



Doi:10.19964/j.issn.1006-4990.2022-0714  
开放科学(资源服务)标志标识(OSID)

## S-1 分子筛羟基窝锚定钴用于丙烷脱氢制丙烯

贾育红<sup>1,2</sup>, 胡忠攀<sup>1</sup>, 王坤院<sup>1</sup>, 韩晶峰<sup>1</sup>, 魏迎旭<sup>1</sup>, 刘中民<sup>1</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 低碳催化技术国家工程研究中心,  
辽宁大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**以全硅 MFI 分子筛(S-1)为载体, 采用简单的浸渍法制备了不同钴(Co)含量的 Co/S-1 催化剂并应用于丙烷脱氢反应。利用 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等技术对 Co/S-1 进行表征。结果表明, Co 负载在 S-1 载体上并与 S-1 的 Si-OH 反应生成单位点 Co 物种和超小的 Co 纳米团簇, 这些物种是丙烷脱氢的主要活性中心。Co 的负载量对丙烷脱氢影响很大, 当负载量较低时, 活性 Co 物种较少, 丙烷脱氢性能较差; 当负载量较高时, Co 物种会团聚成大颗粒不利于丙烷脱氢反应。通过优化制备条件, 发现当 Co 负载量为 1% (质量分数) 时, Co/S-1 的丙烷脱氢性能最优, 循环使用 5 次后丙烷转化率、丙烯选择性和丙烯产率均未出现明显的下降。

**关键词:** Co/S-1 催化剂; 丙烷脱氢; 丙烯; 活性中心; 构效关系

中图分类号: TQ032.4 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2023)05-0121-07

### Co anchored on silanol nests of S-1 zeolite for propane dehydrogenation to propylene

JIA Yuhong<sup>1,2</sup>, HU Zhongpan<sup>1</sup>, WANG Kunyuan<sup>1</sup>, HAN Jingfeng<sup>1</sup>, WEI Yingxu<sup>1</sup>, LIU Zhongmin<sup>1</sup>

(1. National Engineering Research Center of Lower-Carbon Catalysis Technology, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Co/S-1 catalysts with different cobalt (Co) contents were prepared by a simple impregnation method using pure silica MFI zeolite (S-1) as carrier and applied to the dehydrogenation of propane. Co/S-1 was characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption, and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that Co was loaded on the S-1 carrier and reacted with the Si-OH of S-1 to form unit point Co species and ultra small Co nanoclusters, which were the main active centers for propane dehydrogenation. The loading amount of Co had a significant impact on propane dehydrogenation. When the loading amount was low, there were fewer active Co species and propane dehydrogenation performance was poor. When the loading amount was high, the Co species would agglomerate into large particles, which was not conducive to the propane dehydrogenation reaction. By optimizing the preparation conditions, it was found that when the Co loading amount was 1% (mass fraction), the propane dehydrogenation performance of Co/S-1 was optimal. After 5 cycles of recycling, there was no significant decrease in propane conversion, propylene selectivity, and propylene yield.

**Key words:** Co/S-1 catalyst; propane dehydrogenation; propylene; active sites; structure-activity relationship

丙烯是一种重要的基础化工原料, 可用于生产纤维、塑料、电子元件等<sup>[1-2]</sup>。丙烯主要来自石脑油蒸汽裂解以及重油催化裂化<sup>[3]</sup>。然而, 这些方法在生产特定烯烃时选择性较差。此外, 随着石油储量

引用格式: 贾育红, 胡忠攀, 王坤院, 等. S-1 分子筛羟基窝锚定钴用于丙烷脱氢制丙烯[J]. 无机盐工业, 2023, 55(05): 121-127.

Citation: JIA Yuhong, HU Zhongpan, WANG Kunyuan, et al. Co anchored on silanol nests of S-1 zeolite for propane dehydrogenation to propylene[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(05): 121-127.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFE0116000); 国家自然科学基金(22202193, 2021182, 2288101); 中国博士后基金(2019M661147); 中国科学院青年创新促进会(2021182); 大连化物所创新基金(DICP I202217)。

收稿日期: 2022-12-05

作者简介: 贾育红(1998—), 女, 硕士研究生, 从事烷烃转化研究; E-mail: jiayuhong@dicp.ac.cn。

通讯作者: 胡忠攀(1990—), 男, 博士, 助理研究员, 从事分子筛和金属-分子筛催化研究; E-mail: huzp@dicp.ac.cn。

王坤院(1973—), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 从事分子筛催化研究; E-mail: kywang@dicp.ac.cn。

