选择加氢催化剂结构与性能的研究进展

于海波, 毛祖旺, 乐毅, 彭晖, 戴伟*

中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013

*通讯作者, E-mail: daiw.bjhy@sinopec.com

收稿日期: 2014-06-26; 接受日期: 2014-07-18; 网络版发表日期: 2014-10-23

doi: 10.1360/N032014-00184

摘要 选择加氢催化剂是石油化工领域一类重要的催化剂, 广泛应用于各类乙烯装置中 C2、C3、C4 等组分以及裂解汽油中炔烃和二烯烃的脱除等领域. 本文从制备与处理方法、助剂、载体、活性中心结构形态、反应机理、非 Pd 催化剂 6 个方面, 对近 5 年来选择加氢催化剂, 特别是炔烃和二烯烃选择加氢催化剂结构与性能的研究进行了评述.

关键词

选择加氢
催化
乙炔
炔烃
钯催化剂

1 引言

选择加氢催化剂是石油化工领域一类重要的催化剂, 广泛应用于各类乙烯装置中 C2、C3、C4 等组分以及裂解汽油中炔烃和二烯烃的脱除. 选择加氢催化剂经历了由非贵金属(以镍系为主)催化剂向贵金属(以钯系为主)催化剂的转变, 目前工业中应用的主要是以钯(Pd)为主活性组分、以氧化铝(Al_2O_3)为载体的负载型贵金属催化剂, 并加入银(Ag)、铜(Cu)、钾(K)、金(Au)、铅(Pb)、铋(Bi)等助剂组分, 以适应不同反应对催化剂性能的要求^[1]. 制备活性和选择性更高、稳定性更好、成本更低的选择加氢催化剂产品, 一直是科研人员努力的目标.

早期选择加氢催化剂的研发工作集中于大量尝试性的试验, 关于各种因素对催化剂性能的影响机理缺少系统性的认识. 随着表征手段的进步和计算机模拟技术的发展, 选择加氢催化剂的研究重心逐渐转移到催化剂结构与性能的关系上: 试图通过改进载体、采用新型制备方法、改变活性组分种类与分布状态等手段, 对催化剂结构和活性中心的性质进行调控, 并结合红外、同步辐射等原位表征方法和密度泛函理论等手段对催化剂结构与性能之间的关系

进行解释, 从而针对性地改善催化剂的某一反应特性. 由于催化体系的复杂性, 目前的研究虽然还不能给出催化剂结构与性能之间完整清晰的关联, 但其中的一些结果已经颇有价值. 关于选择加氢催化剂结构与性能的综述较少. 本文将分别从制备与处理方法、助剂、载体、活性中心结构形态、反应机理、非 Pd 催化剂 6 个方面, 对近 5 年来选择加氢催化剂, 特别是炔烃和二烯烃选择加氢催化剂的研究加以评述.

2 催化剂的制备与处理方法

工业选择加氢催化剂通常以 Pd 为活性组分, Pd 前体通过浸渍法负载于载体之上, 干燥后在约 400℃、空气气氛中焙烧, 使 Pd 前体分解为氧化物. 催化剂在使用前需用氢气预处理, 将氧化钯还原为 Pd 单质. 采用新的制备或处理方法改变 Pd 的分散状态和电子性质, 可以达到提高催化剂性能和降低贵金属含量的目的.

Armbrüster 等^[2]采用沉积法制备出 Cu(111)表面负载单 Pd 原子的催化剂, 由于氢吸附和从 Cu 表面脱附反应能垒降低, 对乙炔选择加氢具有极高的选择

性. 此种方法制备的催化剂, 可以最大程度降低贵金属组分的用量, 在工业催化中具有广泛的研究前景.

在液相中稳定的 Pd 纳米粒子胶体具有粒径均一、可控等优点. 本课题组以羧甲基纤维素钠(sodium carboxymethyl cellulose)稳定的单分散 Pd 纳米粒子作为液相催化体系, 在温和条件下对乙烯物流中的微量乙炔进行选择加氢, 其选择性高于普通负载型 Pd 催化剂^[3]. 采用浸渍-分解法将微乳液中制备的 Pd 纳米粒子负载于 Al_2O_3 载体上, Pd 含量仅为 0.05wt% 的催化剂在乙炔选择加氢中表现出良好的活性和选择性, 且 Pd 粒径在 2~3 nm 时具有最佳的催化性能^[4]. 对于采用聚乙烯基吡咯烷酮(poly(vinylpyrrolidone), PVP)稳定的 Pd 纳米粒子, 采用紫外-臭氧(UV-ozone)法可去除粒子表面的聚合物^[5], 处理后的催化剂在乙炔选择加氢中的活性提高了 4 倍. 以溶于甲醇的醋酸钯为前体, 在室温无水条件下还原可获得粒径为 1.5 nm 的分散 Pd 粒子^[6], 加入载体并蒸干溶剂即获得负载型的 Pd 催化剂. 由于制备过程未添加稳定剂, 该方法制备的催化剂无需进行后处理.

对于 Pd/TiO_2 , 采用硫化二苯(diphenyl sulphide)^[7]进行表面处理, 可降低烯烃在 Pd 表面的吸附, 提高选择性. Ortel 等^[8]采用一种特殊氧化物前体制备了 Pd/TiO_2 催化剂, 其 Pd 粒径和载体孔结构均可调控. 采用非热射频等离子体(non-thermal RF plasma)对 Pd/TiO_2 进行处理^[9], 可促进 Pd 粒子的分散, 并在较低温度下引发金属-载体强相互作用(strong metal-support interaction, SMSI), 提高催化剂的性能. 氩(Ar)等离子体还被用于离子液体-Pd 催化剂的后处理^[10], 可以提高催化剂的稳定性.

