

含氮挥发性有机物选择性催化氧化材料研究进展

赵挺, 安伟奇, 田宗浩, 牛犇, 黎刚刚, 程杰*, 郝郑平

(中国科学院大学 环境材料与污染控制技术研究中心, 北京 101408)

摘要: 挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)作为 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的重要前体物,其减排与控制刻不容缓。含氮挥发性有机物(NVOCs)作为典型的杂原子 VOCs,对大气环境和人体健康造成严重危害。在 NVOCs 的氧化过程中,实现 NVOCs 和副产物 NO_x 的协同控制至关重要。选择性催化氧化技术是一种高效处理 NVOCs 的方法,通过该技术能够将废气中的碳氢矿化为 CO_2 和 H_2O , 同时将氮选择性地氧化为 N_2 。在 NVOCs 选择氧化技术的研究中,开发具有高活性、高选择性和高稳定性的催化剂至关重要。目前,NVOCs 选择氧化技术主要使用铂、钯、银等贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂。系统分析了贵金属和过渡金属氧化物催化剂在 NVOCs 选择性氧化中的研究进展,阐述了各种催化剂的优势和局限性,特别是深入分析了各类催化剂上 NVOCs 选择性氧化的反应机理及其影响因素,旨在为开发高性能的 NVOCs 选择性氧化催化剂和研究 NVOCs 选择性氧化反应过程与机理提供参考,进而推动 NVOCs 高效控制技术的开发,支撑 NVOCs 的高效净化与控制。

关键词: 含氮挥发性有机物; 选择性催化氧化; 贵金属催化剂; 过渡金属氧化物催化剂; 反应机理

中图分类号: X701

文献标识码: A

Advances in selective catalytic oxidation materials for nitrogen-containing volatile organic compounds

ZHAO Ting, AN Weiqi, TIAN Zonghao, NIU Ben, LI Ganggang, CHENG Jie*, HAO Zhengping

(Research Center for Environmental Material and Pollution Control Technology,

University of Chinese Academy of Science, Beijing 101408, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides (NO_x), recognized as pivotal precursors to $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 , necessitate the implementation of immediate and stringent reduction and control strategies. Nitrogen-containing volatile organic compounds (NVOCs), a quintessential class of heteroatom VOCs, profoundly impact atmospheric quality and public health. Oxidative control technologies targeting NVOCs require the synergistic reduction of NVOCs and the byproduct NO_x . Selective catalytic oxidation (SCO) has emerged as an effective technique for NVOC treatment, transforming waste gas hydrocarbons into CO_2 and H_2O , while selectively oxidizing nitrogen constituents to N_2 . The development of SCO catalysts for NVOCs is critical, demanding catalysts with exceptional activity, selectivity, and durability. Current research on SCO catalysts focuses on noble metals such as platinum, palladium, silver, and transition metal oxides. This review examines advancements in noble metal and transition metal oxide catalysts for NVOC selective oxidation, outlines the strengths and limitations of various catalysts, and investigates the selective oxidation reaction mechanisms of NVOCs and their determinants on these catalysts. The aim is to provide insights for the innovation of high-performance catalysts designed for NVOC selective oxidation and to elucidate the reaction dynamics and mechanisms, ultimately advancing efficient NVOC control technologies and enhancing their effective purification and manage-

收稿日期: 2024-04-30

修回日期: 2024-06-11

DOI: 10.20078/j.eep.20240618

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3707502); 国家自然科学基金资助项目(52370123)

作者简介: 赵挺(1996—), 男, 云南曲靖人, 博士研究生, 主要研究方向为挥发性有机物减排与控制。E-mail: zhaoting19@mails.ucas.ac.cn

通讯作者: 程杰(1980—), 男, 山西高平人, 教授, 主要研究方向为环境纳米材料和工业污染物减排与控制。E-mail: jiecheng@ucas.ac.cn

ment.

Keywords: Nitrogen-containing volatile organic compounds; Selective catalytic oxidation; Noble catalyst; Transition metal oxide catalyst; Reaction mechanism

0 引言

目前我国以细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)和臭氧(O_3)为特征的复合型大气污染态势依然严峻。挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)作为 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的重要前体物,其大量排放是我国重点区域高浓度 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染形成的重要根源^[1]。含氮挥发性有机物(Nitrogen-containing Volatile Organic Compounds, NVOCs)主要包括腈类、脂肪胺类、醇胺类、酰胺类、芳香胺类、硝基类等污染物,常见于石油化工、涂装、电子、医药、新能源等行业有机废气。典型常见的NVOCs有丙烯腈、乙腈、正丁胺、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和氰化氢(HCN)等^[2-3]。NVOCs是 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 生成的前体物,且常具有恶臭剧毒,对大气环境和人体健康造成严重危害^[4-6]。

NVOCs的处理遵循源头替代、过程控制和末端治理的原则。然而受限于现有的工业生产状况,末端治理是实现达标排放的关键^[7]。目前NVOCs的减排控制技术主要包括吸收技术、吸附技术、燃烧技术、选择氧化技术、生物净化技术等^[8]。此外,等离子体技术^[9]、光催化技术^[10]、电催化技术^[11]也有少量报道。在这些技术中,选择氧化技术具有工艺设备成本低、处理效率高等优点,在重点行业的含氮复合有机废气治理方面前景广阔。

本综述系统梳理和总结了贵金属以及过渡金属氧化物催化剂在NVOCs选择氧化中的研究进展,探讨了不同催化剂上NVOCs选择氧化的反应机理,分析了不同种类催化剂的优势与局限。通过对NVOCs选择氧化的深入分析,以期对NVOCs选择氧化高性能催化剂开发和过程与机理的研究提供参考与见解,推动NVOCs选择氧化的研究开发,支撑NVOCs的高效净化与控制。

1 NVOCs催化氧化技术

选择氧化技术通过选择适宜氧化能力的催化剂将NVOCs($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}$)中的碳和氢催化氧化为 CO_2 和 H_2O ,同时氮选择转化为 N_2 ,从而抑制二次污染 NO_x 生成。相比于传统的燃烧技术,选择氧化技术不需要串联选择性催化还原(SCR)工艺,从而降低一次性投资和运行成本。

选择氧化技术应用的关键在于高活性、高 N_2 选择性和高稳定性催化剂的研究与开发。目前常见的催化剂有负载型贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂。在大多数负载型贵金属催化剂的VOCs催化氧化反应中,一般遵循L-H机理,少数反应遵循E-R机理;而当载体是过渡金属氧化物时,由于催化剂中氧空位参与了VOCs催化氧化的进程,使部分反应遵循MvK机理^[12]。针对高活性、高 N_2 选择性、高稳定性选择氧化催化剂的开发,国内外已取得重要进展与成果,具有良好的发展与应用前景^[13-14]。

2 NVOCs催化氧化贵金属催化剂

贵金属催化剂对大部分VOCs的催化燃烧具有较高的活性,受到研究人员的广泛关注。根据现有文献报道,目前Pt、Pd、Ag贵金属催化剂被用于NVOCs的选择氧化,由于其昂贵的价格通常被负载到载体上以减少用量,降低成本。在催化氧化VOCs时,贵金属不仅可以作为催化剂的活性中心,还具有较强的活化分子氧的能力,可以低温高效降解VOCs^[12]。然而,贵金属催化剂较强的氧化能力会导致 N_2 选择性降低从而产生大量 NO_x 。因此,开发同时拥有高活性、高 N_2 选择性的催化剂具有重要的意义。

2.1 Pt基催化剂

CHU等^[15]探究了 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对丙烯腈催化消除的性能,结果表明 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有更高的氧化活性,并且在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下,连续70 h的稳定性测试中,丙烯腈转化率始终保持稳定。ZHAO等^[16]探究了不同温度 and 不同反应气氛下HCN在 $0.5\% \text{ Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的选择氧化性能,发现不同含氮产物的选择性很大程度上取决于反应温度和原料气的组成。高温容易导致氮元素过度氧化,原料气中添加水或丙烯对HCN转化率没有影响,但添加丙烯会显著增加NO的生成,添加NO或 NO_2 会轻微促进HCN的转化。尽管以上两项研究中,没有分析 N_2 选择性,但正如NANBA等^[17]的研究报道,NVOCs在Pt基催化剂上极易氧化生成 NO_x ,导致 N_2 选择性低。LIU等^[18]设计了一种 $\text{Pt}@ \text{Cu-ZSM-5}@ \text{CuO}_x$ 核壳结构的催化

