沸石分子筛催化剂的“限域”效应

方向晨*, 杜艳泽, 张通

中国石油化工集团有限公司大连石油化工研究院, 大连 116045

*通讯作者, E-mail: fangxiangchen.fshy@sinopec.com

收稿日期: 2020-09-23; 接受日期: 2020-11-04; 网络版发表日期: 2021-01-28

国家自然科学基金(编号: 20890124)和国家自然科学基金联合基金(编号: U1463206)资助项目

摘要 沸石分子筛催化剂因其独特的酸性、规则的孔道结构和良好的水热及化学稳定性被广泛应用于石油化工、煤化工和精细化工等重要领域。沸石分子筛活性位点的数目和分布, 以及孔结构效应是沸石分子筛催化科学研究中最根本的问题, 直接影响催化反应历程和反应结果。几十年来, 沸石分子筛催化研究多集中在对活性位点的基本认识和合成设计, 而忽视了活性位点、反应分子和沸石分子筛孔道微环境之间的相互作用。受益于先进的化学分析表征技术和化学理论计算科学的发展, 沸石分子筛催化剂孔道内的微环境研究引起了越来越多研究人员的重视。通过对相关文献的分析整理, 本文从沸石分子筛结构“限域”理论的发展历程, 对分子扩散、吸附和催化过程的影响及其应用拓展等几个方面讨论了沸石分子筛催化剂中的“限域”效应。

关键词 沸石分子筛, 分子筛催化剂, 酸活性, 限域效应

1 引言

最早的分子筛于1756年在天然矿石中被发现, 因其灼烧时会出现沸腾的现象, 故命名为沸石(Zeolite)。早期的天然沸石主要用于气体、液体的分离与干燥、污水处理等领域, 而随着天然沸石的应用范围越发广泛, 天然沸石已无法满足工业上的大规模需求。20世纪50年代, 人们采用水热晶化法合成了A、X和Y型等一系列分子筛并将其作为吸附剂而商品化。随后, Mobil公司先后合成了一系列高硅铝比的Beta、ZSM-5和MCM-22等分子筛, 并将分子筛的应用拓展至催化领域^[1]。至今, 国际沸石协会(The International Zeolite Association, IZA)网站已公布了252种分子筛骨架拓扑结构。

沸石分子筛晶体结构中, 最基本的结构单元是以T原子为中心的 TO_4 四面体结构(T原子通常指骨架Si、Al原子), 这些 TO_4 四面体按照一定的规则组合、连接形成复杂的分子筛三维骨架网络。由于 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体构成的硅铝酸盐分子筛具有阴离子骨架结构, 需要吸附阳离子来平衡电荷, 当阳离子为 H^+ 时, 就赋予了分子筛骨架Brønsted酸位; 另外, 当H型分子筛在高温焙烧或水热处理时, 骨架中的铝原子脱落形成非骨架铝物种, 从而产生Lewis酸位^[2]。由于其独特的Brønsted/Lewis酸活性位, 自20世纪50年代至今, 沸石分子筛作为固体酸催化剂被广泛应用于碳氢化合物的裂解、烷基化、加氢裂解、异构化、择形重整和脱水等反应过程; 而且, 沸石分子筛规则的孔道结构还使得沸石分子筛作为催化剂或催化剂载体时表现出良好的

引用格式: Fang X, Du Y, Zhang T. Confinement effect in zeolite catalysts. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 87–96, doi: 10.1360/SSC-2020-0186

择形功能^[3,4].

沸石分子筛作为一种固体酸性催化剂,其酸强度对反应活性具有很大的影响,而且一般来说,酸强度越大,反应活性越高.邓风等^[5]在研究沸石分子筛催化剂酸强度对于甲烷氢交换、丙烷脱氢及裂解反应活性影响时,发现这些反应的活化能与催化剂的酸强度呈线性关系,活化能随酸强度的增加而减小,说明增加沸石分子筛酸强度可以提高反应活性.然而,在一些反应过程中却呈现出与上述规律截然相反的情况.例如,在己内酰胺生产工艺中,环己酮肟通过贝克曼重排反应生成己内酰胺是一个重要步骤^[6].而贝克曼重排反应作为一类典型的酸催化反应,传统生产中通常采用液体超强酸(发烟硫酸等)作催化剂,酸强度越大越利于反应的发生;但采用ZSM-5分子筛作为固体酸催化剂时,却发现催化剂的酸度与反应活性成反比关系,三种不同酸强度的Al-ZSM-5、B-ZSM-5和纯硅ZSM-5分子筛中,酸性最弱的纯硅ZSM-5分子筛的反应活性最高^[7].同样,在酸催化的甲苯甲基化反应中,酸性较弱的纯硅ZSM-5也表现出比酸性较强Al-ZSM-5分子筛更好的反应活性,前者对二甲苯产品的选择性和收率明显优于后者^[8].另外,在催化工业中存在这样的现实情况:与分子筛具有相同化学组成的硅铝酸盐材料作为催化剂的应用要远远小于分子筛材料,两者不仅酸性不同,而且材料的孔道结构也存在很大区别.通过上述几个例子,我们相信,除了酸性外,沸石分子筛的晶体和孔结构在催化反应过程中也扮演着重要的角色,本文将重点讨论:分子筛结构的“限域”效应.

