

WO₃ 改性 Cu/CeO₂ 催化剂选择性 催化氧化乙二胺的性能研究

赵士阳¹, 赵保槐^{2*}, 王龙耀¹, 王加欣², 韩 帅², 李柯志²

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164;

2. 中国石化催化剂有限公司工程技术研究院, 北京 101111)

摘要:以 CeO₂ 为载体, Cu 物种为主要活性位点, 采用浸渍法制备了一系列 WO₃ 改性 Cu/CeO₂ 催化剂。研究了 WO₃ 质量分数对乙二胺(EDA)选择性催化氧化(SCO)性能的影响, 并通过 XRD、XPS、H₂-TPR、NH₃-TPD 等方法对催化剂的物理化学性质进行了分析表征。结果表明, WO₃ 改性的 Cu/CeO₂ 催化剂的 N₂ 选择性大幅提高, 其中 Cu/5W/CeO₂ 在 337℃ 时对 EDA 实现了 100% 的转化率, 该温度条件下 NO_x 的浓度大幅降低, 同时具有较好的活性和选择性。表征结果表明, WO₃ 的引入显著提高了催化剂的酸性位点数量, 促进了对反应副产物 NO_x 的催化还原, 提高了反应的 N₂ 选择性。

关键词: Cu/CeO₂ 催化剂; WO₃ 改性掺杂; 乙二胺; 选择性催化氧化; 酸性位点中心

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0135-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.028

Study on performance of WO₃ modified Cu/CeO₂ catalyst in selective catalytic oxidation of ethylenediamine

ZHAO Shi-yang¹, ZHAO Bao-huai^{2*}, WANG Long-yao¹, WANG Jia-xin², HAN Shuai², LI Ke-zhi²

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Institute of Engineering Technology, Sinopec Catalyst Co., Ltd., Beijing 101111, China)

Abstract: A series of WO₃-modified Cu/CeO₂ catalysts are prepared through impregnation method with CeO₂ as the support and Cu species as the main activity checking point. The effect of WO₃ mass fraction on the performance of the catalysts in selective catalytic oxidation of ethylenediamine (EDA) is studied, and the physicochemical properties of the catalysts are analyzed and characterized by means of XRD, XPS, H₂-TPR, NH₃-TPD, and other methods. It is indicated that WO₃-modified Cu/CeO₂ catalyst delivers a much higher N₂ selectivity than the unmodified one. Among them, Cu/5W/CeO₂ achieves a 100% conversion rate of EDA at 337℃, and the concentration of NO_x is significantly reduced at this temperature. In addition, it has good activity and selectivity. The characterization results show that the addition of WO₃ substantially improves the number of acidic site of the catalyst, promotes the catalytic reduction of the NO_x by-product from the reaction, and improves the N₂ selectivity in the reaction.

Key words: Cu/CeO₂ catalyst; WO₃ doping; ethylenediamine; selective catalytic oxidation; acidic site center

乙二胺(Ethylenediamine, EDA)是含氮挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOCs)之一,是催化剂制备和分子筛材料合成常用的螯合剂和模板剂^[1],在较低浓度下即有强烈的刺激性气味,对人体造成很大的损害,同时也会对环境产生一定的危害^[2-3]。在常见的VOCs治理方法中,催化氧化技术具有催化活性高、能耗低等特点,是快速有效的VOCs治理方法之一,具有广阔的应用前景^[4]。采用常规的催化氧化方法来处理乙二胺时,乙二胺分子中的胺基在氧化过程中非常容易被过度氧化形

成NO_x,降低反应的N₂选择性。在现有的工业技术手段中,在有机胺催化氧化之后还需同步安装选择性催化还原装置以进一步对NO_x进行处理,增加了处理的复杂程度以及装置的投资运行成本。因此,需要开发高效的选择性催化氧化催化剂,在保证含氮VOCs去除率的同时,避免NO_x的产生,提高N₂的选择性。

目前,绝大多数贵金属催化剂如Au^[5]、Pd^[6]等对胺类的催化氧化过程中具有很高的催化活性,但由于其强氧化性,会将有机物中的氮元素过度氧化

收稿日期:2022-11-10;修回日期:2023-06-26

基金项目:国家自然科学基金(U2002212);中国石化科技项目(H21002-3)

