

УДК 542.973:542.941.7:546.262-31:546.73

СИНТЕЗ Al-SBA-15 И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА–ТРОПША НА КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2022 г. Shifang Mu^{a,*}, Rujing Shang^{b,**}, Jianli Zhang^c, Wentao Ji^a, Yan Wang^a, Jiangang Chen^d

^aSchool of Safety science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000 PR China

^bSchool of Physics&Electronic Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000 PR China

^cState Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021 PR China

^dState Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy Sciences, Taiyuan 030001 PR China

*e-mail: mushifang@126.com

**e-mail: Shrujing@163.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 12.12.2021 г.

Принята к публикации 06.03.2022 г.

Три типа Al-SBA-15 получены введением Al методами индуцированного паром внутреннего гидролиза, пропитки и темплатного синтеза и затем использованы в качестве носителей для катализаторов Фишера–Тропша с содержанием Co 15 мас. %. Свойства носителей и катализаторов изучены методами физической сорбции N₂, РФА, ТПД NH₃, ПЭМ и ТПВ. Введение Al способствовало повышению кислотности. Использование методов пропитки и темплатного синтеза приводило к снижению степени восстановления и более высокой степени диспергирования. Более того, в результате синтеза носителя методом особенно заметно увеличивалась селективность катализатора по C₁₂–C₁₈. Введение алюминия путем индуцированного паром внутреннего гидролиза приводило к закупорке мезоструктуры, более глубокому восстановлению и более низкой степени дисперсности; доступ к мезоструктуре SBA-15 затруднялся, что повышало селективность образования C₁₈⁺.

Ключевые слова: носитель Al-SBA-15, приготовление, катализаторы на основе кобальта, синтез Фишера–Тропша

DOI: 10.31857/S0453881122040086

1. ВВЕДЕНИЕ

Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша (ФТ) широко исследовались из-за их высокой активности и селективности в отношении тяжелых углеводородов [1–3]. Активность этих катализаторов зависит в основном от плотности поверхностного слоя металлического кобальта, которая обычно коррелирует с его дисперсностью и восстанавливаемостью [4–6].

Синтез ФТ дает широкий набор углеводородов в соответствии с кинетикой полимеризации Андерсона–Шульца–Флори (АШФ) [7], которая накладывает ограничения на максимальную селективность по определенному углеводородному продукту, например, по парафинам C₅–C₁₈ (сред-

ние дистилляты) [8]. Чтобы обойти это ограничение, были разработаны кобальтовые катализаторы с регулируемой структурой, позволяющие проводить синтез ФТ с отклонением от распределения АШФ для увеличения выхода средних дистиллятов. Например, Цубаки (Tsubaki) и др. синтезировали цеолитные мембраны H-ZSM-5 на катализаторах Co/SiO₂ и получили превосходную селективность по средним изопарафинам благодаря определенным условиям реакции, которые создавали цеолитные капсулы [9]. Лю (Liu) и др. обнаружили, что кобальтовые катализаторы, нанесенные на мезопористый диоксид циркония, проявляют более высокую селективность по парафинам C₁₂–C₁₈ в синтезе ФТ за счет упорядоченной мезопористой структуры носителей [10]. Ван (Wang) и др. обнаружили, что катализаторы Co/SiO₂, приготовленные контролируемым золь-гель-методом в присутствии этилендиамина, обеспечивают высокую селективность по средним дистиллятам благодаря наличию высокой

Сокращения и обозначения: ФТ – синтез Фишера–Тропша; АШФ – распределение Андерсона–Шульца–Флори; ТПД NH₃ – термопрограммированная десорбция; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ТПВ – термопрограммированная десорбция; РФА – рентгенофазовый анализ; детектор по теплопроводности (ДТП).

микропористости [11]. Эти результаты позволяют предположить, что свойства носителя, например кислотность поверхности и структура пор, могут быть ключевыми факторами для эффективного производства средних дистиллятов.

SBA-15 является одним из наиболее привлекательных носителей катализатора с высокой гидротермальной стабильностью и большой площадью поверхности (600–1000 м²/г). Он также имеет гексагональный массив однородных трубчатых каналов с диаметром пор от 5 до 30 нм [12]. Эти характеристики делают SBA-15 пригодным для использования как носителя для катализаторов синтеза ФТ. Работы [13–18] посвящены его изучению в этом качестве. На катализаторе Co/SBA-15 была достигнута 30–40% селективность по C₁₀–C₂₀ [19]. Это означает, что мезопористые каналы SBA-15 могут ингибировать образование длинноцепочечных углеводородов, то есть АШФ-распределение продуктов не реализуется. Известны некоторые исследования по влиянию добавок Al [20–22] и Ti [23] в SBA-15, однако информация о применении Al-SBA-15 в качестве носителя для кобальта весьма ограничена. В то же время катализаторы синтеза ФТ Co/Al-SBA-15, несмотря на мезоструктуру SBA-15 и кислотность соединений Al, могут повышать селективность по средним дистиллятам.

