

学校编码: 10384

分类号

密级

学号: 20520130153883

UDC

廈門大學

博 士 学 位 论 文

负载型币族金属纳米催化剂用于酯基碳-氧
化学键氢解反应的研究

A study on hydrogenolysis of C-O chemical bonds in esters
over supported nanocatalysts with coinage metals

郑 建 伟

指导教师姓名: 袁友珠 教 授

林海强 副教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩时间: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**A study on hydrogenolysis of C–O chemical bonds in esters
over supported nanocatalysts with coinage metals**

A Thesis

**Submitted to the
Xiamen University
for the Degree of
Doctor of Philosophy
in Chemistry**

by

Jianwei Zheng

Supervised by

Prof. Youzhu Yuan

Assoc. Prof. Haiqiang Lin

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

2016

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 引言	1
1.2 乙醇酸甲酯的性质及应用	3
1.3 乙醇酸甲酯的合成方法	4
1.3.1 各种合成方法的比较	5
1.4 乙二醇的性质及应用	6
1.5 乙二醇的合成方法	7
1.5.1 石油化工路线	7
1.5.2 碳一化工路线	9
1.5.3 生物质合成乙二醇	13
1.5.4 各种合成路径比较	14
1.6 草酸二甲酯加氢合成乙醇酸甲酯和乙二醇的技术概况	14
1.6.1 草酸二甲酯加氢的热力学	15
1.6.2 草酸二甲酯加氢的动力学	16
1.6.3 草酸二甲酯加氢的研究现状	17
1.7 脂肪酸酯的碳-氧键选择性氢解	18
1.8 本论文的研究目的与思路	21
参考文献	24
第二章 实验部分	32
2.1 原料与试剂	32
2.2 催化剂的制备	34
2.3 催化剂的表征	34
2.3.1 低温 N ₂ 物理吸附 (N ₂ -Adsorption)	34
2.3.2 X 射线粉末衍射 (XRD)	35

2.3.3 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES)	35
2.3.4 透射电子显微镜 (TEM)	35
2.3.5 X-射线光电子能谱 (XPS)	36
2.3.6 傅里叶变换红外吸收光谱 (FT-IR)	36
2.3.7 程序升温还原 (H ₂ -TPR)	37
2.3.8 紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS)	38
2.3.9 H ₂ 和 O ₂ 物理化学吸附	38
2.3.10 X-ray 荧光光谱 (XRF)	38
2.3.11 高灵敏低能离子散射谱 (HS-LEIS)	39
2.3.12 扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS)	39
2.4 催化剂活性评价	39
2.5 产物分析与计算	41
参 考 文 献	43
第三章 银基催化剂用于草酸二甲酯加氢制乙醇酸甲酯的研究	44
3.1 引言	44
3.2 Ag/SBA-15 在催化草酸二甲酯加氢中的尺寸效应	46
3.2.1 催化剂的制备	46
3.2.2 Ag 负载量对催化剂结构的影响	47
3.2.3 Ag 负载量对催化剂催化性能的影响	52
3.2.4 还原升温速率对催化剂结构的影响	53
3.2.5 活化过程对催化剂催化性能的影响	54
3.2.6 Ag 纳米尺寸与草酸二甲酯加氢性能的关联	55
3.2.7 Ag/SBA-15 的草酸二甲酯加氢性能测试	57
3.2.8 本节小结	59
3.3 限域 Ag/CNT 用于催化草酸二甲酯加氢的研究	61
3.3.1 催化剂的制备	61
3.3.2 载体对 Ag 基催化剂粒径及催化性能的影响	62
3.3.3 Ag 纳米颗粒负载位置对 Ag/CNT 催化性能的影响	64
3.3.4 H ₂ 在 Ag/hCNT 上的活化	66
3.3.5 DMO 在 Ag/hCNT 上的活化	68
3.3.6 H ₂ 在 Ag/hCNT 上的扩散	69

