

文章编号: 0253-2409(2014)04-0487-07

三聚氰胺浸渍活性炭用于低温 NH_3 -SCR 脱硝的研究

李巧艳^{1,2}, 侯亚芹¹, 韩小金¹, 黄张根¹, 郭倩倩^{1,2}, 孙德魁¹, 刘建东³

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 通过将三聚氰胺(M)浸渍在活性炭(AC)上制备了渗氮活性炭(ACM),研究了浸渍时间、煅烧温度等因素对 ACM 含氮量以及低温 NH_3 -SCR 脱硝活性的影响。结果表明,三聚氰胺浸渍后可以提高活性炭的低温脱硝活性,在 80 °C 下 ACM-5-900 的 NO 转化率达到 51.67%,而 AC 只有 21.92%。采用 BET、元素分析及 XPS 等分别对渗氮活性炭 ACM 的结构、表面含氮量以及含氮官能团分布进行分析,表明含氮官能团的存在形式而不是含氮量影响渗氮活性炭的低温脱硝活性。同时 $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD 结果表明,渗氮改性后脱硝活性提高主要是由于表面含氮官能团提高了活性炭对 NO 的吸附和氧化。另外, SO_2 的存在会抑制渗氮活性炭的低温脱硝活性。

关键词: 脱硝; 活性炭; 选择性催化还原; 含氮官能团

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over activated carbon impregnated with melamine at low temperature

LI Qiao-yan^{1,2}, HOU Ya-qin¹, HAN Xiao-jin¹,

HUANG Zhang-gen¹, GUO Qian-qian^{1,2}, SUN De-kui¹, LIU Jian-dong³

(1. State key Laboratory of Coal Conversion,

Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: N-doped activated carbons (ACM) was obtained by impregnated activated carbon (AC) with melamine (M). The relationship between the impregnated time and calcination temperature on the nitrogen content and NH_3 -SCR activity was investigated. Results showed that SCR activity of ACM was higher than original AC. For ACM-5-900 was about 51.67% at 80 °C while AC was about 21.92%. Characterizations of BET, element analysis and XPS were employed to study the structural properties, nitrogen contents and distribution of nitrogen-containing groups of ACM. Results indicated that NO conversion of ACM was influenced by the form of nitrogen-containing functional groups rather than the nitrogen content. The $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD revealed that nitrogen-containing surface groups of ACM facilitated the adsorption and oxidation of NO, leading to the higher NO conversion. However, SO_2 played an inhibit role on NO conversion of ACM.

Key words: DeNO_x; activated carbon; SCR; N-containing groups

以 NH_3 为还原剂的选择性催化还原技术 (NH_3 -SCR) 是目前应用最为广泛的烟气脱硝方法,工业上主要采用的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 系脱硝催化剂其操作温度在 300 ~ 450 °C^[1-3],不适宜现有的燃煤锅炉排烟温度 (100 ~ 150 °C)。此外工业催化剂为避免脱硝前的预热,往往将脱硝工艺置于脱硫和除尘之前,这样虽然降低了能耗但会毒化催化剂,降低 NO_x 的脱除效果。若将脱硝装置置于脱硫和除尘之后,不仅可以避免预热能耗还可以缓解 SO_2 和粉尘对催化剂的毒

化作用,所以研究低温 NH_3 -SCR 脱硝已成为备受关注的重要课题。

利用炭材料脱除烟气中 NO_x 是低温 NH_3 -SCR 的有效方法^[4-6]。由于脱硝过程为非均相反应,因此炭表面化学结构的变化对活性炭的脱硝活性影响很大^[7-9]。近年来,随着渗氮炭材料的不断发展,炭表面含氮官能团也引起了越来越多的关注。Szym'nski 等^[10] 在氨气氛围下高温处理氧化后的活性炭制得渗氮活性炭,结果表明,渗氮活性炭的表面

收稿日期: 2013-12-02; 修回日期: 2014-02-09。

基金项目: 国家自然科学基金(21103218, 21106174, 21177136); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA07030300)。

联系作者: 黄张根, 男, 研究员, E-mail: zgkhuang@sxicc.ac.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

含氮量越高脱硝活性越好。Samojeden 等^[11]研究了氨氧化和尿素浸渍对活性炭脱硝活性的影响,发现尿素处理后含氮量 3.7% 的活性炭比氨氧化处理后含氮量 7% 的活性炭低温脱硝活性还要强,其认为表面含氮量和脱硝活性之间没有必然的联系。因此,对于含氮官能团在脱硝过程中所起的作用目前还没有形成统一的定论,急需对各含氮官能团在脱硝过程中的作用进行深入的探讨。

