



新型丙烷脱氢催化剂材料开发和应用的研究进展

彭馨瑶, 汤雨晴, 孙晓颖*, 于湛, 李波*

沈阳师范大学化学化工学院, 沈阳 110034

*通讯作者, E-mail: sunxiaoying78@163.com; boli@synu.edu.cn

收稿日期: 2024-08-30; 接受日期: 2024-11-01; 网络版发表日期: 2024-11-28

国家自然科学基金(编号: 22172100, 22372105)、辽宁省教育厅基本科研项目(编号: JYTZD2023183)、辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金(编号: LJ212410166043)和沈阳师范大学(编号: BS202208)资助项目

摘要 丙烯是石油化工产业的基础原材料,也是衡量化工产业的重要指标。催化丙烷直接和氧化脱氢是制备丙烯的重要途径,目前传统催化剂面临着反应温度高、易积碳以及环境不友好等问题,急需发展新型催化剂材料来推动进一步发展。在本文中系统总结了几类新型丙烷脱氢催化剂材料(金属氧化物、分子筛、碳基材料、金属-有机框架(MOFs)、高熵金属间化合物)的最新研究进展。首先介绍了各种新型材料的本征催化性质和活性,在此基础上详细分析了各种性能优化方法的实现途径和作用机理。在分子水平上梳理了催化剂材料上活性中心催化性质,揭示了可能的反应机理。对于金属氧化物催化剂材料,突出了氧空位在反应中的重要作用以及调节氧空位的可行方法。对于分子筛材料,主要介绍了锚定活性金属物种的新策略和新方法,尤其是对于小尺寸金属团簇以及单原子催化剂。对于碳基材料,说明了非金属催化剂相对于传统金属催化剂的独特催化性质以及利用杂原子调控性能的方法。另一方面,针对新型MOFs和高熵合金催化材料研究进展也进行了简要介绍。最后,分别总结了每类新型催化剂材料的优势和面临的主要问题,围绕丙烯选择性和催化剂稳定性给出了进一步提高催化性能的可行方法。

关键词 丙烷脱氢, Lewis酸碱性, 稳定性, 活性中心, C-H键活化

1 引言

丙烯作为石化生产中的重要原料之一,可用于生产丙酮、丙烯酸、聚丙烯、丙烯腈、异丙烯、环氧丙烷、丙烯醇等工业产品^[1~3]。市场分析表明,丙烯的需求量在近几年稳步增长,正在逐步超越乙烯^[4~6]。目前,丙烯主要来源包括石脑油、轻柴油的蒸汽裂解和流体催化裂解,但丙烯是催化裂化过程中的副产物,同时想要得到高纯度的丙稀产物较为困难。此外,上述两种工

艺需要在高温条件下进行,能耗大;反应物原料主要为原油,随着全球化石原料储量的日渐下降,这两种生产工艺显然不是可持续的,无法满足丙烯日益增长的市场需求。因此,寻找更加经济有效的丙烯生产技术十分必要^[7~9]。

除上述两种传统丙烯生产工艺外,近年来还涌现出许多新型丙烯工艺生产技术,主要包括甲醇制烯烃(MTO)^[10,11]和甲醇制丙烯(MTP)^[12,13]、复分解工艺^[14,15]、丙烷脱氢等^[16,17]。MTO与MTP工艺通过煤、

引用格式: Peng XY, Tang YQ, Sun XY, Yu Z, Li B. The new developments of the design and application of novel propane dehydrogenation catalysts. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 400-432, doi: 10.1360/SSC-2024-0191

天然气和生物质中制得甲醇, 无需使用原油, 以甲醇为原料经催化后得到烯烃. 其中MTO工艺使用分子筛SAPO-34作催化剂, 主要产物为乙烯; MTP工艺使用H-ZSM-5型催化剂, 使丙烯产率由45.0%提高至70%以上^[18,19], 但这类工艺使用煤、天然气等不可再生能源为原料, 而且生产成本较高, 反应过程中还会产生CO₂加剧温室效应. 复分解工艺主要通过乙烯和丁二烯的歧化得到丙烯, 反应装置由石脑油的裂解装置改造而成, 可以有效提高丙烯的产率, 但反应物之一的乙烯同样在市场上有着较高的需求量^[20]. 丙烷催化脱氢工艺采用丙烷为原料, 具有反应物转化率高、投资成本低等特点, 而且页岩气中丰富的短链烷烃能够为丙烯生产提供充足的原料. 因为丙烷催化脱氢工艺有较高的经济效益, 被广泛认为是丙烯生产最有前景的途径之一^[21-23].

丙烷催化脱氢工艺主要分为氧化脱氢(ODHP)和直接脱氢(PDH)两大类. ODHP主要使用CO₂、O₂、N₂O等气体作为氧化剂, 是一个典型的放热反应, 平衡转化率不受热力学制约, 因此可以在较低温度下进行, 降低了催化剂因高温而失活的可能性. 但氧化脱氢反应放热, 导致该工艺难以控制、副产物回收的能耗大. 氧化后由于产物丙烯难以从催化剂表面脱附, 因此生成物会继续反应进而产生CO、CO₂, 出现丙烷转化率、产物选择性差等问题, 因此开发出高活性的氧化脱氢催化剂仍是如今需要攻克的难题^[24]. 相比之下, PDH是强吸热反应, 丙烷的转化率受到热力学的限制, 所以高温条件有利于反应活性和丙烯的生成, 已经在工业上得到应用. 然而, 过高的温度将伴随副反应的发生, 如丙烷的裂解和生成物丙烯的深度脱氢. 另外, 活性组分的烧结与焦炭的沉积都会影响催化剂的活性^[25].

丙烷脱氢的生产工艺主要包括UOP公司的Oleflex工艺、ABB Lummus公司的Catofin工艺、德国Linde、BASF和挪威国家石油公司(Statoil)的PDH工艺、ThyssenKrupp公司的Star工艺、中国石油大学的丙烷/丁烷联合脱氢(ADHO)工艺、Snamprogetti和Yarsintz公司的FBD工艺、陶氏公司的流化催化脱氢工艺(FCDh)以及KBR公司的K-PRO工艺. 目前已达到商业规模并被广泛应用的是Catofin和Oleflex工艺. Catofin工艺使用循环多反应器系统并联操作, 通过逆流流动技术来改变反应物料的流动方向, 提

高烷烃的转化率进而减少投资和经营成本. 该工艺采用CrO_x/Al₂O₃非贵金属催化剂, 生产成本较低; 无需对原料进行预处理, 反应活性较好; 具有稳定的催化脱氢性能, 丙烷的转化率为40%, 丙烯选择性达到85%以上^[26]. 但该催化剂中的金属Cr对人体和环境都有一定的危害, 载体Al₂O₃的酸性也会导致裂解和积碳等副反应的产生. Oleflex工艺在1990年就已实现工业化生产, 是商业应用最早的丙烷脱氢技术. 该工艺采用移动床反应器, 反应过程中催化剂移动均匀, 反应与再生过程连续进行; 反应器运行时, 催化剂可以随时补充, 无需暂停操作; 通入氢气来抑制催化剂由于结焦导致失活, 保证催化剂的活性; 反应在一定压力下进行, 降低氧气进入装置中对反应产生影响的可能. Pt-Sn/Al₂O₃作为此工艺的催化剂, 具有较高的丙烷转化率和丙烯收率; 对环境没有危害; 催化剂连续可再生, 能够重复利用^[27]. 该工艺也存在一些缺点如: Pt为贵金属, 价格昂贵, 成本较高; 催化剂对原料中的杂质反应灵敏, 丙烷原料在使用前需要进行预处理; 移动床反应器的内塞网由于Pt基催化剂容易发生结焦反应产生焦炭, 床层阻力变大, 每年均需要停车检修. 上述两种工艺所采用的催化剂均有各自的缺点, 为了优化这两类催化剂的催化性能, Pt系和Cr系催化剂还在不断改进^[28-32], 但催化剂焦炭沉积、活性位点失效、稳定性差等还是难以得到克服, 因此, 如何解决上述问题成为丙烷脱氢反应的重大挑战.

为克服高温条件下催化剂结焦、裂化以及失活等不利因素, 人们一直在探索可替代的催化剂材料并已经取得重要进展. 近年来, 基于过渡金属、金属和金属氧化物催化剂、纳米碳、氮化硼、高熵合金以及其他新型脱氢催化剂材料的发展, 逐渐在丙烷催化脱氢反应中展现出优异性能, 这类催化剂有较高的反应活性和稳定的活性位点; 丙烷的转化率以及丙烯的选择性也有所提高; 反应条件绿色温和, 具有广泛的应用前景. 基于此, 本文主要综述了近几年用于丙烷脱氢的新型催化剂, 选取的催化剂主要包括金属氧化物催化剂、碳基材料、金属-有机框架(MOFs)以及分子筛、高熵金属间化合物几大类, 对这些催化剂进行分类, 详细介绍了催化剂的制备方法、构效关系和催化性能, 为未来丙烷脱氢催化剂的优化发展提供了新思路和新路径.

2 新型丙烷脱氢催化剂的研究进展

2.1 金属氧化物催化剂

最近, 研究人员发现过渡金属氧化物对丙烷脱氢反应表现出催化活性, 金属氧化物中固有的Lewis酸碱对M-O能够选择性地活化 C_3H_8 中的C-H键. 与传统的 CrO_x 基催化剂相比, 这类催化剂没有毒性, 不会对人体和环境产生危害, 因此受到了广泛关注. 本节将重点介绍 ZrO_x 、 TiO_x 、 AlO_x 和 GaO_x 以及其他金属氧化物基催化剂在丙烷脱氢方面的研究进展.

2.1.1 ZrO_x 催化剂

由于 ZrO_2 具有良好的热稳定性和一定的氧化还原特性, 同时具有酸性和碱性的表面位点, 因此被广泛应用于催化反应中. 近年来, ZrO_2 因高活性、高丙烯选择性和良好的环境相容性, 在丙烷直接脱氢中表现出了良好的应用前景^[33,34]. ZrO_2 基催化剂具有较高的碳氢键活化能力和烯烃选择性, 并且失活后经过一系列的脱氢/再生循环, 催化剂仍能保持原来的性能. 拥有表面氧空位缺陷的配位不饱和锆阳离子(Zr_{cus})是脱氢反应中的活性位点, 在 ZrO_2 中掺杂金属或金属氧化物助剂会促进形成配位不饱和Zr离子, 而且催化剂的还原预处理能力显著提升, 活性增强, 从而改变丙烯的吸附能力. 本节主要介绍氧化锆本征活性和反应机理以及金属掺杂优化方法的应用.

(1) ZrO_2 催化剂本征活性

Zhang等^[35]发现 ZrO_2 的晶相类型和晶粒大小能够影响PDH中丙烯的选择性: 具有单斜晶相的 ZrO_2 (m- ZrO_2)表现出比四方晶相(t- ZrO_2)更高的催化活性, 且晶粒的尺寸越小, 活性越高(图1a), 结合密度泛函理论(DFT)计算探究丙烷脱氢的活性位点类型和反应途径(图1b). 在含有氧空位的m- ZrO_2 (1 1)与t- ZrO_2 (1 0 1)表面上进行PDH时, 位于氧空位处的两个 Zr_{cus} 负责活化 C_3H_8 的C-H键. 通过反应路径比较发现, m- ZrO_2 (1 1)表面生成丙烯更容易, 其中C-H键活化所需能量(0.16 eV)远低于t- ZrO_2 (1 0 1) (0.61 eV). 然而, H_2 的形成与 ZrO_2 的晶相类型无关(所需能量分别为1.13和1.24 eV, 无显著差异), 该过程具有最高的能垒, 可能是PDH的速率控制步骤. 此外, 在500、525和550℃的反应温度下不同晶相和晶粒大小的活化能(E_a)值均为 150 kJ mol^{-1} , 因此活性位点与 ZrO_2 的相组成无关. CO

程序升温还原(CO-TPR)测试结果显示, 不同催化剂释放晶格氧的能力不同, 如图1c所示, C_3H_6 的形成速率随CO的消耗而增加, 这说明形成氧空位之后产生的 Zr_{cus} 是PDH的活性位点, 且 Zr_{cus} 的数量取决于 ZrO_2 释放晶格氧的能力, 这也是单斜与四方晶相 ZrO_2 具有不同催化活性的原因. 而晶粒大小会影响催化剂活性主要是由于活性位点的密度随晶粒减小而增加, 因此晶粒较小的 ZrO_2 活性越高.

ZrO_2 在还原气氛下释放晶格氧形成 Zr_{cus} 位点的能力是影响PDH活性和 C_3H_6 选择性的主要因素^[36]. 为了进一步调控 Zr_{cus} 位点性质, Otroshchenko等^[36]采用沉淀法、甘氨酸-硝酸盐燃烧法、溶胶-凝胶法、消解法和煅烧法合成了一系列具有不同氧化还原性能的 ZrO_2 样品(记为 $ZrO_2_A \sim ZrO_2_F$). 在550℃下进行PDH, 其中 ZrO_2_300 (ZrO_2_F 样品在300℃的Ar中煅烧)表现出最高的 C_3H_6 初始选择性(~95%)和 C_3H_6 形成速率(~0.33 $\text{mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), 此外, 经过20次的PDH循环实验, 该样品仍具有较高的活性, C_3H_6 选择性保持在80%~85%. ZrO_2 在通常情况下无还原性, 但是在高温条件下经过还原剂可以消耗其表面OH基团或晶格氧, 进而产生有催化活性的 Zr_{cus} 位点. 为比较不同催化剂的还原性, 对合成的样品进行 H_2 -TPR实验, 通过 H_2 的消耗量间接标定氧空位数量. 根据 H_2 -TPR, 在600℃时 ZrO_2_300 的氧空位浓度最高, 在没有氧气参与反应的情况下, 随着还原剂 H_2 的通入会产生 H_2O , 而且 C_3H_6 的形成速率也会随 H_2 的消耗而增加(图1d), 因此反应过程中消耗了 ZrO_2 的晶格氧. 这个研究表明, ZrO_2 的还原性能够通过制备方法进行有效调节, 进而控制活性位点数量. 此外, 当 ZrO_2 的还原温度高于PDH的反应温度(550℃)时, 催化剂的活性将随着温度的升高而增加(以样品 ZrO_2_A 为例, 图1e).

(2) ZrO_2 掺杂金属或金属氧化物

通过向 ZrO_2 中掺杂离子取代 Zr^{4+} , 能够促进氧空位和配位不饱和 Zr_{cus} 位点的形成, 提升催化活性. Jeon等^[37]制备了一系列Cu掺杂的 ZrO_2 金属氧化物($CuZrO_x$), 发现Cu的掺杂将使弱Lewis酸位点数量增加, 当Cu的掺杂量在一定范围内时, $CuZrO_x$ 样品的活性均高于未掺杂 ZrO_2 , 丙烷转化率和产物选择性最高可达27%和99%. 然而, 过量的Cu将会形成CuO晶体, 导致催化剂失活.

掺杂剂种类将会影响活性位点的数量和强度. 在

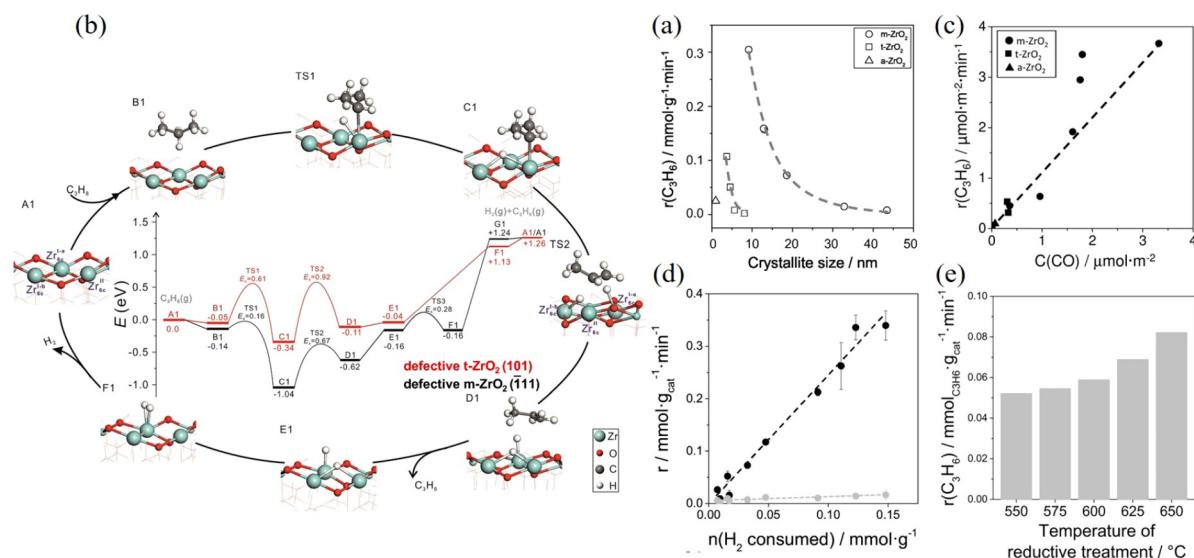


图 1 (网络版彩图) (a) 丙烷转化率低于10%时, m-ZrO₂和t-ZrO₂晶粒尺寸与丙烯生成速率的关系. (b) 在含有氧空位的t-ZrO₂(1 0 1)和m-ZrO₂(1 1)表面进行PDH过程的能量分布及优化后的构型. (c) 400~900 °C下C₃H₆的形成速率与CO消耗量之间的关系(a-ZrO₂为非晶态的ZrO₂) [35]. (d) 在H₂-TPR过程中C₃H₆形成速率(黑)和C₃H₈转化为焦炭的速率(灰)与600 °C的H₂消耗量的关系. (e) C₃H₆形成速率与ZrO₂还原温度之间的相关性(在57 vol% H₂的N₂中还原处理1 h) [36].

Figure 1 (Color online) (a) The relationship between the grain size of m-ZrO₂ and t-ZrO₂ and the rate of propylene formation when the propane conversion rate is below 10%. (b) Energy distribution and optimized structures of PDH over t-ZrO₂ (1 0 1) and m-ZrO₂ (1 1) surfaces containing oxygen vacancies. (c) The relationship between the formation rate of C₃H₆ and CO consumption at 400–900 °C (a-ZrO₂ is amorphous) [35]. (d) The rate of C₃H₆ formation (black) and conversion rate of C₃H₈ into coke (grey) versus the amount of H₂ consumed 600 °C during H₂-TPR. (e) Dependence of the rate of C₃H₆ formation on the reduction temperature of ZrO₂ (reduction treatment in N₂ at 57 vol% H₂ for 1 h) [36].

ZrO₂晶格中引入阳离子会形成氧空位, 氧空位的数量与掺杂阳离子的离子半径有关, 当掺杂原子的种类和浓度一定时, 金属阳离子与Zr⁴⁺的离子半径越接近, 氧空位的浓度越高 [38,39]. Otroshchenko等 [40] 将Y₂O₃、Sm₂O₃、La₂O₃、MgO、CaO和Li₂O掺杂ZrO₂测定掺杂剂种类和催化剂活性的关系. 具有较大半径的三价离子($r(M^{3+}) > r(Zr^{4+})$)有利于氧空位和活性位点Zr_{cus}的形成, 因此La₂O₃、Y₂O₃和Sm₂O₃掺杂到ZrO₂晶格后丙烯的生成速率提高, 在相同反应条件下Y₉Zr₉₁O_x表现出最高的活性, 是ZrO₂的3倍. 相反, 将半径小于 $r(Zr^{4+})$ 的离子掺杂到ZrO₂晶格中, 半径较小离子会与Zr⁴⁺竞争氧空位, 从而减少Zr_{cus}, 使催化剂活性降低.

最近, Han等 [41] 发现铬含量约6 wt%的体相二元CrZrO_x氧化物具有优异的活性, CrO_x的加入会促进晶格氧释放和Zr_{cus}位点形成. 在丙烷的整个转化过程中, Cr₁₀Zr₉₀/SiO₂对丙烯的选择性仅略低于商用K-CrO_x/Al₂O₃催化剂. 实验研究表明, Cr/(Cr+Zr)摩尔比的增加对丙烯的生成速率起积极影响, 但是, 当铬含量较低时丙烯的生成速率增加更快, 因此铬的添加量不是直接

影响因素. H₂-TPR测量结果表明, CrZrO_x/SiO₂消耗的H₂量(213.5 μmol H₂ g⁻¹)是ZrO₂/SiO₂消耗量(15.9 μmol H₂ g⁻¹)的13倍, 这说明CrZrO_x物种更容易释放晶格氧, 具有较高的还原性. 通过DFT计算进一步证明Cr³⁺能够提高ZrO₂的还原性, 结果显示, 丙烷在含有氧空位的CrZrO_x表面比ZrO₂表面更容易活化(活化能分别为0.86和0.92 eV), 而且H₂的形成能也比ZrO₂低0.42 eV. 此外, ZrO₂的结晶度也会影响CrZrO_x/SiO₂的活性 [42], 当Zr含量一定时, 催化剂的性能随着ZrO₂结晶度的增加得到明显改善.

Xu等 [43] 向ZrO₂中掺杂Ga₂O₃阻止丙烷脱氢过程中H原子毒化, 稳定了ZrO₂的氧空位使其能够进一步脱氢. Ga₂O₃为低配位Zr位点提供低能通道, 促进空位中H原子的扩散, 有利于Zr_{cus}位点的再生. Ga₂O₃的成炭速率与其他大多数催化剂相比低几个数量级, 能够对结焦产生强烈的抑制作用. 还原条件下, ZrO₂与Ga₂O₃的摩尔比为0.26:1的催化剂Zr_{0.26}Ga₁的丙烯选择性比目前最先进的工业Pt-Sn高21%, 具有良好的催化性能. 此外, 该催化剂无需进行额外的氯化氧化处理, 在空气中

煅烧即可除去沉积的焦炭。

Otroshchenko等^[44]证明了 Bi_2O_3 能够增加 ZrO_2 基催化剂的离子导电率。 Bi^{3+} 的电荷补偿作用会导致 Zr^{4+} 被取代后形成“结构性”的氧缺陷, 另外, Bi^{3+} 由于带有 $6s^2$ 孤对电子具有高极化率, 将促进 ZrO_2 中晶格氧的迁移率, 增加活性位点 Zr_{cus} 的数量。与未掺杂的 ZrO_2 相比, $\text{Zr}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_x$ 催化剂生成丙烯的速率提高了6倍。

综上, 单斜晶相且晶粒较小的 ZrO_2 活性较大。针对掺杂调控方法, 目前金属氧化物掺杂要远远多于金属掺杂。掺杂调控方法的基础是通过替代锆原子来改变金属和晶格氧之间的作用力, 进而促进氧空位形成, 增加活性位点数目。另一方面, 不同掺杂原子的作用机理也有所差异, 如通过离子半径变化、促进氢原子迁移以及离子极化率等不同途径提高氧化锆释放晶格氧的能力, 促进 Zr_{cus} 位点形成, 从而提高催化活性。

2.1.2 TiO_x 催化剂

(1) TiO_2 催化剂的本征活性

作为一种廉价、环保的商业金属氧化物, TiO_2 同样受到了人们的广泛关注。研究发现, 丙烷初始转化率受 TiO_2 预处理条件的影响很大, 用氢气在 600°C 条件下还原 TiO_2 时所得样品($\text{H}_2\text{-TiO}_2\text{-600}$)与 600°C 下空气热处理的 TiO_2 ($\text{Air-TiO}_2\text{-600}$)、纯锐钛矿(A-TiO_2)以及商业金红石(R-TiO_2)相比具有更高的初始转化率(24.7%)和产物选择性(96.4%) (图2a), 这表明该样品含有高浓度的活性位点^[45]。为进一步阐明不同预处理后 TiO_2 的化学键和元素结合能的变化, X射线光电子能谱(XPS)表明, $\text{H}_2\text{-TiO}_2\text{-600}$ 样品在还原气氛下的预处理过程中产生了氧空位(OVs), 并且指认了OVs附近的四重配位钛原子(Ti_{cus})是该反应的主要活性位点。为进一步了解反应过程, 确定氢气浓度与OVs之间的关系, 在 $\text{Air-TiO}_2\text{-600}$ 催化剂上进行了长时间的脱氢反应, 整个过程如图2b所示。丙烷的转化率可分为三个阶段: 第一阶段转化率显著增加; 第二阶段维持最大值1 h左右; 第三阶段受焦炭沉积的影响转化率降低。这可能是因为氢气浓度与OVs之间存在协同效应: 随着PDH的进行, 反应中产生更多的 H_2 , 为OVs的形成提供条件, 而OVs又可以促进PDH反应生成 H_2 。尽管如此, 在高浓度OVs存在的条件下, TiO_2 表面会产生大量焦炭覆盖活性位点, 降低催化活性(图2c)。该研究团队通过Bader电荷分析进一步确定了OVs能够增强附近四重配位钛

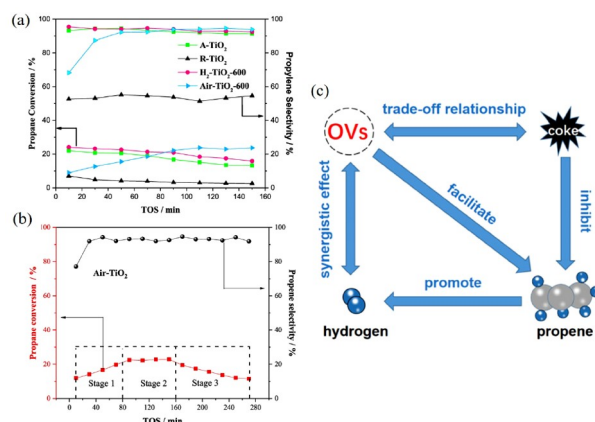


图2 (网络版彩图) (a) TiO_2 材料在不同处理后的丙烷转化率和丙烯选择性。(b) $\text{Air-TiO}_2\text{-600}$ 催化剂反应270 min的丙烷转化率和丙烯选择性。(c) TiO_2 催化剂在PDH工艺中OVs、氢气和焦炭之间关系的示意图^[45]。反应参数: $m_{\text{cat}}=0.3\text{ g}$; $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar}$ (摩尔比)=1:10; 总入口流量= 16.5 mL min^{-1} ; $T=600^\circ\text{C}$; 重量时空速度(WHSV)= $12.2\text{ mol C}_3\text{H}_8/(\text{kg}_{\text{cat}}\text{ h})$

Figure 2 (Color online) (a) Propane conversion and propylene selectivity of TiO_2 materials after different treatments. (b) Propane conversion and propylene selectivity of $\text{Air-TiO}_2\text{-600}$ catalyst reaction for 270 min. (c) Schematic diagram of the relationship between OV, hydrogen, and coke in the PDH process using TiO_2 catalysts^[45]. Reaction conditions: $m_{\text{cat}}=0.3\text{ g}$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar}$ (molar ratio)=1:10, inlet flow= 16.5 mL min^{-1} and $T=600^\circ\text{C}$, weight hourly space velocity (WHSV)= $12.2\text{ mol C}_3\text{H}_8/(\text{kg}_{\text{cat}}\text{ h})$.

