

NaY 分子筛 Lewis 酸促进甲醇经亚硝酸甲酯分解制二甲氧基甲烷^{*}江辉波^{a,b} 林姗姗^{a,b} 徐玉平^b 孙径^b 徐忠宁^{*,b} 郭国聪^{*,b}^(a) 福州大学 石油化工学院 福州 350116)^(b) 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 二甲氧基甲烷(Dimethoxymethane, DMM)作为一种基础有机化学品,在树脂、溶剂、燃料等领域具有广泛用途。传统合成方法采用甲醇甲醛缩合,反应效率比较低。亚硝酸甲酯(CH_3ONO)是一种性质活泼的气体,可由甲醇、 O_2 、 NO 在无需催化剂的条件下获得,其反应活性比甲醇高很多。通过亚硝酸甲酯在常压条件下催化分解可以高效制备 DMM。本工作系统研究了不同类型分子筛的酸性对亚硝酸甲酯催化分解制备 DMM 的影响规律,催化活性顺序为: NaY (97%) = HY (97%) > HZSM-5 (90%) > H β (89%) > NaZSM-5 (18%) > Na β (6%), DMM 选择性顺序为: NaY (53%) > HY (12%) = Na β (12%) > NaZSM-5 (7%) > H β (4%) > HZSM-5 (3%), 其中 NaY 分子筛是一种性能优异的亚硝酸甲酯分解制备 DMM 的催化剂。通过 X 射线衍射(XRD)、比表面及孔隙度分析(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、吡啶红外(Py-FTIR)等结构表征手段,发现分子筛的酸性位点是促进亚硝酸甲酯分解的活性中心,而 Na^+ 和 Al 物种的 Lewis 酸是高选择性生成 DMM 的关键。本工作可为 DMM 提供一种新的高效合成路线。

关键词 亚硝酸甲酯; 二甲氧基甲烷; 分子筛; NaY; Lewis 酸

Lewis Acid in NaY Zeolite High Selectively Catalyze Methanol to Dimethoxymethane via Methyl Nitrite^{*}Jiang, Huibo^{a,b} Lin, Shanshan^{a,b} Xu, Yuping^b Sun, Jing^b
Xu, Zhongning^{*,b} Guo, Guocong^{*,b}^(a) College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)^(b) State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract Dimethoxymethane (DMM) has wide application in resin, solvent, and fuel fields as a fundamental organic chemical. The traditional route to synthesize DMM using methanol and formaldehyde as reactants via condensation reaction has poor efficiency. Methyl nitrite (MN), which is obtained by the reaction of methanol, oxygen and nitrite monoxide without catalysts, could be used as raw material to produce DMM through catalytic decomposition. The current work systematically investigated the catalytic activity and selectivity to DMM of several molecular sieves in MN decomposition reaction. The results show that the activity trend is NaY (97%) = HY (97%) > HZSM-5 (90%) > H β (89%) > NaZSM-5 (18%) > Na β (6%), and the DMM selectivity trend is NaY (53%) > HY (12%) = Na β (12%) > NaZSM-5 (7%) > H β (4%) > HZSM-5 (3%). X-ray diffraction (XRD), Brunner-Emmet-Teller measurements (BET), scanning electron microscope (SEM) and Pyridine-IR (Py-IR) experiments have been employed to reveal the structure-activity relationship of these molecular sieves. Combining the temperature-programmed desorption of CO_2 experiments (CO_2 -TPD) data with the evaluation results of the catalytic performance of the zeolite catalyst, the basic sites of the zeolite have no direct connection to the catalytic MN decomposition process. Meanwhile, the calcination temperature experiment of NH_4 -zeolite and the catalytic performance test experiment of NaY-tetraethoxysilane (TEOS) further proved that the acid site played an essential role in promoting the decomposition of MN, and the results show that the Lewis acidity sites of Na^+ and low-coordinated Al metal center are key factors to catalyze MN to DMM high selectively. We have proposed the MN decomposition mechanism. In the process of MN decomposition, there are both proton generation and proton consumption processes. Intermediates in the decomposition process are easily protonated by Brønsted acid sites to form by-products. The Lewis acid site of zeolite is generally a low-coordinated Al metal center, which can effectively adsorb and stabilize the oxygen-containing intermediates generated during the decomposition of MN, especially the methoxy and formaldehyde intermediates involved in the production of DMM, which is very beneficial to

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: znxu@fjirsm.ac.cn, gcuo@fjirsm.ac.cn

Received December 31, 2021; published March 21, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by National Key Research and Development Program of China (Nos. 2021YFB3801604, 2017YFA0206802, 2017YFA0700103, 2018YFA0704500) and General Program of National Natural Science Foundation of China (No. 22172171).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞。

项目受国家重点研发计划项目(Nos. 2021YFB3801604, 2017YFA0206802, 2017YFA0700103, 2018YFA0704500)和国家自然科学基金委员会面上项目(No. 22172171)资助。

the decomposition of MN to DMM. We believe that the research in this paper can provide a new and efficient synthetic route for DMM.

