高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

Pt*x*Zn/MSN催化剂的合成及催化丙烷脱氢性能

王文欣[1#]，单译欧[1#]，宋佳欣[1]，范晓强[1]，于学华[1]，
孔　莲[1]，肖　霞[1]，解则安[1]，赵　震[1,2]
（1. 沈阳师范大学能源与环境催化研究所，化学化工学院，沈阳 110034；
2. 中国石油大学(北京)重油加工国家重点实验室，北京 102249）

摘要　随着社会对丙烯需求的增长，发展高效丙烯生产技术无论对于科学研究和经济发展都至关重要. 铂基催化剂由于具有较高的丙烷C—H键活化能力和丙烯选择性，在丙烷脱氢(PDH)反应中得到了广泛的研究. 然而在丙烷脱氢反应过程中，由于Pt的烧结及积碳导致催化剂快速失活. 高稳定性小尺寸Pt基催化剂的开发至关重要. 本文以具有限域作用的介孔二氧化硅纳米粒子(MSN)为载体，利用过渡金属锌为助剂调控活性组分Pt的电子性质及几何结构，制备了一系列不同锌含量的Pt*x*Zn/MSN催化剂. 通过X射线衍射(XRD)、N_2气吸附-脱附实验、拉曼光谱、CO漫反射红外傅里叶变换光谱、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和X射线光电子能谱(XPS)对产物进行了表征，并测试了其PDH性能. 结果表明，锌的加入使Pt颗粒分割为更小的Pt物种，提高了Pt的分散度，从而减少了副反应的发生，提高了催化剂的稳定性. 当锌负载量为0.5%(质量分数)时，Pt0.5Zn/MSN催化剂展示了最高的PDH性能，其中，丙烷初始转化率为47.9%，丙烯选择性为97.0%，反应6 h后，丙烷转化率仍保持在45.8%，选择性在97.0%，丙烯生成速率为0.82 mmol/min·g_{cat}.

关键词　铂基催化剂；过渡金属锌助剂；介孔二氧化硅纳米粒子；丙烷脱氢；丙烯
中图分类号　O643.3　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250011

Synthesis of the Pt*x*Zn/MSN Catalysts and Their Propane Dehydrogenation Properties

WANG Wenxin[1#], SHAN Yiou[1#], SONG Jiaxin[1], FAN Xiaoqiang[1*], YU Xuehua[1],
KONG Lian[1], XIAO Xia[1], XIE Zean[1], ZHAO Zhen[1,2*]
(*1. Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang* 110034, China;
2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract　With the increasing demand of propylene in society, the development of efficient propylene production technology is

收稿日期：2025-01-10. 网络首发日期：2025-03-05.
联系人简介：范晓强，女，博士，教授，主要从事低碳烷烃催化转化催化剂的制备及性能方面的研究.
E-mail：fanxiaoqiang1986@126.com
赵　震，男，博士，教授，主要从事环境催化、稀土催化、石油炼制与化工催化及催化新材料等方面的研究.
E-mail：zhenzhao@cup.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22172101)、辽宁省应用基础研究计划项目(批准号：2023JH2/101600059)、辽宁省“兴辽英才”青年拔尖人才计划项目(批准号：XLYC2203138)、辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金(批准号：LJ212410166046)和沈阳师范大学重大项目孵化工程项目资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22172101), the Applied Basic Research Program of Liaoning Province, China (No. 2023JH2/101600059), the Liaoning Xingliao Talented Youth Top Talent Program, China(No. XLYC2203138), the Fundamental Research Funds for Liaoning Universities, China(No.LJ212410166046) and the Major Incubation Program of Shenyang Normal University, China.
共同第一作者.

crucial for both science and the economy. Platinum-based catalysts have been widely studied in propane dehydrogenation (PDH) reactions due to their high ability to activate propane C—H bonds and selectivity towards propylene. In this work, mesoporous silica nanoparticles (MSN) with confinement effect were used as the support, and transition metal zinc was selected as a promoter to control the electronic properties and geometric structure of platinum. Pt*x*Zn/MSN catalysts with different zinc loadings were prepared by the impregnation method and the products were characterized by X-Ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption, Raman spectra, CO diffuse reflective infrared Fourier transform spectroscopy (CO-DRIFT), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron specroscopy (XPS). the PDH performance of Pt*x*Zn/MSN was tested. When the zinc loading was 0.5% (mass fraction), Pt*x*Zn/MSN catalyst showed the highest PDH activity with the initial propane conversion and propylene selectivity of 47.9% and 97.0%, respectively. After 6 h reaction, the propane conversion and propylene selectivity were 45.8% and 97.0%, with the propylene production rate of 0.82 mmol/min·g_{cat}. The characterization results demonstrated that the addition of Zn divided Pt particles into smaller Pt species, which can improve the dispersion of Pt, reduce the occurrence of side reactions, and enhance the stability of the catalyst.

Keywords Pt-based catalyst; Transition metal Zn promoter; Mesoporous silica nanoparticles; Propane dehydrogenation; Propylene

丙烯是一种重要的化工原料，在国民经济发展中起着重要作用[1~3]. 随着社会经济的发展，全球对丙烯的需求也在增长. 制备丙烯的传统方法包括蒸汽裂解和催化裂化，其中丙烯的生产受到限制，已无法满足当前的需求[4,5]. 丙烷脱氢（PDH）制丙烯作为一种专门生产丙烯的途径，已成为合成丙烯的重要替代工艺[6,7].

