

文章编号: 0253-2409(2016)05-0597-10

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

陈领鹏^{1,2}, 田志鹏^{1,2}, 吕微¹, 司展³, 刘琪英¹, 定明月¹,
陈伦刚¹, 马隆龙¹, 张琦¹, 王铁军¹, 王晨光^{1,*}

(1. 中国科学院广州能源研究所 可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国农业大学 生物质能源工程与低碳技术研究室, 北京 100083)

摘要: 以水滑石为载体, 采用离子交换法制备了 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂, 并对其进行了 X 射线衍射、N₂ 物理吸附、透射电镜等技术表征; 考察了该离子交换法制备的 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂对乙烷和丙烷脱氢的催化性能, 并与浸渍法制备的 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂进行了比较。结果表明, 利用离子交换法制备的 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂其反应活性和稳定性明显优于浸渍法制备 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的。在相同条件下反应 2 h 后, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的乙烷催化脱氢转化率分别为 12.2% 和 3.1%, 丙烷催化脱氢转化率分别为 38.7% 和 26.4%。

关键词: 铂; 水滑石; Mg(Al)O; 离子交换; 乙烷脱氢; 丙烷脱氢

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Pt-Sn_E/Mg(Al)O catalyst by anion exchange method and its performance in alkane dehydrogenation

CHEN Ling-peng^{1,2}, TIAN Zhi-peng^{1,2}, LÜ Wei¹, SI Zhan³, LIU Qi-ying¹, DING Ming-yue¹,
CHEN Lun-gang¹, MA Long-long¹, ZHANG Qi¹, WANG Tie-jun¹, WANG Chen-guang^{1,*}

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Bio Energy Engineering and Low Carbon Technology Laboratory, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Pt-Sn_E/Mg(Al)O catalyst was prepared by anion exchange method with hydrotalcite as the support. The Pt-Sn_E/Mg(Al)O catalyst was characterized by XRD, nitrogen sorption, CO-TPD and TEM; its catalytic performance in the dehydrogenation of ethane and propane was compared with that the Pt-Sn_I/Mg(Al)O catalyst obtained by impregnation method. The results indicate that under the same reaction conditions, the conversions of ethane over the Pt-Sn_E/Mg(Al)O and Pt-Sn_I/Mg(Al)O catalysts are 12.2% and 3.1%, respectively, whilst the conversions of propane over these two catalysts are 38.7% and 26.4%, respectively. Such results illustrate that the Pt-Sn_E/Mg(Al)O catalyst prepared by the anion exchange method is obviously superior to the Pt-Sn_I/Mg(Al)O catalyst prepared by the impregnation method in terms of catalytic activity and stability for alkane dehydrogenation.

Key words: platinum; hydrotalcite; Mg(Al)O; anion exchange; ethane dehydrogenation; propane dehydrogenation

生物质气化得到的合成气经费托合成后,除了得到醇、醚和各种烃类燃料外,还会产生短链烷烃如乙烷和丙烷等气体,除此之外生物质热解也能得到短链烷烃,将这部分短链烷烃转化为烯烃是全成分高附加值利用生物质的有效途径^[1-5]。目前,短链烷烃制取烯烃研究主要集中在直接脱氢和氧化催化脱氢两种方式。氧化催化脱氢利用了 O₂ 或 CO₂ 等

供氧剂,使反应由吸热反应转化为放热反应,能最大程度降低能耗,但是由于低碳烷烃选择氧化反应的难度和复杂性,这一领域在当前仍处于基础研究阶段^[6-8]。直接脱氢又包括高温裂解和直接催化脱氢两种方式。高温裂解方式所需反应温度高、能耗大、产物选择性低,而直接催化脱氢的方式既能有效降低反应温度,又可以高选择性的得到目标产物,是利

Received: 2015-12-16; Revised: 2016-03-01.

* Corresponding author. Tel: 020-37029721, E-mai: wangcg@ms.giec.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51476175) and the Hundred Talents Program of the Chinese Academy of Sciences (y507y51001).

国家自然科学基金(51476175)和中国科学院百人计划(y507y51001)项目资助

用短链烷烃制取烯烃的有效途径,是目前研究的一个热点。

研究较多的短链烷烃直接脱氢催化剂主要有铬基催化剂和铂基催化剂。铬基催化剂催化烷烃脱氢具有较高的反应活性,价格便宜且对原料中杂质要求较低,但是基于铬基催化剂对环境存在的潜在风险,使得其使用受到限制^[9-11]。相对于铬基催化剂,铂基催化剂在烷烃催化脱氢反应中具有较高活性及选择性且对环境友好,但在烷烃催化脱氢反应中催化剂易积炭失活,如何抑制催化剂积炭是铂基催化剂研究的重点^[12-15]。

Pt-Sn/Al₂O₃催化剂是典型的铂基催化短链烷烃脱氢催化剂,Sn作为助剂可以从空间几何效应和电子效应两方面改善催化剂性能,其加入能抑制氢解和异构化作用、增强铂的抗烧结性能、抑制催化剂积炭、提高催化剂活性和目标产物的选择性^[16,17]。氧化铝作为一种具有较大比表面积的载体被广泛应用于铂基催化短链烷烃脱氢催化剂中,但是由于氧化铝是一种酸性氧化物,从而导致在高温催化脱氢反应时产物易深度裂解,造成催化剂积炭失活。越来越多的研究表明,非酸性载体如尖晶石、K-L分子筛、添加碱金属的氧化铝和焙烧后水滑石等能加快产物乙烯的脱附以及减少积炭^[18-20]。Mg(Al)O即焙烧后水滑石是一种两性氧化物,由于其具有合适的碱性且在高温脱氢中表现出优异的稳定性,其作为铂锡催化剂载体越来越受到人们的重视^[21-23]。

Galvita等^[22]通过制备水滑石前驱体再焙烧得到Mg(Al)O,然后将含有Pt和Sn前驱体的溶液浸渍到Mg(Al)O载体上,再通过焙烧和还原得到制备好的Pt-Sn/Mg(Al)O催化剂。由于这种方法制备过程简单,已被广泛应用在制备Pt-Sn/Mg(Al)O催化剂上,但利用该方法制备得到的Pt-Sn/Mg(Al)O催化剂铂分散度较低,催化剂易积炭失活。Wu等^[23]通过先制备铂锡双金属纳米颗粒,然后将其负载到制备好的Mg(Al)O载体上,再通过焙烧和还原制备得到Pt-Sn/Mg(Al)O催化剂,该制备方法可以精确调控Pt的粒径,但该制备方法中铂锡纳米颗粒合成过程复杂,难以调控制备得到的铂锡双金属纳米颗粒粒径。水滑石是一种具有层状结构的阴离子型层状化合物,结构类似于水镁石Mg(OH)₂,由MgO₆八面体共用棱形成单元层,位于层上的Mg²⁺可在一定的范围内被Al³⁺取代,使得层板带正电荷,层间有可交换的CO₃²⁻与层板上的正电荷平衡,使得水滑石整体结构呈电中性。由于层

