

甲醇脱氢和选择氧化制备甲酸甲酯的催化剂与反应路径

陈文龙, 刘海超*

北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

* 联系人, E-mail: hcliu@pku.edu.cn

2014-12-24 收稿, 2015-01-30 接受, 2015-04-24 网络版发表

国家自然科学基金(21173008, 21373019)和国家重点基础研究发展计划(2011CB201400)资助

摘要 甲酸甲酯是重要的化学中间体. 围绕甲酸甲酯的高效制备, 本文总结了甲醇脱氢和选择氧化2种方法所使用的金属和金属氧化物催化剂的结构与其催化性能之间的关系以及所涉及的反应路径, 分析了影响反应路径和甲酸甲酯选择性的关键因素. 这些认识将有助于设计和构筑具有特定结构和功能的金属氧化物、贵金属以及贵金属-金属氧化物复合催化剂, 从而实现甲醇到甲酸甲酯的高效定向转化.

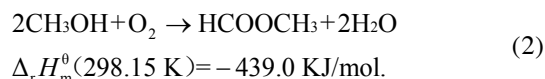
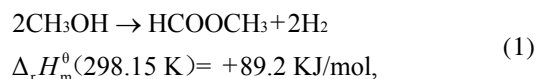
关键词

甲醇
甲酸甲酯
脱氢
选择氧化
反应路径

甲醇是制备燃料和化学品的重要平台分子, 工业上由煤和天然气等经由合成气($\text{H}_2 + \text{CO}$)转化而来^[1]. 作为甲醇的1个重要衍生物, 甲酸甲酯是 C_1 化学的重要中间体^[2,3], 其分子中同时含有酯基和甲酰基, 具有丰富的反应途径. 甲酸甲酯可以通过氨解制备甲酰胺或与二甲胺反应制备二甲基甲酰胺, 与甲醛偶联生成用于制备乙二醇、丙二酸甲酯等化学品的羟基乙酸甲酯中间体, 与乙烯或乙炔偶联反应制备丙酸甲酯或丙烯酸甲酯, 以及通过氧化偶联制备碳酸二甲酯和异构化制备乙酸等重要的化学品. 此外, 甲酸甲酯通过水解还可以直接制备甲酸.

目前工业上主要采用甲醇羰基化法生产甲酸甲酯, 反应以甲醇和 CO 为原料, 以甲醇钠等为催化剂^[4]. 该方法具有工艺简单和甲酸甲酯选择性高等优点, 但是 H_2O 、 CO_2 和硫化物等杂质会造成强碱催化剂失活. 因此, 甲醇羰基化法对原料纯度要求很高, 导致 CO 制造和净化投资成本高. 同时, 甲醇转化率低、反应压力高和催化剂分离困难等缺点也限制了甲酸甲酯的大规模生产与应用^[5]. 甲醇脱氢反应(式(1))或选择氧化反应(式(2))分别以甲醇或甲醇与 O_2 为原料, 经气固多相催化转化为甲酸甲酯, 克服了羰基化

法存在的缺点, 可望发展成为绿色、经济和高效制备甲酸甲酯的方法, 从而更好地发挥甲酸甲酯作为 C_1 化学中间体的作用. 因此, 本文主要讨论这2类反应, 特别是甲醇选择氧化制备甲酸甲酯反应.



甲醇脱氢和选择氧化反应具有多条反应路径, 随催化剂表面氧化还原中心和酸碱中心性质的变化甲醇可以转化为甲醛、甲酸甲酯、甲缩醛、二甲醚和 CO_x 等产物. 因此, 甲醇常被用作研究催化剂活性中心性质和反应路径的探针分子^[6-8]. 本文将从甲醇作为表面探针分子的角度, 总结甲醇脱氢和选择氧化反应中的催化剂构效关系以及反应路径, 揭示影响甲酸甲酯选择性的关键因素, 为高效生产甲酸甲酯提供指导.

1 甲醇脱氢制备甲酸甲酯

甲醇脱氢制备甲酸甲酯为吸热反应, 具有能耗高的缺点. 但其仅以甲醇为原料, 工艺简单、设备投

引用格式: 陈文龙, 刘海超. 甲醇脱氢和选择性氧化制备甲酸甲酯的催化剂与反应路径. 科学通报, 2015, 60: 1502-1512

Chen W L, Liu H C. Catalysts and reaction pathways for dehydrogenation and selective oxidation of methanol to methyl formate (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1502-1512, doi: 10.1360/N972014-01349

资小,同时,副产 H_2 .因此,甲醇脱氢反应受到了人们的关注,有望在工业上得以应用.

铜基催化剂具有很高的催化甲醇脱氢制备甲酸甲酯选择性,常见的催化剂有 Cu/SiO_2 ^[9], $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ^[10], Cu/ZrO_2 ^[11], Cu/ZnO ^[12], Cu/MgO ^[13]和 CuAl_2O_4 ^[14]等.甲醇脱氢反应温度通常高于 200°C .由于反应原料甲醇以及副产物 H_2 都是良好的还原剂,并且催化剂在使用前往往经过 H_2 还原处理,因此,一般认为金属Cu为催化剂活性物种^[9,10,15].但Takagi等人^[16]、Tsoncheva和Sarkadi-Priboczki^[17]以及Domokos等人^[18]发现, Cu^{2+} 也具有催化甲醇脱氢生成甲酸甲酯的能力.Sato等人^[14]在研究 $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系催化甲醇脱氢时发现,当 $\text{Cu}:\text{Al}$ 摩尔比为 $1:2$,经 1100°C 焙烧后,催化剂以 CuAl_2O_4 形式存在,在 310°C 时表现出优异的催化甲醇脱氢生成甲酸甲酯性能. H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)实验发现该温度下 CuAl_2O_4 不能被 H_2 还原,表明 Cu^{2+} 参与催化反应.将 CuAl_2O_4 于 450°C 下用 H_2 还原为金属Cu后,在 210°C 时具有较高的甲酸甲酯选择性,但随着反应温度升高,其逐渐催化甲酸甲酯分解产生CO.而当 Cu/Al 比为 $1:1$,焙烧温度为 1100°C 时,所产生的 CuAlO_2 物种也能够催化甲醇脱氢生成甲酸甲酯.因此,他们认为, Cu^0 , Cu^{1+} 和 Cu^{2+} 物种均能够催化甲醇脱氢生成甲酸甲酯,但它们具有不同的催化活性和甲酸甲酯选择性.

甲醇脱氢生成甲酸甲酯反应经历甲醇首先在催化剂表面解离生成甲氧基吸附物种,之后甲氧基的C-H键断裂生成甲醛吸附物种,其中C-H键断裂为反应的决速步骤^[19-21].甲醛进一步通过Tishchenko反应^[19]或与甲氧基物种经半缩醛中间体^[12,22]生成甲酸甲酯.甲醛也可进一步脱氢分解生成CO等副产物.研究表明,这2条反应路径与甲醛分子在催化剂表面的吸附构型密切相关.与VIII族过渡金属表面不同,在金属Cu表面,如图1(a)所示,甲醛分子呈 $\eta^1(\text{O})$ 吸附构型,而在Ru, Rh, Pd, Pt和Ni等金属表面,甲醛分子则以 $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ 吸附构型存在(图1(b))^[23].程序升温脱附实验表明,随温度升高, $\eta^1(\text{O})$ 构型吸附的甲醛以甲醛分子形式脱附,而 $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ 构型吸附的甲醛则更容易脱羰分解生成CO和 H_2 .Iwasa和Takezawa认为^[23,24],相比于 $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ 构型, $\eta^1(\text{O})$ 构型吸附的甲醛物种更易在表面扩散,从而进一步反应生成甲酸甲酯.因此,在金属Cu表面甲醇脱氢产物以甲酸甲酯为主,而在Ru, Rh, Pd, Pt和Ni等金属表面甲醇脱氢产

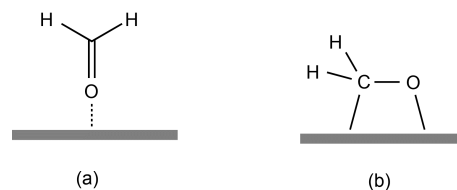


图1 甲醛在金属表面的吸附结构. (a) $\eta^1(\text{O})$ 吸附构型, (b) $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ 吸附构型^[23]

Figure 1 Structures of formaldehyde adsorbed on metal surfaces. (a) $\eta^1(\text{O})$ -HCHO, (b) $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ -HCHO^[23]

物则以CO和 H_2 为主^[23].

