

MnZSM-5 催化剂上 NH₃-SCR 反应机理的研究

李宝忠^{1*}, 王宽岭^{1*}, 李英霞²

(1. 中国石油化工股份有限公司 大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045;

2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 通过密度泛函理论(DFT)计算对 Mn/ZSM-5 催化剂上 NH₃-SCR (Selective Catalytic Reduction) 反应机理进行了理论研究. 一种为气态 NO 直接参与反应的 E-R 机理, NO 分子与 [NH₂] 反应生成中间体 [NH₂NO], 该反应路径的能垒为 185.05 kJ/mol; 另一种为吸附态 NO 参与反应的 L-H 机理, [NO] 与 [NH₃] 反应生成 [NH₂NO], 该反应路径的能垒为 190.27 kJ/mol. 在一定温度下 Mn/ZSM-5 催化剂上 NH₃-SCR 两种机理的反应能垒十分接近, 遵循两种机理的反应能够同时进行.

关键词: NH₃-SCR; 脱硝; 催化剂

中图分类号: O643

文献标志码: A

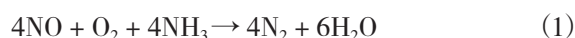
DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.04.002

化石燃料的燃烧过程中会产生大量的氮氧化物(NO_x), 特别是工业生产中窑炉的燃烧和机动车尾气排放, 这对人体和环境造成了严重的影响, 因此 NO_x 排放控制的重要性不容忽视^[1-2]. NO_x 主要包括 NO、NO₂、N₂O、N₂O₅ 等, 其中 NO 为主要成分, 约占 90%~95%, 目前 NH₃ 选择性催化还原(NH₃-SCR) 是最有效且应用最广的 NO_x 控制方法^[3-5]. NH₃-SCR 技术的核心就是脱硝催化剂, 锐钛矿 TiO₂ 负载氧化钒是 NH₃-SCR 反应的传统催化剂, 但由于氧化钒具有毒性, 反应条件要求较高, 应用受到限制. 因此, 开发绿色环保、高效无毒、来源广泛的新型催化剂是脱硝反应的技术关键, 其中, 锐钛矿 TiO₂ 负载型过渡金属和稀土金属基低温脱硝催化剂是研究的热点, 理论和应用研究取得了重大进展^[6-7].

近些年, 分子筛负载金属氧化物催化剂显示出高催化活性和 N₂ 选择性, 作为 NH₃-SCR 反应催化剂的潜力股受到广泛关注^[8-10]. Mn 因半充满状态的电子排布具有较强的氧化还原能力, 负载型锰基催化剂在 NH₃-SCR 反应中更是体现出优异的催化能力. 较多研究者对分子筛负载锰基催化剂在 NH₃-SCR 反应中的应用进行了大量实验研究^[11-13], 如, Lou 等^[11] 研究了焙烧温度对采用沉淀法制备出的 Mn/ZSM-5 催化剂表面活性物种的影响, 结果表明 300 °C 时

可得到活性最高的 Mn/ZSM-5, 该温度下 Mn 主要以 Mn₃O₄ 和非晶型 MnO₂ 形态存在于催化剂表面, 其在表面的富集使得催化剂活性优越. 研究证明 Mn 基催化剂具有良好的催化活性和催化选择性, 但在反应机理研究方面需要进一步研究, NO 和 NH₃ 在催化剂上吸附状态、形成的重要中间体、遵循的反应机理需要明晰, 反应过程中的中间产物活化转化过程仍需探究. 我们将从分子层面上对 Mn/ZSM-5 催化剂上 NH₃-SCR 反应机理进行理论研究.

NH₃-SCR 反应是指 NO_x 在还原剂作用下反应生成无污染的 N₂ 和 H₂O, 反应方程式见(1)、(2):



Mao 等^[14] 对 Cu-SAPO-34 催化剂上 NH₃-SCR 反应机理进行了理论研究, 认为该反应是一个氧化还原过程, 伴随着铜离子的氧化还原, NO_x 被还原为 N₂ 和 H₂O. 经大量实验和理论研究工作, 目前得到广泛认可的机理分为两种, Eley-Rideal(E-R) 机理和 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 机理^[15-16], E-R 机理为气态 NO 直接加入反应, 而 L-H 机理为气态 NO 先在活性位上吸附活化, 而后再在 NH₃-SCR 反应中发挥作用. E-R 机理和 L-H 机理的本质差异在于 NO 分子参加反应的形式, 如气态、吸附态等.

收稿日期: 2022-04-05; 修回日期: 2022-06-10.

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助项目(320040)(Project supported by China Petroleum and Chemical Corporation(320040)).

作者简介: 李宝忠(1969-), 男, 高级工程师, 主要从事石化环保技术(Li Bao-zhong(1969-), male, senior engineer, mainly engaged in the petrochemical environmental protection technology).

* 通信联系人, E-mail: wangkuanling.fshy@sinopec.com; E-mail: libaozhong.fshy@sinopec.com.

