

综述

镍基催化剂调控的炔烃选择性加氢研究进展

韩捷^{1,2}, 王天任², 孙玉珍¹, 刘可心¹, 温昕^{1*}, 白国义^{1*}

(1. 河北大学 化学与材料科学学院, 河北 保定 071000; 2. 沧州职业技术学院, 河北 沧州 061000)

摘要: 炔烃选择性催化加氢反应对生产聚合级乙烯、苯乙烯和多种精细化学品具有重要意义。由于价格低廉和活性好等优点, 近 10 年镍基催化剂在炔烃选择性催化加氢反应中展现出良好的应用前景。该文总结了国内外镍基催化剂调控的炔烃选择性加氢反应研究进展。结合反应历程和机理, 指出了影响镍基催化剂催化活性、选择性和稳定性的主要因素。归纳了调控镍基催化剂性能的基本途径, 包括单原子化、与金属/非金属合金化、有机配体修饰、构筑核壳和金属-载体相互作用结构。并讨论了炔烃选择性加氢中镍基催化剂存在的问题及解决策略。

关键词: 炔烃; 选择性催化加氢; 镍基催化剂; 调控; 反应机理

中图分类号: O621.251 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 10-2161-10

Research progress in semi-hydrogenation of alkynes regulated by nickel-based catalysts

HAN Jie^{1,2}, WANG Tianren², SUN Yuzhen¹, LIU Kexin¹, WEN Xin^{1*}, BAI Guoyi^{1*}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Hebei University, Baoding 071000, Hebei, China; 2. Cangzhou Technical College, Cangzhou 061000, Hebei, China)

Abstract: Selective catalytic hydrogenation of alkynes is of great significance for the production of polymerized ethylene, styrene and a variety of fine chemicals. With the advantages of low cost and high activity, nickel-based catalysts have shown promising application potential for selective catalytic hydrogenation of alkynes in the last decade. Herein, the recent advances in selective catalytic hydrogenation of alkynes over nickel-based catalysts were reviewed, followed by introduction of the main influencing factors on activity, selectivity and stability of nickel-based catalysts in combination with the reaction process and mechanism. The basic approaches for property regulations of nickel-based catalysts were then summarized, including monatomization, metal/nonmetal alloy, organic ligand modification, and construction of core-shell and metal-support interaction structures. In the end, the drawbacks and resolution strategies of nickel-based catalysts for the selective catalytic hydrogenation of alkynes were discussed.

Key words: alkynes; selective catalytic hydrogenation of alkynes; nickel-based catalysts; regulating; reaction mechanism

炔烃选择性加氢是高分子工业和精细化学品生产的关键环节^[1-2]。轻烯烃(乙烯、丙烯和丁烯)是生产塑料(如聚乙烯)和其他化学品(如乙苯、环氧乙烷和二氯乙烯)的重要原料,工业上常利用石油烃蒸气裂解生产^[3]。然而,该过程中会伴生少量的炔烃杂质,其不仅会毒化后续聚合过程的催化剂,还会降低聚合物的产品质量,因此脱除原料烯烃中

的微量炔烃尤为关键。由于工艺简单、能耗低和炔烃利用率高优点,炔烃选择性加氢是烯烃脱除微量炔烃杂质最有效的方法^[4]。另外,炔烃选择性加氢制(E)-或(Z)-烯烃,也是生产多种具有生物活性的天然产物或信息素的有效途径^[5]。

Pd 基催化剂是炔烃选择性加氢反应最常用的催化剂,但 Pd 价格昂贵且储量有限,限制了其在生

收稿日期: 2022-12-15; 定用日期: 2023-02-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221150

基金项目: 国家自然科学基金(U22A20428、22178082、22078080); 河北省高等学校科学技术研究项目(ZC2021009)

作者简介: 韩捷(1985—),女,博士生, E-mail: hanjiebubble@163.com。联系人: 温昕(1982—),男,副教授, E-mail: wenxin767@hotmail.com; 白国义(1975—),男,教授, E-mail: baiguoyi@hotmail.com。

产中的应用^[6]。近年来, Ni 基催化剂由于低廉的价格和较高的加氢活性, 已成为 Pd 基催化剂的理想替代品^[7-9]。

本文综述了近 10 年来不同 Ni 基催化剂调控的炔烃选择性加氢的研究进展, 依据反应历程和机理, 分析了影响催化剂性能的各种因素, 总结了通过单原子化、与金属/非金属合金化、有机配体的修饰、核壳及金属-载体相互作用型催化剂的构筑等方式, 调整 Ni 活性位点电子结构和几何结构, 从而达到提高 Ni 基催化剂活性、选择性和稳定性的目的; 同时, 指出了 Ni 基催化剂在炔烃加氢反应中存在的问题, 并给出解决策略。

1 炔烃选择性加氢历程和机理

图 1 为炔烃选择性加氢反应历程示意图 (R_1, R_2 代表不同官能团)。首先, 炔烃加氢为(Z)-烯烃是本反应的目标途径(路径 a)。烷烃是最主要的副产物, 而相比于炔烃的直接全加氢(路径 c), 烯烃的过加氢(路径 b)是生成烷烃的主要原因^[10-11]; 其次, 一些相对分子质量较小且活泼的端炔或其中间体易发生聚合生成低聚物(“绿油”)(路径 d、e)或裂解生成积炭^[12](路径 f); 最后, 烯烃的骨架/顺反异构, 会降低反应的立体选择性^[13], 例如: 二苯乙炔等“内炔”, 选择性加氢以生成(Z)-烯烃为主, (E)-烯烃一般是由(Z)-烯烃异构化生成的^[14](路径 g)。由此可见, 过加氢、生成低聚物、积炭和异构化是降低炔烃加氢反应选择性的 4 个主要原因。

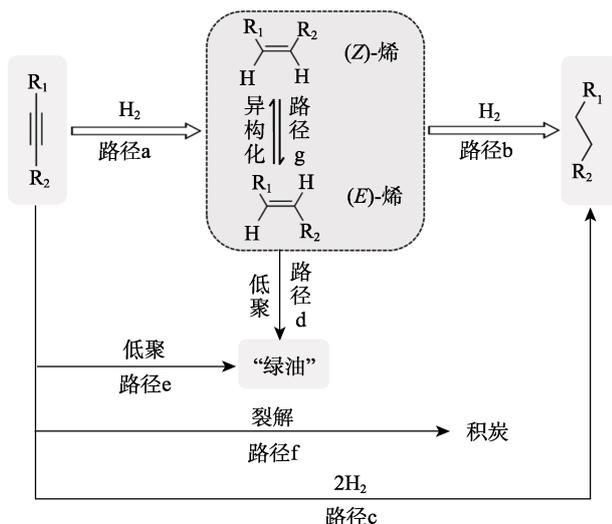


图 1 炔烃选择性加氢反应历程示意图^[10-14]

Fig. 1 Schematic illustration of semi-hydrogenation of alkynes^[10-14]

与 Pd 基催化剂类似, Ni 基催化剂催化的炔烃选择性加氢一般遵循 Horiuti-Polanyi 机理^[15](图 2), 具体过程为:

(1) H_2 、炔烃扩散到催化剂的表面, 并在催化剂活性位点上吸附;

(2) 吸附在催化剂活性位点的 H_2 分解为活性氢(H), 并与吸附在催化剂活性位点的炔烃分子结合形成中间体(图 2 中带有“*”的物质);

(3) 该中间体继续与邻近的 1 个 H 结合, 生成烯烃吸附在催化剂活性位点上;

(4) 烯烃在催化剂活性位上脱附, 该活性位点将继续进行下一个炔烃分子的加氢反应。

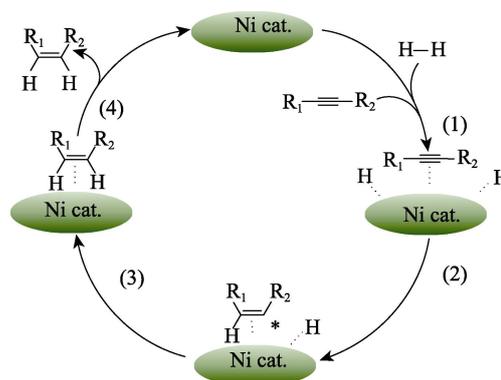


图 2 Ni 基催化剂作用下炔烃选择性加氢反应的机理^[15]
Fig. 2 Mechanism of semi-hydrogenation of alkynes over Ni-based catalysts^[15]

