

The deactivation behavior of SCR catalyst by alkali and alkali earth metal

Seungyun Han, Min-Chul Shin* and Heesoo Lee†

School of Materials Science & Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea
*Material & Components Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

(Received September 22, 2016)
(Revised October 19, 2016)
(Accepted October 28, 2016)

Abstract The effect of the alkali, alkali earth metal elements on selective catalytic reduction(SCR) catalyst deactivation behavior were investigated in terms of microstructure, surface area, pore volume and De-NOx test. Poisoned SCR catalyst were manufactured by injection of K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$, H_3PO_4 solutions in the new SCR catalyst at 350°C for 6 hours. New and poisoned catalysts surface were similar. But specific surface area, pore volume decrease from Na, Mg, K, Ca, P compared to new SCR catalyst. Especially, Na poisoned catalyst surface area and pore size extremely decreased by 10.20 m²/g, 0.061 cm³/g. De-NOx test results of new and poisoned catalysts at 150~450°C indicated that alkali metal (K, Na) poisoned SCR catalysts have the lowest De-NOx efficiency, alkali earth metal poisoned SCR catalysts (Ca, Mg) De-NOx efficiency are higher than alkali metal poisoned SCR catalysts. P poisoned SCR catalyst De-NOx efficiency is similar new SCR catalyst. It were considered that physical deactivation of SCR catalyst was affected by SCR catalyst surface area and pore volume change.

Key words SCR catalyst, Deactivation, Alkali metal, Phosphoric acid, Poisoning

알칼리 및 알칼리 토금속에 의한 SCR 촉매 비활성 행동

한승윤, 신민철*, 이희수†

부산대학교 재료공학부, 부산, 46241
*한국산업기술시험원 재료부품기술센터, 서울, 08389

(2016년 9월 22일 접수)
(2016년 10월 19일 심사완료)
(2016년 10월 28일 게재확정)

요약 알칼리(토)금속이 SCR(Selective Catalytic Reduction) 촉매 비활성화에 미치는 영향을 미세구조, 촉매 비표면적, 기공 부피 변화, 탈질 성능 분석을 통해 규명하였다. 신촉매를 350°C에서 6시간 동안 H_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$ 수용액을 분사 시켜, 모사 피독된 SCR 촉매를 제조하였다. 피독 촉매 표면의 미세구조는 신촉매와 거의 유사한 형태를 보이지만, 비표면적과 기공 부피 변화를 신촉매와 비교하였을 때, $Na < Mg < K < Ca < P$ 순으로 감소하는 것으로 나타났다. 특히 Na에 의해 피독된 촉매는 비표면적은 10.20 m²/g, 기공부피는 0.061 cm³/g 정도 감소하였다. 150~450°C에서 신촉매 및 피독 촉매의 탈질성능을 평가한 결과, 알칼리 금속(K, Na)에 피독된 SCR 촉매가 가장 낮은 탈질효율을 보였으며, 알칼리 토금속(Ca, Mg)에 피독된 SCR 촉매는 알칼리 금속(K, Na)에 피독된 촉매에 비해 상대적으로 높은 탈질 효율을 보였으며, 인(P)에 의해 피독된 촉매는 SCR 신촉매와 거의 유사한 탈질 성능을 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 SCR 촉매 비표면적이나 기공 부피 감소에 따른 물리적인 비활성화가 SCR 촉매 탈질 성능에 영향을 미치는 것으로 보인다.

1. 서론

국내의 발전소에서는 기존 연료인 석유나 석탄의 사용량을 줄이고자 바이오 매스인 MBM(Meat & Bone

Meal), 나무 Pellet 등과 화석연료의 혼소를 통해 세계적으로 강화된 대기 환경 규제에 대한 대책을 마련하고 있다. 하지만 화석 연료와 바이오매스를 혼소하였을 때, NOx 제거에 효과적인 SCR(Selective Catalytic Reduction) 촉매의 탈질 효율이 급격하게 감소하는 현상이 발생하였다. 따라서 SCR 촉매 비활성화에 대한 연구가 미국[1], 덴마크[2], 네덜란드[3], 일본[4] 등 선진국에서 다양하게

†Corresponding author
E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

수행 되었으며, 그 결과, 연료 배가스 내에 존재하는 비산재, 알칼리(토)금속 산화물, 인 등의 피독 물질들을 그 원인으로 보았다[5]. 하지만 국내에서는 SCR 촉매 비활성 물질에 대한 다양한 연구가 진행 중인 선진국과는 달리 주로 알칼리 금속에 의해 비활성화된 SCR 촉매 재생 방법에 대한 연구가 수행되고 있으며[6], 알칼리 토 금속이나 인에 의한 SCR 촉매 비활성화에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다.

이에 본 연구에서는 바이오매스와 화석연료 혼소 시 발생하는 인, 알칼리(토)금속에 의한 SCR 촉매 비활성화를 확인하고자, 단일 피독 물질 수용액 H_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$ 를 실제 발전소에서 사용된 촉매와 유사하게 피독 시켜 조건과 유사하게 모사 피독 장치를 적용하여, 피독 촉매를 제조한 후, SEM, BET 분석 및 탈질 성능 평가를 통해 그 특성을 비교 및 원인을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매 준비

피독 촉매를 제조하기 위해서 (주)나노에서 제작한 상용 SCR 촉매로 V_2O_5 , WO_3 함량이 각각 1.0 wt%, 8.0 wt%인 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ monolith 신촉매를 28.5 mm * 28.5 mm * 400 mm(16 cpsi)로 제단하여 사용하였으며, 피독 물질이 포함된 수용액으로 H_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$ 을 사용하였다.

본 연구에서는 Fig. 1과 같이 분사 피독 장비를 적용하여, 2개의 furnace에 각각 2개씩 촉매 반응기를 설치하여 총 4개의 반응기로 구성하고, 각각 모사 피독 수용액이 분사가 가능하도록 하였다. 또한 온도를 조정 가능한 컨트롤 패널을 통하여 추가적인 건조 및 하소 공정 없이 furnace의 온도를 발전소 운전 조건인 350°C로 고정하였으며, 촉매 표면에 모사 피독 수용액의 국부적인 피독을 막고, 전체적으로 균일하게 모사 피독 수용액이 도포된 피독 촉매를 형성하기 위해, 용액을 공급하는 펌프의 용액 주입속도를 1.0 cc/min, Air 공급속도를 5 cc/min, 각각의 모사 피독 수용액 농도를 0.2 M로 고정하여 6시간 동안 분사를 실시한 후 각 단일 피독 물질(K, Na, Ca, Mg, P)별로 피독된 촉매 샘플을 준비하였다.

2.2. 분석

신촉매와 분사 피독 촉매를 SEM(Scanning Electron Microscope: HITACHI SU8020)을 이용하여 SCR 촉매 표면의 미세구조를 분석하였고, BET(Brunauer Emmett

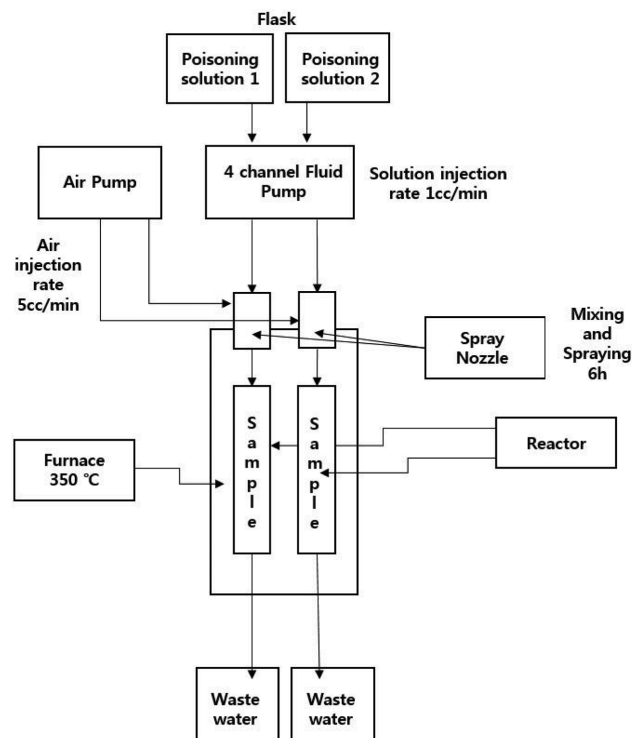


Fig. 1. Schematic diagram of spray poison reactor (1 parts).

Teller: Micromeritics ASAP 2020)를 이용하여 SCR 촉매 비표면적, 기공 부피, 기공 크기 변화를 비교하여 물리적인 비활성화를 확인하고자 하였다.

각 모사 피독 물질의 온도에 따른 탈질 성능을 평가하기 위해, 허니컴 타입의 피독 촉매를 온도 150-450°C에서 면속도(Area Velocity) 25 m/h, 가스 농도는 VGB Guild line에 의거하여 $NH_3 = 300$ ppm, $NO_x = 300$ ppm, $SO_2 = 500$ ppm, 5% O_2 , balance gas로 N_2 를 사용하여, Micro Reactor로 탈질 성능 평가를 진행하였다. Micro Reactor와 연결된 FT-IR(CX-4000, GASMAT™) 장비를 통해 온도별로 촉매 입구와 출구에서의 NO_x 값을 측정하여 다음과 같은 식으로 탈질 효율을 나타내었다.

$$DeNO_x (\%) = 100 \times \frac{NO_{x_{inlet}} - NO_{x_{outlet}}}{NO_{x_{inlet}}}$$

$NO_{x_{inlet}}$: 반응기 입구 NO_x 농도(ppm)

$NO_{x_{outlet}}$: 반응기 통과 후의 NO_x 농도(ppm)

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 단일 피독 물질 성분이 SCR 촉매 표면에서 fouling layer를 형성하여 SCR 촉매 기공을 막는 blocking, plugging 현상이 나타났는지 확인하기 위해[6], 분사 피독 촉매와 신촉매 표면의 미세구조를 SEM 분석을 통해

확인하였다. 그 결과 알칼리 금속 수용액에 의해 피독된 SCR 촉매 표면 (a), (b)는 SCR 촉매 표면에서 fouling layer를 형성하지 않았으며, SCR 신촉매 표면인 (f)과 비교하였을 때, 기공의 막힘 현상이 없는 유사한 형태의 표면 구조를 가지는 것을 확인하였다.

알칼리 토금속(Ca, Mg)에 의해 피독된 SCR 촉매 (c), (d)의 경우, 알칼리 토금속이 SCR 촉매 표면에 흡착된 SO_2/SO_3 와 만나 CaSO_4 또는 MgSO_4 형성하여 fouling layer 형성에 따른 기공의 blocking 또는 plugging 현상이 SCR 촉매 표면에 나타날 것으로 예상하였다[7]. 하지만 알칼리 금속과 마찬가지로 SCR 촉매 표면에서의 기공 blocking 또는 plugging 현상이 나타나지 않아, 신 SCR 촉매 표면인 (f)와 유사하게 기공의 막힘 현상이 없는 SCR 촉매 표면구조를 가지는 것으로 나타났다. 이는 분사 피독으로 인해 생성된 알칼리 토금속 산화물이 SCR 촉매 기공에 깊숙하게 침투한 것으로 보인다. 인에 의해

피독된 SCR 촉매 표면인 (e)도 앞선 알칼리(토)금속과 같이 신 SCR 촉매(f)와 거의 유사한 표면 구조를 가진다.

각 피독 물질에 의한 fouling layer 형성에 따른 SCR 촉매 표면에 존재하는 기공의 blocking 또는 plugging 현상에 따른 SCR 촉매 비표면적과 기공 부피, 기공 크기 변화를 확인하고자 BET 분석 결과를 Table 1로 나타내었다. 알칼리 금속에 의해 피독된 SCR 촉매는 Na가 K보다 비표면적과 기공 부피가 각각 $2.80 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.013 \text{ cm}^3/\text{g}$ 더 감소한 것으로 나타난 것으로 보아, Na에 의해 피독된 SCR 촉매의 탈질효율이 K에 의해 피독된 SCR 촉매의 탈질효율보다 더 낮은 탈질 성능을 보일 것이라 예상된다. 또한 알칼리 토금속 중 Mg 또한 K에 비해 비표면적과 기공 부피가 각각 $1.17 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ 정도 감소하는 것으로 나타났다.

이러한 결과는 물리적인 피독 현상이 SCR 촉매 비활성화에 큰 영향을 미칠 가능성을 나타낸다. 인에 피독된 SCR

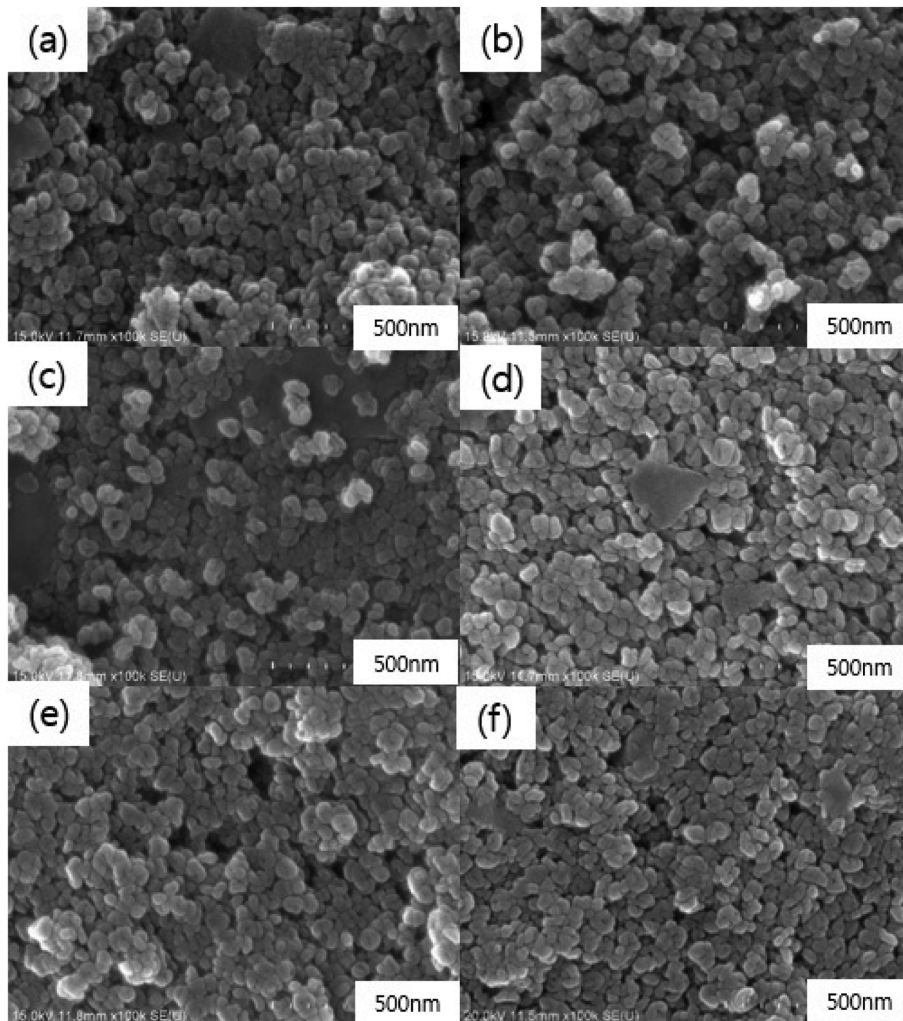


Fig. 2. Scanning electron microscope of the SCR catalyst surface with different poison elements: (a) K poisoned SCR catalyst. (b) Na poisoned SCR catalyst. (c) Ca poisoned SCR catalyst. (d) Mg poisoned SCR catalyst. (e) P poisoned SCR catalyst. (f) New SCR catalyst.

Table 1
Specific physical properties of SCR catalyst with different poison elements

Sample	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
New SCR catalyst	67.5209	0.284461	16.8517
K poisoned SCR catalyst	60.1240	0.235950	15.2059
Na poisoned SCR catalyst	57.3173	0.222856	16.5195
Ca poisoned SCR catalyst	61.3852	0.247589	15.6898
Mg poisoned SCR catalyst	58.9480	0.231544	16.0618
P poisoned SCR catalyst	61.6658	0.254168	18.4286

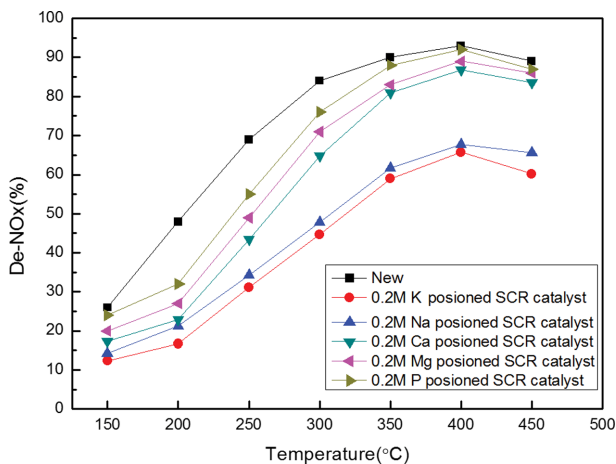


Fig. 3. De-NO_x efficiency of V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalysts with different poison elements (Reaction conditions: [NO] = [NH₃] = 300 ppm, [O₂] = 5 %, Balance N₂, total flow rate 1.2 m³/h, 16 cpsi Honeycomb type, AV 25 m/h).

촉매는 SCR 신촉매 대비 비표면적이 5.85 m²/g 기공 부피가 0.030 cm³/g 정도로 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 인은, 다른 피독 물질에 비해 SCR 촉매의 비표면적, 기공 부피에 큰 영향을 미치지 않으므로, 알칼리(토)금속에 피독된 SCR 촉매에 비해 높은 탈질효율을 가질 것으로 보인다.

각각의 단일 모사 피독 수용액으로 분사 피독된 SCR 촉매의 온도별 De-NO_x 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 온도와는 상관없이 K에 피독된 SCR 촉매의 탈질 효율이 가장 낮게 나타났으며, 특히 발전소에서 SCR 촉매가 사용되는 온도인 350°C에서 59.0%로 가장 낮은 탈질 효율을 보였다. 같은 알칼리 금속인 Na에 의해 피독된 SCR 촉매는 K에 의해 피독된 SCR 촉매에 비해 2.6% 높은 탈질 효율을 나타내었고, 알칼리 금속인 Ca, Mg에 의해 피독된 SCR 촉매는 저온에서 알칼리 금속(K, Na)에 피독된 SCR 촉매와 탈질 효율 차이가 3~5% 밖에 나지 않으나, 350°C 부근에서는 알칼리 금속 보다 약 20% 이상 탈질효율이 증가하였다. 이는 알칼리 토금속(Ca, Mg)산화물은 탈질 평가 시 SCR 촉매표면에 흡착하고자 하는 SO₂/SO₃와 반응하여 CaSO₄ 또는 MgSO₄

형성 및 배가스 내 산소등과의 반응에 의해 CaO와 같은 준 안전상인 입자상 물질을 형성하여, 기공 blocking 또는 plugging 현상을 일으켜[8], SCR 촉매의 물리적인 비활성화에 따른 탈질 성능 감소 가능성도 존재 하는 것으로 보인다. 하지만 BET 결과와 비교 하였을 때, Na, Mg에 피독된 SCR 촉매 표면의 비표면적, 기공 부피, 기공크기가 K에 의해 피독된 SCR 촉매에 비해 많이 감소하였음에도 불구하고, K에 의해 피독된 SCR 촉매보다 높은 탈질 성능을 보이는 것은, 알칼리 토금속(Ca, Mg)에 피독된 SCR 촉매와 같이 fouling layer 형성에 의한 SCR 촉매 기공 막힘 또는 응축 현상에 따른 물리적인 비활성화 보다, 알칼리 금속처럼 SCR 촉매 표면에 존재하는 bronsted 산점의 양을 감소시키고, 안정성을 떨어뜨려 흡착한 NH₃의 NH₃ 이온형성에 강력한 영향을 주는 화학적인 비활성화가 SCR 촉매 비활성화에 큰 영향을 미치는 것으로 보인다[9, 10]. P에 피독된 SCR 촉매는 전 온도 구간에서 다른 피독 물질에 비해 신 SCR 촉매와 거의 유사한 탈질 효율을 보였다. 이는 분사 피독된 SCR 촉매의 표면에 P 함량이 적어, SCR 촉매 표면에서 polyphosphoric acid 형성에 따른 기공 막힘 또는 응축 현상이 발생에 따른 물리적인 비활성화 및 vanadia active species와의 반응에 따른 화학적인 비활성화를 거의 일으키지 않기 때문인 것으로 보인다[2, 7].

4. 결 론

분사 피독장치를 적용하여 단일 피독성분으로 모사 피독 촉매를 제조한 후, 단일 피독성분에 의한 SCR 촉매의 비활성화를 SEM, BET 분석 및 탈질 성능 평가를 통해 확인하였다. SEM 분석 결과, 신촉매와 피독 촉매의 미세 구조 변화는 거의 없었지만, BET 분석 결과 Na, Mg, K, Ca, P 순으로 SCR 촉매의 비표면적, 기공 부피가 감소하는 것을 확인하였다.

탈질 성능 분석 결과, 신촉매와 비교하여 P, 알칼리 토 금속(Ca, Mg), 알칼리 금속(K, Na) 순으로 낮게 나타났다. 이를 통해 알칼리 토금속(Ca, Mg)과 인(P)에 의한 표면 변화나 SCR 촉매의 비표면적, 기공 크기 변화에 따른 물리적인 비활성화가 SCR 탈질 촉매 성능에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2001-0030013).

References

- [1] J.P. Chen and R.T. Yang, "Role of WO_3 in mixed V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia", *Appl. Catal. A: Gen.* 80 (1992) 135.
- [2] J. Blanco and P. Avila, "Influence of phosphorus in vanadium-containing catalysts for NO_x removal", *Appl. Catal.* 55 (1989) 151.
- [3] Y. Zheng, A.D. Jensen, J.E. Johnsson and J.R. Thogersen, "Deactivation of V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 SCR catalyst at biomass fired combined heat and power plant", *Appl. Catal. B.* 60 (2005) 253.
- [4] H. Kamata, K. Takahashi and C.U.I. Odenbrand, "The role of K_2O in the selective reduction of NO with NH_3 over a $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ commercial selective catalytic reduction catalyst", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 139 (1999) 189.
- [5] M. Klimczak, P. Kern, T. Heinzelmann, M. Lucas and P. Claus, "High throughput study of the effects for inorganic additives and poisons on NH_3 -SCR catalysts- Part I: V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalysts", *Appl. Catal. B.* 95 (2010) 39.
- [6] F. Castellino, S.B. Rasmussen, A.D. Jensen, J.E. Johnsson and R. Fehrmann, "Deactivation of vanadia-based commercial SCR catalysts by polyphosphoric acids", *Appl. Catal. B.* 83 (2008) 110.
- [7] K.-H. Kim, "Deactivation and regeneration of alkali metal-doped SCR catalysts", University of Seoul, June 2012, Doctorate thesis.
- [8] O. Kröcher and M. Elsener, "Chemical deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ - TiO_2 SCR catalysts by additives and Impurities from fuels, Lubrication oils, and urea solution I. Catalytic studies", *Appl. Catal. B.* 75 (2008) 215.
- [9] D. Nicosia, M. Elsener, O. Kröcher and P. Jansohn, "Basic investigation of the chemical deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ - TiO_2 SCR catalysts by potassium, calcium, and phosphate", *Catal. Lett.* 42-43 (May. 2007) 333.
- [10] L. Chen, J. Li and M. Ge, "The poisoning effect of alkali metals doping over nano V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 ", *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 531.