晶格受限Ga^{III}诱导Pt高分散及其催化重整性能

王文龙¹, 安哲^{1*}, 朱彦儒¹, 宋红艳¹, 何静^{1,2}

1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

2. 北京化工大学软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: anzhe@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2019-10-31; 接受日期: 2019-12-10; 网络版发表日期: 2020-02-17

国家重点研发计划(编号: 2017YFA0206804)和国家自然科学基金(编号: 91634120, 21521005)资助项目

摘要 针对催化重整反应中由于Pt分散度低引起氢解等副反应导致异构烷烃选择性差的问题, 本文提出利用受限层状双金属氢氧化物(LDHs)主体层板晶格内的Ga^{III}对Pt的诱导效应控制Pt在载体表面原子水平高分散, Pt分散度达到98.8%, 其中单原子Pt比例占68%. 应用于正庚烷重整反应, 高分散的Pt能够有效地抑制氢解副反应和芳构化反应, 并大幅度提高异构选择性, 在50%转化率下获得了53%的*i*-C₇选择性, 同时C₁₋₄产物选择性小于20%.

关键词 Pt催化剂, 高分散, 正庚烷重整, 晶格限域, Ga助剂, 层状双金属氢氧化物

1 引言

催化重整是重要的原油二次加工过程, 是生产高辛烷值的汽油调和组分的重要途径之一, 且提供轻质芳烃(苯、甲苯、二甲苯)并副产氢气, 在解决汽油需求和油品质量升级等问题上起到关键作用^[1]. 在催化重整反应中, 异构化和脱氢环化是有利于生成高辛烷值汽油组分的主要反应; 但不可避免地会发生氢解、裂化等副反应, 生成轻质烃类, 不利于原子经济性; 此外, 受到日益严格的环境法规限制, 需要在重整过程中避免芳构化反应, 抑制苯等致癌物质生成^[2]. 负载型Pt基催化剂广泛应用于工业催化重整过程, Pt活性中心结构直接影响催化性能, 如何更有效地控制Pt中心结构成为提高催化性能的关键问题^[3-7]. 氢解反应被认为是发生在至少含有5个连续Pt中心的较大Pt颗粒上, 也被称为“B5”活性位^[3]; 而芳构化则需要发生在平面的

“三重对称”Pt中心上^[8]. 高度分散, 甚至单原子分散的Pt活性中心具有比大的Pt颗粒更好的重整性能, 同时也是抑制重整过程中副产物生成的关键^[4]. 文献^[9-13]报道引入第二种甚至第三种金属, 如Sn、Ga、Ir、Re等, 可显著提高Pt分散同时作为助剂改善重整催化剂的性能. 例如, 文献报道具有较小Pt团簇的Pt-Sn/Al₂O₃催化剂, 其中Sn通过物理阻隔分割了连续的Pt中心, 在正己烷重整中表现出高异构、环化选择性及较低的氢解选择性^[12]. 因此, 基于原子水平高分散的Pt催化剂在重整反应以及许多其他重要过程中表现出的重要性, 设计高分散Pt催化剂的通用制备方法具有重要意义.

层状双氢氧化物(LDHs)属于一种阴离子型黏土, 是由层间阴离子和带正电荷的层板有序组装而形成的化合物^[14]. 其化学组成通常可表示为[M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{x+}(Aⁿ⁻)_y·yH₂O, 其中M²⁺和M³⁺分别代表LDHs层板中二价金属阳离子和三价金属阳离子, Aⁿ⁻代表层

引用格式: Wang W, An Z, Zhu Y, Song H, He J. Single atom and small cluster Pt induced by lattice-confined Ga^{III} improving *i*-C7 selectivity in catalytic reforming. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 306-314, doi: 10.1360/SSC-2019-0141

间阴离子, x 指 $M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的摩尔比 ($0.2 \leq x \leq 0.33$)^[15,16]. 层板上的 M^{2+} 和 M^{3+} 金属阳离子可以调控, LDHs 层板上高价金属离子亦可以是 M^{4+} , 层板上高价金属离子没有连续的 $M^{3+}-O-M^{3+}(M^{4+}-O-M^{4+})$ 键, 因此 $M^{3+}(M^{4+})$ 在原子级水平上有序分布^[17]. 基于此, 本实验室^[18-20]前期提出利用受限 LDHs 层板内高分散的高价金属离子 Sn^{IV} 静电锚定 Pt^{2+} , 通过晶格 Sn 的诱导效应实现 Pt 原子级高分散. 本文在前期工作基础上, 利用晶格限域 Ga^{III} 的诱导效应实现了 Pt 的原子级高分散, 研究思路和方法如图 1 所示, 在 Al_2O_3 表面生长了含 Ga LDHs ($MgAlGa-LDH/Al_2O_3$), 其中 Ga^{III} 受限 LDHs 层板晶格并呈原子水平高分散, 通过调控溶液 pH 使 Ga^{III} 表面羟基发生去质子化并带负电, 诱导锚定 Pt^{2+} , 经焙烧还原后制备得到 $Pt/MgAlGa-LDO/Al_2O_3$, 实现 Pt 中心的原子水平高分散. 该将催化剂应用于正庚烷重整反应中, 高分散的 Pt 中心能够有效地抑制氢解副反应, 降低低碳烷烃和芳构化产物的选择性, 大幅度提高异构产物的选择性.