2 分子筛“限域”理论的发展历程

早在20世纪60年代,就有研究人员将沸石分子筛的高催化活性与其笼内静电场对反应物分子的极化作用相关联^[9,10].然而,在那个时期研究人员的主要精力集中在沸石分子筛孔道的空间因素对于择形催化的影响,而忽视了沸石分子筛孔道结构内的能量因素.

20世纪80年代,Mirodatos和Barthomeuf等^[11~13]发现分子筛催化剂上正构烷烃的裂解产物中C2/C4和C3/C4比例与沸石分子筛笼内的静电场和电场梯度有密切关系.在这种场梯度的影响下,分子会根据笼型的不同而极化到不同程度,并出现感应偶极子和多极子,

削弱或增强某些C-C键.这会导致断裂过程不一定遵循传统碳正离子的 β -断裂规则,而是按照类似于超强酸在溶液中的配位机理,涉及一种非经典五配位碳离子过程.上述现象被称为沸石分子筛的电场梯度选择性,籍以与分子筛的形状选择性相区别,该发现使沸石分子筛笼内静电场和电场梯度的研究又重新引起了人们的重视.但值得指出的是,Mirodatos等的研究并未详细阐述反应物分子进入孔道后,两者间如何相互作用.

1986年,在沸石分子筛“限域”理论方面做出重要贡献的Derouane教授提出了“巢效应”概念^[14],用于解释烷烃在沸石分子筛催化剂上的裂解活性和选择性与孔道的关系:孔道对反应物和/或产物分子的扩散限制作用、对反应中间体或过渡态的结构限制作用和孔道本身的尺寸、形状选择功能是决定反应活性和选择性的关键.他认为,吸附分子与沸石分子筛孔道之间存在范德华(van der Waals)相互作用,且这种相互作用与周期性最小高斯表面曲率成正比.“巢效应”通过扰动被吸附分子的形状和电子结构来改变其分子结构,进而达到优化吸附分子与孔道表面间范德华相互作用的目的,从而提高吸附平衡常数和反应涉及化学物质(反应物、中间体和过渡态络合物)的局部浓度,进而影响反应动力学、活性和选择性.

随后,Derouane继续对其“巢效应”理论进行了进一步的论证与完善^[15,16],为分子筛“限域”效应的发展奠定了坚实的理论基础.其中最著名的应该是对吸附分子与分子筛孔道间的范德华相互作用进行了公式化定义,即分子直径为 d 的球形分子被限域在孔径为 a 的微孔孔道中所受的范德华吸附能 W 为:

$$W = \frac{-C}{4d^3(1-s/2)^3}$$

式中, C 为常数, $s=d/a$,极限情况是 $s=0$ (平面)或 $s=1$ (孔道尺寸与分子直径相同).由上式可以得到 $W_{s=1}=8W_{s=0}$,即源于分子筛孔道的范德华限域吸附能是相应平面吸附能的8倍(图1)^[17,18].

分子筛孔道“限域”效应是指在反应物分子的分子构型、电子结构、能量及反应活性在与分子筛孔道相互作用过程中发生变化的效应,另外分子筛独特的孔道结构还会对反应分子的扩散、吸附及催化反应过程产生重要影响,所以分子筛结构“限域”效应越发受到催化研究人员的重视.

图 1 球形粒子与孔道之间的范德华吸附能随参数 s (分子直径/孔道尺寸)的变化曲线图^[17]

Figure 1 Variation of the van der Waals energy between a spherical molecule (diameter d) and a spherical micropore (pore size a) with the s parameter ($s=d/a$) [17].

3 分子筛“限域”效应对扩散过程的影响

扩散过程作为催化反应中最重要的传质形式, 在分子筛孔道内, 除了分子与分子的碰撞外, 扩散分子还会与孔壁发生相互作用导致其扩散行为发生变化。

Derouane发现扩散分子在分子筛孔道的扩散通常遵循“creep motion”(蠕动)模式^[16]: 扩散分子中的每个原子均试图找到一个最佳的位置, 使其与孔壁之间的距离满足两者间最小范德华能原则, 当大量原子同时向某个微孔区域扩散移动时, 会发生集体短跳跃迁移, 表现为扩散分子以蠕动的形式通过微孔。这对分子筛来说是一种重要的扩散形式, 而且该形式在低温条件下或者对于一些链状大分子的扩散过程更为明显^[17]。

另外, 组成扩散分子的每个原子与分子筛孔道之间的相互作用都是独立且不同的, 使得每个原子都有一个对于时间函数的速度矢量, 这些速度矢量的方向通常情况下是不同的, 但它们整合后表现为扩散分子的扩散矢量^[17]。当扩散分子直径远小于孔道尺寸时, 扩散分子需要克服巨大的能垒才能扩散进出; 而当扩散分子直径与孔道尺寸相近时, 扩散分子垂直于孔道方向的运动可以忽略不计, 孔道将会引导分子的扩散方向, 这时扩散分子就变成了一种漂浮分子(floating molecule)^[16], 具有扩散超流动性, 在出入分子筛孔口时能垒很小甚至没有能垒, 能够自由出入且不受扩散分子浓度的影响, 分子筛膜分离过程就是利用不同种

