

ZSM-5封装Pt-La双金属催化剂的制备 及对异丁烷裂解反应的催化性能

胡文馨, 赵莹, 牡丹阳, 张红丹, 程鹏

(沈阳师范大学化学化工学院能源与环境催化研究所, 沈阳 110034)

摘要 采用一步水热法合成了Pt-xLa@HZSM-5催化剂(x 为合成体系中La与Pt的摩尔比, $x=0.1, 0.25, 0.5$ 和 1.0)。利用X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氨气程序升温脱附、吡啶吸附红外光谱和X射线光电子能谱等表征了催化剂的结构、形貌、酸性及金属物种状态等。活性评价结果表明, Pt-0.25La@HZSM-5对异丁烷裂解反应的催化性能最佳, 在625 °C时, 乙烯和丙烯收率为51.1%, 而在相同反应条件下, 采用浸渍法制备的Pt@HZSM-5-0.25La催化该反应的乙烯和丙烯收率仅为41.4%。

关键词 ZSM-5; 水热合成; 封装; 金属纳米粒子; 催化裂解

中图分类号 O611.4

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240244

Preparation of ZSM-5 Encapsulated Pt-La Bimetallic Catalysts and Their Catalytic Performance for *iso*-Butane Cracking

HU Wenxin, ZHAO Ying, DU Danyang,
ZHANG Hongdan*, CHENG Peng*

(Institute of Catalysis for Energy and Environment,
College of Chemistry and Chemical Engineering,
Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract Pt-xLa@HZSM-5 catalysts (x represents the molar ration of La to Pt, $x=0.1, 0.25, 0.5$ and 1.0 in the reaction system) were synthesized *via* one-pot hydrothermal method. The structure, morphology, acidity and metal species state of catalysts were investigated by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, temperature-programmed desorption of ammonia, pyridine-adsorption infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. According to the results of activity test, Pt-0.25La@HZSM-5 had the best catalytic performance for *iso*-butane cracking, with a yield of 51.1% for ethylene and propylene at 625 °C. However, under the same reaction conditions, the yield of ethylene and propylene was only 41.4% on Pt@HZSM-5-0.25La catalyst synthesized by impregnation method for the *iso*-butane catalytic cracking.

Keywords ZSM-5; Hydrothermal synthesis; Encapsulation; Metal nanoparticles; Catalytic cracking

乙烯和丙烯等低碳烯烃是石油化工行业的重要基础原料, 随着化学工业的蓬勃发展, 低碳烯烃的需求不断增加。据报道, 乙烯、丙烯及其衍生物在石化行业的市场份额已超过75%, 2025年仅丙烯的全球需求量将升至1.35亿吨, 远高于2017年的1亿吨^[1]。

收稿日期: 2024-05-17. 网络首发日期: 2024-07-05.

联系人简介: 程鹏, 男, 博士, 教授, 主要从事沸石分子筛的制备及性能方面的研究. E-mail: chengp1987@126.com

张红丹, 女, 博士, 副教授, 主要从事多级孔分子筛的制备及催化裂解性能方面的研究. E-mail: zhanghd11@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22172102, 22202137)和沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目(批准号: RC210044)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22172102, 22202137) and the Shenyang Young and Middle-aged Scientific and Technological Innovation Talents Support Plan, China(No.RC210044).

近年来,催化裂解技术由于具有反应温度低和目标产物选择性高等特点而成为生产低碳烯烃的理想工艺.影响催化裂解过程的关键因素是催化剂,其可分为金属氧化物催化剂^[2,3]和分子筛催化剂^[4].与金属氧化物催化剂相比,分子筛催化剂不仅可显著提高低碳烯烃的收率,还可降低反应温度,因而备受关注.分子筛是一种具有小于2 nm直径微孔孔道的材料,有序的结构增强了分子筛的热稳定性^[5].由于具有稳定性较高和酸性可调等特点,分子筛在气体吸附^[6]、离子交换^[7]和多相催化^[8]等领域均发挥了重要作用.其中,ZSM-5分子筛具有特殊的孔道结构、可调节的酸性和良好的抗积碳能力,已成为催化裂解工艺中最常用的催化剂^[9-15].ZSM-5分子筛的基本结构单元由8个五元环组成,具有二维交叉的十元环孔道,其中,一种为具有接近圆形窗口的直孔道,另一种为具有椭圆形窗口的“之”字形孔道.分子筛的酸性与Al含量关系密切,而ZSM-5分子筛可由Si/Al摩尔比为10调至全硅(Silicalite-1),因此,ZSM-5分子筛的酸性可调节性高,可应用于多种催化反应^[16].与具有八元环小孔结构的分子筛(如SAPO-34分子筛)相比,具有独特十元环孔道结构的ZSM-5分子筛传质效率高,具有良好的抗积碳能力^[17,18].在烯烃催化裂解反应中,与具有十二元环大孔结构的分子筛(如Y型和Beta沸石)相比,ZSM-5分子筛对轻烯烃表现出高且稳定的选择性,其独特的交叉孔道可抑制焦炭类物质的形成,在催化正庚烷裂解反应时的正庚烷转化率远高于大孔Beta沸石^[19,20].与烷烃相比,轻质烯烃作为中间体,更容易通过二次反应活化和转化.因此,传统的沸石分子筛催化剂在烷烃催化裂解实验中难以同时实现高活性和对目标产物的高选择性^[21].沸石分子筛可促进C—C键断裂,向其中引入金属脱氢组分可促进C—H键的活化,从而解决上述问题^[22].

