

丙烷脱氢制丙烯中铂基催化剂研究进展

谢继阳, 王红琴, 安霓虹, 戴云生, 唐春, 钱颖*

(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 贵研工业催化剂(云南)有限公司, 昆明 650106)

摘要: 在丙烷脱氢制丙烯反应中, 铂基催化剂具有高活性、选择性、稳定性等优点, 在工业生产丙烯中广泛运用。对丙烷脱氢制丙烯中铂基催化剂研究进展进行了综述, 介绍了铂基催化剂催化丙烷脱氢的反应机理和热力学特征, 评述了载体调变、助剂选择以及制备方法对催化性能影响的相关研究, 介绍了催化剂失活的机理。提出寻找可提高选择性的助剂、选择可锚定活性位点的载体以及研究催化机理的方向。

关键词: 丙烷脱氢; 铂基催化剂; 制备; 机理; 载体; 助剂

中图分类号: TQ426.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2020)01-0070-07

Research Progress in Pt-based Catalysts for Propane Dehydrogenation to Propylene

XIE Ji-yang, WANG Hong-qin, AN Ni-hong, DAi Yun-sheng, TANG Chun, QIAN Ying*

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Sino-Platinum Catalyst (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Due to the high activity, selectivity and stability of platinum based catalysts in the dehydrogenation of propane to propylene, they are widely used in the industrial production of propylene. The reaction mechanism and thermodynamic characteristics of platinum based catalysts for propane dehydrogenation, effects of support modification, selection of promoters and preparation methods on catalytic performance, the mechanism of catalyst deactivation were reviewed. The research directions for searching promoters that can improve selectivity, choosing carriers that can anchor active sites and studying catalytic mechanisms were proposed.

Key words: propane dehydrogenation; Pt catalyst; preparation; mechanism; support; assistant

丙烯是生产聚丙烯、环氧丙烷、丙烯腈等多种重要化学品的基础原料, 其主要来源是石脑油蒸汽裂解和炼厂重油催化裂化等传统工艺。随着丙烯下游衍生物需求的迅猛增长, 丙烯需求量逐年递增, 产能增速加快, 传统工艺生产的丙烯已经难以满足市场需求, 因此寻求新型丙烯生产技术成为了厂家增产丙烯的迫切需求^[1-4]。由于丙烷脱氢(PDH)具有进料单一(丙烷)、产品单一(丙烯)和原料来源广、价格便宜等优势, 逐渐成为了增产丙烯最具前景和竞争力的新型工艺^[5-6]。然而, 丙烷脱氢是一个吸热反

应, 需要在较高的反应温度下才能获得合适的丙烯收率, 但高温容易发生烃类热裂解、聚合等副反应, 催化剂会因积炭等原因快速失活^[7-8]。因此开发适应丙烷脱氢工艺的高效催化剂是需要首先解决的关键技术。

多年来, 人们一直致力于高性能丙烷脱氢催化剂的开发。铬基催化剂因高的烷烃转化率和烯烃选择性得到工业化应用, 但铬基催化剂在高温下极易形成积炭从而迅速失活, 需要频繁再生, 操作成本高。此外铬基催化剂具有毒性, 其应用受到一定制

收稿日期: 2019-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(21763014)、云南省稀贵金属材料基因工程(一期)(2018ZE017)

第一作者: 谢继阳, 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 负载型贵金属催化剂研发及应用。E-mail: 787423562@qq.com

*通讯作者: 钱颖, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 低碳烷烃脱氢催化剂研发及应用。E-mail: 157347361@qq.com

约^[9-10]。相对而言，铂基催化剂虽然价格昂贵，但是具有更加稳定的烷烃转化率和烯烃选择性，积炭速率远低于铬基催化剂，其使用不会对环境造成影响^[11-14]，因此铂基催化剂的应用明显超过了铬基催化剂。

实际应用中，因为铂基催化剂积炭等原因，丙烷转化率和丙烯选择性会逐渐下降。一般 5~7 天后催化剂需再生，影响了生产效率。为了提高铂基催化剂性能，科技人员进行了大量研究，主要集中在两个方面：一是添加助剂元素，利用助剂和铂金属表面形成杂原子键改变铂的电子环境、电子结构，以及铂的电子和几何形态，从而改善催化剂选择性，提高稳定性^[15-17]；二是选择不同的载体(Al_2O_3 、 SiO_2 、ZSM-5、SAPO-34 等)^[18-20]，优化金属-载体间相互作用，提高催化剂选择性和稳定性。