Yu等^[17]通过实验的方式对分子筛SAPO-34负载MnO_x催化剂上NH₃-SCR反应机理进行了系列研究,认为NH₃-SCR反应中还原剂NH₃吸附活化后形成的[NH₂]是反应的关键,气相NO与吸附态[NO]均能与之反应,因此认为可能存在遵循E-R机理或L-H机理的两条反应路径.Chen等^[18]对采用凝胶法制备的Mn/TiWO_x和Mn/TiO₂催化剂上NH₃-SCR反应进行研究时,发现吸附态的NH₃比吸附态的NO_x消耗得快得多,推断吸附态的NH₃更易与气态NO_x反应,即反应遵循E-R机理.

因实验存在一定局限性,无法从分子层面剖析反应机理,因此可在实验的基础上,从微观层面对NH₃-SCR反应可能存在的反应机理进行理论计算,加深研究者对其理解和掌握,从而更有针对性和目的地开发无毒高效的新型催化剂.

1 实验部分

所有计算均利用高斯09程序^[19]中密度泛函理论(DFT)B3LYP进行,活性组分Mn使用SDD基组,其余原子使用6-31G**基组.出于计算耗时和精度考虑,载体ZSM-5分子筛计算模型截取直筒形双5T元环^[20-22],如图1(a)所示.理论研究表明ZSM-5中T12位活性性质独特,硅铝取代后得到的结构最优^[17,23-25],该载体中T9、T12位上进行硅铝取代,使其带有2个负电荷,Si、Al上悬空键由H饱和,Si—H键长0.1460 nm,O—H键长0.1000 nm,为保持分子筛构型稳定,计算过程中,所有Si—H和O—H键处于固定状态,这模拟了沸石框架有限的刚性^[20,26].(MnO)²⁺通过桥氧负载在ZSM-5上,整个体系呈中性,模型见图1(b)^[20].模拟过程中所有过渡态结构均通过IRC验证.

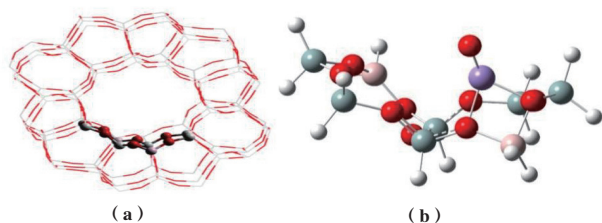


图1 优化后结构

Fig.1 Optimized structure

(a)ZSM-5;(b)Z²⁺[MnO]²⁺

反应气体分子的吸附能如式(3)所示:

$$\Delta E_{\text{ad}} = E_{\text{molecule/cluster}} - E_{\text{cluster}} - E_{\text{molecule}} \quad (3)$$

式中 $E_{\text{molecule/cluster}}$ 为带有吸附分子的团簇的能量, E_{cluster} 为催化剂Z²⁺[MnO]²⁺的能量, E_{molecule} 为吸附分子NH₃、NO等的能量.

2 结果与讨论

2.1 气体分子在Mn/ZSM-5催化剂上的吸附

进一步优化了气态NH₃和NO分别在Z²⁺[MnO]²⁺模型上的吸附,具体结果如图2所示,分别记为Z²⁺[MnO-NH₃]²⁺和Z²⁺[MnO-NO]²⁺,计算了吸附后的吸附能(E_{ads}, kJ/mol)、键长(d, nm)和Mulliken(q, e)电荷,具体结果如表1所示.计算结果说明: NH₃通过N端吸附于Z²⁺[MnO]²⁺上, Mn—N键长0.202 nm, 吸附放热243.69 kJ/mol. 电子由NH₃向催化剂表面转移的数量为0.246 e, N原子和H原子的相互作用由于失去电子而变弱, N—H键的键长发生微量的伸长, N—H键被活化. NO通过N端在Z²⁺[MnO]²⁺上吸附, Mn—N键长0.169 nm, 吸附放热210.09 kJ/mol. 电子由NO向催化剂表面转移数量为0.128 e, 失电子后, N原子和O原子的相互作用减弱, N—O键(0.115 nm)发生微量增长至0.117 nm, 被活化, 但吸附强度低于NH₃, 因此, 在Z²⁺[MnO]²⁺催化剂表面,

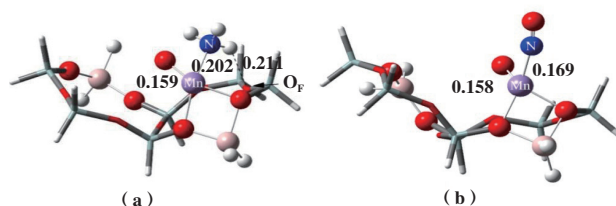


图2 优化后的分子吸附模型

Fig.2 Optimized molecular adsorption model

(a)Z²⁺[MnO-NH₃]²⁺;(b)Z²⁺[MnO-NO]²⁺

NH₃更易吸附活化.

2.2 NH₃-SCR反应机理在Mn/ZSM-5催化剂上的研究

根据表1中气体分子的吸附结果可知, NH₃在催化剂上的吸附强度略高于NO, 则可认为在Z²⁺[MnO]²⁺上起始步骤为NH₃的吸附. 基于此, 我们分别遵循E-R、L-H机理对Z²⁺[MnO]²⁺上的脱硝反应机理进行探究.

