

## 甲醇/二甲醚氧化转化研究进展

弓建<sup>1,2</sup>, 高秀娟<sup>1,\*</sup>, 曹国壮<sup>1,2</sup>, 王夏青<sup>1,2</sup>, 梁加仓<sup>1,2</sup>, 宋法恩<sup>1</sup>,  
张俊峰<sup>1</sup>, 王晓星<sup>1</sup>, 韩怡卓<sup>1,\*</sup>, 张清德<sup>1,\*</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤炭高效低碳利用全国重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 由甲醇/二甲醚通过催化氧化合成高附加值含氧化化学品(如甲醛、甲酸甲酯、甲缩醛、聚甲氧基二甲醚等), 具有原子经济性好、产品有特色、碳排放低的优势, 作为高值利用途径得到了广泛关注。在甲醇/二甲醚氧化转化的过程中也面临着系列挑战, 包括低温下 C-H 键活化困难、高温时易发生深度氧化, 以及更大分子产物中 C-O 键的可控链增长难度大等问题。本综述将重点介绍相关研究团队在低温下甲醇/二甲醚分子中 C-H 键的活化断键规律以及在更长 C-O 键可控链增长方面的最新研究进展, 勾勒出几个代表性催化反应机制的概貌, 以期为这一领域及相关研究提供有价值的参考。

**关键词:** 甲醇; 二甲醚; C-H 键低温活化; C-O 链增长

中图分类号: O643

文献标识码: A

### Research progress in the oxidative conversion of methanol/dimethyl ether

GONG Jian<sup>1,2</sup>, GAO Xiujuan<sup>1,\*</sup>, CAO Guozhuang<sup>1,2</sup>, WANG Xiaqing<sup>1,2</sup>, LIANG Jiancang<sup>1,2</sup>, SONG Faen<sup>1</sup>,  
ZHANG Junfeng<sup>1</sup>, WANG Xiaoxing<sup>1</sup>, HAN Yizhuo<sup>1,\*</sup>, ZHANG Qingde<sup>1,\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;  
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The synthesis of high-value-added oxygenated chemicals (such as formaldehyde, methyl formate, dimethoxymethane, polymethoxy dimethyl ether, etc.) from methanol/dimethyl ether through an oxidative route boasts advantages of high atom utilization efficiency, distinctive product characteristics, and low carbon emissions, attracting significant attention as a pathway for high-value utilization. However, the oxidation conversion of methanol/dimethyl ether also confronts several challenges, including difficulty in activating C-H bonds at low temperatures, susceptibility to deep oxidation at high temperatures, and difficulty in controlling the chain growth of C-O bonds in larger molecular products. This review will focus on the latest progress in elucidating the mechanisms of the activation and cleavage of C-H bonds in methanol/dimethyl ether molecules at low temperatures and the controllable chain growth of longer C-O bonds by relevant research teams. It aims to outline several representative catalytic reaction mechanisms, thereby providing valuable insights for this field and related research endeavors.

**Key words:** methanol; dimethyl ether; low-temperature activation of C-H bonds; growth of C-O chain

甲醇/二甲醚(DME)作为一种清洁、高效的能源替代品, 在化学工业中具有广泛的应用前景。目前, 甲醇/DME 主要以煤炭、天然气经合成气制得<sup>[1]</sup>。此外, 由 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 为原料合成绿色甲醇的路线(称为“液态阳光”)也得到关注<sup>[2-3]</sup>。然而, 随着煤化工的快速发展, 甲醇/DME 出现产能过剩, 供大于求的现象, 为了有效利用这些资源并提升其经济价值, 从甲醇/DME 出发生产高附加值的化

工产品逐渐成为研究和开发的热点。当前, 以甲醇为原料生产烯烃(MTO)、汽油(MTG)和芳烃(MTA)等化工产品的技术已逐步实现工业化应用, 而由 DME 出发可用于生产乙酸甲酯、乙醇、碳酸二甲酯等产品<sup>[4]</sup>。另一方面, 以甲醇/DME 作为重要平台化合物, 通过氧化路径合成多种高附加值含氧化化学品, 如甲醛(FA)、甲酸甲酯(MF)、甲缩醛(DMM)和聚甲氧基二甲醚(DMM<sub>n</sub>)等, 这

Received: 2024-07-05; Revised: 2024-08-18

\* Corresponding author. Tel: 0351-2025131, E-mail: gaixiujuan@sxicc.ac.cn, hanyz@sxicc.ac.cn, qdzhang@sxicc.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (22172187), the Central Guidance on Local Science and Technology Development Fund of Shanxi Province (YDZJSX2022A072) and the Youth Innovation Promotion Association CAS (2014155).

国家自然科学基金(22172187), 山西省中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX2022A072)和中国科学院青年创新促进会人才项目(2014155)资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

一过程具有绿色、原子经济性好、碳排放低、能效高以及下游产品丰富的特点,是甲醇/DME 高值转化的新的重要研究方向。

近年来,科研人员在甲醇氧化反应方面进行了较为深入的研究,特别是在甲醇氧化制甲醛、甲酸甲酯、甲缩醛等高值化学品方面取得重要进展。多类高效催化剂体系被用于甲醇氧化转化反应中,包括贵金属催化剂(Pt、Ag、Au、Pd等)、金属氧化物催化剂(V、Mo、Nb等)等均展现出良好的应用前景。其中,在典型的 V-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>催化剂上,较低反应温度下(130–145 °C),甲醇转化率可以达到 95% 以上,且 MF 选择性可以保持在 95% 左右<sup>[5]</sup>。此外,贵金属催化剂在低温下展现出优异的甲醇制 MF 催化性能,当采用 Pd/TiO<sub>2</sub> 催化剂时,在 50 °C 的反应温度下,就可以实现甲醇到甲酸甲酯的完全转化<sup>[6]</sup>。然而,贵金属催化剂一方面价格昂贵;另一方面,其具有高活性的同时也意味着在反应过程中易发生深度氧化,需要精确控制反应条件以避免不必要的副产物生成。其他研究者发现,采用金属氧化物 Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂在低温(15–45 °C)下与紫外光协同作用,可以使 MF 的生成速率高达 56.4 mmol/(g·h)<sup>[7]</sup>。这一发现不仅拓宽了光催化在甲醇转化领域的应用,也为绿色、高效的化学合成方法提供了新思路。在甲醇氧化合成 MF 的过程中,DMM 作为竞争反应存在于产物中,研究者发现,在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上,甲缩醛选择性达到 92%,转化率约为 54%<sup>[8]</sup>。此外,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂上,120 °C 的条件下,甲醇转化率为 58%,甲缩醛选择性可以达到 100%<sup>[9]</sup>。在甲醇氧化制 DMM 的基础上,研究者进一步对更长 C-O 链产物(DMM<sub>x</sub>)的合成进行探索,在 FeMo@HZSM-5 催化剂上,220 °C 的条件下,实现 85.6% 的甲醇转化率以及 41% 的 DMM<sub>2-6</sub> 选择性,为甲醇直接氧化制高值化学品 DMM<sub>x</sub> 提供了新的研究思路<sup>[10]</sup>。

关于二甲醚氧化转化反应,Liu 等<sup>[11]</sup>采用杂多酸催化剂对 DME 一步氧化合成甲缩醛反应进行研究,揭示了合成甲缩醛所需的活性位点。Huang 等<sup>[12]</sup>将研究重心聚焦于 DME 氧化反应的动力学特性上,从理论层面揭示二甲醚氧化反应的动态过程。此后,Yang 等<sup>[13]</sup>在钼基催化剂上对二甲醚氧化反应进行了系统的研究,在 110 °C、常压条件下实现了 96.3% 的 MF 选择性,且提出不饱和五配位五价钼 Mo<sub>5</sub><sup>+</sup> 是低温氧化反应活性中心。此外,

Zhang 等在杂多酸催化剂<sup>[14-16]</sup>、铈基催化剂<sup>[17]</sup>、碳基催化剂<sup>[18-22]</sup>以及分子筛催化剂<sup>[23-24]</sup>上对 DME 直接氧化合成 DMM<sub>x</sub> 反应进行了多年研究工作,并取得一系列进展。

由甲醇/DME 选择氧化合成高值化学品是一个重要而有价值的反应,但过程中存在诸多难点与挑战。甲醇分子相对活泼,在酸性条件下容易水解为 DME,导致目标产物选择性降低。此外,甲醇氧化反应一般需要在催化剂表面酸性、碱性、氧化还原性的协同作用下进行,但多种活性位点作用带来高活性的同时,也会导致副产物的出现。与甲醇相比,DME 分子结构较为稳定,在较低温度下很难活化,而在较高温度下又容易发生 C-O 和 C-H 键同时断裂,并发生深度氧化,导致大量 CO<sub>x</sub> 的生成<sup>[25]</sup>。更为重要的是,由甲醇/DME 直接氧化合成具有较长 C-O 链的大分子产物,如 DMM<sub>x</sub>,仍处于探索和研究阶段,挑战性强。因此,深入了解甲醇/DME 分子中 C-H 键活化断键规律、反应中 C-O 链增长机制以及定向氧化合成目标产物具有重要意义。

