

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2022.05.004

## Pd-Cu/SiC 催化苯乙炔选择性加氢性能

赵吉晓<sup>1</sup>, 蔡文静<sup>1</sup>, 焦志锋<sup>1</sup>, 郭向云<sup>1,2</sup>

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

**摘要:** 利用液相还原法制备了 Pd-Cu/SiC 双金属催化剂, 并将其用于苯乙炔选择性加氢制备苯乙烯。结果表明, 催化剂中 Pd/Cu 质量比对活性和选择性有明显影响, 其中 Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 催化剂具有突出的催化活性和选择性, 贵金属 Pd 的 TOF 值达到 2 972 h<sup>-1</sup>。加氢过程中 Pd 将氢气解离为活性氢, 随后活性氢溢流到 SiC 的表面, 与吸附在 SiC 表面的苯乙炔进行反应。根据 XPS 结果, 双金属催化剂中 Pd 的部分电子转移给了 Cu。这种电子转移使 Pd 对 H<sub>2</sub> 的吸附和解离能力减弱, 使催化剂表面活性氢浓度降低, 进而抑制了苯乙烯的过度加氢。通过加入过渡金属 Cu 构建双金属催化剂能够有效减少贵金属 Pd 的使用量, 降低催化剂成本。

**关键词:** 苯乙炔; 选择性加氢; SiC; Cu-Pd 合金

**中图分类号:** TQ 426.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-0411(2022)05-0023-07

## Selective Hydrogenation of Phenylacetylene over Pd-Cu/SiC Catalysts

ZHAO Jixiao<sup>1</sup>, CAI Wenjing<sup>1</sup>, JIAO Zhifeng<sup>1</sup>, GUO Xiangyun<sup>1,2</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** Pd-Cu/SiC bimetallic catalysts were prepared by a liquid-phase reduction method and used in the selective hydrogenation of phenylacetylene to styrene. The results show that the mass ratio of Pd/Cu has obvious influence on the catalytic performances, and Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC catalyst exhibits the best catalytic activity and selectivity, and the TOF value based on Pd can reach as high as 2 972 h<sup>-1</sup>. During hydrogenation, H<sub>2</sub> dissociates on the surface of Pd to form active hydrogen, and then the active hydrogen overflows to SiC and reacts with phenylacetylene adsorbed on the surface of SiC. XPS results illustrate that the electrons can transfer from Pd to Cu, which decrease the H<sub>2</sub> dissociation ability of Pd and hence inhibit the over hydrogenation of styrene. This strategy of constructing bimetallic catalyst by adding transition metal Cu can effectively cut the usage of Pd and reduce the cost of the

**收稿日期:** 2022-04-16。

**基金项目:** 山西省优秀人才科技创新资助项目(201605D211012)。

**作者简介:** 赵吉晓(1992—), 女, 河南洛阳人, 博士, 讲师。E-mail: zhaojixiao@cczu.edu.cn

**引用本文:** 赵吉晓, 蔡文静, 焦志锋, 等. Pd-Cu/SiC 催化苯乙炔选择性加氢性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(5): 23-29.

catalyst.

**Key words:** phenylacetylene; selective hydrogenation; SiC; Cu-Pd alloy

苯乙烯是一种非常重要的有机单体,被广泛用于聚苯乙烯、泡沫聚苯乙烯、丁苯橡胶、ABS 树脂、热塑性橡胶(SBS)等的生产过程<sup>[1]</sup>。随着对苯乙烯相关产品需求的增加,2020 年中国苯乙烯需求量达 1 139.18 万 t,较 2019 年同比增长 2.32%,但国内苯乙烯需求量明显大于产量,需求缺口主要来源于进口。苯乙炔选择性加氢是制备高纯度苯乙烯单体过程中非常重要的反应,受到了研究者的广泛关注<sup>[2]</sup>。但是苯乙炔加氢是一个连续的氢化过程,生成的苯乙烯极易过度加氢生成乙苯。因此,开发高效的选择性加氢催化剂,使苯乙炔既能完全转化为苯乙烯又不过度加氢具有极大的研究意义。

