



A Review of Platinum-Based Catalysts in the Dehydrogenation of Propane to Propylene

F. Khanbolouk¹, F. Yazdani^{2*}

1- Ph. D. Student of Chemical Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI)

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI)

Email: fyazdani@ccerci.ac.ir

Abstract

Propylene is an important feedstock for manufacturing various products such as polypropylene, polyacrylonitrile, acrolein, acrylic acid, and so forth. Formerly, propylene was typically produced by fluid catalytic cracking and steam cracking. Due to the significant demand growth for propylene, direct production methods of propylene from the propane dehydrogenation method have been highly noticed by industries. The process of propane dehydrogenation has been commercialized by different companies and the most critical differences among different technologies are the type of reactor and their used catalyst. Platinum-based catalysts are the most widely used ones in this technology, and due to their high price in new catalyst generation, it has been attempted to use the least amount of platinum in the catalyst. Therefore, this article discussed the process of dehydrogenation of propane to propylene in general, then the platinum-based should be examined in terms of active sites, bases used, and types of promoters to increase efficiency. In conclusion, the patents related to the production of platinum-based catalysts by UOP have been collected and discussed.

Received: 18 December 2022

Accepted: 12 March 2023

Page Number: 141-158

Keywords:

Propylene,
Propane Dehydrogenation,
Platin-Based Catalysts

Please Cite this Article Using:

Khanbolouk, F., & Yazdani, F.. (2024). A Review of Platinum-Based Catalysts in the Dehydrogenation of Propane to Propylene. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(130), 141-158, [In Persian].



مروری بر استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین در فرایند تولید پروپیلن به‌روش هیدروژن‌زدایی مستقیم از پروپان

فراز خان‌بلوک^۱، فرشاد یزدانی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

پیام‌نگار: fyazdani@ccerci.ac.ir

چکیده

پروپیلن یک ماده استراتژیک برای تولید محصولات گوناگون مانند پلی‌پروپیلن، پلی‌اکریلونیتریل، آکروئین و آکریلیک‌اسید است. پیش‌تر پروپیلن عمدتاً از روش کراکینگ کاتالیستی سیال و کراکینگ با بخار تولید می‌شد. با توجه به رشد چشم‌گیر تقاضا برای پروپیلن، تولید پروپیلن از روش هیدروژن‌زدایی مستقیم پروپان، نظر صنایع را به‌طور جدی به خود جلب کرده‌است. فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان را شرکت‌های گوناگونی تجاری کرده‌اند و مهم‌ترین تفاوت در بین فناوری‌های مختلف، نوع راکتور و کاتالیست استفاده‌شده در فرایند است. کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین از پر استفاده‌ترین کاتالیست‌ها در این فناوری است و به‌سبب قیمت بالای آن، در کاتالیست‌های نسل جدید سعی شده‌است که کمترین میزان پلاتین در کاتالیست به‌کار برده شود، لذا این مقاله بر آن است که در ابتدا به‌طور کلی به فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان و تبدیل آن به پروپیلن بپردازد، سپس کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین را از لحاظ جایگاه‌های فعال، پایه‌های مورد استفاده و انواع ارتقادهنده‌ها، برای افزایش بازدهی بررسی کند. در خاتمه، اختراعاتی مربوط به تولید کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین شرکت UOP جمع‌آوری و بررسی شده‌است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۱

شماره صفحات: ۱۴۱ تا ۱۵۸

کلیدواژه‌ها:

پروپیلن،

هیدروژن‌زدایی پروپان،

کاتالیست مبتنی بر پلاتین

* تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

استناد به مقاله:

خان‌بلوک، فراز، و یزدانی، فرشاد. (۱۴۰۲). مروری بر استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین در فرایند تولید پروپیلن به‌روش هیدروژن‌زدایی مستقیم از پروپان، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۲(۱۳۰)، ۱۴۱-۱۵۸.

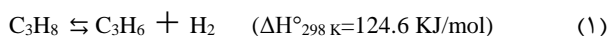
پروپیلن ماده اولیه در تولید محصولات استراتژیک مانند آکرولئین، پلی پروپیلن، استون، پلی اکریلونیتریل، پروپیلن اکساید و سایر محصولات صنعتی است [۱]. فرایندهای صنعتی رایج تولید پروپیلن عبارت است از کراکینگ کاتالیستی بستر سیال و کراکینگ حرارتی نفتا [۲]. مصرف سریع سوخت‌های فسیلی، سبب شده است که روش‌های معمول تولید پروپیلن نتوانند پاسخگوی تقاضای روبه رشد پروپیلن باشد. بنابراین، توسعه روش‌های تولید کارآمدتر و اقتصادی‌تر یک چالش بزرگ ایجاد کرده است [۳]. از این رو روش‌های نوآورانه‌ای برای تولید پروپیلن پیشنهاد شده عبارت است از هیدروژن‌زدایی پروپان، تبدیل متانول به الفین‌ها و تولید الفین‌ها با استفاده از فرایند فیشر-تروپش است [۱]. توسعه روش‌های استخراج گاز شیل [۴] بسیاری از آلکان‌های سبک را تولید کرده است، بنابراین هیدروژن‌زدایی، پروپان را به بهترین گزینه برای جای‌گزینی فرایندهای تولید پروپیلن تبدیل کرده است [۵]. فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان در شرکت‌های گوناگون، تجاری شده و دارای واحدهای صنعتی با ظرفیت‌های مختلف مشغول به کار است. شرکت‌های مهم در این زمینه عبارت است از: UOP (فرایند Oleflex)، Lummus (فرایند Catofin)، شرکت Linde-BASF، شرکت Uhde STA و Snamprogetti-Yarsintez (فرایند FBD) [۱]. در حال حاضر Catofin Lummus [۶] و Oleflex UOP [۷] دارای بیشترین واحدهای صنعتی از لحاظ تعداد در سراسر دنیا هستند. فرایند Catofin از کاتالیست کروم برپایه آلومینا استفاده می‌کند که عملکرد خوبی از خود نشان داده و پایداری خوب و بازده بالای پروپیلن را تضمین می‌کند؛ در نتیجه گزینش‌پذیری پروپیلن بالاتر از ۸۷ درصد را در پی دارد. با این حال، این فرایند به دلیل تغییر مکرر شرایط دمایی از حالت عملیاتی به حالت احیای کاتالیست (سوزاندن کک و فعال‌سازی مجدد) مشکلات فرایندی و عملیاتی زیادی به همراه دارد. علاوه بر این، کروم به‌عنوان یک کاتالیست سازگار با محیط زیست در نظر گرفته نمی‌شود. فرایند Oleflex از کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین برپایه آلومینا استفاده می‌کند و هیدروژن تولید شده همراه با پروپیلن می‌تواند به‌عنوان سوخت در واحد استفاده شود. علاوه بر این، واحد هیدروژن‌زدایی را می‌توان با فرایندهای تبدیل پایین‌دستی نیز ادغام کرد [۱]. بنابراین،

در حال حاضر، فرایندهایی که از کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین استفاده می‌کند، بالاترین گزینش‌پذیری پروپیلن، سرعت واکنش و پایداری را دارد و می‌توان آن‌ها را نسبت به کاتالیست‌های مبتنی بر کروم، دوست‌دار محیط‌زیست دانست.

در این مقاله در ابتدا سعی شده است که نگاهی کلی به فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان برای تولید پروپیلن شود، سپس واکنش‌های اصلی، مشخصه‌های تأثیرگذار و شبکه واکنش‌ها بحث و بررسی شده است. در بخش بعد، توسعه کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرایند شرح داده شده و کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین، بحث و بررسی کامل شده است. در این بررسی پایه‌های مورد استفاده در دو دسته پایه‌های اکسیدی و سایر پایه‌ها کاملاً شرح داده شده و در پایان این بخش، همه افزودنی‌های مورد استفاده برای افزایش درصد تبدیل، گزینش‌پذیری، طول عمر و پایداری کاتالیست، بررسی شده، سپس سعی شده است که دلایل غیرفعال شدن کاتالیست بیان و بررسی شود. در بخش پایانی کاتالیست‌های ساخته شرکت یو.ا.پی^۱ به‌عنوان اصلی‌ترین سازنده کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین، مرور شده است.

۲. نگاهی کلی به فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان

هیدروژن‌زدایی پروپان یک واکنش گرماگیر است و برای تبدیل پروپان به پروپیلن به دمای بالا نیاز است [۸]. معادله (۱) واکنش اصلی این فرایند را نشان می‌دهد. باندهای بین کربن و هیدروژن بسیار پایدار است و بر این اساس به دمای واکنش بالا برای شکستن این باند نیاز است. معمولاً دمای ۵۵۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس برای درصد تبدیل بالای پروپان لازم است. به دلیل نبود عوامل اکساینده، گزینش‌پذیری واکنش مستقیم هیدروژن‌زدایی پروپان بسیار بیشتر از واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی است. در فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان، مهم‌ترین مرحله در کارایی کاتالیست، مرحله فعال‌سازی باندهای بین هیدروژن و کربن مربوط به پروپان است. به هر حال، پروپیلن تولیدی فعال‌تر از پروپان است [۲].

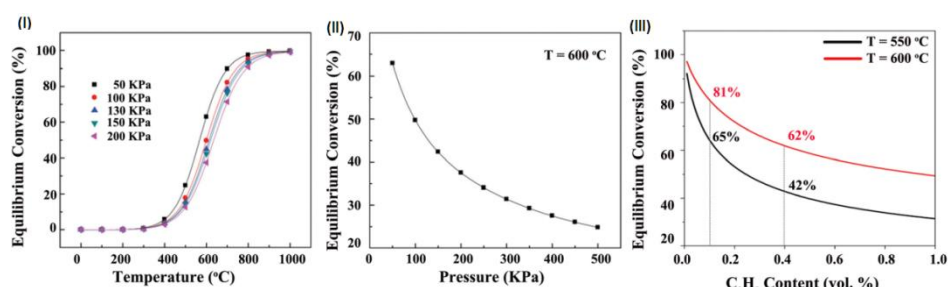


1. UOP

ناشی از میل واکنش به سمت واکنش‌های جانبی (هیدروژن‌زدایی عمیق^۵ و هیدروژنولیز^۶) است. بنابراین، دمای مناسب در تحقق، تولید بیشتر پروپیلن مفید است و تأثیر زیادی بر روی عملکرد صنعتی نیز دارد. چنان‌که در شکل (I-1) (II) پیداست، تبدیل پروپان با افزایش فشار جزئی واکنش در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس کاهش می‌یابد. بنابراین، تبدیل پروپان و گزینش‌پذیری پروپیلن را می‌توان با کاهش فشار جزئی پروپان به‌شدت بهبود داد. با این حال، هنگامی‌که فشار واکنش کمتر از فشار اتمسفر باشد، مشکل نشت به‌داخل وجود دارد که چالش‌های بزرگی را برای کاربردهای عملی به‌همراه دارد [۱۲]. به‌علاوه، منطقی است که با کاهش فشار جزئی محصول هیدروژن، در یک تبدیل تک‌گذر، بتوان بازده واکنش را افزایش داد؛ اما در کاربرد عملی، فرایند فاقد واحد جداسازی گاز برای رسیدن به این هدف است. از سوی دیگر، محصول هیدروژن می‌تواند به‌عنوان یک افزودنی برای کمک به پراکندگی مجدد (گونه‌های فلزی در حال انجام واکنش که به‌یکدیگر چسبیده) و محدود کردن واکنش‌های جانبی مربوطه عمل کند، بنابراین طول عمر کاتالیست‌ها را طولانی‌تر و هزینه فرایند را کم می‌کند [۱۳]. اوتروسچنکو^۷ و همکاران به بررسی اثر غلظت خوراک پروپان در دما و فشار ثابت بر روی بازدهی تولید پروپیلن پرداختند (شکل (I-1) (III) [۹]. نتایج نشان داد که با افزایش محتوای پروپان، میزان بازدهی تولید پروپیلن کاهش می‌یابد؛ در نتیجه لازم است با توجه به روند تبدیل پروپان شرایط واکنش هیدروژن‌زدایی تنظیم شود.

