

亚纳米铜团簇与钉单原子协同催化乙炔加氢研究取得进展

乙烯作为重要基础化工原料，其纯度直接影响乙烯下游高附加值化学品的生产。由石油裂解制备的乙烯中，通常含有0.5~2 vol.%的乙炔杂质，乙炔会毒化后续乙烯聚合反应的催化剂。因此，乙炔杂质脱除是乙烯聚合工业中的关键环节。利用乙炔催化加氢将乙炔转化为乙烯，是去除乙炔杂质的重要手段。目前，工业上使用的钯银（PdAg）合金加氢催化剂存在乙烯选择性低、乙烯易过度加氢生成乙烷或绿油等问题。此外，贵金属Pd催化剂会增加催化剂使用成本。因此，开发高性能、低成本乙炔加氢催化剂具有重要意义。

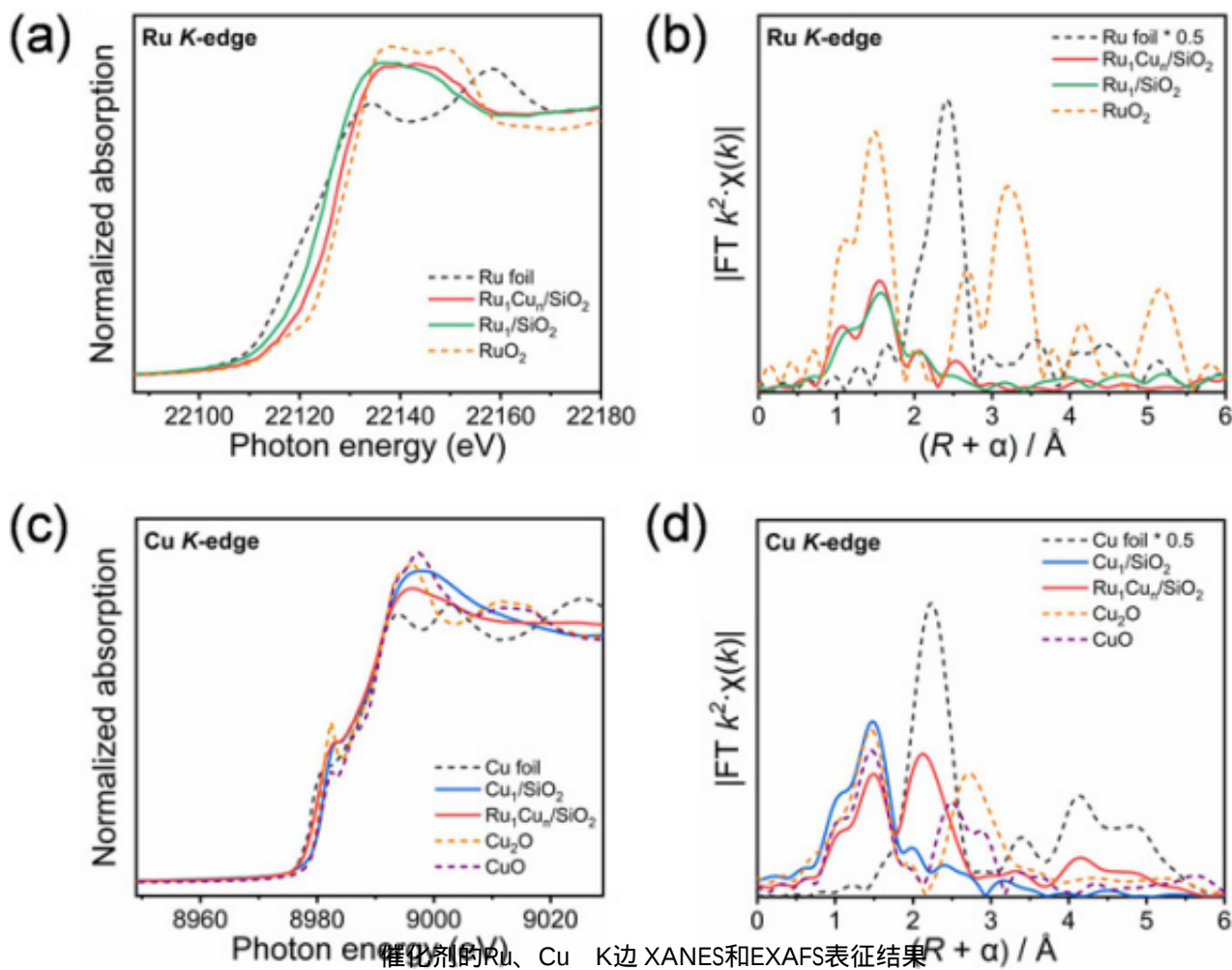
铜（Cu）作为一种储量丰富、价格低廉的过渡金属，对乙炔加氢展现出催化活性，研究团队在前期工作中发现，Cu单原子有利于产物乙烯脱附，可实现高乙烯选择性和最大化的金属原子利用率。然而，相比于贵金属Pd催化剂，Cu自身的氢解离能力较弱，催化乙炔完全转化仍需较高的反应温度（> 200℃），实现高活性、高选择性Cu催化乙炔加氢仍是挑战。

