

分子筛基VOCs净化材料的研究进展

张文静¹, 应贝炯^{2,3}, 刘毓炜¹, 朱薇丽¹, 刘立忠^{1,2}, 刘敬印^{1,2,3*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通大学-云汇科技环境科学联合研发中心, 江苏 南通

³江苏中车云汇科技有限公司, 江苏 南通

收稿日期: 2023年7月1日; 录用日期: 2023年7月22日; 发布日期: 2023年8月1日

摘要

挥发性有机化合物(VOCs)的排放对自然环境、人类健康产生了严重危害。吸附去除和催化氧化是有效去除VOCs的两种主流技术, 而开发针对各种性质的VOCs高效吸附剂和催化剂至关重要。在众多VOCs净化材料中, 分子筛基材料近来在基础研究和工程应用过程中表现尤为突出。对此, 本文针对VOCs净化的典型分子筛吸附剂和分子筛催化剂进行了综述, 并对快速绿色合成分子筛的方法进行了概括, 并介绍了各类分子筛基净化材料的吸附效果和催化性能的研究现状。

关键词

分子筛, 绿色合成, VOCs, 吸附, 催化氧化

Research Progress of Molecular Sieve-Based Materials for VOCs Purification

Wengjing Zhang¹, Beijiong Ying^{2,3}, Yuwei Liu¹, Weili Zhu¹, Lizhong Liu^{1,2}, Jingyin Liu^{1,2,3*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong University-Yunhui Technology Environmental Science Joint R&D Center, Nantong Jiangsu

³Jiangsu CRRC Yunhui Technology Co., Ltd., Nantong Jiangsu

Received: Jul. 1st, 2023; accepted: Jul. 22nd, 2023; published: Aug. 1st, 2023

Abstract

The emission of volatile organic compounds (VOCs) has caused serious harm to the natural environment and human health. Adsorption and catalytic oxidation are two mainstream technologies

*通讯作者。

文章引用: 张文静, 应贝炯, 刘毓炜, 朱薇丽, 刘立忠, 刘敬印. 分子筛基 VOCs 净化材料的研究进展[J]. 分析化学进展, 2023, 13(3): 314-329. DOI: 10.12677/aac.2023.133035

for the effective removal of VOCs, and it is crucial to develop efficient adsorbents and catalysts for VOCs of various properties. Among many VOCs purification materials, molecular sieve-based materials have recently performed particularly well in basic research and engineering applications. In this regard, this paper reviews the typical molecular sieve adsorbents and molecular sieve catalysts for VOCs purification, and summarizes the rapid green synthesis of molecular sieves, thus introduces the research status of the adsorption effect and catalytic performance of various molecular sieve-based purification materials.

Keywords

Molecular Sieve, Green Synthesis, VOCs, Adsorption, Catalytic Oxidation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

挥发性有机化合物(VOCs)作为 $PM_{2.5}$ (直径通常为 $2.5 \mu m$ 及以下的可吸入颗粒物)和 O_3 的常见前体,一直受到研究人员的高度关注, VOCs 通常是指是沸点在 101.325 kPa 下低于 250°C 的有机化合物[1]。在中国,工业 VOCs 总排放量从 2011 年的 $15.3 \text{ Tg}\cdot\text{C}/\text{Y}$ 增加到 2013 年的 $29.4 \text{ Tg}\cdot\text{C}/\text{Y}$, 随着工业的发展, VOCs 排放量急剧增加, 年均增长率为 38.3% 。据预测, 到 2020 年、2030 年和 2050 年, 工业 VOCs 排放量将分别达到 33.4 、 61.2 和 $135.5 \text{ Tg}\cdot\text{C}/\text{Y}$ [2]。由于大多挥发性有机物具有剧毒、致癌和危险性, 会对人类健康和生态环境构成严重威胁。就人类健康而言, 大多数 VOCs 是导致病态建筑综合症的重要因素 [3]。在封闭空间中, 挥发性有机物会对眼睛、鼻子和喉咙造成刺激, 更严重的会导致头晕、头痛、记忆力和视觉障碍, 甚至死亡。除了对人类的损害外, VOCs 也是平流层臭氧消耗和区域臭氧形成的主要原因。间二甲苯、甲苯、丙烯、邻二甲苯和乙苯等形成臭氧潜能最大的物种占挥 VOCs 总排放量的 30% , 占臭氧生成潜势(OFP)的 69% [4]。随着挥发性有机物排放量的持续增加, 许多降解 VOCs 的技术正在研究和应用。挥发性有机化合物降解方法的分类如图 1 [5]所示。在这些技术中, 吸附法由于操作程序简单, 在工业应用中具有经济可行性, 目前被广泛使用, 而催化氧化法由于其经济可行性和高效性而被认为是最有效的方法之一, CO_2 是催化氧化过程产生的唯一燃烧产物。因此, 目前需要开发高效定制的吸附剂和催化剂。

沸石分子筛是一种微孔铝硅酸盐矿物, 具有明确的孔结构和可调节的酸度, 使其对某些尺寸和形状 of 分子具有高度吸引力的吸附剂或催化剂[6]。通常, 根据孔径大小, 分子筛可分为大孔($>50 \text{ nm}$)、介孔($2\sim 50 \text{ nm}$)和微孔($<2 \text{ nm}$)分子筛, 这直接决定了特定类型分子筛的吸附和催化性能。挥发性有机物分子的动力学直径通常小于 1 nm , 只有当分子筛孔径大于 VOCs 的分子动力学直径时, 它们才会进入分子筛的孔道, 并受到孔壁叠加或毛细管内聚力的作用, 这会增加分子筛的吸附能力, 进一步扩大了催化反应速率[7]。分子筛材料的大比表面积和合适的孔结构可以减少活性组分的团聚, 提高材料的机械强度。此外, 分子筛表面大量的酸性位点也引发了一定的催化活性, 已经开发了一系列高效的分子筛基催化剂, 用于 VOCs 的催化燃烧——选择性吸附结合到具有催化活性金属中心的分子筛上。本文综述了分子筛的绿色合成方法及其在去除 VOCs 中的吸附和催化性能的最新进展。

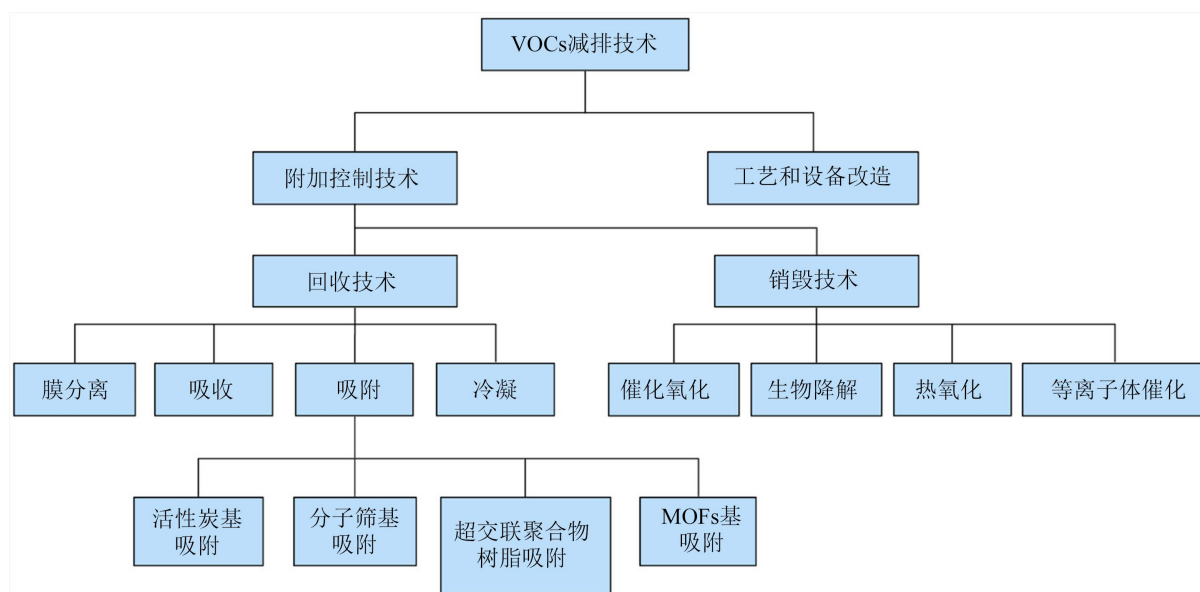


Figure 1. Classification of VOCs degradation method

图 1. 挥发性有机物降解方法的分类

2. 分子筛的绿色合成方法

尽管 IZA 已经识别出 255 种分子筛, 但具有实际工业应用的分子筛数量有限(<20 种)。目前, 在已知合成机理的基础上, 各学者通过水热合成法、室温合成法、微波辐射法等方法合成不同类型的分子筛, 用于对挥发性有机化合物的降解。分子筛通常是在水热条件下由硅酸盐或铝硅酸盐凝胶在碱性介质中约 60°C~200°C 的温度下合成的, 但结晶时间长、使用昂贵的有机结构导向剂(Organic structure-directing agent, OSDA)以及与 OSDA 废物处理会造成的相关环境负担。因此, 在过去的十几年里, 包括无 OSDA、无溶剂等合成方法在内的新的合成策略得到了广泛的研究。

