

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 10 月 25 日 (25.10.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/192559 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 23/42 (2006.01) **C07C 5/333** (2006.01)

B01J 23/74 (2006.01) **C07C 11/06** (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/083832

(22) 国际申请日: 2018 年 4 月 20 日 (20.04.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710273775.X 2017 年 4 月 22 日 (22.04.2017) CN

(71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号,
Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 巩金龙 (GONG, Jinlong); 中国天津市南
开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 蔡伟
亭 (CAI, Weiting); 中国天津市南开区卫津路 92
号, Tianjin 300072 (CN)。 慕仁涛 (MU, Rentao);
中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072
(CN)。 曾亮 (ZENG, Liang); 中国天津市南开区
卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 天津创智天诚知识产权代理事务
所 (普通合伙) (TIANJIN CZTC IP FIRM); 中国
天津市华苑产业区华天道 6 号海泰大厦 H
座 208 室, Tianjin 300384 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

(54) Title: LOADED HIGHLY SELECTIVE DUAL-METAL CATALYST HAVING CORE-SHELL STRUCTURE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 负载型高选择性核壳结构双金属催化剂及其制备方法和应用

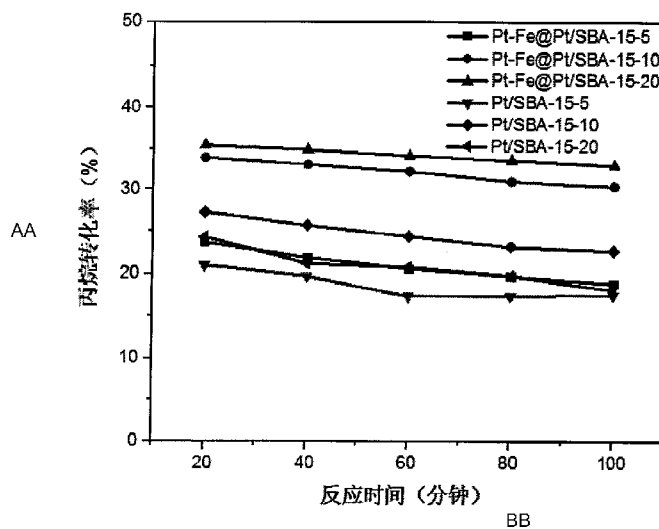


图 7

AA CONVERSION RATE OF PROPANE
BB REACTION TIME (MINUTES)

(57) Abstract: A loaded highly selective dual-metal catalyst having a core-shell structure, a preparation method therefor and the application thereof, wherein SBA-15 is used as a carrier, Pt is the active ingredient, and a 3d transition metal is used as an assistant. The 3d transition metal is used with Pt to form a dual-metal catalyst having a core-shell structure. In one aspect, the addition of the 3d metal in the core leads to the reduction of the d-band center for surface Pt atoms and weakens the adsorption to propylene, thereby increasing

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格 (细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

the selectiveness towards propylene; in another aspect, with the addition of the 3d transition metal, the aim of reducing the usage of Pt may be achieved, thereby reducing the amount of Pt, and allowing a higher efficiency in the use of Pt. The catalyst is applicable in a hydrogen atmosphere, thus having a good result for preparing propylene by means of the dehydrogenation of propane and causing high dehydrogenation activity under high temperature conditions. The overall selectivity of propylene may reach 85%, which achieves high propylene selectivity.

(57) 摘要: 一种负载型高选择性核壳结构双金属催化剂及其制备方法和应用, 以SBA-15为载体, 以Pt为活性组分, 3d过渡金属为助剂, 采用3d过渡金属并与Pt形成具有核壳结构的双金属催化剂, 一方面, 核内3d金属的加入, 降低了表面Pt原子的d带中心, 减弱了对于丙烯的吸附, 从而提高了对于丙烯的选择性, 另一方面, 3d过渡金属的加入, 可以达到减少Pt的用量的目的, 实现Pt的减量化, 使得Pt的利用更高效。该催化剂适用于临氢气氛下, 对丙烷脱氢制丙烯具有良好的效果, 在高温条件下脱氢活性高, 丙烯的总体选择性可以达到85%, 实现了高的丙烯选择性。

负载型高选择性核壳结构双金属催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种高选择性丙烷脱氢制丙烯催化剂的制备方法和应用，具体的说，是涉及一种负载于 SBA-15 载体上的 PtFe@Pt 核壳结构催化剂及其制备方法和在丙烷脱氢制丙烯中对于丙烯选择性的影响。

背景技术

相比于单金属催化剂而言，双金属在许多催化反应过程中都表现优异的催化反应性能。通过调变双金属催化剂的结构，组成及形貌，可以大大提高催化剂的稳定性，活性和选择性。设计合成特殊结构和组成的双金属催化剂，是提高催化反应性能的有效途径之一。而金属 Pt 以其优良的催化性能使之在许多催化反应中都有广泛的应用。但由于 Pt 金属昂贵的价格，实现 Pt 的减量化成为亟待解决的问题。因此，通过加入其他金属，一方面对金属 Pt 改性，另一方面可以实现 Pt 的减量化。在多想催化反应过程中，对于金属纳米颗粒而言，起到催化反应作用的只有表面原子。通过在次表层加入其他过渡金属，利用表面自由能的差异，形成表面富集 Pt 的核壳结构，利用过渡金属和 Pt 之间的电子效应和结构效应，可以降低表面 Pt 原子的 d 带中心，改善表面 Pt 原子的催化反应性能，同时，加入过渡金属也达到了实现 Pt 的减量化的目的。例如，合成次表层有 Ni 的特殊的三明治结构，可以很好的提高一氧化碳的催化氧化反应活性，其中次表层 Ni 的存在降低了表面 Pt 的 d 带中心，进而减弱对于一氧化碳的吸附。在 ORR 反应过程中，合成 PtCu alloy@Pt 的核壳结构，通过 Cu 的电子和结构效应，提高了表面 Pt 的 ORR 反应性能，同时也实现了 Pt 的减量化。

丙烯作为十分重要的化工产品和原料之一，可以用来合成丙烯腈，聚丙烯，环氧丙烷等化工产品。由于传统丙烯的生产工艺的高耗能，低选择性，以及石油资源的短缺，寻找一种更经济高效的制丙烯的生产方式成为解决问题的有效办法。因此，丙烷脱氢（PDH）制丙烯工艺受到越来越多的关注，每年约五百万吨的丙烯是通过丙烷脱氢工艺

生产的。而在丙烷脱氢反应过程中，Pt 催化剂以其优良的反应活性，在工业上已经有了很广泛的应用。然而，一方面，由于金属 Pt 的价格昂贵，地球储量很小，实现 Pt 的高效利用就成为近年来研究的热点之一。而另一方面，丙烷脱氢制丙烯的反应式为： $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ ， $\Delta H_{298K} = 124.3 \text{ KJ/g.mol}$ ，显然，这是一个强吸热反应，受热力学平衡的限制，高温，低压有利于反应的进行。然而，过高的反应温度会导致积碳的产生，降低对于丙烯的选择性。因此，设计合成特殊有效的催化剂，使之减弱对于丙烯中间体的吸附，提高对于丙烯的选择性，也是一个需要亟待解决的问题。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足，要解决的是对于纯 Pt 催化剂丙烯选择性低的问题，通过浸渍，高温氢气还原和酸洗等步骤制备了一种具有丙烯高选择性的 Pt_{3d}@Pt/SBA-15 核壳结构的催化剂。将其应用于丙烷脱氢反应过程中，通过加入 3d 过渡金属，降低了表面 Pt 原子的 d 带中心，减弱了纯 Pt 在高温反应过程中的积碳问题，进而提高了丙烯的选择性，改善了 Pt 的催化性能。

本发明的技术目的通过下述技术方案予以实现：

负载型高选择性核壳结构双金属催化剂，在载体上负载金属铂和 3d 金属，以载体质量为 100wt%，金属铂的质量百分数为 0.5%—1%，优选 0.75%—0.8%（即金属铂质量/载体质量）；金属铂和 3d 金属的摩尔比为（3—5）：（0.75—1），优选 3：（0.75—0.85）；在催化剂表面形成一层由金属铂组成的壳层，在催化剂中形成由金属铂和 3d 金属组成的内核，且自表面到内核，金属铂的分布含量逐渐减少，3d 金属（铁、钴、镍）的分布含量逐渐增多。

