



工业催化

Industrial Catalysis

ISSN 1008-1143, CN 61-1233/TQ

《工业催化》网络首发论文

题目： 高温水热处理对 Zn/S-1 催化剂 PDH 性能的影响
作者： 朱金权, 陈永东, 赵银峰
收稿日期： 2023-04-18
网络首发日期： 2024-05-27
引用格式： 朱金权, 陈永东, 赵银峰. 高温水热处理对 Zn/S-1 催化剂 PDH 性能的影响 [J/OL]. 工业催化. <https://link.cnki.net/urlid/61.1233.TQ.20240524.0958.002>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

收稿日期：2023-04-18

作者简介：朱金权，男，在读硕士研究生，研究方向为烷烃脱氢。

通讯作者简介：陈永东，男，博士，教授，研究方向为能源与环境纳米催化、油气田应用化学，E-mail: yongdongchen@swpu.edu.cn；赵银峰，男，博士，副研究员，研究方向为烷烃脱氢、催化新材料制备与应用，E-mail: yfzhao@dicp.ac.cn。

高温水热处理对 Zn/S-1 催化剂 PDH 性能的影响

朱金权¹，陈永东^{1*}，赵银峰^{2*}

(1.西南石油大学化学化工学院，四川成都 610599; 2.中国科学院大连化学物理研究所，清洁能源大连国家实验室，甲醇制烯烃国家工程实验室，辽宁大连 116023)

摘要：本文通过对 Zn 基 Silicalite-1 (S-1) 催化剂进行不同温度水热处理，探究了高温水热处理对催化剂性质及其丙烷直接脱氢 (PDH) 性能的影响。高温水热处理后催化剂丙烷转化率从 68.49% 降低到 1.42%。利用 XRD、SEM、TEM、氮气物理吸附、DR UV-vis、XPS、NH₃-TPD、Py-IR 对样品进行了表征。结果表明，ZnO 与 S-1 分子筛键合形成 Zn-O-Si 键，高温水热处理会破坏 Zn-O-Si 键，使 ZnO 与分子筛相互作用减弱，ZnO 颗粒发生聚集，粒径增大，同时 Lewis 酸 (L 酸) 含量减少，导致催化剂 PDH 催化性能降低。

关键词：丙烷直接脱氢；ZnO 纳米颗粒；S-1 分子筛；高温水热处理

Effect of high-temperature hydrothermal treatment on Zn/S-1 catalytic properties of PDH reaction

Jinquan Zhu¹, Yongdong Chen^{1*}, Yinfeng Zhao^{2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610599, Sichuan, China. 2. National Engineering Laboratory for Methanol to Olefins, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical

Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: In this paper, hydrothermal treatment of Zn-based Silicalite-1 (S-1) catalyst at different temperatures was performed to explore the effect of high-temperature hydrothermal treatment on the catalyst and its propane direct dehydrogenation (PDH) performance. After high-temperature hydrothermal treatment, the propane conversion of the catalyst decreased from 68.49% to 1.42%. The samples were characterized by XRD, SEM, TEM, N₂ physisorption, DR UV-vis, XPS, NH₃-TPD, and Py-IR techniques. The results indicate that ZnO forms Zn-O-Si bonds with the S-1 molecular sieve and high-temperature hydrothermal treatment disrupts the Zn-O-Si bonds, which results in the aggregation of ZnO particles and an increase in particle size. Simultaneously, the Lewis acid (L-acid) content decreases, leading to a decrease in the catalytic performance of the catalyst for the PDH reaction.

Key words: propane direct dehydrogenation; ZnO nanoparticles; S-1 zeolite; high-temperature hydrothermal treatment

丙烯是石油化工行业重要的组成之一，是合成聚丙烯、丙酮、环氧丙烷等高附加值化工产品的基础原料^[1,2]。丙烷直接脱氢制丙烯(PDH)具有原料低廉、丙烯选择性高、产物简单等特点，是发展最快的丙烯生产工艺^[3]。目前商用催化剂为Pt基催化剂和Cr基催化剂^[4]。Pt基催化剂昂贵且不稳定，Cr基催化剂对环境有害。Zn基催化剂具有成本低、环境友好、C-H键裂解效率高等优点，作为潜在的PDH替代催化剂受到广泛关注^[5-7]。

