

沸石分子筛路易斯酸位点的构建、失活及稳定化研究进展

贾伯阳¹, 柳蒙蒙¹, 岳宣宇², 崔燕冉², 陈亚松¹

(1. 中国长江三峡集团有限公司, 湖北 武汉 430000;

2. 浙江大学 生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 精准构建沸石分子筛中的路易斯酸位点(Lewis acid sites, LAS)是提升其催化活性的重要策略之一。然而,在实际反应中,水诱导、中毒、积炭和骨架坍塌等问题会导致LAS被破坏从而催化剂失活。系统综述了LAS的构建方法、失活机制及稳定化策略。通过骨架脱铝(水热、酸碱处理)、金属离子掺杂和缺陷工程可有效构建LAS,其催化活性源于配位不饱和金属中心的缺电子特性。然而,LAS在反应过程中易与水分子配位饱和、发生高温羟基缩合、被积炭覆盖及溶出阳离子等,引起酸强度衰减及结构坍塌从而失活。当前LAS稳定化策略聚焦于:(1)疏水改性(增大硅铝比(物质的量比)、表面功能化)抑制水解反应;(2)结构强化(金属离子掺杂、物理防护层制备和高熵合金构建等)延缓铝物种迁移;(3)多级孔构建提升抗积炭性能;(4)LAS再生。以上策略对于稳定LAS发挥着重要作用。今后,随着表征技术和催化剂制备技术的不断发展,研究人员可精准解析LAS失活机制并构建原子层面抗失活位点。

关键词: 沸石分子筛;路易斯酸位点;疏水改性;结构强化;多级孔构建

中图分类号:TQ426.61;O643.36 文献标志码:A 文章编号:2097-2547(2026)04-038-11

Research progress on construction, deactivation and stabilization of Lewis acid sites in zeolite molecular sieves

JIA Boyang¹, LIU Mengmeng¹, YUE Xuanyu², CUI Yanran², CHEN Yasong¹

(1. China Three Gorges Corporation, Wuhan 430000, Hubei, China; 2. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China)

Abstract: Precise construction of Lewis acid sites (LAS) in zeolite molecular sieves is one of the important strategies to improve their catalytic activity. However, problems such as water induction, poisoning, carbon deposition and skeleton collapse in actual reactions can lead to the destruction and deactivation of LAS. The construction methods, deactivation mechanisms and stabilization strategies of LAS were systematically reviewed. LAS can be efficiently constructed by framework de-alumination (hydrothermal and acid treatment), metal ion doping and defect engineering, and their catalytic activity originates from the electron-deficient property of the coordinating unsaturated metal center. However, LAS are prone to coordination saturation with water molecules, high-temperature hydroxyl condensation, carbon deposition, and cation dissolution during the reaction process, leading to acid strength decay and structural collapse, resulting in deactivation. Current LAS stabilization strategies focus on: (1) Hydrophobic modification (increasing silica-aluminium ratio (molar ratio), surface functionalization) to inhibit hydrolysis; (2) Structural reinforcement (metal ion doping, preparation of physical protective layer and construction of high-entropy alloys) to delay the migration of aluminium species; (3) Hierarchical pore construction to enhance the anti carbon deposition performance; (4) LAS regeneration. Above strategies play an important role in stabilizing LAS. In the future, with the continuous development of characterization technologies and catalyst preparation technologies, researchers can accurately analyze the mechanisms of LAS deactivation and construct atomic level anti-deactivation sites.

Keywords: zeolite molecular sieves; Lewis acid sites; hydrophobic modification; structural reinforcement; hierarchical pore construction

沸石分子筛作为具有规则微孔晶体结构的无机材料,在石油炼制、能源转化及环境催化等领域

展现出不可替代的催化性能,其独特的催化性能源于精准可调的酸性特性(包括酸类型、强度、密度和

收稿日期: 2025-04-29; 修回日期: 2025-05-27。

基金项目: 中国长江三峡集团有限公司科研项目资助(NBWL202200489); 国家资助博士后研究人员计划(GZC20241500)。

第一作者: 贾伯阳(1986—), 博士, 高级工程师, 研究方向为水环境系统治理, E-mail: jia_boyang@ctg.com.cn。

通信作者: 陈亚松(1982—), 博士, 正高级工程师, 研究方向为水环境系统治理, E-mail: chen_yasong@ctg.com.cn。

空间分布)与孔道限域效应的协同作用^[1-3]。核心催化活性来源于布朗斯特酸位点(Bronsted acid sites, BAS)与路易斯酸位点(Lewis acid sites, LAS)的动态协同机制,这种双酸位协同作用主导着烃类裂解、异构化、甲醇制烯烃(MTO)和乙醇制烯烃(ETO)等关键反应进程。从晶体学角度分析,纯硅沸石分子筛骨架呈电中性。通过同晶取代方式将 Si^{4+} 部分置换为 Al^{3+} 时,骨架中形成的局部负电荷需由质子(H^+)补偿形成BAS,其酸性特征取决于Al的拓扑分布规律^[4]。Al在不同晶格位点的取代不仅决定了酸中心的空间排布方式,更通过调控活性位微环境、孔道几何约束、扩散限制效应及邻近位点电子相互作用等^[5],影响反应物吸附取向、中间体稳定化及产物扩散路径,最终实现对催化剂催化活性与产物选择性的精准调控。

在实际催化反应体系中,LAS因不可逆失活导致的催化性能衰减问题已成为制约沸石分子筛催化剂工业应用的关键瓶颈。反应过程中严苛的运行环境(高温、高压和高湿度等)极易引发催化剂烧结、沸石分子筛骨架坍塌等结构劣化现象。具体而言,失活机制呈现多维耦合特性:热力学层面涉及烧结致活性组分团聚及水热环境引发的脱铝或骨架重构;化学层面包含积炭结焦(烃类裂解聚合形成的碳质沉积物覆盖活性位点)、毒物吸附(硫/氮化合物或碱性物质对LAS不可逆中和)以及副反应产物(如多环芳烃)的孔道堵塞效应;机械层面则表现为活性组分流失(挥发/浸出)和颗粒粉化(传质通道受阻)。尤其值得注意的是,多失活路径常呈现协同效应(如高温环境下积炭与烧结并存),导致传统再生手段难以实现催化活性恢复。针对上述挑战,近年来,针对沸石分子筛LAS失活问题,研究者们已制定出如下多种创新性稳定化策略:(1)采用引入疏水钝化层和稀土元素掺杂稳定策略,催化剂稳定性可提高5~20倍;(2)采用活性位点工程,设计核壳包覆体系、构建高熵合金体系等策略可显著提高催化剂抗烧结温度,以及应用原位再生技术,使催化剂经过3~5次再生后催化活性仍然能维持在80%以上^[6-8]。然而,当前的策略多数通过“延缓失效”而非“本质强化”来提升催化剂稳定性。LAS的吉布斯自由能在反应条件下自发趋向失活态,其周围化学环境也在发生不可逆相变。因此,需要详细了解LAS在原子层面的失活机制和当前稳定LAS策略的优劣势,深入理解不同策略对LAS微观环境的调控,这将有助于从本质上提高LAS稳定性。

