

负载 PtSn 金属助剂的镁铝水滑石上的丙烷脱氢反应研究

张 巧, 张客厅, 王晨光*, 马隆龙*

(中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 我们研究了以镁铝水滑石作为载体, 利用水滑石层间阴离子的可交换性, 负载活性金属铂和锡的丙烷脱氢反应. 在镁铝水滑石载体中加入 Ga 能够影响丙烷脱氢活性, 当镓的含量为 1% 时催化剂丙烷脱氢反应活性最高, 反应初始时, 丙烷转化率为 46.5%, 反应 2 h 后, 丙烷转化率仍有 37.5%. 当以 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ -1% 为载体时, 考察了不同 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 摩尔比对丙烷脱氢活性的影响, 结果表明当 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 摩尔比为 0.5 : 1 时, 丙烷脱氢反应具有最佳的反应活性, 即当在原料气中加入 H_2 时, 能够使得丙烷脱氢的转化率大幅度提升, 且选择性也有所提升. 烷烃脱氢是一个吸热反应, 同时考察了温度对烷烃脱氢反应性能影响, 结果表明温度越高, 丙烷脱氢反应具有更高的转化率. 对催化剂进行长时间寿命实验考察, 发现当反应经过 40 h 后, 丙烷的转化率仍有 23.5%, 说明 $\text{PtSn-Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ -1% 催化剂具有较好的稳定性.

关键词: 镁铝水滑石; 丙烷脱氢反应; $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 摩尔比

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

低碳烯烃在石油化工领域扮演着重要角色, 可以用来生产各种化工产品如合成纤维、合成橡胶、合成塑料、合成树脂等. 近年来通过催化脱氢制低碳烯烃, 由于反应过程所需温度较低, 产品选择性高, 因而受到越来越多的重视^[1-2].

烷烃直接催化脱氢反应主要使用铂系催化剂, 其反应活性较强, 但是不稳定、易失活, 产物选择性不佳, 副反应较多. 为提高 Pt 催化剂的选择性和稳定性, 通常会向催化剂中加入一种或多种助剂^[2]. Sn 被认为是目前使用最为广泛的 Pt 基催化烷烃脱氢的助剂. Sn 的加入能够阻碍副反应的发生, 增强活性金属颗粒抗烧结能力, 增强产物的选择性与稳定性, 使得烷烃脱氢活性大幅度提高. 目前烷烃脱氢反应体系的研究主要在催化剂助剂、载体开发和催化剂制备方法上^[3-6].

铂系催化剂烷烃脱氢性能除了受助剂影响外, 同样受到载体的影响. 通常烷烃脱氢反应的载体必须拥有强的热稳定性, 合适的酸碱性和较大的比表面积和均匀的孔径分布^[2]. 焙烧后的镁铝水滑石是一种两性氧化物, 具有温和的酸性, 在高温下具有强的热稳定性, 同时由于载体表面 Al^{3+} 的存在,

能有效的分散活性金属颗粒, 因此作为脱氢反应的催化剂载体具有显著优势, 受到越来越多研究者的青睐^[7-8]. Akporiaye 等^[9]报道利用浸渍法将 Pt 和 Sn 负载到焙烧的水滑石 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 载体上, 发现 $\text{PtSn/Mg}(\text{Al})\text{O}$ 催化剂比传统的 $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ 在丙烷脱氢反应上表现出好的活性和选择性. Xia 等^[10]还发现在合成镁铝水滑石载体时, Mg/Al 的摩尔比, 和合成过程的 pH 对丙烷脱氢的活性具有影响. 作者发现当 $\text{Mg/Al}=4$ 时, 催化剂具有纳米片状结构、最大的比表面积、最小的金属颗粒尺寸、最好的 Pt 分散度和合适的酸碱性. $\text{PtIn/Mg}(\text{Al})\text{O}$ -4 在丙烷脱氢反应里拥有最高的丙烷转化率和丙烯选择性. 而共沉淀的 pH 值能够影响催化剂的结晶相、比表面积、表观形貌、表面酸碱分布、金属相还原性质、表面化学价、金属颗粒分布和积碳形成, 使得 pH 为 8 时, 表现为最佳的催化性能^[11]. Alexis 等^[12-15]发现, 在镁铝水滑石载体中掺入 Ga 或者 In 取代部分 Al 离子焙烧后的水滑石载体表现出比没有掺入时更好的催化活性和烯烃选择性. 研究表明部分的 Ga^{3+} 或者 In^{3+} 被还原, 与 Pt 之间形成合金, 起到助剂的作用.

收稿日期: 2018-05-04; 修回日期: 2018-06-30.

基金项目: 国家自然科学基金面上基金(51476175, 51776206) (The National Natural Science Foundation of China(51476175, 51776206)).

作者简介: 张巧(1987-), 女, 博士, 从事生物质催化和烷烃脱氢的研究(Zhang Qiao(1987-), Female, PhD, Research on the conversion of biomass and alkane dehydrogenation reaction).

* 通讯联系人, E-mail: mall@ms.giec.ac.cn; E-mail: wangcg@ms.giec.ac.cn.

我们以镁铝水滑石作为载体,利用水滑石层间阴离子的可交换性,负载活性金属铂和锡用于丙烷脱氢反应,考察了水滑石载体,反应原料气和反应温度对丙烷脱氢的活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的载体的制备

水滑石采用共沉淀法制备,具体步骤如下:按 $\text{Mg}/\text{Al}=2$, Ga 含量(重量百分比)0、1%、2%、5%,称取 10.0 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、7.76 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和一定量 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 超纯水中;称取 4.38 g Na_2CO_3 和 3.82 g NaOH 溶于 100 mL 超纯水;将配置的溶液用恒流泵缓慢滴加在第 3 个烧杯中,烧杯中放置 100 mL 超纯水,同时不断搅拌,调节 pH 为 10,且滴加过程中维持为 10,待盐溶液滴加完毕.将滴加完毕的溶液转移至烧瓶中,80 °C 下搅拌 12 h,反应完毕待冷却抽滤,用蒸馏水洗涤干净,烘干,得到水滑石载体,分别命名为 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O-1\%}$ 、 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O-2\%}$ 、 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O-5\%}$,分别代表 Ga 含量(重量百分比)为 0、1%、2%、5%。

1.2 $\text{PtSn-Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ 催化剂的制备

称取 0.5 g K_2PtCl_6 固体,溶解于 100 mL 超纯水,配制成 K_2PtCl_6 溶液;称取 0.1 g Na_2SnO_3 固体,溶解于 100 mL 超纯水中,容量瓶定容,配制成 NaSnO_3 溶液. PtSn 金属助剂利用离子交换法进行制备,将配置的 1.65 mL K_2PtCl_6 和 2.7 mL Na_2SnO_3 溶液与 1.0 g 水滑石载体加入 100 mL 超纯水中, Pt 含量(重量百分比)0.5%, Sn/Pt 比为 0.5,之后将混合液在 70 °C 恒温油浴环境下高速搅拌 24 h,使混合液中的 PtCl_6^{2-} 和 SnO_3^{2-} 与水滑石层间阴离子充分交换.反应结束后将混合液冷却至室温过滤,并用去离子水洗涤干净,在烘箱 100 °C 下干燥 12 h.将干燥后的样品,在氢气氛围($\text{H}_2/\text{Ar}=1/19$)下 600 °C 还原 3 h,样品分别命名 $\text{PtSn-Mg}(\text{Al})\text{O}$ 、 $\text{PtSn-Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O-1\%}$ 、 $\text{PtSn-Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O-2\%}$ 、 $\text{PtSn-Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O-5\%}$ 。

