



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220173

## 低温还原法制备封装型 Pt@ZSM-5 催化剂 及其催化丙烷脱氢的性能

张潇瑞, 邓相洋, 姚 月  
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

**摘要:** 采用低温还原法辅助水热合成路线, 将铂纳米粒子包裹在 H-ZSM-5 型沸石腔体内部, 制备低温还原封装型 Pt@ZSM-5 催化剂. 通过 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、N<sub>2</sub> 吸附脱附、氨气程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 等对所制备的催化剂进行表征分析, 并在丙烷脱氢制丙烯反应中对此催化剂进行考察. 结果发现: 低温条件下制备的封装型 Pt 系催化剂与常温条件下制备的贵金属负载型催化剂相比, 丙烷初始转化率从 55% 提高到 65%, 丙烯初始选择性从 43% 提高到 53%, 并且具有更加明显的抗积炭效果.

**关键词:** 丙烷; 丙烯; 丙烷脱氢; 沸石

中图分类号: TQ426.81; O643.38 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2023)01-0023-08

## Low Temperature Reduced Preparation of Encapsulated Type Pt@ZSM-5 Catalyst and Its Performance of Catalytic Dehydrogenation of Propane

ZHANG Xiaorui, DENG Xiangyang, YAO Yue

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

**Abstract:** Using low temperature reduction assisted hydrothermal synthesis route, platinum nanoparticles were encapsulated in the cavity of H-ZSM-5 zeolite to prepare low temperature reduction encapsulated type Pt@ZSM-5 catalyst. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, N<sub>2</sub> adsorption and desorption, ammonia temperature-programmed desorption, and investigated in the dehydrogenation of propane to propylene. It was found that compared with the noble metal supported catalyst prepared under normal temperature, the initial conversion of propane increased from 55% to 65%, and the initial selectivity of propylene increased from 43% to 53% for the encapsulated Pt catalyst prepared under low temperature, and had more obvious coking resistance effect.

**Key words:** propane; propylene; propane dehydrogenation; zeolite

在丙烷直接脱氢制备丙烯 (PDH) 的工艺中, 较为成熟的是 Catofin 工艺和 Oleflex 工艺, 这两种工艺分别使用的是 Cr 系催化剂和 Pt 系催化剂. 与 Cr 系催化剂<sup>[1]</sup>相比, Pt 系催化剂<sup>[2]</sup>的催化脱氢活性更高, 稳定性更好, 且对环境更加友好<sup>[3]</sup>.

Oleflex 工艺<sup>[4]</sup>中 Pt 系催化剂的丙烷直接脱氢反应机理一般被认为是: 丙烷先被吸附在催化剂表面, 在贵金属 Pt 的作用下使其伯碳原子上的  $\alpha$ -H 发生断

裂生成 H<sub>2</sub>, 再经过  $\beta$ -H 离解使丙烯分子从活性位 Pt 上脱附. 值得注意的是, 在现有工业化体系中, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化丙烷直接脱氢生成丙烯的同时还伴有丙烷裂解等副反应, 小分子烃类极易在催化剂表面形成积炭, 易造成催化活性下降.

ZSM-5 型沸石是丙烷直接脱氢反应中 Pt 系催化剂最有实际应用前景的载体之一<sup>[5-8]</sup>, 它具有三维孔道结构特殊、酸性可调节、比表面积较高等优点. 但

收稿日期: 2022-07-09; 修回日期: 2022-09-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21902118)

作者简介: 张潇瑞 (1998—), 女, 河南三门峡人, 硕士研究生; 通信作者: 姚 月, 副教授, yueyao@tust.edu.cn

是,在贵金属负载的 ZSM-5 型沸石体系中,催化剂表面的积炭问题没有被完全避免或消除.如 Zhang 等<sup>[9]</sup>采用浸渍法,将粉末 H-ZSM-5 沸石加入氯铂酸溶液中,通过浸渍法制备了 Pt/ZSM-5 催化剂.虽然这种催化剂一开始反应活性比较高,但此种方法制备得到的催化剂的表面积炭明显,积炭使得催化剂会很快失活<sup>[10-11]</sup>;引入金属助催化剂(Sn、Na 等)<sup>[12-13]</sup>,尝试以包含 ZSM-5 型沸石的复合载体替代单一 ZSM-5 型沸石载体以及纳米化 ZSM-5 型沸石载体都起到了一定的抗积炭作用.纳米化 ZSM-5 型沸石载体由于孔道短,在丙烷脱氢反应中反应物和产物容易“快进快出”,能有效避免它们深度裂化,进而避免积炭.

目前,用 ZSM-5 型沸石封装金属 Pt 纳米颗粒的方法在丙烷脱氢催化剂的制备中应用较多<sup>[14-15]</sup>,该方法提高了金属 Pt 的分散度,增强了催化剂的稳定性和催化选择性. Zhu 等<sup>[16]</sup>将金属 Pt 纳米团簇快速封装到传统的 MFI 结构分子筛中,提高了催化剂在丙烷脱氢反应中的寿命; Aelst 等<sup>[17]</sup>报道了在 ZSM-5 型沸石晶体内固定 Pt 纳米团簇的方法; Gu 等<sup>[18]</sup>采用干凝胶沸石结晶法并且经过多次预处理,在 ZSM-5 型沸石中成功固定了 Pt 纳米粒子.该方法也获得了较高催化活性的 PDH 催化剂<sup>[19]</sup>.制备封装型贵金属负载的催化剂难度较大,被封装的贵金属颗粒通常均匀性差,催化剂的催化效果还有待提升.