类分子在分子筛孔道中扩散系数不同而实现的。Yashonath等^[19,20]发现, 当扩散分子的横截面大小接近Y分子筛孔口尺寸时, 扩散分子的扩散率会出现一个急剧增加的现象, 而且这种现象适用于所有满足上述条件的扩散过程, 而非简单局限于某一种分子筛或者某一种扩散分子。

4 分子筛“限域”效应对吸附过程的影响

在催化反应过程中, 反应物分子吸附是其活化的前提。单纯的吸附过程中, 吸附分子与载体间的范德华力较弱, 对分子结构影响不大, 而分子筛结构的“限域”效应能够通过增强两者间的范德华相互作用, 进而改变吸附分子的化学键和电子结构, 极大地提高吸附分子的定向极化性, 改变其物理化学性质。

分子筛结构“限域”效应会对吸附分子的电子结构产生一定影响。HOMO和LUMO分别指最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital)和最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital), 两者统称前线轨道^[21]。其中HOMO能级反映分子提供电子的能力, 能级越高, 越易失去电子; LUMO能级表示接受电子的能力, 能级越低, 越易得到电子。HOMO与LUMO之间的能量差被称为“能带隙”, 带隙越小, 分子越容易被激发, 反应活性越高。Corma等^[22,23]在研究乙烯、苯和甲苯等有机分子在分子筛中吸附时发现, 分子筛的结构能有效提高吸附有机分子的HOMO能级, 使其高于在气相中的能级, 且分子筛的孔道尺寸对于客体有机分子HOMO能级有较大影响。以甲苯分子为例(图2), 它在 β 分子筛、ZSM-12分子筛和ZSM-5分子筛中的HOMO能级分别比在气相中高1.4、1.8和2.2 eV, 可以看到随着孔道尺寸的减小, 吸附分子在孔道中与气相中的HOMO能级差距越大, 而且在尺寸更加匹配的ZSM-5分子筛孔道中两者的差距达到最大, 说明吸附分子尺寸与分子筛孔道大小越匹配时, HOMO能级升高的效应越显著, 吸附分子的能带隙越小, 反应活性越强, 这被称为分子轨道“限域”理论(the molecular orbital confinement theory)。Márquez等^[24]运用上述理论完美解释了他们在实验过程中首次发现的2,3-二氮杂二环[2.2.1]庚-2-烯(DBH)吸附至纯硅分子筛孔道中后的磷光发射现象, 他们认为分子筛的孔道“限域”效应一方面降低了HOMO-LUMO能带隙进而促进了“系间

图2 甲苯在气相和各种分子筛孔道中的HOMO轨道能量^[23] (网络版彩图)

Figure 2 HOMO energies of toluene gas phase and upon confinement in different zeolite cages ^[23] (color online).

窜跃”(intersystem crossing, ISC), 另一方面阻止了DBH的无辐射衰减, 进而延长了寿命. Zhang等^[25]以限域在分子筛孔道的苯、萘和蒽分子的电子性质为研究对象, 首先通过理论计算的方式验证了电子“限域”效应现象的存在, 并发现“限域”效应对于HOMO的影响要强于LUMO; 随后该课题组^[26]又对其理论发现进行了实验证明: 他们将一种Zn(II)-Schiff碱分子负载至MCM-41分子筛的孔道后发现碱分子的吸收光谱中吸收峰发生了20 nm左右的红移现象, 他们将该情况归结于HOMO-LUMO能带隙的减小.

分子筛孔道“限域”效应可以用于解释为什么有时低覆盖率(吸附量/吸附剂比表面积)下的吸附热要大于更高覆盖率下的吸附热^[17]. 在吸附过程中, 被吸附分子首先要根据分子筛孔道调整它的大小和形状, 以最大限度地提高两者间的范德华吸附能. 对于小分子来说, 它会迅速进入一些尺寸较小的孔道, 实现分子与孔道之间范德华相互作用的最佳匹配, 进而占据孔道、完成吸附过程, 所以在吸附开始阶段, 往往会观察到较高的“零覆盖率”(初始)吸附热, 然后达到高覆盖率后, 吸附热将不会有太大变化. 该现象很好地诠释了吸附过程中的吸附异质性特点, 即具有最高吸附热, 或最大表面能位点, 被优先吸附覆盖, 最后吸附位点具备最低吸附热, 吸附热随着覆盖度变化而改变. 而对于大分子来说, 上述吸附过程很少发生, 也没有上述吸附热变化现象. Corma课题组^[27]通过己烷和芳烃在ZSM-11、ZSM-12、SSZ-24和CIT-1分子筛中的吸附

实验, 明确了吸附热与分子筛孔道尺寸有直接关系.

