

“非经典”分子筛——物质高效分离新技术研究综述

李鹤林^{1,†}, 段陈阳^{1,†}, 王翊冰^{1,†}, 魏敬轩^{2,†}, 卞江^{1,*}

¹ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

² 北京大学元培学院, 北京 100871

摘要: 分子筛是一种具有孔道结构, 能够选择性分离小分子的固体物质。经典的分子筛已经得到深入而透彻的研究, 但还存在局限性, 如无法分离物理性质相似的物质等。近年来, 科学家开始关注“非经典”的物质分离方法, 取得的成果包括多孔薄膜、多孔液体以及笼形分子等, 其中有些方法或能大大降低工业生产的成本, 甚至对社会经济发展带来重大影响。本文即对这些新兴的方法进行一一讨论, 并对该领域的研究进行展望。

关键词: 分子筛; 物质分离; 多孔薄膜; 多孔液体; 笼形分子

中图分类号: G64; O6

Non-classical Molecular Sieves: A Review on Novel Methods of Efficient Chemical Separation

Helin Li^{1,†}, Chenyang Duan^{1,†}, Yibing Wang^{1,†}, Jingxuan Wei^{2,†}, Jiang Bian^{1,*}

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

² Yuanpei College, Peking University, Beijing 100871, China.

Abstract: Molecular sieves, a type of material with porous structure, are able to separate small molecules. Classical molecular sieves have been investigated thoroughly, but they have limitations as well. For example, they are unable to separate chemicals with similar physical properties. In recent years, scientists have begun to focus on “non-classical” methods for chemical separation. Many achievements have been made, such as microporous membranes, porous liquid and cage-like molecules. Some of these methods may greatly reduce the cost of industrial production and even have a great influence on social and economic development. In this review, the novel methods are discussed, and the development trend of this research field is provided.

Key Words: Molecular sieve; Chemical Separation; Microporous membrane; Porous liquid; Cage-like molecule

物质的分离与提纯是化学发展史上的经典课题, 它关系到化学药物能否精准治疗, 化学材料和日用品是否对人类无害等关乎人们生活与健康的问题。无数化学家为之做出了努力, 从简单的过滤、蒸馏、结晶、萃取到色谱分离法、反萃取法, 再到外消旋体拆分、动力学拆分、酶拆分等, 无一不蕴含着化学家的智慧。可以说, 物质的分离与提纯关系到人们的生命健康和生活质量, 为化学理论的广泛应用铺下道路, 也为进一步的探索与发现打下基础。

分子筛是一种人工合成的, 具有选择性吸附与筛选功能的颗粒状固体物质, 其化学本质常为水

收稿: 2023-02-10; 录用: 2023-04-26; 网络发表: 2023-06-09

[†]2022级本科生

*通讯作者, Email: bj@pku.edu.cn

合硅铝酸盐或复合金属氧化物。其与沸石的结构类似,具有一定直径的孔道结构。对于水分子、醇类溶剂分子等,只要分子尺寸小于分子筛孔道尺寸,小分子就可以进入分子筛孔道,被分子筛吸附。经典分子筛的孔径尺度具有均一性:晶态分子筛常含有2 nm以下的孔径(被称为微孔),其孔径尺寸是化学键尺度上的均一;常见的介孔分子筛,如MCM-41、SBA-15,其孔径尺寸是介观尺度上的均一。经典分子筛的优势在于分离操作简便,只需投入固体然后过滤;使用后易回收并重复利用;分离除杂较完全。目前,分子筛已在化学化工领域有广泛的应用,如作为干燥剂处理空气或某些液体,作为某些化学反应的催化剂和脱水剂,作为物质分离的简易工具等^[1]。

随着科技的发展,人们发现传统分子筛无法分离物理性质相似的物质(如氢气与氦气、有机同分异构体等),只能除去水、乙醇等特定物质,具有一定的局限性,所以对于“非经典”分子筛的研究在科学界拉开了帷幕。研究中发现的“非经典”分子筛,包括多孔薄膜、多孔液体以及笼形分子等,它们都具有特异性结合某种特定分子并高效分离不同物质的性质,能够显著简化气体分离的操作,具有重要的实用意义。本文聚焦于这些“非经典”分子筛的合成、性质等研究进展,分析其在物质分离等领域的应用,并探讨和展望该领域未来可能的发展趋势。

