



无机盐工业
Inorganic Chemicals Industry
ISSN 1006-4990, CN 12-1069/TQ

《无机盐工业》网络首发论文

题目：分子筛拓扑结构对甲缩醛羰基化影响的反应机理研究
作者：高绍磊，王莹利，亓良
DOI：10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0204
收稿日期：2024-04-09
网络首发日期：2024-07-23
引用格式：高绍磊，王莹利，亓良. 分子筛拓扑结构对甲缩醛羰基化影响的反应机理研究[J/OL]. 无机盐工业. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0204>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

Doi:10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0204

分子筛拓扑结构对甲缩醛羰基化影响的反应机理研究

高绍磊^{1,2}, 王莹利¹, 亓良¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 低碳催化技术国家工程研究中心, 辽宁大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 分子筛催化甲缩醛 (DMM) 羰基化制甲氧基乙酸甲酯 (MMAc) 反应是当前在基础研究及工业化中最有发展前景的 C1 化学反应之一。分子筛拓扑结构对 DMM 羰基化反应的活性及选择性影响较大。选择了分别具有十元环, 十二元环孔道及超笼拓扑结构的 MFI、MOR 与 FAU 分子筛进行 DMM 羰基化对比。发现随分子筛可提供的反应空间的逐步增大, DMM 羰基化的本征活性及选择性不断提高。羰基化选择性的提高是由于反应空间的增大削弱了两分子 DMM 的歧化过程, 而羰基化活性则受羰基化过程中酰基生成与酰基转化两步基元反应的共同影响。本征活性测试中, FAU 表现出比 MFI 高约 9 倍的活性。在原位红外实验中, 直接观察到了 DMM 羰基化过程中 MFI 与 FAU 两种分子筛的甲氧基乙酰基中间体特征峰, 该中间体特征峰相对强度可与羰基化选择性相关联。借助对构效关系的理解及原位红外实验, 提出了可能的分子筛催化 DMM 羰基化及歧化反应机理并定性推导了羰基化动力学方程。

关键词: 羰基化反应; 甲缩醛; 分子筛; 原位红外; 动力学

Mechanism study of zeolite topology influence on dimethoxymethane carbonylation

GAO Shaolei^{1,2}, WANG Yingli¹, QI Liang¹

(1. National Engineering Research Center of Lower-Carbon Catalysis Technology, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: DMM carbonylation over zeolites is currently one of the most promising C1 chemical reaction for both fundamental research and industrialization. Zeolite topology influences DMM carbonylation evidently. In this work, zeolites with different topology including MFI, MOR and FAU are chosen to compare their DMM carbonylation performance. As the increase of reaction space, both DMM carbonylation activity and selectivity increases gradually. The improved DMM carbonylation selectivity could be attributed to the inhibited DMM disproportionation, while DMM carbonylation activity is rate-limited by both the generation and conversion of acyl intermediate. Intrinsic DMM carbonylation activity test reveals that the DMM carbonylation activity for FAU is about 9 times higher than that for MFI. Methoxy acetyl intermediate over MFI and FAU in the process of DMM carbonylation is directly observed by *in-situ* IR, and we attempt to correlate relative intensity of carbonylation acyl and DMM carbonylation selectivity. Finally, a reasonable DMM carbonylation and disproportionation mechanism over zeolites is proposed and a DMM carbonylation kinetic formula is deduced based on the *in-situ* IR data and our understanding of the reaction mechanism.

Key words: Carbonylation Reaction; Dimethoxymethane; Zeolite; *In-situ* IR; Kinetic

甲醛分子不稳定，以缩醛形式保护的甲缩醛是替代甲醛进行各类化学反应的重要方法。甲缩醛（DMM）羰基化是以合成气为起点，经 DMM 羰基化过程生产甲氧基乙酸甲酯（MMAc）前驱体，制备乙二醇、乙醇酸甲酯、乙醇酸，再经聚合反应制备聚乙二醇或可降解塑料聚乙醇酸的核心反应，该反应条件较为温和、效率较高、易于工业放大。2022 年由中国科学院大连化学物理研究所刘中民院士团队开发的甲缩醛羰基化制甲氧基乙酸甲酯及水解制乙醇酸甲酯技术通过了中国石油和化学工业联合会鉴定^[1]，即将完成工业化。

DMM 羰基化的研究起始于甲醛的羰基化研究^[2-5]。传统的甲醛羰基化催化剂为液态超强酸且反应体系需要极高压力，面临体系腐蚀性强，产物分离成本高等问题^[6]，同时甲醛分子不稳定，使反应效率降低，造成环境污染。2009 年加州大学伯克利分校的 Alexis T. Bell 教授^[7]首次在 FAU 分子筛上实现了气固相催化的 DMM 羰基化反应，反应具有较高的活性及选择性。与该反应路径具有相似之处的是同样由加州大学伯克利分校的 Iglesia 教授报道的 MOR 分子筛催化的 DME 羰基化^[8]。在 DME 羰基化反应体系中，MOR 分子筛八元环侧口袋具有生成与稳定乙酰基中间体的特殊反应空间^[9]，而十二元环中酸性位会催化 DME 生成积碳物种，堵塞孔道，造成催化剂失活^[10-12]。因此选择性覆盖十二元环中酸性位的 MOR 可以实现几乎 100%的羰基化选择性^[13]。与之不同的是 DMM 分子尺寸更大，羰基化反应中间体生成及转化所需的反应空间更大，因此选择反应空间更大的分子筛有利于提高羰基化活性及选择性。Bell 等使用不同拓扑结构的分子筛进行 DMM 羰基化测试，发现随着分子筛反应空间尺寸的增大，羰基化选择性逐渐提高，同时适当提高 Si/Al 比有利于同时提高反应活性^[14]。理论计算结果显示，MFI 分子筛直孔道与正弦孔道中一氧化碳插入表面甲氧基亚甲基（MMZ）正碳离子生成甲氧基乙酰基（MAZ）过程的能垒为 64、55 kJ/mol，而 FAU 中该步骤的能垒为 68 kJ/mol^[15]，略高于 MFI 的两种孔道，表明 MFI 中反应空间较小的十元环孔道可能略有利于一氧化碳插入生成酰基中间体的过程。与之相对，MFI 分子筛直孔道与正弦孔道中 MAZ 中间体的甲氧基化转化步骤能垒为 68、49 kJ/mol，均远高于 FAU 的 16 kJ/mol^[15]，说明 MFI 分子筛较小的反应空间严重阻碍了酰基中间体的后续转化过程。此外，对比 MOR 分子筛八元环侧口袋中 Brønsted 酸性位点催化 DME 羰基化的决速步骤，乙酰基的生成，其酰基中间体生成能垒为 99.2 kJ/mol^[16]，FAU 超笼中 MAZ 的生成能垒明显更低，说明甲氧基亚甲基正碳离子活性高于甲基正碳离子。综上所述，DMM 羰基化对空间限域的要求较弱，但也需要适当的反应空间同时促进酰基生成及转化。