铂基催化剂由于其较强的丙烷C—H键活化能力和丙烯选择性，在丙烷脱氢反应中得到了广泛的研究. 在铂基催化剂上，丙烷脱氢反应是结构不敏感反应，而裂解、氢解、异构化和碳沉积等副反应则是结构敏感反应[8]. 含有较小Pt颗粒的催化剂可以减少副反应的发生[9]. 因此，开发高稳定性、小尺寸和低Pt含量的催化剂至关重要[10~13]. 基于此，研究人员使用助剂或载体限域来分散和锚定Pt. 在Pt基催化剂中，Sn是研究最广泛的金属助剂，可用于对活性组分和载体的改性，以提高催化剂的性能[14,15]. Motagamwala等[16]报道了负载在二氧化硅上的Pt-Sn（Pt_1Sn_1）纳米粒子，其表现出优异的丙烷脱氢活性及稳定性. 当Ga作为助剂使用时，通常以PtGa合金的形式存在. Searles等[17]采用表面有机金属化学法，在二氧化硅上嫁接单Ga位点来制备纳米Ga-Pt催化剂，形成的Ga*x*Pt（$0.5<x<0.9$）合金在丙烷脱氢反应中表现出高活性、选择性和稳定性. Qian等[18]采用浸渍法制备纳米碳载体负载PtIn催化剂. PtIn合金的形成改变了Pt的电子结构和几何结构，从而提高了PDH反应的丙烯选择性. Zn的引入同样可以与Pt相互作用形成双金属合金，影响Pt催化剂的表面结构、几何结构和电子性能，从而导致其不同的催化性能. Chen等[19]报道了一种单位点[$PtZn_4$]催化剂，该催化剂在520 ℃的宽温度范围内使丙烯的选择性超过95%. Han等[20]以$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$和$Zn(NO_3)_2$为前驱体，制备了PtZn合金纳米粒子催化剂. 通过表征发现，活性组分以Pt_1Zn_1金属间合金形式存在，在丙烷脱氢反应中具有较高的活性. Zhang等[21]报道了一种在Beta沸石上负载PtZn双金属合金纳米粒子的简便方法，在该催化剂中活性组分以高度分散的Pt_1Zn_1合金存在，当反应温度为550 ℃时，丙烷初始转化率为36.8%，丙烯选择性为99.3%，且失活率较低（0.004 h^{-1}）. Wang等[22]通过简便的原位合成策略制备了包裹在Silicalite-1（S-1）沸石（命名为PtZn@S-1）中的分散良好的超小PtZn双金属纳米簇，其丙烷转化率为45.3%，并且在550 ℃条件下的长期PDH反应中未观察到PtZn双金属纳米团簇的烧结. 此外，载体是活性组分有效催化PDH反应的先决条件. 一个优秀的载体可以稳定活性组分，改善其分散性，调节催化剂的酸碱度，从而影响PDH的活性. 二氧化硅因为形貌易于调控、比表面积高、表面酸度低等优异特点，能够有效抑制催化剂因积碳沉积导致的失活. 因此，常被研究者们选择作为PDH反应的载体[23]. Copéret等[24]以SiO_2为载体，采用表面有机金属化学法制备了$GaPt/SiO_2$和$PtZn/SiO_2$催化剂，其中小的合金纳米颗粒具有良好的PDH活性. Fan等[25]采用原位水热法制备了Mn-SBA-15载体. SBA-15载体中Mn的加入增强了金属Pt与载体的相互作用，导致Pt在Pt/Mn-SBA-15催化剂上的高分散性. 与SBA-15相比，介孔二氧化硅纳米颗粒（MSN）具有独特的特性，是一种很有吸引力的载体材料[26]. 它们具有较高的比表面积. 此外，以

扩散长度较短的单分散纳米颗粒作为载体，可能会促进反应物分子和产物分子的扩散，并影响其催化行为．本文以MSN为载体，Zn为助剂，通过引入Zn助剂调控Pt活性位的电子和几何性质，研究了Zn前驱体的负载量对Pt*x*Zn/MSN载体结构及丙烷脱氢性能的影响，为研发高效丙烷脱氢催化剂提供了参考．

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸氢铵(NH_4HCO_3)、环己烷(C_6H_{12})、异丙醇(C_3H_8O)、十六烷基三甲基溴化铵($C_{19}H_{42}BrN$)、醋酸锌[$(CH_3COO)_2Zn$]、正硅酸四乙酯($C_8H_{20}O_4Si$)和四氨合硝酸铂($H_{12}N_6O_6Pt$)，以上试剂均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司；去离子水(H_2O，电阻率18.2 MΩ·cm)．

UItima IV型X射线衍射仪(XRD)，日本Rigaku公司；7900型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)，美国Agilent公司；LabRAM HR Evolution型拉曼光谱仪(Raman)，日本Horiba公司；TriStarII 3020型物理吸附仪(N_2 adsorption-desorption)，美国Micromeritics公司；SU8010型扫描电子显微镜(SEM)，日本Hitachi公司；Thermo Talos FEI F200X型场发射透射电子显微镜(TEM)，美国FEI公司；Vertex 80v真空型傅里叶变换光谱仪(CO-DRIFT)，德国Bruker公司；STA449F5型热重分析仪(TG)，德国Netzsch公司．安捷伦7890B型气相色谱仪，美国Agilent公司；Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪，美国Thermo Fisher公司．

1.2 催化剂的制备

1.2.1 MSN载体的制备 将1 g CTAB和0.54 g NH_4HCO_3分别溶于水后，混合搅拌5 min，再加入16 mL环己烷和2 mL异丙醇，继续搅拌15 min，随后将TEOS快速加入混合溶液中，并在70 ℃下水浴反应6 h．反应结束后对其抽滤洗涤，并在80 ℃下干燥．最后将样品在550 ℃下焙烧6 h，即得到MSN载体．

1.2.2 Pt*x*Zn/MSN催化剂的制备 该催化剂通过等体积浸渍法进行制备，在研磨粉碎的MSN载体中，滴加适量的$Zn(CH_3COO)_2$和$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$混合溶液(Pt载量为0.5%，质量分数)，所得样品超声振荡30 min，使混合溶液更均匀地分散在MSN载体上．然后在80 ℃下烘干样品．Zn的理论负载量为0.1%，0.5%，1.0%和1.5%(质量分数)，记为Pt*x*Zn/MSN(*x*为Zn的理论质量分数)．取适量$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$溶液加入研磨粉碎的MSN载体中(载量为0.5%，质量分数)，制备方法同PtxZn/MSN催化剂，制备出Pt/MSN催化剂．

1.3 催化性能测试

在微型催化反应装置上进行催化剂的丙烷催化脱氢性能评价，催化剂装填量为0.1 g，在10%(体积分数)H_2/Ar混合气中于600 ℃下进行4 h还原处理，反应气丙烷和氮气的混合气进入反应器催化剂床层，丙烷与氮气体积比为1∶2，总流量为12 mL/min，反应温度为590 ℃．利用气相色谱仪对反应后的产物进行在线分析．

