

Mo 基、W 基催化剂的制备及其丙烷脱氢性能研究

宋卫余*, 杨 坤, 赖自强, 宋少佳

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:为探究 Mo 基、W 基催化剂的丙烷脱氢性能,分别以 ZSM-5 分子筛和 S-1 分子筛为载体,通过浸渍法制备了 5% 负载量的 Mo 基、W 基催化剂,并通过活性测试检测其催化活性,发现同为 5% 负载量下 Mo 基催化剂的活性要高于 W 基催化剂。以不同硅铝摩尔比的 ZSM-5 为载体制备 1% Mo 基催化剂,研究载体酸性对催化活性的影响。结果表明,随着硅铝摩尔比的逐渐增大,其 B 酸量降低,从而稳态下的转化率逐渐变小;与之相反,目标产物丙烯的选择性随着硅铝摩尔比逐渐增大而增大。

关键词:丙烷脱氢; Mo 基催化剂; 浸渍法; ZSM-5 分子筛; 载体酸度

中图分类号: TQ423.93

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)07-0120-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.024

Preparation of Mo-based and W-based catalysts and evaluation on their performance in propane dehydrogenation

SONG Wei-yu*, YANG Kun, LAI Zi-qiang, SONG Shao-jia

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: In order to explore the performance of Mo-based and W-based catalysts in propane dehydrogenation, 5%-loading Mo-based and W-based catalysts are prepared by the impregnation method with ZSM-5 zeolite and S-1 zeolite as carriers, respectively. The samples' catalytic activity are evaluated. It is found that the Mo-based catalyst exhibits a higher catalytic activity than W-based catalyst under the same 5% loading. Furthermore, a 1% Mo-based catalyst is prepared using ZSM-5 with different Si/Al ratio as the support, and the effect of the acidity of the support on the catalytic activity is studied. It is verified that with the gradual increase of Si/Al ratio, the amount of B acid in catalyst decreases, so the conversion rate under steady state decreases gradually. On the contrary, the selectivity of the target product propylene increases with the gradual increase of Si/Al ratio in catalyst.

Key words: propane dehydrogenation; Mo-based catalyst; impregnation method; ZSM-5 molecular sieve; acidity of support

丙烯产品主要用于制备聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷等下游产品^[1]。但是传统的丙烯生产技术(石脑油蒸汽裂解和催化裂化)难以满足我国对丙烯的需求。2020年,中国的丙烯年产量已达3 300万t,而丙烯的年需求量却达3 700万t^[2]。在此背景下,丙烷脱氢、甲醇制烯烃、烯烃歧化等丙烯制备工艺进入大众视野。而随着近年来页岩气的大量开采,丙烷以价格低廉、来源丰富的优势逐渐成为制备丙烯的主要新工艺。此外丙烷脱氢工艺与其他工艺相比,具有丙烯选择性高、产物易分离等优势^[3-4]。目前我国对丙烷原料气的利用还停留在燃烧供能阶段。为此,大力发展丙烷脱氢工艺,更好地利用我国丰富的页岩气资源填补丙烯需求是国家的目标^[5]。

丙烷脱氢反应属于强吸热反应,而且丙烷中的碳氢键键能高,进而导致碳氢键难以活化断裂,因此工业中丙烷脱氢工艺常采用高温反应条件。过高的反应温度会不可避免地会对催化剂表面的积碳产生促

进作用,进而导致催化剂的活性降低,增加催化剂再生工艺中的经济损耗,降低整体的经济效益^[6-7]。除此之外,高温反应条件下丙烷碳碳键活化易发生断裂,导致丙烯的选择性降低^[8]。丙烷氧化脱氢可以在较低温度下得到较高的丙烷转化率,同时可以抑制焦炭的生成,提高催化剂的稳定性,减少能耗。但是氧化脱氢反应难以控制氧化反应的深度,产物丙烯易发生深度氧化,导致丙烯选择性不高^[9]。如今开发的新工艺主要包括丙烷脱氢、甲醇制烯烃和烯烃歧化等,其中具有代表性的有分别以Pt和Gr为催化剂活性相的Oleflex和Catofin丙烷脱氢工艺;以煤制甲醇进而甲醇制丙烯的MTO工艺;乙烯丁二烯歧化制丙烯的OCT工艺等^[10-11]。UOP公司的Oleflex工艺是目前世界上使用最为广泛的丙烷脱氢工艺,占60%左右,其多使用Pt/Al₂O₃催化剂,反应装置为移动床反应器^[12]。虽然Pt基催化剂的活性较好,但其本身的稳定性差、易发生失活现象。目

