第 62 卷　第 5 期
2026 年 9 月

南京大学学报(自然科学)
JOURNAL OF NANJING UNIVERSITY
(NATURAL SCIENCE)

Vol. 62, No. 5
Sept., 2026

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2026.05.013

金核-钯壳催化剂气相催化乙炔选择性加氢性能研究

孙敬雅[1,2],卞　磊[1],廉　璐[1],靳　鹏[3*],唐玉琼[2*],付鬻云[2]

(1.南京晓庄学院环境科学学院,南京,211171;2.南京大学环境学院,南京,210093;
3.低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室,南京,210023)

摘　要:在富乙烯气流中选择性加氢以脱除微量乙炔是工业乙烯聚合的关键步骤,但传统负载型钯(Pd)催化剂中Pd颗粒上具有连续活性位点的大尺寸Pd集合易导致乙烯选择性低、过度加氢严重.采用两步光沉积法制备了一系列氧化钛(TiO_2)负载的金核-钯壳(Au@Pd/TiO_2)催化剂,利用Au较高的电负性使Pd优先沉积于Au颗粒表面,结合表征结果,成功构建了具有Au核Pd壳的双金属催化剂,并通过调节Pd含量实现了Pd的亚单原子层分散.在乙炔选择性加氢反应中,双金属Au@Pd催化剂的乙炔加氢转化率与乙烯选择性均显著优于单金属Pd催化剂.减小Au颗粒的尺寸可使分散在Au颗粒表面的Pd更多以单原子或小集合存在,提升了催化选择性;增加Pd负载量则促进形成大尺寸Pd集合,导致选择性大幅下降.最优Au@Pd/TiO_2催化剂在约94%乙炔转化率下实现了57.8%的乙烯选择性,远高于单金属Pd催化剂的88%乙炔转化率和14.4%乙烯选择性.本研究通过调控Au颗粒尺寸与Pd负载量构建了Pd呈亚单原子层分散的双金属催化剂,为实现乙炔选择性加氢提供了催化剂构建新策略.

关键词:钯,金,乙炔选择性加氢,核-壳结构

中图分类号:O643.3　　**文献标志码:**A

Study on the performance of Au-core Pd-shell catalyst for gas-phase selective hydrogenation of acetylene

Sun Jingya[1,2], Bian Lei[1], Lian Lu[1], Jin Peng[3*], Tang Yuqiong[2*], Fu Heyun[2]

(1. School of Environmental Science, Nanjing XiaoZhuang University, Nanjing, 211171, China;
2. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210046, China; 3. State Key Laboratory of Low-carbon Smart Coal-fired Power Generation and Ultra-clean Emission, Nanjing, 210023, China)

Abstract: The selective hydrogenation removal of trace acetylene from ethylene-rich streams is critical for industrial ethylene polymerization. However, conventional supported Pd catalysts with large Pd ensembles containing contiguous active sites often suffer from low ethylene selectivity and severe over-hydrogenation. In this study, a series of Au@Pd/TiO_2 catalysts were prepared via a two-step photocatalytic deposition method. Due to the higher electronegativity of Au relative to Pd, Pd was preferentially deposited onto the surface of Au particles. Combined with characterization results, the successful construction of bimetallic catalysts with a Au core and Pd shell was confirmed. By adjusting the Pd loading, a sub-monolayer dispersion of Pd was achieved. In the selective hydrogenation of acetylene, the bimetallic Au@Pd catalysts exhibited significantly superior acetylene conversion and ethylene selectivity compared to the monometallic Pd catalyst. Reducing the Au particle size allowed the Pd dispersed on the Au surface to exist more as single atoms or small ensembles, thereby enhancing selectivity. In contrast, increasing the Pd loading promoted the formation of larger Pd ensembles, resulting in a sharp decline in selectivity. The optimum Au@Pd/TiO_2 catalyst achieved an ethylene selectivity of 57.8% at approximately

基金项目:低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室开放课题(D2026FK030)

收稿日期:2026－07－15

*通信联系人,E-mail: 20113737@ceic.com, tangyq@nju.edu.cn

94% acetylene conversion, far exceeding the 88% acetylene conversion and 14.4% ethylene selectivity obtained with the monometallic Pd catalyst. This study provides a new strategy for constructing bimetallic catalysts with sub-monolayer dispersed Pd by tuning Au particle size and Pd loading for efficient selective hydrogenation of acetylene.

