化和 N_2O 的还原反应 (R_{12} 、 R_{13}) 来进一步完善该模型. 最终催化剂表面的各步反应详细描述如表 1 所示, 其中 S 表示催化剂吸附位, S- NH_3 表示吸附态的氨, S- NH_4NO_3 表示吸附态的硝酸铵, S- H_2O 表示吸附态的水蒸气.

表 1 SCR 催化剂表面反应

Tab.1 SCR catalyst surface reactions

反应式	序号
$\text{NH}_3 + \text{S} \rightarrow \text{S-NH}_3$	R_1
$\text{S-NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{S}$	R_2
$\text{H}_2\text{O} + \text{S} \rightarrow \text{S-H}_2\text{O}$	R_3
$\text{S-H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}$	R_4
$2\text{S-NH}_3 + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	R_5
$\text{NO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	R_6
$4\text{S-NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{S}$	R_7
$2\text{S-NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	R_8
$4\text{S-NH}_3 + 3\text{NO}_2 \rightarrow 3.5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{S}$	R_9
$2\text{S-NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{S-NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$	R_{10}
$\text{S-NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$	R_{11}
$2\text{S-NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	R_{12}
$2\text{S-NH}_3 + 3\text{N}_2\text{O} \rightarrow 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	R_{13}

化学反应动力学计算的核心在于化学反应机理的描述和化学反应速率的确定. 这些速率不仅受反应本身的影响, 还与反应物的体积分数、系统的温度和压力等环境因素密切相关. 1889 年, Arrhenius 在大量实验和理论验证的基础上提出了反应速率与温度之间的定量关系式, 即

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT_s}} \quad (1)$$

式中: A 为阿伦尼乌斯常数, 也称为指前因子; E_a 为反应活化能; R 为理想气体常数; T_s 为反应的热力学温度.

GT-SUITE 软件考虑到在较宽的温度范围内, SCR 实际反应速率可能偏离理想情况, 于是对 Arrhenius 方程的温度进行了修正, 具体方程为

$$r = AT_s^d e^{-E_a/(RT_s)} c_i F(\theta) G(c_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2)$$

式中: c_i 为物种体积分数; d 为温度修正指数; θ 为表面覆盖度; $F(\theta)$ 为覆盖度函数, $F(\theta) = 1 + a(\theta)^n$, a 、 n 为经验参数; $G(c_{\text{H}_2\text{O}})$ 为水蒸气抑制函数, $G(c_{\text{H}_2\text{O}}) = 1 + b(c_{\text{H}_2\text{O}})^m$, b 、 m 为经验参数.

在以往的研究中, 由于未考虑水蒸气在活性位点上的吸附与脱附、水蒸气对 NH_4NO_3 分解的促进作用以及对活性位点上 NH_3 选择性氧化的抑制作用, 通常将水蒸气体积分数和抑制函数视为常数处理. 而在本研究的研究中, 通过增加水蒸气在活性位点上的吸附与脱附反应 (R_3 、 R_4)、 NH_3 的非选择性氧化与 N_2O 的还原反应 (R_{12} 、 R_{13}) 和设置水蒸气抑制函数来描述水蒸气与 NH_3 的竞争吸附、水蒸气对 NH_4NO_3 分解的促进作用以及对 NH_3 选择性氧化的抑制作用. 通过催化剂表面覆盖度对脱附反应活化能进行 Temkin 修正, 表达式为 $E_a(1 - \varepsilon\theta)$, 其中 ε 是催化剂表面覆盖度修正系数, 其值为 0.97. 最终, 各反应的速率方程详见表 2^[17-19], 其中 θ_s 为最大表面覆盖度, θ_c 为临界表面覆盖度, θ_m 为 NH_4NO_3 表面覆盖度, θ_H 为 H_2O 表面覆盖度.

1.1.3 反应器边界条件

本研究基于 Liu 等^[16]的实验数据, 选取铜质量分数为 2.4%、硅铝比为 4.6 的 Cu-SSZ-13 催化剂实验数据作为模型建立的依据, 利用 GT-SUITE 软件建立了 SCR 模型, 并通过参数优化使模拟数据与实验数据吻合良好. 最终 SCR 反应温度范围设定为 200 ~ 550 °C, 入口气体采用 N_2 作为平衡气, 其余边界条件如表 3 所示. 具体实验方法详见文献[16].

NO_x 转化效率的计算公式为

$$\eta_{\text{NO}_x} = \left(1 - \frac{c_{\text{NO}, \text{out}} + c_{\text{NO}_2, \text{out}}}{c_{\text{NO}_x, \text{in}}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

表 2 反应速率
Tab.2 Reaction rates

代号	反应速率
R ₁	$r_1 = A_1 \exp(-E_1/(RT_s))c_{\text{NH}_3}(\theta_s - \theta - \theta_H - \theta_m)$
R ₂	$r_2 = A_2 \exp(-E_2(1 - \varepsilon\theta)/(RT_s))\theta$
R ₃	$r_3 = A_3 \exp(-E_3/(RT_s))c_{\text{H}_2\text{O}}(\theta_s - \theta - \theta_H - \theta_m)$
R ₄	$r_4 = A_4 \exp(-E_4(1 - \varepsilon\theta_H)/(RT_s))\theta_H$
R ₅	$r_5 = A_5 \exp(-E_5/(RT_s))\theta [1 + b(c_{\text{H}_2\text{O}})^m]$
R ₆	$r_6 = A_6 T_s^{d_6} \exp(-E_6/(RT_s)) [c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2} - c_{\text{NO}_2}^2 / K_{\text{equ}}(T_s)] (1 - \theta)$
R ₇	$r_7 = A_7 \exp(-E_7/(RT_s))c_{\text{NO}}\theta_c [1 - \exp(-\theta/\theta_c)]$
R ₈	$r_8 = A_8 \exp(-E_8/(RT_s))c_{\text{NO}}c_{\text{NO}_2}\theta_c [1 - \exp(-\theta/\theta_c)]$
R ₉	$r_9 = A_9 \exp(E_9/(RT_s))c_{\text{NO}_2}\theta_c [1 - \exp(-\theta/\theta_c)]$
R ₁₀	$r_{10} = A_{10} \exp(-E_{10}/(RT_s))c_{\text{NO}_2}\theta$
R ₁₁	$r_{11} = A_{11} \exp(-E_{11}/(RT_s))\theta_m [1 + b(c_{\text{H}_2\text{O}})^m]$
R ₁₂	$r_{12} = A_{12} \exp(-E_{12}/(RT_s))c_{\text{O}_2}\theta_m$
R ₁₃	$r_{13} = A_{13} \exp(-E_{13}/(RT_s))c_{\text{N}_2\text{O}}\theta_m$

