一氧化碳加氢制碳氢化合物反应 选择性的调控

王野*, 成康, 张庆红

固体表面物理化学国家重点实验室; 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室; 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: wangye@xmu.edu.cn

收稿日期: 2011-11-15; 接受日期: 2011-12-23; 网络版发表日期: 2012-02-14

doi: 10.1360/032011-749

摘要 合成气(即一氧化碳加氢)催化转化制碳氢化合物的费托合成反应是煤、甲烷和生物质等非油基碳资源间接转化制液体燃料或化学品的关键步骤。在传统的费托合成催化剂上, 产物服从 Anderson-Schulz-Flory 分布, 特定产物的选择性差。设计和制备高选择性费托合成催化剂, 实现 C-C 偶联产物选择性的调控, 是现代 C₁ 化学最具挑战性的课题。本文概述了近年来有关 C-C 偶联机理方面的理论研究进展, 简要总结了影响费托合成产物选择性的几个关键因素, 着重阐述了活性金属尺寸及所处微环境对产物选择性和催化活性的影响。本文还评述了既具有一氧化碳加氢制高碳烃又具有高碳烃加氢裂解能力的双功能费托合成催化剂体系, 并提出通过控制加氢裂解等二次反应控制费托合成产物选择性的新策略。

关键词

费托合成
碳氢化合物
选择性调控
碳纳米管
介孔沸石分子筛

1 引言

随着石油资源的日益耗竭, 非油基碳资源, 包括储量相对丰富的煤和甲烷(甲烷是天然气、煤层气、页岩气、可燃冰、城市垃圾气等的主要成分)等化石资源以及可通过光合作用再生的生物质资源在即将到来的后石油时代将发挥重要作用。这些非油基碳资源转化利用的较为成熟的技术是经由合成气的间接转化途径。选择合适的催化剂体系, 由合成气可以制备各种碳氢化合物或含氧化合物, 形成丰富的“合成气化学”或“C₁ 化学”。譬如, Ni 可催化甲烷化反应; Fe、Co 或 Ru 可催化 C₂ 以上碳氢化合物的生成; Cu 或 Pd 可催化甲醇; Rh 可催化乙醇等低碳醇的合成。本文仅涉及合成气制碳氢化合物。

合成气制碳氢化合物的反应最早于 1923 年由德国学者 Franz Fischer 和 Hans Tropsch 发现, 故又称 Fischer-Tropsch 合成或费托合成反应。费托合成反应

可以式(1)和(2)表示:

费托合成的产物可以是清洁液体燃料如汽油、柴油或航空燃油等, 也可以是化学品如低碳烯烃或芳烃。作为非油基碳资源转化为碳氢化合物液体燃料或化学品的关键过程, 费托合成反应近年来重新引起了人们的极大研究兴趣。除了在南非(Sasol)、马来西亚(Shell)和卡塔尔(Oryx)等现有的费托合成厂外, 许多国家和企业均在规划基于费托合成的 GTL (gas to liquid)、CTL (coal to liquid)和 BTL (biomass to liquid)的工业过程^[1~4]。在 ISI Web of Science 上以“Fischer-Tropsch”为关键词检索得到的论文数近年不断增长, 从 2000 年的约每年不到 150 篇增到 2010 年的 350 篇以上(图 1)。这表明, 有关费托合成的学术研究兴趣也在上涨。

虽然费托合成已有相对较为成熟的催化剂技术^[1~4], 但依然存在许多科学问题有待解决. 从基础研究的角度看, 产物选择性的调控是包括费托合成在内的CO加氢领域亟待解决的最关键的科学问题之一^[5]. 在传统的费托合成催化剂上, 产物服从Anderson-Schulz-Flory (ASF)分布. 产物选择性主要由链增长因子 α 所决定, 即碳原子数为 n 的产物的摩尔分数可表达为:

$$M_n = (1-\alpha) \alpha^{n-1} \quad (3)$$

产物选择性随 α 的变化可以图2较形象地描述. 较低的 α 导致 $C_1 \sim C_4$ 低碳烃、而较高的 α 导致 C_{21}^+ 高碳烃的生成. 但这种分布对中间馏分的产物, 常常也是我们需要的产物的选择性并不高, 如汽油馏分 $C_5 \sim C_{11}$ 选择性最高约45%, 而柴油馏分 $C_{12} \sim C_{20}$ 选择性最高仅约30%.

当前的费托合成催化技术多是首先由合成气制

图1 ISI Web of Science 上以“Fischer-Tropsch”为关键词检索得到的近年来的发表论文数

图2 按 ASF 分布所预测的费托合成产物选择性与链增长因子 α 间的关系

得高碳烃, 而后再经由催化裂解等加氢精制的两步法制备液体燃料. 该技术要求费托合成催化剂有尽可能高的 α 或尽可能高的 C_5^+ 选择性. 如能通过合理设计催化剂, 调控产物选择性直接将合成气转化为汽油、柴油或航空燃油等液体燃料, 费托合成过程将更具竞争力. 此外, 合成气制低碳烯烃(如乙烯、丙烯)或芳烃等高附加值化学品亦极具吸引力, 但同时更具有挑战性. 本文首先概述近年来在认识 C-C 偶联反应机理和影响费托合成产物选择性的一些关键因素方面所取得的突出研究进展, 随后评述产物分布颇为集中的一类含CO加氢制高碳烃和高碳烃加氢裂解能力的双功能费托合成催化剂.

2 C-C 偶联机理

对反应机理的深入理解有助于我们获得有关产物选择性调控所需的信息. 一般认为, 费托合成按聚合反应机理进行(图3)^[5~7]. 传统的“carbide 机理”认为, CO 在活性金属表面解离吸附, 生成吸附碳物种(C_{ads}), 进而加氢形成 CH_x 中间体, CH_x 间发生C-C偶联反应, 导致碳链增长, 生成 C_nH_m . C_nH_m 中间体的加氢或脱氢是主要的链终止步骤. 在大多费托合成催化剂上, 烷烃是主要产物. 由图3可以推断, 催化剂的C-C偶联能力和加氢能力的相对强弱是决定产物碳链长短或链增长因子 α 的关键因素.

有关 CO 解离吸附机理, 近年来的研究, 特别是运用密度泛函方法的理论研究表明, 具体途径与活性金属表面结构密切相关. 在平坦表面, 如 Co(0001)、Ru(0001)和 Fe(111)面上, 氢助 CO 解离, 即 CO 首先加氢生成 HCO(甲酰基)或 H_2CO . HCO 或 H_2CO 解离生成 CH 或 CH_2 和 O 的两步解离过程需要克服的能垒较低, 即动力学上更为有利^[8, 9]. CO 在平坦 Co(0001)面上的直接解离因需克服很高的活化能垒, 所以很难发生, 而引入台阶位原子后可以显著降低 CO 解离所

图3 费托合成反应机理示意图

需的能垒^[10]. 在含台阶和拐角的 Ru(1121)面上, CO 直接解离从能量上甚至比氢助解离更加有利^[11]. 最近针对 Fe 和 Co 表面在接近反应条件下的动力学和理论研究表明, 氢助解离是生成 CH_x 的主要途径^[12].