本文对铂基催化剂在丙烷脱氢反应中的反应机理、热力学特征及研究现状，以及催化剂制备方法、载体、助剂对催化剂性能的影响等进行综述。

1 反应机理和热力学特征

1.1 反应机理

丙烷脱氢反应机理的论述较多，有的认为脱氢先发生在 α -C 上，有的认为脱氢先发生在 β -C 上，以及 α -C 和 β -C 两者同时发生脱氢。目前虽然还没有明确的结论，但 α -C 和 β -C 两者同时发生的观点被广泛接受。Hauser 等^[21]采用密度泛函理论(DFT)计算了铂基催化剂丙烷脱氢反应路径(如图 1 所示)，选择具有代表性的四原子排列的四面体结构 Pt_4 (此结构最稳定)分别对吸附和脱氢步骤进行了计算。

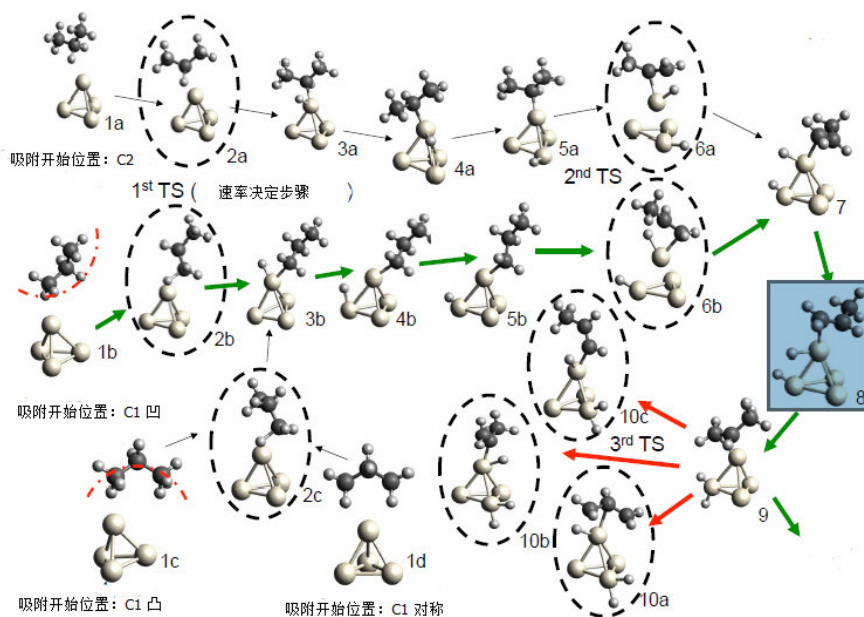


图 1 丙烷在 Pt_4 上脱氢的反应途径^[21]

Fig.1 Reaction pathway of propane dehydrogenation on Pt_4

在吸附过程中，丙烷的吸附类型包括吸附在 α -C 上形成 C2-H-Pt(图 1-1a)或者吸附在 β -C 上形成 C1-H-Pt 两种吸附类型。当丙烷以 C1-H-Pt 类型吸附在 Pt_4 上时，其吸附形态有 3 种：凹向弯曲(图 1-1c)、凸向弯曲(图 1-1b)或以 C2 高度对称的 V 形吸附(图 1-1d)。丙烷在完成吸附之后，随即进行第一步脱氢得到一个中间产物，其中剩余的烷基和 H 原子附着在相同的边角位上(图 1-3a 或图 1-3b)。以往的研究主要集中在一种反应机理上，即 C-H 键在 C2 原子(图 1-2a)处断裂，然后 C1 再进行脱氢(图 1-6a)其 ΔG 为 6.75 kcal/mol。然而，还可能存在另

一种路径，当 C-H 键在 C1 处断裂发生在 C2 之前时(丙烷分子以“凸”“凹”吸附)，速率确定步的能垒较低为 6.66 kcal/mol(如表 1 所列)。在氢原子迁移到另一个角之后，发生第二次脱氢，如果第一次脱氢发生在 C1 上，第二次则在 C2，反之亦然。2 种脱氢路径在第二次脱氢后形成相同的过渡态。然后进行氢原子转移(图 1-7、图 1-8)，2 个氢原子吸附在同一个边角位上使得过渡态的能量最低(图 1-9)。在此步骤之后，反应路径分叉，通过第 3 个 C-H 裂解步骤进行丙烯解吸或进一步脱氢(图 1-10a、图 1-10b 或图 1-10c)。从表 1 可以看出，在更高的温度

表 1 丙烷在 Pt₄ 上脱氢的电势能(ΔE)和吉布斯能(ΔG)Tab.1 Potential energy (ΔE) and Gibbs energy (ΔG) of dehydrogenation of propane on Pt₄

