

Pt/Mn-silicalite-1 催化剂的制备及丙烷脱氢性能

刘奕萱¹, 胡慧敏¹, 范晓强¹, 于学华¹, 孔 莲¹, 肖 霞¹, 解则安¹, 赵 震^{1,2}

(1. 沈阳师范大学化学化工学院, 沈阳 110034;

2. 中国石油大学(北京), 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要 丙烷作为天然气、页岩气等的重要组成成分, 其高效催化转化不仅具有重要的理论研究意义, 而且具有广阔的应用前景. 丙烷直接脱氢制丙烯已成为目前增产丙烯的重要手段之一, 提高 Pt 基催化剂的稳定性、降低贵金属 Pt 的用量是该反应的关键点. 本文设计和制备了不同过渡金属 Mn 掺杂量的 Silicalite-1(S-1) 分子筛(xMn-S-1)载体, 并负载活性组分 Pt 制备了一系列 Pt/xMn-S-1 催化剂. 利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)和紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)等手段对催化剂进行了表征, 并对其进行了丙烷脱氢性能评价. 结果表明, 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)配位后的 Mn 物种进入 S-1 分子筛的骨架中形成 Mn-O-Si 物种, 该物种可以有效锚定 Pt, 从而使 Pt 物种以高分散的形式存在. 通过活性评价结果可知, Pt/0.05Mn-S-1 催化剂表现出最佳的丙烷催化脱氢性能, 其丙烷初始转化率为 51.9%, 反应 6 h 后仍保持在 36.7%. 这可能是由于适量 Mn 的掺杂使载体 Mn-S-1 与活性组分 Pt 之间产生了强相互作用所致, 从而提高了 Pt/0.05Mn-S-1 的丙烷脱氢活性及稳定性.

关键词 丙烷脱氢; 丙烯; Mn-silicalite-1 载体; 浸渍合成

中图分类号 O643.3 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240460

Preparation of Pt/Mn-silicalite-1 Catalysts and Their Catalytic Performance for Propane Dehydrogenation

LIU Yixuan¹, HU Huimin¹, FAN Xiaoqiang^{1*}, YU Xuehua¹, KONG Lian¹,

XIAO Xia¹, XIE Zean¹, ZHAO Zhen^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract As one of the important components of natural gas and shale gas, the catalytic conversion of propane not only has important theoretical research significance but also has broad prospects in application. Propane dehydrogenation is one of the important ways to enhance the production of propylene, and the key of this reaction is to improve the stability of Pt-based catalysts and minimize the amount of Pt. In this work, the Mn-doped silicalite-1 (S-1) supports

收稿日期: 2024-10-10. 网络首发日期: 2024-12-05.

联系人简介: 范晓强, 女, 博士, 教授, 主要从事烷烃脱氢催化剂的制备及性能方面的研究. E-mail: fanxiaoqiang1986@126.com

赵 震, 男, 博士, 教授, 主要从事环境催化、稀土催化、石油炼制与化工催化及催化新材料等方面的研究.

E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22172101)、辽宁省应用基础研究计划项目(批准号: 2023JH2/101600059)、辽宁省“兴辽英才”青年拔尖人才计划(批准号: XLYC2203138)、辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金项目(批准号: LJ212410166046)和沈阳师范大学重大项目孵化工程项目资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22172101), the Liaoning Provincial Applied Basic Research Program, China (No.2023JH2/101600059), the Liaoning “Xingliao Talented Youth” Top Talent Program, China(No.XLYC2203138), the Fundamental Research Funds for the Liaoning Universities, China(No.LJ212410166046) and the Major Incubation Program of Shenyang Normal University, China.

(x Mn-S-1) with different Mn doping amounts were designed, and prepared a series of Pt/ x Mn-S-1 catalysts was prepared by loading Pt. The scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectra and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) characterizations were carried out, and the catalytic performance was tested for propane dehydrogenation. According to the characterizations, the Mn species enter the framework of S-1 to form Mn-O-Si by coordinating with EDTA, which can anchor the Pt species to form highly dispersed Pt species. According to the activity evaluation, Pt/0.05Mn-S-1 catalyst showed the best dehydrogenation performance with the propane initial conversion of 51.9%. And the propane conversion was 36.7% after 6 h reaction. The reason may be the strong interaction formed between the Mn-S-1 support and active metal Pt with the appropriate amount of Mn doping, which results in the enhanced propane dehydrogenation activity and stability over Pt/0.05Mn-S-1 catalyst.

Keywords Propane dehydrogenation; Propene; Mn-silicalite-1 support; Impregnation synthesis

丙烯作为一种重要的化工原料,在国民经济发展中起着举足轻重的作用.目前,以石油为原料的炼油工艺生产的丙烯已不能满足日益增长的经济需求.随着可持续发展理念的不断推进,我国能源消费结构向清洁低碳转变.与石油相比,天然气储量丰富,主要成分为低碳烷烃,其C/H比远低于石油中的分子C/H比.近年来,全球天然气产量持续增长.因此,将资源丰富、价格低廉的低碳烷烃高效转化为烯烃等高附加值产品具有重要的理论研究意义和经济价值^[1,2].

丙烷是天然气的重要组成部分之一,丙烷脱氢是将丙烷在固体催化剂上转化为丙烯和氢气的反应,现已成为工业中增产丙烯的重要手段之一.预计到2030年,丙烷脱氢工艺年产丙烯将从目前的700万吨增至3000万吨^[3,4].铂基催化剂环境友好、具有良好的活化C—H键的能力及较低的C—C键断裂能力,现已被广泛应用^[5].然而在高温无氧条件下,Pt催化剂会发生快速的失活^[6],因此,需要选择合适的助剂及载体以提高铂基催化剂的活性和稳定性.