1.3 丙烷脱氢反应催化剂性能评价

丙烷催化脱氢反应装置为固定床流动反应装置,将石英管置于加热炉内,石英管直径 10 mm,催化剂位于炉内恒温段.催化剂用量为 100 mg,利用 Alicat 质量流量计控制原料气流量,丙烷催化脱氢反应原料气为 $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=20:80$ 混合气,丙烷

气体($\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$)流量为 40 mL/min,反应过程加入氢气为纯氢气,反应后产物经气相色谱 Agilent 7890 在线分析,该色谱包含有 3 个样品定量环、2 个六通阀以及 2 个十通阀,其中一个定量环中气体经色谱柱分离后进入到 FID 检测器中,用于检测 C1-C5 气体,另外两个定量环中气体经色谱柱分离后进入到两个 TCD 检测器中,其中一个 TCD 检测器用于检测 H_2 ,另一个 TCD 检测器用于检测 N_2 、 CO 、 CO_2 等气体。

丙烷脱氢催化剂性能计算如以下公式:

$$\text{丙烷转化率} = \frac{\text{C}_3\text{H}_{8\text{in}} - \text{C}_3\text{H}_{8\text{out}}}{\text{C}_3\text{H}_{8\text{in}}} \times 100\%$$

$$\text{丙烷选择性} = \frac{\text{C}_3\text{H}_{6\text{out}}}{\text{C}_3\text{H}_{8\text{in}} - \text{C}_3\text{H}_{8\text{out}}} \times 100\%$$

其中, $\text{C}_3\text{H}_{8\text{in}}$ 和 $\text{C}_3\text{H}_{8\text{out}}$ 分别指入口处和出口处丙烷的流量, $\text{C}_3\text{H}_{6\text{out}}$ 指出口处丙烯的流量。

1.4 催化剂表征手段

XRD(X-ray diffraction)采用荷兰 X' Pert Pro MPD(PW 3040/60)型,以 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.154)$ 为辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA, $5^\circ \sim 80^\circ$ 扫描,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,扫描步长 0.02° 。

采用日本 JEM-2100F 型号透射电子显微镜(TEM)观测催化剂形貌、PtSn 在载体上的分布及粒径,加速电压为 200 kV.催化剂经过研磨后分散在无水乙醇中,然后分散在铜网上,进行拍摄. X 射线光电子能谱(XPS)用于催化剂表面组分分析,采用 Escalab 250Xi 型光电子能谱仪测得,激发源为 $\text{Al K}\alpha$,样品催化剂的测试温度为 $5 \sim 10^\circ\text{C}$,靶电压为 15 kV,靶电流为 10 mA,真空室气压小于 2×10^{-6} Pa.测试得到结果利用 XPS Peak 软件进行分峰拟合。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 作为载体的丙烷脱氢反应研究

图 1 为 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 水滑石载体在焙烧前和负载 PtSn 焙烧后的 XRD 图谱.从图 1 可以看出 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 水滑石显现出了水滑石的典型特征峰(PDF#035-0964),衍射峰峰型窄而尖锐,说明样品生长的结构有序程度较高.水滑石 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 在 11.7° 处的(003)晶面间距 d_{003} 为 0.75 nm.晶面间距 d_{003} 主要与水滑石层间阴离子种类、数目、排列形式和层板与阴离子之间的相互作用力有关.在 60.9° 处(110)晶面间距 d_{110} 为 0.15 nm, d_{110} 反映的是金属阳离子

平均半径和层板上原子排列密度,受合成载体金属的比例和种类影响.

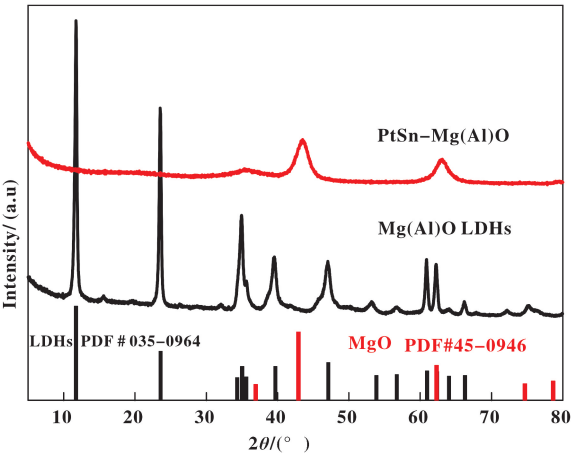


图 1 Mg(Al)O 水滑石载体在焙烧前和负载 PtSn 焙烧后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Mg(Al)O LDHs and the calcined PtSn-Mg(Al)O catalyst

当水滑石负载 PtSn,焙烧后,如图所示,焙烧后的水滑石特征衍射峰全部消失,这是由于水滑石在高温条件下会脱除结合水和层板间的阴离子,规整的层状结构坍塌,从二维的层状结构转变成三维结构,形成混合金属氧化物的结构.焙烧后样品在 35.0°、43.5°和 62.9°处出现 3 个峰,43.5°和 62.9°处出现两个峰,表现为方镁石 MgO 的 (200) 和 (220) 结晶相特征峰(PDF#45-0946),而在 35.0°处出现一个峰,说明这个峰并不是 MgO 的晶相峰,MgO 的 (111) 特征峰在 36.9°处,经分析可能是羟镁铝石 [Mg₆Al₂(OH)₁₈·4H₂O] 的特征峰.此外,负载 Pt 和 Sn 后,XRD 并没有检测到 Pt 和 Sn 物种的衍射峰,可能是由于颗粒尺寸较小或者浓度较低.

图 2 为催化剂 PtSn-Mg(Al)O 丙烷脱氢反应随时间变化的丙烷转化率和丙烯选择性.从图 2(a) 中可以看出,当只有丙烷气体通过时,反应初始的丙烷转化率为 36.6%,随着反应时间延长,丙烷转化

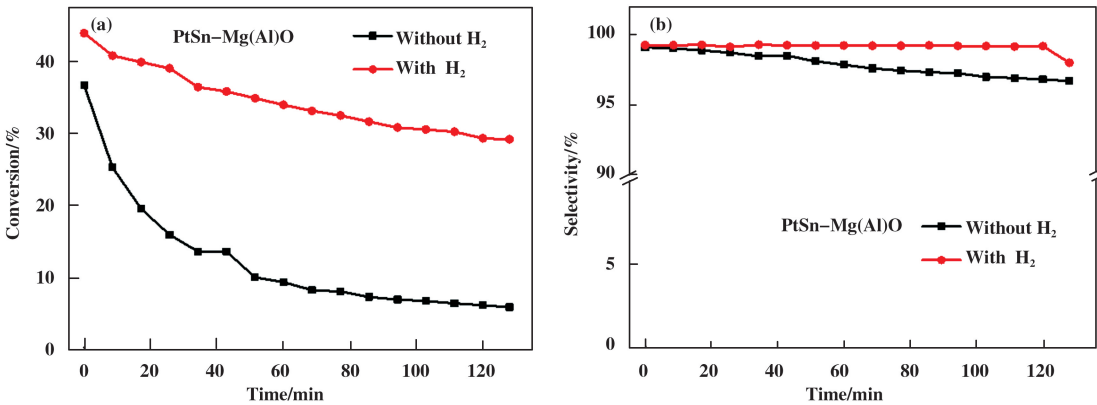


图 2 Mg(Al)O 作为载体的在氢气丙烷气氛下和丙烷直接气氛下直接脱氢反应的(a)丙烷转化率和 (b)丙烯选择性随时间的变化

Fig.2 (a) Propane conversion and (b) propylene selectivity of propane dehydrogenation reaction for Mg(Al)O with H₂ and without H₂ atmosphere

