

CO/CO₂ 一步法制备航空煤油的研究进展

马立莉 朱丽娜 王玉如 张志翔* 苑慧敏 徐显明

(中国石油 石油化工研究院 大庆化工研究中心 大庆 163714)

摘要 CO/CO₂ 一步法制备航空煤油技术是石油基航空煤油重要的替代手段之一。综述了近五年 CO/CO₂ 一步法制备航空煤油用双功能催化剂的研究进展,重点总结了活性相、载体和助剂对催化性能的影响,详细阐述了活性相粒径和种类、载体酸性和孔道结构、助剂种类对转化率和航空煤油组分 C₈~C₁₆ 选择性的影响。双功能催化剂中活性相、载体和助剂之间的精密配合,才能实现 CO/CO₂ 高效转化成航空煤油。

关键词 一氧化碳 二氧化碳 航空煤油 催化剂

Research Progress in One-Step Synthesis of Aviation Kerosene from CO/CO₂

Ma Lili, Zhu Lina, Wang Yuru, Zhang Zhixiang*, Yuan Huimin, Xu Xianming

(Daqing Petrochemical Research Center of Petrochina, Daqing, 163714)

Abstract One-step synthesis of aviation kerosene from CO/CO₂ is one of the important alternative methods for petroleum-based aviation kerosene. The research progress in one-step synthesis of aviation kerosene from CO/CO₂ with bifunctional catalyst in recent years was reviewed. The effects of active phase, support and cocatalyst on catalytic performance were summarized. The effects of particle size and type of active phase, acidity and pore structure of support, and type of cocatalyst on conversion rate and selectivity of C₈~C₁₆ were discussed in detail. The precise coordination among active phase, support and cocatalyst in bifunctional catalyst can realize the efficient conversion of CO/CO₂ into aviation kerosene.

Keywords CO, CO₂, Aviation kerosene, Catalyst

航空煤油主要用于喷气飞机发动机的燃料。1965年,我国航空煤油实现自给^[1]。预计2025年,国内航空煤油消费量将达到4.715×10⁷吨,年均增长13.0%^[2]。航空煤油的原料分为化石和生物质两大类。目前,石油资源日益减少,我国石油资源严重依赖进口。生物质受原料价格高、来源不稳定和规模较小等因素限制,尚不具备市场竞争力^[3,4]。

作为能源转化的桥梁,CO可以将天然气、煤炭、生物质等转化为清洁燃料,具有较大的发展潜力。目前,实现了CO制备航空煤油商业化生产的国外公司有两家:壳牌公司和萨索尔公司^[5]。但两家公司均需经过多步反应才能得到航空煤油产品,制备工艺比较复杂^[6]。CO直接生产航空煤油技术,是指在催化剂作用下,CO通过费托合

成一步反应生产航空煤油(C₈~C₁₆)的工艺。CO制备航空煤油受到许多研究者的青睐^[7-13]。该技术的难点在于产物分布由链增长因子α决定。链增长因子α决定了C₈~C₁₆选择性理论上最高为41%^[14]。该技术的关键是开发双功能催化剂,同时实现CO加氢生长链烃和重烃加氢裂化/异构化,提高航空煤油C₈~C₁₆组分选择性。

随着碳达峰、碳中和的号召,CO₂捕获与利用技术得到较多关注^[15,16]。CO₂一步法制备航空煤油技术不仅可以缓解环境问题,而且可以减少对传统化石燃料的依赖。CO₂分子稳定、活化困难,是当前科学研究的热点和难点。该技术的反应路径是逆水煤气变换(RWGS)和费托合成反应(FTS)的耦合^[16]。该技术的关键是开发双功能催化剂,实现不同反应间的精准匹配,提高CO₂

* 联系人,张志翔 女,高级工程师,主要从事C1化工利用研究。E-mail: zzx459@petrochina.com.cn

中国石油天然气股份有限公司科技部项目(2020A-2411)资助

2022-09-24 收稿,2022-11-04 接受

转化率和航空煤油 $C_8 \sim C_{16}$ 组分选择性。

1 CO 一步法制备航空煤油的技术进展

为了实现一步法高选择性制备航空煤油的愿望,近年来双功能催化剂成为有效路径之一。双功能催化剂具有显著的结构敏感性^[17]。主催化剂中活性相的粒径和分散性、助催化剂种类及用量、载体酸强度、载体孔道结构的扩散作用等均对反应具有显著影响。

1.1 活性相的影响

常见的费托合成催化剂的活性相金属有 Fe、Co、Ni、Ru 等。其中,Fe 催化剂适合生产烯烃和含氧化合物;Ni 催化剂容易生成甲烷;Co 和 Ru 催化剂适合生产长链烃。由于 Ru 为贵金属催化剂,因此非贵金属 Co 催化剂被认为更具备工业前景^[18]。在反应中,活性相 Co 的负载量影响 CO 的活化^[19],负载量越大,CO 活化越好。活性相 Co 的粒径对 $C_8 \sim C_{16}$ 选择性具有重要影响^[20],粒径过小促进甲烷生成,粒径过大易得到重质烃,适宜的粒径对 $C_8 \sim C_{16}$ 选择性最友好。

