

# SCR 觸媒樣品分析及應用

楊其偉及陳吉良

新材料研發處(T64)，中國鋼鐵股份有限公司

Tel:(07)8021111 ×3482；E-Mail：138883@mail.csc.com.tw

## 摘要

本研究旨在追蹤燒結現場在不同時段所取出 SCR 板狀觸媒樣品其經於實驗室測得的脫硝效率及所具的 BET 比表面積，進而歸納兩者之間關係，作為 SCR 觸媒更換的依據。脫硝效率係以顆粒型式，於 300℃ 與空間流量為 6,500hr<sup>-1</sup> 條件下進行量測，SCR 觸媒所具的比表面積則隨著置於現場反應器的時間拉長而減少，相對地所測得的脫硝效率亦會降低。在 SCR 觸媒壽命目標須維持 5 年以上的要求下，所對應的比表面積將由最初的 58 m<sup>2</sup>/g 降為約 28 m<sup>2</sup>/g，另由所找出的脫硝效率與比表面積之間的關係中，脫硝效率將由原先的 85% 衰退變為約 71%。故藉著測試 SCR 觸媒樣品的脫硝效率或所具 BET 比表面積分別達到約 28 m<sup>2</sup>/g 或 71% 下限時，則顯示現場 SCR 觸媒已達更換時機，確保所排放的燒結廢氣中 NO<sub>x</sub> 或戴奧辛濃度仍符合法規要求。

關鍵字：SCR、壽命、脫硝效率、比表面積

## 1. 前言

SCR 選擇性觸媒廣泛應用於燃煤鍋爐與焚化爐等高溫製程所排放廢氣中的 NO<sub>x</sub> 防制，煉鋼廠的燒結工場亦採用此 SCR 觸媒以降低廢氣中的 NO<sub>x</sub> 與戴奧辛排放濃度。商用的 SCR 觸媒通常以 TiO<sub>2</sub> 為擔體，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 為活性成份，並添加 W 或 Mo 等金屬氧化物作為促進劑。在現場運轉過程中，SCR 觸媒的活性會隨著使用時間的增加而降低，屆時須置換新觸媒，

以維持所排放的 NO<sub>x</sub> 濃度符合環保法規，故如何掌握觸媒壽命，將有助於監控 SCR 板狀觸媒所具的脫硝效率。本研究旨在利用燒結現場於不同時段所取出的 SCR 板狀觸媒樣品，分析量測所具的脫硝效率與 BET 比表面積，進而歸納其間之關係，作為判斷 SCR 觸媒更換的依據。

## 2. 實驗步驟

### 2.1 燒結現場 SCR 板狀觸媒樣品取樣

燒結現場所採用的 SCR 觸媒，其成分主要由 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 所組成，以板狀模組方式安裝在脫硝反應系統中，共有三層觸媒床。在操作過程中，視觸媒活性好壞，採取每次逐層更換觸媒方式進行，避免燒結飛灰累積，減少壓降，並保持反應系統整體脫硝效率，使排放廢氣中 NO<sub>x</sub> 或戴奧辛濃度符合標準。SCR 板狀觸媒樣品的取樣，係利用維修期間派員入反應器內，從不同觸媒層的模組中抽取觸媒試片，於實驗室以分析量測所取出的觸媒樣品，追蹤其所具的化性與物性，並與新鮮 SCR 板狀觸媒作比對。

### 2.2 實驗室 SCR 觸媒脫硝活性量測

將燒結現場所取出 SCR 板狀觸媒樣品直接刮下成為顆粒狀，篩選 0.3g 粒徑為 12~16 mesh 的觸媒，與 3.2g 尺寸約 4 mm 玻璃球混合均勻後，置於直徑 15 mm × 長 500 mm 之 Pyrex 玻璃反應器中。通入由流量控制器設定流速的 O<sub>2</sub>/Ar 與 NO/He 兩種混合氣體，待流速穩定