Reaction condition: $m_{cat}=100\text{ mg}$, $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8=0\text{ and }0.5:1$, $\text{WHSV}=9.43\text{ h}^{-1}$

率逐渐下降,初始阶段下降特别快,到 40 min 以后趋于平缓,最终反应 2 h,丙烷转化率维持在 6%左右.当在原料气中加入 H₂时,丙烷脱氢初始转化率为 43.8%,随着反应时间延长,催化活性能维持在一个较稳定的阶段,反应 2 h 后,丙烷转化率为 29.1%.H₂ 的加入能够抑制积碳的形成,从而使得反应的脱氢性能得到大幅度提高.

从图 2(b)中可以看出,PtSn-Mg(Al)O 催化剂在原料气中加氢气或者不加氢气,反应过程中均具

有较高的选择性,初始的选择性达 99%以上,反应一段时间后,选择性略有下降,原料气中加入 H₂,丙烯产物选择性略高于没有加入 H₂的.实验结果表明,说明 H₂ 的加入对催化剂选择性有所提升.

2.2 Mg(Ga)(Al)O 作为载体的丙烷脱氢反应研究

如图 3(a) 所示为水滑石 Mg(Ga)(Al)O 的 XRD 谱图.从图 3(a) 中可以看出 Mg(Al)O 水滑石显现出了水滑石的典型特征峰(PDF#035-0964),当掺杂不同含量的 Ga 之后形成的 Mg(Ga)(Al)O

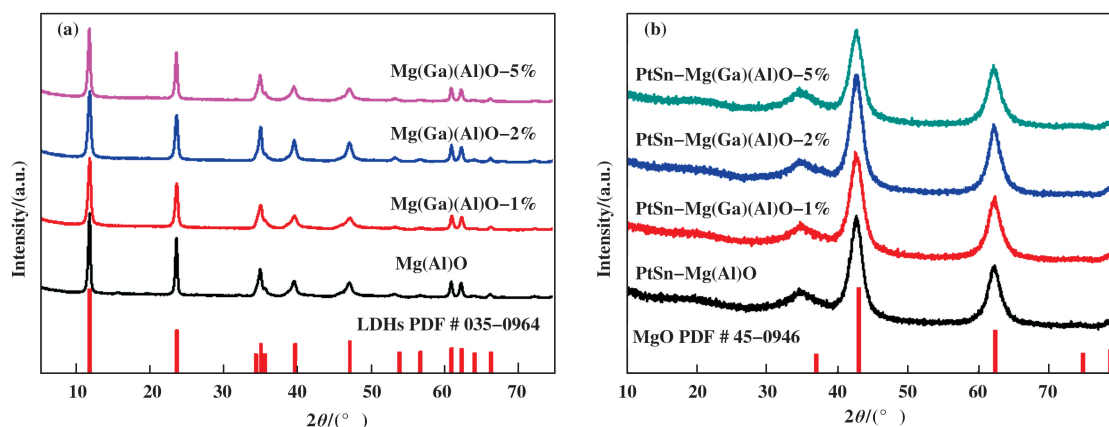


图 3 不同 Ga 含量的 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ 水滑石载体在(a)焙烧前和(b)负载 PtSn 焙烧后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ LDHs and the calcined PtSn- $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ catalyst

水滑石, 结构晶相单一, 仍然呈现镁铝水滑石的典型特征峰. 如表 1 所示, 一系列不同 Ga 含量的 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ 水滑石在 11.7° 处的 (003) 晶面间距 d_{003} 约为 0.76 nm. 在 60.9° 处 (110) 晶面间距 d_{110} 约

为 0.15 nm, d_{003} 和 d_{110} 的参数并没有随 Ga 含量的改变而发生变化, 说明少量的 Ga 的加入并没有影响镁铝水滑石的主体结构, 少量 Ga 的掺入只是取代了部分 Al 的位置, 并不影响整体水滑石结构.

表 1 不同 Ga 含量的 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ 水滑石载体的结构参数

Table 1 The structural parameters of $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ LDHs with different Ga contents

	003		110	
	$2\theta/(^\circ)$	d_{003}/nm	$2\theta/(^\circ)$	d_{110}/nm
MgAlO	11.7	0.75	60.9	0.15
$\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}-1\%$	11.7	0.76	60.9	0.15
$\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}-2\%$	11.7	0.76	60.9	0.15
$\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}-5\%$	11.7	0.76	60.9	0.15

图 3(b) 为 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ 水滑石在负载 PtSn 助剂经 H_2 还原后的 XRD 图谱, 从图中可以看出焙烧后镁铝水滑石特征衍射峰全部消失, 所有样品都在 43.5° 和 62.9° 处出现两个峰, 表现为方镁石 MgO 的 (200) 和 (220) 结晶相, MgO 的 (111) 特征峰在 36.9° 处, 而焙烧后的样品在 35.0° 处出现了一个峰, 说明这个峰并不是 MgO 的晶相峰, 经分析可能是羟镁铝石 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 的特征峰. $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 水滑石在适当的温度焙烧下, 焙烧产物是 Al 离子融入晶格的 MgO 固溶体结构. 当温度焙烧高达 1000°C 时, 焙烧产物是结晶较好的 MgO 和尖晶石 MgAl_2O_4 混合物^[16]. 随后有人发现, 在合成水滑石时, 加入部分 Ga^{3+} 时, 能形成三元水滑石 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$, 三元水滑石中 Ga 是取代部分

Al^{3+} , 但是掺杂的 Ga 含量较低, 从 XRD 结构上, 仍然显现出典型的 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 水滑石结构, 说明在形成水滑石结构过程中, Ga 的掺入并不影响水滑石结构. 所以焙烧后产物也同样显现出 MgO 结构, 即 Ga 离子和 Al 离子以原子态形式融入 MgO 形成固溶体氧化物^[12-13,17]. 因此, 不同含量 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ 水滑石在负载 PtSn 后的 XRD 图谱基本一致, 说明 Ga 的加入并没有改变焙烧后样品的晶型结构, 主要是由于 Al 和 Ga 是在原子级别上取代 Mg, 高度分散在载体上, 整体仍表现为 MgO 的结构.

