

文章编号: 1001-3555(2018)03-0249-12

MnO_x/Al₂O₃ 催化剂低温 SCR 脱硝性能

訾朝辉, 朱宝忠, 孙运兰*, 尹寿来, 李国波, 朱自成, 方祺隆, 陈 诚
(安徽工业大学 能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 采用浸渍法制备了 MnO_x/Al₂O₃ 低温脱硝催化剂, 研究了 Mn 的含量对 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂低温烟气中 NO_x 脱除率的影响, 并通过 XRD、SEM、BET、XPS、NH₃-TPD 和 H₂-TPR 等手段对催化剂进行了表征. 结果表明, 当 Mn 含量为 9%, 空速为 45 000 h⁻¹ 时, MnO_x/Al₂O₃ 催化剂 NO_x 脱除率最高, 在 220 ℃ 时达 79%; 9MnO_x/Al₂O₃ 催化剂表面 MnO_x 氧化物分散较均匀, 且稳定性及抗 H₂O 性能较好, 但抗 SO₂ 性能有待提高; MnO_x/Al₂O₃ 催化剂孔径主要分布在 4~20 nm 范围内, Mn 含量对催化剂孔径变化影响较小; 催化剂中活性组分 Mn 主要以 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的形式存在; Mn⁴⁺ 和 O_α 含量增加有利于 NO_x 的脱除; 且添加 Mn 后, 活性酸位点的数量增长, 增强了催化剂还原能力, 促进了 NO_x 脱除率的增加.

关键词: 低温; SCR; Mn; Al₂O₃

中图分类号: X511; O643.3

文献标志码: A

氮氧化物(NO_x)是大气污染物的有害物质之一^[1]. 目前, NO_x 主要由化石燃料燃烧为主的火电厂及汽车排放的尾气产生. 它在空气中积累到一定程度易引发酸雨和光化学烟雾, 对人体健康有害. 研究表明^[2], 我国 NO_x 排放量在 2020 年将达到 3×10⁷ t. 因此, NO_x 的减排与治理刻不容缓.

选择性催化还原(SCR)脱硝技术是比较成熟的脱硝技术之一. 现阶段我国火电厂和工业窑炉等固定源脱硝主要采用 NH₃ 选择性催化还原 NO(NH₃-SCR)技术, 其通常采用的催化剂为 V₂O₅-WO₃/TiO₂^[3]. 该法以 NH₃ 作为还原剂, 将 NO_x 还原为 N₂. 相比于其他脱硝方法, SCR 脱硝法具有装置结构较简单、便于维护、运作可靠等优点, 在燃煤烟气脱硝中得到广泛应用^[4-5]. SCR 脱硝方法的脱硝效率取决于催化剂. 当前, 商业上常用 V₂O₅/TiO₂ 混合 WO₃ 或 MoO₃ 作为催化剂^[6-8], 它在 300~400 ℃ 催化活性最佳, 但其在多硫多尘环境中极易失活^[9]. 若将

SCR 装置放置在除尘和脱硫装置之后, 烟气的温度低于 200 ℃, 这会使 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 或 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 催化剂的 NO_x 脱除率降低, 而且还容易因为 NH₃ 的逃逸导致二次污染. 因此, 当前急需开发出具有较高 NO_x 脱除率的低温 SCR 脱硝催化剂.

国内外学者也在积极的探索高效、低温脱硝催化剂. 研究表明, Mn 基催化剂的低温 NO_x 脱除率较高^[10-11]. 如纯锰氧化物^[12]、MnO_x/TiO₂^[13]、MnO_x/Al₂O₃^[14-15]、MnO_x/ACF^[16]、MnO_x/ZSM-5^[17] 和 CeO₂-MnO_x^[18] 等催化剂都具有优良的低温 NO_x 脱除率. 催化剂的活性不仅与活性组分有关系, 还与载体有关. 当前对载体的研究主要集中在 Al₂O₃、TiO₂、SiO₂ 和分子筛等^[19]. 其中, 在众多脱硝催化剂载体中, Al₂O₃ 因具有较大的比表面积, 有利于促进 NO 向 NO₂ 转换, 因而提高了催化剂的脱硝反应速率^[19]. 此外, Al₂O₃ 还具有优良的机械性能和理想的孔结构特征, 因此被广泛用于催化剂的载

收稿日期: 2018-03-14; **修回日期:** 2018-04-17.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51676001); 安徽省自然科学基金资助项目(No. 1608085ME104); 高校优秀青年人才支持计划重点资助项目(No. gxyqZD2016074, gxyqZD2017038); 后备人才资助项目((No. 2017H131)); 安徽省教育厅重点项目(No. KJ2016A090)(The National Natural Science Foundation of China(No. 51676001), the Anhui Provincial Natural Science Foundation(No. 1608085ME104), Key Projects of the Anhui Province University Outstanding Youth Talent Support Program(No. gxyqZD2016074 and gxyqZD2017038), Funding Projects of Back-up Candidates(No. 2017H131), the Anhui Provincial Education Foundation(No. KJ2016A090)).

作者简介: 訾朝辉(1991-), 男, 硕士生, 主要从事烟气低温脱硝研究, E-mail: zzh199305@163.com(Zi Zhao-hui(1991-), Male, Suzhou, Anhui Province, Master candidate, Mainly engaged in low temperature denitrification of flue gas, E-mail: zzh199305@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: yunlansun@163.com.

体^[20]. Kapteijn^[21-22]对负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的Mn基低温SCR催化剂进行了研究,发现在200~250℃温度条件下其 NO_x 脱除率可达90%.赵清森等^[23]研究发现,CuO/ Al_2O_3 催化剂在250~400℃时其 NO_x 脱除率达85%以上.

当前,虽然对Mn基脱硝催化剂有一些研究,但对其如何提高低温烟气脱硝性能还有很多问题尚不清楚.采用浸渍法制备了 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 低温脱硝催化剂,研究了 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中Mn含量对 NO_x 脱除率的影响,并通过多种表征手段探究了 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂低温 NO_x 脱除率的影响因素.

1 实验材料与方法

1.1 催化剂制备

采用浸渍法制备 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.称取一

定质量 Al_2O_3 粉末,将50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液添加一定体积去离子水配制成 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,将 Al_2O_3 粉末与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合,磁力搅拌3h后,在鼓风干燥箱105℃干燥10h.然后将催化剂样品放置于450℃马弗炉焙烧5h,再随炉冷却.以相同方法分别制备 $\gamma\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂, γ 分别为0、1、5、9和13(γ 代表Mn与 Al_2O_3 的质量百分比).