在铂基催化剂中,助剂的作用主要体现在两方面:(1)结构效应,即通过加入助剂,将Pt纳米粒子分割为小的团簇,促进其分散,抑制积碳等副反应,从而提高丙烷转化率和丙烯选择性^[7]; (2)电子效应,加入的助剂和Pt之间的电子相互作用,使得Pt上烯丙基更易脱附,提高了丙烯的选择性^[8].目前广泛研究的助剂包括Sn, Cu, In, Zn, Mn等^[9-14].Chen等^[15]发现金属间合金[PtZn₄]催化丙烷脱氢时能够提高丙烷第一个和第二个C—H键断裂的能力,且能抑制丙烯进一步脱氢.Wu等^[16]发现当表层和亚表层均是Pt₃Mn结构时,其具有最高的丙烯选择性(98%),而Pt纳米粒子的选择性最低.本课题组^[17]发现高分散的PtMn合金物种因具有良好的丙烷活化及丙烯脱附能力从而展现了最优的丙烷脱氢性能.

载体的选择对于活性组分的分散和提高丙烷脱氢反应中催化剂的稳定性至关重要^[18-22],通常,与Pt具有强相互作用的载体对于提高Pt的分散度及稳定性具有积极作用.在丙烷脱氢反应中,常用的载体有Al₂O₃, SiO₂等^[23-26],纯硅分子筛由于具有均匀孔结构和高比表面积等优点,可以限域封装在其笼及孔道中的金属粒子,为高稳定性Pt基催化剂的制备提供了思路^[27-29].于吉红课题组^[30]采用配体保护直接氢还原法制备了分子筛S-1封装的PtZn催化剂,发现该催化剂具有良好的丙烷脱氢活性及稳定性.Yuan等^[31]也证明超细双金属纳米团簇被封装在沸石分子筛中具有良好的催化活性和高稳定性.基于此,本文通过利用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)配位原位合成了一系列不同Mn含量的Mn-S-1载体,并负载活性组分Pt制备了一系列催化剂.利用X射线衍射仪(XRD)、紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)、拉曼光谱仪(Raman)和扫描电子显微镜(SEM)对催化剂进行了表征,并对其进行了丙烷脱氢性能的评价.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠(NaOH)、四丙基氢氧化钠(TPAOH,质量分数25%)、硝酸锰[Mn(NO₃)₃]、正硅酸四乙酯(C₈H₂₀O₄Si)和六水合氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O),国药集团试剂有限公司;乙二胺四乙酸二钠[EDTA-

2Na], 大茂集团试剂有限公司; 去离子水(H₂O, 电阻率 18.2 MΩ·cm).

Ultima IV型X射线衍射仪(XRD), 日本Rigaku公司; 7900型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 美国AGILENT公司; LabRAM HR Evolution拉曼光谱仪(Raman), 日本HORIBA公司; 岛津UV-3600型紫外-可见光谱仪(UV-Vis DRS)和SU8010型扫描电子显微镜(SEM), 日本Hitachi公司; Thermo Talos FEI F200X型场发射透射电子显微镜(TEM), 美国FEI公司; TENSOR II型红外光谱仪(FTIR), 德国布鲁克公司; 5076型化学吸附仪(NH₃-TPD), 天津先权仪器有限公司; STA449F5型热重分析仪(TG), 德国NETZSCH公司.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 *x*Mn-S-1载体的制备 采用水热合成法制备 Mn-S-1载体. 首先, 将 Mn 与乙二胺四乙酸二钠(Mn-EDTA)配位(摩尔比为 1:1), 利用 1%(摩尔分数)的 NaOH 溶液调节 pH 值, 达到金属配位成功所要求的环境状态. 然后, 将 Mn-EDTA 溶液加入至已搅拌 20 min 后的 TPAOH, TEOS 和 H₂O(摩尔比为 0.26:1:29)的溶液中, 摩尔比为 0.26 TPAOH/1.0 SiO₂/29 H₂O/*x*Mn/*x*EDTA. 于室温下搅拌 8 h 后转移至 100 mL 晶化釜中, 在 170 °C 晶化 3 d. 经过离心、洗涤 3 次后, 将样品于 80 °C 温度下干燥. 最后在 550 °C, 4 h 的条件下焙烧得到 S-1 载体. 其中过渡金属 Mn 的掺杂量分别为 0.01:100, 0.05:100, 0.5:100 和 1:100, 记为 *x*Mn-S-1, 其中 *x* 表示 Mn/Si 摩尔比.

1.2.2 Pt/*x*Mn-S-1 催化剂的制备 将一定量的氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)水溶液加入到 *x*Mn-S-1 载体中, 超声使溶液在载体孔道中分布均匀, 然后置于干燥箱中干燥 12 h, 在箱式电阻炉中于 500 °C 下焙烧 400 min, 其中 Pt 的理论负载量为 0.1%(质量分数).

1.3 催化剂的丙烷催化脱氢性能评价

在微型催化反应装置上进行催化剂的丙烷催化脱氢性能评价, 催化剂装填量为 0.2 g, 在 10% H₂/Ar 混合气中于 600 °C 条件 4 h 的下进行还原处理, 反应气丙烷和氮气的混合气进入反应器催化剂床层, 丙烷与氮气体积比为 1:2, 总流量为 12 mL/min, 反应温度为 590 °C. 利用气相色谱仪对反应后的产物进行在线分析.

2 结果与讨论

2.1 *x*Mn-S-1 载体的表征

为了探究原位配位法中 Mn 的实际含量与理论含量的关系, 进行了 ICP-MS 表征(表 1). 由表 1 可知, Mn 的实际掺杂量随 Mn 理论掺杂量的增加而增加, 其中, 0.01Mn-S-1 载体中 Mn 掺杂量最低, 为 0.014%(质量分数), 1Mn-S-1 载体中 Mn 掺杂量最高, 为 0.500%, 表明部分的金属 Mn 已成功掺入 S-1 载体的表面或骨架中.

