文章编号:1001-3555(2020)04-0313-13

Mn 负载量对 *n*MnO_x / TiO₂ 催化剂 NH₃ -SCR 催化性能的影响

杨 洋^{1,2}, 胡 准^{1*}, 米容立¹, 李 丹¹, 张 涛¹, 刘坤峰², 杨会娥²
(1. 西安交通大学 化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049;
2. 中化近代环保化工(西安)有限公司, 陕西 西安 710201)

摘要: MnO_x/TiO₂催化剂由于具有优异的低温脱硝性能,已成为 SCR 催化剂的研究热点之一. 我们通过浸渍法制 备了一系列不同 Mn 负载量的 nMnO_x/TiO₂(n = 2.5%, 5%, 10%, 15%)(质量分数)催化剂,考察 Mn 负载量对催 化剂脱硝性能的影响.利用 N₂物理吸附,X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope(SEM), Temperature Programmed Reduction with H₂(H₂-TPR), Temperature Programmed Desorption with NH₃(NH₃-TPD)和 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)对其结构进行表征. 结果表明,催化剂的脱硝性能随着 Mn 负载量($2.5\% \sim 15\%$)(质量分数)的变化呈现"火山型"曲线,当 Mn 负载量为 10%(质量分数)时,催化剂的脱硝性能最佳. H₂-TPR 和 XPS 结果表明 nMnO_x/TiO₂催化剂上表面氧比例和表面 Mn⁴⁺浓度均随着 Mn 负载量的增大,先增大后减小,具体顺序为 10MnO_x/TiO₂> 15MnO_x/TiO₂> 2.5MnO_x/TiO₂, 与脱硝性能顺序完全一致. 进一步关联表面氧的比例与 T₅₀发现,催化剂的表面氧的比例与 T₅₀呈线性关系,即表面氧比例越高,T₅₀越小,脱硝活性越高. NH₃-TPD 结果表明,弱酸酸量的增加有助于低温脱硝活性的提高.这些结果揭示了 Mn 负载量影响脱硝性能的作用规律,为今后开发高效的锰基低温脱硝催化剂提供了技术支撑.

关键词: SCR 催化剂; 锰基催化剂; Mn 负载量; 表面氧比例; 脱硝

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

随着中国煤炭消耗量及机动车保有量的增加, NO_x的排放量迅速攀升,由此引起的环境问题日益 突出^[1].NO_x对人体及环境危害巨大:它不仅对人 体的呼吸系统造成危害,同时也参与形成酸雨、光 化学烟雾和破坏臭氧层等^[2].目前,消除 NO_x的技 术主要包括 NO_x直接催化分解, NO_x存储-还原催化 净化,等离子体技术,非催化选择性还原及选择性 催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR) 等^[3-6].其中,氨的选择性催化还原技术(NH₃-SCR)是近年来成功商用的主流技术,该法以 NH₃ 为还原剂,选择性地将 NO_x还原为 N₂.然而,随着 国家排放法规日益严格,特别是 2016 年 10 月 17 日发布的国 VI 柴油车尾气排放法规,不仅进一步 降低了 NO_x的排放限值,更为重要的是,检测方法 首次加大了发动机在低速、低负荷工况下(尾气温 度低)的排放占比^[7],表明未来脱硝技术的发展趋势在于低温脱硝催化剂的开发.

近年来国内外对低温 SCR 脱硝催化剂进行了 广泛而深入的研究,其中催化剂活性组分组主要集 中在过渡金属的氧化物,如 MnO_x、FeO_x、CoO_x、 CuO_x等^[8-9]. 锰氧化物由于存在多种价态,具有较 高的低温脱硝活性,热稳定性和经济性等特点而受 到广泛关注^[10-12]. 然而,锰氧化物的热稳定性比较 差,易烧结,制约了其应用前景.为了解决上述问 题,常用的策略是采用载体进行负载. 以往的研究 表明,载体不仅可以有效分散锰氧化物,提高其热 稳定性,而且载体与活性组分氧化锰的相互作用, 能够影响其脱硝性能^[12]. 目前,负载型锰基催化剂 的载体主要集中在 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CeO₂, ZrO₂, 活性炭及分子筛等^[13-24]. 其中, TiO₂由于具有优异

收稿日期: 2020-04-26; 修回日期: 2020-05-22.

基金项目:国家自然科学基金(21802107);陕西省自然科学基金(2017JQ2016)(Financial support from National Natural Science Foundation of China (21802107) and Natural Science Foundation of Shaanxi Province of China (2017JQ2016)).

作者简介:杨洋(1985-),男,硕士,主要从事多相催化剂的研究. E-mail:yangyang5@sinochem.com(Yang Yang(1985-), male, Shijiazhuang, Hebei Province, Master of Science, Mainly engaged in heterogeneous catalyst research. E-mail:yangyang5@sinochem.com).

^{*} 通讯联系人, E-mail:huzhun@mail.xjtu.edu.cn.

的热稳定性、自身的酸碱性以及较强的活性组分与载体之间的相互作用, 被广泛应用于 SCR 催化剂的载体^[16-17,24].

Ettireddy^[16]将锰负载于 SiO₂, γ -Al₂O₃和 TiO₂ 上,其脱硝性能顺序如下: TiO₂(anatase) > SiO₂> TiO₂(rutile) > TiO₂(anatase, rutile) > γ -Al₂O₃. 其 中,20MnO_x/TiO₂(anatase)在空速 8000 h⁻¹,温度 120 ℃下即可使 NO 完全转化为 N₂. 进一步研究发 现 MnO_x/TiO₂优异的脱硝性能与载体 TiO₂具有较高 的 Lewis 酸性有关. 此外,本课题组^[14]前期研究了 载体 TiO₂的颗粒尺寸对脱硝性能的影响规律. 表征 结果显示,TiO₂颗粒尺寸能够显著影响锰基催化剂 的氧化还原性,表面酸碱性,表面晶格氧及 Mn⁴⁺浓 度.利用 *in situ* DRIFTS 研究发现,NO 在催化剂表 面形成的吸附物种的反应活性为:桥式硝酸根>双 齿硝酸根具有最高的低温反应活性,揭示了不同载 体尺寸对其脱硝性能影响的根本原因.

Jiang 等^[25]采用浸渍法,共沉淀法及溶胶-凝胶 法制备 MnO₂/TiO₂催化剂,发现溶胶-凝胶法制备的 催化剂具有更高的脱硝活性和抗硫性, 这源于该方 法制备的催化剂具有更大的比表面积, 更强的 Mn 与 Ti 相互作用, 更高的表面羟基浓度. Zhang 等^[26] 则采用超声辅助浸渍法合成 MnO₂/TiO₂,与常规浸 渍法和溶胶-凝胶法相比具有更高的脱硝活性,空 速 24 000 h⁻¹,反应温度 100 ℃下 NO 转化率即可达 到 90%. 表征结果表明更强的锰钛相互作用, 更高 的锰氧化物分散度,表面酸量和 Mn 原子浓度是其 高的催化活性的关键. Li 等^[27]和 Xie 等^[28-29]分别 采用溶胶-凝胶法和模板法合成纳米棒结构的 MnO_/TiO_催化剂,均表现出极高的催化活性.作 者将催化剂的高活性归因于其具更强的还原性和更 高的 MnO. 分散度. 黄海凤等^[30] 对比了浸渍法, 沉 积法和共沉淀法制备的 MnO_x/TiO₂催化剂的活性, 发现共沉淀法制备的催化剂表现出最好的低温脱硝 活性,这主要归因于该催化剂的比表面积,孔容和 总酸量最大, MnO, 可以在载体表面高度分散.

