

丁二烯选择性加氢催化剂研究进展

马好文^{1,2}, 杨春亮³, 马萍¹, 陈明林¹, 冯辉霞^{2*}, 展学成¹, 谢元¹

(1. 中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060;
2. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;
3. 宁波金发新材料有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要: 随着炼化一体化以及煤化工的快速发展, 碳四(C₄)副产资源大幅增长, 而丁二烯选择性加氢技术是实现 C₄ 馏分高值利用的关键; 然而, 在丁二烯选择性加氢反应生成 1-丁烯的过程中, 还会伴随 2-丁烯、丁烷等副产物生成。因此, 开发高活性、高选择性的催化剂是本领域最重要的研究内容。介绍了近年来丁二烯选择性加氢催化剂的设计、制备以及应用情况, 总结了一些改进催化剂性能的策略, 并对过渡金属基丁二烯选择性加氢催化剂的前景进行了展望。

关键词: 碳四馏分; 丁二烯; 选择加氢; Pd 基催化剂; Ni 基催化剂

中图分类号: TQ426.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0095-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.019

Research progress in catalysts for selective hydrogenation of butadiene

MA Hao-wen^{1,2}, YANG Chun-liang³, MA Ping¹, CHEN Ming-lin¹, FENG Hui-xia^{2*},
ZHAN Xue-cheng¹, XIE Yuan¹

(1. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China;
2. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
3. Ningbo Kingfa New Material Co., Ltd., Ningbo 315000, China)

Abstract: With the integration of refining and chemical industries and the rapid development of coal chemical industry, the amount of C₄ by-product resources has grown substantially. Selective butadiene hydrogenation technology is the key to realize the appreciation and utilization of C₄ fractions. However, the selective hydrogenation of butadiene to produce 1-butene will also accompany with the formation of by-products such as 2-butene and butane. Therefore, the development of catalysts with high activity and selectivity is the most important research content in this field. The design, preparation and application of the catalysts for selective butadiene hydrogenation in recent years are introduced. Several strategies for optimizing catalyst performance are summarized, and the application prospects of transition metal-based catalysts for selective butadiene hydrogenation are discussed.

Key words: C₄ fractions; butadiene; selective hydrogenation; Pd-based catalysts; Ni-based catalysts

碳四(C₄)馏分作为一种重要的石油化工资源, 主要来源于催化裂化、蒸汽裂解以及 MTO/MTP 等工艺过程。近年来, 随着炼化一体化以及煤化工的快速发展, C₄ 副产资源大幅增长。C₄ 馏分中的丁烯是非常重要的化工单体, 其中 1-丁烯主要用于生产聚丁烯-1、甲乙酮、聚乙烯共聚单体等产品, 2-丁烯可用于烯烃歧化制丙烯、烷基化生产高辛烷值汽油调和组分等, 异丁烯主要用于合成 MTBE、叔丁醇、MMA、丁基橡胶、聚异丁烯、叔丁胺等^[1-3]。

然而, 除丁烯、丁烷外, FCC、MTO、抽余等 C₄ 馏分中还含有一定浓度的丁二烯, 这些易聚物的存在可使后续丁烯利用(烯烃聚合/烯烃歧化/烷基化)催化剂快速失活^[4-6], 进而影响下游工艺和产品质量。由于 1,3-丁二烯和其他 C₄ 组分之间的相对挥

发度较小, 难以采用传统的蒸馏工艺实现组分之间的分离, 因此, 通过选择性加氢脱除 C₄ 馏分中易聚合的丁二烯组分, 同时还可根据需要调整产品中 1-丁烯和 2-丁烯比例, 是实现 C₄ 馏分高值利用的关键^[7-8]。1,3-丁二烯加氢反应不仅会生成 1-丁烯或 2-丁烯, 而且还会深度加氢生成丁烷^[9-10]。因此, 开发高活性、高选择性和高稳定性的丁二烯选择性加氢催化剂是本领域最重要的研究目标。

1 选择性加氢催化剂载体

大多数商业催化剂都是负载型催化剂, 通过浸渍法将活性组分负载在载体表面, 使载体表面形成活性组分薄层(厚度约 50~250 nm)^[7]。载体材料不仅将金属活性组分保持在高度分散的状态, 而且

