

ACF 负载金属氧化物及尿素低温去除 NO

崔华飞, 李彩亭*, 路培, 彭敦亮, 郭静, 陈玲

(湖南大学环境科学与工程学院, 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082)

摘要:以活性炭纤维(ACF)负载 NiO 以及 NiO-CeO₂ 制备了一系列催化剂,并在催化剂上负载尿素作为还原剂,研究其在 30 ~ 120℃ 范围内的催化还原 NO 的活性. 通过 SEM、BET、XRD 等表征实验选择性地对催化剂进行了理化特征研究. 结果表明,3 种不同质量分数的 NiO 催化剂中,5% NiO/ACF 效率较低,10% NiO 的催化活性以及活性稳定性较好,在 90℃ 即可达到 50% 左右的 NO 净化效率,15% NiO/ACF 的催化活性稳定性较差. 在 3 种不同质量分数的 NiO-CeO₂/ACF 催化剂中,5% NiO-5% CeO₂/ACF 的活性以及活性稳定性最好,在 110℃ 可达到 55% 以上的 NO 净化效率. 10% CeO₂-5% NiO/ACF 活性高于 5% CeO₂-10% NiO/ACF;活性金属的最佳负载量为 10%,过多的负载量会引起催化剂比表面积的减少从而导致催化活性下降;金属氧化物是催化反应的活性中心. 对 10% CeO₂/ACF、10% NiO/ACF 和 5% CeO₂-5% NiO/ACF 的研究显示,5% CeO₂-5% NiO/ACF 的催化活性最好,CeO₂ 和 NiO 的协同作用使催化剂的活性优于 2 种单独负载的催化剂. 本研究还对催化剂的低温催化机制进行了分析和讨论.

关键词:活性炭纤维;尿素;NiO;CeO₂;NO;催化剂

中图分类号:X51 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2010)11-2575-07

Reaction of NO with Metal Oxides and Urea Supported on Activated Carbons at Low Temperature

CUI Hua-fei, LI Cai-ting, LU Pei, PENG Dun-liang, GUO Jing, CHEN Ling

(Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The catalysts were prepared by activated carbon fiber (ACF) loaded different contents of NiO and NiO-CeO₂. Urea was loaded on the prepared catalysts as reductant. The experiments of selective catalytic reductions (SCR) of NO were carried out from 30 to 120℃. The experiments of SEM, BET and XRD of the samples were also carried out selectively to study the catalysts properties, respectively. The experimental results showed that the loaded mass fraction of NiO could greatly affect the catalytic activity of the catalysts. 10% NiO catalyst activity and activity stability were both higher than that of the others, and it could yield about 50% removal efficiency of NO at 90℃. With the loaded mass increasing, the catalytic activity was obviously decreased. And furthermore, the catalyst of 5% NiO-5% CeO₂/ACF had the best catalytic activities on SCR NO and stability among the prepared NiO-CeO₂/ACF catalysts, and its NO removal efficiency was over 55% at 110℃. When the loaded mass increased, the similar phenomenon was observed, which was due to the decreasing of specific surface area of the catalysts. The metal oxides, loaded on ACF, were the catalytic centers in this study. Moreover, 5% CeO₂-5% NiO/ACF had the highest catalytic activity than 10% CeO₂/ACF and 10% NiO/ACF. Therefore, there should be synergistic effect between CeO₂ and NiO. Finally, the catalytic mechanism of SCR on NO at low temperature was discussed.

Key words: activated carbon fibers (ACF); urea; NiO; CeO₂; NO; catalyst

随着氮氧化物排放量和排放途径的增加,气体脱氮技术的应用范围越来越广. 利用活性炭纤维(ACF)进行低温范围内的脱氮研究具有广阔的前景和广泛的适应性^[1-4]. 近几年来,利用 ACF 负载金属氧化物低温催化还原 NO 的研究一直是国际研究的热点. Shirahama 等^[5]采用 ACF 负载尿素低温净化 NO₂ 有较理想的效果,而且 NO₂ 较容易被还原或被吸附剂吸收^[5-7]. 在较低温度下,现有的处理办法对 NO 的吸收和还原效果不甚理想^[8]. 因此,对 NO 的低温催化是氮氧化物控制技术走向更高水平的关键^[9-11].

