

高效催化剂在CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯中的应用与性能评价

吴再科 尚浩杰

陕西渭河彬州化工有限公司 陕西 咸阳 713500

摘要：本文探讨了CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯反应中的高效催化剂应用与性能评价，分析了反应原理、催化作用机制及类型，并详细介绍了贵金属、非贵金属、复合及负载型催化剂的制备方法。文章进一步讨论了催化剂的活性、选择性和稳定性等性能评价指标及评价方法。同时，考察了催化剂自身因素和反应工艺条件对性能的影响，并提出了催化剂筛选与性能优化的策略，为高效催化剂在草酸二甲酯合成中的实际应用提供了理论依据和技术支持。

关键词：高效催化剂；CO-甲醇-氧气合成；草酸二甲酯；催化性能评价

1 CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯的反应原理与催化剂作用机制

1.1 反应原理

CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯（DMO）是一个复杂的多步反应过程，其总化学反应方程式可表示为： $2\text{CO} + 2\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow (\text{COOCH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。从热力学角度分析，该反应为放热反应，在一定温度和压力条件下具有自发进行的趋势。反应的焓变（ ΔH ）为负值，说明反应过程释放热量，低温有利于反应的正向进行；熵变（ ΔS ）为负值，表明反应体系的混乱度降低，高压条件可促进反应正向进行以弥补熵减带来的不利影响。从动力学角度来看，该反应存在较高的活化能，需要催化剂降低反应的能量垒以加快反应速率。反应首先经历CO与甲醇在催化剂作用下的活化过程，形成中间产物，随后中间产物进一步反应生成草酸二甲酯。在反应过程中，可能会伴随一些副反应，如CO与甲醇反应生成碳酸二甲酯（DMC）、甲酸甲酯（MF）等，这些副反应的存在会降低草酸二甲酯的选择性，因此抑制副反应是提高反应效率的关键。

1.2 催化剂作用机制

催化剂在CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯反应中起着至关重要的作用，其作用机制主要包括对反应物的吸附与活化、中间产物的形成与转化以及产物的脱附等过程。第一，催化剂表面具有特定的活性中心，能够吸附CO、甲醇和氧气分子。不同的活性中心对不同反应物的吸附能力不同，例如贵金属催化剂中的Pd位点对CO具有较强的吸附能力，能够将CO分子活化，使其更容易参与反应。甲醇分子则可能通过羟基与催化剂表面的金属离子或氧物种相互作用而被活化，形成甲氧基等中间物种。氧气分子在催化

剂表面被活化后，可能形成活性氧物种，参与氧化反应过程。第二，在活性中心上，被活化的反应物分子发生相互作用，形成中间产物。例如，活化的CO与甲氧基可能结合形成甲氧羰基物种，两个甲氧羰基物种进一步偶联形成草酸二甲酯的前体，最终生成草酸二甲酯。催化剂的存在能够稳定中间产物，降低中间产物转化的活化能，促进反应向生成目标产物的方向进行^[1]。第三，生成的草酸二甲酯分子从催化剂表面脱附，释放出活性中心，以便继续参与后续的催化反应。催化剂表面的性质，如酸碱性、电子状态等，会影响产物的脱附能力，若产物脱附困难，可能会占据活性中心，导致催化剂失活。

2 用于合成草酸二甲酯的高效催化剂体系

2.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂如钯（Pd）、铂（Pt）等在CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯反应中表现出较高的催化活性。以钯基催化剂为例，钯具有独特的电子结构和优异的催化性能，能够有效地活化CO和甲醇分子。（1）结构特点：钯基催化剂通常以负载型形式存在，常见的载体有氧化铝（ Al_2O_3 ）、二氧化硅（ SiO_2 ）等。负载型钯催化剂中，钯纳米颗粒均匀分散在载体表面，形成高活性的催化位点。载体不仅能够提供较大的比表面积，有利于钯纳米颗粒的分散，还能与钯发生相互作用，调节钯的电子状态，从而影响催化性能。（2）制备方法：常用的制备方法有浸渍法、沉积沉淀法等。浸渍法是将载体浸渍在含有钯盐的溶液中，使钯盐吸附在载体表面，然后经过干燥、焙烧和还原等步骤得到钯基催化剂。沉积沉淀法则是通过控制溶液的pH值，使钯化合物在载体表面沉积，再经过后续处理得到催化剂。（3）作用机制：在反应中，钯原子能够吸附CO分子，使CO的碳氧键部分活

化。同时，钯与载体之间的相互作用可以促进甲醇的解离吸附，生成甲氧基。活化的CO与甲氧基在钯表面发生反应，生成草酸二甲酯。然而，贵金属催化剂存在成本较高的问题，限制了其大规模工业化应用。