近年来,贵金属催化剂如 Pt, Pd, Ru 等因其优异的加氢活性被广泛用于炔类化合物的加氢反应中<sup>[3]</sup>。但是贵金属过高的加氢活性容易使苯乙烯继续加氢生成乙苯,从而导致产物苯乙烯的选择性降低<sup>[4]</sup>。目前,研究人员主要通过 2 种方式来提高苯乙烯的选择性:① 构建双金属 Pd-M 催化剂来降低活性组分 Pd(0)的含量,如 Pd-Ni, Pd-Zn, Pd-Ag, Pd-Cu 等<sup>[5-7]</sup>;② 选择具有特殊性质的载体,通过调控金属与载体之间的相互作用来提高催化剂的选择性。载体材料的选择对催化剂的整体催化性能起着至关重要的作用<sup>[8]</sup>。SiC 是一种新颖的催化剂载体,当金属负载在 SiC 上,金属颗粒会与 SiC 间产生电子转移,从而展现出异常的催化活性。例如,在 Pd/SiC 催化剂中,由于 Mott-Schottky 效应, SiC 导带中部分电子向 Pd 转移,富电子的 Pd 颗粒表现出了优异的呋喃加氢活性<sup>[9]</sup>。另外, SiC 也可以作为反应的活性中心。例如在 Au-Pd/SiC 催化的硝基苯加氢反应中, H<sub>2</sub> 在 Pd 颗粒表面解离形成活性氢,这些活性氢溢流到 SiC 表面,与吸附在 SiC 表面的硝基苯反应生成苯胺<sup>[10]</sup>。

课题组使用负载量为 3% (金属负载量均表示质量分数)的 Pd/SiC 催化剂对苯乙炔选择性加氢反应进行了研究,取得了较好的效果。发现在室温及常压氢气下就可以将苯乙炔高选择性地转化为苯乙烯(苯乙炔转化率:99.6%,苯乙烯选择性:95%)<sup>[11]</sup>。但是 Pd 的价格较为昂贵,使得催化剂的生产使用成本大大提高,限制了其在工业过程中的进一步应用。根据相关文献报道,通过在贵金属催化剂中加入第 2 组分(过渡金属或氧化物)构建双金属催化剂能够有效调控贵金属原有的电子和几何结构,提高催化剂的加氢性能,同时减少贵金属的使用量,显著降低催化剂的成本<sup>[12-14]</sup>。

通过在 Pd/SiC 催化剂中加入 Cu 制备了 Pd-Cu/SiC 双金属催化剂,研究了 Pd/Cu 比、载体、溶剂等对苯乙炔选择性加氢性能的影响,考察了双金属催化剂的循环稳定性,并结合相关表征测试分析了 Pd-Cu/SiC 催化剂的加氢作用机制。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

高比表面积 SiC 采用干凝胶碳热还原法制备,比表面积约 50 m<sup>2</sup>/g<sup>[15]</sup>。Pd/SiC, Cu/SiC, Pd-Cu/SiC, Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-Cu/TiO<sub>2</sub>, Pd-Cu/SBA-15, Pd-Cu/AC, Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂均采用液相还原法制备<sup>[16]</sup>。首先,称取 600 mg 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于一定量的去离子水中(水和金属离子溶液的总体积为 20 mL),然后加入 194 mg 催化剂载体,搅拌均匀;随后加入 5.7 mL 的 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶液(0.01 mol/L)或者 4.7 mL 的 Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液(0.02 mol/L),混合均匀后转入 50 mL 高压反应釜中;通入氢气置换 3 次后充入 2 MPa 氢气,加热至 150 °C 反应 2 h,反应结束后降温抽滤,用水和乙醇洗涤,60 °C 真空干燥 8 h,即得 Pd/SiC (质量分数为 3%)或 Cu/SiC (质量分数为 3%) 催化剂。Pd-Cu 合金催化剂是在上述制备过程中同时加入不同比例的

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的混合溶液, 其他制备条件同上。通过改变溶液中 2 种金属盐的比例, 可以制备不同 Pd/Cu 质量比的催化剂 (金属总负载量为 3%), 命名为  $\text{Pd}_x\text{-Cu}_y/\text{SiC}$ , 其中  $x$  和  $y$  分别代表 Pd 和 Cu 的负载量。

