

一步水热法制备封装限域 Pt@H-ZSM-5 及其催化丙烷脱氢

许晓安, 唐 学, 邓相洋, 姚 月

(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘 要: 通过弱酸介质中水解有机硅源正硅酸四乙酯(TEOS), 在水热条件下一步将贵金属铂(Pt)封装限域在沸石内部, 并考查其作为催化剂催化丙烷脱氢制备丙烯(PDH)反应。对所制备的催化剂进行 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附脱附(BET)、氢气脉冲吸附(H₂-Pulse)、场发射扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等表征分析, 在最优反应条件下, 丙烷转化率为 48%, 同时丙烯的选择性为 57%。另外, 本催化体系能有效抵抗含硫化物二苯并噻吩(DBT)对贵金属的毒害作用, 在含 DBT 的反应体系中丙烷转化率和丙烯的选择性未明显降低。

关键词: 丙烷; 丙烯; 丙烷脱氢; 沸石; 分子筛; 铂

中图分类号: TQ426, O643.38 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0254-09

网络出版时间: 2021-11-30



One-step Hydrothermal Preparation of Encapsulated Pt@H-ZSM-5 and Its Performance for Propylene

XU Xiao'an, TANG Xue, Deng Xiangyang, YAO Yue

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Platinum (Pt) was encapsulated in ZSM-5 by an one-step hydrothermal method for dehydrogenation of propane to prepare propylene (PDH). The catalysts were characterized by X-ray diffraction, specific surface area measurement, H₂-pulse, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Under the optimal reaction conditions, the propane conversion and propylene selectivity are 48% and 57%. In addition, the catalytic system can also resist the toxic effect of DBT, and the propane conversion and propylene selectivity are not reduced with DBT containing a catalytic system.

Keywords: propane; propylene; propane dehydrogenation; zeolite; molecular sieve; platinum

目前, 工业上较为成熟的丙烷脱氢制备丙烯(PDH)技术工艺主要有 Catofin 工艺、Oleflex 工艺、蒸汽活化转化工艺(STAR)、Linde 工艺、俄罗斯 Yarsintez 公司的流化床工艺(FBD)等, 其中大多数工艺里使用的催化剂为 Cr 系催化剂和 Pt 系催化剂。

一般认为^[1-3], Pt 系催化剂相对 Cr^[4]系催化剂来说, 具有更好的催化活性和热稳定性, 此外 Pt 系催化剂通常对环境污染更小, Oleflex^[5]工艺采用的就是含贵金属 Pt 的催化剂, Pt 系催化剂的丙烷脱氢反应机理为: 丙烷首先在催化剂表面发生吸附作用,

吸附状态的丙烷上的 α -H 发生断裂生成丙基, 之后 β -H 断裂生成 π 键, 最后在催化剂表面发生脱附生成反应产物丙烯。

ZSM-5 沸石因其具有良好的孔道结构、高比表面积和可调节的酸性而被认为是 Pt 系催化剂最有实际应用前景的载体之一^[6]。最常见的催化剂为金属 Pt 简单浸渍在 ZSM-5 分子筛的表面, 如张等^[7]制备出了 Pt/ZSM-5 催化剂, 这种催化剂虽然初始反应活性很高, 但由于金属 Pt 极易被积碳影响, 造成失活的缺点导致了催化剂的稳定性能较差。封装限

收稿日期: 2021-09-16。 修订日期: 2021-09-24。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21902118)。

第一作者: 许晓安(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 姚 月(1984—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-09-16. Revised date: 2021-09-24.

First author: XU Xiao'an (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 643795107@qq.com

Correspondent author: YAO Yue (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yueyao@tust.edu.cn

域的方法所制备的催化剂最近研究较多^[8-9], 应用于丙烷脱氢反应中表现出了催化效率高、寿命长等特点。Zhu 等^[10]将经过还原处理的金属 Pt 纳米团簇超快速封装到传统的 MFI 型沸石中, 明显提高了 PDH 反应催化剂的反应寿命, 在反应运行 24 h 后, 转化率仍高达 45%。Gu 等^[11]采取先以干胶稳定, 而后沸石封装的 2 步封装方式将金属 Pt 封装到 ZSM-5 腔体中, 也获得了较高催化活性的 PDH 催化剂。Xu 等^[12]采用乙酸钠处理 ZSM-5 分子筛在 TPAOH 溶液中二次晶化, 不仅形成了微孔-介孔多级孔结构, 还能调变分子筛的表面酸性, 提高了丙烷的选择性和转化率。现阶段, PDH 的研究大都集中在天然气和页岩气中的碳三资源的利用^[13-15], 但是催化裂化后精炼得到的碳三具有和以上 2 种碳三(主要是丙烷)来源不同的特点, 如果考虑到这部分产品经加氢脱硫^[16-17]之后, 仍然会有难以被加氢方法脱除的含硫化合物, 如苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)等物质, 硫物种恰恰对 Pt 毒化作用非常明显。

封装限域^[18-20]方法所制备得到的催化剂不仅能够有效降低反应积碳对金属 Pt 的影响从而增加催化剂的使用寿命, 还有望抑制含硫化合物对催化剂贵金属位的毒化作用^[21]。将 Pt 封装在 ZSM-5 腔体内, 大分子含硫化合物较难扩散进入到沸石内部, 因此能够抵抗含硫化合物等对贵金属的毒害作用。

本研究通过弱酸介质中水解有机硅源正硅酸四乙酯(TEOS), 在水热^[22]条件下一步法将贵金属铂(Pt)封装限域在沸石内部, 以一步法制备得到了封装限域的 Pt@H-ZSM-5 催化剂, 考察了此种方法制备得到的封装限域 Pt@H-ZSM-5, 传统水热法合成的 Pt/ZSM-5, 商用 ZSM-5 浸渍法负载 Pt, 这 3 种催化剂的晶体结构、表面形貌、孔结构、表面酸性以及对丙烷脱氢反应性能的影响, 同时验证了封装限域 Pt@H-ZSM-5 催化剂在 DBT 等含硫化合物存在情况下对贵金属的保护作用。结果表明, 封装型结构还可以限制金属 Pt 颗粒的尺寸, 从而提高金属的分散程度, 进而获得了较高的丙烷的转化率和丙烯的选择性。