بر اساس ترمودینامیک، تبدیل تک‌گذر^۱ را می‌توان با افزایش دمای واکنش و کاهش فشار جزئی واکنش‌دهنده‌های پروپان و محصولات افزایش داد. با این حال، تقریباً غیرممکن است که به شرایطی دست یابیم که منجر به پیش‌روی واکنش به‌صورت کامل شود. لی^۲ و همکاران ادعا کرده‌اند که تبدیل پروپان تابعی از دما و فشار واکنش است (شکل (۱)). چنان‌که در شکل (I-1) نشان داده شده، تبدیل پروپان رابطه مستقیمی با افزایش دمای واکنش در محدوده ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس نشان داد. هنگامی‌که دما از ۶۳۰ درجه سلسیوس فراتر رود، واکنش‌های جانبی همانند کراکینگ و تولید کک، افزایش می‌یابد و گزینش‌پذیری به‌سمت تولید پروپیلن کم می‌شود [۹].

به‌منظور بررسی تأثیر حیاتی دمای واکنش بر فعالیت کاتالیست‌های هیدروژن‌زدایی پروپان، ژانگ^۳ و همکارانش کاتالیست‌های $(Zr_{0.26}Ga_{1}/SIRAL10$ و $Pt-Sn, 20 \text{ wt\% } CrO_x/Al_2O_3$) را در فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۶۲۵ درجه سلسیوس استفاده کردند. این مطالعه نشان داد که درجه حرارت بالاتر، باعث افزایش درصد تبدیل پروپان می‌شود؛ از طرفی دیگر زمانی که دما افزایش یابد گزینش‌پذیری آلکن مورد نظر کم می‌شود [۱۰]. ژو^۴ و همکاران فرایند مذکور را با استفاده از کاتالیست $5Zn/S-1$ در دمای ۵۰۰ تا ۵۷۵ درجه سلسیوس مطالعه کردند [۱۱]. نتایج نشان داد که درصد تبدیل پروپان و گزینش‌پذیری پروپیلن به‌طور خاص، تابعی از دماست. واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان در دمای بالا باعث افزایش درصد تبدیل پروپان می‌شود، اما از طرفی دیگر گزینش‌پذیری پروپیلن کاهش می‌یابد که این امر



شکل ۱. (I) تبدیل تعادلی پروپان به‌عنوان تابعی از دما در فشار ثابت، (II) تبدیل تعادلی دما نسبت به فشار در دمای ۶۰۰ °C، (III) تبدیل تعادلی پروپان نسبت به حجم خوراک ورودی در دمای مختلف و ۰.۱ مگا پاسکال [۹].

Figure 1. (I) Equilibrium conversion of propane as a function of temperature at constant pressure, (II) Equilibrium conversion of temperature versus pressure at 600 °C, (III) Equilibrium conversion of propane with versus feed volume at different temperatures and 0.1MPa [9].

- | | | | |
|-------------------------------|-------------------|-----------------|--------|
| 1. The Single Pass Conversion | 2. Li | 3. Zhang | 4. Zhu |
| 5. Deep Dehydrogenation | 6. Hydrogenolysis | 7. Otroshchenko | |

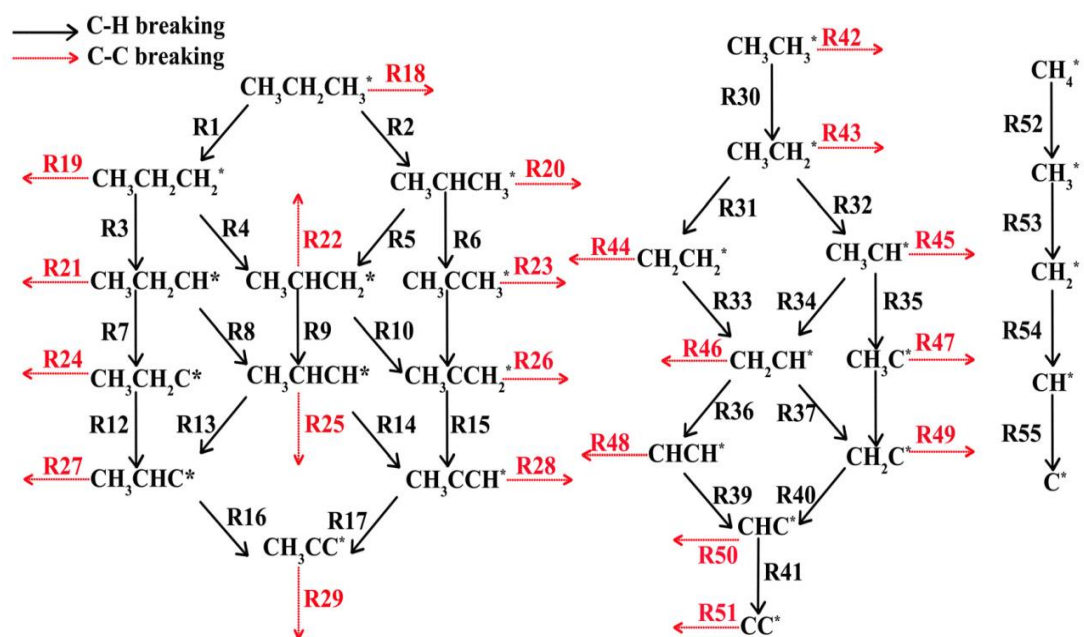
به‌وسیله واکنش کاتالیستی هیدروژن‌زدایی پروپان، تولید و خروجی از قسمت واحد هیدروژن‌زدایی، وارد کمپرسور چندمرحله‌ای می‌شود و فشار آن تا فشار مناسب جداسازی، برای جداسازی پروپان، پروپیلن و محصولات سبک‌تر از آن‌ها، افزایش داده می‌شود. در قسمت خالص‌سازی و جداسازی، در ابتدا گاز خروجی کمپرسور که به‌اندازه کافی افزایش فشار یافته، به‌وسیله سیکل‌های سردسازی، سرد و مایع می‌شود (این کار باعث افزایش خلوص محصول پروپیلن و پروپان خواهد شد). ترکیباتی که در این قسمت مایع نمی‌شوند، بیشتر هیدروژن، متان، اتان و اتیلن، جدا می‌شوند. هیدروکربن‌های بازیافت‌شده در این قسمت وارد مرحله خالص‌سازی و برج تقطیر می‌شود. در اولین برج تقطیر، دی‌اتانایزر، اتان و ترکیبات سبک‌تر از بالای برج و پروپان و پروپیلن هم از پایین برج، خارج و وارد دومین برج تقطیر، دی‌پروپانایزر، شده، در آنجا پروپیلن از بالای برج و پروپان از پایین خارج می‌شود. جریان پروپان برگشتی به‌همراه پروپان تازه، برای جداسازی ترکیبات سنگین‌تر فرایند، وارد یک برج تقطیر و پس از آن وارد قسمت واکنش می‌شود [۳،۵].

شایان ذکر است که واسطه‌ها و محصولات ناشی از واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان به‌آسانی باعث ایجاد یک فرایند کراکینگ عمیق برای تولید کک می‌شوند (شکل (۲)). عمده تمرکز تحقیقات بر توسعه کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان، شامل کاهش و یا جلوگیری از تشکیل کک و بهبود پایداری، فعالیت و گزینش‌پذیری بوده‌است. اگرچه عملکرد تعداد زیادی از کاتالیست‌ها بررسی شده‌است؛ اما مشخصه‌های اساسی مانند تشکیل کک، تجمع فلزات فعال^۱، هزینه بالا و مشکلات زیست‌محیطی، هنوز کاربردهای آن‌ها را بسیار محدود می‌کند.

۳. شرح مختصر فرایندهای مختلف تولید پروپیلن از دئیدروژناسیون پروپان و معرفی فناوری‌های مختلف

به‌طور معمول، فناوری‌های گوناگون تولید پروپیلن از هیدروژن‌زدایی پروپان، به یکدیگر شبیه‌اند و بیشتر شامل واحدهای راکتور هیدروژن‌زدایی پروپان، افزایش فشار، سردسازی، جداسازی و خالص‌سازی محصولات است.

در قسمت واکنش و راکتور، پروپیلن و مقداری محصولات جانبی



شکل ۲. واکنش‌های هیدروژن‌زدایی پروپان (گونه‌های ستاره‌دار ترکیبات جذب‌شده واسطه هستند) [۱۳].

Figure 2. Propane dehydrogenation network (starred species are intermediate adsorbed species)[13].

فناوری‌های مختلف صنعتی برای تولید پروپیلن از راه واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان بسیار به یکدیگر شبیه‌اند و در واقع بیشترین تفاوت آن‌ها در قسمت واکنش است. صرف نظر از فرایند که در همه لایسنس‌ها مشابه است، بسته‌به این‌که از چه نوع راکتوری استفاده شود، نوع فرایند کمی تغییر می‌کند. به‌طور کلی در این فرایندها سه نوع راکتور شامل راکتورهای کاتالیستی بستر ثابت، بستر متحرک آدیاباتیک و نیز بستر سیال استفاده می‌شود [۹]. برای انتخاب فرایند تولید پروپیلن، فاکتورهای مهمی از قبیل نوع فناوری، راندمان، خلوص محصولات، امکان دست‌یابی به صاحبان دانش فنی و غیره، بررسی و ارزیابی می‌شود. خلاصه‌ای از این فناوری‌ها در جدول (۱) گردآوری شده است.

۴. توسعه کاتالیست‌های هیدروژن‌زدایی پروپان

در این بخش، شرح جامعی از توسعه کاتالیست‌های هیدروژن‌زدایی

پروپان و نیز خلاصه‌ای دقیق از پیشرفت تحقیقات در این زمینه ارائه خواهد شد. عملکرد کاتالیست‌های سنتی مبتنی بر فلز برای این فرایند به‌شدت به ریزساختار اجزای فعال و برهمکنش بین پایه و فلز بستگی دارد. حوزه اصلی تحقیقات در این کاتالیست‌ها متمرکز بر ساختار اتمی یا ساختار پایه و تنظیم عملکرد کاتالیستی با وارد کردن یک افزودنی متمرکز است [۹]. با این حال، هنوز برخی عدم قطعیت‌ها در تحقیقات با توجه به سازوکار فعالیت کاتالیست‌ها وجود دارد. تلاش‌های زیادی برای بهبود مسیر طراحی و بررسی بیشتر سازوکارهای واکنش کاتالیست‌ها در حال انجام است. به‌عنوان مثال، اوتروشچنکو^۱ و همکاران سازوکار واکنش را براساس معرفی عیوب ساختاری به‌عنوان مراکز فعال پیشنهاد کردند که روی‌کردی نوآورانه برای درک بهتر مسیر واکنش ارائه می‌کند [۱۴]. در ادامه، پیشرفت انواع مختلف کاتالیست‌ها به‌همراه سازوکار واکنش مربوطه در هیدروژن‌زدایی کاتالیستی پروپان بررسی می‌شود.

