

科研与开发

镧对 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂丙烷脱氢 反应性能的影响

张一卫¹,周钰明¹,叶志良²,王 玉^{2,3},许 艺²,吴沛成²

(1.东南大学化学化工系,江苏南京 210096;2.南京烷基苯厂催化事业部,江苏南京 210046;
3.南京大学化学化工学院,江苏南京 210093)

摘要:制备了镧改性的 PtSnNa/La/Al₂O₃ 催化剂,用于丙烷脱氢反应研究。结果表明镧的添加对 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂的丙烷脱氢反应性能影响明显,当镧添加量(质量分数)为 0.7% 时,PtSnNa(0.3)/La/Al₂O₃ 催化剂的丙烯收率最大,而过量镧的加入不利于脱氢反应的进行。Na⁺ 和 La³⁺ 的协同调变作用可以明显抑制催化剂表面的积炭。

关键词: 镧;丙烷;丙烯;脱氢;催化剂

中图分类号: TQ426.8; TQ221.212

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)02-0033-04

Effect of lanthanum addition on reaction properties of PtSnNa/Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation

ZHANG Yi-wei¹, ZHOU Yu-ming¹, YE Zhi-liang², WANG Yu^{2,3}, XU Yi², WU Pei-cheng²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. Department of Catalytic Enterprise, Nanjing Linear Alkyl Benzene Plant, Nanjing 210046, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Lanthanum modified PtSnNa/La/Al₂O₃ catalyst was prepared for propane dehydrogenation. The results indicated that the addition of La had obvious influence on the catalytic performance of PtSnNa/Al₂O₃ catalyst and the yield of propene was able to reach maximum when the additional mass content of La was 0.7%. However, the excess amount of La is disadvantageous to the reaction. The synergetic effect of La³⁺ and Na⁺ could prevent the support from coking effectively.

Key words: lanthanum; propane; propene; dehydrogenation; catalyst

丙烯是一种重要的有机化工原料,应用于聚丙烯、聚丙烯腈等材料的制备^[1],而我国丙烷气资源丰富,如何将大量价廉的丙烷通过脱氢催化反应制得市场上紧缺的丙烯是当前研究的难点和热点^[2-4]。实现该反应的关键在于研制高活性、高稳定性和高选择性的丙烷脱氢催化剂,当前丙烷脱氢催化剂的研究主要集中在负载型 PtSn/Al₂O₃ 上,通过添加碱金属或稀土等第三组分可以提高催化剂的抗积炭性能和丙烷脱氢反应的稳定性,其中适量钠的添加可以明显减少 PtSn/Al₂O₃ 催化剂的积炭量,有利于脱氢反应的进行^[5];稀土镧的引入也能明显改善 PtSn/Al₂O₃ 催化剂的催化脱氢性能^[6-7],但经单独的 Na 或 La 改性后制得的催化剂仍存在反应稳定性较

差等缺点。笔者通过同时添加 Na 和 La 对 PtSn/Al₂O₃ 催化剂进行改性研究,以期研制出具有高稳定性的丙烷脱氢催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

PtSn/Al₂O₃ 催化剂的制备:将 Al₂O₃ 小球加到一定量的 0.033 mol/L 的 H₂PtCl₆、0.153 mol/L 的 SnCl₄、蒸馏水和乙醇的混合溶液中,80℃ 下浸渍 0.5 h。

PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂的制备:将 Al₂O₃ 小球加到一定量的 H₂PtCl₆、SnCl₄ (浓度同前)和 0.427 mol/L 的 NaCl 的混合溶液中,80℃ 下浸渍 0.5 h,制得

收稿日期:2005-11-13

基金项目:国家自然科学基金资助(50377005);教育部新世纪优秀人才支持计划资助;江苏省高等学校研究生创新计划资助项目

作者简介:张一卫(1979-),男,博士生;周钰明(1964-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事催化新材料的研究,通讯联系人,025-83791274,

fchem@seu.edu.cn。

PtSnNa(x)/Al₂O₃ 催化剂,其中 x 为 Na 添加量(质量分数) × 100。

PtSnNa/La(x)/Al₂O₃ 催化剂(x 为添加 La 的质量分数 × 100)是先将 Al₂O₃ 小球加到一定量的 0.123 mol/L 的 La(NO₃)₃、乙醇和水混合溶液中浸渍 0.5 h,再浸入 H₂PtCl₆、SnCl₄ 和 NaCl(浓度同上)的混合溶液中浸渍 0.5 h。