1.2 催化剂脱硝活性测试

催化剂的活性评价装置原理图如图1所示.将催化剂0.4g装入反应器后放置在管式炉中加热,待达到设定温度后通入混合气体.模拟烟气成分组成为: $\varphi(\text{NO}) = 400 \times 10^{-6}$ 、 $\varphi(\text{NH}_3) = 400 \times 10^{-6}$ 、 $\varphi(\text{O}_2) = 0.05$ 及一定量 N_2 作为平衡气体,总流量300 mL/min,空速为45 000 h^{-1} .催化剂性能测试温

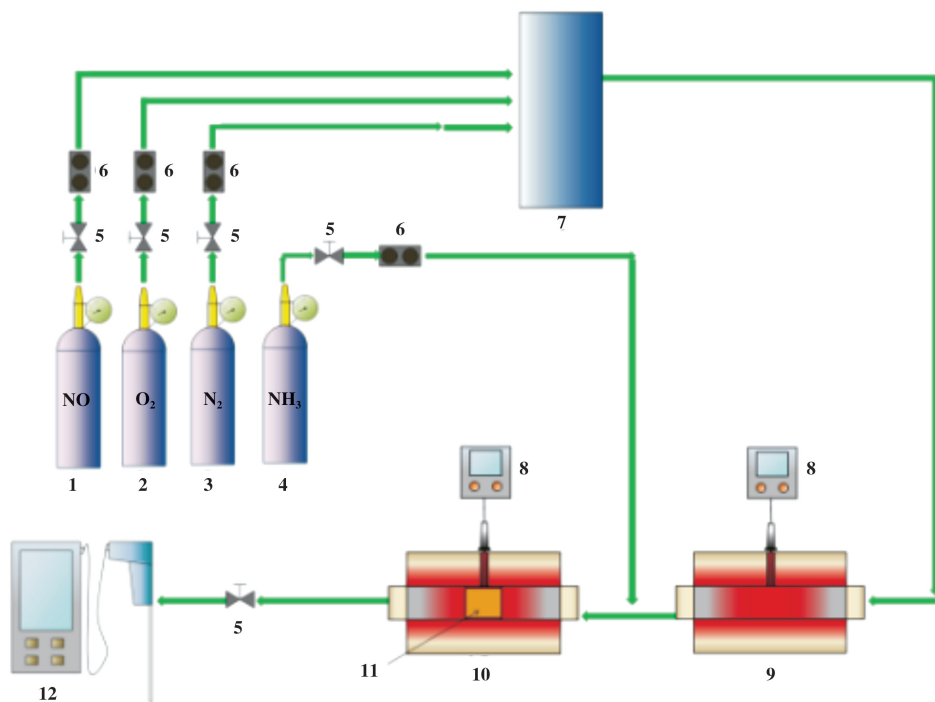


图 1 测试原理图

Fig.1 The experimental schematic diagram

1. NO cylinder, 2. O_2 cylinder, 3. N_2 cylinder, 4. NH_3 cylinder, 5. Cut-off valve, 6. Mass flowmeter, 7. Mixing reactor, 8. Temperature controller, 9. Gas preheater, 10. Heating furnace, 11. Catalyst, 12. Flue gas analyzer

度范围为120~240℃.反应器进口和出口 NO_x (NO和 NO_2 之和)浓度由在线烟气分析仪(皓而普DF-FGL)测定.

催化剂的 NO_x 转化效率由式(1)计算:

$$\eta = ([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}) / [\text{NO}_x]_{\text{in}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $[\text{NO}_x]_{\text{in}}$ 和 $[\text{NO}_x]_{\text{out}}$ 分别为 NO_x 进口浓度和出口浓度.

1.3 催化剂表征

1.3.1 X-射线衍射(XRD) X射线衍射测试(XRD)在德国BrukerD8 Advance型X射线衍射仪进行.测

试条件: Cu 阳极, x 射线源波长 0.154 06 nm, 连续扫描, 范围 $10^\circ\sim80^\circ$, 扫描速度 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$.

1.3.2 扫描电镜 (SEM) 扫描电镜 (SEM) 采用美国 Phillips XL-30-ESEM 扫描电子显微镜测定, 工作电压为 20 kV.

1.3.3 N_2 等温吸附-脱附测试 N_2 等温吸附-脱附测试采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司 ASAP 2020 HD88 N_2 吸附仪测试, 根据 Brunauer Emmett Teller (BET) 方程计算催化剂的比表面积, 采用 Barrett Joyner Halenda (BJH) 模型获取其孔容及孔径分布. 检测时, 称取 200 mg 样品, 在真空中加热至 200°C 处理 4 h, 在 -196°C (液氮温度) 下测定其吸附-脱附数据.

1.3.4 X 射线光电子能谱 (XPS) X 射线光电子能谱 (XPS) 分析采用美国 K-Alpha 光谱仪进行测试, 激发光源 Al $K\alpha$, 功率 300 W. 为消除仪器误差, 将 C 1s 峰分峰后的最低结合能与标准 C 1s 结合能 (284.6 eV) 对比校正曲线.

1.3.5 氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 采用美国麦克公司 AutoChem II 化学吸附仪进行测试. 测试条件为: 催化剂置于干燥箱中 50°C 下干燥 60 min, 称取 100 mg 样品置测试管中, 高纯 Ar 作为载气, 气体流量为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 在温度 50°C 下, 吹扫 30 min 直至色谱基线水平, 然后切调节至 $10\%\text{ H}_2/\text{Ar}$, 按升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 700°C , 以此测定氢气的浓度变化. 热导池温度为 100°C , 桥电流为 80 mA.

1.3.6 氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 采用美国 Micromeritics 公司 Auto Chem II 2920 自动吸附装置进行实验, 并通过 TCD 监测 NH_3 的解吸量. 测定时, 称取 100 mg 样品, 放入测试管中, 待温升到 300°C . 然后在 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ He 气氛中预处理 0.5 h, 冷却, 并保持温度在 80°C , 同时开始吸附. 使用 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ NH_3 和 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ N_2 的混合气流进行吸附. 待吸附完全, 再以 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ He 的流速吹扫, 直到 TCD 检测器信号稳定. 最后在 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ He 气氛中将温度从 100 升至 630°C , 记录工作曲线.

2 结果与讨论

2.1 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂低温脱硝性能

图 2 为不同 Mn 含量的 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样

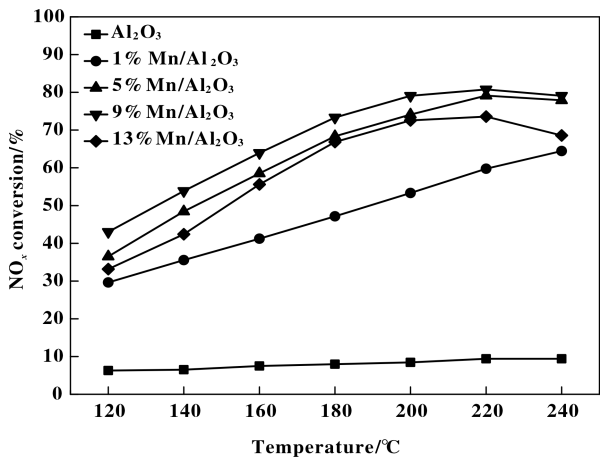


图 2 不同 Mn 含量的 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO_x 脱除率

Fig. 2 NO_x conversions on $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different Mn contents

品的 NO_x 脱除率曲线. 由图 2 可知, Mn 的添加显著提高了催化剂的 NO_x 脱除率. Mn 含量不同时, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO_x 脱除率大小依次为: $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > 13\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$. 从图 2 可以看出, $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO_x 脱除率最高. 在 $120\sim240^\circ\text{C}$, 其 NO_x 脱除率从 43% 增加至 79%. 此外, 当温度区间为 $200\sim240^\circ\text{C}$ 时, 不同的 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂其 NO_x 脱除率曲线趋势略微不同. 催化剂 Mn 含量较高时, 温度越高其 NO_x 脱除率越低, 而催化剂 Mn 含量较低时, 温度越高其 NO_x 脱除率越高, 这表明合适浓度的 Mn 含量才能得到较佳的低温 NO_x 脱除率.