作者简介:赵士阳(1996-),男,硕士研究生,研究方向为VOCs治理,qq496416748@163.com;赵保槐(1989-),男,博士,高级工程师,研究方向为环保催化剂的开发与应用,通讯联系人,zhaobh.chji@sinopec.com。

生成副产物 NO_x , 降低 N_2 选择性, 造成二次污染。虽然 MnO_x ^[7]、 CuO ^[8]、 FeO_x ^[9] 等过渡金属催化剂的催化氧化活性普遍低于 Pd、Au 等贵金属催化剂, 但因其优异的氧化还原性质、较高的 N_2 选择性、较低成本以及易大规模制备等特点, 已成为含氮 VOCs 催化氧化领域的研究热点之一。其中, Cu 基催化剂具有优异的氧化还原性质, 被认为是最有前途的过渡金属催化剂^[10]。另一方面, 稀土氧化物 CeO_2 作为常用的催化剂载体, 存在 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 之间的价态相互转化, 具有优异的储放氧能力^[11]。研究表明, 将 CuO 负载到 CeO_2 上可以显著提高 Cu 基催化剂表面酸性和氧化还原性能^[12]。Wang 等^[13] 认为 Cu/ CeO_2 催化剂中的 Cu-O-Ce 固溶体促进了 NH_3 -SCO 反应中气态氧的活化以及晶格氧的形成和迁移, 形成了快速还原-氧化循环, 提高了对 NH_3 的催化氧化活性。然而, 研究人员虽然通过改进制备方法、调整 Cu 与 Ce 的比例、改善载体 CeO_2 结构等方法来提高 Cu/ CeO_2 催化剂对 N_2 的选择性, 但效果并不理想。因此, 为了进一步提高催化剂对 N_2 的选择性, 添加少量催化助剂是最有效且方便的方法之一^[14]。 WO_3 在商品化的 NH_3 -SCR 催化剂中被广泛用作催化助剂, 以提高活性物种 V_2O_5 的表面酸度和还原性^[15]。Yang 等^[16] 用溶胶-凝胶法制备了 WO_3 改性的 Cu/ CeO_2 催化剂, 有效调变了催化剂上 Brønsted 酸位点的密度, 从而促进了 NH_3 分子的吸附, 有利于抑制 NH_3 过度氧化, 显著提高了催化剂对 N_2 的选择性。

笔者采用浸渍法制备了一系列不同 WO_3 质量分数的 Cu/ CeO_2 催化剂, 并在含水气条件下评价了各催化剂对乙二胺选择性催化氧化的性能。利用 XRD、XPS、 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD 等方法对该催化剂的物理化学性质进行了表征, 考察了不同 WO_3 质量分数对 Cu/ CeO_2 选择性催化氧化乙二胺性能的影响。

1 实验方法

1.1 试剂

三水合硝酸铜 (AR)、乙二胺 (AR), 西陇科学股份有限公司生产; 偏钨酸铵 (AR), 成都艾科达化学试剂有限公司生产; 二氧化铈粉体, 中国石化催化剂有限公司生产; 高纯氮气、高纯氧气, 北京市环宇京辉气体科技有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备了一系列 WO_3 改性的 Cu/

CeO_2 催化剂。首先, 将一定质量的偏钨酸铵和三水合硝酸铜溶解于去离子水中, 之后将 CeO_2 粉体加入到溶液中, 搅拌形成均匀的浆料。在搅拌条件下, 将浆料加热至 90°C , 直至浆料中的水分被基本蒸干, 将其转至电热恒温鼓风干燥箱内于 110°C 干燥 12 h。最后将干燥的样品充分研磨成粉末, 于马弗炉中 550°C 煅烧 4 h。以上催化剂中 Cu 的质量分数均为 5%, 根据催化剂中不同的 WO_3 质量分数 (0%、3%、5% 和 10%), 将各个催化剂分别命名 Cu/ CeO_2 、Cu/3W/ CeO_2 、Cu/5W/ CeO_2 和 Cu/10W/ CeO_2 。