2 实验部分

2.1 催化剂制备

$MgAlGa-LDH/Al_2O_3$ 是通过原位生长法^[21]原位生长在 40~60 目的 $\gamma-Al_2O_3$ 小球(由 Sasol 公司提供的商业 $\gamma-Al_2O_3$ 小球制得)表面. 首先, 将 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 与尿素按照 1:2 的比例配置成 Mg^{2+} 浓度为 5 M 的溶液, 随后加入 0.01 g 的 $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 充分溶解待用. 将 10 mL 上述溶液倒入装有 $\gamma-Al_2O_3$ 小球(10 g)的 25 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中, 密封后振荡 1 h. 随后 120°C 晶化 12 h, 取出后用热的去离子水抽滤并洗涤至中性. 120°C 烘箱

中干燥过夜后, 得到 $MgAlGa-LDH/Al_2O_3$. $MgAl-LDH/Al_2O_3$ 制备方法与 $MgAlGa-LDH/Al_2O_3$ 相似.

采用初湿浸渍法负载 Pt^{2+} , 室温下将 $MgAlGa-LDH/Al_2O_3$ 置于氨水调控 pH 值为 9^[22] 的 $[Pt(NH_3)_4]-(NO_3)_2$ 水溶液中, 经 2 h 振荡后, 120°C 下干燥过夜. 随后置于管式炉中, 空气气氛下(12 mL/min), 5°C/min 升温至 550°C 保持 4 h 将其完全氧化, 随后 N_2 气氛下(12 mL/min)降温至 500°C, 切换为纯 H_2 气氛(18 mL/min) 500°C 下保持 4 h, 得到 $Pt/MgAlGa-LDO/Al_2O_3$. $Pt^{2+}Ga^{3+}$ 共浸渍负载在 $MgAl-LDH/Al_2O_3$ 制备 $PtGa/MgAl-LDO/Al_2O_3$. 以相似方法制备 Pt/Al_2O_3 及 $PtGa/Al_2O_3$, 并采用空气气氛下(12 mL/min), 5°C/min 升温至 550°C 并保持 4 h 将其完全氧化, 制备 PtO_2/Al_2O_3 及 $PtO_2-Ga_2O_3/Al_2O_3$. 对比样品中 Ga 和 Pt 的含量与 $Pt/MgAlGa-LDO/Al_2O_3$ 保持一致.

通过恒定 pH 值共沉淀法合成粉体 $MgAlGa-LDHs$ 以及 $MgAl-LDHs$ 、 $MgGa-LDHs$ ^[23], 经 XRD 表征为规整有序的 LDHs 层状结构. 将粉体前体置于管式炉中, 以空气为氧化气氛(24 mL/min), 以 5°C/min 的升温速率升温至 550°C, 保温 4 h, 得到 $MgAlGa-LDO$ 、 $MgAl-LDO$ 和 $MgGa-LDO$. 随后采用初湿浸渍法负载 $Pt^{2+}(Pt^{2+}Ga^{3+})$, 空气气氛下(12 mL/min), 5°C/min 升温至 550°C 并保持 4 h 将其完全氧化, 制备 $PtO_2/MgAl-LDO$ 、 $PtO_2-Ga_2O_3/MgAl-LDO$ 及 $PtO_2/MgAlGa-LDO$. 将沉淀法制备得到的 $GaOOH$ 和 $Mg(OH)_2$, 物理混合后反复研磨, 经相同热处理方法制备得到 Ga_2O_3/MgO .

2.2 催化剂表征

采用 Shimadzu XRD-6000 型 X-射线粉末衍射仪(日本岛津)测定样品的 X-射线衍射(XRD)谱图, $Cu K\alpha$ 射线, 波长为 0.154 nm, 管电压 40 KV, 管电流 30 mA, 连续扫描, 扫描速度为 5°/min, 扫描范围 3°~70°. 采用美国麦克 ASAP2020 自动吸附仪进行低温 N_2 吸-脱附测试, 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算样品的比表面积. 采用 Zeiss Supra 55 扫描电子显微镜(SEM, 德国蔡司)观测样品形貌. 采用 Micro-metric TPx 2720 化学吸附仪(美国麦克)记录样品的 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)曲线. 约 100 mg 样品装入 U 型石英管中, 在 Ar 气流(40 mL/min)下 200°C 预处理 1 h 后降温至室温. 切换 10% H_2/Ar , 待基线稳定后记录数据, 以 10°C/min 速率升温至设定温度. 同样采用此仪器通

图 1 高分散负载型 Pt 催化剂制备示意图(网络版彩图)
Figure 1 Schematic illustration for the preparation of highly dispersed Pt catalyst (color online).