جدول ۱. خلاصه‌ای از فناوری‌های صنعتی هیدروژن‌زدایی پروپان.

Table 1. summary of PDH industrial technologies.

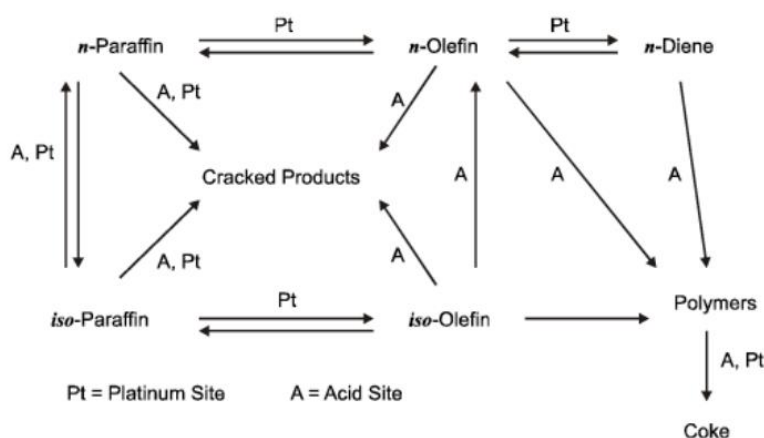
Technology name	CATOFIN	Oleflex	STAR	FBD	Linde-Statoil	SABIC
Licenser/ developer reactor	CB&I-ABB Lummus Adiabatic fixed bed	UOP LLC (Honeywell) Adiabatic moving bed	Krupp-Uhde	Yarsintez Snamprogetti Fluidized bed	Linde-BASF-Statoil (Sintef) Isothermal fixed bed	SABIC Adiabatic fixed bed
Operation	Cyclic	Continuous	Cyclic	Continuous	Cyclic	Cyclic
Feed	C3-C4	C3-C4	C3-C4	C3-C4	C3-C4	C3
Catalyst	CrOx/Al ₂ O ₃ whit alkaline promotor	Pt-Sn/Al ₂ O ₃ whit alkaline promotor	Pt-Sn/ZnAl ₂ O ₃ / CaAl ₂ O ₃	CrOx/Al ₂ O ₃ whit alkaline promotor	Initially Cr-Based and now Pt nanoparticle/hydrotalcite Mg(Al); Pt-Sn/ZrO ₂	Pt-Sn/K/SAPO-34
Catalyst Life	2-3 years	1-3 years	-	-	-	-
T(°C)	565-649	550-620	550-590	535-590	590	560-600
P (bar)	0.3-0.5	2-3	5-6	0.5-1.5	1	0.1-6
Propane Conversion (%)	48-65	25	40	40	30	48-65
Propylene Selectivity (%)	80-88	89-91	89	89	90	88-93

1. Otroshchenko

همه این واکنش‌ها در جایگاه‌های فعال کاتالیست رخ می‌دهد. محصولات جانبی خاص مانند ایزوالفین‌ها و دی‌ان‌ها بسیار واکنش پذیراند و به آسانی به پلیمر تبدیل می‌شوند. برروی پلیمر تشکیل شده، واکنش‌های هیدروژن‌زدایی و کراکینگ بیشتری اتفاق می‌افتد که سبب تشکیل کک و درنهایت غیر فعال شدن کاتالیست می‌شود. بنابراین، جایگاه‌های فعال کاتالیست باید اصلاح شود تا مانع از پیشرفت واکنش‌های الیگومره، پلیمره، ایزومره و تا حدودی کاهش آرومات^۲ شدن شود. هم‌چنین این اصلاح باید از شکست باند کربن-کربن و یا کراکینگ جلوگیری کند، درحالی‌که باید قابلیت شکست باند هیدروژن-کربن را داشته باشد. چنان‌که در شکل (۳) پیداست، جایگاه‌های اسیدی پایه کاتالیست برای دهیدروژناسیون آلکان‌ها به مونوالفین‌ها نیاز ندارد؛ درحالی‌که بیشتر واکنش‌های جانبی را تسریع می‌کند. بنابراین پایه مورد استفاده در کاتالیست باید قبل از نشانیدن پلاتین بازی شود. فلزات قلیایی و یا قلیایی خاکی سبب کنترل اسیدیته می‌شود. حتی در این صورت نیز تنها با اجتناب از جایگاه‌های اسیدی تشکیل کک کاهش نمی‌یابد [۱۷]. علاوه بر این، خواص پایه تأثیر قابل توجهی بر پراکندگی پلاتین برروی سطح، برای جلوگیری از تشکیل خوشه‌های پلاتینی، ساختار الکترونیکی و زمان احیا در حضور هیدروژن دارد که بر عملکرد کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین در واکنش هیدروژن‌زدایی مؤثر است [۲].

۴-۱ کاتالیست مبتنی بر Pt

کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین قبلاً در فرایندهای هیدروژن‌زدایی پروپان تجاری شده است. در این نوع از کاتالیست‌ها، گونه‌های فلزی پلاتین (عامل اصلی فلز پلاتین است که به صورت اتم‌های تکی محل انجام واکنش است) به‌عنوان یک عنصر حیاتی برای تسریع فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان عمل می‌کند و تمایل زیادی به فعال کردن پیوند C-H نشان می‌دهد [۱۵]. اگرچه کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین دارای برتری‌هایی از جمله سازگاری با محیط زیست، فعالیت قوی و پایداری عالی است؛ اما کاستی‌هایی نظیر هزینه بالا و چسبندگی و ایجاد خوشه‌های^۱ پلاتین نیز دارد. استراتژی‌های مختلفی برای مهار واکنش تشکیل کک و کاهش چسبندگی ذرات گونه‌های فعال فلزی پلاتین تا به امروز معرفی شده است. به‌عنوان مثال، واکنش‌های جانبی را می‌توان به طور مؤثر با کاهش بارگذاری (کاهش میزان پلاتین) و اندازه ذرات پلاتین یا وارد کردن یک افزودنی دیگر محدود کرد [۱۶]. در شکل (۳) نحوه انجام واکنش دهیدروژناسیون پارافین آشکار است. واکنش برروی جایگاه‌های فعال پلاتین (Pt) و جایگاه‌های اسیدی (A) انجام می‌گیرد. در طول هیدروژن‌زدایی پارافین‌ها، وقتی گزینش‌پذیری خاصی مد نظر نباشد (مانند کاتالیست پلاتین اصلاح‌نشده بدون هیچ‌گونه پروموتروی برروی پایه) واکنش‌های متوالی سبب هیدروژن‌زدایی پارافین‌ها به سمت مونوالفین‌ها و سپس به دی‌الفین‌ها و تری‌الفین‌ها می‌شود.



شکل ۳. نحوه انجام واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان برروی کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین [۱۷].

Figure 3. Propane dehydrogenation reaction on platinum-based catalysts [17].

کاتالیست‌های پلاتینی شرکت UOP در سال ۱۹۶۸ در فرایند پاکول^۱ استفاده شد، سپس در اوایل ۱۹۷۰ نیز برای فرایند الفلکس^۲ به کار رفت. باتوجه به فعالیت کم پلاتین در فرایند هیدروژن کافت^۳، کاهش فعالیت ناشی از نشست کک، تحقیقات گسترده‌ای برای معکوس کردن رابطه میان اندازه ذرات و میزان نرخ هیدروژن کافت انجام شده است. دو دلیل برای غیرفعال شدن پلاتین در کاتالیست‌های دهیدروژناسیون وجود دارد: (۱) واکنش‌های جانبی که باعث پوشاندن جایگاه‌های فعال به واسطه تشکیل کک می‌شود، (۲) دمای بالا برای احیا که باعث شروع تجمع فاز فعال و یا تفجوشی^۴ کاتالیست می‌شود. بنابراین مقاومت پایه پلاتین مهم است و به مقاومت باند Pt-O-M بستگی دارد (M کاتیون مربوط به پایه است). به هر حال پلاتین به وسیله افزودن مقدار کمی اکسیژن و کلر در ۵۰۰ درجه سلسیوس، در اثر برهمکنش پایه و PtOx و PtOxCl_y سطح متحرک کمپلکسی را تولید کند، مجدداً پراکنده می‌شود [۱۸].

۲-۴ پایه‌های کاتالیست مورد استفاده در کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین

به طور عمده، خواص ذاتی پایداری حرارتی، ماهیت اسید-باز و مساحت سطح پایه، نقش مهمی در عملکرد کاتالیست و اکنش هیدروژن زدایی پروپان ایفا می‌کند. به طور خاص، لازم است کاتالیست‌های هیدروژن زدایی پروپان دارای پایداری حرارتی بالایی باشند؛ زیرا فرایند واکنش احیا به طور معمول در دمای حدود ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس به سختی انجام می‌گیرد. گونه‌های فعال کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین معمولاً روی پایه متصل یا پراکنده می‌شوند، که باعث می‌شود عملکرد به شدت به تعامل هم‌افزایی بین پایه و اجزای فعال وابسته باشد [۱۹]. در کاتالیست‌های ایده‌آل مبتنی بر پلاتین، بارگذاری پلاتین برای رسیدن به یک مقدار مطلوب (۱/۱ تا ۱ درصد وزنی نسبت به پایه) مورد نیاز است تا به راندمان کافی دست یابد [۲۰]. انواع مختلفی از مواد (ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃, MgAl₂O₄/ZnAl₂O₄, SiO₂, Ga₂O₃) به عنوان پایه در کاتالیست‌های هیدروژن زدایی آلکان به کار رفته‌اند [۲۸-۲۱].

پایه‌ها را می‌توان به طور ساده به دو دسته اکسیدها و سایر مواد طبقه‌بندی کرد.

