

沸石基工业多组元催化剂的结构设计及组元间相互作用研究^{*}

徐亦璞^{a,b} 徐舒涛^{*,b} 魏迎旭^b 阎子峰^{*,a} 刘中民^b

(^a 中国石油大学(华东) 重质油全国重点实验室 青岛 266580)

(^b 中国科学院大连化学物理研究所 低碳催化与工程研究中心 大连 116023)

摘要 催化领域的最终目标是在工业技术层面提高催化效率. 工业催化剂通常是由沸石组元与基质和粘结剂等“非沸石组元”共同构成的多组元多活性敏感结构复合体, 其性能不仅取决于单一组元的性质, 更受组元间相互作用的显著影响. 然而, 实验室的大量研究多聚焦于沸石组元的调控, 而忽视了非沸石组元的影响及其与沸石组元的相互作用, 导致工业催化剂的设计与实际性能之间存在显著差异. 对于沸石-非沸石组元间的结构设计及各组元间结构-性质-功能关系的理解在很大程度上被忽视. 本综述着重强调了工业沸石-非沸石一体化催化剂组元间相互作用的复杂性. 以典型的催化裂解催化剂为例, 分析了催化裂化多组元催化剂的等级特征及其等级结构协同接力催化功能. 重点探讨了沸石-非沸石组元间的三类相互作用机制: (1) 铝物种迁移及其对酸性性质的调控; (2) 阳离子交换及金属在组元间落位的距离效应对酸性位点的动态调节; (3) 组元间孔道匹配联通性对扩散效率的影响. 最后, 展望了多组元催化剂设计的未来方向, 强调通过先进表征技术与计算模拟揭示组元相互作用的微观机制, 为开发高效、低能耗且环境友好的催化裂化催化剂提供理论指导.

关键词 沸石催化材料; 工业催化剂; 催化裂化; 组元相互作用; 扩散

Studies on Structural Engineering and Intercomponent Interactions of Zeolite-Based Industrial Multicomponent Catalysts^{*}

Xu, Yipu^{a,b} Xu, Shutao^{*,b} Wei, Yingxu^b Yan, Zifeng^{*,a} Liu, Zhongmin^b

(^a State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580)

(^b National Engineering Research Center of Lower-Carbon Catalysis Technology, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The ultimate goal of catalysis research is to enhance catalytic efficiency under industrial conditions. Industrial catalysts are typically complex multicomponent systems, comprising zeolitic components integrated with non-zeolitic components such as silica, alumina, amorphous aluminosilicate, clay, etc. Their catalytic performance is not only determined by the intrinsic properties of each component, but also is strongly influenced by the nature and extent of intercomponent interactions. However, most academic studies have focused primarily on tailoring zeolitic components, while the critical roles of non-zeolitic components and their interactions with zeolitic components were overlooked. This oversight has contributed to a persistent gap between laboratory research and practical industrial catalyst design. This review focuses on the structural integration and functional synergy between zeolitic and non-zeolitic components in industrial catalysts, with particular emphasis on fluid catalytic cracking systems as a representative case. We discuss the hierarchical and cooperative behavior of multicomponent catalytic architectures and highlight three key types of zeolitic and non-zeolitic components interactions: (1) aluminum species migration and redistribution and its influence on Brønsted and Lewis acidity; (2) cation exchange and proximity-induced modulation of acid sites between components; and (3) pore network matching and interconnectivity, which critically influence molecular diffusion and transport efficiency. By establishing correlations of structure-property-reactivity between the interface of zeolitic and non-zeolitic components, this review provides a conceptual framework to better understand and control these complex systems. We further propose future directions for the rational design of integrated industrial catalysts, emphasizing the use of advanced characterization techniques and computational simulations to unravel microscopic interaction mechanisms. These insights are expected to guide the development of more efficient, energy-saving, and environmentally benign catalytic materials for industrial applications.

^{*} For the VSI “Rising Stars in Chemistry”.

^{*} E-mail: xushutao@dicp.ac.cn; zfyancat@upc.edu.cn

Received May 12, 2025; published July 4, 2025.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22241801, 22288101, 22022202, 22032005), the Dalian Outstanding Young Scientist Foundation (No. 2021RJ01), the Liaoning International Joint Laboratory Project (No. 2024JH2/102100005), the Innovation Fund Project for Graduate Student of China University of Petroleum (East China) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 24CX04004A).

^{*} “中国青年化学家” 专辑.

项目受国家自然科学基金(Nos. 22241801, 22288101, 22022202, 22032005)、大连市杰出青年科学家基金(No. 2021RJ01)、辽宁国际联合实验室(No. 2024JH2/102100005)、中国石油大学(华东)研究生创新基金及中央高校基本科研业务费专项资金(No. 24CX04004A)资助.

Keywords zeolite catalytic material; industrial catalyst; fluid catalytic cracking; intercomponent interaction; diffusion

1 引言

石油化工产业作为国民经济的重要支柱,在保障国家能源安全和促进经济高质量发展方面发挥着不可替代的作用.从2021年石油输出国组织(OPEC)发布的世界石油展望来看,预计到2045年石油仍然占据能源结构中的最大份额,天然气、生物质能和核能等占比基本不变(图1).催化裂化(FCC)是石油炼制工艺发展最为成熟的工艺之一,在我国炼油工业中发挥了举足轻重的作用.催化裂化是指高温及催化剂存在条件下,将大分子裂解成小分子的反应.截至2021年,全球催化裂化加工能力约为10亿吨/年,其中中国约为2.5亿吨/年(图1)^[1].我国的催化裂化工艺已成为国家能源安全及化工基础原料的重要保障.

近年来,随着我国政府及社会公众对能源利用效率与环境保护关注度的持续上升,炼油与石油化工产业面临三重核心挑战:一是实现重质油原料的高效转化,二是保障生产过程的清洁低碳,三是提升终端产品的品质.这些挑战在很大程度上推动了催化裂化工艺的发展变革,作为炼厂盈利能力的重要支柱,催化裂化必须在新形势下进行技术革新与适应.随着全球原油资源呈现出逐步趋于重质与劣质的趋势,催化裂化所使用的原料受到质量下滑的显著影响.这些重质原料中普遍富含分子量高、芳香度高、带有硫氮杂质及金属含量高的大分子化合物,对催化剂的可接近性、抗结焦性及抗中毒能力均提出了更高要求,从而使重油催化裂化在整体炼化过程中的重要性愈加凸显.另一方面,石化产业也正面临“生产过程绿色低碳化”的严格要求.特别是在“双碳”战略目标提出后,炼油行业面临的节能减排压力日益加剧.《国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》明确指出,能源结构向低碳化方向转型已成为不可逆的全球趋势.作为高碳排放行业,炼油工业既是温室气体排放的重要来源之一,又因其流程复杂、调控因素多而在碳减排方面面临巨大挑战.当前我国每年因石油加工产生的CO₂排放量约为5亿吨,其中催化裂化工艺贡献了超过30%的CO₂排放量,是炼油流程中主要的碳排环节,因此其减排任务尤为艰巨和紧迫.此外,石油化工行业还需应对“产品结构优化与品质提升”的市场需求挑战.随着我国新能源汽车保有量持续增长,成品油消费增速放缓,与之伴随的“油转化”战略使得化学品生产能力迅速扩张,炼油行业亟需向化工方向转型升级.在这一转型进程中,以汽油为主要产品的催化裂化工艺被置于转型攻坚的核心地位.在实现“双碳”目标背景下,作为炼油向化工转型“桥梁”的催化裂化技术转型发展面临着双重挑战,既要降低焦炭产率,又要提高低碳烯烃产率,减少汽油产率^[2].

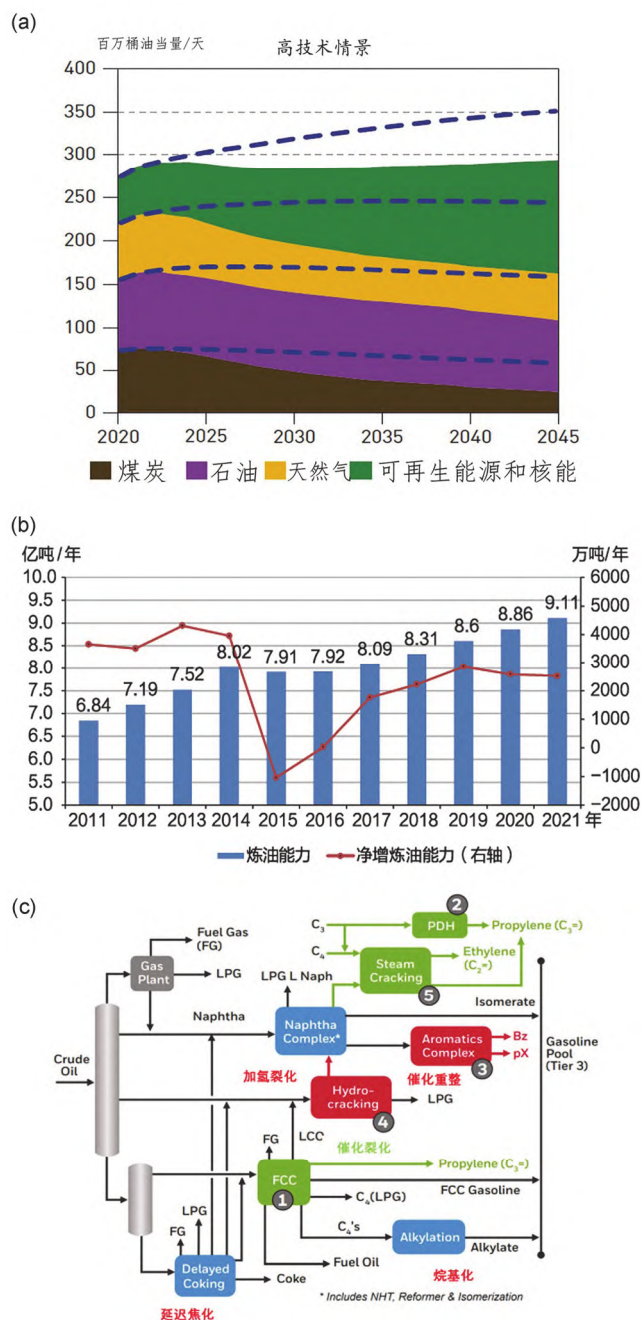


图1 炼油化工行业发展现状: (a) OPEC 世界石油展望; (b) 炼油能力数据表(数据统计来源于国家统计局)及(c) 典型的炼油+化工工艺路线(来源于UOP).

Figure 1 Current status of the refining and petrochemical industry: (a) global energy outlook by OPEC, (b) refining capacity data (sourced from the National Bureau of Statistics of China), and (c) typical integrated refining and petrochemical process flow (sourced from UOP)

为此,设计研发低生焦、低能耗和高烯烃产品的催化裂化技术及催化剂,提高传统燃料型炼化企业的经济效益,实现炼油产业结构由燃料型向化工型转型升级,已成为推动传统燃料型炼油企业向化工型高效产业结构转型升级的关键路径,也是提升炼油企业整体经济效

益和环境绩效的核心战略方向。

催化裂化或裂解过程的核心在于所使用的催化剂。面对炼油行业所面临的三项主要挑战,催化剂凭借其调控灵活、投资成本低以及技术响应快的优势,成为催化裂化装置优化产品分布、增强适应能力与提升盈利水平的关键因素。在现阶段“双碳”战略的引导下,催化裂化作为炼厂中主要的碳排放环节,如何在保证高转化率和高低碳产物选择性的前提下,实现结焦量和烧焦量的同步降低,已成为绿色化发展的核心技术瓶颈。然而,为实现深度裂化所采用的分子筛类催化剂,通常因其酸性位点密度大和孔径尺度受限,往往带来高活性同时也导致显著的结焦问题。因此,如何在维持低碳烯烃收率的同时,有效减少焦炭的生成,开发高效能、低结焦的新型催化材料,已成为亟待解决的重大课题。

工业上广泛应用的分子筛类催化剂由活性沸石成分(如 ZSM-5 和 Y 型分子筛)与一系列非分子筛成分(包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、无定形铝硅酸盐及活性黏土等)共同构成,呈现出多组分、多功能以及结构复杂的特点。由于工业催化工艺的复杂性,其内部结构与性能之间的本征构效关系往往被忽略。传统观点普遍将非沸石部分视为惰性填料,认为工业催化剂的结构主要是沸石与非沸石成分的简单物理混合,从而忽视了组分间潜在的协同作用对整体催化行为的可能影响。但由于非沸石组元的存在,通常会显著地影响整体催化剂的催化行为。近年来随着分析表征技术的发展,工业催化剂沸石-非沸石组元之间相互作用的存在及其对反应性能的影响,已得到了越来越多研究成果的支持^[3-5]。尽管过去十年内该领域的研究取得了一定进展,但当前学术界对沸石基催化剂在工业环境下的组元间作用机制仍缺乏系统性的理解,从而导致实验室研究成果与工业应用之间存在明显脱节。基于此,无论是从基础理论研究角度,还是工业实际应用层面,深入理解工业催化剂组元之间在空间结构、化学性质与动态行为上的相互作用显得尤为迫切,这对于理解以 FCC 催化剂为代表的工业催化剂在介观尺度的时空动态变化行为具有非常重要的意义。在这些进展的基础上,我们对沸石-非沸石一体化催化剂的结构设计及组元间相互作用进行了总结梳理,本文将从催化裂化多组分催化剂的等级特征、等级结构协同接力催化功能以及沸石-非沸石一体化催化剂组元间的相互作用三个方面,系统探讨多组分催化剂的设计思路,重点讨论了沸石-非沸石组元间的相互作用,包括铝物种的迁移、吸附阳离子的交换及组元间孔道的匹配联通性所带来的影响。旨在深入了解沸石-非沸石多组分催化剂的协调匹配作用,为以 FCC 催化剂为代表的工业多组分催化剂的设计提供理论基础。