剂,在 300~450 °C 范围内乙腈完全转化,同时 N_2 选择性高于 95%。机理研究表明,Pt 位点和外层的 CuO_x 过度氧化氨基而生成 NO_x ,其能在中层的 Cu 离子位点上被氨基水解产生 NH_3 并通过内部 SCR 机制消除,从而使得催化剂具有良好的 N_2 选择性。Pt 位点还有助于深度氧化含碳中间体(如 CO 等),从而提高乙腈选择氧化活性,催化剂结构和反应过程示意如图 1 所示。

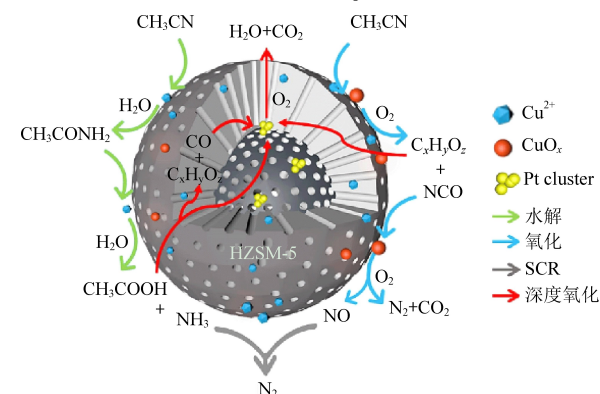


图 1 Pt@Cu-ZSM-5@CuO_x 催化剂上乙腈选择氧化过程示意图^[18]

Fig. 1 Schematic diagram of the selective oxidation process of acetonitrile over Pt@Cu-ZSM-5@CuO_x catalyst^[18]

2.2 Pd 基催化剂

HE 等^[19] 探究了微孔-介孔复合的 SBA-15 分子筛负载 Pd 催化剂对正丁胺选择氧化的性能,发现微孔比例更高的催化剂更有利于提高正丁胺选择氧化活性同时抑制 NO_x 的形成。如图 2 所示,丰富的微孔有利于反应物和产物的扩散,为反应物在 Pd 位点上的吸附和 NH_x 中间产物的迁移提供更有利的条件,从而提升正丁胺选择氧化性能。HE 等^[16] 还发现孔结构不仅能影响反应物中间物种的迁移扩散,而且能对 Pd 物种的形态造成影响。高孔隙率的 SiO_2 球形颗粒载体上更有利于 Pd 的高度分散度,使得催化剂暴露出更多的活性位点,有利于正丁胺的转化。因此催化剂的微-介孔复合结构设计是开发 NVOCs 选择氧化催化剂的方向之一。然而 Pd 作为单一活性组分的催化剂,尽管催化活性和 CO_2 产率较高,但是 N_2 选择性却较差。因此,HE 等^[20] 设计了 $CuO/Pd@SiO_2$ 核壳结构催化剂,用于正丁胺的选择氧化,结果表明 Pd 位点有利于 C—C 键断裂形成酰胺和短链脂族烃中间体;Cu 位点有利于 C—N 键断裂,在低温下产生 $-NH_2$ 和不含 N 的长链中间体,抑制了酰胺和 NO_x 的产生。Pd 位点和 Cu 位点协同作用,同

时促进正丁胺的矿化和 N_2 的生成。在 $CuO/Pd@SiO_2$ 上,进一步探究水对反应性能的影响,在 260 °C 下,引入 2% H_2O ,正丁胺的转化率保持 100%,但 CO_2 产率从 100% 降低至 65%。机理分析表明,引入 H_2O 导致 C_3H_8O 和长链副产物中间产物增多是 CO_2 产率降低的原因。切断 H_2O 后, CO_2 产率迅速恢复,表明在 $CuO/Pd@SiO_2$ 上 H_2O 的影响可逆。核壳结构催化剂的研究表明,催化剂结构的设计可作为一种开发高活性和高 N_2 选择性的 Pt、Pd 基 NVOCs 选择氧化催化剂的可行策略^[18, 20]。

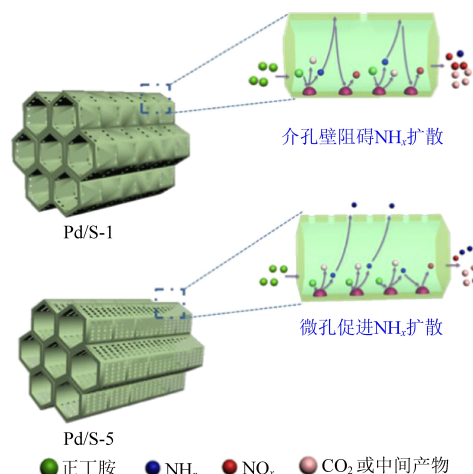


图 2 Pd 修饰的微孔-介孔复合 SBA-15 催化剂上正丁胺选择氧化反应机理^[19]

Fig. 2 Reaction mechanism of the selective oxidation of *n*-butylamine over Pd-modified microporous-mesoporous SBA-15 catalysts^[19]

2.3 Ag 基催化剂

NANBA 等^[17] 对比了 SiO_2 负载 Pt、Pd、Ag 和一些过渡金属催化剂对丙烯腈选择氧化的性能,负载 Pt 和 Pd 的催化剂有最低的丙烯腈转化温度 ($T_{95} \approx 250$ °C),优于负载 Ag、Mn、Co 和 Cu 的催化剂、显著优于负载 Fe 和 Ni 的催化剂。然而负载了 Pt 和 Pd 的催化剂会使得大部分氮元素被过度氧化为 NO_x 和 N_2O ,因此 N_2 选择性较低(500 °C 时约 40%)。兼顾活性和 N_2 选择性,Ag 具有相对适中的活性和较好的 N_2 选择性,因此进一步探究了 Ag 负载在不同载体催化剂的丙烯腈选择氧化性能和反应机理。结果表明,丙烯腈转化效率顺序为 $Ag/ZrO_2 > Ag/MgO > Ag/SiO_2 > Ag/TiO_2 > Ag/Al_2O_3 > Ag-ZSM-5$ 。Ag/ TiO_2 和 Ag/ SiO_2 的 N_2 选择性最佳,在 350 °C 时大于 80%。Ag/ ZrO_2 和 Ag/MgO 会产生大量的 NO_x ,Ag-ZSM-5 和 Ag/ Al_2O_3 会生成大量的 HCN、HNCO、 CH_3CN 和 NH_3 副产

物, N_2 选择性较差。Ag 在不同载体上的电子态研究表明, 金属态 Ag 对丙烯腈转化率有关键影响, 氧化态的 Ag 更有利于控制 NO_x 的生成, 对 N_2 选择性有关键影响。反应路径研究表明在 Ag/TiO₂ 催化剂上, 丙烯腈先被水解成丙烯酰胺和丙烯酸, 再进一步水解和氧化生成无机产物, 氧化态的 Ag 物种促进了丙烯腈的水解。Ag/TiO₂ 和 Ag/SiO₂ 具有较高的活性和最佳 N_2 选择性的原因是氧化态和金属态 Ag 共存^[17, 21]。TiO₂ 的晶相也会对 Ag 的电子态产生影响, 负载在锐钛矿相 TiO₂ 表面的 Ag 更容易以氧化态为主, 但负载在金红石相 TiO₂ 表面的 Ag 更易成金属态。Ag 电子态的差异导致了锐钛矿相 TiO₂ 负载 Ag 催化剂在低温下有利于 NH_3 生成, 高温下有利于 N_2 生成, 而金红石相 TiO₂ 负载 Ag 催化剂则易导致 NO_x 生成^[22]。