2021 年, Wang 等^[21] 制备了系列 $n\text{CoMn}/\text{ZSM5}-x$ 催化剂。其中, n 代表钴的质量分数, x 代表四丙基氢氧化铵的浓度。研究表明,随着钴负载量从 4.74%、10.10%、14.33% 增加到 17.20%, CO 转化率由 27.9% 逐渐提高到 89.3%。同时,随着钴负载量增加, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性由 35.6% 先升高到 50.2% (钴负载量为 10.10%), 后降低至 44.4%。选择性的变化一部分源于活性相的粒径。随着钴负载量增加, Co 粒径依次为 4.0、7.4、12.7、15.8 nm, 较小的 Co 粒径 (<8nm) 生成更多的甲烷和更少的重质烃。另一部分原因是大尺寸的钴更多负载在分子筛表面,高碳烃与分子筛酸性位点接触机会少,从而减少了加氢裂化反应,导致生成更多 C_{17+} 高碳烃。采用 $10\text{CoMn}/\text{ZSM5}-0.5\text{M}$ 为催化剂 (M 代表 mol/L), 在 $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 、合成气流量 $F(\text{CO} + \text{H}_2) = 50\text{mL}/\text{min}$ 、 240°C 、 2MPa 、反应 48h 的条件下, CO 转化率为 53.4%, 甲烷选择性为 18.8%, $C_2 \sim C_7$ 选择性为 23.0%, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性为 50.2%, C_{17+} 选择性为 7.4%, CO_2 选择性为 0.5%。同年,该团队合成了不同活性相粒径的系列 $\text{Co}-x/\text{ZSM5}$ 催化剂^[22]。其中, x 代表钴的粒径尺寸,阐述了粒径对催化性能的影响规律。结果表明,随着钴粒径

由 4.5nm 逐渐增加到 18nm 时, CO 转化率先升高后降低, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性呈现同样规律,二者均在粒径 14nm 处达到最大值。这可能是由于当钴粒径为 14nm 时,钴金属具有更好的还原度和适宜分散度。采用 $\text{Co}-14/\text{ZSM5}$ 为催化剂,与前文相同的实验条件下, CO 转化率为 57.4%, 甲烷选择性为 20.9%, $C_2 \sim C_7$ 选择性为 31.3%, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性为 43.5%, C_{17+} 选择性为 4.3%。

1.2 载体的影响

载体的酸性和孔道的择形性对航空煤油组分选择性的影响被广泛研究。布朗斯特酸可以催化费托蜡加氢裂化/异构化^[23-25]。酸性过强易生成甲烷等低碳产物,酸性过弱则达不到重质烃 (> C_{21}) 裂化的作用^[22]。同时,过量的布朗斯特酸也容易导致催化剂的稳定性不足^[26]。载体孔道大小对反应中间产物在孔道中的扩散和裁剪至关重要。在 CO 一步法制航空煤油反应中,活性相与载体表面的强相互作用以及表面 CO 加氢反应的活跃性,导致传质速率慢,易生成甲烷^[27]。相较于微孔孔道,介孔孔道可减弱金属-载体的强相互作用,降低酸强度,减少过度裂化^[22],对航空煤油组分更适宜。常用的载体主要有 ZSM-5、 β 和 Y 分子筛等。

2021 年, Wang 等制备的系列 $n\text{CoMn}/\text{ZSM5}-x$ 催化剂,选取四丙基氢氧化铵为模板剂,后通过氢氧化钠处理得到多级结构 ZSM-5 分子筛,最后采用浸渍法负载上金属 Co 和 Mn^[21]。当 NaOH 浓度分别为 0、0.2 和 0.5 mol/L, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性依次 43.6%、46.0% 和 40.2% (同等实验条件下)。这可能归因于分子筛增大的介孔体积和更适宜的布朗斯特酸性。

2018 年, Li 等^[26] 开发了负载钴纳米粒子的系列介孔 Y 型分子筛催化剂。通过微孔载体 $\text{Co}/\text{Ymicro}-\text{Na}$ 催化剂和介孔载体 $\text{Co}/\text{Ymeso}-\text{Na}$ 催化剂对比,介孔载体 $\text{Co}/\text{Ymeso}-\text{Na}$ 催化剂能够降低甲烷和低碳烃 (< C_4) 的生成。

2022 年, Boymans 等^[28] 制备了系列多级孔 $\text{Co}/\text{ZSM5}$ 、 Co/β 和 Co/Y 催化剂。结果表明,相较于未采用 NaOH 处理的 $\text{Co}/\text{H}-\text{ZSM5}$ 、 $\text{Co}/\text{H}-\beta$ 和 $\text{Co}/\text{H}-\text{Y}$ 催化剂, NaOH 处理后的 $\text{Co}/\text{H}-_{\text{meso}}\text{ZSM5}$ 、 $\text{Co}/\text{H}-_{\text{meso}}\beta$ 和 $\text{Co}/\text{H}-_{\text{meso}}\text{Y}$ 催化剂所得产物中 C_{5+} 选择性显著提升。其中,采用 $\text{Co}/\text{H}-_{\text{meso}}\beta$ 为催化剂,在 $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 、 240°C 、 2MPa 、质量空速 (WHSV) = 4h^{-1} 的条件下, CO 转