收稿日期: 2021-03-03; 修回日期: 2021-06-07

作者简介: 马好文(1984-), 男, 博士生, 高级工程师, 研究方向为化工加氢催化剂, mahaowen@petrochina.com.cn; 冯辉霞(1966-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为化学功能材料, 通讯联系人, fenghx@lut.cn。

还通过外延、溢出和迁移效应影响催化剂的活性表面。大量的研究已经证实载体材料的酸碱度、比表面积、孔径分布等对催化剂的催化活性和选择性具有很大的影响^[11]。另外,载体要有良好的机械强度和热稳定性,以保证催化剂在工业生产中的正常运转和再生。因此,载体材料对催化剂的催化性能具有举足轻重的作用,常用的丁二烯选择性加氢催化剂的载体材料有 Al_2O_3 、 CeO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 以及一些复合型载体材料^[12]。其中, Al_2O_3 价格低廉、耐高温,可以通过改性使其比表面积和孔径分布等特性满足实际需求,因而工业生产中多选择 Al_2O_3 作为催化剂载体^[13],常见的载体材料多呈三叶草形、球形、齿球形和片状。

2 选择性加氢催化剂活性组分

元素周期表中的Ⅷ族过渡金属(如 Pd、Pt、Ni 等)以及 I B 族过渡金属(Cu、Ag、Au)都具有不同程度的加氢性能,因而被广泛研究^[14-15]。实验证明,与其他金属催化剂相比,贵金属 Pd 基催化剂具有更优异的丁二烯选择性加氢活性(Pd、Pt>Ni、Co>Cu)和选择性(Pd>Ni、Co>Pt)^[16],Pd 基催化剂已经在工业化 C_4 馏分选择性加氢工艺过程中得到了广泛应用,但资源稀少、价格昂贵成为了 Pd 基催化剂大规模应用的瓶颈。因此,科研团队也致力于开发非贵金属基催化剂来代替贵金属 Pd 基催化剂。

2.1 贵金属 Pd 基催化剂

贵金属 Pd 和 Pt 及其合金等材料对 $\text{C}=\text{C}$ 键、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键等不饱和键具有良好的选择性加氢催化性能,因而成为催化领域的研究热点^[17]。对于丁二烯选择性加氢反应而言,金属 Pd 较金属 Pt 表现出更高的活性和更高效的选择性^[18],因而被视为最优的丁二烯选择性加氢催化剂,部分基于贵金属 Pd 的催化剂已在工业化选择加氢反应体系中有了大量应用。在开发工业用催化剂时,如何在降低贵金属 Pd 用量的同时进一步提高贵金属 Pd 的利用率成为研究者面临的巨大挑战。

2.1.1 单金属催化剂

贵金属 Pd 因具有较低的 H_2 解离能垒而表现出优异的加氢催化活性,成为工业生产中二烯烃选择性加氢催化反应体系的首选金属^[1]。在工业脱除 C_4 馏分的丁二烯工艺中,多采用浸渍法制备的负载型 Pd/ Al_2O_3 系列催化剂,其中 Pd 质量分数一般在 0.1%~0.5%之间;Pd 组分在载体上多呈蛋壳形分布,这有利于减小分子扩散阻力,从而加快反应动

力学速率^[14]。Piccolo 等^[19]采用形貌控制策略制备出了 3 种不同形貌的 Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,即菱形、二十面体和立方体,结果表明,1,3-丁二烯选择性加氢反应为结构敏感性反应,菱形 Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂因暴露更多的(111)晶面而表现出最好的丁二烯加氢活性和最高效的加氢选择性。中国石油兰州化工研究中心于 2005 年开始相继开发出了负载型 Pd/ Al_2O_3 系列 C_4 馏分选择加氢除丁二烯催化剂 LY-DB^{iso}-03 和 PDB-02,分别于 2005 年 5 月与 2018 年 12 月在烷基化装置上实现首次工业应用,加氢处理后的烷基化原料中丁二烯含量低于 50 $\mu\text{g/g}$,丁烯含量大于 98.5%^[20]。