原子的氧化性, 结合DFT计算发现丙烷亚甲基上的氢原子更容易与缺陷 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的二配位氧原子吸附, 促进PDH反应的进行。

Xie等^[46]经过原位还原后获得了具有丰富 Ti_{cus} 和氧空位的缺陷 TiO_{2-x} 纳米材料, 并通过改变反应参数(温度和质量空速)测试其对PDH的催化性能。在 600°C 时, C_3H_8 的初始转化率可达67%, C_3H_6 产率为45%; 在 550°C 时对10~25 nm的 TiO_2 材料进行评估, 诱导期后 C_3H_6 的初始选择性增加到94%, C_3H_8 的转化率为21%。金属氧化物的纳米尺寸越小, 就会具有更多的缺陷和更大的比表面积, 催化性能增强(图3)。值得注意的是, 通过 600°C 、30 min的 N_2 流预处理和PDH过程后, 5~60 nm的 TiO_2 发生团聚现象, 因此, 高表面能的纳米 TiO_2 颗粒在高温条件下经历Ostwald成熟过程, 形成更多活性位点。另一方面, 100 nm的 TiO_2 样品无聚集现象, 并且没有发生能够形成活性位点的原位还原, 所以Ostwald熟化过程受 TiO_2 颗粒大小的影响。降低反应温度以延长原位还原诱导期, 发现 TiO_2 样品的 CO_x 的时空产率(STY)随运行时间突然增加, 表明丙烷及其

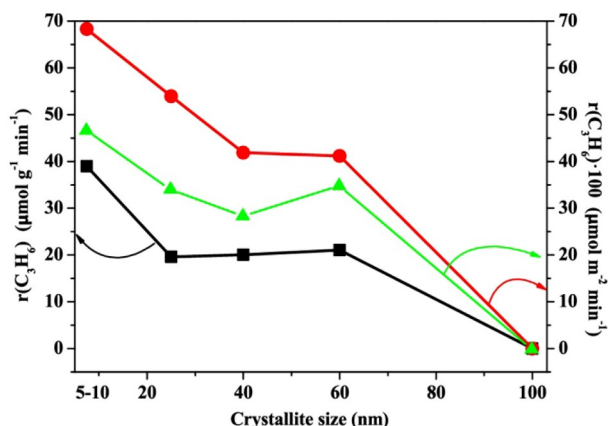


图3 (网络版彩图)不同粒径的 TiO_2 (5~10、25、40、60、100 nm)所对应的催化剂质量(黑)、预处理后 TiO_2 的表面积(绿)以及使用后的 TiO_2 表面积(红)与丙烯初始产率之间的关系。预处理条件: 600℃, 30 min。反应条件: $T=600^\circ\text{C}$, 在 N_2 中添加2.5 vol% C_3H_8 [46]

Figure 3 (Color online) The relationship between the catalyst mass (black), surface area of TiO_2 after pretreatment (green), and spent TiO_2 (red) corresponding to different particle sizes of TiO_2 (5–10, 25, 40, 60, 100 nm) and the initial yield of propylene. Pretreated condition: 600 °C for 30 min. Reaction condition: $T=600^\circ\text{C}$, feed containing 2.5 vol% C_3H_8 in N_2 [46].

衍生物消耗晶格氧导致表面还原增加, 产生更多氧空位, 进而证明了 TiO_2 纳米颗粒的团聚可以促进 Ti_{cus} 位点的形成。这些发现为丙烷直接脱氢的反应机理提供了有价值的见解, 并为配位不饱和和阳离子活性位点的设计提供了方向。

(2) TiO_2 掺杂金属或金属氧化物

向 TiO_2 中掺杂金属或金属氧化物可以有效调节催化剂的结构缺陷并引入配位不饱和离子。在掺杂金属元素后, 表面O原子由于 TiO_2 晶格的畸变和M–O键长的变化而更容易去除, 降低了氧空位的形成能, 有助于产生更多活性中心。第四周期的过渡金属由于具有脱氢活性并且离子半径与Ti离子相似, 易于掺杂。通过利用DFT计算进行潜在催化剂材料筛选, 指出了性能优异的催化剂[47]。根据脱氢路径将PDH反应的能垒分为两步进行分解和计算: 在第一步脱氢中, 丙烷在活性位点 $\text{M}_{\text{cus}}\text{--Ti}_{\text{cus}}$ 上(第四周期过渡金属取代表面的五配位或六配位Ti原子)活化, 得到金属-丙基和金属-氢中间产物, 其中, V掺杂的 TiO_2 具有最低的脱氢能垒(0.93 eV), 此外, 该催化剂有着更好的吸附能力, 可以稳定共吸附的H和2-丙基; 在第二步脱氢中, 2-丙基的末端H将在断裂后与金属氢在氧空位上形成氢和丙烯,

能垒计算表明, 所有掺杂金属都可以促进第二步脱氢(图4a)。依据DFT计算结果, 确定V掺杂的 TiO_2 能够有效调节 Ti_{cus} 位点的形成。通过浸渍法合成了不同V掺杂量的 TiO_2 催化剂并用X射线衍射(XRD)、拉曼光谱、XPS和 H_2 -TPR等手段对催化剂进行表征, 验证了上述结论。550℃时对V掺杂量不同的催化剂($x\%\text{V-TiO}_2$)测试丙烯的初始形成速率($r(\text{C}_3\text{H}_6)$), 结果发现 $x\%\text{V-TiO}_2$ ($x<5$)的 $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ 高于未掺杂 TiO_2 (图4b)。

Song等[48]采用DFT计算对第五周期过渡金属元素进行筛选, 进一步确定了金属掺杂对PDH反应的影响。在计算脱氢反应能垒的过程中发现, 掺杂金属可以有效调控 TiO_2 的d带中心, 因此影响2-丙基和氢的结合能, 并且对第一步脱氢活化能垒也会产生影响, 且两者具有相关性。在计算掺杂的所有第五周期过渡金属元素中, Ru-TiO_{2-x} 表现出最高的PDH活性。实验结果表明, 少量的Ru掺杂后, TiO_{2-x} 的选择性略微下降, 丙烷的初始转化率有所提升, 其中0.05Ru/ TiO_{2-x} 样品具有最高的转化率, 丙烯的初始产量比未掺杂 TiO_{2-x} 高50%, 且选择性(99%)与产率(14.5%)均高于1V- TiO_2 (分别为93%、10.9%) [47]。随着Ru加入量的增加, 丙烷转化率下降越来越快, 这是由于随着反应的进行, 掺杂金属会轻微烧结聚集形成尺寸较大的Ru物种, 促进裂化反应的发生, 而且之前较高的丙烷转化率会增加焦炭的沉积进而覆盖催化剂表面的活性中心, 抑制PDH的进行。

与Ti相比, 稀土金属钪(Sc)和氧可以形成更强的化学键, 所以Sc的引入会结合 TiO_2 中的氧从而使缺陷Ti中的氧被剥夺, Sc^{3+} 会在缺陷上形成Sc–O–Ti结构取代 Ti^{4+} 。通过溶剂热法合成钪(Sc)掺杂的 TiO_2 催化剂 $n\text{Sc}/\text{TiO}_x$ (n 为样品的质量百分比) [49], 随着Sc的掺杂, $n\text{Sc}/\text{TiO}_x$ 表现出比未掺杂的 TiO_2 更高的PDH反应催化性能(图5a), 证明Sc的掺杂对 TiO_2 起积极作用。在所有不同Sc掺杂量的样品中, 1.5Sc/ TiO_x 表现出最高的活性。通过在1.5Sc/ TiO_x 上进行七次脱氢-再生循环, 结果表明, 丙烯的选择性在每次循环中都保持稳定且丙烷初始转化率均在37%以上(图5b), 因此该样品有着良好的再生能力。另外, Sc引入后, 会提高 TiO_2 的稳定性: 在不同温度(500~800℃)下煅烧未掺杂的 TiO_2 和1.5Sc/ TiO_x 样品, 通过XRD图谱观察晶体的形态变化。发现未掺杂的 TiO_2 在500℃下进行煅烧时, 图谱显示为锐钛矿晶型, 晶型随着煅烧温度的升高逐渐转变为金红石相;

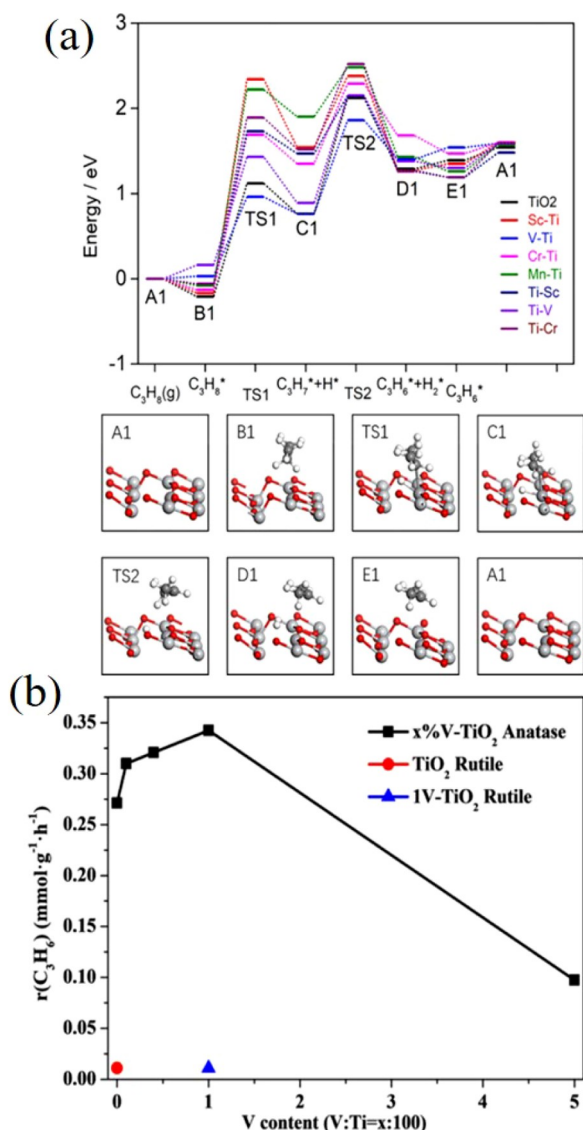


图4 (网络版彩图) (a) 过渡金属掺杂缺陷TiO₂的第四周期上PDH的能量分布和表示的结构. (b) x%V-TiO₂、1%V-TiO₂和纯TiO₂催化剂的 $r(C_3H_6)$ 与掺杂V含量的关系^[47]

Figure 4 (Color online) (a) Energy profiles and represented structures of PDH on the fourth period of transition metal-doped defect TiO₂. (b) The relationship between $r(C_3H_6)$ and doped V content of x%V-TiO₂, 1%V-TiO₂, and pure TiO₂ ^[47].

1.5Sc/TiO_x的晶型则不会随着煅烧温度的升高发生改变.

综上, TiO₂的预处理条件和掺杂金属元素对其进行改性都能够影响TiO_x催化剂的催化性能. 还原气氛下的预处理过程有助于晶格中的部分氧原子被取代, 形成更多氧空位. 掺杂金属元素则可以改变Ti-O的键

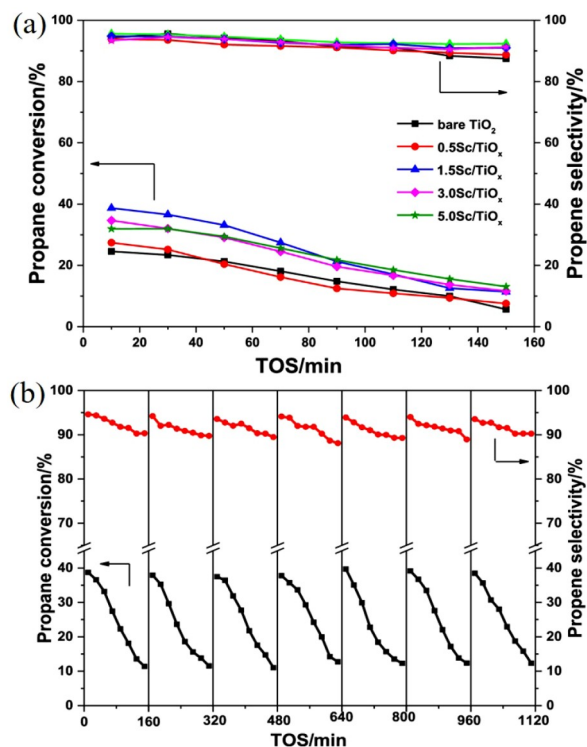


图5 (网络版彩图) (a) TiO₂和nSc/TiO_x催化剂的丙烷转化率与丙烯选择性. (b) 1.5Sc/TiO_x催化剂的脱氢-再生循环. 反应参数: $m_{cat}=0.3$ g, C₃H₈/Ar (摩尔比)=1.5:12, 总入口流量=13.5 mL min⁻¹, T=600 °C; 再生条件: 每个循环的废催化剂在600 °C的空气中再生^[49]

Figure 5 (Color online) (a) Propane conversion and propene selectivity of bare TiO₂ and nSc/TiO_x catalysts. (b) Dehydrogenation-regeneration cycles over the 1.5Sc/TiO_x catalyst. Reaction parameters: $m_{cat}=0.3$ g, C₃H₈/Ar (molar ratio)=1.5:12, total inlet flow=13.5 mL min⁻¹, T=600 °C; regeneration conditions: the spent catalyst for each cycle was regenerated in air at 600 °C) ^[49].

长, 使原晶格发生改变, 降低氧空位的形成能, 产生更多活性中心.

2.1.3 AlO_x催化剂

作为最常用的无机材料之一, Al₂O₃表现出良好的热稳定性和较高的表面积, 而且能够通过调节活性位点的电子密度改善催化性能^[50,51], 因此在诸多领域有着广泛的用途. 但是, Al₂O₃大多作为催化剂的载体参与PDH. 近年来, 研究人员发现Al₂O₃自身可以对短链烷烃的脱氢产生相对较高的活性^[52,53], 配位不饱和的Al³⁺与晶格氧形成的Lewis酸是此类催化剂的活性中心.

Wang等^[54]制备了晶体结构不同的未改性氧化铝

γ - Al_2O_3 -100、 γ - Al_2O_3 -200、 θ - Al_2O_3 -90 催化剂, 并测试了其在 630°C 下的丙烷脱氢反应. 如图 6a, b 所示, 所有样品均表现出较高的 C_3H_8 转化率和 C_3H_6 选择性. 反应的 1~4 h 中 Al_2O_3 在高温下发生重构出现诱导期, 丙烷转化率在一定程度上增加; 诱导期后, γ - Al_2O_3 的催化活性优于 θ - Al_2O_3 , 其中 γ - Al_2O_3 -200 在 24 h 的 PDH 后 C_3H_6 产率仍能达到 35%, 但选择性相对较低 (83%). 通过绘制 C_3H_8 转化率与 Lewis 酸位点的关系曲线, 发现两者呈正相关 (图 6c), 再次印证了配位不饱和 Al^{3+} 形成的 Lewis 酸是活性位点. 选择丙烷转化率最高的 γ - Al_2O_3 -200 进行脱氢/再生循环, 催化活性虽与未循环使用的催化剂相比降低, 但是在多次循环后 C_3H_6 的选择性保持不变 (图 6d), 说明未改性块状 Al_2O_3 具有良好的再生性能, 能够在实际应用中循环使用.

Zhang 等^[55] 采用溶胶-凝胶法并逐渐升高煅烧温度, 合成出了一系列晶相不同的 γ - Al_2O_3 、 δ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 , 进一步探究氧化铝的晶相和 PDH 性能之间的关系. 如图 7 所示, 结构稳定的 α - Al_2O_3 对 PDH 的催化活性较差, 基本可以忽略不计, 其他三种亚稳态 γ - Al_2O_3 、 δ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 的催化活性则依次降低, 此外, 通过动力学计算 C_3H_6 在以上四种样品上的生成速率得到了相同的变化趋势, 这说明晶相的组成对 PDH 活性中心的生成速率和 Al_2O_3 的催化性能都有一定的影响. 值得注意的是, 在亚稳态样品上生成丙烯的表观活化能 (E_a) 测量结果反映出活性位点的种类并未随着 Al_2O_3 晶相的变化而改变. 因此, 通过 ^{27}Al 魔角旋转核磁共振 (^{27}Al MAS NMR) 光谱研究了催化行为发生变化的原因: 在 PDH 过程中活性位点 Al^{3+} 周围的配位环境与热处理的相变 Al_2O_3 有关, 进而导致催化性能产生差异. 以 γ - Al_2O_3 为例, 未经预处理时 Al^{3+} 主要以四面体和八面体形式存在, 在加热过程中, 配位饱和的 Al^{VI} 依次转化为 Al^{V} 、 Al^{IV} 和配位不饱和的 Al^{III} , 反应初期 Al^{V} 的相对含量增加, 但对应的 PDH 性能较差; 在脱羟基过程中, 配位不饱和的 Al^{IV} 的相对含量逐渐增加, 进一步形成 Al^{3+} . 相反, α - Al_2O_3 在反应前后 Al^{3+} 大多以六配位的形式存在, 这可能是其催化性能较差的原因.

以往的研究证明, Al_2O_3 催化剂表面羟基的结合与脱附会降低 Al^{3+} 离子的配位数从而转化为配位不饱和的 Al^{3+} (Al_{cus}), 同时出现氧空位和新的羟基, 构成 Al_{cus} -O Lewis 酸碱对, 有效活化丙烷的 C-H 键. Xie 等^[56] 通过改变氧空位数量并结合理论计算, 研究了氧空位与

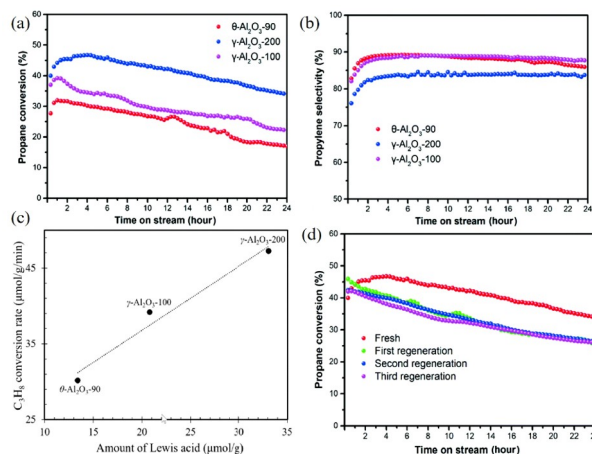


图 6 (网络版彩图) 晶体结构不同的 Al_2O_3 在 630°C 下进行 PDH. (a) C_3H_8 转化率; (b) C_3H_6 选择性; (c) C_3H_8 转化率和 Lewis 酸含量之间的相关性; (d) γ - Al_2O_3 -200 在 PDH 反应中的再生性能^[54].

Figure 6 (Color online) PDH of Al_2O_3 with different crystal structures at 630°C . (a) Propane conversion; (b) propylene selectivity; (c) the correlation between propane conversion and Lewis acid; (d) regeneration of γ - Al_2O_3 -200 catalyst in PDH^[54].

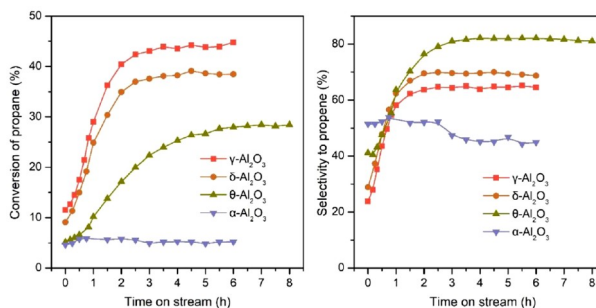


图 7 (网络版彩图) 不同晶相的 Al_2O_3 脱氢性能^[55].

Figure 7 (Color online) Dehydrogenation performance of Al_2O_3 with different crystal phases^[55].