2.1. 无 OSDA 合成分子筛

解决有机模板剂引起的问题的一种途径是完全避免使用它们。通过调整初始凝胶的摩尔比[8] [9] [10]、在初始凝胶中添加分子筛晶核溶液[11] [12] [13]或分子筛晶种[14] [15] [16]这些方法已经验证了在无 OSDA 的情况下合成铝硅酸盐分子筛。其中分子筛晶核溶液是分子筛前体溶液或含有分子筛的初级和次级结构单元的溶液, 而分子筛晶种是指保留在合成系统中的固体分子筛晶体。

2.1.1. 调整起始凝胶的摩尔比

在四丙基铵(TPA)的存在下合成 ZSM-5 分子筛可被视为分子筛水热合成史上的一个里程碑。在发现 ZSM-5 之后, 人们认为, 这种分子筛只能通过使用合适的有机模板(通常是 TPA⁺)或添加现有的 ZSM-5 晶种来制备[17]。Grose 和 Flanigen [18]从 Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O 体系中制备了结晶良好的 ZSM-5, 这是第一个无 OSDA 合成 ZSM-5 的案例。Shiralkar 和 Clearfield [19]研究由起始凝胶的摩尔比为 a SiO₂:Al₂O₃:b Na₂O:1500 H₂O 合成五硅烷基分子筛(包括不使用有机模板的铝硅酸盐分子筛)中的组成限制, 发现 Si/Al 和 Na/Al 比率是无有机模板合成 ZSM-5 分子筛的关键因素。当 a < 30 时, 产物由主要相丝光沸石和痕量 ZSM-5 组成; 而当 a > 60 时, α-石英的占比增加, 与 ZSM-5 和丝光沸石共存; 当所用凝胶不含氧化铝时, 可获得几乎 100% 的 α-石英。b 值的增加也导致了丝光沸石或 α-石英作为不纯相的形成。在 a = 40 和 b = 4.5~6.0 的起始组成下, ZSM-5 可以很好地结晶, 其中 Na⁺在分子筛骨架上的截留超过了电荷补偿。比较

用模板合成和无模板合成的 ZSM-5 在高达 1193 K 的热重分析后的 XRD 图发现, 较低的峰高、新反射的出现以及样品 b 的 XRD 中 ZSM-5 的一些峰的缺失表明结晶度的损失和相变的开始, 这表明在没有有机模板的情况下合成的 ZSM-5 的热稳定性低于传统 ZSM-5, 这是由于截留了过量的钠物质。Berak 和 Mostowicz [20]也观察到了类似的结果。

2008 年, Xiao 及其同事[14]在没有 OSDA 的情况下首次合成 β 沸石, 从碱性合成凝胶开始应用晶种合成方法, 并在不到一天的水热处理后完成合成。在凝胶中加入 β 晶种是必要的, 因为在其他情况下没有合成 β 沸石。Mintova [21]小组对这种类型的 β 沸石合成进行了额外研究, 他们确定所获得的产物富含铝($\text{Si}/\text{Al} = 3.9\sim 6.2$)。由无机阳离子类型的变化表明, 即使天然矿物 Tschernichite 中大量存在 Ca^{2+} , 使用 Na^+ 也比使用 Li^+ 、 K^+ 或 Ca^{2+} 更有益, 且只有用 Na^+ 才能合成 β 沸石。研究发现合成凝胶中的铝含量是结晶的限制因素, 晶种数量的减少导致更大的晶粒尺寸[22]。此后, 大久保达也的团队成功地将来自无 OSDA 晶种合成的 β 沸石($\text{Si}/\text{Al} = 5.4\sim 6.6$)重新用作晶种, 并将获得的产物命名为“绿色 β ” [23]。在这种合成条件下, 丝光沸石在热力学上更为稳定, 在动力学上 β 晶种的加入有利于 β 沸石的形成, β 晶体在晶种表面生长的诱导被确定为获得无 OSDA 的 β 沸石的必要因素。

2.1.2. 分子筛晶核溶液辅助方法

铝硅酸盐分子筛 ZSM-34 是含有钙霞石(CAN)笼沸石结构单元的菱钾沸石(OFF)和毛沸石(ERI)的共生体。Rubin 等人[24]使用有机模板胆碱 $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 首次发现 ZSM-34 分子筛, 后来在不同的二胺($\text{NH}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{NH}_2$, $n = 4, 6, 8, 10$)的存在下成功合成了 ZSM-34 样品[25]。众所周知, 由 CAN 笼组成的分子筛(如 CAN、OFF 和 ERI)是在没有有机模板的情况下形成的天然沸石, 因此在不使用有机模板的情况下合成 ZSM-34 是可能的。

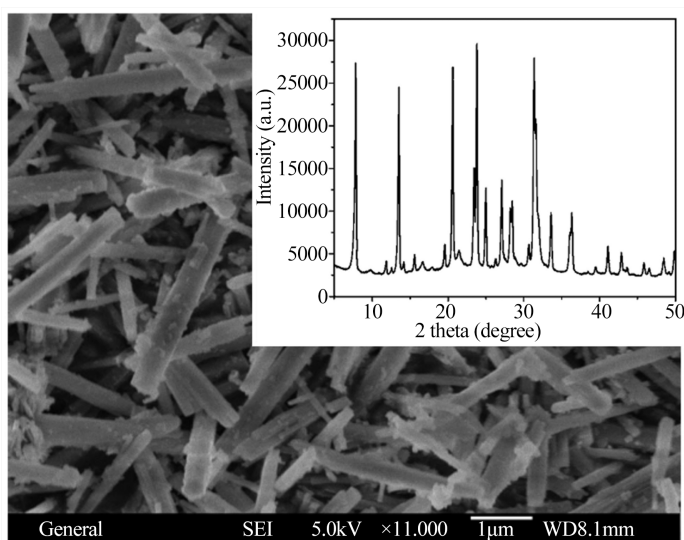


Figure 2. SEM image and (inset) XRD patterns of ZSM-34 synthesized in the absence of organic template [11]

图 2. 在无有机模板的情况下合成的 ZSM-34 的 SEM 图像和(插图) XRD 图谱[11]

Xiao 等[11]提出了一种无有机模板合成 ZSM-34 的新策略, 制备了含有 CAN 笼的分子筛晶核溶液, 该晶核溶液可以在合适的条件下诱导 ZSM-34 的结晶。而 L 型分子筛含有 CAN 笼, 所以其晶核溶液也具备 CAN 笼。因此, Xiao 及其同事使用 L 型分子筛晶核溶液诱导 ZSM-34 分子筛的无有机模板合成(图 2)。

研究发现 L 型分子筛晶核溶液的量 and 起始铝硅酸盐凝胶中 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比是制备纯 ZSM-34 分子筛的关键因素。在未添加 L 型分子筛晶核溶液的情况下获得了无定形固体产物；当向起始凝胶中加入少量晶核溶液(0.88~1.31 mL)时,主要产物是结晶度低的 ZSM-34; 进一步增加晶核溶液到 1.75 mL 导致 ZSM-34 分子筛完全结晶; 当晶核溶液的量高于 2.19 mL 时,产物显示出 L 型分子筛的杂质。此外,应仔细控制起始凝胶的碱度,只有当 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比率保持在约 2.76 时,才能获得纯 ZSM-34。否则,高碱度导致以不纯相的形式形成 PHI 分子筛,而 MOR 分子筛也会在低碱度时出现。同时,结晶温度和结晶时间对 ZSM-34 的结晶度也有显著影响。在低结晶温度(80°C~100°C)下,主要产物长时间(7~14 天)保持无定形。然而,高温($\geq 130^\circ\text{C}$)总是形成不纯相(PHI 或正长石)。此外,杂原子取代的 ZSM-34 (B、Ga 和 Fe)也可以通过相同的途径制备[26]。

2.1.3. 分子筛晶种定向方法

晶种结晶是大规模生产分子筛的一种广泛使用的方法,其中分子筛晶种的作用是提高结晶速率,抑制不希望的相的形成以及控制晶体尺寸。国内外研究人员已合成了重要的分子筛,如 RUB-13、ZSM-12、RUB-50、Heulandite 和 SUZ-481,表明在没有有机模板的情况下晶种定向是合成分子筛的一种可行方法。