由于催化剂催化PDH反应过程中产生积碳难以避免，积碳附着于催化剂表面，覆盖活性组分，从而造成催化剂失活。工业上通常通入空气进行焙烧以除去积碳，再生后会通入高温水蒸气汽提以置换催化剂中的空气，多次频繁接触高温水蒸气会对分子筛性能产生重要影响。高温水热条件下的稳定性对分子筛基催化剂的应用至关重要，然而目前尚未有PDH催化剂的相关研究报道。在本研究中，对S-1负载的Zn基PDH催化剂进行了高温水热处理，考察了高温水热处理对

S-1 负载的 Zn 基 PDH 催化剂结构性能和 PDH 反应催化性能的影响。

1. 实验

1.1 样品制备

1.1.1 试剂

四丙基氢氧化铵溶液(TPAOH, 25wt%, 天津市光复科技发展有限公司), 正硅酸四乙酯(TEOS, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司), 六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 西陇科学股份有限公司)。

1.1.2 S-1 分子筛制备

采用水热辅助结晶法合成 S-1 分子筛, 具体步骤如下: 将 40.67 g TPAOH 与 41.66 g TEOS 混合倒入烧杯, 在 35 °C 下搅拌 4 h, 形成透明溶液。然后将溶液倒入高压反应釜的聚四氟乙烯内衬中, 放入 170 °C 烘箱 24 h。然后快速冷却至室温, 将产物用去离子水离心洗涤 3 次, 然后在 120 °C 下干燥过夜。最后 600 °C 下煅烧 6 h。

1.1.3 S-1 分子筛负载 Zn

采用浸渍法将 Zn 负载到 S-1 分子筛上 (Zn 负载量为 5wt%), 具体步骤如下: 称取 2.2782 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中, 然后逐滴滴入 10 g S-1 分子筛中, 一边滴一边搅拌使分子筛和溶液充分混合。然后浸渍 10 h, 在 120 °C 下干燥过夜, 600 °C 焙烧 4 h, 记为 S-1-5Zn。

1.1.4 高温水热处理

在不同温度下对 S-1-5Zn 催化剂进行水热处理, 具体步骤如下: 在石英反应器中、 N_2 氛围下将 S-1-5Zn 催化剂加热至设定温度。关闭 N_2 , 同时用泵将去离子水以 $12\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率通入石英反应器, 处理 4 h。停止泵入去离子水和加热, 以 N_2 吹扫剩余水蒸气, 待催化剂自然冷却至 100 °C 以下后取出, 命名为 S-1-5Zn- TH_2O , 其中 T 为 550 °C、600 °C、650 °C、700 °C 和 750 °C。

对 S-1 分子筛进行 750 °C 水处理, 命名为 S-1-750 H_2O 。

1.2 表征仪器

PANalytical 公司的 X Pert PRO X 射线衍射仪上进行物相组成分析 (XRD); Philips 公司的 Magix-601 型 X 射线荧光分析仪上进行元素分析 (XRF); Micromeritics 公司的 ASAP-2020 型物理吸附仪上进行氮气物理吸附表征; Hitachi

公司的 SU8020 型扫描电子显微镜 (SEM) 和日本电子株式会社的 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 上进行形貌表征; Micromeritics 公司的 AutoChem 2090 型化学吸附仪上进行氨气程序升温吸脱附实验 (NH₃-TPD); Varian 公司的 Cary 5000 型近红外-紫外-可见分光光度计上采集紫外漫反射光谱 (DR UV-vis); Thermo Fisher Scientific 公司的 ThermofisherEscalab 250 Xi+型 X 射线光电子能谱仪上进行元素价态表征 (XPS); Bruker 公司的 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪采集吡啶吸附实验样品的红外吸收光谱 (Py-IR)。

1.3 性能评价

催化剂的 PDH 性能评价采用固定床反应装置。具体步骤如下: 0.3 g 催化剂 (40-60 目) 放入石英管反应器, 在 Ar 保护下以 10 °C·min⁻¹ 升温至 580 °C, 保持 20 min 后切换为 20 mL·min⁻¹ 的 5% C₃H₈/95% N₂ 丙烷原料气。采用 Agilent 公司的 GC-7890B 型气相色谱对反应尾气进行测试和分析, 气相色谱仪检测器为氢火焰离子化检测器 (FID) 和热导检测器 (TCD), 分别配备 Plot-Q 毛细柱和 TDX-1 填充柱。丙烷转化率和丙烯的选择性计算公式如下所示:

$$C_{C_3H_8} = \left(1 - \frac{3f_{C_3H_8} A_{C_3H_8}}{\sum f_i A_i n_i} \right) * 100\% \quad (1)$$

$$S_{C_3H_6} = \frac{3f_{C_3H_6} A_{C_3H_6}}{\sum f_i A_i n_i} * 100\% \quad (2)$$