整个反应过程是反应物、中间体和生成物在催化剂上吸附-转化-脱附的过程。因此, 影响催化剂活性、选择性和稳定性的主要因素有以下 5 种:

(1) 催化剂对 H_2 的活化能力。不同于贵金属, Ni 对 H_2 的解离能力相对较弱, 通常需要较高的反应温度, 这样易导致积炭和金属颗粒团聚, 降低催化剂寿命。

(2) 催化剂对 H_2 的活化方式。在 Ni 基催化剂作用下, H_2 一般以均裂的方式活化, 但当催化剂以单原子形式或有特定结构载体时(例如: 氧化铈、沸石), H_2 则可能异裂为 H^+ 和 H^- 物种, 更有利于烯烃的生成^[16-17]。

(3) 催化剂的亚表面结构。 H_2 活化环节形成的氢物种可以进入到金属的间隙位置, 形成亚表面氢化物(例如: $\beta-PdH_x$), 其在氢化反应过程中会扩散回表面, 导致过度加氢生成烷烃^[18]。

(4) 催化剂对各物质的吸附强度。若催化剂对反应生成的烯烃分子吸附能力太强, 导致其无法及时从催化剂表面脱附, 则增加过加氢反应发生的可能性; 另外, 炔烃在催化剂上较强的吸附也不利于反应的进行, 竞争吸附会抑制 H_2 的活化, 同时易造成积炭和/或低聚物的产生, 从而降低催化剂的活性和稳定性。

(5) 各物质在催化剂上的吸附模式。例如: 乙烯在 Pd 原子上主要有 3 种吸附模式^[19-20]: 三聚体 Pd 位点上的次乙基吸附模式、桥接 Pd 二聚体上的 Di- σ 吸附模式和孤立 Pd 单原子上的 π 键吸附模式 (图 3), 其吸附强度大小依次为次乙基>Di- σ > π 键吸附。对于次乙基型和 Di- σ 型, 解吸所需能量大于加氢反应, 因此会导致过度加氢的发生, 降低乙烯的选择性; 相反, 当乙烯通过 π 键模式吸附时, 解吸的能垒比加氢的能垒低, 则乙烯会迅速从催化剂表面解吸, 避免过加氢反应的发生, 从而保持乙烯的高选择性。

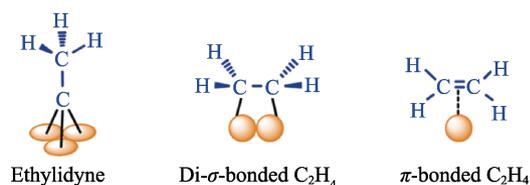


图 3 乙烯在不同几何结构 Pd 原子上的吸附模式^[20]
Fig. 3 Adsorption patterns of ethylene on Pd atoms with different geometric structures^[20]

金属催化剂催化性能的差异, 本质上是由金属的几何和电子结构决定的。通过添加助剂、载体等方式对金属催化剂几何结构的改变主要体现在: (1) 对金属活性中心形成的物理阻隔, 改变了金属催化剂的粒径大小, 提高了金属利用率; (2) 改变金属活性中心的拓扑结构/聚集程度, 如从单原子到纳米尺度分散; (3) 对催化剂成分与结构的改变, 如形成了合金、金属间化合物 (IMC) 或核壳结构等; (4) 金属活性中心协同环境的改变, 如暴露的不同晶面和晶型等。金属催化剂几何结构的改变通常会影响到其电子结构。不同元素进入金属晶格, 使原有金属晶格扩张, 并伴随 d 带中心下降, 降低对烯烃的吸附能力^[21]。同时, 催化剂中组分或元素间结构和电负性的差异, 可能改变金属活性中心的电子环境。若金属形成富电中心, 会提高催化剂解离 H_2 的能力^[22], 同时减弱烯烃在催化剂表面的吸附能力, 提高选择性。另外, 不同组分间的电子转移, 也会使金属与周围环境 (金属、载体、配体等) 产生更强的相互作用力, 增强金属催化剂的稳定性。

通过对已报道 Ni 基催化剂的归纳总结, 调控其几何和电子结构的方式主要集中在单原子化、与金属/非金属合金化、有机配体的修饰、核壳及金属-载体相互作用型催化剂构筑等几个方面。催化剂的改性/修饰方法在不同程度上改变了 Ni 基催化剂的 H_2 活化能力和裂解方式, 抑制了亚表面氢化物的生成, 降低了炔、烯烃在催化剂表面的吸附能, 从而提高了 Ni 基催化剂在炔烃选择性加氢反应中的性能。

2 Ni 基催化剂

2.1 Ni 基单原子

催化剂几何和电子结构越均匀, 其吸附模式越单一^[20]。单原子催化剂中烯烃往往只有 π 键吸附这一种模式^[23]。因此, 构建 Ni 基单原子催化剂, 不仅可以提高 Ni 的原子利用率, 还可以通过调整烯烃的吸附模式来提高其选择性。然而, 单原子催化剂中金属的自由能高, 即使在金属用量很低的情况下, 也容易发生团聚, 导致催化剂活性降低甚至失活。因此, 单原子催化剂的载体, 特别是载体中与单原子直接相互作用基团 (如 N 原子、羟基等) 的选择显得尤为关键。

DAI 等^[24]采用热解锌镍有机骨架化合物 (ZnNi-ZIF) 的方法制备了氮掺杂碳负载的 Ni 基单原子催化剂 (Ni SAs/N-C) (图 4)。Ni SAs/N-C 催化剂在乙炔选择性加氢反应中的活性和选择性都达到 90% 以上, 甚至优于 PdAg 合金工业催化剂。其中, ZnNi-ZIF 的热解温度从 700 °C 升至 900 °C, Ni SAs/N-C 中 N 与 Ni 的配位数会从 4 降至 3, 对乙炔的选择性也随之降到 32%, 说明 Ni 单原子的 N 配位数目对乙炔的选择性起着至关重要的影响。此外, 该催化剂可连续使用 20 h 以上, 表现出较强的稳定性。

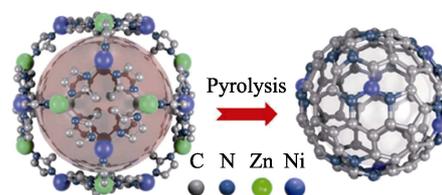


图 4 热解 ZnNi-ZIF 制备 Ni SAs/N-C 的示意图^[24]
Fig. 4 Schematic diagram of Ni SAs/N-C prepared by pyrolysis ZnNi-ZIF^[24]

JIAN 等^[25]采用密度泛函理论 (DFT) 计算方法, 对比了 2 种 Ni 基单原子催化剂 [Ni₁/TiO₂(101) 和 Ni₁(OH)₂/TiO₂(101)] 在乙炔选择性加氢中的催化性能。催化剂制备过程中 TiO₂(101) 载体上生成的羟基 (-OH) 会与 Ni₁ 生成 Ni₁(OH)₂ 配合物, 不仅能提高 Ni₁ 在载体上的分散性和稳定性, 还能增强催化剂对 H_2 的解离能力。同时, Ni₁(OH)₂/TiO₂(101) 相对较强的乙炔吸附能和较弱的乙烯吸附能使其成为一种很有前途的乙炔选择性加氢催化剂。

2.2 Ni 基合金/IMC

在 Ni 基催化剂中加入第二种金属以生成合金或 IMC 的方法能改变 Ni 表面的电子云密度、活性中心微环境及聚集程度, 由此产生的电子和几何效应会减弱炔/烯烃在 Ni 活性中心的吸附^[7,9,26]。合金通常是