与单纯的Pd和Pt金属不同,Iwasa等人^[25]发现它们负载在ZnO表面(Pd/ZnO 和 Pt/ZnO)并经 H_2 高温还原之后表现出与负载金属Cu催化剂类似的催化性能,即催化甲醇脱氢以甲酸甲酯为主产物,其中 Pd/ZnO 和 Pt/ZnO 还原过程中形成的Pd-Zn和Pt-Zn合金是催化活性中心.Pd-Zn和Pt-Zn合金价电子结构与金属Cu类似^[26],甲醛分子在合金表面可能以 $\eta^1(\text{O})$ 吸附构型存在^[23,25],从而主要生成甲酸甲酯.Jeroro和Vohs^[27]进一步研究表明,在Pd-Zn合金表面同时存在 $\eta^1(\text{O})$ 和 $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ 吸附构型的甲醛,但与Pd表面的 $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ 吸附态甲醛相比,甲醛在Pd-Zn合金表面的吸附强度减弱.同时,Pd-Zn合金催化脱氢的能力也弱于Pd,程序升温过程中甲醛以分子形式脱附而不进一步发生分解,这些认识得到了理论计算结果的支持^[28-30].Pd-In, Pd-Ga, Pt-In和Pt-Ga合金等也表现出与Pd-Zn合金相似的催化性能^[23].这些结果表明,甲醇脱氢生成甲酸甲酯的关键是调节中间体甲醛在催化剂表面的吸附状态并抑制甲醛进一步脱氢分解.

但具有较高甲酸甲酯选择性的催化剂如Cu, Pd-Zn和Pt-Zn合金等与Pd等贵金属催化剂相比,普遍具有较低的催化脱氢活性^[29],反应通常在 200°C 以上的温度进行,容易造成甲酸甲酯高温分解副反应的发生,在保证较高的甲酸甲酯选择性(比如 $\sim 90\%$)时,甲酸甲酯收率往往低于 50% .为进一步提高甲酸甲酯收率,Guo等人^[31,32]设计了固定床膜反应器.在膜反应器中,利用产物 H_2 与甲酸甲酯扩散速率的差异,在反应过程中及时将生成的 H_2 移出体系,使原有的化学平衡发生移动,这样与常规固定床反应器相比,有效地提高了甲酸甲酯收率(相同反应条件下,膜反应器 50% vs. 固定床 36%).通过构筑具有更高活性的催化剂以降低反应温度也是提高甲酸甲酯收率的可行方法.甲醇脱氢反应是一类结构敏感反

应,金属Cu催化剂的粒径影响其催化脱氢反应活性^[33,34],如Guerreiro等人^[34]发现,Cu/SiO₂催化剂中,高分散的Cu催化甲醇脱氢活性明显低于较大粒径的Cu. Pd-Zn合金催化甲醇脱氢反应也表现出类似的规律^[35].另外,也可以通过调变催化剂的电子结构和几何结构调变催化剂的反应活性^[36,37].因此,进一步改善甲醇脱氢催化剂的性能,有望获得更高的甲酸甲酯收率.

2 甲醇选择氧化制备甲酸甲酯

不同于甲醇脱氢制备甲酸甲酯反应,甲醇选择氧化制备甲酸甲酯以甲醇和O₂为原料,为放热反应,可以减少能耗.同时,反应不受热力学平衡限制,能够获得很高的甲酸甲酯收率.因此,甲醇选择氧化法制备甲酸甲酯受到了人们的广泛关注,有望发展成为高效制备甲酸甲酯的重要方法^[38,39].

目前甲醇选择氧化制备甲酸甲酯主要使用金属氧化物和贵金属催化剂,但这2类催化剂具有不同的反应路径.金属氧化物催化剂表面的酸碱性质影响甲醇选择氧化反应中间体甲醛的二级反应性能,进而影响甲酸甲酯的选择性.而在贵金属催化剂表面,表面氧物种的性质是影响甲酸甲酯选择性的关键因素.下面将结合反应路径分别讨论这2类催化剂体系.

2.1 金属氧化物催化剂

在金属氧化物催化甲醇选择氧化反应中,甲醇首先氧化脱氢生成甲醛中间体,该步为反应的决速步骤,一般遵循Mars-van Krevelen机理^[8],然后中间产物甲醛进一步反应生成甲酸甲酯^[38,40].其中,控制甲醛的生成速率与甲醛进一步转化为甲酸甲酯速率之间的平衡是高效获得甲酸甲酯的关键.从目前文献报道的结果来看,非贵金属氧化物和贵金属氧化物都能够催化甲醇氧化生成甲酸甲酯.下面我们将分别讨论这2类催化剂体系催化甲醇选择氧化生成甲酸甲酯反应的特点,以及如何设计催化剂以获得更高的甲酸甲酯收率.

2.1.1 非贵金属氧化物催化剂

在约300℃反应温度下,负载氧化钒^[41]、氧化钼^[42]等非贵金属氧化物催化剂能够有效地催化甲醇氧化脱氢制备甲醛.甲醛是生成甲酸甲酯的中间物种,降低反应温度等方法可以减小甲醛中间体从催化剂表面脱附的速率从而促进甲醛的二级反应,实

现非贵金属氧化物催化甲醇一步氧化制备甲酸甲酯^[43].

Al^[38]发现,在160℃反应温度下,MoO₃-SnO₂(Sn:Mo=7:3)复合金属氧化物催化剂催化甲醇一步氧化具有72%的甲醇转化率和90%的甲酸甲酯选择性.Valente等人^[44]进一步发现,反应过程中,甲醇首先氧化生成甲醛,之后甲醛与MoO₃-SnO₂催化剂表面的甲氧基物种反应生成甲酸甲酯.Tronconi等人^[45]利用共沉淀法制备了V-Ti-O复合金属氧化物催化剂,反应温度为170℃时,其催化甲醇选择氧化具有90%的甲醇转化率和80%的甲酸甲酯选择性.Liu等人^[46]报道ReO_x/CeO₂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℃时,在约40%转化率下,甲酸甲酯选择性高达90%.

SnO₂-MoO₂, V-Ti-O复合氧化物和ReO_x/CeO₂催化剂表现出的较高甲酸甲酯选择性与其表面同时具有合适的酸中心和碱中心有关^[38].另外,较低反应温度也有利于甲醛中间体在SnO₂-MoO₂和V-Ti-O表面发生二级反应生成甲酸甲酯^[6].可见,非贵金属氧化物催化剂催化甲醇选择氧化制备甲酸甲酯的关键是在其表面构筑合适的酸碱中心并降低反应温度.但其催化氧化能力往往较弱,这样在较低反应温度下,决速步甲醇氧化脱氢生成甲醛的速率较低,因而反应的空速一般都很小^[38,45].