中国科学院山西煤炭化学研究所研究团队在甲醇/DME 选择氧化制高值化学品方向上深耕多年,获得了许多有价值的发现。针对醇醚分子低温难活化、高温易深度氧化、产物复杂等关键问题,设计不同类型的多功能催化剂,深入研究甲醇/DME 分子的吸附活化、C-O、C-H 或 O-H 键的选择性断裂以及目标产物中 C-O 链增长机制,实现了甲醇/DME 定向、高选择性氧化转化为特定目标产物。基于团队多年研究工作,并结合其他团队的研究成果,本工作重点综述了在甲醇/DME 氧化过程中 C-H 键的低温活化以及产物中更长 C-O 链增长机制的研究进展。同时,通过讨论催化剂多种活性位点设计策略(酸性、碱性、氧化还原性),对催化剂构效关系、反应过程中的关键步骤、活性中心结构以及反应机理进行了深入探讨。这篇综述将为其他小分子醇醚中 C-H 键的活化、重构以及定向氧化合成高附加值含氧化学品提供新的思路和借鉴。

## 1 C-H 键低温活化

烷烃、烯烃、醇醚类等物质的选择性氧化催化是化学领域中一类重要但也具有挑战性的工作。与低碳烷烃中稳定的 C-H 键相比,醇醚类含氧化合物中的 C-H 键虽然较易被活化,然而,在

相对温和的条件下实现醇醚分子的 C-H 键活化、定向转化并不容易<sup>[26]</sup>。特别是对于甲醇和 DME 分子中 C-H 键的稳定性相对较高,如果控制不好,容易发生竞争性副反应或过度氧化成 CO<sub>x</sub>,这使得反应难以实现关键中间体或目标产物的定向转化合成。因此,设计高效催化剂并研究甲醇/DME 分子中 C-H 键的低温活化断裂机制,实现目标产物的定向高选择性合成具有重要意义。

### 1.1 二甲醚中 C-H 键活化

在 DME 分子中,虽然 C-O 键的键能(330 kJ/mol)相较于 C-H 键(389 kJ/mol)较低,表明 C-O 键在理论上较为不稳定,但由于 DME 独特的分子空间结构,C-O 键被周围的 C-H 键紧密包围,这种结构限制了 C-O 键参与反应的能力,故而使其在实际反应中表现的较为稳定。科研工作者采用量子力学研究同样确证了以上结论,在分子氧的存在下,C-H 键的能垒(198.42 kJ/mol)明显低于 C-O 键的能垒(339.48 kJ/mol),这意味着在相同的氧化条件下,DME 分子中的 C-H 键比 C-O 键更容易断裂,从而参与化学反应<sup>[27]</sup>。这一发现为进一步理解 DME 分子的反应特性提供了理论指导。

研究表明,通过调控催化剂表面性质(酸、碱、氧化还原性),可以将 DME 选择性氧化为诸多含氧化学品,如甲醛、乙醇、甲酸甲酯、甲缩醛、聚甲氧基二甲醚等。其中,作为一个重要的初级产物或中间物种,甲醛几乎存在于每一个 DME 氧化反应过程中。因此,研究 DME 分子中 CH<sub>3</sub>O<sup>\*</sup> 氧化脱氢生成甲醛这一关键步骤对于整个反应网络非常重要<sup>[28]</sup>。动力学研究表明,在低压环境下,相较于 DME,甲醛的生成表现为一级反应动力学特征;相较于氧气,甲醛的生成则展现出零级反应动力学的特性<sup>[29]</sup>。Liu 等<sup>[28]</sup> 研究发现,分散在不同载体上的 MoO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub> 由于结构的变化可以获得不同的催化性能,MoO<sub>x</sub> 在载体表面的密度和结构存在差异,进而使其存在形式具有多样性,这种多样性影响了 DME 氧化性能。Huang 等<sup>[12]</sup> 研究发现,DME 在 VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上发生选择性氧化时,DME 和氧分子均遵循准零级动力学原理,表面中间物甲氧基的反应可能是反应的决速步。在富氧环境下,MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>催化剂上 DME 解离形成了高活性的 CH<sub>3</sub>O<sup>\*</sup> 物种,这一物种能够迅速与催化剂表面晶格氧发生反应,进而生成甲醛。

研究人员前期在采用钼基催化剂上氧化 DME

来合成甲醛的过程中发现,MF 作为副产物之一,有少量的生成。MoO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> 催化剂,由于同时具有酸性、碱性和氧化还原性,使其成为 DME 氧化合成 MF 一类潜在的催化剂。Liu 等<sup>[30]</sup> 通过采用不同的锡盐前驱体制备 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>(1:1) 催化剂,发现钼氧化物与锡氧化物之间独特的存在形态对催化剂性能有显著影响。在以 SnCl<sub>4</sub> 作为前驱体制备的 Mo-Sn 催化剂上,DME 转化率为 33.9%,MF 选择性可以达到 94.1%,且没有 CO<sub>x</sub> 生成。反应过程中,CH<sub>3</sub>O<sup>\*</sup> 中 C-H 键活化转化为中间物种甲醛,MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>(SnCl<sub>4</sub>) 催化剂表面充足的碱性位点进一步促进了甲醛的二聚反应,使其高效转化为 MF。同时,通过结合 X 射线精细结构(XAFS)谱图,他们提出低聚态 MoO<sub>x</sub> 末端 Mo=O 键可能是 DME 活化的活性位点。MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂中 Mo 和 Sn 的配位比对于催化 DME 氧化为 MF 反应具有重要作用。随着 Sn 含量的增加,Mo-O 处峰强度增加,Mo-Mo 处峰强度减少,这意味着 MoO<sub>x</sub> 逐渐被破坏,从而导致催化性能的下降。Liu 等<sup>[31]</sup> 通过进一步的实验发现,当 MoO<sub>x</sub> 以低聚态存在,并且 Mo-O 键的配位数达到 1.94 Å 时,Mo-Sn 催化剂展现出较高的催化活性。为了进一步探究这种特殊结构是如何影响催化性能,刘广波等<sup>[32]</sup> 对 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>(1:1) 催化剂的再生性能展开了研究。研究发现,在 DME 氧化反应过程中,MoO<sub>3</sub> 的结构会受到破坏,且其晶格氧难以自然恢复,同时活性位点也容易被生成的甲酸盐和碳酸盐所覆盖,这些因素共同导致了催化剂的失活。然而,经过两次再生处理后,该催化剂能够恢复到其最初的活性水平,说明 Mo-Sn 催化剂在实际应用中的稳定性和可持续性。此外,原位红外分析结果进一步证实了甲醛在 DME 氧化制 MF 的反应中扮演着重要的中间体角色,而低聚态 MoO<sub>x</sub> 对 CH<sub>3</sub>O<sup>\*</sup> 中 C-H 键断裂具有重要作用。

在 DME 选择性氧化制 MF 的反应中,MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂的催化性能与其内部结构紧密相关,基于此,科研人员将重点转向了 Mo-Sn 界面的微观结构以及两者相互作用的研究上。Zhang 等<sup>[33]</sup> 研究发现,当 Mo-Sn 界面接触程度增加到 0.0256 和 0.0384 nm<sup>2</sup> SnO<sub>2</sub>/Mo 原子时,Mo-O-Sn 结构开始在接触界面处占主导地位。此外,Mo<sup>5+</sup> 物种被证实存在于 Mo-Sn 接触界面处,而非催化剂表面或 MoO<sub>3</sub> 的本体中,而此物种在反应中发挥着重要的作用。进一步研究表明,随着 MoO<sub>3</sub> 与 SnO<sub>2</sub> 之间

接触程度的增加, 钼氧化物结构发生了显著变化, 由三维  $\text{MoO}_3$  团簇结构转变为低聚态  $\text{MoO}_x$  结构, 这种结构的转变对于 DME 氧化过程中  $\text{CH}_3\text{O}^+$  向 HCHO 转变, 进而生成 MF 具有积极的促进作用, 而 Mo-Sn 界面上的  $\text{Mo}^{5+}$  物种可能是 DME 低温氧化的关键活性中心。同时, 顾颖颖等<sup>[34]</sup> 的研究也发现, 氧气气氛下焙烧的催化剂表面  $\text{Mo}=\text{O}$  结构以及存在于 Mo-Sn 界面处的  $\text{Mo}^{5+}$  含量均高于其他气氛(空气、氮气、氢气)中所制备的催化剂。由此提出低聚态  $\text{MoO}_x$  末端的  $\text{Mo}=\text{O}$  也可能是反应活性位点,  $\text{Mo}^{5+}$  物种的存在有利于催化剂活性的提高, 也有助于 MF 的生成, 这点与之前的结论不谋而合。