金属、IMC 和/或非金属的混合物，而 IMC 具有特定的化学计量和长程有序的晶体结构，其金属组分相互隔离，分布更均匀，更有利于炔烃的选择性加氢。

用于修饰 Ni 基催化剂的金属主要集中在与 Ni 同周期的元素，如 Zn、Ga、Fe，及第一副族（I B）的 Au、Ag、Cu 等元素。需要指出的是，除金属种类外，第二金属的含量和催化剂的制备方法对催化剂的性能也有重要影响。

2.2.1 Ni-同周期合金/IMC

早在 2008 年，STUDT 等^[27]通过 DFT 计算，从 70 多种金属合金及 IMC 中筛选出 NiZn 合金对乙炔选择性加氢具有优异的催化性能。但在评价反应选择性时，只考虑过加氢产物，而忽略了低聚物的形成也是降低乙炔选择性的一个重要因素。基于此，SPANJERS 等^[28]利用元素追踪法和 DFT 解释了乙炔催化加氢及低聚物形成的机理，并指出 Zn 的加入可降低乙炔在 NiZn 上的吸附能，进而降低催化剂表面的乙炔覆盖率，抑制低聚物的生成和过加氢反应的发生。YANG 等^[29]和 BAO 等^[30]先后研究不同载体负载的 NiZn 合金催化剂在苯乙炔选择性加氢中的应用，评估了该负载型催化剂在 C₈ 芳香馏分（苯乙炔、苯乙烯、乙苯和二甲苯的混合物）中回收苯乙烯的实际应用价值。SIMANULLANG 等^[31]制备了硅修饰的负载型 NiZn 合金催化剂。结果表明，硅修饰使 NiZn 合金催化剂产生更多的台阶位，修饰过程所产生的几何效应对乙烯有更大的位阻，从而降低乙炔在新增活性位点上生成的可能，保证反应的高活性和选择性。

LI 等^[32]利用原位还原含 Ni 水滑石（LDH）前驱体的方法制备了负载型 NiGa IMC（Ni₃Ga、Ni₅Ga₃ 和 NiGa）催化剂，并用于苯乙炔的选择性加氢反应。通过调节 LDH 前驱体中 Ni/Ga 物质的量比和还原温度，可得到不同组分和粒径的催化剂。其中，Ni₃Ga 性能最佳，苯乙烯产率为 87.7%，优于大多数已报道的 Ni 基催化剂。Ga 向 Ni 的电子转移和对 Ni 活性位点的分散作用是苯乙炔选择性提高的主要原因。WANG 等^[33]也发现，NiGa IMC 中 Ni/Ga 物质的量比过低，会对催化剂性能产生不利影响。因为随着 Ni/Ga 物质的量比的降低，催化剂的酸强度增加，易导致积炭的形成，降低催化剂的寿命。然而，通过适当的合成方法，Ga 作为“分散剂”制备出具有 Ni 孤立位点的 NiGa IMC，却能明显提高催化剂的活性^[34]。DFT 计算结果显示，NiGa 具有较低的 *d* 带中心，增强了乙烯的脱附能力，还拥有最低的氢化势垒，从而提高了乙烯的选择性，减少了“绿油”的产生，最终提高了催化剂的使用寿命。

另外，胶体化学法^[35]是一种温和、有效的合成

IMC 的方法。SCHÜTTE 等^[36]以不同的有机金属前驱体、溶剂和制备条件合成了 10 种不同的 NiGa IMC 纳米材料，并测试其在炔烃选择性加氢反应中的性能。结果表明，在微波辅助下，以 Ni(COD)₂（COD 为 1,5-环辛二烯）和 GaCp*（Cp* 为五甲基环戊二烯基）为金属源，离子液体（ILs）[BMIm][BF₄] 为溶剂，无需额外 H₂ 及表面活性剂的添加，即可制备出具有单晶成分、无团聚现象的 NiGa-NP/[BMIm][BF₄]/IMC，其在二苯乙炔选择性加氢反应的性能测试中，二苯乙炔转化率为 82%~90%，二苯乙炔选择性为 84%~87%。反应后，催化剂可磁性回收，且具有良好的稳定性。

RAI 等^[37]合成了 NiFe 双金属催化剂用于二苯乙炔的选择性加氢。结果表明，Ni₁Fe₃ 催化剂在温和条件（40 °C，水-乙醇混合溶剂，H₂ 气球）下能够实现二苯乙炔高转化率和（*Z*）-二苯乙炔的高选择性。Ni₁Fe₃ 的合金化不仅诱导催化剂表面 H₂ 分子的快速活化，而且催化剂中较高的 Fe 含量也显著影响催化剂表面吸附位点的变化。值得注意的是，氨基添加剂的使用能阻碍烯烃在催化剂表面的吸附，防止过加氢发生。他们提出炔烃化合物在 NiFe 催化剂作用下的反应机理：H₂ 首先在催化剂表面发生均裂，随后氢原子从催化剂表面转移到被吸附的炔烃上，生成（*Z*）-烯炔产物。

2.2.2 Ni-第一副族（I B）合金/IMC

I B 的 3 种金属元素（Cu、Ag 和 Au）在炔烃加氢反应中具有活性低、选择性好的特点^[38-40]，因此常与加氢活性高的金属（Pd、Ni 等）结合使用，体现金属间的协同效应。一般认为，Ni 与 I B 金属形成的合金催化剂在炔烃选择性加氢中遵循以下活性顺序：Au-Ni>Ag-Ni>Cu-Ni>Ni>Au^[41-42]。

LIU 等^[43]对比了不同方法制备的 NiCu 催化剂对乙炔选择性加氢的催化效果。160 °C，水滑石前驱体法制备的 NiCu 合金能使乙炔完全转化，乙炔选择性 > 70%，而浸渍法制备的 NiCu 催化剂是单金属 Ni、Cu 和双金属 NiCu 的混合物，乙炔转化率和乙炔选择性分别为 50% 和 65%。这是由于水滑石前驱体法制备的 NiCu 合金催化剂粒径更小、分散度更高；合金形成带来的电子效应更有利于乙烯的脱附。同时，Cu 原子对 Ni 原子的隔离作用可以有效抑制低聚物的生成，从而提高催化剂的选择性和稳定性。

ZHOU 等^[44]重点考察了不同 Ni/Cu 物质的量比对 NiCu_{*x*}/MCM-41（*x*=0、0.125、0.250、0.500 和 2.000）催化剂性能的影响。结果表明，250 °C 下，NiCu_{0.125}/MCM-41 具有更高的乙炔转化率（100%）和乙炔选择性（65%）。另外，随着 Ni/Cu 物质的量

比的增加, 催化剂的稳定性逐渐提高。这主要是由于 Ni 和 Cu 的相互作用可降低催化剂对乙炔和乙烯的吸附能, 从而阻止了乙烯的过度加氢和低聚物的产生。

Cu 不仅可与 Ni 形成合金, 也可增强 Ni 与载体之间的相互作用, 以提高催化剂的稳定性。GU 等^[45]利用原子层沉积 (ALD) 法制备了石墨氮化碳 ($g-C_3N_4$) 负载的 NiCu 催化剂 ($Ni_1Cu_2/g-C_3N_4$)。该催化剂活性位具有线型 $Ni_1(OH)_2Cu_2$ 三聚体结构, 这说明 Ni 不仅与载体中的 C、N 相互作用, 同时还被两个 Cu 原子通过两个—OH 进行空间限制, 以提高乙炔加氢过程中催化剂的稳定性; 另外, Cu 原子对 Ni 原子的单分散作用使活性位点对反应物吸附和产物解吸都具有高度适应性, 提高了催化剂的活性。结果表明, $Ni_1Cu_2/g-C_3N_4$ 催化剂在 160 °C 时, 活性为 $7.01 h^{-1}$, 分别是 $Ni_1/g-C_3N_4$ 和 $Cu_1/g-C_3N_4$ 的 11 倍和 58 倍, 并可稳定使用 350 h, 无“绿油”和积炭的产生, 体现出各组成之间的协同效应。相比于贵金属催化剂, NiCu 催化剂的适用温度较高 (160~250 °C), 导致生产能耗增加, 且易产生积炭。

