

文章编号: 1001-3555(2021)05-0395-09

# 自水解驱动 PtZn/ 纳米 AlN 催化剂的合成及其 丙烷脱氢性能研究

张金赫, 张昌武, 王新鸽, 程家威, 石 磊\*

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 采用纳米晶氮化铝 (*n*-AlN) 做载体, 等体积浸渍法制备了系列 PtM/*n*-AlN 催化剂, 其中 M 为 Zn、Sn、In、Ga 中的一种. 丙烷脱氢性能测试显示 Zn 是最优助剂, 同步提升了 Pt/*n*-AlN 催化剂的活性、选择性和稳定性. X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和 N<sub>2</sub> 物理吸附等手段证实水溶液浸渍会导致 *n*-AlN 表面水解, 刻蚀出大量介孔空间, Zn 助剂加剧了 *n*-AlN 表面水解, 显著促进 Pt 的分散. 球差校正扫描透射电镜 (AC-STEM) 结合 X 射线光电子谱 (XPS) 披露 1~2 nm 的低维 Pt-Zn 纳米簇是 PtZn/*n*-AlN 催化剂活性相.

**关键词:** 丙烷; 催化脱氢; 氮化铝; 自水解; Pt-Zn 簇

**中图分类号:** O643.32; O622.5

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2021.05.001

低碳烯烃是重要的基本有机化工原料, 是石化工业的龙头, 传统上来源于石脑油、液化石油气的蒸汽裂解或催化裂化过程. 我国石油气资源日益短缺, 烯烃生产面临的资源压力愈加严峻<sup>[1]</sup>. 另一方面, 我国天然气、石油裂解气、煤层气等资源中的低碳烷烃 (C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>) 基本作为低价值燃料使用, 造成了巨量资源浪费同时带来了巨大环境压力<sup>[2-3]</sup>. 如果能够将这些低碳烷烃催化脱氢高效转化为低碳烯烃, 不仅可以解决我国低碳烯烃原料对石油资源依赖性强的问题, 同时可以提升低碳烷烃的利用价值, 因而具有重要的战略意义.

丙烷催化脱氢 (PDH) 专产丙烯、副产氢气、原子利用率高, 是目前最受学术界和工业界瞩目的低碳烷烃高值利用路线, 加之流程简单、投资成本低等优势, 已发展成为工业上增产丙烯的重要途径<sup>[4-5]</sup>. 氧化铝负载的 Pt 系催化剂是丙烷脱氢工艺主要使用的催化剂, 尽管 Pt 具有独特的活化烷烃 C-H 键的能力, 但存在高温下 C-C 键断裂引发的裂解反应及产物烯烃的深度脱氢反应加剧等问题, 导致烯烃选择性降低, 催化剂积炭严重<sup>[6-8]</sup>. 添加促进剂优化 Pt 几何和电子结构是进一步改善催化反应和稳定性的必要措施. 目前报道最多的促进剂包含 Sn、Zn、In、Ga 等<sup>[9-14]</sup>, 调研可知其效用

与载体种类有一定关联性, 诸如: Sn 助剂用于修饰氧化铝负载的 Pt 催化剂效果佳, Zn 助剂多在氧化硅载体中展现出促进作用, 镁铝水滑石载体掺入 In 或 Ga 易与 Pt 形成合金促进反应性能等.

共价氮化物 (典型如氮化硼和氮化铝) 是著名高温稳定材料, 具有优异机械强度、抗腐蚀能力和导热性能<sup>[15]</sup>, 作为氧化物载体补充能够提供新的金属-载体作用形式, 可为催化活性相结构和性能的调控提供新路径<sup>[16-17]</sup>. 与其他共价氮化物的化学惰性不同, 氮化铝具有独特的室温水解特性 ( $\text{AlN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOOH} + \text{NH}_3$ ), 可为活性金属组份固载提供充足锚结位点<sup>[18-19]</sup>, 是潜在的优良催化剂载体材料. 我们选用纳米晶氮化铝 (*n*-AlN) 为载体制备了系列 PtM 双金属催化剂, 考察了它们在丙烷脱氢制丙烯反应中的催化性能, 探讨了 Zn 助剂及其 *n*-AlN 水解在 *n*-AlN 负载 Pt 催化体系中的促进效应. 采用 XRD、SEM、N<sub>2</sub> 物理吸附, 结合 AC-STEM、XPS 等手段对最优 PtZn/*n*-AlN 催化剂的物相、形貌、孔结构, 特别是活性相微结构进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

氯铂酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

收稿日期: 2021-06-23; 修回日期: 2021-07-19.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21872013) The National Natural Science Foundation of China (No.21872013).

作者简介: 张金赫 (1996-), 男, 硕士研究生, E-mail: 352193807@mail.dlut.edu.cn (Zhang Jin-he (1996-), male, M.D. candidate).

\* 通讯联系人, E-mail: dlutshilei@dlut.edu.cn.

