

制备方法对 Pt-Sn-K-Mg/ γ -Al₂O₃ 催化剂 正十二烷脱氢性能的影响

王 帅^{1,2}, 孙 杰³, 陈 诚³, 魏海国³, 丑凌军¹, 杨 建^{1*}, 宋焕玲^{1*}(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 烯基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国石油天然气股份有限公司 规划总院, 北京 100083)

摘要: 以正十二烷脱氢反应为探针反应, 采用顺序浸渍、乙醇共浸渍、盐酸共浸渍的方法制备了 Pt-Sn-K-Mg/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 并采用 NH₃-TPD、CO 脉冲吸附、H₂-TPR、准原位 XPS 等表征手段探究浸渍顺序和溶剂对催化构效关系的影响。结果表明, 盐酸水溶液共浸渍的方法制备的催化剂表现出了最佳的初始活性和较好的稳定性。催化剂的弱酸性位点的增加有利于 Pt 的分散, 从而提高催化性能。采用乙醇为溶剂的共浸渍方法更有利于 PtSn 间形成更强的相互作用生成更多的 PtSn 合金, 这对初始活性不利, 但对选择性影响较小。

关键词: 长链烷烃; 脱氢; PtSn 合金; 浸渍顺序; 溶剂效应

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.02.005

长链烷烃($n\text{-C}_{10}^0\text{-C}_{13}^0$)脱氢制单烯烃是重要的工业过程, 其产品用于进一步合成高端润滑油和可生物降解表面活性剂^[1]。最早应用于工业生产中的长链烷烃脱氢催化剂是美国 UOP 公司开发的 DEH 系列催化剂。随后, 中国科学院大连化学物理研究所和相关企业合作开发了 NDC 型和 DF 型催化剂。工业化的催化剂均是 Pt 基催化剂, 相较于 Cr 等其他活性组分具有优异的 C—H 活化选择性。Sn 是工业上最常见的助剂, 具有电子效应, 即 Sn 向 Pt 的电子转移改变了 Pt 的电子状态, 影响其对反应物和产物的吸附, 从而抑制深度脱氢与进一步的积碳; Sn 也具有几何效应, 即 Sn 促进了 Pt 的分散。在工业化的催化剂中, 浸渍法制备的 Pt-Sn-K-Mg/ γ -Al₂O₃ 催化剂表现出良好的活性和稳定性^[2]。

尽管已经进行了多年的研究, 长链烷烃脱氢催化剂仍然面临单程转化率偏低, 选择性和稳定性较差等问题^[3]。PtSn 活性组分的复杂性阻碍了对其构效关系的进一步认识。有研究者^[4-6]认为, 还原后 Sn 主要以氧化态形式存在, 少量 Sn 以零价形式与 Pt 形成合金, 且合金相的形成对催化剂的活性是不利的。但也有研究表明 PtSn 合金相的形成有利于催

化剂活性的提高^[7-8]。此外, 以水或乙醇作为浸渍溶剂时对 Pt 的分散度的影响也存在差异^[9-11]。考虑到催化剂的制备过程, 特别是工业上常用的浸渍过程中的浸渍顺序和溶剂会对 Pt、Sn、载体间的相互作用产生影响, 进行制备方法的研究对于认识 PtSn 催化剂的构效关系是十分必要的。因此, 我们以正十二烷脱氢为探针反应, 分别以乙醇或水为溶剂、采用 Pt 和 Sn 组分共同浸渍或顺序浸渍, 制备了 3 种 Pt-Sn-K-Mg/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 对比研究了催化剂的制备过程对 Pt、Sn、载体间相互作用和催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

商业球形 γ -Al₂O₃(中国日用化学工业研究院, 直径 1~2 mm, 堆密度 0.33 g·cm⁻³)在 300 ℃ 煅烧 4 h, 研磨粉碎后筛分成 0.450~0.280 mm 用作载体。H₂PtCl₆·6H₂O(成都市科隆化学品有限公司, 含量以 Pt 计 > 37.0%), SnCl₂·2H₂O(成都市科隆化学品有限公司, 含量 > 99.5%), KCl(成都市科隆化学品有限公司, 含量 > 99.5%), MgCl₂·5H₂O(天津市丰越化学品有限公司, 含量 > 98.0%) 分别用作 Pt, Sn, K, Mg 的

收稿日期: 2023-12-08; 修回日期: 2023-12-30。

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 21573260)(National Natural Science Foundation of China (No. 21573260))。

作者简介: 王帅(1996-), 男, 博士研究生, 研究方向为长链烷烃脱氢。E-mail: Wshuai@licp.ac.cn (Wang Shuai(1996-), male, doctor degree candidate, mainly engaged in research of the dehydrogenation of long chain alkanes. Email: Wshuai@licp.ac.cn).* 通信联系人, E-mail: yjian@licp.ac.cn; songhl@licp.ac.cn.

前驱体。正十二烷购自阿拉丁(纯度>99.0%)。所有试剂均直接使用无需进一步的纯化。

1.2 催化剂的制备

催化剂组成为 Al₂O₃ 负载 0.5%Pt-1.5%Sn-0.5%

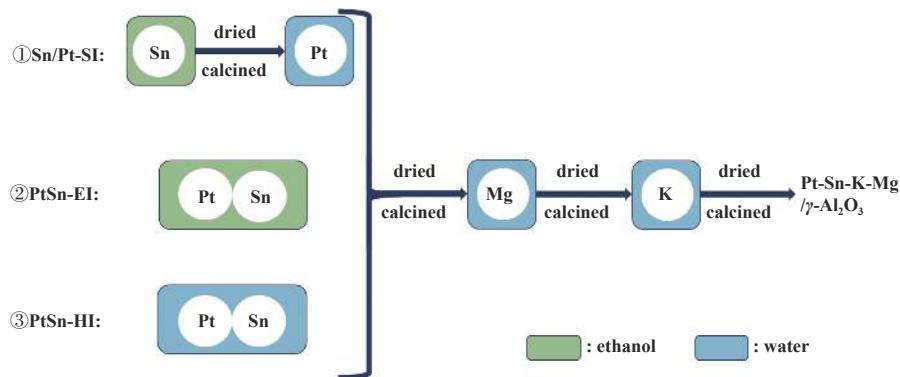


图 1 催化剂制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of catalyst preparation process