本课题组^[11]采用 γ 电离辐射引发的还原过程代替传统的焙烧分解, 制备了 Pd 为单质态的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 辐照过程增强了金属与载体之间的相互作用, 使得 Pd 粒子能够在载体表面均匀分散, 并通过电子效应提高了 Pd 位点对反应物的吸附能力. 同时, 由于辐照过程在室温下完成, 避免了烧结作用对 Pd 晶面的破坏, 高选择性的 Pd(111)晶面得以保留. 该催化剂在 C3 选择加氢(丙二烯、丙炔加氢为丙烯)中的选择性远高于采用化学还原法和焙烧分解法的样品(图 1), 目前已在工业装置中投入应用. 采用化学镀法也可制备 Pd 为单质的催化剂^[12], 与采用浸渍法制备的催化剂相比, Pd 层更薄, 活性和选择性更好. 此外, Zuo 等^[13]研发了新型磁稳定床反应器, 使用具有磁性的催化剂, 可显著提高乙炔选择加氢的催化活性.

3 助剂

选择加氢催化剂中除活性组分 Pd 外, 通常还针对特定反应添加助剂, 用于改善催化剂的选择性, 减少聚合物(绿油)等副产物的生成. 例如, Ag 在乙炔选择加氢催化剂中被广泛应用, Au 和 Cu 则经常被用于 1,3-丁二烯选择加氢催化剂中, 具有 SMSI 特性的金属的氧化物, 如 La 等在乙炔选择加氢催化剂中也有应用. Ag 等助剂主要通过电子效应改变 Pd 位点性质, SMSI 金属氧化物则同时具有几何效应和电子效应^[14]. 探索新的助剂成分, 或采用新的方法改善助剂的分布状态, 始终是选择加氢催化剂研发中的一个热点.

图 1 采用不同方法制备的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 电镜照片及在 C3 选择加氢中的丙烯选择性^[11]. (a) 辐射还原; (b) 化学还原; (c) 焙烧分解

采用表面氧化还原(surface redox)^[15]和化学沉积(electroless deposition)^[16]方法, 可以选择性地将 Ag、Au 沉积于 Pd 表面的特定位点. 其与传统浸渍法相比, 只需少量的助剂即可获得更高的选择性. Gross 和 Asscher^[17]采用直接沉积(direct deposition)和缓冲层辅助生长(buffer layer assisted growth)方法, 则可直接制备具有不同组成和形貌的 Pd-Au 双金属簇. Au 的存在使 Pd(111)表面被分隔, 抑制了乙炔的聚合. Hugon 等^[18]采用共沉积-沉淀(codeposition-precipitation)法制备了 Pd-Au 催化剂用于 1,3-丁二烯选择加氢, 通过改变 Au/Pd 比例调控催化剂性能, 在活性和选择性之间获得了较好的平衡.

Moon 等^[19]发现, 向 Pd/Al₂O₃ 中添加少量的铜(Cu), 其在乙炔选择加氢中的活性和选择性均优于以 Ag 为助剂的 Pd/Al₂O₃. 在 La 氧化物改性的 Pd/SiO₂ 表面加入硅(Si)^[20, 14], 可以通过几何效应限制 La 氧化物的移动, 进一步改善选择性(图 2). Kim 等^[21]则在 La 氧化物改性的 Pd/SiO₂ 表面加入 TiO₂, 可降低催化剂还原温度, 同时还改变了 Pd 的电子性质, 显著提高了催化剂的乙烯选择性. Zhao 等^[22]对 Ti 改性的 Pd/SiO₂ 进行了高乙炔浓度和高空速测试, 其乙烯产额比 Pd/SiO₂ 增加了 20%以上. 此外, 采用多元醇法合成的负载型 Pd-Co 双金属纳米粒子^[23], 在乙炔选择加氢中也表现出很高的选择性和活性.

由过渡金属和普通金属构成的金属间化合物(intermetallic compound), 由于活性位点被分隔, 可以形成吸附性能更独特的活性位, 对某些特定反应的选择性可以得到大幅提高. 密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算显示, PdGa^[24, 25]和 PdAl^[26]金属间化合物可作为高选择性的乙炔选择加氢催化剂. 采用原位表面分析对 PdGa 分子间化合物进行研究^[27, 28], 结果发现, Ga 可以强烈改变 Pd 的电子状态, 从而提高催化剂的乙烯选择性和长周期稳定性. Smirnova 等^[29]采用浸渍法直接将 Pd 负载于 Ga₂O₃

上, 采用扩展 X 射线吸收光谱精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)对催化剂结构进行表征发现, Pd 粒子底部形成了 Pd-Ga 合金, 催化剂在乙炔液相选择加氢中的活性和选择性均得到提高.

北京化工大学李殿卿等采用在氧化物载体上原位合成层状双氢氧化物(layered double hydroxide, LDH)前体的方法, 制备了 Pd/MgO-Al₂O₃^[30]和 Pd-Ga/MgO-Al₂O₃^[31]催化剂. 由于载体表面的 MgAl-LDH 微晶抑制了焙烧过程中 PdO 的迁移和聚集, 制备的催化剂 Pd 分散度高, 在乙炔选择加氢中活性优于普通 Pd 催化剂. 加入 Ga 后, 催化剂的活性未受影响, 选择性显著提高, 并且在 3 次循环测试中没有明显失活.

Lopez 等^[32]采用 DFT 计算方法, 系统地研究了 Cu、Ag、Au、Zn、Ga、Sn、Pb、Bi 8 种助剂的添加对 Pd 金属性质的影响. 根据获得的 17 个计算指标, 分析了添加金属助剂后 Pd 性质的改变, 以及对催化剂性能的影响. 结果表明, 添加 Cu、Ag、Au、Ga 对 Pd 表面电子结构几乎没有影响, 而 Pb、Sn、Bi 的添加对 Pd 能带结构影响较大, 导致其吸附性能减弱.

4 载体

载体是催化剂的重要组成部分, 它不仅作为支撑体分散活性组分, 而且其孔结构、表面积、吸附特性、表面酸碱性等性质还直接影响催化剂的活性、选择性和稳定性. Al₂O₃ 和 SiO₂, 尤其是 Al₂O₃, 是 Pd 选择加氢催化剂最常用的载体.

