选择性催化氧化含氨废气为氮气的研究进展

孙洪春, 曲振平*

大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024

* 联系人, E-mail: quzhenping@dlut.edu.cn

2020-06-28 收稿, 2020-08-04 修回, 2020-08-04 接受, 2020-08-06 网络版发表

国家自然科学基金(21577014)资助

摘要 氨气作为一种有毒有害气体, 排放到大气中会对人体健康和生态环境产生重要的危害. 选择性催化氧化技术是一种高效且有潜力的氨气处理技术, 将 NH_3 直接转化为 N_2 和 H_2O , 是当前大气污染控制领域研究的热点, 受到人们越来越多的关注. 本文重点介绍了Ag基催化剂、Cu基催化剂在氨氧化反应中的研究进展. 首先综述了载体效应、元素/氧化物掺杂、气氛预处理对Ag基催化剂的影响, 负载型和复合型Cu基催化剂以及整体型催化剂的催化性能及其影响因素. 然后阐述了催化剂上催化氧化 NH_3 的反应机理, 包括NH-HNO机理、 N_2H_4 机理以及iSCR机理, 介绍了基于iSCR机理设计的双功能催化剂的研究进展. 最后对Ag基和Cu基催化剂的研究方向和发展趋势进行了展望.

关键词 氨气, 选择性催化氧化, Ag基催化剂, Cu基催化剂, 反应机理

氨气(NH_3)是常见的空气污染物之一, 作为大气中唯一的碱性气体, 对当前的大气中霾污染具有重要的贡献作用. 其与大气中的氮氧化物或二氧化硫生成硝酸铵盐或硫酸铵盐, 这些无机颗粒物是大气中 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成成分^[1,2]. 有研究表明, 氨气在重污染天气里具有爆发效应^[3]. 也有研究发现, 我国排放氨气浓度的增加削弱了二氧化硫和氮氧化物的控制对细颗粒物中硝酸盐减少的效益^[4]. 2018年1月1日, 《中华人民共和国环境保护税法》正式施行, 该法案规定了氨为应税污染物. 因此, 开发控制氨气污染的有效净化技术是大气处理领域亟待解决的关键问题.

氨气的自然来源主要是微生物固氮过程中多余氨气的排放以及自然界中的生物质的燃烧, 其人为来源主要包括农业(畜禽养殖、种植业施肥)、工业(合成氨工业、硝酸生产)、交通运输业(脱硝氨尾气)、室内装修材料等^[5-8]. 氨气不仅会对当前的大气污染有重要的贡献, 还会通过大气氮素沉降造成土壤和地表水酸

化、水体富营养化, 干扰生态系统中的氮素平衡. 室内的氨气污染会对人体健康产生影响, 尤其是人体的呼吸道黏膜的刺激及损坏作用.

目前, 国内外常用的氨气处理技术包括吸收法、吸附法、生物过滤法、光催化氧化法以及选择性催化氧化法. 其中, 氨选择性催化氧化法(NH_3 -SCO)具有占地面积小、操作简单、能耗低, 对不同浓度的氨气具有稳定的处理效果, 是一种有效地将氨气转化为氮气的新兴技术, 受到研究者的广泛关注^[9-21]. 这方面的期刊论文数呈逐年上升趋势, 近5年发表的论文数占近20年发表总数的47.16%(数据来源于Web of Science, 截至2020年6月30日). 高效催化剂的构建成为了该技术广泛推广的关键.

本文从贵金属催化剂、过渡金属催化剂、分子筛基催化剂来全面介绍氨选择性催化氧化技术的总体研究进展, 重点综述具有应用前景的Ag基及Cu基催化剂的性能以及这两类催化剂上的氨选择性催化氧化反应

引用格式: 孙洪春, 曲振平. 选择性催化氧化含氨废气为氮气的研究进展. 科学通报, 2020, 65: 2835-2852

Sun H C, Qu Z P. Progress in selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2835-2852, doi: 10.1360/TB-2020-0790

机理.同时介绍了基于内部选择性催化还原(iSCR)机理构建的双功能催化剂,提出合理设计开发更有前景NH₃-SCO催化剂的策略,以及在未来研究中充分考虑实际气氛中SO₂、H₂O、CO₂等气体对催化剂的活性影响以及对反应机理影响的研究.

1 催化剂研究进展

氨气选择催化氧化过程通常存在3个反应,催化反应方程式如下:

反应过程会产生N₂O和NO等二次污染物,因此提高N₂选择性也是该技术的研究重点.

当前,对于氨氧化技术的催化剂体系,主要包括贵金属催化剂(表S1)、过渡金属催化剂(表S2)和分子筛基催化剂(表S3).贵金属催化剂主要以Pt^[22~24]、Pd^[25,26]、Ru^[27~29]、Ir^[30]、Au^[31]、Ag^[32~34]为主.贵金属催化剂具有良好的氨气氧化活性,载体和助剂的加入可以提高贵金属的分散度,减少贵金属用量,提高其催化效率.但是,贵金属具有强的氧化性能,易将NH₃过度氧化成NO_x,导致其N₂选择性较差.过渡金属催化剂主要是以Cu^[35~38]、Fe^[39~41]、Co^[42,43]、Mn^[44,45]、V^[46,47]催化剂为主,过渡金属在自然界储量丰富,价格低廉,对N₂选择性高,利于其在实际应用中推广.尤其是Cu基催化剂,在氧化活性和N₂选择性方面具有优异的催化性能.分子筛材料由于具有较大的比表面积和表面丰富的酸性位,规整的孔道结构及良好的结构稳定特性,可以实现活性组分在载体表面的高度分散.近来也常被应用于氨选择性催化氧化反应中,主要集中在ZSM-5型分子筛^[48,49]、MCM-41型^[50]、SSZ-13型^[51~53]和SAPO-34型^[52,54]材料上.

本课题组从2009年开始就一直致力于NH₃选择性催化氧化技术的催化剂体系的开发与研究,主要研究工作集中在具有较好低温活性的Ag基催化剂和具有较好N₂选择性且价格低廉、来源广泛的Cu基催化剂的结构优化、性能提高和机制研究.近年来有关这两类的催化剂的研究也越来越受到国内外研究者的关注.本文将结合近年来文献报道及本课题组的研究进展对Ag基与Cu基催化剂在氨选择性催化氧化中的应用进行详

细论述.

2 Ag基催化剂研究进展

Ag元素在贵金属催化剂中由于其低廉的价格以及良好的低温活化氧气的性能,一直以来是研究者在不同污染物净化领域中研究的重点.在氨氧化反应中,对Ag基催化剂进行了广泛的研究(表S4),Ag元素的尺寸、分散性以及氧化还原性能会显著影响其催化性能.因此,通过载体效应、元素/氧化物掺杂以及气氛预处理来提高Ag基催化剂在氨选择性催化氧化中的催化性能.

2.1 载体效应

不同载体会显著影响Ag与载体之间的相互作用,影响活性组分Ag的分散性、Ag颗粒尺寸以及其电子结构,进而影响催化剂的催化性能.Gang等人^[55]比较了无载体负载的粉末银催化剂以及负载到Al₂O₃、SiO₂载体上Ag催化剂的NH₃氧化活性和N₂选择性.研究发现,由于Ag与Al₂O₃之间的相互作用,相比粉末银催化剂和Ag/SiO₂催化剂,Ag/Al₂O₃催化剂具有较好的催化活性和N₂选择性,但是其N₂选择性仍不理想(80%).而对于粉末银和Ag/SiO₂催化剂,在低温条件下反应主要生成N₂O. Ag基催化剂的低温催化活性来源于对氧的解离和非解离吸附的能力.在Ag表面发现了几种类型的氧:吸附分子氧、吸附原子氧、次表层氧和体相氧.这些氧的表面覆盖度是决定N₂、N₂O和NO选择性的因素之一.研究还发现,银基催化剂氨选择性催化氧化(NH₃-SCO)反应中N₂的选择性与其在脱硝反应中的催化活性之间具有良好的相关性,较高的氨选择性催化还原法(NH₃-SCR)中的N₂产率代表NH₃-SCO反应中具有较高N₂选择性.

本课题组^[33]将Ag负载到不同结构性质的Al₂O₃、SiO₂、NaY和TiO₂载体上,不同载体对Ag具有不同的分散作用,载体表面形成不同尺寸的Ag⁰物种和氧化银物种(Ag⁺和Ag_n^{δ+}),其中Ag/Al₂O₃催化剂表面具有较多的高分散的小颗粒尺寸Ag⁰物种(5 nm, Ag⁰/(Ag⁺+Ag_n^{δ+})),在氨氧化反应中展现出优异的催化性能,在180℃实现氨气的完全转化,N₂选择性可达89%.研究还发现,形成在NaY和SiO₂载体上的氧化银物种,当催化剂的表面酸性在140℃以上时,会通过促进中间体NO的生成,提高其N₂选择性.基于结果,我们提出了一个银物种种类与NH₃-SCO反应性能的关联模型(图1),

图1 银物种与 NH_3 -SCO性能的示意模型图^[33]

Figure 1 Schematic models of silver species and the performance of NH_3 -SCO^[33]

载体影响表面Ag物种的尺寸大小和价态分布,进而会影响催化剂的活性和 N_2 选择性.这一研究结果对 NH_3 -SCO反应催化剂的进一步优化(如选择合适的载体)及其今后的实际应用具有重要意义.