## 1.2 催化剂的表征

透射电子显微镜 (TEM) 用于观察催化剂的微观形貌和结构组成, 仪器型号为 FEI Tecnai G2 F20, 操作电压 200 kV; 粉末 X 射线衍射 (XRD) 用来研究催化剂的晶体结构, 仪器型号为 D8-Advance (德国 Bruker); X 射线光电子能谱 (XPS) 用来表征催化剂的元素组成以及价态变化, 仪器型号为 ESCALAB 250XI, 以  $\text{Al K } \alpha$  为 X 射线激发源, 各元素的结合能均用污染碳的  $\text{C1s}$  峰 (284.8 eV) 进行校正。

## 1.3 催化剂性能评价

催化剂性能评价均在 50 mL 不锈钢反应釜 (上海岩征, YZPR-50B) 中进行。首先在反应釜中加入 10 mg 催化剂、20 mL 乙醇和 2 mmol 苯乙炔, 然后向反应釜中持续通入氢气以维持常压氢气气氛, 反应釜边搅拌边加热至 30 °C, 反应进行一定时间后停止搅拌与加热。降温后将反应液离心分离, 上层清液用气相色谱仪 (PANNA A91PLUS) 进行产物分析, 下层催化剂用乙醇清洗 3 次, 用于催化剂的循环稳定性测试。

转化频率 (TOF) 根据式 (1) 计算

$$\text{TOF} = \frac{n_1 CS}{n_2 t} \quad (1)$$

式中:  $n_1$  为反应物的物质的量;  $n_2$  为活性组分的物质的量;  $C$  为转化率;  $S$  为选择性;  $t$  为反应时间。

## 1.4 电化学实验

电化学相关测试使用东华 DH7001 电化学工作站进行。所有材料的电化学测试均在三电极体系中进行, Pt 片电极和氧化汞电极 ( $\text{Hg}/\text{HgO}$ ) 分别作为对电极和参比电极, 分散了催化材料的玻碳电极 (直径为 3 mm) 作为工作电极, 0.1 mol/L 氢氧化钾溶液作为电解质。

工作电极的制备: 将 5 mg 样品分散于 1 mL  $V(\text{EtOH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 3$  的混合溶液中, 再加入 10  $\mu\text{L}$  质量分数为 0.5% 的 Nafion 溶液, 超声 30 min, 使混合物均匀分散。用微量进样器吸取 5  $\mu\text{L}$  分散液, 滴在玻碳电极表面, 自然晾干得到工作电极。测试之前, 电极体系依次用  $\text{H}_2$  和 Ar 分别吹扫 15 min, 以确保样品对  $\text{H}_2$  化学吸附饱和, 然后室温测试得到循环伏安曲线。

# 2 结果与讨论

## 2.1 催化剂性能评价

### 2.1.1 Pd/Cu 质量比对苯乙炔选择性加氢性能的影响

在保持金属总负载量 3% 不变的情况下, 在 Pd/SiC 催化剂中加入第 2 组分 Cu 制备得到了一系列不同 Pd/Cu 质量比的双金属催化剂, 并将其用于苯乙炔选择性加氢反应中, 见表 1。从表 1 可知,  $\text{Pd}_3/\text{SiC}$  催化剂在 30 min 就可以将苯乙炔高效还原生成苯乙烯, 收率为 94.6%, 而  $\text{Cu}_3/\text{SiC}$  催化剂对苯乙炔选择性加氢没有活性, 再次表明 Pd 是催化该反应的主要活性组分。随着 Cu 含量的增加,

催化剂的 TOF 值先增高后降低。当 Pd/Cu 质量比为 1:5 时, 即  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  催化剂的 TOF 值达到最高 ( $2\,972\text{ h}^{-1}$ ), 约为单金属  $\text{Pd}_3/\text{SiC}$  催化剂 ( $1\,342\text{ h}^{-1}$ ) 的 2.2 倍。可得, 贵金属 Pd 的利用效率显著增加, 催化剂成本也会相应降低。当反应时间延长至 90 min 时,  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  对苯乙炔选择性加氢制备苯乙烯表现出最优的催化性能, 转化率达 94%, 选择性也能保持在 97% 左右。

表 1 不同 Pd/Cu 质量比的催化剂对苯乙炔选择性加氢性能

Table 1 Catalytic performance of Pd-Cu/SiC with different Pd/Cu mass ratio for selective hydrogenation of phenylacetylene