3.3.7 限域效应诱发大颗粒银加氢活性提高机理	73
3.3.8 Ag/hCNT 上的催化加氢稳定性	74
3.3.9 本节小结	74
3.4 本章小结	76
参 考 文 献	77
第四章 金银合金在催化碳-氧键涉氢反应的协同效应研究	83
4.1 引言	83
4.2 AuAg/SBA-15 在催化酯加氢中的协同效应	85
4.2.1 催化剂的制备	85
4.2.2 AuAg/SBA-15 催化剂的结构信息	85
4.2.3 AuAg/SBA-15 中 Au, Ag 之间的结合关系分析	93
4.2.4 AuAg/SBA-15 的 DMO 加氢性能	95
4.2.5 AuAg/SBA-15 中 Au, Ag 对 CO 和底物的吸附活化行为	99
4.2.6 AuAg/SBA-15 对脂肪酸酯的碳-氧键氢解	101
4.2.7 本节小结	102
4.3 AuAg 表面调控苯甲醇脱氢的协同效应研究	104
4.3.1 催化剂的制备	104
4.3.2 AuM/SBA-15 催化剂的性能	104
4.3.3 负载量控制 AuAg 的协同效应	106
4.3.4 活化温度控制 AuAg 的协同效应	110
4.3.5 酸刻蚀结合活化温度控制 AuAg 的协同效应	111
4.3.6 表面组成与 AuAg 的催化性能关联	112
4.3.7 DFT 计算表面 Ag 对 Au 的促进效应	113
4.3.8 AuAg 协同催化苯甲醇脱氢可能机理	115
4.3.9 本节小结	116
4.4 本章小结	117
参 考 文 献	118
第五章 铜基催化剂的碳-氧键选择性氢解失活机理研究	122
5.1 引言	122
5.2 铜基催化剂在草酸二甲酯加氢中失活机理研究	123

5.2.1 催化剂的制备	123
5.2.2 Cu/SiO ₂ 催化剂的草酸二甲酯加氢行为	124
5.2.3 CO 的生成以及对草酸二甲酯加氢性能的影响	127
5.2.4 CO 对催化剂结构的影响	131
5.2.5 CO 诱导 Cu/SiO ₂ 催化剂催化 DMO 加氢失活机理	135
5.3 本章小结	137
参 考 文 献	138
第六章 酯加氢铜基催化剂的改良策略	140
6.1 引言	140
6.2 耐热型稳定高效能铜基催化剂的设计	142
6.2.1 催化剂的制备	142
6.2.2 催化剂前驱体和催化剂的结构	143
6.2.3 催化剂的结构对催化性能的影响	147
6.2.4 催化剂的结构表征	150
6.2.5 还原温度对催化性能的影响	155
6.2.6 页硅酸盐结构 CNT 复合物的合成	156
6.3 本章小结	157
参 考 文 献	158
第七章 全文总结	162
博士期间发表论文目录	164
致 谢	168

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 General introduction.....	1
1.1 Introduction	1
1.2 Main properties, application of methyl glycolate	3
1.3 Synthesis of methyl glycolate.....	4
1.3.1 Comparison of various synthetic methods	5
1.4 Main properties, application of ethylene glycol.....	6
1.5 Synthesis of ethylene glycol	7
1.5.1 Production from petrol	7
1.5.2 Production from C1 chemicals	9
1.5.3 Ethylene glycol synthesis from biomass	13
1.5.4 Comparison of various synthetic methods	14
1.6 Dimethyl oxalate hydrogenation to methyl glycolate and ethylene glycol	14
1.6.1 Thermodynamic study of dimethyl oxalate hydrogenation.....	15
1.6.2 Kinetic study of dimethyl oxalate hydrogenation	16
1.6.3 Research status of dimethyl oxalate hydrogenation.....	17
1.7 Hydrogenolysis of C–O bonds in aliphatic ester	18
1.8 Objectives of this thesis	21
Reference	24
Chapter 2 Experimental.....	32
2.1 Materials and reagents.....	32
2.2 Preparation of catalysts	34
2.3 Characterization of catalysts.....	34
2.3.1 N ₂ -Adsorption	34
2.3.2 XRD.....	35