对于 Ag、Au 而言, 除了降低较高的合金适用温度, 解决与 Ni 的互溶问题也至关重要。PEI 等^[46]合成了一系列不同 Ni/Ag 物质的量比的 AgNi/SiO₂ 催化剂, 当 Ni/Ag 物质的量比值 ≥ 0.5 时, 存在未合金化的 Ni 纳米粒子 (NPs), 其催化性能与单金属 Ni/SiO₂ 催化剂相似; 当 Ni/Ag 物质的量比值 ≤ 0.25 时, 大部分 Ni 与 Ag 存在相互作用, 乙烯的选择性较高。与 Ni 或 Ag 的单金属催化剂和简单物理混合的 Ni、Ag 双金属催化剂相比, Ni/Ag 物质的量比值为 0.25 的 AgNi/SiO₂ 催化剂对乙烯的选择性提高了 600%。

值得注意的是, Au 只能吸附激活 $C\equiv C$, 对 $C=C$ 的吸附能力非常弱。即使在过量烯烃存在下, Au 基催化剂也会有较高的烯烃选择性, 这引起研究者的极大兴趣^[40]。但是 Ni、Au 两种元素互溶性差, 难以形成合金。为此, BRUNO 等^[47]借助胶体法合成 NiAu 催化剂, 其在 1-辛炔选择性加氢过程中的综合催化性能明显高于 Ni 或 Au 单金属催化剂, 并可稳定使用 1 周, 其间碳平衡达到 100%。催化剂中 Au 的加入抑制了 Ni 对 H₂ 的吸附, 降低了催化过程中 H₂ 的覆盖率, 因此, 选择性提高。

2.2.3 Ni-其他合金

EGEBERG 等^[48]首次报道了镍钨 (NiOs) 合金在二苯乙炔选择性加氢中的应用。由于制备过程中油胺的使用, 得到的 NiOs 催化剂具有均匀的合金结构。其中, 在 300 °C 的合成温度下, NiOs 催化剂中得到了 Ni/Os 物质的量比值为 0.25 的 NiOs₄ 合金。

这与包晶相图中 1500 °C 下形成的 NiOs 合金 (Ni/Os 物质的量比值为 0.15) 形成鲜明对比, 且在该合金催化下, (Z)-二苯乙烯的产率达到 38%, 明显优于单金属 Ni 基催化剂 6% 的产率, 表明 NiOs₄ 合金具有较高的应用潜力。

CHEN 等^[49]研究了铟 (In) 对 Ni 基催化剂的修饰作用, 并对比了 Ni/SiO₂ 和不同 Ni/In 物质的量比值的 Ni_xIn/SiO_2 ($x=1\sim 10$) 催化剂对乙炔选择性加氢反应的效果。结果表明, In 对 Ni 的隔离和电子转移作用提高了催化剂的选择性, 并减少了乙炔的低聚反应。不过, 类似于 Ni_xGa/SiO_2 ^[33], Ni/In 物质的量比过低, 导致催化剂的酸性增强, 易产生积炭, 致使催化剂失活。

Ni 基合金/IMC 催化剂是利用不同金属之间的协同作用来提高催化剂的选择性, 但也伴随一定活性的损失。同时, 合金/IMC 的制备往往需要很高的温度, 且较难得到单一组分的 Ni 基合金/IMC 催化剂。另外, 在使用过程中, 如何保持合金/IMC 结构的稳定, 也是其大规模应用的一个挑战。

2.3 Ni 基非金属化合物

类似于合金/IMC 的形成, 一些相对原子质量较小的元素 (如 C、N、P 等) 也可进入金属 Ni 的晶格中, 形成 Ni 基非金属化合物, 从而改变 Ni 活性中心的几何和电子结构, 调控 Ni 基催化剂的活性和选择性^[18,50-53]。

2.3.1 Ni 基碳/氮化物

不同于 H 原子对催化剂选择性的负面影响^[18], 当 C、N 等原子占据金属间隙位置时, 催化剂可抑制亚表面氢化物的形成及扩散, 减弱烯烃在催化剂表面的吸附, 从而在很大程度上提高烯烃的选择性^[54]。这得益于 C、N 等原子对过渡金属电子/几何结构的改变, 直接影响了其费米能级和态密度。

受限于 Ni 的易氧化性和较小的原子半径, C 原子较难进入 Ni 基催化剂的间隙位置。NIU 等^[55]在 Ni 中引入少量 Zn 形成 Ni₃Zn, 在基本不改变 Ni 基催化剂电子结构的同时, 将 Ni 的八面体空间半径从 0.0517 nm 扩大至 0.0524 nm, 有利于游离的 C 原子在温和的温度下溶解和扩散到 Ni 金属结构中, 并与周围的 Ni 原子配位生成 Ni₃ZnC_{0.7}。高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 表征结果显示, C 进入到了 Ni₃Zn 的晶格间隙中 (图 5)。负载型 Ni₃ZnC_{0.7} 催化剂在不同 H₂/炔物质的量比下均具有较高的选择性, 且在乙炔加氢反应中具有良好的稳定性。这种显著改善归因于两个要素: 间隙 C 对 Ni 表面/次表面结构的调节; 阻止了碳质碎片在催化剂表面的积累。

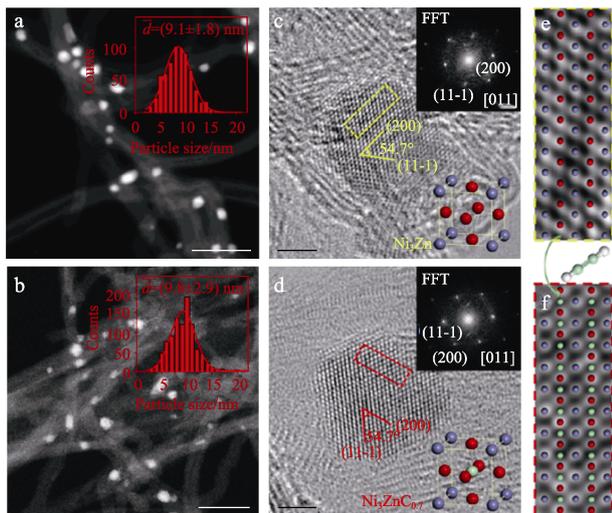


图 5 Ni_3Zn 和 $Ni_3ZnC_{0.7}$ 的微观结构表征: HAADF-STEM (a, b); HRTEM (c, d); c, d 中插图原子模型 (e, f) [55]

Fig. 5 Microstructural characterization of Ni_3Zn and $Ni_3ZnC_{0.7}$: HAADF-STEM (a, b); HRTEM (c, d); The atomic model overlapped with the HRTEM images acquired from the dashed box in c, d (e, f) [55]

$NiGa/IMC$ 的晶格间隙中同样能引入 C 原子 ($Ni_3GaC_{0.5}$) [56]。在高乙炔转化率前提下, $Ni_3GaC_{0.5}$ 仍能在较低温度 (110 °C) 下实现乙烯的高选择性。 $Ni_3GaC_{0.5}$ 适当的乙炔吸附能、较弱的乙烯吸附能, 以及 IMC 中双金属的几何和电子效应是催化剂活性

和稳定性提高的主要原因。

BAKURU 等 [57] 以 MOF-74(Ni) 为前驱体, 通过先热解后还原的方式, 将 C 原子成功地插入 Ni 晶格间隙中 ($Ni@C$), 并在固定床流动条件下, 测试了 $Ni@C$ 对苯乙炔选择性加氢生成苯乙烯的催化活性。结果显示, 优化条件 (0.1 g 催化剂, 20 mL/min H_2 , 空速 $7.56 h^{-1}$, 90 °C) 下, 苯乙炔转化率为 99.0%, 苯乙烯选择性为 $92.0\% \pm 1.0\%$ 。该催化剂能够稳定使用 13 h, 再生后可循环使用 4 次且不损失活性。DFT 计算表明, Ni 晶格中 C 原子的加入降低了苯乙烯与催化剂表面的相互作用能, 阻碍过加氢生成乙苯。