Al_{cus} -O Lewis 酸碱对之间的关系. Al_2O_3 在高温和还原气体 CO 气氛下通过消耗晶格氧来形成氧空位, 600°C 时 γ - Al_2O_3 与 δ - Al_2O_3 的丙烯产率和选择性随 CO 还原时间的增加而增加, 在反应 1 h 后 γ - Al_2O_3 可达 27.5% 的丙烷转化率和 95% 的丙烯选择性; O_2 脉冲实验显示样品的氧空位含量与 C_3H_6 生成速率呈正相关 (图 8a), 进一步证明 CO 会消耗晶格氧使 Al_{cus} -O 位点数量增加. 此外, C_3H_6 的转化频率 (TOF) 值基本保持不变 (图 8b), 这表明在还原过程中只是改变了活性中心的数量, 而活性中心的类型不受影响. 通过选取 γ - Al_2O_3 (1 1 0) 晶面 ($s\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 1 0)) 并去除其中的氧原子来获得氧空位 (O_v) 和

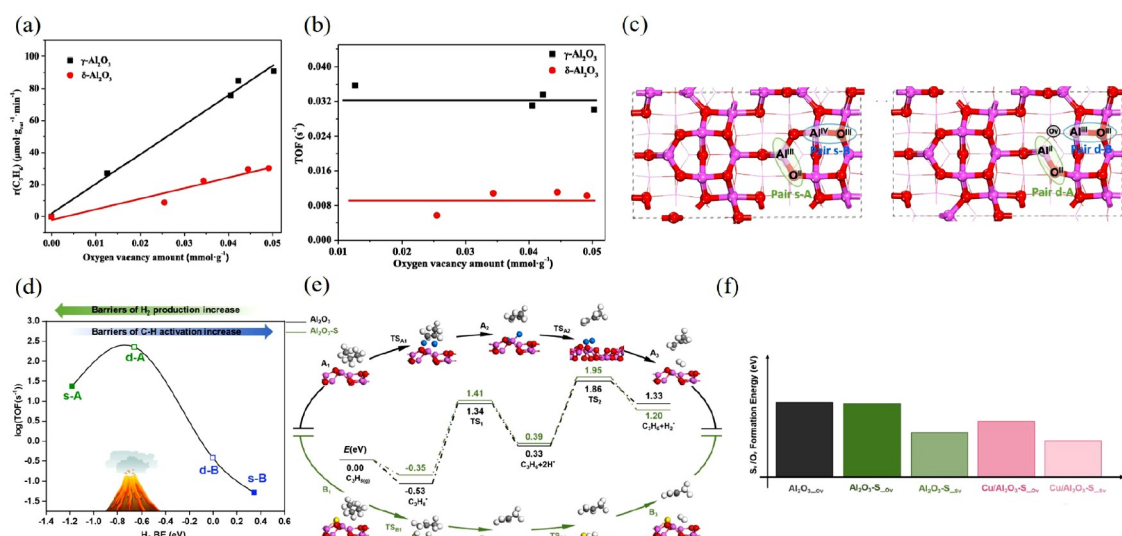


图 8 (网络版彩图) γ - Al_2O_3 和 δ - Al_2O_3 的氧空位含量与(a) $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ 和(b) $\text{TOF}(\text{C}_3\text{H}_6)$ 之间的关系. (c) PDH反应在Al-O对上的协同和逐步机制. (d) PDH在不同酸碱对上的 $\log(\text{TOFs})$ 的火山图^[56]. (e) Al_2O_3 -110表面和 Al_2O_3 -S-110表面上优化的中间体(A1~A3和B1~B3)和过渡态(TS)计算的最小能量路径和能量分布. 粉红色、红色、灰色、黄色和白色球体分别表示Al、O、C、S和H原子(蓝色球体也表示H原子)^[57]. (f) S或O空位的形成能^[57]

Figure 8 (Color online) The relationship between oxygen vacancy content and (a) $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ generation rate and (b) $\text{TOF}(\text{C}_3\text{H}_6)$ of γ - Al_2O_3 and δ - Al_2O_3 . (c) The synergistic and stepwise mechanism of PDH reaction on Al-O pairs. (d) Volcano plot of $\log(\text{TOFs})$ of PDH on different acid-base pairs^[56]. (e) The calculated minimum energy paths and the energy profiles of the optimized intermediates (A1~A3 and B1~B3) and transition states (TS) on the Al_2O_3 -110 surface and Al_2O_3 -S-110 surfaces. The pink, red, grey, yellow, and white spheres represent Al, O, C, S, and H atoms (the blue spheres also represent H atoms), respectively^[57]. (f) The formation energy of S or O vacancy^[57].

Al_{cus} 在具有 O_v 的 γ - Al_2O_3 (1 1 0)表面(δ - Al_2O_3 (1 1 0))进行PDH, 从理论角度分析丙烷在s- Al_2O_3 (1 1 0)和d- Al_2O_3 (1 1 0)相应酸碱对上的脱氢机理(图8c). 样品表面的Lewis酸性强度差异遵循 $\text{Al}^{\text{IV}}(\text{s-B}) < \text{Al}^{\text{III}}(\text{s-A}) < \text{Al}^{\text{III}}(\text{d-B}) < \text{Al}^{\text{II}}(\text{d-A})$ 的顺序, C_3H_8 的活化与 H_2 的形成呈火山关系(图8d), 即强Lewis酸碱对的C-H键活化能垒反而降低, 因此PDH性能由 Al_{cus} -O位点与Lewis酸碱对协同决定.

Chen等^[57]通过DFT计算发现当 γ - Al_2O_3 -(1 0 0)表面掺杂硫(S)时, 活化能垒为1.76 eV, 比未掺杂的原始 γ - Al_2O_3 -(1 0 0)能垒降低了0.12 eV (图8e), 这是因为S的掺杂可以取代晶格中的部分氧原子, 对Al-O键的结合强度产生影响, 导致 γ - Al_2O_3 -(1 0 0)表面上活性中心的酸碱度变化. 在改性后的 Al_2O_3 -S催化剂中丙烷初始转化率为20.7%, 与原始材料相比增加约9.2%, 因此掺杂S能够在一定程度上提升PDH性能. 为形成更多氧空位, 该研究团队将Cu团簇沉积在 Al_2O_3 -S上, 构建 $\text{Cu}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ -S模型来调节催化剂中晶格氧的迁移能力. 如图8f所示, Cu的加入可以使 Al_2O_3 -S上的晶格氧被移除后形成氧空位, 所需要的能量由5.00 eV减少到3.81 eV,

这表明Cu的沉积有利于氧空位的产生, 虽然 C_3H_8 的转化率略低于 Al_2O_3 -S (16.7%), 但是随着反应时间的推移, 其反应活性将逐渐增强并超过 Al_2O_3 -S, 这项工作为氧空位的形成方式提供了新的思路.

因此, 可以从晶相和掺杂两方面对 AlO_x 催化剂的活性进行调控. 相比于 Al_2O_3 的不同晶相, 亚稳态的 γ - Al_2O_3 活性最高; 晶体表面掺杂能够影响M-O键的结合能, 产生更多Lewis酸性位点, 提升PDH性能.

2.1.4 GaO_x 催化剂

GaO_x 催化剂近年来被发现具有良好的烷烃脱氢性能^[58-60], 有望取代传统的氧化铬(CrO_x)基催化剂. Shao等^[61]发现负载在不同载体(ZSM-5、SBA-15、 γ - Al_2O_3 和 SiO_2)的 Ga_2O_3 催化剂表现出不同的催化性能, 进行PDH反应30 h之后, 丙烷转化率和产物选择性如图9所示. 当 Ga_2O_3 含量为5 wt%时, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ 表现出远高于其他催化剂的催化活性(丙烷初始转化率78.1%), 8 h后丙烯选择性稳定在89%左右, 但是, 它的化学稳定性最低; 虽然 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 样品初始转化率

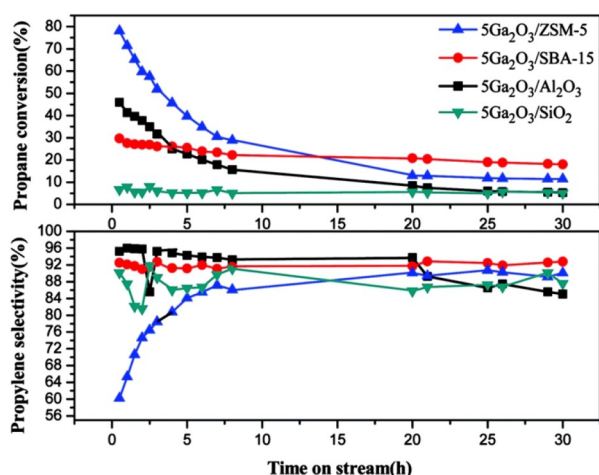


图 9 (网络版彩图) Ga_2O_3 含量为 5 wt% 时不同催化剂的丙烷转化率和丙烯选择性随时间的变化(反应条件: $T=620^\circ\text{C}$; $\text{C}_3\text{H}_8:\text{Ar}$ (摩尔比)=1:19; $\text{WHSV}=0.6\text{ h}^{-1}$; $m_{\text{cat}}=0.2\text{ g}$) [61]

Figure 9 (Color online) Time dependent changes in propane conversion and propylene selectivity of different catalysts with a Ga_2O_3 content of 5 wt% (reaction conditions: $T=620^\circ\text{C}$; $\text{C}_3\text{H}_8:\text{Ar}$ (molar ratio) =1:19; $\text{WHSV}=0.6\text{ h}^{-1}$; $m_{\text{cat}}=0.2\text{ g}$) [61].

较低(29.7%), 但是具有良好的稳定性(反应后仅下降 11%)和最高的 TOF 值, 因此 Ga 物种的脱氢效率最高, 整个反应过程中产物选择性稳定在 89% 左右; 此外, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂丙烯的初始选择性最高(95.8%), 30 h 之后略微下降(85.1%). 对于 Ga_2O_3 催化剂的催化性能存在差异的原因可能是催化剂中存在的三种活性中心(Ga_2O_3 本体、分散的 Ga 物种、GaO)中, 分散的 Ga 物种和 GaO 有着更高的脱氢活性. 由于 Ga 物种与 SiO_2 载体之间的相互作用较弱, 所以 $5\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的催化活性最低; ZSM-5 载体具有相对较高比表面积和独特的孔道结构特征, 能够为催化剂提供了更多的活性位点, 进而促进了反应物分子的有效吸附与转化, 显著提升催化剂的整体效能. 此外, 还原的镓离子($\text{Ga}^{\delta+}$, $\delta < 2$)也可以反映催化活性, 在 $5\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ 和 $5\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 两种催化剂上, $\text{Ga}^{\delta+}$ 的含量分别为 62% 和 11%, 这是 Ga_2O_3 在 ZSM-5 载体上具有更好的催化性能的另一个原因.

Castro-Fernández 等 [62] 基于催化剂的结构-活性关系, 利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、 ^{15}N 动态核极化表面增强 NMR 光谱研究了不同 Ga_2O_3 基催化剂的活性位点、配位几何结构、酸度 (Brønsted 和 Lewis) 和稳定性. 研究表明, 较弱的 Lewis 酸位点 (LAS) 可能是驱动 Ga_2O_3 纳米催化剂丙烷脱氢性能的主要原因. 制备并

比较 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 以及二氧化硅负载材料 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 衍生的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 在 550°C 下 PDH 的催化活性, 结果发现 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 主要含有强 LAS, 而 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的表面具有相似性, 即二者的位点均包括四配位 (Ga_{IV})、五配位 (Ga_{V}) 和三配位 (Ga_{III}) 的弱 LAS, 与 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相比, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中弱 Lewis 酸性的 Ga_{III} 相对分数更高, 所以具有优越的 PDH 活性. 然后, 使用吡啶 (Py) 作为探针分子关联 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒中 Ga 位点的表面酸性和配位几何结构并结合 DFT 计算, 结果显示 Ga_{III} 以较低的吸附能值 (ΔE_{ads}) 吸附 Py, 表明 Ga_{III} 的 Lewis 酸较弱. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 衍生的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 表面主要含有 Ga_{IV} 和较高丰度的强 Brønsted 酸位点, 而缺少弱 LAS, 因此丙烷更容易裂解为甲烷和乙烯, PDH 活性和丙稀选择性较低.

在另外一个工作中通过制备相对比例不同的 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ NPs 催化剂, 经 H_2 处理后评估表面还原程度对 Ga 的配位环境、Lewis 酸度以及 PDH 活性的影响 [63]. 结果表明, $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 催化剂的丙烷初始转化率与 H_2 的处理无关, 主要受 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的含量影响, 因为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中含有更多的 PDH 活性位点 (Ga_{III}). 对于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 含量较高的催化剂, 从纳米颗粒核心迁移的原子可能会占据 H_2 处理过程中形成的 Ga 空位和表面氧空位 (V_O), 从而形成更多 Ga_{cus} (Ga_{III}) 和 V_O , 同时弱 LAS 的相对丰度和 PDH 的活性也随之增加. 相反, 对于以 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 为主要含量的催化剂, 在 H_2 处理虽然也会使催化活性增加, 产生更多 V_O , 但是原因与上述不同. $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在 H_2 处理后, 催化剂本体中形成了 Ga_{cus} 和 V_O , 有利于 Ga 和 O 的迁移, 这会使材料的次表面结构紊乱, 诱导表面重建, 从而形成较高丰度的强 LAS. 所以, 富含 β -的 Ga_2O_3 材料在 PDH 中活性更强.

最近, Sun 等 [64] 制备了 Al_2O_3 负载的 Ga_2O_3 催化剂 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 并在 600°C 下对催化剂的 PDH 性能进行测试. 在预还原条件下, 丙烯的初始生成速率和选择性分别为 $29\text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 、86%. 在反应体系中加入 H_2 后, 预还原 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的丙烯初始生成速率随着进料比 ($\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$) 的增加先显著提高后略有下降, 当进料比为 2.0 时达到最大值 ($53\text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$), 丙烯选择性可达 92%, 这说明 H_2 共进料有利于 PDH, 而且可以改变 $\text{GaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的本征脱氢活性. 通过计算 PDH 过程的表现活化能 (E_a), 发现 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 经预还原处理

后的 E_a 值从 140 kJ mol^{-1} 下降到 120 kJ mol^{-1} , 当 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 的进料比由0增加到2.0时, E_a 值进一步下降到 79 kJ mol^{-1} , 这说明 H_2 共进气能够在催化剂表面诱导形成新型活性位点. X射线吸收近边结构光谱(XANES)和DFT计算表明, H_2 在高温条件下可以使 Ga_2O_3 部分还原, 解离出的H原子吸附在氧空位附近的 $\text{Ga}_{\text{cus}}\text{-Ga}_{\text{cus}}$ 上形成亚稳态的氢化镓($\text{Ga}_{\text{cus}}\text{-H}$), 它可以促进丙烷C-H键的活化, 增强C-Ga键的稳定性从而抑制深度脱氢. 原位漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)光谱同样验证了 $\text{Ga}_{\text{cus}}\text{-H}$ 的生成, 在催化剂表面的覆盖率随着 H_2 分压(P_{H_2})的增加而提高, 而且丙烯的生成速率与 $I_{\text{Ga-H}}^3/P_{\text{H}_2}$ ($I_{\text{Ga-H}}$ 表示 $\text{Ga}_{\text{cus}}\text{-H}$ 的能带强度)之间具有良好的线性关系($R^2=0.999$); 此外, 焦炭的数量随着 $\text{Ga}_{\text{cus}}\text{-H}$ 覆盖率的增加而减少, 所以亚稳态的氢化镓能够增强催化性能, 提高催化剂的抗结焦性.

综上, 可以通过选择合适的载体、制备较弱Lewis酸性的 Ga_2O_3 以及改变进料方式来优化 GaO_x 催化剂的性能. 拥有较大比表面积及独特孔隙构造的载体材料可为 GaO_x 提供更多活性位, 有利于反应物分子的高效吸附与转化过程; $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中有较多弱Lewis酸性的 Ga_{III} 活性位点, 相较于 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 展现出了更高的PDH活性, 因此在催化剂制备过程中可以优先考虑制备富含 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的材料. 另外, PDH过程中采用 H_2 共进料形成亚稳态氢化物同样有利于丙烷脱氢活性.

2.1.5 In_2O_3 催化剂

使用In物种对催化剂进行改性, 可以有效提升催化剂的性能^[65,66], 其中串联催化剂可以将多种反应耦合, 有利于丙烷氧化脱氢(ODHP)中反应物的燃烧, 实现高选择性的催化性能. Yan等^[67]报道了一种纳米级串联催化剂材料, 将 In_2O_3 原子层沉积在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行氢气的选择性燃烧(In_2O_3 与 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面的连接表示为 $@\text{In}_2\text{O}_3$), 根据 In_2O_3 相对位置的不同设计出三种催化剂(图10): (1) 物理混合物 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3@\text{In}_2\text{O}_3$; (2) 铂负载在 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{In}_2\text{O}_3$ 上 $[\text{Pt}/(\text{Al}_2\text{O}_3@\text{In}_2\text{O}_3)]$; (3) In_2O_3 多孔膜覆盖 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的过涂层催化剂 $[(\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3)@\text{XcIn}_2\text{O}_3]$ (Xc表示原子层沉积次数). 测试了以上三种催化剂的 C_3H_8 转化率和 C_3H_6 选择性并结合 F_{tandem} 来反映氧化脱氢和 H_2 的选择性燃烧之间的动力学耦合, 如果 $F_{\text{tandem}}\approx 100\%$, 表明丙烷燃烧消耗的 O_2 越少, 动力学耦合最好. 研究发现, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3@\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt}/$

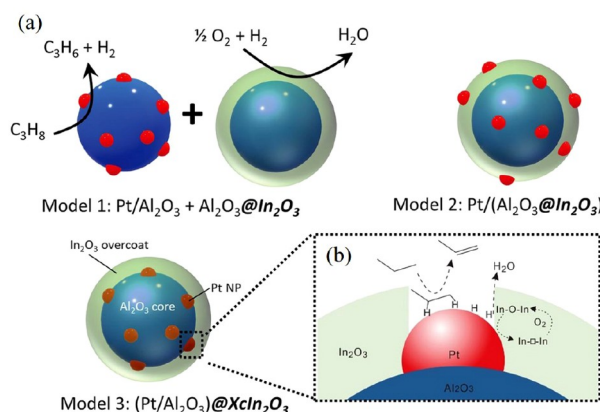


图10 (网络版彩图) (a) 三种串联催化剂模型(红色: Pt纳米颗粒, 蓝色: Al_2O_3 颗粒, 绿色: 微孔 In_2O_3 选择性 H_2 燃烧催化剂). (b) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3@35\text{cIn}_2\text{O}_3$ 催化剂上进行脱氢反应和 H_2 的选择性燃烧的反应机理^[67]

Figure 10 (Color online) (a) Three tandem catalyst models (red: Pt nanoparticles, blue: Al_2O_3 particle, green: microporous In_2O_3 selective H_2 combustion catalyst). (b) The reaction mechanism of dehydrogenation reaction and selective combustion of H_2 on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3@35\text{cIn}_2\text{O}_3$ [67].

($\text{Al}_2\text{O}_3@35\text{cIn}_2\text{O}_3$)催化剂的 F_{tandem} 较低, 动力学耦合相对较小, 此外, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3@\text{In}_2\text{O}_3$ 的催化性能随运行时间迅速衰减, Pt纳米颗粒也会发生团聚, 所以该催化剂不具备良好的稳定性. 与上述两种催化剂相比, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3@35\text{cIn}_2\text{O}_3$ 不易发生失活且体现了最高的丙烷转化率(32%)和丙烯选择性(70%), 动力学耦合也更强($F_{\text{tandem}}\approx 40\%$). 因此他们认为, 纳米级的涂层 In_2O_3 材料可以稳定金属颗粒, 容易发生耦合反应以提高催化剂的活性和选择性.

另一方面, 采用乙醇共沉淀法合成 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 混合氧化物(IG)用于丙烷直接脱氢, 在反应的诱导期, 催化剂表面的还原性金属In⁰是活性位点^[68]. 根据 In_2O_3 和 Ga_2O_3 氧化物的不同百分比含量, 将催化剂表示为IG2-98、IG5-95和IG10-90并在 600°C 、1 atm下进行PDH, 通过 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 、非原位XRD、XPS和XANES对催化剂进行一系列表征. 数据结果显示, In的含量越低, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的固有活性越高. 反应过程中In⁰会发生迁移, 聚集到催化剂表面, In_2O_3 也会被生成的 H_2 还原形成In⁰, 去除表面晶格氧, 导致样品表面积和表面酸性大幅度降低, 从而使In/Ga比率增加, 催化剂失活. 采用拉曼光谱对表面形成的焦炭物质进行检测, In_2O_3 含量较低的催化剂大多产生更有序和类石墨性质的焦炭, 这种焦炭会更好地抑制低碳烷烃产物的副反应, 提高丙烯的

选择性. 然而这种催化剂在运行不到2 h后就会失活, 因此向其中加入 Al_2O_3 以同种方法制备金属氧化物相对含量不同的 In_2O_3 - Ga_2O_3 - Al_2O_3 催化剂($\text{In}/\text{Ga}/\text{Al}=5:15:80$ 、 $10:10:80$ 、 $15:5:80$)以提高稳定性^[69]. 能量分散X射线能谱(EDX)、元素图谱等分析表明, IGA10-10-80和IGA15-5-80表现出相似的转化率, 产物选择性在40%~60%; IGA5-15-80虽然在反应过程中快速失活, 但具有最高的 C_3H_8 转化率(17%)和 C_3H_6 选择性(86%), 初始活性可达 $24.1 \mu\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$ 和 $4.6 \text{ mmol}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 是 In_2O_3 - Ga_2O_3 的3倍. XRD测量结果显示, PDH前后样品没有结晶现象, 晶体结构也没有发生变化, 因此 Al_2O_3 的加入能够加强催化剂结构的稳定性. 与 In_2O_3 - Ga_2O_3 不同的是, 较高的铜负载下的材料, 产生的焦炭具有无序特征, 降低 C_3H_6 的选择性. 以上两种催化剂表现出一定的PDH潜力, 但是, 要获得与商用Cr基和Pt基催化剂可比拟的催化性能, 还需进一步改进催化剂的制备工艺.

Yuan等^[70]提出了一种简便的两步法来合成锚定在In改性ZSM-5沸石中的Pt团簇催化剂($\text{Pt}/\text{In-ZSM-5}$): 首先通过初湿浸渍法(IWI)和煅烧法使 In_2O_3 取代H-ZSM-5分子筛的Brønsted酸位点(BAS), 从而在分子筛的框架外形成稳定的 In^+ (In-ZSM-5), 然后采用相同的IWI方法, 将Pt掺杂到 In-ZSM-5 中, 煅烧得到 $\text{Pt}/\text{In-ZSM-5}$. 在 550°C 、20 vol% C_3H_8 的氩气中, 37 h内丙烷转化率稳定在48%左右, 118 h后转化率保持在40%左右, 未发生明显失活; 丙烯选择性大于99.5%, 高于相同的金属负载的 $\text{Pt}/\text{HZSM-5}$ 催化剂(49%). Pt的负载量可以显著影响PDH, 如图11a所示, 尽管Pt负载量为0.005%的 $\text{Pt}/\text{In-ZSM-5}$ 催化剂(0.005 $\text{Pt}/\text{In-ZSM-5}$)的丙烷初始转化率略低于2 $\text{Pt}/\text{In-ZSM-5}$, 但是随着反应时间的推移, 负载量较低的催化剂表现出明显的失活. 高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)、STEM-能量色散光谱(EDS)等一系列表征结果表明, 当负载量为1%时, 铂主要以团簇的形式存在(Pt_4), 而在低负载(0.05%)时, 以分离的Pt原子为主, 因此Pt团簇是PDH的活性位点, 有助于丙烷的高转化率和催化剂的稳定性, 而单原子的Pt不稳定, 表现出较差的稳定性. 采用In对H-ZSM-5进行改性的主要作用分别是取代BAS, 避免副反应发生以及稳定Pt团簇, 防止在高温条件下发生团聚导致失活.