۴-۲-۱ پایه‌های اکسیدی

اکسید آلومینا (Al₂O₃) به دلیل مساحت سطح مناسب، خواص مکانیکی مطلوب، رسانایی/پایداری حرارتی بالا و انعطاف پذیری فوق‌العاده به عنوان پایه در کاتالیست PtSn/Al₂O₃ مرکز توجه است. با این حال، پایه Al₂O₃ معمولاً سبب تسریع واکنش‌های جانبی نامطلوب- به دلیل وجود حالت اسیدی- شده (الومینا دارای جایگاه‌های اسیدی است) که این امر منجر به عملکرد ضعیف و کراکینگ سریع می‌شود. محققان نشان داده‌اند که تعدیل منطقی پایه می‌تواند به طور مؤثر پایداری کاتالیست را بهبود بخشد. به عنوان مثال، Al₂O₃ دوپ شده با Zn/Mg یک فاز اسپینل پایدار با پایداری بالا تولید می‌کند، که نشان می‌دهد فلز قلیایی وارد شده در Al₂O₃ محل‌های اسیدی را مسموم می‌کند و نرخ تشکیل کک را کاهش می‌دهد [۲۹، ۳۲-۲۴]. به طور مشابه، خاصیت ضد جابه‌جایی^۵ نسبتاً بالایی در فرایند واکنش- احیا را می‌توان در دمای بالا با تقویت فعل و انفعالات فلز- پایه در کاتالیست به دست آورد. ژو^۶ و همکاران بر روی توسعه Al₂O₃ با محتوای بالای جایگاه‌های Al³⁺پنتا تحقیق کردند. در این پایه یک جایگاه غیر اشباع Al³⁺ به عنوان تله عمل کرده تا به طور مؤثر خوشه‌های Pt-Sn₂ را به سمت تشکیل پیوندهای Pt-Al-O-Pt سوق دهد [۳۳]. آن‌ها هم‌چنین نشان دادند که جایگاه Al³⁺پنتا پایه گونه‌های فلزی به طور مؤثر تثبیت می‌کند و از رفتار انباشتگی- چسبندگی در طول واکنش احیا اجتناب می‌کند. به دلیل رابطه مطلوب ساختار- پایداری- سیکل احیا، Pt-Sn /meso-Al₂O₃ عملکرد فوق‌العاده‌ای را با تبدیل تعادلی ۴۰٪ و گزینش پذیری ۹۸٪ از خود نشان داده است. علاوه بر این، بائو^۷ و همکاران گزارش دادند که جایگاه Al³⁺پنتا به عنوان یک محل پیوند برای گرفتن یون‌های پلاتین و گالیم از راه پیوند اکسیژن عمل می‌کند [۳۴]. بهره‌مندی از اثر برهمکنش قوی فلز- پایه (SMSI^۸)، سبب می‌شود گونه‌های فلزی، پراکنده و از تشکیل خوشه‌های گونه‌های فعال در طی فرایند جلوگیری شود. بنابراین، با اصلاح ساختار پایه Al₂O₃ به بهبود

5. Anti-Shifting
6. Zhu
7. Bao
8. Strong Metal-Support Interaction

1. Pacol
2. Oleflex
3. Hydrogenolysis
4. Sintering

شده است [۳۸]. کاتالیست‌های مبتنی بر فلز همراه پایه از جنس زئولیت، فعالیت و گزینش‌پذیری استثنایی و با ثبات در هیدروژن‌زدایی پروپان به پروپیلن از خود نشان داده‌اند. با این حال، یک مادهٔ سیلیسی خالص سبب برهمکنش نامناسب بین فلز-پایه شده، عملکرد نامناسبی از خود نشان می‌دهد. بنابراین، کورما^۶ و همکاران راهی برای رسیدگی به این مشکل با محدود کردن زیر نانوخوشه‌های دو فلزی PtSn (۰/۵-۰/۶ نانومتر) در دیواره‌های کانال یا سوراخ‌های حفره باز کردند [۳۹]. نتایج نشان داده که این‌گونه کاتالیست‌ها پایداری مناسبی دارد و به‌طور مؤثری از مهاجرت فلز و تراکم ذرات فلزی جلوگیری می‌کند. بنابراین پایداری طولانی‌مدت در فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان را بهبود می‌بخشد.

۴-۲-۲ سایر پایه‌ها

در دههٔ گذشته، نانومواد کربنی به‌دلیل هزینهٔ کم، ساختار شیمیایی مشخص و خواص سطحی که به‌آسانی تنظیم می‌شوند، به‌طور گسترده در زمینهٔ کاتالیست بررسی شده‌است. سان^۷ و همکارانش با استفاده از تئوری تابع چگالی (DFT)، گرافن دوپ‌شده با نیتروژن را به‌عنوان پایه همراه با اتم تک‌پلاتین در فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان برای تولید پروپیلن بررسی کردند [۴۰]. نتایج تئوری نشان داد که گرافن دوپ‌شده با نیتروژن به‌طور مثبت، حالت الکترونیکی پلاتین را تنظیم می‌کند و باعث می‌شود که باند d اتم پلاتین به سطح فرمی نزدیک شود که برای دفع محصول و افزایش فعالیت کاتالیست مطلوب است. لیو^۸ و همکاران یک کاتالیست ترکیبی نانوکربن با هستهٔ نانوالماس و یک لایهٔ نازک گرافن معیوب با نانوذرات پلاتین را سنتز و بررسی کردند. نتایج نشان داد که تقویت برهمکنش فلز-پایه ناشی از الکترون‌های اهدایی از پوستهٔ گرافن معیوب به نانوذرات پلاتین است [۴۰]. آنان ادعا کردند که در این کاتالیست اثر برهمکنش قوی فلز-پایه (SMSI) و دفع سریع پروپیلن نه‌تنها به‌طور چشم‌گیری توانایی ضد تجمعی را بهبود می‌بخشد، بلکه گزینش‌پذیری پروپیلن را نیز بسیار افزایش می‌دهد. اخیراً، مکسن‌ها^۹، کاربیدهای فلزات واسطهٔ دو بعدی، با سطح و خواص ساختاری به‌خوبی تنظیم شده، عملکرد مناسبی به‌عنوان پایه در

عملکرد کاتالیست کمک می‌کند. ژانگ^۱ و همکاران نانوذرات PtSn را بر روی Al_2O_3 مزو متخلخل بارگزاری کردند. نتایج نشان داد که این کاتالیست دارای پراکندگی بالای جایگاه‌های فعال و خواص ساختاری مناسب در طول فرایند است [۳۵]. با بهره‌مندی از پیوند قوی اجزای فعال و پایه، کاتالیست ساخته‌شده دارای پایداری بالاتر و گزینش‌پذیری بیشتر در واکنش است.

هم‌چنین پایه‌های با خواص سطحی متنوع برای توسعهٔ کاتالیست‌ها در واکنش کاتالیستی هیدروژن‌زدایی پروپان بررسی شده‌است. مشخص شده که پایهٔ اکسید سزیم^۲ می‌تواند با یک اتم پلاتین، تحت شرایط واکنش دمای بالا که باعث ایجاد یک اثر برهمکنشی قوی بین پایه و فلز می‌شود، تعامل داشته‌باشد [۳۶]. علاوه‌بر این، افزودن قلع فلزی به‌عنوان پراکنده‌کننده به تشکیل نانوخوشه‌های پلاتین-قلع پایدار کمک می‌کند و گزینش‌پذیری عالی و پایداری بالایی ارائه می‌دهد. پریچودجوک^۳ و همکاران [۲۷] نانوذرات اکسید فلزی پایهٔ ZrO_2 را سنتز و گزینش‌پذیری و فعالیت آن را در فرایند کاتالیستی دهیدروژناسیون پروپان مطالعه کردند. آنان گزارش کردند که پایهٔ زئولیت Y-ZSM که بر روی آن Rh نشانده شده‌باشد به‌میزان ۱/۶ برابر نرخ تشکیل پروپیلن را نسبت به کاتالیست تجاری اکسید کروم بر پایهٔ آلومینا افزایش می‌دهد. آنان ادعا کردند که گزینش‌پذیری کاتالیست را نسبت به تولید پروپیلن تا میزان بیش از ۹۶ درصد افزایش داده‌اند. دردنگ^۴ و همکاران یک مادهٔ پیش‌ساز را با روش تلقیح مرطوب^۵ سنتز و سپس آن را با نانوذرات پلاتین اصلاح کردند که به‌عنوان مرکز فعال اصلی در مسیر کاهش مستقیم هیدروژن عمل می‌کرد [۳۷]. نویسندگان ادعا کردند که عملکرد مؤثر با میزان تبدیل ۲۱/۳ درصد و گزینش‌پذیری ۹۴/۴ درصد عمدتاً به اثر برهمکنش قوی بین فلز و پایه است. اخیراً زئولیت‌ها به‌دلیل برتری‌هایی: کانال‌های حفره‌ها (ساختار متفاوت زئولیت)، اندازهٔ حفره‌های مناسب (در محدودهٔ مزوحفره) و ریختمان متمایز، که به‌طور قابل توجهی بر خواص و عملکرد کاتالیستی تأثیر می‌گذارد، به‌عنوان پایه استفاده شده‌است. مجموعه‌ای از نمونه‌های Pt/Sn-ZSM-5 با محدود کردن نانوخوشه‌های پلاتین و قلع در یک زئولیت ZSM-5 با نسبت‌های مولی Si/Al مختلف تهیه

6. Corma
7. Sun
8. Liu
9. Mxenes

1. Zhang
2. CeO
3. Perechodjuk
4. Deng
5. Wet Impregnation

واکنش کاتالیستی ناهمگن از خود نشان داده‌است. لی^۱ و همکاران یک کاتالیست با فاز مؤثر پلاتین و پایه‌ای را از جنس مکسن به‌عنوان کاتالیست هیدروژن زدایی آلکان‌ها طراحی کردند که گزینش‌پذیری بسیار بالایی را برای فعال کردن پیوند C-H به‌دلیل اثر SMSI با توجه به تشکیل یک ترکیب بین فلزی از Pt₃Ti فراهم می‌کند [۴۱]. علاوه بر این، نیتريد بور (BN) با ساختار شش ضلعی^۲ به دلیل هدایت حرارتی، پایداری حرارتی، مقاومت اسیدی و قلیایی و ساختار هم‌هنگ غیر اشباع، به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان پایه در انواع واکنش‌های کاتالیستی استفاده شده‌است. وانگ^۳ و همکاران کاتالیست Pt/BN را با روش تلقیح سنتز کردند که به‌دلیل اسیدیته پایین پایه BN و اثر SMSI، توانایی ضد کک شدن و گزینش‌پذیری بالای پروپیلن را از خود نشان داده‌است [۴۲].

به‌طور خلاصه، بیشتر پایه‌ها به‌دلیل خواص متمایز خود، نقش منحصر به فردی در واکنش‌های کاتالیستی ایفا می‌کنند که به‌شدت بر عملکرد کاتالیست‌ها تأثیر می‌گذارد. بنابراین، افزایش فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری کاتالیست‌ها را می‌توان با بهینه‌سازی تعامل بین پایه و اجزای فعال به‌دست آورد.

۳-۴ افزودنی‌های^۴ مورد استفاده در ساخت کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین

افزودنی‌ها نقش مهمی در تنظیم فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات خاص دارند. ورود مواد افزودنی به‌طور چشم‌گیری فعالیت ذاتی کاتالیست‌های مبتنی بر Pt را تغییر می‌دهد. به‌عنوان مثال در کاتالیست دوفلزی پلاتین-قلع، افزودنی قلع به افزایش خاصیت ضد کک‌سازی کمک می‌کند و مقاومت در برابر کک‌سازی را، در طول فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان، بهبود می‌بخشد و هم‌چنین طول عمر کاتالیست را نیز افزایش می‌دهد. دلیل بهبود عملکرد کاتالیست با افزودن قلع به عواملی از جمله موارد زیر نسبت داده شده‌است [۴۳]:

۱- اثر ریختمان قلع به‌عنوان یک جداکننده فضایی که برای افزایش پراکندگی گونه‌های فعال پلاتین همراه با اندازه ذرات مناسب مطلوب است.

