

用于甲醛吸附及催化氧化的分子筛研究进展

章凌^{1,2} 黄彬³ 陈龙² 俞波² 王宗花¹

1. 青岛大学化学化工学院, 材料科学与工程学院 山东 青岛 266071

2. 宁波锋成先进能源材料研究院有限公司 浙江 宁波 315000

3. 余姚市人民医院, 康复医学科 浙江 余姚 315400

摘要: 甲醛对人体健康和环境保护都有巨大的威胁, 因此如何去甲醛已成为目前的研究热点。就现状来看, 目前实际应用于甲醛消除的方式主要是用活性炭做吸附剂和金属氧化物作为催化剂。但是, 活性炭很容易吸附水, 这会影响甲醛的吸附效果; 而常用的金属氧化物的比表面积相对较小并且孔道不均一, 这会影响甲醛的催化转化率。和活性炭及金属氧化物对比, 分子筛有着非常均一和可控的孔道以及可控的亲疏水性的特点, 这更有利于选择吸附甲醛。而且, 当分子筛和催化活性金属结合在一起时, 负载型金属分子筛催化剂比常用的金属氧化物催化剂会表现出更高的催化氧化甲醛性能。在这篇综述中, 我们简单地总结了用于甲醛吸附和催化氧化的分子筛型材料的研究进展。

关键词: 甲醛; 分子筛; 负载型催化剂; 催化氧化

甲醛作为空气污染物中最具杀伤力的成分之一, 主要来源于建筑材料、装饰产品和家居产品。当人体长期处于甲醛超标的环境中时 ($\text{HCHO} \geq 0.07\text{mg}/\text{m}^3$), 会对人体带来难以估量的伤害, 严重时存在致癌的风险。迄今为止, 人们已经发展了各种除醛技术, 例如活性炭物理吸附法, 二氧化钛光催化法, 低温等离子体法和常温催化氧化法。其中, 吸附技术因其操作简单、成本低而在生活中得到了广泛应用, 而催化氧化法因其效率高、操作简单及无二次污染等优势而被认为是最有效的除醛方法之一。因此, 设计高效的吸附材料和催化材料是十分有意义的。

分子筛是一类具有较大比表面积的多孔材料, 是由初级结构单元 TO_4 (SiO_4 , AlO_4 , PO_4 或 BO_4 等) 四面体通过共享顶点形成, 其通常具有高的吸附能力、高的水热稳定性、可调控的润湿性、可调控的酸性且具有有序的孔道结构等优势, 被认为是最有用的吸附剂和催化剂之一。这些特征使得分子筛能够选择性的吸附甲醛。此外, 通过分子筛和催化活性金属中心的组合, 人们已经开发了一系列分子筛负载活性组分的高效催化剂, 用于甲醛的催化氧化。本文综述了近年来分子筛基材料对甲醛的吸附和催化性能。

1 用于甲醛吸附的分子筛

吸附法是目前应用最广泛的室内除甲醛的技术之一。吸附剂的选择将直接影响甲醛的消除效率。优异的吸附剂应当具有吸附容量大、稳定性好、成本低、可再生、来源广等特点。目前市面上常用的吸附剂是活性炭, 由于其成本低而被广泛应用于室内甲醛消除, 但活

性炭在南方这种室内空气湿度较高的环境下, 由于其更加容易吸附水分子从而导致失活, 应用效果较差。此外, 甲醛气体分子是极性分子, 而活性炭材料是一类弱极性的材料, 因此通常情况下的吸附性能较差, 尤其是在低浓度甲醛的情况下。目前, 已有科学家对分子筛用于甲醛吸附做了一系列的相关研究。例如, 赵勤等人研究了四种不同类型的分子筛 (3A、5A、13X、MCM-41) 的甲醛吸附性能, 结果表明分子筛的骨架结构对其吸附能力影响最大, 其中具有较大孔径的MCM-41分子筛表现出最佳的甲醛吸附性能^[1]。王国庆等人的同样研究了四种不同拓扑结构的分子筛 (5A、10X、ZSM-5、13X) 对甲醛气体的吸附性能, 结果同样证明了分子筛的孔道结构和骨架中的阳离子是分子筛优异吸附性能的主要原因, 10X型分子筛具有最优异的甲醛吸附能力^[2]。

以上研究表明了可以通过调节分子筛的骨架、微孔结构、硅铝比、阳离子、疏水性/亲水性等来调控分子筛吸附甲醛的性能。分子筛在未来可以作为高效的甲醛吸附剂。

2 用于甲醛催化氧化的分子筛催化剂

物理吸附法是指通过吸附剂将室内的甲醛污染物从气体吸附到吸附剂上, 污染物本身没有被消耗, 只是经历了转移, 并且吸附完甲醛污染物的固体吸附剂会存在变成固废的危险, 因此吸附法可认为是治标不治本。催化氧化法由于具有消除效率高, 无二次污染等优势被认为是解决室内甲醛污染的最佳技术之一, 制备高效的催化氧化催化剂是催化氧化技术的核心。而分子筛材料通常具有相对较大的比表面积、较高的吸附容量、规则有