式中: $C_{C_3H_8}$ 为 C₃H₈ 的转化率; $f_{C_3H_8}$ 为 C₃H₈ 的摩尔校正因子; $A_{C_3H_8}$ 为 C₃H₈ 的峰面积; f_i 为化合物 i 的摩尔校正因子; A_i 为化合物 i 的峰面积; n_i 为化合物 i 的碳数; $S_{C_3H_6}$ 为 C₃H₆ 的选择性; $f_{C_3H_6}$ 为 C₃H₆ 的摩尔校正因子; $A_{C_3H_6}$ 为 C₃H₆ 的峰面积。

2. 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 XRD

采用 XRD 研究了样品晶体结构, 图 1 为所有样品的 XRD 谱图。如图 1 所示, 所有样品均在出现归属于 S-1 分子筛的典型 MFI 拓扑结构特征衍射峰^[8], 说明负载 Zn 对 S-1 分子筛晶体结构没有明显影响, 并且高温水热处理不会改变分子筛晶体结构。所有负载 Zn 后的样品上都没有观察到 ZnO 的特征衍射峰, 说明

Zn 在分子筛上高度分散。

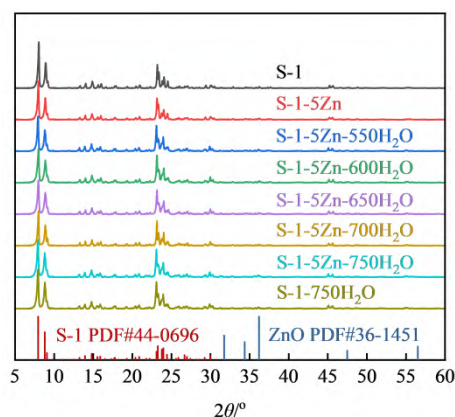


图 1 S-1、S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 样品 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of S-1, S-1-5Zn and S-1-5Zn-TH₂O samples

2.1.2 氮气物理吸附

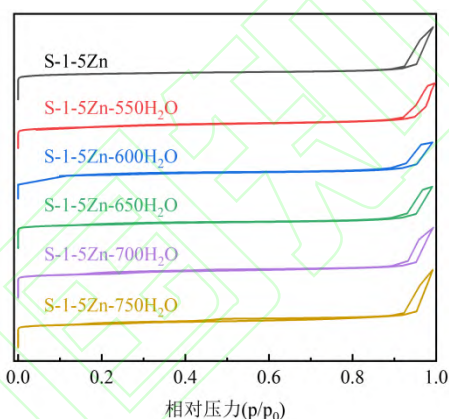


图 2 S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 样品氮气物理吸附脱附等温线结果

Figure 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of S-1-5Zn and S-1-5Zn-TH₂O samples

采用氮气物理吸附研究了样品表面织构情况，图 2 为 S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 样品氮气物理吸附脱附等温线。如图 2 所示，所有样品均出现 I 型等温线，催化剂存在微孔结构，在 $P/P_0 > 0.9$ 的高相对压力区域有明显 N₂ 吸附，这可能是分子筛晶粒之间的晶间介孔引起的^[9]。750 °C 水热处理催化剂存在 IV 型吸附等温线，表明 750 °C 水热处理后，样品出现了介孔结构^[10]，表 1 中样品的比表面积分析证明了上述观点。由表 1 可以看出，负载 Zn 后，所有样品比表面积变相差并不大，但高温水热处理后，样品微孔比表面积明显减少，介孔比表面积明显增加，表明高温水热处理之后样品的微孔减少、介孔增加。此外，高温水热处理后样品 Zn 含量几乎没有改变。