上述催化剂中的 Pt 和 Sn 的质量分数分别控制在 0.5% 和 0.3%,催化剂使用前都在 120℃ 下干燥 2 h,500℃ 的空气中活化 4 h、500℃ 含一定量水蒸气的空气中脱氯 4 h,最后在 500℃ 的氢气中还原 8 h。

1.2 催化剂的反应性能评价

催化反应在自制的微型反应装置上进行,催化剂装填量为 3 mL,催化剂在 480℃ 下用 H₂ 预还原 4 h,然后将一定量的丙烷和 H₂ 混合气(体积比为 1:1)通入反应器,常压下进行催化反应,反应温度为 590℃,气体时空速率(GHSV)为 2 000 h⁻¹,各组分的含量用 GC-14C 气相色谱进行在线检测,计算出某一反应时段的丙烷转化率、丙烯选择性、丙烯收率和其他副产物的选择性。

1.3 催化剂的表征

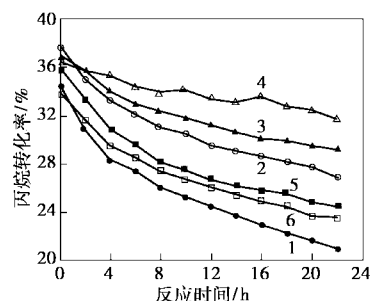
催化剂的比表面积和孔性质测定在美国 Micromeritics ASAP 2000 型比表面积测定仪上进行,实验前样品在 300℃ 抽真空预处理 2 h 后,以 N₂ 为吸附质,在 -196℃ 下测量,样品的比表面积利用 BET 方法求得,孔容和孔径分布由 BJH 方法计算。程序升温还原(TPR)实验和程序升温氢氧滴定(TPT)在 TP-5000-II 多用吸附仪(天津先权公司)上进行。催化剂的吡啶吸附红外光谱(Py-IR)在 Nicolet 510P 型红外光谱仪上摄谱。热重-差热(TG-DTA)实验在 LCT 型差热-热重分析仪(北京光学仪器厂)上进行。

2 结果与讨论

2.1 镧改性对 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂丙烷脱氢反应性能和催化剂物理结构的影响

图 1 给出了不同催化剂的丙烷转化率随反应时间的变化。由于 Na 的添加改变了催化剂的表面性质,提高了催化剂表面的 Pt 金属裸露度,同时抑制了催化剂表面积炭的形成^[5],所以添加 0.3% 质量分数的 Na 后,PtSn/Al₂O₃ 催化剂的反应活性和反应稳定性均明显提高。而在 PtSnNa(0.3)/Al₂O₃ 催化剂上添加 0.4% 质量分数的镧后,催化剂的反应稳定性进一步提高。当 La 质量分数为 0.7% 时,催化

剂的稳定性最好,继续增加 La 含量,催化剂的反应活性和稳定性明显降低。可见不同含量的稀土镧对 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂的丙烷脱氢反应性能影响明显。



1—PtSn/Al₂O₃; 2—PtSnNa(0.3)/Al₂O₃; 3—PtSnNa/La(0.4)/Al₂O₃;
4—PtSnNa/La(0.7)/Al₂O₃; 5—PtSnNa/La(1.1)/Al₂O₃;
6—PtSnNa/La(1.4)/Al₂O₃

图 1 不同催化剂的丙烷转化率随反应时间的变化关系

表 1 给出了不同 La 含量对 PtSnNa(0.3)/Al₂O₃ 催化剂物理结构的影响。可见添加不同量的 La 后,对应催化剂的比表面积、孔容、孔径变化不明显,表明稀土 La 的加入对 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂的物理结构没有明显的影响,其对 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂反应性能的影响可能归因于对催化剂表面酸性、催化剂表面 Pt 活性中心和催化剂中金属-载体之间相互作用的调变。

