

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_ 密级\_\_\_\_\_

学号: 20520091151408

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

草酸二甲酯选择性加氢制乙二醇 Cu-Au 双  
金属催化剂的研究

A Study on Cu-Au Bimetallic Catalysts for Selective  
Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol

王 亚 楠

指导教师姓名: 袁友珠 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩时间: 2012 年 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**A Study on Cu-Au Bimetallic Catalysts for Selective  
Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol**

**Ya-nan Wang**

**Supervisor: Prof. Youzhu Yuan**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces  
and National Engineering Laboratory for Green Chemical  
Production of Alcohols-Ethers-Esters  
College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

June, 2012

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



摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 课题的研究背景与意义 .....	1
1.2 乙二醇简介 .....	3
1.2.1 乙二醇的性质.....	3
1.2.2 乙二醇的应用.....	4
1.3 乙二醇生产技术的研究概况 .....	5
1.3.1 石油工艺的研究概况.....	6
1.3.2 非石油工艺的研究概况.....	9
1.3.3 草酸酯法制乙二醇的优势.....	13
1.4 草酸酯加氢制乙二醇技术的研究概况 .....	15
1.4.1 草酸酯加氢的反应历程.....	15
1.4.2 草酸酯加氢催化剂的研究现状.....	16
1.4.3 铜系催化剂的改性研究.....	23
1.4.4 Cu 系催化剂的加氢活性中心 .....	27
1.4.5 Cu 系催化剂的寿命和失活研究 .....	29
1.5 双金属催化剂 .....	30
1.5.1 Cu-Au 双金属催化剂的应用现状.....	30
1.5.2 Cu-Au 双金属催化剂的结构.....	31
1.6 本论文的研究目的与思路 .....	31
1.7 本论文的研究内容 .....	33
参 考 文 献 .....	34
第二章 实验部分 .....	44
2.1 反应原理 .....	44

2.2 原料与试剂 .....	45
2.3 催化剂的制备 .....	46
2.3.1 催化剂载体的制备.....	46
2.3.2 负载型金属催化剂的制备.....	47
2.3.3 其他对比催化剂的制备.....	50
2.4 催化剂活性评价 .....	50
2.5 产物分析与计算 .....	52
2.6 催化剂的表征 .....	53
2.6.1 X 射线粉末衍射 (XRD) .....	53
2.6.2 低温 N <sub>2</sub> 物理吸附 (N <sub>2</sub> physical adsorption) .....	54
2.6.3 紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) .....	54
2.6.4 透射电子显微镜 (TEM) .....	54
2.6.5 X-射线光电子能谱 (XPS) 和 X-射线俄歇电子能谱 (XAES) .....	55
2.6.6 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) .....	56
2.6.7 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) .....	56
2.6.8 程序升温还原 (H <sub>2</sub> -TPR) .....	56
2.6.9 热重分析仪 (TGA) .....	57
参 考 文 献 .....	59
第三章 Cu-Au 双金属催化剂上草酸二甲酯及其它相关酸酯的加氢反 应.....	61
3.1 草酸二甲酯加氢过程的热力学分析 .....	62
3.2 催化剂制备方法对草酸二甲酯选择性加氢的影响 .....	65
3.3 催化剂组成对草酸二甲酯选择性加氢的影响 .....	67
3.3.1 负载型单金属催化剂的加氢性能.....	68
3.3.2 Au 的引入量对 Cu-Au 双金属催化剂加氢性能的影响.....	68
3.3.3 Au/Cu 原子比对 Cu-Au 双金属催化剂加氢性能的影响 .....	71
3.3.4 总金属负载量对 Cu-Au 双金属催化剂加氢性能的影响.....	73
3.4 反应条件对草酸二甲酯选择性加氢的影响 .....	74
3.4.1 反应温度的影响.....	75
3.4.2 液时空速的影响.....	77

3.5 Cu-Au 双金属催化剂的热稳定性.....	81
3.6 Cu-Au 双金属催化剂的寿命考察.....	82
3.7 Cu-Au 双金属催化剂上其它酸酯的加氢反应.....	84
3.7.1 Cu-Au 双金属催化剂上的丙二酸二甲酯加氢反应.....	84
3.7.2 Cu-Au 双金属催化剂上的乙酰丙酸加氢反应.....	87
3.8 本章小结 .....	88
参 考 文 献 .....	90
<b>第四章 Cu-Au 双金属催化剂的表征和构效关系 .....</b>	<b>95</b>
4.1 Cu-Au 双金属催化剂的物化结构性质.....	95
4.1.1 功能化 SBA-15 载体 .....	96
4.1.2 Cu-Au 双金属催化剂的物化结构.....	99
4.2 X 射线粉末衍射.....	103
4.2.1 Au 引入量不同的 Cu-Au 双金属催化剂的 XRD 表征 .....	103
4.2.2 Au/Cu 原子比不同的 Cu-Au 双金属催化剂的 XRD 表征.....	106
4.2.3 制备方法不同的 Cu-Au 双金属催化剂的 XRD 表征 .....	107
4.2.4 热稳定性评价前后催化剂的 XRD 表征 .....	108
4.3 紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) .....	109
4.3.1 Au 引入量不同的 Cu-Au 双金属催化剂的 UV-Vis DRS 表征 .....	109
4.3.2 Au/Cu 原子比不同的 Cu-Au 双金属催化剂的 UV-Vis DRS 表征.....	110
4.3.3 制备方法不同的 Cu-Au 双金属催化剂的 UV-Vis DRS 表征 .....	111
4.4 TEM 图像 .....	112
4.5 H <sub>2</sub> -TPR 表征.....	114
4.6 FT-IR 表征.....	116
4.7 XPS 和 XAES 表征 .....	117
4.7.1 XPS 表征 .....	117
4.7.2 XAES 表征 .....	119
4.8 Cu-Au 双金属催化剂的结构与加氢性能关联.....	121
4.9 本章小结 .....	123
参 考 文 献 .....	124
<b>第五章 全文总结 .....</b>	<b>126</b>

硕士期间发表论文目录 .....128

致 谢.....130

厦门大学博硕士论文摘要库

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 General Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Background and significance of the study</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Introduction of Ethylene glycol</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 Main properties of ethylene glycol .....	3
1.2.2 Main applications of ethylene glycol .....	4
<b>1.3 Process of producing ethylene glycol</b> .....	<b>5</b>
1.3.1 Produce from petroleum route .....	6
1.3.2 Produce from non-petroleum route .....	9
1.3.3 Advantages of oxalates route .....	13
<b>1.4 Reserarch status of oxalates hydrogenation</b> .....	<b>15</b>
1.4.1 Mechanism of oxalates hydrogenation .....	15
1.4.2 Reserarch status of catalysts for oxalates hydrogenation .....	16
1.4.3 Modifications of Cu based catalysts .....	23
1.4.4 Active species of Cu based catalysts.....	27
1.4.5 Stabilities of Cu based catalysts.....	29
<b>1.5 Bimetallic catalysts</b> .....	<b>30</b>
1.5.1 Applications of Cu-Au bimentallic catalysts .....	30
1.5.2 Structure of Cu-Au bimentallic catalysts .....	31
<b>1.6 Objective of the thesis</b> .....	<b>31</b>
<b>1.7 Contents of the thesis</b> .....	<b>33</b>
<b>References</b> .....	<b>34</b>
<b>Chapter 2 Experimental</b> .....	<b>44</b>
<b>2.1 Reaction mechanism</b> .....	<b>44</b>

<b>2.2 Materials and reagents .....</b>	<b>45</b>
<b>2.3 Preparation of catalysts .....</b>	<b>46</b>
2.3.1 Preparation of support.....	46
2.3.2 Preparation of Cu-Au bimetallic catalysts .....	47
2.3.3 Preparation of other catalysts.....	50
<b>2.4 Evaluation of catalytic properties.....</b>	<b>50</b>
<b>2.5 Analysis and calculation of products.....</b>	<b>52</b>
<b>2.6 Characterization of catalysts .....</b>	<b>53</b>
2.6.1 XRD .....	53
2.6.2 N <sub>2</sub> physical adsorption .....	54
2.6.3 UV-Vis DRS .....	54
2.6.4 TEM .....	54
2.6.5 XPS and XAES .....	55
2.6.6 FT-IR .....	56
2.6.7 ICP-OES .....	56
2.6.8 H <sub>2</sub> -TPR.....	56
2.6.9 TGA .....	57
<b>References .....</b>	<b>59</b>
<b>Chapter 3 Catalytic hydrogenation of dimethyl oxalate and other esters over Cu-Au bimetallic catalysts.....</b>	<b>61</b>
<b>3.1 Thermodynamic analysis.....</b>	<b>62</b>
<b>3.2 Effect of preparation methods on the catalytic performance .....</b>	<b>65</b>
<b>3.3 Effect of catalytic composition on the catalytic performance .....</b>	<b>67</b>
3.3.1 Monometallic catalysts .....	68
3.3.2 Effect of Au content .....	68
3.3.3 Effect of Au/Cu atomic ratio .....	71
3.3.4 Effect of the total metal loading.....	73
<b>3.2 Effect of reaction conditions on the catalytic performance .....</b>	<b>74</b>
3.4.1 Effect of temperature .....	75
3.4.2 Effect of liquid hourly space velocity .....	77

<b>3.5 Thermal stability of Cu-Au bimetallic catalysts .....</b>	<b>81</b>
<b>3.6 Lifespan of Cu-Au bimetallic catalysts .....</b>	<b>82</b>
<b>3.7 Catalytic hydrogenation of other esters over Cu-Au bimetallic catalysts ..</b>	<b>84</b>
3.7.1 Catalytic performance of dimethyl malonate over Cu-Au bimetallic catalysts.....	84
3.7.2 Catalytic hydrogenation of levulinic acid over Cu-Au bimetallic catalysts ...	87
<b>3.8 Conclusions.....</b>	<b>88</b>
<b>References.....</b>	<b>90</b>
<b>Chapter 4 Characterization of Cu-Au bimetallic catalysts .....</b>	<b>95</b>
<b>4.1 Structure properties of Cu-Au bimetallic catalysts .....</b>	<b>95</b>
4.1.1 Functionalized supports .....	96
4.1.2 Cu-Au bimetallic catalysts.....	99
<b>4.2 XRD.....</b>	<b>103</b>
4.2.1 Cu-Au bimetallic catalysts with different Au content .....	103
4.2.2 Cu-Au bimetallic catalysts with different Au/Cu atomic ratios.....	106
4.2.3 Catalysts prepared by different methods.....	107
4.2.4 Catalysts before and after the evaluation of thermal stability.....	108
<b>4.3 UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) .....</b>	<b>109</b>
4.3.1 Cu-Au bimetallic catalysts with different Au content.....	109
4.3.2 Cu-Au bimetallic catalysts with different Au/Cu atomic ratios.....	110
4.3.3 Catalysts prepared by different methods.....	111
<b>4.4 TEM images.....</b>	<b>112</b>
<b>4.5 Characterization of H<sub>2</sub>-TPR .....</b>	<b>114</b>
<b>4.6 Characterization of FT-IR .....</b>	<b>116</b>
<b>4.7 Characterization of XPS and XAES .....</b>	<b>117</b>
4.7.1 Characterization of XPS .....	117
4.7.2 Characterization of XAES .....	119
<b>4.8 Structure of Cu-Au bimetallic catalysts.....</b>	<b>121</b>
<b>4.9 Conclusions.....</b>	<b>123</b>
<b>References.....</b>	<b>124</b>

<b>Chapter 5 Conclusions remarks .....</b>	<b>126</b>
<b>List of publication .....</b>	<b>128</b>
<b>Acknowledgement .....</b>	<b>130</b>

厦门大学博硕士论文摘要库



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库