

TERESA GRZYBEK\*, JERZY KLINIK\*\*, BOGDAN SAMOJEDEN\*\*\*

## **Badanie węgla aktywnego modyfikowanego związkami azotu i manganu w reakcji redukcji tlenku azotu amoniakiem**

### Słowa kluczowe

Węgiel aktywny, SCR

### Streszczenie

Węgłe aktywne modyfikowane związkami azotu i manganu badano jako katalizatory w reakcji selektywnej redukcji NO amoniakiem. Wprowadzenie powierzchniowych grup azotowych zwiększyło aktywność, selektywność do  $N_2$  i stabilność zarówno w obszarze niskotemperaturowym (413 K), jak i średniotemperaturowym (573 K). Promowanie manganem prowadziło do dodatkowego wzrostu aktywności. Jednakże selektywność i stabilność pozostały korzystne jedynie w 413 K i silnie pogarszały się w 573 K.

### Wprowadzenie

Selektywna redukcja katalityczna NO amoniakiem (SCR) jest obecnie jedyną metodą używaną na skalę przemysłową do oczyszczania gazów odlotowych ze źródeł stacjonarnych z tlenków azotu. Stosowany obecnie na skalę przemysłową katalizator zawierający tlenek wanadu (V), tlenek wolframu (VI) oraz tlenek tytanu naniesione na monolit ceramiczny wykazuje dobrą aktywność w zakresie średnich temperatur od około 523 do 673 K (Heck, Farrauto 1995). Katalizator taki może być umieszczony w instalacji w jednej z trzech pozycji: (1) przed odpylaczem, (2) między odpylaczem a urządzeniem odsiarczającym, lub (3) na wyjściu z komina (za odpylaczem i urządzeniem odsiarczającym) (Ertl, Knözinger, Weitkamp 1997). Umieszczenie katalizatora w pozycji 1 i 2 naraża go na szkodliwe działanie

---

\* Prof. dr hab., \*\* Dr, \*\*\* Mgr inż., Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

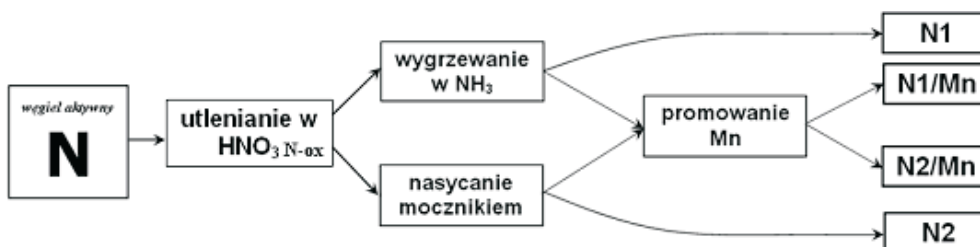
pyłów i/lub ditlenku siarki, co prowadzi do skrócenia jego czasu działania. Umieszczenie katalizatora w pozycji 3, wymaga podgrzewania oczyszczanych gazów. Na wyjściu z kolumny zwykle temperatura nie przekracza 423 K, a w tej temperaturze katalizator wanadowy nie ma wystarczającej aktywności. Poszukuje się zatem materiałów katalitycznych, które byłyby odpowiednie dla takich warunków. Materiały węglowe (węgle aktywne czy koksy aktywne) zostały zaproponowane dla niskich temperatur (poniżej 473 K) jako przemysłowa alternatywa w procesach Bergbau-Forschung czy Mitsui. Jednak z powodu niskiej aktywności materiały takie używane są w reaktorze ze złożem ruchomym i poddawane periodycznej regeneracji, co stwarza pewne kłopoty. Wykorzystanie materiałów węglowych w reaktorach ze złożem stałym wymaga znacznego poprawienia ich aktywności.