Kim 等^[31]分别采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备 了不同负载量 MnO_{*}/TiO₂催化剂,作者发现,溶胶-凝胶法制备的催化剂低温脱硝活性远高于浸渍法, 并且随着 Mn 负载量增加活性显著提高.溶胶-凝胶 法制备催化剂过程中 Mn 进入 TiO₂晶格从而形成高 分散的锰钛催化剂,而通过浸渍法制备的催化剂, 仅在载体表面形成了晶态 MnO₂. 这些结果表明, 高 分散的氧化锰是提高脱硝活性的关键. Putluru 等^[24]采用浸渍法和沉积沉淀法合成不同负载量 Mn/TiO₂催化剂, 两种制备方法所得催化剂在 NH₃-SCR 反应中的活性趋势类似:催化剂活性先随 Mn 负载量增加而升高,达到特定值后则随 Mn 负载量 增加而下降; 沉积沉淀法的低温脱硝活性更高. Park 等^[32]发现, 不同负载量的 MnO_x/TiO₂催化剂 中 20MnO_x/TiO₂的脱硝性能最好, 该催化剂表面的 Mn⁴⁺含量最高, Mn⁴⁺含量是影响催化剂脱硝性能的 关键.

综上所述, MnO_x/TiO_2 的脱硝活性不仅仅与载体的本身的性质(如酸碱性、尺寸等)有关, 还与制备方法等相关.其中锰的负载量在不同制备方法中往往表现出不同的脱硝催化活性和影响规律.为了更进一步研究锰的负载量对催化剂脱硝性能的影响,我们采用工业上常用的浸渍法,制备不同 Mn负载量 $nMnO_x/TiO_2(n = 2.5\%, 5\%, 10\%, 15\%)$ (质量分数)催化剂,通过 N₂物理吸附、XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD, XPS 等表征手段,系统研究 Mn 负载量对锰基催化剂脱硝性能的影响,揭示催化剂脱硝性能与催化剂结构之间的关系.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 二氧化钛(质量分数 99.99%)购于阿拉丁试剂有限公司,硝酸锰溶液(质量分数 50%)购于天津市福晨化学试剂厂.

1.1.2 XRF 样品的组成采用德国布鲁克公司 S8 TIGERX 型 X 射线荧光光谱仪. X 射线管用 Rh 靶, 最大功率 4 kW,最大激发电压 60 kV,最大电流 170 mA;测角仪最小步长 0.0005°,角度重现性 < +/-0.0001°.

1.1.3 XRD 样品的晶相结构采用 SHIMADZU 公 司 XRD-6100 型 X 射线粉末衍射仪进行测定, CuKα 为辐射源($\lambda = 0.154 \ 06 \ nm$),管电压 30 kV,管电 流 40 mA,扫描范围 2 $\theta = 10^{\circ} \sim 80^{\circ}$,步长为 0.1°/s. 1.1.4 N₂物理吸附/脱附 N₂吸附/脱附等温线由 BELSORP-Max 自动吸附比表仪测定,吸附温度为 –196 ℃.测定样品前,先用 BELPREP-vac II 在 300 ℃脱气处理 3 h.采用吸附等温线数据,BET 法 计算样品比表面积,BJH 法计算孔径分布.

1.1.5 SEM 扫描电镜采用美国 MAIA3 LMH 型扫

描电子显微镜测试,工作电压 15 kV.

1.1.6 H₂-TPR 氢气程序升温还原(H₂-TPR)在 美国康塔公司的 Autosorb-iQC-TPX 全自动化学吸附 仪上进行.具体步骤如下:取 100 mg 样品,室温下 5%(体积分数) O₂+ Ar 气氛下吹扫 10 min,流量 30 mL/min;以 10 ℃/min 速率升温至 500 ℃,恒温 30 min,继续保持在流动的 5%(体积分数) O₂+ Ar 气氛下降温至 50 ℃;切换气体为 He,吹扫 30 min; 最后切换气体 5%(体积分数) H₂+ He,打开 TCD 检测器,吹扫 30 min,以 10 ℃/min 升温至 800 ℃, 恒温 30 min, N₂吹扫下降至室温.

1.1.7 NH₃-TPD 氨气程序升温脱附(NH₃-TPD) 在美国康塔公司的 Autosorb-iQC-TPX 全自动化学吸 附仪上进行.具体步骤如下:取 100 mg 样品,室温 下 He 吹扫 10 min,流量 30 mL/min;以 10 ℃/min 速率升温至 500 ℃,恒温 60 min,自然冷却至 50 ℃;保持流量不变,切换气体 5% (体积分数) NH₃+ He,吹扫 60 min 后,再切换为 He 吹扫 60 min.打开 TCD 检测器,以 10 ℃/min 升温至 800 ℃,在 800 ℃保持 30 min.

1.1.8 XPS X-射线光电子能谱在 Kratos 公司 AX-IS Ultrabld 型 X 射线光电子能谱仪上进行,采用单 色 Al K α 射线(h ν = 1253.6 eV),加速功率 15 kW. 测试之前对样品进行抽真空脱气,真空度达到 5× 10⁻⁷ Pa 即可. 样品的结合能采用粘污碳的 C 1s 进 行校准(284.8 eV).采用 Casa XPS 对曲线进行拟 合,背景扣除方式为 Shirley 背景.

1.2 催化剂制备

催化剂全部采用浸渍法制备. 以锰载量 10% (质量分数)催化剂为例,取 2.0 g 锐钛矿型 TiO₂, 准确量取 0.84 mL 50% (质量分数)硝酸锰溶液,加 入 100 mL 去离子水,室温下搅拌 24 h. 用旋转蒸发 仪在-0.09 MPa, 60 ℃条件下除去溶剂水,所得产 物在 110 ℃过夜干燥. 将干燥后的产物置于马弗炉 内,以1 ℃/min 速率升温至 500 ℃,恒温 5 h,即得 Mn 负载量为 10% (质量分数)催化剂,记为 $10MnO_x/TiO_2$.按照同样过程,分别制备 2.5 $MnO_x/$ TiO₂, 5 MnO_x/TiO_2 和 15 MnO_x/TiO_2 . 上述样品,锰的 负载量均通过 XRF 测定.