1 无机多微孔薄膜分离法

1990年,大连化学物理研究所的Zhu等利用中空纤维薄膜从含40%–60% H₂的混合气体中回收了高达85%的H₂^[2]。此后,对无机多微孔薄膜的研究迅速发展,研究者们把各类不同的无机材料做成薄膜,并用这些薄膜材料分离氢气,取得了令人瞩目的成果。

1.1 沸石型薄膜

经典的分子筛容易制成颗粒状或粉末状,只能吸附少量相应孔径的小分子,而不能满足两种大量物质的分离要求。沸石型薄膜是指硅铝氧化物通过沉积法得到的薄膜,在制备工艺和应用范围等方面有别于经典的沸石分子筛,具有耐高温、高强度的特点,能够胜任气体分离的工作。常用的合成方法包括原位沉积法和二次生长法等。原位沉积法指在水热条件下,将支持物浸入溶液中,使薄膜沉积在支持物的表面。这种方法需要严格控制条件,且此时晶体的生长和成核同时发生,成膜的效率较低。更为广泛应用的方法是二次生长法,这种方法通过在晶体生长过程中抑制成核,能够更好地控制沸石结构的形成。该方法包括先化学合成沸石晶核,并将其附着在氧化铝或金属支持物表面上,再使其在水热条件下生长,最后使其陈化形成较为稳定的膜结构^[3]。通过这种方法成功合成的沸石薄膜已经有很多种,包括LTA、CHA、MFI、DDR以及FAU等。

然而,在支持物表面沉积以上几种沸石薄膜时,沸石薄膜可能会出现裂缝、针孔、晶粒间空隙等缺陷。研究人员在弥补缺陷这方面也做出了努力,2010年,Caro等利用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)在沸石薄膜与铝质支持物之间形成较为稳定的共价键连接,并提高了薄膜对氢气的选择性(图1)^[4]。2021年,Yu等以TiCl₄和乙二醇为前驱体,通过分子薄层沉积法用产生的烷氧基钛填补了薄膜的缺陷^[5]。此外,化学气相沉积(CVD)等方法也被用于处理缺陷问题^[6–8]。

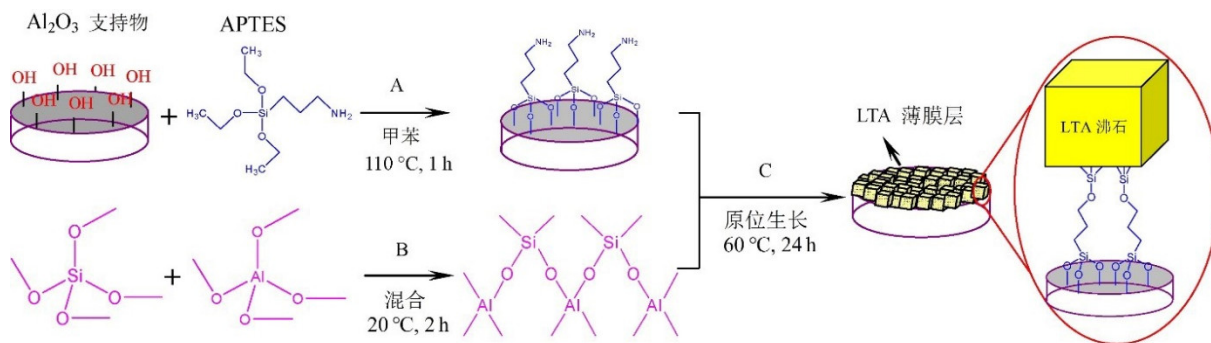


图1 共价连接法连接LTA沸石薄膜与支持物^[4]