随着合成气一步制二甲醚技术的日趋成熟^[47],通过二甲醚催化转化合成液体燃料和化学品已成为重要的研究课题^[48,49].二甲醚选择氧化遵循与甲醇选择氧化相似的反应路径^[50],因此,SnO₂-MoO₂和V-Ti-O等复合金属氧化物催化剂也被用于二甲醚选择氧化制备甲酸甲酯的研究^[51-53].如Liu等人^[51]利用SnO₂-MoO₂催化剂,在160℃反应温度下,以二甲醚为反应物,在~34%转化率下,甲酸甲酯选择性高达94%.

在甲醇转化制备甲酸甲酯过程中,甲醛中间体在催化剂表面上发生Tishchenko反应是生成甲酸甲酯的一条重要路径^[19,38].Tishchenko反应是指2分子醛二聚生成酯的反应,广泛用于酯的合成^[54-56].工业上,以Al(OEt)₃和ZnCl₂为催化剂,利用乙醛Tishchenko反应可以高效地生产乙酸乙酯^[57].

Tanabe和Saito^[58]早期发现,利用碱土金属氧化物能够有效地将苯甲醛转化为苯甲酸卞酯.他们结合反应动力学以及同位素实验提出,苯甲醛

Tishchenko反应需要催化剂表面酸中心(M^{2+})和碱中心(O^{2-})的共同参与。目前,一般认为多相催化Tishchenko反应遵循这一机理。Ai^[59,60]发现,同时具有酸碱性质的 SnO_2-WO_3 , SnO_2-MoO_3 等复合金属氧化物催化剂可以有效地催化甲醛二聚生成甲酸甲酯。在此基础上, Parmaliana等人^[61]利用具有酸碱双功能的 ZrO_2 , TiO_2 等氧化物将甲烷部分氧化所产生的甲醛转化为甲酸甲酯,实现了甲烷选择氧化生成含氧有机物的过程。Liu等人^[62]在考察载体对负载杂多酸 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 催化剂催化甲醇选择氧化反应性能的影响时,也发现了相似的现象。杂多酸负载在 SiO_2 表面,催化甲醇反应主要生成甲缩醛,而在 ZrO_2 和 TiO_2 表面,主产物则从甲缩醛变化为甲酸甲酯。这也表明酸碱双功能氧化物能够有效催化甲醛Tishchenko反应。

最近我们发现,利用甲醛Tishchenko反应可以高效地转化甲醛生成甲酸甲酯,以甲醛为反应物, ZrO_2 为催化剂,120℃下,甲酸甲酯的收率高达97%。进一步本课题组^[63]设计了双层串联反应器用于实现甲醇选择氧化制备甲酸甲酯,第1层反应器采用Fe-Mo-O等工业催化剂选择氧化甲醇获得甲醛,第2层反应器则以 ZrO_2 , TiO_2 和 SnO_2 等酸碱双功能氧化物为催化剂催化甲醛Tishchenko反应。当第1层反应器温度为280℃,第2层反应器温度为120℃时,甲醇转化为甲酸甲酯的收率达到91%。

甲醛Tishchenko反应制备甲酸甲酯理论上具有100%的原子经济性,将甲醇选择氧化反应与甲醛Tishchenko反应偶联制备甲酸甲酯的工艺具有显著的应用价值。在对甲醛Tishchenko反应机理认识的基础上,通过构筑更加高效的酸碱双功能复合氧化物催化剂,则可望实现甲醇直接高效转化为甲酸甲酯。

2.1.2 负载贵金属氧化物催化剂

(i) 负载 RuO_2 催化剂。 RuO_2 具有优异的催化氧化反应性能^[64],广泛用于催化CO氧化^[65]、HCl氧化(Deacon反应)^[66]以及醇类选择氧化^[67]反应等。 RuO_2 与氧化钒、氧化钼等非贵金属氧化物催化剂相比,较低温度下即具有良好的催化甲醇生成甲醛的活性,因此,有利于甲醛中间体在催化剂表面的吸附和进一步转化为甲酸甲酯^[40]。

如上所述,催化剂表面的酸碱性直接影响甲酸甲酯的选择性,Liu和Iglesia^[40]发现负载 RuO_2 催化剂也表现出相似的规律。负载 RuO_2 催化剂在120℃反应

温度下便表现出优异的催化甲醇选择氧化活性,在约20%的甲醇转化率下,甲醛、甲酸甲酯和甲缩醛的总选择性大于99%。反应产物的分布与载体种类密切相关,在酸性载体 Al_2O_3 和 SiO_2 表面,产物以甲缩醛为主,而酸碱两性载体 ZrO_2 , SnO_2 和 TiO_2 表面则有利于甲酸甲酯的生成。根据对反应路径的研究,他们认为甲缩醛和甲酸甲酯的生成经历如图2所示的半缩醛中间体,即甲醇首先氧化生成甲醛,甲醛与甲醇反应生成半缩醛中间体,半缩醛中间体经氧化中心反应可以得到甲酸甲酯,在酸中心上则进一步缩合生成甲缩醛。由此可知,调控 RuO_2 物种的氧化能力和催化剂表面的酸碱性,从而降低甲醇氧化到甲醛的反应温度并提高半缩醛中间体转化为甲酸甲酯的速率,有助于高效获得甲酸甲酯。

据此,Li等人^[68]通过调控 RuO_x 在载体 $m-ZrO_2$ 上的表面密度和结构,实现了高活性和高选择性地合成甲酸甲酯。当Ru表面密度(单位比表面上的单位原子数)为0.2 Ru/nm^2 时, RuO_x 在 $m-ZrO_2$ 表面上只形成孤立的 RuO_4^{2-} 物种,在100℃和约20%甲醇转化率下,甲酸甲酯的选择性高达96.6%。随着Ru表面密度的增加,特别是超过0.4 Ru/nm^2 时, $m-ZrO_2$ 表面上孤立的 RuO_4^{2-} 物种不断减少,逐渐出现晶态的 RuO_2 物种,并当表面密度大于1.9 Ru/nm^2 后,晶态 RuO_2 物种成为 RuO_x 的主要存在形式。当Ru表面密度在0.2~3.8 Ru/nm^2 范围变化时,随着 RuO_x 物种结构的改变,甲酸甲酯的选择性逐渐降低(96.6%→72.6%),而 CO_2 选择性则逐渐升高(0.6%→23.6%)。甲醇选择氧化反应活性(单位Ru原子每小时转化甲醇分子的摩尔数)也随Ru表面密度增加而不断降低,这表明 RuO_4^{2-} 物种比晶态 RuO_2 具有更高的本征催化反应活性,这与 RuO_4^{2-} 物种在 H_2 -TPR中表现出比 RuO_2 更高的还原性相一致。

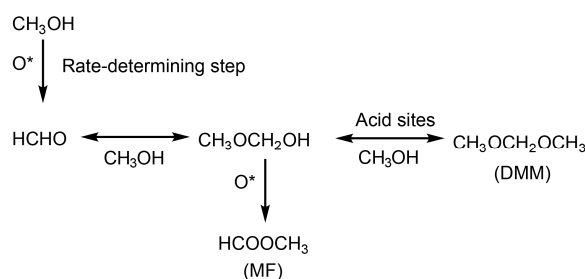


图2 负载 RuO_2 催化甲醇转化反应路径^[40]

Figure 2 CH_3OH reaction pathways on supported RuO_2 catalysts^[40]

Huang等人^[69]进一步研究发现, RuO_4^{2-} 物种的催化氧化活性与其跟 ZrO_2 载体表面的配位状态密切相关. 在400~1050 °C范围内, 焙烧温度低于500 °C时, 表面 RuO_4^{2-} 物种以 $(\text{O}=\text{O})_2\text{Ru}(\text{OH})\text{-O-Zr}$ 伞状结构(包含2个 $\text{Ru}=\text{O}$ 键、1个 Ru-OH 键和1个 Ru-O-Zr 键)存在(图3(a)); 大于500 °C时呈双齿配位 $(\text{O}=\text{O})_2\text{Ru}(\text{-O-Zr})_2$ 四面体构型(图3(b)); 而大于900 °C时, 则以 $(\text{O}=\text{O})_2\text{Ru}(\text{-O-Zr})_4$ 四角锥形构型存在, 如图3(c)所示. 其中 $(\text{O}=\text{O})_2\text{Ru}(\text{-O-Zr})_2$ 构型的 RuO_4^{2-} 物种具有最高的还原性和催化甲醇氧化反应活性. 这些认识对于负载 RuO_x 催化剂的设计以及甲酸甲酯的制备具有重要的指导意义.

