

铜交换分子筛催化甲烷选择性氧化制甲醇的研究进展

蒋晗¹, 魏晨雨¹, 房启源¹, 高岩^{1,2}, 徐乐^{1,2*}

1. 南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816

2. 苏州实验室, 苏州 215100

* 联系人, E-mail: lexu@njtech.edu.cn

2024-09-26 收稿, 2024-11-03 修回, 2024-12-02 接受, 2024-12-17 网络版发表

国家自然科学基金(22272079)和江苏省特聘教授项目资助

摘要 甲烷作为天然气的主要成分, 储量丰富, 是一种重要的清洁能源. 开发高效利用甲烷的方法, 对实现能源的可持续发展具有重要意义. 工业上通过甲烷蒸汽重整法制备甲醇, 但该工艺需要在高温高压条件下进行, 能耗大、设备复杂, 且甲醇易进一步氧化为二氧化碳, 面临环境和经济方面的挑战. 因此, 开发温和、高效、选择性更高的甲烷直接转化技术成为当前研究的重点. 自然界中的甲烷单加氧酶(MMO)能在温和条件下直接将甲烷氧化为甲醇, 该发现为仿生催化剂的设计提供了研究思路. 基于MMO的启发, 含铜分子筛因其可调控的结构和高活性铜物种, 被认为是甲烷氧化制甲醇的潜在催化材料. 然而, 含铜分子筛在甲烷选择性氧化制甲醇反应中仍面临诸多挑战. 本文综述了近年来基于金属离子交换的分子筛催化剂的重要进展, 尤其是铜离子交换分子筛材料的应用, 包括催化剂的理性设计、活性铜物种的构筑、催化方式及反应机理等方面. 总体而言, 含铜分子筛催化剂在甲烷选择性氧化制甲醇的研究中展现出巨大的潜力, 未来研究应聚焦于催化剂结构的优化、反应机理的深入探究和绿色工艺的开发, 以推动这类催化剂从实验室研究走向工业应用.

关键词 甲烷氧化, 碳氢键活化, 含铜分子筛, 甲醇, 活性位点

甲烷作为天然气的主要成分, 是一种储量丰富、价格低廉的清洁低碳资源, 在能源燃料及化学品生产领域具有广阔的应用前景, 此外, 甲烷还是生产多种大宗基础有机化学品(如甲醇, 甲醛等)的关键原料. 然而, 甲烷是一种强效温室气体, 对气候的危害仅次于二氧化碳. 人类活动导致的甲烷排放给应对全球气候变暖带来了巨大挑战. 有研究统计, 2020年约有1420亿立方米的天然气被直接燃烧排放至大气中, 相当于损失近200亿美元的市场成本^[1~3]. 为满足严格的环保要求^[4], 同时避免浪费丰富的甲烷资源, 将甲烷转化为附加值更高且易于运输的液体燃料(如甲醇)是有效的解决方案之一. 甲醇作为一种用途广泛的化工原料和中间体, 具有重要的工业价值. 全球约60%的甲醇被用于生产

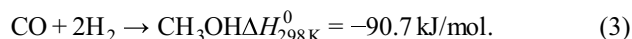
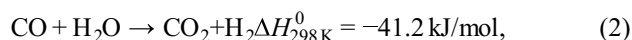
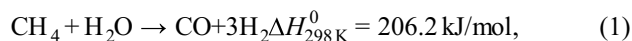
烯烃(32%)、甲醛(23%)和乙酸(8%)等重要化学品. 全球甲醇需求量在2021年达到1.06亿吨, 是过去十年的两倍, 显示出甲醇需求的快速增长趋势.

目前, 工业上甲烷转化为甲醇的主要催化工艺是一种间接的能源密集型路线^[3], 即通过水蒸气重整反应将甲烷转化为合成气($\text{CO} + \text{H}_2$, 式(1)和(2)), 然后进一步合成甲醇(式(3)), 从而建立甲烷间接转化为甲醇的过程. 虽然这一工艺相对成熟, 但其局限性十分明显. 首先水蒸气重整反应通常在高达1100 K的高温下进行, 这不仅导致极高的能耗, 还增加了操作复杂性和装置维护成本. 此外, 蒸汽重整工艺还需配备大型炉式反应器和空气分离装置^[5], 这对于小规模设施尤其在资源有限的偏远地区不具备经济性和可行性^[6]. 因此, 开发一

引用格式: 蒋晗, 魏晨雨, 房启源, 等. 铜交换分子筛催化甲烷选择性氧化制甲醇的研究进展. 科学通报, 2025, 70: 2143–2162

Jiang H, Wei C, Fang Q, et al. Selective oxidation of methane to methanol over Cu-exchanged zeolites (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2143–2162, doi: 10.1360/TB-2024-1014

种能够在相对低温和常压条件下将甲烷直接转化为甲醇的方法至关重要。尽管近年来化学科学家尝试了多种方法来实现甲烷选择性直接氧化制甲醇,但其工业化应用仍面临诸多挑战。主要原因包括^[7,8]: (1) 甲烷具有完全对称的四面体结构,化学性质极为稳定,甲烷C-H键的解离能高达440 kJ/mol,导致C-H键的活化很困难; (2) 甲醇的C-H键解离能比甲烷低47 kJ/mol,导致甲醇容易进一步氧化为CO₂。此外甲醇作为极性分子,相较于非极性的甲烷更易吸附在催化剂表面,从而被二次氧化生成副产物。这些因素导致在甲烷直接转化为甲醇过程中,甲醇产率较低且选择性难以控制,增加了技术开发的难度和挑战。



为开发一种相比传统工业催化方法更加温和高效的催化工艺,科学家从自然界中获得了启发。甲烷菌是一类广泛分布于自然界的厌氧细菌,常见于海底沉积物、沼泽地以及反刍动物的消化道等环境中。这类细菌能够以甲烷作为唯一碳源,通过甲烷单加氧酶(MMO)在室温条件下将甲烷直接转化为甲醇^[9-14]。甲烷单加氧酶有两种形式:可溶性甲烷单加氧酶(sMMO)和颗粒型甲烷单加氧酶(pMMO)^[15]。这两种形式的MMO均能将甲烷氧化为甲醇,它们的区别在于氨基酸序列和细胞内的分布位置。如图1所示,sMMO含有双核铁活性位点,pMMO则包含铜活性位点。

sMMO由还原酶,羟化酶和调节蛋白三部分组成,其活性位点为过氧桥连双铁物种[bis(μ-oxo) di-iron]。sMMO催化甲烷氧化生成甲醇的机理已得到深入研究和验证,酶中独特的双核Fe(IV)团簇通过与还原酶和羟化酶的协同作用,促进羟基与甲基结合生成甲醇。为了模拟sMMO中的铁活性位点,研究人员对铁交换分子筛(Fe-exchanged zeolites)进行了大量研究。Panov^[17-19]首次观察到在铁交换分子筛中能够实现甲烷的部分氧化,并证明在循环过程中可以得到甲醇。铁活性位点在高温(约523 K)下通过N₂O活化生成α-O位点,随后甲烷被这些活性位点活化形成CH₃O-和-OH,最终通过水萃取得到甲醇。Snyder等人^[20]通过磁性圆二色光谱法确定了该活性位点为单核高自旋的Fe^{IV}=O物种,并强调了分子筛拓扑结构在催化中的关键作用,他们认为其为铁原子提供了适当的几何约束以维持α-O

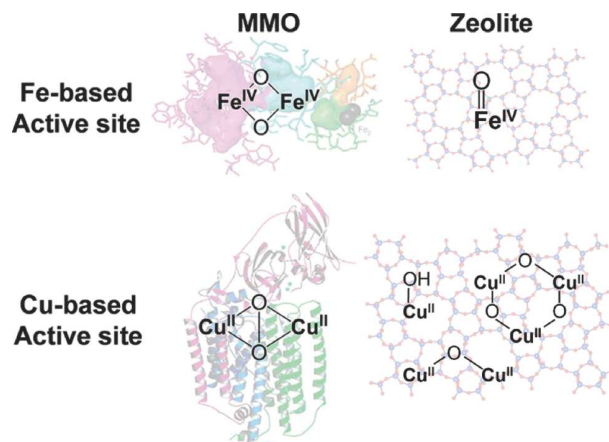


图1 (网络版彩色)铁和铜基甲烷单加氧酶及分子筛的活性位点结构^[16]

Figure 1 (Color online) Active site motifs for Fe- and Cu-based enzymes and zeolites^[16]

反轴位置的空位。目前尚无研究表明在温和条件下可通过氧气实现Fe的活化。天然的 pMMO 具有 α₃β₃γ₃三聚体结构,其中α、β、γ三个亚基分别为pmoB、pmoA和pmoC^[21,22]。pMMO参与甲烷氧化细菌内C1代谢途径的第一步反应,每年可消耗数千万公吨大气中的甲烷,在调控温室气体浓度、减缓全球气候变暖方面发挥重要作用。此前研究普遍认为,位于膜结合pmoC亚基上的Cu_C中心是pMMO的催化活性中心^[23-25],而Peng等人^[26]报道将仿生脂质纳米盘与pMMO组装,成功获得完整的膜内pMMO结构。不同于纯化的pMMO,冷冻电子显微镜显示膜结合的pMMO中存在第四个铜位点(Cu_D位点),作者采用MD、QM/MM MD、QM/MM和QM计算方法,解析了膜内pMMO中不同铜中心的价态特征以及反应活性差异,研究表明Cu_D位点的反应活性高于Cu_C位点。为了模拟温和且高效的生物催化过程,世界各地的研究团队借鉴甲烷单加氧酶活化甲烷机制,致力于开发金属仿生催化剂,以期在温和条件下实现甲烷的选择性氧化制甲醇。这类仿生催化剂的设计旨在模拟MMO中活性中心的结构和功能,尤其是通过调控金属活性中心的配位环境和氧化还原性能。此类研究为新型工业催化工艺的开发提供了重要思路。

微孔分子筛是一类具有规整孔结构(孔径一般小于2 nm)的晶体材料,这类材料的亚纳米级孔道使得分子筛在催化反应中展现出独特优势。分子筛的限域效应不仅影响反应物和产物的扩散行为,还对催化反应中产物的选择性和产率有显著影响。前期研究表明^[27],分子在分子筛限域孔道中的扩散系数相较于在常规体相

中存在数量级的差异,例如在自由状态下甲烷的扩散系数在 $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 水平,而在分子筛的孔道中则会下降千倍以上($10^{-8} \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)。分子筛独特的孔道限域结构对反应过程中客体分子的扩散起到重要作用,分子在受限孔道内的扩散决定了催化反应速率、产物选择性和催化剂使用。分子筛限域孔道内发生的催化反应通常包括以下基本步骤: (1) 反应物分子外扩散到分子筛表面; (2) 反应物分子内扩散进入到分子筛孔道内的活性中心附近; (3) 反应物分子在活性位点上吸附并进行反应; (4) 产物分子从催化活性中心脱附; (5) 产物分子在分子筛孔道内扩散至分子筛表面; (6) 产物分子从分子筛表面脱附。由此可见,分子筛的限域环境对催化反应过程中的扩散和反应过程都有着深刻影响。与其他催化剂载体相比,分子筛具有显著优点: (1) 规整的孔道结构为催化反应提供了高度限域的环境; (2) 分子筛的热稳定性和抗酸碱性强,在极端条件下仍能保持结构稳定; (3) 分子筛的高表面积和可调控的孔径为多相催化提供了更多的活性位点,从而增强催化剂的性能。在pMMO中,铜活性中心在甲烷氧化反应中起着至关重要的作用,基于此研究人员尝试在分子筛中模拟pMMO中的铜活性中心。分子筛具备独特的离子交换性能,这使得其成为构建铜金属位点的优良催化剂载体。铜离子可通过离子交换进入硅铝分子筛骨架外的离子交换位点,以平衡分子筛骨架的电荷,处于不同离子交换位点的铜物种可能会构筑出不同结构的铜催化活性位点,从而表现出不同的催化性能。铜交换分子筛催化剂之所以备受关注,主要原因在于其具有独特优势: (1) 通过离子交换,铜离子能均匀分散在分子筛孔道内的特定位点,形成类似pMMO中的高效的铜活性物种; (2) 分子筛的孔道和笼状结构能够限域稳定铜物种; (3) 铜作为廉价且储量丰富的过渡金属,相比贵金属催化剂更具经济优势。但是,铜交换分子筛也有一定局限: (1) 并非所有的铜物种都能作为活性中心参与反应,一些位点的铜物种活性较低,影响整体催化效率; (2) 尽管分子筛具有较好的热稳定性,但在高温条件下部分铜物种可能会活性降低; (3) 在反应条件下,铜物种会经历氧化还原的价态和结构变化,致使活性中心数量衰减和失活。因此,为仿生生物体内pMMO中的金属活性位点,研究人员对铜离子交换分子筛进行了大量深入研究^[28-45]。近年研究发现在特定催化方式和反应条件下,铜交换分子筛可在低温(约473 K)下将惰性的甲烷分子催化转化为甲醇,这一发现为甲烷的选择