考虑到吸附热仅是吸附强度的一个表观性质指标, 在实际吸附过程中, 吸附分子在分子筛中的吸附过程中受到的影响因素较多, 不仅受孔道大小和孔道形状影响, 还与孔道的表面酸碱性质和金属离子负载等因素有直接关系. Russo等^[28]通过考察芳香族和脂肪族碳氢化合物在表面改性前后的MCM-41、MCM-48、SBA-15和SBA-16等分子筛中的吸附时发现, 分子筛的孔径、形状和表面官能团会直接影响吸附分子的吸附量和冷凝压力. Abdelrasoul等^[29]介绍了分子模拟技术在分子筛分离和吸附领域的应用, 并着重分析了分子筛中的金属离子、分子筛与吸附分子三者间的相互作用以及金属离子在吸附过程中对于分子筛的结构动力学和吸附特性的影响. 另外, 当分子筛作为催化剂时, 其Si/Al比和Al分布也会对烷烃反应物分子的吸附选择性产生重要影响^[30]. 为了凸显出分子筛孔道“限域”效应对于吸附过程的影响, Luo等^[31]选择4.3和38.1 nm两种不同孔径的纯硅介孔分子筛(CPGs)作为吸附剂, 考察了烷烃(辛烷、癸烷)分子在两种分子筛中吸附时的泡点温度变化情况, 发现烷烃分子在前者中吸附时出现了两个不同的泡点温度, 而且每个泡点温度与烷烃分子本身的泡点温度相差均为15℃左右; 烷烃分子在后者中吸附时的泡点温度与烷烃分子本身的泡点温度变化不明显. 这种差异情况很好地诠释了分子筛孔道的“限域”效应: 当烷烃分子的尺寸远小于分子筛的孔径(38.1 nm)时, “限域”效应不明显, 而当烷烃分子的尺寸与分子筛孔径相近(4.3 nm)时, 吸附分子与孔道之间相互作用较强, 表现为泡点温度出现差异变化.

另外, 虽然前文中提及Derouane教授已对吸附分子与分子筛孔道间的范德华相互作用进行了公式化定义, 但是为了更好地理解和研究分子筛孔道的“限域”效应, 研究人员对具体应用过程中的分子筛“限域”效应的量化进行了各种努力尝试. 例如, Bell课题组^[32]在研究分子筛结构对于丁烷裂解和脱氢反应过程动力学的影响时发现, 丁烷分子吸附过程中的丁烷分子与分子筛孔道中Brønsted质子之间的熵变 $\Delta S_{\text{ads-H}^+}$ 可以作为具有相同拓扑结构的一类分子筛孔道“限域”效应的量化指标. 另外, 核磁共振(NMR)探针分子技术作为一种新型的沸石分子筛酸性表征手段, 它利用探针分子与分子筛活性位点之间相互作用造成的化学位移变化, 得到相应的酸性信息. 但在实际检测过程中, 分子筛的

孔道“限域”效应对探针分子的NMR化学位移也会产生一定的影响。例如, 易先锋等^[33]在实验过程中发现吡咯分子在纯硅MCM-41和纯硅ZSM-5分子筛中的¹H NMR化学位移分别为8.6和8.2 ppm, 这是由于吡咯分子大小与ZSM-5分子筛的孔道尺寸更为接近, ZSM-5分子筛的孔道“限域”效应更强, 使得吸附吡咯分子的¹H NMR化学位移向高场移动。进一步, 分别选择ZSM-5的8T团簇模型(只包含酸性位点的局域结构)与72T扩展模型(包含ZSM-5分子筛完整的孔道结构)对吡咯分子吸附结构及相应¹H NMR化学位移进行了理论计算。结果显示: 在吡咯分子的吸附过程中, 如果考虑分子筛的孔道效应, 吸附吡咯分子的结构稳定性会增加(吡咯分子与分子筛之间的吸附能由-9.5 kcal/mol变为-11.7 kcal/mol), 吸附吡咯分子的¹H NMR化学位移计算结果由8T模型中的8.5 ppm变为72T扩展模型中的8.1 ppm, 而后者更接近实验数据(8.2 ppm)。这进一步证明了分子筛孔道“限域效应”对吸附过程的影响, 同时也为分子筛“限域”效应的量化提供了另外一种研究思路。

5 分子筛“限域”效应对催化过程的影响

在催化反应过程中, 催化材料的“限域”效应可通过改变反应中间体和过渡态的稳定性, 以及改变反应活化能和产物选择性等方式来影响催化反应过程。

碳正离子是碳氢化合物的酸碱催化反应中一个重要的中间体, 它对于研究化学反应过程和催化机理具有重要意义。它的形成途径有很多种, 如醇的脱水、烯烃质子化、烷烃脱氢和卤代烃脱卤离子。碳正离子的稳定性主要与其自身的结构有关, 部分碳正离子本身结构就不稳定, 容易发生重排, 转变为 π 络合物或者烷氧化合物, 导致碳正离子存留时间很短。碳正离子与沸石分子筛孔道的相互作用对于提高碳正离子的稳定性具有重要影响。相关研究表明^[34], 在沸石分子筛孔道中, 碳正离子与分子筛骨架共轭碱形成离子对, 孔道通过静电作用或者位阻效应来提高离子对的稳定性; 而且碳正离子尺寸与孔道大小越是匹配, 碳正离子在孔道中的稳定性越好。Lesthaeghe等^[35]在研究分子筛催化剂在六甲苯与甲醇同碳烷基化(geminal methylation)过程中的反应活性时发现: BEA分子筛的反应活性远远低于CHA分子筛, 原因是与孔道尺寸较大的

