

# PS 乳液对 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ 结构 及异构化性能的影响

李璐<sup>1</sup>, 白英芝<sup>1</sup>, 王海彦<sup>1,2\*</sup>

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石油大学(华东), 山东青岛 266555)

**摘要:**以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板, CTAB 与聚苯乙烯(PS)乳液混合物为复合模板剂, 采用水热法合成了  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物。利用 XRD、SEM、BET 和 Py-IR 等手段对其进行表征, 在固定床反应装置上进行  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物催化正己烷异构化活性评价实验。考察了 PS 乳液对  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物晶相、孔结构、酸性和异构化性能的影响。结果表明, 模板剂的组成变化不会改变  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  的晶相结构, 添加适量的 PS 乳液可以形成大孔-介孔的多级孔结构, 有利于正己烷的异构化反应。

**关键词:** PS 乳液; 多级孔;  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ ; 复合氧化物; 异构化

中图分类号: TQ51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0103-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.023

## Effects of PS emulsion on structure and isomerization performance of $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$

LI Lu<sup>1</sup>, BAI Ying-zhi<sup>1</sup>, WANG Hai-yan<sup>1,2\*</sup>

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**Abstract:**  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  composite oxides are synthesized through hydrothermal method by using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as single template and CTAB + PS emulsion as composite templates, respectively. The samples are characterized by XRD, SEM, BET and Py-IR, and their activities are evaluated through catalytic isomerization of *n*-hexane in a fixed bed reactor. Effects of adding amount of PS emulsion on the crystal, porous structure, acidity and isomerization activities of  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  composite oxides are investigated. The results show that crystal structure of  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  does not change by using templates with different constitutions or ratios. Adding moderate amount of PS emulsion can form macro-/mesoporous hierarchical porous structures, which is good for *n*-hexane isomerization reaction.

**Key words:** PS emulsion; hierarchical porous;  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ ; composite oxides; isomerization

近年来,随着环保要求的不断提高,通过异构化工艺制取环境友好的高辛烷值汽油显得尤为重要<sup>[1-3]</sup>。异构烷烃特别是多支链异构烷烃具有蒸汽压低和辛烷值高的特点<sup>[4-5]</sup>,是汽油中的理想组分。因此烷烃异构化技术研究一直受到高度重视<sup>[6]</sup>。固体酸催化剂(包括沸石、复合氧化物、杂多酸等)克服了液体酸易腐蚀设备、污染环境、难分离等诸多弊端,成为异构化催化剂研究的热点<sup>[7]</sup>。自从发现  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  具有强酸性以来<sup>[8]</sup>,正构烷烃在  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  上的异构化反应引起了广泛的关注<sup>[9]</sup>。但是,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  在多相反应中的热稳定性较差,易失去硫酸根,使反应活性降低。非硫酸促进的  $\text{MoO}_3(\text{WO}_3)/\text{ZrO}_2$  负载型氧化物固体超强酸<sup>[10]</sup>,虽

然酸性比  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸稍低<sup>[10]</sup>,但在催化反应中具有较好的热稳定性,而且在氢气、氧气和水分子的环境中组分不易流失。Ying 等<sup>[11]</sup>制备的  $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{AlZrO}_x$  纳米复合催化剂具有较高的异构化活性和选择性。杜宇乔等<sup>[12]</sup>制备了  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂,正己烷的异构化转化率及 2,2-二甲基丁烷的选择性接近热力学平衡值,反应裂解率小 1.5%。王光维等<sup>[13]</sup>制备了 Ni-Mo-HM 双非贵金属催化剂,可用于正戊烷的异构化反应,正戊烷转化率为 67.5%,异构化选择性为 95.5%,C5+异构烷烃产率为 63.8%。

目前,采用水热法<sup>[14]</sup>、共沉淀法<sup>[15]</sup>和溶胶凝胶<sup>[16]</sup>等方法合成  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  的报道较多,采用的模板剂有单一表面活性剂、复合表面活性剂及聚合

收稿日期:2018-07-04;修回日期:2019-01-10

基金项目:辽宁省教育厅项目(L2014152)

作者简介:李璐(1992-),女,硕士研究生,从事清洁燃料生产研究,532514374@qq.com;王海彦(1962-),男,博士,教授,博士生导师,从事清洁燃料生产研究,通讯联系人,024-56860018,fswhy@126.com。