催化剂	转化率/%	苯乙烯选择性/%	反应时间/min	TOF/ $\text{h}^{-1}$
$\text{Pd}_3/\text{SiC}$	99.6	95	30	1 342
$\text{Cu}_3/\text{SiC}$	trace			
$\text{Pd}_{2.5}\text{-Cu}_{0.5}/\text{SiC}$	86.4	97.5	30	1 434
	99.9	57	60	—
$\text{Pd}_2\text{-Cu}_1/\text{SiC}$	83	96.8	30	1 710
	99.9	59	60	—
$\text{Pd}_1\text{-Cu}_2/\text{SiC}$	43	96.9	30	1 773
	66	97.5	60	—
	100	83	90	—
$\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$	36	97	30	2 972
	66	97	60	—
	94	97	90	—
$\text{Pd}_{0.2}\text{-Cu}_{2.8}/\text{SiC}$	8	97	30	1 651
	15	92	60	—
	45	96.5	90	—

说明: 反应条件为 10 mg 催化剂, 20 mL 乙醇, 2 mmol 苯乙炔, 常压, 反应温度 30 °C。

### 2.1.2 载体对苯乙炔选择性加氢性能的影响

除了 Pd/Cu 质量比外, 还考察了催化剂载体对苯乙炔选择性加氢性能的影响, 分别选用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SBA-15,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , AC (活性炭) 这 5 个常用的载体和 SiC 载体作对比。不同载体负载的  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}$  催化剂对苯乙炔选择性加氢的性能, 见表 2。可以看出, 不同载体对苯乙烯的选择性几乎没有影响, 但对苯乙炔加氢活性的影响非常大。在相同反应条件下,  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiO}_2$  的催化活性最差, 转化率只有 6%, 其次为  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{AC}$  和  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SBA-15}$ , 转化率分别为 19% 和 23%; 即使对于加氢反应中常用的氧化物载体 ( $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 苯乙炔的转化率也只有 30% 左右。相对来说, 以 SiC 为载体的催化剂 ( $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$ ) 对苯乙炔选择性加氢的性能最佳, 转化率达 66%, 这可能是因为相对于其他载体来说, 苯乙炔 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) 更易于在 SiC 载体表面吸附活化, 这一结果也和之前报道的结果相一致<sup>[11]</sup>。

表 2 载体对苯乙炔选择性加氢性能的影响

Table 2 Effect of support on selective hydrogenation of phenylacetylene

催化剂	转化率	选择性/%
$\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$	66	97.0
$\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$	32	97.0
$\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{TiO}_2$	30	96.7
$\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SBA-15}$	23	98.0
$\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{AC}$	19	97.7
$\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiO}_2$	6	97.0

说明: 反应条件为 10 mg 催化剂, 20 mL 乙醇, 2 mmol 苯乙炔, 常压, 反应温度 30 °C, 反应时间 60 min。

2. 1. 3 溶剂对苯乙炔选择性加氢性能的影响

进一步研究了溶剂效应对 Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 催化苯乙炔选择性加氢反应的影响,实验结果见表 3。从表 3 可以看出,溶剂对苯乙炔加氢的活性有较大的影响。当采用极性溶剂如乙醇、甲醇或异丙醇作为溶剂时, Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 催化苯乙炔加氢的性能较好,而在非极性或弱极性溶剂(如苯、甲苯、正己烷、环己烷、CCl<sub>4</sub>)中反应时, Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 催化苯乙炔加氢的性能较差,如采用 CCl<sub>4</sub>作为溶剂时苯乙炔转化率仅为 0.5%。综合来说,在乙醇作为溶剂的反应体系中,催化剂的性能最好。

2. 1. 4 Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 催化剂循环稳定性研究

与均相催化剂相比,多相催化剂的优势在于其可以重复利用,因此循环稳定性是评价多相催化剂性能的一个重要参数。为了考察 Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 催化剂的循环稳定性,对催化剂进行了 5 次循环实验。图 1 结果表明,经过 5 次循环反应后,催化剂的活性和选择性几乎没有降低,说明 Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 催化剂具有良好的稳定性。