W literaturze proponuje się następujące modyfikacje, które mogą dać w wyniku poprawę efektywności w procesie SCR : (a) zwiększenie ilości powierzchniowych tlenowych grup kwasowych (Szymański, Grzybek, Papp 2004; Teng i in. 2001; Hsu, Teng, 2001), (b) wprowadzenie powierzchniowych grup azotowych o charakterze zasadowym (Szymański, Grzybek, Papp 2004; Muniz, Marban, Fuertes, 2000, Ku i in. 1994), oraz (c) promowanie tlenkami/wodorotlenkami niektórych metali d-elektronowych np. manganu, miedzi, żelaza, wanadu czy chromu (Grzybek, Pasał, Papp 1999; Marban, Fuertes 2001; Zhu i in. 1999; Zhu i in. 2000; Pasał i in. 1998; Grzybek, Papp 1992).

W pracy porównano właściwości katalityczne w reakcji SCR materiałów węglowych modyfikowanych dwoma rodzajami związków azotu (amoniak lub mocznik) oraz promowanych tlenkami manganu w obszarze niskotemperaturowym (413 K) oraz średnotemperaturowym (573 K).

## 1. Część doświadczalna

Na rysunku 1 przedstawiono schemat preparatyki badanych próbek. Nośniki otrzymano przez utlenianie handlowego węgla aktywnego N (produkcji Gryfskand, Hajnówka) stężonym kwasem azotowym (V), a następnie wygrzewanie w strumieniu  $\text{NH}_3$  w temperaturze 1073 K przez 2 godziny i chłodzenie w strumieniu tego gazu do temperatury pokojowej (próbka N1) lub nasycanie roztworem mocznika przy zastosowaniu metody pierwszej



Rys. 1. Schemat preparatyki badanych próbek

Fig. 1. The preparation procedure for the studied samples

wilgotności, a następnie wygrzewanie w strumieniu powietrza w temperaturze 623 K przez 2 godziny (N2). Preparatyka z użyciem mocznika jest zmodyfikowaną wersją procedury opisanej przez Pietrzaka i współprac. (Pietrzak, Wachowska, Nowicki 2006). Autorzy ci wygrzewali stały mocznik zmieszany z węglem aktywnym, a następnie stabilizowali próbki przez wygrzewanie w powietrzu. Procedura taka była znacznie bardziej efektywna, jeżeli chodzi o ilość stabilnie związanego azotu niż alternatywne metody, w których do preparatyki użyto mocznika i prekursorów węglowych i poddano je następnie karbonizacji i/lub aktywacji.

Oba nośniki promowano 5% wag. Mn przy zastosowaniu azotanu (V) manganu (II) i metody mokrej impregnacji (N1/Mn i N2/Mn).

Dla otrzymanych nośników (N1, N2) oraz katalizatorów (N1/Mn, N2/Mn) oraz, dla porównania dla wyjściowego węgla aktywnego N i formy utlenionej  $\text{HNO}_3$  (N-ox), wykonano badania składu elementarnego (C, H, N) za pomocą analizatora Vario-EL (prod. Elementar-Analyse Systeme GmbH, Hanau).

Badania właściwości katalitycznych: aktywności, selektywności do  $\text{N}_2$  (ilości wytwarzanego  $\text{N}_2\text{O}$ ) oraz stabilności (ilości wytwarzanego  $\text{CO}_2$ ) przeprowadzono w następujących warunkach: mikroreaktor ze złożem stałym; mieszanina reakcyjna: 800 ppm NO, 800 ppm  $\text{NH}_3$ , 3%  $\text{O}_2$ , He; temperatury reakcji: 413 K (obszar niskotemperaturowy SCR) i 573 K (obszar średnotemperaturowy SCR); szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej: 100 ml/min; masa katalizatora: 400 mg. Przed reakcją nośniki i katalizatory kalcynowano in situ w reaktorze w przepływie helu (100 ml/min) w temperaturze 523 K przez 2 godziny. Doboru warunków kalcynacji dokonano w oparciu o pracę Grzybek i współprac. (Grzybek i in. 1999). Na wyjściu z reaktora kontrolowano w sposób ciągły stężenie NO,  $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$  za pomocą niedyspersyjnego spektrometru NDIR (Hartmann und Braun).