化率达到 32.8%, 甲烷选择性为 14.7%, $C_5 \sim C_{10}$ 选择性为 42.9%, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性为 41%, C_{21+} 选择性为 3.7%, 且 $isoC_8/totalC_8 = 67.4$ 。采用 $Co/H-meso-ZSM-5$ 为催化剂, 在 $H_2/CO = 2$ 、 $220^\circ C$ 、 $2MPa$ 、质量空速 (WHSV) = $2h^{-1}$ 的条件下, CO 转化率约为 17.8%, 甲烷选择性为 16.8%, $C_5 \sim C_{10}$ 选择性为 28.8%, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性为 35.5%, C_{21+} 选择性为 9.5%, 且 $isoC_8/totalC_8 = 74.1$ 。系列多级孔催化剂 $Co/H-meso-ZSM-5$ 和 $Co/H-meso-\beta$ 的显著优点是产物中异构产物含量较高, 有利于降低航空煤油的冰点。 $Co/H-meso-Y$ 催化剂所得产物中异构产物含量较低 ($isoC_8/totalC_8 = 21.4$), 这可能是由于 NaOH 处理后的 $Co/H-meso-ZSM-5$ 和 $Co/H-meso-\beta$ 具备多级孔结构, 而 NaOH 处理后的 $Co/H-meso-Y$ 的微孔结构几乎消失导致的。

1.3 助剂的影响

金属-载体间的强相互作用可导致活性金属的还原能力降低^[29]。添加少量助剂有利于提高活性相的分散性, 减弱金属-载体间的作用或形成新的作用, 促进活性金属还原, 从而提高催化活性。部分助剂亦可改变活性金属的电子结构, 得到更多的航空煤油组分 $C_8 \sim C_{16}$ 。常用的助剂有贵金属、过渡金属、碱土金属和稀土金属等。

2014 年, 李宇萍等^[30] 制备了系列 $xRu-Co/SiO_2/HZSM-5$ 催化剂。其中, x 为 1、2、3、4, 依次代表 Ru 的质量分数为 1.0%、1.8%、3.0%、4.1%。他们采用浸渍法在载体上负载 Co 和钌 (Ru)。考察了 Ru 的负载量对催化性能的影响。结果表明, 添加质量分数为 1%~2% 的 Ru 促进了 Co 的分散, 进而提高 CO 转化率。当 Ru 的添加量超过 2%, 催化剂 CO 加氢活性提高, 产物向低碳偏移, 航空煤油收率降低。此外, 提高温度有利于 CO 转化率, 但也促进 CO_2 和低碳烃生成。综上, 当 Ru 的质量分数为 1%, 在 $220^\circ C$ 、 $F(CO + H_2) = 31mL/min$ 、 $2MPa$ 的条件下, CO 转化率达到 62.8%, 甲烷选择性为 23.3%, $C_2 \sim C_7$ 选择性为 10.5%, $C_8 \sim C_{18}$ 选择性为 62.8%, C_{18+} 选择性为 3.4%, 异构烃占 $C_8 \sim C_{18}$ 总烃选择性的 28.8%。

2018 年, Cai 等^[31] 制备了系列 $15Co/Al-SBA-15(x)$ 分子筛催化剂, 其中, 15 代表 Co 的质量分数为 15 (wt)%, x 代表 Al/Si 摩尔比。他们在 SBA-15 分子筛中引入 Al^{3+} , 再通过超声辅助浸渍法负载活性钴。结果表明, 随着 Al^{3+} 含量增加, CO 转化率先增加后减小。这可能是由于起初

Al^{3+} 可以提高 Co 的分散度, 催化活性升高; 当 Al^{3+} 含量过多时, Co 的还原度降低, 催化活性下降。采用 $15Co(0.01)$ 为催化剂, 在 $H_2/CO = 2$ 、体积空速 $8h^{-1}$ 、 $230^\circ C$ 、 $1MPa$ 、反应 100h 的条件下, CO 转化率达到 36.8%, 甲烷选择性为 19.5%, $C_2 \sim C_4$ 选择性为 17.6%, C_{5+} 选择性为 62.9%, $C_8 \sim C_{18}$ 选择性在 52.4%, C_{21+} 选择性为 3.23%, 异构烃占 $C_8 \sim C_{18}$ 总烃选择性的 15%。