Table 1 Content of Mn species in the recipe measured by ICP-MS on *x*Mn-S-1 supports

Sample	Theoretical content(%, mass ratio)	Real content(%, mass ratio)
0.01Mn-S-1	0.076	0.014
0.05Mn-S-1	0.380	0.051
0.5Mn-S-1	3.640	0.074
1Mn-S-1	7.030	0.500

图 1 为 *x*Mn-S-1 载体的 Raman 谱图. 由图 1 可知, 所有催化剂在 383.2 cm⁻¹ 处出现了归属于 MFI 结构五元环 Si—O 键的振动峰^[32,33]. 469 cm⁻¹ 处出现的弯曲振动峰归属于 Si—O—Si 特征峰, 在 808 cm⁻¹ 处也出现了归属于 MFI 结构的特征峰^[34]. 而在 980 cm⁻¹ 处的特征峰为表面 Si—OH 振动^[35,36], 随着 Mn 掺杂量的增加, 峰的强度逐渐减弱. 此外, 在图 1 中并没有发现归属于 MnO_x 的特征峰, 说明 Mn 物种高度分散在载体表面或进入到载体骨架中.

图 2 为 *x*Mn-S-1 载体的 UV-Vis DRS 谱图. 可知, 与 S-1 相比较, *x*Mn-S-1 系列载体随着 Mn 掺杂量的增加, 在 250~300 nm 范围内均出现了较强的吸收峰, 归属于电荷从 O²⁻ 转移到孤立的四面体 Mn³⁺, 这表明 Mn 原子成功地进入了 S-1 的骨架中^[37]. 400~550 nm 范围内的吸收峰为孤立的或骨架外的 Mn³⁺

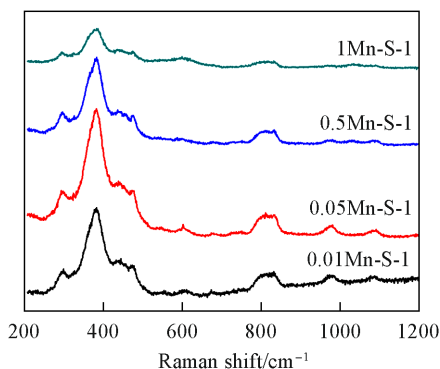


Fig. 1 Raman spectra of the x Mn-S-1 supports

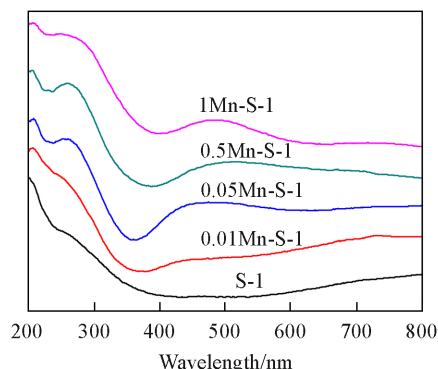


Fig. 2 UV-Vis DRS spectra of the x Mn-S-1 supports

物种^[38], 且随着 Mn 掺杂量增加, 该吸收峰的强度逐渐增强, 说明形成了骨架外 Mn 物种. Raman 和 UV-Vis DRS 表征结果说明部分 Mn 替代 Si 原子进入 S-1 骨架中, 同时有部分 Mn 以孤立 Mn^{3+} 物种的形式存在.

2.2 Pt/ x Mn-S-1 催化剂的表征

图3为经过还原的 Pt/ x Mn-S-1 催化剂的 XRD 谱图. 可知, 不同 Mn 掺杂量的 Pt/ x Mn-S-1 催化剂均在 $2\theta=8.0^\circ, 8.9^\circ, 23.0^\circ, 23.9^\circ, 24.4^\circ$ 处出现了归属于 MFI 拓扑结构的特征衍射峰, 分别对应 S-1 的 (101), (200), (501), (151) 和 (303) 晶面^[39], 表明 Mn 的加入未破坏 S-1 分子筛的结构, 形成的 Mn-S-1 载体保持了 S-1 分子筛的 MFI 结构特征^[40-42]. 并且在 Pt/ x Mn-S-1 催化剂中未发现归属于 Mn 或 MnO_x 的特征峰, 原因可能是 Mn 物种取代了 S-1 载体骨架中的 Si 原子, 掺杂进入 S-1 载体骨架中或形成无定形物相而未被检测出. 同时, Pt/ x Mn-S-1 催化剂并未出现归属于 Pt 和 Pt_xMn_y 的特征衍射峰^[43], 可能是由于 Pt 的负载量仅为 0.1% (质量分数), 在 XRD 谱图中无法被检测到, 也可能是 Mn 的加入提高了 Pt 的分散度.

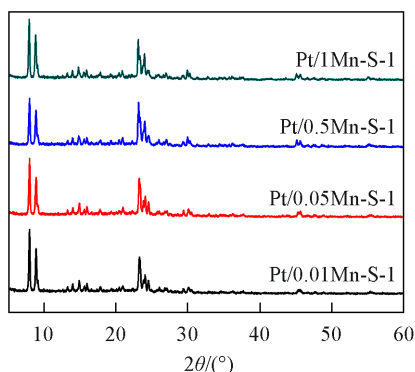


Fig. 3 XRD patterns of Pt/ x Mn-S-1 catalysts

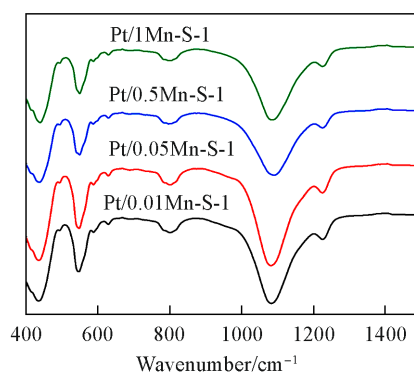


Fig. 4 FTIR spectra of the Pt/ x Mn-S-1 catalysts

图4为还原后 Pt/ x Mn-S-1 催化剂的 FTIR 谱图. 可知, 在约 545 cm^{-1} 处出现了归属于双五环的振动带; 在约 800 cm^{-1} 处出现了归属于为 Si—O—Si 的对称拉伸振动带; 在 1080 cm^{-1} 处出现了归属于 Si—O—Si 桥的不对称拉伸振动带, 随着 Mn 掺杂量的增加, 峰位置出现了偏移现象, 表明 Mn 进入 S-1 骨架, 形成了 Si—O—Mn; 在 1223 cm^{-1} 处的特征峰则属于 Si—O—Si 桥的不对称伸缩振动^[44]. 由 FTIR 表征可知, 经过还原的 Pt/ x Mn-S-1 催化剂中 Mn 物种的结构未发生变化.