在高温反应条件下, 保持单原子催化剂的稳定性

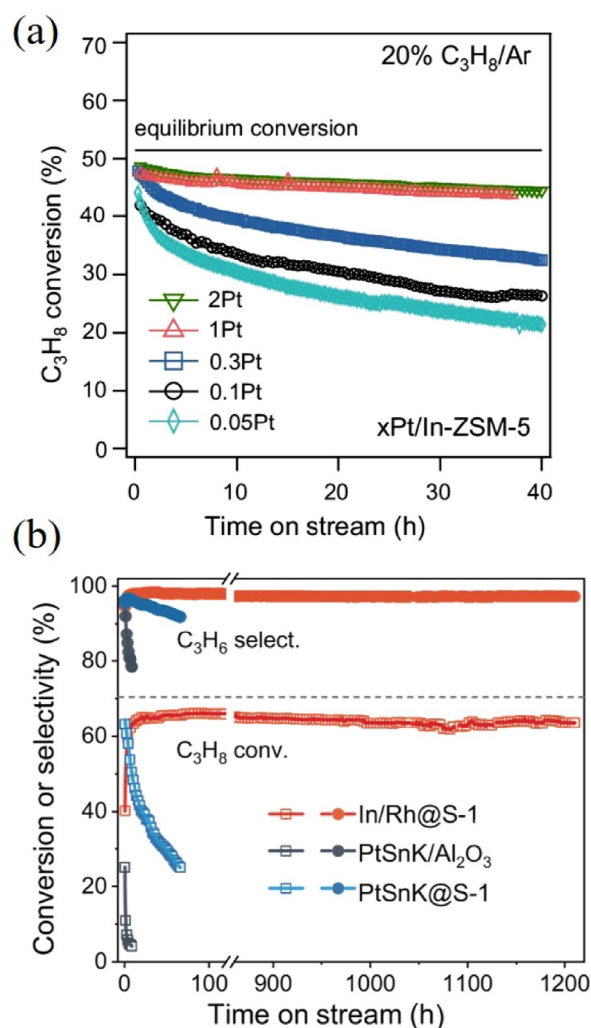


图 11 (网络版彩图) (a) 含有不同Pt负载量的 $\text{Pt}/\text{In-ZSM-5}$ 催化剂的丙烷转化率随时间变化^[70]. (b) $\text{In}/\text{Rh}@S-1$ 催化剂与商用 $\text{PtSnK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和同种方法制备的 $\text{PtSnK}@S-1$ 在PDH反应中的稳定性. 反应条件: $T=600^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=10 \text{ h}^{-1}$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2=1:3$ ^[71]

Figure 11 (Color online) (a) Time dependent propane conversion rate of $\text{Pt}/\text{In-ZSM-5}$ catalysts with different Pt loadings^[70]. (b) Stability of $\text{In}/\text{Rh}@S-1$ catalyst as well as commercial $\text{PtSnK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst and $\text{PtSnK}@S-1$ which prepared by the same method in PDH reaction. Reaction conditions: $T=600^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}=10 \text{ h}^{-1}$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2=1:3$ ^[71].

依然是一项极具挑战性的任务, 因为金属原子在这种极端环境下容易发生迁移和团聚. Zeng等^[71]将In前驱体与MFI结构的Silicalite-1 (S-1)结合, 构建了一种高效、稳定的单原子铈-钨合金催化剂($\text{In}/\text{Rh}@S-1$). 结合EXFAS、AC-STEM和XAS等结果, RhIn_4 是PDH反应中的活性位点. 在新制备的 $\text{In}/\text{Rh}@S-1$ 表面可以观察到纳米尺寸的 In_2O_3 , 经过PDH反应之后, 催化剂表

面 In_2O_3 的数量和晶粒大小降低, 而In物种的负载量没有明显变化, 这说明还原后处于低价态的In迁移到S-1通道中, 因此认为In物种在动态迁移之后将电子从In转移到Rh位点, 使 Rh^{3+} 完全还原形成RhIn合金, 它通过In-O键锚定在S-1骨架上具有较高的稳定性. 在 600°C 、 $\text{WHSV}=10\text{ h}^{-1}$ 的反应条件下, 丙烷转化率 $>60\%$, 丙烯选择性 $>95\%$, 产率接近热力学平衡值, 在长达1200 h的转化过程中展现出惊人的稳定性(图11b), 远高于商用工艺使用的 $\text{PtSnK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和同种方法制备的 $\text{PtSnK}@S-1$. 在 550°C 、纯丙烷气氛中, 5500 h内未观察到In/Rh@S-1失活, 当丙烷转化率超过45%时, 丙烯时空产率(STY)大于 $600\text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 这一数值比同等丙烷转化率下的铂基催化高出1~2个数量级. 这项工作为在严苛反应条件下合成稳定的单原子催化剂提供了一个简单高效的策略.

由此可见, 采用 InO_x 对催化剂进行调控能够避免PDH产物的副反应, 提高丙烯选择性. 另外, 将 InO_x 引入到合适的载体中可以限制催化剂体系中的金属颗粒, 防止高温反应条件下发生团聚导致失活, 增强催化剂的稳定性.

2.1.6 CoO_x 催化剂

据报道, 低价钴物种可以有效活化C-H使其官能团化^[72~74]. 因此, 低成本和低毒性的 CoO_x 有望取代传统的PDH催化剂. 将不同含量的 Co_3O_4 负载在 Al_2O_3 上制备 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 并研究其催化活性发现, 钴的负载量可以改变丙烷脱氢性能^[75]. 当 Co_3O_4 负载量为5 wt%时, 表现出最好的催化效果(丙烯产率21.5 wt%, 选择性83.6%), 随着负载量的增加, 催化剂活性显著降低. 当

负载量增加到20 wt%, 反应1 h后, 丙烷的转化率几乎达到100 wt%, 甲烷产率为92 wt%而不会生成丙烯. 这表明高负载量下的钴物种会使脱氢反应转变为裂化反应, 不利于丙烯生成. 利用 H_2 -TPR和XRD图谱对催化剂进行表征, Co_3O_4 经历两个还原步骤: $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}$, 在还原性较弱的条件下, Co_3O_4 被还原为 Co^{2+} , 随后 Co^{2+} 将分散到载体中形成四面体 Co^{2+} , 阻碍钴物种的进一步还原. Al_2O_3 负载少量的 Co_3O_4 时, 容易被还原为Co, 但是Co会随着反应的持续而被快速消耗, Co^{2+} 又将变成反应过程中的主要物质, 并形成类似于 CoAl_2O_4 的“表面钴尖晶石”, 这被看作是PDH的活性位点. 图12介绍和说明了 C_3H_8 在不同 Co_3O_4 负载量时发生的反应路线. 对于低负载量($\text{Co}_3\text{O}_4 < 5\text{ wt}\%$)的 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, “表面钴尖晶石”离子构成主要的活性位点; 高负载量($\text{Co}_3\text{O}_4 > 10\text{ wt}\%$)的 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在反应过程中会形成 Co_3O_4 晶体并在催化剂表面还原为Co团簇, 促进丙烷的裂化.

在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米片上分别采用水热法和初湿浸渍法制备两种结构稳定的片状 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(记为 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-HT}$ 和 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-IMP}$), 可以减少焦炭沉积导致的失活^[76]. $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-IMP}$ 催化剂由于 Co_3O_4 粒子高度分散不能形成 CoAl_2O_4 结构, 因此聚集并负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上; $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-HT}$ 催化剂中四配位的Co物种(Co^{2+})占主导地位, 因为没有在TEM图像中观察到显著的峰移和金属钴及其氧化物, 所以推断 Co^{2+} 位点分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米片中. 在温度为 590°C , 质量空速为 2.9 h^{-1} 的条件下进行PDH, $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-HT}$ 和 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-IMP}$ 均体现了较高的选择性(分别为 $>97.1\%$ 和 $>94.6\%$), 但两种材料的稳定性有差异. 在 590°C 的PDH过程中 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-IMP}$ 含有

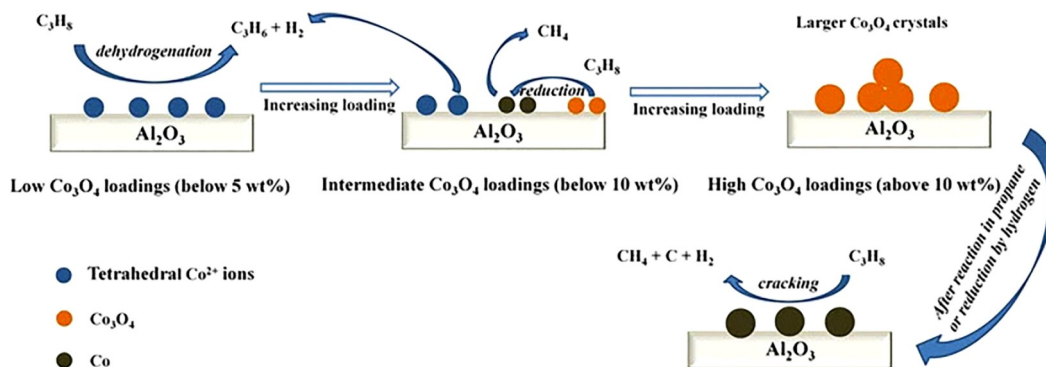


图12 (网络版彩图)丙烷在 Co_3O_4 负载量不同的 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上脱氢的反应路线^[75]

Figure 12 (Color online) Reaction route for dehydrogenation of propane on $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different Co_3O_4 loadings ^[75].

的 Co_3O_4 会在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米片表面重排最后转化为金属Co, 促进 C_3H_8 发生裂化和焦化反应(焦炭量为28.5%, 约为 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-HT}$ 催化剂的7倍)从而导致催化剂快速失活. 相反, $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-HT}$ 在 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 曲线未观察到还原的CoO相, 这是由于厚度小、比表面积大的纳米片能够使更多 Co^{2+} 活性位点分散在催化剂表面, 从而提高结构的稳定性. 根据 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 图谱指出, $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-HT}$ 中的 Al^{3+} 被 Co^{2+} 取代, 弱的酸性位点含量较高, 所以抗结焦能力强(Al^{3+} 通常被认为是焦炭形成的主要原因). 此外, 金属和载体之间强烈的相互作用也使 C_3H_6 易于从弱酸催化剂上脱附, 有效抑制了副反应的发生.

脱铝的Beta分子筛(SiBeta)可以产生T空位点(硅烷醇基团), 修饰Beta的结构和酸度, 有利于许多催化反应^[77-79]. 通过硝酸钴溶液浸渍、高温煅烧制备了Si-Beta负载Co的CoSiBeta催化剂^[80], 在700℃的预还原条件下, 0.5CoSiBeta (Co负载量为0.5 wt%)的丙烷转化率高达72%, 丙烯选择性约为92%. 低负载量的Co物种主要以 CoO_x 的形式存在于0.5CoSiBeta的T空位上, 经高温预还原后氧化为金属Co并在SiBeta中高度分散; 而在Co负载量较高的CoSiBeta材料中(10CoSiBeta), Co物种主要以大块 Co_3O_4 形式存在, 预还原后形成 Co^0 颗粒, 丙烷的初始转化率很小(20%), 这意味着晶粒较大的Co对PDH几乎没有活性, 只能导致碳沉积. 此外, 通过对反应后的0.5CoSiBeta催化剂进行再生处理, 发现催化活性几乎保持不变, 表明催化剂的失活现象主要归因于碳沉积而非钴的烧结过程. 因此金属Co颗粒是活性位点, 可以高效催化PDH反应.

Hu等^[81]采用配体保护水热合成的方法, 构建了Co分散在纯硅质MFI分子筛骨架中的Co-MFI. 通过DFT计算和iDPC-STEM研究MFI分子筛中Co原子的化学状态和电子结构, 从理论上评估了MFI框架中Co原子的所有潜在位置(包括 T_1 、 T_3 、 T_7 和 T_9). 图13a详细展示了位于不同T空位的Co原子的键长和键角, 在Co原子的四面体配位态中, 其与周围O原子之间存在着两种不同的相互作用(以 T_3 位点为例), 其中一种是 Co-O-Si 键, Co-O 键长分别为1.783和1.838 Å, 另外一种则表现为 $\text{Co}\cdots\text{OH-Si}$, $\text{Co}\cdots\text{O}$ 间的距离延长(2.084和2.932 Å), 相互作用较弱. 通过电荷密度分析得到 T_3 位点周围相应的各原子的电子态如图13b所示. 通过对Co-MFI的电子态进行PODS分析, 发现Co的引入使O与Co配位的2p轨道在费米能级附近出现不对称峰, 这

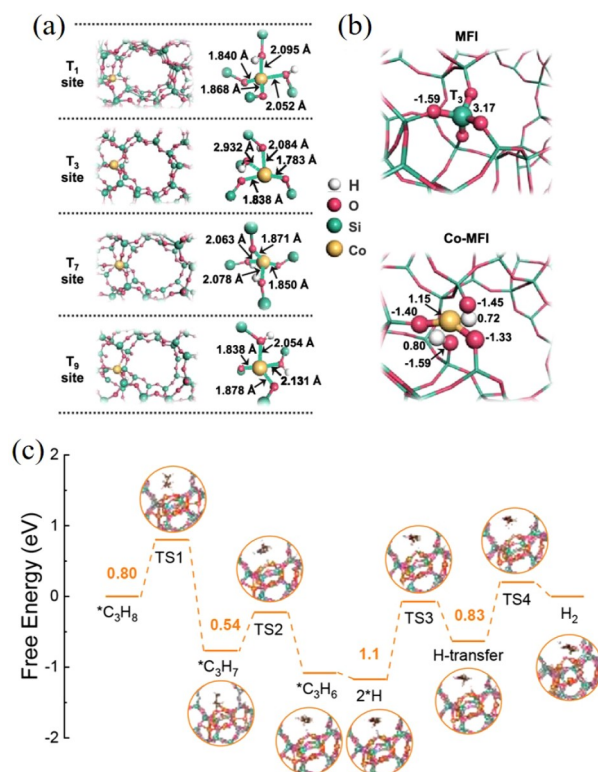


图13 (网络版彩图) (a) Co原子位于 T_1 、 T_3 、 T_7 和 T_9 位置的Co-MFI的局部结构, 每张图像中提供了Co原子和第一配位O原子之间的距离. (b) Si和Co原子在 T_3 位点上的电荷以及周围O和H原子的电荷^[81]. (c) $\text{CoO}_x\text{@MFI}$ 催化剂的PDH自由能图^[82].

Figure 13 (Color online) (a) The local structure of Co MFI with Co atoms located at T_1 , T_3 , T_7 , and T_9 positions. The distance between Co atoms and the first coordinated O atom is provided in each image. (b) The charges of Si and Co atoms at the T_3 site, as well as the charges of surrounding O and H atoms ^[81]. (c) The PDH free energy diagrams of $\text{CoO}_x\text{@MFI}$ catalysts ^[82].

表明O原子被明显极化. 通过上述表征并结合氘氢标记反应(deuterium-labeling reactions), 证明Co原子掺入到MFI结构的分子筛骨架后, 会改变分子筛的局部环境和电子状态, Co呈现为一种畸变的四面体配位态, 这种配位态包含两个 Co-O-Si 键和两个 $\text{Co}\cdots\text{OH-Si}$ 的相互作用(表示为 $\{(\equiv\text{SiO})_2\text{Co}(\text{HO-Si}\equiv)_2\}$), 其独特的位点能够参与促进丙烷的活化和脱氢. 在580℃, $\text{WHSV}=0.6\text{ h}^{-1}$ 的反应条件下, C_3H_6 的初始生成速率为 $5.05\text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 选择性为96.7%, 经6次脱氢-再生循环后, 该催化剂的性能未发生明显变化(C_3H_6 的生成速率为 $5.07\text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 选择性96.8%).

Liu等^[82]通过原位水热合成将亚纳米级 CoO_x 团簇

(Co-O基团)嵌入到分子筛框架上制备了MFI稳定的 $\text{CoO}_x\text{@MFI}$ 催化剂。Co负载量为5 wt%的 $\text{CoO}_x\text{@MFI}$ 在600℃下具有59.0%的 C_3H_8 转化率, C_3H_6 选择性约93%, 当催化剂550℃下连续运行300 h后, C_3H_8 的转化率为18%, 而 C_3H_6 的选择性则基本保持不变。此外, 该催化剂的失活速率(k_d)极低, 仅为 0.001 h^{-1} 。值得注意的是, $\text{CoO}_x\text{@MFI}$ 在PDH反应后依然保持了其稳定的结构, 同时 $\text{Co}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ 的正电特性也未发生变化。将 $\text{CoO}_x\text{@MFI}$ 用 H_2 进行预处理后, 随着预处理时间的增加, 丙烷转化率下降至36%, Co-O部分损失且Co位点的电子密度下降, 而在550℃的氧气环境中预处理后, 转化率得到了恢复, 说明Co-O基团有利于C-H键的断裂。利用DFT计算进一步探究Co-O基团的作用, 潜在的反应路径如图13c所示。在反应的初始阶段, 丙烷分子吸附在 $\text{CoO}_x\text{@MFI}$ 进行脱氢转化为正丙基中间体(C_3H_7^*), 由于Co与O原子间的局部电荷分布不均, 因此首次脱氢生成的 C_3H_7^* 与Co原子形成配位键, O原子作为Lewis碱捕获游离的 H^* , 形成 $[\text{CoOH}]^+$ 物种。此外, 通过COHP发现O 2p-H 1s之间的相互作用与Co 2p-H 1s相比更强, 进一步证明了Co-O基团相较于Co-Co基团, 在活化C-H键方面表现出更高的效率。总体而言, $\text{CoO}_x\text{@MFI}$ 展现出了较低的PDH反应能垒(图13c), 这与其良好的PDH催化性能相吻合。

基于上述讨论, 我们发现 CoO_x 催化剂的活性与稳定性可以通过调整Co物种的负载量和选择合适的催化剂载体来进行调控。当催化剂的Co负载量较低时, Co物种能够在载体中实现高度分散。然而, 随着负载量的逐渐增加, 体系中开始出现大块的 Co_3O_4 颗粒, 这些颗粒容易发生迁移和聚集, 进而引发严重的副反应。此外, Co物种还可以包裹在载体内部, 或高度分散在载体的表面, 通过与载体之间的相互作用使得催化剂表现出较高的稳定性。

综合上面介绍的金属氧化物催化剂, 可以发现一些共同点, 即氧空位附近的配位不饱和金属离子(M_{cus})是丙烷脱氢反应的活性中心, 具有弱Lewis酸性, 有利于C-H的活化, 尤其是 C_3H_8 第二次C-H断裂形成 C_3H_6 , 而且催化剂的活性与Lewis酸位点的数量密切相关。向金属氧化物晶格中进行掺杂后, 其晶格会发生畸变, M-O键长也会有明显变化, 这会降低催化剂中氧空位的形成能, 导致表面的O原子更容易去除, 从而产生更多的Lewis酸位点, 有助于提高金属氧化物催化剂的活性。

2.2 碳基材料

碳基材料因环境友好、绿色无毒、资源丰富以及应用领域广泛被视为理想的催化材料。通过结构改性可以控制其物理和化学性质。此外, 催化反应之后的废料可以完全回收, 通过燃烧进行清洁处理。因此, 碳基材料在工业生产中有着巨大的潜力。

2.2.1 纳米碳材料催化剂

作为近年来研究最为广泛的碳材料, 纳米碳(如石墨烯、活性炭、碳纳米管、纳米纤维和纳米多孔碳等)在短链烷烃脱氢中表现出优异的性能^[83-87]。与传统的金属或金属氧化物催化剂相比, 纳米碳具有孔隙率高、比表面积大、热稳定性强、碳沉积少等显著优势, 是非金属催化剂的理想候选者。催化剂的孔结构和表面含氧官能团是影响丙烷脱氢的主要因素, 其中含氧羰基基团C=O作为供电子体能够活化C-H键, 是丙烷中C-H键活化的活性位点。

Hu等^[88]使用 HNO_3 和 H_2SO_4 对商业多壁碳纳米管(MWCNTs)进行弱氧化、轻度氧化和强氧化, 分别得到wo-MWCNTs、mo-MWCNTs和so-MWCNTs, 使碳纳米管表面形成缺陷并引入含氧官能团。拉曼光谱的D带和G带强度比(I_D/I_G)表征不同MWCNTs的石墨化程度, 随着氧化程度的提升, wo-MWCNTs、mo-MWCNTs和so-MWCNTs的表面缺陷增加。程序升温实验图谱(TPD-MS)显示, 原始MWCNTs的CO、 CO_2 解吸峰的信号很弱, 但是经氧化后样品的CO、 CO_2 解吸峰强度迅速增加, 所以MWCNTs缺陷的逐渐增加是因为含氧基团被引入到催化剂表面。在600℃时, MWCNTs的丙烷初始转化率随氧化程度的增加而增加, 其中so-MWCNTs表现出最高的催化活性(初始转化率11.0%), 最终转化率约为wo-MWCNTs的3倍, 催化性能远高于其他样品。随着煅烧温度升高, so-MWCNTs更容易变成多孔结构, 有利于丙烯的传输与释放, 因此产物选择性增强。对丙烯形成速率及C=O基团的数量进行计算, 结果表明, 两者呈现出良好的线性关系($R^2=0.99$), 进一步证明了C=O基团是PDH的活性位点。

该研究团队又通过选用可控表面活性剂(Pluronic F127)辅助的方法制备了无序、有序和高度有序的介孔碳(MCs), 并改变甲醛/间苯二酚的摩尔比(1:1、

2:1、3:1和4:1)和煅烧温度(600、700和800℃)得到MC-*x*-*y*样品(*x*为甲醛比例, *y*为煅烧温度, MC-2-600在不添加Pluronic F127时合成的样品记为MC-0-600), 用于探究孔序结构和煅烧温度对PDH的影响^[89]. 当煅烧温度相同时, MC-0-600的丙烷初始转化率仅为6%, 而MC-2-600表现出最高的催化活性(图14a). XRD和XPS表征结果显示, MCs的结构性与间苯二酚-甲醛树脂和Pluronic F127有关, 当Pluronic F127不参与合成时, 催化剂几乎没有形成介孔, 所以MC-0-600在PDH过程中的活性很低. Pluronic F127的加入会引入大量孔隙, 样品的表面积也会显著增加, 因此MC-*x*-600 (*x*=1~4)的活性增强. 值得注意的是, MC-2-600和MC-3-600表现出较高的催化性能(初始转化率分别为35.7%、35.5%), 这是由于MCs中形成了高度有序的孔结构, 为PDH提供更多的活性位点. 所以, 孔序程度越高, 催化性能越好. 此外, 热重分析(TGA)和XPS表明, 碳化温度可以改变MCs表面含氧官能团的种类和浓度. 在600~800℃进行煅烧时, MCs表面主要的含氧官能团是C=O、O=C-O和OH, 样品在600℃的较低碳化温度下存在O=C-O将导致丙烯难以脱附而进一步裂化, 随着碳化温度的升高, O=C-O会从催化剂表面分解, 因此丙烯的选择性增加(图14b).

Liu等^[90]将Pt纳米颗粒(Pt NPs)引入富含缺陷和缺乏缺陷的碳纳米管(CNTs)上制备出两种催化剂, 分别表示为Pt/CNTs-RD和Pt/CNTs-PD. 结果发现, CNTs表面的含氧官能团对Pt的活性有较大影响, 能够促进纳米粒子的分散, Pt NPs作为“锚定”位点, 可以有效地提高催化剂的比表面积, 增强CNTs与金属的结合强度. 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)表明, Pt NPs的负载使CNTs的含氧官能团数量显著增加, 当负载的Pt含量一定时, Pt/CNTs-RD有更多缺陷, 这可能是因为富含缺陷的CNTs与Pt NPs之间存在强烈的金属-载体相互作用(SMSIs). 采用DFT计算, 从理论角度验证了这一观点的合理性(无缺陷和有缺陷CNTs负载Pt的结构如图15a所示), 计算结果显示, Pt在有表面缺陷的碳纳米管上的吸附能(47.4 kJ mol⁻¹)远大于在完整表面上的吸附能(33.6 kJ mol⁻¹), 所以Pt NPs与富含缺陷的CNTs之间有着更强的相互作用. 分别在上述两种催化剂中进行PDH测试催化性能, 其中Pt/CNTs-RD的初始TOF值可达44.4 h⁻¹, 反应进行20 h后TOF下降了28%, 而Pt/CNTs-PD下降了58%. 此外, Pt/CNTs-RD的C₃H₆

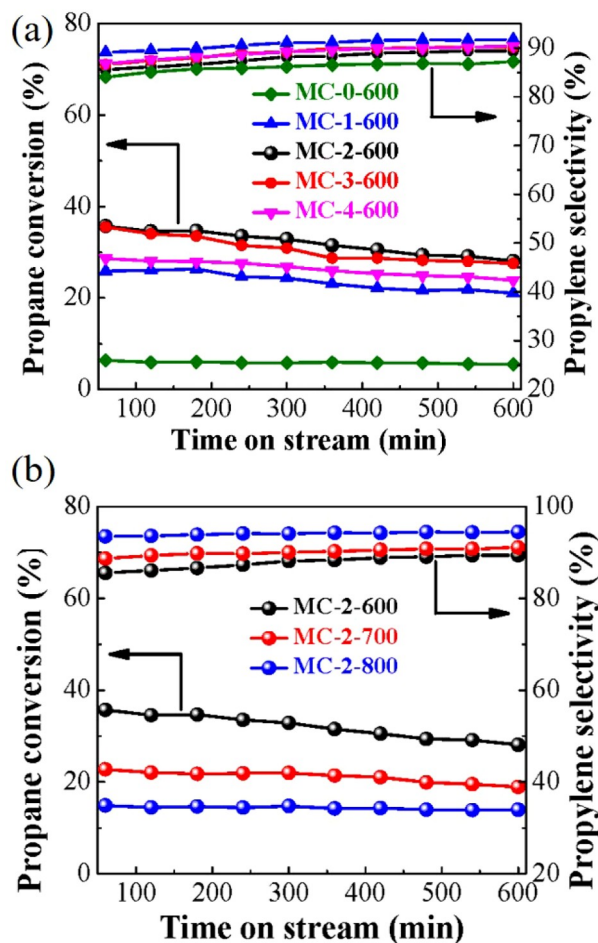


图14 (网络版彩图)在(a) MC-*x*-600和(b) MC-2-*y*样品上, 丙烷转化率和丙烯选择性与运行时间之间的关系^[89]

Figure 14 (Color online) The relationship between propane conversion rate and propylene selectivity and operating time on (a) MC-*x*-600 and (b) MC-2-*y* samples ^[89].