过氢-氧滴定(HOT)的方法测定Pt的分散度^[24]。称取一定质量的样品装入石英U型样品管中,以10℃/min的速率升温至550℃,在流速为40 mL/min的10% H₂/Ar气流中还原4 h。随后降至室温,切换为Ar (40 mL/min),待基线稳定后开始采集数据,脉冲入一定量的O₂,待O₂吸附饱和后脉冲入一定量的H₂/Ar,待吸附饱和后计算耗氢量。由HOT消耗的H₂的量计算催化剂中Pt的分散度。采用Shimadzu ICP-7500的电感耦合等离子体发射光谱(日本岛津)对样品Pt、Ga进行元素组成及含量分析。采用Thermo Fisher Scientific ESCALAB-250仪器(美国热电)测定样品的X射线光电子能谱(XPS)谱图,Al靶K α 射线,管电压15 kV,管电流15 mA,以284.8 eV的C 1s (284.8 eV)峰作为校准峰。采用JEM-ARM 200F型电子束球差校正扫描透射电子显微镜(日本电子)观测高角环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)照片,分析Pt在原子水平上的分散结构。采用 Nicolet 380 FTIR红外光谱仪(美国尼高力),配备红外光谱原位池(厦门拓斯),对样品进行CO吸附原位谱图的测定。称取约20 mg催化剂,压片,置于红外透射反应池中,在5% H₂/Ar中,升温至500℃还原1 h,降至室温后切换至Ar吹扫1 h,去除物理吸附的杂质,采集背景。通入CO,吸附1 h,随后切换Ar吹扫1 h,采集数据,实验过程中气体流速均为50 mL/min。

2.3 催化剂反应性能评价

正庚烷重整反应在MRT-6122固定床反应器(北京,欣航盾)上进行催化性能评价。催化剂预处理:将0.5 g催化剂前体装入内径为10 mm,长度为600 mm的反应管,12 mL/min空气气流下,5℃/min升温至550℃并保持4 h。12 mL/min N₂气流下降温至500℃,切换为9 mL/min纯H₂气流,500℃下保持4 h。

正庚烷重整反应:反应温度为500℃,压力为0.7 MPa, H₂流速48 mL/min,以50 μ L/min的速度将正庚烷通过液体泵注入反应体系中,气化温度为250℃。产物分析使用GC-2014C型气相色谱仪(日本岛津),配有火焰离子化(FID)检测器,使用Rt[®]-Alumina BOND/Na₂SO₄毛细管柱分离待测物。*n*-C₇的转化率(X_{n-C_7})和各产物的选择性(S_i)的计算方法如下:

$$X_{n-C_7} = \frac{\sum A_i - A_{n-C_7}}{\sum A_i} \times 100\%$$

$$S_i = \frac{A_i}{\sum A_i - A_{n-C_7}} \times 100\%$$

A_i 和 A_{n-C_7} 是特定化合物校正后的色谱面积。开始反应前,用N₂憋压验漏后,在空气(20 mL/min)下以2℃/min升温至550℃活化2.5 h。

3 结果与讨论

3.1 Pt中心结构调控

3.1.1 助剂Ga^{III}的晶格受限

MgAlGa-LDH/Al₂O₃、MgAl-LDH/Al₂O₃及 γ -Al₂O₃的XRD谱图如图2所示。MgAlGa-LDH/Al₂O₃分别在11.8°、23.8°、35.4°、39.8°、61.8°、62.6°处,可以明显地观察到LDHs结构的(003)、(006)、(009)、(015)、(110)及(113)特征衍射峰^[23]。37.3°、45.7°及66.9°处的衍射峰对应 γ -Al₂O₃中的(331)、(400)及(440)的特征衍射峰,除此之外未观察到其他杂相。通过计算, MgAlGa-LDHs/Al₂O₃的晶胞参数 a 值较MgAl-LDH/Al₂O₃增大0.0008 nm。这可能是由于Ga(III)离子半径(0.062 nm)大于Al(III)离子半径(0.053 nm), Ga-O键长(0.182 nm)大于Al-O键长(0.171 nm),初步推测Ga取代Al进入LDHs层板内MgO的晶格。通过ICP-OES测试, MgAlGa-LDHs/Al₂O₃中Mg与Ga的摩尔比约为20/1。

MgAlGa-LDH/Al₂O₃、MgAl-LDH/Al₂O₃及 γ -Al₂O₃

图2 (a) MgAlGa-LDH/Al₂O₃, (b) MgAl-LDH/Al₂O₃及(c) γ -Al₂O₃的XRD谱图(网络版彩图)

Figure 2 XRD patterns of (a) MgAlGa-LDH/Al₂O₃, (b) MgAl-LDH/Al₂O₃ and (c) γ -Al₂O₃(color online).

