

综述

多相催化氧化伯醇制备羧酸的研究进展

薛飞¹, 刘梦力¹, 廖敏², 李臻^{1*}, 夏春谷^{1*}, 王金棒^{3*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 江西省烟草公司赣州市公司, 江西 赣州 341000; 3. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001)

摘要: 伯醇催化氧化制羧酸是有机合成中极为重要的转化过程, 具有广泛的应用前景。对于多相催化体系, 高效催化剂的制备一直是研究的热点和难点。该文对近年来涉及多相催化氧化伯醇制备羧酸的文献进行了全面的梳理。从单金属及其氧化物和双金属及其氧化物基催化剂, 以及是否采用载体等角度系统评估了伯醇氧化多相催化剂的发展现状和趋势; 介绍了杂多酸催化和绿色催化的研究进展; 展望了多相催化在工业应用中的发展前景和挑战。

关键词: 伯醇; 催化氧化; 多相催化; 羧酸; 金属催化剂; 金属氧化物催化剂

中图分类号: TQ426; TQ225 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 07-1393-11

Research progress on preparation of carboxylic acids from heterogeneous catalytic oxidation of primary alcohols

XUE Fei¹, LIU Mengli¹, LIAO Min², LI Zhen^{1*}, XIA Chungu^{1*}, WANG Jinbang^{3*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China; 2. Ganzhou Branch of Jiangxi Tobacco Corporation, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3. Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: The catalytic oxidation of primary alcohols to carboxylic acids is an extremely important transformation process in organic synthesis, with a wide range of application scenarios. For heterogeneous catalytic oxidation systems, the preparation of efficient catalysts has always been a hot and difficult research topic. Here, a comprehensive review of recent literature on the preparation of carboxylic acids through heterogeneous catalytic oxidation of primary alcohols was presented. The development status and trends of heterogeneous catalysts for the oxidation of primary alcohols were systematically reviewed in terms of single metals and their oxides as well as bimetals and their oxides with or without support. The research progress on heteropoly acid catalysis and green catalysis was then introduced. Finally, the prospects and challenges of heterogeneous catalysis in industrial applications were discussed.

Key words: primary alcohols; catalytic oxidation; heterogeneous catalysis; carboxylic acids; metal catalysts; metal oxide catalysts

含有羧基 (—COOH) 官能团的羧酸化合物化学性质活泼, 不仅在有机合成中作为重要的中间体, 还在药物化学、农药合成、涂料工业等领域用途广泛。例如: 药物领域中的非甾体类抗炎药、抗生素以及抗癌药物中都包含—COOH, 这使羧酸的制备

方法受到人们的关注。醇类化合物结构多样且来源广泛, 将其直接氧化制羧酸, 具有底物范围广、过程高效的优势。高效地将伯醇选择性地氧化为羧酸是有机合成中最重要和最具挑战性的课题之一^[1]。

传统上, 醇类化合物可通过化学计量的氧化剂

收稿日期: 2023-08-21; 定用日期: 2023-09-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230696

基金项目: 国家烟草专卖局、中国烟草总公司首席科学家创新专项项目 (602022CK0550)

作者简介: 薛飞 (1987—), 男, 助理研究员, E-mail: xuefei@licp.cas.cn. 联系人: 李臻 (1973—), 女, 研究员, 博士生导师, E-mail: zhenli@licp.cas.cn; 夏春谷 (1963—), 男, 研究员, 博士生导师, E-mail: cgxia@licp.cas.cn; 王金棒 (1987—), 男, 高级工程师, E-mail: wangjinbangok@126.com.

(如高锰酸钾、铬酸盐等)氧化来制备羧酸,但该过程会产生对环境有害的金属废弃物,这对小规模的实验室合成影响不大,但当扩大反应规模时,就会成为严峻的问题^[2]。而由于绿色环保的优势,以 O₂、空气、双氧水等为氧化剂的催化体系以及脱氢催化氧化体系得到了快速的发展,已成为该领域的研究热点。虽然醇类氧化方面的综述较多^[3],然而关于伯醇多相催化氧化制羧酸的综述鲜见系统报道。

鉴于此,本文从单金属、双金属活性组分及是否有载体的角度,系统阐述伯醇氧化所用多相催化剂的发展现状和趋势,展望多相催化技术工业化应用的发展前景和挑战,为醇类多相催化氧化制羧酸的发展提供参考。

1 单金属及其氧化物基催化剂

金属纳米粒子的催化性质与其几何结构和电子结构密切相关。通过对金属纳米粒子的尺寸、形貌、组成、晶相、表面性质等进行调节,可灵活调控金属纳米粒子的几何和电子结构,这是纳米制备科学和催化科学持续关注的课题。

1.1 非负载型催化剂

金属粒子的尺寸对催化活性有影响,尺寸越小,其催化活性越高。SIYO 等^[4]通过调控 NaOH/Pd 的比例,在乙二醇中制备了系列聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定的 Pd 纳米粒子(粒径为 1.8~4.4 nm),在 5-羟甲基糠醛(HMF)制备 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)的有氧氧化反应中,粒径 1.8 nm 的 Pd 纳米粒子的催化活性最高,FDCA 的收率为 90%。其中, O₂ 流速是影响催化活性的重要因素,流速过快或过慢均会导致 Pd 催化剂失活,当 O₂ 流速过快时, Pd 表面被氧化导致失活;而当 O₂ 流速过慢时,则由于反应副产物阻断了金属粒子的表面活性位点,导致其失活。

1.2 负载型催化剂

1.2.1 金属氧化物载体

金属氧化物负载的催化剂用途极为广泛。将金属负载于氧化物载体上,可提高催化剂的分散性,改善其稳定性,同时金属与载体的协同作用还可调节催化剂的性能。而且,氧化物载体的高比表面积和酸碱性质也可能对反应更有利。因而,金属氧化物负载的催化剂一直受到人们的重视。

鉴于 PVP 稳定的 Pd 纳米粒子优异的催化活性,SIYO 等^[5]以此为基础,考察了 γ -Al₂O₃、KF/Al₂O₃、ZrO₂/La₂O₃ 等氧化物载体对 HMF 有氧制备 FDCA 性能的影响。结果显示,在 90 °C、100 kPa O₂ 条件下, Pd/ZrO₂/La₂O₃ 负载型催化剂的活性和稳定性最优,FDCA 的收率>90%。此外, XPS 表征显示, Pd

纳米粒子与 TiO₂ 载体的相互作用最强,使用前后 Pd 纳米粒子的尺寸和形状无明显变化,相比其他载体,催化剂的稳定性较好。但是 TiO₂ 对反应物和中间体的吸附作用较强,导致目标产物 FDCA 的收率(52%)偏低。

在 Au 纳米颗粒负载型催化剂制备方面, ZHOU 等^[6]以氯金酸(HAuCl₄)为原料,采用沉积沉淀法分别制备了介孔 TiO₂、纳米 TiO₂、NaY 分子筛和水滑石负载的 Au 催化剂,并考察了其催化正戊醇氧化制备正戊酸的反应性能。结果表明, Au/介孔 TiO₂ 的催化性能最优,能高效催化氧化 C₃₋₁₀ 及芳香醇制备相应的羧酸。研究认为,高比表面积和易于反应物、产物扩散的孔道结构是介孔 TiO₂ 作为优良载体的关键因素。

SHI 等^[7]考察了 Au 负载量对 Au/TiO₂ 催化氧化甲醇的影响,在 100 °C、 $n(\text{NaOH}):n(\text{甲醇})=2:1$ 和 2 MPa 空气的条件下, Au 负载量(以 TiO₂ 质量为基准)由 0.2% 增加到 1.0%,转化率从约 15% 增加到约 28%,而甲酸的选择性基本不变(约 95.9%);碱性条件是该体系下甲醇氧化的关键,无碱存在时没有活性;机理研究表明,甲醇首先脱氢生成甲醛,随后氧化成甲酸, CO₂ 是主要的副产物。

SHA 等^[8]以贵金属 Au、Pt、Pd 为活性组分,考察了负载型催化剂氧化乙基醇转化为烷基羧酸的性能,载体包括 Al₂O₃、TiO₂、ZnO、CeO₂ 和活性炭,结果显示, Au/Al₂O₃ 和 Au/TiO₂ 的催化性能最好,月桂基羧酸(AECA6)的收率为 88%,但 Au 在催化剂使用过程中易流失及部分烧结,导致循环利用性欠佳(仅能使用 2 次)。