BEA分子筛相比, CHA分子筛的孔道尺寸与反应过程中的七甲苯碳正离子(7MB⁺)中间产物的分子尺寸更相近, 两者间的相互作用更强, 碳正离子在CHA孔道中的稳定性更好, 导致CHA分子筛催化剂对于六甲苯烷基化反应的活化能(14.5 kcal/mol)远远低于BEA分子筛对于该反应的活化能(34.4 kcal/mol)。

沸石分子筛的孔道“限域”效应还会影响催化过程的反应活性。前面提到的贝克曼反应过程中分子筛酸强度与反应活性存在不匹配的情形, 郑安民课题组^[36,37]采用密度泛函理论(DFT)理论计算结合实验的方式揭示了酸强度对贝克曼重排反应的影响(图3)。研究结果显示, 在孤立的酸模型下, 反应过程中的三个实验步骤(1,2-H迁移、重排、异构化)的活化能分别为15.5、35.8和24.3 kcal/mol, 其中重排步骤是决速步骤, 增加酸强度更有利于反应的进行, 所以随着酸强度的增加贝克曼重排反应的活性逐渐增加。当反应在微孔分子筛孔道内进行且反应分子能限域在孔道中时, 由于“限域”效应的影响, 反应过程中的三个实验步骤的活化能变为27.0、16.9和21.9 kcal/mol, 1,2-H迁移过程是速率决定步骤, 弱酸更有利于反应的进行。实验结果也表明, 在孔道“限域”效应明显的H-ZSM-5分子筛中, 反应具有弱酸性的纯硅ZSM-5催化剂中反应活性最高; 而对于孔道限域不明显的MCM-41介孔分子筛中, 反应在强酸性的Al-MCM-41催化剂中活性最高。研究结果表明, 酸强度与结构“限域”效应协同作用共同制约着贝克曼重排的反应活性。

刘中民课题组^[38,39]同样通过实验过程结合理论计算的方式研究了ZSM-5分子筛催化MTO反应机理(图4)。他们发现: MTO反应过程主要以烯烃甲基化-裂解机理为主, 而且Al-ZSM-5分子筛催化剂的反应活性远远高于B-ZSM-5和Al₂O₃-SiO₂催化剂。理论计算表明, 酸强度和结构共同决定分子筛催化剂在MTO反应中的活性, 一方面增加酸强度可以显著降低烯烃甲基化-裂解反应中各个反应的能垒; 另一方面是由于分子筛结构与反应物种间的范德华相互作用对反应过渡态具有较强的稳定性作用, 进一步降低了反应活化能垒。

另外, 沸石分子筛的结构“限域”效应对催化过程的影响还体现在产物的选择性方面。间二甲苯在分子筛催化剂上的歧化反应过程中, 1,2,4-三甲苯产物的选择性往往高于1,2,3-三甲苯和1,3,5-三甲苯产物的选择性。Clark等^[40]通过理论计算发现, 在FAU、MOR和

图3 贝坎曼反应过程示意图(a)及在H-ZSM-5孔道内的贝坎曼反应能量图(b)^[36] (网络版彩图)

Figure 3 The reaction mechanism (a) and the transition state structures and energy profiles (b) for the cyclohexanone oxime Beckmann rearrangement over the confined pores inside H-ZSM-5^[36] (color online).

图4 MTO催化反应结果及其甲基化-裂解过程机理示意图^[39] (网络版彩图)

Figure 4 Catalytic results and olefin methylation and cracking route for MTO reaction^[39] (color online).

MFI等分子筛催化剂的孔道内生成1,2,4-三甲苯产物所需的活化能比生成另外两种产物的活化能低2.4~

4.8 kcal/mol, 成功解释了实验过程中1,2,4-三甲苯产物收率较高的现象。

本课题组^[41]针对Y分子筛在石油馏分的加氢裂化催化剂开发中也发现, 传统的分子筛改性方法仅在提高分子筛活性位的可接近性上下功夫, 通过提高分子筛的介孔、大孔比例来提高大分子烃类的转化率并避免过度的二次裂解反应。这种分子筛的改性策略非常有效, 但提高分子筛改性处理的深度也意味着破坏了分子筛限域结构的完整性, 降低了分子筛的裂化活性。换句话说, 它只是在裂化活性与反应原料和产物的选择性之间形成了某种平衡或对立与统一。为此, 我们开展了对富含介孔结构的Y分子筛进行原位再晶化的工作, 结果表明这种重构分子筛结构“限域”效应的方法确实能够同步提高分子筛催化材料的活性和选择性(图5)。

6 分子筛“限域”效应的应用拓展

分子筛“限域”效应的重要影响不仅局限在沸石分子筛催化领域, 它对于沸石分子筛材料的合成也具有重要的指导意义。在沸石分子筛合成过程中, 通常要引入有机分子作为结构导向剂(structure directing agents, SDA), 这些有机物种会随着晶化的进行被包裹在沸石分子筛孔道内。根据结构导向剂的定义, 有机模板分子的大小与分子筛的孔道尺寸相近, 套用Derouane的范德华相互作用公式, 意味着 $s \approx 1$, 说明有机模板分子与分子筛孔道之间的范德华相互作用较强, 能够有效降低沸石分子筛晶化所需的能量^[17]。所以, 结合SDA分子结构与分子筛“限域”效应的综合研

图5 分子筛原位再晶化前后理化及反应性能比较(网络版彩图)

Figure 5 Comparison of physicochemical properties and catalytic activities of Y zeolite catalysts before and after *in situ* recrystallization (color online).

