

IrSn 双金属催化剂催化丙烷脱氢机理研究

王明山^{1,2}, 马瑞², 周博^{2*}, 解晓伟¹

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 化学与精细化工广东省实验室, 广东 汕头 515000)

摘要:为解决传统 PtSn 催化剂在丙烷脱氢(PDH)中结构不稳定导致的失活问题,通过原位转变法设计了一种表面富集 SnO_x 的高效丙烷脱氢催化剂 Ir@SnO_x-S。结果表明,与浸渍法制备的 IrSn-S 相比,Ir@SnO_x-S 催化剂丙烷转化率增加 52.8%,同时表现出 97% 的丙烯选择性,在连续的循环测试中保持了高度稳定的催化性能。通过 XRD、XPS、TEM 和原位红外等表征手段对 2 种催化剂进行结构分析发现,在 Ir@SnO_x-S 催化剂表面生成了 SnO_x 富集层,该物种与 Ir 之间产生强烈的电子交互作用,诱导生成高活性的表面 Ir^{δ+} 物种,进而提升了丙烷活化的转化频率。

关键词:丙烷脱氢;双金属催化剂;合成;稳定性;构效关系

中图分类号:TQ423.93

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0131-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.025

Mechanism of IrSn bimetallic catalyst in catalyzing propane dehydrogenation

WANG Ming-shan^{1,2}, MA Rui², ZHOU Bo^{2*}, XIE Xiao-wei¹

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Industry, Shantou 515000, China)

Abstract: In order to solve the deactivation problem of traditional PtSn catalysts caused by the unstable structure during propane dehydrogenation (PDH), Ir@SnO_x-S, an efficient catalyst with a surface covered by SnO_x, is designed via in-situ transition method. Compared with IrSn-S catalyst prepared via impregnation method, the prepared Ir@SnO_x-S catalyst can increase the conversion rate of propane by 52.8% and deliver a 97% of propylene selectivity, while maintaining a highly stable catalytic performance in continuous cycle tests. The structures of these two catalysts are analyzed by means of XRD, XPS, TEM and in-situ infrared. It is indicated that the SnO_x species enriched layer is formed on the surface of Ir@SnO_x-S. Strong electronic interaction takes place between SnO_x species and Ir, which induces the formation of highly active surface Ir^{δ+} species for Ir@SnO_x-S catalyst, further increasing the conversion frequency of propane activation.

Key words: propane dehydrogenation; bimetallic catalyst; synthesis; stability; relationship between structure and performance

丙烯是化学工业生产中重要的原材料,具有丰富的下游产业链,广泛用于生产塑料、橡胶、合成纤维等高附加值产品^[1-4]。随着丙烯下游产品消费需求的日益增长,传统油/煤副产丙烯的工艺难以满足下游产业链需求,因此,急需寻求新的丙烯增产工艺^[5-7]。直接催化转化丙烷脱氢(PDH)制丙烯工艺具有反应物单一、原料来源广泛、廉价、丙烯选择性高等优点,被认为是极具市场竞争力和前景的丙烯生产工艺^[8]。丙烷脱氢工艺核心是高效、稳定的 PDH 催化剂,然而在反应中,PDH 催化剂面临反应条件下快速失活以及频繁再生导致催化剂不可逆失活问题^[9-10]。因此,近年来研究者们更多将目光转向 PDH 催化剂在反应和再生过程中的失活机制研究。

金属 Pt 具有较高的 C—H 键活化能力而被广

泛用于 PDH 反应,但 Pt 位点较低的过度脱氢能垒决定 Pt 基催化剂具有易深度脱氢而积碳的缺点^[11]。Sn 的引入虽减少了积碳,但 PtSn 催化剂却存在着结构不稳定问题。Weckhuysen^[12]在研究中发现,经过连续脱氢-再生后,PtSn/Al₂O₃ 催化剂发生了明显的脱合金现象,在纳米颗粒表面产生了明显的 Sn 富集,破坏了 PtSn 合金结构。双金属催化剂的表面重构导致了催化剂脱氢活性的下降,这种合金偏析导致的催化剂不可逆失活现象在其他研究者的工作中也有报道^[13-14]。此外,连续再生过程中,Pt 基双金属催化剂发生合金相转变也是催化剂失活的另一原因。Pham^[15]发现连续再生导致催化剂结构由 PtSn 相转变为 Pt₃Sn 晶相,而 PtSn 比 Pt₃Sn 结构脱氢活性更高^[16]。因此,寻求一种结构稳定且高效的催化剂对 PDH 至关重要。最近,理论

收稿日期:2023-04-19;修回日期:2023-12-13

基金项目:国家自然科学基金项目(22172037,22102060);广东省自然科学基金面上项目(2023A1515010971);化学与精细化工广东省实验室青年人才引进项目(1911023,2111001)

