

铂系丙烷脱氢催化剂助剂研究进展

马占华, 张慧, 李军, 薛沙, 孙兰义, 刘雪暖

(中国石油大学化学化工学院, 山东青岛266555)

摘要: 铂基催化剂用于丙烷催化脱氢的主要缺点是稳定性差、选择性低, 通过添加助剂可以大大改善该催化剂的脱氢性能。针对催化剂助剂, 综述了铂系丙烷脱氢催化剂的研究现状, 分别介绍了碱金属、碱土金属、稀土金属和过渡金属作为助剂对铂基催化剂的影响, 探讨了所添加助剂的作用机制, 并对铂基催化剂研究前景进行了展望。

关键词: 丙烷脱氢; 铂基催化剂; 助剂

中图分类号: 0643.38

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0020-04

Advances in the promoters of Pt-based catalysts for propane dehydrogenation

MA Zhan-hua, ZHANG Hui, LI Jun, XUN Sha, SUN Lan-yi, LIU Xue-nuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: Platinum-based catalysts for propane dehydrogenation have problems of poor long-term stability and low selectivity. The performance of the dehydrogenation catalysts can be greatly improved by adding additives. The recent research progress in the platinum-based catalysts promoters and the action mechanism are reviewed in this paper. The effects of alkali metals, alkaline-earth metals, rare earth metals and transition metals as promoters on the Pt-based catalysts for propane dehydrogenation are summarized. The perspective for future research of the Pt-based catalysts for propane dehydrogenation is also presented.

Key words: propane dehydrogenation; Pt-based catalysts; promoters

丙烯是一种重要的基本有机原料, 随着丙烯市场需求量的日益增长, 丙烷催化脱氢是增加丙烯生产能力的重要途径。目前, 工业化的丙烷催化脱氢催化剂主要有 Pt 基催化剂和 Cr 基催化剂 2 大类。其中, Cr 基催化剂失活较快, 对人体健康和环境保护不利; Pt 基催化剂因其具有高活性、低污染、低磨损率、可在苛刻条件下操作的特点而成为研究热点^[1]。丙烷催化脱氢反应在热力学上是吸热和分子数增加的可逆反应, 其转化率取决于热力学平衡, 提高反应温度和降低反应压力有利于反应向脱氢方向进行。但过高的温度会加剧丙烷的深度脱氢, 导致反应选择性降低; 同时高温导致裂解反应加剧, 加速了催化剂表面积炭, 从而加快催化剂失活^[2]。对现有脱氢催化剂进行改进及探索高效、节能的新型脱氢过程对实现丙烷脱氢制丙烯技术的国产化具有重要意义。

1 Sn 助剂与 PtSn 催化剂

脱氢催化剂一般由 2 种元素氧化物组成, 这些元素均具有几种稳定价态, 形成双中心催化剂。负载型双组分 Pt 系催化剂如 PtRe/ γ -Al₂O₃、PtIr/ γ -Al₂O₃ 和 PtSn/ γ -Al₂O₃ 均具有优良的烷烃脱氢性能。对于丙烷脱氢制丙烯, Sn 助剂的独特作用引起

了研究者的广泛重视, 并取得良好的工业化应用效果。Sn 的作用取决于它是以氧化态存在, 还是以零价的络合金属态存在。研究表明, 零价态的 Sn 能与 Pt 组份形成 Pt-Sn 合金, 使催化剂中毒而导致不可逆失活; 由于 Sn 本身也没有脱氢活性, 所以, 以游离态存在的零价 Sn 对催化性能没有明显影响; 氧化态 Sn 可使 Pt 分散度增加, 有利于 PtSn 催化剂脱氢性能的改善^[3]。