本文系统综述当前沸石分子筛LAS的失活机制及稳定化策略(图1),对LAS的种类、形成机制和失活机制进行详细介绍,分析各稳定LAS策略的优缺点以及适用条件,提出未来的研究方向,以期为开发新型高稳定性催化剂提供理论支撑。

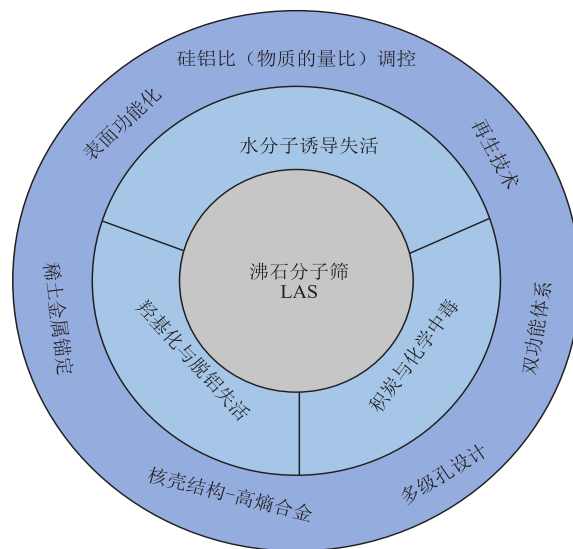


图1 LAS的失活机制及稳定化策略

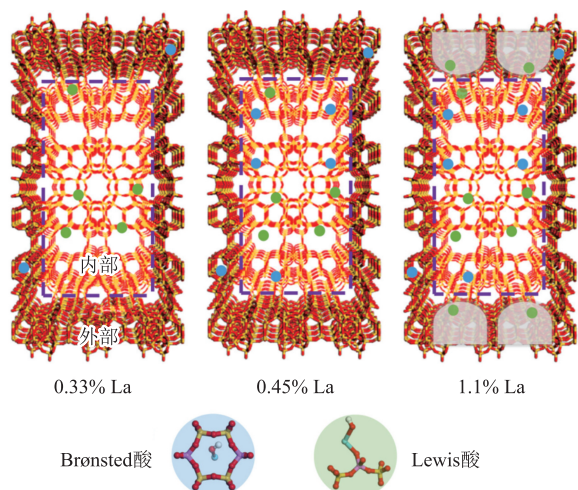
Fig. 1 Inactivation mechanisms and stabilization strategies of LAS

1 沸石分子筛LAS构建

1.1 LAS的形成机制

路易斯酸作为电子对受体,在沸石体系中主要表现为以下3类缺电子中心。(1)骨架脱铝诱导的配位不饱和铝中心:通过水热处理或酸处理断裂 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键,使四配位铝(AlO_4)转化为三配位铝(AlO_3^+), Al^{3+} 中心因未满足配位需求而呈现显著的正电荷特性,形成典型的缺电子中心。例如,H-ZSM-5高温煅烧过程中产生的非骨架铝(EFAI,游离态铝物种)即为重要LAS来源。(2)过渡金属掺杂构建的高价态阳离子中心:通过离子交换或浸渍法引入 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Sn^{4+} 等金属离子,因其氧配位不饱和呈现电子缺位特性^[9]。典型代表Sn-Beta沸石分子筛中,四配位孤立 Sn^{4+} 位点因 $\text{Sn}-\text{O}$ 键的极化效应,金属中心呈现明显的缺电子特性,这种电子缺位状态赋予其优异的糖类异构化催化活性^[10]。(3)缺陷工程构建的配位缺陷位点:脱铝过程中形成的硅羟基巢($\text{Si}-\text{O}$ 空位)暴露配位不饱和铝原子、硅原子,从而构建了新型LAS^[11]。不同铝物种对表面酸碱位点的调控机制见图2。由图2可明晰铝物种结构随反应条件变化的转化路径,从而建立了基于铝物种存在形态的三元分类体系:EFAl、骨架关联铝(Framework-associated aluminum, FAA)和骨架铝(Framework aluminum, FA)。

道或配位不饱和位点,可接受电子对而呈现 Lewis 酸性。研究人员向 Beta 沸石分子筛中引入 Mg^{2+} ,发现 LAS 数量随着 Mg 含量增大而增大,同时催化剂寿命也得到延长,证明 Mg^{2+} 引入后形成新的 LAS 限制了氢转移,从而降低了积炭率^[20]。YANG 等^[21]发现由 La^{3+} 取代 Y^{3+} ,可改变酸性和碱性位点数量,证实离子掺入具有调节 LAS 的作用。La 负载量对 MCM-22 沸石分子筛中 LAS 与 BAS 形成的调控机制见图 3^[22]。当 La 负载量改变时,La 物种的位置及其与沸石分子筛骨架的结合位点随之改变,最终导致 MCM-22 沸石分子筛中 LAS 数量及空间分布呈现显著的负载量依赖性特征。金属氧化物在沸石分子筛表面或孔道内的分散不仅引入了新 LAS,同时通过质子交换或中和作用降低了 Brønsted 酸性强度。碱土金属或过渡金属浸渍可改变 Brønsted 和 Lewis 酸量比,这种结构调变在增强脱氢活性的同时抑制氢转移副反应,显著提升了低碳烯烃选择性。



百分数为质量分数。

图3 La 负载量对 MCM-22 沸石分子筛中 LAS 与 BAS 形成的调控机制^[22]

Fig. 3 Regulatory mechanism of La loadings on formation of LAS and BAS in MCM-22 zeolite molecular sieve^[22]

(3) 表面修饰与功能化构建 LAS。通过化学处理在材料表面引入吸电子基团或调控配位环境,增强金属位点的电子接收能力。2023 年, WANG 等^[23]通过表面吸附有机碱分子,对 Beta 沸石分子筛进行了表面改性,发现有机碱性分子作为保护剂增大了 Al—O 键键长,因此合成的分级 Beta 沸石分子筛具有更多的 LAS。ZHANG 等^[24]使用甲基三氯硅烷和苯基三氯硅烷合成了表面疏水改性的沸石分子筛材料,同样证实 LAS 数量增大。此外,在碳基材料上接枝具有强吸电子性的磺酸基团($-SO_3H$)可协同激活

相邻金属位点(如 Al^{3+} 或 Zr^{4+}),同时通过空间位阻效应暴露低配位金属中心,进一步提升 Lewis 酸性强度^[16,25]。

2 LAS 失活机制

沸石分子筛 LAS 主要通过接受电子对与反应物分子发生相互作用,从而活化反应物、降低反应能垒并调控反应路径。但是在实际催化反应的高温环境中, LAS 往往面临着水分子诱导失活、羟基化和脱铝引起的失活以及积炭和化学中毒,从而导致催化剂失活。