由于Pt基催化剂可促进C—H键的活化,在重整、加氢和脱氢等催化领域被广泛应用^[23].但是,在高反应温度下,通常需引入第二种金属以提高Pt的稳定性.稀土元素因具有独特的4f电子层结构,在某些催化反应中表现出良好的催化性能^[24-28].稀土金属La已被广泛应用于沸石改性.如,Wang等^[27]在HZSM-5中引入La,提高了丁烷裂解中丙烯的选择性和烯烃的总选择性.Xue等^[29]研究发现,在Pt改性的HZSM-5中加入La可提高丁烯裂解反应中丙烯的收率.浸渍法是常用的制备金属负载分子筛催化剂的方法,但是,该方法制备的金属纳米粒子分散不均匀且在高温下通常会发生团聚.研究发现,使用分子筛封装金属纳米粒子,将其限域在分子筛内部可有效解决该问题^[30-34].如,Wang等^[32]在水热条件下,以 $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ 为前驱体,以四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂,首次在Silicalite-1分子筛中制备了分散良好且粒径超小的Pd团簇,高分辨率扫描透射电子显微镜照片表明,Pd团簇被封装在MFI的交叉孔道内.Zhu等^[34]以 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ 和 SnCl_4 为前驱体,通过一锅法将Pt和Sn纳米团簇在结晶过程中限域在ZSM-5沸石中,实现了在5 min内原位封装,X射线衍射(XRD)、X射线能量色散谱(XEDS)和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)等表征结果表明,Pt和Sn被均匀封装在沸石中.

本文通过一步水热封装法将双金属Pt和La限域在ZSM-5分子筛中,研究了催化剂的物理化学性质,将其应用于异丁烷催化裂解反应中,测试了其催化活性,并与浸渍法制备的Pt@HZSM-5-0.25La催化剂进行了比较.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

去离子水(电阻率18.2 M Ω ·cm),采用灿诗CM-RO-C2纯水仪制备;偏铝酸钠(Al_2O_3 质量分数 \geq 41.0%),国药集团化学试剂有限公司;氯铂酸(Pt质量分数 \geq 37.5%)和六水合硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,纯度99.99%],上海麦克林生化科技股份有限公司;正硅酸四乙酯(TEOS,纯度98%)和氯化铵(纯度99%),天津市大茂化学试剂厂;四丙基氢氧化铵(TPAOH,质量分数25%),山东西亚化学有限公司;乙二胺(纯度99.0%),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;氢氙混合气(氢气体积分数10%),沈阳顺泰特种气体有限公司.

Ultima IV型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;Talos F200X G2型场发射透射电子显微镜

(TEM), 美国 Thermo Fisher 公司; S4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; ASAP 2460 型多站式全自动比表面积及孔隙分析仪, 美国 Micromeritics 公司; Multilab 2000 型光电子能谱仪 (XPS), 英国 VG 公司; Auto Chem 2920 型化学吸附仪, 美国 Micromeritics 公司; Frontier 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Perkin Elmer 公司; ARLAdvant' X Intellipower 3600 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF), 美国赛默飞世尔公司; 720-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Varian 公司.

1.2 实验过程

1.2.1 Pt- x La@HZSM-5 催化剂的一步封装法制备 称取 0.010 g 偏铝酸钠, 加入 5 mL 去离子水, 搅拌至澄清, 加入 3.120 g TPAOH 溶液, 搅拌至混合均匀. 将 0.459 g 质量分数为 10% 的氯铂酸溶液、1.285 g 去离子水和 25 μ L 乙二胺置于烧杯中, 充分搅拌形成铂配合物溶液. 将 295 μ L 铂配合物溶液加入至上述混合均匀的混合液中, 搅拌 10 min, 加入 2.000 g TEOS, 搅拌 5 h. 将 0.032 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 2 mL 去离子水中, 加入 25 μ L 乙二胺, 充分搅拌形成 La 配合物溶液. 随后, 向已搅拌 5 h 的混合液中分别加入不同体积的 La 配合物溶液 (0, 40.5, 101.25, 202.5 和 405 μ L), 搅拌至混合均匀. 将该初始凝胶转移至 25 mL 反应釜中, 于 170 $^{\circ}\text{C}$ 晶化 72 h. 对晶化后的产物进行离心、洗涤和干燥, 样品于 400 $^{\circ}\text{C}$ 和 10% 氢氩混合气下还原 150 min. 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下, 将还原后的样品在氯化铵溶液 (质量分数为 10%) 中离子交换 2 次, 抽滤得到固体产物, 于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干. 将产物置于马弗炉中, 于 550 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 5 h, 得到 Pt- x La@HZSM-5 催化剂 (x 代表合成体系中 La 与 Pt 的摩尔比, $x=0.1, 0.25, 0.5, 1.0$).