的内外表面的SEM照片如图3所示。从图3(a, b)中可以看出, 在 γ - Al_2O_3 内外表面上呈竖直排列生长了一层约1.2 μm 厚的MgAlGa-LDH, LDHs片均匀且致密地覆盖在 γ - Al_2O_3 的内外表面上。同样在MgAl-LDH/ Al_2O_3 的内外表面上也均匀且致密地生长一层约1.3 μm 厚的MgAl-LDH (图3(c, d)). 经由BET计算MgAlGa-LDH/ Al_2O_3 、MgAl-LDH/ Al_2O_3 及 γ - Al_2O_3 的比表面积分别为150.4、170.3和208.6 m^2/g 。

为了更好地研究LDHs层板对 Ga^{III} 的晶格定位效应, 分别制备MgAlGa-LDO、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgAl-LDO}$ 及 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 利用 H_2 -TPR研究 Ga^{III} 进入LDHs层板后的分散结构和化学环境。如图4(A)所示, 三个含Ga样品和 Al_2O_3 在900 $^\circ\text{C}$ 左右均有一个较明显的耗氢峰, 根据文献报道^[25], 归属为 Al_2O_3 或 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 上羟基物种的还原。对于 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgAl-LDO}$ 及MgAlGa-LDO, 分别观察到了610、687及750 $^\circ\text{C}$ 的耗氢峰, 来源于 Ga^{III} 到 Ga^0 的还原^[26,27]。由此推测 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgAl-LDO}$ 中LDHs层板与Ga物种之间的相互作用增强导致了耗氢峰的升高; 当Ga进入LDHs层板, 由于 Ga^{3+} 同晶取代LDHs主体层板中的 Al^{3+} , 进入LDHs晶格, Ga与载体LDHs相互作用更强, 使得耗氢峰进一步升高, 说明了Ga在LDHs层板中的晶格受限。

通过 ^{71}Ga MAS固体核磁研究MgAlGa-LDH由氢氧化物向氧化物拓扑转变过程中的配位状态, 进一步说明LDHs层板对Ga的晶格定位效应。图4(B)显示了MgGa-LDH、MgGa-LDO、 $\text{GaOOH}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的 ^{71}Ga MAS NMR谱图。由图4(B)-(a)可以看出, MgGa-LDH只在19 ppm化学位移附近处出现较窄的峰, 根据文献报道^[28,29], ^{71}Ga 是四级核($I=3/2$), 化学位移在0及150 ppm左右分别对应 Ga^{3+} 的六配位和四配位环境。因此, 只存在六配位的结构, 且化学环境单一, 进一步确认了 Ga^{3+} 对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中 Mg^{2+} 的同晶取代。经煅烧, MgGa-LDO中 Ga^{3+} 仍以六配位的结构存在于MgO的晶格中, 同时在160 ppm处出现了四配位的结构, 由于XRD中并没有观察到 Ga_2O_3 的单独晶相, 因此初步推断, 四配位结构对应的是拓扑转变后形成的部分Ga缺陷位。而物理混合的 $\text{GaOOH}/\text{Mg}(\text{OH})_2$, 同时观察到了四配位(~159 ppm)和六配位(~10 ppm)的 Ga^{3+} , 且六配位峰的明显宽化。经煅烧后, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 仍同时存在四配位和六配位的 Ga^{3+} , 且六配位的峰进一步宽化。

图3 (a, b) MgAlGa-LDH/ Al_2O_3 , (c, d) MgAl-LDH/ Al_2O_3 及(e, f) γ - Al_2O_3 的外表面(左)及内表面(右)的SEM图(网络版彩图)

Figure 3 SEM images of exterior (left) and interior (right) surfaces of (a, b) MgAlGa-LDH/ Al_2O_3 , (c, d) MgAl-LDH/ Al_2O_3 and (e, f) γ - Al_2O_3 (color online).

