

TERESA GRZYBEK*

Możliwości zastosowania modyfikowanych materiałów węglowych w reakcji usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych ze źródeł stacjonarnych

Słowa kluczowe

Tlenki azotu, materiały węglowe

Streszczenie

W pracy przedstawiono dyskusję badań nad modyfikacją materiałów węglowych w aspekcie ich możliwego zastosowania jako katalizatorów selektywnej redukcji tlenku azotu amoniakiem. Szczególną uwagę poświęcono: (1) modyfikacji grup powierzchniowych (grupy tlenowe i azotowe), (2) promowaniu tlenkami/wodorotlenkami metali d-elektronowych, oraz (3) wpływowi obecności SO_2 i H_2O w gazach odlotowych.

Wprowadzenie

Zrównoważony rozwój energetyczny jest złożonym zagadnieniem, które obejmuje zarówno problemy surowcowe (oszczędność surowców energetycznych, zastosowanie odnawialnych źródeł energii itp.), oszczędności energii oraz ochrony środowiska. Jednym z podstawowych tematów jest ochrona atmosfery przed powstającymi na skutek procesów spalania tlenkami azotu. Tlenki azotu NO i NO_2 (w dalszym ciągu nazywane NO_x) mają szkodliwy wpływ na skutek tworzenia kwaśnych deszczów, jak również oddziaływania na warstwę ozonową. Istnieją dwie zasadnicze strategie rozwiązania tego problemu: (1) metody pierwotne, np. poprawa procesów spalania lub wprowadzenie spalania katalitycznego, w którym temperatura procesu jest znacznie niższa niż w przypadku spalania płomieniowego, co powoduje, iż

* Prof. dr hab., Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

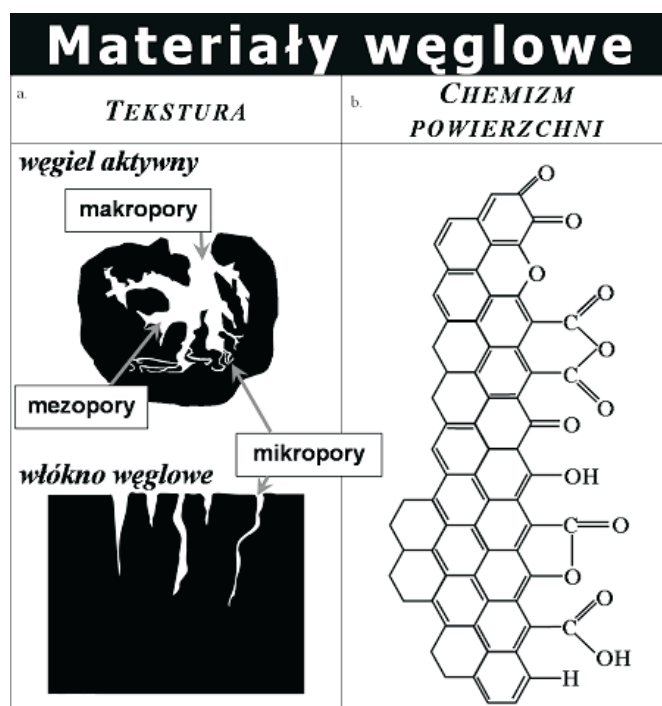
nie wytwarzają się tzw. „termiczne tlenki azotu”, oraz (2) metody wtórne polegające na oczyszczaniu gazów odlotowych. W przypadku źródeł stacjonarnych jedyną metodą stosowaną na skalę przemysłową jest selektywna redukcja katalityczna NO_x amoniakiem (SCR) (Hagen 2006). Powszechnie stosowany w tej metodzie katalizator $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ na monolicie ceramicznym odznacza się dobrymi właściwościami jedynie w obszarze średnio-temperaturowym (od ok. 523 do 673 K) (Heck, Farrauto 1995) i wymaga umieszczenia albo przed odpylaczem lub za odpylaczem ale przed instalacją odsiarczającą, co, w obu przypadkach, prowadzi do skrócenia jego czasu życia. Na wyjściu z komina (w temperaturze gazów ok. 423 K) katalizator wanadowy charakteryzuje się zbyt małą aktywnością. Innym możliwym do przyjęcia rozwiązaniem jest zastosowanie materiałów węglowych, jak to proponują metody Bergbau Forschung i Mitsui. Wadą tego rozwiązania jest jednak stosunkowo niska aktywność takich katalizatorów i dlatego wciąż prowadzi się liczne badania nad ich poprawą.

Celem pracy jest dyskusja możliwości modyfikacji materiałów węglowych w aspekcie poprawy ich właściwości katalitycznych w reakcji usuwania tlenków azotu amoniakiem w temperaturach poniżej 473 K.