2 催化裂化多组分催化剂的等级特征

尽管催化裂化催化剂的核心活性来源通常为沸石

或其构成的微-介孔复合体系,但这些并不构成其全部功能模块。新型催化材料的研究终极目标是实现与其相匹配的工业催化剂结构与工艺集成。然而,在从实验室走向工业化的过程中,常常会遇到“放大效应”的实际问题^[6],即实验室条件下获得的优良性能并不一定能在工业规模中被直接复制。因此,工业应用背景下的催化剂设计不仅要兼顾反应活性和选择性,还需满足装置运行的稳定性与安全性要求。以催化裂化工艺为例,催化剂必须具备以下性能特征方能适应工业化运行条件^[7-8]: (1)优良的流化特性与耐磨性; (2)出色的水热稳定性; (3)较强的抗毒性能力^[9]; (4)较低的生焦倾向; (5)具备一定的预裂化活性^[10]。显然,单纯使用实验室开发的沸石粉体材料难以满足上述所有要求。

因此,现阶段实际使用的催化裂化催化剂多设计为多组分复合体系,通常由沸石活性组元、无定形基质以及各种粘结剂和助剂等“非沸石组元”共同构成,是多组分多活性的敏感结构复合体(图 2)。在当前主流的提升管式催化裂化过程中, Y 型分子筛是主要活性相。为应对炼化一体化及满足清洁高辛烷值汽油和低碳烯烃并产的需求,需在催化剂中引入 ZSM-5 等沸石^[11-12]以增强深度裂化能力。学术界的研究多数聚焦于对沸石活性中心的调控^[13],但实际上催化剂的结构稳定性、流化性能与物理强度也在很大程度上依赖非沸石组元的共同配合。为满足催化剂在流态化装置中的运行稳定性,往往需引入氧化硅、活性白土等粘结剂作为基质组元。尤其是天然黏土矿物,因其良好的润湿性与亲水性,在催化剂成型中得到广泛应用,且有助于稀释沸石的酸性位点,降低焦炭生成。对于高分子量原料的裂解,还常加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或无定形硅铝材料作为活性基质,以实现大分子的预裂解^[14]。以上多种组元需借助粘结剂实现结构上的有机组合,形成具有稳定多级结构的整体催化材料^[15]。上述组元构成了催化裂化催化剂的主要部分^[8]。除此之外,为了适应工业运行中复杂的工况条件,催化剂体系还需引入各种助剂以进一步提升其性能表现。其中包括提高再生过程中 CO 转化效率的 CO 助燃剂^[16],用于钝化进料中镍、钒等金属污染物的金属钝化剂^[17-18]以及控制 SO_x 排放的硫捕集剂^[19]等。此外,在催化剂制备和成型过程中,还会添加润滑剂与增塑剂等功能组元,以减少机械加工中的结构损伤。这些添加剂在成型催化剂中所占的比例可高达 90%,具体取决于工艺需求和性能调控目标。成型催化剂体(例如催化剂挤出物)的制备过程需要对专有配方进行均质化和致密化处理,以形成具有最佳固液比的糊状物,随后进行生坯挤出和干燥。关于从实验室放大到工业生产规模的详细信息仍非常模糊,但可以得知的是成型配方中添加了大量成分,包括活性相、粘合剂、填充剂、润滑剂、增塑剂、孔隙形成剂和凝胶剂。每个组元的添加都基于特定的功能,旨在制造出具有高机械强度的挤出成型物,以应对实际

反应器中的恶劣的工况条件. 综上可见, 非沸石组元的多样性与功能性对整个催化剂的结构、扩散性能及酸性特征均有显著影响. 因此, 其引入所引发的催化剂整体性质相较于单一沸石组元所产生的偏移不可忽略, 必须在催化剂设计过程中给予充分考虑.



图2 催化裂化催化剂的典型结构组成^[8]

Figure 2 Typical structural composition of fluid catalytic cracking (FCC) catalysts^[8] (Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry)

工业催化剂中的沸石-非沸石多组元的结构-反应复杂性质, 并不是由上述这些单一组元各自性质的简单加权和决定的. 这涉及到沸石组元与非沸石组元之间的协同配合及组元之间相互作用的影响, 这也是本文论述的重点内容.

3 多组元催化剂的等级结构协同接力催化功能

随着能源需求的持续增长及原油品质的下降, 将重油及渣油高效裂解为高附加值产品已成为炼化工业的迫切需求. 然而, 由于大分子烃类在沸石微孔内扩散阻力显著, 导致反应物在沸石外表面快速积碳, 进而引发了催化剂活性下降、选择性劣化及寿命缩短等问题. 为改善这一现状, 研究焦点主要集中在提高有效扩散系数(D_{eff})和缩短扩散长度(L)两种手段来提高催化裂化原料中大分子反应物种催化效率^[20]. 即通过提升沸石酸性位点的可及性及优化分子扩散路径, 例如通过减小沸石晶粒尺寸或引入介孔结构, 以增强其催化裂解性能^[21-23]. 此外, 由两种或多种拓扑结构沸石相构成的共生或复合沸石材料, 也被证明可有效调控大分子裂解反应的转化

率与产物选择性^[24]. 近年来, 苏宝连团队^[22,25]成功合成了一系列具有晶内互连有序宏/介孔结构的单晶沸石材料. 得益于其优异的晶内扩散性能及较低的积碳倾向, 该材料展现出较高的反应转化率、突出的深度裂解选择性及良好的稳定性. 另一方面, 构建纳米分子筛是另一类缩短扩散路径的方法. 由于纳米分子筛显著减小了晶体尺寸, 大大提高了酸性位点的可及性, 表现出更优的扩散效率, 近年来成为分子筛合成中新兴的热点研究领域. 其中, 特别受到关注的是纳米片分子筛. 尤其是扩散长度较短的MFI型纳米片沸石, 它们在传统和新兴应用中展现出巨大潜力^[26]. 纳米片分子筛不仅增强了反应中的传质作用, 而且改变了扩散途径. 50 nm 被认为是突破催化剂寿命的关键指标. 目前对于纳米片分子筛的研究致力于改进制备方法使其厚度在 50 nm 以下, 50 nm 尺寸更接近传统沸石的机械强度, 适合工业催化反应. 工业应用中不追求过薄的合成, 因为过薄纳米片的合成成本较大, 它们的广泛应用仍然面临着挑战, 例如成本高的结构导向剂、复杂耗时的分离程序及较低的产品产量, 特别是由于超薄厚度带来的低热稳定性. 关于MFI纳米片的合成策略, 研究人员首先着眼于使用特殊的结构导向剂来阻碍沿 b 轴方向的晶体生长. 例如, 2009 年, Ryoo 等^[27]开创性地设计了一种双季铵阳离子表面活性剂, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{13}$ (记作 C_{22-6-6}), 实现了多层 MFI 纳米片的制备. 其中, 具有亲水性的双季铵阳离子头基作为 MFI 结构的直接因子, 而疏水性长链导致层的分离. 他们合成了具有 2 nm 单位晶胞厚度的单层 MFI 纳米片. 然而, 尽管多级孔沸石的研究已取得显著进展^[28], 但在大分子裂解反应中, 大量烃类仍会进入沸石微孔. 由于空间位阻效应, 这些大分子的裂解过程主要发生在沸石晶体的外表面或大/介孔表面, 导致转化率受限或深度裂解选择性不足, 并伴随快速的积碳失活现象. 为了更有效地利用沸石组元的微孔裂解能力, 工业催化剂中往往需要引入活性基质组元来进行大分子的预裂解^[29-30]. 这意味着在整个催化剂上的催化过程可以被认为是一种协同催化机制: 大分子烃类在接触沸石活性中心前, 应首先被选择性预裂解为较小尺寸的中间体, 随后中间体迅速扩散至沸石微孔内进行深度裂解. 这一过程依赖于不同催化组分的协同作用, 从而在工业催化剂体系中形成多尺度、多活性位点的接力催化行为. 值得注意的是, 在成型催化剂中, 不同活性组分间的空间距离通常在纳米尺度范围内, 其相互作用的存在及其对反应带来的影响不可忽视. 然而, 目前学术界对于这种纳米尺度相互作用的机制及其对催化性能的影响仍缺乏系统性研究. 因此, 开展相关基础研究对于深入理解工业催化剂的作用机制、指导催化剂的理性设计具有重要意义.

在多组元工业催化剂体系中, 非沸石组分的存在及其特性是影响催化性能的关键因素之一. 针对大分子裂

解反应, 非沸石组分通常需具备预裂解功能, 以将大体积烃类分子初步裂解为较小尺寸的中间体. 理想情况下, 以多级孔沸石材料作为主活性组分, 与富含弱酸性位点的大孔径预裂化基质(如氧化硅-氧化铝或无定形硅酸铝)复合构建的一体化催化裂化催化剂, 可实现高效的接力催化过程(图3). 在这一协同机制中, 非沸石组分因其介孔甚至大孔结构特性, 能够显著提升 Brønsted 酸性位点(B 酸)对大分子反应物的可接近性, 从而确保初始裂解阶段的高转化率^[31]. 与此同时, 以 ZSM-5 为代表的沸石组分凭借其适中的 B 酸强度、独特的微孔拓扑结构及优异的热/水热稳定性, 可进一步促进中间体的深度裂解, 显著提高低碳烯烃的选择性^[15]. 通过二者的协同作用, 可在催化裂化催化剂体系中实现“多级孔结构”与“梯度酸分布”的优化整合, 从而在分子尺度上精准调控反应路径. 这种一体化设计不仅能够平衡高催化活性与低积碳倾向之间的矛盾, 还为复杂烃类原料的高效转化提供了新的策略.

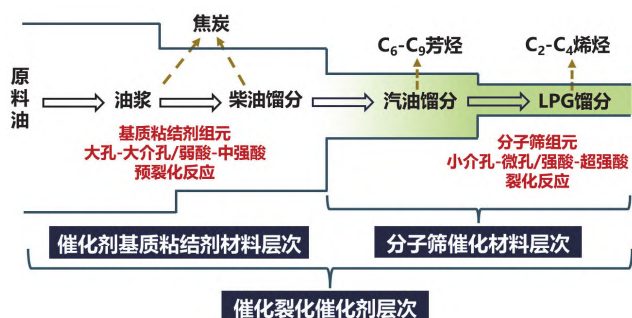


图3 面向低碳烯烃生产的理想催化裂化一体化催化剂的结构与组成
Figure 3 Structure and composition of integrated catalysts for low-carbon olefin-oriented catalytic cracking

显而易见, 这样沸石-非沸石复合的一体化催化裂化催化剂在结构层次上呈现出双重的等级特征. 其第一个层次体现在沸石基多级孔材料本身: 沸石微孔晶体骨架与引入的介孔结构之间形成复合体系, 使沸石组元自身在孔结构和酸性分布上展现出多级层次. 第二个等级结构则体现于整个催化剂的组元组合中. 为实现理想的催化性能, 需要在不同组分之间(如基质材料、粘结剂等非沸石组元与沸石活性组元)进行精准匹配与协调, 构建起由大孔-介孔-微孔, 以及弱酸-中强酸-强酸逐级分布的复合催化网络. 这种在宏观尺度上实现的结构分级, 是催化剂具备高效催化功能的关键基础. 在这多层次的等级结构研究中, 核心的科学问题在于如何通过调控沸石多级孔材料与非沸石组元之间的界面作用, 实现其沸石组元原有等级结构优势在整体催化剂中的最大化利用. 为此, 需要深入探究组分间孔道网络的连通性对反应物/产物传输的影响、酸性位点的空间分布与接力催化效率的构效关系以及各组分在反应条件下的结构稳定性与协同机制.

4 沸石-非沸石一体化催化剂组元间的相互作用

为了设计开发兼具高转化率和高选择性的先进的大分子裂解催化剂, 亟需对“沸石-非沸石”一体化的整体催化剂中的多组元间的相互作用机制进行更深刻的认识理解. 当前催化裂化催化剂的配方设计已具备针对不同反应原料和工艺条件“量身定制”的能力^[32], 然而, 这种设计策略仍建立在组分间为物理混合的假设基础之上, 常常忽视组元之间潜在的相互作用与影响. 这一认知层面的局限主要源自两个方面的研究空白: 其一, 学术研究多聚焦于单一沸石体系, 对于复杂多组分系统内部的相互作用关系探讨较少; 其二, 在工业实践中, 尽管行业内已普遍意识到组分间相互作用对催化剂成分设计(包括组分配比)和成型工艺具有显著影响, 但由于相关研究通常涉及配方比例和成型工艺的技术细节^[7], 而这些内容往往是企业的核心技术机密, 因此相关学术资料较为匮乏. 然而, 这些成型过程中的“隐秘”变量往往直接关系到催化剂最终的性能表现, 其复杂的协同机制长期以来并未得到足够重视. 近年来, 随着材料表征技术的进步^[33], 关于沸石与非沸石组元之间相互作用及其对催化行为的影响逐渐得到了越来越多的研究验证和关注. 多组元间的相互作用的类型可以概括为如图4所示的三种情况: 第一类, 铝物种在沸石与非沸石组元之间的迁移及其导致的酸性质变化; 第二类, 金属位点在沸石与非沸石组元之间的迁移与离子交换行为; 第三类, 沸石与非沸石组分之间孔结构的匹配与连通性对扩散路径与传质性能的调控作用^[34].