2.2 XRD 分析

为了探究 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NO_x 脱除率是否受物相组成的影响, 对制备的 Al_2O_3 、 $1\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $5\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $13\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品进行了 XRD 检测, 结果如图 3 所示.

由图 3 可知, $5\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $13\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 2θ 为 29.0° 、 43.1° 、 56.9° 处出现了 MnO_2 的特征衍射峰. 可以推测出, 在催化剂表面或内部有 MnO_2 晶相形成. 在 Mn 含量低时未检测到 MnO_2 晶相或其他锰氧化物晶相的存在, 这可能是因为锰氧化物以非晶相的形式存在. 当 Mn 含量逐渐增加时, 非晶型的锰氧化物会慢慢转化为结晶态, 主要表现在 MnO_2 结晶程度增大. 原因可能是随着 Mn 含量的增加, 负载量增大, 形成的 MnO_2 结晶体体积增大, 较易被检测到, 具体原因还需进一步

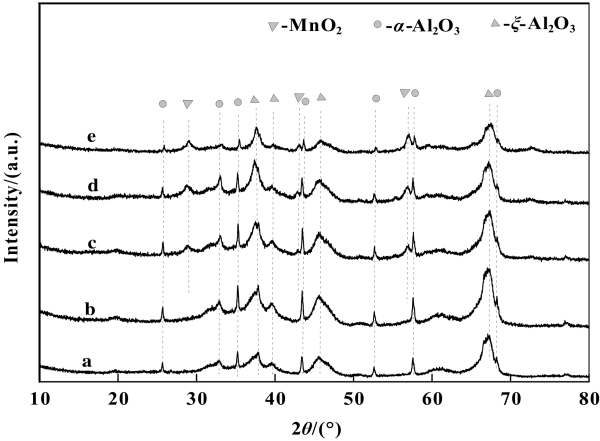


图 3 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of MnO_x/Al₂O₃ catalysts

(a) Al₂O₃; (b) 1MnO_x/Al₂O₃; (c) 5MnO_x/Al₂O₃;
(d) 9MnO_x/Al₂O₃; (e) 13MnO_x/Al₂O₃

探究. 5MnO_x/Al₂O₃、9MnO_x/Al₂O₃ 和 13MnO_x/Al₂O₃ 催化剂中, MnO₂ 结晶度相差不大, 可能是因为 Mn 含量较大, 催化剂表面的活性组分已经达到饱和状态. 此外, 随着 Mn 含量的增加, α-Al₂O₃ 和

ξ-Al₂O₃ 的结晶度先增大后降低, 当 α-Al₂O₃ 和 ξ-Al₂O₃ 结晶度较大时, NO_x 脱除率较大, 这说明锰氧化物添加一定量时可以促进 α-Al₂O₃ 和 ξ-Al₂O₃ 的生成, 增大 NO_x 脱除率. 导致 NO_x 脱除率增大原因一方面因为活性组分增加, 另一方面 Al₂O₃ 具备多孔、高分度、高比表面积、良好的吸附性和表面酸性, 使脱硝反应更容易发生^[24]. 但随着锰氧化物的继续添加, 在催化剂表面形成 MnO₂ 结晶, 导致 α-Al₂O₃ 和 ξ-Al₂O₃ 结晶度检测稍有下降, 因为 MnO_x 是催化剂主要活性组分, 当 Mn 含量达到一定程度时, 随着 MnO₂ 结晶度增大, MnO_x 在催化剂表面分布不均匀, 导致催化剂 NO_x 脱除率减小.

2.3 SEM 分析

为了探究催化剂颗粒表面形貌, 对制备的 Al₂O₃、1MnO_x/Al₂O₃、9MnO_x/Al₂O₃ 和 13MnO_x/Al₂O₃ 催化剂样品进行了 SEM 测试, 结果如图 4 所示.

图 4 中 A、B、C、D 分别为 Al₂O₃、1MnO_x/Al₂O₃、9MnO_x/Al₂O₃ 和 13MnO_x/Al₂O₃ 催化剂样品的 SEM 图. 由图 4 可以看出, Al₂O₃ 催化剂表面较为

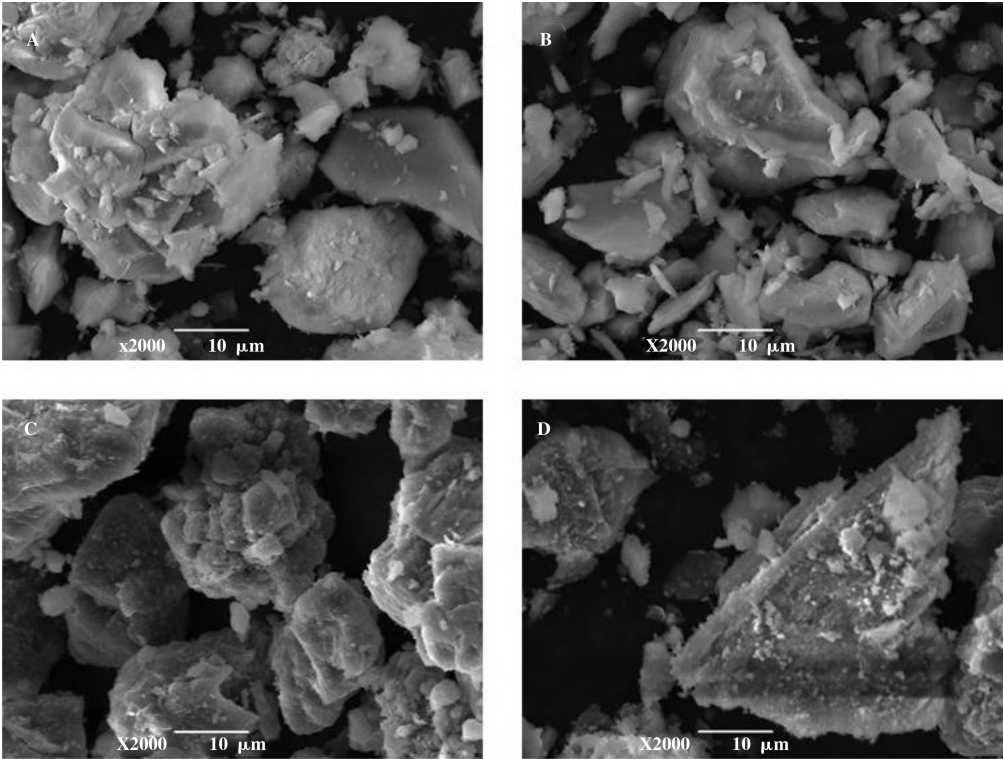


图 4 不同 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图

Fig.4 SEM images of different MnO_x/Al₂O₃ catalysts

光滑且粒度分布不均匀. 当负载 Mn 后的 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面明显出现 MnO_x 氧化物晶体, 但其分布不均匀, 且部分晶粒存在轻微聚集现象. 其中 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面 MnO_x 氧化物分散相对较均匀, 这样有利于其获得较佳的低温脱硝性能.