在前期研究的基础上, 杨奇等<sup>[35]</sup> 对 Mo-Sn 催化剂中  $\text{Mo}^{5+}$  物种的精确配位环境以及催化作用机制进行了更进一步的研究。通过对比传统的共沉淀法、沉淀浸渍法等, 杨奇等<sup>[35]</sup> 采用一步水热合成法制备的  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$  催化剂表现出较好的催化性能, 反应温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$  时, DME 转化率为 22%, MF 选择性为 77.6%。在氧气气氛下焙烧催化剂后, 该催化剂在更低的反应温度( $110\text{ }^\circ\text{C}$ )下同样展现出优异的低温氧化性能, MF 选择性可以达到 96.3%, DME 转化率为 12.5%<sup>[13]</sup>。实验中通过借助原位 XAFS 表征对催化剂活性中心的动态演变规律进行了研究。结果发现, 在  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{O}_2$  活化的过程中,  $\text{Mo}-\text{O}$  键长缩短, 并且其配位数有所增加。这一现象归因于 Mo 与 O 之间的电子转移, 以及

$\text{O}_2$  分子中活性氧原子与 Mo 中心之间增强的配位作用, 从而强化了  $\text{Mo}-\text{O}$  间相互作用。此外, 当温度降低至  $110\text{ }^\circ\text{C}$  时, 活化的  $\text{O}_2$  转化为配位活性氧原子, 这一转变进一步证明了 Mo 活性中心在低温下依旧保持高效的活化能力。实验中通过低温电子自旋共振(ESR)来确定  $\text{Mo}^{5+}$  的配位结构, 发现水热合成的催化剂中含有四配位、五配位、六配位的 Mo 物种, 且五配位五价钼  $\text{Mo}_{5c}^{5+}$  物种占据主导地位。结合评价结果, 他们认为亚稳态  $\text{Mo}_{5c}^{5+}$  物种是真实的活性中心, 它们能够活化 DME 的 C-O 键, 并在较低温度下促进  $\text{CH}_3\text{O}^+$  中间体中 C-H 键的氧化。此外, 通过设计实验, 发现  $\text{Mo}_{5c}^{5+}$  活性物种在反应过程中可以原位生成。

基于 $^{18}\text{O}_2$  同位素示踪实验, 提出了 DME 低温氧化制 MF 的反应机理。如图 1 所示, 反应过程中, DME 分子优先吸附在接近  $\text{MoO}_x$  物种的不饱和 Sn 位点上。在  $\text{MoO}_5$  结构存在下, DME 中的 C-O 键很容易被活化并断裂成  $\text{CH}_3\text{O}^+$  和  $\text{CH}_3^+$  基团, 形成  $\text{Sn}-\text{OCH}_3$  和  $\text{MoO}_4-\text{OCH}_3$  ( $\text{MoO}_5-\text{CH}_3$ )。然后  $\text{MoO}_4-\text{OCH}_3$  的 C-H 键通过  $\alpha\text{-H}$  消除被氧化, 形成关键中间体 HCHO, 这是该反应的速率控制步骤。随后, HCHO 迁移到  $\text{SnO}_2$  表面并与  $\text{Sn}-\text{OCH}_3$  偶联以通过半缩醛反应形成  $\text{H}_2\text{COOCH}_3^+$  中间体<sup>[36-37]</sup>, 其在脱氢后最终转化为目标产物  $\text{HCOOCH}_3$ 。在此之后,  $\text{MoO}_5$  活性结构通过来自  $\text{O}_2$  的活性氧物种的修复进行补充。

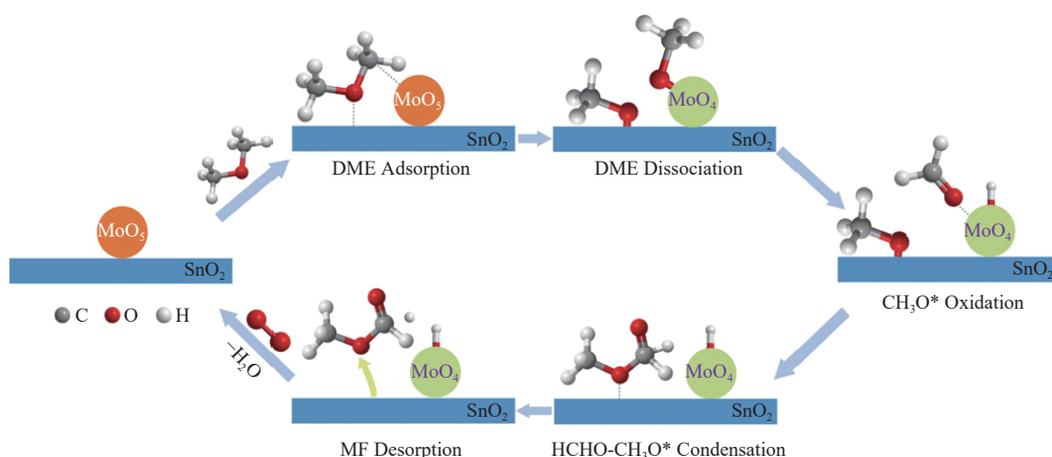


图 1  $\text{MoO}_5/\text{SnO}_2$  催化剂上 DME 低温氧化制 MF<sup>[13]</sup>

Figure 1 The low-temperature oxidation of dimethyl ether to methyl formate over  $\text{MoO}_5/\text{SnO}_2$  catalyst<sup>[13]</sup> (with permission from ACS Publications)

除此之外, Yang 等<sup>[13]</sup> 还对  $\text{MoO}_x/\text{SnO}_2(110)$  催化剂上 DME 解离和 MF 生成的势能面进行了 DFT

计算, 如图 2 所示。在  $\text{MoO}_5$  上, DME 中 C-O 键活化的活化能较低, 并且  $\text{CH}_3\text{O}^+$  中 C-H 键氧化的

较低反应能充分说明五配位  $\text{MoO}_5$  物种是 DME 低温氧化的“真实的”活性位点。这一工作拓宽和加深了科研人员对  $\text{MoO}_x$  基催化剂中  $\text{Mo}^{5+}$  物种的

配位环境的认识, 揭示了  $\text{CH}_3\text{O}^*$  中 C-H 键在温和条件下断裂的关键活性位点, 对后续的研究具有重要的指导作用。

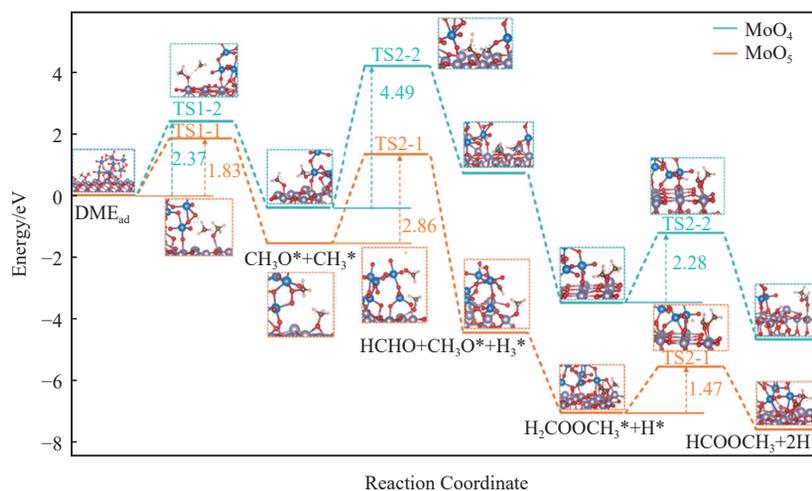


图2  $\text{MoO}_x/\text{SnO}_2(110)$ 模型催化剂上 DME 解离和 MF 生成的势能面<sup>[13]</sup>

Figure 2 The potential energy surface for the dissociation of dimethyl ether and the formation of methyl formate on the  $\text{MoO}_x/\text{SnO}_2(110)$  catalyst<sup>[13]</sup>

(with permission from ACS Publications)

## 1.2 甲醇分子中 C-H 键活化转化

相较于 DME 分子, 甲醇的活化能相对较低, 使得甲醇在较低的温度下也能有效进行氧化反应。在金属氧化物催化甲醇选择性氧化反应中, 甲醇首先生成  $\text{CH}_3\text{O}^*$  物种, 随后氧化为甲醛中间体, 之后再进一步转化生成 MF 或者 DMM。因此, 在整个反应过程中  $\text{CH}_3\text{O}^*$  中 C-H 键的活化至关重要, 控制甲醛的生成速率与甲醛进一步转化为产物的速率之间的平衡是高效获得目标产物的关键<sup>[38]</sup>。

在甲醇氧化反应的研究中, 密度泛函理论 (DFT) 计算表明,  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{V}^*)$  基团的脱氢过程中形成 FA 的能垒比形成 MF 和 DMM 的能垒要高, 在  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  体系中形成 FA 的能垒最高, 其次是 MF, 最后是 DMM (图 3)。而在  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  体系中, 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  的引入, MF 的形成能垒有所降低, 这表明,  $\text{SO}_4^{2-}$  的加入对 MF 的形成有促进作用 (图 4)。尽管如此, FA 的形成仍然是整个反应过程中的决速步骤<sup>[39]</sup>。由此可以表明,  $\text{CH}_3\text{O}^*$  中 C-H 键的活化在甲醇或 DME 的氧化过程中均起着决定性的作用, 此过程直接影响了后续反应路径的可行性和整个反应过程的速率常数。

