

◀ 石油化工与绿色转型 ▶

碳二选择加氢催化剂的研究进展

马静艳

(中国石化催化剂有限公司,北京 100176)

摘 要 乙烯是有机化工的基础原料, C₂ 选择性加氢催化剂是乙烯精制过程中不可或缺的核心材料, 其性能直接决定乙烯精制工艺的技术经济性。通过系统梳理 Pd 基催化剂的活性组分、载体性能、助剂调控与加氢工艺参数等方面的研究进展, 阐述乙炔加氢反应的热力学与动力学基础, 指出高选择性源于对“亲炔疏烯”活性位点的精准构建。工业应用方面, Pd-Ag 合金催化剂已实现国产化并得到广泛应用, 但仍面临乙烯过度加氢、绿油副产、催化剂失活及贵金属成本高等挑战。未来发展方向应聚焦于: 非贵金属替代、单原子催化剂构建、载体酸碱调控、绿色制备工艺及智能化反应控制。通过微观结构设计 with 宏观工艺协同优化, 可以为高性能、低成本 C₂ 加氢催化剂的开发提供理论与实践依据, 最终有望实现“精准加氢”与“长周期稳定运行”的双重目标。

关键词 碳二加氢催化剂 Pd-Ag 合金催化剂 乙炔选择性加氢 氧化铝载体 绿油

1 前言

乙烯(C₂)是有机化工的基础原料, 无论是烃类裂解工艺还是其他工艺, 在生产时往往会伴随产生少量的乙炔。乙炔是乙烯聚合及其他反应的毒物, 因此需要将乙烯中乙炔的浓度严格控制在 1mg/L 以下。虽然脱除乙炔的方法有多种, 但工业上技术经济性最好的途径是 C₂ 选择性加氢工艺。在 C₂ 选择性加氢工艺中, 选择性加氢催化剂处于核心地位。C₂ 选择性加氢催化剂有贵金属及非贵金属两大类, 其中以氧化铝负载的 Pd 基贵金属催化剂应用最广, 到目前为止, Pd 基催化剂先后经历了单 Pd 催化剂及 Pd-Ag 双组分催化剂的发展过程, 目前正在向多组分发展。本文综述 C₂ 选择性加氢催化剂的研究进展, 并就其面临的挑战提出发展建议。

2 C₂ 选择性加氢催化剂的现状

C₂ 选择性加氢催化剂研究始于 20 世纪中叶, 因石脑油裂解生产乙烯工业的发展而兴起^[1]。就加氢催化剂的活性组分选择而言, 有贵金属及非贵金属两大类。在石脑油裂解工艺中, 由于配套的前处理工艺, 使得裂解乙烯中贵金属及其他杂质含量很低, 因此使得低含量的贵金属 Pd 催化剂得以应用。而催化剂载体可以是氧化铝, 也可以是硅胶, 但硅胶的表面酸性不易控制, 因此工业上基本采用惰性氧化铝为载体。第一代催化剂为采用 α -Al₂O₃ 负载

的 Pd 催化剂。但 Pd 的活性较高, 导致催化剂的选择性较差, 后来, 发展了含 Ag 的 Pd-Ag 双组分合金催化剂, 催化剂的选择性显著提高。由于氧化铝具有一定的酸性, 为了防止催化剂酸性引起的聚合反应导致催化剂寿命缩短, 因此需要降低氧化铝载体的表面酸性^[2]。

到目前为止, 全球 C₂ 选择性加氢催化剂(简称 C₂ 催化剂)的供应商主要德国 BASF 公司、美国 Shell 公司、日本 NGC 公司及中国石化集团公司。进入 21 世纪, 钯基合金催化剂的研究不断向活性组分高分散度、多组分协同的催化体系转变, 目的是提高催化剂的综合性能, 降低贵金属的使用量, 提高催化剂的市场竞争力。如 Shell 公司开发的 KL-771 系列催化剂采用蛋壳形设计, Pd 原子分布更加精准, 目标产物选择性提高, 抗积炭性能增强; 中国石化北京化工研究院开发的 BC-H 系列 C₂ 催化剂已实现国产化, 不仅在国内乙烯装置广泛应用, 而且还实现了出口。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科研开发项目“C₂、C₃ 加氢催化剂自动连续化分解技术开发”(编号: H25013)。