物,模板剂的添加不仅会对合成催化剂的比表面积和孔结构产生较大的影响,而且对产物的物相结构也产生一定的作用。笔者采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和聚苯乙烯微球(PS)乳液为复合活性剂<sup>[17]</sup>,制备了一系列 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物,考察了模板剂的组成和配比对合成产物的晶相结构、粒径尺寸、颗粒形貌以及正己烷异构化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

钼酸铵、氧氯化锆、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、浓氨水(质量分数为 25%~28%)、正己烷和乙醇,均为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司生产;聚苯乙烯微球 PS 乳液,实验室自制,具体制备过程见文献<sup>[18]</sup>。

### 1.2 催化剂的制备

取一定量的 CTAB 与 PS 乳液的混合液作模板剂;另取 9.67 g 氧氯化锆配制成 0.15 mol/L 水溶液,加入 0.904 g 钼酸铵,充分溶解后,将该溶液缓慢滴加到模板剂中,并以 5 mL/min 的速度滴加质量分数为 5% 稀氨水,调节 pH 至 9~9.5,在 70℃ 下搅拌 3 h,形成均匀的白色乳状液。将白色乳状液转移到水热釜中,120℃ 晶化 24 h,室温下老化 24 h。用去离子水和乙醇对沉淀物进行过滤、洗涤,在室温下放置 12 h,烘箱中 100℃ 干燥 24 h 后,将所制粉末在

700℃ 下焙烧 4 h 制得 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物<sup>[19]</sup>,将 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 粉末进行压片、粉碎、筛分,取 20~40 目颗粒备用。

### 1.3 催化剂的表征

MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 样品的 X 射线衍射分析在日本理学 D/max-RBX 射线衍射仪上进行,Cu 靶 K $\alpha$  辐射( $\lambda=0.406$  nm),管电压为 40 kV,管电流为 100 mA;利用美国 Micromeritics Instrument Corporation 生产的 ASAP 2405 吸附仪进行 N<sub>2</sub> 吸附脱附表征,通过 BET 法测定比表面,BJH 法计算孔容和孔径分布;吡啶吸附原位红外光谱测定采用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪,在波数 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 范围内扫描。利用日本日立公司生产的 Su8000 型场发射扫描电子显微镜观察样品形貌及分散情况。

### 1.4 活性评价

以正己烷为原料,在小型固定床反应器上进行 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 的异构化活性评价,催化剂的装填量为 5 mL,上下部分用石英棉和石英砂填充。催化剂在空气气氛中程序升温至 450℃ 并活化 150 min。切换成 H<sub>2</sub>,降温至 350℃ 还原 120 min 后通入原料<sup>[20]</sup>。正己烷临氢异构化反应在氢油摩尔比 4:1、压力 2.5 MPa、空速 1.0 h<sup>-1</sup>、温度 350℃ 的条件下进行。采用 FID 检测器、HP-5 色谱柱的 Agilent-6890+ 气相色谱仪对异构化产物进行分析。

(上接第 102 页)

[2] 张鑫,王一平,黄群武,等.潜热储存技术研究进展及应用[J].现代化工,2017,37(9):66-69.

[3] Oró E,Gracia A D,Castell A, et al.Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications [J]. Applied Energy,2012,99(6):513-533.

[4] 师欢,王毅,冯辉霞,等.微胶囊相变材料研究进展[J].应用化工,2013,42(1):122-127.

[5] 尚建丽,张浩,等.微胶囊相变材料制备技术及其在涂料中的应用[J].化工新型材料,2015,43(4):242-244.

[6] Zhao C Y,Zhang G H.Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications[J].Renewable & Sustainable Energy Reviews,2011,15(8):3813-3832.

[7] Zhang P, Qiu Z Z, He M. Review on microencapsulated phase change materials (MPCM) slurries; Materials, rheological behavior and applications [J]. Advanced Materials Research, 2014, (953-954):1109-1112.

[8] 魏堃,马焱.化学法制备相变材料微胶囊的研究进展[J].现代化工,2014,34(10):72-75.

[9] 詹世平,周智轶,黄星,等.原位聚合法制备微胶囊相变材料的进展[J].材料导报,2012,26(23):76-78.

