

钴基催化剂费托合成制高碳醇研究进展

罗西停

浙江师范大学杭州高等研究院, 浙江 杭州
Email: m15713680646@163.com

收稿日期: 2021年2月5日; 录用日期: 2021年2月24日; 发布日期: 2021年3月4日

摘要

本文概述了近年来生产高碳醇的方法及发展趋势, 主要综述了通过密度泛函理论对钴基催化剂界面在费托反应条件下制备高碳醇的最新研究进展, 及钴基催化剂结构敏感性对产物分布的影响。最后对钴基催化剂制高级醇的主要挑战提出了展望和建议。

关键词

钴基催化剂, 费托合成, 密度泛函理论, 高碳醇

Research Progress in Fischer Tropsch Synthesis over Co-Based Catalysts for Higher Carbon Alcohol Synthesis

Xiting Luo

Hangzhou Institute of Advanced Studies, Zhejiang Normal University, Hangzhou Zhejiang
Email: m15713680646@163.com

Received: Feb. 5th, 2021; accepted: Feb. 24th, 2021; published: Mar. 4th, 2021

Abstract

This paper describes the production methods and development trend of high carbon alcohol in recent years. The recent progress in the preparation of high carbon alcohols by cobalt-based catalysts under the conditions of Fischer-Tropsch reaction and the influence of structural sensitivity of cobalt-based catalysts on product distribution by density functional theory (DFT) are reviewed. Finally, we put forward prospects and suggestions on the main challenges of cobalt-based catalysts to produce high-carbon alcohols.

Keywords

Co-Based Catalysts, Fischer Tropsch Synthesis (FTS), Density Functional Theory (DFT), Higher Carbon Alcohol

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

费托合成(Fischer-Tropsch Synthesis)是一种将合成气(由煤, 天然气或生物质产生的一氧化碳和氢气的混合物)转换成有价值的液体燃料和化学品的一种重要方法, 但通过费托合成制高级醇是非均相催化中最复杂的系统, 因为其催化表面上有很多基元反应, 并且它们彼此互连, 这些基元反应的活化过程会随催化剂的改变而发生变化, 从而对所需产物的分配有着不同程度的影响[1] [2]。

常用的制备碳二含氧化合物费托合成催化剂有 Rh 基和 Co 基催化剂, 铑基催化剂虽有较好的 CO 吸附和解离能力, 但其昂贵的价格不适用于大规模的工业应用; 而钴基催化剂相对于 Rh 价格较为便宜, 可大量应用于工业生产中, 且具有较好的反应活性和选择性, 特别是 Co₂C 基催化剂具有类贵金属特性, 虽然 Co₂C 的形成是催化剂失活的标志, 但它在直接转化成含氧化合物和低烯烃方面具有良好的活性和选择性, 在高醇合成反应中广泛运用而备受人们关注[3]。因此本文综述了在基本理论指导下, 合理设计出费托反应条件下通过 Co₂C 基催化剂制备高碳醇的最新研究进展, 以及在理论指导下, 对 Co₂C 基催化剂制高碳醇的主要挑战提出了展望和建议。

2. 费托合成制高碳醇原理

高碳醇(High Alcohols Synthesis)指含有 6 个碳原子以上一元醇的混合物。它是重要的精细化工原料, 常用作增塑剂、洗涤剂、表面活性剂等多种精细化学品, 如用高碳醇作原料可生产高碳 α -烯烃, 从而缓解我国润滑油基础油供应的紧张局面[4]。在过去, 运用最多的是通过羰基合成法来制备高碳醇, 即在催化剂作用下, 烯烃、一氧化碳和氢气反应生成比原烯烃多一个碳原子的醛, 然后醛经过氢化反应生成醇的过程, 反应通式如(1)~(2): 式中 R 表示烷基[5], 其产能也相对较高。