载体为市售 SBA-15；3d 金属为 Fe、Co 或者 Ni。

负载型高选择性核壳结构双金属催化剂的制备方法，按照下述步骤进行：

步骤 1，将载体置于浸渍体系中进行搅拌浸渍，直至浸渍体系中溶剂全部蒸发，以使浸渍体系中金属铂和 3d 金属负载到载体上

在步骤 1 中，载体为市售 SBA-15。

在步骤 1 中，3d 金属为 Fe、Co 或者 Ni。

在步骤 1 中, 在进行搅拌浸渍时, 温度为室温 20—25 摄氏度, 时间为 20—24 小时, 选择机械搅拌或者超声搅拌, 搅拌速度为 200—300 转/min。

在步骤 1 中, 浸渍体系由去离子水、乙醇和金属前驱体水溶液组成, 去离子水和乙醇的体积比为 (1—2) : (1—3), 优选等体积比; 在金属前驱体水溶液中, 金属铂和 3d 金属的摩尔比为 (3—5) : (1—1.5), 优选 3 : (1—1.5) 或者 (3—5) : 1; 以载体质量为 100wt%, 金属铂的质量百分数为 0.5%—1%, 优选 0.75%—0.8%。

步骤 2, 将负责金属铂和 3d 金属的载体干燥后, 在空气气氛中进行焙烧形成金属氧化物, 以 2—5°C/min 的速度自室温 20—25 摄氏度升至 300—350°C 焙烧 2—4h;

在步骤 2 中, 选择在 50—70°C 的烘箱中干燥 10—12h, 之后取出研磨至粉末。

步骤 3, 在氢气—氩气气氛下对经步骤 2 处理的载体进行高温还原, 以 2—5%/min 的升温速率自室温 20—25 摄氏度升至 400—450°C 保持温度还原 4—6h, 在氢气和氩气组成的混合气体中, 氢气的体积百分数为 5—10%。

在步骤 3 的高温还原过程中, 鉴于金属铂和 3d 金属的热力学不同和表面自由能不同, 自由能小的金属铂倾向于富集到材料的表面, 3d 金属 (铁、钴、镍) 则相反, 倾向于富集到材料内部, 这样一来, 自材料的表面到内核, 金属铂和 3d 金属 (铁、钴、镍) 呈现出恰恰相反的分布趋势, 金属铂的分布含量逐渐减少, 3d 金属 (铁、钴、镍) 的分布含量逐渐增多。

步骤 4, 将步骤 3 高温还原的催化剂进行酸处理, 以去除表面残留的 3d 金属, 形成一层由金属铂组成的壳层, 以及由金属铂和 3d 金属组成的内核。

在步骤 4 中, 选择进行酸处理的酸, 能够溶解 3d 金属且不予金属铂发生反应, 例如 5×10^{-4} mol/l 的稀硝酸水溶液, 室温 20—25 摄氏度下酸洗 1—20min, 优选 10—20min; 取还原后的催化剂 0.3g 放在 $15 \text{ml} 5 \times 10^{-4}$ mol/l 的稀硝酸水溶液中, 震荡超声 30s, 静置后用离心机进行离心分离, 并用去离子水洗涤 3—5 次, 将洗完的除去上清液的催化剂置于 60—80°C 的烘箱中干燥 10—12h。

负载型高选择性核壳结构双金属催化剂在丙烷脱氢中的应用。

在进行使用时, 催化剂进行压片处理, 以得到 20-40 目的颗粒状催化剂进行使用。

在进行使用时, 催化剂装入反应器, 通入氮氢混合气, 在 3—5°C/min 的升温速率自

室温 20—25 摄氏度升至 600—620℃并保温对催化剂进行还原，还原时间至少 0.5 小时，优选 1—2h，氮氢混合气中氢气体积百分数为 10-15%；待还原完成后，控制反应器温度为 550-650℃，以丙烷质量空速为 $3-10\text{h}^{-1}$ 通入反应气进行反应，其中丙烷和氢气摩尔比为 1:1，平衡气为氮气，丙烷、氢气和氮气的体积比 7:7:11。

与现有技术相比，本发明的技术方案具有如下有益效果：

(1) 本发明的催化剂以 SBA-15 为载体，以 Pt 为活性组分，3d 过渡金属为助剂修饰和改良表面 Pt 的催化反应性能。采用 3d 过渡金属并与 Pt 形成具有特殊核壳结构的双金属催化剂，一方面，核内 3d 金属的加入，降低了表面 Pt 原子的 d 带中心，减弱了对于丙烯的吸附，使得丙烯更容易脱附，从而提高了对于丙烯的选择性，另一方面，3d 过渡金属的加入，达到减少 Pt 的用量的目的，实现 Pt 的减量化，使得 Pt 的利用更高效。

(2) 本发明的催化剂适用于临氢气氛下，对丙烷脱氢制丙烯具有良好效果，在高温条件下脱氢活性很高，丙烯的总体选择性可达 85%，实现了很高的丙烯选择性目的。

附图说明

图 1 是本发明技术方案的示意图，其中浅色小球代表金属铂，深色小球代表 3d 金属。

图 2 是本发明中催化剂的 XRD 谱线图(1)，其中曲线 1 为本发明催化剂 PtFe@Pt/SBA-15，曲线 2 为催化剂 Pt/SBA-15。

图 3 是本发明中催化剂的 XRD 谱线图(2)，其中曲线 1 为本发明催化剂 PtFe@Pt/SBA-15，曲线 2 为催化剂 Pt/SBA-15。

图 4 是本发明中催化剂酸洗前后 Fe 2p 的 XPS 峰示意图。

图 5 是本发明中催化剂的程序升温丙烯脱吸附曲线 (C₃H₆—TPD)，其中曲线 1 为本发明催化剂 PtFe@Pt/SBA-15，曲线 2 为催化剂 Pt/SBA-15。

图 6 是本发明中催化剂的一氧化碳漫反射吸收振动光谱曲线 (CO—FTIR)，其中曲线 1 为本发明催化剂 PtFe@Pt/SBA-15，曲线 2 为催化剂 Pt/SBA-15。

图 7 是 PtFe@Pt/SBA-15，Pt/SBA-15 对应的不同酸洗时间的催化剂的活性测试图（丙烷转化率），分别酸洗 5 min /10 min /20min。

图 8 是 PtFe@Pt/SBA-15，Pt/SBA-15 对应的不同酸洗时间的催化剂的活性测试图（丙烯

选择性)，分别酸洗 5 min /10 min /20min。

图 9 是 Pt3d@Pt/SBA-15 (3d=Fe, Co, Ni) 在不同酸洗时间，不同 3d 过渡金属时对于丙烯选择性高出对应酸洗时间下的 Pt/SBA-15 的丙烯选择性的差值示意图（采出活性）。

图 10 是本发明催化剂 3d 金属（如铁）被洗掉的百分比随酸洗时间的变化曲线图，横坐标为时间 min，纵坐标为被洗掉的 3d 金属与初始 3d 金属的摩尔比（即被洗掉的摩尔百分数）。

图 11 是本发明中催化剂酸洗前后的 EDS 线扫图，曲线 1 为金属 Pt，曲线 2 为金属 Fe。

图 12 是本发明中催化剂酸洗前后的 X 射线境边吸收谱线图，其中曲线 1 为酸洗前 PtFe/SBA-15，曲线 2 为酸洗后 PtFe@Pt/SBA-15，曲线 3 为 Fe 箔，曲线 4 为三氧化二铁纳米颗粒。

具体实施方式

下面通过具体的实施例对本发明作进一步的详细描述。将负载于负载在 SBA-15 上的 Pt 和 3d 过渡金属的核壳结构的双金属催化剂，命名为 Pt3d@Pt/SBA-15 (3d=Fe, Co, Ni) 催化剂。