究能够为新型分子筛的设计、合成提供一定的理论指导。同时, 以反应物和产物分子结构具有类似结构的SDA来诱导合成分子筛, 可能对于开发高反应活性和选择性的催化材料是一个值得探索的方向。

另外, 利用沸石分子筛的“限域”效应还可以实现金属纳米粒子在孔道中分子级别的高效负载, 并在金属纳米粒子尺寸控制、活性位点调整和纳米粒子构型设计等方面显示出巨大优势。Valange等^[42]采用液相浸渍法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 复合材料时发现, 当浸渍前驱体为硝酸铁时, 得到的 Fe_2O_3 粒子簇尺寸较大($\sim 8\text{ nm}$)且零散分布在SBA分子筛的孔道中, 说明在负载过程中分子筛孔道仅起到了空间限制的作用; 而当浸渍前驱体变为 Fe(III)-EDTA 螯合物时, 由于螯合物分子与孔道表面硅烷醇分子之间较强的相互作用, 能够得到纳米尺寸的 Fe_2O_3 粒子而且均匀、稳定地分散在分子筛孔道内部表面。袁忠勇课题组^[43]利用Pt纳米粒子与Sn-Beta分子筛骨架中的Sn原子之间较强的Pt-Sn相互作用及结构的“限域”效应成功将Pt纳米粒子负载至Sn-Beta分子筛, 得到的Pt/Sn-Beta催化剂中Pt纳米粒子的粒径较小且分布均匀, 而且表现出良好的催化稳定性和抗积碳能力。对于石油馏分加氢裂化等双功能催化材料的开发, 这种金属的“限域”负载技术不但有可能大大提高金属催化材料的催化加氢效率、降低贵金属的用量, 同时金属组分有机嵌入分子筛的孔道结构, 也可成为扩展调节分子筛材料“限域”性能的一大类有效手段。本课题组^[44-47]采用负载晶化的方法制备纳米Y分子筛, 并对这种纳米分子筛粉体直接浸渍活性金属, 通过有效拉近金属加氢活性中心与分子筛裂化活性中心的距离, 从而大大提高了加氢裂化催化剂双功能反应的协调性。图6的结果清楚地表明芳烃的转化活性提高、链烷烃的转化得到有效抑制, 证明结构限域效应对双功能催化材料性能的显著影响。

值得指出的是, 虽然在许多传统多孔材料如活性炭、二氧化硅、金属氧化物和高分子聚合物的应用过程中并未观察到“限域”现象, 但并不代表“限域”效应是沸石分子筛材料的“专属特性”。包信和课题组^[48-50]发现, 在石墨烯片卷曲形成碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)过程中, 石墨结构大 π 键发生畸变使电子密度由管内向管外偏移, 从而在管内外形成电势差, 碳纳米管的管腔就形成了一种几何尺寸为纳米尺度, 同时又具有独特电子环境的限域体系。而且, 他们

通过大量的实验和理论计算研究验证了碳纳米管对于在其管腔内组装的纳米粒子(限制管腔内纳米粒子的凝聚和生长, 管腔内缺电子环境调制催化剂粒子的电子特性)、反应物分子(管内外吸附能力不同造成反应物局域浓度的变化)、反应过程(改变催化反应活性能, 调变反应通道)和反应产物(改变反应物分子在管腔内的扩散动力学)的“限域”效应(图7)。另外, 金属-有机骨架结构(metal-organic frameworks, MOFs)材料作为一种新型的有机-无机杂化材料, 兼有无机材料和有机材料的特性, 它一般是由金属离子与有机物配体之间通过络合作用组装为具有网状结构的多孔材料^[51]。Lerner等^[52]以蒽作为探针分子, 通过研究其封装在ZIF-8孔道内部和吸附在ZIF-8表面两种状态下的红外吸收和荧光发射特性差异, 验证了ZIF-8材料的结构“限域”效应。

7 总结与展望

随着分子筛应用于越来越多的催化反应过程,

图6 采用负载晶化-粉体浸渍技术的反应效果(网络版彩图)

Figure 6 Comparison of catalytic activities of Y zeolite catalysts prepared by *in situ* crystallization and impregnation method and prepared by traditional method (color online).

图7 碳纳米管的管腔“限域”效应^[48,50] (网络版彩图)

Figure 7 Confinement effect of carbon nanotubes ^[48,50] (color online).

研究人员更多地发现分子筛孔道的作用不仅局限在它对于反应物种的择形筛分, 它与反应物种之间还存在着特殊的相互作用, 即结构的“限域”效应. “限域”效应可以改变反应物分子的结构和能量特征, 进而对其扩散、吸附和催化过程产生重要的影响. 沸石分子筛结构的“限域”效应与分子筛的酸性特征一样, 均是影响催化剂反应活性的关键, 而且研究“限域”效应能够增进人们对化学反应过程和催化机理的认识, 同时为沸石分子筛的催化性能优化提供理论指导. 但值得指出的是, 虽然研究人员在早期沸石分子筛催化剂的工业应用时就已经注意到结构效应, 时至今日, 分子筛的结构“限域”效应依然很难被系统

化地解释.