对于钴基催化剂体系, 高碳醇反应中涉及的碳链增长依照 F-T 合成反应机理进行, 研究者提出的醇生长机理模型图如图 1 所示。主要的高碳醇的合成方法有以下几种: 传统上通过多步醇工艺生产[7], 此方法操作过程繁琐, 步骤复杂, 副产物较多; 接着研究人员又发现了均相催化用于氢甲酰化反应[8], 产物难以分离一直是此方案最大的困扰; 另一种方法是把多相催化剂用于氢甲酰化反应, 然后经由费托合成反应加氢制备高碳醇, 制备的产物中不仅含有高碳醇, 还有其他不易分离的副产物生成[9]。近期, 丁云杰团队发现了一种新型的制成高碳醇的方法, 通过碳材料负载的新型钴-碳化钴基催化剂, 在大型浆态床反应器中完成了世界首例合成气一步制高碳醇联产液体燃料的万吨级工业试验, 合成气的总转化率大于 84%, 甲烷选择性低于 6%, 醇/醛总选择性高于 42% [4]。此发现为合成气中氧元素的高值催化利用提供了新的发展方向。

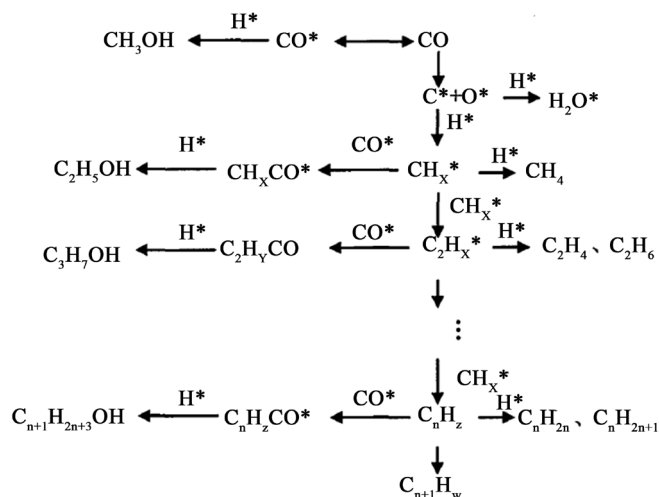


Figure 1. Mechanism model diagram of CO hydrogenation on catalyst to synthesize higher alcohol

图 1. CO 在催化剂上加氢合成高碳醇的机理模型图[6]

3. 碳化钴基催化体系费托合成高碳醇

3.1. 密度泛函理论对碳化钴基体相结构及表面稳定性研究

赵永慧[10]等人通过计算软件得到了如图 2 所示的 Co_2C 结构，可以看出 Co_2C 是正斜方晶结构，Co 原子和 C 原子是等价的，且可以看出 Co_2C 中 Co 原子的堆积方式是 ABAB...型，计算得到的 Co-C 键长为 1.91 Å，Co-Co 键长为 2.62 Å，比 hcp Co 的 Co-Co 键长长 0.13 Å。因此， Co_2C 可看作是 C 渗入 hcp Co 的间隙所形成的化合物。

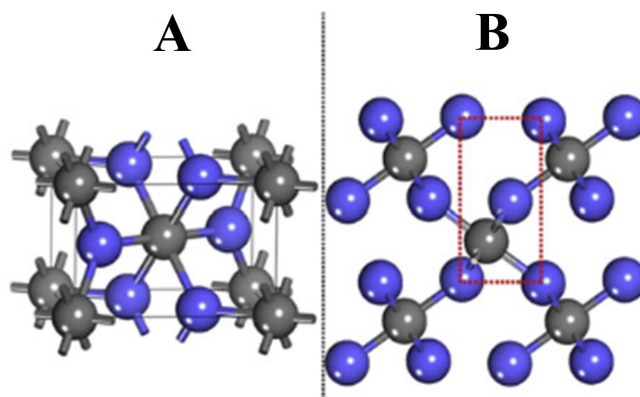


Figure 2. (A) Shows the unit cell of Co_2C ; (B) Was the same unit cell stack of bulk Co_2C as in (A) but from 001 view. The grey and blue balls represent C and Co atoms, respectively