板和层间阴离子通过氢键连接,使得水滑石层间阴离子具有可交换性。研究表明,通过阴离子交换法可以将活性金属离子负载于载体的层间,是一种有效的负载方法。

研究基于水滑石的层间阴离子可交换特性提出一种制备较高脱氢能力的Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂的方法,该方法制备过程简单,能有效提高Pt在载体上的分散度,对该催化剂进行了表征并考察了该催化剂在乙烷和丙烷催化脱氢反应中的反应性能。

1 实验部分

1.1 水滑石和Mg(Al)O的制备

利用共沉淀法制备水滑石和Mg(Al)O的步骤如下:将一定量的Mg(NO₃)₂·6H₂O(AR天津大茂)和Al(NO₃)₃·9H₂O(AR天津大茂)的混合溶液与Na₂CO₃(AR天津诺克)和NaOH(AR广州化学)的混合溶液同时连续滴加至反应器中并搅拌。在100℃下搅拌12h后将得到的悬浮液过滤,并用蒸馏水多次洗涤后,在120℃下烘12h,得到制备好的水滑石。将水滑石在600℃下焙烧3h即得到焙烧后水滑石Mg(Al)O。

1.2 催化剂Pt-Sn/Mg(Al)O的制备

采用离子交换法制备Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂,具体步骤如下:将配置的K₂PtCl₆(N/A百灵威)和Na₂SnO₃(AR阿拉丁)混合溶液与制得的水滑石混合并搅拌24h,使溶液中PtO₄²⁻和SnO₃²⁻离子与水滑石中CO₃²⁻离子发生交换。将悬浮液过滤,用蒸馏水洗涤干净后在120℃下烘干12h。用氢气还原后得到Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂。采用浸渍法制备Pt-Sn_I/Mg(Al)O催化剂作为对比,具体步骤如下:将制得的焙烧后水滑石Mg(Al)O和K₂PtCl₆和Na₂SnO₃混合溶液混合,在常温下搅拌12h后,将溶液蒸干。120℃下干燥12h后,用氢气还原制备得到Pt-Sn_I/Mg(Al)O催化剂。两种方法制备得到的催化剂组成(质量分数)均为Pt 1.5%、Sn 0.6%。

1.3 催化剂的性能评价

乙烷和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,加热炉为开启管式电阻炉,炉膛直径30mm,长300mm,石英管直径10mm,催化剂位于炉内恒温段,热电偶位于催化剂床层下。实验反应温度均为550℃,催化剂用量为50mg,利用Alicat质量流量计控制原料气流量,乙烷催化脱氢反应原料气为C₂H₆:N₂(体积比)=1:4混合气,混合气流量为40mL/min,乙烷质量空速为

12.9 h⁻¹,丙烷催化脱氢反应原料气为 H₂:C₃H₈:N₂ (体积比) = 1:2:8 混合气,混合气流量为 44 mL/min,丙烷质量空速为 14.3 h⁻¹,乙烷和丙烷催化脱氢混合原料气为 H₂:C₂H₆:C₃H₈:N₂ (体积比) = 1:4:4:41 混合气,混合气流量为 50 mL/min,乙烷和丙烷质量空速分别为 6.5 和 7.2 h⁻¹。反应后产物经气相色谱 Agilent 7890 在线分析,该色谱包含有三个样品定量环、两个六通阀以及两个十通阀,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 C₁₋₅ 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 H₂,另一个 TCD 检测器用于检测 N₂、CO、CO₂ 等气体。

1.4 催化剂的表征

XRD (X-ray diffraction) 用于测试催化剂晶型结构,采用荷兰 X' Pert Pro MPD (PW 3040/60) 型 X 射线衍射仪测定,以 Cu K α ($\lambda = 0.154$ nm) 为辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,5°-80° 扫描,扫描速率为 2(°)/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、Pt 在载体上的分布及粒径,加速电压为 200 kV。

CO 吸附-程序升温脱附 (CO-TPD) 用于测试催化剂比表面积和孔径,采用美国多功能化学吸附仪 ASIQ A CIV 200-2 测定,CO 吸附-程序升温脱附的程序为:将 0.1 g 样品在 250 °C 下用 He 吹扫,然后将温度升至 600 °C 用 H₂ 还原 2 h,降温至 30 °C 再用 He 吹扫,最后吸附 CO 并用 He 吹扫平衡后以 10 °C/min 速率程序升温。

NH₃ 吸附-程序升温脱附 (NH₃-TPD) 用于测试催化剂酸性位,NH₃ 吸附-程序升温脱附的程序为:将 0.1 g 样品在 400 °C 下用 He 吹扫,然后降温至 120 °C 吸附氨气 1.5 h,用 He 吹扫平衡后以 10 °C/min 速率程序升温。

H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 用于研究催化剂各组分之间的相互作用,H₂ 程序升温还原的程序为:将 0.1 g 样品在 500 °C 下用 He 吹扫,然后降温至 25 °C 通入 10% H₂ 和 He 混合气,以 10 °C/min 速率程序升温。

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 Al K α ,靶电压为 15 kV,靶电流为 10 mA,真空室气压小于 2 × 10⁻⁶ Pa。

采用 Micromeritics ASAP 2010 型自动物理吸

附仪测定催化剂比表面积及孔容,样品在测试前,在 180 °C 条件下抽真空干燥处理 8 h,液氮冷却,进行低温 N₂ 吸附-脱附实验,采用静态法测定测试样品的吸附和脱附等温线。

TG-MS 用于测定反应后催化剂的积炭量,采用德国 Netzsch 同步热分析-质谱联用仪测定,样品质量约为 10 mg,升温速率为 10 °C/min,气体氛围为空气,温度为 40-1 000 °C。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

图 1 为 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的 XRD 谱图,其峰型与 Galvita 等^[22] 报道中一致。由图 1 可知,利用不同方法制备的 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂均在 43.0° 和 62.4° 出现两个强的衍射峰,这两个衍射峰均与 MgO 的衍射峰一致。图 1 中并未出现 Al 的特征衍射峰,说明 Al 的加入并未破坏 MgO 的晶型结构,Al 高度分散在载体中。利用浸渍法制备的 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的衍射峰强度要明显高于利用离子交换法制备的 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂,通过谢乐公式计算得到 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的晶粒粒径分别为 5.4 和 13.4 nm, Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的 MgO 晶型结晶程度比 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂高,这可能是由于利用离子交换法制备 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂时,由于 PtCl₆²⁻ 和 SnO₃²⁻ 离子通过离子交换进入到了水滑石层间,从而降低了 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂的结晶程度。