1.2.1 顺序浸渍法 Sn/Pt-SI 催化剂的制备

典型的制备过程如下：将 0.142 g SnCl₂·2H₂O 溶解于 14 mL 无水乙醇溶液中，浸渍 5 g γ -Al₂O₃ 载体。随后在红外灯下干燥并在 80 ℃ 干燥过夜，在 500 ℃ 马弗炉中煅烧 4 h。将 0.066 g H₂PtCl₆·6H₂O 溶解于去离子水中浸渍上述固体，仍在红外灯下干燥并在 80 ℃ 干燥过夜，在 500 ℃ 马弗炉中煅烧 4 h。然后以 MgCl₂·5H₂O 去离子水溶液作为浸渍液浸渍上述产物，红外灯下干燥后 80 ℃ 干燥过夜，在 500 ℃ 马弗炉中煅烧 4 h。最后以 KCl 去离子水溶液作为浸渍液浸渍上述产物，红外灯下干燥后 80 ℃ 干燥过夜，在 500 ℃ 马弗炉中煅烧 4 h，最终得到对应的催化剂。

1.2.2 乙醇共浸渍法 PtSn-EI 催化剂的制备

将 H₂PtCl₆·6H₂O 和 SnCl₂·2H₂O 同时溶解于乙醇溶液中，浸渍 γ -Al₂O₃ 载体，干燥煅烧及后续引入 Mg、K 步骤同上。

1.2.3 盐酸共浸渍法 PtSn-HI 催化剂的制备

将 H₂PtCl₆·6H₂O 和 SnCl₂·2H₂O 同时溶解于水溶液中，有沉淀生成。不断搅拌下滴加浓盐酸直至沉淀完全溶解，浸渍 γ -Al₂O₃ 载体。干燥煅烧及后续引入 Mg、K 步骤同上。

1.3 催化剂的表征

溶液和煅烧前只引入 PtSn 固体 UV-Vis 光谱数据分别使用 PerkinElmer Lambda 365 和 UV-2550 采集。氮气吸脱附曲线是在 Micro Tri 3020 上

K-1.5%Mg (质量分数，以 Al₂O₃ 计算)。制备时，除了 Pt 和 Sn 的浸渍方式不同，控制 K、Mg 浸渍过程一样，3 种催化剂制备过程示意图如图 1 所示。

进行，样品测试前在 300 ℃ 下脱气。TEM 及 mapping 图像是在 JEM-F200 上表征的。XRD 在配备有 Cu K α 辐射 ($\lambda=0.154\text{ }18\text{ nm}$) 的 Smartlab-SE Multipurpose diffractometer 仪器上得到。NH₃-TPD 实验是在配备热导检测器 (TCD) 和质谱仪 (MS) 的 ChemBET Pulsar TPR/TPD 上进行的，样品在 10% (体积分数) H₂/Ar 下于 500 ℃ 还原 1 h，切换为 He 在 520 ℃ 下吹扫 1 h，降温至 100 ℃ 后进行 NH₃ 吸附 1 h 并用 He 吹扫 1 h，然后以 10 °C·min⁻¹ 速率升温并收集 MS 信号。CO 脉冲吸附实验也是在上述仪器进行并用来计算 Pt 分散度，样品在 10% H₂/Ar 下于 500 ℃ 还原 1 h，He 在 520 ℃ 下吹扫 1 h，降温至 50 ℃ 稳定后 10% (体积分数) CO/Ar 以 4 min 的间隔脉冲进样，吸附饱和后进已知体积的纯 CO 用于质谱定量。H₂-TPR 也是在上述仪器进行，样品在 250 ℃ He 预处理后降温至 50 ℃，以 10 °C·min⁻¹ 速率升温并收集 TCD 信号。XPS 由 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪得到，样品首先在 470 ℃ 的 10% (体积分数) H₂/Ar 气氛还原后在手套箱中制样并在氮气保护下转移至检测设备，数据采用 C 1s (284.8 eV) 进行电荷校正。

1.4 催化剂评价

正十二烷脱氢性能评价在常压石英固定床反应器中进行，反应管内径 8 mm，内插热电偶。0.35 g (1 mL) 新鲜催化剂在 470 ℃ 下氢气还原后降温至 380 ℃ 开始烷烃进料。正十二烷液相流速 20 mL·h⁻¹，

H_2 流速 $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 30 min 内升温至反应温度 $463 \text{ }^\circ\text{C}$. 将烷烃进料 1 h 后记为反应起始点并每隔 2 h 收集产物样品. 反应结束后在 N_2 气氛内下降至室温后取出废催化剂.

1.5 产物分析

产物使用配备有火焰离子化检测器 (FID) 和 RTX-50 色谱柱的 Agilent-7890A 进行检测. 反应的转化率 = (1 - 未转化的十二烷比例) $\times 100\%$. 采用 Agilent GC-MS 8860-5977B 对反应产物定性, 区分 α -烯烃 (α -olefin), 单十二烯 (mono-olefin) 以及烯烃 (单烯烃加双烯烃, olefin), 然后根据色谱峰面积定量. 催化剂的稳定性以失活百分数 D 表示, $D = [(初始转化率 - 最终转化率) / 初始转化率] \times 100\%$.