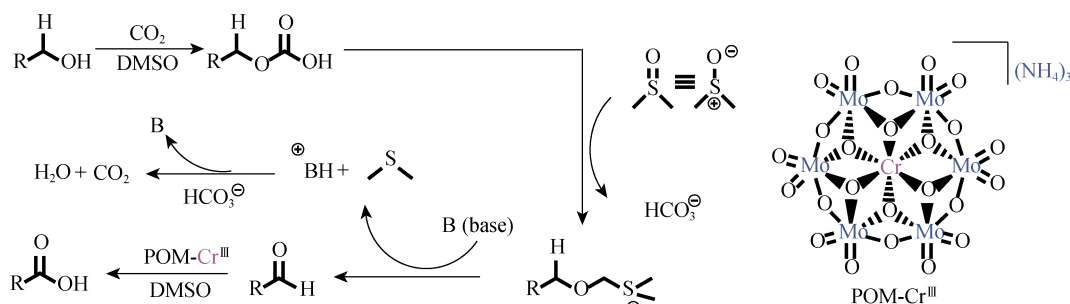
WOJCIESZAK 等^[9]用油包水微乳液法制备了 TiO₂ 和 SiO₂ 负载的 Pd 催化剂(负载量为 2%,以载体质量为基准),并用于甲醇气相氧化。负载后的 Pd 催化剂在 <100 °C 时能高选择性(>72%)地将甲醇催化氧化成甲酸甲酯,然而在 <150 °C 时,甲醇发生全氧化, CO₂ 是唯一的产物。原位漫反射红外光谱研究显示,甲醇以未解离吸附(氢键方式)和解离吸附(CH₃O⁻) 2 种方式吸附在催化剂表面上,解离吸附的 CH₃O⁻ 转化为甲醛,随后与气相甲醇反应生成甲酸甲酯。

YIN 等^[10]制备了自支撑 NHC-Ru 单中心固体催化剂,能使 38 种脂肪族和芳香族伯醇以良好的收率和高选择性实现无受体脱氢氧化,生成相应的羧酸,且该催化体系对烯烃、未保护胺、仲醇等敏感官能团均具有良好的催化效果。结果表明,克级苯甲醇脱氢氧化的转化频数(TON)高达 1.8×10⁴,且催化剂可重复使用 20 次而没有明显的性能(活性和选择性)下降。

1.2.1.1 功能化改性型载体

除了上述直接负载外, 在介孔硅负载型催化剂制备方面, 部分学者耦合了离子液体的键合功能, 有效实现了金属活性组分的分散与稳定。PENG 等^[11]先将离子液体通过 Si—O 键接枝到 SBA-15 上, 再借助离子液体上的羧基配位 Cu^{2+} , 制备出 SBA-15 负载型 Cu^{2+} 基离子液体催化剂。该催化剂在 1.5 MPa CO_2 下, 分别以二甲基亚砜 (DMSO) 和 K_2CO_3 为溶剂和助剂, 在 60 °C 下将芳香族伯醇高效地转化为相应的羧酸, 收率高于 88%。其中, DMSO 同时是该反应体系中的实际氧化剂。研究显示, 离子液体的咪唑啉基团不仅为生成、稳定和均匀分布超小金属纳米粒子提供了途径, 而且可能提供一种促进起始材料向活性中心传质的方法, 从而提高催化剂的性能。KARIMI 等^[12]将 Pt 纳米颗粒负载到具有离

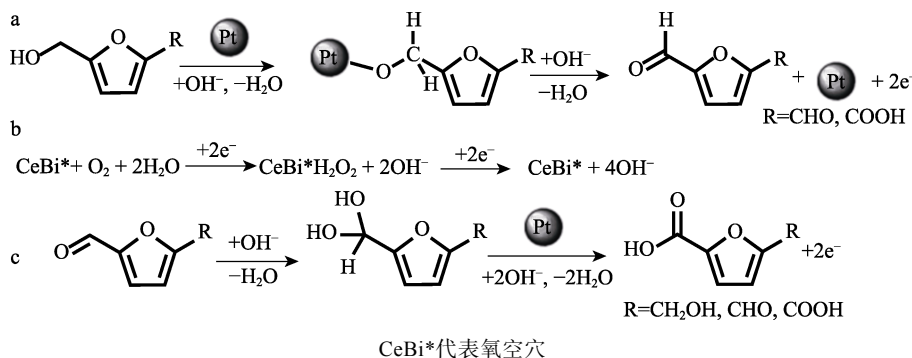
子液体框架 (PMO-IL) 的周期性介孔有机硅上, 制备了高效且可回收的催化剂, Pt 纳米粒子的粒径 <1.5 nm, 可用于各种活化和未活化醇的绿色有氧氧化。研究表明, 在 80 °C、101.3 kPa O_2 、等底物物质的量的 K_2CO_3 下, 可将各种芳香醇和脂肪醇高转化率 (>67%)、高选择性 (>61%) 地转化为相应的羧酸。与离子液体的功能类似, 采用无机配体也能起到分散和稳定金属粒子的作用, WANG 等^[13]制备了无机配体负载的 Cr 催化剂 (POM-Cr^{III}), 在 80 °C、 CO_2 气氛下, 分别以 K_3PO_4 和 DMSO 为助剂和溶剂, 将脂肪族和芳香族伯醇以较高收率 (>80%) 转化为相应的羧酸。在该反应体系中, 助剂 CO_2 先与醇反应生成碳酸酯 (1 个更好的离去基团), 再经 DMSO 亲核取代、去质子化和质子转移生成醛中间体, 最后醛在催化剂的作用下生成相应的羧酸, 反应机理见图 1。

图 1 POM-Cr^{III}催化醇氧化的可能机理^[13]Fig. 1 Possible mechanism of POM-Cr^{III}-catalyzed oxidation of alcohols^[13]

除上述配位改性类载体外, 载体表面的亲疏水性也是影响催化性能的重要因素, 载体疏水性提高, 利于弱极性有机分子与金属纳米粒子的接触, 从而提高催化性能。WANG 等^[14]制备了超疏水有机-无机杂化 SiO_2 , 而后负载 Pt 纳米粒子, 并考察了其催化脂肪族伯醇氧化成相应羧酸的性能。结果表明, 在 1.0 MPa O_2 和 100 °C 下反应 24 h, 随着载体疏水性的提升 (接触角从 20° 增加到 150°), 正丁醇氧化的活性和选择性从约 60% 和 55% 分别提高到约 95% 和 98%。

在金属氧化物载体掺杂改性研究方面, MIAO

等^[15]采用溶胶浸渍法将 PVP 稳定的 Pt 纳米粒子负载到 $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ 载体上, 得到负载型催化剂, 考察了该催化剂室温催化氧化 HMF 制备 FDCA 的反应性能。结果表明, 当 x 为 0.2 时, Pt 负载型催化剂的活性和长期稳定性最佳, FDCA 的收率高达 98%, 重复使用 5 次活性无明显下降; 而同等条件下 Pt/ CeO_2 和 Pt 溶胶的活性均很差 (原料转化率均低于 20%, FDCA 收率低于 2%), 表明在 CeO_2 载体中掺杂 Bi 能够起到活化 O_2 的作用, 进而提升了反应性能, 反应机理见图 2。



CeBi*代表氧空穴

图 2 在碱性水溶液中催化剂催化氧化 HMF 的可能机制^[15]Fig. 2 Possible reaction mechanism of oxidation of HMF in alkaline aqueous solution^[15]

1.2.1.2 分子筛型载体

沸石分子筛是由 TO₄ (T 代表 Si、Al 或杂原子) 四面体为基本结构单元周期性排列组成的具有规则微孔结构的晶体材料, 兼具高比表面积、高离子交换容量、规则的纳米笼或空穴等特点。研究认为, 分子筛固有的空间尺寸对金属纳米粒子具有一定的空间限域作用, 能够提高其稳定性^[16]。

ZHOU 等^[17]以氯金酸 (HAuCl₄) 为 Au 源前驱体, 采用沉积沉淀法制备了系列负载型 Au/NaY 催化剂, 在 HAuCl₄ 初始浓度为 1.02 mmol/L、pH=6、80 °C 的条件下沉积 8 h 制得的催化剂, 催化苯甲醇氧化制苯甲酸具有最佳活性, 苯甲醇的转化率为 100%, 苯甲酸的收率为 95.2%; 该催化剂在碱性条件下以 O₂ 为氧化剂, 也能将脂肪族和芳香族的伯醇氧化成相应的羧酸。

1.2.2 聚合物载体

醇的氧化通常在有机溶剂中进行, 而基于连续反应系统对于不活泼脂肪醇的氧化研究相对较少。2014 年, OSAKO 等^[18]利用苯甲醇处理聚苯乙烯-聚乙二醇树脂 (PS-PEG) 负载的二氯(乙烯)铂络合物, 制备了 Pt 纳米粒子分散在两亲 PS-PEG 树脂中的催化剂, 该催化剂在流动水体系中, 100~120 °C、4~7 MPa O₂ 和碱性条件下, 73 s 内可将脂肪族和芳香族伯醇氧化成相应的羧酸, 收率高达 99%。