选择性始终在80%左右, 远高于Pt/CNTs-PD (56%) (图15b), 所以富含缺陷的碳纳米管表现出更好的稳定性和PDH活性. 另外, 由于SMSIs, Pt NPs的尺寸在高温下基本保持不变, 团聚现象被有效抑制, 该抗焦化能力也会提升. 尽管这种催化剂的制备方法为开发高效稳定的PDH催化剂提供新的思路, 但是在碳纳米管表面引入更多的缺陷是一件非常困难的事情, 因此寻找含有丰富缺陷的纳米碳材料是必要的.

重油因廉价易得, 富含稠环芳烃且主要成分为碳氢化合物, 在碳基材料的合成中具有广阔的应用前景. Cheng等^[91]以石油沥青为原料, 采用双熔盐(NaCl/KCl)模板法和K₂CO₃活化法分别制备了富含孔结构、具有

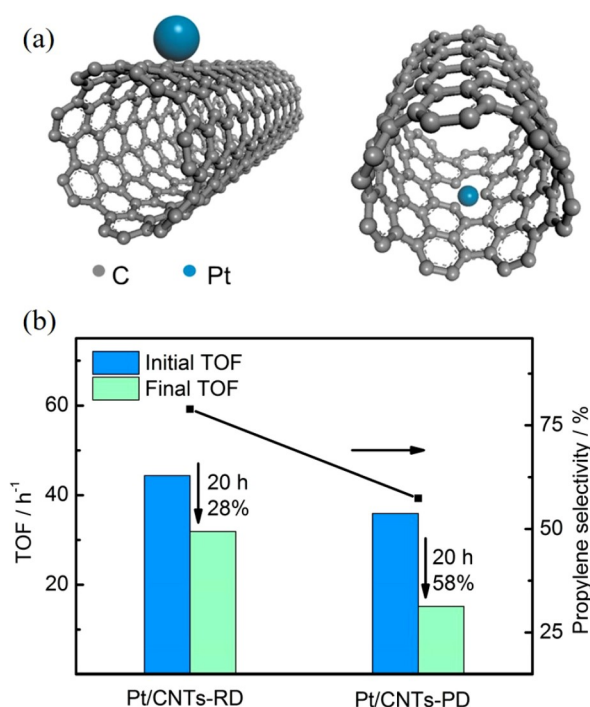


图 15 (网络版彩图) (a) Pt原子在纳米碳管的完整表面和缺陷表面上优化后的吸附构型. (b) 催化剂的TOFs和对 C_3H_6 的选择性^[90]

Figure 15 (Color online) (a) The optimized adsorption configurations of Pt atom on the intrinsic and defective surfaces CNTs surfaces. (b) TOFs of catalysts and selectivities towards propylene [90].

高比表面积的片状碳催化剂双熔盐碳片(double molten salt carbonsheet, DCS)及多孔碳催化剂MC- T ($T=600\sim 800$, T 是催化剂在煅烧时的活化温度), 通过调控合成条件, 实现对孔道结构和表面化学性质的精细调控, 进而调节PDH性能. 制备方法的不同会使催化剂的结构产生差异: DCS的 I_D/I_G 数值远小于MC- T , 这意味着 K_2CO_3 活化法制得的多孔碳MC- T 表面有更多的缺陷, 能够提供更多活性位点. 与DCS相比, MC-800表现出更高的丙烷初始转化率、 C_3H_6 选择性和产率, PDH反应进行8 h后, 没有明显的失活现象, 因此还具有良好的稳定性. 多孔碳上的PDH过程可看作一个氧化还原循环(图16): 丙烷吸附后, 活性位点 $\text{C}=\text{O}$ 会活化丙烷的 $\text{C}-\text{H}$, 两个相邻的 $\text{C}-\text{H}$ 断裂后生成 C_3H_6 , 而氢原子将分别和 $\text{C}=\text{O}$ 形成两个 $\text{C}-\text{OH}$ 中间体; 高温条件下, $\text{C}-\text{OH}$ 物种发生反应, 确保了 $\text{C}=\text{O}$ 的再生以及氢气的解吸. 活化温度可以调节PDH的活性位点CO基团数量, 控制表面化学性质. X射线光电子能谱(XPS)显示,

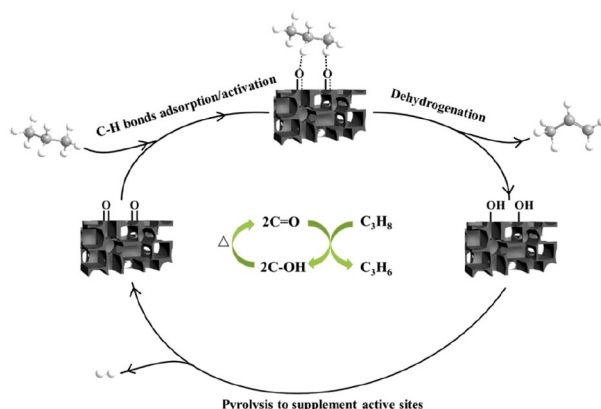


图 16 (网络版彩图)多孔碳催化剂(MC)的脱氢机理^[91]

Figure 16 (Color online) Dehydrogenation mechanism of porous carbon catalyst (MC) [91].

MC-700中含有的CO基团数量最多, C_3H_8 的初始转化率(45.6%)和 C_3H_6 的初始选择性(30.5%)也最高, 所以在 700°C 进行活化的MC拥有更高的催化性能.

2.2.2 杂原子掺杂碳材料催化剂

纳米碳材料虽然有丰富的缺陷和不易碳化等优势, 但催化性能仍未达到工业生产要求. 目前, 研究人员发现将氮(N)、磷(P)、硼(B)和硫(S)等杂原子引入碳材料能够增加表面的缺陷位点, 富电子的杂原子会导致电子重排并调节 $\text{C}=\text{O}$ 基团的电子密度, 从而改善碳材料的催化活性^[92-95].

Zhang等^[96]以六亚甲基四胺(HTM)为碳氮源, 用不同的模板剂SBA-15、MCM-41和MCM-48分别制备了具有高比表面积和孔体积的N掺杂介孔碳材料CN-15- x (x 为SBA-15的剂量, $1.2\sim 4.0$ g)、CN-41-2.0、CN-48-2.0. XRD图谱显示, 模板的剂量会影响碳骨架的构型. 当 $x=2.0$ 时, CN-15- x 呈现二维六方介孔结构, 孔径相对均匀而且比其他材料更规则有序. 将上述N掺杂的介孔碳材料用于PDH, 结果发现所有材料都具有比纯碳材料更优异的催化性能, 这是由于氮原子的引入使材料表面的缺陷位数目增多, 与其相连的C原子电荷密度发生变化, 增强了催化剂活性. 与CN-41-2.0和CN-48-2.0相比, CN-15-2.0具有更规则的结构和更多的表面缺陷, 有利于不饱和N原子形成缺陷位点并催化 $\text{C}-\text{H}$ 的活化, 所以在 450°C 下的丙烷转化率(22.98%)和丙烯选择性(41.70%)最高.

最近, 结构类似于石墨烯的二维晶体 C_3N (图17a)

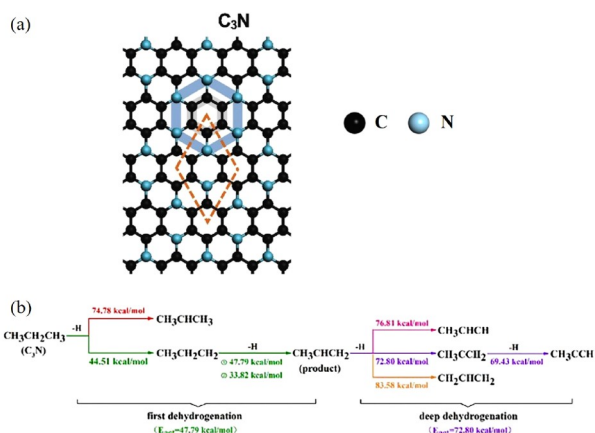


图 17 (网络版彩图) (a) C_3N 的分子结构和超晶胞^[97]. (b) 丙烷脱氢的反应机理^[98]
Figure 17 (Color online) (a) The molecular structure and supercell of the C_3N crystal^[97]. (b) The reaction mechanism of propane dehydrogenation^[98].

因自发的铁磁性和独特的性能受到人们的广泛关注^[97]. Zhou等^[98]运用密度泛函理论对 C_3N 催化丙烷的脱氢机理进行了系统研究, 并讨论了这种非金属催化剂的PDH活性及选择性. 丙烷的脱氢反应可分为一次脱氢与深度脱氢两个阶段(图17b). 在一次脱氢过程中, 甲基中的H原子更容易被去除(能垒为44.51 kcal mol⁻¹), 然后亚甲基上的H原子断裂, 此步也是一次脱氢的速控步骤, 最后两个H原子结合形成 H_2 并从催化剂表面解吸, 产物丙烯的形成能为47.79 kcal mol⁻¹. 生成的丙烯可能会与催化剂之间有着较强的吸附能从而进一步脱氢产生其他副产物, 因此计算丙烷的第二次脱氢用于探究 C_3N 的选择性. 在丙烷的深度脱氢过程中, 通过对反应能垒比较, 证明了 C_3H_8 中间C原子上的C-H键先断裂, 然后双键边缘C上的H原子去除形成丙炔. 副产物丙炔的形成能(72.80 kcal mol⁻¹)远高于丙烯的能垒(47.79 kcal mol⁻¹), 这说明 C_3N 对丙烷脱氢制丙烯有着良好的选择性. 但是, 它的催化活性还需要进一步提高.

Pan等^[99]采用原位软模板法在碱性条件下制备了原始的微孔碳纳米球(PMCNs), 并使用磷酸三乙酯(TEP)、 $(NH_4)_2HPO_4$ 和 H_3PO_4 作为P源对PMCNs改性(分别记为PT-MCNs、PN-MCNs和PH-MCNs), 作为丙烷直接脱氢的非金属催化剂. 微孔碳纳米球(MCNs)的 C_3H_8 转化率和 C_3H_6 选择性遵循如下顺序: PT-MCNs>PMCns>PN-MCNs>PH-MCNs, 这表明使用TEP对

PMCns进行改性可以提高催化性能(C_3H_8 初始转化率32%, C_3H_6 选择性89%~90%), 而使用 $(NH_4)_2HPO_4$ 和 H_3PO_4 进行改性不利于催化活性的提升(C_3H_8 初始转化率分别为22%和21%). 表征结果显示, 催化剂在PDH中的催化活性的差异归因于MCNs的石墨化程度以及表面含氧官能团C=O数量. TEP在PDH过程中会热分解产生焦磷酸盐, 促进酚醛树脂脱氢为碳, 因此PT-MCNs表现出较高的石墨化程度, 电子转移能力增强; 相反, $(NH_4)_2HPO_4$ 容易产生气体, H_3PO_4 在制备过程中会与NaOH反应导致酚醛树脂的分子量降低, 所以与PMCns相比, PN-MCNs和PH-MCNs的石墨化程度下降. 此外, P作为富电子原子, 有助于产生C=O活性位点, XPS和TPD测试结果也证明了PT-MCNs中有更多的C=O, 而PN-MCNs和PH-MCNs的C=O数量少于PMCns, 是因为P源会和其他反应剂相互作用. 在PDH 10 h后, PT-MCNs因具有较大的比表面积表现出更强的抗碳沉积能力. 因此, 使用TEP对PMCns进行改性能够显著提高催化性能.

Goyal等^[100]报道了一种简单高效的一步合成方法, 以二甲基氨基硼烷为前驱体, 合成了孔隙结构可调、比表面积高的硼氮共掺杂分级多孔碳材料 B_xCN . B的掺杂量的增加会改变材料的表面积和孔径的大小, 当B的含量为 $B_{0.6}CN$ 时, 会形成微孔和中孔结构; 进一步提高硼含量($B_{0.8}CN$), 会产生大尺寸的中孔, 而当B的含量过高时, 催化剂因结构发生改变将不再稳定. 由于缺电子的B对氧的选择性更强, 因此与CN相比 B_xCN 的催化活性从0.9%增加到6.7%, 丙稀的选择性增加约32.9%, 说明B的掺杂有助于低温条件下的丙烷氧化脱氢活性. 通过光谱仪研究 ^{15}N 、 ^{11}B 、 ^{13}C 和 ^1H 的MAS NMR光谱以及FTIR谱图得到 B_xCN 可能的构型(图18a), 并根据DFT计算验证预测结构准确性, 根据理论计算和实验结果之间的匹配程度确定单取代异构体 b_1 是热力学上的有利产物(图18b). b_1 异构体的绝对电负性 χ 为0.2145, 高于原始的CN材料($\chi=0.1806$), 绝对硬度(η)低于CN. 此外, B掺杂后形成的五元环结构稳定, 由于2p轨道的存在表现出较强的Lewis酸性, 因此N的孤电子对容易和B原子配位, 从理论的角度再次证明了 B_xCN 的抗氧化性提升.

Song等^[101]在酸性条件下通过后处理法或原位软模板法将N、P、B掺杂到介孔碳(MC)中, 得到杂原子分布均匀且具有明确介孔结构的NMC、PMC和BMC

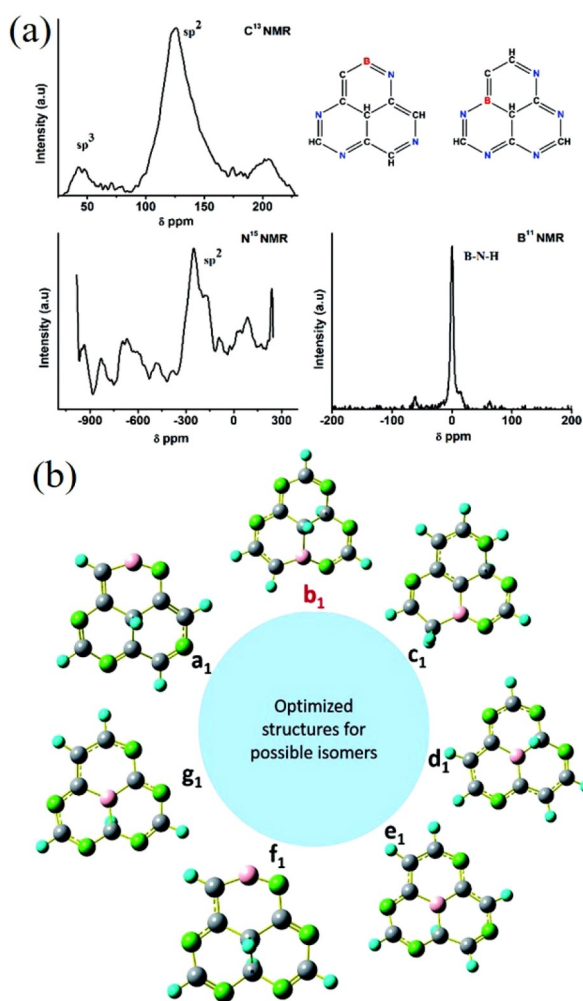


图 18 (网络版彩图) (a) $B_{0.6}CN$ 材料的 MAS NMR 图谱. (b) 优化后的单取代 B_xCN 结构可能存在的七种异构体^[100]

Figure 18 (Color online) (a) MAS NMR spectra of $B_{0.6}CN$ material. (b) Seven possible isomers in the optimized single substituted B_xCN structure^[100].

催化剂. 不同的杂原子掺杂后表现出了不同的催化活性: PMC 具有最高的 C_3H_6 初始选择性(89.2%)和最高的 C_3H_8 初始转化率(37.1%), B 的掺杂也会提升 MC 的性能(C_3H_8 初始转化率 33.9%), 相反, NMC 的催化性能低于未掺杂的 MC. 此外, 丙烯产量的 TOF 也进一步证明了 P 和 B 的掺杂有助于改善 PDH 活性. 通过比较分析, 发现 $C=O$ 的数量对 PDH 有重要影响, 杂原子的掺杂可以改变碳催化剂中含氧官能团的构成及含量, 进而影响催化性能. 其中, P 原子具有独特的电子特性, 掺杂后以 P-C 和 P-O 两种结构存在, 不仅可以为活性基团 $C=O$ 提

供电子, 还可以和 $C=O$ 协同活化丙烷的 C-H 键. B 虽然是缺电子原子, 但是引入到碳材料后会增加 $C=O$ 数量, 有助于丙烷的转化, 石墨化的程度最高, 促进电子的转移, 而且引入 B 之后丙烷中的第一步 C-H 键断裂的能垒降低. NMC 具有最大的比表面积和孔体积, PDH 的活性却最小, 原因可能是 NMC 的制备条件要求较高, 采用原位合成法制备的催化剂, N-H 官能团在高温条件下不稳定; 而采用后处理方法进行制备, 催化剂中的含氧官能团会被分解或者与氮源发生反应. 此外, 它的反应机理也与 PMC 不同, P 和 N 虽然具有相似的电子结构, 但是它们的化学性能却有很大差别: N 主要在边平面或基面位置进行掺杂, 而 P 由于较大的原子半径将掺杂在边平面, 主要以 P-C 和 P-O 形式存在, 既能给 $C=O$ 基团提供电子, 又能与 $C=O$ 键共同参与 C-H 键的脱氢, 此外, P 的电子特性也使其具有更高的催化活性.

Cao 等^[102] 使用原位聚合和高温碳化工艺的方法制备了多个杂原子(N、P、S)共掺杂的碳纳米管(CNTs)杂化材料 PZS@OCNT (制备过程如图 19a 所示) 来解决纳米碳在高温和富氧条件下丙稀选择性低、催化剂稳定性差等问题. 在催化剂上进行了丙烷氧化脱氢的性能测试(图 19b), 结果显示, 所有的 PZS@OCNT-X ($X=600\sim 900^\circ C$) 均表现出比未掺杂的氧化碳纳米管(OCNTs)更高的结构稳定性和催化活性, PZS@OCNT-800 的催化性能最好, 连续反应 20 h 后依然能够达到 C_3H_8 转化率 14.3%、 C_3H_6 选择性 63% 的稳定状态, 具有的性能已经超过目前所报道的最好纳米碳催化剂. 通过差分扫描量热法(DSC)及程序升温氧化(TPO)证明, PZS@OCNT 有着比 OCNT 更好的结构稳定性, 在高温条件下进行 ODHP 反应后, 杂原子仍稳定在碳材料表面, CNTs 的结构保持完整, 未出现明显断裂. 根据结构表征实验发现, PZS@OCNT-800 优异催化活性与其稳定的结构密切相关. 在 $450^\circ C$ 反应后, 在催化剂表面 P-OH 转化为稳定的 P-O-C 基团, 而其他含氧基团的数量几乎没有变化, 这表明活性位点 $C=O$ 在该反应条件下十分稳定. 此外, 动力学分析显示, PZS@OCNT 能够有效抑制碳纳米管的深度氧化, 尤其是引入杂原子为催化剂的高效、稳定性发挥了独特作用. 这项工作也为深入研究 PDH 过程中杂原子掺杂纳米碳催化剂的结构与性能之间的关系打下基础.

综上, 石墨化程度与表面含氧官能团 $C=O$ 含量是影响碳材料催化性能的两个重要因素. 其中, 催化剂

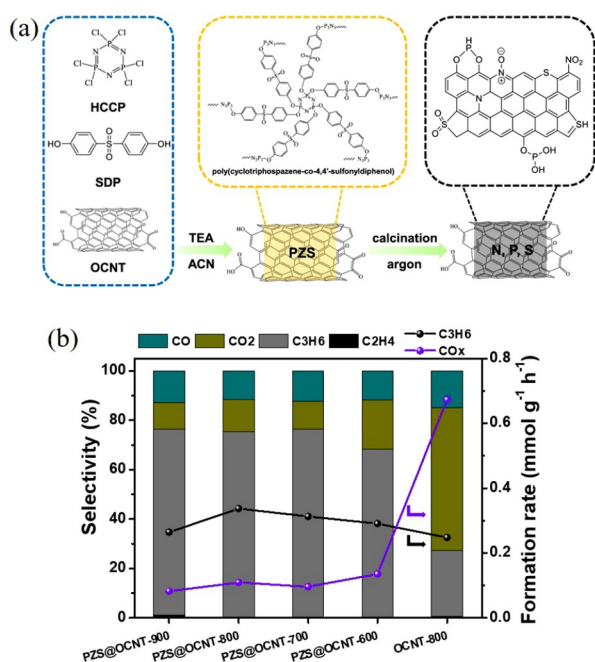


图 19 (网络版彩图) (a) PZS@OCNT制备过程示意图. (b) PZS@OCNT与OCNT-800催化剂的产物的选择性及丙烯和碳氧化物的形成速率^[102]

Figure 19 (Color online) (a) Schematic illustration of the preparation process of PZS@OCNT. (b) Selectivity of products and formation rate of propene and carbon oxides for PZS@OCNT and OCNT-800 catalysts^[102].

的石墨化程度越高, 孔道结构越有序, 越有利于物质的传输和表面活性位点的提供; 作为供电子体的C=O负责活化C-H, 是丙烷脱氢的活性位点. 向碳材料中引入杂原子(如B、N、P、S等)可以对其进行改性, 提高催化性能. 这是由于杂原子的掺杂会引入缺陷位点, 增加表面官能团数量, 并且打破碳骨架的电中性, 改变了相邻碳原子的电子密度, 从而进一步提高催化性能; 此外, 杂原子能够为C=O提供电子, 使C=O基团的电荷得以调节, 有利于C-H键的活化.

2.3 MOFs催化剂

金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)是一种由有机配体和金属离子连接而成的多孔杂化晶体材料. 由于具有理想的电导率、较大的比表面积、可调的组成和结构等特点, MOFs被应用于气体吸附^[103~105]、化学传感^[106,107]、电化学储能^[108~110]等领域. 此外, 可控的孔隙率、较高的结晶度以及优异的热化学稳定性使其作为催化剂的理想载体^[111~113], 其结

构中开放的金属节点和有机配体作为催化中心, 也可以活化轻质烷烃的碳氢键.

Li等^[114]采用溶剂热沉积法(SIM)和原子层沉积法(AIM)将Co^{II}离子锚定在NU-1000的锚节点上, 分别产生Co-SIM+NU-1000和Co-AIM+NU-1000. 当质量空速为0.126 h⁻¹, C₃H₈/O₂ (mol)=6:5时, 这两种材料在低至200℃的反应温度下具有稳定的ODHP活性, 与传统的ODHP催化剂相比反应条件更温和. 另外, 它们具有良好的热稳定性, 在运行24 h后丙烷转化率仅略微发生变化. CO₂是在反应过程中观察到的唯一副产物, 主要的产生原因是生成物丙烯的燃烧, 因此可以通过降低温度的方法减少副产物的生成, 当温度降至180℃时, 丙烯的选择性可达100%. 在相同的实验条件下, Co-AIM+NU-1000的催化活性和丙烯选择性均高于Co-SIM+NU-1000, 通过XANES和EXAFS光谱观察活性中心Co离子的价态和结构以及两种材料之间的差异. 两种材料中沉积的Co离子保持在+2价态, 在230℃的O₂中活化后出现Co^{III}, 平均配位数和Co-O键距离的数值的减小证明了四面体Co中心通过失去一个水分子形成. 在活化的Co-AIM+NU-1000的光谱中出现了与典型的ODHP催化剂Co₃O₄相同的峰, 因此其催化单元很可能有尖晶石状结构; 而这种Co-Co之间的相互作用在Co-SIM+NU-1000中不存在, 这表明在每个MOF节点的隔离面中只有一个Co离子. 构建单核Co原子的团簇模型进行DFT计算模拟丙烷在Co-SIM+NU-1000上的催化循环(图20), 理论研究与实验观察到的结果一致, 证明了虽然其催化活性不如Co-Co之间的相互作用, 但单核共修饰MOF位点也能够一定程度上促进ODHP.

