

研究论文

制备方法对低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 结构与性能的影响

黄海凤¹, 张 峰¹, 卢哈锋², 陈银飞²

(¹ 浙江工业大学生物与环境工程学院; ² 浙江工业大学化学工程与材料科学学院,
绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用浸渍法、沉积法以及共沉淀法制备了 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂。运用 XRD、BET、FTIR、 H_2 -TPR 和总酸量等技术对催化剂进行了表征, 发现以共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂具有最大的比表面积、孔体积和总酸量, 孔径分布最集中, MnO_x 可以在 TiO_2 表面高度分散。 NH_3 -SCR 脱硝活性表明, 共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂脱硝活性最好, 当 Mn 负载量为 20% 时, 高空速 (60000 h^{-1}) 下, 催化剂于 140°C 时对 NO 去除率可达 92.9 %。

关键词: $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$; 共沉淀法; 沉积法; 浸渍法; 低温 SCR

中图分类号: TQ 032

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 01-0080-06

Effect of preparation methods on structures and performance of $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst for low-temperature NH_3 -SCR

HUANG Haifeng¹, ZHANG Feng¹, LU Hanfeng², CHEN Yinfei²

(¹ School of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology;

² State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (i), $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (a) and $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (c) catalysts were prepared by the impregnation, aggradation and coprecipitation methods respectively, and their properties were characterized with XRD, BET, FTIR, H_2 -TPR and *n*-butylamine titration. The results showed that $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (c) had the largest BET surface area, pore volume and acidity, and the most concentrated pore size distribution and the best dispersion of MnO_x on the surface of catalyst. The experiment results of NH_3 -SCR indicated that $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ prepared by the coprecipitation method showed the best performance. The catalyst with 20% Mn content yielded 92.9% NO conversion at 140°C at a space velocity of 60000 h^{-1} .

Key words: $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$; coprecipitation; impregnation; aggradation; low temperature SCR

引 言

NH_3 -SCR 技术是消除固定源 NO_x 应用最广泛

的技术。目前商业 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂适用于高温高尘工艺, 催化剂会受到烟尘的冲刷、磨损和飞灰中杂质的污染, 高温烟气还会使催化剂发生烧结、

失活^[1], 从而影响催化剂的寿命, 增加系统运行维护成本。因此, 如果将 SCR 系统置于脱硫除尘工序之后, 催化剂在低硫、低尘和低温的环境下工作, 便可延长催化剂寿命, 同时也可降低反应器的设计要求, 减少能源消耗^[2]。低温低尘脱硝工艺关键技术就是具有良好低温 (120 ~ 250℃) 活性的催化剂^[3]。锐态型 TiO_2 载体与金属氧化物具有良好的亲和性, 可使金属氧化物催化剂表现出较好的催化活性和选择性^[4], 同时也能拓宽催化剂的活性温度窗口, 提高催化剂的稳定性。许多研究通过比较负载在锐态型 TiO_2 上的 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及 Cu 7 种过渡金属氧化物的脱硝活性, 发现 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 的活性最高^[5-6]。而 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备技术是影响其脱硝性能的关键因素, 浸渍法、共沉淀法、沉积法是工业中较为常用的催化剂制备方法, 因此比较这 3 种方法制备的催化剂之间的结构和性能的差异是有必要的。

本文以廉价的硫酸氧钛和醋酸锰为原料, 采用浸渍法、沉积法和共沉淀法制备了 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂, 通过 XRD、BET、FTIR、 H_2 -TPR 等手段表征 3 种催化剂的结构和物理化学特性, 并考察其低温脱硝性能, 以加深对 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的认识。

1 实验部分

1.1 TiO_2 载体制备

将硫酸氧钛完全溶解于水中, 充分搅拌后滴入适量氨水, 此时会产生大量沉淀, 将沉淀物在室温中静置 10 h, 过滤洗净后烘干 10 h, 再放入马弗炉中 550℃ 焙烧 3 h, 磨碎待用。