[10] 张秋香,陈建华,陆洪彬,等.细粒径石蜡微胶囊相变材料的制备与性能[J].高等学校化学学报,2014,35(10):2258-2264.

[11] Song X Q, Li Y X, Wang J W. Preparation and characterization of hexadecane microcapsule phase change materials by in situ polymerization [J]. Advanced Materials Research, 2013, 815:367-370.

[12] 蒋晓曙,李莽,周世界,等.石蜡-脲醛树脂微胶囊相变材料制备与性能研究[J].化工新型材料,2014,(10):57-59.

[13] 杨超,张东,李秀强.相变材料微胶囊研究现状及应用[J].储能科学与技术,2014,3(3):203-209.

[14] Shi Y, Wu Y, Zhu L, et al. Preparation and properties of phase-change heat-storage UV curable polyurethane acrylate coating [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(2):1-8.

[15] 黄全国,张凯,杨文彬,等.三聚氰胺-甲醛相变微胶囊制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2014,30(3):34-38.

[16] Lu S F, Shen T W, Xing J W, et al. Preparation and characterization of cross-linked polyurethane shell microencapsulated phase change materials by interfacial polymerization [J]. Materials Letters, 2017, 295(10):2061-2067. ■

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

不同 PS 乳液添加量下合成的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,不同 PS 乳液添加量下合成的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 的特征峰均为构成超强酸中心的四方晶相 ZrO<sub>2</sub>,并未出现其他衍射峰<sup>[21]</sup>,PS 乳液的添加量不会改变物质的晶相结构。添加 PS 乳液合成的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物峰型更加尖锐,振动强度更加剧烈,表明产物的结晶度较高<sup>[22]</sup>。当 PS 乳液的用量由 5 mL 增加到 10 mL 时,衍射峰振动强度减弱;说明 PS 乳液用量过多使得加入的阳离子表面活性剂 CTAB 无法充分起到分散剂的作用,导致在合成产物的过程中微球发生胶黏现象。

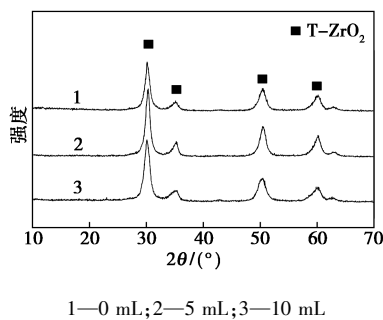
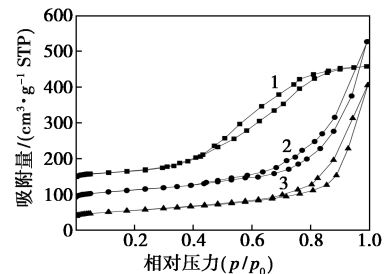


图 1 不同 PS 乳液添加量下 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图

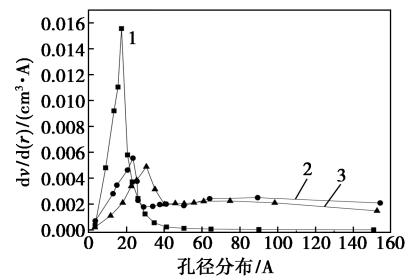
### 2.2 BET 表征

不同 PS 乳液添加量下合成 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线和孔径分布曲线如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,根据 IUPAC 的分类,样品的吸附脱附等温曲线均为典型的 IV 类曲线。其中,只添加 CTAB 合成样品的  $p/p_0$  在 0.45~0.85 的中压分区出现突跃,具有 H2 型迟滞环特征,这是由于氮气在介孔中产生毛细凝聚现象所致;同时,在低压分区( $p/p_0$  小于 0.45),N<sub>2</sub> 的吸附量呈线性闭合上升趋势,这是由于 N<sub>2</sub> 在孔壁上发生单层或多层吸附所致,说明样品中存在少量微孔结构<sup>[23]</sup>。而由 CTAB 和 PS 乳液混合模板剂合成的样品分别在中压分区( $p/p_0 = 0.45 \sim 1$ ;  $p/p_0 = 0.55 \sim 1$ )处出现 H3 型滞后环,主要原因是样品中形成的狭缝孔所致;而随着 N<sub>2</sub> 吸附量的增加样品没有表现出任何吸附限制,说明样品中其孔径分布较广,并且样品中有超过 50 nm 的大孔孔径存在<sup>[24]</sup>。由图 2(b)可以看出,样品 1 的最可几孔径在 4.1 nm 左右,主要分布在 0~