2 结果与讨论

2.1 Pt*x*Zn/MSN催化剂的表征

表1为Pt*x*Zn/MSN催化剂的ICP表征结果，表中列出了所制备催化剂中Pt和Zn的实际负载量．由表中数据可以看出，Pt*x*Zn/MSN系列催化剂中Pt元素的质量分数维持在0.5%左右，这与Pt的理论负载量相符，当Zn的理论负载量从0.1%增至1.0%时，随着理论负载量的增加，得到催化剂中实际Zn的负载量也随之增加．说明通过浸渍法可以有效地将活性组分负载到载体上．

Table 1 Content of Zn species in Pt*x*Zn/MSN analyzed by ICP

Sample	Pt content(%)	Zn content (%)
Pt0.1Zn/MSN	0.47	0.26
Pt0.5Zn/MSN	0.49	0.45
Pt1.0Zn/MSN	0.51	0.96

图1为Pt*x*Zn/MSN催化剂的XRD谱图．可见，该系列催化剂均在2θ=22.5°处出现一个宽峰，为无

定形二氧化硅的衍射峰. 随着Zn负载量的增多, 未发现归属于Pt, Zn物种的特征峰, 表明Pt及Zn物种高度分散于MSN载体上.

图2(A)和(B)分别为Pt*x*Zn/MSN催化剂的N_2气吸附-脱附等温线及孔径分布图. 可见, 所有Pt*x*Zn/MSN催化剂均为IV型等温线, 在p/p_0为0.6~1.0范围内出现H4型回滞环, 说明存在介孔结构. 从孔径分布图中可以看出, 催化剂的孔径分布比较均匀, 主要集中2~4 nm之间. 且随着Zn负载量的增加, 孔径分布逐渐向低尺寸的孔径偏移, 说明活性组分进入介孔内部, 导致孔径(d_{BTH})变小.

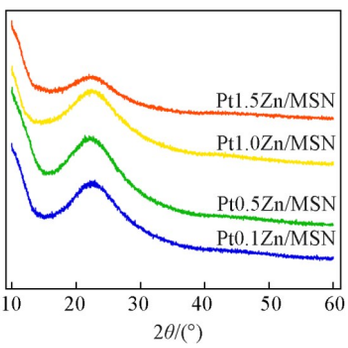


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Pt*x*Zn/MSN catalysts

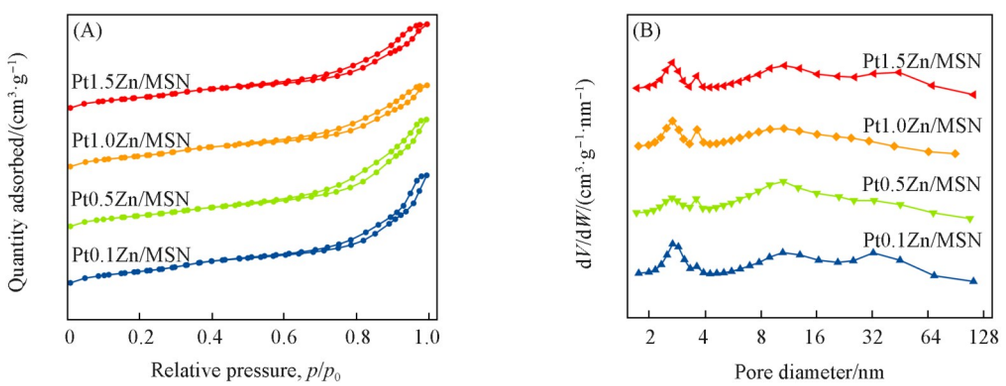


Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distributions(B) of Pt*x*Zn/MSN catalysts

表2列出了Pt*x*Zn/MSN催化剂的比表面积、孔径和孔容. 可知, 随着锌的负载量增加, 催化剂的比表面积(S_{BET})逐渐减小至749 m^2/g, 同时催化剂的孔容(V_{mes})孔径也相对减小, 说明负载的金属进入载体的孔内, 导致催化剂的比表面积减小.

Table 2 Textural properties of Pt*x*Zn/MSN catalysts

Sample	$S^a_{BET}/(m^2\cdot g^{-1})$	$d^b_{BJH}/(nm)$	$V^c_{mes}/(cm^3\cdot g^{-1})$
Pt0.1Zn/MSN	824	7.39	1.75
Pt0.5Zn/MSN	766	7.73	1.72
Pt1.0Zn/MSN	761	6.18	1.36
Pt1.5Zn/MSN	749	6.49	1.39

a. Calculated by the BET method; *b*. BJH desorption average pore diameter; *c*. BJH desorption cumulative volume of pores between 1.7 nm and 300 nm diameter.

图3为Pt*x*Zn/MSN催化剂的Raman谱图. 可见, 所制备的Pt*x*Zn/MSN催化剂在490, 604, 803, 980 cm^{-1}处均出现了拉曼特征峰. 其中, 位于490 cm^{-1}处的峰对应于O—Si—O四元环的典型拉伸振动, 位于604 cm^{-1}处的拉曼峰归属于O—Si—O三元环的振动[27], 而位于803和980 cm^{-1}处的拉曼峰则分别属于Si—O—Si的对称拉伸和表面Si—OH的拉伸振动, 这些峰均为无定型二氧化硅的拉曼特征峰[28,29]. 对于Zn负载量为0.1%, 0.5%, 1.0%和1.5%时, 其拉曼谱图并无显著差别, 这说明上述催化剂Zn的负载量对Pt*x*Zn/MSN催化剂结构明显影响, 载体表面的Zn元素可能呈高度分散的状态, 这与XRD表征结果相一致.