最近,研究者提出一种在低温条件下进行贵金属还原而后进行负载的方法.该方法可以很好地促进贵金属的分散,在光催化固氮反应的催化剂中,金属 Ag 纳米颗粒的分散效果得到显著提升<sup>[20]</sup>.将贵金属在低温条件下进行还原,使其充分分散,再封装进纳米 MFI 结构分子筛的腔体中,将有可能进一步提升所得催化剂催化丙烷脱氢的反应性能,减少积炭.

本文采用低温还原法辅助水热合成制备 Pt 封装在具有二级结构的纳米 MFI 结构分子筛腔体内的催化剂,研究这些催化剂的晶体结构、表面形貌、孔结构和表面酸性等,并将其应用到丙烷脱氢制丙烯的反应中.将常温条件下制备的 Pt/ZSM-5、Pt@ZSM-5 催化剂与低温条件下制得的 Pt/ZSM-5(D)、Pt@ZSM-5(D) 催化剂进行反应效果对比.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS,  $C_8H_{20}O_4Si$ )、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸铝 [ $Al_2(SO_4)_3$ ]、硼氢化钠 ( $NaBH_4$ )、

氯化铵 ( $NH_4Cl$ )、四丙基溴化铵 (TPABr)、氯铂酸六水合物 ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )、浓  $H_2SO_4$ , 分析纯,天津市江天化工技术有限公司.实验所用去离子水为实验室自制.

TDA-8002 型电力恒温水浴锅,河南省予华仪器有限公司; DGG-101-IBS 型电热恒温鼓风干燥箱,天津市天宇实验仪器有限公司; RCT basic 型电动磁力搅拌器,天津科诺仪器设备有限公司; D8-Focus 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司; SU-1510 型扫描电子显微镜,日立高新技术公司; FEI-TF30 型透射电子显微镜,美国 FEI 公司; autosorb iQ 型物理吸附分析仪、Chembet Pulsar 型化学程序升温脱附仪,美国康塔仪器公司; AutoChem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪,美国麦克仪器公司; SDT-Q600 型差示综合热分析仪,美国 TA 仪器公司.

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 Pt@ZSM-5(D)

将 TEOS 在酸性介质中进行水解,用浓  $H_2SO_4$  将 TEOS 溶液的 pH 调节为 1,室温下置于磁力搅拌器上搅拌 20 h;按凝胶中  $n(SiO_2) : n(Al_2O_3) : n(TPABr) : n(H_2O) = 1 : 0.025 : 0.1 : 40$  的比例加入结构导向剂 TPABr 和  $Al_2(SO_4)_3$ ,充分搅拌后加入 NaOH 溶液调节 pH 为 10,老化 24 h,备用.

将硼氢化钠溶于乙醇溶液(乙醇与水的体积比为 9 : 1)中,在  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  的低温恒温反应浴中搅拌 30 min,逐滴加入 1 mL 10 g/L 的氯铂酸溶液,在该温度下充分还原后,置于磁力搅拌器上搅拌 2 h.将上述溶液迅速与之前配制的凝胶混合,装入高压釜,放入  $180\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中晶化 72 h,然后洗涤、抽滤,在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥后置于马弗炉中,  $550\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 3 h,得到钠型前驱体;在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  的水浴锅中与 1 mol/L 的氯化铵溶液进行 4 次氢离子交换,每 2 h 交换 1 次,然后经洗涤、过滤、干燥后在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  马弗炉中焙烧 3 h,得到 Pt@ZSM-5(D) 催化剂.

#### 1.2.2 Pt@ZSM-5

在常温下制备封装型催化剂 Pt@ZSM-5.用过量硼氢化钠固体还原 1 mL 10 g/L 的氯铂酸溶液,得到铂颗粒,迅速与之前配制的凝胶混合,装入高压釜进行晶化,洗涤、干燥、焙烧并进行氢离子交换后,得到 Pt@ZSM-5 催化剂.

#### 1.2.3 Pt/ZSM-5(D)

按照与制备 Pt@ZSM-5(D) 催化剂相似的方法,  $n(SiO_2) : n(Al_2O_3) : n(TPABr) : n(H_2O) = 1 : 0.025 : 0.1 : 40$ ,得到氢型分子筛 H-ZSM-5;将硼氢

化钠溶于乙醇溶液中, 在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温恒温反应浴中搅拌 30 min, 逐滴加入 1 mL 10 g/L 的氯铂酸溶液, 在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下充分还原. 称取 1 g H-ZSM-5 作为催化剂载体, 采用浸渍法制备催化剂, 催化剂干燥后, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 3 h.

#### 1.2.4 Pt/ZSM-5

按照与制备 Pt@ZSM-5(D) 催化剂相似的方法,  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{TPABr}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.025 : 0.1 : 40$ , 得到氢型分子筛 H-ZSM-5, 然后称取 1 g H-ZSM-5 作为催化剂载体, 采用浸渍法进行浸渍, Pt 源为 1 mL 10 g/L 的氯铂酸溶液, 经 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥后,  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 3 h.