中国科学院生态环境研究中心贺泓团队^[56]通过 O_2 化学吸附和 H_2 - O_2 滴定法测定了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面Ag物种状态及粒径尺寸,研究了Ag元素的价态和颗粒尺寸对 NH_3 氧化活性和 N_2 选择性的影响.结果表明,小颗粒尺寸的 Ag^0 被认为是低温($<140^\circ\text{C}$)氨氧化活性的重要因素,大颗粒尺寸的 Ag^0 有助于 N_2 选择性.相比之下, Ag^+ 有助于在高温条件下($>140^\circ\text{C}$)提高 NH_3 氧化活性.据报道,纳米级载体对活性组分具有更好的分散作用,往往具有较高的催化活性^[57-59].贺泓团队^[60]制备了两种不同氧化铝颗粒尺寸(纳米级(nano)、微米级(micro))的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,其中 $\text{Ag}/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 比 $\text{Ag}/\text{micro-Al}_2\text{O}_3$ 具有更强的低温催化活性.原因在于纳米级颗粒尺寸的 Al_2O_3 表面具有更小的Ag粒子、更多的金属Ag物种,以及表面含有丰富的酸性位点,促进了 NH_3 的吸附和解离,从而使 NH_3 -SCO活性大大提高.贺泓团队^[61]还基于 SiO_2 具有高的比表面积和 TiO_2 具有丰富的OH基团以及酸性位点的特点,制备了 Ag/SiO_2 - TiO_2 催化剂.大的比表面积和丰富的OH基团有利于Ag物种的分散,表面丰富的酸性位点利于 NH_3 的吸附与进一步转化,从而提高了催化剂的催化性能.

分子筛材料表面具有丰富的酸性位可以吸附 NH_3 分子,有利于 N_2 选择性^[62],并且分子筛载体具有大的比表面积和良好的离子交换性质,允许以高分散形式引入活性成分^[63,64],得到了研究者的广泛研究. Góra-

Marek等人^[65]研究了Ag负载到Y型和USY型分子筛的氨气氧化性能. Ag/USY 催化剂具有最佳的催化活性和 N_2 选择性,在 175°C 时其选择性达到95%,实现93%的 NH_3 转化.这主要是由于USY型分子筛保证了载体表面具有高浓度的且均匀分散的金属银物种和具有强烈电子受体性质的 Ag^+ 物种,提高了催化剂对 NH_3 的活化能力;同时, NH_3 吸附在载体表面酸性位上,避免了 NH_4^+ 过度氧化,从而提高了其 N_2 选择性.

具有特殊结构的载体也会影响Ag催化剂的氨氧化活性.中国科学院青岛生物能源与过程研究所的李学兵、王忠团队^[66]制备了具有中空结构的ZSM-5型分子筛,成功地将银纳米颗粒包裹在规则的分子筛空隙中,使其在氨氧化过程中表现出良好的热稳定性.该材料在 NH_3 氧化反应展现出优良的抗烧结能力和抗 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 性能.

2.2 元素/氧化物掺杂

Ag基催化剂具有良好的低温 NH_3 氧化活性,但是对于 N_2 的选择性仍不理想.元素掺杂会提高活性组分的分散,增强其电子的转移能力,有利于催化性能的提升,充分利用不同元素的催化优势. Jabłońska等人^[34]制备了 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,随着Ag量(增至5%)增加,氨氧化活性提升,但是 N_2 选择性变差.而对于 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂来说,氨氧化活性较差,但是 N_2 选择性好,结合两者之间的优势,制备并确定最佳比例的1.5% Ag -10% $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,其在 375°C 实现氨气的完全转化, N_2 选择性高达94%.

催化剂中助剂的加入可以在结构上帮助活性组分

有效地适应反应条件的变化, 还可以改变催化剂的内部化学组成、组分离子价态, 以及其表面酸碱性等特性, 改善催化剂表面结构性质以及吸附活化能力, 从而达到提高催化活性, 降低反应能垒和改善产物选择性的目的. 二氧化铈(CeO_2)具有良好的储放氧能力和氧化还原性能, 可以实现 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 之间快速的价态变换, 常常作为助剂和载体成分应用到不同催化反应体系. Lippits等人^[67]将 CeO_2 添加到 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中, 显著提高了催化剂的催化活性, 将氨气氧化的初始温度从 300°C 降低到 200°C . Zhang等人^[68]进一步研究了 CeO_2 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化性能提升的作用, CeO_2 的加入提高了催化剂对 O_2 的吸附能力以及活化 O_2 到O原子的能力, 产生的O原子可以进一步活化吸附的 NH_3 , 同时 CeO_2 本身也可以解离吸附的 NH_3 .

李学兵、王忠团队^[69]制备了 Ag-Cu 合金催化剂(图2), 合金结构可以有效地保持 Ag 和 Cu 的金属态以及结构稳定性. 对比传统的 Ag-Cu 双金属催化剂, Ag-Cu 合金催化剂在催化过程中具有更高的催化活性和反应稳定性, Ag_2Cu_1 催化剂在 210°C 实现氨气的完全转化, N_2 选择性达到85%. 这主要是由于 Ag_2Cu_1 催化剂具有更小的 Ag-Cu 合金粒子和更多的表面金属 Ag/Cu 物种, 增加的化学吸附氧物种有利于氨气的吸附与活化. 密度

泛函理论(density functional theory, DFT)计算和动力学测试表明, Cu 对 Ag 的合金化促进了氨气和氧气的吸附与活化.

2.3 气氛预处理

催化剂的反应性能受活性组分银的结构、颗粒大小和表面形态等因素影响, 而 Ag 的价态、尺寸和形貌结构会与预处理气氛有关. 为了提升催化剂的催化性能, 大部分的 Ag 基催化剂^[32,33,55,56,66]在反应前需要进行催化剂的气氛预处理. Gang等人^[55]研究气氛预处理对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NH_3 氧化活性. 高温(800°C)氧气气氛下煅烧降低了催化剂的催化活性, 这可能与高温煅烧使催化剂的比表面积减少有关. 在 200°C 氢气还原而不进行任何预煅烧即可获得最佳催化活性, 然而在较高温度(500°C)下氢气还原的样品与氧气气氛下煅烧样品的催化活性几乎没有差别.

Wang等人^[32]研究了 H_2 预处理后 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的氨气催化氧化活性, H_2 气氛处理使 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NH_3 氧化活性提高. 原因在于制备过程中 Ag 通过 AlOH 基团中的 Ag^+ 和 H^+ 之间的交换而锚固在 Al_2O_3 表面, 从而占据了 Al_2O_3 的Brønsted酸位点, H_2 还原可以破坏 Ag-O 键, 从而恢复Brønsted酸位点. 原位红外技术和

图2 Ag_2Cu_1 催化剂上对应元素 Ag (a)、 Cu (b)、 O (c)及整体元素(d)的能量色散X射线分布; 不同催化剂上的 NH_3 活性(e)及 N_2 选择性(f)^[69]
Figure 2 Energy-dispersive X-ray mapping for the corresponding elemental distribution of Ag (a), Cu (b), O (c) and the whole elemental (d) on Ag_2Cu_1 ; catalytic performance (e) and N_2 selective (f) with different catalysts^[69]

DFT计算发现, 吸附在Bronsted酸位点上的 NH_4^+ 物种比吸附在Lewis酸位点上的 NH_3 物种更容易与 O_2 反应。

综上, 催化剂载体会显著影响Ag的尺寸, 小颗粒尺寸的Ag颗粒具有更好地活化 O_2 和 NH_3 的能力, 具有良好的氧化还原能力。同时, Ag^0 与氧化银的比例也会显著影响催化剂的活性以及 N_2 选择性。通过元素/氧化物等助剂成分的掺杂, 会耦合不同元素材料的催化优势, 提高催化氧化 NH_3 性能。气氛处理影响了Ag的分散以及价态的变化, 对于Ag/ Al_2O_3 催化剂来说, H_2 处理使表面B酸性位重现, 提高了其催化性能。

3 Cu基催化剂研究进展

在众多的氨氧化催化剂体系中, 过渡金属Cu催化剂由于其良好的氧化还原性能和催化活性, 得到了广泛的研究。在 NH_3 -SCO体系的铜基催化剂中, 常见的Cu基催化剂体系主要包括负载型催化剂和复合氧化物催化剂(表S5)。负载型催化剂的载体显著影响表面铜物种的结构状态和分散性, 常用的载体主要有 SiO_2 ^[70]、 Al_2O_3 ^[71]、 TiO_2 ^[72]、分子筛材料(SAPO-34、SSZ-13、ZSM-5等)^[51,53,54]和柱撑黏土^[73]等。为提升催化剂的催化性能, 研究者考察了Cu基催化剂的制备方法^[74]、Cu的前驱体盐种类^[75]、Cu负载量^[34]以及煅烧温度^[76,77]等因素对催化性能的影响。复合氧化物催化剂具有良好的结构调变及电子转移能力, 从而表现出较好的氨氧化性能。

3.1 负载型催化剂

载体的差异会显著影响Cu物种在催化剂表面的分散及其氧化还原能力。He等人^[72]研究了Cu/ Al_2O_3 与Cu/ TiO_2 的氨气催化氧化活性。由于 TiO_2 具有较高的氧迁移率和较低的氧键强度, 使其具有更好的催化活性, 在250°C可实现氨气的完全转化, N_2 选择性高达95%, 说明 TiO_2 比 Al_2O_3 更适合作为铜基催化剂的载体。不仅如此, 活性组分Cu的负载量也会影响其晶相结构的转变, 如Cu/ TiO_2 催化剂在负载量降低的情况下, CuO更容易形成高分散物种或离子型氧化物。