为了研究活性炭表面含氮官能团在低温 NH_3 -SCR 脱硝过程中的作用,实验通过改变浸渍时间和煅烧温度得到不同含氮量的渗氮活性炭。在模拟烟气的条件下考察了渗氮改性后活性炭表面含氮官能团的变化对低温脱硝活性的影响,并揭示了影响的本质。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验采用 40~60 目的煤基活性炭(新华活性炭厂)。将 30 g 活性炭分别浸渍在溶有 20 g 三聚氰胺(M)的 100 mL 80% 乙醇悬浮液中。室温下搅拌 1、3、5、7 h 后将样品在 120 °C 下进行干燥,然后将浸渍后的样品在 N_2 气氛下以 10 °C/min 的速率分别升至 600、750、900 °C 煅烧 40 min。待样品冷却后,用热水洗涤至中性,以去除过量的含氮试剂及处理过程中产生的副产物,处理后的样品分别标记为 ACX-*t*-*T*, X 为氮源, *t* 为浸渍时间, *T* 为煅烧温度。

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积和孔结构利用美国 Micromeritics 公司的 ASAP-2020 吸附仪进行测定。采用 N_2 为吸附质,吸附温度为 77 K,测试前所有样品均在 80 °C 和 10^{-4} Pa 条件下干燥处理 12 h。应用

BET 方程确定比表面积,并由 *t*-plot 法测得微孔孔容,总孔容减去微孔孔容即为中大孔孔容。

样品中 C、H、N 测定在德国 Elementar 公司的 vario macro cube 元素分析仪上进行, O 含量通过差值计算。

采用 KRATOS XSAM800 型 X-射线表面光电子能谱仪(XPS)测定样品表面原子状态和组成。测试条件为 Al 靶 $K\alpha$ 辐射,功率 120 W,分析面积 $8 \times 8 \text{ mm}^2$,全程扫描的通能 1486.6 eV,窄程扫描的通能 30 eV,表面原子的结合能用表面碳的 $\text{C}1s$ 峰(结合能 284.8 eV)标定。

1.3 催化剂的活性评价

低温 NH_3 -SCR 脱硝活性评价在内径为 18 mm 的常压固定床反应器上进行。反应温度为 80~160 °C,催化剂 2 g,烟气流量 400 mL/min,模拟烟气组成为 0.05% NO 、0.05% NH_3 、5% O_2 ,平衡气 N_2 ,空速为 6 000 h^{-1} 。出口 NO 浓度用烟气分析仪(KM950,英国 Kane 公司)进行在线实时检测。

1.4 程序升温脱附实验

取 0.5 g 样品,用 100 mL/min 的 N_2 在 350 °C 下预处理 1 h,相同气氛下将样品冷却至 80 °C,将气体切换为 100 mL/min 的 $\text{NO} + \text{O}_2/\text{N}_2$ 吸附气,其中 0.12% NO 、10% O_2 ,吸附完全后用 N_2 吹扫以去除表面物理吸附的气体,用 400 mL/min 的 N_2 进行 TPD 实验,以 10 °C/min 的速率从 80 °C 升至 300 °C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物化性质

表 1 为不同浸渍时间和煅烧温度处理后的渗氮活性炭 ACM 的比表面积和孔结构参数。

表 1 样品的物理性质分析
Table 1 Analysis of physical properties of samples

Sample	BET surface area	Total pore volume	Micropore volume	Mesopore volume	Average pore diameter
	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm
AC	976	1.77	0.24	1.53	7.27
ACM-1-900	892	0.56	0.22	0.16	1.21
ACM-3-900	839	0.44	0.22	0.21	1.89
ACM-5-900	816	0.41	0.21	0.20	2.06
ACM-7-900	775	0.37	0.19	0.22	2.13
ACM-5-750	707	0.39	0.18	0.21	2.19
ACM-5-600	646	0.36	0.15	0.21	2.23

与基炭 AC 相比,渗氮改性后,ACM 的比表面积和孔容随着三聚氰胺浸渍时间的延长而不同程度

的减小,并且发现微孔由 0.22 cm^3/g 降低到 0.19 cm^3/g ,中孔由 0.16 cm^3/g 增大至 0.22 cm^3/g ,

这说明三聚氰胺主要浸渍在活性炭的微孔中,浸渍量随着浸渍时间的延长而增大。当浸渍三聚氰胺后,煅烧温度升高,含氮活性炭的微孔体积和比表面积逐渐增大,同样说明微孔中的三聚氰胺逐渐分解释放。