3.1.2 晶格受限 Ga^{III} 对Pt的诱导效应

采用初湿浸渍法在MgAlGa-LDH/ Al_2O_3 上负载 Pt^{2+} , 作为对比在MgAl-LDH/ Al_2O_3 及 Al_2O_3 上负载 $\text{Pt}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ (Pt^{2+} : 0.19 wt%, Ga: 0.30 wt%). 首先将550 $^\circ\text{C}$ 煅烧后得到的 $\text{PtO}_2/\text{MgAlGa-LDO}$ 、 $\text{PtO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PtO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{MgAl-LDO}$ 以及不含Ga的 $\text{PtO}_2/\text{MgAl-LDO}$ 、 $\text{PtO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行 H_2 -TPR测试, 考察Pt-Ga的相互作用。由图5可以看出, 所有样品均存在170~350 $^\circ\text{C}$ 和350~450 $^\circ\text{C}$ 两个范围内的耗氢还原峰, 低温还原峰归属于 Pt^{IV} 的还原, 高温还原峰可能源于Pt-载体界面的氢溢流现象^[30]。从图中可以看出, Ga组分的存在可以明显提高 Pt^{IV} 的还原温度。对于晶格受限 Ga^{III} 负载的 $\text{PtO}_2/\text{MgAlGa-LDO}$, Pt^{IV} 的还原温度(343 $^\circ\text{C}$)比层板没有Ga的 $\text{PtO}_2/\text{MgAl-LDO}$ 中 Pt^{IV} 的还原温度高132 $^\circ\text{C}$; $\text{PtO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{MgAl-LDO}$ 中 Pt^{IV} 的还原温度较 $\text{PtO}_2/\text{MgAl-LDO}$ 提高117 $^\circ\text{C}$, 说明晶格受限LDHs层板的Ga与Pt的相互作用更强。而对于 $\text{PtO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt^{IV} 的还原温度较 $\text{PtO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 只提高了46 $^\circ\text{C}$, 说明

图4 (A) (a) Al₂O₃、(b) Ga₂O₃/Al₂O₃、(c) Ga₂O₃/MgAl-LDO及(d) MgAlGa-LDO的H₂-TPR曲线; (B) (a) MgGa-LDH、(b) MgGa-LDO、(c) GaOOH/Mg(OH)₂及(d) Ga₂O₃/MgO的⁷¹Ga MAS NMR谱图(网络版彩图)

Figure 4 (A) H₂-TPR profiles of (a) Al₂O₃, (b) Ga₂O₃/Al₂O₃, (c) Ga₂O₃/MgAl-LDO, and (d) MgAlGa-LDO; (B) ⁷¹Ga MAS NMR spectra of (a) MgGa-LDH, (b) MgGa-LDO, (c) GaOOH/Mg(OH)₂, and (d) Ga₂O₃/MgO (color online).

图5 (a) PtO₂/Al₂O₃、(b) PtO₂-Ga₂O₃/Al₂O₃、(c) PtO₂/MgAl-LDO、(d) PtO₂-Ga₂O₃/MgAl-LDO及(e) PtO₂/MgAlGa-LDO的H₂-TPR曲线(网络版彩图)

Figure 5 H₂-TPR profiles of (a) PtO₂/Al₂O₃, (b) PtO₂-Ga₂O₃/Al₂O₃, (c) PtO₂/MgAl-LDO, (d) PtO₂-Ga₂O₃/MgAl-LDO, and (e) PtO₂/MgAlGa-LDO (color online).

LDHs较Al₂O₃能够更好地促进负载Ga³⁺对Pt²⁺的锚定作用。

在Ga 2p_{3/2} XPS光谱中, 根据文献^[31], 1117.8~

1119.2 eV为Ga₂O₃中Ga³⁺的2p_{3/2}轨道, 1117.0~1118.1 eV为Ga₂O₃中Ga⁰的2p_{3/2}轨道。由图6(A)可以看出, 相较于Ga₂O₃/Al₂O₃及Ga₂O₃/MgAl-LDO/Al₂O₃, MgAlGa-LDO/Al₂O₃具有最低的电子结合能(1118.53 eV), 进一步证明了LDHs层板中Ga^{III}的晶格受限。加入Pt后样品中Ga 3d_{3/2}的电子结合能表现出同样的趋势(图6(B))。比较无Pt和加入Pt样品的Ga 3d_{3/2} XPS谱图(图6(A, B)), Pt的加入(Pt-Ga相互作用)使Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃中Ga^{III}的电子结合能提高0.17 eV, 也表明存在Ga对Pt的电子转移。同样, PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃和PtGa/Al₂O₃中, Pt-Ga相互作用使Ga^{III}的电子结合能分别提高0.12和0.14 eV, 略低于Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃。XPS结果进一步表明晶格受限的Ga^{III}和Pt中心间存在更强的相互作用, 除了Ga对Pt的物理锚定作用, Ga对Pt存在强的电子转移。还可以看出, Pt-Ga相互作用可以促进Ga的还原。在不含Pt的样品中(图6(A)), 还原后均没有观察到Ga⁰。引入Pt以后就出现了不同含量的Ga⁰。估算出Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃中Ga⁰含量约为59%, 而在PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃和PtGa/Al₂O₃中Ga⁰含量分别约为31%和29%, 表明Pt-Ga的强相互作用或更强的表面氢溢流促进了Ga^{III}到Ga⁰的还原。

3.1.3 高分散Pt中心结构

进一步研究Ga^{III}晶格诱导效应制备的Pt的分散状态。首先通过HOT和ICP-OES测试结果计算Pt分散度。Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃中Pt分散度高达98.8%, 而在PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃和PtGa/Al₂O₃中Pt分散度只有83.7%和23.0%。