(ii) 负载 PtO_x 催化剂. 与 RuO_2 类似, 负载 PtO_x 催化剂 also 具有很高的催化氧化反应活性. McCabe 和 Mitchell^[70]发现, 较低反应温度时, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化甲醇氧化产物以甲酸甲酯为主, 如在57 °C下, 获得了93%的甲醇转化率和60%的甲酸甲酯选择性. 但随着反应温度的升高, 甲醇逐渐被氧化为 CO_2 . Merte等人^[71]发现, 在富氧条件下, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中Pt以氧化态的形式存在, 主要催化甲醇完全氧化生成 CO_2 . 因此, 与负载 RuO_x 催化剂类似, 负载 PtO_x 催化剂催化甲醇氧化获得甲酸甲酯的关键是提高甲醛转化为甲酸甲酯的能力并减少甲醛的过度氧化.

与 $\text{PtO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, 刘海超和黄华^[72]发现, 分步浸渍法制备的 $\text{PtO}_x/\text{WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更高的甲酸甲酯选择性. 当 WO_x 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面为单层分散时, 0.5% $\text{PtO}_x/\text{WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (质量分数)催化剂在57 °C反应温度下, 催化甲醇氧化具有93%的转化率和93%的甲酸甲酯选择性, 同时, $\text{PtO}_x/\text{WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 还具有比 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂更高的催化甲醇氧化反应活性. Wu等人^[73]在研究丙烷氧化反应时也发现, 用分步浸渍法制备的 $\text{PtO}_x/\text{WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有比 $\text{PtO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂更高的催化反应活性, 更高的催化反应活性可能来源于Pt与表面 WO_x 作用产生的 $\text{Pt}^{\delta+}$ 物种.

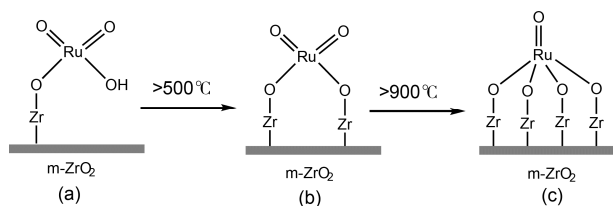


图3 不同焙烧温度下的 RuO_4^{2-} 结构示意图^[69]

Figure 3 RuO_4^{2-} structures on $m\text{-ZrO}_2$ under different treatment temperatures^[69]

负载贵金属氧化物 RuO_x 和 PtO_x 具有很高的催化甲醇氧化脱氢活性, 从反应路径可知, 负载贵金属氧化物催化甲醇氧化制备甲酸甲酯的关键是催化剂具有高效转化甲醛生成甲酸甲酯的能力, 即平衡甲醛的生成速率与甲醛进一步转化为甲酸甲酯的速率. 因为较甲醛转化为甲酸甲酯反应, 该类催化剂往往更容易催化甲醛氧化生成 CO_2 , 从而导致甲酸甲酯选择性降低.

2.2 贵金属催化剂

贵金属催化氧化反应过程中, 原子氧的产生及其反应活性往往决定了催化反应的路径^[74]. 不同贵金属通常具有不同的解离 O_2 的能力, 下面将分别介绍Au, Ag和Pd等贵金属催化甲醇选择氧化反应的特征.

2.2.1 纳米多孔Au催化剂

体相Au具有正的氧解离吸附能, 以 O_2 为氧化剂时, 其通常不具有催化氧化反应活性^[75]. 自Haruta等人^[76]发现负载纳米Au催化剂具有优异的催化CO氧化活性以来, 纳米Au催化剂得到了广泛的研究和应用. 纳米多孔Au具有三维孔道结构, 不同于负载型Au催化剂, 其具有良好的机械强度和热稳定性, 表现出优异的催化CO氧化^[77]、醇类氧化偶联^[78]以及电催化活性^[79]等.

Wittstock等人^[80]首次发现, 通过选择性刻蚀Au-Ag合金中的Ag制得的纳米多孔Au催化剂可以高效地催化甲醇氧化偶联制备甲酸甲酯, 在80 °C反应温度下, 甲醇转化率大于60%, 甲酸甲酯的选择性高达97%. 这里, 纳米多孔Au优异的催化活性与其制备过程中残留的微量Ag对催化剂表面结构的改变^[81]、分子氧的活化^[82]以及反应中间体吸附状态的变化^[83]等密切相关. Zhang等人^[84]通过原电池反应置换的方法将Au-Ag合金沉积于铝纤维表面, 之后采用 HNO_3 选择性刻蚀得到了铝纤维负载纳米多孔金(NPG/Al-fiber)催化剂. 该整装式金属载体材料可有助于提高反应的传热效率和降低催化剂中Au的含量(至1%以下), 该负载纳米多孔金催化剂在160 °C反应温度下, 甲醇转化率为35%时, 甲酸甲酯的选择性达85%. 同时, 作者发现Ag残余量将影响催化剂表面物种的分布进而影响甲酸甲酯的选择性.

原子氧是纳米多孔Au表面的活性氧物种^[85,86], 由于反应物在Au催化剂表面吸附能力较弱^[87], 受“压

力鸿沟”的影响较小,因此,超高真空(UHV)条件下单晶表面的研究能够很好地指导人们认识实际体系中Au催化反应的过程^[86]. Xu等人^[88,89]利用预吸附原子氧的Au(111)表面考察了甲醇氧化偶联生成甲酸甲酯反应的路径.首先,在原子氧作用下,甲醇在Au(111)表面解离吸附产生表面甲氧基吸附物种和水;然后,表面甲氧基物种发生 β -H消除生成吸附态的甲醛,同位素实验表明该步为反应的决速步;之后,表面甲氧基物种与吸附态的甲醛反应生成吸附态的半缩醛物种,该半缩醛物种再次经历 β -H消除从而得到甲酸甲酯.该机理得到了理论计算结果的进一步证实^[90],同时,理论计算结果还表明,甲醛和甲氧基反应中间体物种在Au(111)表面吸附较弱,从而能够在Au(111)表面发生扩散迁移进而反应生成甲酸甲酯.除了甲酸甲酯外,Au(111)表面的甲醛吸附物种也可以被氧化为甲酸盐物种,其进一步分解生成CO₂.

在对甲醇氧化偶联反应路径认识的基础上,Xu等人^[88]进一步发现,通过甲醇与Au(111)表面预吸附的乙醛、苯甲醛或苯乙醛反应,可以分别得到相应的羧酸甲酯;利用不同烷氧基 β -H消除速率的差异,在Au(111)表面以及纳米多孔Au催化下可以实现甲醇、乙醇等不同烷基醇之间的交叉偶联反应^[78,91,92],这些研究为甲醇选择氧化制备羧酸酯提供了新的认识.

Au催化甲醇选择氧化反应过程中原子氧起到了重要的作用^[93],Au(111)表面以及纳米多孔Au催化甲醇氧化偶联反应的研究有助于认识其他贵金属催化剂催化甲醇氧化偶联制备甲酸甲酯的过程.