的减少和油价的上涨,人们不断寻找更经济的原料和更高效的烯烃生产技术。随着页岩气开采技术的提升<sup>[4]</sup>,丙烷产量大幅增加,低碳烷烃脱氢制烯烃技术近年来备受关注。氧化脱氢是放热反应,在热力学上更为有利,但容易过度氧化<sup>[5]</sup>。非氧化脱氢路线可以产生氢气并避免过度氧化<sup>[6]</sup>。因此,低碳烷烃非氧化脱氢制烯烃是目前工业烷烃脱氢制烯烃的主要应用方式。

工业上用于丙烷直接脱氢的催化剂主要有铂(Pt)基催化剂<sup>[7]</sup>和铬(Cr)基催化剂<sup>[8-9]</sup>。然而,Pt基催化剂容易过度脱氢导致金属活性中心快速失活<sup>[10]</sup>,Cr基催化剂对环境不友好。此外,由于碳沉积和金属烧结,非氧化脱氢工艺中所用的催化剂普遍存在因积炭而稳定性差的问题。因此,提高现有催化剂的催化活性和稳定性或开发新的替代催化剂是当前丙烷直接脱氢催化剂的重要研究方向。

将金属中心引入到多孔材料中,特别是分子筛中,形成金属-分子筛材料,在脱氢<sup>[11]</sup>、加氢<sup>[12]</sup>和氧化<sup>[13]</sup>等方面应用较为广泛。在金属-分子筛体系中,金属活性位点和反应微环境的协同作用使反应实现了催化循环<sup>[14]</sup>。钴基催化剂因其优异的碳氢键活化能力和对烯烃的高选择性而备受关注<sup>[15]</sup>。近年来,人们发现钴基催化剂在烷烃脱氢中具有一定的催化活性<sup>[16-21]</sup>。通常,催化剂载体和制备方法的不同会导致钴(Co)物质的多样性,进而显著影响烷烃脱氢性能。目前,研究发现Co物种负载在二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)和氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上对丙烷脱氢有活性,但催化剂活性和选择性较低<sup>[22-24]</sup>。本团队近期的工作发现,通过配体保护策略将Co合成到MFI分子筛的骨架中用于丙烷脱氢,表现出优异的催化性能<sup>[25]</sup>。但是该制备方法比较复杂,难以实现规模化应用。因此,开发更加简单的制备方法,明确催化剂的活性中心和构效关系尤为重要。

使用全硅MFI分子筛(S-1分子筛)为载体,采用简单的浸渍法制备了不同Co含量的Co/S-1催化剂,系统研究了Co/S-1催化剂的物化性质和丙烷脱氢性能。利用X射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等技术揭示了Co/S-1催化丙烷脱氢的构效关系。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

S-1分子筛购自于天津市某分子筛厂;六水合

硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]购自于天津市某试剂厂。以S-1分子筛为载体、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O为钴源,采用过量体积浸渍法制备Co/S-1催化剂。将Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶于去离子水中,在搅拌过程中缓慢加入S-1分子筛,室温下搅拌3h,然后在80℃水浴中缓慢蒸发至粘稠状;将样品移入恒温干燥箱于120℃烘干12h,研磨样品;然后,将样品转移至马弗炉中,以5℃/min的升温速率从室温升至550℃,恒温6h得到xCo/S-1催化剂,x代表Co的理论负载量,分别为0.5%、1.0%、2.0%、3.0%(质量分数)。

### 1.2 催化剂的表征

X'Pert PRO型X射线衍射仪,Cu靶,K $\alpha$ 射线( $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ ),工作电流和电压分别为40 mA和40 kV, $2\theta$ 为5~60°,扫描时间为4 min。

氮气吸附-脱附实验在ASAP-2020型物理吸附仪上进行。测试前,样品在350℃真空条件下预处理3h。在液氮温度下对样品进行氮气吸附和脱附的测定。采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式计算样品的比表面积,使用 $p/p_0=0.97$ 时的氮气吸附量计算样品的孔体积。

傅里叶变换红外光谱测试在Vextex 70v型红外光谱仪上进行。将20~25 mg粉末样品压制成圆形薄片(直径为13 mm)后放入原位红外池中。升温至500℃,通入Ar气30 min后对样品进行扫描测试。

采用AutoChem 2920型化学吸附仪进行样品的氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)实验。将0.2 g催化剂装入仪器配备的U型石英管中,首先在580℃、Ar气氛下预处理30 min,然后降温至50℃,在10%(体积分数)H<sub>2</sub>/Ar混合气中升温,升温速率为10℃/min,升温到800℃,同时用热导检测器(TCD)检测H<sub>2</sub>消耗的信号。