1.3 催化剂表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析在 Rigaku SmartLab 型 X 射线衍射仪上进行。 N_2 吸附脱附分析在 Micromeritics ASAP 2460 型物理吸附仪上进行。X 射线光电子能谱分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 在 PHI5000 Versaprobe-II 型 XPS 表面分析平台上进行。 H_2 程序升温还原 (Temperature Programmed Reduction, H_2 -TPR) 分析在 AMI-300IR 全自动化学吸附仪上进行。 NH_3 程序升温脱附 (Temperature Programmed Desorption, NH_3 -TPD) 分析在固定床反应器中进行, NH_3 浓度由 Antaris™ IGS 红外光谱仪测定。将 200 mg 样品在 550°C 的 10% O_2/N_2 气氛 (500 mL/min) 中预处理 30 min, 然后冷却到 50°C 。引入 50 $\mu\text{L}/\text{L}$ 的 NH_3/N_2 直到吸附饱和。然后用 N_2 吹扫样品, 直到 NH_3 达到恒定的基线水平。之后在 500 mL/min 的 N_2 中于 $50\sim 750^\circ\text{C}$ 范围内得到 NH_3 脱附曲线, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 催化性能测试

乙二胺选择性催化氧化 (Ethylenediamine selective catalytic oxidation, EDA-SCO) 性能测试在内径 5 mm 的石英管固定床反应器中进行。称取 200 mg 的 30~70 目造粒催化剂装于石英管中, 催化剂床层两端由石英棉固定。反应气体中, EDA 的体积分数为 1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$, O_2 的体积分数为 10%, H_2O 的体积分数为 5%, 使用高纯 N_2 作为平衡气, 气体总流量为 1 000 mL/min, 空速约为 $150\ 000\ \text{h}^{-1}$ 。性能测试之前, 先将催化剂在 10% O_2/N_2 (1 000 mL/min) 的条件下 550°C 预处理 30 min, 之后通入反应气体, 反应温度从 550°C 逐渐降低反应床层温度至 200°C , 在每个温度点反应稳定 20 min 之后, 用 Testo350 型烟气分析仪对反应产物中的 CO_2 、NO 和 NO_2 进行浓度检测。用 CO_2 的生成率来评价催化剂对 EDA 的转化能力。 CO_2 的生成率计算式为:

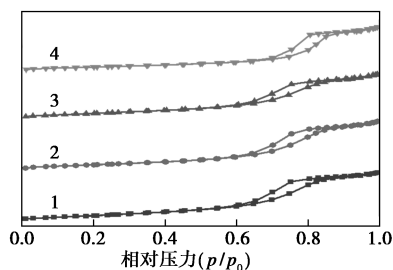
$$\text{CO}_2 \text{ 生成率}(\%) = ([\text{CO}_2]_{\text{out}}/[\text{CO}_2]_{\text{theo}}) \times 100\%$$

式中:[CO₂]_{out}为评价装置出口CO₂体积浓度,[CO₂]_{theo}为理论上乙二胺完全反应产生的CO₂浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的比表面积和孔结构特征

通过N₂吸脱附测试仪对不同WO₃质量分数的Cu/CeO₂催化剂的比表面积和孔道结构性能进行了表征,4个催化剂的等温吸脱附曲线如图1所示。由图1中可以看出,样品的吸脱附曲线均属于IV型曲线,具有H3型迟滞环,表明样品中存在介孔结构且孔道结构为狭缝型^[17]。4种催化剂的N₂吸附等温线无明显差异,说明WO₃的改性掺杂没有明显改变载体的孔道结构。催化剂的比表面积、孔容和平均孔径如表1所示。由表1中可以看出,随着WO₃质量分数的增加,催化剂的比表面积和孔容逐渐减小,平均孔径逐渐增大。这是由于在浸渍过程中,WO₃的前驱体会进入到CeO₂载体的部分孔道中,再经干燥焙烧形成的WO₃会堵塞一部分孔径较小的孔道,造成负载WO₃的催化剂样品比表面积和孔容降低,平均孔径增大^[18]。