作者简介: 马静艳, 工程师, 硕士, 2018 年毕业于中国地质科学院分析化学专业, 研究方向为基本有机原料催化剂。

E-mail: majy963.chji@sinopec.com

3 C₂加氢反应的热力学及动力学

3.1 反应热力学

热力学研究反应的能量变化与方向,化学反应的热力学本质由自由能变化决定,其核心在于焓变与熵变的相互作用。当体系自由能降低时,反应自发进行。焓变反映反应中的能量得失,而熵变则表征系统混乱度的变化。温度作为关键变量,通过影响自由能公式中熵项的权重,调控反应的可能性。热力学平衡常数体现了反应限度,与自由能变化存在定量关系。此外,反应路径的选择也受热力学因素制约,体系总是趋向于能量最低的状态。完整热力学分析不仅揭示了反应的可行性,还为优化反应条件提供了理论依据。

C₂选择性加氢生成乙烯为放热反应,体系中最主要的反应为:

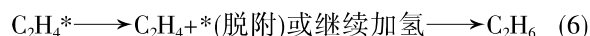
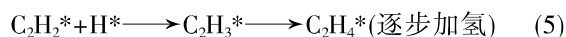
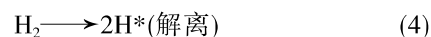


其中,反应(1)为主反应,是C₂所谓选择性加氢转化为乙烯的反应,属于希望发生的反应,由于乙炔中的1个能量较高的叁键及1个H₂分子的单键转化为能量较低的2个C—H单键,因此反应属于放热反应,释放大约-175kJ/mol的热量;反应(2)为乙烯深度加氢转化为乙烷的反应,属于不希望发生的反应,该反应依然属于放热反应,释放大约-136kJ/mol的热量。虽然这些反应都是放热反应,但根据热力学原理,理论上最终产物应该是乙烷,但在实际生产过程中,最终产物仅仅只有乙烯,这就说明催化剂必须要有非常高的选择性。这样才能保证在乙烯生成的过程中,及时终止反应。Pd基催化剂对叁键有很强的π键吸附能力,可以高效稳定地吸附炔烃分子,并且在台阶位点或者缺陷位点释放出活性氢原子,从而实现温和的加氢反应。由于Pd也可以吸附碳碳双键,所以过氢化现象很难完全避免,热力学因素只能部分改变反应路径,准确地调控还需要催化剂表面微观结构的精确设计以及优化策略。

3.2 反应动力学

选择性加氢反应的主要机理可以简单描述为:乙炔分子在催化剂表面进行π键耦合之后,再经过氢原子逐级吸附逐渐转变为乙烯,如果这个过程没有被及时阻止,就有可能继续向深度加氢为乙烷的方向发展。张策策^[9]通过动力学模型深入分析了C₂H₂

吸附/加氢过程中的反应速率控制步骤。以Pd活性中心为例,其催化路径为:



该技术的主要调控机制依靠活性位点的“亲炔疏烯”特性,重点在于实现炔烃高效吸附与乙烯低选择性吸附之间的平衡,Pd-Ag以及Pd-Au合金通过调节d带中心的位置,明显削弱了Pd对乙烯的吸附能力,进而加快脱附速率并抑制过度加氢反应。从动力学角度来讲,氢气浓度的波动也许会加大乙烯二次加氢的风险,温度上升虽然可以加快反应速率,但也会加强副产物绿油的生产趋势。在实际操作当中,要精准把控反应温度和H₂/C₂H₂的比例,保证系统运作处在最佳的动力学区间。