1.3 脱硝性能测试

催化剂脱硝性能在固定床不锈钢管反应器(L= 60 cm, Φ_{in} = 7 mm)中进行. 用石英棉将 100 mg 催 化剂固定于反应器恒温区,每次反应之前,催化剂 在 400 ℃下,流动的 5%(体积分数) O_2 + Ar 气氛 (流量 66.7 mL/min)中预处理 1 h. 待温度降至 50 ℃,切换为 NH₃-SCR 反应气体进行反应: NO 0.05%(体积分数), NH₃ 0.05%(体积分数), O_2 5% (体积分数), Ar 为平衡气. 空速为40 000 mL/(h・ g-cat),设置起始温度 65 ℃,升温步长 25 ℃,升温 速率 2 ℃/min,升至 465 ℃.为了确保每个温度点 反应都达到稳态,每个温度都恒温保持 1 h.反应器 排出的尾气直接连接烟气分析仪(AFRISO, M60), 实时记录 NO 浓度变化. 根据反应器进出口 NO 浓 度差值,计算 NO 转化率,具体如下;

NO Conversion = $\{ [NO]_{in} - [NO]_{out} \} /$

 $[NO]_{in} \times 100\%$

[NO]_{in}:反应器进口 NO 浓度,%(体积分数); [NO]_{out}:反应器出口 NO 浓度,%(体积分数).

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性测试

图 1a 给出了不同 Mn 负载量 n MnO_x/TiO₂(n = 2.5%, 5%, 10%, 15%) (质量分数) 催化剂的 NO 转化率随着反应温度的变化曲线. 催化剂床层温度 由 65 ℃上升至 265~300 ℃, NO 转化率逐渐上升; 继续升温直至465℃,转化率缓慢下降.催化剂的 脱硝活性随反应温度升高呈现先升高后降低的规 律,主要是由于 NH₃-SCR 反应路径不同造成的. 前 期研究表明^[33-36], SCR 反应路径可分为(1)标准 SCR 反应, (2) 快速 SCR 反应和(3) 慢速 SCR 反 应,3种反应路径取决于 NO₂/NO₂摩尔比. 在反应 的起始阶段,反应气氛中以 NO 为主,反应主要以 标准 SCR 反应路径进行;随着温度升高,NO 氧化 为NO,的速率增大,导致NO,浓度升高,NO,/NO, 摩尔比增加,反应逐渐以快速 SCR 路径进行;温度 继续上升,当 NO₂/NO₂摩尔比大于 1 后,反应路径 由快速 SCR 部分转变为慢速 SCR. 进一步升高温 度,由于 NO 氧化生成 NO,反应的化学平衡限制 (2NO + O₂ ⇔ 2NO₂), NO₂/NO₂开始下降, 反应路 径又转回标准 SCR 反应. 此外, 在高温条件下部分 NH,被氧化成 N2甚至 NO,也是造成催化剂活性下降 的原因之一.综合以上可知, NO转化率随着反应温 度的升高,呈现先升高后下降的趋势.需要注意的 是,不同 Mn 负载量的催化剂上最高 NO 转化率也 不同,对于 2.5MnO_x/TiO₂, 5MnO_x/TiO₂和 15MnO_x/ TiO₂,反应温度 300 ℃时转化率达到最大值,而





10 MnO_x/TiO_2 在 265 ℃即达到最大值. 值得指出的 是, 锰负载量的变化主要影响的是低温段脱硝活 性. 以往类似研究表明, 不同锰负载量^[32,37]锰基催 化剂的 N_2 选择性, 当反应温度由 100 升至 260 ℃ 时, N_2 选择性从 100 ℃的 100%降至 97%, 因此可 以推断, 在低温段(75 ~ 260 ℃), $nMnO_x/TiO_2$ 催化

剂同样具备很高的 N₂选择性.

- $4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ (1)
- $4NH_3 + 2NO + 2NO_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ (2)
- $4NH_3 + 2NO_2 + 3O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$ (3)

2.2 XRD

图 2给出了载体及n MnO_x/TiO₂的XRD谱图.



图 2 nMnOx/TiO2催化剂 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of $n \text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts a. $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$; b. $2\theta = 28.0^\circ \sim 29.6^\circ$

图 2a 中在 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.9°, 55.1°, 62.8° 及 75.2°出现的衍射峰归属为锐钛矿型 TiO₂(JCP-DS, 65-5714), 分别对应其(101), (004), (200), (105), (211), (204)和(215)晶面.而 28.7°, 37.3°和 56.5°的衍射峰归属则为 MnO₂(JCPDS, 24-0735), 分别对应(110), (101)和(211)晶面, 其中 28.7°为最强衍射峰.负载锰之后,催化剂的衍射峰 位置不变,衍射强度增大.这说明 TiO₂负载 Mn 之 后经过高温焙烧,TiO₂结晶度提高.图 2b 为 2 θ = 28.0°~29.6°对应衍射谱图,当 Mn 负载量小于2.5% (质量分数),锰氧化物处于高分散或无定形状态; 大于 2.5%(质量分数),开始出现 MnO₂,并且随着 Mn 负载量增大其衍射峰强度逐渐增大. Fang 等^[38]同样采用浸渍法,改变锰前驱物制备了一系列 MnO_x/TiO_2 催化剂. 他们发现,经过 500 ℃焙烧后,以硝酸锰为前驱物,所得催化剂中锰氧化物为 MnO_2 . 这与我们的结果一致. Amores 等^[39]用浸渍 法制备 TiO_2负载锰基催化剂,并计算得到锰氧化物 达到单层分散时的负载量为 3.6% (质量分数).可见, Mn 负载量大于 2.5% (质量分数)的 3 个催化剂 均超过了单层分散值,载体表面的 MnO_x 聚集形成 晶态的 MnO_2 . 然而, XRD 对晶体直径的最小检测 限为 4 nm^[40],低于此值则无法检测到. 由此推断,在 Mn 负载量大于 2.5% (质量分数)的 3 个催化剂

表面,由于高温焙烧,MnO₂颗粒逐渐聚集形成晶体 颗粒,并随着Mn负载量增大而逐渐长大.通过 Scherer 公式计算MnO₂晶粒尺寸.当Mn负载量为 15%(质量分数)时,MnO₂晶粒尺寸为20.5 nm;Mn 负载量低于10%(质量分数)时,MnO_x的晶粒尺寸 受限于衍射峰太弱而无法使用Scherer 公式计算得 到,说明锰以高分散或者无定形的MnO_x形式存在.