图 2. (A) 体相的单元结构示意图; (B) 从 001 的方向看体相 Co_2C 的堆积方式[10]; 灰色和蓝色球分别代表碳、钴原子

为进一步解释 Co_2C 中 Co 原子与 C 原子的作用，又对 Co_2C 的投影态密度进行了分析，从图 3(A)，图 3(B)中看出在 Fermi 能级处没有带隙，说明了 Co_2C 是有金属性的。图 3(C)中可以得到 Co_2C 投影态密度可以分为三个区域：稍低的价带(-14 至 -11 eV)，稍高的价带(-7.5 至 Fermi 能级)以及 Fermi 能级以上未占据导带，同时这三个部分的上下能带基本是对称的，说明体相 Co_2C 是基本没有磁性的。同时他们还计算了体相 Co_2C 的差分电荷密度，得到 Co 原子与 C 原子之间有着很明显的共价键。 Co_2C 的成键作用与文献报道[11]的 $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ 的成键方式类似，兼有金属性，共价性和离子性的特点。

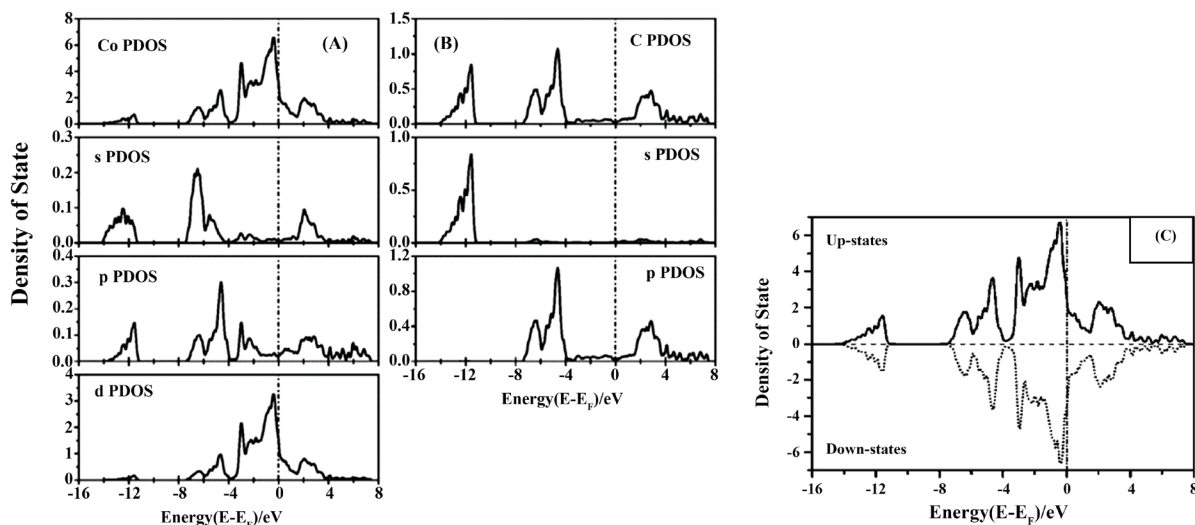


Figure 3. Calculated site-projected partial densities of states (PDOSs) of Co_2C : (A) Cobalt PDOSs; (B) Carbon PDOSs; (C) Calculated total densities of states (TDOSs) of Co_2C . The dotted lines are the Fermi level

图 3. Co_2C 的投影态密度: (A) Co 的总态密度和(PDOSs); (B) C 的总态密度和(PDOSs); (C) Co_2C 的总态密度[10]; 虚线代表费米能级