中国科学院金属研究所研究员刘洪阳团队与北京大学教授马丁、重庆大学副教授孙耿等团队合作，成功构建了一种亚纳米全暴露Cu团簇与Ru单原子协同催化的双金属催化剂，实现了高活性、高选择性催化乙炔加氢。

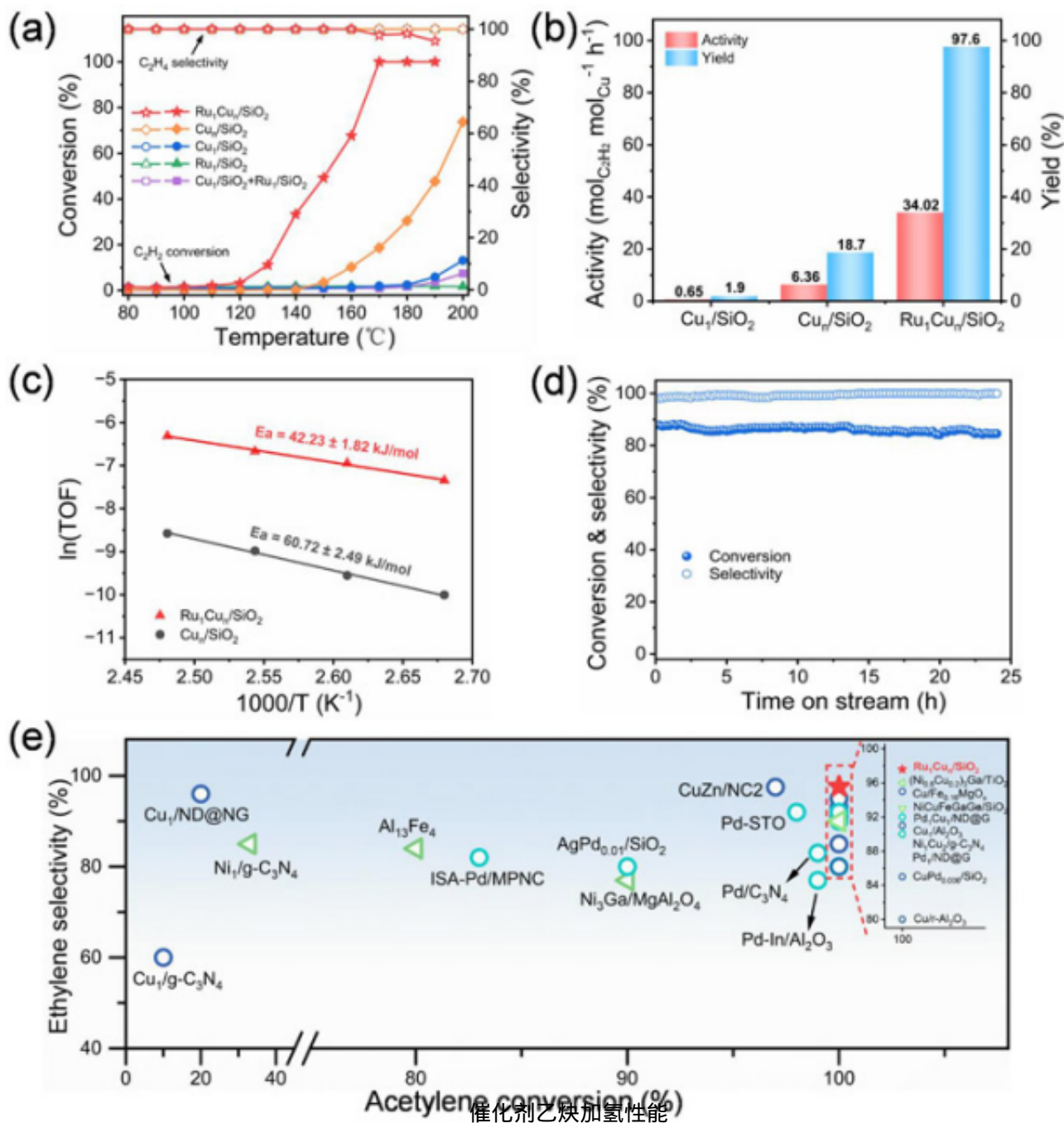
在170℃下，制备的Ru₁Cu_n/SiO₂催化剂实现了100%乙炔转化率和97.6%乙烯选择性，显著降低乙炔完全转化温度。加氢活性达34.02 mol C₂H₂ / (mol Cu · h)，分别是单金属Cu团簇和Cu单原子催化剂的5.3和52.3倍。氘气交换实验证明，Ru单原子的引入可明显提高RuCu催化剂的加氢活性，氢气解离温度由83℃降低至47℃。结合谱学表征与DFT理论计算，揭示了单原子Ru与全暴露Cu团簇协同催化乙炔加氢的催化机理。在单金属Cu团簇催化剂上，H₂解离需要克服1.31 eV的自由能垒，说明单Cu团簇对H₂活化能力有限。而在双金属RuCu催化剂中，Ru单原子作为氢活化中心实现高效解离H₂，Cu团簇作为乙炔吸附和活化的位点。

