

DOI: 10.17516/1998-2836-0161

УДК 665.656:542.973

Study of Structural and Catalytic Properties of Pt/WO_x/ZrO₂, Modified by Lanthanum Cations

Svetlana A. Naumova^{*a,b},
Anastasia V. Obukhova^a and Ludmila I. Kuznetsova^a
*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation
^bSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 21.10.2019, received in revised form 18.12.2019, accepted 19.01.2020

Abstract. The effect of the addition of La³⁺ cations on the structural properties of Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts and the characteristics of catalytic activity in the process of hydroisomerization of n-heptane and benzene mixture was studied. The phase composition of the catalysts is represented by a solid solution of lanthanum cations in nanocrystalline zirconia of tetragonal modification with localization of lanthanum in the surface layers predominantly. The positive effect of La³⁺ additives on the selectivity and yield of isomerized products was shown.

Keywords: tungstated zirconia catalyst, cation-modified zirconium dioxide, lanthanum, phase composition, hydroisomerization, n-heptane, benzene.

Citation: Naumova S.A., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I. Study of structural and catalytic properties of Pt/WO_x/ZrO₂, modified by lanthanum cations, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(1), 133-141. DOI: 10.17516/1998-2836-0161

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: lab9team@icct.krasn.ru

Структурные и каталитические свойства Pt/WO_x/ZrO₂, модифицированного катионами лантана

С.А. Наумова^{а,б}, А.В. Обухова^а, Л.И. Кузнецова^а
^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Изучено влияние добавок катионов La³⁺ на структурные свойства катализаторов Pt/WO_x/ZrO₂ и характеристики каталитической активности в процессе гидроизомеризации смеси н-гептана с бензолом. Фазовый состав катализаторов представлен твердым раствором катионов лантана в нанокристаллическом диоксиде циркония тетрагональной модификации с преимущественной локализацией лантана в приповерхностных слоях. Показано положительное влияние добавок La³⁺ на селективность и выход изомеризованных продуктов реакции гидроизомеризации.

Ключевые слова: вольфрамированный диоксид циркония, катион-модифицированный диоксид циркония, лантан, фазовый состав, гидроизомеризация, н-гептан, бензол.

Цитирование: Наумова, С.А. Структурные и каталитические свойства Pt/WO_x/ZrO₂, модифицированного катионами лантана / С.А. Наумова, А.В. Обухова, Л.И. Кузнецова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(1). С. 133-141. DOI: 10.17516/1998-2836-0161

Введение

В современном мире эксплуатируется свыше миллиарда автомобилей, которые потребляют более половины всего мирового объема жидких углеводородов [1]. Однако автотранспорт не только эффективное средство передвижения, но и крупный источник вредных выбросов в атмосферу, среди которых наиболее опасны продукты сгорания бензола [2, 3].

Основным источником ароматических углеводородов, в том числе и бензола, при производстве моторных топлив является продукт каталитического риформинга прямогонных нефтяных фракций.

В связи с этим большое внимание исследователей направлено на разработку и совершенствование способов удаления бензола из риформинг-бензина. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на бифункциональных катализаторах признана одним из наиболее перспективных и изучаемых процессов снижения содержания бензола в моторных топливах.

Эффективными катализаторами для развития данного процесса служат системы на основе вольфрамированного диоксида циркония, которые проявляют высокую активность как в изомеризации индивидуальных алканов, так и в гидроизомеризации смеси алкановых и ароматических углеводородов [4-9].

Большое влияние в улучшении показателей активности каталитических систем на основе диоксида циркония оказывает модифицирование катионами металлов Me^{3+} , так как их добавки стабилизируют неравновесные формы ZrO_2 , влияют на текстурные и кислотные свойства [10, 11]. В частности, модифицирование системы на основе сульфатированного диоксида циркония оксидами железа, марганца, алюминия и галлия – приводит к повышению активности в реакции изомеризации алканов C_4 - C_6 [12, 13]. В работе [14] отмечено, что введение лантана приводит к увеличению селективности по изомерам гексана, а также уменьшению закоксовывания катализатора в процессе эксплуатации.