1.2.3 碳材料载体

碳材料具有高比表面积和化学性质稳定等优点, 在很多领域被用作催化剂载体。碳材料的孔道结构、电子性质以及表面官能团可以通过合成条件和化学组成进行可控调节, 在醇类氧化反应中用作催化剂载体, 受到越来越多的关注和研究。

GHAFOURI 等^[19]分别以多壁碳纳米管 (EDT-MWCNT)、Au 纳米粒子核三嗪树枝状大分子 (AuNPs-TD) 为载体, 得到负载 Ru 的催化剂 (Ru-H@EDT-MWCNT 和 Ru-H@AuNPs-TD)。以氧化苯乙烯为氧化剂, 2 种催化剂均能将芳香醇氧化为相应的羧酸。在苯甲醇氧化制备苯甲酸模型反应中, 2 种催化剂经 4 次循环利用, 苯甲酸的收率均分别保持在 77% 和 76%, 且 ICP 表征数据显示, Ru 活性组分稳定性较好, 仅在首次使用时分别有 5% 和 4% 的组分流失。此外, 在碳纳米管 (CNTs) 中掺杂 N 元素, 可强化金属离子与 N 元素的协同作用, 进而提升催化性能。LI 等^[20]以 N 掺杂 CNTs 为载体, 制备出高分散 Co 簇的负载型催化剂, 在 KOH 助剂作用下, 将一系列脂肪族和芳香族伯醇脱氢氧化成相应的羧酸, Co 簇和 N 的协同作用提高了脱氢氧化反应的转化率和选择性; 相比于供电子取代基, 含有吸电子取代基的苯甲醇衍生物能更有效地被转化为相应的羧酸; 但通过提高碱的量也可将含供电子取代基的苯甲醇衍生物完全转化为相应的羧酸; 在产物选择性方面, 对位取代的底物活性 (转化率和选择性) 优于邻位取代, 且影响程度与取代基的尺寸呈正比。

酸; 但通过提高碱的量也可将含供电子取代基的苯甲醇衍生物完全转化为相应的羧酸; 在产物选择性方面, 对位取代的底物活性 (转化率和选择性) 优于邻位取代, 且影响程度与取代基的尺寸呈正比。

ALIZADEH 等^[21]以介孔二氧化硅 KIT-6 为模板, 通过炭化胆碱盐与 D-葡萄糖组成的共晶溶剂, 制备出一种富 N 的有序介孔碳材料, 而后负载 Pd 制备了 Pd 负载型催化剂。该催化剂在以 NaOH 为助剂、O₂、70~90 °C 条件下, 可将芳香伯醇、脂肪伯醇催化转化为相应的羧酸 (收率 53%~99%), 将环状或支链脂肪族仲醇氧化为相应的酮 (收率 > 99%); 冷、热过滤实验结果表明, 该催化剂主要是以“回旋镖”形式进行催化反应, 催化剂在热过滤实验中会损失 82% 的 Pd, 但在冷过滤实验中 Pd 则几乎没有损失。随后, GANJI 等^[22]也以 KIT-6 为模板, 采用两步纳米铸造方法, 得到有序介孔聚吡咯/碳复合材料 (PPy/OMC) 载体, 然后制得 Pd 负载型催化剂 (Pd@PPy/OMC), Pd 纳米粒子的粒径为 20~25 nm。该催化剂在以 NaOH 为助剂、O₂、80 °C 的条件下, 将一系列脂肪族、芳香族伯醇、仲醇高效地氧化为相应的羧酸和酮, 收率为 65%~99% (反应机理见图 3)。研究显示, 催化芳香族伯醇比催化脂肪族伯醇的 TON 更高; 间位、对位比邻位取代的 TON 更高; 但与苯环相连的双键在该体系中会被氧化成羧酸。上述制备得到的 2 种介孔碳材料负载的 Pd 催化剂均具有较高的催化稳定性, 重复使用 10 次后其性能无明显下降。

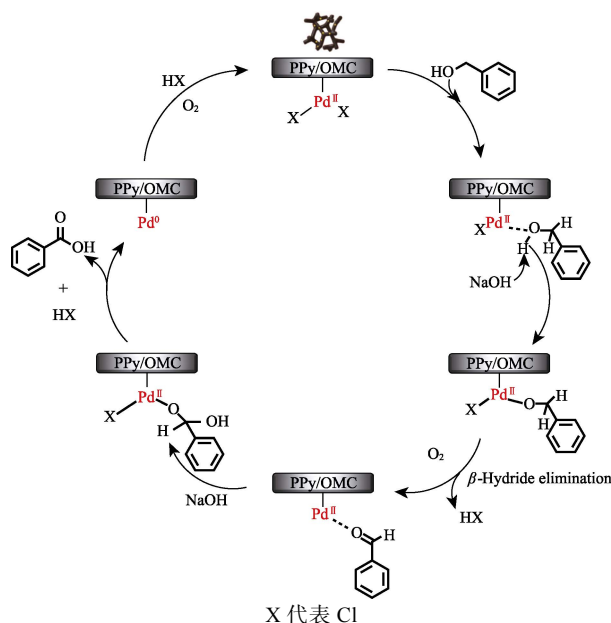


图 3 Pd@PPy/OMC 催化伯醇有氧氧化的反应机理^[22]
Fig. 3 Mechanism for the aerobic oxidation reaction of alcohols by Pd@PPy/OMC^[22]

上述多孔碳材料载体负载型催化剂的制备通常是两步法, 即先制备相应的多孔碳材料载体, 再负载金属活性组分。与之不同的是, XU 等^[1]采用一锅法一步制得了以金属-金属氧化物为活性组分的多孔碳负载型催化剂。以二氰二胺、乙二醛和硝酸钴为前驱体一步法制备了 N 掺杂碳壳包覆的 Co-Co₃O₄ 纳米颗粒催化剂 (Co-Co₃O₄@NC), 在以 KOH 为助剂、100 °C 和空气的条件下, 该催化剂可将苯甲醇及其衍生物、脂肪族伯醇高选择性地催化氧化成相应的羧酸, 且催化剂活性随 Co 颗粒尺寸减小而升高, Co 与 Co₃O₄ 的协同作用以及包覆碳材料的保护效应是该催化剂性能提升的关键。

1.2.4 脱氢氧化型催化剂

伯醇也可以通过脱氢氧化 (无受体脱氢氧化) 制备相应的羧酸, H₂ 是主要的副产物。由于这一特性, 醇脱氢氧化也被用在与乙烯类、硝基类化合物加氢反应的耦合中。

BORDOLOI 等^[23]以 NiO 纳米颗粒、Na₂PdCl₄、N₂H₄·H₂O 为原料, 采用超声辅助浸渍法制备了 NiO 负载的 Pd 纳米颗粒 (Pd@NiO), 该催化剂在碱性条件下可将多种脂肪醇和芳香醇脱氢氧化成相应的羧酸 (反应机理见图 4), 且当 Pd 加入量仅为 0.08% (摩尔分数, 以底物醇物质的量为基准) 时, 相应羧酸的收率高达 97%, 活性显著优于 NiO、Pd/SiO₂、Pd/C 催化剂; 该反应体系副产的 H₂ 还可同时用于苯乙烯的加氢制乙苯, 乙苯的收率为 65%。

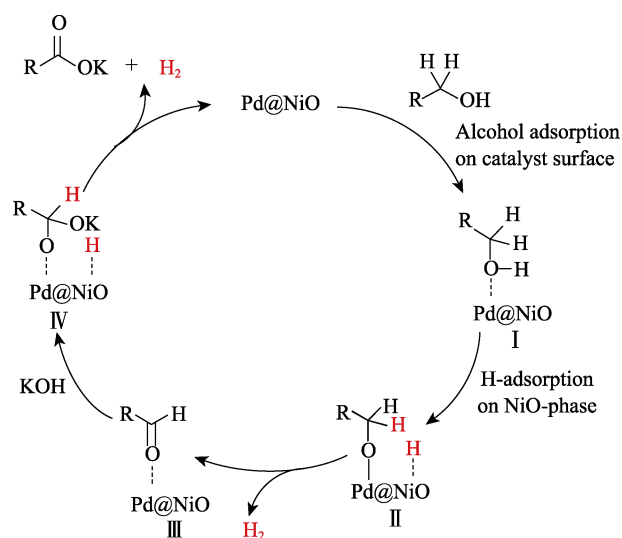


图 4 Pd@NiO 催化氧化伯醇制羧基产物的可能机理^[23]
Fig. 4 Possible mechanism of catalytic oxidation of primary alcohols to carboxyl products by Pd@NiO^[23]

为提高催化剂的回收可利用性能, YAZDANI 等^[24]以 FeCl₃、MnCl₂ 为原料, 通过共沉淀法制备出磁性载体——铁锰氧体纳米颗粒 (MnFe₂O₄), 而后在其表面接枝 3,3'-硫代二丙酸, 再通过沉淀法负载

上 Ag, 制备出银浸渍锰铁氧体纳米磁性催化剂 (MnFe-S-Ag)。该催化剂在以 KOH 为助剂、160 °C 的条件下, 可将脂肪族和芳香族伯醇脱氢氧化成相应的羧酸, 收率为 60%~90%, 且 H₂ 是唯一的副产物, 反应机理见图 5。相比其他载体, 所得的催化剂可通过磁性离心分离, 具有绿色、经济的特点。与 BORDOLOI 等^[23]研究类似, 反应体系副产的 H₂ 可用于硝基的还原, 当反应体系中苯甲醇与硝基苯衍生物共存时, 苯胺类产物的收率均高于 85%。

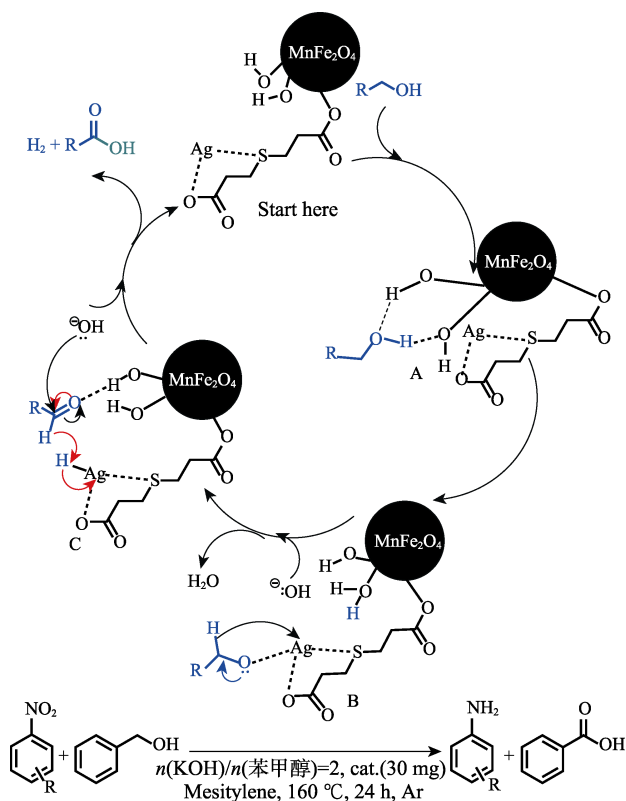


图 5 MnFe-S-Ag 催化伯醇氧化反应机理和催化硝基苯的还原反应^[24]

Fig. 5 Mechanism of catalytic oxidation of primary alcohols and reduction of nitrobenzene by MnFe-S-Ag^[24]

伯醇除了直接催化氧化制备相应的羧酸外, 还可通过直接脱氢氧化偶联制备相应的酯类产品。2014 年, MOROMI 等^[25]发现, 以 Pt/SnO₂ 为催化剂, 在无溶剂和助剂条件下可将各种伯醇无受体直接脱氢氧化偶联为相应的酯, 收率为 53%~91%, 活性优于同一载体下的其他过渡金属 (Ir、Re、Ru、Rh、Pd、Ag、Co、Ni、Cu) 催化剂, 其可能的反应机理如图 6 所示, 反应中间体为吸附在催化剂表面的半缩醛物质。

在石墨烯载体利用方面, 相关研究主要涉及金属离子与配体配位后再负载到氧化石墨烯载体上。VENTURA-ESPINOSA 等^[26]以含有不同多芳基 (五氟苯基、蒽和茈) 官能化的 N-杂环卡宾配体的 Ru

配合物为活性成分，通过 π 堆积作用将其负载到还原的氧化石墨烯表面，制得石墨烯负载型催化剂。在 100 °C、碱性条件下，该催化剂可将苯甲醇及其衍生物脱氢氧化成相应的羧酸。热过滤实验结果表明，含五氟苯基和蒽芳香基团的 Ru 配合物的负载型催化剂主要以“回旋镖”的形式发挥催化作用，即在反应过程中，Ru 配合物能够被释放到反应液中进行催化反应，反应结束后再次固定到石墨烯载体上，本质上是一种均相催化反应体系。而含有茈的 Ru 配合物催化剂在反应过程中并未发生活性组分的脱附现象，为多相催化体系，石墨烯对活性组分的固定作用提高了催化剂的稳定性，效果优于均相催化，经 10 次循环利用后，其活性无明显下降。

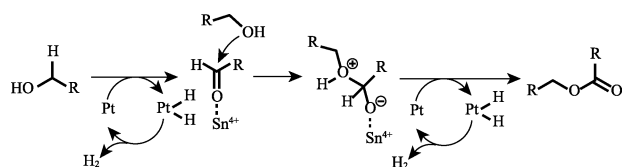


图 6 Pt/SnO₂ 无溶剂、无添加剂条件下催化脱氢氧化酯化反应的可能机理^[25]

Fig. 6 Possible mechanism of solvent-free and additive-free catalytic dehydrogenation esterification reaction by Pt/SnO₂^[25]

此外，在脱氢氧化反应体系中，除了金属催化剂的催化作用外，醇脱氢氧化产生的过量 H₂ 如果不及及时移除会产生一系列副反应，如醛加氢和醛脱羰基等，进而影响目标产品的收率。为克服这一问题，SAWAMA 等^[27]在碱性条件下 Rh/C 催化芳香醇脱氢氧化制备芳香羧酸过程中，研究了 H₂ 的实时脱除对反应性能的影响，结果表明，采用真空控制器(80~90 kPa)后，可将芳香羧酸的收率从 38%提高至 76%以上，但若进一步降低压力，芳香羧酸的收率会有所下降。反应过程中副产的 H₂ 对金属组分也可能具有一定的活化作用，从反应体系中过多移除 H₂ 也会延缓催化剂的脱氢步骤，进而降低其催化性能，因此，在实际操作过程中，H₂ 的脱除参数要根据实际反应情况进行条件优化，以达到目标产品收率最大化的目的。

2 双金属及其氧化物基催化剂

2.1 非负载型催化剂

双金属表面电子和化学性质与单金属有很大不同，且在许多类型反应中表现出比单金属催化剂更为优异的催化性能，因而受到各领域研究者的广泛关注。

2.1.1 化学键合双金属催化剂

合金催化剂中不同金属之间的电荷转移是其催

化性能提升(高的周转次数，对水、空气的稳定性)的关键^[28]。GUPTA 等^[29]制备了系列 Ni_{1-x}Pd_x (0.10 ≤ x ≤ 0.75) 合金纳米颗粒催化剂，并考察了其有氧催化呋喃类物质衍生物(糠醛、糠醇、5-羟甲基-2-糠醛、5-甲基糠醛和 5-甲基呋喃醇)制备相应羧酸的反应性能。结果表明，当 x 为 0.10 时催化剂的催化性能最佳，其活性显著优于相应的单金属纳米颗粒以及其相应的物理混合催化剂，在 80 °C 水相体系中反应 3 h，以空气和 Na₂CO₃ 为氧化剂和助剂，Ni_{0.9}Pd_{0.1} 合金纳米颗粒催化剂几乎可以将糠醇完全转化为糠酸。而在相同条件下，相应的单金属纳米颗粒和其物理混合催化剂的转化率均低于 24%。HMF 是制备 FDCA 的主要原料，但由于其在碱性条件下稳定性差，导致 FDCA 收率相对较低，不能够满足工业生产需求。而 5-甲酰氧基甲基糠醛(FMF)具有更高的热稳定性和抗碱性能，且可由 HMF 转化得到，为此，WANG^[30]等探索采用 FMF 来代替 HMF 催化氧化制备 FDCA。以 MoCuO_x 为催化剂、NaClO 为氧化剂，在 40 °C 下反应 30 min，原料可完全转化为 FDCA，即使 FMF 的质量分数高达 5% 时，FDCA 的收率也高达 90%；相比于单金属氧化物(MoO₃ 和 CuO)，MoCuO_x 拥有更多晶格氧和更高的氧迁移速率，且催化剂中 Mo 和 Cu 通过 Mo⁶⁺/Mo⁵⁺ 和 Cu²⁺/Cu⁺ 的氧化还原协同作用也增强了 FMF 或 HMF 氧化制 FDCA 的收率。

MITTAL 等^[31]以醋酸锌钴氢氧化物为前驱体，通过热退火制备出 Zn-Co 双金属氧化物催化剂，当 Co/Zn 物质的量比值为 2 时，双金属氧化物(ZCO-1)的比表面积最大，可提供更多的活性位点。以 NaOH 或 KOH 为助剂，在水相、均三甲苯或水-均三甲苯反应体系中均可高效催化一元醇和二元醇脱氢氧化成相应的一元羧酸和二元羧酸，收率为 72%~97%，同时副产 H₂，催化机理见图 7。

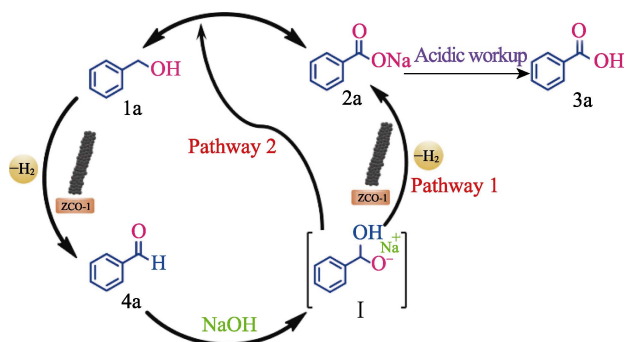


图 7 Zn-Co 双金属氧化物催化脱氢氧化苯甲醇制备苯甲酸的可能机制^[31]

Fig. 7 Possible mechanism of catalytic dehydrogenation of benzyl alcohol to benzoic acid using zinc-cobalt bimetallic oxide^[31]

2.1.2 物理混合双金属催化剂

多价元素中的高价金属通常具有一定的氧化性, 因此, 相应的金属氧化物在氧化醇生成相应的羧酸反应中也应具有一定的催化能力。然而, 在实际反应中, 单一的金属氧化物催化性能相对较弱, 故尝试制备氧化物混合物或复合氧化物催化剂, 来弥补单一金属氧化物性能的不足。2021 年, YAMAMOTO 等^[32]以 Au_2O_3 、 Ag_2O 和 CuO 为原料制备了三者物理混合物 (即 Au/Ag/Cu 混合氧化物), 在温和条件 ($42\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 MPa O_2 、 NaOH 为助剂) 下, 该催化剂能够将 HMF 高效氧化为 FDCA, 其收率高达 95%; 这一共催化体系还可将其他芳香族伯醇氧化为相应的羧酸, 选择性高 (11%~100%), 其可能的催化机制如图 8 所示。

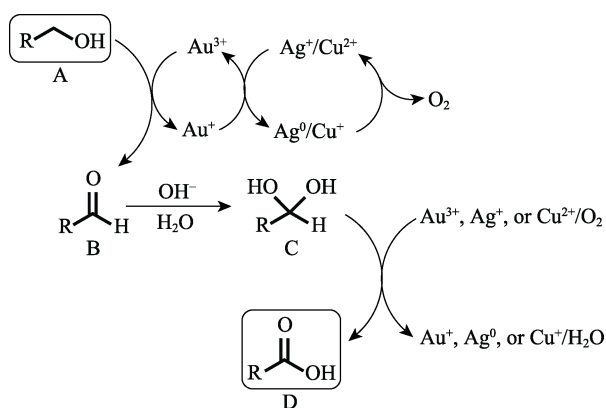


图 8 Au/Ag/Cu 混合氧化物催化氧化伯醇制备相应羧酸的可能机制^[32]

Fig. 8 Possible mechanism of catalytic oxidation of primary alcohols to the corresponding carboxyl products using Au/Ag/Cu mixed oxides^[32]

2.2 负载型催化剂

2.2.1 金属氧化物载体

虽然金属纳米颗粒的催化性能较高, 但实际反应过程中依然存在金属活性组分流失和金属颗粒烧结的问题, 导致其活性下降, 重复利用性较差, 增加了其工业应用的成本。

双金属的引入可显著提升负载型催化剂中金属组分的稳定性和催化活性。一种金属部分取代另一种金属后更利于催化剂表面对反应物的吸附作用, 进而提升其反应性能^[33]。ALBONETTI 等^[34]以 TiO_2 为载体, 分别制备了 Au 负载型催化剂和 Au-Cu 双金属负载型催化剂, 并考察了其催化氧化 HMF 制备 FDCA 的反应性能。结果表明, Au-Cu (Au_3Cu_1) 负载型催化剂的反应性能最佳, FDCA 的收率为 35%; 相应条件下单金属 Au 负载型催化剂的收率仅为 13%, 且双金属负载型催化剂循环稳定性比相应的单金属 Au 负载型催化剂稳定性好。HEIDKAMP 等^[35]研究也显示, 在催化乙氧基化物氧化成相应的羧酸反应中, 以 TiO_2 制备 Au 负载型催化剂过程中引入第 2 种金属

Pt , 制备得到 AuPt 负载型催化剂, 在保持高选择性 (>99%) 的同时能够显著提升其催化活性, 催化活性由 $4.6\text{ mmol}/(\text{g}_{\text{Au}}\cdot\text{min})$ 提升至 $55.7\text{ mmol}/(\text{g}_{\text{Au}}\cdot\text{min})$ 。在提高金属活性成分稳定性方面, SHA 等^[8]研究显示, 在脂肪醇乙氧基化物氧化转化为烷基羧酸反应中, 尽管 $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ 和 Au/TiO_2 催化剂均具有较高的催化性能, 但存在 Au 流失及部分烧结问题, 当 Au 与 Pt 以双金属形式存在时, 可显著提升 Au 的催化稳定性。在实验条件下, 所得到的 AuPt/TiO_2 合金催化剂至少可以连续循环使用 10 次, 而单金属 Au 负载型催化剂仅能重复使用 2 次。双金属负载型催化剂的稳定性也明显受催化剂载体的影响, HEIDKAMP 等^[35]分别以 TiO_2 和 CeO_2 为载体, 制备了 AuPt 双金属催化剂, 用于催化乙氧基化物氧化成羧酸。结果表明, 在负载型 Au/TiO_2 催化剂中引入 Pt 后, 可显著降低 Au 组分的流失, 但将载体更换为 CeO_2 后, Pt 的引入可完全避免 Au 组分的流失问题, 随催化剂使用次数的增加, 催化剂活性的降低主要归因于金属组分的烧结, 即过度氧化所致, 但在实际操作中可通过避免低底物浓度和过量的 O_2 来有效提高催化剂的长期稳定性。

双金属负载型催化剂的制备方法和流程也是影响其催化性能的重要因素。GU 等^[33]分别采用沉积沉淀法、等体积浸渍法和湿浸渍法, 制备了系列纳米 CeO_2 负载的 Au-Cu 双金属催化剂, 在 NaOH 条件下, 以 H_2O_2 为氧化剂, 系统研究了其催化 $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -醇聚乙二醇醚 (平均有 7 个乙氧基单元) (AEO7) 直接氧化为聚氧乙烯月桂基羧酸 (AECA6) 的反应性能。结果表明, 综合考虑催化剂活性和稳定性, 沉积沉淀法和湿浸渍法显著优于等体积浸渍法, 前者循环利用 10 次后催化剂活性无明显下降, 目标产物的收率和选择性最高, 分别约为 80% 和 90%, 而等体积浸渍法的收率仅为 20%。在催化剂制备流程影响研究方面, 共浸渍法所制备的催化剂性能优于分步浸渍法, 前者具有 76% 的收率和 95% 的选择性, 而后者分别为 41%~50% 和 92%~95%。

2.2.2 碳材料载体

以 HMF 为原料催化氧化制备 FDCA 反应通常包括 2 个步骤, 首先, 将 HMF 的醛基氧化得到 5-羟甲基-2-呋喃甲酸 (HMFCFA), 而后其中的 5-羟甲基再氧化, 即可得到 FDCA。其中 Au 、 Pt 和 Pd 是最常用的 3 种活性金属, 研究表明^[36], Au 在第 1 步反应的活性显著优于 Pt , 但对第 2 步的催化性能较差。为提高催化剂对第 2 步的催化性能, 同时考虑其工业应用前景, VILLA 等^[37]对活性金属组分以及碳材料载体进行了研究, 重点在真实工业条件下分别研究碳材料负载型 Au 、 Pd 和 Pt 催化剂的反应

性能。结果表明，相比于石墨烯 (Graph)、碳纳米纤维 (CNFs)、CNTs 载体，Au 负载到活性炭 (AC) 上所得催化剂的活性最高，且能够催化 HMF 直接得到 FDCA，收率为 80%，而 Pt 或 Pd 催化剂主要停留在第 1 步反应阶段，对羟甲基的氧化作用相对较差；研究还发现，采用 Pt 或 Pd 对 Au/C 进行改性，可制备高稳定性的 HMF 氧化制 FDCA 的催化剂，Au₈Pd₂/AC 和 Au₈Pt₂/AC 的 FDCA 收率均高于 97%。

3 杂多酸催化

多金属氧酸盐又称多酸，是一种独特的金属氧簇，由氧和过渡金属缩合而成。多酸中的杂多酸因含有杂原子而使其种类丰富、组合多样，成为研究的热点。杂多酸本身具有强酸性，还具有氧化性，可氧化其他物质使其本身以还原态存在，同时这种状态可逆、易再生，在催化氧化反应中的应用最为广泛，尤其是与 H₂O₂ 的结合，被认为是一种高效、环保、低成本的氧化反应体系。

大多数杂多酸不溶于水，但可溶解在含有 H₂O₂ 的混合体系中，因此，这类催化剂在 H₂O₂ 混合体系能够形成可溶性的活性物种，随着 H₂O₂ 的完全消耗，该催化剂又可沉淀出来，便于后续分离和循环利用。LI 等^[38]研究了八钼酸季铵盐和十钨酸季铵盐催化 HMF 氧化制备 FDCA 的反应性能。结果显示，四-(1-乙基-3-甲基咪唑)鎓八钼酸盐 [EMIM]₄Mo₈O₂₆、四-(十六烷基三甲基)八钼酸盐 [CTAB]₄Mo₈O₂₆ 和四-(乙基吡啶)鎓八钼酸盐 [EPy]₄Mo₈O₂₆ 均具有较高的反应活性和产物选择性。其中，[EMIM]₄Mo₈O₂₆ 为催化剂时，反应的转化率和选择性分别可达到 100% 和 99.5%。十钨酸季铵盐在 H₂O₂ 存在下形成相同数量的单环氧基团和双环氧基团，但双环氧基团同时被季铵键附着。最重要的是，双环氧基团是 HMFCFA 氧化成 FDCA 的主要活性位点，但是这个过程被季铵键的高位阻抑制，阻止了 HMFCFA 接近活性双环氧基团位点。然而，八钨酸季铵盐在 H₂O₂ 存在下含有四分之一的单环氧基团和四分之三的双环氧基团，并且没有季铵键与双环氧基团位点捆绑，使 Mo 基催化剂在 HMF 氧化中表现出更高的活性。在八钨酸季铵盐或十钨酸季铵盐的存在下，HMF 的醛基先氧化，然后羟甲基再氧化生成 FDCA，反应机理见图 9。

LIU 等^[39]以 H₂O₂ 为氧化剂，研究了脯氨酸基杂多金属氧酸盐 [(ProH)₃PW₁₂O₄₀] 的催化反应性能，结果表明，在 60 °C 下，该催化剂可以将 C₃₋₆ 伯醇和苯甲醇转化成相应的羧酸 (反应机理见图 10)。(ProH)₃PW₁₂O₄₀ 优异的催化活性主要由于其作为高容量氧转移剂具有合适的酸性；(ProH)₃PW₁₂O₄₀ 也表

现出良好的循环效率，经过 4 次循环使用后，催化剂对正丙醇氧化成丙酸的转化率和选择性仍分别高于 80% 和 60%。

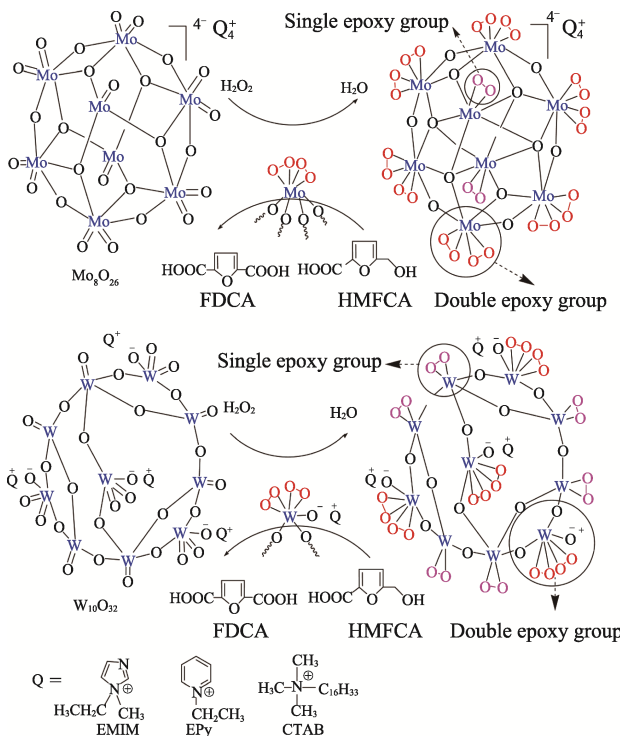


图 9 在八钨酸铵盐和十钨酸铵盐存在下用 H₂O₂ 氧化 HMF^[38]

Fig. 9 Oxidation of HMF with H₂O₂ in the presence of ammonium octamolybdate and ammonium decatungstate^[38]

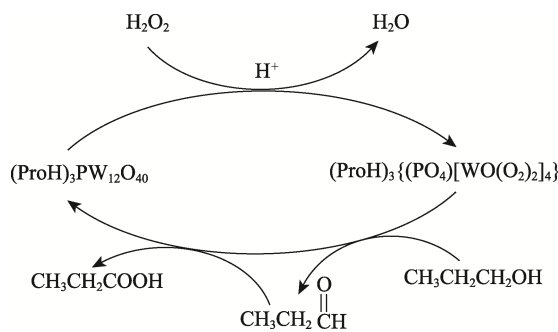


图 10 正丙醇可能的催化氧化机理^[39]

Fig. 10 Possible catalytic oxidation mechanism of *n*-propanol^[39]

YU 等^[40]以 H₂O₂ 为氧化剂，系统考察了空缺多金属氧酸盐催化氧化正丙醇制备相应羧酸的反应性能。结果表明，空缺多金属氧酸盐 (Na₇PW₁₁O₃₉) 的催化活性显著优于饱和多金属氧酸盐 (Na₃PW₁₂O₄₀)，正丙醇的转化率分别为 86.1% 和 49.7%。鉴于催化剂 Na₇PW₁₁O₃₉ 溶解度大而便于后续回收再利用，YU 等^[40]对杂多酸进行了改良，用尺寸较大的季铵阳离子部分取代 Na⁺，得到 [(CH₃)₃NC₁₂H₂₅]₂Na₅PW₁₁O₃₉ 催化剂，在保证其较高的正丙醇催化氧化活性和选择性

的前提下, 提高了其回收可利用性, 该空缺多金属氧酸盐在温和条件 (60 °C) 下可将 C₃₋₆ 脂肪伯醇和苯甲醇催化氧化为相应的羧酸, 收率高于 53%。

4 绿色催化

在化工领域, 随着绿色化学理念的深入研究, 减少化学反应污染试剂的使用及污染物的排放一直备受关注。金属催化剂催化 HMF 制备 FDCA 反应体系通常需要添加大量的碱性助剂, 如 NaOH 等, 反应过程不够绿色, 且目标产品羧酸主要以盐的形式存在, 需要后续酸化、沉淀、分离, 才能用于下游的生产和使用, 因此, 整个技术路线的经济性相对欠佳。为避免反应体系中碱性助剂的使用, 提高整个技术链条的经济性和绿色化, 基于绿色化学原理, 也相继研发了在无碱环境中具有高效氧化功能的催化剂。

在 CNTs 载体利用方面, 研究者通常对载体进行功能化改性以提高其对反应物的吸附作用, 进而提高催化性能。WAN 等^[41]研究发现, 通过耦合载体对反应物和反应中间体的强化吸附作用和合金催化剂的协同作用, 可显著增强其催化氧化性能。首先采用 HNO₃、H₂O₂ 对 CNTs 进行改性处理, 以增强载体对底物和反应中间体的吸附作用, 再制备出相应的 Au-Pd 合金负载型催化剂。研究表明, CNTs 表面羰基/醌、酚官能团的增加以及羧基的减少更有利于催化氧化反应, 所得催化剂 Au-Pd (Au/Pd 物质的量比为 1:1)/CNT 可在无碱水相体系中将 HMF 氧化成 FDCA, FDCA 的收率为 94%。为避免碱性助剂的使用, ZHOU 等^[42]也制备出功能化 CNTs 负载的 Pt 纳米颗粒催化剂 Pt/CNTs, 进一步证实了载体表面羰基/醌、酚官能团对反应物吸附的促进作用主要是起氧化还原中介作用, 当 Pt 负载量为 4.9% (以载体质量计) 时, FDCA 的收率可达 98%; 此外, 结合动力学研究结果, 提出了串联反应机理模型, 见图 11。

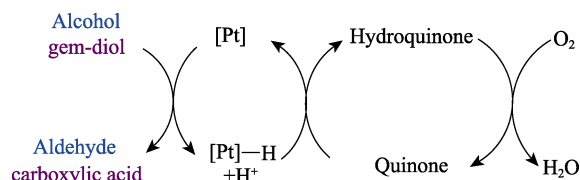


图 11 在 O₂ 条件下 Pt/CNT 催化 HMF 转化为 FDCA 过程中载体表面醌基团可能的氧化还原中介效应^[42]

Fig. 11 Possible redox-mediator effect of quinone groups on carrier surface for the aerobic oxidation of HMF to FDCA in the presence of O₂ catalyzed by Pt/CNT^[42]

在载体制备或利用方面, 也可尝试将碱性功能

引入到载体中, 在 HMF 氧化成 FDCA 反应体系中也顺利实现其催化氧化性能。HAN 等^[43]以 MgO、甲酚为原料, 先采用水热法制备出 MgO-C 材料, 再经 HCl 处理消除游离态的 MgO, 得到 C—O—Mg 载体, 而后以此为载体, 通过浸渍法制备得到 Pt 负载型催化剂。在无碱、110 °C、1.2 MPa O₂ 的条件下, 该催化剂可将 HMF 氧化成 FDCA, 收率为 97%, 重复使用 10 次其活性也无明显下降; 研究认为, 载体 C—O—Mg 表面富含稳定的强碱性位点是其催化活性和稳定性提升的关键, 也是无碱有氧氧化反应能够进行的重要原因。此外, 为验证该催化剂的工业可用性, HAN 等^[43]还将反应体系放大 20 倍进行实验验证, FDCA 收率仍高达 74.9%, 纯度为 99.5%, 具有一定的工业应用前景。在催化剂疏水性、反应溶剂双重调控研究方面, SHI 等^[44]采用反相微乳液一步法制备了疏水硅基 Co 纳米颗粒催化剂 Co-Pr-15, 在催化苯甲醇衍生物制备相应羧酸的反应中, 也可规避碱性助剂的使用, 在 120 °C 和 1.0 MPa O₂ 下反应 4 h, 该催化剂可高效催化苯甲醇衍生物转化为相应的羧酸, 收率>95%; 而在相同条件下, 脂肪醇转化为相应羧酸的收率<46%。该反应体系中, 有机溶剂不仅是反应介质, 还是提供自由基来活化醇的 α-C—H 键的重要物质。相比上述载体的制备或有机溶剂的使用, 一些天然矿物如羟基磷灰石本身具有酸碱性能, 在催化伯醇转化为羧酸方面具有一定的应用潜力。GAO 等^[45]以 RuCl₃·xH₂O 为前驱体、羟基磷灰石为载体, 制备了 Ru 负载型催化剂, 其中, Ru 纳米颗粒的分散度为 60%。在 120 °C 和 1 MPa O₂ 的条件下, 该催化剂可在水相体系中将 HMF 氧化为 FDCA, 收率高达 99.6%。

在技术路线再造方面, 相比于 Au、Pt 和 Pd 等贵金属活性成分, YI 等^[46]研究发现, 采用商业 Ru/C 催化剂也可在无碱条件下将 HMF 氧化成 FDCA, 产物为游离态的 FDCA, 在最优条件下 (120 °C、0.2 MPa O₂、10 h) 的收率为 88%, 但整个链条反应时间相对较长, 且决速步主要集中在第 2 步, 即由醛基氧化成相应的羧基, 该步骤在碱性条件下反应相对较快。为规避碱性试剂的使用, 进一步提升目标产品 FDCA 的收率, YI 等^[46]对 Ru/C 催化体系流程进行分离再造, 即在第 2 步反应中引入了另一氧化剂过氧乙酸 (AcOOH), 整个反应流程示意图见图 12。第 1 步完全反应时间为 1.2 h, 水相和有机相 [乙腈 (MeCN)、乙酸 (HOAc) 和甲醇 (MeOH)] 体系分别利于 5-甲酰基-2-呋喃甲酸 (FFCA) 和 2,5-呋喃二甲醛 (DFF) 的生成, 而后再将 DFF/FFCA 分离出来, 再在 V(叔丁醇): V(乙酸乙酯)=5:5 的有机溶剂中用过氧乙酸进行室温氧化 12 h。两步法中

FDCA 的宏观收率可达 95%。研究还发现, 该反应体系中所得到的 FDCA 还具有自催化功能, 可促使果糖持续脱水生成 HMF (收率为 65%), FDCA 的宏观收率为 55% (以果糖计)。

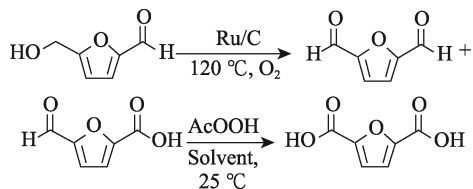


图 12 两步反应生产 FDCA 的示意图^[46]

Fig. 12 Schematic diagram of two-step reaction for production of FDCA^[46]

5 结束语与展望

与非负载型催化剂相比, 负载型催化剂由于对活性组分起到分散作用, 通常具有更高的活性, 同时由于载体稳定活性组分的效应, 使负载型催化剂具有更高的稳定性。因而, 从工业应用角度来看, 负载型催化剂在伯醇催化氧化上更具潜力。由于伯醇氧化制备羧酸是放热反应, 从安全性角度考虑, 碳材料和聚合物载体负载的催化剂需要考虑体系热量的移除, 这对实验室小规模研究影响不大, 但放大规模, 碳材料和聚合物载体的可燃性会成为催化氧化体系的安全隐患。因此, 这 2 种负载型催化剂体系需要寻求合适的催化条件。双金属合金催化剂的性能与仅单金属相比差异相对较大, 常产生“1+1>2”的效果, 活性、选择性和稳定性均显著提高, 在伯醇催化氧化制羧酸的应用中具有较大潜力。然而, 相比于单金属催化剂, 合金催化剂制备难度较大, 且结构不易控制, 新型制备方法或技术仍需深入研究。此外, 高熵合金兼具多种金属的性质, 催化性能优异, 但伯醇催化氧化制羧酸反应体系鲜有报道, 是未来该领域很有潜力的研究方向。杂多酸催化体系介于均相和多相催化之间, 融合了均相和多相的优势, 但后续的大规模工业化应用受限于其高昂的成本。绿色催化是催化领域永恒的主题, 避免碱性助剂和有机溶剂的使用, 不仅生产过程更为绿色, 还可减少目标产品的分离成本, 提高技术链的经济性。

参考文献:

[1] XU D, LI J F, LI B Y, *et al.* Selective oxidation of alcohols to high value-added carbonyl compounds using air over Co-C₃O₄@NC catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134545.

[2] CHEREPAKHIN V, WILLIAMS T J. Direct oxidation of primary alcohols to carboxylic acids[J]. *Synthesis*, 2021, 53(6): 1023-1034.

[3] ZHANG Z Q (张振清), TENG D W (滕大为). Progress in catalytic oxidation of alcohols with eco-friendly oxidants[J]. *Fine Chemicals*

(精细化工), 2019, 36(7): 1261-1270.

- [4] SIYO B, SCHNEIDER M, POHL M M, *et al.* Synthesis, characterization, and application of PVP-Pd NP in the aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF)[J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(3): 498-506.
- [5] SIYO B, SCHNEIDER M, RADNIK J, *et al.* Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd nanoparticle based materials[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 478: 107-116.
- [6] ZHOU L P, CHEN M Z, WANG Y Q, *et al.* Au/mesoporous-TiO₂ as catalyst for the oxidation of alcohols to carboxylic acids with molecular oxygen in water[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 475: 347-354.
- [7] SHI D, LIU J F, JI S F. Preparation of Au/TiO₂ catalyst and the performance of liquid methanol catalytic oxidation to formic acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(39): 11028-11033.
- [8] SHA J, ZHENG E J, ZHOU W J, *et al.* Selective oxidation of fatty alcohol ethoxylates with H₂O₂ over Au catalysts for the synthesis of alkyl ether carboxylic acids in alkaline solution[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 337: 199-207.
- [9] WOJCIESZAK R, KARELOVIC A, GAIGNEAUX E M, *et al.* Oxidation of methanol to methyl formate over supported Pd nanoparticles: Insights into the reaction mechanism at low temperature[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(9): 3298-3305.
- [10] YIN S X, ZHENG Q S, CHEN J, *et al.* Acceptorless dehydrogenation of primary alcohols to carboxylic acids by self-supported NHC-Ru single-site catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 408: 165-172.
- [11] PENG Q, HOU D J, CHEN Y W, *et al.* Cu(II)-based ionic liquid supported on SBA-15 nanoparticles catalyst for the oxidation of various alcohols into carboxylic acids in the presence of CO₂[J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152(5): 1308-1320.
- [12] KARIMI B, NADERI Z, KHORASANI M, *et al.* Ultrasmall platinum nanoparticles supported inside the nanopores of periodic mesoporous organosilica with an imidazolium network: An efficient catalyst for the aerobic oxidation of unactivated alcohols in water[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(5): 906-910.
- [13] WANG Y, WU Z K, YU H, *et al.* Highly efficient oxidation of alcohols to carboxylic acids using a polyoxometalate-supported chromium(III) catalyst and CO₂[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(10): 3150-3154.
- [14] WANG M, WANG F, MA J P, *et al.* Insights into support wettability in tuning catalytic performance in the oxidation of aliphatic alcohols to acids[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(59): 6623-6625.
- [15] MIAO Z Z, WU T X, LI J W, *et al.* Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural(HMF) effectively catalyzed by a Ce_{0.8}Bi_{0.2}O_{2-δ} supported Pt catalyst at room temperature[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(26): 19823-19829.
- [16] JAFARI S, ASILIAN M H, KAZEMIAN H. Gold-nano particles supported on Na-Y and H-Y types zeolites: Activity and thermal stability for CO oxidation reaction[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 128(1/2): 57-63.
- [17] ZHOU L P, YU W J, WU L, *et al.* Nanocrystalline gold supported on NaY as catalyst for the direct oxidation of primary alcohol to carboxylic acid with molecular oxygen in water[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 451: 137-143.
- [18] OSAKO T, TORII K, UOZUMI Y. Aerobic flow oxidation of alcohols in water catalyzed by platinum nanoparticles dispersed in an amphiphilic polymer[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 2647-2654.
- [19] GHAFOURI M, MOGHADAM M, MEHRANI K, *et al.* Supported ruthenium hydride catalysts for direct conversion of alcohols to carboxylic acids using styrene oxide as oxidant[J]. *Applied*

- Organometallic Chemistry, 2018, 32(2): e4048.
- [20] LI B Y, FANG J, XU D, *et al.* Atomically dispersed Co clusters anchored on N-doped carbon nanotubes for efficient dehydrogenation of alcohols and subsequent conversion to carboxylic acids[J]. ChemSusChem, 2021, 14(20): 4536-4545.
- [21] ALIZADEH S Z, KARIMI B, VALI H. From deep eutectic solvents to nitrogen-rich ordered mesoporous carbons: A powerful host for the immobilization of palladium nanoparticles in the aerobic oxidation of alcohols[J]. ChemCatChem, 2022, 14(8): e202101621.
- [22] GANJI N, KARIMI B, NAJAFVAND-DERIKVANDI S, *et al.* Palladium supported on a novel ordered mesoporous polypyrrole/carbon nanocomposite as a powerful heterogeneous catalyst for the aerobic oxidation of alcohols to carboxylic acids and ketones on water[J]. RSC Adv, 2020, 10(23): 13616-13631.
- [23] BORDOLOI K, KALITA G D, DAS P. Acceptorless dehydrogenation of alcohols to carboxylic acids by palladium nanoparticles supported on NiO: Delving into metal-support cooperation in catalysis[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(25): 9922-9934.
- [24] YAZDANI E, HEYDARI A. Acceptorless dehydrogenative oxidation of primary alcohols to carboxylic acids and reduction of nitroarenes via hydrogen borrowing catalyzed by a novel nanomagnetic silver catalyst[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2020, 924: 121453.
- [25] MOROMI S K, HAKIM S S M A, ALI M A, *et al.* Acceptorless dehydrogenative coupling of primary alcohols to esters by heterogeneous Pt catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(10): 3631-3635.
- [26] VENTURA-ESPINOSA D, VICENT C, BAYA M, *et al.* Ruthenium molecular complexes immobilized on graphene as active catalysts for the synthesis of carboxylic acids from alcohol dehydrogenation[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(22): 8024-8035.
- [27] SAWAMA Y, MORITA K, ASAI S, *et al.* Palladium on carbon-catalyzed aqueous transformation of primary alcohols to carboxylic acids based on dehydrogenation under mildly reduced pressure[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2015, 357(6): 1205-1210.
- [28] RAI R K, GUPTA K, BEHRENS S, *et al.* Highly active bimetallic nickel-palladium alloy nanoparticle catalyzed suzuki-miyaura reactions[J]. ChemCatChem, 2015, 7(12): 1806-1812.
- [29] GUPTA K, RAI R K, DWIVEDI A D, *et al.* Catalytic aerial oxidation of biomass-derived furans to furan carboxylic acids in water over bimetallic nickel-palladium alloy nanoparticles[J]. ChemCatChem, 2017, 9(14): 2760-2767.
- [30] WANG Q, ZHANG J, JIA W L, *et al.* Aerobic oxidation of 5-[(formyloxy)methyl]furfural to 2,5-furandicarboxylic acid over MoCuO_x catalyst[J]. Molecular Catalysis, 2022, 517: 111986.
- [31] MITTAL R, AWASTHI S K. Bimetallic oxide catalyst for the dehydrogenative oxidation reaction of alcohols: Practical application in the synthesis of value-added chemicals[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(4): 1702-1713.
- [32] YAMAMOTO Y, OTA M, KODAMA S, *et al.* Au/Ag/Cu-mixed catalysts for the eco-friendly oxidation of 5-hydroxymethylfurfural and related compounds to carboxylic acids under atmospheric oxygen in water[J]. ACS Omega, 2021, 6(3): 2239-2247.
- [33] GU Q, FANG W H, WISCHERT R, *et al.* AuCu/CeO₂ bimetallic catalysts for the selective oxidation of fatty alcohol ethoxylates to alkyl ether carboxylic acids[J]. Journal of Catalysis, 2019, 380: 132-144.
- [34] ALBONETTI S, PASINI T, LOLLI A, *et al.* Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO₂-supported gold-copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: Effect of Au/Cu ratio[J]. Catalysis Today, 2012, 195(1): 120-126.
- [35] HEIDKAMP K, DECKER N, PRÜBE U. Catalyst development for the selective oxidation of ethoxylates to their corresponding ether carboxylic acids[J]. Catalysis Communications, 2013, 40: 88-92.
- [36] DAVIS S E, HOUK L R, TAMARGO E C, *et al.* Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts[J]. Catalysis Today, 2011, 160(1): 55-60.
- [37] VILLA A, SCHIAVONI M, CAMPISI S, *et al.* Pd-modified Au on carbon as an effective and durable catalyst for the direct oxidation of HMF to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. ChemSusChem, 2013, 6(4): 609-612.
- [38] LI S, SU K M, LI Z H, *et al.* Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with H₂O₂ catalyzed by a molybdenum complex[J]. Green Chemistry, 2016, 18(7): 2122-2128.
- [39] LIU M X, YU F L, YUAN B, *et al.* Oxidation of 1-propanol to propionic acid with hydrogen peroxide catalysed by heteropolyoxometalates[J]. BMC Chem, 2021, 15(1): 23.
- [40] YU F L, LIU M X, YUAN B, *et al.* Selective oxidation of primary alcohols to carboxylic acids using lacunary polyoxometalates catalysts and hydrogen peroxide[J]. Catalysis Letters, 2023, 153(6): 1738-1742.
- [41] WAN X Y, ZHOU C M, CHEN J S, *et al.* Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural to 2,5-furandicarboxylic acid in water catalyzed by functionalized carbon nanotube-supported Au-Pd alloy nanoparticles[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(7): 2175-2185.
- [42] ZHOU C M, DENG W P, WAN X Y, *et al.* Functionalized carbon nanotubes for biomass conversion: The base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over platinum supported on a carbon nanotube catalyst[J]. ChemCatChem, 2015, 7(18): 2853-2863.
- [43] HAN X W, GENG L, GUO Y, *et al.* Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a Pt/C—O—Mg catalyst[J]. Green Chemistry, 2016, 18(6): 1597-1604.
- [44] SHI S, LIU M, ZHAO L, *et al.* Catalytic oxidation of alcohol to carboxylic acid with a hydrophobic cobalt catalyst in hydrocarbon solvent[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2017, 12(18): 2404-2409.
- [45] GAO T Y, YIN Y X, FANG W H, *et al.* Highly dispersed ruthenium nanoparticles on hydroxyapatite as selective and reusable catalyst for aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under base-free conditions[J]. Molecular Catalysis, 2018, 450: 55-64.
- [46] YI G S, TEONG S P, ZHANG Y G. Base-free conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a Ru/C catalyst[J]. Green Chemistry, 2016, 18(4): 979-983.