

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂的丙烷脱氢催化性能

黄丽华 杨利利 许波连 范以宁*

(南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 江苏省纳米技术重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用微型催化反应装置评价, 并结合 X-射线粉末衍射(XRD)、表面积和孔结构测试、程序升温还原(TPR)、氢化学吸附和热重分析等方法研究了负载型 PtSn/ γ -Al₂O₃, PtSn/MCM-41 和 PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂的丙烷脱氢反应催化性能. 发现 PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂具有较 PtSn/MCM-41 催化剂高的丙烷脱氢反应活性和较 PtSn/ γ -Al₂O₃ 催化剂高的反应稳定性. 实验结果表明, 纯硅 MCM-41 载体表面的锡物种因与载体相互作用较弱故易被还原, 导致铂金属分散度和催化剂的丙烷脱氢活性较低. 用 Al₂O₃ 修饰 MCM-41 可以增强 Sn 物种与 Al₂O₃/MCM-41 载体之间的相互作用, 提高 PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂铂金属分散度和丙烷脱氢催化活性. 并且, 积炭后的 PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂具有较高的铂金属表面裸露度, 故具有较高的丙烷脱氢反应稳定性. PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂优良的丙烷脱氢催化性能可能不仅与 Sn-载体 Al₂O₃/MCM-41 较强的相互作用有关, 而且与 Al₂O₃/MCM-41 载体的介孔结构有关.

关键词: Pt; Sn; MCM-41; Al₂O₃; 丙烷脱氢

中图分类号: O643

Catalytic Properties of PtSn/Al₂O₃/MCM-41 Catalysts for Propane Dehydrogenation

HUANG Li-Hua YANG Li-Li XU Bo-Lian FAN Yi-Ning*

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Nanotechnology, Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of the Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China)

Abstract: The catalytic properties of PtSn/ γ -Al₂O₃, PtSn/MCM-41 and PtSn/Al₂O₃/MCM-41 catalysts for propane dehydrogenation were studied using microreactor tests combined with X-ray diffraction (XRD), BET surface area and pore structure measurements, temperature-programmed reduction (TPR), H₂-chemisorption and thermogravimetric (TG) analysis. It was shown that the PtSn catalysts supported on Al₂O₃-modified MCM-41 (Al₂O₃/MCM-41) exhibited higher activity than the PtSn/MCM-41 catalyst, and higher catalytic stability than the conventional PtSn/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation. The characterization results of the catalysts revealed that on the surface of pure MCM-41, the dispersed Sn species were easier to be reduced to metallic state due to weak interaction of Sn with MCM-41 support, resulting in lower Pt dispersity and thus lower catalytic activity. In contrast, modifying the surface of MCM-41 by alumina could enhance the interaction between Sn and Al₂O₃/MCM-41 support, and increase Pt dispersity and catalytic activity for propane dehydrogenation. Moreover, the PtSn/Al₂O₃/MCM-41 catalysts had larger bare fraction of Pt surface after coke deposition, leading to their higher catalytic stability than the PtSn/ γ -Al₂O₃ catalyst. It is suggested that the unique catalytic properties of PtSn/Al₂O₃/MCM-41 catalysts are correlated not only to the strong interaction of Sn with Al₂O₃/MCM-41 support but also to the mesoporous structure of the Al₂O₃/MCM-41 support.

Key Words: Pt; Sn; MCM-41; Al₂O₃; Propane dehydrogenation

Received: January 25, 2008; Revised: April 8, 2008; Published on Web: May 16, 2008.

*Corresponding author. Email: ynfan@nju.edu.cn; Tel: +8625-83592909.

国家重点基础研究发展规划项目(2005CB221408)资助

低碳烷烃脱氢制烯烃是实现炼厂气和油田伴生气资源优化利用的一条重要途径. 由于低碳烷烃分子较为稳定, 为获得较高的平衡转化率, 低碳烷烃分子脱氢反应需要在高温和低氢分压的条件下进行. 负载型 PtSn/ γ - Al_2O_3 催化剂虽已广泛地应用于烷烃脱氢反应, 但在高温和低氢分压的反应条件下, 催化剂易因积炭、烧结等而快速失活^[1,2]. 为改善 PtSn 催化剂的脱氢催化性能, 对在 PtSn/ γ - Al_2O_3 催化剂中引入碱性助剂^[3-5], 或用酸性较弱的 SiO_2 ^[6] 以及用一定组成和结构的微孔分子筛^[7-10] 作为催化剂载体等已进行了较多的研究. 迄今, 有关介孔结构材料为载体的金属脱氢催化剂的研究很少^[11,12]. 本工作用 Al_2O_3 修饰的 MCM-41 作为 PtSn 催化剂载体, 采用微型催化反应装置等考察了所制备的负载型 PtSn/ Al_2O_3 /MCM-41 催化剂的丙烷脱氢活性和反应的稳定性.

1 实验部分

本工作所用 PtSn 催化剂载体为 γ - Al_2O_3 、MCM-41 和 Al_2O_3 /MCM-41. 其中, γ - Al_2O_3 为金陵石化公司烷基苯厂提供, 比表面积 $199 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 纯 SiO_2 成份的 MCM-41 按文献[13]的方法制备; Al_2O_3 /MCM-41 制备方法如下: 将所制备的 MCM-41 样品浸入一定浓度的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 经 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气干燥, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气焙烧 10 h. 所用负载型 PtSn 催化剂均采用共浸渍法制备, 条件同文献[9]. 催化剂组成均为 Pt 0.4% (w) 和 Sn 0.59% (w) (Sn、Pt 的摩尔比为 2.4). 用 X'TRA 型 X 射线衍射仪测定催化剂载体 Al_2O_3 /MCM-41 晶相结构, Cu K_α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA; 用 Micromeritics ASAP 2020 型吸附仪测定样品比表面积和孔结构, N_2 吸附 ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$), 由等温线的脱附分支计算孔分布. 用脉冲色谱法测定催化剂氢化学吸附量, 条件同文献[14]. 用 (H_2 +Ar) 混合气 (含 H_2 5% (φ , 体积分数)) 流经催化剂样品, 流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 热导池响应耗氢信号得程序升温还原 (TPR) 谱. 在一自行组装的固定床微型催化反应装置上评价催化剂丙烷脱氢反应性能, 反应条件: $590 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa , $n_{\text{H}_2}/n_{\text{C}_3\text{H}_8}=1/4$, 丙烷质量空速 $\text{WHSV}=6 \text{ h}^{-1}(\text{C}_3\text{H}_8)$. 用气相色谱法在线分析反应产物, Al_2O_3 填充柱, TCD 检测器. 用热重 (TG) 法测定催化剂积炭量, 具体条件: 用 (N_2 + O_2) 混合气 (含 O_2 约 5% (φ)) 流经反应 10 h 后的催化剂样品 (流速 $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 根据样品

的失重量估算催化剂积炭量, 所用仪器为 STA 449C-Thermal Star 300 热分析-质谱联用仪.

2 结果与讨论

图 1 为 MCM-41 和 Al_2O_3 /MCM-41 样品 XRD 谱图. 纯 SiO_2 的 MCM-41 样品在 2θ 为 2.4° 、 4.1° 和 4.7° 处有衍射信号, 分别对应于六方相 (100)、(110) 和 (200) 晶面衍射, 这说明所得 MCM-41 样品具有较规整的六方相结构. 对于 Al_2O_3 /MCM-41 样品, 随 Al_2O_3 含量的增加, $2\theta=2.4^\circ$ 处的 MCM-41 (100) 晶面衍射峰强度明显降低, 当 Al_2O_3 含量增至 28.6%, 该晶面特征衍射峰已基本消失. Cónsul 等^[15] 认为在负载型 Al_2O_3 /MCM-41 样品中由于 Al_2O_3 具有与 MCM-41 不同的散射性质, MCM-41 特征衍射峰强度随 Al_2O_3 含量增加而明显下降, 但 Al_2O_3 /MCM-41 仍保持规整的介孔结构. 在图 2 所示 Al_2O_3 /MCM-41 样品孔分布曲线上可以看到, 随 Al_2O_3 含量增加, Al_2O_3 /MCM-41 样品仍保持较单一的孔径分布.

表 1 列出 Al_2O_3 /MCM-41 样品比表面积和孔结构参数. MCM-41 比表面积为 $753 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 最可几孔径为 2.60 nm. 而 Al_2O_3 /MCM-41 样品比表面积和孔体积低于按相同 Al_2O_3 含量的 (Al_2O_3 +MCM-41) 机械混合样品估算的值. 这说明所得 Al_2O_3 /MCM-41 样品并非 Al_2O_3 和 MCM-41 二者的机械混合, 在浸渍法制备的 Al_2O_3 /MCM-41 样品中 Al_2O_3 组分可能分散在 MCM-41 介孔内表面. 随 MCM-41 介孔内表面 Al_2O_3 组分含量增加, Al_2O_3 /MCM-41 样品最可几孔径、孔体积和 BET 表面积有所下降. 值得注意的是, 当 Al_2O_3 含量由 23.1% 增至 28.6%, Al_2O_3 /MCM-41

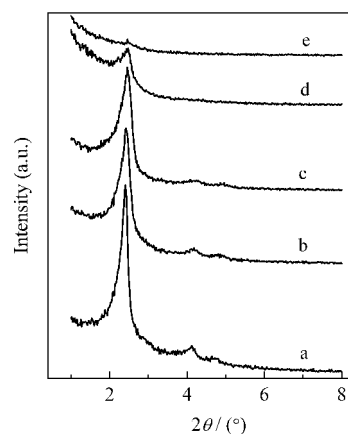
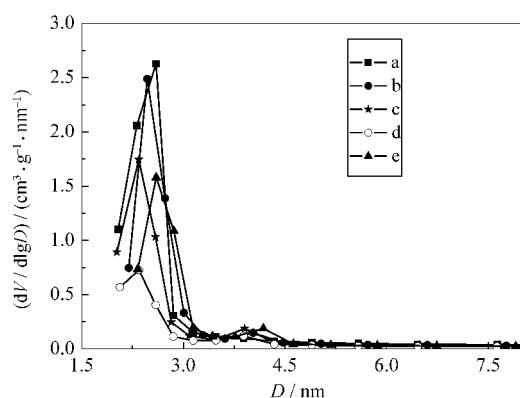


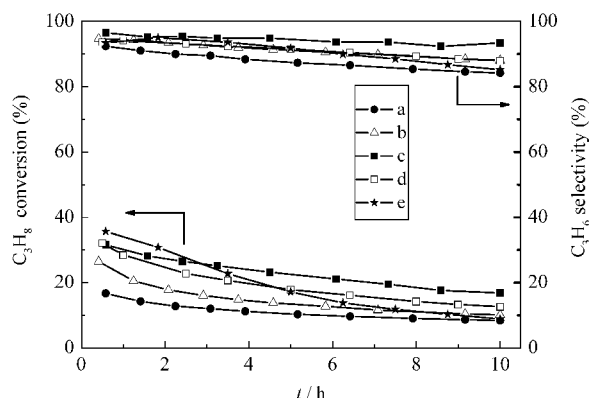
图 1 Al_2O_3 /MCM-41 样品 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Al_2O_3 /MCM-41 samples with different Al_2O_3 contents

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (%): (a) 0.0 (MCM-41); (b) 9.1; (c) 16.7; (d) 23.1; (e) 28.6

图2 Al₂O₃/MCM-41 的孔径分布曲线Fig.2 Pore size distribution curves of Al₂O₃/MCM-41 samples with different Al₂O₃ contents

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (%): (a) 0.0 (MCM-41); (b) 9.1; (c) 16.7; (d) 23.1; (e) 28.6

图3 PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂丙烷脱氢反应性能Fig.3 Catalytic properties of PtSn/Al₂O₃/MCM-41 catalysts for propane dehydrogenation

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (%): (a) 0.0, (b) 9.1, (c) 23.1, (d) 28.6; (e) PtSn/ γ -Al₂O₃

表1 催化剂载体 Al₂O₃/MCM-41 的比表面积和孔结构
Table 1 Specific surface area and pore structure of Al₂O₃/MCM-41 support

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (%)	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	
		detected	calculated ^a	detected	calculated ^a
0.0	2.60	753	753	0.42	0.42
9.1	2.47	681	685	0.37	0.39
16.7	2.34	452	629	0.32	0.36
23.1	2.35	271	582	0.20	0.33
28.6	2.60	243	541	0.27	0.31
100.0 ^b	10	10	10	0.04	0.04

a) calculated by a mechanical mixture sample of (Al₂O₃+MCM-41) with the same composition as that of Al₂O₃/MCM-41; b) The sample was prepared by the same method as Al₂O₃/MCM-41 but without MCM-41.

样品最可几孔径和孔体积又略有增加,这可能是因为所增加的这部分 Al₂O₃ 已不再能进入 MCM-41 介孔内而堆积在 MCM-41 外表面。

用微型催化反应装置评价了 PtSn/ γ -Al₂O₃、PtSn/MCM-41 和 PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂丙烷脱氢催化性能。在所采用的反应条件下, C₃H₈ 反应产物除脱氢产物 C₃H₆ 外, 还有裂解产物 CH₄、C₂H₆

和 C₂H₄。图 3 为不同催化剂的丙烷转化率和脱氢选择性(以生成 C₃H₆ 选择性表示)随反应时间的变化。其中, 反应 10 h 后的催化剂丙烷脱氢反应性能示于表 2。从图 3 可见, PtSn/ γ -Al₂O₃ 催化剂反应初期的丙烷转化率较高, 但随反应时间增加, 丙烷转化率急剧下降, 表明其反应稳定性较差。PtSn/MCM-41 催化剂反应稳定性较高, 但丙烷脱氢催化活性较低。反应 10 h 后上述两种催化剂丙烷转化率和脱氢选择性相近。对于 MCM-41 表面经 Al₂O₃ 修饰后所制得的 PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂, 随 Al₂O₃ 组分含量增加, 催化剂丙烷脱氢活性明显增加。当 Al₂O₃ 含量超过 20%, PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂丙烷脱氢活性和选择性明显高于 PtSn/ γ -Al₂O₃ 催化剂。当 Al₂O₃ 含量由 23.1 增至 28.6%, PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂丙烷脱氢活性又有所下降。这说明 MCM-41 表面经适量 Al₂O₃ 修饰的 PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂具有较高的丙烷脱氢反应稳定性。

表 2 还给出了反应 10 h 的催化剂积炭量、反应前后催化剂氢化学吸附量以及根据反应前后催化

表2 丙烷脱氢 PtSn/Al₂O₃/MCM-41 催化剂表面性质(反应 10 h)Table 2 The surface properties of PtSn/Al₂O₃/MCM-41 catalysts for propane dehydrogenation (after reaction for 10 h)

Catalyst	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (%)	C ₃ H ₈ conversion (x, %)	C ₃ H ₆ selectivity (x, %)	C ₁ -C ₂ selectivity	H ₂ uptake (mL/g Pt)		$w(\text{coke})$ (%)	Bare fraction of Pt ($V_d/V_0 \times 100\%$)
					fresh(V_0)	after reaction(V_d)		
PtSn/ γ -Al ₂ O ₃		8.9	85.2	14.8	41	9	12	22
PtSn/MCM-41	0.0	8.4	84.2	15.8	15	10	2.4	67
PtSn/Al ₂ O ₃ /MCM-41	9.1	10.1	88.1	11.9	16	12	6.5	75
	16.7	11.9	87.8	12.2	21	16	6.2	76
	23.1	16.8	93.4	6.6	26	20	3.9	77
	28.6	12.6	88.0	12.0	20	9	8.4	45

剂氢吸附量变化估算的积炭后催化剂铂金属表面裸露度. PtSn/ γ - Al_2O_3 催化剂积炭量明显高于 PtSn/MCM-41 催化剂, 这可能与两种催化剂载体表面酸性强弱有关. 一般说来, γ - Al_2O_3 表面酸性强于化学成份为 SiO_2 的 MCM-41^[16], 丙烷在 PtSn/ γ - Al_2O_3 催化剂铂金属表面脱氢生成的丙烯分子可在载体酸性表面聚合、环化形成较多的积炭. 反应过程中 PtSn/ γ - Al_2O_3 和 PtSn/MCM-41 催化剂的丙烷脱氢活性下降程度以及反应前后催化剂氢化学吸附量下降程度与这两种催化剂的积炭量大小相对应, 这表明积炭对催化剂铂金属表面的屏蔽可能是导致催化剂失活的主要因素. PtSn/MCM-41 催化剂较不易积炭, 故具有较高的反应稳定性. 但是, 新鲜 PtSn/MCM-41 催化剂氢吸附量较低, 表明金属 Pt 分散度较低, 故催化剂丙烷脱氢活性较低.

已有研究表明, 负载型 PtSn 催化剂中 Sn 组分的存在状态以及 Pt-Sn-载体之间的相互作用是影响 Pt 金属分散状态和催化剂脱氢性能的重要因素^[17,18]. 为探讨添加 Al_2O_3 组分对 PtSn/MCM-41 催化剂脱氢性能的影响, 测定了 SnO_2 /MCM-41 和 SnO_2 / Al_2O_3 /MCM-41 样品的程序升温还原谱, 结果示于图 4. 已有结果表明, 纯 SiO_2 成份的 MCM-41 难以被还原^[19]. SnO_2 /MCM-41 在 340 °C 和 600 °C 附近有两个耗氢峰, 可归属为氧化态锡的还原. 与 SnO_2 /MCM-41 相比, SnO_2 / Al_2O_3 /MCM-41 氧化态锡的还原峰明显向高温移动, 这说明用 Al_2O_3 修饰 MCM-41 表面可以增强锡物种与载体表面的相互作用. 从表 2 所示结果可以看出, 随 Al_2O_3 含量增加 (0–23.1%), 新鲜 PtSn/ Al_2O_3 /MCM-41 催化剂氢吸附

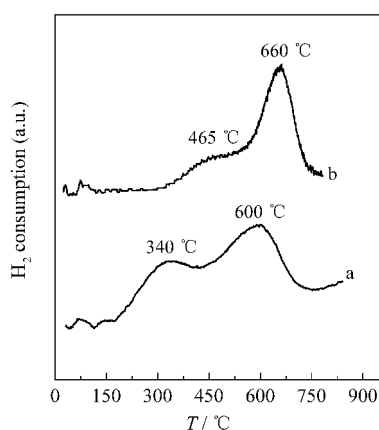


图 4 不同载体表面氧化锡的程序升温还原(TPR)谱图

Fig.4 TPR profiles of supported SnO_2 on different samples

(a) SnO_2 /MCM-41; (b) SnO_2 / Al_2O_3 /MCM-41 (23.1% (w) Al_2O_3)

量增加. 已有研究表明, 以氧化态形式存在的锡物种可以锚定 Pt 金属, 提高 Pt 金属分散度和催化剂脱氢活性^[20]. 似可以认为, MCM-41 表面经 Al_2O_3 修饰后可以增强 Sn 物种与载体之间的相互作用, Sn 物种较不易还原和聚集, 故提高了 PtSn/ Al_2O_3 /MCM-41 催化剂 Pt 金属分散度和催化剂丙烷脱氢活性. 值得注意的是, 随 Al_2O_3 含量增加, PtSn/ Al_2O_3 /MCM-41 催化剂积炭量虽有所增加, 但催化剂铂金属表面裸露度仍保持在约 75%, 而 PtSn/ γ - Al_2O_3 催化剂铂金属表面裸露度仅为约 22% (见表 2), 故 PtSn/ Al_2O_3 /MCM-41 催化剂具有较高的脱氢反应稳定性. 这可能是因为 PtSn/ Al_2O_3 /MCM-41 催化剂载体具有介孔结构, 丙烷脱氢反应所形成的积炭不易覆盖铂金属表面, 关于这一点我们将继续进行研究.

3 结论

丙烷脱氢反应过程中 PtSn/ γ - Al_2O_3 催化剂因积炭而迅速失活; PtSn/MCM-41 催化剂具有较高的脱氢反应稳定性, 但因铂金属分散度较低, 催化剂的丙烷脱氢活性较低. 用 Al_2O_3 修饰 MCM-41 可以增强 Sn 物种与 Al_2O_3 /MCM-41 载体之间的相互作用, 提高 PtSn/ Al_2O_3 /MCM-41 催化剂铂金属分散度和反应过程中积炭催化剂的铂金属表面裸露度, PtSn/ Al_2O_3 /MCM-41 催化剂具有较优良的丙烷脱氢活性和反应稳定性.

References

- Lin, L. W.; Zhang, T.; Zang, J. L.; Xu, Z. S. *Appl. Catal.*, **1990**, *67*: 11
- de Miguel, S. R.; Jablonski, E. L.; Castro, A. A.; Scelza, A. *J. Chem. Technol. Biot.*, **2000**, *75*: 596
- Angen, G. D.; Bonilla, A.; Peña, Y.; Navarrete, J.; Fierro, J. L. G.; Acosta, D. R. *J. Catal.*, **2003**, *219*: 63
- Casella, M. L.; Siri, G. J.; Santori, G. F.; Ferretti, O. A. *Langmuir*, **2000**, *16*: 5639
- Siri, G. J.; Bertolini, G. R.; Casella, M. L.; Ferretti, O. A. *Mater. Lett.*, **2005**, *59*: 2319
- Stagg, S. M.; Querini, C. A.; Alvarez, W. E.; Resasco, D. E. *J. Catal.*, **1997**, *168*: 75
- Waku, T.; Biscardi, J. A.; Iglesia, E. *J. Catal.*, **2004**, *222*: 481
- Zhang, Y. W.; Zhou, Y. M.; Qiu, A. D.; Wang, Y.; Xu, Y.; Wu, P. *C. Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, *22*: 672 [张一卫, 周钰明, 邱安定, 王玉, 许艺, 吴沛成. 物理化学学报, **2006**, *22*: 672]
- Zhang, Y. W.; Zhou, Y. M.; Qiu, A. D.; Wang, Y.; Xu, Y.; Wu, P. *C. Catal. Commun.*, **2006**, *7*: 860
- Cola, P. L. D.; Gläser, R.; Weitkamp, J. *Appl. Catal. A*, **2006**, *306*:

- 85
- 11 Molnár, É.; Tasi, G.; Kónya, Z.; Kiricsi, I. *Catal. Lett.*, **2005**, **101**: 159
- 12 Chen, A. B.; Zhang, W. P.; Li, X. Y.; Tan, D. L.; Han, X. W.; Bao, X. H. *Catal. Lett.*, **2007**, **119**: 159
- 13 Kong, Y.; Guo, X. F.; Zhang, F. M.; Jiang, S. Y.; Wang, J.; Lu, Y. N.; Yan, Q. *J. Mater. Lett.*, **2005**, **59**: 3099
- 14 Xu, Z. S.; Zhang, T.; Fan, Y. N.; Lin, L. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **112**: 425
- 15 Cónsul, J. M. D.; Peralta, C. A.; Benvenutti, E. V.; Ruiz, J. A. C.; Pastore, H. O.; Baibich, I. M. *J. Mol. Catal. A*, **2006**, **246**: 33
- 16 Trombetta, M.; Busca, G.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Pavan, M. *Appl. Catal. A*, **1999**, **182**: 225
- 17 Salmones, J.; Wang, J. A.; Galicia, J. A.; Aguilar-Rios, G. *J. Mol. Catal. A*, **2002**, **184**: 203
- 18 Vázquez-Zavala, A.; Ostoa-Montes, A.; Acosta, D.; Gómez-Cortés, A. *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, **136**: 62
- 19 Kumar, D.; Varma, S.; Gupta, N. M. *Catal. Today*, **2004**, **93–95**: 541
- 20 Bariãs, O. A.; Holmen, A.; Blekken, E. A. *Catal. Today*, **1995**, **24**: 361