2.3 N₂物理吸附

为了研究催化剂的孔结构及孔径分布等织构性质,对催化剂及载体 TiO₂进行了 N₂吸/脱附实验. 图 3 给出了催化剂的 N₂吸附/脱附等温线及 BJH 孔 径分布.由图 3a 可知,催化剂等温线均属Ⅳ型等温



图 3 nMnOx/TiO2催化剂

Fig.3 a. N2 adsorption/desorption isotherms; b. BJH pore distribution curves

线, 表明催化剂的孔结构均为介孔, 这些介孔结构 是由颗粒聚集挤压形成的^[41-42]. 根据 IUPAC 的分 类,各等温线的回滞环可归属为H1型,表明催化 剂由孔径分布较窄的圆柱形均匀介孔组成. 图 3b 给出了催化剂及载体的孔径分布曲线,载体 TiO,的 最可几孔径为40 nm, 当负载2.5%(质量分数)和 5%(质量分数)锰之后,最可几孔径增大至50 nm; 随着 Mn 负载量增加至 10% (质量分数) 和 15% (质 量分数),最可几孔径又减小至40 nm.载体及其负 载锰催化剂的比表面积,孔容和平均孔径汇总于表 1. 载体 TiO₂的比表面积和孔径分别为 184.3 m² · g⁻¹和14.6 nm, 当负载锰之后, 催化剂比表面积减 小,平均孔径增大.这可能是由于在浸渍法制备过 程中, 锰的前驱体硝酸锰进入孔道后, 占据孔道, 焙烧后沉积于载体表面,使得比表面积减小.另一 方面,孔道中的硝酸锰在焙烧过程中释放出气体,

表 $1 n MnO_x/TiO_2$ 比表面积, 孔容及平均孔径

Table 1 BET specific surface area, total pore volume and average pore diameter

	0 1			
	BET surface	Pore	Average pore	
Samples	area	volume	diameter	
	$/(m^2 \boldsymbol{\cdot} g^{-1})$	$/(mL \cdot g^{-1})$	/nm	
TiO ₂	184.3	0.67	14.6	
$2.5 \text{MnO}_x/\text{TiO}_2$	47.5	0.47	39.9	
$5 \text{MnO}_x / \text{TiO}_2$	32.5	0.42	51.7	
$10 \text{MnO}_x / \text{TiO}_2$	52.6	0.40	30.2	
$15 \text{MnO}_x / \text{TiO}_2$	41.0	0.38	37.6	

起到了扩孔的作用.值得注意的是,在本工作中所 有负载型锰基催化剂的孔径均远大于 NH₃-SCR 反 应分子(NO, O₂和 NH₃)的动力学直径,说明反应 分子的扩散不受孔径影响.此外,所有锰基催化剂 的比表面积都相差不大,这些结果表明,不同锰基 催化剂具有类似的织构性质.

2.4 SEM

为了研究催化剂颗粒的表面形貌,对 nMnO_x/

TiO₂进行了 SEM 测试,如图 4 所示.当锰负载量为 2.5%(质量分数),载体颗粒表面出现少量锰氧化 物颗粒;锰负载量增加到 5%(质量分数),载体 表面锰氧化物增加且分布均匀;当锰负载量提高至



图 4 nMnO_x/TiO₂催化剂 SEM 图 Fig.4 SEM images of nMnO_x/TiO₂ a. 2.5MnO_x/TiO₂; b. 5MnO_x/TiO₂; c. 10MnO_x/TiO₂; d. 15MnO_x/TiO₂

10%(质量分数), 锰氧化物完全覆盖载体表面, 且 出现轻微的聚集现象; 锰负载量达到 15%(质量分 数), 锰氧化物在载体颗粒表面聚集成较大的颗粒, 分散均匀性下降. 可见, 10MnO_x/TiO₂表面锰氧化物 分散相对较均匀, 这样有利于 NO 及 NH₃的吸附与 反应,从而获得较好的低温脱硝性能.

2.5 H₂-TPR

为了研究催化剂的氧化还原性能,对所有催化 剂进行了 H₂-TPR 表征.图 5a 给出了催化剂在100~ 800 ℃的 H₂-TPR 曲线.所有催化剂均出现 2 个还原



图 5 a. nMnO_x/TiO₂催化剂 H₂-TPR 曲线; b. Mn⁴⁺含量对 T50 作图 Fig.5 a. H₂-TPR profiles of nMnO_x/TiO₂ catalysts; b. T₅₀ plot with S₁/S₁

峰,分别为在 350~500 ℃的低温还原峰和在 500~ 650 ℃的高温还原峰.其中低温还原峰可归属为表 面的 Ti⁴⁺和 Mn⁴⁺还原为 Ti³⁺与 Mn^{3+[16,24]},而高温还 原峰归属为 Mn³⁺还原至 Mn^{2+[43-44]}.一般而言,TiO₂ 在 1000 ℃以内不会被 H₂还原,但由于 MnO_x与 TiO₂强相互作用,使该 TiO₂能够被还原.对于低温 峰,起始还原峰温与催化剂上表面氧的活性直接相 关,起始温度越低,表面氧的活性越高.NH₃-SCR 反应遵循 L-H 或 E-R 反应机理, Marban 等^[45]证实 在低温条件下,L-H 机理活化能为 25.1 kJ/mol,而 E-R 机理活化能高达 56.4 kJ/mol.因此,在低温条 件下反应更易以 L-H 机理进行.而表面氧的活性与 NO_x的吸附与活化紧密相关,更高的表面氧活性意 味着更快的 NO_x活化速率.可见,提高催化剂对 NO_x的吸附及氧化活化能力,促进反应以 L-H 机理 进行,有利于提高催化剂低温脱硝性能.在所有催 化剂中,起始还原温度的顺序为 10MnO_x/TiO₂ (196 ℃) < 15MnO_x/TiO₂(262 ℃) < 5MnO_x/TiO₂ (278 ℃) < 2.5MnO_x/TiO₂(364 ℃),即对应于表面 氧的活性顺序为 10MnO_x/TiO₂ > 15MnO_x/TiO₂ > 5MnO_x/TiO₂ > 2.5MnO_x/TiO₂.该顺序与催化剂的活 性顺序一致,说明表面氧的活性对催化剂的脱硝活 性的提高起着重要的作用.为了进一步量化表面氧 的含量,在催化剂比表面积相近的情况下,表面氧 和体相氧的比例能够直接量化表面氧的含量.通过 面积归一化法计算了 H₂-TPR 曲线的峰面积及低 温/高温峰面积比例,汇总于表 2. 随着 Mn 负载量 由2.5%(质量分数)增加至15%(质量分数),表面

Table 2 Quantitative analysis of H_2 -TPR for the $nMnO_x/TiO_2$ catalysts						
Cataluate	T_{50}	T _I	Τ _{II}	SI	S_{II}	S /S
Catalysts	∕°C	∕°C	$^{\circ}$ C	×10 ⁵ (a.u.)	×10 ⁵ (a.u.)	21,21
$2.5 \text{ MnO}_x/\text{TiO}_2$	230	400	545	1.0	2.7	0.39
$5 \text{ MnO}_x/\text{TiO}_2$	215	439	560	4.2	5.8	0.72
$10 \text{ MnO}_x/\text{TiO}_2$	150	367	520	11.6	5.8	1.99
$15 \text{ MnO}_x/\text{TiO}_2$	180	452	585	10.4	6.4	1.63

表 2 *n*MnO_x/TiO₂催化剂 H₂-TPR 定量分析

氧的比例分别为 0.39, 0.72, 1.99 和 1.63. 以低温 峰/高温峰面积(S₁/S₁)为横坐标, T50 为纵坐标 作图, 如图 5b 所示. 随着 S₁/S₁增大, 即催化剂表 面氧含量的增加, T₅₀温度逐渐下降, 且两者呈线性 关系. 由此可见, 表面氧含量是催化剂活性提高的 根本原因, 其表面氧含量越高脱硝性能越好. 前期 研究表明, 表面氧的活性与锰和载体之间的相互作 用直接相关, 特别是表面锰的价态. 为了进一步研 究催化剂的表面状态, 即表面价态和表面组成, 对 所有样品进行了 XPS 表征.