在 ACF 上负载金属氧化物(Ni、Fe、Ce、La、Pd 等的氧化物),以 NH₃、CO 和 CH₄ 等作为还原剂在温度较高时催化还原 NO 的研究较多^[10-13],但这些反应的最低活性温度一般在 300℃ 左右,而氮氧化物排放时的温度多远低于这些反应温度. 因此,如何在低温度甚至环境温度范围内进行高效脱硝成为

收稿日期:2009-12-24;修订日期:2010-04-12

基金项目:国家自然科学基金项目(50878080);长沙市科技重大专项(K0902006-31)

作者简介:崔华飞(1985~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制,E-mail:chlihai@163.com

* 通讯联系人,E-mail:etli@hnu.cn

国际脱硝领域研究的热点和难点。

目前低温脱硝研究温度范围多在 120℃ 以上的低温选择性催化还原,本实验通过一系列实验研究 30 ~ 120℃ 温度区间内具有较好催化活性的催化剂,并采用尿素作为还原剂一同负载于载体上进行催化脱硝。目前工业应用 SCR 法的还原剂主要利用氨水、液氮或者尿素水溶液通过泵压缩喷雾进入烟气中进行反应,氨水和液氮在运输和储存过程中稳定性和安全性较差,尿素水溶液虽然弥补了这个不足,但往往存在喷氨系统过于复杂等弊端。以上方法都需要严格控制喷氨量,因此成本较高。本实验通过预负载的方式将一定质量分数的尿素负载于 ACF 催化剂中,由于 ACF 良好的吸附性能,尿素迅速分布于 ACF 催化剂的孔隙中,NO 气体在催化剂作用下与其发生一系列反应,ACF 为这些非均相反应提供了高比表面积和高活性,使分散较好的金属氧化物和尿素与 NO 之间有较大的接触反应空间^[14]。本研究的目的是考察 ACF 负载金属氧化物在 30 ~ 120℃ 范围内对 NO 的催化活性,以期通过对 ACF 低温催化还原 NO 的研究探索低温脱除氮氧化物的方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器

聚丙烯腈基活性炭纤维 (ACF):江苏苏通碳纤维有限公司;Ni(NO₃)₂·6H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O:分析纯;气固相微型催化反应装置:天津大学;德国 testo350XL 烟气分析仪;德国 testo;扫描电镜:环境扫描电镜 (JSM6700F 型);BET:全自动比表面积、微孔空隙和化学吸附分析仪 (ASAP2020M + C 美国麦克仪器公司);XRD (BRUKER AXS D8 ADVANCE)。

1.2 催化剂制备

以浓硝酸浸泡 ACF 6 h,取出后用去离子水淋洗至 pH 中性,经过浓硝酸的蚀刻使 ACF 上的杂质被去除,比表面积增大,活性增强^[10~15]。然后放入定温 100℃ 的鼓风干燥箱中干燥 12 h,制得空白 ACF 催化剂。采用等体积浸渍法制得一份 ACF 负载 30% 质量分数尿素的样品作为金属氧化物催化活性的对比。

1.2.1 NiO/ACF、CeO₂-NiO/ACF 催化剂制备

首先用分析天平称取 3 份质量均为 2.000 g 的 ACF, NiO/ACF 中活性组分的前驱物为硝酸镍,将 ACF 室温浸渍于 3 份一定质量分数的硝酸镍溶液中静置 6 h,然后在洁净的鼓风干燥箱内定温 60℃ 下完全干燥。干燥后氮气保护下在 Γ 炉内定温

350℃ 加热至硝酸盐完全分解,制备出 NiO/ACF 催化剂。

在去离子水中同时溶解一定质量的硝酸镍和硝酸铈配成溶液,用等体积浸渍法将预处理过的 ACF 浸渍于溶液中静置 6 h,在洁净的鼓风干燥箱内定温 60℃ 下完全干燥。在 Γ 炉内氮气保护下以 350℃ 定温使硝酸盐分解,制得 5% CeO₂-5% NiO/ACF、5% NiO-10% CeO₂/ACF 和 5% CeO₂-10% NiO/ACF 3 种催化剂。

1.2.2 加 urea 样品的制备

在制成的催化剂上负载 urea 作为还原剂作为反应样品,制备方法为:用浸渍法分别负载质量分数为 30% 的尿素于制成的催化剂上,然后在鼓风干燥箱内定温 50℃ 至完全烘干,制得负载有 30% 尿素的 NiO/ACF 催化剂,记为 5% NiO/ACF-urea、10% NiO/ACF-urea、15% NiO/ACF-urea、5% CeO₂-5% NiO/ACF-urea、5% CeO₂-10% NiO/ACF-urea 和 10% CeO₂-5% NiO/ACF-urea 共 6 种样品,通过对样品低温脱硝性能的考察判断催化剂的催化性能。