2. 2 催化剂表征

图 2 为 Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 催化剂的 TEM 和 HR-TEM 图,可以看出 Pd-Cu 合金颗粒均匀分布在 SiC 表面,平均尺寸约为 2.6 nm,粒径分布的统计结果见图 2 (a) 插图。图 2 (b) 为随机选取的几个 Pd-Cu 颗粒的 TEM 图像,插图为其一个合金颗粒的高分辨图像。测量分析得到此金属颗粒晶格间距约为 0.212 nm,介于 Pd (111) 和 Cu (111) 晶面间距之间,可以归属为 Pd-Cu 合金的 (111) 晶面,证明了 Pd-Cu 合金结构的成功制备<sup>[17]</sup>。

表 3 Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 在不同溶剂中催化苯乙炔选择性加氢性能

Table 3 Selective hydrogenation of phenylacetylene over Pd <sub>0.5</sub> -Cu <sub>2.5</sub> /SiC in different solvents %		
溶剂	转化率	选择性
乙醇	66	97.0
甲醇	61	97.0
异丙醇	50	97.0
苯	12	97.0
环己烷	8	94.0
正己烷	4	97.0
甲苯	4	91.5
CCl <sub>4</sub>	0.5	94.5

说明: 反应条件为 10 mg 催化剂, 20 mL 溶剂, 2 mmol 苯乙炔, 常压, 反应温度 30 ℃, 反应时间 60 min。

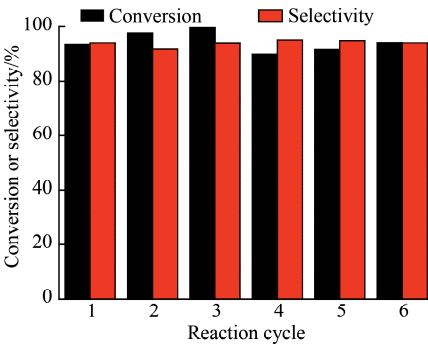
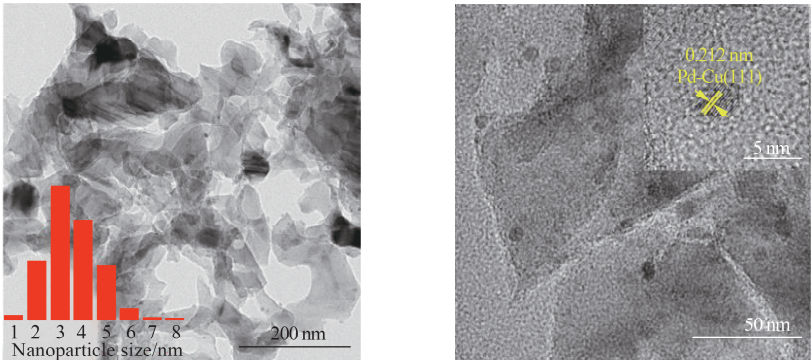


图 1 Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 的循环稳定性  
Fig.1 Recycling test of Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC



(a) TEM 图像和合金颗粒的粒径分布图 (b) HRTEM 图像

图 2 Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC 催化剂的 TEM 和 HRTEM 图像  
Fig.2 TEM and HRTEM images of Pd<sub>0.5</sub>-Cu<sub>2.5</sub>/SiC catalyst

图 3 为  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  催化剂的 XRD 图, 其中  $35.7^\circ$ ,  $41.3^\circ$ ,  $60.0^\circ$ ,  $71.8^\circ$ ,  $75.5^\circ$  的衍射峰分别对应  $\beta\text{-SiC}$  的 (111) (200) (220) (311) (222) 晶面。但是图中并未出现明显的 Pd, Cu 或 Pd-Cu 合金对应的衍射峰, 说明制备得到的合金颗粒尺寸较小且高度分散, 与 TEM 结果相一致。

### 2.3 反应机理

与单金属 Pd 催化剂相比,  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  催化剂降低了贵金属 Pd 的使用量, 提高了活性组分 Pd