一般认为, 碳化铁是铁基费托合成催化剂的活性相^[13]. 近年来有关碳化铁表面 CO 解离机理的理论研究表明, 无缺陷的 Fe_xC_y 表面的 CO 直接解离需要克服 1.43~2.79 eV 的较高的能垒而相当困难, Fe_xC_y 表面 C 原子加氢形成 C 空位后, 会显著降低 CO 解离能垒^[14]. 针对 χ -Fe₅C₂ 各晶面的 CO 解离吸附理论研究表明, 台阶上的缺陷位可能对于 CO 解离起着重要作用^[15]. Hu 等^[16]对比研究了 χ -Fe₅C₂(100)和 Fe(210)面上的 CO 解离吸附, 发现前者的 CO 解离吸附能垒比后者高, 但前者具有较高的 CO 转化活性. 他们认为, 尽管 CO 在 Fe₅C₂ 表面较难解离, 但生成的 C 和 O 更容易发生进一步的转化, 导致其显示较高的 CO 转化活性^[16]. 在 Fe₃C(100)面上的 CO 解离吸附研究表明, 氢助解离比直接解离容易, 但 Fe₃C 表面的 C 原子(C_s)亦可参与反应^[17].

CO 解离吸附形成的 CH_x 物种间的 C-C 偶联是费托合成的最核心的步骤. CH_x 在催化剂表面是如何偶联的? 哪些因素决定 C-C 偶联的速率? 这些问题的答案显然有助于我们设计产物选择性可控的费托合成催化剂. 传统的“carbide 机理”认为, 亚甲基(CH₂)是表面聚合反应的单体, 即催化剂表面 CH₂ + CH₂ 偶联导致链增长. 这为一些早期的实验所证实, 譬如在含 ¹³CO 的合成气(90% ¹³CO + 10% ¹²CO + H₂)中添加 ¹²CH₂N₂, 费托合成产物有相当的 ¹²C 来自 CH₂N₂^[18]. 然而, 近年来的众多理论研究表明, C-C 偶联机理并不那么简单. 例如, 在 Ru(0001)面上, 与 CH₂ + CH₂ 相比, CH + CH 偶联需要克服的能垒较低^[19, 20]; 而在含台阶的 Ru 表面上 C + CH 偶联所需克服的能垒更低(表 1)^[20]. 刘智攀等^[21]针对 Ru 体系进一步的理论研究表明, CH 和 C 是 Ru 表面最丰富的两种吸附物种, 所以 CR (R= H or alkyl) + C 的偶联途径是最可能的途径, 而 CH₂ 作为 C-C 偶联单体的可能性较小. 针对含台阶的 Co(0001)面的研究表明, 在台阶上 CH₃(或 RCH₂) + C 以及 CH₂(或 RCH) + CH₂ 是最主要的 C-C 偶联途径, 而在平台上 CH + CH 可能也有贡献^[22]. 在 Fe(100)表面, C + CH₂/CH₃ 间的偶联是 C-C 偶联的主要途径^[23]. 进一步通过理论研究, 对比 Fe、Ru、Rh、Re 等表面的 C-C 偶联机理可知, 在含台阶位的这些

表 1 各种活性表面最可能(活化能垒最低)的 C-C 偶联模式

	平台表面	含台阶或拐角表面
Ru	CH + CH ^[19, 20]	C + CH ^[20, 24]
		C + CR (R = H or alkyl) ^[21]
Co	CH + CH ^[22]	CH ₃ (RCH ₂) + C ^[22]
	CH _x + HCO ^[26]	CH ₂ (RCH) + CH ₂ ^[22]
Fe	C + CH ₂ (or CH ₃) ^[23]	C + CH ₃ ^[24]
Fe ₅ C ₂	C + CH ₃ ^[16]	
	C + CO ^[25]	

金属表面, C 是最稳定的 C₁ 物种, 而 CH₂ 和 CH₃ 最不稳定, 但不同金属表面最可能的 C-C 偶联途径不同; C + CH 和 CH + CH 在 Ru 和 Rh 表面最有可能, 而 C + CH₃ 和 C + CH 分别是 Fe 和 Re 表面能垒最低的途径^[24]. Hu 等^[16]的理论研究表明, C + CH₃ 偶联模式也是 Fe₅C₂(100)表面活化能垒最低的途径. 最近对 Fe₅C₂(001)面上含共吸附 H、CO 和 C 原子的理论研究表明, CH 和 CCO 最先形成, 即 C + CO 的偶联是第一步^[25]. CCO 随后可进一步与 C 偶联或加氢生成 CCH₂ 或 CHCH, 但 CCH₂ 或 CHCH 易脱氢生成 CCH, 即 CCO 和 CCH 是最主要的 C₂ 物种^[25]. 随后的链增长, C 是主要的单体, CCCO 和 CCCH 是主要的 C₃ 物种^[25].

除了 CH_x 物种间的偶联外, 最近李微雪等^[26]发现, Rh(111)面上 HCO + CH_x (或 HCO 的插入)与 CH_x + CH_x 具有相近的能垒, 而 CO + CH_x (CO 的插入)具有较高的活化能. 他们还发现, Co(0001)面上 HCO + CH 和 HCO + CH₂ 的能垒仅为 0.34 和 0.17 eV, 比 CH_x 间的偶联还容易. 因此, Co 表面很可能也存在 HCO 和 CH_x 间的偶联途径^[26]. Rh 和 Co 的差别主要在于: Rh 不利于 CH_xCHO 中 C=O 的断裂, 其活化能垒高达 1.56、1.51 和 1.13 eV ($x = 1, 2, 3$), 从而导致 Rh 表面有利于含氧化合物的生成; 而 Co(0001)面上 CH_xCHO 中 C=O 的断裂的活化能垒为 0.74、1.21 和 0.72 eV ($x = 1, 2, 3$), 较容易生成碳氢化合物.

总之, 费托合成催化剂表面 C-C 偶联机理相当复杂, 近年来的理论研究为这一方向提供了较深入的认识. 偶联机理与催化剂本质及表面结构有关, 单体可能是 C、CH_x ($x = 1-3$)、亲电性 CH^{δ+}^[27], 也可能是 CO 和 HCO. 我们期待通过进一步的理论和实验研究, 能更加全面地揭示反应条件下不同催化剂及不同晶面上 C-C 偶联的机理和速率, 认识控制碳链增

长的主要因素, 为设计可控产物选择性的新型费托合成催化剂提供科学指导.

3 影响产物选择性的一些关键因素

费托合成是个十分复杂的多相催化过程, 许多因素会影响产物选择性和催化活性. 迄今为止大量的研究表明, 除了反应器种类和操作条件等因素外, 催化剂方面有多种因素决定费托合成产物选择性.

首先, 活性金属种类影响产物分布. Fe、Co 和 Ru 是费托合成的主要活性金属, 其中 Co 和 Ru 活性较高, 且更适合长碳链碳氢化合物生成^[4, 5, 28-30]. Fe 催化剂上在合适助剂(主要为 K, Cu 等)存在下也可催化高碳烃的生成, 且 Fe 催化剂上还可得到低碳烯烃^[4, 5, 13, 28].