稀土金属具有较强的碱性和氧化还原能力。2020 年, Yang 等^[32] 制备了系列 $Co/Y-\beta-x$ 分子筛催化剂, 其中, x 代表与硝酸钇进行离子交换的次数。采用硝酸钇对 β 分子筛改性, 后通过浸渍法负载活性金属 Co。结果表明, 该系列催化剂的催化活性主要由活性相的粒径决定。加入助剂钇, 使 Co 粒径由 5.6nm 减小到 4.5~5.3 nm, 增大了活性相的比表面积, 提高了钴的分散性, 促进了反应中间体在金属活性位点和酸性位点的转移, 从而提高了催化活性。随着助剂钇含量的增加, 航空煤油组分 $C_8 \sim C_{16}$ 选择性不断提高; 当钇的质量分数达到 0.99 (wt)% 后, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性开始下降。这可能是由于大量的水合钇离子吸附在分子筛周围, 导致生成的长链烃过度裂解成低碳产物 $C_1 \sim C_4$ 。采用 $Co/Y-\beta-3$ (钇的质量分数为 0.99%) 为催化剂, 在 $H_2/CO = 2$ 、体积空速 $1000h^{-1}$ 、 $260^\circ C$ 、 $2MPa$ 、反应 12h 的条件下, CO 转化率为 83.7%, 甲烷选择性为 18.7%, $C_2 \sim C_4$ 选择性为 11.6%, $C_5 \sim C_7$ 选择性为 17.7%, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性在 40.4%, C_{17+} 选择性为 2.3%, CO_2 选择性为 5.9%。此外, 产物主要是烷烃, 包括正构烷烃、异构烷烃、少量烯烃和环烷烃, 没有芳烃。卓叶欣^[29] 还制备了系列 $xY_2O_3-Co/H-\beta$ 催化剂。其中, x 接近钇的质量分数。采用分步浸渍法将金属钴和钇氧化物浸渍到 β 分子筛, 研究了钇氧化物助剂对航空煤油组分的影响。其中, 采用 $3Y_2O_3-Co/H-\beta$ (钇的质量分数为 2.65%) 为催化剂, 与前文相同的实验条件下, CO 转化率为 85.8%, $C_1 \sim C_4$ 选择性为 31.2%, $C_5 \sim C_7$ 选择性为 18.6%, $C_8 \sim C_{16}$ 选择性在 42.8%, C_{17+} 选择性为 1.6%, CO_2 选择性为 5.8%。作者认为, 催化活性提高的原因一方面是添加钇氧化物提高了钴的分散性, 另一方面是钇氧化物增强了氢溢流效应, 部分还原的钇氧化物上的氢气溢流到钴物种表面, 促进了钴物种的还原。

2018 年, Li 等^[26] 发现, 助剂 Ce、La、K、Li 可

以改变 $\text{Co}/\text{Y}_{\text{meso}}$ 催化剂的产物组成。其中,采用 $\text{Co}/\text{Y}_{\text{meso}}\text{-La}$ 为催化剂,在 $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ 、2MPa、合成气流量 $F(\text{CO} + \text{H}_2) = 18\text{mL}/\text{min}$ 、体积空速 1000h^{-1} 、 250°C 、反应 10h 的条件下,CO 转化率为 40%,甲烷选择性为 9.5%, $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 选择性为 4.5%, $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ 选择性为 86%, $\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$ 选择性达到 72%。同时,产物中异构烃与正构烃摩尔比为 3.3。目前,该选择性是国内外研究中报道的最高值。此外,通过对产物分析发现,该产物与壳牌公司的多步工艺所得产品的部分性能相似^[33,34]。

1.4 其他研究

2021年,孙浩^[35]制备了系列 Co/β 催化剂,用于合成气和丙烯共进料制备生物航空煤油。考察了 Co 负载量、丙烯加入量、合成气氢碳比、反应工艺、助剂种类、助剂引入顺序、碱处理、氨水沉淀法对 CO 转化率和航空煤油组分的影响。结果表明,采用 $10\text{Co}/\beta$ 为催化剂,在 240°C 、2MPa、氢碳比为 2、丙烯流量为 $1\text{mL}/\text{h}$ 、质量空速为 2.06h^{-1} 的反应条件下,CO 转化率为 53.66%,丙烯转化率为 92.53%, $\text{C}_9 \sim \text{C}_{15}$ 占液相产物的 61%。引入助剂 Ce、Zr 后,Co 的分散性更好,CO 转化率分别达到了 62.41% 和 72.26%。采用氨水沉淀法制备的 $10\text{Co}/3\text{Ce}/\beta\text{-NH}_4\text{OH}$ 、 $10\text{Co}/3\text{Zr}/\beta\text{-NH}_4\text{OH}$ 催化剂,CO 转化率分别达到 58.24% 和 56.36%,丙烯转化率分别为 74.65%、79.84%, $\text{C}_9 \sim \text{C}_{15}$ 占液相产物的 67.05% 和 67.16%。在 242h 长周期稳定性试验中,CO 转化率为 53.20%,丙烯转化率为 52.06%,目标产物 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{15}$ 的含量也保持在 70% 左右。

2018年,刘广波等^[36]制备了 $\text{Na-Fe}@ \text{SiO}_2@ \text{ZSM-5}$ 催化剂。该催化剂的反应路线是先利用 Na-Fe 实现合成气制低碳烯烃,再利用 ZSM-5 实现烯烃齐聚合成航空煤油组分 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ 。在 $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ 、 310°C 、2MPa、反应 30h 的条件下,液相产物选择性为 30%, $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 选择性为 20%,甲烷选择性为 8.02%。