当 Ag 被负载到 CeO₂ 上, CeO₂ 的暴露晶面对 DMF 的选择氧化性能有显著影响。相比 (100) 晶

面主导的 CeO₂ 立方体 (c-Ce) 和 (111) 晶面主导的 CeO₂ 八面体 (o-Ce), CeO₂ 纳米棒 (r-Ce) 的 (110) 晶面有更丰富的氧空位, 能更好地分散 Ag 形成更多的 Ag—O—Ce 界面, 增强 Ag 和 CeO₂ 之间的金属-载体相互作用和提高氧物种迁移性, 从而有利于形成大量的活性氧物种, 促进 DMF 的转化。然而大量的活性氧物种也会导致过多的 NO_x 生成, 导致其 N_2 选择性低于立方体和八面体负载 Ag 的催化剂。在反应气中引入 5% H₂O, 与干燥条件相比, 引入 H₂O 能显著促进 Ag/r-Ce 和 Ag/c-Ce 催化剂上 DMF 的转化, T_{90} 分别降低 30 °C 和 40 °C。然而, 对 Ag/o-Ce 几乎没有促进作用, 在高温下甚至抑制了反应活性。H₂O 的引入降低了 3 种形貌的催化剂的 N_2 产率, 主要是 H₂O 导致 NO 和 NO_2 产率增加。不同暴露晶面的 Ag/CeO₂ 上 DMF 选择氧化性能及 H₂O 对不同暴露晶面的 Ag/CeO₂ 上 DMF 选择氧化性能的影响如图 3 所示。

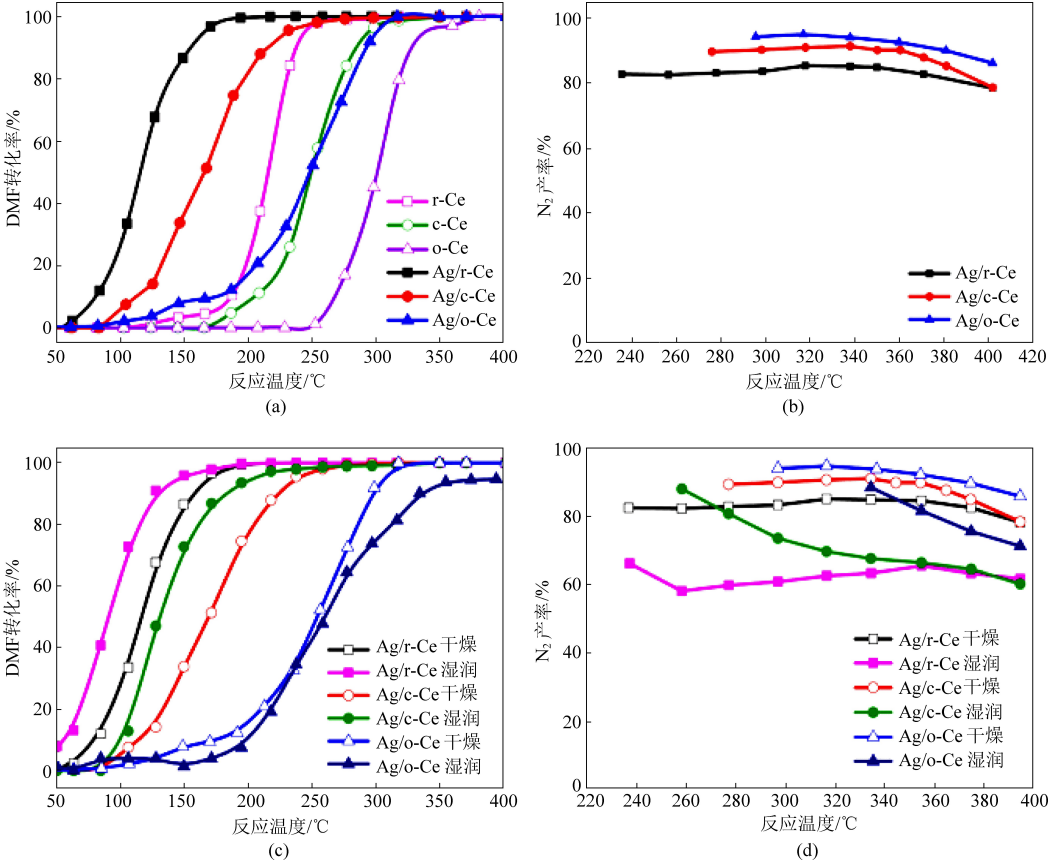


图 3 不同暴露晶面 Ag/CeO₂ 上 DMF 选择氧化 (a) 转化率和 (b) N_2 选择性, 干燥/潮湿条件下

不同暴露晶面 Ag/CeO₂ 上 DMF 选择氧化的 (c) 转化率和 (d) N_2 选择性^[23]

Fig. 3 (a) Conversion and (b) N_2 selectivity for selective oxidation of DMF over Ag/CeO₂ with different crystal surfaces. (c) Conversion and (d) N_2 selectivity of DMF over Ag/CeO₂ with different crystal surfaces under dry/humid condition^[23]

3 NVOCs 过渡金属氧化物催化剂

贵金属催化剂具有较高的活性,但其成本高、热稳定性差,限制了其实际应用。过渡金属氧化物由于其较低的价格、较好的抗中毒性以及优异的 N_2 选择性等特点,在 NVOCs 的选择性催化氧化中被广泛使用^[24-25]。其中,常见的活性组分有 Cu、Fe、Mn、Co 等。

3.1 Cu 基催化剂

NANBA 等^[17]探究了 Cu 负载在不同氧化物催化剂上的丙烯腈选择氧化性能,发现丙烯腈选择氧化活性顺序为 $Cu/TiO_2 > Cu/ZrO_2 > Cu/ZSM-5 = Cu/Al_2O_3 > Cu/MgO > Cu/SiO_2$ 。同时,载体还对 N_2 选择性有显著的影响,Cu/ZSM-5 的 N_2 选择性最高,且高 N_2 选择性温度窗口宽(300 °C 时接近 90%,500 °C 时接近 80%)。Cu/ Al_2O_3 的 N_2 选择性仅次于 Cu/ZSM-5,Cu/ TiO_2 和 Cu/ ZrO_2 的 N_2 选择性最高为 70%,并且它们的高 N_2 选择性的温度窗口窄。因此,ZSM-5 是 Cu 基催化剂的一个优选载体。在 ZSM-5 载体上,NANBA 等^[26]调控 Cu 的负载量,从而改变 Cu 物种的分散状态,再通过氢气程序升温还原(H_2 -TPR)和电子顺磁共振(EPR)技术揭示平面四方配位结构的 Cu^{2+} 是 Cu/ZSM-5 催化剂上丙烯腈选择氧化的活性位点,在反应中 Cu^{2+} 和 Cu^+ 发生氧化还原循环。在明确了活性位点的基础上,NANBA 等^[27]通过程序升温表面反应(TPSR)、原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in situ* DRIFTS)等实验,进一步探究了丙烯腈选择氧化降解的反应机理,重点研究了含氮物种的转化路径,揭示了 HCN、HNCO、 NH_3 和 NO_x 是反应中间体,吸附在催化剂表面的丙烯腈中的氰基基团先被转化为异氰酸盐,再被水解为吸附的氨,而吸附的氨被氧化后生成 N_2 ,或吸附态的氨与硝酸盐反应后生成 N_2 。MA 等^[28]对比了 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 SiO_2 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 和 ZSM-5 负载 CuO 对三乙胺的选择氧化性能,结果表明 CuO/ Nb_2O_5 具有最佳的活性和 N_2 选择性。进一步考察了 Nb_2O_5 上负载不同量的 CuO 的反应性能,结果表明 15% 是一个优选的负载量。催化剂物化性质分析表明,15% CuO/ Nb_2O_5 上具有最丰富的孤立的 Cu^{2+} 和 B 酸位点,因此具有较高的三乙胺的选择氧化活性。

ZHANG 等^[29]探究了 SBA-15 分子筛负载过渡金属 Cu、Co、Fe、V、Mn 催化剂对乙腈的选择氧化性能,发现转化率遵循 $Cu/SBA-15 > Co/SBA-$