#### 1.3 催化剂的表征

通过 X 射线衍射实验对所得催化剂的物相与晶体结构进行分析. Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $5^{\circ} \sim 40^{\circ}$ , 扫描速率 $5(^{\circ})/\text{min}$ .

通过  $\text{N}_2$  吸附脱附实验对所得催化剂的吸附性能及孔结构进行分析. 吸附质为高纯氮气.

氨气程序升温脱附 ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) 是实验室中简单表征催化剂酸性最常用的方法, 它根据脱附温度判断氨和分子筛结合的牢固程度, 间接得出是否含有弱酸、中强酸以及强酸; 通过对吸收峰面积的定量计算可求出总酸量. 测试前先将催化剂挤压成型后进行粉碎, 筛分出 40~60 目的颗粒, 称取 200 mg 样品放入石英玻璃 U 形管中, 在 573 K 时与 20 mL/min He 预处理 2 h. 随后, 样品在 373 K 吸附 10% (体积分数)  $\text{NH}_3/\text{He}$  60 min, 用 He 对催化剂吹扫 60 min 以去除杂质和水分, 将样品以 10 K/min 的升温速率从 323 K 加热到 973 K 进行脱附.

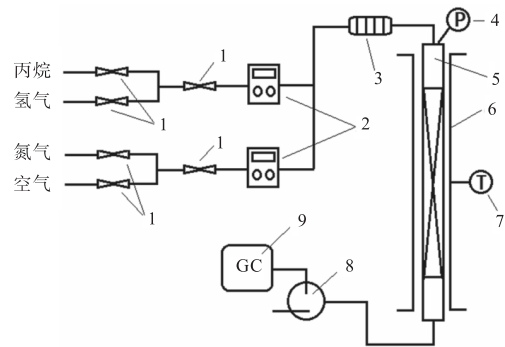
催化剂中的铂分散度可以通过氢气脉冲吸附 ( $\text{H}_2\text{-Pluse}$ ) 进行表征. 氢气能选择性地化学吸附在金属表面上, 而不吸附在载体上, 且符合一定的化学计量系数. 根据  $n(\text{H}) : n(\text{Pt}) = 1 : 1$ , 可以计算催化剂中的铂分散度. 将 200 mg 样品在流量为 10 mL/min 的纯  $\text{H}_2$  气氛下于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还原 2 h, 在 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 用  $\text{N}_2$  吹扫 2 h 后冷却至室温, 之后进行氢气脉冲吸附. 脉冲采用 0.69 mL  $\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$  的混合气 ( $\text{H}_2$  在混合气体中的质量分数为 5%), 脉冲间隔时间为 3 min.

采用透射电子显微镜观察催化剂内部的构造, 操作电压 300 kV; 用扫描电子显微镜观察催化剂的形貌以及粒径, 加速电压为 3.0 kV. 催化剂在测试前要进行充分研磨, 取少量样品置于样品台上, 喷金处理后再进行测试.

通过差示综合热分析仪对催化剂进行热分析. 准确称取 100 mg 测试样品放入坩锅中, 在空气氛围下以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 1.4 催化剂的评价与抗积炭能力测试

催化剂的评价与抗积炭能力测试装置简图如图 1 所示.



1. 截止阀; 2. 流量计; 3. 预热器; 4. 压力表; 5. 固定床反应器; 6. 加热炉; 7. 控温、测温热电偶; 8. 六通阀; 9. 气相色谱仪

图 1 催化剂的评价与抗积炭能力测试装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of catalyst evaluation and coking resistance test device

催化剂用量为 0.5 g, 颗粒大小为 40~60 目. 在氢气气氛中对催化剂进行升温及保温预处理, 时间为 3 h, 去除其中的杂质和水蒸气; 当反应炉内温度达到所需的反应温度时, 通入丙烷气体进行反应, 用气相色谱仪对反应后的气体进行定量分析. 对上述反应过一次的催化剂按照“ $\text{N}_2$  吹扫—空气烧炭再生— $\text{N}_2$  吹扫降温—丙烷脱氢反应”的过程进行长时间连续反应. 空气烧炭再生过程中体系温度的变化可以(间接)反映积炭量的变化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与晶体结构

不同 Pt 系催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示.

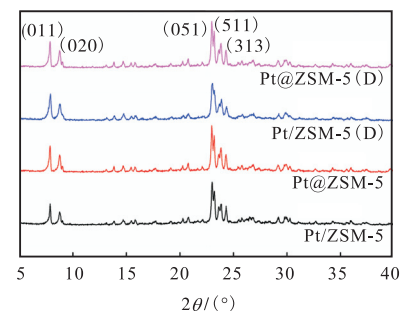


图 2 不同 Pt 系催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of different Pt catalysts

由图 2 可知: Pt/ZSM-5、Pt@ZSM-5、Pt/ZSM-5(D)、Pt@ZSM-5(D)这 4 种催化剂都出现了 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰<sup>[21]</sup>, 在  $2\theta$  为  $8^\circ \sim 10^\circ$  范围内有两个特征衍射峰, 在  $2\theta$  为  $22^\circ \sim 25^\circ$  范围内有 3 个较明显的特征衍射峰. 在 XRD 图谱中没有观察到金属铂的特征衍射峰, 考虑到催化剂在制备过程中投料量较低(质量分数约为 0.4%), 如果金属铂较好地分散负载于载体上, 便有可能低于 X 射线衍射仪的检测下限.