Reaction step	Label	$\Delta E/$ (kcal/mol)	$\Delta G/$ (kcal/mol)
propane adsorption at C2	1a	-12.22	13.04
1 st C-H cleavage (TS)	2a	-4.59	17.54
intermediate	3a	-19.51	4.25
H migration (TS)	4a	-10.44	11.65
intermediate	5a	-18.43	3.04
2 nd C-H cleavage at C1 (TS)	6a	-16.43	6.75
propane adsorption at C1, convex	1b	-12.68	8.26
1 st C-H cleavage (TS)	2b	-5.61	16.14
intermediate	3b	-19.56	3.87
H migration (TS)	4b	-9.32	14.09
intermediate	5b	-18.11	3.86
2 nd C-H cleavage at C2 (TS)	6b	-16.07	6.66
2 nd C-H cleavage at C1 (TS)		1.49	22.11
propane adsorption at C1, concave	1c	-12.02	9.19
1 st C-H cleavage (TS)	2c	-5.31	17.05
propane adsorption, symmetric	1d	-12.31	8.65
intermediate	7	-26.2	-3.63
H migration (TS)	8	-22.75	-0.72
intermediate	9	-37.88	-13.5
3 rd C-H cleavage at C3 (TS)	10a	-15.73	3.49
3 rd C-H cleavage at C2 (TS)	10b	-7.81	8.89
3 rd C-H cleavage at C1 (TS)	10c	-8.71	10.67
hydrogen desorption from Pt ₄ -C ₃ H ₆		-8.98	-8.69
propene desorption from Pt ₄ -H-H		3.27	-2.63
hydrogen and propene desorption		35.76	8.86
C-C breaking in Pt ₄ -C ₃ H ₈		17.36	41.33
C-C breaking in H-Pt ₄ -CH ₃ -CH-CH ₃		20.37	41.4
C-C breaking in H-Pt ₄ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₂		13.53	36.1
C=C breaking in H-H-Pt ₄ -C ₃ H ₆		34.36	49.49

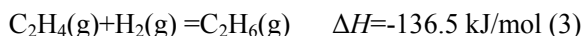
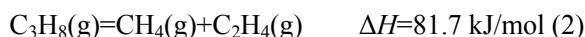
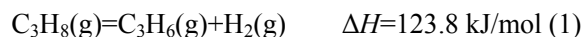
下, 丙烯的解吸能(-13.51 kcal/mol)比进一步脱氢的能量低(3.49、8.89、0.67 kcal/mol), 这就解释了产物烯烃的高选择性。

Yang 等^[22]以 Pt(111)面为计算中心, 通过计算发现丙烷脱氢制丙烯分为 2 个步骤: (i)快速失活阶段和(ii)稳态阶段。丙烷中的 C-H 键初始活化发生在 1-丙基和 2-丙基的甲基和亚甲基上。步骤(i)中, 在 Pt(111)上, 通过拉伸与铂原子桥式相连的 C-H 键发

生氢原子脱离, 其余的 1-丙基位于最稳定的顶部位置。与丙烷分子中的 C-H 键长度相比, 过渡状态下的活性 C-H 键(TS)被拉伸(TS 分子中为 0.150 nm, 丙烷分子中为 0.110 nm)。丙烷中甲基和亚甲基 C-H 键初始活化能分别为 0.69 eV 和 0.70 eV, 两者活化能仅差 0.01 eV, 说明对 1-丙基和 2-丙基的甲基和亚甲基上的 C-H 键活化没有太大差别。同样, 过渡态的构型类似于丙烯的吸附构型, 2 种活化能接近且低于 0.75 eV, 说明 1-丙基和 2-丙基脱氢都有利于丙烯的产生。在步骤(ii)中, 通过活化过渡态的 C-H 键使氢原子脱离生成丙烯, 其中过渡态中 1-丙基和 2-丙基上的 C-H 键活化能分别为 0.34 eV 和 0.33 eV, 两者的能垒没有太大差别, 这表明丙烷脱氢制丙烯存在着 2 种反应路径, 与 Hauser 等^[21]的计算结果相似。