1.3 实验装置及流程

实验装置主要包括 3 个部分:配气系统、反应装置、气体分析仪器。配气系统气体包括 NO、O₂ 和 N₂ 气体,由气体钢瓶提供。气体的流量由转子流量计控制,这些气体在混合瓶中充分混合进入气固相催化反应装置与催化剂反应。采用德国 testo350XL 型烟气分析仪记录入口和出口的 NO 体积浓度。按式(1)计算净化 NO 的效率:

$$\eta = \frac{c_{\text{入口}} - c_{\text{出口}}}{c_{\text{出口}}} \times 100\% \quad (1)$$

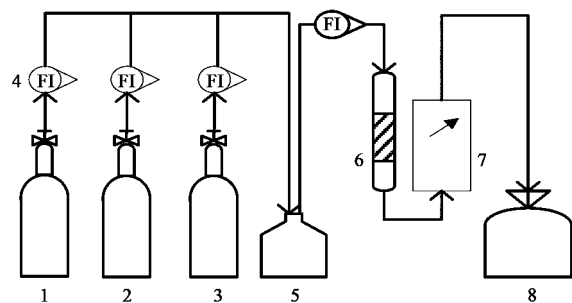
式中, η 为 NO 净化效率,% ; $c_{\text{入口}}$ 和 $c_{\text{出口}}$ 分别为进出口的 NO 体积分数(10^{-6})。

实验前以正交试验对实验条件进行优化,结果表明:最佳氧气体积分数为 5%,最佳 NO 体积分数是 0.1%,平衡气体为高纯 N₂,空速为 10 000 h⁻¹,催化剂的加入量为 0.500 g。在连接仪器后,为避免催化剂的吸附影响,混合气体吹脱催化剂 2 h 后开始进行实验^[16]。实验装置见图 1。

2 结果与分析

2.1 NiO/ACF-urea 样品的效率分析对比

将 ACF-urea、5% NiO/ACF-urea、10% NiO/ACF-urea 和 15% NiO/ACF-urea 这 4 种样品放入微型催化反应器中,并对催化剂的脱硝效率进行了研究,实验结果如图 2 所示。



1. NO 气瓶; 2. N₂ 气瓶; 3. O₂ 气瓶; 4. 转子流量计; 5. 混合容器; 6. 气固相催化微型反应器; 7. 烟气分析仪; 8. 尾气吸收瓶

图1 NO 的微型催化还原装置

Fig.1 NO catalytic reduction flow chart

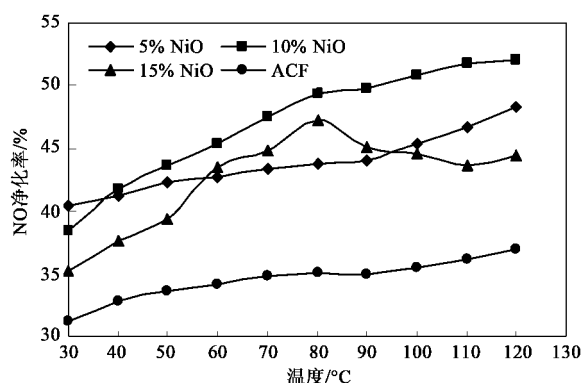


图2 ACF 和 5% ~ 15%NiO/ACF-urea 净化 NO 活性对比

Fig.2 NO purification activity comparison of ACF and 5% -15% NiO/ACF-urea

由图2可见,未负载金属氧化物的ACF催化效率始终稳定在30%左右,3种负载了金属氧化物的催化剂脱氮效率都高于空白ACF催化剂.随着反应温度的升高,金属氧化物催化剂的催化活性都有所增强,效率升高.5% NiO/ACF-urea的脱硝效果从整体上讲处于一种逐渐升高的状态,10% NiO/ACF-urea在3种样品中脱硝效果最好,而且效率随着温度的增加稳步上升.15% NiO/ACF-urea的净化效率有波动,在低温区间内效率不稳定.实验结果表明:在这一系列NiO催化剂中,金属氧化物的负载量并不是越多越好,5% NiO/ACF-urea反应过程较稳定,但是效率提升不明显,这说明选择性催化反应进行的效果不理想,10% NiO/ACF-urea的低温脱硝活性较好且效率稳步升高,这说明10%负载量在3个等级中是最适合反应进行的.15% NiO/ACF-urea可能由于负载的金属氧化物过量,催化剂的比表面积和活性基团在一定程度上变小变弱,阻碍了反应的进行.