表 1 不同催化剂的正十二烷脱氢性能
Table 1 n -Dodecane dehydrogenation performance of different catalysts

Catalyst	Time /h	Conversion /%	Selectivity/%			D /%
			α -olefin	mono-olefin	olefin	
Sn/Pt-SI	2	26.8	42.2	79.0	92.7	
	4	26.0	42.4	79.0	92.8	5.3
	6	25.3	42.5	79.7	93.3	
PtSn-EI	2	23.7	42.1	79.0	92.7	
	4	22.7	42.3	78.8	92.7	8.1
	6	21.8	42.0	79.0	92.9	
PtSn-HI	2	29.1	41.4	77.3	91.5	
	4	28.6	41.8	78.0	91.9	6.2
	6	27.3	43.4	81.0	93.0	

2.2 催化剂的结构表征

2.2.1 UV-Vis 表征

为探究 3 种制备过程对催化剂性能影响的原

2 结果与讨论

2.1 催化剂的反应性能

对不同方法制备的催化剂进行了正十二烷脱氢反应. 结果如表 1 所示, 3 种催化剂的初始反应活性存在明显差异, 其中 PtSn-HI 表现出最佳的脱氢活性, 其次是 Sn/Pt-SI, 最后是 PtSn-EI. 从失活参数 D 来看, PtSn-EI 稳定性最差, Sn/Pt-SI 和 PtSn-HI 相近. 3 种催化剂对 α -olefin、mono-olefin、olefin 表现出了相近的选择性. 初始活性的差异表明不同的制备方法影响了催化剂的活性中心结构, 进一步表征有助于加深对脱氢催化剂构效关系的认识.

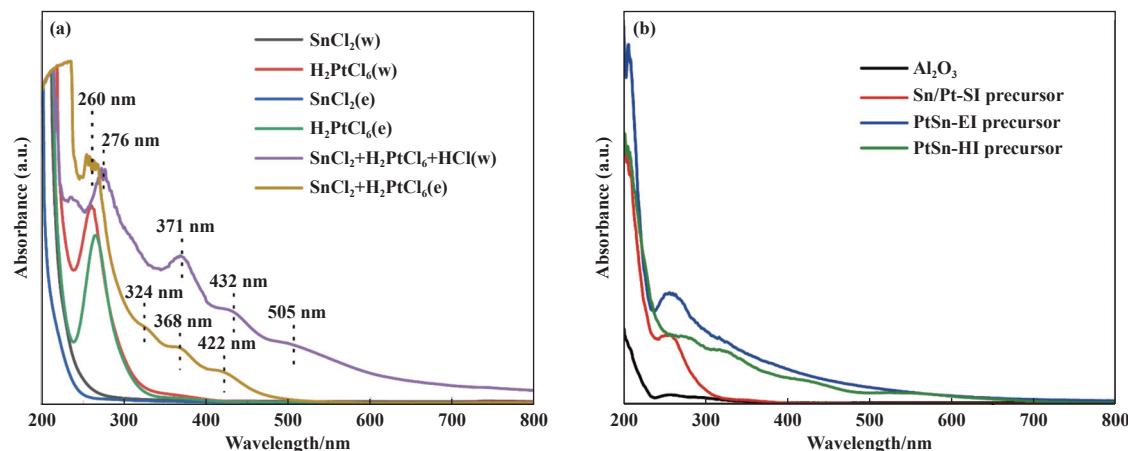


图 2 不同催化剂的 UV-Vis 光谱图 (a) 前驱体溶液和 (b) 煅烧前催化剂 (w: water; e: ethanol)
Fig.2 UV-Vis spectra of different catalysts (a) precursor solution and (b) pre-calcination catalysts (w: water; e: ethanol)

没有观察到吸收峰, 而 H₂PtCl₆ 在水溶液和乙醇溶液中吸收峰分别在 261 和 266 nm, 偏差可能是由于溶剂的差异。SnCl₂+H₂PtCl₆+HCl (w) 在 276、371、432 和 505 nm 出现特征峰和 SnCl₂+H₂PtCl₆ (e) 在 260、324、368 和 422 nm 处较弱的吸收峰均可归因于在溶液中形成了 [PtCl₂(SnCl₃)₂]²⁻配合物^[9]。此外, 如图 2(b) 所示, PtSn-HI 和 PtSn-EI 前体的漫反射光谱在较宽的光谱范围内均有吸收, 这表明两者在溶液中形成的配合物均在载体表面部分保留。而 Sn/Pt-SI 前体的漫反射光谱与 H₂PtCl₆ 溶液的吸收光谱相

似, 表明其表面并未形成 PtSn 配合物。一般认为配合物的形成有利于 PtSn 间形成更强的相互作用, 从而影响催化剂的性能^[5]。

2.2.2 N₂ 吸脱附及 XRD 表征

使用 N₂ 吸脱附分析了催化剂比表面积和孔结构。如图 3(a)、表 2 可知, 氧化铝载体浸渍活性组分后, 比表面积和孔容均有不同程度的减小, 这可能是部分活性组分或助剂堵塞孔道所致。值得注意的是, PtSn-HI 催化剂比表面积下降程度较多, 平均孔径略微增大, 推测可能是盐酸的扩孔作用所致。

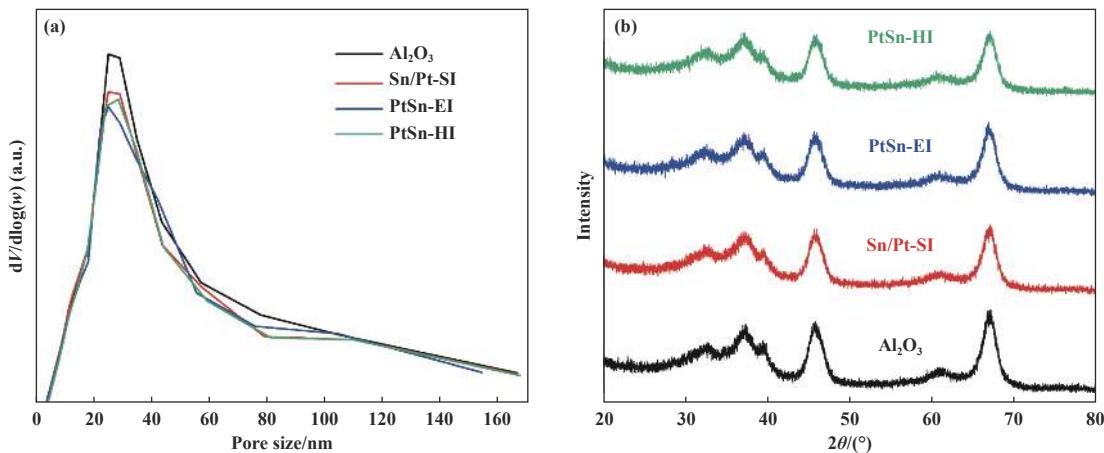


图 3 不同催化剂的 (a) 孔径分布图和 (b)XRD 图

Fig.3 (a) Pore size distribution diagram and (b) XRD pattern of different catalysts