1. Budowa materiałów węglowych

Wśród materiałów węglowych możliwych do zastosowania w reakcji SCR szczególną uwagę zwraca się na węgle aktywne i włókna węglowe. Aczkolwiek różnego pochodzenia i otrzymywane w różnych procesach technologicznych, odznaczają się one znaczącą powierzchnią właściwą (od kilkuset do nawet 3000 m^2/g) oraz teksturą porowatą o różnym stopniu skomplikowania (rys. 1a). W przypadku węgla aktywnych mikropory stanowiące główny układ porowaty są dostępne przez skomplikowany system makro- i mezoporów, co wpływać może na znaczące ograniczenia dyfuzyjne. W przeciwieństwie do tego, włókna węglowe mają mikropory dostępne bezpośrednio z powierzchni zewnętrznej, co ogranicza wpływ dyfuzji na szybkość reakcji (Mochida i in. 2000). Węgale aktywne są zwykle produkowane w postaci pastylek lub granul, podczas gdy włókna węglowe można przygotować w postaci materiałów lub mat. Preparatyka wymaganych przez przemysł monolitów jest problemem trudnym w przypadku węgla aktywnych i nieco łatwiejszym w przypadku włókien węglowych. Ostatnio dużo uwagi poświęca się również rozwiązaniom specjalnym np. brykietom węglowym (Lázaro i in. 2007), monolitom węglowo-węglowym lub nieorganiczno-węglowym.

Na powierzchni materiałów węglowych występują grupy funkcyjne. Ich rodzaj i ilość zależą od pochodzenia próbek, procesów ich otrzymywania oraz ewentualnych modyfikacji. Istotne znaczenie w przypadku materiałów węglowych ma fakt, iż ilość i rodzaj takich grup można regulować przy pomocy odpowiednich procedur modyfikacji. Na rysunku 1b przedstawiono schematycznie najczęściej spotykane grupy powierzchniowe – funkcyjne grupy tlenowe o charakterze kwasowym i zasadowym. Ostatnio duże zainteresowanie w aspekcie zastosowania do reakcji SCR budzi również wprowadzanie na powierzchnię grup azotowych o charakterze zasadowym.



Rys. 1. Budowa materiałów węglowych

(a) struktura porowata węgla aktywnych i włókien węglowych, (b) powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne

Fig. 1. The structure of carbonaceous materials

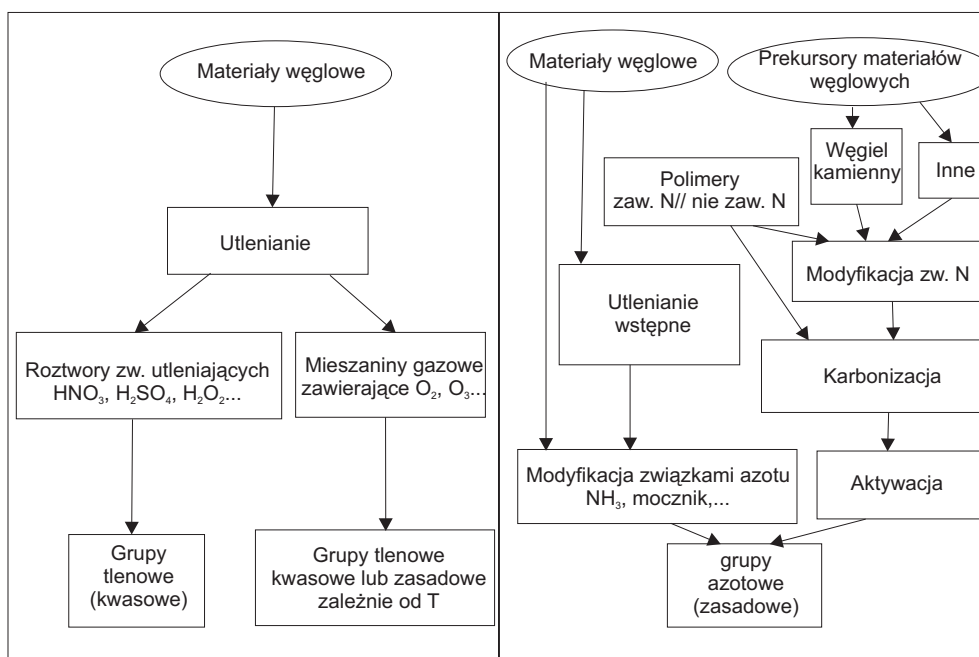
(a) porous structure of active carbons and carbon fibers, (b) O-containing surface functionalities

Oprócz modyfikacji grup powierzchniowych materiały węglowe mogą być promowane tlenkami/wodorotlenkami metali d-elektronowych, co znacząco poprawia ich właściwości katalityczne. Należy przy tym zaznaczyć, iż węgle aktywne (lub włókna węglowe) nie spełniają tu jedynie roli typowych nośników. Dowodem na to mogą być badania Yoshikawy i Yasutake (Yoshikawa, Yasutake, Mochida 2000), którzy wykazali, że w przypadku naniesienia tego samego materiału aktywnego na różne nośniki aktywność wzrastała w szeregu: węgiel aktywny > Al_2O_3 > SiO_2 .

2. Grupy powierzchniowe – modyfikacja i wpływ na reakcję SCR

Na rysunku 2 schematycznie przedstawiono metody zmiany ilości i/lub rodzaju grup powierzchniowych, a w tabeli 1 zebrano prace opisujące wpływ takich grup na właściwości katalityczne w reakcji SCR. Pozytywny wpływ na redukcję tlenków azotu amoniakiem mają grupy zawierające azot, oraz, w nieco mniejszym stopniu, grupy tlenowe.