研究表明,  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  催化剂也具有催化甲醇选择氧化生成甲酸甲酯的能力, 反应温度为 240 °C 时, 在约 40% 的甲醇转化率下, 甲酸甲酯选择性高

达 90% (如表 1 所示)。通过红外光谱分析发现, 甲醇与  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  表面的 OH 缩合形成  $\text{CH}_3\text{O}^*$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^*$  被催化剂中的晶格氧氧化为甲酸盐物种, 这是甲酸甲酯高选择性生成的关键步骤<sup>[40]</sup>。Wang 等<sup>[41]</sup> 利用不同制备方法得到的二元氧化物载体 ( $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 上负载  $\text{V}_2\text{O}_5$  后, 所得催化剂在甲醇氧化反应中表现出优异的催化性能。特别是通过溶胶凝胶法制备的催化剂, 其甲醇转化率可达 48.9%, DMM 选择性为 89.9%。研究表明, 不同的制备方法会对 Ti-O-Al 键中的电荷分布产生显著影响, 当采用溶胶凝胶法制备催化剂时, Ti 的引入能够显著削弱 Al-O-Al 键, 进而在催化剂表面形成较弱的酸性中心, 有利于 DMM 的生成。

王文秀等<sup>[42]</sup> 通过一步水热合成法成功制备了一种新型的 Mo-Sn 催化剂, 在 Mo 含量相对较低的情况下, 该催化剂能够在低温条件下有效促进甲醇的氧化反应并高选择性地制取甲缩醛。实验结果表明, Mo1Sn10 催化剂在甲醇氧化反应中表现出了最佳的催化性能, 在 140 °C 下, 甲醇转化率为 14.2%, 甲缩醛的选择性高达 88.9%。采用多种表征手段对 Mo-Sn 催化剂的催化作用机制进行了研究, 发现不同 Mo 含量的催化剂在结构性能上存在显著差异, 随着 Mo 量的减少,  $\text{MoO}_3$  的特征衍射峰逐渐消失, 钼氧化物在  $\text{SnO}_2$  表面以高度分散或

以无定形形式存在。且较低的 Mo 含量更有利于  $\text{MoO}_3$  以及  $\text{Mo}^{5+}$  物种的生成。这些物种的存在对催化剂表面酸性和氧化还原活性位数量及强度产生重要影响, 进而影响了催化剂的催化性能。

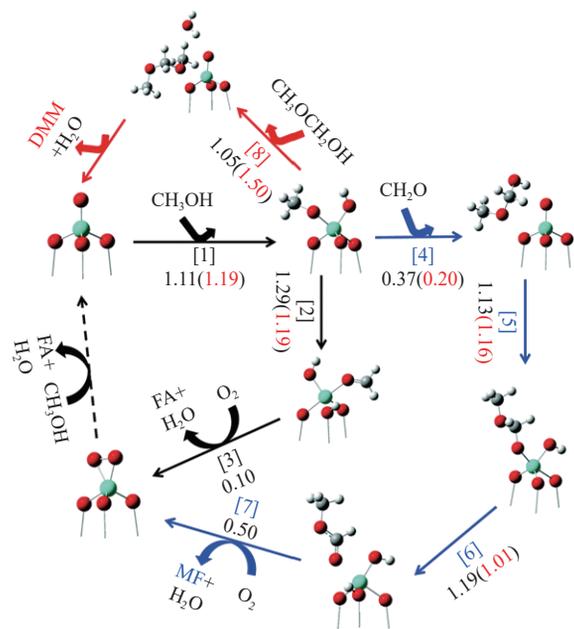


图 3 甲醇在  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  上 FA、MF、DMM 的反应网络以及基元步骤能垒计算<sup>[39]</sup>

Figure 3 The reaction networks of FA, MF and DMM of methanol on  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  and the calculation of the energy barrier of the elementary step<sup>[39]</sup> (with permission from RSC)

为了更深入地研究钼锡之间相互作用以及锡氧化物对钼氧化物存在形式的影响, 王佳等<sup>[43]</sup> 采用两步水热法制备了一系列低 Mo/Sn 比的催化剂, 通过改变锡前驱体焙烧温度, 系统研究了锡氧化物表面性质对钼锡催化剂结构以及甲醇氧化反应的影响。研究表明, 600 °C 焙烧锡前驱体

后, 与钼氧化物水热制备的  $\text{Mo1Sn20-600}^\circ\text{C/Sn}$  催化剂表现出较为优异的甲醇低温氧化制取 DMM 的催化性能。140 °C 时, 甲醇转化率为 30.0%, 甲缩醛选择性高达 90.0%。采用 XPS 对催化剂进行分析发现, 随着锡前驱体焙烧温度的逐渐提高,  $\text{Mo}^{6+}$  的相对质量分数不断增加,  $\text{MoO}_3$  的特征衍射峰逐渐增强, 而  $\text{MoO}_x(x \neq 3)$  衍射峰消失。由此说明, 锡氧化物表面性质的改变, 如晶粒长大、比表面积降低等, 影响了钼氧化物在其表面的分散状态及价态, 当催化剂中  $\text{Mo}^{6+}$  的相对含量较高时, 有利于甲醇的氧化转化。

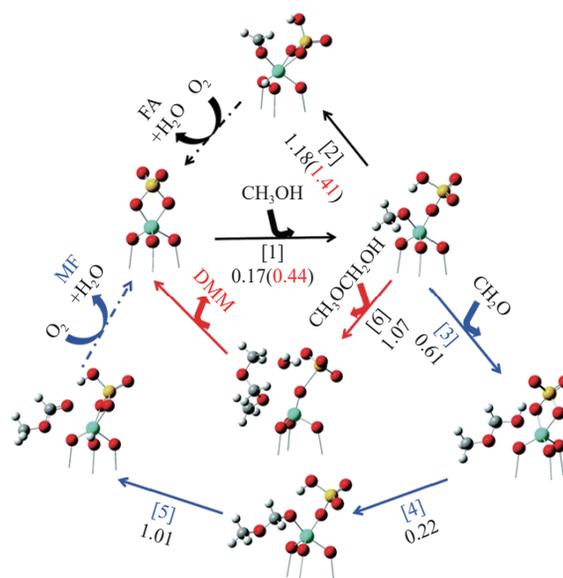


图 4 甲醇在  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  上 FA、MF、DMM 的反应网络以及基元步骤能垒计算<sup>[39]</sup>

Figure 4 The reaction networks of FA, MF and DMM of methanol on  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  and the calculation of the energy barrier of the elementary step<sup>[39]</sup> (with permission from RSC)

表 1 甲醇/二甲醚选择氧化转化

Table 1 Selective oxidation conversion of methanol/dimethyl ether

Catalyst	Temperature/°C	DME conversion/%	$\text{CH}_3\text{OH}$ conversion/%	MF selectivity/%	Ref.
$\text{MoO}_3\text{-SnO}_2(\text{SnCl}_4)$	160	33.9	—	94.1	[30]
$D_{\text{Mo-Sn}}^a(0.0384)$	120	11.6	—	82.3	[33]
$\text{Mo1Sn3}$	130	16.8	—	82.0	[34]
$\text{MoO}_3\text{-SnO}_2(\text{Hydrothermal})$	150	22.0	—	77.6	[35]
$\text{MoO}_3\text{-SnO}_2(\text{O}_2)$	110	12.5	—	96.3	[13]
VTS-400	145	—	98.7	98.6	[5]
$\text{Pd/TiO}_2$	50	—	9.0	100	[6]
$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	240	—	40.0	90.0	[40]

<sup>a</sup>: ( $\text{nm}^2 \text{SnO}_2/\text{Mo}$  atom)

## 2 C-O链可控增长

甲醇/DME 作为一类清洁燃料,理论上,将其添加到柴油中可以有效减少因燃烧不完全而生成的颗粒物,减少污染物排放<sup>[44]</sup>。然而,甲醇不易溶于柴油,并且会降低柴油机燃料混合物的十六烷值和闪点;而 DME 与柴油物化性质相差较大,改造柴油发动机和输配装置代价较大,单独作为柴油替代燃料使用时,存在建设相应基础设施造成投资较大的问题,故而难以得到广泛应用。作为甲醇/DME 下游产物之一,聚甲氧基二甲醚(DMM<sub>x</sub>)由于具有较高的十六烷值和含氧量、与柴油相似的物化性质,是国际上公认的极具吸引力的清洁柴油含氧添加剂,将其添加到柴油中可以有效改善燃烧效率,减少烟尘颗粒、CO<sub>x</sub>和 NO<sub>x</sub>的排放<sup>[45-46]</sup>。