表 2 不同催化剂 N₂ 吸脱附表征数据

Table 2 N₂ adsorption and desorption characterization data of different catalysts

Catalyst	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{Pore} /(cm ³ ·g ⁻¹)	A _{Pore} /nm
Al ₂ O ₃	133	0.729	21.9
Sn/Pt-SI	128	0.697	21.8
PtSn-EI	126	0.677	21.6
PtSn-HI	116	0.673	23.2

所制备的 3 种催化剂的 XRD 图如图 3(b) 所示, 均只观察到 γ -Al₂O₃ 的特征峰, 没有 Pt、Sn 或其他组分的特征峰。这表明浸渍的几种组分高度分散在载体上或者负载量均低于检测限。

2.2.3 TEM 和 mapping 图像

如图 4 所示, 采用 TEM 和 mapping 对还原后催化剂的微观形貌和元素分布进行了表征。其中 TEM 图像中存在的黑色斑点是氧化铝的重叠所致,

图 4(1a) 中插入的高分辨 TEM 图里黑色斑点的晶格条纹应归属为 Al₂O₃ 的 (112) 晶面, 并且 Al 的 mapping 图在相同位置的富集证明了这一点。对不同催化剂的 mapping 图进行比较, 发现不同方法制备的催化剂均具有良好的 Pt、Sn 分散性。此外, 对于 PtSn-HI 催化剂的 mapping 图, Al 富集时对应位置的 Pt 和 Sn 也出现了明显的富集, 这表明 Pt、Sn 和载体具有较强的相互作用; 而这一现象在 Sn/Pt-SI 特别是 PtSn-EI 上不明显, 表明在两者上 Pt、Sn 和载体的相互作用较弱。

2.2.4 NH₃-TPD 和 CO 脉冲吸附测试

采用氨程序升温脱附对催化剂的酸性进行了表征, 如图 5 所示。 γ -Al₂O₃、Sn/Pt-SI、PtSn-EI 和 PtSn-HI 均表现出相似的峰形, 最高峰分别在大约 192、195、194 和 190 °C。氨吸附总量顺序为: PtSn-HI > γ -Al₂O₃ > PtSn-EI > Sn/Pt-SI。一般将 120~250、250~350 和 350~450 °C 处的氨脱附峰归属于弱酸性、中等酸性和强酸性位点^[12]。据此, 将其拟合为 I、II、