1.2 催化剂制备

1.2.1 浸渍法 按比例在去离子水中加入醋酸锰和 TiO_2 , 室温搅拌 2 h, 70℃ 下经旋转蒸发仪蒸干后, 110℃ 烘干 6 h, 500℃ 焙烧 6 h, 压片、过筛为 0.5~0.8 mm 粒径的颗粒。样品记为 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{i})$ 。

1.2.2 碳酸铵沉积法 将一定量的醋酸锰溶解于去离子水, 加入 TiO_2 , 在不断搅拌过程中缓慢加入碳酸铵溶液形成氢氧化物沉淀, 沉积在 TiO_2 上。用去离子水清洗过滤, 110℃ 烘干 6 h, 500℃ 焙烧 6 h, 压片、过筛为 0.5~0.8 mm 粒径的颗粒。样品记为 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{a})$ 。

1.2.3 氨水共沉淀法 取一定量硫酸氧钛, 在

60℃ 水浴下搅拌, 使其完全溶解, 然后加入一定量醋酸锰, 充分搅拌 2 h。滴加 25% (质量分数) 氨水, 控制终点 pH 值为 10~11, 继续搅拌 2 h。过滤、洗涤, 将得到的固体在 110℃ 下干燥 6 h, 500℃ 焙烧 6 h, 然后压片、过筛为 0.5~0.8 mm 粒径的颗粒。样品记为 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{c})$ 。

1.3 催化剂表征

1.3.1 比表面积、孔结构测定 采用 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪测定, 吸附测定之前, 样品于 250℃ 下脱气 2 h 以上。样品的比表面积采用 BET 法计算, 孔径分布的测定采用 BJH 法并以吸附等温线的脱附支为基准。

1.3.2 XRD 表征 XRD 测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪, Ni 滤波, Cu 靶, K_α 辐射源, 管电压为 40 kV, 管电流为 50 mA, 扫描范围 10°~80°, 步幅 0.04°。

1.3.3 FTIR 分析 红外分析 (IR) 用 Nicolet205 FTIR 光谱仪分析, 波数范围 400~4000 cm^{-1} , 用 KBr 压片制样品, 测试温度 22℃, 相对湿度 50%。

1.3.4 TPR 分析 TPR 测试在 Micromeritics Autochem 2910 型化学吸附仪上进行。样品先在 He 气中 200℃ 预处理 2 h, 然后切换成 5% (体积分数) H_2/N_2 混合气体作为还原气, 气体流速为 20 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 程序升温速率为 10℃ · min^{-1} , 检测器为双气路 TCD。

1.3.5 催化剂表面总酸量测定 采用吸附指示剂正丁胺滴定法测定催化剂的总酸量。具体步骤如下: 将高温活化后的粉状催化剂用环己烷 (少量) 于超声波提取 30 min, 而后加入甲基红指示剂, 用 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正丁胺的苯溶液缓慢滴定, 到达滴定终点时, 记下所消耗的正丁胺的溶液体积 V_1 。催化剂的酸量按式 (1) 计算

$$C_2 = C_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (1)$$

式中 C_2 为催化剂的酸量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; C_1 为正丁胺浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_1 为正丁胺溶液的体积, ml; V_2 为催化剂的质量, g。

1.4 活性评价

催化剂在自制管式 SCR 反应器中进行评价。反应器为外部电加热, 反应管催化剂床层旁放置热电偶测量温度, 实验装置流程如图 1 所示。催化剂颗粒粒度 0.5~0.8 mm, 装填量为 0.5 g。以钢气瓶模拟烟气组成, 烟气中包括 NO 、 O_2 、 N_2 ,

NH_3 为还原气体, NO 和 NH_3 体积分数均为 0.05%, O_2 体积分数为 5%, 其余为 N_2 , 气体流速为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 空速为 60000 h^{-1} , 气体流量、组成由质量流量计调节和控制。气体分析采用德图 TESTO350-XL 烟气分析仪, 为了保证数据的稳定性和准确性, 每个工况至少稳定 30 min。