图5为经过还原的 Pt/ x Mn-S-1 催化剂的 Raman

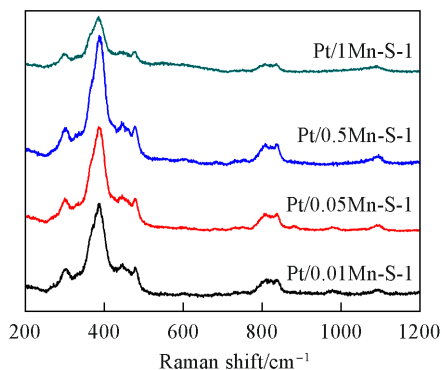


Fig. 5 Raman spectra of the Pt/ x Mn-S-1 catalysts

谱图. 可知, 经过还原的催化剂的 Raman 谱图与载体基本一致, 说明在负载活性组分及还原过程中载体几乎未发生变化, 未改变载体的结构.

图6为Pt/xMn-S-1催化剂的SEM照片, 可知, 不同Mn含量的催化剂具有相似的形貌, 说明Mn的掺杂对S-1分子筛结构的影响较小. 当Mn掺杂量升高时, 在Pt/1Mn-S-1催化剂的六棱柱颗粒上出现了零星分布的小颗粒, 表明负载的金属部分位于载体表面.

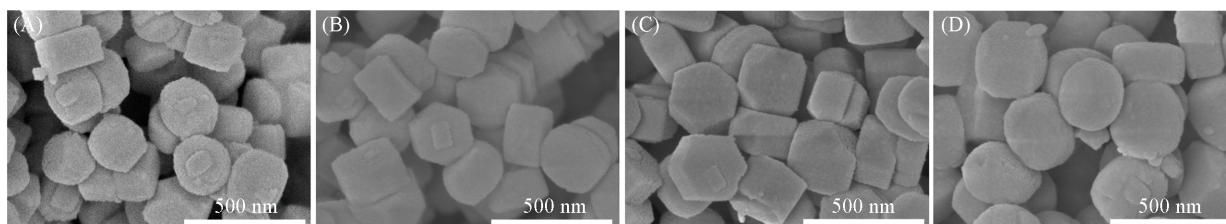


Fig. 6 SEM images of the Pt/xMn-S-1 catalysts

(A) Pt/0.01Mn-S-1; (B) Pt/0.05Mn-S-1; (C) Pt/0.5Mn-S-1; (D) Pt/1Mn-S-1.

根据上述的表征结果可知, Mn-S-1载体中的Mn物种进入S-1骨架中替代Si原子形成了Mn—O—Si物种, 与Si—O—Si相比, 该物种具有更强的分散和锚定Pt的能力, 因此, 形成了Pt高度分散的Pt/xMn-S-1催化剂.

为了进一步研究催化剂的形貌和Pt的分散度, 对所有样品进行了TEM表征. 如图7所示, 随着Mn载量的增加, Mn和Pt高度分散在S-1表面, 说明Mn元素的掺杂并未破坏S-1载体原有的结构, 并且适量的Mn掺杂有利于提高Pt的分散度, 进而改善催化剂的丙烷脱氢性能.

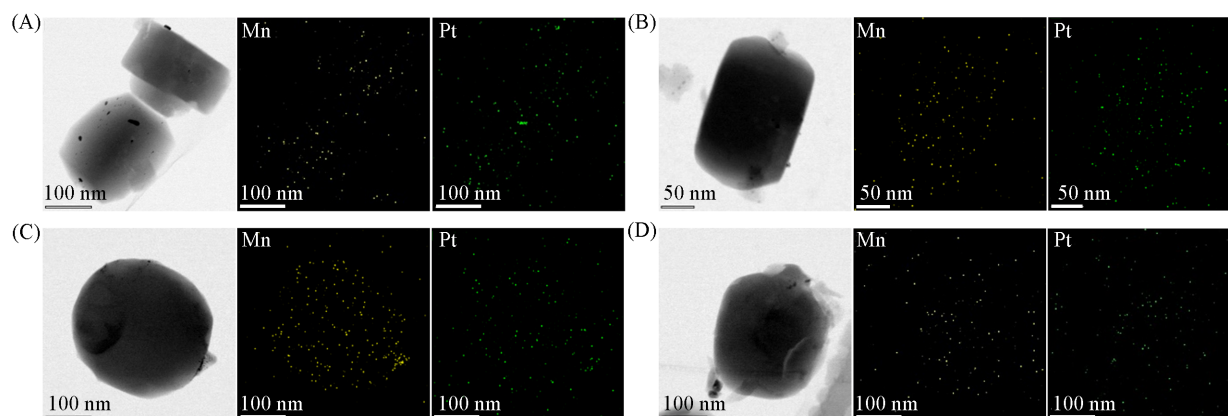


Fig. 7 TEM and EDS images of the reduced Pt/0.01Mn-S-1(A), Pt/0.05Mn-S-1(B), Pt/0.5Mn-S-1(C), Pt/1Mn-S-1(D)

图8示出了Pt/xMn-S-1催化剂的NH₃-TPD谱图, 表征结果证实所有样品均表现出酸性, 可能是Mn物种进入了S-1晶格中形成了酸性中心. 其中, Pt/0.01Mn-S-1催化剂上的酸性最弱, 随着Mn掺杂量的增加, 样品的氨脱附的信号增强, 暗示催化剂的酸性受引入的Mn含量影响较大.

