

氮化 SBA-15 负载高分散过渡金属 用于丙烷高效直接脱氢

李海涛¹, 赵银峰²

(1. 沈阳化工大学, 辽宁沈阳 110142; 2. 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)

摘要:以氮化法修饰的介孔二氧化硅(SBA-15)为载体,采用浸渍法制备了不同过渡金属(钴、镍、铁、铜)脱氢催化剂。通过X射线衍射光谱和N₂吸附-脱附分析表明氮化后的载体仍能保持良好的介孔结构;通过扫描电子显微镜分析表明金属处于高度分散的良好状态;通过程序升温还原和X射线光电子能谱分析表明氮化SBA-15改变了金属的电子结构,增强了载体与金属之间的相互作用力。采用定量浸渍法制备了金属负载量为1%(质量分数)的脱氢催化剂,并进行了性能评价。结果表明,丙烷脱氢催化剂活性顺序由高到低依次为Co-SBA-15N900-1%、Fe-SBA-15N900-1%、Cu-SBA-15N900-1%、Ni-SBA-15N900-1%,其中Co-SBA-15N900-1%催化剂的丙烷转化率为33%,丙烯选择性为88%。

关键词:丙烷脱氢;过渡金属;高分散;氮化SBA-15

中图分类号:O643.3 文献标识码:A 文章编号:1006-4990(2023)02-0141-08

Nitriding SBA-15 loaded highly dispersed transition metals for efficient direct dehydrogenation of propane

LI Haitao¹, ZHAO Yinfeng²

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, National Engineering Research Center of Lower-Carbon Catalysis Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Dehydrogenation catalysts with different transition metals of Co, Ni, Fe, Cu were prepared by impregnation method with SBA-15 modified by nitridation method as carrier. The mesoporous structure of the support after nitridation was confirmed by X-ray diffraction (XRD) and N₂ adsorption desorption analysis. Scanning electron microscopy (SEM) confirmed that the metal was in a good state of high dispersion. Temperature programmed reduction (H₂-TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) proved that nitriding SBA-15 changed the electronic structure of the metal, and the interaction between the carrier and the metal was significantly enhanced. Metal-loaded samples with a content of 1% were prepared by quantitative impregnation method, and their properties were evaluated. The experimental results showed that the order of catalytic PDH activity of different metals for propane dehydrogenation was Co-SBA-15N900-1%, Fe-SBA-15N900-1%, Cu-SBA-15N900-1%, Ni-SBA-15N900-1%. The Co-SBA-15N900-1% exhibited a propane conversion of 33% and a propylene selectivity of 88%, indicating its promising utilization in industry.

Key words: dehydrogenation of propane; transition metals; high dispersion; nitrided SBA-15

丙烯是化学工业中重要的基础化学品,有着不断增长的市场需求^[1-3]。随着页岩气的开发,丙烷脱

引用格式:李海涛,赵银峰.氮化SBA-15负载高分散过渡金属用于丙烷高效直接脱氢[J].无机盐工业,2023,55(02):141-148.

Citation: LI Haitao, ZHAO Yinfeng. Nitriding SBA-15 loaded highly dispersed transition metals for efficient direct dehydrogenation of propane [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(02): 141-148.

收稿日期:2022-05-23

作者简介:李海涛(1994—),男,硕士研究生,从事丙烷脱氢新型催化剂研究;E-mail:1435913777@qq.com.

通讯作者:赵银峰(1986—),男,副研究员,从事新材料制备与应用;E-mail:yfzhaod@dicp.ac.cn

氢制丙烯工艺成为丙烯生产的主要工艺之一^[4-6]。目前商业化的丙烷脱氢催化剂主要是Pt系催化剂和Cr系催化剂。Cr系催化剂对环境污染较为严重,而贵金属Pt系催化剂成本高,且高温下稳定性不足^[7-9]。为优化丙烷脱氢制丙烯工艺过程,需要开发新型廉价、环境友好的丙烷脱氢催化剂。过渡金属因其较好的丙烷脱氢性能而受到广泛关注。丙烷脱氢反应温度为550~630℃,在此温度下氧化铝载体由于表面酸性会引发催化裂解反应,从而降低丙烯选择性,因此需要对载体进行中和处理。与氧化铝相比,二氧化硅具有高的比表面积和惰性的表面性质,是理想的催化剂载体。但是,由于二氧化硅表面与金属之间的相互作用较弱,很难通过直接浸渍的方法得到高分散的金属或金属氧化物活性中心。

本工作以氮化法修饰的介孔二氧化硅(SBA-15)为载体,通过浸渍法制备了高分散的金属[M-SBA-15N(M=Co、Ni、Fe、Cu)]催化剂,并得到了负载量最大的高分散金属催化剂。此外,通过实验设计在载体上实现了定量的高分散金属负载,并研究了不同金属对丙烷脱氢制丙烯的催化性能。

1 实验

1.1 原料和仪器

原料:介孔二氧化硅;六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、九水合硝酸铁、六水合硝酸铜、氢氧化钠、硼酸、乙醇、甲基红、亚甲基蓝,均为分析纯;丙烷、氩气、氮气、氢气,均为分析纯。