1.2 其他类型的薄膜

其他类型薄膜包括硅胶型、金属有机框架(MOF)型等。早在1989年, Gavalas等就沉积出了具有氢气选择性的硅胶薄膜, 激发了进一步的探索^[9]。2015年, Winnubst等制备了掺杂有四价锆的二(三乙氧基硅基)乙烷(Zr-BTESE)薄膜, 将H₂对CH₄的选择性提升到400, 大大提高了氢气纯化效率^[10]。与BTESE膜相比, Zr-BTESE膜也使得H₂对N₂和CO₂的选择性都有所提高, 分别达到100和16。此外, 该薄膜在氮气气氛中经过400 °C或600 °C的焙烧后, X射线衍射光谱图中均未出现晶态氧化锆, 证明了其具有一定的热稳定性。研究人员还进行了氮吸附分析, 结果表明, 相对于未掺杂的BTESE膜, Zr-BTESE膜的微孔体积和微孔表面积减少了三倍, 表明Zr-BTESE具有不易使氮气进入的微孔结构。

同时, MOF型薄膜也是近年来的研究热点, 人们不断尝试找出具有合适孔径的MOF材料。2014年, Yang小组报道了利用MOF纳米膜组装氢气分离薄膜的方法。他们从氧化石墨烯中得到启发, 分批合成不同种的MOF膜, 然后自上而下将其拼装得到具有较好选择性的薄膜^[11]。经过多次XRD实验和功能测试, 研究人员发现, 具有更高渗透性的膜, 其选择性越强; 反之亦然。他们认为, 按照ABAB……排列的各个薄层之间可以形成理论上只有氢分子能够通过的四元环, 而CO₂的透过是因为薄膜不可避免的缺陷。所以, 如果严格按照规律排列这些薄层, 薄膜的渗透性和选择性能大大提升。此外, 薄膜寿命测试表明, 在含有约4% (摩尔分数) 等摩尔H₂/CO₂气体的体系中, 在150 °C下经过120 h测试后, 该薄膜仍然表现出良好的稳定性。近年来, 新的合成方案不断涌现, 氢气分离的效率也在逐步提高。

1.3 微孔薄膜分离法的理论研究

对薄膜法分离气体的理论研究引起了广泛关注。Shui等认为, 气体扩散的驱动力在于气体输入端和输出端的压强差, 薄膜分离技术以不同气体的扩散速率的差别为基础。分离效率主要由薄膜的渗透能力和选择能力决定。渗透能力与气体流量、薄膜面积、薄膜厚度和膜两侧的压强差有关; 而薄膜的选择性与膜两侧气体的摩尔分数有关^[8]。Wang等提出, 选择性分离氢气薄膜的工作机理主要为分子筛机理(Molecular sieve mechanism)和溶解-扩散机理(Solution-diffusion mechanism)^[12]。分子筛机理认为, 较小的氢分子能够穿过薄膜的空隙, 较大的分子(如二氧化碳)被阻挡, 从而达成分离。溶解-扩散机理更多见于金属薄膜分离氢气的工作, 其认为, 氢分子先在薄膜的表面分散并分解为氢原子, 氢原子穿过薄膜后在另一侧重新变为氢分子。由于其他气体分子与氢气相比极难裂解为原子, 因此可以认为薄膜对氢气有无穷大的选择性。通过在无机材料表面覆盖一层金属薄膜, 可以提高分离效率^[13]。

上面提到的不同种薄膜的不足之处和改进的方案各不相同。沸石型薄膜最大的不足在于合成效率与缺陷, 未来或可通过预处理、后处理或流程优化等方法改进。硅胶型薄膜的稳定性不佳, 但可引入疏水基团或金属元素来增强其稳定性。MOF型薄膜作为一种新兴的发展方向, 还有很多未知的性质有待探索^[14]。

2 多微孔液体分离法

尽管沸石、分子筛和MOF材料等在物质分离领域得到广泛应用, 但是其作为固体试剂具有局限性, 不能在流动的液体中被应用。于是, 人们研发了能够自由流动的永久性多孔液体, 大大提升了分离效率。