随后将不同 Ga 含量的 $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ 负载 PtSn 后作用于丙烷脱氢反应, 所有反应均是在 H_2 和丙烷共存的条件下去进行的. 如图 4 所示, 丙烷脱氢反应随时间变化的丙烷转化率和丙烯选择性. 从

图中可以看出，所有的催化剂在开始阶段都有一个逐渐稳定的过程，当 Ga 含量(重量百分比)为 0、1%、2% 和 5% 时，丙烷转化率的高低顺序依次为 $\text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1\%} > \text{PtSn-Mg(Al)O} > \text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-2\%} > \text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-5\%}$ 。催化剂 $\text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1\%}$ 具有最优的丙烷脱氢活

性，反应初始时，丙烷转化率为 46.5%，反应 2 h 后，丙烷转化率仍有 37.5%。对于 PtSn-Mg(Al)O ，丙烷脱氢初始转化率为 43.8%，随着反应时间延长，催化活性能维持在一个较稳定的阶段，反应 2 h 后，丙烷转化率为 29.1%。对于 $\text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-2\%}$ ，丙烷脱氢反应初始转化率为 27.0%，整

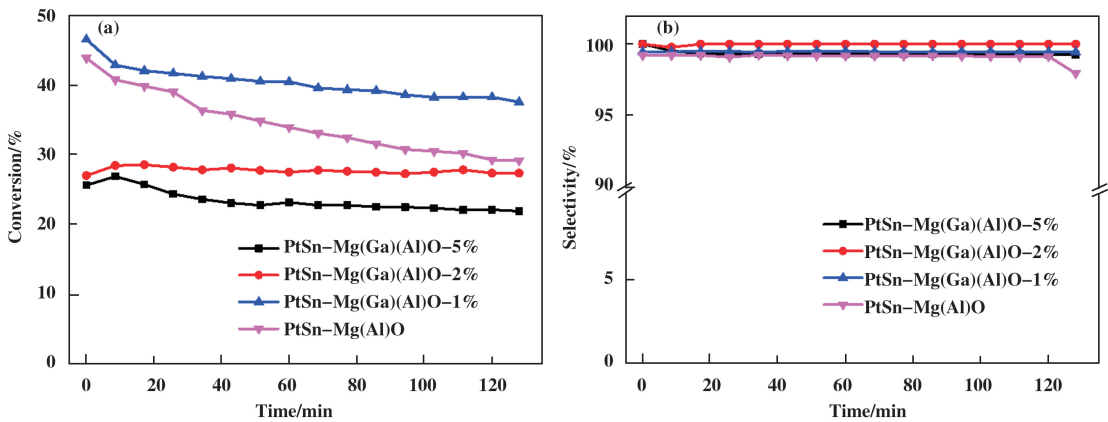


图 4 不同 Ga 含量的 Mg(Ga)(Al)O 作为载体的丙烷直接脱氢反应的 (a) 丙烷转化率和 (b) 丙烯选择性

Fig.4 (a) Propane conversion and (b) propylene selectivity of propane dehydrogenation reaction for Mg(Ga)(Al)O with different Ga contents

Reaction condition: $m_{\text{cat}} = 100 \text{ mg}$, $T = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 0.5 : 1$, $\text{WHSV} = 9.43 \text{ h}^{-1}$

个反应过程中，丙烷转化率几乎没有变化，始终维持在 27.0% 左右。对于 $\text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-5\%}$ ，丙烷脱氢反应初始转化率为 25.7%，随着反应进行，转化率略有下降，反应到 2 h 后，丙烷脱氢反应转化率约为 21.9%。实验结果表明，随着 Ga 的加入，能够有效促进丙烷脱氢反应，当 Ga 含量继续增加时，丙烷转化率反而下降。图 4(b) 中所示，所有催化剂在整个反应过程中均具有较高的选择性，均达到 98% 以上，说明 Ga 的加入对催化剂选择性没有太大影响。实验结果表明，催化剂 PtSn-Mg(Ga)(Al)O 丙烷脱氢反应性能明显受到催化剂载体 Ga 含量的影响。

2.3 氢气丙烷比对 $\text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1\%}$ 的影响

图 2 中对 PtSn-Mg(Al)O 的丙烷脱氢活性进行研究，发现原料气中 H_2 的加入能够抑制积碳的形成，从而抑制催化剂的失活使得反应的脱氢性能得到大幅度提高。因此通过改变原料气中 H_2 和 C_3H_8 的摩尔比，进一步探究氢气的加入对 $\text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1\%}$ 催化剂催化丙烷脱氢性能的影响。实验过程中 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 的摩尔比分别为 0 : 1, 0.25 : 1, 0.5 : 1, 0.75 : 1。从图 5(a) 中可以看出， $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$

的摩尔比对 $\text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1\%}$ 催化剂催化丙烷脱氢性能有明显的影响。在未添加 H_2 的情况下，即 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 的摩尔比为 0 : 1 时，催化剂的活性在 2 h 迅速从 46.6% 下降至 14.1%。而随着 H_2 含量的不断升高，当 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 摩尔比为 0.25 : 1 时，丙烷脱氢转化率从 45.1% 下降到 30%。随着 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 的摩尔比 0.5 : 1 时，催化剂的反应活性维持在最佳水平，初始转化率为 46.5% 左右，反应 2 h 后，转化率依然有 37.6%。但是此后随着 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 摩尔比继续增大(0.75 : 1)，催化剂的反应活性不断降低，初始转化率为 39.7%，反应 2 h 后，转化率维持在 32.0%。实验结果表明 H_2 的加入能抑制烷烃脱氢过程中积碳前驱体的形成，当加入氢气的含量较低时，能明显抑制积碳的生成，从而抑制催化剂的失活，但是当氢气的含量进一步增加时，氢气的加入会使脱氢反应向反方向进行，且氢气的加入会使氢气吸附在催化剂上的 Pt 活性位点上，从而使得转化率不断降低。

从图 5(b) 给出了 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 的摩尔比对 $\text{PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1\%}$ 催化剂催化丙烷脱氢丙烯选择性的影响。氢气的加入后丙烯的选择性明显优于不加

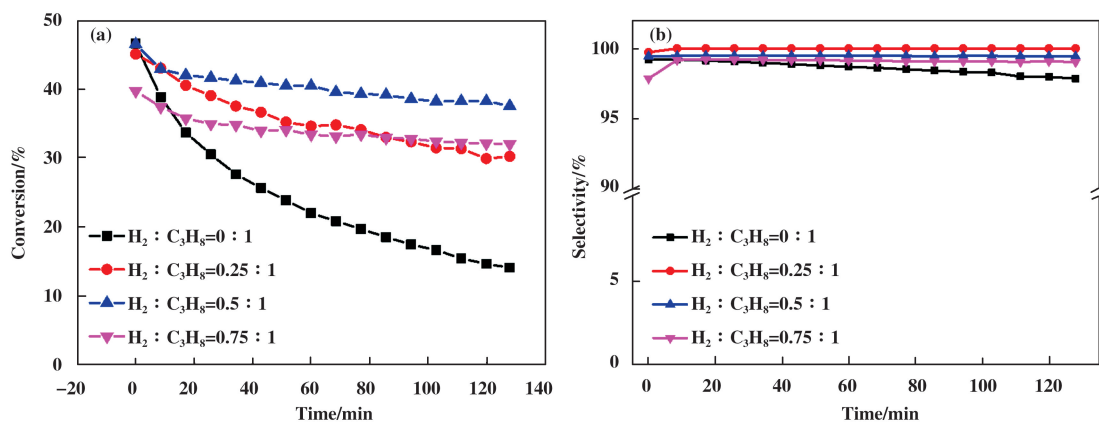


图 5 不同氢气丙烷比例下的丙烷直接脱氢反应的 (a) 丙烷转化率和 (b) 丙烯选择性

Fig.5 (a) Propane conversion and (b) propylene selectivity of propane dehydrogenation reaction for $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ with different molar ratio of H_2 and C_3H_8

Reaction condition: $m_{\text{cat}} = 100 \text{ mg}$, $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 9.43 \text{ h}^{-1}$

入氢气的. $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 摩尔比改变时, 丙烯的选择性均大于 98%, 并无明显影响.