其次, 活性金属的化学状态对催化活性和产物选择性亦有较大影响. 随催化剂体系、制备条件以及反应条件的不同, 活性金属可能处于金属氧化物、金属或金属碳化物等不同的状态. 这对催化性能, 包括选择性和活性, 均有较大影响. 例如, 对于 Co 催化剂, 当还原度较低时, 不仅 CO 转化率较低, CH₄ 选择性也较高^[30]. 就金属 Co 而言, 在费托反应条件下, 可能以六方相(hcp)也可能以立方相(fcc)的形式存在, 究竟两种晶相的 Co 在费托合成中有无本质区别尚不明确. 最近对 Pt 修饰的 Co/Al₂O₃ 催化剂在费托合成条件下的原位 XRD 研究表明, 催化剂中同时存在 hcp 和 fcc 金属钴, 随着反应时间延长, fcc 钴尺寸逐渐长大, 而 hcp 钴尺寸几乎不变, 与催化剂失活相对应, 这暗示 fcc 钴在反应中发挥重要作用^[31]. 同时该研究还在较长反应时间时观察到 Co₂C 的生成, 推测 Co₂C 的生成也是导致催化剂失活的原因^[31]. 在 Co/AC(活性炭)催化剂中, 反应后 fcc 金属 Co 和 Co₂C 共存, 且随着 La₂O₃ 修饰, Co₂C 衍射峰增强而金属 Co 衍射峰减弱^[32]. 非常有趣的是, 适量的 La₂O₃ 修饰反而提高了 CO 转化率, 同时产物中 CH₄ 和 C₂⁺碳氢化合物的选择性有所下降, 而 C₂~C₅ 醇的选择性有较大幅度上升(由 10%可上升至 23%), 产物中总醇的选择性可达约 40%^[32]. 据作者推测, 金属 Co 和 Co₂C 的协同作用可能有助于合成气高选择性地生成混合醇.

助剂在费托合成反应中发挥重要作用. 如对铁催化剂, 碱金属助剂对于抑制 CH₄ 选择性提升 C₅⁺ 选择性至关重要^[5, 13]. 合适的碱金属含量还会提高 CO

转化率和低碳烃(C₂~C₄)中烯烃的比例^[5]. 一般认为, 碱金属作为电子助剂, 主要影响铁的电子结构, 从而提高其 CO 解离吸附能力并降低加氢反应能力. 霍春芳和焦海军等^[33]结合理论和实验研究, 指出 K₂O 可稳定 Fe 的高指数晶面, 如 Fe(211)和 Fe(310). 在 K/Fe 为 0.031 时, 与最稳定的 Fe(110)面相比, 表面暴露的 Fe(211)和 Fe(310)的相对分数, 即 (211)/(110)和 (310)/(110)由 67.9/100 和 25.8/100 增加至 115.2/100 和 73.2/100. 他们^[33]认为, 相对于 Fe(110)面, 这些高指数晶面可能具有更高的活性. 然而 Fe 催化剂在高压反应气氛下可能经历复杂的重构^[34], 该方向上还有许多本质问题有待探明. 必须指出, 有关不同晶面间选择性差别的研究积累还非常少, 这应是今后需要重点开展的研究方向.

活性相的尺寸也是决定产物选择性的一个关键因素. 有关费托合成中金属 Co 的尺寸效应, Iglesia^[29]曾在其综述中总结了 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂ 等几种氧化物负载 Co 催化剂上的研究结果, 认为在 Co 粒径为 9~200 nm 的范围内, CO 的转化频率(TOF)与 Co 粒径无关. 在 Co 粒径较小时, Co 和金属氧化物载体间相互作用太强, 导致 Co 的还原度偏低, 无法得到较小 Co 粒径时的结构敏感性的合理的研究结果. 针对这个问题, 荷兰学者 de Jong 研究小组取得了突出研究进展^[35]. 他们利用与 Co 或 Co 前驱体相互作用较弱的碳纳米纤维(CNF)为载体, 制备了平均粒径为 2.6~27 nm 的负载金属 Co 催化剂. 对比具有不同 Co 粒径的 Co/CNF 的催化性能发现, Co 粒径较小的催化剂 TOF 较低, TOF 随 Co 粒径增加而增加, 至 6~8 nm 后几乎保持不变. 随 Co 平均粒径由 2.6 nm 增加至 6~8 nm, C₅⁺ 选择性也显著增加, 同时 CH₄ 选择性显著降低, 进一步增加 Co 粒径, C₅⁺ 选择性增幅减小. 这一结果说明, Co 催化的费托合成反应是一个结构敏感反应. Co/CNF 催化剂上稳态同位素瞬时动力学分析(SSITKA)研究表明, 小粒径 Co 催化剂表面在反应条件下具有较低的 CH_x 和 CO 覆盖度和较高的 H 覆盖度^[36]. 因此, 小粒径的 Co 表面似乎由于覆盖了较多的 H 物种而不利于 CO 的解离, 从而导致较低的 TOF, 同时这些小粒径 Co 表面较高浓度的 H 物种导致了较高的 CH₄ 选择性. 平均粒径较小的 Co 催化剂呈现较低的 TOF 这一现象在 Co/ITQ-2(Co 平均粒径 5~11 nm)催化体系中也观察到^[37]. 然而, 针对 Co/Al₂O₃ (Co 平均粒径 3.1~18 nm)体系的近期研究表明, TOF

随 Co 粒径变化似乎并不呈现规律性变化^[38]. 有关 C_5^+ 选择性, Co/ Al_2O_3 体系的研究结果显示随 Co 粒径的火山型变化规律, 在 Co 粒径为 7~8 nm 时 C_5^+ 选择性达最大值^[38]. 而在 Co/ITQ-2 上, 随 Co 粒径由 5.6 nm 增大至 10.4 nm, C_5^+ 选择性略有下降^[37]. Goodman 等^[39]制备了 Co 平均粒径为 1.4~10.5 nm 且粒径分布较为集中的 Co/ SiO_2 模型催化剂. 研究发现, Co 粒径 ≤ 2.5 nm 的 Co/ SiO_2 催化剂表现出较低的 TOF 和较高的 CH_4 选择性, 而在 Co 粒径为 3.5~10.5 nm 的区间内 TOF 和 CH_4 选择性几乎恒定. 他们还发现, 小粒径的金属 Co 在 H_2O 存在下易于被氧化, 因此推测小粒径的 Co 催化剂之所以活性低且 CH_4 选择性高是因为较小的 Co^0 在反应条件下易被氧化的缘故.

与 Co^0 相比, Ru^0 更稳定, 后者在反应中不易被氧化, 所以 Ru 催化剂更适合深入认识费托合成反应中的活性相尺寸效应. 早期研究表明, 随着 Al_2O_3 负载 Ru 催化剂上 Ru 分散度增加(Ru 尺寸减小), CO 转化 TOF 降低^[40]. 虽然 Ru^0 相对稳定, 但金属和载体间的强相互作用也可能影响尺寸效应的理解. 如, 在 Ru/ TiO_2 和 TiO_2 -Ru/ SiO_2 催化剂上观察到 TiO_2 覆盖了 Ru^0 纳米粒子, 随着 TiO_2 覆盖度的增加, CO 转化活性呈现先增加后下降的趋势, 而随覆盖度的增加 CH_4 生成活性单调下降, 同时链增长因子单调上升^[41, 42]. 寇元等^[43]研究了水溶液中由有机保护剂(PVP)包裹的 Ru 纳米粒子的 CO 加氢性能, 发现了一类水相费托合成新催化体系, 产物中 $C_5 \sim C_{20}$ 烃的选择性可达 80.9 wt%. 他们调变水相中 Ru 纳米粒子尺寸, 发现 TOF 在 Ru 为 2.0 nm 时最大^[43]. 我们^[44]在 CNT 表面制备了平均粒径为 2.3~10 nm 的 Ru^0 纳米粒子, 详细考察了其费托合成催化性能. 研究表明, 在反应温度 533 K, 总压力 2.0 MPa, $H_2/CO = 1$ 的条件下, Ru/CNT 催化剂相当稳定, 反应 120 h 性能未发生显著变化, 且 Ru 粒径几乎未变. 不同 Ru 粒径催化剂的 CO 转化率均在 30% 左右, 但选择性上表现了差异, Ru 粒径为 7.8 nm 时 C_5^+ 和 $C_{10} \sim C_{20}$ 选择性最高, 较小和较大粒径的 Ru 纳米粒子均不利于 C_5^+ 和 $C_{10} \sim C_{20}$ 的生成(图 4). 通过控制催化剂用量, 控制 CO 转化率低于 10%. 我们计算了 CO 转化的本征速率(即 TOF), 发现 TOF 随 Ru 粒径增加而增大, 在 Ru 粒径超过 6 nm 后变化不大或略有下降(图 5). 有关此结构敏感性的本质, 特别是 Ru 粒径对选择性的影响, 还有待从实验和理论两个角度开展深入研究. 最近针对 Ru/ Al_2O_3 催化剂