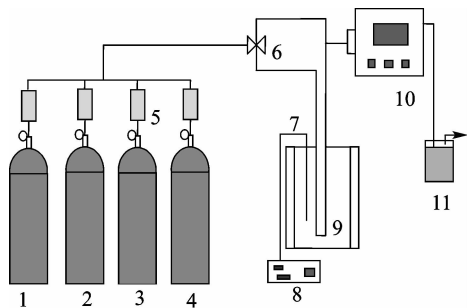


图 1 实验装置流程

Fig. 1 Flow chart of experimental apparatus

1— N_2 ; 2— O_2 ; 3— NH_3 ; 4— NO ;

5—mass flow controller; 6—triple valve;

7—thermocouple; 8—temperature programmer;

9—reactor; 10—analyzing apparatus; 11—outlet

2 结果与讨论

2.1 催化剂织构性质及表面酸量表征

催化剂的织构表征结果如图 2 和图 3 所示。由图 2 可知, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{c})$ 平均孔尺寸分布较集中, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{c})$ 和 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{a})$ 平均孔径分别为 6.2 nm 和 4.3 nm, 而 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{i})$ 催化剂平均孔径可达 10.8 nm, 且孔径分布较宽。共沉淀法由于活性组分与载体之间结合较好, 经焙烧后催化剂孔径分布较小, 而其他两种方法制备的催化剂表面具有不同程度的 MnO_x 晶相形成, 从而造成孔径分布较大。由 BET 比表面积数据也证明了较小孔径分布的催化剂具有较大比表面积。由图 3 可知, 3 个样品均具有典型的 IV 类吸附等温线, 此类吸附等温线通常表示样品具有中孔 (2~50 nm) 的结构特性。根据材料脱附滞后环判断, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{i})$ 催化剂呈现 H2 型滞后环, 而用共沉淀法和沉积法制备的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{c})$ 和 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{a})$ 催化剂则具有 H1 型滞后环。具有 H1 型滞后环的多孔材料一般认为具有孔径大小分布均一、较窄的孔穴^[7]。

BET 表征发现, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{i})$ 催化剂孔体积和比表面积均远小于 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{c})$ 和 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{a})$

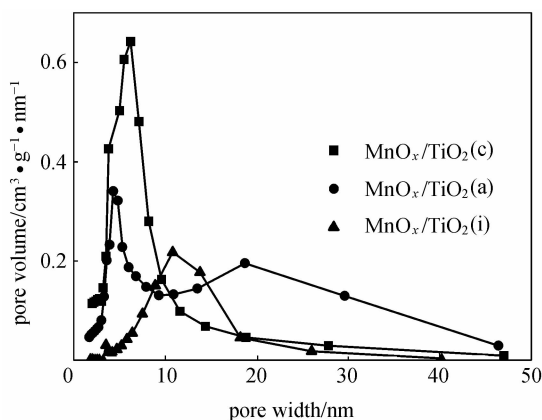


图 2 样品孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of samples

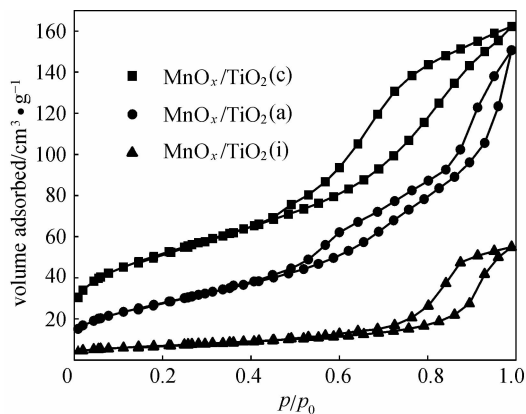


图 3 样品吸附-脱附等温线

Fig. 3 Ad-desorption isotherm of samples

$\text{TiO}_2(\text{a})$ 催化剂。共沉淀法制备的催化剂比表面积最大 ($183.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 催化剂孔体积也显示相同的结果。这可能是由于浸渍法和沉积法制备过程中载体表面和孔道中的醋酸锰和氢氧化锰经过焙烧分解为氧化物, 使孔道变窄, 从而造成比表面积及孔体积减小; 而共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{c})$ 在焙烧过程中氢氧化锰的分解和分散是随硫酸氧钛的分解一起进行的, 活性组分参与催化剂结构相的形成, 因此共沉淀法催化剂具有较大的比表面积和孔体积。

