

文章编号:1673-5005(2015)05-0150-07

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2015.05.021

La 含量对 Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 固体超强酸 催化剂结构及异构性能的影响

宋 华^{1,2}, 赵乐乐¹, 宋华林³, 王 娜¹, 李 锋²

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江大庆 163318; 2. 东北石油大学石油与天然气化工黑龙江省重点实验室, 黑龙江大庆 163318; 3. 牡丹江医学院黑龙江省高校肿瘤疾病防治重点实验室, 黑龙江牡丹江 157011)

摘要:制备一系列不同 La 质量分数的 La-Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂(记为 La-Ni-SZA), 采用 XRD、BET、H₂-TPR、FTIR、Py-IR 等手段对催化剂进行表征。以正戊烷异构化为探针反应, 考察 La 质量分数对催化剂结构和异构化性能的影响。结果表明:引入适量的 La 能使催化剂中四方晶相 ZrO₂ 的颗粒尺寸减小, 改善催化剂的氧化还原性能, 促进 L 酸和 B 酸的形成; 催化剂总酸量顺序为 La(1.0)-Ni-SZA>Ni-SZA>SZA; La 质量分数为 1.0% 的 La(1.0)-Ni-SZA 催化剂具有最高的异构化活性, 在反应温度为 140 °C、压力为 2.0 MPa、氢烃摩尔比为 4、质量空速为 1.0 h⁻¹ 时, 异戊烷产率达 66.5%, 明显高于 Ni-SZA 催化剂最佳反应温度(180 °C)下的异戊烷产率(55.0%)。

关键词:镧; 镍; 固体超强酸; 正戊烷; 异构化

中图分类号: TQ 426.99 **文献标志码:** A

引用格式: 宋华, 赵乐乐, 宋华林, 等. La 含量对 Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 固体超强酸催化剂结构及异构性能的影响[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2015, 39(5):150-156.

SONG Hua, ZHAO Lele, SONG Hualin, et al. Effects of La contents on the structure and isomerization performance over solid superacid Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(5):150-156.

Effects of La contents on the structure and isomerization performance over solid superacid Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃

SONG Hua^{1,2}, ZHAO Lele¹, SONG Hualin³, WANG Na¹, LI Feng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Chemical Engineering of Oil and Gas, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

3. Key Laboratory of Cancer Prevention and Treatment of Heilongjiang Province, Mudanjiang Medical University, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: A series of La-Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ (La-Ni-SZA) catalysts with different La mass fractions were prepared, which were characterized by XRD, BET, H₂-TPR, FTIR and Py-IR techniques. The effects of the La content on the catalyst structure and isomerization performance were studied using n-pentane isomerization as a probe reaction. The results show that the addition of an appropriate amount of La decreases the ZrO₂ particle size of tetragonal phase in the catalyst, which improves the redox properties of the catalyst, and promotes the formation of L acid and B acid. The total acidity of catalysts decreases in the order of La(1.0)-Ni-SZA>Ni-SZA>SZA. The La(1.0)-Ni-SZA with La mass fraction of 1.0% presents the best isomerization performance. At a reaction temperature of 140 °C, a pressure of 2.0 MPa, a hydrogen/hydrocarbon molar ratio of 4, and a MHSV of 1.0 h⁻¹, the isopentane yield reaches a maximum of 66.5%, which is significantly higher than the isopentane yield of Ni-SZA catalyst (55.0%) at the optimal reaction temperature of 180 °C.

收稿日期:2015-02-15

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科技风险创新研究(07-06D-01-04-03-02)