通过SIM将一系列具有不同Lewis酸度的金属离子Ni^{II}、Zn^{II}、Al^{III}、Ti^{IV}和Mo^{VI}作为助剂锚定在NU-1000上, 然后再采用AIM沉积Co^{II}制备NU-1000负载的双金属氧化物团簇用于丙烷氧化脱氢^[115]. 在230℃, nO₂/nC₃H₈=5:3的条件下将催化剂活化4 h后, 发现这五种材料都对ODHP具有活性, 反应过程中Co^{II}转化为Co^{III}, 此外, 在相同的反应条件下, 未沉积Co^{II}的M-SIM+NU-1000材料上没有产生丙烯, 因此钴是催化丙烷氧化脱氢的活性金属. 由于金属助剂Lewis酸度的不同, CoAIM-MSIM+NU-1000的催化活性由大到小依次为Ni^{II}>Zn^{II}>Al^{III}>Ti^{IV}>Mo^{VI}, 与Lewis酸度相反. DFT计算结果表明, 氧气活化后由Co^{II}-OH衍生的Co^{III}-O·是

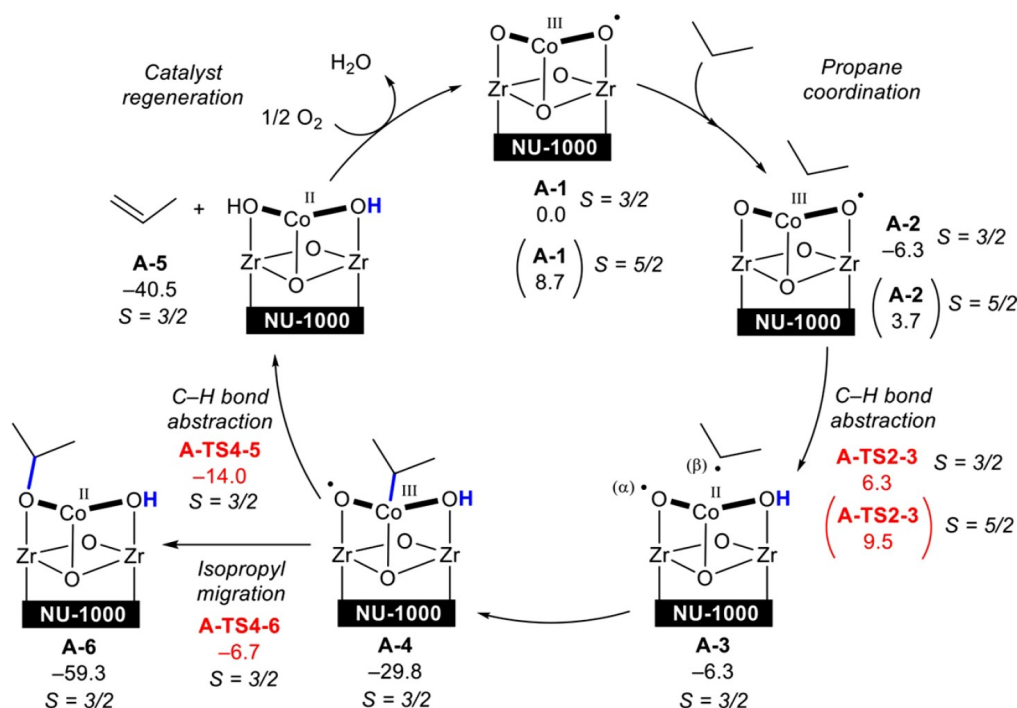


图 20 (网络版彩图)使用活化后的结构(A-1)计算ODHP的反应过程^[114]

Figure 20 (Color online) Calculate the reaction process of ODHP using the activated structure (A-1) ^[114].

催化剂的活性物种, 丙烷的C-H键在 $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$ 上断裂是ODHP的速率决定步骤, 而助剂的加入可以显著降低速控步骤的过渡态能量。较弱的Lewis酸性有利于 $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$ 物种的形成, 进而引导反应生成丙烯。

Wang等^[116]以ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{MeIM})_2$, MeIM =2-甲基咪唑)作为载体, 通过浸渍法引入 Co^{2+} , 在之后的加热处理中, Co可以在空气中进一步氧化为 Co_3O_4 从而制得 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-X}$ ($X=400\sim 700^\circ\text{C}$)催化剂。当反应条件一定时, 热处理温度的升高会使催化剂的形态从疏松片状结构向聚集颗粒状结构改变, 而片状构型具有较低的晶粒大小和较高的BET表面积(S_{BET}), 有利于丙烷的吸附和活化, 因此 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-400}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-500}$ 在 250°C 时就能获得最佳的反应性能, 与 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-600}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-700}$ 催化剂相比反应温度降低了 20°C 。所有材料在 175°C 的低温下均显示出ODHP活性, 其中 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-400}$ 因为具有最高的 S_{BET} ($86.06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)表现出最优异的性能, 但是催化剂的稳定性差。对CoO样品进行ODHP, 在 $150\sim 280^\circ\text{C}$ 时, 丙烷的转化率很低而且没有丙烯生成, 当温度上升至 290°C 时, 丙烯突然出现, 这表明CoO的结构特征发生了变化, 部分 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} , 因此 Co^{3+} 的浓度在

ODHP过程中有着至关重要的作用, 有助于Co-O键的形成, 产生的晶格氧能够参与到ODHP中活化丙烷。因此, 虽然 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-400}$ 的 S_{BET} 最高, 但 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-500}$ 的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的比值(1.43)远高于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-400}$ (0.96), 所以在 250°C 时活性更高。此外, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-500}$ 还具有优异的热稳定性, 超高的质量空速($48000\sim 240000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)几乎不会影响丙烯的产率和催化剂的晶体结构。

Al_2O_3 负载的Co物种对PDH有一定的活性, 但是 Co_3O_4 负载量的增加会形成Co团簇, 导致催化剂含有多个活性中心, 极易发生深度脱氢和裂化反应, 降低丙烯的选择性^[75]。近年来, 人们发现采用“分离活性位点”(active site isolation)的方法可以有效保护金属物种, 防止发生聚集, 使PDH的催化性能显著提升^[117~119]。Wang等^[120]将Zn和Co金属原子引入ZIF中并以Silialite-1作为载体合成前驱体 ZnCo-ZIF/S-1 , 用于分离金属位点的空间距离, 然后在 N_2 下热解来选择性地原位去除Zn, 再通过煅烧合成纳米级氮掺杂碳(NC)层包裹分离的 Co_3O_4 位点的核壳结构 $\text{CoO}_x@\text{NC/S-1}$ (制备过程如图21a所示)。TEM和EDX分析显示(图21b, c), 随着Zn/Co摩尔比的增加($\text{Zn/Co}=0, 2, 4$), Co_3O_4

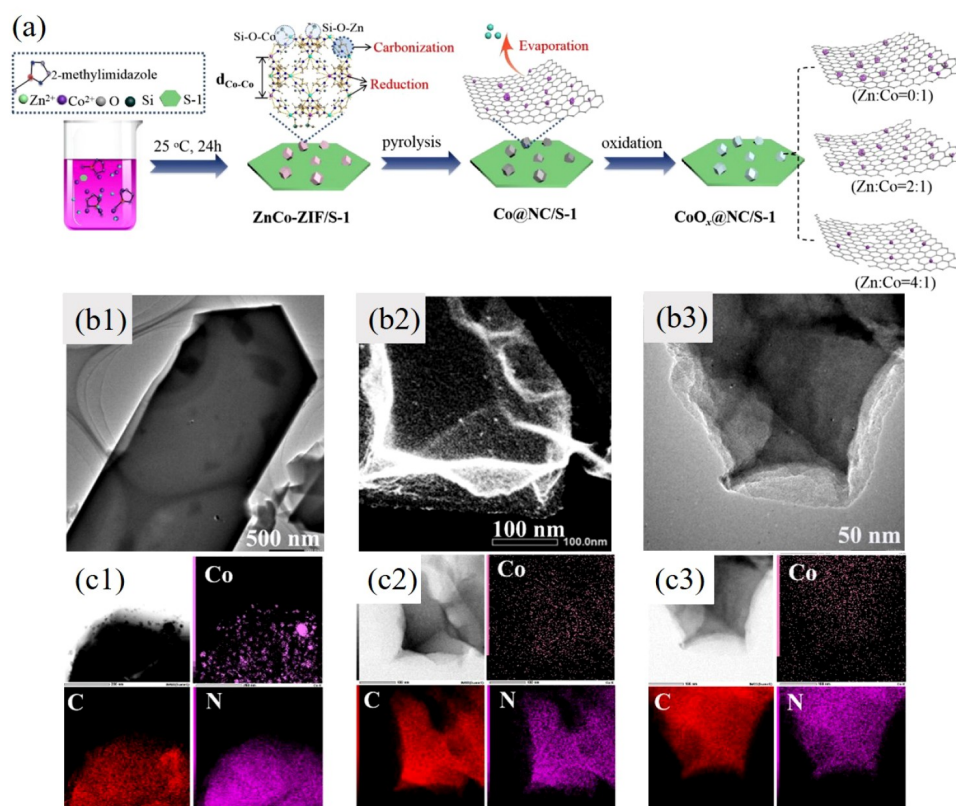


图 21 (网络版彩图) (a) CoO_x@NC/S-1 催化剂的制备. CoO_x@NC/S-1(0)、CoO_x@NC/S-1(2) 和 CoO_x@NC/S-1(4) 的 (b1~b3) TEM 和 (c1~c3) EDX^[120]

Figure 21 (Color online) (a) Preparation of the CoO_x@NC/S-1 catalyst. (b1~b3) TEM and (c1~c3) EDX images of CoO_x@NC/S-1(0), CoO_x@NC/S-1(2), and CoO_x@NC/S-1(4) [120].

在空间上的分离程度逐渐提高, 同时未检测到金属 Zn 物种, 这表明 Zn 在热解过程中完全蒸发, 增加了相邻钴原子之间的距离, 实现金属氧化物位点的有效分离. 丙烷的转化率随 PDH 反应温度的升高而增加, 在这些催化剂中, CoO_x@NC/S-1(4) 具有最优异的催化性能, 在 600 °C 的条件下可以达到 >40% 的 C₃H₈ 转化率和 >97% 的 C₃H₆ 选择性, 且反应 10 h 后转化率仅略微下降, 因此 Co₃O₄ 位点的高度分散有利于 Co 物种表现出高活性.

MIL-100(Fe) 是由含有氧节点的三聚体 Fe(III) 和苯-1,3,5-三羧酸衍生的 MOF 结构, 在高温处理后产生的不饱和 Fe(II) 位点通常被认为是 MOFs 中的活性中心^[121~123]. 制备的 MIL-100(Fe) 在 523 K 真空中通入氩气进行预处理, 然后以 N₂O 为氧化剂在 393 K 测试催化剂对 C₃H₈ 的反应活性^[124], 观察到 C₃H₆、1-丙醇和 2-丙醇是丙烷氧化脱氢的直接产物, 其中 C₃H₆ 的产率占总产

率的 80%, 催化反应后 MIL-100(Fe) 仍可以保持自身的结构特性. 通过 EXAFS、对分布函数 (PDF) 分析等对 Fe 在合成阶段、预处理阶段与 C₃H₈ 活化阶段中的变化进行详细表征, 发现预处理会使 Fe(III) 部分还原, Fe–O 配位数减小, 形成配位不饱和的 Fe(III) 和 Fe(II) 位点; 在 N₂O + C₃H₈ 中反应后, Fe(II) 会被氧化再次形成 Fe(III). 在穆斯堡尔光谱中, 出现了高自旋 (S=2) Fe(II) 二重态, 使用一氧化氮 (NO) 对 Fe(II) 进行原位滴定, 反应过程中随着 NO 剂量的增加, 丙烯的生成速率呈线性下降, 当 NO 的添加量为 142 ± 28 μmol g_{cat}⁻¹ 时不再生成丙烯, 表明 Fe(II) 被完全滴定, 因此 MIL-100(Fe) 节点内配位不饱和的高自旋 Fe(II) 是催化剂的活性中心.

Cao 等^[125] 合成了具有良好抗氧化性能的金属-硼酸盐有机结构 (MBON-2) 用于 ODH. 硼酸锌是一种热稳定性较强的阻燃剂^[126,127], Rietveld 精化 (Rietveld refinement) 与 XRD 结果显示, 咪唑通过两个不同的氮位

将类石墨烯结构的ZnBO层沿 c 轴连接, 这种独特的六方环状结构含有大量的硼位点, 而且ZnBO层的保护可以提高MBON-2在高温条件下的抗氧化性能, 使其在高温下仍保持稳定状态(丙烷转化率14.4%, 丙烯选择性87.0%)。通过FTIR和XPS进一步验证MBON-2的晶体结构, 在 1247 cm^{-1} 附近出现了一个归属于 BO_3 基团中不对称B-O键的较强谱带, 而且峰伴随着轻微的蓝移, 说明B-O位点对丙烷C-H键断裂的活性较强; 此外, 192.7和191.7 eV结合能处的质谱去卷积峰分别归属于B-OH和B-O-Zn, XPS结果也显示了B-OH的存在。不对催化剂进行预处理直接测试MBON-2的ODHP性能, 在 455°C 时, 催化剂具有3.6%的丙烷转化率与85%的丙烯选择性; 反应温度升高到 510°C 时, 丙烷转化率升高到28.4%, 丙烯选择性略微下降(80.2%), 而较高的WHSV有利于C-H断裂, 从而提高丙烯的选择性。通过DFT计算, 进一步了解MBON-2催化ODHP的反应路径(图22a)。B-OH基团(IS1)不能直接参与反应, 需要克服1.45 eV的较高能垒进行脱氢形成B-O位点(FS1) (图22b), B-O的强氧化能力会使丙烷从物理吸附转化为化学吸附(TS2a), 有利于C-H的断裂形成B-OH和 $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ (TS2b), $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ 的高活性进一步促进亚甲基上的H断裂, 整个过程释放1.71 eV的能量(图22c)。其中, B-OH基团的活化需要更多能量, 因此B-OH的氧化脱氢是该反应速率决定步骤。

在 150°C 对ZIF-8纳米颗粒与硼酸进行溶剂热转化合成直径为 $7\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的3D球形结构SS-MOFNSs, 然后在 1000°C 的氨气中热解, SS-MOFNSs可以保持原有的结构形态, 形成球形结构组成的h-BN纳米片SS-BNNSs^[128]。SS-BNNSs无需活化, 可以直接作为ODHP的催化剂, 510°C 时丙烷转化率和丙烯选择性分别为58%、48%, C_3H_6 产率可达27.8%, 而且在反应过程中不易生成 CO_2 , 副产物以 C_2H_4 与CO为主。高温下长时间的ODHP测试后, 催化剂原有的形貌不变, 表现出优异的热稳定性, 而且使用后的SS-BNNSs在第二次ODHP中催化性能基本保持不变, 因此具有良好的工业应用前景。SS-BNNSs具有较高比表面积($439\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), 远高于商用h-BN纳米片C-BNNSs($23\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), 所以催化剂表面有更多的活性中心, 在 490°C 下的丙烷转化率(20.8%)优于C-BNNSs(12.7%)。此外, SS-BNNSs表面适宜的孔径分布($5\sim 40\text{ nm}$)也是其具有优异的催化性能的原因之一, 虽然多孔h-BN纤

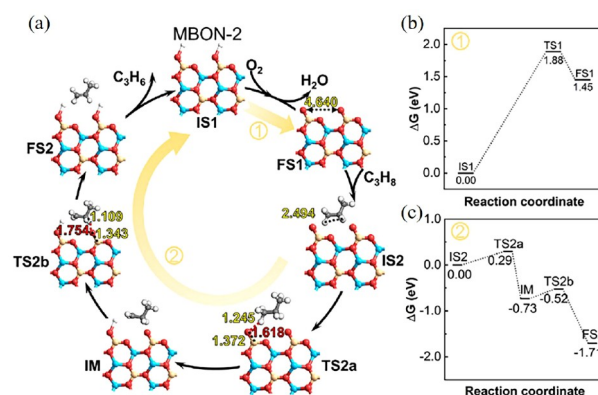


图22 (网络版彩图) (a) MBON-2催化ODHP的反应路径. (b) 第一阶段的能量分布. (c) 第二阶段的能量分布^[125]

Figure 22 (Color online) (a) The reaction pathway of MBON-2 catalyzed ODHP. (b) Energy profile of stage 1. (c) Energy profile of stage 2^[125].

维(P-BNF)有着较高的比表面积($838\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), 但是1 nm的微孔结构会阻碍反应气体的扩散和催化剂表面活性位点的数量, 因此在 490°C 时丙烷的转化率仅为13.7%。

综上, MOFs的组成和结构可以通过选择不同的有机配体和金属来控制, 因此MOFs具有结构多样, 比表面积高, 承载能力强, 孔隙率可控等优势。将金属掺杂在MOFs的金属节点后, 催化剂在低温($150\sim 250^\circ\text{C}$)下对丙烷的氧化脱氢具有催化活性, 且不易失活。当MOFs作为催化剂的载体或制备催化剂的前驱体时, 其有机连接体提供的配位环境能够在热解过程中有效隔离并保护金属活性位点, 防止在反应过程中发生聚集, 避免了副反应的发生。此外, 这类催化剂还拥有良好的热稳定性, 反应过程中丙烯的产率和催化剂的结构几乎保持不变。

2.4 分子筛负载过渡金属催化剂

分子筛是一种由 TO_4 四面体(T通常为Si或Al原子)构成的具有规则笼状结构和亚纳米孔道的三维晶体材料^[129,130], 因比表面积大、孔道清晰多样、水热和化学稳定性高、化学组成可调等特点, 在石油化工^[131,132]、新能源开发^[133,134]以及吸附^[135,136]等领域得到广泛的应用。近年来, 分子筛作为一种理想载体, 用于锚定高活性金属物种, 在多相催化取得了重要的进展^[137~139]。尤其是目前已经开发出一系列分子筛负载的金属催化剂用于轻质烷烃脱氢反应中^[140~142], 本节主要论述分

子筛负载过渡金属催化剂在PDH中的应用.

Zhou等^[143]在脱铝Beta分子筛上采用浸渍法制备了一系列不同Ni负载量的催化剂. 在低Ni负载下(0.5 wt%), 大多数Ni物种可以锚定在Beta分子筛脱铝后产生的T空位(“硅烷醇巢”, silanol nests)中并形成Si—O—Ni键, 与载体之间的相互作用增强, C₃H₈初始转化率42%, C₃H₆选择性为72%, 产率可以达到0.8 mol g_{cat}⁻¹ h⁻¹. 随着负载量的增加, Ni物种会聚集在一起形成较大的NiO颗粒, 主要存在于分子筛的表面或孔隙中, 在PDH反应过程中容易还原为Ni原子从而导致C₃H₈在金属单体上发生强吸附造成深度脱氢, 反应性能下降(C₃H₈初始丙烷转化率为20%, C₃H₆选择性为65%).

利用分子筛独特的孔隙结构, 水热合成了Silicalite-1沸石包覆的NiSn亚纳米团簇, Ni和Sn能够在Silicalite-1中均匀分布、高度分散, 所得到的NiSn@S-1催化剂不仅具有高活性, 而且还具有良好的热稳定性^[144]. 采用HRTEM, XPS和H₂-TPR对亚纳米簇中Ni和Sn之间的相互作用进行表征, 发现Ni会锚定在S-1骨架的硅烷醇巢中, 然后Ni和Sn之间发生电子转移形成

NiSn亚纳米团簇, 有效固定了Sn以防止活性位点NiSn在高温下小时和烧结. Ni和Sn的摩尔比也可以影响催化性能: 当摩尔比为1:1时(Ni₁Sn₁@S-1), 催化性能能达到最佳, NiSn亚纳米簇可视为适合PDH反应的协同活性位点. 在600℃、7.4 h⁻¹的WHSV条件下, C₃H₈初始转化率达33.5%, 在1 h内降至22.0%, 在接下来的5 h内基本保持不变($k_d=0.1098$ h⁻¹), C₃H₆选择性始终保持在88%以上, 经3次脱氢-再生循环后, 并且未发现Sn的损失, 说明位于分子筛孔道内部的NiSn亚纳米团簇非常稳定. 结合原位FTIR光谱对Ni₁Sn₁@S-1催化剂PDH的反应机理进行深入探究(图23a, b), 结果表明C₃H₈吸附在NiSn位点上, 随着—Ni—O—Sn—的断裂, Sn位点上形成了2-丙基中间体, 同时生成Ni—OH基团(位于3710 cm⁻¹), 最后β-H裂解产生C₃H₆和H₂.

Zhang等^[145]在Zn改性的Silicalite-1沸石中引入适量的Ni (NiZn/S-1), 经过高温还原处理后形成了高度分散的NiZn合金, Zn²⁺是该催化剂的活性位点. 在形成NiZn合金之后Zn²⁺与晶格氧之间的结合强度增加, 使Zn²⁺在分子筛上的稳定性提高. 在550℃的常压下进行

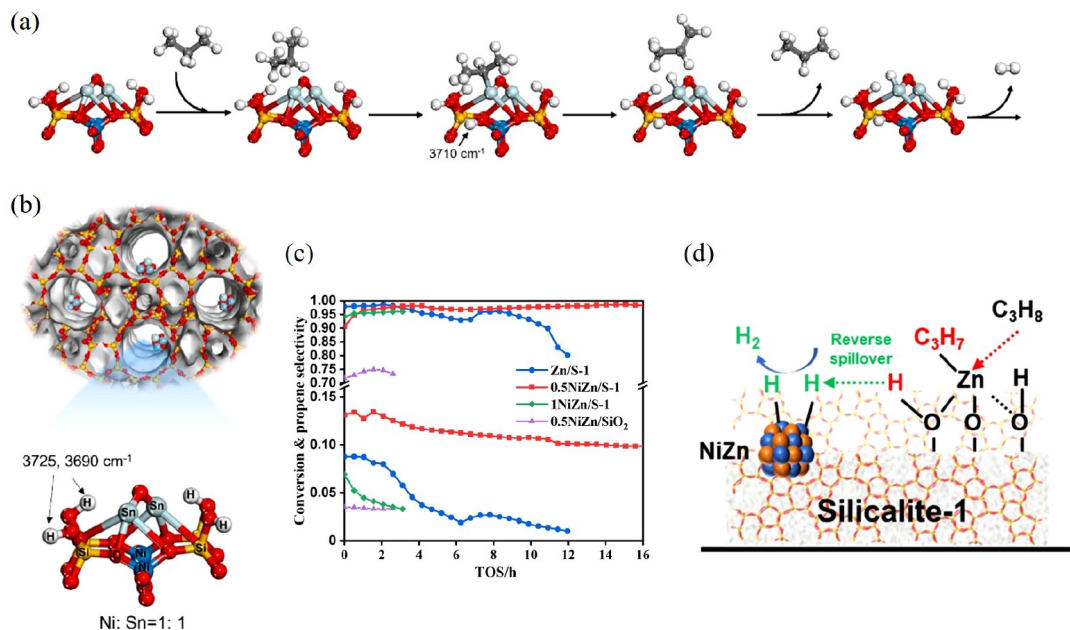


图 23 (网络版彩图) (a) Ni₁Sn₁@S-1 催化剂可能的脱氢机理. (b) S-1 分子筛孔道中 NiSn 位点的可能化学状态^[144]. (c) 样品的丙烷转化率和丙烯选择性随时间的变化(反应条件: $T=550^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=1.2\text{ h}^{-1}$, $P=0.1\text{ MPa}$, $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=1:9$). (d) NiZn/S-1 催化剂的 PDH 反应机理^[145]

Figure 23 (Color online) (a) Possible dehydrogenation mechanism of Ni₁Sn₁@S-1 catalyst. (b) Possible chemical state of NiSn sites in the channels of S-1 zeolite ^[144]. (c) Changes in propane conversion rate and propylene selectivity of the sample over time (reaction condition: $T=550^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=1.2\text{ h}^{-1}$, $P=0.1\text{ MPa}$, $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=1:9$). (d) PDH mechanism on NiZn/S-1 catalyst ^[145].