仪器:Axios型X射线荧光光谱仪(XRF);X'Pert PRO型X射线衍射光谱仪(XRD);ASAP 2020型氮气物理吸附仪;Hitachi SU8020型扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS);AutoChem II型化学吸附仪;Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS);质谱分析仪。

1.2 脱氢催化剂的制备

1.2.1 氮化SBA-15的制备

称取一定量的SBA-15粉末,放入石英管反应器中,然后将反应器放入管式炉中。首先对反应体系进行抽真空,排空系统内空气,随后在管路中通入氮气,流速保持在80~90 mL/min,并以5℃/min的升温速率将温度由室温升至设定温度,然后通入氮气,保持氮气、氮气流量稳定在80 mL/min,在此条件下氮化4 h^[10]。待氮化结束后,保持系统气氛冷却至室温后关闭氮气,保持氮气继续吹扫一段时间后得到

氮化产物。氮化时间为4 h的样品命名为SBA-15NT(N代表氮化,T代表氮化温度)。

1.2.2 过量浸渍负载

称取50 mL的硝酸钴溶液(1 mol/L)置于100 mL烧杯中,再称取1 g氮化样品SBA-15N900加入到上述硝酸钴溶液中,室温下磁力搅拌12 h。结束后离心过滤得到固体物质,重复水洗3次去除未固载的硝酸钴,再将其放入120℃烘箱中干燥12 h。随后,将其置于马弗炉中,在空气气氛下以10℃/min的升温速率升至600℃,恒温6 h后得到样品Co-SBA-15N900。采用上述实验方法分别制备Ni-SBA-15N900、Fe-SBA-15N900、Cu-SBA-15N900。

1.2.3 定量浸渍负载

称取0.05 g硝酸钴置于100 mL烧杯中,再加入50 mL去离子水,搅拌均匀得到硝酸钴溶液,再称取1 g氮化样品SBA-15N900加入到上述硝酸钴溶液中,室温下磁力搅拌12 h。结束后离心过滤得到固体物质,重复水洗3次去除未固载的硝酸钴,再将其放入120℃烘箱中干燥12 h。随后,将其置于马弗炉中,在空气气氛下以10℃/min的升温速率升至600℃,恒温6 h后得到样品Co-SBA-15N900-1%。采用上述实验方法分别制备Ni-SBA-15N900-1%、Fe-SBA-15N900-1%、Cu-SBA-15N900-1%。

1.3 催化性能评价

丙烷脱氢反应在常压石英管式固定床反应评价装置上进行。石英反应管内径为6 mm、长度为40 cm,催化剂装量为0.3 g。催化剂经压片筛分取粒径为0.425~0.85 mm的颗粒。反应器温度由自动温控仪控制,气体流量由质量流量计控制。

催化剂反应评价过程:取0.3 g催化剂装入石英反应管中,将石英反应管固定在管式炉中,催化剂床层位于管式炉恒温段。在Ar气氛下以10℃/min的升温速率升至反应温度,在反应温度下吹扫0.5 h,同时在进样前将C₃H₈和Ar的混合气在旁路中稳定20 min,然后将混合气切入至反应气路中开始反应。反应温度为550~600℃,反应压力为常压,混合气中丙烷体积分数为5%,用氩气平衡,总流量为20 mL/min。

质谱分析条件:电子源为70 eV,采样宽度为1~100(质荷比, *m/z*)。数据定量分析法采用文献[11-12]报道的方法,即将采集到的质谱信号设为全部组分的叠加信号,根据标定的各组分特征谱图,采用数值拟合算法对质谱信号进行分离以分离出各组分的信号强度,然后利用相对校正因子法计

算得到各组分浓度。

丙烷脱氢转化率($X_{C_3H_8}$,%)和丙烯选择性($S_{C_3H_6}$,%)的计算式如下:

$$X_{C_3H_8} = (F_{C_3H_8, in} - F_{C_3H_8, out}) / F_{C_3H_8, in} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{C_3H_6} = F_{C_3H_6, out} / (F_{C_3H_8, in} - F_{C_3H_8, out}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $F_{C_3H_8, in}$ 代表原料气中丙烷体积分数,%; $F_{C_3H_8, out}$ 代表产品气中丙烷体积分数,%; $F_{C_3H_6, out}$ 代表产品气中丙烯体积分数,%。

2 结果与讨论

2.1 载体SBA-15和SBA-15N900的结构性质

图1为SBA-15和SBA-15N900的小角度XRD谱图。由图1可知,在 $2\theta=1^\circ$ 附近出现1个强主峰,随后在 $2\theta=1.5\sim 2^\circ$ 处出现2个次峰,以上3个峰分别对应于二维六方结构(100)(110)和(200)晶面的特征衍射峰,说明在氮化处理后SBA-15仍保持高度有序的二维六方孔道结构^[13]。