该研究工作通过原子级精准设计构建了Cu团簇与金属Ru单原子协同催化体系，解决了单金属Cu因加氢活性不足而存在的活性与选择性难以兼顾的问题，为开发高效乙炔加氢催化剂提供了新思路。

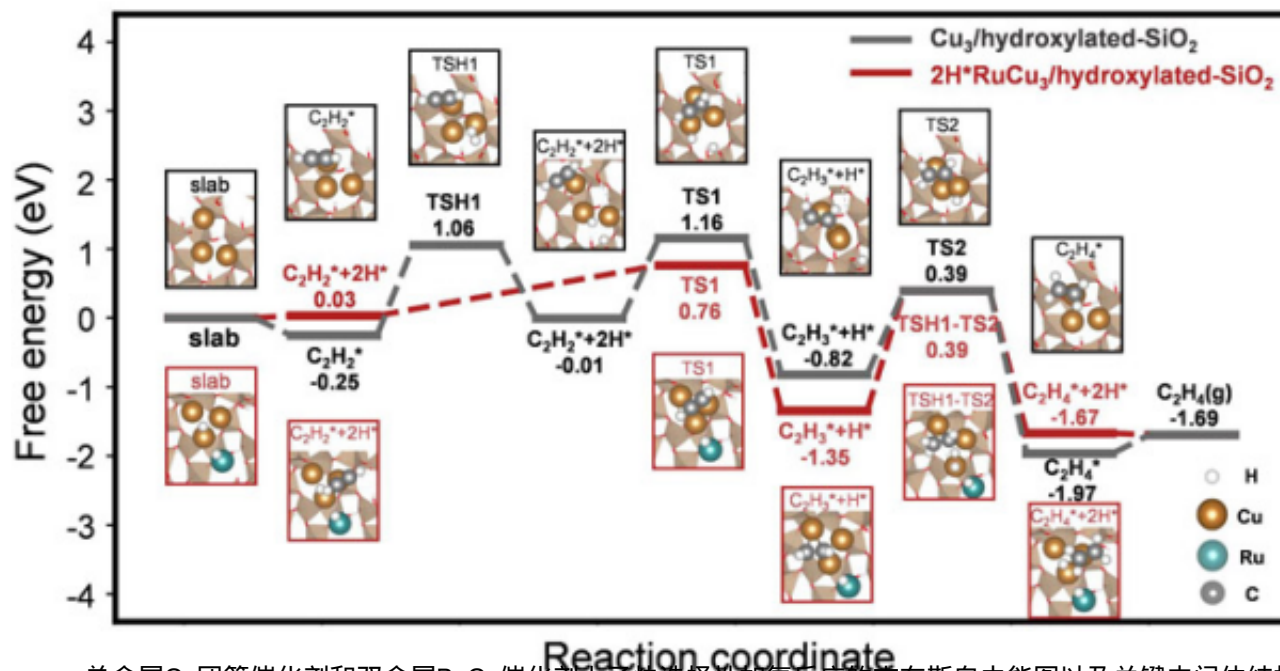
近日，相关研究成果以Fully Exposed Cu Clusters with Ru Single Atoms Synergy for High-Performance Acetylene Semihydrogenation为题，发表在《美国化学会志》（JACS）上。该研究工作得到国家自然科学基金、国家重点研发计划、中国博士后科学基金、中国科学院相关项目等的支持。