Keywords: Pd, Au, selective hydrogenation of acetylene, core-shell structure

乙烯是石油化工行业最重要的基础原料之一,其年产量常被用作衡量一个国家石油化工发展水平的重要指标.乙烯主要用于生产聚乙烯、聚氯乙烯、环氧乙烷等大宗化学品,其中聚乙烯是最主要的下游产品.目前,工业上乙烯主要通过石油烃类(如石脑油、乙烷等)的高温蒸汽裂解工艺制得.然而,在裂解过程中,由于自由基反应和热力学平衡的限制,不可避免地会生成少量乙炔副产物,其在裂解气中的体积分数通常约为1%.尽管乙炔含量相对较低,但其化学性质活泼,不仅会降低乙烯原料气的纯度,还会强烈吸附并毒化后续乙烯聚合反应(如齐格勒-纳塔催化剂或铬系催化剂)的活性中心,导致催化剂快速失活[1-2].此外,乙炔在聚乙烯产品中有可能形成不饱和交联点,影响聚合物质量.因此,从大量乙烯气中选择性地将微量乙炔脱除,是保障下游聚合工艺稳定运行、提高乙烯利用率和产品质量的关键环节.

目前,选择性催化加氢是最常用的乙炔脱除方法.负载型Pd催化剂因其优异的加氢活性,已被广泛应用于乙炔的催化加氢去除反应[3].然而,传统负载型单金属Pd催化剂中Pd主要为纳米颗粒,其中Pd以大的原子集合形成存在,不仅具有较强的加氢能力和对乙炔、乙烯的强吸附能力,导致乙烯选择性降低,还会将原料中的乙烯进一步加氢为乙烷,造成原料气浪费.为解决这一问题,研究者提出了"活性位点隔离"策略,通过分离大集合Pd中连续Pd活性位点,以削弱对乙烯的吸附能力,从而提高选择性.具体方法包括构建核-壳结构催化剂[4]、在Pd表面沉积碳[5]、包覆SiO_2壳层[6]、掺杂二元金属(如Ag,Cu,Zn)[7-9]等.然而,这些方法往往伴随着大量Pd活性位点被覆盖,降低了Pd原子的利用效率.

负载型Au催化剂在多种催化反应中表现出独特的性能,如能够在室温下实现CO完全氧化,但在温和条件下的加氢能力较弱,对许多反应表现出惰性.由于Au易与Pd形成合金,近年来有关双金属Pd-Au催化剂的研究受到广泛关注[10-12].例如,Sun et al[3]通过构筑具有孤立单原子Pd的双金属催化剂,成功实现了高乙烯选择性.这表明,在Au颗粒表面以孤立形式点缀Pd原子,理论上可以在实现高乙烯选择性的同时,最大限度地提高Pd原子的利用效率.

本研究采用两步光沉积法制备了具有亚单原子层分散Pd的Au@Pd/TiO_2催化剂.选用TiO_2作为载体,是因为TiO_2是一种n型半导体,在紫外光照射下可激发产生光生电子和空穴,光生电子能够将溶液中的金属离子还原并沉积到TiO_2表面,实现金属的负载.前期研究结果表明,以Au/TiO_2为基底时,由于肖特基势垒的存在,紫外激发TiO_2产生的电子会富集到Au颗粒表面.同时,由于Au的电负性高于Pd,Au表面富集电子的能力强于Pd,因此在沉积Pd时,Pd会优先沉积在Au颗粒表面,以单原子层形式铺展[10].据此合理推测,当Pd含量低于其在Au颗粒表面的单原子层铺展量时,进一步降低Pd负载量有望使Pd以单原子或小集合形式点缀于Au颗粒表面,从而在乙炔选择性加氢中获得高乙烯选择性.基于此,本工作制备了一系列Au@Pd/TiO_2催化剂,考察了不同Au颗粒尺寸和Pd沉积量对气相乙炔选择性加氢反应性能的影响.结合X射线衍射、透射电镜、X射线光电子能谱、能量色散光谱面扫描及线扫描等表征手段,系统分析了催化剂的结构特征,旨在阐明其构效关系,为实现乙炔选择性加氢反应中高活性和高选择性提供一种可行的催化剂设计策略.

1 实验部分

1.1 原料 四水合氯金酸($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$)和无水氯化钯($PdCl_2$)购自上海试剂一厂.氨水购自

南京化学试剂股份有限公司. TiO_2载体为德固赛(Degussa) P25，使用前在300 ℃下于马弗炉中焙烧处理. 氢、氮、氦和乙烯-乙炔混合气均购自南京天泽气体有限责任公司.

1.2　催化剂表征　催化剂中Au和Pd的含量通过电感耦合等离子光谱仪(ICP，PerkinElmer Optima 5300DV，美国珀金埃尔默公司)测定. 催化剂的X射线衍射(XRD)采用Rigaku D/max-RA粉末衍射仪(日本Rigaku公司)测试. 催化剂的微观结构通过JEM-200CX透射电子显微镜(TEM，日本JEOL公司)进行分析. X射线光电子能谱(XPS)在配备单色化Al Kα X射线源($h\nu$ = 1486.6 eV)的ESCALAB 250光谱仪(美国Thermo Scientific公司)上采集，结合能值以C 1s峰(284.8 eV)为基准进行校正. 能量色散X射线光谱(EDS)采用与ARM-200F透射电子显微镜(日本JEOL公司)联用的X-MAX能量色散光谱仪(英国Oxford公司)进行扫描.

1.3　催化剂制备　Au@Pd/TiO_2催化剂通过两步光沉积法制备.