1—Cu/CeO₂; 2—Cu/3W/CeO₂; 3—Cu/5W/CeO₂; 4—Cu/10W/CeO₂

图1 催化剂的等温N₂吸附-脱附曲线

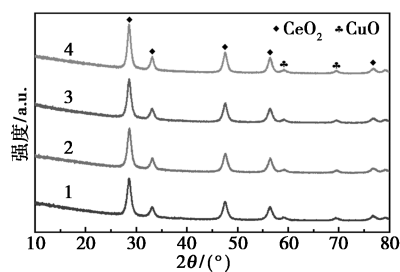
表1 催化剂的物理吸附结果

样品	表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔直径/ nm
Cu/CeO ₂	116.1	0.25	7.7
Cu/3W/CeO ₂	95.3	0.24	8.7
Cu/5W/CeO ₂	82.7	0.23	9.2
Cu/10W/CeO ₂	74.7	0.22	10.9

2.2 催化剂的物相结构

不同催化剂的XRD图谱如图2所示。从图2

中可以看出,4个催化剂均表现出典型的CeO₂立方萤石结构,2θ位于28.6°、33.1°、47.5°和56.4°的衍射峰分别对应于CeO₂的(111)、(200)、(220)和(311)晶面^[19]。CuO在59.1°和69.5°的2个衍射峰在所有的样品中都可观察到,但其强度较弱。这是由于在Cu/CeO₂催化剂体系中,Cu物种一般在CeO₂表面高度分散,或小尺寸的Cu锚定在CeO₂载体表面上形成Cu-O-Ce固溶体^[13,20]。引入WO₃后,所有催化剂的XRD谱图均没有明显变化,说明WO₃的引入没有显著改变Cu-Ce催化剂的晶体结构。同时,所有催化剂XRD谱图中没有观察到WO₃的衍射峰,表明WO₃在催化剂表面具有良好的分散性或进入载体孔道内部^[21]。

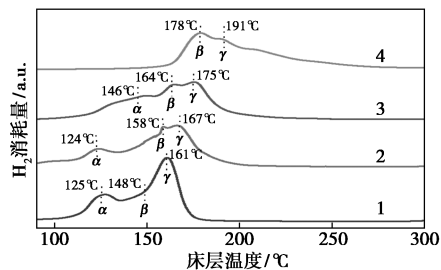


1—Cu/CeO₂; 2—Cu/3W/CeO₂; 3—Cu/5W/CeO₂; 4—Cu/10W/CeO₂

图2 催化剂的XRD谱图

2.3 H₂-TPR分析

利用H₂-TPR测试催化剂的氧化还原性能,结果如图3所示。由图3中可以看出,在100~146℃的范围内,除Cu/10W/CeO₂外,其余催化剂均显示出1个α低温还原峰,可归属于与CeO₂具有强相互作用的高度分散的CuO物种^[22]。随着WO₃质量分数的增加,α峰面积逐渐减小且向高温区移动,说明WO₃的引入破坏了CuO与CeO₂之间的相互作用。这是由于WO₃进入CeO₂孔道形成Ce-O-W结构,抑制了Cu和CeO₂之间的相互作用,导致Cu



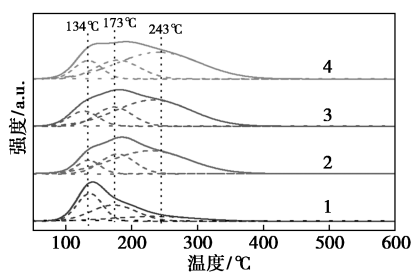
1—Cu/CeO₂; 2—Cu/3W/CeO₂; 3—Cu/5W/CeO₂; 4—Cu/10W/CeO₂

图3 催化剂的H₂-TPR图谱

物种的可还原性下降^[23]。4 种催化剂在 148 ~ 223℃ 左右的 2 个还原峰分别对应于催化剂中孤立的 CuO 物种(β 还原峰)和结晶度较高的 CuO 物种(γ 还原峰)^[24]。随着 WO₃ 质量分数的增加,β 还原峰、γ 还原峰向高温区移动,表明 WO₃ 破坏了 CuO 与 CeO₂ 的相互作用,导致这 2 种 CuO 物种的可还原性下降。