Liang等人^[71]尝试通过改变Cu物种前驱体调节活性组分, 经研究发现, 利用浸渍法制备的Cu/ Al_2O_3 催化剂中, 使用乙酸铜所得的催化剂活性最高, 在375°C时可将 NH_3 完全转化, 且 N_2 选择性大于95%, 其次是硝酸铜和硫酸铜。通过对活性组分晶型和氧化还原性的对比发现, 表面CuO物种是主要的活性中心位, 而高分散

的CuO更加有利于 NH_3 物种的活化。Li等人^[75]也发现在石墨烯负载的Cu催化剂中, Cu盐前驱体种类会显著影响石墨烯表面Cu物种的分散性, 高度分散的CuO具有较好的氧化还原能力和吸附 NH_3 能力。

载体表面的缺陷浓度也会影响Cu物种的分散, 提高Cu的氧化还原能力。Song和Jiang^[38]研究了碳纳米管(CNTs)负载CuO催化剂, 通过硝酸溶液处理CNTs, 提高了其表面的缺陷浓度。随着缺陷浓度的提升, CuO/CNTs催化剂的 NH_3 完全转化温度从235°C降低到189°C, 其 N_2 选择性也从93.8%提高到98.7%, 表明CNTs表面的缺陷浓度可以活化CuO, 提高催化剂表面电子的转移速度。

分子筛的拓扑结构、硅铝比以及其表面Cu物种的状态会显著影响催化剂的 NH_3 催化活性和 N_2 选择性。北京化工大学张润铎课题组^[78]深入研究了过渡态金属Cu改性的分子筛对 NH_3 的催化氧化活性和 N_2 选择性。不同分子筛材料具有不同的拓扑结构和硅铝比, 其催化活性顺序为Cu/ZSM-5(MFI拓扑结构分子筛)>Cu/Beta(BEA拓扑结构分子筛)>Cu/MCM-49(MWW拓扑结构分子筛)>Cu/Y(FAU拓扑结构分子筛)>Cu/Mordenite(丝光沸石, MOR拓扑结构分子筛)>Cu/Ferrierite(镁碱沸石, FER拓扑结构分子筛)。活性最好的Cu/ZSM-5催化剂在250°C得到98%的 NH_3 转化率, 并且在整个活性测试范围内(<500°C), N_2 选择性保持在98%以上。研究发现, 落位于分子筛骨架中的 Cu^+ 和 Cu^{2+} 离子是催化反应中的高活性位, 而不是分子筛表面的CuO物种; 同时, 具有小孔孔道结构的Cu/ZSM-5、Cu/Beta、Cu/MCM-49以及Cu/Ferrierite催化剂具有高的 N_2 选择性, 而具有大孔孔道结构的Cu/Y和Cu/Mordenite催化剂在400°C以上就开始产生 NO_x 。

Cu基催化剂的烧结在氨氧化方面也是一个重要问题, 其原因在于团簇尺寸的铜氧化物具有较低的熔化温度或在反应条件下可形成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ 物质。基于此, Chen课题组^[54]利用“Trojan Horse”方法制备了一种小孔沸石材料SAPO-34封装CuO团簇的催化剂($\text{CuO}@$ -SAPO-34)。通过氮活化和连续再氧化过程使SAPO-34封装的CuO纳米团簇形成类似于 CeO_2 表面的超氧物种。相对于浸渍法和离子交换法制备的Cu/SAPO-34催化剂, $\text{CuO}@$ SAPO-34催化剂显示出优异的氨催化氧化性能(图3)。

3.2 复合型催化剂

复合氧化物催化剂是由两种或两种以上的金属氧

图3 “Trojan Horse”方法制备CuO@SAPO-34催化剂示意图^[54]

Figure 3 Schematic diagram for the preparation of CuO@SAPO-34 by the Trojan Horse approach^[54]

化物通过复合作用形成的复杂氧化物，多组分之间的结构调变以及电子的快速转移，使其催化活性比单一活性组分高。

张润铎课题组^[79]利用KIT-6硬模板剂合成了有序介孔结构的CuFe₂O₄尖晶石催化剂，其高的比表面积(194 m²/g)和整齐排列的孔径结构(4.3 nm)，实现了较好地NH₃催化活性和N₂选择性(在300°C实现氨气完全转化，N₂选择性达到95%)。张润铎课题组^[26]还研究了钙钛矿类催化剂上NH₃催化氧化性能，研究发现，Cu元素在LaFeO₃钙钛矿中B位的分散显著提高了催化剂在低温下的氧的流动能力，有利于吸附-OH₃物种的N-H键断裂，生成较多的NO，显著促进了催化剂的NH₃转化率。

对水滑石类催化剂在NH₃氧化方向也进行了广泛的研究。Chmielarz课题组^[80,81]研究了Cu-Mg-Al类水滑石催化剂，发现Cu-Mg-Al催化剂比Fe-Mg-Al催化剂具有更好的低温活性。用少量铂(0.2wt%)改性Cu-Mg-Al氧化物催化剂，即可得到最佳的催化性能，其在279°C得到50%的氨气转化率，N₂选择性达到87%。同时也研究了Mg-Al的比例及煅烧温度对催化性能的影响，当Mg-Al比例低，也就是增加Al的含量会显著提高N₂的选择性；煅烧温度的增加也会提高N₂选择性，这与较高的煅烧温度下形成的含铜尖晶石相有关。Jabłońska等人^[37]对比研究了Cu-Mg-Al混合金属氧化物催化剂和Cu/Al₂O₃活性催化剂在模拟实际烟气反应条件(NH₃/O₂/CO₂/H₂O/N₂)下的催化性能，发现在Cu-Mg-Al催化剂上形成高度分散的氧化铜物种，而在Cu/Al₂O₃上形成高度分散的氧化铜物种和结晶相氧化铜物种(CuO和CuAl₂O₄)的混合物。结果表明，在NH₃/O₂/CO₂/H₂O/N₂条

件下，相比于高度分散的氧化铜，结晶相氧化铜物种在NH₃-SCO中也表现出较好的活性。

本课题组从2009年开始就一直致力于Cu基催化剂在NH₃选择催化氧化技术的研究，主要集中在Cu与稀土元素Ce结合的催化剂体系。本课题组^[74]通过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)辅助模板法制备了CuO-CeO₂催化剂，通过改变CuO的负载量和催化剂的煅烧温度调控催化剂的活性。研究发现，500°C煅烧条件下的10wt%负载量的CuO-CeO₂催化剂具有最佳的氨气催化活性，250°C实现氨气的完全转化，N₂选择性达到90%以上。表征结果显示，CeO₂表面的高分散CuO是氨气的主要吸附位，Cu-O-Ce固溶体结构中晶格氧可以与反应中间物种反应生成N₂和水，产生的氧空位可以吸附和活化气相氧，保证了氧的循环，铜-铈两相之间的强电子相互作用在催化反应中起到了关键作用。

为了进一步优化Cu-Ce之间的协同作用，实现可控优化两组分之间的协同效应，本课题组^[82]利用牺牲模板法制备了CuO@CeO₂核壳催化剂(图S1)，通过对局部水解反应的控制，合成出不同CeO₂壳层厚度包裹的CuO催化剂。其中，CuO@CeO₂-8催化剂内部形成了清晰的CuO-CeO₂组分间界面，外层CeO₂壳具有多孔道结构，其孔道结构和Cu-O-Ce界面结构有利于NH₃的吸附与活化。

Zr元素具有良好的热稳定性和结构稳定性。研究发现Zr掺杂形成的Ce-Zr复合氧化物的氧储存能力是纯CeO₂的5倍^[83]。本课题组^[84]将Zr元素掺杂到CuO-CeO₂催化剂中，制备出了三组分的Cu-Ce-Zr催化剂体系。柠檬酸溶胶凝胶法制备的Cu-Ce-Zr催化剂具有最佳的催化活性，220°C实现氨气的完全转化，N₂选择性

达到98%。同时, Cu-Ce-Zr(SOL)催化剂展现出良好的抗疏水性能和水热稳定性(图4)。

在Cu基催化剂的研究中发现, Cu的价态会显著影响NH₃氧化活性。唐晓龙课题组^[85]制备了Cu/C-TiO₂催化剂, C的存在提高了Cu的分散, 并且催化剂表面Cu²⁺与Cu⁺共存, 有利于NH₃的氧化-脱氢。Rebeiro课题组^[86]也发现了在Cu-MFI分子筛型催化剂中Cu²⁺与Cu⁺共存有利于NH₃和O₂的吸附与活化, 使其具有较好的NH₃氧化性能。本课题组^[11]研究了单组分Cu内部的协同作用, 可变价态元素在催化反应中的独特优势是不同价态元素对催化反应有不同程度的影响^[87,88], 不同价态元素的比例会显著影响催化剂的反应性能。利用反应气氛预处理立方体结构的Cu₂O催化剂(图S2), Cu₂O在225~275°C的温度范围内经过预处理后, 形成外层是CuO壳、内核是Cu₂O的核壳结构Cu₂O-CuO混合相催化剂。Cu₂O-CuO混相结构的协同作用可以有效地促进催化剂对氨的吸附和活化能力, 提高单一Cu₂O催化剂的催化性能。其中拥有混相Cu₂O-CuO结构的Cu₂O-250催化剂能在210°C可将NH₃完全氧化, 并具有88%以上N₂选择性以及较好的抗水能力和结构的稳定性。