除分子筛催化 DMM 羰基化以外，树脂类固体酸催化剂也可以催化 DMM 羰基化反应。Liu 等^[17]使用 Nafion-H 催化剂催化气相 DMM 羰基化反应，MMAc 选择性可达近 90%；随后又发现向 Nafion 催化剂中添加氧化硅制备复合材料可以有效提升羰基化活性^[18]。Chen 等^[19]使用磺酸树脂在极低的 DMM 与 CO 比例（1.67）下实现了高效的液相 DMM 羰基化。Shi 等^[20]使用 Na⁺交换的方式选择性覆盖 MOR 分子筛八元环中酸性位，结果 MMAc 选择性由 31%上升至 78%。Sauer 等^[21]将分子筛与离子交换树脂催化剂进行比较，发现 Amberlyst 36 树脂催化剂在 80 bar 的高压下可以实现 97%的 MMAc 选择性。Yao 等^[22]使用树脂催化剂在 393 K、6 MPa 的条件下实现了 DMM 近 100%的转化率和 50.66%的 MMAc 选择性，反应可稳定运行 300 h。但磺酸树脂价格昂贵，且磺酸基团反应中容易流失，同时体系强酸性使反应稳定性较差，因此结构更稳定、更环保的分子筛催化剂是发展 DMM 羰基化的更优选择。当前研究人员对分子筛催化 DMM 羰基化的工作主要集中于对分子筛催化剂的改性。Zhang 等^[23]使用 H₄EDTA 与 NaOH 分别对母体 Y 分子筛进行脱铝及脱硅处理，增大了 Y 的外表面与介孔容，减小了物质传输扩散阻力使羰基化活性及选择性均得到提高，最优结果下 DMM 转化率为 97%，MMAc 选择性为 84%并可稳定运行 100 h。Xu 等^[24]使用类似的方法对 Y 分子筛进行处理得到多层 Y 分子筛，其催化 DMM 羰基化转化率与选择性均达到 90%以上。Xie 等^[25]通过 ²⁷Al MAS NMR 与 NH₃-TPD 等手段计算出通过后处理脱铝得到的硅铝比为 15~40 的高硅 Y 分子筛，仅有 10.1%~18.3%的 Al 参与到了反应活性中心的形成。赵永祥团队^[26-29]通过调整合成

策略与后处理的方法对 ZSM-5 分子筛进行改性, 使 DMM 转化率与 MMAc 选择性均得到提高。使用柠檬酸处理的 ZSM-5 分子筛最高可达到近 60% 的转化率与 60% 的羰基化选择性。

文献报道发现 DMM 羰基化可以发生的最小反应空间为具有十元环孔道的 FER^[14]。图 1 展示了可以催化 DMM 羰基化且反应空间逐渐增大的分子筛拓扑结构。文献报道发现随反应空间增大, DMM 羰基化选择性不断提高^[14]。Y 分子筛具有目前为止最高的 DMM 羰基化选择性, 而目前已知的直接合成高硅 Y 分子筛的最高硅铝氧化物比为 18.2^[30], 但催化 DMM 羰基化单位点活性最高的高硅 Y (硅铝原子比大于 25)^[14]无法直接合成, 而通过脱铝后处理制备高硅 Y 的过程中, 会产生大量非骨架铝, 降低活性位点的可接近性, 从而制约了 FAU 分子筛羰基化活性的提高^[25]。ZSM-5 分子筛反应空间较小, 略大于 FER。较小的反应空间限制了羰基化酰基中间体的甲氧基化转化步骤, 使羰基化活性与选择性均较低。理论计算结果已经证明, FAU 羰基化本征活性受 CO 插入生成酰基步骤的高能垒限制, 而 MFI 的羰基化酰基中间体生成相对较容易, 酰基的甲氧基化转化过程能垒较高, 降低了其羰基化反应活性^[15]。