2.4 NH₃-TPD 分析

利用 NH₃-TPD 对催化剂的酸性进行表征,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,所有催化剂的 NH₃ 脱附曲线均可拟合为 3 个峰。其中,位于 134℃ 和 173℃ 的 2 个 NH₃ 脱附峰归因于离子 NH₄⁺ 与催化弱酸位点的配位,而位于 243℃ 的 NH₃ 脱附峰归因于催化剂强酸位点上吸附的 NH₃^[25]。催化剂的 NH₃ 脱附量对比见表 2。由表 2 可知,Cu/CeO₂、Cu/3W/CeO₂、Cu/5W/CeO₂ 和 Cu/10W/CeO₂ 催化剂的 NH₃ 的脱附量分别为 13.9、21.2、24.7、27.6 μmol/g。相比于 Cu/CeO₂、Cu/3W/CeO₂、Cu/5W/CeO₂ 和 Cu/10W/CeO₂ 3 个催化剂的 NH₃ 脱附量分别提高了 52.5%、77.7% 和 98.6%。表明 WO₃ 的引入显著提高了催化剂对 NH₃ 的储存能力。掺杂 WO₃ 后,中高温度的 NH₃ 解吸量显著增加。进一步对 4 个样品的 NH₃ 脱附量归一化到比表面积进行计算,随着 WO₃ 质量分数的增加,4 个催化剂 NH₃ 脱附量分别为 0.12、0.22、0.30、0.37 μmol/m²,表明掺杂 WO₃ 物种有利于提高酸中心密度。



1—Cu/CeO₂; 2—Cu/3W/CeO₂; 3—Cu/5W/CeO₂; 4—Cu/10W/CeO₂

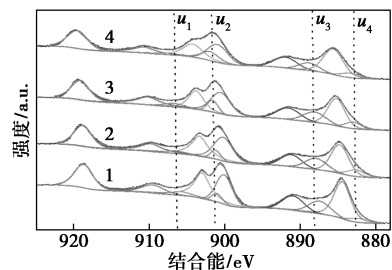
图 4 催化剂的 NH₃-TPD 图谱

表 2 催化剂的 NH₃ 脱附量

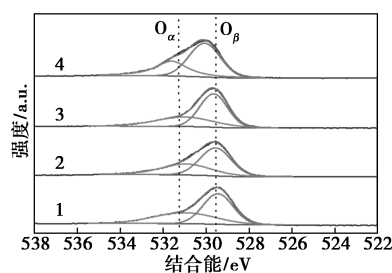
样品名称	NH ₃ 脱附量/(μmol·g ⁻¹)				单位面积脱附量/(μmol·m ⁻²)
	总量	134℃	173℃	243℃	
Cu/CeO ₂	13.9	5.3	5.6	3.0	0.12
Cu/3W/CeO ₂	21.2	2.4	5.2	13.6	0.22
Cu/5W/CeO ₂	24.7	3.5	5.6	15.6	0.30
Cu/10W/CeO ₂	27.6	4.0	6.6	17.0	0.37

2.5 催化剂表面元素价态分析

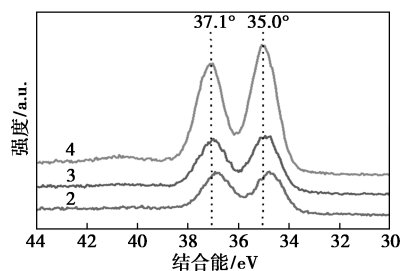
不同催化剂的 XPS 谱图如图 5 所示。从图 5 (a) 中可以看出,Ce 3d 的 XPS 光谱可分为 10 个峰,其中标记为 u₁、u₂、u₃、u₄ 的 4 个峰为 Ce³⁺ 的特征峰,而其余 6 个峰为 Ce⁴⁺ 的特征峰,表明 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 在催化剂表面共存^[26]。根据拟合曲线的峰面积计算得到在 Cu/CeO₂、Cu/3W/CeO₂、Cu/5W/CeO₂、Cu/10W/CeO₂ 催化剂中的 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 比例分别为 0.25、0.28、0.32、0.33,结果如表 3 所示。表明 WO₃ 改性后的 Cu/CeO₂ 催化剂的表面区域明显包含更多的 Ce³⁺。从图 5 (b) 中可以看出,位于较低结合能 529~530 eV 处的峰归属于较为稳定的晶格氧(标记为 O_β)。位于较高结合能 531~532 eV 处的峰归属于在氧化反应中非常活跃的化学吸附氧物种(表示为 O_α)。O_α 不仅可以通过其高迁移率促进氧从气相的吸附,还可以通过弱相互作用将催化剂表面的金属原子与活性氧物种连接,因此很容易过度反应生成 NO_x^[27-28]。O_α/(O_β+O_α) 比值反映了氧空位的活