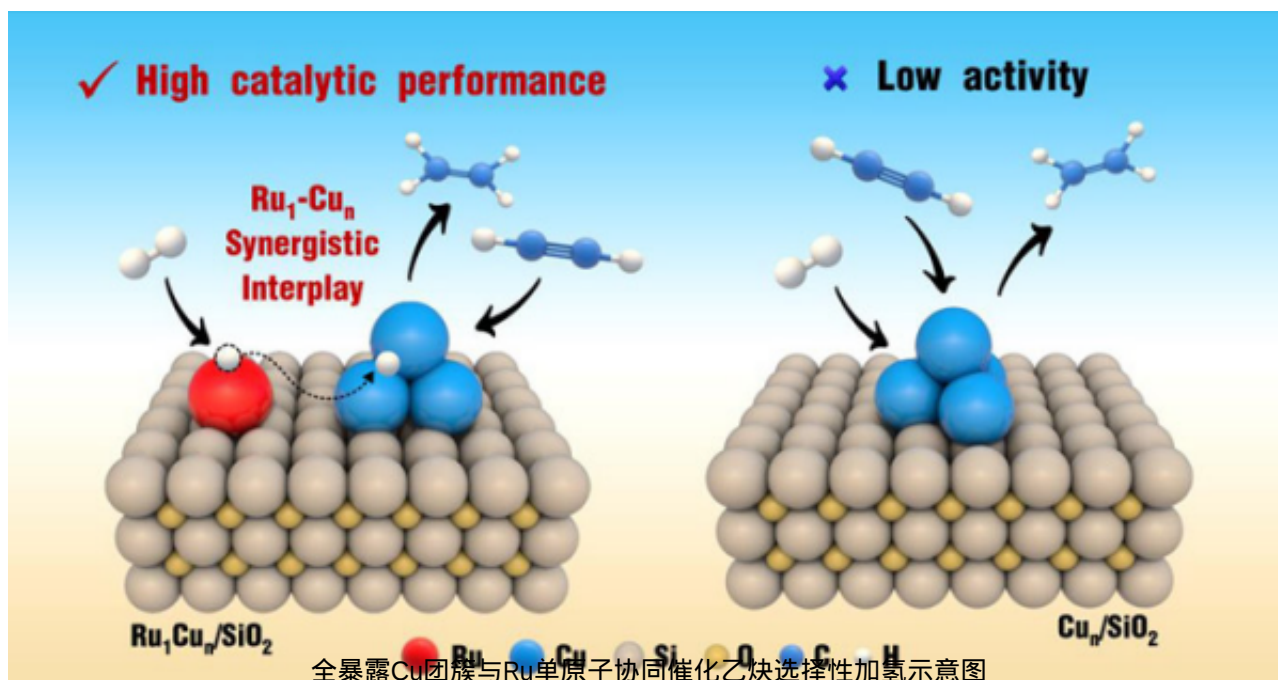
催化剂的Ru、Cu K边XANES和EXAFS表征结果



催化剂乙炔加氢性能



单金属Cu团簇催化剂和双金属RuCu催化剂上乙炔选择性加氢反应的吉布斯自由能图以及关键中间体结构



全暴露Cu团簇与Ru单原子协同催化乙炔选择性加氢示意图

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/228086.html>