2.1.2 双金属催化剂

在加氢反应过程中,Pd 会吸附氢在催化剂表面形成氢化物,这会大大降低催化剂对烯烃的选择性^[21],并且会促进不饱和烃在催化剂表面发生齐聚反应生成“绿油”导致催化剂稳定性下降^[1],因此需要采取有效的策略来优化金属 Pd 催化剂体系。

双金属催化剂的催化性能常常优于相应的单金属催化剂,原因主要有 3 点^[22-24]:①双金属催化剂金属-金属键的平均键长与单金属催化剂的金属键长有所不同,因而诱发应力效应;②原子轨道重叠方式的改变会伴随着金属原子电子结构的改变;③第二金属会隔离催化剂表面主金属的连续活性位点,从而改变活性位点的平均尺寸与组成,引发几何效应。鉴于此,科研工作者设计、制备出了一系列 Pd 基双金属催化剂,并探索了它们的丁二烯选择性加氢性能,借助理论计算揭示了第二金属提升 Pd 基催化剂加氢性能的作用机制。Huang 等^[9]报道了一系列 ZnO 负载的 Ni-Pd 合金催化剂,其中 $\text{Ni}_1\text{-Pd}_1/\text{ZnO}$ 催化剂的丁烯收率为 88.9%,是 Pd/ZnO 催化剂的 1.9 倍,并且它可以在实验条件下保持 10 h 的稳定性。该结果表明,Pd 和 Ni 之间产生的协同效应抑制了 Pd 与丁二烯的结合,从而提高了催化剂的活性与稳定性。Furlong 等^[25]设计了双金属负载型催化剂 CuPd/ Al_2O_3 ,并将其作为 1,3-丁二烯选择性加氢反应催化剂使用,结果表明,Cu 的添加减少了催化剂表面吸附氢,进一步提高了丁二烯选择性加氢的催化选择性,从而避免了 1-丁烯异构化或深度加氢。中国石化上海石油化工研究院开发了 C_4 馏分选择性加氢脱除丁二烯催化剂 SHB-01,它是以金属 Pd 为活性组分并引入第二金属 Ag 作为助剂的双金属 Pd-Ag/ Al_2O_3 型催化剂。SHB-01 催化剂于 2017 年 5 月在上海石化 1 号 MTBE 装置投

入运行,加氢产品丁二烯含量低于 $10 \mu\text{g/g}$,1-丁烯收率高于 96%^[26]。

Ma 等^[27] 基于 C_4 馏分选择性加氢开展了大量工作,采用密度泛函理论(DFT)计算方法研究了 1,3-丁二烯在 Pd-Ag 双金属表面的吸附和催化性能,发现 Ag 的引入可以减弱 1,3-丁二烯和 1-丁烯在 Pd-Ag 双金属表面的吸附,从而提升催化 1,3-丁二烯加氢催化的选择性。吸附强度的降低主要是由于 d 带中心从费米能级下移和吸附质金属反键态的填充增加;同时,随着 Ag 含量的增加,1,3-丁二烯部分加氢制备 1-丁烯的活性和选择性随着吸附质结合强度的降低而增强。此外,通过原子热力学计算发现,在较宽的温度和氢分压范围内,Ag 在 Pd 表面的引入可以促进 1-丁烯的生成。

2.2 非贵金属基催化剂

上述 Pd 基催化剂虽然表现出优异的丁二烯选择性加氢催化性能,但贵金属 Pd 价格高昂导致催化剂生产成本居高不下。因此,开发高活性、高选择性、高稳定性的非贵金属催化剂对于工业脱除 C_4 馏分中的丁二烯至关重要。

