

不同载体 Co 基催化剂对丙烷脱氢性能的影响

毛波, 谢永刚, 赵堃, 张盼, 何芳, 陆江银*

(新疆大学化工学院, 石油天然气精细化工教育部暨自治区重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830049)

摘要:通过水热合成法成功制备出二维六方介孔 SBA-15 分子筛, 采用等体积浸渍法将 2.0% Co 分别负载于 SBA-15、SiO₂、Al₂O₃、SBA-15S(商业 SBA-15)、ZSM-5、SAPO-34 等 6 种载体上, 用于丙烷脱氢制丙烯反应, 考察其催化性能及构效关系。结果表明, Co/SBA-15 表现出最佳的稳定性及催化性能, 丙烷最高转化率可达到 45.45%, 丙烯选择性为 87.25%, 丙烯最高收率为 39.66%。Co/SBA-15 催化剂具有独特的织构性质, 既保证了反应物的吸附与活化, 又保证了孔道不被堵塞, 有利于反应物在其表面进行较快的扩散, 表现出最优的催化性能。

关键词:Co 基催化剂; 低碳烯烃; 丙烷脱氢; SBA-15

中图分类号: TE64

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)01-0201-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.035

Effect of different supports on performance of Co-based catalysts in propane dehydrogenation

MAO Bo, XIE Yong-gang, ZHAO Kun, ZHANG Pan, HE Fang, LU Jiang-yin*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830049, China)

Abstract: Two-dimensional hexagonal mesoporous SBA-15 molecular sieves are successfully prepared through the hydrothermal synthesis method. Subsequently, 2.0% Co is loaded onto SBA-15, SiO₂, Al₂O₃, SBA-15S (commercial SBA-15), ZSM-5, and SAPO-34, respectively via the equal-volume impregnation method. These catalysts are employed in propane dehydrogenation to propylene to evaluate their catalytic performances and structure-activity relationships. It is indicated by the results that Co/SBA-15 exhibits the best stability and catalytic performance, over which the maximum propane conversion rate reaches 45.45%, the propylene selectivity reaches 87.25%, and the maximum propylene yield is 39.66%. Co/SBA-15 catalyst possesses unique textural properties that ensure the adsorption and activation of reactants while prevent pore blockage, facilitating rapid diffusion of reactants on its surface and demonstrating the most superior catalytic performance.

Key words: Co-based catalyst; low carbon olefin; propane dehydrogenation; SBA-15

丙烯作为化工行业的第二大原料, 是石油化工行业生产高价值化学品最重要的基石之一^[1], 主要由石脑油蒸汽裂解和催化裂化产生, 可用于生产聚丙烯、环氧丙烷、丙烯腈、丙烯酸、丙烯醛、异丙苯、纤维、药物等具有高附加值的化工产品^[2-3]。陶氏化学公司在 2016 年发布了一项预测, 丙烯的需求将以平均每年 2% 的速度增长, 2035 年将达到 3%, 预计 2016—2035 年将超过产能^[4]。

目前虽然 Pt、Cr 体系催化剂已大规模工业化, 但由于 Pt 成本高和 Cr(VI) 化合物存在相关的环境/健康问题, 因而亟需开发环保和低成本催化剂^[5]。为此, 基于 Zn^[6]、Zr^[7]、Mo^[8]、V^[9]、Ga^[10] 等氧化物的催化剂相继被研发出来, 并在 PDH(丙烷脱氢) 反应中表现出良好的催化性能。特别要注意

是 Co 催化剂, 因为其丰度高、毒性相对较低, Co 基催化剂用于丙烷脱氢反应逐渐成为研究热点^[11]。

丙烷脱氢反应需在高温下进行, 故对催化剂的载体有较高的要求, 常用载体主要有 SiO₂、Al₂O₃、CeO₂ 等氧化物, ZSM-5、SBA-15、SAPO-34、S-1、MCM-41、TS-1、KIT-6 等分子筛也被认为是优良的载体^[13,17]。载体的结构及表面酸性对催化剂的脱氢性能和产物的选择性都有影响。Jeon 等^[12]报道 Co/Al₂O₃ 催化剂上丙烯最大收率为 25%, 选择性为 97%, 且易形成积碳。Shi 等^[14-15]制备的 ZnO/SiO₂ 催化剂具有 95% 的丙烯选择性, 其与碳的结合能力较弱, 不易形成积碳, 且具有良好稳定性。Nawaz 等^[16]采用 Pt-Sn/Al-SAPO-34 新型催化剂, 丙烯选择性在 95% 以上, 转化率在 31%~24% 之间。ZSM-

收稿日期: 2024-03-12; 修回日期: 2024-11-02

作者简介: 毛波(1994-), 男, 硕士生, 研究方向为工业催化, bom_xju@163.com; 陆江银(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, jiangyinlu6410@163.com。

