

Research  
Frontiers of Chemical Engineering—Article

## Pd 催化乙炔半加氢反应载体效应的结构根源和动力学分析

曹约强<sup>a, #</sup>, 葛小虎<sup>a, #</sup>, 李雨柔<sup>a</sup>, 司锐<sup>b</sup>, 隋志军<sup>a</sup>, 周静红<sup>a</sup>, 段学志<sup>a, \*</sup>, 周兴贵<sup>a</sup>

<sup>a</sup> State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

<sup>b</sup> Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 December 2019

Revised 3 June 2020

Accepted 19 June 2020

Available online 8 December 2020

#### 关键词

乙炔半加氢  
反应动力学  
载体效应  
电子效应  
Pd局域环境

### 摘要

本文从催化剂微结构和动力学角度, 认识和理解碳纳米管和 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载Pd催化乙炔半加氢反应的载体效应。动力学分析、X射线光电子能谱(XPS)、氢气程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)、氢化钯程序升温分解(TPHD)和原位X射线衍射(XRD)研究表明: 与 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, 碳纳米管作为载体降低了催化剂Pd<sup>0</sup> 3d的电子结合能且抑制了氢化钯物种的形成, 从而显著提高了目标产物乙烯的收率。进一步结合X射线吸收光谱、高倍透射电镜、乙烯程序升温脱附( $\text{C}_2\text{H}_4$ -TPD)和密度泛函理论计算, 发现在碳纳米管负载的催化剂中Pd纳米颗粒次表面存在碳原子, 这种独特的局域环境能显著弱化目标产物乙烯的吸附, 有利于乙炔半加氢反应的发生。这些研究结果预示着调变Pd催化剂的局域环境和电子性质是一种构筑乙炔半加氢Pd催化剂的有效策略。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

阐明乙烯工业中Pd催化富乙烯气氛中痕量乙炔半加氢反应机理, 对于催化剂设计与优化具有重要意义[1–4]。Pd催化乙炔加氢反应被广泛认为是一个典型的结构敏感反应, 即Pd催化剂的催化性能有明显的尺寸效应[5–7]。对这种尺寸效应的动力学和结构分析表明, Pd(111)表面是乙炔转化和 $\text{C}_4$ 副产物形成的主要活性位点, 而Pd边位是乙烷形成的主要活性位点[8]。研究还表明, 小粒径的Pd催化剂表现出不同的电子性质, 这些性质对反应动力学有很大影响[6,8], 说明在乙炔半加氢反应中存在显著的Pd粒径效应。

除粒径效应外, 载体效应对Pd催化剂的催化性能

也有明显的作用[9–13]。在大多数这些研究中, 不同粒径的Pd催化剂上Pd纳米颗粒的尺寸和电子性质一般是同时变化的。此外, 用可还原的或酸性金属氧化物作为载体时还存在金属-载体界面的效应, 同时载体酸性也会影响结焦过程。因此, 弱相互作用的和化学惰性的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 常被用作工业Pd基催化剂的载体[14–15]。当采用另一种弱相互作用的碳材料作为催化剂载体时, 其固有的弱酸性对催化剂失活没有明显影响[16], 而且与将 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为载体相比, 碳材料作为载体时对Pd催化乙炔半加氢具有促进作用[8,17]。此外, 碳载体还具有与 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体不同的其他独特性质, 如高比表面积、可调的表面化学性质以及金属与载体之间的有效电子传输特性等[18–20]。基于上述分析, 载体效应的

\* Corresponding author.

E-mail address: [xzduan@ecust.edu.cn](mailto:xzduan@ecust.edu.cn) (X. Duan).

# These authors contributed equally to this work.

结构和动力学研究对于实现催化剂的设计和优化是非常有必要的。

本文利用弱相互作用的碳纳米管 (CNT) 和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为载体, 负载Pd催化乙炔半加氢, 以考察它们的几何和电子效应。在排除Pd粒径的影响后, 通过将动力学分析和密度泛函理论 (DFT) 计算与原位X射线衍射 (XRD)、氢气程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR)、氢化钯程序升温分解 (TPHD)、乙烯程序升温脱附 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ -TPD)、X射线光电子能谱 (XPS) 和X射线吸收光谱等实验技术相结合, 考察了载体效应对改性Pd纳米颗粒及其催化性能的影响, 揭示了独特的Pd局域环境和电子性质 (即能够抑制氢化钯物种的形成并提高负载型Pd纳米颗粒催化剂的催化性能)。

## 2. 实验和计算方法

### 2.1. 催化剂制备

分别以CNT和 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 采用浸渍法制备Pd催化剂。为此, 按照2% (质量分数) 的Pd负载量标准, 将一定量的氯钯酸前驱体溶液分别浸渍在2 g商用的CNT (北京天奈科技有限公司) 和 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中。将所得催化剂前驱体在25 °C下老化12 h, 紧接着在100 °C下干燥12 h。之后, 将前驱体在160 °C下还原以进行催化性能测试和结构表征。将所得CNT负载和 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载Pd催化剂分别表示为Pd/CNT和Pd/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

### 2.2. 表征

利用日本JEOL公司的JEOL JEM-2100透射电子显微镜, 在200 kV加速电压下对催化剂进行透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨率TEM (HRTEM) 的表征, 以确定Pd颗粒粒径和催化剂形貌, 获得的图像如附录A中的图S1所示。利用英国Kratos公司的XSAM-800光电子能谱仪表征催化剂的Pd电子性质, 根据C 1s峰的位置 (284.6 eV) 对所有样品的Pd 3d XPS光谱结合能进行校正。在上海同步辐射装置 (Shanghai Synchrotron Radiation Facility) 的BL14W1线站上, 以Pd箔和PdO为参考, 测试得到Pd/CNT和Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在Pd K边 ( $E_0 = 24\ 350$  eV) 的X射线吸收精细光谱。使用Athena软件和Artemis软件进行数据提取和处理[21,22]。

使用Micrometrics Autochem 2920化学吸附分析仪 (美国) 对催化剂进行 $\text{H}_2$ -TPR和TPHD测试, 该分析仪配备热导检测器 (TCD), 具体见先前工作描述的过程