表 3 反应器边界条件

Tab.3 Reactor boundary conditions

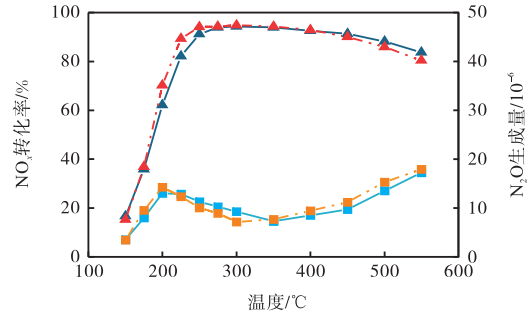
催化剂长度/mm	催化剂表面积/mm ²	催化剂孔密度/(1/in ²)	标况下体积流量/(cm ³ /s)
30	50.27	400	25.13
NO 体积分数/10 ⁻⁶	NH ₃ 体积分数/10 ⁻⁶	水蒸气体积分数/%	O ₂ 体积分数/%
1 000	1 000	5 ~ 25	10

1.2 模型验证

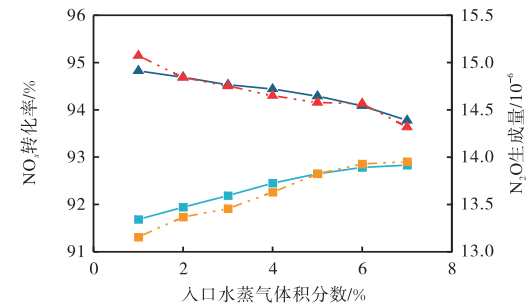
根据 Liu 等^[16]的实验数据对上文中 13 个反应的化学反应动力学参数进行优化,最终设定模型验证条件如下:空速为 60 000 h⁻¹,NO 体积分数为 350 × 10⁻⁶,氨氮比为 1.0,即 NH₃ 体积分数为 350 × 10⁻⁶,O₂ 体积分数为 10%,水蒸气体积分数为 1% ~ 7%.

首先,在 150 ~ 550 °C、7% 水蒸气体积分数条件下对 SCR 反应的 NO_x 转化率和 N₂O 生成量进行标定,以确定各反应的指前因子和活化能.当计算结果与实验数据吻合较好,将温度设定为 250 °C 和 450 °C,水蒸气体积分数设定为 1% ~ 7%,分别根据这 2 个温度下不同水蒸气体积分数的模拟结果,优化水蒸气抑制函数.经过上述过程的多次迭代,最终使得模拟结果与文献[16]中的实验数据吻合良好,如图 1 所示.其中,在 150 ~ 550 °C、水蒸气体积分数为 7% 的条件下,NO_x 转化效率的拟合回归系数为 0.966, N₂O 生成量的拟合回归系数为 0.902.此外,在 250 °C 和 450 °C 及水蒸气体积分数为 1% ~ 7% 时,模拟结果也与实验数据整体趋势变化拟合较好,这表明,该模型能够较准确地描述 Cu-SSZ-13 催化剂性能受水蒸气影响的规律,并对水蒸气体积分数变化表

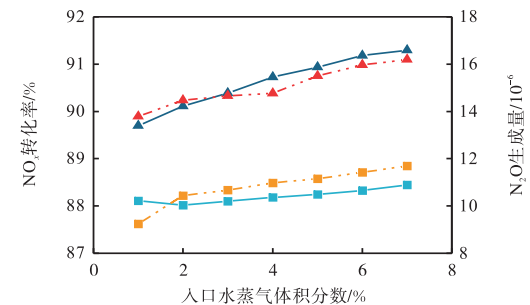
现出较高的响应性.因此可以推断,当水蒸气体积分数进一步升高时,模型中水蒸气抑制函数以及相比于传统机理而增加的反应(R₃、R₄、R₁₂ 和 R₁₃)亦能够合理预测其对催化性能的影响趋势.



(a) 标准 SCR



(b) 250 °C



(c) 450 °C

—■— N₂O 实验值 —□— N₂O 模拟值 —▲— NO 实验值 —▲— NO 模拟值

图 1 标准 SCR 反应及 250 °C、450 °C 下 SCR 反应受水蒸气影响的实验结果与仿真结果对比

Fig.1 Comparison of experimental and simulation results of standard SCR reaction and SCR reaction affected by water vapor at 250 °C and 450 °C

2 计算结果与分析

本研究根据船舶氨燃料发动机的尾气排放特点,设定仿真温度范围为 200 ~ 550 °C,随后在入口气体中设置了 5%、10%、15%、20%、25% 5 个不同的水蒸气体积分数作为变量并通过调整氨氮比和空速,观察不同工况下水蒸气体积分数增加对 NO_x 转化效率

和 N_2O 生成量的影响。

为了更清晰地观察规律,本研究将各个工况下 NO_x 转化效率超过 95% 的温度范围定义为高效温度窗口。考虑到 N_2O 生成量与氨氮比、空速等诸多因素有关,为了更好地观察水蒸气体积分数对 N_2O 生成量的影响,将各工况下 N_2O 生成量最高值与最低值差值的 60% 视为阈值,将 N_2O 生成量超过最低值加上该阈值的温度区间定义为 N_2O 恶化温度窗口。