1 实验

1.1 原料

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=40$ 的 HZSM-5 分子筛(购于南开大学催化剂厂)、正硅酸四乙酯($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)、NaOH、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NaBH_4 、 NH_4Cl 、TPABr、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、二苯并噻吩(DBT)、浓硫酸(H_2SO_4)

均为分析纯, 所用去离子水均为实验室自制。

1.2 催化剂制备

1.2.1 Pt@ZSM-5 催化剂 以 TEOS 为硅源, TPABr 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为铝源, 采用一步法制备 Pt@ZSM-5。合成凝胶摩尔比为: $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{TPABr}):n(\text{H}_2\text{O})=1.000:0.025:0.100:40.000$ 。先将 TEOS 溶于水, 用浓硫酸调节 pH 值为 1, 室温下搅拌 20 h, 然后加入铝源, 充分搅拌后加入氢氧化钠调节 pH 值为 10, 老化 24 h, 用过量的硼氢化钠还原 1 mL 氯铂酸溶液(1 g/100 mL)得到的铂, 迅速与之前制备的凝胶溶液混合, 装入聚四氟乙烯高压反应釜中, 在 180 °C 烘箱中晶化 3 d, 洗涤、抽滤, 100 °C 干燥, 550 °C 煅烧 3 h 得到钠型催化剂, 在 90 °C 水浴锅中与 1 mol/L 的氯化铵溶液进行氢离子交换, 每 2 h 交换 1 次, 共离子交换 4 次, 再经 400 °C、12 h 焙烧后得到封装限域氢型 Pt@ZSM-5 催化剂(合成产率约为 15%)。

1.2.2 Pt/ZSM-5 催化剂 按与 1.2.1 相似方法以 TEOS 为硅源, TPABr 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为铝源。合成凝胶摩尔比为: $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{TPABr}):n(\text{H}_2\text{O})=1.000:0.025:0.100:40.000$ 。先将 TEOS 溶液用浓硫酸调节 pH 值为 1, 室温搅拌 20 h, 再加入铝源, 充分搅拌后加入氢氧化钠调节 pH 值为 10, 老化 24 h。装入聚四氟乙烯高压反应釜中, 在 180 °C 烘箱中晶化 3 d, 洗涤、抽滤, 100 °C 干燥, 550 °C 煅烧 6 h 得到钠型催化剂, 在 90 °C 水浴锅中进行与氯化铵溶液的氢离子交换, 交换 4 次和焙烧后, 得到氢型 H-ZSM-5 分子筛。称取 1 g H-ZSM-5 将其作为催化剂载体, 均匀分散在水中, 量取 1 mL 氯铂酸溶液(1 g/100 mL)作为 Pt 源进行浸渍, 70 °C 蒸干, 100 °C 烘干, 400 °C 焙烧 12 h。

1.2.3 Pt/ZSM-5(C)催化剂 采用浸渍法制备 Pt/ZSM-5(C)催化剂。将商用 ZSM-5 分子筛 $[n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=40]$ 浸渍 Pt, 70 °C 蒸干, 100 °C 干燥, 400 °C 焙烧 12 h, 经离子交换后, 得到 Pt/ZSM-5(C)催化剂。

1.3 催化剂表征

X 射线衍射(XRD): D8-Focus 型 X 射线衍射仪上进行, 衍射源 Cu-K α , 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 5°~80°, 扫描速率 5(°)/min。SU-1510 型扫描电子显微镜(SEM & EDAX), SEM 电子显微镜对催化剂的放大倍数以及加速电压分别为 8 000 倍和 3.0 kV。FEI-TF30 透射电子显微镜(TEM), 操作电压 300 kV, 加速电压 200 kV。 N_2 吸附脱附(BET): Quanta chrome Instruments 公司 autosorb iQ 型物理吸

附分析仪, 并将高纯氮作为吸附质, 测定样品的比表面积、孔容和孔径。X 射线荧光光谱(XRF): 纳优科技生产的 NaU-E610 型号的 X 射线荧光光谱仪, 工作电压 40 kV, 工作电流 55 μ A。NH₃-TPD: Quantachrome Instruments 生产的 ChemPulsar 测试催化剂的酸性性质情况。首先, 样品(0.20 g)置于 U 型管式反应器中, 于 573 K 时与 He 反应预处理 60 min。随后, 样品在 373 K 吸附了 10%(体积分数)NH₃/He, 后用此来消除物理吸附氨。将样品从 323 K 加热到 1 073 K, 加热速率为 10 K/min。贵金属 Pt 的分散度: 将样品在 550 $^{\circ}$ C, 10 mL/min 的纯氢气氛围下还原 2 h, 然后在 540 $^{\circ}$ C 的 N₂ 氛围中吹扫 2 h 后冷却至室温。每次脉冲 0.69 mL H₂ 与 N₂(H₂ 占混合气体的质量分数为 5%)的混合气体。隔脉冲时间为 3 min。热重分析(TG): 使用美国 TA 公司生产 SDT-Q600 示差综合热分析仪, 将 0.1 g 的催化剂放入坩埚中, 空气氛围下以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升温。

1.4 催化剂活性评价

在自行组装的固定床微型反应装置上进行丙烷脱氢催化剂的活性评价和封装型催化剂的抗硫活性评价, 所有催化剂的装填量均为 0.5 g, 颗粒为 40~60 目, 催化剂先在氢气中预处理 3 h, 然后通入丙烷气体进行反应, 在上海天美的 GC-7900 气相色谱仪中进行定量分析。催化剂的抗硫活性评价是先用过量的 DBT 浸渍 Pt@ZSM-5, 具体方案是称取 0.145 g DBT 使其完全溶解于 100 mL 乙醇中, 再将其和 1 g Pt@ZSM-5 催化剂混合放进坩埚, 超声处理 60 min, 待混合均匀后, 70 $^{\circ}$ C 水浴蒸干、100 $^{\circ}$ C 烘干。通入丙烷进行反应的同时, 推进液体进样器中的乙醇溶液(含有 DBT, 质量浓度为 320×10^{-6} mg/L), 速率为 1.7 mL/min, 时长 60 min。