Для вольфрамиррованного диоксида циркония влияние добавок Me^{3+} исследовано значительно меньше, при этом понимание влияния природы промоторов, установление взаимосвязи структуры и активности катализатора важны при создании активных каталитических систем.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния катионов лантана и способа их введения на структурные свойства и показатели каталитической активности платинированного вольфрамиррованного диоксида циркония.

Экспериментальная часть

Методика приготовления катализаторов включала стадию синтеза аморфного гидроксида циркония, которая подробно описана в [8]. Модифицирование гидроксидного предшественника катионами лантана в номинальном количестве от 0,1 до 9 ат. % осуществляли путем совместного осаждения их гидроксидов или нанесением из раствора нитрата лантана ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, х.ч.). Нанесение вольфрамат-анионов производили путем пропитки гидроксидного предшественника водным раствором метавольфрамата аммония ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (Fluka, >85 % WO_3)) с последующей термообработкой на воздухе при температуре 800 °С. Платину (0,5 мас. %) вводили способом пропитки раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим прокаливанием при температуре 500 °С.

Исследование каталитической активности синтезированных образцов в реакции гидроизомеризации смеси гептана с бензолом (10 мас. %, мольное соотношение H_2 : углеводород = 6 : 1) проводили на автоматизированной установке с реактором проточного типа при атмосферном давлении водорода, температуре 250 °С и объемной скорости 1 ч^{-1} . Перед началом испытания катализатор активировали в токе аргона при температуре 350 °С в течение 90 мин, затем температуру понижали до 250 °С и продували водородом в течение 30 мин. Продукты изомеризации анализировали в режиме on-line с использованием газового хроматографа в составе каталитической установки, снабженного капиллярной колонкой с разделительной фазой сквалан и пламенно-ионизационным детектором.

Для исследования структурных свойств катализаторов использованы приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Фазовый состав катализаторов устанавливали по рентгенограммам, которые снимали на дифрактометрах PANalytical X'Pert PRO, оснащенных детектором PIXcel и графитовым монохроматором, и ДРОН-3, используя отфильтрованное $CuK\alpha$ -излучение. Фазы идентифицировали по справочным данным рентгенометрической картотеки ICDD.

Изучение морфологии поверхности образцов и их элементного состава осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 (Hitachi, Япония). Прибор доосна-

щен приставкой энергодисперсионного анализатора (ЭДС/EDS). Рентгеноспектральный анализатор SwiftED3000 изготовлен компанией Oxford Instruments Analytical Ltd. специально для микроскопа TM3000. Этот анализатор позволяет определять элементы тяжелее бора и проводить рентгеновское картирование при ускоряющем напряжении 15 кВ. Время накопления данных составило 10 мин.

Состав поверхностного слоя полученных образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия), укомплектованном энергоанализатором электронов PNOIBOS HSA3500 150 MCD9 при возбуждении излучением $MgK\alpha$ рентгеновской трубки. Вакуум в аналитической камере спектрометра был не менее $1 \cdot 10^{-9}$ мбар. Для обработки спектров использовали пакеты программ SpecsLab и CasaXPS. При определении относительных концентраций элементов и при разложении линий вычитали нелинейный фон по Ширли, принимая форму линий гауссовско-лоренцевской (50 %).

Результаты и их обсуждение

Структурные свойства. Фазовый состав немодифицированного диоксида циркония после термической обработки аморфного гидроксида циркония при температуре 800 °С представлен стабильной моноклинной модификацией (*m*- ZrO_2) [8].

Анализ дифрактограмм образцов немодифицированного диоксида циркония и модифицированного катионами La^{3+} (рис. 1) показал, что введение La^{3+} вызывает стабилизацию метастабильной тетрагональной формы диоксида циркония (*t*- ZrO_2). Размер кристаллитов тетрагональной формы составляет 18-22 нм. На рентгенограммах не обнаружено присутствие индивидуальных кристаллических фаз оксида лантана.