图 4 Ru/CNT 催化剂上 CO 加氢催化性能与 Ru 粒径间的关系^[44]. 反应条件: $H_2/CO = 1:1$, 流速 = 20 mL min^{-1} , $P = 2.0 \text{ MPa}$, 催化剂, 0.50 g, $T = 533 \text{ K}$, $t = 10 \text{ h}$

图 5 Ru/CNT 催化剂上 CO 转化 TOF 随 Ru 粒径的变化^[44]. 反应条件: $H_2/CO = 1:1$, $P = 2.0 \text{ MPa}$, $T = 533 \text{ K}$, $t = 10 \text{ h}$. CO 转化率控制在 10% 以下

在 CO 加氢反应中的 Ru 尺寸效应的研究也表明, 小粒径的 Ru 上 CO 转化的 TOF 较低, 随 Ru 粒径由 4 nm 增加至 12 nm, TOF 随 Ru 粒径增加而增加, 进一步增加 Ru 粒径至 23 nm, TOF 不再显著改变^[45]. 反应条件下小粒径 Ru 表面 CH_x 物种覆盖度低, 这极好地对应了其较低的 TOF. 但因该研究采用常压反应条件, 且 H_2/CO 较高(10/1), 主产物为 CH_4 , 较难获得 Ru 尺寸对产物选择性影响的有用信息.

有关铁催化剂上费托合成反应中的活性相尺寸效应的研究尚不多. 与 Co 和 Ru 催化剂相比, Fe 催化剂在反应过程中常常包含 Fe_3O_4 、 Fe_xC_y 和 Fe^0 等多种物相, 现在的研究结果尚不能确认哪种物相是真正的催化活性相. 丁维平等^[46]采用可控合成的含 Fe_3O_4 和 Al_2O_3 纳米粒子的胶体体系, 成功制备了氧化铁粒子尺寸均一的 Fe/Al_2O_3 催化剂, 该催化剂中活性相和载体相互作用较弱, 且具有较好的活性和低碳烯烃选择性. Park 等^[47]以类似方法制备了 Fe_2O_3 尺寸在

2~12 nm 的 Fe/Al₂O₃ 催化剂, 发现随着 Fe₂O₃ 粒径增大, 单位重量 Fe 催化剂上的 CO 转化速率在 6.2 nm 处出现最大值. 有趣的是, 与 Co 或 Ru 体系相似, 随着 Fe₂O₃ 粒径由 2.4 nm 增加至 6.2 nm, TOF 增加, 随后几乎保持不变^[47]. 随着 Fe₂O₃ 粒径增大, C₅⁺ 选择性呈现不断上升的趋势, 这可能是由于含小粒径 Fe₂O₃ 的催化剂对 CO 解离活化能力较弱而对 H₂ 活化能力较强的缘故^[47]. 但因为铁催化剂的活性相本身的不确定性, 这些实验现象后面的本质尚不清楚.

活性相在催化剂中的落位或微环境对选择性和活性也可能产生较大影响. 我们曾报道, 与位于分子筛孔外的 Co 相比, 限域于八面沸石超笼中的 Co 催化剂, 虽然还原度较低, 但由于其超笼空腔可促进 Co 上生成的一次产物的再吸附, 从而显示了较高的 C₅⁺ 选择性^[48]. 李金林等^[49]对比了位于介孔分子筛 SBA-15 孔内外的 Ru 催化剂在费托合成反应中的催化性能, 发现限域于孔内的 Ru 催化剂具有较高的 C₅⁺, 特别是蜡选择性. 他们认为 SBA-15 孔的限域效应提高了中间产物 α -烯烃的再吸附几率, 导致了高碳产物选择性的增加.

包信和和潘秀莲等^[50, 51]成功制备了位于 CNT 管腔内和管腔外且前驱体 Fe₂O₃ 尺寸相近的铁催化剂, 他们发现管内的 Fe₂O₃ 更容易被还原. 比较 CNT 管腔内外铁催化剂在费托合成反应中的催化性能, 发现与 Fe 位于管外的催化剂(Fe-out-CNT)相比, CNT 限域铁(Fe-in-CNT)催化剂不仅具有较高的 CO 转化率还具有较好的 C₅⁺ 选择性以及 C₅⁺ 时空收率(图 6)^[52]. 而 CH₄ 和 C₂~C₄ 烷烃的选择性较低. 原位 XRD 研究表明, 反应过程中, Fe-in-CNT 催化剂中含有较高比例的碳化铁, $I(\text{Fe}_x\text{C}_y)/I(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ (Fe_xC_y 与 Fe₃O₄ 衍射峰强比)达 4.5

图 6 位于碳纳米管内外 Fe 催化剂上 CO 加氢催化性能比较^[52]. 反应条件: H₂/CO = 2:1, P = 51 bar, T = 543 K

以上, 而 Fe-out-CNT 催化剂中 $I(\text{Fe}_x\text{C}_y)/I(\text{Fe}_3\text{O}_4) < 2.5$. 一般认为, 碳化铁是碳链增长的催化活性相, 因此较高的 $I(\text{Fe}_x\text{C}_y)/I(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ 有利于 C₅⁺ 选择性. 该小组最近还成功制备了 CNT 限域 FeN 催化剂, 并发现 CNT 管腔内的微环境有利于 FeN 在反应气氛中的稳定性, 获得了较高的 CO 加氢制低碳烯烃活性^[53]. 因此, 控制活性相的微环境可控制其在反应条件下的化学状态或组成, 从而影响催化性能.

乔明华和宗保宁等^[54]以硝酸铁和葡萄糖为原料, 采用水热-水解方法成功制备了碳包裹的氧化铁微球 (Fe_xO_y@C). 均匀分散在碳微球中的 Fe_xO_y 纳米粒子在反应过程中转变为 Fe_xC_y, 尺寸约为 7 nm. 在碳球中存在丰富的孔道使得反应物易于接近 Fe_xC_y 且产物易于扩散出来. 因碳球的限域作用, 在工作状态下, 该催化剂中铁主要以 Fe_xC_y 的形式存在 (Fe_xC_y 占 88%), 且反应 108 h 后 Fe_xC_y 尺寸仅从 7 nm 略增大至 9 nm, 表现了出色的活性和稳定性. 该催化剂上 C₅~C₁₂ 选择性达约 40%, 显著高于 Fe/AC 和 Fe/CNT 等其他负载铁催化剂.

4 双功能费托合成催化剂

由上可知, 费托合成的产物选择性与多种因素有关, 通过控制活性金属的化学状态、引入适当助剂、调控活性相尺寸及其微环境, 可以获得较好的 C₅⁺ 选择性. 但是要实现产物选择性的有效调控, 显然还需要有新的策略. 本文接下来着重介绍通过构建双功能催化剂以调控费托合成产物选择性方面的研究进展. 双功能催化剂的主要思路是: 在 CO 加氢金属纳米粒子活性中心上, 即一次反应中, 尽量提高链增长几率, 以得到高碳烃; 同时在催化剂中引入具有催化裂解和异构化功能的酸中心, 通过控制酸中心上的二次反应, 以调控最终产物选择性(图 7).