## 2. Wyniki i dyskusja

### 2.1. Skład próbek

W tabeli 1 przedstawiono skład elementarny (C,H,N) badanych nośników i katalizatorów w porównaniu do wyjściowego węgla aktywnego N oraz jego formy utlenionej N-ox. Z zamieszczonych danych widać, że utlenienie węgla aktywnego prowadzi do zmniejszenia ilości C oraz wprowadzenia pewnej ilości grup azotowych na powierzchnię. Badania XPS (Grzybek i in. 1998) pokazały, że podczas modyfikacji stężonym  $\text{HNO}_3$  następuje wymywanie części popiołu oraz tworzenie powierzchniowych grup tlenowych i grup nitrowych. Grupy takie prowadzą do znacznego zwiększenia kwasowości powierzchni (Bandosz i in. 1997). Po modyfikacji  $\text{NH}_3$  w 1073 K próbka N1 zawierała więcej pierwiastka C niż utleniany węgiel aktywny N-ox, co wskazuje na to, iż obok wprowadzania grup azotowych na powierzchnię, amoniak odgrywa również rolę czynnika aktywującego, podobnie, jak to stwierdzono w pracy Manguna i współprac. (Mangun, DeBarr, Economy 2001). Ilość

TABELA 1

Analiza elementarna (C,H,N) badanych próbek

TABLE 1

Elemental analysis for the studied samples

Próbka	Skład elementarny [% mas]		
	C	H	N
N	65,83	1,19	0,46
N-ox	58,13	2,27	0,97
N1	86,98	1,02	1,43
N2	61,78	1,21	3,13
N1/Mn	62,64	2,01	2,26
N2/Mn	48,49	2,07	3,87

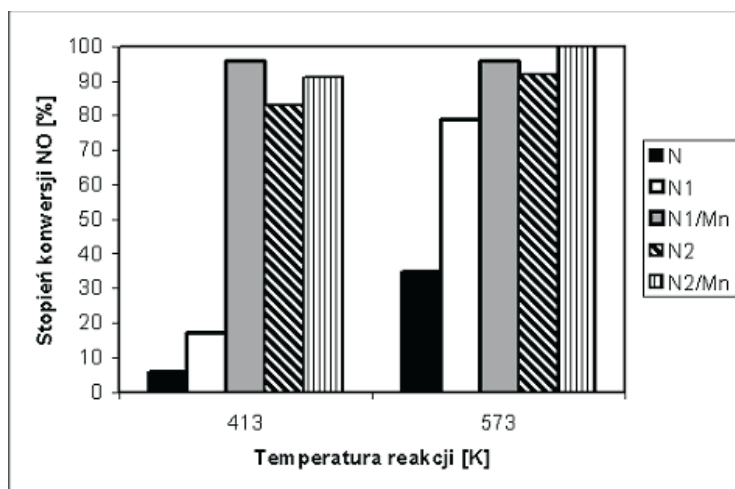
wprowadzonego azotu była jednak niewielka. Węgiel aktywny N2 zawiera tylko nieco więcej pierwiastka węgla niż N-ox (a mniej niż wyjściowy węgiel N). Równocześnie zawiera on więcej azotu, aczkolwiek część ta jest mniejsza od wprowadzanych podczas modyfikacji 5% mas. Wskazuje to, iż część mocznika nie zostaje trwale związana z powierzchnią i ulega rozkładowi lub desorpcji podczas procedury wygrzewania w powietrzu.

Ilość N jest znacznie większa dla N1/Mn i nieco większa dla N2/Mn w porównaniu z odpowiednim nośnikiem, co związane jest z wprowadzaniem materiału aktywnego z roztworu azotanu (V) manganu (II). Ilość pierwiastka węgla jest natomiast mniejsza.