8 nm 之间,说明样品中存在微孔和介孔的多级孔道;相比之下,样品 2 和样品 3 的孔径分布较广,但样品 3 的最可几孔径随着 PS 乳液用量的增加呈增大趋势。



(a) N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线



(b) 孔径分布曲线

1—MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(CTAB); 2—MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(CTAB+5 mL PS);  
3—MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(CTAB+10 mL PS)

图 2 不同 PS 乳液添加量下合成 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线和孔径分布曲线

不同模板剂配比合成的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物的 BET 分析结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,添加 PS 乳液后,样品的比表面积降低,孔径增大。此外,添加 PS 乳液后样品的孔径和孔体积变化显著,说明 PS 乳液的添加明显改变了 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物孔结构,也说明模板剂的组成对样品的孔道结构具有较大影响。

表 1 PS 乳液添加对 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物的比表面积、孔径和孔体积的影响

样品	$S_{BET}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p/$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p/$ nm	$D/$ nm
MoO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (CTAB)	127.8	0.1697	5.312	4.152
MoO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (CTAB+5 mL PS)	122.8	0.4971	16.041	4.783
MoO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (CTAB+10 mL PS)	115.5	0.4798	16.624	5.634

### 2.3 SEM 表征

不同 PS 乳液添加量下合成的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物的 SEM 图如图 3 所示。由图 3(a)、图 3(b)可以看出,只添加 CTAB 合成的样品的晶粒均呈椭

圆形,颗粒形貌较规则,但粒间的孔道大小不一,为复合氧化物的晶粒提供骨架支撑,说明水热法合成的样品孔隙发达;由图 3(b)可以看出,样品并无较大粒子的硬团聚,颗粒之间分散效果较好。由图 3(c)、图 3(d)可以看出,样品表面光滑、孔隙发达,呈现出大小不一的球形孔洞,不仅有 50~200 nm 的大孔结构,还有小介孔,说明材料具有明显的多级孔特征。原因是在反应过程中模板剂分子之间产生协同作用,部分活性剂分子出现不同程度的缩聚现象。从图 3(e)、图 3(f)可以看出,样品的孔结构与图 3(c)、图 3(d)相似,但在 500 nm 的放大倍数下可以清晰地看出,样品的孔径变大,同时出现少量粒子的硬团聚现象。由以上分析可知,添加 PS 乳液明显地改变了孔结构,但添加量过多,则会引起颗粒的粘结。因此选择 CTAB 和 5 mL PS 乳液作为混合模板剂制备  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物。

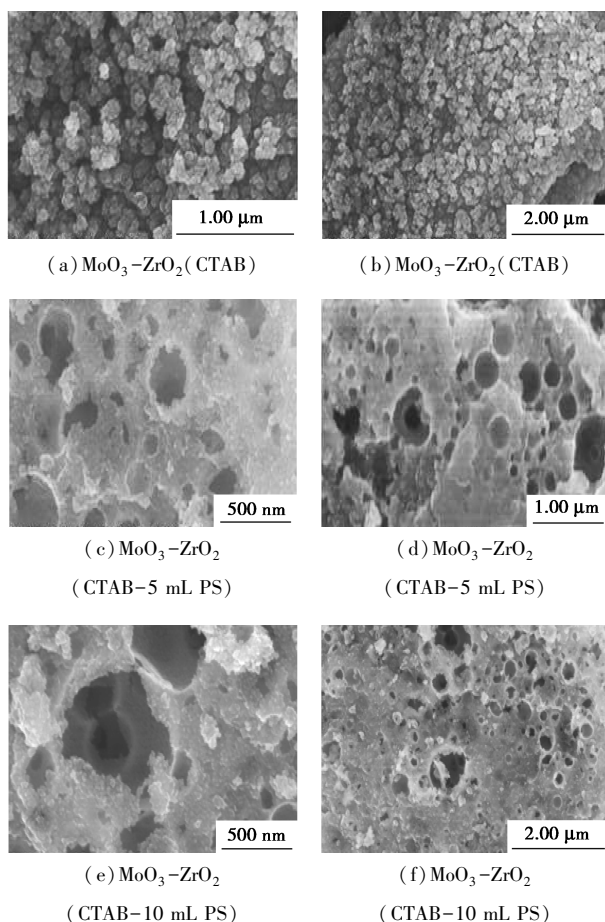
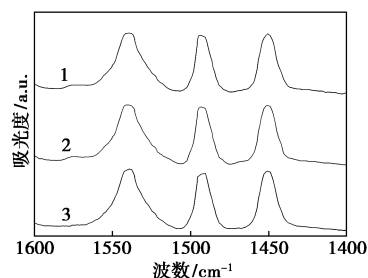


