

文章编号: 0253-2409(2013)02-0223-05

## MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂上二甲醚低温氧化高选择性制备甲酸甲酯

刘广波<sup>1,2</sup>, 张清德<sup>1</sup>, 韩怡卓<sup>1</sup>, 椿范立<sup>1,3</sup>, 谭猗生<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 日本国立富山大学 应用化学系, 日本 富山 930-8555)

**摘要:** 定向设计并制备了多功能 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂, 在常压连续流动固定床反应器上实现了二甲醚低温氧化高选择性制备甲酸甲酯的过程。考察了机械混合法、共沉淀法及沉淀浸渍法等不同制备方法对催化剂性能的影响。在沉淀浸渍法制备的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂上, 常压、160 °C 反应条件下, 甲酸甲酯选择性达 94.1%, DME 转化率也达到了 33.9%, 并且产物中无 CO<sub>x</sub> 生成。采用 NH<sub>3</sub>-TPD、CO<sub>2</sub>-TPD 及 H<sub>2</sub>-TPR 对催化剂进行了表征, 结果表明, 表面酸性、碱性及氧化性的不同是造成催化剂反应性能差异的原因。另外, 通过采用 XRD、Raman 及 TEM 对催化剂结构进行表征发现, 晶粒粒径及金属氧化物 MoO<sub>3</sub> 的存在状态等结构的差异是造成催化剂活性不同的主要原因。较小晶粒的催化剂和表面存在的低聚态 MoO<sub>3</sub> 是致使催化剂活性提高的主要原因。

**关键词:** 二甲醚; 低温; 选择氧化; 甲酸甲酯; 氧化锡; 氧化钼

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## Low-temperature oxidation of dimethyl ether to methyl formate with high selectivity over MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalysts

LIU Guang-bo<sup>1,2</sup>, ZHANG Qing-de<sup>1</sup>, HAN Yi-zhuo<sup>1</sup>, TSUBAKI Noritatsu<sup>1,3</sup>, TAN Yi-sheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Department of Applied Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan)

**Abstract:** Low-temperature oxidation of dimethyl ether (DME) to methyl formate (MF) with high selectivity was realized in a continuous flow fixed-bed reactor over the multifunctional MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalysts designed and prepared intentionally. The effect of the preparation methods including mechanical mixing, co-precipitation and co-precipitation-impregnation on the catalyst activity was investigated. The results showed that the selectivity to MF reaches 94.1% at 160 °C over the catalyst prepared by co-precipitation-impregnation, with DME conversion of 33.9% and absence of CO<sub>x</sub> in the products. The results of NH<sub>3</sub>-TPD, CO<sub>2</sub>-TPD and H<sub>2</sub>-TPR characterizations indicated that the catalysts prepared by various methods are also obviously different in the surface acidic, alkaline and redox properties. The results of Raman, XRD and TEM revealed that MoO<sub>3</sub> structure and particle sizes have a significant influence on the catalyst activity; small particle size and oligomeric MoO<sub>3</sub> may be responsible for the high activity of the MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalysts from co-precipitation-impregnation in the selective oxidation of DME to MF at low temperature.

**Key words:** dimethyl ether; low-temperature; selective oxidation; methyl formate; MoO<sub>3</sub>; SnO<sub>2</sub>

二甲醚(CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, DME)是一种优良的清洁燃料,同时也是一种用途十分广泛的化工原料。以二甲醚为原料定向制备高附加值下游产品的研究正在引起研究者的关注<sup>[1]</sup>。由于DME分子的结构比较稳定,目前,关于活化DME分子并制备下游产品的研究大多是在250 °C以上<sup>[2-5]</sup>,此时DME氧化通常不可避免的会产生CO<sub>x</sub>。实现低温下活化DME分子,使其高选择性定向转化并抑制CO<sub>x</sub>的生成是目前研究DME氧化反应的难点之一。

