

研究论文

CuRu 双金属改性 ZSM-5 催化甲烷直接氧化制甲醇研究

安胜欣^{1,2,3}, 孔娜¹, 赵帅博¹, 周杰⁴, 李勇¹, 徐康¹

摘要 甲烷作为低碳清洁能源,其高效利用对保障能源安全、助力“双碳”目标实现意义重大。温和条件下甲烷直接转化制甲醇是能源催化领域的研究热点,然而,单金属催化剂存在对甲烷的 C—H 键活化难、甲醇产率低等问题。通过离子交换法制备了 CuRu 双金属改性 H-ZSM-5 催化剂,系统探究了金属负载量、负载顺序,以及反应条件对甲烷制甲醇性能的影响。结果表明,同时负载的 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂性能最优,在 70℃、反应 30 min、0.75 mol·L⁻¹ H₂O₂、3 MPa CH₄ 条件下甲醇收率可达 38633.95 μmol·gcat⁻¹·h⁻¹,优于同类单金属催化剂。表征结果显示,Cu、Ru 在载体上高度分散,通过电子协同作用增强了催化剂对甲烷分子的吸附与活化能力,从而提升了催化性能,为温和条件下甲烷高效转化的双金属沸石催化剂设计开发提供了理论支撑。

关键词 甲烷;直接氧化;甲醇;双金属催化剂;协同催化

能源结构的清洁化转型是应对气候变化、保障能源安全的战略核心,以甲烷为主要成分的天然气与煤层气作为低碳燃料,其高效清洁利用对于“双碳”目标的实现至关重要。然而,两者面临共同挑战:传统直接燃烧方式能量利用效率低^[1];主要成分甲烷因低密度、低沸点的特性,在开采、运输和存储过程中容易发生泄漏。甲烷温室效应潜能值是 CO₂ 的 28 倍^[2],泄漏或直排既造成能源损失,又加剧生态环境的压力。因此,将甲烷直接转化为化学品,是实现其高效利用、同时控制温室气体排放的有效路径。

在众多的转化方向中,将甲烷直接氧化为甲醇引

起了研究者的广泛关注。甲醇既是优质清洁燃料,也是合成烯烃、芳烃等大宗化学品的重要化工平台分子^[3],但该过程存在核心科学难题:甲烷分子 C—H 键具有高度稳定(解离能 434 kJ·mol⁻¹),而目标产物甲醇的化学活性更高,容易发生过度氧化^[4]。传统甲烷制甲醇工艺采用间接法(经合成气路线),反应线路冗长、能耗巨大,不符合绿色化学和低碳经济的要求^[5-6]。因此,开发温和条件下甲烷直接氧化制备甲醇(direct methane to methanol, DMTM)技术成为学术和工业界共同追求的目标。

受自然界甲烷转化为甲醇生物酶催化体系的启发,以沸石(ZSM-5、MOR、SBA)为载体的 Cu 催化剂引起了广泛的关注。Tang 等^[7]制备了原子级分散的 Cu₁/ZSM-5 催化剂,70℃、反应 30 min 的条件下 C1 含氧化合物产率达 12000 μmol·gcat⁻¹·h⁻¹。Jin 等^[8]开发了一种 Cu_xO_y 和 Cu—OH 共存的 Cu-ZSM-5 催

1. 安徽理工大学化工与爆破学院,淮南 232001

2. 合肥综合性国家科学中心能源研究院,合肥 230001

3. 深部煤炭安全开采与环境保护全国重点实验室,淮南 232001

4. 安徽理工大学安全工程学院,淮南 232001

收稿日期:2025-11-19;修回日期:2026-01-16

基金项目:合肥综合性国家科学中心能源研究院项目(21KZS219)

作者简介:安胜欣,副教授,研究方向为低浓度甲烷制备液体燃料,电子信箱:shxan@aust.edu.cn

引用格式:安胜欣,孔娜,赵帅博,等. CuRu 双金属改性 ZSM-5 催化甲烷直接氧化制甲醇研究[J]. 科技导报, 2026, 44(8): 106-114;

doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2025.11.00065

化剂, 70℃、反应 30 min 时甲醇收率为 $15975.73 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。然而, 单一 Cu 活性中心的催化性能不尽如人意, 甲醇产率存在明显瓶颈。引入第二金属构建双活性中心、通过电子效应调变 Cu 位点性质, 是公认有效的策略。相关研究表明, 在 Cu 基沸石催化剂中引入过渡金属 Co、Ce、Zn 等构建双金属催化体系, 在一定程度上提升了甲醇收率^[9]。相比较于过渡金属, 贵金属对于 C—H 活化能力更为优异。在 Pd、Pt、Rh 等常规贵金属中, Ru 凭借其对于 C—H 键独特的活化能力以及成本优势脱颖而出^[10]。Xie 等^[11]将 Ru 引入 Cu-ex-MOR 催化剂, 气相体系甲醇收率提升至 $157.36 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Bai 等^[10]制备了 Ru_{0.85}Cu_{0.15}NLs/SiO₂-300 催化剂, 50℃ 液相反应体系中含氧化物的产量为 $3241.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。虽然 CuRu 双金属催化体系可行, 但 CuRu 双金属改性沸石催化剂对于液相体系甲烷制甲醇的研究较少, 对于两者如何通过协同作用提升甲烷吸附与活化能力, 以及具体的反应路径, 尚缺乏系统深入的研究。

本研究以 H-ZSM-5 为载体, 采用离子交换同时负载策略, 制备 Cu/Ru-ZSM-5 双金属催化剂, 研究液相体系中催化甲烷制甲醇的性能, 结合 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、甲烷程序升温脱附 (methane temperature-programmed desorption, CH₄-TPD)、电感耦合等离子体发射光谱 (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES) 和电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 等表征手段, 揭示 Cu、Ru 协同效应, 提出合理的反应路径, 为高效甲烷转化双金属催化剂的设计提供理论支撑与实验指导。

