

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ АЛКАНОВ НА ЛЕГИРОВАННЫХ ТИТАНОМ КАТАЛИЗАТОРАХ Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ ПОР¹

© 2022 г. X. Meng^a, X. Duan^a, L. Zhang^a, D. Zhang^a, P. Yang^a, H. Qin^a, Y. Zhang^a,
Sh. Xiao^a, L. Duan^{a, b, *}, R. Zhou^{a, b, **}

^aKey Laboratory of Inferior Crude Oil Processing of Guangdong Provincial Higher Education Institutes,
Maoming, 525000 PR China

^bSchool of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology,
Maoming, 525000 PR China

*e-mail: lhduan@126.com

**e-mail: rujingzhou@126.com

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 27.10.2021 г.

Принята к публикации 19.11.2021 г.

Композитные носители γ -Al₂O₃, TiO₂–Al₂O₃ с иерархической системой пор и катализаторы Pt–Sn–K/Al₂O₃ и Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ были приготовлены с использованием соответственно методов реконструкции путем вторичного старения, золь–гель и пропитки по влаге в вакууме. Пористая структура, восстанавливаемость, кислотность поверхности и дисперсность Pt в приготовленных таким образом композитах γ -Al₂O₃, TiO₂–Al₂O₃ и катализаторах Pt–Sn–K/Al₂O₃ и Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, адсорбции–десорбции N₂, температурно-программированного восстановления H₂, температурно-программированной десорбции NH₃ и импульсной адсорбции CO. Для оценки эффективности дегидрирования длинноцепочечных алканов на катализаторах Pt–Sn–K/Al₂O₃ и Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ использовали трубчатый кварцевый микрореактор с неподвижным слоем. Показано, что характеристики дегидрирования и стабильность катализатора Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ с иерархической системой пор превосходят соответствующие показатели катализатора Pt/ γ -Al₂O₃. В композитах TiO₂–Al₂O₃ ингибируется восстановление оксидов олова, что значительно улучшает характеристики катализаторов Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ в дегидрировании длинноцепочечных алканов. Так как TiO₂ сильно диспергирован в Al₂O₃, добавление соответствующего количества TiO₂ к Al₂O₃ повышает селективность дегидрирования и стабильность Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃. При содержании TiO₂ в Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ ниже 5% взаимодействие между TiO₂ и Al₂O₃ достаточно сильное, что способствует образованию стабильной структуры Pt–Sn–TiO₂–Al₂O₃. Кроме того, улучшаются дисперсность и термическая стабильность Pt, а также активность дегидрирования и стабильность катализатора Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃. При увеличении содержания TiO₂ до 10% и 15% структура Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ разрушается, а активность катализатора дегидрирования Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ снижается за счет обратного потока H₂.

Ключевые слова: дегидрирование, длинноцепочечный алкан, материал с иерархической системой пор, полиметаллический катализатор, композитный катализатор, TiO₂

DOI: 10.31857/S0453881122020071

¹ Полная версия статьи опубликована в дополнительном выпуске “Kinetics and Catalysis” в 2021 г.

Long-Chain Alkane Dehydrogenation Over Hierarchically Porous Ti-Doped Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ Catalysts

X. Meng¹, X. Duan¹, L. Zhang¹, D. Zhang¹, P. Yang¹, H. Qin¹, Y. Zhang¹,
Sh. Xiao¹, L. Duan^{1,2,*}, and R. Zhou^{1,2,**}

¹Key Laboratory of Inferior Crude Oil Processing of Guangdong Provincial Higher Education Institutes, Maoming, 525000 PR China

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, 525000 PR China

*e-mail: lhduan@126.com

**e-mail: rujingzhou@126.com

Hierarchically porous γ -Al₂O₃, TiO₂–Al₂O₃ composite supports, and Pt–Sn–K/Al₂O₃ and Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ catalysts were prepared using a secondary aging reconstruction method, a sol–gel method, an incipient wetness impregnation method under vacuum, respectively. The pore structure, reducibility, surface acidity, and Pt dispersion of the as-prepared γ -Al₂O₃, TiO₂–Al₂O₃ composites, and Pt–Sn–K/Al₂O₃ and Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ catalysts were characterized using X-ray diffraction, N₂ adsorption–desorption, H₂ temperature-programmed reduction, NH₃ temperature-programmed desorption, and CO pulse adsorption analyses. The long-chain alkane dehydrogenation performance of the Pt–Sn–K/Al₂O₃ and Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ catalysts was evaluated in a quartz tube fixed-bed microreactor. The results indicated that the dehydrogenation performance and stability of the hierarchically porous Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ catalyst were superior to those of the Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst. TiO₂–Al₂O₃ composites inhibited the reduction of tin oxides and remarkably improved the long-chain alkane dehydrogenation performance of the Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ catalysts. TiO₂ was highly dispersed on Al₂O₃ and the addition of an appropriate amount of TiO₂ to Al₂O₃ improved the dehydrogenation selectivity and stability of Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃. When the TiO₂ content of Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ was lower than 5%, the interaction between TiO₂ and Al₂O₃ was strong, promoting the formation of a stable Pt–Sn–TiO₂–Al₂O₃ structure. Furthermore, the dispersion and thermal stability of Pt and the dehydrogenation activity and stability of the Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ catalyst were improved. Upon increasing the TiO₂ content to 10 and 15%, the Pt–Sn–TiO₂–Al₂O₃ structure was destroyed and the dehydrogenation activity of the Pt–Sn–K/TiO₂–Al₂O₃ catalyst reduced owing to H₂ backflow.

Keywords: dehydrogenation, long-chain alkane, hierarchically porous material, polymetallic catalyst, composite catalyst, TiO₂