Из детального анализа рентгенограмм следует, что увеличение концентрации лантана в ряду $La_0 \rightarrow La_5 \rightarrow La_9$ (ат. %) приводит к возрастанию межплоскостного расстояния, соответствующего основному наиболее интенсивному пику (111) ZrO_2 : 0,2951 \rightarrow 0,2957 \rightarrow 0,2973 нм. Полученные данные указывают на образование твердого раствора замещения катионов Zr^{4+} (0,84 Å) катионами La^{3+} (1,16 Å для КЧ 8) со значительно большим радиусом в решетке *t*- ZrO_2 .

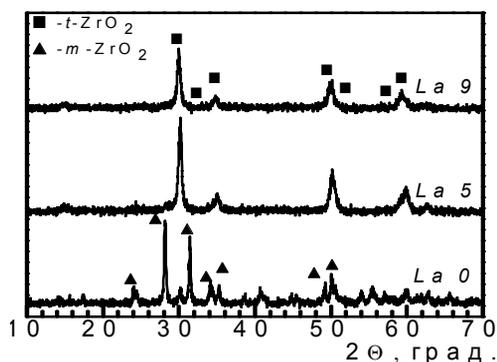


Рис. 1. Дифрактограммы немодифицированного диоксида циркония и модифицированного катионами лантана после прокаливания при 800 °С

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of zirconia and lanthanum-modified zirconia after calcination at 800 °C

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что образец с содержанием лантана 5 ат. %, имеет однородное строение (рис. 2). Образец с большей концентрацией лантана имеет более сложную структуру, присутствуют как отдельные частицы осколочной формы, так и агломераты мелких частиц. Энергодисперсионный анализ показывает, что распределение лантана по различным участкам имеет равномерный характер.

Ранее показано [8], что при модифицировании аморфного гидроксида циркония вольфрамат-анионами наблюдается формирование тетрагональной фазы диоксида после термообработки. Переход от кристаллизации преимущественно моноклинного к кристаллизации тетрагонального ZrO_2 наблюдается при концентрации вольфрамат-анионов 13-15 моль. %, дальнейшее повышение концентрации вольфрамат-анионов приводит к росту доли тетрагональной фазы ZrO_2 .

Для исследования влияния лантана на структурные свойства вольфрамирванного диоксида циркония синтезировали катализаторы с содержанием вольфрамат-анионов 17,6 моль. %. Установлено, что фазовый состав катион-модифицированных вольфрамирванных образцов, независимо от концентрации лантана представлен преимущественно диоксидом циркония тетрагональной модификации (рис. 3). Нанесение платины не оказывало заметного влияния на формирование фаз.

На рис. 4 изображена микрофотография образца, содержащего лантан (5 ат. %) и вольфрам, полученная методом растровой электронной микроскопии. Показано, что он имеет однородное строение, размер частиц составляет порядка 20-25 нм.

В табл. 1 приведены относительные концентрации La для синтезированных образцов вольфрамирванного диоксида циркония, полученные методами РФЭС и ЭДС. Из полученных