5 分子筛具有独特的三维孔道、良好的水热稳定性、较佳的抗积碳能力和可调的 Si/Al 等优点^[17], 因此, 逐渐成为丙烷脱氢反应催化剂的优良载体。此外, 一些介孔材料如 SBA-15 和 MCM-41 也常被用作催化剂载体, SBA-15 是一种高度有序的二维六方型介孔结构, 具有较大的比表面积和孔径、较厚的孔壁等特点, 孔道之间由微孔连接。这种特殊结构使其可以较好地催化大小分子参与的化学反应, 具备良好的催化效果。因此, 介孔分子筛 SBA-15 在化合物的吸附和分离以及催化裂解等领域具有良好的应用前景, 并因其活性位点较多、焦炭沉积较少等优点受到广泛关注^[18-20]。

基于此, 笔者选用自合成 SBA-15 分子筛与商售 ZSM-5、SBA-15、SiO₂、SAPO-34 和 Al₂O₃ 作为载体, 制备 Co 基催化剂并用于 PDH 反应, 利用一系列表征技术对催化剂的结晶度、酸性、还原性、孔道结构、形貌结构等理化性质进行分析, 研究不同载体 Co 基催化剂的催化性能及构效关系。

1 试剂与仪器

试剂: 六水硝酸钴 [Co(NO₃)₂·6H₂O], 天津市大茂化学试剂厂生产; SBA-15, 实验室自合成; 氧化铝 (γ-Al₂O₃), 南京明善新材料科技有限公司生产; 沸石分子筛 (ZSM-5), 上海卜微应用材料技术公司生产; SAPO-34, 南开催化剂厂生产; 氧化硅 (SiO₂), 天津市致远化学试剂有限公司生产; SBA-15, 南京吉仓纳米科技有限公司生产; 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), Sigma-Aldrich 生产; 浓盐酸 (HCl), 成都科隆化学品有限公司生产; 无水乙醇 (C₂H₆O), 天津市汇杭化工科技有限公司生产; 正硅酸乙酯溶液 (TEOS), 国药集团化学试剂有限公司生产; 蒸馏水, 实验室自制。

仪器: PL203 型电子天平, 梅特勒托利多仪器 (上海) 有限公司生产; MXX2500-120 型马弗炉, 上海微行机械设备有限公司生产; DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科技有限公司生产; DF-5 压片机, 天津港东科技发展股份有限公司生产; KQ3200 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司生产; 高压反应釜, 安徽科睿仪器有限公司生产; SP-3420A 型气相色谱仪, 北分瑞利仪器有限公司生产; D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪, 德国 Bruker 公司生产; Autosorb-iQ-MP 型全自动比表面积和孔径分布分析仪, 美国 Quantachrome 公司生产; TP-5080 型自动化学吸附仪, 天津先权公司生

产; Sigma300 高倍扫描电镜, 德国蔡司公司。

2 实验方法

2.1 催化剂制备

2.1.1 SBA-15 有序载体合成方法

取一定量的聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷 (P123)、浓盐酸和去离子水置于烧杯中, 在 40℃ 的水浴条件下持续搅拌 1 h, 直至 P123 完全溶解。加入一定量的正硅酸乙酯溶液 (TEOS), 在 40℃ 的水浴条件下继续搅拌 24 h, 将得到的混合液倒入含有聚四氟乙烯内衬的水热合成釜内, 于烘箱中 120℃ 条件下晶化 24 h。取出冷却至室温后, 将沉淀物依次用乙醇和水洗涤后, 置于 80℃ 的烘箱中干燥 6 h, 得到含有模板剂的分子筛。将含有模板剂的分子筛放置于以 5℃/min 的升温速率升至 550℃ 的马弗炉中焙烧 5 h 以去除模板剂, 得到 SBA-15 分子筛 [各物质摩尔比为 $n(\text{TEOS}) : n(\text{P123}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.017 : 6 : 138$]。

2.1.2 Co/A (A 分别为 SiO₂、SBA-15、SBA-15S、Al₂O₃、ZSM-5、SAPO-34) 催化剂的制备方法

采用等体积浸渍法, 将一定量的 Co(NO₃)₂·6H₂O 溶于适量的去离子水中, 逐滴加入到称好的载体中并混合均匀, 超声 0.5 h 后取出, 常温静置 12 h, 放入电热恒温鼓风干燥箱中于 80℃ 干燥 12 h。于马弗炉中 550℃ 下焙烧 6 h (升温速率为 2℃/min)。最后压片、破碎、过筛得 40~60 目催化剂, 制得 Co/A 系列催化剂。催化剂进行脱氢活性评价前, 均先于 600℃、H₂ 氛围下还原 2 h。催化剂中 Co 的质量分数均为 2.0%, 按其载体不同依次记为: Co/SiO₂、Co/SBA-15、Co/SBA-15S、Co/ZSM-5、Co/Al₂O₃、Co/SAPO-34 催化剂, 为便于区别, SBA-15 为实验室自制载体, 商售 SBA-15 载体记为 SBA-15S。