2.1 不同入口温度下水蒸气对催化性能的影响

入口端的排气温度对 SCR 系统中不同水蒸气体积分数下的催化剂性能具有显著影响。入口排气温度直接影响催化剂表面反应的速率,同时,水蒸气的存在对 NO_x 转化效率和 N_2O 生成量有复杂的促进或抑制作用,这些影响与排气温度紧密相关^[4]。设定模型入口气体氨氮比为 1.0,空速为 $60\,000\ h^{-1}$,计算结果如图 2 和图 3 所示。

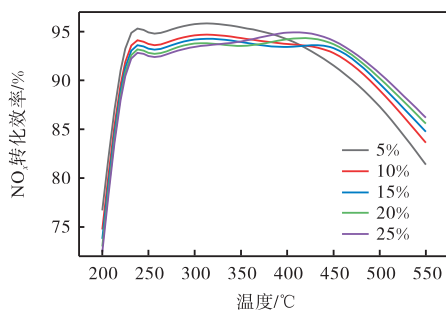


图 2 不同温度下水蒸气体积分数对 NO_x 转化效率的影响

Fig.2 Effect of volume fraction of water vapor on NO_x conversion efficiency across different temperatures

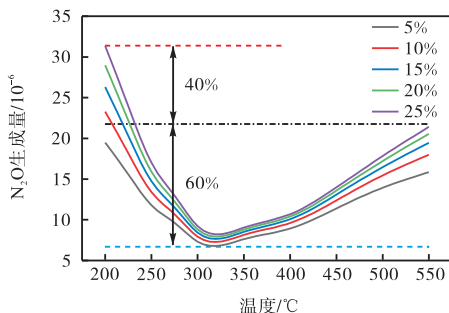


图 3 不同温度下水蒸气体积分数对 N_2O 生成量的影响

Fig.3 Effect of volume fraction of water vapor on N_2O production across different temperatures

通过观察各温度段内 NO_x 转化效率随水蒸气体积分数的变化规律可以发现, NO_x 转化效率的高峰主要分布在 $230 \sim 450\ ^\circ C$ 。当入口气体温度处在 $230\ ^\circ C$ 以下时,水蒸气体积分数的增加对 NO_x 转化效率的影响并不显著。但在 $250 \sim 350\ ^\circ C$,由于水蒸气对 NH_3 吸附的抑制作用,使得 NO_x 转化效率随水蒸气

体积分数增加而明显下降。然而,当温度超过 $350\ ^\circ C$ 之后,由于水蒸气促进催化剂表面 NH_4NO_3 分解以及抑制 NH_3 选择性氧化的作用,水蒸气体积分数的增加显著提高了 NO_x 转化效率,并且随着温度的升高, NO_x 转化效率受水蒸气的促进作用进一步增强。

通过观察各温度段内 N_2O 生成量随水蒸气体积分数的变化规律可以发现,水蒸气体积分数增加导致各温度段 N_2O 生成量均有所上升。特别是在 $200 \sim 250\ ^\circ C$ 与 $450\ ^\circ C$ 以上的温度段内, N_2O 生成量随水蒸气体积分数增加急剧上升。该现象出现是因为,在 $200 \sim 250\ ^\circ C$ 低温段,水蒸气体积分数增加导致其对 NH_3 吸附的抑制作用增强, $S-NH_3$ 数量减少使得 N_2O 还原反应 (R_{13}) 速率降低,从而生成了更多的 N_2O ,最终导致 N_2O 恶化温度窗口随温度升高而变宽。而在 $450\ ^\circ C$ 以上的高温段,水蒸气体积分数的增加一方面促使 NH_4NO_3 分解,另一方面也增强了对 NH_3 选择性氧化反应的抑制作用,从而导致更多的 NH_3 发生非选择性氧化反应 (R_{12}),最终使得 N_2O 生成量急剧上升。

2.2 不同氨氮比下水蒸气对催化性能的影响

氨气作为 SCR 催化反应的关键还原剂,其与氮氧化物的摩尔比,即氨氮比,对 NO_x 的转化效率和 N_2O 的生成量具有显著影响。本研究中,设定入口气体温度范围为 $200 \sim 550\ ^\circ C$,空速为 $60\,000\ h^{-1}$,入口气体氨氮比分别设定为 0.8、1.0、1.2 和 1.4,即通入的 NH_3 体积分数分别为 800×10^{-6} 、 $1\,000 \times 10^{-6}$ 、 $1\,200 \times 10^{-6}$ 和 $1\,400 \times 10^{-6}$,以此来分析氨氮比由低到高变化时水蒸气对 Cu-SSZ-13 催化性能影响的变化。

不同氨氮比下水蒸气体积分数对 NO_x 转化效率的影响如图 4 所示。可以看出,在同样水蒸气体积分数条件下,随着氨氮比的增加, NO_x 转化效率显著提高,尤其是在 $400\ ^\circ C$ 以上的高温段。当氨氮比为 0.8 时,由于还原剂不足, NO_x 的最大转化效率不超过 80%。随着氨氮比由 1.0 增加到 1.4,高效温度窗口在低温区的边界无明显变化,但高温区的边界却由 $370\ ^\circ C$ 增长至 $540\ ^\circ C$ 左右,这表明氨氮比增加对高效温度窗口向高温区拓宽有很好的促进作用。

通过观察各氨氮比下 NO_x 转化效率随水蒸气体积分数的变化规律可以发现,在 $200 \sim 250\ ^\circ C$ 的低温段,水蒸气体积分数对 NO_x 转化的抑制作用并不明显,但是在 $450\ ^\circ C$ 以上的高温段,水蒸气体积分数的增加使 NO_x 的转化效率显著提升。在氨氮比增加到 1.2 以后,水蒸气体积分数的增加使得高效温度窗口有所拓宽,表现为该窗口在高温区的边界随着水蒸气