2.1 水分子诱导失活

配位饱和效应是 LAS 失活的核心机制:当水分子等配体占据 LAS 的配位空穴并与金属中心形成稳定配位络合物(如 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$)时,原本处于电子缺位状态的三/四配位金属中心转变为六配位饱和态,完全丧失接受电子对的能力。KWAK 等^[26]在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下通过水热老化制备了 4 种 Cu-沸石催化剂(Cu- β 、Cu-ZSM5、Cu-SSZ-13 和 Cu-Y),发现高温条件下水分子引起 Cu-ZSM-5 和 Cu- β 的配位环境发生了明显变化,并观察到产生了 Cu-铝酸盐物种和 CuO 两种物种,暗示了水分子引起结构破坏导致 LAS 数量不可逆减小。SSZ-70 沸石分子筛经过高温水热处理后,骨架中呈现规整排布的硅空位缺陷位点,其内部包含孤立态 $-SiOH$ 基团,以及由 3 个 Si—O—H 基团组成的巢状结构(该位点通过取代 3 个 Si—O—Si 桥键而形成)(图 4)^[27]。

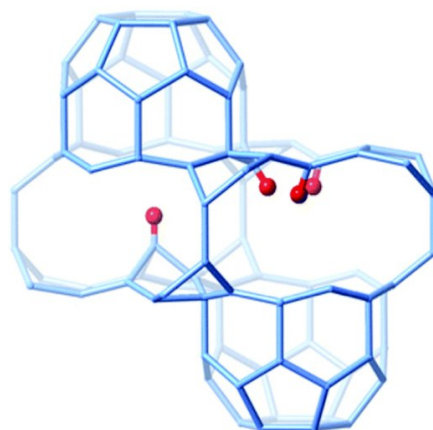


图4 SSZ-70 沸石分子筛示意图^[27]

Fig. 4 Schematic diagram of SSZ-70 zeolite molecular sieve^[27]

2024 年, LIN 等^[9]制备了一系列不同 Y 负载量(质量分数 1%~7%)的 Y-BEA 催化剂,并对其进行了水热处理,随后通过多种表征和动力学测量研究了其结构和催化活性变化。结果表明,水热处理后, Y-BEA 的 LAS 数量减小,酸强度没有变化,酸位滴定、探针

分子的红外光谱和探针反应的动力学测量(丙酮羟醛缩合)均证实了该结果,揭示了高温蒸汽处理过程中水合-重排-冷凝重组诱导的Y-BEA脱羟基化,导致LAS覆盖率下降。

2.2 羟基化与脱铝失活

羟基化与脱铝作用通过破坏沸石分子筛骨架完整性及减小活性位点数量导致LAS失活^[28]。WANG等^[29]发现Al迁移引起催化剂的失活,高温条件下,骨架会被甲醇蒸汽破坏而引起Al脱除,在骨架外形成氧化铝物质。由于沸石分子筛内部硅铝比(物质的量比)失配,产生了新的缺陷位,导致原先因Al产生的LAS失活。高温煅烧或强酸侵蚀可能使骨架中的Al完全脱除,消除具有Lewis酸性的低配位Al³⁺物种,同时结构坍塌会减小缺陷位点数量,或促使非骨架铝物种团聚形成Al₂O₃簇等惰性相,丧失电子对接受能力^[30]。DI等^[31]发现具有孤立Al分布的SSZ-13沸石分子筛在煅烧过程中,骨架经历了脱铝,导致酸性强度和结晶度降低,并且主要通过以下路径减小LAS数量:(1)骨架坍塌破坏配位不饱和Al³⁺位点及缺陷位点;(2)铝物种团聚形成惰性Al₂O₃簇,丧失电子对接受能力;(3)孔道塌陷导致催化剂比表面积降低,物理阻隔反应物与LAS接触;(4)过度脱铝或硅羟基缩合降低骨架稳定性。

2.3 积炭覆盖与化学中毒

2.3.1 积炭覆盖

YAN等^[32]研究发现Zn-Y/ β 沸石分子筛在乙醇

制丁二烯(ETB)过程中的失活源于不同碳链长度不饱和醛/酮的环化反应生成的积炭覆盖了LAS。LI等^[33]制备了ZSM-5/SAPO-34复合沸石分子筛,探究了碳沉积初始期(0~12 h)、过渡期(12~18 h)和稳态期(18~25 h)中失活催化剂的碳沉积形态、位置和主要积炭种类的动态变化。ZHANG等^[34]通过表征证实ZnO/ZrO₂/SiO₂催化剂表面积炭主要分布于外表面与大孔道,直接覆盖ZnO组分的LAS。GONZÁLEZ等^[35]进一步揭示了ZnSiO₃修饰的HfO₂/SiO₂催化剂中,Zn²⁺位点对芳香类积炭前驱体的强吸附是导致催化剂失活的关键机制。综合研究表明,ETB催化剂失活主因在于LAS引发的醛/酮过度羟醛缩合反应生成积炭。同时,传质限制(孔道阻塞或积炭覆盖)阻碍反应物向Al³⁺、金属团簇等酸活性中心扩散,引发局部反应物耗竭与副产物富集,诱导过度脱氢或缩合副反应,不断形成积炭导致孔道阻塞而引起LAS失活^[36]。

沸石分子筛的甲醇制烯烃催化性能和积炭引起的催化剂失活分析结果见图5^[37]。由图5(a)可知,甲醇制烯烃反应中积炭引起的催化剂失活经历了3个阶段:种子(甲基苯物种)、生长(芳香环延伸为多环芳烃)和聚集(多环芳烃的交联)。最终,形成的多碳化合物难以挥发,阻塞到催化剂表面从而覆盖活性位点,引起LAS快速失活(图5(b))。通过热重分析和色谱分析,可以探究积炭的分解温度和积炭的详细种类(图5(c)和图5(d))。