3.3 影响反应机理的主要因素

热力学仅受反应起始态及最终态的影响,但影响反应动力学的因素很多,除了催化剂活性中心以外,还受操作条件及材料属性的影响。如催化剂的Pd(111)晶面具有良好的π吸附能力,纳米颗粒的分散度越高,吸附效率越高;载体种类及其酸碱对中间体稳定性有着决定性影响。γ-Al₂O₃由于存在丰富的表面酸性位点,这些酸性活性位是乙炔聚合的活性中心,极易导致生成C₄⁺乃至更高碳数的副产物,俗称为绿油。降低催化剂载体的酸性,有助于减少催化剂表面的酸中心,进而抑制绿油的生成速率,延长催化剂的使用寿命。此外,反应条件比如温度、氢分压以及空速的改变都会影响产物的选择性,低温环境有利于提高乙烯的选择性,但反应速度慢;温度升高,反应速度升高,中间体会出现重排或者二次加氢反应,导致选择性下降,表1给出了典型实验条件下各个产物的选择性分布状况。

表1 典型反应条件下产物选择性分布

温度/°C	H ₂ /C ₂ H ₂	C ₂ H ₄ 选择性, %	C ₂ H ₆ 生成量/(mg·L ⁻¹)
60	2	94.8	370
80	2	91.2	700
100	2	86.5	1400

综合来看,需要协同优化催化剂结构、反应条件与吸附动力学,以实现高选择性加氢反应的精准

控制。

4 影响催化剂性能的关键因素

4.1 活性组分

在 C₂ 选择性加氢反应中,活性中心的类型如晶面及晶面间距对加氢效率与选择性具有决定性作用。对于 Pd 催化剂,Gao 等^[4]研究发现,Pd 具有优良的氢解离能力以及良好的炔烃吸附特性,在低温环境下表现出很强的选择性优势,单独以 Pd 为活性组分时,容易出现乙烯过度加氢的情况,催化剂的选择性下降。为此,在催化剂中引入第二过渡金属,如银、金或者铜,构建双金属合金,目的是改良催化剂的电子结构并改进吸附性能。有研究显示^[5],Pd-Ag 合金借助 Ag 元素的分散效果,明显减小了 Pd 表面乙烯的吸附强度,增加了 Pd(111)晶面的间距,从而大幅提高了乙烯的选择性。Pd-Ag 合金因电子效应改善了过氢化倾向,其结构调控对反应选择性具有明显的促进作用。

4.2 载体

载体不仅为催化剂提供分散和支撑作用,还参与到吸附、催化、解吸等关键过程, γ -Al₂O₃ 凭借优良的机械强度和热稳定性,在工业上被广泛应用;掺杂镧元素的 γ -Al₂O₃ 载体可显著提升其负载的 Pd 颗粒分散性及抗烧结能力^[6]。然而, γ -Al₂O₃ 表面的酸性位有利于乙炔聚合生成绿油(低聚物),影响催化剂性能。经过改良处理以后,载体的综合特性可以得到明显改善。研究发现采用 PEC-21 催化剂时,对氧化铝载体的掺杂处理有效抑制了绿油生成^[7]。在相同制备条件下,将稀土元素(La,Ce 或者 Y)加入载体,可以有效降低催化剂的表面酸性,阻止副反应产生。此外,适当控制催化剂的比表面积、孔结构以及晶相,有助于提高活性组分的分散度,改善气体的传输效率。穆玮等^[8]将 La 引入 Al₂O₃,有效改善了催化剂的稳定性,显著抑制 Pd 的烧结,延长了催化剂的使用寿命。

4.3 助催化剂

助催化剂通过调控主活性组分的电子结构、表面性质及反应路径,显著提升催化剂的整体性能。Pd-Ag 催化剂反应后的结构变化说明其失活过程与表面聚集密切相关^[9]。常用的 C₂ 催化剂助剂包括 Zn、Ga、Sn、K、Ba、Ca 等元素,主要通过载体掺杂或者形成多金属复合物提升催化剂的性能,其中 Pd