Vu 等^[4]研究了 Pt/Al₂O₃ 和 PtSn/Al₂O₃ 脱氢催化剂在反应时积炭的形成位置和结构。结果表明, Sn 的加入, 使得积炭一旦在金属上生成, 便很快转移到载体上, 从而大大提高了 PtSn/Al₂O₃ 催化剂的积炭耐受性。Barias 等^[5]研究了 Sn 作为 Pt 助剂负载到 γ -Al₂O₃ 和 SiO₂ 载体上对催化剂反应性能的影响。结果表明, 单独负载 Pt 时, 初始活性比较高, 但很容易积炭失活。助剂 Sn 与 γ -Al₂O₃ 相互作用使其稳定在氧化态, 能增大 Pt 分散性, 催化剂稳定性增强; Sn 助剂的存在, 还可使载体上的酸性位失活或被堵死, 从而提高催化剂的选择性。而在 SiO₂ 载体上, Sn 被快速还原形成金属络合物, 也同样提高了 Pt 分散度, 但催化剂活性明显降低。另外, Sn 以氧化态还是络合金属态存在于催化剂中, 不仅与载体有关, 还与 Pt 粒径大小有关。Merlen 等^[6]研究

收稿日期: 2011-05-16

基金项目: 中国石油科技创新基金(2010D50060505); 中央高校基本科研业务费专项资金(10CX04025A)

作者简介: 马占华(1980-), 女, 博士, 讲师, 从事石油与天然气催化转化研究, 13706308095, mzh@upc.edu.cn。

了 PtSn/Al₂O₃ 催化剂上活性相的颗粒大小与其结构的关系。结果表明,当金属 Pt 颗粒比较小、分散性大时,Pt 与氧化态 Sn 相互作用稳定,催化剂活性较高;而在通过重负载技术制备的金属 Pt 颗粒比较大的催化剂中,Pt 与 Sn 形成金属络合物,催化剂脱氢性能下降。

2 助剂对催化剂的影响

目前,在 PtSn 催化剂上添加适量的第二种助剂甚至第三助剂成为很多研究者感兴趣的热点,其中,碱金属、碱土金属、稀土金属和过渡金属等对 PtSn 催化剂脱氢性能都具有促进作用^[7-9]。

2.1 碱金属

在烷烃脱氢反应过程中负载型催化剂因表面积炭而逐步失活,而积炭是由脱氢产物烯烃分子在金属表面的深度脱氢、裂解和在载体酸性表面的聚合、环化等过程形成的。研究表明,碱金属助剂的加入,可对 Al₂O₃ 载体酸性表面进行调变,提高催化剂抗积炭能力,从而提高催化剂稳定性。 γ -Al₂O₃ 载体表面酸性可按照不同的反应要求进行修饰,碱金属助剂的加入可以中和载体表面强酸中心,从而降低载体的酸性,抑制烃类分子裂解反应和形成积炭,同时碱金属对 PtSn 催化剂的金属相具有一定的调变作用,可以增加 Pt 的分散度和抗烧结能力,提高催化剂脱氢活性和选择性^[10-12]。

Zhang 等^[13]研究了助剂 K 对 PtSn/ZSM-5 催化剂性能的影响,发现 K 的加入不仅可以减少酸性位,还能增强金属 Pt、Sn 与载体之间的相互作用,从而达到酸性功能和金属活性功能的最佳匹配状态,增加催化剂活性,抑制积炭形成;但当 K 加入过量时,会使酸性位继续降低,减少 Pt 金属分散性,破坏酸性位和金属活性位的最佳比例,降低催化剂活性和稳定性;最佳 K 负载量为 0.8%。朱静等^[14]对 Na⁺ 改性的 PtSn/ γ -Al₂O₃ 催化剂及其丙烷脱氢性能进行了研究,同样发现添加一定量的 Na⁺ 可以减少催化剂表面的积炭量,提高催化剂表面 Pt 金属裸露度,改善催化稳定性。然而,引入过多的 Na⁺ 就破坏了 Pt、Sn 和 Al₂O₃ 之间的相互作用,使 Sn 组分易被还原,催化剂活性表面减小,反而使催化剂脱氢活性下降。