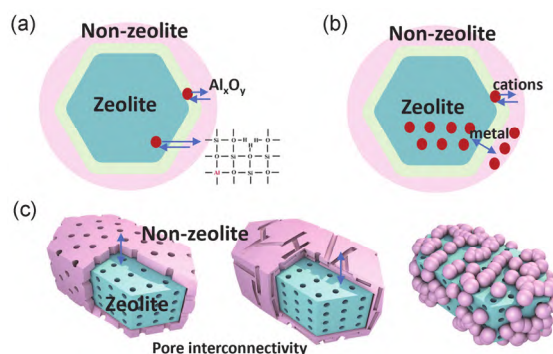


图4 工业催化剂中沸石与非沸石组元之间典型的相互作用类型^[34]
Figure 4 Typical interaction types between zeolitic and non-zeolitic components in industrial catalysts^[34] (Copyright 2025, American Chemical Society)

4.1 铝物种在沸石与非沸石组元之间的迁移及其导致的酸性质变化

粘结剂的组成成分一般为氧化铝、氧化硅或者硅酸铝. 这些组分在催化剂成型过程中可能会通过与沸石组元的相互作用导致铝物种配位形式和相对含量的变化. 从沸石组元的角度来看, 这种变化可能导致沸石四配位

骨架铝含量的增加,相应提高沸石 Brønsted 酸量;也可能使得沸石骨架发生脱铝作用,从而引起外骨架铝物种含量的增加并相应产生更多的 Lewis 酸性位。

在催化剂基质中引入化学性质不同的物质会显著影响整体催化剂活性位点的类型、数量及分布。常规非沸石成分(如氧化铝或氧化硅粘合剂)的酸性强度通常低于沸石活性组分,除非它们与沸石组元发生相互作用,否则其引入往往会导致催化剂整体酸密度降低^[35]。而值得注意的是,这种酸性稀释效应在某些需要精确调控反应路径的催化过程中展现出独特的优势,例如以 H-ZSM-5 催化的间二甲苯异构化体系为例,当采用氧化硅等硅基材料作为粘结剂时,沸石外表面酸性位点的选择性钝化可有效抑制副反应的发生,从而提升目标产物选择性(图 5a)。这一现象在外表面发生副反应的催化剂中尤为显著,因为外表面活性中心的减少能够强化分子筛的择形效应,减少副反应的发生^[36]。类似的效果也在甲醇甲苯耦合体系联产对二甲苯的反应中发生。刘中民团队^[37]最近的研究表明,经过 ZSM-5 分子筛外表面酸位点的钝化,在甲醇甲苯的耦合体系中轻烯烃和对二甲苯(PX)的总选择性达到 94%,二甲苯异构体中 PX 的比例达到 99.5%。此外,核壳结构具有空间限域和活性位点隔离的潜在优势。惰性壳层可精确调控反应物和产物的扩散路径,并且核层(如酸性沸石或金属掺杂沸石)的活性位点被惰性壳层物理隔离将能避免外表面非选择性反应(如结焦或过度烷基化)。壳层还可保护核层活性中心免受毒化(如积碳或金属烧结),延长催化剂寿命。由此可见,未来沸石-非沸石一体化催化剂的结构设计中,要根据反应的特色考虑尽可能控制二者结合的结构形态。Bhat 等^[36]通过化学气相沉积对氧化铝结合的 ZSM-5 挤出物进行处理,使其在二乙基苯异构化反应中对对位异构体的选择性提升至 89%,表征结果显示,表面硅烷化降低了活性基质和催化剂外表面酸密度,减少了副反应发生的几率,优化了对二乙基苯的择形选择性。这一原理与直接使用二氧化硅的化学气相沉积来调节 ZSM-5 沸石的孔开口来实现形状选择性类似^[38]。

传统无机粘结剂(如 SiO_2 、 Al_2O_3 及其复合氧化物高岭土)在元素组成上与铝硅酸盐沸石具有相似性,这使得其在催化剂成型过程中往往会在界面处与沸石组元发生相互作用。特别是在挤出成型过程中不可避免的热处理阶段,这种相互作用可能导致新酸性位点的生成。文献表明^[3-4,39-40],粘结剂对催化剂酸度的影响主要取决于粘结剂的种类。值得注意的是,氧化铝不同于二氧化硅和粘土粘结剂。最直接的例子是当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为粘结剂与沸石组元挤出成型的情况,由于两种组元在成型过程中产生了新的酸性位点,这可用于在粘结剂和沸石组元之间的界面处调节沸石组元的酸性^[41]。严格来说,这种相互作用并非创造全新的酸性位点,而是在百纳米至微米尺度上实现了骨架 Al 位点的重新分布及沸石与非沸石组元内部和外部酸位点的空间组合^[42]。当采用

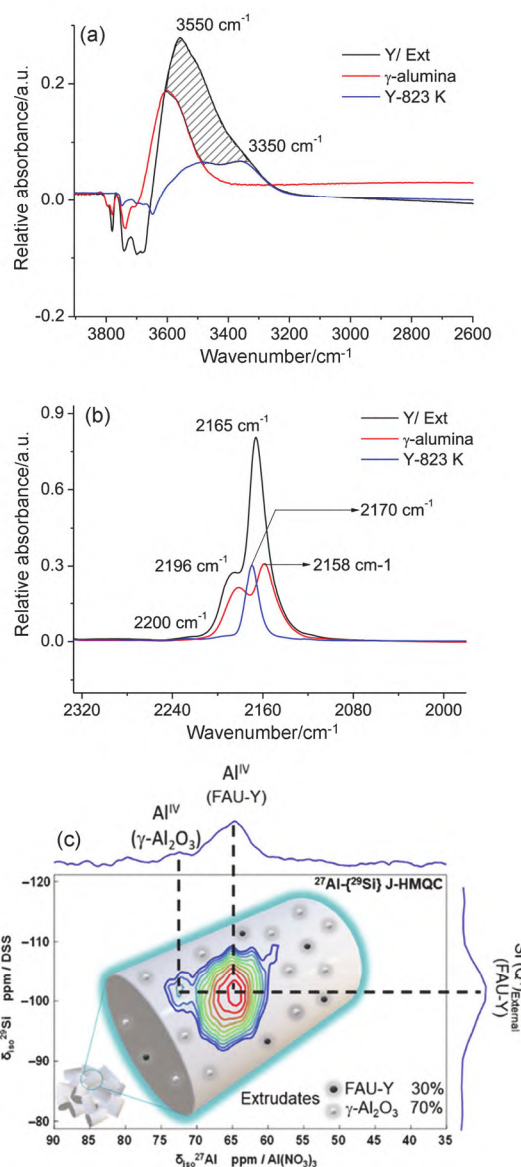


图5 组元间相互作用导致的新酸性位点的生成^[42-43]: (a, b)沸石及其挤出物上 CO 吸附前后的差异光谱^[43][(a) OH 区, (b) CO 区]及(c)沸石挤出物的 $^{27}\text{Al}\{-^{29}\text{Si}\}$ J-HMQC NMR 谱图^[42]

Figure 5 Formation of new acid sites induced by intercomponent interactions^[42-43]: (a, b) difference spectra before and after CO saturation on zeolite and its extrudates^[43] [(a) OH region (b) CO region] (Copyright 2020, with permission from Elsevier) and (c) $^{27}\text{Al}\{-^{29}\text{Si}\}$ J-HMQC NMR spectra on extrudates^[42] (Copyright 2021, American Chemical Society)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为粘结剂时,铝物种会迁移至 ZSM-5 沸石的骨架四面体位点^[39,42],从而增加骨架铝含量并提高离子交换容量。Lakiss 等^[43]的一系列研究证明了这种沸石组元与粘结剂组元相互作用的时间发生在焙烧成型拟薄水铝石向 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变过程中,并通过特定探针吸附的红外实验识别了这种相互作用的性质和位置(图 5a, 5b)。随着表征技术的发展,固体核磁技术(NMR)对这种相互作用位点的辨识具有很大的优势。通过 $^{27}\text{Al}\{-^{29}\text{Si}\}$ J-HMQC NMR 实验阐明了由于分子筛末端硅羟基与粘结剂中的四配位 Al 物种之间的相互作用,使得粘结剂中四配位 Al 以化学键的方式与分子筛中的 Si 原子结合

(图 5c). 这种迁移形成的 Brønsted 酸位点具有典型的沸石特性, 在塑料裂解反应中提高了聚丙烯裂解的催化性能^[44]. 值得注意的是, 该过程受矿化剂存在与否显著影响: 在矿化剂存在条件下主要形成骨架 Brønsted 酸位点, 而无矿化剂时迁移的铝物种则倾向于形成非骨架 Lewis 酸位点^[45]. 并且, 这种 Brønsted 酸位点的产生是以强 Lewis 酸位点的转化为基础的. 在热处理过程中, 可以将沸石边缘附近的四面体铝中心从沸石骨架中剥离出来, 并随后与氧化铝粘合剂的配位不饱和位点相互作用, 从而导致沸石内部强 Lewis 酸性的丧失^[46-47].

Ishihara 等^[48-53]系统地研究了沸石-非沸石多组元复合催化剂的合成方法及其催化性质. Itani 等^[54]首先将纳米尺度的 Beta 分子筛与氢氧化铝进行机械压片处理, 从而构建了一个沸石-非沸石组元的复合体系催化剂, 并将该压片复合物浸泡于纳米 BEA 合成溶胶中对其进行二次生长改性. 通过固体核磁表征结果发现, 这一后处理策略显著削弱了无定型氧化铝中六配位铝物种的比例. 并进一步地通过核磁技术对该材料在成型过程各阶段中铝物种的配位环境及其相对比例的演变进行了系统分析. 研究结果表明, 伴随着氧化铝中六配位铝物种的减少, BEA 沸石中四配位铝的相对含量呈现上升趋势, 说明有部分铝从氧化铝粘结剂迁移, 并以四配位的形式重新整合进 BEA 沸石骨架中, 进而导致其骨架 Si/Al 比值下降.

Whiting 等^[4]对以 ZSM-5 为主要沸石组元、 γ - Al_2O_3 为活性基质的工业催化剂模型体系进行了系统研究, 并进一步分析了在催化剂成型过程中, 当引入胶溶剂和增塑剂等辅助非沸石组元时, 各组元之间相互作用的演变过程. 研究发现, 在醋酸与甲基纤维素共同作用下, 部分铝物种可自 γ - Al_2O_3 基质迁移至 ZSM-5 沸石中, 从而在一定程度上增强了体系中的 Brønsted 酸性位点密度. 并发现相比于仅包含 γ - Al_2O_3 的基质系统, 该复合体系对三甲吡啶的吸附量并未出现显著增加. 作者由此推测, 铝物种的迁移行为可能不仅限于基质与沸石之间的界面区域, 还可能通过“再铝化”过程深入进入沸石骨架内部, 形成新的骨架酸位. 此外, 当使用酸性更强的硝酸替代醋酸时, 沸石脱铝现象更加显著, 进而引起催化剂体系中 Lewis 酸位点数量的显著提升.

这类新形成的酸位点对反应性能也可能带来新的影响. Góra-Marek 团队^[44]最近的研究发现, 在成型过程中, 原生沸石酸性位点的强度和可及性不受影响, 但 γ - Al_2O_3 与沸石之间的化学相互作用生成了新的 Brønsted 酸性位点, 在塑料(聚丙烯)裂解反应中, 提高了裂解反应的催化性能. 尽管引入沸石组元 γ - Al_2O_3 后 USY 沸石的比例被显著稀释(50%), 但未观察到催化活性有显著变化, 并且新生成的位点还额外提高了对轻烃的选择性. Weckhuysen 团队^[35]发现氧化铝粘合剂增加了 Lewis 酸度, 同时它保护沸石材料在水热处理过程中不脱铝.

在成型前后对样品进行的测试表明, 挤压和蒸煮成型处理会产生更稳定和选择性更高的催化剂材料, 同时改变氧化铝粘合剂的物理化学性质对于实现最佳的乙烯丙烯比起着至关重要的作用. 此外, 在沸石-非沸石复合催化剂中焦炭的形成也依赖于其非沸石组元的作用. 通过原位紫外-可见光谱和离位共聚焦荧光显微镜方法, 发现焦炭主要在沸石与 Al_2O_3 结合的界面形成^[55]. 研究发现, 这是由于铝在沸石晶体和 Al_2O_3 粘合剂之间的迁移, 在沸石外表面附近产生了额外的酸性位点. 相比之下, SiO_2 作为粘结剂的挤出物中 1,2,4-三甲氧基苯(1,2,4-TMB)的异构化较少, 这使得其存在更多的空间使客体分子进入沸石内部孔道, 从而在整个沸石晶体中形成了更均匀的焦炭分布(图 6a).