2.3.3 ICP-OES	35
2.3.4 TEM	35
2.3.5 XPS	36
2.3.6 FT-IR	36
2.3.7 H ₂ -TPR	37
2.3.8 UV-Vis DRS	38
2.3.9 H ₂ /O ₂ -chemisorption	38
2.3.10 XRF	38
2.3.11 HS-LEIS	39
2.3.12 EXAFS	39
2.4 Evaluation of catalytic properties	39
2.5 Analysis and calculation of products	41
Reference	43
Chapter 3 Catalytic hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate over Ag-based catalysts	44
3.1 Introduction	44
3.2 Size effect of Ag/SBA-15 on the hydrogenation of dimethyl oxalate	46
3.2.1 Preparation of catalysts	46
3.2.2 Effect of Ag loading on the catalyst structure	47
3.2.3 Effect of Ag loading on the catalytic performance	52
3.2.4 Effect of reduce rate on the catalyst structure	53
3.2.5 Effect of reduce rate on the catalytic performance	54
3.2.6 Relationships between Ag size and the catalytic performance	55
3.2.7 Catalytic performance of Ag/SBA-15	57
3.2.8 Section conclusions	59
3.3 Confined Ag/CNT for dimethyl oxalate hydrogenation	61
3.3.1 Preparation of catalysts	61
3.3.2 Effect of support on the Ag size and catalytic performance	62
3.3.3 Effect of loading location of Ag nanoparticles on the catalytic performance	64
3.3.4 Activation of H ₂ on the Ag/hCNT	66
3.3.5 Activation of DMO on the Ag/hCNT	68

3.3.6 Diffusion of H ₂ on the Ag/hCNT	69
3.3.7 Plausible mechanism of promotion of catalytic activity on the large Ag nanoparticles by confinement effect.....	73
3.3.8 Catalytic stability of Ag/hCNT.....	74
3.3.9 Section conclusions	74
3.4 Conclusions	76
Reference	77
Chapter 4 Reaction involving hydrogen and C–O bonds over AuAg alloy	
4.1 Introduction	83
4.2 Synergy on the AuAg/SBA-15 for ester hydrogenation	85
4.2.1 Preparation of catalysts	85
4.2.2 Structure properties of AuAg/SBA-15 catalysts	85
4.2.3 Relationship between Au and Ag in the AuAg/SBA-15 catalysts.....	93
4.2.4 Catalytic performance of DMO hydrogenation over AuAg/SBA-15.....	95
4.2.5 Activation of CO and DMO over AuAg/SBA-15 catalysts.....	99
4.2.6 C–O bonds hydrogenolysis of aliphatic ester over AuAg/SBA-15.....	101
4.2.7 Section conclusions	102
4.3 Surface control of AuAg for the synergy in benzyl alcohol dehydrogenation .	104
4.3.1 Preparation of catalysts	104
4.3.2 Catalytic properties of AuM/SBA-15.....	104
4.3.3 Loading control for the synergy of AuAg	106
4.3.4 Heat treatment for the synergy of AuAg	110
4.3.5 Acid etching and heat treatment for the synergy of AuAg.....	111
4.3.6 Relationship between surface composition and catalytic performance.....	112
4.3.7 Effect of surface Ag on Au using DFT calculations.....	113
4.3.8 Plausible mechanism of benzyl alcohol dehydrogenation on AuAg alloy	115
4.3.9 Section conclusions	116
4.4 Conclusions	117
Reference	118
Chapter 5 Study of deactivation mechanism of the Cu-based catalyts	

during C–O bonds hydrogenolysis.....	122
5.1 Introduction	122
5.2 Deactivation mechanism of Cu catalyts during DMO hydrogenation	123
5.2.1 Preparation of catalysts.....	123
5.2.2 Catalytic behavior of Cu/SiO ₂ during dimethyl oxalate hydrogenation.....	124
5.2.3 Formation of CO and effect on the catalytic performance	127
5.2.4 Effect CO on the catalyst structure.....	131
5.2.5 CO-mediated deactivation mechanism of Cu/SiO ₂ catalysts during DMO hydrogenation.....	135
5.3 Conclusions	137
Reference	138
Chapter 6 Strategy for the improvement of Cu-based catalyts for ester hydrogenation	140
6.1 Introduction	140
6.2 Design of high efficient and stable Cu-based catalyts.....	142
6.2.1 Preparation of catalysts	142
6.2.2 Structure properties of precursors and catalyts	143
6.2.3 Effect of catalyst structure on the catalytic performance	147
6.2.4 Structural characterization of catalyts	150
6.2.5 Effect of reduce temperature on the catalytic performance.....	155
6.2.6 Synthesis of metallic silicate CNT hydrids.....	156
6.3 Conclusions	157
Reference	158
Chapter 7 General conclusions.....	162
List of publication.....	164
Acknowledgement.....	168

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.