(a) Ce 3d



(b) O 1s



(c) W 4f

2—Cu/3W/CeO₂; 3—Cu/5W/CeO₂; 4—Cu/10W/CeO₂

图 5 不同催化剂的 XPS 谱图

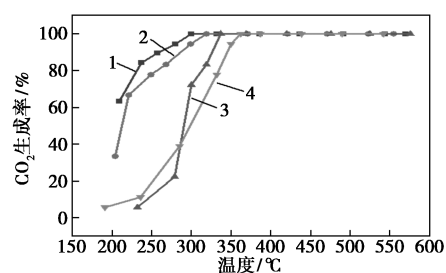
性,根据各个峰面积计算得到Cu/CeO₂、Cu/3W/CeO₂、Cu/5W/CeO₂、Cu/10W/CeO₂中的 $O_{\alpha}/(O_{\beta}+O_{\alpha})$ 的比值分别为0.43、0.42、0.40、0.39,表明催化剂中氧空位的活性随WO₃质量分数的增加而降低^[29]。结合Ce 3d图谱与H₂-TPR分析结果,随着WO₃质量分数的提高,Ce³⁺/Ce⁴⁺比例逐渐增大,催化剂的氧空位活性却不断下降,低温氧化还原性能也逐渐下降,说明WO₃的掺入将Ce⁴⁺不可逆地转化为Ce³⁺,会抑制CeO₂载体上氧空位的形成,降低了Cu/CeO₂催化剂的氧化还原性能^[30]。从图5(c)中可以看出,位于35 eV和37 eV左右的峰分别归属于W⁶⁺在7/2轨道和5/2轨道的自旋^[21,31]。在这些样品中没有观察到明显的峰位置变化,表明W⁶⁺的化学环境基本保持不变。随着WO₃质量分数的增加,两峰强度均逐渐上升,这与XRD结果一致。

表3 XPS分析样品的结合能和表面氧含量

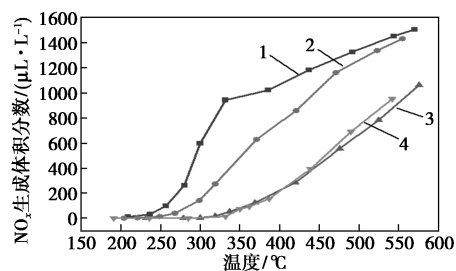
样品	$O_{\alpha}/(O_{\beta}+O_{\alpha})$	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺
Cu/CeO ₂	0.43	0.25
Cu/3W/CeO ₂	0.42	0.28
Cu/5W/CeO ₂	0.40	0.32
Cu/10W/CeO ₂	0.39	0.33