1 实验部分

1.1 材料和设备

1.1.1 材料与试剂

H-ZSM-5 (Si/Al=27), 天津南化催化剂有限公司; 三水硝酸铜 (分析纯)、三氯化钌 (钌含量 20 质量分数)、甲醇 (分析纯, 99.5%)、过氧化氢 ($AR \geq 30$ 质量分数), 上海阿拉丁试剂公司。

1.1.2 主要仪器和设备

气相色谱仪 (GC5190 Plus), 安徽谱仪仪器有限公司; MSI 智能型机械搅拌反应釜 (MSI100-P5-T3-SS1-SV-R), 安徽科幕仪器有限公司; X 射线衍射光谱 (XRD, SmartLab SE), 日本理学公司; 扫描电子显微镜 (SEM, TESCAN MIRA LMS), 捷克 TESCAN 公司; 透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-F200), 日本电子株式会社; 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES, Agilent 5110 OES), 美国安捷伦公司; X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha 光谱仪), 美国赛默飞世尔科技公司; CH₄-程序升温脱附 (CH₄-TPD, Microtrac BELCat II 化学吸附分析仪), 日本 Microtrac MRB 公司。

1.2 催化剂的制备方法

1.2.1 H-ZSM-5 载体的预处理

为消除吸附水、有机模板剂以及分子筛孔内残留杂质, 取适量的 H-ZSM-5 分子筛放入马弗炉中, 500℃ 空气气氛下煅烧 4 h。冷却后放入玻璃干燥皿中备用。

1.2.2 Cu/Ru-ZSM-5 催化剂的制备

采用离子交换法制备, 催化剂制备流程如图 1 所示: 先将 2 g 预处理后的 H-ZSM-5 分散到 100 mL 去离子水中制成悬浊液; 取适量 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶于 20 mL 去离子水得到金属前驱体的水溶液 (pH 值约为 3.0~4.0), 用蠕动泵以 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率将其滴入悬浊液中, 搅拌老化过夜, 抽滤, 用去离子水洗涤至中性, 60℃ 干燥 4 h, 空气气氛下 500℃ 煅烧 4 h, 制得催化剂 Cu-ZSM-5。Ru-ZSM-5 制备仅替换金属前驱体溶液为三氯化钌水溶液。双金属 Cu/Ru-ZSM-5 制备除了前驱体溶液制备不同以外, 其他步骤与 Cu-ZSM-5 制备步骤相同, 在 Cu/Ru-ZSM-5 催化剂的制

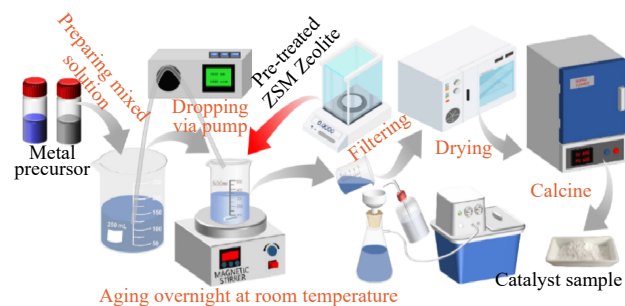


图 1 催化剂制备流程

备中,同时负载组将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 RuCl_3 混合制备前驱体溶液,分步负载组进行 2 次离子交换过程。

1.3 催化剂的性能评价

催化剂性能评估流程如图 2 所示。甲烷催化氧化制备甲醇的反应在 100 mL 磁力搅拌高压反应釜进行:将 20 mg 催化剂分散于 40 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 溶液中,密封后用 99.9% CH_4 气体吹扫 3 次后加压至 3 MPa。将反应釜置于操作台,调节转速为 800 rpm,按 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至目标并维持设定时间。反应结束后,立即停止搅拌,将反应釜放置于冰水混合物中快速冷却至 10°C 以下。液相产物经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后,用气相色谱仪(GC-FID)测定液相中甲醇含量。

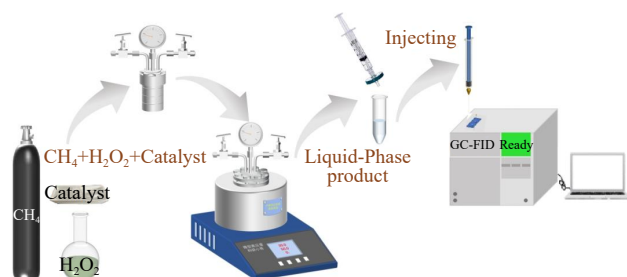


图 2 催化剂性能评估流程

以甲醇收率作为评价催化性能的指标。采用外标法计算甲醇产率,甲醇产率的计算公式如下

$$Y = \frac{S_1 \times C \times V}{S_2 \times T \times M_{\text{cat}}}$$

式中, Y 为甲醇收率 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), T 为反应时间 (h), M_{cat} 为催化剂质量 (g), S_1 为待测样品峰面积, S_2 为外标物峰面积, V 为反应后溶液体积 (L), C 为外标物浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

1.4 催化剂的表征

通过 XRD 分析催化剂晶相结构,以 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$) 为辐射源, $2\theta=5^\circ \sim 60^\circ$ 范围扫描样品,工作电压 40 kV、电流 40 mA,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 、步长 0.02° ;通过 SEM、TEM 分析催化剂形貌及活性分散情况,观察前将样品分散在乙醇中超声 30 min,取少量分散液滴加于微栅铜网完成制备;采用 ICP-OES 测定催化剂活性组分实际负载量;以 $\text{Al-K}\alpha$ (1486.6 eV) 辐射为激发光源进行 XPS 分析,数据在 Advantage 软件处理;Microtrac BELCat II 化学吸附分析仪进行 CH_4 -TPD 分析;EPR 检测甲烷直接氧化制甲醇反应溶液中的自由基,以 5,5'-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为捕获剂。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征分析