浸渍三聚氰胺后活性炭样品的元素分析见表2。由表2可知,渗氮处理后的样品含氮量显著增加,AC的含氮量只有1.61%,渗氮改性后的活性炭ACM含氮量增加了2~9倍。随着浸渍时间的延长,三聚氰胺的负载量增加,在同样的煅烧条件下制备的活性炭含氮量增加;随着煅烧温度的升高,浸渍的三聚氰胺分解速率加快,最终制备的活性炭上氮含量逐渐降低。

表2 活性炭的元素分析

Table 2 Elemental analysis of the carbons

Sample	Content w/%			
	C ^a	N ^a	H ^a	O ^{a, b}
AC	93.74	1.61	0.99	3.66
ACM-1-900	92.52	3.36	0.79	3.33
ACM-3-900	91.38	4.75	0.70	3.17
ACM-5-900	90.61	5.74	0.60	3.05
ACM-7-900	89.68	7.01	0.57	2.74
ACM-5-750	89.32	7.38	0.76	2.54
ACM-5-600	86.44	10.77	0.94	1.85

^a dry-ash-free basis; ^b determined by difference

2.2 表面含氮官能团的分布

活性炭表面含氮官能团主要存在以下几种^[12~15]:类吡啶氮(N-6,键能为(398.7±0.3)eV)、类吡咯氮(N-5,键能为(400.3±0.2)eV)、质子化吡啶氮(N-Q,键能为(401.4±0.3)eV)、吡啶氮氧化物(N-X,键能为402~404eV)、硝基化合物(-NO₂,键能为(405±0.5)eV),结构示意图见图1。为了更清楚的理解各含氮官能团对低温脱硝的影响,用XPS技术在394~408eV扫描得到高解析N1s能谱图,具体见图2。经分峰处理计算得到含氮活性炭ACM表面各含氮官能团的分布,结果见表3。结果表明,三聚氰胺浸渍煅烧后,N可以均匀分布在活性炭上。由官能团分布可知,AC表面含氮官能团主要为N-6、N-5和N-Q,而ACM-1-900、ACM-3-900和ACM-5-900的表面官能团主要为N-6和N-5,N-Q和N-X则随浸渍时间的延长逐渐减少,这可能是由于在煅烧时这些官能团逐渐转变为N-6和N-5;对于ACM-7-900,N-Q和N-X所占的含量有所增

加,这可能是由于随着浸渍时间的延长,氮原子逐渐渗透到石墨结构内,形成了稳定的含氮官能团^[12,14]。

随着煅烧温度的升高,不仅表面含氮量逐渐减少,各含氮官能团所占的比例也发生了变化。ACM-5-600主要为N-6和N-5,N-X消失,而随着煅烧温度的升高N-6含量增多,N-5和N-Q的量有所减少,却重新形成N-X。这可能是由于随着煅烧温度的升高,表面的某些炭被移除,使N-Q向石墨晶层结构的边缘迁移形成较多的N-6,同时N-5也转化为结构更稳定的N-6。但在热处理或存储过程中,表面N-6也可能被氧化,因此,在煅烧温度继续上升过程中重新检测到N-X生成^[15~18]。

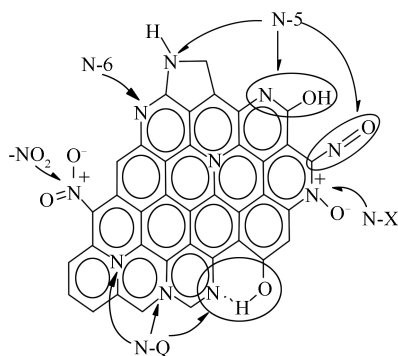


图1 活性炭表面含氮官能团的结构示意图

Figure 1 Structure of nitrogen-containing groups at the carbon surface

2.3 渗氮处理对活性炭低温 NH₃-SCR 脱硝的影响

图3为浸渍三聚氰胺不同时间后900℃煅烧得到样品的低温脱硝活性。由图3可知,浸渍三聚氰胺制备的ACM脱硝活性明显高于活性炭AC本身,在80℃下ACM-5-900的NO转化率达到51.67%而AC只有21.92%,但和活性炭一样,随着反应温度的上升,脱硝活性逐渐降低。随着浸渍时间的延长,脱硝活性呈现先上升后下降的趋势,ACM-5-900表现出最佳脱硝活性。含氧官能团的减少会降低活性炭低温脱硝活性^[10,18,19],虽然三聚氰胺处理后制备的ACM含氧量随着浸渍时间的延长而降低(见表2),但其脱硝活性并没下降,说明渗氮改性后活性炭低温NH₃-SCR脱硝活性改变主要是由于含氮官能团的变化所致。但是脱硝活性与表面含氮量并没有完全呈现Huang等^[4]、Szym'nski等^[10]和Izquierdo等^[19]等描述的线性相关性。