行丙烷脱氢反应, 并与不负载Ni的Zn/S-1催化剂进行对比, 如图23c所示, Zn/S-1的初始丙烷转化率为8.7%, 10 h后降至3%以下, 而Ni负载量为0.5 wt%的0.5NiZn/S-1有相对较高的初始丙烷转化率(13.4%)和丙烯选择性(97%), 且16 h后仍保持在10%以上, 随着Ni负载量增加至1 wt%, 催化性能有所下降. 此外, 0.5NiZn/S-1的比活性为 $0.18 \text{ mol C}_3\text{H}_6 (\text{g Zn})^{-1} \text{ h}^{-1}$, 是0.5Zn/S-1的1.5倍; k_d 为 0.019 h^{-1} , 是Zn/S-1失活常数的1/10, 因此适量的Ni有利于催化剂的活性和稳定性. NiZn/S-1催化剂的PDH反应机理如图23d, C_3H_8 的C-H键在 Zn^{2+} 位点上发生活化, 解离出的H转移到NiZn合金中, NiZn合金再通过反向氢溢流效应(reverse hydrogen spillover effect)缓慢促进H重组为 H_2 , 提高了脱氢活性.

Wang等^[146]通过水热合成法将Zn阳离子($\text{Zn}^{\delta+}$)原位掺杂到Silicalite-1沸石中(Zn@S-1), 然后将等量的Pt浸渍在 Zn@S-1 上得到了Pt原子高度分散的0.5Pt/Zn@S-1. $\text{Zn}^{\delta+}$ 通过S-1分子筛中丰富的硅烷醇巢锚定在骨架上, 有利于Pt的分散, Pt引入之后会还原为具有活性的金属 Pt^0 , 并与 $\text{Zn}^{\delta+}$ 形成显正电性的原子分散双金属结构 $\text{Pt}^0\text{Zn}^{\delta+}$, 使 Pt^0 高度分散在载体中, 从而实现Pt和Zn两种物质之间的协同效应. 在含有25% C_3H_8 的Ar中测试其性能, 丙烷转化率约34.2%, 丙烯选择性95.1% ($\text{TOF}=14.2 \text{ s}^{-1}$), WHSV为 49.1 h^{-1} 时具有长达60 h的稳定性, 而且催化剂的形貌与新制催化剂保持一致, 没有较大的金属颗粒出现, 因此该催化剂具有良好的稳定性.

Wu等^[147]将Co纳米颗粒负载在Ti改性ZSM-5分子筛上, 通过调整Ti物种的含量, 制备了一系列Si/Ti摩尔比(M)不同的催化剂Co/Ti-ZSM-5($M=100\sim10$). Ti物种在分子筛中的分布与Si/Ti有关, 随着比值的降低, Ti^{4+} 逐渐转变为高度分散的锐钛矿型 TiO_2 , 改变了载体的结构性质, 从而导致Co在Co/Ti-ZSM-5(100~10)催化剂中的分散状态不同, 而且 TiO_2 可能更倾向于利用相对较强的相互作用来稳定金属钴. FTIR光谱进一步区分了催化剂的表面酸度, Ti-ZSM-5中的 TiSiO_x 氧化物包括富钛的 TiO^{6+} 和富硅的 SiO^{4+} 两种结构单元, TiO^{6+} 结构中的Si原子由于带有过量的正电荷表现出Lewis酸性(LAS), SiO^{4+} 结构中的Ti原子带有负电荷, 并通过与H物种相互作用达到平衡, 进而诱导形成具有Brønsted酸性的位点(BAS), 它会增强Co与载体的相互作用, 因此 590°C 的PDH反应条件下Co/Ti-ZSM-5(10)

的 C_3H_6 选择性发生明显的下降(400 min后从初始阶段的95%下降到86%), 而Si/Ti范围在 $M=100\sim20$ 的Ti-ZSM-5载体通过适度的相互作用能够使Co物种完全还原为金属钴纳米颗粒, 这些催化剂的 C_3H_6 选择性在95%~97%之间保持相对稳定, 不易生成副产物.

综上, 在分子筛骨架中引入金属元素, 是借助金属与分子筛之间的相互作用来稳定金属位点的一种有效策略. 金属负载量与催化性能密切相关, 较低的负载量有利于金属在分子筛内高度分散并锚定在骨架上, 使催化剂的稳定性得以提升; 负载量过高则会形成金属氧化物颗粒, 主要位于分子筛的骨架外, 在PDH过程中发生团聚并快速失活. 另外, 通过引入第二种金属可以锚定活性金属物种, 并且二者之间的相互作用和电荷转移可以有效调节催化性能. 两种金属可以形成亚纳米级的合金, 因此大幅提高催化剂的活性与稳定性.

2.5 高熵金属间化合物催化剂

高熵金属间化合物(HEI)是由四种或四种以上金属作为主要元素组成的一种具有金属基本特性和高混合熵($\geq 1.5R$)的新型化合物材料, 晶体结构从二元金属间化合物的本体衍生, 内部化合物相的体积分数占75%以上. 多主元的HEI的合成主要受到高熵合金(HEAs)^[148~150]的启发, 而且有着与HEAs相似的特性: 热力学上具有高熵效应, 有利于高熵固溶体形成; 在动力学方面表现出迟滞扩散效应, 扩散系数较小; 原子之间大小的差异会导致晶格畸变, 提高固溶体的强度; 材料的性能由所有元素共同决定, 此外, 电子结构也呈现多元化. 这些特性使HEI表现出高强度、高硬度、高稳定性、高抗腐蚀性以及优异的高温抗氧化能力^[151~153]. 与HEAs不同的是, HEI中的原子可以有序分布在晶格上, 从而更加高效地分散金属活性位点, 有效阻止反应过程中金属粒子的团聚和焦炭的产生; 而HEAs晶格中的原子随机无序分布, 因此需要大量多余的HEAs才能保证活性金属的分散.

最近, Nakaya等^[154]报道了一种用于丙烷直接脱氢的HEI催化剂材料及设计理念, 在Ca修饰的二氧化硅(Ca-SiO_2)载体上制备PtGe型的气态HEI ($\text{Pt}_x\text{Co}_{0.5-x/2}\text{Cu}_{0.5-x/2})(\text{Ge}_{0.33}\text{Ga}_{0.33}\text{Sn}_{0.33})$ 纳米颗粒(记作 $\text{HEI}(x)$, x 代表Pt的摩尔分数), 为PDH提供热稳定性性能优异的单原子Pt位点. 在这里, PtGe中的Pt和Ge位点分别被过渡金

属Co、Cu和惰性金属Ga、Sn部分取代(图24a). Pt是活化 C_3H_8 碳氢键的主要活性中心, 无催化活性的Ge作为二元金属化合物的本体, 在合金化之后能够降低Pt的电子密度, 使催化剂表面Pt-Pt的配位数降至2. 此外, Pt的分离程度可以通过改变其周围的惰性金属Co、Cu数量来调节, 当Pt分数 $[Pt/(Pt+Co+Cu)]$ 等于0.25时, 活性金属Pt被完全分隔. 600°C 的条件下对HEI(0.25)的性能进行测试, 100 h内该催化剂未出现失活现象, 260 h内 C_3H_8 转化率>30%; C_3H_6 选择性可达99%, 平均催化剂寿命 τ 为628 h, 而且在 700°C 时HEI(0.25)仍保持原始结构, 这意味着(PtCoCu) (GeGeSn)/Ca-SiO₂在高温下具有良好的热稳定性. 另外, 对HEI(0.25)在O₂-H₂气氛中进行再生处理, 至少两个月内未观察到催化剂的失活现象, $\tau=4146$ h超过有史以来的最高报告($\tau=3067$ h). 通过DFT计算探究HEI具有特殊催化活性的原因, HEI(0.25)的结构基于PtGe- $2 \times 2 \times 2$, Pt和Ge分别被Co/Cu和Ga/Sn部分随机取代, Pt的分数为0.25, 并在Pt-Co/Cu位点上计算C-H断裂的能垒(图24b). 结果表明, HEI(0.25)上的Pt原子能够选择性地催化 C_3H_8 的两次C-H断裂, 同时第三次C-H断裂和 C_3H_6 脱附之间有较大的能垒差, 通过实验发现即使在 -35°C 的低温下HEI(0.25)也难以吸附丙烯, 这说明 C_3H_6 在HEI上的脱附非常容易, 丙烷的深度脱氢和焦炭的形成能够有效抑制, 因此该催化剂表现出优异的选择性和稳定性.

Xing等^[155]采用共浸渍法在CeO₂上制备了PtSn金属间结构的HEI/CeO₂催化剂, 并通入CO₂气体进行丙烷的氧化脱氢. 其中Pt和Sn分别被Ni/Co和In/Ga部分取代, CeO₂作为载体能够释放氧气, 促进CO₂的捕获和

焦炭的燃烧. 为更好地研究HEI/CeO₂的催化性能, 还合成了PtSn/CeO₂与Pt-Co-In/CeO₂合金催化剂与之进行比较. 600°C 下的CO₂-ODHP过程中, HEI/CeO₂可以在50 h内保持最高的丙烯选择性(90%)和CO₂转化的稳定性, 焦炭的选择性仅为0.001%. 相反, PtSn/CeO₂和Pt-Co-In/CeO₂在5~20 h就出现失活现象, 且反应之后各金属之间的分散程度显著降低. 另外, HEI/CeO₂可以通过简单的CO₂-H₂再生过程重复使用, 原始性能不会损失, PtSn/CeO₂的 C_3H_6 的选择性虽然可以完全恢复, 但是 C_3H_8 和CO₂的转化率明显下降. 上述结果表明, HEI/CeO₂具有良好的稳定性、抗焦性以及可再生性. 此外, 其平均寿命 τ 是Pt-Co-In/CeO₂的2倍, PtSn/CeO₂催化剂的13倍. 采用Arrhenius图比较了三种催化剂的表观活化能(E_A)用于了解HEI结构在催化中的作用, 结果如图24c所示. 在 C_3H_8 脱氢过程中HEI/CeO₂的 E_A 值($128.0 \text{ kJ mol}^{-1}$)远小于Pt-Co-In/CeO₂ ($138.3 \text{ kJ mol}^{-1}$)和PtSn/CeO₂ ($143.9 \text{ kJ mol}^{-1}$), CO₂的还原也表现出类似的趋势, 这说明 C_3H_8 和CO₂的活化都是由动力学促进的. 这项工作不仅为ODHP催化剂提供了一种新的设计思路, 而且在反应过程中消耗CO₂, 促进双碳目标的实现.

综上, HEI因其独特的结构而具有较高的混合熵和良好的热力学稳定性, 多金属化可以充分地隔离能够活化丙烷C-H键的金属组分, 使材料中的各种金属均匀分布; 生成物 C_3H_6 极易在HEI上脱附, 有效防止丙烯的裂解和焦炭的形成. 此外, HEI经多次重复再生和使用后仍未失活, 原始晶体结构几乎保持不变, 表现出优异的耐久性和稳定性.

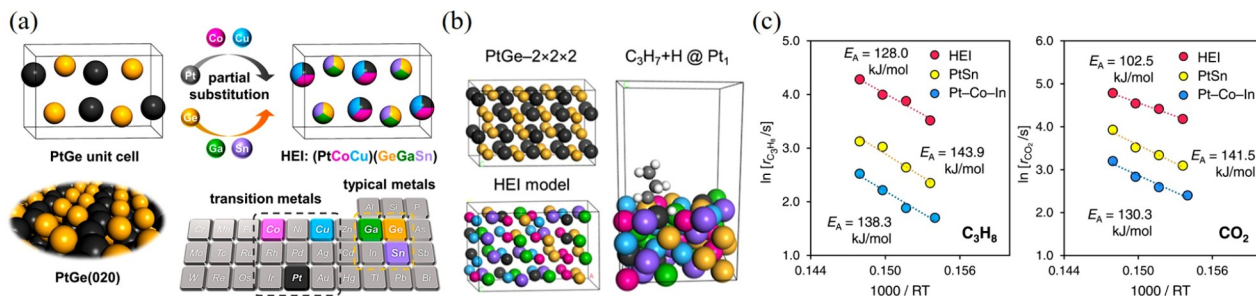


图 24 (网络版彩图) (a) HEI 催化剂的设计理念^[154]. (b) PtGe 双金属合金与 HEI 的结构模型(左); C_3H_8 在 Pt₁ 位点上断裂第一个 C-H 键示意图(右)^[154]. (c) 在 HEI/CeO₂ 上进行 CO₂-ODHP 得到 C_3H_8 和 CO₂ 转化率的 Arrhenius 图^[155]

Figure 24 (Color online) (a) The design concept of HEI catalyst [154]. (b) Model structures of PtGe bimetallic alloy and the HEI (left); schematic diagram of C_3H_8 breaking the first C-H bond at Pt₁ site (right) [154]. (c) Arrhenius-type plots for C_3H_8 and CO_2 conversion rate in CO_2 -ODHP on HEI/CeO₂ [155].

3 总结与展望

通过丙烷脱氢制备具有高经济价值的丙烯不仅能够有效利用丰富的低碳烷烃资源, 同时还可以缓解日益增长的丙烯供应矛盾。尽管目前丙烷到丙烯的转化已经实现了工业化生产, 但是所使用的催化剂仍面临一些难以解决的瓶颈问题。在原有框架下, 很难实现相应的突破, 基于此对于丙烷脱氢新型催化剂体系进行了广泛探索, 并且取得了一定成果。

本文总结了几类丙烷脱氢新型催化剂体系包括非传统金属氧化物(ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Co_3O_4)、碳基材料、MOFs、分子筛以及高熵金属间化合物, 着重解释了性能调控方法以及催化机理。金属氧化物催化剂因良好的活性和选择性得到了广泛的发展, 氧空位周围体现Lewis酸性的配位不饱和金属阳离子是丙烷的吸附位点, 负责活化C-H键并吸附中间体。然而, 反应过程中活性中心的结构和催化机理尚未明确; 对于Lewis酸性位点的认识只局限在丙烷的深度脱氢、C-C键的裂化和焦炭沉积等方面, 还需深入探究表面酸性位点的其他作用。此外, 与工业生产中使用的催化剂相比, 其催化性能仍不理想, 通过添加助剂等方式来对活性中心的电子性能和几何结构进行调控, 从而优化催化性质, 对脱氢性能的提升是非常必要的。

当前用于丙烷脱氢的非金属催化剂以碳基材料为主, 较高的孔隙率和比表面积可以提供更多活性位点, 而且该材料还具有热稳定性强、碳沉积少等优点。研究结果表明, 材料中含有的C=O作为供电子体, 是催化丙烷脱氢的活性位。孔道的有序程度和表面缺陷位的数量也会影响催化性能, 其中缺陷位点的形成将为催化剂表面引入更多含氧官能团, 但是缺陷位的有序引入较为困难, 仍需进一步的探索, 继续寻找或制备含有丰富缺陷的碳基材料也是进一步提高碳基材料性能的一种可行方法。对碳材料表面化学性质的精细调控可以有效调节丙烷脱氢性能, 目前主要是通过杂原子(如P、N、B、S等)进行改性, 产生更多C=O位点, 使催化剂表现出较高的石墨化程度, 提升电子转移能力, 因此催化剂的活性也有所提高。但是, 碳基材料催化剂的丙烯选择性与丙烷转化率普遍偏低, 含氧基团的表征和调控是改善催化活性的关键。另外, 碳材料的再生也是实现工业化应用的一大难题, 所以研究还

需细化可行方案。

金属-有机框架MOFs大多作为催化剂制备的前驱体或催化剂的载体, 在实现金属或金属氧化物活性位点分离的同时, 还能够阻止焦炭的聚集。因此, 这类催化剂不易发生失活并且具有良好的热稳定性, 在丙烷脱氢反应后晶体仍保持原始结构与结构特征。然而, 此类催化剂只有在较低的丙烷转化率下才能获得较高的丙烯选择性, 而且大多用于ODHP, 在PDH方面的应用探究较为欠缺, 开发低温条件下的高选择性MOFs材料仍然具有挑战性。

分子筛材料中的硅烷醇基团能够与金属产生较强的相互作用, 形成高度分散且稳定的活性位点, 调节了金属间的几何结构和电子密度, 有效抑制烧结和碳沉积引起的活性位点失活, 因此具有较长的寿命。但是此类催化剂在高温下的再生稳定性较差, 金属会迁移到催化剂表面发生团聚, 因此进一步增强金属与载体之间的相互作用, 提高催化剂的再生性能, 以满足工业化生产的前提条件。

高熵金属间化合物(HEI)有着较强的高温抗氧化能力, 独特的晶体结构可以实现金属活性位点的高效分散和优异的催化性能, 催化剂的平均寿命长, 多次重复使用也不会导致其原始性能损失。目前对HEI的研究还在起步阶段, 应用研究相对有限, 因此在活性位点、催化剂的失活机制等方面尚待明确, 反应机理仍待深入表征和探讨。

本文综述了用于丙烷脱氢制丙烯的新型催化剂在PDH反应中的活性中心、构效关系、反应路径和机理, 并对不同催化剂的催化性能进行比较(表1)。基于上述分析, 发现分子筛负载金属催化剂和高熵金属间化合物具有优异的催化活性、较高的丙烯选择性和长期稳定性, 在工业化应用方面具有广阔的前景。

通过系统总结以上几类新型丙烷脱氢催化剂的研究进展和存在问题, 说明了制备高活性、高丙烯选择性及具有长期稳定性的商业化丙烷脱氢催化剂的必备条件以及可能的实现路线。针对每一类潜在高性能脱氢催化剂材料, 分析了C-H键活化机制和反应机理, 梳理了现有的性能优化方法, 提出了存在问题的解决方案。综上, 当前工作为研发出高效能且经济环保的丙烷脱氢催化剂, 并且最终在实际生产过程中应用打下了坚实的基础。

表 1 丙烷脱氢反应的不同催化剂的性能比较
Table 1 Performance comparison of various catalysts for propane dehydrogenation reaction

催化剂	反应条件			活性中心	反应性能			文献
	温度(°C)	压强(MPa)	空速 WHSV (h ⁻¹)		转化率(%)	选择性(%)	产率 (mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	
m-ZrO ₂	550	0.1	8.63	Zr _{cus} ⁴⁺	9	90	0.305	[35]
ZrO ₂ _300	550	0.1	1.44	Zr _{cus} ⁴⁺	10	93	0.33	[36]
CuZrO-8	600	0.1	4.73	Zr _{cus} ⁴⁺	27	99	28.2	[37]
Y ₉ Zr ₉₁ O _x	550	0.1	1.6	Zr _{cus} ⁴⁺	29	>80	19.2	[40]
Cr10Zr90/SiO ₂	550	0.1	34.5	Zr _{cus} ⁴⁺	17	88	54	[41]
Zr _{0.26} Ga ₁	600	0.12	3.5	Zr _{cus} ⁴⁺	50.1	95.1	36.59	[43]
Zr ₉₅ Bi ₅ O _x	600	0.1	—	Zr _{cus} ⁴⁺	14	91	19.2	[44]
H ₂ -TiO ₂ -600	600	0.1	12.2	Ti _{cus} ⁴⁺	24.7	96.4	—	[45]
TiO _{2-x}	550	0.1	1.61	Ti _{cus} ⁴⁺	21	94	0.9	[46]
0.05Ru/TiO _{2-x}	588	0.1	3.0	Ti _{cus} ⁴⁺	15	99	14.5	[48]
1.5Sc/TiO _x	600	0.1	1.94	Ti _{cus} ⁴⁺	39	95	48	[49]
γ-Al ₂ O ₃ -200	630	0.1	—	Al _{cus} ³⁺	47.5	83	2.76	[54]
γ-Al ₂ O ₃	600	0.1	10.12	Al _{cus} ³⁺	~10	95	21.7	[55]
5Ga ₂ O ₃ /ZSM-5	620	0.1	0.6	Ga, GaO, Ga ₂ O ₃	17.5	92	—	[61]
γ-Ga ₂ O ₃ (600)	550	0.1	7.2	Ga _{III}	30.2	88	0.43	[62]
Ga ₂ O ₃ (200)-H ₂	550	0.1	9.5	Ga _{III}	29	88	0.195	[63]
Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	600	0.1	16.7	Ga _{cus} -H	~15	92	53	[64]
Pt/Al ₂ O ₃ @35cIn ₂ O ₃	450	0.1	1.55	—	32	70	0.22	[67]
In ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (2:98)	600	0.1	0.54	In ⁰	25	25	0.5	[68]
In ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (5:15:80)	600	0.1	—	In ⁰	17	86	4.6	[69]
Pt/In-ZSM-5	550	0.02	5.9	Pt ₄	40	99.5	—	[70]
In/Rh@S-1	600	0.1	10	RhIn ₄	>60	>95	>6×10 ⁵	[71]
Co/Al ₂ O ₃	560	0.1	2.4	Co ²⁺	21.5	83.6	—	[75]
Co-Al ₂ O ₃ -HT	590	0.1	2.9	Co ²⁺	25	>97	>16	[76]
0.5CoSiBeta	700	0.1	—	Co	72	92	—	[80]
Co-MFI	580	0.1	0.6	Co-motifs	—	96.7	5.05	[81]
CoO _x @MFI	600	0.1	GHSV=6000	[CoOH] ⁺	59	93	—	[82]
so-MWCNTs	600	0.1	GHSV=6000	C=O	11	83	—	[88]
MC-2-600	600	0.1	GHSV=6000	C=O	28.1	85.6	—	[89]
MC-700	600	0.1	—	C=O	31	72	0.3	[91]
CN-15-2.0	450	0.1	4.3	C=O	22.98	41.70	—	[96]
PT-MCNs	600	0.1	10.75	C=O	32	~89	—	[99]
B _{0.8} CN	350	0.1	GHS- V=2000~10000	C=O	6.7	89.4	0.138	[100]
PMC	600	0.1	10.75	C=O	37.1	89.2	—	[101]
Co-AIM+NU-1000	230	0.1	0.126	Co ^{III} -O·	8.7	28	—	[114]
CoAIM-Ni(II)SIM+NU-1000	230	0.1	9.7	Co ^{III} -O·	1.22	48	—	[115]
Co ₃ O ₄ -500	250	0.1	GHSV=48000	Co ³⁺	18.3	—	0.045	[116]
CoO _x @NC/S-1	600	0.1	3	CoO	40	>97	—	[120]
MIL-100(Fe)	120	0.14	—	Fe(II)	—	42	0.8	[124]
MBON-2	510	0.1	GHSV=14400	B-OH	28.4	80.2	0.19	[125]
SS-BNNSs	510	0.1	—	B-OH	58	48	0.28	[128]
NiSiBeta	600	0.1	—	Ni ²⁺	42	72	0.8	[143]
NiSn@S-1	600	0.1	7.4	NiSn	33.5	88.2	12.3	[144]
NiZn/S-1	550	0.1	1.2	Zn ²⁺	13.4	97	180	[145]
Co/Ti-ZSM-5	590	0.1	—	Co	~30	96	—	[146]
0.5Pt/Zn@S-1	550	0.1	49.1	Pt ⁰ Zn ^{δ+}	34.2	95.1	—	[147]
(PtCoCu) (GeGeSn)/Ca-SiO ₂	600	0.1	2	Pt	>40	99	—	[154]
HEI/CeO ₂	600	0.1	—	Pt	30	90	—	[155]