[8]。对于 $\text{H}_2$ -TPR测试, 将约200 mg待测样品装填在U型石英管内, 并在10%氢气/氩气气氛下以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率, 将样品从45 °C升温至800 °C。对于TPHD测试, 将约200 mg样品在160 °C下还原1 h, 然后在氢气/氩气气氛下冷却至45 °C, 随后, 用纯氩气吹扫样品45 min, 以去除弱吸附氢物种, 最后以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率将样品温度从45 °C升高至400 °C。利用TCD检测器分析TPR和TPHD过程中的析氢过程。 $\text{C}_2\text{H}_4$ -TPD测试参照我们之前的工作[19]进行。

原位XRD表征是在德国Brucker公司的D8 ADVANCE衍射仪上进行, 其中 $2\theta$ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。首先对待测样品进行还原预处理, 然后在氮气气氛下加热至200 °C并保持30 min, 在冷却至25 °C后开始原位XRD测试。具体过程如下: 首先将样品在氮气中保持30 min达到稳定, 随后用10%氢气/氩气吹扫30 min, 紧接着用氮气处理30 min (在这些步骤中连续采集XRD光谱图)。最后, 将样品加热至100 °C并保持30 min, 同时采集XRD光谱图, 完成测试步骤后将样品冷却。

### 2.3. 催化研究

利用美国Altamira仪器公司的 $\mu$ BenchCAT不锈钢反应器对上述制备的乙炔半加氢催化剂的催化性能进行评价, 称取约20 mg催化剂, 与10倍质量的石英砂混合均匀并装填在反应管中, 在160 °C的氢气气氛下还原2 h, 然后在氮气气氛下冷却至反应温度。随后, 将含有1%乙炔、3%氢气、20%乙烯和作为平衡气的氮气的反应混合气体以 $120\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速引入反应器。反应物和产物通过配备TCD检测器的Micro GC 3000微型气相色谱仪 (德国Inficon公司) 进行分析。采用以下方程式计算乙炔转化率和乙烯选择性。

$$X_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{inlet}} - C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{outlet}}}{C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{inlet}}} \times 100\%$$

$$S_{\text{C}_2\text{H}_4} = \left\{ 1 - \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{outlet}} - C_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{inlet}}}{C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{inlet}} - C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{outlet}}} - \frac{2 \times [C_{\text{C}_4, \text{outlet}} - C_{\text{C}_4, \text{inlet}}]}{C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{inlet}} - C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{outlet}}} \right\} \times 100\%$$

式中,  $C_i$ 表示入口和出口气体中测定的*i*组分浓度。例如,  $C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{inlet}}$ 和 $C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{outlet}}$ 分别是入口和进口气流中乙炔的浓度。 $X_{\text{C}_2\text{H}_2}$ 和 $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 分别代表乙炔的转化率和乙烯的选择性。根据我们先前的研究结果[8], Pd(111)表面是乙炔转化的主要活性位点, 因此将乙炔转化的反应速率除以催化剂中Pd(111)原子数可以得到催化剂活性位点的本征反应速率( $\text{TOF}_{\text{active site}}$ ),

相应的计算细节见补充数据及附录A中的表S1。不同Pd粒径大小的Pd/CNT催化剂的部分参数参考了之前的研究[8]。

## 2.4. DFT 计算

所有DFT计算均采用VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包完成。Kohn-Sham波函数通过平面波基组展开, 将截断能设置为500 eV。计算中使用全电子投影缀加波 (projected augmented wave, PAW) 法描述价电子和离子核之间的相互作用[23], 并使用基于广义梯度近似的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函来描述体系的交换与相关关系[24]。使用Monkhorst-Pack方法[25]在第一布里渊区内取样, 体相模型和表面模型分别采用 $5 \times 5 \times 5$ 和 $5 \times 5 \times 1$ 网格。结构优化过程中, 计算的收敛标准为模型中原子受力小于 $0.05 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 且总能量小于 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 。通过dimer方法[26]搜索氢原子从表面向次表面扩散的过渡态。吸附能 $E_{\text{ads}}$ 的计算公式为:  $E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate/slab}} - E_{\text{adsorbate}} - E_{\text{slab}}$ , 其中,  $E_{\text{adsorbate/slab}}$ 、 $E_{\text{slab}}$ 和 $E_{\text{adsorbate}}$ 分别为吸附质在表面吸附时构型的能量、表面构型的能量和吸附质在真空下的能量。

为研究Pd原子和碳原子之间的电子相互作用, 采用Bader电荷分析[27]来考察各种原子上的电子电荷, 差分电荷密度( $\Delta\rho$ )由公式 $\Delta\rho = \Delta\rho[\text{Pd}(111)\text{-C}] - \Delta\rho[\text{Pd}(111)] - \Delta\rho(\text{C})$ 计算, 其中 $\Delta\rho[\text{Pd}(111)\text{-C}]$ 、 $\Delta\rho[\text{Pd}(111)]$ 和 $\Delta\rho(\text{C})$ 分别是位于八面体位点的次表面碳原子修饰的Pd(111)表面[28,29]、位于相应表面位置的Pd原子和位于相应表面位置的碳原子的电荷密度。对于表面与吸附乙炔物种之间的电子转移, 差分电荷密度由 $\Delta\rho = \Delta\rho(\text{molecule/surface}) - \Delta\rho(\text{surface}) - \Delta\rho(\text{molecule})$ , 其中 $\Delta\rho(\text{molecule/surface})$ 、 $\Delta\rho(\text{surface})$ 和 $\Delta\rho(\text{molecule})$ 是吸附分子/表面体系、弛豫表面以及乙炔分子对应的电荷密度。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 载体效应及其动力学解释

图1(a)显示了两种载体对Pd催化乙炔半加氢反应的影响。当Pd粒径较小时, CNT载体与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体相比, 其负载Pd催化剂具有更高的 $\text{TOF}_{\text{active site}}$ , 表明载体性质对反应动力学存在较强的电子效应。图1(b)所示的Pd/CNT和Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的XPS光谱表明, Pd/CNT催化剂具有更低的Pd<sup>0</sup> 3d<sub>5/2</sub>结合能。先前关于Pd电子效应对乙炔转化反应的影响的研究[9,30-132]表明,

富电子的Pd/CNT催化剂上的乙炔的吸附更弱, 会有更多的活性位点用于氢气活化促进乙炔加氢。因此, Pd/CNT催化剂具有相对较高的 $\text{TOF}_{\text{active site}}$ 值。