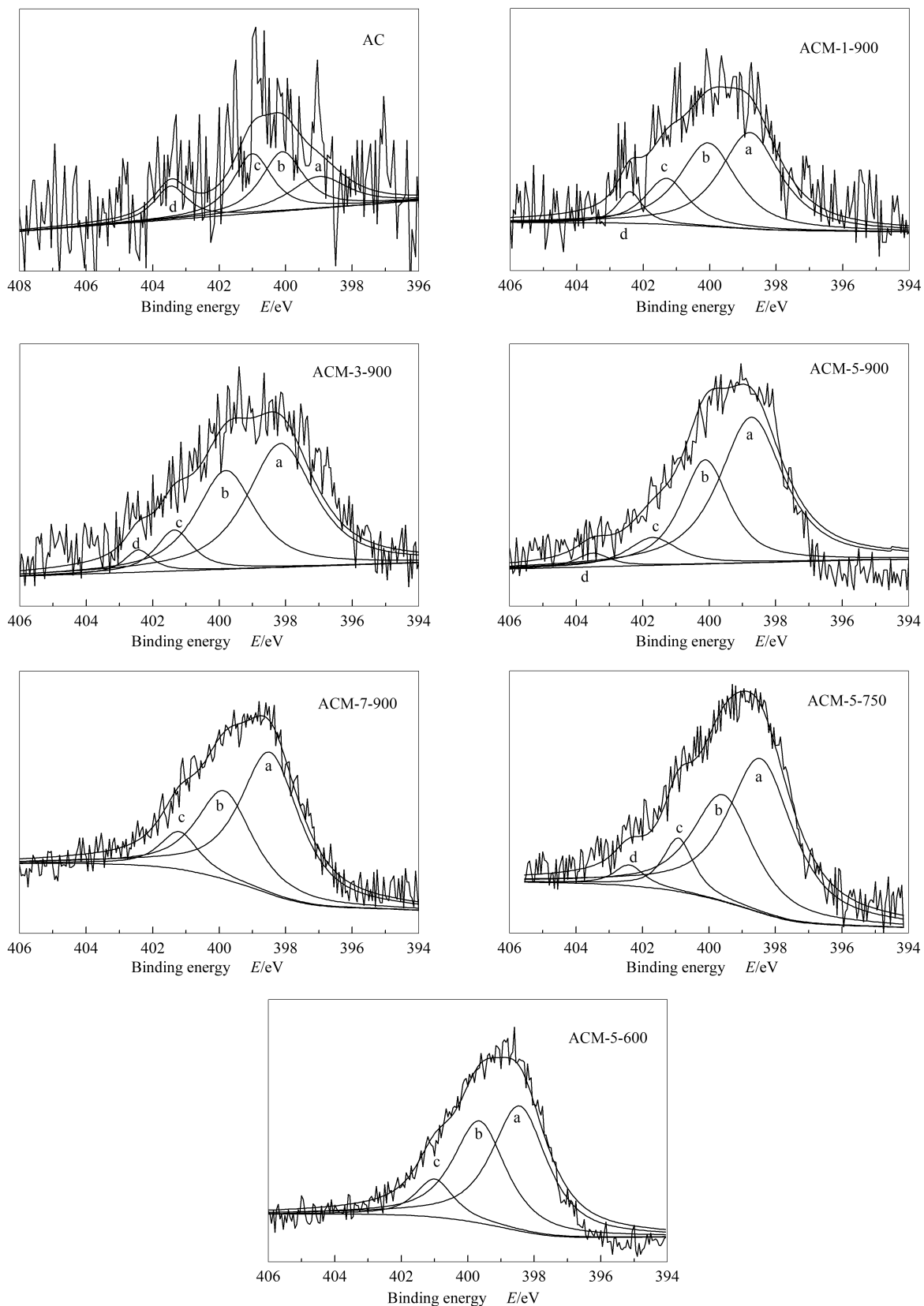


图2 样品的XPS N1s谱图

Figure 2 XPS N1s spectra of the carbons
 curve a: N-6; b: N-5; c: N-Q; d: N-X

表3 XPS 测定的样品表面含氮官能团分布

Table 3 Distribution of surface nitrogen species obtained by XPS analysis

Sample	Nitrogen content $w_{at}/\%$		Distribution of the nitrogen-containing groups $w/\%$			
	bulk	surface	N-6	N-5	N-Q	N-X
AC	1.26	0.80	23.9	31.9	29.9	14.3
ACM-1-900	2.68	1.63	43.28	35.82	14.93	5.97
ACM-3-900	3.83	2.85	51.08	35.87	9.24	3.81
ACM-5-900	4.69	3.77	57.3	31.6	8.1	3.0
ACM-7-900	6.27	4.18	55.17	33.28	11.55	—
ACM-5-750	5.93	4.48	54.4	34.1	8.2	3.3
ACM-5-600	8.52	7.22	49.7	39.1	11.2	—

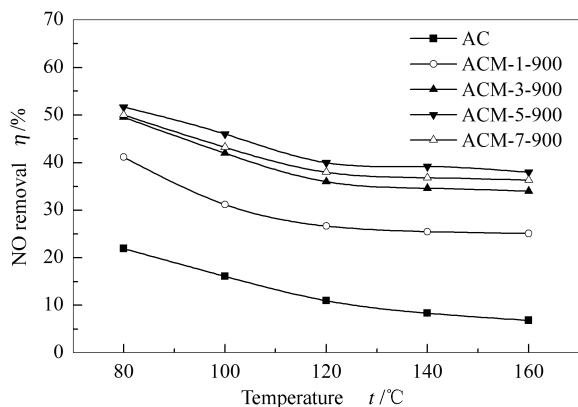


图3 浸渍时间对活性炭低温 NH₃-SCR 脱硝活性的影响
Figure 3 Effect of the immersing time on NH₃-SCR activity
[NO]=0.05%, [NH₃]=0.05%, [O₂]=5%,