2.4 N_2 等温吸附-脱附分析

为了研究催化剂的孔结构参数和吸附性能, 对 Al_2O_3 、 $1\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $5\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $13\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品进行了 N_2 等温吸附-脱附测试. 结果如表 1、图 5 和图 6 所示.

表 1 不同催化剂的物性参数
Table 1 Physical parameters of various catalysts

Samples	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size /nm
Al_2O_3	63.10	0.19	6.43
$1\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	61.84	0.17	6.20
$5\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	59.21	0.18	6.48
$9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	55.65	0.15	5.92
$13\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	52.33	0.15	6.27

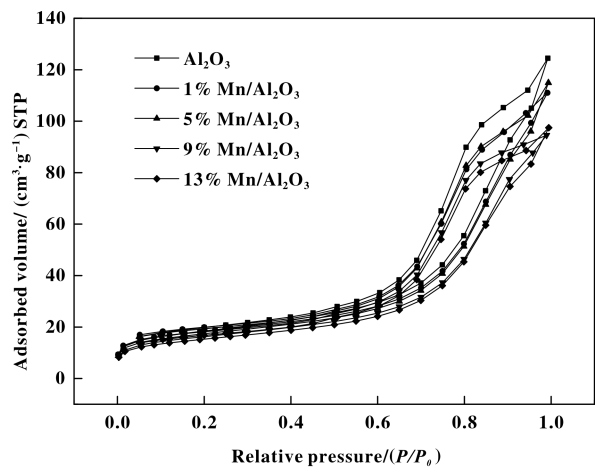


图 5 催化剂 N_2 等温吸附-脱附曲线

Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms curves of catalysts

催化剂的比表面积大小对 NO_x 的脱除率有一定影响, 随着比表面积的增大, 催化剂表面能够负载更多的活性位点, 这样反应气体在催化剂表面更容易被吸附, 因此提高了 NO_x 的脱除率^[25]. 由表 1 可知, Al_2O_3 的比表面积为 $63.10 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.1925 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔径为 6.4 nm . 催化剂的孔结构参数随着 Mn 的添加而下降; 且随着 Mn 含量的增多, 比表面积下降越来越明显. 由图 2 可知, $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品具有最佳的低温 NO_x 脱除率, 但其比表面积并非最大. 这表明比表面积大小不是决定 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NO_x 脱除率高低的主要因素, 其效率提高的主要原因是活性组分 Mn 的添加.

图 5 为不同样品的 N_2 等温吸附-脱附曲线. 根据国际纯化学和应用化学协会(International Union of

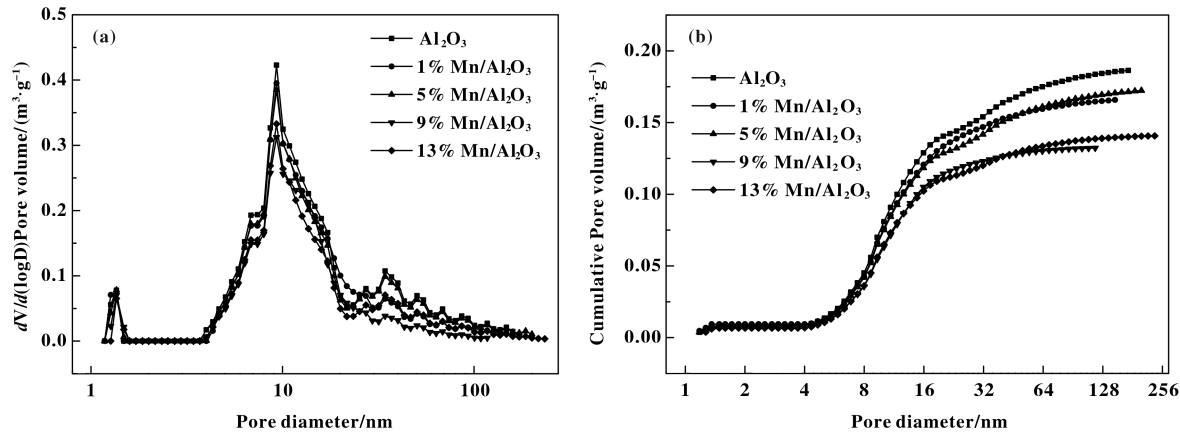


图 6 催化剂的孔体积(a)和累计孔体积分布(b)

Fig.6 Pore volume (a) and cumulative pore volume (b) of catalysts

Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 的分类方法^[26], Al₂O₃粉末存在 H3 型滞后环的 II 型曲线, 添加 Mn 后变为 H4 型滞后环的 II 型, 表明 Al₂O₃在高压时吸附较多的 N₂, 说明 Al₂O₃表面吸附形式是多层吸附. 当相对压力达到 0.7 及其以上时, 吸附的 N₂体积急剧增长, 这表明 Al₂O₃中还有较多的介孔 (2~50 nm) 存在^[26]. 随着 Mn 含量的增长, 催化剂的滞后环闭合点的相对压力稍有减小, 表明 Mn 的添加会使催化剂的孔径减小, 且催化剂中主要以介孔形式存在.

NO_x脱除率受孔结构和孔径分布的影响较大^[27]. 图 5 为 Mn 含量不同时孔体积及其累计孔体积的分布. 由图 6 可得出, 添加 Mn 后的催化剂孔径大小稍有变化, 集中在 4~20 nm, 这表明催化剂样品存在以介孔为主的孔结构, 另外还有一定数量的微孔存在.

2.5 XPS 分析

对 1MnO_x/Al₂O₃、9MnO_x/Al₂O₃ 和 13MnO_x/Al₂O₃催化剂进行了 XPS 分析, 结果如图 7、图 8 和表 2 所示.

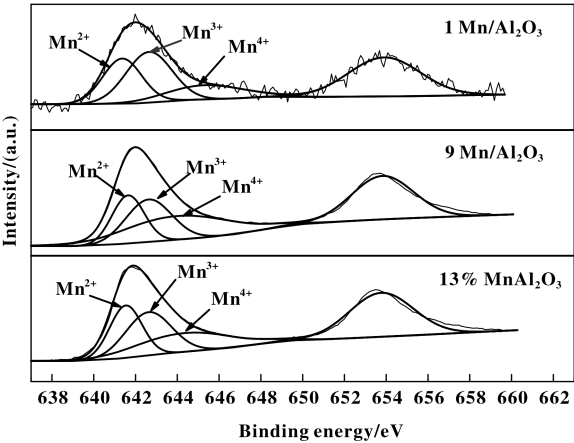


图 7 不同催化剂 Mn 2p XPS 谱图
Fig.7 XPS spectra of Mn 2p of catalysts

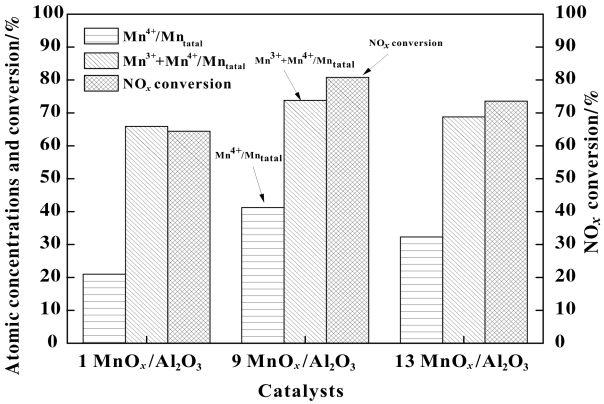


图 8 原子浓度与催化剂 NO_x脱除率的关系
Fig.8 Relationship between atomic concentrations and NO_x conversions of catalyst