双功能费托合成催化剂的一个代表性例子是以酸性沸石分子筛为二次反应的催化剂. 通过利用双

图 7 双功能费托合成催化剂作用示意图

床层模式将分子筛置于传统费托合成催化剂的下游或将传统的费托合成催化剂与分子筛混合制成杂化催化剂或直接利用沸石分子筛为活性金属(如 Co 等)的载体, 可以从合成气直接制得 $C_5 \sim C_{11}$, 即汽油馏分碳氢化合物. 在这类催化剂上, $C_5 \sim C_{11}$ 选择性可达到 50%^[5, 55, 56].

为提高二次反应的效率, Tsubaki 等^[57-59]设计并成功制备了以传统费托合成催化剂, 如 Co/Al_2O_3 或 Co/SiO_2 为核、以沸石分子筛(如 H-ZSM-5 或 H-beta)膜为壳的核-壳结构催化剂. 这样, 在费托合成催化剂上生成的高碳烃必须通过分子筛膜才能扩散出来, 显著提高了裂解和异构化反应的效率. 在这种核-壳结构的催化剂上, $C_5 \sim C_{11}$ 选择性可达 60%~70%, 其中异构和正构烷烃比可达 2~2.5. 该催化剂的一个关键问题是产物中 CH_4 和 $C_2 \sim C_4$ 低碳烷烃的选择性偏高. 例如, 在 $Co/Al_2O_3@H\text{-}beta$ 催化剂上 CH_4 选择性接近或超过 15%^[58].

在上述双功能催化剂中, 因酸性位位于微孔分子筛的孔道内, 所以费托合成催化剂上的一次反应产物需要扩散进入微孔分子筛孔道, 实施二次反应, 即异构化和裂解反应, 二次反应的产物也必须从微孔孔道中扩散出来. 产物在较长的微孔分子筛孔道中过慢的扩散可能会导致过度裂解, 生成大量低碳烷烃. 同时 H 型沸石分子筛太强的酸性亦可能导致过度裂解. 具有介孔孔道的沸石分子筛, 或多级孔沸石分子筛, 同时具有传统沸石分子筛和介孔分子筛的优势, 其有效的传质性质有可能避免 CO 加氢产物的过度裂解, 从而提高二次反应的选择性. 介孔沸石分子筛作为一种新型催化材料近年来已引起人们的广泛关注^[60-64].

介孔沸石分子筛的合成包括使用微孔和介孔两套模板剂的同时合成法和对微孔分子筛进行后处理的两种方法^[61-64]. 我们课题组采用 NaOH 水溶液后处理的方法制备了介孔 ZSM-5(meso-ZSM-5), 发现介孔尺寸可以通过调节 NaOH 浓度来进行调变^[65]. 由 Ar 物理吸附可知, 当 NaOH 浓度从 0.1 M 变化到 1.5 M 时, 介孔尺寸从 3.8 nm 增加到 7.2 nm. 电镜表征也证实随 NaOH 增大, 介孔孔径增大(图 8). 但当 NaOH 浓度太高(≥ 1.5 M), ZSM-5 晶体结构有所破坏.

与 Fe 和 Co 相比, Ru 前驱体易于被还原且 Ru 粒径易于控制, 因此, 负载 Ru 催化剂非常适合于研究 meso-ZSM-5 的介孔和酸性对费托合成产物选择性的

影响. 我们首先在上述具有不同介孔孔径的 meso-ZSM-5 上负载了 Ru 催化剂, Ru 还原度为 88%~94%、Ru 粒子平均粒径为 5.7~7.3 nm. 图 9 显示, 以 meso-ZSM-5 代替 H-ZSM-5 显著降低了 CH_4 和 $C_2 \sim C_4$ 选择性, 提高了 $C_5 \sim C_{11}$ 选择性^[65]. 以合适浓度(0.5~1.0 M)的 NaOH 处理 H-ZSM-5 制备的 meso-ZSM-5, CH_4 选择性降至约 5%, 同时 $C_5 \sim C_{11}$ 选择性由 50%提高到 81%, 远高于按 ASF 分布所预测的最高值(45%). 与

图 8 由不同浓度 NaOH 水溶液在 343 K 下处理 H-ZSM-5 (Si/Al = 26) 制得 meso-ZSM-5 的 TEM 图^[65]. NaOH 浓度: (a) 0, (b) 0.1 M, (c) 0.3 M, (d) 0.5 M, (e) 1.0 M, (f) 1.5 M

图 9 3 wt% Ru/meso-ZSM-5 在 CO 加氢反应中的催化性能^[65]. (a) 产物选择性, (b) CO 转化率和 $C_5 \sim C_{11}$ 中异构和正构烷烃之比. 反应条件: 催化剂 0.50 g, $H_2/CO = 1:1$, $P = 2$ MPa, $T = 533$ K, 总流速 20 mL min^{-1} . 图中横坐标为处理 H-ZSM-5 制备 meso-ZSM-5 所用 NaOH 的浓度

Ru/H-ZSM-5 相比, Ru/meso-ZSM-5 上 CO 转化率也有所提高, 这可能是由于传质性能得到改善的结果. 并且在合适浓度(≤ 1.0 M)的 NaOH 处理 H-ZSM-5 制备的 meso-ZSM-5 上, $C_5\sim C_{11}$ 中异构烷烃和正构烷烃之比 (C_{iso}/C_n) 可保持在约 2.7 这一较高的水平.

进一步研究表明, 在制备 meso-ZSM-5 过程中, Na^+ 进入阳离子交换位, 导致催化剂中 Brønsted 酸性显著减弱. 通过将 meso-ZSM-5 中的 Na^+ 与 NH_4^+ 交换, 并经焙烧获得 H-meso-ZSM-5, 可恢复或部分恢复强 Brønsted 酸性. 我们对比了具有不同介孔尺寸和不同酸性的 meso-ZSM-5 和 H-meso-ZSM-5 负载 Ru 催化剂(Ru, 3 wt%) 在费托合成反应中的性能. 随介孔孔径增加, $C_5\sim C_{11}$ 选择性上升, 因此较大的介孔有利于 $C_5\sim C_{11}$ 选择性(表 2). 而对比具有相同介孔尺寸不同酸性的催化剂时发现, 较弱的酸性有利于获得较高的 $C_5\sim C_{11}$ 选择性. 然而, 以不具有 Brønsted 酸性的 Na-ZSM-5 为载体时, 产物中高碳烃选择性较高, 这暗示这一催化剂加氢裂解能力较弱, 而对于 Ru/meso-ZSM-5 虽然酸性也较弱, 但这类催化剂具备了加氢裂解能力. 这一推测为以正十六烷为模型分子的加氢裂解实验所证实(表 3)^[65]. 表 3 结果还显示, 在 H-ZSM-5 中引入介孔可以显著提高裂解产物中的 $C_5\sim C_{11}$ 选择性而降低 $C_1\sim C_4$ 选择性, 即介孔有利

于提高高碳烃加氢裂解反应的选择性. 最近, de Jong 等^[66]也发现, 使用多级孔 Y 分子筛可降低高碳烃的过度裂解, 提高有用馏分的选择性. 结合表 2 和表 3 的结果可以得出: 通过在微孔沸石分子筛中引入介孔并调变其酸性, 可以控制高碳烃加氢裂解的选择性, 从而可以控制费托合成产物的选择性.