N₂ as the balance gas, flue rate is 400 mL/min

对于浸渍时间少于5 h的煅烧样品而言,其表面的含氮量与低温脱硝活性表现出较好的一致性:表面含氮量越多,脱硝活性越强。80 °C下,与表面含氮量0.8%的AC相比,含氮量1.63%的ACM-1-900和含氮量2.85%的ACM-3-900脱硝活性分别达到41.18%和49.5%。但对于浸渍7 h的ACM-7-900,即使其表面含氮量增加到了4.18%,它的脱硝活性却比含氮量3.77%的ACM-5-900要低。所以,活性炭表面的含氮量与其脱硝活性之间并不是简单的线性关系,可能含氮官能团的存在形态对脱硝的影响更显著。

为了进一步探究活性炭表面含氮量和脱硝活性间的关系,实验又研究了不同煅烧温度对低温脱硝的影响,结果见图4。由图4可知,各反应温度下的脱硝活性依次为ACM-5-900>ACM-5-750>ACM-5-600。同样随着煅烧温度的改变,也出现了表面含氮量越多低温脱硝活性越低的现象。由表3可知,经不同煅烧温度处理后各样品表面含氮量依次为ACM-5-600(7.22%)>ACM-5-750(4.48%)>ACM-5-900(3.77%),而脱硝活性正好与之相反,这再一

次证明活性炭表面含氮量与低温 NH₃-SCR 脱硝活性之间没有线性关系。

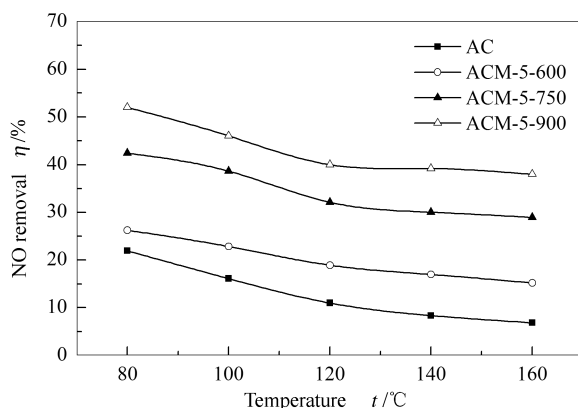


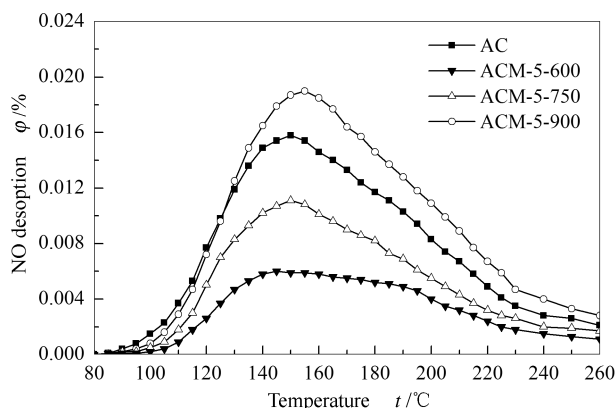
图4 煅烧温度对活性炭低温 NH₃-SCR 脱硝活性的影响
Figure 4 Effect of calcination temperature on NH₃-SCR activity
reaction conditions: see Figure 3