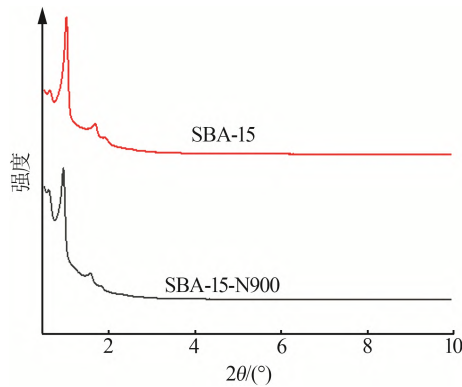


图1 SBA-15和SBA-15N900的小角度XRD谱图

Fig.1 Small angle XRD patterns of SBA-15 and SBA-15N900

图2和表1为SBA-15和SBA-15N900的氮气物

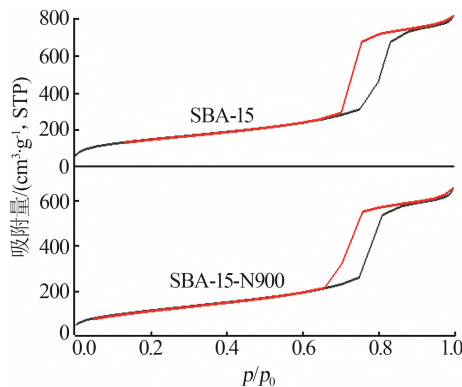


图2 SBA-15和SBA-15N900氮气物理吸附-脱附等温线

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of SBA-15 and SBA-15N900

理吸附-脱附实验结果。由图2可知,2个样品都具有典型的IV型等温线和H2型滞后环,表明样品具有典型的介孔孔道结构^[14]。由表1看出,氮化后样品的比表面积、孔体积和孔径都有所降低,但仍维持较高的比表面积和介孔孔道结构。由XRD谱图和N₂物理吸附-脱附结果可以看出,氮化后SBA-15N900仍保持高度有序的二维六方介孔孔道结构。

表1 SBA-15和SBA-15N900的物理结构参数

Table 1 Physical structure parameters of SBA-15 and SBA-15N900

样品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{BJH}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{BJH}/nm
SBA-15	539	1.20	8.9
SBA-15N900	422	0.95	7.4

注: S_{BET} 为样品比表面积; V_{BJH} 为样品孔容; D_{BJH} 为样品平均孔径。

2.2 采用过量法高分散固载过渡金属

表2为XRF测得的不同金属的负载量。由表2可知,所有金属的负载量均在2%(质量分数)左右,最低的Ni负载量为1.82%(质量分数),而最高的Cu负载量为2.46%(质量分数)。

表2 不同样品的金属最大负载量和氮含量

Table 2 Maximum metal load and nitrogen contents of different samples

样品	$w(\text{金属})/\%$	$w(\text{氮})/\%$
Co-SBA-15N900	2.34	
Ni-SBA-15N900	1.82	3.21
Fe-SBA-15N900	1.85	
Cu-SBA-15N900	2.46	

图3为采用过量法负载金属后样品的广角XRD谱图,从图3可以看出,所有样品在 $2\theta=22^\circ$ 处都有一个宽的包峰,对应于非晶态二氧化硅。样品Cu-SBA-15N900的XRD谱图上出现了CuO的晶体衍射峰,说明生成了CuO颗粒。其他样品没有出现金属氧化物的晶体衍射峰,表明样品上负载的Fe、Co、Ni金属物种分散程度较高,没有聚集成颗粒。

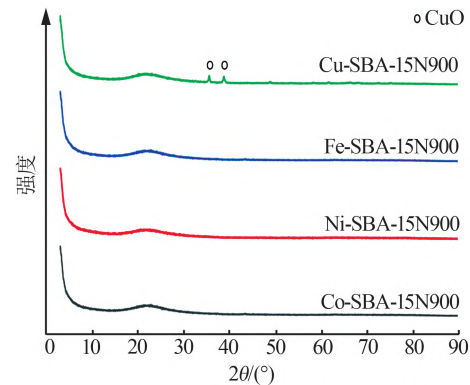


图3 采用过量法负载金属后样品的高角度XRD谱图

Fig.3 High angle XRD patterns of samples after metal overload

图 4 和图 5 分别为采用过量法负载金属后样品的小角度 XRD 谱图和氮气物理吸附-脱附等温线。从图 4 可以看出,在 $2\theta=1^\circ$ 的主峰和 $2\theta=1.5\sim 2^\circ$ 处的 2 个次峰分别对应于二维六方结构(100)(110)和(200)晶面的特征衍射峰,说明在氮化处理负载金属后,SBA-15 仍保持高度有序的二维六方孔道结构^[13]。由图 5 可知,所有样品都具有典型的 IV 型等温线和 H2 型滞后环,表明样品具有典型的介孔孔道结构^[14]。表 3 为氮化负载金属后样品的物理结构参数。由表 3 可知,所有样品的孔径均保持在 7~9 nm,说明样品仍保持原有的介孔结构。上述结果说明采用过量法负载金属后载体有序的二维六方介孔孔道结构保持完好。