作者简介:宋华(1963-),女,教授,博士,博士生导师,研究方向为工业催化。E-mail:songhua2004@sina.com。

Keywords: La; Ni; solid suoceracid; n-pentane; isomerization

汽油中芳烃燃烧后产生的致癌物苯随尾气排出污染环境,烯烃则会增加发动机尾气排放气中的 CO 和 NO_x^[1]。轻质烷烃的异构化是增加汽油中的异构烷烃的含量、提高汽油质量的理想选择。正构烷烃进行异构化关键取决于所用催化剂^[2-3]。工业上应用的酸催化剂主要是液体酸,包括 H₂SO₄、HNO₃、HF 等传统酸和 AlCl₃、BF₃ 等 L 酸,由于它们具有毒性和腐蚀性,其应用受到了限制^[4-5]。固体酸催化剂具有酸性强、稳定性好、不腐蚀设备、重复利用率高和环境友好等优点。SO₄²⁻/ZrO₂ 和 S₂O₈²⁻/ZrO₂ 型固体超强酸催化剂被认为是最有发展潜力的新型催化材料^[6-7]。贵金属 Pt 和 Pd 负载型固体超强酸催化剂^[8-10]的催化效果好,但成本较高,笔者采用 Ni 作为活性组分,通过浸渍法制备 Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃(记为 Ni-SZA)催化剂,并通过引入 La 制备出不同 La 含量的 La-Ni-SZA 催化剂,研究 La 含量对 Ni-SZA 催化剂结构和异构化性能的影响。

1 实 验

1.1 催化剂的制备

将一定量的 ZrOCl₂ · 8H₂O 和 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 溶于蒸馏水,并用氨水滴定至 pH=9~10。沉淀陈化 24 h 后,反复洗涤至无氯离子,于 110 °C 干燥,研磨至 0.147 mm 以下,制得 ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂载体。

将制得的载体粉末用 0.5 mol/L 的 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液浸渍 6 h,烘干 4 h,得到 S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃,记为 SZA。并将 SZA 用计算量的 Ni(NO₃)₂ 溶液进行等体积浸渍 6 h,烘干 4 h 得到固体粉末(记为 PNi-SZA)后,于 650 °C 焙烧 3 h,制得 Ni 质量分数为 1.0% 的 Ni-SZA 催化剂;并将 SZA 用计算量的 La(NO₃)₃ 溶液进行等体积浸渍 6 h,烘干 4 h 得到固体粉末后,于 650 °C 焙烧 3 h,制得 La 质量分数为 1.0% 的 La-SZA 催化剂;将 PNi-SZA 用 La(NO₃)₃ 溶液进行等体积浸渍 6 h,烘干 4 h 后,于 650 °C 焙烧 3 h,制得的催化剂记为 La(x)-Ni-SZA(其中 x 为催化剂中 La 的质量分数,%。本文中 x=0.5、0.8、1.0、1.2、2.0)。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价采用连续流动式固定床高压微反应器-色谱联动装置进行。实验选取纯度大于 99% 正戊烷化学纯为原料,实验氢纯度为工业级。

将催化剂用 H₂ 气在 300 °C 下还原 3 h 后,在反应压力为 2.0 MPa、氢烃摩尔比为 4、质量空速为 1.0 h⁻¹ 的条件下进行异构化反应,反应产物进入 GC9790 II 型气相色谱仪进行在线分析。

1.3 催化剂的表征

X 射线粉末衍射(XRD)分析使用日本理学公司 D/max-2200 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,Kα 线,扫描范围 10°~80°)。比表面积(BET)的测定在美国康塔 NVOA/2000e 型比表面积和孔径分析仪上完成,以液氮温度下的氮气作为吸附质。程序升温还原(H₂-TPR)由北京彼奥德电子公司生产的 PCA-1200 气体吸附分析仪测定,采用热导池做检测器,气体流量为 20 mL/min,升温速率为 10 °C/min。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析采用德国布鲁克光谱仪器公司的 Tensor27 傅里叶红外光谱仪,400~4000 cm⁻¹ 扫描,KBr 压片。

2 结果分析

2.1 催化剂的 XRD 分析

图 1 为 SZA、La-SZA、Ni-SZA 和 La(1.0%)-Ni-SZA 催化剂的 XRD 图谱。由图 1 可知,各催化剂均在 2θ≈30.2°、35.1°、50.6°、60.5° 出现明显的