2.2 催化剂评价

采用内径 6 mm 的石英管固定床反应器对常压下 PDH 催化性能进行评价。催化剂质量为 400 mg (40~60 目), 反应前在 H₂ 中 600℃ 还原 2 h。C₃H₈ : N₂ 气体的体积比为 1 : 2。反应产物通过 SP-3420A 型气相色谱仪进行在线分析, 采用 KB-Al₂O₃/Na₂SO₄ 毛细柱 (50 m×0.32 mm×10 μm), 配备 FID 检测器。丙烷转化率 [C(C₃H₈)]、丙烯选择性 [S(C₃H₆)]、丙烯产率 [Y(C₃H₆)] 的计算式分别为^[21]:

$$C(\text{C}_3\text{H}_8)(\%) = \frac{([\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{in}} - [\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{out}}) / [\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{in}} \times 100\%}{1} \quad (1)$$

$$S(\text{C}_3\text{H}_6)(\%) =$$

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]}{([\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{in}} - [\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{out}})} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y(\text{C}_3\text{H}_6)(\%) = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]}{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{in}}$ 和 $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{out}}$ 分别为进、出口气流中的丙烷浓度; $[\text{C}_3\text{H}_6]$ 为出口气流中的丙烯浓度。

3 结果与分析

3.1 催化剂织构性质分析

为了探究催化剂孔径大小及孔径分布,通过 N_2 -吸附脱附测试对一系列 Co 基催化剂的结构性质进行表征分析。6 种催化剂 N_2 -吸附脱附等温线和用 HK-BJH 法分析得到的孔径分布曲线如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, Co/ Al_2O_3 、Co/SBA-15、Co/SBA-15S 三种催化剂的 N_2 -吸附脱附等温线都属于典型的 IV 型吸脱附曲线,且伴有 H1 型滞后环,说明属于介孔材料; Co/ZSM-5 和 Co/SAPO-34 两种催化剂的 N_2 -吸附脱附等温线在开始都有明显的快速上升,证明大量微孔对 N_2 的吸附,是典型的 I 型吸脱附曲线,属于微孔材料。由图 1(b) 可知, Co/SAPO-34 和 Co/ZSM-5 两种催化剂的孔径较小,集中在 0.5~0.8 nm; Co/ Al_2O_3 催化剂的孔径较大且分布较广,分布于 3~30 nm; 催化剂 Co/SBA-15 和 Co/SBA-15S 的孔径均集中分布在 6~13 nm。6 种 Co 催化剂的织构性能参数如表 1 所示。

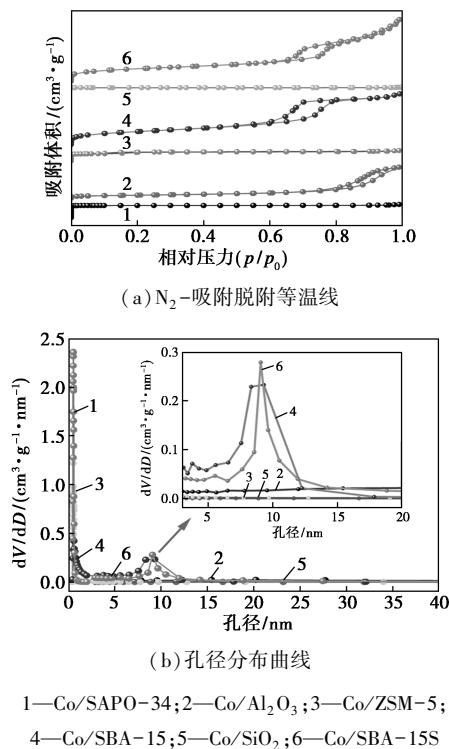


图 1 钴基催化剂的 N_2 -吸附脱附等温线和孔径分布曲线

表 1 钴基催化剂的织构性能参数

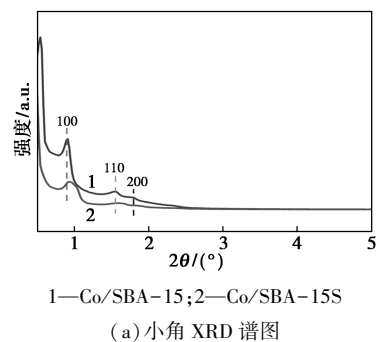
催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Meso}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$M D_{\text{HK}}/\text{nm}$	$M D_{\text{BJH}}/\text{nm}$
Co/SBA-15	578.8	50.2	528.6	0.981	0.59	9.31
Co/ZSM-5	374.7	361.4	13.3	0.202	0.50	2.75
Co/ Al_2O_3	135.9	0.0	135.9	0.601	—	20.23
Co/ SiO_2	1.0	0.0	1.0	0.010	—	5.07
Co/SAPO-34	658.2	653.1	5.1	0.262	0.53	7.75
Co/SBA-15S	545.6	143.8	401.8	1.192	0.56	9.08

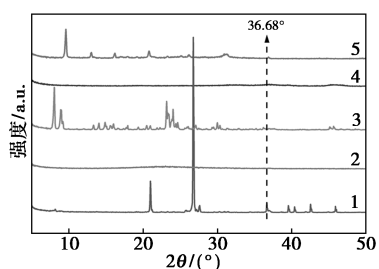
注: S_{BET} 为多点 BET 比表面积; S_{Micro} 为 t-plot 法内比表面积; S_{Meso} 为 t-plot 法外比表面积; V_{Total} 为单点总孔体积; $M D_{\text{HK}}$ 为 HK 法微孔最可几孔径; $M D_{\text{BJH}}$ 为 BJH 法介孔最可几孔径。