图4为Pt*x*Zn/MSN催化剂的CO-DRIFT谱图. 如图所示, 催化剂的吸附峰可分解为两个, 当Zn的负载量为0.1%时, 催化剂表面的吸附峰分别位于2056和2076 cm^{-1}处, 对应于Pt表面不饱和配位与饱和配位的线性吸附峰[30,31]. 随着Zn负载量增加至1.5%, 所制备催化剂的吸附峰红移至2033和2066 cm^{-1}处, 其归属于CO在Pt台阶或拐点处的线性吸附(Ptstep/corner-CO)[32]. 这可能是Pt与Zn之间产生的相

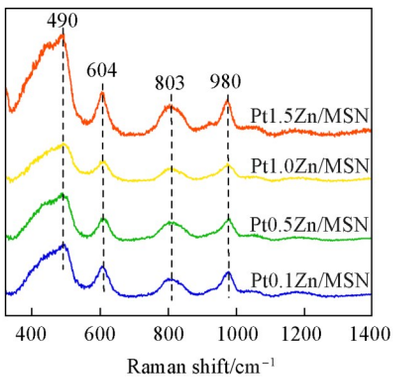


Fig. 3 Raman spectra of the reduced Pt*x*Zn/MSN catalysts

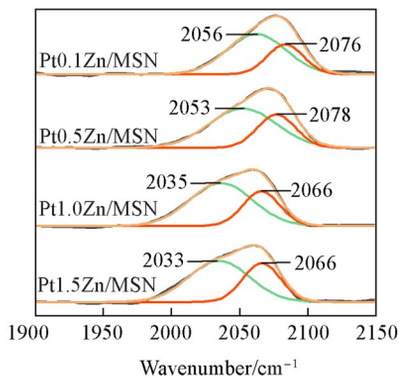


Fig. 4 CO-DRIFT spectra of Pt*x*Zn/MSN catalysts

互作用所导致的. 研究表明, Zn 的负载量是调控 Pt 物种吸附位点的主要影响因素之一. 通过 CO-DRIFT 表征结果可知, 适量 Zn 的加入将 Pt 颗粒分割为更小尺寸的 Pt 物种, 使 Pt 分散度提高.

图 5(A_1)~(D_1)和(A_2)~(D_2)分别为 Pt*x*Zn/MSN 催化剂的 SEM 照片和粒径分布图. 由图 5 可见, Pt*x*Zn/MSN 催化剂的形貌主要呈形状及尺寸均匀的球形结构. 由 SEM 及粒径分布表征结果可以看出, Zn 的引入及其负载量的改变对催化剂的粒径没有显著的影响. 并且其粒径均为 90 nm.

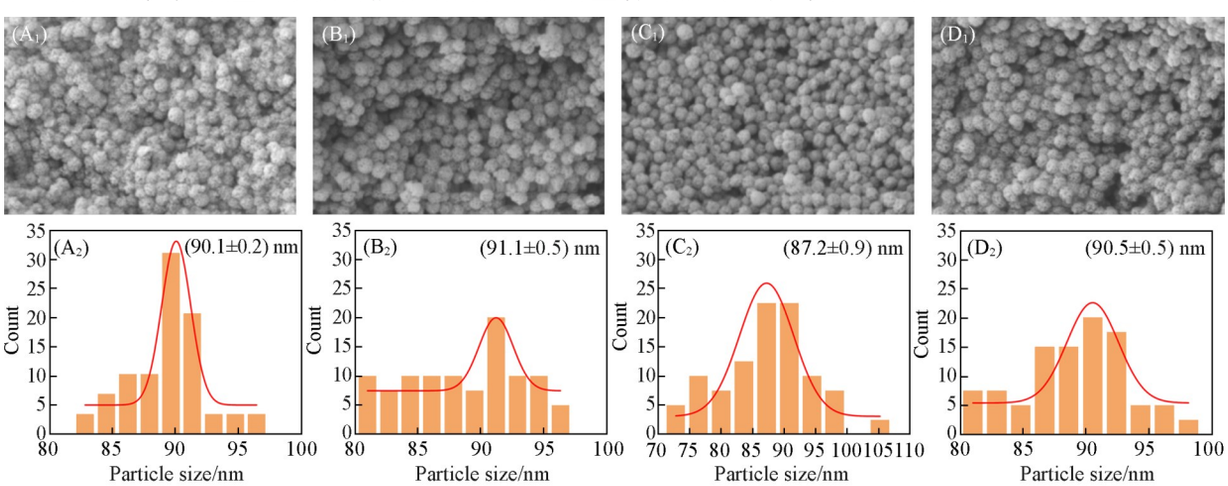


Fig. 5 SEM images(A_1—D_1) and particle size profile(A_2—D_2) of Pt*x*Zn/MSN catalysts

图 6 为 Pt0. 1Zn/MSN, Pt0. 5Zn/MSN 和 Pt1. 5Zn/MSN 催化剂的 TEM 照片. 如图所示, 该系列催化剂载体呈树枝状纳米颗粒形貌. 由图 6(A), (D)和(G)可以观察到, Pt0. 1Zn/MSN, Pt0. 5Zn/MSN 和 Pt1. 5Zn/MSN 催化剂的二氧化硅球粒径分别为 85. 1, 86. 1 和 80. 1 nm, 表明随着 Zn 负载量的增加, 树突状二氧化硅球的粒径无明显变化. 图 6(B), (E)和(H)分别为 Pt0. 1Zn/MSN, Pt0. 5Zn/MSN 和 Pt1. 5Zn/MSN 催化剂的能量色散谱(EDS)元素分布图, 可以看出, 所有催化剂的 Si, O, Pt 和 Zn 元素的均匀分布, 进一步证明了该系列催化剂的元素组成及活性组分 Pt 和 Zn 在载体上的高度分散. 图 6(C), (F)和(I)为 Pt0. 1Zn/MSN, Pt0. 5Zn/MSN 和 Pt1. 5Zn/MSN 催化剂的 Pt 颗粒粒径分布图, 由图可看出, 随着锌负载量的增加, 载量为 0. 5% Zn 的纳米颗粒的尺寸有减小的趋势, 平均粒径为 1. 6 nm. Zn 负载量为 1. 5%时, 纳米颗粒尺寸变大, 平均粒径为 2. 1 nm.