实施例 1

- (1) 取 5ml 去离子水，6ml 乙醇置于 100ml 的烧杯中搅拌至混合均匀，加入提前配制好的 0.010g/ml 的氯铂酸溶液 0.75ml，以及提前配制好的过渡金属 Fe 的硝酸盐溶液，使得 Pt: Fe=3:1（摩尔比），继续搅拌。此时在搅拌的溶液中加入称量好的 1g 的 SBA-15。
- (2) 搅拌 24h 后，待溶液成凝胶状，将烧杯放在 80℃ 的烘箱中干燥 12h。
- (3) 将干燥完成的固体研磨至粉末，放在坩埚内并于马弗炉中在 300℃ 下焙烧 2h（以 2℃ /min 升温速率）。
- (4) 将焙烧完成的催化剂放在耐高温的石英舟中，并置于管式炉中，通入 5% 的 H₂/Ar，在 400℃ 下还原 4h（升温速率 2℃/min）。
- (5) 取还原后的催化剂 0.3g 放在 0.0005mol/l 的稀硝酸溶液中，震荡超声 30s，静置 10min，后用离心机进行离心分离，并用去离子水洗涤 3 次，将洗完的除去上清液

的催化剂置于 60℃ 的烘箱中干燥 12h。得到负载于负载在 SBA-15 上的 Pt 和 3d 过渡金属的核壳结构的双金属催化剂，其分子式为酸洗 10minPtFe@Pt/SBA-15---10 催化剂

- (6) 将酸洗 10minPtFe@Pt/SBA-15---10 的粉末催化剂压片为 20-40 目的颗粒状催化剂；
- (7) 将压片后的 PtFe@Pt/SBA-15 酸洗 10min 的催化剂装入固定床反应器，通入氮氢混合气，在 600℃ 温度下对所述催化剂预还原 1h，氮氢混合气中氢气体积比为 10%。
- (8) 还原完成后控制反应器床层温度为 600℃，以丙烷质量空速为 10h^{-1} 通入反应气，其中丙烷和氢气摩尔比为 1:1，平衡气为氮气，丙烷、氢气和氮气的体积比 7:7:11。

丙烷转化率、丙烯选择性以及丙烯收率以下列各式进行计算：

$$\text{转化率: } \text{Conv}(\%) = \frac{[F_{C_3H_8}]_{in} - [F_{C_3H_8}]_{out}}{[F_{C_3H_8}]_{in}} \times 100$$

$$\text{选择性: } \text{Sel}(\%) = \frac{3 \times [F_{C_3H_6}]_{out}}{3 \times [F_{C_3H_6}]_{out} + 2 \times [F_{C_2H_4}]_{out} + 2 \times [F_{C_2H_6}]_{out} + [F_{CH_4}]_{out}} \times 100$$

$$\text{收率: } \text{Yield}(\%) = \frac{\text{Conv}(\%) \times \text{Sel}(\%)}{100}$$

反应产物采用气象色谱仪在线分析，对于在酸洗 10min 时，内核加铁前后对于丙烯的初始选择性如下表：

表 1、次表层加 Fe（即内层加入 3d 金属）对于丙烷脱氢反应过程中丙烯选择性的影响

催化剂种类	Pt/SBA-15	PtFe@Pt/SBA-15
丙烯初始选择性 (%)	84	69

催化剂 Pt/SBA-15 采用本发明的制备工艺在不添加 3d 金属元素的条件下进行制备，催化剂 PtFe@Pt/SBA-15 为本发明催化剂，从表中可以看出，加入铁之后，表面 Pt 原子对于丙烯的总体选择性确实有所提高。这说明铁的加入，通过电子效应和晶格效应，降低了表面 Pt 原子的 d 带中心，减弱了其对于丙烯的吸附，从而和纯 Pt 相比，有效的提高了表面 Pt 原子对于丙烯的选择性，即获得达到丙烯高选择性并 Pt 的使用量的催化剂。

从 XRD 表征来看, 加入铁之后, 催化剂整体晶型没有发生显著变化, 出现针对铁元素的峰位置变换。图 4 是酸洗前后 Fe 元素的 2p 轨道的 XPS 键能峰。从图中可以看出, 酸洗之后, Fe 的 2p 轨道的峰能量在 707.9eV, 而酸洗之前 Fe 的 2p 轨道的峰在 709.9eV。可以看到, 酸洗之前相比于酸洗之后, Fe 的 2p 的峰向更高能量偏移, 这也就说明了 Fe 元素此时呈现氧化态。在没有酸洗之前, 由于颗粒表面仍然有 Fe 的存在, 导致在空气中 Fe 很容易被氧化, 故而呈现一个氧化态。而在酸洗之后, 由于 Fe 都存在于内核里, 它可以被表面的 Pt 保护, 使之不被氧化, 从而呈现一个金属态。因此从 XPS 图中我们可以得到最后合成的催化剂是 Pt 在表面富集的结构。XPS 所用表征仪器为 PE 公司生产的 PHI 1600 ESCA 仪器, 其 X 射线源采用 Al 靶($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)。

ICP 测试所用仪器为安捷伦公司生产的 ICP-MS (7700x, Agilent) 仪器。采用一氧化碳漫反射吸收振动光谱 (CO—FTIR) 和程序升温丙烯脱吸附 (C₃H₆—TPD, 自 100 摄氏度以每分钟 10 摄氏度的速度升温至 800 摄氏度) 进行测试, 发现在加入 3d 金属后, 波数上升, 峰位置发生变化, 说明表面金属铂的 d 带中心下降, 导致吸附能力下降。将本发明催化剂进行酸洗, 如图所示, 随着酸洗时间的增加, Fe 元素被洗掉的量呈现一个先增加后基本不变的趋势。在开始的 10 分钟内, 随着酸洗时间的增加, Fe 元素被洗掉的量逐渐增加, 10 分钟时, Fe 大概被洗掉了 24.7% 左右 (催化剂中保留初始投料中 75% 的铁), 之后再继续增加酸洗时间, Fe 被洗掉的量不再增加。这也就说明, 最后得到的催化剂中仍然还有 Fe 原子, Fe 原子并没有完全被洗掉。

对酸洗前后的催化剂 (酸洗前 PtFe/SBA-15, 酸洗后 PtFe@Pt/SBA-15) 进行了 X 射线边吸收谱的测试, 如附图 12 所示, 酸洗前后催化剂样品的 Fe K-edge XANES 光谱结果。同时, 为了更好的说明问题, 以 Fe₂O₃ 纳米颗粒和标准金属铁箔的光谱也作为参比。一般认为, Fe K-edge XANES 光谱中 7115 eV 和 7132 eV 吸收能的峰分别对应表示 Fe 原子中从 1s 到 3d 轨道的电子跃迁, 以及从 1s 到 4p 的 Fe 电子跃迁。由附图 12 结果可以发现, 酸洗前, PtFe/SBA-15 催化剂样品中的 Fe K 线吸收边结构与 Fe₂O₃ 相似, 并且吸收边白线的峰强度比较高, 这是由于 Fe-O 相互作用引起的。而经过酸洗处理后, 即得到的 PtFe@Pt 催化剂中 Fe K 吸收边的白线强度降低, 并且吸收边的位置向较低能量偏移, 其谱线结构与金属 Fe 箔相似。所以, 和 XPS 结果相呼应, 酸洗前催化剂暴露于空

气中, 表面的 Fe 会被空气中的氧氧化而使得其由金属态变为氧化态。反之, 酸洗后, 则保护 Fe 不会被空气中的氧氧化。XANES 的研究结果进一步支持了次表层修饰的 Fe 和表面富集 Pt 的结构形成, 这与 ICP 和 XPS 的结果是一致的—最后经过高温还原加之酸洗的数据, 得到的是一种 Pt 在表面富集的一种核壳结构, 也就是所说的 PtFe@Pt 的核壳结构的催化剂。为了直接证明次表层 3d 过渡金属修饰, 表面富集 Pt 结构的形成, 我们给出酸洗后即最终得到的 PtFe@Pt 催化剂 EDS 谱线, 如附图 11 所示, 在纳米粒子的两侧, Pt 的信号出现早于 Fe 的信号, 说明 Pt skin 结构的形成。同时, 可以看到 Pt skin 的厚度大约为~1.3 nm, 平均约为 3-5 层 Pt 原子的厚度。

实施例 2:

采用实施例 1 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 5min, 所得催化剂为酸洗 5min 的 PtFe@Pt/SBA-15---5min 催化剂。