示。根据比表面积参数可知, Co/SAPO-34 和 Co/ZSM-5 是微孔结构, Co/SBA-15、Co/SBA-15S 和 Co/ Al_2O_3 是介孔结构,而 SiO_2 是无孔结构。其中最可几孔径表示孔径最集中的尺寸参数。通常而言,有效反应面积取决于比表面积大小,微孔较小,活性金属难以负载入内,导致比表面积难以转化为有效反应面积,介孔尺寸较大,活性金属和反应物可以轻易进入, S_{meso} 基本都为有效反应面积。Co/SBA-15 具有较大的孔容和适宜的介孔结构,有利于反应物在催化剂孔道内更快地扩散,从而提高催化反应的催化性能。

3.2 催化剂晶相结构表征

为了观察各催化剂的晶型结构,对其进行 X 射线粉末衍射分析。Co/SBA-15 和 Co/SBA-15S 催化剂的小角和广角 XRD 图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, Co/SBA-15 在 2θ 为 0.89、1.53、1.78° 处的 3 个衍射峰分别对应 SBA-15 的 (100)、(110)、(200) 晶面,是典型的二维六方型介孔结构^[23]。其中自合成 SBA-15 分子筛得到的催化剂对应特征峰均高于商业 SBA-15 分子筛得到的催化剂的特征峰,表明自合成 SBA-15 分子筛具有更高的结晶度。





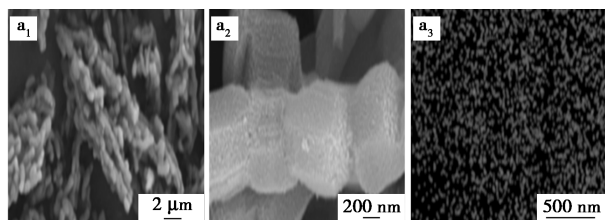
1—Co/SiO₂; 2—Co/SBA-5; 3—Co/ZSM-5;
4—Co/Al₂O₃; 5—Co/SAPO-34
(b) 广角 XRD 谱图

图 2 钴基催化剂的小角和广角 XRD 图

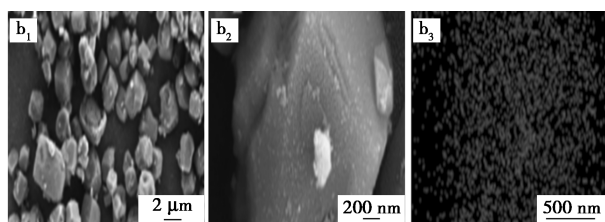
从图 2(b) 中可以看出, Co/ZSM-5 催化剂在 2θ 为 7.96、8.79、22.98、23.89° 和 24.42° 处的衍射峰是典型的 MFI 结构^[24]。Co/Al₂O₃ 中 36.7° 和 45.4° 处的反射属于 γ -Al₂O₃ 相^[25]。同时, Co/SAPO-34、Co/SiO₂ 两种催化剂分别存在 SAPO-34、SiO₂ 载体的衍射峰, 其中 Co/SiO₂ 的衍射峰更强、更尖锐, 为高纯四面体晶型结构。在 36.68° 处并没有出现明显的 Co₃O₄ 衍射峰, 这是由于钴的相对较低质量分数且具有高度分散性。

3.3 催化剂微观形貌分析

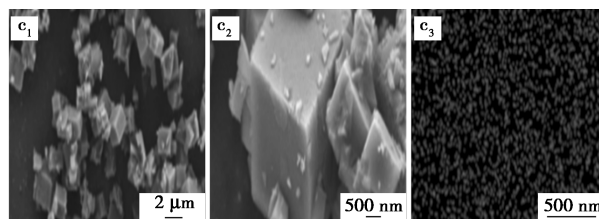
通过高倍扫描电镜观察不同载体催化剂形貌特征, 如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 图 3(a₁) 呈二维六方型长条结构, 结合 XRD 表征可知, SBA-15 分子筛制备成功, 且在负载活性金属 Co 后结构并未被破坏, 依旧呈现二维六方型结构; 由图 3(b₁) ~ 图 3(c₁) 可知, Co/ZSM-5、Co/SAPO-34 催化剂呈现四方体状, 当继续放大倍数后表面光滑。负载活性金属后表面没有明显变化, 证明负载活性金属后载体未受到破坏。从图 3(d₁) 中可以清晰地观察到 Co/SiO₂ 催化剂由单分散球形颗粒组成。图 3(e₁) 为细小球状颗粒堆积聚集而成。