氮化镍 (Ni_3N) 是 N 原子进入到 Ni 晶格间隙形成的一种化合物 [50]。SHI 等 [58] 通过在 N_2 中热解四水合乙酸镍 [$Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$] 和三聚氰胺 (MIm) 固相混合物, 得到了 Ni_3N/NC 纳米棒催化剂, 并将其用于炔烃选择性加氢反应中 (图 6)。当 $n(Ni) : n(MIm) = 6 : 5$, 焙烧温度为 550 °C 时, 所得到的 $Ni_3N/NC-6/5-550$ 催化剂在二苯乙炔的加氢反应中表现出优异的活性、(Z)-烯烃选择性和稳定性。同时, 该催化剂具有良好的基团耐受性, 且在末端和内部炔烃加氢反应中都具有良好的化学和立体选择性。从 DFT 计算结果来看, 炔烃产物与 Ni_3N 之间较弱的相互作用可能是选择性增强的原因。

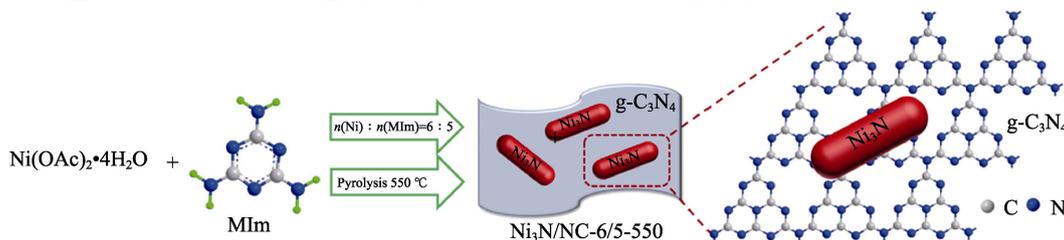


图 6 Ni_3N/NC 纳米复合物的合成示意图 [58]

Fig. 6 Schematic diagram of fabrication of Ni_3N/NC nanohybrids [58]

2.3.2 Ni 基硅/磷化物

过渡金属硅化物和磷化物比相应的碳/氮化物能耐受更高的 H_2S 浓度, 这表明硅化物和磷化物在选择性加氢反应中具有较大的应用潜力。CARENCO 等 [59] 发现, Ni_2P 胶体催化剂在苯乙炔选择性加氢中表现出良好的活性。其中, 催化剂中 Ni/P 物质的量比对苯乙烯的选择性至关重要。当 Ni/P 物质的量比值为 3.5 时, P 作为一种毒物阻断大多数不饱和位点, 降低活性 Ni 位点的电子密度; 当 Ni/P 物质的量比值为 2.0 时, Ni_2P 催化剂类似于金属合金, 通过形成高度共价的富金属结构, 限制亚表面氢化物的形成, 提高炔烃的选择性。CHEN 等 [60] 的研究也证实, Ni/P 物质的量比值为 2 的 Ni_2P/Al_2O_3 催化剂性能最好, 苯乙炔转化率为 98.6%, 苯乙烯

选择性为 88.2%。结果证实, 催化剂中适量 P 的掺入增加了 Ni—Ni 的键长, 改变了炔烃中间体的吸附状态, 使炔烃的中间体从 $Di-\sigma$ (C—C) 吸附转变成 $Di-\pi$ (C=C) 吸附, 更有利于炔烃脱附; 同时, 电子从 Ni 转移到 P, 降低了炔烃的解吸能, 从而提高了炔烃选择性。

CHEN 等 [61] 和 YANG 等 [62-63] 先后制备了一系列单/多相硅化镍 Ni_xSi_y , 用于较低温度 (40~50 °C) 下苯乙炔的选择性加氢, 比较了不同的 Ni 源/前驱体 (硝酸镍、乙酰丙酮镍)、Si 源 [SiH_4 和 $(CH_3)_2SiCl_2$] 和制备方法 (还原法、直接热解法和气相沉积法) 对 Ni_xSi_y 催化剂性能的影响。其中, 以硝酸镍为 Ni 源、 $(CH_3)_2SiCl_2$ 为 Si 源, 采用气相沉积法制备的负载型 $Ni_2Si/SBA-15$ 催化剂在苯乙炔选择性加氢制苯

乙烯过程中具有较好的催化性能, 苯乙炔转化率 81.5%, 苯乙烯选择性 91.5%, 催化剂可循环使用 5 次。Ni₃Si₃ 中 Si 原子对 Ni 活性位点的分离作用影响了苯乙烯的吸附, 进而降低了苯乙烯过加氢反应速率。

2.4 有机配体修饰的 Ni 基催化剂

利用有机配体对 Ni 基金属催化剂进行修饰, 是分散、稳定金属 NPs 的有效方法^[64-66]。有机配体在 Ni NPs 上的吸附强度是影响其性能的重要参数。使用比炔烃吸附能力更强的有机配体会损失活性; 相反, 使用吸附强度比炔烃还弱的有机配体, 则很难有效地与活性位点发生作用, 进而影响催化性能。因此, 使用吸附强度适中的有机配体, 才能有效地调控 Ni 基催化剂加氢活性与炔烃选择性的平衡。但由于有机物的热稳定性差, 其修饰的 Ni 基催化剂多适用于二苯乙炔及其衍生物等的液相加氢。

一些离子液体、配体中特定的组分和结构能通过空间结构或电子性质调控催化剂的活性和选择性。KONNERTH 等^[67]制备了一种含氰基咪唑盐离子液体稳定的 Ni NPs 催化剂, 用于温和条件下炔烃的选择性加氢, 证实了离子液体所含氰基对 (*Z*)-烯炔的选择性的影响, 该催化剂在多相体系中可回收、性能稳定。由于离子液体的稳定/保护作用, 回收过程中水或空气对催化剂的活性并无影响。LÓPEZ-VINASCO 等^[68]考察了咪唑-脒基配体中不同取代基对 Ni NPs 催化剂性能的影响, 发现配体中强给电子基团 (—OMe) 能更好地稳定 Ni NPs, 表现出更高的催化活性。在 3-己炔的选择性加氢反应中, 室温条件下其转化率就能达到 92% 以上, 同时 (*Z*)-3-己烯的选择性达到 93%。

MURUGESAN 等^[69]报道了一系列磷配体修饰的 Ni 基催化剂, 虽然反应条件苛刻 (3.0 MPa H₂、120 °C、15 h), 但产物的选择性可由配体及其结构调控。无配体和单齿芳基膦配体修饰下, 硝酸镍作为催化剂前驱体可形成非均相催化剂, 催化多种炔烃选择性加氢为 (*Z*)-烯炔; 而多齿状膦配体稳定的 Ni 基催化剂本质上属于均相催化剂, 产物以 (*E*)-烯炔为主。基于实验结果提出的 (*E*)-烯炔生成机理见图 7。整个过程涉及 2 个循环, 加氢循环中 Ni(II)-H 物种 (4) 插入炔中生成 (*Z*)-烯炔; 异构化循环中 Ni(II)-H 物种 (4) 插入已生成的 (*Z*)-烯炔分子中生成烷基镍物种 (5), 后经过键旋转 (6) 和 β-氢消除作用 (7), 异构化生成了 (*E*)-烯炔。

此外, 在 Ni NPs 合成过程中, 不同溶剂的使用往往会产生截然不同的结果。REINA 等^[13]首次在甘油中完成 Ni 基纳米材料的制备。此种途径得到的 Ni NPs 不仅粒径小 (1.2 nm) 且稳定性高, 至少可

循环 10 次而未发现活性下降。这不仅是因为金可纳生物碱和三(3-磺苯基)膦三钠盐 (TPPTS) 等稳定剂的使用, 还得益于甘油的超分子排列对 Ni NPs 的稳定作用。但是, 一些有机配体存在易浸出、毒性大、成本高等问题, 是影响其应用的重要原因。