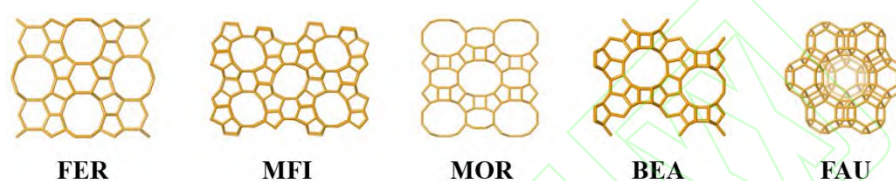


图 1 反应空间逐渐增大的不同分子筛拓扑结构
Fig.1 Zeolites topology with increasing reaction space

因此, 进一步考察分子筛拓扑结构对 DMM 羰基化反应的影响对理解该过程的构效关系及未来新型催化剂的筛选具有重要的意义。本工作对比了分别具有十元环、十二元环孔道及笼结构不同拓扑结构分子筛 MFI、MOR、FAU 催化 DMM 羰基化活性及选择性。发现随分子筛反应空间增大, DMM 羰基化选择性不断提高。在动力学条件下, 对反应空间差异明显的 MFI 与 FAU 进行 DMM 羰基化本征活性测试, 发现尽管 FAU 与 MFI 催化活性分别受酰基生成与酰基转化的高能垒限制, 但 FAU 单位 Brønsted 酸位点活性显著高于 MFI, 这说明 DMM 羰基化活性受羰基化酰基转化步骤影响更大。使用原位红外光谱观测了 DMM 羰基化酰基特征峰的位置及强度变化, 并尝试将酰基中间体的相对峰强度与选择性相关联。最后提出了分子筛不同位点催化 DMM 羰基化或歧化反应可能的机理, 并推导了分子筛催化 DMM 羰基化动力学方程。

1 实验部分

1.1 实验试剂

本文所用 ZSM-5 (标记为 MFI), MOR 与 Y (标记为 FAU) 分子筛均购买自南开催化厂。甲缩醛 (DMM, 98%), 一氧化碳 (99.9%)。

1.2 催化剂表征方法

分子筛催化剂 X 射线衍射光谱使用 PANalytical X'Pert PRO 衍射光谱仪进行采集。使用 Cu K α 射线($\lambda=0.154059 \text{ \AA}$), 石墨单色器, Ni 滤波, 仪器设定压力为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围为 5°~40°。吡啶吸附的 FTIR 实验在 Bruker Tensor 27 红外光谱仪上进行, 红外仪器装有碲镉汞(MCT) 检测器。每次测试将约 15 mg 样品压为直径 14 mm 左右的圆片。将样品置于红外光路中心后, 首先在 450°C 下真空预处理 1 h, 除去体系中水, 二氧化碳等干扰, 随后降温至室温进行吡啶吸附约 10 min, 随后升温至 150 °C 脱附约 0.5 h。采谱时降温至室温。设定红外扫描范围为 1000~4000 cm^{-1} , 单次采谱扫描 64 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3 甲缩醛羰基化评价方法

使用高压固定床反应器测试 DMM 羰基化反应, 使用 K 型热电偶测量反应中心温度, 在反应器出口设置背压阀调节体系压力。反应器为不锈钢外壳密封一支内径为 8 mm 的石英管内衬。反应

评价将约 0.02~0.05 g 催化剂置于石英管中心位置，上下两端塞入石英棉，防止催化剂流失。将反应物甲缩醛置于不锈钢罐，罐体入口置于甲缩醛液面之下，出口置于甲缩醛液面之上。向体系通入气体时，气体通过不锈钢罐入口以设定温度下的 DMM 饱和蒸汽压携带 DMM 经罐的出口进入反应器。反应开始前首先在反应温度下通入氮气，将催化剂预处理约 1 h，随后将氮气切换为一氧化碳进行 DMM 羰基化反应。反应产物的定量分析使用配备有 FID 检测器的 Agilent 7890B 气相色谱进行，反应物及产物的分离使用 HP-PLOT-Q 毛细管柱进行。

DMM 的转化率与 MMAc 的碳数选择性通过以下公式计算， $C_{DMM,in}$ 与 $C_{DMM,out}$ 为反应器入口与出口处 DMM 浓度， C_{DME} 、 C_{MF} 、 C_{MeOH} 、 C_{MMAc} 为反应器出口各产物浓度。

碳数选择性计算的是来自反应物 DMM 的碳数，MMAc 中有一个碳来自于一氧化碳，其余 3 个碳来源于 DMM，而歧化产物 DME 与 MF 中所有碳原子均来源于 DMM。

$$C_{DMM} = \frac{C_{DMM,in} - C_{DMM,out}}{C_{DMM,in}} \quad (1)$$

$$S_{MMAc} = \frac{3C_{MMAc}}{2C_{DME} + 2C_{MF} + C_{MeOH} + 3C_{MMAc}} \quad (2)$$

2 分子筛表征结果

首先对所选不同拓扑结构的分子筛进行 XRD 表征。图 2 为所选不同拓扑结构分子筛的 XRD 谱图。由图 2 可知，3 种分子筛 XRD 特征峰与相应标准拓扑结构对应，表明所用分子筛均具有完整的相应拓扑结构。

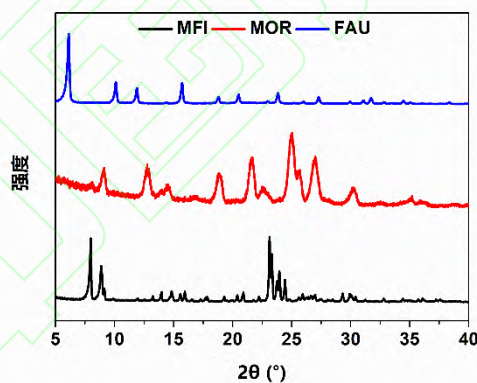


图 2 不同拓扑结构分子筛 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of zeolites with different topology