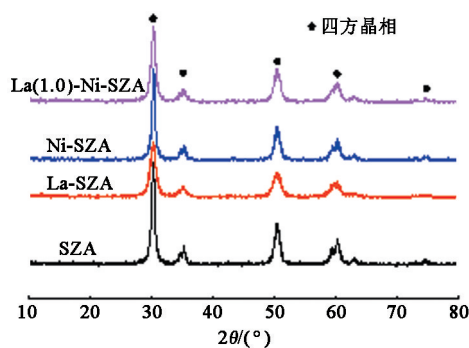


图 1 SZA, La-SZA, Ni-SZA, La(1.0)-Ni-SZA 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of SZA, La-SZA, Ni-SZA and La(1.0)-Ni-SZA

ZrO₂ 四方晶相特征衍射峰,不存在单斜晶相峰(2θ≈30.5°、35.5°、50.8°、60.4°)^[11]。四方晶相是锆基固体超强酸催化剂具有较高催化活性的必要条件^[12]。谱图中并没有出现 Ni 或 La 的衍射峰,是因为 Ni 和 La 的含量很低,高度分散于载体表面,且不影响催化剂的晶型^[13]。根据 Scherrer 公式计算的各催化剂的粒径见表 1。由表 1 可知,加入 Ni 之后

催化剂中 ZrO_2 的粒径明显减小,而加入 La 后粒径进一步减小,说明 Ni 和 La 的存在可以使 Al_2O_3 粒子在 ZrO_2 晶格中的分散性提高,并阻止晶相成长,使粒度细化,从而增加催化剂的比表面积,使催化剂拥有更多的活性中心^[14]。 La_2O_3 的加入能抑制 NiO 在焙烧过程中的晶粒增大和烧结现象,提高 NiO 在催化剂表面的分散度^[15]。

表 1 SZA、Ni-SZA、La(x)-Ni-SZA 催化剂的结构性质

Table 1 Textural properties of SZA, Ni-SZA and La(x)-Ni-SZA catalysts

催化剂	BET 比表面积 $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容 $V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 d/nm	ZrO_2 直径/ nm
SZA	101.7	0.110	4.33	14.3
Ni-SZA	104.6	0.112	4.28	9.7
La(0.8)-Ni-SZA	99.6	0.106	4.26	—
La(1.0)-Ni-SZA	97.9	0.103	4.21	7.7
La(1.2)-Ni-SZA	87.6	0.096	4.38	—
La(2.0)-Ni-SZA	84.2	0.089	4.23	—

注: ZrO_2 直径根据 Debye—Scherrer 公式得到。

2.2 催化剂的 BET 分析

催化剂的 BET 分析结果列于表 1。由表 1 可知,SZA 的比表面积和孔容分别为 $101.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.110 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。与 SZA 相比,Ni-SZA 的比表面积和孔体积略微增大,而平均孔径减小,表明 Ni 进入载体孔道,占据孔道空间,使催化剂平均孔径变小^[13];此外,由 XRD 分析可知,Ni 的引入能够减小 ZrO_2 的粒径,使催化剂的比表面积变大。与 Ni-SZA 相比,La(x)-Ni-SZA 催化剂的比表面积和孔容均降低,且随 La 含量的增加,比表面积和孔容均降低。王敏炜等^[16]研究了稀土 La 对 WO_3/ZrO_2 固体酸的影响,认为适量 La 的引入可抑制二氧化锆前驱体颗粒过快的生长和高温下孔径的扩张,从而维持了介孔 WO_3/ZrO_2 固体酸较高的比表面积。这可能是虽然添加 La 使 ZrO_2 的粒径减小,但由于 La 堵塞催化剂的部分孔道,引起的催化剂比表面积降低占主导的缘故。

图 2 为 SZA、Ni-SZA 和 La(x)-Ni-SZA 催化剂的孔径分布曲线。所有催化剂的孔径分布较为集中,大多分布在 3~6 nm。添加 Ni 和 La 之后, $dV/d\log(D)$ 函数的最大值移动并不明显,说明添加 Ni 和 La 对于孔道结构影响不大。图 3 为 SZA、Ni-SZA 和 La(x)-Ni-SZA 催化剂的 N_2 等温吸脱附曲线。由图 3 可知,所有催化剂均出现一个明显的滞后环,各种催化剂的等温线均为 IV 型等温线,说明负载 La 和 Ni 后催化剂仍属于介孔结构。在 $p/p_0 =$