2.2 碱土金属

通过碱土金属对载体酸性表面的调变同样可以提高 Pt 基催化剂的抗积炭能力,调变催化剂结构,提高催化剂的脱氢活性和稳定性。

杨维慎等^[15]对 Mg 改性的 PtSn/Al₂O₃ 研究表明,碱土金属氧化物 MgO 对高价锡氧化物(SnO₂) 有稳定作用,不但可以改善 PtSn/Al₂O₃ 催化剂的稳定性,而且有益于催化剂脱氢活性的提高。Bai 等^[16]对 PtSnNa/ZSM-5 催化剂添加 Mg 助剂研究表明,Mg 的存在可以修饰金属相的结构,同时还可以减少积炭。Akporiaye 等^[17]将 Pt、Sn 沉淀到 Mg(Al)O 载体上进行脱氢性能研究,发现与 Al₂O₃ 载体相比,此种催化剂具有很高的稳定性、活性和丙烯选择性,并且其选择性已经非常接近热力学极限值。柏林洋等^[18]对 Ca 改性 PtSn/ZSM-5 催化剂研究表明,适量 Ca 的添加可降低酸量,改善催化剂丙烷脱氢稳定性,提高丙烯选择性,抑制催化剂积炭失活;当 Ca 添加过量时,会破坏活性金属、助剂与载体之间的相互作用,促进 Sn 组分的还原,形成 Pt-Sn 合金从而导致催化剂失活。徐天宏等^[19]对锶(Sr²⁺) 改性 PtSn 催化剂进行了研究,发现 Sr²⁺ 的加入可以增强低价 Sn 与其他组分之间的相互作用,使 Sn 组分在反应条件下保持氧化态;其次,Sr²⁺ 调变了载体酸性,使载体表面的强酸和总酸中心数目减少,改善了催化剂的抗积炭性能和金属分散度。碱土金属助剂的引入可以降低催化剂积炭量、提高 Pt 金属表面裸露度,改善催化剂高温稳定性。但是,强碱性的碱土金属助剂如 Ba²⁺ 的引入在增强 Sn 与载体之间相互作用的同时,减弱了 Sn 与 Pt 之间的相互作用,导致反应后催化剂 Pt 金属表面裸露度下降,故 PtSnBa/ γ -Al₂O₃ 催化剂脱氢活性相对较低^[20]。

因此,添加碱土金属氧化物的 PtSn/ γ -Al₂O₃ 催化剂丙烷脱氢活性增加,这与碱土金属氧化物的种类密切相关。随着碱土金属氧化物碱性增强,催化剂的丙烷脱氢催化活性略有下降。丙烷脱氢催化活性大小为 PtSnCa/ γ -Al₂O₃ > PtSnSr/ γ -Al₂O₃ > PtSnBa/ γ -Al₂O₃ > PtSn/ γ -Al₂O₃^[21]。PtSn/ γ -Al₂O₃ 催化剂中添加碱土金属氧化物组分后,氧化物组分可以部分中和催化剂表面强 L 酸中心,使 L 酸中心量减少,从而抑制了脱氢产物烯烃分子的聚合和环化,降低了催化剂积炭量和积炭对催化剂 Pt 金属表面的覆盖程度。

2.3 稀土金属

研究表明,在丙烷脱氢催化剂中添加稀土金属作为第三助剂时,可与第二助剂产生协同催化作用,不仅可以抑制反应产物在催化剂表面的深度结焦,而且还可阻止 Pt-Sn 合金的形成,提高催化剂稳定性^[22-25]。