後，再將反應溫度升高至 300℃，記錄由化學激光偵測儀器(Thermal Electronics Co.)所顯示的 NO 濃度，接著通入 NH<sub>3</sub>/He 混合氣，脫硝反應則於 300℃與空間流量為 6,500hr<sup>-1</sup>的條件下進行。由偵測儀器上所顯示反應前後的 NO 濃度變化，進而計算觸媒的活性，以此代表在不同時段所取樣 SCR 板狀觸媒的脫硝效率。量測過程所採用的反應氣體成份及流速分別如下：4.9 % O<sub>2</sub>/Ar 為 128 cm<sup>3</sup>/min；805 ppm NO/He 為 81 cm<sup>3</sup>/min 與 974 ppm NH<sub>3</sub>/He 為 108 cm<sup>3</sup>/min。

### 2.3 SCR 板狀觸媒物性分析

由燒結現場所取出的 SCR 板狀觸媒樣品，經刮下的顆粒狀觸媒則以 BET 比表面積分析儀(Micromeritics, ASAP 2020 機型)分別進行觸媒樣品的孔徑體積、孔徑大小與比表面積等物性的量測。

## 3. 結果與討論

SCR 板狀觸媒主要由 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 所組成，煉鋼廠將其應用於燒結工場作為廢氣的管末處理，脫除所含的氮氧化物與戴奧辛毒化物，以符合環保法規。雖經過 EP 靜電集塵器的飛灰去除，所排出的燒結廢氣中仍有少量內含鹼金屬、鹼土金屬<sup>[1-2]</sup>、鐵及其它重金屬等成份的飛灰，並夾帶如 SO<sub>2</sub> 或硫元素<sup>[3-4]</sup>的硫化物於其中，此等飛灰與硫化物會附著於板狀觸媒的表面上(如圖 1)。

為避免飛灰的累積，在每層觸媒床上均裝有吹灰器，每 8 小時吹灰一次。雖如此，SCR 觸媒的孔洞仍會隨著時間而慢慢地被堵塞，使得觸媒逐漸失活。因此須藉著維修期間所取出的 SCR 觸媒，追縱其所具的脫硝能力與比表面積，訂出觸媒使用壽命為 5 年的失活標準，作為更換觸媒的依據。

於現場長期使用的觸媒活性，因高溫燒結或毒化物濃度累積，會隨著使用時間增長而降

低，另一方面，觸媒孔洞因燒結或毒化物堵塞，觸媒比表面積亦會隨著使用時間增長而減少。

由燒結現場於不同時段所取出 SCR 觸媒樣品經於 300℃與空間流量為 6,500hr<sup>-1</sup>下所量測的脫硝效率與所具的 BET 比表面積的關係則呈現於圖 2 中。由圖 2 的結果顯示 SCR 觸媒的脫硝效率與所具 BET 比表面積呈正向關係，脫硝效率隨著 BET 比表面積的增大而提升。新鮮 SCR 板狀觸媒所具的比表面積一般約為 58m<sup>2</sup>/g，其相對的脫硝效率則約為 85%。當 SCR 板狀觸媒於燒結現場使用一段時間後，當所具的比表面積降至約 35m<sup>2</sup>/g 時，脫硝效率則降至約 75%。

燒結現場的觸媒樣品係於不同時段由脫硝反應器所取出，另由現場人員所提供新鮮觸媒安裝的時間，由此估算不同觸媒樣品置於反應器內的使用時間。在本研究用於分析的 SCR 板狀觸媒樣品，其置於反應器的使用時間為 0.5~3.5 年之間。將由不同時段取出的觸媒，其所測得的比表面積與使用時間的關係則顯示於圖 3 中。由圖 3 的趨勢可以看出 SCR 觸媒的比表面積隨著使用時間的增長而降低。當 SCR 觸媒的使用時間達 4 年時，其所具的比表面積則由新鮮觸媒的 58m<sup>2</sup>/g 降至約 35m<sup>2</sup>/g。比表面積的降低係由長時間於高溫下操作，造成燒結而使得孔徑變大或飛灰堵塞所致。在經 3~4 年於 300℃下操作，SCR 觸媒的孔徑由新鮮的 11~12 nm 而增大為 17~20nm。

SCR 觸媒被要求的使用壽命則取決於活性的好壞，其必須使得所排放廢氣中的 NO<sub>x</sub> 或戴奧辛濃度仍符合原先所要求的排放標準而定，SCR 觸媒的壽命平均可達 4~5 年。在燒結現場所使用 SCR 觸媒的壽命目標須維持 5 年的要求下，將圖 3 的趨勢線延伸至 5 年使用時間時，其相對應的觸媒比表面積則