2.6 EDA-SCO催化性能分析

催化剂的EDA-SCO催化性能如图6所示。从图6(a)中可以看出,对于Cu/CeO₂催化剂,EDA完全转化时的温度(T_{100})约为300℃,且峰值在活性区保持稳定。这主要是因为Cu/CeO₂催化剂低温氧化还原性能优异,同时具有较多的弱酸位点,导致在低温条件下吸附EDA分子,并使EDA在有限的时间内充分反应。WO₃的加入会影响EDA-SCO活性,随着WO₃的质量分数从0到10%, T_{100} 从300℃升高至360℃,表明WO₃改性会导致Cu/CeO₂催化剂对EDA的催化氧化性能下降。4种催化剂的NO_x产生体积分数如图6(b)所示。从图6(b)中可以看出,随着温度的升高,Cu/CeO₂和Cu/3W/CeO₂的NO_x生成量急剧增加。在2个样品的 T_{100} 温度时,Cu/CeO₂和Cu/3W/CeO₂的NO_x生成量分别为596 μL/L和274 μL/L。Cu/5W/CeO₂和Cu/10W/CeO₂催化剂的起活温度向高温区偏移,其 T_{100} 分别为337℃和362℃。由图6(b)还可以发现,Cu/5W/CeO₂和Cu/10W/CeO₂催化剂的NO_x生成体积分数大幅降低,在2个催化剂的 T_{100} ,NO_x的产生体积分数分别为52.6 μL/L和93.4 μL/L。



(a)不同催化剂的CO₂生成率



(b)不同催化剂的NO_x产生浓度

1—Cu/CeO₂; 2—Cu/3W/CeO₂; 3—Cu/5W/CeO₂; 4—Cu/10W/CeO₂

图6 不同催化剂的EDA-SCO催化性能图

结果表明,由于WO₃的掺入,催化剂中Cu-Ce的协同作用被抑制,Cu/CeO₂催化剂的表面活性氧降低,催化剂的低温还原性降低,催化剂的强氧化性被减弱。同时,WO₃的掺入显著提高了表面的酸性位点数量和表面酸性位点密度,明显降低了NO_x的产生体积分数,改善了催化剂对N₂的选择性。

3 结论

通过浸渍法制备了一系列WO₃改性的Cu/CeO₂催化剂,研究了WO₃质量分数对乙二胺催化氧化活性及选择性的影响。实验结果表明,随着WO₃质量分数的增加,催化剂中的活性物种数量降低,抑制了催化剂的低温氧化性,避免了对EDA的过度氧化。同时,WO₃的掺入也提高了催化剂的酸性位点数量,促进了反应中间产物对副产物NO_x的选择性催化还原作用,提高了对N₂的选择性,实现了EDA的选择性催化氧化。在一系列催化剂中,Cu/5W/CeO₂样品同时具有较好的催化活性和N₂选择性,在337℃时可实现EDA的完全氧化,并且NO_x产生量只有50.6 μL/L。

参考文献

- [1] 贾卫,郭群,崔晓静,等.以乙二胺为模板剂合成Y/ZSM-5复合分子筛[J].石油化工,2006,(9):832-836.
- [2] 王炜月,赵培培,金凌云,等.挥发性有机物燃烧催化剂的研究