2.2 复配金属氧化物系列样品的效率分析对比

将5% CeO₂-5% NiO/ACF-urea、5% CeO₂-10% NiO/ACF-urea和10% CeO₂-5% NiO/ACF-urea样品置入微型反应器中进行脱硝实验.催化剂的脱硝效率如图3所示.

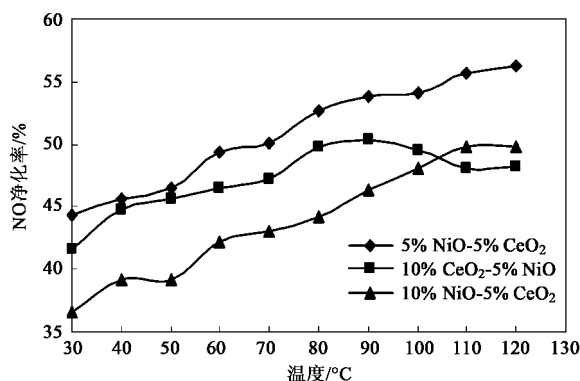


图3 复配催化剂净化 NO 活性对比

Fig.3 NO purification activity comparison of composite catalysts

由图3可见,5% CeO₂-5% NiO/ACF-urea的脱氮效果最好,效率不断上升说明反应过程较稳定.10% CeO₂-5% NiO/ACF-urea好于5% CeO₂-10% NiO/ACF-urea,但效率都出现了波动.可以看出复配后的催化剂与相同负载量的NiO系列催化剂相比,脱硝效率都有所提高.其中5% CeO₂-5% NiO/ACF-urea在120°C达到了55%以上的脱氮效果.10% CeO₂-5% NiO/ACF-urea在低温范围内对NO的去除效率高于5% CeO₂-10% NiO/ACF-urea说明CeO₂在低温范围内的催化活性好于NiO.但是这2种催化剂在低温区间都出现了效率的波动,可能是由于过大的金属负载量占据了催化反应的场所,遏制了活性基团的催化效率.金属氧化物质量分数占10%左右的催化剂的低温脱氮效果较为理想.

2.3 10% NiO/ACF-urea、10% CeO₂/ACF-urea 和 5% CeO₂-5% NiO/ACF-urea 样品的效率分析对比

为了对比研究CeO₂在复配催化剂中的作用,以相同方式制备了10% CeO₂/ACF-urea样品并装入微型反应器中在相同的气体条件下进行反应并记录反应数据.将3种质量分数都为10%的金属氧化物催化剂的净化活性进行对比,其脱硝效率如图4所示.

图4显示了3种金属氧化物质量分数占10%的催化剂低温催化NO活性.在90°C以前10% NiO/ACF-urea的活性好于10% CeO₂/ACF-urea,但

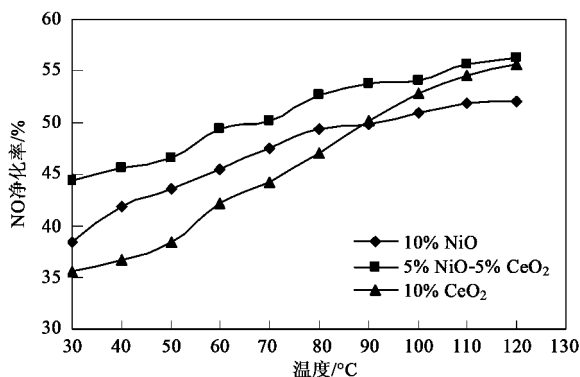


图4 10% CeO₂/ACF、10% NiO/ACF 和 5% CeO₂-5% NiO/ACF 净化 NO 活性对比

Fig. 4 NO purification activity comparison of 10% CeO₂/ACF, 10% NiO/ACF and 5% CeO₂-5% NiO/ACF

10% CeO₂/ACF-urea 的活性随着温度的增加表现出了较明显的上升趋势,而且在 120℃ 表现出了 55% 以上的低温催化活性.在 30 ~ 120℃ 这个温度区间内,2 种单独负载金属氧化物催化剂的催化活性都

不如 5% CeO₂-5% NiO/ACF-urea,说明负载复合型金属氧化物催化剂各组分之间在这个低温区间内具有协同效应,可能是由于复合金属氧化物与 ACF 之间形成了较有利于催化反应的三维体系^[17],因此负载复合型金属氧化物催化剂在反应中表现出了较好的低温催化性能.