### 1.3 丙烷脱氢测试

在自制微型固定床反应器中进行丙烷脱氢反应。其中,石英反应管内径为6 mm,共装填200 mg(粒径为0.425~0.85 mm)Co/S-1催化剂。催化剂在Ar气氛下升温至600℃,随后通入5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-95%Ar(体积分数)混合气,流速为20 mL/min。反应后产物经200℃恒温管线导入在线色谱仪进行分析。色谱仪型号为Agilent 7890A,色谱柱为19091Plot-Q04LTM,采用FID检测器进行检测。采用以下公式计算丙烷转化率(C)、丙烯选择性(S)和丙烯收率(Y)。

丙烷转化率(C)=参与反应的丙烷摩尔数/进样丙烷摩尔数×100%  
 丙烯选择性(S)=生成的丙烯摩尔数/参与反应的丙烷摩尔数×100%  
 丙烯产率(Y)=生成的丙烯摩尔数/进样丙烷摩尔数×100%

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同Co负载量的Co/S-1催化剂的物化性质

图1为S-1和不同Co含量的Co/S-1催化剂的XRD谱图。从图1可以看出,所有样品在 $2\theta=7\sim 8^\circ$ 和 $2\theta=23\sim 24^\circ$ 处都出现一系列特征峰,归属为分子筛中典型的MFI拓扑结构<sup>[26]</sup>。从图1a可以看出,所有样品在负载不同量的Co后,XRD谱图没有发生明显变化,表明负载Co的过程对S-1分子筛的MFI结构没有明显影响。进一步对图1a进行局部放大(图1b),可以看出当负载量超过1%(质量分数)时,XRD谱图在 $2\theta=37.0^\circ$ 处出现了明显的衍射峰,该信号归属为 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的特征峰(PDF#43-1003),表明随着负载量的增加Co物种发生了团聚。值得注意的是,这些 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的信号非常弱,说明在较高的Co负载量下,Co仍以高分散的形式存在。分子筛具有规则的孔道结构和大的比表面积,可以提供大量的孔道和比表面用于分散金属,制备高分散的负载型金属催化剂。

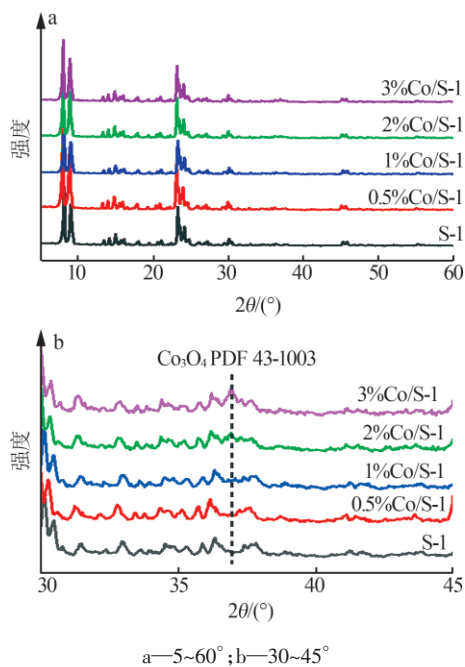


图1 S-1和不同Co负载量的Co/S-1的XRD谱图  
 Fig.1 XRD patterns of S-1 and Co/S-1 with different Co contents

图2为S-1和Co/S-1的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线。由图2可以看出,所有样品的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线在 $p/p_0 < 0.1$ 时 $\text{N}_2$ 吸附量骤然上升,表明这些样品含有大

量的微孔。MFI拓扑结构的分子筛是由四、五、六、十元环共顶点形成的微孔材料,最大孔径约为0.55 nm(十元环),为典型的微孔材料。当 $p/p_0=0.1\sim 0.4$ 时, $\text{N}_2$ 的吸附等温线和脱附线无法重合,出现一个明显的滞后环,这可能是由于样品中存在缺陷形成的介孔所致。当 $p/p_0 > 0.9$ 时,所有样品的 $\text{N}_2$ 吸附量明显上升,表明材料具有纳米特性,纳米颗粒之间相互堆积形成一些大孔。这些 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线具有典型的I型和IV型吸附等温线特征(IUPAC)<sup>[27]</sup>,表明材料为微孔材料,同时还存在一些介孔和堆积而成的大孔。所有Co/S-1样品的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线和S-1相似,且比表面积( $S_{\text{BET}}$ )和孔容( $V_{\text{total}}$ )没有发生大的改变,说明Co高度分散在S-1上,该结论和图1的XRD结果一致。