### 2.2 形貌特点

在常温和  $-60^\circ\text{C}$  的低温条件下制备出的不同 Pt 系催化剂的扫描电子显微镜图如图 3 所示.

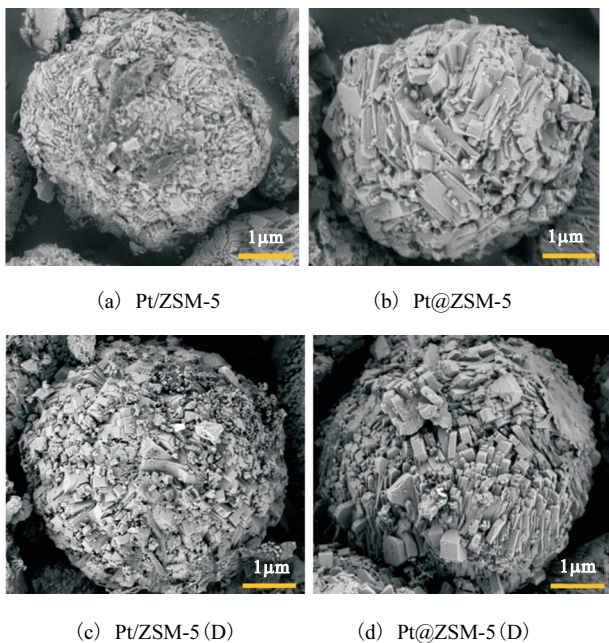


图 3 不同 Pt 系催化剂的扫描电子显微镜图  
Fig. 3 SEM images of different Pt catalysts

由 3 可知: 所得催化剂均呈现出均匀的球形结构, 直径为  $5 \sim 7 \mu\text{m}$ ; 这些球形结构具有二级结构, 球形是由多个小晶粒聚集而成的; 与常温条件下制备的催化剂相比, 低温下制备的催化剂的直径有减小的趋势. 扫描电子显微镜图说明了低温可以抑制成核速率, 有效减小了催化剂的晶粒尺寸.

不同 Pt 系催化剂的透射电子显微镜图和 Pt 颗粒粒径分布图分别如图 4、图 5 所示. 由图 4 可知: Pt/ZSM-5 中的 Pt 颗粒在载体表面团聚状态明显, 直径较大, 约为  $28 \text{ nm}$ ; Pt@ZSM-5 中 Pt 颗粒的平均粒径约为  $20 \text{ nm}$  且均匀分布在整個沸石微晶中.

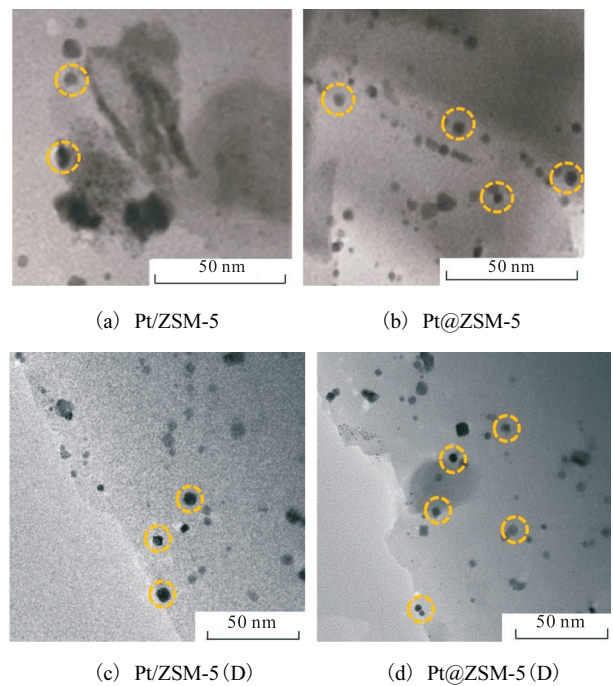


图 4 不同 Pt 系催化剂的透射电子显微镜图  
Fig. 4 TEM images of different Pt catalysts

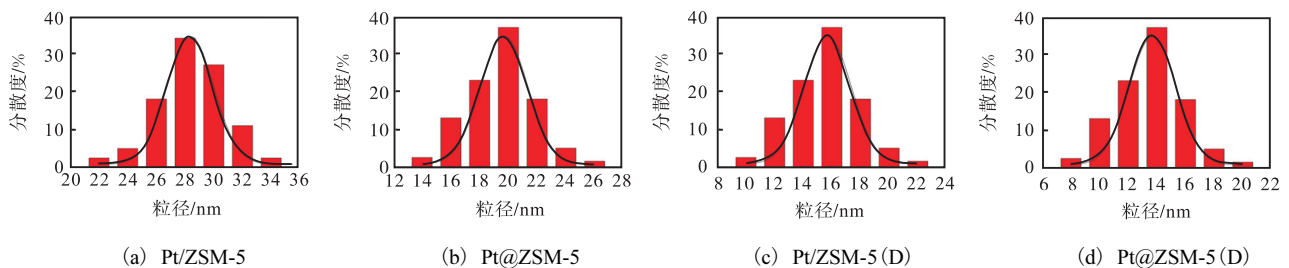


图 5 不同 Pt 系催化剂的 Pt 粒径分布图

Fig. 5 Pt particle size distributions of different Pt catalysts

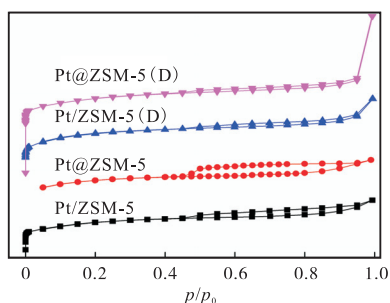
从图 4(b) 中观察到 Pt 颗粒明暗程度较为明显, 可以据此判断 Pt 颗粒成功封装到 ZSM-5 型沸石的内部. 图 4(c) 和图 4(d) 中 Pt 颗粒的平均粒径较小、金属分散度较高, 这在图 5(c) 和图 5(d) 中也有所体现; 这表明温度可以控制溶液中合成产物的形