Keywords methyl nitrite; dimethoxymethane; zeolite; NaY; Lewis acid

1 引言

二甲氧基甲烷(DMM)是一种绿色且环境友好的化合物^[1-4]. 它具有沸点低、粘度低、溶解力强等优点, 因此被广泛用作化工中间体、香水溶剂、涂料添加剂、燃料以及燃料添加剂等^[5-8]. 传统的DMM合成方法是以甲醇为原料通过两步法间歇式反应合成, 不仅反应步骤繁琐, 还容易引发副反应, 后续的产物分离复杂繁琐^[9]. 最近文献报道了通过甲醇一步氧化法制备DMM的策略^[10], 该合成路线需要在具有氧化还原位点和酸性位点的双功能催化剂的催化下进行, 然而如何平衡双功能催化剂氧化还原位点与酸性位点比例, 以减少副产物的产生是一个很大的挑战. 因此, 开发新型的DMM合成路线具有重要的意义.

亚硝酸甲酯(MN)化学式为 CH_3ONO , 它在常温下为气态. 相比于甲醇的 $\text{O}-\text{H}$ 键, MN 的 $\text{O}-\text{N}$ 键的键能更低, 在反应中更容易被活化^[11-12]. 因此, MN 可以作为比甲醇更活泼的甲氧基供体, 替代甲醇作为化学原料用于产生相关的甲醇衍生物. 在前期工作中, 我们采用 MN 作为甲醇的替代物, 与 CO 进行酯化反应制备草酸二甲酯和碳酸二甲酯^[13-19]. 采用相同的思路, 我们尝试以 MN 代替甲醇作为原料制备 DMM. Zhuo 等^[11]发现分子筛的酸性位点可以催化 MN 分解得到甲酸甲酯(MF), 并伴随少量 DMM 的产生. 因此, 本工作采用分子筛作为催化剂, 通过调控其酸性位点的类型和数目, 对 MN 分解制备 DMM 反应的可行性进行研究.

分子筛是常见的固体酸催化剂, 具有丰富的 Lewis 酸和 Brønsted 酸位点, 可以催化多种化学反应^[20-22]. 在本工作中, 我们主要选取了三种常见且具有代表性的分子筛类型, FAU(Y 分子筛, 十二元环孔径结构)、MFI(ZSM-5 分子筛, 十元环孔径结构)、BEA(β 分子筛, 三维十二元环孔径结构)三种不同拓扑结构的分子筛, 并且进一步测试了这三种分子筛相应 H 型和 Na 型催化剂对 MN 分解反应制备 DMM 催化性能. 这几种分子筛催化剂的结晶度较好, 同时通过扫描电镜(SEM), 吡啶红外吸收光谱(Py-IR)等实验手段分析了这些分子筛的酸性性质. 通过进一步分析验证, 建立分子筛对 MN 分解反应的催化性能与其酸性的关系, 为开发新型 DMM 合成路线提供思路 and 参考.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构和酸性表征

本工作采用 HY、NaY、HZSM-5 和 H β 分子筛对 MN 分解反应制 DMM 进行研究. 首先, 我们对四种不

同类型的分子筛进行表征, 图 1 显示了这些分子筛催化剂的 X 射线衍射(XRD)光谱, 从图中可以看出这些分子筛都显示出相应分子筛的特征衍射峰^[23], 它们都与相应的标准卡片一致, 相应的标准卡为 JCPDS-Card: PDF#43-0168、PDF#49-0657 和 PDF#47-0183. 并且, 这些分子筛在催化 MN 分解反应后的特征衍射峰的位置也没有消失或发生迁移, 说明这些分子筛在催化反应后依旧维持原有的晶相没有发生改变.

分子筛催化剂的孔道结构和表面特性等对其催化性能有一定影响^[24-26]. 图 S1(见支持信息)是这些分子筛样品的扫描电子显微镜(SEM)图像, 从图中可以看出分子筛的形态和颗粒大小差异很大. HY 分子筛颗粒形貌尺寸都较为均匀, 尺寸大小均小于 1 μm ; HZSM-5 分子筛在形貌和尺寸大小上都表现为无规则状; H β 分子筛的尺寸要远小于另外几种分子筛, 由于其粒径较小, 可以明显观察到小颗粒堆积形成的二次介孔结构; NaY 分子筛形貌和颗粒大小上与 HY 分子筛相似, 相比于 HY 分子筛, NaY 表面有许多小颗粒, 而 HY 表面的小颗粒可能在离子交换过程中消失了. 表 1 显示了四种分子筛的比表面积和结构参数, 图 S2(见支持信息)是四种分子筛的 N_2 吸附-脱附曲线, 图 S3(见支持信息)是四种分子筛的孔径分布. 这些分子筛比表面积大小为 $\text{NaY} > \text{HY} > \text{H}\beta > \text{HZSM-5}$, 平均孔径大小顺序为 $\text{HY} > \text{NaY} > \text{H}\beta > \text{HZSM-5}$.