的利用率。另一方面, 当 Cu 与 Pd 形成合金时, Pd 会将电子转移给 Cu, 从而使 Pd 处于相对正的电荷状态<sup>[18]</sup>。采用 XPS 对催化剂进行了表征, 结果如图 4 所示。在  $\text{Pd}_3/\text{SiC}$  中, Pd  $3d_{5/2}$  结合能为  $334.7\text{ eV}$ ; 而在  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  中, Pd  $3d_{5/2}$  的结合能偏移到  $334.8\text{ eV}$ 。这说明在双金属催化剂中, 电子由 Pd 转移给了 Cu, 降低了 Pd 电子密度, 使得 Pd 对  $\text{H}_2$  的吸附解离能力减弱。图 5 为  $\text{Pd}_3/\text{SiC}$  和  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  的循环伏安曲线。测试前向反应体系中通入  $\text{H}_2$  15 min, 使催化剂达到吸附饱和, 随后通入 Ar 15 min 以吹扫掉催化剂表面物理吸附的  $\text{H}_2$ 。循环伏安曲线中, 氧化峰的面积代表着氢气吸附量的大小。从图 5 中可以看出,  $\text{Pd}_3/\text{SiC}$  催化剂的氧化峰面积明显大于  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$ , 说明 Cu 的加入降低了催化剂对  $\text{H}_2$  的吸附能力。

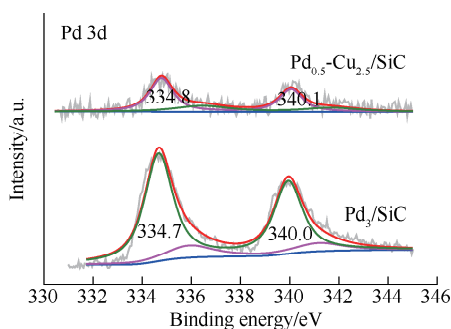


图 4  $\text{Pd}_3/\text{SiC}$  和  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  的 XPS 图

Fig.4 XPS spectrum of  $\text{Pd}_3/\text{SiC}$  and  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$

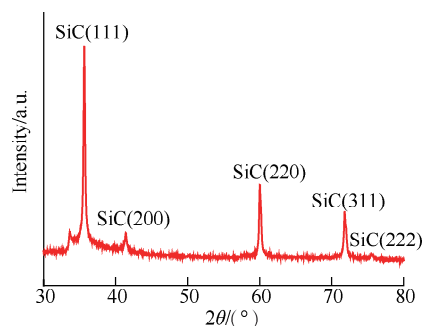


图 3  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$

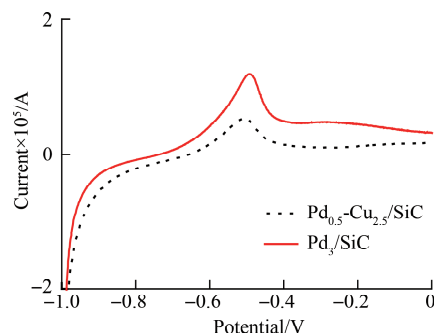


图 5  $\text{Pd}_3/\text{SiC}$  和  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curves of  $\text{Pd}_3/\text{SiC}$  and  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$

前期工作发现, 当以 SiC 为 Pd 的载体时, 苯乙炔主要是以化学吸附的方式吸附在 SiC 表面, 即发生加氢反应的活性位是在 SiC 表面<sup>[11]</sup>。结合以上分析, 可认为  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  催化苯乙炔选择性加氢的机理为:  $\text{H}_2$  在 Pd 表面解离成活性氢, 随后活性氢溢流到 SiC 的表面, 与吸附在 SiC 表面的苯乙炔加氢生成苯乙烯。由于 Cu 的加入, Pd 上的电子转移给 Cu 从而使 Pd 价态偏正, 降低了其解离  $\text{H}_2$  的活性, 从而降低催化剂表面活性氢的浓度, 有利于阻止苯乙炔加氢生成的苯乙烯继续加氢。

### 3 结 论

采用液相还原法制备了 Pd-Cu/SiC 双金属合金催化剂, 并将其用于苯乙炔选择性加氢制备苯乙烯。HRTEM 和 XRD 结果表明, Pd-Cu 合金粒子均匀的分布在 SiC 载体表面。研究了 Pd/Cu 质量比、载体、溶剂等对双金属催化剂催化性能的影响, 结果表明  $\text{Pd}_{0.5}\text{-Cu}_{2.5}/\text{SiC}$  在乙醇溶剂中催化苯乙炔加氢生成苯乙烯的性能最优, TOF 值达  $2\,972\text{ h}^{-1}$ , 并且该催化剂还表现出良好的循环稳定性。在