具体过程：首先合成Au/TiO_2，其中Au的理论负载量为1 wt.%，将2.5 g TiO_2和5.23 mL 0.024 mol·L^{-1}的$HAuCl_4$溶液及10 mL甲醇加入光沉积反应器中，再加入480 mL去离子水，测得溶液的pH为3.5. 在黑暗条件下向该混合液通氮气1 h以去除溶解氧，之后用紫外灯照射4 h，整个过程中该混合体系都伴随着剧烈搅拌. 产物过滤后用去离子水洗至中性，得到Au/TiO_2催化剂. Au的实际负载量为0.94 wt.%. 用1 mol·L^{-1}的氨水调节光沉积Au时溶液的pH，可以制得具有不同Au颗粒尺寸的Au/TiO_2催化剂[13]. 选择3.5，6.0，7.0三个pH反应条件进行比较. 第二步光沉积负载Pd是以$PdCl_2$为前驱体，以Au/TiO_2为载体来制备，具体实验步骤与Au沉积在TiO_2上相同. 以沉积Au时pH为6.0的溶液制备的Au/TiO_2催化剂为基底，选择三种Pd的负载量(0.034 wt.%，0.054 wt.%，0.068 wt.%)来研究不同Pd含量的影响. 催化剂表示为Au@Pd(x)/TiO_2-y，其中x表示通过ICP测得的Pd的沉积量，y为光沉积Au时溶液的pH. 作为对比，还通过光沉积法合成了单金属Pd/TiO_2催化剂，具体表示为Pd(x)/TiO_2，x为通过ICP测得的Pd含量.

1.4　催化剂活性评价　乙炔的气相选择性加氢反应是在实验室搭建的活性评价装置中进行的. 具体过程：取50 mg过20～40目筛的催化剂装入石英反应管内，用石英棉来固定催化剂颗粒. 催化反应前，将催化剂在150 ℃下通氢气(25 mL·min^{-1})原位还原2 h，升温速率为5 ℃·min^{-1}. 还原后待温度下降到反应温度60 ℃后调整进气配比，开始催化加氢反应. 反应气体的组成：氢1.46 vol.%，乙炔0.73 vol.%，乙烯52.6 vol.%，氦45.21 vol.%. 气体总流速控制在15～180 mL·min^{-1}，质量空速(Weight Hourly Space Velocity，*WHSV*)为9000～216000 mL·g^{-1}·h^{-1}. *WHSV*的计算基于进料气体流量与催化剂质量的比值，即每克催化剂每小时所通过的气体流量. 反应物及产物通过配备氧化铝毛细管柱(HP-AL/S)和氢火焰离子检测器(FID)的气相色谱仪进行在线检测和分析.

催化反应的转化率和产物选择性的计算式如下所示：

$$S_{C_2H_4}=\left[1-\frac{\left(x_{C_2H_6}-x^0_{C_2H_6}\right)-2\left(x_{C_4H_8}-x^0_{C_4H_8}\right)}{x^0_{C_2H_2}-x_{C_2H_2}}\right]\times 100\% \tag{1}$$

$$S_{C_2H_6}=\left[\frac{x_{C_2H_6}-x^0_{C_2H_6}}{x^0_{C_2H_2}-x_{C_2H_2}}\right]\times 100\% \tag{2}$$

$$X_{C_2H_2}=\left[1-\frac{x_{C_2H_2}}{x_{C_2H_2}}\right]\times 100\% \tag{3}$$

其中，x_i为i组分的物质的量浓度；x_i^0为i组分的初始摩尔浓度；X_i为i组分的转化率；S_i为i组分的选择性.

2　结果与讨论

2.1　催化剂表征　催化剂的XRD谱图如图1所示，从图中能观察到2θ在25.2°，27.6°，37.9°，48.6°，54.1°，55.3°和62.7°的特征衍射峰，它们都归属为锐钛矿和金红石的TiO_2[10]. 在所有XRD谱中并未观察到Pd与Au的特征衍射峰，这可能是因为催化剂中金属的粒径较小或负载量较低.

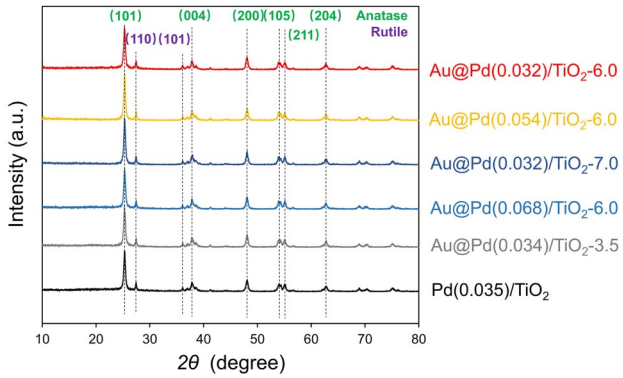


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

图 2 为不同 pH 下制得的不同 Au 负载量的 Au/TiO_2 与 $Au@Pd(0.032)/TiO_2$-7.0 催化剂的 TEM 图.