当前, DMM<sub>x</sub> 主要是通过甲醇/DME 与甲醛/

三聚甲醛/多聚甲醛在酸性条件下液相缩合制取,流程较长、能耗高。目前的研究工作正致力于通过使用更少的合成单元、更简单的反应物以及更低的能量损耗来简化工艺过程,降低投资和运行成本,并实现 DMM<sub>x</sub> 中 C-O 链的高效可控增长<sup>[47]</sup>。

### 2.1 二甲醚直接氧化过程中的 C-O 链增长

从 DME 出发,采用多功能催化剂一步氧化制取 DMM<sub>x</sub>,具有流程短、原子经济性好等优势,是一条新颖且极具竞争力的绿色合成路线。该过程面临多重技术挑战,包括 DME 低温活化难、易生成深度氧化产物、催化剂性能的精确调控以及复杂的 C-O 链增长机制等方面。为了应对这些挑战,突破技术壁垒,科研人员主要聚焦于三类催化剂体系:杂多酸催化剂、分子筛催化剂和碳基硫酸盐催化剂(如表 2 所示)。

表 2 二甲醚直接氧化过程中的 C-O 链增长

Table 2 The growth of C-O chain during direct oxidation of methanol/dimethyl ether

Catalyst	Reaction temperature/°C	DME conversion/%	CH <sub>3</sub> OH conversion/%	DMM selectivity/%	DMM <sub>2,3</sub> selectivity/%	Ref.
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	240	2.0	—	46.0	—	[11]
MnCl <sub>2</sub> -H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	320	8.6	—	39.1	—	[14]
Mn-(1%Sm+SiW <sub>12</sub> )/SiO <sub>2</sub>	320	9.5	—	60.3	—	[16]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H-bate-873K	230	9.4	—	73.5	3.6	[23]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /deAlmm-H-MOR	230	10.6	—	50.1	28.1	[24]
Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /AC	240	8.4	—	77.5	6.8	[19]
Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /CS	240	11.7	—	43.3	32.5	[20]
Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /PC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	240	9.7	—	89.1	7.6	[21]
Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /TS-400°C	240	7.8	—	82.6	—	[22]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	120	—	58.0	100.0	—	[9]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	—	48.9	89.9	—	[41]
Mo1Sn20	140	—	30.0	90.0	—	[43]
FeMo@HZSM-5	220	—	85.6	29.1	41.0	[10]

#### 2.1.1 杂多酸催化剂

杂多酸作为一类独特的含氧多酸,其结构由杂原子和多原子通过氧原子桥联而成,因其独特的酸碱性和氧化还原性,被广泛应用于缩合、酯化、聚合等多种有机反应<sup>[48]</sup>。在 DME 合成 DMM 的过程中,双功能催化剂磷钼酸因其能同时提供氧化还原和酸位点而表现出优异的催化性能,实现了 46% 的 DMM 选择性<sup>[11]</sup>。研究者通过进一步调整杂多酸的结构和组成,优化其催化性能和结构特性,以实现更高效的 C-O 链增长反应。Zhang 等<sup>[14]</sup>研究了杂多酸(如磷钨酸、硅钨酸、磷钼酸等)催化剂在 DME 氧化反应中的催化性能。

通过设计实验,在 MnCl<sub>2</sub>-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面构建了适宜的酸性和氧化还原活性位,实现了 39.1% 的 DMM 选择性。研究表明,酸性载体在 DMM 合成过程中起到了重要作用,可以显著提高产物的选择性。而相比之下,碱性载体则显示出较低的氧化活性,对 DMM 的合成不利。在此基础上,Zhang 等<sup>[15-16]</sup>通过引入 Cs、K、Ni、V、Sm 等元素对杂多酸进行改性,调控了催化剂的酸碱和氧化还原性质。特别地,当在 Mn-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂中引入 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,观察到催化剂中 Lewis 酸中心和弱酸中心的数量明显增加,同时 Mn<sup>4+</sup>物种的数量也有所增加。这些结构上的变化明显影响

了催化性能, DMM 选择性由最初的 36.3% 提高到 60.3%。基于目标反应的特性, 在随后的研究中, Zhang 等<sup>[17]</sup>将  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{PW}_{12}$ ) 引入到  $\text{Re}/\text{TiO}_2$  催化剂中,  $\text{PW}_{12}$  的引入在增加弱酸中心数量的同时, 也对  $\text{Re}$  的价态造成影响。通过精准调控  $\text{Re}^{4+}/\text{Re}^{7+}$  的比例, 发现当负载量为 5% 时,  $\text{DMM}_2$  的选择性高达 60%。进一步研究发现, 杂多酸不仅增加了催化剂的酸性, 还显著提高了催化剂的氧化还原能力。此外, 研究者考察了反应温度、气体空速、反应时间, 以及 DME 和 DMM 共进料等条件对 DME 氧化反应的影响<sup>[49-50]</sup>。这些实验结果表明, 在催化剂表面构建不同强度和数量的酸性位以及匹配的氧化还原活性位是实现高效合成  $\text{DMM}_x$  的关键。

### 2.1.2 分子筛催化剂

分子筛因其独特的孔道结构、较大的比表面积、酸性和孔容特性, 在多个工业领域, 特别是催化、吸附分离和离子交换等过程中, 发挥着较大的作用<sup>[51]</sup>。在石油、化工以及日常应用中, 分子筛的重要性日益增加。当分子筛作为催化剂时, 其酸性特性尤为显著, 成为其独特优势之一。对于 DME 氧化反应中的 C-O 链增长, 酸性起到了至关重要的作用, 可以有效促进反应的进行, 提高目标产物  $\text{DMM}_x$  的选择性。

Wang 等<sup>[23]</sup>选择酸性易调节的分子筛作为载体,  $\text{VO}_x$  因具有多重价态而作为氧化还原中心, 研究了 H-beta 分子筛负载的钒氧化物催化剂在 DME 氧化合成  $\text{DMM}_x$  反应中的性能。研究中通过调变催化剂焙烧温度, 发现  $\text{VO}_x$  物种存在形态以及分子筛的骨架结构均会发生显著变化, 进而通过  $\text{VO}_x$  与分子筛骨架之间的相互作用来对催化剂的酸强度、酸分布以及氧化还原能力进行调控。结果表明, 在低于 873 K 时  $\text{VO}_x$  主要以单体和聚合物形式存在; 高于 923 K 时则转变为晶态  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。高温处理可降低 V/Si 比, 减少强酸中心, 增加弱酸中心数量, 并显著影响 B/L 比。在 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{H-beta}$ -873 K 催化剂上,  $\text{DMM}_{1-3}$  选择性可以达到 77.1%, DME 转化率为 9.4%。实验中通过关联评价结果与催化剂酸性性质进一步发现,  $\text{DMM}_x$  的选择性与 B/L 酸中心比呈线性关系, 具有较高 B/L 比的催化剂有利于  $\text{DMM}_x$  的生成。

Wang 等<sup>[24]</sup>设计合成了一系列具有不同孔结构的分级 H-MOR 分子筛, 研究催化剂孔道结构对  $\text{DMM}_x$  合成的影响。结果表明, 经过碱溶液处理的 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{mm-H-MOR}$  催化剂的酸浓度较

10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{H-MOR}$  明显增加, 这归因于 Si 原子的选择性提取导致的 Si/Al 物质的量比降低。进一步地, 通过温和酸法处理的 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{deAlmm-H-MOR}$  催化剂降低了 L 酸数量, 同时 B 酸中心也随 Si/Al 比的增加而减少。尽管酸位点的数量仍高于未经处理的催化剂, 这可能是由于新形成的或合成后所暴露的羟基所致。10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{deAlmm-H-MOR}$  催化剂中介孔结构的存在显著提高了  $\text{DMM}_x$  的选择性 (78.2%), 并有效抑制了  $\text{CO}_x$  的生成。这种介孔结构促进了钒氧化物物种的分散, 提高了其还原性, 并增强了与分子筛酸性中心的接触, 从而发挥了双功能活性中心的协同作用。

### 2.1.3 碳基硫酸盐催化剂

硫酸盐作为固体酸催化剂, 其 S=O 结构是形成酸位点的核心。硫酸盐的水合程度会影响其结合形态, 展现出从单齿、双齿到三齿型的动态变化, 而酸性则受到所用载体性质的影响<sup>[52]</sup>。在众多材料中, 炭材料因其高比表面积、优异电/热传导能力和稳定性, 成为理想的催化剂载体, 此外, 碳基载体的表面结构可调, 通过引入缺陷、掺杂配体, 为金属原子提供稳固锚点, 可优化催化剂性能<sup>[53]</sup>。鉴于炭材料的这些优势, 科研人员将固体硫酸盐改性的碳基催化剂应用于 DME 直接氧化制  $\text{DMM}_x$  反应中。