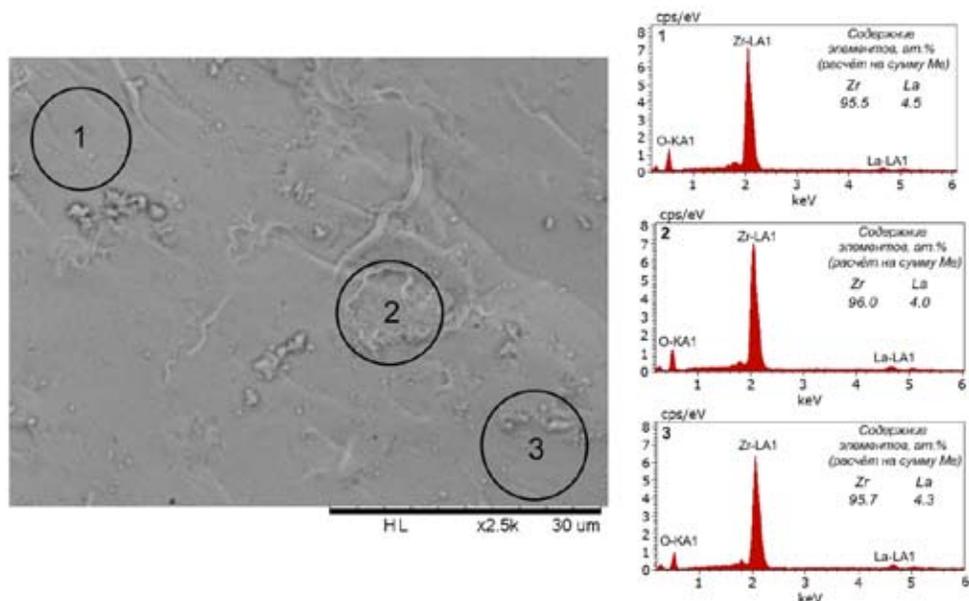


Рис. 2. РЭМ-изображение и энергодисперсионный спектр диоксида циркония, модифицированного катионами лантана, 5 ат. %

Fig. 2. SEM image and energy dispersive spectrum of zirconium dioxide modified by 5 at. % lanthanum

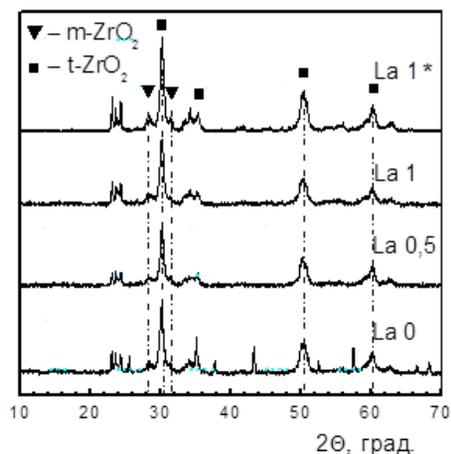


Рис. 3. Дифрактограммы Pt/La/WO_x/ZrO₂ при вариации концентрации La (La1* – образец получен методом нанесения)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Pt/La/WO_xZrO₂ with variation in La concentration (La1*– sample obtained by impregnation)

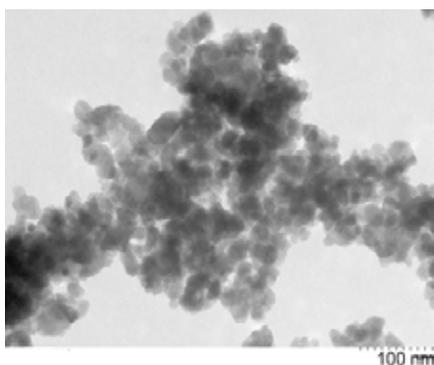


Рис. 4. РЭМ-изображение образца Pt/La/WO_x/ZrO₂ с содержанием лантана 5 ат. %

Fig. 4. SEM image of Pt/La/WO_x/ZrO₂ sample with a lanthanum content 5 at. %

Таблица 1. Содержание La по данным РФЭС и ЭДС (% ат.)

Table. 1. La content according to XPS and EDS (% at.)

Образец	Содержание La по PCA	Содержание La по РФЭС
La0,5/Pt/ WO _x /ZrO ₂	-	2,2
La1/Pt/ WO _x /ZrO ₂	1,3	5,5
La5/Pt/ WO _x /ZrO ₂	4.3	12,1
La9/Pt/ WO _x /ZrO ₂	14	18,4

данных следует, что концентрация La в приповерхностных слоях превышает среднюю концентрацию La в объеме катализатора.

Каталитические свойства. На рис. 5 показана зависимость характеристик каталитической активности вольфрамириванного диоксида циркония, промотированного катионами лантана, в процессе гидроизомеризации смеси н-гептана с бензолом в зависимости от концентрации La и способа синтеза катализаторов при температуре реакции 250 °С. Сравнение параметров каталитической активности проводили после достижения квазистационарного режима, когда показатели процесса мало изменялись во времени.