## 2.2. Aktywność katalityczna

Na rysunku 2 przedstawiono stopień konwersji NO dla nośników modyfikowanych związkami azotu oraz katalizatorów manganowych w porównaniu do niemodyfikowanego węgla aktywnego N. Z rysunku można wnioskować, że:

- modyfikacja związkami azotu prowadzi do zwiększenia aktywności materiałów węglowych, przy czym zastosowanie roztworu mocznika okazało się znacznie bardziej efektywne niż wygrzewanie w strumieniu  $\text{NH}_3$  w 1073 K, zwłaszcza dla reakcji SCR w obszarze niskotemperaturowym;
- wprowadzenie tlenków/wodorotlenków manganu dodatkowo prowadzi do zwiększenia aktywności. Katalizator N1/Mn w temperaturze 413 K oraz N1/Mn i N2/Mn w temperaturze 573 K usuwają cały NO z mieszaniny reakcyjnej i być może, iż ich aktywność jest tak wysoka, iż nie jest wykorzystywany cały katalizator;
- aktywność układu się w szereg:
  - w obszarze niskotemperaturowym:  $\text{N1/Mn} \approx \text{N2/Mn}$  ( $x(\text{NO}) = 94 \pm 3\%$ )  $> \text{N2} \gg \text{N1} > \text{N}$ ,
  - w obszarze wysokotemperaturowym:  $\text{N2/Mn} \approx \text{N1/Mn}$  ( $x(\text{NO}) \approx 100\%$ )  $> \text{N2} > \text{N1} \gg \text{N}$ .

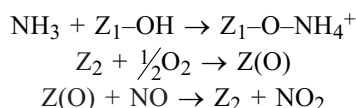


Rys. 2. Stopień konwersji NO dla węgla aktywnych modyfikowanych związkami azotu i manganu w porównaniu z niemodyfikowanym węglem aktywnym

Fig. 2. NO conversion for active carbons modified with nitrogen and manganese compounds in comparison to untreated carbon

Zatem zastosowanie procedury preparatywnej składającej się z: (1) utleniania wstępnego nośnika węglowego, (2) (a) modyfikacji w strumieniu  $\text{NH}_3$  w 1073 K lub (b) nasycenia go roztworem mocznika, z następującym potem wygrzewaniem w strumieniu powietrza, oraz (3) nasycenia związkami manganu, daje w wyniku bardzo aktywne katalizatory zarówno w obszarze niskotemperaturowym, jak i średnotemperaturowym.

Powodem wysokiej aktywności nośników i katalizatorów jest obok wprowadzanych  $\text{MnO}_x$  wytworzenie na powierzchni grup azotowych. Przyjmuje się, iż mechanizm reakcji można opisać równaniami:

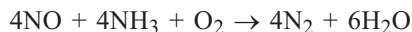


gdzie  $\text{Z}_1$  i  $\text{Z}_2$  centra katalityczne na powierzchni materiałów węglowych.

Centra  $\text{Z}_1$  mają charakter kwasowy, a zatem powiązane są z materiałem aktywnym oraz ewentualnymi powierzchniowymi grupami tlenowymi. Wprowadzone na powierzchnię grupy azotowe są centrami sorpcji NO (Matzner, Boehm 1998; Yang, Kaneko 2002) lub  $\text{NO}_2$  (Muniz, Marban, Fuertez 1999) i pełnią rolę centrum  $\text{Z}_2$ .

### 2.3. Selektywność katalizatorów

Oprócz aktywności, katalizator do selektywnej redukcji katalitycznej NO amoniakiem musi odznaczać się wysoką selektywnością do  $\text{N}_2$ . W procesie SCR oprócz pożądanej reakcji głównej opisanej równaniem:

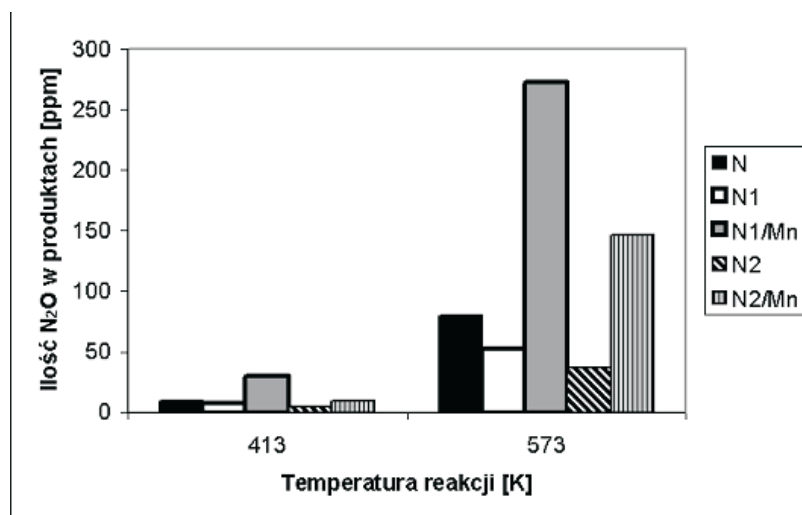


mogą występować reakcje uboczne redukcji NO do N<sub>2</sub>O lub ewentualnie utleniania związku redukującego (NH<sub>3</sub>) do N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O lub NO. Wszystkie te reakcje są niekorzystne, gdyż:

- 1) N<sub>2</sub>O jest gazem cieplarnianym o przekroju czynnym na rozpraszanie podczerwieni ok. 300 razy większym niż CO<sub>2</sub>,
- 2) utlenianie NH<sub>3</sub> do wyżej wymienionych produktów ubocznych powoduje jego ubytek ze strumienia oczyszczanych gazów, a co za tym idzie – spadek stopnia konwersji NO.

Na rysunku 3 zestawiono ilość N<sub>2</sub>O w strumieniu produktów dla badanych katalizatorów w obszarze niskotemperaturowym (413 K) i śródotemperaturowym (573 K). Z rysunku można wnioskować, że:

- wprowadzenie powierzchniowych grup azotowych zmniejsza ilość wytwarzanego tlenku diazotu (zwiększa selektywność do N<sub>2</sub>) zarówno w obszarze niskotemperaturowym, jak i śródotemperaturowym;
- wprowadzony materiał aktywny obniża selektywność do N<sub>2</sub> w stosunku do azotowanych nośników, przy czym efekt ten jest niewielki w temperaturze 413 K i bardzo znaczący w temperaturze 573 K. Powodem różnic w selektywności katalizatorów N1/Mn i N2/Mn jest najprawdopodobniej sposób rozkładu materiału aktywnego na powierzchni katalizatorów. Podobne efekty rejestrowano dla węgla aktywnych (nie-modyfikowanych związkami azotu) promowanych tlenkami/wodorotlenkami Mn (Grzybek, Pasel, Papp 1999). Materiały węglowe o znaczącej kwasowości promowane Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zawierały małe klasterki MnO<sub>x</sub> (lub być może nawet pojedyncze kationy), podczas gdy na nieutlenionych wstępnie materiałach węglowych o niższej



Rys. 3. Ilość N<sub>2</sub>O w strumieniu produktów dla węgla aktywnych modyfikowanych związkami azotu i manganu w porównaniu z niemodyfikowanym węglem aktywnym

Fig. 3. N<sub>2</sub>O formation for active carbons modified with nitrogen and manganese compounds in comparison to untreated carbon

kwasowości tworzyły się duże agregaty MnOx preferencyjnie na zewnętrznej powierzchni ziaren węglowych. Powstawania takich dużych agregatów można spodziewać się na nośniku N1. Zgodnie z pracą Muniza i współprac. (Muniz, Herrero, Fuertes 1998) modyfikacja węgla aktywnych NH<sub>3</sub> w 1073 K prowadzi do wytwarzania głównie grup zasadowych. Podobnie Jansen i van Bekkum (Jansen, van Bekkum 1994) stwierdzili, iż utlenianie węgla aktywnego HNO<sub>3</sub>, a następnie modyfikacja NH<sub>3</sub> w 883 K, prowadziła do zmniejszenia ilości powierzchniowego tlenu. Oddziaływanie natomiast powietrzem w umiarkowanych temperaturach (poniżej 773 K) prowadzi do powstania na powierzchni grup o charakterze kwasowym. Równocześnie badania termoprogramowanej desorpcji dla próbki N-ox nasycanej mocznikiem pokazały, że część mocznika rozkłada się w temperaturze około 370 do około 600 K do CO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub>. Powstały in situ ditlenek węgla może również utleniać powierzchnię materiału węglowego w 523 K i prowadzić do wytworzenia na niej tlenowych grup funkcyjnych. Te ostatnie powinny prowadzić do bardziej równomiernego rozkładu MnOx na powierzchni i preferencyjnego tworzenia małych klastrów;