2.2.1 Ni 基催化剂

与金属 Pd 相比,金属 Ni 的丁二烯选择性加氢催化活性稍显逊色,然而其抗 As 及抗胶质性能要略高一筹^[28-29],因此, Ni 基催化剂具有广阔的应用前景。Jeon 等^[30] 制备了一种 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂用以脱除抽余 C_4 中的 1,3-丁二烯组分,可将 1,3-丁二烯质量分数由 0.15% 降低至 0.004%,从而缓解了后续低聚反应催化剂的失活。刘建军等^[31] 将助剂 Ag 引入 Ni 基催化剂体系制备出了一种 Ni-Ag/ Al_2O_3 催化剂,结果表明,助剂 Ag 有效地提高了 Ni 基催化剂的丁二烯选择性加氢催化活性和选择性。Ni-Ag/ Al_2O_3 催化剂催化性能提高的原因主要是 Ag 的引入使 Ni 的电子云密度减小,这有利于不饱和烯烃的吸附,从而提高了催化剂的丁二烯选择性加氢活性。Ding 等^[32] 利用微波加热法快速制备了一种活性炭负载的 Ni 基催化剂 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{AC}$,与传统加热法制备的催化剂相比,该工作制备的 Ni_2P 颗粒在活性炭表面的分散度更高,因而表现出更佳的 1,3-丁二烯选择性加氢活性。刘铁峰等^[33] 报道了一种非负载型 NiMoW 催化剂,它在反应温度为 60°C 时表现出最佳的丁二烯选择性加氢性能,能够使原料中低含量的丁二烯完全转化为丁烯,并且很大程度地避免了丁烯深度加氢。

2.2.2 其他过渡金属催化剂

开发其他廉价过渡金属催化剂代替贵金属催化剂也是一大热点,这更有利于维持未来工业催化加氢技术的可持续发展。

1969 年,基于前人报道的有关丁二烯加氢反应的研究,英国赫尔大学 P. B. Wells 教授团队首次做出猜想: Fe、Co、Ni 以及 Cu 对于 1,3-丁二烯还原生成丁烯具有极高的选择性,反应过程中极少有丁烷生成^[34]。同时提出了 1,3-丁二烯加氢生成丁烯的反应机理,并且发现 1,3-丁二烯加氢反应生成的丁烯产物有两种组分分布:高收率 1-丁烯、低 *trans/cis* 比(1~2)的 2-丁烯(A 型),低收率 1-丁烯、高 *trans/cis* 比(4~11)的 2-丁烯(B 型)。对 Fe、Cu、Co 以及 Ni 催化剂在 350°C 以下还原处理后,催化 1,3-丁二烯加氢反应生成的产物组成为 A 型;而对 Co 和 Ni 催化剂在 400°C 以上还原处理后,催化 1,3-丁二烯加氢反应生成的产物组成为 B 型。Wells 团队的发现为开发非贵金属基催化剂用于催化丁二烯选择性加氢反应提供了思路,一些研究工作也相继开展。例如, Nudel 等^[35] 报道了一种 LaCoO_3 钙钛矿,经 $140\sim 400^\circ\text{C}$ 的 H_2 还原处理后的催化剂表现出了良好的丁二烯选择性加氢活性,这主要是表面生成的低浓度 Co^0 所致; Yang 等^[36] 设计、制备了一种 Ni 修饰的 Mo_2C 化合物 $\text{H-NiMo}_2\text{C}$ 用于催化丁二烯选择性加氢反应,该催化剂具有良好的丁二烯加氢活性、选择性以及稳定性,研究结果表明, $\text{H-NiMo}_2\text{C}$ 催化剂在反应-再生过程中会发生表面重构,因而表现出更好的稳定性,另外,由修饰 Ni 诱导发生的电子效应提升了催化剂对丁烯的选择性。

3 改进催化剂性能的策略

催化反应是一种表面反应,它主要发生在暴露于催化剂表面的活性位点处^[37]。对于活性位点而言,它在催化剂上的几何分布、配位环境以及电子环境都会影响催化效率^[24,38],采取合理策略来提高活性位点的数量和调控活性位点的性能是优化催化剂反应活性与选择性的主要手段。

3.1 合金化

众所周知,将贵金属与第二过渡金属合金化是一种行之有效的优化催化剂性能的策略,它可以减少贵金属的用量,同时提高催化剂的选择性与稳定性^[6,18]。Lu 等^[39] 报道了负载型双金属合金催化剂 $\text{AgPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,与单金属 $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, $\text{Ag}_1\text{Pd}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表现出

更优异的 1,3-丁二烯选择性加氢活性和选择性,这主要归功于合金组分间的协同效应,同时 Ag 抑制了烯烃深度加氢,因而增强了 AgPd/ γ -Al₂O₃ 催化剂对丁烯的选择性。