实施例 3:

采用实施例 1 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 20min, 所得催化剂为酸洗 20min 的 PtFe@Pt/SBA-15---20min 催化剂。

实施例 4:

采用实施例 1 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 60min, 所得催化剂为酸洗 60min 的 PtFe@Pt/SBA-15---60min 催化剂。

实施例 5:

采用实施例 1 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在不放在硝酸溶液中酸洗, 所得催化剂为未酸洗的 PtFe@Pt/SBA-15---0min 催化剂。

实施例 6:

采用实施例 1 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (1) 中加入过渡金属 Co 的硝酸盐, 使得 Pt: Co=3:1 (质量比), 同时步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 5min, 所得催化剂为酸洗 5min 的 PtCo@Pt/SBA-15---5min 催化剂。

实施例 7:

采用实施例 6 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声

之后的静置时间为 10min, 所得催化剂为酸洗 10min 的 PtCo@Pt/SBA-15---10min 催化剂。

实施例 8:

采用实施例 6 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 20min, 所得催化剂为酸洗 20min 的 PtCo@Pt/SBA-15---20min 催化剂。

实施例 9:

采用实施例 6 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 60min, 所得催化剂为酸洗 60min 的 PtCo@Pt/SBA-15---60min 催化剂。

实施例 10:

采用实施例 1 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (1) 中加入过渡金属 Ni 的硝酸盐, 使得 Pt: Ni=3:1 (摩尔比), 同时步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 5min, 所得催化剂为酸洗 5min 的 PtCo@Pt/SBA-15---5min 催化剂。

实施例 11:

采用实施例 10 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 10min, 所得催化剂为酸洗 10min 的 PtCo@Pt/SBA-15---10min 催化剂。

实施例 12:

采用实施例 10 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 20min, 所得催化剂为酸洗 20min 的 PtCo@Pt/SBA-15---20min 催化剂。

实施例 13:

采用实施例 10 方法进行反应, 其区别仅在于步骤 (5) 放在硝酸溶液中的催化剂震荡超声之后的静置时间为 60min, 所得催化剂为酸洗 60min 的 PtCo@Pt/SBA-15---60min 催化剂。

关于上述实施例结果和数据, 对于这种负载在 SBA-15 的具有核壳结构 Pt3d@Pt/SBA-15 (3d=Fe, Co, Ni) 催化剂而言, 对比不同 3d 过渡金属和酸洗时间的催化剂, 对于丙烷脱氢反应过程中丙烯选择性的影响。

(一) 不同酸洗时间对于丙烷脱氢反应过程中丙烯选择性的影响, 参见表 2。

表 2、不同酸洗时间及不同 3d 过渡金属加入次表层对于丙烷脱氢反应过程中和 Pt/SBA-15 的丙烯选择性的差值的影响

酸洗时间 (min)	PtFe@Pt/SBA-15	PtCo@Pt/SBA-15	PtNi@Pt/SBA-15
5	4%	-20%	-35%
10	16%	10%	1%
20	14%	9%	0.3%
60	13%	6%	-0.7%

首先，从表中横向方向来看，可以看出，随着酸洗时间的增加，对于负载在 SBA-15 上的核壳结构催化剂 Pt3d@Pt/SBA-15 (3d=Fe, Co, Ni) 对于丙烯的选择性和 Pt/SBA-15 相比，呈现一个先增加后基本不变的趋势。并且均在酸洗时间为 10min 时达到了一个最大值。这说明，3d 过渡金属的加入降低了表面 Pt 的 d 带中心，从而提高了对于丙烯的选择性。

其次，从纵向方向来看，加入不同 3d 过渡金属，和纯 Pt 相比，对于丙烯选择性的提高有所区别。由表中可以看到，对于丙烯的选择性提高的幅度，PtFe/SBA-15>PtCo/SBA-15>PtNi/SBA-15。这说明，当不同 3d 过渡金属加入时，对于表面 Pt 的电子影响和结构影响是不同的，因此对于降低 Pt 原子的 d 带中心的程度也不同，因此对于丙烯选择性的提高也有所不同。同时，可以看到，在酸洗 5min 时，PtCo/SBA-15 和 PtNi/SBA-15 核壳结构催化剂对于丙烯选择性特别低，这是因为 Co 和 Ni 有断碳碳键的作用，而此时核壳结构还没有形成，从而降低了对于丙烯的选择性。

依照本发明内容的原料配方和制备工艺进行参数调整，均可制备本发明的催化剂，且表现出与实施例基本一致的性能。以上对本发明做了示例性的描述，应该说明的是，在不脱离本发明的核心的情况下，任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

权利要求书

1. 负载型高选择性核壳结构双金属催化剂，其特征在于，在载体上负载金属铂和 3d 金属，以载体质量为 100wt%，金属铂的质量百分数为 0.5%—1%；金属铂和 3d 金属的摩尔比为 (3—5) : (1—1.5)；在催化剂表面形成一层由金属铂组成的壳层，在催化剂中形成由金属铂和 3d 金属组成的内核，且自表面到内核，金属铂的分布含量逐渐减少，3d 金属的分布含量逐渐增多；3d 金属为 Fe、Co 或者 Ni。

2. 根据权利要求 1 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂，其特征在于，金属铂的质量百分数为 0.75%—0.8%，金属铂和 3d 金属的摩尔比为 3 : (0.75—0.85)。

3. 根据权利要求 1 或者 2 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂，其特征在于，载体为市售 SBA-15。

4. 负载型高选择性核壳结构双金属催化剂的制备方法，其特征在于，按照下述步骤进行：

步骤 1，将载体置于浸渍体系中进行搅拌浸渍，直至浸渍体系中溶剂全部蒸发，以使浸渍体系中金属铂和 3d 金属负载到载体上；3d 金属为 Fe、Co 或者 Ni；浸渍体系由去离子水、乙醇和金属前驱体水溶液组成，去离子水和乙醇的体积比为 (1—2) : (1—3)；在金属前驱体水溶液中，金属铂和 3d 金属的摩尔比为 (3—5) : (1—1.5)；以载体质量为 100wt%，金属铂的质量百分数为 0.5%—1%；

步骤 2，将负载金属铂和 3d 金属的载体干燥后，在空气气氛中进行焙烧形成金属氧化物，以 2—5°C/min 的速度自室温 20—25 摄氏度升至 300—350°C 焙烧 2—4h；

步骤 3，在氢气—氩气气氛下对经步骤 2 处理的载体进行高温还原，以 2—5%/min 的升温速率自室温 20—25 摄氏度升至 400—450°C 保持温度还原 4—6h，在氢气和氩气组成的混合气体中，氢气的体积百分数为 5—10%；金属铂倾向于富集到材料的表面，3d 金属倾向于富集到材料内部，自材料的表面到内核，金属铂和 3d 金属呈现出恰恰相反的分布趋势，金属铂的分布含量逐渐减少，3d 金属的分布含量逐渐增多；

步骤 4，将步骤 3 高温还原的催化剂进行酸处理，以去除表面残留的 3d 金属，形成一层由金属铂组成的壳层，以及由金属铂和 3d 金属组成的内核。

5. 根据权利要求 4 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 在步骤 1 中, 载体为市售 SBA-15; 在进行搅拌浸渍时, 温度为室温 20—25 摄氏度, 时间为 20—24 小时, 选择机械搅拌或者超声搅拌, 搅拌速度为 200—300 转/min。

6. 根据权利要求 4 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 在步骤 1 中, 去离子水和乙醇的体积比为等体积比; 在金属前驱体水溶液中, 金属铂和 3d 金属的摩尔比为 3: (1—1.5) 或者 (3—5): 1; 以载体质量为 100wt%, 金属铂的质量百分数为 0.75%—0.8%。

7. 根据权利要求 4 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 在步骤 4 中, 选择进行酸处理的酸, 能够溶解 3d 金属且不予金属铂发生反应。

8. 根据权利要求 4 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 在步骤 4 中, 室温 20—25 摄氏度下酸洗 1—20min, 优选 10—20min。

9. 根据权利要求 7 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 在步骤 4 中, 选择进行酸处理的酸为 5×10^{-4} mol/l 的稀硝酸水溶液。