表 1 不同 La 含量对催化剂物理结构的影响

催化剂	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	孔容/ cm ³ ·g ⁻¹	孔径/ nm
PtSn/Al ₂ O ₃	185	1.41	26.5
PtSnNa(0.3)/Al ₂ O ₃	181	1.38	26.7
PtSnNa/La(0.4)/Al ₂ O ₃	182	1.40	26.9
PtSnNa/La(0.7)/Al ₂ O ₃	180	1.36	26.8
PtSnNa/La(1.1)/Al ₂ O ₃	177	1.37	27.3
PtSnNa/La(1.4)/Al ₂ O ₃	176	1.35	27.6

2.2 催化剂酸性的表征

不同催化剂对应的吡啶吸附红外光谱(图略)中,PtSn/Al₂O₃ 催化剂在室温吸附吡啶后,在 1 450 cm⁻¹附近有一个很强的吸收谱带,而 1 540 cm⁻¹处没有观察到吸收峰的出现,表明 γ -Al₂O₃ 载体表面的酸中心几乎都是 L 酸中心,和文献报道一致^[7]。经 300℃ 抽空处理后,PtSn/Al₂O₃ 催化剂在 1 450 cm⁻¹处的谱带强度明显降低,这是由于吸附在弱酸中心上的吡啶分子脱附所致。因此可用室温吸附吡啶的 1 450 cm⁻¹的谱带强度表征催化剂表面的酸中心总

量,用经过 300℃ 抽真空处理的 1 450 cm⁻¹ 的谱带强度表征催化剂表面的强酸中心总量。PtSn/Al₂O₃ 催化剂中添加 0.3% 质量分数的 Na 后,催化剂的总酸量和强酸量均明显下降,表明 Na⁺ 的引入调变了载体的表面酸性,中和了部分弱酸中心和强酸中心。在此基础上添加 0.4% 质量分数的 La 后,催化剂中对应的 1 450 cm⁻¹ 处的谱带强度均较 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂的低,表明在 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂中添加稀土助剂 La 后,进一步中和了催化剂表面的部分弱酸中心和强酸中心。随着 La 含量的增加,催化剂中对应的 1 450 cm⁻¹ 处的谱带强度继续下降,说明稀土助剂 La 的添加量越大,催化剂表面的强酸中心越少。

2.3 镧对催化剂中铂活性中心的影响

TPT 实验中的低温耗氢量 H_L 和高温耗氢量 H_H 数据可分别对应于催化剂表面的 M1 中心和 M2 中心^[8-9]。由表 2 可知, PtSn/Al₂O₃ 催化剂的 H_L 和 H_H 分别为 92.4 mL/g (针对每克 Pt, 下同) 和 46.7 mL/g, 加入 0.3% 质量分数的 Na 后, 催化剂的 H_L 降低, H_H 增加, Na 的添加促进了 M1 活性中心向 M2 的转变, 而适量 La 的添加进一步促进了催化剂表面 Pt 活性中心的转变, M1 活性中心减少, M2 活性中心增加, 有利于丙烷脱氢反应的进行; 继续增大 La 含量, 当 La 质量分数为 1.4% 时, 催化剂的 H_H 下降到 52.4 mL/g, 过量 La 的添加减少了催化剂表面的 Pt 高温活性中心数, 而导致催化反应活性下降。

表 2 不同催化剂的 TPT 实验结果

催化剂	$H_L / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$H_H / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	H_H / H_L	$H_H + H_L / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
PtSn/Al ₂ O ₃	92.4	46.7	0.51	139.1
PtSnNa(0.3)/Al ₂ O ₃	83.6	57.8	0.69	141.4
PtSnNa/La(0.4)/Al ₂ O ₃	81.9	60.2	0.74	142.1
PtSnNa/La(0.7)/Al ₂ O ₃	80.6	62.7	0.78	143.3
PtSnNa/La(1.1)/Al ₂ O ₃	70.3	55.6	0.79	125.9
PtSnNa/La(1.4)/Al ₂ O ₃	64.7	52.4	0.81	117.1