图 2 显示了这些分子筛在 200 $^\circ\text{C}$ 真空处理的吡啶红外(Py-IR)光谱, 可以发现这些分子筛的酸性差异巨大. 图中 1452 cm^{-1} 和 1542 cm^{-1} 分别为分子筛中 Lewis 酸和 Brønsted 酸的特征峰^[27]. 分子筛的基本结构是硅氧四面体和铝氧四面体, 其 Brønsted 酸性位点通常来源于羟基和框架铝, 而 Lewis 酸性位点一般来源于分子筛的表面配位不饱和的 Al 物种和金属阳离子^[28]. H 型分子筛的 Lewis 酸性较弱且特征峰位置均在 1452 cm^{-1} 左右, 而 Na 型分子筛在 1440 cm^{-1} 的特征峰归属于 Na^+ 的弱 Lewis 酸^[29]. 1490 cm^{-1} 处的吸收峰与分子筛的 Lewis 和 Brønsted 酸位点均相关. H 型分子筛既有 Lewis 酸位点也有 Brønsted 酸位点, 而 Na 型分子筛上的酸位点主要是 Lewis 酸. 提高真空处理温度至 300 $^\circ\text{C}$, NaY 的 Py-IR 光谱(图 S4, 见支持信息)显示 1440 cm^{-1} 特征峰消失, 而在 1452 cm^{-1} 出现 Al 物种 Lewis 酸的特征峰, 表明 Na^+ 的 Lewis 酸性确实较弱, Al 物种的 Lewis 酸性较强. Na β 和 NaZSM-5 在 200 $^\circ\text{C}$ 和 300 $^\circ\text{C}$ 真空处理的 Py-IR 光谱中, 只表现出 1440 cm^{-1} 的特征峰, 表明 Na β 和 NaZSM-5 主要体现 Na^+ 的弱 Lewis 酸, 而 Al 物种的 Lewis 酸极少.

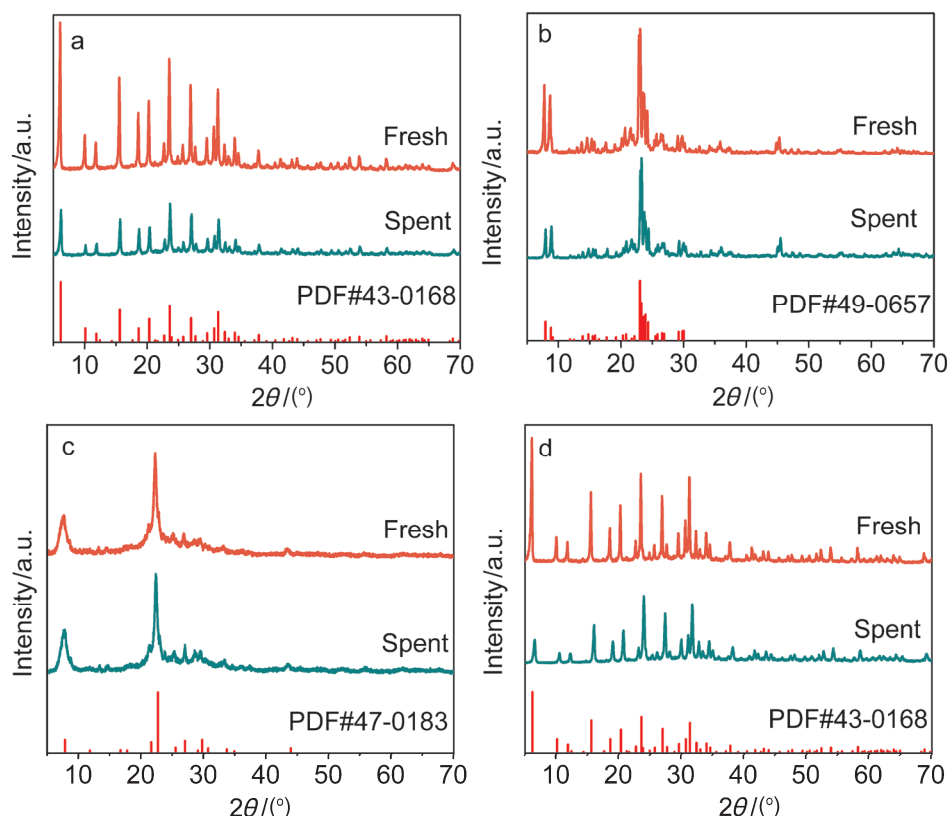


图1 分子筛(a) HY, (b) HZSM-5, (c) Hβ 和(d) NaY 的XRD谱图

Figure 1 XRD patterns of zeolites (a) HY, (b) HZSM-5, (c) Hβ and (d) NaY

表1 分子筛的结构性质

Table 1 Structural properties of the zeolites

Sample	$S_{\text{BET}}^a/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}^b/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}}^c/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Average D_p^d/nm
NaY	918.05	0.32	0.05	4.81
HY	866.37	0.30	0.05	5.73
HZSM-5	324.36	0.10	0.04	6.05
Hβ	594.81	0.17	0.29	9.15