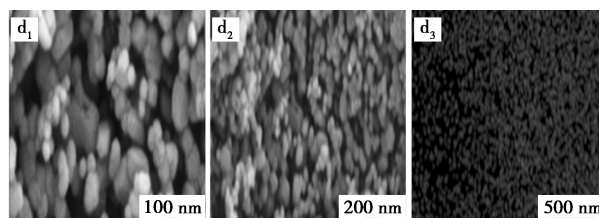
(a) Co/SBA-15



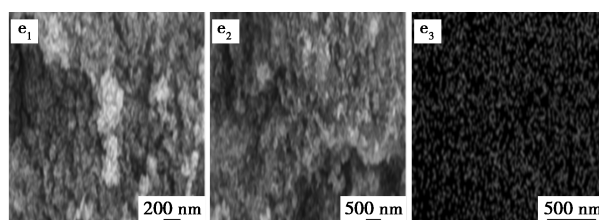
(b) Co/ZSM-5



(c) Co/SAPO-34



(d) Co/SiO₂



(e) Co/Al₂O₃

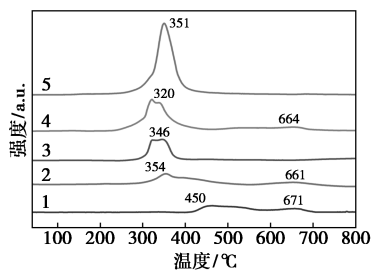
图 3 钴基催化剂 SEM-Mapping 图

从图 3(a₃) ~ 图 3(e₃) 中可以看出, 5 种催化剂 Co 元素均均匀分布, 分散效果良好且相近, 与 XRD 表征结果一致。这是由于 Co 低负载量且高度均匀分布, 在广角 XRD 表征中并未检测到 CoO_x 物种特征衍射峰, 同样证明 Co 在载体上的高度分散。

3.4 催化剂还原性质表征

为了分析催化剂还原过程、还原难易程度、Co 的分散度以及 CoO_x 与载体的相互作用。通过 H₂-TPR 研究了 CoO_x 物种的还原性, 结果如图 4 所示。有研究表明^[26-28], CoO_x 物种的还原分为两步进行 (Co₃O₄-CoO-Co)。由图 4 可知, 除了 Al₂O₃ 在 450°C 处出现氢气耗氢峰, 且峰温度向高温偏移, 其余 4 种催化剂均在 320°C 左右出现 1 个不对称的叠峰, 这是典型的 Co₃O₄-CoO-Co 顺序还原峰。Co/SBA-15 和 Co/ZSM-5 催化剂分别在 660°C 出现第 2 个还原峰, 可归因于 Co₂SiO₄ 等物质中 Co²⁺ 的还原, 表明 CoO_x 与载体之间有较强的相互作用^[22]。而 Co/Al₂O₃ 催化剂在 671°C 存在第 2 个还原峰, 这是由于 Co 物种与氧化铝的相互作用增强, 更多 Co 物种进入氧化铝骨架, 形成难还原的 CoAl₂O₄^[29]。钴基催化剂耗氢量如表 2 所示。由表 2 可知, Co/SBA-15 催化剂具有最低耗氢量, 表明该催化剂具有更稳定的结构, Co 物种的还原难度更大, 有利于

丙烷脱氢反应。



1—Co/Al₂O₃; 2—Co/SBA-15; 3—Co/SAPO-34;
4—Co/ZSM-5; 5—Co/SiO₂

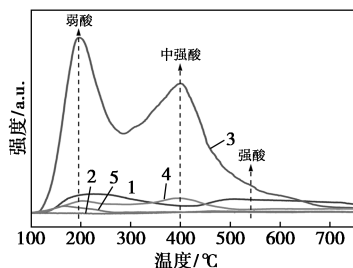
图4 钴基催化剂的 H₂-TPR 图

表2 钴基催化剂耗氢量

催化剂	Co/ SBA-15	Co/ SAPO-34	Co/ Al ₂ O ₃	Co/ ZSM-5	Co/ SiO ₂
耗氢量/(mmol·g ⁻¹)	0.062	0.098	0.130	0.155	0.560

3.5 催化剂酸性质表征

由于各载体表面的酸中心与氨的结合能力不同,催化剂的总体酸度由 NH₃-TPD 结果确定,钴基催化剂的 NH₃-TPD 谱图如图 5 所示。表面的酸强度以化学吸附氨的脱附温度区间表示:弱酸中心位于 150~250℃,中强酸中心位于 250~400℃,强酸中心大于 400℃^[30]。从图 5 中可以看出,Co/SiO₂ 催化剂为中性是由于 SiO₂ 属于纯硅型载体,本身就没有酸性,负载金属 Co 后,对催化剂的表面酸性并没有影响。同理,由于 SBA-15 为纯硅型分子筛,仅有其表面的硅羟基基团存在微弱的酸性,所以 Co/SBA-15 催化剂酸性极低,仅在 150℃ 附近存在 1 个非常小的弱酸峰。对于其他 3 种催化剂,第 1 个脱附峰均出现在 190℃ 附近,属于弱酸峰;Co/ZSM-5、Co/SAPO-34 的第 2 个脱附峰出现在 405℃ 左右,属于中强酸峰;Co/Al₂O₃ 在 540℃ 左右出现的脱附峰均属于强酸峰。可以得出 Co/SiO₂ 和 Co/SBA-15 没有酸性,而 Co/SAPO-34 催化剂酸性最强。