TEM 结果显示,TiO_2 颗粒尺寸为 30～60 nm,而金属颗粒的尺寸普遍小于 20 nm,且 TiO_2 颗粒颜色较浅而金属颗粒颜色深. 据此,可以区分金属颗粒与载体 TiO_2. 由于 $Pd(0.035)/TiO_2$ 中 Pd 的含量过低,无法从该材料的 TEM 图中分辨出清晰的 Pd 颗粒,因此本文未给出 TEM 结果. 金属颗粒的尺寸通过比表面积权重方式计算:

$$d_s=\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \tag{4}$$

其中,d_i 为粒子的直径;n_i 为统计的直径为 d_i 的粒子数目.

金属粒径计数数量超过 100,计算结果如图 2 所示. 对于负载 Au 的催化剂,从统计结果可以发现随着沉积 Au 溶液的 pH 从 3.5 提高到 7.0,Au 颗粒的平均粒径从 15.4 nm 减小至 4.6 nm. 这清晰表明,通过调控沉积 Au 溶液的 pH 可以制备出具有不同 Au 颗粒尺寸的 Au/TiO_2 催化剂. $Au@Pd(0.032)/TiO_2$-7.0 催化剂中金属颗粒的平均粒径为 4.8 nm,与单金属催化剂 Au/TiO_2-7.0 中的 Au 颗粒的粒径接近,表明 Pd 主要沉积在 Au 颗粒表面. 此外,随着 Au 负载量从 0.94 wt. % 提高到 2.76 wt. %,Au 颗粒的尺寸

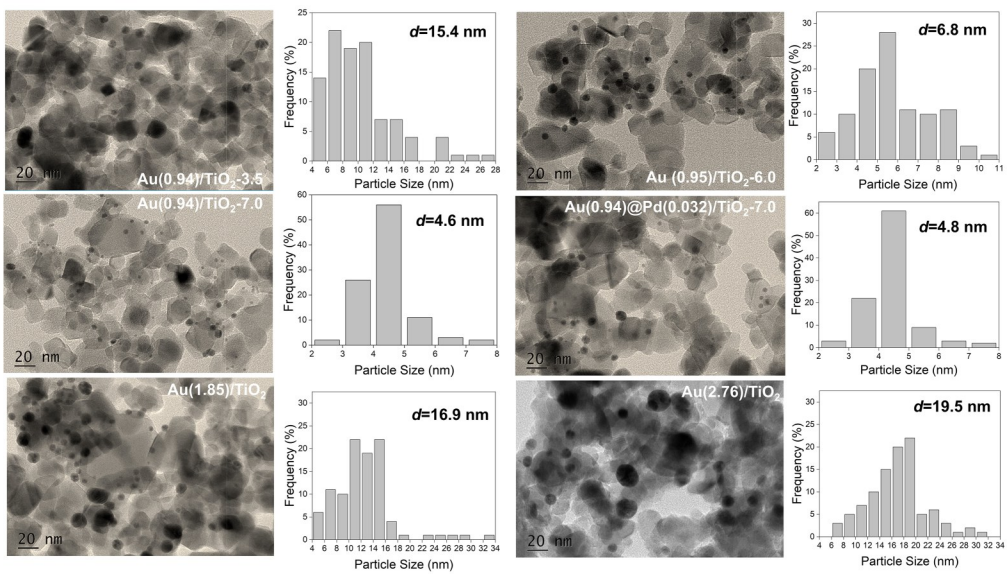


图 2 催化剂的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of the catalysts

也从15.4 nm增大到19.5 nm.

为了进一步了解Pd-Au/TiO_2催化剂中金属颗粒的结构，对Au@Pd(0.068)/TiO_2-6.0催化剂中的一个金属颗粒进行了TEM-EDS的元素面扫描及线扫描，结果如图3所示．之所以选择这个材料是因为更低Pd含量的催化剂中Pd的含量低于EDS的检测限．从TEM图中可看到该颗粒近似球体，尺寸约为16.5 nm. EDS元素扫描结果表明该颗粒中含有Au元素和Pd元素．从对该颗粒的面扫描结果来看，Pd元素的分布范围略大于Au的分布范围，这暗示了该颗粒为Au核Pd壳结构；Au元素的含量分布是从颗粒的两边到中间逐渐增加，而Pd颗粒基本保持不变，进一步证实了双金属颗粒的结构为Au核Pd壳结构[14].