序的孔径、可控的亲疏水性以及可调的酸密度等优点而可以作为优异的催化剂载体，通过与活性组分相结合，可制备出优异的室温催化氧化甲醛催化剂。

2.1 BEA型分子筛

Nam等人通过负载活性组分贵金属Pd制备了一系列Pd/分子筛载体和Pd/氧化物载体催化剂^[3]，并将其用于甲醛的催化氧化的反应，他们发现Pd/分子筛催化剂催化氧化甲醛的能力显著优于Pd/氧化物催化剂。同时他们也发现了Pd/Beta分子筛催化剂催化氧化甲醛的能力优于Pd/USY、Pd/HZSM-5、Pd/HMOR和Pd/13X分子筛催化剂。0.25%Pd/Beta分子筛催化剂在40℃条件下，甲醛的转化率为80%。他们认为优异的催化性能与Beta分子筛载体具有较大的甲醛吸附容量有关。这初步表明Beta分子筛作为载体在制备催化氧化甲醛催化剂中具有巨大的应用潜力。

章凌等人系统研究了BEA型分子筛催化剂的甲醛催化氧化性能^[4]。他们首先对比了用无模板晶种法制备的富铝Beta分子筛(Beta-SDS)和用有机模板剂合成的常规Beta分子筛(Beta-TEA)负载活性组分Pt催化氧化甲醛的性能，结果表明1%Pt/H-Beta-SDS(Si/Al = 4)催化剂能在室温25℃的条件下将甲醛完全氧化为CO₂和H₂O，而同等条件下1%Pt/H-Beta-TEA(Si/Al = 12)则需要45℃条件下才能完全氧化甲醛。他们通过XRD, SEM, N₂吸附, HRTEM, TPD及XPS表征表明1%Pt/H-Beta-SDS(Si/Al = 4)催化剂性能优于1%Pt/H-Beta-TEA(Si/Al = 12)的主要原因为低硅铝比的Beta分子筛载体具有更多的酸性中心，有利于甲醛的吸附及活性组分Pt的分散。此外，他们通过动力学拆分发现，阳离子为H⁺的分子筛载体有利于甲醛分解为甲酸这一步反应，从而促进总反应甲醛氧化为CO₂和H₂O的进行。

在此基础上，他们利用全硅Beta(Beta-Si)成功的制备了低贵金属负载量的0.2%Pt/Beta-Si催化剂，他们发现0.2%Pt/Beta-Si催化剂能在25℃条件下将甲醛完全分解为CO₂和H₂O（在-20℃也能将甲醛完全氧化），通过一系列相关表征表明，全硅Beta-Si分子筛具有最为优异的疏水性能，以Beta-Si为载体制备的催化剂能使催化反应过程中产生的H₂O分子快速转移出催化剂表面，从而促进催化反应的正向进行。0.2%Pt/Beta-Si催化剂在贵金属Pt负载量仅为0.2%的条件下实现了甲醛的完全催化，成功的克服了催化剂表面甲醛分子和水分子的竞争吸附问题，大幅度的提升了催化剂的催化性能和寿命。在此基础上，他们使用廉价金属Ag来替代贵金属Pt，并同时添加Mn为助剂，制备了一系列不同负载量的AgMn/Beta-Si研催化剂，并研究了该系列催化剂对甲醛催化氧化的性能。结果表明10%Ag8%Mn/Beta-Si催化剂能在相对低温（45

℃）条件下将HCHO完全分解为无毒无害的CO₂和H₂O（文献中报道的以Ag为活性中心的催化剂的完全氧化甲醛的温度 > 70℃）。疏水的Beta-Si分子筛表面，Ag和Mn之间的强相互作用以及合适的活性氧数量和活性氧迁移能力是10%Ag8%Mn/Beta-Si催化剂优异的催化氧化甲醛的性能主要原因^[4]。

2.2 MFI型分子筛

陈红霞等人系统研究了MFI型分子筛催化剂对于甲醛的催化氧化性能^[5]。他们首先制备了将贵金属Pt负载到具有MFI构型但分子筛骨架含不同元素的纯硅分子筛(0.3%Pt/Silicalite-1)、硅铝分子筛(0.3%Pt/ZSM-5)和钛硅分子筛(0.3%Pt/TS-1)催化剂，他们发现在反应温度为20℃时，三个催化剂的甲醛转化率依次为0.3%Pt/ZSM-5(2.5%)，0.3%Pt/Silicalite-1(64.4%)，0.3%Pt/TS-1(100%)。他们认为0.3%Pt/TS-1能在室温条件下表现出优异的催化性能主要原因有：MFI型分子筛载体的孔道结构有利于HCHO的吸附和扩散；TS-1分子筛载体的疏水性优于Silicalite-1分子筛和ZSM-5分子筛载体的疏水性，而疏水性载体表面有利于甲醛在氧化过程中产生的水分子的脱附；TS-1分子筛载体中的Ti与Pt之间存在相互作用力有利于活性组分Pt纳米颗粒的高度分散，从而提高HCHO的催化活性。

