

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019082701

陈丹, 田树梅, 石静, 等. 多孔氧化硅负载银催化剂催化消除 VOCs 的研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3145-3152.

CHEN Dan, TIAN Shumei, SHI Jing, et al. Research progress in catalytic elimination of VOCs by porous SiO₂ supported silver catalysts[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3145-3152.

多孔氧化硅负载银催化剂催化消除 VOCs 的研究进展*

陈丹** 田树梅 石静 沈华瑶

(扬州大学环境科学与工程学院, 扬州, 225127)

摘要 挥发性有机污染物(VOCs)已成为目前我国主要的大气污染物之一,其中 VOCs 催化消除受到许多研究者的关注.多孔氧化硅材料由于其独特结构与性质,如高比表面积、可调孔径等在吸附、催化领域中受到广泛关注.鉴于此,本文结合本课题组研究成果,对近年来负载型银催化剂,以微孔、介孔与大孔氧化硅材料作为载体从催化剂的制备方法、载体种类、负载量、活性银物种分散度、银氧相互作用、形貌、预处理气氛与温度等因素对负载型银催化剂在 VOCs 催化反应性能影响进行了归纳和总结.

关键词 氧化硅, 催化剂, 银, 催化, VOCs.

Research progress in catalytic elimination of VOCs by porous SiO₂ supported silver catalysts

CHEN Dan** TIAN Shumei SHI Jing SHEN Huayao

(College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, 225127, China)

Abstract: Volatile organic pollutants (VOCs) have become one of the major atmospheric pollutants in China, and the catalytic elimination of VOCs has attracted the attention of many researchers. Porous silicon oxide materials have attracted extensive attention in the field of adsorption and catalysis due to their unique structure and properties, such as high specific surface were and adjustable pore size. In view of this, this paper summarized the studies about VOCs catalytic oxidation performance over the porous SiO₂ supported silver catalysts combining with the research results of our research group. With microporous, mesoporous and macroporous silica materials as a carrier, the different factors that affect the catalytic of VOCs were discussed in this paper: the preparation methods of catalysts, carrier type, Ag loading, dispersion of the silver species, interaction between silver and oxygen, morphology, pretreatment of atmosphere and temperature and so on.

Keywords: porous SiO₂, catalyst, silver, catalytic, VOCs.

挥发性有机化合物(VOCs)是指沸点在 50—260 °C 之间、室温下饱和蒸气压超过 133.32 Pa 的易挥发性化合物^[1],主要包括烷类、醛类、酮类等.其中,甲醛、甲苯、乙酸乙酯是几种常见的 VOCs 已成为目前我国主要的大气污染物^[2].目前,VOCs 消除方法主要有吸收法^[3-4]、吸附法^[5-6]、冷凝法^[7-8]、膜分离

2019 年 8 月 27 日收稿(Received: August 27, 2019).

* 国家自然科学基金青年基金(21507109)和工业生态与环境工程教育部重点实验室开放基金(KLIEEE-17-02)资助.

Supported by National Nature Science Foundation of China (21507109) and Open Foundation of Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, MOE(KLIEEE-17-02).

** 通讯联系人, E-mail: chendan@yzu.edu.cn

Corresponding author, E-mail: chendan@yzu.edu.cn

法^[9-10]、催化氧化法^[11-12]、等离子体氧化法^[13-14]以及生物净化法^[15-16]等.其中吸附法和催化氧化法因其能耗低、适用范围广、净化效率高、设备简单、无二次污染等优点而被广泛应用^[17-18].而吸附剂和催化剂性能的优劣对去除 VOCs 的可行性起关键性作用.众所周知,载体的选择对吸附剂的开发应用以及催化法中活性组分的分配和分散等起到重要作用^[19-20].

近年来,氧化硅材料由于具有较大的比表面积、较大孔容和较高稳定性等优点,有利于反应物分子的扩散,吸附与活化,在 VOCs 消除方面表现出良好的应用前景.根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的定义,孔径大于 50 nm 的孔为大孔(macropore),孔径小于 2 nm 的孔为微孔(micropore),介于 2—50 nm 的为介孔(mesopore)^[21].众所周知,多孔材料的结构特征、孔道、比表面积、表面酸性以及活性中心离子的性质和存在状态都对废气的催化活性和产物的选择性产生影响.

纳米银催化剂由于粒径小,比表面积和表面能高、表面活性点多、表面原子的键态和配位情况与颗粒内部原子有很大差异,因此具有优良的催化活性和反应选择性,可用作多种氧化反应的催化剂.例如,NO_x消除^[22],CO 氧化^[23],乙烯环氧化^[24]及甲烷氧化^[25]等反应.影响银催化剂催化性能的因素主要有载体的种类和性质,负载量,负载方法,纳米粒子尺寸、形貌、预处理气氛和温度等方面,但是目前银催化剂在 VOCs 催化反应中的最新进展和相关技术突破无详细论述和总结.

鉴于此,本文结合本课题组研究成果,对近年来负载型银催化剂,尤其是多孔氧化硅材料作为载体负载型银催化剂在 VOCs 去除中的应用进行总结和讨论,为探索低温、高效、稳定的多孔氧化硅材料负载银催化剂在 VOCs 催化反应中的广泛应用提供参考.