作者简介:王明山(1995-),男,硕士生,研究方向为脱氢催化剂,1324461552@qq.com;周博(1988-),男,博士,助理研究员,研究方向为催化新材料的设计及材料微观机理的电子显微学研究,通讯联系人,zhoubo8804@126.com。

计算发现 Ir 具有优异的 C—H 键活化能力^[17-18]。Zhu^[19]报道了具有孤立 Ir^{δ+}位点呈现出远低于 Pt 的丙烷脱氢能垒以及高于 Pt 的深度脱氢势垒,表明单位点 Ir^{δ+}(Ir⁰<Ir^{δ+})具有高丙烷脱氢活性及较好的抗积碳性能。研究结果表明,尽管通过精确的结构设计可实现 Ir 基催化剂在丙烷脱氢中的高活性以及抗积碳性,但这仅在理论研究层面表现出可行性,有关 Ir 催化剂在丙烷脱氢中的实验结果鲜有报道。

笔者以 SiO₂ 为载体,分别采用浸渍和原位转变双金属法制备 IrSn-S 和 Ir@SnO_x-S 催化剂,并借助 XRD、XPS、TEM、原位红外(CO-IR)等手段对 2 种催化剂的结构进行表征。

1 实验材料与方法

1.1 材料

三氯化铱(IrCl₃),天津希恩思生化科技有限公司生产;氯化亚锡二水合物(SnCl₂·2H₂O)、PVP-K30, Macklin 公司生产;二氧化硅(SiO₂, 35~60 目),Sigma-Aldrich 公司生产;盐酸(HCl, 质量分数为 36%~38%),西陇科学股份有限公司生产;乙二醇(EG),国药化学试剂有限公司生产;无水乙醇,光华科技有限公司生产;硼氢化钠(NaBH₄),Sigma-Aldrich 公司生产;所有药品均未进一步纯化直接使用。

1.2 催化剂制备

IrSn-S 催化剂制备:称取 0.019 6 g IrCl₃ 和 0.029 7 g SnCl₂·2H₂O 溶于 0.1 mol/L HCl 水溶液中,随后将浸渍液逐滴加入到 2.500 g SiO₂ 载体中,滴加过程中不断用钥匙搅拌 SiO₂ 颗粒,滴加完成后室温静置过夜。将样品置于 80℃ 烘箱中干燥 12 h,取出后置于马弗炉中 550℃ 焙烧 2 h(升温速率为 5℃/min),之后自然冷却至室温;于 10% H₂/Ar 气氛下(30 mL/min),将焙烧后样品在管式炉中 600℃ 还原 3 h(升温速率为 5℃/min),即制得所需催化剂。其中,金属 Ir 负载量控制为 1%(质量分数),Ir/Sn 摩尔比为 1/2。

Ir@SnO_x-S 催化剂制备:将 0.019 6 g IrCl₃、0.029 7 g SnCl₂·2H₂O 和 300.0 mg PVP-K30 溶于 20.0 mL EG,得到的混合物在 N₂ 气氛下搅拌,加入 1.5 mmol NaBH₄(溶于 2.0 mL 无水乙醇)并室温下放置 30 min。随后,用乙醇离心,收集到的黑色固体再次超声分散到 20 mL 乙醇,再加入 2.500 g SiO₂,得到的混合物进一步加热到 50℃,用 N₂ 吹扫乙醇。最后,样品先在马弗炉中 600℃ 保持 2 h(升温速率

为 5℃/min),之后在管式炉中 500℃ 保持 3 h(30 mL/min-10% H₂/Ar,升温速率为 5℃/min),即制得所需催化剂。

1.3 催化剂表征

利用日本理学 Rigaku Smartlab9KW 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对催化剂进行表征,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA, Cu 靶 K_α 为辐射源,扫描速率为 2°/min。

利用 Talos F200X 型场发射透射电子显微镜(TEM)观察催化剂的形貌及金属颗粒分散情况,加速电压为 200 kV。通过高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)及 EDS-mapping 对催化剂的晶格衍射条纹及元素分布进行表征。将少量固体样品研磨后置于无水乙醇中,通过超声分散后,再用吸管吸取 1~2 滴样品液,滴加至超薄碳膜上,待乙醇溶剂挥发后进行测试。

利用 Thermo Scientific K-Alpha 型光电子能谱仪(XPS)对催化剂进行 XPS 分析,激发源为 Al K_α 射线($h\nu=1486.6$ eV),靶电压为 12 kV,靶电流为 6 mA,分析室真空度优于 5.0×10^{-5} Pa。