为了进一步提升Cu基催化剂的NH₃氧化活性, 将贵金属与Cu结合, 充分发挥两者各自的催化优势。施剑林课题组^[89]采用KIT-6硬模板法合成了具有介孔结构的CuO/RuO₂催化剂。该催化剂展现出良好的催化活性和反应稳定性, 有序介孔结构和CuO-RuO₂之间的协同效应, 被认为是介孔双金属氧化物催化剂具有高NH₃催化氧化活性和具有较高N₂选择性的原因。为了进一步降低催化剂中贵金属的含量, 开发低成本的催化剂, 施剑林课题组^[90]将CuO-RuO₂负载到多孔结构的Al-ZrO₂载体上, 多级Al-ZrO₂载体具有较高的比表面积和丰富的酸性位, 20Ru20Cu/Al-ZrO₂催化剂在195°C下实现了NH₃的完全氧化, N₂选择性达到100%。高的氨气活性和N₂选择性归因于分层多孔RuO₂-CuO/Al-ZrO₂纳米复合材料组分间的协同作用, 其中多孔的Al-ZrO₂载体通过Al掺杂产生较多的氧空位, 而RuO₂对NH₃具有高的催化氧化活性, CuO促进了中间物种NO的转化, 从而提高了其N₂选择性。

Górecka等人^[91]研究了助剂成分Ce对Cu-Mg-Fe-O催化剂催化性能的影响, 在低铜负载量(< 12%)的催化剂中, Ce的加入会显著提高催化剂的NH₃转换效率。Lippits等人^[67]也将Ce掺杂Cu/Al₂O₃催化剂体系中, 发现这能明显增加CuO中活性物种数量, 增强铜相的

图4 H₂O、SO₂、CO₂与水热稳定性对Cu-Ce-Zr(SOL)催化剂上NH₃转化率的影响^[84]

Figure 4 Influence of H₂O, SO₂, CO₂ and hydrothermal treatment on NH₃ conversion over the Cu-Ce-Zr (SOL) catalyst^[84]

氧化能力, 更迅速地对氨分子进行吸附与活化。助剂成分会显著提高催化剂活性组分的分散性与稳定性, 增加催化剂表面的酸性位, 提高对NH₃分子的吸附与活化能力。

3.3 整体型催化剂

实际工业NH₃污染的治理需要整体型催化剂, 是传统颗粒状催化剂的良好替代品。整体型催化剂具有较好的机械强度、较大的接触面积、较低的压力损失以及使用耐久性。整体型催化剂主要包括载体材料、涂层材料、助剂和活性组分。其中, 载体材料主要有陶瓷类和金属丝网类材料, 涂层材料的目的是增加载体的比表面积, 更好地分散和稳定活性组分, 使其具有较大的有效催化面积。

本课题组^[92]率先在氨催化氧化技术领域制备了蜂窝状金属丝网(wire-mesh honeycomb, WMH)催化剂, 并与蜂窝状陶瓷(ceramic honeycomb, CH)催化剂进行了比较。研究发现, WMH载体比CH载体的开口面积、几何面积和水力学直径平均高出15.2%、26.6%和25.1%, 压力降的损失也低49.2%。以Al₂O₃为涂层材料, 将活性组分Ag、Cu以及助剂成分Ce浸渍涂覆在WMH和CH载体上, 在NH₃浓度(3000 ppm, parts per million)和体积空速(7500 h⁻¹)较高的条件下, WMH催化剂的径向混合能力和高传质性能有效地保证了NH₃的高转化能力。活性组分Ag对氨具有较好转化氧化能力, Cu物种能显著促进N₂选择性, 而助剂成分Ce可以抑制了晶相CuO的生成。将蜂窝状金属丝网催化剂进行中试放大(图5),

图5 在2250 h⁻¹空速条件下, Ag-Cu/WMH和Ag-Cu/CH催化剂的稳定性实验与新鲜和老化Ag-Cu/WMH催化剂上NH₃转化率的比较(内插图(a))以及中试装置图(b)^[92]

Figure 5 Stability test with time on Ag-Cu/WMH and Ag-Cu/CH catalysts and comparison of NH₃ conversion over fresh and aged Ag-Cu/WMH catalyst (inset) under GHSV of 2250 h⁻¹ (a), and pilot plant diagram (b)^[92]

整体催化剂规格参数为43.5 cm×43.5 cm×64 cm, 280°C时NH₃转化率达到100%, 几乎没有NO_x副产物的产生, 6个月内催化剂稳定运行, NH₃转化率没有明显降低。

从铜基催化剂体系研究发现, 对于负载型Cu基催化剂, 载体的差异会显著影响Cu物种的分散性和氧化还原性能, 并且Cu的前驱体盐种类、负载量、制备方法、煅烧温度也是重要的影响因素。高分散的CuO物种具有良好的吸附NH₃和O₂能力, 并进一步实现NH₃和O₂活化, 提高了催化剂的催化性能。复合氧化物的结构特性和电子的快速转移能力, 使复合氧化物的催化性能高于单一催化剂组分, 特殊结构的复合氧化物、复合氧化物元素之间的成分及比例组成会显著影响其催化性能。组分之间相互作用、界面结构以及高分散CuO物种的协同作用提高了催化剂的催化性能。Cu基蜂窝状金属丝网整体催化剂的开发和应用为该技

术今后的推广奠定了良好的实验基础。

4 NH₃-SCO反应机理

为了更好地设计出具有高活性、高N₂选择性和高稳定性的NH₃氧化催化剂, NH₃氧化反应机理的研究就显得尤为重要。当前对于氨氧化反应机理主要包括: NH-HNO机理、N₂H₄机理和iSCR机理(图6)。研究也发现, 氨气的反应机理由催化剂体系与反应条件决定, 并且同一反应过程中也可能是几个机理同时进行。

对于Ag基催化剂的氨气氧化机理研究, 贺泓团队^[93]通过氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)、氧气脉冲吸附和原位傅里叶变换红外光谱研究发现, 在低于140°C温度段, 氨选择氧化遵循NH-HNO反应机理, 而在高于140°C时, 催化剂遵循iSCR机理。原因在于催化剂中Ag物种在不同温度下对氧气的活化能力的差异, 低温时

图6 NH₃分子在催化氧化过程中的总反应路径

Figure 6 Total reaction path of NH₃ molecule in NH₃-SCO

-NH可以和化学吸附氧原子反应生成-HNO, 当温度升高后-NH可以直接和气相的氧气反应生成NO, 然后原位产生的NO与NH₃反应生成N₂. 贺泓团队^[32]还在制备的Ag/nano-Al₂O₃催化剂上发现了新的氨气反应机理(N₂⁻机理): 原位红外技术观察到在2160 cm⁻¹处出现N₂⁻峰, 催化剂中丰富的金属Ag物种, 促进了气相氧的活化, NH₃分子脱氢形成-NH₂和-NH物种, -NH₂和-NH物种进一步会反应生成N₂⁻. 该步骤是Ag/nano-Al₂O₃催化剂的氨氧化反应的速控步骤.

Mustafa课题组^[94]研究了在超高真空条件下Ag(111)单晶模型催化剂表面上氨气的吸附与氧化反应, 建立了O/Ag(111)表面上NH₃-SCO反应活性和选择性趋势与吸附温度、氧表面覆盖和氧种类性质的函数(图S3). 在超高真空条件下, 纯净的Ag(111)单晶表面无法激活NH₃的N-H键, 经过O₃处理的Ag(111)表面, 可以得到不同状态和不同氧密度的O/Ag(111). 通过NH₃程序升温反应发现, 无序的表面原子氧(低覆盖度)选择性催化N-H键断裂, 主要生成了N₂, 也检测到少量的NO和N₂O生成. 当增加单晶Ag(111)表面的氧密度, 形成了类似于体状非晶态氧化银物质时, 生成物种主要是N₂O物种; 相反, 在Ag(111)表面上形成有序的表面氧化物覆盖层(通过将氧气沉积层退火到473 K实现), 此时对氨气几乎无活性.

李学兵、王忠团队^[69]通过DFT计算了O₂和NH₃在Ag-Cu合金和AgCuO_x催化剂的(111)晶面吸附行为(图S4). Ag₂Cu₁(111)表面对O₂和NH₃的吸附能分别为-1.65和-1.36 eV, 高于AgCuO_x催化剂表面对O₂和NH₃的吸附能(-0.99, -1.10 eV), 说明Ag-Cu合金更利于O₂和NH₃的吸附. 吸附氧的O-O键能长度变长, 说明O-O键能在催

化剂表面被化学吸附后减弱, 并且形成在Ag₂Cu₁(111)表面的O-O键能长度比AgCuO_x催化剂表面O-O键能长度更长, NH₃吸附在Ag₂Cu₁(111)和AgCuO_x(111)催化剂表面后, N-H键长度也变长. 但与O-O键长度相比, N-H键长度的变化可以忽略不计, 说明Ag-Cu合金对O₂的吸附和活化是NH₃-SCO反应的关键步骤.

在Cu基催化剂的NH₃-SCO反应机理研究中, 本课题组^[74]研究发现, 在CuO-CeO₂催化剂中, 高分散CuO为NH₃分子的主要吸附位. 对Ce-Zr催化剂体系研究发现, 吸附的NH₃可以活化成NH_x, 不同价态的快速转化和强的电子作用促进了吸附态NH₃的活化. 此外将高分散CuO消除后, NH₃-TPD结果中H₂生成量减少, 说明高分散CuO与Ce之间的协同作用促进了NH₃的进一步活化. 对于氧物种的吸附与活化, 当气相氧不加入反应时, 中间物种NH_x首先与催化剂中的氧空位处的吸附态氧发生反应生成N₂O和N₂, 当吸附态氧消耗完之后, Cu-Ce及Cu-Ce-Zr固溶体中的晶格氧会参与反应, 但是其氧化能力低于吸附态氧; 当加入气相氧后, 可以吸附在催化剂氧空位中, 使吸附态氧和固溶体中晶格氧的重新形成, 保证了氧的循环(图7). 通过原位EPR技术发现^[84], 与四方锥配位的Cu²⁺相比, 八面体配位的Cu²⁺更容易捕获氧形成Cu-Ce-Zr固溶体, 保证了氧的循环.