该课题小组同时对 Co_2C 七个低指数面(100), (001), (010), (101), (011), (110)和(111)的表面能及钴原子的微分吸附热进行了计算, 可以得出, 在这个七个表面的表面稳定性顺序为(101) > (011) > (010) > (110) > (100) > (001) = (111)。并且此结果与等人[12]描述的 Fe 基催化剂大致相同。根据进一步对非化学计量比表面稳定性的分析发现, 非化学计量比表面很可能比相应的化学计量比表面要稳定的多。

3.2. 钴/碳化钴界面对高碳醇合成的影响

刘等人[3]通过密度泛函理论提出形成 Co 和 Co_2C 界面是生成高碳 α -醇的关键。 Co_2C 可以提供非解离吸附的 CO 分子, 金属 Co 用来解离 CO 和生成长链烃类, 在 Co_2C 和 Co 界面形成的双中心可以为合成含氧化物提供活性位。根据 Volkova [13]等人的研究, 对高醇的选择性与 Co_2C 的量有关。醇的形成应在两个活性位点的界面处, 其中一个使 CO 与 H 原子的存在解离以生成烷基链($\text{C}_n\text{H}_{2n}^*$), 另一个使 CO 缔合吸附 CO 并促进其插入烷基链以形成醇。作为一种过渡金属碳化物, Co_2C 具有类贵金属性质, 并能结合吸附 CO 分子。赵等人[14] [15]发现醇的形成可以发生在金属 Co 和 Co_2C 相的界面上, 但在含有一定 Mn 助剂下, 可在一定程度上促进 CO 在催化剂表面的解离和歧化, 阻止了 H_2 的吸附, 形成了相对富碳贫氢的表面化学环境, 对醇类的选择性(-20%)不太高。它的值低于 Subramanian 等人[16] [17]研究的以 CuCo 双金属纳米催化剂, 在 300°C , $P = 2 \text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 的反应条件下, 双金属纳米催化剂表现出更高的 C_2 -醇选择性(35.2%)。但是这些都未对钴和碳化钴的具体晶面进行深层次的探究, 对于其更深层次的机理尚不清楚, 需要进一步探究。

3.3. 碳化钴不同晶面对高碳醇合成的影响

一直以来人们都对碳化钴的不同晶面进行探究, 但以钴中断形式存在的 Co_2C 晶面对 FTS 反应中 C_2 物种选择性的影响尚不清楚。张等人[18]最新的研究中总结了费托合成中 C_2 物种对 Co_2C 催化剂晶面的依赖性研究, 如图 4 所示, 为了获得高选择性的 C_2 含氧化合物, 应暴露更多(011)和(111)晶面, 当 CO 插入形成 C_2 含氧化合物更有利时, $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}$ 的 C-O 键断裂形成 C_2H_x 可能比其氢化成高级醇更易发生, 这将会改变产物的选择性, 并且给出的解释是 C_2 氧化物在(011)和(111)晶面上的高选择性归因于其表面 d 价

带中心的态密度升高, 可以与反键轨道相互作用以减少排斥, 使暴露出密度更高的 B_5 型活性单元, 有利于 CO 插入 CH_x 中; 已有工作者发现 Co_2C 纳米颗粒(101)和(020)独特形貌可能是造成选择性的原因。CO 可以游离在 Co_2C (020)台阶面上。在较高的反应压力下, 随着钴金属的出现, Co_2C 形貌由纳米颗粒转变为纳米球, 氧化物的选择性增加, 较低的烯烃产生[19]。