由于制备处理工艺的多样性, 影响氧化物载体性能的因素极为复杂, 载体特性与催化剂性能之间的联系一直是催化剂应用研究中的重要课题. Komhom 等^[33]研究了不同方法制备的 α -Al₂O₃ 对 Pd 催化剂性能的影响. 采用溶剂热(solvothermal)法制备的 α -Al₂O₃ 具有适中的比表面和较窄的孔尺寸分布, 以之为载体制备的催化剂 Pd 分散度高、粒径小、乙烯易脱附, 在乙炔选择加氢中性能明显优于以溶胶-凝胶法和沉淀法制备的氧化铝为载体的催化剂. 该课题组^[34]还采用溶胶-凝胶法合成了锐钛矿纳米晶型的 TiO₂, 并在空气和氢气条件下分别进行热处理, 以其为载体制备的 Pd/TiO₂ 催化剂 Pd 分散度提高, 活性位点分隔更好, 催化剂的乙炔转化率和乙烯选择性均

图 2 将 Si 加入 Pd/SiO₂ 中, 通过几何效应限制 La 氧化物的移动^[20]

得到改善。

以碳纳米管等新型碳材料作为选择加氢催化剂载体依然是研究的热门课题。采用化学镀法将 Pd 粒子负载于纳米结构的碳材料上^[35], 其在乙炔选择加氢中的活性、选择性和绿油生成量均优于相同 Pd 含量的 Pd/Al₂O₃ 和 Pd/C 催化剂。将 Pd 负载于多壁碳纳米管(MWCNTs)^[36], 获得的催化剂可以抑制绿油的生成。Esmaili 等^[37, 38]采用多元醇法制备了高分散的 Pd-Sn/MWCNTs 用于乙炔选择加氢, 并对其失活机理进行了研究。该课题组^[39]还以成型金属纤维(structured sintered metal fibers, SMFs)作为载体支撑, 研究了载体结构对 Pd/ZnO、Pd/Al₂O₃ 和 Pd/碳纳米纤维(CNFs)失活行为的影响。结果表明, Pd/ZnO/SMFs 具有最好的催化性能和稳定性, 载体酸性对其失活没有明显影响; 而 Pd/Al₂O₃/SMFs 绿油生成量更多, 孔结构的堵塞是催化剂失活的重要原因。

北京化工大学文利雄课题组^[40]采用多孔中空纳米氧化硅(porous hollow silica nanoparticles, PHSNs)为载体制备了 Pd 蛋壳型催化剂, 并添加 TiO₂ 改善了其选择性。将负载于 PHSNs 上的 Pd 纳米催化剂涂覆于单片堇青石基材上^[41](图3), 可制备单片型 Pd 催化剂, 其在乙炔选择加氢中的表现优于采用其他载体

的 Pd 催化剂。此外, 以玻璃纤维作为载体, 也可制备高性能的成型催化剂^[42]。

5 活性中心形态与结构

选择加氢催化剂的选择性与中间产物在催化剂表面的吸附形态有直接关系, 通过研究 Pd 位点的吸附特性, 建立 Pd 活性中心晶面、形态、结构等特征与催化剂性能之间的关系, 为 Pd 催化剂的研发工作提供了重要的参考依据。

活性中心的晶面种类对催化剂选择性和活性的影响是研究的热门课题。李殿卿等^[30, 43]采用 LDH 前体法合成了高分散、外形可控的 Pd 纳米粒子, 其中表面完全为 Pd(111)的四面体型粒子在乙炔选择加氢中表现出更高的选择性。该课题组^[44]还在乙二醇(ethylene glycol, EG)-PVP-KBr 体系中制备出了形态可控的 Pd 纳米线和立方八面体, 研究了其对选择加氢催化反应的影响, 结果表明, 具有更多晶面边界的 Pd 纳米线在乙炔选择加氢中活性良好, 而 Pd 立方八面体则表现出更好的乙烯选择性。Moon 等^[45]对常压下乙炔选择加氢中 Pd 粒子形态的影响进行了研究, 其结论与上述不同, 具有(100)表面的方块形 Pd 粒子

图3 (a) 多孔中空纳米氧化硅(PHSNs); (b) 堇青石基材; (c) 堇青石基材负载催化涂层示意图^[40]

催化活性和选择性均优于以 Pd(111)表面为主的球形粒子. 作者认为, 选择性主要来源于(100)平面结构中多重吸附位点对 C₂ 物种的弱吸附作用. Schoenbaum 等^[46]采用两种硫醇盐(thiolate, 分别简称 C18 和 AT), 在 Pd/Al₂O₃ 表面进行可控富集, 研究修饰的活性位与反应性能的关系. C18 修饰的表面活性位上 CO 只有一种吸附形态, AT 修饰的活性位上 CO 有两种吸附形态, 在乙烯加氢反应中, 后者的反应速度是前者的 17 倍, 而在乙炔加氢反应中, 两种活性位性能相近. 此外, Okada 等^[47]采用低温扫描隧道显微镜, 在 Pt(111)表面, 观察乙炔分子加氢反应过程中出现的中间物种, 从 50 K 到室温的升温过程中, 生成较多乙烯基, 在室温条件下, 观察到亚乙烯基生成, 400 K 时观察到次乙基生成, 800 K 时观察到 C₂ 分子, C₂ 分子可加氢生成次乙基.

活性中心对反应物的吸附特性对催化性能同样有重要影响. Monnier 等^[16]对化学沉积法制备的 Pd-Ag 和 Pd-Au 双金属催化剂进行了研究, 认为双金属对选择性的影响主要是几何效应而非电子效应: 当 Pd 表面 Au 或 Ag 覆盖度高时, 乙炔以 π 键吸附, 有利于乙烯的生成; 反之, 则以多重 σ 键吸附, 更容易生成乙烷. Katano 等^[48]对 1,3-丁二烯在吸附氢的 Pd(110)表面的活化状态进行了研究, 结果发现, 只有 π 键吸附的 1,3-丁二烯分子和表面下氢原子同时存在时, 1,3-丁二烯的加氢反应才能发生.

此外, 对 Pt 纳米粒子催化 1,3-丁二烯加氢结构敏感性的研究^[49]表明, 1,3-丁二烯粒子表面生成的自由基中间体受粒子尺寸影响, 具有低配位位点的小尺寸(1~2 nm)粒子能够促进全加氢产物丁烷的生成.

6 反应机理

采用 DFT 方法可计算具有特定组成和结构的金属表面对不同反应物和产物的吸附能, 这为研究活性组分种类、晶面结构、助活性组分、吸附氢等因素对催化剂活性和选择性的影响提供了有效的理论方法, 是催化研究中的前沿领域.