收稿日期:2021-08-02;修回日期:2022-05-06

基金项目:国家自然科学基金重点项目(22035009);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)

作者简介:宋卫余(1985-),男,博士,副教授,研究方向为环境催化基石油化工,通讯联系人, songwy@cup.edu.cn。

前Pt基催化剂的失活主要分为2种情况:在高温的反应条件下,Pt金属颗粒烧结黏连形成团簇,进而减少了反应的活性位点;生成的丙烯等产物因脱附不及时导致进一步反应生成积碳覆盖反应的活性位点^[13-15]。Cr基催化剂是丙烷脱氢工艺中除Pt基催化剂外使用最多的催化剂,其丙烷脱氢活性和丙烯选择性高,同时价格与贵金属Pt相比也具有较大的优势,但其本身有毒性,对环境和人体危害大,而且积碳失活快、再生工艺频繁^[16]。为此,开发新的高稳定性、绿色无污染的新催化剂是丙烷脱氢研究的热点。

笔者以S-1分子筛为载体制备5%负载量的Mo、W催化剂,选取催化活性较好的金属进行一系列负载量梯度的催化剂制备,并通过活性测试找到其最佳负载量。同时以不同硅铝比的ZSM-5分子筛制备催化剂,探究载体酸性对催化剂活性的影响,利用不同的表征分析活性相的状态等。

1 材料与试剂

1.1 实验气体

C₂H₆ (5%, N₂ 稀释)、CO (99.999%)、N₂ (99.999%)、H₂ (99.999%)、H₂ (7%, N₂ 稀释)、C₃H₈ (5%, N₂ 稀释),北京华通精科气体化工有限公司生产。

1.2 试剂与仪器

钼酸铵(99%)、偏钨酸铵(99%),麦克林化学试剂有限公司生产;ZSM-5分子筛,南开催化剂厂生产;去离子水,自制;无水乙醇99.8%,北京博恩精细化工公司生产;四丙基氢氧化铵(TPAOH, 40%)、正硅酸四乙酯(98%),安耐吉化学试剂有限公司生产。

多头磁力加热搅拌器,HJ-6型,常州荣华仪器制造有限公司生产;精密电子天平,X106DualRange型,梅乐特-托里多仪器有限公司生产;超声波清洗机,KQ5200型,北京鼎盛超声仪器有限公司生产;真空干燥箱,ZDF-6050型,上海合恒仪器设备有限公司生产;马弗炉,SX-G30103型,天津中环仪器股份有限公司生产;智能磁力搅拌器,ZNCL-G(S)型,上海捷昂仪器有限公司生产;真空泵,SHZ-III型,上海沪西仪器厂生产;电热恒温干燥箱,WHL-30B型,黄骅菲斯福实验仪器有限公司生产;高压压片机,769YP-24B型,天津市科仪高新技术公司生产;台式高速离心机,H/T12MM型,湖南赫西仪器设备有限公司生产;气相色谱仪,GC9890B型,上海灵华

仪器有限公司生产;气体质量流量计,D08-4D/ZM型,北京七星华创电子股份有限公司生产。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

2.1.1 S-1分子筛的合成

将13g TPAOH与15g去离子水混合,待溶解完全后加入8.32g正硅酸乙酯,连续搅拌6h。将所得混合物转移至高压釜中并在170℃条件下恒温3d。将产物冷却至室温后离心、洗涤,之后在80℃下干燥12h。最终,在马弗炉中以2℃/min的加热速率加热至550℃,并以此温度焙烧6h,最终产物记为S-1。