Каталитические характеристики Co/Al-SBA-15 для синтеза ФТ сильно зависят от многих факторов [24–27], например, от способа введения Al, метода получения, содержания Al, прекурсора Al, поэтому трудно прийти к окончательным выводам. Введение Al в SBA-15 может осуществляться прямым синтезом и пост-синтезом. Вообще говоря, сильноокислая среда при приготовлении SBA-15 неблагоприятна для одnoreакторного синтеза Al-SBA-15. По этой причине были исследованы различные методы пост-синтеза для введения оксида алюминия в SBA-15 [21, 22]. Настоящая работа направлена на изучение влияния методов пост-синтеза Al-SBA-15 на структуру и каталитическую эффективность Co/Al-SBA-15 в реакции ФТ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение Al-SBA-15

Кремнийсодержащий мезопористый материал SBA-15 был приобретен в Фуданьском университете Китая. Подробную информацию о приготовлении SBA-15 можно найти в [28]. В качестве источника оксида алюминия использовали Al(NO₃)₃ · 9H₂O (99.9%, Kemiou, Китай). Al-SBA-15 получали тремя методами: паровым внутренним гидролизом (ВИН) [29], пропиткой (I) и темплатным методом (ТМ) [22]. Приготовленные образцы Al-SBA-15 были обозначены как Z1, Z2 и Z3 соответственно, а чистый SBA-15 – как Z0.

ВИН. Необходимое количество Al-прекурсора растворяли в воде и пропитывали этим раствором SBA-15 (Университет Фудань) при перемешивании при 60°C до высыхания. Затем полученный продукт обрабатывали при 100°C в течение 6 ч в воздушной печи. В автоклав с тефлоновым покрытием вместимостью 200 мл наливали смесь 10 мл 14% раствора NH₃ и 10 мл H₂O. В открытую стеклянную пробирку загружали 5 г с прекурсором и помещали ее в автоклав так, чтобы SBA-15 не контактировал с раствором NH₃/вода. Затем плотно закрытый автоклав выдерживали при 80°C в течение 12 ч. После обработки полученный материал сушили при комнатной температуре в течение 6 ч, а затем при 100°C в течение 12 ч. Высушенный материал окончательно прокаливали при 500°C в течение 5 ч на воздухе.

I. Необходимое количество прокаленного чистого SBA-15 добавляли к 20 мл водного раствора, содержащего растворенный Al(NO₃)₃ · 9H₂O. Смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 24 ч. Затем образец сушили на воздухе при 100°C в течение 12 ч и окончательно прокаливали при 500°C в течение 5 ч.

ТМ. 10 мл водного раствора Al(NO₃)₃ · 9H₂O (молярная концентрация раствора зависела от необходимого количества алюминия) и соответствующее количество 10% раствора гидроксида тетраметиламмония (молярное соотношение TMAOH/Al = 2) смешивали и нагревали при перемешивании до 70°C. После получения прозрачного раствора при перемешивании добавляли 1 г чистого SBA-15. Смесь перемешивали в течение 2 ч при той же температуре. После фильтрации, промывки и сушки при 80°C продукт прокаливали при 500°C в течение 5 ч в токе воздуха.

2.2. Приготовление катализаторов

Четыре нанесенных катализатора, содержащих 15 мас. % Co, были приготовлены путем пропитки по влаге SBA-15 и трех носителей Al-SBA-15 водным раствором Co(NO₃)₂ · 6H₂O (AR, Shanghai Hengxin Chemical Reagent Co). Затем пропитанные носители сушили при 80°C в течение 12 ч и прокаливали на воздухе при 400°C в течение 5 ч. Катализаторы были обозначены как S0, S1, S2 и S3 соответственно.

2.3. Методы характеристики

Площадь поверхности по БЭТ, общий объем пор ($V_{\text{пор}}$) и средний диаметр пор измеряли с помощью физической сорбции N₂ с применением автоматической системы ASAP-2000 (“Micromeritics”, США) при –196°C. Удельную поверхность оценивали методом БЭТ. Средний диаметр пор и общий объем пор определяли методом ВЖН [8].

Рентгенофазовые исследования выполняли на рентгеновском спектрометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) при 40 кВ и 100 мА с использованием монокроматического Cu-K α -излучения. Микрофотографии ПЭМ были получены на микроскопе JEM 2010 (“JEOL”, Япония), работающем при 200 кВ. Для измерений с помощью ПЭМ твердые вещества диспергировали в этаноле и наносили на медную микросетку, покрытую перфорированной углеродной пленкой.

Эксперименты ТПВ проводили на самодельном оборудовании. Около 100 мг прокаленного катализатора продували Ar (40 мл/мин) при 300°C в течение 1 ч и затем охлаждали до 50°C. После этого включали поток газовой смеси 7 об. % H₂–Ar (45 мл/мин) и нагревали образец до 900°C (скорость нагрева 5°C/мин). На том же оборудовании была выполнена другая серия экспериментов для определения степени восстановления оксидов кобальта. Около 100 мг прокаленного катализатора загружали в U-образную кварцевую ячейку и восстанавливали *in situ* при 400°C в течение 6 ч при скорости нагрева 1°C/мин в потоке 7 об. % H₂–Ar (40 мл/мин). Количество поглощенного H₂ контролировали с помощью детектора по теплопроводности (ДТП). Степень восстановления рассчитывали путем деления количества H₂, израсходованного во время восстановительной обработки при 400°C, на стехиометрическое количество H₂, необходимое для полного восстановления оксидов кобальта.

ТПД NH₃ проводили на самодельном оборудовании. Образцы предварительно обрабатывали при 600°C в течение 0.5 ч в токе аргона для удаления адсорбированных примесей, а затем при 100°C адсорбировали NH₃. Температуру повышали со скоростью 10°C/мин. Количество десорбированного NH₃ контролировали с помощью ДТП.