表 1 中催化剂总酸量测试表明, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{c})$ 总酸量为 $970.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于其他两种催化剂。相关研究表明^[8], $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的酸性主要来自于 Mn 提供的 Lewis 酸性中心。 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{c})$ 催化剂由于比表面积大, MnO_x 能很好地分散于催化剂表面及孔道中, 因此 L 酸性位较多; 而 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{i})$ 和 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{a})$ 的酸量较低, 可能是由于较小的比表面积引起锰氧

表 1 催化剂织构性质及总酸量

Table 1 Texture properties and total acid of catalysts

Catalyst	Specific surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Average pore size /nm		Acid value
$\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (i)	25.20	0.08	10.8	$8.18/\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2}$	$206.2/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (a)	103.32	0.22	6.2	$6.22/\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2}$	$643.5/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (c)	183.56	0.25	4.3	$5.29/\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2}$	$970.8/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

化物团聚,从而减少了催化剂的 Lewis 酸性位,但由于 3 种方法 Mn 的负载量相同,因此比表面积较小的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (i) 和 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (a) 催化剂单位面积上酸量多于 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (c),也说明两种方法制备的催化剂表面形成了锰氧化物团聚,从而造成单位面积上总酸量相对较多。在 SCR 反应时, NH_3 主要吸附于 Mn 提供的 Lewis 酸性中心^[9],因此在催化剂用量相同情况下,一般酸量值越大,酸性中心越多,催化剂对 NH_3 的吸附能力越强。

2.2 催化剂 XRD 表征

图 4 为 3 种方法制备的催化剂的 XRD 谱图。由图可知, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (c) 催化剂只出现了单一的锐钛矿型 TiO_2 的 X 射线衍射峰,表明 MnO_x 在载体表面高度分散,形成了无定形结构。在 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (i) 和 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (a) 催化剂的衍射图谱中,除 TiO_2 特征峰以外还出现了代表锰氧化物的特征峰,分别为 Mn_2O_3 、 Mn_5O_8 和 Mn_3O_4 ,表明这两个样品中 Ti 和 Mn 的相互作用要弱于 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (c),锰氧化物发生聚集。因此也可以解释 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (c) 总酸性位多于 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (i) 和 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (a),而单位面积酸量却较小。高分散的 Mn_2O_3 是 Mn/TiO₂ 催化剂主要的活性相^[9]。相关研究表明,提高锰氧化物在催化剂中的分散度,促进无定形态锰氧化物的生成^[10],能显著提高催化剂的脱硝活性,而锰氧化物的晶体会降低催化剂的脱硝性能^[11]。

2.3 催化剂 FTIR 表征

3 种方法制备的催化剂的傅里叶红外光谱如图 5 所示。样品在 1640 cm^{-1} 处均出现红外吸收峰,该峰归属于样品中水的 O—H 键伸缩振动^[12]。 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (i) 样品在 900 cm^{-1} 处的吸收峰, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (a) 样品在 1070 cm^{-1} 处的吸收峰均是由 M—O 键振动引起的^[13],与 XRD 图谱显示的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (i) 和 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (a) 样品中出现锰氧化物晶体的结果一致。3 个样品均在 $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 区域出现了宽吸收峰,这 3 个吸收峰 (550 、