图3为S-1和1%Co/S-1样品的FT-IR光谱图。

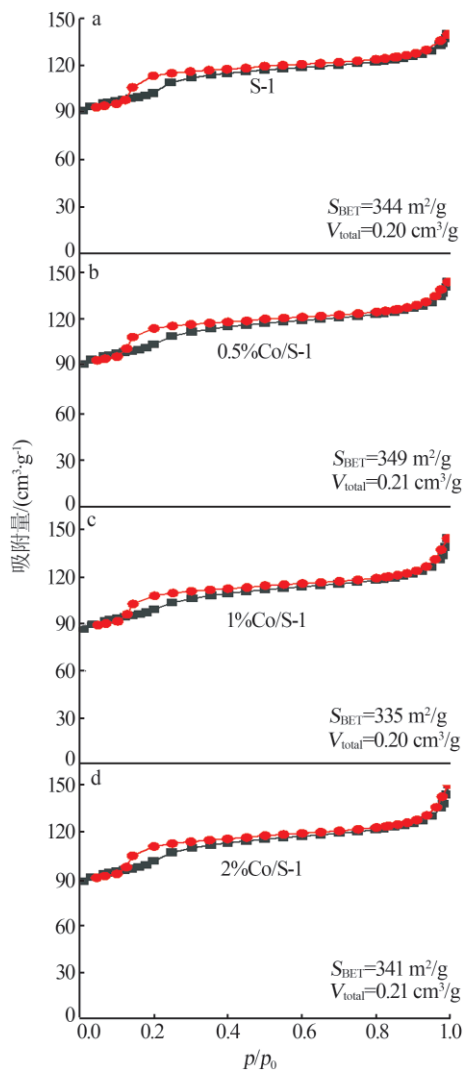


图2 S-1和不同Co负载量的Co/S-1的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线  
 Fig.2  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of S-1 and Co/S-1 with different Co contents

从图3可以看出,两个样品在 $3\ 400\sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了明显的振动信号。其中, $3\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的信号可归属为孤立Si—OH的振动, $3\ 690\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的信号可归属为含氢键的Si—OH窝的振动。当在S-1上负载Co之后,这些信号强度都明显减弱,说明Co物种与分子筛的Si—OH反应,形成了孤立的Co物种或 $\text{CoO}_x$ 团簇。当Co负载量较高时,还会形成一些 $\text{CoO}_x$ 颗粒。对Co物种在S-1上的形成过程示意图进行了总结,如图4所示。

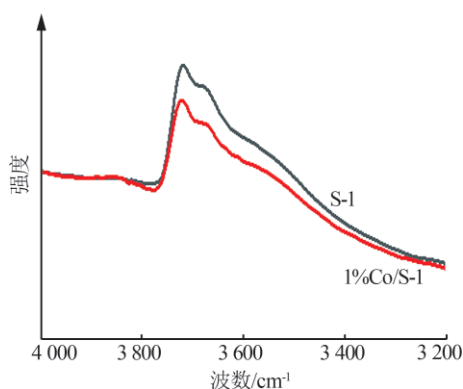


图3 S-1和1%Co/S-1的FT-IR光谱图  
Fig.3 FT-IR spectra of S-1 and 1%Co/S-1

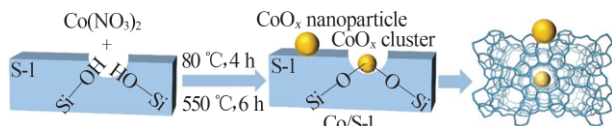


图4 Co/S-1上形成不同Co物种过程的示意图  
Fig.4 Schematic illustration of different Co species interactions with S-1

## 2.2 不同载体和方法制备Co催化剂的丙烷脱氢性能

选取与S-1同为纯硅材料的 $\text{SiO}_2$ 粉末为载体,使用浸渍法制备了1%Co/ $\text{SiO}_2$ 并应用于丙烷脱氢反应,初始性能结果如图5所示。从图5可以看出,1%Co/ $\text{SiO}_2$ 催化丙烷脱氢的初始转化率为0.69%,丙烯选择性为60%;当Co负载到S-1载体上时,1%Co/S-1催化丙烷脱氢的初始转化率为29.2%,丙烯选择性为85.9%,远高于1%Co/ $\text{SiO}_2$ 。分子筛具有规则的孔道结构、高的比表面积和大的孔容,可以提供独特的限域空间和微环境用于提高金属的分散性,改变金属的电子结构,进一步提高金属的催化性能。另外,分子筛的局域酸性和限域空间还可以和金属一起实现协同催化。将Co负载到S-1分子筛上,利用硅羟基窝锚定金属,不仅可以提高金属的分散性,还能改变金属的电子结构,进而提高Co物种