采用HAADF-STEM进一步在原子水平上表征Pt分散状态, 如图7所示。在Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃的HAADF-STEM图片中可以清楚地看到, 隔离的Pt单原子和少量的Pt二聚体高分散在载体表面。尺寸分布统计结果显示, 单原子Pt占68%, 除了17%少于10个原子的Pt原子簇(0.2~0.5 nm)和少量的0.5~1 nm原子簇, 没有观察到较大的Pt原子簇或Pt颗粒的存在。在PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃中, 单原子Pt占41%, 少于10个原子的Pt原子簇(0.2~0.5 nm)约占31%, 同时观察到较大的Pt原子簇或Pt颗粒的存在。而对于PtGa/Al₂O₃, 主要是以较大Pt原子簇(1~4 nm)或Pt颗粒(>4 nm)为主, 只观察到很少量的Pt单原子(<2%)。HOT计算出的Pt分散度和HAADF-STEM统计结果得到的Pt分散状态基本一

图 6 (A) (a) MgAlGa-LDO/Al₂O₃、(b) Ga₂O₃/MgAl-LDO/Al₂O₃及(c) Ga₂O₃/Al₂O₃中Ga 2p_{3/2} XPS谱图; (B) (a) Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃、(b) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃及(c) PtGa/Al₂O₃中Ga 2p_{3/2} XPS谱图(网络版彩图)

Figure 6 (A) Ga 2p_{3/2} XPS spectra of (a) MgAlGa-LDO/Al₂O₃, (b) Ga₂O₃/MgAl-LDO/Al₂O₃, and (c) Ga₂O₃/Al₂O₃; (B) Ga 2p_{3/2} XPS spectra of (a) Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃, (b) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃, and (c) PtGa/Al₂O₃(color online).

致, 都证实了Ga的存在可以起到促进Pt分散状态的作用, 特别是晶格受限的Ga^{III}可以更大幅度地促进Pt分散状态(在原子水平上).

利用吸附CO的Pt样品FTIR红外光谱表征不同负载型Pt样品中Pt中心的几何结构和CO吸附性能, 如图8所示. 根据文献^[32], CO在Pt中心上的吸附, 一般可以分为两个区域的CO伸缩振动带($\nu(\text{CO})$): (1) 位于2090~2000 cm⁻¹范围内, 为线式吸附在Pt⁰上的CO振动, 有时也会伴随着一个较大波数的肩峰, 是吸附在原子簇Pt和载体界面上的CO振动; (2) 位于1860~1780 cm⁻¹范围内, 为桥式吸附在两个相邻Pt原子上的CO振动, 通常发生在较大Pt颗粒上. 对于线式吸附, 随着Pt中心配位数的增加或Pt分散度的降低, CO振动频率会增大^[33]. 如图8(a)所示, 在Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃观察到位于2052 cm⁻¹处的吸收谱带, 伴随2078 cm⁻¹处的肩峰, 分别归属为线式吸附在Pt单原子和小原子簇的CO振动以及在Pt单原子或小原子簇与载体界面的CO振动. 该结果从CO吸附的角度印证了Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃中高分散Pt中心的几何结构, 以及高分散Pt中心与载体的强相互作用. 对于PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃ (图8(b)), 观察到了2058 cm⁻¹处的吸收谱带, 归属为线式吸附在Pt原子簇上的CO. 对于PtGa/Al₂O₃ (图8(c)), 观察到2067 cm⁻¹的吸收谱带和1085 cm⁻¹附近的波动, 分别

图 7 (A) Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃、(B) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃及(C) PtGa/Al₂O₃的HAADF-STEM图以及(D) 相应的Pt的尺寸分布统计(网络版彩图)

Figure 7 HAADF-STEM images of (A) MgAlGa-LDO/Al₂O₃, (B) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃, (C) PtGa/Al₂O₃ and (D) the corresponding histograms of size distributions (color online).

图 8 (a) Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃、(b) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃、(c) PtGa/Al₂O₃及(d) Pt/Al₂O₃样品上CO吸附饱和并在303 K抽真空1 h采集的FTIR光谱(网络版彩图)

Figure 8 FTIR spectra of CO adsorption saturated and then under evacuation at 303 K for 1 h (a) Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃, (b) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃, (c) PtGa/Al₂O₃, and (d) Pt/Al₂O₃(color online).

对应线式吸附在Pt颗粒上的CO以及桥式吸附在Pt大颗粒上的CO. 对于线式吸附由2052增大至2058及

2067 cm⁻¹反映了Pt分散度的降低, 这与电子显微镜观察的催化剂单原子比例和HOT计算的分散度表现出同样的趋势. 而对于无Ga样品Pt/Al₂O₃ (图8(d)), 不仅出现了2070 cm⁻¹处显著增大的线式吸附在Pt颗粒上的CO, 还有强的1085 cm⁻¹处的桥式吸附. 与PtGa/Al₂O₃相比, 说明Ga的引入可以提高Pt的分散度.