2.2.2 金属Ag催化剂

工业生产中,金属Ag催化剂具有重要的应用,如催化甲醇选择氧化制备甲醛以及乙烯环氧化制备环氧乙烷等.Ag催化剂的催化性能也受其表面氧物种的控制^[94],研究发现,O₂在Ag金属表面吸附和解离可以产生不同的氧物种:表面吸附氧物种(O_a)、体相氧物种(O_b)以及介于两者之间的亚表面氧物种(O_y)等.不同的氧物种以及其相对比例可以通过温度和氧分压进行调变^[95],同时,在催化甲醇氧化反应过程中,不同氧物种表现出不同的催化反应性能,如O_a物种可以催化甲醇脱氢到甲醛并进一步深度氧化为CO₂,而O_y物种则只催化甲醇脱氢生成甲醛^[96].

Yang等人^[97]发现,通过控制反应温度可以实现Ag催化甲醇氧化产物从甲醛转变为甲酸甲酯,如将

反应温度降低为300℃,甲醇转化率为28%时,甲酸甲酯选择性约为70%.他们认为,甲酸甲酯的生成是该温度下存在的吸附原子氧物种(O_a)与亚表面氧物种(O_y)协同作用的结果.Li等人^[98]则通过刻蚀Ag₇₇Mg₂₃合金制备出纳米多孔Ag催化剂,当反应温度降低为192℃,反应物CH₃OH:O₂为2:1时,在约20%甲醇转化率下,甲酸甲酯的选择性达到85%.

金属Ag催化甲醇氧化制备甲酸甲酯与Au催化过程遵循相似的机理^[98],表面氧物种为活性物种.然而,由于Ag催化剂活性低,反应往往在较高温度下进行,这样如前所述,Ag表面存在的多种具有不同反应性能的表面氧物种将直接影响产物的选择性.因此,在Ag催化剂上实现甲醇选择氧化高效制备甲酸甲酯的关键是调节催化剂结构和控制反应温度以调控表面氧物种的类型.

2.2.3 金属Pd催化剂

金属Pd催化剂具有优异的催化醇类氧化反应活性^[99~101].Lichtenberger等人^[102]发现PdO/Al₂O₃催化剂具有很高的催化甲醇氧化制备甲酸甲酯的选择性,同时,反应活性随着反应时间的增加而增加.经H₂预还原处理得到的Pd/Al₂O₃催化剂的活性约为PdO/Al₂O₃催化剂的40倍,在40℃时即表现出很高的催化甲醇氧化反应活性,甲酸甲酯的选择性也大于90%.说明反应过程中PdO/Al₂O₃催化剂中PdO不断被甲醇还原而产生的金属Pd物种具有更高的催化甲醇氧化反应的活性.二者催化活性的差异则来源于它们表面活性氧物种的不同,在Pd/Al₂O₃催化剂中,具有更高活性的表面原子氧为反应活性物种,而PdO/Al₂O₃催化剂中的晶格氧则在甲醇氧化反应中起主要作用.

纳米材料制备技术的提高可以实现Pd纳米粒子的可控合成,并将其应用于甲醇选择氧化反应.Wojcieszak等人^[103]采用微乳液法,通过改变表面活性剂和有机溶剂类型可以控制合成平均粒径为1~8 nm的Pd纳米粒子.进一步将Pd纳米粒子负载于TiO₂^[103]或 γ -Fe₂O₃^[104]载体表面得到负载型催化剂,实验发现,具有较小粒径的Pd纳米粒子表现出更高的催化甲醇氧化活性.以2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠为表面活性剂,正丁醇为溶剂制备的Pd/TiO₂催化剂,在80℃下,获得了67%的甲醇转化率和82%的甲酸甲酯选择性^[103].

但金属Pd催化剂由于其表面氧物种的活性高,

对甲醛中间体的吸附能力也较强^[29], 这样随着反应温度的升高, 其更易催化甲醇深度氧化生成 CO_2 ^[103,105]. 我们知道通过形成合金的方法可以调变表面氧物种的活性以及反应中间体的吸附强度, 进而调变反应路径. 比如Au-Pd双金属催化剂具有优异的催化甲烷选择氧化^[106]和液相醇类选择氧化反应活性^[107], 研究发现, Au的加入可以提高催化剂的稳定性和产物的选择性^[107,108]. Wang课题组^[39,109]发现, 石墨烯负载Au-Pd双金属催化剂具有优异的催化甲醇氧化制备甲酸甲酯的性能, 在70℃反应温度下, 甲醇转化率为90%, 甲酸甲酯选择性为100%. 作者认为, 该催化剂优异的催化反应性能可能来源于石墨烯促进了Au与Pd之间电子的转移.

在这些Au, Ag和Pd等贵金属及其合金催化剂表面, 解离吸附的原子氧是反应的活性氧物种. Au和Pd及其合金催化剂表面的原子氧具有很高的催化反应活性, 反应可以在80℃甚至更低的反应温度下进行. 然而, 由于反应中间体甲醛能够被原子氧进一步氧化生成 CO_x , 因此, 除纳米多孔金和Au-Pd合金催化剂外, 该类催化剂催化生成甲酸甲酯的选择性往往不高. 金属Ag及其合金催化剂解离 O_2 产生活性原子氧物种通常需要在200℃以上, 该温度下甲醛极易转化为 CO_x , 因此, 金属Ag及其合金催化剂上获得的甲酸甲酯的收率往往很低.

在贵金属及其合金催化剂表面, 原子氧的反应活性和浓度直接影响反应的路径. 这样氧气浓度将影响甲醇氧化反应的选择性, 因此, 反应通常在小于化学计量氧浓度的条件下进行. 另外, 反应中间体和产物在这些金属催化剂表面的吸附性能也是影响产物选择性的重要因素^[82]. 因此, 可以从调节贵金属及其合金催化剂表面原子氧的反应活性和反应中间物种在催化剂表面吸附性能等方面入手, 进一步提

高它们催化甲醇选择氧化制备甲酸甲酯的效率.

3 结论

本文围绕甲醇脱氢和选择氧化制备甲酸甲酯2个反应, 总结了目前所使用的金属和金属氧化物催化剂的结构与其催化性能之间的关系以及所涉及的反应路径, 分析了影响反应路径和甲酸甲酯选择性的关键因素.

甲醇脱氢和选择氧化制备甲酸甲酯反应涉及甲醛中间体的生成及其进一步的转化, 但其反应路径和反应类型与催化剂表面活化C-H的能力及酸碱性等密切相关. 在甲醇脱氢反应中, 甲醛中间体在金属Cu以及Pd-Zn合金等催化剂表面的吸附构型以及副反应脱氢分解速率的不同显著影响产物的类型. 对于甲醇选择氧化反应, 在金属氧化物催化剂表面上, 甲酸甲酯主要来自中间产物甲醛的二级反应, 因此, 获得高甲酸甲酯收率的关键是调控甲醇氧化脱氢生成甲醛的速率与甲醛转化为甲酸甲酯速率之间的平衡. 而采用贵金属催化剂时, 其表面解离吸附产生的原子氧的反应性能是影响其催化反应活性和甲酸甲酯选择性的关键因素.

基于这些认识, 针对不同反应类型, 特别是不受热力学平衡限制的甲醇选择氧化反应, 构筑具有特定结构和功能的金属氧化物、贵金属以及贵金属-金属氧化物复合催化剂, 有望实现甲醇绿色、经济、高效地转化为甲酸甲酯, 从而更好地发挥甲酸甲酯作为 C_1 化学中间体的作用. 同时, 利用对甲醇脱氢或选择氧化制备甲酸甲酯反应路径的认识, 也可以考虑将甲醛作为反应中间体, 与其他分子进行偶联, 从而扩展甲醇转化制备高附加值化学品的路径, 如将甲醇氧化与甲醛酰胺化偶联可以一步制备酰胺等化学品^[110,111], 这也将更好地发挥甲醇作为平台分子的作用.