利用带有不锈钢原位池和抽真空系统的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品进行分析,一定量样品经过压片后装入系统,在进行 CO 吸附之前,样品在 10% H₂/Ar 混合气下 550℃ 处理 1 h,随后 Ar 气氛下冷却至室温。通入 CO 气体至吸附饱和,整个过程每隔 5 min 采集 1 次数据。

1.4 催化剂性能评价与再生

采用天津鹏翔公司生产的微型固定床反应器作为丙烷脱氢反应评价装置,反应管为内径 10 mm 的石英管。0.8 g 催化剂装入垫有石英棉的反应管中间位置,在气体组成为 $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2)=0.25$ 、总流量为 100 mL/min 气流下升温至 600℃ 并保持 30 min,随后气体切换成 100 mL/min 氮气并降温至 580℃,通入组成为 5% H₂、5% C₃H₈,氮气为平衡气,总流量为 20 mL/min 的原料气。完成第 1 次评价后,催化剂在 580℃ 下,50 mL/min 空气气氛中烧碳后,在 $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2)=0.25$ 、流量 100 mL/min 条件下升温至 600℃ 保持 60 min。采用磐诺公司生产的色谱仪在线检测反应器出口气体组成。丙烷转化率($X_{\text{C}_3\text{H}_8}$, %)、丙烯选择性($S_{\text{C}_3\text{H}_6}$, %)分别为:

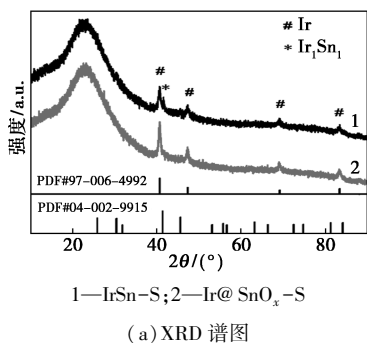
$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = (1 \times [\text{CH}_4] + 2 \times [\text{C}_2\text{H}_6] + 2 \times [\text{C}_2\text{H}_4] + 3 \times [\text{C}_3\text{H}_6]) / (1 \times [\text{CH}_4] + 2 \times [\text{C}_2\text{H}_6] + 2 \times [\text{C}_2\text{H}_4] + 3 \times [\text{C}_3\text{H}_8] + 3 \times [\text{C}_3\text{H}_6]) \quad (1)$$

$$S_{\text{C}_3\text{H}_6} = (3 \times [\text{C}_3\text{H}_6]) / (1 \times [\text{CH}_4] + 2 \times [\text{C}_2\text{H}_6] + 2 \times [\text{C}_2\text{H}_4] + 3 \times [\text{C}_3\text{H}_6]) \quad (2)$$

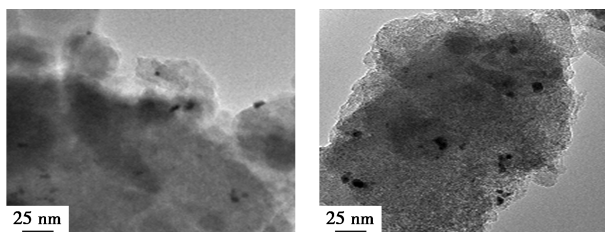
2 实验结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

对 2 种不同方法制备的催化剂进行 XRD 表征, 结果如图 1(a) 所示。从图 1(a) 中可以看出, IrSn-S 和 Ir@SnO_x-S 催化剂均在 23、40.6、47.2、69.1、83.4° 观察到衍射峰。其中 23° 附近出现的宽峰为载体无定形二氧化硅衍射峰^[20], 其余 4 处分别对应于面心立方结构 Ir (PDF#04-002-9915) 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面^[20-21], 但后者在相应位置的衍射峰比前者更窄且尖锐。此外, IrSn-S 催化剂在 41.5° 处观察到较弱的衍射峰, 对应于六方结构 Ir₇Sn₁ 合金 (102) 晶面, 而 Ir@SnO_x-S 催化剂在 41.5° 处未观察到衍射峰, 表明前者合金化程度更高, 意味着 2 种催化剂在结构上可能不同。XRD 图谱中均未出现任何有关 Sn 物种的衍射峰, 意味着 Sn 物种分散度较高或者以非晶态形式存在^[22-23]。用 TEM 对 2 种催化剂的颗粒分布进行分析, 结果如图 2(b) 和图 2(c) 所示。从图 2(b)、图 3(c) 中可以看出, 2 种催化剂的粒径均为 4.5 nm, 具有相近的粒径分布, 因此, 可忽略颗粒尺寸产生的影响。



