

研究论文

Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂的制备、表征和 长链烷烃脱氢催化性能

卢泽湘, 周忠良, 银凤翔, 季生福, 刘 辉, 李成岳
(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以 FeCrAl 合金薄片为基体, Pt-Sn-Li/ γ -Al₂O₃ 为活性涂层, 制备了 Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl 金属基复合载体负载型催化剂。采用 XRD、SEM、TPR 等手段对催化剂进行了表征, 并在微型固定床反应器中考察了不同反应温度、液时空速和氢/烃摩尔比下对长链烷烃脱氢的催化性能。结果表明, 将活性浆料直接涂覆于焙烧后的金属薄片上制得的催化剂有良好的结合性能, 经超声波振荡后涂层脱落率小于 2%。当 Pt-Sn-Li/ γ -Al₂O₃ 活性涂层涂覆到 FeCrAl 金属基体后复合载体 Al₂O₃/FeCrAl 与活性成分的相互作用明显增强。催化反应性能评价表明, 较高的反应温度有利于长链烷烃脱氢过程, 但温度过高时将加速催化剂积炭失活。较低的空速有利于十二烷的转化, 但进一步减小空速将造成十二烯的选择性明显降低。减小氢/烃摩尔比虽然有利于提高十二烷的转化率, 但进一步减小氢/烃摩尔比也将加速催化剂积炭失活。

关键词: Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂; 金属基载体; 长链烷烃 (十二烷); 脱氢; 表征

中图分类号: O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 01-0070-07

Preparation and characterization of Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl catalyst and its catalytic performance for long chain alkane dehydrogenation

LU Zexiang, ZHOU Zhongliang, YIN Fengxiang, JI Shengfu, LIU Hui, LI Chengyue

(State Key Laboratory of Chemical Resources Engineering, Beijing University
of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl catalyst was prepared by using FeCrAl alloy foil as the base of support and Pt-Sn-Li/ γ -Al₂O₃ as the active coating. The catalyst was characterized by means of XRD, SEM, H₂-TPR. The effects of temperature, LHSV and the molar ratio of hydrogen to alkane on the catalytic performance for the long chain alkane dehydrogenation were investigated in a fixed-bed microreactor. The results indicated that the adhesiveness between support and active coating was very good, and only less than 2% coating was peeled off after ultrasonic vibration treatment. The interaction between Al₂O₃/FeCrAl metallic composite support and active components was strengthened distinctly, after the active coating was supported on FeCrAl alloy foil. A higher temperature benefited the dehydrogenation reaction, but an overly high temperature would accelerate the coking deactivation of catalyst. A lower LHSV benefited the conversion of the alkanes, but a further decrease of LHSV would reduce the selectivity of the alkenes. A lower molar ratio of hydrogen to alkane benefited the conversion of the alkanes, but similarly, a too low molar ratio of hydrogen to alkane would accelerate the catalyst deactivation by carbon deposition.

Key words: Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl catalyst; metallic-based support; long chain alkane (dodecane); dehydrogenation; characterization

2007-02-01 收到初稿, 2007-05-24 收到修改稿。

联系人: 李成岳。第一作者: 卢泽湘 (1977—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20376005)。

Received date: 2007-02-01.

Corresponding author: Prof. LI Chengyue. E-mail: licy@mail.buct.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20376005).

引 言

长链烷烃 (C₁₁~C₁₃) 催化脱氢制取长链单烯烃是一个重要的石油化工过程, 在合成洗涤剂和各种表面活性剂生产中占有重要的地位。通过 C₁₁~C₁₃ 的直链烷烃催化脱氢、烷基化制取的直链烷基苯, 其生物降解率可达到 100%, 符合环境保护的要求, 因此长链烷烃催化脱氢技术已在全世界获得了广泛的应用。但由于该反应为体积增大的吸热可逆反应, 受热力学平衡条件的限制, 使得长链烷烃脱氢制取直链单烯烃通常只能达到 10% 左右的转化率和 90% 的选择性。为了改善该脱氢工艺过程, 研究人员主要从尽量减小热力学平衡限制出发, 研发了一些新反应技术, 如 Wei 等^[1] 在超临界相中考察了 Pt-Sn/Al₂O₃ 催化剂对该反应的催化性能, 吴泽彪等^[2] 在多孔膜反应器中考察了用络合法制备的 Pt-Sn/Al₂O₃ 催化剂对该反应的催化性能。