传统的物理化学实验表征仅能提供分子筛的宏观信息, 这对于分子筛孔道内“微环境”的研究有着很大的局限性. 而量子化学计算作为实验方法有力的补充, 它可以帮助人们从原子、分子层面对孔道内的分子结构、分子行为(扩散或吸附)和能量信息有一个更为直观的认识, 这对于研究分子筛催化剂的“限域”效应具有重要意义. 因此, 可以预见的是, 随着先进化学分析检测技术(实时、动态和高分辨表征技术)和量子化学计算科学(更加合理的计算方法、更高的计算机计算能力)的发展, 人们对于分子筛及其他材料的“限域”效应会有一个更深刻、更全面的认识和理解.

致谢 本工作得到了王继峰、秦波、孙晓艳, 以及大连院四、九和十室的相关科研人员的支持和帮助, 在此一并致谢.

参考文献

- 1 Xu RR, Pang WQ, Yu JH, Huo QS, Chen JS. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2004 [徐如人, 庞文琴, 于吉红, 霍启升, 陈接胜. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004]
- 2 Yi XF. The Characterization of acidity/basicity and determination of reaction mechanism inside confined zeolite channels (in Chinese). *Dissertation for the Doctoral Degree*. Wuhan: Wuhan Institute of Physics and Mathematics, 2017 [易先锋. 分子筛限域孔道中的酸碱特性表征与反应机理研究. 博士学位论文. 武汉: 中科院武汉物理与数学研究所, 2017]
- 3 Li Y, Li L, Yu J. *Chem*, 2017, 3: 928–949
- 4 Primo A, Garcia H. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7548–7561
- 5 Chu Y, Han B, Fang H, Zheng A, Deng F. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, 151: 241–249
- 6 Zong B, Sun B, Cheng S, Mu X, Yang K, Zhao J, Zhang X, Wu W. *Engineering*, 2017, 3: 379–384
- 7 Marthala VRR, Jiang Y, Huang J, Wang W, Gläser R, Hunger M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14812–14813
- 8 Zhang J, Zhu X, Wang G, Wang P, Meng Z, Li C. *Chem Eng J*, 2017, 327: 278–285
- 9 Dempsey E. *Molecular Sieves*. London: Society of Chemical Industry, 1968
- 10 Dempsey E. *J Phys Chem*, 1969, 73: 3660–3668
- 11 Mirodatos C, Barthomeuf D. *J Catal*, 1985, 93: 246–255
- 12 Mirodatos C, Biloul A, Barthomeuf D. *J Chem Soc Chem Commun*, 1987, 3: 149–150
- 13 Mirodatos C, Barthomeuf D. *J Catal*, 1988, 114: 121–135
- 14 Derouane E. *J Catal*, 1986, 100: 541–544
- 15 Derouane EG, André JM, Lucas AA. *Chem Phys Lett*, 1987, 137: 336–340
- 16 Derouane EG, André JM, Lucas AA. *J Catal*, 1988, 110: 58–73
- 17 Sastre G, Corma A. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 305: 3–7
- 18 Xue LJ, Zhang D, Wei J, Liu XM. *Prog Chem*, 2016, 28: 450–458 [薛丽君, 张迪, 魏杰, 刘欣梅. 化学进展, 2016, 28: 450–458]
- 19 Yashonath S, Santikary P. *J Phys Chem*, 1994, 98: 6368–6376
- 20 Yashonath S, Santikary P. *J Chem Phys*, 1994, 100: 4013–4016
- 21 Huang Y, Rong C, Zhang R, Liu S. *J Mol Model*, 2017, 23: 3–14
- 22 Sastre G, Viruela PM, Corma A. *Chem Phys Lett*, 1997, 264: 565–572
- 23 Corma A, García H, Sastre G, Viruela PM. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 4575–4582