对于乙炔选择加氢, 英国女王大学的催化理论与应用中心(Centre for the Theory and Application of Catalysis, CenTACat)联合庄信万丰催化剂公司(Johnson Matthey Catalysts)采用 DFT 方法对不同 Pd 晶面的反应特性进行计算发现, Pd(211)活性最高, Pd(100)

活性最低, Pd(111)则具有最好的选择性; 同时, 表层下的 C 和 H 对活性和选择性有着显著影响^[50]. 采用 DFT 方法, 对 Pd(111)表层下 H、C、Ag 等原子的作用进行研究表明, H 可以降低加氢反应能垒, 提高催化活性; 而 C 或 Ag 则可提高乙烯加氢的能垒, 有利于乙烯脱附从而提高选择性^[51, 52].

Mei 等^[53]采用分子模拟方法, 研究了 Pd(111)和 Pd-Ag/Pd(111)表面乙炔选择加氢过程中的各种基元反应. 模拟结果显示, 乙烯主要由乙炔经由乙烯基加氢生成, 乙烷主要由乙烯加氢和乙烯基加氢为亚乙基后生成. 加入 Ag 助剂选择性之所以提高, 是因为其促进了乙烯基加氢生成乙烯的反应, 抑制了乙烯基加氢生成亚乙基的反应. 此外, 表面的亚乙基可以脱氢生成次乙基, 后者相对不活泼, 覆盖金属表面后影响氢气的吸附, 可以避免过度加氢, 提高乙烯选择性.

Chizallet 等^[54]对 1,3-丁二烯和 1-丁烯在 Pd 表面的热力学稳定性进行 DFT 计算发现, 1,3-丁二烯可通过 di- π 形式在 Pd(100)表面直接吸附, 而在 Pd(111)表面则必须通过交换吸附氢才能形成 Pd-C 键. Delbecq 等^[55]对丁二烯 C=C 键在 Pt 和 Pt-Sn 表面的吸附形态进行了 DFT 计算, 提出了一种非配位的六元环过渡态理论.

Pd 催化剂的失活机理和再生过程也受到较多关注. Pd 和 Pd-Ag 催化剂在乙炔选择加氢中的失活过程可以分为 3 个阶段^[56]: (1) Pd 表面生成大量轻质绿油, 催化剂活性稍有下降; (2) Pd 表面的 1,3-丁二烯聚合生成重质绿油, 部分迁移至载体表面; (3) 催化剂孔结构被堵塞, 氢扩散被抑制, 催化剂发生明显失活. Ag 的加入将 Pd 表面的催化中心分割, 抑制了绿油的生成, 同时, Ag 的电子效应使 Pd 对 1,3-丁二烯的吸附减弱, 从而显著抑制了催化剂的失活. Pachulski 等^[57]发现, Ag-Pd 本体比例为 0.41 的催化剂具有最好的长周期稳定性, 其对 Pd 表面的稀释作用优于 Ag 含量更高的催化剂; 在再生过程中增加氢处理步骤, 催化剂的长周期稳定性可以完全恢复. Rahimpour 等^[58]对工业 Pd-Ag/Al₂O₃ 的运行和再生情况进行了跟踪研究, 建议根据两个反应器处理乙炔量的不同, 调整再生时氧气流量和再生步骤, 并保证再生温度达到 500℃, 以完全消除积碳, 严格按照催化剂的使用周期要求, 定期分别对两个反应器再生.

由于催化体系的复杂性, 对真实反应过程进行

计算机模拟并不容易,但一些学者已经在这方面获得了颇有意义的研究成果. Alves 等^[59]通过实验获得了工业 Pd/Al₂O₃ 催化剂对 1-丁炔和 1,3-丁二烯选择加氢的动力学模型参数,可用于工业反应器的运行分析和行为模拟. Pachulski 等^[60]则建立了工业 C2 后加氢过程的动力学和反应器模型. 华东理工大学 Zhou 等^[61]对蛋壳型催化剂催化裂解汽油选择加氢的反应动力学进行了研究,并依据实验结果建立了扩散-反应模型. Senftle 等^[62]则建立了以制备过程中温度和压力为参数,预测纳米粒子结构和相稳定性的计算机模型,用于考察制备参数对催化剂行为的影响.

7 非钯活性组分

Pd 对于加氢反应具有高活性和可调节的选择性,在工业选择加氢催化剂中具有绝对优势地位. 但其价格昂贵,因此,可替代 Pd 的新型催化剂一直是研究的热点领域.

Au 是最早应用于催化领域的金属. Au/Al₂O₃ 对于乙炔选择加氢具有极高的选择性. 当 Au 粒径小于 3 nm 时,催化剂的活性明显增强,添加 LiO 有助于提高乙炔转化率^[63]. 以 SiO₂ 为载体的 Au-Ag 双金属催化剂,其高温下活性优于 Au 单金属催化剂^[64]. 采用氧等离子体进行预处理去除有机物后, Au/SiO₂ 及 Au-Ag/SiO₂ 在较低温度下均表现出更优良的活性^[65]. 采用 Ni^[66]和氧化铁^[67]对 Au 进行改性,获得的双金属催化剂也具有更好的活性. 此外, MgO 负载的铑(Rh)分子催化剂也被用于 1,3-丁二烯的选择加氢反应^[23],在 1,3-丁二烯转化率为 97% 时可获得 99% 以上的丁烯选择性.

对于可替代 Pd 的非贵金属催化剂, DFT 已经成为不可缺少的研究手段. 对乙炔的表面吸附能和反应活化能进行计算发现, Fe(1,2)@W(111), 即头两层原子被 Fe 取代的 W(111) 表面对乙炔加氢为乙烯的选择性可高达 100%^[68], 金属间化合物 Al₁₃Co₄ 的(100) 表面在催化乙炔选择加氢中具有良好的选择性^[69]. Armbrüster 等^[70]考察了 Al₁₃Fe₄ 在乙炔选择加氢中的催化性能,其稳定性良好,在 200℃ 下乙炔转化率和选择性同工业选择加氢催化剂相接近(图 4). 需要注意的是,工业乙炔选择加氢催化剂的运行温度通常低于 100℃,在 200℃ 下的对比结果并不具备代表性意义.