0.4~0.6 吸附量均有一突增,说明催化剂具有良好的介孔分布和中孔均一性。另外,突增出现时的相对压力基本相等,说明催化剂孔径的尺寸基本相同,此结果与 BET 结果一致。

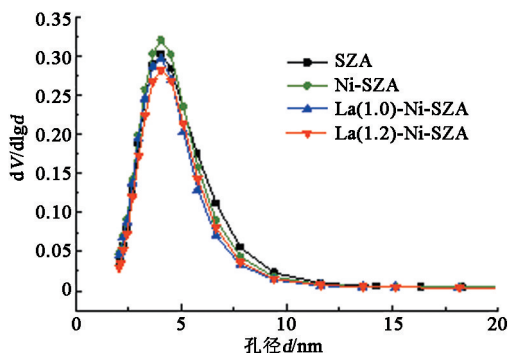


图 2 SZA、Ni-SZA 和 La(x)-Ni-SZA 催化剂的孔径分布
Fig. 2 Pore size distribution of SZA, Ni-SZA and La(x)-Ni-SZA catalysts

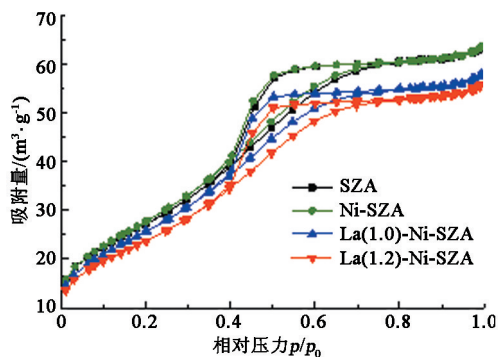


图 3 SZA、Ni-SZA 和 La(x)-Ni-SZA 催化剂的 N_2 等温吸脱附曲线

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of SZA, Ni-SZA and La(x)-Ni-SZA catalysts

2.3 催化剂的 TPR 分析

图 4 为 H_2 气氛下不同 La 含量的 La(x)-Ni-SZA 催化剂的 TPR 图。可以看出,在没有加入 La 时,催化剂在 510 和 545 $^{\circ}C$ 附近出现两个重叠的还原峰,分别为 NiO 和 $S_2O_8^{2-}$ 的还原峰。通常 NiO 还原为金属态 Ni 的温度为 320 $^{\circ}C$ ^[17], $S_2O_8^{2-}$ 的还原温度为 650 $^{\circ}C$ ^[18],说明 NiO 和载体之间存在相互作用,使其还原温度彼此靠近^[19]。加入 La 之后,随着 La 含量的增加,催化剂中 NiO 和 $S_2O_8^{2-}$ 的还原峰位置均向低温处移动,还原温区变宽,说明 La 能够促进 NiO 和 $S_2O_8^{2-}$ 的还原,进而提高了催化剂的氧化还原性能。催化剂活性的提高与其还原能力有密切关系,Jiang 等^[20]认为催化剂活性提高的主要原因是 La_2O_3 的引入增加了催化剂的还原速率。因为 La_2O_3 和 ZrO_2 很难在本实验温度范围被还原,所以