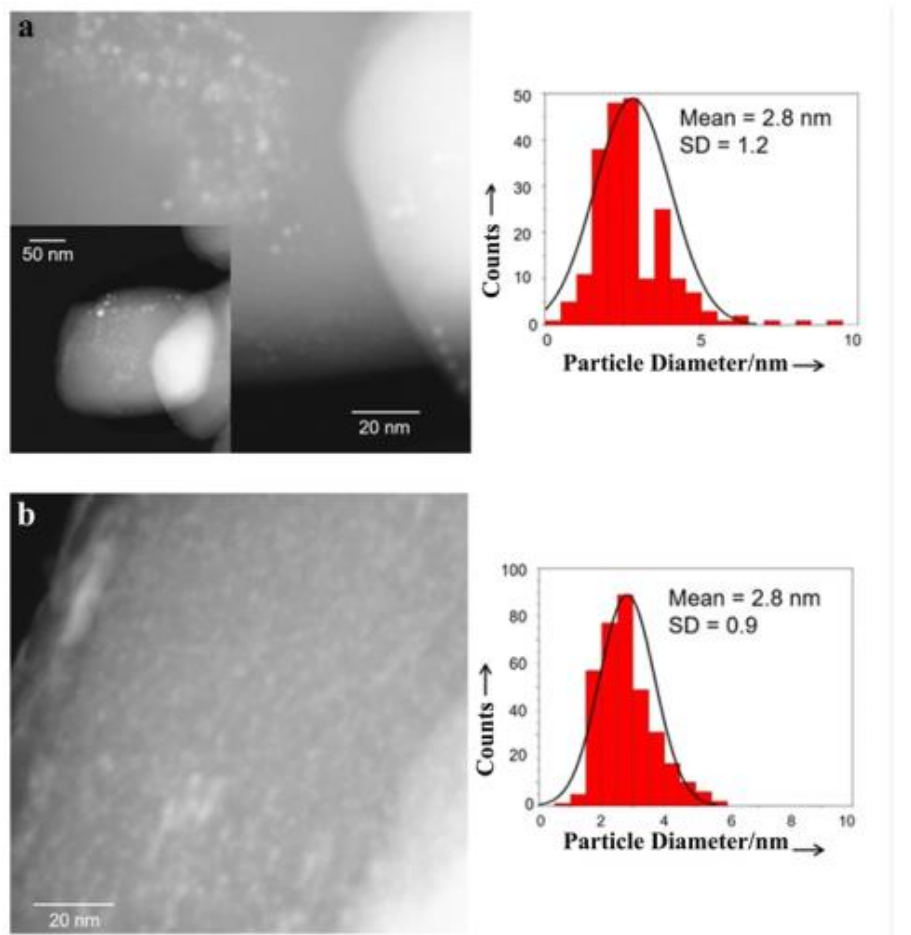
۲- برهمکنش مابین پایه و فلز، وجود قلع سبب افزایش تحرک برای جذب هیدروژن و یا مسموم کردن جایگاه‌های اسیدی پایه می‌شود.

۳- اثر الکترون که سبب تشکیل آلیاژ قلع و پلاتین می‌شود که در کاهش باند d پلاتین برای ترویج بیشتر دفع پروپیلن مفید است.

برای بررسی اثرات جداسازی فضایی قلع بر گونه‌های پلاتین، بیل^۵ و همکاران نشان دادند که نانوذرات پلاتین با تنظیم میزان قلع، توزیع یکنواخت‌تری دارند (شکل (۴)) که دلیلی بر بهبود پراکندگی پلاتین ناشی از اثر فضایی است [۴۴]. اثر SMSI میان پلاتین و اکسید قلع بر ویژگی‌های ساختاری و فعالیت کاتالیستی تحت شرایط واکنش هدفمند به‌طور سیستماتیک مطالعه شده‌است [۴۵]. نتایج نشان داده که اثر هندسی سهم زیادی در فعالیت هیدروژن‌زدایی نسبت به اثر الکترونیکی دارد. ساتلر^۶ و همکاران برهمکنش بین پلاتین فلزی و قلع را همراه با خواص کاتالیستی براساس فعالیت واکنش مربوطه ارزیابی کردند [۴۶]. نتایج حاکی از آن است که نانوخوشه‌های دو فلزی Pt-Sn می‌تواند عملکرد کاتالیستی بهتری هنگام انجام فرایند احیا با هیدروژن از خود نشان دهد. بهبود فعل و انفعالات دوفلزی Pt-Sn را می‌توان به جذب تنظیم‌شده هیدروکربن سبک و مواد واسطه نسبت داد که از تشکیل محصولات جانبی و کک بیشتر جلوگیری می‌کند. به‌طور کلی جزء Pt₃Sn به‌عنوان مرکز فعالیت در واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان به پروپیلن در نظر گرفته می‌شود. محاسبات تئوری تابع چگالی^۷ نشان داده که ترکیبات Pt₃Sn عملکردی استثنایی شامل گزینش‌پذیری پروپیلن بالا همراه با محتوای کک‌سازی کم مهیا می‌کند [۴۷]. هوک^۸ و همکاران ادعا کردند که اثر الکترون عامل غالب در کاتالیست‌های دوفلزی Pt-Sn با بارگذاری قلع کم است، درحالی‌که اثر هندسی نقش مهمی در هنگام بارگذاری زیاد قلع دارد [۴۸]. به‌طور خلاصه، قلع به‌عنوان یک افزودنی عالی در نظر گرفته می‌شود که در کاتالیست‌های دوفلزی Pt-Sn همراه با پایه برای فعالیت کاتالیستی، پایداری و توانایی قوی ضد کک‌شدن استفاده می‌شود [۴۹، ۲۵-۵۱].

5. Beale
6. Sattler
7. Density-Functional Theory (DFT)
8. Hook

1. Li
2. Hexagonal Boron Nitride
3. Wang
4. Additives



شکل ۴. (a) میکروگراف HAADF-STM مربوط به Pt/silicalite-1 و نمودار توزیع اندازه ذرات متناظر با آن،
 (b) میکروگراف HAADF-STM مربوط Pt/Sn-silicalite-1 و توزیع اندازه ذرات متقابل آن [۴۴].

Figure 4. (a) HAADF-STM micrograph of Pt/silicalite-1 and its corresponding particle size distribution,
 (b) HAADF-STM micrograph of Pt/Sn-silicalite-1 and its reciprocal particle size distribution [44].

پروپان برای تولید پروپیلن باز می‌کند. زایو^۲ و همکاران فعالیت کاتالیستی و گزینش‌پذیری دسته‌ای از کاتالیست‌های آلیاژی مبتنی بر پلاتین را در واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان به پروپیلن با ترکیب آنالیز میکروسینتیکی و محاسبات DFT ارزیابی کردند [۵۳]. نتایج نشان داده که فلزات واسطه (Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pd, Ag, Os, Ir و Au) سبب اصلاح هسته پلاتین از راه تغییر ساختار الکترونیکی اتم‌های پلاتین موجود در سطح می‌شود. اثر و انتقال بار، کاتالیست هسته- پوسته Co@Pt را به یک کاندید امیدوارکننده با فعالیت کاتالیستی و گزینش‌پذیری استثنایی تبدیل می‌کند. علاوه بر این، لی^۳ و همکاران یک کاتالیست Pt-Zn/Si-beta را در دومرحله با کمک فعل و انفعالات پیوندی بین جایگاه‌های Si-OH و یون‌های

علاوه بر قلع، افزودنی‌های فلزی دیگر نیز به‌عنوان بهبوددهنده گزینش‌پذیری و فعالیت در کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین در فرایند هیدروژن‌زدایی از پروپان برای تولید پروپیلن گزارش شده است. کای^۱ و همکاران یک کاتالیست با سطح پلاتین و فلزات واسطه مختلف در زیر سطح طراحی کردند [۵۲]. گزینش‌پذیری پروپیلن، به دلیل اثر الکترون اصلاح‌شده که به وسیله فلزات واسطه گوناگون، برای کاتالیست پوسته پلاتینی با ساختار تعریف‌شده، به ترتیب (Pt < PtNi@Pt < PtCo@Pt < PtFe@Pt) بوده است. با ورود یک فلز انتقالی بهینه‌شده، مرکز باند d اتم پلاتین تکمیل شده که این امر، به‌طور قابل توجهی عملکرد کاتالیستی را بهبود می‌بخشد و مسیر جدیدی را برای کاتالیست زیرسطحی در واکنش هیدروژن‌زدایی

2. Xiao
 3. Li

1. Cai

روی سنتز کردند [۵۴]. محل تثبیت روی پس از سنتز، به دلیل برهمکنش الکترونی افزایش یافته، می‌تواند فعالیت پلاتین را به شدت محدود کند. بنابراین، گونه روی، به عنوان یک مکان مناسب در پیوند شیمیایی ترکیبات پلاتین، نقش مهمی در اصلاح الکترونی گونه پلاتین ایفا می‌کند. فن^۱ و همکاران گزارش کردند که وارد کردن منگنز فلزی می‌تواند پراکندگی گونه‌های پلاتین و محتوای آلیاژی Pt_xMn_y را تنظیم و پایداری کاتالیست را افزایش دهد [۵۵]. به‌طور خاص، پراکندگی بهبود یافته اجزای پلاتین مربوط به فراوانی MnO_x در پایه است که به SMSI و جایگاه‌های فعال نانوذرات آلیاژ PtMn نسبت داده می‌شود.

علاوه بر ناخالصی‌های فلزی^۲، هترواتم‌ها نیز نقش مهمی در تنظیم عملکرد کاتالیست‌ها دارند. لو^۳ و همکاران نشان دادند که ناخالصی گوگرد در کاتالیست‌های پلاتین با پایه Al_2O_3 به مدولاسیون حالت الکترونیکی نانوذرات پلاتین و مسمومیت مراکز پلاتین غیر اشباع کمک می‌کند [۵۶]. در این راستا، کاتالیست‌هایی با محتوای گوگرد قابل تنظیم برای دفع عالی C_2H_6 و توانایی ضد کک شدن مطلوب بودند. شایان ذکر است که دوپ شدن با سایر هترواتم‌ها (مانند B، N و P) نیز برای افزایش مقاومت در برابر تشکیل کک، دستیابی به پایداری بالا و طول عمر طولانی کاتالیست‌ها تأیید شده است. این مطالعه راه جدیدی را برای معرفی افزودن ناخالصی غیرفلزی به کاتالیست‌ها برای ارتقای عملکرد کاتالیستی هموار می‌کند.

اثر عناصر فلزی مختلف بر فعالیت کاتالیست $Pt/MgAl_2O_4$ در واکنش هیدروژن زدایی پروپان بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که کاتالیست $Pt-Cu/Pt/MgAl_2O_4$ باعث بهبود بازده تولید پروپیلن و خواص کاتالیست در طی چرخه‌های فرایند احیا می‌شود [۲۳]. این افزایش عملکرد ناشی از تشکیل آلیاژهای بین فلزی و جداسازی جزئی فاز در طول فرایند هیدروژن زدایی و احیاست.