注: H_H 、 H_L 针对每克 Pt 所产生氢的体积 (mL)。

表 3 给出了不同催化剂在反应 12 h 后的反应数据, 随着 La 含量的增加, 甲烷、乙烷和乙烯等副反应产物的选择性明显降低, 丙烯选择性提高。这是由于 La 的添加中和了催化剂表面的部分弱酸中心和强酸中心, 减少了催化剂表面对裂解、氢解反应有利的低温 Pt 活性中心, 抑制了催化剂表面副反应的发生。当 La 质量分数为 0.7% 时, 丙烯的收率达到最大, 这是由于此时 La 助剂的添加对催化剂的酸性

载体和 Pt 金属起到了调变作用, 使催化剂的酸性功能和金属功能得到了较好的匹配, 既提高了催化反应的稳定性, 又增加了 Pt 高温活性中心数, 有利于脱氢反应的进行。继续增加 La 含量, 丙烯收率明显降低, 这是由于此时催化剂表面的 Pt 高温活性中心数减少, 脱氢反应活性降低, 反应生成的丙烯量减少。

表 3 不同催化剂反应 12 h 后的结果

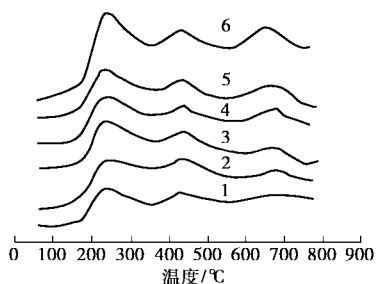
催化剂	选择性 / %				收率 / %
	甲烷	乙烷	乙烯	丙烯	丙烯
PtSn/Al ₂ O ₃	1.3	2.8	3.7	92.2	22.6
PtSnNa(0.3)/Al ₂ O ₃	0.8	1.9	2.2	95.1	28.2
PtSnNa/La(0.4)/Al ₂ O ₃	0.7	1.7	1.9	95.7	29.9
PtSnNa/La(0.7)/Al ₂ O ₃	0.4	1.1	1.4	97.1	32.4
PtSnNa/La(1.1)/Al ₂ O ₃	0.3	0.8	1.0	97.9	26.1
PtSnNa/La(1.4)/Al ₂ O ₃	0.2	0.6	0.8	98.4	25.7

注: 反应条件为催化剂装填量 3 mL, $V(\text{C}_3\text{H}_8) : V(\text{H}_2) = 1 : 1$, 常压, 温度为 590℃, GHSV 为 2 000 h⁻¹。

2.4 催化剂的 TPR 表征

助剂 La 作为第 4 组分, 它的添加将会对负载型 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂中金属-载体之间的相互作用产生影响, 应用 TPR 方法可以表征这种相互作用的性质。由图 2 可看出, PtSn/Al₂O₃ 催化剂有 3 个还原峰, 其中 250℃ 左右的低温还原峰对应着 Pt 的还原, 450℃ 的还原峰主要对应着 Sn⁴⁺ → Sn²⁺ 的还原, 690℃ 的高温还原峰则可归属为 Sn²⁺ → Sn⁰ 和部分 Sn⁴⁺ → Sn⁰ 的还原峰^[10]。添加 0.3% 质量分数的 Na 后, 催化剂的 TPR 峰形和峰顶温度与 PtSn/Al₂O₃ 催化剂的相似, 但对应的高温 Sn 还原峰温向低温方向移动, 表明 Na 的引入削弱了催化剂中 Sn-Al₂O₃ 之间的相互作用。在此基础上添加 0.4% 质量分数的 La 后, 催化剂中对应的 Pt 还原峰温逐渐向低温方向移动并且还原峰面积有所增加, 随着 La 含量的逐渐增大, 这种趋势更加明显, 说明 La 的添加促进了催化剂中 Pt 的还原, 这是由于镧的推电子作用^[11]。同时催化剂中对应的 Sn 低温和高温还原峰温也逐渐向低温方向移动, 而且高温峰的面积增加, 特别是当 La 质量分数为 1.1% 和 1.4% 时, 催化剂的高温还原峰面积增加明显, 表明过量 La 的添加严重削弱了催化剂中 Sn-Al₂O₃ 之间的相互作用, 使 Sn 组分易于被还原成 Sn⁰, 而 Sn⁰ 在高温下易与 Pt 形成 Pt-Sn 合金, 导致催化剂失活^[12], 不利于脱氢反应的进行。这可能就是 La 含量较高的 PtSnNa/La(1.1)/Al₂O₃ 催化剂和 PtSnNa/La(1.4)/Al₂O₃ 催化