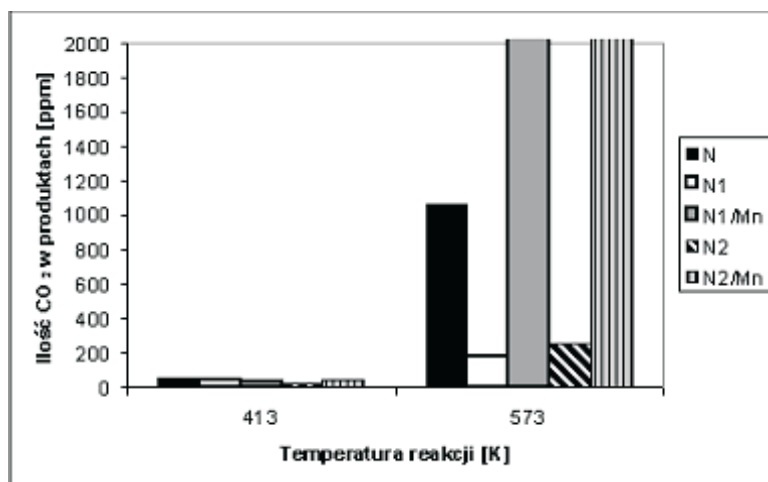
- powstający N<sub>2</sub>O pochodzi w przypadku obu katalizatorów N1/Mn i N2/Mn w przeważającym stopniu z reakcji ubocznej SCR (tj. NO + NH<sub>3</sub> daje jako produkty N<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O), a nie reakcji utlenienia NH<sub>3</sub>. Wskazuje na to niemal 100% stopień konwersji NO. W przypadku, gdyby reakcja utleniania NH<sub>3</sub> miała szybkość większą od reakcji SCR, wówczas w zastosowanych warunkach (stosunek NO : NH<sub>3</sub> = 1, czyli zgodny ze stechiometrią reakcji SCR) w mieszaninie reakcyjnej byłaby niewystarczająca ilość czynnika redukującego, co musiałoby skutkować spadkiem stopnia konwersji.

#### 2.4. Stabilność katalizatorów

Istotnym czynnikiem dla katalizatorów na bazie materiałów węglowych jest ich stabilność w obecności tlenu, którego znaczne ilości zawierają gazy odlotowe ze źródeł stacjonarnych. Jak wykazano w szeregu prac (np. Grzybek, Papp 1992; Muniz, Marban, Fuertes 2000) obecność tlenu jest konieczna dla uzyskania wysokiego stopnia konwersji NO w reakcji selektywnej redukcji katalitycznej NO amoniakiem, a przyczynę tego efektu upatruje się w omawianym wyżej mechanizmie reakcji. Niemniej jednak materiały węglowe w obecności tlenu mogą podlegać reakcji zgazowania do CO<sub>2</sub>.

Na rysunku 4 przedstawiono ilość CO<sub>2</sub> w strumieniu produktów reakcji dla badanych układów. Z rysunku widać, że:

- w temperaturze 413 K ilość wytwarzanego CO<sub>2</sub> jest bardzo niewielka, dla nośników modyfikowanych mocznikiem nawet nieco mniejsza niż dla wyjściowego węgla aktywnego N;
- w obszarze średniotemperaturowym (573 K) ilość wytwarzanego CO<sub>2</sub> znacznie wzrasta, niemniej jednak stabilność nośników zawierających grupy azotowe jest znacznie lepsza (mniejsze zgazowanie do CO<sub>2</sub>) niż dla niemodyfikowanego węgla



Rys. 4. Ilość CO<sub>2</sub> w strumieniu produktów dla węgla aktywnych modyfikowanych związkami azotu i manganu w porównaniu z niemodyfikowanym węglem aktywnym