1—Co/Al₂O₃; 2—Co/SiO₂; 3—Co/SAPO-34;
4—Co/ZSM-5; 5—Co/SBA-15

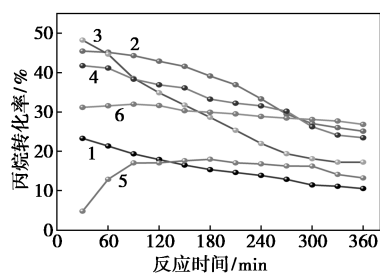
图5 钴基催化剂的 NH₃-TPD 图

3.6 钴基催化剂丙烷脱氢活性评价结果及分析

为了研究不同载体对丙烷脱氢性能的影响,在 $T=630^\circ\text{C}$ 、 $WHSV=8.8\text{ h}^{-1}$ 反应条件下进行活性评价(见表 3)。不同载体催化剂的丙烷转化率和丙烯选择性曲线如图 6 和图 7 所示。从图 6、图 7 中可以看出,在相同的接触时间内,Co/Al₂O₃ 具有最高初始转化率 48.24%,选择性为 80.78%;Co/SBA-15 次之为 45.45%,选择性为 87.25%。2 种催化剂的活性在 360 min 内均有所下降,但 Co/SBA-15 的下降幅度相对较小。Co/ZSM-5 丙烷初始转化率低于前 2 种催化剂,为 41.75%,Co/SAPO-34 丙烷初始转化率为 23.30%。Co/SiO₂ 的丙烷初始转化率最低,为 4.8%,随着接触时间增加,转化率略有增加,但

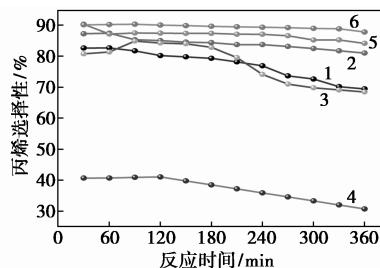
表3 不同催化剂载体丙烷脱氢性能

样品	丙烷转化率/%		丙烯选择性/%		丙烯收率/%	
	初始	6 h 后	初始	6 h 后	初始	6 h 后
Co/SiO ₂	4.81	13.24	90.32	84.15	4.34	7.19
Co/SBA-15	45.45	25.12	87.25	81.02	39.66	20.35
Co/SBA-15S	31.16	26.84	90.13	87.81	28.09	23.57
Co/ZSM-5	41.75	23.45	40.65	30.68	16.97	7.19
Co/Al ₂ O ₃	48.24	17.25	80.78	68.45	38.97	11.80
Co/SAPO-34	23.30	10.55	82.64	69.45	19.25	7.33



1—Co/SAPO-34; 2—Co/SBA-15; 3—Co/Al₂O₃;
4—Co/ZSM-5; 5—Co/SiO₂; 6—Co/SBA-15S

图6 不同载体负载 Co 催化剂丙烷转化率曲线



1—Co/SAPO-34; 2—Co/SBA-15; 3—Co/Al₂O₃;
4—Co/ZSM-5; 5—Co/SiO₂; 6—Co/SBA-15S

图7 不同载体负载 Co 催化剂丙烯选择性曲线

在 360 min 后转化率也仅有 13.24%。尽管 Co/SBA-15S 在反应 360 min 后具有最高的转化率 26.84%，最高选择性 87.81%，催化剂稳定性较强，但其初始转化率较低仅有 31.16%，选择性为 90.13%，并不具有丙烯最高收率。

综合丙烷的转化率及丙烯的选择性并结合表征结果可知，Co/SBA-15 耗氢量最低，丙烯收率最高，说明难以被还原的 CoO_x 物种在反应过程中起主要的脱氢活性。Co/SiO₂ 耗氢量最大，丙烯收率最低，说明 CoO_x 物种与载体相互作用力较弱， CoO_x 大量被还原为 Co^0 ，导致其活性最低。由此可以说明，与载体有强相互作用，高温下难以被还原的稳定 CoO_x 物种为丙烷脱氢的主要活性位点。与 Co/SiO₂ 相比，Co/SBA-15 具有较高的比表面积、大量的介孔和适宜的孔容，可以使活性组分更均匀地分散在载体表面和孔道内，分散度更高，避免金属团聚，有效反应面积更大，传质阻力更低，活性也显著胜出。Co/SBA-15 微弱的酸性能提高 Co 和载体的相互作用，使 CoO_x 物种更难被还原，同时可以活化 C—H 键，有利于丙烷的脱氢。Al₂O₃、ZSM-5 和 SAPO-34 催化剂由于都有强酸位点的存在，更容易发生裂化反应，导致丙烯选择性不高，丙烯收率低，故 Co/SBA-15 在丙烷脱氢制丙烯反应中表现出最佳稳定性和催化性能。