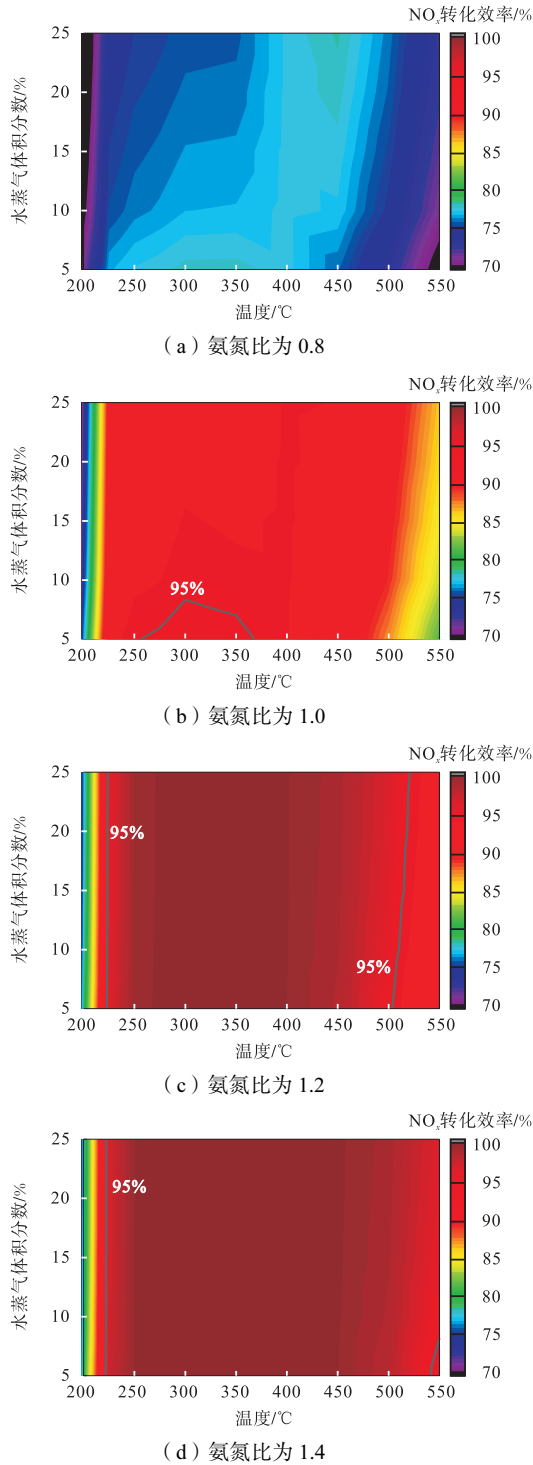


图 4 不同氨氮比下水蒸气体积分数对 NO_x 转化效率的影响

Fig.4 Effect of volume fraction of water vapor on NO_x conversion efficiency across different ammonia-to-nitrogen ratios

体积分数的增加逐渐向更高的温度移动,而低温区的边界随水蒸气体积分数增加变化不大. 这表明在低温区域,影响 NO_x 转化的主要因素不是 NH₃ 的吸附,而是温度. 而在高温区域下,入口气体中 NH₃ 体积分数增加意味着会有更多的 S-NH₃,从而使得高体积分

数水蒸气对 NH₃ 选择性氧化反应(R₂)的抑制作用增加,最终表现为高氨氮比下水蒸气体积分数增加导致 NO_x 转化效率提高更为明显.

不同氨氮比下水蒸气体积分数对 N₂O 生成量的影响如图 5 所示. 可以看出,在同种水蒸气体积分数

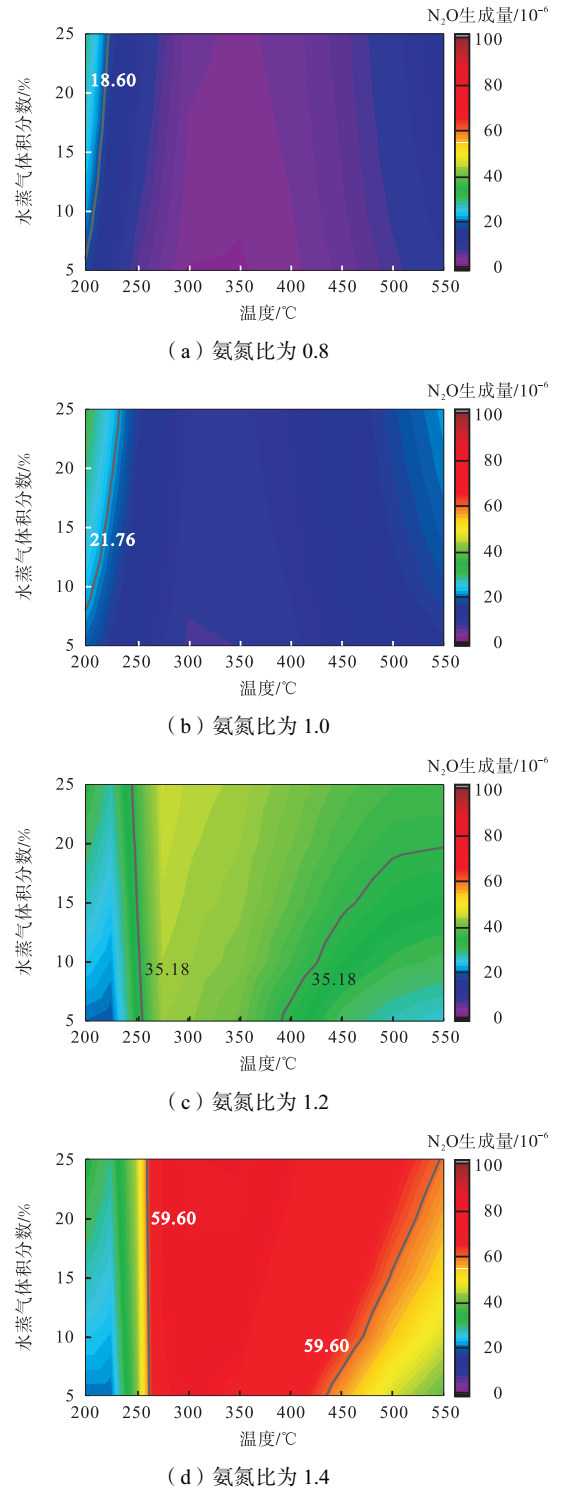


图 5 不同氨氮比下水蒸气体积分数对 N₂O 生成量的影响

Fig.5 Effect of volume fraction of water vapor on N₂O production across different ammonia-to-nitrogen ratios