由XPS结果可知,经不同浸渍时间处理煅烧后的渗氮活性炭,其表面的N-6含量依次为AC(23.9%)<ACM-1-900(43.28%)<ACM-3-900(51.08%)<ACM-7-900(55.17%)<ACM-5-900(57.3%),由图3可知,各样品的脱硝活性顺序与表面N-6含量顺序相一致。虽然煅烧温度越高,样品表面含氮量越少,但N-6所占的比例却增加,依次为ACM-5-600(49.7%)<ACM-5-750(54.4%)<ACM-5-900(57.3%),结合图4可知,各样品的脱硝活性与其表面N-6含量同样呈现出较好的相关性。所以,从XPS结果和活性评价可以看出,N元素在活性炭中的存在形式对低温脱硝活性有很大影响,尤其是N-6结构可能是影响活性炭低温脱硝的主要含氮官能团。

2.4 NO在渗氮活性炭表面的吸附与氧化

为了更清楚地理解含氮官能团在脱硝过程中的作用,实验又考察了渗氮处理对NO吸附与氧化的影响。图5为80 °C下不同煅烧温度改性后的ACM样品吸附NO+O₂后,经程序升温的NO和NO₂的脱

附曲线,脱附结果见表4。由表4可知,相比基炭AC而言,渗氮改性后的活性炭对 NO_x 的脱附量增加,ACM-5-900对 NO_x 的脱附量达0.199 mmol/g而AC只有0.095 mmol/g,所以表面含氮官能团的存



在促进了 NO_x 的吸附。从 NO_2 的脱附量可以看出,渗氮活性炭具有较强的催化氧化活性,AC只脱附了0.020 mmol/g NO_2 而ACM-5-900的 NO_2 脱附量达0.110 mmol/g,这与文献^[20-23]的结果一致。

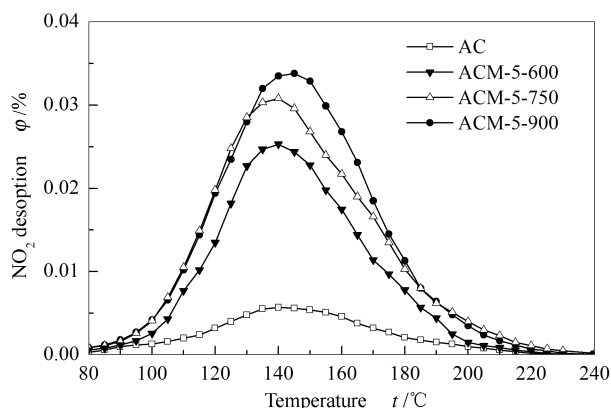


图5 样品的脱附曲线

Figure 5 Desorption profiles for the samples

表4 80 °C下样品的NO和 NO_2 脱附量

Table 4 Desorbed amount of NO and NO_2 for samples at 80 °C

Sample	Desorption amount $m / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$		
	NO	NO_2	NO_x
AC	0.075	0.020	0.095
ACM-5-600	0.031	0.077	0.108
ACM-5-750	0.050	0.102	0.152
ACM-5-900	0.089	0.110	0.199

Serp等^[9]、Stöhr等^[24]和Strelko等^[25]发现,氮原子取代边缘结构的碳后会形成大量N-6,这样N中的额外电子会处于离域状态,产生较高的电子流动,使活性炭/气体界面间电功函数降低,导致电子从高能位向表面吸附物转移,从而形成具有比 O_2 氧化能力更强的 O_2^- 。所以渗氮处理后的活性炭表面可能有 O_2^- 的存在,将NO大量氧化为 NO_2 ,使脱硝过程发生快速SCR反应,进而提高低温脱硝活性。但对渗氮处理在活性炭催化氧化方面的影响还需要做进一步的研究。