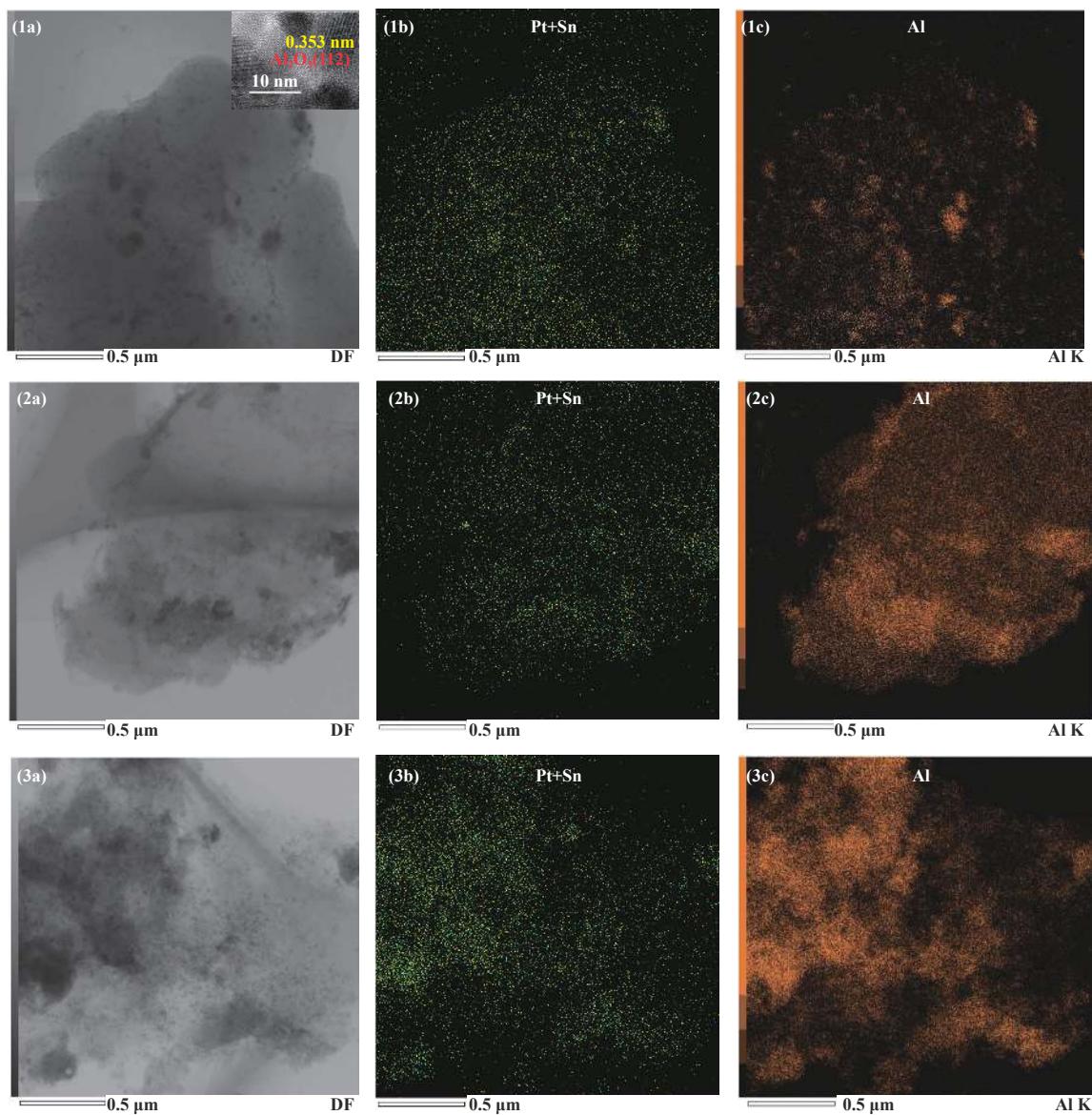


图4 不同催化剂还原后的 TEM 图像及 mapping 图 (1. Sn/Pt-SI; 2. PtSn-EI; 3. PtSn-HI; a. TEM; b. Pt+Sn mapping, 黄色: Pt, 绿色: Sn; c. Al mapping 图; (1a) 中的插入图为 Sn/Pt-SI 高分辨 TEM 图)

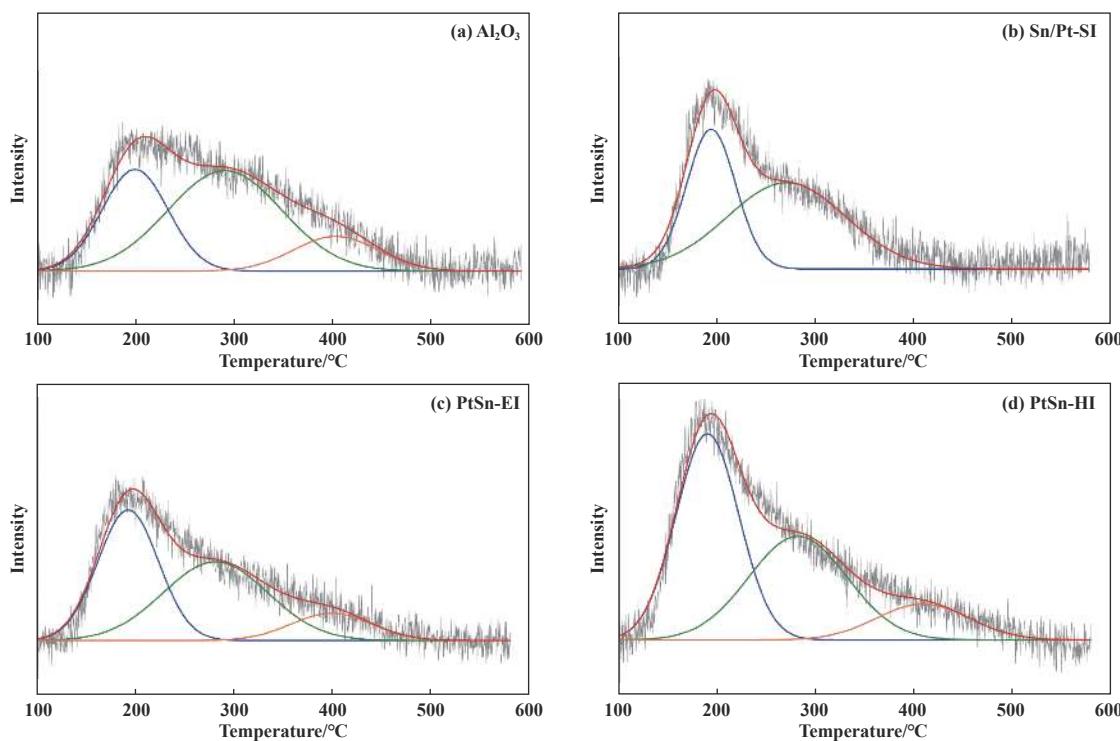
Fig.4 TEM images and mapping images of different catalysts after reduction (1. Sn/Pt-SI; 2. PtSn-EI; 3. PtSn-HI; a. TEM images; b. Pt+Sn mapping images, yellow: Pt, green: Sn; c. Al mapping images; Insertion diagram in (1a): Sn/Pt-SI high-resolution TEM image)

III峰, 对应的峰面积如表3所示。从中可知弱酸性位点比例和数目也遵循和氨吸附总量相同的顺序。

采用CO脉冲吸附测试来表征催化剂的Pt分散程度。如表3所示, Pt的分散度顺序为: PtSn-HI > PtSn-EI > Sn/Pt-SI。这一顺序与弱酸性百分比顺序一致,且由图6可知两者具有良好的线性关系($R^2=0.994$),表明催化剂载体的弱酸性位点的增加有利于Pt的分散^[13-14]。这可能与前驱体溶液中形成的PtSn配合物有关。但是这一顺序与活性顺序并不完全一致,表明除了受到Pt分散度影响外,活性还受到其他因素的影响。

2.2.5 H₂-TPR

采用氢气程序升温还原探究了3种催化剂的还原过程。如图7所示,3种催化剂还原峰形相似但强度存在差异,因此对还原峰进行了分峰^[10]。峰值在270~280 °C的还原峰认为是与载体具有较弱相互作用的Pt的还原,而在350~370 °C的肩峰是Pt和Sn金属氧化物的共还原,420~440 °C的峰对应的是Sn⁴⁺/Sn²⁺和与载体弱相互作用的Sn²⁺/Sn⁰的还原,570~600 °C的峰对应的是与载体强相互作用的Sn²⁺/Sn⁰的还原。如表4分峰结果所示,比较I峰的