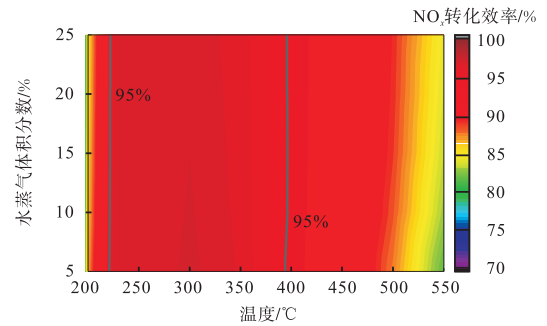
条件下,随着氨氮比的增大,在各个温度段内的 N_2O 生成量均有所增加,且这一现象在高温段尤为明显. 在低氨氮比条件下(氨氮比为 0.8、1.0), N_2O 恶化温度窗口集中在 200~250 °C. 而在 275~425 °C 之间, N_2O 排放较低,该温度段内较低的 N_2O 排放水平正是工程应用中所追求的理想状况. 在高氨氮比条件下(氨氮比为 1.2、1.4), N_2O 恶化温度窗口明显向高温区偏移,出现在 250~450 °C,这表明 N_2O 生成量随着氨氮比的增加而上升的速度较低温段更快. 这表明高氨氮比条件下, NH_3 体积分数的增加使更多的催化剂位点被占据,大量的 S- NH_3 加速了高温条件下 NH_3 的非选择性氧化反应(R_{12})的速率,最终导致 N_2O 生成量的显著增加.

通过观察各氨氮比下 N_2O 生成随水蒸气体积分数的变化规律可以发现, N_2O 恶化窗口在各个氨氮比条件下均随水蒸气体积分数的增加而有所变宽. 然而,在较低的氨氮比条件下(氨氮比为 0.8、1.0), N_2O 恶化窗口主要出现在 200~250 °C 的低温段,并且随着水蒸气体积分数的增加,该窗口进一步拓展. 这是因为较低的氨氮比意味着还原剂不足,而 SCR 催化反应受 S- NH_3 数量影响主要发生在低温区,在该温度范围内, S- NH_3 数量减少会导致 N_2O 还原反应(R_{13})速率降低,从而导致 N_2O 积累加剧. 但在较高的氨氮比条件下(氨氮比为 1.2、1.4), N_2O 恶化温度窗口则出现在 250 °C 以上,并且随着水蒸气体积分数的升高,该窗口的低温区边界变化不大,而高温区边界则迅速向更高温度偏移. 这是因为在氨氮比增加后,高温段内水蒸气对催化反应的影响不再是抑制 NH_3 吸附,而是对 NH_3 选择性氧化反应(R_5)的抑制与对 NH_4NO_3 分解反应(R_{11})的促进,最终表现为水蒸气体积分数增加使得更多的 S- NH_3 参与非选择性氧化反应(R_{12}),从而导致高温区 N_2O 生成随水蒸气体积分数增加上升得更加迅速, N_2O 恶化温度窗口的高温区边界向更高的温度迅速移动.

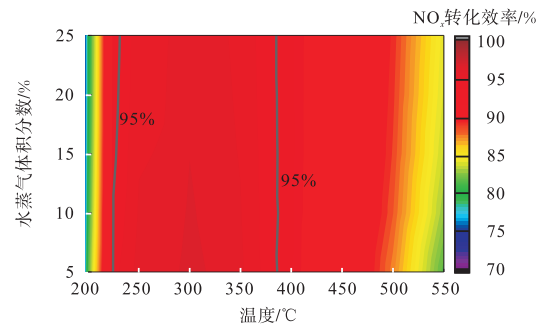
2.3 不同空速下水蒸气对催化性能的影响

保持催化剂载体尺寸不变,通过改变排气流量来调整空速. 在本研究中,设定入口气体温度范围为 200~550 °C,氨氮比为1.0,空速分别设定为40 000 h^{-1} 、50 000 h^{-1} 、60 000 h^{-1} 和 70 000 h^{-1} ,以此来分析空速由低到高变化时水蒸气对 Cu-SSZ-13 催化性能影响的变化.

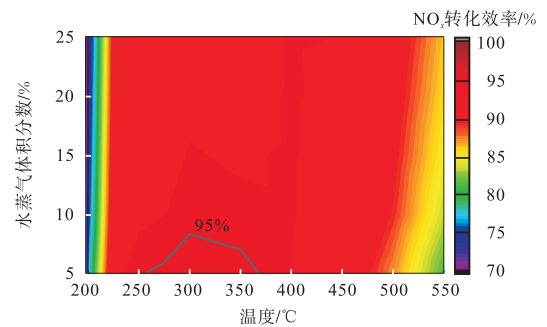
不同空速下水蒸气体积分数对 NO_x 转化效率的影响如图 6 所示. 可以看出,在同种水蒸气体积分数条件下,随着空速的增加,各个温度段的 NO_x 转化效



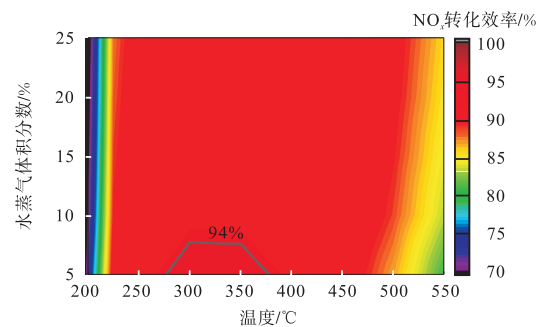
(a) 空速为 40 000 h^{-1}



(b) 空速为 50 000 h^{-1}



(c) 空速为 60 000 h^{-1}



(d) 空速为 70 000 h^{-1}

图 6 不同空速下水蒸气体积分数对 NO_x 转化效率的影响
Fig.6 Effect of volume fraction of water vapor on NO_x conversion efficiency across different gas hourly space velocities