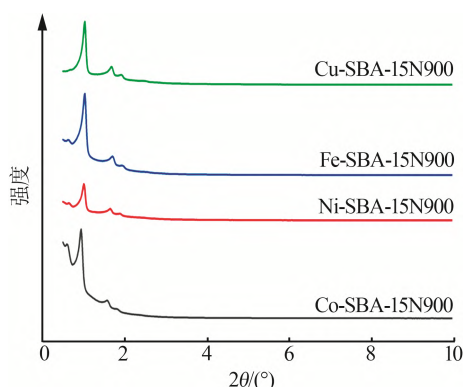


图 4 采用过量法负载金属后样品的小角度 XRD 谱图

Fig.4 Small angle XRD patterns of samples after metal overload

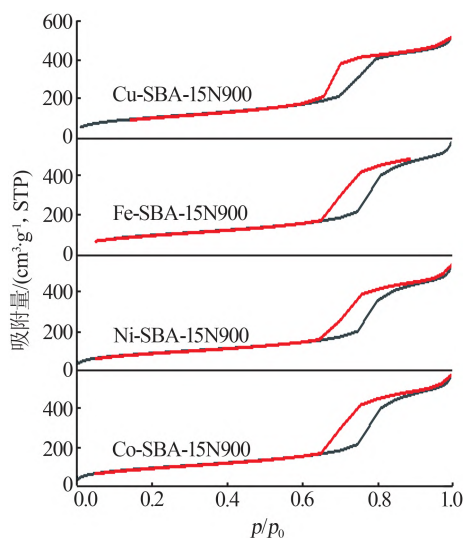


图 5 采用过量法负载金属后样品的氮气物理吸附-脱附等温线

Fig.5 N₂ adsorption-desorption isotherms of samples after metal overload

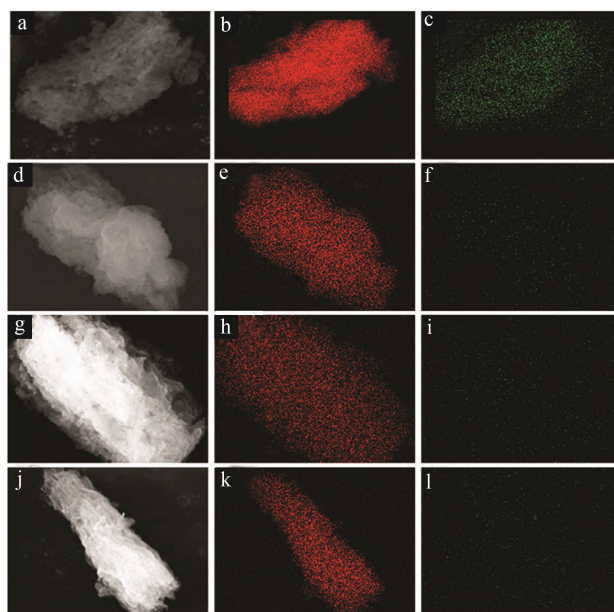
表 3 不同样品的物理结构参数

Table 3 Physical structure parameters of different samples

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{BHH}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{BHH}/nm
Co-SBA-15N900	383	0.73	7.7
Ni-SBA-15N900	355	0.77	8.1
Fe-SBA-15N900	325	0.74	8.2
Cu-SBA-15N900	353	0.79	8.0

注: S_{BET} 为样品比表面积; V_{BHH} 为样品孔容; D_{BHH} 为样品平均孔径。

为了分析金属的分散程度,对样品进行了 SEM-EDS 表征,结果如图 6 所示。图 6a、d、g、j 分别代表浸渍不同金属后样品的 SEM 照片,可以看到经过氮化负载金属后样品仍具有 SBA-15 特有的条状团簇结构。Si 的选区 EDS 能谱扫描结果如图 6b、e、h、k 所示,其组成的形状与相应的 SEM 照片相似,表明 Si 在样品上均匀分布。Co 的选区 EDS 能谱扫描结果如图 6c 所示。从图 6c 可以看出,Co 的 EDS 能谱扫描结果的形状与相应的 Si 谱及 SEM 照片相似,且高度分散在载体中,没有明显的聚集状态的颗粒。Ni、Fe、Cu 的 EDS 能谱结果如图 6f、i、l 所示,与金属 Co 的结果相比,信号强度较弱,也没有在载体中观测到明显的聚集状态的颗粒,说明金属在载体表面呈高度分散的状态。此外,负载 Cu 的样品在高角度 XRD 谱图中存在明显的金属衍射峰,说明有较大颗粒存在,但未在 SEM-EDS 结果中观察到载体上有聚集颗粒,说明所选区域没有大块 CuO 颗粒。