$15 > Fe/SBA-15 > V/SBA-15 > Mn/SBA-15$ 的顺序。这些负载过渡金属氧化物的催化剂相较于负载贵金属 Pd 和 Pt 的活性都更低,但 Cu、Co、Fe、V 均优于 Ag 的催化剂,该活性规律与催化剂的金属物种的氧化还原性相关。将载体换为 Al_2O_3 和 SiO_2 后,再次验证了催化剂的氧化还原性对乙腈选择氧化活性具有决定性作用。将类似的催化剂用于丙烯腈的选择氧化,发现具有相同的活性及 N_2 选择性规律^[30]。Pt、Pd 过强的氧化性能导致了其 N_2 选择性低于 40%,而 Cu 的氧化性质适中,Cu/SBA-15 在 $T > 350$ °C 时乙腈已完全转化且 N_2 选择性约 80%,因此 Cu/SBA-15 是很有应用潜力的腈类废气催化净化材料之一。反应机理研究表明,在 Cu/SBA-15 上氰基首先被氧化为异氰酸盐,异氰酸盐被进一步氧化生成 N_2 。当 Cu、Fe、Co 活性组分的载体材料被更换为 ZSM-5 后,相比 Cu/SBA-15,丙烯腈选择氧化活性和 N_2 选择性显著提升,但 ZSM-5 作为载体对 Fe 和 Co 的提升较少^[31]。ZHANG 等^[32]进一步探究 ZSM-5 与其他几种常见的分子筛作为载体对丙烯腈选择氧化的性能,发现催化活性和 N_2 选择性都遵循以下顺序: $Cu-ZSM-5(SiO_2/Al_2O_3 = 26) > Cu-MCM-49 > Cu-MCM-22 > Cu-Beta > Cu-Y$,ZSM-5 更有利于孤立 Cu^{2+} 的形成,从而提高 $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ 的氧化还原性,促进丙烯腈选择氧化。密度泛函理论(DFT)计算分析了丙烯腈在 Cu-ZSM-5 上的选择氧化反应机理,结果表明在无水条件下,遵循以 NCO 为中间体的氧化机制,而在引入 H_2O 之后,遵循以 NH_3 为中间体的水解机制。

ZHANG 等^[33]探究了过渡金属元素 Cu、Co、Fe、Mn、Ni 负载 ZSM-5 和 Cu 负载 β 、FER、MCM-22、MCM-49、MOR 分子筛催化剂的 HCN 的选择氧化性能。发现不同活性组分上,HCN 转化活性顺序为 $Cu-ZSM-5 > Co-ZSM-5 > Fe-ZSM-5 > Mn-ZSM-5 \approx Ni-ZSM-5$,不同分子筛载体上 HCN 转化活性顺序为 $Cu-FER > Cu-\beta > Cu-MCM-49 > Cu-MCM-22 > Cu-ZSM-5 > Cu-MOR$ 。Cu-ZSM-5 有最佳的 HCN 转化活性($T_{90} = 350$ °C),同时还展现出最高的 N_2 产率(在 350~600 °C 内 N_2 选择性大于 95%),因此 Cu-ZSM-5 是一种有前景的 HCN 选择氧化催化剂。通过 DFT 计算,在 20T-Cu-ZSM-5 模型上研究了 HCN 选择氧化机理,结果表明形成 NCO 中间物种是该反应的决速步骤。双核 $[Cu]^+$ 活性位点比单核 $[Cu]^+$ 活性位点更有利于—NCO

的形成,对反应有更高的活性。 Cu-ZSM 催化剂在丙烯腈的选择氧化中,DFT 计算分析表明具有与 HCN 选择氧化相似的反应机理^[32]。将分子筛替换为 BEA 型的,进一步探究不同结构的 Cu 物种对 HCN 选择氧化过程的影响,不同位点的 HCN 选择氧化过程自由能如图 4 所示,结果表明相比单核 $[\text{Cu}]^+$ 位点和 CuO_x 团簇,双核 $[\text{Cu}]^+$ 位点有利于同时解离出 2 个 O 原子参与 HCN 转化为 NCO 中间物种的过程,反应能垒更低^[34]。根据 Cu-ZSM-5 和 Cu-BEA 模型上的氢选择氧化机理研究结果,双核 $[\text{Cu}]^+$ 是 Cu 分子筛催化剂上的优势活性铜-氧物种。

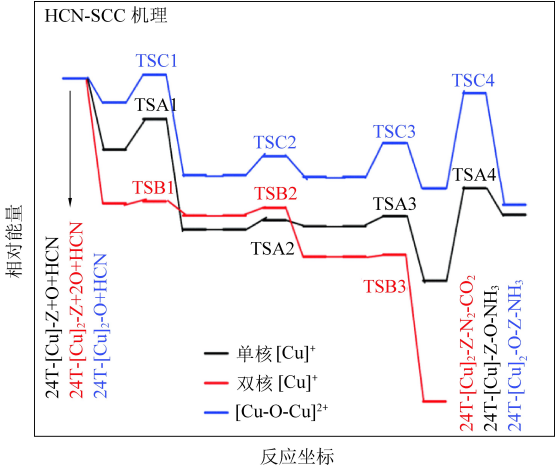


图 4 Cu-Cu-BEA 中单核 $[\text{Cu}]^+$ 位点、双核 $[\text{Cu}]^+$ 和 CuO_x 团簇上 HCN 选择氧化自由能^[34]

Fig. 4 Energy profile selective oxidation of HCN over Cu-BEA with single $[\text{Cu}]^+$, double $[\text{Cu}]^+$, and $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$ sites^[34]

CHENG 等^[35] 探究了 Cu-ZSM-5 、 Cu-SAPO-34 、 Cu-MOR 、 Cu-MCM-22 、 $\text{Cu-H}\beta$ 催化剂对正丁胺选择氧化的性能,发现正丁胺转化率依次下降。构效关系研究表明, Cu-ZSM-5 上有最丰富的孤立 Cu^{2+} 物种和较弱的表面酸性是正丁胺选择氧化性能优异的原因。进一步探究了 ZSM-5 分子筛 Si/Al 比对正丁胺选择氧化性能的影响,结果表明低 Si/Al 比的催化剂更有利于提升正丁胺选择氧化的活性和 N_2 选择性。其原因是低 Si/Al 比催化剂具有更丰富的弱酸位点,有利于正丁胺的吸附解离,同时低 Si/Al 比有助于提高 Cu 物种的分散度,从而提高反应活性和 N_2 选择性^[36]。CHEN 等^[37] 在研究不同 Si/Al 比的 CuO/ZSM-5 催化剂对二乙胺选择氧化时也得出类似的活性规律和构效关系。WEI 等^[38] 拓展了 Cu 基催化剂的分子筛载体,探究了 Cu-UZM-9 催化剂的丙烯腈选择氧

化性能和不同温度及不同反应气氛下的反应机理。发现 Cu-UZM-9 催化剂具有比 Cu-ZSM-5 更高的丙烯腈选择氧化效率,在低温区 and 高温区,反应遵循水解机理,在中温区无水条件下氧化路径主导。0.3% 含水量下氧化路径和水解路径共存,当达到 0.9% 或更高水含量时,水解路径主导。在反应气氛中引入 3% H_2O 时, Cu-UZM-9 催化剂的丙烯腈选择氧化活性显著提升, N_2 选择性变化较小(均高于 95%)。机理分析表明, H_2O 能够促进 $-\text{CN}$ 水解,从而提升丙烯腈的转化率。分子筛负载铜催化剂作为 NVOCs 选择氧化最有前景的催化剂之一,CHENG 等^[39] 利用 *in situ* UV-Vis、*in situ* Raman、*in situ* NO-IR 等光谱手段和理论计算对 Cu/ZSM-5 催化剂上 NVOC 选择氧化的活性铜-氧物种及反应机理进行了深入探究。结果表明 $\mu-(\eta^2:\eta^2)\text{-peroxo dicopper (bent)} ([\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+})$ 是 Cu/ZSM-5 催化剂上 DMF 选择氧化的活性铜-氧物种。 $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ 在 ZSM-5 的 10 元环中与被 3 个 SiO_4 四面体分隔的 Al 邻近的 2 个 O 原子相连,在反应过程中, $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ 与 DMF 反应,转化为 $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ 中间体,其后在 O_2 气氛下得以复原。通过 *in situ* DRIFTS 揭示了 DMF 在 Cu/ZSM-5 上的反应路径: DMF 先被氧化为 NCO 物种,再被水解为 NH_x 物种,最终被氧化生成无机产物。结合活性铜-氧物种的演变机制研究结果,得出其反应机理如图 5 所示。