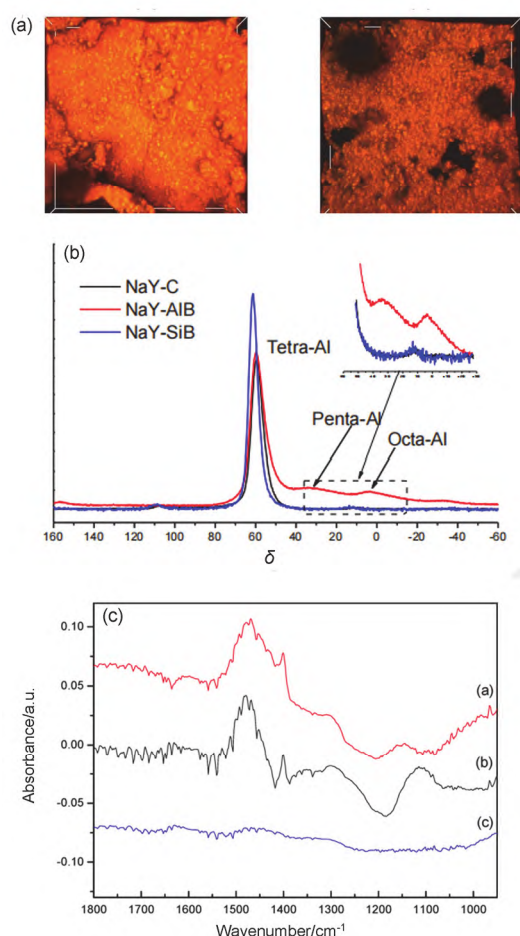


图 6 二氧化硅作为粘结剂对催化剂酸性特征的影响^[55-57]: (a) ZSM-5 沸石及 SiO_2 (左图)或 Al_2O_3 (右图)非沸石组元复合催化剂的三维共聚焦荧光显微镜图像^[55]、(b)复合催化剂的 ^{27}Al NMR 谱图^[56]及(c) NH_3 吸附的 FT-IR 光谱在不同多组元催化剂上(NaY-SiO_2 , NaY , SiO_2)^[57].
Figure 6 Effect of silica as a binder on the acidity of catalysts^[55-57]: (a) 3D confocal fluorescence microscopy images of the ZSM-5-binder-bound pellets combined with either SiO_2 (left) or Al_2O_3 (right) as non-zeolitic components^[55] (Copyright 2019, Bert M. Weckhuysen, Martijn Burgers, Anton-Jan Bons, *et al.* Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), (b) ^{27}Al solid state MAS NMR of multicomponent catalysts^[56] (Copyright 2018 Elsevier B. V. All right reserved), and (c) FT-IR of NH_3 adsorbed on different multicomponent catalyst (NaY-SiO_2 , NaY , and SiO_2)^[57] (Copyright 2015, American Chemical Society)

研究表明,二氧化硅粘结剂对催化剂酸性特征的影响较氧化铝和粘土体系更为复杂,且现有研究结果存在显著差异. 尽管多数文献报道指出二氧化硅粘结剂会导致催化剂中 Brønsted 酸位点密度显著降低,但深入分析表明这种酸性减弱现象不能简单归因于沸石组分的稀释效应^[45]. Kennes 等^[3]观察到,氧化硅挤出物的样品与原始的分子筛样品以及氧化铝复合形成的样品相比,酸性显著降低. 需要注意的是,文献中关于硅胶粘合剂的影响差异很大,这可能是由于使用的硅源不同,也可能与成型工艺有关. 使用不同类型的硅溶胶时,硅结合沸石涂层的总酸度常按以下顺序降低:酸性硅结合材料>中性硅结合材料>碱性硅结合材料. 这一结果表明,碱性硅结合材料对总酸度的影响最大^[33]. 此外还有研究提出,在使用硅胶成型时,Brønsted 酸度下降或框架铝含量减少可能是脱铝所致^[32]. 目前缺乏对于二氧化硅与沸石组元作用体系的系统研究,关于二氧化硅结合剂如何影响沸石催化剂酸性的机制仍有许多未知之处. 一些报道指出,在硅溶胶作为粘结剂的催化剂中出现了新的 Brønsted 酸位点(图 6b, 6c). 这一看似不合逻辑的结果,可归因于硅溶胶粘合剂与脱铝过程中生成的框架外铝物种之间的反应形成了新的 Si—O—Al 键. 这些反应将一些 Lewis 酸位点转化为沸石-非沸石界面处的 Brønsted 酸位点^[56]. 此外,这些可移动的含硅物种可以填充缺陷位点(如硅羟基巢),增强催化剂的水热稳定性^[57].

除此之外,杂原子(如 Ti、Sn、Zr、Hf、V、Nb 和 Ta 等)进入分子筛骨架所形成的杂原子掺杂分子筛在保留了杂原子自身催化特性的同时结合了分子筛固有的优点,它相对于传统分子筛拥有更丰富的结构组成和功能化修饰,并且可以通过调节杂原子的含量和位置来调控其催化性能. 骨架钛的不饱和孤对电子使 TS-1 分子筛表现出 Lewis 酸性,与氧化剂 H₂O₂ 构成的催化体系可以在温和的反应条件下实现高效的选择性氧化^[58]. 成型过程中,杂原子的位置可能也会发生变化. 虽然很少有直接的证据证明其在沸石成型过程中的迁移机制,但根据前述铝物种在组元间迁移的机制及钛物种在沸石组元中稳定的机制,可间接推测其在组元间也可能发生落位的改变. Deng 等^[59]提出了一种沸石结构描述符(即局部骨架扰动指数, LFDI)来指导含钛沸石的设计,通过匹配钛位点和不同的骨架拓扑来提高烯烃环氧化性能. TS-1 分子筛中的骨架钛物种作为活性中心,其含量、在骨架中的位置、配位结构及其微环境等是决定催化剂活性的关键. 研究表明具有六配位结构的 Ti(OH)₂(OH)₂-(OSi)₂ 物种比传统四配位的 TiO₄ 具有更优异的催化活性. 此外,钛物种周围的微环境对 TS-1 的催化活性也有不可忽视的影响. 这可能会成为成型催化剂中影响钛物种演变的机制. 许多研究者已经从多个视角解释了钛物种周围 Si-OH 数量变化对催化反应的影响^[60-63]. 为提高

TS-1 分子筛的骨架钛含量并可控地构建高活性的钛物种,需要更多的对钛基分子筛成型过程中的钛物种环境的深入认识. 若能在成型过程中构建不同配位形式的 Ti 物种,将有望实现催化剂中整体 Ti 物种数量及活性的提升.

4.2 金属位点在沸石与非沸石组元之间的迁移与交换

在成型过程不仅铝物种可以发生迁移和配位形式的变化,沸石和其他组元吸附的阳离子也可以在沸石主组元与其他组元之间发生迁移与交换. 这种作用在沸石与黏土之间发生得更为明显.

Michels 等^[64]的研究显示,以凹凸棒为基质、碱处理后的多级孔 ZSM-5 为沸石组元构建的工业模型催化剂在甲醇制烃(MTH)反应中展现出更长的催化寿命及更优的轻烃选择性. 作者将此性能优势归因于 Mg²⁺ 离子在凹凸棒与多级孔 ZSM-5 沸石之间的可逆迁移过程中部分中和了酸性位点. 为验证上述假设,他们分别向单一的多级孔 ZSM-5 催化体系及多级孔 ZSM-5 与高岭土构成的复合体系中引入 MgO. 实验结果表明, MgO 的引入引起了 Brønsted 酸位减少而 Lewis 酸位增加的趋势,两者呈相互转换关系. 此外,两类催化体系在 MTH 反应中均表现出显著延长的寿命和提升了轻烃产率(图 7a, 7b). 研究还指出,具备高密度 Brønsted 酸位点的沸石材料有利于可迁移阳离子的高效离子交换过程,从而进一步增强了上述调控机制的有效性. 值得注意的是,这一交换反应具有可逆特性:酸性位点的暂时损失可通过后续的离子交换处理得以恢复. 这一特性为催化剂的性能调控提供了重要途径. 具体而言,通过优化由粘土矿物导致的沸石中酸性位点的中和程度(即控制可交换阳离子的含量),可以实现对催化性能的定向优化. 实验证实,采用铵盐溶液(如 NH₄Cl 或 NH₄NO₃)或无机酸(如 HCl、HNO₃)进行离子交换处理,可有效降低材料中可交换金属离子的含量,从而恢复并调控沸石的酸性特征^[65]. Weckhuysen 团队^[66]通过调整催化剂成型过程中添加镁的制备步骤来调整镁的位置,可以实现镁和沸石材料之间更高的相互作用(图 7c). 发现镁的位置对于改变 MTH 反应过程中的分子传输、焦炭形成和催化剂失活至关重要,因为它对催化剂成型体的酸度和孔隙率有显著影响.

除了金属阳离子之外,金属原子及其氧化物在许多烃类转化反应中是不可或缺的活性位点^[67-68]. 大量具有工业价值的烃类转化反应利用了沸石酸性位点与金属功能团的协同活性,这种双功能特性极大地扩展了沸石催化的应用范围. 在多个相互作用组元的存在下,活性位点结构的不确定性更加突出. 如何在复杂多相体系中实现金属活性组分在沸石孔道或非沸石孔道内的可控分散落位,以及落位在不同组元之间会产生怎样的距离效应,这些问题的存在使得双功能沸石催化剂的活性位

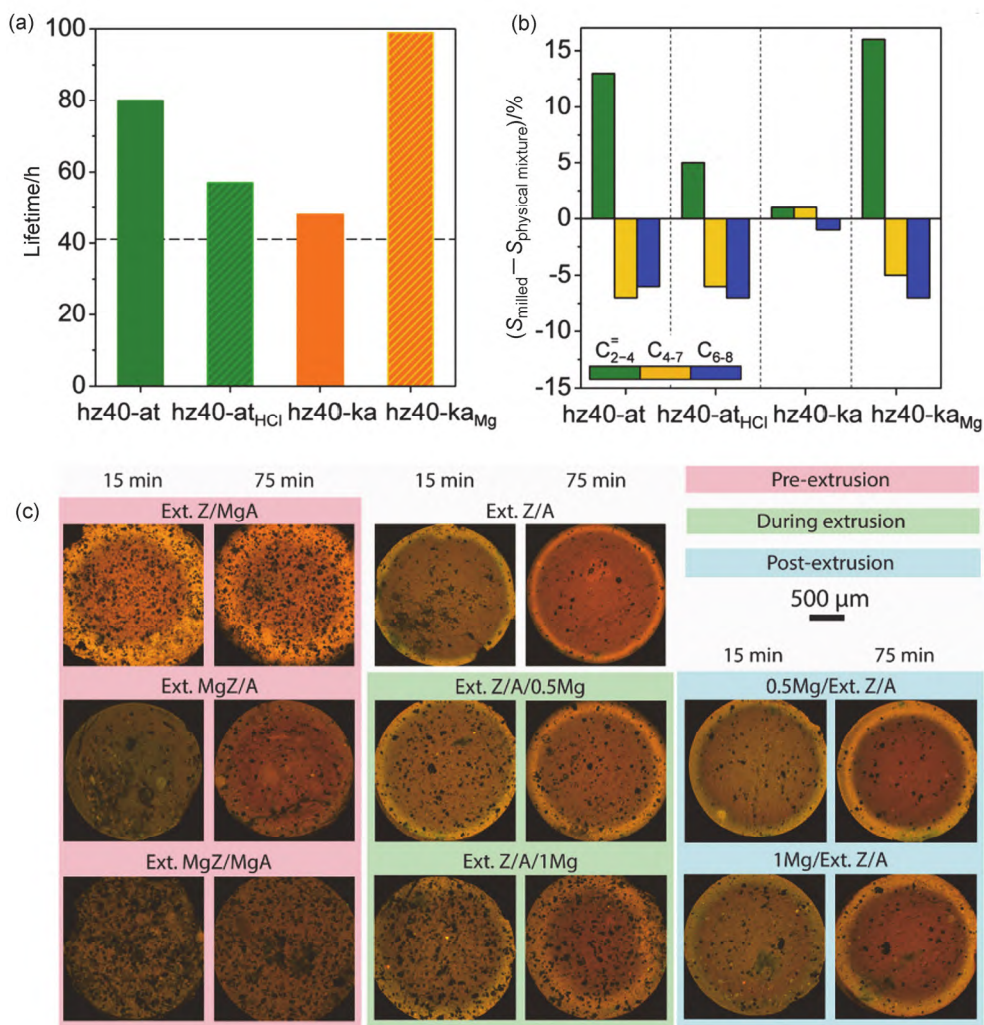


图7 金属阳离子在沸石与非沸石组元之间的迁移: (a)不同催化剂(多级孔 ZSM-5 与凹凸棒、HCl 处理的凹凸棒土、高岭土和 MgO 掺杂高岭土的混合物)上的 MTH 反应寿命^[64]、(b)对比相应物理混合催化剂的平均产物选择性的差异^[64]及(c)沸石基成型催化剂早期失活阶段的可视化共聚焦荧光显微镜(CFM)图像^[66]

Figure 7 Migration of metal cations between zeolitic and non-zeolitic components: (a) MTH lifetime over milled hierarchical ZSM-5 admixtures with attapulgite, HCl-treated attapulgite, kaolin, and MgO-doped kaolin,^[64] (b) differences in average product selectivity compared with respect to the corresponding physical mixtures,^[64] (Copyright 2014, American Chemical Society) and (c) visualizing early stages of deactivation in zeolite-based shaped catalyst bodies by confocal fluorescence microscopy (CFM) images^[66] (Copyright 2023 The Nikolaos Nikolopoulos, Luke A. Parker, Maurits W. Vuijk, Bert M. Weckhuysen. Published by Elsevier Inc)

点结构表征与性能预测变得尤为复杂. 在催化剂成型过程中, 金属前驱体可能通过选择性吸附或迁移到非沸石组元的表面. 这种现象会显著改变分子筛酸性位点与金属活性中心的邻近效应、金属颗粒的分散状态以及负载物种的化学性质. 研究表明, 若配方设计不合理, 这种非预期的金属分布将导致催化剂活性显著降低、选择性下降以及稳定性下降等问题^[69-71]. 因此, 在催化剂配方设计中, 需要考虑在复杂多相体系中金属活性组分可能在不同组元中的分散, 配方不当会使得催化性能受到不利的影响.