3 催化剂的理化特征实验

3.1 SEM 实验

为了研究这一系列催化剂的表面特征和负载情况,选择性的对部分催化剂进行了扫描电镜实验.扫描图片见图 5 和图 6.

图 5(a) 为硝酸浸泡过的空白 ACF,其表面光滑;图 5(b) 为负载后未反应的 ACF,可以看出表面负载了密集的颗粒;图 5(c) 是 120℃ 下连续反应 5 h 后已经完全失活的催化剂,其表面只剩下少量的颗粒.实验条件下并没有引起金属氧化物消耗或改变形态的可能,反应前后催化剂表面的颗粒物明显的减少应该是尿素被消耗造成的.同时,电镜图片显示

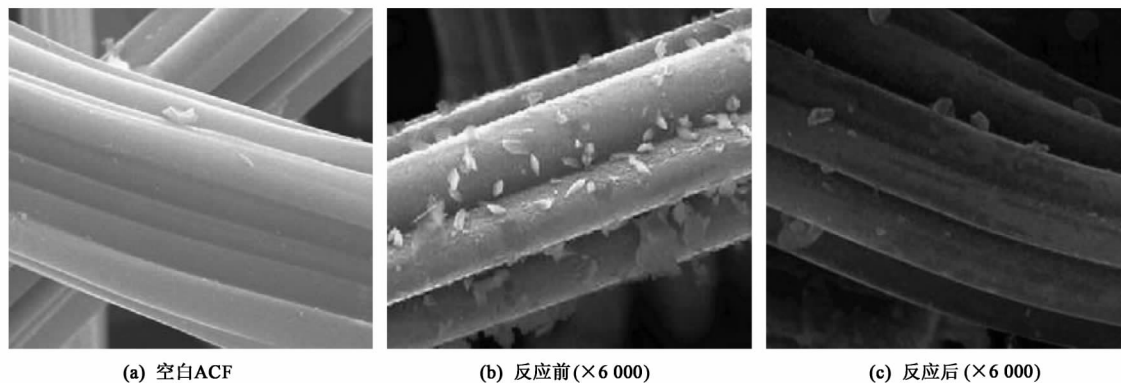


图5 空白 ACF 与 10% NiO/ACF 反应前后的电镜扫描图像

Fig. 5 SEM analysis of ACF and 10% NiO/ACF

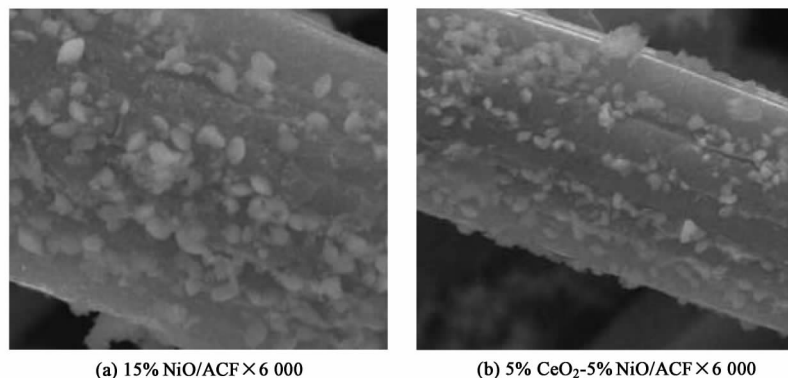


图6 15% NiO 和 5% CeO₂-5% NiO/ACF 催化剂的电镜实验

Fig. 6 SEM analysis of 15% NiO/ACF and 5% CeO₂-5% NiO/ACF

碳纤维表面特征在反应前后基本上没有发生明显变化.王群敬^[18]等利用 ACF 负载金属氧化物在 300℃ 下反应失效后的催化剂扫描电镜图片显示,在 SCR 反应后活性炭纤维结构破坏严重,碳的消耗比较大,而本实验中扫描照片显示,ACF 在低温反应后其表面纤维结构并无明显变化.催化剂的失活应该是由尿素的消耗所致.可以推断,如果能设法补充尿素的负载,能够增强催化剂的催化寿命.