1.2.2 Pt@HZSM-5- x La 催化剂的两步法制备 将 0.01 g 偏铝酸钠和 5 mL 去离子水搅拌至澄清, 加入 3.12 g 有机模板剂 TPAOH, 搅拌至混合均匀. 加入 295 μ L 氯铂酸与乙二胺形成的配合物溶液, 搅拌 10 min. 加入 2 g TEOS, 搅拌 5 h 至水解完全. 将初始凝胶转移至 25 mL 水热反应釜中, 于 170 $^{\circ}\text{C}$ 晶化 72 h. 离心分离出样品, 洗涤至中性, 于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥约 12 h, 将干燥后的样品于 10% 氢氩混合气中进行氢气还原. 将还原后的样品于 80 $^{\circ}\text{C}$ 用氯化铵溶液 (质量分数为 10%) 进行 2 次离子交换. 采用等体积浸渍法, 将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 负载于上述样品上, 负载量与一步封装法相同. 于 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 随后在马弗炉中煅烧, 得到催化剂 Pt@HZSM-5- x La (x 代表合成体系中 La 与 Pt 的摩尔比, $x=0.1, 0.25, 0.5, 1.0$).

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了研究金属的引入是否对 ZSM-5 分子筛晶体结构产生影响, 对催化剂样品进行了 X 射线衍射表征. 图 1 为 HZSM-5, Pt@HZSM-5 和 Pt- x La@HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图. 所有样品均在 $2\theta=7.91^{\circ}$, 8.86° , 23.11° , 23.84° 和 24.30° 处出现了典型的 MFI 拓扑结构特征峰^[35,36], 无其它杂质峰, 且特征峰强度无明显变化, 表明制备的样品均为纯相 ZSM-5 分子筛, 金属的引入未改变 ZSM-5 分子筛的晶体结构和高结晶度. XRD 谱图中未出现 Pt 和 La 物种的特征衍射峰, 说明金属颗粒尺寸较小, 未存在于 ZSM-5 分子筛表面, 且呈高度分散状态^[34].

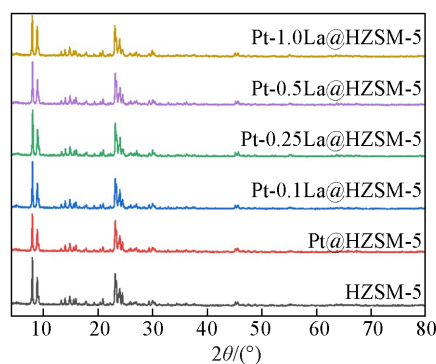


Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

2.2 SEM 表征

图 2 为 HZSM-5 及 Pt- x La@HZSM-5 ($x=0, 0.1, 0.25, 0.5$ 和 1.0), 催化剂的 SEM 照片. 由图 2 可见, 金属的引入未对催化剂的形貌产生较大影响, 6 种催化剂均呈正六边形形貌, 表面光滑, 并且单分散性较好. 但金属的引入对 ZSM-5 分子筛的尺寸产生了影响, 未引入金属的 ZSM-5 分子筛尺寸均一, 在 200~300 nm 之间; 随着 La 含量的增加, 逐渐出现了较大的晶体, 尺寸为 500~600 nm.

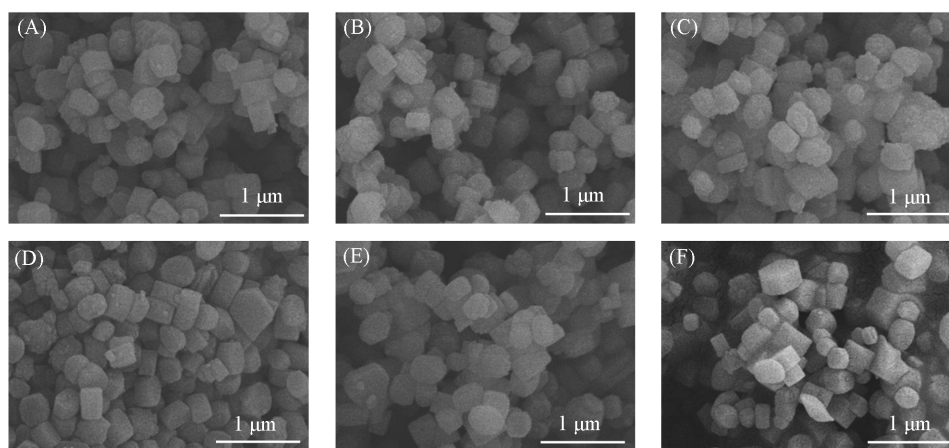


Fig. 2 SEM images of HZSM-5(A), Pt@HZSM-5(B), Pt-0.1La@HZSM-5(C), Pt-0.25La@HZSM-5(D), Pt-0.5La@HZSM-5(E) and Pt-1.0La@HZSM-5(F)

2.3 透射电子显微镜表征

图3为Pt-0.25La@HZSM-5的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(STEM)照片和能量色散X射线光谱映射照片. 可见, 金属纳米粒子的尺寸为2~4 nm, Pt和La纳米颗粒被均匀地封装在分子筛中, La纳米粒子的分散性更好, 少量Pt纳米粒子有聚集现象^[32].