2.3 Pt/xMn-S-1催化剂的丙烷脱氢活性

图9展示了Pt/S-1和Pt/xMn-S-1催化剂的丙烷脱氢性能. 由图9及表2可知, 在相同测试条件下, 与Mn改性的催化剂相比, Pt/S-1催化剂表现出较差的丙烷转化率[图9(A)]、丙烯选择性和稳定性

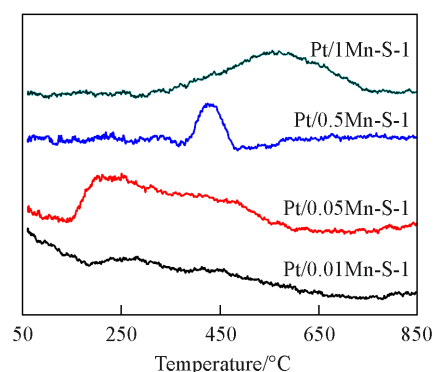


Fig. 8 NH₃-TPD profiles of the reduced Pt/xMn-S-1 catalysts

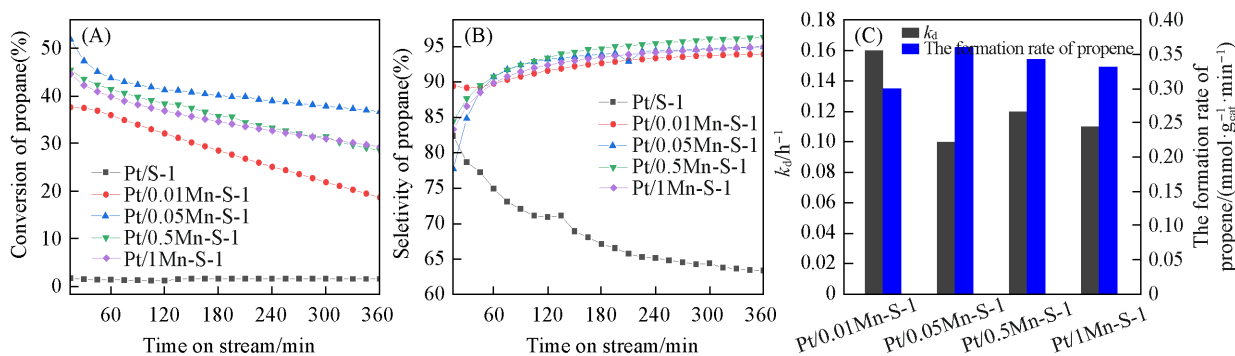


Fig. 9 Time on stream for propane conversion(A) and propene selectivity(B) over Pt/xMn-S-1 catalysts and the deactivation rate constant and propylene formation rate over Pt/xMn-S-1 catalysts(C)

Table 2 Catalytic performance of propane dehydrogenation over Pt/xMn-S-1 catalysts

Sample	Propane conversion (%)		Propene selectivity (%)		I_p/I_c
	Initial	After 6 h	Initial	After 6 h	
Pt/S-1	1.5	1.5	82.4	63.4	/
Pt/0.01Mn-S-1	37.6	18.7	89.4	94.0	0.76
Pt/0.05Mn-S-1	51.9	36.7	77.8	95.0	1.02
Pt/0.5Mn-S-1	45.5	28.5	84.5	96.3	0.61
Pt/1Mn-S-1	44.6	29.3	83.3	95.0	0.97

[图9(B)], 暗示 Mn 的引入可以有效提高催化剂上丙烷脱氢的性能. 随着 Mn 掺杂量的增加, 丙烷脱氢活性呈先增加再下降的趋势. 其中, Pt/0.01Mn-S-1 催化剂丙烷的初始转化率是 37.6%, 丙烯初始选择性是 89.4%, 在反应 6 h 后, 转化率降至 18.7%, 说明该催化剂发生了快速的失活现象, 其失活速率常数(k_d)最大, 为 $0.16 h^{-1}$ [图9(C)]. Pt/0.05Mn-S-1 催化剂具有最高的初始丙烷转化率(51.9%), 且在反应 6 h 后, 转化率仍保持在 36.7%. 与 Pt/0.01Mn-S-1 催化剂相比, Pt/0.05Mn-S-1 催化剂的丙烷脱氢活性及稳定性均大幅提高, 其失活速率常数最低, 为 $0.10 h^{-1}$. 进一步提高 Mn 掺杂量, Pt/0.5Mn-S-1 和 Pt/1Mn-S-1 催化剂上展示了类似的丙烷脱氢性能, 与 Pt/0.05Mn-S-1 催化剂相比, Pt/0.5Mn-S-1 和 Pt/1Mn-S-1 催化剂丙烷初始转化率降低, 失活速率常数增大.

在丙烷脱氢反应中, 产物丙烯的选择性是衡量催化剂性能的重要指标, 由图9(B)可知, 不同 Mn 含量的 Pt/xMn-S-1 催化剂其初始丙烯选择性均较低, 随着反应时间的延长, 丙烯选择性逐渐升高, 并趋于稳定. 这可能是由于在 Pt/xMn-S-1 催化剂中, Mn 物种进入 S-1 晶格中形成了酸性中心, 在反应初始阶段, 上述酸性中心可能有利于裂解、氢解及积碳等副反应的发生, 导致初始丙烯选择性较低, 随着反应时间的延长, 酸性中心上碳物种的累积导致这类酸性活性中心失活, 因此催化剂上的丙烯选择性逐渐升高, 并趋于稳定. 图9(C)列出了不同 Pt/xMn-S-1 催化剂上的丙烯生成速率. 可知随着 Mn 含量的增加, 其丙烯生成速率常数呈先上升再下降的趋势, 其中, Pt/0.05Mn-S-1 催化剂的丙烯生成速率最大, 结合其具有最低的失活速率常数, 可知该催化剂具有最佳的丙烷脱氢性能.