图 7 为 Pt*x*Zn/MSN 催化剂的全谱图以及 Pt_{4f}和 Zn_{2p}的 XPS 谱图. 如图 7(A)所示, 该系列催化剂均在结合能为 103. 3, 534. 3, 74. 6 和 1022. 5 eV 处出现了元素信号, 分别属于 Si_{2p}, O_{1s}, Pt_{4f}和 Zn_{2p}轨道, 这进一步证明了这些催化剂都是由 Si, O, Pt 和 Zn 元素组成. 图 7(B)为 Pt*x*Zn/MSN 催化剂的 Pt_{4f}谱图. 可以看出, 该系列催化剂在结合能约为 71. 6 和 74. 7 eV 处出现的峰归属于 Pt^0的 $Pt_{4f_{7/2}}$和 $Pt_{4f_{5/2}}$[33,34]. 随着 Zn 负载量的增加, Pt 物种的 $Pt_{4f_{7/2}}$和 $Pt_{4f_{5/2}}$轨道的结合能出现先减小后增大的趋势, 这可能是由于这由于 Pt 与 Zn 之间的相互作用所导致的. 图 7(C)为 Pt*x*Zn/MSN 催化剂的 Zn_{2p}谱图. 如图所示, 当 Zn 的负载量为

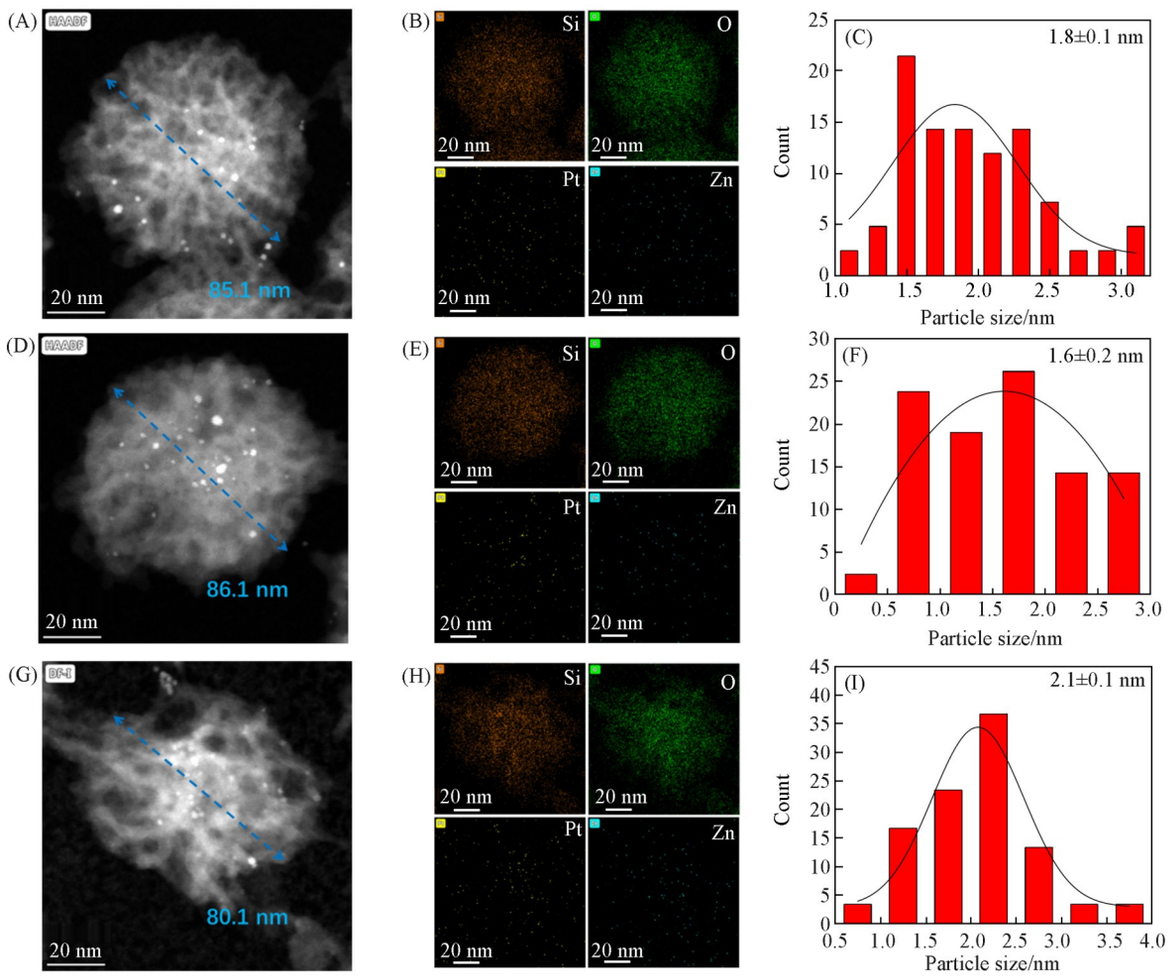


Fig. 6 STEM images(A, D, G), EDS elemental mapping images(B, E, H) and the particle size distributions (C, F, I) of Pt0. 1Zn/MSN(A—C), Pt0. 5Zn/MSN(D—F) and Pt1. 5Zn/MSN(G—I)

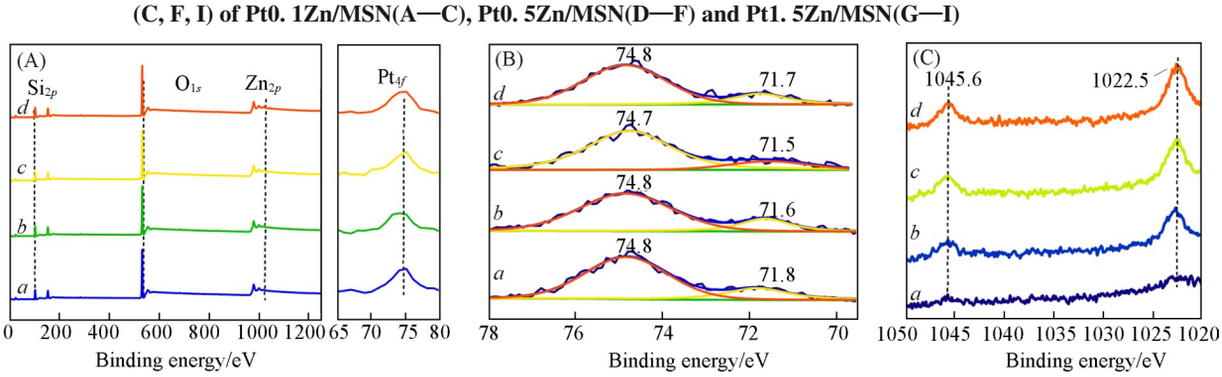


Fig. 7 Survey(A) and Pt_{4f}(B) and (C) Zn_{2p} XPS spetra of Pt*x*Zn/MSN catalysts

a. Pt0. 1Zn/MSN; *b*. Pt0. 5Zn/MSN; *c*. Pt1. 0Zn/MSN; *d*. Pt1. 5Zn/MSN.

