

收和产物分离方面具有很大优势。

2.3 催化机理

根据已报道的研究结果^[16-17,19-21],结合本工作中的表征与催化结果,提出了一个 mp-C₃N₄ 催化 CO₂ 环加成合成 PC 的可能机理(图 7)。由于 mp-C₃N₄ 石墨层边缘存在很多未缩聚的氨基,同时比表面很高,可以吸附并活化酸性的 CO₂ 分子。另一方面,对于环氧化物 PO 而言,卤离子 X⁻ 从位阻较小的一面亲核进攻 PO 分子上的 C—O 键致使其开环,从而活化 PO 分子并产生烷氧基阴离子。然后,烷氧基阴离子亲核进攻被 mp-C₃N₄ 活化后的 CO₂,形成线型卤代碳酸酯离子中间体。最后,X⁻ 离去,碳酸酯离子中间体闭环形成 PC。由此可见,X⁻ 的体积越大,离去能力越强,从而越有利于反应进行。这也可以解释在不同的卤化锌中,ZnI₂ 参加的催化反应,最终催化活性最高。

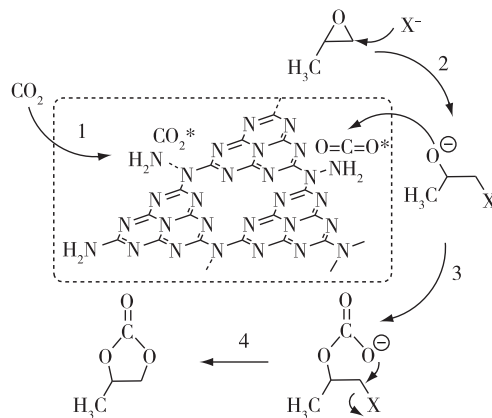


图7 mp-C₃N₄ 催化 CO₂ 环加成反应的可能反应路线

3 结论

通过纳米浇筑法,以盐酸胍为前驱体,纳米氧化硅为硬模板,合成了比表面和孔体积可调的 mp-C₃N₄ 材料。在 ZnI₂ 存在下,mp-C₃N₄ 对 CO₂ 环加成合成 PC 反应显示出了较好的催化活性。在反应温度为 120℃,反应时间为 4h,CO₂ 压力为 2.0 MPa 的工艺条件下,PC 收率可达 76%。根据表征和催化结果,mp-C₃N₄ 和卤离子对 CO₂ 和 PO 分子的活化剂催化反应起到了可能的协同作用。

参考文献:

- [1]SU D S, ZHANG J, FRANK B, et al. Metal-free heterogeneous catalysis for sustainable chemistry[J]. ChemSusChem, 2010, 3(2): 169-180.
- [2]THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts[J]. J Mater Chem, 2008, 18(41): 4893-4908.
- [3]JIN X, BALASUBRAMANIAN V V, SELVAN S T, et al. Highly ordered mesoporous carbon nitride nanoparticles with high nitrogen content: a metal-free basic catalyst[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(42): 7884-7887.
- [4]XU J, LONG K Z, CHEN T, et al. Mesoporous graphitic carbon nitride as a new base catalyst for the efficient synthesis of dimethyl carbonate by transesterification[J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(12): 3192-3199.
- [5]XU J, SHEN K, XUE B, et al. Microporous carbon nitride as an effective solid base catalyst for Knoevenagel condensation reactions[J]. J Mol Catal A, 2013, 372: 105-113.
- [6]ANAND C, PRIYA S V, LAWRENCE G, et al. Transesterification of ethylacetoacetate catalysed by metal free mesoporous carbon nitride[J]. Catal Today, 2013, 204: 164-169.
- [7]YU K M K, CURCIC I, GABRIEL J, et al. Recent advances in CO₂ capture and utilization[J]. ChemSusChem, 2008, 1(11): 893-899.
- [8]ANSARI M B, MIN B H, MO Y H, et al. CO₂ activation and promotional effect in the oxidation of cyclic olefins over mesoporous carbon nitrides[J]. Green Chem, 2011, 13(6): 1416-1421.
- [9]GOETTMANN F, THOMAS A, ANTONIETTI M. Metal-free activation of CO₂ by mesoporous graphitic carbon nitride[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(15): 2717-2720.
- [10]SU Q, SUN J, WANG J, et al. Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO₂ conversion into cyclic carbonates[J]. Catal Sci Technol, 2014, 4(6): 1556-1562.
- [11]LI Q, YANG J, FENG D, et al. Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture[J]. Nano Res, 2010, 3(9): 632-642.

- [12]XU J, WU H T, WANG X, et al. A new and environmentally benign precursor for the synthesis of mesoporous g-C₃N₄ with tunable surface area[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(13): 4510-4517.
- [13]GOETTMANN F, FISCHER A, ANTONIETTI M, et al. Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(27): 4467-4471.
- [14]BOJDYS M J, MILLER J O, ANTONIETTI M, et al. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride[J]. *Chem-Eur J*, 2008, 14(27): 8177-8182.
- [15]DU Y, WANG J Q, CHEN J Y, et al. A poly(ethylene glycol)-supported quaternary ammonium salt for highly efficient and environmentally friendly chemical fixation of CO₂ with epoxides under supercritical conditions[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47(8): 1271-1275.
- [16]DAI W L, LUO S L, YIN S F, et al. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2009, 366(1): 2-12.
- [17]XIAO L F, LI F W, PENG J J, et al. Immobilized ionic liquid/zinc chloride: Heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides[J]. *J Mol Catal A*, 2006, 253(1): 265-269.
- [18]XU J, WU F, JIANG Q, et al. Metal halides supported on mesoporous carbon nitride as efficient heterogeneous catalysts for the cycloaddition of CO₂[J]. *J Mol Catal A*, 2015, 403: 77-83.
- [19]HUANG Z, LI F, CHEN B, et al. Cycloaddition of CO₂ and epoxide catalyzed by amino- and hydroxyl-rich graphitic carbon nitride[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(9): 2942-2948.
- [20]HUANG Z, LI F, CHEN B, et al. Well-dispersed g-C₃N₄ nanophases in mesoporous silica channels and their catalytic activity for carbon dioxide activation and conversion[J]. *Appl Catal B*, 2013, 136: 269-277.
- [21]TU M, DAVIS R J. Cycloaddition of CO₂ to epoxides over solid base catalysts[J]. *J Catal*, 2001, 199(1): 85-91.