高秀娟等<sup>[18]</sup>通过采用两种不同表面性质的炭材料 [活性炭 (AC)、石墨烯 (G)] 负载硫酸盐催化剂, 发现不同载体与硫酸盐物种之间的相互作用会影响硫酸盐的存在形式, 进而影响催化性能, 并揭示了碳基催化剂表面官能团 (羰基和羟基) 在 C-O 链增长中的关键作用。为了进一步研究  $\text{SO}_4^{2-}$  周围环境以及  $\text{SO}_4^{2-}$  和 AC 之间的相互作用对反应性能的影响, 他们分别采用不同  $\text{SO}_4^{2-}$  前驱体对 AC 进行修饰, 结果显示, 在  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  改性后的  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{AC}$  催化剂上,  $\text{DMM}_x$  选择性可以达到 84.3%, 催化剂表面较多的弱酸性位和氧化还原活性位有利于 DME 分子在催化剂表面的吸附活化并转化为  $\text{DMM}_x$ <sup>[19]</sup>。冯茹等<sup>[20]</sup>在 280 °C 焙烧的活性炭球 (CS) 负载的  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  双功能催化剂上, 实现了更长 C-O 链产物  $\text{DMM}_{2-3}$  的合成,  $\text{DMM}_{1-3}$  选择性为 75.8%, 其中,  $\text{DMM}_{2-3}$  选择性达到 30% 以上。深入分析发现, 焙烧温度的改变明显影响了  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  在 CS 表面的分散状态, 随着焙烧温度的升高, 催化剂表面弱酸量先增后减, 中强酸呈下降趋势, 酸性呈现梯度分布, 使得酸性与氧化还原活性位得以精准匹

配,进而促进C-O链的增长。Gao等<sup>[21]</sup>制备了一系列生物质碳负载的硫酸盐催化剂,结果表明,以纤维素为碳源制备的PC载体具有更大的比表面积和丰富的微孔结构,使得硫酸盐物种能够高度分散在载体表面,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{PC}-\text{H}_2\text{SO}_4$  催化剂主要以弱酸位点为主且具有丰富的含氧官能团,表现出较好的催化性能,  $\text{DMM}_{1-2}$  的选择性达到 96.7%。

由于炭材料表面官能团的复杂性及其与  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  的相互作用给催化剂构效关系的研究带来了困难,阻碍活性位结构的揭示。为此, Cao等<sup>[22]</sup>设计合成了官能团可调控的载体来探究特定官能团对  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  的分散作用。首先研究羟基对  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  分散的影响,实验设计合成一系列  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(\text{TS})$  载体,通过改变载体的焙烧温度调控羟基数量,发现微量  $\text{TiO}_2$  的涂层可显著调控载体性质,而焙烧温度则通过改变  $\text{TiO}_2$  对水分子的吸附能力来改变羟基数量。  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{TS}-400^\circ\text{C}$  催化剂表面羟基数量、弱酸位点最多,具有较高比例的  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{DMM}$  选择性达到 82.6%。进一步,他们研究了羧基对  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  分散的影响,设计合成出不同碳层厚度的  $\text{SiO}_2/\text{C}(\text{SC})$  载体来对催化剂表面羧基数量进行调变。碳层的包覆提高了载体的羧基含量,其含量与前驱体所用浓度紧密相关,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{SC}$  (0.5 mol/L) 催化剂表面羧基数量、中强酸位点最多,明显提升了  $\text{DMM}_{2-3}$  的选择性。

基于此,高秀娟等<sup>[54]</sup>通过调变活性炭表面含氧官能团种类及数量,对硫酸盐物种的存在结构进行调控,构建出具有不同酸性梯度分布的酸性位点和适宜的氧化还原位点,实现了更长C-O链产物  $\text{DMM}_{2-3}$  的合成,  $\text{DMM}_{2-3}$  选择性可以达到

42.2%,且总  $\text{DMM}_x$  选择性在 80% 之上。研究表明,碳基载体表面的羧酸和酚羟基类基团起到锚定硫酸盐组分的作用,催化剂表面较高比例的弱-中强酸性位/强酸性位有利于 DME 氧化反应中更长C-O链产物的生成。

## 2.2 甲醇上C-O链增长

从甲醇出发,采用多功能催化剂一步氧化合成  $\text{DMM}$  和  $\text{DMM}_x$ ,具有低能量损耗、环境友好、原子经济性好的优势,但同时也面临一系列科学挑战。首先,由于甲醇氧化反应路径的复杂性,导致产物种类繁多;其次,在高温条件下甲醇易深度氧化生成  $\text{CO}_x$ ,降低目标产物的选择性,而在温和条件下定向转化为  $\text{DMM}_x$  则面临较大的难度。目前,甲醇氧化的研究主要集中于短C-O链产物  $\text{DMM}$  的合成,传统  $\text{DMM}_x$  的合成方法主要是羟醛缩合法,主要使用的酸催化剂有固体超强酸、离子交换树脂、离子液体和分子筛等<sup>[55]</sup>。有研究发现,催化剂中存在弱酸中心时,倾向于形成聚合度较低的  $\text{DMM}_x$  产物,当存在强酸中心时,有利于生成聚合度更高的  $\text{DMM}_x$ <sup>[56]</sup>。

在此前的研究中, Wang等<sup>[10]</sup>分别通过一步水热、两步水热合成 Mo-Sn 催化剂,实现了 88.9% 和 90.0% 的  $\text{DMM}$  选择性,并揭示了反应过程所需要的活性位,为此后C-O链的进一步增长提供了理论支撑。此后,经过不断探索, Wang等<sup>[10]</sup>在设计制备的 FeMo-分子筛核壳催化剂上实现了甲醇直接氧化制  $\text{DMM}_x$  中更长C-O链产物  $\text{DMM}_{2-6}$  的合成,  $\text{DMM}_{2-6}$  选择性达到 41.0%,甲醇转化率为 85.6%(图5)。

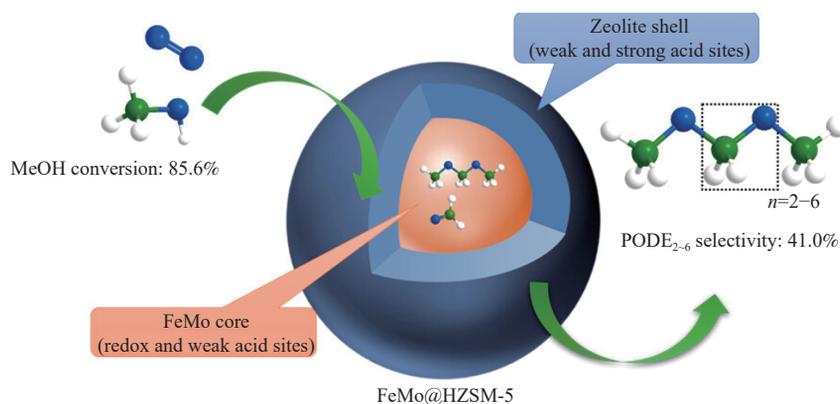


图5 FeMo@HZSM-5 核壳催化剂<sup>[10]</sup>  
Figure 5 FeMo@HZSM-5 core-shell catalyst<sup>[10]</sup>  
(with permission from ACS Publications)

研究发现,不同的组装方式对甲醇转化率和产物选择性具有显著影响。与传统的双床层、颗粒混合和粉末混合的催化剂相比,核壳催化剂表现出优异的催化性能。通过调控 FeMo 和分子筛之间的距离,实现酸性位点和氧化还原活性位点间的协同匹配。通过设计实验发现,FeMo 核上容易生成 FA 和 DMM 这两种关键中间体,在 HZSM-5 壳层上,FA 通过连续且恒定的方式插入到 DMM 分子中,从而促进了 DMM 向更长 C-O 链产物  $\text{DMM}_x$  的链增长。更重要的是,甲醇在 HZSM-5 壳层上脱水形成的 DME 也能在 FeMo 核上被氧化为 FA,进而为缩合反应提供了中间物种甲醛。此外, HZSM-5 壳层上的弱酸中心也能促进 DMM 的形成,FA 中间体也可以通过 DME 在 FeMo 上的氧化连续供应。最后,  $\text{DMM}_{2-6}$  通过在 HZSM-5 的中强酸中心上完成链增长合成。不同强度的酸中心和氧化还原中心之间的适当分布和距离,以及以 FeMo 为核、HZSM-5 为壳的独特核-壳顺序,在有效促进甲醇直接氧化合成  $\text{DMM}_x$  中起着重要作用。Py-IR 光谱显示, FeMo@HZSM-5(4:1)(300) 具有比 FeMo@HZSM-5(4:1)(50) 高得多的 B/L 比,较低数量和较弱强度的中强酸中心有利于  $\text{DMM}_x$  的形成。此外,通过调节分子筛的酸性来控制甲醇在分子筛壳上的脱水对于促进 C-O 链在适当的 Bronsted 中强酸位点上的增长至关重要。此项研究为甲醇直接氧化制取  $\text{DMM}_x$  开辟了一条新途径。