2.1.2 浸渍法Mo、W/S-1催化剂的制备

称取一定质量的钼酸铵、偏钨酸铵,根据载体的饱和吸水量配置溶液。称取1g待浸渍S-1载体,将金属盐溶液缓慢滴加入载体中。同时快速不断进行搅拌,待浸渍液滴加完毕后将置于80℃烘箱中干燥12h。将干燥后的样品放入马弗炉中,在空气氛围下以2℃/min升温速度升至550℃并保持6h。焙烧结束后,待样品降温至室温回收样品,得到浸渍质量分数分别为1%、3%、5%、7%和10%的Mo/S-1和W/S-1催化剂。

2.1.3 浸渍法Mo/ZSM-5的制备

称取一定质量的钼酸铵,根据载体的饱和吸水量配置溶液。称取1g待浸渍ZSM-5载体,将金属盐溶液缓慢滴加入载体中。同时快速不断进行搅拌,待浸渍液滴加完毕后将置于80℃烘箱中干燥12h。将干燥后的样品放入马弗炉中,在空气氛围下以2℃/min升温速度升至550℃并保持6h。焙烧结束后,待样品降温至室温回收样品,得到最终产物Mo/ZSM-5催化剂,其中Mo浸渍质量分数为1%,ZSM-5分子筛的硅铝摩尔比分别为60、80、130和360。

2.2 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,2 θ 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。H₂-TPR实验在实验室自组装的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℃/min,N₂及H₂/N₂气体流量均为30 mL/min。

2.3 催化剂评价

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。称取 0.3 g 催化剂颗粒(40~60 目),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℃/min 升温速度将催化剂从室温加热至反应温度(600℃),并恒温处理 30 min。待温度稳定后,通入反应气 C₃H₈(5% 余 N₂),控制流量为 20 mL/min,催化剂与反应气进行反应。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,之后每隔 10 min 取 1 次数据点,并用色谱仪(GC9890B)对产物进行在线分析。

2.4 分析方法

采用外标法对催化剂的丙烷脱氢测试数据进行定量分析。丙烷转化率 $C_{C_3H_8}$ (%)、目标产物丙烯选择性 $S_{C_3H_6}$ (%)、丙烯生成速率 $r(C_3H_6)$ 计算式分别为:

$$C_{C_3H_8}(\%) = 100([F_{C_3H_8}]_{in} - [F_{C_3H_8}]_{out})/[F_{C_3H_8}]_{in} \quad (1)$$

$$S_{C_3H_6}(\%) = (100n_i[F_i]_{out})/(3[F_{C_3H_8}]_{in} - 3[F_{C_3H_8}]_{out}) \quad (2)$$

$$r(C_3H_6) = [F_{C_3H_6}]_{in} \times C_{C_3H_8} \times S_{C_3H_6}/m_{cat}/22.4 \times 60 \quad (3)$$

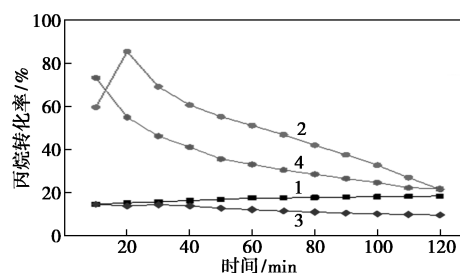
式中: i 为排出气体中的碳氢化合物产物; n_i 是组分 i 的碳原子数; F_i 是相应的流速; $n_{in}(C_3H_8)$ 为进料 C₃H₈ 的摩尔数; m_{cat} 是催化剂中活性组分的质量。