近年来, 整体式催化剂引起了学术和工程界极大的关注。虽然这种催化剂的比表面积比传统的颗粒状催化剂小, 但由于它结构规整, 具有催化剂床层压降低、温度和浓度梯度小、传热和传质效果好等优点, 在工业催化领域得到推广, 如挥发性有机物 (VOCs) 的催化燃烧^[3]、水煤气变换^[4]、蒽醌加氢^[5]、乙苯脱氢^[6]等。与以陶瓷作为载体的整体式催化剂相比, 金属基整体式催化剂有更好的传热性能, 可应用于放热/吸热反应的直接耦合, 实现资源、能量、设备和流程的高度集成, 强化化工过程。然而, 由于它存在涂层容易脱落的问题, 使其应用受到限制。为解决这个问题, 研究人员开展了大量的工作, 如采用 MgAl₂O₄/Al₂O₃^[7]、拟薄水铝石^[8]等材料制备过渡涂层来改善金属载体和涂层间的结合强度, 或采用等离子喷涂技术^[9]、基体表面磷化和在胶体中添加助剂的方法^[10]来改善金属载体和涂层的黏结强度等。

本文以 FeCrAl 合金薄片 (OC404, Sandvik Steel, Sweden) 为载体, 以 Pt-Sn-Li/γ-Al₂O₃ 为活性涂料, 制备了 Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂, 对催化剂的结构进行了表征, 并考察了不同反应条件下的催化脱氢性能, 以期对这种金属基复合载体负载催化剂的制备-结构-性能关系有深入的认识, 然后进一步制备用于长链烷烃脱氢与低浓度甲烷或 VOCs 催化燃烧直接耦合的金属基结构化整体式催化剂。利用它将长链烷烃催化脱氢制单烯这

一由热力学平衡控制、带有串联副反应的可逆吸热反应, 不经任何热回收与换热装置直接与低品位气体燃料 (如含 VOCs 的工业废气) 催化燃烧反应耦合, 以实现资源、能量、设备和流程的高度集成, 强化反应过程。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用 FeCrAl 合金薄片作为催化剂的金属基体, 主要成分为 Cr 19%~22% (质量分数)、Al 5%~7% (质量分数), 余量为 Fe。金属基体经酸溶液和碱溶液清洗后自然干燥, 然后在 950 °C 下焙烧 15 h, 使基体表面形成一层氧化物; 再把工业用 Pt-Sn-Li/γ-Al₂O₃ 催化剂颗粒 (抚顺洗涤剂化工厂提供) 碾成粉末, 并以它和自制的拟薄水铝石溶胶为主要原料, 按一定比例混合球磨后制成合适的浆料; 最后将焙烧并冷却后的金属基体在浆料中浸渍数次, 每次浸渍后以匀速拉出, 自然晾干, 在 500 °C 下焙烧, 即制成 Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂 (涂层约占负载催化剂量的 10%)。将制成的催化剂置于 KQ-400DB 型超声波仪的水槽中振荡 30 min, 涂层脱落率小于 2%。

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的物相分析在 Rigaku D/MAX 2500 VB2+/PC 型 X 射线衍射仪上进行, CuK_α 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描角度为 10°~90°。催化剂样品的表面形貌采用 Cambridge Instruments Streoscan 250MK3 型扫描电子显微镜观测, 加速电压 20 kV。程序升温还原 (TPR) 测试在 Thermo Electron Corporation 1100 型 TPO/R/O 性能测试仪上进行, 检测器为 TCD。催化剂先在流量为 20 ml·min⁻¹, 含 10% O₂ 的氮-氧混合物气氛下程序升温至 500 °C, 进行氧化预处理, 升温速率为 20 °C·min⁻¹; 然后在 N₂ 吹扫下冷却至室温, 再在含 5% H₂ 的氮-氢混合物气氛下程序升温至 1000 °C, 进行样品的 TPR 测试, 升温速率为 20 °C·min⁻¹。Pt-Sn-Li/γ-Al₂O₃ 催化剂的测试质量为 0.1 g, Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂的测试质量虽为 1.4 g, 但在制备时加入活性浆料中的 Pt-Sn-Li/γ-Al₂O₃ 的质量仍为 0.1 g。