10. 根据权利要求 8 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 在步骤 4 中, 室温 20—25 摄氏度下酸洗 10—20min。

11. 如权利要求 1 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂在丙烷脱氢中的应用。

12. 根据权利要求 11 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂在丙烷脱氢中的应用, 其特征在于, 在进行使用时, 催化剂进行压片处理, 以得到 20-40 目的颗粒状催化剂进行使用。

13. 根据权利要求 11 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂在丙烷脱氢中的应用, 其特征在于, 在进行使用时, 催化剂装入反应器, 通入氮氢混合气, 在 3—5°C/min 的升温速率自室温 20—25 摄氏度升至 600—620°C 并保温对催化剂进行还原, 待还原完成后, 控制反应器温度为 550-650°C, 以丙烷质量空速为 $3-10 \text{ h}^{-1}$ 通入反应气进行反应, 其中丙烷和氢气摩尔比为 1:1, 平衡气为氮气, 丙烷、氢气和氮气的体积比 7:7:11。

14. 根据权利要求 13 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂在丙烷脱氢中的应用, 其特征在于, 在进行使用时, 还原时间至少 0.5 小时, 氮氢混合气中氢气体积百

分数为 10-15%。

15. 根据权利要求 13 所述的负载型高选择性核壳结构双金属催化剂在丙烷脱氢中的应用，其特征在于，在进行使用时，还原时间为 1—2h。

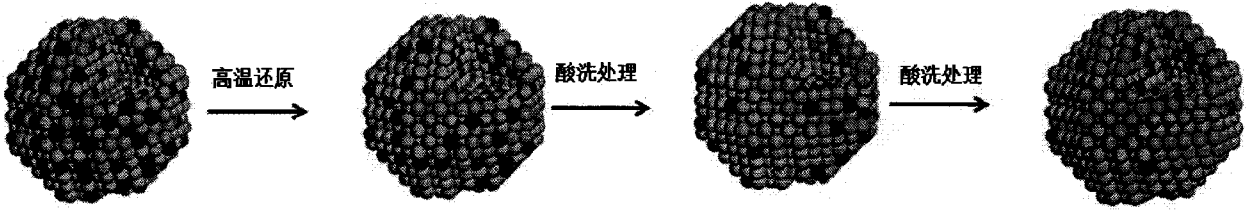


图 1

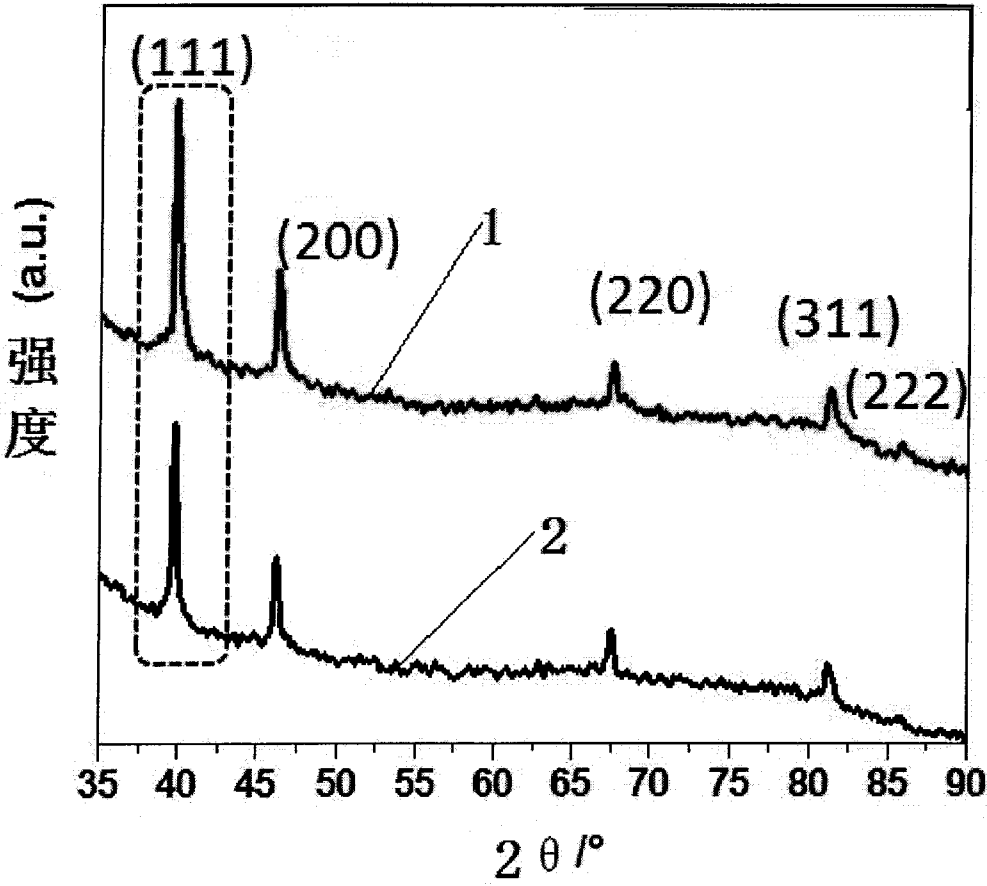


图 2

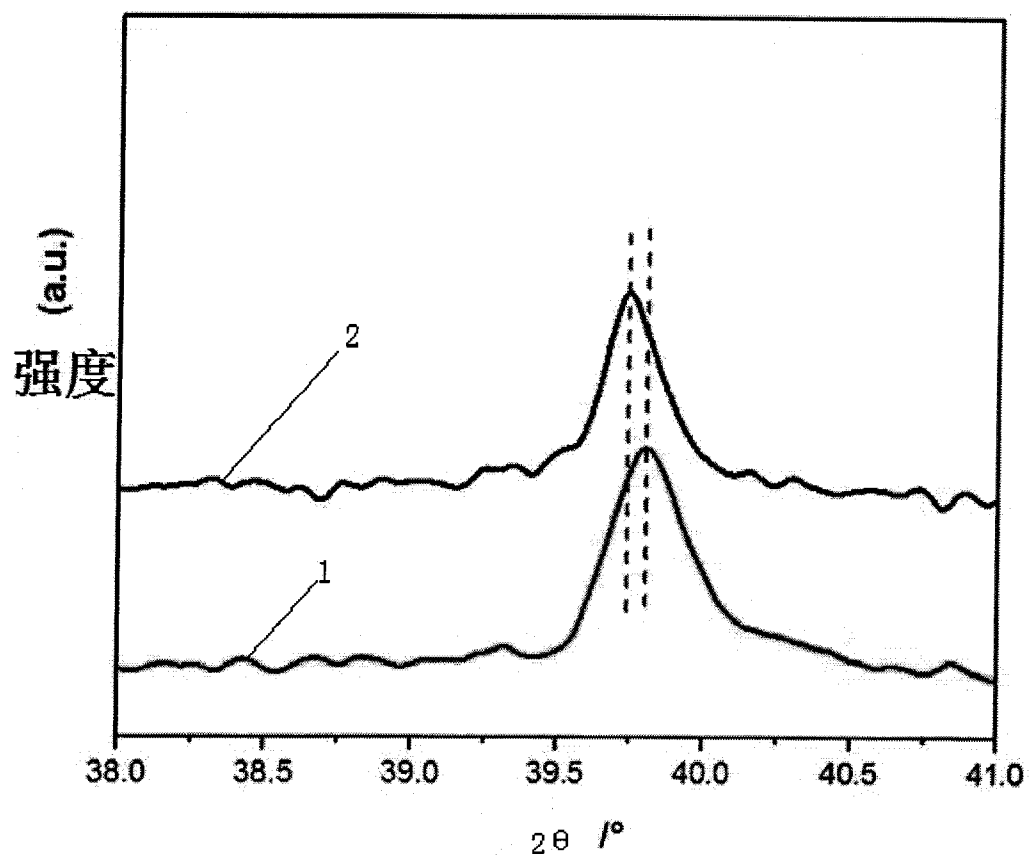


图 3

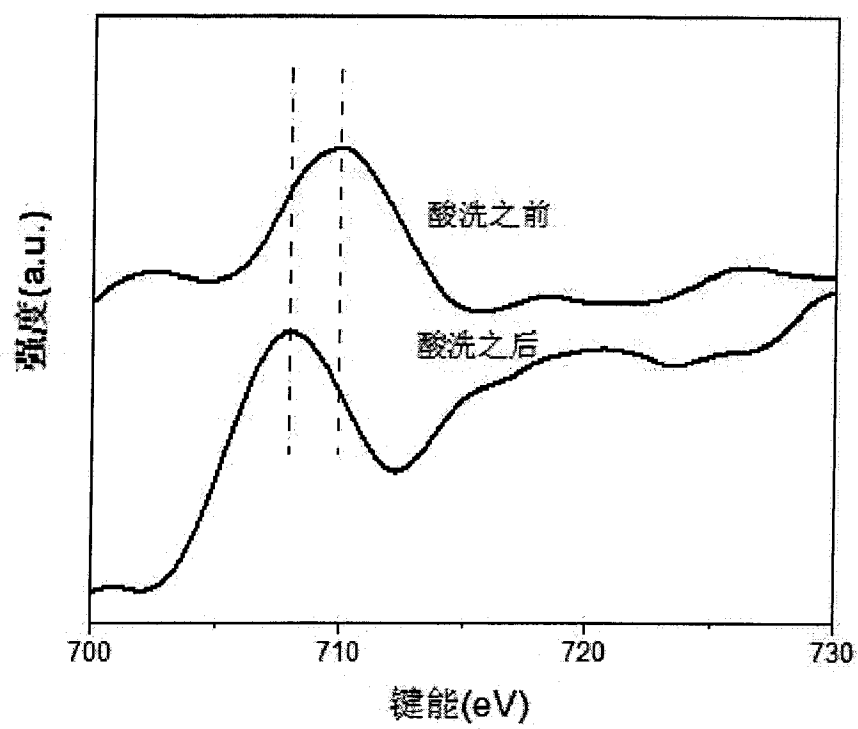


图 4

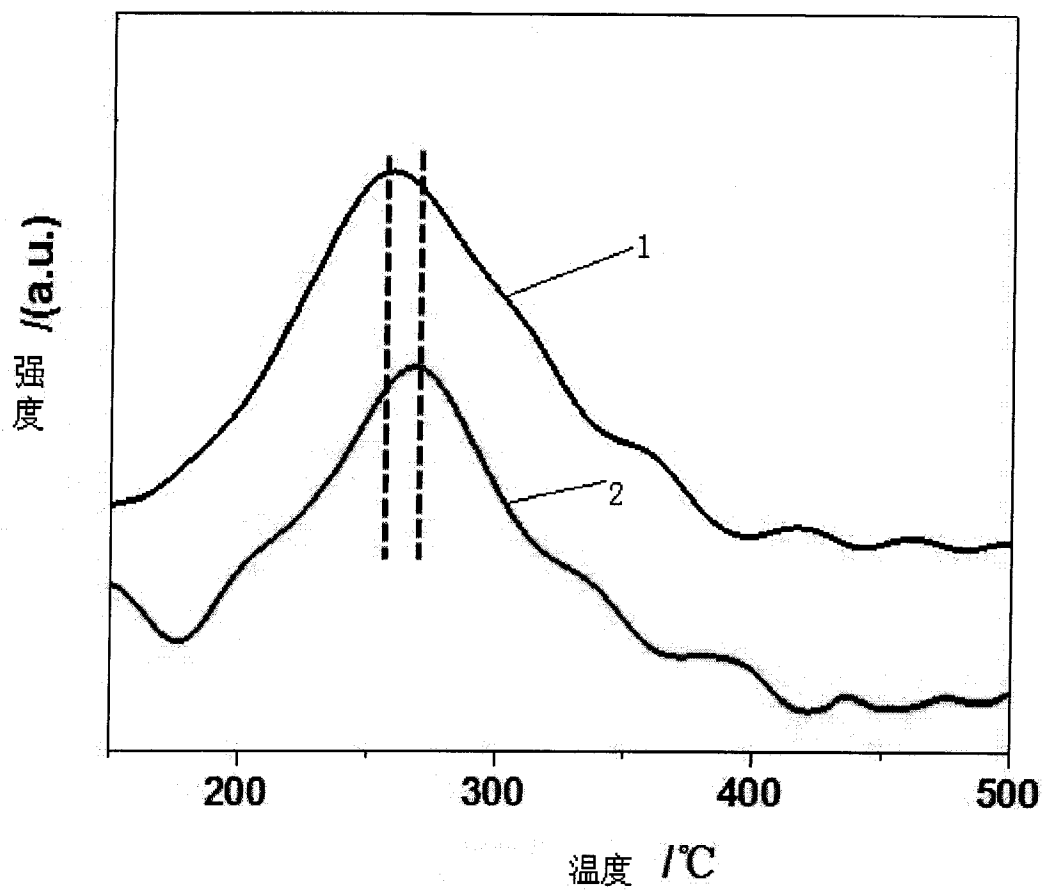


图 5

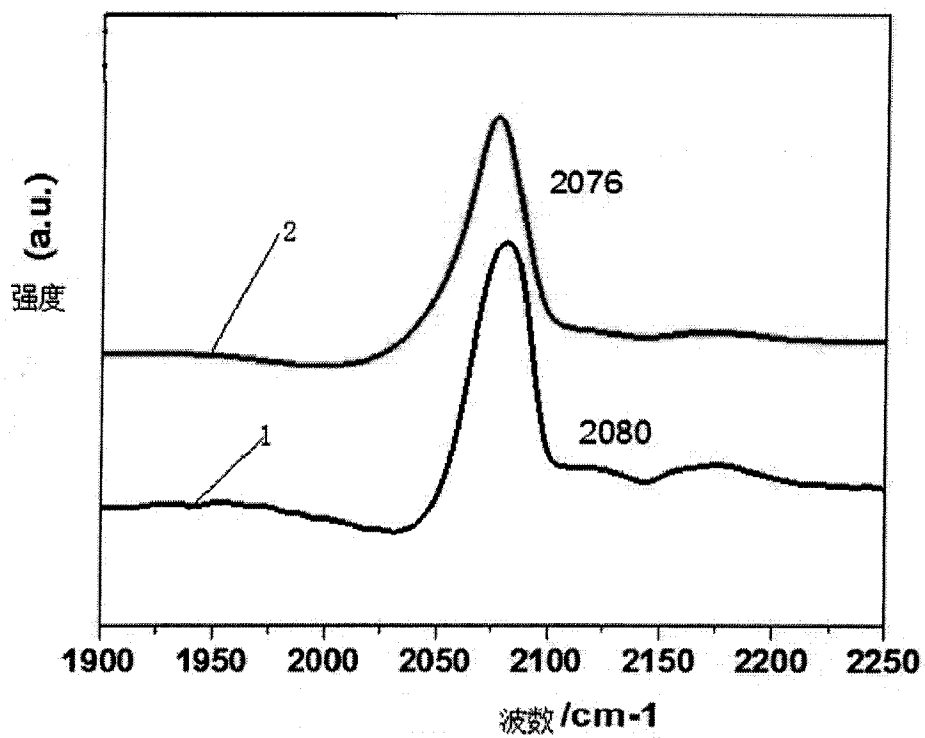


图 6

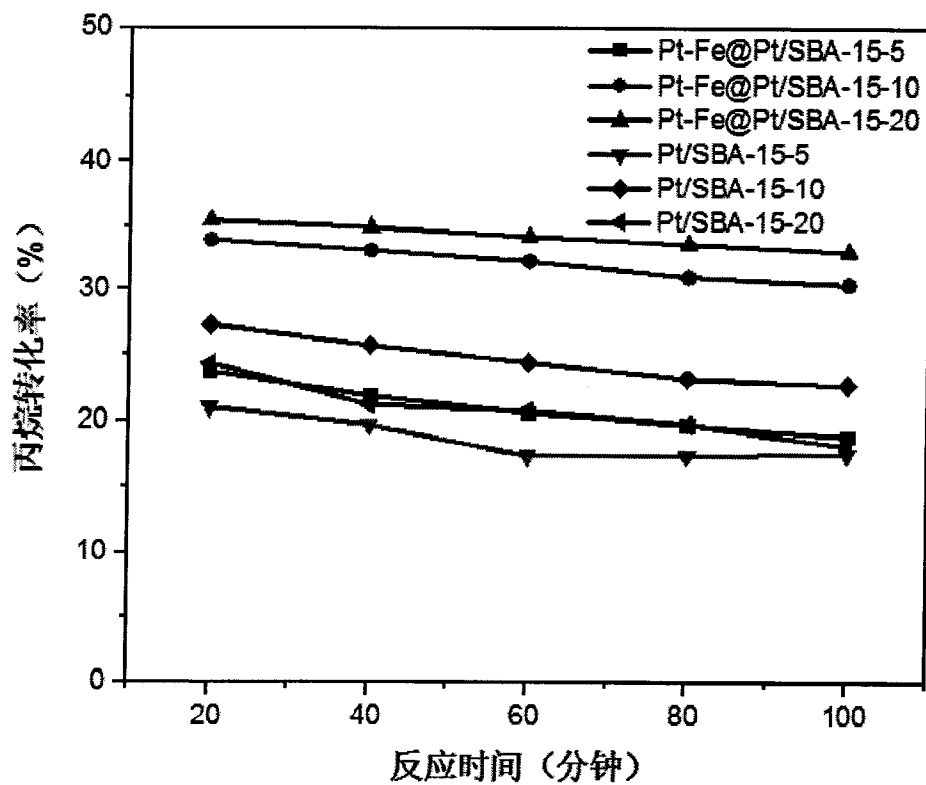


图 7

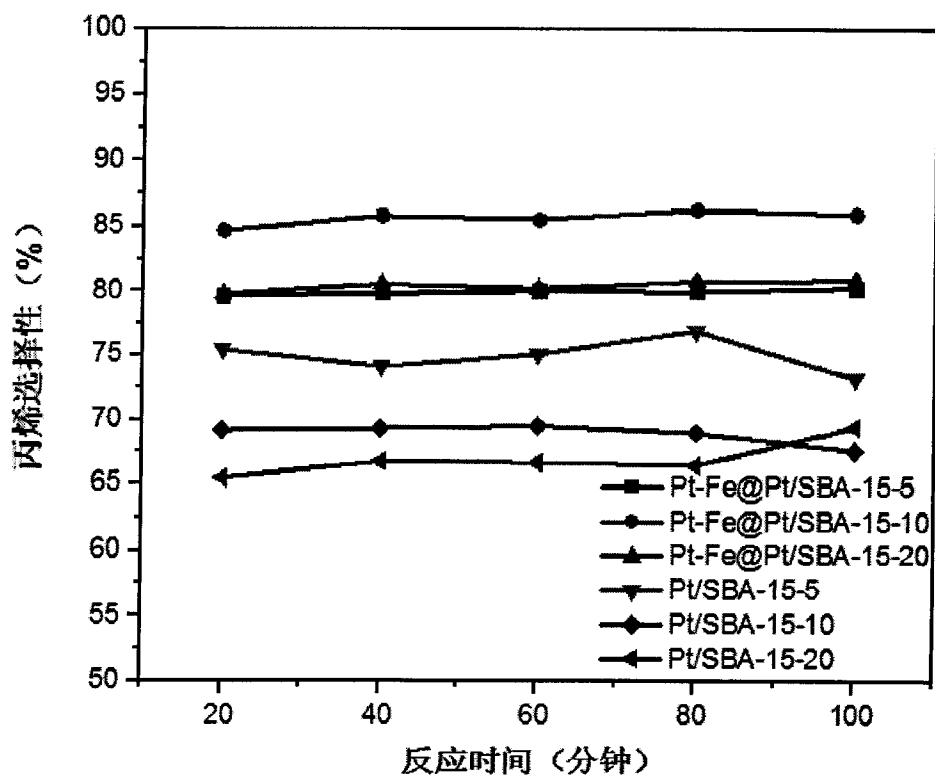