- 进展[J].化工进展,2020,39(S2):185-195.
- [3] Zhang R, Liu N, Lei Z, *et al.* Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N_2 over zeolite catalysts[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(6):3658-3721.
- [4] Huang Q Q, Zuo S F, Zhou R X. Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(3-4):327-334.
- [5] Sarmiento-Lopez A G, Berumen-España G, Lopez-Serrano C, *et al.* Influence of supported gold particles on the surface reactions of diethylamine on TiO_2 [J]. Surface Science, 2016, 653:197-204.
- [6] Ma M, Jian Y, Chen C, *et al.* Spherical-like Pd/ SiO_2 catalysts for n-butylamine efficient combustion: Effect of support property and preparation method[J]. Catalysis Today, 2020, 339:181-191.
- [7] Lu Y, Hu C, Zhang W, *et al.* Promoting the selective catalytic oxidation of diethylamine over $MnO_x/ZSM-5$ by surface acid centers[J]. Applied Surface Science, 2020, 521:146348.
- [8] Xing X, Li N, Sun Y, *et al.* Selective catalytic oxidation of n-butylamine over Cu-zeolite catalysts[J]. Catalysis Today, 2020, 339:192-199.
- [9] Chmielarz L, Kuśtrowski P, Rafalska-Łasocha A, *et al.* Selective oxidation of ammonia to nitrogen on transition metal containing mixed metal oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 58(3-4):235-244.
- [10] Wang X, Chen X, Ye L, *et al.* Superior performance of Cu/ TiO_2 catalyst prepared by ice melting method for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Molecular Catalysis, 2020, 497:111225.
- [11] 刘义刚, 赵鹏, 韩玉贵, 等. W 元素掺杂 CeO_2 非均相电芬顿催化剂高效处理含油污水[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(3):498-504.
- [12] Liu W, Long Y, Liu S, *et al.* Promotional effect of Ce in NH_3 -SCO and NH_3 -SCR reactions over Cu-Ce/SCR catalysts[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 107:197-206.
- [13] 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[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 134-135:153-166.
- [14] Liu X, Wu X, Weng D, *et al.* Modification of Cu/ZSM-5 catalyst with CeO_2 for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(10):1004-1009.
- [15] Zeng Y, Haw K G, Wang Y, *et al.* Recent progress of CeO_2 - TiO_2 based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. ChemCatChem, 2020, 13(2):491-505.
- [16] Yang X, Li N, Zhang Y, *et al.* Insight into the role of WO_3 on catalytic performance over CuO- CeO_2 catalyst for NH_3 selective catalytic oxidation reaction[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6):106621.
- [17] Zhang Q, Xu L, Ning P, *et al.* Surface characterization studies of CuO- CeO_2 -Zr O_2 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Applied Surface Science, 2014, 317:955-961.
- [18] Li J, Luo J, Song Z, *et al.* CeO_2 - WO_3 catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : effect of the amount of WO_3 [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2021, 132(2):655-669.
- [19] 张晨航, 豆宝娟, 滕子豪, 等. 基于 Cu-Ce 复合氧化物的低浓度 CH_4 催化燃烧性能及微观机理[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1):198-204.
- [20] Jiang Y, Liu L, Zhou X, *et al.* Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance, and micro-structure of CuO/ CeO_2 catalysts[J]. Applied Surface Science, 2001, 173(3-4):208-220.
- [21] Chen L, Li J, Ablikim W, *et al.* CeO_2 - WO_3 mixed oxides for the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 over a wide temperature range[J]. Catalysis Letters, 2011, 141(12):1859-1864.
- [22] Deng Y, Shi X, Wei L, *et al.* Effect of intergrowth and coexistence CuO- CeO_2 catalyst by grinding method application in the catalytic reduction of NO_x by CO[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 869:159231.
- [23] Wang X Q, Liu Y, Wu Z B. Highly active Nb OPO_4 supported Cu-Ce catalyst for NH_3 -SCR reaction with superior sulfur resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382:122941.
- [24] 胡宜康, 徐斌, 曹智焜, 等. Cu 负载量及改性对 Cu/SAPO-34 催化剂 NH_3 -SCR 性能的影响[J]. 现代化工, 2020, 40(5):122-127.
- [25] Xu C, Cai M, Fang Y, *et al.* Enhanced performance of binary WO_3 /N-doped carbon composites for the catalytic oxidation of benzyl alcohol under mild conditions[J]. Molecular Catalysis, 2021, 510(1):111690.
- [26] Thill A S, Figueiredo W T, Lobato F O, *et al.* New horizons in photocatalysis: the importance of mesopores for cerium oxide[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(46):24752-24762.
- [27] Song B, Li C, Du X, *et al.* Superior performance of Cu-Ce binary oxides for toluene catalytic oxidation: Cu-Ce synergistic effect and reaction pathways[J]. Fuel, 2021, 306:121654.
- [28] Chen X, Liu Q, Wu Q, *et al.* A hollow structure $WO_3 @ CeO_2$ catalyst for NH_3 -SCR of NO_x [J]. Catalysis Communications, 2021, 149:106252.
- [29] Yan Y, Wong R J, Ma Z, *et al.* CO_2 hydrogenation to methanol on tungsten-doped Cu/ CeO_2 catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 306:121098.
- [30] Peng Y, Li K, Li J. Identification of the active sites on CeO_2 - WO_3 catalysts for SCR of NO_x with NH_3 : An in situ IR and Raman spectroscopy study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 140-141:483-492.
- [31] Polyak Y, Bastl Z. XPS and factor analysis study of initial stages of cerium oxide growth on polycrystalline tungsten[J]. Surface and Interface Analysis, 2015, 47(6):663-671. ■