2.1 多孔液体

2015年, Giri等首次合成了多孔液体^[15]。他们在室温下以15-冠-5作为溶剂, 并在刚性有机笼状溶质分子中引入冠醚结构以提高其在较大体积的15-冠-5中的溶解度, 最终得到了极高浓度44% (质量分数) 的溶液(图2), 其中笼的直径约为0.5 nm。研究者们选择甲烷分子作为可能合适的客体分子, 经测试得到, 多孔液体溶解甲烷的能力能够提高至纯15-冠-5溶剂的8倍。

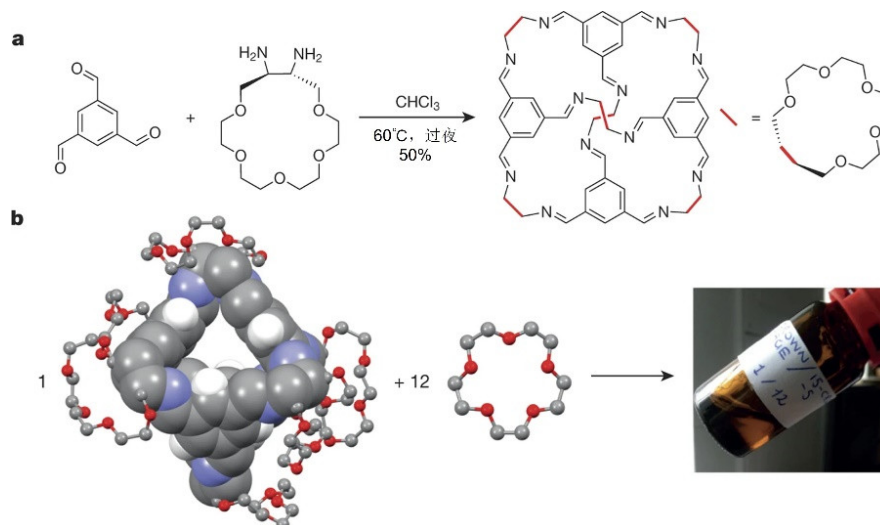


图2 (a) 引入冠醚结构的笼状主体分子和(b) 最终得到的多孔液体^[15]

笼与溶剂的摩尔比为1:12

之后,该小组又尝试了多种原料配比,合成了其他不同大小的“不规则”多面体笼形分子,并测试了它们对不同气体的溶解能力。该小组发现,在气体饱和的多孔液体中,加入较小体积的客体分子(如氯仿),其能够将孔隙中的气体分子排挤出来,产生宏观意义上的气体释放;若加入大体积的客体分子(如3,5-二甲基叔丁苯),则不能将气体分子取代,也就没有气体释放(图3)。因此,为了提高多孔液体对气体的溶解度,应关注多孔液体添加剂的分子大小和性质。