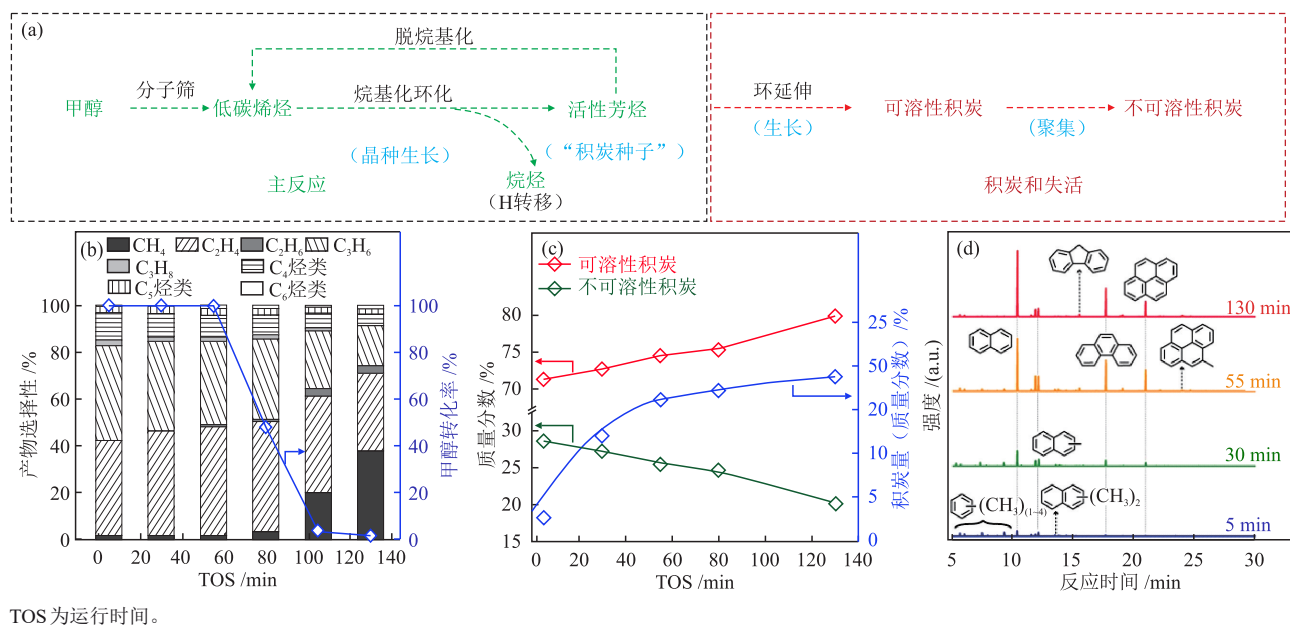


图5 沸石分子筛的甲醇转化催化性能和积炭引起的失活分析结果^[37]

Fig. 5 Catalytic performances of zeolite molecular sieves for methanol conversion and analysis results of deactivation caused by carbon deposition^[37]

2.3.2 化学中毒

WANG等^[39]总结了易造成沸石分子筛毒化的分子,包括 SO_2 、碱金属、碱土金属和磷。HAMMERSHØI等^[39]将Cu-CHA催化剂暴露于 SO_2 中,发现 SO_2 会导致LAS不可逆失活,从而影响催化剂的使用寿命。含硫物质通常会与活性位金属形成硫酸盐,或者产生硫酸从而对活性中心和沸石分子筛框架产生影响,导致LAS不可逆失活。LIU等^[40]系统地研究了各种钾盐的毒性效应,如 K_2CO_3 、 K_3PO_4 和 K_2SO_4 对Cu-SSZ-13的影响,发现 K^+ 扩散到Cu-SSZ-13中,然后通过与 H^+ 交换形成 $\text{Si}-\text{O}(\text{K})-\text{Al}$,分离出 Cu^{2+} ,导致BAS和孤立 Cu^{2+} 数量减小。

催化剂中LAS失活通常是由多种因素引起,如水分子诱导的LAS失活通常伴随着脱铝以及积炭。值得注意的是,高温下水蒸气引起的LAS失活通常是不可逆的,因为局域LAS的结构会被破坏。

3 LAS稳定化策略

针对LAS面临的失活问题,当前已经探究出多种策略用于稳定LAS。通过对催化剂表面进行疏水改性、金属掺杂、多级孔设计、构建物理防护层和高熵合金以及再生等方式提高催化剂的耐水性、结构稳定性、抗积炭和抗中毒性。

3.1 疏水改性

3.1.1 表面功能化

通过化学气相沉积或液相嫁接(长链烷基、氟化烃或硅酮涂层)在沸石分子筛表面接枝疏水基团可构建疏水屏障^[41]。2025年,SUSANTI等^[42]利用有机硅烷(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)对沸石分子筛表面进行了疏水改性,发现该疏水层可阻止水分子向LAS表面渗透,抑制水解反应,因此该沸石分子筛在热液态水中表现出更强的稳定性。以全氟烷基链修饰为例,其通过氟-氟相互作用形成致密疏水网络,有效保护开放金属位点(如 Cu^{2+})^[43]。柔性链段(聚乙二醇等)则可通过构象调整允许小分子底物进入而阻隔大分子杂质,如介孔氧化铝表面修饰环糊精后,其空腔可选择性地使小分子醇类接触 Al^{3+} 位点,而大体积吡啶衍生物被有效阻隔^[44]。在活性位点周围引入大体积基团(树枝状聚合物、杯芳烃或冠醚衍生物等)形成“分子栅栏”,可阻止强碱性物质(胺类、 OH^- 等)接近LAS中心(图6),避免稳定失活配合物的形成^[45]。

目前,通常通过浸渍法处理沸石分子筛以获得疏水性。值得注意的是,硅烷化试剂容易水解,从

而覆盖催化剂的活性中心。但在改性过程中,硅烷化试剂的用量大,难以回收且容易污染环境。除此之外,这种方式不利于催化剂在高温煅烧条件下的再生,如产生积炭后进行除碳再生,这些烷基和芳基往会被氧化分解。因此,需探究一种更清洁、高效的方法进行疏水改性,以制备具有高活性和高转化率的催化剂。

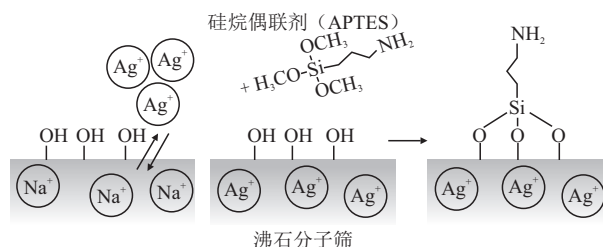


图6 胺功能化沸石分子筛示意图^[45]

Fig. 6 Schematic diagram of amine functionalized zeolite molecular sieves^[45]

3.1.2 增大硅铝比

通过降低骨架铝含量与增强结构稳定性可抑制LAS失活^[46]。对于铝硅酸盐沸石分子筛,硅铝比可以极大地影响其亲水-疏水性质, Al^{3+} 的存在对水分子的吸附有较大影响。在水分子存在下, $\text{Al}-\text{O}$ 键容易形成,从而使沸石分子筛具有亲水性^[47]。因此,硅铝比越小,沸石分子筛亲水性越强;相反,硅铝比越大,沸石分子筛疏水性越强。MENG等^[48]通过后处理方法合成了系列改性HZSM-5沸石,发现使用盐酸和磷酸可以很好地去掉部分铝,以增大硅铝比来增强疏水性。除了酸法脱铝、碱处理和气相法,高温水热法也可用于脱铝。YIN等^[49]通过高温水热处理改性Y沸石,制备了NaY沸石(硅铝比为12.41),发现NaY沸石的疏水性指数增大到10.059。但是,过度脱铝会导致部分酸的损失从而降低催化活性。为了权衡稳定性与活性的关系,在脱铝过程中要仔细调控脱铝程度。

3.2 金属掺杂

稀土锚定效应指通过离子交换将稀土元素锚定于沸石分子筛骨架,利用其高电荷密度与强极化能力增强骨架刚性,抑制铝物种迁移^[50]。稀土离子(La^{3+} 、 Ce^{3+} 等)与骨架铝形成局部电荷补偿网络,通过电子诱导效应降低LAS的水诱导脱除概率,同时削弱活性位点对水分子的亲和力,使酸中心在高温水热环境中保持结构完整性与催化活性^[51]。2022年,HU等^[52]采用离子交换法制备了稀土改性HZSM-5沸石,研究了不同稀土元素种类、改性温度、pH值和

稀土含量对所制备沸石结构稳定性的影响。结果表明,稀土改性并未改变沸石的晶体结构,而Sm的引入极大提高了结构稳定性。RYOO等^[50]研究发现La掺杂催化剂在连续20 d甲醇制烯烃反应中表