图 8

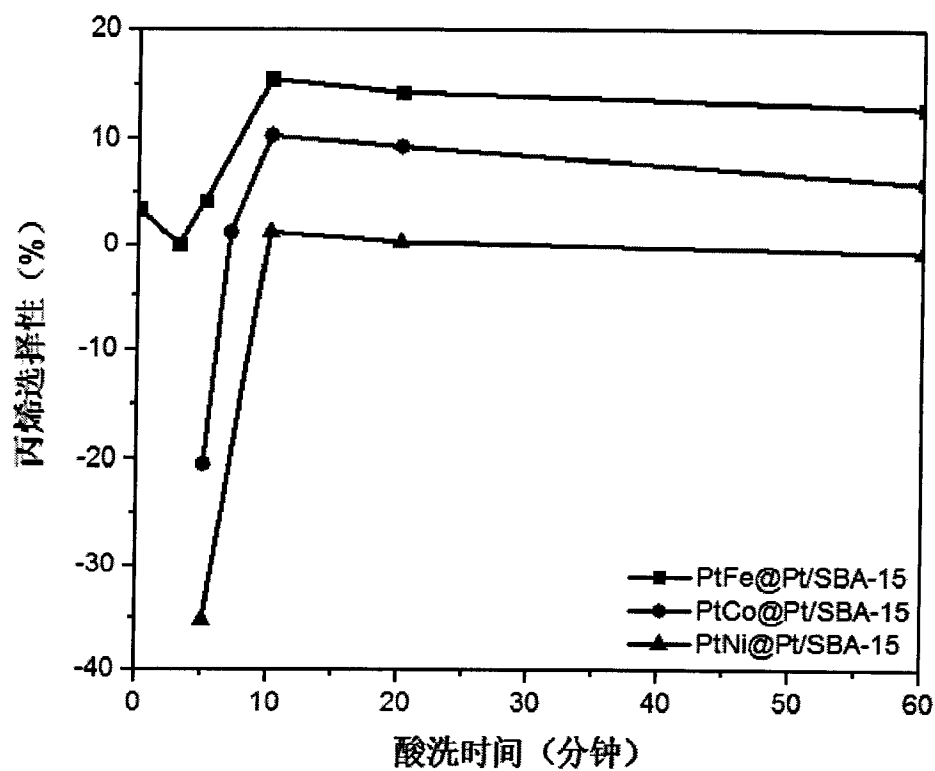


图 9

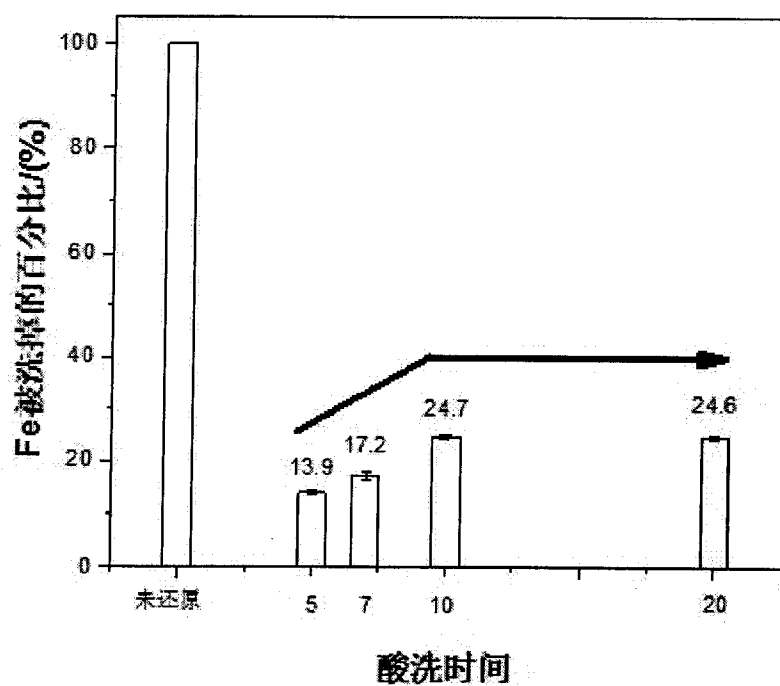


图 10

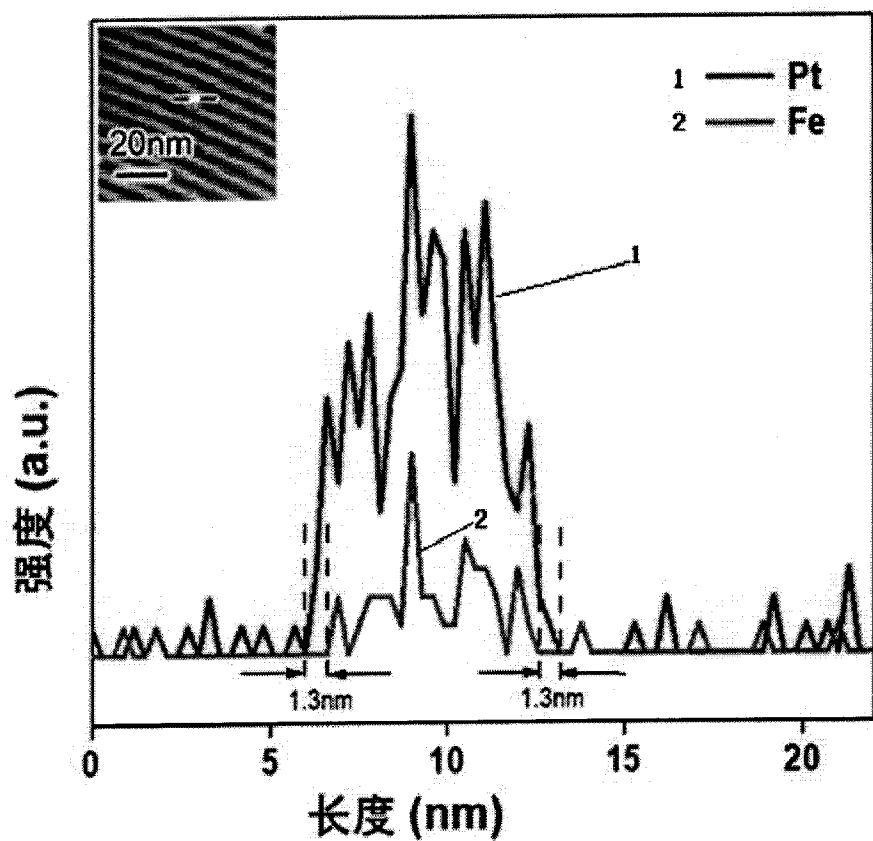


图 11

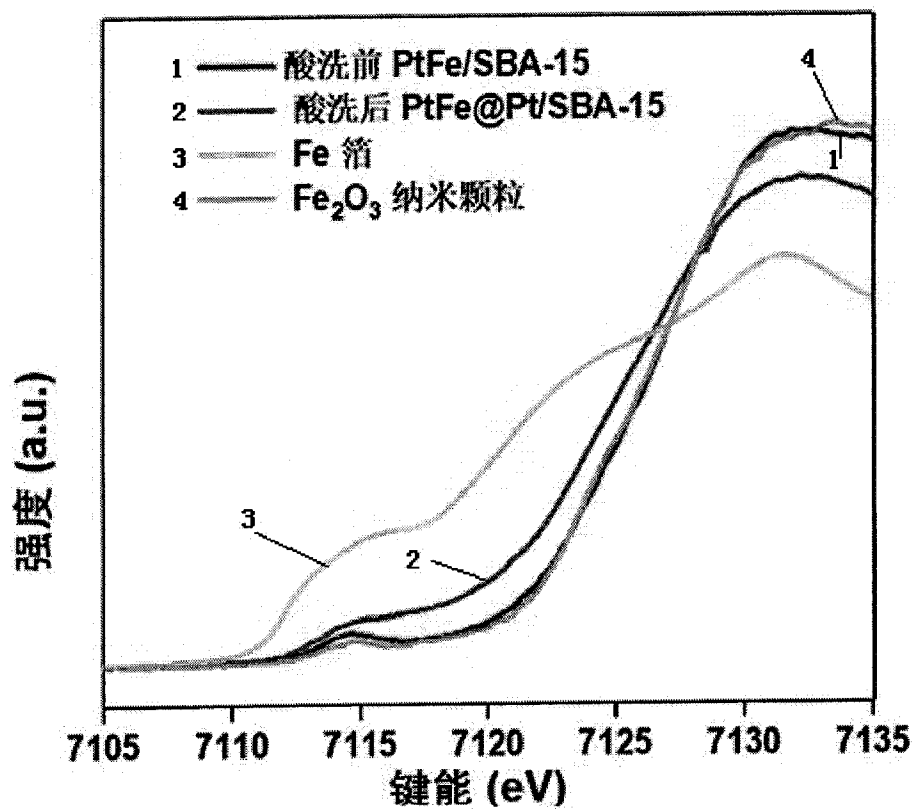


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/083832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/42 (2006.01) i; B01J 23/74 (2006.01) i; B01J 35/00 (2006.01) i; C07C 5/333 (2006.01) i; C07C 11/06 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/-, B01J 35/-, C07C 5/-, C07C 11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN, CNTXT, CNKI, GOOGLE SCHOLAR: 铂, 铁, 钴, 镍, 核, 壳, 负载, 载体, 烷烃, 丙烷, 烯烃, 丙烯, 脱氢, 催化, Pt, Fe, Co, Ni, core, shell, carr+, support+, CnH2n+2, CnH2n, propane, propylene, dehydrogenat+, cataly+,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102746087 A (XIAMEN UNIVERSITY), 24 October 2012 (24.10.2012), abstract, and description, paragraphs 16-23	1-15
A	CN 103028400 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.), 10 April 2013 (10.04.2013), entire document	1-15
A	CN 104084198 A (HUALU ENGINEERING & TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 08 October 2014 (08.10.2014), entire document	1-15