2.2.1 遵循E-R机理的路径1

按照E-R机理设计并完善反应路径1, 即: NH₃-(ads) → NH₂-(ads) → NH₂-(ads)+NO(g) → NH₂NO-(ads) → NHNOH(ads) → N₂+H₂O, 涉及的基元反应如式(4)–(9)所示:

表 1 NH₃、NO 分别在 Z²⁺[MnO]²⁺ 吸附后的键长(nm)、Mulliken 电荷(q, e)和吸附能(kJ/mol)

Table1 Bond length (d, nm), Mulliken charge (q, e) and adsorption energy (E_{ads}, kJ/mol) of NH₃ and NO after Z²⁺[MnO]²⁺ adsorption

	Z ²⁺ [MnO] ²⁺	Z ²⁺ [MnO-NH ₃] ²⁺	Z ²⁺ [MnO-NO] ²⁺
d _{Mn-N}	—	0.202	0.169
d _{Mn-O}	0.159	0.159	0.158
d _{O F-H}	—	0.212	—
q _{NH₃/NO}	0.000	0.246	0.128
q _{Mn}	0.734	0.646	0.605
q _O	-0.210	-0.212	—
d _{O F}	-0.833	-0.872	—
E _{ads}	—	-243.690	-210.090

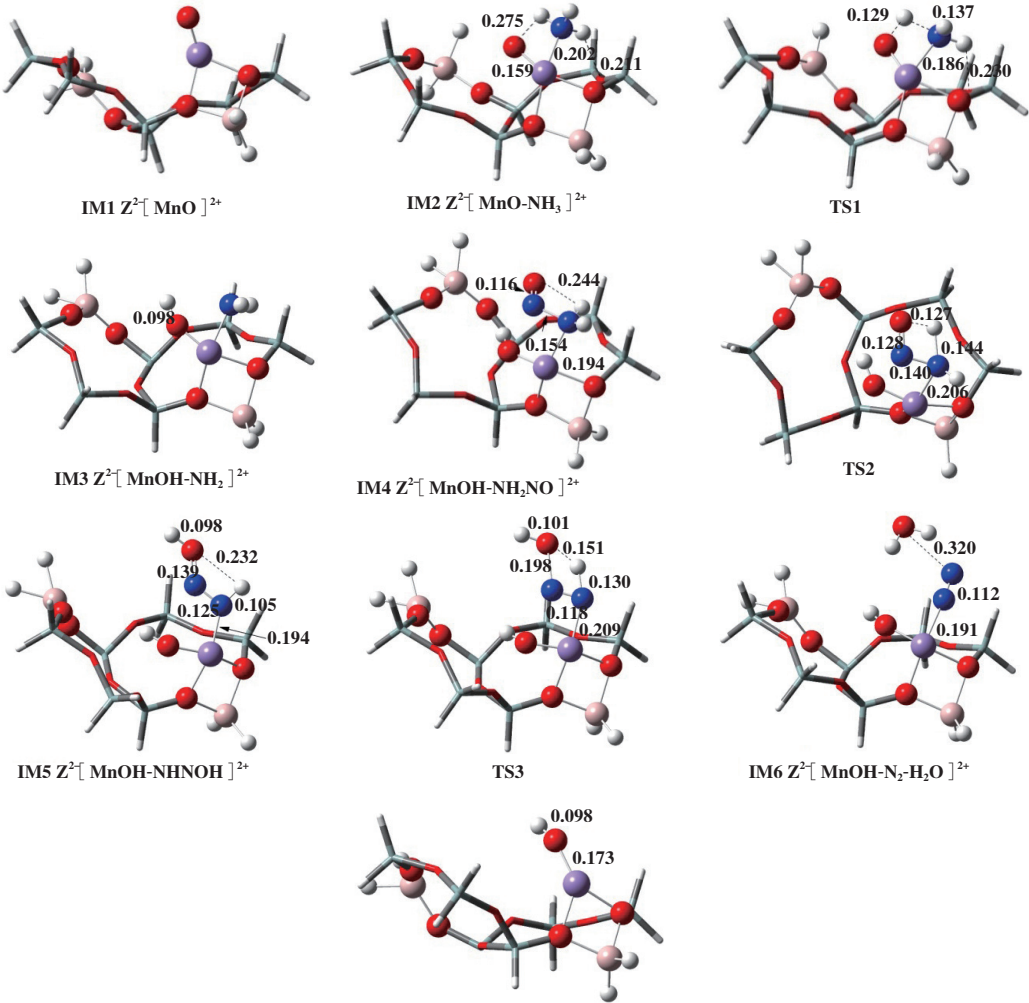
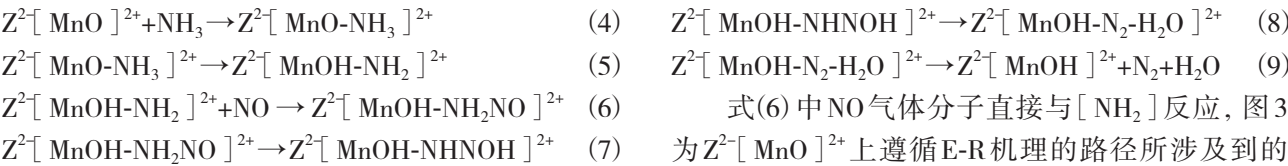


图 3 遵循E-R 机理的反应路径 1

Fig.3 Reaction path 1 following E-R mechanism

所有物种的优化结构, 图4是此反应路径对应的能垒图, 表2是各基元反应的反应热和能垒.