剂高温耗氢量 H_H 下降,脱氢反应活性降低的原因。

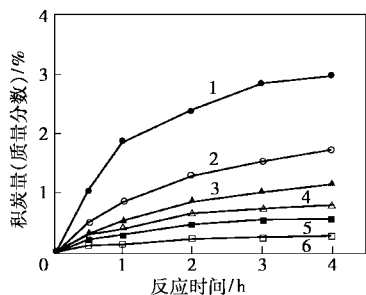


1—PtSn/Al₂O₃; 2—PtSnNa(0.3)/Al₂O₃; 3—PtSnNa/La(0.4)/Al₂O₃;
4—PtSnNa/La(0.7)/Al₂O₃; 5—PtSnNa/La(1.1)/Al₂O₃;
6—PtSnNa/La(1.4)/Al₂O₃

图 2 不同催化剂的 TPR 谱图

2.5 PtSnNa/La/Al₂O₃ 催化剂的抗积炭性能研究

积炭是催化剂失活的主要原因之一,烃类分子在负载型金属催化剂表面形成积炭一般都经历在金属表面的深度脱氢和在载体酸中心上的聚合、环化 2 个过程^[13]。图 3 是不同 La 含量的 PtSnNa/La/Al₂O₃ 催化剂对丙烷脱氢反应的积炭实验结果,可知 PtSn/Al₂O₃ 催化剂中添加 Na 后,催化剂的积炭量明显减少,随着 La 的添加量的增加,催化剂的积炭量继续下降。由于 Na⁺ 和 La³⁺ 的协同作用进一步降低了催化剂表面的酸性中心,使积炭前驱体在载体表面的聚合、环化过程受到抑制,从而有效地减少了催化剂表面的积炭量,提高了催化剂的抗积炭能力。同时由表 2 中催化剂的 H_H 与 H_L 之比可以看出,随着 La 含量的增加, H_H/H_L 逐渐增大,表明催化剂表面的多 Pt 中心(M1 中心)减少,而积炭易发生在多 Pt 中心上,因此稀土镧的引入减少了催化剂表面的积炭量。

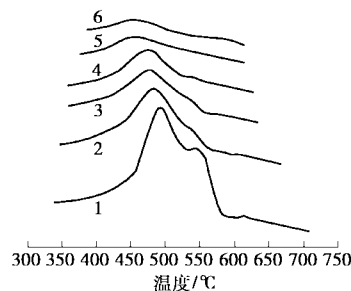


1—PtSn/Al₂O₃; 2—PtSnNa(0.3)/Al₂O₃; 3—PtSnNa/La(0.4)/Al₂O₃;
4—PtSnNa/La(0.7)/Al₂O₃; 5—PtSnNa/La(1.1)/Al₂O₃;
6—PtSnNa/La(1.4)/Al₂O₃

图 3 不同 La 含量对 PtSnNa/Al₂O₃ 催化剂抗积炭性能的影响

不同催化剂反应 22 h 后的差热(DTA)曲线如图 4 所示,PtSn/Al₂O₃ 的差热谱图在约 490°C 和 550°C 分别对应一个积炭的燃烧峰,其中低温峰对应的是

沉积在金属表面的积炭燃烧峰,高温峰则为沉积在载体表面上的积炭燃烧峰^[14]。加入 0.3% 质量分数的 Na 后,由于催化剂的积炭量减少,积炭的燃烧放热峰也随着减少,同时对应的 2 个峰的峰顶温度也逐渐向低温方向移动。在此基础上添加 0.4% 质量分数的 La 后,催化剂差热曲线中的高温放热峰消失,表明 Na⁺ 和 La³⁺ 的协同调变作用完全抑制了反应产物在载体表面的深度结焦,两者的协同调变作用比单独 Na⁺ 的调变作用要好。继续增加 La 含量,催化剂的差热谱图均只显示低温峰,峰顶温度继续向低温方向移动,这是由于随着 La 含量的逐渐增加,催化剂表面的酸量和酸强度进一步降低,有利于反应产物中的烯烃分子从催化剂表面上脱附,减少了烯烃聚合,降低了催化剂表面的积炭量^[15]。