态、结构. 总体来看, 封装型结构提高了金属的分散度, 使金属活性位点的分布相较于浸渍法制备的催化剂更加均匀; 此外, 封装型结构还可以增强金属的抗烧结能力<sup>[22-23]</sup>, 使其具有较好的丙烷脱氢性能.

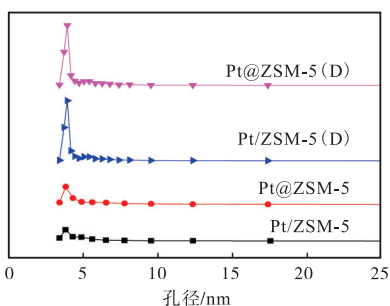


### 2.3 N<sub>2</sub> 吸附-脱附结果

不同 Pt 系催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布如图 6 所示. 4 种催化剂的 BET 比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ )、平均孔径 ( $d_p$ ) 和金属分散度见表 1.



(a) N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

图 6 不同 Pt 系催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布  
Fig. 6 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of different Pt catalysts

表 1 不同 Pt 系催化剂的 BET 比表面积、平均孔径以及金属分散度

Tab. 1 BET specific surface area, pore diameter and Pt dispersion of different Pt catalysts

催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$d_p/\text{nm}$	金属分散度/%
Pt/ZSM-5	310	3.8	24
Pt@ZSM-5	342	3.9	38
Pt/ZSM-5 (D)	368	3.8	36
Pt@ZSM-5 (D)	383	3.8	42

由图 6 可知: 这 4 种催化剂都呈现 H1 型迟滞回线, 在相对压力 ( $p/p_0$ ) 为 0.4 ~ 0.9 的范围内存在一个滞后环, 说明这 4 种催化剂均存在介孔结构. 结合孔径分布图可知, 催化剂的孔径都集中在 2 ~ 10 nm. 从表 1 可知: 低温条件下制备的催化剂比表面积相对较大, 同时封装型催化剂的比表面积要大于浸渍法制备的催化剂, 低温条件下制备的封装型催化剂比表面积最大, 达到 383 m<sup>2</sup>/g. 催化剂 Pt/ZSM-5 的金属分散度为 24%, Pt@ZSM-5 的为 38%, 低温下用浸渍法制备的 Pt/ZSM-5 (D) 催化剂其金属分散度略低于 Pt@ZSM-5 催化剂, 而低温封装型催化剂 Pt@ZSM-

5 (D) 的金属分散度最高, 为 42%. 这说明低温能有效控制金属 Pt 颗粒的平均粒径, 有利于金属活性位点在催化剂载体中的分散. 而封装型结构可以使金属活性位点更加均匀地分布在载体中, 因为这种结构很好地限制了 Pt 颗粒的团聚.

### 2.4 表面酸性

为了测定所制得的 Pt 系催化剂表面酸性位点的数量, 对催化剂进行了 NH<sub>3</sub>-TPD 表征分析, 结果如图 7 所示. 从定性的角度可以认为: 在 150 °C 之前的脱附峰对应弱酸位点上氨气的脱附, 150 ~ 350 °C 的脱附峰对应着中强酸位点上氨气的脱附, 350 °C 之后的脱附峰则对应着强酸位点上氨气的脱附<sup>[24]</sup>. 由图 7 可知: 在 200 °C 和 500 °C 时, 这几种催化剂均有明显的氨气脱附峰, 分别对应中强酸位点和强酸位点上氨气的脱附. 与常温条件下制备的 Pt@ZSM-5 和 Pt/ZSM-5 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱相比, 低温条件下制备的 Pt@ZSM-5 (D) 和 Pt/ZSM-5 (D) 催化剂的峰面积大小几乎没有发生变化, 这说明低温的反应条件并不会影响到催化剂酸性位点的数量.

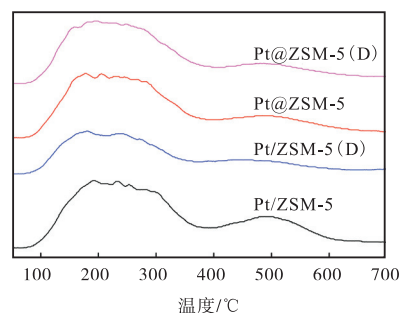


图 7 Pt 系催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果

Fig. 7 NH<sub>3</sub>-TPD characterization results of the Pt catalysts

除此之外, 浸渍法和封装法制得的 Pt 系催化剂的氨气脱附峰面积相当, 这说明不同的制备方法不会影响 Pt 系催化剂的酸性性质.

### 2.5 TG 表征和使用过的催化剂烧炭温度的变化

为了研究这 4 种催化剂在反应过程中的抗积炭能力, 让催化剂在反应温度 550 °C、反应压力 0.03 MPa、质量空速 3 h<sup>-1</sup> 的条件下催化丙烷脱氢反应, 反应时间为 60 min. 对反应后的催化剂进行 TG 表征, 结果如图 8 所示. 积炭的形成涉及环化、缩合等多个反应, 积炭主要通过覆盖催化剂的活性位点和堵塞孔道使催化剂失活<sup>[25]</sup>. 由图 8 可知: 在温度为 50 ~ < 200 °C 范围内的质量损失归因于第一阶段水的失重; 200 ~ 500 °C 的质量损失归因于氢化碳和不定形碳的失重; > 500 ~ 700 °C 温度范围内的质量损

失归因于石墨碳的失重,在这一阶段,反应后的4种催化剂 Pt/ZSM-5、Pt@ZSM-5、Pt/ZSM-5(D)、Pt@ZSM-5(D)的质量损失分别为2.5%、1.9%、0.8%和0.5%,3个阶段的总质量损失分别为5.8%、5.6%、3.8%和3.6%。反应后,浸渍型催化剂的质量损失明

显大于封装型催化剂,是因为 ZSM-5 型沸石的三维孔道起到了限制作用,抑制了催化剂的积炭<sup>[26]</sup>,低温封装型催化剂总积炭量最低,有利于适应 PDH 工艺中的催化剂烧炭再生过程。

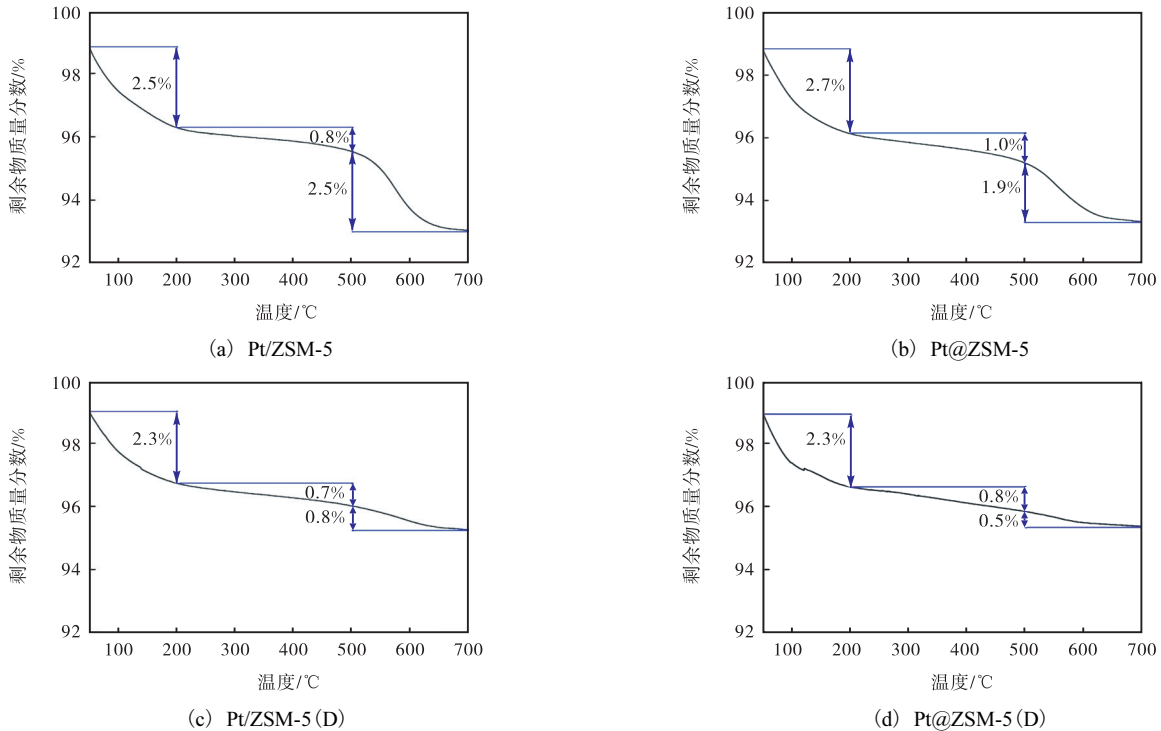


图8 Pt系催化剂的TG曲线  
Fig. 8 TG curves of the Pt catalysts

在通入空气对催化剂进行烧炭再生的过程中,温度均存在先迅速升高至某一极值,再回落至起始温度的过程,各次烧炭过程中体系温度所能达到的最大值如图9所示。

使得催化剂表面被积炭覆盖的催化活性位点能在下一次反应中被利用,从而提高丙烷的转化率。

在烧炭过程中,随着催化剂反应、再生过程的重复进行,催化剂的温度升高幅度也逐步增大;需要注意的是,高温下的烧炭过程还有可能会使催化剂发生烧结,减少活性中心的数量,从而导致丙烷的转化率显著下降,且此过程为不可逆过程,因此一定要控制好烧炭过程中的温度,防止催化剂因发生烧结而失活。

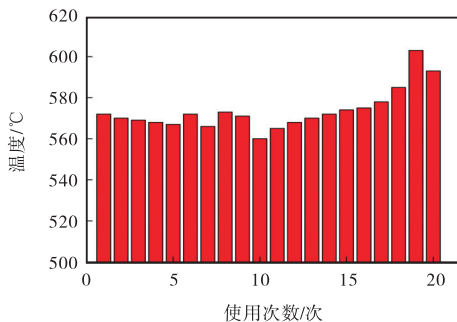


图9 Pt@ZSM-5(D)催化剂再生过程中体系温度所能达到的最大值

Fig. 9 Maximum value of system temperature in the regeneration process of Pt@ZSM-5(D) catalyst

在烧炭起始温度一定的情况下,温度升得越高,说明反应器内部催化剂表面沉积的炭化物与空气中氧气反应越剧烈,放出的热量导致温度升高明显,这

### 2.6 Pt系催化剂对丙烷脱氢性能的影响

受催化剂成核热力学和动力学的影响,低温条件下通过还原制备的催化剂显示出与常温条件下制备的催化剂完全不同的性质,低温抑制了金属活性位点的成核速率,可获得原子分散均匀的Pt系催化剂。为了研究常温和低温条件下制备的Pt系催化剂对丙烷脱氢性能的影响,在已筛选出的最优条件下,将两种催化剂在实验室丙烷脱氢固定床反应装置上进行评价。实验条件:催化剂用量为0.5g,反应温度为550°C,丙烷质量空速为3h<sup>-1</sup>,催化剂颗粒大小为40~60目,反应压力为0.03MPa,反应时间为

60 min. 用气相色谱仪对尾气进行定量分析,根据碳原子守恒的原理计算丙烷脱氢反应中丙烷的转化率和丙烯的选择性,结果如图 10 所示. 反应 60 min 时丙烷的转化率、丙烯的选择性及收率见表 2.

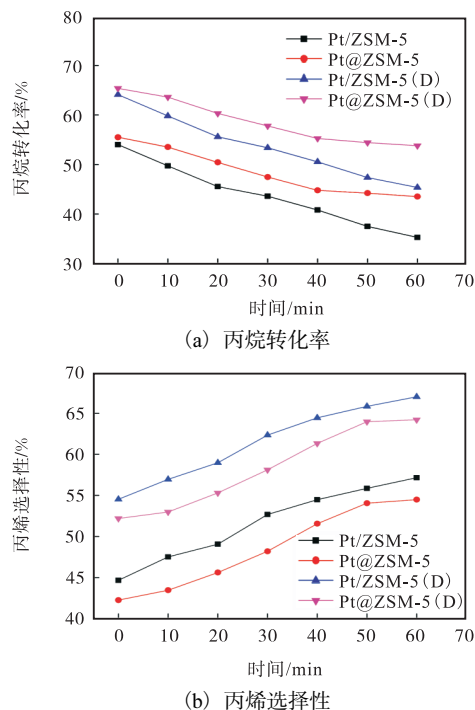


图 10 Pt 系催化剂的丙烷转化率和丙烯选择性

Fig. 10 Propane conversion and propylene selectivity of the Pt catalysts

由图 10 可看出:低温条件下制备的 Pt 系催化剂,其丙烷的转化率和丙烯的选择性比常温条件下制备的催化剂均高 10% 左右,丙烷初始转化率从 55% 提高到 65%,丙烯初始选择性从 43% 提高到 53%. 由表 2 可知:在选择性相差不大的情况下,封装型催化剂的收率高于简单浸渍法制得催化剂的收率;在反应时间为 60 min 时,Pt@ZSM-5(D) 催化剂的丙烯收率为 35%,高于低温浸渍得到的 Pt/ZSM-5(D) 的丙烯收率.

表 2 反应 60 min 时丙烷的转化率、丙烯的选择性及收率

Tab. 2 Propane conversion, propylene selectivity and yield at 60 min

催化剂	丙烷转化率/%	丙烯选择性/%	丙烯收率/%
Pt/ZSM-5	37	57	21
Pt@ZSM-5	44	54	24
Pt/ZSM-5(D)	47	67	31
Pt@ZSM-5(D)	55	64	35

### 3 结 论

(1) 与简单浸渍法制得的催化剂相比,封装型催

化剂由于把金属铂封装到骨架内部从而对金属活性位点起到了很好的保护作用,增加了其抗炭沉积性能,延长了其催化反应寿命,因此更有利于丙烷脱氢反应的进行.

(2) 在  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  的低温条件下制备的两种催化剂 Pt/ZSM-5(D) 和 Pt@ZSM-5(D) 的丙烷转化率和丙烯选择性均优于常温条件下制备的 Pt/ZSM-5 和 Pt@ZSM-5,这是因为温度可以控制溶液中合成产物的形态、结构和性质,低温使催化剂成核的能垒较高,因而制备出的 Pt 系催化剂具有晶粒尺寸较小、金属分散度较高的优点,有利于丙烷脱氢反应的进行.

### 参考文献:

- [1] SHAO H Q, WANG X, GU X, et al. Improved catalytic performance of  $\text{CrO}_x$  catalysts supported on foamed Sn-modified alumina for propane dehydrogenation[J]. Microporous and mesoporous materials, 2021, 311: 110684.
- [2] WANG P, YAO J K, JIANG Q K, et al. Stabilizing the isolated Pt sites on PtGa/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst via silica coating layers for propane dehydrogenation at low temperature[J]. Applied catalysis B: environmental, 2022, 300: 120731.
- [3] 常小虎,赵毅,曹雷,等. 丙烷脱氢催化剂中 Pt 分散度控制对催化性能的影响研究进展[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2021, 46(5): 29-35.
- [4] DEGNAN T. Commercial catalytic propane dehydrogenation (PDH) technology offerings broadened[J]. Focus on catalysts, 2019, 2019(11): 1.
- [5] XIE L J, WANG R, CHAI Y C, et al. Propane dehydrogenation catalyzed by in-situ partially reduced zinc cations confined in zeolites[J]. Journal of energy chemistry, 2021, 63: 262-269.
- [6] RAZAVIAN M, FATEMI S, KOMASI M. Seed-assisted OSDA-free synthesis of ZSM-5 zeolite and its application in dehydrogenation of propane[J]. Materials research bulletin, 2015, 65: 253-259.
- [7] WANG J, GUO X, SHI Y, et al. Synergistic effect of Pt nanoparticles and micro-mesoporous ZSM-5 in VOCs low-temperature removal[J]. Journal of environmental sciences, 2021, 107: 87-97.
- [8] XU Y B, LU J Y, ZHONG M, et al. Catalytic application of ZSM-5 molecular sieve for light alkanes dehydrogenation[J]. Progress in chemistry, 2008, 20(5): 650-656.
- [9] ZHANG Y W, ZHOU Y M, QIU A D, et al. Propane

- dehydrogenation on PtSn/ZSM-5 catalyst: effect of tin as a promoter[J]. *Catalysis communications*, 2006, 7(11): 860–866.
- [ 10 ] 李丽媛, 王建强, 陈奕, 等. 甲醇制丙烯反应中 ZSM-5 分子筛催化剂积炭失活介尺度机制研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(6): 2669–2676.
- [ 11 ] 张雨宸, 张耀远, 吴芹, 等. 丙烷脱氢用高稳定性 Pt 基催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(9): 4733–4753.
- [ 12 ] SCIRÈ S, BURGIO G, CRISAFULLI C, et al. Dehydroisomerization of *n*-butane over HY zeolite supported Pt and Pt, Sn catalysts[J]. *Applied catalysis A: general*, 2004, 274(1/2): 151–157.
- [ 13 ] COLETO I, LOPEZ M I, ROLDÁN R, et al. Transformation of 1-hexene on Pt supported ZSM-5 zeolite modified with tin, copper or chromium[J]. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 2015, 116(1): 285–297.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] 许晓安, 唐学, 邓相洋, 等. 一步水热法制备封装限域 Pt@H-ZSM-5 及其催化丙烷脱氢[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 254–262.
- [ 16 ] ZHU J, OSUGA R, ISHIKAWA R, et al. Ultrafast encapsulation of metal nanoclusters into MFI zeolite in the course of its crystallization: catalytic application for propane dehydrogenation[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2020, 59(44): 19669–19674.
- [ 17 ] VAN AELST J, PHILIPPAERTS A, BARTHOLOMEEUSEN E, et al. Towards biolubricant compatible vegetable oils by pore mouth hydrogenation with shape-selective Pt/ZSM-5 catalysts[J]. *Catalysis science & technology*, 2016, 6(8): 2820–2828.
- [ 18 ] GU J, WU Y, JIN Y H, et al. Hydrothermal incorporation of Ce(La) ions into the framework of ZSM-5 by a multiple pH-adjusting co-hydrolysis[J]. *Journal of porous materials*, 2013, 20(1): 7–13.
- [ 19 ] SATTTLER J J H B, RUIZ-MARTINEZ J, SANTILLAN-JIMENEZ E, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides[J]. *Chemical reviews*, 2014, 114(20): 10613–10653.
- [ 20 ] LI J Q, LI Q, CHEN Y, et al. Size effects of Ag nanoparticle for N<sub>2</sub> photofixation over Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: built-in electric fields determine photocatalytic performance[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2021, 626: 127053.
- [ 21 ] 韩伟, 潘相米, 吴砚会, 等. 多级孔 ZSM-5 分子筛的制备及其丙烷脱氢制丙烯的催化性能[J]. *工业催化*, 2017, 25(10): 46–52.
- [ 22 ] LIMLAMTHONG M, TESANA S, YIP A C K. Metal encapsulation in zeolite particles: a rational design of zeolite-supported catalyst with maximum site activity[J]. *Advanced powder technology*, 2020, 31(3): 1274–1279.
- [ 23 ] 金竹, 葛赞, 王亮. 沸石封装金属纳米颗粒提高多相反应催化性能研究进展[J]. *化学反应工程与工艺*, 2019, 35(5): 469–480.
- [ 24 ] WANG X P, YANG H L, YU Q, et al. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-SCR of NO over HZSM-5 affected by intracrystalline diffusion of NO<sub>x</sub>[J]. *Catalysis letters*, 2007, 113(3/4): 109–114.
- [ 25 ] 李修仪, 周金波, 黄剑锋, 等. 丙烷催化脱氢制丙烯 Pt 系催化剂研究进展[J]. *石油炼制与化工*, 2019, 50(12): 102–108.
- [ 26 ] 丁传敏, 马自立, 李宇峰, 等. Ni@ZSM-5 催化剂的制备及其甲烷部分氧化反应性能的研究[J]. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2020, 45(6): 1–6.

责任编辑: 周建军