反应始于NH₃分子的吸附, NH₃以N端吸附于Mn上, 形成稳定构型Z²⁺[MnO-NH₃]²⁺(IM2), N—Mn键长0.202 nm, 放热243.69 kJ/mol. [NH₃]中一

个H原子经过过渡态TS1转移至末端氧上形成Z²⁺[MnOH-NH₂]²⁺(IM3), 其中N—H键距离由0.102拉长至0.137最后为0.351 nm. 而末端O与H形成O—H键, 其距离由起始的0.275缩短至0.129 nm, 最终缩短为0.098 nm, 该过渡态反应能垒为185.05 kJ/

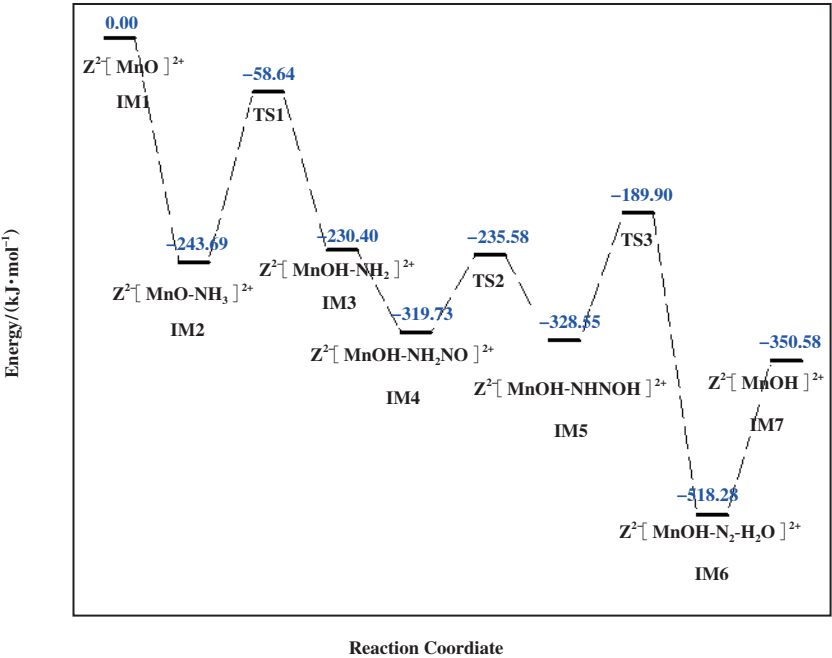


图4 遵循E-R机理的反应路径1的能垒图

Fig.4 Energy barrier diagram of reaction path 1 following E-R mechanism

表2 遵循E-R机理的反应路径1的所有基元反应

Table 2 All elementary steps of reaction path 1 following E-R mechanism

Elementary reaction	Heat of reactions /(kJ·mol ⁻¹)	Energy barrier /(kJ·mol ⁻¹)
Z ²⁺ [MnO] ²⁺ + NH ₃ → Z ²⁺ [MnO-NH ₃] ²⁺	-243.69	—
Z ²⁺ [MnO-NH ₃] ²⁺ → TS1 → Z ²⁺ [MnOH-NH ₂] ²⁺	13.29	185.05
Z ²⁺ [MnOH-NH ₂] ²⁺ + NO → Z ²⁺ [MnOH-NH ₂ NO] ²⁺	-89.33	—
Z ²⁺ [MnOH-NH ₂ NO] ²⁺ → TS2 → Z ²⁺ [MnOH-NHNOH] ²⁺	-8.82	84.14
Z ²⁺ [MnOH-NHNOH] ²⁺ → TS3 → Z ²⁺ [MnOH-N ₂ -H ₂ O] ²⁺	-189.73	138.65
Z ²⁺ [MnOH-N ₂ -H ₂ O] ²⁺ → Z ²⁺ [MnOH] ²⁺ + N ₂ + H ₂ O	167.70	—

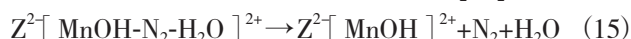
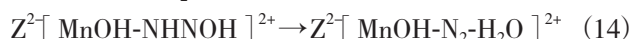
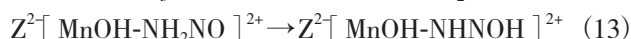
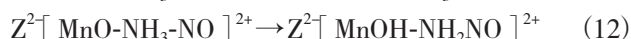
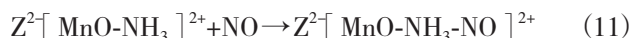
mol. 随后与气相中NO分子反应, 生成N—N键, 键长0.154 nm, 形成重要中间体Z²⁺[MnOH-NH₂NO]²⁺(IM4). 在氢键作用下, 中间体Z²⁺[MnOH-NHNOH]²⁺(IM5)和Z²⁺[MnOH-N₂-H₂O]²⁺(IM6)相继形成, 因氢键作用的存在, 其结构稳定, 通过过渡态TS2和TS3, N—H键断裂, O—H键生成, 两步基元反应需克服的反应能垒分别为84.14和138.65 kJ/mol, 形成的N₂和

H₂O吸附在催化剂表面. 最后Z²⁺[MnOH-N₂-H₂O]²⁺体系吸收167.70 kJ/mol热量后, N₂和H₂O脱附, 形成Z²⁺[MnOH]²⁺(IM7).