3 结果与分析

3.1 催化剂活性探究

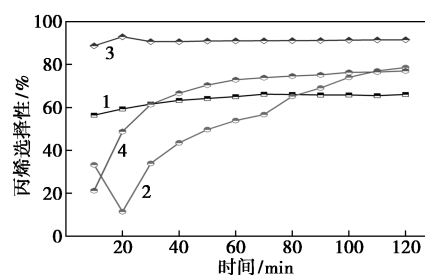
3.1.1 Mo、W 的活性探究

在常压、丙烷(5%,氮气稀释)流速为 20 mL/min、温度为 600℃、H₂ 预还原 2 h 的条件下,分别对用 S-1、ZSM-5 载体并采用浸渍法制备的负载 5% Mo、W 的 4 种催化剂进行活性评价,结果如图 1、图 2 所示。从图 1、图 2 中可以看出,Mo 展现出相较于 W 更优的丙烷转化率,其中 ZSM-5 载体负载的 Mo、W 催化剂相较于以 S-1 为载体的催化剂活性更高,这是源于 ZSM-5 中的 B 酸与所负载的 Mo、W 金属活性相引入的 L 酸之间存在一定相互作用,促进了丙烷分子的活化。然而,ZSM-5 载体中 B 酸的引入也造成了大量的裂解反应,其中 Mo/ZSM-5 初始的丙烯选择性仅为 33.25%,随着反应不断进行,其转化率由 59.66% 降低至 18.22%,而选择性则逐渐由 33.25% 升高至 79.55%。Mo/S-1 催化剂中由于 S-1 载体无 B 酸,因此其目标产物丙烯选择性更高。



1—W/S-1;2—W/ZSM-5;3—Mo/S-1;4—Mo/ZSM-5

图 1 5% 负载量下 Mo、W 催化剂的丙烷转化率

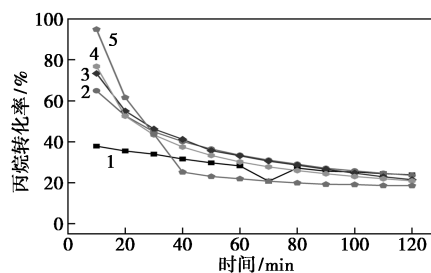


1—W/S-1;2—W/ZSM-5;3—Mo/S-1;4—Mo/ZSM-5

图 2 5% 负载量下 Mo、W 催化剂的丙烯选择性

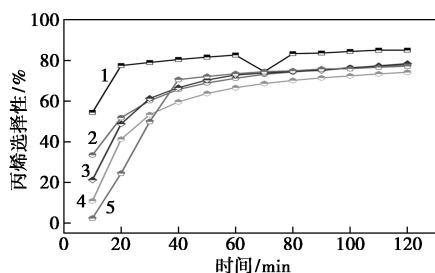
3.1.2 不同载量 Mo 的活性探究

在常压、丙烷(5%,氮气稀释)流速为 20 mL/min、温度为 600℃、H₂ 预还原 2 h 的条件下对 0.3 g 不同载量的 Mo/S-1 催化剂进行活性探究,结果如图 3、图 4 所示。由图 3、图 4 中可以看出,当 Mo 负载量由 1% 增加至 10% 时,催化剂的初始丙烷转化率随着负载量的增加而增加,其初始转化率由 37% 增长到了 98%。另外,其担载量越多,初始丙烯选择性越低。说明当 Mo 负载量高时,会造成负载的 MoO₃ 团聚,其与载体相互作用减弱,使得其中的晶格氧更容易流失,因此促进了深度脱氢反应的发生,导致其初始选择性更低。随着反应的逐渐进行,Mo⁶⁺ 物种逐渐被原位还原为 Mo⁴⁺,这些 Mo⁴⁺ 物种作为脱氢的活性位,使得选择性不断提高^[17-18]。



1—1% Mo/S-1;2—3% Mo/S-1;3—5% Mo/S-1;
4—7% Mo/S-1;5—10% Mo/S-1

图 3 不同负载量的 Mo/S-1 催化剂的丙烷转化率



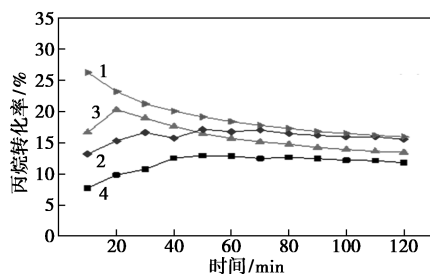
1—1% Mo/S-1; 2—3% Mo/S-1; 3—5% Mo/S-1;
4—7% Mo/S-1; 5—10% Mo/S-1