6H<sub>2</sub>O)、硝酸镓(Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O): 分析纯, 国药集团有限公司; 氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)、硝酸铟(In<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·9H<sub>2</sub>O): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司; 氮化铝(*n*-AlN): 纳米粉, < 100 nm, Sigma-Aldrich (上海) 贸易有限公司;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 商业勃姆石高温焙烧所得。

### 1.2 催化剂制备

所有催化剂均采用等体积浸渍法制备, 其中 Pt 理论负载量为 0.5% (质量分数), Zn、Sn、In、Ga 助剂理论负载量为 1.0% (质量分数)。以 PtZn/*n*-AlN 催化剂为例, 典型制备流程如下: (1) 称取 1 g 氯铂酸和 3.656 g 硝酸锌, 滴加去离子水分别定容到 5 和 10 mL; (2) 将 *n*-AlN 粉末 120 °C 干燥 2 h 后取 1 g 备用; (3) 取 0.0658 mL 氯铂酸前驱液和 0.005 mL 硝酸锌前驱液混合, 等体积浸渍到 1 g *n*-AlN 粉末中; (4) 将浸渍后的粉末样品室温静置 2 h 后 50 °C 干燥 12 h; (5) 将干燥后的样品研碎放置于管式炉中, 以 5 °C/min 升温速率升温至 500 °C, 在流动空气中焙烧 4 h; (6) 将焙烧后样品在 590 °C、20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气中还原处理 2 h。作为对比, 采用相同流程制备了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 PtZn 催化剂。

### 1.3 催化剂评价

丙烷脱氢反应在常压轴向绝热固定床反应装置上进行, 评价选择长度为 30 cm、内径为 8 mm 的石英管作为微型反应器。催化剂装填量为 0.1 g, 经 20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛 590 °C 预还原 0.5 h 后切换进反应气氛进行测试。反应气体进料为丙烷、氢、氮, 体积比为 1 : 1.25 : 4, 反应气总流速控制在 50 mL/min, 反应温度为 590 °C。出口产物采用配有火焰离子化检测器和热导检测器的天美 GC7900 气相色谱仪在线检测。采用 Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TDX-01 色谱柱对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 进行分离。丙烷的转化率和产物的选择性采用归一法计算。催化剂的失活行为采用 1 级失活模型来评估:  $k_d = \{\ln[(1-X_{\text{final}})/X_{\text{final}}] - \ln[(1-X_{\text{initial}})/X_{\text{initial}}]\}/t$ , 其中 X<sub>initial</sub> 和 X<sub>final</sub> 分别表示反应初期和反应后催化剂上丙烷的转化率(%), t 代表反应时间(h), k<sub>d</sub> 则为失活速率常数(h<sup>-1</sup>)。k<sub>d</sub> 值通常可用于定量催化剂的稳定性, 即 k<sub>d</sub> 值越小催化剂越稳定。

### 1.4 催化剂表征

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert3 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征催化剂物相。测试条件为: 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 以 Cu K $\alpha$  ( $\lambda =$

0.154 06 nm) 为辐射源, 扫描步长 0.02°, 扫描范围 10° ~ 90°。

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型 N<sub>2</sub> 物理吸附仪分析催化剂比表面积和孔结构信息。待测样品经 200 °C 真空脱气 8 h 后, 在 -195 °C 液氮环境下进行分析, 并记录吸附-脱附等温线。比表面积采用 BET 方法计算。孔分布采用 BJH 理论模型计算。

采用日本日立公司 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观测催化剂形貌, 加速电压为 5~30 kV。测试前样品使用乙醇超声分散到单晶硅片备用。

采用日本 JEOL 公司 JEM-ARM 300F 球差校正扫描透射电子显微镜(AC-STEM)表征催化剂活性相微结构, 仪器加速电压为 300 kV, 分辨率达 0.063 nm。取少量催化剂样品粉末, 加入无水乙醇, 超声至粉末均匀分散, 取混合液体滴至铜网, 待乙醇挥发后待测。

采用美国 Thermo Fisher SCIENTIFIC 公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征催化剂活性组分的化学态和表面结构。仪器采用 Al K $\alpha$  辐射光源。首先对样品进行 0~1200 eV 全谱扫描信息后采集 Zn、Al、N、O 等元素的窄扫描谱。以 C 1s 的 284.6 eV 结合能为校正基准, 采用 XPS Peak 软件分峰处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烷催化脱氢反应性能

载体 *n*-AlN 上丙烷转化率基本接近于零, 说明载体材料本身对脱氢反应无贡献。为了考察氮化铝表面水解行为对反应性能的影响, 首先对比了乙醇溶液和水溶液浸渍制备催化剂的丙烷脱氢性能。如图 1 和表 1 所示, 采用乙醇溶液浸渍 Pt 后的催化剂(Pt\*/*n*-AlN)上丙烷转化率为 16.5%, 选择性为 85.9%, 而水溶液浸渍 Pt 后的催化剂(Pt/*n*-AlN)则展示出了 33.2% 的丙烷转化率, 丙烯选择性也更高(88.6%), 其他副产物主要包括乙烷(5.3%)、乙烯(1.8%)和甲烷(4.3%)。这些结果说明水溶液浸渍是 *n*-AlN 负载 Pt 催化剂上获得高转化率的前提, 也表明氮化铝室温水解特性对催化剂制备和性能改善有重要贡献。

为了优化反应性能, 分别考察了 Zn、Sn、In、Ga 4 种助剂对反应转化率和产物选择性的影响(图

1 和表 1)。系列 PtM/*n*-AlN 催化剂上丙烷脱氢性能

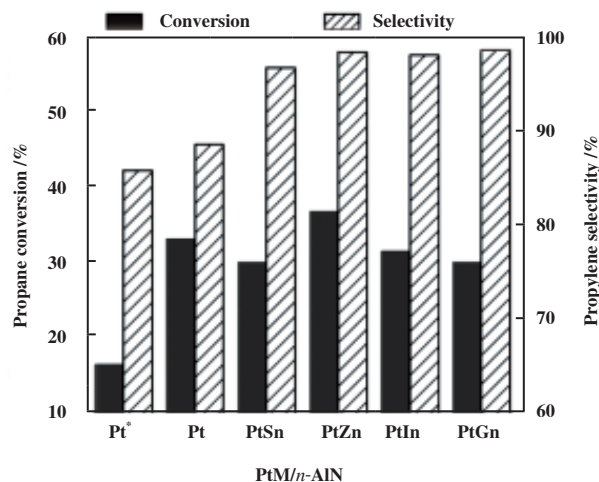


图1 系列 PtM/*n*-AlN 催化剂上丙烷转化率和丙烯选择性

Fig.1 Propane conversion and propylene selectivity over a series of PtM/*n*-AlN catalysts