0. 1%时，该催化剂的Zn_{2p}特征峰强度较低，而随着Zn负载量增加至1. 5%，该系列催化剂均在结合能值为1045. 6和1022. 5 eV处出现强度较高的特征峰，其分别归属于Zn^0的$Zn_{2p_{1/2}}$和$Zn_{2p_{3/2}}$[35]，这表明催化剂表面的Zn物种主要以Zn^0的形式存在. 通过Pt_{4f}和Zn_{2p}的XPS表征可知，Pt^0和Zn^0是该系列催化剂表面主要存在的物种，也进一步证明了活性组分Pt和Zn主要以合金形式存在.

2.2 Pt*x*Zn/MSN催化剂的丙烷脱氢活性

图8(A)和(B)分别为Pt*x*Zn/MSN催化剂丙烷转化率和丙烯选择性随时间变化的关系图，相关数据列于表3中. 由图8(A)和(B)可见，相比于其它催化剂，Pt0. 5Zn/MSN催化剂的转化率较高，为47. 9%，并且选择性能够保持在97%. 而Zn/MSN几乎不具有丙烷脱氢活性，说明Zn/MSN活化丙烷

C—H键能力较差，Zn主要以助剂形式存在．图8(C)为PtxZn/MSN催化剂的失活速率(k_d)图，由图发现，随着Zn负载量的增加，其k_d呈下降趋势．当Zn的载量为0.1%时，催化剂的k_d最高，为0.44 h^{-1}，当Zn的负载量为0.5%和1.0%时，k_d均为0.03 h^{-1}，较为稳定．图8(D)为PDH丙烯生成速率的关系图，可以得知，PtxZn/MSN催化剂随着Zn负载量的增多，其丙烯生成速率($r_{C_3H_6}$)总体呈现出一种先升后降的趋势．由图看出，当Zn的负载量为0.1%，0.5%时，丙烯生成速率较高，为分别0.84和0.82 $mmol\cdot min^{-1}\cdot g_{cat}^{-1}$．如表4所示，与其它文献报道的催化剂相比，Pt0.5Zn/MSN催化剂具有比较好的丙烷脱氢活性．

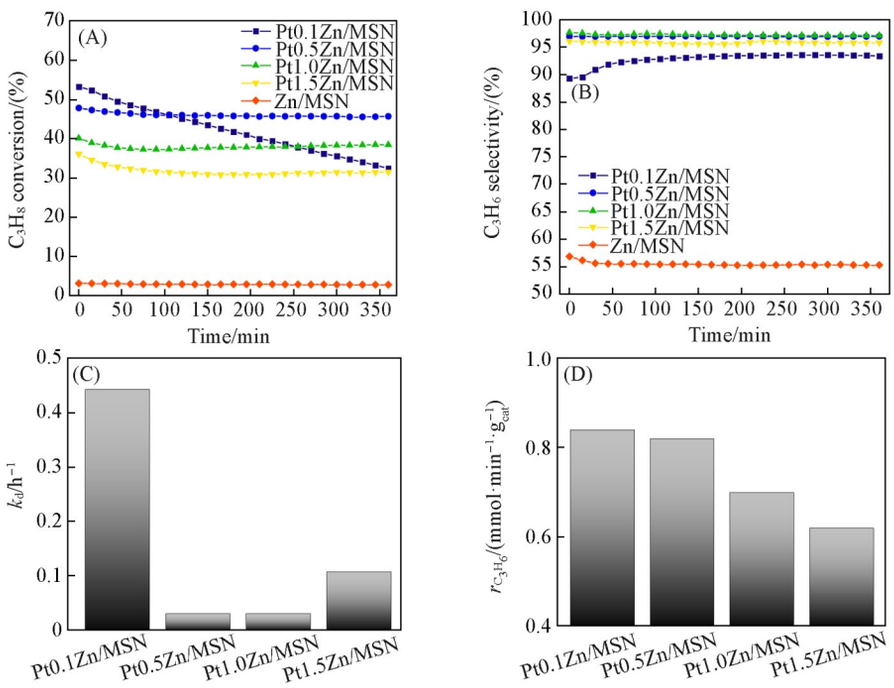


Fig. 8 Propane conversion(A) and propene selectivity(B), the deactivation rate constant(C) and the propylene formation rate constant(D) over Ptx Zn/MSN catalysts during 6 h propane dehydrogenation reaction

Table 3 Propane dehydrogenation performance data of Ptx Zn/MSN catalysts

Sample	Propane conversion/(%)		Propene selectivity/(%)		I_D/I_G
	Initial	Final	Initial	Final	
Pt0.1Zn/MSN	53.3	32.5	89.3	93.4	1.45
Pt0.5Zn/MSN	47.9	45.8	97.0	97.0	1.29
Pt1.0Zn/MSN	40.2	38.5	97.7	97.7	1.30
Pt1.5Zn/MSN	36.2	31.6	96.1	96.1	0.88

Table 4 Comparison of activity over the related catalysts

Catalyst	Feed composition	Reaction temperature/℃	WHSV*/h^{-1}	Initial conversion(%)	Initial selectivity(%)	Ref.
Pt_1Sn_1/SiO_2	$V_{C_3H_8}/V_{He}$=4∶21	580	4.7	66.5	*ca.* 99	[16]
$Ga^{\delta}Pt^0/SiO_2$	$V_{C_3H_8}/V_{Ar}$=2∶8	550	2.0	40.7	*ca.* 98	[17]
Pt_1Zn_1/SiO_2	$V_{C_3H_8}/V_{H_2}$=1∶1	600	4.0	48.5	*ca.* 96	[19]
0.3Pt0.5Zn@S-1	$V_{C_3H_8}/V_{N_2}$=11∶19	550	6.5	37.1	*ca.* 99	[22]
Pt-Zn/SiO_2	$V_{C_3H_8}/V_{H_2}$=1∶1	500	——	79.0	*ca.* 92	[24]
Pt/10Mn-SBA-15	$V_{C_3H_8}/V_{N_2}$=4∶8	590	9.4	51.2	*ca.* 97	[25]
Pt0.5Zn/MSN	$V_{C_3H_8}/V_{N_2}$=4∶8	590	9.4	47.9	*ca.* 98	This work

* WHSV：weight hourly space velocity.