图中没有出现 La₂O₃ 和 ZrO₂ 的还原峰^[21]。

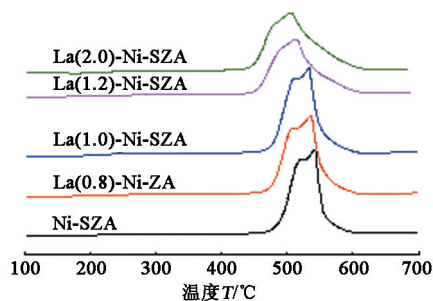


图4 Ni-SZA 和 La(x)-Ni-SZA 催化剂的 TPR 曲线

Fig. 4 TPR profiles of Ni-SZA and La(x)-Ni-SZA catalysts

2.4 催化剂的 FTIR 分析

不同 La 含量 La(x)-Ni-SZA 催化剂的 FTIR 分析结果如图 5 所示。

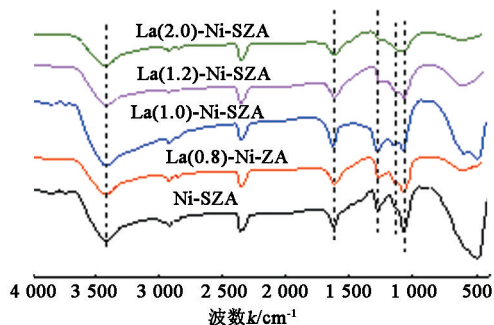


图5 不同 La 含量的 Ni-SZA 催化剂的 FTIR 曲线

Fig. 5 IR spectra of Ni-SZA catalysts with different La contents

由图 5 可知,不同 La 含量制备的 La-Ni-SZA 催化剂均出现了超强酸的特征峰(1 072、1 151 和 1 270 cm⁻¹),在 3 410 cm⁻¹附近出现一个强而宽的吸收峰,这是表面羟基或者水分子的 O—H 的伸缩振动吸收,在 1 639 cm⁻¹处的吸收峰是表面复合氧化物吸附水的 O—H 变形振动峰,在 1 020 cm⁻¹和 1 090 cm⁻¹附近处出现的是双配位基硫酸根离子的 O—S—O 对称伸缩振动峰,在 1 270 cm⁻¹附近是 O=S=O 共价双键的反对称伸缩振动峰^[22],这 3 个峰的强度及劈裂范围一定程度上反映了金属氧化物表面结合 S₂O₈²⁻的数量,也反映了催化剂表面酸性中心的数量^[23]。随着 La 含量的增加,催化剂在 960 ~ 1 400 cm⁻¹处强酸峰面积呈现先增加后减少的趋势,在 La 含量为 1.0% 时,催化剂在 960 ~ 1 400 cm⁻¹处强酸峰面积达到最大,劈裂程度最强,说明加入适量金属 La 可以提高了 O=S=O 反对称伸缩振动峰和 O—S—O 对称伸缩振动峰的强度,从而使 Ni-SZA 催化剂表面酸性中心增加,活性增强。此结果

与王敏炜等^[16]研究 La 对 WO₃/ZrO₂ 固体酸的影响时得到的结果一致。

2.5 La 对 Ni-SZA 表面酸性的影响

图 6 为 SZA、Ni-SZA 和 La(1.0)-Ni-SZA 催化剂在 300 °C 下的吡啶吸附红外谱图。由图 6 可知,所有催化剂在 1 450 和 1 540 cm⁻¹附近均出现了红外吸收峰,表明它们都同时存在 B 酸和 L 酸。其中,在 1 450 cm⁻¹附近出现的是配位键吡啶峰,为 L 酸位的特征吸收;1 540 cm⁻¹附近出现的是吡啶离子峰,为 B 酸位的特征吸收^[11]。Ahmed^[24]认为,在 1 449 cm⁻¹和 1 612 cm⁻¹处出现的是 L 酸位,在 1 541 和 1 641 cm⁻¹处出现的峰是吡啶与 B 酸位相互作用,1 576 和 1 491 cm⁻¹附近的峰是 B 酸和 L 酸的相互作用。

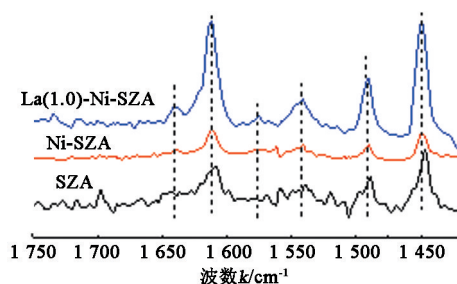


图6 SZA、Ni-SZA 和 La(1.0)-Ni-SZA 的 Py-IR 谱图
Fig. 6 FT-IR spectra of pyridine adsorption on the SZA, Ni-SZA and La(1.0)-Ni-SZA