我们考察了 meso-ZSM-5 和 H-meso-ZSM-5 负载 Co 催化剂在 CO 加氢反应中的催化性能, 发现使用 H-meso-ZSM-5 代替 H-ZSM-5 同样可以抑制 CH_4 和 $C_2\sim C_4$ 的生成. 在 Co/H-meso-ZSM-5 催化剂上 $C_5\sim C_{11}$ 选择性可达 73%, 同时 C_{iso}/C_n 可高达 3.0.

利用相似的思路, 我们也获得了具有较高 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性的费托合成催化剂. 因沸石或介孔沸石分子筛具有比较强的酸性, 所以高碳烃的主要裂解产物是 $C_5\sim C_{11}$. 如果酸性再弱一点, 有可能将高碳烃选择性地裂解为 $C_{10}\sim C_{20}$. 我们考察了包括金属氧化物(SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2)、分子筛和碳材料在内的几类不同载体负载 Ru 催化剂的性能, 比较意外地发现使用 CNT 为载体时, 可以获得 60% 的 $C_{10}\sim C_{20}$, 即柴油馏分的选择性^[44]. 这一结果也远高于按 ASF 分布所预测的 $C_{10}\sim C_{20}$ 的最大值(约 30%). 与 SiO_2 和 Al_2O_3 相比, 以 CNT 为载体可以抑制 C_{21}^+ 的生成, 而同时低碳烃($C_1\sim C_9$)选择性并没有显著增加, 增加的

表 2 Ru/meso-ZSM-5 和 Ru/H-meso-ZSM-5 的 CO 加氢催化反应性能^[65]

催化剂	介孔尺寸(酸性)	CO 转化率(%)	选择性(%)			C_{iso}/C_n
			$C_1\sim C_4$	$C_5\sim C_{11}$	$C_{\geq 12}$	
Ru/Na-ZSM-5	No (very weak)	25	21	52	27	0.8
Ru/H-ZSM-5	No (strong)	25	52	47	0.7	2.7
Ru/meso-ZSM-5-0.1M	3.8 nm (weak)	27	30	69	0.7	2.1
Ru/H-meso-ZSM-5-0.1M	3.8 nm (strong)	33	41	59	0	2.2
Ru/meso-ZSM-5-0.5M	5.0 nm (weak)	30	21	79	0.5	2.7
Ru/H-meso-ZSM-5-0.5M	5.0 nm (strong)	26	30	70	0	2.7

反应条件: 催化剂 0.50 g, $H_2/CO = 1:1$, $P = 2$ MPa, $T = 533$ K, 总流速 20 mL min^{-1}

表 3 Ru/meso-ZSM-5 和 Ru/H-meso-ZSM-5 的正十六烷加氢裂解催化反应性能^[65]

催化剂	介孔尺寸(酸性)	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ 转化率(%)	选择性(%)		
			$C_1\sim C_4$	$C_5\sim C_{11}$	$C_{12}\sim C_{15}$
Ru/Na-ZSM-5	No (very weak)	37	44	55	1.2
Ru/H-ZSM-5	No (strong)	99	64	36	0.1
Ru/meso-ZSM-5-0.1M	3.8 nm (weak)	95	37	61	2.3
Ru/H-meso-ZSM-5-0.1M	3.8 nm (strong)	100	45	55	0
Ru/meso-ZSM-5-0.5M	5.0 nm (weak)	100	36	64	0
Ru/H-meso-ZSM-5-0.5M	5.0 nm (strong)	100	39	61	0.3

反应条件: 催化剂 0.50 g, $H_2/CO = 1:1$, $P = 2$ MPa, $T = 533$ K, 总流速 20 mL min^{-1}

部分主要是 $C_{10}\sim C_{20}$.

CNT 在 H_2 吸附和溢流方面的特异性有可能为其在加氢反应中带来一些有利之处. 我们通过 H_2 -TPD 研究发现, CNT 和沸石分子筛负载 Ru 催化剂表面拥有较高浓度的吸附 H 物种. 而这两类催化剂高碳烃 (C_{21}^+) 的选择性较低. 因此, 溢流至 CNT 表面的吸附 H 物种可能有利于 C_{21}^+ 的加氢裂解.

我们还发现, CNT 的预处理非常关键. 没有经历预处理的 CNT 直接用于 Ru 催化剂的载体, 不仅 CO 转化率较低, 而且产物以甲烷和 $C_2\sim C_4$ 烷烃为主, 这主要可能是由于制备 CNT 时残留的 Ni 催化剂的作用. 经过浓 HNO_3 预处理后, ICP 分析表明, 催化剂中已不含 Ni. 但产物选择性却与预处理中使用的 HNO_3 浓度有关. 以较高浓度的 HNO_3 预处理 CNT 制备的 Ru/CNT 具有较高的 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性(图 10). 图 11 的 NH_3 -TPD 结果表明, 未经过 HNO_3 处理的 CNT 表面几乎没有酸性位. 而当 CNT 经过 HNO_3 预处理后, 催化剂表面出现了酸性位, 且在 68 wt% 的浓 HNO_3 处理后, 出现了少量的中等强度的酸性位. TEM 表征结果显示, 这些催化剂中 Ru 的平均粒径几乎相同, 为 6.2~6.4 nm. 因此, 可以认为, 不同浓度 HNO_3 预处理所导致的 CNT 表面酸性的差别是导致该系列催化剂选择性差别的主要原因. 换言之, CNT 表面独特的酸性和溢流 H 物种, 导致了 Ru 纳米粒子上一次产物高

图 11 以不同浓度 HNO_3 预处理的 CNT 为载体制备的 Ru/CNT 催化剂的 NH_3 -TPD 图

碳烃温和的加氢裂解, 选择性地生成了 $C_{10}\sim C_{20}$, 即柴油馏分碳氢化合物.

5 结论和展望

CO 加氢制碳氢化合物反应选择性的调控是 C_1 化学领域最艰巨的挑战之一. 对 CO 加氢反应中 C-C 偶联机理的认识是产物选择性调控的重要基础. 近年来, 针对 Ru、Co、Fe 表面的理论研究表明, C-C 偶联机理较为复杂, 除 $(CH_x + CH_y)$ 偶联外, $(CH_x + HCO)$ 偶联或 $(C + CO)$ 偶联均有可能, 且表面配位不饱和位在 C-C 偶联中发挥重要作用. 结合理论和实验研究, 可更加全面地揭示反应条件下不同催化剂及不同晶面上 C-C 偶联的机理和速率, 认识控制碳链增长的主要因素, 仍是今后的重要研究课题.

CO 加氢反应选择性与多种因素有关. 近年来有关催化活性相的尺寸效应和限域效应等的深入研究以及对助剂本质的进一步理解为设计高性能催化剂提供了重要指导. 水相费托合成等新体系的开拓也为 CO 加氢反应选择性调控提供了新的可能. 结合这些新的认识和新催化材料, 有可能设计出具有更低 CH_4 和更高 C_5^+ 选择性的高效费托合成催化剂.