为了从动力学角度对Pd的电子效应进行分析, 对总反应活化能( $E_a$ )随Pd粒径的变化关系作图, 得到如图1(a)所示的关系曲线。从图中可知, Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $E_a$ 值低于Pd/CNT催化剂, 说明Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更高的加氢活性。然而, 指前因子和浓度项对Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性产生更强的抑制作用(见附录A中的图S2), 使得Pd/CNT催化剂呈现更高的活性。

此外, 在图1(a)中, 较小粒径的Pd催化剂比较大粒径的催化剂表现出更高的 $\text{TOF}_{\text{active site}}$ 值。这可能与它们的电子性质不同有关[8]。而三种较大粒径的Pd/CNT催化剂的Pd<sup>0</sup> 3d结合能相近,  $E_a$ 值也相近, 表明反应速率的差异是由活性位点的数目差异导致, 而非活性位点的活性大小差异所致。换言之, 这些催化剂位于几何效应(而不是电子效应)的主导区域。与之相比, 前两个粒径较小的Pd/CNT催化剂和Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂是位于电子效应的主导区域。

乙炔催化半加氢反应不仅是一个结构敏感的反应, 而且是一个串并联反应过程[1,5-7,33]。在不同反应温度下, Pd电子效应对乙炔转化率和产物选择性的影响如图1(c)~(e)、图S3(见附录A)所示。与Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, Pd/CNT催化剂表现出更高的乙炔转化率和乙烯选择性。这可能是由于Pd/CNT催化剂较低的Pd<sup>0</sup> 3d<sub>5/2</sub>结合能促进了氢气活化和乙烯的脱附[9,30-32]。

同时, 在图1(d)中观察到两种催化剂的乙烯选择性与反应温度之间存在典型的火山型关系。提高温度会改变乙炔的转化率, 因此, 对于该串并联反应中催化剂的选择性, 需要在乙炔转化率相当的水平下比较催化剂的选择性。产物选择性与乙炔转化率的关系曲线如图1(e)所示, Pd/CNT催化剂的乙烯选择性高于Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。先前研究[34]表明结果, 一方面, 乙烯选择性的提高可能与乙烯在更高温度下的解吸增强有关, 从而防止乙烯的过度加氢; 另一方面, 乙烯选择性的降低可能源于较低的乙炔表面覆盖度和较高的氢气表面覆盖度, 从而导致过度加氢。这可由图1(e)中乙炔选择性与反应温度之间的反火山曲线关系印证。

图1(e)中乙烯和C<sub>4</sub>选择性与乙炔转化率的函数关系具有相似的形状, 这主要是由于它们生成的活性中心相同, 即我们先前工作[8]中报道的Pd(111)表面。此外, Pd/CNT催化剂的C<sub>4</sub>选择性与乙炔转化率之间的相关性



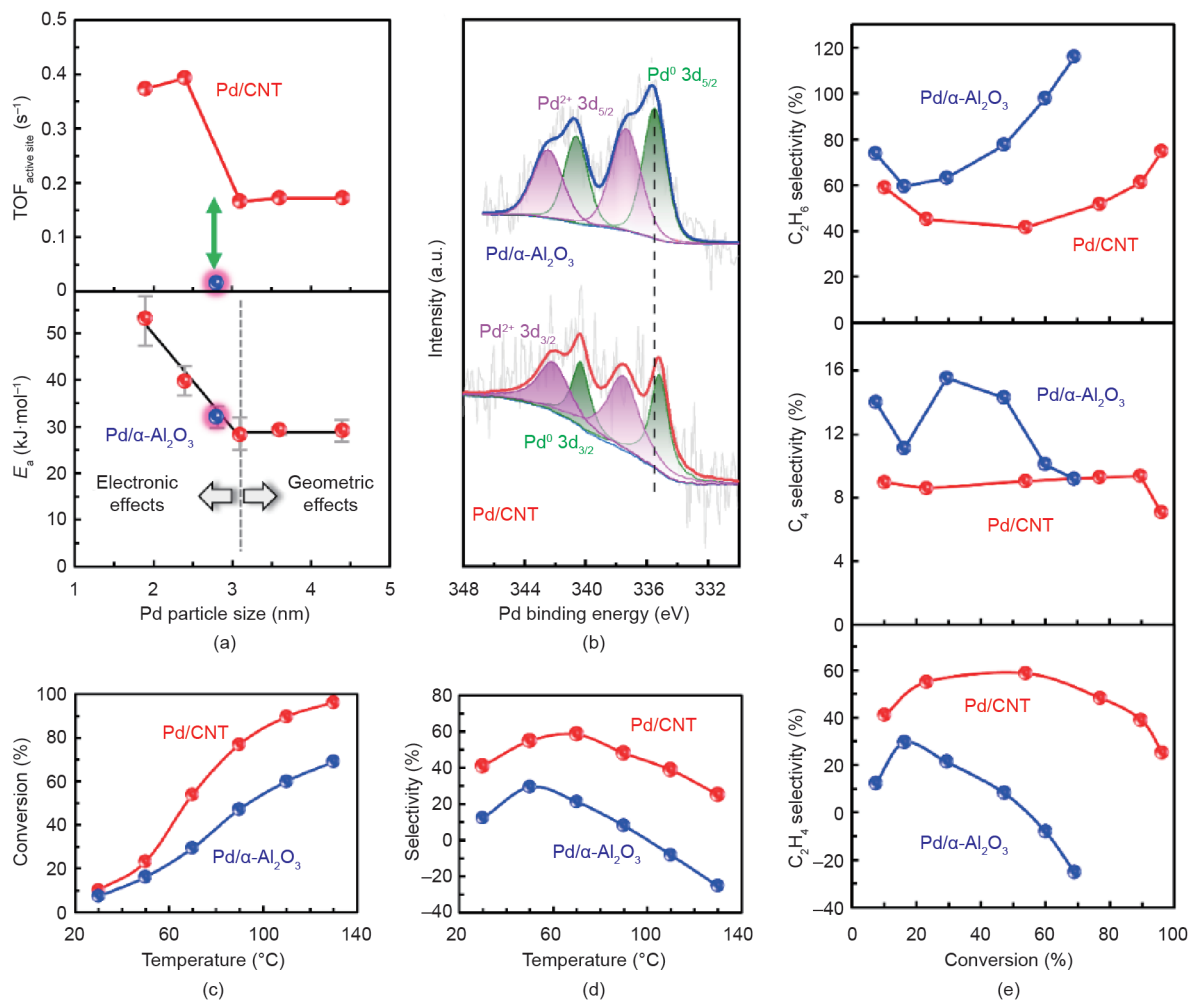


图1. (a) 30 °C下TOF<sub>active site</sub>和E<sub>a</sub>与Pd粒径的关系曲线; (b) Pd/CNT和Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的Pd 3d XPS光谱(原始Pd/CNT催化剂数据取自我们以前的工作); 乙炔转化率(c)和乙烯选择性(d)随反应温度的变化曲线; (e) 乙烯选择性、乙烷选择性和C<sub>4</sub>选择性与乙炔转化率的关系曲线[数据来自图(c)、(d)以及附录A中的图S3]。(a) 转载自参考文献[8], 经ACS Publications许可, ©2019。