图4 不同负载量的Mo/S-1催化剂的
丙烯选择性

上述结果可以得出,1%载量的Mo/S-1样品表现出了更稳定的催化性能,这是源于该负载量下Mo能够更均匀地分散在载体上。

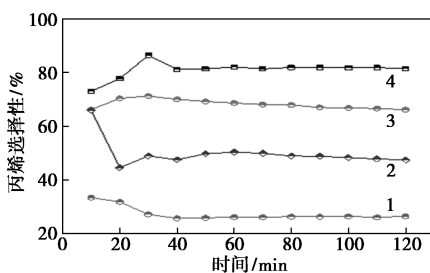
3.1.3 不同硅铝摩尔比ZSM-5担载Mo的活性探究

在常压、丙烷(5%,氮气稀释)流速为20 mL/min、温度为600°C、H₂预还原2 h的条件下,对0.3 g不同硅铝摩尔比的商业ZSM-5样品担载相同的1% Mo系列催化剂进行了活性评价,结果如图5、图6所示。由图5、图6中可以看出,随着硅铝摩尔比的逐渐增大(由60增加至360),其稳态下(反应60 min时刻)的转化率逐渐变小。相反,目标产物



1—1% Mo/ZSM-5(60); 2—1% Mo/ZSM-5(80);
3—1% Mo/ZSM-5(130); 4—1% Mo/ZSM-5(360)

图5 不同硅铝摩尔比的ZSM-5分子筛
为载体的Mo催化剂丙烷转化率



1—1% Mo/ZSM-5(60); 2—1% Mo/ZSM-5(80);
3—1% Mo/ZSM-5(130); 4—1% Mo/ZSM-5(360)

图6 不同硅铝摩尔比的ZSM-5分子筛
为载体的Mo催化剂丙烯选择性

丙烯的选择性随着硅铝摩尔比逐渐增大而增大。

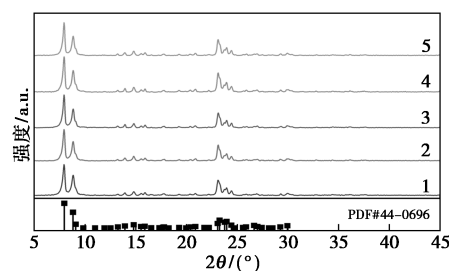
3.2 催化剂表征

3.2.1 XRD 表征

不同Mo负载量的Mo/S-1催化剂及1% Mo/ZSM-5催化剂的广角XRD谱图如图7所示。从图7中可以看出,所有的样品均在 2θ 为7.9、8.8°和23~25°处出现高强度衍射峰,这些峰是典型的MFI型分子筛的特征衍射峰,证明MoO_x的浸渍担载并没有破坏分子筛的MFI晶体结构。根据XRD表征结果,设Mo/S-1样品的XRD谱图中特征衍射峰(2θ 为22.5~25°)的面积之和为 I ;纯S-1分子筛载体的特征衍射峰(2θ 为22.5~25°)的面积之和为 I_0 ,负载后样品的相对结晶度计算式为:

$$\alpha = (I/I_0) \times 100\% \quad (4)$$

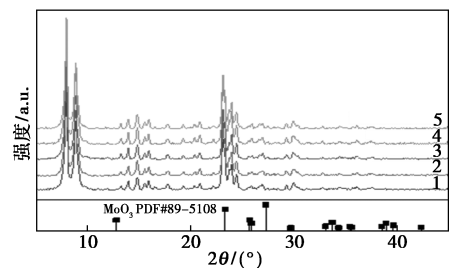
根据式(4)计算出1%、4%、10%担载量Mo/S-1样品的相对结晶度分别为92.36%、87.73%和77.62%。说明Mo的负载会在一定程度上使S-1载体的相对结晶度下降,这是因为负载后的Mo原子与氧原子形成的化学键键长大于分子筛中的Si—O键,分子筛晶胞参数变化导致分子筛结晶度下降。