2.4 温度对 $\text{PtSn-Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O-1\%}$ 性能影响

烷烃脱氢是一个吸热反应, 温度对烷烃脱氢反应性能具有较大影响. 因此考查了反应温度对催化剂 $\text{PtSn-Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ 丙烷脱氢性能的影响, 结果

如图 6 所示. 由图可知, 结果显示 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度下催化剂丙烷转化率最高, 初始转化率为 52.5%, 反应 2 h 后, 转化率仍然有 49.0%. 当温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 初始转化率为 46.5%, 反应 2 h 后, 转化率为 37.6%. 当温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 转化率最低, 初始转化率 31.2%, 反应 2 h 后, 转化率依然维持在

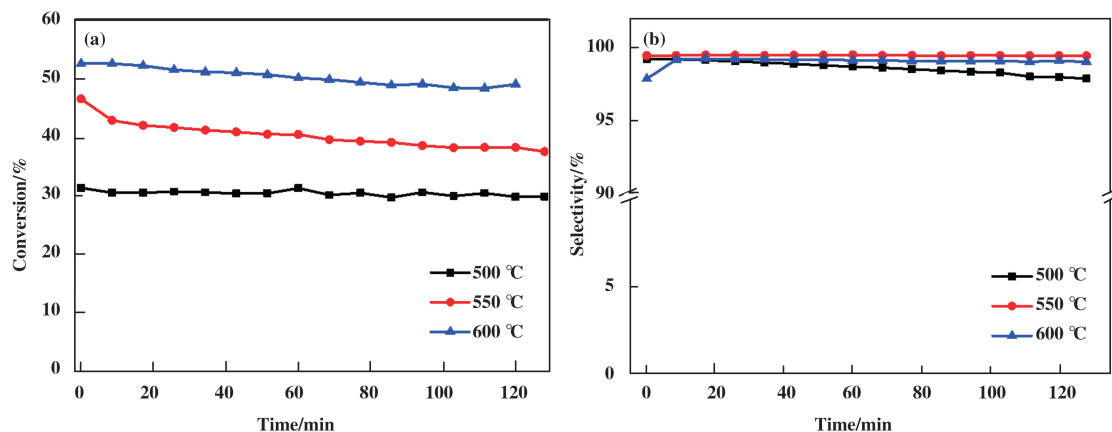


图 6 温度对丙烷直接脱氢反应 (a) 丙烷转化率和 (b) 丙烯选择性的影响

Fig.6 (a) Propane conversion and (b) propylene selectivity of propane dehydrogenation reaction for $\text{Mg}(\text{Ga})(\text{Al})\text{O}$ in the different reaction temperature

Reaction condition: $m_{\text{cat}} = 100 \text{ mg}$, $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 0.5 : 1$, $\text{WHSV} = 9.43 \text{ h}^{-1}$

29.9%. 从结果可知, 丙烷转化率随反应温度的增加而增大. 但是温度越高, 所需要的能耗越大. 同时温度升高使得反应过程中活化能减小, 使得脱氢反应进一步进行, 导致副反应的增加及形成积碳. 从

图 6(b) 中所示, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时丙烯的选择性低于 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 这是由于在高温条件下, 更容易导致 C—C 键的断裂, 从而生成 CH_4 副产物, 导致丙烯的选择性略有降低. 因此综合考虑能耗, 丙烷转化率和丙烯

选择性, 选择了 550 ℃ 作为相对合适的反应温度.

2.5 Ga 的掺入和原料气中 H₂对丙烷脱氢性能影响

上述实验结果表明, 当 Mg(Ga)(Al) O 水滑石为载体, 且 Ga 的含量为 1% 时, 丙烷脱氢反应最有

最好的性能. 当在原料气中混入 H₂, 当 H₂/C₃H₈ 的摩尔比 0.5 : 1 时, 丙烷脱氢反应最有最好的性能, 结果如图 7 所示. 当 H₂/C₃H₈ 摩尔比为 0 : 1 时, PtSn-Mg(Ga)(Al) O-1% 的丙烷平均转化率为

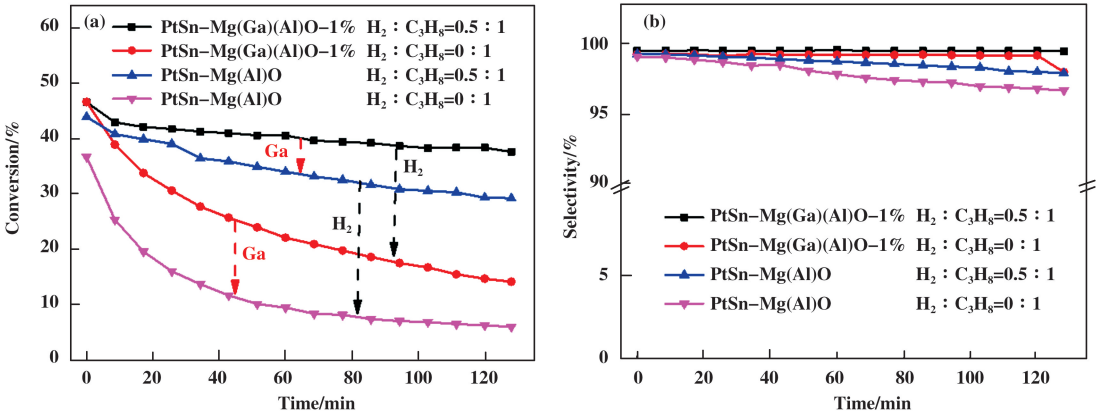


图 7 掺 Ga 的水滑石载体和原料气中混入 H₂对丙烷脱氢反应的(a)丙烷转化率和(b)丙烯选择性的影响

Fig.7 (a) Propane conversion and (b) propylene selectivity of propane dehydrogenation reaction for Mg(Al)O and Mg(Ga)(Al)O hydrotalcites as supports and with different molar ratio of H₂ and C₃H₈

Reaction condition: m_{cat} = 100 mg, T = 550 ℃, WHSV = 9.43 h⁻¹

24.1%, PtSn-Mg(Al) O 的丙烷平均转化率为 12.4%, 相差 1.9 倍左右; 当 H₂/C₃H₈ 摩尔比为 0.5 : 1 时, PtSn-Mg(Ga)(Al) O-1% 的丙烷平均转化率为 40.3%, PtSn-Mg(Al) O 的丙烷平均转化率为 34.5%, 相差 1.2 倍左右. 结果说明, 由于载体中 Ga 的加入, 能够提高丙烷脱氢的转化率; 同时从图 7 (b) 中可得出, 由于 Ga 的加入, 生成丙烯的选择性有一定的提高.