ТПД H₂ осуществляли в U-образном кварцевом реакторе на установке Zeton Altamira AMI-200 (“Altamira Instruments”, США). Масса образца составляла около 0.2 г. Катализатор восстанавливали при 400°C в течение 6 ч с использованием потока водорода высокой чистоты, а затем охлаждали до 100°C в потоке водорода. Образец находился при 100°C в течение 1 ч в токе аргона для удаления слабосвязанных физически адсорбированных частиц, а затем температуру медленно повышали до 400°C. При этой температуре катализатор выдерживали в токе аргона для десорбции оставшегося хемосорбированного водорода, и начинали регистрировать сигнал ДТП до тех пор, пока он не возвращался к базовой линии. Профиль ТПД интегрировали и определяли количество десорбированного водорода путем сравнения со средними площадями калиброванных импульсов водорода. Расчеты дисперсности были основаны на предположении стехиометрическо-

го соотношения H : Co = 1 : 1 и сферической морфологии кластера кобальта.

2.4. Каталитические тесты

Оценку активности катализаторов проводили в реакторе с неподвижным слоем под давлением с загрузкой катализатора 2 мл. Перед каталитическими экспериментами образцы предварительно восстанавливали в токе водорода при 400°C в течение 6 ч. Реакцию осуществляли при 2.0 МПа, 1000 ч⁻¹, H₂/CO = 2.0 и 240°C. Продукты собирали с помощью последовательно расположенных горячих и холодной ловушек. Газообразный поток на выходе анализировали с использованием *online* хроматографии. Анализ жидкости и парафина проводили на хроматографе GC-920 с капиллярными колонками OV-101. Углеродный и массовый балансы реакции выполнялись в пределах 100 ± 5%. Все данные регистрировали через 24 ч после того, как реакция достигала стационарного состояния. Эксперимент вели непрерывно в течение 120 ч. В ходе оценки было обнаружено, что на 72-м часу реакции конверсия CO была наиболее стабильной. Поэтому для сравнения были выбраны данные, зарегистрированные на 72-м часу реакции.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеристика носителей и катализаторов

3.1.1. Текстуальные свойства носителей и катализаторов. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции–десорбции N₂ для носителей и катализаторов. Изотермы адсорбции–десорбции N₂ для прокаленного SBA-15 имеют резкий перегиб при относительном давлении в диапазоне 0.7–0.8. Это подтверждает, что SBA-15 представляет собой материал хорошего качества с однородными мезопорами [30]. Форма изотерм адсорбции–десорбции N₂ образцов носителей Z2 и Z3, S2 и S3 аналогична таковой для SBA-15. Это свидетельствует о том, что мезопористая структура SBA-15 в основном сохраняется при добавлении Al и Co. Перегиб адсорбционной ветви изотермы для S0, S2 и S3 происходит при более низком относительном давлении по сравнению с носителями, что говорит об уменьшении среднего диаметра пор после пропитки кобальтом. Однако форма изотерм адсорбции–десорбции N₂ носителей Z1 отличается от таковой для SBA-15. Это означает, что мезопористая структура SBA-15 в значительной степени разрушается при введении Al методом ВИН. Текстуальные свойства носителей и катализаторов приведены в табл. 1. По сравнению с соответствующими носителями площадь поверхности по БЭТ и общий объем пор катализаторов значительно уменьшаются при пропитке Co, что

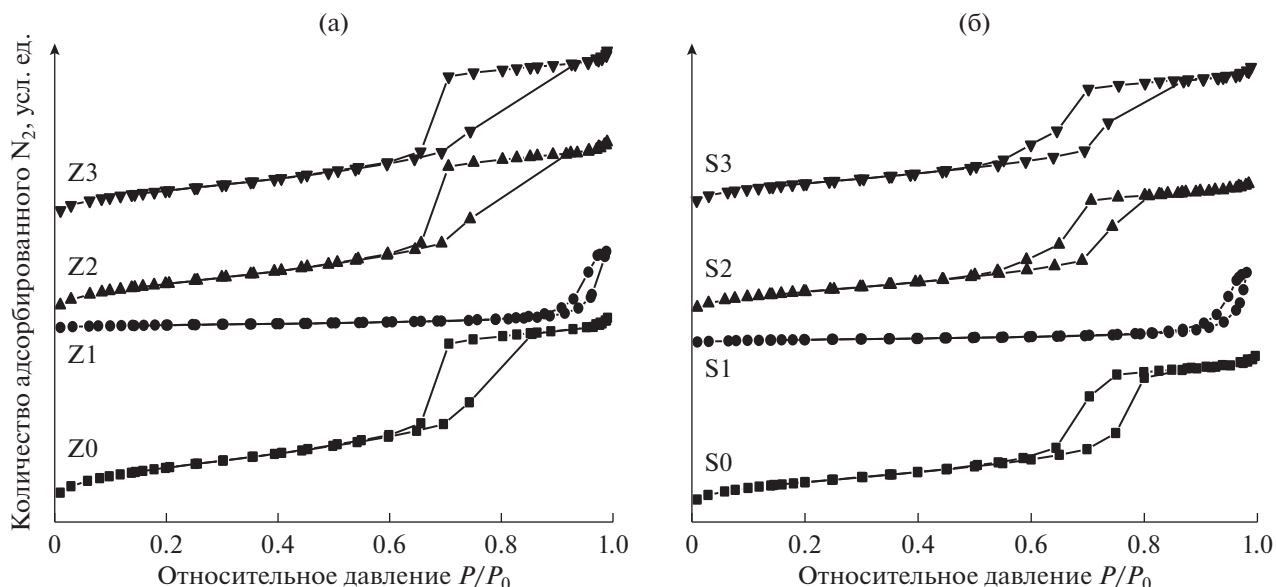


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции N₂ носителей (а) и катализаторов (б).