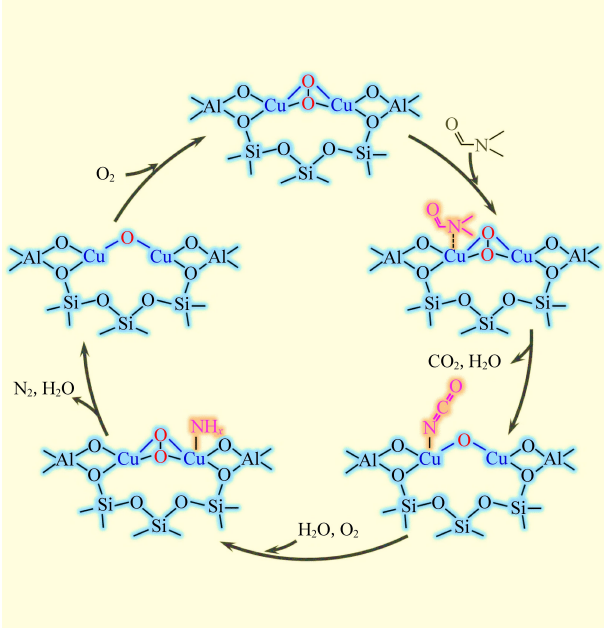


图 5 Cu/ZSM-5 上 DMF 选择氧化反应机理^[39]

Fig. 5 Reaction mechanisms of selective oxidation of DMF over Cu/ZSM-5 ^[39]

CHENG 等^[40]将 MgAl 水滑石的部分 Mg 元素用 Cu 替代后用于正丁胺的选择氧化。 $\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{2.6}\text{AlO}$ 催化剂有最佳的催化性能, 350 °C 时正丁胺转化率为 100%, N_2 选择性为 83%。催化剂中低聚态的 Cu—O—Cu 物种有利于吸附的 NH_2 转化为 N_2 , 对反应性能有关键作用。同时该催化剂还具有良好的 NH_3 -SCR 活性, 因此 $\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{2.6}\text{AlO}$ 是一种择氧化-选择还原双功能催化剂(图 6), 有利于 NVOCs 选择氧化-选择还原技术的开发与运用。

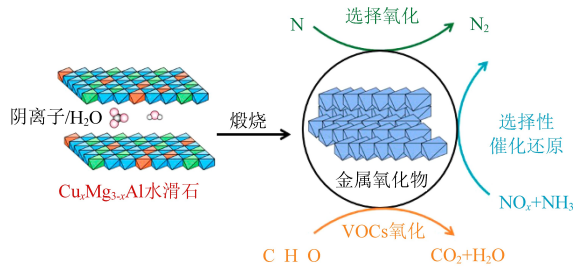


图 6 选择氧化-选择还原双功能催化剂^[40]
Fig. 6 Selective oxidation-selective reduction bifunctional catalyst^[40]

3.2 Mn 基催化剂

MnO_x 具有良好的氧化还原性, 常被用于 VOCs 的催化燃烧^[1]。GUO 等^[41]将 MnO_x 分别负载于 CeO_2 纳米棒 (NRs)、纳米立方体 (NCs) 和纳米八面体 (NOs), 用于 DMF 的选择氧化。发现遵循 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{--NRs} > \text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{--NCs} > \text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{--NOs}$ 的活性规律。 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{--NRs}$ 催化剂具有更大的比表面积、更多的氧空位、更好的氧流动性以及更强的表面酸性, 因此 DMF 氧化活性更高。CHEN 等^[42]将 MnO_x 负载在不同 Si/Al 比的 ZSM-5 分子筛上, 在二乙胺选择性催化氧化中, $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 360$) 催化剂与 $\text{MnO}_x/\text{ZSM-5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$) 催化剂相比具有更高的活性, 但是 N_2 选择性相反。结合催化剂物化性质分析, 揭示了高 Si/Al 比的 ZSM-5 分子筛上更有利于形成易还原的 MnO_x 物种, 有利于二乙胺的氧化; 低 Si/Al 比的催化剂具有更多中强酸和强酸中心, 有利于 N_2 的生成。NING 等^[43]通过溶胶-凝胶法将不同量 MnO_x 负载在 $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物上, 用于微氧 (0.2%) 条件下 HCN 的氧化, 结果表明 15% 的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 反应性能最佳 (200 °C 时 HCN 转化率 100%, N_2 产率 70%)。15% 的 Mn 负载量时, MnO_x 呈无定形, 且在载体表面高度分散, 有丰

富的易还原的物种, 有利于 HCN 氧化, 但过高的负载量下氧化锰结晶, 催化剂氧化还原性能下降。

3.3 双组分或多组分过渡金属基催化剂

Cu、Mn、Fe、Co、Ce 等过渡金属氧化物在 NVOCs 的选择氧化中各有特点, 研究人员将两种或多种过渡金属同时负载在载体材料上或制成复合金属氧化物催化剂, 发现不同金属元素之间的相互作用能产生比单一组分更优的反应性能。

HE 等^[44]探究了不同 Cu-Mn 化学计量比的复合金属氧化物催化剂的正丁胺选择氧化性能, 结果表明 $\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$ 具有最佳的催化活性和 N_2 选择性 (280 °C 下可实现 100% 的 CO_2 产率同时 N_2 选择性约为 95%)。在 Cu-Mn 复合金属氧化物中 Mn 位点有助于 VOCs 的深度矿化, 而 Cu 的引入会影响复合金属氧化物的晶面形成。 $\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$ 催化剂拥有高含量的 Mn^{4+} 和丰富的优势晶面 (201), 有效促进正丁胺的吸附和活化, 因此在正丁胺的选择氧化反应中展现出更优异的活性。同时适当的 Cu-Mn 比例抑制了低温下 NH_3 的生成, 有利于提高 N_2 选择性。HE 等^[45]将 Cu 和 Mn 共同浸渍在具有不同表面酸性的 ZSM-5 上, 在正丁胺选择氧化中发现 Mn^{4+} 与 Cu^{2+} 的相互作用有利于氧的吸附、活化和迁移, 从而能够提高反应活性, 还发现强酸性的催化剂会导致 NH_3 被深度氧化生成 NO_x , 而具有较弱酸性的催化剂更有利于 N_2 的生成。该团队发现载体 SAPO-34 型分子筛具有相似的构效关系^[46]。WANG 等^[47]将 $\text{Mn}_2\text{Cu}_1\text{--Al}_1\text{O}_x$ 纳米片生长到 Cu-SSZ-13 表面, 形成具有多活性位点的核壳结构催化剂, 用于甲苯和 NO_x 的协同控制。 $\text{Mn}_2\text{Cu}_1\text{Al}_1\text{O}_x$ 具有较高的甲苯去除效率, 但 NH_3 -SCR 反应性能较差, Cu-SSZ-13 催化性能与之相反。Cu-SSZ-13@ $\text{Mn}_2\text{Cu}_1\text{Al}_1\text{O}_x$ 具有双重活性位点、多位点协同作用, 可实现在 300 °C 和 5% 的水蒸气条件下, 甲苯和 NO_x 转化率均为 100%, 在 300~400 °C 下, 甲苯和 NO_x 的转化率以及 N_2 和 CO_2 的选择性保持在 95% 以上。Cu-SSZ-13@ $\text{Mn}_2\text{Cu}_1\text{Al}_1\text{O}_x$ 核壳相互作用, 可以提高催化剂活性组分的利用率, 展现出有更丰富的表面酸性和氧空位, 同时壳层组分能向核组分电荷转移, 能促进反应物分子吸附活化, 是 VOC 和 NO_x 高效去除的本质原因。此外, 还考察了不同反应气氛对反应性能的影响, 结果表明, 加入 NO_x 可以轻微提高 Cu-SSZ-13@ $\text{Mn}_2\text{Cu}_1\text{Al}_1\text{O}_x$ 和 Cu-SSZ-13 的甲苯氧化活性。加入 NH_3 会降低所有催化剂的甲苯氧