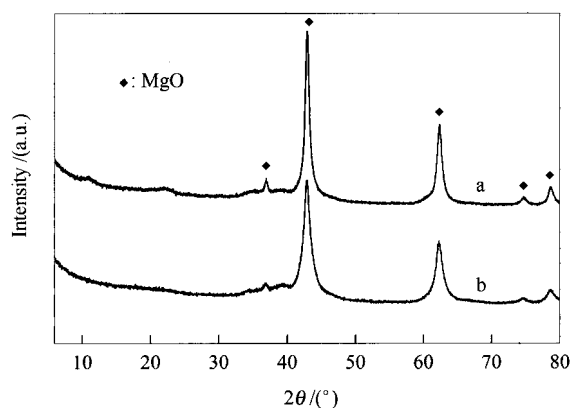


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of the catalysts
a: Pt-Sn_I/Mg(Al)O; b: Pt-Sn_E/Mg(Al)O

图 1 中未观察到 Pt 和 Sn 的特征衍射峰,Long 等^[24] 和 Liu 等^[25] 制备的 PtSnIn/xCa-Al 催化剂和

PtSn/ γ -Al₂O₃ 催化剂,其 XRD 表征中也均未观察到 Pt 和 Sn 的特征衍射峰,这可能是由于 Pt 和 Sn 的含量太低或者是 Pt 和 Sn 在载体上的高度分散导致,但其 TEM 照片中均观测到 Pt 颗粒分散在载体表面,其 Pt 颗粒平均粒径分别为 5 和 12 nm。

TEM 可以直接观测到 Pt 在载体上的分布以及粒径,图 2 为 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的 TEM 照片和颗粒粒径分布。由图 2 可知,虽然经过高温焙烧,仍能观察到水滑石前驱体形成

的片状结构。从图 2(a) 和 (a') 中可以看到, Pt 分散在上载体上, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂上 Pt 粒径为 2-5 nm, 平均粒径为 3.2 nm。从图 2(b) 中可以看出,相对于图 2(a), 图 2(b) 中可以明显观察到有较大的团簇粒子, Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的粒径分布为 2-12 nm, 平均粒径为 5.6 nm。从 TEM 结果可以看出, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂上 Pt 粒径分布范围明显小于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂, 平均粒径也明显小于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂。

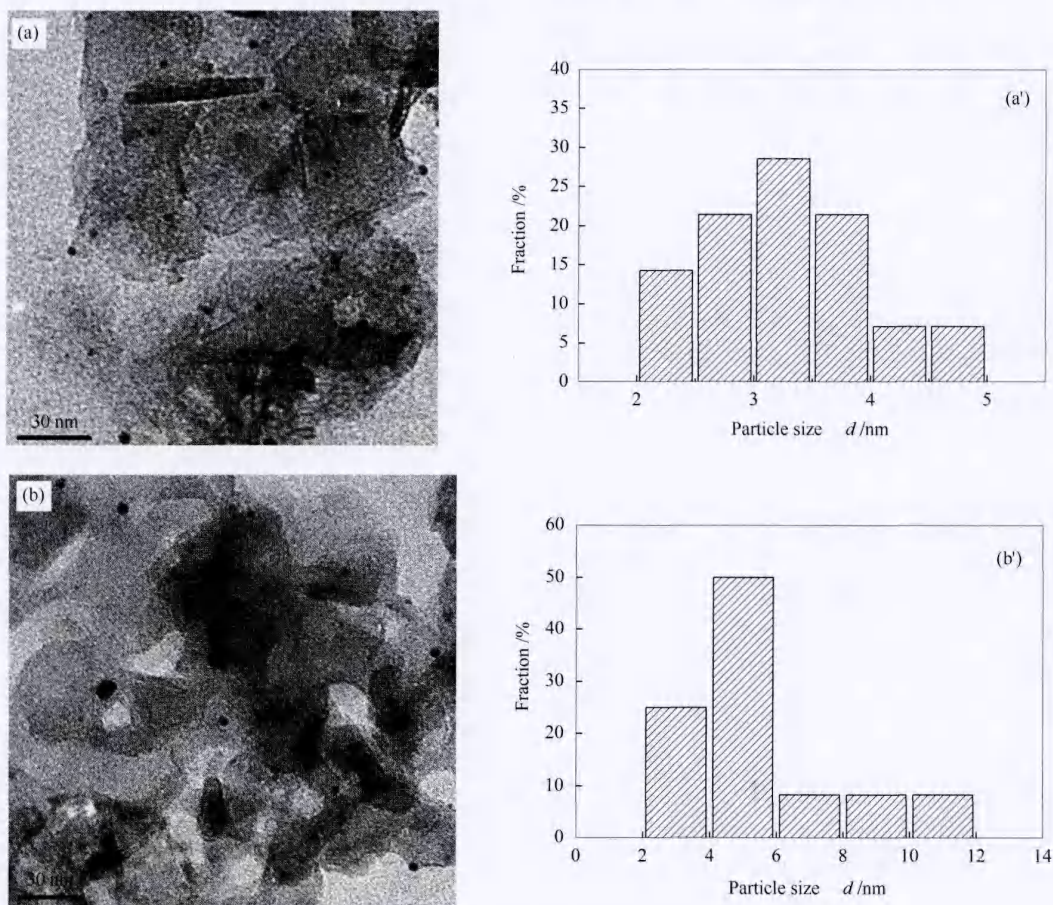


图 2 催化剂的 TEM 照片和颗粒粒径分布

Figure 2 TEM images (a, b) and particle size distributions (a', b') of two catalysts
(a, a'): Pt-Sn_E/Mg(Al)O; (b, b'): Pt-Sn_I/Mg(Al)O

CO-TPD 谱图能说明制备方法对催化剂上 Pt 分散度的影响。图 3 为 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的 CO-TPD 谱图。由图 3 可知, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂均在 80-500 °C 出现宽的脱附峰, 其中, 两个大的脱附峰大约出现在 150 和 300 °C 附近, 其 CO-TPD 峰型与 Thormählen 等^[26] 报道中 Pt/Al₂O₃ 催化剂的 CO-TPD 峰型一致, 但 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂的脱附

峰的强度明显高于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂。根据 Löf 等^[27] 报道, 在 Pt 基催化剂吸附 CO 过程中, 催化剂吸附的 CO 分子量和 Pt 原子的物质的量之比约为 0.7, 通过计算得到 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂中 Pt 的分散度分别为 40.6% 和 14.3%, 可以看出, 利用离子交换法制备的 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂中 Pt 的分散度要明显高于利用浸渍法制备的 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂, 这可能