2.6 XPS

图 6a 给出了 $5MnO_x/TiO_2$, $10MnO_x/TiO_2$ 和 $15MnO_x/TiO_2$ 3 个催化剂的 Mn 3s 谱图, $2.5MnO_x/$ TiO_2 由于 Mn 负载量较小, Mn 3s 谱图信噪比较差, 故未列出. 关于锰的价态,单质锰和锰氧化物Mn 2p 峰结合能差异明显(~3 eV),很容易进行分辨,但 是锰的不同价态氧化物的 Mn 2p 峰差别比较小,需 要别的方式进行辅助识别. 如 Mn 2p 的卫星峰,或 者 Mn 3s 峰. 值得一提的是,由于 Mn 3s 电子光电 效应的末态不同,所以表现出独特的双峰结构行 为. 这种双峰结构的间距会随着锰价态不同而有差 别,因此可以作为锰氧化态的判据.对于 MnO $(Mn^{2+}), Mn_2O_3(Mn^{3+}) 和 MnO_2(Mn^{4+}),其 Mn 3s$ 的双峰间距分别为 5.8,5.3~5.4 和 4.7~4.8 $eV^{[40]}$. 上述 3 个催化剂 Mn 3s 双峰间距分别为 5.0,5.1 和 4.9 eV,表明负载于 TiO₂表面的锰氧化物并非单一 价态,而是存在 Mn³⁺与 Mn⁴⁺两种价态.

为进一步确定催化剂表面锰的价态及浓度,对 Mn 2p 谱图分峰拟合(图 6b). 锰基催化剂的 Mn 2p_{3/2}均可分为两个峰,其中 641.7~642.0 eV 可 归属为 Mn³⁺,而 644.7~645.7 eV 可归属为 Mn^{4+[43,46-49]}.为了定量比较催化剂中表面组成和价 态,对拟合得到的峰积分后,汇总于表 3. 随着负载 量增加,催化剂表面 Mn⁴⁺浓度分别为 43.6%, 49.8%, 59.5%和 58.5%.即随 Mn 负载量增加,表 面 Mn⁴⁺浓度逐渐升高,当负载量 10%(质量分数)



图 6 nMnO_x/TiO₂催化剂 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of $n{\rm MnO}_{\rm x}/{\rm TiO}_2$

a. Mn 3s; b. Mn 2p; c. O 1s; d. Ti 2p

表 3 nMnO_x/TiO₂催化剂 XPS 结果汇总

Table 3 XPS results of nMnO_x/TiO₂

Catalyst N	М., /Т:		B.E./eV			/%		
	MIN/11	Mn ⁴⁺	O_{α}	O_{β}	Mn ⁴⁺	O_{α}	O_{β}	Mn / Mn
$2.5 \text{ MnO}_x/\text{TiO}_2$	0	645.5	529.8	532.0	43.6	49.1	48.6	1.29
5 MnO_x/TiO_2	0.27	644.7	529.7	531.7	49.8	56.0	32.0	1.01
$10 \text{ MnO}_x/\text{TiO}_2$	0.38	645.3	529.6	531.7	59.5	61.4	32.9	0.68
15 MnO_x/TiO_2	0.50	645.7	529.7	531.8	58.5	56.9	40.8	0.71

达到最大值,继续提高负载量, Mn^{4+} 浓度下降.值 得指出的是,催化剂表面 Mn^{4+} 浓度顺序为 $10MnO_x/$ TiO₂>15 MnO_x/TiO_2 > 5 MnO_x/TiO_2 >2.5 MnO_x/TiO_2 , 该结果与 H_2 -TPR 中表面氧的活性顺序一致.更为 重要的是,这些结果与催化剂活性顺序完全一致. 图 6c 给出了 nMnO_x/TiO₂催化剂的 Ti 2p 谱图, 随着锰负载量提高, Ti 2 $p_{1/2}$ 的结合能分别为 458.4, 458.4, 458.3 和 458.3 eV. 10MnO_x/TiO₂和 15MnO_x/ TiO₂的 Ti 2 $p_{1/2}$ 结合能比纯 TiO₂的 Ti⁴⁺结合能(458.4 eV)低 0.1 eV. 这可能是 MnO_x与 TiO₂之间通过MnO—Ti 键产生强的相互作用(如电子通过如下方式 迁移: Mn^{3+} + Ti⁴⁺ ↔ Mn^{4+} + Ti³⁺),使载体表面存在 少量 Ti³⁺所致.此外, $10MnO_x/TiO_2$ 和 $15MnO_x/TiO_2$ 的 Ti $2p_{1/2}$ 结合能比 $2.5MnO_x/TiO_2$, $5MnO_x/TiO_2$ 的 Ti $2p_{1/2}$ 结合能低,表明在前两个催化剂中 Mn 与 Ti 之间的电子迁移更容易,从而表现出更高的脱硝 活性.

图 6d 给出了 0 1s 谱图的分峰拟合结果, 分别 归属为表面晶格氧 O_a(529.6~529.8 eV), 化学吸附 氧 O_e(531.7~532.0 eV) 和表面羟基 O_e(533.4~ 533.6 eV). 化学吸附氧对 NO 氧化为 NO,有促进作 用,从而提升快速 SCR 反应.此外,TiO₂负载锰基 催化剂中的 MnO2可以通过还原为 Mn2O3的途径释 放氧物种,后者也会参与到 NO 氧化为 NO₂的反应 当中,即晶格氧的存在有益于快速 SCR 反应的进 行. 表 3 给出了催化剂表面晶格氧的含量, 其顺序 为 $10MnO_x/TiO_2 > 15MnO_x/TiO_2 > 5MnO_x/TiO_2 >$ 2.5MnO_x/TiO₂.不难发现,表面晶格氧的含量与催 化剂脱硝性能呈正相关,即催化剂表面晶格氧含量 越高,催化剂脱硝性能越强. Lee 等^[43]研究了 MnO_x/TiO₂催化剂中 Mn 的氧化态及晶格氧对催化 剂低温脱硝性能的影响,认为晶格氧对于低温下 NO 氧化为 NO,有重要作用. Lou 等^[50]发现,晶格氧 能够在一定程度上提高锰基催化剂的活性,具有更 多晶格氧的催化剂表现出更高的脱硝性能. Deraz^[49]也指出,晶格氧能够提升反应过程中的氧 循环. 对于 SCR 反应, 这意味着提高催化剂对 NO 和 O₂的活化能力,有助于反应以快速 SCR 进行, 进而提高反应活性.