表 1 S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 样品结构性质

Table 1 Structural properties of S-1-5Zn and S-1-5Zn-TH₂O samples

样品	Zn 含量(wt %) ^a	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^b	S _{micro} (m ² g ⁻¹) ^c	S _{extern} (m ² g ⁻¹) ^c	酸量(mmol g ⁻¹) ^d
S-1-5Zn	4.69	333	263	70	0.41
S-1-5Zn-550H ₂ O	4.83	320	212	108	0.15
S-1-5Zn-600H ₂ O	4.76	302	220	81	0.11
S-1-5Zn-650H ₂ O	4.76	311	224	87	0.08
S-1-5Zn-700H ₂ O	4.85	320	206	114	0.05
S-1-5Zn-750H ₂ O	4.92	310	210	100	0.02

a 数据来源于 XRF; b BET 计算; c t-Plot 计算; d 数据来源于 NH₃-TPD

2.1.3 SEM

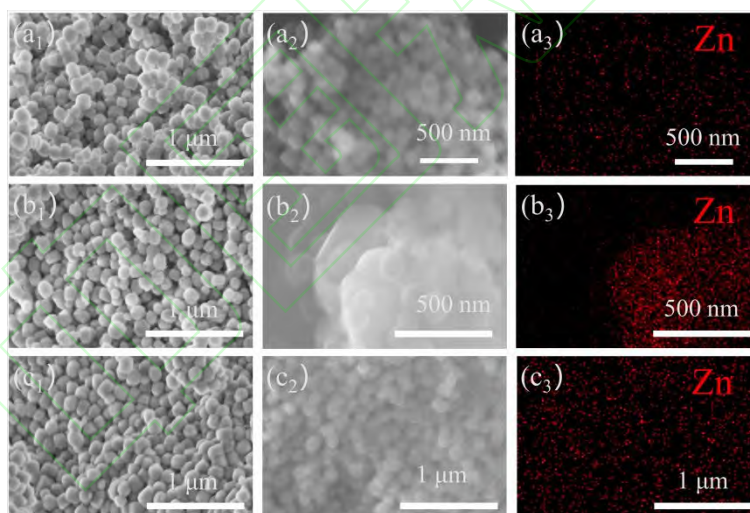


图 3 SEM 结果, a-c 分别为 S-1-5Zn, S-1-5Zn-550H₂O, S-1-5Zn-750H₂O 样品,

下标 1-3 分别对应样品的 SEM 图像, EDS 图像和 Zn 元素 Mapping 图

Figure 3 SEM results, a-c are S-1-5Zn, S-1-5Zn-550H₂O, and S-1-5Zn-750H₂O samples, respectively. Subscripts 1-3 correspond to the SEM image, EDS image and

Zn element Mapping of the samples respectively

采用 SEM 探究了样品形貌以及 Zn 元素分布情况。图 3(a)-(c)为 S-1-5Zn、S-1-5Zn-550H₂O 和 S-1-5Zn-750H₂O 催化剂 SEM 图像, 可以看出高温水热处理前

后催化剂中分子筛晶粒均呈现球形形貌，大小比较均匀，均在 120 nm 左右，说明高温热处理不改变催化剂的分子筛晶粒大小。由 Zn 元素 EDS-Mapping 图可以看出，高温水热处理前 Zn 元素在 S-1 分子筛上分散均匀，高温水热处理后催化剂上仍存在 Zn。

2.1.4 TEM

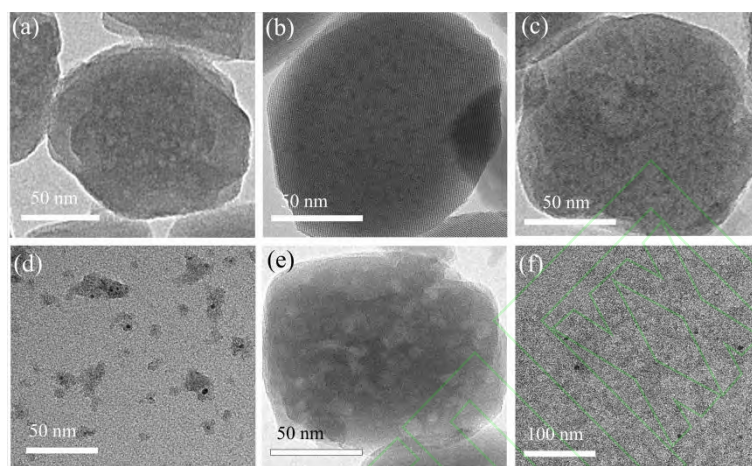


图 4 TEM 结果，(a)为 S-1-750H₂O，(b)为 S-1-5Zn，(c)为 S-1-5Zn-550H₂O，(d)为 S-1-5Zn-550H₂O 分子筛碎片，(e)为 S-1-5Zn-750H₂O，(f)为 S-1-5Zn-750H₂O 碎片