Rodzaj i ilość powierzchniowych grup tlenowych na materiałach węglowych można regulować za pomocą procesów utleniania utleniaczami w fazie gazowej (tlen, powietrze,



Rys. 2. Metody modyfikacji ilości i/lub rodzaju powierzchniowych grup tlenowych

Fig. 2. The methods of modification of the amount and/or type of surface functionalities on carbonaceous mate

ozon itp.) lub w fazie ciekłej (roztwory silnie utleniających związków np. HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 itp.) (por. rys. 2.). Zastosowanie utleniaczy w fazie ciekłej jest bardziej efektywne i prowadzi do większej ilości grup (ewentualnie grup o większej kwasowości) niż utlenianie np. powietrzem. Wprowadzone powierzchniowe grupy kwasowe zwiększają stopień konwersji NO. Ilustrują to prace:

- Komatsubary i współprac. (Komatsubara i in. 1984), którzy pokazali, iż utlenianie węgla aktywnych przygotowanych z węgla lub poliakrylonitrylu H_2SO_4 prowadziło do zwiększenia stopnia konwersji odpowiednio o 20 lub 40%;
- Tenga i współprac. (Teng i in. 2001), którzy porównywali aktywność katalityczną węgla aktywnych utlenianych roztworami H_2SO_4 i HNO_3 , stwierdzili, iż ostateczny efekt zależał od tego, czy reakcję prowadzono w obecności czy nieobecności tlenu. W pierwszym przypadku stopień konwersji tworzył szereg: węgiel aktywny modyfikowany HNO_3 (ACN) > w.akt. modyfikowany H_2SO_4 (ACS) > niemodyfikowany węgiel aktywny (AC), a w drugim: ACN > AC > ACS.

Na ogół utlenianie nie prowadzi jednak do bardzo znaczącego wzrostu stopnia konwersji (Szymański, Grzybek, Papp 2004; Hsui, Teng 2001).

Ostatnio dużo uwagi poświęca się generowaniu na powierzchni materiałów węglowych grup zawierających azot. Można je otrzymać albo przez zastosowanie jako materiału wyjściowego polimerów zawierających azot lub dodanie do typowych materiałów węglowych

TABELA 1

Badania wpływu modyfikacji powierzchniowych grup funkcyjnych na materiałach węglowych na stopień konwersji NO w reakcji SCR

TABLE 1

Materiał węglowy	Rodzaj modyfikacji	Typ wprowadzonych grup funkcyjnych		Warunki reakcji*		Maksymalny stopień konwersji NO /%	Badania prowadzone w obecności w mieszaninie reakcyjnej			Literatura
		tlenowe	azotowe	O ₂	SO ₂		H ₂ O			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Węgiel aktywny	Utlenianie HNO ₃ lub H ₂ SO ₄	+	+	V= 400 ml/min T = 383-473 K 640 ppm NO, 640 ppm NH ₃ , 1% O ₂ m=1 g	Ca 90%	+	-	-	(Teng i in. 2001)	
Węgiel aktywny	Utlenianie HNO ₃	+	+	V= 300 ml/min T = 383-473 K 640 ppm NO, 640 ppm NH ₃ , 1% O ₂ m=1 g	Ca 10%	+	-	-	(Hsu, Teng 2001)	
Węgiel aktywny	Utlenianie HNO ₃ Modyfikacja NH ₃ w T=1073 K	+	+	V=100 ml/min T=413-573 K 800 ppm NO, 800 ppm NH ₃ , 3% O ₂ , He; m = 0.4 g	Ca 88%	+	-	-	(Szymański, Grzybek, Papp 2004)	
Węgiel aktywny	Różne związki N (glukozamina, uracyl, picolylamin, 2-hydroksy-metyl-pirydyna)	-	+	V = 50 ml/min T = 385-550 K 500 ppm No, 550 ppm NH ₃ , 2% O ₂	Ca 100%	+	-	-	(Singoredjo i in. 1993)	
Węgiel aktywny	Mieszanina NH ₃ + O ₂ + N ₂ , 1073 K Utl. H ₂ SO ₄ Nasykanie (NH ₄) ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄	+	+	V=16,67 ml/s T=423 K 500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 3% O ₂ m=25 g	35-80%	+	-	-	(Ku i in. 1994)	

TAB. 1 CD.
TAB. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Włókna węglowe otrzymane z polimerów zaw. N	-	-	+	V=300 ml/min T=373-673 K 700 ppm NO, 800 ppm NH ₃ , 3% O ₂ , m=2g	Ca 40-100%	+	-	+	(Muniz, Marban, Fuertes 2000)
Włókna węglowe	1. N ₂ , 1073 K 2. NH ₃ , 1073 K 3. HNO ₃ , potem NH ₃ , 523 K 4. mieszanina powietrze-NH ₃ , 723 K	- - + +	- + + +	V=300 ml/min T=373-673 K 700 ppm NO, 800 ppm NH ₃ , 3% O ₂ , m=2g	Ca 20-70%	+	-	+	(Muniz, Marban, Fuertes 1999)
Węgiel aktywny	zwiększona zaw. N przez dodatek prekursora przed karbonizacją	-	+	V=300 ml/min; T=383-473 K m = 1g; 350-950 ppm NO, NH ₃ , 1% O ₂	3-12%	+	-	-	(Huang, Teng 2003)
Węgiel aktywny	NH ₃ , 1073K Roztwór mocznika, wygrzewanie w 623 K	- +	+ +	V= 100 ml/min T = 413 - 573 K 800 ppm NO, NH ₃ , 3 % O ₂ , He; m=0,4 g	100%	+	-	-	(Grzybek i in. 2007a)

V – szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej

m – masa katalizatora

T – temperatura reakcji

związków azotu, a następnie przeprowadzenie w odpowiednich warunkach karbonizacji i aktywacji (Singoredjo i in. 1993; Huang i Teng 2003; Muniz, Marban, Fuertes 1999). Innym sposobem jest modyfikacja już otrzymanych materiałów węglowych związkami azotu np. NH_3 (Szymański, Grzybek, Papp 2004; Muniz, Marban, Fuertes 2000), siarczanu amonu (Ku i in. 1994), mocznika (Grzybek i in. 2007a) itp. (por. rys. 2).

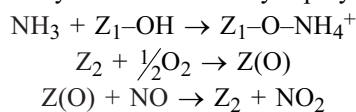
Wprowadzenie ugrupowań funkcyjnych zawierających azot prowadzi do wzrostu stopnia konwersji, przy czym efekt ostateczny jest silnie zależny od szeregu czynników preparatywnych, takich jak: (a) etap, na którym wprowadzano związki azotu (przed karbonizacją i aktywacją czy na gotowy węgiel aktywny), (b) rodzaj związku azotującego lub skład mieszaniny azotującej, (c) temperatura procesu azotowania, (d) ewentualna wstępna modyfikacja powierzchni węglowej przed procesem azotowania. Dotychczas badane procesy preparatyki bardzo znacznie różnią się od siebie i trudno je usystematyzować. Zebrano jednak pewną ilość informacji jakościowych:

- Singoredjo i współprac. (Singoredjo i in. 1993) badali węgle aktywne otrzymane przez nasycanie prekursora węglowego (sacharoza) różnymi związkami zawierającymi azot (glukozamina, uracyl, pikolylamina, 2-hydroksymetylopirydyna), a następnie karbonizację i aktywację. Najwyższy wzrost aktywności stwierdzono dla układu promowanego glukozaminą.
- Huang i Teng (Huang i Teng 2003) badali węgle aktywne o podobnej teksturze i zróżnicowanej zawartości azotu otrzymane z żywicy fenolowo-formaldehidowej promowanej różnymi ilościami m-fenylenodiaminy i gazyfikowanej w różnych warunkach. Otrzymano w ten sposób głównie grupy pirydynowe i pirolowe (lub pirydonowe). Wzrost aktywności w reakcji SCR nie był jednak proporcjonalny do ilości wprowadzonego azotu – największy efekt uzyskano dla węgla aktywnego zawierającego 6,6% mas. N.
- Muniz i współprac. (Muniz, Marban, Fuertes 1999) testowali kompozyty węgla-węgiel na bazie włókien węglowych Nomex i Kevlar. Monolity na bazie Nomexu okazały się bardziej aktywne niż na bazie Kevlaru. Temperatura karbonizacji nie miała wielkiego wpływu na stopień redukcji NO. Obecność pary wodnej w mieszaninie miała negatywny wpływ na aktywność katalityczną w temperaturach poniżej 250°C.
- Muniz i współprac. (Muniz, Marban, Fuertes 2000) porównali różne procedury wprowadzania azotowych grup funkcyjnych na gotowe włókno węglowe: (1) modyfikacja NH_3 w 1073 K, (2) utlenianie HNO_3 , a następnie modyfikacja NH_3 w 523 K, (3) modyfikacja mieszaniną powietrza i amoniaku w 723 K. Wszystkie procedury prowadziły do zwiększenia aktywności w reakcji SCR, a najskuteczniejsza była ostatnia z nich. Należy jednak zaznaczyć, iż dodatkowym czynnikiem wpływającym na wielkość uzyskanego efektu było pochodzenie modyfikowanego materiału węglowego – te przygotowane na bazie PAN lub żywicy fenolowej były skuteczniejsze w usuwaniu NO niż pochodzące z węgla kamiennych lub smoły ropopochodnej.
- Grzybek i współprac. (Grzybek i in. 2007a) porównali aktywność węgla aktywnego modyfikowanego gazowym NH_3 w 1073 K i wodnym roztworem mocznika, a na-

stępnie wygrzewanego w powietrzu lub azocie w $T = 623$ K. Otrzymano bardzo znaczny wzrost stopnia konwersji przy zachowaniu następujących warunków preparatyki: wstępne utlenienie węgla aktywnego przed promowaniem związkami N, zastosowanie mocznika jako prekursora N, wygrzewanie w powietrzu w 623 K.

- Porównanie wpływu tlenowych i azotowych powierzchniowych grup funkcyjnych dla tego samego materiału węglowego i tych samych warunków reakcji SCR wskazuje (Szymański, Grzybek, Papp 2004), iż te ostatnie dają znacznie lepsze wyniki.

Wyjaśnienie wpływu powierzchniowych grup funkcyjnych powiązane jest bezpośrednio z mechanizmem reakcji, schematycznie zilustrowanym przy pomocy reakcji:



gdzie Z_1 i Z_2 centra katalityczne na powierzchni materiałów węglowych.