研究发现, 金属颗粒的分布会因非沸石组元的加入量和种类、掺入方法以及后续成型处理等条件的不同而存在显著差异. de Jong 团队^[72]通过对铂颗粒(Pt)沉积

在氧化铝结合剂上或沉积在沸石晶体内的两种情况, 发现在正庚烷的氢化异构反应中, 当 Pt 位于非沸石组元上的催化剂在纳米尺度上使 Pt 和酸位点的距离更远, 比 Pt 位于沸石晶体内的催化剂更有利于 C7 异构体的催化活性和产率. 这是因为当 Pt 位于粘结剂上时能够实现“Pt 上的脱氢-沸石孔口处的异构化-Pt 上的氢化”这一连续步骤, 从而减少中间体不必要的裂解反应的发生. 而当铂颗粒位于沸石组元内部时, 尽管在双功能位点上具有原子尺度的亲密性, 但对于加氢异构化过程是不利的, 加剧了裂解副反应的发生(图 8a). 这种看似反常的机制同样适用于正癸烷的加氢裂解(图 8b)^[73]. 类似的反应还包括通过金属氧化物-沸石双功能催化剂催化合成气转化制烯烃、汽油和芳烃等^[74]. 因此, 双功能催

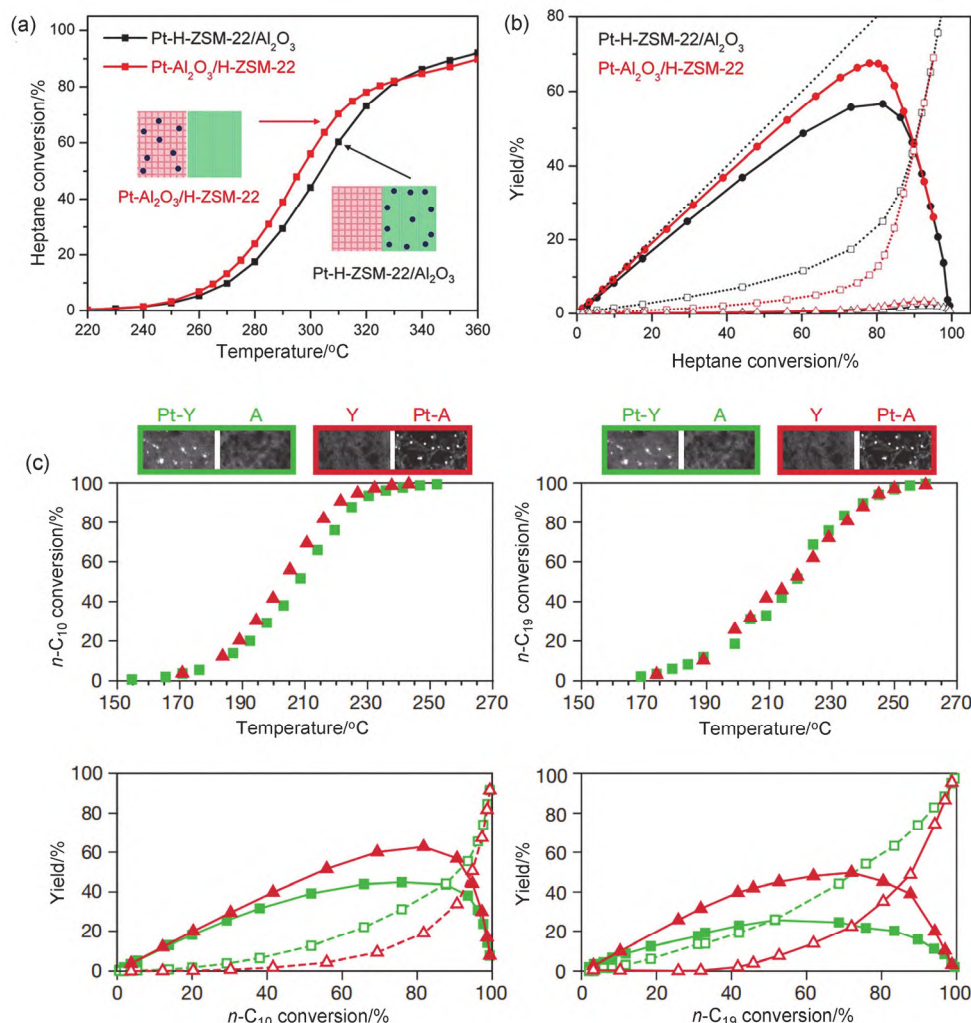


图8 金属颗粒在整体催化剂上分布位点的影响: (a)正庚烷转化率与反应温度的关系及(b)总C7异构体和裂解产物的产率^[72]以及(c)组元间纳米尺度的邻近对加氢裂化活性和选择性的影响^[73]

Figure 8 Effect of metal particle deposition sites on the performance of composite catalysts: (a) *n*-heptane conversion against the reaction temperature, and (b) yields of total C7 isomers and cracking products^[72] (Copyright 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) and (c) impact of nanoscale intimacy on hydrocracking activity and selectivity^[73] (Copyright 2015, Springer Nature Limited)

化剂在实际工业应用中,应对实际整体催化剂中金属位点在不同组元上的落位进一步明确和优化,这可能对于反应的结果有着至关重要的作用。

综上所述,工业多组元催化剂的催化机制与单一沸石组元的性质显然并不相同。工业催化剂中多组元之间复杂的相互作用使得其性质不等于各组元性质的简单叠加,因此,需要更多对其性质的理解来实现工业多组元整体催化剂的活性提高。

4.3 沸石组元与非沸石组元的孔道匹配联通性

非沸石组元引入后导致沸石组元的活性位利用效率有所变化,这主要来源于二者之间的孔道连接方式的差别。“沸石组元+非沸石组元”复合催化体系与它的沸石组元在扩散与裂化反应动力学性质方面之所以存在差异,是因为沸石-非沸石组元微介孔道匹配连通性的不同,导致中间产物的扩散迁移存在额外的障碍。

最近,肖丰收团队与郑安民团队^[23]的一项联合研

究发现,通过调节中间产物从ZSM-5纳米片外表面B酸位点向微孔孔道内部B酸位点的扩散迁移速率,并使之与“发生在外表面的初步裂解”、“发生在微孔内部的深度裂解”协调匹配,能够实现聚烯烃催化裂解转化率与低碳产物选择性的“双提高”。谢在库团队^[75]、范炜团队^[76]等认为,对于“沸石组元+非沸石组元”的复合催化体系,客体分子在二者间的扩散速率变化源于它们微介孔道匹配连通性能的改变。从周兴贵团队^[77]、刘中民/叶茂团队^[78]、Coppens团队^[79]等国内外课题组近年来的文献报道可以看到,沸石组元与非沸石组元微介孔道匹配连通性能的差异可能改变沸石表面扩散阻力,进而引发正戊烷加氢异构^[77]、甲醇制烯烃^[78]及苯与乙烯烷基化^[79]等反应的催化剂活性、选择性及寿命变化。如何控制“沸石组元+非沸石组元”复合催化体系微介孔道的匹配连通性能,使反应中间产物在二者之间的扩散迁移速率与“初步裂解”、“深度裂解”速率相互协调,是制

约面向低碳烯烃生产的催化裂解催化剂开发亟待解决的瓶颈问题。

对于催化裂化这样原料为大分子的反应,往往以串联接力的方式进行。根据前述过程,在理想状态下,当大分子的原料扩散到分层多孔结构时,它首先接触到大孔隙和弱酸性部位进行预裂化,随后中间体进一步扩散到小孔隙结构中,并被强酸位点裂解。这意味着理想的等级催化体系需要精细的孔径大小和互连设计。Whiting团队^[4]发现不同粒径大小的粘结剂在与沸石组元结合的过程中的相互作用不同,由于成型过程的团聚导致粘结剂作为致孔剂,使催化剂介孔大小和粒径大小改变(图 9a)。苏宝连团队^[22]受自然生物体系的启发,基于广义默里定律制备了从大孔到微孔多尺度孔径大小匹配的多孔材料(图 9b),以最大限度地提高运输质量和反应速率,获得最佳扩散效率和最少的能量消耗。然而在实际的催化裂化催化剂中,沸石组元与非沸石组元之间的连接却并不一定是理想的等级式结构。非沸石组元的引入使得整体催化剂的孔梯度重排,孔径匹配程度发生变化。周兴贵团队^[80]证明了 ZSM-5 沸石组元的微孔和非

沸石组元的大孔/介孔在孔径匹配方面存在强扩散限制,非沸石组元孔隙率的影响大于孔径的影响(图 9c)。

整体催化剂与它的沸石组元在扩散与裂化反应动力学性质方面之所以存在差异,是因为沸石-非沸石组元相对孔道位置排布的不同,导致沸石组元孔道畅通性发生变化。宋丽娟团队^[81]的研究表明,客体分子在整体催化剂扩散过程的速控步骤是反应物料在沸石-非沸石组元界面处的扩散以及反应物料在催化剂基质等非沸石组元上的扩散,而不是沸石组元的晶内扩散(图 10b)。这意味着非沸石与沸石组元的连通程度将成为影响整个扩散的重要因素:当沸石组元与非沸石组元的微介孔道取向不一致时(图 10a 右图),二者的孔道结构可能形成互相遮挡与封闭,导致反应中间产物无法在微介孔道之间自由扩散迁移,延长了它们在微介孔道内部的扩散路径^[82]。范炜课题组^[76]认为,对于“沸石组元+非沸石组元”的复合催化体系,客体分子在二者间产生的表面扩散速率变化源于它们孔道匹配连通性能的改变,包括孔隙的变窄和孔堵塞。孔道的堵塞可能带来组元间联通性的改变,进而导致扩散与反应效率的改变。孔道堵塞

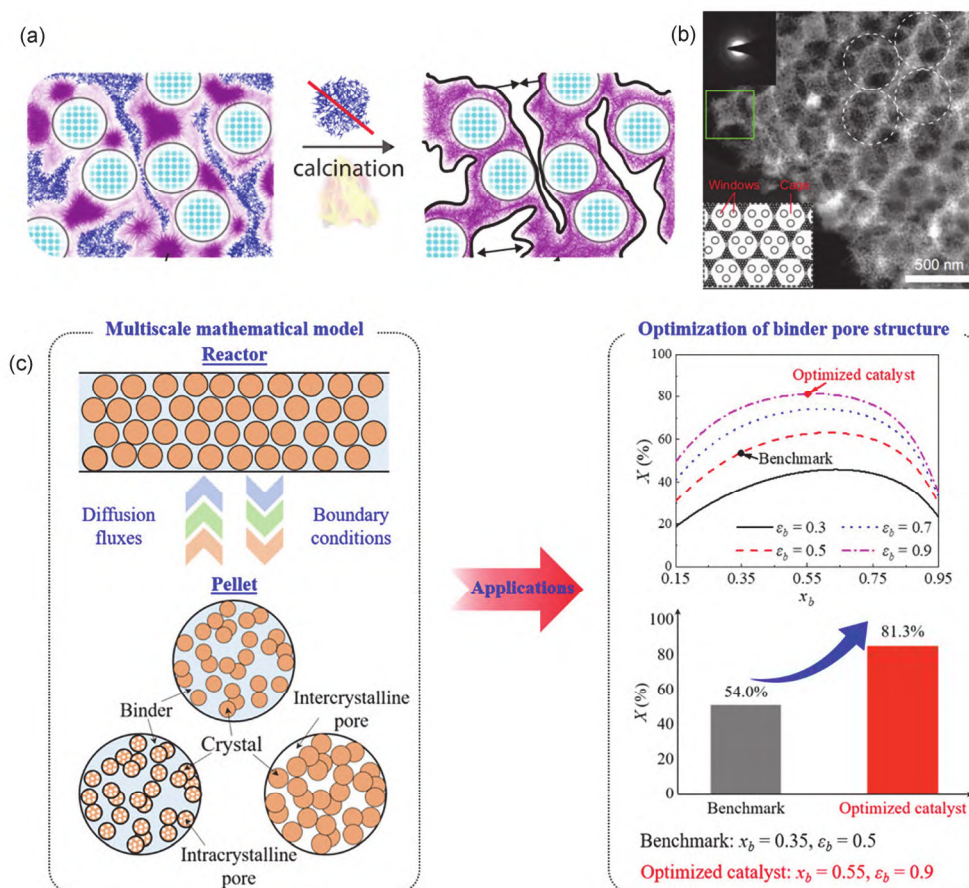


图9 非沸石组元的引入对整体催化剂的孔梯度影响:(a)非沸石组元的引入使得整体催化剂的孔梯度重排^[4]、(b)构建从大孔到微孔多尺度孔径大小匹配的多孔材料,提高质量传输^[22]及(c)组元间孔径匹配方面存在强扩散限制^[80]

Figure 9 Effect of incorporating non-zeolitic components on the pore hierarchy of the overall catalyst: (a) pore hierarchy reorganization induced by non-zeolitic components^[4] (Copyright 2019, American Chemical Society), (b) construction of multiscale pores with well-matched pore sizes from macropores to micropores enhances mass transport^[22] (Copyright 2022, Sun, Ming-Hui; Gao Shu-shu 2022. Published by Oxford University Press on behalf of China Science Publishing) and (c) significant diffusion limitations arise from poor pore-size matching between components^[80]