(Reaction conditions: Temperature=590 °C; Space velocity=4800 mL<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>; Feed gas: 17.2 kPa C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 21.5 kPa H<sub>2</sub>, 62.6 kPa N<sub>2</sub>; Reaction time=1.5 h)

对比如图 1 所示, Sn、Zn、In 和 Ga 4 种助剂的添加都促进了产物丙烯的选择性, 其中 Zn 和 Ga 的促进效果更优, 而以 Pt/*n*-AlN 催化剂丙烷转化率为基准, Sn、In 和 Ga 助剂的加入不同程度损失掉了一部分转化率, 只有 Zn 助剂的加入同步提升了催化剂上丙烷的转化率和丙烯的选择性. 具体来看, 在 590 °C、0.1 MPa、4800 mL<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> 的典型反应条件下, PtZn/*n*-AlN 催化剂上丙烷转化率可达 36.9%, 而丙烯选择性超过了 98%. 相比 Sn、In 和 Ga 助剂, Zn 助剂在 *n*-AlN 负载 Pt 催化体系中展示出了独特促进效应. 另外, Zn 助剂对脱氢活性有少许贡献(3.4%), 其丙烯选择性仅为 78%(表 1), 远低于 PtZn/*n*-AlN 催化剂的活性(36.9%) 和丙烯选择性(98.5%), 表明 Zn 物种主要以 Pt 组分的助剂形式促进反应性能. 为了进一步验证氮化铝水解对催化剂制备和性能的影响, 我们制备了 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 PtZn 催化剂, 并对比了其 PtZn/*n*-AlN 催化剂的丙烷脱氢反应性能. 如表 1 所示, 两催化剂上丙烷转化率和丙烯选择性基本相当, 表明 *n*-AlN 表面确实发生了水解, 生成

表 1 系列催化剂上丙烷的转化率和产物选择性

Table 1 Propane conversion and products selectivity of a series of catalysts

Catalyst	Conversion of C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /%	Selectivity of Product /%			
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>
Pt*/ <i>n</i> -AlN	16.5	85.9	3.5	4.5	6.1
Pt/ <i>n</i> -AlN	33.2	88.6	1.8	5.3	4.3
Zn/ <i>n</i> -AlN	3.4	77.8	14.2	0.5	7.3
PtZn/ <i>n</i> -AlN	36.9	98.5	0.1	0.8	0.6
PtSn/ <i>n</i> -AlN	30.1	96.8	0.4	1.6	1.2
PtIn/ <i>n</i> -AlN	31.6	98.1	0.2	1.0	0.7
PtGa/ <i>n</i> -AlN	30.1	98.7	0.2	0.6	0.5
Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.2	90.5	0.9	4.9	3.7
PtZn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.6	98.3	0.4	0.8	0.6

Reaction conditions: Temperature=590 °C; Space velocity=4800 mL<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>;

Feed gas: 17.2 kPa C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 21.5 kPa H<sub>2</sub>, 62.6 kPa N<sub>2</sub>

氧化物壳层分散和稳定了 PtZn 活性物种.

有了对催化活性的初步认识, 进一步考察了 PtZn/*n*-AlN 催化剂上反应性能随时间的变化规律以期获得对催化剂稳定性的认知. 如图 2 所示, PtZn/*n*-AlN 催化剂在反应前 1.5 h 存在一个丙烷转化率轻微上升的过程, 在随后的 4.5 h 反应过程中又

逐步回落到初始活性, 丙烯选择性则一直稳定在 98% 以上. 考虑到该催化剂上 1.5~6 h 的丙烷转化率变化趋势符合 1 级失活模型, 利用这一区间的转化率数据计算该催化剂的失活速率常数作为定量标准, 评估了该催化剂在反应中的稳定性. 由图 3 可知, PtZn/*n*-AlN 催化剂的失活速率常数为

0.056 h<sup>-1</sup>, 接近 PtSn/*n*-AlN 且明显低于其他催化剂。

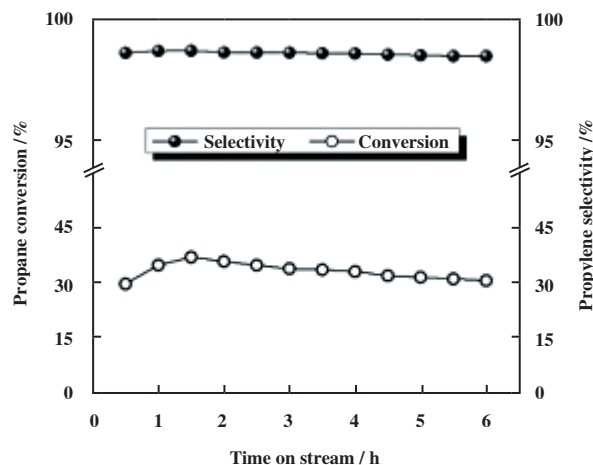


图2 PtZn/*n*-AlN 催化剂上丙烷转化率和丙烯选择性随反应时间的变化

Fig.2 Propane conversion and propylene selectivity as a function of reaction time

(Reaction conditions: Temperature=590 °C; Space velocity=4800 mL-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>; Feed gas: 17.2 kPa C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 21.5 kPa H<sub>2</sub>, 62.6 kPa N<sub>2</sub>)