甲醇与 DME 由于分子结构的不同,进而影响了其物理和化学性质。甲醇,以其开放的羟基(-OH)结构为特点,赋予其较高的化学活性,易于与多种物质发生反应。而二甲醚,由于分子中氧原子被两个甲基紧密包围,形成了相对稳定的醚键(C-O-C),因此,其化学性质较为惰性,通常需要更为苛刻的条件(如高温或富氧环境)才能激发其参与反应的能力。在甲醇/DME 氧化反应中,首先要涉及到甲醇/DME 分子的活化断键,研究者通过结合原位实验及反应动力学,认为  $\text{CH}_3\text{O}^*$  物种中 C-H 的氧化脱氢是整个反应的速控步骤。其中,在探索 DME 向甲醛、甲酸甲酯等化学品的转化路径中,科研人员深入研究了 DME 分子中 C-H 键的活化机制及其与催化性能之间的关系。在对 C-H 键的键能和反应能垒认识的基础上,逐步明确反应路径,优化催化剂性能,提升目标产物的选择性。为进一步深化对 C-H 键活化机制的理解,

研究人员深入剖析了催化剂的微观表界面结构,并借助多种先进表征手段,对催化剂活性位结构进行确认,提出亚稳态  $\text{Mo}_5^+$  物种能够活化 DME 的 C-O 键,并在较低温度下促进  $\text{CH}_3\text{O}^*$  中间体中 C-H 键的氧化。这一发现不仅为催化剂的精准设计提供了分子层面的依据,也为未来更多复杂有机物中 C-H 键的选择性活化与转化开辟了新思路。

在探索通过一步氧化反应实现 C-O 链增长的过程中,由于甲醇分子中的 C-H 键和二甲醚分子 C-O-C 键的活化能垒及反应路径存在差异,所需要的催化剂活性位点及其强度有所不同。对于甲醇作为原料而言,过强的酸性会导致副产物二甲醚的大量生成,而酸性太弱则不足以推动更长 C-O 链的增长。当前研究表明,较低数量和较弱强度的 Bronsted 酸中心更有利于促进 C-O 链的增长,同时,适当强度的中强酸也能起到促进作用<sup>[10]</sup>。相比之下,当采用二甲醚作为反应物时,强酸位点的存在会造成过度裂解或异构化,不利于 C-O 链的增长,保持较高比例的弱-中强酸性位与强酸性位的平衡,才能促进二甲醚直接氧化转化合成更长 C-O 链产物。因此,对于甲醇/DME 直接一步氧化制取更长 C-O 链产物  $\text{DMM}_x$  来说,在催化剂表面构建合适的酸强度、酸分布以及与其匹配的氧化还原活性位,深入理解催化剂构效关系以及反应机理,实现目标产物的定向高选择性合成是今后研究的重点所在。

### 3 结 论

本工作主要从 C-H 键低温活化和 C-O 链增长两方面对甲醇/DME 氧化反应的研究进展进行总结。针对甲醇/DME 低温难活化,高温易深度氧化的问题,设计了兼具酸性、碱性、氧化还原活性位且多种活性位间有效协同的多功能催化剂,指明甲醇/二甲醚分子中 C-H 键的活化是反应的决速步骤。通过构建富含  $\text{Mo}^{5+}$  的钼锡催化剂,实现了二甲醚中 C-H 键的低温活化,并高选择性氧化生成 MF。此外,在碳基催化剂上实现了二甲醚直接氧化制取高值含氧化学品  $\text{DMM}_x$ ,提出催化剂表面不同的酸性梯度分布以及增强的氧化还原性,有利于更长 C-O 链产物的高选择性合成。特别的,在前期研究基础上,研究人员理性设计了活性位高度协同的 FeMo@HZSM-5 核壳催化剂,通过调控不同强度酸性位和氧化还原活性位距离及

分布,促进甲醇氧化中C-O链增长,合成出高能量密度、应用前景广阔的DMM<sub>s</sub>。

综上,甲醇/DME氧化反应在催化剂的研发、反应工艺优化和产物应用开发等方面取得了显著进展。随着新能源和化工技术的不断发展,甲醇/DME氧化反应在环保、高效生产等方面仍有

很大的提升空间。随着科技的不断进步和环保要求的提高,甲醇/DME氧化转化将面临更多的挑战和机遇。研究者们将继续秉持高效、绿色、可持续发展的理念,致力于开发新型催化剂体系,以进一步提升反应效率、降低能耗、减少污染,并探索更多高附加值产物的应用。

## 参考文献

- [1] FASIHI M, BREYER C. Global production potential of green methanol based on variable renewable electricity[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, **17**: 3503–3522.
- [2] 刘雷,任毅翔. CO<sub>2</sub>加氢制甲醇技术及产业发展分析[J]. *云南化工*, 2024, **51**(4): 40–43  
(LIU Lei, REN Yixiang. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol technology and industrial development analysis[J]. *Yunnan Chem Technol*, 2024, **51**(4): 40–43.)
- [3] VAQUERIZO L, KISS A A. Thermally self-sufficient process for single-step coproduction of methanol and dimethyl ether by CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *J Cleaner Prod*, 2024, **441**: 140949.
- [4] LIU Y, LI Y, QI J, et al. Modulation of aluminum species in mordenite zeolite for enhanced dimethyl ether carbonylation[J]. *Catal Today*, 2024, **437**: 114776.
- [5] LIU Z, ZHANG R, WANG S, et al. Highly efficient and stable vanadia-titania-sulfate catalysts for methanol oxidation to methyl formate: Synthesis and mechanistic study[J]. *J Phys Chem C*, 2016, **120**(12): 6591–6600.
- [6] WOJCIESZAK R, GAIGNEAUX E M, RUIZ P. Direct methyl formate formation from methanol over supported palladium nanoparticles at low temperature[J]. *ChemCatChem*, 2013, **5**(1): 339–348.
- [7] LIU J, HAN C, YANG X, et al. Methyl formate synthesis from methanol on titania supported copper catalyst under UV irradiation at ambient condition: performance and mechanism[J]. *J Catal*, 2016, **333**: 162–170.
- [8] MENG Y, WANG T, CHEN S, et al. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **160**: 161–172.
- [9] PRADO N T, NOGUEIRA F G E, NOGUEIRA A E, et al. Modified niobia as a new catalyst for selective production of dimethoxymethane from methanol[J]. *Energy Fuels*, 2010, **24**(9): 4793–4796.
- [10] WANG X, GAO X, SONG F, et al. Direct oxidation of methanol to polyoxymethylene dimethyl ethers over FeMo@HZSM-5 core-shell catalyst[J]. *ACS Catal*, 2024, **14**(2): 1093–1097.
- [11] LIU H C, IGLESIA E. Selective one-step synthesis of dimethoxymethane via methanol or dimethyl ether oxidation on H<sub>3-n</sub>V<sub>n</sub>Mo<sub>12-n</sub>PO<sub>40</sub> Keggin structures[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(39): 10840–10847.
- [12] HUANG X M, LIU J L, CHEN J L, et al. Mechanistic study of selective oxidation of dimethyl ether to formaldehyde over alumina-supported molybdenum oxide catalyst[J]. *Catal Lett*, 2006, **108**(1/2): 79–86.
- [13] YANG Q, GAO X, SONG F, et al. Unsaturated penta-coordinated Mo<sub>5c</sub><sup>5+</sup> sites enabled low-temperature oxidation of C–H bonds in ethers[J]. *JACS Au*, 2023, **3**(11): 3141–3154.
- [14] ZHANG Q, TAN Y, YANG C, et al. Research on catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane over MnCl<sub>2</sub> modified heteropolyacid catalysts[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(9): 1916–1919.
- [15] ZHANG Q, TAN Y, YANG C, et al. Catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane over Cs modified H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *J Nat Gas Chem*, 2007, **16**(3): 322–325.
- [16] ZHANG Q, TAN Y, LIU G, et al. Promotional effects of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Mn-H<sub>3</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for dimethyl ether direct-oxidation to dimethoxymethane[J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, **20**(4): 1869–1874.
- [17] ZHANG Q, TAN Y, LIU G, et al. Rhenium oxide-modified H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective oxidation of dimethyl ether to dimethoxy dimethyl ether[J]. *Green Chem*, 2014, **16**(11): 4708–4715.
- [18] 高秀娟,王文峰,顾颖颖,等. 不同前驱体制备的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/AC催化剂在二甲醚直接氧化合成聚甲氧基二甲醚中的反应性能[J]. *燃料化学学报*, 2017, **45**(9): 1114–1121  
(GAO Xiujuan, WANG Wenfeng, GU Yingying, et al. Performance of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/AC catalysts prepared with different precursors in the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethyl ether direct oxidation[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2017, **45**(9): 1114–1121.)
- [19] GAO X, WANG W, GU Y, et al. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethyl ether direct oxidation over carbon-based catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**(1): 273–279.
- [20] 冯茹,高秀娟,杨奇,等. 焙烧温度对Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/CS催化二甲醚直接氧化合成聚甲氧基二甲醚性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2021, **49**(1): 72–79.  
(FENG Ru, GAO Xiujuan, YANG Qi, et al. Effects of calcination temperature on the catalytic performance of Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/CS for DME direct oxidation to polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(1): 72–79.)
- [21] GAO X, ZHANG J, SONG F, et al. Biomass-based carbon-supported sulfate catalyst for efficient synthesis of dimethoxymethane from direct oxidation of dimethyl ether[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, **12**(49): 11795–11801.
- [22] CAO G, GAO X, SONG F, et al. Introduction of TiO<sub>2</sub> enhancing the catalytic performance of Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> for dimethyl ether oxidation[J]. *Chem Commun*, 2023, **59**(97): 14403–14406.
- [23] WANG W, GAO X, YANG Q, et al. Vanadium oxide modified H-beta zeolite for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from