2.3 Pt0.5Zn/MSN催化剂的长寿命评价

为了继续了解PtxZn/MSN系列催化剂的稳定性，选择Pt0.5Zn/MSN催化剂进行催化剂的长寿命测试．图9为Pt0.5Zn/MSN催化剂的长寿命测试结果，可以看出，在反应30 h后催化剂仍具有良好的丙烷

脱氢性能，丙烷的转化率从50.2%降到了33.8%，丙烯的选择性从97.1%降到了93.7%，可能是由于Pt0.5Zn/MSN催化剂长时间反应产生的积碳覆盖了部分活性位点导致的.

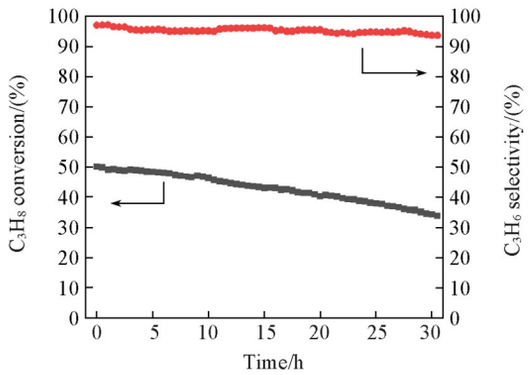


Fig. 9 Propane conversion and propene selectivity over Pt0.5Zn/MSN catalyst during 30 h propane dehydrogenation reaction

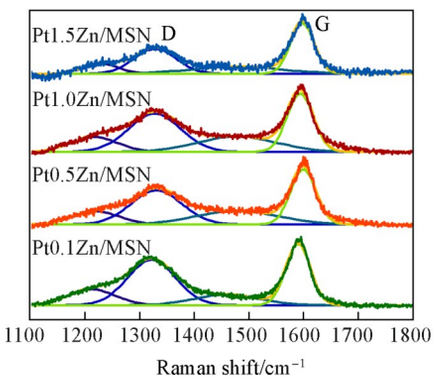


Fig. 10 Raman spectra of the spent Pt*x*Zn/MSN catalysts

2.4 丙烷脱氢反应6 h后Pt*x*Zn/MSN催化剂积碳分析

图10为丙烷脱氢反应6 h后Pt*x*Zn/MSN催化剂的Raman谱图. 如图10所示，在波数约为1330和1600 cm^{-1}处出现两个明显的拉曼峰，均归属于碳的典型拉曼光谱特征峰. 根据文献[36]可知，位于1330 cm^{-1}处的峰对应于碳的D带，表示催化剂产生了以无序状态存在的积碳，而位于1600 cm^{-1}处的拉曼峰则归属于碳的G带，其为典型的sp^2石墨结构，表示催化剂在反应后产生了以有序状态存在的积碳. 表3列出了Pt*x*Zn/MSN催化剂的D带和G带的强度比(I_D/I_G)，这个比值主要表示催化剂表面所形成积碳的结构缺陷的程度，比值越大表示反应后所形成的碳的石墨化程度越低. 由表中数据可知，Pt0.1Zn/MSN催化剂的I_D/I_G比值为1.45. 然而，随着Zn的负载量增加为0.5%和1.0%时，该比值降低至1.29和1.30，这可能是由于该催化剂在PDH反应过程中活性增强所导致的. 随着Zn负载量增至1.5%，I_D/I_G进一步降低至0.88，这一现象表明，Zn的负载量使催化剂在PDH反应过程中形成碳的石墨化程度显著增强，这可能影响催化剂的稳定性.

众所周知，积碳是催化剂失活的主要原因之一，利用TG分析测量反应6 h后催化剂中形成积碳的量，其结果如图11所示. 可见，第一个阶段的失重在温度300 ℃内，该阶段的失重归因于活性位上积碳的氧化. 第二个阶段的失重在300~800 ℃温度区间内，该阶段的失重则归因于载体表面积碳的氧化. 如图11所示，积碳失重率按由高至低的顺序为Pt1.5Zn/MSN>Pt1.0Zn/MSN>Pt0.1Zn/MSN>Pt0.5Zn/MSN. 随着Zn负载量由0.1%增至1.5%，催化剂的积碳失重率表现出先降低后升高的趋势. 在该系列催化剂中，Pt0.5Zn/MSN催化剂失重率最小，表明该催化剂在PDH反应过程中形成的积碳量最低，这可能与催化剂具有最高的丙烯选择性有关，也是催化剂保持高稳定性的原因之一.

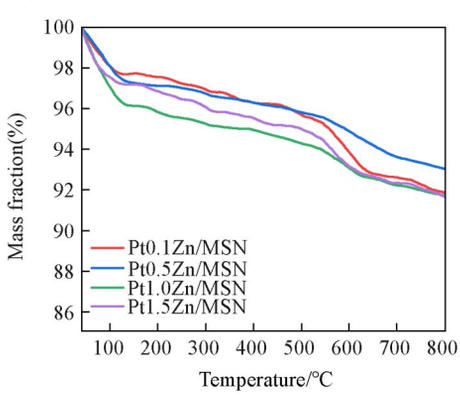


Fig. 11 TG analysis of the spent Pt*x*Zn/MSN catalysts

3 结　论

以MSN为载体，Zn为助剂，利用MSN载体限域作用以及Zn助剂与Pt形成合金，从而调控Pt颗粒的电子和几何性质，制备了系列Pt*x*Zn/MSN系列催化剂. 结果表明，Zn助剂的添加将Pt颗粒分割为更小尺寸的Pt物种，使Pt分散度提高，同时Zn的给电子作用增加了Pt的电子云密度，从而有利于产物丙烯的脱附，进而减少了副反应的发生，提高了催化剂的稳定性. PDH催化活性性能评价结果表明，

Pt0.5Zn/MSN催化剂具有最高的PDH性能，丙烷初始转化率为47.9%，丙烯选择性为97.0%，反应6 h后，丙烷转化率为45.8%，丙烯选择性为97.0%. 其中丙烯生成速率为0.82 mmol/min·g_{cat}.