使用 XRF 测定了分子筛元素组成并计算出其硅铝原子比。图 3 为所选分子筛的 Py-IR 表征谱图，由图 3 可得所用分子筛酸量与酸分布结果。使用 Emeis^[31]提出的方法结合 Py-IR 不同分子筛 1540 cm^{-1} 附近的 Brønsted 酸峰面积数据，定量计算了分子筛 Brønsted 酸密度。表 1 为使用 XRF 与 Py-IR 结果计算得到的所用分子筛铝密度与 Brønsted 酸密度表。对比硅铝比接近的 MFI 与 FAU 分子筛，可以发现尽管 FAU 铝密度与 MFI 相当，但其 Brønsted 酸密度却显著低于 MFI。这是由于高硅 FAU 无法直接合成，而通过脱铝后处理得到的高硅 FAU 分子筛会含有大量非骨架铝，而大量非骨架铝会覆盖酸性位点，降低活性位点的可接近性，使 Brønsted 酸密度下降。而具有更高铝密度的 MOR 分子筛 Brønsted 酸密度也低于更低铝密度的 MFI，这是由于吡啶分子尺寸较大，无法与 MOR

分子筛八元环中酸性位接触。同时受八元环孔口尺寸限制，反应物 DMM 也无法进入到 MOR 分子筛八元环侧口袋进行羰基化反应，因此 Py-IR 数据计算得到的 MOR 分子筛 Brønsted 酸密度可近似认为是十二元环中 Brønsted 酸密度，考虑到 DMM 分子尺寸远大于分子筛的八元环孔口尺寸，本工作认为此位点为 DMM 羰基化活性中心^[20]。

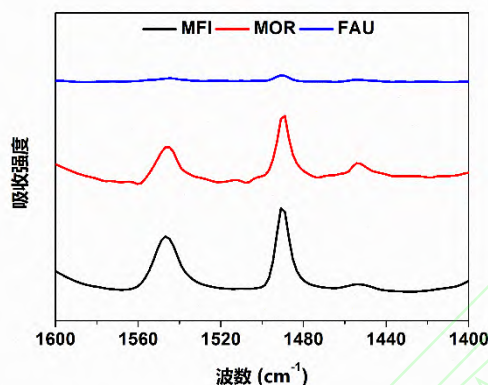


图 3 不同拓扑分子筛 Py-IR 谱图

Fig.3 Py-IR spectrum of zeolites with different topology

表 1 不同拓扑结构分子筛铝密度及 Brønsted 酸密度表

Table 1 Al and Brønsted acid density for zeolites with different topology

分子筛名称	Si/Al ^a	铝密度 ^a /(mmol/g)	Brønsted 酸密度 ^b /(mmol/g)
MFI	21	0.758	0.468
MOR	10	1.515	0.247
FAU	19	0.833	0.029

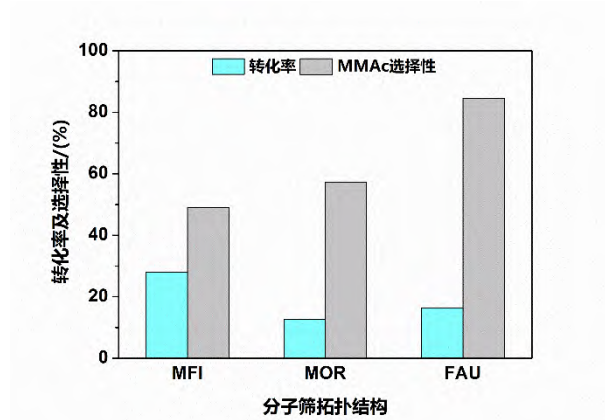
^a 分子筛硅铝比均为硅铝原子比，硅铝比与铝密度均由 XRF 计算；

^b 使用 Emeis 的方法^[31]，由 Py-IR 谱图 1540 cm⁻¹ 处峰面积计算。

3 DMM 羰基化反应结果

3.1 不同拓扑结构分子筛催化 DMM 羰基化对比

在反应温度为 383 K、反应压力为 3 MPa、一氧化碳流量为 30 mL/min、分子筛为 0.05g、 P_{DMM} 为 0.43 atm 条件下，对比所选分子筛催化剂催化 DMM 羰基化结果。图 4 为不同拓扑结构分子筛催化 DMM 羰基化转化率与选择性结果。由图 4 可以发现，随反应空间由十元环孔道的 MFI 增大至十二元环孔道的 MOR，然后进一步增大至十二元环超笼结构的 FAU，所观测到的 DMM 羰基化选择性不断提高。DMM 转化率顺序为 MFI>FAU>MOR。MFI 分子筛的 DMM 高转化率主要受酸密度影响，此外 MFI 分子筛的活性也由大量歧化副反应贡献所得。FAU 分子筛较低的 DMM 转化率主要受 FAU 分子筛酸密度不足限制。MOR 分子筛最低的 DMM 转化率可能由于 MOR 分子筛一维十二元环孔道不利于反应物及产物扩散，使 DMM 羰基化活性与选择性下降。



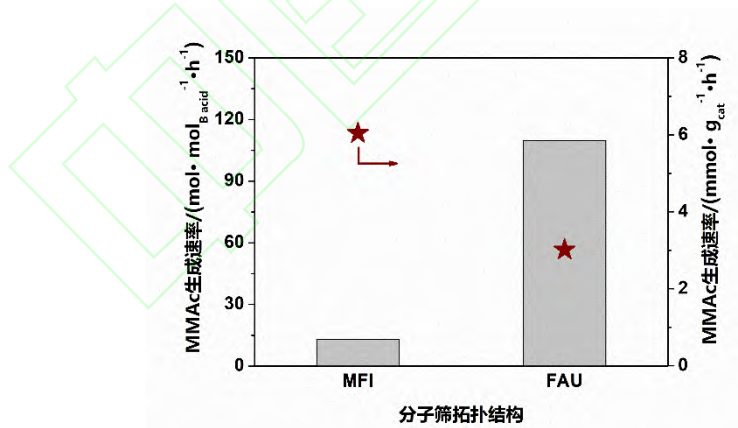
0.05 g zeolite、 $P_{DMM} = 0.43$ atm、一氧化碳流量为 30 mL/min、反应温度为 383 K、反应压力为 3 MPa。