1—PtSn/Al₂O₃; 2—PtSnNa(0.3)/Al₂O₃; 3—PtSnNa/La(0.4)/Al₂O₃;
4—PtSnNa/La(0.7)/Al₂O₃; 5—PtSnNa/La(1.1)/Al₂O₃;
6—PtSnNa/La(1.4)/Al₂O₃

图 4 催化剂的 DTA 曲线

3 结语

PtSnNa(0.3)/La/Al₂O₃ 催化剂中 La 的最佳质量分数为 0.7%,但是过量 La 的添加减少了催化剂表面的 Pt 高温活性中心,同时促进了催化剂中 Sn 组分的还原,不利于脱氢反应的进行。PtSnNa/La/Al₂O₃ 催化剂中,Na⁺ 和 La³⁺ 的协同调变作用明显抑制了催化剂载体表面的积炭,减少了催化剂金属表面的积炭量,大大增强了催化剂的抗积炭能力,利用 Na 和 La 同时对 PtSn/Al₂O₃ 催化剂进行改性,可以制得反应稳定性良好的丙烷脱氢催化剂。

参考文献

[1] Zheng B, Hua W M, Yue Y H, et al. Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide[J]. J Catal, 2005, 232(1): 143 - 151.
[2] 张一卫,周钰明,许艺,等.丙烷临氢脱氢催化剂的研究进展[J].化工进展,2005,24(7): 729 - 732.

将镓悬浮液倒入选用的烧杯中,加入一定量的 MMA 和 SDS,放入改进的反应器装置中,通入高纯 N_2 以除去体系中的 O_2 并控制水浴温度在 $(45 \pm 2)^\circ C$ 之间。调整超声波功率,并控制 N_2 流速恒定。超声辐射一定时间后,体系由乳白色转变为蓝黑色,数 10 min 后停止超声,随后将制备好的聚合物乳液放入冷阱中,冷冻 10 多小时后再熔融,使其破乳,经过滤、洗涤、真空干燥得到纳米镓/PMMA 复合粒子。

1.3 表征及性能测试

采用 H-800 型透射电子显微镜观察超细镓、镓/PMMA 复合粒子的形态、粒径大小;采用 VECTOR 33 傅里叶变换红外光谱仪测定镓/PMMA 复合粒子的红外光谱;采用 ESXALAB MK-II X 射线光电子能谱仪测定镓/PMMA 复合粒子的表面化学组成并同时测定金属镓的俄歇电子能谱。

2 结果与讨论

2.1 粒子结构表征

图 1(a)为裸镓颗粒的 TEM 照片,球形结构,粒径在 40~100 nm,粒径分布较宽;图 1(b)为包覆 PVP 的镓 TEM 照片,纳米镓粒子团聚现象得到明显改善,粒子为棒状结构,长径比为 2:1,粒径明显减小,为 20~40 nm,并且平面分布较为均匀。而在乳液聚合的复合粒子中,镓粒子又为球形结构,如图 2 所示。