的时空产率(即单位时间内单位重量催化剂上丙烯生成量)也是催化剂性能评价的重要指标. 以Pt量为基准评估了Pt/*n*-AlN 催化剂以及系列PtM/*n*-AlN 催化剂的时空产率. 由图3纵坐标对比可知, PtZn/*n*-AlN 催化剂显示了最高的丙烯时空产率. 综合来看, 相对Pt/*n*-AlN 及其他PtM/*n*-AlN 催化剂, PtZn/*n*-AlN 催化剂上可同时保持高时空产率和低失活速率(图3), 表明该催化剂活性和反应稳定性兼具, 结

除了反应物转化率和产物选择性外, 目标产物

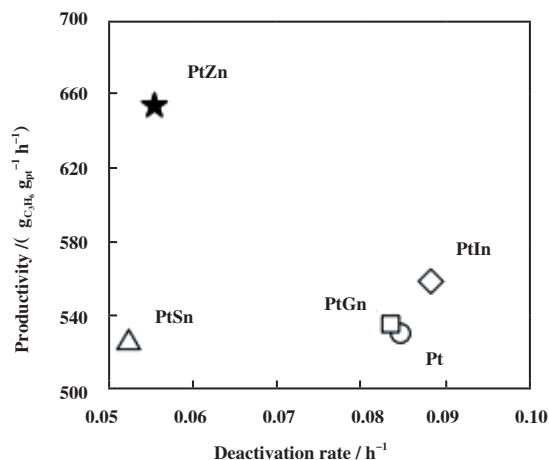


图3 系列PtM/*n*-AlN 催化剂上丙烯时空产率与失活速率常数

Fig.3 Productivity and deactivation rate constant of propylene of a series of PtM/*n*-AlN catalysts

(Reaction conditions: Temperature=590 °C; Space velocity=4800 mL-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>; Feed gas: 17.2 kPa C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 21.5 kPa H<sub>2</sub>, 62.6 kPa N<sub>2</sub>; Reaction time=6 h)

果也进一步证实了Zn助剂在*n*-AlN 负载Pt催化体系中的促进效应。

## 2.2 催化剂物相、形貌与孔结构分析

为了解释 PtZn/*n*-AlN 催化剂的独特性能, 首先采用XRD、SEM、N<sub>2</sub>物理吸附对系列样品的物相、形貌与孔结构进行了分析. 图4-a给出了*n*-AlN、Pt/*n*-AlN 和 PtZn/*n*-AlN 样品的XRD表征结果. 如

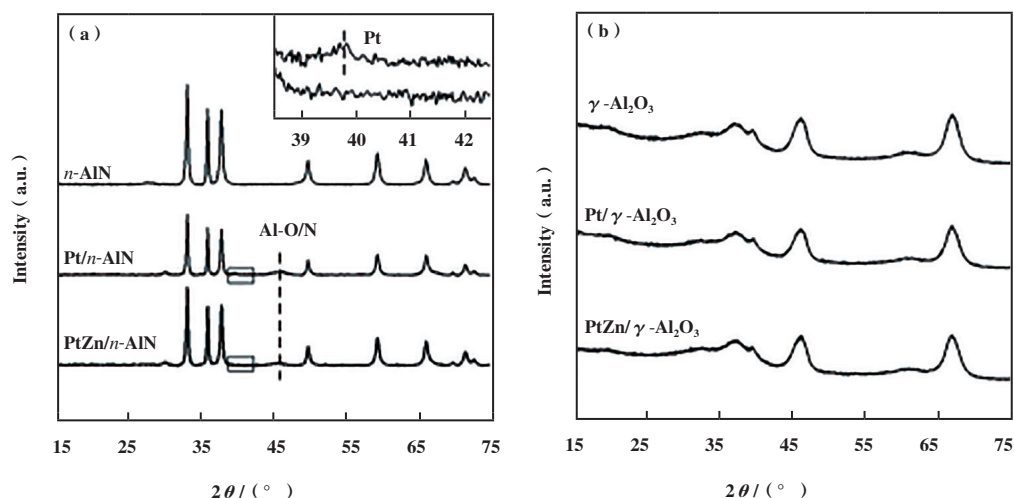


图4 *n*-AlN(a) 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) 载体及催化剂的XRD图

Fig.4 XRD patterns of *n*-AlN(a) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) supported catalysts

图所示, 初始  $n$ -AlN 呈现出一组典型的可归属为纤锌矿结构氮化铝的衍射峰, 没有观测到明显的含氧次生相, 表明  $n$ -AlN 载体结晶度和纯度高. 负载 Pt 之后, 载体  $n$ -AlN 的主体物相和结晶度并没有发生明显变化, 与纯  $n$ -AlN 载体对比, 出现了少量的含氧次生相 (AlON 或者  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 主要源自水溶液浸渍过程中  $n$ -AlN 表面的水解过程. 由于 AlON 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物相的衍射峰重合无法区分两个物相, 因此图 4 中将含氧次生相标注为 Al-O/N. 更为明显的是, 负载 Pt 之后催化剂 XRD 图中出现了可归属于金属 Pt 物相的衍射峰 ( $2\theta = 39.8^\circ$ ), 半峰宽拉长和衍射峰强度很弱均表明这些 Pt 物种结晶性较差、颗粒尺寸较小. 而在 PtZn/ $n$ -AlN 的 XRD 图中, 并没有观察到可归属于金属 Pt 的衍射峰, 清晰表明 Zn 助剂的添加促进了 Pt 物种的分散. 对比图 4-b 中 Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 PtZn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 图, 均无明显金属 Pt 物种出现, 进一步表明 Zn 物种显著促进了  $n$ -AlN 表面的水

解, 生成氧化物壳层同时促进了 PtZn 活性物种的分散和稳定.