(a) XRD 谱图



(b) 1 的电镜图

(c) 2 的电镜图

图 1 IrSn-S 和催化剂的 XRD 谱图和对应 TEM 图

利用 XPS 对 2 种催化剂表面物种组成及价态进行分析, 结果如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, IrSn-S 催化剂在结合能 60.8 eV 处的特征峰对应于 Ir⁰ 4f_{7/2}, 在结合能 61.6 eV 和 63.1 eV 处的特征峰对应于 Ir^{δ+} 4f_{7/2}^[24-26]; Ir@SnO_x-S 催化剂在近似位置也可以观察到 3 组特征峰, 但是对应峰位置

向高结合能方向移动了 0.1 eV。从图 2(b) 中可以看出, IrSn-S 催化剂在 485.6 eV 处观察到微弱特征峰, 对应为 Sn⁰ 的 Sn 3d_{5/2}, 在 487.2 eV 和 488.2 eV 结合能附近观察到 2 个特征峰, 对应 Sn⁺⁺ 3d_{5/2}^[27-28]; 在 Ir@SnO_x-S 催化剂中所对应的特征峰位置向低结合能方向移动了 0.2 eV。结合 Ir 向高结合能方向移动, 说明 Ir@SnO_x-S 催化剂中 Ir 与 SnO_x 物种之间发生电子的交互作用, 且电子由金属 Ir 向 SnO_x 物种转移。

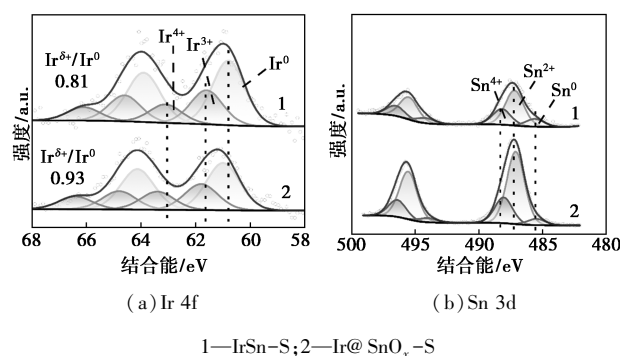


图 2 IrSn-S 和 Ir@SnO_x-S 催化剂的 XPS 谱图和对应的 Ir/Sn

此外, 相比于 IrSn-S 样品, Ir@SnO_x-S 中 Sn 3d 峰强度明显增加, 表明催化剂颗粒表面存在 Sn⁺⁺ 物种富集; 同时, Ir 的信号强度比 IrSn-S 催化剂低, 证明了 Ir-Sn 双金属纳米颗粒表面组成的不同^[29]。根据 XPS 表征结果, 对峰面积计算得到催化剂颗粒表面 2 种金属的比例进行计算, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, IrSn-S 和 Ir@SnO_x-S 催化剂的 Ir/Sn 摩尔比分别为 0.18 和 0.04, 即后者 Ir/Sn 值降低了 4.5 倍; 进一步计算催化剂的 Ir^{δ+}/Ir⁰ 发现, 后者含有的氧化态 Ir 比例增加。结合 XPS 表征结果, 推测 Ir@SnO_x-S 催化剂表面存在 SnO_x 富集。

表 1 催化剂表面结构信息

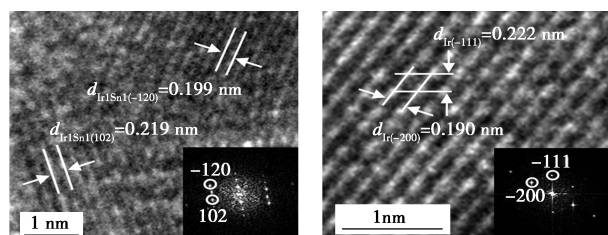
催化剂	Ir ^{δ+} /Ir ⁰ (基于 XPS 峰面积)	Ir/Sn (基于 XPS 峰面积)
IrSn-S	0.81	0.18
Ir@SnO _x -S	0.93	0.04

利用 HRTEM 与 EDS 进一步对催化剂的晶相结构和表面组成进行表征, 结果如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 对于 IrSn-S 催化剂, 晶面间距 $d = 0.219$ nm 与 $d = 0.199$ nm 分别对应于六方结构 Ir₇Sn₁ 合金的 (102) 与 (-120) 晶面。从图 3(b) 中可以看出, 晶面间距 $d = 0.222$ nm 与 $d = 0.190$ nm