图 4 (a) Al₁₃Fe₄ 晶体结构(Al-绿色; Fe-蓝色); (b) Al₁₃Fe₄、5 wt% Pd/Al₂O₃ 和工业催化剂对乙炔选择加氢的转化率(C)和选择性(S)^[70]. 反应条件: 0.5% C₂H₂, 5% H₂, 50% C₂H₄, 44.5% He, 总流量 30 mL/min, 200℃

随着 Pd 催化剂的发展, Ni 在选择加氢中的催化性能研究虽然减少,但由于其制造成本较低而依然受到关注. Trimm 等制备了 MgAl₂O₄ 负载的 Ni 和 Ni-Zn 催化剂,用于乙炔选择加氢^[71],并研究了 CO 对 Ni/SiO₂ 催化性能的影响^[72, 73]. DFT 计算表明,向 Ni 中添加 Au、Ag 或 Cu 可以减弱乙炔的吸附,从而提高催化剂活性;添加 Au 和 Ag 还有利于选择性的提高^[74]. 采用 LDH 前体制备的蛋壳型 Ni/Al₂O₃ 催化剂^[75],由于 Ni 呈薄壳状分布,粒径小,与载体作用强,在用于裂解汽油选择加氢时性能良好. 刘琳等对 Ni-Cu/Al₂O₃ 乙炔选择加氢催化剂的载体制备条件^[76]、还原与反应条件^[77]、助剂^[78]等进行了研究,该催化剂在载体焙烧温度为 1100℃、还原温度为 400℃、反应温度为 55℃、空速为 7000 h⁻¹、H₂/C₂H₂ = 2.0 的条件下具有较好的性能;采用 1% CeO₂ 改性后乙炔转化率可达到 98%. Hou 等^[79]制备了 Ni-Pd 双金属催化剂, DFT 计算和实际性能评价均显示,在 1,3-丁二烯选择

加氢反应中, 双金属催化剂的活性和 1-丁烯选择性更高. 一般情况下, Ni 作为主催化活性组分, 反应活性足够高, 但是选择性较低, 导致炔烃未完全反应, 烯烃大量反应, 因此仍需不断改进.

Cu 催化剂用于 C4 馏分选择加氢除炔烃已经实现工业化^[80]. 实际应用中, Cu 催化剂具有较高的选择性, 但活性较低, 导致反应空速低, 此外, 失活再生周期较频繁, 因此, 在炔烃和二烯烃领域应用较少, 而在糖醛选择加氢生成糖醇的反应中应用较多. Al₂O₃-ZrO₂ 复合载体负载的 Cu 催化剂具有较好的低温活性和高温选择性^[81], 共沉淀法制备的 CuMgAl 催化剂选择性达到 100%, 并且具有较高的活性, 源于活性组分 Cu 与 Mg、Al 形成的尖晶石结构具有较强的相互作用^[82].

此外, 中国科学院大连化物所李灿课题组^[83]制备了双功能磷化钼(MoP)催化剂用于乙炔选择加氢, 在反应温度 240℃、氢炔比(摩尔含量) = 10 时, 乙炔转化率和乙烯选择性分别为 99.5% 和 73.4%.

8 总结与展望

选择加氢催化技术的研发几乎与石化、化工工业同步发展, 广泛用于石油炼制中加工气态烃到渣油

的各种石油馏分. 纵观选择加氢催化剂的发展可以看出: (1) 在催化剂制备与处理方法方面, 可采用针对性改变 Pd 分散情况和活性中心特征的新型方法, 如 Pd 胶体、等离子体、电离辐射、单原子催化等有望替代传统的浸渍-焙烧方法, 从而进一步改善催化剂的反应性能, 提高贵金属利用率; (2) 对于催化剂助剂, 如何利用不同种类的助剂对催化剂性能进行精确调控是重要的研究课题, 助剂作用机理的深入研究和选择性沉积方法等将是重要的内容; (3) 碳纳米材料载体相对于传统氧化铝载体在选择性方面具有优势, 结合多孔材料的新型复合载体已具有在工业应用的可能性, 单片式成型催化剂则为工业反应器的设计提供了新的思路; (4) 活性中心的特征(晶面种类和对不同反应物的吸附特性)对催化剂性能的影响将继续成为催化剂研究中的重要课题, 如何获得具有可控活性中心结构和吸附特性的催化剂仍将是其中的热点内容; (5) 密度泛函理论(DFT)已经成为催化剂设计与性能研究不可缺少的强大工具, 广泛应用于活性组分与助剂的选择、活性中心性质、反应机理等方面的研究. DFT 计算与高通量筛选相结合极大地提高了新型催化剂的开发效率, 是催化剂研发中的重要方法. 以此为基础, 新型非贵金属复合催化剂亦将是未来催化研究中的重要领域.

参考文献

- 1 张勇. 烯烃技术进展. 北京: 中国石化出版社, 2008
- 2 Armbrüster M, Kovnir K, Friedrich M, Georgios K, Matthew BB, April DJ, Emily AL, Timothy JL, Ashleigh EB, Heather LT, Maria FS, Sykes ECH. Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations. *Science*, 2012, 335: 1209–1212
- 3 Zhang H, Yang Y, Dai W, Yang D, Lu S, Ji Y. An aqueous-phase catalytic process for the selective hydrogenation of acetylene with monodisperse water soluble palladium nanoparticles as catalyst. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 1319–1323
- 4 卫国宾, 杨思源, 张敬畅, 曹维良, 戴伟. 微乳液法制备 Pd 负载型催化剂及其催化性能. *石油化工*, 2012, 41: 1239–1244
- 5 Crespo-Quesada M, Andanson JM, Yarulin A, Lim B, Xia Y, Kiwi-Minsker L. UV-ozone cleaning of supported poly(vinylpyrrolidone)-stabilized palladium nanocubes: effect of stabilizer removal on morphology and catalytic behavior. *Langmuir*, 2011, 27: 7909–7916
- 6 Burton PD, Boyle TJ, Datye AK. Facile, surfactant-free synthesis of Pd nanoparticles for heterogeneous catalysts. *J Catal*, 2011, 280: 145–149
- 7 McKenna FM, Anderson JA. Selectivity enhancement in acetylene hydrogenation over diphenyl sulphide-modified Pd/TiO₂ catalysts. *J Catal*, 2011, 281: 231–240
- 8 Ortel E, Sokolov S, Zielke C, Lauermann I, Selve S, Weh K, Paul B, Polte J, Kraehnert R. Supported mesoporous and hierarchical porous Pd/TiO₂ catalytic coatings with controlled particle size and pore structure. *Chem Mater*, 2012, 24: 3828–3838
- 9 Li Y, Jang BWL. Non-thermal RF plasma effects on surface properties of Pd/TiO₂ catalysts for selective hydrogenation of acetylene. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 392: 173–179
- 10 Zhou T, Jang K, Jang BWL. Ionic liquid and plasma effects on SiO₂ supported Pd for selective hydrogenation of acetylene. *Catal Today*, 2013, 211: 147–155