率均呈现出下降的趋势. 这是因为低空速条件(空速为 40 000 h^{-1} 、50 000 h^{-1})意味着反应气体在催化剂表面的停留时间更长,促使 NO_x 与 NH_3 的反应更加充

分,从而导致 NO_x 转化效率较高,此时高效温度窗口分布在 $200 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间. 随着空速的增加,使得排气在催化剂表面停留时间变短, NH_3 和 NO_x 反应不充分, NO_x 转化效率逐渐下降,高效温度窗口出现了明显的变窄,甚至在空速达到 $70\,000 \text{ h}^{-1}$ 后整个工况下 NO_x 转化效率均在 95% 以下.

通过观察各空速下 NO_x 转化效率随水蒸气体积分数的变化规律可以发现,在较低空速条件下(空速为 $40\,000 \text{ h}^{-1}$ 、 $50\,000 \text{ h}^{-1}$),高效温度窗口随水蒸气体积分数增加无明显变化. 而在较高空速条件下(空速为 $60\,000 \text{ h}^{-1}$ 、 $70\,000 \text{ h}^{-1}$),高效温度窗口随水蒸气体积分数增加出现了明显缩小. 通过观察 NO_x 转化效率随水蒸气增加而变化的规律可以发现, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的低温段 NO_x 转化效率随水蒸气体积分数升高而降低的速度相较于低空速工况更快,而 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温段则相较于低空速工况几乎无变化. 这是因为低温条件下水蒸气主要通过和 NH_3 的竞争吸附抑制 NO_x 转化,而高空速条件使得 NH_3 在催化剂表面的停留时间较短,进一步加剧了这种抑制效果. 而在高温条件下,水蒸气则主要通过促进催化剂表面硝酸铵分解和抑制 NH_3 选择性氧化来促进 NO_x 转化,这一效果几乎不受高空速的影响,最终导致高空速下的高效温度窗口随着水蒸气体积分数的增加略有变窄.

不同空速下水蒸气体积分数对 N_2O 生成的影响如图 7 所示. 可以看出,在同种水蒸气体积分数条件下,随着空速的增加,各温度段内 N_2O 的生成量均有所下降,但在较低空速下, N_2O 恶化温度窗口仅集中在 $200 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$,而当空速增加到 $70\,000 \text{ h}^{-1}$ 时, N_2O 恶化温度窗口开始出现在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温段,并且随空速增加该窗口逐渐有拓宽趋势. 这表明增加空速有助于 N_2O 生成量下降,但低温段下降速度比高温段更快.

通过观察各空速下 N_2O 生成量随水蒸气体积分数的变化规律可以发现, N_2O 恶化窗口在各个空速下均随水蒸气体积分数的增加而有所变宽. 在低温段,较高的空速(空速为 $60\,000 \text{ h}^{-1}$ 、 $70\,000 \text{ h}^{-1}$)意味着反应气体在催化剂表面停留时间更短,加剧了水蒸气与 NH_3 竞争吸附的不利影响,导致 S-NH_3 减少,最终使得 N_2O 还原反应(R_{13})速率降低,最终表现为低温段 N_2O 生成量随水蒸气体积分数增加而迅速升高. 而高温段 N_2O 生成量受水蒸气体积分数影响在不同空速下无明显区别,这是因为高温段水蒸气主要通过促进催化剂表面 NH_4NO_3 分解和抑制 NH_3 选择性氧化来影响催化效果,几乎不受高空速的影响.