在水性环境中,液态镓粒子自然地以稳定的球形结构出现;由于 PVP 在超过其临界胶束浓度时,

很容易形成棒状胶束结构^[12],镓粒子在 PVP 存在时将进入棒状胶束而被定型为棒状的颗粒。而在乳液聚合时,即使加入 PVP,单体 MMA 和表面活性剂 SDS 能够溶解 PVP,而使得棒状的 PVP 胶束消失了,SDS 胶束在水中能稳定存在的胶束形状是球形的,且所形成的乳液为 O/W 型乳液,所以当镓粒子进入该胶束时也就被定型为球状的颗粒。图 1(b)的纳米镓呈现单晶结构,是因为镓颗粒具有越小越易结晶的特性。图 1(c)为纳米 Ga/PMMA 复合粒子的 TEM 照片,纳米镓粒子粒径在 30~60 nm;纳米镓周围呈浅黑色的为 PMMA 包覆层,其厚度为 15~20 nm;纳米镓/PMMA 复合粒子粒径在 60~80 nm,呈现出明显的核壳结构,核壳粒子外形为圆形;视野中存在少量多核心的复合粒子,内核形状较不规则;这样一种以聚甲基丙烯酸甲酯为壳的纳米镓/PMMA 核壳结构增进了多相复合粒子在乳液体系具有良好的分散状态,使乳液体系得以保持良好的物理稳定性。

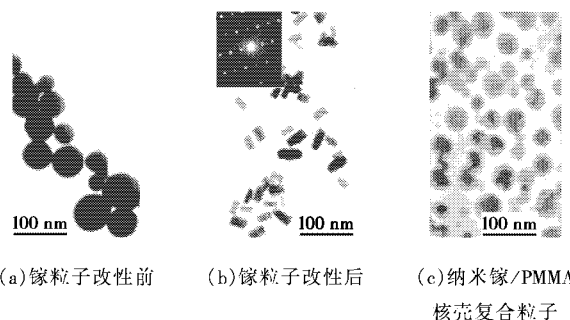


图 1 纳米镓粒子改性前后及复合粒子的 TEM 图

(上接第 36 页)

- [3] Bednarova I, Lyman C E, Rytter E, *et al.* Effect of support on the size and composition of highly dispersed Pt-Sn particles[J]. *J Catal*, 2002, 211(2): 335-346.
- [4] Kogan S B, Herskowitz M. Selective propane dehydrogenation to propylene on novel bimetallic catalysts[J]. *Catal Commun*, 2001, 2(5): 179-185.
- [5] 郭松. 丙烷脱氢多组分铂催化剂的研究[D]. 南京: 南京大学, 2002.
- [6] Li R X, Wong N B, Tin K C, *et al.* The effect of lanthanum in dehydrogenation of propane on Pt-Sn bimetallic catalysts[J]. *Catal Letters*, 1998, 50(3-4): 219-223.
- [7] Angel G D, Bonilla A, Pena Y, *et al.* Effect of lanthanum on the catalytic properties of PtSn/ γ - Al_2O_3 bimetallic catalysts prepared by successive impregnation and controlled surface reaction[J]. *J Catal*, 2003, 219(1): 63-73.
- [8] 林励吾, 杨维慎, 贾继飞, 等. 负载型高分散双组分催化剂的表面结构及催化性能研究[J]. *中国科学(B辑)*, 1999, 29(2): 109-117.

- [9] 汪莹, 马爱增, 潘锦程, 等. 铂对 PtSn/ γ - Al_2O_3 重整催化剂性能的影响[J]. *分子催化*, 2003, 17(2): 151-155.
- [10] 邱安定, 范以宁, 马永福, 等. 添加碱金属助剂对负载型铂锡催化剂长链烷烃脱氢反应性能的影响[J]. *催化学报*, 2001, 22(4): 343-347.
- [11] 郭锡坤, 刘庆红, 林绮纯. 镧改性铜基铝铈交联蒙脱石的制备及其对丙烯选择性还原 NO 的催化性能[J]. *催化学报*, 2004, 25(12): 989-994.
- [12] Bacaud R, Bussiere P, Figueras F. Mossbauer spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts[J]. *J Catal*, 1981, 69: 399-409.
- [13] Afonso J C, Schmal M, Frety R. The chemistry of coke deposits formed on a Pt-Sn catalyst during dehydrogenation of *n*-alkanes to mono-olefins[J]. *Fuel Proc Technol*, 1994, 41(1): 13-25.
- [14] Lin L W, Zhang T, Zang J L, *et al.* Dynamic process of carbon deposition on Pt and Pt-Sn catalysts for alkane dehydrogenation[J]. *Appl Catal*, 1990, 67(1): 11-23.
- [15] 刘杰, 王国甲. 稀土在异丁烷脱氢催化反应中的助催化作用[J]. *应用化学*, 1994, 11(4): 117-119. ■