图 6(a) 中的 ACF 表面负载的颗粒较为密集,但是催化剂的脱硝效率不如图 6(b) 催化剂.可能是负载量过高导致催化剂部分孔隙结构堵塞、比表面积减小导致活性组分的分散度变差,因而影响了脱硝效率.图 6(b) 中催化剂负载更加均匀、分散度较好,催化剂微孔结构中的活性基团在反应场所中能充分反应,因而催化活性更高.

3.2 催化剂 BET 研究

通过对 10% NiO/ACF 和 15% NiO/ACF 的比表面积、孔容、孔径的比较,研究 ACF 的微孔结构的改变与脱硝效率之间的关系,实验数据见表 1.

表 1 10%NiO 和 15%NiO 的 BET 研究
Table 1 BET of 10% NiO and 15% NiO

催化剂	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔容/cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径/nm
空白 ACF	1 573.328 1	0.956 2	19.312 5
5% NiO/ACF	1 432.515 2	0.852 3	21.135 6
10% NiO/ACF	1 381.317 1	0.737 9	21.275 9
15% NiO/ACF	1 060.450 5	0.566 1	21.354 4

从表 1 可以看出,空白 ACF 的比表面积最大,负载金属氧化物的催化剂比表面积和孔容随着负载量的增加而减小、平均孔径不断增大.这说明负载物的分布使 ACF 的孔结构发生改变,孔径结构直接影响到多相催化反应的扩散速度、反应的选择性、反应的活化能等.ACF 以微孔为主,有少量中孔,基本没有大孔^[19],而微孔多则整体容积大,吸附性能更好.较大的比表面积和孔容以及较小的平均孔径可以使 ACF 催化剂在脱硝过程中吸附速度更快、扩散阻力更小、催化剂活性更强.15% NiO/ACF 负载了最多的金属氧化物,但其比表面积和孔容最小,孔径最大,说明其微孔结构的堵塞导致平均孔径的变大以及比表面积和孔容的减小,催化剂吸附性能和催化活性下降.

3.3 XRD 研究

选择了实验效果最好的 5% CeO₂-5% NiO/ACF 催化剂进行 X 射线衍射实验(XRD),谱图如图 7 所示.

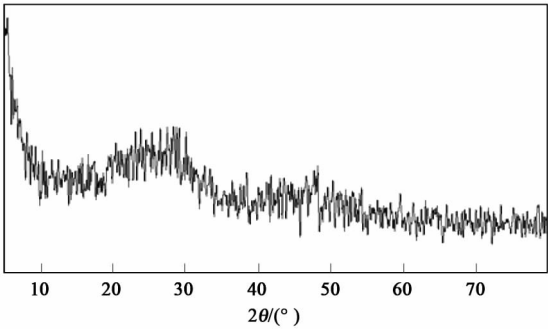
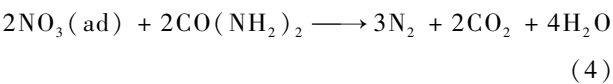


图 7 5% CeO₂-5% NiO/ACF 催化剂的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD of 5% CeO₂-5% NiO/ACF

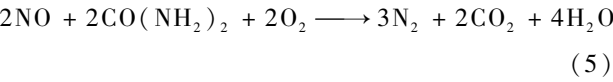
通过图 7 可见,负载金属氧化物后的 XRD 图谱中在 2θ 为 14.92°、23.24° 处出现了 (101) 峰和 (110) 峰 2 个 NiO 的特征峰,分别在 2θ 为 28.57°、33.08°、47° 对应 (100)、(30)、(60) 的 CeO₂ 的特征峰,金属氧化物在活性炭纤维上分散度较好,说明了金属氧化物在催化剂载体上良好的负载状态.