与 SZA 相比,Ni-SZA 催化剂的 B 酸含量变化不大,而 L 酸含量略有增加,B/L 降低,表明 Ni 可以充当 L 酸的酸性中心,促进催化剂中 L 酸的形成,此结果与 Pérez 等^[25]的研究结果一致。与 Ni-SZA 相比,La(1.0)-Ni-SZA 催化剂在 1 449 和 1 612 cm⁻¹处的 L 酸位特征吸收峰和 1 541 cm⁻¹处的 B 酸位特征吸收峰强度均增强,说明 La 的加入有利于催化剂中 L 酸和 B 酸的形成,使 L 酸和 B 酸量均大幅增加,各催化剂总酸量顺序为 La(1.0)-Ni-SZA > Ni-SZA > SZA。文献报道^[24]单纯的 ZrO₂ 只存在 L 酸位,通过 SO₄²⁻ 离子浸渍后在 ZrO₂ 表面产生强的 B 酸,同时增加 L 酸位的数量和强度;B 酸的强度和酸量与酸根离子浓度和四方晶相的稳定性有关。La 的加入对 S₂O₈²⁻ 的负载量和 ZrO₂ 四方晶相的稳定性起到重要的促进作用,从而使 La(1.0)-Ni-SZA 催化剂具有更多的 B 酸量^[14]。在浸渍过程中,La³⁺ 阳离子与水分子结合形成 [La(H₂O)_n]³⁺,然后经过焙烧 La³⁺ 发生水解,由此产生的质子可作为 B 酸中心([La(H₂O)_n]³⁺ → [La(OH)(H₂O)_{n-1}]²⁺ + H⁺),B 酸中心的数量增加,此结果与 Yu 等^[26]人报道的

结果一致。

2.6 La 含量对正庚烷异构化反应性能的影响

在其他条件不变的情况下,改变 La 的质量分数,考察 La 含量对催化剂性能的影响,结果见图 7。由图 7 可知,与 Ni-SZA 催化剂相比,La 含量小于 1.2% 时,La 的加入使催化剂的异戊烷产率提高,最佳反应温度降低。双功能催化剂一般采用金属负载于酸性载体上,酸性载体提供 B 酸位进行烷烃骨架异构,而金属中心通常起到加氢脱氢的作用,由酸性中心和金属中心协同作用完成异构化反应^[27]。结合 Py-IR 分析结果可知,适量 La 改性后催化剂 B 酸强度明显增加;TPR 表征结果表明,La 的加入提高了催化剂的氧化还原性能,有利于催化剂上 H₂ 解离,形成质子酸,这些都促使了催化剂活性的提高。当 La 含量大于 2% 时,La 的加入反而使催化剂的异戊烷产率降低,最佳反应温度升高。这可能是因过量的 La 容易在载体上移动而聚集,堵塞催化剂的孔道,从而导致催化剂的比表面降低(表 1),活性组分的分散度降低,形成固体超强酸的酸量减少(图 5)^[15]。La 含量为 1.0% 的催化剂具有最高的异构化活性,在较低的反应温度(140 °C)下,异戊烷产率达到 66.5%,明显高于 Ni-SZA 催化剂最佳反应温度(180 °C)下的异戊烷产率(55.0%)。

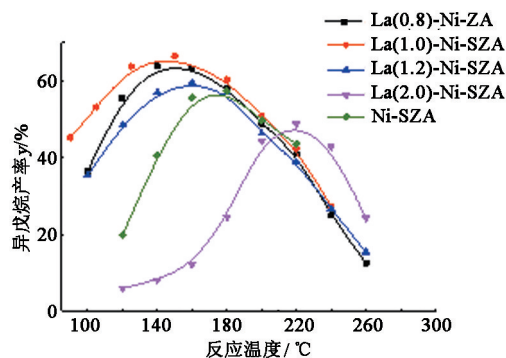


图 7 La 质量分数对 La(x)-Ni-SZA 催化剂异戊烷产率的影响

Fig. 7 Effect of La mass fraction on isopentane yield on La(x)-Ni-SZA catalysts

3 结束语

通过向 Ni-SZA 催化剂引入 La 制备 La(x)-Ni-SZA 催化剂,并采用适当的表征方法对催化剂进行表征。TPR 分析结果表明,随着 La 含量的增加,催化剂中 NiO 和 S₂O₈²⁻ 的还原峰位置均向低温处移动,还原温区变宽,两峰之间距离减小,说明 La₂O₃ 与 NiO 之间的相互作用提高了催化剂的氧化还原