参考文献

- 1 Olah G A, Goeppert A, Prakash G K S. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Weinheim: Wiley-VCH, 2009
- 2 Jenner G. Homogeneous catalytic reactions involving methyl formate. Appl Catal A, 1995, 121: 25–44
- 3 Lee J S, Kim J C, Kim Y G. Methyl formate as a new building block in C_1 chemistry. Appl Catal, 1990, 57: 1–30
- 4 He L, Liu H C, Xiao C X, et al. Liquid phase synthesis of methyl formate via heterogeneous carbonylation of methanol over a soluble copper nanocluster catalyst. Green Chem, 2008, 10: 619–622
- 5 Di Girolamo M, Lami M, Marchionna M, et al. Methanol carbonylation to methyl formate catalyzed by strongly basic resins. Catal Lett, 1996, 38: 127–131
- 6 Tatibouet J M. Methanol oxidation as a catalytic surface probe. Appl Catal A, 1997, 148: 213–252

- 7 Badlani M, Wachs I E. Methanol: A “smart” chemical probe molecule. *Catal Lett*, 2001, 75: 137–149
- 8 Chen W L, Liu H C. Relationship between the structures of metal oxide catalysts and their properties in selective oxidation of methanol (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2012, 28: 2315–2326 [陈文龙, 刘海超. 甲醇选择氧化金属氧化物催化剂的结构与其催化性能的关系. *物理化学学报*, 2012, 28: 2315–2326]
- 9 Sodesawa T, Nagacho M, Onodera A, et al. Dehydrogenation of methanol to methyl formate over Cu-SiO₂ catalysts prepared by ion exchange method. *J Catal*, 1986, 102: 460–463
- 10 Wang Y Q, Gang R, Sen H. Dehydrocoupling of methanol to methyl formate over a Cu/Cr₂O₃ catalyst. *React Kinet Catal Lett*, 1999, 67: 305–310
- 11 Sodesawa T. Effect of support on dehydrogenation of methanol to methyl formate over Cu-containing catalysts prepared by ion exchange. *React Kinet Catal Lett*, 1986, 32: 63–69
- 12 Chung M J, Moon D J, Park K Y, et al. Mechanism of methyl formate formation on Cu/ZnO catalysts. *J Catal*, 1992, 136: 609–612
- 13 Tonner S P, Trimm D L, Wainwright M S, et al. Dehydrogenation of methanol to methyl formate over copper catalysts. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1984, 23: 384–388
- 14 Sato S, Iijima M, Nakayama T, et al. Vapor-phase dehydrocoupling of methanol to methyl formate over CuAl₂O₄. *J Catal*, 1997, 169: 447–454
- 15 Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A, Rojas M L, et al. Dehydrogenation of methanol to methyl formate over copper-containing perovskite-type oxides. *Appl Catal*, 1991, 68: 217–228
- 16 Takagi K, Morikawa Y, Ikawa T. Catalytic activities of coppers in the various oxidation states for the dehydrogenation of methanol. *Chem Lett*, 1985, 14: 527–530
- 17 Tsoncheva T, Sarkadi-Priboczki E. ¹¹C-radiolabeling study of methanol decomposition on copper oxide modified mesoporous SBA-15 silica. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 6661–6666
- 18 Domokos L, Katona T, Molnár Á, et al. Amorphous alloy catalysis VIII. A new activation of an amorphous Cu₄₁Zr₅₉ alloy in the transformation of methyl alcohol to methyl formate. *Appl Catal A*, 1996, 142: 151–158
- 19 Cant N W, Tonner S P, Trimm D L, et al. Isotopic labeling studies of the mechanism of dehydrogenation of methanol to methyl formate over copper-based catalysts. *J Catal*, 1985, 91: 197–207
- 20 Xu L J, Mei D H, Henkelman G. Adaptive kinetic Monte Carlo simulation of methanol decomposition on Cu(100). *J Chem Phys*, 2009, 131: 244520
- 21 Huang X, Cant N W, Wainwright M S, et al. The dehydrogenation of methanol to methyl formate: Part I. Kinetic studies using copper-based catalysts. *Chem Eng Process*, 2005, 44: 393–402
- 22 Mueller L L, Griffin G L. Formaldehyde conversion to methanol and methyl formate on copper/zinc oxide catalysts. *J Catal*, 1987, 105: 352–358
- 23 Iwasa N, Takezawa N. New supported Pd and Pt alloy catalysts for steam reforming and dehydrogenation of methanol. *Top Catal*, 2003, 22: 215–224
- 24 Takezawa N, Iwasa N. Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals. *Catal Today*, 1997, 36: 45–56
- 25 Iwasa N, Akazawa T, Ohyama S, et al. Dehydrogenation of methanol to methyl formate over supported Ni, Pd and Pt catalysts. Anomalous catalytic functions of PdZn and PtZn alloys. *React Kinet Catal Lett*, 1995, 55: 245–250
- 26 Chen Z X, Neyman K M, Gordienko A B, et al. Surface structure and stability of PdZn and PtZn alloys: Density-functional slab model studies. *Phys Rev B*, 2003, 68: 075417
- 27 Jerero E, Vohs J M. Zn modification of the reactivity of Pd(111) toward methanol and formaldehyde. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10199–10207
- 28 Neyman K M, Lim K H, Chen Z X, et al. Microscopic models of PdZn alloy catalysts: Structure and reactivity in methanol decomposition. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 3470–3482
- 29 Chen Z X, Neyman K M, Lim K H, et al. CH₃O decomposition on PdZn(111), Pd(111), and Cu(111). A theoretical study. *Langmuir*, 2004, 20: 8068–8077
- 30 Lim K H, Chen Z X, Neyman K M, et al. Comparative theoretical study of formaldehyde decomposition on PdZn, Cu, and Pd surfaces. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 14890–14897
- 31 Guo Y L, Lu G Z, Mo X H, et al. Vapor-phase dehydrogenation of methanol to methyl formate in catalytic membrane reactor with Pd/SiO₂/ceramic composite membrane. *Chem Lett*, 2004, 33: 1628–1629
- 32 Guo Y L, Lu G Z, Mo X H, et al. Vapor phase dehydrogenation of methanol to methyl formate in the catalytic membrane reactor with Cu/SiO₂/ceramic composite membrane. *Catal Lett*, 2005, 99: 105–108
- 33 Huang Z W, Chen J, Jia Y Q, et al. Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over copper catalysts. *Appl Catal B*, 2014, 147: 377–386
- 34 Guerreiro E D, Gorris O F, Larsen G, et al. Cu/SiO₂ catalysts for methanol to methyl formate dehydrogenation: A comparative study using different preparation techniques. *Appl Catal A*, 2000, 204: 33–48
- 35 Dagle R A, Chin Y H, Wang Y. The effects of PdZn crystallite size on methanol steam reforming. *Top Catal*, 2007, 46: 358–362