2.2.2 遵循L-H机理的路径2

根据L-H反应机理设计并完善反应路径2, 即: NH₃(ads) → NH₃(ads)+NO(ads) → NH₂NO(ads) → NHNOH(ads) → N₂+H₂O, 以分析Z²⁺[MnO]²⁺上的

SCR 反应机理, 涉及的基元反应如式(10)–(15)所示:



式(11)中 NH_3 和 NO 共同在 $\text{Z}^2[\text{MnO}]^{2+}$ 上进行吸附, 明显不同于反应路径1中气相 NO 直接参与反应, 并影响后续反应中的构型. 图5为 $\text{Z}^2[\text{MnO}]^{2+}$ 上遵循 L-H 机理的路径所涉及到的所有物种的优化结构. 反应路径2中所涉及到的系列稳定结构包括: 反应物、过渡态、反应中间体和产物, 图6是此反应路径对应的能垒图, 表3是各基元反应的反应热和

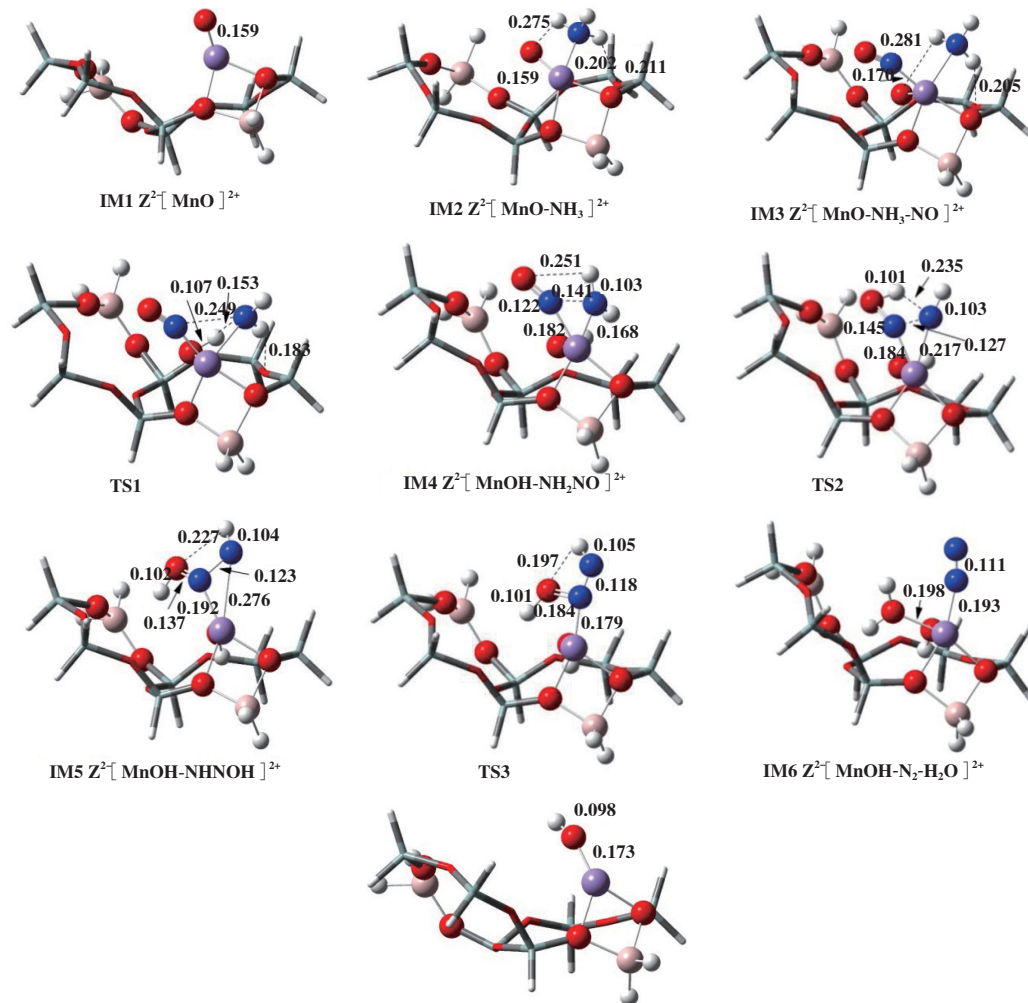


图5 遵循 L-H 机理的反应路径2

Fig.5 Reaction path 2 following L-H mechanism

能垒.