性氧化开辟了新路径。相比传统的高温高压工艺,铜交换分子筛的低温催化性能不仅大幅降低了能耗,还表现出优异的产物选择性。这些研究揭示了铜物种在甲烷选择性氧化制甲醇反应中的重要作用,对开发更加节能高效的甲烷转化工艺具有推动作用。基于此,本文简要介绍甲烷选择性氧化制甲醇催化剂的研究进展,并重点综述铜交换分子筛在催化甲烷转化为甲醇理性设计的工作,涵盖了催化剂的选择、活性位点的构筑、催化模式以及反应机理等多个方面,通过总结和分析这些研究成果,旨在为在温和条件下甲烷选择性氧化制甲醇的催化剂设计提供指导和参考,以期开发高效、低能耗的催化体系提供新的思路。

1 甲烷选择性氧化制甲醇催化剂的理性设计

当前,甲烷选择性氧化的主要难题在于如何有效活化甲烷的同时控制产物选择性。为实现这一目标,研究人员开发了多种催化剂体系。早期的研究主要集中在汞、铂和金等催化体系,而近年来由于分子筛独特的孔道结构和高度分散的活性位点受到越来越多的关注。下文将介绍贵金属催化剂、单原子催化剂、铁交换分子筛催化剂和铜交换分子筛催化剂的设计策略及其在反应中的性能表现。

1.1 贵金属催化剂和单原子催化剂

液相均相催化可以在低温下实现甲烷氧化制备甲醇,但需要建立对应的反应介质与金属催化剂体系,金属离子与反应介质共同作用。Periana^[46,47]首次报道 HgSO_4 催化剂的液相催化体系,甲烷通过硫酸氢甲酯氧化为甲醇,甲醇则通过水解甲基硫酸盐回收。在50%的甲烷转化率下,硫酸氢甲酯的选择性为85%,产率为43%。随后Periana的另一项研究表明^[47],铂双吡啶配合物在该反应中表现出更高的催化效率。相比使用单齿胺配体,胺-铂配合物容易在浓硫酸中快速分解,而该联嘧啶基 Pt^{II} 配合物中的双吡啶配体可提供 σ -电子给体,同时保持 Pt^{II} 的溶解性,在硫酸中使用 $[(2,2'\text{-bipyridine})\text{PtCl}_2]$ 催化剂,甲基硫酸氢盐的单程产率达到72%,显著优于 HgSO_4 体系。Periana催化剂的开发引起了众多研究人员的兴趣,Palikovits等人^[48]通过对Periana催化剂中的配体进行改性,提升了催化剂在甲烷选择性氧化反应中的活性。他们将 N -(2-甲基丙基)4,5-二氮杂二氯化铂(II)催化剂的高周转数归因于吡咯环上氮原子的电子给体效应,使得铂中心的电子密度增大,这一

发现突显了催化剂结构与活性关系的重要性。Jone等人^[49]通过将金氧化物溶解于硫酸中实现了甲烷氧化为甲醇,发现 Au^{I} 和 Au^{III} 均可能是活化C-H键的活性物种。而在汞和铂催化体系中, Pt^{II} 和 Hg^{II} 被认为是唯一的活性物种。

贵金属催化剂(如汞、铂和金配合物)的金属价格昂贵,在硫酸等强酸介质中易失活,难以在反应过程保持稳定,反应体系的腐蚀性环境带来的设备维护和安全性问题,这些因素使得其难以应用于工业。

单原子催化剂(single-atom catalysts, SACs)是一类新兴的催化材料,其中活性位点由单个金属原子分散在载体材料(如分子筛、氧化物或碳基材料)上。单原子金属负载在分子筛上的催化剂具有独特的优势。首先,由于金属以单原子形式存在,每个金属原子都可以直接参与催化反应,极大提高了金属的利用效率。此外,分子筛的孔道结构能够为单原子提供限域的配位环境,避免了金属原子的团聚。分子筛的微孔道有助于稳定单原子金属活性位点,增加催化剂的热稳定性和抗毒化能力。这种结构优势使单原子金属负载分子筛在甲烷选择性氧化等反应中表现出优异的催化活性和选择性,成为化工、能源等领域重要的研究方向。

Harrath等人^[50]通过第一性原理计算研究了分散在氧化锆的单原子铈催化剂(Rh1/ZrO_2)在甲烷氧化中的催化剂机制,研究发现, H_2O_2 在 Rh1/ZrO_2 表面自发的解离和吸附是启动活性位点的关键步骤。研究还与 Fe1/ZrO_2 单原子催化剂作了比较。结果显示,相比 ORh/ZrO_2 位点,在 OFe/ZrO_2 位点上生成甲基自由基和甲醇的能垒分别降低了0.49和0.13 eV,即非贵金属 Fe1/ZrO_2 单原子催化剂比 Rh1/ZrO_2 催化剂更具活性。Bunting等人^[51]通过密度泛函理论(DFT)研究了单原子铈负载在ZSM-5催化剂催化甲烷氧化的机理,研究表明甲烷活化发生在低配位的铈金属中心的氧化加成反应过程中,其中C-OH键的形成是甲烷活化的决速步。CO与铈金属中心的配位可以加速促进C-OH键的形成,但其也可能导致催化剂中毒。而水的存在不仅能够辅助CO从金属中心移除,还能促进形成质子化中间体 RhOOH 。Luo等人^[52]报道在黑磷纳米片负载的单原子金催化剂(Au1/BP)上实现了甲烷的温和氧化生成甲醇。 Au1/BP 纳米片在33 bar(1 bar=0.1 MPa)的混合气体($\text{CH}_4:\text{O}_2=10:1$)和363 K的水相环境中,在光照条件下甲醇产率可达113.5 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$,甲醇选择性超过99%。机理研究表明,在无光条件下,甲烷与催化剂表面形成的P=O物

种反应生成 CH_3^* ,但由于空间位阻无法进一步生成甲醇。在光照下,催化剂通过生成单线态氧和 $\bullet\text{OH}$ 自由基,可打破这一限制。通过同位素标记实验,发现在光照条件下生成的甲醇中的氧既来自水,也来自氧气。Huang等人^[53]制备了 Pd1O4/ZSM-5 催化剂,研究发现锚定在ZSM-5的微孔表面的 Pd1O4 单原子位点表现出一定的甲烷活化性能,其能在323~363 K的液相中通过 H_2O_2 氧化甲烷生成甲醇。在 CuO 催化剂的辅助和368 K下,甲醇的生成速率为2.78 molecules/(Pd1O4 site s)。除了单个活性中心能够活化甲烷的C-H键,配对金属原子之间的协同作用也能够提供独特的功能。Yu等人^[54]设计并构建了ZSM-5负载的铜银双单原子催化剂(Ag1-Cu1/ZSM-5)并将其用于液相 H_2O_2 体系直接氧化甲烷。该催化剂在343 K下、30 min内实现了20115 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ 的甲醇产率,甲醇选择性为81%,并具有良好的稳定性,展示了异质单原子催化剂(hetero-SACs)的独特催化性能。银和铜双单原子之间的协同作用有助于生成高活性的表面羟基物种,有效促进了 CH_4 的C-H键和 H_2O_2 的O-O键断裂,提升了催化活性、选择性和稳定性。

单原子催化剂以其超高的原子利用率和优异的催化活性备受瞩目,但在反应条件下,催化剂中的金属原子的催化活性和稳定性面临挑战。因此开发低成本且可控的合成方法,减少贵金属用量或开发高效的非贵金属单原子催化剂是未来发展的重要方向。

1.2 铁交换分子筛催化剂

自Panov^[17~19]于20世纪90年代首次报道铁交换分子筛Fe-ZSM-5用于甲烷制甲醇和苯制苯酚以来,学术界关于 N_2O 活化的铁交换分子筛的活性位点结构的讨论已持续近三十年。最初的理论预测表明,单核 FeO^+ 可能是这些反应的催化活性中心。然而,随着sMMO中双铁活性位点的发现,研究人员开始推测在Fe-ZSM-5中可能也存在类似的活性物种。

通过采用漫反射紫外可见光谱和磁性圆二色光谱两种技术,Snyder等人^[20]证实了一种单核平面四方Fe中心,该活性中心之前被表征确认为位于*BEA分子筛的六元环铝对位点上的 $\alpha\text{-Fe(II)}$ ^[55,56]。在漫反射紫外光谱中,未活化的Fe-*BEA显示出一个强吸收带(40000 cm^{-1})和三个弱吸收带(15900 、 9000 和 5000 cm^{-1})。在523 K经 N_2O 活化后, 15900 cm^{-1} 处的吸收带略微增强并向 16900 cm^{-1} 移动,表明活化过程中 $\alpha\text{-Fe(II)}$ 转变为 $(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})_{\text{a}}$ 活性位点。与甲烷反应后

16900 cm^{-1} 处的吸收带消失,即生成了含氧产物如甲醇 $\text{CH}_3(\text{O})_a\text{H}$. Dubkov等人^[55]和Pringruber等人^[57]通过穆斯堡尔光谱和共振非弹性X射线散射研究,推断 $[\text{FeO}]^{2+}$ 倾向采用 $(\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^-)_a$ 的电子结构,然而最新的实验结果与 $(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})_a$ 的电子结构更契合.通过计算 $[\text{FeO}]^{2+}$ -ZSM-5中的原子自旋密度发现,当 α -Fe和 α -O的自旋密度分别为3和1时, $[\text{FeO}]^{2+}$ 的电子结构为 $(\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^-)_a$;而自旋密度分别为4和0时, $[\text{FeO}]^{2+}$ 的电子结构为 $(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})_a$.由于轨道不是纯Fe-3d或O-2p轨道而是杂化轨道,自旋密度为非整数,因此通过DFT计算很难确定是哪种电子结构.然而PBE+U, meta-GGA MS1和HSE06作为较为准确的计算方法,更倾向预测 $(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})_a$ 为基态电子结构.

由于铁交换分子筛对氧气呈惰性,单核 α -Fe(II)位点的发现证实了只有那些氧原子与两个电子弱结合且易于断裂的氧化剂才能活化 α -Fe(II)将其转变为 $(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})_a$.其中一种氧化剂是 N_2O ,其键解离能仅为42 kcal/mol.除 N_2O 外,Fe-ZSM-5还能够在低温高温下(如323 K, 30.5 bar)使用 H_2O_2 进行液相催化,与气相反应不同, H_2O_2 /Fe-ZSM-5体系具有较高的周转频率(TOF=14000 h^{-1}).在此过程中,甲烷活化首先生成甲基过氧化氢(MeOOH)而非甲醇.研究发现, MeOOH 是通过氢原子提取机理生成的,而甲烷的活化不受自由基捕获剂的影响,意味着过氧或羟基自由基并未参与 MeOOH 的生成,反应发生在Fe/O或Fe-OOH中间体位点. Hammond等人^[58]提出了一种不同的铁交换分子筛催化转化甲烷的方法,在液相中使用 H_2O_2 作为氧化剂,并在含有 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 或 Ga^{3+} 等阳离子的条件下进行反应,以提高甲醇的选择性.然而,X射线吸收近边结构(XANES)和扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)测量表明,该活性位点为一个反铁磁耦合的高自旋八面体双核Fe(III)结构,而不是单核 α -Fe(II)位点.通过DFT计算,作者发现 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 复合物与EXAFS数据吻合较好.在没有阳离子促进的情况下,该活性物种活化甲烷的活化能为14.6 kcal/mol,与DFT计算的12.0 kcal/mol相符,但甲醇选择性仅为19%.只有在加入 Cu^{2+} 后,甲醇选择性显著提高到83%,根据氧化产物的总量并未明显增加的结果分析,表明 Cu^{2+} 仅作为促进剂,而不直接参与反应. EPR光谱表明,甲醇选择性的提高主要是由于羟基自由基浓度的降低,减少了 CH_3OOH 和 HCOOH 等副产物的生成.

铁交换分子筛催化剂虽在甲烷选择性氧化反应中

能提供一定的活性,但若要实现工业化应用仍受到多方面限制.铁交换分子筛催化剂在反应中需要在高温下以 N_2O 作为氧化剂活化铁活性物种, O_2 对其呈惰性.然而, N_2O 的成本较高,使得反应的经济性较差.此外,铁交换分子筛催化剂在反应中的稳定性较差,活性位点易失活.相比之下,铜交换分子筛催化剂可以在 O_2 等更经济的氧化剂作用下表现出更高的选择性和稳定性,因而更适合工业化应用.

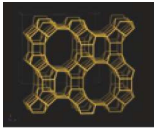
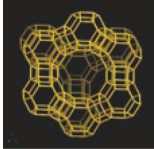
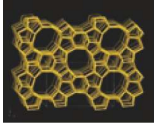
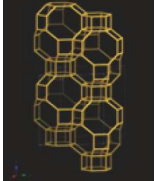
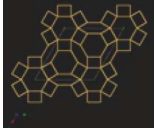
1.3 铜交换分子筛催化剂

分子筛(Zeolite)是一类由 TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}, \text{P}$ 等)四面体通过共享顶点连接形成的具有规则孔道结构的无机晶体材料,分子筛中的孔道由特定的亚纳米孔和(或)笼状结构构成,这些孔道决定了分子筛的类别及其在催化应用中的性能.通过对分子筛孔道结构的分类,可以更好理解它们在催化应用中的独特性能.基于不同的孔道环数(member-ring, MR),分子筛可分为小孔、中孔、大孔和超大孔分子筛,如表1所示.小孔分子筛具有由8个T原子围成的孔道结构,如AFX, CHA和LTA结构的分子筛.这些小孔分子筛由于孔道尺寸较小,通常适用于小分子催化反应,具有较高的选择性;中孔分子筛的孔道由10个T原子围成,如MFI结构分子筛.中孔分子筛的孔道适中,既能够提供较好的反应物扩散性能,又具有一定的限域效应,适用于多种催化反应;大孔分子筛的孔道由12个T原子围成,如MOR, FAU和*BEA结构分子筛.大孔分子筛因其较大的孔道尺寸有利于反应物和产物的扩散;孔道环数大于12的称为超大孔分子筛,如JZT分子筛^[59].其具有超大孔道,能够容纳更大体积的反应物和中间体,适用于一些特殊大分子催化反应.硅铝酸盐分子筛的骨架由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体组成,其中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体呈电中性, $[\text{AlO}_4]$ 四面体带有一个负电荷,因此分子筛需要额外的骨架外阳离子(如 H^+ , Na^+ , NH_4^+ 等)来平衡电荷.当质子(H^+)与硅铝之间的晶格氧结合以补偿负电荷时,会形成布朗斯特酸位点($\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$).通过离子交换法,铜以 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 或 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 的完全水合形态进入分子筛骨架外的阳离子位置,经热处理或高温活化后,这些水合铜离子在分子筛孔道中会转变为不同结构的铜物种.