A	WO 2016072755 A1 (LG CHEMICAL LTD.), 12 May 2016 (12.05.2016), entire document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 June 2018	Date of mailing of the international search report 05 July 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Xian Telephone No. 62084095

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/083832

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102746087 A	24 October 2012	CN 102746087 B	02 July 2014
CN 103028400 A	10 April 2013	CN 103028400 B	10 June 2015
CN 104084198 A	08 October 2014	None	
WO 2016072755 A1	12 May 2016	US 2017312739 A1	02 November 2017
		EP 3216521 A1	13 September 2017
		CN 107073458 A	18 August 2017
		KR 20160052451 A	12 May 2016
		JP 2017536973 A	14 December 2017
		KR 101807919 B1	12 December 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/083832

A. 主题的分类

B01J 23/42(2006.01)i; B01J 23/74(2006.01)i; B01J 35/00(2006.01)i; C07C 5/333(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J 23/-; B01J35/-; C07C 5/-; C07C 11/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, VEN, CNTXT, CNKI, GOOGLE SCHOLAR: 铂, 铁, 钴, 镍, 核, 壳, 负载, 载体, 烷烃, 丙烷, 烯烃, 丙烯, 脱氢, 催化, Pt, Fe, Co, Ni, core, shell, carr+, support+, CnH2n+2, CnH2n, propane, propylene, dehydrogenat+, cataly+,

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102746087 A (厦门大学) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 摘要, 说明书第16-23段	1-15
A	CN 103028400 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 全文	1-15
A	CN 104084198 A (华陆工程科技有限责任公司 等) 2014年 10月 8日 (2014 - 10 - 08) 全文	1-15
A	WO 2016072755 A1 (LG CHEMICAL LTD) 2016年 5月 12日 (2016 - 05 - 12) 全文	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 6月 28日

国际检索报告邮寄日期

2018年 7月 5日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10) 62019451

受权官员

张娟

电话号码 62084095

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/083832

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102746087	A	2012年 10月 24日	CN	102746087	B	2014年 7月 2日
CN	103028400	A	2013年 4月 10日	CN	103028400	B	2015年 6月 10日
CN	104084198	A	2014年 10月 8日	无			
WO	2016072755	A1	2016年 5月 12日	US	2017312739	A1	2017年 11月 2日
				EP	3216521	A1	2017年 9月 13日
				CN	107073458	A	2017年 8月 18日
				KR	20160052451	A	2016年 5月 12日
				JP	2017536973	A	2017年 12月 14日
				KR	101807919	B1	2017年 12月 12日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)