此外, O 1s 谱图还可用于估算锰的价态. 据文 献[51]报道, O_a对应氧物种为 Mn-O-Mn, O_p对应氧 物种为 Mn-O-H, 而 O_y则归属于 H-O-H. 由于所有 Mn 原子均与 O 原子键合, Mn-O-Mn 的 XPS 信号强 度由两种物种贡献, Mn-OH 和 MnO₂. 因此, 与 Mn⁴⁺相关的 XPS 信号可以通过 Mn-O-Mn 信号强度 减掉 Mn-OH 信号强度进行计算, 即:

 O_x state = $(4^*(S_{Mn-O-Mn}-S_{Mn-O-H}) + 3^* S_{Mn-O-H})/S_{Mn-O-Mn}$

其中 $S_{Mn-O-Mn}$ 为 O_{α} 的信号强度, $S_{Mn-O-Mn}$ 为 O_{β} 的信号强度.

经过计算得知, 2.5MnO_x/TiO₂, 5MnO_x/TiO₂, 10MnO_x/TiO₂和 15MnO_x/TiO₂的 Mn 平均价态分别 为 3.46, 3.48, 3.57 及 3.54. Mn 平均价态由高到低

为: $10MnO_x/TiO_2 > 15MnO_x/TiO_2 > 5MnO_x/TiO_2 > 2.5MnO_x/TiO_2$. 上述结果与 Mn 2p 谱图及 H₂-TPR 中表面氧的浓度完全一致. 基于物质的电中性原 理,结合 O 和 Mn 的 XPS 谱图以及 H₂-TPR 的结 果,可以得到不同 Mn 负载量的 MnO_x/TiO_催化剂 表面上由于 Mn⁴⁺浓度的差别,导致表面氧活性的不 同,进而影响了 NO 氧化为 NO₂的能力,改变了快速 SCR 路径的比例,最终影响了催化剂的脱硝性能. 更重要的是,在我们前期的工作中^[14],通过 *in situ* DRIFTS 研究发现, Mn⁴⁺还有助于 NO 的吸附. 综上可知,不同 Mn 负载量的 MnO_x/TiO_催化剂的 脱硝性能不同,根本原因在于表面氧及表面 Mn⁴⁺浓度存在差异.

2.7 NH₃-TPD

SCR 催化剂的脱硝过程,不仅与氧化还原活性 位对 NO 和 O₂的吸附活化有关,还与表面酸性对于 NH₃的吸附活化有关^[52].为了研究催化剂的表面酸 性,通过 NH₃-TPD 对 nMnO_x/TiO₂进行了表征.图 7 给出了载体及负载锰基催化剂在100~500 ℃范围



Fig.7 NH₃-TPD profiles of the nMnO_x/TiO₂ catalysts

内 NH₃的脱附峰,在此温度范围内,载体及催化剂 均出现一个宽峰.为了更好地比较各样品中酸强度 及酸量的差别,对 NH₃-TPD 曲线进行拟合分峰,发 现载体及锰基催化剂均可分为3个脱附峰,脱附峰 温度分别记为 T₁, T₁和 T₁₀,各脱附峰对应的峰面 积分别记为 S_1 , S_{II} 和 S_{III} , T_I , T_{II} 和 T_{III} 对应的 NH_3 脱附峰可分别归属为 NH_3 物种从催化剂弱酸中心, 中强酸中心及强酸中心脱附^[6,53].表4给出了各脱 附峰的温度及其对应酸量.载体TiO₂的酸量最高,

Table 4 Quantitative analysis of NH_3 -TPD for the $nMnO_x/11O_2$ catalysis							
Samples -	Peak temperature ∕℃			Acid amount/(μ mol \cdot g ⁻¹)			
	Τ _Ι	Τ _{II}	Тш	SI	\mathbf{S}_{II}	S	$\mathbf{S}_{\mathrm{total}}$
TiO ₂	183	242	350	120	120	44	284
$2.5 \text{MnO}_x/\text{TiO}_2$	179	246	353	23	65	36	124
$5 \text{MnO}_x / \text{TiO}_2$	176	229	309	15	19	39	73
$10 \text{MnO}_x/\text{TiO}_2$	191	250	310	29	17	24	70
$15 \text{MnO}_x / \text{TiO}_2$	189	252	324	29	18	12	59

表 4 nMnO_x/TiO₂催化剂 NH₃-TPD 定量分析

达到 284 µmol/g; 负载锰之后, 催化剂表面酸量出 现大幅下降,并且催化剂表面酸量随着 Mn 负载量 的增加逐渐降低. 这是由于催化剂表面酸量主要由 载体 TiO,提供, 而随着 Mn 的负载量增加, TiO,表 面酸性位点在经历过催化剂的制备过程浸渍和焙烧 后,被 MnO,覆盖所致,这些结果与之前的文献结 果一致^[54]. 但值得注意的是, 虽然具有最佳低温脱 硝性能的 10MnO_/TiO,表面酸量并非最大,但其与 15MnO_x/TiO₂弱酸中心的数量是最多的,均达到 29 μmol/g. 弱酸中心有利于催化剂在低温条件下对 NH,的吸附活化,进而表现出更高的低温脱硝性能. 5MnO_x/TiO₂和 2.5MnO_x/TiO₂上弱酸量的顺序与脱 硝性能不一致,原因可能是两者的氧化还原性存在 巨大的差异. H₂-TPR 结果表明, 5MnO₄/TiO₂催化剂 中表面氧的量是2.5MnO_x/TiO₂催化剂的4倍,综合 可得 5MnO₄/TiO₂的脱硝活性优于 2.5MnO₄/TiO₂. 综合以上结果可知,对于不同 Mn 负载量的脱硝性 能,不仅与催化剂中弱酸位的酸量有关,更为重要 的是与催化剂表面氧的活性和表面 Mn⁴⁺浓度有关.

3 结论

通过浸渍法制备了一系列 Mn 负载量的 $nMnO_x/TiO_2(n = 2.5\%, 5\%, 10\%, 15\%)(质量分数),结果发现不同 Mn 负载量的脱硝性能随着 Mn$ 负载量的增加,呈现"火山型"曲线,具体为: $<math>10MnO_x/TiO_2 > 15MnO_x/TiO_2 > 5MnO_x/TiO_2 > 2.5MnO_x/$ TiO_2 .进一步考察催化剂的氧化还原性和酸性发现, 对于催化剂的酸性,催化剂的弱酸酸量可以影响低 温脱硝性能.对于催化剂的氧化还原性,通过 H₂-TPR和 XPS 结果发现:当 Mn 负载量由2.5%(质量分数)增加到 10%(质量分数), nMnO_x/TiO₂催化 剂表面氧的比例和表面 Mn⁴⁺的浓度逐渐提高. 然而 进一步提高 Mn 负载量至 15%(质量分数)时,催化 剂表面氧的比例和表面 Mn⁴⁺的浓度反而下降.并且 催化剂表 面氧的比例和表面 Mn⁴⁺的浓度灰而下降.并且 催化剂表面氧的比例和表面 Mn⁴⁺的浓度顺序 为:10MnO_x/TiO₂ > 15MnO_x/TiO₂ > 5MnO_x/TiO₂ > 2.5MnO_x/TiO₂,该变化顺序与催化剂脱硝性能的强 弱顺序一致.更为重要的是,将表面氧的浓度与 T₅₀ 关联发现,催化剂表面氧的比例与 T₅₀呈线性关系. 这些结果说明,表面氧的比例是不同 Mn 负载量催 化剂脱硝活性差异的关键.