3.2 Pt高分散Pt重整性能

将Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃、PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃及PtGa/Al₂O₃应用于正庚烷重整反应, 在接近工业条件下^[18]考察了高分散Pt催化剂的性能与构效关系.

图9显示了Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃、PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃及PtGa/Al₂O₃催化剂上正庚烷转化率随时间变化曲线以及*i*-C₇产物选择性的变化曲线. 如图9(A)

图9 (a) Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃、(b) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃及(c) PtGa/Al₂O₃催化剂上正庚烷转化率随时间变化曲线(A)以及异构C₇产物选择性随正庚烷转化率的变化曲线(B) (网络版彩图)

Figure 9 Plots of (A) *n*-heptane conversion versus time on stream and (B) *i*-C₇ selectivity versus *n*-heptane conversion over (a) Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃, (b) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃, and (c) PtGa/Al₂O₃ (color online).

所示, Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃对应的初始转化率为89.5%, 在450 min后转化率趋于稳定至49.8%; PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃对应的初始转化率为48.8%, 210 min后转化率趋于稳定至32.2%. 具有更高分散程度的Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃表现出更高的反应活性, 揭示出晶格受限Ga^{III}诱导制备的高分散Pt中心比Ga^{III}在层板外的Pt中心具有更高的活性. PtGa/Al₂O₃对应的初始转化率为99.6%, 并且在480 min仍能保持98.5%的转化率. 从图9(B)可以看出, 在任意转化率下, Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃均具有最高的*i*-C₇产物选择性, 说明高分散的Pt中心大幅度提高异构产物选择性. PtGa/Al₂O₃催化剂虽然转化率高, 但并没有有效地将正庚烷转化为*i*-C₇主产物.

图10显示了Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃、PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃及PtGa/Al₂O₃催化正庚烷重整反应C₁₋₄产物

图10 (a) Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃、(b) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃及(c) PtGa/Al₂O₃催化剂上C₁₋₄产物选择性随时间变化曲线(A)以及芳构化产物选择性随正庚烷转化率的变化曲线(B) (网络版彩图)

Figure 10 Plots of (A) C₁₋₄ product and (B) benzene and toluene selectivity versus *n*-heptane conversion over (a) Pt/MgAlGa-LDO/Al₂O₃, (b) PtGa/MgAl-LDO/Al₂O₃, and (c) PtGa/Al₂O₃ (color online).

选择性以及芳构化产物选择性随正庚烷转化率的变化曲线. 从图中可以看出, Pt/MgAlGa-LDO/ Al_2O_3 在任何转化率下均具有最低的 C_{1-4} 产物选择性及苯和甲苯的选择性, 说明高分散的Pt中心有效抑制了氢解、裂化和芳构化副反应, 降低了低碳烷烃选择性和芳香化合物的选择性, 因此大幅度提高了异构产物选择性. 相反, PtGa/ Al_2O_3 催化剂上高转化率体现在更多的C-C键断裂的副反应.

4 结论

基于LDHs主体层板对 Ga^{III} 的晶格限域效应, Ga^{III} 原子水平高分散并受限于层板晶格. 控制晶格受限的

Ga^{III} 作为 Pt^{2+} 的锚定点, 通过静电诱导效应形成强Pt-Ga相互作用, 实现Pt原子水平高分散. Pt分散度达到98.8%, 单原子Pt比例占68%. 在正庚烷重整反应中, Pt/MgAlGa-LDO/ Al_2O_3 中高分散的Pt中心能够有效地抑制氢解和芳构化副反应, 并大幅度提高异构选择性.

利用层板受限的助剂晶格诱导实现Pt原子水平高分散的控制方法, 目前在正庚烷重整^[18,19]、低碳烷烃脱氢^[20]等重要的反应过程中表现出优异的催化性能, 为负载型高分散贵金属催化剂的设计和制备提供了新思路, 具有重要的实际意义. 然而, 我们还看到, 在重整反应中, 维持原子水平高分散Pt活性稳定性仍然是一项巨大挑战, 希望在后续工作中进一步提高Pt单原子分散稳定性.