的丙烷脱氢性能。此外,还对氨基配体保护法制备的Co-MFI进行了丙烷脱氢性能测试(见图5)。结果表明,采用氨基配体保护法制备的Co-MFI丙烷脱氢性能优于浸渍法制备的1%Co/S-1。但是,浸渍法操作简单,制备成本更加低廉,且性能优于很多文献<sup>[3,9]</sup>,是一种非常有前景的方法。该对比实验进一步说明,Co所处位置和分散性对丙烷脱氢性能有较大影响。

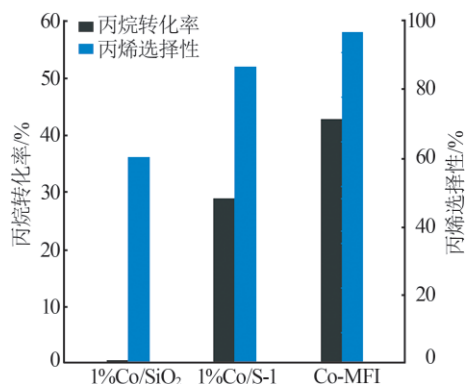
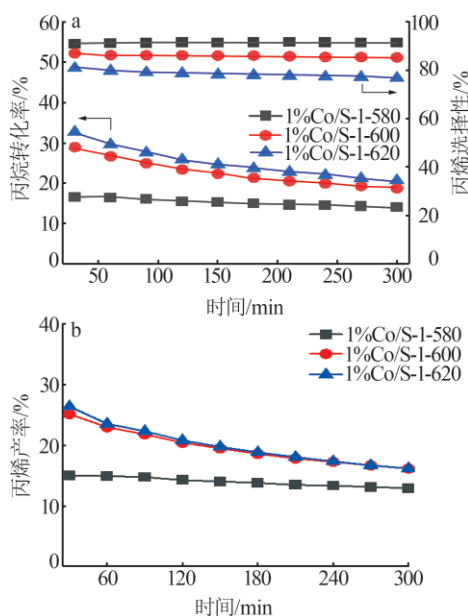


图5 1%Co/ $\text{SiO}_2$ 、1%Co/S-1和Co-MFI催化丙烷脱氢的初始活性和选择性

Fig.5 Initial propane conversion and propylene selectivity over 1%Co/ $\text{SiO}_2$ , 1%Co/S-1 and Co-MFI

## 2.3 反应温度对Co/S-1丙烷脱氢性能的影响

图6为1%Co/S-1在不同反应温度下丙烷脱氢性能随时间的变化图。从图6a可以看出,580 °C下



a—丙烷转化率和丙烯选择性;b—丙烯产率

图6 1%Co/S-1在不同反应温度下的丙烷脱氢性能随时间的变化

Fig.6 PDH performance of 1%Co/S-1 at different reaction temperatures as a function of time

1%Co/S-1的丙烷初始转化率为16.6%,丙烯选择性为90.6%;600℃下丙烷初始转化率为29.2%,丙烯选择性为85.9%;620℃下丙烷初始转化率为32.9%,丙烯选择性为79.9%。随着温度的升高,丙烷转化率逐渐增加,但丙烯选择性逐渐减小。丙烷脱氢是一个热力学控制反应,因此反应温度对丙烷脱氢性能影响很大。丙烯选择性随着温度的升高而减小,主要是因为高温加快了氢解、裂解和深度脱氢等副反应的发生。丙烯产率则随着温度的升高而升高(见图6b),但高温会导致丙烯选择性降低,不利于丙烷脱氢过程。

#### 2.4 不同负载量对Co/S-1丙烷脱氢性能影响

比较了不同Co含量的Co/S-1催化丙烷脱氢的性能,如图7所示。由图7可知,1%Co/S-1的丙烷初始转化率最高,但丙烯选择性最小,总体来说丙烯产率较高。2%Co/S-1的丙烷转化率和丙烯产率与1%Co/S-1接近,0.5%Co/S-1与3%Co/S-1的丙烷转化率和丙烯产率都比较低。由此可见,过高或过低的Co负载量都不利于丙烯的生成。Co负载量过高,导致Co物种发生团聚,堵塞孔道,因此可供反应的活性中心减少;Co负载量过低,则不能为丙烷脱氢提供足够的活性位点,因此丙烷脱氢性能也较低。