1.5 作用机理

2015年,Lin 等^[37]对合成气一步法制备异构烷烃进行了研究,推测的反应机理为,合成气在钴催化下生成长链烃,长链烃在酸性位点发生加氢裂化/异构化得到异构烷烃(见图 1)。其中,分子筛的多级孔结构促进了反应物和产物的扩散。

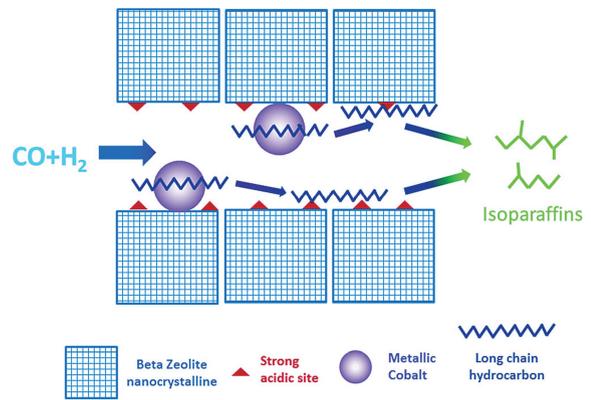


图 1 合成气一步法制备异构烷烃的反应机理

Fig. 1 Reaction mechanism for the one-step preparation of isoparaffins from syngas

目前,国内外 CO 一步法制备航空煤油技术仍处于小试研究阶段。表 1 为用于 CO 一步法制备航空煤油的催化剂的性能对比。

表 1 用于 CO 一步法制备航空煤油的催化剂及催化性能

Tab. 1 Catalysts and catalytic performance for one-step preparation of aviation kerosene from CO

催化剂	制备方法	产物	Co 质量分数/%	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$	转化率/%	选择性/%	收率/%	$n(\text{异构烃})/n(\text{正构烃})$	参考文献
CoMn/ZSM-5	碱处理+浸渍法	$\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$	10.0	-	53.4	50.2	26.8	-	[21]
Co/ZSM-5	碱处理+浸渍法	$\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$	19.2	-	57.4	43.5	25.0	-	[22]
$10\text{Co}/3\text{Ce}/\text{Beta-NH}_4\text{OH}$	碱处理+氨水沉淀法	$\text{C}_9 \sim \text{C}_{15}$	10	-	53.2	-	-	-	[35]
$\text{Co}/\text{Y}_{\text{meso}}\text{-La}$	酸处理+碱处理+离子改性+熔体渗透法	$\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$	15.0	2.8	40.0	72.0	28.8	3.3	[26]
Co/β	碱处理+浸渍法	$\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$	10	19	32.8	41	13.4	2.1	[28]
Co/ZSM-5	碱处理+浸渍法	$\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$	10	25	17.8	35.5	6.3	2.9	[28]
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Co}/\text{H-}\beta$	分步浸渍法	$\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$	9	13.5	85.8	42.8	36.7	-	[29]
Ru-Co/SG/Z	机械混合法+浸渍法	$\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$	18.5	-	62.8	62.8	39.4	0.4	[30]
Co/Al-SBA-15	PH 调节法+超声辅助浸渍法	$\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$	15.0	100	36.8	52.4	19.3	0.2	[31]
Co/Y- β -3	离子改性+浸渍法	$\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$	8.6	13.5	83.7	40.4	33.8	-	[32]
$\text{Na-Fe}@ \text{SiO}_2@ \text{ZSM-5}$	-	$\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$	-	-	-	<30	-	-	[36]

2 CO₂ 一步法制备航空煤油的技术进展

2.1 活性相的影响

在 CO₂ 一步法制备航空煤油反应中, 催化剂表面高浓度的氢气和低浓度的中间体 CO 易导致甲烷的生成, 因此需要催化剂同时具备 RWGS 和 FTS 反应活性。常用的催化剂为 Co、Fe 催化剂。由于 Co 的 RWGS 反应活性较低, 需要添加第二组分促进 CO₂ 转化为 CO。

2021 年, Zhang 等^[38] 制备了 CoFe 合金催化剂 CoFe-*x*Na, 催化 CO₂ 一步法制备航空煤油, 实现了 RWGS 和 FTS 两个反应接力, 其中 *x* 代表 Na 的质量分数。研究发现, 相较于 Co-Na 催化剂, 在 Fe-Na 催化剂上逆水煤气变换反应更容易。同时, CoFe 合金催化剂比单金属 Co 更有利于抑制副产物甲烷和促进 C₈~C₁₆ 生成。