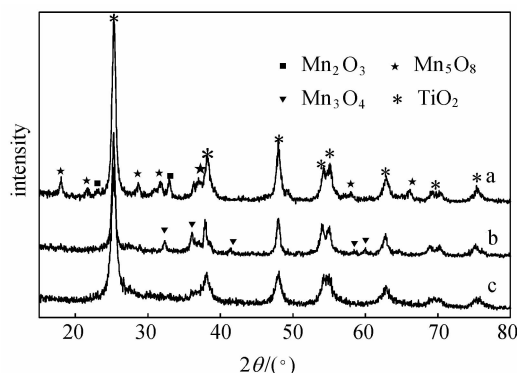


图 4 催化剂的 XRD 图

Fig. 4 XRD spectra of three catalysts

a— $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (a); b— $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (i);
c— $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (c)

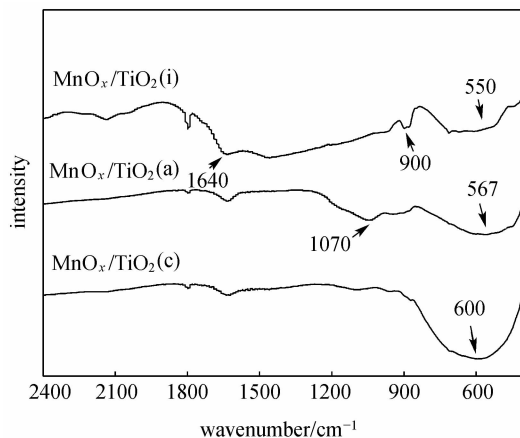


图 5 样品 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of samples

567 、 600 cm^{-1}) 归属于锐钛矿型 TiO_2 的吸收峰。从图中可以观察到,相对于浸渍法和沉积法,共沉淀法会使制备的催化剂中 TiO_2 的吸收峰向更高的波段迁移,相关研究表明, Mn 与 Ti 之间相互作用越强, TiO_2 的键能越大, TiO_2 的吸收峰则会向更高的波段迁移^[14]。这说明共沉淀法使催化剂中 Mn 与 Ti 之间的相互作用增强。

2.4 催化剂的 TPR 表征

SCR 反应活性与催化剂表面的氧化还原性能

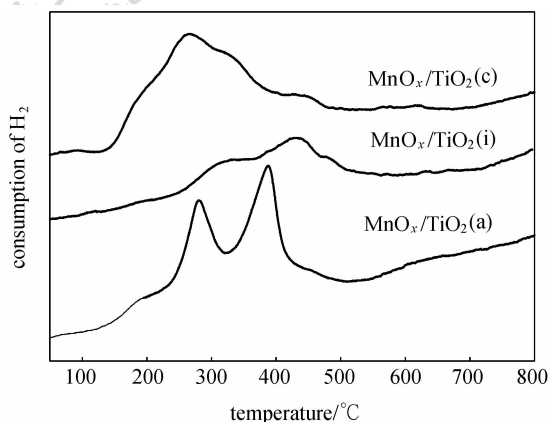


图 6 催化剂的 TPR 谱图

Fig. 6 TPR spectra of three catalysts

密切相关。强氧化还原性能可提高 NO 向 NO₂ 转化的氧化速率以及反应的活性^[15]。因此 SCR 实验中，催化剂的氧化还原能力是影响催化剂活性的一个重要因素。

为了研究催化剂的低温选择性催化还原活性，对样品进行了 H₂-TPR 表征（图 6）。从图 6 中可知，MnO_x/TiO₂(i) 催化剂在 322°C 和 436°C 时出现两个还原峰，第 1 个峰为 Mn⁴⁺ 被还原为 Mn^{8/3+}，第 2 个峰是 Mn^{8/3+} 进一步被还原为 Mn²⁺^[16]。从图中可知，MnO_x 在 TiO₂ 表面的存在形态是不同的，沉积法制备出现两个还原峰，低温还原峰可归属为表面氧（α 氧）脱除，高温为 MnO_x 体相晶格氧（β 氧）脱除。而共沉淀制备的催化剂只出现一个低温还原峰，表明了 MnO_x 高度分散在载体表面，氧物种主要以 α 氧形式存在。许多文献均表明，α 氧是氧化-还原（redox）过程中主要的活性氧^[17-18]。