a~c—Co-SBA-15N900;d~f—Ni-SBA-15N900;
g~i—Fe-SBA-15N900;j~l—Cu-SBA-15N900

图 6 采用过量法负载金属后样品的 SEM 照片及元素分布图

Fig.6 SEM images and EDS of samples after metal overload

通过氢气程序升温还原法(H_2 -TPR)表征了负载金属后样品的还原性能,如图7所示。由图7可知,在Co-SBA-15N900的TPR曲线中,650 °C以上的高温峰归属为 $Co^{2+} \rightarrow Co^0$ 的还原^[15],而蔺丹丹^[16]制备的Co/SBA-15催化剂中 $Co^{2+} \rightarrow Co^0$ 的还原峰在535 °C左右,说明经过氮化处理金属与载体间的相互作用增强。在Ni-SBA-15N900的 H_2 -TPR曲线中出现了2个还原峰,其中低温(约370 °C)还原峰归属为体相NiO的还原,580 °C的还原峰归属为与氮化后SBA-15有较强相互作用的NiO物种的还原^[17-18]。Fe-SBA-15N900的 H_2 -TPR曲线出现2个信号峰,在200 °C左右出现的还原峰归属为 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 的特征峰,350 °C以上的还原峰归属为 Fe_3O_4 还原为Fe的特征峰。图中Fe-SBA-15N900微弱的还原峰也说明氮化处理改变了Fe的电子结构,需要更高的还原温度来还原。Cu-SBA-15N900的 H_2 -TPR曲线中,220 °C左右的低温峰主要是载体上高度分散的氧化铜的还原,380~550 °C的还原峰为聚集大颗粒氧化铜的还原^[19-20]。从两个还原峰的面积可以看出,样品中的氧化铜更多以高度分散的粒子形式存在。从上述结果可以看出,氮化后的SBA-15不仅提高了金属物种的分散度,还提高了金属物种的还原温度,这进一步说明载体与金属之间的相互作用增强,使得金属仍能够在更高温度下以离子的形态保持稳定。

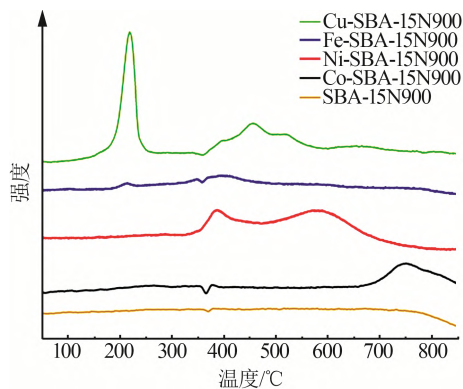


图7 采用过量法负载金属后样品的 H_2 -TPR曲线
Fig.7 H_2 -TPR curves of samples after metal overload

表4为不同金属对应的标准结合能。图8为不同金属样品的XPS图。从图8a中可以看出,样品中Co大多以 Co^{2+} 存在,只有微量的 Co^{3+} 。图8b中未检测到 Ni^0 ,说明样品中Ni更多以 Ni^{2+} 形式存在。图8c中显示Fe主要以 Fe^{3+} 形式存在。由于 Cu^{2+} 与 Cu^0 结合能相近,拟合数据无法精确区分,通过与其标准谱

表4 不同金属的标准结合能

Table 4 Standard binding energy of different metals

价态	$2p_{1/2}/eV$	$2p_{3/2}/eV$	卫星峰/eV
Co^{3+}	796.4	780.6	784.6
Co^{2+}	797.6	782.1	803.2
Ni^0	870.1	855.3	874.9
Ni^{2+}	871.9	856.5	879.1、861.5
Fe^{3+}	724.4	711.0	718.8
Fe^{2+}	722.6	709.0	714.7
Cu^{2+}	953.7	933.5	941.9、943.0
Cu^0	952.5	933.0	