是由于利用浸渍法制备 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂时, 由于在焙烧过程中不可避免的会使负载在载体表面的 Pt 颗粒团聚, 使其晶粒变大, 而利用离子交换法制备 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂时, 由于通过离子交换进入到水滑石层间的 PtCl₆²⁻ 与载体之间具有较强的相互作用力, 使得其在焙烧过程中不易发生团聚现象, 从而导致 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂比 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂具有高的 Pt 分散度。

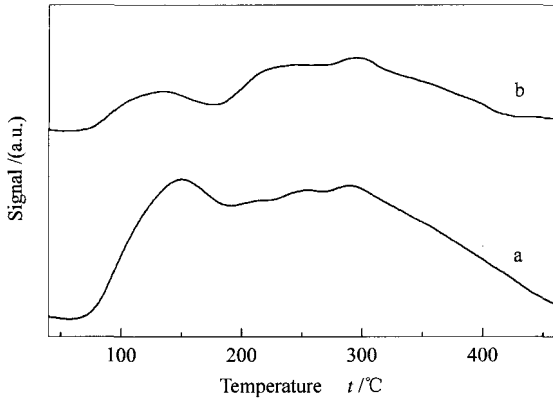


图 3 催化剂的 CO-TPD 谱图

Figure 3 CO-TPD profiles of two catalysts
a: Pt-Sn_E/Mg(Al)O; b: Pt-Sn_I/Mg(Al)O

为了得到催化剂表面结构性能数据, 通过 N₂ 吸附 BET 法测试了 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的比表面积及孔容数据, 结果见表 1。由表 1 可知, 利用离子交换法制备的 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂的比表面积是 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的 2.3 倍, 这可能是由于利用离子交换法制备 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂时, 由于 PtCl₆²⁻ 和 SnO₃²⁻ 离子能进入到水滑石层间交换出 CO₃²⁻ 而不阻塞孔道, 而利用浸渍法制备 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂时, 水滑石由于被焙烧层状结构崩塌, PtCl₆²⁻ 和 SnO₃²⁻ 离子不能进入到层间, 导致部分阴离子阻塞在载体孔道内, 从而导致 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂比表面积和孔容减小。

表 1 催化剂 BET 比表面积和孔容

Table 1 BET surface area and pore volume of the Pt-Sn_E/Mg(Al)O and Pt-Sn_I/Mg(Al)O catalysts

Catalyst	Specific area	Pore volume
	A / (m ² · g ⁻¹)	v / (cm ³ · g ⁻¹)
Pt-Sn _I /Mg(Al)O	37.5	0.32
Pt-Sn _E /Mg(Al)O	84.8	0.54

图 4 为 Mg(Al)O 载体以及 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的 NH₃-TPD 谱

图。由图 4 可知, Mg(Al)O 载体以及 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂在 220 和 592 °C 附近均出现一个 NH₃ 脱附峰, 其低温峰和高温峰分别对应催化剂的弱酸中心和强酸中心。相对于 Mg(Al)O 载体, 在负载 Pt 和 Sn 后, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂弱酸中心的酸量有所增多, 而强酸中心的酸量明显减少, 总的酸量明显减小。相对于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂在 496 °C 出现了一个强酸中心的 NH₃ 脱附峰, 其总的强酸中心含量高于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂。

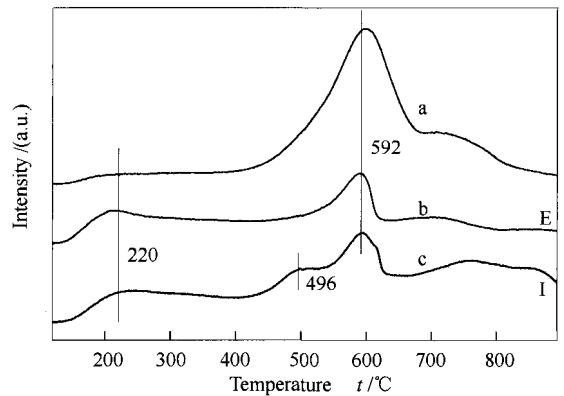


图 4 催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Figure 4 NH₃-TPD profiles of the catalysts
a: Mg(Al)O; b: Pt-Sn_I/Mg(Al)O; c: Pt-Sn_E/Mg(Al)O

H₂-TPR 用于探讨催化剂中不同组分之间的相互作用。图 5 为 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的 H₂-TPR 谱图。

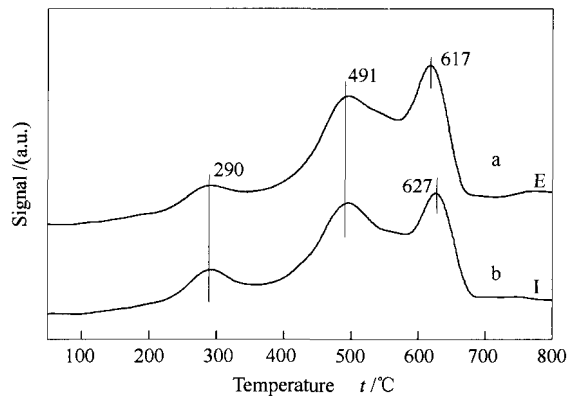


图 5 催化剂的 H₂-TPD 谱图

Figure 5 H₂-TPD profiles of two catalysts
a: Pt-Sn_E/Mg(Al)O; b: Pt-Sn_I/Mg(Al)O

由图 5 可知, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂均出现了三个还原峰。温度从低到高三个还原峰分别对应于催化剂中 Pt 组分

的还原、较容易还原的 $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ 的还原以及较难还原的 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0$ 和 $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^0$ 的还原^[28]。Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂在低温 290 °C 还原峰的峰位置基本相同,但 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂的峰面积小于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂,说明 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂 Pt 与载体之间作用力强于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂。相对于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂在 627 °C 的还原峰, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂的还原峰向低温偏移了 10 °C 左右,且其在 491 和 617 °C 总的峰面积小于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂,说明在利用离子交换法制备的 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂中,Sn 组分更容易被还原。