1 微孔氧化硅材料(Microporous silica material)

微孔氧化硅材料因其特有的微观结构而具有特殊的性能,其基体内含有大量微气泡结构,具有质轻、省料、隔热、能吸收冲击载荷等特性,在吸附、离子交换、催化等方面表现出良好性能^[26-27].研究发现,利用微孔氧化硅材料的宏观形貌和微孔结构可以吸附更多的 VOCs 分子,因此,在吸附去除 VOCs 领域中有较多的应用.此外,利用微孔材料孔道结构特点,为金属粒子的负载提供了合适的落位以及分散性,从而影响了催化剂在催化反应中的催化效果.本部分将分别从微孔氧化硅材料负载银催化剂在 VOCs 吸附和催化两种去除方法中的应用进行总结.

1.1 吸附法去除 VOCs

吸附法是指利用比表面积非常大的多孔吸附剂的多孔结构将 VOCs 分子截留,是 VOCs 回收处理的主要方法之一,也是目前市场上使用最多的一种处理室内 VOCs 的方法.吸附的效果取决于吸附剂的性质、气相污染物的种类、吸附系统的操作条件等.本文就反应过程中的活性金属的负载、载体种类及结构、反应条件等因素来探究 Ag/微孔氧化硅材料上 VOCs 吸附性能影响.

在气固相吸附过程中,气体传递过程是非常重要的,这一过程与催化剂载体的形貌、尺寸等结构有密切关系.不同催化剂载体对于负载上的活性金属银物种的分配、分散有着很大的影响,从而影响吸附过程的顺利进行.Qin 等^[28]比较研究了不同孔径分子筛材料上甲苯的吸附活性.结果显示,微孔分子筛材料 HZSM-5 由于具有规则微孔孔道结构,提高了催化剂材料上甲苯的吸附能力.Elangovan 等^[29]比较了分子筛 MCM-68 和 SSZ-33 负载银催化剂上甲苯吸附性能的不同.结果发现,与 SSZ-33 相比,MCM-68 对甲苯的吸附量更小,因为其骨架中更高的铝含量,因此在水热条件下可能发生脱铝而导致甲苯吸附容量降低.

活性金属银能够与多孔分子筛之间形成 π 键结合,从而提高 VOCs 的吸附活化能力.譬如,在吸附材料的应用中,Hernández 小组采用溶胶-凝胶法制备了微孔氧化硅材料负载不同 Ag 负载量催化剂材料,研究其上氯乙烯吸附性能差异^[31-32].结果表明,少量银(2% Ag)负载导致接种核变大,吸附剂的比表面积减小,从而导致氯乙烯的吸附量也随之变小.相反,继续增加 Ag 负载量(5%和 10% Ag),载体表面形成团簇状金属颗粒,最终导致比表面的增大和氯乙烯吸附量的增加.

一般来说,由于第二种金属的加入,两种金属之间发生协同作用,从而改变了反应的活性和选择性.Wang 等^[30]制备出的 Ag-Mn/HZSM-5 催化剂,与单金属催化剂 Ag/HZSM-5 相比,作者认为 Mn 的添加,能够与 Ag 结合从而导致部分氧化产物在吸附过程中完全被氧化成 CO₂.Trinh 等^[33]还通过添加过渡金

属氧化物 M_xO_y (M : Co、Cu、Mn 和 Fe) 到 Ag/13X 分子筛催化剂上研究了其对乙烯的吸附性能. 结果发现, 除 Fe_xO_y 外, 过渡金属氧化物的添加提供新的吸附活性位点, 并与烯烃进行 π -络合, 从而提高了对乙烯的吸附性能.

在完整的 VOCs 催化反应体系中, 催化剂的状态、分散、分布、结构等对催化效果发挥了重要的作用. 另外, 反应体系中反应条件的改变也会对催化反应起到促进或阻碍作用. Bhatia 等^[34] 还通过增加反应气氛中的湿度缩短了吸附的时间. 极性水分子的吸附通常比乙酸丁酯分子更有利, 水分子在金属位点周围具有形成团簇的能力, 从而阻碍了乙酸丁酯分子的扩散吸附. 因此, 湿度越大导致 Ag-Y 吸附剂对乙酸丁酯的吸附能力越小.

1.2 催化氧化法去除 VOCs

催化氧化法一直被认为是最有效和最有应用前景的 VOCs 净化技术, 如今已成为 VOCs 治理的主流技术^[17-18]. 而在催化氧化技术中, 催化剂性能的优劣对催化效率和催化氧化工艺的可行性起关键性作用. 本文继续对微孔分子筛材料负载的金属银催化剂的制备方法和第二掺杂金属等方面对 VOCs 的催化转化反应性能研究进行综述.

1.2.1 制备方法的影响

对于微孔分子筛材料负载的金属银催化剂, 其制备方法的差异能够显著影响银粒子尺寸、表面氧化物、表面氧化价态、金属分散度、以及金属载体相互作用等方面, 这些因素都与催化性能密切相关.