本课题组^[11]研究了活性组分Cu的价态变化对氨氧化反应机制的影响. 通过计算发现, 混相结构Cu₂O@CuO表面解离O₂吸附能大小为-7.15 eV, 为解离吸附态O_{ads}, 比Cu₂O(100)表面的O₂吸附能大0.83 eV, 而Cu₂O(100)表面吸附的氧气仍维持稳定的分子态结构而不是分解成为吸附O_{ads}物种. 说明随着CuO外层的生成, 对O₂物种的吸附行为发生改变, 由分子态的弱吸附转变

图7 CuO-CeO₂(ST)^[74]和Cu-Ce-Zr(b)^[84]催化剂上NH₃氧化反应模型

Figure 7 Reaction models of NH₃ oxidation on CuO-CeO₂ (ST) catalyst (a)^[74] and Cu-Ce-Zr (ST) catalyst (b)^[84]

为解离态的强吸附, CuO(002)表面O₂分子的吸附状态与Cu₂O-CuO混相结构相同, 进行的都是O₂的解离吸附, 然而其吸附能降为-5.63 eV, 说明混相Cu₂O-CuO结构更容易活化氧物种(图8).

明确了Cu-Ce催化剂体系中NH₃和O₂的吸附位与活化位后, 本课题组^[95]还进一步探究了Cu-Ce-Zr催化剂上中间物种的转化以及终产物的原位生成. 主要采用原位红外技术和原位程序升温质谱检测技术, 对比分析了Cu-Ce-Zr-SOL(溶胶凝胶法)、Cu-Ce-Zr-HP(共沉淀法)、Cu-Ce-Zr-IW(湿法浸渍)3种催化剂上NH₃和O₂吸附行为、中间物种种类和反应终产物(图9). 研究发现, 中间物种(NH_x和HNO)的转化行为与温度呈现阶段式改变. 当温度低于130℃时, 中间物种彼此反应生成少量的N₂和N₂O; 当温度处于130~220℃时, 部分中间物种NH_x会进一步氧化成单齿硝酸盐(mono-NO_x), mono-NO_x与NH_x反应生成N₂和N₂O; 当温度高于220℃时, 气相氧会参与反应, 使NH_x被氧化成NO⁻和双齿硝酸盐(bi-NO_x), 此时N₂产生量增加, 而N₂O产生量减少.

结合原位红外技术与DFT计算^[11], 对于Cu₂O表面, NH₃主要是弱吸附在B酸位NH₄⁺物种, NH₄⁺与分子态吸附的氧物种反应, 生成单齿配位硝酸盐中间物种, 导致在低于200℃的温度段生成大量N₂O副产物. 混相Cu₂O-CuO结构的催化剂由于其表面CuO层的形成, 增加了中强L酸位的NH₃吸附, 吸附态的NH₃物种进一步与解离态的O物种反应, 生成稳定的双齿配位硝酸盐中间态物种, 而双齿配位硝酸盐可以与NH₃继续反应, 完成iSCR路径. 此过程有利于N₂选择性提高, 当Cu₂O完全氧化成纯CuO相后, 小于200℃形成的双齿配位硝酸盐不能稳定存在, 并随温度升高易转化成桥键硝酸盐物种, 因此导致在高于200℃温度段生成大量NO副产物(图10).

综上, Ag基和Cu基催化剂上氨氧化反应机理的研究结果显示, Ag基催化剂的价态及颗粒尺寸会显著影响催化剂的活性, 其主要原因是银物种对氨气活化以及对O₂的解离能力的不同. 而对于Cu基催化剂来说, 高分散CuO是主要的氨气吸附位, 固溶体结构可以促进气相氧的活化, 八面体配位的Cu²⁺更容易捕获氧, 实现了氧气的循环, 反应中间物种种类会显著影响其终产物.

5 双功能催化剂

双功能催化剂概念基于NH₃-SCO反应中iSCR机

图8 理论计算O₂分子分别在Cu₂O(100)(a)、混相CuO-Cu₂O(100)(b)和CuO(002)(c)的吸附行为^[11]. 粉色: 顶层O原子; 红色: 氧原子; 绿色: 次表层Cu原子; 橙色: Cu原子; 蓝色: 吸附态O₂

Figure 8 Calculated adsorption configurations of O₂ on the Cu₂O(100) (a), mixed CuO-Cu₂O (100) (b), and CuO(002) surfaces (c)^[11]. Pink, top-layered O; red, O atoms; green, sub-layered Cu; orange, Cu atoms; blue, adsorbed O₂

理, 催化剂首先将NH₃氧化成NO_x, 然后在与反应气中的NH₃选择性催化还原为N₂, 因此, 在设计双功能催化剂中需要两种催化剂组分. 通过研究发现, 贵金属Pt、Ru, 过渡金属Mn、Co以及稀土元素Ce具有将氨氧化成NO_x的趋势^[23,96,97], 而过渡金属Fe、Cu等具有良好NH₃-SCR反应性能^[98~100], 将两者进行耦合, 可以得到良好的氨气活性和N₂选择性.

Votsmeier课题组^[101]提出了双功能催化剂概念, 耦合上层NH₃-SCR(Fe-zeolite, 铁沸石)催化剂和底层Pt-Al₂O₃催化剂, 将其应用到汽车尾气中氨逃逸的研究, 并提出了汽车尾气条件下氨氧化的机械动力学模型. 双层催化剂有效地减少了NO_x的产生, 提高了N₂选择性.

图9 三种Cu-Ce-Zr催化剂的活性-吸附-结构与反应路径之间的关系^[95]

Figure 9 Relationships of activity-adsorption-structure and reaction pathway over the three kinds of Cu-Ce-Zr catalysts^[95]

Harold课题组制备了双层的Fe-ZSM-5 + Pt/Al₂O₃催化剂^[102]和Cu-SSZ-13 + Pt/Al₂O₃催化剂^[103], 主要研究了不同空速条件下上层Fe-ZSM-5和Cu-SSZ-13层厚度对反应性能影响, 以及混合催化剂与双层催化剂在催化过程的差异。结果表明, 由于添加的分子筛顶层的厚度所提供的物质传输障碍, NH₃转化率和N₂选择性之间存在一种权衡。低空速条件下, 催化剂的整体NH₃转化率高达98%; 高空速条件下, 催化剂的整体NH₃转化率较低, 分子筛层厚度所提供的扩散阻力抑制了高空速下NH₃的整体转化, 但是Pt/Al₂O₃催化剂催化产生的反扩散NO_x和分子筛层中NH₃反应, 保证了高空速条件下高的N₂选择性。对于相同的催化剂负载量, 混合催化剂在高空速下比双层催化剂具有更高的NH₃转化率。这是由于混合催化剂中Pt/Al₂O₃的NH₃转化没有受到分子筛催化剂顶层的阻碍, 但是其N₂选择性较双层催化剂低, 尤其是在低空速条件下。这主要是由于Pt/Al₂O₃与分子筛催化剂密切接触, 使得大部分NH₃被Pt/Al₂O₃氧化成NO_x。

为了进一步减小整体催化剂体积和降低贵金属Pt的用量, 克服N₂选择性温度窗口窄等问题, Harold课题组^[104]将双层功能催化剂概念缩小到单个核壳(core-shell, CS)催化剂颗粒的水平, 控制合成出Pt/Al₂O₃@Cu/ZSM-5催化剂。其中最关键的合成步骤是在ZSM-5壳的

生长过程中, 防止Al在初始生长的中间硅分子筛层的浸出。CS球形催化剂是由一个介孔结构的PGM核(直径约40 μm)和几乎致密的ZSM-5壳(厚度约1 μm)组成, CS催化剂的活性相当于传统Pt/Al₂O₃催化剂的3倍Pt负载量的活性, 这是由于外层分子筛对Pt修饰作用。外层Cu/ZSM-5层会阻碍NH₃的扩散, 低温条件下抑制内部的催化活性, 但是温度升高后, 壳层阻碍效应保证了NH₃与NO反应, 提高了高N₂选择性的窗口范围。

唐晓龙课题组^[42]设计了一种两步法净化NH₃技术(图11)。在催化剂床层中加入两种类型的催化剂, 上层为NH₃-SCO型催化剂, 将NH₃氧化成NO_x, 使该催化床层的出气口[NH₃]/[NO_x]=1:1; 下层为NH₃-SCR型催化剂, 实现NO_x的NH₃选择性催化还原, 中间用石英砂层隔开。通过优化上层催化剂中活性组分种类(Mn、Cu、Co、Ni)、活性组分含量以及第二活性组分添加等参数, 以达到第二步中对第一层的NH₃-SCO型催化剂的要求。结果显示, 7.5%CoO_x-7.5%CuO_x/TiO₂催化剂在170~190°C条件下保持[NH₃]/[NO_x]=1:1, 采用7.5%Co-7.5%Cu/TiO₂为NH₃-SCO型催化剂和NiMn₂O₄为NH₃-SCR型催化剂的两步法, 在170~180°C下, NH₃去除率大于95%, N₂选择性达到85%。