为了进一步研究催化剂的稳定性, 探究了催化剂再生后催化剂的活性变化情况, 对 Pt/0.05Mn-S-1 催化剂进行循环再生实验, 循环再生测试条件为: 200 mg 新鲜催化剂在 10% H_2/Ar , 600 °C 条件下还原, 在 590 °C 条件下反应 6 h. 6 h 结束后进行第一次循环操作: 在空气气氛中于 500 °C 下焙烧 4 h, 然后在 10% H_2/Ar , 600 °C 下还原 4 h, 590 °C 条件下反应 6 h. 第二次循环操作同第一次操作, 循环结果列于表 3. 由表 3 可以得出, 催化剂在经历两次再生后, 丙烷的初始转化率均有所下降. 其中, 一次再生后丙烷的初始转化率与新鲜催化剂相比, 由 51.3% 下降到 48.6%, 丙烯选择性与新鲜催化剂类似. 第二次再生后, 丙烷的初始转化率由 48.6% 下降到 44.1%, 反应 6 h 后的丙烷转化率也由 44.1% 下降到 28.5%. 丙烯选择性几乎没有什么变化. 因此可以得知, 经此条件再生后的 Pt/0.05Mn-S-1 催化剂的初始转化率未完全恢复到新鲜催化剂的状态, 但仍然保持了较高的丙烯选择性.

Table 3 Cyclic test of Pt/0.05Mn-S-1 catalyst

Reduced temperature/°C	Sample	Propane conversion(%)		Propene selectivity(%)	
		Initial	Final	Initial	Final
600	Fresh	51.3	35.6	76.6	94.4
600	First cycle	48.6	32.2	76.3	94.3
600	Second cycle	44.1	28.5	76.1	94.1

2.4 丙烷脱氢反应后 Pt/xMn-S-1 催化剂的表征

在丙烷脱氢反应中, 高温无氧条件通常会导致 Pt 基催化剂发生烧结、Pt 颗粒长大引起失活现象. 为了研究反应过程中催化剂结构是否发生变化, 对催化剂进行了表征. 图 10 为丙烷脱氢反应 6 h 后的 Pt/xMn-S-1 催化剂的 XRD 谱图. 可见, 反应后的 Pt/xMn-S-1 催化剂与还原后的催化剂结构无明显变化, 经过 6 h 后催化剂中仍未检测到的 Pt 的特征衍射峰, 说明 Pt 仍保持高度分散的状态, 未出现明显的团聚现象. XRD 表征结果表明, Mn-S-1 载体具有良好的锚定 Pt 的能力, 可以抑制反应过程中 Pt 物种的长大烧结.

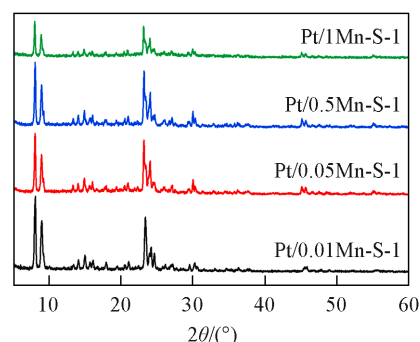


Fig. 10 XRD patterns of the spent Pt/xMn-S-1 catalysts

图 11 为丙烷脱氢反应 6 h 后的 Pt/xMn-S-1 催化剂的 TEM 和 EDS 表征结果. 将图 11 与图 7 进行对比可见, 所有样品反应前后形貌并没有明显变化, 表明催化剂在反应过程中能够保持结构的稳定.

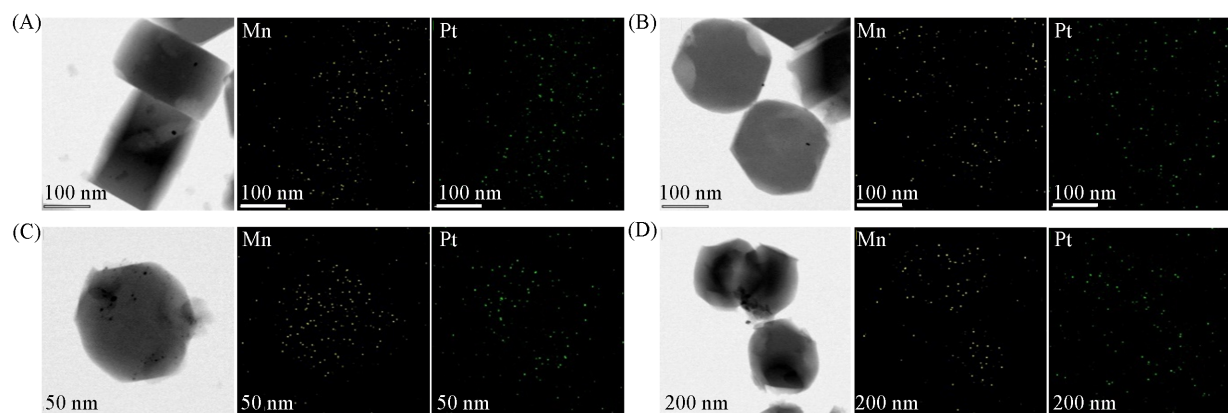


Fig. 11 TEM and EDS images of Pt/0.01Mn-S-1(A), Pt/0.05Mn-S-1(B), Pt/0.5Mn-S-1(C), Pt/1Mn-S-1(D) after 6 h reaction

积碳是丙烷脱氢催化剂失活的重要因素, 因此, 对反应后的催化剂进行了 Raman 表征, 结果如图 12 所示. 可知, 所有催化剂均在 1400 cm^{-1} 左右处出现了归属于 D 带的碳峰, 表明催化剂存在无序状态的积碳^[45], 也发现在 1600 cm^{-1} 处出现了归属于 G 带的碳峰, 表明催化剂存在有序度良好的碳物种^[46]. 由于 D 带与 G 带的强度之比 I_D/I_G 可以表示催化剂的上积碳的性质特征. 因此可通过计算分析 I_D/I_G 数值得知反应后的催化剂石墨化程度, 结果列于表 2. 从表 2 可知, 其中 Pt/0.05Mn-S-1 催化剂的 I_D/I_G 比值最大, 为 1.02, 表明此催化剂石墨化程度最低, 而 Pt/0.5Mn-S-1 催化剂则具有最低的 I_D/I_G 比值, 此催化剂石墨化程度最高.