为了获得 PtZn/ $n$ -AlN 催化剂的微形貌信息, 采用 SEM 结合 TEM 测试对初始  $n$ -AlN 载体和 PtZn/ $n$ -AlN 催化剂进行了对比分析. 如图 5-a 所示, 初始  $n$ -AlN 载体呈现出了不规则的聚集体形貌, 平均尺寸小于  $1\ \mu\text{m}$ , 放大区域的 SEM 照片显示这些聚集体表面较为光滑规整. 图 7-a 所示 HR-TEM 照片进一步证实这些聚集体的初级结构单元事实上为  $\sim 100\ \text{nm}$  的球形颗粒. 而观察 PtZn/ $n$ -AlN 催化剂的 SEM 照片 (图 5-b) 可知, 负载活性组分 Pt 和 Zn 后催化剂的形貌发生了一定程度的改变, 除了小尺寸聚集体颗粒增多、颗粒粗糙度显著增强外, 最为明显的是催化剂颗粒的局部表面形成了大量不规则的片状突起物, 这些表面微环境的显著变化起源于  $n$ -AlN 表面的自水解, 同时也证实了催化剂表面生成了部分含氧次生相.

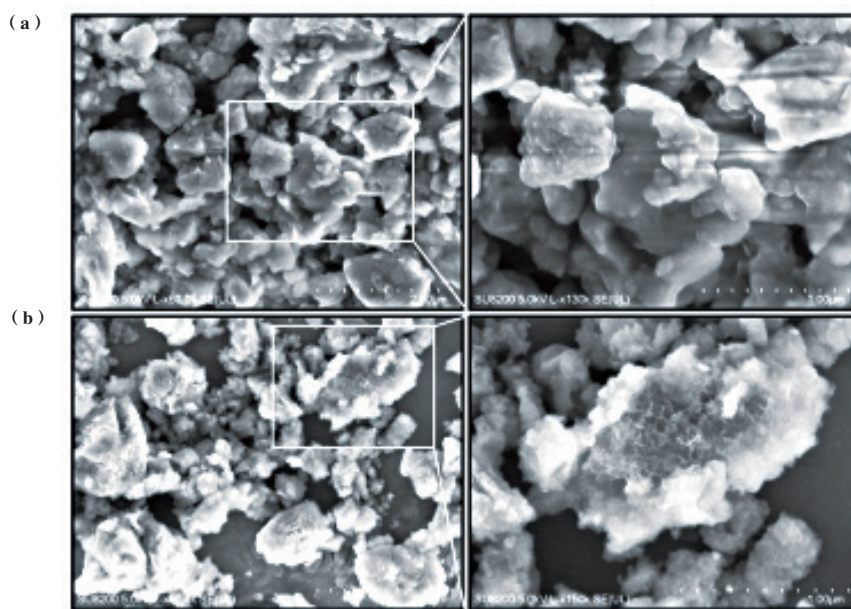


图5  $n$ -AlN 载体(a)与 PtZn/ $n$ -AlN 催化剂(b)的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of  $n$ -AlN support (a) and PtZn/ $n$ -AlN catalyst (b)

在物相和形貌表征基础上, 采用  $\text{N}_2$  物理吸附考察了系列样品的孔结构信息. 图 6-a 示例了  $n$ -AlN、Pt/ $n$ -AlN 和 PtZn/ $n$ -AlN 样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线, 可以看到初始  $n$ -AlN 载体几乎不存在孔结构, 呈现出的非常小的  $\text{H}_4$  型滞回环是纳米粉颗粒堆积所致. 对于 Pt/ $n$ -AlN 和 PtZn/ $n$ -AlN 样品, 则出现了明显的可归属于介孔结构的  $\text{H}_4$  型滞回环, BJH 孔径分布分析 (图 6-b) 也显示出狭窄的介孔孔

径分布, 结果表明两个样品中均存在典型的介孔孔道结构. 另外, 相比初始  $n$ -AlN 载体的 BET 比表面积 ( $129\ \text{m}^2/\text{g}$ ), PtZn/ $n$ -AlN 样品的比表面积 ( $226\ \text{m}^2/\text{g}$ ) 提高了近 1 倍, 清晰表明催化剂制备过程中出现了明显的刻蚀过程, 导致催化剂上介孔孔空间生成以及比表面积增大. 结合 XRD 和 SEM 分析结果, 考虑到氮化铝室温水解特性, 这些刻蚀过程应该起源于负载过程中的催化剂表面自水解. 相比

Pt/*n*-AlN 样品, PtZn/*n*-AlN 样品具有更大面积滞后环和更高的比表面积, 进一步说明 Zn 助剂能够加

剧 *n*-AlN 载体表面的自水解过程.