反应以 NH_3 分子的吸附为起始步骤, NH_3 通过 N 端吸附于 Mn 上, 形成 $\text{Z}^2[\text{MnO-NH}_3]^{2+}$ (IM2), N—Mn 键长 0.202 nm, 放热 243.69 kJ/mol. 然后 NO 通过 N 端在 Mn 位上吸附生成 $\text{Z}^2[\text{MnO-NH}_3\text{-NO}]^{2+}$ (IM3), 其中 Mn—N 键长 0.170 nm, 放热 118.59 kJ/mol. 另外, NO 可能通过 O 端吸附在 Mn 上, 但放热较少, 形成的结构不稳定, 不易与 NH_3 反应, 因此 NO 选择以 N 端

吸附. 通过过渡态 TS1 形成重要中间体 $\text{Z}^2[\text{MnOH-NH}_2\text{NO}]^{2+}$ (IM5), 反应能垒为 190.27 kJ/mol, $[\text{NH}_3]$ 中 N—H 断裂, 键长由 0.103 伸长至 0.153 最后为 0.301 nm. 而末端 O 与 H 的距离由 0.281 缩短至 0.107 最后为 0.097 nm, 形成 O—H 键. 虽然该能垒较高, 但 NH_3 和 NO 的吸附放出大量热量, 有利于该反应的进行. 通过过渡态 TS2 和 TS3, 中间体 $\text{Z}^2[\text{MnOH-NHNOH}]^{2+}$ (IM5) 和 $\text{Z}^2[\text{MnOH-N}_2\text{-H}_2\text{O}]^{2+}$ (IM6) 相继形成. 反应

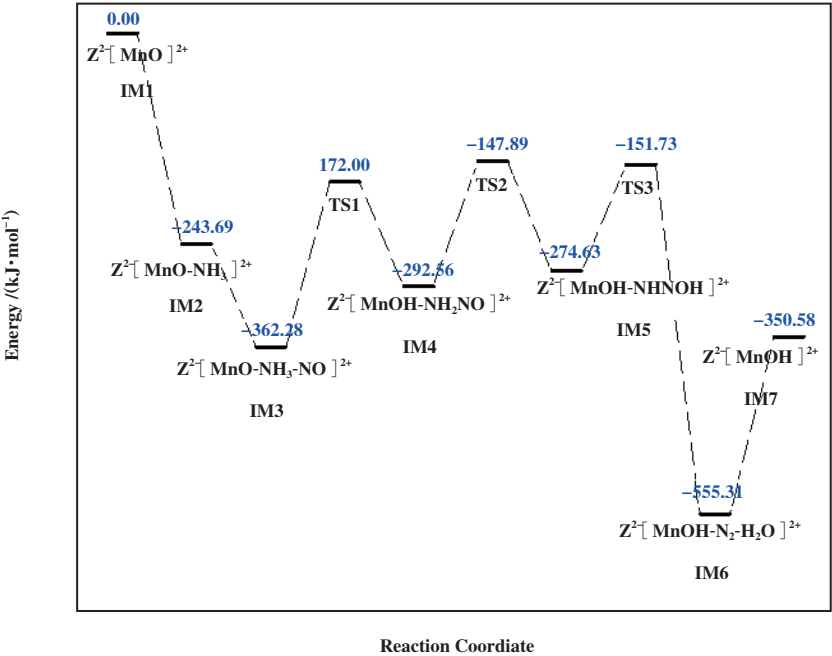


图 6 遵循 L-H 机理的反应路径 2 的能垒图

Fig.6 Energy barrier diagram of reaction path 2 following L-H mechanism

表 3 遵循 L-H 机理的反应路径 2 的所有基元反应

Table 3 All elementary steps of reaction path 2 following L-H mechanism

Elementary reaction	Heat of reactions /(kJ·mol ⁻¹)	Energy barrier /(kJ·mol ⁻¹)
$Z^2[MnO]^{2+} + NH_3 \rightarrow Z^2[MnO-NH_3]^{2+}$	-243.69	-
$Z^2[MnO-NH_3]^{2+} + NO \rightarrow Z^2[MnO-NH_3-NO]^{2+}$	-118.59	-
$Z^2[MnO-NH_3-NO]^{2+} \rightarrow TS1 \rightarrow Z^2[MnOH-NH_2NO]^{2+}$	68.89	190.27
$Z^2[MnOH-NH_2NO]^{2+} \rightarrow TS2 \rightarrow Z^2[MnOH-NHNOH]^{2+}$	17.93	144.67
$Z^2[MnOH-NHNOH]^{2+} \rightarrow TS3 \rightarrow Z^2[MnOH-N_2-H_2O]^{2+}$	-280.69	122.89
$Z^2[MnOH-N_2-H_2O]^{2+} \rightarrow Z^2[MnOH]^{2+} + N_2 + H_2O$	204.74	-

能垒分别为 144.67 和 122.89 kJ/mol, NH_2NO 中的两个 H 相继和 O 接近, 继而发生 N—H 键的断裂, 生成 O—H 键, 反应产物 N_2 和 H_2O 都吸附于 Mn 上. 与反应路径 1 相同, 过渡态 TS2 和 TS3 中形成类四元环结构, 稳定性强. 最后 $Z^2[MnOH-N_2-H_2O]^{2+}$ 体系吸收 204.74 kJ/mol 热量后, N_2 和 H_2O 脱附, 形成 $Z^2[MnOH]^{2+}$ (IM7).