性能,使催化剂更加稳定。适量金属 La 的加入提高了 O=S=O 反对称伸缩振动峰和 O-S-O 对称伸缩振动峰,从而使 Ni-SZA 催化剂表面酸性中心增加,活性增强。La 的加入有利于催化剂中 L 酸和 B 酸的形成,使 L 酸和 B 酸量均大幅增加,各催化剂总酸量顺序为 La(1.0)-Ni-SZA>Ni-SZA>SZA。以正庚烷异构反应为探针考察 La 含量对催化剂性能的影响,结果表明,当 La 质量分数为 1.0% 时,催化剂异构活性最高,在反应压力为 2.0 MPa、氢烃摩尔比为 4、质量空速为 1.0 h⁻¹ 及温度 140 °C 的条件下异戊烷产率可达 66.5%,而未添加 La 的 Ni-SZA 催化剂在其他条件相同时,最佳反应温度 180 °C 下,异戊烷产率只有 55.0%。

参考文献:

- [1] REZGUI Y, GUEMINI M, TIGHEZZ A. Isomerization of n-heptane over Ni-WO₃/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: effect of operating conditions, and nickel and tungsten loading [J]. *Catalysis Letters*, 2003, 87(1/2): 11-24.
- [2] JOSÉ M H, DALIBOR K, OLEG B, et al. Isomerization of C₅-C₇ paraffins over a Pt/WO₃-ZrO₂ catalyst using industrial feedstock [J]. *Monatsh Chem*, 2014, 145: 1407-1416.
- [3] URZHUNTSEV G A, OVCHINNIKOVA E V, CHUMACHENKO V A, et al. Isomerization of n-butane over Pd-SO₄/ZrO₂ catalyst: prospects for commercial application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 238: 148-156.
- [4] WU Y N, LIAO S J. Review of SO₄²⁻/M_xO_y solid superacid catalysts [J]. *Front Chem Eng China*, 2009, 3(3): 330-343.
- [5] FAN G D, SHEN M, ZHANG Z, et al. Preparation, characterization and catalytic properties of S₂O₈²⁻/ZrO₂-CeO₂ solid superacid catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 238: 148-156.
- [6] WANG J X, PAN H, WANG A Q, et al. Synthesis and characterization of S₂O₈²⁻/ZnFe_xAl_{2-x}O₄ solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with n-butanol [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 62: 29-33.
- [7] SARAVANAN K, BEENA T, RAM S S, et al. Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015 (172/173): 108-115.
- [8] SAMEER V, WOLF E E. A highly active and stable platinum-modified sulfated zirconia catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 264: 117-124.