图 5 不同催化剂的 NH₃-TPD 分峰拟合图Fig.5 Peak fitting diagram of NH₃-TPD for different catalysts表 3 不同催化剂的 NH₃-TPD 分峰拟合结果和 CO 脉冲吸附测定的 Pt 分散度 (温度从低到高对应 I、II、III 峰)Table 3 NH₃-TPD peak fitting results and Pt dispersion measured by CO pulse adsorption for different catalysts (Temperatures from low to high correspond to peaks I, II, and III)

Catalyst	Total adsorbed NH ₃ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Peak fraction/%			Pt dispersion/%
		I	II	III	
Al ₂ O ₃	155.3	31.7	54.3	14	—
Sn/Pt-SI	128.7	40.9	59.1	—	38.8
PtSn-EI	136.2	43.2	44.9	11.9	43.3
PtSn-HI	195.8	48.9	38.5	12.6	59.9

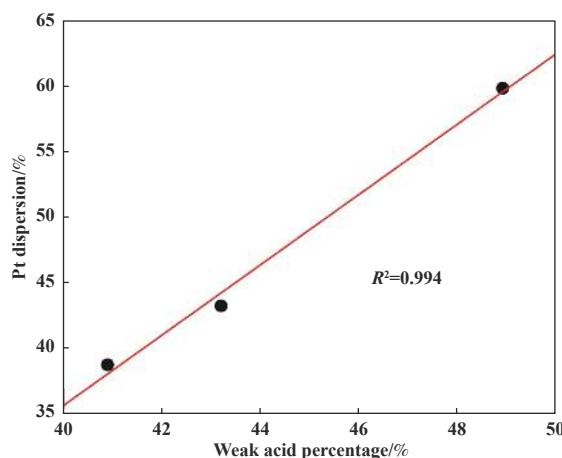


图 6 弱酸百分比与 Pt 分散度关系图

Fig.6 Relationship between weak acid percentage and Pt dispersion

峰值温度可知, PtSn-HI 中 Pt 和载体的相互作用更强, 而 Sn/Pt-SI 略大于 PtSn-EI, 这与上述 mapping 分析的结果相符。此外, PtSn-EI 相较其他催化剂表现出更明显的Ⅱ峰, 峰面积大小顺序为: PtSn-EI > PtSn-HI > Sn/Pt-SI, 这一结果反映了 PtSn 相互作用强度的大小^[15-16]。因此, 采用共浸渍的催化剂表现出比顺序浸渍更强的 PtSn 相互作用, 这与 UV-Vis 结果相符。

2.2.6 还原后催化剂的 XPS 表征

为了探究反应初始阶段催化剂表面的元素价态和相对含量, 对还原后的催化剂进行了 XPS 表征。由于 Pt 4f 与 Al 2p 谱峰重叠, 且 Pt 4d 峰未在光电子能谱仪上检测到, 因此只对 Sn 进行了价态分析。

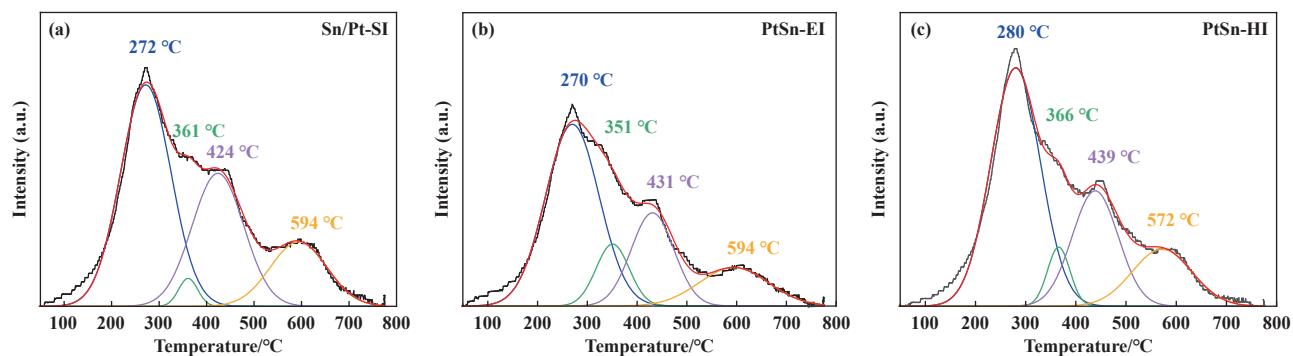


图7 不同催化剂的H₂-TPR分峰图
Fig.7 H₂-TPR peak diagram of different catalysts

表4 不同催化剂H₂-TPR分峰拟合结果

Table 4 H₂-TPR peak fitting results for different catalysts

Catalyst	I		II		III		IV	
	Temp/°C	Area/%	Temp/°C	Area/%	Temp/°C	Area/%	Temp/°C	Area/%
Sn/Pt-SI	272	50	361	2	424	31	594	16
PtSn-EI	270	53	351	11	431	22	594	14
PtSn-HI	280	54	366	6	439	24	572	16

如图8所示, Sn 4d_{5/2}可以分为 Sn⁴⁺、Sn²⁺和 Sn⁰ 3个价态^[17-18]. 据此计算的 Sn⁰/(Sn⁴⁺+Sn²⁺)顺序为: PtSn-EI(0.053 7)>PtSn-HI(0.052 0)>Sn/Pt-SI(0.034 5). 考虑到在 H₂气氛下如此高温度还原时, 绝大多数 Pt 以金属态存在, 且只有受到临近 Pt 的影响 Sn 才能还原为零价, 因此从文献 [19] 可见, 金属态 Sn 的相对含量反应了催化剂表面 PtSn 合金的相对大小. 这一结果与 H₂-TPR 得出的 PtSn 相互作用强弱顺

序相符. 此外, 3种催化剂 Sn 4d 结合能位置存在少量偏差, 也说明制备方法影响了催化剂表面 Pt-Sn 间的电子转移. 由表5还原前、还原后、反应后的催化剂表面组成 XPS 半定量结果可知, 3种方法制备的催化剂表面 Cl 含量相近, 这表明 Cl 不是导致活性差异的主要原因. 反应后催化剂表面除 Al 外, 各元素含量均有不同程度降低, 这主要是由于经过反应之后, 表面存在积碳或吸附了其他碳物种, 表面组成分析显示反应后的样品碳含量有明显提高. 此外, 催化剂还原后 Sn/Pt-EI 和 PtSn-SI 的 Sn/Al 比均减少, 而 PtSn-HI 的 Sn/Al 比基本不变, 这表明 PtSn-HI 中 Sn 和载体相互作用较强, 与上述 mapping 表征结果相符.