^a BET surface area; ^b V_{mic} : t-plot micropore volume; ^c $V_{\text{mes}} = V_{\text{total}} - V_{\text{mic}}$; V_{total} : single point adsorption total pore volume of pores; ^d BJH adsorption average pore width.

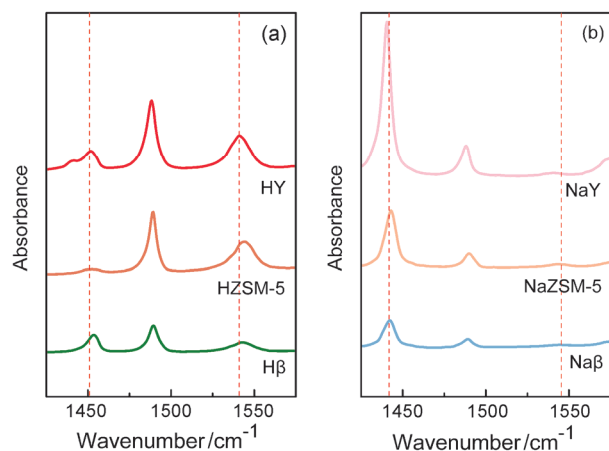
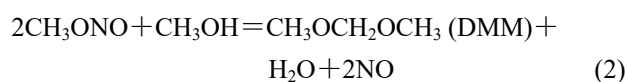


图2 200 °C真空处理观察到的Py-IR光谱: (a) HY, HZSM-5, Hβ; (b) NaY, NaZSM-5, Naβ

Figure 2 Py-IR spectra observed by vacuum treatment at 200 °C: (a) HY, HZSM-5, Hβ; (b) NaY, NaZSM-5, Naβ

2.2 催化性能评价

以MN为原料进行的分解实验具体反应式如下:



如式(1)亚硝酸甲酯直接分解生成甲酸甲酯、甲醇和NO; 式(2)是亚硝酸甲酯与分解的甲醇进一步发生催化反应生成二甲氧基甲烷。

以MN为原料进行分子筛催化MN分解反应时, 主要反应条件为: 150 mg 催化剂, 质量空速(WHSV) = $1146 \text{ L}\cdot\text{kg}_{\text{cat.}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 130 °C, 0.1 MPa. 不同类型分子筛催化MN的分解结果如表2所示. 从表2可以看出在这些分子筛中, NaY显示出最好的催化性能, MN转化率为97%, DMM选择性为53%. 这些分子筛催化MN分解转化率分别为NaY (97%) = HY (97%) > HZSM-5 (90%) > Hβ (89%) > NaZSM-5 (18%) > Naβ (6%). 对DMM的选择性为: NaY (53%) > HY (12%) = Naβ (12%) > NaZSM-5 (7%) > Hβ (4%) > HZSM-5 (3%). 很明显, 与其他分子筛相比, NaY表现出优良的转化率和DMM选择性. 催化剂评价结果表明, NaY分子筛是催化MN分解反应制DMM的有效催化剂。

表2 不同分子筛对 MN 分解反应的催化性能

Table 2 The catalytic performance of different zeolites for the reaction of methyl nitrite decomposition

Sample	Conversion/%	Selectivity/%		
		MF	DMM	MeOH
HY	97	69	12	19
HZSM-5	90	79	3	18
H β	89	80	4	16
NaY	97	29	53	18
NaZSM-5	18	45	7	48
Na β	6	25	12	63

Reaction condition: 150 mg catalyst, weight hour space velocity (WHSV)=1146 L $\cdot$ kg $_{cat}^{-1}\cdot$ h $^{-1}$, MN flow rate=4 mL $\cdot$ min $^{-1}$, 130 $^{\circ}$ C, 0.1 MPa, MF: methyl formate; DMM: dimethoxymethane; MeOH: methanol.