图 4 MFI、MOR 与 FAU 催化 DMM 羰基化

Fig.4 DMM carbonylation over MFI, MOR and FAU

3.2 MFI 与 FAU 分子筛催化 DMM 羰基化本征活性对比

为了比较硅铝比接近的 MFI 与 FAU 催化 DMM 羰基化的本征活性，进一步选择在动力学条件下对比二者的 DMM 羰基化活性及选择性。由于 FAU 分子筛大量骨架铝活性位点被非骨架铝覆盖，因此选择比较单位 Brønsted 酸位点羰基化活性更为合理。图 5 为 MFI 与 FAU 分子筛在动力学条件下催化 DMM 羰基化本征及表观活性结果，由图 5 可以得出，FAU 在所选条件下催化 DMM 羰基化本征活性约为 MFI 分子筛的 9 倍，但 MFI 表观上 MMAC 生成速率约为 FAU 的两倍。MFI 分子筛更高的表观羰基化活性主要因为 MFI 分子筛 Brønsted 酸密度更高。理论计算结果显示，FAU 与 MFI 分子筛催化 DMM 羰基化活性分别受羰基化酰基生成与转化两步骤的高能垒限制^[15]。对比 MFI 与 FAU 本征活性可知，DMM 羰基化活性受羰基化酰基转化步骤影响更大。



0.05 g zeolite、 $P_{DMM}=0.43$ atm、一氧化碳流量为 100 mL/min、反应温度为 373 K、反应压力为 2 MPa。

图 5 MFI 与 FAU 催化 DMM 羰基化本征活性比较

Fig.5 DMM carbonylation over MFI and FAU

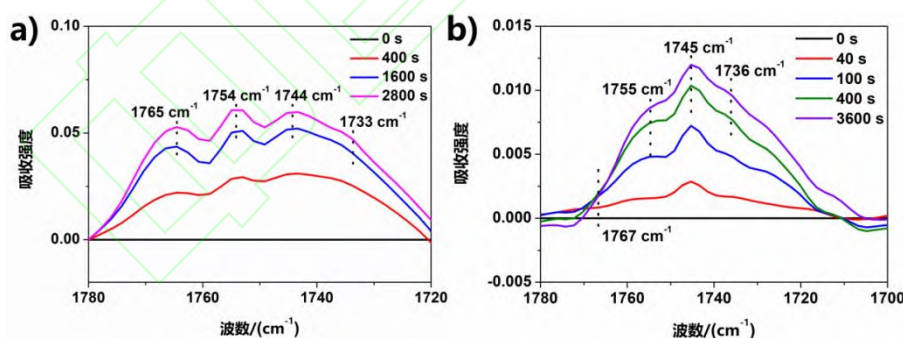
4 原位红外表征

不同分子筛催化 DMM 羰基化与歧化基本遵循相同的反应机理。都以 DMM 与 Brønsted 酸作用生成 MMZ 前驱体为起始步骤，随后 MMZ 前驱体被 CO 进攻发生一氧化碳插入生成酰基中间体，

或被 DMM 进攻生成二甲氧基甲基中间体随后发生氢转移生成甲酰基中间体，最后羰基化或歧化酰基中间体与另一分子 DMM 发生甲氧基化生成羰基化产物甲氧基乙酸甲酯或歧化产物甲酸甲酯，反应中间体恢复为甲氧基亚甲基。在羰基化反应过程中，MAZ 酰基中间体的生成为新 C-C 键生成的关键步骤，原位红外实验是观察 MAZ 酰基中间体的最有效手段之一。

为更明确地定位酰基特征吸收峰位置，将原位反应过程红外光谱与原始分子筛红外谱图做差谱。图 6 为 MFI 与 FAU 分子筛催化 DMM 羰基化及歧化原位反应条件下的红外光谱结果。由图 6 可以得出，将 DMM 与一氧化碳混合通入原位池，以 MFI 分子筛为例， 1744 cm^{-1} 处红外特征吸收峰为甲氧基乙酰基 (MAZ) 中的羰基伸缩振动信号^[32]。 1765 、 1754 、 1733 cm^{-1} 处红外特征吸收峰为歧化反应过程中间及产物中羰基伸缩振动信号，前两者可归属为气相歧化产物甲酸甲酯的 R branch 和 Q branch，后者为歧化酰基中间体甲酰基特征吸收峰^[32]。Q branch 和 R branch 均为气相分子经历旋转能级变化导致振动频率发生微小变化的结果。其中 R branch 的旋转能级会使羰基振动能量增大，相应的羰基红外信号向高波数偏移，而 Q branch 的旋转能级会使羰基振动能量降低，相应的羰基红外信号向低波数偏移。FAU 分子筛催化 DMM 羰基化过程中酰基特征吸收峰在红外光谱中的位置相近。值得注意的是，MFI 分子筛 4 种酰基特征峰强度均强于 FAU。MFI 分子筛更高的歧化特征峰强度是因为 MFI 反应空间更小，有利于歧化反应；而 MFI 分子筛更高的 MAZ 酰基中间体的特征峰强度说明在该分子筛上酰基中间体的生成不是限速步骤，酰基中间体转化困难，导致其表面酰基物种浓度升高^[15]。