Pd 中加入过渡金属 Cu, 可以显著提高 Pd 的原子利用率。另外, Pd 将电子转移给 Cu, 降低了 Pd 解离氢气的活性, 使得溢流到 SiC 表面的活性氢浓度降低, 进而有效阻止苯乙炔的过度加氢。

## 参考文献:

- [1] HOSSAIN M M, ATANDA L, AL-YASSIR N, et al. Kinetics modeling of ethylbenzene dehydrogenation to styrene over a mesoporous alumina supported iron catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207/208: 308-321.
- [2] 王丽丽, 何娇龙, 张森, 等. 苯乙炔选择性加氢研究进展[J]. *内蒙古民族大学学报(自然科学版)*, 2018, 33(2): 109-112.
- [3] LÁPEZ N, VARGAS-FUENTES C. Promoters in the hydrogenation of alkynes in mixtures: insights from density functional theory[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(10): 1379-1391.
- [4] HU J W, ZHOU Z M, ZHANG R, et al. Selective hydrogenation of phenylacetylene over a nano-Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 381: 61-69.
- [5] MARKOV P V, BRAGINA G O, RASSOLOV A V, et al. Pd-Cu catalyst prepared from heterobimetallic PdCu<sub>2</sub>(OAc)<sub>6</sub>: an XRD-EXAFS study and activity/selectivity in the liquid-phase hydrogenation of a C≡C bond[J]. *Mendelev Communications*, 2016, 26(6): 502-504.
- [6] FURUKAWA S, ENDO M, KOMATSU T. Bifunctional catalytic system effective for oxidative dehydrogenation of 1-butene and *n*-butane using Pd-based intermetallic compounds[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3533-3542.
- [7] ELLERT O G, TSODIKOV M V, NIKOLAEV S A, et al. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: synergistic effects and structural organization of active components[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2014, 83(8): 718-732.
- [8] VAN DEELEN T W, HERNÁNDEZ MEJÍA C, DE JONG K P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(11): 955-970.
- [9] JIAO Z F, GUO X N, ZHAI Z Y, et al. The enhanced catalytic performance of Pd/SiC for the hydrogenation of furan derivatives at ambient temperature under visible light irradiation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(8): 2494-2498.
- [10] HAO C H, GUO X N, SANKAR M, et al. Synergistic effect of segregated Pd and Au nanoparticles on semiconducting SiC for efficient photocatalytic hydrogenation of nitroarenes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(27): 23029-23036.
- [11] 蔡文静, 焦志锋, 张成都, 等. Pd/SiC 催化苯乙炔选择性加氢性能[J]. *石油化工*, 2021, 50(7): 629-634.
- [12] SHESTERKINA A A, KIRICHENKO O A, KOZLOVA L M, et al. Liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene to styrene on silica-supported Pd-Fe nanoparticles[J]. *Mendelev Communications*, 2016, 26(3): 228-230.
- [13] TAO F F. Synthesis, catalysis, surface chemistry and structure of bimetallic nanocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 7977-7979.
- [14] OBRAZTSOVA I I, EREMENKO N K, SIMENYUK G Y, et al. Bimetallic catalysts for the hydrogenation of aromatic nitro compounds[J]. *Solid Fuel Chemistry*, 2012, 46(6): 364-367.
- [15] JIN G Q, GUO X Y. Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 60(1/2/3): 207-212.
- [16] JIAO Z F, ZHAO J X, GUO X N, et al. Turning the product selectivity of nitrile hydrogenation from primary to secondary amines by precise modification of Pd/SiC catalysts using NiO nanodots[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(9): 2266-2272.
- [17] 王沾祺, 周志明, 张锐, 等. Pd-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化苯乙炔选择性加氢反应[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(12): 2315-2322.
- [18] YANG F, ZHANG Y, LIU P F, et al. Pd-Cu alloy with hierarchical network structure as enhanced electrocatalysts for formic acid oxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(16): 6773-6780.

(责任编辑: 谭晓荷)