β 分子筛具有三维 12 元微孔,在工业应用中有着广泛的应用,其无有机模板合成具有重要意义。由于 β 沸石是在天然矿物中发现的,且在自然界中没有有机模板用于 β 沸石的合成,说明 β 沸石的无有机模板合成是可能的。Xie 等人[15]首次报道了一种无有机模板的快速合成 β 沸石的途径,即在没有任何有机模板的情况下,在起始铝硅酸盐凝胶中添加煅烧的 β 晶体作为晶种。有趣的是,在添加煅烧的 β 晶体作为晶种后,通过在 140°C 下结晶 17~19 小时,可以从摩尔比为 $40\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{Na}_2\text{O}:570\text{H}_2\text{O}$ 的起始凝胶中获得具有高结晶度的 β 分子筛。与在 TEA^+ 存在下合成的传统 β 分子筛(在 140°C 下 3~4 天)相比,晶种定向 β 的结晶时间非常短。因为在将 β 晶种添加到起始凝胶中后,显著缩短了水热合成的诱导期,大大加速了 β 分子筛晶体的生长。Kamimura 等人[23]系统地研究了在没有有机模板的情况下晶种定向合成 β 分子筛的各种参数,如起始凝胶中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 的摩尔比、晶种的量和 Si/Al 比以及结晶时间。通过添加 Si/Al 比在 7.0~12.0 范围内的煅烧 β 晶种,可以成功合成具有多种初始 Na^+ -铝硅酸盐凝胶化学成分的 Beta 沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40\sim 100$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.24\sim 0.325$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20\sim 25$)。重要的是,这种以晶种为导向的 β 晶种可以用作可再生晶种,以建立一种完全无需有机模板的 β 沸石生产工艺,这从绿色化学的角度来看是一个重要的发展。

2.2. 无溶剂合成分子筛

传统技术上,分子筛结晶是在含有大量水或有机溶剂的溶剂热条件下完成的。合成大多数情况下使用水,这不可避免地会引起对污染水的环境问题,而且水在高温下产生的高压也构成了大规模生产中的安全问题。1990 年, Xu 等人[27]第一次提出通过干凝胶转化和气相传输技术相结合合成分子筛,将制备的无定型硅酸铝干胶悬浮在高压釜中的少量有机胺水溶液上方,并在升高的温度和压力下使其经受铵和水的混合蒸汽完成分子筛晶化。随后 Rao 和 Matsutaka [28]也设计了一种类似的方法利用蒸汽辅助转化来制备分子筛。2015 年, Xiao 等人经研究提出,无水原料中的微量水作为“催化剂”足以使分子筛结晶。除了微量的水外, F 离子还可以作为解聚和再聚合的催化剂[29]。

在没有水产生的高压问题的情况下,可以提高无溶剂系统中的结晶温度($>200^\circ\text{C}$)以加快结晶速度,这与传统水热合成相比会产生更高的时空产率[30]。此外,无溶剂合成系统为使用核磁共振和拉曼光谱深入研究结晶机理提供了近乎完美的环境,这是因为有限的水量阻止了液相中形成的复杂中间体的干扰[31][32]。无溶剂合成体系中不需加入任何溶剂,机械混合原材料,随后在封闭容器中加热晶化一定的时间即可得到结晶产物,省去了传统水热法中生成水和凝胶、老化等烦琐步骤。此方法对于合成至少 20 种分子

筛是成功的。

Xiao 等[33]通过机械混合固体原料 $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、气相二氧化硅、模板剂(TPABr)和 NH_4Cl ，无溶剂合成了纯二氧化硅 MFI 分子筛(S-Si-ZSM-5)。通过 X 射线衍射(XRD)和紫外共振拉曼光谱(UV-Raman)技术研究了 S-Si-ZSM-5 的结晶(图 3)。结晶前，XRD 图谱显示了每种原料，在 180°C 下处理 2 小时后，所有原料都消失了。同时，UV-Raman 光谱中分配给 TPA^+ 物种的谱带大大减少，这是由于固体盐在无定形载体上的自发分散。结晶 10 小时后，XRD 图谱显示出一系列归属于 MFI 结构的特征峰，UV-Raman 在 374 cm^{-1} 处显示出一条明显的带，归属于 MFI 分子筛的五元 Si-O-Si 环，表明形成了少量的 S-Si-ZSM-5 晶体。当结晶时间增加到 18 小时时，XRD 图谱和拉曼谱带的强度逐渐增加，表明形成了更多的 S-Si-ZSM-5 晶体。晶化 18 小时后，S-Si-ZSM-5 完全结晶。在不同时间结晶的样品的照片证实，样品总是处于固相中，并且由于结晶过程中二氧化硅物种的冷凝，处理后样品体积显著减少。此外，原料中的少量水(例如水合形式的硅酸钠或二氧化硅)是通过无溶剂路线形成分子筛的关键参数，这可能有利于在合成过程中促进 Si-O-Si 键的水解和缩合。

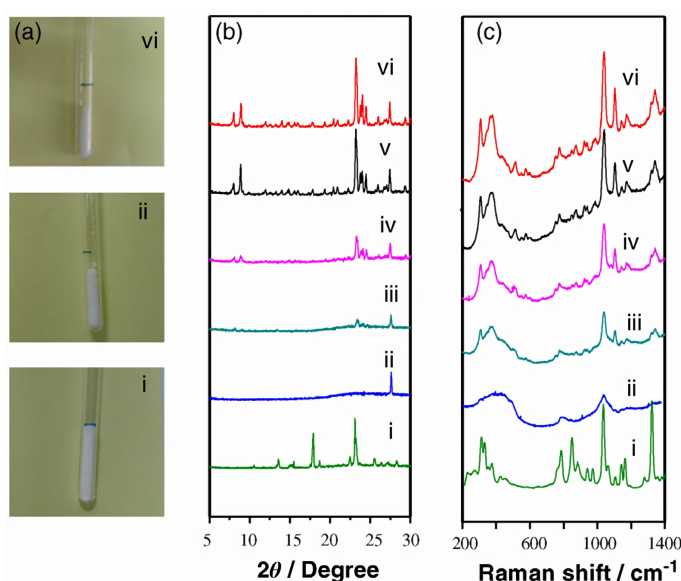


Figure 3. (a) Photographs, (b) XRD patterns, and (c) UV-Raman spectra of samples crystallized at (i) 0, (ii) 2, (iii) 10, (iv) 12, (v) 18, and (vi) 24 h for synthesizing silicalite-1 zeolite via a solvent-free route [33]

图 3. (a) 照片, (b) XRD 图谱, (c) UV-Raman 光谱在(i) 0、(ii) 2、(iii) 10、(iv) 12、(v) 18 和(vi) 24 小时结晶的样品通过无溶剂途径合成 silicalite-1 沸石[33]

显然，这种无溶剂路线并不局限于 MFI 分子筛的合成，已在不存在溶剂的情况下成功制备其他微孔分子筛如 ZSM-39、SOD [34]、MOR [35]、Beta [36]和 FAU [37]。此外，该路线还可以推广到中孔分子筛的合成中。例如，在没有溶剂的情况下，通过使用纳米 CaCO_3 作为固体模板，已经成功地制备了中孔 MFI 分子筛。无溶剂合成还可进一步与无 OSDA 策略相结合合成 ZSM-5 和丝光沸石[38]，为这两种具有重要工业应用的分子筛提供了一条环保低成本的路线。

3. 分子筛吸附去除 VOCs

吸附法是一种常见且简单的挥发性有机物冷凝回收技术。目前，活性炭是吸收 VOC 最有用的吸附剂，但使用活性炭仍然存在实际问题，如可燃性、再生困难和湿度控制。与活性炭相比，分子筛表现出独特

的特性, 如不可燃、煅烧再生性能优异以及表面疏水性和亲水性可控。因此, 分子筛已被证明是选择性吸附 VOCs 的有效替代吸附剂[39]。

3.1. 影响分子筛吸附的因素

控制挥发性有机物吸附的因素有很多, 分子筛的比表面积、孔体积和孔径分布等性质影响着 VOCs 的吸附; VOC 的分子量、分子直径、沸点、极性、饱和蒸气压等特性也会影响吸附过程; 吸附过程还受到温度、湿度和 VOC 浓度等吸附条件的影响[40]。各种因素的综合作用使得与 VOCs 分子和吸附剂的亲和力不同, 从而影响吸附速率和吸附能力。

3.1.1. 分子筛孔径

适当的分子筛孔径对目标 VOC 分子的捕获起着至关重要的作用。Cosseron 等人[41]研究了四种纯硅分子筛: 菱沸石(CHA 结构型)、SSZ-23 (STT 结构型)、silicalite-1 (MFI 结构型)和 Beta 分子筛(*BEA 结构类型)对对二甲苯的吸附。在所有沸石分子筛中, 纯二氧化硅 CHA 型分子筛对对二甲苯的吸附能力最小, 这是因为其具有较小的 8 元环窗口, 阻止了对二甲苯的进入。此外, 在三种商业疏水性分子筛(丝光沸石、ZSM-5、八面沸石)中, FAU 型分子筛对甲苯表现出优异的吸附性能, 这归因于 12 元环窗口(7.4 Å)的适当孔径与甲苯的动力学直径相匹配[42]。然而, 使用 MOR 和 ZSM-5 时发现吸附能力下降, 这表明分子筛结构的重要性。

3.1.2. 非骨架阳离子

非骨架阳离子是决定分子筛吸附性能的另一个因素。Beerdsen 等人[43]对 MFI 型分子筛中非骨架阳离子对烷烃吸附的影响进行了理论研究。结果表明, 对于给定的阳离子, 非骨架阳离子浓度的增加对 MFI 型分子筛对烷烃的吸附产生了负面影响, 表明烷烃在纯二氧化硅结构中的吸附能力达到最大。然而, Nigar 等人[44]在正己烷在 Y 分子筛(NaY, HY 和 DAY)上的吸附中却观察到相反的结果, 其中 Na⁺的存在有利于正己烷在 Y 分子筛上的吸附, 这可能归因于分子筛的不同结构。具有较大孔的 MOR 型分子筛中的非骨架阳离子可以作为额外的吸附位点, 并与烷烃产生有利的范德华力, 而具有中等尺寸孔道的 MFI 型分子筛中存在的非骨架阳离子可能会堵塞孔隙并降低有效孔隙体积, 这不利于烷烃的吸附[45]。