может быть вызвано частичной закупоркой пор кластерами оксида кобальта и/или частичным коллапсом пористой структуры.

3.1.2. Кислотные свойства подложек. На рис. 2 показаны профили ТПД NH₃ носителей, свидетельствующие о том, что в SBA-15 отсутствуют в заметных количествах кислотные центры, которые могли бы связываться с NH₃. Введение Al значительно повышает кислотность поверхности катализаторов, что согласуется с результатами Огура (Ogura) [29]. Два пика на кривых ТПД NH₃ с максимумами при ~200 и ~300°С соответствуют слабым и умеренно сильным кислотным центрам Al-SBA-15. Эти результаты показывают, что введение Al в SBA-15 вызывает повышение кислот-

ности и, следовательно, влияет на каталитические характеристики.

3.1.3. РФА. Рентгенограммы катализаторов представлены на рис. 3. Все образцы имеют идентичные рентгенограммы. Дифракционные пики 2θ при 31.3°, 36.9°, 45.1°, 59.4° и 65.4° указывают на то, что после прокаливания кобальт существует в виде кристаллической шпинели Co₃O₄. С помощью РФА не обнаружено пиков Al₂O₃ или каких-либо других соединений Al, что говорит о присутствии Al в высокодисперсной форме. В табл. 1 приведены оценки размеров кристаллитов Co₃O₄ по формуле Шеррера и дисперсность Co [31]. Средние размеры кристаллитов в предположении сферических однородных кристаллитов с

Таблица 1. Физико-химические свойства носителей и катализаторов

Образец	Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм	Размер кристаллитов Co ₃ O ₄ ^a , нм	Дисперсность Co ^b , %	Степень восстановления Co ^c , % (<400°С)
Z0	622.4	0.99	6.37	—	—	—
Z1	65.0	0.38	23.6	—	—	—
Z2	534.89	0.91	6.83	—	—	—
Z3	505.5	0.89	7.07	—	—	—
S0	411.35	0.73	7.06	15.7	8.2	66.3
S1	55.9	0.32	22.6	20.3	6.3	80.5
S2	365.2	0.63	6.85	14.6	8.8	59.1
S3	382.3	0.67	7.01	13.9	9.2	52.5

^a Размер кристаллитов металлического Co, вычисленный по формуле $d_{nm} = 96/D(\%)$. ^b Дисперсность металлического Co по данным ТПД N₂. ^c Вычислено по данным ТПВ. Прочерки означают, что Co в составе образца отсутствует.

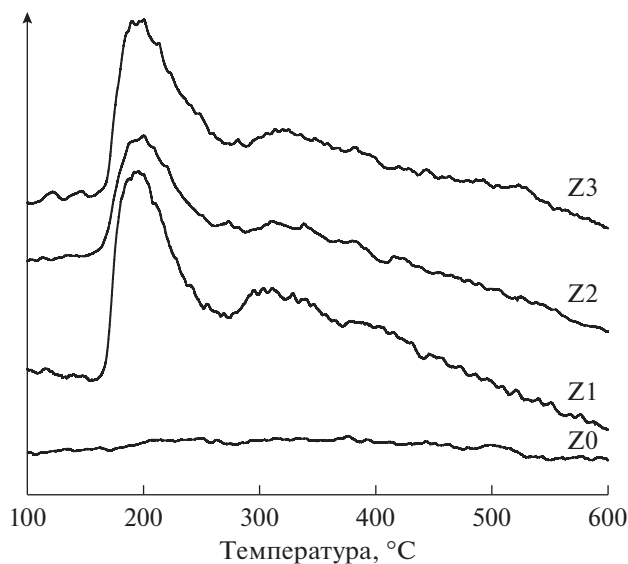


Рис. 2. Профили ТПД NH_3 носителей.

плотностью центров 14.6 атомов/ nm^2 можно рассчитать по дисперсности кобальта (D , %), используя формулу: $D = 96/d$ [31, 32]. Коэффициент пересчета диаметра (d , нм) для частицы Co_3O_4 , восстанавливаемой до металлического кобальта, составляет: $d(\text{Co}^0) = 0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ [32]. Ранее в литературе сообщалось о разумном соответствии между дисперсностью металлического Co и размерами кристаллитов, рассчитанными по данным РФА и ТПД- H_2 на кобальтовых катализаторах на основе диоксида кремния [32]. Как видно, методы введения Al сильно влияют на размер кристаллитов Co_3O_4 и степень дисперсности. Для S2 и S3 размер кристаллитов Co_3O_4 уменьшается, а степень дисперсности увеличивается, хотя их площадь поверхности по БЭТ сокращается. Однако образец S1 имеет самый большой размер кристаллитов Co_3O_4 из-за низкой площади поверхности по БЭТ и деградации мезопористой структуры.

3.1.4. ТЭМ. Микрофотографии ТЭМ различных катализаторов показаны на рис. 4. Наблюдается контраст из-за симметрии SBA-15 , а также более темный контраст, соответствующий частицам кобальта. На изображениях видно высокоупорядоченное гексагональное расположение каналов по двум направлениям – параллельному (рис. 4а и 4в) и перпендикулярному (рис. 4б). Структура типа SBA-15 отчетливо различима после пропитки кобальтом и прокалики, за исключением S1 . Это согласуется с результатами физической сорбции N_2 . Определить размер частиц кобальта по микрограммам ТЭМ достаточно трудно из-за недостаточно четкого контраста между металлом и подложкой [33–35].