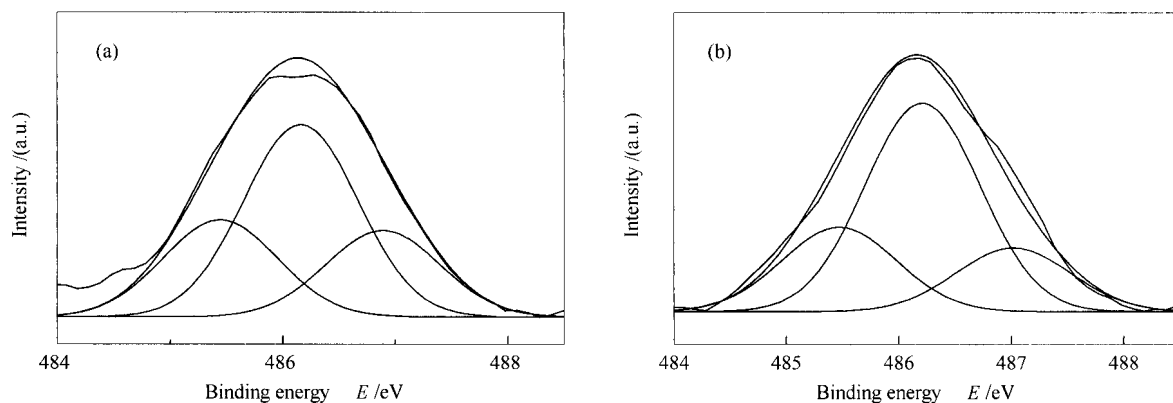


图6 催化剂的 Sn 3d_{5/2} XPS 谱图

Figure 6 Sn 3d_{5/2} XPS profiles of the catalysts

(a): Pt-Sn_E/Mg(Al)O; (b): Pt-Sn_I/Mg(Al)O

表2 催化剂 XPS 结果

Table 2 XPS results of the Pt-Sn_E/Mg(Al)O and Pt-Sn_I/Mg(Al)O catalysts

Catalyst	Binding energy E/eV		
Pt-Sn _E /Mg(Al)O	485.4(25.8%)	486.2(51.2%)	486.9(23.0%)
Pt-Sn _I /Mg(Al)O	485.5(23.7%)	486.2(58.4%)	487.0(17.9%)

2.2 乙烷及丙烷脱氢反应性能

图7和图8为 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂在乙烷和丙烷催化脱氢反应中乙烷转化率和乙烯选择性随时间的变化。由于乙烷中碳氢键能大于丙烷中碳氢键能,使得乙烷脱氢的难度要大于丙烷。由图7(a)和图8(a)可知,无论是 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂还是 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂,其在丙烷催化脱氢中的转化率都明显大于乙烷催化脱氢中转化率。由于乙烷和丙烷没有孤对电子,无法与 Pt 原子成键,是通过物理吸附吸附在 Pt(111)、Pt(100)和 Pt(211)面上,物理吸附的乙烷和丙烷由于 C-H 键的断裂解离吸附生成乙烯和丙烯,然后再脱附至气相中^[31,32]。根据 Liu 等^[33]和

图6和表2为 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的 Sn 3d_{5/2} XPS 谱图和详细数据。由 XPS 结果可知, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂在结合能为 485.4、486.2 和 486.9 eV 处均有三个峰,其中,低结合能 485.4 eV 处的峰对应零价的锡,结合能为 486.2 和 486.9 eV 处的峰对应氧化态的锡^[29],由于 XPS 无法区分 Sn²⁺ 和 Sn⁴⁺,所以只能得到总的氧化态锡的含量^[30]。由表2可知, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂和 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂中零价锡的含量无明显差别,分别为 25.8% 和 23.7%,说明两种不同制备方法对催化剂中 Sn 价态基本无影响。

Vang 等^[34]报道,台阶面上 Pt 原子的活性明显高于平板面上的 Pt 原子,脱氢反应更倾向于发生在台阶面 Pt(211)上而不是平板面 Pt(111)和 Pt(100)上。由 CO-TPD 和 TEM 表征结果可知, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂中 Pt 分散度明显高于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂,且 Pt 粒径小于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂,因此, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂上分布的 Pt 颗粒具有更多的晶面暴露于反应相中。由 Rioux 等^[35]报道可知,较大的 Pt 纳米颗粒含有较多的平板面,而较小的 Pt 纳米粒子含有较多的台阶面,由图7(a)和图8(a)可知, Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂在乙烷和丙烷催化脱氢反应中有明显高于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂的反应活性。但是由于裂解、结

焦等副反应也更容易在较小 Pt 颗粒上发生,由图 7 (b) 和图 8 (b) 可知,Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂的乙

烯和丙烯选择性均略低于 Pt-Sn_I/Mg(Al)O 催化剂,但都高于 98%。

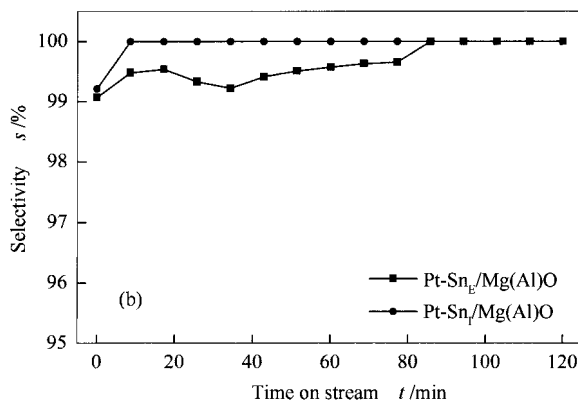
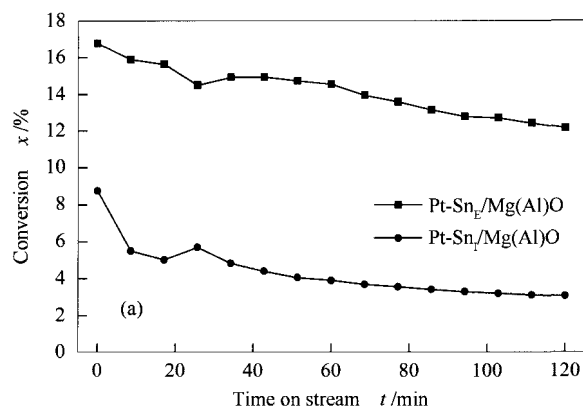