2022 年, Hwang 等^[39] 制备了 N-配位钴单原子结构 (Co-NC) 为载体的新型 Fe-Co 合金催化剂 (FeK/Co-NC)。研究思路是通过不断释放 Co 原子形成稳定的 Co-Fe 合金, 催化 CO₂ 加氢反应。研究发现, 共浸渍法得到的 FeCo-K/NC 催化剂的甲烷选择性 (33.8%) 高于 FeK/Co-NC 催化剂 (21.6%), 这是由于共浸渍法催化剂中 Co 的质量分数 (2%) 低于 FeK/Co-NC 催化剂中 Co 的质量分数 (20%)。同时, 研究发现, 反应后 FeK/Co-NC 催化剂形成了规整的 FeCo 合金 (Fe/Co 摩尔比为 4), 而 FeCo-K/NC 催化剂中 Co 颗粒易发生团聚。采用 FeK/Co-NC 为催化剂, 在 CO₂ 和 H₂ 为原料 (H₂/CO₂ = 3)、F(CO₂ + H₂) = 110 mL/min、300℃、2.5 MPa、30h 的条件下, CO₂ 转化率为 54.6%, 航空煤油 C₈~C₁₆ 的选择性约为 30%。其中, 当制备过程中 Fe/Co 摩尔比为 80:20 且钴氮配合物裂解温度为 700℃ 时, FeK/Co-NC 催化剂催化 CO₂ 加氢产物中各组分含量从高到低依次为正构烷烃 (60.1%)、烯烃 (33.2%)、异构烷烃 (3.6%) 和氧化物 (3.1%)。

2.2 助剂的影响

常用的助剂主要有过渡金属 (Mn、Cu、Zn 等) 和碱金属 (K、Li、Na 等)。在 Fe 基催化剂中, 过渡金属助剂有利于增加催化剂表面碱性, 增强催化剂渗碳性, 提高催化活性; 碱金属助剂同样有利于增强表面渗碳性, 抑制甲烷, 促进长链烃生成^[40]。

2020 年, Yao 等^[40] 采用有机物燃烧法制备了添加过渡金属助剂和碱金属助剂的 Fe 基催化剂。相较于不添加助剂的 Fe 催化剂, Fe-Mn-K、Fe-Cu-K 和 Fe-Zn-K 催化剂航空煤油选择性显著提高, 依次达到 47.8%、40.8% 和 45.1%。(活性相、过渡金属和碱金属三者摩尔比为 10:1:1)。同时, Fe-Mn-Na 和 Fe-Mn-Cs 催化剂的选择性依次达到 44.4% 和 44.0%。但是, Fe-Mn-Li 催化剂产生大量甲烷。采用 Fe-Mn-K 为主催化剂, CO₂ 和 H₂ 为原料 (H₂/CO₂ = 3)、F(CO₂ + H₂) = 80 mL/min、320℃、1 MPa、20h 的条件下, CO₂ 转化率为 38.2%, 烃类产物中 C₈-C₁₆ 的选择性达 47.8%, CO 选择性 5.6%。其中, 乙烯/乙烷摩尔比为 5, 丙烯/丙烷摩尔比为 8.5, 丁烯/丁烷摩尔比为 7。

2017 年, Choi 等^[41] 合成了含钠尖晶石铁酸锌 Na-ZnFe₂O₄ 催化剂 (Na 的质量分数为 0.08%)。相较于不含 Na 助剂的 ZnFe₂O₄ 催化剂, Na-ZnFe₂O₄ 催化 CO₂ 的转化率有所提高, CO 选择性有所降低, 最显著的改善是高碳烃选择性显著提高, 烯烃/烷烃摩尔比大幅提高。助剂 Na 在反应中起到了至关重要的作用: (1) 作为电子助剂, 促进产物向高碳烃方向移动; (2) 通过提供碱性位, 提高 CO₂ 的吸附^[42]; (3) 表面氢化的抑制剂^[43-45]。Na-ZnFe₂O₄ 催化剂在 CO₂ 加氢反应中形成 FTS 的活性相碳化铁 (*x*-Fe₅C₂), 而不含 Na 的 ZnFe₂O₄ 催化剂 CO₂ 加氢反应中只形成 Fe₃O₄ 和 Fe。同时, 作者发现 Na-ZnFe₂O₄ 在氢气还原后分解生成 ZnO 和 Fe 粒子; 在 CO₂ 加氢反应后, 形成表面带有 ZnO 的 Fe₃O₄ 和 Fe (<120 nm) 混合相, ZnO 作为结构助剂抑制活性相 Fe 晶粒的增长。采用 Na-ZnFe₂O₄ 催化剂, CO₂ 和 H₂ 为原料 (H₂/CO₂ = 3)、F(CO₂ + H₂) = 30 mL/(min · g)、340℃、1 MPa、48h 的条件下, CO₂ 转化率为 34.0%, 烃类产物中 C₈~C₁₆ 的选择性达 47.8%, CO 选择性 11.7%。其中, 烃类产物中芳烃含量最多, 烯烃/烷烃摩尔比为 11.3。

Zhang 等^[38] 制备的 CoFe-*x*Na 催化剂在 CoFe 合金基础上加入少量助剂 Na, 可以大幅降低甲烷选择性, 得到理想的 C₈~C₁₆ 选择性。实验发现, 采用 CoFe-*x*Na 为催化剂, CO₂ 和 H₂ 为原料 (H₂/CO₂ = 3)、F(CO₂ + H₂) = 46 mL/min、240℃、3 MPa、48h 的条件下, CO₂ 转化率为 10.2%, 航空