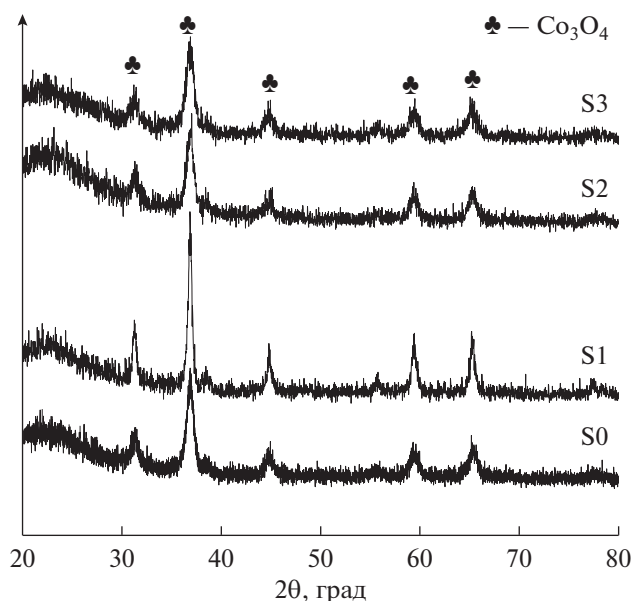


Рис. 3. Рентгенограммы катализаторов.

3.1.5. ТПВ- H_2 . Профили ТПВ катализаторов приведены на рис. 5. На кривых видны три основных участка восстановления. Согласно литературным данным [15] первый пик восстановления при 220–320 $^\circ\text{C}$ можно отнести к первой стадии восстановления: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$. Вторая область восстановления при 320–550 $^\circ\text{C}$ связана с восстановлением промежуточной фазы CoO ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$). Пик высокотемпературного восстановления обусловлен восстановлением соединения (Co_2SiO_4), хотя фаза Co_2SiO_4 методом РФА в настоящем исследовании не наблюдалась. Способы введения Al заметно влияют на процессы восстановления катализаторов. Во-первых, как в S2 , так и в S3 имеет место восстановление соединения Co_2SiO_4 , особенно заметное в S3 . Кроме того, положение пиков восстановления ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$) смещается в сторону более высокой температуры по сравнению с катализатором S0 . Во-вторых, для катализатора S1 пики восстановления ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$) становятся более резкими и смещаются в область более низких температур. И то, и другое свидетельствует о том, что катализатор при введении Al методом пропитки и темплатного синтеза восстанавливается труднее, а образец, приготовленный методом VIH – легче. Считается, что первая стадия восстановления Co_3O_4 до CoO проходит быстро (с резким низкотемпературным пиком), в то время как стадия восстановления CoO происходит медленно, что приводит к широкому профилю, и что уширение зависит от взаимодействия CoO с подложкой, а профиль ТПВ определяется размером кластера. Также есть мнение, что более мелкие кластеры CoO сильнее взаимодействуют с подлож-