参考文献

- Atanga MA, Rezaei F, Jawad A, Fitch M, Rownaghi AA. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 220: 429–445
- Qu Z, Sun Q. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 3095–3115
- Hou W, Lin K, Zhang X, Xu B, Wang Y, Lu X, Gao Y, Ma R, Fu Y, Zhu W. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145648
- Wang NM, Strong G, DaSilva V, Gao L, Huacuja R, Konstantinov IA, Rosen MS, Nett AJ, Ewart S, Geyer R, Scott SL, Guironnet D. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 18526–18531
- Chen S, Pei C, Sun G, Zhao ZJ, Gong J. *Acc Mater Res*, 2020, 1: 30–40
- Gu Y, Liu H, Yang M, Ma Z, Zhao L, Xing W, Wu P, Liu X, Mintova S, Bai P, Yan Z. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 274: 119089
- Kwon HC, Park Y, Park JY, Ryoo R, Shin H, Choi M. *ACS Catal*, 2021, 11: 10767–10777
- Hu ZP, Yang D, Wang Z, Yuan ZY. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1233–1254
- Akah A, Al-Ghrami M. *Appl Petrochem Res*, 2015, 5: 377–392
- Yang M, Fan D, Wei Y, Tian P, Liu Z. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902181
- Chernyak SA, Corda M, Dath JP, Ordonsky VV, Khodakov AY. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 7994–8044
- Khanmohammadi M, Amani S, Garmarudi AB, Niaei A. *Chin J Catal*, 2016, 37: 325–339
- Rostamizadeh M, Taeb A. *J Industrial Eng Chem*, 2015, 27: 297–306
- Lin B, Zhang Q, Wang Y. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 10788–10795
- Kianfar E. *Russ J Appl Chem*, 2019, 92: 1094–1101
- Sun ML, Hu ZP, Wang HY, Suo YJ, Yuan ZY. *ACS Catal*, 2023, 13: 4719–4741
- Zhu H, Anjum DH, Wang Q, Abou-Hamad E, Emsley L, Dong H, Laveille P, Li L, Samal AK, Basset JM. *J Catal*, 2014, 320: 52–62
- Jasper S, El-Halwagi M. *Processes*, 2015, 3: 684–698
- Feng R, Liu B, Zhou P, Yan X, Hu X, Zhou M, Yan Z. *Appl Catal A-Gen*, 2022, 629: 118422
- Phung TK, Pham TLM, Vu KB, Busca G. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 105673
- Feng B, Wei YC, Song WY, Xu CM. *Pet Sci*, 2022, 19: 819–838
- Gambo Y, Adamu S, Abdulrasheed AA, Lucky RA, Ba-Shammakh MS, Hossain MM. *Appl Catal A-Gen*, 2021, 609: 117914
- Gao XQ, Li WC, Qiu B, Sheng J, Wu F, Lu AH. *J Energy Chem*, 2022, 70: 332–339
- Huš M, Kopač D, Bajec D, Likozar B. *ACS Catal*, 2021, 11: 11233–11247
- Shen LL, Xia K, Lang WZ, Chu LF, Yan X, Guo YJ. *Chem Eng J*, 2017, 324: 336–346
- Shee D, Sayari A. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 389: 155–164
- Vu BK, Song MB, Ahn IY, Suh YW, Suh DJ, Kim JS, Shin EW. *J Industrial Eng Chem*, 2011, 17: 71–76
- Rimaz S, Kosari M, Chen L, Xi S, Monzón A, Kawi S, Borgna A. *Appl Catal A-Gen*, 2022, 643: 118751
- Alcala R, Dean DP, Chavan I, Chang CW, Burnside B, Pham HN, Peterson E, Miller JT, Datye AK. *Appl Catal A-Gen*, 2023, 658: 119157
- Ingale P, Guan C, Kraehnert R, Naumann d'Alnoncourt R, Thomas A, Rosowski F. *Catal Today*, 2021, 362: 47–54
- Chen S, Chang X, Sun G, Zhang T, Xu Y, Wang Y, Pei C, Gong J. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 3315–3354
- Wan H, Qian L, Gong N, Hou H, Dou X, Zheng L, Zhang L, Liu L. *ACS Catal*, 2023, 13: 7383–7394
- Zhang Y, Zhao Y, Otroshchenko T, Lund H, Pohl MM, Rodemerck U, Linke D, Jiao H, Jiang G, Kondratenko EV. *Nat Commun*, 2018, 9: 3794
- Wang JA, López T, Bokhimi X, Novaro O. *J Mol Catal A-Chem*, 2005, 239: 249–256
- Zhang Y, Zhao Y, Otroshchenko T, Han S, Lund H, Rodemerck U, Linke D, Jiao H, Jiang G, Kondratenko EV. *J Catal*, 2019, 371: 313–324
- Otroshchenko T, Bulavchenko O, Thanh HV, Rabeah J, Bentrup U, Matvienko A, Rodemerck U, Paul B, Kraehnert R, Linke D, Kondratenko EV. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 585: 117189
- Jeon N, Choe H, Jeong B, Yun Y. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 586: 117211
- Zacate MO, Minervini L, Bradfield DJ, Grimes RW, Sickafus KE. *Solid State Ion*, 2000, 128: 243–254
- Yang H, Ouyang J, Zhang X, Wang N, Du C. *J Alloys Compd*, 2008, 458: 474–478
- Otroshchenko TP, Kondratenko VA, Rodemerck U, Linke D, Kondratenko EV. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 4499–4510
- Han S, Zhao Y, Otroshchenko T, Zhang Y, Zhao D, Lund H, Vuong TH, Rabeah J, Bentrup U, Kondratenko VA, Rodemerck U, Linke D, Gao

- M, Jiao H, Jiang G, Kondratenko EV. *ACS Catal*, 2019, 10: 1575–1590
- 42 Han S, Otroshchenko T, Zhao D, Lund H, Rockstroh N, Vuong TH, Rabeah J, Rodemerck U, Linke D, Gao M, Jiang G, Kondratenko EV. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 590: 117350
- 43 Xu Y, Wang X, Yang D, Tang Z, Cao M, Hu H, Wu L, Liu L, McLeod J, Lin H, Li Y, Lifshitz Y, Sham TK, Zhang Q. *ACS Catal*, 2021, 11: 10159–10169
- 44 Otroshchenko T, Kondratenko EV. *Chem Commun*, 2023, 59: 2775–2778
- 45 Li CF, Guo X, Shang QH, Yan X, Ren C, Lang WZ, Guo YJ. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 4377–4387
- 46 Xie Z, Yu T, Song W, Li J, Zhao Z, Liu B, Gao Z, Li D. *ACS Catal*, 2020, 10: 14678–14693
- 47 Xiao L, Xie Z, Song S, Zhao Z, Ke M, Song W, Zhao Z, Liu J. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 1200–1209
- 48 Song W, Yu K, Ji X, Liu B, Li Z, Chen Y, Liu J. *Energy Fuels*, 2021, 35: 19624–19633
- 49 Shang QH, Liu JN, Lang WZ, Yan X, Guo XJ, Guo YJ. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 12811–12820
- 50 Jang EJ, Lee J, Jeong HY, Kwak JH. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 572: 1–8
- 51 Sanchez SI, Moser MD, Bradley SA. *ACS Catal*, 2014, 4: 220–228
- 52 Rodemerck U, Kondratenko EV, Otroshchenko T, Linke D. *Chem Commun*, 2016, 52: 12222–12225
- 53 Zhao D, Lund H, Rodemerck U, Linke D, Jiang G, Kondratenko EV. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 1386–1394
- 54 Wang P, Xu Z, Wang T, Yue Y, Bao X, Zhu H. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 3537–3541
- 55 Zhang H, Jiang Y, Wang G, Tang N, Zhu X, Li C, Shan H. *Mol Catal*, 2022, 519: 112143
- 56 Xie Z, Li Z, Tang P, Song Y, Zhao Z, Kong L, Fan X, Xiao X. *J Catal*, 2021, 397: 172–182
- 57 Chen T, Zhao S, Lin J, Chong Y, Li Y, Zhao Y, Chen G, Qiu Y. *Surfs Interfaces*, 2023, 42: 103399
- 58 Batchu SP, Wang HL, Chen W, Zheng W, Caratzoulas S, Lobo RF, Vlachos DG. *ACS Catal*, 2021, 11: 1380–1391
- 59 Sattler JJHB, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, Weckhuysen BM. *Chem Rev*, 2014, 114: 10613–10653
- 60 Cheng Y, Lei T, Miao C, Hua W, Yue Y, Gao Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 268: 235–242
- 61 Shao CT, Lang WZ, Yan X, Guo YJ. *RSC Adv*, 2017, 7: 4710–4723
- 62 Castro-Fernández P, Mance D, Liu C, Moroz IB, Abdala PM, Pidko EA, Copéret C, Fedorov A, Müller CR. *ACS Catal*, 2021, 11: 907–924
- 63 Castro-Fernández P, Mance D, Liu C, Abdala PM, Willinger E, Rossinelli AA, Serykh AI, Pidko EA, Copéret C, Fedorov A, Müller CR. *J Catal*, 2022, 408: 155–164
- 64 Sun G, Zhao ZJ, Li L, Pei C, Chang X, Chen S, Zhang T, Tian K, Sun S, Zheng L, Gong J. *Nat Chem*, 2024, 16: 575–583
- 65 Wang P, Liao H, Chen Y, Tao X, Gan Y, Deng H, Fu Y, Tang Y, Wu L, Tan L. *ACS Catal*, 2024, 14: 8116–8129
- 66 Yuan Y, Lobo RF. *Chem Sci*, 2022, 13: 2954–2964
- 67 Yan H, He K, Samek IA, Jing D, Nanda MG, Stair PC, Notestein JM. *Science*, 2021, 371: 1257–1260
- 68 Tan S, Gil LB, Subramanian N, Sholl DS, Nair S, Jones CW, Moore JS, Liu Y, Dixit RS, Pendergast JG. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 498: 167–175
- 69 Tan S, Kim S-, Moore JS, Liu Y, Dixit RS, Pendergast JG, Sholl DS, Nair S, Jones CW. *ChemCatChem*, 2016, 8: 214–221
- 70 Yuan Y, Huang E, Hwang S, Liu P, Chen JG. *Nat Commun*, 2024, 15: 6529
- 71 Zeng L, Cheng K, Sun F, Fan Q, Li L, Zhang Q, Wei Y, Zhou W, Kang J, Zhang Q, Chen M, Liu Q, Zhang L, Huang J, Cheng J, Jiang Z, Fu G, Wang Y. *Science*, 2024, 383: 998–1004
- 72 Oliveira JCA, Dhawa U, Ackermann L. *ACS Catal*, 2021, 11: 1505–1515
- 73 Zhu C, Kuniyil R, Jei BB, Ackermann L. *ACS Catal*, 2020, 10: 4444–4450
- 74 Nanda T, Banjare SK, Kong WY, Guo W, Biswal P, Gupta L, Linda A, Pati BV, Mohanty SR, Tantillo DJ, Ravikumar PC. *ACS Catal*, 2022, 12: 11651–11659
- 75 Sun Y, Wu Y, Shan H, Li C. *Catal Lett*, 2015, 145: 1413–1419
- 76 Dai Y, Gu J, Tian S, Wu Y, Chen J, Li F, Du Y, Peng L, Ding W, Yang Y. *J Catal*, 2020, 381: 482–492
- 77 Chen L, Ren JT, Yuan ZY. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 305: 121044
- 78 Xu Z, Wang F, Zhang X, Zhai Y, Jiang L, Wang K, Li Y, Zhang Q. *Microporous Mesoporous Mater*, 2023, 349: 112415
- 79 Gac W, Zawadzki W, Słowik G, Kuśmierz M, Dzwigaj S. *Appl Surf Sci*, 2021, 564: 150421
- 80 Chen C, Zhang S, Wang Z, Yuan ZY. *J Catal*, 2020, 383: 77–87
- 81 Hu ZP, Qin G, Han J, Zhang W, Wang N, Zheng Y, Jiang Q, Ji T, Yuan ZY, Xiao J, Wei Y, Liu Z. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 12127–12137

- 82 Liu J, Wang J, Zhang Y, Zheng W, Yao Y, Liu Q, Zhang X, Yang Y, Wang X. *ACS Catal*, 2023, 13: 14737–14745
- 83 Zhou Z, Orcutt EK, Anderson HC, Stowers KJ. *Carbon*, 2019, 152: 924–931
- 84 Brooks A, Jenkins SJ, Wrabetz S, McGregor J, Sacchi M. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 619: 377–387
- 85 Cao X, Wu X, Liu Y, Geng H, Yu S, Liu S. *Carbon*, 2022, 197: 120–128
- 86 Gniot I, Kirszenstein P, Kozłowski M. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 362: 67–74
- 87 Chernyak SA, Kustov AL, Stolbov DN, Tedeeva MA, Isaikina OY, Maslakov KI, Usol'tseva NV, Savilov SV. *Appl Surf Sci*, 2022, 578: 152099
- 88 Hu ZP, Chen C, Ren JT, Yuan ZY. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 559: 85–93
- 89 Hu ZP, Ren JT, Yang D, Wang Z, Yuan ZY. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1385–1394
- 90 Liu J, Li J, Rong J, Liu C, Dai Z, Bao J, Da Z, Zheng H. *Appl Surf Sci*, 2019, 464: 146–152
- 91 Cheng Z, Wang Y, Jin D, Liu J, Wang W, Gu Y, Ni W, Feng Z, Wu M. *Catal Today*, 2023, 410: 164–174
- 92 Shi L, Qi W, Liu W, Yan P, Li F, Sun J, Su D. *Catal Today*, 2018, 301: 48–54
- 93 Zhang P, Zhang J, Dai S. *Chem Eur J*, 2017, 23: 1986–1998
- 94 Puziy AM, Poddubnaya OI, Gawdzik B, Tascón JMD. *Carbon*, 2020, 157: 796–846
- 95 Xin C, Xu GQ. *Carbon*, 2022, 193: 381–393
- 96 Zhang W, Zhao G, Muschin T, Bao A. *Surf Interface Anal*, 2021, 53: 100–107
- 97 Yang S, Li W, Ye C, Wang G, Tian H, Zhu C, He P, Ding G, Xie X, Liu Y, Lifshitz Y, Lee ST, Kang Z, Jiang M. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605625
- 98 Zhou X, Kang L, Ren W. *Catal Lett*, 2021, 151: 3154–3164
- 99 Pan SF, Yin JL, Zhu XL, Guo XJ, Hu P, Yan X, Lang WZ, Guo YJ. *Carbon*, 2019, 152: 855–864
- 100 Goyal R, Sarkar B, Bag A, Lefebvre F, Sameer S, Pendem C, Bordoloi A. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 18559–18569
- 101 Song Y, Liu G, Yuan ZY. *RSC Adv*, 2016, 6: 94636–94642
- 102 Cao T, Dai X, Liu W, Fu Y, Qi W. *Carbon*, 2022, 189: 199–209
- 103 Li J, Bhatt PM, Li J, Eddaoudi M, Liu Y. *Adv Mater*, 2020, 32: 2002563
- 104 Li YZ, Wang GD, Yang HY, Hou L, Wang YY, Zhu Z. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 746–755
- 105 Jiang C, Wang X, Lu K, Jiang W, Xu H, Wei X, Wang Z, Ouyang Y, Dai F. *J Solid State Chem*, 2022, 307: 122881
- 106 Li HY, Zhao SN, Zang SQ, Li J. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 6364–6401
- 107 Jo YM, Jo YK, Lee JH, Jang HW, Hwang IS, Yoo DJ. *Adv Mater*, 2023, 35: 2206842
- 108 Thangavel P, Ha M, Kumaraguru S, Meena A, Singh AN, Harzandi AM, Kim KS. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3447–3458
- 109 Chen T, Liu X, Niu L, Gong Y, Li C, Xu S, Pan L. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 567–582
- 110 Yu F, Xiong X, Zhou LY, Li JL, Liang JY, Hu SQ, Lu WT, Li B, Zhou HC. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 2875–2883
- 111 Yao Y, Hu H, Zheng H, Wei F, Gao M, Zhang Y, Wang S. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125455
- 112 Wang X, Hou Y, Wang X, Guo Y, Zhang X. *Appl Surf Sci*, 2023, 608: 155123
- 113 Wen X, Zhang Q, Guan J. *Coord Chem Rev*, 2020, 409: 213214
- 114 Li Z, Peters AW, Bernales V, Ortuño MA, Schweitzer NM, DeStefano MR, Gallington LC, Platero-Prats AE, Chapman KW, Cramer CJ, Gagliardi L, Hupp JT, Farha OK. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 31–38
- 115 Li Z, Peters AW, Platero-Prats AE, Liu J, Kung CW, Noh H, DeStefano MR, Schweitzer NM, Chapman KW, Hupp JT, Farha OK. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 15251–15258
- 116 Wang L, Ao C, Zhai Y, Feng B, Duan J, Qian S, Zhao W, Zhang L, Liu F. *InOrg Chem Commun*, 2020, 112: 107725
- 117 Searles K, Siddiqi G, Safonova OV, Copéret C. *Chem Sci*, 2017, 8: 2661–2666
- 118 Searles K, Chan KW, Mendes Burak JA, Zemlyanov D, Safonova O, Copéret C. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 11674–11679
- 119 Payard PA, Rochlitz L, Searles K, Foppa L, Leuthold B, Safonova OV, Comas-Vives A, Copéret C. *JACS Au*, 2021, 1: 1445–1458
- 120 Wang Y, Suo Y, Ren JT, Wang Z, Yuan ZY. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 594: 113–121
- 121 Vitillo JG, Bhan A, Cramer CJ, Lu CC, Gagliardi L. *ACS Catal*, 2019, 9: 2870–2879
- 122 Vitillo JG, Lu CC, Cramer CJ, Bhan A, Gagliardi L. *ACS Catal*, 2020, 11: 579–589
- 123 Tofoni A, Tavani F, Vandone M, Braglia L, Borfecchia E, Ghigna P, Stoian DC, Grell T, Stolfi S, Colombo V, D'Angelo P. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 21040–21052
- 124 Simons MC, Vitillo JG, Babucci M, Hoffman AS, Boubnov A, Beauvais ML, Chen Z, Cramer CJ, Chapman KW, Bare SR, Gates BC, Lu CC,

- Gagliardi L, Bhan A. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 18142–18151
- 125 Cao L, Dai P, Wen S, Jiang Y, Liu D, Gu X, Zhang Q, Xia Y, Zhong G, Zhao X, Xie J. *Matter*, 2023, 6: 4376–4387
- 126 Dogan M, Dogan SD, Savas LA, Ozcelik G, Tayfun U. *Compos Part B-Eng*, 2021, 222: 109088
- 127 George K, Mohanty S, Biswal M, Nayak SK. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138: 1–10
- 128 Cao L, Dai P, Tang J, Li D, Chen R, Liu D, Gu X, Li L, Bando Y, Ok YS, Zhao X, Yamauchi Y. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 8755–8762
- 129 Pérez-Botella E, Valencia S, Rey F. *Chem Rev*, 2022, 122: 17647–17695
- 130 Bensafi B, Chouat N, Djafri F. *Coord Chem Rev*, 2023, 496: 215397
- 131 Jermy BR, Tanimu A, Siddiqui MA, Qureshi ZS, Aitani A, Akah A, Xu Q, AlHerz M. *Fuel Process Technol*, 2023, 241: 107610
- 132 Wang C, Fang W, Wang L, Xiao FS. *J Energy Chem*, 2021, 54: 429–433
- 133 Xia Y, Cao H, Xu F, Chen Y, Xia Y, Zhang D, Dai L, Qu K, Lian C, Huang K, Xing W, Jin W, Xu Z. *Nat Sustain*, 2022, 5: 1080–1091
- 134 Chi X, Li M, Di J, Bai P, Song L, Wang X, Li F, Liang S, Xu J, Yu J. *Nature*, 2021, 592: 551–557
- 135 Muscarella SM, Badalucco L, Cano B, Laudicina VA, Mannina G. *Bioresource Tech*, 2021, 341: 125812
- 136 Bai R, Song X, Yan W, Yu J. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: nwac064
- 137 Dong Z, Chen W, Xu K, Liu Y, Wu J, Zhang F. *ACS Catal*, 2022, 12: 14882–14901
- 138 Wang X, Ma Y, Wu Q, Wen Y, Xiao FS. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 2431–2443
- 139 Wang N, Li J, Sun W, Hou Y, Zhang L, Hu X, Yang Y, Chen X, Chen C, Chen B, Qian W. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202114786
- 140 del Campo P, Martínez C, Corma A. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 8511–8595
- 141 Chen W, Han J, Wei Y, Zheng A. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202116269
- 142 Dou X, Li W, Zhang K, Hou H, He Z, Zhu C, Meira DM, Lopez-Haro M, Xia Z, He P, Xiao H, Liu L. *ACS Catal*, 2024, 14: 2859–2871
- 143 Zhou X, Wu S, Luo Y, Zhu L, He D. *Energy Fuels*, 2022, 37: 450–458
- 144 Liu M, Sun X, Zhang Y, Yang Y, Qin Y, He B, Mei Y, Zu Y. *Fuel*, 2024, 357: 130069
- 145 Zhang B, Song M, Liu H, Li G, Liu S, Wang L, Zhang X, Liu G. *Chin J Chem Eng*, 2022, 43: 240–247
- 146 Wang P, Chen R, Liao H, Lin H, Xu Y, Liu B, Zong X, Dai Y, Wu L, Tan L, Xie Z, Tang Y. *J Catal*, 2024, 437: 115647
- 147 Wu Y, Long J, Wei S, Gao Y, Yang D, Dai Y, Yang Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 341: 112115
- 148 Yao Y, Dong Q, Brozena A, Luo J, Miao J, Chi M, Wang C, Kevrekidis IG, Ren ZJ, Greeley J, Wang G, Anapolsky A, Hu L. *Science*, 2022, 376: eabn3103
- 149 Xin Y, Li S, Qian Y, Zhu W, Yuan H, Jiang P, Guo R, Wang L. *ACS Catal*, 2020, 10: 11280–11306
- 150 Miracle DB, Senkov ON. *Acta Mater*, 2017, 122: 448–511
- 151 Wang H, He QF, Yang Y. *Rare Met*, 2022, 41: 1989–2001
- 152 Duan K, Liu L, Yao K, Zhang X, Liu B, Qi J, Chen M, Zhao R, Wu F. *Mater Lett*, 2022, 321: 132424
- 153 Sun Y, Dai S. *Sci Adv*, 2021, 7: eabg1600
- 154 Nakaya Y, Hayashida E, Asakura H, Takakusagi S, Yasumura S, Shimizu K, Furukawa S. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 15944–15953
- 155 Xing F, Ma J, Shimizu K, Furukawa S. *Nat Commun*, 2022, 13: 5065

The new developments of the design and application of novel propane dehydrogenation catalysts

Xin-Yao Peng, Yu-Qing Tang, Xiao-Ying Sun^{*}, Zhan Yu, Bo Li^{*}

College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

**Corresponding authors (email: sunxiaoying78@163.com; boli@synu.edu.cn)*

Abstract: The propene is the raw materials for petrochemical industry and the important metric for the developments of chemicals. The catalytic direct and oxidative dehydrogenation of propane is one of the main routes to produce propene. Currently, the conventional propane dehydrogenation catalysts confront several critical issues including high reaction temperature, coke deposition, and adverse environmental effects which spurred the urgent needs of alternative novel catalytic materials. In current work, the new developments of several novel propane dehydrogenation catalysts (metal oxide, zeolites, carbon based material, metal-organic framework (MOFs), and high-entropy intermetallics (HEI)) are introduced. First of all, the intrinsic catalytic properties of each material are described together with the related optimization methods. The properties of active centers are carefully calibrated and the possible reaction mechanism is discussed. For the metal-based materials, the focus is put on the critical role of oxygen vacancy and the methods to adjust the number of vacancy sites. For zeolites, their main application is to anchor active metal materials, in particularly subnano size clusters or single atom catalysts. For carbon materials, their unique characters associated with metal-free catalysts are distinguished from conventional metal catalysts. A brief summary is also performed for novel MOFs and HEI materials. In the end, the advantage and disadvantage associated with each catalyst material are carefully summarized, and the methods for further improvements are presented regarding to high propene selectivity and catalyst stability.

Keywords: propane dehydrogenation, Lewis acid/base, stability, active center, C–H bond activation

doi: [10.1360/SSC-2024-0191](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0191)