分别对应于面心立方结构 Ir 的 (-111) 与 (220) 晶面^[25,30];这与各自对应的选区傅里叶变换结果一致。从图 3(c)和图 3(d)中可以看出,EDS-mapping 中,Ir 与 Sn 元素在载体上的分布呈现高度一致性,证明 Sn 与 Ir 形成了合金,这与 XRD 结果一致。从图 3(e)中可以看出,对 Ir@SnO_x-S 催化剂,晶面间距 $d=0.220\text{ nm}$ 与 $d=0.190\text{ nm}$ 对应于面心立方结构 Ir 的(111)与(220)晶面。从图 3(g)~图 3(h)中可以看出,EDS-mapping 表征结果表明,Ir 与 Sn 元素在载体上的分布存在明显的差异,Ir 元素

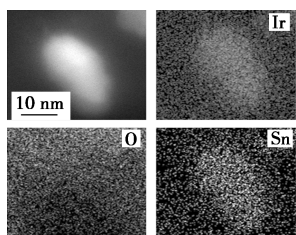
主要分布在内核,而 Sn 元素主要在 Ir 纳米颗粒的外围富集,同时 O 元素与 Sn 元素的分布具有一致性,进一步证明在 Ir 颗粒表面形成的是 SnO_x 物种。

2 种催化剂颗粒表面结构存在着明显不同。大量研究表明,红外光谱是一种分析纳米颗粒表面金属分布的重要表征手段。因此,采用 CO 原位红外探针反应对 2 种催化剂表面结构进行研究^[31-32],结果如图 4 所示。室温下 CO 分子在 Sn 或 SnO_x 表面不吸附,而在金属 Ir 表面的吸附形态主要分为线式吸附和桥式吸附 2 种^[33-34],吸附峰位置分别位于 $2\ 100\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 000\sim 1\ 900\text{ cm}^{-1}$ 。从图 4(a)中可以看出,IrSn-S 催化剂的峰位置在 $1\ 800\sim 2\ 300\text{ cm}^{-1}$ 范围,其中, $2\ 170\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\ 120\text{ cm}^{-1}$ 为气相 CO 红外峰, $2\ 048\text{ cm}^{-1}$ 为 CO 在 Ir 上的线性吸附^[35],IrSn-S 催化剂中存在的 CO 线式吸附峰归因于 Sn 的加入使得 Ir 的连续位点数量减少。从图 4(b)中可以看出,Ir@SnO_x-S 催化剂的红外光谱图发生显著变化;位于 $2\ 056\text{ cm}^{-1}$ 处为 CO 的线式吸附峰,但吸附峰的强度明显减弱且峰位置发生蓝移。通常认为,CO 吸附峰强度与催化剂表面吸附位点数量成正比,吸附位点越多,对应吸附峰越强^[36]。XPS 测试结果表明,Ir@SnO_x-S 催化剂 Ir/Sn 值显著降低,而电镜表征结果表明,催化剂表面存在 SnO_x 壳层。由于 SnO_x 遮挡住部分 Ir 位点,减少了吸附位点数量,所以观察到 CO 吸附峰强度显著下降。另一方面,Ir@SnO_x-S 催化剂 CO 线式吸附峰发生蓝移,表明