2 结果与讨论

2.1 物相与结构

由图 1 可见, 不同合成方法得到的 3 种催化剂都出现了典型的 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰, 在 2θ 为 7.96 $^{\circ}$ 、8.83 $^{\circ}$ 、23.18 $^{\circ}$ 、23.99 $^{\circ}$ 、24.45 $^{\circ}$ 时, 均保持了 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰, 相关晶面已在图 1 中表明。3 种催化剂载体的晶胞参数数值较接近, 以 Pt@ZSM-5 为例, 具体为 $a=2.016$ nm, $b=1.996$ nm, $c=1.343$ nm。图 1 中字母旁括号内为相对结晶度。Pt@ZSM-5 催化剂的相对结晶度比商用 ZSM-5 为载体制得的催化剂高 25%, 其特征衍射峰较为尖锐, 结晶度最好。

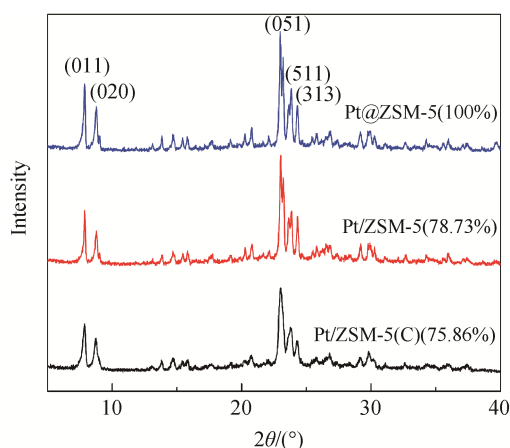


图 1 不同 Pt 系催化剂的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

2.2 微观形貌

由图 2a 可见, 商用 ZSM-5 呈现板条形的块状形貌, 而在酸介质条件下水解有机硅源制备出的催化剂均具有明显的二级结构(第一级结构是板条形, 第二级结构是圆球型), 其直径大约为 5~7 μ m, 其二级结构, 由 MFI(mobil five)型沸石小晶粒聚集而成, 所以在酸介质条件下水解有机硅源制备的催化剂较商用 ZSM-5 催化剂的晶粒尺寸更小。

由图 2e 可见, 催化剂 Pt@ZSM-5 的 Pt 纳米颗粒尺寸均匀, 直径约为 20 nm 的 Pt 颗粒均匀分布在沸石微晶中, Pt 颗粒明暗程度较为明显, 这说明 Pt 颗粒成功封装到分子筛的内部, Pt@ZSM-5 的表面上也存在少量直径约为 24 nm 的稍大 Pt 颗粒。由图 2d 可见, 在 Pt/ZSM-5 催化剂中, Pt 颗粒的平均尺寸为 28 nm, 并显示出明显的聚集状态, 这表明封装型结构可以限制金属的团聚, 使活性位点均匀分布在骨架内部, 封装型结构还可以提高金属的耐烧结性能从而有利于丙烷脱氢反应的进行。粒径分布曲线与金属分散度、丙烷脱氢的反应数据可以对应起来。

2.3 比表面积与成分

由表 1 可知, 用不同制备方法制备出的 3 种 Pt 系催化剂的实际负载活性组分 Pt 的含量均要低于投料量百分比, 在催化剂浸渍过程和封装过程会有金属 Pt 的损失, 导致实际负载值略低。EDAX 所测得的 Pt@ZSM-5, Pt 含量较低, 仅为 0.11%, 而浸渍法所得的催化剂 Pt 含量较高, 达到 0.38%。采用 XRF 方法所测得的 3 种催化剂 Pt 含量却非常接近。一般认为, 在负载型催化剂测试过程中, 能谱分析和 XRF 分析均能测得所负载在载体上的元素的绝对质量, 但是通过比较 2 种测试原理却不难看出, EDAX 采用电子轰击方式所探测的分子筛基底相对较浅, 通常只能

探测得到表面 $2\ \mu\text{m}$ 左右的元素负载量；而 XRF 能探测较深，通常能达到 $5\sim 7\ \mu\text{m}$ 。对于催化剂 Pt/ZSM-5(C) 和 Pt/ZSM-5 而言，能谱测出的 Pt 含量与 XRF 测出的 Pt 含量相差不大，而催化剂 Pt@ZSM-5 外表面中

Pt 的含量较低，其数值与 XRF 中所测数值相差较大，恰恰说明催化剂 Pt@ZSM-5 除了表层有少部分 Pt 外，大部分的 Pt 均处于腔体较深处，也证明了 Pt 纳米颗粒成功封装到了载体 ZSM-5 孔道的内部。