2005年, Schoonheydt团队^[29]在一项开创性研究中首次报道了含铜分子筛在甲烷选择性氧化制甲醇反应中的应用,展示了铜交换分子筛催化剂的巨大潜力,该

表 1 用于甲烷选择性氧化制甲醇的不同分子筛拓扑结构^[66]

Table 1 Structural features of various zeolite topologies used for MTM (methane to methanol)^[66]

拓扑结构	环数(T原子数量)	孔道大小	骨架结构
MOR	12, 8, 5, 4	7.0 Å × 6.5 Å(12 MR) 5.7 Å × 2.6 Å(8 MR)	
FAU	12, 6, 4	7.4 Å × 7.4 Å(12 MR)	
MAZ	12, 8, 6, 5, 4	7.4 Å × 7.4 Å(12 MR) 3.1 Å × 3.1 Å(8 MR)	
MFI	10, 6, 5, 4	5.6 Å × 5.3 Å(10 MR) 5.5 Å × 5.1 Å(10 MR)	
CHA	8, 6, 4	3.8 Å × 3.8 Å(8 MR)	
AFX	8, 6, 4	3.6 Å × 3.4 Å(8 MR)	
AEI	8, 6, 4	3.8 Å × 3.8 Å(8 MR)	

研究发布后，引发学术界对铜交换分子筛在结构调控及反应机理等方面的深入探索。得益于分子筛独特的限域效应，大量研究发现多种不同拓扑结构的分子筛具备催化潜力(见表S1)，例如大孔分子筛(如MOR、FAU、*BEA)、中孔分子筛(如MFI)和小孔分子筛(如CHA、AFX、KFI、ERI)均表现出不同的催化活性和反应路径，这些发现为铜交换分子筛催化剂在甲烷氧化制甲醇反应中的应用奠定了基础，并推动了对其结构和反应机理的进一步研究。Smeets等人^[28]研究了铜交换的EMT，FER和*BEA分子筛在甲烷选择性氧化制甲醇反应中的表现，结果显示这些分子筛的甲醇产率极低(0~12 μmol/g)。Park等人^[60]对比12种不同拓扑结

构的分子筛(包括MOR、EON、MAZ、MEI、BPH、FAU、LTL、MFI、HEU、FER、SZR和CHA)在相同反应中的活性，研究发现由于在Cu-MAZ的三维孔道的八元环结构内形成了高密度的铜氧活性物种，铜交换的omega分子筛(Cu-MAZ)的甲醇产率最高(86 μmol/g)。Knorpp等人^[61]报道使用结晶度高和金属高度分散的Cu-MAZ，常压下的甲醇产率可达150 μmol/g，在30 bar下则提高至200 μmol/g。此外，研究还揭示了铜浓度对分子筛催化活性的重要影响：在常压下，当铜浓度低于300 μmol_{Cu}/g_{zeolite}时，Cu-MAZ在甲烷选择性氧化反应中无活性，而当铜浓度达到这一临界值后，Cu-MAZ即表现出高甲烷转化率和高甲醇选择性。MOR分子筛结

构由垂直的12元环孔道($7.0 \text{ \AA} \times 6.5 \text{ \AA}$)和狭窄的8元环孔道($5.7 \text{ \AA} \times 2.6 \text{ \AA}$)相互连接形成,其中12元环孔道有利于产物的脱附和扩散,而8元环孔道则能够限域并稳定反应中间体。Grundner等人^[34]报道位于Cu-MOR的8元环中的 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ 团簇可高效活化甲烷生成甲醇,甲醇产率高达 $160 \mu\text{mol/g}$,远超同类材料($13 \mu\text{mol/g}$)^[62]。Fu等人^[63]通过浸渍法制备了铜和锌修饰的MOR催化剂,气相条件下 $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.35}$ -MOR的甲醇产率为 $71 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 。研究发现,与分子筛骨架结合的铜物种是主要的活性位点,锌的引入减少了骨架外八配位铝的生成,从而提升了铜在分子筛孔道内的分散度,在反应过程中避免因金属的聚集导致催化剂失活。MAZ, MOR, EMT和*BEA同属于大孔分子筛,而MAZ和MOR分子筛中含有8元环孔道,能够限域稳定其中的铜物种,这一特性使得MAZ和MOR分子筛在甲烷氧化反应中表现出比EMT和BEA更高的甲醇产率。Groothaert等人^[29]首次报道铜交换ZSM-5分子筛在甲烷选择性氧化制甲醇反应中的活性,Cu-ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}=12$, $\text{Cu}/\text{Al}=0.32$)在常压和448 K条件下的甲醇产率为 $9 \mu\text{mol/g}$,然而当铜铝比增加($\text{Cu}/\text{Al}=0.42\sim 0.58$)时甲醇产率并未显著提高,这表明并非所有铜物种都能作为活性中心有效活化甲烷。Jin等人^[64]使用铜氧盐前驱体制备了一系列Cu-ZSM-5催化剂,并将其用于液相条件下以 H_2O_2 为氧化剂的甲烷氧化反应,在性能测试中,甲醇产率随铜含量增加呈“M”趋势。作者通过HAADF-TEM和原位光谱等表征发现, Cu_xO_y 纳米颗粒与CuOH之间的协同效应使催化剂达到 $15976 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 的甲醇产率,含氧产物选择性达73%。Wulfers等人^[32]首次报道了铜交换小孔分子筛(Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-16和Cu-SSZ-39)在甲烷选择性氧化制甲醇反应中的应用,结果显示这些小孔分子筛的甲醇产率优于先前报道的中孔分子筛ZSM-5^[28-30]和大孔分子筛MOR^[31],这一发现展示了小孔分子筛在该反应中的潜力。与大孔和中孔分子筛相比,小孔分子筛的晶体结构更为简单,例如CHA分子筛在其非对称单元中仅含有一个T位点,这极大地简化了催化剂的谱学表征难度,便于研究催化性能与活性位点之间的关系,因此小孔分子筛是研究分子筛催化机理的理想体系之一^[65]。

相关研究表明^[67],高硅铝比的分子筛(低铝含量)更容易形成孤立的单铜物种,而低硅铝比的分子筛(高铝含量)则更容易形成铝对。因此通过调节分子筛的硅铝比,可以有效控制分子筛中的铜团簇结构、配位数、

位置和含量。Sushkevich等人^[68]通过调节MOR分子筛的硅铝比,成功调控了其中铜物种的构型,在高硅铝比的Cu-MOR($\text{Si}/\text{Al}=46$, $\text{Cu}/\text{Al}=0.60$)中优先形成孤立的单铜物种,其甲醇产率为 $0.316 \text{ mol}_{\text{MeOH}}/\text{mol}_{\text{Cu}}$,甲醇选择性高达98%,但这些单铜物种只能在有氧条件下被氧气氧化为 Cu^{2+} ,无法被水氧化。另一方面,低硅铝比的Cu-MOR($\text{Si}/\text{Al}=6.5$, $\text{Cu}/\text{Al}=0.38$)不仅具有适中的甲醇产率($0.142 \text{ mol}_{\text{MeOH}}/\text{mol}_{\text{Cu}}$),还可以在厌氧条件下被水氧化生成甲醇。这表明低聚铜物种在有氧和厌氧条件下均能表现出较高的活性,而单铜物种仅限于在有氧条件下生成甲醇。Dinh等人^[69]的研究进一步表明,Cu-CHA在低铜浓度($\text{Cu}/\text{cage} < 0.3$)和高铝含量($\text{Si}/\text{Al} < 10$)的条件下,能有效诱导双核铜物种 $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ 的形成,避免了生成其他能将甲烷直接氧化为 CO_2 的铜物种或者 Cu_xO_y 团簇,从而提高甲醇选择性。Sun等人^[42]报道Cu-CHA分子筛的硅铝比和铜铝比对甲烷转化为甲醇的反应性能具有显著影响。当Cu-CHA的硅铝比固定为11时,铜铝比0.14(1.38% Cu)和0.23(2.30% Cu)的催化剂表现出相似的时空产率,而当铜铝比增加至0.35(3.51% Cu)时,时空产率和选择性均显著下降。此外,当Cu-CHA的铜铝比在0.21~0.23范围内时,Cu-CHA($\text{Si}/\text{Al}=7.5$, $\text{Cu}/\text{Al}=0.22$)的甲醇时空产率低于Cu-CHA($\text{Si}/\text{Al}=11.4$, $\text{Cu}/\text{Al}=0.23$),而Cu-CHA($\text{Si}/\text{Al}=2.9$, $\text{Cu}/\text{Al}=0.21$)则对反应无活性。由此可见,针对一种特定结构的分子筛,硅铝比和铜铝比的优化至关重要,只有在这两个参数得到优化时,才能实现甲烷选择性氧化制甲醇的高效催化性能。

分子筛的形貌在甲烷选择性氧化制甲醇反应中起到了重要作用。Knorpp等人^[70]报道通过改变MAZ分子筛的合成条件,得到了两种形貌和尺寸不同的MAZ分子筛材料(MAZ-fast和MAZ-slow)。二者的骨架结构、硅铝比和BET表面积接近,但MAZ-slow分子筛具有 $2\sim 4 \mu\text{m}$ 长,100 nm厚的交叉棒束形貌;MAZ-fast则呈现为300 nm长,10 nm厚的球形棒束形貌。经离子交换后,二者分别用于甲烷选择性氧化制甲醇反应中,结果显示MAZ-slow的甲醇产率为 $150.9 \mu\text{mol/g}$,催化活性是MAZ-fast的1.5~2倍。结果表明,MAZ-slow分子筛更大的晶体尺寸能够有效避免反应物在催化剂表面局部饱和,从而提升整体的扩散和反应速率。此外,MAZ-slow分子筛在热稳定性方面表现更优,能够耐受1173 K的高温,而MAZ-slow分子筛则在873 K时开始分解。Xiao等人^[71]通过改变AEI分子筛的合成条件(在合成凝胶中

加入CTAB)得到了沿 c 轴取向的片状AEI分子筛,这种形貌的AEI分子筛沿 c 轴的晶体厚度大大降低,减少了反应物和产物分子在孔道中的扩散距离,进而提升了甲醇的生成速率.因此,分子筛的形貌和尺寸对催化性能,如扩散/吸附速率和热稳定性具有显著影响,选择具有合适形貌和尺寸的分子筛载体是获得高活性催化剂的关键.

分子筛的酸性对铜交换分子筛催化甲烷选择性氧化制甲醇的反应性能也有显著影响.Narsimhan等人^[35]报道在气相连续催化甲烷氧化制甲醇的条件下,Cu-H-ZSM-5(Si/Al=11.5, Cu/Al=0.31)的稳态甲醇产率为 $1.81\ \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\ \text{h})$.而通过 Na^+ 交换屏蔽分子筛中部分酸中心后,Cu-Na-ZSM-5(Si/Al=11.5, Cu/Al=0.37)表现出较差的活性.同样,Cu-H-MOR(Si/Al=11.1, Cu/Al=0.14)的稳态甲醇产率是Cu-Na-MOR(Si/Al=11.4, Cu/Al=0.14)的两倍.这说明在相近的铜铝比下,更多布朗斯特酸位点的存在可提高催化氧化甲烷制甲醇的活性.Karoline等人^[72]报道在气相条件下将Cu-MCM-22用于甲烷选择性氧化反应,甲醇产率为 $0.1\ \text{mol}_{\text{MeOH}}/\text{mol}_{\text{Cu}}$.CO吸附FTIR和 NH_3 -TPD结果表明,MCM-22中的布朗斯特酸性位点数量较少,而这些酸性位点是生成用于C-H键活化的铜物种的关键,作者还发现在Cu-MCM-22中存在不止一种铜位点,其中还包含无活性的铜物种.酸性位点对铜交换分子筛催化性能的影响还可以通过碱性气体中毒实验进一步验证.Dinh等人^[69]报道在 $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反应气中引入 NH_3 会抑制甲醇生成,同时 CO_2 的生成量也大幅降低.即便在去除 NH_3 并于543 K下通入 $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 1000 min后,甲醇产率仍未能恢复至初始水平.Di Iorio等人^[73]先前报道在433 K下使用湿氮气流处理吸附了 NH_3 的Cu-SSZ-13,发现吸附在Cu位点的 NH_3 能够被去除,但吸附在布朗斯特酸上的 NH_3 仍然保留.这说明 NH_3 屏蔽布朗斯特酸位点会阻碍甲醇的脱附,并影响氧气的活化处理过程.进一步对比不同铝含量样品($8.8 < \text{Si}/\text{Al} < 76$)发现,C-H键的活化速率相对稳定,但布朗斯特酸性位点是完成C-H键活化的关键条件,并且对于二聚体铜物种的形成和再次氧化至关重要.