双功能催化剂具有良好的NH₃氧化活性和N₂选择性, 因此, 需要对该类催化剂进一步研究, 尤其是双功

图10 理论计算单齿、双齿和桥键硝酸根物种在 $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ (a)、 $\text{CuO-Cu}_2\text{O}(100)$ (b)和 $\text{CuO}(002)$ (c)晶面结构上的形成与稳定性^[11]。粉色：顶层O原子；红色：氧原子；绿色：次表层Cu原子；橙色：Cu原子；蓝色：N原子；青色： O_{ads}

Figure 10 DFT calculations on the formation and stability of monodentate, bidentate and bridging nitrate species over $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ (a), $\text{CuO-Cu}_2\text{O}(100)$ (b), and $\text{CuO}(002)$ (c) surfaces^[11]. Pink: Top-layered O; red: O atoms; green: Sub-layered Cu; orange: Cu atoms; blue: N atom; cyan: O_{ads}

图11 两步法催化剂模型^[42]

Figure 11 Scheme of the two-step method^[42]

能催化剂两者比例、活性组分以及载体对催化性能的影响。同时，还要考虑实际反应中的杂质气体(CO 、

CO_2 、 SO_2 及 H_2O 等)的影响，将其与脱硝反应进行耦合，会有更好的应用前景。

6 总结和展望

通过综述当前Ag基和Cu基催化剂的研究进展发现，Ag基催化剂具有良好的活化 NH_3 和 O_2 的能力，具有良好的氧化还原性能，而Cu基催化剂在 N_2 选择性方面更具有优势。Ag基催化剂更利于处理低温条件下的含氨废气，需考虑 N_2 选择性的提高；而Cu基催化剂适用于柴油车等脱硝氨尾气的处理，应考虑热稳定性、抗硫抗水性能以及高温水热稳定性的问题。总体而言，催化剂的分散程度和氧化还原性能对催化活性具有重要的影响，催化剂的表面酸性位也会影响催化剂的 N_2 选择性。今后的研究重点是对Ag基催化剂的载体进行改性，使其具有更好分散Ag的能力，同时要调控 Ag^0 与氧

化银之间的比例,使其具有更好的催化活性和 N_2 选择性.对于Cu催化剂来说,通过元素掺杂、载体改性以及形成具有特殊结构的复合氧化物催化剂,提高活性组分的稳定性以及催化剂酸性的有效调控是今后研究的重点.同时,与实际的脱硝反应相耦合,解决脱硝反应中的氨逃逸问题(比如柴油机的脱硝反应装置),因此需要考虑催化剂的水热稳定性以抗硫抗水性能,研究实际反应气氛中 SO_2 、 CO_2 、 H_2O 和 NO 等气体对反应

活性和 N_2 选择性的影响以及其真实反应气氛下催化剂的 NH_3 反应机理.整体催化剂的研发也是至关重要的,如活性组分的负载方式、热稳定性、机械稳定性、抗高空速能力、扩散阻力等方面的深入研究.基于前期的研究进展及获得的成果,相信通过国内外科研工作者的协同努力,将有望实现氨选择催化氧化技术的全面推广,为国家“打赢蓝天保卫战,打好污染防治攻坚战”这一国家重大战略需求出一份力.

参考文献

- 1 Reche C, Viana M, Pandolfi M, et al. Urban NH_3 levels and sources in a mediterranean environment. *Atmos Environ*, 2012, 57: 153–164
- 2 Geng G, Xiao Q, Zheng Y, et al. Impact of China's air pollution prevention and control action plan on $\text{PM}_{2.5}$ chemical composition over eastern China. *Sci China Earth Sci*, 2019, 62: 1872–1884
- 3 Zhang X, Wu Y, Liu X, et al. Ammonia emissions may be substantially underestimated in China. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 12089–12096
- 4 Wang Y, Zhang Q Q, He K, et al. Sulfate-nitrate-ammonium aerosols over China: Response to 2000–2015 emission changes of sulfur dioxide, nitrogen oxides, and ammonia. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 2635–2652
- 5 Liu W, Wu B, Bai X, et al. Migration and emission characteristics of ammonia/ammonium through flue gas cleaning devices in coal-fired power plants of China. *Environ Sci Technol*, 2019, 54: 390–399
- 6 Guo J P, Chen P. Recent progress in heterogeneous ammonia synthesis (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 1114–1128 [郭建平, 陈萍. 多相化学合成氨研究进展. 科学通报, 2019, 64: 1114–1128]
- 7 Liu H Z, Li X N. Study on parent phase composition of iron catalyst and discovery of FeO based ammonia synthesis catalyst (in Chinese). *Sci China Ser B Chem*, 1995, 25: 1–6 [刘化章, 李小年. 铁催化剂母体相组成的研究和 FeO 基氨合成催化剂的发现. 中国科学 B辑: 化学, 1995, 25: 1–6]
- 8 Gu B, Ge Y, Ren Y, et al. Atmospheric reactive nitrogen in China: Sources, recent trends, and damage costs. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9420–9427
- 9 Jabłońska M, Palkovits R. Copper based catalysts for the selective ammonia oxidation into nitrogen and water vapour—Recent trends and open challenges. *Appl Catal B Environ*, 2016, 181: 332–351
- 10 Chmielarz L, Jabłońska M. Advances in selective catalytic oxidation of ammonia to dinitrogen: A review. *RSC Adv*, 2015, 5: 43408–43431
- 11 Zhang X, Wang H, Meng L, et al. Investigation on Cu_2O surface reconstruction and catalytic performance of NH_3 -SCO by experimental and DFT studies. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 3465–3476
- 12 Wang H, Ning P, Zhang Q, et al. Effect of different RuO_2 contents on selective catalytic oxidation of ammonia over RuO_2 - Fe_2O_3 catalysts. *J Fuel Chem Technol*, 2019, 47: 215–223
- 13 Liu Q, Qiu W, Wu P, et al. Low-temperature ammonia oxidation in a microchannel reactor with wall-loaded X ($\text{X} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}, \text{PtPdRh}$)/ TiO_2 nanotube catalysts. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 9819–9828
- 14 Liu J, Sun M, Lin Q, et al. Promotional effects of ethylenediamine on the low-temperature catalytic activity of selective catalytic oxidation of ammonia over Pt/SiAlO_x : States and particle sizes of Pt. *Appl Surf Sci*, 2019, 481: 1344–1351
- 15 Hinokuma S, Kiritoshi S, Kawabata Y, et al. Catalytic ammonia combustion properties and operando characterization of copper oxides supported on aluminum silicates and silicon oxides. *J Catal*, 2018, 361: 267–277
- 16 Wang C C, Wu J Y, Pham T L M, et al. Microkinetic simulation of ammonia oxidation on the RuO_2 (110) surface. *ACS Catal*, 2013, 4: 639–648
- 17 Zou C, Ji W, Shen Z, et al. NH_3 molecule adsorption on spinel-type ZnFe_2O_4 surface: A DFT and experimental comparison study. *Appl Surf Sci*, 2018, 442: 778–786
- 18 Wang D, Peng Y, Yang Q, et al. Performance of modified $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ perovskite catalysts for NH_3 oxidation: TPD, DFT, and kinetic studies. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 7443–7449
- 19 Wang H, Ning P, Zhang Q, et al. Promotional mechanism of WO_3 over RuO_2 - Fe_2O_3 catalyst for NH_3 -SCO reaction. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 561: 158–167
- 20 Jabłońska M, Nocuń M, Gołąbek K, et al. Effect of preparation procedures on catalytic activity and selectivity of copper-based mixed oxides in selective catalytic oxidation of ammonia into nitrogen and water vapour. *Appl Surf Sci*, 2017, 423: 498–508
- 21 Zhang Q, Wang H, Ning P, et al. *In situ* drifts studies on $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ catalysts for low temperature selective catalytic oxidation of ammonia to