(责任编辑:殷丽莉)

文章编号:2095-0411(2017)03-0025-09

正庚烷异构化催化剂的研究进展

刘 平¹,冯晓奇^{1,2},王 军³,李永昕¹

(1.常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164;2.无锡百川化工股份有限公司,江苏 无锡 214400;3.南京工业大学 化学化工学院,江苏 南京 210009)

摘要:直馏汽油中含有较多的正庚烷,通过异构化反应提高正庚烷的辛烷值是提高汽油质量的重要过程之一。实现正庚烷异构化过程的关键在于开发高效的催化剂。综述了正庚烷异构化催化剂的研究进展,并提出了研究方向。

关键词:正庚烷;异构化;辛烷值;双功能催化剂

中图分类号:TQ 426.95

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.03.005

Research of Catalysts for Isomerization of *n*-Heptane

LIU Ping¹,FENG Xiaoqi^{1,2},WANG Jun³,LI Yongxin¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Wuxi Baichuan Chemical Industrial Co. Ltd., Wuxi 214400, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Straight-run gasoline contains more *n*-heptane, and isomerization reaction of *n*-heptane to increase the octane number is one of the important processes to improve the quality of gasoline. The key to realize the isomerization process of *n*-heptane is to develop efficient catalysts. The catalysts of *n*-heptane isomerization are reviewed in this paper, and the research direction is put forward.

Key words: *n*-heptane; isomerization; octane number; bifunctional catalyst

20 世纪 90 年代以来,随着对环境保护的日益重视,作为主要燃料的汽油向着无铅、低芳烃、低蒸汽压、高辛烷值和高氧含量的方向发展。作为提高汽油辛烷值的重要手段,饱和烷烃异构化已越来越引起广泛的关注。目前 C₅/C₆ 烷烃异构化工艺已是比较成熟的技术,受全球清洁汽油需求的推动,国外异构化工艺的原料有扩展到 C₇~C₉ 的长链烷烃趋势,现有的铂/改性丝光沸石工业催化剂应用于正庚烷时,将使其发生大量裂化,导致氢耗增加,液体收率下降,并增加催化剂失活的因素^[1]。受此影响,国内外催化工作者已开始重视正庚烷异构化催化剂的研究。

1 正庚烷异构化催化剂的研究现状

最早真正开始研究正庚烷的异构化始于 1960 年。HEPP^[2]将加入盐酸的氯化铝为催化剂用于正庚烷的异构化,发现盐酸的加入可以明显提高反应的速率,此过程开创了长链烷烃异构化的发展。但正庚烷及更

收稿日期:2016-12-03。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21406019);中国博士后科学基金面上资助项目(2016M601794);江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心创新人才项目(ACGM2016-06-14)。

作者简介:刘平(1983—),女,江苏徐州人,博士,讲师,主要从事纳米金属加氢催化剂研究。

高碳数烷烃的异构化直到 20 世纪 80 年代才引起国内外学者的广泛关注^[3-4]。目前文献报道的用于正庚烷异构化的催化剂大致可以分为以下两类:①金属/酸双功能催化剂。金属活性组分可分为贵金属和非贵金属;酸性载体一般为分子筛、固体超强酸、杂多酸等,其中分子筛主要选用酸性较强,孔径较大的,如 Y、丝光沸石、 β 、SAPO、ZSM-5 等。②钼系和钨系化合物催化剂,包括还原氧化物和碳化物类。

1.1 金属/酸双功能催化剂

金属/酸双功能催化剂在烷烃异构化中表现出较高的活性、异构化选择性和稳定性,因此成为研究的热点。金属位常选用贵金属 Pt 或 Pd。Pd 因较差的脱氢能力表现出较低的催化活性。因此,金属位多采用贵金属 Pt。相对于金属位,酸位的研究则较为广泛,主要有分子筛、固体超强酸及杂多酸等。

1.1.1 分子筛型催化剂

分子筛尤其是微孔分子筛具有良好的热稳定性、高的比表面积、一定量的强酸中心以及可调控的酸分布等优点。其中具有一定量强酸中心和较大孔径的分子筛在正构烷烃异构化反应中表现出较高的活性^[5-6]。目前用于正庚烷异构化的分子筛主要包括以下几种。

1) Y 沸石型催化剂

贵金属/Y 沸石双功能催化剂用于正庚烷异构化反应具有比较好的反应活性,但是裂解产物较多,易结焦失活。因此,通常将 Y 沸石改性后再用于正庚烷异构化反应。脱铝是改性沸石分子筛最常用的方法之一,脱铝后的 Y 分子筛的酸量和酸强度降低,可抑制裂解产物的生成。另外,脱铝后可制得二次介孔,有利于异构化产物的扩散^[7]。REMY 等^[8]将脱铝后的 Y 沸石负载 Pt 催化剂用于正庚烷临氢异构化,发现该催化剂具有良好的催化活性,并且活性大小与分子筛中铝的种类及数量有关。基于 Y 沸石的改性,本课题组也做了一部分工作。首先采用水蒸汽和酸联合脱铝改性获得大孔 Y 沸石负载 Pt 的催化剂^[9],其反应稳定性和异构化选择性都优于水蒸汽处理和脱铝补硅处理的催化剂。在此基础上又采用磷钨酸铯盐对脱铝 USY 进行改性^[10],发现改性后的催化剂 Pt/10%Cs_{2.0}PW/DUSY 表现出较高的正庚烷转化率和异构化产物选择性。

2) β 沸石型催化剂

对于正庚烷临氢异构化反应, β 沸石较其他沸石分子筛作为载体的催化剂具有更高的活性及异构化选择性^[1]。并且在丝光沸石为载体的催化剂上,正庚烷完全裂解的情况下,纳米晶 β 分子筛上只有 50% 的正庚烷发生了裂解,另外 50% 按单取代/双取代/三取代异构体为 4/1/0.1 的比例发生了异构化反应。 β 分子筛负载型催化剂良好的正庚烷异构化活性被证实后,很多学者开始就 β 分子筛进行详细考察,研究发现 β 分子筛的 Si/Al 比对 Pt/ β 的催化性能有很大的影响^[11-12]。通常,Si/Al 比越高正庚烷异构化反应的活性越低,而异构化选择性则越低,但 CHAO 等^[12]发现最大异构化产率与 β 分子筛的 Si/Al 比无关。Pt/ β 催化剂除了能够较好地异构正庚烷外,同时还能将苯加氢转变为环己烷(CH)和甲基环戊烷(MCP)。ARRIBAS 和 SANCHEZ 分别以纳米晶结构的 β 分子筛^[13]及钠型的膨润土与 β 分子筛的混合物^[14]作为载体负载贵金属 Pd 或 Pt,用于正庚烷和苯混合物的加氢异构化反应,发现这两种催化剂均表现出非常高的烷烃异构化及苯的转化活性。因此,Pt/ β 催化剂对于含苯直馏汽油的改性具有重要的意义。