2.3 分子筛酸性位点与催化性能的关系

根据 Py-IR 测试结果(表 3), Brönsted 酸含量依次为 HY (210.0 μ mol/g)>HZSM-5 (183.9 μ mol/g)>H β (111.2 μ mol/g)>>NaZSM-5 (11.3 μ mol/g)>NaY (8.7 μ mol/g)>Na β (7.1 μ mol/g), 其中 HY、HZSM-5、H β 含有丰富的 Brönsted 酸位点, 这个顺序与表 2 所示分子筛催化 MN 分解的转化率趋势也完全符合, 因此, 在 MN 的分解反应中, Brönsted 酸位点可能是活性位点. 此外, 这三种富含 Brönsted 酸的分子筛催化的 MN 分解反应, 其主要的分解产物为 MF, 其到 MF 选择性的百分比远大于到 DMM 选择性(MF 选择性: HY 为 69%、HZSM-5 为 79%、H β 为 80%), 表明分子筛的 Brönsted 酸位点对催化 MN 分解选择性制 MF 至关重要. 对于 Lewis 酸, 其含量大小的顺序为 NaY (437.9 μ mol/g)>>NaZSM-5 (102.4 μ mol/g)>H β (81.6 μ mol/g)>Na β (71.6 μ mol/g)>HY (71.4 μ mol/g)>HZSM-5 (10.7 μ mol/g), 其中唯独 NaY 分子筛具有很高的 Lewis 酸含量, 来源主要包含了分子筛中配位不饱和的 Al 物种以及 Na $^{+}$ 两部分. 前文表 2 也可以看出富含 Lewis 酸的 NaY 分子筛对于 MN 分解有着最高的转化率(97%). NaY 分子筛含少量的 Brönsted 酸, 但是对 MN 分解转化率高达 97%, 因此, 可以推测 Lewis 酸位点同样可以促进 MN 的分解反应的进行. 此外, NaY 分子筛对于 MN 分解的产物选择性也与富含 Brönsted 酸位点的其他分子筛不一样, 其 DMM 的选择性为 53%, 远高于其它分子筛. 同样对比 NaZSM-5 和 HZSM-5、Na β 和 H β 的催化性能, H 型分子筛含有大量的 Brönsted 酸, 对 MN 分解有巨大的促进作用; 而 Na 型分子筛则有 Na $^{+}$ 贡献的弱 Lewis 酸, 对于 MN 分解到

表3 200 $^{\circ}$ C 条件下 Py-IR 光谱测定的分子筛酸度Table 3 Acidity of the zeolites determined by Py-IR spectra at 200 $^{\circ}$ C

Sample	Lewis acid sites/ (μ mol $\cdot$ g $^{-1}$)		Brönsted acid sites/ (μ mol $\cdot$ g $^{-1}$)	
HY	71.4		210.0	
HZSM-5	10.7		183.9	
H β	81.6		111.2	
NaY	437.9		8.7	
NaZSM-5	102.4		11.3	
Na β	71.6		7.1	

DMM 选择性有一定的促进作用. 以上分析表明, Lewis 酸性位点是分子筛催化 MN 分解选择性制 DMM 的活性位点.

为了进一步验证分子筛酸性位点和 MN 催化分解反应活性的关系, 我们通过改变温度调节分子筛催化剂中 Brönsted 酸位点的含量, 测定不同酸性位点含量的分子筛催化活性. 众所周知, 随着 NH $_4$ -分子筛的煅烧温度升高, Brönsted 酸位点的数量逐渐增加^[30], 在不同温度下煅烧的 NH $_4$ - β 的催化活性的评价结果如图 3 所示. 250 $^{\circ}$ C 煅烧的 NH $_4$ - β 催化剂, MN 转化率为 13%; 450 $^{\circ}$ C 煅烧的 NH $_4$ - β , MN 转化率提高到 97%, 进一步提高煅烧温度至 550 $^{\circ}$ C, 催化活性略有下降. 基于以上分析, Brönsted 酸位点是 MN 分解反应的活性位点.

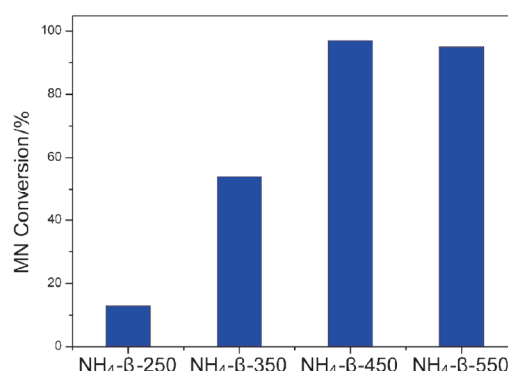


图3 NH $_4$ - β -T 的催化性能(T为煅烧温度), 反应条件: 催化剂 150 mg, 重量空速(WHSV)=1146 L $\cdot$ kg $_{cat}^{-1}\cdot$ h $^{-1}$, 130 $^{\circ}$ C, 0.1 MPa

Figure 3 The catalytic performance of NH $_4$ - β -T (T is the calcination temperature), reaction condition: 150 mg catalyst, weight hour space velocity (WHSV)=1146 L $\cdot$ kg $_{cat}^{-1}\cdot$ h $^{-1}$, 130 $^{\circ}$ C, 0.1 MPa