افزودنی‌های دیگر شامل سدیم، روی، کلسیم، مس، مولیبدن، رودیوم، لاتانیم و منگنز است که در تحقیقات گوناگون به آن‌ها اشاره شده است. خطمشی تحقیقات گوناگون پیرامون نکات مهم در تعیین مشخصات کاتالیست Pt-Sn در ادامه لیست شده است [۱۸]:

1. Fan
2. Metallic Dopants
3. Lu

- شناسایی سازوکار غیر فعال شدن کاتالیست‌ها با فرایند پیرسازی ناشی از نشست کک و پدیده سینتره شدن، که در آن توانایی کاتالیزور حاصل از نشست کک و فعالیت کافی کاتالیزوری و تاب‌آوری (چندین ساعت) کاتالیست در واکنش بدون عمل احیا، تحقیق و آزمایش می‌شود.
- فعالیت کاتالیست با افزایش میزان هیدروژن افزایش می‌یابد؛ زیرا سبب سرکوب واکنش‌های تشکیل کک می‌شود.
- عملیات احیا با هوا/بخار/اکسیژن ممکن است. علاوه بر این، پلاتین با استفاده از کلر^۴ بازنشر (پراکنده) می‌شود. (با فعالیت برهمکنشی بین پلاتین-کلرید).

در جدول (۲) نتایجی از راندمان کاتالیست‌های برمبنای پلاتین قلع مورد استفاده در فرایند دهیدروژناسیون پروپان به همراه شرایط واکنش نشان داده شده است.

به‌طور کلی، کاتالیست پلاتین خالص همراه با پایه عملکرد ضعیف و غیرفعال شدن سریع را در شرایط عملیاتی صنعتی نشان می‌دهد. برای تنظیم فعالیت کاتالیستی در فرایند هیدروژن زدایی پروپان، افزودنی‌های مختلفی برای بهبود پراکندگی و خواص ساختاری و الکترونی پلاتین معرفی شده است (جدول (۱)). با کمک مواد افزودنی، خواص پایه را می‌توان تا حد زیادی اصلاح کرد. آلیاژهای حاصل، ترکیبات شبه فلز و نانوخوشه‌ها به عنوان اجزای فعال برای ارتقای انتخاب‌پذیری الفین و پایداری طولانی مدت با بهبود مقاومت در برابر تشکیل کک عمل می‌کنند [۶۶، ۶۷]. در همین حال، هزینه کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین ممکن است در آینده نزدیک بسیار کمتر شود. با توجه به حد اکثر راندمان استفاده از اتم، کاتالیست‌های تک‌اتمی پلاتین امکان استفاده معقول از منابع پلاتین را فراهم می‌کند و ظرفیت زیادی در فرایند هیدروژن زدایی پروپان از خود نشان می‌دهد. تلاش‌های آینده باید به بهینه‌سازی مسیرهای ساخت و ایجاد هماهنگی اتمی همراه با محدودیت‌های هندسی اختصاص یابد.

۵. غیرفعال شدن کاتالیست‌های هیدروژن زدایی مبتنی بر پلاتین

چنان‌که در بخش‌های پیشین بیان شد، کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین در فرایندهای صنعتی برای تولید پروپیلن عموماً

4. Chlorine

جدول ۲. نتایج از تحقیقات مختلف در فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان با استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین.

Table 2: Results of various investigations on propane dehydrogenation process using platinum-based catalysts.

Catalyst	Reaction Temp (°C)	Space Velocity ^a (h ⁻¹)	Feed	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield	Catalyst Life ^b (h)	Ref.
2Pt-0.6Sn/ γ -Al ₂ O ₃	540	--	C ₃ H ₈ /H ₂ /N ₂ =6:2:42	42.9-39.2	97.5	~39	8	[57]
2Pt-1.2Sn/ γ -Al ₂ O ₃				43.5-41.4	99.1	~41.6	8	
2Pt-2.4Sn/ γ -Al ₂ O ₃				42.8-41.7	99.4	42~	8	
2Pt-3.6Sn/ γ -Al ₂ O ₃				42.8-41.8	99.4	~42	10	
PtSnIn/0.8Zr-Al	600	WHSV=3.3	C ₃ H ₈ /H ₂ /Ar=8:7:35	55	98	~53.9	2.5	[58]
PtSn/TS-1	600	WHSV=3	C ₃ H ₈ /H ₂ /N ₂ =1:1:4	53.5-47.5	~92.5	~46.25	7	[59]
0.5Pt/Mg(Sn)(Al)O	500	WHSV=14	C ₃ H ₈ /H ₂ /Ar=1:0.5:2	29.4-27.8	93.7-99.2	~26.88	240	[60]
	600			48.3-43	86.4-98.1	~41.2	48	
Pt/0.5Sn-SBA-15	580	WHSV=8.25	C ₃ H ₈ / Ar=7:3	43.8	98.5	43.14	6	[60]
Pt-Sn/SiO ₂	500	WHSV=47	C ₃ H ₈ / N ₂ =1:4	27	99.5	26.86	3	[45]
PtIn/Mg(Al)O	620	WHSV=3.3	C ₃ H ₈ /H ₂ /Ar=8:7:35	69	98	67.62	30	[61]
GaPt/SiO ₂	550	WHSV=98.3	C ₃ H ₈ / Ar=7:3	31.9-18.2	99	~24.75	20	[62]
		WHSV=43.3		36.5-26.9	90.9-82.8	~27	20	
		WHSV=2		40.7-38.5	63.5-70.1	~26.8	20	
0.1Pt10Cu/Al ₂ O ₃	520	WHSV=4	C ₃ H ₈ /H ₂ /N ₂ =4:4:17	13.1	90	11.79	120	[63]
Pt-Sn/ θ -Al ₂ O ₃	620	WHSV=6	C ₃ H ₈ / N ₂ =1:10	60.1	71.7	42.7		[64]
Pt-Sn-La/ γ -Al ₂ O ₃	600		C ₃ H ₈ =80ml/min	47.8	84	40.15	14	[65]
Pt-Cu/MgAl ₂ O ₄	580	WHSV=6.8	C ₃ H ₈ /H ₂ /Ar=19:19:1	25.7-21	87.5-93.1	20.7	24	[23]
Pt-Ag/MgAl ₂ O ₄				30.6-16.7	85.1-95	~21.6	24	
Pt-Au/MgAl ₂ O ₄				33.7-16.6	60-88.2	~17.28	24	

^a WHSV: weight hourly space velocity (h⁻¹); GHSV: gas hourly space velocity (h⁻¹); ^b total time of a single cycle/experiment.

و همکاران با اضافه کردن روی عملکرد کاتالیست پلاتین، قلع بر پایه آلومینا را بررسی کردند. فلز روی به دلیل افزایش چگالی الکترونی بر پلاتین و همچنین تشکیل آلیاژ با پلاتین سبب کاهش تشکیل کک و پایداری بیشتر کاتالیست می‌شود و همچنین در حدود ۰/۸۴ درصد افزایش عملکرد کاتالیست را به همراه دارد [۶۹]. از طرفی دیگر بسته به دمای واکنش افزودن آب در غلظت‌های ۸۳-۱۴۰ ppm سبب کاهش نرخ تشکیل کک و در نتیجه کاهش میزان کک می‌شود [۷۰].

در راکتورهای بستر متحرک با جریان شعاعی استفاده می‌شوند. به علت استفاده از کاتالیست در دمای بالا برای افزایش بازده، کاتالیست مورد استفاده به علت نشست کک و کلوخه شدن، فعالیت خود را در طول زمان از دست می‌دهد. کلوخه شدن بیشتر در فرایند احیای کاتالیست که به صورت پیوسته درون راکتورهای متوالی انجام می‌شود، رخ می‌دهد. مقدم و خراشه به بررسی مدلی برای غیر فعال شدن کاتالیست مبتنی بر پلاتین پرداختند. آنان با در نظر گرفتن تغییرات دما در طول و شعاع راکتور توانستند پیش بینی دقیقی از غیر فعال شدن کاتالیست ارائه دهند [۶۸]. زنگنه

۶. توسعه کاتالیست‌های هیدروژن‌زدایی به‌وسیله

شرکت UOP

در دهه ۱۹۳۰، در طول جنگ جهانی دوم، فرایند هیدروژن‌زدایی کاتالیستی بوتان برای تولید بوتن با استفاده از کاتالیست کروم/آلومینا استفاده شد. در دهه ۱۹۴۰، شرکت UOP در فرایند رفورمینگ کاتالیستی بنزین پیرولیز^۱ برای اولین بار نشان داد که کاتالیست‌های حاوی پلاتین فعالیت بالایی را برای تغییر شکل پارافین‌ها در طی دهیدروژناسیون از خود نشان می‌دهد. این کاتالیست حاوی پلاتین بر پایه آلومینا همراه با آلکیل‌های قلیایی یا قلیایی خاکی همراه با هالیدها بود، که علاوه بر فعالیت بالا میزان کک تشکیل‌شده را نیز کاهش داد [۷۱]. در اوایل ۱۹۶۰ کاتالیست‌های هیدروژن‌زدایی همراه افزودنی‌ها برای زنجیره‌های بلند پارافین خطی C4-C10 استفاده شد. این کار براساس فرایند پاکل^۲ مربوط به شرکت UOP برای تولید الفین‌های خطی زنجیره بلند (برای تولید الکل‌ها و یا آلکیل بنزن خطی) به‌کار رفت [۷۲].

فرایند پاکل برای تولید الفین‌های خطی سنگین صرفه اقتصادی دارد؛ درحالی‌که برای تولید الفین‌های سبک، صرفه اقتصادی ندارد. از دیدگاه ترمودینامیکی، هیدروژن‌زدایی آلکان‌های سبک نیازمند شرایط سخت‌تر نسبت به آلکان‌های سنگین‌تر است. این امر ناشی از غیر فعال شدن کاتالیست، به دلیل تشکیل کک است، در نتیجه این فرایند نیازمند احیای مداوم کاتالیست است [۱۷].

در سال ۱۹۸۵، در خلیج تایلند منابع عظیمی از اتان و پروپان

کشف شد. ازسویی دیگر در آن زمان تقاضا برای اتلین و پروپیلن روزبه‌روز در حال افزایش بود. شرکت ملی پتروشیمی تایلند، هیدروژن‌زدایی پروپان را براساس فرایند Oleflex برگزید. این واحد در سال ۱۹۹۰ با ظرفیت ۱۰۰ هزار تن در سال پروپیلن با استفاده از کاتالیست DE-6 فعالیت خود را آغاز کرد. براساس اختراعاتی که شرکت UOP مالک آن‌هاست، کاتالیست‌ها عموماً شامل پایه آلومینای غیر اسیدی همراه با پلاتین است. قابل ذکر است که این کاتالیست‌ها همراه فلزات قلع، ژرمانیوم، رنیوم، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی است [۱۷].

خلاصه‌ای از کاتالیست‌های شرکت UOP مورد استفاده در راکتور فرایند Oleflex در جدول (۳) آورده شده است. ارائه کاتالیست DeH-8 در سال ۱۹۹۲ بوده که با افزودن و اصلاح ارتقادنده‌ها عمر مفیدش افزایش یافته است. کاتالیست DeH-10 با پلاتین به میزان ۳ wt% باعث شده تا گزینش‌پذیری آن نسبت به پروپیلن بهبود یابد. این کاتالیست در سال ۱۹۹۳ به مرحله تجاری‌سازی رسید. کاتالیست DeH-12 در سال ۱۹۹۶ تجاری شده که نسبت به نمونه قبلی دارای عمر مفید بیشتر شده است. در سال ۲۰۰۱، کاتالیست DeH-14 معرفی و سپس در سال ۲۰۰۶ کاتالیست DeH-16 معرفی شد. در این چند نسل از کاتالیست میزان پلاتین، کاهش و فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به تولید پروپیلن افزایش یافته است [۱۷].