1.3.1 氧化剂

(i) N_2O . 铜交换分子筛催化剂能够活化多种氧化剂,除了常见的 O_2 外, N_2O 也是一种重要的氧化剂.与 O_2 的O-O键断裂需要四个电子不同, N_2O 的N-O键断裂仅需两个电子更易活化,而两个Cu(I)位点可提供这两

个电子.在 N_2O 活化过程中,氧原子转移至两个Cu(I)中心形成 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ 结构并释放 N_2 .为明确铜交换分子筛活化 N_2O 的几何和电子结构,Tsai等人^[74]通过DFT研究在ZSM-5中构建10种不同的Al-O-Si-O-Si-O-Al序列稳定 $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ 中间体的模型,这些模型中Cu(II)均由两个晶格氧和桥氧配位.结果表明,具有近线性双Cu(I)配位的位点是最稳定的,在还原态下两个Cu(I)呈近线性,由一个来自Al位点的晶格氧和另一个相邻硅的氧配位,两Cu间距为4.17 Å.

使用 N_2O 活化铜交换分子筛的显著优势是能够提高铜氧活性位点的数量, N_2O 能够与铜位点高效反应生成活性位点(如 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$),从而提升催化性能.Xu等人^[75]在气相连续条件下同时引入 N_2O 和10 vol.%的水,使用Cu-BEA分子筛将甲烷直接氧化为甲醇,其中甲醇产率达 $242.9\ \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\ \text{h})$,甲醇选择性为71.6%,在70 h内稳定生成甲醇.通过 D_2O 同位素标记实验和从头算分子动力学模拟(AIMD),证实了水可通过质子转移机制参与反应.除了双铜位点外,实验中也发现了单铜位点.通过DFT计算结果表明,单铜位点需要克服较高的 N_2O 解离能垒(1.31 eV),而双铜位点的 N_2O 解离能垒较低(0.91 eV),更有利于形成铜氧活性物种活化 CH_4 .此外,水通过质子转移机制在双铜位点促进甲醇生成,而在单铜位点中水主要作为溶剂脱附甲醇,动力学模型进一步证实了双铜位点的反应效率远高于单铜位点.

N_2O 作为氧化剂也存在劣势:(1) N_2O 在高温下分解生成活性氧物种,因此需要更高的反应温度来保证氧化效果,从而导致更高的能耗和运营成本;(2) N_2O 是一种温室气体,在使用过程中会增加工业排放,会对环境产生不利影响;(3) N_2O 的价格相对较高,在长时间和高 N_2O 消耗量的情况下,其经济性可能不及常规氧化剂.

(ii) H_2O_2 . 相比于气相条件下的甲烷转化,在液相中温和条件下进行甲烷氧化的能耗更低.有报道使用汞和铂催化剂在强酸性的发烟硫酸中将甲烷氧化为甲基硫酸氢酯,但其水解生成甲醇时会产生化学计量的 SO_2 ,污染环境.阳离子形式的金、钨和铂催化剂也可用于甲烷氧化,但使用强氧化剂(如硒酸)会生成对环境不利的副产物.为解决这一问题,研究人员尝试使用环保的 H_2O_2 作为氧化剂,尽管其成本较氧气更高.

Hammond等人^[58]报道使用含铁和铜的分子筛在液相中使用 H_2O_2 可将甲烷选择性氧化为甲醇.研究发现,无论 Cu^{2+} 作为催化剂的一部分还是作为添加剂加

入反应体系,都能显著减少过氧化反应的发生,甲醇选择性超过85%,而 Cu^{2+} 并未直接参与甲烷的活化.电子顺磁共振光谱结果显示,在Cu-ZSM-5中未检测到羟基自由基,表明甲醇选择性的提高源于羟基自由基浓度的降低.过氧化氢在铁活性中心形成甲基过氧化氢中间体,而铜通过抑制甲酸和二氧化碳副产物的产生促进了甲醇的生成,实现了闭合的催化循环,甲烷的转化率达10%,甲醇选择性为90%. Agarwal等人^[76]摒弃载体,直接采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定的金-钯纳米颗粒胶体在液相条件下使用 H_2O_2 和 O_2 进行甲烷氧化反应.研究发现,Au-Pd纳米颗粒负载至 TiO_2 表现出较高的 H_2O_2 分解速率,导致无法与甲烷充分反应,而Au-Pd/PVP在反应中生成的产物更多,且 H_2O_2 消耗量仅为38%.同位素标记结果表明生成的甲醇约有70%来自氧气,并且含氧产物的产量超过了消耗的 H_2O_2 .作者推断 H_2O_2 在Au-Pd上分解生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 夺取 CH_4 中的H生成的 $\cdot\text{CH}_3$ 与 O_2 直接作用产生了 CH_3OOH ,随后分解产生 CH_3OH .另外一条路径为 H_2O_2 分解生成 O_2 和 $\text{HOO}\cdot$,与 $\cdot\text{CH}_3$ 反应生成 CH_3OOH .

除了在液相中直接添加 H_2O_2 ,通过金属纳米颗粒催化 H_2 和 O_2 原位生成 H_2O_2 也能实现甲烷选择性氧化生成甲醇,但产率通常不如直接添加 H_2O_2 的体系高,这主要是由于纳米颗粒周围的 H_2O_2 浓度低,且 H_2 和 O_2 生成 H_2O_2 的速率相对较慢. Jin等人^[77]提出了“分子围栏”的概念,将AuPd合金纳米颗粒负载至经过疏水化处理的ZSM-5分子筛孔道中(在合成过程中添加硅烷化试剂),当亲水性的 H_2O_2 在AuPd纳米颗粒表面生成时,疏水性分子筛孔道可阻碍 H_2O_2 从金属活性位点处扩散,通过“锁住” H_2O_2 来提高其在分子筛中的局部浓度.该体系实现了甲醇选择性为92%,甲烷转化率为17.3%,甲醇产率达91.6 mmol/(g_{AuPd} h).

1.3.2 铜物种结构

不同拓扑结构的分子筛因其独特的孔道限域环境,导致了铜物种存在形式的多样性和复杂性.因此,确定铜物种的结构及其在甲烷选择性氧化反应中的催化活性是一项高度挑战的工作.近年来,研究人员通过结合原位/非原位谱学表征和DFT计算,逐步揭示了铜活性位点的类型和配位结构,随着对铜物种配位结构关键信息的不断报道,确认铜活性位点的方法逐渐完善,但铜活性位点的形成机制及其活化甲烷的反应机理仍需挖掘.如表S2所示,铜物种在分子筛中的形式多样,主要包括单铜物种、双铜物种和多核铜簇.它们具有不

同的价态和配位结构,因此在催化反应中的活性与稳定性也各不相同.下文将详细讨论这些不同类型的铜物种,分析它们在甲烷氧化制甲醇反应中的作用及其相应的反应机理,以期对催化剂结构的优化提供科学依据.

(i) 单铜物种.在铜交换分子筛中,单铜物种(如 Cu^{2+} 和 $[\text{CuOH}]^+$)已通过电子顺磁共振光谱(EPR),傅里叶变换红外光谱(FTIR)等表征手段得到确认并被广泛报道^[70~80]. Cu^{2+} 通常位于分子筛的6元环中,而 $[\text{CuOH}]^+$ 则被锚定于分子筛骨架的单铝位点. Fischer等人^[81]利用电子顺磁共振光谱捕捉到Cu-MOR中的三种铜物种信号: S1(Cu^{2+}), S2(Cu^{2+})和S3($[\text{CuOH}]^+$),其中S1与S2处于不同的化学环境,EPR的响应值也有所不同,与甲烷反应后这三种铜物种信号都相应降低,说明它们均具有一定的反应活性,反应结束后,Cu-MOR中的铜物种主要是S1(Cu^{2+}),表明 Cu^{2+} 只有在 $[\text{CuOH}]^+$ 的存在下才能参与甲烷氧化,并在反应过程中被还原为 Cu^+ .大量实验数据和谱学表征表明, Cu^{2+} 优先与SSZ-13分子筛中的6元环铝对位点交换(6MR-Z2Cu),当6元环的交换位点饱和后,铜则以 $[\text{CuOH}]^+$ 形式被8元环中的单铝位点锚定(8MR-ZCuOH).因此在相似组成的CHA分子筛中,不同的铝分布会导致铜物种在孔道中的分布有所差异. Zhang等人^[43]报道通过将 Cu^{2+} 选择性引入SSZ-13分子筛的6元环孔道中,合成出具有特定限域环境的 $[\text{CuOH}]^+$ 单位点催化剂,该催化剂在673 K下实现了高效甲烷连续氧化转化制甲醇,甲醇时空收率达到2678 mmol/mol_{Cu}/h,选择性为93%.理论计算表明,与SSZ-13的8元环孔道相比,6元环的限域作用更强,能够降低Cu活性位点在甲烷氧化反应中的形变能,从而促进产物甲醇的快速脱附.

(ii) Cu_2O_y 物种.除单铜物种外,双铜物种也广泛存在于铜离子交换后的分子筛中.研究表明,双铜物种能够活化甲烷的C-H键,且许多研究认为双铜物种是甲烷选择性氧化制甲醇反应中的主要活性中心. Vanelderen等人^[33]通过拉曼光谱表征确定,在Cu-MOR中存在两种结构相似的活性位点 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$,其Cu-O-Cu键角分别为137度(MOR1)和141度(MOR2).动力学研究表明,MOR1与甲烷的反应速率比MOR2快近60%. Sushkevich等人^[36]报道 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ 可被MOR分子筛的8元环孔道限域稳定.原位XANES实验结果显示在与甲烷反应后, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ 中的 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ ,引入 H_2O 后 Cu^+ 再次被氧化为 Cu^{2+} .结合 ^{18}O 标记水同位素实

验,证实产物甲醇中的氧来自 H_2O ,表明其在厌氧条件下, H_2O 可作为氧化剂选择性氧化甲烷. Grundner等人^[34]通过改进的液相离子交换法制备了含 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ 活性位点的Cu-MOR. 研究发现,铜浓度与消耗的布朗斯特酸位点呈3:2线性关系,即每交换三个铜原子消耗两个布朗斯特酸位点;同时铜浓度与甲醇产量呈3:1线性关系,即每三个铜原子与一分子甲烷反应生成一分子甲醇. 吡啶具有球形的几何结构,可以吸附在MOR的12元环主通道以及8元环侧袋口的布朗斯特酸位点上;正己烷由于自身长度,只能与12元环中的布朗斯特酸位点反应. 利用MOR对吡啶和正己烷分子的择形性,通过FTIR表征定量分析了MOR中不同位置的布朗斯特酸浓度. 结果显示,随着铜浓度增加,只有8元环侧袋口的布朗斯特酸浓度降低,证实铜物种主要位于此处. 基于此,推断在Cu-MOR中形成了位于8元环侧袋口的三铜团簇活性中心,如图2(a), (b)所示. 基于这一三铜团簇设想,利用DFT理论计算评估了多种模型结构的稳定性,并与双铜活性位点进行比较. 结果表明,在700 K下 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ 构型最为稳定,并且 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ 中的电子云主要分布在O上,意味着O比Cu更具有反应活性,如图2(c)所示. 将DFT模型 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ 拟合EXAFS数据,发现Cu-O和Cu-Cu键长与实验结果一致,确认了在Cu-MOR中的三核铜团簇活性中心 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$,为理解铜物种在MOR中的复杂结构和反应特性提供了新视角.

ZSM-5分子筛是研究最早且应用最广泛的载体之一. 2005年, Groothaert等人^[29]通过紫外可见光谱表征,

发现经高温氧气处理后的Cu-ZSM-5在 22700 cm^{-1} (强)和 30000 cm^{-1} (弱)处出现的吸收峰,归属于bis($\mu\text{-oxo}$)dicopper($[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$)的O $\rightarrow$ Cu电荷转移. 当通入 CH_4 后, 22700 cm^{-1} 处的吸收带消失,说明该双铜物种参与了反应. 2009年, Woertink等人^[30]借助 $^{18}\text{O}_2$ 同位素标记拉曼光谱表征经 O_2 活化后的Cu-ZSM-5,将在 736 cm^{-1} ($\Delta^{18}\text{O}_2=41\text{ cm}^{-1}$, O-O振动)和 269 cm^{-1} (Cu-Cu振动)处观察到的振动峰归属于 $\mu\text{-}(\eta^2\text{:}\eta^2)$ peroxodicopper($[\text{Cu}_2(\text{O}_2)]^{2+}$). 原位紫外可见吸收光谱表征表明,在 O_2 活化过程中, 29000 cm^{-1} 处的吸收峰强度逐渐增强,而当在氦气氛内升至648 K时,该吸收峰逐渐消失,在 22700 cm^{-1} (归属于 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$)处的吸收峰强度增强,有力证明了 $[\text{Cu}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ 是 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ 的前驱体. 2021年, Yu等人^[82]基于DFT理论计算,发现Cu-ZSM-5中的 $[\text{Cu}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ 共同作为甲烷选择性氧化反应的活性位点. 此外Markovits等人^[83]发现了在Cu-ZSM-5中的三铜核团簇 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$,通过DFT优化理论模型与Cu-ZSM-5的FT EXAFS实验数据拟合,发现Cu-O和Cu-Cu键长与实验数据一致,确认了三核铜团簇活性中心的存在,相较于双铜物种,三核铜团簇具有更高的热力学稳定性和反应活性.