有关双功能催化体系的研究表明, 构建具有 CO 加氢制高碳烃和高碳烃裂解/异构化的双功能催化剂体系, 可以获得较高的中间馏分碳氢化合物的选择性. 我们课题组近期的研究进一步说明, 通过调控二次反应可以获得高选择性费托合成催化剂. 例如, 在

图 10 以不同浓度 HNO_3 预处理的 CNT 为载体制备的 Ru/CNT 的催化性能. 反应条件: $H_2/CO = 1:1$, $P = 2$ MPa, $T = 533$ K

介孔沸石分子筛和 CNT 等具有特定孔结构和独特酸性的新材料负载 Ru 催化剂上, 加氢裂解反应选择性得到很好控制, 从而获得了远高于按 ASF 分布所预测的 $C_5\sim C_{11}$ 和 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性(81%和 65%).

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21173174, 21033006, 20923004)和国家科技部 973 项目(2010CB732303)基金资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Dry ME. The Fischer-Tropsch synthesis processes. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Eds. Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Weitkamp J. Wiley VCH, 2008. vol. 6. 2965–2994
- 2 Remans TJ, Jenzer G, Hoek A. Gas-to-liquids. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Eds. Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Weitkamp J. Wiley VCH, 2008. vol. 6. 2994–3010
- 3 Hao X, Dong G, Yang Y, Xu Y, Li Y. Coal to liquid (CTL): Commercialization projects in china. *Chem Eng Technol*, 2007, 30: 1157–1165
- 4 Van Steen E, Claeys M. Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process. *Chem Eng Technol*, 2008, 31: 655–666
- 5 Zhang QH, Kang JC, Wang Y. Development of novel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Tuning the product selectivity. *ChemCatChem*, 2010, 2: 1030–1058
- 6 Van Santen RA, Ghouri MM, Shetty S, Hensen EMH. Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch reaction; molecular kinetics simulations. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 891–991
- 7 Biloen P, Sachtler WMH. Mechanism of hydrocarbon synthesis over Fischer-Tropsch catalysts. *Adv Catal*, 1981, 30: 165–216
- 8 Inderwildi OR, Jenkins SJ, King DA. Mechanistic studies of hydrocarbon combustion and synthesis on noble metals. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5253–5255
- 9 Inderwildi OR, Jenkins SJ, King DA. Fischer-Tropsch mechanism revisited: Alternative pathways for the production of higher hydrocarbons from synthesis gas. *J Phys Chem C* 2008, 112: 1305–1307
- 10 Huo CF, Li YW, Wang JG, Jiao HJ. Formation of CH_x species from CO dissociation on double-stepped Co(0001): Exploring Fischer-Tropsch mechanism. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 14108–14116
- 11 Shetty S, Jansen APJ, van Santen RA. Direct versus hydrogen-assisted CO dissociation. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12874–12875
- 12 Ojeda M, Nabar R, Nilekar AU, Ishikawa A, Mavrikakis M, Iglesia E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis. *J Catal*, 2010, 272: 287–297
- 13 De Smit E, Weckhuysen BM. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: On the multifaceted catalyst deactivation behaviour. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2758–2781
- 14 Huo CF, Li YW, Wang JG, Jiao H. Insights into CH_4 formation in iron-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14713–14721
- 15 Petersen MA, van den Berg JA, van Rensburg WJ. Role of step sites and surface vacancies in the adsorption and activation of CO on χ - Fe_3C_2 surfaces. *J Phys Chem C* 2010, 114: 7863–7879
- 16 Cheng J, Hu P, Ellis P, French S, Kelly G, Lok CM. Density functional theory study of iron and cobalt carbides for Fischer-Tropsch synthesis. *J Phys Chem C* 2010, 114: 1085–1093
- 17 Deng LJ, Huo CF, Liu XW, Zhao XH, Li YW, Wang JG, Jiao H. Density functional theory study on surface C_xH_y formation from CO activation on $Fe_3C(100)$. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 21585–21592
- 18 Brady R, Pettit R. Mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. The chain propagation step. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 1287–1289
- 19 Ciobică IM, Kramer GJ, Ge O, Neurock M, van Santen RA. Mechanism for chain growth in Fischer-Tropsch synthesis over Ru(0001). *J Catal*, 2002, 121: 136–144
- 20 Liu ZP, Hu P. A new insight Fischer-Tropsch synthesis. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11568–11569
- 21 Chen J, Liu ZP. Origin of selectivity switch in Fischer-Tropsch synthesis over Ru and Rh from first-principles statistical mechanics studies. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7929–7937
- 22 Cheng J, Gong XQ, Hu P, Lok CM, Ellis P, French S. A quantitative determination of reaction mechanisms from density functional theory calculations: Fischer-Tropsch synthesis on flat and stepped cobalt surfaces. *J Catal*, 2008, 254: 285–295
- 23 Lo JMH, Ziegler T. Theoretical studies of the formation and reactivity of C_2 hydrocarbon species on the Fe(100) surfaces. *J Phys Chem C* 2007, 111: 13149–13162

- 24 Cheng J, Hu P, Ellis P, French S, Kelly G, Lok CM. Chain growth mechanism in Fischer-Tropsch synthesis: A DFT study of C–C coupling over Ru, Fe, Rh, and Re surfaces. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6082–6086
- 25 Cao DB, Li YW, Wang JG, Jiao H. Chain growth mechanism of Fischer-Tropsch synthesis on Fe₃C₂(001). *J Mol Catal A Chem*, 2011, 346: 55–69
- 26 Zhao YH, Sun K, Ma X, Liu J, Sun D, Su HY, Li WX. Carbon chain growth by formyl insertion on rhodium and cobalt catalysts in syngas conversion. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5335–5338
- 27 Maitlis P M, Zanutti V. The role of electrophilic species in the Fischer-Tropsch reaction. *Chem Commun*, 2009, 1619–1634
- 28 Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. *Appl Catal A Gen*, 1999, 186: 3–12
- 29 Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Appl Catal A Gen*, 1997, 161: 59–78
- 30 Khodakov AY, Chu W, Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chem Rev*, 2007, 107: 1692–1744
- 31 Karaca H, Hong J, Fongarland P, Roussel P, Griboval-Constant A, Lacroix M, Hortmann K, Safonova OV, Khodakov AY. *In situ* XRD investigation of the evolution of alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer-Tropsch synthesis. *Chem Commun*, 2010, 46: 788–190
- 32 Jiao G, Ding Y, Zhu H, Li X, Li J, Lin R, Dong W, Gong L, Pei Y, Lu Y. Effect of La₂O₃ doping on syntheses of C₁–C₁₈ mixed linear α -alcohols from syngas over the Co/AC catalysts. *Appl Catal A: Gen*, 2009, 364: 137–142
- 33 Huo CF, Wu BS, Gao P, Yang Y, Li YW, Jiao HJ. The mechanism of potassium promoter: Enhancing the stability of active surfaces. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7403–7406
- 34 De Smit E, Cinquini F, Beale AM, Safonova OV, van Beek W, Sautet P, Weckhuysen BM. Stability and reactivity of ϵ - χ - θ iron carbide catalyst phases in Fischer-Tropsch synthesis: Controlling μ_c . *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14928–14941
- 35 Bezemer GL, Bitter JH, Kuipers PCE, Oosterbeek H, Holeywijn JE, Xu X, Kapteijn F, van Dillen AJ, de Jong KP. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 3956–3964
- 36 Den Breejen JP, Radstake PB, Bezemer GL, Bitter JH, Frøseth V, Holmen A, de Jong KP. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysts. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7197–7203
- 37 Prieto G, Martínez A, Concepción P, Moreno-Tost R. Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: Structural and *in situ* spectroscopic characterization on reverse micelle-synthesized Co/ITQ-2 model catalysts. *J Catal*, 2009, 266: 129–144
- 38 Borg ϕ , Dietzel PDC, Spjelkavik AI, Tveten EZ, Walmsley JC, Diplas S, Eri S, Holmen A, Rytter E. Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. *J Catal*, 2008, 259: 161–164
- 39 Wang ZJ, Yan Z, Liu CJ, Goodman DW. Surface science studies on cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *ChemCatChem*, 2011, 3: 551–559
- 40 Kellner CS, Bell AT. Effects of dispersion on the activity and selectivity of alumina-supported ruthenium catalysts for carbon monoxide hydrogenation. *J Catal*, 1982, 75: 251–261
- 41 Koaya T, Bell AT, Wengsieh Z, Gronsky R, Engelke F, King TS, Pruski M. Effects of dispersion and metal-metal oxide interactions on Fischer-Tropsch synthesis over Ru/TiO₂ and TiO₂-promoted Ru/SiO₂. *J Catal*, 1994, 150: 225–490
- 42 Bell AT. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, 2003, 299: 1688–1691
- 43 Xiao CX, Cai ZP, Wang T, Kou Y, Yan N. Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium nanocluster catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 746–749
- 44 Kang J, Zhang S, Zhang Q, Wang Y. Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of syngas to diesel fuel. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2565–2568
- 45 María J, Carballo G, Yang J, Holmen A, García-Rodríguez S, Rojas S, Ojeda M, Fierro JLG. Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch synthesis. *J Catal*, 2011, 284: 102–108
- 46 Dong H, Xie M, Xu J, Li M, Peng L, Guo X, Ding W. Iron oxide and alumina nanocomposites applied to Fischer-Tropsch synthesis. *Chem Commun*, 2011, 47: 4019–4021
- 47 Park JY, Lee YJ, Khanna PK, Jun KW, Bae JW, Kim YH. Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer-Tropsch catalysts: Effect of particle size of iron oxide. *J Mol Catal A: Chem*, 2010, 323: 84–90
- 48 Tang Q, Zhang Q, Wang P, Wang Y, Wan H. Characterizations of cobalt oxide nanoparticles within faujasite zeolites and the formation of metallic cobalt. *Chem Mater*, 2004, 16: 1967–1976
- 49 Xiong H, Zhang Y, Wang S, Liew K, Li J. Preparation and catalytic activity for Fischer-Tropsch synthesis of Ru nanoparticles confined in the channels of mesoporous SBA-15. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 9706–9709
- 50 Chen W, Pan X, Willinger MG, Su DS, Bao X. Facile autoreduction of iron oxide/carbon nanotube encapsulates. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:

3136–3137

- 51 Chen W, Pan X, Bao X. Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7421–7426
- 52 Chen W, Fan Z, Pan X, Bao X. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 9414–9419
- 53 Yang Z, Guo S, Pan X, Wang J, Bao X. FeN nanoparticles confined in carbon nanotubes for CO hydrogenation. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4500–4503
- 54 Yu G, Sun B, Pei Y, Xie S, Yan S, Qiao M, Fan K, Zhang X, Zong B. Fe₃O₄@C sphere as an excellent catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 935–937
- 55 Martínez A, Prieto G. The application of zeolites and periodic mesoporous silicas in the catalytic conversion of syngas. *Top Catal*, 2009, 52: 75–90
- 56 Sun B, Qiao M, Fan K, Ulrich J, Tao F. Fischer-Tropsch synthesis over molecular sieve supported catalysts. *ChemCatChem*, 2011, 3: 542–550
- 57 He J, Liu Z, Yoneyama Y, Nishiyama N, Tsubaki N. Multiple-functional capsule catalysts: A tailor-made confined reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas. *Chem Eur J*, 2006, 12: 8296–8304
- 58 Bao J, He J, Zhang Y, Yoneyama Y, Tsubaki N. A core/shell catalyst produces a spatially confined effect and shape selectivity in a consecutive reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 353–356
- 59 Li X, He J, Meng M, Yoneyama Y, Tsubaki N. One-step synthesis of H- β zeolite-enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst with high spatial selectivity. *J Catal*, 2009, 265: 26–34
- 60 Hartmann M. Hierarchical zeolites: A proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5880–5882
- 61 Groen JC, Moulijn JA, Pérez-Ramírez. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. *J Mater Chem*, 2006, 16: 2121–2131
- 62 Chal R, Gérardin C, Bulut M, Van Donk S, Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolite with mesopores. *ChemCatChem*, 2011, 3: 67–81
- 63 Verboekend D, Pérez-Ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 879–890
- 64 Meng X, Nawaz F, Xiao FS. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. *Nano Today*, 2009, 4: 292–301
- 65 Kang J, Cheng K, Zhang L, Zhang Q, Ding J, Hua W, Lou Y, Zhai Q, Wang Y. Mesoporous zeolite-supported ruthenium nanoparticles as highly selective Fischer-Tropsch catalysts for the production of C₅–C₁₁ isoparaffins. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5200–5203
- 66 De Jong KP, Zečević J, Friedrich H, de Jongh PE, Bulut M, van Donk S, Kenmogne R, Finiels A, Hulea V, Fajula F. Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 10074–10078

Selectivity tuning for the hydrogenation of carbon monoxide into hydrocarbons

WANG Ye*, CHENG Kang, ZHANG QingHong

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces; National Engineering Laboratory for Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters; College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

*Corresponding author (email: wangye@xmu.edu.cn)

Abstract: Fischer-Tropsch synthesis, i.e., the catalytic conversion of syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) into hydrocarbons, is a key step for the indirect transformation of non-petroleum carbon resources such as coal, methane, and biomass into liquid fuels and chemicals. The products follow the Anderson-Schulz-Flory distribution over conventional Fischer-Tropsch catalysts, which is unselective for particular products. The design and preparation of highly selective Fischer-Tropsch catalysts and the realization of selectivity control for C–C coupling are the most challenging targets in the modern C_1 chemistry. This review outlines recent advances in the theoretical studies on C–C coupling mechanism on the surfaces of typical Fischer-Tropsch catalysts, and briefly summarizes the key factors affecting the product selectivity in Fischer-Tropsch synthesis with emphases on recent studies on the effects of the size and the microenvironment of active metal particles. This paper also highlights recent developments of bifunctional Fischer-Tropsch catalytic systems capable of catalyzing not only the hydrogenation of CO to heavy hydrocarbons but also the hydrocracking/isomerization of heavy hydrocarbons. A new strategy for tuning the Fischer-Tropsch product selectivity by controlling the secondary reactions has been proposed.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, hydrocarbon, selectivity control, carbon nanotube, mesoporous zeolite

张庆红

王野

成康

王野, 1986 年本科毕业于南京大学, 1996 年博士毕业于日本东京工业大学. 1996~2001 年先后在日本东京工业大学、东北大学和广岛大学执教, 2001 年任广岛大学副教授. 2001 年 8 月起任厦门大学教授, 2010 年起受聘福建省闽江学者特聘教授. 主要研究方向为甲烷、合成气、木质纤维素等的催化选择转化以及二氧化碳催化和光催化转化. 2006 年获国家杰出青年科学基金, 2010 年获中国催化青年奖. 担任《科学通报》,《物理化学学报》, *Appl. Catal. A*, *J. Nat. Gas Chem.* 等刊物编委.

成康, 厦门大学博士研究生, 主攻 CO 加氢高选择性催化剂的设计和制备.

张庆红, 1989 年本科毕业于南京大学, 2002 年博士毕业于日本广岛大学. 2002 年起任厦门大学副教授, 2010 年起任教授. 主要从事纳米结构材料的合成、表征和催化性能等方面的研究.