2.1.1 形貌与晶型结构分析

利用 SEM 对载体负载前后形貌进行分析,结果见图 3,图 3(a)~(c)、图 3(d)~(f)分别为负载前、后催化剂在不同放大倍数下 SEM 图。由图可知,负载后的 1Cu-ZSM-5 催化剂仍保持着 H-ZSM-5 载体规整的六面体结构,负载前后表观形貌未发生明显变化。此外,在载体表面未发现明显 Cu 颗粒或团簇,说明 Cu 物种均匀分散在催化剂表面。

采用高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)对双金属 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂微观结构及金属分布状态进行分析,结果如图 4。

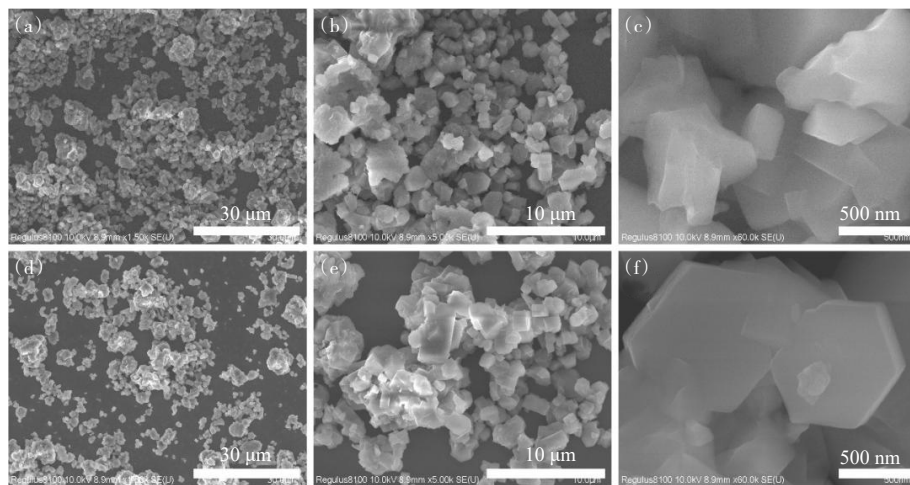


图 3 H-ZSM-5 负载 Cu 前后 SEM 图

Cu 与 Ru 元素在 ZSM-5 载体上分布均匀, 未观察到明显的金属团聚或者颗粒, 且图 4(c) 显示 ZSM-5 载

体晶格结构完整, 未检测到 CuO 或 RuO₂ 的晶格条纹, 进一步证实金属物种以高度分散形式存在。

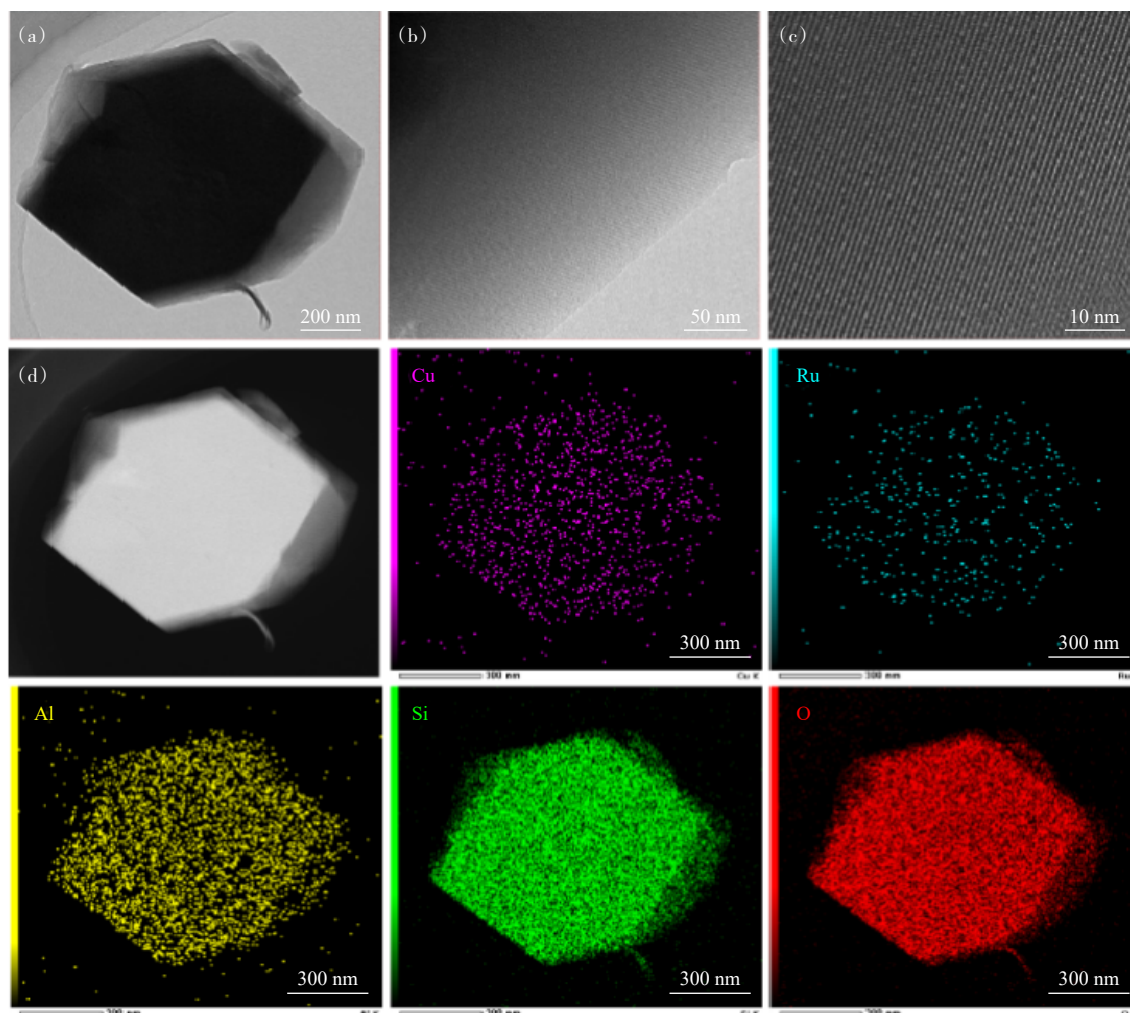


图 4 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂的 STEM/STEM-EDS 图像

采用 X 射线衍射对 1Cu-ZSM-5、0.05Ru-ZSM-5 和 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 3 种催化剂以及载体 H-ZSM-5 晶体结构进行表征, 结果如图 5。3 种催化剂的衍射

峰位置与载体 H-ZSM-5 基本一致, 说明金属的引入未对载体晶型结构造成明显影响。此外, XRD 图谱显示未检测到 CuO 和 RuO₂ 的衍射峰, 可归因于金属物种在催化剂表面以高度分散形式存在, 结晶度低, 这与 STEM 检测的结果一致。

2.1.2 催化剂活性组分负载量分析

采用 ICP-OES 对 1Cu/xRu-ZSM-5 系列催化剂金属实际负载量进行检测分析, x 为前驱体溶液中 Ru 元素占载体 H-ZSM-5 质量百分比, H-ZSM-5 和 1Cu-ZSM-5 作对照, 结果见表 1。所有催化剂的 Cu 实际负载量均低于理论负载量(0.66 质量分数), 1Cu/0.05Ru-ZSM-5、1Cu/0.1Ru-ZSM-5、1Cu-ZSM-5