图4展示了催化剂Au@Pd(0.032)/TiO_2-6.0和Pd(0.035)/TiO_2在Pd 3d区域的XPS谱图．由于Pd负载量较低，测得的谱图信噪比较差．考虑到Au的$4d_{5/2}$峰与Pd的$3d_{5/2}$峰存在部分重叠，因此重点分析Pd $3d_{3/2}$峰．从图中可以看出，Pd(0.035)/TiO_2催化剂在Pd $3d_{3/2}$区域的结合能为341.0 eV，可归属为金属态Pd^0. 相比之下，Au@Pd(0.032)/TiO_2-6.0催化剂中Pd的$3d_{3/2}$峰位于340.1 eV，与单金属Pd催化剂相比发生了明显的负偏移(~0.9 eV)．这表明当Pd沉积在Au颗粒表面时，两者之间产生了强相互作用，诱导电子从Pd向Au的转移．由于Au具有更高的电负性，电子从Pd转移至Au，Pd的电子结合能降低．该现象与文献中报道的Pd-Au双金属体系中典型的电子效应一致，为Pd与Au之间的电子扰动提供了直接证据，表明Pd选择性沉积在Au颗粒表面[3,14].

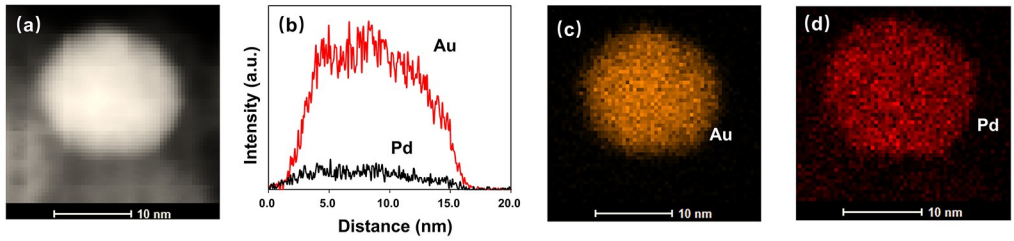


图3　(a) Au@Pd(0.068)/TiO_2-6.0催化剂中一个金属颗粒的HRTEM图；(b)该颗粒的Au元素及Pd元素线扫描；(c)该颗粒的Au元素面扫描；(d)该颗粒的Pd元素面扫描

Fig. 3　(a) The HRTEM image of a selected metal particle in Au@Pd(0.068)/TiO_2-6.0, (b) line scanning of elemental Pd and Au, (c) elemental mapping of Au, and (d) elemental mapping of Pd of the selected metal particle

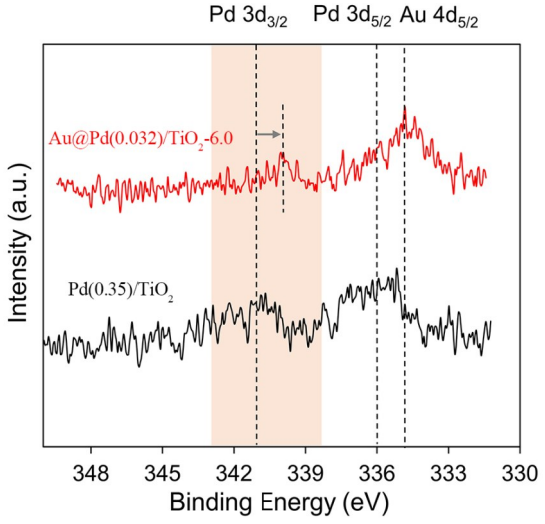


图4　催化剂在Pd 3d区域的XPS谱图

Fig. 4　XPS spectra of the catalysts in the Pd 3d region

2.2　催化乙炔选择性加氢　图5比较了相同Pd负载量的单金属Pd催化剂与双金属Au@Pd催化剂在相同质量空速下的乙炔加氢活性．结果显示，双金属Au@Pd催化剂的催化活性显著高于单金属Pd催化剂，说明双金属催化剂中Pd原子在Au表面实现了更高的分散度，暴露出更多可接触的Pd活性位点，即Pd的原子利用效率更高．在质量空速为36000 $mL\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$时，催化剂Au@Pd(0.034)/$TiO_2$-3.5，Au@Pd(0.032)/$TiO_2$-6.0，Au@Pd(0.032)/$TiO_2$-7.0的乙炔转化率分别为54%，60%，59%，三者活性相近且与Au颗粒尺寸无明显关联．这表明三种催化剂中暴露的Pd活性位点数量相近．根据Pd单原子层分散阈值计算[3,10]，当Au颗粒尺寸为15.4，

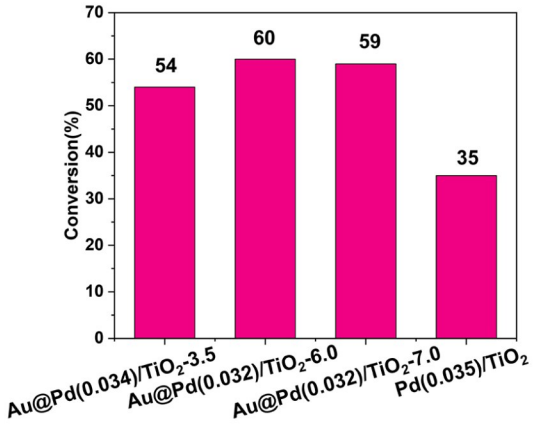


图 5 不同催化剂在相同 *WHSV*(36000 mL·g^{-1}·h^{-1})下的转化率

Fig. 5 Catalytic activity of the catalysts under the *WHSV* of 36000 mL·g^{-1}·h^{-1}