3 结论

研究了 NH_3 -SCR 在 $Z^2[MnO]^{2+}$ 分子筛催化剂表面的反应机理. 通过密度泛函理论模拟计算了可

能存在的两种反应路径, 分别遵循 E-R 机理和 L-H 机理, 得出以下主要结论:

1. 相较 NO , NH_3 在 $Z^2[MnO]^{2+}$ 上的吸附结构最稳定, 因此在脱硝反应中易优先发生;
2. 路径 1 遵循 E-R 机理, NO 气体分子直接参与反应, 与 $[NH_2]$ 形成中间体 $[NH_2NO]$, 经过构型变化形成中间体 $[NHNOH]$, 最终分解为 N_2 和 H_2O , 该反应过程中速控步为 $Z^2[MnO-NH_3]^{2+} \rightarrow Z^2[MnOH-NH_2]^{2+}$, 反应能垒为 181.20 kJ/mol;
3. 路径 2 遵循 L-H 机理, NH_3 与 NO 分子都先吸附在催化剂表面, 活化后的吸附态 $[NO]$ 与 $[NH_2]$

反应形成中间体[NH₂NO], 后续机理与路径1相近, 该反应过程中速控步为 $Z^{2-}[MnO-NH_3-NO]^{2+} \rightarrow Z^{2-}[MnOH-NH_2NO]^{2+}$, 反应能垒为 186.97 kJ/mol;

4. 反应路径1中的速控步及其他基元反应需要克服的能垒相对较低, 则 $Z^{2-}[MnO]^{2+}$ 上 NH₃-SCR 反应更倾向于遵循 E-R 机理. 反应路径2中速控步的能垒较高, 需依靠 NH₃ 和 NO 的吸附热量来克服, 则低温下 $Z^{2-}[MnO]^{2+}$ 催化剂上 NH₃-SCR 反应易通过 L-H 机理进行. 同时遵循 E-R 机理和 L-H 机理的反应路径的速控步骤能垒相近, 在一定温度下可以同时遵循两种机理进行反应.

参考文献:

- [1] a. Xie Wang-wang(谢旺旺), Zhou Guang-he(周广贺), Zhang Xiao-hong(张晓虹), *et al.* Research progress of attapulgite application in flue gas SCR denitration catalytic reaction (凹凸棒石在烟气SCR脱硝催化反应中的应用研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(6): 546–558.
- b. Zhang Juan(张娟), Wu Peng(吴鹏), Li Guo-bo(李国波), *et al.* Study on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over silicon-free residue carbon catalysts doped with Mn-Ce-M (Mn-Ce-M 复合改性无硅残渣炭催化剂的 NH₃ 选择性还原 NO 性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(3): 207–220.
- c. Ding Xin(丁鑫), Li Guo-bo(李国波), Huang Jun(黄俊), *et al.* Study on denitration reaction mechanism of Pd modified multiactive site catalyst NH₃-SCR (Pd 改性多活性位点催化剂 NH₃-SCR 脱硝反应机理研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(1): 1–11.
- [2] Qiao Ming(乔明), Zhang Ji-yi(张继义), Zong Lu-yao(宗路遥), *et al.* Research progress in catalytic denitrification performance: The catalyst type, preparation methods and activity (催化脱硝技术研究进展—催化剂的种类、制备方法及其催化活性) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(2): 165–181.
- [3] a. Wu Z, Jiang B, Liu Y, *et al.* Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on MnO_x/TiO₂ prepared by sol-gel method [J]. *J Hazard Mater*, 2007, **145**(3): 488–494.
- b. Li Ke-zhi(李柯志), Luo He(罗河), Zhao Ran(赵冉), *et al.* Research on the influence of calcined titanium dioxide to the newly-produced selective catalytic reduction catalyst and the mechanism (具焙烧服役史钛白粉对新制脱硝催化剂活性影响机制研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(5): 415–424.
- [4] Tang Nan(唐南), Huang Yan(黄妍), Li Yuan-yuan(李元元), *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-Mn catalysts prepared by hydrothermal method (水热法制备铁锰催化剂脱硝性能及抗水抗硫性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(3): 240–248.
- [5] Mhamdi M, Ghorbel A, Delahay G. Influence of the V+Mo/Al ratio on vanadium and molybdenum speciation and catalytic properties of V-Mo-ZSM-5 prepared by solid-state reaction [J]. *J Catal*, 2009, **142**(3): 239–244.
- [6] Han L, Cai S, Gao M, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ by using novel catalysts: State of the art and future prospects [J]. *Chem Rev*, 2019, **119**(19): 10916–10976.
- [7] Yang Yang(杨洋), Hu Zhun(胡准), Mi Rong-li(米容立), *et al.* Effect of Mn loading on the catalytic performance of nMnO_x/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR (Mn 负载量对 nMnO_x/TiO₂ 催化剂 NH₃-SCR 催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 313–325.
- [8] Delahay G, Valade D, Guzman-Vargas A, *et al.* Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods [J]. *Appl Catal B Environ*, 2005, **55**(2): 149–155.
- [9] Shi X, He H, Xie L. The effect of Fe species distribution and acidity of Fe-ZSM-5 on the hydrothermal stability and SO₂ and hydrocarbons durability in NH₃-SCR reaction [J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(4): 649–656.
- [10] Falsig H, Vennestrom P N R, Moses P G, *et al.* Activation of oxygen and NO in NH₃-SCR over Cu-CHA catalysts evaluated by density functional theory [J]. *Top Catal*, 2016, **59**(8/9): 861–865.
- [11] 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 Surf Sci*, 2014, **307**(6): 382–387.
- [12] Mu W, Zhu J, Zhang S, *et al.* Novel proposition on mechanism aspects over Fe-Mn/ZSM-5 catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperature: Rate and direction of multifunctional electron-transfer-bridge and in-situ DRIFTS analysis [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(20): 7532–7548.
- [13] Li J, Yang C W, Zhang Q, *et al.* Effects of Fe addition on the structure and catalytic performance of mesoporous Mn/Al-SBA-15 catalysts for the reduction of NO with ammonia [J]. *Catal Commun*, 2015, **62**(3): 24–28.
- [14] Mao Y, Wang Z, Wang H F, *et al.* Understanding catalytic