4 讨论

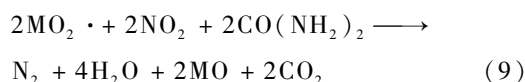
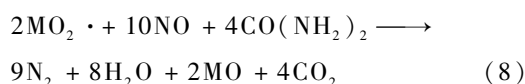
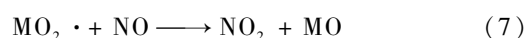
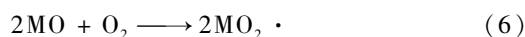
对于低温状态下运用 ACF 负载金属氧化物脱除 NO,国内外学者进行了大量的研究:Shirahama 等^[5]的研究发现在低温状态下对 NO 的直接低温催化还原较困难;Mochida 等^[20]研究发现,在低温和 O₂ 存在的条件下,O₂ 能与 NO 在 ACF 发达的孔隙结构中发生反应生成 NO₂;Adapa 等^[9]对 ACF 脱除 NO 的研究表明,根据 Langmuir-Hinshelwood 模型,O₂ 气体和 NO 气体被吸附在 ACF 的活性微孔中催化氧化生成 NO₂,NO₂ 进一步反应并以中间态的形式生成 NO₃ 和 NO-NO₃.最后被吸附于微孔中的 NO-NO₃ 脱附并在 ACF 的表面释放出 NO₂,从而为吸附质提供空位,保证催化反应的连续进行.因此,本实验中催化剂 ACF-urea 催化还原 NO 的机制应该是首先氧化 NO 从而获得了持续的催化还原.在实验中气体监测传感器在尾气端能检测到少量 NO₂ 和 CO₂,因此,NO 净化中应有以下反应^[20,21]发生:



以上反应可以归结为:



本研究使用的催化剂如 NiO/ACF 和 CeO₂-NiO/ACF, 因其负载有金属氧化物, 其脱硝机制与未负载金属氧化物的 ACF 催化剂不同. 有研究表明^[22~24], 金属氧化物如 CuO、NiO 等负载于 ACF 作为催化剂催化还原 NO 的过程中, 金属氧化物能在较广的温度范围内以电子转移的方式使催化剂在反应中具有低温催化活性. Lu 等^[25]研究表明, 以 ACF 负载金属氧化物作为催化剂在较低温度范围内脱除 NO 的过程中, 金属氧化物较强的电子转移能力使得催化剂具有了较高的催化活性. 本研究同样是 ACF 负载金属氧化物为催化剂, 因此其反应机制与 Lu 等实验机制相同. 金属氧化物(MO)发生的反应如下:



可以看出, 金属氧化物是催化剂具有低温活性的关键. 结合图 2 可以看出, 负载了金属氧化物的 ACF 比空白 ACF 催化还原 NO 的效率有明显提高, 这说明金属氧化物的存在使得催化剂的低温活性增强. 5% 和 10% 质量分数的 NiO/ACF 催化剂较 15% NiO/ACF 催化剂表现出了更好的催化活性和活性稳定性, 这是因为适合的负载量使得金属氧化物分散度较好, 低温催化效率提升. 在复配催化剂中只有 5% CeO₂-5% NiO/ACF 催化剂表现出了较好的活性稳定性也是由于上述原因造成的. 这说明金属氧化物的负载量对于 ACF 催化剂的低温脱硝活性有较大的影响, 上述反应应是主要的反应过程.

Masaaki 等^[26]研究表明在活性金属氧化物作为催化剂时, NO 和 O₂ 存在的条件下, NH₃ 在 ACF 微孔内可能发生如下反应:



在本实验中, 负载尿素会在酸性和水存在的条件下生成 NH₃, 由于在 ACF 中高度分散于微孔的金属氧化物具有较大的气相接触面积和较好的催化活性, 在有 O₂ 参与的条件, 上述反应亦可能存在于本实验的反应过程中. 通过以上几类反应可以看出, 本实验中对 NO 气体的选择性催化还原是由几个不同类型的反应综合进行、共同实现的.

5 结论

(1) ACF 负载活性金属氧化物 NiO 能够显著提高其催化活性, 10% NiO/ACF 的脱氮效率最高, 过高的负载量影响净化效率.

(2) 5% NiO-5% CeO₂/ACF 催化剂的低温活性优于单独负载 10% NiO/ACF 和 CeO₂/ACF 催化剂. 这 2 种金属氧化物在低温催化过程存在协同作用, 提升了催化剂的低温催化性能.

(3) SEM 实验表明低温催化反应后 ACF 催化剂的表面结构没有改变, 在 30 ~ 120℃ 这个低温区间内催化剂未受到高温的损坏.

(4) 在 30 ~ 120℃ 温度区间内, ACF 负载金属氧化物同时负载尿素作为还原剂的净化过程是多种竞争性反应的综合统一过程, 其主要反应为活性金属氧化物参与的催化还原反应.