与 Zn 形成的 Pd-Zn 合金会显著改变 Pd 的 d 轨道的电子分布,增强对 C≡C 键的选择性吸附能力,抑制 C=C 双键的过度吸附,从而极大提高乙烯的选择性^[10]。研究发现,Sn 会降低 Pd 的表面活性,减缓催化剂的失活过程^[11];碱性金属 K、Ba 等的添加会降低载体的酸性中心,减少绿油的生成倾向^[12]。表 2 为不同助催化剂对催化剂性能的影响^[13]。

表 2 不同助催化剂对催化剂性能的影响具有明显趋势

助催化剂	作用机制	选择性变化	绿油生成
Zn 锌	合金形成、电子调控	↑	↓
Sn 锡	表面活性调控、抑制副反应	↑	↓
K 钾	酸位中和、提高脱附速率	↑	↓
Ba 钡	酸位中和、降低副反应发生概率	↑	↓

5 C₂ 加氢催化剂的工业应用

在乙烯生产中,C₂ 催化剂是保障聚合级乙烯纯度(>99.95%)及装置长周期运行的核心材料。BASF 的 C-411、Shell 的 KL-771 及日本昭和电工所的 SH 系列催化剂,全部采用 Pd 基活性组分并使其在氧化铝载体上呈蛋壳形均匀分布,在 60~80℃ 催化剂性能良好。例如,KL7741B-T5 型催化剂的 C₂H₂ 转化率大于 99.5%,乙烯选择性达 94%^[14];中国石化的 PEC-261 催化剂也表现出优良的热稳定性与抗中毒能力^[15];中国石化的 BC 系列催化剂以 Pd-Ag 合金活性为中心,具有很强的热稳定性和抗绿油能力^[16]。实际运行数据显示,在乙烯装置中,Pd-Ag 系催化剂能维持稳定操作超过 20 个月^[17]。

6 挑战与对策

尽管 Pd 基 C₂ 催化剂的性能不断提高,但技术进步永无止境。目前,提高催化剂的单次再生时间、提高乙烯的选择性、抑制绿油生成、延长催化剂寿命、降低贵金属用量是 C₂ 催化剂面临的主要挑战。这些问题相互联系,相互影响。

① 进一步提高乙烯选择性是面临的主要挑战。在 Pd 基催化剂中引入 Ag 等组分制备的合金催化剂,有效提高了催化剂的选择性,但过度加氢反应依然存在。通过精准调控 Pd 原子在特定晶面上的暴露情况或者形成界面限域结构,可以引导加氢路径,做到“精准加氢”。研究表明,通过精准调控钯

(Pd)原子在特定晶面的暴露或构筑界面限域结构,可有效引导加氢路径,实现“精准加氢”。

② 减少绿油的生成是提高催化剂寿命的有效途径^[18]。到目前为止,尚无一款工业催化剂能够彻底抑制绿油的产生,这是C₂催化剂面临的又一主要挑战。在反应过程中,炔烃易与载体表面的酸性位相互作用,形成绿油,导致床层堵塞和活性下降。研究发现^[19],虽然掺杂稀土元素或碱金属能在一定程度上调控载体的酸性分布,但仍无法完全消除绿油生成问题。通过降低催化剂载体的碱性,提高活性组分的分散度,进一步降低反应温度,不仅可以提高催化剂的选择性,而且也可以减少绿油的生成。

③ 催化剂的中毒^[20]与烧结现象是影响催化剂寿命的又一重要因素。原料中的微量硫化物、卤素化合物及氧化物易与Pd活性中心形成稳定络合物,造成不可逆失活;而长时间高温运行或操作条件波动则可能导致Pd颗粒迁移、聚集,最终引发烧结失效。