- 36 Nørskov J K, Bligaard T, Hvolbæk B, et al. The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2163–2171
- 37 Tsoncheva T, Venkov T, Dimitrov M, et al. Copper-modified mesoporous MCM-41 silica: FTIR and catalytic study. *J Mol Catal A Chem*, 2004, 209: 125–134
- 38 Ai M. The production of methyl formate by the vapor-phase oxidation of methanol. *J Catal*, 1982, 77: 279–288
- 39 Wang R Y, Wu Z W, Chen C M, et al. Graphene-supported Au-Pd bimetallic nanoparticles with excellent catalytic performance in selective oxidation of methanol to methyl formate. *Chem Commun*, 2013, 49: 8250–8252
- 40 Liu H C, Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2155–2163
- 41 Deo G, Wachs I E. Reactivity of supported vanadium oxide catalysts: The partial oxidation of methanol. *J Catal*, 1994, 146: 323–334
- 42 Hu H C, Wachs I E. Catalytic properties of supported molybdenum oxide catalysts: *In situ* Raman and methanol oxidation studies. *J Phys Chem*, 1995, 99: 10911–10922
- 43 Louis C, Tatibouët J M, Che M. Catalytic properties of silica-supported molybdenum catalysts in methanol oxidation: The influence of molybdenum dispersion. *J Catal*, 1988, 109: 354–366
- 44 Valente N G, Arrúa L A, Cadús L E. Structure and activity of Sn-Mo-O catalysts: Partial oxidation of methanol. *Appl Catal A*, 2001, 205: 201–214
- 45 Tronconi E, Elmi A S, Ferlazzo N, et al. Methyl formate from methanol oxidation over coprecipitated V-Ti-O catalysts. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26: 1269–1275
- 46 Liu J L, Zhan E S, Cai W J, et al. Methanol selective oxidation to methyl formate over $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ catalysts. *Catal Lett*, 2008, 120: 274–280
- 47 Li J L, Zhang X G, Inui T. Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the dispersion of $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in hybrid catalysts. *Appl Catal A*, 1996, 147: 23–33
- 48 Liu H C, Iglesia E. Selective oxidation of dimethylether to formaldehyde on small molybdenum oxide domains. *J Catal*, 2002, 208: 1–5
- 49 Cai G Y, Liu Z M, Shi R M, et al. Light alkenes from syngas via dimethyl ether. *Appl Catal A*, 1995, 125: 29–38
- 50 Liu H C, Iglesia E. Selective one-step synthesis of dimethoxymethane via methanol or dimethyl ether oxidation on $\text{H}_{3+n}\text{V}_n\text{MO}_{12-n}\text{PO}_{40}$ Keggin structures. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 10840–10847
- 51 Liu G B, Zhang Q D, Han Y Z, et al. Selective oxidation of dimethyl ether to methyl formate over trifunctional $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ catalyst under mild conditions. *Green Chem*, 2013, 15: 1501–1504
- 52 Wang H, Shen J H, Liu H C, et al. Method for synthesizing methyl formate through selected oxidation of dimethyl ether (in Chinese). PRC Patent, CN1300094-C, 2005-11-16 [王华, 沈江汉, 刘红超, 等. 一种二甲醚选择氧化制备甲酸甲酯的方法. 中国专利, CN1300094-C, 2005-11-16]
- 53 Liu G B, Zhang Q D, Yang C H, et al. Catalyst for synthesizing methyl formate by oxidizing dimethyl ether at low temperature, as well as preparation method and application thereof (in Chinese). PRC Patent, CN102553566-A, 2011-07-11 [刘广波, 张清德, 杨彩虹, 等. 一种二甲醚低温氧化制取甲酸甲酯的催化剂及其制备方法和应用. 中国专利, CN102553566-A, 2011-07-11]
- 54 Seki T, Tachikawa H, Yamada T, et al. Synthesis of phthalide-skeleton using selective intramolecular Tishchenko reaction over solid base catalysts. *J Catal*, 2003, 217: 117–126
- 55 Seki T, Kabashima H, Akutsu K, et al. Mixed Tishchenko reaction over solid base catalysts. *J Catal*, 2001, 204: 393–401
- 56 Seki T, Hattori H. Tishchenko reaction over solid base catalysts. *Catal Surv Asia*, 2003, 7: 145–156
- 57 Seki T, Nakajo T, Onaka M. The Tishchenko reaction: A classic and practical tool for ester synthesis. *Chem Lett*, 2006, 35: 824–829
- 58 Tanabe K, Saito K. The conversion of benzaldehyde into benzyl benzoate with alkaline earth metal oxide catalysts. *J Catal*, 1974, 35: 247–255
- 59 Ai M. The reaction of formaldehyde on various metal oxide catalysts. *J Catal*, 1983, 83: 141–150
- 60 Ai M. Dimerization of formaldehyde to methyl formate on $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ catalysts. *Appl Catal*, 1984, 9: 371–377
- 61 Parmaliana A, Frusteri F, Arena F, et al. Synthesis of methyl formate via two-step methane partial oxidation. *Catal Today*, 1998, 46: 117–125
- 62 Liu H C, Iglesia E. Effects of support on bifunctional methanol oxidation pathways catalyzed by polyoxometallate Keggin clusters. *J Catal*, 2004, 223: 161–169
- 63 Liu H C, Chen W L. Synthetic method of methyl formate (in Chinese). PRC Patent, CN104016857-A, 2014-09-03 [刘海超, 陈文龙. 制备甲酸甲酯的方法. 中国专利, CN104016857-A, 2014-09-03]
- 64 Over H. Surface chemistry of ruthenium dioxide in heterogeneous catalysis and electrocatalysis: From fundamental to applied research. *Chem Rev*, 2012, 112: 3356–3426
- 65 Zang L, Kisch H. Room temperature oxidation of carbon monoxide catalyzed by hydrous ruthenium dioxide. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3921–3922
- 66 Seki K. Development of $\text{RuO}_2/\text{rutile-TiO}_2$ catalyst for industrial HCl oxidation process. *Catal Surv Asia*, 2010, 14: 168–175
- 67 Zhan B Z, White M A, Sham T K, et al. Zeolite-confined nano- RuO_2 : A green, selective, and efficient catalyst for aerobic alcohol oxidation. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 2195–2199