3.1.3. 分子筛亲/疏水性

除了分子筛结构和非骨架阳离子外, 疏水性也决定了吸附能力(表 1)。Li 等[46]评估了 10 种市售吸附剂(包括 A、ZSM-5、Y 和 X 分子筛以及 MCM-41 介孔二氧化硅)在不同水蒸气含量下与碱改性前后的吸附和脱附性能。研究发现, 孔径和硅铝比是吸附对二甲苯的最重要参数, USY 分子筛(Si/Al ≈ 21)在 4.5% 的水蒸气存在下饱和吸附量可约达 100 mg·g⁻¹, 而亲水性分子筛在潮湿条件下几乎无法捕获对二甲苯(图 4)。碱改性不仅提高了分子筛吸附位点的利用效率, 使其吸附能力提高了 25% 以上, 而且降低了脱附温度。Si/Al 比的提高导致分子筛疏水性的增加, 从而有助于 VOC 的吸附。Xu 等人[47]研究了 USY 分子筛对甲苯的动态吸附随 Si/Al 比的变化, 发现不同 Si/Al 比的 USY 在干燥条件下表现出相似的性能, 而在相对湿度 50% 时观察到吸附性能的显著差异。

Table 1. Comparison of VOCs adsorption capacity among different zeolites

表 1. 不同分子筛对 VOCs 吸附性能对比

吸附剂	VOCs	RH(%)	吸附容量(mg/g)	参考文献
AgY	乙酸丁酯	0	71.7	[48]
AgY	乙酸丁酯	35	41.7	[48]

Continued

AgZSM-5	乙酸丁酯	0	46.6	[48]
AgZSM-5	乙酸丁酯	35	43.4	[48]
ZSM-5	甲苯	0	111.1	[49]
ZSM-5	甲苯	50	73.6	[49]
MCM-41	甲苯	0	31.1	[49]
MCM-41	甲苯	50	30.5	[49]
Silicalite-1	甲苯	0	78.4	[49]
Silicalite-1	甲苯	50	85.1	[49]
3D-ZM-S ₁₀ C ₅	甲苯	0	37.4	[50]
3D-ZM-S ₁₀ C ₅	甲苯	50	25.0	[50]
3D-ZM-S ₁₀ C ₅ @S-1	甲苯	0	47.8	[50]
3D-ZM-S ₁₀ C ₅ @S-1	甲苯	50	44.3	[50]
Y@NiO	异丙醇	0	190	[51]
Y@NiO	异丙醇	50	160	[51]
Y@CoO	异丙醇	0	212	[51]
Y@CoO	异丙醇	50	189	[51]
Y@CuO	异丙醇	0	171	[51]
Y@CuO	异丙醇	50	134	[51]
Y@MnO	异丙醇	0	202	[51]
Y@MnO	异丙醇	50	163	[51]

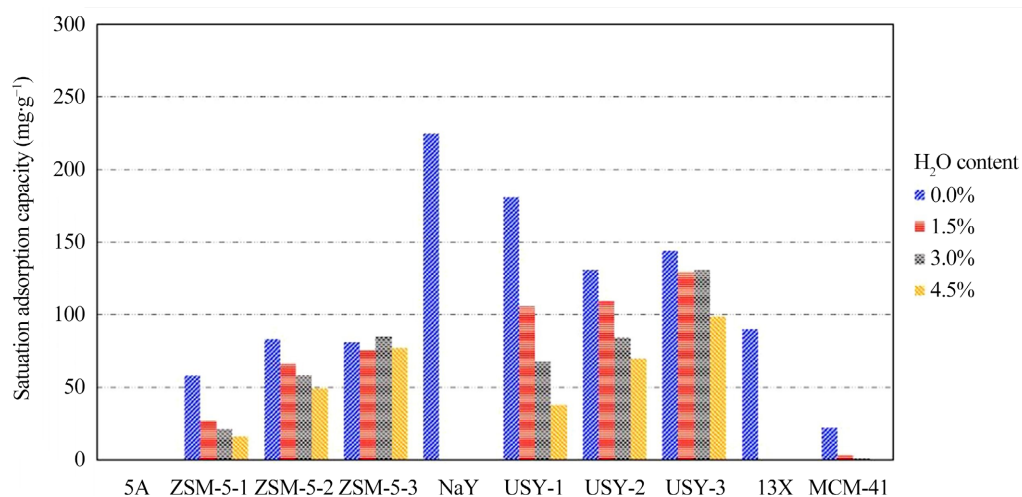


Figure 4. P-xylene saturation adsorption capacities of the commercial adsorbents. (50 ppm p-xylene + 20% O₂ + N₂, water vapor content = 0.0%/1.5%/3.0%/4.5%, 35°C) [46]

图 4. 商用吸附剂对二甲苯的饱和吸附能力。(50 ppm 对二甲苯 + 20% O₂ + N₂, 水蒸气含量 = 0.0%/1.5%/3.0%/4.5%, 35°C) [46]

考虑到分子筛对水蒸气非常敏感, 一些研究人员通过制备高硅铝比沸石、核壳材料和硅烷化来提高分子筛在潮湿条件下对 VOC 的吸附性能。Yin 等人[52]对 NaY 分子筛进行了高温水热处理, 去除了部分骨架铝, 提高了沸石的 Si/Al 比, 在 RH = 50%时, 改性分子筛对甲苯的动态吸附能力显著提高。Lu 等人

[53]报道了一种 Y 型分子筛与疏水性有机聚合物核壳复合材料的策略, 该策略显著提高了 Y 型分子筛的疏水性, 在 $RH = 90\%$ 下, 核壳复合物对甲苯的吸附能力提高了约 96%。然而, 从这些研究中可以看出, 疏水性的增加是以沸石比面积的降低为代价的。硅烷化改性已成为进一步提高分子筛疏水性的有效策略, 引入有机基团的表面改性方法提高了分子筛的疏水性[54]。Han 等[55]使用不同的硅烷化试剂获得了一系列疏水性 ZSM-5。例如, 加入氯硅烷对 ZSM-5 进行后处理, 硅烷化试剂与 Si-OH 进行接枝反应, 成功形成 Si-O-Si, 还原了大量的 Si-OH, 修改过程如图 5 所示。结果表明, 通过改变氯硅烷的链长和硅烷化前的预处理温度, 可以调节改性 ZSM-5 颗粒的疏水性, 且疏水性随三氯氢硅烷基链长度的增加而增大, 随预处理温度的升高而降低。值得注意的是, 硅烷化试剂易于水解, 从而覆盖了催化剂的活性中心。在改性过程中, 硅烷化试剂用量大, 难以回收, 容易污染环境。

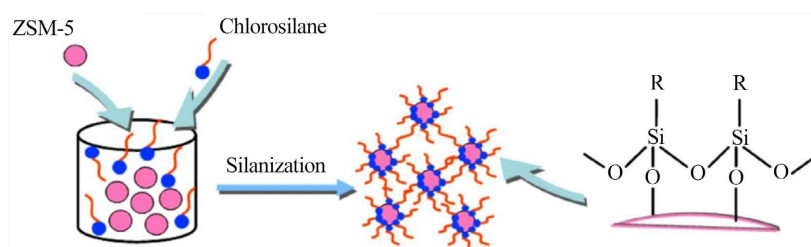


Figure 5. Surface modification diagram of ZSM-5 particles ($R = ((CH_2)_nCH_3)$) [55]
图 5. ZSM-5 颗粒表面改性图($R = (CH_2)_nCH_3$) [55]

3.2. 分子筛吸附转轮技术

近年来, 挥发性有机物吸附方面取得了显著进展, 沸石转轮作为整体式沸石分子筛已经成功实现了实际应用。沸石转轮可以分为盘式转轮和筒式转轮。盘式转轮类似转盘结构, 可以分为吸附区、脱附区和冷却区三个区域; 而筒式转轮则缺少冷却区, 只有吸附区和脱附区, 这是因为筒式转轮本身的比表面积大, 可以通过自然冷却散热。Cho 等[56]涂覆制备了 ZSM-5 整体式分子筛吸附剂, 并利用分子筛转轮吸附技术评价其对甲苯的吸附能力, 结果表明对进口浓度为 100 mg/kg 的甲苯去除效率可达 94.7%。Yamauchi 等[57]制备了高硅分子筛涂覆的整体式分子筛吸附剂, 并将其应用于蜂窝式转轮吸附系统(图 6), 对 VOCs 的去除效率可达 95% 以上。目前, 分子筛吸附转轮技术已广泛应用于工业排放 VOCs 的吸附治理, 实践中常常将沸石转轮与燃烧技术相结合, 包括催化燃烧和热力焚烧, 将其降解为 H_2O 和 CO_2 , 从而降低污染。