- nitrogen. *Appl Surf Sci*, 2017, 419: 733–743
- 22 Machida M, Tokudome Y, Maeda A, et al. Nanometric platinum overlayer to catalyze NH_3 oxidation with high turnover frequency. *ACS Catal*, 2020, 10: 4677–4685
- 23 Ma H, Schneider W F. Structure- and temperature-dependence of Pt-catalyzed ammonia oxidation rates and selectivities. *ACS Catal*, 2019, 9: 2407–2414
- 24 Sun M, Liu J, Song C, et al. Different reaction mechanisms of ammonia oxidation reaction on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Pt/CeZrO_2 with various Pt states. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 23102–23111
- 25 Dann E K, Gibson E K, Blackmore R H, et al. Structural selectivity of supported Pd nanoparticles for catalytic NH_3 oxidation resolved using combined operando spectroscopy. *Nat Catal*, 2019, 2: 157–163
- 26 Li P, Zhang R, Liu N, et al. Efficiency of Cu and Pd substitution in Fe-based perovskites to promote N_2 formation during NH_3 selective catalytic oxidation (NH_3 -SCO). *Appl Catal B-Environ*, 2017, 203: 174–188
- 27 Shin J H, Kim G J, Hong S C. Reaction properties of ruthenium over Ru/TiO_2 for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *Appl Surf Sci*, 2020, 506: 144906
- 28 Zhang Q, Zhang T, Xia F, et al. Promoting effects of acid enhancing on N_2 selectivity for selectivity catalytic oxidation of NH_3 over RuO/TiO_2 : The mechanism study. *Appl Surf Sci*, 2020, 500: 144044
- 29 Chen W, Ma Y, Qu Z, et al. Mechanism of the selective catalytic oxidation of slip ammonia over Ru-modified Ce-Zr complexes determined by *in situ* diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 12199–12205
- 30 Chen W, Qu Z, Huang W, et al. Novel effect of SO_2 on selective catalytic oxidation of slip ammonia from coal-fired flue gas over IrO_2 modified Ce-Zr solid solution and the mechanism investigation. *Fuel*, 2016, 166: 179–187
- 31 Lin M, An B, Niimi N, et al. Role of the acid site for selective catalytic oxidation of NH_3 over $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. *ACS Catal*, 2019, 9: 1753–1756
- 32 Wang F, He G, Zhang B, et al. Insights into the activation effect of H_2 pretreatment on $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the selective oxidation of ammonia. *ACS Catal*, 2019, 9: 1437–1445
- 33 Qu Z, Wang H, Wang S, et al. Role of the support on the behavior of Ag-based catalysts for NH_3 selective catalytic oxidation (NH_3 -SCO). *Appl Surf Sci*, 2014, 316: 373–379
- 34 Jabłońska M, Beale A M, Nocun M, et al. Ag-Cu based catalysts for the selective ammonia oxidation into nitrogen and water vapour. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 232: 275–287
- 35 Chen C, Cao Y, Liu S, et al. The effect of SO_2 on NH_3 -SCO and SCR properties over Cu/SCR catalyst. *Appl Surf Sci*, 2020, 507: 145153
- 36 Chen C, Cao Y, Liu S, et al. The catalytic properties of Cu modified attapulgite in NH_3 -SCO and NH_3 -SCR reactions. *Appl Surf Sci*, 2019, 480: 537–547
- 37 Jabłońska M, Wolkmar B, Beale A M, et al. Comparison of Cu-Mg-Al-O_x and Cu/ Al_2O_3 in selective catalytic oxidation of ammonia (NH_3 -SCO). *Catal Commun*, 2018, 110: 5–9
- 38 Song S, Jiang S. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over CuO/CNTs: The promoting effect of the defects of CNTs on the catalytic activity and selectivity. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 117–118: 346–350
- 39 Rutkowska M, Duda M, Macina D, et al. Mesoporous beta zeolite functionalisation with Fe_xCry oligocations catalytic activity in the NH_3 -SCO process. *Micropor Mesopor Mater*, 2019, 278: 1–13
- 40 Campisi S, Palligiano S, Gervasini A, et al. Finely iron-dispersed particles on β zeolite from solvated iron atoms: Promising catalysts for NH_3 -SCO. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 11723–11733
- 41 Akah A C, Nkeng G, Garforth A A. The role of Al and strong acidity in the selective catalytic oxidation of NH_3 over Fe-ZSM-5. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 74: 34–39
- 42 Tang X, Li J, Yi H, et al. An efficient two-step method for NH_3 removal at low temperature using CoO_x - $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ as SCO catalyst followed by NiMn_2O_4 as SCR catalyst. *Energy Fuels*, 2017, 31: 8580–8593
- 43 Chmielarz L, Kuśtrowski P, Rafalska-Lasocha A, et al. Selective oxidation of ammonia to nitrogen on transition metal containing mixed metal oxides. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 58: 235–244
- 44 Wang D, Yao Q, Mou C, et al. New insight into N_2O formation from NH_3 oxidation over MnO/TiO_2 catalyst. *Fuel*, 2019, 254: 115719
- 45 Qu Z, Fan R, Wang Z, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over MnO_2 prepared by urea-assisted hydrothermal method. *Appl Surf Sci*, 2015, 351: 573–579
- 46 Lee S M, Hong S C. Promotional effect of vanadium on the selective catalytic oxidation of NH_3 to N_2 over Ce/V/ TiO_2 catalyst. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 163: 30–39
- 47 Kwon D W, Lee S M, Hong S C. Influence of attrition milling on V/Ti catalysts for the selective oxidation of ammonia. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 505: 557–565
- 48 Borcuch A, Rutkowska M, Marzec A, et al. Selective ammonia oxidation over ZSM-5 zeolite: Impact of catalyst's support porosity and type of

- deposited iron species. *Catal Today*, 2020, 348: 223–229
- 49 Rutkowska M, Pacia I, Başğ S, et al. Catalytic performance of commercial Cu-ZSM-5 zeolite modified by desilication in NH_3 -SCR and NH_3 -SCO processes. *Microporous Mesoporous Mat*, 2017, 246: 193–206
 - 50 Kowalczyk A, Borch A, Michalik M, et al. MCM-41 modified with transition metals by template ion-exchange method as catalysts for selective catalytic oxidation of ammonia to dinitrogen. *Microporous Mesoporous Mat*, 2017, 240: 9–21
 - 51 Zhang T, Chang H, You Y, et al. Excellent activity and selectivity of one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalyst in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 4802–4808
 - 52 Guo J, Peng Y, Zhang Y, et al. Comparison of NH_3 -SCO performance over $\text{CuO}_x/\text{H-SSZ-13}$ and $\text{CuO}_x/\text{H-SAPO-34}$ catalysts. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 585: 117119
 - 53 Guo J, Yang W, Zhang Y, et al. A multiple-active-site Cu/SSZ-13 for NH_3 -SCO: Influence of Si/Al ratio on the catalytic performance. *Catal Commun*, 2020, 135: 105751
 - 54 Han F, Yuan M, Mine S, et al. Formation of highly active superoxide sites on CuO nanoclusters encapsulated in SAPO-34 for catalytic selective ammonia oxidation. *ACS Catal*, 2019, 9: 10398–10408
 - 55 Gang L, Anderson B G, van Grondelle J, et al. Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver-based catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 40: 101–110
 - 56 Zhang L, Zhang C, He H. The role of silver species on Ag/ Al_2O_3 catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *J Catal*, 2009, 261: 101–109
 - 57 Li K T, Dai C L, Kuo C W. Ethylene polymerization over a nano-sized silica supported $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst. *Catal Commun*, 2007, 8: 1209–1213
 - 58 Boz N, Degirmenbasi N, Kalyon D M. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ - Al_2O_3 as catalyst. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 89: 590–596
 - 59 Firoozi M, Baghalha M, Asadi M. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction. *Catal Commun*, 2009, 10: 1582–1585
 - 60 Wang F, Ma J, He G, et al. Nanosize effect of Al_2O_3 in Ag/ Al_2O_3 catalyst for the selective catalytic oxidation of ammonia. *ACS Catal*, 2018, 8: 2670–2682
 - 61 Wang F, Ma J, He G, et al. Synergistic effect of TiO_2 - SiO_2 in Ag/Si-Ti catalyst for the selective catalytic oxidation of ammonia. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 11903–11910
 - 62 Jabłońska M, Król A, Kukulska-Zajac E, et al. Zeolite Y modified with palladium as effective catalyst for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *J Catal*, 2014, 316: 36–46
 - 63 Boroń P, Chmielarz L, Gurgul J, et al. BEA zeolite modified with iron as effective catalyst for N_2O decomposition and selective reduction of NO with ammonia. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 138–139: 434–445
 - 64 Boroń P, Chmielarz L, Gurgul J, et al. The influence of the preparation procedures on the catalytic activity of Fe-BEA zeolites in SCR of NO with ammonia and N_2O decomposition. *Catal Today*, 2014, 235: 210–225
 - 65 Góra-Marek K, Tarach K A, Piwowska Z, et al. Ag-loaded zeolites Y and USY as catalysts for selective ammonia oxidation. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 1651–1660
 - 66 Wang Z, Sun Q, Wang D, et al. Hollow ZSM-5 zeolite encapsulated Ag nanoparticles for SO_2 -resistant selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *Sep Purif Technol*, 2019, 209: 1016–1026
 - 67 Lippits M J, Gluhoi A C, Nieuwenhuys B E. A comparative study of the selective oxidation of NH_3 to N_2 over gold, silver and copper catalysts and the effect of addition of Li_2O and CeO_x . *Catal Today*, 2008, 137: 446–452
 - 68 Zhang L, Liu F, Yu Y, et al. Effects of adding CeO_2 to Ag/ Al_2O_3 catalyst for ammonia oxidation at low temperatures. *Chin J Catal*, 2011, 32: 727–735
 - 69 Zhou M, Wang Z, Sun Q, et al. High-performance Ag-Cu nanoalloy catalyst for the selective catalytic oxidation of ammonia. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 46875–46885
 - 70 Lenihan S, Curtin T. The selective oxidation of ammonia using copper-based catalysts: The effects of water. *Catal Today*, 2009, 145: 85–89
 - 71 Liang C, Li X, Qu Z, et al. The role of copper species on Cu/ γ - Al_2O_3 catalysts for NH_3 -SCO reaction. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 3738–3743
 - 72 He S, Zhang C, Yang M, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia from MAP decomposition. *Sep Purif Technol*, 2007, 58: 173–178
 - 73 Chmielarz L, Kuśtrowski P, Piwowska Z, et al. Natural micas intercalated with Al_2O_3 and modified with transition metals as catalysts of the selective oxidation of ammonia to nitrogen. *Top Catal*, 2009, 52: 1017–1022
 - 74 Wang Z, Qu Z, Quan X, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over CuO- CeO_2 mixed oxides prepared by surfactant-templated method. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 134–135: 153–166
 - 75 Li J, Tang X, Yi H, et al. Effects of copper-precursors on the catalytic activity of Cu/graphene catalysts for the selective catalytic oxidation of