Figure 4 TEM results, (a) S-1-750H₂O, (b) S-1-5Zn, (c) S-1-5Zn-550H₂O, (d) S-1-5Zn-550H₂O zeolite fragments; (e) is S-1-5Zn-750H₂O, and (f) is a fragment of S-1-5Zn-750H₂O

采用 TEM 进一步表征了样品形貌和 ZnO 纳米颗粒情况。如图 4 所示，所有样品中分子筛晶粒均为类球形形貌，晶粒大小约 120 nm 左右，说明高温水热处理不改变分子筛晶粒大小。如图 4(a)所示，S-1 进行 750 °C 水热处理后晶粒局部出现缺陷。图 4(b)为 S-1-5Zn 样品 TEM 图像，可以看出 ZnO 纳米颗粒分布比较均匀。图 4(c)-(d)为 S-1-5Zn-550H₂O 样品及分子筛碎片 TEM 图像，在 550 °C 水热处理后，晶粒局部同样出现介孔尺寸的缺陷，同时 ZnO 纳米颗粒明显减少，粒径增大，分子筛碎片上有明显 ZnO 颗粒。图 4(e)-(f)为 S-1-5Zn-750H₂O 样品及分子筛碎片 TEM 图像，S-1-5Zn-750H₂O 样品的 S-1 晶粒局部有明显的缺陷，且缺陷尺寸变大，脱落的 ZnO 颗粒被无定形氧化硅包围。上述现象说明高温水热处理破坏了分子筛载体，使 ZnO 从分子筛孔道中移出、聚集，ZnO 纳米颗粒粒

径增大，且脱落的 ZnO 颗粒被无定形氧化硅包围。

2.1.5 DR UV-vis

S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 样品 DR UV-vis 谱图如图 5 所示。S-1-5Zn 均具有两个明显的紫外吸收峰, 370 nm 吸收峰归因于分子筛载体外表面的大颗粒 ZnO, 260 nm 左右的吸收峰与孔道内的 ZnO 亚纳米团簇有关^[11, 12]。高温水热处理后的样品几乎不含有 260 nm 左右的吸收峰, 说明高温水热处理后分子筛孔道内 ZnO 亚纳米团簇被移出孔道, 聚集形成 ZnO 大颗粒。

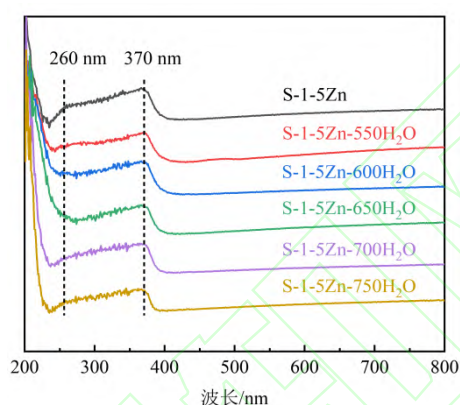


图 5 S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 样品 DR UV-vis 谱图

Figure 5 DR UV-vis spectra of S-1-5Zn and S-1-5Zn-TH₂O samples

2.1.6 XPS

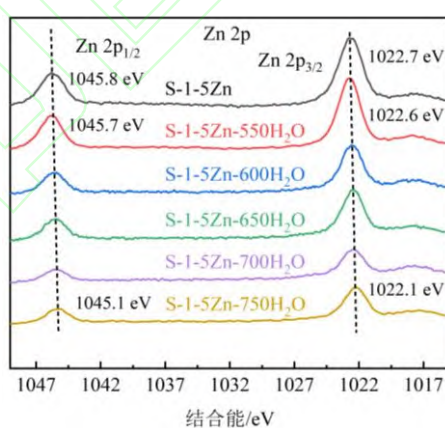


图 6 S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 样品 Zn 2pXPS 谱图

Figure 6 Zn 2p XPS spectra of S-1-5Zn and S-1-5Zn-TH₂O samples

采用 XPS 进一步分析样品中 Zn 物种的化学状态, 图 6 为所有样品 Zn 2p 谱图。纯 ZnO 的 Zn 2p 谱图在 1022 eV 和 1045 eV 左右存在两个自旋轨道分裂峰, 分别归因于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}^[13, 14], 如图 6 所示, 所有样品 Zn 2p 谱图在 1022