近年研究发现,小孔分子筛催化剂的性能优于中孔的Cu-ZSM-5和大孔Cu-MOR,研究重点逐渐转向小孔分子筛. Ipek等人^[84]报道,在经氧气或氦气活化后的Cu-SSZ-13(CHA, 小孔)和Cu-SSZ-39(AEI, 小孔)中,发现了双铜活性中心 $[\text{Cu}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$. 紫外可见光谱表征显示,在 $22200\sim 35000\text{ cm}^{-1}$ 范围内含有归属于

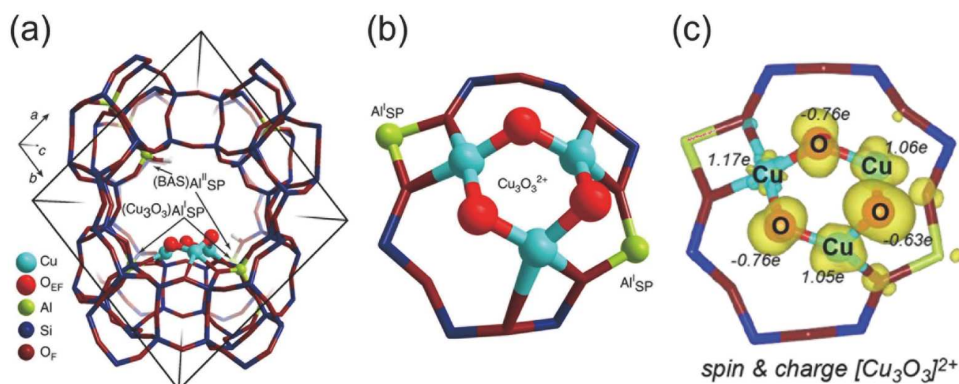


图2 (网络版彩色)MOR分子筛中的 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ 的结构^[34]. (a) 包含侧袋铝对(I型)和孤立铝原子(II型)的分子筛模型; (b) 铜团簇通过位于MOR侧袋口处的两个铝位点稳定; (c) DFT计算预测 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ 在MOR分子筛模型中的电子性质(Si/Al=11)

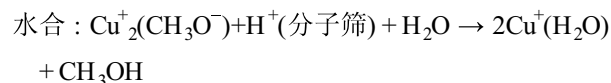
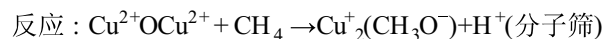
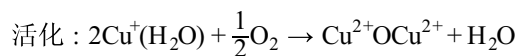
Figure 2 (Color online) Structure of $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ in MOR zeolite^[34]. (a) The zeolite model contained paired (type I) and isolated (type II) Al atoms located at the pore mouth of the side pocket. (b) The cluster is stabilized by two anionic centres due to $\text{Al}^{\text{I}}_{\text{SP}}$ lattice sites at the entrance of the MOR side pocket. (c) Electronic properties of $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ cluster in MOR zeolite model predicted by periodic DFT calculations (Si/Al=11)

$[\text{Cu}_2(\text{O})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ 的配体→金属电荷转移(LMCT)的激发态区域. 原位拉曼光谱表征分析了这些铜物种的特征振动峰, 将Cu—O振动峰(360, 510, 580 cm^{-1})和O—O振动峰(837 cm^{-1})归属于双铜物种 *trans*- μ -1,2-peroxo dicopper($[\text{Cu}_2(\text{O})_2]^{2+}$), 而在617 cm^{-1} ($\Delta^{18}\text{O}_2=24 \text{ cm}^{-1}$)的Cu—O振动峰归属于mono(μ -oxo)dicopper($[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$), 其中Cu—O—Cu的键角为90°. 研究还发现, 经氧气活化后的Cu-SSZ-13中, 特征峰(360, 510, 580和837 cm^{-1})对应的 $[\text{Cu}_2(\text{O})_2]^{2+}$ 更易随时间衰减, 而617 cm^{-1} 处的 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ 振动峰则保持稳定. 这说明在Cu-SSZ-13中, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ 比 $[\text{Cu}_2(\text{O})_2]^{2+}$ 更稳定, 进一步证实了 $[\text{Cu}_2(\text{O})_2]^{2+}$ 的存在及其较低的稳定性.

总体来看, 不同种类的铜物种在分子筛中的分布、配位结构和活性中心的稳定性是催化剂性能的重要影响因素. 研究利用多种表征手段和理论计算方法, 逐步揭示了单铜和双铜物种在甲烷选择性氧化中的作用, 并为进一步优化催化剂设计提供了理论基础和实践指导.

2 催化方式: 化学环与连续催化氧化

化学环(chemical looping)是一种多步催化过程, 广泛应用于工业领域, 如油料燃烧^[85]、碳氢化合物重整^[86]、氢气生产^[87]和丁烷氧化制顺丁烯二酸酐^[88]. 在甲烷选择性氧化制甲醇的研究中, 化学环是一种高效的催化策略, 通过氧化和还原两个连续步骤实现催化剂的循环利用. 在氧化阶段, 催化剂与氧化剂(如 O_2)反应, 生成高价态活性物种. 在还原阶段, 这些活性物种与甲烷反应, 活化其C—H键生成甲醇前驱体, 同时催化剂被还原至低价态, 进入下一轮循环. 化学环技术通过将氧化和还原反应分离, 有效减少了副反应的发生, 从而提高了产物的选择性. 如图3所示, 甲烷选择性氧化制甲醇的过程通常经过三个步骤, 有研究认为该过程中可能需要两个 Cu^{2+} 原子共同作用以实现甲烷氧化制甲醇^[39,89]:



首先, 催化剂在高温(通常为723 K)下于氧气氛内进行活化, 随后降温至反应温度(通常为473 K)并使用惰性气体吹扫以去除参与氧气, 从而保证甲醇的高选择性. 此步是因为由于在反应过程中先生成稳定的甲

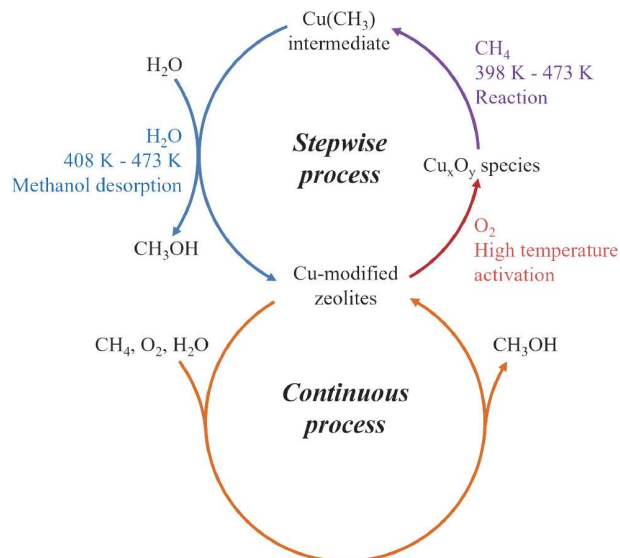


图3 (网络版彩色)化学环(分步反应)和连续性催化反应的过程示意图

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of stepwise and continuous reaction processes of MTM over Cu-zeolites

基物种, 通过控制氧气含量最大限度减少甲醇过氧化物的发生. 接着通入甲烷使其与催化剂反应生成甲基物种, 最后引入水蒸气脱附甲醇, 完成一个反应循环. 该过程通过不断的活化、反应和脱附步骤反复进行, 形成循环. 研究人员还提出等温循环法用于甲烷选择性氧化制甲醇, 通过增加甲烷的分压来提高甲醇收率, 并在反应温度下(无需温度变化)通入含有3 vol.%水的惰性气体即可实现甲醇脱附. 使用此法, Cu-MOR于37 bar和473 K条件下产出甲醇约50 $\mu\text{mol/g}$ ^[90]. 与传统方法相比, 等温循环操作更加实用, 尤其适用于商业规模的应用, 因为相较于温度变化, 压力变化更易控制, 从而提高时空收率并减少变温操作所需的时间. 评价等温循环工艺的商业潜力可以参考以下评判标准: (1) 目标产物的选择性应达到70%~100%; (2) 反应活性需在0.1~10 $\text{ton}_{\text{product}}/(\text{m}_{\text{reactor}}^3 \text{ h})$ 范围内; (3) 原料消耗控制在0.01~1 $\text{kg}_{\text{material}}/\text{ton}_{\text{product}}$; (4) 产品在气流中的质量浓度应为3 wt.%~100 wt.%. 尽管等温循环工艺在理论上能够减少温度变化, 节省时间并提高效率, 但其商业潜力仍面临挑战. 现阶段研究的重点则是如何提升材料的反应活性以及优化每次循环的时间, 以满足商业应用的需求.

与化学环工艺不同, 连续催化氧化体系无需频繁切换气体、加热冷却和重复活化催化剂. 在样品活化

后直接通入甲烷、氧化性气体(如 O_2)和水,即可持续将甲烷转化成甲醇。因此,相较于化学环模式,连续催化氧化工艺能够实现较高的甲醇生成速率,但仍面临催化活性与稳定性相互制约的难题。Narsimhan^[35]等首次报道在气相条件($\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$)下Cu-ZSM-5进行连续催化甲烷生成甲醇,在483 K下甲醇的稳态生成速率为 $1.81\ \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\ \text{h})$ 。Koishybay等人^[41]报道在498 K下,Cu-CHA在 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 条件下的甲醇生成速率为 $5.3\ \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\ \text{h})$,证实甲醇中的氧来源于水。Sun等人^[42]报道利用Cu-CHA($\text{Si}/\text{Al}=11.4$; $\text{Cu}/\text{Al}=0.23$)在573 K下, $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中(O_2 含量400 ppm, H_2O 含量2 vol.%)连续催化甲烷生成甲醇,甲醇生成速率达 $542\ \text{mmol}/(\text{mol}_{\text{Cu}}\ \text{h})$ ($195\ \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\ \text{h})$),甲醇选择性为91%。在连续催化条件下, $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^+\rightarrow\text{Cu}^{2+}$ 价态的快速翻转是实现高甲醇活性的关键,而保持极低的氧气浓度(400 ppm)则有助于避免甲醇的二次氧化。

由于化学环的催化模式具有较低的时空效率,为了创建一个适用于工业应用的甲烷氧化制甲醇的方法,连续性催化过程更加富有应用前景,但其应用仍需要满足以下4个要求:(1)用途广泛且廉价的氧化剂比如氧气;(2)甲醇高选择性;(3)合适的甲烷转化率;(4)优异的催化稳定性。但目前体系的产率距离有效工业化还有一定距离,对甲烷的转化率也有待提高。

化学环和连续催化氧化工艺在甲烷选择性氧化制甲醇反应中各有优势。化学环通过分离氧化和还原步骤,有效减少了副反应的发生,确保了高选择性甲醇的生成。然而,其工艺复杂性较高,尤其是在频繁的气体切换、加热冷却以及催化剂的重复活化方面,限制了其在工业中的大规模应用。未来的研究应着重于提高材料的反应活性和优化每次循环的时间,以提升工艺效率。相

比之下,连续催化氧化工艺操作简单,能够在较低的氧气浓度下实现甲烷的持续转化,且无需频繁切换反应条件,因而具备较高的甲醇生成速率。然而,该工艺仍面临催化活性与催化剂稳定性相互制约的问题,特别是保持 $\text{Cu}^{2+}\leftrightarrow\text{Cu}^+$ 高效循环以及避免甲醇二次氧化。

3 催化反应机理

研究人员通常结合原位谱学和DFT计算过渡态能量的方式来探讨铜交换分子筛催化甲烷选择性氧化制甲醇的反应机理。然而,分子筛不同的拓扑结构会导致铜物种的多样性(如单铜物种和不同结构的双铜物种可能同时存在),且这些铜物种能否协同参与反应难以区分。此外,分子筛内部的限域环境和骨架结构还会影响反应物的转化路径,包括中间体的形成和产物的脱附过程,增加了研究反应机理的复杂性。因此目前尚未能提出一个适用于所有分子筛的统一反应机理,甚至对于同一拓扑结构的分子筛可能存在多条反应路径。尽管近年来相关研究不断取得进展,但对甲烷氧化为甲醇的反应机制仍未达成一致意见。

在早期研究中, $[\text{CuOH}]^+$ 曾被认为是无催化活性的单铜物种,然而随着表征手段的不断优化,研究人员发现,除了已知的双铜和三铜物种外, $[\text{CuOH}]^+$ 也能作为活性位点参与甲烷选择性氧化反应,为研究甲烷氧化机理提供了新视角。Kulkarni等人^[79]基于DFT理论计算发现,位于8元环的 $[\text{CuOH}]^+$ 具有活化甲烷的能力。如图4所示, $[\text{CuOH}]^+$ 活化甲烷主要基于以下步骤:(1)甲烷与 $[\text{CuOH}]^+$ 反应,形成 $[\text{H}_3\text{C-Cu-H}_2\text{O}]^+$ 中间体;(2)该中间体与一个水分子水合,生成容易迁移的 $[\text{H}_3\text{C-Cu-(H}_2\text{O)}_2]^+$;(3) $[\text{H}_3\text{C-Cu-(H}_2\text{O)}_2]^+$ 中的一个水分子将H转移至分子筛骨架形成布朗斯特酸,而 $\cdot\text{CH}_3$ 与余下的 $\cdot\text{OH}$