大量研究表明金属粒子尺寸的大小会影响催化反应活性. 一般认为, 粒子尺寸越小, 金属粒子的分散度越好, 催化活性越高. 但微孔分子筛孔径尺寸可能会限制小粒径的金属粒子发挥催化活性. Aspromonte 等^[35] 发现, 低金属负载量时, 沸石分子筛载体表面形成的银粒子的尺寸较小, 但分散度变差, 银离子由于具有较大的离子半径从而会堵塞沸石分子筛表面. Wong 等^[36] 比较了 Ag/Y 和 Ag/ZSM-5 催化剂, 认为由于 AgY 催化剂具有较大孔径, 从而导致表面反应物和产物扩散进出大孔的阻力最小. Wang 等^[37] 继续探究了微米级 HZSM-5 (HZ-L) 和纳米级 HZSM-5 (HZ-S) 负载 Ag 催化剂对甲醛及苯的去除的影响. 结果表明, HZ-S 沸石上容易造成孔堵塞, 因此限制了苯分子扩散到催化剂表面.

另外, 微孔分子筛负载金属催化剂表面形成的氧化物也会影响催化反应活性. Nanba 等^[38] 发现微孔 Ag/ZSM-5 与无定型 Ag/SiO₂ 催化剂表面形成的氧化态银物种的种类和数量有明显区别, 微孔分子筛 ZSM-5 上, Ag 粒子能够被高度氧化, 形成了 Ag⁺、银团簇 (Ag_n^{δ+}) 和 Ag₂O 等不同形态的氧化态银物种. 而对于无定型 SiO₂ 负载的 Ag/SiO₂ 催化剂, Ag 粒子只发生了部分氧化, 从而降低了 Ag/SiO₂ 上丙烯腈催化效果. Baek 等^[39] 得到相似的结论, 微孔分子筛 HY 表面形成的 Ag₂O 团簇物种提供了新的催化反应活性位点, 从而提高了甲苯的氧化性能. Wu 等^[40] 通过一阶还原法制备出 Ag/OMS-2 催化剂在较高温度 (>185 °C) 下催化邻二甲苯的性能优于 Cu/OMS-2, 但在较低温度下性能较差. 这种现象可能主要与催化剂表面吸附的氧价态 (O⁻、O²⁻ 和 O₂²⁻) 有关, O⁻ 在表面吸附的氧化物中表现出最高的反应性. 低温条件下, Ag/OMS-2 上的 O⁻ 含量可能低于 Cu/OMS-2 上的含量, 而在较高温度下, O²⁻ 和 O₂²⁻ 转化为 O⁻, 所以 Ag/OMS-2 上的 O⁻ 含量可能高于在 Cu/OMS-2 上的含量, 最终导致其催化活性显著提高.

1.2.2 掺杂物质的影响

对于负载型金属催化剂, 适当引入第二组分可以显著改善其催化性能. Liu 等^[41] 发现在 Ag/HZSM-5 催化剂上引入第二组分锰后, 金属 Mn 的高度分散性导致双金属催化剂比表面积大大增加, 从而提高了苯的催化活性. Li 等^[42] 也发现了相似的结果, 并表示在 Mn : Ag = 3 : 1 时展现出最高的氧化甲苯的能力. Izadkhan 等^[43] 通过添加第二金属 Fe 到 Ag/ZSM-5 催化剂表面, 结果显示, Fe 加入后, 提高了微孔分子筛 ZSM-5 上金属 Ag、Fe 粒子的分散度, 从而提高了乙酸乙酯催化氧化性能.

2 介孔氧化硅材料 (Mesoporous silica material)

近年来, 由于具有较高的比表面积、规则有序的孔道结构、孔径连续可调、表面基团可官能化等特点, 介孔氧化硅材料作为良好的催化剂和催化剂载体应用于很多微孔分子筛中难以完成的大分子催化、吸附与分离过程^[44]. 本论文综述了近几年来介孔氧化硅材料为载体负载贵金属银催化剂在 VOCs 催化氧化消除中的研究进展, 其中也对本课题组中关于介孔分子筛材料负载银催化剂在甲醛、甲苯催化氧化

反应中的应用进行综述,如表 1 所示.

表 1 介孔材料负载银催化剂
Table 1 Mesoporous material supported silver catalyst

催化剂 Catalyst	孔径 Pore diameter/ nm	比表面积 Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	催化剂量 Amount of catalyst/g	流量 Flow/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	VOC 转 化温度 VOC Conversion temperature/ $^{\circ}\text{C}$	VOCs	制备方法 Preparation	参考文献 References
Ag/MCM-41	2.19	553.0	0.1	30	120	甲醛	浸渍	[48]
Ag/SBA-15	5.94	375.9	0.1	30	110	甲醛	浸渍	[48]
Ag/SiO ₂	7.89	243.5	0.1	30	100	甲醛	浸渍	[48]
Ag/MCM-41	3.61—4.62	461—678	0.1	30	125(100%)	甲醛	浸渍	[49]
AgCo/APTES@MCM-41	2.99—3.65	514—616	0.2	30	190(100%)	甲醛	浸渍	[50]
Ag/MCM-41	2.44—2.47	406—599	0.1	50	110	甲醛	浸渍	[51]
Ag/SBA-15	5.62	284—596	0.1	50	275(100%)	甲苯	浸渍	[52]
Ag/SBA-15	5.60	347.3	0.2	50	150(100%)	甲醛	后嫁接法	[53]
Ag/SBA-15	6.94	446.0	0.05	30	330(65%)	甲苯	浸渍	[54]
AgMn/SBA-15	6.93	465.0	0.05	30	250(80%)	甲苯	浸渍	[54]
Ag/SBA-15	5.61	402	0.39	50	300(100%)	甲苯	浸渍	[55]
AgMn/SBA-15	4.41—5.54	465—553	0.39	50	260(100%)	甲苯	浸渍	[55]
银帆酸盐/SBA-15	13.61—16.14	85.0—193.0		20	250	甲苯	浸渍	[56]