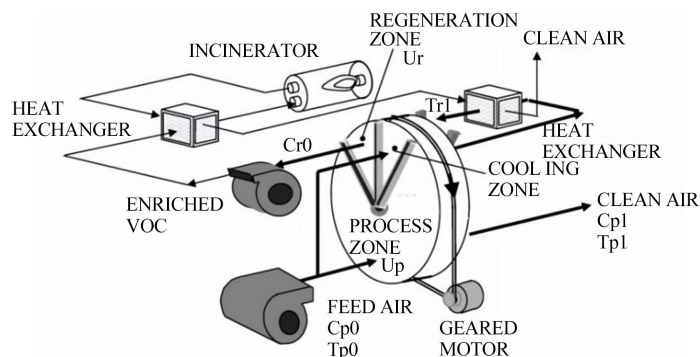


Figure 6. Integrated VOC abatement system incorporated with a thermal swing honeycomb rotor [57]

图 6. 集成的 VOC 减排系统与热摆动蜂窝转子相结合[57]

总之, 分子筛的吸附性能可以根据分子筛的骨架、微孔结构、硅铝比、阳离子和疏水性/亲水性来定制, 沸石分子筛作为高效和选择性吸附剂仍然很广阔的前景。

4. 分子筛催化剂催化氧化去除 VOCs

分子筛催化剂的催化活性受到内孔表面酸性位点的高度关注, 具有丰富酸性位点的单相分子筛通常在催化过程中表现更好。当酸性较强时, 催化剂表面可能会发生积碳, 从而影响催化活性[58]。分子筛催化剂在应用于 VOCs 氧化反应时, 与贵金属和过渡金属氧化物相比没有优势。因此由催化活性组分及分子筛载体组成的分子筛负载型催化剂, 由于兼具吸附功能及催化功能, 分子筛基催化剂已被广泛用于吸附-催化氧化协同处理各种 VOCs 分子污染物, 常用的 VOCs 催化剂主要为贵金属、非贵金属氧化物、钙钛矿类催化剂及其复合多相催化剂。

4.1. 分子筛负载金属催化剂

负载型贵金属催化剂已广泛应用于芳香族挥发性有机物的催化燃烧, 其中 Pt 和 Pd 由于其催化活性而成为最常用的金属喷涂应用。Liu 等[59]最近将纳米尺寸的 Pt 嵌入 ZSM-5 的单层片中, 以形成用于甲苯氧化的三明治结构催化剂, 独特的结构确保了 Pt 更好的分散性和更高的热稳定性, 这使 Pt/ZSM-5 表现出更高的催化活性, 约 98% 的甲苯可以在 176°C (1000 ppm, SV = 60000 ml·g⁻¹·h⁻¹) 下完全转化为 CO₂ 和 H₂O。除 Pt 外, Pd 是一种可替代的贵金属, 也可以负载在分子筛载体上, 用于催化合成相对较低的芳烃。Zhang 等人[60]研究了甲苯在不同 Si/Al 比的 Pd-HBeta 催化剂上的催化燃烧, 随着催化剂的 Si/Al 比的增加, 催化活性得到了显著的提高, 尤其当使用纯硅分子筛类似 β 时催化活性最佳, 这与纯 β 分子筛的强疏水性有关。

尽管贵金属催化剂显示出很高的活性, 但它们在经济上不适合广泛应用。因此, 市场仍然需要开发高活性和替代性的非贵金属催化剂, 过渡金属与分子筛的组合被广泛用于催化降解 VOCs。Zhang 等人[61]采用浸渍法合成了一系列 ZSM-5 分子筛负载的金属催化剂(Co、Fe、Ce、Mn), 用于 CH₃Cl 的燃烧, 并发现 Co 和 Ce 基催化剂比相应的 Fe 和 Mn 基催化剂具有更高的活性。随后, Zhou 等人[62]的研究表明, 负载型过渡金属氧化物催化剂比负载型过渡金属催化剂具有更高的活性, 这表明金属氧化物晶格氧对 CVOCs 燃烧的重要性。而在相同的条件下, 分子筛负载的钨催化剂在甲醛燃烧中表现出比氧化物负载的 Pd 催化剂高得多的活性[63]。

4.2. 分子筛负载金属氧化物催化剂

CeO₂ 作为优异的催化活性组分, 对不同类 VOCs 分子也表现出较好的催化氧化性能。Asgari 等[64]以活化斜发沸石为载体, 利用浸渍法制备了 CeO₂/CLT, 发现 CeO₂ 的引入可以很好地提高催化剂的催化活性。CeO₂/CLT 催化氧化对二甲苯的过程如图 7 所示, 他们认为吸附在斜发沸石和 CeO₂ 表面上的对二甲苯分子主要被表面晶格氧氧化分解为 CO₂ 和水。体积晶格氧和表面吸附氧、表面晶格氧之间存在动态平衡, 同时部分表面吸附氧也参与对二甲苯的催化氧化。

Mn 存在多种形式的氧化态, 是一种常见的过渡金属氧化物催化剂。Huang 等人[65]合成了 ZSM-5 分子筛上高度分散的 Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ce 等金属氧化物催化剂, 用于臭氧催化苯氧化。其中 MnO₂/ZSM-5 在室温下苯转化率为 100%, CO₂ 选择性为 84.7%, 表现出最好的活性, 这与 Einaga 等报道的 MnO₂/Y 催化剂的结果一致[66]。而 Peng 等[67]又以工业 ZSM-5 为载体, 采用浸渍法合成了负载型 Cu、Mn、Fe、Ce 和 Ti 氧化物催化剂。实验结果表明, CuO/ZSM-5 具有表面粗糙、金属分布均匀、孔结构良好、低温还原性好、吸附氧丰富等特点, 有利于甲苯的吸附和氧化。2017 年, Peng 小组[68]以高 Al 含量

的 Beta 分子筛为载体, 制备了负载型催化剂 $\text{MnO}_x/\text{H-Beta}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{K-Beta}$ 。研究发现, 与晶格氧相比, MnO_x 表面吸附氧对催化剂的催化活性影响更大, 吸附氧含量更高的 $\text{MnO}_x/\text{H-Beta}$ 对甲苯的催化活性更高。

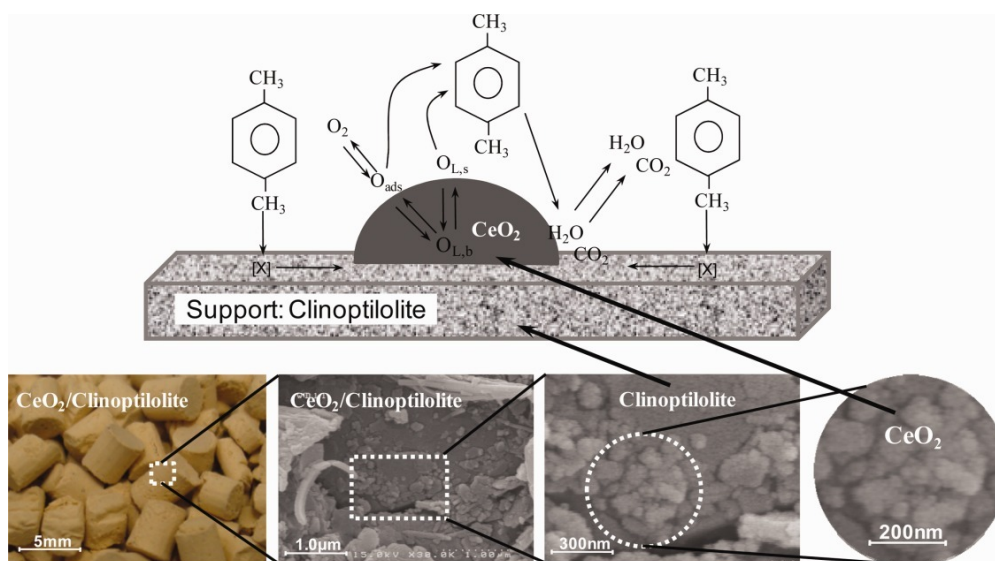


Figure 7. Reaction network for total oxidation of xylene over nanostructured $\text{CeO}_2/\text{Clinoptilolite}$ catalyst [64]
图 7. 负载型催化剂 CeO_2/CLT 催化氧化对二甲苯示意图[64]