- dimethyl ether direct oxidation[J]. *Fuel*, 2019, **238**: 289–297.
- [24] WANG W, GAO X, FENG R, et al. Hierarchical H-MOR zeolite supported vanadium oxide for dimethyl ether direct oxidation[J]. *Catalysts*, 2019, **9**(7): 628.
- [25] GAO X, ZHANG J, SONG F, et al. Selective oxidation conversion of methanol/dimethyl ether[J]. *Chem Commun*, 2022, **58**(30): 4687–4699.
- [26] GRANT P S, VAVRIK M, PORTE V, et al. Remote proton elimination: C–H activation enabled by distal acidification[J]. *Science*, 2024, **384**(6697): 815–820.
- [27] FRANCISCO J S. On the competition between hydrogen abstraction versus C–O bond fission in initiating dimethyl ether combustion[J]. *Combust Flame*, 1999, **118**(1/2): 312–316.
- [28] LIU H C, CHEUNG P, IGLESIA E. Structure and support effects on the selective oxidation of dimethyl ether to formaldehyde catalyzed by MoO<sub>3</sub> domains[J]. *J Catal*, 2003, **217**(1): 222–232.
- [29] CHEUNG P, LIU H C, IGLESIA E. Kinetics and mechanism of dimethyl ether oxidation to formaldehyde on supported molybdenum oxide domains[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(48): 18650–18658.
- [30] LIU G, ZHANG Q, HAN Y, et al. Selective oxidation of dimethyl ether to methyl formate over trifunctional MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalyst under mild conditions[J]. *Green Chem*, 2013, **15**(6): 1501–1504.
- [31] LIU G, ZHANG Q, HAN Y, et al. Effects of the MoO<sub>3</sub> structure of Mo-Sn catalysts on dimethyl ether oxidation to methyl formate under mild conditions[J]. *Green Chem*, 2015, **17**(2): 1057–1064.
- [32] 刘广波, 张清德, 寇永利, 等. 二甲醚氧化制甲酸甲酯 MoSnO 催化剂再生性能研究[J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2013, **38**(4): 1–5 (LIU Guangbo, ZHANG Qingde, KOU Yongli, et al. Study on regenerability of MoSnO catalyst for selective oxidation of dimethyl ether to methyl formate[J]. *Nat Gas Chem Ind*, 2013, **38**(4): 1–5.)
- [33] ZHANG Z, ZHANG Q, JIA L, et al. The effects of the Mo-Sn contact interface on the oxidation reaction of dimethyl ether to methyl formate at a low reaction temperature[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(15): 6109–6117.
- [34] 顾颖颖, 张振洲, 王文峰, 等. 焙烧气氛对二甲醚低温选择氧化 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂结构及性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2017, **45**(5): 572–580 (GU Yingying, ZHANG Zhenzhou, WANG Wenfeng, et al. Effects of calcination atmosphere on the structure and performance of MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalyst for the oxidation of dimethyl ether at low temperature[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2017, **45**(5): 572–580.)
- [35] 杨奇, 高秀娟, 冯茹, 等. 水热合成的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂催化氧化二甲醚的性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2019, **47**(8): 934–941 (YANG Qi, GAO Xiujian, FENG Ru, et al. MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalyst prepared by hydrothermal synthesis method for dimethyl ether catalytic oxidation[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2019, **47**(8): 934–941.)
- [36] KUEHNE T D, IANNUZZI M, DEL BEN M, et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-quickstep: efficient and accurate electronic structure calculations[J]. *J Chem Phys*, 2020, **152**(19): 194103.
- [37] VANDEVONDELE J, HUTTER J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases[J]. *J Chem Phys*, 2007, **127**(11): 114105.
- [38] 陈文龙, 刘海超. 甲醇脱氢和选择氧化制备甲酸甲酯的催化剂与反应路径[J]. *科学通报*, 2015, **60**(16): 1502–1512. (CHEN Wenlong, LIU Haichao. Catalysts and reaction pathways for dehydrogenation and selective oxidation of methanol to methyl formate (in Chinese)[J]. *Chin Sci Bull*, 2015, **60**(16): 1502–1512.)
- [39] LI N, WANG S, SUN Y, et al. First principles studies on the selectivity of dimethoxymethane and methyl formate in methanol oxidation over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-based catalysts[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, **19**(29): 19393–19406.
- [40] LIU J L, ZHAN E S, CAI W J, et al. Methanol selective oxidation to methyl formate over ReO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Catal Lett*, 2008, **120**(3/4): 274–280.
- [41] WANG T, MENG Y L, ZENG L, et al. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Sci Bull*, 2015, **60**(11): 1009–1018.
- [42] 王文秀, 高秀娟, 熊盼, 等. Mo-Sn 催化剂上甲醇低温氧化制甲缩醛[J]. *燃料化学学报*, 2021, **49**(10): 1487–1494. (WANG Wenxiu, GAO Xiujian, XIONG Pan, et al. Low-temperature oxidation of methanol to dimethoxymethane over Mo-Sn catalyst[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(10): 1487–1494.)
- [43] 王佳, 高秀娟, 宋法恩, 等. 低钼锡比催化剂中钼的价态对甲醇氧化制甲缩醛反应性能的影响[J]. *燃料化学学报 (中英文)*, 2024, **52**(1): 38–46. (WANG Jia, GAO Xiujian, SONG Faen, et al. Effect of molybdenum valence in low Mo/Sn ratio catalysts for the oxidation of methanol to dimethoxymethane[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2024, **52**(1): 38–46.)
- [44] WANG Q, WANG Y, XIAO G, et al. Experimental study on the effects of water addition in methanol on the performance of diesel-methanol diffusion combustion on a high-speed engine[J]. *J Cleaner Prod*, 2024, **446**: 141436.
- [45] BURGER J, SIEGERT M, STROEFER E, et al. Poly(oxyethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: properties, synthesis and purification concepts[J]. *Fuel*, 2010, **89**(11): 3315–3319.
- [46] LIU D, YAO C, ZHANG J, et al. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Fuel*, 2011, **90**(5): 1738–1742.
- [47] BARANOWSKI C J, BAHMANPOUR A M, KROCHER O. Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **217**: 407–420.
- [48] 苑起彬, 朱林华. 杂多酸催化剂应用研究进展[C]//中国环境科学学会 2022 年科学技术年会, 中国江西南昌, 2022: 840–843. (YUAN Qibin, ZHU Linhua. Research progress in application of heteropoly acid catalysts[C]//Proceedings of the 2022 Annual Science and Technology Conference of Chinese Society for Environmental Sciences (III), 2022: 840–843.)
- [49] ZHANG Q, WANG W, ZHANG Z, et al. Low-temperature oxidation of dimethyl ether to polyoxymethylene dimethyl ethers over CNT-supported

- rhenium catalyst[J]. *Catalysts*, 2016, **6**(3): 43.
- [50] ZHANG Q, WANG W, ZHANG Z, et al. Application of modified CNTs with  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  in selective oxidation of dimethyl ether[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(19): 7193–7202.
- [51] YUAN Y, GUAN B, CHEN J, et al. Research status and outlook of molecular sieve  $\text{NH}_3$ -SCR catalysts[J]. *Mol Catal*, 2024, **554**: 113846.
- [52] SYED Z H, MIAN M R, PATEL R, et al. Sulfated zirconium metal-organic frameworks as well-defined supports for enhancing organometallic catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, **144**(37): 16883–16897.
- [53] DÍEZ-PASCUAL A M. Carbon-based nanomaterials[J]. *Int J Mol Sci*, 2021, **22**(14): 7726.
- [54] 高秀娟. 碳基催化剂上二甲醚直接氧化合成聚甲氧基二甲醚的研究[D]. 北京: 中国科学院大学. 2022  
(GAO Xiujuan. Study on the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from direct oxidation of dimethyl ether over carbon-based catalysts [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences. 2022.)
- [55] 高秀娟, 王文峰, 张振洲, 等. 二甲醚氧化制聚甲氧基二甲醚的研究进展[J]. *石油化工*, 2017, **46**(2): 143–150.  
(GAO Xiujuan, WANG Wenfeng, ZHANG Zhenzhou, et al. Progresses in synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethyl ether[J]. *Petrochem Technol*, 2017, **46**(2): 143–150.)
- [56] QI J, HU Y, JIANG S, et al. Lewis acids promote the catalytic selectivity to polyoxymethylene dimethyl ethers  $\text{PODE}_{3,4}$ [J]. *Fuel*, 2019, **245**: 521–527.