3.2 杂原子掺杂

杂原子掺杂不仅能改变材料中主体金属原子的电子环境,而且可以优化活性位点的几何构型,是一种在原子尺度调控材料吸附能进而提高材料催化性能的有效策略。Liu 等^[40]采用 DFT 探究了 Pt 掺杂的 Cu 纳米颗粒(Pt-doped Cu)的丁二烯加氢反应机理。模拟结果表明,室温下 H₂ 在纯 Cu 金属表面的解离能垒高达 1.02 eV,使得 H₂ 解离难以发生;然而在 Pt-doped Cu 纳米颗粒中,H₂ 易于在 Pt 位点解离,最终 C₄H₆ 与两个 H 原子反应生成了 1-C₄H₈ 和 2-C₄H₈。

3.3 构建单原子催化剂

当纳米晶体的尺寸降低至单原子尺度时,金属原子的电子结构会发生实质性的变化,原子利用率也会大幅度提升,这些特点使得单原子催化剂表现出独特的催化性能,因而在催化领域得到广泛研究^[2,41-42]。高活性、高选择性的单原子催化剂在 1,3-丁二烯选择性加氢反应中的应用已经被多个科研团队报道,例如,Zhang 等^[43]报道了一种负载型单原子催化剂 Au/ZrO₂,Au 的负载量仅为 0.1%,Au/ZrO₂ 催化剂表面孤立的 Au³⁺ 具有优异的 1,3-丁二烯选择性加氢反应催化活性,可以与传统的贵金属 Pd 和 Pt 相媲美。

3.4 形貌控制

对于大多数结构敏感性反应而言,催化剂纳米晶体表面的原子台阶、边缘以及扭结等缺陷也是活性位点,通过对纳米晶体进行形貌控制来制造缺陷位则可增加催化活性位点,从而提高催化剂活性。Zhang 等^[44]通过形貌控制策略制备了不同形貌的 Pd 纳米晶体,即簇纳米线、二十面体和纳米立方体,其中,簇纳米线由相互连接的纳米颗粒组成,这会暴露更多的缺陷位 Pd 原子,因而表现出最优异的 1,3-丁二烯选择性加氢活性。

4 结语

近年来,愈来愈多的科研团队致力于丁二烯选择性加氢催化剂的开发与研究,制备出了一系列具有较高催化活性的催化材料,同时借助各类物化表征和理论分析探究了材料性质与其催化性能之间的关系,具有一定的理论和实际意义。目前,工业推广

的最先进的丁二烯选择性加氢催化技术依然广泛依赖于贵金属 Pd,催化剂的高生产成本仍然是一个亟待解决的问题。尽管科研工作者已经制备出了一系列非贵金属催化剂,但它们的一些指标尚未达到工业化推广的水平。因此,如何降低催化剂中贵金属的含量,或者开发出新型非贵金属催化剂,并将它们应用到工业生产中,是当前面临的巨大挑战和今后努力的方向。