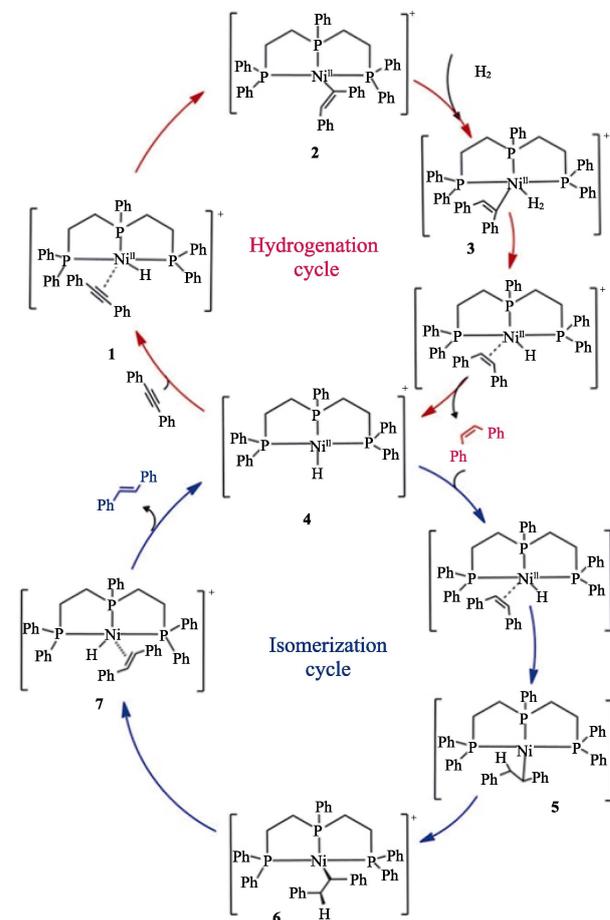


图 7 Ni 基催化剂催化炔烃选择性加氢生成 (*E*)-烯炔可能的机理图^[69]

Fig. 7 Proposed mechanism for the (*E*)-selective Ni-catalyzed hydrogenation of alkyne^[69]

2.5 核壳型 Ni 基催化剂

在 Ni NPs 外围包覆一层惰性材料制备成核壳结构, 可以将 Ni NPs 禁锢在很小的空间内, 减弱粒子间的相互作用以及外界环境的影响, 是调控 Ni NPs 催化性能的重要手段。然而, 外壳可能覆盖部分 Ni 活性位点, 导致催化剂活性的大幅下降。

碳材料由于热稳定性高、结构可调控及电子传递能力强而在该领域得到了广泛应用^[54]。EROKHIN 等^[70]通过在含有丁烷的氩气中蒸发过热的 Ni 金属液滴, 制备了 Ni@C 纳米复合材料。Ni@C 纳米复合材料中金属 Ni 为核, 外面包裹着几层类似石墨烯的碳层。由于空间、结构缺陷和/或亚表层金属的存在, Ni@C 纳米复合材料中的碳层具有解离、吸附、活化 H₂ 的能力。由于 H₂ 分子的解离是加氢反应的

关键步骤,因此, Ni@C 纳米复合材料对苯乙炔选择性加氢存在的一定活性, 150 °C 时, 苯乙炔的转化率为 90%, 但苯乙烯的选择性(约为 60%)有待提高。

郭小玲等^[71]首先利用 Ni(OAc)₂ 和 2,5-二羟基对苯二甲酸(DHTA)合成 Ni 基 MOF 结构前驱体(Ni-MOF-74), 然后通过热解 Ni-MOF-74 的方法, 制备了一系列介孔结构丰富、尺寸均匀的 Ni/C 核壳催化剂(图 8)。结果显示, 热解温度和时间对粒子尺寸和材料的还原性都有影响。在苯乙炔催化加氢反应中, Ni/C-400-6 和 Ni/C-500-2(Ni/C-热解温度-时间)的催化活性高达 0.833 mmol/(min·g_{cat}), 并且具有良好的循环稳定性。表面碳层的存在不仅能显著提升 Ni 的稳定性, 调变解吸吸附氢的能力, 而且能减弱颗粒间的相互作用和团聚, 体现出表面碳层与金属间的协同作用。

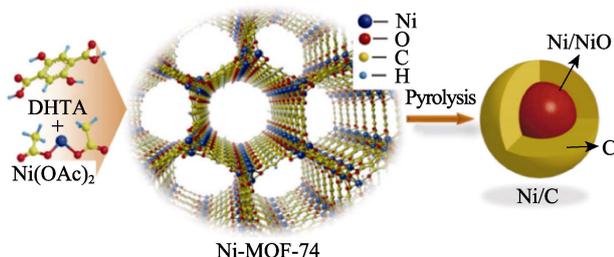


图 8 Ni/C 材料的制备示意图^[71]

Fig. 8 Schematic diagram of Ni/C material preparation^[71]

MURUGESAN 等^[72]将天然果糖和 Ni(OAc)₂ 负载到 SiO₂ 上, 然后在惰性气体中进行热解, 得到粒径均一、分散均匀的核壳型催化剂 Ni-果糖@SiO₂。有趣的是, 果糖作为结构控制化合物不仅炭化为石墨层, 还促进了单分散镍纳米颗粒的形成。所得核壳型催化剂催化活性高、稳定性好, 可以使结构多样的炔烃化合物进行立体和化学选择性加氢。

2.6 金属-载体相互作用型 Ni 基催化剂

催化剂中载体对活性位点/物质具有一定的分散和稳定作用^[50,73], 同时还存在电子相互作用。为了满足金属催化剂越来越高的性能要求, 选择适宜的载体和制备方法, 调控金属-载体的相互作用, 是构建高活性、高选择性和高稳定性 Ni 基催化剂的有效途径^[45]。

碳纳米纤维(CNFs)是一种孔径较小的载体, 会使金属沉积在其孔径内。而苯乙炔的选择性加氢往往是在液相体系中进行的, 由反应物扩散和吸附引起的传质限制是影响催化剂性能的主要问题。基于此, DONPHAI 等^[74]制备了一种 Ni 基纳米复合材料 Ni-CNFs/MS (MS 为介孔 SiO₂)。不同于 Ni/MS 催化剂 Ni 团簇主要分布于 MS 载体腔内, Ni-CNFs/

MS 催化剂使 Ni 团簇出现在复合材料顶端, 降低了传质阻力。此外, CNFs 较高的表面疏水性能增强对苯乙炔分子的吸附, 从而提高了催化效果。

具有介孔结构的空心碳球也是提高传质速率和产物选择性的重要载体^[75]。WU 等^[76]成功地将 Ni-Pd 纳米粒子负载到空心氮掺杂碳球上(Pd/Ni-N/C)。这种纳米复合材料在苯乙炔选择性加氢反应中具有优于 Pd 基催化剂的催化性能。这不仅归因于 Ni-Pd 合金的生成, 也源于载体中所含 N 基团对金属纳米粒子的分散和稳定作用。

活性 Ni 与载体间的相互作用强弱也是影响催化性能的重要因素。GOLUBINA 等^[77]制备了纳米金刚石(ND)负载的 Ni 基催化剂 Ni/ND, 用于苯乙炔的加氢反应。原位扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和程序升温还原(TPR)等表征技术揭示了 Ni 在 ND 上的 2 种负载形式: 一种是依靠范德华力形成的物理吸附(弱结合); 另一种是 Ni 与 ND 间通过 Ni—O—C 键产生的化学结合(强结合)。催化剂中弱结合和强结合 Ni 种类比例的变化会导致苯乙烯的选择性不同。以强结合为主的 Ni 基催化剂对苯乙烯有较高的选择性, 而以弱结合为主的 Ni 基催化剂主要生成乙苯。含两种 Ni 的催化剂则表现出中等的苯乙烯选择性。

此外, 分子筛具有有序的纳米结构, 常被用作金属催化剂的理想载体。CHAI 等^[15]和 DENG 等^[16]发现, 将 Ni(II)限制在不同的沸石中(Ni@CHA 和 Ni@Y), 可以有效地催化乙炔选择性加氢。沸石不仅作为 Ni 中心的“无机配体”, 还能通过沸石笼内的局部静电场使 H₂ 发生异裂。光谱和动力学分析表明, 不同于经典的 Horiuti-Polanyi 机理, Ni@Y 上的炔烃氢化反应遵循均相结合机制, 这是催化剂活性和选择性提高的重要原因。