参考文献

- Antos GJ, Aitani AM. *Catalytic Naphtha Reforming, Revised and Expanded*. New York: CRC Press, 2004
- Hagen J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2006
- Flaherty DW, Iglesia E. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18586–18599
- Raybaud P, Chizallet C, Mager-Maury C, Digne M, Toulhoat H, Sautet P. *J Catal*, 2013, 308: 328–340
- Liu J, Yue Y, Liu H, Da Z, Liu C, Ma A, Rong J, Su D, Bao X, Zheng H. *ACS Catal*, 2017, 7: 3349–3355
- Xia L, Li D, Long J, Huang F, Yang L, Guo Y, Jia Z, Xiao J, Liu H. *Carbon*, 2019, 145: 47–52
- Jia Z, Huang F, Diao J, Zhang J, Wang J, Su DS, Liu H. *Chem Commun*, 2018, 54: 11168–11171
- Lundwall MJ, McClure SM, Wang X, Wang Z, Chen M, Goodman DW. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 18155–18159
- Mazzieri VA, Grau JM, Vera CR, Yori JC, Parera JM, Pieck CL. *Appl Catal A-General*, 2005, 296: 216–221
- Bogdan PL, Mt. Prospect Reforming process using a selective bifunctional multimetallic catalyst. US Patent, US6884340B1, 2005-04-26
- Carnevillier C, Epron F, Marecot P. *Appl Catal A-General*, 2004, 275: 25–33
- Paál Z, Györy A, Uszkurat I, Olivier S, Guérin M, Kappenstein C. *J Catal*, 1997, 168: 164–175
- Zhang J, Deng Y, Cai X, Chen Y, Peng M, Jia Z, Jiang Z, Ren P, Yao S, Xie J, Xiao D, Wen X, Wang N, Liu H, Ma D. *ACS Catal*, 2019, 9: 5998–6005
- He S, An Z, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2013, 49: 5912–5920
- Evans DG, Slade RCT. *Struct Bond*, 2006, 119: 1–87
- He J, Duan X, An Z. *Sci Sin Chim*, 2012, 42: 390–405 (in Chinese) [安哲, 何静, 段雪, 中国科学: 化学, 2012, 42: 390–405]
- Sideris PJ, Nielsen UG, Gan Z, Grey CP. *Science*, 2008, 321: 113–117
- Zhu Y, An Z, Song H, Xiang X, Yan W, He J. *ACS Catal*, 2017, 7: 6973–6978
- Ma X, An Z, Zhu Y, Wang W, He J. *ChemCatChem*, 2016, 8: 1773–1777
- Feng JT, Ma XY, Evans DG, Li DQ. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 1947–1954
- Zhao B, Li X, Yang L, Wang F, Li J, Xia W, Li W, Zhou L, Zhao C. *Photochem Photobiol*, 2015, 91: 42–47
- Aramendia MiA, Avilés Y, Benitez JA, Borau V, Jiménez C, Marinas JM, Ruiz JR, Urbano FJ. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 29: 319–328
- Rajeshwer D, Basur AG, Gokak DT, Krishnamurthy KR. *J Catal*, 1994, 150: 135–142
- Chary KVR, Kishan G, Kumar CP, Sagar GV. *Appl Catal A-General*, 2003, 246: 335–350
- Saito M, Watanabe S, Takahara I, Inaba M, Murata K. *Catal Lett*, 2003, 89: 213–217
- Díaz de León JN, Picquart M, Massin L, Vrinat M, de los Reyes JA. *J Mol Catal A-Chem*, 2012, 363–364: 311–321

- 27 Weir MR, Kydd RA. *Inorg Chem*, 1998, 37: 5619–5624
- 28 Xue X, Kanzaki M. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 13156–13166
- 29 Jahel A, Avenier P, Lacombe S, Olivier-Fourcade J, Jumas JC. *J Catal*, 2010, 272: 275–286
- 30 Yu L, Fan X, Lei M, Wei J, Jin Y, Yan W. *J Alloys Compd*, 2014, 604: 233–238
- 31 Bazin P, Saur O, Lavalley JC, Daturi M, Blanchard G. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 187–196
- 32 Brandt RK, Hughes MR, Bourget LP, Truszkowska K, Greenler RG. *Surf Sci*, 1993, 286: 15–25
- 33 Oyama S, Zhang X, Lu J, Gu Y, Fujitani T. *J Catal*, 2008, 257: 1–4

Single atom and small cluster Pt induced by lattice-confined Ga^{III} improving *i*-C₇ selectivity in catalytic reforming

Wenlong Wang¹, Zhe An^{1*}, Yanru Zhu¹, Hongyan Song¹, Jing He^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: anzhe@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Conventional supported Pt catalysts for the industrially catalytic reforming present high conversion but low selectivity due to hydrogenolysis reaction. The development of highly dispersed Pt provides the opportunities to solve this problem. In this article, supported Pt catalyst with Pt dispersed in single atoms (68%) on Ga^{III}-containing mixed metal oxides was prepared through the inducement effect of Ga confined in the lattices of brucite-like layers of layered double hydroxides (LDHs). Applied in the *n*-heptane reforming reaction, highly-dispersed Pt effectively inhibited the hydrogenolysis reaction and aromatization, and significantly improved the selectivity to *i*-C₇ product. At a stable *n*-heptane conversion of 50%, an *i*-C₇ selectivity of 53% could be obtained with a C_{1–4} by-product selectivity lower than 20%.

Keywords: Pt catalyst, highly-dispersed, *n*-heptane reforming reaction, lattice confinement, Ga promoter, layered double hydroxides

doi: [10.1360/SSC-2019-0141](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0141)