Zakłada się, iż podstawowym krokiem reakcyjnym jest chemisorpcja NH_3 na centrach kwasowych, najprawdopodobniej w postaci NH_4^+ . Wyjaśnia to pozytywny skutek wprowadzania grup tlenowych, które w przypadku utleniania HNO_3 lub H_2SO_4 mają w znacznie mierze charakter kwasowy. Następnym krokiem w mechanizmie reakcji jest sorpcja NO na powierzchni węgla i jego utlenienie do NO_2 (mechanizm Langmuira-Hinshelwooda). Należy przy tym zaznaczyć, iż nie ma jeszcze zgodności co do budowy tych centrów. Uważa się jednak, że są one różne od powierzchniowych grup uzyskanych przez wstępne utlenienie, na co wskazuje fakt, iż w nieobecności tlenu w mieszaninie reakcyjnej NO nie jest adsorbowane na wstępnie utlenionych włóknach węglowych (Muniz, Marban, Fuertez 1999). Powodu wzrostu aktywności materiałów węglowych zawierających grupy azotowe należy szukać w ich skuteczniejszym oddziaływaniu z NO . Zgodnie z badaniami Matznera i Boehma (Matzner, Boehm 1998) oraz Yanga i Kaneko (Yang, Kaneko 2002) ilości NO adsorbowane na takich materiałach są większe niż na węglach niemodyfikowanych. Muniz i współprac. (Muniz, Marban, Fuertez 1999) pokazali przy pomocy badań TPD NO , iż powierzchniowe azotowe grupy funkcyjne były centrami sorpcji NO_2 powstałego przez utlenienie NO tlenem obecnym w mieszaninie reakcyjnej. Taki wniosek pozostaje w dobrej zgodności z zasadowym charakterem omawianych grup (Muniz, Marban, Fuertez 1999; Jansen, van Bekkum 1994; Biniak i in. 1997; Boudou 2003).

Oprócz omówionego wyżej bezpośredniego wpływu grup tlenowych na aktywność SCR, należy wziąć pod uwagę jeszcze jeden efekt: obecność grup tlenowych lub ich ewentualny brak determinują sposób rozkładu materiału aktywnego na powierzchni węgla aktywnych i włókien węglowych, co może skutkować znacznymi różnicami zarówno w stopniu konwersji NO , jak i selektywności do N_2 . Przykładów dostarczają prace Marbana and Fuertes (Marban i Fuertes 2001a), Zhu i współprac. (Zhu, Radovic, Lu 2000) czy Grzybek i współprac. (Grzybek, Pasel, Papp 1999). Stwierdzono, iż wstępne utlenianie węgla aktywnych przed wprowadzeniem materiału aktywnego prowadzi do znacznie lepszych właściwości katalitycznych w reakcji SCR niż brak tego elementu preparatyki. Efekt ten jest tak dobrze

potwierdzony, iż obecnie większość nowych proponowanych procedur preparatywnych zarówno dla węgla aktywnych, włókien węglowych, a nawet nośników ceramiczno-węglowych rozpoczyna się od kroku utleniającego.

3. Materiały węglowe promowane tlenkami/wodorotlenkami metali d-elektronowych

Jak już wspomniano, niemodyfikowane materiały węglowe mają stosunkowo niską aktywność katalityczną w reakcji SCR. Szczególnie dotyczy to węgla odpopielonych, jak to wykazał Hsu i współprac. (Hsu, Teng 2001). Obecność znaczących ilości popiołu ma natomiast skutek pozytywny (Pasel i in. 1998). Efekt ten powiązany jest z obecnością w popiele tlenków żelaza, które posiadają znaczącą aktywność katalityczną w omawianej reakcji.

Promowanie tlenkami/wodorotlenkami niektórych metali d-elektronowych (V_2O_5 , Fe_2O_3 , MnO_x , CuO , CrO_x) prowadzi do bardzo znaczącego wzrostu stopnia konwersji NO, jak to szczegółowo przedyskutowano w pracy Grzybek (Ochrona... 2004). Należy jednak zaznaczyć, iż cały szereg elementów preparatyki, jak również warunki prowadzenia procesu SCR, mają wpływ na ostateczną aktywność promowanych materiałów węglowych. Jako najbardziej istotne elementy preparatyki należy wymienić:

1. Wstępne utlenienie nośnika węglowego przed wprowadzaniem materiału aktywnego. Efekt ten został dobrze udokumentowany w szeregu prac. (np. Grzybek, Pasel, Papp 1999; Marban, Fuertes 2001a). Najprawdopodobniejszą przyczyną jest, jak to już wspomniano wyżej, wpływ powierzchniowych grup funkcyjnych na rozkład wprowadzanych tlenków. Z tego powodu ważny jest dobór środka utleniającego i warunków utleniania. Ogólnie należy wziąć pod uwagę dwa czynniki: (1) uzyskiwany stopień kwasowości powierzchni (tj. rodzaj i ilość wytwarzanych grup tlenowych), oraz (2) ewentualne skutki uboczne zastosowania danego związku. Stwierdzono, iż utlenianie związkami w fazie ciekłej (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2) daje materiały węglowe o większej kwasowości niż użycie powietrza lub tlenu w podwyższonych temperaturach (Bandosz i in. 1997, Marban, Fuertes 2001a). Wymienione wyżej czynniki utleniające jednak dają zróżnicowaną ilość grup. Istotnymi parametrami są ponadto temperatura i czas utleniania danym czynnikiem. Marban i współprac. (Marban, Fuertes 2001a) wykazali, że aktywność w reakcji SCR dla włókien węglowych promowanych Mn wzrastała niemal liniowo z kwasowością nośników (stopień konwersji NO tworzył szereg: nośnik utleniany: HNO_3 w 323 K przez 2 godz. > utl. HNO_3 w 323 K przez 1 godz. > utl. powietrzem w 573 K przez 5 godz. > utl. powietrzem w 573 K przez 3 godz.). Zastosowanie H_2SO_4 miało natomiast negatywny skutek uboczny, jak to wykazał Zhu i współprac. (Zhu i in. 2000a) dla węgla aktywnego promowanego CuO . Powodem była silna adsorpcja tego czynnika utleniającego, który następnie zatrzymał materiał aktywny.
2. Optymalizację ilości materiału aktywnego. Zbyt mała jego ilość powoduje niewystarczający wzrost aktywności, ale zbyt duża może skutkować zarówno spadkiem aktyw-

ności, jak i zwiększeniem ilości produktu ubocznego N_2O . Jako przykłady można wymienić materiały węglowe promowane V_2O_5 (Zhu i in. 1999a), CuO (Zhu i in. 2000a) lub MnO_x (Grzybek i in. 2007b). Zhu i współprac. (Zhu i in. 1999a) zaobserwowali, iż ze wzrostem zawartości tlenku wanadu od 0 do 5% mas., aktywność wzrastała od 15 do 80%, pozostawała w przybliżeniu stała dla 5 do 13% mas., a następnie zmniejszyła się dla wyższych zawartości (17%) do stopnia konwersji NO ok. 65%. W przypadku materiałów węglowych promowanych CuO aktywność wzrastała do 100% dla zawartości 5% mas. Cu , a dla większych ilości spadała (Zhu i in. 2000a). W pracy Grzybek i współprac. (Grzybek i in. 2007b) pokazano, iż węgiel aktywny promowany mocznikiem i zawierający 2% wag. Mn miał porównywalną aktywność z próbką zawierającą 5% Mn , ale w pierwszym przypadku selektywność do pożądanego produktu (N_2) była znacznie większa.

3. Dobór odpowiednich warunków wstępnej aktywacji katalizatorów węglowych przed reakcją. Stwierdzono, iż np. katalizatory węglowe promowane MnO_x aktywowały się dodatkowo podczas reakcji katalitycznej (Grzybek, Pasel, Papp 1999; Marban, Fuertes 2001b). Przyczyny upatrywano w doborze temperatury kalcynacji (Grzybek, Pasel, Papp 1999) lub atmosfery kalcynacyjnej przed reakcją (Marban, Fuertes 2001b). Problem ten nie został jednak jeszcze ostatecznie rozstrzygnięty. Wpływ temperatury kalcynacji został również potwierdzony przez Zhu i współprac. (Zhu i in. 2000a) dla katalizatorów zawierających CuO jako materiał aktywny, podczas gdy dla materiałów węglowych promowanych V_2O_5 efektu tego nie stwierdzono.

Warunki reakcyjne: temperatura, obecność tlenu, wody i ditlenku siarki również wpływają na efektywność materiałów węglowych:

- Na ogół zależność stopnia konwersji NO od temperatury nie jest bardzo stroma, co predestynuje te materiały do reakcji niskotemperaturowych (poniżej 523 K). Dodatkowo stosowanie niskiej temperatury ogranicza możliwość występowania reakcji ubocznych – tworzenia N_2O oraz utleniania NH_3 . Pierwsza z tych reakcji jest wysoce szkodliwa dla środowiska, gdyż tlenek diazotu jest gazem cieplarnianym. Utlenianie amoniaku z kolei prowadzi z jednej strony do utraty czynnika redukującego, a zatem spadku aktywności w rozważanym procesie, a z drugiej, w szeregu przypadków, również do wytwarzania produktów ubocznych (N_2O lub NO).
- Obecność tlenu jest warunkiem koniecznym dla uzyskania dobrych aktywności w reakcji SCR. Efekt ten jest dobrze potwierdzony dla wszystkich badanych katalizatorów węglowych.
- Znaczącym problemem dla efektywności katalizatorów w reakcji SCR może być obecność SO_2 i/lub H_2O . Ditlenek siarki jest trucizną katalityczną dla szeregu procesów, nie tylko SCR (Bartholomew 2001). Dla reakcji redukcji tlenu azotu amoniakiem zatrucie SO_2 może mieć swoje źródło w tworzeniu związków z materiałem aktywnym (siarczany metali mają na ogół niższą aktywność w reakcji SCR niż odpowiednie tlenki) i/lub nośnikiem, ewentualnie w reakcji ubocznej tworzenia siarczanu amonu, który odkłada się w porach prowadząc do ich blokowania. Istnieje

pewna możliwość ograniczenia zatrucia poprzez odpowiedni dobór materiału aktywnego i nośnika, lub temperatury procesu. W pewnych przypadkach możliwa jest również regeneracja katalizatorów węglowych.