3 结束语与展望

炔烃选择性加氢是许多聚合物生产和精细化学品合成的关键环节。在制造业高质量发展的大背景下, 利用价格低廉且储量丰富的 Ni 基催化剂取代贵金属催化剂, 能够有效降低生产成本, 是炔烃选择性加氢行业未来的发展趋势。Ni 基催化剂在炔烃选择性加氢研究中也取得了阶段性的研究成果。通过构建单原子结构, 添加金属、非金属和有机配体对其进行修饰, 构筑核壳和金属-载体相互作用型的结构等手段, 可不同程度地分散、稳定 Ni 活性中心, 并借助异质组分间的几何和电子效应, 改变 Ni 中心的微环境, 提升 Ni 基催化剂在炔烃选择性加氢中的催化性能。然而, 该体系中依旧存在一些不足, 需

要在未来的研究工作中加以改善。

(1) 原子利用率低。Ni 基单原子催化剂虽在炔烃选择性反应中已有报道, 但是数量较少, 应进一步构建配位环境可调的 Ni 基单原子催化剂, 对活性位点进行电子修饰, 活化反应物, 保障目标炔烃选择性的同时, 提高 Ni 金属的利用率;

(2) 通过制备合金或金属间化合物提高化学选择性, 往往会伴随活性位点的掩盖或/和损失, 即活性的损失。因此, 探讨 Ni 基单原子合金的制备, 充分发挥 Ni 与第 2 种金属的协同作用, 使 H₂ 活化和加氢反应发生在催化剂的不同的位置, 在获得高选择性的同时不损失催化剂活性;

(3) Ni 基催化剂的寿命有待进一步检验和提高。工业生产所用的催化剂往往要经受以月为时间单位的稳定性考验, 但 Ni 基催化剂稳定性研究鲜有报道, 已报道的研究结果则表明, Ni 基催化剂的有效使用时间普遍较短。因此, 在制备高活性 Ni 基催化剂的同时, 研究载体/稳定剂与金属的强相互作用, 以提高催化剂稳定性, 是具有重要实际意义的方向之一;

(4) 当前虽已能够得到高分散甚至单分散的 Ni 基催化剂, 但常伴随昂贵的有机镍化合物、有毒配体等的使用, 以及繁琐和高能耗的制备过程。因此, 有必要开发更为绿色、高效的催化剂制备工艺, 以满足特定结构催化剂的制备。

参考文献:

- [1] LIN R H, ALBANI D, FAKO E, *et al.* Design of single gold atoms on nitrogen-doped carbon for molecular recognition in alkyne semi-hydrogenation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(2): 504-509.
- [2] ZHANG Y G, WEN X, SHI Y Q, *et al.* Sulfur-containing polymer as a platform for synthesis of size-controlled Pd nanoparticles for selective semihydrogenation of alkynes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 58(3): 1142-1149.
- [3] TORRES GALVIS H M, DE JONG K P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(9): 2130-2149.
- [4] RAVANCHI M T, SAHEBDELFAR S, KOMEILI S. Acetylene selective hydrogenation: A technical review on catalytic aspects[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2018, 34(2): 215-237.
- [5] OGER C, BALAS L, DURAND T, *et al.* Are alkyne reductions chemo-, regio-, and stereoselective enough to provide pure (*Z*)-olefins in polyfunctionalized bioactive molecules?[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(3): 1313-1350.
- [6] AUGUSTYNIAK A W, TRZECIAK A M. Pd-nanocomposites formed by calcination of [Pd(2-pymo)₂]_n framework as catalysts of phenylacetylene semihydrogenation in water[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(9): 2145-2151.
- [7] DONG J, WEN X, ZHU T L, *et al.* Hierarchically nanostructured bimetallic NiCo/Mg₃Ni₂O catalyst with enhanced activity for phenol hydrogenation[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 485: 110846-110852.
- [8] QIAO X L, SHE T T, ZHANG H L, *et al.* One-pot synthesis of porous silica-supported ultrafine Ni nanoparticles as efficient and stable catalyst for selective hydrogenation of benzophenone[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118111-118120.
- [9] ZHANG H L, DONG J, QIAO X L, *et al.* *In-situ* generated highly dispersed nickel nanoclusters confined in MgAl mixed metal oxide platelets for benzoic acid hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 372: 258-265.
- [10] LUO Q, WANG Z, CHEN Y Z, *et al.* Dynamic modification of palladium catalysts with chain alkylamines for the selective hydrogenation of alkynes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(27): 31775-31784.
- [11] WANG Z S, GARG A, WANG L X, *et al.* Enhancement of alkyne semihydrogenation selectivity by electronic modification of platinum[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(12): 6763-6770.
- [12] ZHANG Y Y, DIAO W J, MONNIER J R, *et al.* Pd-Ag/SiO₂ bimetallic catalysts prepared by galvanic displacement for selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(8): 4123-4132.
- [13] REINA A, FAVIER I, PRADEL C, *et al.* Stable zero-valent nickel nanoparticles in glycerol: Synthesis and applications in selective hydrogenations[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2018, 360(18): 3544-3552.
- [14] WEN X, SHI X Z, QIAO X L, *et al.* Ligand-free nickel-catalyzed semihydrogenation of alkynes with sodium borohydride: A highly efficient and selective process for *cis*-alkenes under ambient conditions[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(39): 5372-5375.
- [15] CHAI Y C, WU G J, LIU X Y, *et al.* Acetylene-selective hydrogenation catalyzed by cationic nickel confined in zeolite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(25): 9920-9927.
- [16] DENG X, BAI R H, CHAI Y C, *et al.* Homogeneous-like alkyne selective hydrogenation catalyzed by cationic nickel confined in zeolite[J]. *CCS Chemistry*, 2022, 4(3): 949-962.
- [17] FU B A, MCCUE A J, LIU Y N, *et al.* Highly selective and stable isolated non-noble metal atom catalysts for selective hydrogenation of acetylene[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 12(1): 607-615.
- [18] TESCHNER D, BORSODI J, WOOTSCH A, *et al.* The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation[J]. *Science*, 2008, 320(5872): 86-89.
- [19] LI M S, SHEN J Y. Microcalorimetric studies of O₂ and C₂H₄ adsorption on Pd/SiO₂ catalysts modified by Cu and Ag[J]. *Thermochimica Acta*, 2001, 379(1/2): 45-50.
- [20] ZHANG L L, ZHOU M X, WANG A Q, *et al.* Selective hydrogenation over supported metal catalysts: From nanoparticles to single atoms[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 120(2): 683-733.
- [21] NIU W X, GAO Y J, ZHANG W Q, *et al.* Pd-Pb alloy nanocrystals with tailored composition for semihydrogenation: Taking advantage of catalyst poisoning[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(28): 8389-8392.
- [22] PEI G X, LIU X Y, YANG X F, *et al.* Performance of Cu-alloyed Pd single-atom catalyst for semihydrogenation of acetylene under simulated front-end conditions[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(2): 1491-1500.
- [23] 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.
- [24] DAI X Y, CHEN Z, YAO T, *et al.* Single Ni sites distributed on N-doped carbon for selective hydrogenation of acetylene[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(84): 11568-11571.
- [25] JIAN M Z, LIU J X, LI W X. Hydroxyl improving the activity, selectivity and stability of supported Ni single atoms for selective semi-hydrogenation[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(30): 10290-10298.
- [26] PRINZ J, PIGNEDOLI C A, STÖCKL Q S, *et al.* Adsorption of small hydrocarbons on the three-fold PdGa surfaces: The road to selective hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(33): 11792-11798.
- [27] STUDDT F, ABILD P F, BLIGAARD T, *et al.* Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1320-1322.
- [28] SPANJERS C S, HELD J T, JONES M J, *et al.* Zinc inclusion to heterogeneous nickel catalysts reduces oligomerization during the semi-hydrogenation of acetylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 316: 164-173.