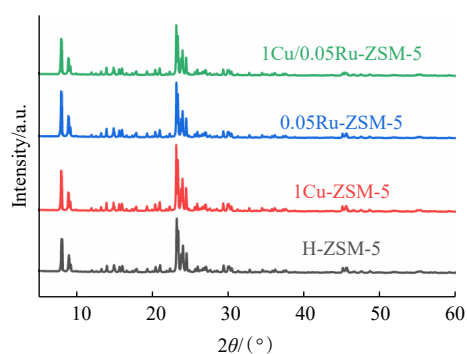


图 5 催化剂 X 射线衍射图谱

表 1 1Cu/yRu-ZSM-5 系列催化剂实际金属负载量

Samples	Cu/%	Ru/%
H-ZSM-5	—	—
1Cu-ZSM-5	0.57	—
1Cu/0.05Ru-ZSM-5	0.64	0.002
1Cu/0.1Ru-ZSM-5	0.62	0.004
1Cu/0.5Ru-ZSM-5	0.33	0.042

实际负载量与理论值的偏差,属于可接受的偏差范围。较高的负载量可能会形成较多 Cu—Ru 键或 Cu—O—Ru 键,从而有利于甲烷 C—H 键活化提高其催化性能,这与性能测试实验结果一致。在 1Cu/0.5Ru-ZSM-5 中 Cu 负载量为 0.33%,说明当 Ru 含量增加到一定量时,部分 Cu 的活性位点被占用,从而影响催化性能,性能测试中证实 1Cu/0.5Ru-ZSM-5 催化剂上甲醇产率明显降低。

2.1.3 催化剂的电子结构分析

通过 XPS 分析 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 中 Cu、Ru 物种的电子结构并探究其构效关系,结果见图 6。由图 6(a)、(b)可知,Cu 2p_{3/2} 谱区中,在 932.0、933.2 eV 有 2 个特征峰,分别对应于 Cu₂O 和 CuO 2 类铜物种^[9,12],其中,CuO 占比 80.92%,Cu₂O 占比 19.08%,表明 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂上 Cu 主要以 Cu²⁺(CuO)形式存在,Cu²⁺是甲烷活化与甲醇生成的主要活性位点^[13]。图 6(c)中 Ru 3p 谱区中在 463.2 eV 呈现特征峰,对应于正价态 Ru^{δ+}(0<δ<4)物种^[14],Ru 作为典型的氧化还原金属,Ru^{δ+}能够通过提供电子或促进电子回馈,增强 Cu 位点的氧化还原活性。结合性能测试结果,可合理地推测 Cu 与 Ru 共同负载时,铜-钌间的协同作用有助于增强催化剂对甲烷 C—H 键的活化能力,进一步促进甲醇生成^[10]。