前文提到 NaY 分子筛拥有丰富的 Lewis 酸, 但是 NaY 分子筛上既有酸性也有碱性. 其中 Lewis 酸主要来源于配位不饱和的 Al 物种, 三种 Na 分子筛中以 NaY 分子筛的 Lewis 酸强度最高. 为了验证碱性中心对于反应的影响, 我们测量三种分子筛二氧化碳-程序升温脱附(CO $_2$ -TPD)数据, 如图 S5(见支持信息), 证实了 NaY 确实具有碱性位点, 从图中我们可以看出, 三种 Na 分子筛具有相似的碱性性质, 但碱性强度较低, 从表 2 也能看出其各自的催化性能表现差异很大. NaY 无论是催化 MN 分解还是对产物 DMM 的选择性都表现出优良的催化性能, 而 Na β 和 NaZSM-5 分子筛对 MN 分解反应几乎不起催化作用, 因而 NaY 分子筛所表现出来优异的催化性能可能并不来源于这些碱性位点.

从表 3 中我们分析得到 Lewis 酸性位点含量与 MN 分解反应制 DMM 选择性相关. 为了进一步研究 Lewis 酸对 DMM 选择性的影响, 我们采用四乙氧基硅烷 (TEOS) 在 NaY 的表面覆盖了一层无定形的 SiO $_2$ (NaY-TEOS), 以此定性控制分子筛的 Lewis 酸性位点的含量. 其原理为: 分子筛表面的 Lewis 酸位点源于表面的配位不饱和 Al 物种和金属阳离子, 无定形的 SiO $_2$ 会

覆盖部分位于分子筛外表面的酸性位点, 导致分子筛外表面 Lewis 酸性位点减少. 不同 Lewis 酸性位点含量的催化评价结果如表 4 所示, 对比 NaY 分子筛, SiO₂ 覆盖的 NaY-TEOS 催化的 MN 分解反应到 DMM 的选择性从 53% 下降到 40%. 以上分析表明 Lewis 酸性位点可以有效提高分子筛催化 MN 分解制 DMM 的选择性.

表 4 HY、NaY 和 NaY-TEOS 的催化性能

Table 4 The catalytic performance of HY, NaY and NaY-TEOS

Sample	Conversion/%	Selectivity/%	
		MF	DMM
HY	97	69	12
NaY	97	29	53
NaY-TEOS	96	34	40

催化性能和酸性表征结果表明, Brönsted 酸和 Lewis 酸均可有效催化 MN 分解, 而 Lewis 酸可高选择性生成 DMM. 图 S6(见支持信息)是对 NaY 分子筛催化 MN 分解的动力学曲线. 在通入 MN 压力恒定的情况下, 增大 MN 流速以改变空速, 其它条件保持不变, 当 MN 流速达到 2.15 mL·min⁻¹ 之前, MN 分解转化率与 MN 流速呈线性关系, 此阶段反应主要受扩散影响; 当 MN 流速大于 2.15 mL·min⁻¹ 时, 继续增大 MN 流量, MN 分解转化率保持恒定, 此阶段反应不受扩散影响, 主要由催化反应中心控制^[31]. 在 MN 分解实验中, MN 流速为 4 mL·min⁻¹, 此时反应过程主要由催化中心控制. 我们进一步分析了 MN 分解反应的相互作用机制: 由于分子筛最基本的结构单元是硅氧四面体和铝氧四面体, 在铝氧四面体中, 由于铝是 +3 价, 四面体带负电荷, 因此, 分子筛骨架带负电, 必须有阳离子或质子来稳定它以达到电中性, 如图 4a, 质子型分子筛被 H⁺ 稳定, 这就是质子型分子筛富含 Brönsted 酸的主要原因; 而 Na 型分子筛则是由 Na⁺ 来稳定电荷, Na⁺ 是弱电子吸收剂, 表现出弱的 Lewis 酸性, Na 型分子筛的 Lewis 酸位点更多地来自缺陷和未配位的 Al, 如图 4b. 质子型分子筛和 Na 型分子筛之间酸性的巨大差异使它们在催化活性方面存在很大差异. 基于实验结果, 我们对 MN 分解的过程(图 5)进行了分析: MN 在分子筛的活化下解离出 NO, 产生甲氧基中间体. 该甲氧基中间体再与分子筛中的 Brönsted 酸位点作用, 质子化产生甲醇, 也可能进一步脱氢形成甲醛中间体. 甲醛中间体可能与体系内的游离甲醇相互作用生成 DMM, 也可能进一步脱氢氧化产生甲酰基中间体, 甲酰基中间体与甲氧基中间体作用生成 MF. 从机理图可以看出, 在 MN 分解反应过程中, 既有质子的产生过程, 也有质子的消耗过程. 并且, MN 分解过程中的中间体, 例如甲氧基中间体和甲酰基中间体都极易被 Brönsted 酸位点质子化形成甲醇或者甲醛等副产物. 因此, 催化剂中的 Brönsted 酸位点对 MN 分解反应具有显著的影响, Brönsted 酸位点增多有利于 MN 分解, 但不利于高选择性制 DMM. 分子筛 Lewis 酸性位点一般为

低配位的 Al 金属中心, 它可以有效吸附和稳定 MN 分解过程中产生的含氧中间体, 特别是产生 DMM 所涉及的甲氧基和甲醛中间体, 因此有利于 MN 分解产生 DMM.