2.5 SO_2 对渗氮活性炭脱硝的影响

低温脱硝过程中,燃煤烟气除含有 NO_x 外还含有一些 SO_2 ,因此,实验考察了烟气中 SO_2 对脱硝活性的影响。图6为ACM-5-900在不同温度下加入0.01% SO_2 的脱硝性能。由图6可知,当烟气中含有 SO_2 时,脱硝活性迅速下降,然而随着反应温度的不断升高,下降速率逐渐减缓,80 °C下减低到26%,160 °C则从38%降到32%。这是由于 SO_2 的存在会与 NO_x 在活性炭表面产生竞争吸附, SO_2 为极性分

子,其吸附能力比 NO_x 要强,因此,它能够优先占据渗氮活性炭表面的活性位,严重阻碍 NO_x 的吸附及氧化。而随着反应温度的升高,这种竞争作用逐渐减弱,从而 SO_2 对脱硝活性的影响逐渐减小^[5,6]。

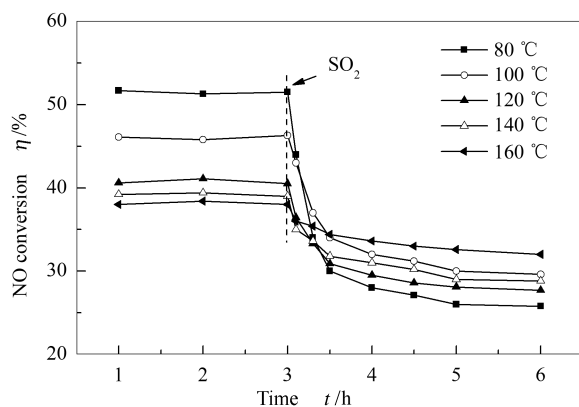


图6 不同温度下 SO_2 对ACM-5-900脱硝活性的影响

Figure 6 Effect of SO_2 on

NO conversion over ACM-5-900 at different temperatures

3 结论

在活性炭AC上浸渍三聚氰胺,经过不同的浸渍时间和煅烧温度,制得不同含氮量的渗氮活性炭。低温 NH_3 -SCR实验表明,随着浸渍时间的延长,脱硝活性先增加后减小,最佳浸渍时间为5 h,在80 °C下AC的NO转化率只有21.92%,而ACM-5-900的脱硝效率达到了51.67%;而随着煅烧温度的升高脱硝活性逐渐增强,这说明渗氮处理能够有效的改善活性炭的脱硝性能。但是脱硝活性没有随着表面含氮量的增加而增加却随着N-6的相对增加而增

强,说明含氮官能团的存在形式对脱硝活性有更大的影响。NO_x-TPD表明,相比于N-6含量23.9%的AC,N-6含量57.3%的ACM-5-900对NO_x脱附量达0.199 mmol/g,NO₂脱附量达0.110 mmol/g,所

以N-6结构大量存在促进了NO的吸附和氧化,使得活性炭的低温脱硝活性提高。烟气中有SO₂存在时,80℃下ACM-5-900的脱硝活性降到了26%,说明SO₂会抑制渗氮活性炭的脱硝活性。