在此基础上，他们采用原位封装的合成技术制备了Pd@TS-1催化剂，同时考察了分子筛载体中的Si/Ti比对催化性能的影响。他们发现封装型催化剂0.2%Pd@TS-1(x)的HCHO氧化活性随着催化剂组分中的Ti含量的增加呈现先增加后减少的趋势，其中当Si/Ti为50时，催化剂的甲醛净化效率最高，在室温下，HCHO转化率达到到了100%，而常规的等体积浸渍法制备的Im-0.2%Pd/TS-1(50)催化剂的甲醛转化率仅为59.4%。同时发现0.2%Pd@TS-1(50)催化剂在分别在空气，N₂，H₂/Ar中处理，在室温25℃下的HCHO的转化率分别为47%，53%和100%。通过一系列表征结果表明，Pd@TS-1(50)上优异的HCHO催化活性主要是由于活性组分Pd颗粒的高分散和快速的表面反应。

2.3 OMS型分子筛

郝吉明等人制备了具有不同孔道结构的锰氧化物分子筛，软锰矿、隐钾锰矿和钼镁锰矿分子筛催化剂并研究了该系列催化剂对甲醛催化氧化的能力，结果发现隐钾锰矿具有最好的分解甲醛能力，甲醛完全转化的温度为140℃，他们认为这是由于OMS-2具有的晶体孔道尺寸为0.46×0.46 nm²，该孔道直径正好和甲醛气体分子的大小相符。章凌等人在此基础上，将固相合成法制备的隐

钾锰矿(OMS-2-S)和水热合法合成隐钾锰矿(OMS-2-L)作为载体,随后用等体积浸渍的方法制备了不同Ag负载量的Ag/OMS-2分子筛催化剂,并测试了该系列催化剂的甲醛催化氧化性能。他们发现10%Ag/OMS-2-S和10%Ag/OMS-2-L完全氧化甲醛的温度分别为25 °C和35 °C。他们通过一系列表征发现,10%Ag/OMS-2-S催化剂能在室温下将甲醛完全催化氧化为无毒无害的CO₂和H₂O的主要原因为OMS-2-S分子筛载体相对于OMS-2-L分子筛载体具有更小的晶体尺寸,这有利于反应中的传质过程;同时活性组分Ag的添加有利于OMS-2分子筛载体的还原,增强催化剂活性氧的迁移能力,增加了催化剂表面Mn³⁺和表面活性氧的比例^[4]。

3 总结和展望

随着人们生活水平的不断提高,人们的环保意识逐渐提升,对室内甲醛污染的关注度不断提高。目前市面上的除醛技术主要归结为四大类:(一)以活性炭为主物理吸附法。物理吸附法只能吸附不能分解,同时在湿度较大环境中,本方法存在竞争吸附,有效期较短的劣势;(二)以TiO₂为主的光催化法。光催化需要在强紫外光下才能激活其除甲醛的能力;(三)以臭氧和二氧化氯为主的化学试剂法。化学试剂法采用的强氧化剂本身对人体及金属器件均有害;(四)催化氧化法,利用高效的催化剂使HCHO和空气中的O₂发生反应,生成无毒无害的H₂O和CO₂。其中,催化氧化法是目前最具发展潜力的除醛技术。

近些年来,研究者已经发现分子筛基催化剂在室温下催化氧化HCHO方面表现出许多优势。分子筛催化剂的催化性能和分子筛的骨架结构、Si/Al比、阳离子类型、孔道结构以及分子筛载体上的活性组分的分散均有关系。而分子筛催化剂在HCHO完全氧化应用中仍然面临着失活的可能和高成本的挑战。失活的主要原因在于室内空气环境中往往存在多种复杂的气体氛围(苯、甲苯、二甲苯等),催化剂在多种VOCs存在条件下,污染物的去除能力依然值得探究。同时如何在保持高催化活性的前提下,逐步降低活性组分的含量,从而降低催化剂的使用成本,在除醛同时讲究经济性,同样值得研究者去关注。

参考文献

- [1]李慧芳,徐海,赵勤,等.几种分子筛对甲醛气体吸附性能的研究[J].硅酸盐通报,2014,33(01):122-126.
- [2]王国庆,孙剑平,吴锋,等.沸石分子筛对甲醛气体吸附性能的研究[J].北京理工大学学报,2006(07): 643-646.
- [3]Park S J, Bae I, Nam I S, et al. Oxidation of formaldehyde over Pd/Beta catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195: 392-402.
- [4]章凌.用于室温催化氧化甲醛的分子筛催化剂的制备与性能研究[D].浙江:浙江大学,2021.
- [5]陈红霞.分子筛负载贵金属催化剂室温脱除居室甲醛的研究[D].北京:北京化工大学,2021.