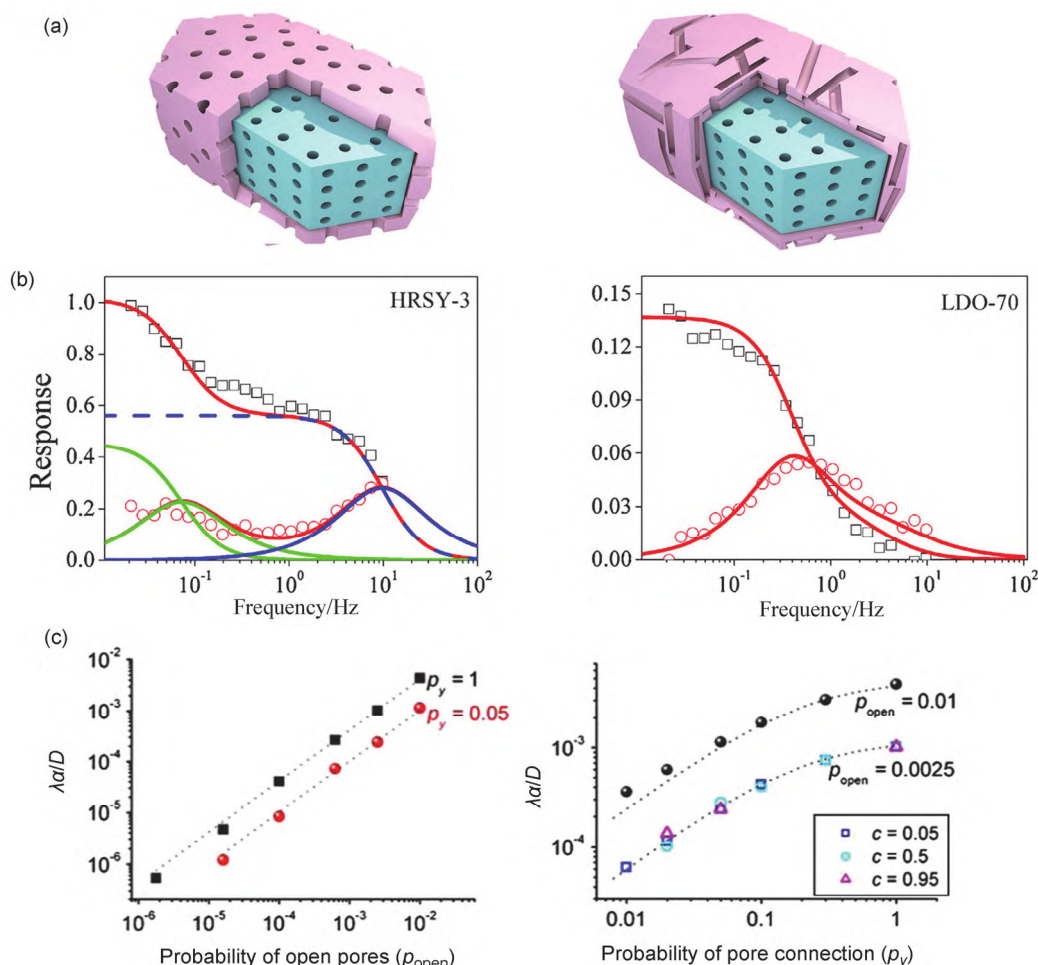


图 10 (a)沸石组元与非沸石组元孔道取向引起的连通程度改变^[81,84]示意图(左图为沸石组元(蓝)与非沸石组元(粉)的微孔道取向一致, 右图为沸石组元(蓝)与非沸石组元(粉)的微孔道取向不一致)、(b)频率相应(FR)技术对沸石-非沸石界面阻力的识别^[81]及(c)由沸石晶体孔隙堵塞引起的表面传质阻力^[84]

Figure 10 (a) Schematic illustration of pore interconnectivity alteration induced by orientation mismatch between zeolitic and non-zeolitic components^[81,84] [Left panel shows aligned orientation between the micropores of the zeolitic component (blue) and the mesopores of the non-zeolitic component (pink). Right panel shows a misaligned pore orientation between the zeolitic and non-zeolitic components], (b) frequency response (FR) technique for identifying zeolitic and non-zeolitic components interfacial resistance^[81] (Copyright © 2014 Published by Elsevier B.V. All rights reserved), and (c) surface mass transfer resistance caused by blocked pore openings on zeolite crystals^[84] (Copyright 2011 Aptara Inc. All rights reserved)

带来微孔结构的改变与胶溶剂的使用密切相关。在挤出成型过程中, 硝酸的使用可能导致脱铝作用的发生, 从而形成骨架外铝物种, 这些铝物种可能以微小的屏障的形式滞留于沸石组元微孔内部或表面^[4]。另一典型例证是亚磷酸类胶溶剂的使用。与常规的乙酸或硝酸不同, 亚磷酸无法完全转化为挥发性气体^[8,41], 其热分解产物可迁移至沸石组元的微孔孔道中, 并以焦磷酸盐、聚磷酸盐或磷酸铝等聚合形态^[8]存在, 进而对孔道产生堵塞效应。Kärger 等^[83-84]认为晶体表界面处多数的孔道是被堵塞的, 因此分子首先需要在表界面处寻找到开放的孔道才能够进入到晶体内部孔道, 因而产生了表面传质阻力(图 10c)。分子动力学(MD)模拟计算结果表明表面孔道堵塞^[85-87]和分子与表面吸附作用^[88-89]这两种机理是影响表面传质阻力的主要因素。Bonilla 等^[90]采用红外显微成像(IRM)研究了乙烷和丙烯两种气体在微孔、介孔

不连通与介孔连通的 H-SAPO-34 分子筛中的扩散行为, 通过 IRM 能够区分出表面传质阻力与晶内扩散, 他们发现乙烷和丙烯在微孔和介孔不连通的 H-SAPO-34 分子筛中的扩散系数基本一致, 但在介孔连通的 H-SAPO-34 分子筛中的扩散系数呈现出约两个数量级的提高。值得注意的是, IRM 能够区分出表面传质阻力与晶内扩散, 他们所测得的乙烷扩散系数与 Dai 等^[91]采用脉冲梯度场核磁共振技术(PFG NMR)的测量结果基本一致。冯国栋团队^[92]的研究表明, 当 ZSM-5 的微孔孔道空间伸展方向与 MCM-41 的介孔孔道空间伸展方向一致时(图 10a 左图), 其开放连通的微介孔体系显著增大了三异丙苯的扩散速率。此外, 本课题组^[93]前期对 ZSM-5/MCM-41 复合催化体系的研究发现, 二者微介孔道相对取向的不匹配使 ZSM-5 在作为复合催化体系的沸石组元时的催化裂解反应的效率因子较其单独参

与反应时明显降低. 我们课题组^[34]最近的一项工作通过采用一系列 ZSM-5@SiO₂ 复合的模型催化剂作为典型代表, 系统地研究了沸石和非沸石组分之间的孔道匹配联通性对中间产物扩散与反应动力学之间的关系, 通过 HP ¹²⁹Xe NMR 结合原位时间分辨红外技术对组元间的扩散路径进行识别解析(图 11a, 11b), 发现当组元间具有较好的孔道匹配性时, 能大幅提高沸石组元在整体催化剂中的扩散贡献, 以更好地确保反应中间产物在两者之间的扩散和迁移, 并促进催化效率的提高(图 11c).

此外, 非沸石组元在沸石组元周围排布方式还将影响二者的孔道连接方式, 引起沸石组元表面扩散路径的改变. 非沸石的引入可以增加或减少沸石表面的扩散, 这取决于二者的连接方式. 谢在库团队^[75]、Fan 团队^[76,94]及 Lercher 团队^[95]等国内外课题组前期研究结果印证, 当催化剂体系中不存在非沸石组元时, 客体分子既可以在沸石晶体内部自由迁移, 也可以在不同沸石晶体之间自由移动(图 12a). 如图 12a 右图所示, 当非沸石组元的填充相对较为紧密时, 沸石孔口被非沸石组元覆盖和封闭的程度相对较大, 妨碍了客体分子及焦炭从微孔内的进出, 使得它们在沸石微孔孔道内部的扩散距离延长, 导致催化剂体系整体的扩散性能下降(图 12c, 12d). 如图 12a 左图所示, 当非沸石组元的填充较为松散时, 一

方面由于沸石微孔孔口被非沸石组元覆盖和封闭的程度相对较小, 因而对客体分子在沸石晶体内部的自由迁移影响较弱; 但另一方面由于填充在沸石晶体之间的非沸石组元仍然存在, 它们会阻碍客体分子再次进入沸石微孔, 促进它们沿着非沸石组元的外表面离开催化剂体系(图 12b, 12d). 此时, 客体分子在沸石孔道内部的扩散距离缩短, 催化剂体系整体的扩散性能相应得到提升.

在工业多组元催化剂中, 除了沸石组元的微孔系统外, 催化剂整体还包含复杂的介孔和大孔网络, 这些孔位于基质中, 导致了多尺度的扩散行为^[96]. 因此, 为了获得高效的实用催化剂, 确定并改善多尺度孔系统中的活性位点可及性和分子传输特性是非常必要的. 扩散系数是研究传质过程、分子筛催化剂优化设计及化工设计开发的重要基础数据. 不考虑反应, 只考虑分子在催化剂内大孔和介孔中的物理扩散情况, 它们分别属于分子扩散和克努森扩散, 基本上可以用 Fick 定律和理论推导公式对扩散系数进行合理的估计. 但对于沸石组元微孔中包含构型扩散的扩散过程, 用公式推算出的结果则与实际情况相差甚远, 因此是不可行的. 因此, 这需要发展新的实验技术和计算机模拟来测定沸石分子筛的吸附和扩散性能. 在选取扩散系数测量的实验方法时, 需要考虑: (1)所关心的体系是平衡体系或者非平衡体系,

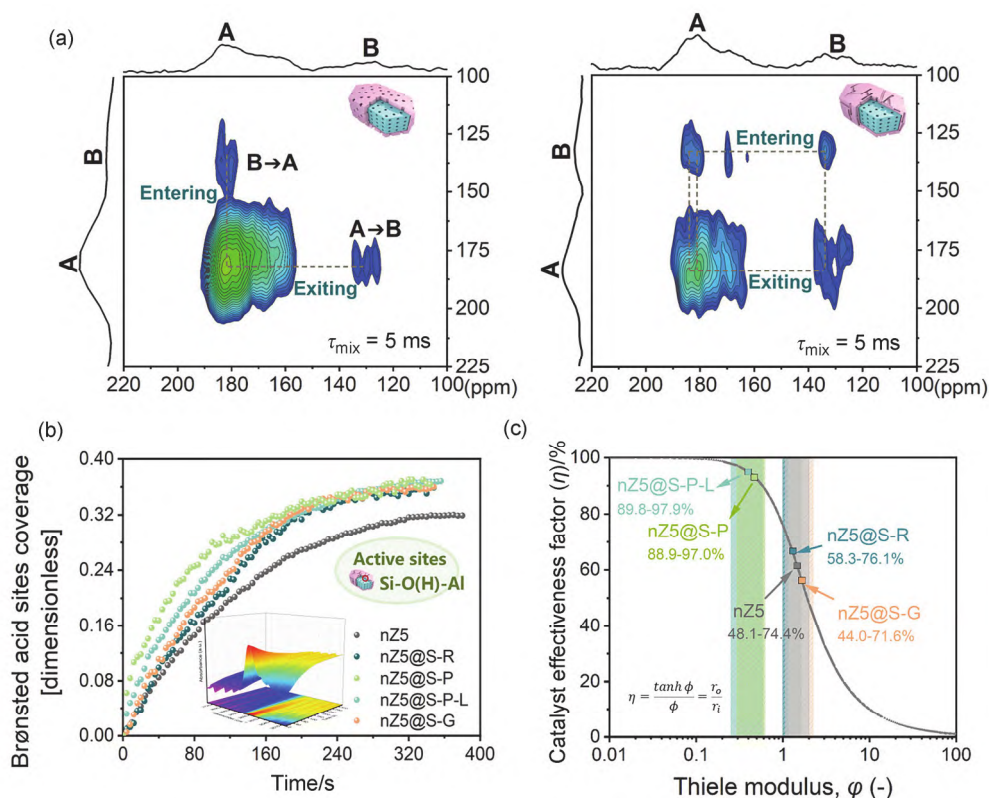


图 11 沸石-非沸石组元模型催化剂孔道匹配联通性对扩散及反应动力学的影响^[34]: (a) HP ¹²⁹Xe NMR 对组元间扩散行为的识别、(b)时间分辨原位红外光谱对多组元扩散系数的测试及(c)催化效率因子的评估

Figure 11 Crucial roles of pore interconnectivity between zeolitic and non-zeolitic components in enhancing diffusion and catalytic efficiency^[34]: (a) Identification of multicomponent hierarchical pore network connectivity by HP ¹²⁹Xe NMR, (b) relating pore interconnectivity to diffusion in multicomponent model catalysts by time-resolved rapid-scan *in situ* FTIR technology, and (c) catalytic efficiency assessment of multicomponent model catalysts (Copyright 2025, American Chemical Society)