由图 7 Mn 2p 分析可知, 结合能位于 654.1 和 642.5 eV 处对应着 Mn 2p_{1/2} 与 Mn 2p_{3/2} 的特征光谱峰, 对 Mn 2p_{3/2}主峰进行分峰拟合发现, 该主峰主要以 Mn⁴⁺ (645.2 eV)、Mn³⁺ (643.7 eV) 和 Mn²⁺ (641.5 eV) 3 种价态形式存在^[28]. 表 2 显示不同催化剂表面 Mn 元素价态比例大小. 1MnO_x/Al₂O₃、9MnO_x/Al₂O₃ 和 13MnO_x/Al₂O₃ 三种催化剂 Mn⁴⁺和 Mn³⁺浓度比例大小与其催化效率成正比, 即高价态的锰含量越多, 催化效率就越高, 其中 9MnO_x/Al₂O₃ 催化剂的 Mn⁴⁺/Mn_{total} 为 41.25%、Mn³⁺+Mn⁴⁺/Mn_{total} 为 73.82%, 其高价锰离子 (Mn³⁺和 Mn⁴⁺) 的含量最高. 据文献报道^[29-30], Mn⁴⁺/Mn_{total} 的比例大小对催化剂的活性有影响, 其比例越大, 催化剂活性越强, 这与我们的结果一致. 由表 2 还可以得出, Mn 含量小于 9% 时, 随着 Mn 含量的增加, 高价态锰的含量也增加; 当 Mn 含量大于 9 % 时, 高价态锰的比例大小略有下降, 这可能是因当 Mn 的含量达到一定量时, 继续增加其含量会使 Mn 在催化剂表面发生团聚, 结晶度增加, 这与前文

表 2 催化剂表面元素价态比例

Table 2 Surface atomic concentrations and atomic ratios of catalysts

Samples	O _α /O _{tatal} /	Mn ³⁺ /Mn _{tatal} /	Mn ⁴⁺ /Mn _{tatal} /	Mn ³⁺ +Mn ⁴⁺ /Mn _{tatal} /
1MnO _x /Al ₂ O ₃	—	44.91	20.99	65.90
9MnO _x /Al ₂ O ₃	27.32	32.57	41.25	73.82
13MnO _x /Al ₂ O ₃	26.03	36.49	32.30	68.79

XRD 测试结果相符. 从而影响 Mn 在 Al_2O_3 上的分散程度, 继而影响催化剂的活性. 图 8 表明了催化剂表面原子浓度和催化剂性能的关系. 从图中可以看出催化剂表面高价态锰离子的浓度越高, 催化剂的脱硝性能越好.

图 9 为 $1\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $13\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的 O 1s XPS 图谱, 并对这些样品图谱进行分峰拟合. 从图 9 可以看出, $1\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品

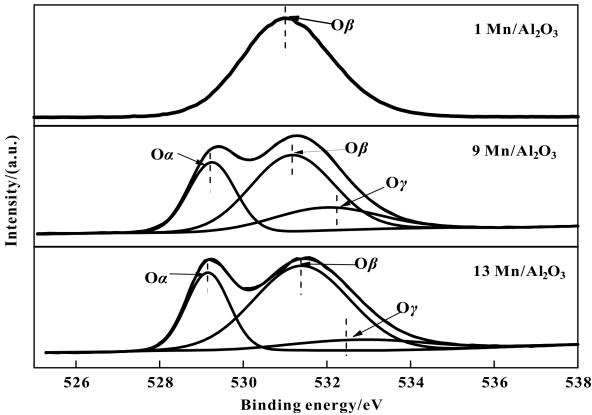


图 9 不同催化剂 O 1s XPS 谱图
Fig.9 XPS spectra of O 1s of catalysts

O 1s 谱图呈现出 1 个峰, 而 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $13\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品 O 1s 谱图经分峰拟合后均呈现出 3 个峰, 分别对应不同的氧, 其中 529.6 ~ 530.0 eV 处的结合能归属于晶格氧^[31], 这与过渡金属氧化物中晶格氧的结合能相对应, 记为 O_α ; 531.5 ~ 531.7 eV 处的结合能归属于表面化学吸附氧 (O_2^{2-} 或 O^-), 记作 O_β ; 结合能位于 532.6 ~ 533.4 eV 为表面吸附的氧分子 O_2 , 记作 O_γ ^[32-33]. $1\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品的 XPS 图谱峰对应表面化学吸附氧 O_β (531.6 eV), 而 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $13\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的 XPS 图谱中 3 个峰, 分别为 O_α 、 O_β 和 O_γ . 由表 2 可知, $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面 $\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha + \text{O}_\beta + \text{O}_\gamma)$ 比值 (27.32%) 较 $1\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $13\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值 (26.03%) 大, 其催化剂脱硝性能较高. 晶格氧 O_α 具有选择性氧化的能力, 在催化反应中起非常重要的作用^[34]. 它具有更强的电子亲和力和更高的鲍林电负性, 使 NH_3 分子中的 N—H 键更易断裂, 增强了 NH_3 的吸附活化能力, 从而提高了催化剂的 NH_3 -SCR 活性^[35]. O_α 的含量增加, 有利于催化剂在低温段对氧的储存及交换, 从而提高催化剂表面氧化物含量, 因此气态 NH_3 更容易在催化剂

的活性位点上吸附, 有利于 NO_x 脱除率的提高^[36].

2.6 H_2 -TPR 分析

为了探究催化剂样品的氧化还原能力, 对 Al_2O_3 和 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品进行 H_2 -TPR 分析, 结果如图 10 所示.

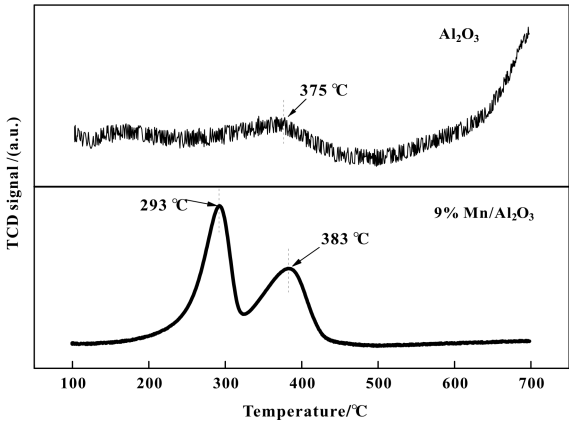


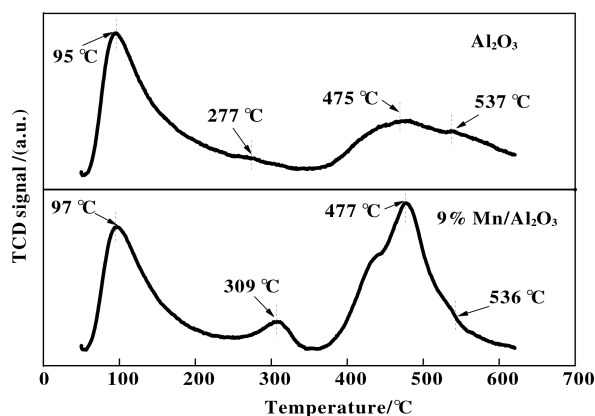
图 10 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 H_2 -TPR 图谱
Fig.10 H_2 -TPR profiles of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