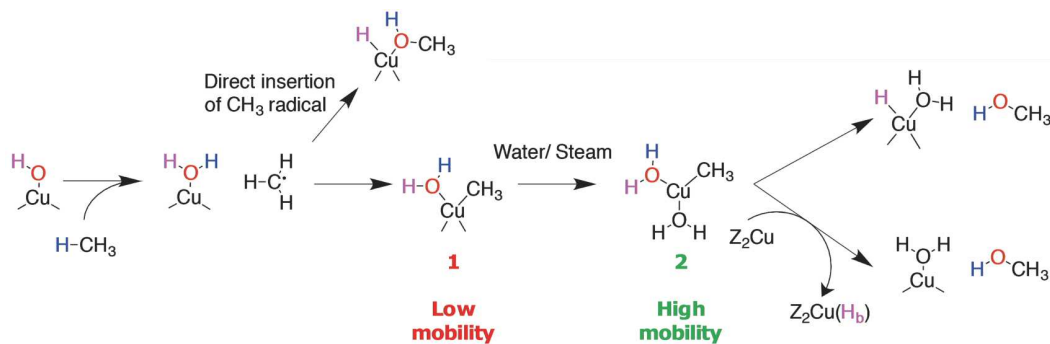


图4 (网络版彩色)Cu-CHA中8MR- $[\text{CuOH}]^+$ 活性位点部分氧化甲烷氧化制甲醇的反应示意图^[79]

Figure 4 (Color online) Reaction scheme for partial methane oxidation to methanol for 8MR- $[\text{CuOH}]^+$ active site in Cu-exchanged CHA^[79]

结合形成甲醇。Zhang等人^[43]报道Cu-SSZ-13中限域单铜位点在甲烷选择性氧化反应中的高效催化作用, 根据 Cu^{2+} 优先交换至6元环中的特点, 作者通过制备低铜铝比($\text{Cu}/\text{Al}=0.05$)的Cu-SSZ-13催化剂, 将 Cu^{2+} 离子选择性引入分子筛的6元环孔道中。DFT计算表明, 6元环中的 $[\text{CuOH}]^+$ 活性高于8元环中的 $[\text{CuOH}]^+$, 6MR- $[\text{CuOH}]^+$ 活化甲烷的过程包括: (1) 6MR- $[\text{CuOH}]^+$ 中的O提取甲烷中的H, 生成中间体 $[\text{H}_3\text{C}-\text{Cu}-\text{OHH}^*]$, 随后与一分子水结合形成 $[\text{H}_3\text{C}-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})-\text{OHH}^*]$; (2) 吸附水中的羟基与 $\text{CH}_3\cdot$ 结合生成甲醇, 形成 $[\text{H}^*-\text{Cu}-\text{OHH}^*]$; (3) $[\text{H}^*-\text{Cu}-\text{OHH}^*]$ 释放一分子氢气, 回到初始的 $[\text{CuOH}]^+$ 。通过不断优化表征技术和实验方法, 研究人员进一步揭示了单铜位点的性质和活性, 提升了对甲烷氧化反应机理的理解。

通过不断优化, 研究人员逐步提出了双铜物种活化甲烷的机理。Woertink等人^[30]报道ZSM-5中的 $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ 通过自由基再键合机制来氧化甲烷的过程: 首先 $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ 中的O提取 CH_4 的H, 生成中间体 $[\text{Cu}-\text{OH}-\text{Cu}]^{2+}$ 和 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基, 随后 $\cdot\text{CH}_3$ 与 $[\text{Cu}-\text{OH}-\text{Cu}]^{2+}$ 中的O重新结合, 生成 $[\text{Cu}-(\text{H}_3\text{C})\text{OH}-\text{Cu}]^+$, 最终甲醇脱附。Kolganov等人^[91]通过固体核磁共振和DFT计算, 证实了在Cu-H-ZSM-5表面会生成三种甲基中间体, 包括 $\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Al}$ (58.6 ppm)、 $\text{Si}-\text{OH}(\text{CH}_3\text{OH})-\text{Al}$ (52.9 ppm)以及 $\text{Cu}-(\text{HOCH}_3)-\text{Cu}$ (62.6 ppm), 如图5所示。研究还发现铜浓度会影响这些中间体的形成, 在低铜浓度下, 主要产生 $\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Al}$ 和 $\text{Si}-\text{OH}(\text{CH}_3\text{OH})-\text{Al}$ 中间体; 而在高铜浓度下双铜物种 $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ 则能促

进 $\text{Cu}-(\text{HOCH}_3)-\text{Cu}$ 的生成。Sushkevich等人^[36]基于傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征和 ^{18}O 标记水同位素实验, 提出了双铜物种的二电子氧化还原反应机理, 证明水不仅可再生活性中心, 还能促进甲基与布朗斯特酸反应生成甲醇。Paolucci等人^[92]报道在 NO_x 选择性催化还原反应中, 铜离子能够以 $[\text{H}_3\text{N}-\text{Cu}-\text{NH}_3]^+$ 形式在SSZ-13的孔道中迁移形成多核铜位点。受此启发, Dinh等人^[69]提出了质子辅助的铜离子迁移机制, 推测在SSZ-13中, 铜离子可在水和质子的协助下通过8元环孔道迁移, 最终形成 $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ 双铜活性位点。结合 NH_3 滴定、EXAFS及催化剂反应活性实验, 研究结果进一步证实 $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ 是反应中的主要活性位点的假设。作者认为在高铝含量、低铜浓度的Cu-SSZ-13中, H^+ 、 H_2O 和Cu可在分子筛孔道中迁移, 促进双铜活性位点的形成。双铜物种依靠其氧化还原循环能力和限域环境中的自由基再键合机制, 表现出高效的甲烷氧化性能, 已成为甲烷选择性氧化反应中公认的重要活性中心之一。

Grundner等人^[34]首次报道Cu-MOR中的 $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$ 三核铜团簇在甲烷选择性氧化中的催化作用。作者提出自由基再键合机理, 如图6所示, 其具体步骤为: $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$ 中的O提取 CH_4 的H, 生成 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基和中间体 $[\cdot\text{CH}_3\cdots\text{HO}_{\text{Cu}}]$, 随后 $\cdot\text{CH}_3$ 与活性位点中的O重新键合, 形成 $[\text{HO}_{\text{Cu}}-\text{CH}_3]$, 最后通过引入水蒸气脱附甲醇。EXAFS数据显示在通入水蒸气脱附甲醇后, 由于铜团簇吸附了水分子, Cu-Cu间距缩短, 而经氧气再活化后, Cu-Cu间距恢复, 说明 $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$ 活性位点在分

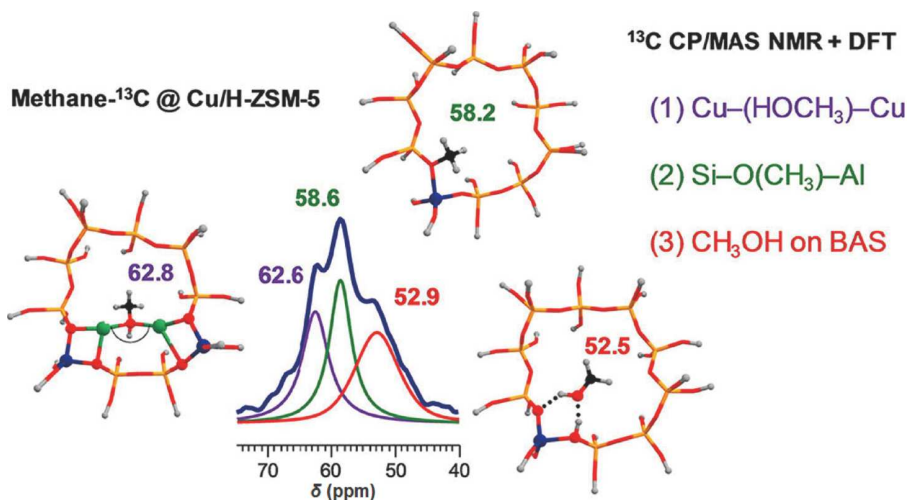


图5 (网络版彩色) 甲烷- ^{13}C 在Cu-ZSM-5表面吸附形成中间体的 ^{13}C 交叉极化魔角旋转核磁共振谱图^[91]

Figure 5 (Color online) ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of surface intermediates formed from methane- ^{13}C adsorbed on a Cu-ZSM-5 zeolite^[91]

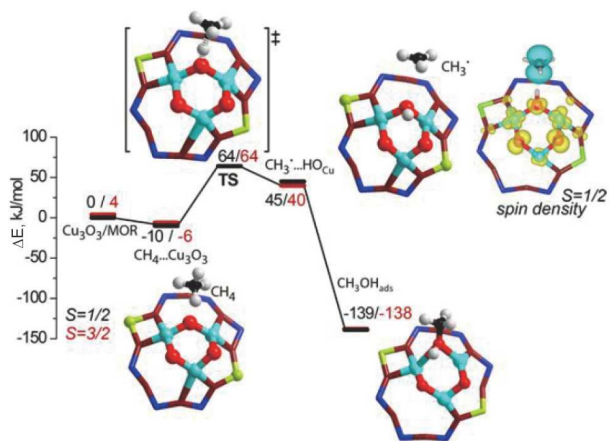


图6 (网络版彩色)DFT计算MOR中的三核团簇 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ 活化甲烷反应的能量分布图^[34]

Figure 6 (Color online) Reaction energy profiles DFT-computed reaction energy profiles for methane activation by the trinuclear $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ in MOR zeolite^[34]

子骨架中具有高度稳定性和再生能力。

单铜、双铜和三铜物种在甲烷选择性氧化反应中展现出不同的活性和稳定性。通常,双铜和三铜物种由于其多核结构,表现出更高的催化活性和热稳定性。而单铜物种尽管活性相对较低,但在特定限域环境下,也能通过独特的氧化还原循环机制参与反应,展现出一定的活性。因此,深入理解和区分这些铜物种的活性和稳定性,对于设计更高效、更具选择性的催化剂至关重要。这些研究不仅为甲烷选择性氧化制甲醇的催化剂开发提供了关键理论依据,也为未来优化催化过程奠定了基础。

单铜、双铜和三铜物种在甲烷选择性氧化反应中展现出不同的活性和稳定性。通常,双铜和三铜物种由于其多核结构,表现出更高的催化活性和热稳定性。而单铜物种尽管活性相对较低,但在特定限域环境下,也能通过独特的氧化还原循环机制参与反应,展现出一定的活性。因此,深入理解和区分这些铜物种的活性和稳定性,对于设计更高效、更具选择性的催化剂至关重要。这些研究不仅为甲烷选择性氧化制甲醇的催化剂开发提供了关键理论依据,也为未来优化催化过程奠定了基础。

研究人员对甲醇中氧的来源进行了广泛讨论。Sushekovich等人^[36]在化学环体系中发现,水作为一种温和的氧化剂可在厌氧条件下氧化甲烷。Cu-MOR经氦气活化并与甲烷反应后,使用 ^{18}O 标记水进行脱附实验,在首次循环中,质谱主要检测到 $\text{CH}_3^{16}\text{OH}$,随后出现少量 $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ 信号,说明在Cu-MOR表面发生了极少数量的氧交换。第二次循环中, $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ 的信号显著增加,说明首次循环中甲醇的氧来源于空气中的氧,而第二次循环中甲醇中的氧主要来源于 ^{18}O 标记水,这表明水能够为Cu-MOR的活性位点提供氧,并为甲烷和水蒸气在厌氧条件下的催化转化提供了有力证据。Sun等人^[42]在甲烷连续催化氧化体系中,利用程序升温表面反应光谱(TPSR)表征(图7(a), (b)),结果显示Cu-CHA在 $\text{CH}_4\text{-H}_2^{18}\text{O-O}_2$ 中主要生成 $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$,而在 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-}^{18}\text{O}_2$ 中主要生成 $\text{CH}_3^{16}\text{OH}$ 。这表明水和氧气都参与了甲烷选择性氧化,但水是主要的氧化剂,即甲醇中氧主要来