因此，尽管 MFI 分子筛羰基化酰基峰强度约为 FAU 的 5 倍，但更高的酰基峰强度不能反映出 MFI 分子筛更高的羰基化活性。从构效关系角度考虑，由于 MFI 分子筛孔道尺寸较小，更大的空间位阻使酰基中间体的甲氧基化转化过程速率较慢，甲氧基乙酰基不断累积从而使 MFI 分子筛羰基化酰基信号峰强度更高。而 FAU 分子筛甲氧基乙酰基生成速率较慢，但酰基的转化基本不受空间位阻限制，比较容易。因此，MFI 分子筛更高的酰基绝对峰强度仅能表示其羰基化酰基的生成速率更快。此外，原位红外光谱显示，FAU 分子筛羰基化酰基中间体相对峰强度（与歧化酰基中间体峰强度进行对比）高于 MFI，这说明更高比例的活性位点被羰基化酰基中间体占据，与反应结果显示的 FAU 分子筛更高的羰基化选择性相一致。



0.015 g zeolite、 $P_{\text{DMM}} = 0.02\text{ atm}$ 、一氧化碳流量为 100 mL/min 、反应温度为 383 K 、反应压力为 1 atm 。

图 6 MFI (a)与 FAU (b) 分子筛催化 DMM 羰基化过程中羰基伸缩振动区域原位红外光谱

Fig.6 *In-situ* IR spectrum in the region of C=O stretching vibration of Acyls for MFI (a) and FAU (b) catalyzed DMM carbonylation process

5 分子筛催化 DMM 羰基化与歧化反应机理

图 7 为分子筛不同位点催化 DMM 羰基化及歧化反应循环机理，基于反应与原位红外分析，区分了不同的活性位点的不同催化方向。不同催化活性位点可通过对反应空间的不同或同一反应位点的不同取向进行区分。由于 DMM 羰基化与歧化反应条件十分接近，因此羰基化位点与歧化位点均难以实现对羰基化或歧化 100% 的选择性，不同位点仅表示 DMM 羰基化或歧化倾向。文献报道显

示 FAU 超笼中 O(1)位点为羰基化活性中心，O(4)位点为歧化活性中心^[14]，而 MFI 分子筛十元环交叉位可能为羰基化活性中心，十元环孔道可能为歧化活性中心。羰基化活性位点朝向或位于较大反应空间，歧化过程速率远低于羰基化速率，可以忽略。故反应循环路线为 DMM 与 Brønsted 酸发生相互作用生成 MMZ 前驱体，CO 插入 MMZ 前驱体生成 MAZ 中间体，最后 MAZ 中间体与另一分子 DMM 发生甲氧基化作用生成羰基化产物 MMAc 且中间体恢复为 MMZ，继续进行循环。而歧化反应同样以 DMM 与 Brønsted 酸作用生成 MMZ 前驱体为起始步骤，随后连续发生两步氢转移生成 DMZ 与 MFZ 中间体，最后 MFZ 与另一分子 DMM 发生甲氧基化生成歧化产物甲酸甲酯，反应中间体恢复为 MMZ。同时每步氢转移均有一分子 DME 生成，最终歧化产物 $n(\text{MF}):n(\text{DME})=1:2$ 。在歧化反应过程中，理论计算结果显示较小反应空间更有利于羰基化酰基的生成但不利于酰基的转化^[15]，因此 MAZ 中间体的生成不可忽略。而 MAZ 中间体的生成累计会覆盖歧化活性位点使歧化活性下降，这也解释了引入一氧化碳会使歧化活性下降的原因。