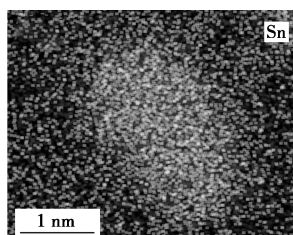


(a) IrSn-S 中 Ir₁Sn₁ 纳米颗粒的 HRTEM 图

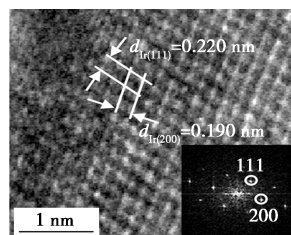
(b) IrSn-S 中 Ir 纳米颗粒的 HRTEM 图



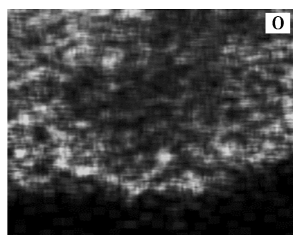
(c) IrSn-S 中 Ir₁Sn₁ 纳米颗粒的 EDS-mapping 图



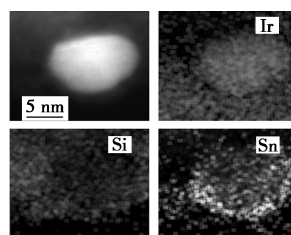
(d) IrSn-S 中 Ir 纳米颗粒的 EDS-mapping 图



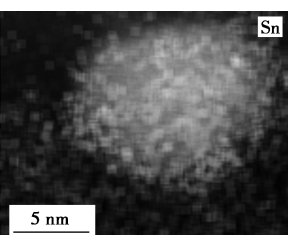
(e) Ir@SnO_x-S 中纳米颗粒的 HRTEM 图



(f) Ir@SnO_x-S 纳米颗粒的氧元素 EDS-mapping 图

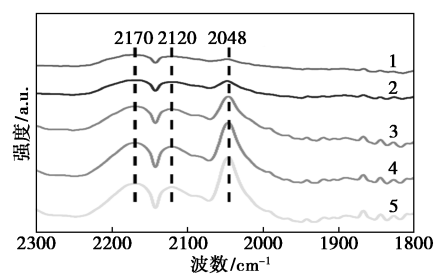


(g) Ir@SnO_x-S 纳米颗粒的硅、铱、锡元素 EDS-mapping 图

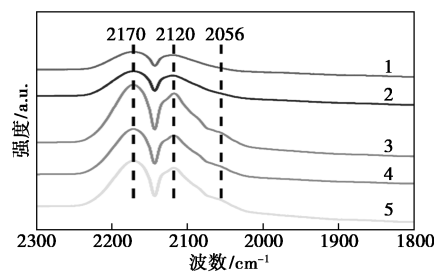


(h) Ir@SnO_x-S 中纳米颗粒铱、锡元素组合的 EDS-mapping 图

图 3 IrSn-S 和 Ir@SnO_x-S 催化剂的 HRTEM 和 EDS 谱图



(a) IrSn-S



(b) Ir@SnO_x-S

1—5 min; 2—10 min; 3—15 min; 4—20 min; 5—25 min

图 4 IrSn-S 和 Ir@SnO_x-S catalysts 的 CO 红外图

CO 分子与吸附位点的相互作用已经发生变化。影响 CO 红外吸附峰移动的主要因素与金属的电子转移和粒径有关^[37-39]。粒径统计结果表明,2 种催化剂具有相似粒径分布,故粒径对吸附峰移动贡献可以不考虑。因此,吸附峰移动的主要贡献来源于金属的电子转移。电子由金属 Ir 向 SnO_x 物种偏移^[40],造成金属 Ir 电子云密度减小,吸附峰蓝移,导致 Ir^{δ+} 比例增加,这与前面 XPS 结果中 Ir 向高结合能方向移动结果一致。

2.2 催化剂评价

对催化剂进行丙烷脱氢反应,比较 2 种不同结构中 Ir 物种的催化性能差异,结果如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出,在整个评价过程中,IrSn-S 和 Ir@SnO_x-S 催化剂选择性稳定在 97% 左右,转化率分别为 15.9% 和 24.3%,后者转化率增加 52.8%。值得注意的是,相比 IrSn-S,Ir@SnO_x-S 催化剂表面暴露出更少的活性位点,却表现出更高的反应活性。表明 Ir^{δ+} 位点在丙烷脱氢反应中活性更高,这与文献[19]中报道的结果一致,所以本实验中 Ir@SnO_x-S 催化剂更高的反应活性是由 Ir^{δ+} 位点所贡献。可见,通过 Ir 与 SnO_x 相互作用产生更多 Ir^{δ+} 位点更为有效,这与 Pt 基催化剂广泛采用合金化策略明显不同。此外,在 PDH 反应中,由于催化剂在循环再生过程中常发生结构演变导致催化剂活性下

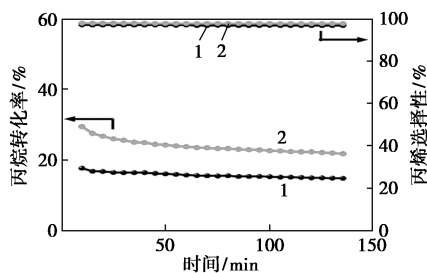
降,因此维持催化剂结构稳定也非常重要。鉴于表面富集 SnO_x 的结构特点,Ir@SnO_x-S 催化剂不存在脱合金现象,应具有良好的结构稳定性。从图 5(b) 中可以看出,在连续 3 次循环再生过程中,催化剂均保持 97% 的高丙烯选择性,转化率稳定在 24%,这与 Pt 系双金属催化剂有着明显区别,PtSn 催化剂在循环再生过程中通常发生结构变化,脱合金或合金相结构转变导致催化剂活性下降^[12,15]。在连续循环再生中保持稳定的反应活性,表明 Ir@SnO_x-S 催化剂具有良好的结构稳定性。