图8为不同Co含量Co/S-1的H<sub>2</sub>-TPR图。从图

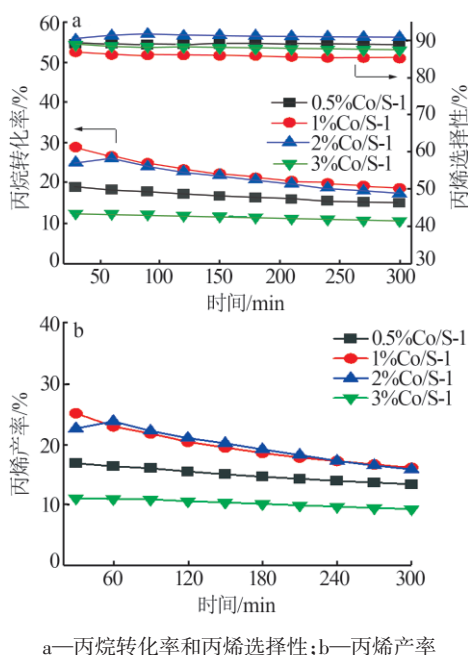


图7 不同Co含量的Co/S-1在600℃下催化丙烷脱氢性能随时间的变化

Fig.7 PDH performance of Co/S-1 with different Co contents as a function of time at reaction temperature of 600 °C

8可以看出,随着Co负载量的增加,H<sub>2</sub>消耗量也逐渐增加。值得注意的是,所有样品在300~600℃处存在明显的还原峰,主要归属为CoO<sub>x</sub>颗粒的还原过程:Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup>[28]。当还原温度高于700℃时,出现一个较弱的还原峰,这主要归属为嵌入分子筛骨架和硅羟基窝中的单位点Co<sup>2+</sup>和团簇CoO<sub>x</sub>物种的还原[25,29]。在丙烷脱氢反应中,配位不饱和的Co物种才会表现出较好的丙烷脱氢性能。因此,只有嵌入分子筛骨架和硅羟基窝中的单位点Co<sup>2+</sup>和CoO<sub>x</sub>团簇才是丙烷脱氢的活性中心。该结果也进一步说明,Co/S-1催化剂在高温下(700℃)能够保持较好的稳定性。

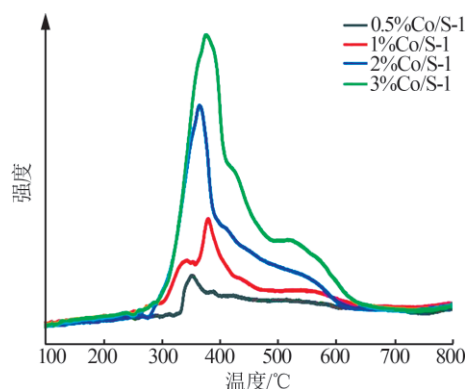
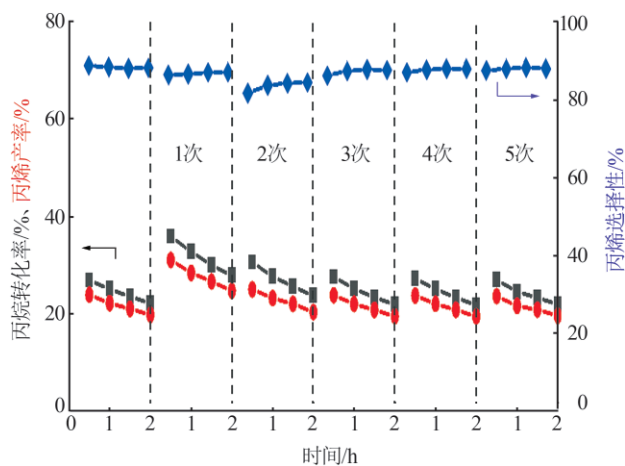


图8 不同Co负载量的Co/S-1的H<sub>2</sub>-TPR曲线  
Fig.8 H<sub>2</sub>-TPR curves of Co/S-1 with different Co contents

#### 2.5 Co/S-1在丙烷脱氢反应中的循环稳定性

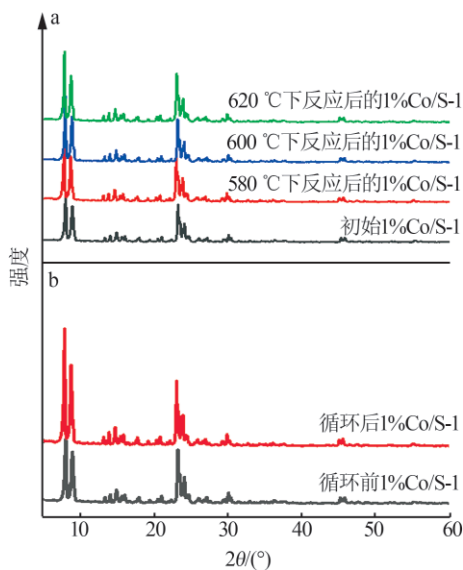
图9为1%Co/S-1催化丙烷脱氢的循环稳定性测试结果。由图9可以看出,1%Co/S-1催化剂表现出优异的循环稳定性:催化剂首次使用时丙烷初始