1—S-1; 2—1% Mo/S-1; 3—5% Mo/S-1; 4—10% Mo/S-1;
5—1% Mo/ZSM-5

图7 不同负载量下Mo催化剂广角XRD图谱

为了进一步明确Mo组分在催化剂中可能存在的晶相结构,对所测图谱与标准MoO₃的XRD图谱进行对比,如图8所示。由图8中可以看出,并没有



1—S-1; 2—1% Mo/S-1; 3—5% Mo/S-1; 4—10% Mo/S-1;
5—1% Mo/ZSM-5

图8 标准MoO₃的广角XRD图谱

出现归属于 MoO_3 氧化物晶相的特征衍射峰,说明 Mo 活性相在催化剂中分散良好,并没有形成大颗粒的 MoO_3 晶体。

3.2.2 透射电镜表征

5% Mo 负载量下 Mo/ZSM-5 和 Mo/S-1 催化剂的 TEM 图如图 9 所示,其粒径分布如表 1 和表 2 所示。由 GMS 软件可测得其平均粒径分别为 1.47 nm 和 2.71 nm。由图 9、表 1、表 2 中可以看出,由浸渍法制备相同负载量的 Mo 催化剂,Mo/ZSM-5 催化剂中粒径大于 Mo/S-1 催化剂,同时其粒径分布也较为均一。

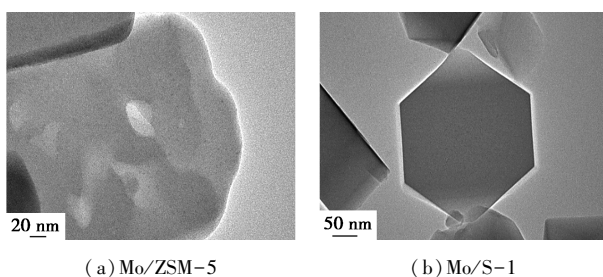


图 9 不同载体的 Mo 催化剂 TEM 照及粒径分布

表 1 Mo/ZSM-5 催化剂中 Mo 粒径分布

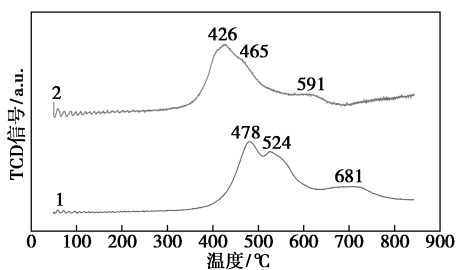
粒径/nm	0.8~1.0	1.0~1.2	1.2~1.4	1.4~1.6	1.6~1.8
Mo/ZSM-5	20	15	5	15	15
粒径/nm	1.8~2.0	2.0~2.2	2.2~2.4	平均粒径	
Mo/ZSM-5	10	15	5	1.47	

表 2 Mo/S-1 催化剂中 Mo 粒径分布

粒径/nm	1.8~2.2	2.2~2.6	2.6~3.0	3.0~3.4	3.4~3.8	平均粒径
Mo/S-1	30	15	30	5	20	2.41

3.2.3 H_2 -TPR 表征

为了进一步研究 Mo/S-1 催化剂的氧化还原性质,选择了 1%、5% 负载量的 Mo/S-1 样品进行 H_2 -TPR 测试,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,



1—1% Mo/S-1; 2—5% Mo/S-1

图 10 不同负载量的 Mo/S-1 催化剂 H_2 -TPR 图谱

1% Mo/S-1 样品出现 3 个还原峰,分别位于 478、524、681 $^{\circ}\text{C}$,对应 Mo^{6+} 、 Mo^{4+} 和 Mo^0 [19]。5% Mo/S-1 样品的 3 个还原峰分别提前到了 426、465、591 $^{\circ}\text{C}$ 。说明催化剂的还原性能取决于 Mo 的负载量,这与 MoO_x 的粒径增大有关。随着负载量增大, MoO_x 逐渐聚集成粒径较大的颗粒,粒径越大,其与载体的相互作用越弱,则更容易被还原[20]。

4 结论

(1) 无论是 S-1 载体还是 ZSM-5 载体,Mo 催化剂的活性都高于 W 催化剂。整体而言,Mo 催化剂更适宜充当丙烷非氧化脱氢反应的活性相。而 ZSM-5 载体上的 Mo、W 催化剂的活性高于 S-1 载体,由透射电镜表征测得 ZSM-5 载体上活性相粒径小于 S-1 载体上的活性相粒径,其粒径分别为 1.47 nm 和 2.71 nm。

(2) 对 Mo/S-1 催化剂而言,1% Mo 负载量催化剂表现出更为稳定的催化性能。当负载量由 1% 提高至 10% 时,其丙烷初始转化率升高,丙烯选择性降低。