参 考 文 献

[1] Shan Y. O., Hu H. M., Fan X. Q., Zhao Z., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*, 18609—18622
[2] Grant J. T., Carrero C. A., Goeltl F., Venegas J., Mueller P., Burt S. P., Specht S. E., McDermott W. P., Chieregato A., Hermans I., *Science*, **2016**, *354*(6319), 1570—1573
[3] Chen S., Chang X., Sun G. D., Zhang T. T., Xu Y. Y., Wang Y., Pei C. L., Gong J. L., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 3315—3354
[4] Zeng L., Cheng K., Sun F. F., Fan Q. Y., Li L. Y., Zhang Q. H., Wei Y., Zhou W., Kang J. C., Zhang Q. Y., Chen M. S., Liu Q. N., Zhang L. Q., Huang J. Y., Cheng J., Jiang Z., Fu G., Wang Y., *Science*, **2024**, *383*(6686), 998—1004
[5] Chernyak S. A., Corda M., Dath J., Ordomsky V. V., Khodakov A. Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, *51*, 7994—8044
[6] Liu Y. X., Hu H. M., Fan X. Q., Yu X. H., Kong L., Xiao X., Xie Z. A., Zhao Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(3), 20240460(刘奕萱, 胡慧敏, 范晓强, 于学华, 孔莲, 肖霞, 解则安, 赵震, 高等学校化学学报, **2025**, *46*(3), 20240460)
[7] Srisakwattana T., Watmanee S., Wannakao S., Saiyasombat C., Praserthdam P., Panpranot J., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2021**, *615*(5), 118053
[8] Lian Z., Ali S., Liu T. F., Si C. W., Li B., Su D. S., *ACS Catal.*, **2018**, *8*(5), 4694—4704
[9] Li C. Y., Wang G. W., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 4359—4381
[10] Siri G. J., Ramallo-López J. M., Casella M. L., Fierro J. L. G., Requejo F. G., Ferretti O. A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, *278*(2), 239—249
[11] Deng L. D., Zhou Z. J., Shi T., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2020**, *606*(25), 117826
[12] Natarajan P., Khan H. A., Jaleel A., Park D. S., Kang D. C., Yoon S., Jung K. D., *J. Catal.*, **2020**, *392*, 8—20
[13] Cui X. L., Ma B. F., Pan H., Xia Y., Liu L., Zhao B. F., Liang Z., Zhang L. H., Zhang Y. K., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(2), 268—271
[14] Shen X. Y., Qi G. D., Liang J. W., Wang R. C., Xu J., Deng F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 935—942
[15] Liu L. C., Lopez-Haro M. L., Lopes C. W., Meira D. M., Concepcion P., Calvino J. J., Corma A., *J. Catal.*, **2020**, *391*, 11—24
[16] Motagamwala A. H., Almallahi R., Wortman J., Igenegbai V. O., Linic S. J., *Science*, **2021**, *373*(6551), 217—222
[17] Searles K., Chan K. W., Mendes Burak J. A., Zemlyanov D., Safonova O., Copéret C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(37), 11674—11679
[18] Qian R., Luo S. Z., Jing F. L., Fang W. H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, *61*(47), 17264—17274
[19] Chen S., Zhao Z. J., Mu R. T., Chang X., Luo J., Purdy S. C., Kropf A. J., Sun G. D., Pei C. L., Miller J. T., Zhou X. H., Vovk E., Yang Y., Gong J. L., *Chem*, **2021**, *7*(2), 387—405
[20] Han S.W., Park H., Han J. H., Kim J. C., Lee J., Jo C., Ryoo R., *ACS Catal.*, **2021**, *11*(15), 9233—9241
[21] Zhang L. K., Ma Y., Liu C. C., Wan Z. P., Zhai C. W., Wang X., Xu H., Guang Y. J., Wu P., *Chinese J. Catal.*, **2023**, *55*, 241—252
[22] Wang Y. S., Hu Z. P., Lv X. W., Chen L., Yuan Z. Y., *J. Catal.*, **2020**, *385*, 61—69
[23] Ye C. L., Peng M., Wang Y. H., Zhang N. Q., Wang D. S., Jiao M. L., Miller J. T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(23), 25903—25909
[24] Docherty S. R., Rochlitz L., Payard P. A., Copéret C., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 5806—5822
[25] Fan X. Q., Yang Y., Song J. X., Shan Y. O., Yu X. H., Kong L., Xiao X., Xie Z. A., Zhao Z., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2024**, *670*(25), 119559
[26] Fan X. Q., Liu D. D., Sun X. Y., Yu X. H., Li D., Yang Y., Liu H. Y., Diao J. Y., Xie Z. A., Kong L., Xiao X., Zhao Z., *J. Catal.*, **2020**, *389*, 450—460
[27] Martinelli A., Creci S., Vavra S., Carlsson P., Skoglundh M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, 1640—1654
[28] Evaristo L., Silveira R., Tissot M., Hippler G., Moulton B., Buchner S., *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2022**, *14*(2), 240—246
[29] Ferri L. D., Lorenzi A., Lottici P. P., *J. Raman Spectrosc.*, **2016**, *47*(6), 699—705
[30] Han Z. P., Li S. R., Jiang F., Wang T., Ma X. B., Gong J. L., *Nanoscale*, **2014**, *6*, 10000—10008
[31] Gao X. Q., Li W. C., Qiu B., Sheng J., Wu F., Lu A. H., *J. Energy Chem.*, **2022**, *70*, 332—339
[32] Zhang Y. N., Zhang X. Y., Yang P. F., Gao M. Y., Feng J. T., Li D. Q., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, *298*(5), 120634
[33] Deng L. D., Arakawa T., Ohkubo T., Miura H., Shishido T., Hosokawa S., Teramura K., Tanaka T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, *56*(25), 7160—7172
[34] Li Y. M., Mn Y. J., Zhang Q. Y., Kondratenko V. A., Jiang G. L., Sun H. Q., Han S. L., Wang Y. J., Cui G. Q., Zhou M. X., Huan Q., Zhao Z., Xu C. M., Jiang G. Y., Kondratenko E. V., *J. Catal.*, **2023**, *418*, 290—299
[35] Iida T., Zanchet D., Ohara K., Wakihara T., Leshkov Y. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2018**, *57*(22), 6454—6458
[36] Wang Y. N., Sun X. H., Yu X. H., Zhang R. J., Yan B. H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2023**, *337*(15), 123010

(Ed.: F, K, S)