相对较弱, 这很可能是由于其较低的Pd<sup>0</sup> 3d结合能降低了乙炔的吸附能。

### 3.2. 载体对氢化钯形成的影响

以往的研究[9,28,35–40]表明, Pd催化剂在氢气气氛下容易形成氢化钯物相(PdH<sub>x</sub>), 不利于炔烃的半加氢, 易导致过度加氢和烷烃的形成。因此, 通过H<sub>2</sub>-TPR测量研究了Pd/CNT和Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对PdH<sub>x</sub>物种形成的影响[图2(a)]。两种催化剂在100~150 °C范围内都出现了耗氢峰, 这可能与PdO物种的还原有关。此外, 与Pd/CNT催化剂相比, Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在约75 °C时产生放氢峰, 该峰可能源于PdH<sub>x</sub>物种的分解[17,41–42]。为了验证这一假设, 进一步对催化剂进行TPHD测试。如图2(b)所示, Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在大约75 °C时出现一个很强的氢化钯分解峰, 而Pd/CNT催化剂没有观

察到类似峰, 这与上述H<sub>2</sub>-TPR研究的结果一致。可见, 与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体相比, CNT载体可以抑制PdH<sub>x</sub>物种的形成; 这也解释了Pd/CNT催化剂与Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂相比具有更高的选择性。

原位XRD表征以确定载体对负载Pd纳米颗粒结构性质的影响, 并有助于更好地理解上述氢化钯物种的显著不同的形成行为。图2(c)、(d)分别显示了不同处理条件下Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Pd/CNT的XRD光谱图的演变。图S4(见附录A)所示的新还原催化剂和相应载体的XRD光谱图显示了Pd(111)特征衍射峰(JCPDS 46-1043), 该特征衍射峰的一部分与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衍射峰重叠。为了说明Pd(111)衍射峰峰在不同处理条件下的结构演变, 对三维原位XRD光谱图进行平面投影变换, 得到图2(c)、(d)所示的二维图像。在30 °C下从氮气气氛切换到含氢气的气氛, Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的Pd(111)衍射

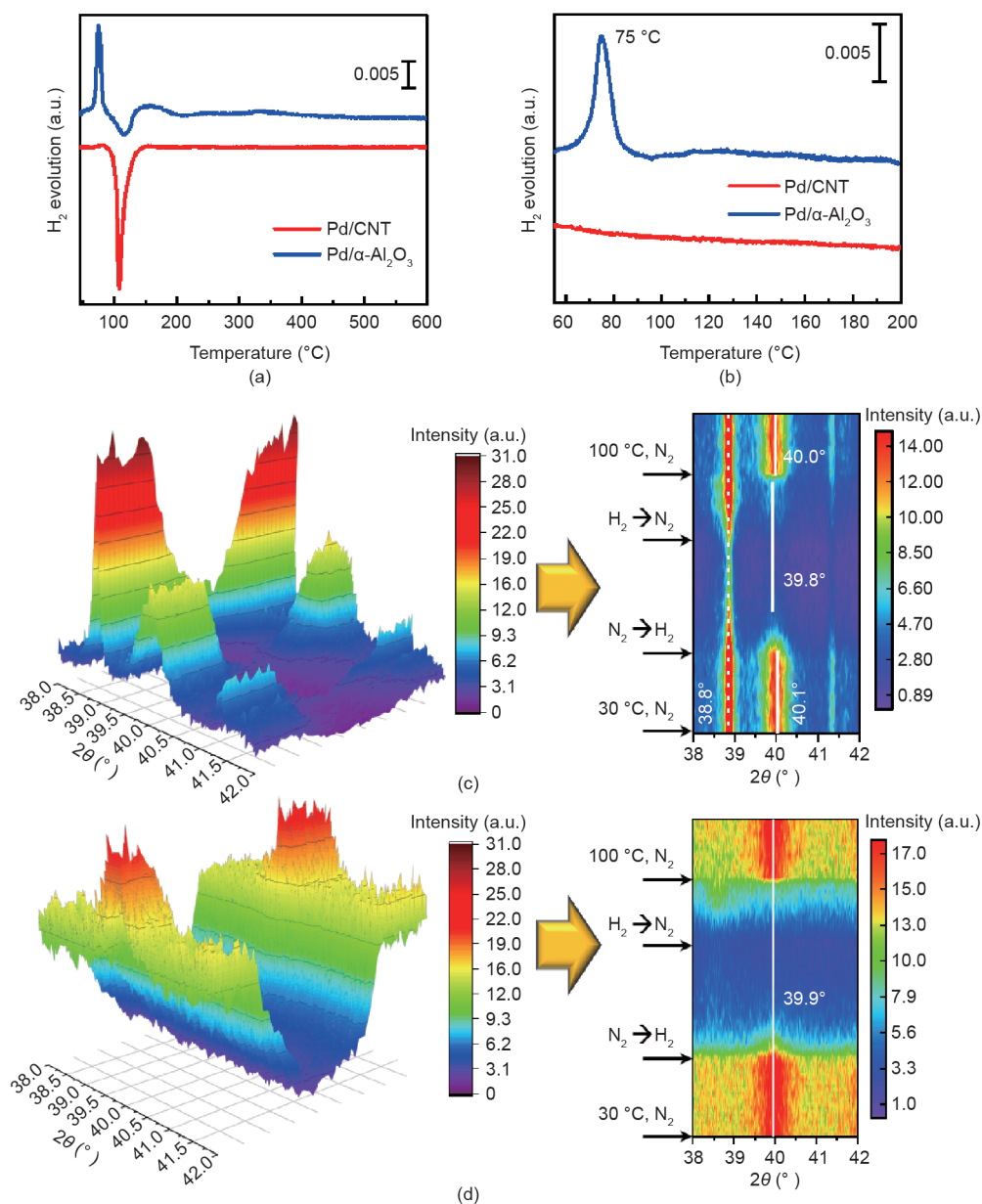


图2. Pd/CNT和Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的H<sub>2</sub>-TPR (a)和TPHD (b)曲线; Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)和Pd/CNT (d)催化剂的原位XRD光谱图。右边二维图谱由左边对应的三维图谱 (c)通过平面投影变换 (d)得到,以清楚显示催化剂结构的变化过程。在二维图谱左侧标注催化剂结构随时间改变的反应条件。