参考文献

- [1] Wang Z, Wang G, Louis C *et al.* Novel non-noble bimetallic Cu-Zn/TiO₂ catalysts for selective hydrogenation of butadiene [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 347: 185-196.
- [2] Feng Y X, Zhou L S, Wan Q *et al.* Selective hydrogenation of 1,3-butadiene catalyzed by a single Pd atom anchored on graphene: The importance of dynamics [J]. *Chemical Science*, 2018, 9(27): 5890-5896.
- [3] 郭振宇, 詹小燕, 陈浩. 炼厂碳四资源利用方案的探讨 [J]. *辽宁化工*, 2020, 49(6): 663-665.
- [4] Hou R J, Yu W T, Porosoff M D *et al.* Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on PdNi bimetallic catalyst: From model surfaces to supported catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 316: 1-10.
- [5] Lee D C, Kim J H, Kim W J *et al.* Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on TiO₂-modified Pd/SiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 244(1): 83-91.
- [6] Pattamakomsan K, Ehret E, Morfin F *et al.* Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Pd and Pd-Sn catalysts supported on different phases of alumina [J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 28-33.
- [7] Ardiaca N O, Bressa S P, Alves J A *et al.* Experimental procedure for kinetic studies on egg-shell catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2001, 64(3/4): 205-215.
- [8] 赵多. 碳四选择性加氢催化剂结构与性能调控 [D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [9] Huang J L, Odoom-wubah T, Jing X L *et al.* Plant-mediated synthesis of zinc oxide supported nickel-palladium alloy catalyst for the selective hydrogenation of 1,3-butadiene [J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(5): 870-881.
- [10] 乐毅, 杨栋, 朱云仙, 等. Pd-Ag/Al₂O₃ 催化剂上丁二烯的加氢反应性能 [J]. *化工进展*, 2013, 32(2): 364-367, 403.
- [11] 刘宪新, 李斯琴. 裂解汽油一段加氢 Pd 系和新型 Ni 系催化剂加氢性能对比及影响因素浅析 [J]. *乙烯工业*, 2007, 19(2): 50-54, 55.
- [12] Hou R J, Porosoff M D, Chen J G *et al.* Effect of oxide supports on Pd-Ni bimetallic catalysts for 1,3-butadiene hydrogenation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 490: 17-23.
- [13] 陈红娟, 徐海升, 王长发. 丁二烯选择性加氢催化剂制备因素研究进展 [J]. *西安石油学院学报(自然科学版)*, 2002, 17(3): 41-45.
- [14] Lozano L, Brito J L, Olivera C *et al.* Influence of toluene on the catalytic activity of NiPdCe catalyst for selective hydrogenation of 1,3-butadiene [J]. *Fuel*, 2013, 110: 76-82.