化活性;添加甲苯,会降低所有催化剂的 NH_3 -SCR 活性,其中 $\text{Mn}_2\text{Cu}_1\text{Al}_1\text{O}_x$ 下降最显著。通过程序升温脱附(TPD)实验揭示了核壳结构会削弱甲苯和 NH_3 在催化剂表面的竞争吸附,因此 $\text{Cu-SSZ-13@Mn}_2\text{Cu}_1\text{Al}_1\text{O}_x$ 在引入甲苯和 NH_3 后,初始的反应速率降幅较低。作者还考察了 SO_2 对反应性能的影响, $\text{Cu-SSZ-13@Mn}_2\text{Cu}_1\text{Al}_1\text{O}_x$ 展现出比单组分催化剂更强的抗中毒性。

NING 等^[48] 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液按 1 : 4 摩尔比滴入 KMnO_4 溶液中制得 Cu-Mn-O 复合金属氧化物,用于 HCN 选择氧化。对应的 HCN 转化率曲线如图 7 所示,其选择氧化活性优异,优于先前报道 Cu-Mn 氧化物催化剂,同时具有较低的 NO_x 产率,但有大量的 NH_3 和 N_2O 产生。NING 等^[49] 还探究了 Fe 、 Cu 和 FeCu 共修饰 HZSM-5 催化剂对 HCN 的选择氧化性能,结果表明 Fe-Cu/HZSM-5 催化性能最佳,在约 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, HCN 转化率接近 100%, N_2 选择性接近 80%。 Fe 和 Cu 之间的相互作用提升了 Fe-Cu/HZSM-5 催化剂的氧化还原性,并且 Fe 和 Cu 的共同修饰助于反应过程中内部 NH_3 -SCR 反应的发生,从而同时提高氧化活性和 N_2 选择性。

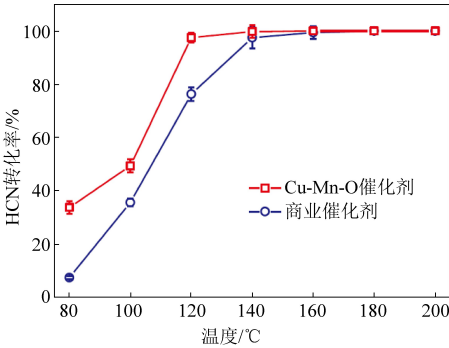


图 7 Cu-Mn-O 复合金属氧化物催化剂上 HCN 选择氧化转化率^[48]

Fig. 7 Conversion of selective oxidation of HCN over Cu-Mn-O composite metal oxide catalysts^[48]

ZHANG 等^[50] 将 Cu 分别和 Fe 、 Mn 、 Co 共同取代 B 位金属的钙钛矿催化剂用于丙烯腈选择氧化,发现 Cu 的掺杂能有效提升丙烯腈转化率和 N_2 选择性,其中 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂具有最佳的活性和 N_2 选择性。 Fe 和 Cu 的相互作用促进低温下 Cu^{2+} 的还原,并且 Cu 能促进丙烯腈分子末端 C 原子的羧酸化转化,和 $-\text{NH}-\text{O}$ 向 $-\text{N}-\text{OH}$ 的转化(生成 N_2 的决速步骤),从而提升丙烯腈转化率和 N_2 选择性。

CeO_2 具有良好的储氧气性能,常被用于氧化催化剂的设计开发,其性能高度依赖于氧空位和表面缺陷^[51-54]。KARAKAS 等^[55] 考察了 Al_2O_3 负载不同质量 Cu 和 Ce 的催化剂的乙腈选择氧化反应性能,结果表明 Al_2O_3 上同时负载 3% Cu 和 7% Ce 的催化剂反应活性优于 10% $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$,而两种催化剂的 N_2 选择性相近(约 70%)。WANG 等^[56] 在 UZM-9 上同时交换 Cu 和 Ce 后, CeO_2 可以促进部分孤立的 Cu^{2+} 向晶体外表面转移,削弱 Cu^{2+} 与分子筛之间的相互作用,提高铜物种的氧化还原性,从而在保持良好的 N_2 选择性的同时提高丙烯腈的转化率。LIU 等^[57] 将 CuCeO_x 、 $\text{CuCeO}_x/\text{HZSM-5}$ 和 CuCeO_x 与 HZSM-5 物理混合的催化剂用于乙腈的选择氧化,催化性能表明, CuCeO_x 和 HZSM-5 物理混合的催化剂具有较高的催化活性($T_{100} = 250\text{ }^\circ\text{C}$),同时 NO_x 产率低于 10%,但是在高温下 NO_x 产率快速上升,而 $\text{CuCeO}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂在高温下还能有效抑制 NO_x 的产生。机理研究表明,乙腈在 CuCeO_x 上的分解遵循氧化路径: $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH(a)} \rightarrow \text{NCO(a)} \text{物种} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_x + \text{CO}_2$,在 HZSM-5 上的分解遵循水解路径: $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$ 。在 $\text{CuCeO}_x\text{-HZSM-5}$ 复合催化剂上,内部 SCR 反应机制使得催化剂具有较高的 N_2 选择性,且 $\text{Cu-CeO}_x/\text{ZSM-5}$ 与物理混合样品相比, CuCeO_x 和 HZSM-5 之间有更强的相互作用,更利于水解反应和内部 SCR 反应的发生,从而表现出更好的 N_2 选择性, N_2 生成机理如图 8 所示。LIU 等^[58] 进一步优化了 CuCeO_x 与 HZSM-5 的质量比,活性随质量比的提高而显著提高,但质量比为 2 时略高于 1.5,且 NO_x 产率上升,过量的 CuCeO_x 导致催化剂上的内部 SCR 平衡被破坏, NO_x 无法及时通过内部 SCR 反应还原而逃逸到尾气中。基于 Cu-Ce/ZSM-5 催化剂,LIU 等^[59] 模拟实际工况,探究了乙腈与乙酸乙酯协同降解的性能和反应机理。结果表明乙腈和乙酸乙酯混合物在反应过程中相互抑制,其中乙腈对乙酸乙酯转化的抑制作用更显著,而引入乙酸乙酯除少量抑制乙腈选择氧化的活性,还会降低其 N_2 选择性。乙腈优先吸附在催化剂表面的 Cu 中心,导致乙酸乙酯的低温转化被抑制。乙酸乙酯会抑制乙腈水解为羧酸盐和 $-\text{NH}_x$ 物种,使得反应过程中没有足够的 $-\text{NH}_x$ 物种用于还原由乙腈的过度氧化产生的 NO_x ,从而导致乙腈选择氧化的 N_2 选择性降低。

DU 等^[60]用 Fe 和 Ce 改性以 Cu-ZSM-5 为主要成分的挤压成型催化剂 (ZAT), 在丙烯腈和 HCN 双组分废气的选择氧化中, CuCeFe-ZTA 催化剂具有良好的催化性能和优异的稳定性。Fe 和 Ce 的引入提升了催化剂的氧化还原性, 增加了活性氧物种的量, 并增加了催化剂的强酸位点, 从而提升丙烯腈和 HCN 选择氧化的活性和 N₂ 选择性。CHENG 等^[61]将不同量的 Cu 掺杂到 CeZrO_x 固溶体中形成复合金属氧化物催化剂, 用于正丁胺的选择氧化。结果表明 Cu 的掺杂增加了催化剂的氧空位, 提高了 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) 的比例, 有利于形成更多的化学吸附氧, 提升 Cu²⁺ 的氧化还原性, 从而促进正丁胺的选择氧化。10% 是一个优选的 Cu 掺杂量, 催化剂展现出最佳的催化性能, 250 °C 时正丁胺转化率为 100%, N₂ 选择性为 90%。