- 68 Li W Z, Liu H C, Iglesia E. Structures and properties of zirconia-supported ruthenium oxide catalysts for the selective oxidation of methanol to methyl formate. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 23337–23342
- 69 Huang H, Li W Z, Liu H C. Effect of treatment temperature on structures and properties of zirconia-supported ruthenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to methyl formate. *Catal Today*, 2012, 183: 58–64
- 70 McCabe R W, Mitchell P J. Exhaust-catalyst development for methanol-fueled vehicles: 1. A comparative study of methanol oxidation over alumina-supported catalysts containing group 9, 10, and 11 metals. *Appl Catal*, 1986, 27: 83–98
- 71 Merte L R, Ahmadi M, Behafarid F, et al. Correlating catalytic methanol oxidation with the structure and oxidation state of size-selected Pt nanoparticles. *ACS Catal*, 2013, 3: 1460–1468
- 72 Liu H C, Huang H. Catalyst for synthesizing methyl formate by selective oxidation of methanol, as well as preparation method thereof (in Chinese). PRC Patent, CN101985103-B, 2013-03-27 [刘海超, 黄华. 一种选择氧化甲醇合成甲酸甲酯的催化剂及其制备方法. 中国专利, CN101985103-B, 2013-03-27]
- 73 Wu X D, Zhang L, Weng D, et al. Total oxidation of propane on Pt/WO₃/Al₂O₃ catalysts by formation of metastable Pt^{δ+} species interacted with WO_x clusters. *J Hazard Mater*, 2012, 225–226: 146–154
- 74 Madix R J. Molecular transformations on single crystal metal surfaces. *Science*, 1986, 233: 1159–1166
- 75 Hvolbæk B, Janssens T V, Clausen B S, et al. Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*, 2007, 2: 14–18
- 76 Haruta M, Kobayashi T, Sano H, et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. *Chem Lett*, 1987, 16: 405–408
- 77 Xu C X, Su J X, Xu X H, et al. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 42–43
- 78 Kosuda K M, Wittstock A, Friend C M, et al. Oxygen-mediated coupling of alcohols over nanoporous gold catalysts at ambient pressures. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1698–1701
- 79 Wittstock A, Wichmann A, Bäumer M. Nanoporous gold as a platform for a building block catalyst. *ACS Catal*, 2012, 2: 2199–2215
- 80 Wittstock A, Zielasek V, Biener J, et al. Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature. *Science*, 2010, 327: 319–322
- 81 Fujita T, Guan P F, McKenna K, et al. Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold. *Nat Mater*, 2012, 11: 775–780
- 82 Wittstock A, Neumann B, Schaefer A, et al. Nanoporous Au: An unsupported pure gold catalyst? *J Phys Chem C*, 2009, 113: 5593–5600
- 83 Xu B J, Siler C G F, Madix R J, et al. Ag/Au mixed sites promote oxidative coupling of methanol on the alloy surface. *Chem Eur J*, 2014, 20: 4646–4652
- 84 Zhang Q F, Li Y K, Zhang L, et al. Thin-sheet microfibrillar-structured nanoporous gold/Al fiber catalysts for oxidative coupling of methanol to methyl formate. *J Catal*, 2014, 317: 54–61
- 85 Tenney S A, Cagg B A, Levine M S, et al. Enhanced activity for supported Au clusters: Methanol oxidation on Au/TiO₂(110). *Surf Sci*, 2012, 606: 1233–1243
- 86 Stowers K J, Madix R J, Friend C M. From model studies on Au(111) to working conditions with unsupported nanoporous gold catalysts: Oxygen-assisted coupling reactions. *J Catal*, 2013, 308: 131–141
- 87 Deng X Y, Min B K, Guloy A, et al. Enhancement of O₂ dissociation on Au(111) by adsorbed oxygen: Implications for oxidation catalysis. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9267–9270
- 88 Xu B J, Liu X Y, Haubrich J, et al. Vapour-phase gold-surface-mediated coupling of aldehydes with methanol. *Nat Chem*, 2010, 2: 61–65
- 89 Xu B J, Liu X Y, Haubrich J, et al. Selectivity control in gold-mediated esterification of methanol. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 4206–4209
- 90 Xu B J, Haubrich J, Baker T A, et al. Theoretical study of O-assisted selective coupling of methanol on Au(111). *J Phys Chem C*, 2011, 115: 3703–3708
- 91 Xu B J, Haubrich J, Freyschlag C G, et al. Oxygen-assisted cross-coupling of methanol with alkyl alcohols on metallic gold. *Chem Sci*, 2010, 1: 310–314
- 92 Xu B J, Madix R J, Friend C M. Achieving optimum selectivity in oxygen assisted alcohol cross-coupling on gold. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16571–16580
- 93 Madix R J. Molecular transformations on single crystal metal surfaces. *Science*, 1986, 233: 1159–1166
- 94 Herein S D, Nagy A, Schubert H, et al. The reaction of molecular oxygen with silver at technical catalytic conditions: Bulk structural consequences of a gas-solid interface reaction. *Z Phys Chem*, 1996, 197: 67–96
- 95 Waterhouse G I, Bowmaker G A, Metson J B. Oxygen chemisorption on an electrolytic silver catalyst: A combined TPD and Raman spectroscopic study. *Appl Surf Sci*, 2003, 214: 36–51
- 96 Nagy A, Mestl G, Rühle T, et al. The dynamic restructuring of electrolytic silver during the formaldehyde synthesis reaction. *J Catal*, 1998, 179: 548–559

- 97 Yang Z, Li J, Yang X G, et al. Catalytic oxidation of methanol to methyl formate over silver—A new purpose of a traditional catalysis system. *Catal Lett*, 2005, 100: 205–211
- 98 Li Z W, Xu J L, Gu X H, et al. Selective gas-phase oxidation of alcohols over nanoporous silver. *ChemCatChem*, 2013, 5: 1705–1708
- 99 Keresszegi C, Bürgi T, Mallat T, et al. On the role of oxygen in the liquid-phase aerobic oxidation of alcohols on palladium. *J Catal*, 2002, 211: 244–251
- 100 Mallat T, Baiker A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions. *Catal Today*, 1994, 19: 247–283
- 101 Besson M, Gallezot P. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts. *Catal Today*, 2000, 57: 127–141
- 102 Lichtenberger J, Lee D, Iglesia E. Catalytic oxidation of methanol on Pd metal and oxide clusters at near-ambient temperatures. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 4902–4906
- 103 Wojcieszak R, Gaigneaux E M, Ruiz P. Direct methyl formate formation from methanol over supported palladium nanoparticles at low temperature. *ChemCatChem*, 2013, 5: 339–348
- 104 Wojcieszak R, Ghazzal M N, Gaigneaux E M, et al. Low temperature oxidation of methanol to methyl formate over Pd nanoparticles supported on γ -Fe₂O₃. *Catal Sci Tech*, 2014, 4: 738–745
- 105 Lee K J, Min S H, Jang J. Preparation of a catalytic membrane reactor with palladium nanoparticles supported by a packed-bed silica nanosupporter for gas-phase methanol oxidation. *Small*, 2010, 6: 2378–2382
- 106 Rahim M H A, Forde M M, Jenkins R L, et al. Oxidation of methane to methanol with hydrogen peroxide using supported gold–palladium alloy nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 125: 1318–1322
- 107 Enache D I, Edwards J K, Landon P, et al. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts. *Science*, 2006, 311: 362–365
- 108 Xu J, White T, Li P, et al. Biphasic Pd-Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10398–10406
- 109 Wang J G, Wu Z W, Qin Z F, et al. Au-Pd bimetallic catalyst for synthesizing methyl formate by selective oxidation of methanol, as well as preparation method and application thereof (in Chinese). PRC Patent, CN103191731-A, 2013-07-10 [王建国, 吴志伟, 秦张峰, 等. 用于甲醇选择氧化制甲酸甲酯的Au-Pd双金属催化剂及其制法和应用. 中国专利, CN103191731-A, 2013-07-10]
- 110 Xu B J, Madix R J, Friend C M. Dual-function of alcohols in gold-mediated selective coupling of amines and alcohols. *Chem Eur J*, 2012, 18: 2313–2318
- 111 Siler C G F, Xu B J, Madix R J, et al. Role of surface-bound intermediates in the oxygen-assisted synthesis of amides by metallic silver and gold. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 12604–12610

Catalysts and reaction pathways for dehydrogenation and selective oxidation of methanol to methyl formate

CHEN WenLong & LIU HaiChao

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Methyl formate is a versatile chemical precursor to a wide range of other important chemicals. It can be synthesized by different routes, among which dehydrogenation and selective oxidation of methanol to methyl formate are particularly attractive, because they are operationally simple and green. Metal catalysts such as Cu and Pd-Zn alloys show good performances in the dehydrogenation reaction, and metal oxides such as MoO₃-SnO₂ and RuO_x/ZrO₂, noble metals such as Au and Pd, and their composites, are widely used in the selective oxidation of methanol. We focused on the efficient synthesis of methyl formate, and determined the relationship between the catalyst structures and properties, and the reaction pathways in the dehydrogenation and selective oxidation of methanol. The main factors affecting the reaction pathways and selectivity for methyl formate are discussed in detail. The structures of the formaldehyde species adsorbed on Cu and Pd-Zn alloys surfaces play essential roles in the product selectivities in the dehydrogenation reaction. The secondary reaction rates of the formaldehyde intermediates on supported oxide catalysts and the reactivities of adsorbed oxygen species on noble metals control the selectivities of the methanol selective oxidation. These fundamental insights provide a basis for the design of novel catalysts with specific structures and functions for more efficient conversion of methanol to methyl formate.

methanol, methyl formate, dehydrogenation, selective oxidation, reaction pathway

doi: 10.1360/N972014-01349