1.2 热力学特征

从化学角度来看, 丙烷脱氢是一步反应, 通过轻质烷烃可以直接转化为相应的烯烃和氢气。



由式(1)和(2)可知^[23], 丙烷脱氢主反应是强吸热且分子数增大的反应, 从热力学角度分析, 若使该反应向脱氢反应方向移动, 必须升高温度和降低压力。烷烃和烯烃的 C-H 键活性比 C-C 键活性大, 虽然升高温度有利于反应正向进行, 但是也有利于 C-C 键的裂解, 使催化剂表面形成积炭, 影响催化剂稳定性。另一个复杂的因素是, 烯烃比相应的烷烃活性高, 可导致发生不必要的副反应, 可能发生的副反应主要有 3 种: 加氢裂解、直接裂解和异构化。在氢解中, 氢加到烷烃的 C-C 键中形成 2 个更小的烷烃, 该过程主要由铂位点催化。直接裂解同样形成 2 个更小的碳氢化合物, 在这个反应中, 不需要氢, 通过生成自由基中间体进行反应, 自由基中间体重排形成一个烷烃和烯烃。由此可见, 温度过高会导致丙烷裂解等副反应, 降低丙烯选择性, 使催化剂表面生成更多积炭, 进而加速催化剂失活。因此, 针对丙烷脱氢反应热力学特点, 设计出使反应停留在丙烷脱氢生成丙烯, 而不进行裂解、异构化等副反应的高选择性铂催化剂是当前研究的重点。此外设计的铂催化剂还具有较强的抗积碳能力, 这样才能保证催化活性位不被积碳覆盖, 从而保持活性和稳定性。

2 催化性能的影响因素

2.1 载体

载体在调节活性金属相的几何结构和电子结构方面起着至关重要的作用。 Al_2O_3 载体具有发达的孔隙结构、适宜的表面性质，而且结构和形貌容易通过制备方法来调控，因此被广泛用作脱氢催化剂的载体。 Al_2O_3 载体具有多种晶型，脱氢催化剂最常用的是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。研究发现， MgAl-LDH 、 CeO_2 、 TiAl_2O_3 、 SiO_2 、SAB-15、ZSM-5、 MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 等载体负载的铂基催化剂在丙烷脱氢反应中同样具有优异性能。

Zhang 等^[24]通过水热法合成 $\text{MgAl-LDHs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体，然后采用共浸渍制备了 $\text{PtSn-MgAl-LDHs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。具体步骤是：首先将 Al_2O_3 纤维浸渍在含 MgSO_4 的尿素溶液中， 120°C 热解 10 h，洗涤干燥后得到 $\text{MgAl-LDHs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体，然后将 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液等体积浸渍在载体上，烘干、煅烧得到 $\text{PtSn-MgAl-LDHs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)表征发现， $\text{MgAl-LDHs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体的形貌为片状，金属粒子均匀分布在片状载体上。 MgAl-LDH 纳米片不仅能修饰催化剂比表面和改变 Al_2O_3 纤维结构，还能阻止铂金属粒子的移动且增加与反应分子的接触面，保证催化剂的活性和稳定性。通过能谱(EDS)表征发现，铂、锡已形成合金粒子且均匀分散在纳米片上，粒径约为 2 nm。反应 112 h 后，丙烷转化率仍保持在 22%，丙烯选择性高达 99%。而且发现，水热合成时尿素溶液 $\text{pH}=8.5$ 时，催化剂活性和稳定性最佳。

Xiong 等^[25]报道了 $\text{Pt-Sn}/\text{CeO}_2$ 催化剂用于丙烷脱氢反应。首先将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 煅烧制成 CeO_2 载体，然后浸渍 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到载体上，经煅烧得到 Sn-CeO_2 ，最后再浸渍 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， 800°C 煅烧 10 h 得到 $\text{Pt-Sn}/\text{CeO}_2$ 催化剂。高角度暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)表征发现， Pt-Sn 合金粒子以亚纳米的形式分散在载体上，粒径约为 0.6 nm。催化剂经三次再生依然保持着初始的催化活性。进一步表征发现，在丙烷脱氢反应前，Pt 与 SnO_2 会自组装形成 PtSn_3 合金粒子，反应后 PtSn_3 合金粒子在 CeO_2 载体上的原子捕获位置上，在温和的氧化条件下就使铂原子的完全分散，实现再生。这样的循环使 $\text{Pt-Sn}/\text{CeO}_2$ 催化剂在反应前后电子价态几乎不

变，是催化剂保持活性稳定的重要原因。

Fan 等^[26]利用三嵌段共聚物(P123)制备分子筛 SAB-15 载体，然后将 SnCl_2 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 H_2PtCl_6 配成溶液共同浸渍 SAB-15 载体，通过调整 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的量制备了一系列 $\text{PtSnAl}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂。其中 $\text{PtSnAl}_{0.2}/\text{SBA-15}$ 催化剂在丙烷脱氢反应中表现出十分优异的脱氢活性，丙烷转化率 55.9%，丙烯选择性 98.5%。通过光电子能谱(XPS)、高倍透射电镜(HRTEM)等表征发现，铝嵌入到 SAB-15 载体中且与活性中心发生了相互作用，铝的加入增强了锡与载体的相互作用，抑制反应过程中锡的还原，从而提高了丙烷的转化率和催化剂稳定性。