煤油 $C_8 \sim C_{16}$ 的选择性达 60.2%, 是目前报道的最高值, CO 选择性为 5.2%, 甲烷选择性为 17.8%。同时, 增加空速和降低温度有利于进一步提高 $C_8 \sim C_{16}$ 的选择性。此外, 120h 长周期实验表明, 该催化剂的转化率一直保持在 10.2%,

催化剂稳定性较好。

目前还没有 CO_2 一步法制备航空煤油的工业应用, 国内外技术均处于起步阶段。表 2 为用于 CO_2 一步法制备航空煤油的催化剂的性能对比。

表 2 用于 CO_2 一步法制备航空煤油的催化剂及催化性能

Tab. 2 Catalysts and catalytic performance for one-step preparation of aviation kerosene from CO_2

催化剂	制备方法	产物	活性相的质量分数/%	转化率/%	选择性/%	收率/%	文献
CoFe-0.81Na	共沉淀法	$C_8 \sim C_{16}$	47.1	10.2	60.2	6.1	[38]
FeK/Co-NC	熔体渗透法	$C_8 \sim C_{16}$	30	54.6	30.0	16.4	[39]
Fe-Mn-K	有机物燃烧法	$C_8 \sim C_{16}$	85.6	38.2	45.1	17.2	[40]
Na-ZnFe ₂ O ₄	水热合成法	$C_8 \sim C_{16}$	46.5	34.0	43.3	14.7	[41]

3 结语

CO 一步法制备航空煤油催化剂开发的重点是主催化剂、载体和助催化剂。第一, 综合反应活性、选择性和价格三方面, 相对于 Ru、Ni、Fe 等金属, Co 更适宜作为主催化剂。Co 的负载量、粒径、还原度、分散度等对 CO 转化率和航空煤油选择性具有较大影响。其中, 钴的负载量越多, 链增长因子 α 越大, 粒径越大, 越易生成长链烃; 粒径过小导致甲烷生成, 粒径过大易得到重质烃, 适宜的粒径对 $C_8 \sim C_{16}$ 选择性最友好。第二, 分子筛载体的作用主要是酸性和孔道结构两方面。布朗斯特酸性过强, 导致甲烷等低碳烃生成; 酸性过弱, 达不到裂化/异构化的作用。孔道结构影响中间产物的扩散和裁剪。其中, 介孔孔道可减弱金属-载体的强相互作用, 减少过度裂化, 更适合用来制备航空煤油; 第三, 添加少量助催化剂有利于增加主催化剂的分散性, 提高主催化剂的还原度; 部分助催化剂可以改变活性金属的电子结构, 促进航空煤油组分的生成。

CO_2 一步法制备航空煤油催化剂开发的重点是主催化剂和助催化剂。主催化剂中, Fe 活性相具备较强的 RWGR 活性。Fe 为活性相的催化剂合成的产物以烯烃为主, Co 为活性相的催化剂合成的产物以烷烃为主。在 Fe 基催化剂中, 过渡金属助剂增加催化剂表面碱性, 增强催化剂渗碳性, 提高催化活性。碱金属助剂可以改变活性相的电子结构, 抑制甲烷, 促进长链烃生成。

目前, CO 一步法制备航空煤油技术 $C_8 \sim C_{16}$ 选择性最高为 72%, 但 CO 转化率较低, 为 40%。同时, 合成气的价格较为昂贵, 以及使用高温和高压工艺, 不利于技术实施。 CO_2 一步法制备航空

煤油技术 $C_8 \sim C_{16}$ 选择性最高为 63.5%, 但 CO_2 转化率仅为 10.2%, 这与 CO_2 的化学惰性密不可分。但 CO_2 一步法制备航空煤油技术对双碳目标和循环经济的发展具有重要意义。2021 年, 我国《全国碳排放权交易管理办法(试行)》正式发布。2021 年, 我国碳交易量 1.79 亿吨, 市场成交额 76.61 亿元, 平均成交价 41.95 元/吨^[46]。目前, 发电行业重点排放单位已经实现碳交易全覆盖。因此, 未来 CO/CO_2 一步法制备航空煤油技术的发展将取决于技术、原料、油价、 CO_2 捕集与利用相关法律法规以及其他不确定因素。

CO/CO_2 一步法制备航空煤油技术可以降低对石油基航空煤油的过度依赖, 实现碳资源的高效、优化利用, 对于保障国家能源安全、发展低硫、低氮的清洁燃料、实现可持续发展具有重大意义。