近年来,关于二甲醚低温氧化方面的工作得到了较多的关注和研究。Liu等<sup>[6]</sup>在227~277 °C,在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>和SnO<sub>2</sub>负载的MoO<sub>x</sub>催化剂上得到了高选择性的甲醛(80%~98%)。另外,黄秀敏等<sup>[7]</sup>在低温下(240~320 °C),在负载的VO<sub>x</sub>及MoO<sub>x</sub>两类催化剂上也得到了高选择性的甲醛,且VO<sub>x</sub>比MoO<sub>x</sub>所需反应温度低。300 °C时,VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上DME转化率可以达到20%,甲醛选择性可达70%。Ai<sup>[8]</sup>研究了较低温度下,在SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>和

收稿日期: 2012-10-14; 修回日期: 2012-12-24。

基金项目: 国家自然科学基金(20903114, 20773154); 山西省自然科学基金(2010011015-1); 科技部自主研究课题(2010BWZ001); 中国科学院山西煤炭化学研究所青年人才基金(2011SQNRC15)。

联系作者: 谭猗生。Tel: 0351-4044287; Fax: 0351-4044287; E-mail: tan@sxicc.ac.cn。

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

SnO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> 催化剂上实现了甲醛的二聚制备甲酸甲酯的反应。因此,作者首先进行二甲醚氧化得到甲醛,然后甲醛进一步发生二聚反应,实现低温下二甲醚高选择性制备甲酸甲酯。

在对二甲醚分子活化及氧化认识的基础上,定向设计并制备了具有酸、碱及氧化还原活性的多功能 Mo-Sn 催化剂,实现了 DME 低温氧化高选择性制备 MF 的突破。作者认为,催化剂的酸碱性主要是由两性金属氧化物 SnO<sub>2</sub> 提供的,不同制备方法获得的催化剂,在结构上存在着较大差异,应是导致催化剂酸碱性有较大不同的原因。

本实验采用三种不同的制备方法得到相同 Mo/Sn 比的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂,并在连续流动固定床反应器上进行了二甲醚氧化制备甲酸甲酯的反应。通过对催化剂进行一系列表面性质和体相结构的表征,深入探讨了表面性质对产物分布的影响以及制备方法对催化剂结构造成的差异。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用不同方法制备 MoO<sub>3</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 物质的量比为 1:1 的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂。机械混合法:称取计算量的 MoO<sub>3</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 固体粉末,于玛瑙研钵中混合研磨至 60 目以下,将粉末压片成型,然后破碎至 20~40 目,得到催化剂;沉淀浸渍法:称取一定质量的 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶于适量的去离子水中,然后用合适浓度的氨水于设定温度下并流沉淀,保持 pH 值在 8 左右,得到白色沉淀,而后过滤、洗涤至中性,最后将所得沉淀加入到已知浓度的钼酸铵溶液中,在 80 °C 下旋转蒸干,置于 120 °C 烘箱中干燥 10 h 后在马弗炉中进行两步程序升温焙烧,制得催化剂;共沉淀法:称取一定质量的 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶于水中,然后按化学计量比称取适量的钼酸铵溶于水中,于设定温度下并流共沉淀,得到白色悬浊液,然后将所得悬浊液于 80 °C 旋转蒸干,于 120 °C 干燥 10 h,300 °C 焙烧 5 h,然后在 500 °C 焙烧 8 h 后得到催化剂。

### 1.2 催化剂的评价

二甲醚氧化反应在常压连续流动固定床反应装置上进行。催化剂(20~40 目)装填量为 5 mL,同时用相同体积的细瓷环(20~40 目)进行稀释,防止反应剧烈放热致使催化剂快速失活。反应前催化剂在氧气气氛下活化 2 h,原料气中 DME 和氧气的物质的量比为 1,尾气流量用皂膜流量计进行测量。反应产物采用三台色谱进行分析:有机含氧化合物

采用 GC-4000(北京东西分析仪器有限公司)色谱柱为 3 m(Porapak T 填料)、TCD 检测器和 GC-9A(日本岛津公司)色谱柱为 PEG-20M(30 m × 0.32 mm),FID 检测器;同时在安装了 TDX-01 的 GC-4000 色谱(北京东西分析仪器有限公司)上分析永久性气体 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>x</sub>。