2.2 助剂

通常在铂基脱氢催化剂中加入第二种金属组分，与活性金属形成合金，提高丙烷转化率和丙烯选择性。目前，有更多的金属被用作形成合金的促进剂，通过与铂形成合金，在丙烷脱氢反应中抑制丙烯吸附，减少副反应，控制结焦量，从而改善催化剂活性和选择性。最常用的金属助剂有锡(Sn)、镓(Ga)、锌(Zn)、铜(Cu)、铈(Ce)和镧(La)等。通常认为助剂提高丙烯选择性是因为电子效应，在合金催化剂中，助剂将电子转移到铂上，使其表面带有负电荷从而提高丙烯选择性。此外助剂还可以抑制积炭的沉积，延缓催化剂失活速率。

Zhu 等^[27]通过分步浸渍法制备了 $\text{Pt}/\text{Mg}(\text{Sn})(\text{Al})\text{O}@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 层状材料催化剂。首先将 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 尿素水溶液和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高压釜中 120°C 老化 24 h，制备 $\text{MgAl-LDH}@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体。然后再将 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 溶液等体积浸渍在载体上， 600°C 下煅烧 2.5 h。通过 HAADF-STEM 表征，发现载体表面上的金属颗粒仅有 1.1 nm，且均匀分散在载体表面，没有发现团聚现象。穆斯堡尔谱(Mössbauer)表征发现， $\text{Sn}^{\text{IV/II}}$ 离子嵌入到 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 中形成 $\text{Sn-O-M}(\text{M}=\text{Mg}$ 或 $\text{Al})$ 键，通过与铂相互作用使铂在高温下也能稳定而不发生烧结，同时 $\text{Sn}^{\text{IV/II}}$ 将电子转移到铂粒子表面，带负电荷的铂排斥丙烯的 π 键，从而提高丙烯选择性。该催化剂用于丙烷脱氢， 550°C 时丙烯选择性大于 99%，反应 4 h 后，丙烷转化率仍保持最初值而无下降趋势(初始转化率 29%)。即使在 600°C 较苛刻条件下，丙烯选择性仍大于 98%，初始转化率提高到 48%，透射电镜(TEM)表征发现，长周期运行后催化剂上的金属颗粒大小与新鲜催化剂一样，金属粒子并没有发生烧结。

Han 等^[28]通过顺序浸渍法, 先将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液等体积浸渍到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 然后再采用 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液进行浸渍, 煅烧后制得 Pt-Cu/ Al_2O_3 催化剂。用于丙烷脱氢反应时, 连续运转 260 min 后, 丙烷转化率依然维持在 42%, 丙烯选择性 90.8%, 且具有很强的抗积炭能力, 综合性能优于 Pt/ Al_2O_3 催化剂。TEM 表征发现, 铂与铜相互作用形成了合金, 且以 PtCu(111)面形式存在。原位一氧化碳红外(CO-IR)表征发现, 铜改变了铂表面的电子结构, 减弱了对丙烯分子的吸附, 从而提升丙烯选择性。Han 等认为, 由于铜在铂上的沉积, 提高了 C-C 和 C-H 键断裂的能垒, 因此 C-C 和 C-H 键断裂受到了动态阻碍, PtCu 合金化使铂的电子密度增大, 会削弱铂与丙烷/丙烯分子间的电子相互作用, 导致 C-C 键断裂的能量屏障增大, 使得丙烯的选择性得到提高。

Wang 等^[29]通过顺序浸渍法制备了 PtGa/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。首先将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的混合水溶液等体积浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 煅烧后再浸渍 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 高温煅烧得到催化剂。在丙烷脱氢反应中, 运转 15 h 后, PtGa/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的丙烷转化率为 32.2%, 丙烯选择性为 99.6%, 远高于 Pt/ Al_2O_3 、Pt/CeAl 和 $\text{Pt}_3\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对比催化剂。X 射线衍射(XRD)表征发现, Ga^{3+} 离子嵌入到 CeO_2 主晶格结构中, Ga^{3+} 离子的掺杂提高了 CeO_2 还原性, 使催化剂具有更高的清除积炭能力, 有利于提高催化剂稳定性。Wang 等认为 PtGa 合金对催化性能的提升可归因于几何效应和电子效应, Ga^{3+} 的几何效应有助于减小铂颗粒尺寸或阻断低配位缺陷的活性位点, 从而抑制结构敏感性反应, 包括氢解反应和深度脱氢反应。电子效应则是通过向铂原子提供电子来降低烯烃和焦炭前体的解吸能, 阻碍烯烃在金属位点的吸附而降低氢解和结焦的可能。