- 24 Márquez F, Martí V, Palomares E, García H, Adam W. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7264–7265
- 25 Zhang LZ, Cheng P. *PhysChemComm*, 2003, 6: 62
- 26 Shang P, Zhang L. *J Chem*, 2013: 206847
- 27 Guil JM, Guil-López R, Perdigón-Melón JA, Corma A. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, 22: 269–279
- 28 Russo PA, Carrott MMLR, Carrott PJM. *New J Chem*, 2011, 35: 407–416
- 29 Abdelrasoul A, Zhang H, Cheng CH, Doan H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 242: 294–348
- 30 Yang CT, Janda A, Bell AT, Lin LC. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 9397–9410
- 31 Luo S, Nasrabadi H, Lutkenhaus JL. *AIChE J*, 2016, 62: 1772–1780
- 32 Janda A, Vlaisavljevich B, Lin LC, Smit B, Bell AT. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4739–4756
- 33 Yi X, Li G, Huang L, Chu Y, Liu Z, Xia H, Zheng A, Deng F. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 3887–3895
- 34 Fang H, Zheng A, Xu J, Li S, Chu Y, Chen L, Deng F. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 7429–7439
- 35 Lesthaeghe D, De Sterck B, Van Speybroeck V, Marin GB, Waroquier M. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 1311–1314
- 36 Chu Y, Ji P, Yi X, Li S, Wu P, Zheng A, Deng F. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 3675–3681
- 37 Chu YY, Zheng AM, Deng F. Influence of acid strength and confinement effect on Beckmann rearrangement reaction (in Chinese). In: The 17th Chinese National Conference on Catalysis. Hangzhou, 2014 [褚月英, 郑安民, 邓风. 酸强度及孔道限域效应对贝克曼重排反应的影响. 见: 第十七届全国催化学术会议论文集. 杭州, 2014]
- 38 Zhang W, Chu Y, Wei Y, Yi X, Xu S, Huang J, Zhang M, Zheng A, Deng F, Liu Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 231: 216–229
- 39 Zhang WN, Zheng AM, Chu YY, Yi XF, Zhang MZ, Xu ST, Wang JB, Wei YX, Liu ZM. Influences of the confinement effect and acid strength of zeolite on Methanol-to-Olefins reaction over H-ZSM-5 (in Chinese). In: The 18th Chinese Zeolite Conference. Shanghai, 2015 [张雯娜, 郑安民, 褚月英, 易先锋, 张默之, 徐舒涛, 王金棒, 魏迎旭, 刘中民. 酸强度和孔道限域效应对H-ZSM-5催化MTO反应的影响. 见: 第十八届全国分子筛学术大会论文集. 上海, 2015]
- 40 Clark LA, Sierka M, Sauer J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 936–947
- 41 Du YZ. Regulation of pore structure and acidity of industrial zeolite Y and its performance in hydrocracking (in Chinese). *Dissertation for the Doctoral Degree*. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019 [杜艳泽. 工业Y沸石孔结构和酸性的调控及其加氢裂化性能研究. 博士学位论文. 太原: 太原理工大学, 2019]
- 42 Valange S, Palacio R, Charmot A, Barrault J, Louati A, Gabelica Z. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 305: 24–33
- 43 Wang Y, Hu ZP, Tian W, Gao L, Wang Z, Yuan ZY. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 6993–7002
- 44 Du YZ, Fang XC, Zhang XP. The invention discloses a method for synthesizing a Y-type molecular sieve by in-situ crystallization (in Chinese). CN Patent, 104556123, 2015-04-29 [杜艳泽, 方向晨, 张晓萍. 一种原位晶化Y型分子筛及其合成方法. 中国专利, 104556123, 2015-04-29]
- 45 Wang FL, Liu C, Guan MH, Du YZ. The invention discloses a small crystal grain Y-shaped molecular sieve and a preparation method thereof (in Chinese). CN Patent, 101723400, 2010-06-09 [王凤来, 刘昶, 关明华, 杜艳泽. 一种小晶粒Y型分子筛及其制备方法. 中国专利, 101723400, 2010-06-09]
- 46 Wang FL, Du YZ, Liu C, Guan MH. This invention claims a small crystal grain y molecular sieve hydrocracking catalyst and preparation method thereof (in Chinese). CN Patent, 102049280, 2011-05-11 [王凤来, 杜艳泽, 刘昶, 关明华. 一种含小晶粒Y分子筛的加氢裂化催化剂及其制备方法. 中国专利, 102049280, 2011-05-11]
- 47 Jiang GA, Zhang Y, Fang XC, Wang JF. A containing molecular sieve and non-formed silicon aluminum of hydrogenation catalyst preparation method thereof (in Chinese). CN Patent, 103100411, 2013-05-15 [蒋广安, 张晔, 方向晨, 王继峰. 一种含分子筛和无定形硅铝的加氢催化剂的制备方法. 中国专利, 103100411, 2013-05-15]
- 48 Bao XH. *Sci Sin Chim*, 2012, 42: 355–362 (in Chinese) [包信和. 中国科学: 化学, 2012, 42: 355–362]
- 49 Fu Q, Bao X. *Nat Catal*, 2019, 2: 834–836
- 50 Xiao J, Pan X, Guo S, Ren P, Bao X. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 477–482
- 51 Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2013, 341: 1230444
- 52 Boudjema L, Toquer G, Basta AH, Trens P, Lerner DA. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 28416–28422

Confinement effect in zeolite catalysts

Xiangchen Fang^{*}, Yanze Du, Tong Zhang

Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian 116045, China

**Corresponding author (email: fangxiangchen.fshy@sinopec.com)*

Abstract: Owing to its unique acid property, uniform pore structure and good hydrothermal and chemical stability, zeolite has been widely used in petrochemical, coal chemical and fine chemical industries. Acid activity and pore structure are common factors used to characterize the behavior of the zeolite catalysts. For decades, research effort has been mostly made to the basic understanding and rational design of acid active sites of zeolite, while the interaction between active sites, reactive molecules, and the pore micro-environment was ignored. Benefiting from the development of advanced chemical analysis technology and chemical theoretical calculation science, the study of the micro-environment in the pores of zeolite catalysts has attracted more and more attention. In this paper, the development of zeolite confinement effect theory, its influence on the molecule diffusion, adsorption and reaction, and its new applications are briefly overviewed.

Keywords: zeolite, zeolite catalyst, acidity, confinement effect

doi: [10.1360/SSC-2020-0186](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0186)