再生条件:600℃、空气流速为20 mL/min、处理时间为10 min  
图9 1%Co/S-1在5个反应再生循环中丙烷脱氢的性能

Fig.9 PDH performance over 1%Co/S-1 in five reaction-regeneration cycles

转化率为 27.1%, 丙烯选择性为 88.2%, 丙烯产率为 23.9%; 催化剂循环使用第五次时丙烷初始转化率仍为 27.2%, 丙烯选择性为 86.6%, 丙烯产率为 23.6%。图 10 为反应后样品的 XRD 谱图。由图 10 可以看出, 不同温度下反应后的 XRD 谱图与反应前相同, 表明反应没有破坏催化剂的 MFI 构型。经过 5 次催化循环后, 1%Co/S-1 样品的 XRD 谱图与未反应的 1%Co/S-1 谱图相似, 且结晶性有所上升。以上结果均表明, Co/S-1 的 MFI 构型在丙烷脱氢反应中得到保持, 进一步说明 Co/S-1 在丙烷脱氢反应条件下具有较高的稳定性。



a—1%Co/S-1 在不同温度下丙烷脱氢反应 5 h;  
b—1%Co/S-1 进行 5 次催化循环前后

图 10 样品的 XRD 谱图  
Fig.10 XRD patterns of samples

### 3 结论

采用浸渍法制备了一系列不同 Co 负载量的 Co/S-1 催化剂, 系统考察了反应温度和 Co 负载量对 Co/S-1 催化剂丙烷脱氢性能的影响。XRD、氮气物理吸附-脱附和 FT-IR 表征结果表明: 当 Co 负载量低于 1% (质量分数) 时, Co 物种高度分散在 S-1 载体上, 主要以孤立的  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{CoO}_x$  团簇形式存在; 当 Co 含量高于 1% (质量分数) 时, Co 物种会发生团聚形成  $\text{CoO}_x$  纳米颗粒。丙烷脱氢性能测试结果表明, 1%Co/S-1 样品的丙烷脱氢性能最好, 在 600 °C、空速为  $0.6 \text{ h}^{-1}$  条件下, 丙烷转化率达到 29.2%、丙烯选择性高达 85.9%。另外, 反应温度也对 Co/S-1 催化剂的丙烷脱氢性能影响较大, 随着温度的升高, 丙烷转化率也逐渐升高, 这是由于丙烷脱氢是一个热力

学控制反应。然而, 过高的反应温度会导致二次反应增加, 丙烯选择性下降。循环稳定性测试结果表明, 1%Co/S-1 的丙烷转化率、丙烯选择性和丙烯产率在循环使用 5 次后均未明显下降, 表明催化剂的稳定性较好。

### 参考文献:

- [1] 常小虎, 赵毅, 周帅, 等. Fe 改性 Silicalite-1 分子筛铂基催化剂的制备及其丙烷脱氢的催化性能[J]. 合成化学, 2022, 30(7): 574-582.  
CHANG Xiaohu, ZHAO Yi, ZHOU Shuai, et al. Fe modified silicalite-1 supported Pt-based catalyst for propane dehydrogenation[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2022, 30(7): 574-582.
- [2] GOMEZ E, YAN Binhang, KATTEL S, et al. Carbon dioxide reduction in tandem with light-alkane dehydrogenation[J]. Nature Reviews Chemistry, 2019, 3(11): 638-649.
- [3] SATTLER J J H B, RUIZ-MARTINEZ J, SANTILLAN-JIMENEZ E, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(20): 10613-10653.
- [4] MCFARLAND E. Unconventional chemistry for unconventional natural gas[J]. Science, 2012, 338(6105): 340-342.
- [5] 周微, 于海斌, 马新宾. Cr/SSZ-13 催化二氧化碳氧化乙烷脱氢反应的研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(12): 43-48.  
ZHOU Wei, YU Haibin, MA Xinbin. Oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide to ethylene over Cr/SSZ-13 catalyst[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(12): 43-48.
- [6] YANG Zhiyuan, LI Huan, ZHOU Hang, et al. Coking-resistant iron catalyst in ethane dehydrogenation achieved through siliceous zeolite modulation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(38): 16429-16436.
- [7] 李晓云, 胡远明, 蔡奇, 等. 铂系低碳烷烃脱氢催化剂研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(5): 1-6.  
LI Xiaoyun, HU Yuanming, CAI Qi, et al. Research progress of Pt-based catalysts for dehydrogenation of low-carbon alkanes[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(5): 1-6.
- [8] 郭秋双, 蔡奇, 孙彦民, 等. 低碳烷烃脱氢催化剂的研究进展[J]. 无机盐工业, 2016, 48(8): 11-15.  
GUO Qiushuang, CAI Qi, SUN Yanmin, et al. Research progress of low carbon alkane dehydrogenation catalyst[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(8): 11-15.
- [9] HU Zhongpan, YANG Dandan, WANG Zheng, et al. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(9): 1233-1254.
- [10] MARCINKOWSKI M D, DARBY M T, LIU Jilei, et al. Pt/Cu single-atom alloys as coke-resistant catalysts for efficient C-H activation[J]. Nature Chemistry, 2018, 10(3): 325-332.
- [11] LIU Lichen, LOPEZ-HARO M, LOPES C W, et al. Regioselective generation and reactivity control of subnanometric platinum clusters in zeolites for high-temperature catalysis[J]. Nature Ma-