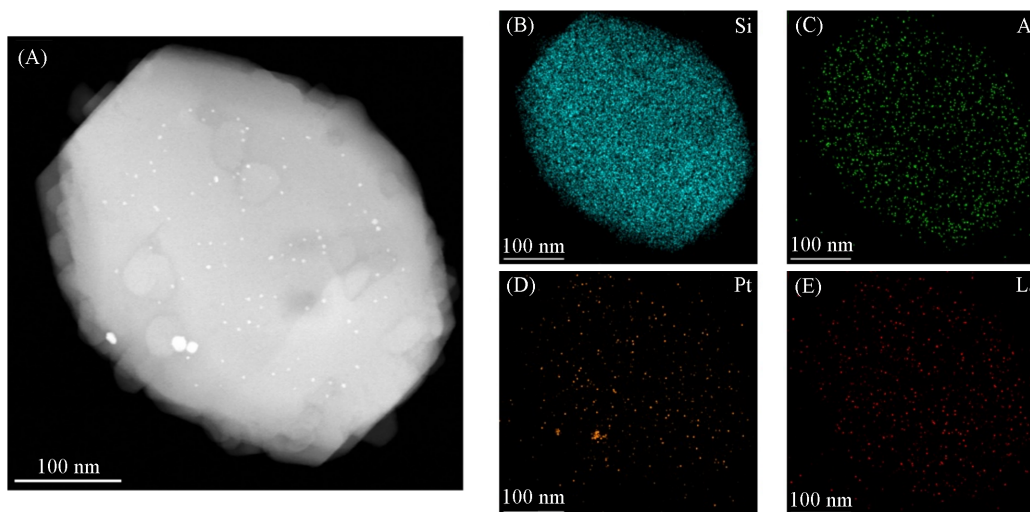


Fig. 3 TEM image(A) and elemental mappings(B—E) of Pt-0.25La@HZSM-5

2.4 N₂吸附-脱附表征

图4为HZSM-5, Pt@HZSM-5和Pt-0.25La@HZSM-5催化剂的氮气吸附-脱附等温线. HZSM-5, Pt@HZSM-5和Pt-0.25La@HZSM-5分子筛催化剂的N₂吸附-脱附等温线均属于典型的I型等温线, 在相对压力(p/p_0)0.9~1.0范围内, 等温线中存在微小的迟滞环, 说明催化剂中不仅含有微孔结构, 还存在介孔结构, 这可能是晶体堆积所致. 表1列出了HZSM-5, Pt@HZSM-5和Pt-0.25La@HZSM-5催化剂的孔结构参数. 由表1可见, 少量金属的引入未对分子筛的比表面积和孔体积等产生较大影响, 但BET比表面积(S_{BET})略有增大, 这可能与催化剂的结晶程度有关.

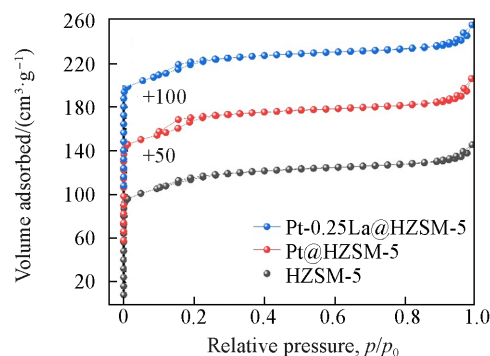


Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of HZSM-5, Pt@HZSM-5 and Pt-0.25La@HZSM-5

Table 1 Textual parameters of HZSM-5, Pt@HZSM-5 and Pt-0.25La@HZSM-5

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
HZSM-5	354.6	195.8	158.8	0.21	0.11
Pt@HZSM-5	373.8	190.0	176.3	0.21	0.07
Pt-0.25La@HZSM-5	382.8	242.4	106.6	0.23	0.10

2.5 NH_3 程序升温脱附表征

对 HZSM-5, Pt@HZSM-5 和 Pt-0.25La@HZSM-5 催化剂进行了 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 表征以探究催化剂的酸性质. 由图 5 可见, 3 个催化剂均出现 2 个 NH_3 脱附峰, 140 °C 附近的脱附峰对应于催化剂的弱酸性中心, 380 °C 附近的脱附峰对应于催化剂的中强酸性中心^[37]. 随着 Pt 的加入, HZSM-5 分子筛的低温脱附峰面积减小, 说明 Pt@HZSM-5 催化剂的弱酸性位点数量减少. 引入 La 后, 催化剂的弱酸量进一步减小. 强酸位点通常会导致氢转移和异构化反应 (CH_4 , C_5H_{10} 和 H_2), 从而产生更多焦炭前驱体^[38]. Pt@HZSM-5 和 Pt-0.25La@HZSM-5 催化剂的高温脱附峰位置和面积几乎相同, 说明 2 种催化剂的强酸强度和含量基本相同, 与纯 HZSM-5 分子筛催化剂相比, 上述 2 种催化剂高温脱附峰向低温方向移动, 说明其强酸中心的强度更小.