6.8, 4.6 nm, Au 负载量分别为 0.91 wt.%, 0.95 wt.%, 0.94 wt.%时,对应的 Pd 单原子层分散阈值依次为 0.052 wt.%, 0.12 wt.%, 0.17 wt.%. 本研究中 Pd 的实际负载量(0.034 wt.%)远低于上述阈值,结合光沉积法的沉积原理以及元素面扫描、线扫描和 XPS 结果,可以推测三种双金属催化剂中的 Pd 均以亚单原子层形式分散于 Au 颗粒表面. 此时,Pd 原子的理论利用率可达 100%,这很好地解释了它们催化活性相近的原因.

在固定反应温度、催化剂用量和反应压力的条件下,通过调节气体流速,可以考察不同乙炔转化率下的选择性变化. 随着质量空速降低,反应物与催化剂的接触时间延长,乙炔转化率升高,但同时表面过度加氢反应加剧,导致乙烯选择性下降. 因此,在高乙炔转化率下评估乙烯选择性是衡量催化剂性能的关键指标. 此外,在富乙烯气流中催化微量乙炔选择性加氢时,除乙烯过度加氢为乙烷外,还可能发生聚合反应生成 C4 组分、绿油及积炭等副产物,这些副产物不仅降低乙烯选择性,还可能导致催化剂失活[15].

下表列出了在相近乙炔转化率(~90%)下,各催化剂对乙烯、乙烷及 C4 产物的选择性. 单金属 Pd(0.035)/TiO_2 催化剂在乙炔转化率为 88.2% 时对乙烯的选择性仅为 14.4%. 相比之下,具有相近 Pd 负载量的 Au@Pd/TiO_2 催化剂都在更高的乙炔转化率下显著地表现出更高的乙烯选择性. 例如,Au@Pd(0.034)/TiO_2-3.5, Au@Pd(0.032)/TiO_2-6.0 和 Au@Pd(0.032)/TiO_2-7.0 在乙炔转化率分别为 91.2%, 94.1% 和 94.1% 时,对应的乙烯选择性依次为 41.1%, 51.3% 和 57.8%. 与单金属 Pd 催化剂相比,双金属 Au@Pd 催化剂选择性的提升归因于 Pd 在 Au 表面的高度分散. 在 Pd(0.035)/TiO_2 催化剂中,Pd 以团聚态形式存在,形成大量连续 Pd 原子集合体;在双金属催化剂中,以 Au 为基底有效地促进了 Pd 的分散,减少了连续 Pd 活性位点的数量. 乙炔在 Pd 活性位点上的加氢反应首先生成乙烯,乙烯可进一步加氢为乙烷. 最终产物的选择性由 H_2、乙烯和乙炔在 Pd 表面的竞争吸附与脱附平衡决定. 连续 Pd 原子集合对乙烯具有较强的吸附能力,而要实现高乙烯选择性,需减弱乙烯在 Pd 位点上的吸附,促进其脱附. 此外,连续 Pd 活性位点会使乙炔以双 σ 键(di-σ-bond)形式吸附,形成强吸附键,不仅利于过度加氢,还可能引发聚合

表 催化剂中金属含量及催化选择性

Table The metal loadings and catalytic selectivity of the catalysts

催化剂	金属负载量(wt.%)		转化率	C_2H_4选择性	C_2H_6选择性	C4选择性
	Pd	Au				
Au@Pd(0.034)/TiO_2-3.5	0.034	0.91	91.2%	41.1%	42.8%	16.1%
Au@Pd(0.032)/TiO_2-6.0	0.032	0.95	94.1%	51.3%	31.2%	17.5%
Au@Pd(0.032)/TiO_2-7.0	0.032	0.94	94.1%	57.8%	25.2%	17.0%
Pd(0.035)/TiO_2	0.035	—	88.2%	14.4%	70.5%	15.1%
Au@Pd(0.052)/TiO_2-6.0	0.052	0.95	94.8%	33.6%	47.5%	18.9%
Au@Pd(0.068)/TiO_2-6.0	0.068	0.95	95.6%	15.5%	64.6%	19.9%

反应．Pd在Au上的良好分散能够有效削弱乙烯的吸附强度，从而提高催化选择性，这一结论与文献报道一致[16−19]．

图6展示了相同Pd负载量的单金属Pd催化剂与Au@Pd催化剂在不同乙炔转化率下对乙烯的选择性变化．当*WHSV*从9000 mL•g^{-1}•h^{-1}增加到216000 mL•g^{-1}•h^{-1}时，乙炔转化率逐渐降低，而乙烯选择性逐渐升高．这是因为高质量空速下反应物与催化剂的接触时间缩短，有利于乙烯从催化剂表面快速脱附，抑制其过度加氢，该趋势与文献报道相符[20−21]．随着Au颗粒尺寸的减小，Pd-Au催化剂的乙烯选择性逐步提高．这是由于小尺寸Au颗粒表面存在更多缺陷位（如台阶位、边角位），而平面位（连续Au原子集合）比例相对减少．在光沉积过程中，Pd优先沉积于Au表面的缺陷位．因此，Au颗粒越小，锚定在缺陷位上的Pd原子比例越高，而位于平面位上的连续Pd原子集合比例越低．由于平面位上的连续Pd原子集合对乙烯吸附较强，其减少有利于提高乙烯选择性．