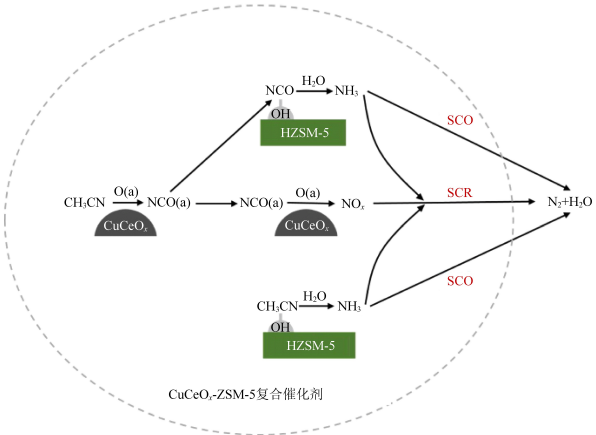


图 8 CuCeO_x-HZSM-5 复合催化剂上 N₂ 生成机理^[57]

Fig. 8 Mechanism of N₂ generation over CuCeO_x-HZSM-5 composite catalysts^[57]

4 总结和展望

综上所述,国内外研究者围绕含氮有机物选择氧化的研究已卓有成效,围绕选择氧化催化剂的制备、性能调控、反应机理等方面开展系统的工作,但仍存在一些问题亟待解决,主要包括以下几方面。

(1)高选择性活性物种的识别与构筑策略。在选择反应中,对于活性物种的认识并没有统一,亟须开展大量原位表征技术揭示反应过程中活性位点的动态演变,揭示选择氧化活性位点,进而发展选择氧化活性位点的构筑策略。

(2)多组分挥发性有机物协同转化。实际工业排放常为多种 VOCs 共存,要实现多组分有机

污染物选择氧化/完全氧化协同转化,有机/无机污染物的协同控制,亟须进一步研制高性能的多污染物协同控制催化材料,开展强氧化活性位点与弱氧化活性位点耦合匹配,选择氧化/完全氧化多活性中心构筑研究。

(3)排放工况下催化材料稳定性研究。随着国家对 VOCs 废气排放及治理过程二次污染物限值的提高,开展排放工况下含氮有机废气选择氧化材料长周期稳定性及其影响因素研究,实现催化材料与控制治理装置的高效耦合,解决含氮挥发性有机物控制治理实际问题,对推动含氮挥发性有机物减排与控制至关重要。

参考文献 (References) :

[1] HE Chi, CHENG Jie, ZHANG Xin, et al. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds; A review based on pollutant sorts and sources [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(7) : 4471-4568.

[2] YANG Ji, GUO Yanbing. Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane [J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29 (2) : 252-260.

[3] YANG Dongsan, ZHU Shengnan, MA Yan, et al. Emissions of ammonia and other nitrogen-containing volatile organic compounds from motor vehicles under low-speed driving conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (9) : 5440-5447.

[4] XING Xin, LI Na, LIU Dandan, et al. Effect of Cu-ZSM-5 catalysts with different CuO particle size on selective catalytic oxidation of N, N-dimethylformamide [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2022, 16(10) : 125.

[5] KIM P G, KWON J H, HONG Y. Development of an expanded polytetrafluorethylene dosimeter for the passive sampling of volatile organic compounds in air [J]. Science of the Total Environment, 2021, 797 : 149026.

[6] ZHANG Yaoyu, WANG Yuxiong, LIU Yue, et al. Simultaneous generation of ammonia during nitrile waste gas purification over a silver single-atom-doped ceria catalyst [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(33) : 12513-12522.

[7] 杨忠霖, 解强, 郝郑平, 等. VOCs 治理工程安全评价体系研究与构建 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(2) : 77-85.

YANG Zhonglin, XIE Qiang, HAO Zhengping, et al. Research and construction of safety assessment methodology for VOCs treatment projects [J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(2) : 77-85.

[8] 郝郑平. 挥发性有机物催化反应过程与控制技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2022.

[9] WANG Wenzheng, FAN Xing, ZHU Tianle, et al. Removal of gas phase dimethylamine and N, N-dimethylformamide using non-thermal plasma [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,

- [10] CHANG C P, CHEN J N, LU M C, et al. Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO₂ photocatalyst[J]. Chemosphere, 2005, 58(8): 1071–1078.
- [11] TIAN Lei, ZHANG Longshuai, ZHENG Lingling, et al. Overcoming electrostatic interaction *via* strong complexation for highly selective reduction of CN⁻ into N₂ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(50): e202214145.
- [12] 臧文丽, 常青, 郭丽娜, 等. VOCs 催化氧化机理与动力学研究进展[J]. 天然气化工—C1 化学与化工, 2022, 47(2): 18–24.
ZANG Wenli, CHANG Qing, GUO Lina, et al. Research progress in mechanism and kinetics of VOCs catalytic oxidation [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2022, 47(2): 18–24.
- [13] QIN Fan, FAN Xiaojuan, MA Weihua. Selective oxidation of triethylamine catalyzed by Mn–Ce/ZSM–5 [J]. Langmuir, 2023, 39(22): 7820–7830.
- [14] GUO Yunlong, WEN Meicheng, LI Guiying, et al. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119447.
- [15] HUNG W C, CHU H. Catalytic incineration of acrylonitrile with platinum supported on Al₂O₃ [J]. Journal of Environmental Engineering, 2006, 132(11): 1482–1488.
- [16] ZHAO Haibo, TONKYN R G, BARLOW S E, et al. Catalytic oxidation of HCN over a 0.5% Pt/Al₂O₃ catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 65(3–4): 282–290.
- [17] NANBA T, MASUKAWA S, UCHISAWA J, et al. Screening of catalysts for acrylonitrile decomposition [J]. Catalysis Letters, 2004, 93(3): 195–201.
- [18] ZHANG Yaoyu, WANG Yuxiong, LIU Yue, et al. A rational construction of Pt@Cu–ZSM–5@CuO_x catalyst with detached multi-functional Pt and Cu sites for high-performance acetonitrile decomposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142343.
- [19] MA Mudi, HUANG Huang, CHEN Changwei, et al. Highly active SBA–15-confined Pd catalyst with short rod-like micro-mesoporous hybrid nanostructure for *n*-butylamine low-temperature destruction[J]. Molecular Catalysis, 2018, 455: 192–203.
- [20] MA Mudi, XU Shuai, LIU Qiyuan, et al. Rationally engineering a CuO/Pd@SiO₂ core-shell catalyst with isolated bifunctional Pd and Cu active sites for *n*-butylamine controllable decomposition[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(22): 16189–16199.
- [21] NANBA T, MASUKAWA S, UCHISAWA J, et al. Effect of support materials on Ag catalysts used for acrylonitrile decomposition[J]. Journal of Catalysis, 2008, 259(2): 250–259.
- [22] NANBA T, MASUKAWA S, UCHISAWA J, et al. Influence of TiO₂ crystal structure on acrylonitrile decomposition over Ag/TiO₂ [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 419: 49–52.
- [23] GUO Xiaohan, DONG Chenxiao, GAO Meixingzi, et al. Crystal-facet-dependent activity and N₂ yield of Ag/CeO₂ catalysts for catalytic oxidation of *N*, *N*-dimethylformamide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 341: 123286.
- [24] YANG Bin, ZENG Yiqing, ZHANG Mingjia, et al. Highly efficient K-doped Mn–Ce catalysts with strong K–Mn–Ce interaction for toluene oxidation [J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(3): 374–380.
- [25] YENa, ZHENG Jie, XIE Kaiyuan, et al. Performance of mesoporous CeO₂–Cr₂O₃ mixed metal oxides applied to benzene catalytic combustion [J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(6): 889–895.
- [26] NANBA T, MASUKAWA S, OGATA A, et al. Active sites of Cu–ZSM–5 for the decomposition of acrylonitrile [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 61(3–4): 288–296.
- [27] NANBA T, MASUKAWA S, UCHISAWA J, et al. Mechanism of acrylonitrile decomposition over Cu–ZSM–5 [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 276(1–2): 130–136.
- [28] MENG Lingwu, MA Weihua, ZHANG Shule, et al. Isolated CuO and medium strong acid on CuO/Nb₂O₅–H catalyst for efficient enhancement of triethylamine selective catalytic oxidation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(4): 110258.
- [29] ZHANG Runduo, SHI Dongjun, LIU Ning, et al. Mesoporous SBA–15 promoted by 3d-transition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 146: 79–93.
- [30] ZHANG Runduo, SHI Dongjun, LIU Ning, et al. Catalytic purification of acrylonitrile-containing exhaust gases from petrochemical industry by metal-doped mesoporous zeolites [J]. Catalysis Today, 2015, 258: 17–27.
- [31] LIU Ning, YUAN Xiaoning, ZHANG Runduo, et al. Mechanistic insight into selective catalytic combustion of acrylonitrile (C₂H₃CN): NCO formation and its further transformation towards N₂ [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(11): 7971–7979.
- [32] LIU Ning, SHI Dongjun, ZHANG Runduo, et al. Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites [J]. Catalysis Today, 2019, 332: 201–213.
- [33] LIU Ning, YUAN Xiaoning, CHEN Biaohua, et al. Selective catalytic combustion of hydrogen cyanide over metal modified zeolite catalysts: From experiment to theory [J]. Catalysis Today, 2017, 297: 201–210.
- [34] LIU Ning, YUAN Xiaoning, ZHANG Runduo, et al. Mechanistic insight into selective catalytic combustion of HCN over Cu–BEA: Influence of different active center structures [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(35): 23960–23970.
- [35] XING Xin, LI Na, SUN Yonggang, et al. Selective catalytic oxidation of *n*-butylamine over Cu-zeolite catalysts [J]. Catalysis Today, 2020, 339: 192–199.
- [36] XING Xin, LI Na, CHENG Jie, et al. Synergistic effects of Cu