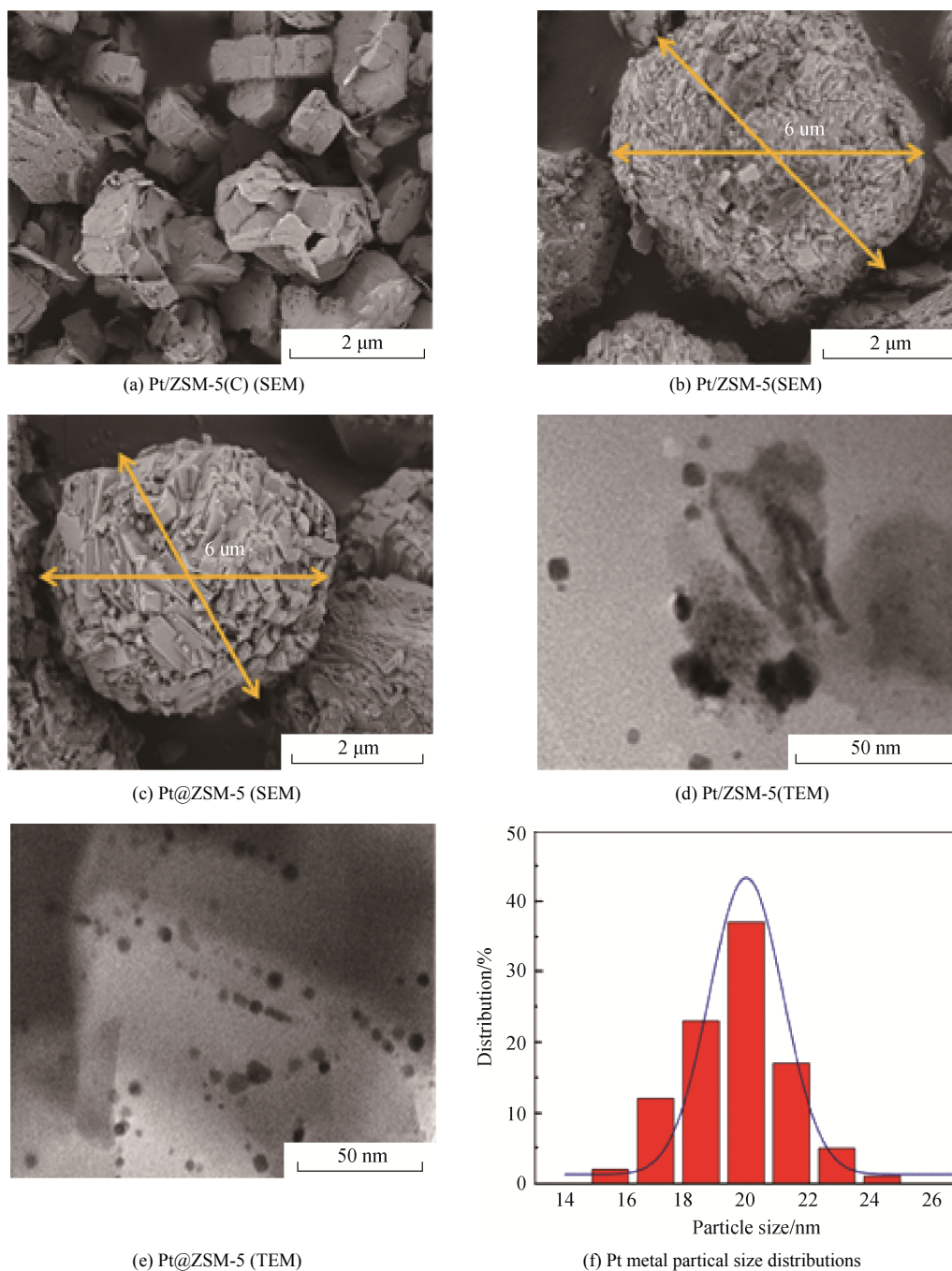


图 2 不同催化剂的 SEM 及 TEM 照片以及 Pt 粒径分布
Fig. 2 SEM and TEM images of different catalysts and Pt metal particle size distributions

表 1 催化剂样品中 Pt 的含量
Table 1 Pt content of the catalyst samples

Sample	w(Pt feeding)/%	w(Pt, XRF)/%	w(Pt, EDAX)/%
Pt/ZSM-5(C)	0.40	0.39	0.38
Pt/ZSM-5	0.40	0.38	0.38
Pt@ZSM-5	0.40	0.37	0.11

w is mass fraction.

图3为采用不同制备方法制备出的Pt系催化剂的N₂吸附-脱附等温线(图3a)和孔径分布图(图3b)。表2提供了相应的比表面积、平均孔径分布以及晶胞参数数值。由图3a可以看出,Pt/ZSM-5(C)、Pt/ZSM-5和Pt@ZSM-5都呈现出典型的H1型迟滞回线,这3种催化剂在相对压力(p/p_0)为0.40~0.99的范围内有一个滞后环,说明这3种催化剂都具有

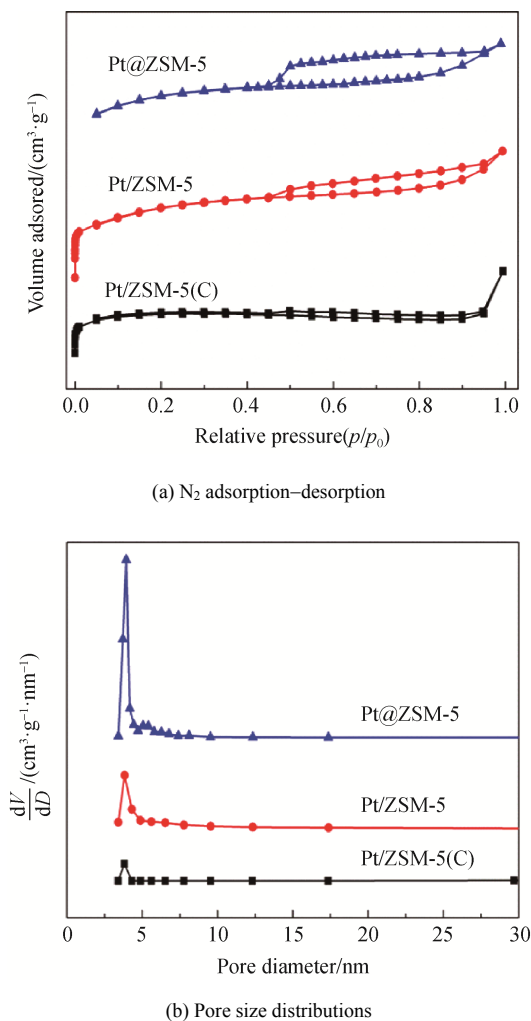


图3 Pt系催化剂的N₂吸附-脱附图及粒径分布
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of Pt catalysts and pore size distributions of Pt catalysts

表2 Pt系催化剂的BET比表面积、孔结构和晶胞参数
Table 2 BET specific surface area, Pore structure and Crystal cell parameter of the Pt catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d_p/nm	Crystal cell parameters		
			a/nm	b/nm	c/nm
Pt/ZSM-5(C)	261	3.8	2.014	1.996	1.343
Pt/ZSM-5	308	3.8	2.016	1.993	1.346
Pt@ZSM-5	344	3.9	2.016	1.996	1.343

S_{BET} : The specific surface areas of each sample were measured by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method; d_p : Pore size; a , b , c : A lattice parameter can be used to characterize the quality of single crystals.