3 结论

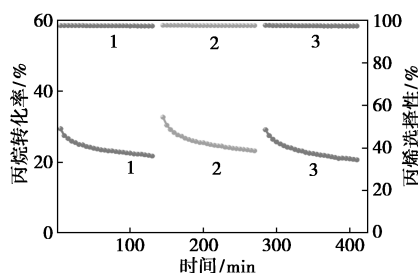
选取 Ir 为活性金属制备了 IrSn 合金催化剂 IrSn-S 和表面富集 SnO_x 的 Ir@SnO_x-S 催化剂,后者在丙烷脱氢反应中呈现出高活性和稳定性。利用 XRD、XPS、HRTEM 和 CO-IR 等表征手段对催化剂进行分析,结果表明,Ir@SnO_x-S 催化剂中发生的 Ir→SnO_x 的电子转移对催化性能至关重要。这种相互作用诱导高活性 Ir^{δ+} 位点比例增加,显著提高了丙烷转化率。此外,Ir@SnO_x-S 催化剂在 580℃ 的 PDH 反应中不仅具有 97% 的丙烯选择性,而且丙烷转化率比 IrSn-S 催化剂高出 52.8%。更重要的是,其稳定的结构保证再生后催化剂仍能保持高活性。可见对于 Ir 系催化剂,获得更高比例的 Ir^{δ+} 位点要比形成 Ir 系双金属合金相更为重要。在丙烷脱氢反应中揭示了 Ir@SnO_x-S 催化剂高活性 Ir 位点的本质,证明 Ir^{δ+} 位点具有高丙烷脱氢活性和选择性,为制备高活性和稳定性的 Ir 基丙烷脱氢催化剂提供了新思路。

参考文献

- [1] Lian Z, Si C W, Jan F, *et al.* Coke deposition on Pt-based catalysts in propane direct dehydrogenation: Kinetics, suppression, and elimination[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(15): 9279-9292.
- [2] Seung Won H, Hong Jun P, Jongho H, *et al.* PtZn intermetallic compound nanoparticles in mesoporous zeolite exhibiting high catalyst durability for propane dehydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(15): 9233-9241.
- [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] 宋卫余, 杨坤, 赖自强, 等. Mo 基、w 基催化剂的制备及其丙烷脱氢性能研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(7): 120-129.
- [5] 张晓松, 马健云, 刘坚, 等. 丙烷直接脱氢制丙烯分子筛催化剂的研究进展[J]. *现代化工*, 2020, 40(12): 33-38.
- [6] Chen S, Chang X, Sun G, *et al.* Propane dehydrogenation: Catalyst development, new chemistry, and emerging technologies [J].