- 11 Yu H, Mao Z, Dai W, Peng J, Zhai M, Wei G. Highly selective Pd/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of methylacetylene and propadiene in propylene stream prepared by γ -radiation. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 445–446: 246–251
- 12 卫国宾, 郭彦来, 彭晖, 乐毅, 戴伟. 化学镀法制备 Pd 负载型碳二馏分选择加氢催化剂及其催化性能. *石油化工*, 2009, 38: 818–821
- 13 Zuo F, Alfonzo CG, Bates FS. Structure and mechanical behavior of elastomeric multiblock terpolymers containing glassy, rubbery, and semicrystalline blocks. *Macromolecules*, 2011, 44: 8143–8153
- 14 Kim WJ, Moon SH. Modified Pd catalysts for the selective hydrogenation of acetylene. *Catal Today*, 2012, 185: 2–16
- 15 Lee JH, Kim SK, Ahn IY, Kim WJ, Moon SH. Performance of Pd-Ag/Al₂O₃ catalysts prepared by the selective deposition of Ag onto Pd in acetylene hydrogenation. *Catal Commun*, 2011, 12: 1251–1254
- 16 Zhang Y, Diao W, Williams CT, Monnier JR. Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene using Ag- and Au-Pd/SiO₂ bimetallic catalysts prepared by electroless deposition. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 469: 419–426
- 17 Gross E, Asscher M. Structure-reactivity correlations in Pd-Au bimetallic nanoclusters. *Langmuir*, 2010, 26: 16226–16231
- 18 Hugon A, Delannoy L, Krafft JM, Louis C. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of an excess of alkenes over supported bimetallic gold-palladium catalysts. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 10823–10835
- 19 Kim SK, Lee JH, Ahn IY, Kim WJ, Moon SH. Performance of Cu-promoted Pd catalysts prepared by adding Cu using a surface redox method in acetylene hydrogenation. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 401: 12–19
- 20 Kim WJ, Ahn IY, Lee JH, Moon SH. Properties of Pd/SiO₂ catalyst doubly promoted with La oxide and Si for acetylene hydrogenation. *Catal Commun*, 2012, 24: 52–55
- 21 Kim E, Shin EW, Bark CW, Chang I, Yoon WJ, Kim WJ. Pd catalyst promoted by two metal oxides with different reducibilities: properties and performance in the selective hydrogenation of acetylene. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 471: 80–83
- 22 Zhao L, Wei Z, Zhu M, Dai B. Catalytic performance of a Ti added Pd/SiO₂ catalyst for acetylene hydrogenation. *J Ind Eng Chem*, 2012, 18: 45–48
- 23 Menezes WG, Altmann L, Zielasek V, Thiel K, Bäumer M. Bimetallic Co-Pd catalysts: study of preparation methods and their influence on the selective hydrogenation of acetylene. *J Catal*, 2013, 300: 125–135
- 24 Krajčí M, Hafner J. The (210) surface of intermetallic B20 compound GaPd as a selective hydrogenation catalyst: a DFT study. *J Catal*, 2012, 295: 70–80
- 25 Schwerin J, Müller D, Kiese S, Gille P. Single crystal growth in the Ga-Pd system. *J Cryst Growth*, 2012, 295: 70–80
- 26 Krajčí M, Hafner J. Intermetallic compound AlPd as a selective hydrogenation catalyst: a DFT study. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 6307–6319
- 27 Kovnir K, Armbrüster M, Teschner D, Venkov TV, Szentmiklósi L, Jentoft FC, Knop-Gericke A, Grin Y, Schlögl R. *In situ* surface characterization of the intermetallic compound PdGa: a highly selective hydrogenation catalyst. *Surf Sci*, 2009, 603: 1784–1792
- 28 Kovnir K, Osswald J, Armbrüster M, Teschner D, Weinberg G, Wild U, Knop-Gericke A, Ressler T, Grin Y, Schlögl R. Etching of the intermetallic compounds PdGa and Pd₃Ga₇: an effective way to increase catalytic activity? *J Catal*, 2009, 264: 93–103
- 29 Smirnova NS, Shlyapin DA, Mironenko OO, Anoshkina EA, Temerev VL, Shitova NB, Kochubey DI, Tsyru'nikov PG. EXAFS study of Pd/Ga₂O₃ model catalysts of selective liquid-phase hydrogenation of acetylene to ethylene. *J Mol Catal A-Chem*, 2012, 358: 152–158
- 30 Feng JT, Ma XY, Evans DG, Li DQ. Enhancement of metal dispersion and selective acetylene hydrogenation catalytic properties of a supported Pd catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 1947–1954
- 31 He Y, Liang L, Liu Y, Feng J, Ma C, Li D. Partial hydrogenation of acetylene using highly stable dispersed bimetallic Pd-Ga/MgO-Al₂O₃ catalyst. *J Catal*, 2014, 309: 166–173
- 32 Lopez N, Vargas-Fuentes C. Promoters in the hydrogenation of alkynes in mixtures: insights from density functional theory. *Chem Commun*, 2012, 48: 1379–1391
- 33 Komhom S, Mekasuwandumrong O, Panpranot J, Praserttham P. Influence of preparation method on the nanocrystalline porosity of α -Al₂O₃ and the catalytic properties of Pd/ α -Al₂O₃ in selective acetylene hydrogenation. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 6273–6279
- 34 Riyapan S, Boonyongmaneerat Y, Mekasuwandumrong O, Yoshida H, Fujita SI, Arai M, Panpranot J. Improved catalytic performance of Pd/TiO₂ in the selective hydrogenation of acetylene by using H₂-treated sol-gel TiO₂. *J Mol Catal A-Chem*, 2014, 383–384: 182–187
- 35 Augustyn WG, Mccrindle RI, Coville NJ. The selective hydrogenation of acetylene on palladium-carbon nanostructured catalysts. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 388: 1–6
- 36 Bazzazzadegan H, Kazemeini M, Rashidi AM. A high performance multi-walled carbon nanotube-supported palladium catalyst in selective hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 399: 184–190
- 37 Esmaili E, Mortazavi Y, Khodadadi AA, Rashidi AM, Rashidzadeh M. The role of tin-promoted Pd/MWNTs via the management of