- ammonia. *Appl Surf Sci*, 2017, 412: 37–44
- 76 Wang H, Zhang Q, Zhang T, et al. Structural tuning and NH_3 -SCO performance optimization of $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ catalysts by impact of thermal treatment. *Appl Surf Sci*, 2019, 485: 81–91
- 77 Schiavoni M, Campisi S, Gervasini A. Effect of Cu deposition method on silico aluminophosphate catalysts in NH_3 -SCR and NH_3 -SCO reactions. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 543: 162–172
- 78 Wang H, Zhang R, Liu Y, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia over nano Cu/zeolites with different topologies. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 1399–1414
- 79 Yue W, Zhang R, Liu N, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over orderly mesoporous CuFe_2O_4 with high specific surface area. *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 3980–3986
- 80 Chmielarz L, Jabłońska M, Strumiński A, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Mg-Al, Cu-Mg-Al and Fe-Mg-Al mixed metal oxides doped with noble metals. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 130-131: 152–162
- 81 Başgöç S, Piwowska Z, Kowalczyk A, et al. Cu-Mg-Al hydrotalcite-like materials as precursors of effective catalysts for selective oxidation of ammonia to dinitrogen—The influence of Mg/Al ratio and calcination temperature. *Appl Clay Sci*, 2016, 129: 122–130
- 82 Zhang X, Wang H, Jiang X, et al. Study of synergistic effect between CuO and CeO_2 over CuO@CeO_2 core-shell nanocomposites for NH_3 -SCO. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 2968–2981
- 83 Hori C. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO_2 - ZrO_2 system. *Appl Catal B-Environ*, 1998, 16: 105–117
- 84 Qu Z, Wang Z, Zhang X, et al. Role of different coordinated Cu and reactive oxygen species on the highly active Cu-Ce-Zr mixed oxides in NH_3 -SCO: A combined *in situ* EPR and O_2 -TPD approach. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 4491–4502
- 85 Hu J L, Tang X L, Yi H L, et al. Low-temperature selective catalytic oxidation of ammonia over the $\text{CuO}_x/\text{C-TiO}_2$ catalyst. *Res Chem Intermed*, 2015, 41: 5743–5752
- 86 Torre-Abreu C, Ribeiro M F, Henriques C, et al. Characterisation of CuMFI catalysts by temperature programmed desorption of NO and temperature programmed reduction. Effect of the zeolite Si/Al ratio and copper loading. *Appl Catal B-Environ*, 1997, 12: 249–262
- 87 Li M M J, Chen C, Ayvalı T, et al. CO_2 hydrogenation to methanol over catalysts derived from single cationic layer CuZnGa LDH precursors. *ACS Catal*, 2018, 8: 4390–4401
- 88 Li W, Wang H, Jiang X, et al. A short review of recent advances in CO_2 hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC Adv*, 2018, 8: 7651–7669
- 89 Cui X, Zhou J, Ye Z, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over mesoporous CuO/RuO_2 synthesized by co-nanocasting-replication method. *J Catal*, 2010, 270: 310–317
- 90 Cui X, Chen L, Wang Y, et al. Fabrication of hierarchically porous $\text{RuO}_2\text{-CuO/Al-ZrO}_2$ composite as highly efficient catalyst for ammonia-selective catalytic oxidation. *ACS Catal*, 2014, 4: 2195–2206
- 91 Górecka S, Pacultová K, Górecki K, et al. Cu-Mg-Fe-O-(Ce) complex oxides as catalysts of selective catalytic oxidation of ammonia to dinitrogen (NH_3 -SCO). *Catalysts*, 2020, 10: 153
- 92 Qu Z, Wang Z, Quan X, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to N_2 over wire-mesh honeycomb catalyst in simulated synthetic ammonia stream. *Chem Eng J*, 2013, 233: 233–241
- 93 Zhang L, He H. Mechanism of selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$. *J Catal*, 2009, 268: 18–25
- 94 Karatok M, Vovk E I, Koc A V, et al. Selective catalytic ammonia oxidation to nitrogen by atomic oxygen species on Ag(111) . *J Phys Chem C*, 2017, 121: 22985–22994
- 95 Zhang X, Wang H, Wang Z, et al. Adsorption and surface reaction pathway of NH_3 selective catalytic oxidation over different Cu-Ce-Zr catalysts. *Appl Surf Sci*, 2018, 447: 40–48
- 96 Wang Z, Qu Z, Quan X, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over ceria-zirconia mixed oxides. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 411-412: 131–138
- 97 Long R Q, Yang R T. Superior ion-exchanged ZSM-5 catalysts for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *Chem Commun*, 2000, (17): 1651–1652
- 98 Wang H, Qu Z, Xie H, et al. Insight into the mesoporous FeCe1-O^{2-} catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Regulable structure and activity. *J Catal*, 2016, 338: 56–67
- 99 Wang H, Qu Z, Dong S, et al. Superior performance of $\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_8$ for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : Interaction between Fe and W. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 13511–13519
- 100 Ma L, Cheng Y, Cavataio G, et al. *In situ* DRIFTS and temperature-programmed technology study on NH_3 -SCR of NO over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 156-157: 428–437
- 101 Scheuer A, Hauptmann W, Drochner A, et al. Dual layer automotive ammonia oxidation catalysts: Experiments and computer simulation. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 111-112: 445–455

- 102 Shrestha S, Harold M P, Kamasamudram K, et al. Selective oxidation of ammonia on mixed and dual-layer Fe-ZSM-5/Pt/Al₂O₃ monolithic catalysts. *Catal Today*, 2014, 231: 105–115
- 103 Shrestha S, Harold M P, Kamasamudram K, et al. Selective oxidation of ammonia to nitrogen on bi-functional Cu-SSZ-13 and Pt/Al₂O₃ monolith catalyst. *Catal Today*, 2016, 267: 130–144
- 104 Ghosh R S, Le T T, Terlier T, et al. Enhanced selective oxidation of ammonia in a Pt/Al₂O₃@Cu/ZSM-5 core-shell catalyst. *ACS Catal*, 2020, 10: 3604–3617

补充材料

图S1 CuO@CeO₂-X催化剂的TEM图

图S2 Cu₂O、Cu₂O-250、Cu₂O-300的TEM以及Cu₂O-250的HRTEM图

图S3 NH₃-SCO在O/Ag(111)上的活性和选择性与氧覆盖率和温度之间的关系

图S4 Ag₂Cu₁(111)催化剂上NH和O₂的顶部和侧面视图

表S1 贵金属催化剂在氨选择性催化氧化的研究

表S2 过渡金属催化剂在氨选择性催化氧化的研究

表S3 分子筛基催化剂在氨选择性催化氧化的研究

表S4 银基催化剂在氨选择性催化氧化的研究

表S5 铜基催化剂在氨选择性催化氧化的研究

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “选择性催化氧化含氨废气为氮气的研究进展”

Progress in selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen

Hongchun Sun & Zhenping Qu*

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

* Corresponding author, E-mail: quzhenping@dlut.edu.cn

The removal of ammonia (NH_3) is a very important environment issue because NH_3 gas is harmful to human health and environment. The selective catalytic oxidation (SCO) of NH_3 to nitrogen (N_2) is one of the most effective technologies, and has attracted intensity attention in recent years. Various types of materials have been reported as catalysts for ammonia SCO reaction over the past few years, including supported noble metals (Pt, Pd, Ru, Au, Ir, Ag, etc.), supported transition-metal oxides (Fe, Co, Mn, V, Ni, Cu, etc.), and modified zeolites (ZSM-5, MCM-41, SSZ-13, SAPO-34, etc.). Each type of catalysts has both advantages and disadvantages. Noble metals show the high activity at low temperature, while deeper oxidation of NH_3 to nitrogen oxides and high cost limit their widespread use. Transition-metal oxides and modified zeolites catalysts show higher N_2 selectivity, however, need higher operation temperatures than noble metal catalysts.

The Ag-based catalyst depends on the particle size and valence state of Ag species for the NH_3 -SCO activity and N_2 selective. Therefore, much effort has been devoted to alter the particle size and valence state of Ag species, such as the support, modification/doping, atmosphere (H_2 or O_2) pretreatment, et al. The Cu-based catalyst mainly include supported catalysts and composite oxide catalysts. The activity and selectivity of Cu-based catalysts are mainly influenced by the Cu loading, different precursors, the preparation method and calcination temperatures, which are decisive to control the texture features and dispersion states of CuO species. Nowadays, three major mechanisms have been investigated and reported: (1) The imide mechanism, (2) the hydrazine mechanism, and (3) the internal selective catalytic reduction (i-SCR) mechanism. The NH_3 -SCO mechanisms over Ag and Cu based catalysts also follows the i-SCR mechanisms. The concept of bi-functional catalysts is based on the iSCR mechanism of NH_3 -SCO, such as $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe/Cu-zeolite}$ catalyst.

Finally, we look forward to the future research direction and development trend. The focus of future research is to modify the support of Ag-based catalysts so that they have a better ability to disperse Ag. At the same time, the ratio of Ag^0 to silver oxide should be adjusted to make it have better catalytic activity and N_2 selectivity. For Cu catalysts, through element doping, carrier modification, and the formation of composite oxide catalysts with special structures, their catalytic activity and N_2 selectivity are further improved. It is coupled with the NH_3 -SCR reaction to solve the NH_3 slip, such as NH_3 -SCR device of the diesel engine. The hydrothermal stability of catalyst and the real atmosphere (SO_2 , CO_2 , H_2O , NO , etc.) should be considered in the NH_3 -SCO reaction. The SCO will be an importantly potential technique for the removal of NH_3 in the exhaust gas in the near future.

ammonia, selective catalytic oxidation, Ag based catalyst, Cu based catalyst, reaction mechanism

doi: [10.1360/TB-2020-0790](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0790)