相关研究表明^[4, 17, 20-21], 催化剂表面的零价 Sn 会抑制 Pt 的烷烃脱氢活性, 这解释了为什么活性顺序并不与 Pt 的分散度完全一致. PtSn-HI 分散度远大于 PtSn-EI 和 Sn/Pt-SI, 即使催化剂中含有较多的 PtSn 合金相, 仍表现出最佳的烷烃脱氢性能. PtSn-EI 相较 Sn/Pt-SI 分散度略大, 但催化剂中合金相偏多, 因此表现出较差的烷烃脱氢性能. 因此, 催化剂的初始烷烃脱氢活性与 Pt 的分散度和 PtSn 合金相有关.

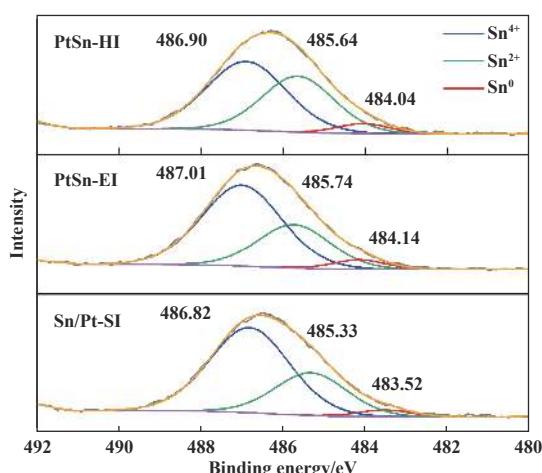


图8 准原位还原后不同催化剂Sn 4d_{5/2}的XPS图
Fig.8 Sn 4d_{5/2} XPS images of different catalysts after quasi-*in-situ* reduction

表 5 不同状态的催化剂表面组成 XPS 半定量结果

Table 5 XPS semi-quantitative results of surface composition of catalysts in different states

Catalyst	Catalyst state	Element atomic content / %					Sn/Al
		Al	Cl	K	Mg	Sn	
Sn/Pt-SI	Fresh	92.61	1.68	0.72	4.15	0.85	0.009 2
	Reduced	92.23	1.71	1.15	4.13	0.78	0.008 5
	Used	93.07	1.50	0.83	3.84	0.75	0.008 1
PtSn-EI	Fresh	92.93	1.87	0.96	3.34	0.89	0.009 6
	Reduced	92.99	1.69	1.22	3.27	0.84	0.009 0
	Used	94.16	1.37	0.80	2.93	0.75	0.008 0
PtSn-HI	Fresh	92.59	1.83	0.80	3.91	0.87	0.009 4
	Reduced	92.17	1.20	1.43	4.33	0.88	0.009 5
	Used	93.50	1.52	0.86	3.39	0.73	0.007 8

3 结论

采用盐酸共浸渍的 PtSn-HI 催化剂与乙醇共浸渍 (PtSn-HI) 和顺序浸渍 (Pt/Sn-SI) 催化剂相比, 表现出了最佳的十二烷脱氢初始活性和较好的稳定性, 该方法适合工业应用。

不同方法制备的催化剂上有差异的 Pt、Sn、载体间的相互作用会对 Pt 的分散度、表面 Sn⁰ 的含量产生影响, 这进一步影响了催化剂的烷烃脱氢初始活性。而且催化剂酸性分布也受到制备方法的影响, 其中弱酸性位点可能有利于 Pt 的分散, 从而提高催化性能。因此, 采用盐酸共浸渍可得到 Pt 分散度最高 (59.9%), 从而活性最佳; 而乙醇作溶剂的共浸渍, 更有利于 PtSn 间形成更强的相互作用, 催化剂表面生成更多的 PtSn 合金, 活性最低, 稳定性也最差。

参考文献:

- [1] a. Bhasin M M, Mccain J H, Vora B V, et al. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2001, **221**(1/2): 397–419.
b. Yuan Hang-kong(袁航空), Huang Yong-ji(黄永吉), Wang Bin(王斌), et al. Acceptorless dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde using highly active Cu catalyst(高活性铜催化剂无受体乙醇催化脱氢制乙醛研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(1): 1–11.
c. Song Shao-jia(宋少佳), Zhang Xuan(张璇), Chen Yi-shuang(陈怡爽), et al. Structural-activity relationship of indium-based catalysts for CO₂ oxidative propane dehydrogenation(In 基二氧化碳氧化丙烷脱氢催化剂的研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, **36**(4): 338–346.
- [2] He S, Wang B, Dai X, et al. Industrial development of long chain paraffin (n -C₁₀⁰–C₁₃⁰) dehydrogenation cata-
- lysts and the deactivation characterization[J]. *Chem Eng J*, 2015, **275**: 298–304.
- [3] a. He S, Krishnamurthy K R, Seshan K. Dehydrogenation of long chain: N-paraffins to olefins — A perspective, in *Catalysis* [M/CD]. UK: The Royal Society of Chemistry, 2017: 282–316.
b. He Nian-qiu(何念秋), Zheng Yan-ping(郑燕萍), Chen Ming-shu(陈明树). Spectroscopic study of surface dynamics of Al₂O₃ supported Pt-catalysts (Al₂O₃负载 Pt 基催化剂表面动态变化的谱学研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2024, **38**(1): 7–16.
- [4] He S, Bi W, Lai Y, et al. Effect of Sn promoter on the performance of Pt-Sn/gamma-Al₂O₃ catalysts for n-dodecane dehydrogenation[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2010, **38**(4): 452–457.
- [5] Gao X, Xu W, Li X, et al. Non-oxidative dehydrogenation of propane to propene over Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts: Identification of the nature of active site[J]. *Chem Eng J*, 2022, **443**: 136393.
- [6] Zhang J, Deng Y, Cai X, et al. Tin-assisted fully exposed platinum clusters stabilized on defect-rich graphene for dehydrogenation reaction[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(7): 5998–6005.
- [7] Ye C, Peng M, Wang Y, et al. Surface Hexagonal Pt_xSn_{1-x} intermetallic on Pt nanoparticles for selective propane dehydrogenation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(23): 25903–25909.
- [8] Motagamwala A H, Almallahi R, Wortman J, et al. Stable and selective catalysts for propane dehydrogenation operating at thermodynamic limit[J]. *Science*, 2021, **373**(6551): 217–222.
- [9] Carvalho L S, Reyes P, Pecchi G, et al. Effect of the solvent used during preparation on the properties of Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**(23): 5557–5563.
- [10] Prakash N, Lee M H, Yoon S, et al. Role of acid solvent to prepare highly active PtSn/theta-Al₂O₃ cata-