介孔结构。结合图3b可见,Pt/ZSM-5(C)、Pt/ZSM-5和Pt@ZSM-5这3种催化剂的孔径都集中在介孔范围内。由表2可知,3种催化剂的孔径大约在3.8 nm左右,采用商用ZSM-5分子筛为载体制备出的Pt/ZSM-5(C)催化剂比表面积为261 m²/g,在酸介质条件下水解有机硅源制备出的催化剂Pt/ZSM-5和Pt@ZSM-5比表面积分别为308 m²/g和344 m²/g。

2.4 Pt系催化剂的酸性位点

图4为3种催化剂的NH₃-TPD曲线。3种催化剂均在200℃和500℃上有明显的氨气脱附峰,分别对应中强酸位点和强酸位点的脱附。3种不同制备方法的Pt系催化剂的氨气脱附峰面积相当,并通过积分面积法计算出了3种催化剂酸性位点的数量大致相同(表3)。这说明对于Pt系催化剂而言,制备方法的不同并不会显著影响其酸性性质。

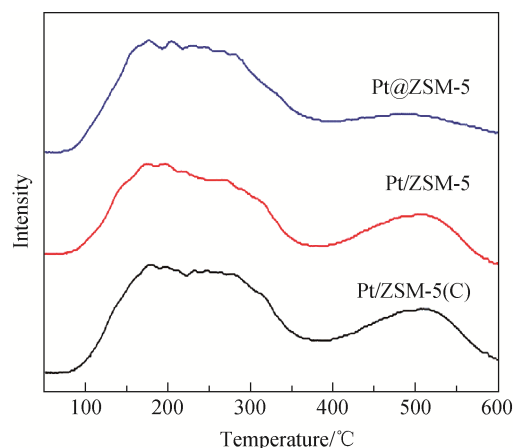


图4 Pt系催化剂的NH₃-TPD表征结果
Fig. 4 NH₃-TPD profiles of the Pt catalysts

表3 Pt系催化剂的酸量和Pt的分散程度

Sample No.	Acid amount				Pt dispersion /%
	Weak	Moderate	Strong	Total	
Pt/ZSM-5(C)	6.1	36.8	59.3	102.2	21
Pt/ZSM-5	4.7	35.3	59.0	99.0	25
Pt@ZSM-5	4.8	36.6	58.6	100.0	39

2.5 催化剂中Pt的分散特征

为测定3种催化剂的金属分散程度,对其做了氢气脉冲分析。表3提供了3种催化剂的金属Pt的分散程度,用简单浸渍法制备的Pt/ZSM-5(C)和Pt/ZSM-5催化剂,其金属分散度分别为21%和25%,而封装型催化剂Pt@ZSM-5的金属分散度为39%,明显高于另外2种催化剂。这说明通过简单浸渍法制备的催化剂金属Pt颗粒大小难以控制,因而容易

发生团聚现象,不利于金属活性位点在载体中的分散。而封装限域结构可以限制金属的团聚从而使活性位点分布更加均匀。

2.6 催化剂抗碳沉积和热稳定及相变性能

丙烷脱氢在 Pt 系催化剂表面形成积炭,都经历了金属表面深度脱氢和裂解过程,以及在载体酸中心上的聚合和环化过程。一方面,随着反应的进行,产生的积炭优先覆盖在活性中心,氢解和裂解反应会受到抑制^[23]。图 5 热重分析中,一般认为 50~200 °C 范围内的质量损失归因于第 1 阶段水的质量损失,对应 DSC 曲线的吸收峰, 200~500 °C 的质量损失归因于金属 Pt 上低聚物类积炭^[24-25],这一类碳主要分布在分子筛的表面,易燃烧,在 DSC 曲线上表现为第 1 个放热峰。500~650 °C 温度范围内的质量损失归因孔道内的纳米管状积炭等的

质量损失,对应 DSC 曲线上的第 2 个放热峰^[26-28]。第 3 阶段,已经经过 PDH 评价的 Pt/ZSM-5(C)、Pt/ZSM-5 和 Pt@ZSM-5 的质量损失分别为 0.9%、1.2%和 0.5%,它们在 3 个阶段的质量损失总量分别为 7.9%、5.8%和 4.3%,已经经过 PDH 评价的封装型催化剂的烧炭质量损失明显小于其他的催化剂。3 种测试催化剂和其对应的 DSC 曲线 1 个吸收峰和 2 个放热峰均一致。对于同一种催化剂,中温质量损失阶段和高温质量损失阶段的质量比(轻质碳比其他类碳)分别为 1.0:1.0 (Pt@ZSM-5), 1.0:0.9[Pt/ZSM-5(C)但其总积碳量较高]和 1.0:1.5 (Pt/ZSM-5)在 3 种样品上所产生的积碳类型相似的情况下, Pt@ZSM-5 催化剂总积碳量最低,且轻质碳比例较大,利于适应丙烷脱氢工艺中常用的催化剂烧炭再生过程。

