

含骨架铁 ZSM-5 的合成及其负载 Pt 催化剂 在正十二烷脱氢反应中的催化性能

崔孟涛^{1,2} 王 忠² 李学兵^{*2} 李明时^{*1}

(¹ 常州大学石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州 213164)

(² 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 生物燃料重点实验室, 青岛 266101)

摘要: 采用水热合成法使铁进入分子筛 MFI 骨架结构, 成功合成出含骨架铁分子筛 Na-[Fe]-ZSM-5, 并通过离子交换法负载 Pt 制备脱氢催化剂 Pt/Na-[Fe]-ZSM-5。通过正十二烷脱氢反应, 研究了该催化剂对长链烷烃脱氢制单烯烃反应的催化性能。采用 N₂ 吸附-脱附测试、X 射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)、吡啶吸附的红外光谱(Py-IR)、CO 化学吸附、透射电子显微镜(TEM)等不同方法对催化剂进行了表征。结果表明, 通过控制骨架铁含量可调控催化剂表面酸性; 含骨架铁的 ZSM-5 分子筛载体具有抑制负载金属晶粒长大, 保持金属高分散度的作用; 其负载铂催化剂 Pt/Na-[Fe]-ZSM-5-50 具有表面弱酸中心(0.69 mmol·g⁻¹)和高分散 Pt 中心, 因而具有良好的长链烷烃脱氢活性、稳定性和单烯烃选择; 在转化率稳定在 ~20% 时, TOF 为 4.56 s⁻¹, 单烯烃选择性为 92.7%; 在实验范围内, Pt/Na-[Fe]-ZSM-5 催化剂表面弱酸量和脱氢反应的本征活性(TOF)均随催化剂铁含量的增加而增加。

关键词: 沸石; 模板合成; 负载型催化剂; 骨架铁; 催化脱氢; 酸性

中图分类号: O643.38

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)05-0885-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.093

Synthesis of ZSM-5 Containing Framework Iron and Catalytic Performance of Supported Pt Catalysts in Dehydrogenation of *n*-Dodecane

CUI Meng-Tao^{1,2} WANG Zhong² LI Xue-Bing^{*2} LI Ming-Shi^{*1}

(¹ Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology,

School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

(² Key Laboratory of Biofuels, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology,

Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong 266101, China)

Abstract: The zeolite Na-[Fe]-ZSM-5 containing framework iron was successfully synthesized by hydrothermal synthesis, and the Pt/Na-[Fe]-ZSM-5 catalysts were prepared by ion exchange method. The catalytic performance of the catalysts for the dehydrogenation of long-chain alkanes to mono-olefin was investigated through the dehydrogenation of *n*-dodecane. The catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption test, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrum (FT-IR), NH₃ temperature-programmed desorption (NH₃-TPD), Ir spectra of pyridine adsorbed (Py-IR), CO chemisorption and transmission electron microscope (TEM). The results show that the surface acidity of the catalyst can be adjusted by controlling the content of framework iron; the support, ZSM-5 containing framework iron, has the effect of inhibiting metal grain growth and maintaining high dispersion of metals; The Pt/Na-[Fe]-ZSM-5-50 catalyst had weak surface acid sites (0.69 mmol·g⁻¹) and highly dispersed Pt sites, so it exhibited high activity and stability for the dehydrogenation and high

收稿日期: 2019-12-16。收修改稿日期: 2020-03-12。

国家自然科学基金(No.21761132006, 21676029)资助项目。

*通信联系人。E-mail: mingshili@cczu.edu.cn

selectivity of mono-olefin. When the conversion was stable at ~20%, the TOF was 4.56 s^{-1} and the selectivity of mono-olefin was 92.7%. In the experimental range, the amount of weak acid sites on the surface of Pt/Na-[Fe]-ZSM-5 catalyst and its intrinsic activity (TOF) of dehydrogenation increased with the increase of iron content.

Keywords: zeolites; template synthesis; supported catalysts; framework iron; catalytic dehydrogenation; acidity

0 引言

烷烃脱氢生产相应的烯烃是石油工业的基础。正十二烷脱氢制十二烯是表面活性剂工业产生生物可降解十二烷基苯磺酸盐的关键步骤^[1]。在 20 世纪 60 年代,首次引入了一种贵金属(Pt)催化剂催化脱氢的方法,用于生产生物可降解洗涤剂的长链线性烯烃^[2]。但在脱氢过程中,催化剂的 Pt 位点和酸性位点可能发生异构化、裂解、二聚、聚合等副反应,降低了催化剂的十二烯选择性,导致催化剂失活^[3]。为了提高 Pt 基催化剂的脱氢性能,研究人员做了大量的工作。Li 等^[4]认为催化剂的表面酸性和 Pt 分散程度主要取决于载体的性质。

目前广泛用于烷烃脱氢的催化剂多以氧化铝为载体。已经证明脱氢反应是在铂表面进行的,而催化剂失活则是在多个吸附位点上经氢解、异构化和焦化形成高度脱氢的物质而引起的^[5]。载体酸性既可以影响金属的分散度,也可以通过酸催化异构化反应来改变选择性。相较于氧化物载体,分子筛具有比表面积大、孔径均一及孔道结构规整等优势。另外,分子筛大的比表面积和可调控的酸性也为催化剂的优化提供了条件。这些特性对脱氢催化剂具有重要意义^[6]。

本研究结合以往的研究基础,将 ZSM-5 分子筛中骨架 Al^{3+} 替换为 Fe^{3+} , 这对于 Pt 前驱体锚定在分子筛表面获得良好的分散性至关重要。所制备的含铁 ZSM-5 负载铂催化剂 (Pt/Na-[Fe]-ZSM-5) 与常规 Silicalite-1 负载铂催化剂 (Pt/Na-[Si]-ZSM-5) 相比,由于催化剂表面合适的酸性质对长链烯烃表现出较高的活性、稳定性和单烯烃选择性。

1 实验部分

1.1 试剂

正硅酸四乙酯(TEOS)、硝酸铵、硝酸钠、硝酸铁、硝酸铂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;25%(w/w)四丙基氢氧化铵(TPAOH)水溶液购自阿拉丁试剂有限公司;去离子水,Milli-Q,青岛生物

能源与过程研究所。

1.2 催化剂的制备和表征

1.2.1 Na-[Fe]-ZSM-5 的合成

首先通过水热合成法合成 Fe-ZSM-5(x 为 Si 和 Fe 的物质的量比值, $x=50, 100, 150$)。以 Fe-ZSM-5-100 为例,分别取 0.404 g 九水合硝酸铁溶于 20.25 g 去离子水中,室温搅拌 1 h 后加入 16.28 g TPAOH 和 6.75 g 去离子水继续室温搅拌 1 h,然后加入 20.83 g TEOS 室温搅拌 1 h 后置于 100 mL 水热反应釜中于烘箱中 120 °C 保持 2 h,然后升温至 170 °C,晶化 24 h。晶化后样品离心、并用去离子水洗涤 3~4 次,然后置于 80 °C 烘箱中过夜干燥,于马弗炉中 550 °C(升温速率为 $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) 焙烧 6 h,得到 Fe-ZSM-5。用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铵溶液对 Fe-ZSM-5 进行铵交换($30\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$),60 °C 搅拌 6 h 后离心,水洗,80 °C 烘干,该过程重复 3 次后得到 $\text{NH}_4^+\text{-Fe-ZSM-5}$ 。用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钠溶液对 $\text{NH}_4^+\text{-Fe-ZSM-5}$ 进行钠交换($30\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$),60 °C 搅拌 6 h 后离心,水洗,80 °C 烘干,过程重复 3 次后,在马弗炉中 540 °C(升温速率为 $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) 焙烧 5 h,得到 Na-[Fe]-ZSM-5。

1.2.2 Pt/Na-[Fe]-ZSM-5 催化剂的合成

离子交换法:取 5.12 mL 的硝酸铂溶液($0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),加入到 1 g Na-[Fe]-ZSM-5 载体中,将混合后的样品在 60 °C 下搅拌 12 h,后静置 2 h 使其充分扩散均匀。然后于 80 °C 烘箱中干燥过夜。干燥后的样品置于管式炉中在空气气氛下于 540 °C(升温速率为 $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) 焙烧 6 h,即可得到 Pt 基催化剂。经电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定 Pt 的质量负载量~0.5%(表 1)。

1.2.3 催化剂的表征

采用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)在广角粉末衍射管,Cu $K\alpha$ 靶射线,波长 $\lambda=0.154056\text{ nm}$,电压 40 kV、电流 100 mA、扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$,在扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 下对催化剂和载体的晶体结构进行分析。利用 ASAP2020 型物理吸附仪测试样品在 -196 °C 条件下的 N_2 吸附-脱附量。测试前,样品在 200 °C 真空下预处理 4 h。样品的比表

面积采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算,样品孔径分布根据密度泛函理论由狭缝模型计算得到。催化剂和载体的酸强度和酸量通过在 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)进行分析,通过化学吸附仪所配软件定量计算样品酸量。H₂ 程序升温还原对催化剂活性组分 Pt 的测定以及 CO 脉冲吸附对 Pt 分散度的测定均通过化学吸附仪实现。催化剂的酸类型(B 酸和 L 酸)利用吡啶吸附的红外光谱(Py-IR)来进行表征,所用仪器为 Nicolet-6700 型智能傅里叶红外光谱仪。将每个研磨好的样品(约 30 mg)压入直径为 1.3 cm 的薄片并在真空下加热至 400 °C 并保持 1 h,然后冷却至 200 °C。将吡啶作为探针分子在 200 °C 的圆盘中暴露 30 min 后抽真空 1 h 去除表面的物理吸附物,最终记录吡啶吸附红外光谱。催化剂的傅里叶变换红外(FTIR)同样使用上述光谱仪进行测定。催化剂中 Pt 元素的含量采用美国 Thermo Fisher 公司生产的型号为 IRIS Intrepid II 的 ICP-OES 测定。将碳包覆的铜栅极浸入样品的乙醇溶液中,室温下超声分散后采用 FEI TECNAI G2 F20 型透射电子显微镜(TEM,电压为 200 kV)对样品进行分析,并通过其高分辨像(HRTEM)测量 Pt 粒子的晶格条纹间距。

1.3 催化剂活性评价

正十二烷脱氢的实验装置采用固定床催化反应装置(反应器为内径 10 mm 的不锈钢管)。催化剂装填量为 0.2 g,粒子尺寸为 60~80 目(0.25~0.6 mm)。在 470 °C 下,用氢气(99.995%,50 mL·min⁻¹)对催化剂进行原位预还原 2 h。反应温度由催化剂床层中的热电偶测量,通过调节电炉温度来控制反应温度。反应器压力为常压。正十二烷流量使用高效液相色谱泵控制。氢气流量采用质量流量控制器控制。反应

后收集反应液,使用 Agilent 7890a(USA)气相色谱仪(火焰离子化检测器(FID))和 HP-INOWAX 柱,30 m×0.53 mm×1.0 mm,Agilent,USA)对产物和未反应的正十二烷进行分析。正十二烷转化率(X_P)、单烯烃(o)选择性(S_i)和单烯烃收率(Y_i)采用色谱峰面积归一化法计算:

$$X_P=(1-A_P)\times 100\% \quad (1)$$

$$S_i=(A_i/A_{\text{total products}})\times 100\%(i \text{ represent o or else}) \quad (2)$$

$$Y_i=X_P S_i \quad (3)$$

式中 A_P 为正十二烷面积百分数, A_i 为某一产物面积百分数。

为了更好地比较各催化剂的活性,假设表面所有 Pt 都具有催化活性,则可根据 ICP-OES 得到的催化剂 Pt 含量及通过 CO 脉冲吸附得到其分散度来计算出表面 Pt 数目,近似为催化活性位点数对催化剂的 TOF 值(每秒每摩尔表面 Pt 能转化的正十二烷摩尔数,单位为 s⁻¹)进行考察,公式如下:

$$\text{TOF}=\frac{r_{ac} M_{Pt}}{w_{Pt} D} \quad (4)$$

式中 r_{ac} 为每克催化剂每秒转化反应物的量, mol·g⁻¹·s⁻¹; w_{Pt} 为每克催化剂中 Pt 的质量分数,%; M_{Pt} 为 Pt 的摩尔质量, g·mol⁻¹; D 为表面 Pt 分散度, %。

2 结果与讨论

2.1 载体和催化剂的表征

2.1.1 催化剂孔结构表征

催化剂孔结构参数如表 1 所示。含铁催化剂与不含铁催化剂相比,比表面积增加 5%~9%,孔容减少~18%,其中微孔孔容随铁含量增加依次减小。这是因为 Fe³⁺离子直径大于 Si⁴⁺离子,部分 Fe³⁺取代 ZSM-5 结构中的 Si⁴⁺离子,使分子筛孔道变窄所致。

表 1 催化剂的孔结构性质

Table 1 Porous properties of the catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}^a /$ (m ² ·g ⁻¹)	$V_{\text{micro}}^b /$ (cm ³ ·g ⁻¹)	$V_{\text{total}}^c /$ (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter ^d / nm	Pt content ^e / % (w/w)	Pt dispersion ^f / %	Pt dispersion ^g / %
Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50	423	0.07	0.27	2.4	0.458	29.2	—
Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100	432	0.11	0.26	2.6	0.463	26.4	32.3
Pt/Na-[Fe]ZSM-5-150	415	0.12	0.27	2.8	0.462	24.1	—
Pt/Na-[Si]ZSM-5	396	0.14	0.32	3.3	0.474	4.1	6.6

^a BET surface area calculated using BET method; ^b Micropore surface area and micropore volume calculated using t -plot method; ^c Total pore volume calculated at $p/p_0=0.99$; ^d Average pore diameter calculated by the adsorption branches of the nitrogen sorption isotherms; ^e Determined by ICP-OES results; ^f Determined by CO-pulse adsorption results; ^g Determined by TEM results; Calculated by the following equation^[7]: $D=6\times(V_m/A_m)/d_n$, where V_m is the total platinum volume, A_m is the platinum surface area and d_n is average diameter of Pt particle

2.1.2 XRD 分析

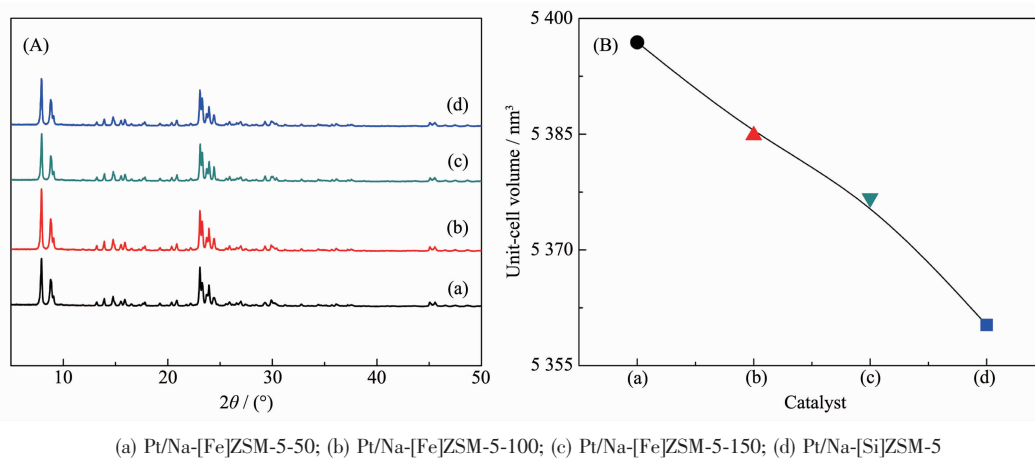
图 1(A)为不同 Pt 催化剂的 XRD 图,由图可知催化剂在 2θ 为 7.8° 、 8.8° 和 $22^\circ\sim 24^\circ$ 具有与 ZSM-5 相同的特征衍射峰,表明催化剂的 MFI 骨架结构并未被破坏,多次铵根离子交换过程以及 Pt 离子交换过程后仍然能够保持其结构。这也表明含铁前驱体原位合成的分子筛也为 MFI 拓扑结构。此外,并未检测到任何归属于 Pt 物种的衍射峰,这一结果表明了 Pt 物种在载体上的高度分散,另外也与 Pt 的负载量较低($\sim 0.5\%(w/w)$)有关。

图 1(B)为不同 Pt 催化剂结构正交晶胞体积。由于 Si-O 键与 Fe-O 键长不同,导致 ZSM-5 结构单元

体积大小有差异,单位晶胞体积变化是特定金属成功结合到结构位置的一个重要指标。从晶胞体积来看,随着金属铁含量的增加,原位合成含铁 ZSM-5 晶胞体积明显膨胀,这一结果表明铁物种成功进入 MFI 骨架。晶胞体积膨胀与上述孔结构参数中微孔孔容减小的结果一致。

2.1.3 FT-IR 分析

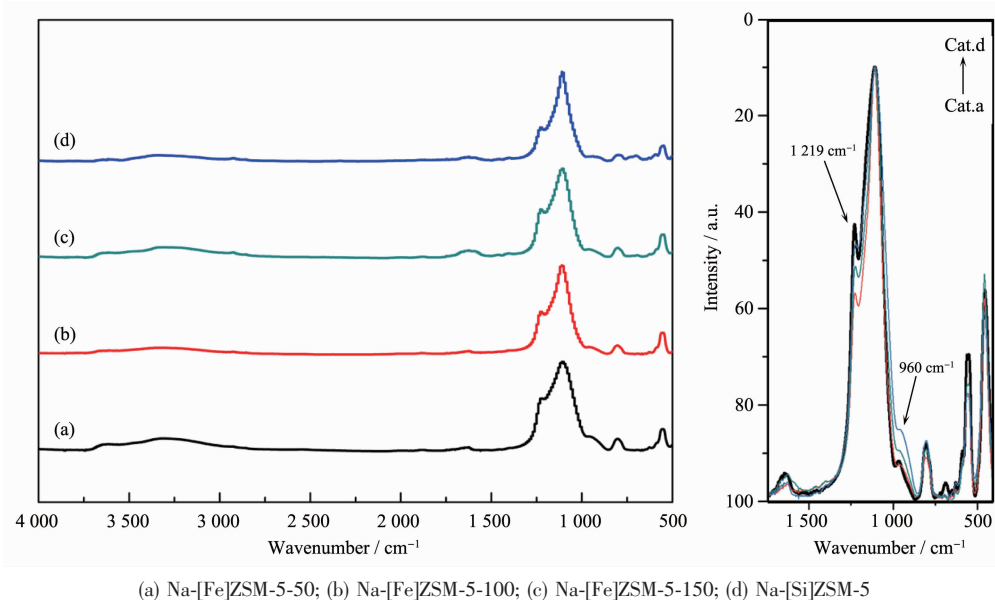
图 2 中描述了 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内不同铁含量载体的 FT-IR 光谱。结果表明,在 $1\,219$ 和 542 cm^{-1} 附近存在双五元环,而 455 cm^{-1} 处的谱带与 SiO_4 的内部四面体相关^[8]。 $800\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 处的 FT-IR 波段与 T-O 对称和不对称的拉伸波段有关(T=Si、



(a) Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50; (b) Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100; (c) Pt/Na-[Fe]ZSM-5-150; (d) Pt/Na-[Si]ZSM-5

图 1 (A) 样品的 XRD 图; (B) 载体结构正交晶胞体积随着硅铁比的变化

Fig.1 (A) XRD patterns of the samples; (B) Volume of orthogonal crystal cell of support structure changes with the ratio of silicon to iron



(a) Na-[Fe]ZSM-5-50; (b) Na-[Fe]ZSM-5-100; (c) Na-[Fe]ZSM-5-150; (d) Na-[Si]ZSM-5

图 2 样品的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of the samples

Fe)。其中 968 cm^{-1} 处归因于不对称拉伸带 T-O-T 的摆动,而 T-O 弯曲振动(T=Si、Fe)、 TO_4 四面体振动的不对称拉伸和对称拉伸带则位于 462 、 $1\ 008$ 和 668 cm^{-1} 。在 $3\ 500\sim 3\ 800\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带归属于表面的羟基^[9]。在 $1\ 654\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带是由 OH 弯曲振动引起的。在 $3\ 660\text{ cm}^{-1}$ 处的 FT-IR 波段对应于沸石晶体内的 B 酸位点。所有含铁样品在 960 cm^{-1} 处的红外波段强度随骨架 Fe 浓度增加而有所上升,这是由于 Fe 取代 Si 后骨架局部不对称所致,也有观点认为这是由于缺陷位造成的骨架局部不对称性所致,纯硅分子筛也存在一定的缺陷位,因而也出现了此谱带^[10]。在 $1\ 219\text{ cm}^{-1}$ 处的红外波段强度随骨架 Fe 浓度增加而有所下降,这是由于 Fe 的加入导致 Si-O-Si 键反对称伸缩振动强度下降所致,这与前人的报道相一致^[11]。由此说明 Fe 离子进入了分子筛骨架中,这与 XRD 分析结果相一致。

2.1.4 NH_3 -TPD 和 Py-IR 表征催化剂酸性

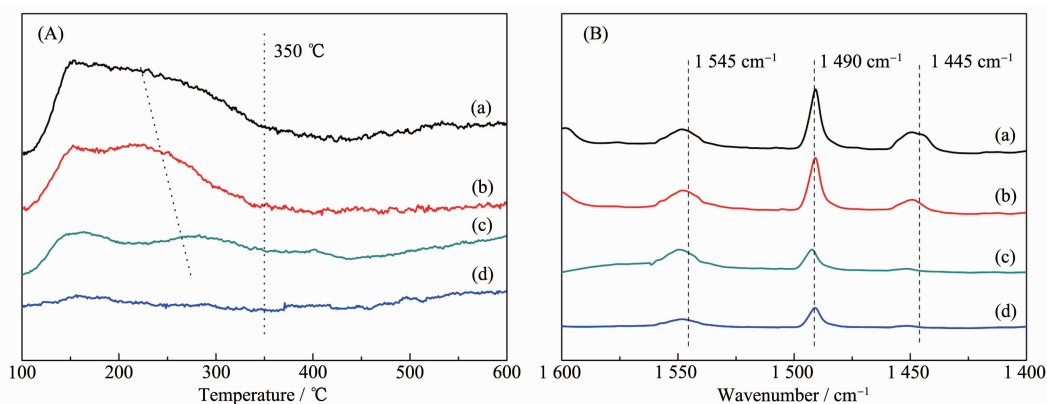
催化剂的酸性是影响脱氢反应活性的重要因素之一^[12]。通过 NH_3 -TPD 和 Py-IR 考察了不同铁含量的 Pt 催化剂的酸性,结果如图 3 所示。图 3(A)中低

温段($<350\text{ }^\circ\text{C}$)的 NH_3 脱附峰归属于弱酸性 Si-OH 基团和弱 Lewis 酸性位等弱酸中心;而高温段 ($400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)的 NH_3 脱附峰则归属于强酸中心。从图 3(A)中可以看出,所有催化剂只含有弱酸中心,且随着铁含量的增加,弱酸中心逐渐向低温方向移动。

为了进一步考察催化剂酸性的影响,我们采用 Py-IR 表征对样品的酸种类进行了区分(Brønsted 酸和 Lewis 酸),结果如图 3(B)所示,催化剂均存在 B 酸中心($1\ 545\text{ cm}^{-1}$)和 L 酸中心($1\ 445\text{ cm}^{-1}$),而 $1\ 490\text{ cm}^{-1}$ 处的吸附峰归属于 B 酸与 L 酸之和。结合 NH_3 -TPD 和 Py-IR 结果得到各样品的酸量见表 2,由此可以看出随着铁的不断加入,其催化剂表面总酸量依次增大,其中 L 酸量相比较 B 酸量的增加趋势更明显,L 酸中心是影响脱氢催化反应活性的重要因素^[13]。

2.1.5 TEM 和 CO 脉冲吸附表征 Pt 分散度

图 4(A)为含铁催化剂 Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100 与不含铁催化剂的 TEM 图。图 4(B)中表明不含铁的催化剂 Pt/Na-[Si]ZSM-5 中观察到较大晶粒的 Pt 粒径 (16.3 nm),相比之下,含铁催化剂中 Pt 晶粒很小(3.5



(a) Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50; (b) Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100; (c) Pt/Na-[Fe]ZSM-5-150; (d) Pt/Na-[Si]ZSM-5

图 3 (A)样品的 NH_3 -TPD 图; (B)样品的 Py-IR 谱图

Fig.3 (A) NH_3 -TPD profiles of the samples; (B) Py-IR spectra of the samples at $200\text{ }^\circ\text{C}$

表 2 NH_3 -TPD 和 Py-IR 表征结果所得样品酸量

Table 2 Amount of acid sites of the samples calculated from NH_3 -TPD and Py-IR

Sample	Amount of acid sites ^a / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)		Amount of acid sites ^b / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)		B/L
	Peak		Brønsted acid sites (B)	Lewis acid sites (L)	
Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50	0.69		0.18	0.51	0.35
Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100	0.37		0.17	0.20	0.85
Pt/Na-[Fe]ZSM-5-150	0.17		0.14	0.03	4.60
Pt/Na-[Si]ZSM-5	0.04		0.03	0.01	3.00

^a Determined by NH_3 -TPD results; ^b Determined by Py-IR results

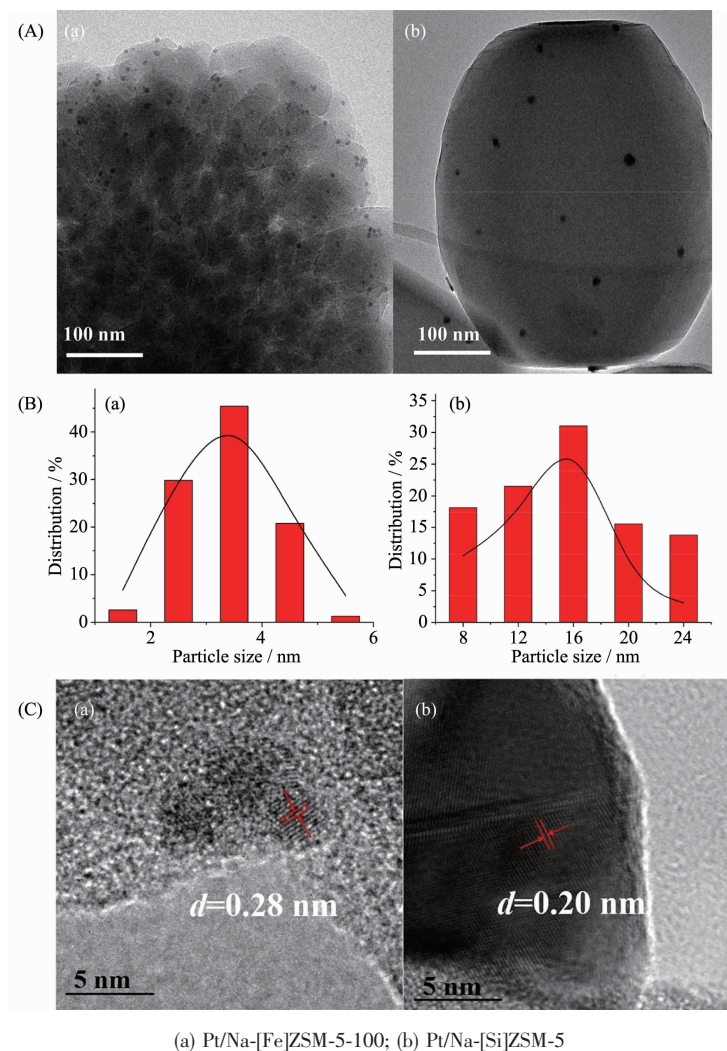


图 4 样品的(A)TEM 图、(B) Pt 粒径分布和(C) HRTEM 图

Fig.4 (A) TEM images, (B) Pt size distributions and (C) HRTEM images

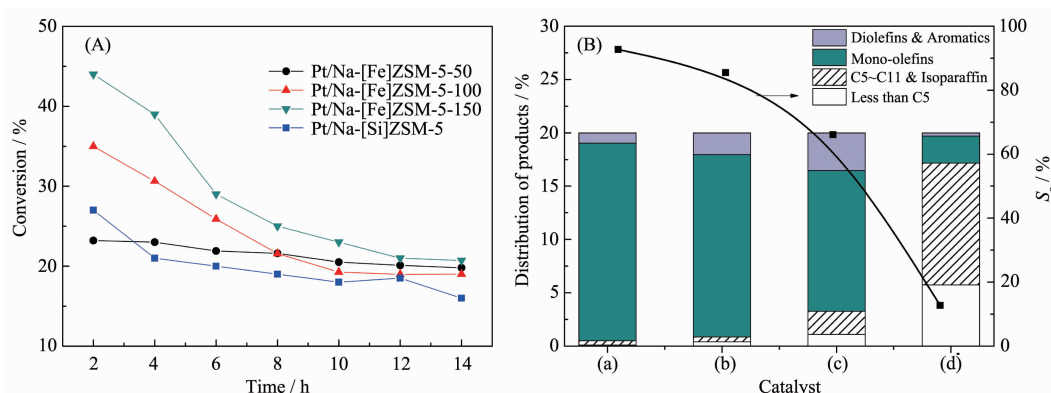
nm)。不含铁催化剂经高温焙烧(540 °C)导致 Pt 晶粒聚集长大, 而含铁催化剂中 Pt 仍能保持较高分散度。由此说明, 在 ZSM-5 骨架中引入 Fe 离子, 可起到抗金属高温烧结, 抑制金属晶粒长大, 保持金属高分散度的作用。由 TEM 图中 Pt 晶粒尺寸计算得出 2 个样品中金属 Pt 分散度分别为 32.3% 和 6.6% (表 1)。

采用 CO 脉冲化学吸附测得催化剂中金属 Pt 分散度列于表 1。从表中可以看出, 含铁催化剂中 Pt 分散度明显高于不含铁催化剂, 而且 Pt 分散度随铁含量的增加依次升高。比较 CO 脉冲吸附法和 TEM 法测定的 Pt 分散度可知出, TEM 法测得的分散度略高于 CO 吸附法, 但二者规律一致, 即在 ZSM-5 骨架中引入铁离子可抑制其负载催化剂中金属晶粒的烧结长大, 保持金属较高分散度。

图 4(C)为催化剂的 HRTEM 图, 经统计计算可得, Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100 和 Pt/Na-[Si]ZSM-5 的平均晶格间距为 0.28 和 0.20 nm, 分别对应于 Pt(211)和 Pt(200)(PDF No.04-0802)。该结果表明骨架铁更有利于催化剂 Pt(211)晶面的形成。Yang 等^[9]通过密度泛函理论研究了 Pt 不同晶面对脱氢反应的影响, 结果发现在 Pt(211)晶面比其他晶面具有更高的脱氢反应活性, 在 Pt(211)上的反应速率控制步所需的活化能更低。含铁催化剂上更多的 Pt (211)晶面是其催化性能更优异的本质原因。

2.2 催化剂的反应性能

对含不同骨架铁载体负载 Pt 催化剂在富氢条件下的正十二烷脱氢反应进行了考察。正十二烷在不同催化剂上的转化率随反应时间的变化规律如图 5(A)所示。所有 Pt 基催化剂在初始失活期(~10 h)之



Reaction conditions in (A): 733 K, 0.1 MPa, *n*-dodecane, balance: H₂; space velocity (mol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹): (0.56)Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50, (0.48)Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100, (0.40)Pt/Na-[Fe]ZSM-5-150, (0.07)Pt/Na-[Si]ZSM-5

图5 (A) 不同 Pt 催化剂在不同空速条件下的脱氢反应转化率; (B) 相同转化率下的不同催化剂的产物分布及单烯烃选择性

Fig.5 (A) Conversion of *n*-dodecane over different Pt catalysts in dehydrogenation in different space velocities;

(B) Product distribution and mono-olefin selectivity over different catalysts under the same conversion

后都表现出相对稳定的正十二烷的催化脱氢活性。本实验的反应速率和产物分布是在初始失活期之后,在催化剂活性相对稳定期收集的。为了在相同转化率条件下比较不同催化剂的选择性,在前期实验基础上,通过调节空速,使4种催化剂的稳定性转化率均为~20%(图5(A))。比较可知,在不同催化剂上达到相同的稳定转化率(~20%)所需正十二烷空速(mol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹)大小顺序为:0.56(Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50)>0.48(Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100)>0.40(Pt/Na-[Fe]ZSM-5-150)>0.07(Pt/Na-[Si]ZSM-5)。在相同的稳定转化率(20%)条件下,产物分布与单烯烃选择性如图5(B)所示。4种催化剂上单烯烃选择性顺序为与活性顺序相同。由此说明,含有骨架铁的催化剂在脱氢催化活性和单烯烃选择性两方面明显优于不含铁的Pt/Na-[Si]ZSM-5,且在实验范围内,催化剂活性和选择性随铁含量的增加而提高。

结合表3中给出的正十二烷的TOF来看,随着骨架铁含量的升高,催化剂的TOF也随之增高,这表明骨架中铁促进了铂对于脱氢反应的催化活性。TOF随金属Pt分散度升高而增大,说明正十二烷在该催化剂上的脱氢反应属于结构敏感反应。结合前述HRTEM表征结果,可以推断,ZSM-5骨架中引入了铁离子,这有利于Pt表面形成更多Pt(211)晶面,从而提高催化剂的本征活性(TOF)。

在上述实验基础上,在723~753 K范围内,每10 K选择一个温度点,测试催化剂的表观活化能(*E_a*)。采用Arrhenius公式,获得不同催化剂上十二烷脱氢反应的表观活化能(表3)。由表可知,含骨架铁的催化剂上脱氢反应的活化能(104~106 kJ·mol⁻¹)明显低于不含铁催化剂(131 kJ·mol⁻¹)。

为了定量描述本实验范围内催化剂的稳定性,选取图5(A)中初始(2 h)的转化率和相对稳定期(14

表3 催化剂脱氢反应的催化性能、TOF、*E_a*及*K_d*

Table 3 Catalytic performance, TOF, *E_a* and *K_d* of dehydrogenation reaction on the catalysts

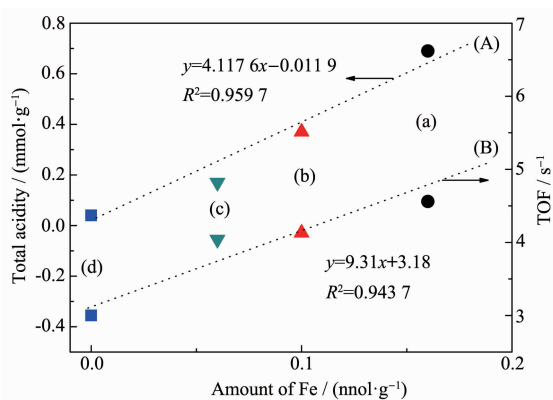
Sample	<i>X_P</i> ^a / %	<i>S_P</i> ^a / %	<i>Y_i</i> / %	TOF ^b / s ⁻¹	<i>E_a</i> ^c / (kJ·mol ⁻¹)	<i>K_d</i> ^d / h ⁻¹
Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50	20.1	92.7	18.6	4.56	104	1.7
Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100	19.4	85.5	16.6	4.13	105	6.9
Pt/Na-[Fe]ZSM-5-150	20.7	66.1	13.7	4.04	106	9.2
Pt/Na-[Si]ZSM-5	19.2	12.7	2.4	3.00	131	5.5

^aReaction conditions: 733 K, 0.1 MPa, *n*-dodecane, balance: H₂; Space velocity (mol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹): Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50 (0.56), Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100 (0.48), Pt/Na-[Fe]ZSM-5-150 (0.40), Pt/Na-[Si]ZSM-5 (0.07); ^bTOF was obtained at 733 K; ^c*E_a* was tested by tuning the temperature between 723 and 753 K; ^d*K_d* was calculated from $\ln \frac{1-X_A}{X_A} = k_d t + \ln \frac{1-X_{A0}}{X_{A0}}$, where *X_{A0}* is the initial conversion of *n*-dodecane and *X_A* is the stabilized conversion of *n*-dodecane

h)的转化率,采用一阶失活模型^[14],计算不同催化剂的失活常数 K_d ,结果如表 3 所示。催化剂 Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50 的失活常数 $K_d(1.7 \text{ h}^{-1})$ 最小,在不同铁含量催化剂中表现最优,进一步印证了其优异的长链烷烃脱氢性能。

2.3 铁含量对催化剂酸性和催化活性的影响

为了进一步阐明催化剂酸性与骨架铁含量之间的关系,我们对比了骨架铁含量与催化剂酸量的变化关系,如图 6(A)所示。由此可以看出,催化剂的表面酸量随骨架铁含量增加近似呈线性增大。催化剂本征活性(TOF)也随骨架铁含量的增加近似呈线性增加的趋势(图 6(B))。即弱酸位点酸量越多催化剂活性和单烯烃选择性越高,这是由于酸性载体能够促进脱氢反应路径中电子转移,进而对反应起到促进作用^[15-16]。



(a) Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50; (b) Pt/Na-[Fe]ZSM-5-100; (c) Pt/Na-[Fe]ZSM-5-150; (d) Pt/Na-[Si]ZSM-5

图 6 (A) 酸量与骨架铁含量的关系; (B) 催化剂活性(TOF)与骨架铁含量关系

Fig.6 (A) Amount of acid sites versus content of Fe species in the framework (Determined by ICP-OES results); (B) TOF versus content of Fe species in the framework (Determined by ICP-OES results)

3 结 论

(1) 采用水热合成法成功使铁进入分子筛 MFI 骨架结构,并通过控制骨架铁数含量来调控载体催化剂表面酸性性质。

(2) 含骨架铁 ZSM-5 分子筛载体具有抗金属

高温烧结,抑制金属晶粒长大,保持金属高分散度的作用。

(3) 含骨架铁的 ZMS-5 分子筛负载铂催化剂 Pt/Na-[Fe]ZSM-5-50 具有表面弱酸中心 ($0.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 和高分散 Pt 中心,这使其具有良好的长链烷烃脱氢活性($\text{TOF} = 4.56 \text{ s}^{-1}$)和单烯烃选择(92.7%)。

(4) 在实验范围内,含骨架铁的 ZMS-5 分子筛负载铂催化剂 Pt/Na-[Fe]ZSM-5 表面弱酸量和脱氢反应的本征活性(TOF)均随催化剂铁含量的增加而增加。

参考文献:

- [1] Lira A, Tailleur R G. *Fuel*, **2012**,**97**:49-60
- [2] Bloch H S. *Oil Gas J.*, **1967**,**65**:79-81
- [3] Praserttham P, Choungchaisukasam P, Assabumrungrat S, et al. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **2001**,**32**:143-149
- [4] Li C G, Vidal-Moya A, Miguel P J, et al. *ACS Catal.*, **2018**,**8**:7688-7697
- [5] Yang M L, Zhu Y A, Fan C, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**,**13**:3257-3267
- [6] Li X B, Iglesia E. *Chem. Commun.*, **2008**,**8**:594-596
- [7] Dawody J, Eurenus L, Abdulhamid H, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**,**296**:157-168
- [8] Rostamizadeh M, Yaripour F. *Fuel*, **2016**,**181**:537-546
- [9] Vaschetto E G, Pecchi G A, Casuscelli S G, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**,**258**:269-276
- [10] Zhang S P, Dong D W, Sui Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2006**,**415**:257-260
- [11] O'Malley A J, Parker S F, Chutia A, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**:2897-2900
- [12] Demiguel S R, Bocanegra S A, Julitevillella I M, et al. *Catal. Lett.*, **2007**,**119**:5-15
- [13] Chen X Y, Xi H J, Lin M G, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**,**44**:19762-19770
- [14] Salmones J, Wang J A, Galicia J A, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**,**184**:203-213
- [15] Mansoor E, Headgordon M, Bell A T. *ACS Catal.*, **2018**,**8**:6146-6162
- [16] Cortright R D, Watwe R M, Dumesic J A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**,**163**:91-103