Zhang 等^[22]研究了 La 的加入对 PtSnNa/ZSM-5 催化剂脱氢性能的影响,发现 La 高度分散于载体的内外表面,当 La 质量含量较低(0.7% ~ 1.4%)时,催化剂酸性位明显减少,稳定性增加;XPS、TPO 结果显示,La 的加入可以阻止 Sn 的还原,使其稳定在氧化态以确保催化剂活性,同时可以有效避免催化剂结焦,当 La 添加过量时,积炭量也会随着 La 质量含量的增加而增加。Yu 等^[23]研究了 Ce 对 PtSn/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响,发现 Ce 的质量含量在 1.1% ~ 3.3% 可提高催化剂活性和稳定性,而且能有效阻止积炭的形成;Pt、Sn、Ce 的质量含量分别为 0.3%、0.9% 和 1.1% 时,反应达到最优状态。这主要是因为催化剂中氧化态的 Sn 与载体表面的稀土金属氧化物作用较强,经多次循环再生 Sn 组分仍难以被还原为金属态。Vu 等^[24]对 La、Ce 和 Y 改性的 Al₂O₃ 负载 PtSn 催化剂进行了研究,表明载体中 La、Ce 和 Y 的添加均可提高 Pt 的分散度,其中 PtSn/La-Al 和 PtSn/Ce-Al 催化剂积炭较少,表现出好的催化性能和稳定性,反应过程中 Pt₃Sn 合金的形成是催化剂失活的主要原因。Pisduangdaw 等^[25]采用一步火焰喷射热分解法制备了 PtSnCe/Al₂O₃ 纳米晶催化剂,同样发现 Ce 的加入可以提高 Pt 的分散度、催化剂活性和稳定性。

2.4 过渡金属

一般,过渡金属 Fe、Co、Ni 均具有优良的催化加氢活性,但它们能否作为丙烷脱氢催化剂助剂,许多学者对此进行了大量研究。朱静等^[21]研究指出,Fe、Co 和 Ni 3 种金属虽然都是过渡金属,但它们作为丙烷脱氢反应助剂时,作用却大不相同。其中,Co 和 Ni 组分的添加对丙烷脱氢生成的丙烯分子有很强的催化裂解作用,这一方面导致丙烯选择性下降,另一方面导致由丙烯裂解形成的积炭数量增加。与 Co、Ni 作用相反,添加适量的 Fe 助剂后,对产物丙烯转化为积炭有明显的抑制作用,可提高催化剂的丙烷脱氢稳定性。当 PtSnFe/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 Fe 组分含量较低时,Fe 主要以部分还原态(Fe²⁺)存在,该组分对 Pt 金属微观状态的调变作用一定程度上可抑制 Pt 金属表面积炭的形成。但是,当 Fe/Pt 原子比超过 3 时,PtSnFe/ γ -Al₂O₃ 催化剂的丙烷脱氢活性又明显降低,Fe 组分适宜含量为 Fe/Pt 原子比 = 1。

除 Fe、Co、Ni 3 种金属外,Zn 和 Cr 也经常被用作助剂负载到 PtSn 催化剂上,以提高催化剂的丙烷脱氢性能。Yu 等^[26]研究表明,对于 PtSnZn/Al₂O₃

催化剂,Zn 的质量含量在 0.5% 时,该催化剂具有高的活性、选择性和稳定性,这主要归结于载体的弱酸性,活性组分和助剂、载体之间的相互作用以及 Zn 对 Pt 的电子调控作用,Zn 助剂可以增大 Pt 颗粒的分散度和电子浓度。当以 SBA-15 为载体时,Zn 改性的 PtSnZn/SBA-15 催化剂,Pt 颗粒分散度可达到 29%,尺寸为 3 nm 左右,并且部分负载组分可以进入载体 SBA-15 的孔道^[27]。Zn 助剂的加入可削弱 Pt-(C=C) 间的相互作用力,促进产物烯烃的脱附,从而有效抑制活性金属表面积炭的形成。此外,在 PtSn/ γ -Al₂O₃ 催化剂中添加少量 Cr 也可提高脱氢稳定性和丙烯选择性。与丙烷脱氢的 Cr 基催化剂作用原理不同,该催化剂主要是由 Cr 和 Pt、Sn 之间存在的协同作用引起的促进作用,一方面 Pt 促进了 Cr 的还原,生成了可提高丙烯选择性的 Cr³⁺;另一方面 Cr 使 Sn 变得难于还原,在强还原气氛下可保持活性氧化态价态,进而改善了催化剂脱氢稳定性^[28]。