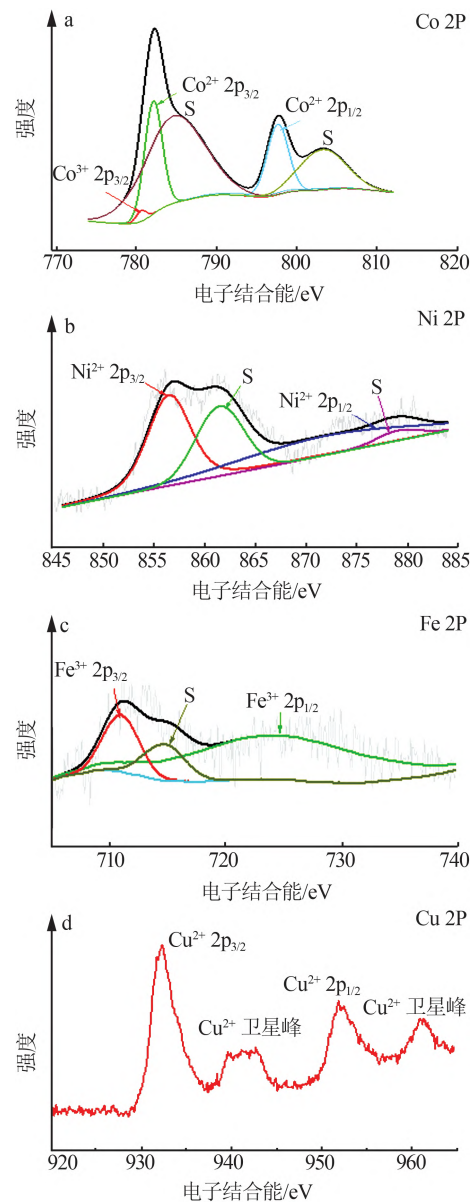


图8 不同金属样品的XPS图

Fig.8 XPS spectra of different metal samples

图对比得出,样品中Cu更多以 Cu^{2+} 形式存在(图8d),这与其 H_2 -TPR结果相对应。以上结果说明,过渡金属主要以离子的形态存在于载体表面。另

外,冉瑶等^[21]通过研究不同分散度的 Co/Al₂O₃ 催化剂发现,当 Co 结合能向高结合能方向偏移时,Co 金属与 Al₂O₃ 载体的相互作用增强。Co²⁺ 的 2p_{3/2} 标准拟合峰为 782.1 eV,图 8a 中 Co²⁺ 的 2p_{3/2} 位于 782.2 eV; Ni²⁺ 的 2p_{3/2} 标准拟合峰为 856.5 eV,而图 8b 中 Ni²⁺ 的 2p_{3/2} 位于 857.1 eV; Fe³⁺ 的 2p_{3/2} 标准拟合峰为 711.0 eV,而图 8c 中 Fe³⁺ 的 2p_{3/2} 位于 711.4 eV。3 种金属的结合能在一定程度上均向高结合能偏移,说明氮化处理能够增强金属离子与载体之间的相互作用,提高金属离子的热稳定性。该结果也与 H₂-TPR 结果一致。Cu²⁺ 的 2p_{3/2} 标准拟合峰为 933.5 eV,而图 8d 中 Cu²⁺ 的 2p_{3/2} 位于 932.3 eV,结合能向低结合能偏移,这可能是由于大的 CuO 颗粒影响所致。

2.3 采用定量法高分散固载过渡金属

通过调节盐溶液浓度进行了定量负载金属的研究,将金属负载量设定为 1%(质量分数)。表 5 给出了采用定量法负载金属后样品的金属负载量,从表 5 中可以看出样品中实测金属含量为 0.90%~0.95%(质量分数),接近实验设定值,说明溶液中金属基本负载到载体表面,因此采用定量法能够定量负载金属物种。

表 5 采用定量法固载过渡金属后样品的金属含量
Table 5 Metal contents of transition metal samples prepared by quantitative method

样品	w (金属)/%	样品	w (金属)/%
Co-SBA-15N900-1%	0.95	Fe-SBA-15N900-1%	0.90
Ni-SBA-15N900-1%	0.93	Cu-SBA-15N900-1%	0.92

图 9 为采用定量法负载金属后所有样品的 XRD 谱图。由图 9a 可以看出,所有样品均在 $2\theta=1、1.5、2^\circ$ 处出现了明显的衍射峰,分别归属为二维六方结构的(100)(110)和(200)晶面。由图 9b 可以看出,所有样品均只在 $2\theta=22^\circ$ 处有一个较宽的峰,归属为非晶态二氧化硅,表明样品中金属可能处于良好的高分散状态。此外,金属的低含量也是没有出现衍射峰的主要原因。

对氮化 SBA-15 负载 1%(质量分数)金属的样品进行了丙烷脱氢催化活性评价,如图 10 所示。从图 10 中可以看出:Co-SBA-15N900-1% 样品催化活性最好,丙烷转化率达 33%,丙烯选择性达 88%;Ni-SBA-15N900-1% 样品的丙烷转化率接近 100%,但是丙烯选择性仅为 20%;Fe-SBA-15N900-1% 样品丙烷转化率略高于 20%,丙烯选择性为 80%;Cu-SBA-15N900-1% 样品丙烷转化率不到 20%,丙烯选

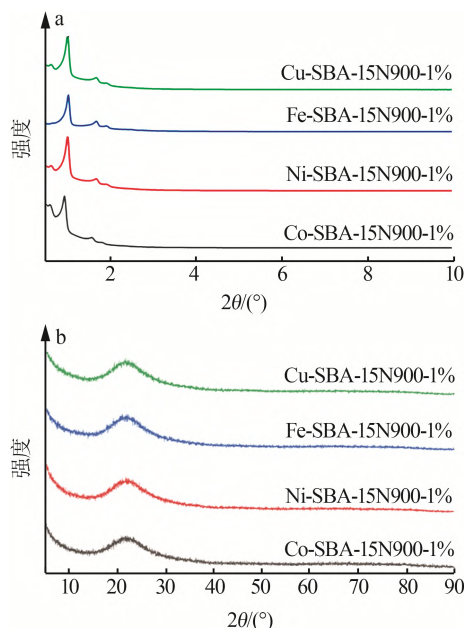


图 9 采用定量法负载金属样品的小角度 XRD(a) 和高角度 XRD(b) 谱图

Fig.9 Small angle XRD(a) and high angle XRD(b) patterns of metal samples prepared by quantitative method

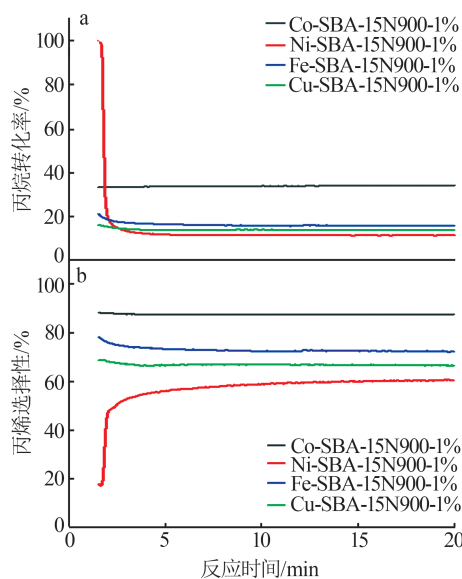


图 10 采用定量法负载金属后样品的反应转化率(a)和选择性(b)