### 1.3 催化剂的表征

氨气程序升温脱附实验(NH<sub>3</sub>-TPD):称取 0.1 g 催化剂放入试样管中,在氩气气氛下以 5 °C/min 升至 500 °C,恒温 2 h,然后降温至 100 °C,脉冲法向系统内注入过量 NH<sub>3</sub>,然后吹扫 3 h 除去物理吸附的 NH<sub>3</sub>,最后以 5 °C/min 的速率程序升温脱附至 500 °C,采用热导检测器记录数据。

二氧化碳程序升温脱附实验(CO<sub>2</sub>-TPD):称取 0.1 g 催化剂放入试样管中,在氩气气氛下以 5 °C/min 升至 500 °C,恒温 2 h,然后降温至 30 °C,脉冲法向系统内注入过量 CO<sub>2</sub>,然后吹扫 3 h 除去物理吸附的 CO<sub>2</sub>,最后以 5 °C/min 的速率程序升温脱附至 600 °C,采用热导检测器记录数据。

催化剂 Raman 表征在法国 JY 公司 LABRAM-HR800 型拉曼光谱仪进行,激发波长 514.5 nm,光斑直径约 10 μm,催化剂上的激光功率小于 1 mW,背散射配置,100~1 110 cm<sup>-1</sup>扫描。

X 射线衍射(XRD)测试是在 Bruker Advanced X-Ray Solution/D8 型 XRD 仪上进行的。Cu Kα 射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA。

程序升温还原实验(H<sub>2</sub>-TPR):取 0.1 g 催化剂放入试管中,在氩气气氛下以 5 °C/min 升至 500 °C,恒温 2 h,然后降至 30 °C,将气体切换为含 10% H<sub>2</sub> 的氢氩混合气,然后以 5 °C/min 的速率程序升温至 700 °C,脱水后使用热导检测器记录数据。

透射电子显微镜(TEM)表征是在日本 JEOL 公司生产的 JEM-1011 电镜上进行的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二甲醚氧化反应评价

表 1 为不同方法制备的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂上 DME 氧化反应。由表 1 可知,160 °C 时 DME 在 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂上发生氧化反应,并有不同程度的转化,产物中无 CO<sub>x</sub> 生成。机械混合制备的催化剂上主要产物是甲醇,甲酸甲酯(MF)的选择性为 18.7%。在共沉淀法制备的催化剂上 MF 的选择性为 72.7%,副产物主要是甲醛和甲醇;在沉淀浸渍法制备的催化剂上 MF 的选择性达到了 94.1%,副

产物主要是甲醛和甲缩醛, DME 的转化率最高。

表 1 二甲醚在不同方法制备的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂上的氧化反应

Table 1 Catalytic oxidation of DME over the MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalysts prepared from different methods

Preparation method	DME conversion <i>x</i> /%	Selectivity <i>s</i> /%						
		CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	FA <sup>a</sup>	methanol	MF <sup>b</sup>	DMM <sup>c</sup>
Mechanic mixture	13.5	0.0	0.0	0.0	8.1	73.2	18.7	0.0
Co-precipitation	10.8	0.0	0.0	0.0	16.0	9.6	72.7	1.7
Co-precipitation-impregnation	33.9	0.0	0.0	0.0	3.2	0.7	94.1	2.1

reaction conditions: 160 °C, atmospheric pressure, DME:O<sub>2</sub> = 1:1, GHSV = 480 h<sup>-1</sup>; catalysts: MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (MoO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> = 1:1)

a: FA=HCHO, b: MF=HCOOCH<sub>3</sub>, c: DMM=(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

## 2.2 催化剂的表面酸性、氧化性和碱性表征

图 1 为不同方法制备催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图。由图 1 可知,共沉淀法和沉淀浸渍法制备的催化剂有两个 NH<sub>3</sub> 的脱附峰,并且峰面积也各不相同,说明催化剂表面存在强弱不同的两个酸中心,并且酸量也各有差异。而机械混合法制备的催化剂没有出现 NH<sub>3</sub> 脱附峰,说明催化剂表面酸性较弱。由此可知,由于制备方法的不同,导致了催化剂表面的酸性有较大的差异。从酸性强度来看,共沉淀法制备的催化剂酸性最强,沉淀浸渍法制备催化剂次之,机械混合法制备催化剂最弱。从酸性位数量来看,沉淀浸渍法制备的催化剂表面酸量最多,共沉淀法制备催化剂次之,机械混合法制备催化剂表面酸量最少。