(3) 对于不同硅铝摩尔比的 1% Mo/ZSM-5 催化剂,随着硅铝摩尔比的逐渐增大,其稳态下的转化率逐渐变小。相反,其目标产物丙烯的选择性随着硅铝摩尔比逐渐增大而增大。由此可见,酸量能提高 Mo 催化剂其催化活性,但同时亦会降低其丙烯选择性。这在于 ZSM-5 中的 B 酸与所承载的 Mo、W 金属活性相引入的 L 酸之间存在一定相互作用,促进了丙烷分子的活化,进而提高丙烷的转化率。但过高的酸量使得丙烷发生进一步的反应,导致丙烯选择性降低。

参考文献

- [1] 杨莹,宋杨,范晓强等.丙烷脱氢制丙烯催化剂研究进展[J].工业催化,2021,29(3):1-10.
- [2] 晁念杰,李博,李长明,等.丙烷催化脱氢制丙烯工艺及催化剂的研究进展[J].当代化工,2019,48(8):1806-1815.
- [3] 徐志康,黄佳露,王廷海,等.丙烷脱氢制丙烯催化剂的研究进展[J].化工进展,2021,40(4):1893-1916.
- [4] 王丽博,王振宇,郑步梅.低碳烷烃催化脱氢制取烯烃的技术研究进展[J].天然气化工(C1 化学与化工),2019,44(6):123-136.
- [5] 郭珂.Zn-Ni/Silicalite-1 基催化剂制备及其催化丙烷脱氢性能研究[D].北京:中国石油大学(北京),2020.
- [6] 孟凡飞.丙烷脱氢 Pt 系催化剂制备与反应性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2019.
- [7] 宋宇.铂系催化剂制备及丙烷脱氢反应性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2020.

(下转第 129 页)

- [3] Zhang S, Fan Q, Xia R, *et al.* CO₂ reduction: From homogeneous to heterogeneous electrocatalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(1): 255–264.
- [4] Lin L, Li H B, Yan C C, *et al.* Synergistic catalysis over iron-nitrogen sites anchored with cobalt phthalocyanine for efficient CO₂ electroreduction [J]. *Advanced Materials*, 2019, 3(41): 1903470.
- [5] Gao D F, Zhang Z W, Cai F, *et al.* Enhancing CO₂ electroreduction with the metal-oxide interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(16): 5652–5655.
- [6] Mao F X, Jin Y H, Liu P F, *et al.* Accelerated proton transmission in metal-organic frameworks for the efficient reduction of CO₂ in aqueous solutions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(40): 23055–23063.
- [7] Li Z D, He D, Yan X X, *et al.* Size-dependent nickel-based electrocatalysts for selective CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59: 18731–18736.
- [8] Perez-sequera A C, Diaz-perez M A, Serrano-ruiz J C. Recent advances in the electroreduction of CO₂ over heteroatom-doped carbon materials [J]. *Catalysts*, 2020, 10(10): 1179.
- [9] Gao D F, Zhou H, Wang J, *et al.* Size-dependent electrocatalytic reduction of CO₂ over Pd nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(13): 4288–4291.
- [10] Jiang X L, Cai F, Gao D F, *et al.* Electrocatalytic reduction of carbon dioxide over reduced nanoporous zinc oxide [J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 68: 67–70.
- [11] Geng Z G, Kong X D, Chen W W, *et al.* Oxygen vacancies in ZnO nanosheets enhance CO₂ electrochemical reduction to CO [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(21): 6162–6167.
- [12] 马一宁, 施润, 张铁锐. 三相界面电催化二氧化碳还原研究进展 [J]. *化学学报*, 2021, 79(4): 369–377.
- [13] 苏娜, 鲍晨宇, 高荣杰. MOFs/TiO₂ 纳米复合材料的制备及其应用研究进展 [J]. *现代化工*, 2021, 41(6): 32–36.
- [14] Wang H L, Zhu Q L, Zou R Q, *et al.* Metal-organic frameworks for energy applications [J]. *Chem*, 2017, 2(1): 52–80.
- [15] Xuan W M, Zhu C F, Liu Y, *et al.* Mesoporous metal-organic framework materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(5): 1677–1695.
- [16] Wu Y P, Tian J W, Liu S, *et al.* Bi-microporous metal-organic frameworks with cubane [M₄(OH)(4)] (M = Ni, Co) clusters and pore-space partition for electrocatalytic methanol oxidation reaction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(35): 12185–12189.
- [17] Safaei M, Foroughi M M, Ebrahimpoor N, *et al.* A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 118: 401–425.
- [18] Kumar R S, Kumar S S, Kulandainathan M A. Highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework as an electrocatalyst [J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 25: 70–73.
- [19] Kornienko N, Zhao Y B, Kiley C S, *et al.* Metal-organic frameworks for electrocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(44): 14129–14135.
- [20] Wu J X, Yuan W W, Xu M, *et al.* Ultrathin 2D nickel zeolitic imidazolate framework nanosheets for electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(77): 11634–11637.
- [21] Jiang X L, Li H B, Xiao J P, *et al.* Carbon dioxide electroreduction over imidazolate ligands coordinated with Zn(II) center in ZIFs [J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 345–350.
- [22] Park K S, Ni Z, Cote A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(27): 10186–10191.
- [23] Chen R Z, Yao J F, Gu Q F, *et al.* A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO₂ adsorption [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(82): 9500–9502.
- [24] Jiang X L, Li H F, Yang Y Y, *et al.* pH dependence of CO₂ electroreduction selectivity over size-selected Au nanoparticles [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(28): 13916–13926.
- [25] Peng Y, Li Y S, Ban Y J, *et al.* Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes [J]. *Science*, 2014, 346(621): 1356–1359.
- [26] Wang Y L, Hou P F, Wang Z, *et al.* Zinc imidazolate metal-organic frameworks (ZIF-8) for electrochemical reduction of CO₂ to CO [J]. *ChemPhysChem*, 2017, 18(22): 3142–3147. ■

(上接第 124 页)

- [8] 陈冲, 胡忠攀, 张守民, 等. 丙烷直接脱氢制丙烯催化剂的研究进展 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2020, 36(3): 639–652.
- [9] 杜凯敏, 范杰. 丙烷氧化脱氢制丙烯研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(6): 2697–2706.
- [10] 陈浩, 詹小燕, 郭振宇. 丙烷脱氢工艺发展趋势分析 [J]. *炼油技术与工程*, 2020, 50(11): 9–13.
- [11] 黄燕青, 陈辉. 丙烷脱氢工艺对比 [J]. *山东化工*, 2020, 49(15): 89–92.
- [12] 张彩凤, 付辉, 周大鹏, 等. 丙烷脱氢工艺及其市场分析 [J]. *精细石油化工进展*, 2018, 19(5): 39–42.
- [13] 左成, 吴曼, 郭庆杰. 低碳烷烃脱氢制低碳烯烃研究进展 [J]. *中国粉体技术*, 2018, 24(5): 53–60.
- [14] 杜凯敏, 范杰. 丙烷氧化脱氢制丙烯研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(6): 2697–2706.
- [15] Wang Y, Hu Z P, Tian W, *et al.* Framework-confined Sn in Si-beta stabilizing ultra-small Pt nanoclusters as direct propane dehydrogenation catalysts with high selectivity and stability [J]. *Catalysis Science & Technol*, 2019, 9(24): 6993–7002.
- [16] 王德龙. 丙烷脱氢催化剂载体性能调控及积炭生成机制研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2018.
- [17] Cheng E, Notestein J. Catalytic dehydrogenation of isobutane over supported MoO₄/KAl₂O₅ [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 397: 212–222.
- [18] 张娇, 傅吉全. 负载型 MoO₃/β 分子筛催化剂的丙烷氧化脱氢性能 [J]. *工业催化*, 2012, 20(11): 34–38.
- [19] 梁俊梅, 陈宇, 丁冉冉, 等. 还原温度对 Mo 基催化剂物相及其加氢脱氧性能的影响 [J]. *化工进展*, 2016, 35(5): 1452–1459.
- [20] 马翠平. 丙烷氧化脱氢制丙烯催化剂的研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016. ■