图7比较了不同Pd负载量的Au@Pd/TiO_2催化剂在不同乙炔转化率下的乙烯选择性．在相同转化率下，乙烯选择性随Pd负载量的增加而显著下降．例如，Au@Pd(0.032)/TiO_2-6.0，Au@Pd(0.052)/TiO_2-6.0和Au@Pd(0.068)/TiO_2-6.0在乙炔转化率分别为94.1%，94.8%和95.6%时，对应的乙烯选择性依次为51.3%，33.6%和15.5%．Au颗粒尺寸相同时，随着Pd负载量的增加，催化剂表面连续Pd原子集合的数量增多，这不仅使乙炔的吸附模式更倾向于过度加氢，还增强了对中间产物乙烯的吸附强度，促进乙烯进一步加氢为乙烷．此外，不同结构的Pd位点对H_2的活化能力存在显著的差异．大的Pd集合具有更强的加氢能力，易于形成高活性的β-PdH相，更有利于乙炔的完全加氢，降低乙烯选择性[22]．相比之下，低Pd负载量的Au@Pd(0.032)/TiO_2-6.0催化剂中含有更多孤立Pd位点，抑制了β-PdH的生成，因而获得了更高的乙烯选择性．

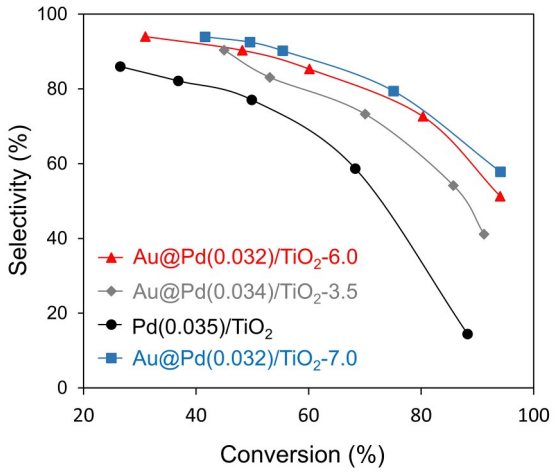


图6　催化剂在不同乙炔转化率下的乙烯选择性

Fig. 6　Ethylene selectivity at different acetylene conversion levels

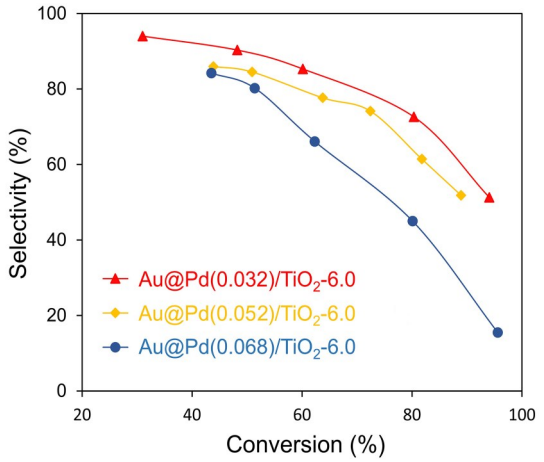


图7　不同Pd负载量催化剂在不同乙炔转化率下的乙烯选择性

Fig. 7　Ethylene selectivity of Au@Pd/TiO_2 with different Pd loadings at different acetylene conversion

3　结论

研究揭示了Pd在Au表面的原子级分散状态对乙炔选择性加氢性能的调控规律．与单金属Pd催化剂中存在的团聚态Pd颗粒及连续Pd原子集合体不同，双金属Au@Pd催化剂通过将Pd选择性地沉积于Au颗粒表面，实现了Pd的高度分散，显著提高了Pd原子利用效率和乙炔加氢活性．当Pd负载量低于其在Au表面的单原子层分散阈值时，Pd主要以孤立单原子或小Pd集合形式存

在,不同 Au 颗粒尺寸的催化剂表现出相近的活性. 在选择性方面,Pd 在 Au 表面的良好分散有效削弱了乙烯的吸附强度,抑制了乙炔的过度加氢,从而使双金属催化剂的乙烯选择性显著优于单金属 Pd 催化剂. 进一步研究发现,减小 Au 颗粒尺寸可增加表面缺陷位比例,减少平面连续 Pd 集合,从而进一步提升选择性;增加 Pd 负载量导致连续 Pd 原子集合增多,易形成高活性的 β-PdH 相,使乙烯选择性大幅下降.