降至約  $28 \text{ m}^2/\text{g}$ ，進而由圖 2 所呈現的 SCR 觸媒脫硝效率與比表面積之關係圖中，找出在比表面積為  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  時，其相對應的脫硝效率則約為 71%。

藉由本研究對燒結現場於不同時段取出的 SCR 板狀觸媒樣品進行分析的結果，訂定當觸媒所具的脫硝效率或 BET 比表面積分別達到約  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  或 71% 標準時，則該觸媒須加以更換，以確保所排放燒結廢氣中  $\text{NO}_x$  或戴奧辛濃度仍符合法規要求。

#### 4. 結論與建議

1. 將燒結現場於不同時段取下的 SCR 板狀觸媒樣品，分別於實驗室量測所具的脫硝效率與比表面積，進而找出與觸媒壽命的關係，由此訂定失活標準，提供燒結現場更換觸媒的依據。
2. SCR 觸媒的脫硝效率隨著 BET 比表面積的增大而提升，另所具比表面積則隨著使用時間的增長而降低。當使用時間達 4 年時，其所具的比表面積則由新鮮觸媒的  $58 \text{ m}^2/\text{g}$  降至約  $35 \text{ m}^2/\text{g}$ ，脫硝效率則由 85% 降至約 75%。
3. 藉由本研究分析，訂定當 SCR 板狀觸媒所具的脫硝效率或 BET 比表面積分別達  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  或 71% 的失活標準時，則該觸媒須加以更換，以確保所排放燒結廢氣中  $\text{NO}_x$  或戴奧辛濃度仍符合法規要求。

#### 參考文獻

- [1] Y. Zheng, A. Jensen & J. Johnsson, Appl. Catal. B; 60, 253 (2005).
- [2] Y. Zheng, A. Jensen, J. Johnsson and J. Thogersen, Appl. Catal. B; 83, 186.(2008)
- [3] G. A. Bukhtiyarova, V. I. Bukhtiyarav, N.S. Sakaeva, V.V. kaichev & B.P. Zolotovakii,

J. Mol. Catal, A. Chemical, 158, 251 (2000).

- [4] N. Rajmohan & K.T. Jacob, Minerals & Metallurgical Processing, August, 141 (1992).



圖 1 飛灰累積於 SCR 板狀觸媒模組

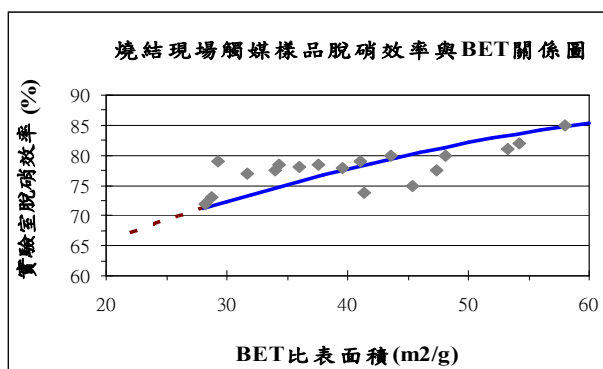


圖 2 燒結現場 SCR 觸媒脫硝效率與比表面積之關係

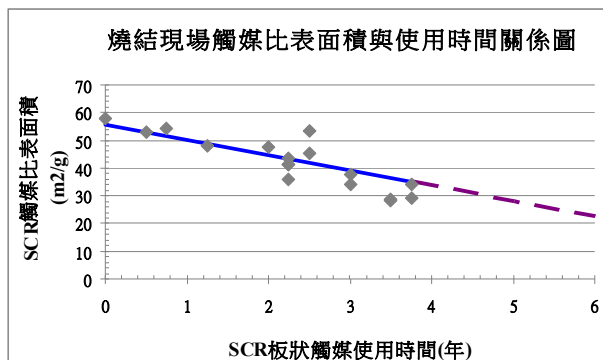


圖 3 燒結現場 SCR 觸媒比表面積與使用時間之關係