2.2 非贵金属催化剂

为了降低成本，研究人员开发了一系列非贵金属催化剂用于CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯反应，其中铜（Cu）基催化剂是研究较为广泛的一类。（1）结构特点：铜基催化剂可以是纯铜催化剂，也可以是负载型铜催化剂。负载型铜催化剂常用的载体与钯基催化剂类似，如 Al_2O_3 、 SiO_2 等。铜在催化剂中可以以金属铜、氧化铜或铜的混合价态形式存在，不同价态的铜在反应中具有不同的催化作用。（2）制备方法：制备方法包括共沉淀法、溶胶-凝胶法等。共沉淀法是将铜盐和其他金属盐（如果需要添加助剂）混合溶液与沉淀剂同时加入，通过控制反应条件使铜和其他金属离子共同沉淀，然后经过洗涤、干燥、焙烧等步骤得到催化剂。溶胶-凝胶法则是通过金属醇盐的水解和缩聚反应形成溶胶，再经过凝胶化、干燥和焙烧等过程制备催化剂。（3）作用机制：铜基催化剂中，铜原子能够吸附和活化CO分子，同时促进甲醇的解离吸附。与贵金属催化剂相比，铜基催化剂的活性可能稍低，但通过优化催化剂的组成和结构，如添加助剂、调控铜的粒径等，可以显著提高其催化性能。例如，添加适量的锌（Zn）作为助剂，可以形成铜锌合金，改善铜的分散度和电子状态，提高催化剂的活性和选择性。

2.3 复合催化剂

复合催化剂是将两种或多种不同性质的催化剂组分进行复合，以发挥各组分的优势，提高催化性能。例如，将贵金属与非贵金属复合，或者将不同功能的催化剂进行组合。（1）结构特点：复合催化剂的结构较为复杂，可能形成核壳结构、异质结构等。以核壳结构为例，可以将一种金属纳米颗粒作为核，另一种金属或金属氧化物作为壳层包裹在核表面。这种结构能够调节催化剂表面的电子状态和化学性质，提高催化剂的稳定性和选择性^[2]。（2）制备方法：制备复合催化剂的方法有多种，如化学还原法、微乳液法等。化学还原法是通过选择合适的还原剂，在不同的反应条件下依次还原不同的金属离子，形成复合纳米颗粒。微乳液法则是利用微乳液作为微反应器，在微小的液滴中合成复合催化剂纳米颗粒，能够精确控制颗粒的大小和形貌。（3）作用机制：复合催化剂中不同组分之间存在协同作用。例如，贵金属与非贵金属复合时，贵金属可以活化CO分子，非贵金属可以促进甲醇的解离吸附，两者相互配合，提高

反应的整体效率。同时，复合结构还可以抑制催化剂的烧结和积碳，提高催化剂的稳定性。

3 催化剂性能评价指标与评价方法

3.1 性能评价指标

3.1.1 活性

活性是衡量催化剂性能的重要指标之一，通常用反应物的转化率或目标产物的生成速率来表示。在CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯的反应中，可以通过测定CO或甲醇的转化率来评价催化剂的活性。转化率越高，说明催化剂促进反应进行的能力越强。

3.1.2 选择性

选择性是指催化剂促使反应生成目标产物的能力，通常用目标产物的产率与反应物转化率的比值来表示。在合成草酸二甲酯的反应中，希望尽可能多地生成草酸二甲酯，减少副产物的生成。因此，选择性是评价催化剂性能的关键指标之一。

3.1.3 稳定性

稳定性是指催化剂在反应过程中保持其活性和选择性的能力。在实际工业生产中，催化剂需要长时间连续运行，因此稳定性至关重要。催化剂的稳定性可以通过考察其在一定时间内的活性变化情况来评价，活性变化越小，说明催化剂的稳定性越好。

3.2 性能评价方法

3.2.1 固定床反应器评价法

固定床反应器是一种常用的催化剂性能评价装置。将催化剂装入反应器中，通入反应物气体（CO、甲醇和氧气的混合气体），在一定温度、压力和空速条件下进行反应。通过分析反应前后气体的组成，可以计算出反应物的转化率、目标产物的选择性和产率等性能指标^[3]。

3.2.2 流动床反应器评价法

流动床反应器中催化剂颗粒处于流动状态，与反应物气体充分接触。该方法可以模拟实际工业生产中的流化床反应过程，能够考察催化剂在动态条件下的性能。通过在线分析反应产物的组成，实时监测催化剂的活性和选择性变化。

3.2.3 微观结构表征法

除了通过反应评价催化剂的性能外，还可以采用微观结构表征方法，如X射线衍射（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）等，对催化剂的晶体结构、形貌、粒径等微观结构进行表征。微观结构与催化剂的性能密切相关，通过微观结构表征可以深入了解催化剂的作用机制，为催化剂的优化提供依据。