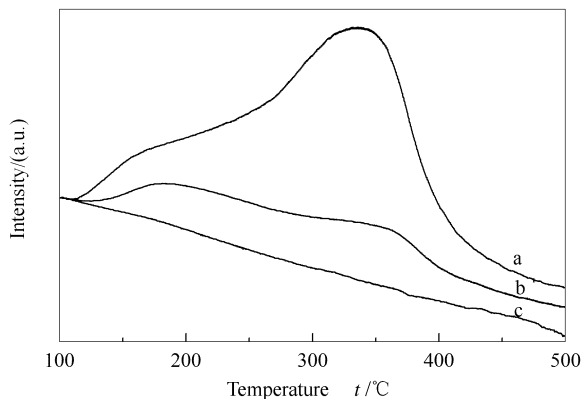


图 1 不同方法制备催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线  
Figure 1 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of catalysts prepared for different methods

a: co-precipitation-impregnation;  
b: co-precipitation; c: mechanical mixture

图 2 为对不同方法制备的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱图。由图 2 可知,不同方法制备的催化剂只出现了一个 CO<sub>2</sub> 的脱附峰,但是峰面积明显不同。这说明催化剂表面都表现出了较弱的碱性,而碱量的多少则随着制备方法的不同而发生变化。沉淀浸渍法制备的催化剂具有最多的碱量,共沉淀法制备催化剂次之,机械混合法制备催化剂表面碱

量最少。由于催化剂的碱性位是甲醛二聚所需的活性位,这就解释了沉淀浸渍法制备催化剂比共沉淀法制备催化剂获得的甲酸甲酯选择性高的原因。

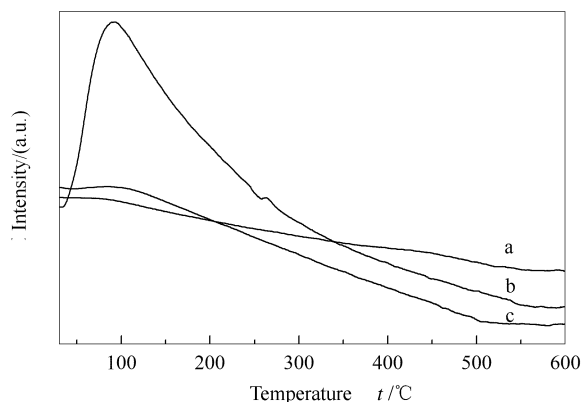


图 2 不同方法制备催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 曲线  
Figure 2 CO<sub>2</sub>-TPD profiles of catalysts prepared for different methods

a: mechanical mixture;  
b: co-precipitation-impregnation; c: co-precipitation

图 3 为不同方法制备催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图。由图 3 可知,共沉淀法制备的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂与沉淀浸渍法制备的催化剂相比,催化剂的低温还原峰向高温移动,高温还原峰向低温移动。氧化物 SnO<sub>2</sub> 则在较低的温度下就已经开始被还原,表现出最强的氧化还原能力,共沉淀法制备的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂要比沉淀浸渍法制备的催化剂难还原,这同时也表现出两种催化剂具有不同的氧化性能。

对于 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图,330 ~ 350 °C 的峰为表面 MoO<sub>x</sub> 的还原峰<sup>[9]</sup>。由此可知,共沉淀法和沉淀浸渍法制备出的催化剂表面 MoO<sub>3</sub> 的存在状态是不同的。

在二甲醚氧化制备甲酸甲酯的反应中,催化剂表面的酸性和氧化性是活化二甲醚分子所需要的活性位,适量的碱性是反应进一步生成甲酸甲酯的活性位。不同制备方法获得的催化剂,在结构上可能存在着很大差别,导致了催化剂的表面性质有明显

差异。在催化剂表面酸性和氧化性的作用下,一个  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  分子可以分解生成两个  $\text{CH}_3\text{O}$  基团,其中一个来自于 DME 分子本身,另外一个是在催化剂的晶格氧的作用下生成的<sup>[10]</sup>。 $\text{CH}_3\text{O}$  进一步氧化生成甲醛,甲醛在碱性位上发生二聚生成甲酸甲酯。因此,DME 的转化主要是由酸性和氧化性决定的,而 MF 的选择性则主要是由酸性、氧化性和碱性三者的共同作用决定的。由此可知,DME 在不同催化剂上氧化产物的不同,主要是由催化剂表面酸性活性位、氧化活性位及碱性活性位不同的相互作用引起的。不同方法制备的  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$  催化剂在结构上有着很大的差异。这可能是催化剂表现出不同表面性质和催化性能的主要原因。

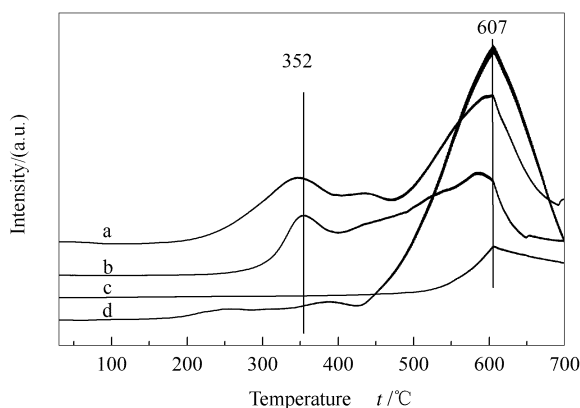


图3 不同方法制备催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图  
Figure 3  $\text{H}_2$ -TPR profiles of catalysts prepared for different methods

a: co-precipitation-impregnation;  
b: co-precipitation; c:  $\text{MoO}_3$ ; d:  $\text{SnO}_2$

表2 不同方法制备的  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$  催化剂的表面织构性质和体相组成

Table 2 Surface textile properties and the composition of the  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$  catalysts prepared from different methods

Preparation method	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Composition w/% (ICP-AES)	
		Mo	Sn
Mechanic mixture	15.5	32.54	38.19
Co-precipitation	19.5	33.39	37.57
Co-precipitation-impregnation	9.1	33.14	35.90

### 2.3 催化剂的组成和表面织构表征

表2为不同方法制备催化剂的表面织构和体相组成分析。由表2可知,三种催化剂的  $\text{MoO}_3$  和  $\text{SnO}_2$  组成基本都保持在物质的量比为1。但催化剂的比表面积各不相同,共沉淀制备的催化剂表现出最大的比表面积,机械混合次之,沉淀浸渍法制备的

催化剂比表面积最小。表明催化剂的比表面积不是影响催化剂活性的主要原因。

### 2.4 催化剂的 Raman 光谱表征

图4为不同方法制备催化剂的 Raman 谱图。

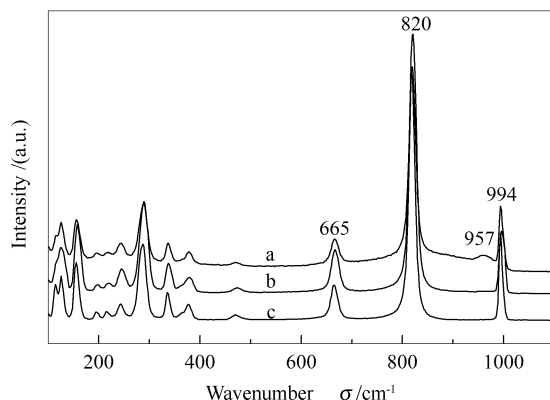


图4 不同方法制备催化剂的 Raman 谱图  
Figure 4 Raman spectra of catalysts prepared for different methods

a: co-precipitation-impregnation;  
b: co-precipitation; c: mechanical mixture

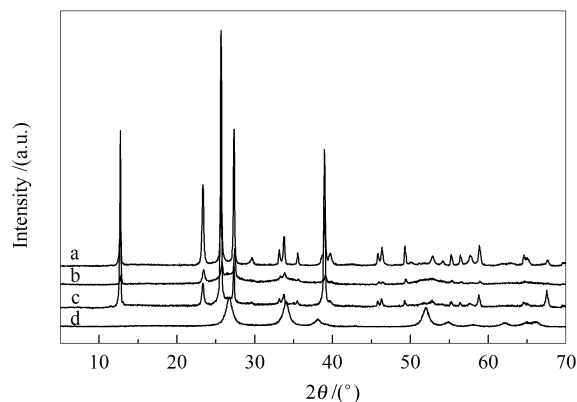


图5 不同方法制备的催化剂 XRD 谱图  
Figure 5 XRD patterns of catalysts prepared for different methods

a:  $\text{MoO}_3$ ; b: co-precipitation-impregnation;  
c: co-precipitation; d:  $\text{SnO}_2$

由图4可知,三种催化剂都表现出较完整的  $\text{MoO}_3$  谱图,图4中没有发现  $\text{SnO}_2$  的峰。晶体的  $\text{MoO}_3$  主要是通过末端的  $\text{Mo}=\text{O}$  在  $994\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动识别的, $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  的桥式键是在  $820$  和  $665\text{ cm}^{-1}$  处,而  $957\text{ cm}^{-1}$  处为表面低聚态的  $\text{MoO}_3$  的  $\text{Mo}=\text{O}$ <sup>[11]</sup>。由此可知,机械混合制备的催化剂中  $\text{MoO}_3$  主要是以晶体的形式存在;共沉淀制备的催化剂中, $\text{MoO}_3$  也主要是以晶体的状态存在;而沉淀浸渍法制备的催化剂表面  $\text{MoO}_3$  在以晶体状态存在的同时,也有一定量低聚态的  $\text{MoO}_3$  存在,这个结果

与 H<sub>2</sub>-TPR 的表征结果较为一致。催化剂表面 MoO<sub>3</sub> 存在状态的不同,影响了催化剂的表面性质。

## 2.5 催化剂的体相结构表征

图5为不同方法制备催化剂的XRD谱图。由图5可知,沉淀浸渍法制备的催化剂表现出较为完整的 MoO<sub>3</sub> 结构;而共沉淀法制备的催化剂表现出有异于 MoO<sub>3</sub> 结构的晶体结构,在 12.5°、25°及 38°处衍射峰强度明显增强。这可能是由于 MoO<sub>3</sub> 与 SnO<sub>2</sub> 的相互作用导致催化剂的 MoO<sub>3</sub> 的一些晶面选择性生长。通过与标准卡片比对,可能是由于 MoO<sub>3</sub> 沿着 (020) 晶面的长大引起的。共沉淀法制

备的 MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂与沉淀浸渍法制备的催化剂相比,峰强度比较高,FWHM 较窄,表明共沉淀法得到的催化剂结晶程度较好,晶粒粒径较大。

图6为共沉淀法和沉淀浸渍法制备催化剂的TEM照片。由图6可知,沉淀浸渍法制备的催化剂的粒径要明显小于共沉淀制备的催化剂粒径。这也与XRD的结果是一致的。

催化剂的体相表征结果表明,催化剂制备方法的不同导致催化剂体相结构有着较大的差异,导致催化剂表面化学性质的不同,粒径及金属氧化物 MoO<sub>3</sub> 存在状态的差异决定了催化剂活性的不同。

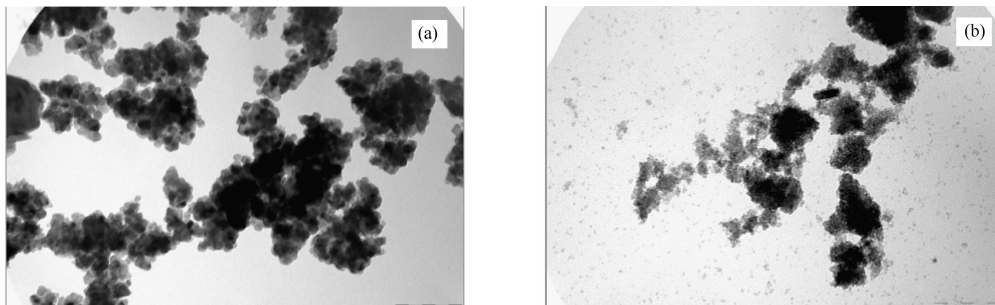


图6 不同方法制备的催化剂的TEM照片

Figure 6 TEM images of catalysts prepared by different methods

(a): co-precipitation; (b): co-precipitation-impregnation

## 3 结论

在沉淀浸渍法制备的钼锡氧化物催化剂上实现了低温下(160℃)二甲醚催化氧化制备甲酸甲酯的过程,甲酸甲酯的选择性达94.1%,并且没有CO<sub>x</sub>生成。不同制备方法明显影响了催化剂的表面性质

和体相结构。催化剂晶粒粒径及金属氧化物 MoO<sub>3</sub> 存在状态的差异是造成催化剂活性不同的因素。较小粒径的催化剂和表面存在的低聚态 MoO<sub>3</sub> 是催化剂活性提高的主要原因。

## 参考文献

- [1] WANG D, HAN Y, TAN Y, TSUBAKI N. Effect of H<sub>2</sub>O on Cu-based catalyst in one-step slurry phase dimethyl ether synthesis[J]. Fuel Process Technol, 2009, **90**(3): 446-451.
- [2] SAN X, ZHANG Y, SHEN W, TSUBAKI N. New synthesis method of ethanol from dimethyl ether with a synergic effect between zeolite and metallic catalyst[J]. Energy Fuels, 2009, **23**(5): 2843-2844.
- [3] LIU G, ZHANG Q, HAN Y, TAN Y. Direct oxidation of dimethyl ether to ethanol over WO<sub>3</sub>/HZSM-5 catalysts[J]. Catal Commun, 2012, **26**: 173-177.
- [4] HIROSHI Y, KENJI A, ATSUSHI M, KAORU F. Oxidation dimerization of dimethyl ether with solid catalysts[J]. Appl Catal, 1989, **53**(1): L5-L9.
- [5] ZHANG Q, TAN Y, YANG C, HAN Y. MnCl<sub>2</sub> modified H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane[J]. J Mol Catal A, 2007, **236**(1/2): 149-155.
- [6] LIU H, CHEUNG P, IGLESIA E. Structure and support effects on the selective oxidation of dimethyl ether to formaldehyde catalyzed by MoO<sub>x</sub> domains[J]. J Catal, 2003, **217**(1): 222-232.
- [7] 黄秀敏,徐奕德,申文杰. 负载型 MoO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub> 催化剂上二甲醚选择氧化制甲醛的反应[J]. 催化学报, 2004, **25**(4): 267-271. HUANG Xiu-min, XU Yi-de, SHEN Wen-jie. Selective oxidation of dimethyl ether to formaldehyde over supported MoO<sub>x</sub> and VO<sub>x</sub> catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, **25**(4): 267-271.
- [8] AI M. Dimerization of formaldehyde to methyl formate on SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> catalysts[J]. Appl Catal, 1984, **9**(3): 371-377.
- [9] GONCALVES F, MEDEITOS P, EON J, APPEL L. Active sites for ethanol oxidation over SnO<sub>2</sub>-supported molybdenum oxides[J]. Appl Catal A, 2000, **193**(1/2): 195-202.
- [10] CHEUNG P, LIU H, IGLESIA E. Kinetics and mechanism of dimethyl ether oxidation to formaldehyde on supported molybdenum oxides domains[J]. J Phys Chem B, 2004, **108**(48): 18650-18658.
- [11] HERRMANN J M, VILLAIN F, APPEL L. Characterization of Mo-Sn-O system by means of Raman spectroscopy and electrical conductivity measurements[J]. Appl Catal A, 2003, **240**(1/2): 177-182.