Niektóre, ale nie wszystkie, materiały węglowe promowane tlenkami/wodorotlenkami metali d-elektronowych ulegają zatruceniu związkami siarki. Przykładów negatywnych dostarczają prace Zhu i współprac. (Zhu i in. 2000a) (katalizatory CuO/węgiel aktywny) czy Marbana i współprac. (Marban, Antuna, Fuertes 2003) (włókna węglowe promowane Mn, Fe lub Cr). Stopień zatrucia jest jednak silnie zależny od typu materiału aktywnego. I tak np. Marban i współprac. (Marban, Antuna, Fuertes 2003) stwierdzili dla monolitów węglowych promowanych tlenkami metali d-elektronowych, iż odporność względem SO₂ układała się w szereg: V > Cr > Fe > Mn. Katalizator zawierający V₂O₅ wykazywał minimalny stopień deaktywacji, podczas gdy dla monolitu promowanego tlenkami Mn aktywność szybko spadała do ok. 20% wartości początkowej.

Niektóre katalizatory węglowe są odporne na SO₂, a w nielicznych przypadkach stwierdzono nawet efekt promujący tego związku. Przykładów na brak wpływu SO₂ dostarczają prace Pasesa i współprac. (Pasesa i in. 1998) dla węgla aktywnego promowanego Fe i Garcia-Bordeje (Garcia-Bordeje i in. 2006) dla monolitów węglowo-ceramicznych promowanych V.

Efekt promujący SO₂ zaobserwowano jedynie dla materiałów węglowych z naniesionym V₂O₅ (Zhu i in. 1999b; Zhu i in. 2000b; Zhu i in. 2001, Huang, Zhu, Liu 2002). Jako prawdopodobną przyczynę przyjmuje się tworzenie nowych centrów kwasowych dla reakcji (Zhu i in. 2001).

Reakcja uboczna z amoniakiem może prowadzić do blokowania porów i maskowania materiału aktywnego. Zdaniem Jüntgena (Jüntgen, Kühn 1989) reakcja powinna być prowadzona w możliwie niskiej temperaturze i przy możliwie niskich zawartościach SO₂.

Obecność wody prowadzi do obniżenia aktywności (Muniz, Marban, Fuertes 2000; Muniz, Marban, Fuertes 1999; Marban, Antuna, Fuertes 2003). Przypisuje się to konkurencyjnej adsorpcji na centrach reakcyjnych (Klijstra i in. 1996). Wielkość deaktywacji zależy od szeregu czynników, m.in. temperatury procesu SCR i typu materiału aktywnego.

Wnioski

Materiały węglowe są obiecującymi katalizatorami dla usuwania tlenków azotu ze źródeł stacjonarnych na drodze selektywnej redukcji katalitycznej NO_x amoniakiem. Odpowiedni dobór preparatyki i materiału aktywnego może prowadzić do układów bardziej aktywnych niż stosowane przemysłowe katalizatory V₂O₅/TiO₂. Główne możliwości poprawy właściwości katalitycznych związane są z wprowadzaniem grup powierzchniowych oraz promowaniem tlenkami/wodorotlenkami metali d-elektronowych. Grupy powierzchniowe mogą odgrywać rolę centrów katalitycznych – grupy tlenowe o charakterze kwasowym jako centra chemisorpcji NH₃ oraz grupy azotowe o charakterze zasadowym jako centra chemisorpcji

NO lub NO₂. Wprowadzenie materiału aktywnego prowadzi do znacznej poprawy właściwości katalitycznych, przy czym konieczne jest zastosowanie określonych parametrów preparatyki, takich jak wstępne utlenienie nośnika węglowego, optymalizacja ilości materiału aktywnego, oraz odpowiednia kalcynacja.

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.
- Bartholomew C.H., 2001 – Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A* 212, s. 17.
- Biniak S., Szymański G., Siedlewski J., Świątkowski A., 1997 – The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, 35, s. 1799.
- Boudou J.P., 2003 – Surface chemistry of a viscose-based activated carbon cloth modified by treatment with ammonia and steam. *Carbon*, 41, s. 1955.
- García-Bordejé E., Pinilla J.L., Lázaro M.J., Moliner R., 2006 – NH₃-SCR of NO at low temperatures over sulphated vanadia on carbon-coated monoliths: Effect of H₂O and SO₂ traces in the gas feed. *Appl. Catal. B.*, 66, s. 281
- Grzybek T., Klinik J., Motak M., Papp H., 2007b – Nitrogen-promoted active carbons as catalytic supports. I. The influence of Mn promotion on the structure and catalytic properties in SCR. *Proc. Int. Symposium AWWA, Zakopane 21–23.06.2007*, s. 17.
- Grzybek T., Klinik J., Samojeden B., Suprun V., Papp H., 2007a – Nitrogen-promoted active carbons as DeNO_x catalysts. I. The Influence of Different Modification Parameters on the Structure and Catalytic Properties. *Proc. Int. Symposium AWWA 2007, Zakopane 21–23.06.2007*, s. 79.
- 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.
- Hagen J., 2006 – *Industrial catalysis: a practical approach* (Wyd. 2nd, compl. rev. and extended ed.) Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 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 NH₃ Over carbons modified by acid oxidation and metal impregnation and its kinetic studies. *Appl. Catal. B*, 35, s. 21.
- Huang M-C., Teng H., 2003 – Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH₃. *Carbon* 41, s. 951.
- Huang Z., Zhu Z., Liu Z., 2002 – Combined Effect of H₂O and SO₂ on V₂O₅/AC Catalysts for NO Reduction with Ammonia at Lower Temperatures. *Appl. Catal. B.*, 39, s. 361.
- Jansen R.J.J., van Bekkum H., 1994 – Amination and ammoxidation of Activated Carbons. *Carbon*, 32, s. 1507.
- Jüntgen H., Kühn H., 1989 – Mechanisms and Physical Properties of Carbon Catalysts for Flue Gas Cleaning. *Chemistry and physics of Carbon*, 22, s. 145.
- Klijstra W.S., Daamen J.C.M.L., Van de Graaf J.M., Van der Linden B., Poels E.K., Bliet A., 1996 – Inhibiting and deactivating effects of water on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over MnO_x/Al₂O₃. *Appl. Catal. B*, 7, s. 337.
- Komatsubara Y., Ida S., Fujitsu H., Mochida I., 1984 – Catalytic Activity of PAN-based Active Carbon Fiber (PAN-ACF) Activated with Sulphuric Acid for Reduction of Nitric Oxide with Ammonia. *Fuel*, 63, s. 1738.