جدول ۳. خلاصه‌ای از کاتالیست‌های شرکت UOP [۱۷].

Table 3. A summary of UOP catalysts [17].

Year	Composition		Note
1990-1991	0.7-0.75 wt%Pt, 0.5wt% Sn, 3.5-4.4 wt% alkali metal on alumina		
1992	DeH-8	0.75 wt%Pt	Increased Life Time
1994	DeH-10	0.6 wt%Pt	Increased selectivity 3wt%
1997	DeH-12	0.45 wt%Pt	Increased Life Time
2001	DeH-14	0.45 wt%Pt	Increased Life Time
2003	0.45 wt%Pt, 0.2wt% Sn, 0.7-1 wt% K on alumina		Catalyst having Pt/Sn molar ratio 1.5-1.7 showed higher conversion for the first 30 hr than that
2003	0.45 wt%Pt, 0.17wt% Sn, 0.7-1 wt% K on alumina		having Pt/Sn 1.37
2006	DeH-16	0.3 wt%Pt	Less Pt, less oligomer Circulating ABD*: 588kg/m3 Static ABD: 620 kg/m3 Shape: spherical Particle diameter: 1.6 mm

*ABD: average bulk density

1. Gasoline

2. Pacol

- [3] Dai, Y., Gao, X., Wang, Q., Wan, X., Zhou, C., & Yang, Y. (2021). Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane. *Chemical Society Reviews*, 50, 5590-5630.
- [4] Martino, M., Meloni, E., Festa, G., & Palma, V. (2021). Propylene synthesis: Recent advances in the use of Pt-based catalysts for propane dehydrogenation reaction. *Catalysts*, 11, 1070.
- [5] Docherty, S. R., Rochlitz, L., Payard, P.-A., & Copéret, C. (2021). Heterogeneous alkane dehydrogenation catalysts investigated via a surface organometallic chemistry approach. *Chemical Society Reviews*, 50, 5806-5822 <https://www.lummustechnology.com/Process-Technologies/Petrochemicals/Propylene-Production>. Available 10 October (2022). <https://www.hydrocarbonprocessing.com/news/2020/09/honeywell-uop-oleflex-technology-continues-growth-in-china>. Available 14 October (2022).
- [6] Zhao, Z.-J., Chiu, C.-c., & Gong, J. (2015). Molecular understandings on the activation of light hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *Chemical Science*, 6, 4403-4425.
- [7] Otroshchenko, T., Jiang, G., Kondratenko, V. A., Rodemerck, U., & Kondratenko, E. V. (2021). Current status and perspectives in oxidative, non-oxidative and CO₂-mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts. *Chemical Society Reviews*, 50, 473-527.
- [8] Xu, Y., Wang, X., Yang, D., Tang, Z., Cao, M., Hu, H., & Lin, H. (2021). Stabilizing Oxygen Vacancies in ZrO₂ by Ga₂O₃ Boosts the Direct Dehydrogenation of Light Alkanes. *ACS Catalysis*, 11, 10159-10169.
- [9] Liu, J., Liu, Y., Liu, H., Fu, Y., Chen, Z., & Zhu, W. (2021). Silicalite-1 Supported ZnO as an Efficient Catalyst for Direct Propane Dehydrogenation. *ChemCatChem*, 13, 4780-4786.
- [10] Chin, S. Y., Hisyam, A., & Prasetyawan, H. (2016). Modeling and simulation study of an industrial radial moving bed reactor for propane dehydrogenation process. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14, 33-44.
- [11] Li, C., & Wang, G. (2021). Dehydrogenation of light alkanes to mono-olefins. *Chemical Society Reviews*, 50, 4359-4381.
- [12] Otroshchenko, T., Sokolov, S., Stoyanova, M., Kondratenko, V. A., Rodemerck, U., Linke, D., & Kondratenko, E. V. (2015). ZrO₂-based alternatives to conventional propane dehydrogenation catalysts: active sites, design, and performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 15880-15883.

۷. نتیجه‌گیری

رشد مستمر تقاضا برای پروپیلن در جهان، تحقیقات را به سمت طراحی و بهینه‌سازی فرایندهای تولید نوین سوق داده‌است. در این میان، هیدروژن‌زدایی از پروپان با استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین، می‌تواند یکی از مؤثرترین روش‌ها در افزایش گزینش‌پذیری و بازده بالای پروپیلن در نظر گرفته شود. واکنش‌های نامطلوب الفین‌ها بسیار بیشتر از پارافین‌های مشابه خود است؛ علت این امر، برهمکنش الفین‌ها با پلاتین است که بسیار بیشتر از پارافین‌هاست. اصلاح‌کننده‌ها باعث تضعیف انتخابی برهمکنش بین پلاتین و الفین می‌شود، بدون این‌که اثری بر برهمکنش بین پلاتین-پارافین ایجاد کند. به‌طور کلی، کاتالیست پلاتین خالص همراه با پایه عملکرد ضعیف و غیرفعال شدن سریع را در شرایط عملیاتی صنعتی نشان می‌دهد. به‌نظر می‌رسد استفاده از پروموتورهایی مانند قلع و استفاده از پایه‌هایی که سبب اثر هم‌افزایی ارتقای هندسی و الکترونیکی می‌شود و می‌تواند از تجمع گونه‌های فلزی نانوذرات جلوگیری کند. این راه‌برد روشی مؤثر برای دستیابی به سامانه‌های کاتالیستی کارآمد است. با توجه به نتایج تحقیقات مختلف، بهترین درصد تبدیل پروپان و گزینش‌پذیری پروپیلن در فشار اتمسفری و دما در محدوده ۶۰۰ تا ۶۲۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود. چالش اصلی کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین در این فرایند، عموماً شامل قیمت تمام‌شده کاتالیست و غیرفعال شدن آن از راه نشست کک است که تحقیقات در این زمینه هم‌چنان در حال انجام است. علت اصلی غیرفعال شدن کاتالیست، نشست کک بر روی جایگاه‌های فعال است. برای فعال‌سازی مجدد کاتالیست در ابتدا باید کک تشکیل شده، سوزانده و سپس کاتالیست با هیدروژن احیا شود. این فرایند به‌صورت مستمر مورد نیاز است که باعث کاهش بهره‌وری و عمر کاتالیست‌ها می‌شود.

مراجع

- [1] Chen, S., Pei, C., Sun, G., Zhao, Z.-J., & Gong, J. (2020). Nanostructured catalysts toward efficient propane dehydrogenation. *Accounts of Materials Research*, 1, 30-40.
- [2] Hu, Z.-P., Yang, D., Wang, Z., & Yuan, Z.-Y. (2019). State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chinese Journal of Catalysis*, 40, 1233-1254.

- [13] Carter, J. H., Bere, T., Pitchers, J. R., Hewes, D. G., Vandegehuchte, B. D., Kiely, C. J., & Hutchings, G. J. (2021). Direct and oxidative dehydrogenation of propane: from catalyst design to industrial application. *Green Chemistry*, 23, 9747-9799.
- [14] Chen, S., Chang, X., Sun, G., Zhang, T., Xu, Y., Wang, Y., Pei, C., & Gong, J. (2021). Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chemical Society Reviews*, 50, 3315-3354.
- [15] IHS Markit. (2015). Propane dehydrogenation process technologies. PEP Report A, 267.
- [16] Nawaz, Z. (2015). Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: a comprehensive review. *Reviews in Chemical Engineering*, 31, 413-436.
- [17] Wang, T., Jiang, F., Liu, G., Zeng, L., Zhao, Z. J., & Gong, J. (2016). Effects of Ga doping on Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation. *AIChE Journal*, 62, 4365-4376.
- [18] Sattler, J. J., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E., & Weckhuysen, B. M. (2014). Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chemical Reviews*, 114, 10613-10653.
- [19] Chen, J. Z., Talpade, A., Canning, G. A., Probus, P. R., Ribeiro, F. H., Datye, A. K., & Miller, J. T. (2021). Strong metal-support interaction (SMSI) of Pt/CeO₂ and its effect on propane dehydrogenation. *Catalysis Today*, 371, 4-10.
- [20] Deng, L., Zhou, Z., & Shishido, T. (2020). Behavior of active species on Pt-Sn/SiO₂ catalyst during the dehydrogenation of propane and regeneration. *Applied Catalysis A: General*, 606, 117826.
- [21] Ren, G.-Q., Pei, G.-X., Ren, Y.-J., Liu, K.-P., Chen, Z.-Q., Yang, J.-Y., & Zhang, T. (2018). Effect of group IB metals on the dehydrogenation of propane to propylene over anti-sintering Pt/MgAl₂O₄. *Journal of Catalysis*, 366, 115-126.
- [22] Bocanegra, S. A., De Miguel, S. R., Castro, A. A., & Scelza, O. A. (2004). n-Butane dehydrogenation on PtSn supported on MA₂O₄ (M: Mg or Zn) catalysts. *Catalysis Letters*, 96, 129-14.
- [23] Ruelas-Leyva, J. P., Maldonado-Garcia, L. F., Talavera-Lopez, A., Santos-López, I. A., Picos-Corrales, L. A., Santolalla-Vargas, C. E., & Fuentes, G. A. (2021). A comprehensive study of coke deposits on a Pt-Sn/SBA-16 catalyst during the dehydrogenation of propane. *Catalysts*, 11, 128.
- [24] Sun, X., Xue, J., Ren, Y., Li, X., Zhou, L., Li, B., & Zhao, Z. (2021). Catalytic Property and Stability of Subnanometer Pt Cluster on Carbon Nanotube in Direct Propane Dehydrogenation. *Chinese Journal of Chemistry*, 39, 661-665.
- [25] Perechodjuk, A., Zhang, Y., Kondratenko, V. A., Rodemerck, U., Linke, D., Bartling, S., & Kondratenko, E. V. (2020). The effect of supported Rh, Ru, Pt or Ir nanoparticles on activity and selectivity of ZrO₂-based catalysts in non-oxidative dehydrogenation of propane. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117731.
- [26] Chang, Q.-Y., Wang, K.-Q., Sui, Z.-J., Zhou, X.-G., Chen, D., Yuan, W.-K., & Zhu, Y.-A. (2021). Rational Design of Single-Atom-Doped Ga₂O₃ Catalysts for Propane Dehydrogenation: Breaking through Volcano Plot by Lewis Acid-Base Interactions. *ACS Catalysis*, 11, 5135-5147.
- [27] Lee, M.-H., Nagaraja, B. M., Natarajan, P., Truong, N. T., Lee, K. Y., Yoon, S., & Jung, K.-D. (2016). Effect of potassium addition on bimetallic PtSn/θ-Al₂O₃ catalyst for dehydrogenation of propane to propylene. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 123-140.
- [28] De Miguel, S. R., Bocanegra, S. A., Vilella, I., Guerrero-Ruiz, A., & Scelza, O. A. (2007). Characterization and catalytic performance of PtSn catalysts supported on Al₂O₃ and Na-doped Al₂O₃ in n-butane dehydrogenation. *Catalysis Letters*, 119, 5-15.
- [29] Long, L.-L., Lang, W.-Z., Liu, X., Hu, C.-L., Chu, L.-F., & Guo, Y.-J. (2014). Improved catalytic stability of PtSnIn/xCa-Al catalysts for propane dehydrogenation to propylene. *Chemical Engineering Journal*, 257, 209-217.
- [30] Xia, K., Lang, W.-Z., Li, P.-P., Yan, X., & Guo, Y.-J. (2016). The properties and catalytic performance of PtIn/Mg (Al) O catalysts for the propane dehydrogenation reaction: Effects of pH value in preparing Mg (Al) O supports by the co-precipitation method. *Journal of Catalysis*, 338, 104-114.
- [31] Zhu, X., Wang, T., Xu, Z., Yue, Y., Lin, M., & Zhu, H. (2022). Pt-Sn clusters anchored at Al³⁺ penta sites as a sinter-resistant and regenerable catalyst for propane dehydrogenation. *Journal of Energy Chemistry*, 65, 293-301.
- [32] Yu, Q., Yu, T., Chen, H., Fang, G., Pan, X., & Bao, X. (2020). The effect of Al³⁺ coordination structure on the propane dehydrogenation activity of Pt/Ga/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, 41, 93-99.
- [33] Zhang, Y., Zhou, Y., Shi, J., Zhou, S., Sheng, X., & Zhang, Z. (2014). Comparative study of bimetallic Pt-Sn catalysts supported on different supports for propane dehydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 381, 138-147.
- [34] Xiong, H., Lin, S., Goetze, J., Pletcher, P., Guo, H., Kovarik, L., & Datye, A. K. (2017). Thermally stable and regenerable platinum-tin clusters for propane dehydrogenation prepared by atom trapping on ceria. *Angewandte Chemie*, 129, 9114-9119.