峰的位置从40.1°偏移至39.8°,这可能是由 $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>物种的形成引起的[43]。但是,由于其对应的峰与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110)峰(JCPDS 81-1667)完全重叠,因此很难获得关于38.8°处 $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>形成的更准确的信息[44,45]。此外,在切换回氮气气氛并将温度升高至100 °C后,衍射峰移回至40.0°,这可能是由PdH<sub>x</sub>分解引起的,如图2 (a)、(b)中分别给出的H<sub>2</sub>-TPR和TPHD研究结果所示。相比之下,Pd/CNT催化剂没有检测到可见的Pd(111)衍射峰位移,表明CNT载体抑制了PdH<sub>x</sub>的形成,这与H<sub>2</sub>-TPR和TPHD分析结果一致。值得注意的是,Pd/CNT催化剂的

$2\theta$ 值(39.9°)低于Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂(40.1°),同时对应较大的Pd(111)晶格间距。这种现象可能与CNT负载的Pd纳米颗粒中存在的次表面碳原子有关,这部分内容将在第3.3节详细讨论。

### 3.3. Pd/CNT 催化剂独特的局域环境

进一步通过扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)对Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Pd/CNT催化剂进行表征,以确定其局域环境的差异。图3 (a)为催化剂以及参比PdO和Pd箔样品的Pd K边EXAFS光谱的傅里叶变换图谱。Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

催化剂的 $R$ 空间光谱在大约 $2.74 \text{ \AA}$ 处有一明显峰,可归属为Pd-Pd键的长度[46-48];然而,由于Pd纳米颗粒的尺寸效应,其强度低于参比Pd箔的峰值[49-51]。在类似尺寸的负载型金属Pd纳米颗粒中,Pd/CNT催化剂在 $1.8\sim 2.2 \text{ \AA}$ 的范围内显示出宽峰,并且Pd-Pd峰具有更低的强度,而且相对于Pd-Pd主峰的位置,该峰偏移到了更高的 $R$ 值[46]。这一现象可归因于Pd原子与第一壳层的Pd-C之间存在散射作用[46,48]。上述XRD光谱图显示的Pd/CNT催化剂中Pd晶格间距略微变大,表明Pd颗粒壳层中存在碳原子,如图3(a)中插图所示。这一结果与先前报道的结果一致,即碳负载Pd催化剂在热处理中,碳载体表面的含氧基团(如羧基)[52,53]中的碳原子可溶解到Pd颗粒中占据其八面体位点[28,29]。

图3(b)、(c)所示的Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和Pd/CNT催化剂的HRTEM与快速傅立叶变换(FFT)图像表明,两种催化剂都表现出金属Pd的特征衍射图案,并且Pd/CNT催化剂中Pd(111)表面和Pd(100)表面之间的角度几乎保持不变,这表明Pd纳米颗粒中间隙碳原子的存在及无碳化钯物种。这些结果与上述EAXFS和XRD数据一致。为了研究间隙碳原子对乙炔半加氢的影响,研究人员构造了一个能量稳定的Pd(111)- $\text{C}_{\text{subsurface}}$ 模型,用于描述位于八面体Pd位点的次表面碳原子[28,29][图4(a)]。

基于此模型进一步从理论上研究次表面碳原子对氢扩散过程以及 $\text{PdH}_x$ 物种的影响。在这个模型中,洁净的Pd(111)表面下最稳定的次表面H原子位于八面体位点,这与Pd(111)- $\text{C}_{\text{subsurface}}$ 表面上最稳定的次表面碳原子的位置相匹配,阻止了H原子的扩散路径。此外,如图4(b)所示,H原子也可以扩散到其他亚稳态(四面体)次表面位点,此过程对应的扩散能垒为 $0.51 \text{ eV}$ ,高于洁净的Pd(111)表面上的扩散能垒( $0.41 \text{ eV}$ )。因此,与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体不同,CNT载体在负载的Pd纳米颗粒的八面体位点形成的次表面碳原子抑制了 $\text{PdH}_x$ 物种的形成,促进了乙炔半加氢生成的乙烯及时从催化剂表面脱附。

### 3.4. 选择性提高的根源

如前文所述,与Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比,Pd/CNT催化剂更容易促进乙炔加氢生成乙烯。由于Pd/CNT催化剂具有较低的 $\text{Pd}^0$  3d结合能和独特的Pd局域环境(其中含有次表面碳原子,抑制了不需要的 $\text{PdH}_x$ 物种的形成)。为了更好地了解Pd/CNT催化剂的Pd电子性质和局域环境对乙烯选择性的影响,进一步通过 $\text{C}_2\text{H}_4\text{-TPD}$ 研究了Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和Pd/CNT催化剂上乙烯产物的吸附/解吸特性。如图5(a)所示,在Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂脱附曲线上,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $490 \text{ }^\circ\text{C}$ 处可分别观察到三个解吸峰。