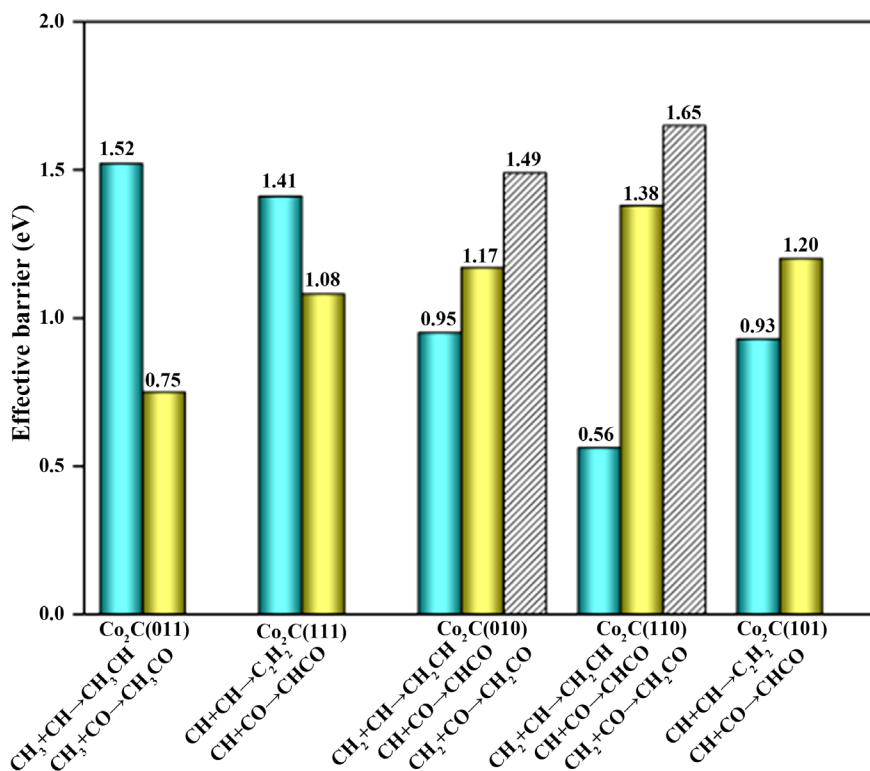


Figure 4. Effective barrier profile for the favorable formation pathways of C_2 oxygenates and hydrocarbons on the $Co_2C(011)$, (111), (010), (110), and (101) surfaces

图 4. Co_2C 不同晶面上 C_2 氢化物和 C_2 氧化物形成的有效势图[18]

4. 结语

钴基催化剂一直以来都被广泛应用于大型工业生产当中, 它是作为成产长链碳氢化合物较为理想的催化剂, 碳化钴基催化剂用于高醇合成、长链烯烃的制备等仍然一直是大家所关注的重点。因此, 能够根据理论设计出更高效合理的碳化钴基催化剂, 用于制备选择性更高、产率更大的费托产物仍需进一步探究。目前对碳化钴基催化剂用于高碳醇的机理尚未有一个明确的机理, 能够通过理论指导产物合成, 是研究者需要探讨的内容。为积极扩大高醇品种, 并能实现环境友好型目标将一直是我们将面临的一个重要课题。

参考文献

- [1] Cheng, J., Hu, P., Ellis, P., French, S., Kelly, G. and Lok, C.M. (2010) Density Functional Theory Study of Iron and Cobalt Carbides for Fischer-Tropsch Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 1085-1093. <https://doi.org/10.1021/jp908482q>
- [2] Zhao, Y.H., Sun, K.J., Ma, X.F., et al. (2011) Chain Growth via Formyl Insertion on Rh and Co Catalysts in Syngas Conversion. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 5335-5338. <https://doi.org/10.1002/anie.201100735>
- [3] Liu, J.X., Pei, Y.P., Zhao, Y.H., et al. (2015) High Alcohols Synthesis via Fischer-Tropsch Reaction at Cobalt Met-