- [35] Deng, L., Miura, H., Shishido, T., Hosokawa, S., Teramura, K., & Tanaka, T. (2017). Strong metal-support interaction between Pt and SiO₂ following high-temperature reduction: a catalytic interface for propane dehydrogenation. *Chemical Communications*, 53, 6937-6940.
- [36] Zhu, J., Osuga, R., Ishikawa, R., Shibata, N., Ikuhara, Y., Kondo, J. N., & Liu, Z. (2020). Ultrafast encapsulation of metal nanoclusters into MFI zeolite in the course of its crystallization: catalytic application for propane dehydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 19669-19674.
- [37] Liu, L., Lopez-Haro, M., Lopes, C. W., Rojas-Buzo, S., Concepcion, P., Manzorro, R., & Calvino, J. J. (2020). Structural modulation and direct measurement of subnanometric bimetallic PtSn clusters confined in zeolites. *Nature Catalysis*, 3, 628-638.
- [38] Sun, X., Han, P., Li, B., & Zhao, Z. (2018). Tunable catalytic performance of single Pt atom on doped graphene in direct dehydrogenation of propane by rational doping: A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 1570-1576.
- [39] Li, Z., Yu, L., Milligan, C., Ma, T., Zhou, L., Cui, Y., & Luo, J. (2018). Two-dimensional transition metal carbides as supports for tuning the chemistry of catalytic nanoparticles. *Nature Communications*, 9, 1-8.
- [40] Delmon, B., & Froment, G. F. (1994). Catalyst Deactivation 1994, Proceedings of the 6th International Symposium. 5.
- [41] Singh, J., Nelson, R. C., Vicente, B. C., Scott, S. L., & van Bokhoven, J. A. (2010). Electronic structure of alumina-supported monometallic Pt and bimetallic PtSn catalysts under hydrogen and carbon monoxide environment. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 5668-5677.
- [42] Lezcano-González, I., Cong, P., Campbell, E., Panchal, M., Agote-Arán, M., Celorrio, V., & Beale, A. M. (2022). Structure-Activity Relationships in Highly Active Platinum-Tin MFI-type Zeolite Catalysts for Propane Dehydrogenation. *ChemCatChem*, 14, e202101828.
- [43] Deng, L., Miura, H., Shishido, T., Wang, Z., Hosokawa, S., Teramura, K., & Tanaka, T. (2018). Elucidating strong metal-support interactions in Pt-Sn/SiO₂ catalyst and its consequences for dehydrogenation of lower alkanes. *Journal of Catalysis*, 365, 277-291.
- [44] Sattler, A., Paccagnini, M., Liu, L., Gomez, E., Klutse, H., Burton, A. W., & Corma, A. (2021). Assessment of metal-metal interactions and catalytic behavior in platinum-tin bimetallic subnanometric clusters by using reactive characterizations. *Journal of Catalysis*, 404, 393-399.
- [45] Nykanen, L., & Honkala, K. (2013). Selectivity in propene dehydrogenation on Pt and Pt₃Sn surfaces from first principles. *ACS Catalysis*, 3, 3026-3030.
- [46] Hook, A., & Celik, F. E. (2017). Predicting selectivity for ethane dehydrogenation and coke formation pathways over model pt-m surface alloys with ab initio and scaling methods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 17882-17892.
- [47] Sricharoen, C., Jongsomjit, B., Panpranot, J., & Praserthdam, P. (2021). The key to catalytic stability on sol-gel derived SnO_x/SiO₂ catalyst and the comparative study of side reaction with K-PtSn/Al₂O₃ toward propane dehydrogenation. *Catalysis Today*, 375, 343-351.
- [48] Wang, J., Chang, X., Chen, S., Sun, G., Zhou, X., Vovk, E., & Mu, R. (2021). On the Role of Sn Segregation of Pt-Sn Catalysts for Propane Dehydrogenation. *ACS Catalysis*, 11, 4401-4410.
- [49] Xu, Z., Yue, Y., Bao, X., & Zhu, H. (2019). Propane dehydrogenation over Pt clusters localized at the Sn single-site in zeolite framework. *ACS Catalysis*, 10, 818-828.
- [50] Cai, W., Mu, R., Zha, S., Sun, G., Chen, S., Zhao, Z. J., & Tao, F. (2018). Subsurface catalysis-mediated selectivity of dehydrogenation reaction. *Science Advances*, 4(eaar5418).
- [51] Xiao, L., Ma, F., Zhu, Y. -A., Sui, Z. -J., Zhou, J. -H., Chen, D., & Yuan, W. -K. (2019). Improved selectivity and coke resistance of core-shell alloy catalysts for propane dehydrogenation from first principles and microkinetic analysis. *Chemical Engineering Journal*, 377, 120049.
- [52] Xie, L., Chai, Y., Sun, L., Dai, W., Wu, G., Guan, N., & Li, L. (2021). Optimizing zeolite stabilized Pt-Zn catalysts for propane dehydrogenation. *Journal of Energy Chemistry*, 57, 92-98.
- [53] Fan, X., Liu, D., Sun, X., Yu, X., Li, D., Yang, Y., & Xie, Z. (2020). Mn-doping induced changes in Pt dispersion and Pt_xMn_y alloying extent on Pt/Mn-DMSN catalyst with enhanced propane dehydrogenation stability. *Journal of catalysis*, 389, 450-460.
- [54] Gao, X.-Q., Li, W.-C., Qiu, B., Sheng, J., Wu, F., & Lu, A.-H. (2022). Promotion effect of sulfur impurity in alumina support on propane dehydrogenation. *Journal of Energy Chemistry*, 70, 332-339.
- [55] Sun, C., Luo, J., Cao, M., Zheng, P., Li, G., Bu, J., & Xie, X. (2018). A comparative study on different regeneration processes of Pt-Sn/γ-Al₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation. *Journal of energy chemistry*, 27, 311-318.
- [56] Long, L.-L., Xia, K., Lang, W.-Z., Shen, L.-L., Yang,

- Q., Yan, X., & Guo, Y.-J. (2017). The comparison and optimization of zirconia, alumina, and zirconia-alumina supported PtSnIn trimetallic catalysts for propane dehydrogenation reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 51, 271-280.
- [57] Li, J., Li, J., Zhao, Z., Fan, X., Liu, J., Wei, Y., & Liu, Q. (2017). Size effect of TS-1 supports on the catalytic performance of PtSn/TS-1 catalysts for propane dehydrogenation. *Journal of Catalysis*, 352, 361-370.
- [58] Zhu, Y., An, Z., Song, H., Xiang, X., Yan, W., & He, J. (2017). Lattice-confined Sn (IV/II) stabilizing raft-like Pt clusters: high selectivity and durability in propane dehydrogenation. *ACS Catalysis*, 7, 6973-6978.
- [59] Shen, L.-L., Xia, K., Lang, W.-Z., Chu, L.-F., Yan, X., & Guo, Y.-J. (2017). The effects of calcination temperature of support on PtIn/Mg (Al) O catalysts for propane dehydrogenation reaction. *Chemical Engineering Journal*, 324, 336-346.
- [60] Searles, K., Chan, K. W., Mendes Burak, J. A., Zemlyanov, D., Safonova, O., & Copéret, C. (2018). Highly productive propane dehydrogenation catalyst using silica-supported Ga-Pt nanoparticles generated from single-sites. *Journal of the American Chemical Society*, 140, 11674-11679.
- [61] Sun, G., Zhao, Z.-J., Mu, R., Zha, S., Li, L., Chen, S., & Purdy, S. C. (2018). Breaking the scaling relationship via thermally stable Pt/Cu single atom alloys for catalytic dehydrogenation. *Nature Communications*, 9, 1-9.
- [62] Zangeneh, F. T., Mehrzama, S., & Sahebdehfar, S. (2013). The influence of solvent on the performance of Pt-Sn/ θ -Al₂O₃ propane dehydrogenation catalyst prepared by co-impregnation method. *Fuel Processing Technology*, 109, 118-123.
- [63] Yu, C., Xu, H., Ge, Q., & Li, W. (2007). Additive effect of O₂ on propane catalytic dehydrogenation to propylene over Pt-based catalysts in the presence of H₂. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 325-330.
- [64] Qi, L., Babucci, M., Zhang, Y., Lund, A., Liu, L., Li, J., & Han, Y. (2021). Propane dehydrogenation catalyzed by isolated Pt atoms in SiO₂-OH nests in dealuminated zeolite beta. *Journal of the American Chemical Society*, 143, 21364-21378.
- [65] Hannagan, R. T., Giannakakis, G., Reocreux, R., Schumann, J., Finzel, J., Wang, Y., & Flytzani-Stephanopoulos, M. (2021). First-principles design of a single-atom-alloy propane dehydrogenation catalyst. *Science*, 372, 1444-1447.
- [66] Mohajeri Moghadam, K., & Khorashe, F. (2009). Deactivation model of Pt/Sn-Al₂O₃ catalyst in dehydrogenation process of light alkanes. 1st Petrochemical Seminar.
- [67] Tahiri Zangane, F., SahebdehFar, S., & Mehrzama, Sh. (2021). Investigation of the promoting effect of Zn on the performance of PtSnInLi/Al₂O₃ catalyst in the normal dehydrogenation of paraffins. 17th National Congress of Chemical Engineering.
- [68] Fatahi, M., Khorashe, F., SahebdehFar, S., & Ganji, K. (2011). Effects of water addition on the performance of platinum and tin industrial catalyst in propane dehydrogenation reaction. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 29, 53-61.
- [69] Vladimir, H. (1952). Conversion of hydrocarbons with platinum composite catalyst. Universal Oil Products Co., U.S. Patent 2, 602, 772.
- [70] Bloch, H. S. (1969). Catalytic dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons at high space velocity. Universal Oil Products Co., U.S. Patent 3, 448, 165.