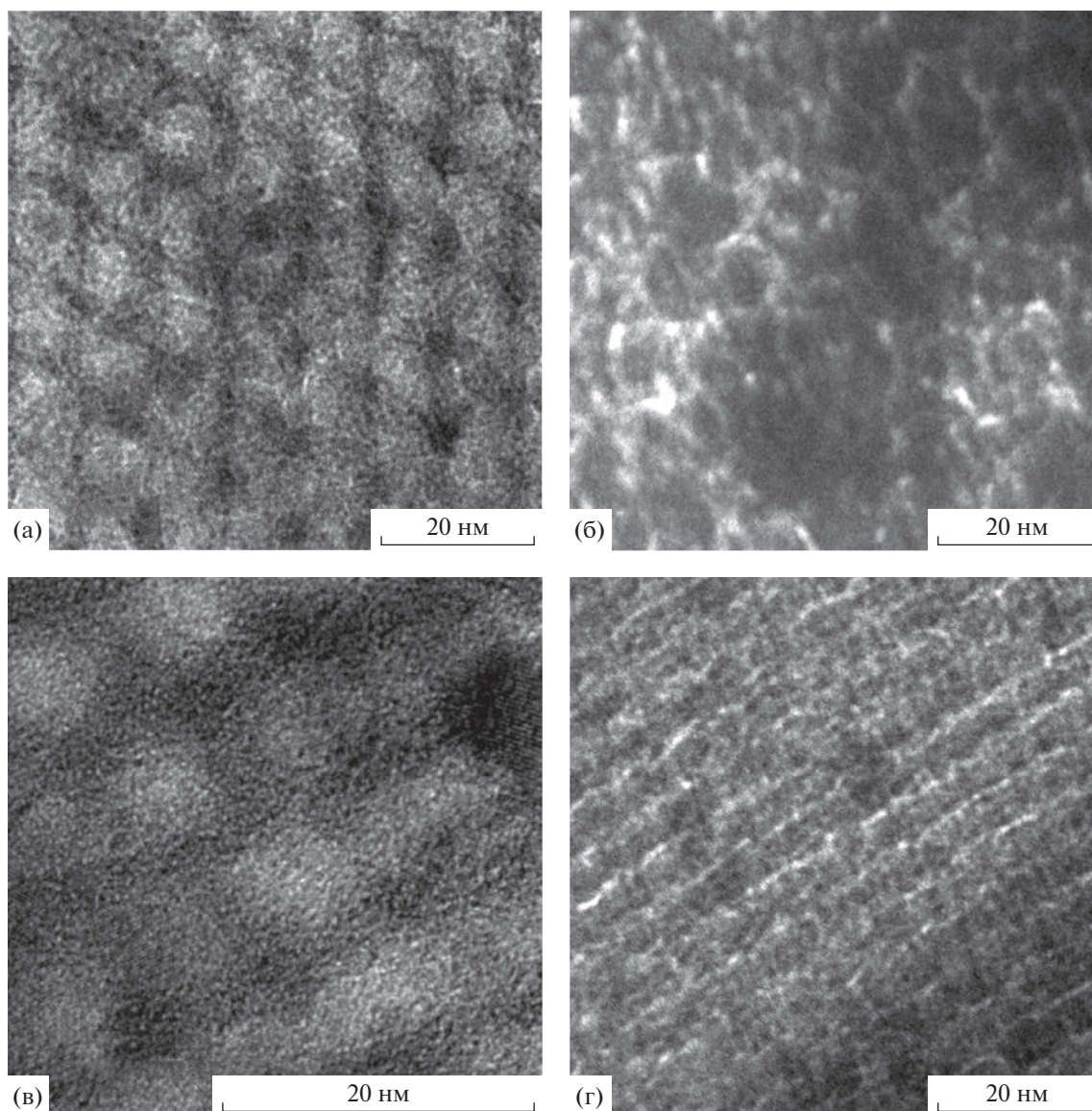


Рис. 4. Микроснимки ПЭМ катализаторов S0 (а), S1 (б), S2 (в), S3 (г).

кой, чем крупные [36]. В настоящем исследовании размер частиц Co_3O_4 катализатора S1 оказался самым большим, что привело к исчезновению соединения Co_2SiO_4 и сужению температурного интервала второй стадии восстановления ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$).

3.2. Синтез Фишера–Тропша

Данные по активности катализаторов в синтезе ФТ и селективности продуктов для катализаторов приведены в табл. 2. Видно, что S0 имеет самую высокую конверсию CO (58.7%), а введение Al приводит к снижению конверсии CO, что согласуется с результатами Гонзалес (Gonzalez) [37], Хао (Hao) [27] и др. В присутствии катализатора S1 конверсия CO составляет 39.4%, тогда как

для образца S3 этот показатель самый низкий – 28.3%. Полученные данные могут быть объяснены затрудненным доступом к мезопористой структуре S1 или уменьшением степени восстановления Co в катализаторах S2 и S3, легированных алюминием.

Каталитическая активность в синтезе ФТ в основном зависит от двух факторов: дисперсности Co и степени восстановления [39]. Химические и текстурные свойства носителей влияют на каталитическую активность и селективность продуктов синтеза ФТ на Co-катализаторах, так как носители имеют различную способность к восстановлению и диспергированию кобальта или образованию мелкодисперсных фаз [40]. Взаимодействие между Co и носителями усиливается

при введении Al методом пропитки и темплатного синтеза, что приводит к пониженной степени восстановления и повышенной степени дисперсности. Введение алюминия путем индуцированного паром внутреннего гидролиза способствует более глубокому восстановлению и более низкой степени дисперсности, но площадь поверхности кобальта значительно сокращается (табл. 1). Это может быть причиной снижения каталитической активности полученных катализаторов в синтезе ФТ.

Анализируя данные по селективности образования углеводородов, можно заметить, что селективность по CH_4 увеличивается при введении Al, особенно в случае метода пропитки и темплатного синтеза. Co/SBA-15 имеет самую низкую селективность по CH_4 (13.6%) и самую высокую – по углеводородам $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ (30.6%), что хорошо согласуется с результатами Ходакова (Khodakov) и др. [38]. Все катализаторы с добавкой Al показывают снижение селективности по C_5^+ при одновременном отчетливо выраженном увеличении селективности по легким углеводородам (C_1 и $\text{C}_2\text{--C}_4$) за счет подавления вторичной реакции олефинов с образованием тяжелых углеводородов. В этой серии катализаторов S3 демонстрирует наибольшую селективность по $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$ (36.5%) и наименьшую – по C_{18}^+ (5.03%). В то же время наблюдается повышенная селективность по углеводородам с более длинной цепью ($\text{S}_{\text{C}_{18}^+}$) для катализатора S1 по сравнению с катализатором S0, даже несмотря на то, что степень конверсии для S0 выше, что, как известно, положительно влияет на селективность по тяжелым углеводородам.

Контроль избирательности – одна из самых важных и сложных задач в синтезе ФТ. В рамках механизма полимеризации распределение продуктов синтеза ФТ обычно следует статистическому распределению углеводородов, известному как АШФ. Оно не является избирательным для целевого диапазона углеводородов. Например, максимальная селективность по углеводородам $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ и $\text{C}_{12}\text{--C}_{20}$ составляет примерно 45 и 30%

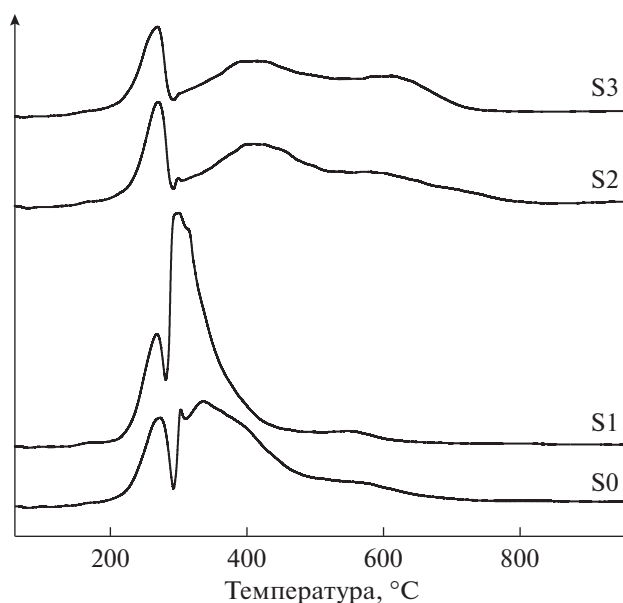


Рис. 5. Профили ТПВ катализаторов.