(a) 丙烷转化率和丙烯选择性随时间的变化



(b) Ir@SnO_x-S 的循环稳定性测试

图 5 IrSn-S 和 Ir@SnO_x-S 丙烷脱氢性能比较

注:反应条件:5% C₃H₈, 5% H₂, N₂ 为平衡气, V_{总流量} = 20 L/min。

- Chemical Society Reviews, 2021, 50(5): 3315–3354.
- [7] 常小虎, 赵毅, 曹雷, 等. 丙烷脱氢催化剂中 Pt 分散度控制对催化性能的影响研究进展[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2021, 46(5): 29–35.
- [8] 谢继阳, 王红琴, 安霓虹, 等. 丙烷脱氢制丙烯中铂基催化剂研究进展[J]. 贵金属, 2020, 41(1): 70–76, 84.
- [9] 潘淑倩, 余金鹏, 徐华胜, 等. $\text{CrO}_x/\text{ZSM}-5-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体催化剂对丙烷脱氢性能的影响[J]. 现代化工, 2020, 40(8): 144–149.
- [10] Hu Z P, Yang D, Wang Z, *et al.* State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(9): 1233–1254.
- [11] 李思漩, 张惠民, 复蕾, 等. 丙烷脱氢制丙烯催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(2): 14–21.
- [12] Iglesias-Juez A, Beale A M, Maaßen K, *et al.* A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions[J]. Journal of Catalysis, 2010, 276(2): 268–279.
- [13] Deng L, Zhou Z, Shishido T. Behavior of active species on Pt-Sn/SiO₂ catalyst during the dehydrogenation of propane and regeneration[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 606: 117826.
- [14] Chang Yong S, Jun Yin L, Ming Jin C, *et al.* A comparative study on different regeneration processes of Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 27(1): 311–318.
- [15] Pham H N, Sattler J J H B, Weckhuysen B M, *et al.* Role of Sn in the regeneration of Pt/ γ -Al₂O₃ light alkane dehydrogenation catalysts[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(4): 2257–2264.
- [16] Vu B K, Song M B, Ahn I Y, *et al.* Pt-Sn alloy phases and coke mobility over Pt-Sn/Al₂O₃ and Pt-Sn/ZnAl₂O₄ catalysts for propane dehydrogenation[J]. Applied Catalysis a-General, 2011, 400(1–2): 25–33.
- [17] Damte J Y, Zhu Z J, Lin P J, *et al.* B, N-co-doped graphene-supported Ir and Pt clusters for methane activation and C—C coupling: A density functional theory study[J]. Journal of Computational Chemistry, 2020, 41(3): 194–202.
- [18] Bian Y, Kim M, Li T, *et al.* Facile dehydrogenation of ethane on the IrO₂(110) surface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(7): 2665–2672.
- [19] Chang Q Y, Wang K Q, Sui Z J, *et al.* Rational design of single-atom-doped Ga₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation: Breaking through volcano plot by Lewis Acid-Base interactions[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(9): 5135–5147.
- [20] Chimentao R J, Oliva H, Belmar J, *et al.* Selective hydrodeoxygenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural over silica supported iridium catalysts[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2019, 241: 270–283.
- [21] Hong X, Li B, Wang Y, *et al.* Stable Ir/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde[J]. Applied Surface Science, 2013, 270: 388–394.
- [22] Samal A K, Zhu H, Harb M, *et al.* A general approach for the synthesis of bimetallic M-Sn (M = Ru, Rh and Ir) catalysts for efficient hydrogenolysis of ester[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(3): 581–586.
- [23] Ye C, Peng M, Wang Y, *et al.* Surface hexagonal Pt₁Sn₁ intermetallic on Pt nanoparticles for selective propane dehydrogenation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(23): 25903–25909.
- [24] Zhang Y, Wu C, Jiang H, *et al.* Atomic Iridium incorporated in cobalt hydroxide for efficient oxygen evolution catalysis in neutral electrolyte[J]. Advanced Materials, 2018, 30(18): 1707522.
- [25] Shen C, Sun K, Zhang Z, *et al.* Highly active Ir/In₂O₃ catalysts for selective hydrogenation of CO₂ to methanol: Experimental and theoretical studies[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(7): 4036–4046.
- [26] Mateen M, Akhtar M N, Gao L, *et al.* Engineering electrophilic atomic Ir sites on CeO₂ colloidal spheres for selectivity control in hydrogenation of alpha, beta-unsaturated carbonyl compounds[J]. Nano Research, 2022, 15: 7107–7115.
- [27] Wang J, Chang X, Chen S, *et al.* On the role of Sn segregation of Pt-Sn catalysts for propane dehydrogenation[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(8): 4401–4410.
- [28] Zhu X, Wang T, Xu Z, *et al.* Pt-Sn clusters anchored at Al³⁺ penta sites as a sinter-resistant and regenerable catalyst for propane dehydrogenation[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 65: 293–301.
- [29] Chen S, Zhao Z J, Mu R, *et al.* Propane dehydrogenation on single-site PtZn₄ intermetallic catalysts[J]. Chem, 2021, 7(2): 387–405.
- [30] Yang X L, Wang Y, Wang X, *et al.* CO-tolerant PEMFC anodes enabled by synergistic catalysis between Iridium single-atom sites and nanoparticles[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2021, 60(50): 26177–26183.
- [31] Tayyem M, Hamad B, Paulus B. Adsorption of O, O₂ and CO on iridium clusters and the investigations of their stability[J]. Chemical Physics, 2017, 495: 10–15.
- [32] Sun X, Lin J, Wang Y, *et al.* Catalytically active Ir⁰ species supported on Al₂O₃ for complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 268: 118741.
- [33] Guidotti M, Santo V D, Gallo A, *et al.* Catalytic dehydrogenation of propane over cluster-derived Ir-Sn/SiO₂ catalysts[J]. Catalysis Letters, 2006, 112(1): 89–95.
- [34] Xu C, Li Q, Zhang Q, *et al.* Structural identification and enhanced catalytic performance of alumina-supported well-defined Rh-SnO₂ close-contact heteroaggregate nanostructures[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(8): 5086–5095.
- [35] Yu H, Zhao J, Wu C, *et al.* Highly efficient Ir-CoO_x hybrid nanostructures for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. Langmuir, 2021, 37(5): 1894–1901.
- [36] Hongpan R, Zhiqiang N, Yafan Z, *et al.* Structure evolution and associated catalytic properties of PtSn bimetallic nanoparticles[J]. Chemistry—A European Journal, 2015, 21: 12034–12041.
- [37] Blyholder G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1964, 68(10): 2772–2777.
- [38] Mevicker G B, Baker R T K, Garten R L, *et al.* Chemisorption properties of iridium on alumina catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1980, 65(1): 207–220.
- [39] Toolenaar F J C M, Bastain A G T M, Ponc V. The effect of particle size in the adsorption of carbon monoxide on iridium: An infrared investigation[J]. Journal of Catalysis, 1983, 82(1): 35–44.
- [40] Yu H, Wu C, Wang S, *et al.* Transition metal oxide-modified Ir nanoparticles supported on SBA-15 silica for selective hydrogenation of substituted nitroaromatics[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(7): 7213–7220. ■