图 7 催化剂对乙烷催化脱氢性能随时间的变化

Figure 7 Ethane dehydrogenation over two catalysts versus time on stream

(a): ethane conversion; (b): ethene selectivity

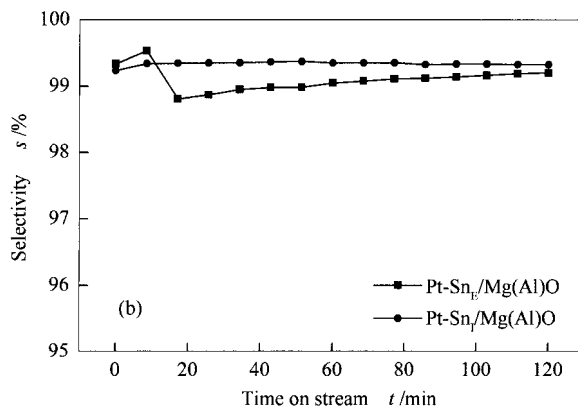
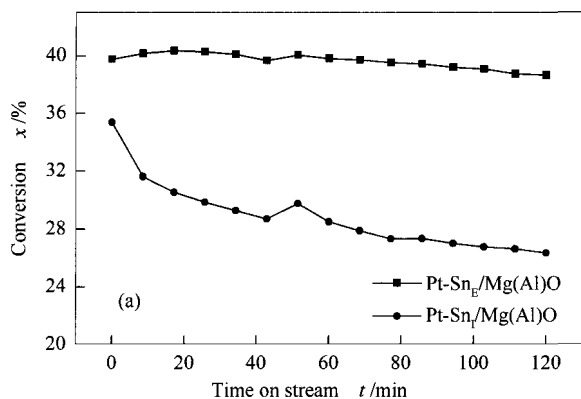


图 8 催化剂对丙烷催化脱氢性能随时间的变化

Figure 8 Propane dehydrogenation over two catalysts versus time on stream

(a): propane conversion; (b): propene selectivity

2.3 乙烷和丙烷混合气脱氢反应性能

考察了 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂对乙烷和丙烷混合气的催化脱氢性能,乙烷转化率和丙烷转化率随时间的变化见图 9(a)。乙烷和丙烷混合原料气中乙烷和丙烷的空速较乙烷和丙烷单独脱氢中空速降低了一倍,但对乙烷脱氢而言,由于混合原料气中丙烷和氢气的影响,脱氢反应更倾向于发生在容易脱氢的丙烷上,且加入的氢气也会一部分吸附在 Pt 活性位上,占据活性位,使得乙烷转化率较乙烷单独脱氢并无明显上升。而对丙烷脱氢而言,由于混合原料气中丙烷和氢气的空速较丙烷单独脱氢均降低了一倍,且丙烷脱氢反应比乙烷脱氢反应更容易发生,因此,乙烷和丙烷混合气中丙烷转化率较丙烷单独脱氢有所上升,平均转化率为 51.7%。图 9(b) 为反应后气体中甲烷和氢气含量随时间的变化,由图 9(b)可知,只有极少量的甲烷生成,反应过程中

基本无其他副反应发生,因此,氢气含量是随乙烷和丙烷转化率线性变化的,而乙烷转化率基本保持不变,所以氢气含量变化趋势与丙烷转化率变化趋势基本一致。

2.4 催化剂的稳定性

在相同条件下,考察了 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂的乙烷催化脱氢及丙烷催化脱氢稳定性,反应结果见图 10。由图 10 可知,Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂在乙烷及丙烷催化脱氢反应中均表现出良好的稳定性和选择性。对乙烷脱氢反应,初始时刻 Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂的乙烷转化率为 16.0%,经过 20 h 反应后,乙烷转化率仍保持在 15.6%,催化剂活性较初始时刻仅降低 2.5%,而乙烯选择性从 97.0% 上升至 100%。对丙烷脱氢反应,经过 24 h 反应后,Pt-Sn_E/Mg(Al)O 催化剂的丙烷转化率从 39.8% 降低至 32.6%,催化剂活性较初始时刻降低 18.1%。

丙烯选择性保持在99%以上。图11为反应后Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂的TG-MS曲线,由图11可知,在200-700℃检测到有CO₂信号,CO₂是由催化剂表面的积炭与空气中氧气反应得到的,去除掉水的质量影响,通过计算得到反应后Pt-Sn_E/

Mg(Al)O催化剂的积炭量约为15%。由图10和图11可知,尽管催化剂表面有一定的积炭,但其对Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂的活性无明显影响,Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂在长时间的催化脱氢反应中仍具有良好的稳定性。

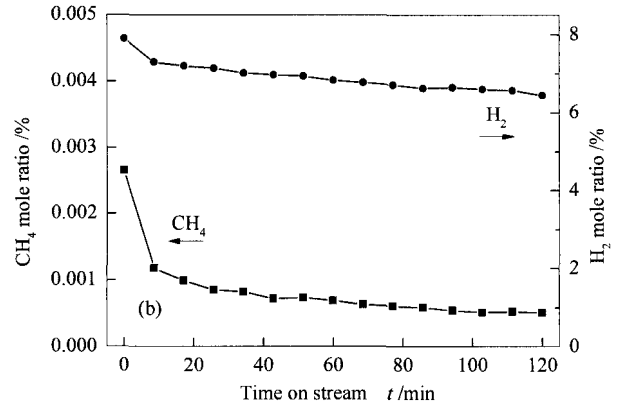
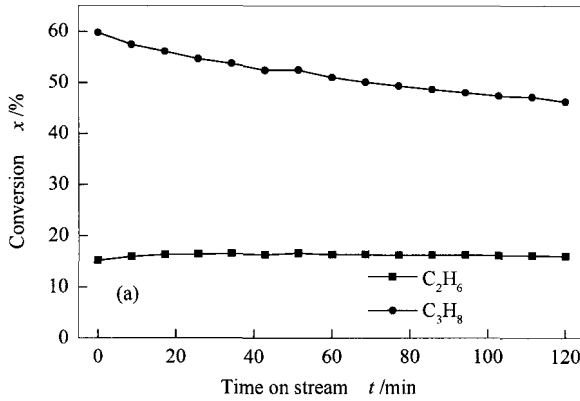


图9 Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂对乙烷和丙烷混合气催化脱氢性能随时间变化

Figure 9 Dehydrogenation of ethane and propane mixture over the Pt-Sn_E/Mg(Al)O catalyst versus time on stream
(a): C₂H₆/C₃H₈ conversion; (b): CH₄/H₂ mole ratio