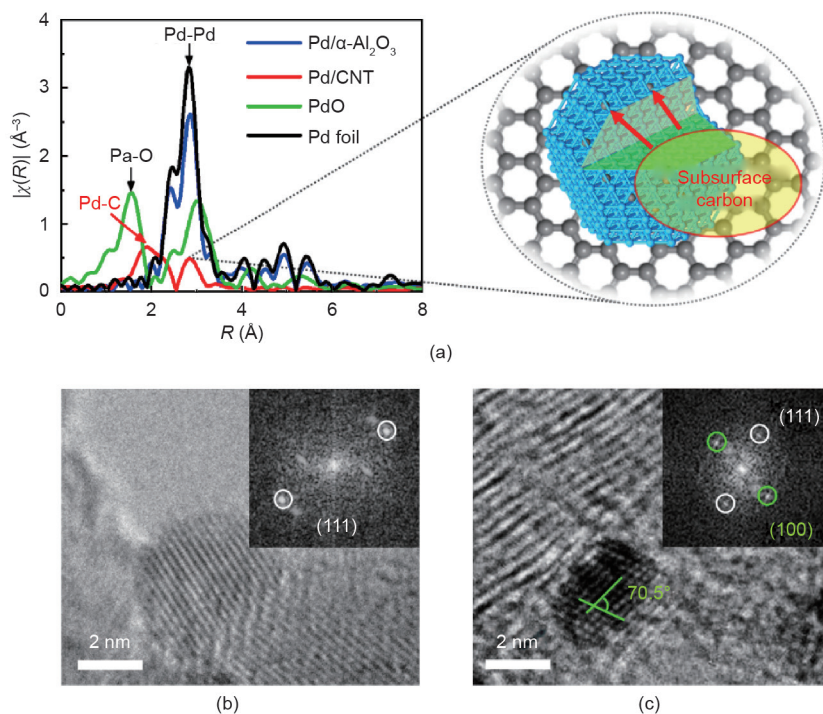


图3. (a) Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和Pd/CNT催化剂以及PdO和Pd箔参比样品的Pd K边EXAFS光谱的傅里叶变换光谱。右插图CNT负载的Pd纳米颗粒和次表面碳原子的示意图。插图显示的是Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b)和Pd/CNT (c)催化剂的典型HRTEM图像以及相应的快速傅立叶变换(FFT)图像。



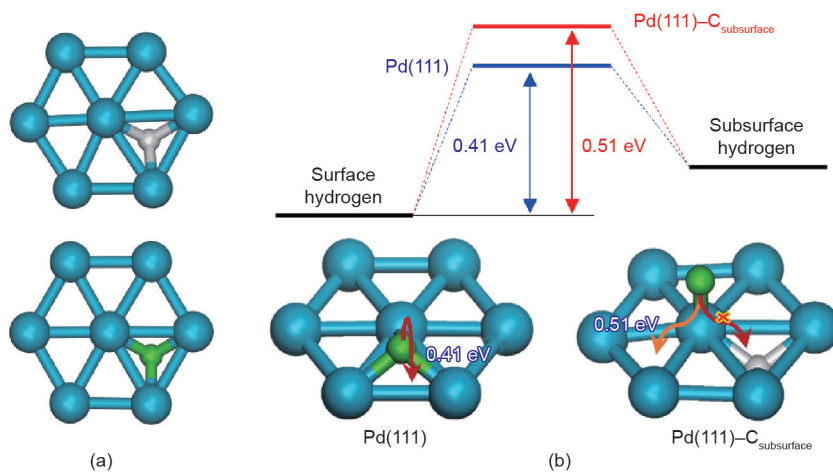


图4. (a) 次表面碳原子和氢原子在Pd(111)表面的最稳定吸附构型; (b) 氢原子从Pd(111)表面和Pd(111)-C<sub>subsurface</sub>表面分别向次表面扩散的能垒。

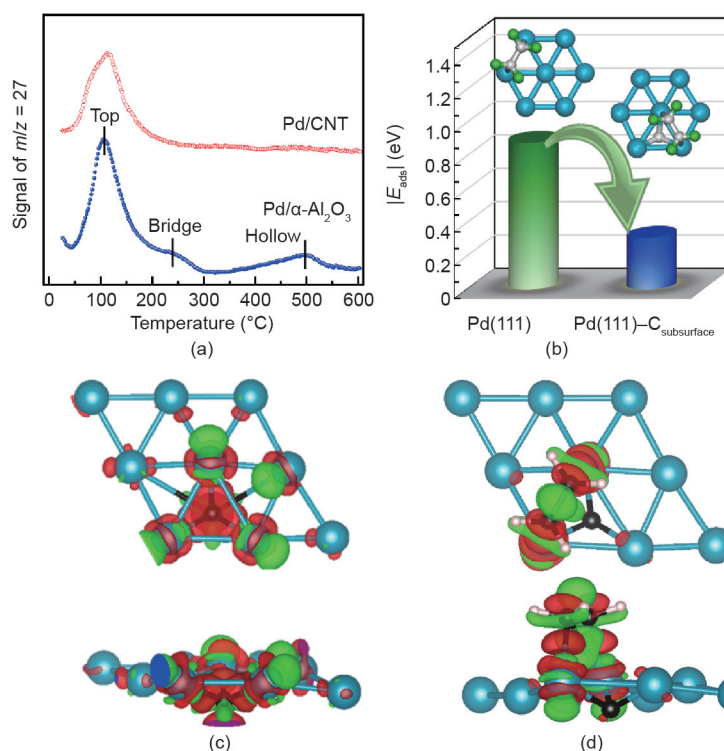


图5. (a) Pd/CNT和Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-TPD曲线; (b) 乙烯在Pd(111)和Pd(111)-C<sub>subsurface</sub>表面的最稳定吸附构型及相应的吸附能; Pd(111)-C<sub>subsurface</sub>表面 (c) 和乙烯 (d) 吸附在该表面的电荷密度分布的俯视图和正视图。等值面值为0.003 e<sup>-</sup>Å<sup>-3</sup>。红色和绿色等值面分别代表电子密度的富集和缺失。

先前的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-TPD研究表明,在高温下,吸附的乙烯容易分解为氢原子和C<sub>2</sub>碎片[54]。基于DFT计算结果[28],这三个解吸峰可归因于三种不同的乙烯物种或分解碎片(如C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)的线式、桥式和多位吸附。相反, Pd/CNT催化剂仅产生一个宽的低温脱附峰[图5 (a)],对应于相对较弱的乙烯吸附。弱化的乙烯吸附更有利于乙烯选择性的提高。

最后,利用DFT计算研究了独特的Pd局域环境对乙烯吸附的影响。如图5 (b)所示, Pd(111)和Pd(111)-C<sub>subsurface</sub>表面都有利于乙烯在桥位的吸附。后者表面的乙烯吸附能明显低于Pd(111)表面的乙烯吸附能,这是由于CNT负载的Pd纳米颗粒中存在次表面碳原子[3,28]。这可以解释上述Pd/CNT催化剂具有较高的乙烯选择性和生成速率的结果。为了更详细地研究