4 结论

不同载体催化剂丙烷脱氢活性评价结果表明，自合成 Co/SBA-15 催化剂展现出最优异的催化性能，初始转化率为 45.45%，选择性为 87.25%，丙烯收率为 39.66%。反应 360 min 后丙烷转化率和丙烯选择性仍可分别保持在 25.12% 和 81.02%，此时丙烯收率为 20.35%。结合表征结果可知，Co/SBA-15 具有较高的比表面积(577.8 m²/g)，拥有较高的有效反应面积、高度有序的介孔孔径(9.31 nm)和适宜的孔容，可以使负载的活性组分金属达到更高的分散度，既保证了反应物的吸附与活化，又保证了孔道不被堵塞，降低传质阻力，有利于反应物的进入和产物顺利扩散出去；且 SBA-15 载体与 Co 的相互作用强，使其形成的 CoO_x 物种可以在很低的温度被还原，保证了催化剂在反应中长时间的稳定性。

参考文献

[1] Long J, Tian S, Wei S, *et al.* Direct dehydrogenation of propane over Co@ silicalite-1 zeolite: Steaming-induced restructuring of Co^{2+}

active sites[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 614: 156238.

- [2] Michorczyk P, Ogonowski J, Kustrowski P, *et al.* Chromium oxide supported on MCM-41 as a highly active and selective catalyst for dehydrogenation of propane with CO_2 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 349(1/2): 62-69.
- [3] Zhang Y, Zhou Y, Huang L, *et al.* Sn-modified ZSM-5 as support for platinum catalyst in propane dehydrogenation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(13): 7896-7902.
- [4] Chen S, Chang X, Sun G, *et al.* Propane dehydrogenation: Catalyst development, new chemistry, and emerging technologies [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50: 3315-3354.
- [5] Mao B, Yonggang X, Xinling Q, *et al.* Impact of various metal promoters on the propane dehydrogenation performance of cobalt-based catalysts [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 567: 114457.
- [6] Zhao D, Guo K, Han S, *et al.* Controlling reaction-induced loss of active sites in ZnO_x /silicalite-1 for durable nonoxidative propane dehydrogenation [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(8): 4608-4617.
- [7] Zhang Y, Zhao Y, Otroshchenko T, *et al.* The effect of phase composition and crystallite size on activity and selectivity of ZrO_2 in non-oxidative propane dehydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 371: 313-324.
- [8] Fan X, Liu D, Zhao Z, *et al.* Influence of Ni/Mo ratio on the structure-performance of ordered mesoporous Ni-Mo-O catalysts for oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 67-78.
- [9] Chen C, Sun M, Hu Z, *et al.* Nature of active phase of vo catalysts supported on sibeta for direct dehydrogenation of propane to propylene [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(2): 276-285.
- [10] Phadke N M, Mansoor E, Bondil M, *et al.* Mechanism and kinetics of propane dehydrogenation and cracking over Ga/H-MFI prepared via vapor-phase exchange of H-MFI with GaCl_3 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 141(4): 1614-1627.
- [11] Liotta L P G, Macaluso A, *et al.* CoO_x catalysts supported on alumina and alumina-barria: Influence of the support on the cobalt species and their activity in no reduction by C_3H_6 in lean conditions [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 245(1): 167-177.
- [12] Jeon N, Oh J, Tayal A, *et al.* Effects of heat-treatment atmosphere and temperature on cobalt species in Co/Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 404: 1007-1016.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Shi X, Chen S, Li S, *et al.* Particle size effect of SiO₂-supported zno catalysts in propane dehydrogenation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(6): 1866-1873.
- [16] Nawaz Z, Chu Y, Yang W, *et al.* Study of propane dehydrogenation to propylene in an integrated fluidized bed reactor using Pt-Sn/Al-SAPO-34 novel catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(10): 4614-4619.
- [17] 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.
- [18] Estakhri S, Darabi E, Akbari-Adergani B, *et al.* Photoluminescence study of SBA-15 @ ZnO/Au nanocomposite for potential use in staphylococcus aureus detection [J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(4): 989-1003.

(下转第 213 页)