Fig.10 Reaction conversion(a) and selectivity(b) of metal samples prepared by quantitative method

择性不到 70%。图 11 为丙烷脱氢反应在初始阶段的产物分布。从图 11 可以看出,在初始阶段 Co-SBA-15N900-1%、Fe-SBA-15N900-1%、Cu-SBA-15N900-1% 脱氢产物主要为丙烯,而 Ni-SBA-15N900-1% 样品脱氢产物主要为甲烷。图 12 为丙烷脱氢反应在稳定阶段的产物分布。从图 12 可以看出,在稳定阶段所有样品的反应产物主要为丙

烯。由上述结果可见, 氮化SBA-15负载不同金属后, 对丙烷脱氢的催化性能由大到小的顺序依次为Co-SBA-15N900-1%、Fe-SBA-15N900-1%、Cu-SBA-15N900-1%、Ni-SBA-15N900-1%。

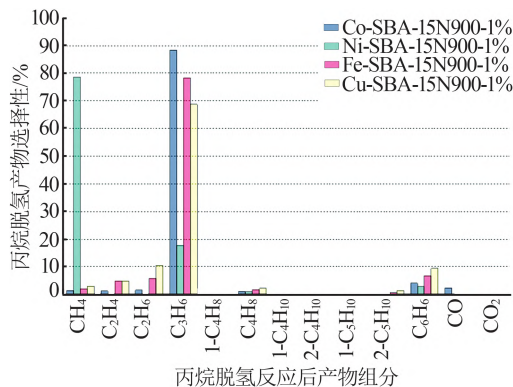


图11 初始阶段产物分布

Fig.11 Product distribution at initial stage

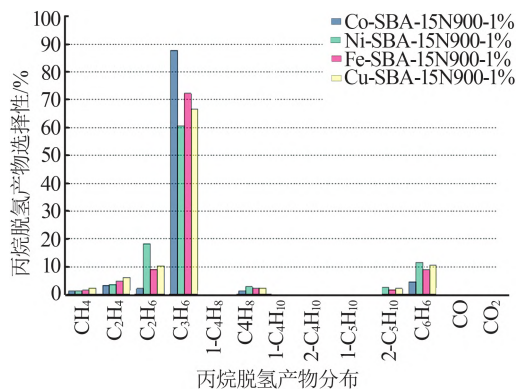


图12 稳定阶段产物分布

Fig.12 Product distribution at stable stage

3 结论

利用过量浸渍法高分散固载过渡金属Co、Ni、Fe、Cu能够得到最大的金属负载量, 其中Co金属的负载量能达到2.34%(质量分数)。同时Fe、Co、Ni金属具有较高的分散度, 没有大颗粒形成; 而负载Cu的样品中存在CuO颗粒, 金属Cu主要以氧化物形式存在。利用定量浸渍法能够有效控制金属的负载量, 并且溶液中金属几乎全部负载在载体表面。金属以离子形态存在于载体表面, 经过氮化处理的载体不仅提高了金属离子的分散性, 还能提高载体与金属离子的相互作用, 提高金属离子的热稳定性。丙烷脱氢反应结果显示, 氮化SBA-15负载不同金属后, 对丙烷脱氢的催化性能由大到小的顺序依次为Co-SBA-15N900-1%、Fe-SBA-15N900-1%、Cu-SBA-15N900-1%、Ni-SBA-15N900-1%, 其中Co-

SBA-15N900-1%样品的催化活性较好, 丙烷转化率为33%, 丙烯选择性为88%。

参考文献:

- [1] 杜凯敏, 范杰. 丙烷氧化脱氢制丙烯研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2697-2706.
DU Kaimin, FAN Jie. Research progress on oxidative dehydrogenation of propane to propene[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(6): 2697-2706.
- [2] 杨文建, 孟广莹, 李晓云, 等. 球形氧化铝的制备及其在丙烷脱氢催化剂中的应用[J]. 无机盐工业, 2020, 52(6): 87-91.
YANG Wenjian, MENG Guangying, LI Xiaoyun, et al. Preparation of spherical alumina and its application in PDH [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(6): 87-91.
- [3] SHI Lei, DENG Gaoming, LI Wencui, et al. Al_2O_3 nanosheets rich in pentacoordinate Al^{3+} ions stabilize Pt-Sn clusters for propane dehydrogenation [J]. Angewandte Chemie, 2015, 54(47): 13994-13998.
- [4] 李超, 王红秋. 美国页岩气开发对化工市场的影响[J]. 中外能源, 2015, 20(2): 18-22.
LI Chao, WANG Hongqiu. The influence of US shale gas development on the chemical market [J]. Sino - Global Energy, 2015, 20(2): 18-22.
- [5] 江丽, 刘春艳, 王红娟, 等. 国内外页岩气开发环境管理现状及对比[J]. 天然气工业, 2021, 41(12): 146-155.
JIANG Li, LIU Chunyan, WANG Hongjuan, et al. Domestic and foreign environmental management of shale gas development: Status and comparison [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(12): 146-155.
- [6] SOEDER D J. The successful development of gas and oil resources from shales in North America [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 163: 399-420.
- [7] LIAN Zan, SI Chaowei, JAN F, et al. Coke deposition on Pt-based catalysts in propane direct dehydrogenation: Kinetics, suppression, and elimination [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(15): 9279-9292.
- [8] 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.
- [9] SHAO Huaiqi, HE Qihui, WANG Delong, et al. The active sites and catalytic properties of $CrO_2/Zn-Al_2O_3$ catalysts for propane dehydrogenation [J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 637. Doi: 10.1016/j.apcata.2022.118610.
- [10] BENÍTEZ J J, DIAZ A, LAURENT Y, et al. Characterisation, surface hydrolysis and nitrogen stability in aluminophosphate oxynitride (AlPON) catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 176(2): 177-187.
- [11] XIA Hongde, WEI Kai. Equivalent characteristic spectrum analysis in TG-MS system [J]. Thermochimica Acta, 2015, 602: 15-21.

- [12] 赵银峰,刘中民,于政锡,等.一种质谱定量在线分析气态物质的方法[P].中国,114624314A,2020-12-15.
- [13] 王硕,白丽明.钇沉积的二氧化钛-SBA-15 纳米催化剂制备及其应用[J].无机盐工业,2019,51(3):77-81.
WANG Shuo, BAI Liming. Preparation and application of yttrium-deposited TiO₂-SBA-15 nano-catalyst [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(3): 77-81.
- [14] 邵艳秋,张宇婷,姜振双,等.水解剂氟化铵对 Fe-SBA-15 结构及催化性能的影响[J].无机盐工业,2019,51(9):97-101.
SHAO Yanqiu, ZHANG Yuting, JIANG Zhenshuang, et al. Effects of hydrolysate NH₄F on structure and catalytic properties of Fe-SBA-15 [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(9): 97-101.
- [15] BIAN Zhoufeng, DEWANGAN N, WANG Zhigang, et al. Mesoporous-silica-stabilized cobalt (II) oxide nanoclusters for propane dehydrogenation [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(2): 1112-1125.
- [16] 蔺丹丹. SBA-15 分子筛负载钴催化剂催化乙醇水蒸气重整反应性能的研究[D].太原:太原理工大学,2016.
LIN Dandan. The study on ethanol steam reforming over molecular sieve SBA-15 supported cobalt catalyst [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [17] HE Sufang, ZHANG Lei, HE Suyun, et al. Ni/SiO₂ catalyst prepared with nickel nitrate precursor for combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane: Characterization and deactivation mechanism investigation [J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015. Doi: 10.1155/2015/659402.
- [18] MILE B, STIRLING D, ZAMMITT M A, et al. TPR studies of the effects of preparation conditions on supported nickel catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1990, 62(2): 179-198.
- [19] ZHANG Shoumin, HUANG Weiping, QIU Xiaohang, et al. Comparative study on catalytic properties for low-temperature CO oxidation of Cu/CeO₂ and CuO/CeO₂ prepared via solvated metal atom impregnation and conventional impregnation [J]. Catalysis Letters, 2002, 80(1/2): 41-46.
- [20] LUO Mengfei. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 162(1/2): 121-131.
- [21] 冉瑶,许彪,丁森,等.不同分散度 Co/Al₂O₃ 催化丙烷脱氢反应性能[J].天然气化工—C1 化学与化工,2021,46(6):33-39.
RAN Yao, XU Biao, DING Sen, et al. Catalytic performance of Co/Al₂O₃ with different dispersion for propane dehydrogenation [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2021, 46(6): 33-39.

(上接第 118 页)

- WANG Aili, WANG Xiao. Present production status and development prospect of magnesium sulfate in China [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(9): 8-10.
- [13] DU Huihui, LI Jiajie, NI Wen, et al. The hydration mechanism of magnesium oxysulfate cement prepared by magnesium desulfurization byproducts [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 1211-1220.
- [14] GU Kang, CHEN Bing, YU Hongfa, et al. Characterization of magnesium-calcium oxysulfate cement prepared by replacing MgSO₄ in magnesium oxysulfate cement with untreated desulfurization gypsum [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 121. Doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104091.
- [15] GU Kang, CHEN Bing. Research on the incorporation of untreated flue gas desulfurization gypsum into magnesium oxysulfate cement [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 271. Doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122497.
- [16] 蒋昊,罗汇丰,谢佳辉,等.十二胺对气泡与疏水性滑石表面三相接触线形成的影响[J].中国有色金属学报,2022,32(2):545-554.
JIANG Hao, LUO Huifeng, XIE Jiahui, et al. Effect of dodecylamine on formation of three-phase contact line between bubbles and hydrophobic talc surface [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(2): 545-554.