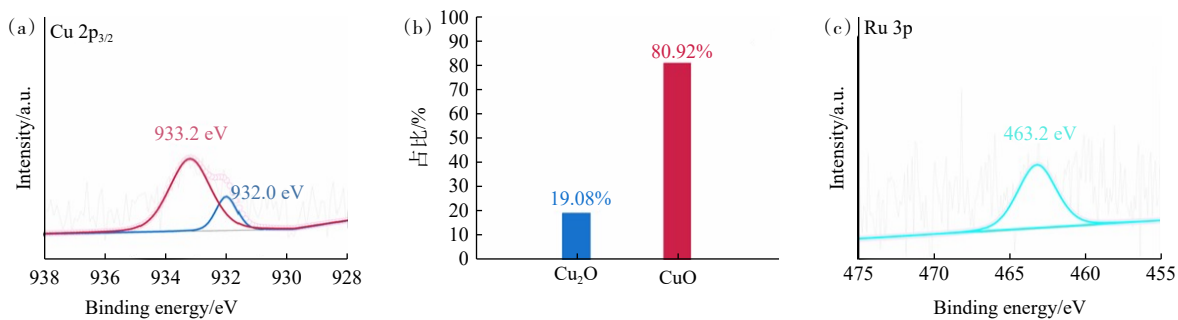


图 6 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂 XPS 图谱

2.1.4 催化剂的甲烷吸附分析

催化剂对甲烷的吸附行为影响到其催化性能,探究了甲烷在 H-ZSM-5、1Cu-ZSM-5、1Cu/0.05Ru-ZSM-5 3 种催化剂对甲烷的吸附行为,结果见图 7。H-ZSM-5 载体几乎没有解析峰,0.05Ru-ZSM-5 催化剂的解析峰比较尖锐,1Cu-ZSM-5 和 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂的解析峰比较平缓,说明在液相体系

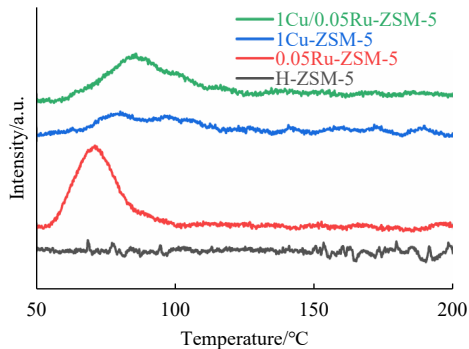


图 7 主要催化剂的 CH₄-TPD 结果

中,H-ZSM-5 载体对甲烷几乎不吸附,Cu、Ru 元素存在增强了甲烷在催化剂上的吸附行为。与 1Cu-ZSM-5 相比,1Cu/0.05Ru-ZSM-5 表现出更大的甲烷解析峰面积,而甲烷吸附强度没有明显变化,说明金属 Ru 的引入增强了甲烷的吸附量,进而提升催化性能。Ru/ZSM-5 解析峰面积大、脱附温度低,说明其对甲烷吸附容量高但吸附强度弱,导致甲烷与催化剂活性位点无法充分接触并发生 C—H 键活化。性能测试结果证实 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂的甲醇收率明显高于 1Cu-ZSM-5 和 0.05Ru-ZSM-5 催化剂,说明 Cu—Ru 协同作用通过促进甲烷吸附量,提高了催化性能。

2.2 催化性能评估

2.2.1 金属用量对甲烷制甲醇性能的影响

通过调控 Cu 前体盐用量制备了系列 Cu-ZSM-5 催化剂,当 Cu(NO₃)₂·3H₂O 用量为 0.01、0.05、0.1、

0.2 g 时,所得催化剂分别命名为 0.2Cu-ZSM-5、1Cu-ZSM-5、2Cu-ZSM-5、4Cu-ZSM-5。取上述催化剂 20 mg,分散于 40 mL 0.5 mol·L⁻¹ H₂O₂ 溶液中,在 70℃ 下反应 30 min,测试对甲烷的催化性能,结果见图 8(a)。由图 8(a)可知,未负载金属的 H-ZSM-5 甲醇收率为 2867.25 μmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹,随着 Cu 前驱体用量的增加,甲醇收率先增加后降低,1Cu-ZSM-5 中甲醇收率为 30111.89 μmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹,在 2Cu-ZSM-5 时甲醇收率最大,但与 1Cu-ZSM-5 相比,前驱体用量增加的一倍情况下,催化性能仅提升 0.97%,故优选 0.05 g 作为 Cu 前驱体用量,所对应催化剂 1Cu-ZSM-5 中 Cu 理论负载量(质量分数)为 0.66%,ICP 测试实际负载量为 0.57%。

引入 Ru 制备系列 1Cu/xRu-ZSM-5 催化剂,其中 x 为前驱体溶液中 Ru 元素占载体 H-ZSM-5 质量百分比,分别为 0.01%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%,所制得催化剂分别命名为 1Cu/0.05Ru-ZSM-5、1Cu/0.1Ru-ZSM-5、1Cu/0.3Ru-ZSM-5、1Cu/0.5Ru-ZSM-5。取上述催化剂 20 mg,分散于 40 mL 0.5 mol·L⁻¹ H₂O₂ 溶液中,70℃ 反应 30 min,测试其对甲烷的催化性能,结果见图 8(b)。由图 8(b)可知,随着 Ru 用量的增加,甲醇的收率先增加后降低,在 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 中甲醇收率达到最高 35973.35 μmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹,与 1Cu-ZSM-5 相比提升约 20%,结合 CH₄-TPD、XPS 测试结果,可知双金属催化剂中 Cu 是主要的活性中心,Ru 通过增强催化剂对甲烷吸附能力以及电子供给效应优化 Cu²⁺的氧化还原性能,提升其催化性能。在 Cu/ZSM-5 和 Cu/Ru-ZSM-5 催化体系中,Cu 与

Ru 均存在最优负载量。对于 Cu/ZSM-5 体系,较低的 Cu 负载有利于 Cu⁺在 ZSM-5 分子筛骨架上高度分散,从而形成高活性物种;而过量 Cu 则易发生团聚,不仅堵塞分子筛孔道,还会引发甲烷的过度氧化,导致目标产物甲醇选择性下降^[15-16]。对于在 Cu/Ru-ZSM-5 双金属体系中,Ru 过量亦带来双重不利效应:一方面,ICP-OES 定量分析证实,Ru 含量升高会抑制 Cu 的有效负载,从而导致表面可参与 C-H 键活化的铜活性位点下降;另一方面,会促进 H₂O₂ 非选择性分解,加剧甲烷及中间产物的深度氧化,最终导致甲醇收率明显下降^[10]。