对于这些问题,倾向于制备Pd-Au、Pd-Zn合金等更稳固的合金体系,并且要改善催化剂载体的孔结构,将活性组分锚定于载体的限域中,进一步抑制副反应的发生。此外,需要开发催化剂再生循环技术,借助原位氢气或者蒸汽活化实现催化剂再生复活;借助智能化动态控制平台,精准调控温度、压力及空速等参数^[21],有利于进一步降低副反应发生的概率。降低贵金属用量并探索经济有效的替代方案降低催化剂成本的有效途径,如利用原子层沉积(ALD)技术实现单原子分散负载,或将镍(Ni)、铜(Cu)等低成本的金属与其他活性组分构建协同催化体系,有望在维持催化性能的同时显著降低生产成本^[22]。

7 结语

未来,C₂催化剂的发展会侧重于精准的结构调控、新材料的开发、多功能集成的设计,以及与智能化合成技术的深度结合。在催化剂活性组分的负载上,单原子催化剂(SACs)会成为主要研究对象,通过将Pd或者Ni原子均匀地分散到氮掺杂的碳基质、金属有机框架(MOFs)或氧化物载体表面,既能极大地减少活性组分的用量,又能依靠单原子活性中心达到高活性及高选择性的目的。有研究表明,Pd1/Fe-N-C体系在乙炔选择性转化过程中,乙烯选

择性可达98%以上,多级结构调控被认为是提升Pd基催化性能的关键策略^[23]。在载体的结构设计上,突出载体的多功能性,如在载体孔结构的设计上,以大孔为主,有利于产物的快速扩散;在载体的酸碱碱性上,引入其他碱性元素及稀土元素,通过酸碱协同作用抑制副产物的产生^[24];在界面调控上借助金属-载体相互作用来改善催化剂的电子结构,提升中间物种的活化水平^[25]。在开发方法上,采用机器学习以及高通量筛选方法,加快催化剂筛选速度,实现催化剂结构设计及结果评价的“计算预测、精确调控”^[26]。

参考文献:

- [1] 杨柳,史建公,苏海霞,等.裂解乙烯碳二馏分加氢精制催化剂国内研究及应用进展[J].合成树脂及塑料,2021,38(3):64-70,76.
- [2] 姚鹏.氧化铝基乙炔选择性加氢催化剂制备及其性能研究[D].天津:天津科技大学,2023.
- [3] 张策策.乙炔选择加氢动力学的研究[D].北京:北京石油化工学院,2018.
- [4] GAO Ruijie, XU Jisheng, WANG Jian, et al. Pd/Fe₂O₃ with Electronic Coupling Single-Site Pd-Fe Pair Sites for Low-Temperature Semihydrogenation of Alkynes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(1): 573-581.
- [5] WANG Jiayi, XU Haoxiang, CHE Chunxia, et al. Rational Design of PdAg Catalysts for Acetylene Selective Hydrogenation via Structural Descriptor-Based Screening Strategy[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(1), 433-444.
- [6] 车春霞.碳二前加氢催化剂的开发及应用研究[D].兰州:兰州大学,2016.
- [7] 梁玉龙,苟尕莲,车春霞,等.碳二前加氢催化剂PEC-21的工业应用[J].石化技术与应用,2021,39(1):40-43.
- [8] 穆玮,朱警,戴伟,等.选择加氢催化剂载体氧化铝的改性及其工业应用(II)[J].化工进展,2004,23(3):300-303.
- [9] 张健,黄邦印,隋志军,等.碳二加氢失活Pd-Ag催化剂的特征[J].石油化工,2017,46(7):839-844.
- [10] 中国石油化工股份有限公司,中国石化催化剂有限公司,中石化催化剂(北京)有限公司.碳二选择性加氢催化剂及其制备方法和应用:中国,119701942,A[P].2025-03-28.
- [11] 李斯琴,董文寰.LY-C₂-02碳二选择加氢催化剂的研究及工业应用[J].工业催化,2006,14(增1):291-294.
- [12] 苏海霞,史建公,张敏宏,等.碳二加氢精制催化剂研究进展[J].中外能源,2015,20(5):73-79.
- [13] 徐丹凤.镍基助催化剂修饰Zn_{0.2}Cd_{0.8}S光催化醇氧化-析氢性能研究[D].淮北:淮北师范大学,2024.