- [9] 宋华, 宋华林, 崔雪涵, 等. Pd 含量对 SO₄²⁻/ZrO₂-WO₃ 固体超强酸催化剂其异构化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(11):1346-1352.
SONG Hua, SONG Hualin, CUI Xuehan, et al. Effect of Pd content on the catalytic performance of SO₄²⁻/ZrO₂-WO₃ solid superacid in pentane isomerization[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(11):1346-1352.
- [10] XU X, LIU T, XIE P F, et al. Enhanced catalytic performance over Fe₂O₃-doped Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ in n-heptane hydroisomerization [J]. Catalysis Communications, 2014, 54:77-80.
- [11] 宋华, 董鹏飞, 石洋. Pt 含量及活化温度对固体超强酸催化剂异构化性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(2):355-360.
SONG Hua, DONG Pengfei, SHI Yang. Effects of Pt contents and activation temperature on the isomerization performance over solid superacid Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(2):355-360.
- [12] 周晓龙, 余国贤, 金亚清, 等. Pt 和 Al₂O₃ 改性 SO₄²⁻/ZrO₂ 正己烷异构化反应性能[J]. 华东理工大学学报:自然科学版, 2007, 33(3):309-313.
ZHOU Xiaolong, YU Guoxian, JIN Yaqing, et al. n-Hexane isomerization over Pt and Al₂O₃-promoted SO₄²⁻/ZrO₂[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2007, 33(3):309-313.
- [13] 张雪乔, 王世丹, 信欣, 等. Ag 对 Pd/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃-Al₂O₃ 催化氧化甲醇性能的影响[J]. 无机化学学报, 2012, 28(8):1563-1569.
ZHANG Xueqiao, WANG Shidan, XIN Xin, et al. Effects of Ag on performance of methanol oxidation over Pd/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃-Al₂O₃ [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(8):1563-1569.
- [14] 马惠琴, 王卫, 马媛媛. La 改性固体超强酸 S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 的制备及催化性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(3):48-52.
MA Huiqin, WANG Wei, MA Yuanyuan. Preparation and catalytic properties study of solid superacid catalyst S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ modified by lanthanum[J]. Materials Review, 2014, 28(3):48-52.
- [15] 所艳华, 李秀敏, 陈刚, 等. Ce 促进 Ni/SAPO-11 催化剂上正庚烷的临氢异构化[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(6):1252-1257.
SUO Yanhua, LI Xiumin, CHEN Gang, et al. Ni/SAPO-11 promoted by rare earth element Ce for hydroisomerization of n-heptane[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(6):1252-1257.
- [16] 王敏炜, 徐萍, 王健, 等. 镧对 WO₃/ZrO₂ 固体超强酸强度和结构的影响[J]. 南昌大学学报:工科版, 2010, 32(4):369-371.
WANG Minwei, XU Ping, WANG Jian, et al. Effects of lanthanum on acid strength and structure of WO₃/ZrO₂ solid acid catalyst [J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2010, 32(4):369-371.
- [17] PÉREZ-HERNÁNDEZ R, MONDRAGÓN G G, MENDOZA A D, et al. Synthesis and characterization of bi-metallic Cu-Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33:4569-4576.
- [18] JAVIER M G, JUAN C Y, CARLOS R V, et al. Crystal phase dependent metal-support interactions in Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts for hydroconversion of n-alkanes [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 265:141-152.
- [19] TAO W, CHENG H W, YAO W L, et al. Syngas production by CO₂ reforming of coke oven gas over Ni/La₂O₃-ZrO₂ catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39:18650-18658.
- [20] JIANG X Y, ZHOU R X, PAN P, et al. Effect of the addition of La₂O₃ on TPR and TPD of CuO/γ-Al₂O₃ catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 150:131-141.
- [21] GUO X M, MAO D S, LU G Z, et al. The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 345:60-68.
- [22] FAN G D, SHEN M, ZHANG Z, et al. Preparation, characterization and catalytic properties of S₂O₈²⁻/ZrO₂-CeO₂ solid superacid catalyst [J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(3):437-442.
- [23] 宋华, 董鹏飞, 张旭. 制备条件对 Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 异构化催化性能的影响[J]. 石油学报:石油加工, 2010, 26(6):877-882.
SONG Hua, DONG Pengfei, ZHANG Xu. Effect of preparation conditions on the catalytic isomerization performance of Pt-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2010, 26(6):877-882.
- [24] AHMED M A. Surface characterization and catalytic activity of sulfated-hafnia promoted zirconia catalysts for n-butane isomerization [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92:1121-1128.
- [25] PÉREZ M, ARMENDÁRIZ H, TOLEDO J A, et al.

Preparation of Ni/ZrO₂-SO₄²⁻ catalysts by incipient wetness method: effect of nickel on the isomerization of n-butane[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999,149:169-178.

- [26] YU G X, LIN D L, HU Y, et al. RE₂O₃-promoted Pt-SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst in n-hexane hydroisomerization[J]. Catalysis Today, 2011,166:84-90.
- [27] 柳云骐,田志坚,徐竹生,等. 正构烷烃在双功能催化

剂上异构化反应研究进展[J]. 石油大学学报:自然科学版,2002,26(1):123-129.

LIU Yunqi, TIAN Zhijian, XU Zhusheng, et al. Review on hydroisomerization reaction of n-alkane on bifunctional catalysts[J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 2002,26(1):123-129.

(编辑 刘为清)