4 影响催化剂性能的关键因素

4.1 催化剂自身因素

4.1.1 活性组分的种类和含量

不同活性组分对反应的活性和选择性有不同的影响。例如，贵金属催化剂通常具有较高的活性，但选择性可能因活性组分的不同而有所差异。活性组分的含量也会影响催化剂的性能，含量过低可能导致活性位点不足，活性较低；含量过高则可能导致活性组分团聚，降低催化剂的分散度和活性。

4.1.2 载体的性质

载体的比表面积、孔结构、表面酸性等性质对催化剂的性能有重要影响。较大的比表面积可以提供更多的活性位点，有利于反应物分子的吸附和反应；合适的孔结构可以促进反应物和产物的扩散，提高反应效率；表面酸性可以影响反应物分子的吸附和活化方式，从而影响催化剂的选择性。

4.1.3 催化剂的制备方法

不同的制备方法会导致催化剂的微观结构和性能存在差异。例如，浸渍法制备的催化剂活性组分可能分布不均匀，而溶胶-凝胶法制备的催化剂具有较高的分散度和均匀性。因此，选择合适的制备方法对于获得高性能的催化剂至关重要。

4.2 反应工艺条件

4.2.1 反应温度

反应温度对催化剂的活性和选择性有显著影响。一般来说，升高温度可以加快反应速率，提高反应物的转化率，但同时可能会促进副反应的发生，降低目标产物的选择性。因此，需要选择合适的反应温度，以实现高活性和高选择性的平衡^[4]。

4.2.2 反应压力

反应压力也会影响反应的平衡和速率。增加压力有利于气体反应物的浓缩，提高反应物分子之间的碰撞几率，从而促进反应的进行。但对于某些反应，过高的压力可能会导致催化剂的活性降低或设备成本增加，因此需要综合考虑选择合适的反应压力。

4.2.3 反应物配比

反应物配比直接影响反应的进行方向和产物的分布。在CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯的反应中，合适的CO、甲醇和氧气的配比可以提高草酸二甲酯的选择性和产率。如果配比不当，可能会导致反应物过剩或副产物增多，降低反应效率。

5 高效催化剂的筛选与性能优化

5.1 催化剂的筛选

催化剂的筛选是一个系统而复杂的过程，通常采用

实验设计和高通量筛选相结合的方法。首先，根据反应原理和催化剂作用机制，选择具有潜在应用价值的催化剂类型和组成。然后，设计一系列实验，考察不同催化剂在不同反应条件下的性能。通过对分析实验结果，筛选出活性高、选择性好、稳定性强的催化剂候选体系。

5.2 催化剂的性能优化

5.2.1 活性组分改性

通过对活性组分进行改性，可以调整其电子结构和化学性质，提高催化剂的活性和选择性。例如，对贵金属催化剂进行合金化处理，可以改变其d电子轨道结构，增强对反应物分子的吸附和活化能力；对非贵金属催化剂进行掺杂处理，可以引入其他元素，改善催化剂的表面性质和催化性能。

5.2.2 载体优化

优化载体的性质可以提高催化剂的整体性能。可以通过选择合适的载体材料、调整载体的制备工艺等方法来改善载体的比表面积、孔结构和表面酸性等性质。例如，采用纳米技术制备载体，可以获得具有高比表面积和独特孔结构的载体，为活性组分提供更多的附着位点，提高催化剂的活性。

5.2.3 反应工艺条件优化

根据催化剂的性能特点，优化反应工艺条件可以进一步提高催化剂的性能。通过实验研究反应温度、压力、反应物配比等因素对催化剂性能的影响，建立反应工艺条件与催化剂性能之间的关系模型。利用该模型，可以确定最佳的反应工艺条件，实现催化剂性能的最大化。

结束语

综上所述，高效催化剂的研发与应用对于提升CO-甲醇-氧气合成草酸二甲酯的反应效率和产物选择性具有重要意义。未来，通过更深入的催化剂作用机制研究和性能优化策略的实施，有望进一步提高催化剂的性能，推动该反应过程的工业化应用进程。同时，也需关注催化剂的可持续性和环境友好性，以实现绿色化学的可持续发展目标。

参考文献

- [1] 伦国栋,严伟琦,周静红,等.铜催化草酸二甲酯加氢副产物1,2-丙二醇生成机理的DFT研究[J].燃料化学学报(中英文),2024,52(04):553-564.
- [2] 刘飞飞,刘岗,霍浪浪,等.草酸二甲酯酸值测定方法的讨论与优化[J].石油化工应用,2023,42(10):99-101.
- [3] 唐蜜,刘少华,周红生,等.二氧化碳加氢合成甲醇催化剂研究进展[J].精细与专用化学品,2024,32(9):14-18.
- [4] 孙玉同,李新.新型催化剂在化工生产中的应用及性能优化研究[J].石油石化物资采购,2023(10):98-100.