eV 和 1045 eV 附近都有信号峰, 说明 Zn 以 ZnO 的 Zn^{2+} 形式存在于 S-1-5Zn 中^[15]。S-1-5Zn 中 Zn $2p_{3/2}$ 结合能为 1045.8 eV、Zn $2p_{1/2}$ 结合能为 1022.7 eV, 均高于纯 ZnO, 说明 S-1-5Zn 中 Zn^{2+} 与 S-1 中的骨架 O 存在相互作用, 形成了 Zn-O-Si。S-1-5Zn-550H₂O 的 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 结合能峰向低结合能方向移动至 1045.7 eV、1022.6 eV, S-1-5Zn-750H₂O 的 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 结合能峰再次向低结合能方向移动, 变为 1045.1 eV、1022.1 eV。这一现象说明高温水热处理破坏 Zn-O-Si 键, 使 ZnO 与 S-1 分子筛之间的相互作用变弱, 并且水热处理温度越高, 破坏越严重, ZnO 与 S-1 分子筛之间的相互作用越弱。

2.1.7 NH₃-TPD

采用 NH₃-TPD 研究了样品表面酸性性质。图 7 为所有样品 NH₃-TPD 结果, S-1-5Zn 在 196 °C 有一个主峰, 在 350 °C 有一个弱峰, 分别归属于弱酸和中强酸^[16]。S-1-5Zn 具有较多的弱酸位点和少量中等强度酸位点。高温水热处理后, 信号峰强度明显降低, 即高温水热处理使样品酸量减少。如表 1 所示, S-1-5Zn 的酸量最大, 为 0.41 mmol·g⁻¹, 随着水热处理温度从 550 °C 增加到 750 °C, 样品酸量从 0.15 mmol·g⁻¹ 持续下降到 0.02 mmol·g⁻¹。

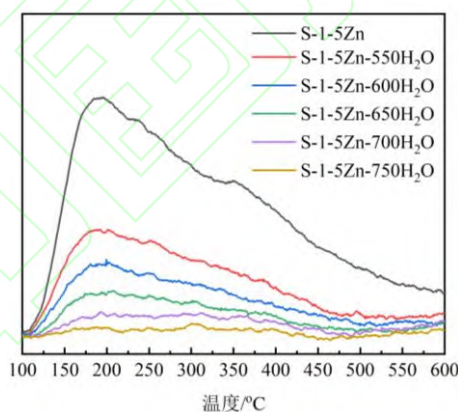


图 7 S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 样品 NH₃-TPD 结果

Figure 7 NH₃-TPD results of S-1-5Zn and S-1-5Zn-TH₂O samples

2.1.8 Py-IR

进一步采用 Py-IR 探究了样品酸种类, 图 8 为所有样品 Py-IR 谱图。如图 8 所示, 所有样品均在 1453 cm⁻¹ 出现红外吸收峰, 归因于 L 酸位点作用, 没有在 1540 cm⁻¹ 左右观察到归因于 Brønsted 酸 (B 酸) 位点作用的吸收峰^[17, 18], 表明样品表面没有 B 酸位点, 只有 L 酸位点。高温水热处理后, 1453 cm⁻¹ 处的红外