由图 10 可知, 当温度为 375 °C 时, Al_2O_3 催化剂有一个不明显的宽还原峰, 这是因为 Al_2O_3 催化剂在高温段出现了漂移^[37]. 且漂移发生在 240 °C 之后, 所以对样品的低温 NO_x 脱除率没有干扰. $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂有两个还原峰, 分别位于 293 和 383 °C 附近, 分别对应 MnO_2 向 Mn_2O_3 (293 °C) 和 Mn_2O_3 向 Mn_3O_4 (383 °C) 还原峰^[36]. 与纯的 MnO_x 相比^[32], $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 两个还原峰温度分别向低温区移动. 还原峰温度高低是催化剂还原能力的判断依据, 较低的还原峰温度拥有较强的还原能力^[38], 所以 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂还原能力较强, 具有最佳的低温 NO_x 脱除率.

2.7 NH_3 -TPD 分析

为了探究催化剂低温 NO_x 脱除率如何受催化剂表面酸性的影响, 对 Al_2O_3 和 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂分别进行了 NH_3 -TPD 分析, 结果如图 11 所示.

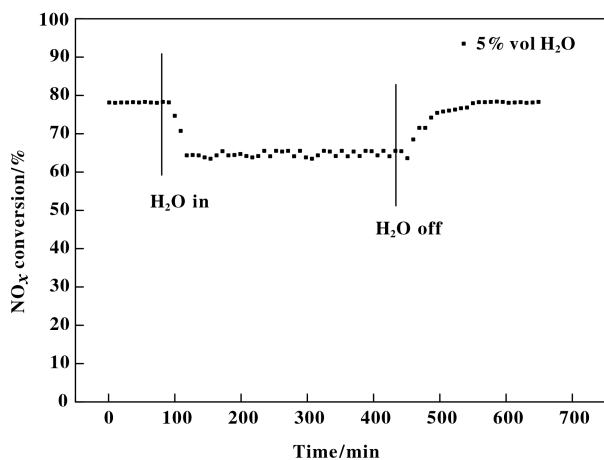
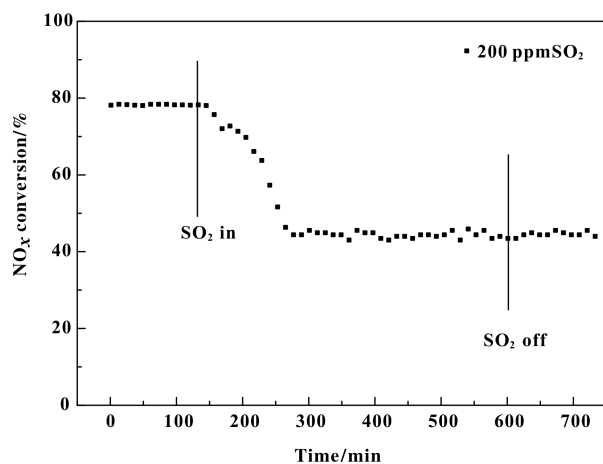
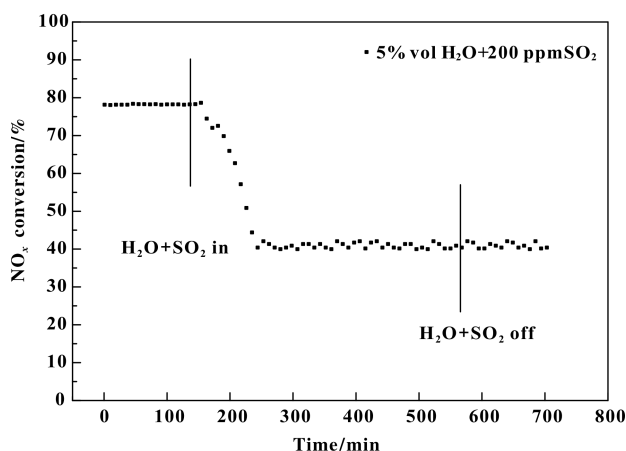
催化剂表面酸性位点数量可通过 NH_3 -TPD 图谱进行分析, 其强弱程度由 NH_3 的脱附温度确定, 可分为弱酸位 (< 200 °C)、中等酸位 (200 ~ 400 °C) 和强酸位 (> 400 °C)^[39]. 由图 9 可知, Al_2O_3 与 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品均存在 4 个脱附峰, 其中催化剂 Al_2O_3 的脱附峰在 95、277、475 和 537 °C. 催化剂 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的脱附峰在 97、309、477 和 536 °C. 两种催化剂在低温段和中温段的脱附峰面积相差不

图 11 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NH_3 -TPD 图谱Fig.11 NH_3 -TPD spectra of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

大, 在高温段催化剂 $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的脱附峰面积较 Al_2O_3 显著增加. 上述催化剂在低温段的脱附峰对应于弱酸位点上物理吸附态 NH_3 的脱附, 中高温段的脱附峰对应于强酸位点上 NH_3 的脱附^[40]. Al_2O_3 的脱附峰面积较小, 表明 Al_2O_3 催化剂样品表面的酸性位点数量很少, 只能吸附较少的 NH_3 , 对 NH_3 的吸附贡献能力较少^[41]. 当加入 Mn 后, 因为催化剂活性酸性位点数量增加, 催化剂吸附 NH_3 的能力明显增强, 增加了气体之间的接触, 从而促进了脱硝反应的进行.

2.8 H_2O 和 SO_2 对 $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 低温脱硝性能的影响

对 $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 进行了抗硫抗水性测试, 结果如图 12~14 所示.

图 12 H_2O 对 $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NO_x 脱除率的影响Fig.12 Effect of H_2O on the NO_x conversions on $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst图 13 SO_2 对 $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NO_x 脱除率的影响Fig.13 Effect of SO_2 on the NO_x conversions on $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst图 14 SO_2 和 H_2O 对 $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NO_x 脱除率的影响Fig.14 Effect of SO_2 and H_2O on the NO_x conversions on $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst

由图 12 可以看出, 向模拟烟气中通入 H_2O 之前, 催化剂的脱硝反应在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 下稳定 100 min 后, 其脱硝效率始终保持在 79% . 当通入 5% vol 的 H_2O 后, 催化剂脱硝效率下降, 在 40 min 内由 79% 降至 65% 左右; 停止通入 H_2O 后, 催化剂的脱硝效率恢复至初始效率值. 这可能是由于, H_2O 和 NH_3 之间存在竞争吸附, 当烟气中通入 H_2O 后, 催化剂表面吸附活化 NH_3 的活性位减少^[42], 因此抑制了催化剂的脱硝活性. 当停止通入 H_2O 后, H_2O 和 NH_3 之间存在竞争吸附消失, 所以催化剂的脱硝活性恢复. 由图 13 可知, 在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度下, 通入 200 ppm 的 SO_2 后, $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 150 min 内其脱

硝效率从 79% 降至约 45%; 当停止通入 SO_2 后, 催化剂的脱硝效率未能恢复至初始效率值. 由图 14 可以看出, 在 220 °C 反应温度下同时通入 5% vol H_2O 和 200 ppm 的 SO_2 后, $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的脱硝效率比单独通入 H_2O 或 SO_2 时的效率下降速率增加, 最终的脱硝效率降至 40% 左右; 停止通入 H_2O 和 SO_2 后, 催化剂的脱硝效率也未能恢复. 这可能是由于 SO_2 与 $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})$ 反应生成硫酸铵或硫酸氢铵, 它们在低温下很难分解, 覆盖在催化剂表面, 从而降低了催化剂的活性位点数量; 也可能是由于 SO_2 与催化剂中的活性组分发生反应, 生成金属硫酸盐, 导致催化剂活性降低^[43-44].