3) SAPO、介孔分子筛型催化剂

在用于正庚烷异构化反应的 SAPO 分子筛中,SAPO-11 表现出了良好的催化活性和异构化选择性。与 Pt/SAPO-5 相比,Pt/SAPO-11 催化剂在具有较高的正庚烷异构化选择性的同时,其活性约是 Pt/SAPO-5 的 7 倍^[15]。尽管如此,SAPO-11 型催化剂的异构化催化性能仍需提高。目前通过制备小晶粒且拥有大中孔相通孔道结构的 SAPO-11^[16]以及通过控制估计 Si 含量来控制其酸位^[17]均可在一定程度上提高 SAPO-11 型催化剂的催化活性及异构化选择性。

六方介孔硅分子筛(以典型的 MCM-41 和 HMS 为主)具有很大的比表面积和吸附容量,从而为大分子反应提供了广阔的有效空间。因此,有人尝试采用 MCM-41/HMS 作为催化剂载体用于正庚烷临氢异构化反应。但这种纯硅分子筛必须先要拥有酸性才可作为烷烃异构化的金属/酸双功能催化剂的载体。目前通过在纯硅分子筛中掺入 Al^[18-19]、Zr^[20]或嫁接杂多酸^[21]均可有效地引入酸位,并且可以通过控制引入的酸位

量来调节催化剂的性能。另外,介孔 SBA-15^[22]、MCM-48^[23-24]等也被尝试用作载体制备正庚烷异构化催化剂。对于此类催化体系,空间位阻是可以忽略的,并且孔径越大正庚烷转化率及异构化收率越高。主要的原因是孔道尺寸影响了正碳离子的形成,也就是氢质子的转移受到孔壁表面酸位分布的影响^[25]。

1.1.2 固体超强酸型催化剂

与传统的含卤素超强酸相比,金属氧化物型固体超强酸具有较强的酸性、较高的热稳定性、不腐蚀设备、对环境友好、可再生等优点。固体超强酸在低温下还具有高的烷烃异构化活性,是一类具有应用潜力的新型催化剂。目前用于正庚烷异构化反应的固体超强酸主要有 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 WO_3/ZrO_2 两类。

1) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (SZ) 通常用于轻质烷烃(如正己烷)的异构化反应^[26-27],而用于正庚烷异构化极易发生裂解反应。SZ 负载的 Pt 催化剂用于正庚烷临氢异构化被发现只有在 Brønsted 酸(由表面硫酸的浓度确定)存在时才有活性,随着硫酸量的增加反应活性增加,但异构化选择性降低^[28]。在 200℃ 时,不同硫酸含量的催化剂上异构化产物选择性均 $\leq 63\%$ 。为了提高 SZ 为载体的催化剂的异构化选择性,SOLED 等^[29]将金刚烷加入 Pt/SZ 催化剂,发现金刚烷的加入可以加快异构化反应速率,抑制裂解反应的发生。这是由于金刚烷作为氢转移剂可以将从烷烃上面脱除的氢及时转移到正碳离子上,从而加速了异构化速率,提高了选择性。本课题组^[30]将 SZ 负载在 USY 载体上并负载 Pt 获得高比表面积、超强酸性且具有 Y 沸石规整孔结构的催化剂。与没有 Y 载体的 Pt/SZ 催化剂相比,该催化剂的正庚烷异构化性能有了大幅度提高。

后来研究发现 SZ 固体超强酸失活速率太快,其工业应用受到限制。失活的原因除积炭外,主要有:①在液相反应中 SO_4^{2-} 因溶剂化效应,在使用及再生过程中转变成挥发性硫化物(如 H_2S)而流失;②在使用过程中,尤其在还原性气氛如 H_2 和醇中, S^{6+} 被还原成低价态,从而使酸强度明显降低。

2) WO_3/ZrO_2

与 SZ 相比, WO_3/ZrO_2 (WZ) 具有较适中的酸性,在高温的 H_2 、 O_2 或水蒸气下都较稳定。将其用于正庚烷异构化选择性比较高,但活性较低^[31-32]。

为了提高 WZ 催化剂的活性,增加酸位是一种有效途径。研究者们尝试 WZ 中引入一些金属氧化物对其进行改性,如 Al_2O_3 ^[33]、 Fe_2O_3 ^[34]、 In_2O_3 ^[35] 及 Ga_2O_3 ^[36] 等。这些金属氧化物的引入可在很大程度上提高催化剂的 Brønsted 酸位,改变 Brønsted 和 Lewis 酸量比,并能在一定程度上提高贵金属的分散度,从而提高催化剂的活性。XU 等^[37]通过共沉淀法将 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Mg^{2+} 等杂原子引入 Pt/ WO_3/ZrO_x 催化剂,发现这种方法可以使 Al^{3+} 和 Zr^{4+} 形成的氧化物达到原子级别的混合,而且 Al^{3+} 能够进入 ZrO_2 晶格,其氧化物粒径约 10~12 nm。在 200℃ 下, Pt/ $\text{WO}_3/\text{Al-ZrO}_2$ 的正庚烷异构化活性是 Pt/ $\text{H}\beta$ 的 2 倍,并且是 Pt/ WO_3/ZrO_2 的近 6 倍。

另外, WZ 催化剂的活性受制备方法的影响也较大。对比常规的 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 水凝胶为前驱体制备的 WZ 催化剂,宋建华等^[38]发现用常压流动氮气中干燥处理的 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 制备的催化剂在正庚烷临氢异构化反应中具有更高的活性。在 W 质量分数为 13.2%~15.8% 的 Pd/WZ 催化剂上,经 700~800℃ 焙烧, WO_3 在 ZrO_2 表面可以达到单层分散,且大部分 ZrO_2 以四方晶相存在,此时, 0.5% Pd/WZ 上正庚烷转化率可达 70.4%,异构化选择性达 81.0%^[39]。