这个问题,我们将Pd(111)-C<sub>subsurface</sub>表面的差分电荷密度分布与含有吸附乙烯分子的构型的差分电荷密度分布进行了比较[图5(c)、(d)]。计算得到的电荷密度在Pd(111)-C<sub>subsurface</sub>的碳位点附近最高,而在Pd位点最低,这表明存在从Pd原子到次表面碳原子的电子转移。然而,对于吸附在Pd(111)-C<sub>subsurface</sub>表面的乙烯分子,次表面碳原子位点的电子密度最低,表明乙烯吸附时存在电子向Pd位点的反馈。这一结果有助于更好地解释乙烯在Pd(111)-C<sub>subsurface</sub>表面的吸附能低于乙烯在Pd(111)表面的吸附能。结合3.2节和3.3节中的结果可知,次表面碳原子的存在产生了两个显著效果:抑制不利的PdH<sub>x</sub>物种的形成和促进乙烯的解吸。XPS分析结果进一步表明,Pd/CNT催化剂较低的Pd<sup>0</sup> 3d结合能和较高的电子密度有利于乙烯的脱附,提高了乙烯的选择性[9,30–32]。因此,CNT作为催化剂载体不仅使得其负载的Pd催化剂具有更低的Pd<sup>0</sup> 3d结合能,还使得Pd活性中心具有一个独特的局域环境,即含有次表面碳原子。

## 4. 结论

本文从结构和动力学角度研究了载体对Pd催化乙炔半加氢反应的影响。与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体相比,CNT催化剂载体降低了Pd<sup>0</sup> 3d结合能,抑制了PdH<sub>x</sub>物种的形成,提高了乙烯的选择性和生成速率。同时,Pd/CNT催化剂产生的积极的几何效应归因于其独特的含次表面碳原子的Pd局域环境(这增大了Pd的电荷密度),抑制了乙烯的吸附。以上为通过调变Pd局域环境和电子结构来制备和设计高效的半加氢催化剂提供了借鉴。

## 致谢

本研究得到了国家自然科学基金(21922803、21776077、22008067)、上海市教育委员会科研创新计划、上海市自然科学基金会(17ZR1407300、17ZR1407500)、上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划、上海市青年科技启明星计划项目(17QA1401200)、中国博士后科学基金(2020M681202)、化学工程联合国家重点实验室开放基金项目(SKLChe-15C03)、有机无机复合材料国家重点实验室(oic-201801007)、中央高校基本科研业务费专项资金(222201718003)的资助。感谢上海同步辐射装置BL14W1线站对XAFS测量的支持。

## Compliance with ethics guidelines

Yueqiang Cao, Xiaohu Ge, Yurou Li, Rui Si, Zhijun Sui, Jinghong Zhou, Xuezhi Duan, and Xinggui Zhou declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.06.023>.

## References

- [1] Borodziński A, Bond GC. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction. *Catal Rev* 2006;48(2):91–144.
- [2] Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T, Sørensen RZ, Christensen CH, Nørskov JK. Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene. *Science* 2008;320(5881):1320–2.
- [3] Teschner D, Borsodi J, Woosch A, Révay Z, Hävecker M, Knop-Gericke A, et al. The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation. *Science* 2008;320(5872):86–9.
- [4] Crespo-Quesada M, Cárdenas-Lizana F, Dessimoz AL, Kiwi-Minsker L. Modern trends in catalyst and process design for alkyne hydrogenations. *ACS Catal* 2012;2(8):1773–86.
- [5] Sárkány A, Weiss AH, Gucci L. Structure sensitivity of acetylene–ethylene hydrogenation over Pd catalysts. *J Catal* 1986;98(2):550–3.
- [6] Ruta M, Semagina N, Kiwi-Minsker L. Monodispersed Pd nanoparticles for acetylene selective hydrogenation: particle size and support effects. *J Phys Chem C* 2008;112(35):13635–41.
- [7] Bauer M, Schoch R, Shao L, Zhang B, Knop-Gericke A, Willinger M, et al. Structure–activity studies on highly active palladium hydrogenation catalysts by X-ray absorption spectroscopy. *J Phys Chem C* 2012;116(42):22375–85.
- [8] Cao Y, Fu W, Sui Z, Duan X, Chen D, Zhou X. Kinetics insights and active sites discrimination of Pd-catalyzed selective hydrogenation of acetylene. *Ind Eng Chem Res* 2019;58(5):1888–95.
- [9] He Y, Fan J, Feng J, Luo C, Yang P, Li D. Pd nanoparticles on hydrotalcite as an efficient catalyst for partial hydrogenation of acetylene: effect of support acidic and basic properties. *J Catal* 2015;331:118–27.
- [10] Komeili S, Ravanchi MT, Taeb A. The influence of alumina phases on the performance of the Pd–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in tail-end selective hydrogenation of acetylene. *Appl Catal A Gen* 2015;502:287–96.
- [11] McCue AJ, Anderson JA. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts. *Front Chem Sci Eng* 2015;9(2):142–53.
- [12] Riyapan S, Boonyongmaneerat Y, Mekasuwandumrong O, Praserttham P, Panpranot J. Effect of surface Ti<sup>3+</sup> on the sol–gel derived TiO<sub>2</sub> in the selective acetylene hydrogenation on Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Catal Today* 2015;245:134–8.
- [13] Ravanchi MT, Sahebdehfar S, Komeili S. Acetylene selective hydrogenation: a technical review on catalytic aspects. *Rev Chem Eng* 2018;34(2):215–37.
- [14] Borodziński A, Cybulski A. The kinetic model of hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures over palladium surface covered by carbonaceous deposits. *Appl Catal A Gen* 2000;198(1–2):51–66.
- [15] Zhang J, Sui ZJ, Zhu YA, Chen D, Zhou XG, Yuan WK. Composition of the green oil in hydrogenation of acetylene over a commercial Pd–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chem Eng Technol* 2016;39(5):865–73.
- [16] Esmaeili E, Rashidi AM, Mortazavi Y, Khodadadi AA, Rashidzadeh M. SMFssupported Pd nanocatalysts in selective acetylene hydrogenation: pore structure-dependent deactivation mechanism. *J Energy Chem* 2013;22(5):717–25.
- [17] Cao Y, Sui Z, Zhu Y, Zhou X, Chen D. Selective hydrogenation of acetylene over Pd–In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: promotional effect of indium and composition-dependent performance. *ACS Catal* 2017;7(11):7835–46.
- [18] Chen W, Ji J, Duan X, Qian G, Li P, Zhou X, et al. Unique reactivity in Pt/CNT catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Chem Commun* 2014;50(17):2142–4.
- [19] Zhu J, Holmen A, Chen D. Carbon nanomaterials in catalysis: proton affinity, chemical and electronic properties, and their catalytic consequences. *Chem Cat Chem* 2013;5(2):378–401.