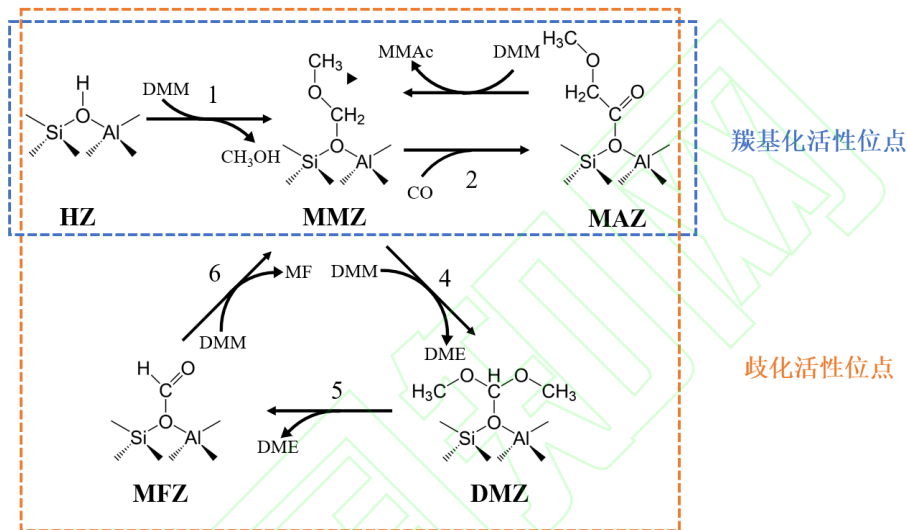


图 7 分子筛催化 DMM 羰基化及歧化反应机理

Fig.7 Mechanism of DMM carbonylation and disproportionation over zeolites

6 反应动力学

尝试对该复杂体系的动力学特征进行分析，假设所有过程均为不可逆过程，则羰基化活性位点进行羰基化反应的基元反应如方程式(3)到(5)所示，由于羰基化位点反应空间大歧化速率低，因此歧化中间体对动力学方程的影响可以忽略。速率常数 k_{11} , k_{21} 和 k_{31} 分别表示羰基化活性中心上 DMM 与分子筛骨架 B 酸相互作用生成 MMZ 中间体，MMZ 发生一氧化碳插入生成甲氧基乙酰基中间体与甲氧基乙酰基中间体的甲氧基化转化步骤的速率常数。文献报道显示 MMZ 中间体的生成快速过程^[32]，因此分子筛骨架 B 酸表面覆盖度可视为零，不影响反应动力学。反应(4)所示的一氧化碳插入过程为 DMM 羰基化反应的控速步骤。首先写出 MMAc 的生成速率方程(6)。使用稳态近似法可得到方程(7)，此时仅考虑羰基化过程的两种中间体 MMZ 与 MAZ，如方程(8)所示，它们的表面覆盖度之和为一。将得到的 θ_{MAZ} 结果带入方程(6)，得到 MMAc 生成速率方程(9)。根据文献报道显示 FAU 分子筛酰基生成与酰基消耗的活化能差为 50 kJ/mol ^[15]，带入阿伦尼乌斯方程，反应温度在 383 K 下， k_{31} 高出 k_{21} 约 5 个数量级，而 P_{CO} 与 P_{DMM} 在本工作中最大相差 3 个数量级，因此，在较低的 DMM 分压下可以认为 $\frac{k_{21}P_{CO}}{k_{31}P_{DMM}}$ 的数值较小，最终可得羰基化位点 MMAc 生成速率方程(10)。由方程(10)可知，羰基化位点羰基化速率与一氧化碳分压呈线性相关而与 DMM 分压无关。由原位红外表征可知，针对大孔分子筛，羰基化反应的酰基中间体占据绝大多数活性位点，因此

FAU 总反应速率与一氧化碳分压呈正相关，而与 DMM 分压无关。这与之前文献报道的反应规律相一致^[14, 32]。



$$r_{MMAc} = k_{31}P_{DMM}\theta_{MAZ} \quad (6)$$

$$\theta_{MAZ} = \frac{k_{21}P_{CO}}{k_{31}P_{DMM}}\theta_{MMZ} \quad (7)$$

$$\theta_{MMZ} + \theta_{MAZ} = 1 \quad (8)$$

$$r_{MMAc} = \frac{k_{21}P_{CO}}{1 + \frac{k_{21}P_{CO}}{k_{31}P_{DMM}}} \quad (9)$$

$$r_{MMAc} = k_{21}P_{CO} \quad (10)$$

7 结论

本工作使用不同拓扑结构的 MFI、MOR 与 FAU 进行 DMM 羰基化对比，发现随反应空间增大，DMM 羰基化选择性不断提高。选取反应空间差异显著的 MFI 与 FAU 分子筛在动力学条件下进行 DMM 羰基化本征活性对比，结果发现 FAU 分子筛 DMM 羰基化表观活性约为 MFI 的 9 倍。使用原位红外光谱研究了 DMM 羰基化过程中羰基化及歧化酰基物种红外特征吸收峰位置与强度差异。MFI 与 FAU 分子筛在 DMM 羰基化反应过程中均出现羰基化酰基中间体甲氧基乙酰基特征吸收峰与 3 种歧化酰基特征峰。MFI 分子筛羰基化酰基峰强度强于 FAU 分子筛，但 FAU 分子筛羰基化酰基中间体峰对比歧化酰基相对强度更高。MFI 分子筛受反应空间限制，酰基甲氧基转化能垒较高，酰基转化速率较慢，因此红外光谱中 MFI 分子筛更高的羰基化酰基峰强度不能反映出 MFI 更高的 DMM 羰基化活性。但由于羰基化酰基的生成累计会占据羰基化与歧化活性位点。FAU 分子筛更高的羰基化酰基中间体相对强度与反应部分更高的羰基化选择性相一致。针对分子筛不同尺寸的活性位点，提出了分子筛催化 DMM 羰基化及歧化反应机理。最后，基于反应与表征结果，推导了 DMM 羰基化动力学方程。在基于一定假设条件下，如忽略歧化位点对羰基化反应的贡献，仅考虑羰基化活性位点时，羰基化速率与一氧化碳分压呈线性相关而与 DMM 分压无关，符合 Koch 羰基化反应基本原理。

参考文献:

- [1] 倪友明. 甲缩醛羰基化制甲氧基乙酸甲酯及水解制乙醇酸甲酯技术[M].
- [2] HENDRIKSEN D E. Intermediates to ethylene glycol: carbonylation of formaldehyde catalyzed by Nafion solid perfluorosulfonic acid resin[J]. Prepr Pap - Am Chem Soc, Div Fuel Chem, 1983, 28: 176.
- [3] SHI Q, GUO H, CHEN C, et al. An efficient Brønsted acidic polymer resin for the carbonylation of formaldehyde to glycolic acid[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2020, 130: 1027-42.
- [4] CAO X M, ZHANG K, WANG Y, et al. Boosting the Production of Glycolic Acid from Formaldehyde Carbonylation via the Bifunctional PdO/ZSM-5 Catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(43): 17671-80.