参考文献

- [1] 于艳科,何焱,陈进生,孟小然. 电厂烟气脱硝催化剂V₂O₅-WO₃/TiO₂失活机理研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(11): 1359-1365. (YU Yan-ke, HE Chi, CHEN Jin-sheng, MENG Xiao-ran. Deactivation mechanism of de-NO_x catalyst (V₂O₅-WO₃/TiO₂) used in coal fired power plant[J]. Journal of Fuel Chemistry Technology, 2012, **40**(11): 1359-1365.)
- [2] YUN B K, KIM M Y. Modeling the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over a Vanadia-based catalyst from heavy duty diesel exhaust gases[J]. Appl Therm Eng, 2013, **50**(1): 152-158.
- [3] 焦峰斌,张亚平,沈凯,孙克勤,徐海涛,周长城. γ-Al₂O₃对SCR脱硝催化剂V₂O₅-WO₃/TiO₂的改性研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(10): 1258-1263. (JIAO Feng-bin, ZHANG Ya-ping, SHEN Kai, SUN Ke-qin, XU Hai-tao, ZHOU Chang-cheng. γ-Al₂O₃ modification on V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO[J]. Journal of Fuel Chemistry Technology, 2012, **40**(10): 1258-1263.)
- [4] HUANG M C, TENG H. Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH₃ [J]. Carbon, 2003, **41**(5): 951-957.
- [5] 马建蓉,刘振宇,郭士杰. 同时脱除烟气中硫和硝的V₂O₅/AC催化剂研究[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(1): 5-11. (MA Jian-rong, LIU Zhen-yu, GUO Shi-jie. Simultaneous removal of SO₂ and NO by V₂O₅/AC catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry Technology, 2005, **33**(1): 5-11.)
- [6] 于英民,郭瑞莉,李春虎. 半焦吸附剂烟气脱硫脱硝性能[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(5): 385-389. (YU Ying-min, GUO Rui-li, LI Chun-hu. Flue gas desulfurization and denitrification performance of the semi-coke adsorbents[J]. Journal of Fuel Chemistry Technology, 2011, **39**(5): 385-389.)
- [7] RATHORE R S, SRIVASTAVA D K, AGARVAL A K, VERMA N. Development of surface functionalized activated carbon fiber for control of NO and particulate matter[J]. J Hazard Mater, 2010, **173**(1/3): 211-222.
- [8] BASHKOVA S, BANDOSZ T J. The effects of urea modification and heat treatment on the process of NO₂ removal by wood-based activated carbon[J]. J Colloid Interface Sci, 2009, **333**(1): 97-103.
- [9] SERP P, FIGUETREDO J L. Carbon materials for catalysis[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [10] SZYM'NSK G S, GRZYBEK T, PAPP H. Influence of nitrogen surface functionalities on the catalytic activity of activated carbon in low temperature SCR of NO with NH₃[J]. Catal Today, 2004, **90**(1/2): 51-59.
- [11] SAMOJEDEN B, KLINIK J, GRZYBEK T, SUORUN W, GLASER R, PAPP H. DeNO_x properties of activated carbons modified with N-compounds[R]. Kraków: V Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, 2010.
- [12] NOWICKI P, PIETRZAK R, WACHOWSKA H. X-ray photoelectron spectroscopy study of nitrogen-enriched active carbons obtained by ammoxidation and chemical activation of brown and bituminous coals[J]. Energy Fuels, 2010, **24**(2): 1197-1206.
- [13] RAYMUNDO E, CZAORAL D, LINARES A, FIND J, WILD U, SCHLOGL R. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin[J]. Carbon, 2002, **40**(4): 597-608.
- [14] PIETRZAK R. XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal[J]. Fuel, 2009, **88**(10): 1871-1877.
- [15] BOUDOU J P, PARENT P, SUAREZ F, VILLAR S, MARTINEZ A, TASCÓN J M D. Nitrogen in aramid-based activated carbon fibers by TPD, XPS and XANES[J]. Carbon, 2006, **44**(12): 2452-2462.
- [16] PIETRZAK R, WACHOWSKA H, NOWICKI P. Preparation of nitrogen-enriched activated carbons from brown coal[J]. Energy Fuels, 2006, **20**(3): 1275-1280.
- [17] LAHAYE J, NANSE G, BAGREEV A, STRELKO V. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers [J]. Carbon, 1999, **37**(4): 585-590.
- [18] GRZYBEK T, KLINIK J, SAMOJEDEN B, SUPRUN V, PAPP H. Nitrogen-promoted active carbons as DeNO_x catalysts. 1. The influence of modification parameters on the structure and catalytic properties[J]. Catal Today, 2008, **137**(2/4): 228-234.
- [19] IZQUIERDO M T, RUBIO B, MAYORAL C, ANDRES J M. Modifications to the surface chemistry of low-rank coal-based carbon catalysts to improve flue gas nitric oxide removal[J]. Appl Catal B: Environ, 2001, **33**(4): 315-324.
- [20] SOUSA J P S, PEREIRA M F R, FIGUEIREDO J L. NO oxidation over nitrogen doped carbon xerogels[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, **125**(21): 398-408.
- [21] SOUSA J P S, PEREIRA M F R, FIGUEIREDO J L. Catalytic oxidation of NO to NO₂ on N-doped activated carbons[J]. Catal Today, 2011, **176**(1): 383-387.
- [22] SOUSA J P S, PEREIRA M F R, FIGUEIREDO J L. Modified activated carbon as catalyst for NO oxidation[J]. Fuel Process Technol, 2013, **106**(2): 727-733.
- [23] WAN X K, SHI H X, ZOU X Q, GE P. Effect of nitrogen doping on the reduction of nitric oxide with activated carbon in the presence of oxygen[J]. J Zhejiang Univ Sci A, 2008, **9**(1): 113-117.
- [24] STOHR B, BOEHM H P, SCHLOGL R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate[J]. Carbon, 1991, **29**(6): 707 - 720.
- [25] STRELKO V V, KUTS V S, THROWER P A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions[J]. Carbon, 2000, **38**(10): 1499-1524.