Liu 等^[30]通过等体积浸渍法, 将 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液等体积共浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制备 0.1%Pt-ZnO/ Al_2O_3 催化剂, 600°C 进行丙烷脱氢反应时, 丙烷转化率为 35%, 丙烯选择性为 97%, 反应 4 h 后活性仅下降 15%, 与商业化的 0.5%Pt/ Al_2O_3 催化剂催化活性相同, 表明锌大大提升了催化剂的活性。通过 DFT 计算发现, Pt-ZnO/ Al_2O_3 催化剂具有很强的 Lewis 酸性位, 能使 C-H 更容易断裂并加速氢的解析从而生成丙烯和氢气。

2.3 制备方法

铂基脱氢催化剂的制备有浸渍法、胶体法、原

子层沉积法、热分解法等, 目前大多数研究采用的制备方法仍以浸渍法为主。与其他方法相比, 浸渍法工艺简单、操作方便、成本低, 但其缺点也很明显, 如无法控制金属粒子的形貌、几何结构等。

Shi 等^[31]报道了将前驱体 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙醇溶液中, 然后共浸渍在 Al_2O_3 片状载体上, 制成 PtSn/ Al_2O_3 催化剂。催化剂中 PtSn 合金粒子均匀分散在 Al_2O_3 片上, 晶粒大小约为 1.3 nm。在丙烷脱氢反应时, 催化剂具有良好的活性且选择性达到 99%, 稳定性远高于对比催化剂, 反应 24 h 后, 催化剂没有失活。表征发现, Al_2O_3 片上五配位的 Al^{3+} 极易分散和稳定 Pt-Sn 粒子, 使催化剂抗积炭和烧结能力增强。同时 Sn 粒子将表面电子转移到铂粒子上, 使其表面带有负电荷, 故对丙烯具有很高的选择性。

Searles 等^[32]报道了通过表面有机金属化学(SOMC)和热分解分子前体法制备 Pt-Ga 单位点催化剂。首先将 $\text{Ga}^{\text{III}}/\text{SiO}_2$ 的苯悬浮液加入到 $[\text{Pt}(\text{OSi}(\text{OtBu})_3)_2(\text{COD})]$ 澄清溶液中, 25°C 搅拌 12 h, 之后用苯洗涤并在高真空(10^{-5} mbar)下干燥, 得到的白色固体在 500°C 下氢气还原便制得 Pt-Ga/ Al_2O_3 催化剂。制备过程的实质是将铂前驱体 $\text{Pt}(\text{OSi}(\text{OtBu})_3)$ 通过 SOMC 的方法嫁接到含镓硅石单点表面上, 制备双金属 Pt-Ga 催化剂。通过高倍透射电镜(HRTEM)表征发现, 催化剂还原后, 形成了大小仅为 1 nm 的 Pt-Ga 合金纳米粒子, 该 Pt-Ga 合金催化剂在丙烷脱氢反应中表现出了高的丙烯产率(丙烷转化率 31.9%, 丙烯选择性 99%)和稳定性。催化剂高活性和高选择性可归因于 SOMC 在表面对活性金属有较大的结合力, 使其合金粒子在高温下依然保持稳定且不发生团聚。这是因为表面残留了强路易斯酸位点, 有助于纳米颗粒的成核和稳定。

Bunquin 等^[33]报道了通过原子层沉积技术(ALD)制备 Pt/ Al_2O_3 催化剂。以三甲基(甲基环戊二烯基)铂(IV)为前体, 200°C 下在 Al_2O_3 基底上进行铂沉积, 经过高温退火处理后, 在催化剂上进行 Al_2O_3 循环涂层(第二道涂层), 让催化剂经热处理后在高温反应条件下稳定存在而不塌陷, 催化剂上铂晶粒大小为 2.8 nm。在 200°C 丙烷脱氢时, 丙烯选择性达到 77%。

Kaylor 等^[34]报道了通过胶体法制备 PtSn/ Al_2O_3 催化。将前体 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于含有 NaOH 的乙二醇溶液中, 然后将 Al_2O_3 载体加入到溶液中, 在 463K 下回流 2 h, 将得到的固体洗涤、

干燥得到 PtSn/Al₂O₃ 催化剂。表征发现，催化剂上形成了单分散的合金颗粒，粒子大小为 3.1 nm。用于丙烷脱氢反应 24 h 后，催化剂失活速率仅为 30%，稳定性高于浸渍法制备的催化剂。

2.4 催化剂失活

铂基丙烷脱氢催化剂失活主要是由于铂颗粒的烧结和催化剂积炭 2 个原因。丙烷脱氢反应属于强吸热反应，根据热力学原理，高温、低压有利于反应，丙烷脱氢反应温度一般在 580~620℃。Fiedorow 等^[35]研究表明，反应温度低于 550℃ 时，铂晶粒表面存在一定量的 PtO₂，此时铂的分散程度和抗烧结能力都比较高。当温度高于 550℃ 时，铂纳米颗粒将迁移并聚集形成大颗粒，产生铂颗粒烧结现象，从而使催化剂失活。