现出最优稳定性(图7),其丙烯选择性稳定维持在90%以上,较未改性体系提升2.3倍。因此,利用稀土金属锚定是提高催化剂稳定性的一种有效策略。

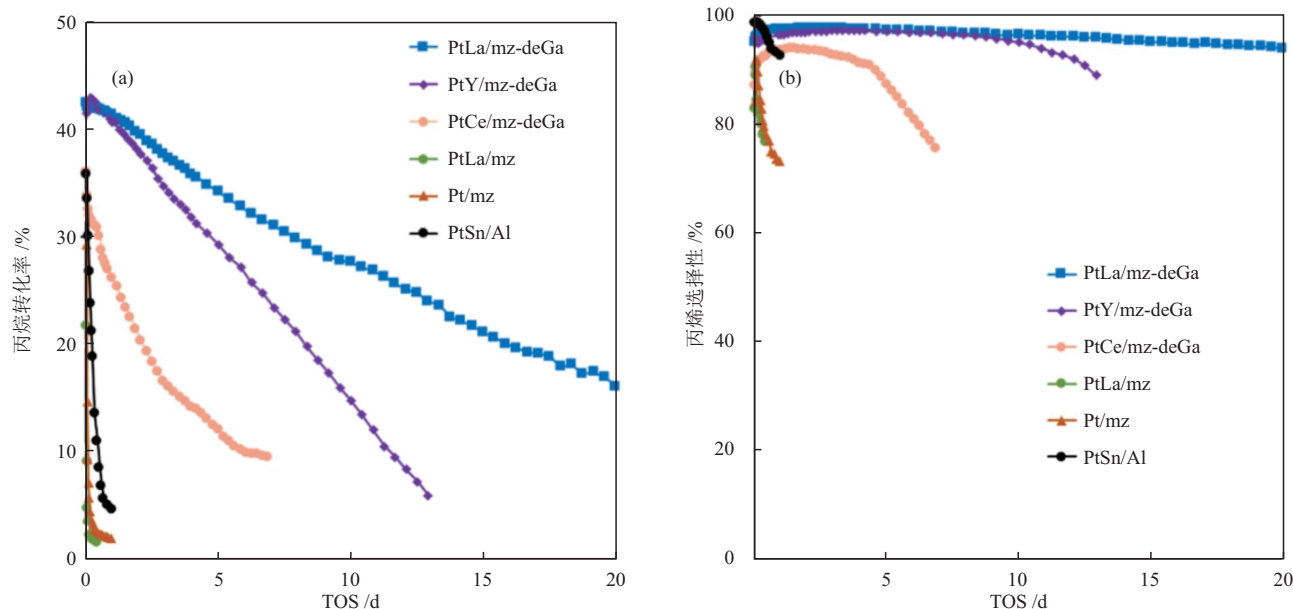


图7 催化剂作用下丙烷转化率(a)和丙烯选择性(b)随运行时间的变化^[50]

Fig. 7 Variation of propane conversion rates (a) and propylene selectivities (b) with operating time with catalysts^[50]

3.3 多级孔和双功能催化体系构建

3.3.1 多级孔

通过构建多尺度孔道体系可实现LAS稳定化^[53]。引入介孔/大孔结构可减小微孔传质阻力,缩短反应物在活性位点附近的停留时间,抑制局部水分子/副产物富集对LAS的侵蚀。该结构设计还能分散机械应力,抑制水热条件下的骨架坍塌。FELICZAK-GUZIK等^[54]在多级孔ZSM-5上负载了质量分数为3%的Ni,发现优化的NiO/Ni²⁺分布与增强的金属-载体相互作用使积炭量减小40%(质量分数)。介孔壁的疏水修饰(碳涂层等)可削弱水分子对LAS的亲核攻击,维持其配位不饱和性与催化耐久性。WU等^[55]构建了SAPO-34/ZSM-5复合沸石分子筛,发现该沸石分子筛形成了丰富的介孔层状孔结构,在甲醇制烯烃反应中表现出优异的抗积炭性能,这种多级孔结构可以避免烯烃二次反应,从而降低积炭率。LIN等^[56]合成了具有中空结构的H-TS-1沸石分子筛,空心结构的引入提高了催化剂的传质能力,从而减少了积炭形成。因此,合理设计孔道结构,加快传质可以有效降低积炭。但是,需探究反应过程中存在的积炭步骤,选择性调控以降低该步骤积炭的可能性。同时,多级孔的设计较

为复杂,尤其是较大孔沸石分子筛的设计,仍然需要发展全新的沸石分子筛制备方法以更为简便地制备多级孔材料。

3.3.2 双功能催化体系

通过金属活性位点(Pt、Pd)与LAS的协同互补效应可实现LAS稳定化^[57]。金属位点优先活化氢物种或促进氧化还原,分担反应链中的高能垒过程,减小LAS因强极性中间体(水、羧酸)持续暴露导致的失活风险。金属-酸界面电荷转移可调控LAS电子密度,增强其抗水解性能。除此之外,还需调节反应温度、反应压力和空速,并稀释进料。该策略偏向工艺参数调整,需要根据实验情况摸索。然而,该策略通常只能减缓积炭速率,并不能消除积炭。