参考文献:

- Liu X, Zhang Y, Han W, et al. Enhanced nitrogen deposition over China [J]. Nature, 2013, 494(7438): 459–462.
- [2] Li Guo-liang(李国亮). Hazards of nitrogen oxide to the environment and pollution control technology(氮氧化物 对环境的危害及污染控制技术)[J]. Shanxi Chem Ind (山西化工), 2019, **39**(05): 123-124.
- [3] Gu Wei-rong(顾卫荣), Zhou Ming-ji(周明吉), Ma Wei(马薇). Technology status and analysis on coal-fired flue gas denitrification(燃煤烟气脱硝技术的研究进展)
 [J]. Chem Ind Eng Process(化工进展), 2012, 31(9): 2084-2093.
- [4] Fan Gai-xiao(樊改肖). Talking about the purification technologies of nitrogen oxides in vehicle exhaust gas (浅 谈机动车尾气中氮氧化物减排技术的发展)[J]. Internal Combustion Eng & Parts(内燃机与配件), 2019,

13: 258-259.

- [5] Wang Hai-qiang(王海强), Wu Zhong-biao(吴忠标).
 Technique of NO_x pollution control for flue gas (烟气氮氧化物脱除技术的特点分析)[J]. *Eng Environ* (能源 与环境), 2004, 2004(3): 27-30.
- [6] Hu Zhun(胡准), Sun Ke-qiang(孙科强), Xu Bo-qing (徐柏庆). NO_x storage-reduction catalysis and structureperformance relationship of Pt-BaO catalyst(Pt-BaO 催化 剂的 NO_x储存-还原化学及结构-性能关系)[J]. Chin J Catal (催化学报), 2011, **32**(1): 17-26.
- [7] Zhao Guo-bin(赵国斌), Gai Yong-tian(盖永田), Geng Shuai(耿帅), et al. Experimental comparison and study of WHSC/WHTC and ESC/ETC test cycles (WHSC/ WHTC 与 ESC/ETC 测试循环的试验比较与研究)[J]. Chin J Auto Eng (汽车工程学报), 2015, 5(1): 29-34.
- [8] Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. Appl Catal B: Environ, 1998, 18(1): 1-36.
- [9] Zhao Kun(赵 堃), Han Wei-liang(韩维亮), Zhang Guo-dong(张国栋), et al. Review of metal oxide catalysts for diesel exhaust purification(柴油车 SCR 脱硝金 属氧化物催化剂研究进展)[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2015, 29(5): 494-504.
- [10] Liu F, Yu Y, He H. Environmentally-benign catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x from diesel engines: Structure-activity relationship and reaction mechanism aspects [J]. Chem Commun, 2014, 50 (62): 8445-8463.
- [11] Shan W P, Song H. Catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature [J]. *Catal Sci Technol*, 2015, 5(9): 4280-4288.
- [12] Yang S, Qi F, Xiong S, et al. MnO_x supported on Fe-Ti spinel: A novel Mn based low temperature SCR catalyst with a high N₂ selectivity [J]. Appl Catal B: Environ, 2016, 181: 570-580.
- [13] 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 CeO₂-MnO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃(不同 Ce/Mn 摩尔比对 CeO₂-MnO_x催化剂低温 NH₃选择性催化还 原 NO 的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(5): 422-430.
- [14] Yang Y, Hu Z, Mi R, et al. Effect of initial support particle size of MnO_x/TiO₂ catalysts in the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. RSC Adv, 2019, 9(9):

4682-4692.

- [15] Jin R, Liu Y, Wu Z, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study[J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(9): 1160–1166.
- [16] Ettireddy P R, Ettireddy N, Mamedov S, et al. Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃
 [J]. Appl Catal B: Environ, 2007, 76: 123-134.
- [17] Smirniotis P G, Sreekanth P M, Peña D A, et al. Manganese oxide catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂: A comparison for low-temperature SCR of NO with NH₃[J]. Ind & Eng Chem Res, 2006, 45(19): 6436–6443.
- [18] Singoredjo L, Korver R, Kapteijn 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(4): 297–316.
- [19] Tang X, Hao J, Yi H, et al. Low-temperature SCR of NO with NH₃ over AC/C supported manganese-based monolithic catalysts[J]. Catal Today, 2007, 126(3/4): 406-411.
- [20] Yao X, Kong T, Yu S, et al. Influence of different supports on the physicochemical properties and denitration performance of the supported Mn-based catalysts for NH₃-SCR at low temperature [J]. Appl Surf Sci, 2017, 402: 208-217.
- Ye Y, Shen F, Wang H, et al. SSZ-13-supported manganese oxide catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. J Chem Sci, 2017, 129 (6): 765-774.
- [22] Fang Qi-long(方祺隆), Zhu Bao-zhong(朱宝忠), Sun Yun-lan(孙运兰), et al. Study on the performance of low temperature De-NO_x based on Mn-Fe/Al₂O₃ catalysts (Mn-Fe/Al₂O₃催化剂的低温脱硝性能研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2018, **32**(4): 305-314.
- [23] Zi Zhao-hui(嘗朝辉), Zhu Bao-zhong(朱宝忠), Sun Yun-lan(孙运兰), et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with ammonia over MnO_x/Al₂O₃ catalysts(MnO_x/Al₂O₃催化剂低温 SCR 脱硝性能) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2018, **32**(3): 249-260.
- [24] Putluru S S R, Schill L, Jensen A D, et al. Mn/TiO₂ and Mn-Fe/TiO₂ catalysts synthesized by deposition precipitation-promising for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. Appl Catal B: Envi-

ron, 2015, 165: 628-635.

- [25] Jiang B, Liu Y, Wu Z. Low-temperature selective catalytic reduction of NO on MnO_x/TiO₂ prepared by different methods[J]. J Hazard Mater, 2009, 162(2/3): 1249– 1254.
- [26] Zhang Y, Zhao X, Xu H, et al. Novel ultrasonic-modified MnO_x/TiO₂ for low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with ammonia [J]. J Coll Inter Sci, 2011, 361(1): 212-218.
- [27] Li F, Xie J, Cui H, et al. Performance regulation of Mn/ TiO₂ catalysts by surfactants for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. React Kinet, Mech Catal, 2018, 125: 647-661.
- [28] Xie J, Fu Z, He F, et al. Synthesis, characterization and catalytic activities of MnO_x/TiO₂ in NO selective catalytic reduction with NH₃[J]. Asian J Chem, 2013, 25(8): 4416-4418.
- [29] Xie J L, Fu Z B, He F, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over MnO_x/TiO₂ catalyst[J]. Appl Mech Mater, 2013, 295/298: 364–369.
- [30] Huang Hai-feng(黄海凤), Zhang Feng(张峰), Lu Han-feng(卢晗锋), et al. Effect of preparation methods on structures and performance of MnO_x/TiO₂ catalyst for 1ow-temperature NH₃-SCR(制备方法对低温 NH₃-SCR 脱硝催化剂 MnO_x/TiO₂结构与性能的影响)[J]. *Ciesc* J(化工学报), 2010, **61**(1): 80-85.
- [31] Kim Y J, Kwon H J, Nam I, et al. High NO_x performance of Mn/TiO₂ catalyst by NH₃ [J]. Catal Today, 2010, 151(3/4): 244-250.
- [32] Park K H, Lee S M, Kim S S, et al. Reversibility of Mn valence state in MnO_x/TiO₂ catalysts for low-temperature selective catalytic reduction for NO with NH₃[J]. Catal Lett, 2013, 143(3): 246-253.
- [33] Li J, Chang H, Ma L, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-A review [J]. Catal Today, 2011, 175 (1): 147–156.
- [34] Damma D, Ettireddy P R, Reddy B M, et al. A review of low temperature NH₃-SCR for removal of NO_x [J]. *Catalysts*, 2019, 9(4): 349.
- [35] Grossale A, Nova I, Tronconi E, et al. The chemistry of the NO/NO₂-NH₃"fast" SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis [J]. J Catal, 2008, 256(2): 312-322.
- [36] Fu M, Li C, Lu P, et al. A review on selective catalytic reduction of NO_x by supported catalysts at 100 ~ 300 °C catalysts, mechanism, kinetics [J]. Catal Sci Tech,