上述几大类型的金属作为助剂是近期研究的热点,对于非金属助剂 Ga 和 In 文献也有涉及。Siddiqi 等^[29]对 Pt/Mg(Ga)(Al)O 催化剂的烷烃脱氢性能进行了研究,发现催化剂的性能与 Ga/Pt(原子比)密切相关。当 Ga/Pt 原子比在 1.4 ~ 5.4 范围内时,催化剂活性出现一个最大值;催化剂的选择性与 Ga/Pt 原子比成单一函数关系,在 Ga/Pt = 5.4 时,选择性几乎达到 100%;同时 Ga 的存在还抑制了积炭的形成,提高了催化剂稳定性;在 Mg(Ga)(Al)O 载体上丙烷脱氢反应形成的积炭相对于乙烷要少。Kogan 等^[30]对 PtIn/Al₂O₃ 催化剂及其丙烷脱氢性能进行了研究,In 助剂的作用类似于 Sn,可以提高催化剂选择性和稳定性,反应 60 h 催化剂活性基本保持不变,丙烯收率可达到 36% ~ 38%。

3 结语

丙烷脱氢制丙烯是提高炼厂气低碳烷烃附加值的一条重要途径,具有良好的应用前景。Pt 基催化剂具有较高的脱氢活性,但在高温反应条件下 Pt 颗粒的烧结长大会导致活性中心数目下降,裂解和积炭反应增加,丙烯选择性下降,因此开发新型高选择性和抗积炭的催化剂是优化丙烷脱氢催化剂的关键。碱金属、碱土金属、稀土金属和过渡金属等助剂的添加,通过对载体表面性质的修饰以及助剂与 Pt 之间相互作用的调节,可以防止 Pt 颗粒在循环使用过程中的聚集,从而提高 Pt 的分散性和高温稳定

性。选择助剂的种类和质量含量来达到高活性组分的分散度、适中的酸碱性、与反应相匹配的配位效应和活性中心,从而增加反应物与活性金属的接触,提高催化剂的活性、稳定性和选择性,仍是今后的研究方向之一。另外,目前对稀土金属催化剂助剂的研究较少,今后可以增加在这方面的探索。