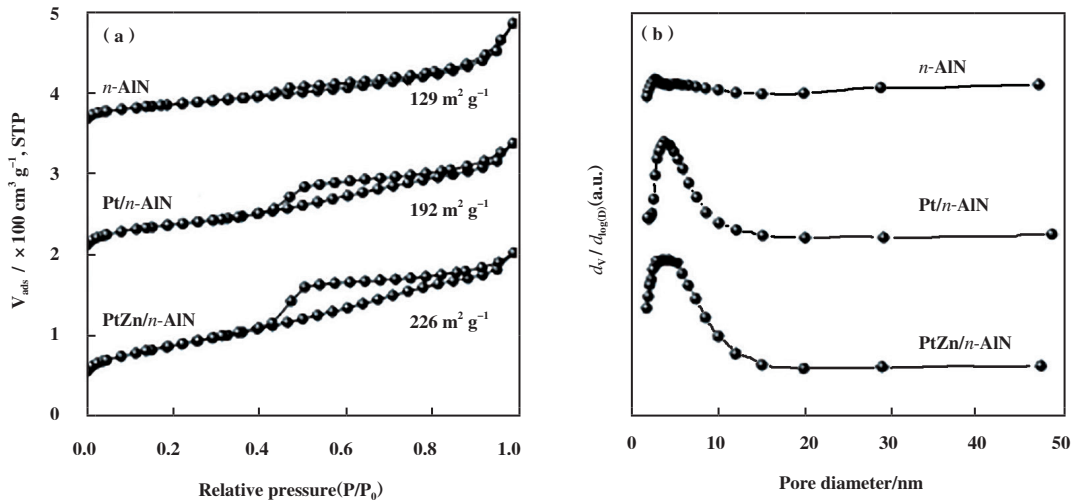


图 6 *n*-AlN、Pt/*n*-AlN 和 PtZn/*n*-AlN 的氮气吸附-脱附等温线(a) 和 BJH 孔尺寸分布(b)

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of *n*-AlN, Pt/*n*-AlN and PtZn/*n*-AlN (a) and BJH pore size distribution (b)

### 2.3 催化剂活性相微结构解析

丙烷脱氢性能测试显示, Zn 助剂能够同步促进 Pt/*n*-AlN 催化剂的活性、选择性和稳定性. XRD、SEM 和 N<sub>2</sub> 吸附表征证实 Zn 助剂加剧了 *n*-AlN 载体表面的水解过程, 刻蚀出大量介孔空间, 同时显著促进了 Pt 活性物种的分散性. 本节将结合 STEM 和 XPS 测试来解析可能的 PtZn 活性相结构. HAADF-STEM 成像对活性金属较为敏感, 适合用来观测催化剂的活性组分. 致力于从原子层面理解 PtZn/*n*-AlN 催化剂的微结构, 选用 AC-STEM 测试手段对催化活性相进行了解析. 观察图 7-b 可知, *n*-AlN 载体表面附着了许多介于 1~2 nm 之间的小颗粒, 主要以离散态金属团簇的形式存在, 没有观察到结晶性纳米颗粒物种, 表明结晶度低的高分散低维纳米簇是该催化剂上活性相的主要赋存形式, 这与 XRD 测试结果相一致. 元素 EDX-mapping 测试进一步披露了这些团簇物种的组成情况. 如图 7-c 所示, Pt 物种的空间分布基本对应于 STEM 照片中低维纳米簇的分布位置, Zn 组份分布相对离散一些, 但 Pt 物种强度高的地方 Zn 物种也呈现了相同的趋势, 表明 Pt 和 Zn 共同组成了催化剂的纳米簇活性相. 另外还可以看到 Zn 组份分布与 Al、O 和 N 组分分布较一致, 表明除了与 Pt 形成双组分活性相以外, 催化剂中 Zn 物种很可能以高分散 Zn<sup>2+</sup> 的形式分散于载体表面.

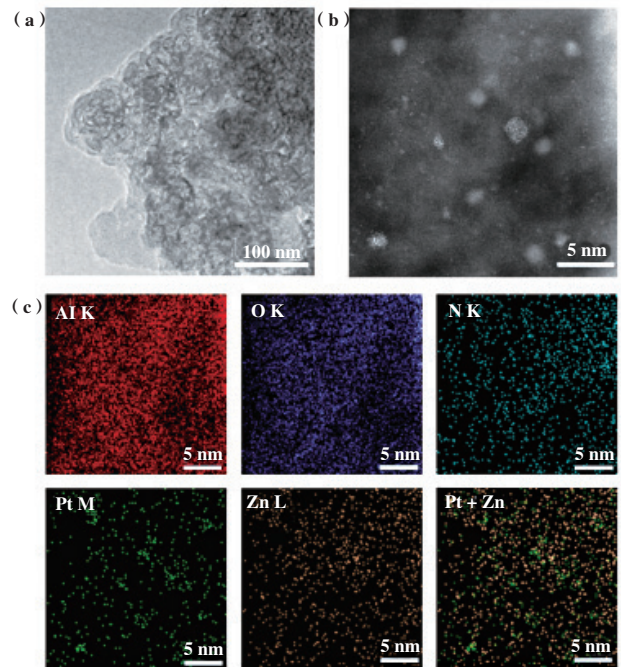


图 7 (a)*n*-AlN 载体的 HR-TEM 照片; (b)PtZn/*n*-AlN 催化剂的 AC-STEM 照片; (c)元素 EDX-mapping 照片

Fig.7 (a)HR-TEM image of *n*-AlN support; (b)representative AC-STEM image; (c)EDX-mapping images of PtZn/*n*-AlN catalyst

除了对 Pt-Zn 活性相的认识, 利用 XPS 进一步分析了 PtZn/*n*-AlN 催化剂的表面组成和状态. 除了 Pt 4*f* 的信号被 Al 2*p* 峰遮挡不可视外, 催化剂

表面能够观察到明显的 Zn  $2p_{3/2}$ 、Al  $2p$ 、N  $1s$  和 O  $1s$  的信号，各元素的 XPS 谱及拟合结果都显示在图 8。如 Zn  $2p_{3/2}$  谱所示，除了可归属于 Zn<sup>0</sup> 物种的 1021.2 eV 主峰外，还存在 23% 的 Zn<sup>2+</sup> 物种<sup>[20]</sup>。这些结果与 AC-STEM 测试结果相一致，Zn 物种主要与 Pt 形成合金纳米团簇 (Pt<sup>0</sup>Zn<sup>0</sup>) 外，还有一部分以 Zn<sup>2+</sup> 物种的形式分散于载体表面，结合 Zn/n-AlN 催化剂丙烷转化率仅为 3.4% 可知，Zn<sup>2+</sup> 物种对催化剂丙烷脱氢活性的贡献很低。Al  $2p$  谱表明催化剂表面共存 Al-O 和 Al-N 物种，O  $1s$  谱进一步说明催化剂表面 O 物种主要是 O-Al 和 O-H 物种，而 N  $1s$  谱表明除了与 Al 键合的 N 物种外还存在少量与氧键合的 N 物种，这些信息也进一步印证了催化剂制备过程中载体表面水解反应的发生。