2013, 4(1): 14-25.

- [37] Yang N Z, Guo R T, Wang Q S, et al. Deactivation of Mn/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR reaction: Effect of phosphorous[J]. RSC Adv, 2016, 6: 11226-11232.
- [38] Fang D, He F, Xie J, et al. Effects of atmospheres and precursors on MnO_x/TiO₂ catalysts for NH₃-SCR at low temperature [J]. J Wuhan Univer Tech-Mater. Sci Ed, 2013, 28(5): 888-892.
- [39] Gallardo-Amores J M, Armaroli T, Ramis G, et al. A study of anatase-supported Mn oxide as catalysts for 2-propanol oxidation [J]. Appl Catal B: Environ, 1999, 22 (4): 249-259.
- [40] Li B, Li S, Li N, et al. Structure and acidity of Mo/ ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization [J]. Micro Meso Mater, 2006, 88(1/3): 244-253.
- [41] Xiao X, Sheng Z, Yang L, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over a manganese and cerium oxide/graphene composite prepared by a hydrothermal method [J]. Catal Sci Technol, 2016, 6 (5): 1507-1514.
- [42] Zhang L, Cui S, Guo H, et al. The poisoning effect of potassium ions doped on MnO_x/TiO₂ catalysts for lowtemperature selective catalytic reduction [J]. Appl Sur Sci, 2015, 355: 1116-1122.
- [43] Lee S M, Park K H, Kim S S, et al. Effect of the Mn oxidation state and lattice oxygen in Mn-based TiO₂ catalysts on the low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. J Air Waste Manag Assoc, 2012, 62 (9): 1085-1092.
- [44] Fang D, Xie J, Hu H, et al. Identification of MnO_x species and Mn valence states in MnO_x/TiO₂ catalysts for low temperature SCR[J]. Chem Eng J, 2015, 271: 23– 30.
- [45] Marban G, Fuertes A B. Kinetics of the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over activated fiber carbon composite-supported iron oxides [J]. *Catal Lett*, 2002, 84(1/2): 13-19.
- [46] You X, Sheng Z, Yu D, et al. Influence of Mn/Ce ratio on the physicochemical properties and catalytic performance of graphene supported MnO_x-CeO₂ oxides for NH₃-SCR at low temperature [J]. Appl Sur Sci, 2017, 423: 845-854.
- [47] Wang X, Du L, Du M, et al. Catalytically active ceriasupported cobalt-manganese oxide nanocatalysts for oxidation of carbon monoxide [J]. Phy Chem Chem Phy, 2017, 19(22): 14533-14542.

- [48] Yang L, You X, Sheng Z, et al. The promoting effect of noble metal (Rh, Ru, Pt, Pd) doping on the performances of MnO_x-CeO₂/graphene catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. New J Chem, 2018, 42: 11673-17681.
- [49] Deraz N M. Physicochemical, surface, and catalytic properties of pure and ceria-doped manganese/alumina catalysts[J]. Chin J Catal, 2008, 29(8): 687–695.
- [50] Lou X, Liu P, Li J, et al. Effects of calcination temperature on Mn species and catalytic activities of Mn/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of NO with ammonia[J]. Appl Sur Sci, 2014, 307: 382-387.
- [51] Masami I, Chigane M. Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism

[J]. J Electro Soc, 2000, 147(6): 2246-2251.

- Liang Z, Sun Y, Fan C, et al. Kinetics for the oxygen e-volution reaction and application of the Ti/SnO₂+RuO₂+MnO₂ Electrode [J]. J Solution Chem, 2009, 38(9): 1119–1127.
- [53] Yao X, Zhao R, Chen L, et al. Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over CeO₂ supported on TiO₂: Comparison of anatase, brookite, and rutile [J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 208: 82–93.
- [54] Zhang X L, Shi B W, Wu X P, et al. A novel MnO_x supported palygorskite SCR catalyst for lower temperature NO removal from flue gases [J]. Adv Mater Res, 2011, 356/360: 974–979.

Effect of Mn Loading on Catalytic Performance of $nMnO_x / TiO_2$ in NH₃ -SCR Reaction

YANG Yang, HU Zhun, MI Rong-li, LI Dan, ZHANG Tao, LIU Kun-feng, YANG Hui-e

(1. Institute of Industrial Catalysis, School of Chemical Engineering and Technology, Xi' an Jiaotong University, Xi' an 710049, China;

2. Sinochem Modern Environmental Protection Chemicals (Xi'an) Co. LTD., Xi'an 710201, China)

Abstract: A series of $n\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(n = 2.5\%, 5\%, 10\% \text{ and } 15\%)$ (Mass percentage) catalysts with different Mn loadings were prepared through impregnation method to investigate the effect of manganese loading on the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃. The physicochemical properties of $n\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts were characterized by N₂ physisorption/desorption, X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Temperature Programmed Reduction with H₂ (H₂-TPR), Temperature Programmed Desorption with NH₃ (NH₃-TPD) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The catalytic activities for the SCR reaction on $n\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts first increased and then decreased with increasing the manganese loading, showing "volcano" type, maximum at the manganese loading of 10% (Mass percentage). N₂ physisorption/desorption and XRD results indicated that all the catalysts showed similar texture properties. H₂-TPR results indicated that the amount and property of surface oxygen were highly dependent on the manganese loading. Moreover, the molar ratio of surface oxygen was linear relationship with the catalytic activity (T₅₀), suggesting that the surface oxygen played a crucial role on the SCR activity. XPS results showed the variation in surface oxygen was attributed to the surface Mn⁴⁺ molar ratio. Meanwhile, NH₃-TPD results indicated that the amount of weak acidity could also affect SCR activity. All these results provided a guideline for the development of superior SCR catalysts.

Key words: SCR catalyst; manganese-based catalyst; Mn loading; surface oxygen; NO_x abatement