2.2.2 工艺条件优化

1) 金属负载顺序对催化性能的影响。由于 ZSM-5 载体锚定金属容量有限,受到空间位阻和电荷效应的影响,金属离子交换先后顺序会影响其催化性能,按照 1.2.2 小节方法制备了 3 种不同的催化剂,先 Cu 后 Ru 记作 0.05Ru-1Cu-ZSM-5、先 Ru 后 Cu 记作 1Cu-0.05Ru-ZSM-5-1、同时负载 Cu 和 Ru 为 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂,按 1.3 小节方法进行性能测试,结果见图 9。由图 9 可知,与分步改性的 0.05Ru-1Cu-ZSM-5 和 1Cu-0.05Ru-ZSM-5-1 催化剂相比,同时负载的 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂甲醇收率最高,达 35936.35 μmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹,相较于分步负载催化剂,双金属同时负载更有利于双金属 d 轨道重叠,形成更多的 Cu-Ru 协同位点,增强电子相互作用。同时负载 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 作为后续工艺优化催化剂。

2) 反应温度、时间对催化性能的影响。在其他

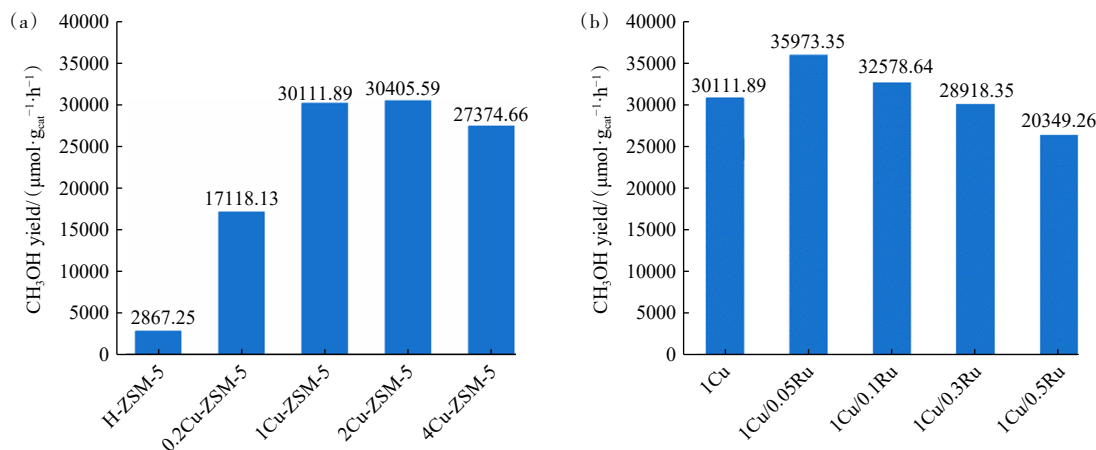


图8 金属添加量对催化性能的影响

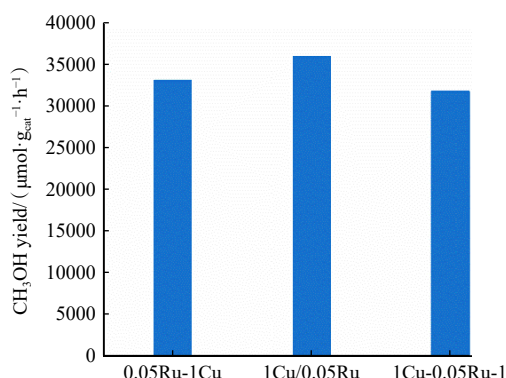


图9 Cu-Ru 负载顺序对催化性能的影响

参数不变的条件下(20 mg 1Cu-0.05Ru-ZSM-5 催化剂、3 MPa CH₄、40 mL 0.5 mol·L⁻¹ H₂O₂ 溶液, 反应时间 0.5 h), 考察了不同反应温度 50、70、90、110℃ 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 对甲烷催化制甲醇性能的影响, 结果见图 10(a)。可以看出, 当温度从 50℃ 升至 70℃ 时, CH₃OH 产率从 13556.63 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 快速提升至 35936.35 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 提升幅度高达 165%。随着反应温度进一步提高, 甲醇产率下降。在 110℃ 时, 甲醇产率为 12819.28 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 仅为最高产率的

35.67%。产率降低是由于甲醇在高温条件下被进一步氧化成二氧化碳或其他副产物^[8], 优选 70℃ 为最适反应温度。在其他参数不变的条件下(20 mg 催化剂、3 MPa CH₄、40 mL 0.5 mol·L⁻¹ H₂O₂ 溶液, 反应温度 70℃), 研究了不同反应时间 15、30、45、60、90 min 下 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 对甲烷催化制备甲醇性能的影响, 结果如图 10(b)所示。随着反应时间的延长, 催化性能先提高后降低, 在反应时间为 15 min 时, 甲醇产率达到 25768.67 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 在 30 min 时达到最高 35936.35 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 随着反应时间进一步延长, 甲醇收率持续下降, 这一现象归因于反应过程中副反应加剧。由于反应体系中 H₂O₂ 为过量存在^[17], 随着反应的进行, 催化剂活性位点不断与 H₂O₂ 作用, 生成大量的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。在反应初期, $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{CH}_3$ 反应生成甲醇, 反应路径以甲醇的生成为主。然而, 随着反应时间延长, $\cdot\text{OH}$ 浓度逐渐升高, 过量 $\cdot\text{OH}$ 可进一步氧化液相中甲醇, 生成甲醛(HCHO)、甲酸(HCOOH)等副产物, 或完全氧化生成 CO₂, 引起甲醇收率下降。因此, 选用 30 min 作为最适反应时间。