- lists in dehydrogenation of propane to propylene[J]. *Catal Today*, 2017, **293**: 33–41.
- [11] Liu Jun(刘俊), Wang Chun-sheng (王春生), Ke Yu-jian (柯玉剑), et al. Study on the performance of long chain alkane dehydrogenation catalysts prepared industrially without ethanol method (无乙醇法工业制备的长链烷烃脱氢催化剂性能研究)[J]. *Pet Process Petrochem* (石油炼制与化工), 2023, **54**(4): 19–23.
- [12] He S, Sun C, Bai Z, et al. Dehydrogenation of long chain paraffins over supported Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalysts: A study of the alumina support effect[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2009, **356**(1): 88–98.
- [13] Zhao H, Li B, Jiang Z, et al. Hydrothermal acid etching of alumina beads and its effect on isobutane dehydrogenation performance over Pt/γ-Al₂O₃ catalyst[J]. *Mole Catal*, 2023, **535**(15): 112817.
- [14] Lai Y, He S, Luo S, et al. Hydrogen peroxide modified Mg–Al–O oxides supported Pt–Sn catalysts for paraffin dehydrogenation[J]. *Catal Commun*, 2015, **69**: 39–42.
- [15] Wang H X, Cui J, Zhang N, et al. Propane dehydrogenation over PtSn/Al₂O₃ catalysts: Influence of urea to Al(NO₃)₃·9H₂O ratio[J]. *Catalysis*, 2022, **12**(2): 157.
- [16] Zhang Y, Zhou Y, Zhang S, et al. Catalytic structure and reaction performance of PtSnK/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation: Influence of impregnation strategy[J]. *J Mater Sci*, 2015, **50**(19): 6457–6468.
- [17] Xie J, Jiang H, Qian Y, et al. Fine tuning the morphology of spinel as ultra-stable catalyst support in propane dehydrogenation[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2021, **22**(8): 2101325.
- [18] Xu Z, Xu R, Yue Y, et al. Bimetallic Pt-Sn nanocluster from the hydrogenolysis of a well-defined surface compound consisting of [(AlO-)Pt(COD)Me] and [(AlO-)SnPh₃] fragments for propane dehydrogenation[J]. *J Catal*, 2019, **374**: 391–400.
- [19] Xing Y, Kang L, Ma J, et al. Sn_xPt single-atom alloy evolved stable PtSn/nano-Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation[J]. *Chin J Catal*, 2023, **48**: 164–174.
- [20] Bai L, Zhou Y, Zhang Y, et al. Influence of calcium addition on catalytic properties of PtSn/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation[J]. *Catal Lett*, 2009, **129**(3/4): 449–456.
- [21] Yu Chang-lin(余长林), Xu Huan-yong (徐洹泳), Ge Qing-jie (葛庆杰), et al. Influences of Zn on active state of Sn in Pt-Sn/γ-Al₂O₃ catalysts and propane dehydrogenation(Zn 对 Pt-Sn/γ-Al₂O₃ 催化剂中 Sn 的活性状态及丙烷脱氢反应的影响)[J]. *Chem J Chin Univ-Chin* (高等学校化学学报), 2006, **27**(8): 1492–1495.

Influence of Preparation Methods on *n*-Dodecane Dehydrogenation Performance of Pt-Sn-K-Mg/γ-Al₂O₃ Catalysts

WANG Shuai^{1,2}, SUN Jie³, CHEN Cheng³, WEI Hai-guo³, CHOU Ling-jun¹,
YANG Jian^{1*}, SONG Huan-ling^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Department of Petrochemical Industry, PetroChina Planning and Engineering Institute, Beijing 100083, China)

Abstract: Pt-Sn-K-Mg/γ-Al₂O₃ catalysts were prepared by sequential impregnation, ethanol co-impregnation and hydrochloric acid co-impregnation using *n*-dodecane dehydrogenation as a probe reaction, and the effects of impregnation sequence and solvent on the structure-activity relationship of the catalysts were investigated by using characterization methods such as NH₃-TPD, CO pulse adsorption, H₂-TPR and quasi-in situ XPS. The results showed that the catalyst prepared by co-impregnation with hydrochloric acid aqueous solution exhibited the best initial activity and better stability. The increase of weakly acidic sites of the catalyst facilitated the dispersion of Pt, which improved the catalytic performance. The co-impregnation method using ethanol as the solvent is more favorable to the formation of stronger interactions between PtSn to generate more PtSn alloys, which is unfavorable to the initial activity but has less effect on the selectivity.

Key words: long-chain alkanes; dehydrogenation; PtSn alloy; impregnation sequence; solvent effect