- carbonaceous species in selective hydrogenation of high concentration acetylene. *Appl Surf Sci*, 2012, 263: 513–522
- 38 Esmaili E, Rashidi AM, Khodadadi AA, Mortazavi Y, Rashidzadeh M. Palladium-Tin nanocatalysts in high concentration acetylene hydrogenation: a novel deactivation mechanism. *Fuel Process Technol*, 2014, 120: 113–122
- 39 Esmaili E, Rashidi AM, Mortazavi Y, Khodadadi AA, Rashidzadeh M. SMFs-supported Pd nanocatalysts in selective acetylene hydrogenation: pore structure-dependent deactivation mechanism. *J Energy Chem*, 2013, 22: 717–725
- 40 Gao J, Zhu Q, Wen L, Chen J. TiO₂-modified nano-egg-shell Pd catalyst for selective hydrogenation of acetylene. *Particuology*, 2010, 8: 251–256
- 41 Liu Z, Zhu Q, Hou N, Fu Y, Wen L, Chen J. Development of novel monolithic catalyst with porous hollow silica nanoparticles for selective hydrogenation reactions. *Catal Today*, 2013, 216: 205–210
- 42 Bal'zhinimaev BS, Paukshtis EA, Lapina OB, Suknev AP, Kirillov VL, Mikenin PE, Zagoriuko AN. Glass fiber materials as a new generation of structured catalysts. *Stud Surf Sci Catal*, 2010, 175: 43–50
- 43 Feng J, Ma X, He Y, Evans DG, Li DQ. Synthesis of hydrotalcite-supported shape-controlled Pd nanoparticles by a precipitation-reduction method. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 413–414: 10–20
- 44 He YF, Feng JT, Du YY, Li DQ. Controllable synthesis and acetylene hydrogenation performance of supported Pd nanowire and cuboctahedron catalysts. *ACS Catal*, 2012, 2: 1703–1710
- 45 Kim SK, Kim C, Lee JH, Kim J, Lee H, Moon SH. Performance of shape-controlled Pd nanoparticles in the selective hydrogenation of acetylene. *J Catal*, 2013, 306: 146–154
- 46 Schoenbaum CA, Schwartz DK, Medlin JW. Controlling surface crowding on a Pd catalyst with thiolate self-assembled monolayers. *J Catal*, 2013, 303: 92–99
- 47 Okada T, Kim Y, Trenary M, Kawai M. Identification at the single molecule level of C₂H_x moieties derived from acetylene on the Pt(111) surface. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 18372–18381
- 48 Katano S, Kato HS, Kawai M, Domen K. Self-activated catalyst layer for partial hydrogenation of 1,3-butadiene on a hydrogen-precovered Pd(110) surface. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 14872–14878
- 49 Michalak WD, Krier JM, Komvopoulos K, Somorjai GA. Structure sensitivity in Pt nanoparticle catalysts for hydrogenation of 1,3-butadiene: *in situ* study of reaction intermediates using SFG vibrational spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2012, 117: 1809–1817
- 50 Yang B, Burch R, Hardacre C, Headdock G, Hu P. Influence of surface structures, subsurface carbon and hydrogen, and surface alloying on the activity and selectivity of acetylene hydrogenation on Pd surfaces: a density functional theory study. *J Catal*, 2013, 305: 264–276
- 51 Tiruppathi P, Low JJ, Chan ASY, Bare SR, Meyer RJ. Density functional theory study of the effect of subsurface H, C, and Ag on C₂H₂ hydrogenation on Pd(111). *Catal Today*, 2011, 165: 106–111
- 52 Torres D, Cinquini F, Sautet P. Pressure and temperature effects on the formation of a Pd/C surface carbide: insights into the role of Pd/C as a selective catalytic state for the partial hydrogenation of acetylene. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 11059–11065
- 53 Mei D, Neurock M, Smith CM. Hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures over Pd and Pd-Ag alloys: first-principles-based kinetic Monte Carlo simulations. *J Catal*, 2008, 268: 181–195
- 54 Chizallet CL, Bonnard GT, Krebs E, Bisson L, Thomazeau CC, Raybaud P. Thermodynamic stability of buta-1,3-diene and but-1-ene on Pd(111) and (100) surfaces under H₂ pressure: a DFT study. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 12135–12149
- 55 Delbecq F, Loffreda D, Sautet P. Heterogeneous catalytic hydrogenation: is double bond/surface coordination necessary? *J Phys Chem Lett*, 2009, 1: 323–326
- 56 Ahn IY, Lee JH, Kim SK, Moon SH. Three-stage deactivation of Pd/SiO₂ and Pd-Ag/SiO₂ catalysts during the selective hydrogenation of acetylene. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 360: 38–42
- 57 Pachulski A, Schödel R, Claus P. Performance and regeneration studies of Pd-Ag/Al₂O₃ catalysts for the selective hydrogenation of acetylene. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 400: 14–24
- 58 Rahimpour MR, Dehghani O, Gholipour MR, Shokrollahi Yancheshmeh MS, Seifzadeh Haghighi S, Shariati A. A novel configuration for Pd-Ag/ α -Al₂O₃ catalyst regeneration in the acetylene hydrogenation reactor of a multi feed cracker. *Chem Eng J*, 2012, 198–199: 491–502
- 59 Alves JA, Bressa SP, Martínez OM, Barreto GF. Kinetic evaluation of the set of reactions in the selective hydrogenation of 1-butyne and 1,3-butadiene in presence of *n*-butenes. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 5849–5861
- 60 Pachulski A, Schödel R, Claus P. Kinetics and reactor modeling of a Pd-Ag/Al₂O₃ catalyst during selective hydrogenation of ethyne. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 445–446: 107–120
- 61 Zhou Z, Zeng T, Cheng Z, Yuan W. Kinetics of selective hydrogenation of pyrolysis gasoline over an egg-shell catalyst. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 1832–1839