2.5 催化剂脱硝活性

温度对催化剂脱硝活性的影响如图 7 所示。可以明显看出，低温时 MnO_x/TiO₂(c) 催化剂具有最高的 NO 去除率，120°C 时脱硝率即可达 80% 以上，140°C 时转化率达到 92.9%。而 MnO_x/TiO₂(a) 要达到相同的去除率所需温度要在 180°C 以上，MnO_x/TiO₂(i) 在低温（180°C 以下）时的活性很低，NO 去除率一直在 60% 以下。根据 Tang 等^[19] 研究报道，结合 XRD、FTIR 表征结果可知，锰氧化物催化剂的催化活性主要由氧化态和结晶度决定，无定形态的锰氧化物可以提高催化剂的脱硝活性，Mn₂O₃、Mn₅O₈ 和 Mn₃O₄ 晶体则会降低催化剂的脱硝活性。

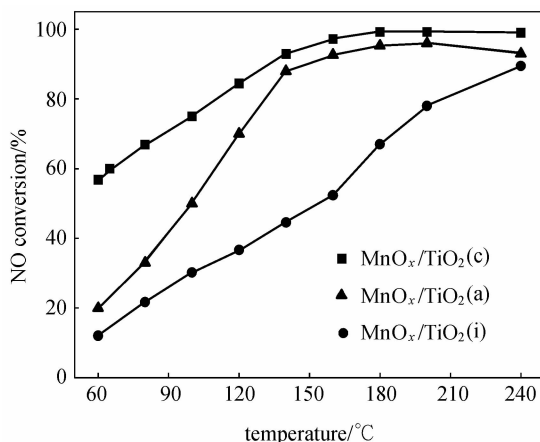


图 7 3 种方法制备的催化剂脱硝活性

Fig. 7 NO conversion of catalysts with three methods ($[NO] = 670 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, molar ratio of NH_3/NO 1, O_2 5% (vol), $GHSV = 60000 \text{ h}^{-1}$)

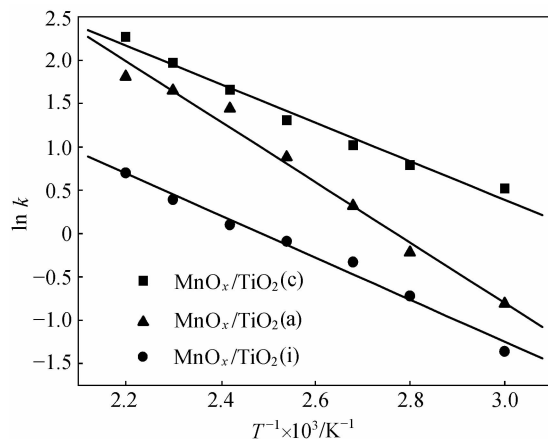


图 8 催化剂 Arrhenius 曲线

Fig. 8 Arrhenius plots of catalyst

许多研究结果表明 SCR 反应是按 Eley-Rideal 机理进行的^[20]，吸附于催化剂表面的 NH₃ 与气相中的 NO 相互作用促使反应进行，反应为一级反应。反应速率方程为

$$r_{NO} = -k[NO]$$

其中反应速率常数可表示为

$$k = \frac{F_0 \ln(1-x)}{V_{cat}}$$

式中 F_0 为气体流量， $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ； V_{cat} 为催化剂体积， m^3 ； x 为 NO 反应转化率。

根据反应速率常数与温度关系，在一般情况下，可表示成 Arrhenius 方程的形式

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

在相同条件下，SCR 反应中共沉淀法制备的催化剂所需活化能 E_a 为 $18.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，浸渍法

E_a 为 $29.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 沉积法 E_a 为 $20.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可见 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ (c) 催化剂所需活化能要小于其他两种催化剂, 具有更好的低温活性。

3 结 论

以 TiO_2 为载体, MnO_x 为活性组分, 采用浸渍法、沉积法和共沉淀法制备了用于低温 SCR 的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂。研究发现, 共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂具有最大的比表面积、孔体积和总酸量。 MnO_x 可以在载体表面高度分散, 活性组分与载体之间存在强相互作用。脱硝性能测试表明, 共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂表现出最好的低温活性。