- [15] Piccolo L, Kibis L, Deweerdt M, *et al.* Intermetallic compounds as potential alternatives to noble metals in heterogeneous catalysis: The partial hydrogenation of butadiene on γ -Al₃Cu₉(110) [J]. *Chem-CatChem* 2017, 9(12): 2292–2296.
- [16] Dror Y, Manassen J. Hydrogenation of olefins with rhodium-phosphine complexes having substrate and catalyst in two different immiscible phases. An alternative method for the heterogenization of a homogeneous catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1977, 2(3): 219–222.
- [17] Massard R, Uzio D, Thomazeau C, *et al.* Strained Pd overlayers on Ni nanoparticles supported on alumina and catalytic activity for buta-1,3-diene selective hydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 245(1): 133–143.
- [18] Vigne F, Haubrich J, Loffreda D, *et al.* Highly selective hydrogenation of butadiene on Pt/Sn alloy elucidated by first-principles calculations [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 275(1): 129–139.
- [19] Piccolo L, Valcarcel A, Bausach M, *et al.* Tuning the shape of nanoparticles to control their catalytic properties: Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd/Al₂O₃ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2008, 10(36): 5504–5506.
- [20] 马好文, 展学成, 郑云弟, 等. 烷基化原料预加氢催化剂 LY-DB¹⁰⁰-03 和 PDB-02 [J]. *石油科技论坛*, 2017, 36(S1): 191–193, 212.
- [21] Bridier B, Karhanek D, Perez-ramirez J, *et al.* Molecular understanding of enyne hydrogenation over palladium and copper catalysts [J]. *ChemCatChem* 2012, 4(9): 1420–1427.
- [22] Gomez G, Bellelli P G, Cabeza G F, *et al.* A theoretical view of 1,3-butadiene selective hydrogenation toward *cis*-2-butene on PdNi layered catalyst [J]. *Applied Surface Science* 2015, 353: 820–828.
- [23] Alves J A, Bressa S P, Martinez O M, *et al.* Kinetic evaluation of the set of reactions in the selective hydrogenation of 1-butyne and 1,3-butadiene in presence of *n*-butenes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52(17): 5849–5861.
- [24] Cooper A, Bachiller-baeza B, Anderson J A, *et al.* Design of surface sites for the selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd nanoparticles: Cu bimetallic formation and sulfur poisoning [J]. *Catalysis Science & Technology* 2014, 4(5): 1446–1455.
- [25] Furlong B K, Hightower J W, Chan Y L, *et al.* 1,3-Butadiene selective hydrogenation over Pd/Alumina and CuPd/Alumina catalysts [J]. *Applied Catalysis A* 2015, 317(1): 41–51.
- [26] 皇甫协立, 李世伟, 赵多. C₄ 选择加氢催化剂 SHB-01 的工业应用 [J]. *石油炼制与化工* 2018, 49(8): 28–31.
- [27] Ma H W, Xu X P, Xu H X, *et al.* Understanding composition-dependent catalytic performance of PdAg for the hydrogenation of 1,3-butadiene to 1-butene [J]. *Catalysis Communications*, 2021, 149: 106255.
- [28] 任志鹏, 杨智, 张谦温. 裂解汽油一段选择加氢 Ni 系催化剂的研究进展 [J]. *石油化工* 2009, 38(1): 98–102.
- [29] Spanjers C S, Sim R S, Sturgis N P, *et al.* In situ spectroscopic characterization of Ni_{1-x}Zn_x/ZnO catalysts and their selectivity for acetylene semi-hydrogenation in excess ethylene [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(6): 3304–3315.
- [30] Jeon J K, Park S K, Park Y K. Effects of phosphorous promoters on catalytic performance for oligomerization of butene over Ni-based catalysts [J]. *Catalysis Today* 2004, 93/95: 467–470.
- [31] 刘建军, 黄星亮. Ag 助剂对 C₄ 烃选择加氢 Ni 基催化剂的影响 [J]. *石油化工* 2011, 40(8): 825–830.
- [32] Ding L N, Zheng M Y, Wang A Q, *et al.* A novel route to the preparation of carbon supported nickel phosphide catalysts by a microwave heating process [J]. *Catalysis Letters* 2010, 135(3–4): 305–311.
- [33] 刘铁峰, 郝卓. C₄ 馏分中丁二烯选择性加氢镍基催化剂制备和应用 [J]. *工业催化* 2014, 22(5): 374–377.
- [34] Phillipson J J, Wells P B, Wilson G R. The hydrogenation of alkadienes. Part III. The hydrogenation of buta-1,3-diene catalysed by iron, cobalt, nickel and copper [J]. *Journal of the Chemical Society A Inorganic Physical Theoretical*, 1969, 1351–1363.
- [35] Nudel J N, Umansky B S, Piagentini R O, *et al.* Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over LaCoO₃ perovskite [J]. *Journal of Catalysis*, 1984, 89(2): 362–370.
- [36] Yang Q C, Qiu R, Ma X X, *et al.* Surface reconstruction and the effect of Ni-modification on the selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Mo₂C-based catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology* 2020, 10(11): 3670–3680.
- [37] Zambelli T, Winterlin J, Trost J, *et al.* Identification of the “active sites” of a surface-catalyzed reaction [J]. *Science*, 1996, 273(5282): 1688–1690.
- [38] Loffreda D, Michel C, Delbecq F, *et al.* Tuning catalytic reactivity on metal surfaces: Insights from DFT [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 308: 374–385.
- [39] Lu F F, Sun D H, Huang J L, *et al.* Plant-mediated synthesis of Ag-Pd alloy nanoparticles and their application as catalyst toward selective hydrogenation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2014, 2(5): 1212–1218.
- [40] Liu D, Chen H Y, Zhang J Y, *et al.* Theoretical investigation of selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pt doping Cu nanoparticles [J]. *Applied Surface Science* 2018, 456: 59–68.
- [41] Yang K R, Yang B. Identification of the active and selective sites over a single Pt atom-alloyed Cu catalyst for the hydrogenation of 1,3-butadiene: A combined DFT and microkinetic modeling study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2018, 122(20): 10883–10891.
- [42] Feng Y, Zhou L, Wan Q, *et al.* Selective hydrogenation of 1,3-butadiene catalyzed by a single Pd atom anchored on graphene: The importance of dynamics [J]. *Chemical Science*, 2018, 9(27): 5890–5896.
- [43] Zhang X, Shi H, Xu B Q. Catalysis by gold: Isolated surface Au³⁺ ions are active sites for selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Au/ZrO₂ catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2005, 44(43): 7132–7135.
- [44] Zhang Z C, Zhang X, Yu Q Y, *et al.* Pd cluster nanowires as highly efficient catalysts for selective hydrogenation reactions [J]. *Chemistry* 2012, 18(9): 2639–2645. ■