1.3 催化剂的活性评价

由于工业长链烷烃脱氢反应的原料和产物成分比较复杂, 分析不方便, 因此在催化剂活性评价实

验中,采用正十二烷(天津光复精细化工研究所产)代替工业原料。实验在内径 6 mm 的固定床石英管反应器中进行,催化剂床层高度为 50 mm,正式评价之前催化剂在 H_2 气氛下还原 2 h。用双柱塞微量计量泵注入正十二烷、并与氢气混合后进入汽化器,液相汽化后进入反应器,反应产物经冷凝冷却后,剩余气体放空。每小时收集一次反应产物,并用 SP-3420 型气相色谱仪(FID 检测器,OV-101 色谱柱)分析反应产物中的单烯、双烯、烷烃、芳烃和裂解产物的含量,从而计算出某一反应时段内十二烷的平均转化率和产物十二烯平均选择性。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相分析

图 1 是 FeCrAl 合金薄片载体和催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看出,表面清洁的 FeCrAl 合金薄片(图 1a)在 2θ 为 44.3° 、 64.6° 处有两个衍射峰,这是 FeCr 合金的特征峰。FeCrAl 合金薄片经 950°C 预处理 15 h 后(图 1b),其 FeCr 特征峰的强度有所减弱,并且在 2θ 为 25.5° 、 35.0° 、 37.6° 、 43.2° 、 52.4° 、 57.3° 、 66.3° 和 68.0° 处出现 8 个新衍射峰,可归属为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。可见,FeCrAl 合金薄片经过高温处理,表面主要生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相。当高温处理后的 FeCrAl 合金薄片负载了活性涂层后,从其物相图(图 1c)可以看出,除有 FeCr 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰外,在 2θ 为 37.4° 、 45.9° 和 67.0° 处出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰,但并未出现其他金属或其氧化物的特征峰。另外,从 Pt-Sn-Li/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末的物相图(图 1d)可以看出,除有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰外,也并未出现其他峰,这可能是由于该催化剂中金属或其氧化物含量很少并且高度分散所致,这也是图 1c 中除有 FeCr、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰外,没有发现其他金属或其氧化物特征峰的原因。在样品 Pt-Sn-Li/ Al_2O_3 /FeCrAl 的 XRD 谱图上(图 1c),FeCr 特征峰很弱,这可能是活性浆料涂覆到载体后形成了致密的表层,对 X 射线有一定的吸收,难以穿透到金属基体。

2.2 样品的形貌分析

图 2 是不同样品的 SEM 图。图 2 (a)、(b) 分别表示 FeCrAl 合金薄片清洗后和高温预氧化后的 SEM 图像。很明显,金属基体经高温预氧化后表面变得粗糙,出现了由众多分布均匀、细小的晶

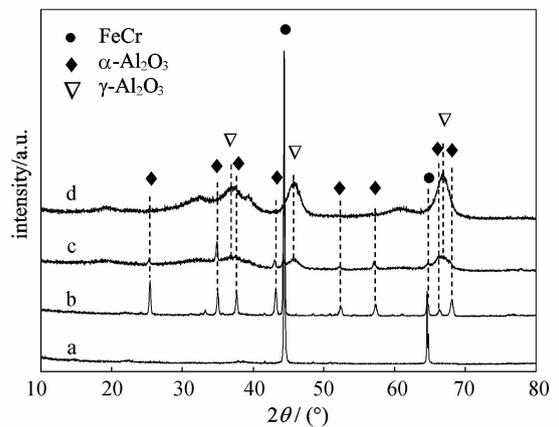


图 1 不同样品的 XRD 图谱

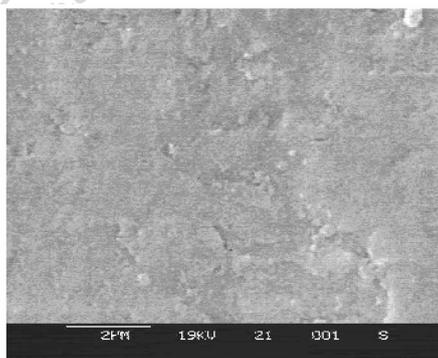
Fig. 1 XRD patterns of different samples

a—FeCrAl; b—FeCrAl pre-oxidized at 950°C for 15 h;
c—Pt-Sn-Li/ Al_2O_3 /FeCrAl; d—Pt-Sn-Li/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

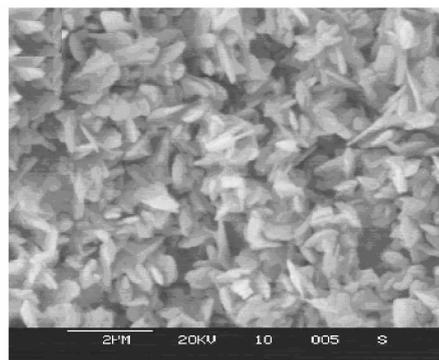
粒堆积在一起形成的多孔薄层。XRD 表征表明,这一层是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,这是由于在高温下,气相氧与合金表面上的 Al 反应并且合金内部 Al 不断向表面扩散的结果。正是这一层表面形貌凹凸不平的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,才使得催化剂活性组分涂层能牢固地负载于 FeCrAl 金属基体表面上^[11]。涂覆活性组分后,样品的表面形貌如图 2 (c) 所示。从图中可以看出,Pt-Sn-Li/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以大量粒度相当均一的纳米粒子的形式覆盖在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /FeCrAl 表面上,并且堆积得很致密,正是结构致密层的阻挡,在 XRD 测试时没有检测到 FeCr 的衍射峰。图 2 (d) 是 Pt-Sn-Li/ Al_2O_3 /FeCrAl 经超声波振荡处理后的表面形貌。从图中可以看出,样品的表面并没有出现大面积脱落和裂缝现象,但局部地方似乎有极少量剥落和松动,这表明活性涂层牢牢地负载于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /FeCrAl 基体表面上。

2.3 催化剂的氧化还原性能

为了进一步比较金属基载体与 Pt-Sn-Li/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Pt-Sn-Li 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间相互作用的差别,分别对 Pt-Sn-Li/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂粉末和 Pt-Sn-Li/ Al_2O_3 /FeCrAl 催化剂做了 H_2 -TPR 测试,结果如图 3 所示。对于焙烧后的 Pt-Sn-Li/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂粉末,从图 3a 可以看出,在 126°C 、 459°C 、 551°C 、 675°C 分别出现耗氢峰。根据文献 [12-13] 可以认为, 126°C 出现的耗氢峰对应于 $\text{Pt}^{4+} \rightarrow \text{Pt}^0$ 的还原, 459°C 的耗氢峰和 551°C 的耗氢峰对应于部分 $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ 还原, 675°C 的耗氢峰对应于 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0$ 和部分 $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^0$ 的还原。对于 Pt-Sn-



(a) FeCrAl alloy foil



(b) FeCrAl alloy foil pre-oxidized at 950°C for 15 h

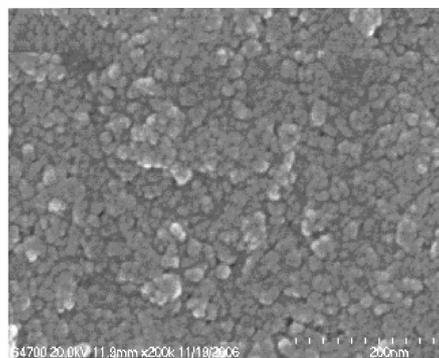
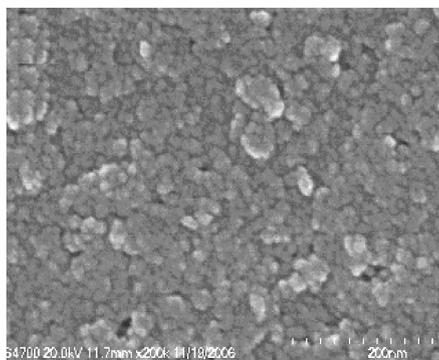
(c) Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl catalyst(d) Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl after ultrasonic vibration treatment

图2 样品的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of different samples

Li/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂, 从图 3b 可见, 虽然也出现了 4 个耗氢峰, 但峰的位置和强度发生了明显的变化。与焙烧后的 Pt-Sn-Li/ γ -Al₂O₃ 催化剂粉末第一个还原峰相比, 焙烧后的 Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂的第一个还原峰位置没有变化, 但峰的强度却明显降低, 原因可能是在制备金属基催化剂时活性组分浆料中加入了拟薄水铝石溶胶, 这意味着活性组分已经被稀释, 加以在高温焙烧时 Pt⁴⁺ 的迁移导致其分散度提高, 从而使还原变得困难^[14]。与焙烧后的 Pt-Sn-Li/ γ -Al₂O₃ 粉末第二、第三耗氢峰相比, 金属基催化剂上的第二、第三耗氢峰不但峰的强度明显降低, 而且峰温也往高温方向偏移, 一方面可能是由于在高温焙烧时 Sn⁴⁺ 的迁移导致其分散度提高造成的, 另一方面可能是由于 Pt⁴⁺ 还原变得困难, 从而抑制了 Pt⁰ 对 Sn⁴⁺ 还原的促进作用。与焙烧后的 Pt-Sn-Li/ γ -Al₂O₃ 粉末第四个耗氢峰相比, 金属基催化剂上的第四个耗氢峰强度明显增大, 峰温提高。从第二、第三耗氢峰可知, Sn⁴⁺ 很难还原成 Sn²⁺, 因此可以认为, 第四个耗氢峰强度增大主要归功于 Sn⁴⁺ → Sn⁰ 的还原, 而还原温度的提高则同样可能是 Pt⁰ 对 Sn⁴⁺ 还原的促进作用受到抑制造成的。总之, 对比图 3a、b, 可以明显看出, Pt-Sn-Li/ γ -Al₂O₃ 粉末涂覆于 FeCrAl 金属基体后, 复合载体 Al₂O₃/FeCrAl 与活性成分的相互作用明显增强, 活性成分的氧化还原能力降低了。

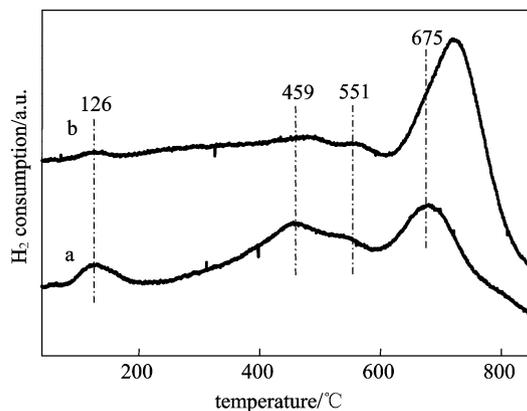


图3 不同样品的 TPR 谱图

Fig. 3 TPR patterns of different samples

a—Pt-Sn-Li/ γ -Al₂O₃ powder;b—Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl

2.4 催化剂还原温度对反应性能的影响

脱氢催化剂焙烧后的还原是一个十分重要的过

程，它影响催化剂中 Pt 和 Sn 的状态，从而使催化性能发生变化^[15-16]，因此有必要考察还原温度对反应性能的影响。图 4 是不同还原温度的催化剂，在进料氢/烃摩尔比 ($n_{H_2} : n_{alkane}$) 为 4、液时空速 (LHSV) 为 $0.14 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、压力 (p) 为 0.1 MPa 和反应温度 (T) 为 470°C 的反应条件下，十二烷的转化率和产物十二烯的选择性。从图中可以看出，在不同还原温度下的催化剂上，十二烷的转化率都随着反应的进行而降低，在反应的前 3 h 内各催化剂上十二烷的转化率下降幅度较大，3 h 以后反应物的转化率下降很小。据文献^[17]报道，对于单 Pt 或 PtSn 类烷烃脱氢催化剂，在反应初始阶段积炭严重，金属的裸露度会急剧减少，造成催化剂活性下降。因此，可以认为初始阶段活性迅速下降主要是催化剂表面积炭所致。在反应进行过程中，活性组分温度为 480°C 和 530°C 的催化剂反应物十二烷的转化率相差不多，都比 430°C 还原的催化剂上反应物的转化率高。说明催化剂还原温度适当升高有利于活性组分充分还原，促进十二烷的转化，但还原温度超过 480°C 后对十二烷的转化率影响不大。

从图 4 还可以看出，在不同还原温度的催化剂上十二烯的选择性都随着反应的进行而升高然后又略微下降。在相同反应时间段内，随着还原温度的升高，十二烯的选择性逐渐降低。综合权衡十二烷的转化率和十二烯的选择性，可以认为 480°C 是该催化剂较合适的还原温度，在以后的实验中，都采

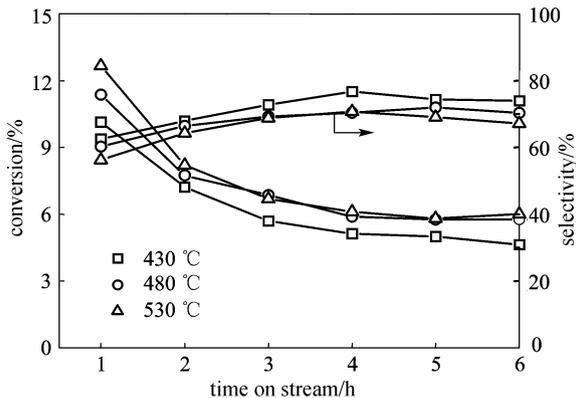


图 4 不同还原温度下转化率、选择性随反应时间的变化
Fig. 4 Dodecane conversion and dodecene selectivity vs time on stream for catalysts reduced at different temperatures
(reaction conditions: LHSV= $0.14 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; $p=0.1 \text{ MPa}$; $T=470^\circ\text{C}$; $n_{H_2} : n_{alkane}=4 : 1$)

用 480°C 作为还原温度。

2.5 反应条件的影响

考察了反应温度、液时空速和氢/烃摩尔比对长链烷烃催化脱氢反应的影响。图 5 是在进料氢/烃摩尔比为 4、液时空速 (LHSV) 为 $0.14 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、压力为 0.1 MPa 和不同反应温度下获得的十二烷转化率和十二烯选择性与时间的关系。对于同一反应温度，十二烷转化率在初始阶段随着反应的进行快速下降，然后下降速率减慢趋于稳定。在同一反应时刻，随着反应温度的上升，时均转化率先逐渐上升，然后大幅度下降。由于长链烷烃脱氢反应是一个可逆吸热反应，温度升高，反应速率和平衡常数均增大，因此温度从 450°C 升至 470°C 时，第一小时的时均转化率明显上升。但当反应温度进一步升高时，转化率反而下降。这可能是由于在给定的氢/烃比下，反应在第一个小时内积炭已很严重，从而降低了催化剂活性。

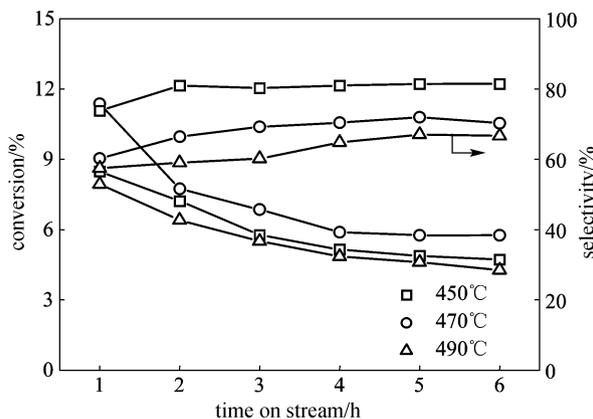


图 5 不同反应温度下转化率、选择性随反应时间的变化
Fig. 5 Dodecane conversion and dodecene selectivity vs time on stream for samples at different reaction temperatures
(reaction conditions: LHSV= $0.14 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; $p=0.1 \text{ MPa}$; $n_{H_2} : n_{alkane}=4 : 1$)

同时可以看出，选择性在反应初始阶段有所上升，随后趋于稳定；在相同的反应时间段内，随着反应温度的上升，选择性显著下降。以上结果说明，较高的反应温度有利于脱氢过程，但温度过高时不仅会造成十二烯的选择性显著降低，还会加快催化剂积炭失活。

在原料氢/烃摩尔比为 4、压力为 0.1 MPa 、反应温度 470°C 和不同液时空速下反应性能随时间的变化如图 6 所示。可以看出，除 LHSV 为 0.045

ml · m⁻² · h⁻¹ 外, 同一空速下转化率在反应初始阶段下降都较快, 随后趋于稳定; 而对于 LHSV 为 0.045 ml · m⁻² · h⁻¹, 在本实验的时间段内, 十二烷转化率一直以较快的速度下降, 这说明空速太小即接触时间过长时, 催化剂表面积炭加快, 活性下降迅速而且很难稳定。另外, 在相同反应时间段内, 随着液时空速的升高, 十二烷转化率下降, 这显然是由于反应物与催化剂接触时间变短所致。

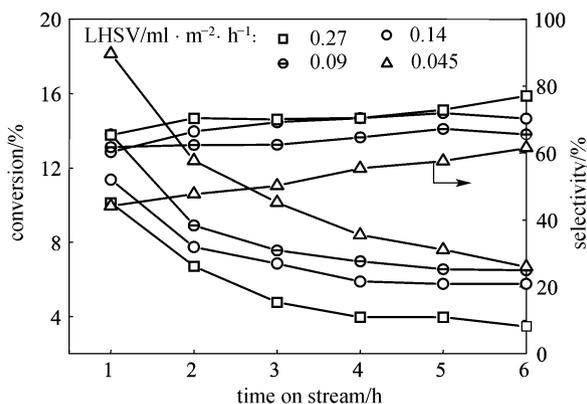


图 6 不同液时空速下转化率、选择性随反应时间的变化

Fig. 6 Dodecane conversion and dodecene selectivity vs time on stream under different LHSV

(reaction conditions: $p=0.1$ MPa; $T=470$ °C; $n_{H_2} : n_{alkane} = 4 : 1$)

十二烯选择性则在反应初始阶段有所上升, 随后趋于稳定。而在 LHSV 为 0.045 ml · m⁻² · h⁻¹, 在本实验的时间段内, 选择性逐渐上升。从图中还可以看出, 在相同反应时间段内, 随着液时空速的提高, 十二烯选择性升高。上述结果表明, 空速下降, 有利于十二烷的转化, 但由于接触时间延长, 也使副反应增强, 选择性明显降低。这与文献中报道的结果相一致^[18]。

图 7 是在 LHSV 为 0.14 ml · m⁻² · h⁻¹、压力为 0.1 MPa、反应温度为 470 °C 条件下, 不同氢/烃摩尔比对长链烷烃脱氢反应影响的考察结果。对于同一氢/烃摩尔比, 转化率在初始阶段随着反应的进行快速下降, 然后下降速率减慢, 转化率趋于稳定。还可以看出, 当氢/烃摩尔比从 8 降为 4 时, 在相同反应时间段内, 反应的转化率升高。从热力学观点出发, 由于氢是烷烃脱氢这一可逆反应的产物之一, 减少氢烃比, 有利于平衡向正方向移动, 因此转化率升高。但当氢/烃摩尔比进一步从

4 降到 1.6 时, 转化率反而降低了。这可能是由于氢烃比过小时, 反应在第一个小时内积炭已很严重, 从而使图中以 1 h 内平均转化率表示的催化剂活性降低了。

当氢/烃摩尔比为 8 和 4 时, 选择性则在反应初始阶段有所上升, 随后趋于稳定。而在氢/烃摩尔比为 1.6 的条件下, 选择性在初始阶段有所上升, 但随反应继续进行又下降了, 最后稳定在很小的数值。这说明氢/烃摩尔比太小时, 会使副反应明显增强, 从而大幅度地降低反应的选择性。

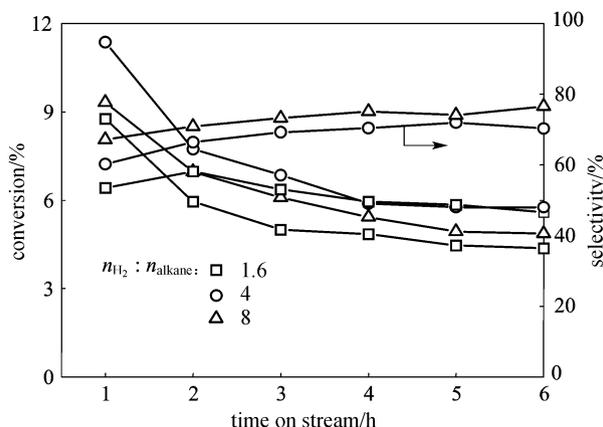


图 7 不同氢/烃摩尔比下转化率、选择性随反应时间的变化

Fig. 7 Effect of molar ratio of H₂ to alkane on dodecane conversion and dodecene selectivity

(reaction conditions: LHSV=0.14 ml · m⁻² · h⁻¹; $p=0.1$ MPa; $T=470$ °C)

3 结 论

制备了 Pt-Sn-Li/Al₂O₃/FeCrAl 金属基复合载体催化剂, 并对催化剂的物相、表面形貌和载体与活性成分的相互作用进行了表征, 考察了反应温度、液时空速和氢/烃摩尔比对长链烷烃脱氢性能的影响, 可以得出以下结论。

(1) 为了制备长链烷烃脱氢金属基复合载体催化剂, 可以将活性浆料直接涂覆于焙烧后的合金薄片上, 且 XRD 和 SEM 分析结果表明, 活性组分涂层与金属基体有良好的结合能力。

(2) H₂-TPR 测试结果表明, Pt-Sn-Li/γ-Al₂O₃ 粉末涂覆于 FeCrAl 金属基体后, 金属复合载体 Al₂O₃/FeCrAl 与活性成分间的相互作用明显增强。

(3) 较高的反应温度有利于长链烷烃脱氢过程, 但温度过高时将加速催化剂积炭失活。较低的

空速有利于十二烷转化, 但空速过低时将造成十二烯的选择性明显降低。减小氢/烃摩尔比虽然有利于提高十二烷转化率, 但氢/烃摩尔比过小时将加速催化剂积炭失活。

References

- [1] Wei Wei, Sun Yuhan, Zhong Bing. Catalytic dehydrogenation of long chain alkanes in supercritical phase. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, **20** (5): 493-494
- [2] Wu Zebiao (吴泽彪), Lin Liwu (林励吾), Yang Weishen (杨维慎). High carbon alkane dehydrogenation in porous membrane reactor. *Membrane Science and Technology* (膜科学与技术), 1999, **19** (2): 42-44
- [3] Sanchez B, Cardona A I, Romero M, Avila P, Bahamonde A. Influence of temperature on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts. *Catalysis Today*, 1999, **54** (2/3): 369-377
- [4] Hua Jinming (华金铭), Zheng Qi (郑起), Lin Xingyi (林性贻), Wei Kemei (魏可镁). Development of monolithic catalysts for high-temperature water-gas shift reaction. *Industrial Catalysis* (工业催化), 2003, **11** (3): 16-20
- [5] Albers R E, Nystrom M, Siverstrom M, Sellin A, Dellve A C, Andersson U, Herrmann W, Berglin T. Development of a monolithic-based process for H₂O₂ production. *Catalysis Today*, 2001, **69** (1/2/3/4): 247-252
- [6] Liu W, Addiergo W P, Sorensen C M, Boger T. Monolith reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41** (13): 3131-3138
- [7] Wu Xiaodong (吴晓东), Chen Huapeng (陈华鹏), Xu Luhua (徐鲁华), Weng Duan (翁端). Effect of surface oxidation and pre-coating on combination performance of Al₂O₃ washcoat on metallic substrate. *Journal of Rare Earths* (中国稀土学报), 2002, **20** (9): 68-72
- [8] Valentini M, Groppi G, Cristiani C, Levi M, Tronconi E, Forzatti P. The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts. *Catalysis Today*, 2001, **69** (1/2/3/4): 307-314
- [9] Wu Xiaodong (吴晓东), Weng Duan (翁端), Xu Luhua (徐鲁华), Li Hengde (李恒德). Structure and performance of alumina coating deposited by plasma spraying. *Chinese Rare Earths* (稀土), 2002, **23** (1): 1-5
- [10] Yan Huizhong (闫慧忠), Kong Fanqing (孔繁清), Zhao Zengqi (赵增祺), Jiang Liping (江丽萍), Wu Shuangxia (吴双霞), Xie Wei (解伟), Xiong Wei (熊玮). Preparation of γ -Al₂O₃ active coating on FeCrAlY alloy for catalytic support. *Chinese Rare Earths* (稀土), 2002, **23** (3): 1-3
- [11] Chen Nengzhan (陈能展), Ji Shengfu (季生福), Yin Fengxiang (银凤翔), Zhao Liping (赵丽萍), Wang Wei (王伟), Li Chengyue (李成岳), Liu Hui (刘辉). Preparation of LaAl_{1-x}Fe_xO₃/Al₂O₃/FeCrAl catalyst and its catalytic performance for methane combustion. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2005, **26** (11): 1017-1021
- [12] Qiu Anding (邱安定), Fan Yining (范以宁), Ma Yongfu (马永福), Wu Peicheng (吴沛成), Chen Yi (陈懿). Effects of alkali promoters on catalytic properties of alumina-supported Pt-Sn catalysts for long-chain paraffin dehydrogenation. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2001, **22** (4): 343-347
- [13] Lieseke H, Volter J. State of tin in Pt-Sn/Al₂O₃ reforming catalysts investigated by TPR and chemisorption. *Journal of Catalysis*, 1984, **90** (1): 96-105
- [14] Yang Weiyong (杨维英). Study on the activation temperature of the catalyst for long chain alkane dehydrogenation. *Jinling Petrochemical Industry* (金陵石油化工), 1991, **9** (2): 5-7
- [15] Wu Peicheng (吴沛成). Preparation of no-acidic containing platinum catalyst for dehydrogenation. *Jinling Petrochemical Industry* (金陵石油化工), 1989, **7** (1): 33-37
- [16] Bacacud R, Bussière P. Mössbauer spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts. *Journal of Catalysis*, 1981, **69**: 399-409
- [17] Lin Liwu, Zhang Tao, Zang Jingling, Xu Zhusheng. Dynamic process of carbon deposition on Pt and Pt-Sn catalysts for alkane dehydrogenation. *Appl. Catal.*, 1990, **67** (1): 11-23
- [18] Kang Jiuchang (康久常), Ma Lihong (马立红). Discussion on transform of Pacol reactor. *Contemporary Chemical Industry* (当代化工), 2002, **31** (1): 48-51