- trode[J]. *Environmental Technology*, 2020, 41(24): 3248–3259.
- [8] Qin Y, Cui Y, Yan P, *et al.* An electrochemical process comparison of As(III) in simulated groundwater at low voltage in mixed and divided electrolytic cells[J]. *Water*, 2020, 12(4): 1126.
- [9] Dao, Yang, Chen, *et al.* Recent trends in removal pharmaceuticals and personal care products by electrochemical oxidation and combined systems[J]. *Water*, 2020, 12(4): 10.
- [10] Sarkka, Heikki, Sillanpaa, *et al.* Recent developments of electro-oxidation in water treatment-A review[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 754: 46–56.
- [11] Carlos A, Martínez-Huitle, Sergio, *et al.* Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment; Direct and indirect processes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(12): 1324–1340.
- [12] Mandal P, Dubey B K, Gupta A K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation; Drawbacks, challenges and future scope[J]. *Waste Management*, 2017, 69: 250–273.
- [13] Deng Y, Chen N, Feng C, *et al.* Treatment of organic wastewater containing nitrogen and chlorine by combinatorial electrochemical system; Taking biologically treated landfill leachate treatment as an example[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 349–360.
- [14] Salvestrini S, Fenti A, Chianese S, *et al.* Electro-oxidation of humic acids using platinum electrodes; An experimental approach and kinetic modelling[J]. *Water*, 2020, 12(8): 2250.
- [15] 钱微. 电化学水处理体系在特定条件下对污染物的转化新机理[D]. 北京: 中国地质大学, 2019.
- [16] 诸旻. 有机废水电催化处理工艺方法研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2022.
- [17] 李雪. 有序介孔碳粒子电极的制备及降解腐植酸的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2024.
- [18] 成绍鑫编; 中国腐植酸工业协会组织编写. 腐植酸类物质概论第二版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.08.
- [19] Ahn, S, Kerby. Selective electrochemical oxidation of coal in aqueous alkaline electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(3): 782–787.
- [20] Fan Y, Guan J, He D, *et al.* Evolution of coal molecular structure during constant current electro-oxidation of coal-water slurry in alkaline media[J]. *Fuel*, 2022, 321: 123921.
- [21] Siahrostami S, Li G L, Viswanathan V, *et al.* One- or Two-electron water oxidation, hydroxyl radical, or H₂O₂ evolution[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(6): 1157–1160.
- [22] Baalousha M, Motelica-Heino M, Coustumer P L. Conformation and size of humic substances; Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2006, 272(1): 48–55.
- [23] Long-Fei, Wang, Ling-Ling, *et al.* Coagulation kinetics of humic aggregates in mono- and di-valent electrolyte solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5042–5049.
- [24] Niu J, Li Y, Shang E, *et al.* Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water[J]. *Chemosphere*, 2016, 146(2): 526–538.
- [25] Liu J Y S. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid by macro-porous titanium suboxide anode in the presence of sulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 7–14.
- [26] 宋健伟, 李其祥, 王红亮, 等. 脱除煤沥青中 3,4-苯并芘及其机理研究[J]. *化学与生物工程*, 2014, 31(10): 4.
- [27] 谭波. 不同变质程度煤在氧化过程中的表面官能团红外光谱定量分析[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2019, 50(11): 2886–2895.
- [28] Wang Y N, Wei X Y, Li Z K, *et al.* Extraction and thermal dissolution of piliqing subbituminous coal[J]. *Fuel*, 2017, 200: 282–289.
- [29] Sonibare O O, Haeger T, Foley S F. Structural characterization of nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FT-IR spectroscopy[J]. *Energy*, 2010, 35(12): 5347–5353.
- [30] 魏世平. 不同来源腐植酸红外光谱的比较研究[J]. *腐植酸*, 2018, 1: 20–25. ■
- (上接第 206 页)
- [19] Duan Y Z, Cao Y J, Shang X L, *et al.* Synthesis of g-C₃N₄/W-SBA-15 composites for photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31(5): 2140–2149.
- [20] Kojima K, Osuga R, Yasuda S, *et al.* Characterization of H₄SiW₁₂O₄₀ supported on mesoporous silica (SBA-15), non-structured amorphous silica and γ -alumina[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 395: 387–398.
- [21] Wu L, Ren Z, He Y, *et al.* Atomically dispersed Co²⁺ sites incorporated into a Silicalite-1 zeolite framework as a high-performance and coking-resistant catalyst for propane nonoxidative dehydrogenation to propylene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(41): 48934–48948.
- [22] Li Y, Zhang Q, Fu S, *et al.* Active species and fundamentals of their creation in Co-containing catalysts for efficient propane dehydrogenation to propylene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141778.
- [23] Zhao D, Feng J, Huo Q, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548–552.
- [24] Meng L, Zhu X, Wannapakdee W, *et al.* A dual-templating synthesis strategy to hierarchical ZSM-5 zeolites as efficient catalysts for the methanol-to-hydrocarbons reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 361: 135–142.
- [25] Li X, Wang P, Wang H, Li C. Effects of the state of Co species in Co/Al₂O₃ catalysts on the catalytic performance of propane dehydrogenation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 688–693.
- [26] Lapidus A, Krylova A, Kazanskii V, *et al.* Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen on impregnated cobalt catalysts Part I. Physico-chemical properties of 10% cobalt/alumina and 10% cobalt/silica[J]. *Applied Catalysis*, 1991, 73(1): 849–850.
- [27] Arnoldy P, Franken M C, Scheffer B, *et al.* Temperature-programmed reduction of CoMoO₃Al₂O₃ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 96(2): 381–395.
- [28] Wang W J, Chen Y W. Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 1991, 77(2): 223–233.
- [29] Wang G, Jiang Y, Zhang S, *et al.* Insight into the active Co phase of Co/Al₂O₃ catalyst for ethane dehydrogenation[J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152(10): 2971–2979.
- [30] 袁琴琴, 梁靖岳, 李韡, 等. Pd/Al-Al₂O₃ 催化剂用于蒽醌加氢制备过氧化氢[J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(6): 28–36. ■