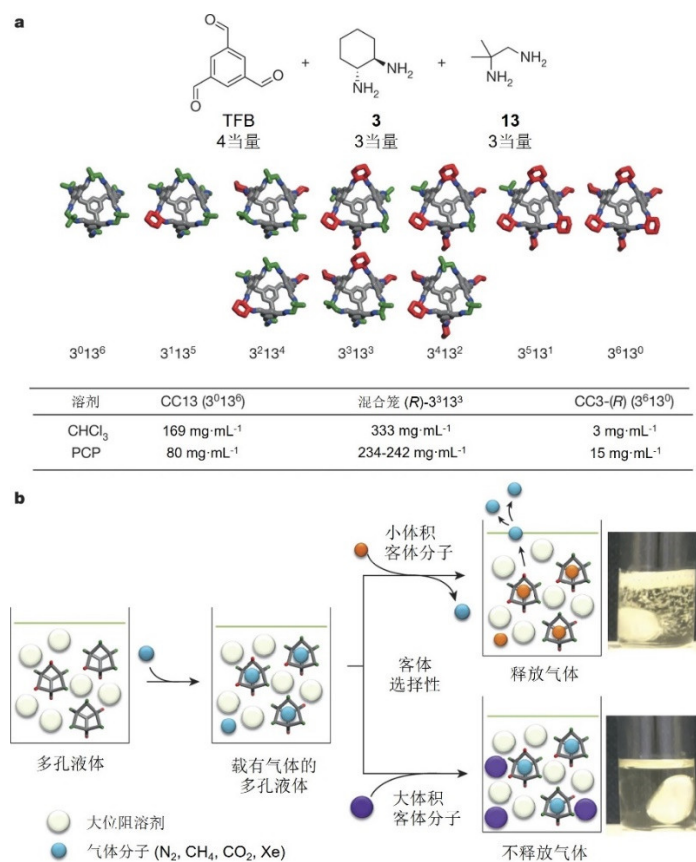


图3 (a) 多种笼状分子及溶解度测试和(b) 多孔液体添加剂取代客体实验^[16]

2.2 多孔水

上述多孔液体合成法以大体积分子溶剂为基础,仍有很大的缺陷,即与生产生活中更多出现的水体系不相溶。在2021年, Erdosy等成功得到具有多孔性的水溶液体系,并有望拓宽多孔液体的应用范围^[16]。

该小组从易溶而有孔隙的蛋白质中得到灵感,猜测内表面疏水而外表面亲水的“多微孔纳米晶体”可以在水中均匀、稳定地分散,具有在微孔网络中吸附气体分子的能力。所谓多微孔纳米晶体,就是将固体沸石或MOF材料做成纳米晶体的形态。他们由此制备出Silicalite-1纳米沸石晶体和以聚乙二醇片段稳定的沸石咪唑酯骨架(ZIF)纳米晶体。前者的孔径略低于100 nm,而后者略高于100 nm(图4)。ZIF纳米晶体能够借助外表面亲水基团在水中稳定分散而长时间不聚沉,其“微孔”由咪唑和 Zn^{2+} 构成的框架结构围成。通过 ΔG 的计算得知,气体分子能够自发进入晶体孔隙内部,内部的疏水表面能保证水分子不进入,从而使气体保持干燥。有趣的是,在制备出胶体溶液后,该小组发现溶液的密度小于纯水的密度,这证明溶液中存在一定量的孔隙,且孔隙未被水分子填充。经过循环测试,研究者们发现制备出来的溶液具有良好的吸附解吸性质,并能够循环使用。

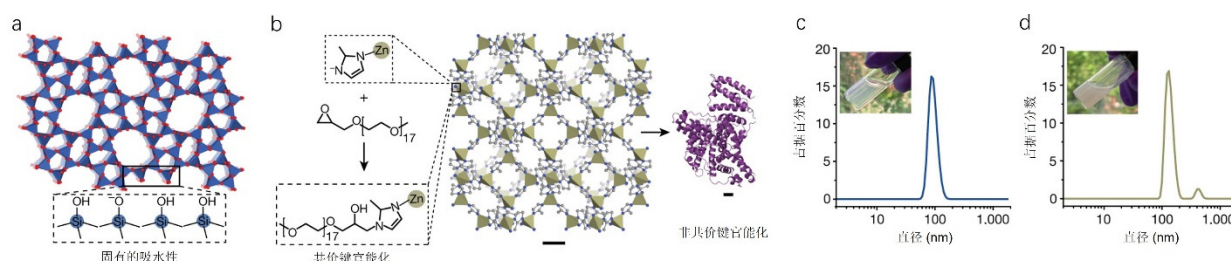


图4 Silicalite-1 (a)、ZIF-8 (b)的晶体结构和溶液中Silicalite-1 (c)、ZIF-8 (d)的粒径分布^[16]