- [29] YANG L, YU S Y, PENG C, *et al.* Semihydrogenation of phenylacetylene over nonprecious Ni-based catalysts supported on AISBA-15[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 370: 310-320.
- [30] BAO Z C, YANG L, CHENG Z M, *et al.* Selective hydrogenation of the C₈ aromatic fraction of pyrolysis gasoline over NiZn₃/α-Al₂O₃: Experimental and modeling studies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(10): 4322-4332.
- [31] SIMANULLANG W F, MA J M, SHIMIZU K, *et al.* Silica-decorated Ni-Zn alloy as a highly active and selective catalyst for acetylene semihydrogenation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(12): 4016-4020.
- [32] LI C M, CHEN Y D, ZHANG S T, *et al.* Nickel-gallium intermetallic nanocrystal catalysts in the semihydrogenation of phenylacetylene[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(3): 824-831.
- [33] WANG L, LI F X, CHEN Y J, *et al.* Selective hydrogenation of acetylene on SiO₂-supported Ni-Ga alloy and intermetallic compound[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 29: 40-49.
- [34] CAO Y Q, ZHANG H, JI S F, *et al.* Adsorption site regulation to guide atomic design of Ni-Ga catalysts for acetylene semihydrogenation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 132(28): 11744-11749.
- [35] LIU Y X, LIU X, FENG Q C, *et al.* Intermetallic Ni_xM_y (M=Ga and Sn) nanocrystals: A non-precious metal catalyst for semi-hydrogenation of alkynes[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(23): 4747-4754.
- [36] SCHÜTTE K, DODDI A, KROLL C, *et al.* Colloidal nickel/gallium nanoalloys obtained from organometallic precursors in conventional organic solvents and in ionic liquids: Noble-metal-free alkyne semihydrogenation catalysts[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(10): 5532-5544.
- [37] RAI R K, AWASTHI M K, SINGH V K, *et al.* Aqueous phase semihydrogenation of alkynes over Ni-Fe bimetallic catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(15): 4968-4980.
- [38] SHI X X, LIN Y, HUANG L, *et al.* Copper catalysts in semihydrogenation of acetylene: From single atoms to nanoparticles[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(5): 3495-3504.
- [39] ZHOU Y N, SUN W J, CHU W, *et al.* Adsorption of acetylene on ordered Ni₃Ag_{1-x}/Ni₍₁₁₁₎ and effect of Ag-dopant: A DFT study[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 521-528.
- [40] CHAI M Q, LIU X Y, LI L, *et al.* SiO₂-supported Au-Ni bimetallic catalyst for the selective hydrogenation of acetylene[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(8): 1338-1346.
- [41] YANG B, BURCH R, HARDACRE C, *et al.* Origin of the increase of activity and selectivity of nickel doped by Au, Ag, and Cu for acetylene hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(6): 1027-1032.
- [42] LIU H, CHAI M Q, PEI G X, *et al.* Effect of IB-metal on Ni/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of acetylene[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(7): 1099-1108.
- [43] LIU Y N, ZHAO J Y, FENG J T, *et al.* Layered double hydroxide-derived Ni-Cu nanoalloy catalysts for semi-hydrogenation of alkynes: Improvement of selectivity and anti-coking ability via alloying of Ni and Cu[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 359: 251-260.
- [44] ZHOU S Z, KANG L H, ZHOU X N, *et al.* Pure acetylene semihydrogenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: Effect of the Cu/Ni ratio on catalytic performance[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(3): 509-520.
- [45] GU J, JIAN M Z, HUANG L, *et al.* Synergizing metal-support interactions and spatial confinement boosts dynamics of atomic nickel for hydrogenations[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(10): 1141-1149.
- [46] PEI G X, LIU X Y, WANG A Q, *et al.* Selective hydrogenation of acetylene in an ethylene-rich stream over silica supported Ag-Ni bimetallic catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 545: 90-96.
- [47] BRUNO J E, DWARICA N S, WHITTAKER T N, *et al.* Supported Ni-Au colloid precursors for active, selective, and stable alkyne partial hydrogenation catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(4): 2565-2580.
- [48] EGEBERG A, DIETRICH C, KIND C, *et al.* Bimetallic nickel-iridium and nickel-osmium alloy nanoparticles and their catalytic performance in hydrogenation reactions[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(18): 3534-3543.
- [49] CHEN Y J, CHEN J X. Selective hydrogenation of acetylene on SiO₂ supported Ni-In bimetallic catalysts: Promotional effect of In[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 16-27.
- [50] ZHANG L Y, DING Y X, WU K H, *et al.* Pd@C core-shell nanoparticles on carbon nanotubes as highly stable and selective catalysts for hydrogenation of acetylene to ethylene[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(38): 14317-14321.
- [51] BAI G Y, SHI L J, ZHAO Z, *et al.* Preparation of a novel Fe₃O₄@SiO₂@Ni-La-B magnetic core-shell nanocomposite for catalytic hydrogenation[J]. *Materials Letters*, 2013, 96: 93-96.
- [52] BAI G Y, ZHAO Z, NIU L B, *et al.* Effect of polymers and alkaline earth metals on the catalytic performance of Ni-B amorphous alloy in benzophenone hydrogenation[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 23: 34-38.
- [53] BAI G Y, NIU L B, ZHAO Z, *et al.* Ni-La-B amorphous alloys supported on SiO₂ and γ-Al₂O₃ for selective hydrogenation of benzophenone[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 363: 411-416.
- [54] TESCHNER D, REVAY Z, BORSODI J, *et al.* Understanding palladium hydrogenation catalysts: When the nature of the reactive molecule controls the nature of the catalyst active phase[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 120(48): 9414-9418.
- [55] NIU Y M, HUANG X, WANG Y Z, *et al.* Manipulating interstitial carbon atoms in the nickel octahedral site for highly efficient hydrogenation of alkyne[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-9.
- [56] GE X H, REN Z H, CAO Y Q, *et al.* Enhanced acetylene semihydrogenation on a subsurface carbon tailored Ni-Ga intermetallic catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(37): 19722-19731.
- [57] BAKURU V R, FAZL-UR-RAHMAN K, PERIYASAMY G, *et al.* Unraveling high alkene selectivity at full conversion in alkyne hydrogenation over Ni under continuous flow conditions[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(17): 5265-5273.
- [58] SHI X Z, WEN X, NIE S L, *et al.* Fabrication of Ni₃N nanorods anchored on N-doped carbon for selective semi-hydrogenation of alkynes[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 382: 22-30.
- [59] CARENCO S, LEYVA-PEREZ A, CONCEPCION P, *et al.* Nickel phosphide nanocatalysts for the chemoselective hydrogenation of alkynes[J]. *Nano Today*, 2012, 7(1): 21-28.
- [60] CHEN Y D, LI C M, ZHOU J Y, *et al.* Metal phosphides derived from hydrotalcite precursors toward the selective hydrogenation of phenylacetylene[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(10): 5756-5765.
- [61] CHEN X, LI M, GUAN J C, *et al.* Nickel-silicon intermetallics with enhanced selectivity in hydrogenation reactions of cinnamaldehyde and phenylacetylene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(9): 3604-3611.
- [62] YANG K X, CHEN X, GUAN J C, *et al.* Nickel silicides prepared from organometallic polymer as efficient catalyst towards hydrogenation of phenylacetylene[J]. *Catalysis Today*, 2015, 246: 176-183.
- [63] YANG K X, CHEN X, WANG L, *et al.* SBA-15-supported metal silicides prepared by chemical vapor deposition as efficient catalysts towards the semihydrogenation of phenylacetylene[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(7): 1337-1342.
- [64] POLSHETTIWAR V, BARUWATI B, VARMA R S. Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: A robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(1): 127-131.
- [65] BERNARDOS M D, PEREZ-RODRIGUEZ S, GUAL A, *et al.* Facile synthesis of NHC-stabilized Ni nanoparticles and their catalytic application in the Z-selective hydrogenation of alkynes[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(56): 7894-7897.
- [66] DELGADO J A, BENKIRANE O, CLAVER C, *et al.* Advances in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semihydrogenation of alkynes using colloidal approaches[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(37): 12381-12403.
- [67] KONNERTH H, PRECHTL M H. Selective partial hydrogenation of alkynes to (Z)-alkenes with ionic liquid-doped nickel nanocatalysts at near ambient conditions[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(58): 9129-9132.