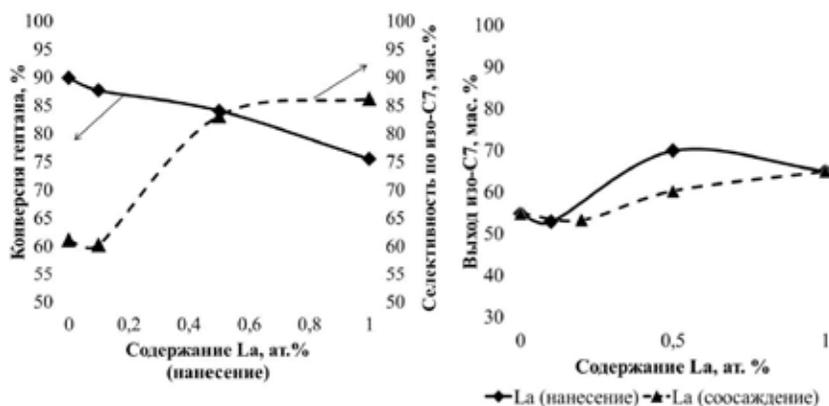


Рис. 5. Характеристики каталитической активности в зависимости от концентрации лантана и способа получения катализатора

Fig. 5. Characteristics of catalytic activity depending on the concentration of lanthanum and the method of catalyst preparation

На основании полученных данных установлено, что в зависимости от содержания катионов лантана степень превращения гептана и селективность по его изомерам изменяются антибатно. Независимо от способа введения La при увеличении его содержания наблюдается общая тенденция к росту селективности процесса по изомерам гептана. Селективность катализатора с содержанием La 1 ат. % достигает 86 мас. %, то есть прирост селективности по сравнению с образцом, не содержащим La, составляет 25 мас. %. На рис. 5 показан выход изомеров гептана для катализаторов, отличающихся способом введения лантана. Видно, что выход целевых изомерных продуктов по сравнению с немодифицированным образцом возрастает более чем на 10 мас. % для образца, полученного методом нанесения.

Концентрация и способ введения лантана не оказывают заметного влияния на степень превращения бензола, которая сохраняется на уровне 94 % и близка к рассчитанной равновесной величине конверсии – 94,5 % (рис. 6). Также следует отметить, что селективность процесса по метилциклопентану (МЦП) – продукту превращения бензола, снижается с увеличением концентрации лантана в отличие от селективности по изомерным продуктам превращения гептана, что может быть связано с различными механизмами их изомеризации.

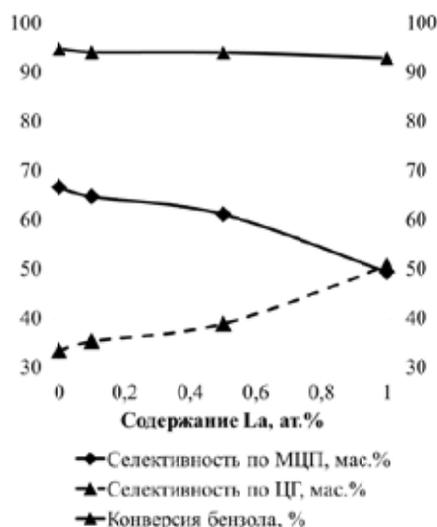


Рис. 6. Зависимость конверсии бензола и селективности по продуктам его превращения от содержания La (метод нанесения)

Fig. 6. Dependence of benzene conversion and selectivity for its conversion products on La content (impregnation method)

Заклучение

Показано влияние добавок катионов лантана на структурные свойства и каталитическую активность катализаторов Pt/WO_x/ZrO₂. Установлено, что введение La³⁺ в гидроксидный предшественник способствует кристаллизации метастабильной тетрагональной модификации ZrO₂ в процессе прокаливания с образованием твердого раствора. Фазовый состав катализаторов Pt/WO_x/La/ZrO₂, содержащих 17,6 моль. % WO_x, независимо от концентрации лантана представлен нанокристаллическим ZrO₂ тетрагональной модификации, при этом модифицирующие добавки равномерно распределены по сканируемой поверхности образцов. Методом РФЭС показана преимущественная локализация лантана в приповерхностных слоях катализатора.