- 62 Senftle TP, Van Duin ACT, Janik MJ. Determining *in situ* phases of a nanoparticle catalyst via grand canonical Monte Carlo simulations with the ReaxFF potential. *Catal Commun*, 2014, 52: 72–77
- 63 Gluhoi AC, Bakker JW, Nieuwenhuys BE. Gold, still a surprising catalyst: selective hydrogenation of acetylene to ethylene over Au nanoparticles. *Catal Today*, 2010, 154: 13–20
- 64 Liu X, Li Y, Lee JW, Hong CY, Mou CY, Jang BWL. Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene over SiO₂ supported Au-Ag bimetallic catalyst. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 439–440: 8–14
- 65 Liu X, Mou CY, Lee S, Li Y, Secrest J, Jang BWL. Room temperature O₂ plasma treatment of SiO₂ supported Au catalysts for selective hydrogenation of acetylene in the presence of large excess of ethylene. *J Catal*, 2012, 285: 152–159
- 66 Nikolaev SA, Smirnov VV. Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites. *Catal Today*, 2009, 147(Suppl): S336–S341
- 67 A. Sárkány, Schay Z, Frey K, Széles, Sajó I. Some features of acetylene hydrogenation on Au-iron oxide catalyst. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 380: 133–141
- 68 Chang CC, Yeh CH, Ho JJ. Theoretical study of selective hydrogenation in a mixture of acetylene and ethylene over Fe@W(111) bimetallic surfaces. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 462–463: 296–301
- 69 Krajčí M, Hafner J. Complex intermetallic compounds as selective hydrogenation catalysts: a case study for the (100) surface of Al₁₃Co₄. *J Catal*, 2011, 278: 200–207
- 70 Armbrüster M, Kovnir K, Friedrich M, Teschner D, Wowsnick G, Hahne M, Gille P, Szentmiklósi L, Feuerbacher M, Heggen M, Girgsdies F, Rosenthal D, Schlögl R, Grin Y. Al₁₃Fe₄ as a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation. *Nat Mater*, 2012, 11: 690–693
- 71 Trimm DL, Cant NW, Liu IOY. The selective hydrogenation of acetylene in the presence of carbon monoxide over Ni and Ni-Zn supported on MgAl₂O₄. *Catal Today*, 2011, 178: 181–186
- 72 Trimm DL, Liu IOY, Cant NW. The selective hydrogenation of acetylene over a Ni/SiO₂ catalyst in the presence and absence of carbon monoxide. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 374: 58–64
- 73 Trimm DL, Liu IOY, Cant NW. The effect of carbon monoxide on the oligomerization of acetylene in hydrogen over a Ni/SiO₂ catalyst. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 307: 13–20
- 74 Yang B, Burch R, Hardacre C, Headdock G, Hu P. Origin of the increase of activity and selectivity of nickel doped by Au, Ag, and Cu for acetylene hydrogenation. *ACS Catal*, 2012, 2: 1027–1032
- 75 Wen X, Li R, Yang Y, Chen J, Zhang F. An egg-shell type Ni/Al₂O₃ catalyst derived from layered double hydroxides precursor for selective hydrogenation of pyrolysis gasoline. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 468: 204–215
- 76 刘琳, 刘百军, 王宏宾, 韩琪, 苗译文. Al₂O₃ 焙烧温度对乙炔选择加氢催化剂性能的影响. *化学工程师*, 2012: 56–58
- 77 陈玉, 刘琳, 刘百军. 反应条件对 Cu-Ni/Al₂O₃ 催化剂乙炔选择加氢的影响. *石化技术与应用*, 2012, 30: 497–500
- 78 陈玉, 刘琳, 刘百军. 铜和铈改性 CuNi/Al₂O₃ 催化剂上乙炔的选择加氢. *化学工程师*, 2012: 52–54
- 79 Hou RJ, Yu WT, Porosoff MD, Chen JG, Wang TF. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd-Ni bimetallic catalyst: from model surfaces to supported catalysts. *J Catal*, 2014, 316: 1–10
- 80 张全信, 武悦, 徐仑. 富丁二烯 C₄ 馏分选择加氢除炔催化剂. *工业催化*, 1998: 21–24
- 81 李锋, 宋华, 李瑞峰, 唐龙, 汪淑影. Al₂O₃-ZrO₂ 复合氧化物对 Cu 基催化剂选择加氢性能的影响. *化工进展*, 2010, 29: 1898–1902
- 82 Villaverde MM, Bertero NM, Garetto TF, Marchi AJ. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. *Catal Today*, 2013, 213: 87–92
- 83 Zhou G, Wang P, Jiang Z, Ying P, Li C. Selective hydrogenation of acetylene over a MoP catalyst. *Chinese J Catal*, 2011, 32: 27–30

A review of selective hydrogenation catalysts on active center and performance

YU HaiBo, MAO ZuWang, YUE Yi, PENG Hui, DAI Wei*

Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China

*Corresponding author (email: daiw.bjhy@sinopec.com)

Abstract: Selective hydrogenation catalysts are one of the most important kinds of catalysts used in petrol chemical industry due to their extensive applications in the removal of alkynes and dienes in C2, C3, C4 olefin stream and pyrolysis gasoline. In this review, we focus on the active center properties and catalyst performance, summarize its progress on selective hydrogenation in the past 5 years from six areas: preparation and process methods, promoters, supports, active center structure, reaction mechanism, and non-palladium catalysts.

Keywords: selective hydrogenation, catalyst, acetylene, alkyne, palladium catalyst