- terials, 2019, 18(8): 866–873.
- [12] CHAI Yuchao, WU Guangjun, LIU Xiaoyan, et al. Acetylene-selective hydrogenation catalyzed by cationic nickel confined in zeolite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(25): 9920–9927.
- [13] GORDON C P, ENGLER H, TRAGL A S, et al. Efficient epoxidation over dinuclear sites in titanium silicalite-1 [J]. *Nature*, 2020, 586(7831): 708–713.
- [14] HU Zhongpan, HAN Jingfeng, WEI Yingxu, et al. Dynamic evolution of zeolite framework and metal-zeolite interface [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(9): 5060–5076.
- [15] WEI Donghui, ZHU Xinju, NIU Junlong, et al. High-valent-cobalt-catalyzed C—H functionalization based on concerted metalation-deprotonation and single-electron-transfer mechanisms [J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(7): 1242–1263.
- [16] HU B, BEAN G A, SCHWEITZER N M, et al. Selective propane dehydrogenation with single-site Co<sup>II</sup> on SiO<sub>2</sub> by a non-redox mechanism [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 322: 24–37.
- [17] ESTES D P, SIDDIQI G, ALLOUCHE F, et al. C—H activation on Co, O sites: Isolated surface sites versus molecular analogs [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(45): 14987–14997.
- [18] DAI Yihu, GU Jingjing, TIAN Suyang, et al.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sheet-stabilized isolate Co<sup>2+</sup> for catalytic propane dehydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 381: 482–492.
- [19] DAI Yihu, WU Yue, DAI Hua, et al. Effect of coking and propylene adsorption on enhanced stability for Co<sup>2+</sup>-catalyzed propane dehydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 395: 105–116.
- [20] CHEN Chong, ZHANG Shoumin, WANG Zheng, et al. Ultrasmall Co confined in the silanols of dealuminated beta zeolite: A highly active and selective catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 383: 77–87.
- [21] WANG Yansu, SUO Yujun, REN Jintao, et al. Spatially isolated cobalt oxide sites derived from MOFs for direct propane dehydrogenation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 113–121.
- [22] GU Dong, JIA Chunjiang, WEIDENTHALER C, et al. Highly ordered mesoporous cobalt-containing oxides: Structure, catalytic properties, and active sites in oxidation of carbon monoxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(35): 11407–11418.
- [23] LI Xiuyi, WANG Pengzhao, WANG Haoren, et al. Effects of the state of Co species in Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the catalytic performance of propane dehydrogenation [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 688–693.
- [24] HU Bo, KIM W G, SULMONETTI T P, et al. A mesoporous cobalt aluminate spinel catalyst for nonoxidative propane dehydrogenation [J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(17): 3330–3337.
- [25] HU Zhongpan, QIN Gangqiang, HAN Jingfeng, et al. Atomic insight into the local structure and microenvironment of isolated Co-motifs in MFI zeolite frameworks for propane dehydrogenation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(27): 12127–12137.
- [26] 陈利利, 邱安定. ZSM-5 分子筛掺杂双稀土金属用于低碳烷烃脱氢反应 [J]. *现代化工*, 2018, 38(4): 155–159.  
CHEN Lili, QIU Anding. ZSM-5 molecular sieve doped with double rare earth metals for dehydrogenation of low carbon alkanes [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(4): 155–159.
- [27] KRUK M, JARONIEC M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3169–3183.
- [28] HU Zhongpan, ZHAO Hui, GAO Zemin, et al. High-surface-area activated red mud supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts for efficient catalytic oxidation of CO [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(97): 94748–94755.
- [29] OTTO T, ZONES S I, HONG Yongchun, et al. Synthesis of highly dispersed cobalt oxide clusters encapsulated within LTA zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 356: 173–185.