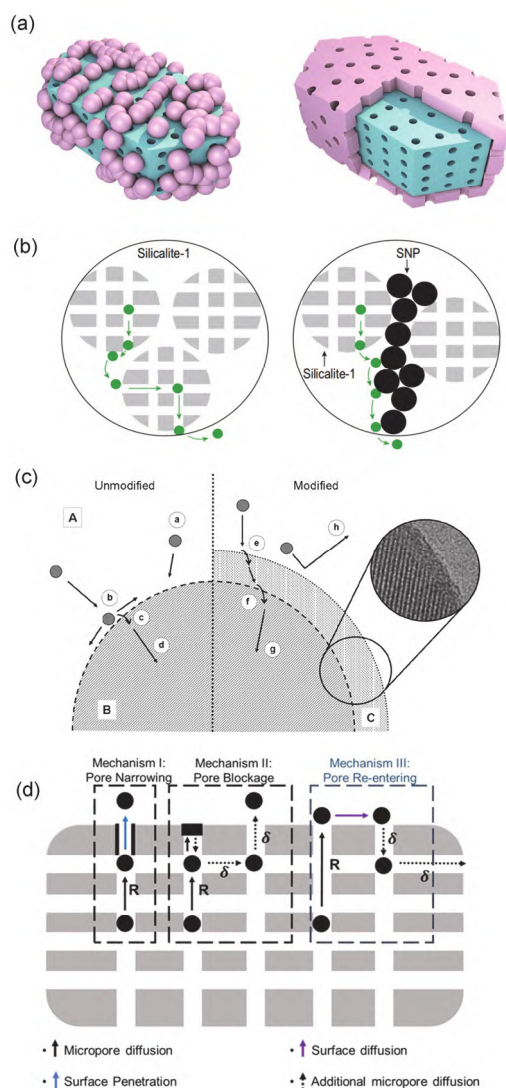


图 12 (a)沸石组元与非沸石组元空间相对位置分布导致的扩散路径改变示意图^[75-76,95](左图为非沸石组元的填充较为松散的情况;右图为非沸石组元的填充相对较为紧密的情况)、(b)客体分子在纳米沸石中的扩散路径以及表面覆盖硅球的影响^[75]及(c, d)沸石组元表面质量传输^[76,95]

Figure 12 (a) Schematic of the effect of the spatial distribution between zeolitic and non-zeolitic components on diffusion pathways^[75-76,95] (The left panel illustrates a loosely packed configuration of non-zeolitic components, whereas the right panel shows more uniformly coated), (b) guest molecules in nano-zeolite and the impact of surface covering with small silica particles^[75], (Copyright 2019, Zhou, Jian; Fan, Wei 2019. Published by Oxford University Press on behalf of China Science Publishing) and (c, d) surface barrier schemes for mass transport in zeolitic component^[76,95] (Copyright 2021, Shen Hu, Junru Liu, Guanghua Ye, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* published by Wiley VCH GmbH. Copyright 2011, American Chemical Society)

对于气固两相催化过程一般属于非平衡体系, 需要获取传输扩散系数; (2)客体分子在孔道材料内的扩散系数的数量级范围; (3)客体分子在材料内是否发生化学反应或者其反应的起始温度, 目前的测试方法都要求严格确保测试过程中没有化学反应的发生。目前发展的实验新技术包括宏观法(如微重力天平、膜打散或零柱长色谱法等)和微观法(如准弹性中子散射法和脉冲场梯度核磁共

振法等)两类。宏观法是指在明确边界条件下测量吸附质在分子筛晶体中的扩散行为, 扩散数据可根据吸附量随浓度的变化曲线由菲克定律计算得到。宏观法测得的扩散大多是在非稳态的状态下, 传质动力为浓度梯度。包括微重力天平、膜打散或零柱长色谱法等。微观法通常测量的为自扩散系数, 以分子筛几个单元的晶胞作为研究对象, 通过检测标记分子的移动情况得到扩散系数, 其传质动力一般为分子布朗运动。与宏观法相比, 微观法具有测定时间短、测量范围大且能直接探测扩散机理的优点。但微观技术测量区域小, 只探测沸石内部微孔孔隙结构, 不代表可能包含内部和表面扩散的真实系统。对于多组元间扩散系数的定量测试目前仍面临着技术上的挑战。总之, 上述方法获得的扩散系数是在非反应条件下的, 这与真实催化过程可能存在差异, 真正催化反应过程中的扩散数据还需考虑温度、压力及反应对它的影响。如何获得分子筛基催化剂在反应条件下的真实扩散行为仍是未来需要突破的重要难题。

5 总结与展望

多组元催化剂的设计与开发为催化裂化工艺的优化提供了新的思路。本文系统探讨了沸石-非沸石一体化催化剂的结构设计及其组元间的相互作用。由于工业催化剂多组元复合体的结构复杂性, 其性能不仅取决于单一组元的性质, 更受多组元之间的相互作用的显著影响。通过将沸石组元与非沸石组元有机结合, 多组元催化剂不仅能够实现多级孔结构和梯度酸分布的协同作用, 还能在复杂反应条件下表现出优异的催化性能和稳定性。本文系统探讨了催化裂化多组元催化剂的等级特征、等级结构协同接力催化功能以及沸石-非沸石一体化催化剂组元间的相互作用。重点探讨了沸石-非沸石组元间的三类相互作用机制: (1)铝物种迁移及其对酸性质的调控, 如氧化铝粘结剂通过铝迁移增加沸石骨架铝含量, 提升 Brønsted 酸性; (2)阳离子交换(如 Mg^{2+})对酸性位点的动态调节, 影响反应选择性与稳定性; (3)孔道匹配联通性对扩散效率的影响, 非沸石组元的引入可能改变沸石孔道畅通性, 进而调控反应物与产物的传质行为。

这些研究使我们意识到, 在过去很长一段时间内, 工业催化剂中多组元之间的相互作用在很大程度上缺乏广泛的关注, 而这类作用对于理解工业催化剂的配方和结构及对催化性质带来影响实际上是至关重要的, 不恰当的配方和组合方法也可能将带来严重的负面影响。对于这种复杂结构和相互作用的理性认识将使整体催化剂的设计摆脱传统的方法, 即通过性能结果来比较催化剂的配方, 从而直接促进催化剂的放大生产和应用。对于多组元工业催化剂的设计, 需要从两个方面进行设计构建: 既要沸石组元精心设计(包括设计纳米片等新型结构来提高效率), 也要对非沸石组元进行调控。这时二者之间的配合显得尤为重要, 未来对于整体催化

剂的设计有望实现类似核壳结构的沸石-非沸石结构,来确保二者之间的匹配协同,或在发展无粘结剂分子筛的同时,也要致力于关注多组元之间的匹配作用。有鉴于此,我们认为在未来的研究里需要广泛关注工业催化剂多组元之间的相互作用,深入研究沸石-非沸石组元整体催化剂的制备、结构表征和应用。这需要学习如何在实验室规模上制备、表征和评估工业催化剂。这将需要开发新的技术与方法对其进行识别和评价,以确保合成的催化剂、测量的表征数据以及推导出的机理信息能够准确反映工业催化剂的性质和功能。并需要对催化剂开发的传统策略进行重新思考,在加强基础科学研究之上,了解组成、酸性质和孔结构等重要因素在成型过程中的相对影响,这将有助于根据目标应用的工艺要求,在催化剂开发计划中提前考虑适宜的沸石和非沸石组元。此外,对成型催化剂中的动力学和热力学的深入研究也很有必要,这将提高对多孔催化剂中传输现象的认识。

随着分析表征技术的不断进步和计算模拟方法的广泛应用,多组元催化剂的设计将更加精细化和智能化。通过结合实验研究和理论计算,可以进一步揭示多组元催化剂的结构-性能关系,为开发高效、低能耗、低污染的催化裂化催化剂提供新的思路和方法。此外,随着绿色化学和可持续发展理念的深入人心,沸石-非沸石多组元一体化催化剂在生物质转化、CO₂资源化利用等新兴领域的应用也将成为未来的研究热点。

作者简介



徐亦璞,中国石油大学(华东)重质油全国重点实验室博士生,中国科学院大连化学物理研究所联合培养博士生。本科毕业于中国石油大学(华东)化学化工学院。主要研究方向为多级孔沸石的合成及催化应用和沸石催化剂的扩散及动力学。



徐舒涛,中国科学院大连化学物理研究所研究员,优青。2004年本科毕业于复旦大学化学系,2010年博士毕业于中国科学院大连化学物理研究所。现为大连化学物理研究所低碳催化技术国家工程研究中心科研骨干。2016年获第16届国际催化大会青年科学家奖,2020年获国家自然科学基金委优秀

青年基金资助,2023年获中国化学会分子筛青年奖。主要研究方向为原位固体核磁谱学技术在分子筛催化中的应用。



魏迎旭,中国科学院大连化学物理研究所研究员。1993年于上海交通大学获得学士学位,2001年于中国科学院大连化学物理研究所获得博士学位,毕业后在中国科学院大连化学物理研究所工作,期间于2003~2004年赴比利时Namur大学进行博士后研究。现为低碳催化技术国家工程研究中心研究员,催化反应机理和新反应探索研究组组长。从事分子筛催化、甲醇制烯烃、烷烃转化及二氧化碳耦合烷烃转化制高值化学品的基础和应用研究。入选科技部创新人才推进计划中青年科技创新领军人才、大连化学物理研究所首席研究员及张大煜优秀学者等。



阎子峰,中国石油大学(华东)重质油全国重点实验室教授。于兰州大学化学系获得学士、硕士学位,于中国科学院兰州化学物理研究所获得博士学位。目前为中国石油大学(华东)二级教授,同时兼任中国化学会催化委员会委员、中国化学会分子筛委员会委员、中国化工学会理事及山东省化学化工学会常务理事兼催化专业委员会主任委员。二十多年来,主持承担30余项国家/山东省重点研发项目、国家自然科学基金重点项目等国家、省部级重大研究课题和攻关项目,承担5项与Shell、KACST等的国际合作项目,先后实现多项技术的工业化。主要研究方向为催化材料与催化剂的结构设计、定向合成及催化应用,新型电极材料及新能源领域应用研究。



刘中民,中国工程院院士,中国科学院大连化学物理研究所所长、低碳催化技术国家工程研究中心主任、国家能源低碳催化与工程研发中心主任。1983年于郑州大学获得学士学位,1986年于中国科学院大连化学物理研究所获得硕士学位,1990年在中国科学院大连化学物理研究所获得博士学位,1996年3月至1996年10月,在法国科研中心CNRS418(Montpellier)开展博士后工作。刘中民院士长期从事应用催化研究,作为技术总负责人合作完成了多项创新成果并实现产业化。完成了世界首次甲醇制烯烃(DMTO)技术工业性试验及