Изучение каталитических свойств синтезированных образцов Pt/WO_x/La/ZrO₂ показало, что с увеличением концентрации катионов лантана наблюдается антибатное изменение степени превращения гептана и селективности по его изомерам, в результате чего происходит возрастание выхода целевых изомерных продуктов.

Степень превращения бензола близка к равновесной и не зависит от концентрации лантана и способа его введения, что свидетельствует об избыточности гидрирующей активности катализатора в изученных условиях.

Список литературы / References

1. World Oil Outlook 2040. *Organization of the Petroleum Exporting Countries 2017*. 364 p. https://www.opec.org/opec_web/flipbook/WOO2017/WOO2017/assets/common/downloads/WOO%202017.pdf

2. Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом. *Нефтегазовое дело 2010*. №1, С. 24. [Yasakova E.A.,

Sitdikova A.V., Achmetov A.F. Tendency of isomerization process development in Russia and foreign countries. *Neftgazovoe delo* 2010. №1, P. 24. (In Russ.)]

3. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». 2008. [Technical regulation of the Customs Union TR CU 013/2011 “On requirements for automobile and aviation gasoline, diesel and marine fuel, fuel for jet engines and heating oil”. 2008. (In Russ.)]

4. Busto M., Grau J.M., Vera C.R. Screening of optimal pretreatment and reaction conditions for the isomerization-cracking of long paraffins over Pt/WO₃-ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2010. Vol. 387, P. 35.

5. Khurshid M., Al-Daous M.A., Hattori H., Al-Khattaf S.S. Effects of hydrogen on heptane isomerization over zirconium oxide modified with tungsten oxide and platinum. *Applied Catalysis A: General* 2009. Vol. 362, P. 75–81

6. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В. Каталитическая изомеризация алканов на анион-модифицированных формах диоксида циркония. *Химия в интересах устойчивого развития* 2010. Т. 18 (3), С. 299-311. [Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V. Catalytic isomerization of alkanes on anion-modified forms of zirconium dioxide. *Chemistry for sustainable development* 2010. Vol. 18(3), P. 299-311. (In Russ.)]

7. Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V., Kuznetsov P.N. The catalytic properties of tungstated zirconia in n-heptane isomerization. *Petroleum Chemistry* 2012. Vol. 52(2), P. 86-90.

8. Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Kovalchuk V.I., Mikhlin Y.L. Bulk and surface characterization and isomerization activity of Pt/WO WO₄²⁻-ZrO₂ catalysts of different preparations. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2014. Vol. 113(1), P. 69–84.

9. Shkurenok V.A., Smolikov M.D., Yablokova S.S., Kiryanov D.I., Belyi A.S., Leonteva N.N., Gulyaeva T.I., Shilova A.V., Drozdov V.A., Paukshtis E.A. PtWO₃/ZrO₂ catalysts for n-heptane isomerization. *Procedia engineering* 2015. Vol. 113, P. 62-67.

10. Kuznetsova L.I., Obukhova A.V., Bondarenko G.N., Fetisova O.Y., Mikhlin Y.L., Kuznetsov P.N., Kirik S.D. Structural Properties and State of a Zirconium Dioxide Surface Layer Modified with Me³⁺ Cations. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2018. Vol. 92(9), P. 1799-1805.

11. Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V., Kuznetsov P.N. Effect of promoters on the structure and catalytic properties of tungstated zirconia in n-heptane isomerization. *Petroleum Chemistry* 2013. Vol. 53(5), P. 322-325.

12. Gao Z., Xia Y., Hua W., Miao C. New Catalyst of SO₄²⁻/Al₂O₃/Zr for n – butane isomerization. *Topics Catalysis* 1998. Vol. 6, P. 101-106.

13. Scheithauer M., Bosch E., Schubert U.A. Spectroscopic and microscopic characterization of iron- and/or manganese-promoted sulfated zirconia. *Journal of Catalysis* 1998. Vol. 177, P. 137-146.

14. Silva-Rodrigo R., Cruz-Domínguez E.L., Lugo-del Angel F.E. and et. al. Studies of sulphated mixed oxides (ZrO₂-SO₄-La₂O₃) in the isomerization of n-hexane. *Catalysis Today* 2015. Vol. 250, P. 197-208.