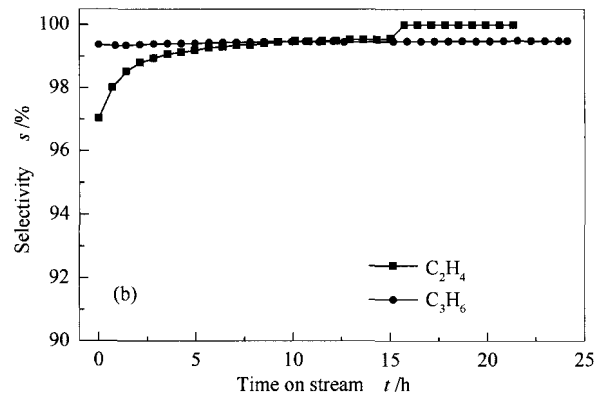
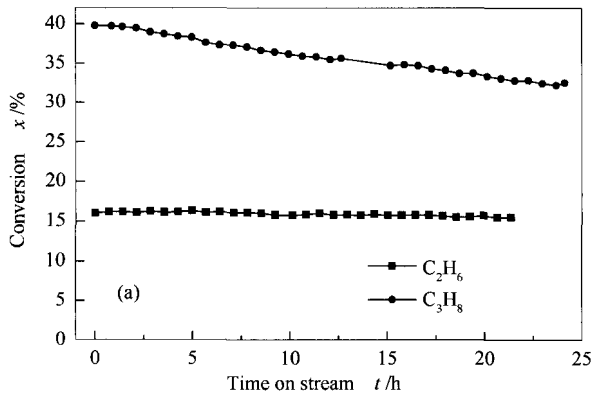


图10 Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂对乙烷脱氢及反应丙烷脱氢反应的稳定性

Figure 10 Stability test of the Pt-Sn_E/Mg(Al)O catalyst in ethane dehydrogenation and propane dehydrogenation
(a): C₂H₆/C₃H₈ conversion; (b): C₂H₄/C₃H₆ selectivity

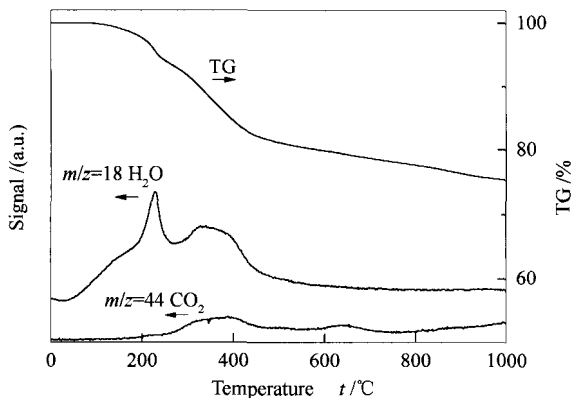


图11 反应后Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂的TG-MS曲线
Figure 11 TG-MS curves of the used Pt-Sn_E/Mg(Al)O catalyst after dehydrogenation reaction

3 结论

利用离子交换法制备的Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂其分散度明显高于用浸渍法制备的Pt-Sn_I/Mg(Al)O催化剂,粒径小于Pt-Sn_I/Mg(Al)O催化剂。用离子交换法制备Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂能明显改善催化剂催化性能,在乙烷及丙烷催化脱氢反应中,Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂均表现出明显优于Pt-Sn_I/Mg(Al)O催化剂的活性和稳定性。Pt-Sn_E/Mg(Al)O催化剂在乙烷和丙烷混合气催化脱氢中仍具有良好的催化性能,由于生物质产生的燃气中多为混合气,说明该催化剂具有应用于该体系的潜力。该制备方法对以焙烧后水滑石

Mg(Al)O为载体的催化剂制备具有借鉴作用,可以 制备。
通过改变活性金属的前驱体应用于其他催化剂的

参考文献

- [1] MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass[J]. *Bioresour Technol*, 2002, **83**(1): 37-46.
- [2] BRIDGWATER A V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation[J]. *Fuel*, 1995, **74**(5): 631-653.
- [3] LV P M, XIONG Z H, CHANG J, WU C Z, CHEN Y, ZHU J X. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed [J]. *Bioresour Technol*, 2004, **95**(1): 95-101.
- [4] NARBESHUBER T F, BRAIT A, SESHAN K, LERCHER J A. Dehydrogenation of light alkanes over zeolites[J]. *J Catal*, 1997, **172**(1): 127-136.
- [5] 吴创之, 刘华财, 阴秀丽. 生物质气化技术发展分析[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(7): 798-804.
(WU Chuang-zhi, LIU Hua-cai, YIN Xiu-li. Status and prospects for biomass gasification[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(7): 798-804.)
- [6] ZHU H, ROSENFELD D C, ANJUM D H, SANGARUA S S, SAIHA Y, CHIKHA S O, BASSET J M. Ni-Ta-O mixed oxide catalysts for the low temperature oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene[J]. *J Catal*, 2015, **329**: 291-306.
- [7] KONG L, LI J, ZHAO Z, ZHAO Z, LIU Q L, SUN Q Y, LIU J, WEI Y C. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Mo-incorporated mesoporous SBA-16 catalysts: The effect of MoO_x dispersion[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2016, **510**: 84-97.
- [8] QIAO A L, KALEVARU V N, RADNIK J, MARTIN A. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Ni-Nb-M-O catalysts: Effect of promoter metal and CO₂-admixture on the performance[J]. *Catal Today*, 2016, **264**: 144-151.
- [9] HAKULI A, HARLIN M E, BACKMAN L B, KRAUSE A O I. Dehydrogenation of i-Butane on CrO_x/SiO₂ catalysts[J]. *J Catal*, 1999, **184**(2): 349-356.
- [10] GASCÓN J, TÉLLEZ C, HERGUIDO J, MENÉNDEZ M. Propane dehydrogenation over a Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst: Transient kinetic modeling of propene and coke formation[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, **248**(1): 105-116.
- [11] HAKULI A, KYTÖKIVI A, KRAUSE A O I. Dehydrogenation of i-butane on CrO_x/Al₂O₃ catalysts prepared by ALE and impregnation techniques[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, **190**(1): 219-232.
- [12] SIDDIQI G, SUN P, GALVITA V, BELL A T. Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation[J]. *J Catal*, 2010, **274**(2): 200-206.
- [13] LARSSON M, HULTÉN M, BLEKKAN E A, ANDERSSON B. The effect of reaction conditions and time on stream on the coke formed during propane dehydrogenation[J]. *J Catal*, 1996, **164**(1): 44-53.
- [14] LI Q, SUI Z, ZHOU X, ZHU Y, ZHOU J H, CHEN D. Coke formation on Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst in propane dehydrogenation: Coke characterization and kinetic study[J]. *Top Catal*, 2011, **54**(13/15): 888-896.
- [15] BOCANEGRA S A, CASTRO A A, GUERRERO-RUIZ A, SCELZAA O A, MIGUEL S R. Characteristics of the metallic phase of Pt/Al₂O₃ and Na-doped Pt/Al₂O₃ catalysts for light paraffins dehydrogenation[J]. *Chem Eng J*, 2006, **118**(3): 161-166.
- [16] SIRI G J, BERTOLINI G R, CASELLA M L, FERRETTI O A. PtSn/ γ -Al₂O₃ isobutane dehydrogenation catalysts: The effect of alkaline metals addition[J]. *Mater Lett*, 2005, **59**(18): 2319-2324.
- [17] NAGARAJA B M, SHIN C H, JUNG K D. Selective and stable bimetallic PtSn/ θ -Al₂O₃ catalyst for dehydrogenation of n-butane to n-butenes[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2013, **467**: 211-223.
- [18] 龚静静, 李书超, 周华兰, 许波连, 范以宁. 丙烷脱氢负载型PtSnNa/SUZ-4催化剂中Na⁺助剂组分的作用[J]. *燃料化学学报*, 2015, **43**(7): 857-861.
(GONG Jing-jing, LI Shu-chao, ZHOU Hua-lan, XU Lian-bo, FAN Yi-ning. Promotional effect of Na⁺ in the supported PtSnNa/SUZ-4 catalysts for propane dehydrogenation[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2015, **43**(7): 857-861.)
- [19] AKPORIAYE D, JENSEN S F, OLSBYE U, ROHR F, RYTTER E, RØNNEKLEIV M, SPJELKAVIK A I. A novel, highly efficient catalyst for propane dehydrogenation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**(22): 4741-4748.
- [20] CORTRIGHT R D, HILL J M, DUMESIC J A. Selective dehydrogenation of isobutane over supported Pt/Sn catalysts[J]. *Catal Today*, 2000, **55**(3): 213-223.
- [21] ARMENDÁRIZ H, GUZMÁN A, TOLEDO J A, LIANOS M E, VÁZQUEZ A, AGUILAR-RIÍOS G. Isopentane dehydrogenation on Pt-Sn catalysts supported on Al-Mg-O mixed oxides; Effect of Al/Mg atomic ratio[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **211**(1): 69-80.
- [22] GALVITA V, SIDDIQI G, SUN P, BELL A T. Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts[J]. *J Catal*, 2010, **271**(2): 209-219.
- [23] WU J, PENG Z, BELL A T. Effects of composition and metal particle size on ethane dehydrogenation over Pt_xSn_{100-x}/Mg(Al)O (70 ≤ x ≤ 100)[J]. *J Catal*, 2014, **311**: 161-168.
- [24] LONG L L, LANG W Z, LIU X, HU C L, CHU L F, GUO Y J. Improved catalytic stability of PtSnIn/xCa-Al catalysts for propane dehydrogenation to propylene[J]. *Chem Eng J*, 2014, **257**: 209-217.
- [25] LIU X, LANG W Z, LONG L L, HU C L, CHU L F, GUO Y J. Improved catalytic performance in propane dehydrogenation of PtSn/ γ -Al₂O₃ catalysts by doping indium[J]. *Chem Eng J*, 2014, **247**: 183-192.
- [26] THORMÄHLEN P, SKOGLUNDH M, FRIDELL E, ANDERSSON B. Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts[J]. *J Catal*, 1999, **188**(2): 300-310.
- [27] LÖÖF P, KASEMO B, ANDERSSON S, FRESTAD A. Influence of ceria on the interaction of CO and NO with highly dispersed Pt and Rh [J]. *J Catal*, 1991, **130**(1): 181-191.
- [28] BURCH R. Platinum-tin reforming catalysts: I. The oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin[J]. *J Catal*, 1981, **71**