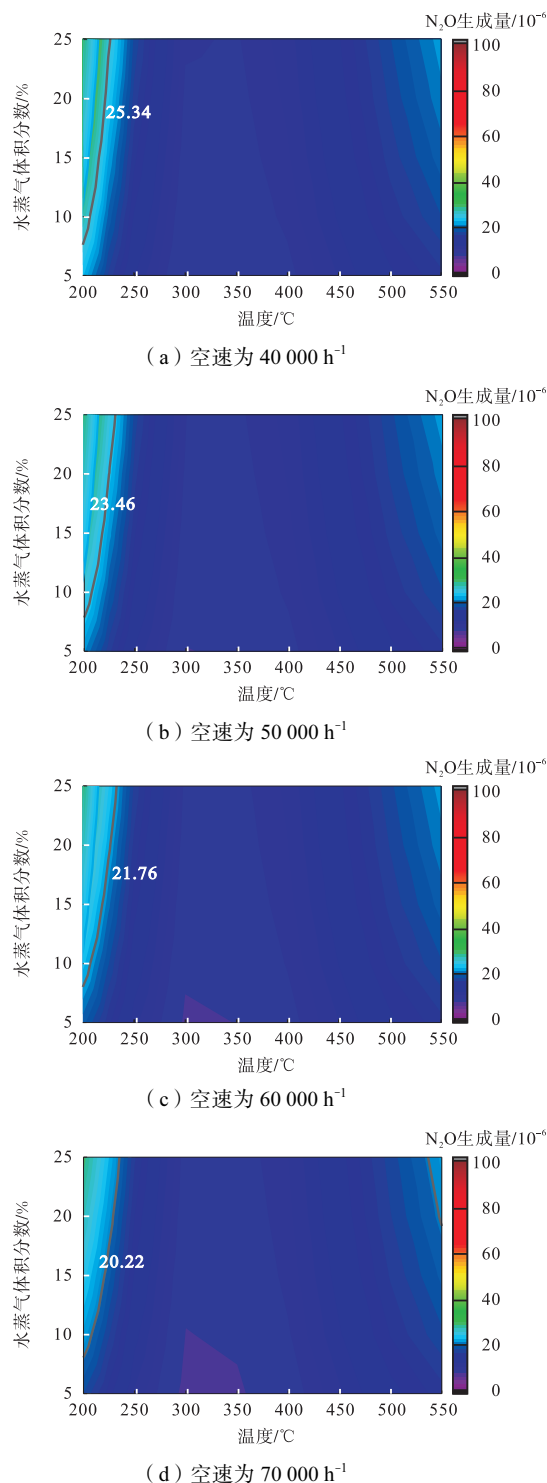


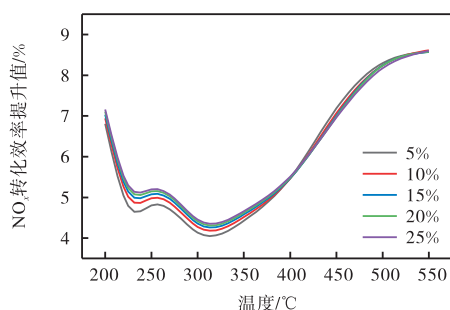
图 7 不同空速下水蒸气体积分数对 N_2O 生成量的影响
Fig.7 Effect of volume fraction of water vapor on N_2O production across different gas hourly space velocities

2.4 优化工况下水蒸气对催化性能的影响

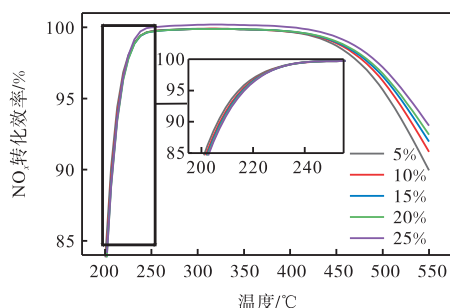
如第 2.1 节所述,在氨氮比为 1.0、空速为 $60\,000 \text{ h}^{-1}$ 条件下, Cu-SSZ-13 分子筛催化剂的 NO_x 转化效率高峰集中于 $230 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$,且在此温度范围内, N_2O 生成量相对较低. 根据第 2.2 节的分析,在

入口气体温度范围为 200 ~ 550 °C、空速为 60 000 h⁻¹ 的条件下,当氨氮比升至 1.2 时,NO_x 转化率达到理想状态. 尽管进一步提高氨氮比能够拓宽高效温度窗口,但也会显著增加 N₂O 的生成量. 由第 2.3 节分析可知,在入口气体温度范围为 200 ~ 550 °C、氨氮比为 1.0 且空速分别为 40 000 h⁻¹ 和 50 000 h⁻¹ 时,NO_x 转化效率均表现出较宽的高效温度窗口. 然而,虽然 2 种空速条件下 NO_x 转化效率差异不大,但在 40 000 h⁻¹ 空速下,N₂O 生成量较空速为 50 000 h⁻¹ 更高. 鉴于 N₂O 具有较强的温室效应,空速为 50 000 h⁻¹ 的条件更适合工程实际应用.

以 NO_x 转化效率和 N₂O 生成量为主要指标,对研究工况范围内的温度(200 ~ 550 °C)、氨氮比(0.8、1.0、1.2 和 1.4)和空速(40 000 h⁻¹、50 000 h⁻¹、60 000 h⁻¹ 和 70 000 h⁻¹) 3 种边界条件进行了对比分析. 最终确定 230 ~ 450 °C、氨氮比为 1.2、空速为 50 000 h⁻¹ 是 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂的优化工况. 鉴于多个边界条件结合时,高效温度窗口可能会进一步拓宽,最终仿真温度范围扩展为 200 ~ 550 °C,除氨氮比与空速外其余边界条件如表 3 所示,计算结果如图 8 和图 9 所示. 为了便于观察优化工况对该催化剂 NO_x 转化效率的提升情况,计算了优化工况相较于基准工况(200 ~ 550 °C,氨氮比为



(a) 不同水蒸气体积分数优化工况下的 NO_x 转化效率提升



(b) 不同水蒸气体积分数优化工况下的 NO_x 转化效率对比

图 8 优化工况下水蒸气体积分数对 NO_x 转化效率的影响
Fig.8 Effect of volume fraction of water vapor on NO_x conversion efficiency under optimal operating conditions

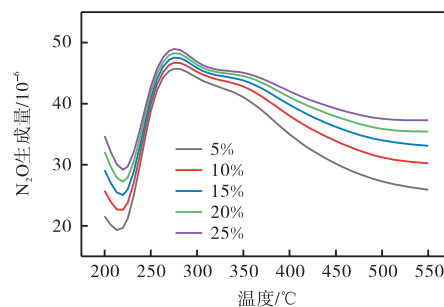


图 9 优化工况下水蒸气体积分数对 N₂O 生成量的影响
Fig.9 Effect of volume fraction of water vapor on N₂O production under optimal operating conditions

1.0,空速为 60 000 h⁻¹,水蒸气体积分数为 5%)下的 NO_x 转化效率提升值,如图 8(a)所示.

优化工况下水蒸气体积分数对 NO_x 转化效率的影响表明,在 200 ~ 550 °C 范围内 NO_x 转化效率均显著提升,特别是在 400 °C 以上的高温区域,NO_x 转化效率随着温度升高而进一步增加. 当温度达到 550 °C 时,25% 的水蒸气体积分数使 NO_x 转化效率提高了 8.6%. 此外,优化工况在 230 ~ 450 °C 范围内有效弥补了水蒸气体积分数对 NO_x 转化效率的影响,5 种水蒸气体积分数条件下的 NO_x 转化效率均保持在 98% 以上,且无明显差异. 然而,在 230 °C 以下的低温区,水蒸气体积分数仍对 NO_x 转化效率产生不利影响;在 450 °C 以上的高温区,尽管水蒸气对 NO_x 转化效率具有一定促进作用,但受限于催化剂自身高温下活性下降,该温度范围内 NO_x 转化效率依然偏低,难以满足工程应用需求.