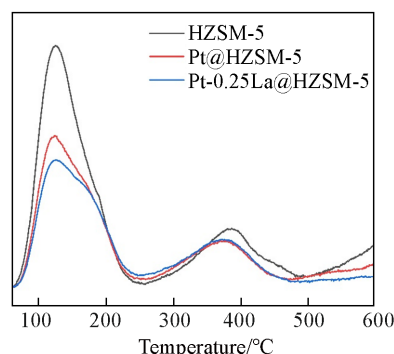


Fig. 5 NH_3 -TPD profiles of HZSM-5, Pt@HZSM-5 and Pt-0.25La@HZSM-5

2.6 吡啶吸附红外光谱表征

通过吡啶吸附红外光谱表征了 HZSM-5, Pt@HZSM-5 和 Pt-0.25La@HZSM-5 催化剂 B 酸和 L 酸的分布情况. 图 6(A) 和 (B) 分别为 200 和 350 °C 脱气条件下 3 种催化剂的吡啶吸附红外光谱图. 其中, 1540 cm^{-1} 处出现的红外吸收峰为样品中 B 酸中心与吡啶分子相互作用所致, 1450 cm^{-1} 处的吸收峰则为 L 酸中心的吡啶吸附特征峰^[39,40]. 由图 6 可见, 弱酸性位点 (L 酸) 占主导, 而强酸性位点 (B 酸) 更多. 对图中特征峰进行积分, 并按照吡啶红外酸量公式计算得到 B 酸和 L 酸的酸量分布^[41]. 表 2 列出了不同催化剂的吡啶吸附红外光谱数据. 由表 2 可知, HZSM-5 分子筛的 B 酸总量最小, 并且 B 酸与 L 酸的比值 (B/L 值) 也最小; 向 HZSM-5 分子筛中引入 Pt 后, B 酸含量升高, L 酸含量下降; 再引入 La 后, 与 Pt@HZSM-5 相比, Pt-0.25La@HZSM-5 催化剂的 B 酸含量下降, L 酸含量增加. 由表 2 可见, Pt-0.25La@HZSM-5 具有适中的 B/L 值. 由于轻质烯烃在活性位点上的吸附/解吸速率不同, 高酸性微孔催化剂具有更高的失活速率, 这会促进双分子反应的发生并导致孔道堵塞^[42,43]. Pt 和 La 纳米粒子的引入使催化剂酸性更适中, 更有利于提高催化剂在催化裂解反应中的催化活性.

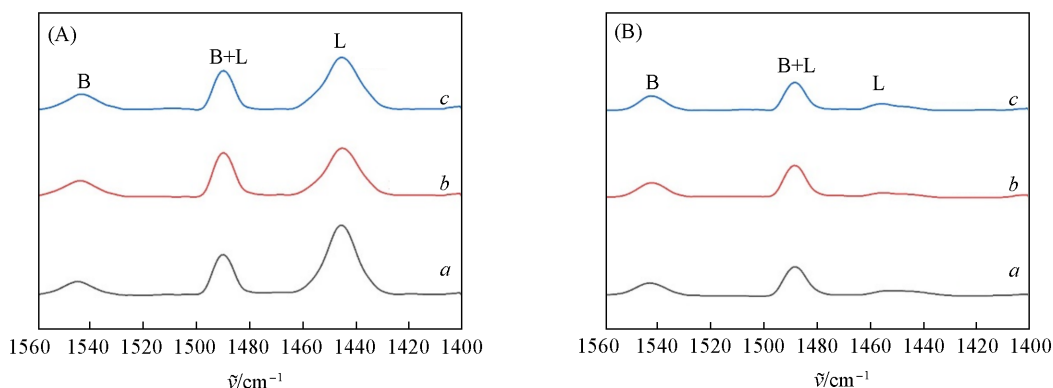


Fig. 6 FTIR spectra of pyridine-adsorbed HZSM-5(a), Pt@HZSM-5(b) and Pt-0.25La@HZSM-5(c) after being degassed at 200 °C(A) and 350 °C(B)

Table 2 Summary of Py-IR data at different temperatures

Sample	Amount (mmol/g) and distribution of acid sites							
	Total acid (200 °C)				Medium and strong acid (350 °C)			
	B	L	B+L	B/L	B	L	B+L	B/L
HZSM-5	0.058	0.21	0.27	0.28	0.045	0.020	0.065	2.3
Pt@HZSM-5	0.068	0.15	0.22	0.45	0.050	0.014	0.063	3.6
Pt-0.25La@HZSM-5	0.062	0.17	0.24	0.36	0.048	0.018	0.066	2.7

2.7 XPS 表征

图7为Pt- x La@HZSM-5催化剂($x=0, 0.1, 0.25$ 和 0.5)的XPS谱图,在68~80 eV范围内拟合出3个自旋轨道峰[图7(A)].由图7(A)可见,Al_{2p}自旋轨道峰信号明显,且与Pt_{4f_{5/2}}自旋轨道峰高度重合,这是由于HZSM-5为硅铝酸盐分子筛,其结构中存在大量骨架铝和非骨架铝.在74和71 eV处出现Pt_{4f_{5/2}}和Pt_{4f_{7/2}}自旋轨道峰^[44],说明Pt物种在分子筛中以单质形式存在.随着La的加入,Pt_{4f}自旋轨道峰向结合能较低处移动,说明Pt物种周围的电子环境由于La物种的存在而改变^[34].图7(B)为La_{3d}的XPS谱图,在835 eV处出现La_{3d_{5/2}}自旋轨道峰,表明La以La₂O₃的状态存在于催化剂中.Pt_{4f}自旋轨道峰强度较弱,并且La_{3d}自旋轨道峰的信噪比很低,说明金属封装于分子筛内部^[45].