- (2): 348–359.
- [29] BALLARINI A D, RICCI C G, MIGUEL S R, SCELZA O A. Use of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ as a support of Pt for selective dehydrogenation of light paraffins[J]. Catal Today, 2008, **133**: 28–34.
- [30] SERRANO-RUIZ J C, HUBER G W, SÁNCHEZ-CASTILLO M A, DUMESIC J A, RODRÍGUEZ-REINOSO F, SEPÚLVEDA-ESCRIBANO A. Effect of Sn addition to Pt/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Pt/ Al_2O_3 catalysts: An XPS, 119 Sn Mössbauer and microcalorimetry study[J]. J Catal, 2006, **241**(2): 378–388.
- [31] HARRIS J J W, FIORIN V, CAMPBELL C T, KING D A. Surface products and coverage dependence of dissociative ethane adsorption on Pt $\{110\}$ - (1×2) [J]. J Phys Chem B, 2005, **109**(9): 4069–4075.
- [32] WEINBERG W H, SUN Y K. Quantification of primary versus secondary CH bond cleavage in alkane activation: Propane on Pt[J]. Science, 1991, **253**(5019): 542–545.
- [33] LIU Z P, HU P. General rules for predicting where a catalytic reaction should occur on metal surfaces: A density functional theory study of CH and CO bond breaking/making on flat, stepped, and kinked metal surfaces[J]. J Am Chem Soc, 2003, **125**(7): 1958–1967.
- [34] VANG R T, HONKALA K, DAHL S, VESTERGAARD E K, SCHNADT J, LÆGSGAARD E, CLAUSEN B S, NØRSKOV J K, BESENBACHER F. Controlling the catalytic bond-breaking selectivity of Ni surfaces by step blocking[J]. Nat Mater, 2005, **4**(2): 160–162.
- [35] RIOUX R M, SONG H, HOEFELMEYER J D, YANG P, SOMORJAI G A. High-surface-area catalyst design: synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica[J]. J Phys Chem B, 2005, **109**(6): 2192–2202.

《燃料化学学报》征稿简则

《燃料化学学报》是由中国科学院主管、中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办。刊载国内外燃料化学基础研究及其相关领域的最新研究成果和进展,涵盖煤炭、石油、油页岩、天然气、生物质以及与此相关的环境保护和催化等方面的内容。

栏目设置

- 研究论文** 报道学术价值显著、实验数据完整的研究成果,全文一般不超过 6000 字;
- 研究快报** 迅速报道学术价值显著的最新进展,全文一般不超过 4000 字;
- 研究简报** 报道研究工作中的部分或阶段性的研究成果,全文一般不超过 4000 字;
- 综合评述** 一般为预约稿(不超过 8000 字)。

投 稿

1. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿,中英文稿件均可,请登陆本刊网站(<http://rlhxxb.sxicc.ac.cn>)注册投稿;
2. 来稿请邮寄单位推荐信,说明文稿无泄密和一稿多投等内容。

稿件及出版

- (1) 审理结果一般在 3 个月内通知作者,对不宜采用的稿件会尽快通知。不刊用的稿件恕不退还;
- (2) 刊出的稿件通知作者交论文发表费和审稿费。期刊印出后酌致稿酬,并赠期刊 2 份和分装本 10 份;
- (3) 从 2000 年起本刊已入编中国学术期刊光盘版、网络版,均不再另外通知和另付稿酬。凡不愿加入者,请投稿时说明。

联系方式:

通讯地址: 山西省太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部 邮编: 030001
联系电话: 0351-2025214 4066044 传真: 0351-2025214
E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn