

文章编号: 1001-3555(2022)04-0338-09

In 基二氧化碳氧化丙烷脱氢催化剂的研究

宋少佳, 张璇, 陈怡爽, 龙柏廷, 宋卫余*

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102200)

摘要: 二氧化碳氧化丙烷脱氢增产丙烯是提高丙烷脱氢单程转化率与二氧化碳资源化利用的重要途径, 探究高效的非贵金属环保型催化剂对工业界和科学界均有重要意义. 采用不同合成方法制备了系列 In 基催化剂, 通过 X 射线衍射、拉曼、紫外可见漫反射吸收光谱、H₂-程序升温还原、电镜图像观测了 In 活性位结构. 关联活性数据得出, 具有 InO₆ 结构的 In₂O₃ 颗粒在 CO₂ 氧化丙烷脱氢气氛中能够发生氧化还原循环, 从而驱动 CO₂ 及丙烷分子的活化, 而水热法合成样品中不含该 InO₆ 结构, 因此不具备 CO₂ 活化能力. 此外, 十元环 MFI 型 Silicalite-1 沸石相比十二元环的 Si-Beta 沸石载体能够促进 CO₂ 的吸附, 也提高了 CO₂ 对丙烷分子活化的促进作用.

关键词: 丙烷脱氢; CO₂ 催化转化; 分子筛; 铜催化剂

中图分类号: O643; TQ221.212

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.04.005

丙烯是重要的化工原料, 可以制备聚丙烯, 丙烯腈、丙烯酸及其酯类等化工产品^[1]. 近年来随着丙烯需求的日益增长, 丙烷催化脱氢制丙烯作为一条有竞争力的油气清洁转化技术路线发展迅速^[2]. 目前工业上丙烷脱氢催化剂主要包括两大类: 贵金属 Pt 催化剂和铬氧化物催化剂, 其分别面临价格昂贵和对环境存在污染的问题, 石油化工行业绿色低碳发展已经成为全球共识, 通过改进催化剂减少污染是绿色化工和环保技术的重要趋势. 科学界和工业界都迫切需要开发新型环保型非贵金属 PDH 催化剂^[3-5]. 目前已经有多种金属及其氧化物催化剂, 如 VO_x^[6]、CoO_x^[7]、Ga₂O₃^[8]、MoO_x^[9]、ZnO^[10]、InO_x 等已被报道存在一定的 PDH 活性, 但相较 Pt、CrO_x 基催化剂性能仍有较大差距. 二氧化碳作为氧化剂辅助脱氢(CO₂-PDH)被认为是更有前途的生产低碳烯烃的策略, 该方法满足绿色化学, 也符合“双碳”要求.

近年来, 铜基催化剂逐渐在 PDH 领域受到关注. Tan 等^[11-12]报道了通过调控铜-镓及铜-镓-铝复合氧化物的组成优化其丙烷脱氢催化性能, 最优

的 In/Ga/Al=5:15:80 催化剂表现出 17% 的丙烷转化率和 86% 的丙烯选择性, 是 In₂O₃-Ga₂O₃ 或 In₂O₃-Al₂O₃ 二元氧化物活性的 3 倍以上. 结构表征数据表明复合氧化物的不同元素组成影响了催化剂的还原性以及酸强度, 提高还原性以及酸量有助于提升催化性能; 此外, In₂O₃ 在丙烷脱氢气氛中逐渐还原成金属态是该催化体系的主要失活原因之一. Yuan 等^[13]报道了通过浸渍法合成的 In/CHA 体系中, 铜可以与 CHA 沸石孔道内的质子 H 置换形成孤立的 In⁺ 活性位. 不同于常规 In₂O₃/SiO₂ 催化剂, In/CHA 体系的铜物种在反应中能够保持不被还原为金属态, 从而表现出突出的催化稳定性优势. 针对类似的 In₂O₃/Al₂O₃ 体系, Chen 等^[14]通过关联 H₂、CO₂ 预处理后催化剂的 XPS 和活性数据得出高分散的 In₂O₃ 颗粒在反应中会被还原为金属 In(In₀), 其作为主要的脱氢位点; 而 In₂O₃ 晶粒则作为逆水煤气变换反应的活性中心. 真实反应条件下的 In₀ 和 In₂O₃ 协同作用催化丙烷脱氢与逆水煤气变换串联反应, 表现出了约 30% 丙烷转化率和 75% 丙烯选择性的优异催化性能. 随后, 该课题组进一步研究了 In₂O₃ 催

收稿日期: 2022-06-12; 修回日期: 2022-07-05.

基金项目: 国家自然科学基金项目(22035009, 22178381); 科技部重点研发催化科学专项(2021YFA1501300); 中国石油大学(北京)自然科学基金(ZX20200079); 重质油国家重点实验室项目(2021-03) (National Natural Science Foundation of China (22035009, 22178381); National Key R&D Program of China(2021YFA1501300); National Science Foundation of China University of Petroleum, Beijing (no.ZX20200079); State Key Laboratory of Heavy Oil Processing (no. 2021-03)).

作者简介: 宋少佳(1996-), 男, 博士研究生, 从事丙烷脱氢制丙烯非贵金属催化剂研究(Song Shao-jia (1996-), male, PhD, Research Subject: Investigation of non-noble metal catalysts for propane dehydrogenation).

* 通信联系人, E-mail: songwy@cup.edu.cn.

化CO₂-PDH反应中的载体效应^[15], XRD和TPR实验证明Al₂O₃和ZrO₂载体相比SiO₂能够促进钨活性相的分散,从而提高丙烯收率.此外,ZrO₂载体能够促进CO₂的吸附和活化,有利于逆水煤气变换反应的发生,表现出了最优的催化性能.以上结果说明了钨基催化剂在丙烷脱氢反应中的潜在催化性能,但PDH反应中真实的活性中心结构(即金属In还是高分散的InO_x物种)尚未有明确的定论^[11-14],厘清真实活性位与构效关系对开发高效的钨基催化剂至关重要.载体调控对钨活性相的催化性能也起着至关重要的作用.相比氧化物载体,分子筛具有大比表面积和高孔道有序度的显著优势,是负载金属活性相用于丙烷脱氢反应的理想平台.如肖丰收课题组^[16-17]报道了基于分子筛限域效应构筑单原子B-OH活性位在丙烷脱氢中表现出优异的催化性能,Liu等^[18]报道了小孔SSZ-13沸石的限域效应能够有效促进CO₂分子的吸附与活化,从而在CO₂氧化乙烷脱氢反应中具有优异性能.

通过文献调研,以分子筛为载体有望能提高In分散度从而提高其活化丙烷C-H键性能,同时分子筛的孔道限域效应也有望促进CO₂的吸附与活化.因此,构筑分子筛负载钨活性相催化剂预期能够在CO₂-PDH反应中表现出优异的催化性能.在乙烷氧化脱氢领域有较好效果的CHA沸石由于其较小的孔径(~0.38 nm^[19])会限制丙烷分子(动力学直径~0.47 nm^[20])的吸附与扩散.相比之下,中孔的silicalite-1分子筛具有高孔道连通度的十元环交叉孔道,其孔径(0.56 × 0.51 nm)略大于丙烷的动力学直径,能够为丙烷分子的吸附提供便利,其孔道限域效应也能够对丙烷、CO₂分子的活化起到一定的促进作用^[18,20].结合以上讨论,推测silicalite-1负载In催化剂有望在CO₂-PDH反应中表现出优异的催化性能.因此,通过不同的方法制备系列不同负载量和不同载体的掺杂钨的silicalite-1分子筛催化剂,研究系列合成催化剂的结构、In含量、制备方法和载体对催化剂在PDH中活性的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

CO₂(99.999%)、CO(99.999%)、N₂(99.999%)、H₂(99.999%)、C₃H₈(5%, N₂稀释),北京华通精科气体化工有限公司生产.硝酸钨五水合物(99.99%)、乙二醇(98%)、无水乙醇(99.7%)、四丙基氢氧化铵(25%

水溶液)、正硅酸四乙酯(98%)均购自安耐吉化学有限公司;商业Al-Beta分子筛(Si/Al比为40)购自南开催化剂厂;去离子水为实验室自制.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Silicalite-1(S1)分子筛的合成

将3 g TPAOH与15 g去离子水混合,待溶解完全后加入8.32 g正硅酸乙酯,连续搅拌6 h.将所得混合物转移到高压釜中并在170 °C条件下恒温72 h.将产物冷却至室温后离心、洗涤,之后在80 °C下干燥12 h.最终,在马弗炉中以2 °C/min的加热速率加热至550 °C,并以此温度焙烧6 h,最终产物记为S1.

1.2.2 浸渍法In/S1催化剂的合成

称取一定质量的硝酸钨五水合物,根据载体的饱和吸水量配置溶液.称取1 g待浸渍S1载体,将钨盐溶液缓慢滴加入载体中.同时不断进行快速搅拌,待浸渍液滴加完毕后将置于80 °C烘箱中干燥12 h.将干燥后的样品放入马弗炉中,在空气氛围下以2 °C/min升温速度升至550 °C并保持6 h.焙烧结束后,待样品冷却至室温回收样品,得到浸渍质量分数分别为1%、3%、5%、7%、10%和20%的系列In/S1样品.

1.2.3 水热法5In-S1催化剂的合成

将0.33 g五水硝酸钨、0.1 g乙二醇与15 g去离子水混合,搅拌至形成澄清溶液后依次加入8.32 g正硅酸乙酯、13 g四丙基氢氧化铵,连续搅拌6 h.将所得混合物转移至高压釜中,随后水热、洗涤、焙烧过程与制备S1载体一致.

1.2.4 浸渍法5In/Si-Beta催化剂的合成

称取1 g商业Si/Al为40的Beta分子筛放入烧杯中,量取浓硝酸20 mL倒入装有分子筛的烧杯,在80 °C、400 r/min搅拌6 h.待混合液降至室温后,分离、洗涤、焙烧样品,即为Si-Beta分子筛.随后采用浸渍法合成5In/Si-Beta催化剂,合成方法与In/S1催化剂一致.

1.3 催化剂的表征

利用荷兰纳科PANalytical B. V.公司生产的Empyrean型X-射线粉末衍射仪对样品进行晶相结构表征,2θ扫描范围为5°~90°,扫描速度为5(°)/min.利用FEI Tecnai G2 F20型透射电镜对样品进行形貌表征.Raman表征是在Renishaw inVa仪器上进行,激发光源为325 nm. H₂-TPR及CO₂-TPD实验在湖南华思仪器上进行,检测器为热导检测器(TCD),升温速率为10 °C/min, N₂及H₂/N₂气体流量均为30

mL/min.

1.4 常压固定床反应器丙烷脱氢反应活性评价

催化剂丙烷脱氢性能评价在微型固定床常压反应器上进行, 系统内压力为0.1 MPa. 称取0.3 g 催化剂颗粒(粒径0.450~0.280 mm), 用石英棉固定在石英管中间, 反应管上下剩余部分用石英砂填充. 在氮气氛围下, 以20 °C/min 升温速度将催化剂从室温加热至反应温度(600 °C), 并恒温处理30 min. 待温度稳定后, 通入反应气 C_3H_8 (5% (体积分数) 余 N_2), 控制流量为20 mL/min, 催化剂与反应气进行反应. 二氧化碳氧化脱氢所用原料气为(5% (体积分数) C_3H_8 , 1%~20% (体积分数) CO_2 余 N_2), 流量为20 mL/

min. 为保证数据是在稳态下进行, 反应进行10 min 后, 打开自动进样器取第1个数据点, 并用色谱(GC 9890B)对产物进行在线分析. 为了探究 CO_2 的引入对催化性能的影响, 还对典型催化剂进行了 CO_2 加氢活性的评价, 实验在600 °C 下进行, 催化剂用量为0.3 g, 反应气为10% (体积分数) CO_2 , 30% (体积分数) H_2 , 余 N_2 , 总流速为20 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 钨基催化剂的丙烷脱氢反应性能

2.1.1 不同 C_3H_8/CO_2 比例对催化丙烷脱氢活性的影响

由图1(a)可以看出, 各浸渍法制得的 x In/S1 催

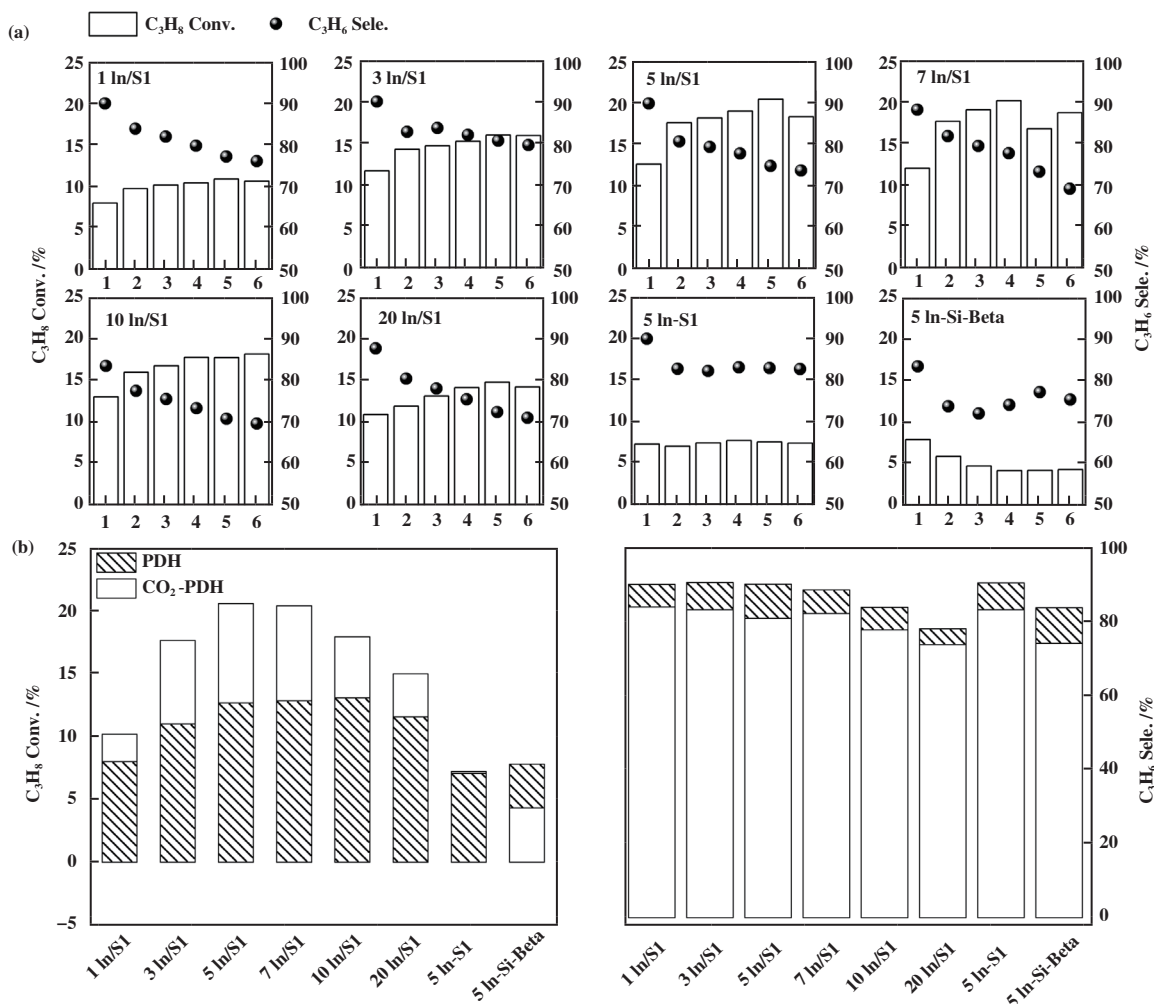


图1 (a) 系列催化剂在不同 C_3H_8/CO_2 原料气配比下的 CO_2 -PDH 催化活性;

(b) 各催化剂在无 CO_2 及最优 C_3H_8/CO_2 配比条件下的活性对比结果

Fig.1 (a) The catalytic activity over series catalysts under different C_3H_8/CO_2 ratios, operating at 600 °C, using 0.3 g catalysts; (1) 5% (volume fraction) C_3H_8 , (2) 5% (volume fraction) C_3H_8 -1% (volume fraction) CO_2 , (3) 5% (volume fraction) C_3H_8 -2.5% (volume fraction) CO_2 , (4) 5% (volume fraction) C_3H_8 -5% (volume fraction) CO_2 , (5) 5% (volume fraction) C_3H_8 -10% (volume fraction) CO_2 , (6) 5% (volume fraction) C_3H_8 -20% (volume fraction) CO_2 ; (b) The activity results under no CO_2 co-feed and optimized C_3H_8/CO_2 ratios

化剂中引入 CO_2 对丙烷转化率均有较为明显的促进作用, 当 $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{CO}_2$ 体积比为 $1 : 1 \sim 1 : 2$ 时促进效果最为明显. 而水热法制得的 5In-S1 样品引入 CO_2 对丙烷转化率无明显影响, 浸渍法制得的 5In/Si-Beta 样品引入 CO_2 反而对丙烷转化率表现出了抑制效果. 以上各催化剂中引入 CO_2 均造成了丙烯选择性有不同程度的降低. 我们将各催化剂在无 CO_2 时的 PDH 数据与最佳 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CO}_2$ 比例时的 CO_2 -PDH 活性数据汇总得到图 1(b) 进行分析如下.

2.1.2 铜负载量对催化剂脱氢性能的影响

如图 1(b) 所示, 对于以 S1 为载体的系列浸渍法合成催化剂, 无论是否通入 CO_2 , 铜负载量的改变对 PDH 反应的丙烷转化率的影响趋势是一致的. 随着铜负载量由 1% 增加至 5% (质量分数), PDH 反应的丙烷转化率逐渐增加, 由约 7% 增至约 13%, 这证明 In 是系列 In/S1 催化剂的活性相; 但当 In 负载量由 5% 进一步增加至 7% (质量分数) 时, PDH 反应的丙烷转化率波动很小, 基本保持在 13% 左右, 随着 In 负载量由 7% 进一步增加至 20% (质量分数) 时, PDH 反应的丙烷转化率甚至开始下降, 这说明高于 5% (质量分数) 的 In 负载量对丙烷转化率无明显贡献甚至表现出抑制作用. 因此对于 PDH 反应而言, 5% (质量分数) 是最佳的 In 负载量.

2.1.3 不同制备方法对丙烷脱氢反应性能的影响

通过一锅水热法合成的 5In-S1 催化剂(In 投料量为 5% (质量分数), 与 5In/S1 相同), 其在无 CO_2 条

件下的丙烷转化率约为 7%, 低于通过浸渍法合成的 5In/S1 催化剂(转化率约为 12%). 特别的是, CO_2 的引入并未对一锅水热法合成的 5In-S1 催化的 PDH 反应的丙烷转化率起到促进作用. 此外, 通过浸渍法合成的 5In/Si-Beta 催化剂上 CO_2 的引入也未起到促进作用.

2.2 不同载体和制备方法对铜基催化剂的活性影响

根据上述活性数据, 选取 Silicalite-1(S1) 为载体的一锅水热法 5In-S1 催化剂和浸渍法合成的 5In/S1 催化剂, 以及 Si-Beta 为载体的浸渍法 5In/Si-Beta 为代表催化剂, 研究它们对丙烷和二氧化碳分子活化能力的影响. 如图 2(a)–(c) 所示, 5In/S1 催化剂上 CO_2 转化率约为 8%, 而其它两个催化剂并无 CO_2 活化能力(CO_2 转化率接近 0), 上述结果说明了 5In/S1 能够活化 CO_2 分子, 从而在 CO_2 分子引入后提高丙烷转化率. 此外, 这 3 种催化剂催化 PDH 及 CO_2 -PDH 反应的产物中甲烷选择性均约为乙烷+乙烯选择性的 30%~50%, 类似的产物分布情况也在 PtSn-Beta、Na- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ZnO/AlN 、Co-MCM-41、 In_2O_3 - Ga_2O_3 - Al_2O_3 体系中有报道^[2,12,20–22]. 结合先前工作报道的丙烷脱氢各基元反应的活化能^[23–24], 我们推测该工作中副反应的路径主要为丙烷在催化剂上生成丙基、丙烯中间体, 后可能发生 C–C 键裂解反应生成乙烯、乙基中间体, 同时伴随生成甲基中间体, 这些甲基中间体既有可能加氢生成 CH_4 , 也有可能发生 C–C 偶联反应生成乙烷或乙烯, 因此导致甲烷

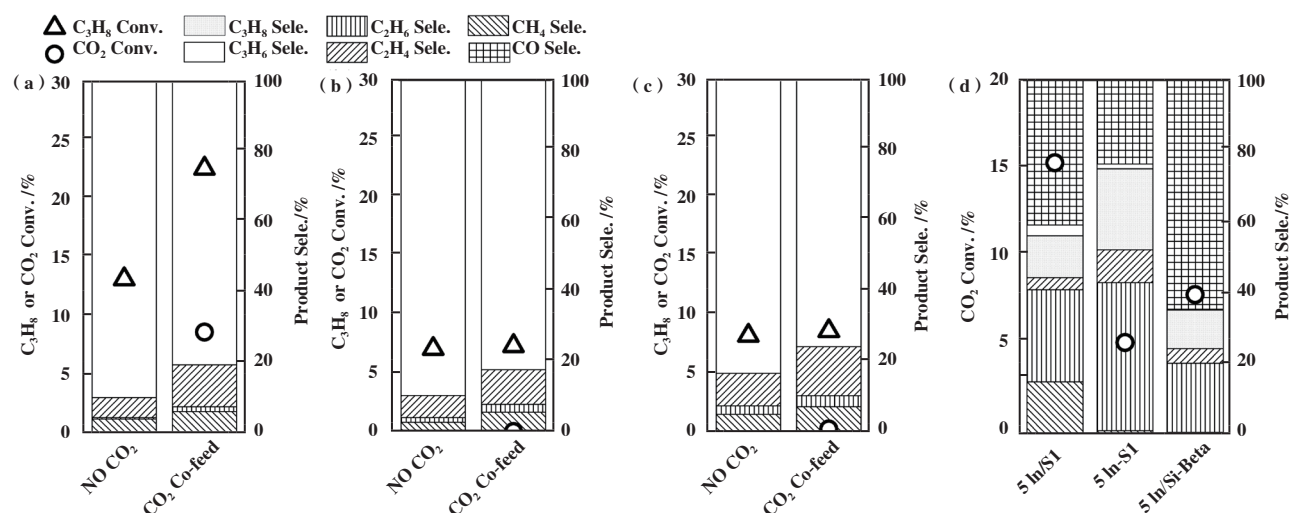


图2 (a) 5In/S1; (b) 5In-S1; (c) 5In/Si-Beta 3种典型催化剂的纯PDH及 CO_2 -PDH 活性对比; (d) 三者的二氧化碳加氢活性对比

Fig.2 The activity comparison of (a) 5In/S1; (b) 5In-S1; (c) 5In/Beta under PDH and CO_2 -PDH;

(d) The CO_2 hydrogenation activity and product distribution

的选择性低于乙烷和乙烯选择性之和。

我们进一步对上述3种典型催化剂的 CO_2 加氢活性进行了评价,如图2(d)所示,3种催化剂上 CO_2 的转化率遵循 $5\text{In/S1} > 5\text{In/Si-Beta} > 5\text{In-S1}$,3种催化剂上产物分布则以乙烷和 CO 为主。其中,5In/S1和5In-S1两个催化剂上乙烷选择性高于5In/Si-Beta样品,这可能是由于MFI拓扑结构的S1具有更小的十元环孔道,产生一定的限域效应能促进多碳产物的生成。

2.3 催化剂的物化性质表征

2.3.1 X射线衍射(XRD)表征

从图3(a)–(b)不同In含量及不同合成方法合成的系列5In/S1及5In-S1催化剂的广角XRD谱图中可以看出,在 2θ 角位于 7.96° 、 8.82° 、 23.12° 、

23.99° 和 24.47° 处均表现出特征衍射峰,证明其具有良好的MFI分子筛晶体结构^[25]。对 $30^\circ \sim 35^\circ$ 范围内的XRD谱图进行放大发现,仅在20In/S1样品中观察到位于 30.6° 附近归属于 In_2O_3 晶体的衍射峰,证明当In浸渍量达到20%(质量分数)时才会生成大颗粒的 In_2O_3 晶粒,低于该负载量时 In_2O_3 尺寸较小^[26]。从图3(c)的Al-Beta、Si-Beta及5In/Si-Beta的小角谱图可以看出,商业Al-Beta载体经过硝酸脱铝处理后,其 2θ 角在 22.64° 处的特征峰略微向高角度方向偏移,归因于骨架Al的脱除导致分子筛晶胞收缩,而再浸渍In后5In/Si-Beta催化剂的特征峰则又相比Si-Beta载体向低角度偏移至 22.62° ,可以归因于In部分进入Si-Beta分子筛的骨架,导致晶胞出现一定程度的膨胀^[27]。

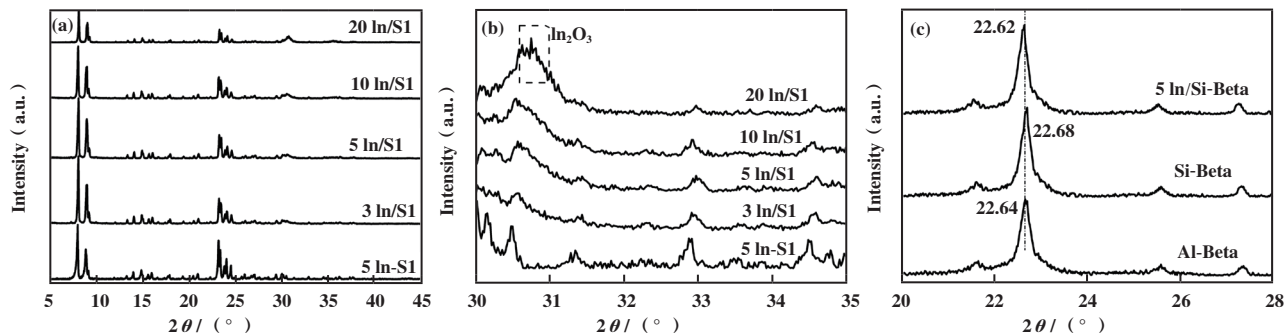


图3 催化剂的XRD谱图

Fig.3 The XRD patterns of various catalysts

2.3.2 Raman及UV-vis DRS表征

通过拉曼光谱对所合成系列催化剂的精细结构进行了表征,对于系列以S1为载体的催化剂,从图4可以看出,200~450 cm^{-1} 范围内存在3个特征峰,可归因为MFI沸石中的Si-O-Si物种^[28],在各个样品中均可观察到。在600及800 cm^{-1} 处的特征峰,可归

因为高分散 In_2O_3 中的 InO_6 物种,而位于1100 cm^{-1} 附近的特征峰则归属于 In_2O_3 晶粒^[29],上述3种特征峰中前两者仅在浸渍法合成的催化剂中存在,而 In_2O_3 物种的特征峰则仅出现于20In/S1催化剂。结果表明浸渍法合成的系列催化剂中存在 In_2O_3 颗粒。而水热合成的5In-S1催化剂中不含上述特征峰,证

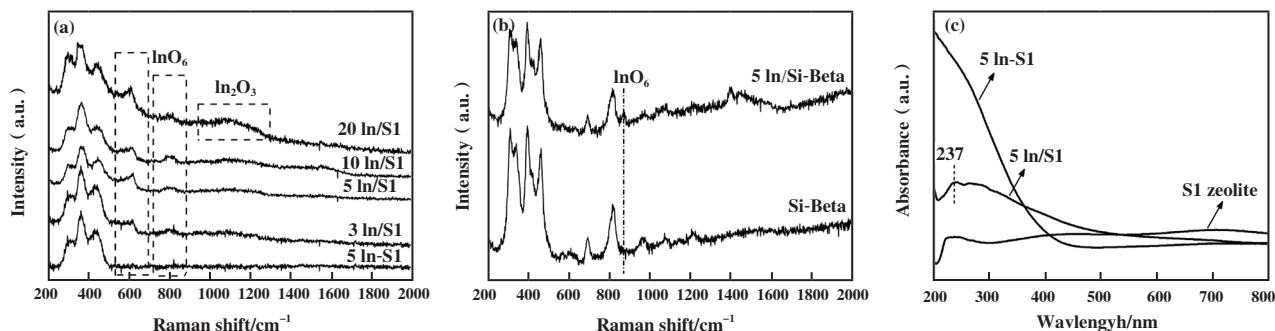


图4 催化剂的(a)–(b)Raman以及(c)紫外可见漫反射吸收光谱图

Fig.4 The (a)–(b) Raman and (c) UV-vis DR spectra of various catalysts

明In可能以单位点形式存在,不存在颗粒或团簇.为了进一步探究5In-S1以及5In/S1催化剂中的铟物种状态,我们对这两种催化剂进行了UV-vis DRS表征.相比纯S1载体无明显吸收峰,5In/S1催化剂在中心位于波长237 nm处出现了较宽的吸收峰,可以归属为该催化剂中的 In_2O_3 颗粒或团簇^[30].水热的5In-S1催化剂中可以观察到<200 nm处存在特征吸收峰,该特征峰常被归属为分子筛骨架中的孤立四配位金属杂原子^[28],因此我们推测5In-S1催化剂中In成功嵌入到了S1分子筛骨架中.此外,5In/Si-Beta

样品相比Si-Beta载体也出现了位于 820 cm^{-1} 处的特征峰,可以归属于 InO_6 物种.以上结果说明浸渍法合成的In/S1及In/Si-Beta催化剂中存在 In_2O_3 颗粒,而水热合成的5In-S1催化剂则无此结构,推测其中In可能以单位点形式存在.

2.3.3 扫描及透射电镜表征

通过扫描及透射电镜探究了代表型5In-S1及5In/S1催化剂的微观形貌.图5(a)-(b)的扫描电镜图像说明两者均表现出典型S1分子筛的六棱柱形貌,尺寸均约为200 nm.右侧的SEM-EDX图像说明

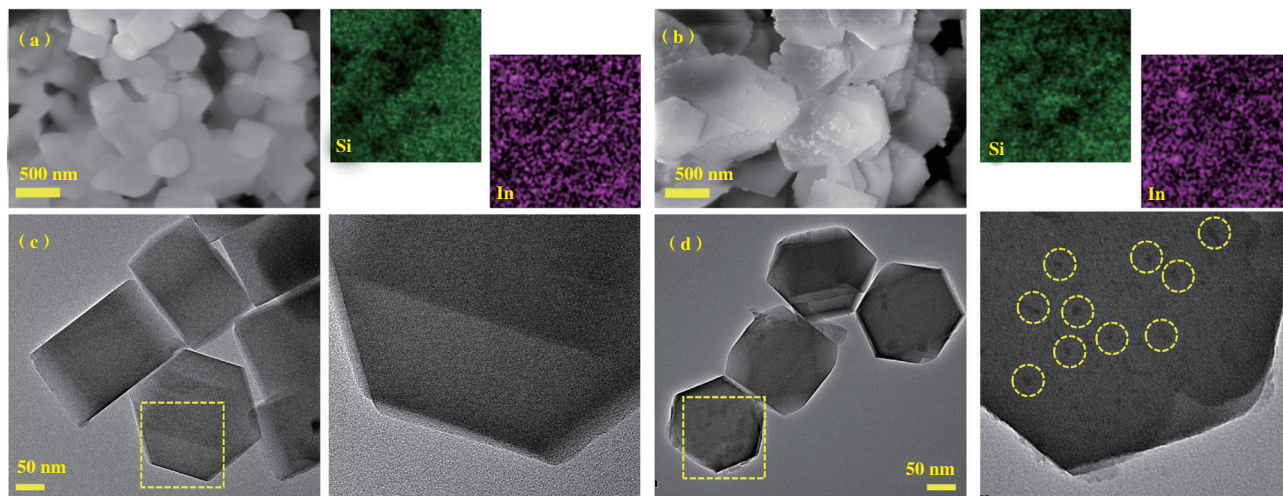


图5 (a),(c)5In-S1及(b),(d)5In/S1催化剂的扫描电镜及透射电镜表征

Fig.5 The FESEM, SEM-EDX and TEM images of (a), (c)5In-S1 and (b), (d)5In/S1

了两个样品中均含有Si, In元素,且两者均匀分散.通过积分得知5In-S1, 5In/S1催化剂中In元素含量分别为3.90%以及4.77%(质量分数).为进一步探究In的分布及存在形式,补充了两者的TEM图像.5In-S1催化剂(图5(c))中未观察到明显的In颗粒或团簇,而对比的5In/S1催化剂中则观察到了明显的尺寸约为3~5 nm的颗粒(图5(d)中黄色圈区域).结合上述Raman、UV-vis表征推测其为负载的 In_2O_3 活性相,而水热法5In-S1样品未观察到明显的金属颗粒或团簇,这也与Raman表征中其不含 InO_6 特征峰的结果相一致,结合图5(a)的元素扫描中In活性相的均匀分布推测其In活性相主要以单位点形式存在.

2.3.4 H_2 -TPR和 CO_2 -TPD

图6为5In-S1、5In/S1及5In/Si-Beta催化剂的 H_2 -TPR谱图和 CO_2 -TPD谱图,从 H_2 -TPR谱图中可以看出,每个催化剂有不同的还原性能,浸渍合成的5In/S1及5In/Si-Beta样品中出现了位于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以前的还原峰,表明活性评价所用的 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件

下,以上两个催化剂中的In位点能够发生氧化还原循环.而水热合成的5In-S1则到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 均无可见的还原峰,证明该催化剂中的In不可被 H_2 还原^[12-13].结合活性评价及XRD、Raman表征结果可以推断,浸渍合成的5In/S1催化剂含有 In_2O_3 颗粒,其可以发生氧化还原循环,因此可以活化 CO_2 分子.催化剂的孔道大小可以显著影响催化剂的吸附能力,图6中的 CO_2 -TPD谱图表明,具有十元环孔道的5In/S1及5In-S1中具有位于 108 和 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的两个脱附峰,而十二元环孔道的5In/Si-Beta催化剂则仅具有位于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的脱附峰,其结果表明,具有更小孔道的S1载体对于 CO_2 具有更强的吸附能力,也可以一定程度上促进 CO_2 的吸附与活化.

2.4 不同反应气氛下的活性评价

为了进一步探究反应构效关系,选取了具有最高活性的5In/S1催化剂进行了不同反应气氛下的活性评价.从图7可以发现,当无 CO_2 通入时,其丙烷

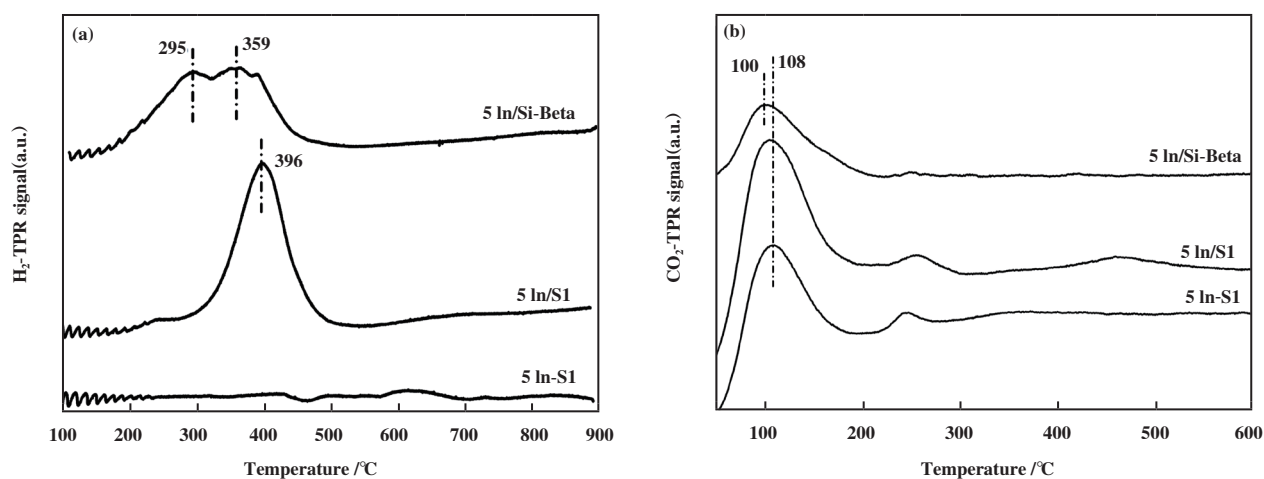
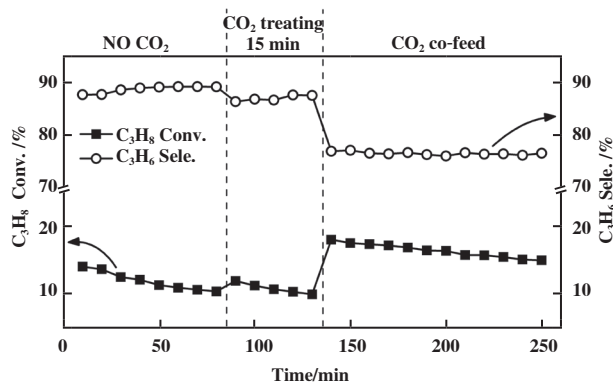
图6 (a) H_2 -TPR 和 (b) CO_2 -TPD 谱图Fig.6 The (a) H_2 -TPR and (b) CO_2 -TPD spectra of catalysts

图7 不同反应气氛下 5In/S1 催化剂的催化性能

Fig.7 The catalytic activity of optimized 5In/S1 under different reaction conditions

转化率逐渐由 14% 降低至 10%。随后用 CO_2 处理催化剂 15 min, 发现丙烷转化率升高至 13%, 随后随着反应进行丙烷转化率又逐渐降低至 9%。当采取 CO_2 共进料时, 丙烷转化率明显升高至 19%。根据以上结果作者推测, In_2O_3 能够发生氧化还原循环, 即被 H_2 还原的同时被 CO_2 氧化, 在该氧化还原循环中可以活化丙烷分子 C-H 键与 CO_2 分子 C=O 键, 因此表现出了 CO_2 氧化丙烷脱氢催化性能, 相比 Beta 分子筛, S1 分子筛具有合适的孔道大小, 一定程度上能够促进反应物分子特别是 CO_2 的吸附与活化, 因此 5In/S1 相比 5In/Si-Beta 表现出了更优的 CO_2 氧化丙烷脱氢性能。

3 结论

3.1 扫描电镜和 Raman 表征表明, In/S1 催化剂

(浸渍法合成) 中含有 In_2O_3 物种, 该活性物种是 In 基催化剂具备 CO_2 氧化丙烷脱氢活性的关键。In-S1 催化剂(水热法合成) 中 In 主要以单位点形式存在, 不具备 CO_2 氧化丙烷脱氢能力。

3.2 用浸渍法合成的钢负载量 1% ~ 20% 的系列 In/S1 催化剂中, 当负载量由 1% 提高至 10% 时, 其丙烷初始转化率升高, 引入二氧化碳的提升效果也增大, 负载量为 5%~7% 时达到峰值, 进一步增加负载量会导致活性降低。

3.3 CO_2 -TPD 表明, 5In/S1 催化剂(浸渍法合成) 比 5In/Si-Beta 催化剂(浸渍法合成) 表现出了更优的丙烷转化率及 CO_2 促进效果, 说明孔道尺寸越小的 S1 载体限域作用越强, 越能促进丙烷分子、 CO_2 分子的吸附和活化。

3.4 H_2 -TPR 和 CO_2 -TPD 结合活性评价及 XRD、Raman 表征表明 In_2O_3 物种在 600 °C 下可以发生氧化还原循环, 在循环过程中完成了对丙烷分子及 CO_2 分子的活化。

参考文献:

- [1] Liu Meng-yang (刘梦洋), Rong Xin (荣欣), Gu Bin (顾彬), *et al.* Propane dehydrogenation of Pt-Sn metal loaded on aluminum-boron composite oxide (铝硼复合氧化物负载 Pt-Sn 催化剂的丙烷脱氢性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(5): 412-419.
- [2] Zhang Jin-he (张金赫), Zhang Chang-wu (张昌武), Wang Xin-ge (王新鸽), *et al.* Self-hydrolysis-driven synthesis of nanocrystalline aluminum nitride supported platinum-

- zinc catalyst for propane dehydrogenation(自水解驱动 PtZn/ 纳米 AlN 催化剂的合成及其丙烷脱氢性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2021, **35**(5): 395–403.
- [3] Hu Z P, Yang D, Wang Z, *et al.* State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene [J]. *Chin J Catal*, 2019, **40**(9): 1233–1254.
- [4] Sattler J J H B, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, *et al.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides [J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(20): 10613–10653.
- [5] Zhang Suo-jiang (张锁江), Zhang Xiang-ping (张香平), Ge Wei (葛蔚), *et al.* Carbon neutral transformative technologies for industrial process (工业过程绿色低碳技术) [J]. *Bull Chin Academy Sci (China)* (中国科学院院刊), 2022, **37**(4): 511–521.
- [6] Chen C, Sun M, Hu Z, *et al.* Nature of active phase of VO_x catalysts supported on SiBeta for direct dehydrogenation of propane to propylene [J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(2): 276–285.
- [7] Hu B, Schweitzer N M, Das U, *et al.* Selective propane dehydrogenation with single-site Co(II) on SiO₂ by a non-redox mechanism [J]. *J Catal*, 2015, **322**: 24–37.
- [8] Liu Y, Zhang G, Wang J, *et al.* Promoting propane dehydrogenation with CO₂ over Ga₂O₃/SiO₂ by eliminating Ga-hydrides [J]. *Chin J Catal*, 2021, **42**(12): 2225–2233.
- [9] Shao Huai-qi (邵怀启), Zhong Shun-he (钟顺和). MoO₃-V₂O₅/SiO₂ catalyst for oxidative dehydrogenation of propane with CO₂ (CO₂ 氧化丙烷脱氢 MoO₃-V₂O₅/SiO₂ 催化剂研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2004, **18**(2): 87–92.
- [10] Liu G, Zeng L, Zhao Z J, *et al.* Platinum-modified ZnO/Al₂O₃ for propane dehydrogenation: Minimized platinum usage and improved catalytic stability [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(4): 2158–2162.
- [11] Tan S, Gil L B, Subramanian N, *et al.* Catalytic propane dehydrogenation over In₂O₃-Ga₂O₃ mixed oxides [J]. *Appl Catal, A*, 2015, **498**: 167–175.
- [12] Tan S, Kim S J, Moore J S, *et al.* Propane dehydrogenation over In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ mixed oxides [J]. *ChemCatChem*, 2016, **8**(1): 214–221.
- [13] Yuan Y, Lobo R F. Propane dehydrogenation over extra-framework In (I) in chabazite zeolites [J]. *Chem Sci*, 2022, **13**(10): 2954–2964.
- [14] Chen M, Xu J, Cao Y, *et al.* Dehydrogenation of propane over In₂O₃-Al₂O₃ mixed oxide in the presence of carbon dioxide [J]. *J Catal*, 2010, **272**(1): 101–108.
- [15] Chen M, Wu J L, Liu Y M, *et al.* Study in support effect of In₂O₃/MO_x (M= Al, Si, Zr) catalysts for dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ [J]. *Appl Catal, A*, 2011, **407**(1/2): 20–28.
- [16] Zhou H, Yi X, Hui Y, *et al.* Isolated boron in zeolite for oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Science*, 2021, **372**(6537): 76–80.
- [17] Wang H, Wang L, Xiao F S. Metal@ zeolite hybrid materials for catalysis [J]. *ACS Cent Sci*, 2020, **6**(10): 1685–1697.
- [18] Liu J, He N, Zhang Z, *et al.* Highly-dispersed zinc species on zeolites for the continuous and selective dehydrogenation of ethane with CO₂ as a Soft Oxidant [J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(5): 2819–2830.
- [19] Kalipcilar H, Bowen T C, Noble R D, *et al.* Synthesis and separation performance of SSZ-13 zeolite membranes on tubular supports [J]. *Chem Mater*, 2002, **14**(8): 3458–3464.
- [20] Ingale P, Knemeyer K, Preikschat P, *et al.* Design of PtZn nanoalloy catalysts for propane dehydrogenation through interface tailoring via atomic layer deposition [J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(2): 484–493.
- [21] Gao Y, Peng L, Long J, *et al.* Hydrogen pre-reduction determined Co-silica interaction and performance of cobalt catalysts for propane dehydrogenation [J]. *Micro Mes Mater*, 2021, **323**: 111187.
- [22] Ma Y, Chen X, Guan Y, *et al.* Skeleton-Sn anchoring isolated Pt site to confine subnanometric clusters within *BEA topology [J]. *J Catal*, 2021, **397**: 44–57.
- [23] Sun S, Sun G, Pei C, *et al.* Origin of performances of Pt/Cu single-atom alloy catalysts for propane dehydrogenation [J]. *J Phys Chem C*, 2021, **125**(34): 18708–18716.
- [24] Yang M L, Zhu Y A, Fan C, *et al.* DFT study of propane dehydrogenation on Pt catalyst: Effects of step sites [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **13**(8): 3257–3267.
- [25] Wang Y, Hu Z P, Lu X, *et al.* Ultrasmall PtZn bimetallic nanoclusters encapsulated in silicalite-1 zeolite with superior performance for propane dehydrogenation [J]. *J Catal*, 2020, **385**: 61–69.
- [26] O'Connell K, Regalbuto J R. High sensitivity silicon slit detectors for 1 nm powder XRD size detection limit [J]. *Catal Lett*, 2015, **145**(3): 777–783.
- [27] Chen C, Zhang S, Wang Z, *et al.* Ultrasmall Co confined

- in the silanols of dealuminated beta zeolite: A highly active and selective catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene[J]. *J Catal*, 2020, **383**: 77–87.
- [28] Fan F, Feng Z, Li C. UV Raman spectroscopic studies on active sites and synthesis mechanisms of transition metal-containing microporous and mesoporous materials[J]. *Acc Chem Res*, 2010, **43**(3): 378–387.
- [29] Shao M, Chen H, Shen M, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of In_2O_3 micro/nanostructures with different morphologies[J]. *Coll Surf, A*, 2017, **529**: 503–507.
- [30] Serykh A I. Low-dimensional indium oxo-species on the surface of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalytic material: the sites of dissociative adsorption of hydrogen[J]. *J Phys Chem C*, 2016, **120**(38): 21436–21440.

Structural-Activity Relationship of Indium-Based Catalysts for CO_2 Oxidative Propane Dehydrogenation

SONG Shao-jia, ZHANG Xuan, CHEN Yi-shuang, LONG Bai-ting, SONG Wei-yu*

(*National Key Laboratory of Heavy Oil and China University of Petroleum (Beijing)* , Beijing 102200, China)

Abstract: CO_2 assisted propane dehydrogenation (CO_2 -PDH) is an important way to improve the per pass conversion of propane and the resource utilization of CO_2 . It is of industrial and scientific interest to explore efficient and non-toxic CO_2 -PDH catalysts. Herein, a series of indium-based catalysts with different synthesis methods were prepared. The indium site structure was investigated by X-ray diffraction, Raman, H_2 temperature programmed reduction and scanning electron microscopy measurements. By correlating with the activity data, one could conclude that the impregnated In/S1 catalysts contain InO_x cluster and In_2O_3 particles with InO_6 structural moiety, which undergoing the $\text{In}^{\delta+} \rightleftharpoons \text{In}^0$ redox cycle during the reaction. In comparison, the hydrothermal synthesized In-S1 sample do not contain this InO_6 structure. Such redox cycle derived by InO_6 coordination play an important role in CO_2 -PDH process. Besides, the ten membered silicalite-1 zeolite is more favorable for CO_2 adsorption/activation compared with the twelve membered BEA topological Si-Beta zeolite, because the In/S1 shows superior activity than 5In/Si-Beta counterpart.

Key words: propane dehydrogenation; catalytic CO_2 conversion; zeolite; indium catalysts