当以 Mg(Al) O 为载体时, 在原料其中混入 H₂, H₂/C₃H₈ 摩尔比为 0.5 : 1 相对于 H₂/C₃H₈ 摩尔比为 0 : 1, 丙烷的平均转化率由 12.4% 提高到了 34.5%, 大幅度提高, 约 2.8 倍; 且从图 7 (b) 中可看出选择性也略有提高. 当以 Mg(Ga)(Al) O-1% 为载体时, 在原料其中混入 H₂, H₂/C₃H₈ 摩尔比为 0.5 : 1 相对于 H₂/C₃H₈ 摩尔比为 0 : 1, 丙烷的平均转化率由 24.1% 提高到了 40.3%, 约提高了 1.7 倍. 而对于含 Ga 的载体, 改变原料气选择性略有提高, 但不明显 (图 7 (b)).

H₂ 的加入对丙烷脱氢反应的活性和选择性影响, 随着 H₂ 比例增加, 活性和选择性达到一个最大值, 但是随着 H₂ 比例继续增加, 又有所下降. 目前对于 Pt 基催化剂上丙烷无氧脱氢反应机理主要有两种认识^[18]. (1) Pt 为烷烃脱氢的活性中心, 其它

添加剂仅起助剂的作用. 铂催化剂上的活性结构可分为两类, 即多铂原子组成的铂簇团和孤立的单金属原子中心. 后者可能是位于晶粒边、角和棱上的孤立原子, 也可能是被非活性金属如 Sn、In 等分割包围的孤立原子. Biloen 和 Kogan^[19-20] 的研究指出丙烷脱氢的活性位是单个的铂原子, 脱氢反应的决速步骤是 β -H 的解离. 首先 C—H 键断裂, 发生解离吸附; 其次, 第二个 C—H 断裂产生一个 π 键; 最后是烯烃发生脱附. (2) Pt 起反溢流氢的作用. 杨维慎等^[21] 认为在 Pt-Sn/Al₂O₃ 上丙烷脱氢以不同于单铂催化剂的机理进行, 催化剂中金属铂与氧化态锡组分间存在协同催化作用. 即丙烷首先在氧化态锡中心上活化形成中间物 RI, 随后金属铂中心通过反溢流过程从反应中间物 RI 上移去 H₂ 而生成丙烯及氧化态锡中心复原, 从而使催化脱氢过程得以循环进行.

对于在烷烃脱氢反应中加入 H₂, 促进反应进行, 抑制催化剂失活, Bell 研究小组以 Pt 为烷烃脱氢活性中心, Sn 起助剂作用, 反应主要分为三步, 首先 C—H 键断裂, 发生解离吸附; 其次, 第二个 C—H 断裂产生一个 π 键; 最后是烯烃发生脱附. 对于 H₂ 的作用, 作者认为在低 H₂ 分压下, 催化剂表面的吸附 H 原子增加能够使吸附在烷烃物种上

的氢原子加速脱附,从而加速了烯烃的生成. 在高的 H_2 分压下, 新的烷烃物种的氢化反应变得更加显著, 从而导致烷烃的重整, 和烯烃生成反应速率的下降. 随着反应的进行, 生成烯烃产物变逐渐达到一个平衡值^[12,22].

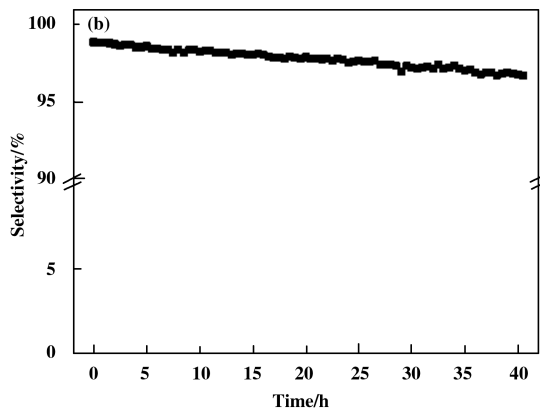
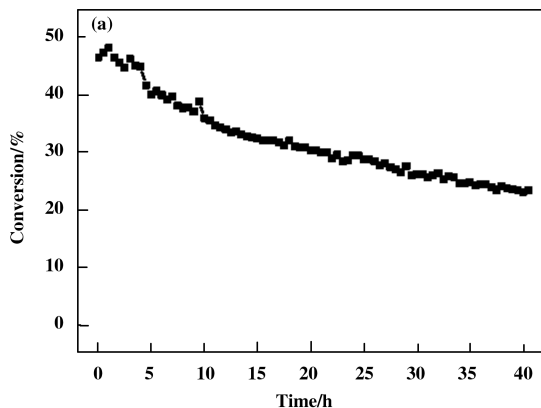


图 8 PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1% 丙烷脱氢反应长寿命实验的 (a) 丙烷转化率和 (b) 丙烯选择性
Fig.8 (a) Propane conversion and (b) propylene selectivity of propane dehydrogenation reaction for PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1% catalysts in stability tests

Reaction condition: $m_{cat} = 100$ mg, $T = 550$ °C, $H_2/C_3H_8 = 0.5 : 1$, $WHSV = 9.43$ h⁻¹

分别为 49.5%. 反应过程中初始选择性为 99.0%, 反应 40 h 后, 丙烯选择性为 96.7%, 整个反应过程中丙烯选择性略呈下降趋势, 但仍表现出较高的选择性.

烷烃脱氢反应中催化剂失活主要由两种原因造成, 一种是积碳原因引起, 另外一种就是催化剂上

2.6 PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1% 丙烷脱氢长寿命实验

对催化剂 PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1% 进行了丙烷脱氢长寿命的稳定性实验, 图 8 为其在 40 h 内的丙烷脱氢反应中的选择性和稳定性. 反应初始丙烷转化率为 46.6%, 反应 40 h 后下降至 23.5%, 下降率

的活性金属团聚长大. 为了证明催化剂失活是由于积碳产生, 我们做了烷烃脱氢反应的循环再生反应性能考察, 如图 9 所示为催化剂 PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1% 的循环再生实验丙烷转化率和丙烯选择性. 从图中看出, 将催化剂在空气中焙烧后, 循环反应中催化剂丙烷转化率和丙烯选择性均没有发生明显

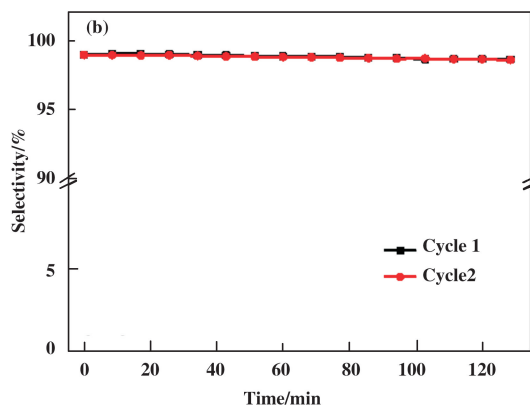
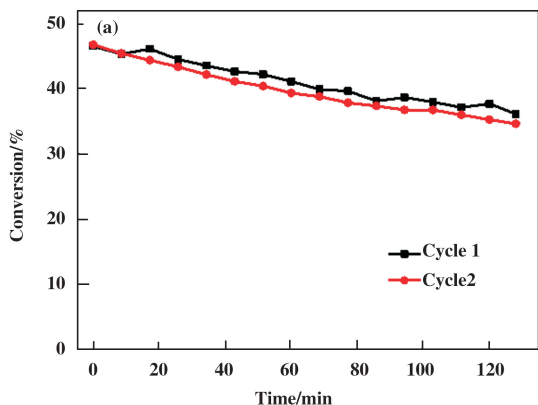