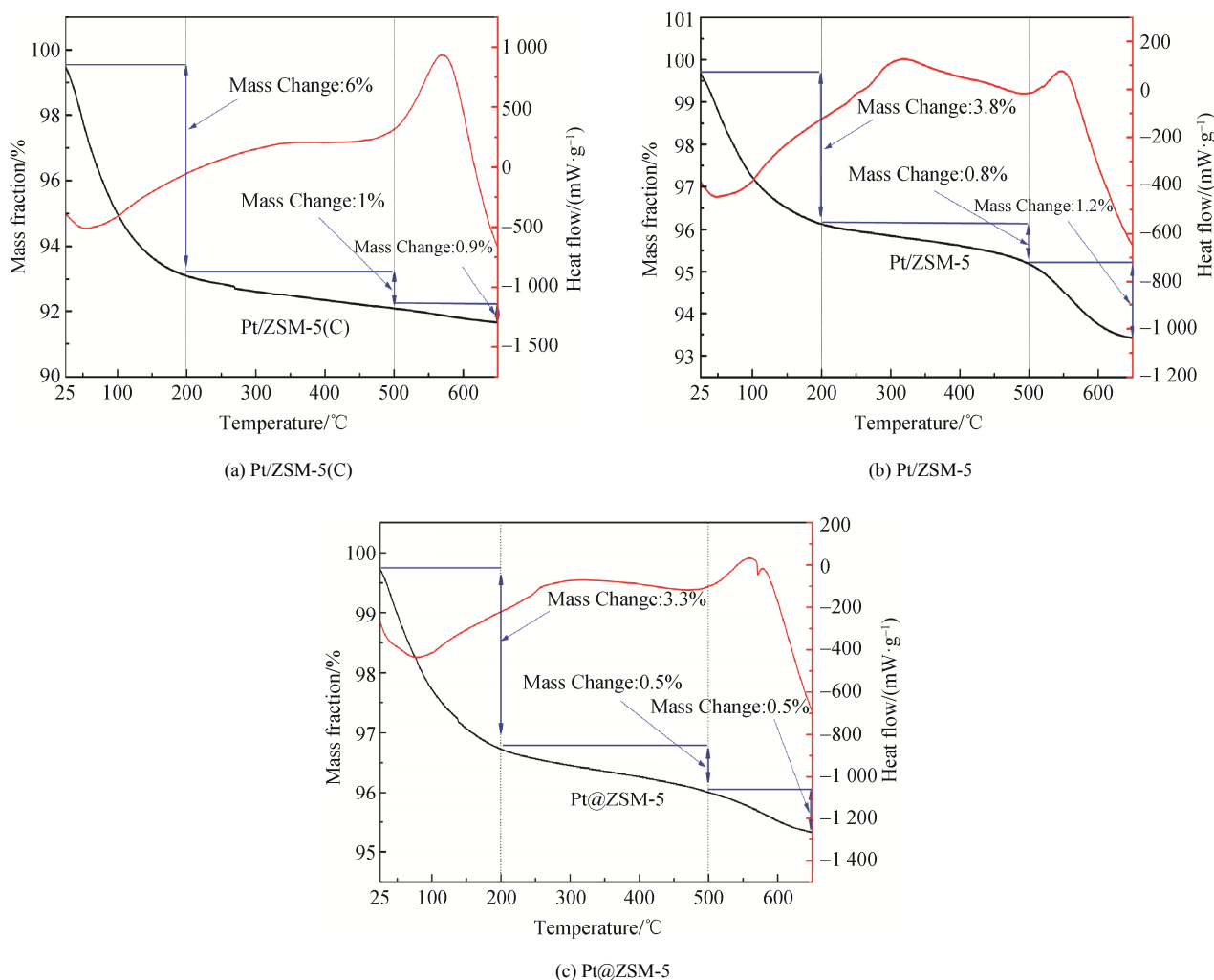


图 5 Pt 系催化剂的 TG-DSC 谱
Fig. 5 TG-DSC curves of the Pt catalysts.

2.7 催化剂的丙烷脱氢反应性能

在反应温度为 550 °C、反应压力为 0.03 MPa、

质量空速为 3 h^{-1} , 氢烃比为 1:1 的反应条件下进行了反应, 反应时间 1h, 催化剂用量 0.5 g。

图 6a 为 3 种不同制备方法的 Pt 系催化剂在 1 h 内催化丙烷脱氢反应的丙烷转化率对比。图 6b 为丙烯的选择性对比, 可以看出 3 种催化剂的初始转化率都在 54% 左右, 但是催化剂 Pt/ZSM-5(C) 和 Pt/ZSM-5 的失活速率较快, 在 60 min 内其转化率分别迅速降低到 21% 和 39%, 而 Pt@ZSM-5 在 60 min 内的转化率可以稳定维持在 46% 左右, 结合图 5(TG) 说明封装型催化剂的抗积碳性能良好。催化剂 Pt@ZSM-5 具有最高的丙烯初始选择性, 并在反应后的 60 min 内缓慢上升, 而催化剂 Pt/ZSM-5(C) 初始丙烯选择性最低, 说明发生的副反应较多。