Fig. 4. CO<sub>2</sub> formation for active carbons modified with nitrogen and manganese compounds in comparison to untreated carbon

aktywnego N. Mang i współprac. (Mang i in. 1992) badali węgle aktywne otrzymane przez karbonizację i aktywację z prekursora węglowego (sacharoza) z dodatkiem mocznika, chlorowodoru glukozaminy, uracylu, hydroksymetylopirydyny i pikoliloaminy. Dla tak otrzymanych materiałów węglowych prowadzono reakcję utleniania mieszaniną 5% O<sub>2</sub> w argonie w temperaturze 773 do 873 K. Węgłe aktywne zawierające azot wykazywały zwiększoną odporność na utlenianie;

- katalizatory manganowe wytwarzają natomiast znacznie więcej CO<sub>2</sub> niż układy niemodyfikowane – poza zakresem mierzalności analizatora (czyli ponad 2000 ppm).

### Wnioski

Modyfikacja węgla aktywnego NH<sub>3</sub> w 1073 K lub roztworem mocznika z następującym potem wygrzewaniem w strumieniu powietrza daje w wyniku nośniki zawierające odpowiednio 1,4 i 3,7% mas. N. Zarówno nośniki, jak i katalizatory promowane manganem, wykazują lepsze właściwości katalityczne w obszarze niskotemperaturowym (413 K) niż niepromowany węgiel aktywny. Aktywność w tej temperaturze układa się w szeregu: węgiel aktywny modyfikowany NH<sub>3</sub> i MnOx ≈ węgiel aktywny promowany mocznikiem i MnOx > węgiel aktywny modyfikowany mocznikiem > węgiel aktywny modyfikowany NH<sub>3</sub> > niemodyfikowany węgiel aktywny. Również selektywność do N<sub>2</sub> jest dobra w obszarze niskotemperaturowym, przy czym próbka N1/Mn wytwarza nieco więcej N<sub>2</sub>O niż pozostałe. Aktywność w reakcji zgazowania do CO<sub>2</sub>, decydująca o stabilności katalizatora, jest w ob-



szarze niskotemperaturowym, w porównaniu z niemodyfikowanym węglem aktywnym, nieco bardziej korzystna dla azotowanych nośników i nie gorsza dla próbek zawierających tlenki manganu jako materiał aktywny. W obszarze wysokotemperaturowym węgle aktywne azotowane mają również korzystne właściwości katalityczne: wysoką aktywność, selektywność do  $N_2$  i stabilność – znacznie lepsze niż wyjściowy materiał N. Katalizatory zawierające MnOx wykazują w temperaturze 573 K wysoką aktywność, ale selektywność i stabilność nie jest wystarczająca.

Zatem dla szczególnie interesującego dla selektywnej redukcji katalitycznej NO amoniakiem obszaru niskotemperaturowego jako najlepszy katalizator można wytypować węgiel aktywny modyfikowany roztworem mocznika, wygrzewany w powietrzu w 623 K oraz promowany tlenkami wodorotlenkami manganu.

Praca wykonana w ramach badań statutowych 11.11.210.109.

#### LITERATURA

- Bandosz T.J., Buczek B., Grzybek T., Jagiełło J., 1997 – The determination of surface changes in active carbons by potentiometric titration and water vapour adsorption. *Fuel*, 76, s. 1409.
- Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., 1997 – Handbook of heterogeneous catalysis. Vol. 4. Weinheim, VCH, 1997.
- Grzybek T., Klinik J., Rogóż M., Papp H., 1998 – Manganese supported catalysts for selective reduction of nitrogen oxides with ammonia. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94, s. 2843.
- Grzybek T., Papp H., 1992 – Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia on  $Fe^{3+}$ -promoted active carbon. *Appl. Catal. B*, 1, s. 271.
- Grzybek T., Pasel J., Papp H., 1999 – Supported Manganese Catalyst for the Selective Catalytic reduction of nitrogen Oxides with Ammonia. Part II. Catalytic Experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, s. 341.
- Heck R.M., Farrauto R.J., 1995 – Catalytic Air Pollution Control. Commercial Technology, ed. Van Nostrand Reinhold, Thompson Publ. Cp., New York.
- Hsu L.-Y., Teng H., 2001 – Catalytic NO reduction with  $NH_3$  Over carbons modified by acid oxidation and metal impregnation and its kinetic studies. *Appl. Catal. B*, 35, 21.
- Jansz R.J.J., van Bekkum H., 1994 – Amination and amoxidation of Activated Carbons. *Carbon*, 32, s. 1507.
- Ku B.J., Lee J.K., Park D., Ree H.-K., 1994 – Treatment of Activated Carbon To Enhance Catalytic Activity for Reduction of Nitric Oxide with Ammonia. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, s. 2868.
- Mang D., Boehm P., Stańczyk K., Marsh H., 1992 – Inhibiting effect of incorporated nitrogen on the oxidation of microcrystalline carbons. *Carbon*, 30, s. 391.
- Mangun C.L., DeBarr J. A., Economy J., – 2001, Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers. *Carbon*, 39, s. 1689.
- Marban G., Fuertes A.B., 2001a – Low-temperature SCR of  $NO_x$  with  $NH_3$  over Nomex™ rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides: Part I. Effect of pre-conditioning of the carbonaceous support. *Appl. Catal. B*, 34, s. 43.
- Matzner S., Boehm H.P., 1998 – Influence of nitrogen doping on the adsorption and reduction of nitric oxide by activated carbons. *Carbon*, 36, s. 1697.
- Muniz J., Herrero J.E., Fuertes A.B., 1998 – Treatments to enhance the  $SO_2$  capture by activated carbon fibres. *Appl. Catal. B*, 18, s. 171.

- Muniz J., Marban G., Fuertes A.B., 1999 – Low temperature selective catalytic reduction of NO over polyarylamide-based carbon fibres. *Appl. Catal. B*, 23, s. 25.
- Muniz J., Marban G., Fuertes A.B., 2000 – Low temperature Selective Catalytic Reduction of NO over modified activated carbon Fibers. *Appl. Catal. B*, 27, s. 27.
- Pasel J., Käßner P., Montanari B., Gazzano M., Vaccari A., Makowski W., Łojewski T., Dziembaj R., Papp H., 1998 – Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B*, 18, s. 199.
- Pietrzak R., Wachowska H., Nowicki P., 2006 – Preparation on Nitrogen-Enriched Activated Carbons from Brown Coal. *Energy & Fuels*, 20, s. 1275
- Szymański G., Grzybek T., Papp H., 2004 – Influence of nitrogen surface functionalities on the catalytic activity of activated carbon in low temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Catal. Today*, 90, s. 51.
- Teng H., Tu Y-T., Lai Y-C., Lin C-C., 2001 – Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon catalysts: The effects of treating carbon with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>. *Carbon*, 39, s. 575.
- Yang Ch.-M., Kaneko K., 2002 – Nitrogen-Doped Activated Carbon Fiber as an Applicant for NO Adsorbent. *J. Colloid and Interface Science*, 255, s. 236.
- Zhu Z., Liu Z., Liu S., Niu H., Hu T., Liu T., Xie Y., 2000 – NO reduction with NH<sub>3</sub> over an activated carbon-supported copper oxide catalysts at low temperatures. *Appl. Catal. B*, 26, s. 25.
- Zhu Z., Liu Z., Niu H., Liu S., 1999b – Promotional Effect of SO<sub>2</sub> on Activated Carbon-Supported Vanadia Catalyst for NO Reduction by NH<sub>3</sub> at Low Temperatures. *J. Catal.*, 187, s. 245.

TERESA GRZYBEK, JERZY KLINIK, BOGDAN SAMOJEDEN

**THE INVESTIGATION OF ACTIVE CARBON MODIFIED WITH NITROGEN AND MANGANESE COMPOUNDS  
IN THE REACTION OF REDUCTION OF NITRIC OXIDE WITH AMMONIA**

**Key words**

Active carbons, SCR

**Abstract**

Active carbons modified with nitrogen compounds and promoted with manganese oxides were studied as catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia. The introduction of nitrogen surface species led to the increase in activity, selectivity to N<sub>2</sub> and stability both in low (413 K) and medium (573 K) temperature region. The promotion with manganese oxides led to an additional increase in activity. However, for Mn-containing catalysts selectivity to N<sub>2</sub> and stability stayed good only at 413 K and deteriorated strongly at 573 K.