2.9 $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂稳定性

为进一步研究催化剂的稳定性, 对脱硝性能较佳的 $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 220 °C 时的稳定性进行了研究, 结果如图 15 所示. 从图 15 中可以看出, 在测试前 500 min 内催化剂脱硝效率波动较小, 稳定性较高, 但随着反应时间的延长, 其脱硝性能有轻微

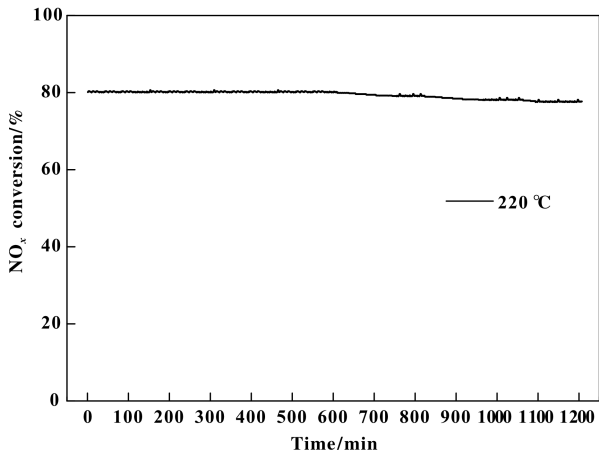


图 15 在 1 200 min 内 $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NO_x 脱除率
Fig.15 NO_x conversions on $9\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for 1 200 min

下降, 但下降程度并不明显. 在长达 1 200 min 测试中, 催化剂脱硝效率下降 2% 左右, 说明催化剂能够在较长的时间内保持较高的脱硝性能, 因此其具有较佳的稳定性.

3 结论

采用浸渍法制备了 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 低温脱硝催化剂, 研究了其低温脱硝性能, 得出如下结论:

(1) 适量增大 Mn 含量会使 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的 NO_x 脱除率增加; Mn 含量过高会导致锰氧化物

在催化剂表面发生团聚, 从而使催化剂的比表面积降低, 不利于气体吸附, 使催化剂的 NO_x 脱除率降低; 其中, $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的 NO_x 脱除率最佳, 220 °C 可达 79%.

(2) 催化剂中活性组分主要是 MnO_2 和 Mn_2O_3 . Mn^{4+} 和 O_α 含量增加可以提高 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NO_x 脱除率.

(3) $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品孔径主要分布在 4 ~ 20 nm, 且随 Mn 含量增加, 催化剂孔径变化不大.

(4) 添加 Mn 之后, 能够增多活性酸位点的数量, 增强催化剂的还原能力, 从而增强了其 NO_x 脱除率.

(5) $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂稳定性及抗 H_2O 性能较好, 但在 SO_2 或 $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ 存在的情况下, 其脱硝性能有待提高.

参考文献:

[1] Liu Peng-fei (刘鹏飞), Lou Xiao-rong (娄晓荣), He Kai (何凯), *et al.* Effects of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolithic honeycomb catalyst (表面活性剂对 Fe-Mn/ZSM-5/CC 整体式催化剂结构及 NO_x 催化还原性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 227-233.

[2] Liu Y J (刘勇军), Wang X J (王雪娇), Gong M D (巩梦丹), *et al.* Current situation and progress of nitrogen oxide pollution control technology (氮氧化物控制技术现状与进展) [J]. *Sichuan Eniver* (四川环境), 2014, **33**(6): 115-117.

[3] Zhao Meng-meng (赵梦梦), Chen Meng-yin (陈梦寅), Zhang Peng-ju (张鹏举), *et al.* Influence of SiO_2 -doped $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts by Co-precipitation method on SCR performance (共沉淀法掺杂 SiO_2 对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂 SCR 性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(3): 223-235.

[4] Guo R T, Lu C Z, Pan W G, *et al.* A comparative study of the poisoning effect of Zn and Pb on Ce/TiO₂ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Catal Commun*, 2015, **59**(59): 136-139.

[5] Ma Shuang-zhen (马双枕), Jin Xin (金鑫), Sun Yun-xue (孙云雪), *et al.* The formation mechanism of ammonium bisulfate in SCR flue gas denitrification process and control thereof (SCR 烟气脱硝过程硫酸氢氨的生成机理与控制) [J]. *Therm Power Gen* (热力发电), 2010,