从表 1 中可以看出, MCM-41 和 SBA-15 是介孔氧化硅材料中被研究最多的两种分子筛材料. 本课题组首先采用浸渍法负载 Ag 到不同孔径载体表面, 探究其对甲醛的催化性能的影响^[48]. 其中, 介孔材料 MCM-41 负载的银催化剂在甲醛吸附氧化过程中能够形成更多的吸附中间产物亚甲二氧基 (DOM) 和甲酸盐, 从而导致催化剂表面表现出最佳的甲醛低温催化反应活性. 此外, 银负载量能够影响载体 MCM-41 上金属银的分散情况, 最终影响甲醛低温催化效果^[51].

催化剂的制备方法也是影响催化剂活性粒子分散的重要原因. 本课题组继续通过后嫁接法负载 Ag 到介孔硅材料 SBA-15 上探讨介孔载体材料对金属催化剂粒径大小的影响^[53]. 研究发现, 嫁接后的银纳米颗粒平均粒径为 2.83 nm, 对比浸渍法制备出 10—20 nm 的大纳米颗粒, 后嫁接法展现出更高的金属分散性和更好的甲醛催化氧化活性. 其他研究者, 如 Hao 等^[57] 采用模板法制备出的载体材料表面能够更容易形成高度分散的细小的 Ag 纳米颗粒, 从而有利于 4-硝基酚的有效催化还原性能.

事实上催化剂的预处理条件, 如温度和气氛等也能够影响活性金属粒径大小. 因此, 本课题继续通过改变 Ag/MCM-41 催化剂的预处理气氛 (O_2 、He、 H_2), 与预处理温度 (500—800 $^{\circ}\text{C}$), 研究了银结构与甲醛反应中间产物以及表面反应性能之间的相互关系^[49]. 研究表明, 随着氧气预处理温度的升高, 物种尺寸随之变小. 同时, 催化剂表面银纳米粒子发生聚集, 粒子尺寸变大. 但是当氧气处理温度提高到 700 $^{\circ}\text{C}$ 后, 催化剂表面能够形成高度分散的超细金属纳米 Ag 粒子, 小尺寸的金属银颗粒改善了 HCHO 与银活性位之间的化学吸附, 表现出最好的反应活性. 此外, 在其它催化剂体系中, 也观察到了这种影响. 例如, 在 AgMn/SBA-15 催化剂体系中发现, 在 O_2 , 500 $^{\circ}\text{C}$ 之后再 H_2 , 300 $^{\circ}\text{C}$ 处理, 此预处理条件下, Ag_2O 粒子还原为 Ag, 而 Ag 粒子的尺寸变得更小, Ag 的分散性最高, 此时甲苯表现出最好的催化活性^[52].

大量研究表明, 金属纳米催化剂中加入第二金属后, 催化剂催化活性更高. Qayyum 等^[58] 通过乙醇还原方法制备双金属 AgPt/SiO₂ 催化剂, 发现 Pt 的加入能够减小金属粒子的尺寸, 从而形成更多的 CO 吸附中间物种. Czaplinska 等^[59] 也通过调控合成方法和活化条件, 制备出双金属 AgCu/SBA-15 催化剂. 研究发现, AgCu/SBA-15 催化剂经低温惰性气体活化后, 增强了 CuAg 相互作用, 导致 Cu^{2+} 电子向 Ag^0 传递, 增强了体系的还原性. Xu 等^[54] 用浸渍法制备出的双金属 AgMn/SBA-15 催化剂, 研究发现 Mn 的加入会降低 Ag 催化剂表面氧化物种的还原温度, 最终提高甲苯催化氧化性能. 此外, 本课题组也通过简单的浸渍方法制备了双金属催化剂, 将 Mn 离子添加到 Ag/SBA-15 催化剂上^[55]. 各种表征结果表明紧密耦

合的 Mn 原子对 Ag-Mn 之间的 d-d 电子交换相互作用促进了表面的电子迁移,从而促进了甲苯的催化氧化.而通过两步法制备的第二过渡金属 Co 添加的 Ag/MCM-41 催化剂表面形成了大量的 Co^{3+} ,会促进反应物气相氧分子的吸附和活化,促进催化剂活性提高^[50].Kharlamova 等^[60]还探究了 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 氧化物修饰的 Ag/SiO₂ 催化剂上甲醛的催化性能.结果显示, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 的加入,使得 Ag、Mn 和 Ce 之间形成较强的相互作用,增加了单金属 Ag 催化剂表面活性氧物种的数量,降低了活性氧物种的还原温度,最终提高了甲醛催化氧化性能.另外,Chang 等^[56]采用浸渍法负载 17%—51% 的钒酸银(SVO)到介孔硅材料 SBA-15 上,结果显示,钒酸银含量越大催化氧化甲苯的性能越高.