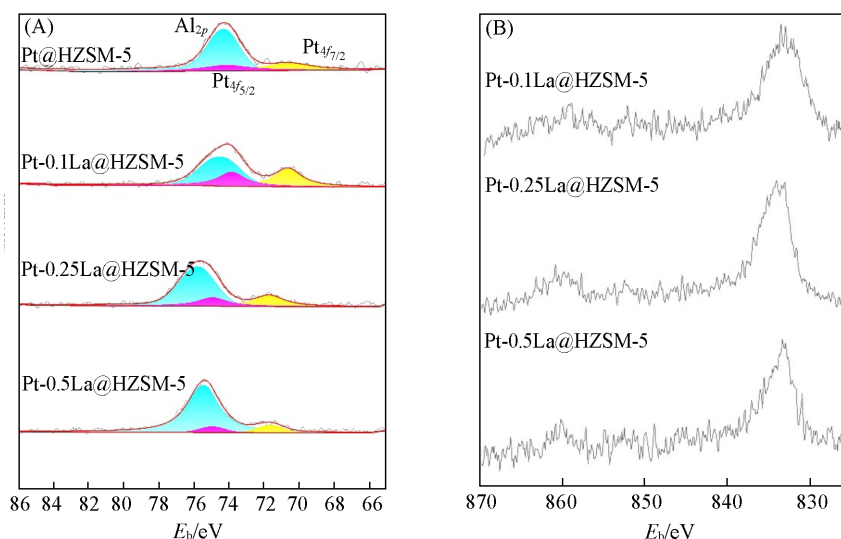


Fig. 7 XPS spectra of Pt_{4f}(A) and La_{3d}(B) for Pt- x La@HZSM-5 catalysts($x=0, 0.1, 0.25, 0.5$)

2.8 XRF与ICP-OES表征

表3列出了HZSM-5, Pt@HZSM-5, Pt-0.25La@HZSM-5和Pt@HZSM-5-0.25La催化剂的元素组成.由表3可见,4种催化剂的Si/Al摩尔比为76~84,均与初始投料比相差不大.Pt-0.25La@HZSM-5催化剂中Pt元素含量略高于Pt@HZSM-5和Pt@HZSM-5-0.25La催化剂.负载型Pt@HZSM-5-0.25La催化剂中La元素的质量分数为0.083%,是Pt-0.25La@HZSM-5催化剂的10倍以上,说明一步封装法制备的催化剂La流失较严重.虽然HZSM-5催化剂的Si/Al摩尔比最高,但其酸性位点的数量最多(图5),说明金属的引入减少了Pt@HZSM-5和Pt-0.25La@HZSM-5分子筛催化剂的酸量,对催化剂的酸性影响较大.同时,结合XRD和STEM表征结果,说明Pt和La均被成功封装在分子筛孔道内部^[34].

Table 3 Elemental composition of different catalysts

Sample	SiO ₂ (%) ^a	Al ₂ O ₃ (%) ^a	Na ₂ O(%) ^a	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$	Pt(%) ^a	La(%) ^b
HZSM-5	98.7	1.0	0.10	83.9	0	0
Pt@HZSM-5	98.5	1.1	0.09	76.1	0.46	0
Pt-0.25La@HZSM-5	98.5	1.1	0.06	76.1	0.59	0.007
Pt@HZSM-5-0.25La	98.6	1.0	0.09	83.8	0.46	0.083

a. Data from XRF analysis; b. data from ICP characterization.

2.9 催化剂的活性评价

将 HZSM-5, Pt-*x*La@HZSM-5 和 Pt@HZSM-5-*x*La 催化剂分别应用于催化裂解异丁烷反应中. 图 8(A) 为 Pt-*x*La@HZSM-5 为催化剂时异丁烷的转化率与反应温度关系曲线. 由图 8(A) 可见, 随着温度的升高, 异丁烷转化率升高. 在封装金属的催化剂中, Pt 的引入显著提高了 HZSM-5 催化剂的异丁烷转化率, 随着 La 引入量的增加, 异丁烷转化率呈现先升高后降低的趋势. 在 625 °C 时, Pt-0.25La@HZSM-5 催化剂的异丁烷转化率最高, 为 90.1%, 比 HZSM-5 催化剂高 13.2%, 比 Pt@HZSM-5 催化剂高 9.0%, 说明 Pt 纳米粒子的引入能够提高 HZSM-5 分子筛对异丁烷的转化能力, Pt 和 La 纳米粒子被同时封装在 HZSM-5 分子筛中可显著提高 HZSM-5 分子筛催化剂对异丁烷的活化能力. 图 8(B) 为以 Pt-*x*La@HZSM-5 为催化剂时异丁烷裂解反应中双烯(乙烯和丙烯)收率与反应温度的关系图. 可见, Pt 和 La 的引入提高了双烯收率, 在 625 °C 时, Pt-0.25La@HZSM-5 催化剂的双烯收率最高, 为 51.1%, 分别比 HZSM-5 催化剂和 Pt@HZSM-5 催化剂高 9.4% 和 7.8%, 这可能与具有更适宜的酸量和 B/L 比有关. 图 8(C) 和 (D) 分别为两步法制备的负载型 Pt@HZSM-5-*x*La 催化剂在催化反应中的异丁烷转化率图和双烯收率图. 可见, 在反应温度为 625 °C 时, Pt@HZSM-5-0.25La 催化剂的异丁烷转化率为 78.6%, 双烯收率为 41.4%, 均低于一步封装法所制备的催化剂. 由表 3 可以看出, 2 种催化剂 La 含量的差别较大, 由于 La 物种具有一定的碱性, 会掩蔽催化剂中部分酸性位点, 因此少量 La 的引入使催化剂具有更合适的酸量和 B/L 比; 但随着 La 含量的增加, 催化剂催化性能降低^[29].