4.3. 分子筛负载多组分催化剂

贵金属与富含晶格氧的氧化物复合, 同样可以进一步增强对 VOCs 分子的催化活性。Su 等[69]合成了 Pt-Co/HZSM-5 三元催化剂用于二氯甲烷(DCM)的催化氧化, 0.01 Pt-20Co/HZSM-5 表现出优异的催化活性($T_{90} = 249^\circ\text{C}$)。Co 可以锚定 Pt 原子使 Pt 的单原子分散, 而形成的单原子 Pt 增加了 Co_3O_4 表面的氧空位, Pt、Co 和 HZSM-5 之间的协同作用促进了 DCM 的解离和深度氧化, 同时发现了水蒸气的加入可以减少副产物的形成, 提高催化剂的活性。近年来, Chen 课题组[70]研究了一系列稀土元素(Y、Ce、La、Pr 和 Nd)改性的 0.2%Pd/MCM-22 催化剂, 用于通过高温溶液相还原法完全催化氧化甲苯。图 8 显示稀土改性 Pd/MCM-22 的催化活性顺序为 $\text{Y} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Ce} > \text{La}$ 。0.2%Pd/5%Y/MCM-22 在 240°C 下完全转化甲苯, 比 0.2%Pd/MCM-22 低 100°C 。他们还比较了不同 Y 掺杂量(2.5~12.5 wt.%)的催化剂的性能, 结果表明 Y 含量为 7.5 wt.% 的催化剂具有最高的催化活性, 在约 220°C 时甲苯转化率为 100%。 Y_2O_3 的引入使 Pd^{2+} 在催化剂中的比例从 71.1% (0.2%Pd/MCM-22) 提高到 73.3% (0.2%Pd/7%Y/MCM-22), 而且活性位点的数量增加, Pd 的分散性也得到改善。

CeO_2 作为稀土金属氧化物, 能够良好储存、释放氧, 不但能促进 FeO_x 、 MnO_x 等在载体上的分散, 还可提高催化剂的贮氧能力, 为催化氧化反应提供足够的活性氧物种。Fan 等人[71]制备了 SBA-15 负载的 Fe-Ce 混合氧化物纳米催化剂, 用于 HCHO 的低温氧化, 20% FeO_x - $\text{CeO}_x/\text{SBA-15-350}$ 催化剂在 30°C 和 60°C 下分别显示出 65% 和 94.9% 的最佳甲醛转化率。通过分析发现, Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间的电子流导致纯 CeO_2 中氧空位的形成, 而引入适量的 Fe 后会形成 Fe-Ce-O 固溶体(图 9), 提高了催化剂的氧空位或贮氧能力, 形成了丰富的活性氧。Yang 等[72]则发现 CeO_2 的引入, 有利于增强 $\text{MnO}_x/\text{KL-NY}$ (微孔、介孔共存的 Y 分子筛)的催化活性, MnO_x 较高氧化态、 CeO_2 - MnO_x 的高分散及高结合性是 $\text{MnCe}/\text{KL-NY}$ 优异苯催化性能的主要原因。此外, Yang 等人[73]还制备了一系列 $(\text{Ce,Cr})_x\text{O}_2/\text{H}$ 型分子筛的催化剂并测试了 1,2-二氯乙烷的深度催化氧化, 其中 $(\text{Ce,Cr})_x\text{O}_2/\text{HZSM-5}$ 具有最佳的催化活性(T_{90}), 因为它具有合适的酸度、最大量

的 Cr^{6+} 物种和特殊的交叉孔结构, 可以延长有机分子的保留时间。更重要的是, 这种催化剂还表现出优异的耐积碳和耐氯化性, 为 CVOCs 的催化分解提供了有效的途径。同时研究发现, 引入 Lewis 酸位点可以增强 CeO_2 的氧化还原能力, 而材料表面的 Brønsted 酸位点通过水解促进 CVOC 的降解, 这是产生较少氯化有机副产物的有效降解途径[74]。

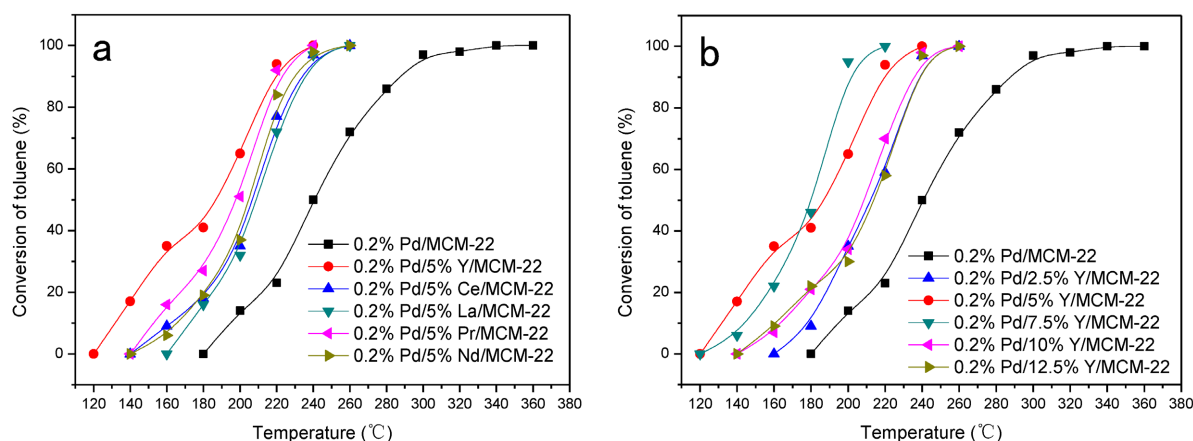


Figure 8. (a) Influence of the addition of rare earth into Pd/MCM-22 for toluene complete oxidation; (b) Influence of the content of Y into Pd/MCM-22 for toluene complete oxidation [70]

图 8. (a)在 Pd/MCM-22 中加入稀土对甲苯完全氧化的影响; (b) Y 含量对 Pd/MCM-22 对甲苯完全氧化的影响[70]

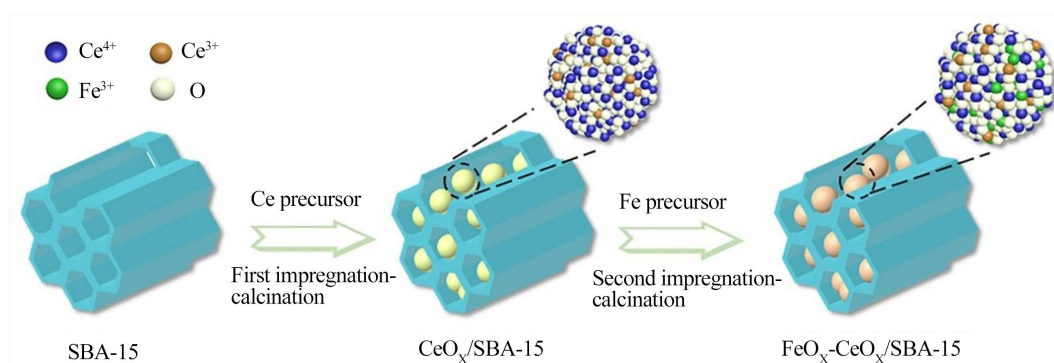


Figure 9. Synthetic procedure of $\text{FeO}_x\text{-CeO}_x/\text{SBA-15}$ catalysts [71]

图 9. $\text{FeO}_x\text{-CeO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的合成工艺[71]

5. 结论

近年来, 沸石分子筛及其负载型催化剂在去除 VOCs 方面有了一定的进展, 设计了一系列性能优异的吸附剂和催化剂材料。可持续的合成路线(无有机模板和无溶剂)将显著降低分子筛的成本, 这将扩大其应用范围。

科研人员致力于设计具有优异的吸附效果和催化性能的高效分子筛基材料来去除挥发性有机物。分子筛孔道结构、Si/Al 比、非骨架阳离子、表面性能等对沸石分子筛吸附性能影响较大, 此外 VOC 种类、性质对吸附剂的吸附性能也有一定影响, 通过分子筛优选、结构调控、表面改性处理等方法, 可得到对特定 VOC 吸附量较大的分子筛吸附材料。贵金属基分子筛催化剂是最常用的 VOCs 的催化剂, 在低温下显示出高转化率, 但成本较高, 通过合理设计多组分金属氧化物催化剂, 可显著提高催化剂的催化活性。

因此, 探究挥发性有机物去除的理论并设计具有独特微孔或分级结构的分子筛催化剂, 以降低成本,

将为进一步研发高效吸附剂和去除 VOCs 的分子筛基催化剂提供重要依据。

基金项目

江苏省重点研发计划项目(BE2022767), 国家重点研发计划项目(2022YFB3504200), 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(22KJB610022)。