对优化工况下水蒸气体积分数对 N₂O 生成量的影响分析表明,水蒸气体积分数对 N₂O 生成量仍有显著影响. 尽管在 230 ~ 450 °C 范围内,NO_x 转化效率均已超过 98%,但在各水蒸气体积分数下,N₂O 生成量仍处于较高水平,并在约 275 °C 时达到峰值. 针对该问题,后续研究仍需深入探索.

3 结论

本研究针对船舶氨燃料发动机尾气中高 NO_x 和高水蒸气的特性,建立了 SCR 一维反应器模型和催化反应动力学模型,并研究了在不同温度、氨氮比及空速条件下,水蒸气对催化剂 NO_x 转化效率和 N₂O 生成量的影响,得出以下结论.

(1) Cu-SSZ-13 分子筛催化剂的 NO_x 转化效率高峰主要集中在 230 ~ 450 °C. 在 350 °C 以下时,水蒸气对 NO_x 转化具有抑制作用,而在 350 °C 以上则表现出促进作用.

(2) 将各工况下 NO_x 转化效率超过 95% 的温度范围定义为高效温度窗口. 当其他边界条件确定时, 较高的氨氮比和较低的空速更有助于随着水蒸气体积分数的增加拓宽高效温度窗口, 但也不可避免地导致 N_2O 生成量的增加, 且氨氮比提高的影响尤为显著.

(3) 将温度范围为 230 ~ 450 °C、氨氮比为 1.2、空速为 50 000 h^{-1} 的工况定义为该催化剂的优化工况. 研究表明, 在此工况下, 4 种水蒸气体积分数条件下的 NO_x 转化效率均提高至 98% 以上. 当温度升至 550 °C 时, 25% 的水蒸气体积分数对 NO_x 转化效率的提升效果最为显著, 相较于基准工况提升值达到 8.6%.

参考文献:

- [1] Hu Q, Zhou W X, Diao F. Interpretation of initial IMO strategy on reduction of GHG emissions from ships[J]. *Shipbuilding of China*, 2019, 60(1): 195-201.
- [2] Healy S. Greenhouse gas emissions from shipping: Waiting for concrete progress at IMO level[EB/OL]. [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/IPOL_BRI\(2020\)652754](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/IPOL_BRI(2020)652754), 2020-09-29.
- [3] MEPC Resolution. 2023 IMO strategy on reduction of GHG emissions from ships[EB/OL]. <https://www.imo.org/en/ourwork/environment/pages2023-imo-strategy-on-reduction-of-ghg-emissions-from-ships.aspx>, 2023-03-14.
- [4] Sánchez A, Rengel M A M, Martín M. A zero CO_2 emissions large ship fuelled by an ammonia-hydrogen blend: Reaching the decarbonisation goals[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 293: 117497.
- [5] Kurien C, Mittal M. Review on the production and utilization of green ammonia as an alternate fuel in dual-fuel compression ignition engines[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 251: 114990.
- [6] Ye B, Jeong B, Lee M J, et al. Recent trends in vanadium-based SCR catalysts for NO_x reduction in industrial applications: Stationary sources[J]. *Nano Convergence*, 2022, 9(1): 51.
- [7] Zhang B L, Deng L F, Liu B, et al. Synergistic effect of cobalt and niobium in $\text{Co}_3\text{-Nb-O}_x$ on performance of selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Rare Metals*, 2022, 41: 166-178.
- [8] Wu B Y, Zhang S G, Huang M T, et al. Theoretical insight into H_2O impact on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO_x [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(20): 14651-14663.
- [9] Li Y Y, Zhang T R, Niu X Y, et al. Vanadium-based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: Synthesis, poisoning mechanism, regeneration methods and research prospects[J]. *Fuel*, 2024, 365: 131184.
- [10] Zhu Y, Hou Q, Shreka M, et al. Ammonium-salt formation and catalyst deactivation in the SCR system for a marine diesel engine[J]. *Catalysts*, 2019, 9(1): 21.
- [11] Liu X, Zhao Z, Ning R, et al. Ce-doped $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ with low vanadium loadings as SCR catalysts and the resistance of H_2O and SO_2 [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150: 375-383.
- [12] 李志军, 王妍, 王计广, 等. 高负载铜基 SSZ-13 分子筛催化剂 SCR 模型研究[J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2023, 56(1): 47-54.
Li Zhijun, Wang Yan, Wang Jiguang, et al. Modeling of highly loaded copper-based SSZ-13 molecular sieve catalysts for selective catalytic reduction[J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology)*, 2023, 56(1): 47-54 (in Chinese).
- [13] Lu X W, Geng P, Chen Y Y. NO_x emission reduction technology for marine engine based on Tier-III: A review[J]. *Journal of Thermal Science*, 2020, 29(5): 1242-1268.
- [14] Ma L, Li Z H, Zhao H W, et al. Understanding the water effect for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Cu-SSZ-13 catalysts[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2022, 2(9): 1684-1696.
- [15] Gui R R, Yan Q H, Xue T S, et al. The promoting/inhibiting effect of water vapor on the selective catalytic reduction of NO_x [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129665.
- [16] Liu B, Yao D W, Wu F, et al. Experimental investigation on N_2O formation during the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Cu-SSZ-13[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(45): 20516-20527.
- [17] Shan Y L, Sun Y, Du J P, et al. Hydrothermal aging alleviates the inhibition effects of NO_2 on Cu-SSZ-13 for $\text{NH}_3\text{-SCR}$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 275: 119105.
- [18] Sjövall H, Blint R J, Olsson L. Detailed kinetic modeling of NH_3 and H_2O adsorption, and NH_3 oxidation over Cu-ZSM-5[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(4): 1393-1405.
- [19] Gao Z, Pihl J, LaClair T, et al. Global kinetic modeling of $\text{NH}_3\text{-SCR}$ with two sites of NH_3 storage on Cu-SSZ-13[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127120.

(责任编辑: 王晓燕)