- al/Carbide Interface. *ACS Catalysis*, **5**, 3620-3624. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00791>
- [4] 王川. 合成气制高碳醇 Co-Co₂C 基催化剂项目通过鉴定[J]. 石油化工技术与经济, 2020(36): 10.
- [5] 石博文, 刘素丽, 袁华, 孙向前. 羰基合成高碳醇工艺进展及费托烯烃产品氢甲酰化[J]. 化工科技, 2020, 28(1): 59-64.
- [6] Xu, X.D., Doesburg, E.B.M., Scholten, J.J.F., *et al.* (1987) Synthesis of Higher Alcohol from Syngas-Recently Patented Catalysts and Tentative Ideas on the Mechanism. *Catalysis Today*, **2**, 125-170. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(87\)80002-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(87)80002-0)
- [7] Lundeen, A. and Poe, R. (1977) Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York, 465-481.
- [8] Breit, B. (2003) Synthetic Aspects of Stereoselective Hydroformylation. *Accounts of Chemical Research*, **36**, 264-275. <https://doi.org/10.1021/ar0200596>
- [9] Cosultchi, A., Perez-Luna, M., Antonio Morales-Serna, J., *et al.* (2012) Characterization of Modified Fischer-Tropsch Catalysts Promoted with Alkaline Metals for Higher Alcohol Synthesis. *Catalysis Letters*, **142**, 368-377. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0765-9>
- [10] Zhao, Y.H., Su, H.Y., Sun, K., *et al.* (2012) Structural and Electronic Properties of Cobalt Carbide Co₂C and Its Surface Stability: Density Functional Theory Study. *Surface Science*, **606**, 598-604. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.11.025>
- [11] Faraoun, H.I., Zhang, Y.D., Esling, C., *et al.* (2006) Crystalline, Electronic and Magnetic Structures of θ -Fe₃C, χ -Fe₅C₂ and η -Fe₂C from First Principle Calculation. *Journal of Applied Physics*, **99**, Article ID: 093508. <https://doi.org/10.1063/1.2194118>
- [12] Bao, L.L., Huo, C.F., Deng, C.M., *et al.* (2009) Structure and Stability of the Crystal Fe₂C and Low Index Surfaces. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **37**, 104-108. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(09\)60012-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(09)60012-8)
- [13] Volkova, G.G., Yurieva, T.M., Plyasova, L.M., Naumova, M.I. and Zaikovskii, V.I.J. (2000) Role of the Cu-Co Alloy and Cobalt Carbide in Higher Alcohol Synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **158**, 389-393. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00110-2)
- [14] Zhao, Z., Lu, W., Yang, R., Zhu, H., Dong, W., Sun, F., Jiang, Z., Lyu, Y., Liu, T., Du, H. and Ding, Y. (2018) Insight into the Formation of Co@Co₂C Catalysts for Direct Synthesis of Higher Alcohols and Olefins from Syngas. *ACS Catalysis*, **8**, 228-241. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02403>
- [15] Luk, H.T., Mondelli, C., Ferre, D.C., Stewart, J.A. and Perez-Ramirez, J. (2017) Status and Prospects in Higher Alcohols Synthesis from Syngas. *Chemical Society Reviews*, **46**, 1358-1426. <https://doi.org/10.1039/C6CS00324A>
- [16] Subramanian, N.D., Kumar, C.S.S.R., Watanabe, K., *et al.* (2012) A Drifts Study of CO Adsorption and Hydrogenation on Cu-Based Core-Shell Nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, **2**, 621-631. <https://doi.org/10.1039/c2cy00413e>
- [17] Subramanian, N.D., Moreno, J., Spivey, J.J., *et al.* (2011) Copper Core-Porous Manganese Oxide Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 14500-14506. <https://doi.org/10.1021/jp202215k>
- [18] Wang, B., Liang, D., Zhang, R. and Ling, L. (2018) Crystal Facet Dependence for the Selectivity of C₂ Species over Co₂C Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 29249-29258. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08783>
- [19] An, Y., Zhao, Y., Yu, F., *et al.* (2018) Morphology Control of Co₂C Nanostructures via the Reduction Process for Direct Production of Lower Olefins from Syngas. *Journal of Catalysis*, **366**, 289-299.