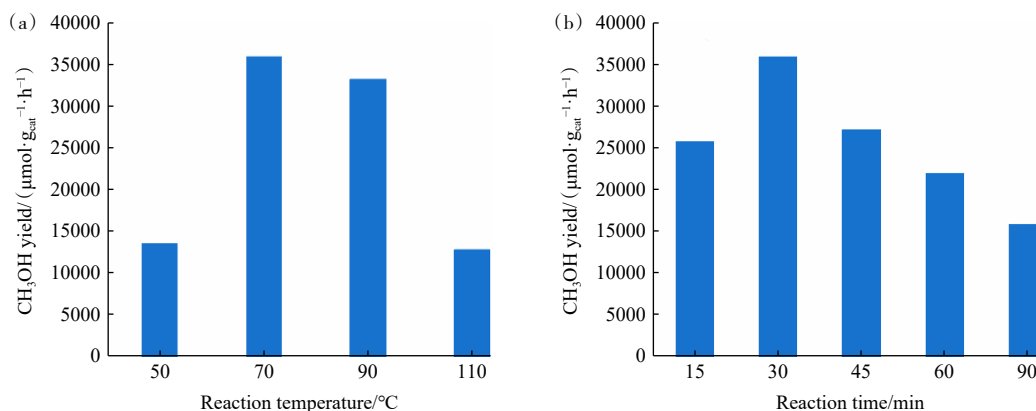


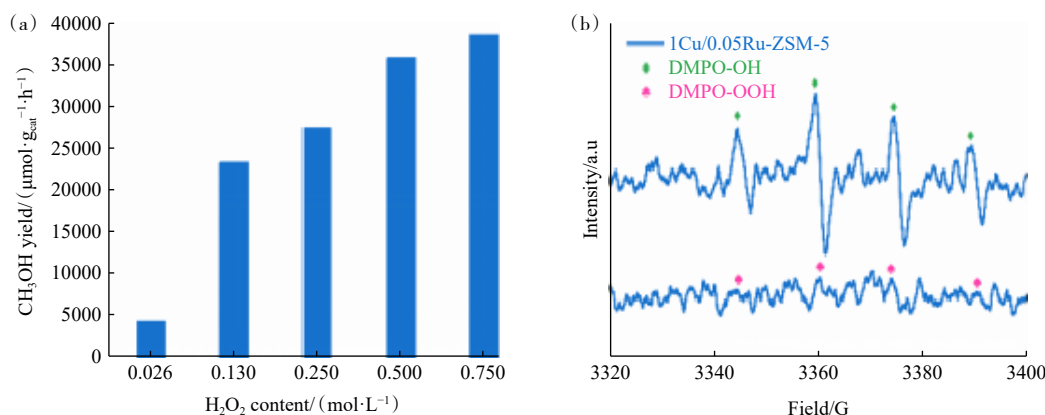
图10 反应温度和反应时间对催化性能的影响

3) H₂O₂ 浓度对催化性能的影响。在其他参数不变的条件下(20 mg 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化剂、3 MPa CH₄、反应时间 30 min), 考察了反应体系中 H₂O₂ 浓度对甲烷催化制甲醇性能的影响, 结果见图 11。如图 11(a)所示, 随着 H₂O₂ 浓度的增加, 甲醇产率也随之提高, 反应体系中 H₂O₂ 用量与甲醇产率之间展示出明显的正向关系, 表明 H₂O₂ 在甲烷氧化反应中的重要作用, 直接影响甲烷活化和甲醇产率。EPR 结果(图 11(b))显示, 在甲烷直接氧化制甲醇反应过程中,

H₂O₂ 能够在催化剂作用下分解生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OOH}$, $\cdot\text{OH}$ 为主, $\cdot\text{OH}$ 使甲烷 C—H 键更容易被活化, 但 $\cdot\text{OH}$ 过量易引起甲醇进一步氧化引起副反应的发生^[15], 在 0.75 mol·L⁻¹ 甲醇收率最优为 38633.95 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2.3 催化反应机理

基于催化性能测试数据, 并结合表征结果, 提出 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 催化甲烷直接氧化制甲醇合理反应机理如下: H₂O₂ 在 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 协同位点分解为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OOH}$, 以 $\cdot\text{OH}$ 为主(EPR 证实), 同时甲烷

图 11 H₂O₂ 用量对催化性能影响以及 EPR 测试结果

吸附在铜活性位点(XPS 结果证实), Ru 增强了其吸附能力(CH₄-TPD 证实甲烷吸附量提升), 两者系协同促进 C—H 键极化, 生成吸附态的*CH₄ 物种, 吸附态*CH₄ 物种在·OH 的攻击下 C—H 键断裂生成·CH₃, ·CH₃ 与·OH 的结合生成 CH₃OH(图 12)。

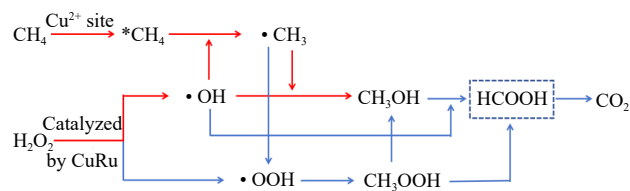


图 12 催化反应路径

3 结论

1) 采用离子交换法制备 CuRu-ZSM-5 催化剂, 系统探究了金属负载顺序、反应温度、反应时间以及过氧化氢浓度对反应性能的影响, 同时负载的最优催化剂在 70℃、0.75 mol·L⁻¹ 浓度的 H₂O₂、3 MPa CH₄ 条件下反应 30 min, 甲醇收率达 38633.95 μmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, 实现了温和条件下的高效转化。