研究人员重点测试了这种液体对氧分子的吸附性,结果惊人:体积分数4.0%的Silicalite-1沸石胶体溶液的载氧量与人的血液接近;而体积分数12.7%的Silicalite-1沸石胶体溶液的载氧能力增加到与纯氧气相近的水平;更加出乎意料的是,平均孔径 193 ± 32 nm,硅铝比64:1,体积分数39.7%的ZSM-5微晶胶体溶液的载氧量更是达到了纯氧气的2倍之多(图5)。因此,研究者们预测这种液体能够向载氧量低的血细胞输送氧气,或可作为未来生理学上的气体运输载体或血液替代品。然而,这种技术仍有缺陷:Silicalite-1的化学成分为二氧化硅,ZSM-5的成分为硅酸铝,它们一旦注入血管无法代谢,极容易在血管中沉积,阻断血液循环。如果未来科研人员能够不断探索增加胶体稳定性的方法,并模拟其在生物体系下的作用情况,弥补上述不足,则这样的发现有望用于拯救血液功能障碍患者的生命,具有重大的现实意义。

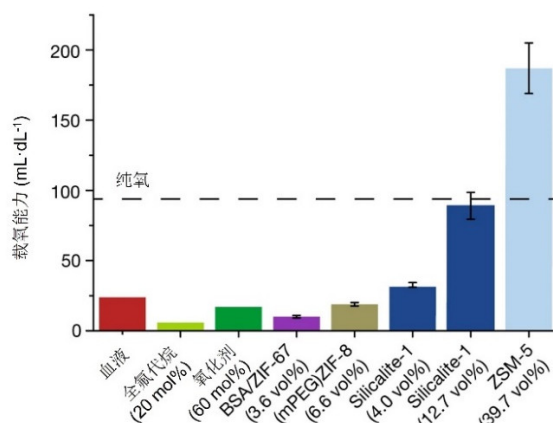


图5 各种胶体溶液的载氧量对比^[16]

3 笼形分子分离法

自冠醚和穴醚发现以来, 笼形分子和主客体特异性配对即成为了化学界研究的热点。2011年, Jin等用“一锅法”合成出了多种有机笼形分子, 可实现 CO_2 的高效分离^[17]。常温常压下, 其对 CO_2 的选择性是氮气的36至138倍。研究者认为, 产生如此高选择性的原因不仅因其有较大的氨基密度, 而且也由于其拥有合适大小的孔隙, 能够恰好容纳 CO_2 分子。这种笼状结构也可以通过偶联反应以共价键连接形成三维框架, 但 CO_2 选择性会稍有下降。

更为重大的发现出现在2019年, Liu等开发了一种利用有机分子分离氢同位素的方法, 称作“量子筛分”法^[18]。该小组通过在分子中引入大孔隙和小孔隙, 同时获得了高 D_2/H_2 选择性和高氢吸附量。研究人员在合成“基本”的笼状分子RCC3后, 通过氨基和羰基的缩合反应, 利用不同的醛或酮取代基达到控制孔隙大小的目的, 从而得到不同孔隙大小的笼状分子6xT-RCC3和1yT-5FT-RCC3等(图6)。

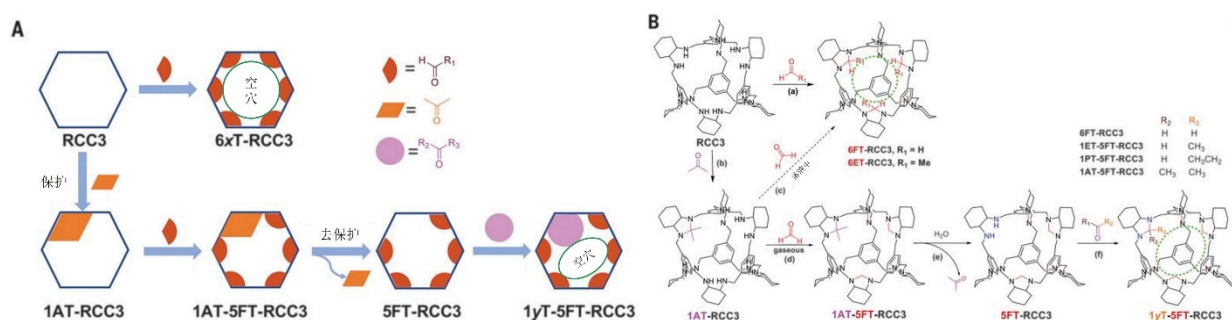


图6 不同孔隙大小的笼形分子示意图及其合成^[18]