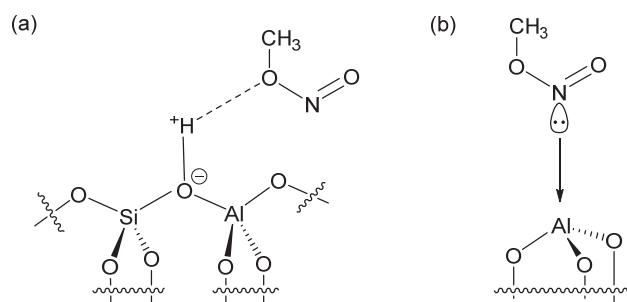


图 4 (a) 分子筛中 Brönsted 酸活性位点活化 MN 示意图; (b) 分子筛中 Lewis 酸活性位点活化 MN 示意图

Figure 4 (a) Schematic diagram of activation of MN at the active site of Brönsted acid in zeolite; (b) schematic diagram of MN activation by Lewis acid active site in zeolite

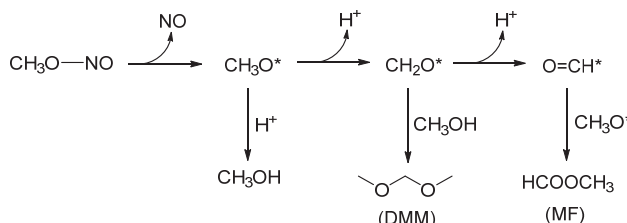


图 5 亚硝酸甲酯可能的分解路线

Figure 5 Possible decomposition routes of methyl nitrite

3 结论

分子筛是一种有效的 MN 分解催化剂. 其中, NaY 分子筛表现出优异的 MN 分解转化率(97%)和 DMM 选择性(53%). 分子筛酸性位点的种类和数量会显著影响 MN 的分解, Brönsted 酸和 Lewis 酸都能高效地催化 MN 分解, 而只有 Na⁺ 和 Al 物种的 Lewis 酸位点会促进 MN 高选择性分解生成 DMM, Brönsted 酸位点则会选择性生成 MF. 因此, 更多的 Lewis 酸位点是高选择性生成 DMM 的关键. 本工作为进一步研发高性能、长寿命的甲醇经 MN 制 DMM 催化剂提供了有益参考.

References

- [1] Sun, R.; Delidovich, I.; Palkovits, R. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1298.
- [2] Ren, Y.; Huang, Z.-H.; Jiang, D.-M.; Liu, L.-X.; Zeng, K.; Liu, B.; Wang, X.-B. *P. I. Mech. Eng. D: J. Aut. Eng.* **2005**, *219*, 905.
- [3] Maricq, M. M.; Chase, R. E.; Podsiadlik, D. H. Siegl, W. O.; Kaiser, E. W. *Sae Int. J. Eng.* **1998**, *107*, 1504.
- [4] Lian, H.-K.; Long, H.-M. *Nat. Gas Ind.* **2012**, *37*, 68.
- [5] Lautenschütz, L.; Oestreich, D.; Seidenspinner, P.; Arnold, U.; Sauer, J. *Fuel* **2016**, *173*, 129.
- [6] Fu, Y.-C.; Sun, Q.; Shen, J.-Y. *Chin. J. Catal.* **2009**, *30*, 791.
- [7] Xie, Z.-Q.; Chen, C.-B.; Hou, B.; Sun, D.-K.; Guo, H.-Q.; Wang, J.-G.; Li, D.-B.; Jia, L.-T. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 9909.
- [8] Vermeire, F. H.; Carstensen, H. H.; Herbinet, O.; Battin-Leclerc, F.; Marin, G. B.; Van, G.; Kevin, M. *Com. Flame* **2018**, *190*, 270.
- [9] Liu, Z.-Y.; Zhang, Z.-Y.; Ge, C.-Y.; Wang, H.; Li, L. *Chem. Ind.*

- Times*. **2014**, *1*, 27 (in Chinese). (刘震宇, 张中字, 葛常艳, 王辉, 李磊, 化工时刊, **2014**, *1*, 27.)
- [10] Tatibouët, J. M. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *148*, 213.
- [11] Zhuo, G.-L.; Jiang, X.-Z. *Catal. Lett.* **2002**, *2*, 219.
- [12] Li, Z.-H.; Wang, W.-H.; Yin, D.-X.; Lv, J.; Ma, X.-B. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2012**, *6*, 410.
- [13] Xu, Z.-N.; Sun, J.; Lin, C.-S.; Jiang, X.-M.; Chen, Q.-S.; Peng, S.-Y.; Wang, M.-S.; Guo, G.-C. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 118.
- [14] Peng, S.-Y.; Xu, Z.-N.; Chen, Q.-S.; Chen, Y.-M.; Sun, J.; Wang, Z.-Q.; Wang, M.-S.; Guo, G.-C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5718.
- [15] Peng, S.-Y.; Xu, Z.-N.; Chen, Q.-S.; Wang, Z.-Q.; Chen, Y.-M.; Lv, D.-M.; Lu, G.; Guo, G.-C. *Catal. Sci. Tech.* **2014**, *4*, 1925.
- [16] Peng, S.-Y.; Xu, Z.-N.; Chen, Q.-S.; Wang, Z.-Q.; Lv, D.-M.; Sun, J.; Chen, Y.-M.; Guo, G.-C. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4410.
- [17] Wang, Z.-Q.; Sun, J.; Xu, Z.-N.; Guo, G.-C. *Nanoscale* **2020**, *12*, 20131.
- [18] Jing, K.-Q.; Fu, Y.-Q.; Chen, Z.-N.; Zhang, T.; Sun, J.; Xu, Z.-N.; Guo, G.-C. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2021**, *13*, 24856.
- [19] Jing, K.-Q.; Fu, Y.-Q.; Wang, Z.-Q.; Chen, Z.-N.; Guo, G.-C. *Nanoscale* **2020**, *12*, 27.
- [20] Zhang, M.-T.; Yan, T.-T.; Dai, W.-L.; Guan, N.-J.; Li, L.-D. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1404 (in Chinese). (张梦婷, 颜婷婷, 戴卫理, 关乃佳, 李兰冬, 化学学报, **2020**, *78*, 1404.)
- [21] Yao, X.-T.; Huang, X.; Lin, Y.-X.; Liu, Y.-M. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1111 (in Chinese). (姚旭婷, 黄鑫, 林玉霞, 刘月明, 化学学报, **2020**, *78*, 1111.)
- [22] Li, Y.-C.; Wang, H.; Dong, M.; Li, J.-F.; Wang, G.-F.; Qin, Z.-F.; Fan, W.-B.; Wang, J.-G. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 529 (in Chinese). (李艳春, 王浩, 董梅, 李俊汾, 王国富, 秦张峰, 樊卫斌, 王建国, 化学学报, **2016**, *74*, 529.)
- [23] Chung, K.-H.; Park, B.-G. *J. Ind. Eng. Chem.* **2009**, *15*, 388.
- [24] Sun, D.; Sun, B.; Pei, Y.; Yan, S.-R.; Fan, K.-N.; Qiao, M.-H.; Zhang, X.-X.; Zong, B.-N. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 771 (in Chinese). (孙冬, 孙博, 裴燕, 闫世润, 范康年, 乔明华, 张晓昕, 宗保宁, 化学学报, **2021**, *79*, 771.)
- [25] Feng, A.-H.; Yu, Y.; Yu, Y.; Song, L.-X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 17 (in Chinese). (冯爱虎, 于洋, 于云, 宋力昕, 化学学报, **2018**, *76*, 17.)
- [26] Cheng, S.-J.; Zeng, Y.; Pei, Y.; Fan, K.-N.; Qiao, M.-H.; Zong, B.-N. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1054 (in Chinese). (成诗婕, 曾杨, 裴燕, 范康年, 乔明华, 宗保宁, 化学学报, **2019**, *77*, 1054.)
- [27] Zhou, L.-P.; Liu, Z.; Bai, Y.-Q.; Lu, T.-L.; Yang, X.-M.; Xu, J. *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 141.
- [28] Celik, F. E.; Kim, T. J.; Bell, A. T. *J. Catal.* **2010**, *270*, 185.
- [29] Xin, Q. *Research Methods of Solid Catalysts (Volume One)*, Science Press, Beijing, **2004**, p. 273 (in Chinese). (辛勤, 固体催化剂研究方法(上), 科学出版社, 北京, **2004**, p. 273.)
- [30] Choudhary, V. R.; Pataskar, S. G. *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *13*, 587.
- [31] Xin, Q.; Xu, J. *Modern Catalytic Chemistry*, Science Press, Beijing, **2016**, p. 128 (in Chinese). (辛勤, 徐杰, 现代催化化学, 科学出版社, 北京, **2016**, p. 128.)

(Cheng, B.)