2) 表征结果证实, Cu、Ru 高度分散于 ZSM-5 载体, Cu²⁺ 与 Ru^{δ+} 通过电子转移效应增强甲烷吸附与 C—H 活化能力, 进而提升催化性能。

3) 提出了 CuRu-ZSM-5 催化甲烷直接氧化制甲醇的机理: H₂O₂ 在催化剂作用下分解生成·OH, 甲烷在 Cu—Ru 位点被活化形成吸附态*CH₄, 在·OH 攻击下形成·CH₃, ·CH₃ 与·OH 结合生成甲醇。

4) 为温和条件下甲烷高效转化提供了新型双金

属催化剂设计思路, 未来可进一步优化金属配比与载体结构, 提升催化剂稳定性与工业适用性。

参考文献(References)

- [1] Salahudeen N, Rasheed A A, Babalola A, et al. Review on technologies for conversion of natural gas to methanol[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 108: 104845.
- [2] Yang Z X, Hussain M Z, Marín P, et al. Enrichment of low concentration methane: An overview of ventilation air methane[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(12): 6397–6413.
- [3] Blumberg T, Lee Y D, Morosuk T, et al. Exergoenvironmental analysis of methanol production by steam reforming and autothermal reforming of natural gas[J]. *Energy*, 2019, 181: 1273–1284.
- [4] Liu H, Kang L L, Wang H, et al. Ru single-atom catalyst anchored on sulfated zirconia for direct methane conversion to methanol[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 46: 64–71.
- [5] Liu Y T, Deng D H, Bao X H. Catalysis for selected C1 chemistry[J]. *Chem*, 2020, 6(10): 2497–2514.
- [6] Luk H T, Mondelli C, Ferré D C, et al. Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(5): 1358–1426.
- [7] Tang X, Wang L, Yang B, et al. Direct oxidation of methane to oxygenates on supported single Cu atom catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119827.
- [8] Jin J T, Li W Z, Zhang L L, et al. Cu_xO_y nanoparticles and Cu—OH motif decorated ZSM-5 for selective methane oxidation to methyl oxygenates[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 645: 964–973.
- [9] Shpiro E S, Grünert W, Joyner R W, et al. Nature, distribu-

- tion and reactivity of copper species in over-exchanged Cu-ZSM-5 catalysts: An XPS/XAES study[J]. *Catalysis Letters*, 1994, 24(1): 159–169.
- [10] Bai S X, Yao Q, Xu Y, et al. Strong synergy in a lichen-like RuCu nanosheet boosts the direct methane oxidation to methanol[J]. *Nano Energy*, 2020, 71: 104566.
- [11] Xie X L, Li C, Lu Z H, et al. Noble metal modified copper-exchanged mordenite zeolite (Cu-ex-MOR) catalysts for catalyzing the methane efficient gas-phase synthesis methanol[J]. *Energy*, 2024, 300: 131595.
- [12] Corma A, Palomares A, Márquez F. Determining the nature of the active sites of Cu-beta zeolites for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by using a coupled reaction-XAES/XPS study[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 170(1): 132–139.
- [13] Woertink J S, Smeets P J, Groothaert M H, et al. A $[\text{Cu}_2\text{O}]_2$ -core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol[J]. *PNAS*, 2009, 106(45): 18908–18913.
- [14] Wu Y J, Zhang H P, Yan Y. High efficiency of phenol oxidation in a structured fixed bed over Cu-ZSM-5/PSSF prepared by ion-exchanged method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122466.
- [15] Yu T, Li Z, Lin L, et al. Highly selective oxidation of methane into methanol over Cu-promoted monomeric Fe/ZSM-5[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(11): 6684–6691.
- [16] Zhou Y L, Wei F F, Qi H F, et al. Peripheral-nitrogen effects on the RuI centre for highly efficient propane dehydrogenation[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(12): 1145–1156.
- [17] An S X, Zhao S B, Jin J T, et al. Direct oxidation of methane to methanol over copper and zinc synergistic co-modified H-ZSM-5 catalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2025, 574: 114863.

Research on the direct oxidation of methane to methanol catalyzed by CuRu bimetallic-modified ZSM-5

AN Shengxin^{1,2,3}, KONG Na¹, ZHAO Shuaibo¹, ZHOU Jie⁴, LI Yong¹, XU Kang¹

1. School of Chemical Blasting and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

2. Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei 230001, China

3. State Key Laboratory of Deep Coal Safety Mining and Environmental Protection, Huainan 232001, China

4. School of Safety Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

Abstract Methane, as a low-carbon and clean energy source, plays a crucial role in ensuring energy security and advancing the realization of the "dual carbon" objectives. The direct catalytic conversion of methane to methanol under mild conditions has emerged as a key research focus in the field of energy catalysis. However, conventional single-metal catalysts often face challenges such as inefficient activation of the methane C—H bond and limited methanol yield. In this work, a Cu—Ru bimetallic modified H-ZSM-5 catalyst was synthesized via an ion exchange method. The influence of metal loading amount, loading sequence, and reaction parameters on catalytic performance was systematically evaluated. Results demonstrate that the co-loaded 1Cu/0.05Ru-ZSM-5 catalyst exhibits optimal activity, achieving a methanol yield of $38633.95 \mu\text{mol} \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ at 70°C within 30 minutes using $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, 3 MPa CH_4 , outperforming analogous single-metal catalysts. Characterization analyses reveal that Cu and Ru species are highly dispersed on the zeolite support, with electronic interactions between the two metals enhancing the adsorption and activation of methane molecules, thus contributing to improved catalytic efficiency. This research provides valuable theoretical perspectives for the rational design and development of bimetallic zeolite catalysts, which can facilitate efficient methane conversion under mild reaction conditions.

Keywords methane; direct oxidation; methanol; bimetallic catalyst; synergistic catalysis ●



(责任编辑 王微)