研究人员将高选择性的6ET-RCC3-R和高吸附量的CC3-S按照1:1的摩尔比组成混晶, 测试其分离效率。发现在30 K时长时间使混晶与混合气体接触, D_2/H_2 选择性可达8.0并保持稳定, D_2 吸附量则逐渐升高至 $4.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究者认为, 改变组分和比例有可能进一步提高选择性和吸附量。

近年来, 研究人员将目光转向以金属配位化合物为基础的笼形分子及其应用。2022年, Wang等制备了含有M—M键的 $[\text{Tr}_2\text{M}_3]_4\text{L}_4$ 型四面体笼形分子^[19], 其中Tr为环庚三烯基, M为Pd或Pt, L为一有机含硫配体。实验中发现, 这种笼形分子的水溶液能够实现C6—C9直链烷烃的高效高选择性连续分离, 能从混合二甲苯中提取出对二甲苯, 也能除去市售反式十氢化萘中的顺式异构体杂质(图7)。

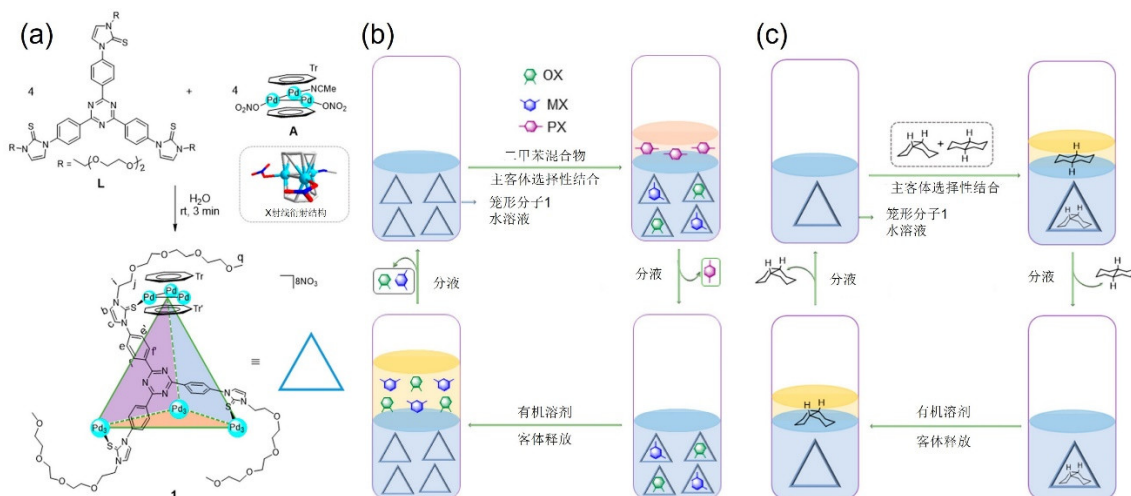


图7 $[\text{Tr}_2\text{M}_3]_4\text{L}_4$ 笼的合成(a)和 $[\text{Tr}_2\text{M}_3]_4\text{L}_4$ 笼用于分离二甲苯(b)、十氢化萘(c)^[19]

4 总结与展望

本文综述了近年来发现的多种利用“非经典”分子筛进行的新物质分离技术，其涵盖了气体、固体和液体的分离，涉及有机化学、无机化学、物理化学、计算化学等分支，具有重要的应用意义和广阔的发展前景。微孔薄膜法能够让气体在流动的过程中被动态分离；多孔液体法能够通过洗气或吸附得到纯净的单一气体；笼形分子能够在溶液中包含目标小分子，以自身结构优势纯化气体或液体。三种方法各有长处与不足(表1)，能在不同的领域发挥各自独特的作用。