- species and acidity of Cu-ZSM-5 on catalytic performance for selective catalytic oxidation of *n*-butylamine [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 96: 55-63.
- [37] HU Caihong, FANG Chentao, LU Ying, et al. Selective oxidation of diethylamine on CuO/ZSM-5 catalysts: The role of cooperative catalysis of CuO and surface acid sites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(20): 9432-9439.
- [38] WEI Xiaoli, WANG Sheng, XU Dekang, et al. Mechanistic insights on the reaction behaviors of the acrylonitrile selective catalytic combustion over Cu-based UZM-9[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122497.
- [39] ZHAO Ting, DUAN Xiaoxiao, NIU Ben, et al. A [Cu₂O₂]²⁺ core in Cu/ZSM-5 for efficient selective catalytic oxidation of nitrogen-containing VOCs and NH₃[J]. ACS ES&T Engineering, 2024, 4(5): 1016-1027.
- [40] XING Xin, LI Na, CHENG Jie, et al. Hydrotalcite-derived Cu_xMg_{3-x}AlO oxides for catalytic degradation of *n*-butylamine with low concentration NO and pollutant-destruction mechanism [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(22): 9362-9371.
- [41] HUANG Fengying, YE Dongsheng, GUO Xiaohan, et al. Effect of ceria morphology on the performance of MnO_x/CeO₂ catalysts in catalytic combustion of *N*, *N*-dimethylformamide[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(8): 2473-2483.
- [42] LU Ying, HU Caihong, ZHANG Wenxia, 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.
- [43] WANG Xueqian, CHENG Jinhuan, WANG Xiangyu, et al. Mn based catalysts for driving high performance of HCN catalytic oxidation to N₂ under micro-oxygen and low temperature conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 402-413.
- [44] LIU Qiyuan, MA Mudi, XIA Lianghui, et al. *N*-butylamine decomposition over hierarchical porous copper-manganese composite oxides: Overcoming the limitation between activity and N₂ selectivity[J]. ACS ES&T Engineering, 2024, 4(5): 1081-1091.
- [45] YAN Dongjie, CHEN Zhaohui, MA Mudi, et al. Hierarchical Cu-Mn/ZSM-5 with boosted activity and selectivity for *n*-butylamine destruction: Synergy of pore structure and surface acidity[J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 636: 118579.
- [46] XU Junwei, LIU Qiyuan, CHEN Zhaohui, et al. Efficient selective combustion of *n*-butylamine on hierarchical Cu-Mn/SAPO-34 catalysts: The effect of mesoporosity and acidity [J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 665: 119354.
- [47] LI Zhe, XIAO Jiewen, GAO Yanshan, et al. Design of bifunctional Cu-SSZ-13@Mn₂Cu₁Al₁O_x core-shell catalyst with superior activity for the simultaneous removal of VOCs and NO_x [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(48): 20326-20338.
- [48] LI Yingjie, YANG Huai, ZHANG Yuechao, et al. Catalytic decomposition of HCN on copper manganese oxide at low temperatures; Performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 621-629.
- [49] HU Yanan, LIU Jiangping, CHENG Jinhuan, et al. Coupling catalytic hydrolysis and oxidation of HCN over HZSM-5 modified by metal (Fe, Cu) oxides[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 843-850.
- [50] ZHANG Runduo, LI Peixin, XIAO Ran, et al. Insight into the mechanism of catalytic combustion of acrylonitrile over Cu-doped perovskites by an experimental and theoretical study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 196: 142-154.
- [51] YANG Chunming, LU Yuxuan, ZHANG Le, et al. Defect engineering on CeO₂-based catalysts for heterogeneous catalytic applications[J]. Small Structures, 2021, 2(12): 2100058.
- [52] ALI S, JIANG Y, LAI Z R, et al. 3D ball-type self-assemble CeO₂ nanostructure produced by facile hydrothermal strategy for catalytic wet air oxidation of *N*, *N*-dimethylformamide[J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(8): 1179-118.
- [53] ALI S, TAN K B, ULLAH S, et al. Acetone-treated Au nanoparticles supported on CeO₂ for the wet air oxidation of dimethylformamide[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(5): 5113-5123.
- [54] FONZEU MONGUEN C K, DANIEL S, TIAN Z Y. Low-temperature deep oxidation of *N*, *N*-dimethylformamide (DMF) over CeCu binary oxides[J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13(12): 3517-3526.
- [55] KARAKAS G, SEVINC A. Catalytic oxidation of nitrogen containing compounds for nitrogen determination[J]. Catalysis Today, 2019, 323: 159-165.
- [56] WEI Xiaoli, WANG Sheng, NI Changjun, et al. Trade-off between redox ability and reactive behaviors for acrylonitrile selective catalytic combustion over the Cu-Ce-based UZM-9 catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 610: 117960.
- [57] WANG Yuxing, YING Qingji, ZHANG Yaoyu, et al. Reaction behaviors of CH₃CN catalytic combustion over CuCeO_x-HZSM-5 composite catalysts: The mechanism of enhanced N₂ selectivity[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 590: 117373.
- [58] ZHANG Yaoyu, WANG Yuxing, LIU Yue, et al. Catalytic combustion of acetonitrile over CuCeO_x-HZSM-5 composite catalysts with different mass ratios: The synergism between oxidation and hydrolysis reactions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 584: 193-203.
- [59] ZHANG Yaoyu, WANG Yuxiong, LIU Yue, et al. The reaction behaviors of acetonitrile and ethyl acetate simultaneous degradation over Cu-Ce/ZSM-5 catalyst[J]. Applied Surface Science, 2023, 609: 155190.
- [60] DU Chenhao, CHEN Hangning, ZHAO Xiangwu, et al. Promotional effect of Ce and Fe addition on Cu-based extruded catalyst for catalytic elimination of co-fed acrylonitrile and HCN[J]. Catalysis Communications, 2019, 123: 27-31.
- [61] XING Xin, ZHAO Ting, CHENG Jie, et al. Promotional effect

of Cu additive for the selective catalytic oxidation of *n*-butyl-amine over CeZrO_x catalyst [J]. Chinese Chemical Letters,

2022, 33(6): 3065-3072.