соответственно [41]. Ранее Оцука (Ohtsuka) и др. [42] предположили, что мезопористые каналы катализатора Co/SBA-15 могут ингибировать образование длинноцепочечных углеводородов. Таким образом, распределение продуктов изменяется и может отклоняться от закона АШФ.

Данные табл. 2 показывают, что селективность S0, S2 и S3 по углеводородам $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$ составляет 33.5, 34.5 и 36.5% соответственно, что выше максимальной селективности по этим продуктам согласно АШФ. Следовательно, распределение продуктов этих катализаторов не соответствует распределению АШФ. Кроме того, предполагается, что из-за малого размера частиц кобальта селективность по CH_4 может возрастать [38]. В настоящем исследовании показано, что при введении Al методом пропитки и темплатного синтеза размер частиц Co_3O_4 сокращается, приводя к более высокой селективности по CH_4 .

Таблица 2. Результаты испытания катализаторов

Катализатор	Конверсия CO , %	Производительность по C_5^{+a} , $\text{г мл}^{-1} \text{ч}^{-1}$	Распределение углеводородов, вес. %					
			C_1	C_{2-4}	C_5^+	C_{5-11}	C_{12-18}	C_{18}^+
S0	58.7	0.09	13.6	4.05	82.4	30.6	33.5	18.5
S1	39.4	0.05	16.9	4.5	78.6	22.3	27.6	28.7
S2	31.9	0.03	26.2	10.7	63.2	15.5	34.5	13.2
S3	28.3	0.02	28.7	12.3	59.0	17.5	36.5	5.03

^a Условия реакции: $T = 240^\circ\text{C}$; $P = 2.0 \text{ МПа}$; $\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$; часовая объемная скорость газа = 1000 ч^{-1} .

После введения Al в SBA-15 селективность в отношении C_{18}^+ снижается, что согласуется с результатами Кэ (Cai) и др. [24]. Кислотные центры в двух образцах (S2, S3) способствуют уменьшению селективности по C_{18}^+ . Катализатор Co/Al-SBA-15 с Al, введенным методом темплатного синтеза, имеет самую низкую селективность по C_{18}^+ (5.03%). Однако при использовании метода внутреннего гидролиза, индуцированного паром (рис. 1) мезоструктура SBA-15 нарушается: площадь поверхности по БЭТ и общий объем пор сокращается, а размер пор резко возрастает. Ограничения на массоперенос увеличивают концентрацию CO в порах катализатора и, следовательно, повышают вероятность роста цепи. В результате S1 демонстрирует более высокую селективность по C_{18}^+ .

Введение Al повышает кислотность катализатора, влияет на взаимодействие между активными центрами и носителем и, таким образом, воздействует и на реакционную способность катализатора. В результате конверсия CO снижается с 58.7% для S0 до 28.3% для S3. Что касается селективности по продуктам, реакция крекинга тяжелых продуктов на кислотных центрах протекает гораздо интенсивнее. В результате значительно увеличивается количество светлых продуктов, селективность по C_{18}^+ падает с 18.5% для S0 до 5.03% для S3, селективность по CH_4 возрастает с 13.6% для S0 до 28.7% для S3, а селективность по C_{12} – C_{18} повышается с 33.5% для S0 до 36.5% для S3.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что пост-синтетические методы получения носителей Al-SBA-15 влияют на структуру и каталитическую эффективность кобальтовых катализаторов синтеза ФТ. Введение Al снижает каталитическую активность и изменяет селективность катализаторов. При использовании методов пропитки и темплатного синтеза усиливается взаимодействие между кобальтом и носителем, что приводит к более высокой селективности по CH_4 . Кроме того, введение Al темплатным методом увеличивает селективность катализатора по C_{12} – C_{18} . При применении метода внутреннего гидролиза, индуцированного паром, доступ к мезоструктуре SBA-15 становится затруднен, что приводит к возрастанию селективности образования углеводородов C_{18}^+ .

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда “Государственная ключевая лаборатория высокоэффективного использования угля и зелено-го химического машиностроения” (грант № 2017-K25),