- [14] 秦海良,黄鹏鸿.碳二加氢催化剂 KL7741B-T5 的工业应用[J].乙烯工业,2016,28(4):61-64.
- [15] 谭都平,张峰,车春霞,等.碳二馏分加氢催化剂 PEC-261 的性能评价[J].石化技术与应用,2023,41(2):104-107.
- [16] 谭都平,温嵩,沈立军,等.单段反应器碳二加氢催化剂工业侧线试验与工业运行[J].工业催化,2021,29(11):40-43.
- [17] 马时霖,秦海良,王晓刚.乙烯装置碳二前加氢催化剂运行状况分析[J].乙烯工业,2020,32(4):60-64.
- [18] 蒋一鸣.碳二加氢催化剂短暂性失活的原因分析[J].浙江化工,2022,53(4):32-38.
- [19] 中国石油化工股份有限公司,中石化(北京)化工研究院有限公司.催化剂载体、炔烃选择性加氢催化剂以及它们的制备方法和应用;中国,120001372,A[P].2025-05-16.
- [20] 史建公,潘秀芹,任靖,等.碳二选择性加氢精制催化剂市场分析[J].中外能源,2020,25(2):58-63.
- [21] 中国石油化工股份有限公司,中石化(北京)化工研究院有限公司.顺序分离流程中碳二馏分中乙炔选择加氢方法和催化剂及其应用;中国,120005651,A[P].2025-05-16.
- [22] 朱警,戴伟,穆玮,等.选择加氢催化剂载体氧化铝的改性及其工业应用(I)[J].化工进展,2004,23(2):192-194.
- [23] 贺宇飞.Pd基催化剂多级结构调控及碳二选择性加氢性能研究[D].北京:北京化工大学,2015.
- [24] 朱进强,赵建华,赵陆锋,等.轻稀土元素(La,Ce)在光催化领域的应用研究进展[J].福建冶金,2025,54(2):27-31.
- [25] 中国石油化工股份有限公司,中国石化催化剂有限公司,中石化催化剂(北京)有限公司.将炔烃转化为烯烃的催化剂及其制备方法和应用;中国,115178263,B[P].2023-04-25.
- [26] 埃克森美孚化学专利公司.负载型催化剂体系及其使用方法;中国,115028766,B[P].2024-06-28.

(编辑 程文梅)

Research Progress of C₂ Selective Hydrogenation Catalysts

Ma Jingyan

(SINOPEC Catalyst Co., Ltd., Beijing 100176)

[Abstract] Ethylene is a fundamental raw material in the organic chemical industry. C₂ selective hydrogenation catalyst is an indispensable core material in ethylene refining process, and its performance directly determines the technical and economic efficiency of ethylene refining technology. By systematically analyzing the research progress in the active components, carrier performance, promoter regulation and hydrogenation process parameters of Pd-based catalysts, this paper elucidates the thermodynamic and kinetic fundamentals of acetylene hydrogenation reactions, and points out that the high selectivity stems from the precise construction of "alkynophilic and olefin-phobic" active sites. In terms of industrial applications, Pd-Ag alloy catalysts have been localized and widely used, but they still face challenges such as excessive hydrogenation of ethylene, formation of green oil by-products, catalyst deactivation, and high costs of precious metals. The future development should focus on non-precious metal substitution, construction of single-atom catalysts, acid-base regulation of carriers, green preparation processes and intelligent reaction control. Through the collaborative optimization of microstructure design and macroscopic processes, theoretical and practical basis can be provided for the development of high-performance and low-cost C₂ hydrogenation catalysts, ultimately achieving the dual goals of precise hydrogenation and long-term stable operation.

[Keywords] C₂ hydrogenation catalyst; Pd-Ag alloy catalyst; selective hydrogenation of acetylene; alumina carrier; green oil

欢迎广大读者订阅本刊

zhongwny@163.com