本研究通过调控 Au 颗粒尺寸与 Pd 负载量,可在保持高活性的同时优化乙烯选择性,为设计高效、高选择性的 Pd-Au 双金属加氢催化剂提供了重要的理论依据.

参考文献

[1] McGown W T, Kemball C, Whan D A, et al. Hydrogenation of acetylene in excess ethylene on an alumina supported palladium catalyst in a static system. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1977, 73: 632－647.

[2] Nikolaev S A, Zanaveskin L N, Smirnov V V, et al. Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities from alkenes. Practical and theoretical aspects. Russian Chemical Reviews, 2009, 78(3): 231－247.

[3] Sun J Y, Jiang Y F, Wang X Y, et al. Synergistic isolated Pd_1 sites and few-atom Pd_n ensembles on a Au core for low-temperature acetylene semi-hydrogenation. Chemical Engineering Journal, 2026, 528: 172411.

[4] Han Y X, Peng D, Xu Z Y, et al. TiO_2 supported Pd@Ag as highly selective catalysts for hydrogenation of acetylene in excess ethylene. Chemical Communications, 2013, 49(75): 8350.

[5] Zhai P, Aireddy D R, Berko M B, et al. Anomalous role of carbon in Pd-catalyzed selective hydrogenation. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(10): e202421351.

[6] Liu H, Li J L, Liang X, et al. Encapsulation of Pd single-atom sites in zeolite for highly efficient semihydrogenation of alkynes. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(34): 24033－24041.

[7] Sui C Q, Dong W N, Wang M L, et al. Fully exposed Cu clusters with Ru single atoms synergy for high-performance acetylene semihydrogenation. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(23): 19808－19816.

[8] Cao Y Q, Sui Z J, Zhu Y A, et al. Selective hydrogenation of acetylene over Pd-In/Al_2O_3 catalyst: Promotional effect of indium and composition-dependent performance. ACS Catalysis, 2017, 7(11): 7835－7846.

[9] Ge X H, Jing Y D, Wang W J, et al. Synergizing Pd_1Sb_2site with neighboring near-surface Pd site to break the trade-off between selectivity and activity of alkyne semihydrogenation. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(33): 30178－30189.

[10] Sun J Y, Han Y X, Fu H Y, et al. Au@Pd/TiO_2 with atomically dispersed Pd as highly active catalyst for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1－9.

[11] Lim K R G, Owen C J, Kaiser S K, et al. Nanoscale wetting controls reactive Pd ensembles in synthesis of dilute PdAu alloy catalysts. Nature Communications, 2025, 16(1): 6293.

[12] Zhou J, Zhou X, Li L Y, et al. Enhanced liquid phase catalytic hydrogenation reduction of bromate over Pd-on-Au bimetallic catalysts. Applied Catalysis A: General, 2018, 562: 142－149.

[13] Chan S C, Barteau M A. Preparation of highly uniform Ag/TiO_2 and Au/TiO_2 supported nanoparticle catalysts by photodeposition. Langmuir, 2005, 21(12): 5588－5595.

[14] Wang H W, Wang C L, Yan H, et al. Precisely-controlled synthesis of Au@Pd core-shell bimetallic catalyst via atomic layer deposition for selective oxidation of benzyl alcohol. Journal of Catalysis, 2015, 324: 59－68.

[15] Kim S K, Kim C, Lee J H, et al. Performance of shape-controlled Pd nanoparticles in the selective hydrogenation of acetylene. Journal of Catalysis, 2013, 306: 146－154.

[16] Pei G X, Liu X Y, Wang A Q, et al. Promotional effect of Pd single atoms on Au nanoparticles supported on silica for the selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene. New Journal of Chemistry, 2014, 38(5): 2043－2051.

[17] Pei G X, Liu X Y, Wang A Q, et al. Ag alloyed Pd single-atom catalysts for efficient selective hydrogenation of acetylene to ethylene in excess ethylene. ACS Catalysis, 2015, 5(6): 3717－3725.

[18] Zhou H R, Yang X F, Li L, et al. PdZn intermetallic nanostructure with Pd-Zn-Pd ensembles for highly active and chemoselective semi-hydrogenation of acetylene. ACS Catalysis, 2016, 6(2): 1054－1061.

[19] Kim E, Shin E W, Bark C W, et al. Pd catalyst promoted by two metal oxides with different reducibilities: Properties and performance in the selective hydrogenation of acetylene. Applied Catalysis A: General, 2014, 471: 80－83.

[20] Borodziński A, Bond G C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction. Catalysis Reviews, 2006, 48(2): 91－144.

[21] Lee J H, Kim S K, Ahn I Y, et al. Performance of Ni-added Pd-Ag/Al_2O_3 catalysts in the selective hydrogenation of acetylene. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(2): 169－172.

[22] Huang F, Peng M, Chen Y L, et al. Low-temperature acetylene semi-hydrogenation over the Pd_1-Cu_1 dual-atom catalyst. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(40): 18485－18493.

（责任编辑　杨贞）