载体孔道结构从微孔到介孔的改变有利于反应物分子和产物分子的扩散,进而提高催化反应活性.近年来,以介孔硅材料为载体的负载型催化剂催化氧化消除 VOCs 的研究已经有了长足的发展,如负载贵金属^[61]、过渡金属^[62]、过渡金属氧化物^[63]、钙钛矿类氧化物^[64]等催化剂在如醛,酮和醇类污染物^[53,59]、苯^[65]、甲苯^[66]、萘^[67]、乙酸乙酯^[68]等很多 VOCs 催化反应中表现出较好的催化反应活性.

与微孔材料、介孔材料相比较,对大孔氧化硅材料的研究相对较晚,发展较慢.三维有序大孔材料具有更大的孔径,弥补了微孔和介孔分子筛难以让大分子进入空腔的缺点,且有序的三维大孔材料具有孔径均一可调、结构周期性排列、长程有序等特点,可以在电极材料、催化、光敏材料等方面有很好的应用前景^[69-70].特别是在催化炭烟燃烧反应中应用较为广泛^[71-72].炭烟颗粒去除是净化柴油车尾气最为重要的环节.而炭烟颗粒的直径普遍较大(>25 nm),因此,大孔材料,尤其是三维有序大孔材料在此方面有迅猛的发展.但是,当污染气体中同时存在大颗粒物质和小颗粒物质时,大孔孔道无法筛分和催化小分子物质,因此,可以将介孔与大孔结合起来制备出具有介孔-大孔双孔结构的氧化硅材料^[73].为了满足目前实际 VOCs 处理中的现状,对多级孔道结构的纳米材料的研究势在必行^[74-76].

3 结论与展望 (Results and perspective)

银作为活性金属组分通过多孔氧化硅材料的独特孔道结构提供 VOCs 反应物分子吸附空间,使得吸附在氧化硅材料上的 VOCs 反应物分子发生氧化反应,生成无毒的 CO_2 和 H_2O .活性金属银能够与多孔分子筛之间形成 π 键结合,而 Ag 的分散度对催化剂的催化效果影响很大,因此,提高 Ag 在多孔硅材料的分散度成为研究的重点.另外,通过加入第二金属、金属氧化物等可以有效提高 Ag 催化剂在多孔氧化硅材料上的分散情况,提高相互之间的协同作用,从而提高 Ag 基催化剂 VOCs 催化反应活性.

负载型氧化硅材料在 VOCs 去除中的应用发展趋势可以从以下几个方面展开:(1)目前研究热点通常只是考虑单一 VOCs 组分去除,而实际情况下 VOCs 成份复杂,所以可以考虑多种 VOCs 同时去除的方法.(2)单一的净化技术可能无法满足更高的活性要求,在实际应用中可以将多种净化技术进行联用,采用新的组合技术,最终达到提高 VOCs 净化效率.(3)无论是微孔,介孔还是大孔硅材料在使用过程中都有其优势与局限性.微孔硅材料因其基体内含有大量微气泡结构,利用吸附法去除 VOCs 的应用较多,而介孔材料又能满足很多微孔分子筛中难以完成的大分子催化、吸附与分离过程,大孔材料则适用于粒径更大的污染物去除,如炭烟颗粒.所以在实际应用中,可以把各级孔道的优势结合起来,如多级孔材料^[77]的应用.

参考文献 (References)

- [1] 沈学优,罗晓璐,朱利中.空气中挥发性有机化合物的研究进展[J].浙江大学学报(理学版),2001,28(5):547-556.
SHEN X Y, LUO X L, ZHU L Z. Research progress on volatile organic compounds in air[J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2001, 28 (5): 547-556 (in Chinese).
- [2] 刘敏敏,王永强,赵朝成,等.三维有序大孔钙钛矿催化剂在挥发性有机物催化燃烧中的研究进展[J].化工进展,2017,36(8):2934-2940.
LIU M M, WANG Y Q, ZHAO C C, et al. Research progress of 3DOM perovskite catalyst for catalytic combustion of VOCs[J]. Chemical Progress, 2017, 36(8):2934-2940(in Chinese).
- [3] 徐倩.室内空气中甲醛污染的监测与去除方法研究[D].济南:山东大学,2007.
XU Q. Study on monitoring and removal of formaldehyde pollution in indoor air[D]. Jinan: Shandong University, 2007 (in Chinese).
- [4] WANG W, MA X, GRIMES S, et al. Study on the absorbability, regeneration characteristics and thermal stability of ionic liquids for VOCs removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 353-359.