- [20] Su DS, Perathoner S, Centi G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts. *Chem Rev* 2013;113(8):5782–816.
- [21] Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J Synchrotron Rad* 2005;12(4):537–41.
- [22] Newville M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J Synchrotron Rad* 2001;8(2):322–4.
- [23] Blöchl PE. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B* 1994;50(24):17953–79.
- [24] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 1996;77(18):3865–8.
- [25] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13(12):5188–92.
- [26] Henkelman G, Jónsson H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *J Chem Phys* 1999;111(15):7010–22.
- [27] Tang W, Sanville E, Henkelman G. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *J Phys Condens Matter* 2009;21(8):084204.
- [28] 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;305:264–76.
- [29] Chen S, Meng L, Chen B, Chen W, Duan X, Huang X, et al. Poison tolerance to the selective hydrogenation of cinnamaldehyde in water over an ordered mesoporous carbonaceous composite supported Pd catalyst. *ACS Catal* 2017;7(3):2074–87.
- [30] Ellis IT, Wolf EH, Jones G, Lo B, Li MMJ, York APE, et al. Lithium and boron as interstitial palladium dopants for catalytic partial hydrogenation of acetylene. *Chem Commun* 2017;53(3):601–4.
- [31] Pei GX, Liu XY, Wang AQ, Lee AF, Isaacs MA, Li L, et al. Ag alloyed Pd singleatom catalysts for efficient selective hydrogenation of acetylene to ethylene in excess ethylene. *ACS Catal* 2015;5(6):3717–25.
- [32] He Y, Liang L, Liu Y, Feng J, Ma C, Li D. Partial hydrogenation of acetylene using highly stable dispersed bimetallic Pd–Ga/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J Catal* 2014;309:166–73.
- [33] Borodziński A, Bond GC. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts, part 2: steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters. *Catal Rev* 2008;50(3):379–469.
- [34] 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;300:125–35.
- [35] Tew MW, Janousch M, Huthwelker T, van Bokhoven JA. The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation. *J Catal* 2011;283(1):45–54.
- [36] García-Mota M, Bridier B, Pérez-Ramírez J, López N. Interplay between carbon monoxide, hydrides, and carbides in selective alkyne hydrogenation on palladium. *J Catal* 2010;273(2):92–102.
- [37] Newbatt PH, Sermon PA, Luengo MAM. Rate of hydrogen sorption by well-dispersed palladium. *Z Phys Chem* 1986;147(1–2):105–14.
- [38] Bonarowska M, Pielaszek J, Juszczyk W, Karpiński Z. Characterization of Pd–Au/SiO<sub>2</sub> catalysts by X-ray diffraction, temperature-programmed hydride decomposition, and catalytic probes. *J Catal* 2000;195(2):304–15.
- [39] Nag NK. A study on the formation of palladium hydride in a carbon-supported palladium catalyst. *J Phys Chem B* 2001;105(25):5945–9.
- [40] Bhat VV, Contescu CI, Gallego NC. The role of destabilization of palladium hydride in the hydrogen uptake of Pd-containing activated carbons. *Nanotechnology* 2009;20(20):204011.
- [41] McCue AJ, McRitchie CJ, Shepherd AM, Anderson JA. Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified with Pd for selective acetylene hydrogenation. *J Catal* 2014;319:127–35.
- [42] Sá J, Arteaga GD, Daley RA, Bernardi J, Anderson JA. Factors influencing hydride formation in a Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst. *J Phys Chem B* 2006;110(34):17090–5.
- [43] Niu Y, Liu X, Wang Y, Zhou S, Lv Z, Zhang L, et al. Visualizing formation of intermetallic PdZn in a palladium/zinc oxide catalyst: interfacial fertilization by PdH<sub>x</sub>. *Angew Chem Int Ed* 2019;58(13):4232–7.
- [44] Crespo-Quesada M, Yoon S, Jin M, Prestianni A, Cortese R, Cárdenas-Lizana F, et al. Shape-dependence of Pd nanocrystal carburization during acetylene hydrogenation. *J Phys Chem C* 2015;119(2):1101–7.
- [45] Vogel W, He W, Huang QH, Zou ZQ, Zhang XG, Yang H. Palladium nanoparticles “breathe” hydrogen; a surgical view with X-ray diffraction. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(16):8609–20.
- [46] Benavidez AD, Burton PD, Nogales JL, Jenkins AR, Ivanov SA, Miller JT, et al. Improved selectivity of carbon-supported palladium catalysts for the hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *Appl Catal A Gen* 2014;482:108–15.
- [47] Bugaev AL, Usoltsev OA, Guda AA, Lomachenko KA, Pankin IA, Rusalev YV, et al. Palladium carbide and hydride formation in the bulk and at the surface of palladium nanoparticles. *J Phys Chem C* 2018;122(22):12029–37.
- [48] Chesnokov VV, Podyacheva OY, Richards RM. Influence of carbon nanomaterials on the properties of Pd/C catalysts in selective hydrogenation of acetylene. *Mater Res Bull* 2017;88(Suppl C):78–84.
- [49] Rehr JJ, Albers RC. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. *Rev Mod Phys* 2000;72(3):621–54.
- [50] Frenkel AI, Yevick A, Cooper C, Vasic R. Modeling the structure and composition of nanoparticles by extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Annu Rev Anal Chem* 2011;4(1):23–39.
- [51] Frenkel AI. Applications of extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy to studies of bimetallic nanoparticle catalysts. *Chem Soc Rev* 2012;41(24):8163–78.
- [52] Canton P, Meneghini C, Riello P, Balerna A, Benedetti A. Thermal evolution of carbon-supported Pd nanoparticles studied by time-resolved X-ray diffraction. *J Phys Chem B* 2001;105(34):8088–91.
- [53] Vogel W. Interaction of a nanosized Pd catalyst with active C from the carbon support: an advanced *in situ* XRD study. *J Phys Chem C* 2011;115(5):1506–12.
- [54] Chen M, Goodman DW. Promotional effects of Au in Pd–Au catalysts for vinyl acetate synthesis. *Chin J Catal* 2008;29(11):1178–86.