表1 各种分离方法的优势与不足对比

方法	优势	不足
传统分子筛	特异性吸附小分子质子溶剂(水、乙醇等)残留; 已得到广泛研究与应用	应用范围较窄, 无法分离物理性质相似的物质
无机薄膜	使气体在流动过程中被分离, 操作简便高效	制备方法较复杂, 浪费支持物, 可持续性不佳
多孔液体	可将气体暂时储存在胶体溶液中, 使气体具有类似液体的“流动性”	已取得的成果多为有机溶剂体系, 难以在生产生活中应用
笼形分子	也可分离液相的同分异构体等, 可分离的物质范围较广; 易于合成	以主客体的特异性结合为基础, 需大量主体分子以提高分离效率

综上所述, 将物质高效分离的技术前景广阔, “非经典”分子筛的发展才刚刚开始, 未来仍有许多难题需要破解。例如, 对气体分离的选择性能否进一步提高, 混合气体的组成能否更加多样, 能否研制出对氢气、二氧化碳外其他气体的高效分离方法, 能否将“非经典”分子筛策略更多应用到液体甚至固体的分离, 以及如何将这种分离策略大规模化、工业化等。我们期望, 在不远的将来, 研究人员能逐步解决这些问题, 新的分离技术将为生产和生活带来更多的选择和更美好的发展前景。

参 考 文 献

- [1] Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [2] Wang, D.; Xu, R.; Jiang, G.; Zhu, B. *J. Membr. Sci.* **1990**, *52*, 97.
- [3] Algieri, C.; Drioli, E. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *278*, 119295.
- [4] Huang, A.; Liang, F.; Steinbach, F.; Caro, J. *J. Membr. Sci.* **2010**, *350*, 5.
- [5] Dong, Q.; Jiang, J.; Li, S.; Yu, M. *J. Membr. Sci.* **2021**, *622*, 119040.
- [6] Du, P.; Song, J.; Wang, X.; Zhang, Y.; Xie, J.; Liu, G.; Liu, Y.; Wang, Z.; Hong, Z.; Gu, X. *J. Membr. Sci.* **2021**, *636*, 119546.
- [7] Huang, A.; Liu, Q.; Wang, N.; Tong, X.; Huang, B.; Wang, M.; Caro, J. *J. Membr. Sci.* **2013**, *437*, 57.
- [8] Hao, A.; Wan, X.; Liu, X.; Yu, R.; Shui, J. *Nano Research Energy*. **2022**, *1*, e9120013.
- [9] Gavalas, G. R.; Megiris, C. E.; Nam, S. W. *Chem. Eng. Sci.* **1989**, *44*, 1829.
- [10] Hove, M.; Nijmeijer, A.; Winnubst, L. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *147*, 372.
- [11] Peng, Y.; Li, Y.; Ban, Y.; Jin, H.; Jiao, W.; Liu, X.; Yang, W. *Science* **2014**, *346*, 1356.
- [12] Li, P.; Wang, Z.; Qiao, Z.; Liu, Y.; Cao, X.; Li, W.; Wang, J.; Wang, S. *J. Membr. Sci.* **2015**, *495*, 130.
- [13] Zhang, K.; Way, J. D. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *186*, 39.
- [14] Lim, D.; Ha, J.; Oruganti, Y.; Moon, H. R. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 4022.
- [15] Giri, N.; Del Pópolo, M. G.; Melaugh, G.; Greenaway, R. L.; Rätzke, K.; Koschine, T.; Pison, L.; Costa Gomes, M. F.; Cooper, A. I.; James, S. L. *Nature* **2015**, *527*, 216.
- [16] Erdosy, D. P.; Wenny, M. B.; Cho, J.; DelRe, C.; Walter, M. V.; Jiménez-Ángeles, F.; Qiao, B.; Sanchez, R.; Peng, Y.; Polizzotti, B. D.; *et al.*

Nature **2022**, 608, 712.

[17] Jin, Y.; Voss, B. A.; Jin, A.; Long, H.; Noble, R. D.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6650.

[18] Liu, M.; Zhang, L.; Little, M. A.; Kapil, V.; Ceriotti, M.; Yang, S.; Ding, L.; Holden, D. L.; Balderas-Xicohténcatl, R.; He, D.; *et al.* *Science* **2019**, 366, 613.

[19] Wang, L.; Bai, S.; Han, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 16191.