- reactions over zeolites: A density functional theory study of selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 over Cu-SAPO-34 [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(11): 7882–7891.
- [15] Kijlstra W S, Brands D S, Poels E K, *et al.* Kinetics of the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts at low temperature [J]. *Catal Today*, 1999, **50**(1): 133–140.
- [16] Prvulescu V I, Grange P, Delmon B. Catalytic removal of NO [J]. *Catal Today*, 1998, **46**(4): 233–316.
- [17] Yu C, Huang B, Dong L, *et al.* In situ FT-IR study of highly dispersed MnO_x /SAPO-34 catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Catal Today*, 2017, **281**(3): 610–620.
- [18] Chen Q L, Guo R T, Wang Q S, *et al.* The catalytic performance of Mn/TiWO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Fuel*, 2016, **181**(5): 852–858.
- [19] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, *et al.* Gaussian 09, Revision A.1. 2009.
- [20] Li Bao-zhong(李宝忠), Wang Kuan-ling(王宽岭), Li Ying-xia(李英霞). Study on deactivation mechanism of $\text{Mn}/\text{ZSM}-5$ catalyst in NH_3 -SCR reaction(NH_3 -SCR 反应中 $\text{Mn}/\text{ZSM}-5$ 催化剂失活机理的研究) [J]. *Contem Chem Ind*(当代化工), 2022, **51**(5): 1044–1048.
- [21] He M, Zhang J, Sun X, *et al.* The oretical study on methane oxidation catalyzed by $\text{Fe}/\text{ZSM}-5$: The significant role of water on binuclear iron active sites [J]. *J Phys Chem C*, 2016, **120**(11): 27422–27429.
- [22] Kurnaz E, Fellah M, Onal I. A density functional theory study of C-H bond activation of methane on abridge site of M-O-M-ZSM-5 clusters (M = Au, Ag, Fe and Cu) [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2011, **138**(1/3): 68–74.
- [23] Kijlstra W S, Branda D S, Poels E K, *et al.* Kinetics of the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts at low temperature [J]. *Catal Today*, 1999, **50**(1): 133–140.
- [24] Zhao Xiao-chuan(赵小川). Insights into the mechanism for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 on $\text{Mn}/\text{ZSM}-5$: A DFT study($\text{Mn}/\text{ZSM}-5$ 催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO_x 反应机理的密度泛函理论研究) [D]. Taiyuan(太原): Taiyuan University of Technology(太原理工大学), 2017.
- [25] Ettireddy P R, Ettireddy N, Boningari T, *et al.* Investigation of the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over Mn/TiO_2 catalysts through transient isotopic labeling and in situ FT-IR studies [J]. *J Catal*, 2012, **292**(8): 53–63.
- [26] Inomata M, Miyamoto A, Murakami Y. Mechanism of the reaction of NO and NH_3 on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition [J]. *J Catal*, 1980, **62**(1): 140–148.

Study on NH_3 -SCR Reaction Mechanism over $\text{MnZSM}-5$ Catalyst

LI Bao-zhong^{1*}, WANG Kuan-ling^{1*}, LI Ying-xia²

(1. Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian 116045, China;

2. State key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The reaction mechanism of NH_3 -SCR over $\text{Mn}/\text{ZSM}-5$ catalyst was studied by density functional theory(DFT) calculations. One is the E-R mechanism in which gaseous NO directly participates in the reaction. NO molecule reacts with [NH_2] to produce intermediate [NH_2NO], and the energy barrier of the reaction path is 185.05 kJ/mol; The other is the L-H mechanism of adsorbed NO participating in the reaction. [NO] reacts with [NH_3] to produce [NH_2NO]. The energy barrier of the reaction path is 190.27 kJ/mol. Because the reaction energy barriers of the two mechanisms are similar, the reactions following the two mechanisms can proceed at a certain temperature.

Key words: NH_3 -SCR; denitration; catalyst