图 13 为丙烷脱氢反应 6 h 后 Pt/xMn-S-1 催化剂的 TG 曲线. 图中 TG 曲线存在两种类型的失重, 代表着两种类型的积碳: (1) 低温下的失重代表积碳在活性组分 Pt 上生成, (2) 高温下的失重代表金属上的焦炭前驱体转移到了载体 xMn-S-1 上, 并最终生成了积碳. 当 Mn 掺杂量较小时, 存在在金属上的积碳和在载体上的积碳失重并不明显, 暗示产生的积碳数量相对较少. 结合图 9 活性评价结果分析,

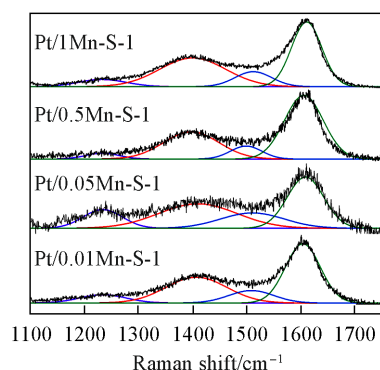


Fig. 12 Raman spectra of the spent Pt/xMn-S-1 catalysts

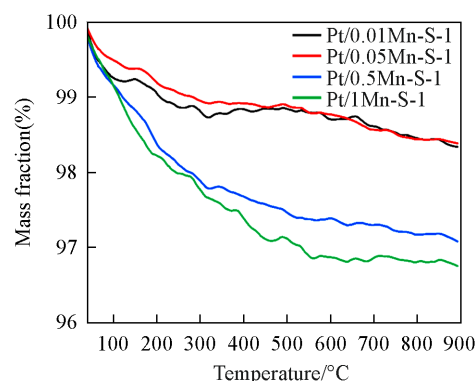


Fig. 13 TG curves of Pt/xMn-S-1 catalysts after 6 h reaction

Pt/0.01Mn-S-1 催化剂活性较差, 难以活化丙烷, 可能是其产生少量积碳的原因. 对于 Pt/0.05Mn-S-1 催化剂, 与低温区活性组分 Pt 上的失重相比, 高温区归属于载体 x Mn-S-1 的失重更为明显, 说明产生的积碳一部分生成在金属上, 一部分迁移到载体上, 最终沉积在 S-1 载体上, 暗示 Pt/0.05Mn-S-1 催化剂有较强的抗积碳能力. 当 Mn 的掺杂量较大时, 低温区活性组分 Pt 上有非常明显的失重现象, 导致反应后的积碳覆盖在活性位点使催化剂失活, 这可能是含有较高 Mn 含量的催化剂具有较差丙烷转化率和稳定性的原因. 以上结果证实了适量过渡金属 Mn 物种的加入有利于积碳从活性组分 Pt 转移到载体, 暴露更多的活性位点, 从而提高丙烷脱氢性能.

3 结 论

以 EDTA 配位原位水热法制备了不同 Mn 掺杂量的 Mn-S-1 载体, 进一步负载活性组分 Pt 制备了系列 Pt/ x Mn-S-1 催化剂. 通过表征发现, Mn-S-1 载体具有良好的锚定 Pt 的能力, 所制备的催化剂上 Pt 物种均以高分散的形式存在; 对该系列催化剂进行了丙烷脱氢性能评价, 发现随着 Mn 掺杂量的增加, Pt/ x Mn-S-1 催化剂的丙烷脱氢活性呈先上升后下降的趋势, 其中 Pt/0.05Mn-S-1 催化剂展示了最优的催化性能. 丙烷初始转化率为 51.9%, 反应 6 h 后仍保持在 36.7%, 失活速率常数最低 (0.10 h^{-1}), 这可能是由于适量的 Mn 物种可以利于改善 Pt 的分散度, 增强金属与载体之间的相互作用, 从而使该催化剂具有最优的丙烷脱氢性能.

参 考 文 献

- [1] Grant J. T., Carrero C. A., Goeltl F., Venegas J., Mueller P., Burt S. P., Specht S. E., McDermott W. P., Chiericato A., Hermans I., *Science*, **2016**, 354(6319), 1570—1573
- [2] Pham H. N., Sattler J. J. H. B., Weckhuysen B. M., Datye A. K., *ACS Catal.*, **2016**, 6(4), 2257—2264
- [3] Gambo Y., Adamu S., Abdurashed A. A., Lucky R. A., Ba-Shammakh M. S., Hossain, M. M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2021**, 609, 117914
- [4] Li C., Wang G., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(7), 4359—4381
- [5] Sattler J. J. H. B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B. M., *Chem. Rev.*, **2014**, 114(20), 10613—10653
- [6] Ho K. S., Chye J. J. E., Chin S. Y., Cheng C. K., *Bull. Chem. Res. Eng.*, **2013**, 8(1), 77—82
- [7] Siri G. J., Ramallo-López J. M., Casella M. L., José L. G., Requejo F. G., Ferretia O. A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, 278(2), 239—249
- [8] Deng L., Zhou Z., Shi T., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2020**, 606, 117826
- [9] Xu Z., Yue Y., Bao X., Xie Z., Zhu H., *ACS Catal.*, **2020**, 10(1), 818—828
- [10] Sun G. D., Zhao Z. J., Mu R., Zha S. J., Li L. L., Chen S., Zang K. T., Luo J., Li Z. D., Purdy S. C., Kropf A. J., Miller J. T., Zeng L., Gong J. D., *Nat. Comm.*, **2018**, 9(1), 4454
- [11] Tolek W., Suriye K., Praserttham P., Panpranot J., *Catal. Today*, **2020**, 358, 100—108
- [12] Xie L. J., Chai Y. C., Sun L. L., Dai W. L., Wu G. J., Guan N. J., Li L. D., *J. Energy. Chem.*, **2021**, 57, 92—98
- [13] Cesar L. G., Yang C., Lu Z., Ren Y., Zhang G., Miller J. T., *ACS Catal.*, **2019**, 9(6), 5231—5244