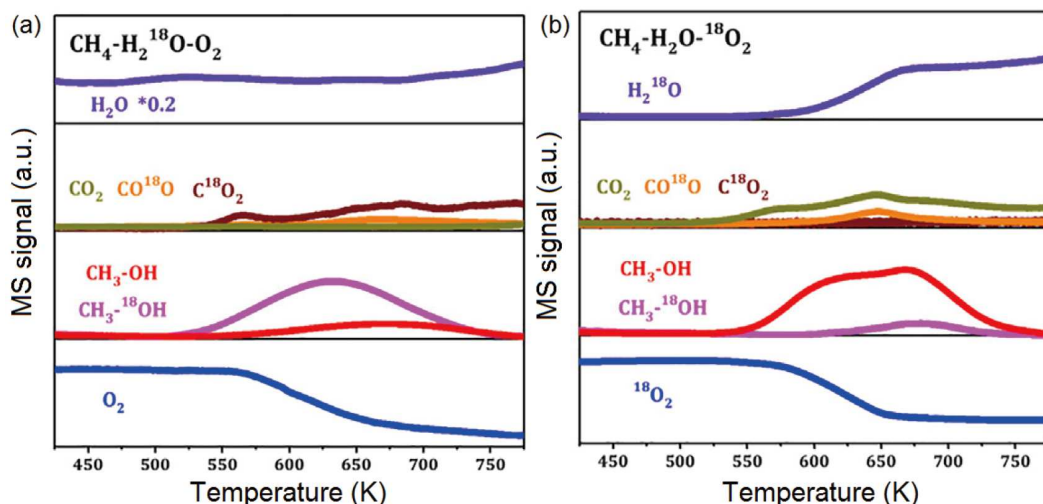


图7 (网络版彩色)甲烷氧化在Cu-CHA上的同位素标记程序升温表面反应^[42]。(a) $\text{CH}_4\text{-H}_2^{18}\text{O-O}_2$ 体系。(b) $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-}^{18}\text{O}_2$ 体系

Figure 7 (Color online) Temperature-programmed surface reactions of methane oxidation on Cu-CHA with isotope labeling^[42]。(a) $\text{CH}_4\text{-H}_2^{18}\text{O-O}_2$ system。(b) $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-}^{18}\text{O}_2$ system

自水. 研究还发现, Cu-CHA在 $\text{CH}_4\text{-D}_2\text{O-O}_2$ 和 $\text{CD}_4\text{-H}_2\text{O-O}_2$ 中分别生成 CH_3OH 和 CD_3OH , 证实了甲醇中羟基的氢来自水, 甲基的氢来自甲烷. 长期以来, 研究人员普遍认为水的作用仅限于萃取甲醇而与反应动力学无关. 然而, 随着研究的深入, 发现水不仅仅是简单的萃取剂, 它还可以作为温和的氧化剂, 积极参与甲烷的催化转化过程. 这一发现改变了人们对水在甲烷氧化反应中角色的传统认知. 因此, 水作为氧化剂在甲烷选择性氧化中的作用有望成为未来催化剂设计和工艺优化的重要方向. 相比氧气, 水在提供更高甲醇选择性的同时, 还能保持催化剂的长效稳定性, 这为甲烷氧化工艺的进一步发展提供了新的思路.

4 总结与展望

含铜分子筛因在甲烷选择性氧化制甲醇的研究中表现出显著潜力, 近年来受到广泛关注. 含铜分子筛通过其独特的孔道结构和活性位点的协同作用, 使甲烷在温和条件下发生选择性氧化成为可能. 这类催化剂中的铜通常以 Cu^+ 和 Cu^{2+} 形式存在, 能够通过氧化还原即价态翻转实现甲烷选择性氧化制甲醇. 在这一领域的研究进展主要集中在两大方向: 催化剂的设计优化和反应机制的探索. 分子筛孔道的几何结构不仅影响铜物种的分散性, 还决定了反应物及中间产物的扩散与转化路径. 此外, 制备方法(如离子交换法、浸渍法)对铜的配位结构和反应活性有着重要影响. 通过优化铜浓度及其在分子筛内部的分布, 可显著提高催化剂的活性和甲醇选择性.

尽管含铜分子筛在甲烷选择性氧化方面取得了显著进展, 但要实现工业应用仍面临诸多挑战和改进空间. 铜物种的精确分布与调控是提升催化性能的关键.

通过调控铜的价态、配位环境以及分子筛的孔道尺寸, 可以进一步增强其对甲烷的吸附和活化能力. 近年来, 单原子催化剂(SACs)的出现为此提供了新思路, 通过将过渡金属以单原子形式分散在分子筛内, 可大幅度提升其活性位点的利用效率. 此外, 还可以引入双金属或多金属体系, 形成协同效应, 进一步提升催化剂的甲烷转化效率和甲醇选择性. 目前, 多数研究采用 NO_2 或 H_2O_2 等氧化剂进行甲烷氧化反应, 虽然这些氧化剂提高了甲烷转化率, 但其工业化应用受到成本和操作难度的限制. 因此, 未来研究应探索更为经济和绿色的氧化剂体系, 如直接利用空气中的 O_2 或 H_2O 作为氧源, 以实现环境友好的反应过程. 尽管含铜分子筛在甲烷选择性氧化制甲醇方面表现巨大潜力, 但在从实验室研究到实际应用的转化过程中, 仍面临若干理论和技术上的障碍. 首先从理论角度来看, 目前对催化反应机理的理解尚不够深入, 特别是铜物种在反应中的结构及其活性变化仍存在争议. 甲烷的C-H键能大, 使得活化甲烷具有挑战性, 如何提高甲烷的活化效率而不导致过度氧化是亟须解决的关键问题. 其次从技术层面上, 含铜分子筛催化剂在反应过程中的稳定性和再生性仍有待提高. 在实际应用条件下, 高温和长时间反应可能导致活性物种数量的衰减或不可逆的结构变化, 从而降低催化剂的活性和选择性. 同时, 甲烷氧化过程中如何有效避免副产物的生成, 尤其是防止甲醇进一步氧化为二氧化碳, 是技术上的重要难题. 催化剂制备工艺的复杂性和可重复性也影响了大规模工业应用的可行性. 尽管面临这些挑战, 随着实验室研究向实际应用的逐步推进, 含铜分子筛催化剂有望成为实现甲烷直接高效转化为甲醇的重要技术突破, 从而推动甲烷这一丰富资源的高价值利用.

参考文献

- 1 Emam E A. Gas flaring in industry: An overview. *Pet Coal*, 2015, 57: 532–555
- 2 Sheldon D. Methanol production—A technical history. *Johnson Matthey Tech Rev*, 2017, 61: 172–182
- 3 Lange J P, Sushkevich V L, Knorpp A J, et al. Methane-to-methanol via chemical looping: Economic potential and guidance for future research. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 8674–8680
- 4 Saygin D, Gielen D. Zero-emission pathway for the global chemical and petrochemical sector. *Energies*, 2021, 14: 3772
- 5 Dybkjær I, Aasberg-Petersen K. Synthesis gas technology large-scale applications. *Can J Chem Eng*, 2016, 94: 607–612
- 6 Ravi M, Sushkevich V L, Knorpp A J, et al. Misconceptions and challenges in methane-to-methanol over transition-metal-exchanged zeolites. *Nat Catal*, 2019, 2: 485–494
- 7 Wang S, Petzold V, Tripkovic V, et al. Universal transition state scaling relations for (de)hydrogenation over transition metals. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 20760–20765
- 8 Sushkevich V L, van Bokhoven J A. Methane-to-methanol: Activity descriptors in copper-exchanged zeolites for the rational design of materials.

- ACS Catal, 2019, 9: 6293–6304
- 9 Balasubramanian R, Smith S M, Rawat S, et al. Oxidation of methane by a biological dicopper centre. *Nature*, 2010, 465: 115–119
- 10 Sirajuddin S, Rosenzweig A C. Enzymatic oxidation of methane. *Biochemistry*, 2015, 54: 2283–2294
- 11 Wang V C C, Maji S, Chen P P Y, et al. Alkane oxidation: Methane monooxygenases, related enzymes, and their biomimetics. *Chem Rev*, 2017, 117: 8574–8621
- 12 Ross M O, Rosenzweig A C. A tale of two methane monooxygenases. *J Biol Inorg Chem*, 2017, 22: 307–319
- 13 Kim H J, Huh J, Kwon Y W, et al. Biological conversion of methane to methanol through genetic reassembly of native catalytic domains. *Nat Catal*, 2019, 2: 342–353
- 14 Zhu Y, Koo C W, Cassidy C K, et al. Structure and activity of particulate methane monooxygenase arrays in methanotrophs. *Nat Commun*, 2022, 13: 5221
- 15 Tinberg C E, Lippard S J. Dioxygen activation in soluble methane monooxygenase. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 280–288
- 16 Dinh K T, Sullivan M M, Serna P, et al. Viewpoint on the partial oxidation of methane to methanol using Cu- and Fe-exchanged zeolites. *ACS Catal*, 2018, 8: 8306–8313
- 17 Panov G I, Sobolev V I, Dubkov K A, et al. Iron complexes in zeolites as a new model of methane monooxygenase. *React Kinet Catal Lett*, 1997, 61: 251–258
- 18 Dubkov K A, Sobolev V I, Talsi E P, et al. Kinetic isotope effects and mechanism of biomimetic oxidation of methane and benzene on FeZSM-5 zeolite. *J Mol Catal A-Chem*, 1997, 123: 155–161
- 19 Ovanesyan N, Shteinman A, Dubkov K, et al. The state of iron in the Fe-ZSM-5-N₂O system for selective oxidation of methane to methanol from data of Mössbauer spectroscopy. *Kinet Catal*, 1998, 39: 792–797
- 20 Snyder B E R, Vanelderen P, Bols M L, et al. The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites. *Nature*, 2016, 536: 317–321
- 21 Lieberman R L, Rosenzweig A C. Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane. *Nature*, 2005, 434: 177–182
- 22 Balasubramanian R, Rosenzweig A C. Structural and mechanistic insights into methane oxidation by particulate methane monooxygenase. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 573–580
- 23 Murrell J C, Gilbert B, McDonald I R. Molecular biology and regulation of methane monooxygenase. *Arch Microbiol*, 2000, 173: 325–332
- 24 Ross M O, MacMillan F, Wang J, et al. Particulate methane monooxygenase contains only mononuclear copper centers. *Science*, 2019, 364: 566–570
- 25 Peng W, Qu X, Shaik S, et al. Deciphering the oxygen activation mechanism at the CuC site of particulate methane monooxygenase. *Nat Catal*, 2021, 4: 266–273
- 26 Peng W, Wang Z, Zhang Q, et al. Unraveling the valence state and reactivity of copper centers in membrane-bound particulate methane monooxygenase. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 25304–25317
- 27 Liu Z, Zhou J, Tang X, et al. Dependence of zeolite topology on alkane diffusion inside diverse channels. *AIChE J*, 2020, 66: e16269
- 28 Smeets P J, Groothaert M H, Schoonheydt R A. Cu based zeolites: A UV–vis study of the active site in the selective methane oxidation at low temperatures. *Catal Today*, 2005, 110: 303–309
- 29 Groothaert M H, Smeets P J, Sels B F, et al. Selective oxidation of methane by the bis(μ -oxo)dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 1394–1395
- 30 Woertink J S, Smeets P J, Groothaert M H, et al. A [Cu₂O]²⁺ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 18908–18913
- 31 Alayon E M, Nachttegaal M, Ranocchiari M, et al. Catalytic conversion of methane to methanol over Cu–mordenite. *Chem Commun*, 2012, 48: 404–406
- 32 Wulfers M J, Teketel S, Ipek B, et al. Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes. *Chem Commun*, 2015, 51: 4447–4450
- 33 Vanelderen P, Snyder B E R, Tsai M L, et al. Spectroscopic definition of the copper active sites in mordenite: Selective methane oxidation. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6383–6392
- 34 Grundner S, Markovits M A C, Li G, et al. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol. *Nat Commun*, 2015, 6: 7546
- 35 Narsimhan K, Iyoki K, Dinh K, et al. Catalytic oxidation of methane into methanol over copper-exchanged zeolites with oxygen at low temperature. *ACS Cent Sci*, 2016, 2: 424–429
- 36 Sushkevich V L, Palagin D, Ranocchiari M, et al. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. *Science*, 2017, 356: 523–527