References

- [1] Liu Wei (刘炜), Tong Zhi (童志), Luo Jie (罗婕). Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Ce-Mn/ TiO_2 catalyst. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2006, **26** (8): 1240-1243
- [2] Wei Zhengle (韦正乐), Huang Bichun (黄碧纯), Ye Daiqi (叶代启). Review of catalysts for low-temperature SCR of NO_x . *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2007, **26** (3): 320-322
- [3] Shen Boxiong (沈伯雄), Wang Chengdong (王成东), Guo Binbin (郭宾彬). Low temperature selective catalytic reduction (SCR) technology and engineering application. *Power System Engineering* (电站系统工程), 2006, **22** (5): 30-34
- [4] Liu Yue (刘越), Jiang Boqiong (江博琼), Wu Zhongbiao (吴忠标). The role of NH_3 in the low-temperature selective catalytic reduction of NO over $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2008, **28** (4): 671-675
- [5] Donovan A P, Balu S U, Panagiotis G S. TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 (I): Evaluation and characterization of first row transition metals. *Journal of Catalysis*, 2004, **221** (2): 421-431
- [6] Sounak Roy, Viswanath B, Hegde M S. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{Ti}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu). *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112** (15): 6002-6012
- [7] Huang H Y, Yang R T. Removal of NO by reversible adsorption on Fe-Mn based transition metal oxides. *Langmuir*, 2001, **17** (16): 4997-5003
- [8] Wu Bijun, Liu Xiaoqin, Xiao Ping. TiO_2 supported binary metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *Chem. RES. Chinese Universities*, 2008, **24** (5): 618-619
- [9] Wu Bijun (吴碧君), Liu Xiaoqin (刘晓勤), Xiao Ping (肖萍). Catalytic performance and mechanism of Mn-Fe/ TiO_2 for low-temperature selective reduction of NO with NH_3 . *Proceedings of the CSEE* (中国电机工程学报), 2007, **27** (17): 53-55
- [10] Jiang Boqiong, Liu Yue, Wu Zhongbiao. Low-temperature selective catalytic reduction of NO on Mn/ TiO_2 prepared by different methods. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162** (2): 1249-1254
- [11] Qi G, Yang R T. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH_3 over MnO_x - CeO_2 catalyst. *Journal of Catalysis*, 2003, **217** (2): 434-441
- [12] Othman I, Mohamed R M, Ibrahim F M. Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **189** (1): 82-83
- [13] Harizanov O, Ivanova T, Harizanova A. Study of sol-gel TiO_2 and TiO_2 -MnO obtained from a peptized solution. *Materials Letters*, 2001, **49** (3): 165-171
- [14] Mohamed M M, Othman I, Mohamed R M. Synthesis and characterization of $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **191** (2): 157-158
- [15] Qi G S, Yang R T, Chang R. MnO_x - CeO_2 mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures. *Appl. Catal. B*, 2004, **51** (2): 93-106
- [16] Lin Tao (林涛), Zhang Qiulin (张秋林), Li Wei (李伟). Monolith manganese-based catalyst supported on ZrO_2 - TiO_2 for NH_3 -SCR reaction at low temperature. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2008, **24** (7): 1129-1131
- [17] Feng Shaojie, Yi Jianxin. TPD/TPR investigation of the stabilization of Fe doping for $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. *Journal of Anhui Institute of Architecture & Industry*, 2006, **14** (2): 45-48
- [18] Luo Mengfei, Zhu Bo, Zhou Liehua. Study of Ag/ γ - Al_2O_3 catalyst by TPR and TPD. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1996, **24** (3): 198-201
- [19] Tang Xiaolong, Hao Jiming, Xu Wenguo. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods. *Catalysis Communications*, 2007, **8** (3): 329-334
- [20] Wu Zhongbiao, Jiang Boqiong, Liu Yue. Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ prepared by sol-gel method. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **145** (3): 488-494