1.1.3 杂多酸型催化剂

目前,杂多酸型催化剂在烷烃异构化方面的研究主要集中在杂多酸盐及负载型杂多酸上。以磷钨酸铯盐为载体直接负载 Pt 的催化剂被发现对双支链异庚烷产物的选择性高于丝光沸石催化剂^[40]。由于杂多酸(盐)的比表面积较小(1~10 m^2/g),在实际应用中需要将其负载在合适的载体上。在正庚烷异构化反应中研究的杂多酸类催化剂主要为硅钨酸(SiW)、磷钨酸(PW)及它们对应的铯盐,采用的载体有 SiO_2 、脱铝 USY、 $\text{H}\beta$ 及丝光沸石等^[41-47]。总体来讲负载后的杂多酸类催化剂的性能都有所提高,这得益于载体对杂多酸及金属的分散作用。OKUHARA^[41-43]课题组研究发现, Pd/ $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 相对于其他催化剂(Pd/ $\text{H}\beta$ 、Pt/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 Pd/ WO_3/ZrO_2)具有更好的活性和异构化选择性,这主要得益于硅钨酸与 SiO_2 载体之间的强相互作用。而对于 SiO_2 负载的磷钨酸铯盐($\text{Cs}_{2.5}$)类催化剂,其正庚烷转化率排序为: 2.0% Pt/ $\text{Cs}_{2.5}$ (80.3%)、2.0% Pt/ $\text{H}\beta$ (76.4%)、2.0% Pt/ $\text{Cs}_{2.5}/\text{SiO}_2$ (73.8%),但异构化选择性则与之相反: 2.0% Pt/

Cs_{2.5} (86.7%)、2.0%Pt/H β (92.8%)、2.0%Pt/Cs_{2.5}/SiO₂ (97.5%)。这是由于 Cs_{2.5} 负载到 SiO₂ 载体后酸强度降低,从而使得异构化选择性升高。另外,中孔分子筛较微孔分子筛具有更大的孔体积及比表面积,因此成为催化剂载体的首选之一^[48]。WANG 等^[48-49]采用嫁接的方式将 H₃PW₁₂O₄₀ 负载于中孔分子筛 Al-MCM-41 及 Zr-MCM-41 表面并负载 Pt 制备双功能催化剂,用于正庚烷临氢异构化反应。结果得出,嫁接于 MCM-41 上的 H₃PW₁₂O₄₀ 仍保持原来的 Keggin 结构,能够高度分散且具有大量 Brønsted 酸强酸位。此催化剂具有较高的多支链异庚烷收率,其多支链与单支链产物物质的量比为 0.8~1.2,接近于热力学平衡值。

1.1.4 贵金属/酸双功能催化剂的改性

在金属/酸双功能催化剂中,贵金属/分子筛催化剂较其他催化剂具有较高的烷烃异构化活性、选择性和稳定性,尽管如此,离工业化要求还有相当的距离,其催化性能有待于进一步提高。近年来,不少研究者开始致力于贵金属/分子筛双功能催化剂的改性。目前报道的改性方法可以分为金属位改性和酸位改性。

1) 金属位改性

金属位的改性主要是添加非贵金属助剂,以提高贵金属的分散度,降低其用量。目前报道的非贵金属助剂主要有 Al、Zn、Cd、Mn、Mo、Ni、Sn、Cr、La、Ce、Sm 等^[50-55]。较早将非贵金属助剂引入催化剂的 LE VAN MAO 等^[50-51]发现,金属助剂 Al、Zn 或 Cd 引入 Pt/HY 后,催化剂的表面活性中心的利用效率和传质性能发生了改变。作者认为金属助剂加入后形成了新的“脱附-传质促进位”,这些促进位能将正碳离子中间体迅速从酸性位转移到金属位,减少它们在酸性位上的停留时间,进而防止裂解反应的发生。本课题组^[54-57]全面研究了不同金属助剂包括过渡金属 Cr、Zn,稀土金属 Ce、La 及碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 等对 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂/USY、Pt/H₃PW₁₂O₄₀/DUSY 和 Pt/ β 催化剂的正庚烷异构化反应性能的影响,发现金属助剂的引入提高了正庚烷转化率及异构化选择性。表征结果表明,金属助剂在一定程度上增加了强酸位并提高了 Pt 分散度,从而促进了金属位和酸位的平衡。

以上均为非贵金属掺杂改性的双金属催化剂的研究,而对于双贵金属即 Pt-Pd 共存的催化剂也有人进行了研究。ROLDÁN 等^[58]利用不同的浸渍顺序制备了双贵金属 Pt-Pd 负载的 β 分子筛催化剂,发现浸渍顺序影响金属的粒径大小、分散度及形成的物种。结果表明,先浸渍 Pd 及 Pt-Pd 共浸渍的催化剂上有新形成的双金属物种,该物种对催化活性起到积极的作用。

2) 酸位改性

对酸位即分子筛的改性通常集中在调节酸性,改变孔道尺寸及减小粒径等方面,使得改性后的分子筛更加适应催化反应的需要。

首先,酸处理脱铝是改性分子筛最常用的方法之一,它不仅可以调节分子筛的酸性,还可以在微孔分子筛中制造二次中孔^[59]。VISWANADHAM 等^[60]运用水蒸汽和酸联合处理的方式对 β 分子筛进行脱铝,在温和的脱铝条件下得到的分子筛具有较高的比表面积和孔体积,并且酸性也得到了改良。

金属元素也常用来改性分子筛的酸性及孔道^[61-63]。目前将金属引入分子筛通常有 3 种方式:浸渍、离子交换和原位水热合成,其中浸渍和离子交换由于操作简单,引入量可控,应用较为广泛。沈志虹等^[61]分别用离子交换和等体积浸渍法将 Cr 引入 USY 分子筛表面,发现 Cr 的引入不仅增加了分子筛的 Brønsted 酸中心数目,而且提高了 Brønsted 酸强度。以 Cr 改性的 USY 作为裂化催化剂,可增加氢转移、异构化及环化反应的活性,使裂化汽油中正构烷烃和烯烃的质量分数大幅度下降,而异构烷烃、环烷烃和芳烃的质量分数明显增加。YANG 等^[62]采用水热法合成出 Mg、Mn、Co 和 Zn 取代的 APO-11 系列分子筛。这些金属进入分子筛骨架增加了强酸位,但会使负载 Pt 的催化剂金属性降低,尤其是 Co 和 Mn 的改性。

分子筛的粒径对其催化性能有很大的影响,通常粒径越小,表面酸位越多,且孔道短易于反应物和产物的扩散,从而表现出较高的反应活性。因此,小晶粒尤其是纳米晶分子筛受到很多反应的青睐^[64-65]。张培青等^[66]制备了粒径为 20~50nm 的纳米 HZSM-5 催化剂,具有晶粒小、孔口多、微孔短、位于孔口和外表面的酸中心数量多、对大分子的烷基芳烃和异构烷烃的扩散阻力小等特点,减小了积炭的影响,比微米 HZSM-5 沸石具有更好的芳构化、异构化性能和稳定性。