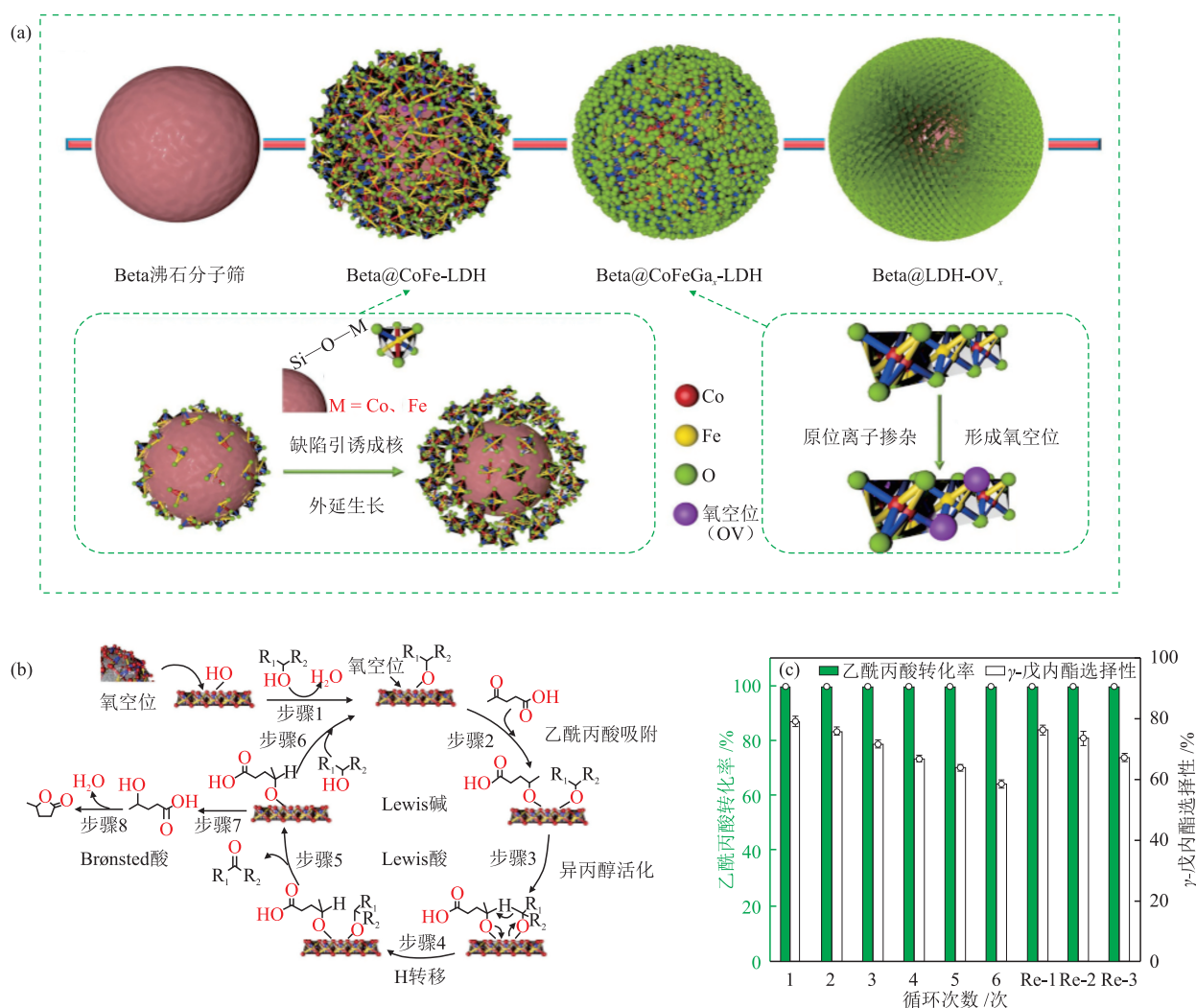
3.4 物理防护层和高熵合金构建

3.4.1 物理防护层

可通过物理防护层与界面协同效应稳定LAS,例如采用SiO₂、碳层或金属氧化物等惰性壳层包覆沸石分子筛内核,形成热力学稳定屏障^[58]。多级结构Beta@CoFe-LDH-OV_{0.15}核壳催化剂(LDH为层状双金属氢氧化物,OV为氧空位)的构建过程与构效关系见图8^[59]。由图8(a)和图8(b)可知,以Beta沸石分子筛

为核,经过多步包覆策略制备的 Beta@CoFe-LDH-OV_{0.15}核壳催化剂具有稳定的LAS,可有效活化乙酰丙酸催化转化生成 γ -戊内酯。当Beta沸石分子筛包覆LDH后,乙酰丙酸转化率、 γ -戊内酯选择性和催化剂稳定性均得到提升(图8(c)),说明该结构可抑制高温下水分子渗透与铝物种迁移,同时通过限域效应维持内核骨架刚性。核壳界面电荷转移可

调节LAS电子密度,削弱其与极性分子的强相互作用。如CoFe-LDH@Beta核壳沸石分子筛在Fenton反应中,壳层有效阻隔了羟基自由基对内核LAS的氧化侵蚀,其Fe³⁺位点稳定性较未包覆壳层的CoFe-LDH提升了4.1倍,循环使用10次后活性保持率超过90%。需要注意的是,包覆壳层同样会阻碍传质,从而对催化剂催化活性产生影响。



Re-1、Re-2和Re-3代表催化剂再生后,分别再循环一次、两次和三次。

图8 Beta@CoFe-LDH-OV_{0.15}核壳催化的构建过程与构效关系^[59]

Fig. 8 Construction process and structure-activity relationship of Beta@CoFe-LDH-OV_{0.15} core-shell catalyst^[59]

3.4.2 高熵合金

近年来,随着高熵合金纳米颗粒的成功制备,研究人员对高熵合金不断深入研究,发现其展现出良好的稳定性和活性。2024年,SUN等^[60]总结了高熵合金的制备方法,并分析了各方法优缺点。高熵合金有望降低高温、水蒸气和其他分子毒化的影响。高熵合金凭借其多元素协同效应与结构稳定性,可在沸石分子筛孔道内均匀分散为纳米颗粒。

这些颗粒经煅烧后,可与沸石骨架通过LAS形成强相互作用。MA等^[61]制备了CrMnFeCoNi高熵氧化物,发现纳米晶体氧化物表面产生了氧空位,并形成了LAS,得益于多种金属协同作用形成的稳定结构,该催化剂在加氢反应中经过7次循环,催化活性由80%降低至60%左右,经过再生可恢复至初始活性。催化活性的降低主要原因为积炭,而纳米晶体结构则可保持良好的稳定性。虽然理论上对于沸

石分子筛负载高熵合金稳定LAS可行,但是制备方法存在困难。大多数高熵合金需要在高温还原气氛条件下制备,而沸石分子筛骨架是否能承受这样苛刻的环境还有待进一步观察。

3.5 LAS再生

LAS再生可采用物理-化学协同方法实现。再生方法包括空气煅烧和水蒸气处理,可去除有机污染物并部分恢复LAS结构完整性。BAYATI等^[62]将失活的3A沸石通过热处理去除了焦炭,发现在550 °C高温煅烧后,催化剂结构保持不变,并且积炭得到有效去除。在空气中,煅烧通常是指去除积炭,若是骨架坍塌、结晶度降低和活性组分流失则很难再生。PURDY等^[63]制备了Cu-Zn-Y/deAlBeta沸石分子筛催化剂,发现在反应过程中Cu会烧结聚集,从而减小LAS数量,并且堵塞孔道。而在再生阶段,在空气中煅烧,Cu纳米颗粒转变为原子态Cu重新分散到沸石分子筛的孔道内,实现了催化剂活性再生。除了物理煅烧,还可以使用化学试剂进行处理,如沸石分子筛结晶度降低、孔道坍塌,可以利用模板试剂再次水热制备。然而,这种方法经济性较低,在工业应用中难以应用。

尽管当前采取了多种稳定策略,有效提升了LAS的稳定性,然而,无法从根本上解决LAS失活。目前,仅能延缓LAS失活速率,若从根本上解决该问题,需要深入理解各策略的稳定机制,尤其是在原子层面进行剖析,这依赖于表征技术不断突破和催化剂制备手段精细化。

4 结语与展望

沸石分子筛中LAS的精准构建与稳定化是提升其催化性能的关键。本文系统梳理了当前LAS的主要构建策略(沸石分子筛预处理、金属离子掺杂、表面修饰和功能化)及其在复杂反应环境中的失活机制(水分子诱导、羟基化和脱铝、积炭和化学中毒等),并总结了催化剂疏水改性、金属掺杂、多级孔和双功能催化体系构建、物理防护层和高熵合金构建以及LAS再生技术的进展。

现有研究面临以下挑战:(1)研究人员缺乏对微观原子层面的LAS失活机制更加深入的理解,不同催化条件下LAS与反应物分子的相互作用仍然需要借助更加精密的原位表征手段探究;(2)当前的稳定策略只能延缓LAS失活速率,难以从根本上解决LAS失活问题;(3)稳定LAS较为复杂。