参 考 文 献

- [1] <https://baike.baidu.com/item/%E8%88%AA%E7%A9%BA%E7%85%A4%E6%B2%B9/10005216?fr=aladdin>.
- [2] 罗艳托, 邢治河, 张庆辰. 油气与新能源, 2021, 33(3): 17~21.
- [3] 王庆申. 石油石化节能与减排, 2015, 5(03): 1~6.
- [4] 舒玉美, 史成香, 潘伦, 等. 石油炼制与化工, 2021, 52(10): 88~93.
- [5] 沙索技术有限公司. CN: 101993739, 2015.
- [6] 翟岩亮, 路香港, 张健, 等. 化工科技, 2021, 29(5): 88~92.
- [7] 王野, 成康, 张庆红. 中国科学: 化学, 2012, 42(4): 363~375.
- [8] Li J, Sun J, Fan R, et al. ChemCatChem, 2017, 9(14): 2668~2674.
- [9] Li J, Yang G, Yoneyama Y, et al. Fuel, 2016, 171: 159~166.
- [10] Li Y, Zhang X, Wei M. Chin. J. Catal., 2018, 39(8): 1329~1346.
- [11] Goh B H H, Chong C T, Ong H C, et al. Energy Convers.

- Manage. , 2022, 251: 114974.
- [12] 钱炜鑫, 庄绪军, 张海涛, 等. 石油化工, 2011, 40(4): 358~364.
- [13] 鲁丰乐, 邵倪, 张海涛, 等. 石油化工, 2010, 39(6): 601~606.
- [14] 卓叶欣, 朱玲君, 王树荣. 可再生能源, 2020, 38(12): 1569~1576.
- [15] Choi Y H, Jang Y J, Park H, et al. Appl. Catal. B, 2017, 202: 605~610.
- [16] Gao P, Zhang L, Li S, et al. ACS Central Sci. , 2020, 6(10): 1657~1670.
- [17] Sun J, Yang G, Peng X, et al. ChemCatChem, 2019, 11(5): 1412~1424.
- [18] 刘赛赛, 姚金刚, 陈冠益, 等. 燃料化学学报, 2023, 51(1): 34~51.
- [19] Medina C, García R, Reyes P, et al. Appl. Catal. A, 2010, 373(1-2): 71~75.
- [20] Bezemer G L, Bitter J H, Kuipers H P C E, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2006, 128(12): 3956~3964.
- [21] Wang Z, Wang H, Yang C, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2021, 60(16): 5783~5791.
- [22] Wang H, Wang Z, Wang S, et al. Chem. Commun. , 2021, 57(99): 13522~13525.
- [23] Sartipi S, Makkee M, Kapteijn F, et al. Catal. Sci. Technol. , 2014, 4(4): 893~907.
- [24] Weitkamp J. ChemCatChem, 2012, 4(3): 292~306.
- [25] Cheng K, Kang J, Huang S, et al. ACS Catal. , 2012, 2(3): 441~449.
- [26] Li J, He Y, Tan L, et al. Nat. Catal. , 2018, 1(10): 787~793.
- [27] Den Breejen J P, Radstake P B, Bezemer G L, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2009, 131(20): 7197~7203.
- [28] Boymans E, Nijbacker T, Slort D, et al. Catalysts, 2022, 12(3): 288.
- [29] 卓叶欣. 稀土金属改性催化剂选择性制取液体烃类燃料的研究. 浙江大学硕士学位论文, 2020.
- [30] 李宇萍, 陈伦刚, 王铁军, 等. 燃料化学学报, 2014, 42(6): 727~732.
- [31] Cai Y, Xu X, Wang H, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2018, 57(11): 3844~3854.
- [32] Yang M, Zhu L, Zhuo Y, et al. Sustain. Energy Fuels, 2020, 4(7): 3528~3536.
- [33] 椿范立, 高潮, 李杰, 等. CN: 110368983A, 2019.
- [34] 椿范立, 李杰, 彭小波. WO: 2019/196703A1, 2019.
- [35] 孙浩. 低碳链烃及合成气催化合成成长链生物燃料. 大连理工大学硕士学位论文, 2021.
- [36] 刘广波, 刘兴武, 王辉, 等. 第三届能源转化化学与技术研讨会摘要集, 2018: 85.
- [37] Lin Q, Yang G, Chen Q, et al. ChemCatChem, 2015, 7(4): 682~689.
- [38] Zhang L, Dang Y, Zhou X, et al. Innovation, 2021, 2(4): 100170.
- [39] Hwang S M, Han S J, Park H G, et al. ACS Catal. , 2021, 11(4): 2267~2278.
- [40] Yao B, Xiao T, Makgae O A, et al. Nat Commun. , 2020, 11(1): 6395.
- [41] Choi Y H, Ra E C, Kim E H, et al. ChemSusChem, 2017, 10(23): 4764~4770.
- [42] Sathawong R, Koizumi N, Song C, et al. Catal. Today, 2015, 251: 34~40.
- [43] Torres Galvis H M, Bitter J H, Khare C B, et al. Science, 2012, 335(6070): 835~838.
- [44] Visconti C G, Martinelli M, Falbo L, et al. Appl. Catal. B, 2017, 200: 530~542.
- [45] Amoyal M, Vidruk-Nehemya R, Landau M V, et al. J. Catal. , 2017, 348: 29~39.
- [46] 公开资料整理:《双碳战略联盟》.