- [5] 王旺阳, 刘聪, 袁珮. 吸附法去除环境中多环芳烃的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 355-363.
WANG W Y, LIU C, YUAN P. Research progress in removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in environment by adsorption[J]. Chemical Progress, 2017, 36(1): 355-363 (in Chinese).
- [6] AZIZ A, KIM K S. Synergistic effect of UV pretreated Fe-ZSM-5 catalysts for heterogeneous catalytic complete oxidation of VOC: A technology development for sustainable use[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 340:351-359.
- [7] 王克田. 苯装车过程的气体回收研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2005.
WANG K T. Gas recovery in benzene loading process[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2005 (in Chinese).
- [8] BELAISSAOU B, MOULLEC Y L, FAVRE E. Energy efficiency of a hybrid membrane/condensation process for VOC (Volatile Organic Compounds) recovery from air: A generic approach[J]. Energy, 2016, 95:291-302.
- [9] 王志伟, 耿春香, 安慧. 膜法回收有机蒸汽进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(3): 100-105.
WANG Z W, GENG C X, AN H. Membrane recovery of organic vapor[J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(3): 100-105 (in Chinese).
- [10] KAJAMA M N, SHEHU H, OKON E, et al. VOC oxidation in excess of oxygen using flow-through catalytic membrane reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41:16529-16534.
- [11] 李玉华. 光催化氧化降解室内空气甲醛性能及数值模拟[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
LI Y H. Performance and numerical simulation of photocatalytic oxidation degradation of indoor air formaldehyde[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007 (in Chinese).
- [12] GATICA J M, CASTIGLIONI J, SANTOS C, et al. Use of pillared clays in the preparation of washcoated clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for the total oxidation of VOCs[J]. Catalysis Today, 2017, 296: 84-94.
- [13] 李宣东, 吴晓宏. 微等离子体氧化法制备 TiO₂ 陶瓷膜的光催化活性研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 661-664.
LI X D, WU X H. Photocatalytic activity of TiO₂ ceramic membrane prepared by micro-plasma oxidation[J]. Rare Metal, 2003, 27(6): 661-664 (in Chinese).
- [14] MUSTAFA M F, FU X, LIU Y, et al. Volatile organic compounds (VOCs) removal in non-thermal plasma double dielectric barrier discharge reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 347:317-324.
- [15] 韩晓. 纤维负载锰氧化物催化剂的制备及其室温降解甲醛性能研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2015.
HAN X. Preparation of fiber-supported manganese oxide catalysts and their degradation of formaldehyde at room temperature[D]. Beijing: Beijing Jianzhu University, 2015 (in Chinese).
- [16] ZHANG S, YOU J, KENNES C, et al. Current advances of VOCs degradation by bioelectrochemical systems: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2625-2637.
- [17] BAI B, QIAO Q, LI J, et al. Progress in research on catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37: 102-122.
- [18] SHU Y, JI J, XU Y, et al. Promotional role of Mn doping on catalytic oxidation of VOCs over mesoporous TiO₂ under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 78-87.
- [19] LEIVA K, GARCIA R, SEPULVEDA C, et al. Conversion of guaiacol over supported ReO_x catalysts: Support and metal loading effect[J]. Catalysis Today, 2017, 296: 228-238.
- [20] TANIMU G, ASAOKA S, ALKHATTAF S. Effect of support in Ni-Bi-O/support catalyst on oxidative dehydrogenation of *n*-butane to butadiene[J]. Molecular Catalysis, 2017, 438: 245-255.
- [21] 黄超, 杨惠, 杨旭, 等. 介孔氧化硅负载贵金属催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(6): 1459-1464.
HUANG C, YANG H, YANG X, et al. Research progress on mesoporous silica supported noble metal catalysts[J]. Chemical Progress, 2014, 33(6): 1459-1464 (in Chinese).
- [22] KIM P S, KIM M K, CHO B K, et al. Effect of H₂ on deNO_x performance of HC-SCR over Ag/Al₂O₃: Morphological, chemical, and kinetic changes[J]. Journal of Catalysis, 2013, 301: 65-76.
- [23] WANG A Q, LIU J H, LIN S D, et al. A novel efficient Au-Ag alloy catalyst system: Preparation, activity, and characterization[J]. Journal of Catalysis, 2005, 233:186-197.
- [24] YANG H L, MA C Y, LI Y, et al. Synthesis, characterization and evaluations of the Ag/ZSM-5 for ethylene oxidation at room temperature: Investigating the effect of water and deactivation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 808-818.
- [25] DANTAS S C, ESCRITORI J C, SOARES R R, et al. Effect of different promoters on Ni/CeZrO₂ catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156:380-387.
- [26] KRISHNA R, BATEN J M, Using molecular dynamics simulations for elucidation of molecular traffic in ordered crystalline microporous materials[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 258:151-169.
- [27] SILVA O S, SOUZA M J, Pedrosa A M G, et al. Development of HZSM-12 zeolite for catalytic degradation of high-density polyethylene[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 244:1-6.
- [28] QIN C, HUANG X, ZHAO J, et al. Removal of toluene by sequential adsorption-plasma oxidation: Mixed support and catalyst deactivation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 334: 29-38.
- [29] ELANGO VAN S P, OGURA M, Ernst S, et al. A comparative study of zeolites SSZ-33 and MCM-68 for hydrocarbon trap applications[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 96: 210-215.