- 37 Snyder B E R, Vanelderen P, Schoonheydt R A, et al. Second-sphere effects on methane hydroxylation in Cu-zeolites. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9236–9243
- 38 Pappas D K, Martini A, Dyballa M, et al. The nuclearity of the active site for methane to methanol conversion in Cu-mordenite: A quantitative assessment. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 15270–15278
- 39 Mahyuddin M H, Tanaka T, Shiota Y, et al. Methane partial oxidation over $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ and $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ active species in large-pore zeolites. *ACS Catal*, 2018, 8: 1500–1509
- 40 Brezicki G, Kammert J D, Gunnoe T B, et al. Insights into the speciation of Cu in the Cu-H-mordenite catalyst for the oxidation of methane to methanol. *ACS Catal*, 2019, 9: 5308–5319
- 41 Koishybay A, Shantz D F. Water is the oxygen source for methanol produced in partial oxidation of methane in a flow reactor over Cu-SSZ-13. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 11962–11966
- 42 Sun L, Wang Y, Wang C, et al. Water-involved methane-selective catalytic oxidation by dioxygen over copper zeolites. *Chem*, 2021, 7: 1557–1568
- 43 Zhang H, Han P, Wu D, et al. Confined Cu-OH single sites in SSZ-13 zeolite for the direct oxidation of methane to methanol. *Nat Commun*, 2023, 14: 7705
- 44 Deng Y, Lei H, Simon U, et al. Transition-metal-promoted Cu-SSZ-13 catalysts for continuous selective oxidation of methane to methanol using molecular oxygen. *ACS Catal*, 2023, 14: 292–298
- 45 Tang X, Ye J, Guo Y, et al. Atomic insights into zeolite supported Cu catalysts (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 4737–4739 [唐璇, 叶佳杰, 郭耘, 等. 分子筛负载铜催化剂的原子尺度结构解析. *科学通报*, 2023, 68: 4737–4739]
- 46 Periana R A, Taube D J, Evitt E R, et al. A mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol. *Science*, 1993, 259: 340–343
- 47 Periana R A, Taube D J, Gamble S, et al. Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative. *Science*, 1998, 280: 560–564
- 48 Palkovits R, von Malotki C, Baumgarten M, et al. Development of molecular and solid catalysts for the direct low-temperature oxidation of methane to methanol. *ChemSusChem*, 2010, 3: 277–282
- 49 Jones C J, Taube D, Ziatdinov V R, et al. Selective oxidation of methane to methanol catalyzed, with C-H activation, by homogeneous, cationic gold. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4626–4629
- 50 Harrath K, Yu X, Xiao H, et al. The key role of support surface hydrogenation in the CH_4 to CH_3OH selective oxidation by a ZrO_2 -supported single-atom catalyst. *ACS Catal*, 2019, 9: 8903–8909
- 51 Bunting R J, Thompson J, Hu P. The mechanism and ligand effects of single atom rhodium supported on ZSM-5 for the selective oxidation of methane to methanol. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 11686–11694
- 52 Luo L, Luo J, Li H, et al. Water enables mild oxidation of methane to methanol on gold single-atom catalysts. *Nat Commun*, 2021, 12: 1218
- 53 Huang W, Zhang S, Tang Y, et al. Low-temperature transformation of methane to methanol on Pd_4O_4 single sites anchored on the internal surface of microporous silicate. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13441–13445
- 54 Yu B, Cheng L, Dai S, et al. Silver and copper dual single atoms boosting direct oxidation of methane to methanol via synergistic catalysis. *Adv Sci*, 2023, 10: 2302143
- 55 Dubkov K A, Ovanesyan N S, Shteinman A A, et al. Evolution of iron states and formation of α -sites upon activation of FeZSM-5 zeolites. *J Catal*, 2002, 207: 341–352
- 56 Panov G, Dubkov K, Starokon E. Active oxygen in selective oxidation catalysis. *Catal Today*, 2006, 117: 148–155
- 57 Pirngruber G D, Grunwaldt J D, van Bokhoven J A, et al. On the presence of Fe(IV) in Fe-ZSM-5 and FeSrO_{3-x} unequivocal detection of the $3d^4$ spin system by resonant inelastic X-ray scattering. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 18104–18107
- 58 Hammond C, Forde M M, Ab Rahim M H, et al. Direct catalytic conversion of methane to methanol in an aqueous medium by using copper-promoted Fe-ZSM-5. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5129–5133
- 59 Li J, Gao Z R, Lin Q F, et al. A 3D extra-large-pore zeolite enabled by 1D-to-3D topotactic condensation of a chain silicate. *Science*, 2023, 379: 283–287
- 60 Park M B, Ahn S H, Mansouri A, et al. Comparative study of diverse copper zeolites for the conversion of methane into methanol. *ChemCatChem*, 2017, 9: 3705–3713
- 61 Knorpp A J, Pinar A B, Newton M A, et al. Copper-exchanged omega (MAZ) zeolite: Copper-concentration dependent active sites and its unprecedented methane to methanol conversion. *ChemCatChem*, 2018, 10: 5593–5596
- 62 Alayon E M C, Nachtegaal M, Kleymenov E, et al. Determination of the electronic and geometric structure of Cu sites during methane conversion over Cu-MOR with X-ray absorption spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 166: 131–136
- 63 Fu Y, Li C, An S, et al. Cu and Zn bimetallic Co-modified H-MOR catalyst for direct oxidation of low-concentration methane to methanol. *ACS Omega*, 2023, 8: 27179–27189

- 64 Jin J, Li W, Zhang L, et al. Cu_xO_y nanoparticles and Cu–OH motif decorated ZSM-5 for selective methane oxidation to methyl oxygenates. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 645: 964–973
- 65 Borfecchia E, Beato P, Svelle S, et al. Cu-CHA—A model system for applied selective redox catalysis. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 8097–8133
- 66 Zhang H, Li J, Wang D, et al. A review on the active sites for direct oxidation of methane to methanol by copper-zeolites: Coordination structure, formation and activity. *Coord Chem Rev*, 2024, 503: 215637
- 67 Rice M J, Chakraborty A K, Bell A T. Site availability and competitive siting of divalent metal cations in ZSM-5. *J Catal*, 2000, 194: 278–285
- 68 Sushkevich V L, Palagin D, van Bokhoven J A. The effect of the active-site structure on the activity of copper mordenite in the aerobic and anaerobic conversion of methane into methanol. *Angew Chem*, 2018, 130: 9044–9048
- 69 Dinh K T, Sullivan M M, Narsimhan K, et al. Continuous partial oxidation of methane to methanol catalyzed by diffusion-paired copper dimers in copper-exchanged zeolites. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11641–11650
- 70 Knorpp A J, Newton M A, Sushkevich V L, et al. The influence of zeolite morphology on the conversion of methane to methanol on copper-exchanged omega zeolite (MAZ). *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 2806–2811
- 71 Xiao P, Wang Y, Nakamura K, et al. *c*-Axis-oriented sheet-like Cu/AEI zeolite contributes to continuous direct oxidation of methane to methanol. *Catal Sci Technol*, 2023, 13: 5831–5841
- 72 Kvande K, Mawanga M, Prodingen S, et al. Microcalorimetry on Cu-MCM-22 reveals structure–activity relationships for the methane-to-methanol reaction. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 10939–10950
- 73 Di Iorio J R, Bates S A, Verma A A, et al. The dynamic nature of Brønsted acid sites in Cu-zeolites during NO_x selective catalytic reduction: Quantification by gas-phase ammonia titration. *Top Catal*, 2015, 58: 424–434
- 74 Tsai M L, Hadt R G, Vanelderen P, et al. [Cu₂O]²⁺ active site formation in Cu-ZSM-5: Geometric and electronic structure requirements for N₂O activation. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3522–3529
- 75 Xu R, Liu N, Dai C, et al. H₂O-built proton transfer bridge enhances continuous methane oxidation to methanol over Cu-BEA zeolite. *Angew Chem*, 2021, 133: 16770–16776
- 76 Agarwal N, Freakley S J, McVicker R U, et al. Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH₄ oxidation to CH₃OH with O₂ under mild conditions. *Science*, 2017, 358: 223–227
- 77 Jin Z, Wang L, Zuidema E, et al. Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol. *Science*, 2020, 367: 193–197
- 78 Borfecchia E, Lomachenko K A, Giordanino F, et al. Revisiting the nature of Cu sites in the activated Cu-SSZ-13 catalyst for SCR reaction. *Chem Sci*, 2015, 6: 548–563
- 79 Kulkarni A R, Zhao Z J, Siahrostami S, et al. Monocopper active site for partial methane oxidation in Cu-exchanged 8MR zeolites. *ACS Catal*, 2016, 6: 6531–6536
- 80 Ohyama J, Tsuchimura Y, Hirayama A, et al. Relationships among the catalytic performance, redox activity, and structure of Cu-CHA catalysts for the direct oxidation of methane to methanol investigated using *in situ* XAFS and UV–Vis spectroscopies. *ACS Catal*, 2022, 12: 2454–2462
- 81 Fischer J W A, Brenig A, Klose D, et al. Methane Oxidation over Cu²⁺/[CuOH]⁺ Pairs and Site-Specific Kinetics in Copper Mordenite Revealed by Operando Electron Paramagnetic Resonance and UV/Visible Spectroscopy. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202303574
- 82 Yu X, Zhong L, Li S. Catalytic cycle of the partial oxidation of methane to methanol over Cu-ZSM-5 revealed using DFT calculations. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 4963–4974
- 83 Markovits M A C, Jentys A, Tromp M, et al. Effect of location and distribution of Al sites in ZSM-5 on the formation of Cu-Oxo clusters active for direct conversion of methane to methanol. *Top Catal*, 2016, 59: 1554–1563
- 84 Ipek B, Wulfers M J, Kim H, et al. Formation of [Cu₂O₂]²⁺ and [Cu₂O]²⁺ toward C–H bond activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39. *ACS Catal*, 2017, 7: 4291–4303
- 85 Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust Sci*, 2012, 38: 215–282
- 86 Go K S, Son S R, Kim S D, et al. Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34: 1301–1309
- 87 Acharya B, Dutta A, Basu P. Chemical-looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in-process carbon dioxide capture. *Energy Fuels*, 2009, 23: 5077–5083
- 88 Gao W, Guo J, Wang P, et al. Production of ammonia via a chemical looping process based on metal imides as nitrogen carriers. *Nat Energy*, 2018, 3: 1067–1075
- 89 Newton M A, Knorpp A J, Pinar A B, et al. On the mechanism underlying the direct conversion of methane to methanol by copper hosted in zeolites; braiding Cu K-edge XANES and reactivity studies. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10090–10093
- 90 Tomkins P, Mansouri A, Bozbag S E, et al. Isothermal cyclic conversion of methane into methanol over copper-exchanged zeolite at low

temperature. *Angew Chem*, 2016, 128: 5557–5561

- 91 Kolganov A A, Gabrienko A A, Yashnik S A, et al. Nature of the surface intermediates formed from methane on Cu-ZSM-5 zeolite: A combined solid-state nuclear magnetic resonance and density functional theory study. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 6242–6252
- 92 Paolucci C, Khurana I, Parekh A A, et al. Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in NO_x selective catalytic reduction. *Science*, 2017, 357: 898–903

补充材料

表S1 含铜催化剂在选择性氧化甲烷制甲醇的文献汇总

表S2 铜分子筛中铜活性位点的配位结构和谱学指纹峰

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “铜交换分子筛催化甲烷选择性氧化制甲醇的研究进展”

Selective oxidation of methane to methanol over Cu-exchanged zeolites

Han Jiang¹, Chenyu Wei¹, Qiyuan Fang¹, Yan Gao^{1,2} & Le Xu^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

² Suzhou Laboratory, Suzhou 215100, China

* Corresponding author, E-mail: lexu@njtech.edu.cn

Methane, as the primary component of natural gas, is abundant in nature and considered a promising clean energy source. Efficient methods for methane utilization are crucial to achieve sustainable energy development. Currently, methane is typically converted into methanol based on steam reforming, a process that requires high temperature and pressure, leading to significant energy consumption, complex equipment, and economic and environmental challenges. Therefore, there is an increasing interest in developing direct methane conversion technologies that operate under milder conditions with high efficiency and product selectivity. Methane monooxygenase (MMO), a natural enzyme, catalyzes the oxidation of methane to methanol under mild conditions, offering a valuable model for the design of biomimetic catalysts. Inspired by the function of MMO, copper-exchanged zeolites have emerged as promising candidates for methane oxidation, owing to their tunable structures and the presence of highly active copper species. Copper-exchanged zeolites are believed to have significant potential for catalyzing methane selective oxidation to methanol. However, these zeolites face challenges in achieving both high selectivity and conversion in the methane-to-methanol oxidation process. This review focuses on the progress of copper-exchanged zeolites for the selective oxidation of methane to methanol.

Firstly, it discusses the rational design of methane oxidation catalysts, including precious metal catalysts, single-atom catalysts, and iron-exchanged zeolite catalysts. This section provides a detailed analysis of their respective advantages and optimization strategies. Special emphasis is placed on copper-exchanged zeolite catalysts, covering the role of different oxidants and the diversity of copper species structures.

Next, the review discusses the catalytic approaches in methane oxidation and their respective advantages. Chemical looping, by separating the oxidation and reduction steps, effectively reduces side reactions, ensuring high selectivity for methanol production. However, its complexity, particularly in terms of frequent gas switching, heating and cooling cycles, and catalyst reactivation, limits its large-scale industrial application. Future research should focus on enhancing the material's reactivity and optimizing the cycle time to improve process efficiency. In contrast, continuous catalytic oxidation offers a simpler operation and allows for the continuous conversion of methane at lower oxygen concentrations without the need for frequent changes in reaction conditions, leading to a higher methanol production rate. However, this method faces challenges related to the balance between catalytic activity and catalyst stability, especially in maintaining the efficient $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ cycle and preventing the over-oxidation of methanol.

The final section provides a detailed review of the reaction mechanisms of diverse copper species in selective methane oxidation reactions. Monocopper, binuclear and trinuclear copper species exhibit different levels of activity and stability during the oxidation process. Typically, binuclear and trinuclear copper species, due to their multinuclear structures, show higher catalytic activity and thermal stability. In contrast, monocopper species, although exhibiting relatively lower activity, can still participate in the reaction under specific confined environments through unique redox cycling mechanisms, demonstrating a certain degree of catalytic activity. Therefore, a deeper understanding and differentiation of the activity and stability of these copper species is crucial for designing more efficient and selective catalysts.

Copper-exchanged zeolites enable selective methane oxidation under mild conditions due to the synergistic effects of their unique pore structure and active sites. In these catalysts, copper typically exists in the forms of Cu^+ and Cu^{2+} , which can undergo redox cycles to facilitate the selective oxidation of methane to methanol. The geometry of the zeolite pore structure not only influences the dispersion of copper species but also dictates the diffusion and transformation pathways of reactants and intermediates. By optimizing copper concentration and its distribution within the zeolite framework, the activity and methanol selectivity of copper-exchanged zeolite catalysts can be significantly enhanced.

methane oxidation, C–H activation, copper-exchanged zeolite, methanol, active sites

doi: [10.1360/TB-2024-1014](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1014)