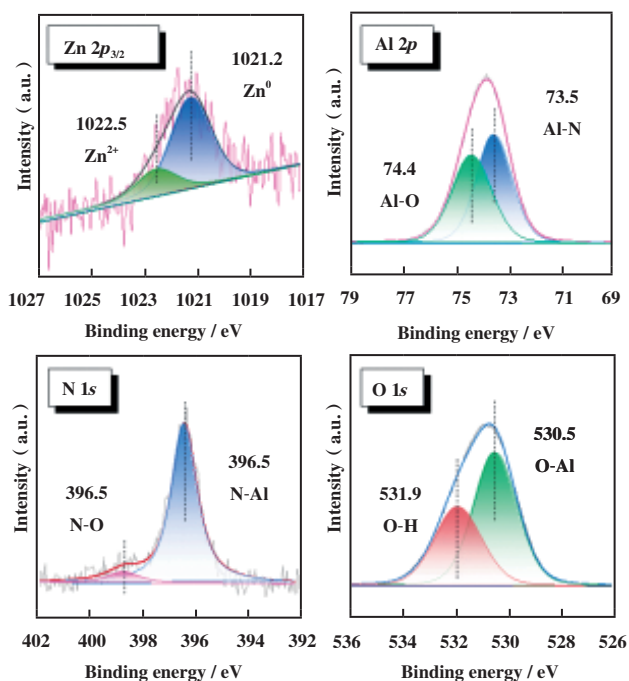


图8 PtZn/n-AlN 催化剂 Zn  $2p_{3/2}$ 、Al  $1s$ 、N  $1s$  和 O  $1s$  的 XPS 谱

Fig.8 Zn  $2p_{3/2}$ , Al  $1s$ , N  $1s$  and O  $1s$  XPS spectra of the PtZn/n-AlN catalyst

### 3 结论

综上所述，水溶液等体积浸渍制备的 PtZn/n-AlN 催化剂展示出了优异的丙烷脱氢反应性能，在 590 °C、0.1 MPa、4800 mL<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> 的典型反应条件下，丙烷转化率可达 36.9%，选择性达 98.5%。与添加 Sn、In、Ga 助剂的催化剂相比，PtZn/n-AlN 催化剂上具有更高的丙烯时空产率和更

低的失活速率。从催化活性、选择性和稳定性的角度综合看，Zn 助剂在 n-AlN 负载 Pt 催化体系中体现出了独特的促进效应。对 PtZn/n-AlN 催化剂物相、形貌和孔结构的表征证实 Zn 助剂加剧了 n-AlN 载体表面的水解过程，刻蚀出大量介孔空间，同时生成氧化物壳层显著促进了 Pt 活性物种的分散性。结合 AC-STEM 和 XPS 测试结果披露，1~2 nm 的低维 Pt-Zn 纳米簇是 PtZn/n-AlN 催化剂的活性相。

### 参考文献：

- [1] a. Xie Zai-ku (谢在库). Light olefins fundamentals of catalytic processes (低碳烯烃催化技术基础) [M]. Beijing (北京): China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2013.  
b. Zhang Qi (张琦), Tong Jin-hui (童金辉), Chou Ling-jun (丑凌军), et al. h-BN-Doped Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn / SiO<sub>2</sub> catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene (h-BN 掺杂 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn / SiO<sub>2</sub> 催化剂用于乙烷氧化脱氢制乙烯) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2020, **34**(6): 495-504.
- [2] a. Xu Zhi-kang (徐志康), Huang Jia-lu (黄佳露), Wang Ting-hai (王廷海), et al. Advances in catalysts for propane dehydrogenation to propylene (丙烷脱氢制丙烯催化剂的研究进展) [J]. *Chem Ind & Eng Pro (China)* (化工进展), 2021, **40**(4): 1893-1916.  
b. Gao Xiao-xia (高晓霞), Wang Jiang (王奖), Xu Ai-ju (徐爱菊), et al. Preparation of Ni-Co-Al mixed oxides and their catalytic performance for oxidative dehydrogenation of propane (Ni-Co-Al 混合氧化物的制备及其丙烷氧化脱氢催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(6): 531-541.
- c. Liu Meng-yang (刘梦洋), Rong Xin (荣欣), Gu Bin (顾彬), et al. Propane dehydrogenation of Pt-Sn metal loaded on aluminum-boron composite oxide (铝硼复合氧化物负载 Pt-Sn 催化剂的丙烷脱氢性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(5): 412-419.
- [3] a. Wang Ye (王野), Xia Wen-sheng (夏文生), Weng Wei-zheng (翁维正). Advances in catalytic activation and transformations of light alkanes in the presence of oxygen (轻质烷烃临氧催化活化和选择转化方面的研究进展) [J]. *J Xiamen Univer (Nat Sci)* (厦门大学学报(自然科学版)), 2011, **50**(2): 341-353.  
b. Gao Xi-ran (高希然), Dilinur · Ali (迪丽努尔), Fang Ya-ping (方亚平), et al. FTIR Studies of the metal-