- [14] Nakaya Y., Hirayama J., Yamazoe S., Shimizu K., Furukawa S., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1), 2838
- [15] Chen S., Zhao Z. J., Mu R., Chang X., Luo J., Purdy S. C., Kropf A. J., Sun G., Pei C., Miller J. T., Zhou X., Vovk E., Yang Y., Gong J., *Chem*, **2021**, *7*(2), 387—405
- [16] Wu Z., Bukowski B. C., Li Z., Milligan C., Zhou L., Ma T., Wu Y., Ren Y., Ribeiro F. H., Delgass W. N., Greeley J., Zhang G., Miller J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(44), 14870—14877
- [17] Fan X., Liu D., Sun X., Yu X., Li D., Yang Y., Liu H., Diao J., Xie Z., Kong L., Xiao X., Zhao Z., *J. Catal.*, **2020**, 389, 450—460
- [18] Qu Z., Sun Q., *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, *9*, 3095—3115
- [19] Qu Z., Zhang T., Yin X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(6), 870—876
- [20] Li J. F., Zhang K., Wang N., Sun Q. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(5), 20220032(李加富, 张凯, 王宁, 孙启明. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(5), 20220032)
- [21] Bang J., Jang M., Ahn Y., Park C. W., Nam S. H., Macdonald J., Cho K., Noh Y., Kim Y., Kim Y. H., Oh J., Lee S. Y., Park J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*(13), 8939—8948
- [22] Qi G. G., Meng X. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(10), 20230227(戚刚刚, 孟祥举. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(10), 20230227)
- [23] Shi Y., Li X., Rong X., Gu B., Wei H., Zhao Y., Wang W., Sun C., *Cat. Lett.*, **2020**, *150*, 2283—2293
- [24] Ye C., Mao P., Wang Y., Zhang N., Wang D., Jiao M., Miller J. T., *ACS Appl. Mat. Inter.*, **2020**, *12*(23), 25903—25909
- [25] Fan X. Q., Li J. M., Zhao Z., Wei Y. C., Liu J., Duan A. J., Jiang G. Y., *RSC Adv.*, **2015**, *5*(36), 28305—28315
- [26] Searles K., Wing K., Chan Burak, J. A. M., Zemlyanov D., Safonova O., Copéret C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(37), 11674—11679
- [27] Wannapakdee W., Yutthalekha T., Dugkhuntod P., Rodponthukwaji K., Thivasasith A., Nokbin S., Witoon T., Pengpanich S., Wattanakit C., *Catalysts*, **2019**, *9*(2), 174
- [28] Zhou S., Liu S., Jing F., Jiang C., Shen J., Pang Y., Luo S., Chu W., *Chem. Select.*, **2020**, *5*(14), 4175—4185
- [29] Zhu Y., An Z., He J., *J. Catal.*, **2016**, *341*, 44—54
- [30] Sun Q., Wang N., Fan Q., Zeng L., Mayoral A., Miao S., Yang R., Jiang Z., Zhou W., Zhang J., Zhang T., Xu J., Zhang P., Cheng J., Yang D. C., Jia R., Li L., Zhang Q., Wang Y., Terasaki O., Yu J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *132*(44), 19618—19627
- [31] Wang Y., Hua Z. P., Lv X., Chen L., Yuan Z. Y., *J. Catal.*, **2020**, 385, 61—69
- [32] Ma Z., Fu T., Wang Y., Shao J., Ma Q., Zhang C., Li Z., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, *58*(6), 2146—2158
- [33] Lita A., Ma X., Meulenberg R. W., Buuren T., Stiegman A. E., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*(16), 7302—7308
- [34] Yang Z., Li H., Zhou H., Wang L., Wang L., Zhu Q., Xiao J., Meng X., Chen J., Xiao F. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*(38), 16429—16436
- [35] Lee E. L., Wachs I. E., *J. Phy. Chem. C*, **2015**, *111*(39), 14410—14425
- [36] Rahmani A., Benoit M., Benoit C., *Phy. Rev. B*, **2003**, *68*, 184202
- [37] Meng Y., Genuino H. C., Kuo C. H., Huang H., Chen S. Y., Zhang L., Rossi A., Sui S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(23), 8594—8605
- [38] Zhou W. F., Chen L., Xie J., Au C. T., Yin S. F., *RSC Adv.*, **2015**, *5*(91), 74162—74169
- [39] Liu X., Gao S., Yang F., Zhou S., Kong Y., *Res. Chem. Intermediate*, **2020**, *46*, 2817—2832
- [40] Ristić A., Mazaj M., Arčon I., Daneu N., Logar N. Z., Gläser R. Tušar N. N., *Cryst. Growth Des.*, **2019**, *19*(6), 3130—3138
- [41] Wang L., Huang B., Su, Y., Zhou G., Wang K., Luo H., Ye D., *Chem. Eng. J.*, **2012**, *192*, 232—241
- [42] Lv G., Bin F., Song C., Wang K., Song J., *Fuel*, **2013**, *107*, 217—224
- [43] Rroux R. M., Song H., Hoefelmey J. D., *J. Phy. Chem. B*, **2005**, *109*(6), 2192—2202
- [44] Vetrivel S., Pandurangan A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *217*(1/2), 165—174
- [45] Tan S., Kim S. J., Moore J. S., Liu Y., Dixit R. S., Pendergast J. n G. P., Sholl D. S., Nair S., Jones C. W. *ChemCatChem*, **2016**, *8*(1), 214—221
- [46] Dumont M., Chollon G., Dourges M. A., Paillera R., Bourrat X., Naslain R., Lbruneel J., Couzi M., *Carbon*, **2002**, *40*(9), 1475—1486

(Ed.: F, K, S)