- 39(8): 12–17.
- [6] He Y Y, Liu Q C, Xi W C, *et al.* Inference of WO_3 addition process on properties of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. *J Fun Mater*, 2012, **43**(16): 2231–2234.
- [7] Yang M, Liu Q C, Xue Q, *et al.* Preparation and characterization of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst chemical vapor deposition [J]. *J Fun Mater*, 2010, **41**(4): 683–686.
- [8] Choo S T, Yim S D, Nam I S, *et al.* Effect of promoters including WO_3 and BaO on the activity and durability of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{sulfated TiO}_2$ catalyst for NO reduction by NH_3 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, **44**(3): 237–252.
- [9] Duan J F, Shi W W, Xia Q B, *et al.* Characterization and regeneration of deactivated commercial SCR catalyst [J]. *J Fun Mater*, 2012, **43**(16): 2191–2195.
- [10] Tang X L, Hao J M, Xu W G, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods [J]. *Catal Commun*, 2007, **6**: 329–334.
- [11] Wallin M, Forser S, Thormahlen P, *et al.* Screening of TiO_2 -supported catalysts for selective NO_x reduction with ammonia [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, **43**: 7723–7731.
- [12] Kaptejin F, Singore L, Andreini A, *et al.* Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1994, **3**: 173–189.
- [13] Jiang B Q, Liu Y, Wu Z B. Low-temperature selective catalytic reduction of NO on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ prepared by different methods [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **16**: 1249–1254.
- [14] Singoredjo L, Korver R, Kaptejin F, *et al.* Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1992, **1**: 297–316.
- [15] Kijlstra W S, Biervliet M, Poels E K, *et al.* Deactivation by SO_2 of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, **16**: 327–337.
- [16] Wang M X, Liu H N, Huang Z H, *et al.* Activated carbon fibers loaded with MnO_2 for removing NO at room temperature [J]. *Chem Eng J*, 2014, **256**: 101–106.
- [17] Lou X R, Liu P F, Li J, *et al.* Effect of calcinations temperature on Mn species and catalytic activities of Mn/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of NO with ammonia [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **307**: 382–387.
- [18] Song Zhong-xian (宋忠贤), Ning Ping (宁平), Li Hao (李昊), *et al.* Effect of Ce/Mn molar ratios on the low-temperature catalytic activity of $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3 (不同 Ce/Mn 摩尔比对 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 催化剂低温 NH_3 选择性催化还原 NO 的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **5**(29): 1–3.
- [19] Costello C K, Yang J H, Law H Y, *et al.* On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Appl Catal A: Environ*, 2003, **243**(1): 15–24.
- [20] Liu Q Y, Liu Z Y, Huang Z G, *et al.* A honeycomb catalyst for simultaneous NO and SO_2 removal from flue gas: Preparation and evaluation [J]. *Catal Today*, 2004, **93**(1): 833–837.
- [21] Kaptejin F, Singoredjo L, Andreini A, *et al.* Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *J Cheminformatics*, 1994, **3**(2/3): 173–89.
- [22] Singoredjo L, Korver R, Kaptejin F, *et al.* Alumina-Supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1991, **1**(4): 297–316.
- [23] Zhao Q S, Sun L S, Xiang J, *et al.* Selective catalytic reduction of NO over $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. *Power Syst Eng*, 2009, **15**(5): 429–434.
- [24] Levin I, Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences [J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, **81**(8): 1995–2012.
- [25] Liu Z, Wang A Q, Wang X D, *et al.* Ir-C xerogels synthesized by sol-gel method for NO reduction [J]. *Catal Today*, 2008, **137**(2): 162–166.
- [26] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure Appl Chem*, 1985, **57**(4): 603–619.
- [27] Wang Dong (王栋), Zhang Xin-li (张信莉), Peng Jian-sheng (彭建升), *et al.* Effects of calcination temperature on selective catalytic reduction of NO_x over $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalysts prepared with microwave assistance (煅烧温度对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂结构及其脱硝活性的影响) [J]. *Res Environ Sci* (环境科学研究), 2015, **28**(5): 808–815.
- [28] Zhang X, Ji L Y, Zhang S C, *et al.* Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor [J]. *J Power Sour*, 2007, **173**(2): 1017–1023.
- [29] Tang X F, Li Y G, Huang X M, *et al.* $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination tem-

- perature[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **62**(3/4): 265–273.
- [30] Kaptejin F, Singoredjo L, Andreini A, *et al.* Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *J Cheminformatics*, 1994, **3**(2/3): 173–189.
- [31] Herranz T, Rojas S, Ojeda M, *et al.* Synthesis, structural features, and reactivity of Fe-Mn mixed oxides prepared by microemulsion[J]. *Chem Mater*, 2006, **18**(9): 2364–2375.
- [32] Liu F D, He H, Ding Y, *et al.* Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, **93**(1): 3760–3769.
- [33] Du Jun-ping(杜俊平), Chen Qi-yuan(陈启元), Zhao Juan(赵娟), *et al.* WO_3 doped with Ce: Characterization and photocatalytic properties for water splitting(钨掺杂 WO_3 的表征及其光解水催化性能的研究)[J]. *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报), 2007, **23**(6): 1005–1010.
- [34] Zhou Ji-ping(周吉萍), Zhang Feng-sheng(张丰胜), Shen Shi-kong(沈师孔). Improvement of transmission speed of lattice oxygen of VOP Catalyst by adding Ce-Fe promoter(铈和铁助剂对 VOP 催化剂晶格氧传递速率的改善)[J]. *Petro Technol*(石油化工), 2000, **29**(11): 832–835.
- [35] Sun Liang(孙亮). Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 over manganese oxide octahedron molecular sieve catalysts(华侨大学硕士论文)[D]. Huaqiao University(华侨大学), 2011.
- [36] Fang D, Xie J L, Hu H, *et al.* Identification of MnO_x species and Mn valence states in $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts for low temperature SCR[J]. *Chem Eng J*, 2015, **271**: 23–30.
- [37] Yang Gang(杨刚). Study on the modification of $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO_x (南昌大学硕士论文)[D]. Nanchang University(南昌大学), 2016.
- [38] Liu J, Zhao Z, Wang J Q, *et al.* The highly active catalysts of nanometric CeO_2 -supported cobalt oxides for soot combustion[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **84**: 185–195.
- [39] Boudali L K, Ghorbel A, Grange P. SCR of NO by NH_3 over V_2O_5 supported sulfated Ti-pillared clay: Reactivity and reducibility of catalysts[J]. *Appl Catal A: Environ*, 2006, **305**(1): 7–14.
- [40] Mhamdi M, Khaddar Z S, Ghorbel A. Influence of the cobalt salt precursors on the cobalt speciation and catalytic properties of H-ZSM-5 modified with cobalt by solid-state ion exchange reaction[J]. *Appl Catal A: Environ*, 2009, **357**(1): 42–50.
- [41] Shen Y S, Zhu S M, Qiu T, *et al.* A novel catalyst of $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Catal Commun*, 2009, **11**(1): 20–23.
- [42] Turco M, Lisi L, Pirone R, *et al.* Effect of water on the kinetics of nitric oxide reduction over a high-surface-area $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1994, **3**(2/3): 133–149.
- [43] Xie G, Liu Z, Zhu Z, *et al.* Simultaneous removal of SO_2 and NO_x , from flue gas using a $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, catalyst sorbent: I. Deactivation of SCR activity by SO_2 , at low temperatures[J]. *J Catal*, 2004, **224**(1): 36–41.
- [44] Shen Bo-xiong(沈伯雄), Liu Ting(刘亭). Deactivation of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ catalysts for low-temperature $\text{NH}_3\text{-SCR}$ in the presence of SO_2 (低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x/\text{ACF}$ 的 SO_2 中毒机理)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2010, **26**(11): 3009–3016.

Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts

ZI Zhao-hui, ZHU Bao-zhong, SUN Yun-lan, YIN Shou-lai, LI Guo-bo, ZHU Zi-cheng,
FANG Qi-long, CHEN Cheng

(School of Energy and Environment, Anhui University of technology, Maanshan, Anhui 243002, China)

Abstract: $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ low-temperature denitration catalyst was prepared by impregnation method to investigate the effects of manganese content on the NO_x conversions at low temperature. These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption isotherms analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed desorption of NH_3 (NH_3 -TPD) and temperature program reduction by hydrogen (H_2 -TPR). The results show that the $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with 9% Mn exhibits the best NO_x conversion for a $45\,000\text{ h}^{-1}$ space velocity, and the NO_x conversion reaches 80.7% at $220\text{ }^\circ\text{C}$. The MnO_x oxide on the surface of the $9\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst disperses more uniformly, and the stability and the resistance to H_2O are good, but the sulfur-resisting characteristics should be improved. The pore size of the catalyst is mainly concentrated at $4\sim 20\text{ nm}$, and the pore sizes change little with the increase of Mn loading. The active components on the catalyst surface are mainly Mn^{3+} and Mn^{4+} . The increase of Mn^{4+} and O_α contents are beneficial to improve the NO_x conversion of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. After Mn loading can provide more active acid sites, improve the reduction capacity of the catalyst, and promote catalyst activity.

Key words: low temperature; SCR; Mn; Al_2O_3