催化剂积炭包括催化剂金属表面积炭和载体表面积炭，两者的差异在于前者积炭 H/C 高，后者 H/C 比低且对催化剂活性影响较低。金属表面的积炭主要是由含 sp² 杂化碳的多环芳烃组成的，积炭的迁移能力与金属和积炭相互作用的位置有关，强烈的相互作用导致弱流动性，反之亦然。具体来说，高电子密度的铂粒子在削弱 Pt-(C=C) 键方面起着重要作用。载体表面的积炭与金属位点和 π 键分子之间的相互作用有关。Vu 等^[13]通过程序升温解析实验发现，负载在 Al₂O₃ 上的 PtSn 合金粒子对 π 键分子有很强的解吸能力。通过密度泛函理论的实验测量和计算，发现 PtSn 合金对 π 键分子解吸焓最低且为负值，表明锡的 p 轨道当中有很多电子转移到了铂的 d 轨道。因此，PtSn 合金中铂与积炭前驱体之间的结合强度减弱，使积炭更容易从金属表面迁移到载体表面。这也表明积炭的迁移与金属位点和 π 键分子之间的相互作用有关。这与 Lieske 等^[36]人报道的“drain-off”效应(当 Sn 存在时，积炭前驱物更容易从活性部位移到附近载体上来保持铂活性位的清洁)一致。载体表面的积炭来源于丙烷在金属表面解离吸附，吸附丙基脱氢生成的炭前体迁移至载体，参与载体上的积炭形成，其过程如图 2 所示。

3 结语与展望

目前国内的丙烷脱氢铂基催化剂几乎被美国 UOP 公司垄断。然而丙烷脱氢制丙烯技术是解决丙烯需要持续增长的一条重要途径，具有广阔的市场前景。随着社会对环保越来越重视，铂系催化剂将会得到更多的使用。铂基催化剂丙烷脱氢活性较好，但在高温下，铂颗粒的团聚、丙烷的裂解、积炭的

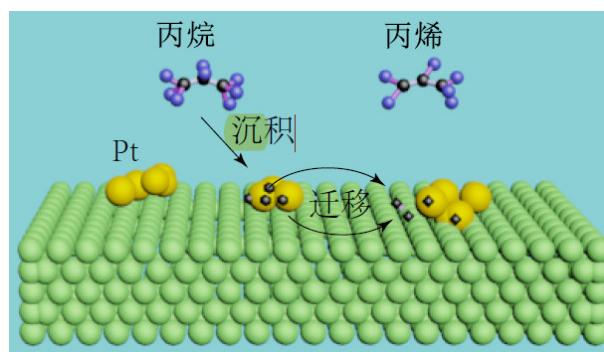


图 2 载体积炭形成机理

Fig.2 Carbon deposition mechanism of carrier

产生都会使催化活性中心数量减少直至失活。因此寻找适宜的助剂增加对丙烯的选择性及选择合适的载体锚定脱氢活性位方面还有很多的工作要做。此外铂基催化剂催化丙烷脱氢制丙烯还没有公认的机理，反应机理也有待进一步研究。

参考文献:

- [1] SHI Y, LI X R, RONG X, et al. Influence of support on the catalytic properties of Pt-Sn-K/θ-Al₂O₃ for propane dehydrogenation[J]. RSC advances, 2017, 7: 19841-19848.
- [2] ZANGENEH F T, TAEB A, GHOLIVAND K, et al. The effect of mixed HCl-KCl competitive adsorbate on Pt adsorption and catalytic properties of Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts in propane dehydrogenation[J]. Applied surface science, 2015, 357: 172-178.
- [3] LI Q, SUI Z J, ZHOU X G, et al. Kinetics of propane dehydrogenation over Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst[J]. Applied catalysis A: General, 2011, 398: 18-26.
- [4] KUMAR M S, CHEN D, WALMSLEY J C. Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size[J]. Catalysis communications, 2008, 9(5): 747-750.
- [5] SATTTLER J J H B, MARTINEZ J R, JIMENEZ E S, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides[J]. Chemical reviews, 2014, 114(20): 10613-10653.
- [6] SATTTLER J J H B, LUO L, BARTON D G, et al. Platinum-promoted Ga/Al₂O₃ as highly active, selective, and stable catalyst for the dehydrogenation of propane[J]. Angewandte chemie, 2014, 126: 9405-9410.
- [7] JUEZ A I, BEALE A M, MAAIJEN K, et al. A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the

- deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions[J]. *Journal of catalysis*, 2010, 276(2): 268-279.
- [8] JIANG F, ZENG L, LI S R, et al. Propane dehydrogenation over Pt/TiO₂-Al₂O₃ catalysts[J]. *ACS catalysis*, 2015, 5(1): 438-447.
- [9] PUURUNEN R L, WECKHUYSEN B M. Spectroscopic study on the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts[J]. *Journal of catalysis*, 2002, 210: 418-430.
- [10] KIM T H, GIM M Y, SONG J H, et al. Deactivation behavior of CrO_y/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts in the dehydrogenation of propane to propylene by lattice oxygen[J]. *Catalysis communications*, 2017, 97: 37-41.
- [11] YU C L, GE Q J, XU H Y, et al. Effects of Ce addition on the Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation to propylene[J]. *Applied catalysis A: General*, 2006, 315: 58-67.
- [12] VU B K, SONG M B, AHN I Y, et al. Location and structure of coke generated over Pt-Sn/Al₂O₃ in propane dehydrogenation[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2011, 17(1): 71-76.
- [13] VU B K, SONG M B, AHN I Y, et al. Pt-Sn alloy phases and coke mobility over Pt-Sn/Al₂O₃ and Pt-Sn/ZnAl₂O₄ catalysts for propane dehydrogenation[J]. *Applied catalysis A: General*, 2011, 400: 25-33.
- [14] YANG M L, ZHU J, ZHU Y A, et al. Tuning selectivity and stability in propane dehydrogenation by shaping Pt particles: A combined experimental and DFT study[J]. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 2014, 395: 329-336.
- [15] YANG M L, ZHU Y A, ZHOU X G, et al. First-principles calculations of propane dehydrogenation over PtSn catalysts[J]. *ACS catalysis*, 2012, 2(6): 1247-1258.
- [16] WU J, PENG Z M, 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]. *Journal of catalysis*, 2014, 311: 161-168.
- [17] LLORCA J, HOMS N, LEONA J, et al. Supported Pt-Sn catalysts highly selective for isobutane dehydrogenation: Preparation, characterization and catalytic behavior[J]. *Applied catalysis A: General*, 1999, 189: 77-86.
- [18] BECKER C, HAUBRICH J, WANDEL T K, et al. Adsorption of simple alkenes on Pt(111) and Pt-Sn surface alloys: Bond strength versus heat of adsorption[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2008, 112: 14693-14695.
- [19] QUERO S G, TSOUFIS T, RUDOLF P, et al. Kinetics of propane dehydrogenation over Pt-Sn/Al₂O₃[J]. *Catalysis science & technology*, 2013, 3: 962-971.
- [20] CORTRIGHT R D, LEVIN P E, DUMESIC J A. Kinetic studies of isobutane dehydrogenation and isobutene hydrogenation over Pt/Sn-Based catalysts[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2016, 52: 1633-1636.
- [21] HAUSER A W, HORN P R, HEAD-GORDON M, et al. A systematic study on Pt based, subnanometer-sized alloy cluster catalysts for alkane dehydrogenation: Effects of intermetallic interaction[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2010, 12: 1-13.
- [22] YANG M L, ZHU Y A, FAN C, et al. DFT study of propane dehydrogenation on Pt catalyst: Effects of step sites[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2011, 13: 3257-3267.
- [23] HO K S, CHYE J J E, CHIN S Y, et al. Characterization of industrial Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst and transient product formations during propane dehydrogenation[J]. *Bulletin of chemical reaction engineering & catalysis*, 2013, 8: 77-82.
- [24] ZHANG H X, ZHANG Y W, ZHOU Y M, et al. Morphology-controlled fabrication of biomorphic alumina-based hierarchical LDH compounds for propane dehydrogenation reaction[J]. *New journal of chemistry*, 2018, 42: 103-110.
- [25] XIONG H F, GOETZE J. Thermally stable and regenerable platinum-tin clusters for propane dehydrogenation prepared by atom trapping on ceria[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2017, 56: 1-7.
- [26] FAN X Q, LI J M, ZHAO Z, et al. Dehydrogenation of propane over PtSnAl/SBA-15 catalysts: Al addition effect and coke formation analysis[J]. *Catalysis science & technology*, 2015, 5: 339-350.
- [27] ZHU Y R, AN Z, SONG H Y, et al. Lattice-confined Sn(IV/II) stabilizing raft-like Pt clusters: high selectivity and durability in propane dehydrogenation[J]. *ACS catalysis*, 2017, 7: 6973-6978.
- [28] HAN Z P, LI S R, JIANG F, et al. Propane dehydrogenation over Pt-Cu bimetallic catalysts: the nature of coke deposition and the role of copper[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 10000-10008.