图 9 PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1% 丙烷脱氢反应循环再生实验的 (a) 丙烷转化率和 (b) 丙烯选择性
Fig.9 (a) Propane conversion and (b) propylene selectivity of propane dehydrogenation reaction for PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1% catalysts in reaction-regeneration cycles

Reaction condition: $m_{cat} = 100$ mg, $T = 550$ °C, $H_2/C_3H_8 = 0.5 : 1$, $WHSV = 9.43$ h⁻¹

变化. 因此我们认为引起催化剂失活的主要原因就是催化剂表面积碳而不是催化剂金属颗粒烧结. 积碳可以通过氧化完全去除, 催化剂反应活性可以通过催化剂再生完全恢复.

2.7 PtSn-Mg(Ga)(Al) O-1%催化剂表征

图 10 为催化剂 PtSn-Mg(Ga)(Al) O-1%的 TEM

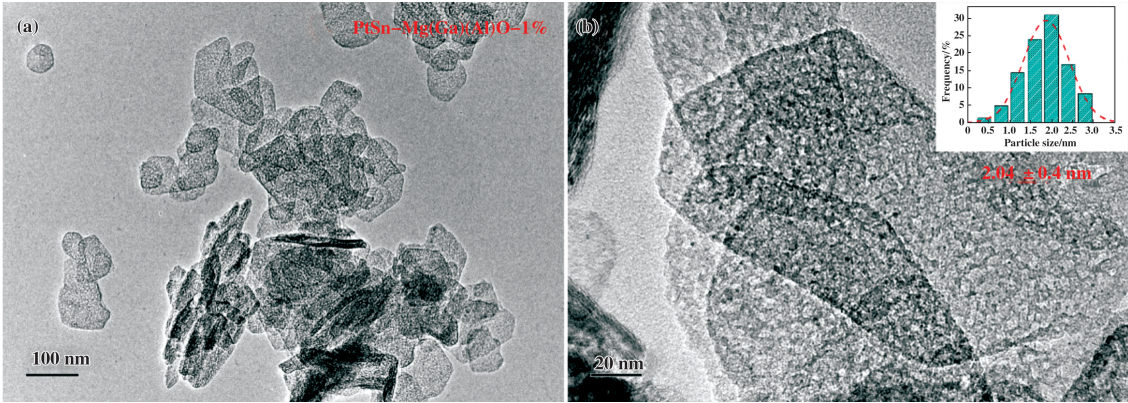


图 10 PtSn-Mg(Ga)(Al) O-1%的 TEM 表征以及表面金属颗粒粒径分析

Fig.10 TEM images and the corresponding particle size distributions of PtSn-Mg(Ga)(Al) O-1% catalyst

图 11 为催化剂 PtSn-Mg(Ga)(Al) O-1%的 Pt 4*f* 和 Sn 3*d* XPS 谱图. 如图 11(a)所示, Al 的 2*p* 峰在 74.3 eV, Pt 的 4*f* 峰在 71.2 eV, 表明催化剂经 H₂还原后, 主要是以单质 Pt 的形式存在^[23]. 采用高斯拟合法进行多峰拟合, Sn 3*d* XPS 谱图如图 11(b)

所示, 在 484.8 eV 处代表还原态零价 Sn 的峰, 486.2和 493.9 eV 代表 Sn 的二价氧化态的峰, 在 487.5和 495.3 eV 处的峰代表 4 价氧化态的锡. 实验结果表明, 表明催化剂经 H₂还原后, Sn 主要以还原态和氧化态共存的形式存在^[17,24].

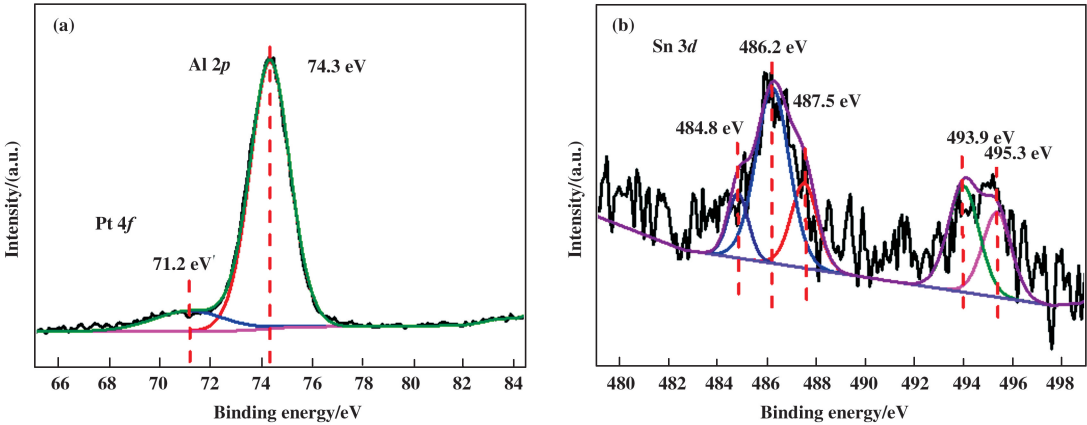


图 11 PtSn-Mg(Ga)(Al) O-1%催化剂的 Pt 4*f* 和 Sn 3*d* XPS 图谱

Fig.11 Pt 4*f* and Sn 3*d* XPS profiles of PtSn-Mg(Ga)(Al) O-1% catalyst

3 结论

我们以镁铝水滑石作为载体, 利用水滑石层间阴离子的可交换性, 负载活性金属铂和锡用于丙烷

脱氢反应, 对丙烷脱氢的活性进行了研究. 当以 Mg(Al)O水滑石作为载体时, 当在原料气中加入 H₂时, 能够使得丙烷脱氢的转化率大幅度提升, 且选择性也有所提升. 当改善水滑石载体时, 在水滑

石载体中加入 Ga 能够影响丙烷脱氢活性, 当镓的含量为 1% 时催化剂丙烷脱氢反应活性最高, 即催化剂 PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1% 具有最优的丙烷脱氢活性, 反应初始时, 丙烷转化率为 46.5%, 反应 2 h 后, 丙烷转化率仍有 37.5%。当以 Mg(Ga)(Al)O-1% 为载体时, 考察了不同 H_2/C_3H_8 摩尔比对丙烷脱氢活性的影响, 结果表明当 H_2/C_3H_8 摩尔比为 0.5 : 1 时, 丙烷脱氢反应具有最佳的反应活性。烷烃脱氢是一个吸热反应, 同时考察了温度对烷烃脱氢反应性能影响, 结果表明温度越高, 丙烷脱氢反应具有更高的转化率。对催化剂进行长时间寿命实验考察, 发现当反应经过 40 h 后, 丙烷的转化率仍有 23.5%, 说明 PtSn-Mg(Ga)(Al)O-1% 催化剂具有较好的稳定性。