吸收峰强度降低，并且水热处理温度越高，峰强度越低，说明高温水热处理会减少样品 L 酸酸量，水热处理温度越高，L 酸酸量越少，与 NH₃-TPD 结果一致。

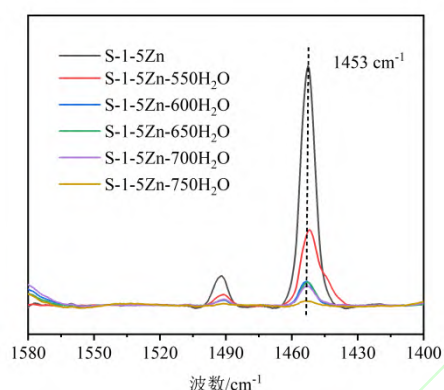


图 8 S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 样品 Py-IR 谱图

Figure 8 Py-IR spectra of S-1-5Zn and S-1-5Zn-TH₂O samples

2.2PDH 性能评价结果

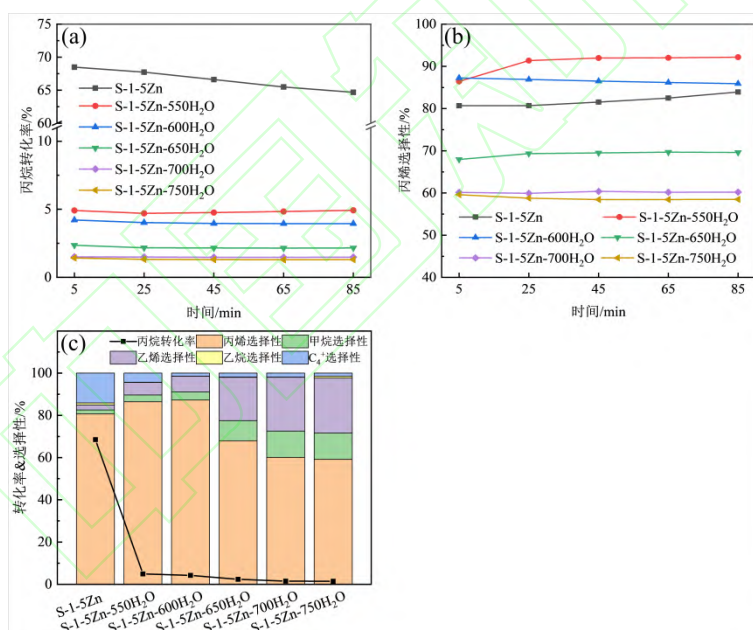


图 9 S-1-5Zn 和 S-1-5Zn-TH₂O 催化剂 PDH 性能，(a)为丙烷转化率，(b)为丙烯选择性，(c)为反应 5 min 时 PDH 活性和各产物占比

Figure 9 PDH performance of S-1-5Zn and S-1-5Zn-TH₂O catalysts: (a) is propane conversion, (b) is propylene selectivity, and (c) is PDH activity and proportion of each product after 5 min reaction

高温水热处理前后催化剂 PDH 性能评估如图 9 所示。丙烷转化率和丙烯选

择性如图 9(a)和 9(b)所示, S-1-5Zn 具有优异的 PDH 性能, 丙烷转化率达到 68.49%, 丙烯选择性达到 80.67%。反应 85 min 后, 丙烷转化率降到 64.68%, 丙烯选择性增加到 83.92%。高温水热处理后 PDH 性能明显削弱, 丙烷转化率均低于 5%。图 9(c)为反应 5 min 时丙烷转化率和各产物占比图, 高温水热处理后丙烷转化率断崖式下降, 随着水热处理温度升高, 丙烷转化率逐渐降低, C⁴⁺产物减少, 甲烷、乙烯等裂解产物逐渐增多, 说明脱氢反应减少, 热裂解反应增加。

由上述表征结果可知, 高温水热处理前 S-1-5Zn 中 ZnO 纳米颗粒与 S-1 分子筛具有较强相互作用, 在分子筛表面形成 Zn-O-Si 键, 固载分散 ZnO, ZnO 纳米颗粒粒径较小, 含有 0.41 mmol·g⁻¹ 的 L 酸酸量, 具有较高的 PDH 催化活性, 丙烷转化率达到 68.49%, 丙烯选择性达到 80.67%。高温水热处理后, 分子筛表面的 Zn-O-Si 键被破坏, Zn 被移出分子筛孔道并聚集, ZnO 纳米颗粒粒径增大, 同时移出的 ZnO 颗粒被无定形氧化硅包围, 催化剂 L 酸酸量迅速减少至 0.02 mmol·g⁻¹, 导致 PDH 催化活性大幅降低, 丙烷转化率最低仅为 1.42%。S-1-5Zn 催化剂的 PDH 催化性能与 L 酸酸量变化趋势一致。

3.结论

本文对 S-1-5Zn 催化剂进行了不同温度水热处理, 研究了高温水热处理对 S-1-5Zn 催化剂结构及 PDH 催化性能的影响。高温水热处理前 S-1-5Zn 催化剂具有良好的 PDH 催化性能, 丙烷转化率为 68.49%, 丙烯选择性为 80.67%。高温水热处理后催化剂丙烷转化率低于 5%。表征结果发现催化剂中 Zn 以 ZnO 的形式与 S-1 分子筛相互作用, 形成 Zn-O-Si 键, 高温水热处理破坏 Zn-O-Si 键, 使 ZnO 与分子筛之间相互作用减弱, ZnO 移出分子筛孔道并聚集, ZnO 颗粒粒径增大, 同时催化剂 L 酸酸量减少, 造成 PDH 催化性能降低。