- support interactions on Au/HZSM-5: Acidity and dehydrogenation of new Si-O (H) -Au species (Au/HZSM-5 催化剂上 Si-O(H)-Au 的酸性和脱氢性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(3): 226–234.
- [ 4 ] Li Chun-yi, Wang Guo-wei. Dehydrogenation of light alkanes to mono-olefins[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, **50**(7): 4359–4381.
- [ 5 ] Scott R D, Lukas R, Pierre-Adrien P, *et al.* Heterogeneous alkane dehydrogenation catalysts investigated via a surface organometallic chemistry approach[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, **50**(9): 5806–5822.
- [ 6 ] Wang Hai-zhi, Sun Li-li, Sui Zhi-jun, *et al.* Coke formation on Pt-SnAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for propane dehydrogenation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**(26): 8647–8654.
- [ 7 ] Piyush I, Kristian K, Phil P, *et al.* Design of PtZn nanolloy catalysts for propane dehydrogenation through interface tailoring via atomic layer deposition[J]. *Catal Sci & Technol*, 2021, **11**(2): 484–493.
- [ 8 ] Sun Qi-ming, Wang Ning, Fan Qi-yuan, *et al.* Subnanometer bimetallic platinum - zinc clusters in zeolites for propane dehydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**(44): 19450–19459.
- [ 9 ] Shi Lei, Deng Gao-ming, Li Wen-cui, *et al.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets rich in pentacoordinate Al<sup>3+</sup> ions stabilize Pt-Sn clusters for propane dehydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **127**(47): 13994–13998.
- [ 10 ] Liu Meng-yang(刘梦洋), Rong Xin(荣欣), Gu Bin(顾彬), *et al.* Propane dehydrogenation of Pt-Sn metal loaded on aluminum-boron composite oxide(铝硼复合氧化物负载Pt-Sn催化剂的丙烷脱氢性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(5): 412–419.
- [ 11 ] Zhu Hai-bo, Dalaver H A, Wang Qing-xiao, *et al.* Sn surface enriched Pt-Sn bimetallic nanoparticles as a selective and stable catalyst for propane dehydrogenation[J]. *J Catal*, 2014, **320**: 52–62.
- [ 12 ] Chen Sai, Zhao Zhi-jian, Mu Ren-tao, *et al.* Propane dehydrogenation on single-site [PtZn<sub>4</sub>] intermetallic catalysts[J]. *Chem*, 2021, **7**(2): 387–405.
- [ 13 ] Xia Ke, Lang Wan-zhong, Li Pei-pei, *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.
- [ 14 ] Evgeniy A R, Vladimir V G, Hilde P, *et al.* Delivering a modifying element to metal nanoparticles via support: Pt - Ga alloying during the reduction of Pt/Mg(Al, Ga)O<sub>x</sub> catalysts and its effects on propane dehydrogenation[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(6): 1812–1824.
- [ 15 ] Puurunen R L, Airaksinen S M K, Krause A O I. Chromium(III) supported on aluminum-nitride-surfaced alumina: Characteristics and dehydrogenation activity[J]. *J Catal*, 2003, **213**(2): 281–290.
- [ 16 ] Wang Lei, Wang Yang, Zhang Chang-wu, *et al.* A boron nitride nanosheet-supported Pt/Cu cluster as a high-efficiency catalyst for propane dehydrogenation[J]. *Catal Sci & Technol*, 2020, **10**(5): 1248–1255.
- [ 17 ] Dong Jin-hu, Fu Qiang, Li Hao-bo, *et al.* Reaction-induced strong metal-support interactions between metals and inert boron nitride nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(40): 17167–17174.
- [ 18 ] He Zhen-hong, Sun Yon-chang, Wang Kuan, *et al.* Reversible aerobic oxidative dehydrogenation/hydrogenation of N-heterocycles over AlN supported redox cobalt catalysts[J]. *Mol Catal*, 2020, **496**: 111192.
- [ 19 ] Li Shu-qing, Fu Yu, Kong Wen-bo, *et al.* Dually confined Ni nanoparticles by room-temperature degradation of AlN for dry reforming of methane[J]. *Appl Catal B*, 2020, **277**: 118921.
- [ 20 ] Rochlitz L, Searles K, Alfke J, *et al.* Silica-supported, narrowly distributed, subnanometric Pt - Zn particles from single sites with high propane dehydrogenation performance[J]. *Chem Sci*, 2021, **11**(6): 1549–1555.



# Self-hydrolysis-driven Synthesis of Nanocrystalline Aluminum Nitride Supported Platinum-Zinc Catalyst for Propane Dehydrogenation

ZHANG Jin-he, ZHANG Chang-wu, WANG Xin-ge, CHENG Jia-wei, Shi Lei\*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Using nanocrystalline aluminum nitride ( $n$ -AlN) as support, a series of PtM/ $n$ -AlN catalysts were prepared by incipient impregnation method, where M is one of Zn, Sn, In, and Ga. Catalytic test in propane dehydrogenation showed that zinc was the best promoter, which simultaneously enhanced the activity, selectivity and stability of Pt/ $n$ -AlN catalyst in propane dehydrogenation. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and N<sub>2</sub> physical adsorption revealed that aqueous solution impregnation triggered the hydrolysis of  $n$ -AlN surface, and etched a large amount of mesoporous space. Also, zinc promoter accelerated such a process, and remarkably promoted the dispersing state of platinum. Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (AC-STEM) combined with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) disclosed that the low-dimensional Pt-Zn alloy clusters with a size of 1~2 nm were catalytically active phases of the PtZn/ $n$ -AlN catalyst.

**Key words:** propane; catalytic dehydrogenation; aluminum nitride; self-hydrolysis; PtZn cluster

## 《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘 (CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 30.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。