参考文献

- [1] 余长林,葛庆杰,徐恒泳,等.丙烷脱氢制丙烯研究新进展[J].化工进展,2006,25(9):977-983.
- [2] 谭晓林,马波,张喜文,等.Cr系丙烷脱氢催化剂研究进展[J].化工进展,2010,29(1):51-57.
- [3] Barias O A, Blekkan E A, Holmen A. Propane dehydrogenation over supported Pt and Pt-Sn catalysts; Catalyst preparation, characterization, and activity measurements [J]. J Catal, 1996, 158 (1): 1-12.
- [4] Vu B K, Song M B, Ahn I Y, et al. Location and structure of coke generated over Pt-Sn/Al₂O₃ in propane dehydrogenation [J]. J Ind Eng Chem, 2010, 17(1): 71-76.
- [5] Barias O A, Holmen A, Blekkan E A. Propane dehydrogenation over supported platinum catalysts; Effect of tin as a promoter [J]. Catal Today, 1995, 24(3): 361-364.
- [6] Merlen E, Bertolini J C, Delichere P, et al. Characterization of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts: Relationship between particle size and structure [J]. J Catal, 1996, 159(1): 178-188.
- [7] Rodríguez D, Sánchez J, Arteaga G. Effect of tin and potassium addition on the nature of platinum supported on silica [J]. J Mol Catal A: Chem, 2005, 228(1/2): 309-317.
- [8] 余长林.丙烷脱氢铂催化剂与反应性能的研究[D].大连:中国科学院研究生院,2007.
- [9] Praserthdam P, Grisdanurak N, Yuangsawatdikul W. Coke formation over Pt-Sn-K/Al₂O₃ in C₃, C₅₋₈ alkane dehydrogenation [J]. Chem Eng J, 2000, 77(3): 215-219.
- [10] Praserthdam P, Mongkhonsi T, Kunatippapong, et al. Determination of coke deposition on metal active sites of propane dehydrogenation catalysts [J]. Stud Surf Sci Catal, 1997, 111: 153-158.
- [11] 董群,王鉴,武宜春,等. Pt-Sn-K/Al₂O₃ 丙烷脱氢催化剂中各组分的作用 [J]. 大庆石油学院学报, 1995, 19(3): 61-63.
- [12] 王鉴,郭大为,罗洪君,等. Pt-Sn-K/Al₂O₃ 丙烷脱氢催化剂组成的优化 [J]. 大庆石油学院学报, 1996, 20(1): 54-56.
- [13] Zhang S B, Zhou Y M, Zhang Y W, et al. Effect of K addition on catalytic performance of Pt-Sn/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation [J]. Catal Lett, 2010, 135(1/2): 76-82.
- [14] 朱静,张洁琳,许艺. Pt-Sn-Na/Al₂O₃ 催化剂丙烷脱氢反应性能研究 [J]. 化工时刊, 2005, 19(19): 32-34.
- [15] 杨维慎,吴荣安,林励吾. Pt-Sn/Al₂O₃ 负载型催化剂丙烷脱氢性能的改进 [J]. 石油化工, 1992, 21(8): 511-515.
- [16] Bai L Y, Zhou Y M, Zhang Y W, et al. Effect of magnesium addition to PtSnNa/ZSM-5 on the catalytic properties in the dehydrogenation of propane [J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(22): 9885-9891.
- [17] Akporiaye D, Jensen S F, Olsbye U, et al. A novel, highly efficient catalyst for propane dehydrogenation [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(22): 4741-4748.
- [18] 柏林洋,周钰明,张一卫,等. 钙对 PtSn/ZSM-5 的结构及其丙烷脱氢性能的影响 [C]. 中国化学会第 26 届学术年会无机与配位化学分会论文集, 北京: 中国化学会, 2008.
- [19] 徐天宏,范以宁. 铈助剂对铂锡催化剂正丁烷脱氢催化性能的影响 [J]. 无机化学学报, 1998, 14(3): 343-346.
- [20] 邱安定,范以宁,王玉,等. 添加碱土金属对负载型铂锡催化剂长链烷烃脱氢反应性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2008, 36(2): 197-201.
- [21] 朱静. 低碳烷烃脱氢负载型铂锡催化剂的研究 [D]. 南京: 东南大学, 2006.
- [22] Zhang Y W, Zhou Y M, Liu H, et al. Effect of La addition on catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation [J]. Appl Catal A Gen, 2007, 333(2): 202-210.
- [23] Yu C L, Ge Q J, Xu H Y, et al. Effects of Ce addition on the Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation to propylene [J]. Appl Catal A Gen, 2006, 315: 58-67.
- [24] Vu B K, Song M B, Ahn I Y, et al. Propane dehydrogenation over Pt-Sn/Rare-earth-doped Al₂O₃: Influence of La, Ce, or Y on the formation and stability of Pt-Sn alloys [J]. Catal Today, 2011, 164(1): 214-220.
- [25] Pisduangdaw S, Panpranot J, Chaisuk C, et al. Flame sprayed trimetallic Pt-Sn-X/Al₂O₃ catalysts (X = Ce, Zn, and K) for propane dehydrogenation [J]. Catal Commun, 2011, 12(12): 1161-1165.
- [26] Yu C L, Xu H Y, Ge Q J, et al. Properties of the metallic phase of zinc-doped platinum catalysts for propane dehydrogenation [J]. J Mol Catal A Chem, 2007, 266(1/2): 80-87.
- [27] 余长林,徐恒泳,陈喜蓉,等. PtZn-Sn/SBA-15 合成、表征及对丙烷催化脱氢性能 [J]. 燃料化学学报, 2010, 38(3): 308-312.
- [28] 余长林,葛庆杰,徐恒泳,等. Cr 对 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 催化剂丙烷脱氢性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 209-213.
- [29] Siddiqi G, Sun P P, Galvita V, et al. Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation [J]. J Catal, 2010, 274(2): 200-206.
- [30] Kogan S B, Herskowitz M. Selective propane dehydrogenation to propylene on novel bimetallic catalysts [J]. Catal Commun, 2001, 2(5): 179-185. ■

欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网 (www.distillation.net.cn) 是由中国化工信息中心主办, 服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容; 设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站。联系方式: 010-64444095; distillation@cheminfo.gov.cn。