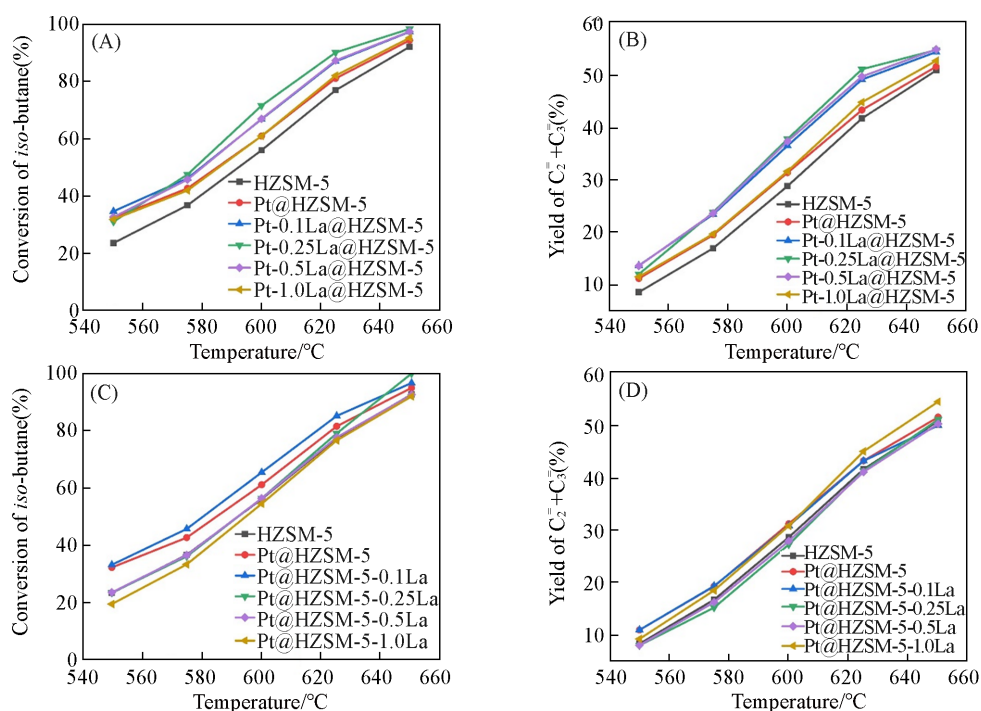


Fig. 8 Conversion of *iso*-butane(A, C) and yield of ethylene and propylene(B, D) on catalysts synthesized by one-pot method(A, B) and impregnation method(C, D)

3 结 论

通过一步封装法制备了 Pt-*x*La@HZSM-5 催化剂. 表征结果显示, Pt 和 La 纳米粒子的引入未对晶体结构、形貌及孔参数等产生明显影响, 随着 Pt 和 La 物种的引入, 弱酸位点逐渐减少, B 酸与 L 酸比值高于 HZSM-5 催化剂, 但低于 Pt@HZSM-5 催化剂. 实验结果表明, 适宜的 B 酸与 L 酸比值有利于提高催化剂的催化活性. 异丁烷催化裂解反应的实验数据表明, 反应温度为 625 °C 时, Pt-0.25La@HZSM-5 催化剂的催化活性最高, 异丁烷转化率和双烯收率最高, 分别为 90.1% 和 51.1%, 比负载型催化剂 Pt@HZSM-5-0.25La 分别高 11.5% 和 9.7%, 说明一步封装法制备的催化剂具有更好的催化性能.