参考文献

- [1] He, C., Cheng, J., Zhang, X., *et al.* (2019) Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chemical Reviews*, **119**, 4471-4568. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>
- [2] Zheng, C.H., Shen, J.L., Zhang, Y.X., *et al.* (2017) Quantitative Assessment of Industrial VOC Emissions in China: Historical Trend, Spatial Distribution, Uncertainties, and Projection. *Atmospheric Environment*, **150**, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.023>
- [3] Klett, C., Duten, X., Tieng, S., *et al.* (2014) Acetaldehyde Removal Using an Atmospheric Non-Thermal Plasma Combined with a Packed Bed: Role of the Adsorption Process. *Journal of Hazardous Materials*, **279**, 356-364. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.014>
- [4] Liang, X.M., Chen, X.F., Zhang, J.N., *et al.* (2017) Reactivity-Based Industrial Volatile Organic Compounds Emission Inventory and Its Implications for Ozone Control Strategies in China. *Atmospheric Environment*, **162**, 115-126. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.036>
- [5] Li, X.Q., Zhang, L.Q., Yang, Z.Q., *et al.* (2020) Adsorption Materials for Volatile Organic Compounds (VOCs) and the Key Factors for VOCs Adsorption Process: A Review. *Separation and Purification Technology*, **235**, Article ID: 116213. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>
- [6] Bhatia, S. (2020) Zeolite Catalysts: Principles and Applications. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781003068389>
- [7] Kim, K.J. and Ahn, H.G. (2012) The Effect of Pore Structure of Zeolite on the Adsorption of VOCs and Their Desorption Properties by Microwave Heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, **152**, 78-83. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.051>
- [8] Song, J.W., Dai, L., Ji, Y.Y., *et al.* (2006) Organic Template Free Synthesis of Aluminosilicate Zeolite ECR-1. *Chemistry of Materials*, **18**, 2775-2777. <https://doi.org/10.1021/cm052593o>
- [9] Ye, T., Chen, Z., Chen, Y., *et al.* (2022) Green Synthesis of ZSM-5 Zeolite for Selective Catalytic Reduction of NO via Template-Free Method from Tailing Residue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article Number 107766. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107766>
- [10] Zhang, L., Liu, S.L., Xie, S.J., *et al.* (2012) Organic Template-Free Synthesis of ZSM-5/ZSM-11 Co-Crystalline Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **147**, 117-126. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.033>
- [11] Wu, Z.F., Song, J.W., Ji, Y.Y., *et al.* (2008) Organic Template-Free Synthesis of ZSM-34 Zeolite from an Assistance of Zeolite L Seeds Solution. *Chemistry of Materials*, **20**, 357-359. <https://doi.org/10.1021/cm071648e>
- [12] Zhang, L., Yang, C.G., Meng, X.J., *et al.* (2010) Organotemplate-Free Syntheses of ZSM-34 Zeolite and Its Heteroatom-Substituted Analogues with Good Catalytic Performance. *Chemistry of Materials*, **22**, 3099-3107. <https://doi.org/10.1021/cm100030x>
- [13] Zhang, H.Y., Guo, Q., Ren, L.M., *et al.* (2011) Organotemplate-Free Synthesis of High-Silica Ferrierite Zeolite Induced by CDO-Structure Zeolite Building Units. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 9494-9497. <https://doi.org/10.1039/c1jm11786f>
- [14] Xie, B., Song, J.W., Ren, L.M., *et al.* (2008) Organotemplate-Free and Fast Route for Synthesizing Beta Zeolite. *Chemistry of Materials*, **20**, 4533-4535. <https://doi.org/10.1021/cm801167e>
- [15] Xie, B., Zhang, H.Y., Yang, C.G., *et al.* (2011) Seed-Directed Synthesis of Zeolites with Enhanced Performance in the Absence of Organic Templates. *Chemical Communications*, **47**, 3945-3947. <https://doi.org/10.1039/c0cc05414c>
- [16] Zhang, H.Y., Yang, C.G., Zhu, L.F., *et al.* (2012) Organotemplate-Free and Seed-Directed Synthesis of Levyne Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **155**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.051>
- [17] Cundy, C.S. and Cox, P.A. (2003) The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chemical Reviews*, **103**, 663-702. <https://doi.org/10.1021/cr020060i>
- [18] Grose, R.W. and Flanigen, E.M. (1977) Crystalline Silica. Patent US, 4: 06-12.
- [19] Shiralkar, V.P. and Clearfield, A. (1989) Synthesis of the Molecular Sieve ZSM-5 without the Aid of Templates. *Zeolites*, **9**, 10-12.

- lites*, **9**, 363-370. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(89\)90089-4](https://doi.org/10.1016/0144-2449(89)90089-4)
- [20] Berak, J.M. and Mostowicz, R. (1985) Crystallization of ZSM-5 Type Zeolites from Reaction Mixtures Free of Organic Cations. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **24**, 47-54. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65267-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65267-2)
- [21] Majano, G., Delmotte, L., Valtchev, V., *et al.* (2009) Al-Rich Zeolite Beta by Seeding in the Absence of Organic Template. *Chemistry of Materials*, **21**, 4184-4191. <https://doi.org/10.1021/cm900462u>
- [22] Meng, X. and Xiao, F.S. (2014) Green Routes for Synthesis of Zeolites. *Chemical Reviews*, **114**, 1521-1543. <https://doi.org/10.1021/cr4001513>
- [23] Kamimura, Y., Chaikittisilp, W., Itabashi, K., *et al.* (2010) Critical Factors in the Seed-Assisted Synthesis of Zeolite Beta and “Green Beta” from OSDA-Free Na⁺-Aluminosilicate Gels. *Chemistry—An Asian Journal*, **5**, 2182-2191. <https://doi.org/10.1002/asia.201000234>
- [24] Rubin, M.K., Rosinski, E.J. and Plank, C.J. (1978) Hydrocarbon Conversion with Crystalline Zeolite ZSM-34.
- [25] Vartuli, J.C., Kennedy, G.J., Yoon, B.A., *et al.* (2000) Zeolite Syntheses Using Diamines: Evidence for *in Situ* Directing Agent Modification. *Microporous and Mesoporous Materials*, **38**, 247-254. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00144-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00144-X)
- [26] Mei, J., Duan, A. and Wang, X. (2021) A Brief Review on Solvent-Free Synthesis of Zeolites. *Materials*, **14**, 788. <https://doi.org/10.3390/ma14040788>
- [27] Xu, W.Y., Dong, J.X., Li, J.P., *et al.* (1990) A Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM-5. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **9**, 755-756. <https://doi.org/10.1039/c39900000755>
- [28] Rao, P.R.H. and Matsutaka, M. (1996) Dry-Gel Conversion Technique for Synthesis of Zeolite BEA. *Chemical Communications*, No. 12, 1441-1442. <https://doi.org/10.1039/cc9960001441>
- [29] Wu, Q.M., Liu, X.L., Zhu, L.F., *et al.* (2015) Solvent-Free Synthesis of Zeolites from Anhydrous Starting Raw Solids. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 1052-1055. <https://doi.org/10.1021/ja5124013>
- [30] Bian, C.Q., Zhang, C.S., Pan, S.X., *et al.* (2017) Generalized High-Temperature Synthesis of Zeolite Catalysts with Unpredictably High Space-Time Yields (STYs). *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 2613-2618. <https://doi.org/10.1039/C6TA09866E>
- [31] Sheng, N., Chu, Y.Y., Xin, S.H., *et al.* (2016) Insights of the Crystallization Process of Molecular Sieve AIPO4-5 Prepared by Solvent-Free Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 6171-6176. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01200>
- [32] Wu, Q.M., Wang, X., Qi, G.D., *et al.* (2014) Sustainable Synthesis of Zeolites without Addition of both Organotemplates and Solvents. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 4019-4025. <https://doi.org/10.1021/ja500098j>
- [33] Ren, L.M., Wu, Q.M., Yang, C.G., *et al.* (2012) Solvent-Free Synthesis of Zeolites from Solid Raw Materials. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 15173-15176. <https://doi.org/10.1021/ja3044954>
- [34] Zhai, H., Bian, C., Yu, Y., *et al.* (2019) Sustainable Route for Synthesis of All-Silica SOD Zeolite. *Crystals*, **9**, 338. <https://doi.org/10.3390/cryst9070338>
- [35] Gao, W., Amoo, C.C., Zhang, G., *et al.* (2019) Insight into Solvent-Free Synthesis of MOR Zeolite and Its Laboratory Scale Production. *Microporous and Mesoporous Materials*, **280**, 187-194. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.041>
- [36] Tomita, J., Elangovan, S.P., Itabashi, K., *et al.* (2022) OSDA-Free Synthesis of Zeolite Beta: Broadening the Methodology for a Successful Use of the Product as a Seed. *Advanced Powder Technology*, **33**, Article ID: 103741. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103741>
- [37] Liu, P., Wu, Q., Yan, K., *et al.* (2023) Solvent-Free Synthesis of FAU Zeolite from Coal Fly Ash. *Dalton Transactions*, **52**, 24-28. <https://doi.org/10.1039/D2DT03196E>
- [38] Nada, M.H., Larsen, S.C. and Gillan, E.G. (2019) Mechanochemically-Assisted Solvent-Free and Template-Free Synthesis of Zeolites ZSM-5 and Mordenite. *Nanoscale Advances*, **1**, 3918-3928. <https://doi.org/10.1039/C9NA00399A>
- [39] Yang, C.T., Miao, G., Pi, Y.H., *et al.* (2019) Abatement of Various Types of VOCs by Adsorption/Catalytic Oxidation: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **370**, 1128-1153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.232>
- [40] Li, X., Zhang, L., Yang, Z., *et al.* (2020) Adsorption Materials for Volatile Organic Compounds (VOCs) and the Key Factors for VOCs Adsorption Process: A Review. *Separation and Purification Technology*, **235**, Article ID: 116213. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>
- [41] Cosseron, A.F., Daou, T.J., Tzanis, L., *et al.* (2013) Adsorption of Volatile Organic Compounds in Pure Silica CHA, *BEA, MFI and STT-Type Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **173**, 147-154. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.009>
- [42] Brodu, N., Sochard, S., Andriantsiferana, C., *et al.* (2015) Fixed-Bed Adsorption of Toluene on High Silica Zeolites: Experiments and Mathematical Modelling Using LDF Approximation and a Multisite Model. *Environmental Technol-*