单一分子筛具有特定孔结构和酸性质,很难同时满足多个物质的吸附或扩散。因此,有人开始结合不同

分子筛的性质制备出不同孔径的复合型分子筛,以期达到更佳的催化效果。在复合分子筛载体的研究中,微孔-微孔、微孔-介孔分子筛的研究都有所报道^[67-69]。首先,复合分子筛的酸性及酸中心分布等得到调节,酸强度也有所改变,使得复合载体具有更适合异构化反应的酸位^[67-68]。其次,对于微孔-介孔分子筛,在微孔分子筛中引入介孔结构可以加速异构化大分子的扩散,从而提高异构化反应的反应速率及目标产物的选择性^[69-70]。另外,多级孔分子筛也尝试合成并用于正庚烷异构化反应中来得到更高的催化性能^[71]。

1.2 钼、钨系化合物催化剂

自从1973年LEVY和BOUDART^[72]报道了碳化钨具有类似贵金属的电子结构和催化特性以来,W和Mo类化合物作为一种新型催化材料引起了人们的极大兴趣。研究发现基于钼或钨的过渡金属碳化物和氧化物对正构烷烃异构化具有良好的催化性能,尤其对长链烷烃表现出很高的选择性。

1.2.1 钼系化合物催化剂

目前报道的用于正庚烷异构化的钼系化合物催化剂主要为碳化钼及部分还原的氧化钼^[73]。LEDOUX课题组^[74-75]详细研究了氧修饰的 Mo_2C 和碳修饰的 MoO_3 在正庚烷异构化反应中的催化性能。将未负载的 MoO_3 在烃和 H_2 的混合物中还原-碳化得到碳修饰的氧化钼($\text{MoO}_3\text{-C}$),将其用于正庚烷异构化可获得78%的转化率和90%的异构化选择性。另外,以Mo金属、 MoO_3 或 Mo_2C 为起始物均可合成高比表面积的 MoO_xC_y ,用其催化 C_7^+ 的烷烃异构化反应即使在高转化率下裂解也很少,并且几乎没有芳烃形成。部分还原态的 MoO_x 同时具有金属和酸双功能的性质,因此可直接用于烷烃异构化反应。MATSUDA等^[76-77]最先以部分还原态的 MoO_x 为催化剂用于正庚烷异构化反应。研究发现, MoO_3 在623 K下经 H_2 还原处理得到的 MoO_x ,对正庚烷异构化具有良好的活性和选择性,其催化活性甚至高于双功能催化剂0.5%Pt/USY。之后,KATRIB课题组^[78-79]对部分还原的 MoO_3 的烷烃异构化性能进行了深入研究,认为其活性位是 $\text{MoO}_2(\text{H}_x)_{\text{ac}}$ 。该类催化剂较高的异构化性能及稳定性主要依赖于Mo原子之间形成的具有金属性的原子网状结构且相互之间形成的强键。

1.2.2 钨系化合物催化剂

在20世纪90年代初,IGLESIA等^[80-81]就开始研究WC用于烷烃异构化反应。他们发现表面纯净的WC和 $\beta\text{-W}_2\text{C}$ 催化烷烃异构化反应没有活性,但经过一定量 O_2 处理后表现出较高的正庚烷异构化活性和选择性,这是由于氧的存在降低了吸附中间体的键能,抑制了氢解反应,并减小了催化剂的失活速率。 WO_2 具有金属性,可解离H-H键,一部分解离的H原子键合到表面氧上形成Brønsted酸位 $\text{W-O}(\text{H}_x)$,该酸位和金属位 WO_2 可形成双功能催化相 $\text{WO}_2(\text{H}_x)_{\text{ac}}$ 。BENADDA等^[82]将 WO_2 用于正庚烷的异构化,获得52%的转化率及90%的异构化选择性。

钼和钨类催化剂用于烷烃的异构化具有比较相似的性质,于是有人考虑将两者进行结合。LAMIC等^[83-84]将 $\text{Mo}_2\text{C-WO}_2$ 用于正庚烷异构化,发现随着Mo/W物质的量比的增加,催化剂的Brønsted酸位持续减少,当Mo/W物质的量比为1时表现出较佳的正庚烷异构化活性,转化率达27%,异构化选择性达94%。作者指出在 $\text{Mo}_2\text{C-WO}_2$ 催化剂上,正庚烷异构化依然按照双功能反应机理进行,其中 Mo-C/W-C 充当金属位进行加氢脱氢,W-OH充当酸性位提供骨架异构化功能。

基于钼、钨系非贵金属化合物催化剂具有制备简单、原料便宜和无污染等优点,对开发长链烷烃异构化催化剂具有学术价值和应用前景。然而,目前用于正庚烷异构化的钼、钨系化合物催化剂虽然具有较高的异构化选择性,但其活性低、多支链产物较少、稳定性差、机械强度小。近年来,钼、钨磷化物包括磷化镍被发现具有优越的加氢脱氢功能,在一定程度上可替代贵金属Pt,有望成为新一代炼油加氢处理催化剂^[85-86]。这类催化剂目前主要用于加氢脱硫和加氢脱氮反应中,在烷烃异构化反应中还鲜有报道。本课题组^[87-88]尝试将MoP负载于 $\text{H}\beta$ 分子筛上制备双功能催化剂用于正庚烷的临氢异构化反应,得到较好的催化活性及异构化选择性。

2 总结与展望

综上所述,迄今为止在所研究的正庚烷异构化催化剂中,金属/酸双功能催化剂最为广泛。贵金属Pt负

载的微孔分子筛催化剂表现出良好的应用前景,其中 β 分子筛因其适宜的酸性和独特的三维孔道结构在正庚烷异构化反应中具有巨大的潜力。固体超强酸及杂多酸类催化剂是一类新型催化剂,目前研究的还不够透彻。这类催化剂具有较高的活性,但异构化选择性还不够理想。钼、钨系催化剂表现出较高的异构化选择性,且制备简单、原料便宜、无污染等优点,但需进一步提高其反应活性,减少催化剂的失活,延长其使用寿命。过渡金属磷化物具有非常高的加氢-脱氢能力,被誉为“准铂催化剂”,且能很好的抵抗硫、氮、水中毒。因此,开发此类催化剂用于烷烃异构化具有重大意义。

参考文献:

- [1]CHICA A, CORMA A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline[J]. J Catal, 1999, 187(1): 167-176.
- [2]HEPP H J, DREHMAN L E. Isomerization of normal-heptane aluminum chloride hydrocarbon complex catalyst[J]. Ind Eng Chem, 1960, 52(3): 207-210.
- [3]CORMA A, PLANELLES J, TOMAS F. The influence of branching isomerization on the product distribution obtained during cracking of normal-heptane on acidic zeolites[J]. J Catal, 1985, 94(2): 445-454.
- [4]HECK R H, CHEN N Y. Hydrocracking of normal-butane and normal-heptane over a sulfided nickel erionite catalyst[J]. Appl Catal A, 1992, 86(2): 83-99.
- [5]张春勇, 刘靖, 王祥生. 分子筛催化剂在异构化反应中的研究进展[J]. 工业催化, 2004, 12(6): 1-5.
- [6]CAMPELO J M, LAFONT F, MARINAS J M. Comparison of the activity and selectivity of Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 in *n*-hexane and *n*-heptane hydroconversion[J]. Appl Catal A, 1997, 152(1): 53-62.
- [7]ABUDAWOOD R H, ALOTAIBI F M, GARFORTH A A. Hydroisomerization of *n*-heptane over Pt-loaded USY zeolites. Effect of steaming, dealumination, and the resulting structure on catalytic properties[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(17): 9918-9924.
- [8]REMY M J, STANICA D, PONCELET G, et al. Dealuminated H-Y zeolites: relation between physicochemical properties and catalytic activity in heptane and decane isomerization[J]. J Phys Chem, 1996, 100: 12440-12447.
- [9]王军, 林臻, 张玉辉, 等. Pt/脱铝 Y 沸石催化剂上正庚烷加氢异构化[J]. 石油化工, 2001, 30(7): 509-513.
- [10]GU Y, WEI R, REN X, et al. Cs salts of 12-tungstophosphoric acid supported on dealuminated USY as catalysts for hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Catal Lett, 2007, 113(1/2): 41-45.
- [11]WANG Z B, KAMO A, YONEDA T, et al. Isomerization of *n*-heptane over Pt-loaded zeolite β catalysts[J]. Appl Catal A, 1997, 159(1/2): 119-132.
- [12]CHAO K J, LEU C L. Hydroisomerization of light normal paraffin's over series of platinum-loaded mordenite and beta catalysts[J]. Appl Catal A, 1996, 143(2): 223-243.
- [13]ARRIBAS M A, MARQUEZ F, MARTINEZ A. Activity, selectivity, and sulfur resistance of Pt/ WO_x - ZrO_2 and Pt/Beta catalysts for the simultaneous hydroisomerization of *n*-heptane and hydrogenation of benzene[J]. J Catal, 2000, 190(2): 309-319.
- [14]SANCHEZ P, RAMOS F, ROMERO M J, et al. Hydroisomerization of C_6 - C_8 *n*-alkanes, cyclohexane and benzene over palladium and platinum beta catalysts agglomerated with bentonite[J]. Appl Catal A, 2006, 314(2): 248-255.
- [15]CAMPELO J M, LAFONT F, MARINES J M. Hydroisomerization and hydrocracking of *n*-heptane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 catalysts[J]. J Catal, 1995, 156(1): 11-18.
- [16]JIN D, LIU Z, ZHENG J, et al. Nonclassical from-shell-to-core growth of hierarchically organized SAPO-11 with enhanced catalytic performance in hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Rsc Adv, 2016, 6(39): 32523-32533.
- [17]CUI X, LIU Y, LIU X. Controlling acidic sites to improve hydroisomerization performance of Pt/SAPO-11 catalysts[J]. Catal Lett, 2015, 145(7): 1464-1473.
- [18]PEYROVI M H, HAMOULE T. Study of catalytic properties of Pt/Al-HMS catalysts in *n*-heptane hydroisomerization[J]. Reac Kinet Mech Cat, 2012, 106(1): 233-243.
- [19]HAMOULE T, PEYROVI M H, RASHIDZADEH M, et al. Catalytic reforming of *n*-heptane over Pt/Al-HMS catalysts[J]. Catal Commun, 2011, 16(1): 234-239.

- [20] PEYROVI M H, PARSAFARD N, PEYROVI P. Influence of zirconium addition in platinum-hexagonal mesoporous silica (Pt-HMS) catalysts for reforming of *n*-heptane[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(37): 14253-14262.
- [21] YANG X, WANG J A, CHEN L, et al. Heteropolyacid grafted Pt/Si-MCM-41 catalyst for C₇ skeletal isomerization[J]. Catal Commun, 2012, 28: 202-206.
- [22] HIDALGO J M, PINEDA A, ARANCON R A D, et al. Continuous-flow hydroisomerization of C₅-C₇ alkanes using mechanochemically synthesized supported Pt and Pd-SBA-15 materials[J]. J Flow Chem, 2015, 5(1): 11-16.
- [23] WANG Y, CUI Y, SUO Y, et al. Influences of cerium on structure and catalytic performance of *n*-heptane hydroisomerization of Ni-HPW/MCM-48[J]. J Rare Earth, 2015, 33 (1): 46-55.
- [24] SUO Y, CHEN G, WANG Y, et al. Hydroisomerization of *n*-heptane over HPMo-Ni/Ce-MCM-48 catalysts[J]. Asian J Chem, 2014, 26(17): 5505-5508.
- [25] LIU D, HU S, LAU R, et al. Hydroconversion of *n*-heptane over Pt/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves[J]. Chem Eng J, 2009, 151: 308-318.
- [26] 王道宏, 王延吉, 王日杰, 等. 固体超强酸在催化正己烷异构化反应中失活的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2004, 20: 81-87.
- [27] YU G X, ZHOU X L, LIU F, et al. Effect of isopropanol aging of Zr(OH)₄ on *n*-hexane isomerization over Pt-SO₄²⁻/Al₂O₃-ZrO₂[J]. Catal Today, 2009, 148: 70-74.
- [28] FÖTTINGER K, ZORN K, VINEK H. Influence of the sulfate content on the activity of containing sulfated zirconia[J]. Appl Catal A, 2005, 284: 69-75.
- [29] IGLESIA E, SOLED S L, KRAMER G M. Isomerization of alkanes on sulfated zirconia: promotion by Pt and by adamantyl hydride transfer species[J]. J Catal, 1993, 144: 238-253.
- [30] 魏瑞平, 王军, 任晓乾, 等. 正庚烷在超稳 Y 沸石(USY)负载超强酸催化剂上加氢异构化[J]. 无机化学学报, 2004, 20(12): 1471-1476.
- [31] KUZNETSOVA L N, KAZBANOVA A V, KUZNETSOV P N, et al. Activity of the Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ catalyst in hydroisomerization reaction of *n*-heptane-benzene mixture[J]. Petrol Chem, 2015, 55(1): 57-62.
- [32] KUZNETSOV P N, KAZBANOVA A V, KUZNETSOVA L I, et al. Bulk and surface characterization and isomerization activity of Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ catalysts of different preparations[J]. Reac Kinet Mech Cat, 2014, 113(1): 69-84.
- [33] SHANG S, XU X, XIE P, et al. Influence of preparative method on Al₂O₃-doped Pt/WO₃-ZrO₂ catalyst for *n*-heptane isomerization[J]. Chin J Catal, 2013, 34(5): 898-905.
- [34] XU X, LIU T, XIE P, et al. Enhanced catalytic performance over Fe₂O₃-doped Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ in *n*-heptane hydroisomerization[J]. Catal Commun, 2014, 54: 77-80.
- [35] NIE Y, SHANG S, XU X, et al. In₂O₃-doped Pt/WO₃/ZrO₂ as a novel efficient catalyst for hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Appl Catal A, 2012, 433: 69-74.
- [36] TU X, YUE Y, WANG J, et al. The promoting effect of Ga₂O₃ on a Pt/WO₃/ZrO₂ catalyst for *n*-heptane isomerization[J]. Chin J Catal, 2009, 30(5): 378-380.
- [37] Xu J S, Ying J Y. A highly active and selective nanocomposite catalyst for C₇₊ paraffin isomerization[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 1-5.
- [38] SONG J, WANG H, XU B. A novel preparation method of Pt-WO₃/ZrO₂ for *n*-heptane isomerization[J]. Chin J Catal, 2004, 25(8): 599-601.
- [39] 徐平, 徐云鹏, 滕飞, 等. 固体强酸催化剂 Pd/WO₃-ZrO₂的制备及其对正庚烷异构化反应的催化性能[J]. 催化学报, 2005, 26(9): 750-754.
- [40] TRAVERS C, ESSAYEM N, DELAGE M, et al. Heteropolyanions based catalysts for paraffins isomerization[J]. Catal Today, 2001, 65: 355-361.
- [41] MIYAJI A, ECHIZEN T, NAGATA K, et al. Selective hydroisomerization of *n*-pentane to isopentane over highly dispersed Pd-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂[J]. J Mol Catal A, 2003, 201(1/2): 145-153.
- [42] MIYAJI A, OHNISHI R, OKUHARA T. Skeletal isomerization of *n*-heptane over Pd-H₄SiW₁₂O₄₀ supported on SiO₂: comparative study with typical bifunctional catalysts[J]. Appl Catal A, 2004, 262(2): 143-148.
- [43] SUGII T, OHNISHI R, ZHANG J, et al. Acidity-attenuated heteropolyacid catalysts: acidity measurement using benzonitrile-TPD and catalytic performance in the skeletal isomerization of *n*-heptane[J]. Catal Today, 2006, 116(2): 143-148.