参 考 文 献

- [1] Ahmed M. H. M., Masuda T., Muraza O., *Fuel*, **2019**, 258, 116034
- [2] Mukhopadhyay R., Kunzru D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32(9), 1914—1920
- [3] Jeong S. M., Chae J. H., Lee W. H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40(26), 6081—6086
- [4] Wei Y., Liu Z., Wang G., Qi Y., Xu L., Xie P., He Y., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, 158, 1223—1230
- [5] Czárán E., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1991**, 45(1), 161—163
- [6] Shao Y., Wang D., Xu Y., Tatsumi T., Wang J., *Mater. Lett.*, **2021**, 299, 130073
- [7] Yang T. T., Bi H. T., Cheng X., *Appl. Catal. B Environ.*, **2011**, 102(1/2), 163—171
- [8] Nishu., Liu R., Rahman M., Sarker M., Chai M., Li C., Cai J., *Fuel Process. Technol.*, **2020**, 199, 106301
- [9] Tzoulaki D., Jentys A., Pérez-Ramírez J., Egeblad K., Lercher J. A., *Catal. Today*, **2012**, 198(1), 3—11
- [10] Wattanapaphawong P., Reubroycharoen P., Mimura N., Sato O., Yamaguchi A., *Fuel Process. Technol.*, **2020**, 202, 106367
- [11] Batonneau-Gener I., Sachse A., *J. Chem. Phys. C*, **2019**, 123(7), 4235—4242
- [12] Wang C., Zhang L., Huang X., Zhu Y., Li G., Gu Q., Chen J., Ma L., Li X., He Q., Xu J., Sun Q., Song C., Peng M., Sun J., Ma D., *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 4348
- [13] Dong X., Shaikh S., Vittenet J. R., Wang J., Liu Z., Bhatte K. D., Ali O., Xu W., Osorio I., Saih Y., Basset J. M., Ali S. A., Han Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6(11), 15832—15840
- [14] Inagaki S., Sato K., Hayashi S., Tatami J., Kubota Y., Wakihara T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(8), 4488—4493
- [15] Knöll J., Singh U., Nicolich J., Gonzalez R., Ziebarth M., Fougret C., Brandt S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(42), 16270—16274
- [16] Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J., *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons(Asia) Pte Ltd., Singapore, **2007**, 1—177
- [17] Li L., Cui X., Li J., Wang J., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2015**, 26(2), 290—296
- [18] Chen X., Jiang R., Hou H., Zhou Z., Wang X., *CrystEngComm*, **2020**, 22(37), 6182—6188
- [19] Bortnovsky O., Szazama P., Wichterlova B., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, 287(2), 203—213
- [20] Ou S. H., Pan X. Y., Zheng Y. F., Liu J. C., Song J., Duan Z. K., *J. East China Univ. Sci. Technol.*, **2022**, 48(3), 297—306(欧苏慧, 潘小燕, 郑一凡, 刘纪昌, 宋佳, 段泽康. 华东理工大学学报自然科学版, **2022**, 48(3), 297—306)
- [21] Blay V., Louis B., Miravalles R., Yokoi T., Peccatiello K. A., Clough M., Yilmaz B., *ACS Catal.*, **2017**, 7(10), 6542—6566
- [22] Ai Sha N. L. H., Liu J., He N., Guo H., *Chin. J. Catal.*, **2013**, 34(6), 1262—1266
- [23] Gholami Z., Gholami F., Tisler Z., Vakili M., *Energies*, **2021**, 14(23), 8190
- [24] Yamada Y., Segawa M., Sato F., Kojima T., Sato S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, 346(1/2), 79—86
- [25] Wang B., Song K., Li Z., Li K., Shi J. W., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 303, 122281
- [26] Zhan W., Guo Y., Gong X., Guo Y., Wang Y., Lu G., *Chin. J. Catal.*, **2014**, 35(8), 1238—1250
- [27] Wang X., Zhao Z., Xu C., Duan A., Zhang L., Jiang G., *J. Rare Earths*, **2007**, 25(3), 321—328
- [28] Shi X., Cao B., Liu J., Zhang J., Du Y., *Small*, **2021**, 17(22), 2005371
- [29] Xue N., Liu N., Nie L., Yu Y., Gu M., Peng L., Guo X., Ding W., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 327(1/2), 12—19
- [30] Wang N., Sun Q., Yu J., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(1), 1803966
- [31] Sun Q., Wang N., Bai R., Hui Y., Zhang T., Do D. A., Zhang P., Song L., Miao S., Yu J., *Adv. Sci.*, **2019**, 6(10), 1802350
- [32] Wang N., Sun Q., Bai R., Li X., Guo G., Yu J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(24), 7484—7487
- [33] Qu Z., Sun Q., *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, 9(13), 3095—3115
- [34] Zhu J., Osuga. R., Ishikawa. R., Shibata. N., Ikuhara. Y., Kondo. J. N., Ogura. M., Yu. J., Wakihara T., Liu Z., Okubo T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(44), 19669—19674
- [35] Zhang L. W., Zhang H. K., Chen Z. Q., Liu S. Y., Ren J., *J. Fuel Chem. Technol.*, **2019**, 47(12), 1468—1475(张立伟, 张怀科, 陈志强, 刘粟饶, 任杰. 燃料化学学报, **2019**, 47(12), 1468—1475)
- [36] Na J., Liu G., Zhou T., Ding G., Hu S., Wang L., *Catal. Lett.*, **2013**, 143(3), 267—275
- [37] Kim Y. T., Jung K. D., Park E. D., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, 131(1—3), 28—36
- [38] Asadi S., Vafi L., Karimzadeh R., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**, 255, 253—260
- [39] Al-Dughaiather A. S., de Lasa H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(40), 15303—15316
- [40] Corma A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95(3), 559—614
- [41] Wu E. Y., Li Q. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **1991**, 12(4), 436—440(吴恩源, 李全芝. 高等学校化学学报, **1991**, 12(4), 436—440)
- [42] Rahimi N., Moradi D., Sheibak M., Moosavi E., Karimzadeh R., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, 234, 215—223
- [43] Lv J., Hua Z., Ge T., Zhou J., Zhou J., Liu Z., Guo H., Shi J., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**, 247, 31—37
- [44] Powell C. J., *Appl. Surf. Sci.*, **1995**, 89(2), 141—149
- [45] 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**, 59(44), 19450—19459

(Ed.: X, K, N, M)