- ogy, **36**, 1807-1818. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1012181>
- [43] Beerdsen, E., Dubbeldam, D., Smit, B., *et al.* (2003) Simulating the Effect of Nonframework Cations on the Adsorption of Alkanes in MFI-Type Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 12088-12096. <https://doi.org/10.1021/jp035229q>
- [44] Nigar, H., Navascués, N., De La Iglesia, O., *et al.* (2015) Removal of VOCs at Trace Concentration Levels from Humid Air by Microwave Swing Adsorption, Kinetics and Proper Sorbent Selection. *Separation and Purification Technology*, **151**, 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.019>
- [45] Beerdsen, E., Smit, B. and Calero, S. (2002) The Influence of Non-Framework Sodium Cations on the Adsorption of Alkanes in MFI- and MOR-Type Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 10659-10667. <https://doi.org/10.1021/jp026257w>
- [46] Li, X., Wang, J., Guo, Y., *et al.* (2021) Adsorption and Desorption Characteristics of Hydrophobic Hierarchical Zeolites for the Removal of Volatile Organic Compounds. *Chemical Engineering Journal*, **411**, Article ID: 128558. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128558>
- [47] Xu, L., Li, Y.H., Zhu, J., *et al.* (2019) Removal of Toluene by Adsorption/Desorption Using Ultra-Stable Y Zeolite. *Transactions of Tianjin University*, **25**, 312-321. <https://doi.org/10.1007/s12209-019-00186-y>
- [48] Bhatia, S., Abdullah, A.Z. and Wong, C.T. (2009) Adsorption of Butyl Acetate in Air over Silver-Loaded Y and ZSM-5 Zeolites: Experimental and Modelling Studies. *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.055>
- [49] Li, R., Chong, S., Altaf, N., *et al.* (2019) Synthesis of ZSM-5/Siliceous Zeolite Composites for Improvement of Hydrophobic Adsorption of Volatile Organic Compounds. *Frontiers in Chemistry*, **7**, Article No. 505. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00505>
- [50] Wang, S., Bai, P., Wei, Y., *et al.* (2019) Three-Dimensional-Printed Core-Shell Structured MFI-Type Zeolite Monoliths for Volatile Organic Compound Capture under Humid Conditions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 38955-38963. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13819>
- [51] Yin, T., Meng, X., Wang, S., *et al.* (2022) Study on the Adsorption of Low-Concentration VOCs on Zeolite Composites Based on Chemisorption of Metal-Oxides under Dry and Wet Conditions. *Separation and Purification Technology*, **280**, Article ID: 119634. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119634>
- [52] Yin, T., Meng, X., Jin, L., *et al.* (2020) Prepared Hydrophobic Y Zeolite for Adsorbing Toluene in Humid Environment. *Microporous and Mesoporous Materials*, **305**, Article ID: 110327. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110327>
- [53] Lu, S., Liu, Q., Han, R., *et al.* (2021) Core-Shell Structured Y Zeolite/Hydrophobic Organic Polymer with Improved Toluene Adsorption Capacity under Dry and Wet Conditions. *Chemical Engineering Journal*, **409**, Article ID: 128194. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128194>
- [54] Wang, B., Zhu, Y., Qin, Q., *et al.* (2021) Development on Hydrophobic Modification of Aluminosilicate and Titanosilicate Zeolite Molecular Sieves. *Applied Catalysis A: General*, **611**, Article ID: 117952. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117952>
- [55] Han, X., Wang, L., Li, J., *et al.* (2011) Tuning the Hydrophobicity of ZSM-5 Zeolites by Surface Silanization Using Alkyltrichlorosilane. *Applied Surface Science*, **257**, 9525-9531. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.054>
- [56] Cho, M.W., Kim, J., Jeong, J.M., *et al.* (2020) Excellent Toluene Removal via Adsorption by Honeycomb Adsorbents under High Temperature and Humidity Conditions. *Environmental Engineering Research*, **25**, 171-177. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.444>
- [57] Yamauchi, H., Kodama, A., Hirose, T., *et al.* (2007) Performance of VOC Abatement by Thermal Swing Honeycomb Rotor Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, 4316-4322. <https://doi.org/10.1021/ie061184e>
- [58] Yu, S., Yan, J., Lin, W., *et al.* (2021) Effects of Lanthanum Incorporation on Stability, Acidity and Catalytic Performance of Y Zeolites. *Catalysis Letters*, **151**, 698-712. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03357-y>
- [59] Liu, F., Zhang, H., Yan, Y., *et al.* (2020) Preparation and Characterization of Cu and Mn Modified Beta Zeolite Membrane Catalysts for Toluene Combustion. *Materials Chemistry and Physics*, **241**, Article ID: 122322. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122322>
- [60] Zhang, Z., Xu, L., Wang, Z., *et al.* (2010) Pd/H β -Zeolite Catalysts for Catalytic Combustion of Toluene: Effect of SiO₂/Al₂O₃ Ratio. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **19**, 417-421. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60091-8](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60091-8)
- [61] Zhang, R., Zhang, B., Shi, Z., *et al.* (2015) Catalytic Behaviors of Chloromethane Combustion over the Metal-Modified ZSM-5 Zeolites with Diverse SiO₂/Al₂O₃ Ratios. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **398**, 223-230. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.019>
- [62] Zhou, J., Zhao, L., Huang, Q., *et al.* (2009) Catalytic Activity of Y Zeolite Supported CeO₂ Catalysts for Deep Oxidation of 1,2-Dichloroethane (DCE). *Catalysis Letters*, **127**, 277-284. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9672-5>

- [63] Zhang, L., Peng, Y., Zhang, J., *et al.* (2016) Adsorptive and Catalytic Properties in the Removal of Volatile Organic Compounds over Zeolite-Based Materials. *Chinese Journal of Catalysis*, **37**, 800-809. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61073-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61073-7)
- [64] Asgari, N., Haghghi, M. and Shafiei, S. (2013) Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured CeO₂/Clinoptilolite for Catalytic Total Oxidation of Xylene at Low Temperature. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **32**, 587-597. <https://doi.org/10.1002/ep.11669>
- [65] Huang, H., Ye, X., Huang, W., *et al.* (2015) Ozone-Catalytic Oxidation of Gaseous Benzene over MnO₂/ZSM-5 at Ambient Temperature: Catalytic Deactivation and Its Suppression. *Chemical Engineering Journal*, **264**, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.072>
- [66] Zhang, J., Xu, X., Zhao, S., *et al.* (2023) Recent Advances of Zeolites in Catalytic Oxidations of Volatile Organic Compounds. *Catalysis Today*, **410**, 56-67. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.031>
- [67] Peng, X., Liu, L., Shen, B., *et al.* (2023) Insight into the Catalytic Oxidation of Toluene over M/ZSM-5 (M = Cu, Mn, Fe, Ce, Ti) Catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **51**, 841-851. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(22\)60069-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60069-0)
- [68] Peng, Y.X., Zhang, L., Chen, L., *et al.* (2017) Catalytic Performance for Toluene Abatement over Al-Rich Beta Zeolite Supported Manganese Oxides. *Catalysis Today*, **297**, 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.058>
- [69] Su, Y., Fu, K., Zheng, Y., *et al.* (2021) Catalytic Oxidation of Dichloromethane over Pt-Co/HZSM-5 Catalyst: Synergistic Effect of Single-Atom Pt, Co₃O₄, and HZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, **288**, Article ID: 119980. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119980>
- [70] Chen, Z., Situ, D., Zheng, J., *et al.* (2019) Y-Modified MCM-22 Supported PdO_x Nanocrystal Catalysts for Catalytic Oxidation of Toluene. *Catalysts*, **9**, 902. <https://doi.org/10.3390/catal9110902>
- [71] Fan, J., Niu, X., Teng, W., *et al.* (2020) Highly Dispersed Fe-Ce Mixed Oxide Catalysts Confined in Mesochannels toward Low-Temperature Oxidation of Formaldehyde. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 17174-17184. <https://doi.org/10.1039/D0TA05473A>
- [72] Yang, P., Li, J.R. and Zuo, S.F. (2017) Promoting Oxidative Activity and Stability of CeO₂ Addition on the MnO_x Modified Kaolin-Based Catalysts for Catalytic Combustion of Benzene. *Chemical Engineering Science*, **162**, 218-226. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.009>
- [73] Yang, P., Shi, Z.N., Tao, F., *et al.* (2015) Synergistic Performance between Oxidizability and Acidity/Texture Properties for 1,2-Dichloroethane Oxidation over (Ce,Cr)_xO₂/Zeolite Catalysts. *Chemical Engineering Science*, **134**, 340-347. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.05.024>
- [74] Lv, X.L., Cai, S.C., Chen, J., *et al.* (2021) Tuning the Degradation Activity and Pathways of Chlorinated Organic Pollutants over CeO₂ Catalyst with Acid Sites: Synergistic Effect of Lewis and Brønsted Acid Sites. *Catalysis Science & Technology*, **11**, 4581-4595. <https://doi.org/10.1039/D1CY00626F>