分子筛负载的 Zn 基 PDH 催化剂实现应用需要提高高温水热稳定性, 避免催化活性在反应再生过程中降低, 或者提高催化剂寿命, 避免空气再生过程。

参考文献

- [1]Carter J H, Bere T, Pitchers J R, et al. Direct and Oxidative Dehydrogenation of Propane: From Catalyst Design to Industrial Application[J]. Green Chemistry, 2021, 23(24): 9747-9799.
- [2]Sun M, Hu Z, Wang H, et al. Design Strategies of Stable Catalysts for Propane

- Dehydrogenation to Propylene[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(7): 4719-4741.
- [3]Chen S, Chang X, Sun G, et al. Propane Dehydrogenation: Catalyst Development, New Chemistry, and Emerging Technologies[J]. Chem Soc Rev, 2021, 50(5): 3315-3354.
- [4]Song S, Sun Y, Yang K, et al. Recent Progress in Metal-Molecular Sieve Catalysts for Propane Dehydrogenation[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(9): 6044-6067.
- [5]赵俊宇, 张洁, 陈金伟, 等. 丙烷直接脱氢制丙烯催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2023, 31(03): 1-19.
- [6]Gabrienko A A, Arzumanov S S, Toktarev A V, et al. Different Efficiency of Zn²⁺ and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(3): 1818-1830.
- [7]赵进, 张坤柔, 史琪, 等. VO_x、ZnO_x 和 GaO_x 丙烷脱氢催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2023, 31(08): 10-16.
- [8]Pinilla-Herrero I, Borfecchia E, Holzinger J, et al. High Zn/Al Ratios Enhance Dehydrogenation Vs Hydrogen Transfer Reactions of Zn-ZSM-5 Catalytic Systems in Methanol Conversion to Aromatics[J]. Journal of Catalysis, 2018, 362: 146-163.
- [9]Liu X, Yan C, Wang Y, et al. Simultaneously Enhanced Aromatics Selectivity and Catalyst Lifetime in Methanol Aromatization Over [Zn, Al]-ZSM-5 Via Isomorphous Substitution with Optimized Acidic Properties and Pore Structure[J]. Fuel, 2023, 349: 128758.
- [10]Yi F, Chen Y, Tao Z, et al. Origin of Weak Lewis Acids On Silanol Nests in Dealuminated Zeolite Beta[J]. Journal of Catalysis, 2019, 380: 204-214.
- [11]Luo Y, Miao C, Yue Y, et al. ZnO Supported On Silicalite-1 as an Efficient Catalyst for Isobutane Dehydrogenation to Isobutene Assisted by CO₂[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 294: 109864.
- [12]Chen J, Feng Z, Ying P, et al. ZnO Clusters Encapsulated inside Micropores of Zeolites Studied by UV Raman and Laser-Induced Luminescence Spectroscopies[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(34): 12669-12676.
- [13]Niu X, Gao J, Miao Q, et al. Influence of Preparation Method On the Performance of Zn-containing HZSM-5 Catalysts in Methanol-To-Aromatics[J]. Microporous and

Mesoporous Materials, 2014, 197: 252-261.

[14]Xie L, Chai Y, Sun L, et al. Optimizing Zeolite Stabilized Pt-Zn Catalysts for Propane Dehydrogenation[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 57: 92-98.

[15]Zhang B, Li G, Zhai Z, et al. PtZn Intermetallic Nanoalloy Encapsulated in Silicalite-1 for Propane Dehydrogenation[J]. AIChE Journal, 2021, 67(7): e17295.

[16]Shi X, Chen S, Shang L, et al. Particle Size Effect of SiO₂-supported ZnO Catalysts in Propane Dehydrogenation[J]. Catalysis science & technology, 2023, 13(6): 1866-1873.

[17]Wang P, Yang M, Liao H, et al. Restructured Zeolites Anchoring Singly Dispersed Bimetallic Platinum and Zinc Catalysts for Propane Dehydrogenation[J]. Cell Reports Physical Science, 2023, 4(3): 101311.

[18]Jin R, Ma K, Chen Z, et al. Effect of CO₂ On the Catalytic Performance of Zn/ZSM-5 Towards the Conversion of Methanol to Aromatics[J]. Fuel, 2023, 332: 126247.