- Ku B.J., Lee J.K., Park D., Rhee 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.
- Lázaro M.J., Boyano A., Gálvez M.E., Bordejé E.G., Ruiz C., Juan R., Moliner R., 2007 – Synthesis and characterization of novel carbon based catalysts for the reduction of NO. *Proc. Int. Symposium AWPA 2007, Zakopane 21–23.06.2007*, s. 19.
- Marban G., Antuna R., Fuertes A.B., 2003 – Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over activated carbon fiber composite-supported metal oxides. *Appl. Catal. B*, 41, s. 323.
- Marban G., Fuertes A.B., 2001a – Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ 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.
- Marban G., Fuertes A.B., 2001b – Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over Nomex™ rejects-based activated carbon fiber composite-supported manganese oxides: Part II. Effect of procedures for impregnation and active phase formation. *Appl. Catal. B*, 34, s. 55.
- 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.
- Mochida I., Korai Y., Shirama M., Kawano S., Hada T., Seo Y., Yoshikawa M., Yasutake A., 2000, – Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers. *Carbon*, 38, s. 227.
- 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 NH₃. *Appl. Catal. B*, 18, s. 199.
- Ochrona i inżynieria środowiska – zrównoważony rozwój. Red.: Lucjan Pawłowski et al., Kraków, Komitet Inżynierii Środowiska PAN, 2004, s. 97.
- Singoredjo L., Kapteijn F., Moulijn J. A., Martin-Martinez J-M., Boehm H.-P., 1993 – Modified Activated Carbons for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *Carbon*, 31, 213.
- 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_x with NH₃. *Catal. Today*, 90, 51.
- Teng H., Tu Y.-T., Lai Y.-C., Lin C.-C., 2001 – Reduction of NO with NH₃ over carbon catalysts: The effects of treating carbon with H₂SO₄ and HNO₃. *Carbon*, 39, 575.
- Yang Ch.-M., Kaneko K., 2002 – Nitrogen-Doped Activated Carbon Fiber as an Applicant for NO Adsorbent. *J. Colloid and Interface Science*, 255, 236.
- Yoshikawa M., Yasutake A., Mochida I., 1998 – Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers. *Appl. Catal. A*, 173, s. 239.
- Zhu Z., Liu Z., Liu S., Niu H., 1999a – A novel Carbon-Supported Vanadium Oxide catalyst for NO Reduction with NH₃ at Low Temperatures. *Appl. Catal. B*, 23, s. L229.
- Zhu Z., Liu Z., Liu S., Niu H., Hu T., Liu T., Xie Y., 2000a – NO reduction with NH₃ 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 SO₂ on Activated Carbon-Supported Vanadia Catalyst for NO Reduction by NH₃ at Low Temperatures. *J. Catal.*, 187, s. 245.
- Zhu Z., Liu Z., Niu H., Liu S., 2000b – Decomposition and Reactivity of NH₄HSO₄ on V₂O₅/AC Catalysts Used for NO Reduction with Ammonia. *J. Catal.*, 195, s. 268.
- Zhu Z., Liu Z., Niu H., Liu S., Hu T., Liu T., Xie Y., 2001 – Mechanism of SO₂ Promotion for NO Reduction with NH₃ over Activated Carbon-Supported Vanadium Oxide Catalyst. *J. Catal.*, 197, s. 6.
- Zhu Z.H., Radovic L. R., Lu G. Q., 2000 – Effects of acid treatments of carbon on N₂O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts. *Carbon*, 38, s. 451.

THE POSSIBILITIES OF APPLICATION OF MODIFIED CARBONACEOUS MATERIALS IN THE REACTION OF NITROGEN OXIDES REMOVAL FROM OUTGASES FROM STATIONARY SOURCES

Key words

Nitrogen oxides, carbonaceous materials

Abstract

The discussion of the modification of carbonaceous materials as possible catalysts for the removal of nitrogen oxides from outgases was carried out. A special attention was paid to: (1) the modification of surface functionalities (oxygen- and nitrogen-surface groups), (2) promotion with transition metal oxides/hydroxides and (3) the influence of the presence of SO₂ and H₂O in outgases.