- 179-183.
- [44]蒋冬梅, 王军, 朱海鸥, 等. 正庚烷在改性 USY 负载杂多酸催化剂上加氢异构化反应[J]. 南京工业大学学报, 2003, 25(1): 36-40.
- [45]WANG J, JIANG D M, BAEG J O, et al. Hydroisomerization of *n*-heptane over modified USY-supported $H_3PW_{12}O_{40}$ catalysts: effect of hydrothermal treatment for USY[J]. J Ind Eng Chem, 2004, 10: 454-459.
- [46]WEI R P, WANG J, REN X Q, et al. 12-Phosphotungstic acid catalysts supported on β zeolite for hydroisomerization of *n*-heptane[J]. 分子催化, 2005, 19(4): 251-254.
- [47]顾焰波, 魏瑞平, 王军. Pt-SiW/DUSY 催化剂上正庚烷临氢异构化反应的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(4): 14-19.
- [48]YANG X K, CHEN L F, WANG J A, et al. Study of the Keggin structure and catalytic properties of Pt-promoted heteropoly compound/Al-MCM-41 hybrid catalysts[J]. Catal Today, 2009, 148: 160-168.
- [49]WANG J A, ZHOU X L, CHEN L F, et al. Hydroisomerization of *n*-heptane on the Pt/ $H_3PW_{12}O_{40}$ /Zr-MCM-41 catalysts[J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, 299: 68-76.
- [50]LE VAN MAO R, SABERI M A. Catalysts for the hydroisomerization of *n*-heptane, prepared according to the concept of 'triangular' site configuration[J]. Appl Catal A, 2000, 199(1): 99-107.
- [51]SABERI M A, LE VAN MAO R, MARTIN M, et al. Effect of Zn loading of the Pt-Zn-HY trifunctional catalysts on the hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Appl Catal A, 2001, 214(1): 229-236.
- [52]RAMOS M J, JIMÉNEZ V, FÚNEZ A, et al. Influence of the addition of a second metal on the catalytic performance of Pt-Beta agglomerated catalyst in the hydroisomerization of *n*-octane[J]. Catal Lett, 2008, 125: 220-228.
- [53]FÚNEZ A, DE LUCAS A, SÁNCHEZ P, et al. Hydroisomerization in liquid phase of a refinery naphtha stream over Pt-Ni/H-beta zeolite catalysts[J]. Chem Eng J, 2008, 136: 267-275.
- [54]WEI R P, WANG J, GU Y B. USY supported Pt-bearing SO_4^{2-}/ZrO_2 catalysis promoted by Cr for hydroisomerization of *N*-heptane[J]. Catal Lett, 2007, 90(2): 315-322.
- [55]WEI R P, WANG J, XIAO G M. Hydroisomerization of *n*-heptane over Cr promoted Pt-bearing $H_3PW_{12}O_{40}$ catalysts supported on dealuminated USY zeolite[J]. Catal Lett, 2009, 127(3/4): 360-367.
- [56]LIU P, WANG J, ZHANG X, et al. Catalytic performances of dealuminated H β zeolite supported Pt catalysts doped with Cr in hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Chem Eng J, 2009, 148: 184-190.
- [57]LIU P, ZHANG X, YAO Y, et al. Alkaline earth metal ion-exchanged β zeolite supported Pt catalysts for hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Reac Kinet Mech Cat, 2010, 100: 217-226.
- [58]ROLDÁN R, BEALE A M, SÁNCHEZ M, et al. Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bifunctional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes[J]. J Catal, 2008, 254: 12-26.
- [59]SAXENA S K, VISWANADHAM N, GARG M O. Porosity and acidity patterns of steam treated BEA zeolite material for enhanced catalytic isomerization of naphtha[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20(5): 3875-3883.
- [60]VISWANADHAM N, KAMBLE R, SAXENA S K, et al. Studies on octane boosting of industrial feedstocks on Pt/H-BEA zeolite[J]. Fuel, 2008, 87: 2394-2400.
- [61]沈志虹, 师为, 李红杰. Cr 改性 USY 分子筛提高裂化催化剂的异构化性能[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 363-365.
- [62]YANG X, MA H, XU Z, et al. Hydroisomerization of *n*-dodecane over Pt/MeAPO-11 (Me=Mg, Mn, Co or Zn) catalysts[J]. Catal Commun, 2007, 8: 1232-1238.
- [63]MERABTI R, PINARD L, LEMBERTON J L, et al. Effect of Na exchange of a HBEA zeolite on the activity and the selectivity of a bifunctional Pt-HBEA catalyst for *n*-hexadecane hydroisomerization. Comparison with a Pt-HZSM-22 catalyst[J]. Reac Kinet Mech Catal, 2010, 100: 1-9.
- [64]YAO Y, WANG J, DENG Y, et al. Morphological effect of beta zeolite nanocrystallite aggregates as the support of Pt catalyst for the hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Reac Kinet Mech Cat, 2012, 107(1): 167-177.
- [65]KIM J, KIM W, SEO Y, et al. *n*-Heptane hydroisomerization over Pt/MFI zeolite nanosheets: effects of zeolite crystal thickness and platinum location[J]. J Catal, 2013, 301: 187-197.
- [66]张培青, 徐金光, 王祥生, 等. 纳米 HZSM-5 催化剂催化 C_8 直链烃转化的性能[J]. 催化学报, 2005, 26(3): 216-222.
- [67]BELANDRÍA L N, GONZÁLEZ C S, AGUIRRE F, et al. Synthesis, characterization of FAU/EMT intergrowths and its