- [5] ZHU Z H, SUN Y, YU H J, et al. Effect of polytetrafluoroethylene hollow fiber microstructure on formaldehyde carbonylation performance in membrane contactor[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 55: 148-55.
- [6] WANG D, LV J A. Synthesis of Precursors to Ethylene Glycol via the Acid-Catalyzed Carbonylation of Formaldehyde[J]. Catalysts, 2023, 13(10).
- [7] CELIK F E, KIM T J, BELL A T. Vapor-Phase Carbonylation of Dimethoxymethane over H-Faujasite[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2009, 48(26): 4813-5.
- [8] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J, et al. Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2006, 45(10): 1617-20.
- [9] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J, et al. Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites[J]. J Catal, 2007, 245(1): 110-23.
- [10] XIE M G, FANG X D, LIU H C, et al. Cyclic Oxygenate-Based Deactivation Mechanism in Dimethyl Ether Carbonylation Reaction over a Pyridine-Modified H-MOR Catalyst[J]. Acs Catalysis, 2023, 13(21): 14327-33.
- [11] XIE M G, FANG X D, CHEN Z Y, et al. Insights into the CO-mediated deactivation mechanism for dimethyl ether carbonylation reaction over a H-MOR catalyst[J]. Applied Catalysis a-General, 2024, 677.
- [12] FAN D, CHEN N, HAN S Y, et al. H₂-Promoted Benign Coke Strategy for Dimethyl Ether Carbonylation with Long-Term Stability and High Activity[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(15): 18745-53.
- [13] JUNLONG L, HUIFU X, HUANG X, et al. Stability enhancement of H-mordenite in dimethyl ether carbonylation to methyl acetate by pre-adsorption of pyridine[J]. Chinese J Catal, 2010, 31(7): 729-38.
- [14] CELIK F E, KIM T J, BELL A T. Effect of zeolite framework type and Si/Al ratio on dimethoxymethane carbonylation[J]. Journal of Catalysis, 2010, 270(1): 185-95.
- [15] SHAPOVALOV V, BELL A T. Theoretical study of zeolite-catalyzed dimethoxymethane carbonylation to methyl methoxyacetate[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(41): 17753-60.
- [16] RASMUSSEN D B, CHRISTENSEN J M, TEMEL B, et al. Ketene as a reaction intermediate in the carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate over mordenite[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(25): 7261-4.
- [17] LIU S P, ZHU W L, SHI L, et al. A highly efficient Nafion-H catalyst for vapour phase carbonylation of dimethoxymethane[J]. Rsc Advances, 2014, 4(77): 40999-1002.
- [18] LIU S P, ZHU W L, SHI L, et al. Activity enhancement of Nafion resin: Vapor-phase carbonylation of dimethoxymethane over Nafion-silica composite[J]. Applied Catalysis a-General, 2015, 497: 153-9.
- [19] CHEN F, SHI L, YAO J, et al. A highly efficient sulfonic acid resin for liquid-phase carbonylation of dimethoxymethane[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(2): 580-90.
- [20] YAO J, WANG Y, BELLO S S, et al. Regulation of Brønsted acid sites in H - MOR for selective methyl methoxyacetate synthesis[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(11): e5925.

- [21] SHEIKH K A, FRANCESCONI V Z, ZEVACO T A, et al. Carbonylation of dimethoxymethane: a study on the reactivity of different solid acid catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(5).
- [22] CHEN F, SHI L, BELLO S, et al. Excellent prospects in methyl methoxyacetate synthesis with a highly active and reusable sulfonic acid resin catalyst[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(4): 1346-53.
- [23] ZHANG D, SHI L, WANG Y, et al. Effect of mass-transfer control on HY zeolites for dimethoxymethane carbonylation to methyl methoxyacetate[J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 114-21.
- [24] CHEN F, ZHANG D X, SHI L, et al. Optimized Pore Structures of Hierarchical HY Zeolites for Highly Selective Production of Methyl Methoxyacetate[J]. *Catalysts*, 2019, 9(10).
- [25] XIE Z, CHEN C, HOU B, et al. Study of the Nature of High-Silica H-Y Acid Sites in Dimethoxymethane Carbonylation by NH₃ Poisoning[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(18): 9909-17.
- [26] 梁瑞康, 刘卓, 孙泽平, et al. 铝源对 HZSM-5 分子筛中骨架铝落位及其甲缩醛气相羰基化性能的影响[J]. *工业催化*, 2023, 31(07): 23-31.
LIANG Ruikang, LIU Zhuo, SUN Zepin, et al. Effects of aluminum sources on the framework aluminum siting of HZSM-5 zeolite and its catalytic performance in dimethoxymethane carbonylation[J]. *Industrial Catalysis*, 2023, 31(07): 23-31.
- [27] 孙泽平, 武建兵, 李鹏, et al. 柠檬酸处理对 ZSM-5 分子筛甲缩醛气相羰基化性能的影响[J]. *分子催化*, 2021, 35(01): 22-30.
SUN Zeping, WU Jianbing, LI Peng, et al. Effect of Citric Acid Modification of ZSM-5 Zeolite on Vapor-Phase Dimethoxymethane Carbonylation[J]. *Journal of Molecular Catalysis(China)*, 2021, 35(01): 22-30.
- [28] WU J-B, ZHANG X-Y, SUN Z-P, et al. Effect of NaOH content in the synthesis gel on the catalytic performance of H-ZSM-5 zeolites in the gas phase carbonylation of dimethoxymethane[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(10): 1226-34.
- [29] 张晓艳, 武建兵, 周玮, et al. ZSM-5 分子筛形貌及硅铝比对甲缩醛气相羰基化反应性能的影响[J]. *工业催化*, 2019, 27(08): 52-9.
ZHANG Xiaoyan, WU Jianbing, ZHOU Wei, et al. Effect of morphology and Si /Al ratio of ZSM-5 on gas phase carbonylation of dimethoxymethane[J]. *Industrial Catalysis*, 2019, 27(08): 52-9.
- [30] ZHU D, WANG L, ZHANG W, et al. Realizing fast synthesis of high - silica zeolite Y with remarkable catalytic performance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(23): e202117698.
- [31] EMEIS C. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts[J]. *Journal of catalysis*, 1993, 141(2): 347-54.
- [32] CELIK F E, KIM T, MLINAR A N, et al. An investigation into the mechanism and kinetics of dimethoxymethane carbonylation over FAU and MFI zeolites[J]. *J Catal*, 2010, 274(2): 150-62.

基金项目：中国科学院青年创新促进会会员人才专项（2023193）。

收稿日期: 2024-04-09

作者简介: 高绍磊 (1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为分子筛催化甲缩醛羰基化反应; E-mail: gaoshaolei@dicp.ac.cn。

通讯作者: 元良 (1989—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为分子筛催化; E-mail: qlyanfei920@dicp.ac.cn。

