

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学号: 20520061151954

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

合成气制C₂含氧化合物Rh-Mn/SiO₂催化剂
上Mn作用本质的研究

The Promotion Effect of Mn on C₂-Oxygenates Synthesis
from Syngas over Rh-Mn/SiO₂ Catalysts

陈明英

指导教师姓名: 万惠霖 教授

翁维正 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩日期: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席_____

评 阅 人_____

2011 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**The Promotion Effect of Mn on C₂-Oxygenates Synthesis
from Syngas over Rh-Mn/SiO₂ Catalysts**

By Mingying Chen

Supervisor: Prof. Huilin Wan

Prof. Weizheng Weng

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface
College of Chemistry and Chemical Engineering
Xiamen University

May, 2011

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 合成气制C₂含氧化合物的催化体系	2
1.2 Rh 基催化剂 CO 加氢反应的影响因素	3
1.2.1 载体	3
1.2.2 Rh 前驱体	3
1.2.3 助剂	4
1.3 活性金属Rh上CO和H₂的吸附与活化	5
1.3.1 CO 的性质和结构特征	5
1.3.2 H ₂ 的性质和结构特征	5
1.3.3 CO和H ₂ 在金属表面上吸附和活化	6
1.4 C₂含氧化合物的生成机理	7
1.4.1 CO 的解离	9
1.4.2 C ₂ 含氧化合物的中间体	10
1.5 催化剂催化CO加氢制C₂含氧化合物活性中心的研究	12
1.6 Rh 和载体以及助剂之间的相互作用	13
1.6.1 金属-载体的强相互作用 (SMSI)	13
1.6.2 电子效应	14
1.6.3 静电作用	15
1.6.4 短程的化学作用	15
1.6.5 助剂影响 CO 分子的吸附和解离	15
1.6.6 助剂影响 CO 加氢步骤	16
1.6.7 助剂提供新的CO插入活性位, 稳定并活化C ₂ 含氧化合物中间体	17
1.7 论文的构想与目的	18
1.8 论文的组成及概要	19

参考文献.....	20
第二章 实验部分	31
2.1 主要试剂和气体	31
2.2 催化剂的制备	31
2.3 催化剂性能评价和计算方法	32
2.3.1 催化剂性能评价.....	33
2.3.2 计算方法.....	33
2.4 催化剂表征	34
2.4.1 透射电镜 (TEM).....	34
2.4.2 X-射线粉末衍射 (XRD).....	34
2.4.3 X-射线光电子能谱 (XPS).....	34
2.4.4 程序升温还原 (H ₂ -TPR).....	34
2.4.5 CO 吸附量测定.....	35
2.4.6 预吸附 CO 催化剂的程序升温脱附 (CO-TPD).....	35
2.4.7 程序升温表面反应 (TPSR).....	36
2.4.8 电子自旋共振 (ESR).....	36
2.4.9 红外 (IR) 光谱.....	36
第三章 Rh-xMn/SiO₂ 催化剂的性能评价和表征	39
3.1 引言	39
3.2 催化剂的 CO 加氢反应性能	40
3.3 催化剂的表征	42
3.3.1 TEM 表征.....	42
3.3.2 XRD 表征.....	43
3.3.3 CO 吸附量测定.....	43
3.3.4 CO-TPD 表征.....	44
3.3.5 临氢条件下 Rh-xMn/SiO ₂ 催化剂上预吸附 CO 的 TPSR 实验.....	47
3.3.6 ESR 表征.....	50
3.3.7 TPR 表征.....	52
3.3.8 XPS 表征.....	54
3.4 本章小结	55
参考文献.....	56

第四章 Rh-xMn/SiO₂催化剂的原位IR光谱研究	59
4.1 引言	59
4.2 CO在Rh-xMn/SiO ₂ 催化剂上吸附的IR光谱表征	60
4.3 合成气在Rh-xMn/SiO ₂ 催化剂上吸附的IR光谱表征	64
4.4 临氢条件下Rh-xMn/SiO ₂ 催化剂上预吸附CO 的TPSR-IR实验	65
4.5 Rh-xMn/SiO ₂ 催化剂上CO加氢生成C ₂ 含氧化合物活性中心的研究	70
4.5.1 预吸附CO的Rh-3Mn/SiO ₂ 催化剂在真空条件下升温的IR光谱研究 ...	70
4.5.2 预吸附CO的Rh-3Mn/SiO ₂ 催化剂在CO气氛中升温的IR光谱研究	71
4.6 Rh-xMn/SiO ₂ 催化剂上CO加氢的原位IR光谱实验	72
4.7 本章小结	76
参考文献	78
发表文章目录	81
致 谢	82

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Catalysts for syngas to C₂-oxygenates	2
1.2 Key factors affecting CO hydrogenation over Rh-based catalysts	3
1.2.1 Support	3
1.2.2 Rh precursor	3
1.2.3 Promoter	4
1.3 Adsorption and activation of CO and H₂ on active metal Rh	5
1.3.1 The nature and structure of CO	5
1.3.2 The nature and structure of H ₂	5
1.3.3 Adsorption and activation of CO and H ₂ on metal surface	6
1.4 Mechanism of CO hydrogenation to C₂-oxygenates	7
1.4.1 CO dissociation	9
1.4.2 The intermediate of CO hydrogenation to C ₂ -oxygenates	10
1.5 The study of active center on catalysts for CO hydrogenation to C₂-oxygenates	12
1.6 The interaction of Rh with supports and promoters	13
1.6.1 Strong metal support interaction (SMSI)	13
1.6.2 Electron effect	14
1.6.3 Electrostatic interaction	15
1.6.4 Short range chemical interaction	15
1.6.5 Influence of promoter on the adsorption and desorption of CO	15
1.6.6 Influence of promoter on the hydrogenation of CO	16
1.6.7 Promoters claimed to create new active sites for CO insertion and stabilize the reaction intermediates	17

1.7 Objectives of this Research	18
1.8 Outlines of this Thesis	19
References	20
Chapter 2 Experimental	31
2.1 Reagents and gas	31
2.2 Catalyst preparation	31
2.3 Evaluation of catalytic performance and method of calculation	32
2.3.1 Evaluation of catalytic performance	33
2.3.2 Calculation method	33
2.4 Catalyst Characterization	34
2.4.1 Transmission Electron Microscopy(TEM)	34
2.4.2 X-ray Diffraction(XRD)	34
2.4.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)	34
2.4.4 H ₂ Temperature Programmed Reduction(H ₂ -TPR).....	34
2.4.5 CO adsorption	35
2.4.6 Temperature Programmed Desorption of CO pre-adsorbed on catalysts (CO-TPD)	35
2.4.7 Temperature Programmed Surface Reaction(TPSR) in H ₂ atmosphere over pre-adsorbed CO catalysts	36
2.4.8 Electron Spin Resonance (ESR)	36
2.4.9 Infrared Spectroscopy(IR)	36
Chapter 3 Performance evaluation and characterization of Rh- xMn/SiO₂	39
3.1 Introduction	39
3.2 The performance of CO hydrogenation on catalysts	40
3.3 Characterization of Rh-xMn/SiO₂ catalysts	42
3.3.1 TEM characterization.....	42
3.3.2 XRD characterization.....	43
3.3.3 CO adsorption characterization.....	43
3.3.4 CO-TPD characterization.....	44
3.3.5 TPSR characterization of CO pre-adsorbed Rh-xMn/SiO ₂ catalysts under	

H ₂ atmosphere	47
3.3.6 ESR characterization.....	50
3.3.7 TPR characterization.....	52
3.3.8 XPS characterization.....	54
3.4 Conclusions	55
References	56
Chapter 4 In-situ infrared spectroscopy study on Rh-xMn/SiO₂ catalysts	59
4.1 Introduction	59
4.2 IR characterization of CO adsorbed on Rh-xMn/SiO₂ catalysts	60
4.3 IR characterization of syngas adsorbed on Rh-xMn/SiO₂ catalysts	64
4.4 TPSR-IR study of CO pre-adsorbed Rh-xMn/SiO₂ catalysts under H₂ atmosphere	65
4.5 The study of active center on Rh-xMn/SiO₂ for CO hydrogenation to C₂-oxygenates	70
4.5.1 IR spectra of the CO pre-adsorbed Rh-3Mn/SiO ₂ catalyst under vacuum at elevated temperature	70
4.5.2 IR spectra of the CO pre-adsorbed Rh-3Mn/SiO ₂ catalyst under CO atmosphere at elevated temperature.....	71
4.6 In-situ IR study of CO hydrogenation over Rh-xMn/SiO₂ catalysts	72
4.7 Conclusions	76
References	78
List of Publications	81
Acknowledgments	82

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库