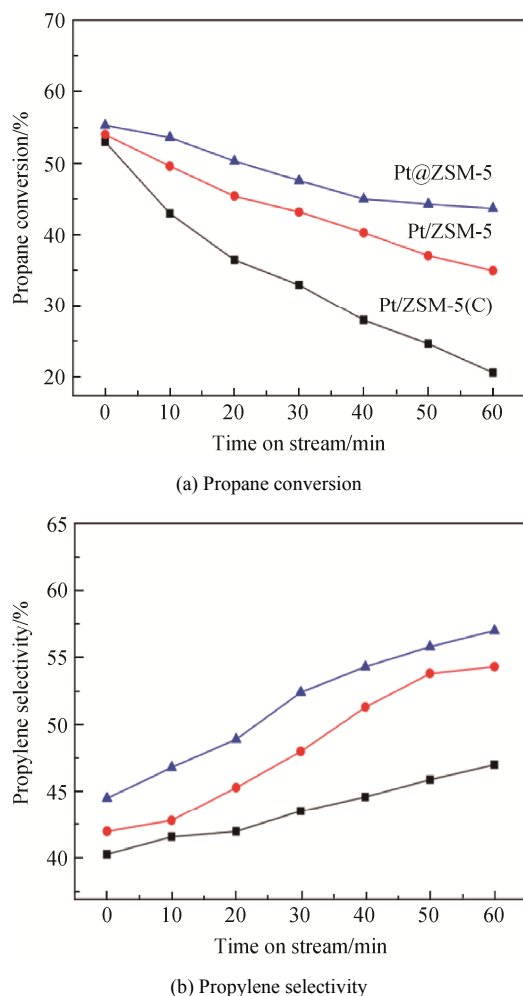


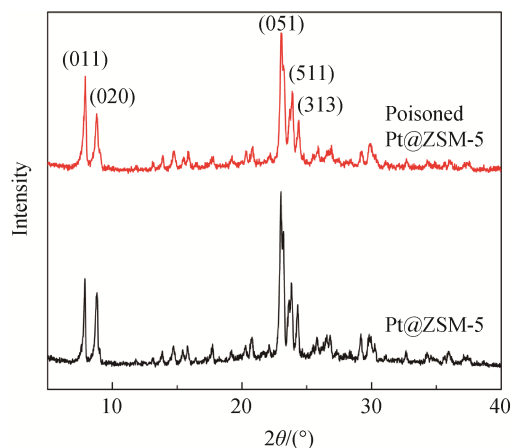
图 6 Pt 系催化剂的丙烷转化率和丙烯选择性

Fig. 6 Propane conversion and propylene selectivity of the Pt catalysts

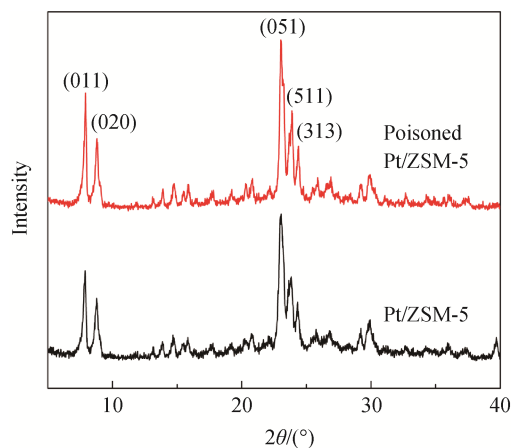
2.8 经 DBT 毒化 Pt 系催化剂 PDH 表现

图 7 为催化剂 Pt@ZSM-5 和 Pt/ZSM-5 进行 DBT 毒化实验前后的 XRD 谱。从图 7 可以看出, 被毒化后 2 种催化剂框架晶体结构能够保持, 只是峰强度有所下降, 这说明 DBT 毒化并没有破坏催化剂的骨架结构。毒化只破坏了催化剂中的金属活性位点

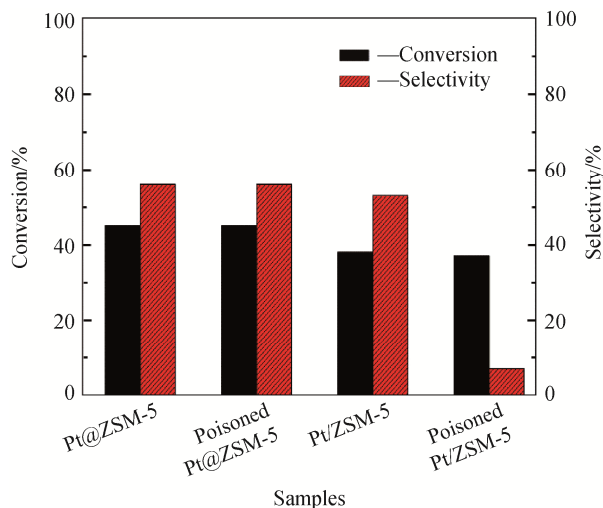
从而导致氢溢流效应^[29]减弱, 并不会使分子筛骨架结构发生坍塌。



(a) XRD patterns of Pt@ZSM-5



(b) XRD patterns of Pt/ZSM-5



(c) Effect of DBT poisoning

图 7 DBT 毒化前后的 Pt@ZSM-5 和 Pt/ZSM-5 的 XRD 谱以及 DBT 毒化对 Pt 系催化剂催化丙烷脱氢制丙烯性能的影响

Fig. 7 XRD patterns of Pt@ZSM-5 and Pt/ZSM-5 catalysts before and after DBT poisoning and effect of DBT poisoning on performance of Pt catalysts for propane dehydrogenation to propylene

相比于 Pt@ZSM-5, 抗 S 测试中的 Pt@ZSM-5 对丙烯的选择性几乎没有下降, 二者都为 56% 左右。而对于 Pt/ZSM-5 催化剂而言, 其丙烯的选择性为 53% 左右, Pt/ZSM-5 催化剂丙烯的选择性下降较为明显, 在相同反应条件下, 丙烯的选择性降低到 10% 左右。贵金属铂对含硫化合物的耐受程度一般为 50 mg/dm^3 (体积浓度)。对催化剂进行毒化处理, 含硫化合物的初始浓度不低于 320 mg/dm^3 (体积浓度)。正是由于封装限域的催化剂 Pt@ZSM-5 中 ZSM-5 的孔道相对于二苯并噻吩的分子直径较小, 使得催化剂具有一定的择型效应, 有效隔离了含硫化合物 (DBT) 和被封装限域的贵金属纳米颗粒, 使得毒化后的封装限域贵金属催化剂仍然具有较高的丙烷转化率, 同时表现出了较高的丙烯选择性。

3 结论

1) 封装结构可以限制金属 Pt 颗粒的尺寸, 提高金属的分散程度, 获得了较高的丙烷转化率和丙烯选择性。在最优反应条件下, 丙烷转化率为 48%, 同时丙烯的选择性为 57%。

2) Pt 纳米颗粒成功封装在 ZSM-5 沸石孔道的内部, 同时本研究设计的催化剂能有效抵抗含硫化合物二苯并噻吩 (DBT) 对贵金属的毒化作用, 在含 DBT 的反应体系中丙烷转化率和丙烯的选择性均未明显降低。

参考文献:

- [1] 杨莹, 宋杨, 范晓强, 等. 丙烷脱氢制丙烯催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2021, 29(3): 1–10.
YANG Ying, SONG Yang, FAN Xiaoqiang, et al. J Ind Catal (in Chinese), 2021, 29(3): 1–10.
- [2] 徐志康, 黄佳露, 王廷海, 等. 丙烷脱氢制丙烯催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 1893–1916.
XU Zhikang, HUANG Jialu, WANG Tinghai, et al. J Chem Progress (in Chinese), 2021, 40(4): 1893–1916.
- [3] BILOEN P, DAUTZENBERG, SACHTLER W M H. Catalytic dehydrogenation of propane to propylene over platinum and platinum-gold alloys[J]. J Catal, 1977, 50: 77–86.
- [4] SHAO H Q, et al. Improved catalytic performance of CrOx catalysts supported on foamed Sn-modified alumina for propane dehydrogenation[J]. Micropor Mesopor Mater, 2021, 311: 110684.
- [5] SATTLER J J H B, RUIZ-MARTINEZ J, SANTILLAN J E, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides[J]. Chem Rev, 2014, 114(20): 10613–53.
- [6] WANG Y J, ZHOU Y M, ZHOU S J, et al. Effect of morphological structure of PtSnNa/ZSM-5 on its catalytic performance in propane dehydrogenation[J]. China Pet Process Pe, 2020, 22(1): 87–97.
- [7] ZHANG Y, ZHOU Y, QIU A, et al. Propane dehydrogenation on PtSn/ZSM-5 catalyst: Effect of tin as a promoter[J]. Catal Commun, 2006, 7(11): 860–866.
- [8] DEROUANE E G, ANDRE J. M, LUCAS A A. A simple van der Waals model for molecule-curved surface interactions in molecular-sized microporous solids[J]. Chem Phys Lett, 1987, 137(4): 336–340.
- [9] DEROUANE E G, ANDRE J M, LUCAS A A. Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves[J]. J Catal, 1988, 110(1): 58–73.
- [10] ZHU J, YU J H, et al. Ultrafast encapsulation of metal nanoclusters into MFI zeolite in the course of its crystallization: Catalytic application for propane dehydrogenation[J]. Angew Makromol Chem, 2020, 132(44): 19837–19842.
- [11] GU J, WU Y, JIN Y, et al. Hydrothermal incorporation of Ce(La) ions into the framework of ZSM-5 by a multiple pH-adjusting co-hydrolysis[J]. J Porous Mater, 2013, 20(1): 7–13.
- [12] 徐国皓, 徐华胜, 余金鹏, 等. 多级孔 HZSM-5 分子筛的制备及其催化丙烷脱氢反应性能[J]. 精细化工, 2019, 36(5): 892–897, 912.
XU Guohao, XU Huasheng, YU Jinpeng, et al. J Fine Chem (in Chinese), 2019, 36(5): 892–897, 912.
- [13] 赵丹, 袁美华, 张耀远, 等. Cr 掺杂 ZSM-5 双功能催化剂的制备及其催化裂解正丁烷[J]. 化工学报, 2016, 67(8): 3400–3407.
ZHAO Dan, YUAN Meihua, ZHANG Yaoyuan, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2016, 67(8): 3400–3407.
- [14] SATTLER J J H B, RUIZ-MARTINEZ J, SANTILLAN J E, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides[J]. Chem Rev, 2014, 114(20): 10613–53.
- [15] 鲍艳, 马建中. 甲基丙烯酸-丙烯醛共聚物/蒙脱土纳米复合材料的合成与性能(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(9): 1205–1209.
BAO Yan, MA Jianzhong. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(9): 1205–1209.
- [16] WEN C, et al. MOF-derived carbon-containing Fe doped porous CoP nanosheets towards hydrogen evolution reaction and hydrodesulfurization[J]. Int J Hydrogen Energy, 2021, 46(67): 33420–33428.
- [17] 蔡金鹏, 王非, 胡建恒, 等. NiMoS/ZSM-5-MCM-41 催化剂的制备及其加氢脱硫性能[J]. 精细化工, 2017, 34(8): 887–892.
CAI Jinpeng, WANG Fei, HU Jianheng, et al. J Fine Chem (in Chinese), 2017, 34(8): 887–892.
- [18] WANG Y S, et al. Enhanced performances of bimetallic Ga-Pt nanoclusters confined within silicalite-1 zeolite in propane dehydrogenation[J]. J Colloid Interf Sci, 2021, 593: 304–314.
- [19] 方向晨, 杜艳泽, 张通. 沸石分子筛催化剂的“限域”效应 [J]. 中国科学: 化学, 2021, 51(2): 87–96.
FANG Xiangchen, DU Yanze, ZHANG Tong. J Sci Sin(Chim) (in Chinese), 2021, 51(2): 87–96.
- [20] 薛丽君, 张迪, 魏杰, 等. 催化剂的孔道限域效应[J]. 化学进展, 2016, 28(4): 450–458.
XUE Lijun, ZHANG Di, WEI Jie, et al. J Progr Chem (in Chinese), 2016, 28(4): 450–458.

- [21] 卫延安, 蔡春, 吕春绪. 催化剂预中毒在合成邻苯基苯酚中的应用[J]. 精细化工, 2003(8): 466–468.
WEI Yanan, CAI Chun, LV Chunxu. J Fine Chem (in Chinese), 2003, (8): 466–468.
- [22] 朱玉琴, 管雅倩. ZSM-5 分子筛水热合成条件的实验研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2020, 35(4): 102–107, 113.
ZHU Yuqin, GUAN Yaqian. J Xi'an Petroleum Univ (in Chinese), 2020, 35(4): 102–107, 113.
- [23] 张一卫, 周钰明, 邱安定, 等. Na 对 PtSn/ZSM-5 催化丙烷脱氢反应性能的影响[J]. 物理化学学报, 2006(6): 672–678.
ZHANG Yiwei, ZHOU Yuming, QIU Anding, et al. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2006, 22(6): 672–678.
- [24] RODRIGUEZ N M, et al. XPS, EM, and catalytic studies of the accumulation of carbon on Pt black[J]. J Catal, 2001, 197(2): 365–377.
- [25] OWENS W T, RODRIGUEZ N M, BAKER R T K. Carbon filament growth on platinum catalysts[J]. J Phys Chem, 1992, 96(12): 5048–5053.
- [26] LARSSON M, HULTÉN M, BLEKKAN E A, et al. The effect of reaction conditions and time on stream on the coke formed during propane dehydrogenation[J]. J Catal, 1996, 164(1): 44–53.
- [27] AIRAKSINEN S M K, BAÑARES M A, KRAUSE A O I. In situ characterisation of carbon-containing species formed on chromia/alumina during propane dehydrogenation[J]. J Catal, 2005, 230(2): 507–513.
- [28] 郭春垒, 方向晨, 贾立明, 等. 分子筛重整催化剂 Pt/HZSM-5 积炭失活研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(4): 25–29.
GUO Chunlei, FANG Xiangchen, JIA Liming, et al. J Petrol Process Petrochem (in Chinese), 2012, 43(4): 25–29.
- [29] 王甫村, 孙发民, 谢方明, 等. 氢溢流效应与加氢改质催化剂性能的关联性研究[J]. 工业催化, 2016, 24(3): 62–64.
WANG Fucun, SUN Famin, XIE Fangming, et al. J Ind Catal (in Chinese), 2016, 24(3): 62–64.