未来研究可从以下方面入手,以实现沸石分子

筛催化剂LAS高效稳定,为绿色化工助力:(1)采用更加先进的表征手段从原子层面解析LAS失活原因,结合人工智能及理论计算,预测LAS失活路径和机制;(2)构建稳定的局域LAS,结合当前的策略先从宏观层面入手,不断深入,发展更加精细的催化剂制备手段,用以构建高稳定LAS催化剂;(3)精准构建多级孔结构,选取合适的包覆层提高催化剂稳定性、耐水性、抗积炭性和抗中毒性;(4)发展绿色高效的再生技术,从LAS失活机制入手,探寻最佳的LAS再生条件,如溶剂分子修复、气氛修复等技术,实现LAS的高效修复。

参考文献

- [1] HUANG M M, KALIAGUINE S, AUROUX A. Lewis basic and Lewis acidic sites in zeolites [M]//BONNEVIOT L, KALIAGUINE S. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 1995: 311-318.
- [2] 陈磊,陈丽娜,田李嘉,等.沸石分子筛掺杂催化剂的制备及其催化合成绿色甲醇研究[J].世界农药,2024,46(11): 34-38.
CHEN L, CHEN L N, TIAN L J, et al. Study on the preparation of molecular sieve cerium-doped catalyst and its catalytic synthesis of green methanol [J]. World Pesticide, 2024, 46(11): 34-38.
- [3] RAVI M, SUSHKEVICH V L, VAN BOKHOVEN J A. Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites [J]. Nature Materials, 2020, 19(10): 1047-1056.
- [4] WEI Y Z, FENG J Y, GUAN B Y, et al. Structural engineering of hierarchical zeolite-based catalysts [J]. Accounts of Materials Research, 2024, 5(7): 857-871.
- [5] BUSCA G. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 254: 3-16.
- [6] 姚晖,井萌萌,王闻年,等.多级孔TS-1沸石分子筛的有机硅烷化改性及其在烯丙基氯环氧化反应中的应用[J].现代化工,2025,45(S1): 239-244.
YAO H, JING M M, WANG W N, et al. Silylation modification of hierarchical porous TS-1 molecular sieve and its application in allyl chloride epoxidation reaction [J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(S1): 239-244.
- [7] 张莹,焦念明,张凯伦,等.ZSM-5性能调控及其催化裂解石油轻组分研究进展[J].应用化工,2022,51(5): 1433-1438.
ZHANG Y, JIAO N M, ZHANG K L, et al. Research progress on modification of ZSM-5 and its catalytic performance in cracking of light components in petroleum [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(5): 1433-1438.
- [8] 王凤兰,徐亚荣,魏书梅,等.P、Mg改性HZSM-5沸石分子筛催化甲醇耦合抽余油制低碳烯烃[J].工业催化,2025,33(4): 66-72.
WANG F L, XU Y R, WEI S M, et al. P, Mg modified HZSM-5 molecular sieves catalyzed methanol coupled raffinate oil to produce low carbon olefins [J]. Industrial Catalysis, 2025, 33(4): 66-72.
- [9] LIN F, LI M J, PURDY S C, et al. Restructuring of the

- Lewis acid sites in Y-modified dealuminated Beta-zeolite by hydrothermal treatment [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(20): 15250-15264.
- [10] YUE Y Y, FU J, WANG C M, et al. Propane dehydrogenation catalyzed by single Lewis acid site in Sn-Beta zeolite [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 395: 155-167.
- [11] RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ A, DI IORIO J R, PARIS C, et al. Selective active site placement in Lewis acid zeolites and implications for catalysis of oxygenated compounds [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(37): 10225-10235.
- [12] HUBER P, STUDDT F, PLESSOW P N. Reactivity of surface Lewis and Brønsted acid sites in zeolite catalysis: A computational case study of DME synthesis using H-SSZ-13 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(13): 5896-5905.
- [13] GRIFONI E, PICCINI G, LERCHER J A, et al. Confinement effects and acid strength in zeolites [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 2630.
- [14] ZHANG Q, GAO S Q, YU J H. Metal sites in zeolites: Synthesis, characterization, and catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(9): 6039-6106.
- [15] SUTTIPAT D, YUTTHALEKHA T, WANNAPAKDEE W, et al. Tunable acid-base bifunction of hierarchical aluminum-rich zeolites for the one-pot tandem deacetalization-henry reaction [J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(10): 1503-1507.
- [16] QIN Z X, HAFIZ L, SHEN Y F, et al. Defect-engineered zeolite porosity and accessibility [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(7): 3621-3631.
- [17] SILAGHI M C, CHIZALLET C, SAUER J, et al. Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 339: 242-255.
- [18] YANG L Z, LIU Q L, HAN R, et al. Confinement and synergy effect of bimetallic Pt-Mn nanoparticles encapsulated in ZSM-5 zeolite with superior performance for acetone catalytic oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121224.
- [19] XU J, WANG Q, DENG F. Metal active sites and their catalytic functions in zeolites: Insights from solid-state NMR spectroscopy [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(8): 2179-2189.
- [20] NAVARRO DE MIGUEL J C, LI T, ALMEIDA J N, et al. Impact of lewis acid sites on the catalyst lifetime for methanol-to-hydrocarbons over Mg-dealuminated BEA zeolite [J]. *ChemCatChem*, 2025, 17(13): e202500151.
- [21] YANG Y, SUN Y R, LU G X, et al. From Lewis acid to Lewis base by La³⁺-to-Y³⁺ substitution in α -YB₅O₉: Local structure modification induced Lewis basicity [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(13): 3554-3558.
- [22] LI Y X, LI X Y, ZHANG H T, et al. Tuning the spatial distribution and chemical nature of acid sites in MCM-22 zeolite by atomically dispersed lanthanum species for alkylation of 2-methylnaphthalene [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(2): 623-638.
- [23] WANG Z X, LU P, LI S S, et al. A surface modification strategy to prepare hierarchical Beta molecular sieves for glucose dehydration [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(38): 13507-13516.
- [24] ZHANG P B, ZHOU Y, FAN M M, et al. Catalytic performance of PdCl₂/Cu-HMS: Influence of hydrophobicity and structure of molecular sieves [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 295: 50-53.
- [25] 罗时万. 表面修饰的纯硅基沸石分子筛吸附多环芳烃的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.
- LUO S W. Study on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by surface-modified pure silica-based molecular sieves [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2022.
- [26] KWAK J H, TRAN D, BURTON S D, et al. Effects of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 287: 203-209.
- [27] SMEETS S, BERKSON Z J, XIE D, et al. Well-defined silanols in the structure of the calcined high-silica zeolite SSZ-70: New understanding of a successful catalytic material [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(46): 16803-16812.
- [28] LI S H, ZHENG A M, SU Y C, et al. Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(36): 11161-11171.
- [29] WANG L X, GAO X Z, QU Y P, et al. Facile activation approach of steam-deactivated ZSM-5 zeolite for light olefin production in catalytic cracking reactions [J]. *Fuel*, 2025, 384: 133957.
- [30] GUILLEN D P, MONSON A, URBAN-KLAEHN J. Sintering study of digital light process printed zeolite by positron, thermogravimetric and X-ray techniques [J]. *Next Materials*, 2024, 3: 100066.
- [31] DI W, HO P H, ACHOUR A, et al. CO₂ hydrogenation to light olefins using In₂O₃ and SSZ-13 catalyst—Understanding the role of zeolite acidity in olefin production [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 72: 102512.
- [32] YAN T T, YANG L, DAI W L, et al. On the deactivation mechanism of zeolite catalyst in ethanol to butadiene conversion [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 367: 7-15.
- [33] LI J B, YANG B M, LI N, et al. Investigation on deactivation periods of ZSM-5/SAPO-34 catalyst in MTA reaction: Carbon deposition behavior [J]. *Fuel*, 2025, 395: 135207.
- [34] ZHANG M H, TAN X C, ZHANG T, et al. The deactivation of a ZnO doped ZrO₂-SiO₂ catalyst in the conversion of ethanol/acetaldehyde to 1,3-butadiene [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(59): 34069-34077.
- [35] GONZÁLEZ G M C, MURCIANO R, PERALES A L V, et al. Ethanol conversion into 1,3-butadiene over a mixed Hf-Zn catalyst: A study of the reaction pathway and catalyst deactivation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 570: 96-106.
- [36] BUKHTIYAROVA M V, ECHEVSKII G V. Coke formation on zeolites Y and their deactivation model [J]. *Petroleum Chemistry*, 2020, 60(4): 532-539.
- [37] WANG N, ZHI Y C, WEI Y X, et al. Molecular elucidating of an unusual growth mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in confined space [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1079.

- [38] WANG F L, WANG P L, ZHANG J, et al. Deactivation mechanisms and anti-deactivation strategies of molecular sieve catalysts for NO_x reduction [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(3): 108800.
- [39] HAMMERSHØI P S, JENSEN A D, JANSSENS T V W. Impact of SO₂-poisoning over the lifetime of a Cu-CHA catalyst for NH₃-SCR [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 104-110.
- [40] LIU L P, WU X D, MA Y, et al. Potassium deactivation of Cu-SSZ-13 catalyst for NH₃-SCR: Evolution of salts, zeolite and copper species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123080.
- [41] VASSYLYEV O, CHEN J, HALL G S, et al. Efficient surface functionalization of zeolites via esterification [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 92(1): 101-108.
- [42] SUSANTI Y, MAGHFIRAH A, FAJAR A T N, et al. Hydrophobic HY zeolite with enhanced stability in hot liquid water [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2025, 22(2): 397-405.
- [43] CHEN G R, HAN J, NIU Z J, et al. Regioselective surface assembly of mesoporous carbon on zeolites creating anisotropic wettability for biphasic interface catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(16): 9021-9028.
- [44] BRÜHWILER D, CALZAFERRI G. Selective functionalization of the external surface of zeolite L [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2005, 8(3/4): 391-398.
- [45] HANIM S A M, MALEK N A N N, IBRAHIM Z. Amine-functionalized, silver-exchanged zeolite NaY: Preparation, characterization and antibacterial activity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 121-30.
- [46] 朱怡, 汪莹莹, 王鹏飞. 高硅铝比 ZSM-5 沸石分子筛的制备及甲苯吸附性能研究[J]. *上海化工*, 2025, 50(1): 6-11.
ZHU Y, WANG Y Y, WANG P F. Synthesis and toluene adsorption performance of ZSM-5 zeolite with high silica-alumina ratio [J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2025, 50(1): 6-11.
- [47] SOLTANI S, ZAMANIYAN A, DARIAN J T, et al. The effect of Si/Al ratio of ZSM-12 zeolite on its morphology, acidity and crystal size for the catalytic performance in the HTO process [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(8): 5380-5389.
- [48] MENG X, LIAN Z T, WANG X, et al. Effect of dealumination of HZSM-5 by acid treatment on catalytic properties in non-hydrocracking of diesel [J]. *Fuel*, 2020, 270: 117426.
- [49] YIN T, MENG X, JIN L P, et al. Prepared hydrophobic Y zeolite for adsorbing toluene in humid environment [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 305: 110327.
- [50] RYOO R, KIM J, JO C, et al. Rare-earth-platinum alloy nanoparticles in mesoporous zeolite for catalysis [J]. *Nature*, 2020, 585(7824): 221-224.
- [51] CHENG J C, HUA X L, ZHANG G H, et al. Synthesis of high-crystallinity zeolite A from rare earth tailings: Investigating adsorption performance on typical pollutants in rare earth mines [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 468: 133730.
- [52] HU Q L, ZHANG P C, SHI Z B, et al. Effects of rare earth modifications on structural stability of HZSM-5 zeolite [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2022, 228(1): 230-237.
- [53] GUIMARÃES A C P, COELHO L R F, SILVA A A A, et al. Dry reforming of methane over Ni catalysts supported on hierarchical ZSM-5 and USY zeolites [J]. *Catalysis Today*, 2025, 447: 115159.
- [54] FELICZAK-GUZIK A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 259: 33-45.
- [55] WU H, LIU F, YI Y, et al. Catalytic and deactivated behavior of SAPO-34/ZSM-5 composite molecular sieve synthesized by in-situ two-step method [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 1844-1853.
- [56] LIN M S, SU Z Y, MA W H. Effect on the introduction of hollow structure on Au/TS-1 to improve the stability for propylene epoxidation [J]. *Chemical Physics*, 2024, 581: 112259.
- [57] 刘世君, 蒋倩, 陈晓丽, 等. Fe₂O₃ + HZSM5 双功能催化剂的制备及其费托合成催化性能[J]. *新能源进展*, 2025, 13(2): 223-229.
LIU S J, JIANG Q, CHEN X L, et al. Preparation of Fe₂O₃ + HZSM5 bifunctional catalysts and its catalytic performance for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2025, 13(2): 223-229.
- [58] LE T T, CHAWLA A, RIMER J D. Impact of acid site speciation and spatial gradients on zeolite catalysis [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 391: 56-68.
- [59] GAO M K, YANG G J, HE G Y, et al. Integrating zeolite and layered double hydroxide for highly selective catalytic production of γ -valerolactone [J]. *CCS Chemistry*, 2023, 6(3): 652-662.
- [60] SUN X Y, SUN Y G. Synthesis of metallic high-entropy alloy nanoparticles [J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(9): 4400-4433.
- [61] MA M S, LI L P, TIAN G, et al. Creation of surface frustrated Lewis pairs on high-entropy spinel nanocrystals that boosts catalytic transfer hydrogenation reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144291.
- [62] BAYATI B, MOAFI Z, ARAD A, et al. Comprehensive investigation of regeneration and performance of deactivated molecular sieves: Experimental characterization and molecular simulation analysis [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2025, 214: 360-368.
- [63] PURDY S C, COLLINGE G, ZHANG J Y, et al. Dynamic copper site redispersion through atom trapping in zeolite defects [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(12): 8280-8297.