- catalytic performance in *n*-pentane hydroisomerization reaction[J]. J Mol Catal A: Chem, 2008, 281: 164-172.
- [68]张振莉,周亚松,李长喜,等. HZSM-5/H β 复合分子筛的正辛烷临氢异构化和芳构化性能[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(2): 160-165.
- [69]LIU P, YAO Y, WANG J. Using β -MCM41 composite molecular sieves as supports of bifunctional catalysts for hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Reac Kinet Mech Cat, 2010, 101: 465-475.
- [70]PARSAFARD N, PEYROVI M H, RASHIDZADEH M. *n*-Heptane isomerization on a new kind of micro/mesoporous catalyst: Pt supported on HZSM-5/HMS[J]. Micropor Mesopor Mater, 2014, 200: 190-198.
- [71]CHEN J, HUA W, YU X, et al. Tailoring the structure of hierarchically porous zeolite Beta through modified orientated attachment growth in a dry gel system[J]. Chem Eur J, 2014, 20 (45): 14744-14755.
- [72]LEVY R B, BOUDART M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis[J]. Science, 1973, 181: 547-549.
- [73]OLIVIA ALEMAN-VAZQUEZ L, HERNANDEZ-PEREZ F, LUIS CANO-DOMINGUEZ J, et al. Binder effect on the catalytic activity of MoO₃ bulk catalyst reduced by H₂ for *n*-heptane hydroisomerization[J]. Fuel, 2014, 117: 463-469.
- [74]LEDOUX M J, PHAM-HUU C, DELPORITE P, et al. Evidence for a new very active and selective catalysts for hydrocarbon isomerization: molybdenum oxycarbide[J]. Stud Surf Sci Catal, 1995, 92: 81-86.
- [75]PHAM-HUU C, YORK A P E, BENAÏSSA M, et al. Reactions of *n*-heptane and methycyclopentane over an oxygen-modified molybdenum carbide catalyst. Study of coke formation, catalyst deactivation, and regeneration[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 1107-1113.
- [76]MATSUDA T, HIRATA Y, SUGA S, et al. Effect of H₂ reduction on the catalytic properties of molybdenum oxide for the conversions of heptane and 2-propanol[J]. Appl Catal A, 2000, 193(1/2): 185-193.
- [77]MATSUDA T, HIRATA Y, SUGA S, et al. Catalytic properties of MoO₃ reduced at different temperatures for the conversions of heptane and 2-propanol[J]. Micropor Mesopor Mater, 2001, 42: 345-353.
- [78]AL-KANDARI H, AL-KHARAFI F, KATRIB A, et al. Large scale hydroisomerization reactions of *n*-heptane on partially reduced MoO₃/TiO₂[J]. Appl Catal A, 2009, 361: 81-85.
- [79]AL-KANDARI S, AL-KANDARI H, AL-KHARAFI F. the catalytic reactions of *n*-pentane and 1-pentene on different molybdenum oxides and metal surfaces[J]. Appl Catal A, 2008, 341: 160-167.
- [80]RIBEIRO F H, BETTA R A D, BOUDART M, et al. Reactions of neopentane, methylcyclohexane, and 3, 3-dimethylpentane on tungsten carbides: the effect of surface oxygen on reaction pathways[J]. J Catal, 1991, 130 (1): 86-105.
- [81]RIBEIRO F H, BOUDART M, BETTA R A D, et al. Catalytic reactions of *n*-alkanes on β -W₂C and WC: the effect of surface oxygen on reaction pathways[J]. J Catal, 1991, 130(2): 498-513.
- [82]BENADDA A, KATRIB A, SOBCZAK J W, et al. Hydroisomerization of *n*-heptane and dehydration of 2-propanol on bulk and supported WO₂(H_x)_{ac} on TiO₂[J]. Appl Catal A, 2004, 260(2): 175-183.
- [83]LAMIC A F, PHAM T L H, POTVIN C, et al. Kinetics of bifunctional isomerization over carbides (Mo, W)[J]. J Mol Catal A: Chem, 2005, 237: 109-114.
- [84]LAMIC A F, SHIN C H, DJÉGA-MARIADASSOU G, et al. Characterization of Mo₂C-WO₂ composite catalysts for bifunctional isomerization: a new pulse method to quantify acid sites[J]. Appl Catal A, 2006, 302: 5-13.
- [85]CLARK P A, OYAMA S T. Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts[J]. J Catal, 2003, 218: 78-87.
- [86]WANG A, QIN M, GUAN J, et al. The synthesis of metal phosphides: reduction of oxide precursors in a hydrogen plasma[J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 6052-6054.
- [87]LIU P, WU M Y, WANG J, et al. Hydroisomerization of *n*-heptane over MoP/H β catalyst doped with metal additive[J]. Fuel Process Technol, 2015, 131: 311-316.
- [88]LIU P, CHANG W T, WANG J, et al. MoP/H β catalyst prepared by low-temperature auto-combustion for hydroisomerization of *n*-heptane[J]. Catal Commun, 2015, 66: 79-82.

(责任编辑:殷丽莉)