- [30] WANG W, WANG H, ZHU T, et al. Removal of gas phase low-concentration toluene over Mn, Ag and Ce modified HZSM-5 catalysts by periodical operation of adsorption and non-thermal plasma regeneration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 292:70-78.
- [31] HERNANDEZ M A, ASOMOZA M, ROJAS F, et al. VOCs physisorption on micro-mesoporous solids: Application for dichloroethylene, trichloroethylene, and tetrachloroethylene on SiO₂ and Ag/SiO₂[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1:967-974.
- [32] HERNANDEZ M A, GONZALEZ A I, CORONA L, et al. Chlorobenzene, chloroform, and carbon tetrachloride adsorption on undoped and metal-doped sol-gel substrates (SiO₂, Ag/SiO₂, Cu/SiO₂ and Fe/SiO₂)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162:254-263.
- [33] TRINH Q H, LEE S B, MOK Y S. Removal of ethylene from air stream by adsorption and plasma-catalytic oxidation using silver-based bimetallic catalysts supported on zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 525-534.
- [34] BHATIA S, WONG C T, ABDULLAH A Z. Optimization of air-borne butyl acetate adsorption on dual-function Ag-Y adsorbent-catalyst using response surface methodology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164:1110-1117.
- [35] ASPROMONTE S G, SERRA R M, MIRO E E, et al. AgNaMordenite catalysts for hydrocarbon adsorption and deNO_x processes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 407:134-144.
- [36] WONG C T, ABDULLAH A Z, BHATIA S. Catalytic oxidation of butyl acetate over silver-loaded zeolites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157: 480-489.
- [37] WANG Y, DAI C, CHEN B, et al. Nanoscale HZSM-5 supported PtAg bimetallic catalysts for simultaneous removal of formaldehyde and benzene[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258:616-626.
- [38] NANBA T, MASUKAWA S, UCHISAWA J, et al. Effect of support materials on Ag catalysts used for acrylonitrile decomposition[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259:250-259.
- [39] BAEK S W, KIM J R, IHM S K. Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOCs by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites[J]. *Catalysis Today*, 2004, 93-95: 575-581.
- [40] WU Y, YUAN S, FENG R, et al. Comparative study for low-temperature catalytic oxidation of *o*-xylene over doped OMS-2 catalysts: Role of Ag and Cu[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 442:164-172.
- [41] LIU Y, LI X, LIU J, et al. Ozone catalytic oxidation of benzene over AgMn/HZSM-5 catalysts at room temperature: Effects of Mn loading and water content[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35: 1465-1474.
- [42] LI J, NA H, ZENG X, et al. In situ DRIFTS investigation for the oxidation of toluene by ozone over Mn/HZSM-5, Ag/HZSM-5 and Mn-Ag/HZSM-5 catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 690-696.
- [43] IZADKHAH B, NABA VI S R, NIAEI A, et al. Design and optimization of Bi-metallic Ag-ZSM5 catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18:2083-2091.
- [44] IVANOVAL R, GENOVAL I, KOVACHEVA D, et al. Effect of porous structure on the formation of active sites in manganese hosted in ordered mesoporous silica catalysts for environmental protection[J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23:1005-1013.
- [45] YANG C, WANG Z Z, ZHOU X C, et al. A mesoporous Pt-SBA-15 nano architecture with catalytic functions on oxidation of CO[J]. *Journal of Porous Materials*, 2011, 18:31-35.
- [46] PENG R, BALTRUSAITIS J, WU C M, et al. Pd-Ti-MCM-48 cubic mesoporous materials for solar simulated hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40:905-918.
- [47] SAREEN S, MUTREJA V, PAL B, et al. Synthesis of bimetallic Au-Ag alloyed mesocomposites and their catalytic activity for the reduction of nitroaromatics[J]. *Surface Science*, 2018, 435: 552-562.
- [48] CHEN D, QU Z P, SHEN S, et al. Comparative studies of silver based catalysts supported on different supports for the oxidation of formaldehyde[J]. *Catalysis Today*, 2011, 175:338-345.
- [49] CHEN D, QU Z P, LV Y, et al. Effect of oxygen pretreatment on the surface catalytic oxidation of HCHO on Ag/MCM-41 catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 404/405:98-105.
- [50] QU Z P, CHEN D, SUN Y, et al. High catalytic activity for formaldehyde oxidation of AgCo/APTES@ MCM-41 prepared by two steps method[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 487:100-109.
- [51] CHEN D, QU Z P, ZHANG W, et al. TPD and TPSR studies of formaldehyde adsorption and surface reaction activity over Ag/MCM-41 catalysts[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 379:136-142.
- [52] QIN Y, QU Z P, DONG C, et al. Effect of pretreatment conditions on catalytic activity of Ag/SBA-15 catalyst for toluene oxidation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38: 1603-1612.
- [53] QU Z P, SHEN S, CHEN D, et al. Highly active Ag/SBA-15 catalyst using post-grafting method for formaldehyde oxidation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 356:171-177.
- [54] XU X, WANG P, XU W, et al. Plasma-catalysis of metal loaded SBA-15 for toluene removal: Comparison of continuously introduced and adsorption-discharge plasma system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 276-284.
- [55] QU Z P, BU Y, QIN Y, et al. The improved reactivity of manganese catalysts by Ag in catalytic oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132/133:353-362.
- [56] CHANG W S, LI Y C, CHUNG T W, et al. Toluene decomposition using silver vanadate/SBA-15 photocatalysts: DRIFTS study of surface chemistry and recyclability[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 407:224-230.
- [57] HAO N, TANG F, LI L. MCM-41 mesoporous silica sheet with ordered perpendicular nanochannels for protein delivery and the assembly of Ag nanoparticles in catalytic applications[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 218:223-227.