首次工业化,完成了世界首套 10 万吨/年煤基乙醇(DMTE)工业示范项目,引领了我国新兴煤制大宗化学品和清洁燃料产业的发展。

References

- [1] Xu, Y.-H. *Sci. Sin.: Chim.* **2014**, *44*, 13 (in Chinese). (许友好, 中国科学: 化学, **2014**, *44*, 13.)
- [2] Xiong, H.; Liang, X.-Y.; Zhang, C.-X.; Bai, H.-L.; Fan, X.-Y.; Wei, F. *CIESC J.* **2023**, *74*, 86 (in Chinese). (熊昊, 梁潇予, 张晨曦, 白浩隆, 范晓宇, 魏飞, 化工学报, **2023**, *74*, 86.)
- [3] Kennes, K.; Kubarev, A.; Demaret, C.; Treps, L.; Delpoux, O.; Rivallan, M.; Guillon, E.; Méthivier, A.; de Bruin, T.; Gomez, A.; Harbuzaru, B.; Roeflaers, M. B. J.; Chizallet, C. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 6794.
- [4] Whiting, G. T.; Chung, S.-H.; Stosic, D.; Chowdhury, A. D.; van der Wal, L. I.; Fu, D.; Zecevic, J.; Travert, A.; Houben, K.; Baldus, M.; Weckhuysen, B. M. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4792.
- [5] Yang, K.; Zhang, D.; Zou, M.; Yu, L.; Huang, S. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 1414.
- [6] Ren, F.-J.; Ling, Y.-S.; Wang, Q.-Z. *Mod. Chem. Ind.* **2011**, *31*, 13 (in Chinese). (任夫健, 凌永社, 王庆志, 现代化工, **2011**, *31*, 13.)
- [7] Mitchell, S.; Michels, N. L.; Perez-Ramirez, J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6094.
- [8] Vogt, E. T.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7342.
- [9] Bai, P.; Etim, U. J.; Yan, Z.; Mintova, S.; Zhang, Z.; Zhong, Z.; Gao, X. *Catal. Rev.* **2018**, *61*, 333.
- [10] Wang, B.; Han, C.; Zhang, Q.; Li, C.; Yang, C.; Shan, H. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 5701.
- [11] den Hollander, M. A.; Wissink, M.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal., A* **2002**, *223*, 85.
- [12] Zhao, Q.; Li, F.; Zhang, P.-H.; Liu, Y.-M. *Acta Chim. Sinica* **2024**, *82*, 1013 (in Chinese). (赵勤, 李芳, 张鹏鹤, 刘月明, 化学学报, **2024**, *82*, 1013.)
- [13] Zhang, H.-D.; Lan, X.-Y.; Cheng, P. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 100 (in Chinese). (张红丹, 兰欣雨, 程鹏, 化学学报, **2023**, *81*, 100.)
- [14] Feng, R.; Liu, S.; Bai, P.; Qiao, K.; Wang, Y.; Al-Megren, H. A.; Rood, M. J.; Yan, Z. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6226.
- [15] Mitchell, S.; Michels, N. L.; Kunze, K.; Perez-Ramirez, J. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 8251.
- [16] Hargreaves, J. S. J.; Munnoch, A. L. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1165.
- [17] Xu, Q.; Ren, F.; Zhu, Y.-X. *Pet. Process. Petrochem.* **2017**, *48*, 57 (in Chinese). (徐奇, 任飞, 朱玉霞, 石油炼制与化工, **2017**, *48*, 57.)
- [18] Huo, L.-B. *Chem. Eng. Des. Commun.* **2019**, *45*, 214 (in Chinese). (霍连波, 化工设计通讯, **2019**, *45*, 214.)
- [19] Zhang, Y.-W.; Shen, Z.-F. *Chem. Enterp. Manage.* **2018**, *30*, 94 (in Chinese). (张有文, 申志峰, 化工管理, **2018**, *30*, 94.)
- [20] Peng, P.; Gao, X. H.; Yan, Z. F.; Mintova, S. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 1726.
- [21] Lee, S.; Park, Y.; Choi, M. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 2031.
- [22] Sun, M. H.; Gao, S. S.; Hu, Z. Y.; Barakat, T.; Liu, Z.; Yu, S.; Lyu, J. M.; Li, Y.; Xu, S. T.; Chen, L. H.; Su, B. L. *Natl. Sci. Rev.* **2022**, *9*, nwac236.
- [23] Duan, J.; Chen, W.; Wang, C.; Wang, L.; Liu, Z.; Yi, X.; Fang, W.; Wang, H.; Wei, H.; Xu, S.; Yang, Y.; Yang, Q.; Bao, Z.; Zhang, Z.; Ren, Q.; Zhou, H.; Qin, X.; Zheng, A.; Xiao, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 14269.
- [24] Mendoza-Castro, M. J.; Qie, Z.; Fan, X.; Linares, N.; Garcia-Martinez, J. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 1256.
- [25] Sun, M. H.; Chen, L. H.; Yu, S.; Li, Y.; Zhou, X. G.; Hu, Z. Y.; Sun, Y. H.; Xu, Y.; Su, B. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 19582.
- [26] Zhang, J.; Ren, L.; Zhang, A.; Guo, X.; Song, C. *Mat. Chem. Front.* **2024**, *8*, 595.
- [27] Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. *Nature* **2009**, *461*, 246.
- [28] Hong, M.; Gao, J.-Q.; Li, T.; Yang, S.-H. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 937 (in Chinese). (洪梅, 高金强, 李彤, 杨世和, 化学学报, **2023**, *81*, 937.)
- [29] Chen, W.; Han, D.; Sun, X.; Li, C. *Fuel* **2013**, *106*, 498.
- [30] Falco, M.; Retuert, J.; Hidrobo, A.; Covarrubias, C.; Araya, P.; Sedran, U. *Appl. Catal., A* **2009**, *366*, 269.
- [31] Aguado, J.; Sotelo, J.; Serrano, D.; Calles, J.; Escola, J. *Energy Fuels* **1997**, *11*, 1225.
- [32] Liu, Z.; Wang, Y.; Xie, Z. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 22.
- [33] Zhang, K.; Jiang, X.; Forte, M. J.; Sun, M.; AlAbdullah, M.; Al-Amer, M.; Aljishi, M.; AlSayed, E.; AlSadat, W.; Gates, B. C.; Katz, A. *Catal. Sci. Technol.* **2024**, *14*, 4740.
- [34] Xu, Y.; Peng, P.; Wang, H.; Xiong, H.; Xu, Z.; Chen, X.; Li, Y.; Zheng, A.; Wei, Y.; Yan, Z.; Xu, S.; Liu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 18550.
- [35] Nikolopoulos, N.; Wickramasinghe, A.; Whiting, G. T.; Weckhuysen, B. M. *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 862.
- [36] Bhat, Y. S.; Das, J.; Halgeri, A. B. *Appl. Catal., A* **1995**, *122*, 161.
- [37] Wu, Y.; Wang, N.; Chen, E.; Feng, H.; Fan, D.; Yu, Y.; Wang, L.; Ji, T.; Yu, Z.; Han, J.; Wei, Y.; Liu, Z. *ACS Catal.* **2025**, *15*, 4147.
- [38] Halgeri, A. B.; Das, J. *Catal. Today* **2002**, *73*, 65.
- [39] Liu, B.; Zhu, X.; Zhao, J.; Wang, D.; Ma, W. *Catalysts* **2021**, *11*, 1140.
- [40] Zhou, S.; Zhang, C.; Li, Y.; Luo, Y.; Shu, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 5576.
- [41] Chen, X.-D.; Li, X.-G.; Li, H.; Han, J.-J.; Xiao, W.-D. *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *192*, 1081.
- [42] Lakiss, L.; Kouvatas, C.; Gilson, J.-P.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Fernandez, C.; Bedard, R.; Abdo, S.; Jeffery, B. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 20028.
- [43] Lakiss, L.; Gilson, J.-P.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Vicente, A.; Vimont, A.; Bedard, R.; Abdo, S.; Bricker, J. *Microporous Mesoporous Mat.* **2020**, *299*, 110114.
- [44] Rogala, O.; Tarach, K. A.; Lakiss, L.; Kordek, A.; Valtchev, V.; Gilson, J.-P.; Góra-Marek, K. *Appl. Catal., B* **2025**, *365*, 124893.
- [45] Whiting, G. T.; Chowdhury, A. D.; Oord, R.; Paalanen, P.; Weckhuysen, B. M. *Faraday Discuss.* **2016**, *188*, 369.
- [46] Velthoen, M. E. Z.; Lucini Paioni, A.; Teune, I. E.; Baldus, M.; Weckhuysen, B. M. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 11995.
- [47] Shihabi, D. S.; Garwood, W. E.; Chu, P.; Miale, J. N.; Lago, R. M.; Chu, C. T.; Chang, C. D. *J. Catal.* **1985**, *93*, 471.
- [48] Ishihara, A.; Tsuchimori, Y.; Hashimoto, T. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 19864.
- [49] Ishihara, A.; Kobayashi, M.; Hashimoto, T. *Biomass Convers. Biorefin.* **2023**, *13*, 10711.
- [50] Ishihara, A.; Kanamori, S.; Hashimoto, T. *ACS Omega* **2021**, *6*, 5509.
- [51] Ishihara, A.; Ninomiya, M.; Hashimoto, T.; Nasu, H. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *150*, 104876.
- [52] Ishihara, A.; Matsuura, S.; Hayashi, F.; Suemitsu, K.; Hashimoto, T. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 7448.
- [53] Ishihara, A.; Mori, K.; Mori, K.; Hashimoto, T.; Nasu, H. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3614.
- [54] Itani, L.; Valtchev, V.; Patarin, J.; Rigolet, S.; Gao, F.; Baudin, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *138*, 157.
- [55] Verkleij, S. P.; Whiting, G. T.; Pieper, D.; Parres Esclapez, S.; Li, S.; Mertens, M. M.; Janssen, M.; Bons, A. J.; Burgers, M.; Weckhuysen, B. M. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4788.
- [56] Etim, U. J.; Bai, P.; Wang, Y.; Subhan, F.; Liu, Y.; Yan, Z. *Appl. Catal., A* **2019**, *571*, 137.
- [57] Chen, N.-Y.; Liu, M.-C.; Yang, S.-C.; Sheu, H.-S.; Chang, J.-R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 8456.
- [58] Alba-Rubio, A. C.; Fierro, J. L. G.; León-Reina, L.; Mariscal, R.; Dumesic, J. A.; Granados, M. L. *Appl. Catal., B* **2017**, *202*, 269.
- [59] Deng, X.; Lin, D.; Xu, Y.; Feng, X.; Chen, D.; Yang, C.; Shan, H. *Chem. Eng. J.* **2024**, *487*, 150338.
- [60] Wang, Y.; Li, L.; Bai, R.; Gao, S.; Feng, Z.; Zhang, Q.; Yu, J. *Chin. J. Catal.* **2021**, *42*, 2189.
- [61] Bregante, D. T.; Johnson, A. M.; Patel, A. Y.; Ayla, E. Z.; Cordon, M. J.; Bukowski, B. C.; Greeley, J.; Gounder, R.; Flaherty, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7302.
- [62] Xu, H.; Guan, Y.; Lu, X.; Yin, J.; Li, X.; Zhou, D.; Wu, P. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4813.
- [63] Wang, L.; Sun, J.; Meng, X.; Zhang, W.; Zhang, J.; Pan, S.; Shen, Z.; Xiao, F.-S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2012.
- [64] Michels, N.-L.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2409.
- [65] Yilmaz, B.; Müller, U.; Feyen, M.; Maurer, S.; Zhang, H.; Meng, X.; Xiao, F.-S.; Bao, X.; Zhang, W.; Imai, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Gies, H.; De Baerdemaeker, T.; De Vos, D. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2580.
- [66] Nikolopoulos, N.; Parker, L. A.; Vuijk, M. W.; Weckhuysen, B. M.

- Microporous Mesoporous Mater.* **2023**, 354, 112553.
- [67] Mirena, J. I.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B.; Martens, J. A.; Galvita, V. *V. Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, 60, 6357.
- [68] Xu, X.-P.; Fan, K.; Zhao, S.-Z.; Li, J.; Gao, S.; Wu, Z.-B.; Meng, X.-J.; Xiao, F.-S. *Acta Chim. Sinica* **2023**, 81, 1108 (in Chinese). (徐续盼, 范凯, 赵胜泽, 李健, 高珊, 吴忠标, 孟祥举, 肖丰收, 化学学报, **2023**, 81, 1108.)
- [69] Guisnet, M. *Catal. Today* **2013**, 218~219, 123.
- [70] Ran, H.; Zhang, S.; Ni, W.; Jing, Y. *Chem. Sci.* **2024**, 15, 795.
- [71] Batalha, N.; Pinard, L.; Bouchy, C.; Guillon, E.; Guisnet, M. *J. Catal.* **2013**, 307, 122.
- [72] Cheng, K.; van der Wal, L. I.; Yoshida, H.; Oenema, J.; Harmel, J.; Zhang, Z.; Sunley, G.; Zecevic, J.; de Jong, K. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 3592.
- [73] Zecevic, J.; Vanbutsele, G.; de Jong, K. P.; Martens, J. A. *Nature* **2015**, 528, 245.
- [74] Li, Y.; Wang, M.; Liu, S.; Wu, F.; Zhang, Q.; Zhang, S.; Cheng, K.; Wang, Y. *ACS Catal.* **2022**, 12, 8793.
- [75] Zhou, J.; Fan, W.; Wang, Y.; Xie, Z. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, 7, 1630.
- [76] Qi, X.; Vattipalli, V.; Zhang, K.; Bai, P.; Dauenhauer, P. J.; Fan, W. *Langmuir* **2019**, 35, 12407.
- [77] Hu, S.; Liu, J.; Ye, G.; Zhou, X.; Coppens, M. O.; Yuan, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 14394.
- [78] Peng, S.; Gao, M.; Li, H.; Yang, M.; Ye, M.; Liu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 21945.
- [79] Rao, S. M.; Saraçi, E.; Gläser, R.; Coppens, M.-O. *Chem. Eng. J.* **2017**, 329, 45.
- [80] Zhang, Q.; Weng, J.; Wang, Y.; Ye, G.; Shu, Z.; Zhou, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, 61, 6354.
- [81] Qin, Y.; Gao, X.; Zhang, H.; Zhang, S.; Zheng, L.; Li, Q.; Mo, Z.; Duan, L.; Zhang, X.; Song, L. *Catal. Today* **2015**, 245, 147.
- [82] Chang, C.-C.; Teixeira, A. R.; Li, C.; Dauenhauer, P. J.; Fan, W. *Langmuir* **2013**, 29, 13943.
- [83] Hibbe, F.; Chmelik, C.; Heinke, L.; Pramanik, S.; Li, J.; Ruthven, D. M.; Tzoulaki, D.; Kärger, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2804.
- [84] Heinke, L.; Kärger, J. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 074501.
- [85] Vattipalli, V.; Qi, X.; Dauenhauer, P. J.; Fan, W. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 7852.
- [86] Sastre, G.; Kärger, J.; Ruthven, D. M. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 7217.
- [87] Sastre, G.; Kärger, J.; Ruthven, D. M. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 19596.
- [88] Combariza, A. F.; Sastre, G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 13751.
- [89] Zimmermann, N. E. R.; Smit, B.; Keil, F. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 18878.
- [90] Bonilla, M. R.; Valiullin, R.; Kärger, J.; Bhatia, S. K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 14355.
- [91] Dai, W.; Scheibe, M.; Li, L.; Guan, N.; Hunger, M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 2469.
- [92] Luo, X. L.; Guo, J. L.; Chang, P. M.; Qian, H. M.; Pei, F.; Wang, W.; Miao, K. K.; Guo, S. F.; Feng, G. D. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, 239, 9.
- [93] Peng, P.; Stosic, D.; Aitblal, A.; Vimont, A.; Bazin, P.; Liu, X.-M.; Yan, Z.-F.; Mintova, S.; Traver, A. *ACS Catal.* **2020**, 10, 6822.
- [94] Qi, X.; Vattipalli, V.; Dauenhauer, P. J.; Fan, W. *Chem. Mater.* **2018**, 30, 2353.
- [95] Gobin, O. C.; Reitmeier, S. J.; Jentys, A.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1171.
- [96] Liu, X.; Wang, C.; Zhou, J.; Liu, C.; Liu, Z.; Shi, J.; Wang, Y.; Teng, J.; Xie, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 8174.

(Zhao, C.)