参考文献:

- [1] Chen Ling-peng (陈领鹏), Tian Zhi-peng (田志鹏), Lu Wei (吕微), *et al.* Preparation of Pt-Sn_E/Mg(Al)O catalyst by anion exchange method and its performance in alkane dehydrogenation(离子交换法制备 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂及其烷烃催化脱氢性能) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2016, **44**(5): 597–606.
- [2] Sattler J J, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, *et al.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides [J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(20): 10613–10653.
- [3] Llorca J, Homs N, Leon J, *et al.* Supported Pt-Sn catalysts highly selective for isobutane dehydrogenation: preparation, characterization and catalytic behavior [J]. *Appl Catal A: Gener*, 1999, **189**(1): 77–86.
- [4] Pham H N, Sattler J J, Weckhuysen B M, *et al.* Role of Sn in the regeneration of Pt/ γ -Al₂O₃ light alkane dehydrogenation catalysts [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(4): 2257–2264.
- [5] Shi L, Deng G M, Li W C, *et al.* Al₂O₃ nanosheets rich in pentacoordinate Al³⁺ ions stabilize Pt-Sn clusters for propane dehydrogenation [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2015, **54**(47): 13994–13998.
- [6] Xiong H, Lin S, Goetze J, *et al.* Thermally stable and regenerable Pt-Sn clusters for propane dehydrogenation prepared via atom trapping on ceria [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2017, **56**(45): 8986–8891.
- [7] Kwak J H, Hu J, Mei D, *et al.* Coordinatively unsaturated Al³⁺ centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on γ -Al₂O₃ [J]. *Science*, 2009, **325**(5948): 1670–1673.
- [8] Di Cosimo J, Díez V, Xu M, *et al.* Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides [J]. *J Catal*, 1998, **178**(2): 499–510.
- [9] Akporiaye D, Jensen S, Olsbye U, *et al.* A novel, highly efficient catalyst for propane dehydrogenation [J]. *Indus & Engineer Chem Res*, 2001, **40**(22): 4741–4748.
- [10] Xia K, Lang W Z, Li P P, *et al.* The influences of Mg/Al molar ratio on the properties of PtIn/Mg(Al)O-*x* catalysts for propane dehydrogenation reaction [J]. *Chem Engineer J*, 2016, **284**: 1068–1079.
- [11] Xia K, Lang W Z, Li P P, *et al.* The properties and catalytic performance of PtIn/Mg(Al)O catalysts for the propane dehydrogenation reaction: Effects of pH value in preparing Mg(Al)O supports by the co-precipitation method [J]. *J Catal*, 2016, **338**: 104–114.
- [12] Siddiqi G, Sun P, Galvita V, *et al.* Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation [J]. *J Catal*, 2010, **274**(2): 200–206.
- [13] Sun P, Siddiqi G, Chi M, *et al.* Synthesis and characterization of a new catalyst Pt/Mg(Ga)(Al)O for alkane dehydrogenation [J]. *J Catal*, 2010, **274**(2): 192–199.
- [14] Sun P, Siddiqi G, Vining W C, *et al.* Novel Pt/Mg(In)(Al)O catalysts for ethane and propane dehydrogenation [J]. *J Catal*, 2011, **282**(1): 165–174.
- [15] Filez M, Redekop E A, Poelman H, *et al.* Unravelling the formation of Pt-Ga alloyed nanoparticles on calcined Ga-modified hydrotalcites by in situ XAS [J]. *Chem Mater*, 2014, **26**(20): 5936–5949.
- [16] Millange F, Walton R I, O'Hare D. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydrotalcite-like compounds [J]. *J Mater Chem*, 2000, **10**(7): 1713–1720.
- [17] Fang S, Zhang K, Wang C, *et al.* The properties and catalytic performance of PtSn/Mg(*x*-Ga)AlO catalysts for ethane dehydrogenation [J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(37): 22836–22844.
- [18] Liu Shu-he (刘淑鹤), Fang Xiang-chen (方向晨), Zhang Xi-wen (张喜文), *et al.* Advances in catalytic mechanisms and kinetics of propane dehydrogenation(丙烷脱氢催化反应机理及动力学研究进展) [J]. *Chem Indus Engineer Pro* (化工进展), 2009, **28**(2): 259–266.
- [19] Biloen P, Dautzenberg F, Sachtler W. Catalytic dehydrogenation of propane to propene over platinum and plati-

- num-gold alloys [J]. *J Catal*, 1977, **50**(1): 77–86.
- [20] Kogan S, Schramm H, Herskowitz M. Dehydrogenation of propane on modified Pt/ θ -alumina performance in hydrogen and steam environment [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2001, **208**(1/2): 185–191.
- [21] Yang Wei-shen (杨维慎), Lin Li-wu (林励吾). The Progress of supported platinum-tin catalysts (负载型铂锡催化剂的研究进展) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工) 1993, **22**(5): 347–352.
- [22] Galvita V, Siddiqi G, Sun P, *et al.* Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts [J]. *J Catal*, 2010, **271**(2): 209–219.
- [23] Sattler J J, Gonzalez-Jimenez I D, Luo L, *et al.* Platinum-promoted Ga/Al₂O₃ as highly active, selective, and stable catalyst for the dehydrogenation of propane [J]. *Angew Chem*, 2014, **126**(35): 9405–9410.
- [24] Zhu Y, An Z, Song H, *et al.* Lattice-confined Sn (IV/II) stabilizing raft-like Pt clusters: High selectivity and durability in propane dehydrogenation [J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(10): 6973–6978.

The Performance of Propane Dehydrogenation over PtSn Metal Loaded on Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxide

ZHANG Qiao, ZHANG Ke-ting, WANG Chen-guang*, MA Long-long*
(Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Magnesium aluminum layered double hydroxide (LDHs) are layered solids containing positively charged layers and exchangeable interlayered negative charge. Using the properties of exchangeability of LDHs, this paper study the performance of propane dehydrogenation reaction over calcined magnesium aluminum layered double hydroxide (LDHs) support where platinum and tin loaded by ion exchange method. Addition of Ga in magnesium aluminum hydroxide supports can affect the activity of propane dehydrogenation. When the content of gallium was 1%, propane dehydrogenation shows best the activity, the initial propane conversion is 46.5%, and still 37.5% after 2 h. The different H₂/C₃H₈ molar ratio also affect the activity of propane dehydrogenation. The results show that propane dehydrogenation reaction has the best activity when the H₂/C₃H₈ mole ratio is 0.5 : 1. The addition of H₂ in the feed gas can enhance the selectivity of propylene. Alkanes dehydrogenation is an endothermic reaction, thus the temperature also affect the activities of alkane dehydrogenation reaction. The results show that the higher the temperature have the higher conversion of propane dehydrogenation reaction. Stability tests show that the propane conversion has still 23.5% after 40 hours, indicating that the catalyst has a good stability.

Key words: magnesium aluminum layered double hydroxide; propane dehydrogenation reaction; the mole ratio of H₂ and C₃H₈