Государственной ключевой лаборатории по переработке угля (грант № J20-21-612), Фонда инициации Хэнаньского политехнического университета (B2019-54, B2021-67) и Хэнаньской ключевой лаборатории по переработке угля (CGCF201910).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin T.J., Gong K., Wang C.Q., An Y.L., Wang X.X., Qi X.Z., Li S.G., Lu Y.W., Zhong L.S., Sun Y. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 9554.
2. Zacho S.L., Gajdek D., Mielby J., Kegnaes S. // Top. Catal. 2019. V. 62. P. 621.
3. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y.Q., Li J., Racollet G., Davis B.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 233. P. 263.
4. Guo S.P., Wang Q., Wang M., Li D. // Fuel. 2019. V. 256. P. 115911.
5. Barbier A., Tuel A., Arcon I., Kodre A., Martin G. // J. Catal. 2001. V. 200. P. 106.
6. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A. // J. Catal. 1992. V. 37. P. 212.
7. Liu Z.W., Li X., Asami K., Fujimoto K. // Catal. Today. 2005. V. 104. P. 41.
8. Liu B., Li W.P., Xu Y.B., Lin Q., Jiang F., Liu X.H. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 7073.
9. Yang G., He J., Yoneyama Y., Tan Y.S., Tsubaki N. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 329. P. 99.
10. Liu Y.C., Chen J.G., Fang K.G., Sun Y.H. // Green Chem. 2007. V. 9. P. 611.
11. Wang Y.L., Hou B., Chen J.G., Jia L.T. // Catal. Commun. V. 10. P. 747.
12. Zhao D.Y., Jiao F., Huo Q., Melosh N.W. // Science. 1998. V. 279. P. 548.
13. Martinez A., Lopez C., Marquez F., Diaz I. // J. Catal. 2003. V. 220. P. 486.
14. Wang Y., Noguchi M., Takahashi Y., Ohtsuka Y. // Catal. Today. 2001. V. 68. P. 3.
15. Xiong H., Zhang Y., Liew K., Li J. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 295. P. 68.
16. Xiong H., Zhang Y., Wang S., Liew K., Li J. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 9706.
17. Cai Q., Li J.L. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 2003.
18. Xiong H., Zhang Y., Liew K., Li J.L. // Fuel. Process. Technol. 2009. V. 90. P. 237.
19. Ohtsuka Y., Takahashi Y., Noguchi M., Arai T., Takasaki S., Tsubouchi N., Wang Y. // Catal. Today. 2004. V. 89. P. 419.
20. Kao H.M., Ting C.C., Chao S.W. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 235. P. 200.
21. Sumiya S., Oumi Y., Uozumi T., Sano T. // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 1111.
22. Dragoi B., Dumitriu E., Guimon C., Auroux A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 121. P. 7.
23. Morey M.S., Brien S.O., Schwarz S., Stucky G.D. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 898.
24. Cai Y., Xu X.F., Wang H., Wang L., Chen L., Li R., Ding J., Wan H., Guan G.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 3844.

25. *Jae Min Cho, Chang Ahn, Changhyun Pang, Jong Wook Bae* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 3525.
26. *Lualdi M., di Carlo G., Lögdberg S., Järås S., Boutonnet M., la Parola V., Liotta L.F., Ingo G.M., Venezia A.M.* // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 443–444. P. 76.
27. *Hao Q.Q., Zhao Y.H., Yang H.H., Liu Z.T., Liu Z.W.* // Energy and Fuels. 2012. V. 26. P. 6567.
28. *Zhao D.Y., Feng J.L., Huo Q.S., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D.* // Science. 1998. V. 279. P. 548.
29. *Cheralathan K.K., Hayashi T., Ogura M.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. V. 116. P. 406.
30. *Luan Z., Hartmann M., Zhao D., Zhou W., Kevan L.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 1621.
31. *Schanke D., Vada S., Blekkan A.E., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A.* // J. Catal. 1995. V. 156. P. 85.
32. *Sun S., Tsubaki N., Fujimoto K.* // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 202. P. 121.
33. *Storsater S., Totdal B., Walmsley J.C., Tanem B.S., Holmen A.* // J. Catal. 2005. V. 236. P. 139.
34. *Li P., Liu J., Nag N., Crozier P.* // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 307. P. 212.
35. *Shannon M.D., Lok C.M., Casci J.L.* // J. Catal. 2007. V. 249. P. 41.
36. *Jacobs G., Chaney J.A., Patterson P.M., Das T.K., Mailhot J., Davis B.* // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 264. P. 203.
37. *Gonzalez O., Pérez H., Navarro P., Almeida L.C., Pacheco J., Montes M.* // Catal. Today. 2009. V. 148. P. 140.
38. *Khodakov A.Y., Griboval-Constant A., Bechara R., Zholobenko V.L.* // J. Catal. 2002. V. 206. P. 230.
39. *Song S.-H., Lee S.-B., Bae J., Prasad P.S., Jun K.* // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 2282.
40. *Tsubaki N., Sun S., Fujimoto K.* // J. Catal. 2001. V. 199. P. 236.
41. *Zhang Q.H., Kang J.C., Wang Y.* // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1030.
42. *Ohtsuka Y., Arai T., Takasaki S., Tsubouchi N.* // Energy and Fuels. 2003. V. 17. P. 804.

Synthesis of Al-SBA-15 and Its Application in Cobalt Based Fischer–Tropsch Synthesis

Shifang Mu^{1,*}, Rujing Shang^{2,**}, Jianli Zhang³, Wentao Ji¹, Yan Wang¹, and Jiangang Chen⁴

¹ School of Safety science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454000 PR China

² School of Physics & Electronic Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454000 PR China

³ State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, 750021 PR China

⁴ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy Sciences, Taiyuan, 030001 PR China

*e-mail: shifangmu@126.com

**e-mail: Shrujing@163.com

Three types of Al-SBA-15 were synthesized with vapor induced internal hydrolysis, impregnation and template methods and then utilized as supports for 15 wt % Co Fischer–Tropsch catalysts. The properties of supports and catalysts were characterized by N₂ physisorption, NH₃-TPD, XRD, TEM and TPR. Enhanced acidity was observed upon Al addition. Al addition by impregnation and template methods resulted in lower reduction and higher dispersion degree. Moreover, Al addition by template method increased markedly the C₁₂–C₁₈ selectivity. Al addition by vapor induced internal hydrolysis resulted in the mesostructure obstruction, higher reduction and lower dispersion degree. As the result, Al addition by vapor induced internal hydrolysis method obstructed mesostructure of SBA-15, resulting in a higher C₁₈⁺ product selectivity.

Keywords: Al-SBA-15 support, preparation, cobalt-based catalysts, Fischer–Tropsch synthesis