参考文献:

- [1] Hou Y Q, Huang Z G, Guo S J. Effect of SO₂ on V₂O₅/ACF catalysts for NO reduction with NH₃ at low temperature [J]. Catalysis Communications, 2009, 10: 1538-1541.
- [2] Rathorea R S, Srivastava D K, Agarwal A K, et al. Development of surface functionalized activated carbon fiber for control of NO and particulate matter [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173: 211-222.
- [3] 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 等. 固定源低温选择性催化还原 NO 技术研究进展 [J]. 环境科学学报, 2005, 25 (10): 1297-1305.
- [4] Liu Z S. Adsorption of SO₂ and NO from incineration flue gas onto activated carbon fibers [J]. Waste Management, 2008, 28: 2329-2335.
- [5] Shirahama N, Mochida I, Korai Y, et al. Reaction of NO₂ in air at room temperature with urea supported on pitch based activated carbon fiber [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 52: 173-179.
- [6] Valdés-Solís T, Marbán G, Fuertes A B. Kinetics and mechanism of low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over vanadium oxide supported on carbon-ceramic cellular monoliths [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43: 2349-2355.
- [7] Bröer S, Hammer T. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 28: 101-111.
- [8] Huang Y, Tong Z Q, Wu B, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO by ammonia over V₂O₅-CeO₂/TiO₂ [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36 (5): 616-620.
- [9] Adapa S, Gaur V, Verma N. Catalytic oxidation of NO by

- activated carbon fiber (ACF) [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, **116**: 25-37.
- [10] Park S J, Kim B J. A study on NO removal of activated carbon fibers with deposited silver nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **282**: 124-127.
- [11] 朱景利, 张金昌, 马润宇, 等. 改性贵金属催化剂催化还原脱除 NO [J]. 环境科学, 2006, **27** (8): 1508-1511.
- [12] Tae S P, Soon K J, Sung H H, *et al.* Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with NH_3 over natural manganese ore at low temperature [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001, **40**: 4491-4495.
- [13] Qi G S, Yang R T. A superior catalyst for low-temperature NO reduction with NH_3 [J]. Chemical Communication, 2003, **7**: 848-850.
- [14] Yoshikawa M, Yasutake A, Mochida I. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers [J]. Applied Catalysis A: General, 1998, **173**: 239-245.
- [15] 李彩亭, 路培, 曾光明, 等. 活性炭纤维负载氧化铜催化净化 NO 的实验研究 [J]. 环境科学, 2008, **29** (11): 3280-3284.
- [16] 沈伯雄, 刘亭, 杨婷婷, 等. 低温 SCR 脱硝催化剂过渡金属氧化物改性及硫中毒失活机制研究 [J]. 环境科学, 2009, **30** (8): 2204-2209.
- [17] 郭世永, 姚春德, 陈家焯. 活性炭纤维负载金属氧化物降低汽油机 NO 的试验研究 [J]. 内燃机学报, 2003, **21** (5): 317-323.
- [18] 王群敬, 李彩亭, 路培, 等. ACF 负载复合金属氧化物催化还原 NO 的研究 [J]. 环境工程学报, 2009, **3** (4): 711-715.
- [19] 乔志军, 李家俊, 等. 高温热处理对活性炭纤维微孔及表面性能的影响 [J]. 新型炭材料, 2004, **19** (1): 53-56.
- [20] Mochida I, Shirahama N, Kawano S, *et al.* NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part 1. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area [J]. Fuel, 2000, **79**: 1713-1723.
- [21] Shirahama N, Mochida I, Korai Y, *et al.* Reaction of NO with urea supported on activated carbons [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, **57**: 237-245.
- [22] Boyano A, Ga'vez M E, La'zaro M J, *et al.* Characterization and kinetic study of carbon-based briquettes for the reduction of NO [J]. Carbon, 2006, **44**: 2399-2403.
- [23] Park S J, Kim B J. Oxidation behaviors of metallic copper particles in NO reduction mechanism of copper/activated carbons [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **292**: 493-497.
- [24] Miura K, Nakagawa H, Kitaura R, *et al.* Low-temperature conversion of NO to N_2 by use of a novel Ni loaded porous carbon [J]. Chemical Engineering Science, 2001, **56**: 1623-1629.
- [25] Lu P, Li C T, Zeng G M, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO by activated carbon fiber loading lanthanum oxide and ceria [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **96** (1-2): 157-161.
- [26] Masaaki Y, Akinori Y, Isao M. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers [J]. Applied Catalysis A: General, 1998, **173**: 239-245.