- [58] QAYYUM E, CASTILLO V A, WARRINGTON K, et al. Methanol oxidation over silica-supported Pt and Ag nanoparticles: Toward selective production of hydrogen and carbon dioxide[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 28: 128-133.
- [59] CZAPLINSKA J, SOBEZAK I, ZIOLEK M, et al. Bimetallic AgCu/SBA-15 system: The effect of metal loading and treatment of catalyst on surface properties[J]. *Physical Chemistry*, 2014, 118, 24:12796-12810.
- [60] KHARLAMOVA T, MAMONTOV G, SALAEV M, et al. Silica-supported silver catalysts modified by cerium/manganese oxides for total oxidation of formaldehyde[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 467:519-529.
- [61] VUNAIN E, NCUBE P, JALAMA K, et al. Confinement effect of rhodium(I) complex species on mesoporous MCM-41 and SBA-15: Effect of pore size on the hydroformylation of 1-octen[J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25:303-320.
- [62] ZHANG Y, DENG J, ZHANG L, et al. Preparation and catalytic performance of Fe-SBA-15 and FeO_x/SBA-15 for toluene combustion[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59, 31: 3993-4002.
- [63] 赵福真, 曾鹏晖, 张广宏, 等. Cu-Co/SBA-15 催化剂的结构特征及其催化甲苯燃烧性能[J]. *催化学报*, 2010, 31(3): 335-342.
ZHAO F Z, ZENG P H, ZHANG G H, et al. Structural characteristics of Cu-Co/SBA-15 catalysts and their catalytic performance for toluene combustion[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 31 (3): 335-342 (in Chinese).
- [64] DENG J, ZHANG L, DAI H X, et al. In situ hydrothermally synthesized mesoporous LaCoO₃/SBA-15 catalysts: High activity for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate[J]. *Catalysis A: General*, 2009, 352: 43-49.
- [65] HE C, LIJ J, CHENG J, et al. Comparative studies on porous material-supported Pd catalysts for catalytic oxidation of benzene, toluene, and ethyl acetate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48:6930-6936.
- [66] YAN F W, ZHANG S F, GUO C Y, et al. Total oxidation of toluene over Pt-MCM-41 synthesized in a one-step process [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10:1689-1692.
- [67] PARK J I, LEE J K, MIYAWAKI J, et al. Catalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) over SBA-15 supported metal catalysts [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17: 271-276.
- [68] PEREZ H, NAVARRO P, TORRES G, et al. Evaluation of manganese OMS-like cryptomelane supported on SBA-15 in the oxidation of ethyl acetate[J]. *Catalysis Today*, 2013, 212:149-156.
- [69] 刘雨溪. 3DOM LaMnO₃, Au/3DOM La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃, Au/meso-Co₃O₄ 和 3DOMBiVO₄ 催化剂可控制备及有机污染物氧化的催化性能研究[D]. 北京:北京工业大学, 2013.
LIU Y X. Catalytic performance of 3DOM LaMnO₃, Au/3DOM La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃, Au/meso-Co₃O₄ and 3DOMBiVO₄ catalysts for controlled oxidation of organic pollutants[D]. Beijing: Beijing Industry University, 2013 (in Chinese).
- [70] 戴洪兴, 邓积光, 夏云生, 等. 三维有序介孔和大孔过渡金属氧化物的硬模板制备及催化应用[J]. *无机盐工业*, 2012, 44(5): 55-58.
DAI H X, DENG J G, XIA Y S, et al. Hard template preparation and catalytic application of three-dimensional ordered mesoporous and macroporous transition metal oxides[J]. *Inorganic salt industry*, 2012, 44 (5):55-58 (in Chinese).
- [71] SERVE A, BOREAVE A, CARTOIXA B, et al. Synergy between Ag nanoparticles and yttria-stabilized zirconia for soot oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242:140-149.
- [72] GUNGOR N, ISCI S, GUNISTER E, et al. Characterization of sepiolite as a support of silver catalyst in soot combustion[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 32:291-296.
- [73] 杨洪斌, 李静, 陈奇, 等. 介孔-大孔双孔结构二氧化硅块状材料的合成[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(1): 21-25.
YANG H B, LI J, CHEN Q, et al. Synthesis of mesoporous-macroporous double-porous silica bulk materials[J]. *Journal of Silicate*, 2006, 34 (1):21-25 (in Chinese).
- [74] 孙生萍. 多级孔钛硅分子筛的结构设计及其大分子烯烃选择性氧化反应性能评价[D]. 西安:西北大学, 2018.
SUN S P. Structural design of multistage porous titanium silicate molecular sieves and evaluation of selective oxidation performance of macromolecular olefin [D]. Xi'an: Northwest University, 2018 (in Chinese).
- [75] 陶海祥. 具有多级孔道结构的沸石分子筛的制备与催化性能的研究[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
TAO H X. Preparation and catalytic performance of zeolite molecular sieves with multistage porous structure [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).
- [76] 杨盟飞. 有机硅烷导向合成多级孔分子筛及其用于甲醇制取低碳烯烃反应[D]. 西安:西北大学, 2018.
YANG M F. Organosilane-directed synthesis of multi-stage pore molecular sieves and their use in methanol to produce low-carbon olefins [D]. Xi'an: Northwest University, 2018 (in Chinese).
- [77] 张锦锡. 多级空腔结构二氧化硅纳米复合材料的制备、表征及性能的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2014.
ZHANG J X. Preparation, characterization and properties of multistage cavity silica nanocomposites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014 (in Chinese).