图 3 不同 PS 乳液添加量下制备  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物的 SEM 照片

#### 2.4 Py-IR 表征

不同 PS 乳液添加量下  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物在脱附温度为 200℃ 的吡啶吸附红外光谱如图 4 所

示。其中 1 540  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是吸附在 B 酸中心上的吡啶特征吸附峰,1 450  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是吸附在 L 酸中心上的吡啶吸附特征峰,而 1 490  $\text{cm}^{-1}$  处的吸附峰则是吡啶吸附在 B 酸中心和 L 酸中心共同作用的结果。不同 PS 乳液添加量的  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  的 Py-IR 酸性测试结果如表 2 所示。由图 4 和表 2 可以看出,随着 PS 乳液添加量的增加,总酸量略微增加,B 酸酸量先增加后减小,L 酸酸量略微增加。加入不同量的 PS 微球分散剂后,酸性变化很小,催化剂的总酸量差别很小。



1—0 mL;2—5 mL;3—10 mL

图 4 不同 PS 乳液添加量的  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  的 Py-IR 谱图

表 2 不同 PS 乳液添加量的  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  的 Py-IR 酸性测试结果

样品	总酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	B 酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	L 酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
CTAB	128.7	73.8	54.9
CTAB-5 mL PS	130.2	74.4	55.8
CTAB-10 mL PS	131.1	74.3	56.8

#### 2.5 PS 乳液用量对 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ 正己烷异构化性能的影响

在反应温度为 350℃、反应压力为 2.5 MPa、空速为 1.0  $\text{h}^{-1}$ 、氢烃摩尔比为 4:1 的工艺条件下,考察不同 PS 乳液添加量下合成的  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物的正己烷临氢异构化活性如表 3 所示。

表 3 PS 乳液添加量对  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  上正己烷异构化性能的影响

样品	产率/%	转化率/%	异构化选择性/%
CTAB	19.5	37.5	49.6
CTAB-5 mL PS	31.5	48.6	70.2
CTAB-10 mL PS	28.5	36.0	72.2

由表 3 可以看出,只添加 CTAB 的  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  复合氧化物的正己烷异构化活性较低,正己烷的转

化率和异构化的选择性分别为 37.5% 和 49.6%。而添加 PS 乳液制备的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 表现出了较好的异构化活性,尤其是添加 CTAB 和 5 mL PS 乳液制备的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>,其正己烷的转化率和异构化的选择性分别高达 48.6% 和 70.2%。虽然只添加 CTAB 的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 比表面积较大,提高了活性中心数量,但其孔径较小,不利于异构化生成的单支链和多支链的异构体扩散,造成部分异构产物卡在孔道中,导致二次反应。而同时添加 CTAB 和 PS 乳液制备的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 拥有适宜的比表面积和较大的孔径,促进了异构化反应的顺利进行。

### 3 结论

添加 PS 乳液不会改变 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物的晶相结构,适量的添加 PS 乳液可使复合氧化物的结晶度有所提高。PS 乳液用量过多时,导致 CTAB 无法充分起到分散剂的作用,造成 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 结晶度下降。MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物中存在大孔和介孔的多级孔道。最可几孔径随着 PS 乳液用量的增加而增大,表明 PS 乳液的引入明显改变了 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物孔结构,进而说明 PS 乳液的添加对样品的孔径影响较大。同时添加 CTAB 和 PS 乳液制备的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物具有较好的异构化活性。添加 CTAB 和 5 mL PS 制备的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂上正己烷的转化率和异构化的选择性分别高达 48.6% 和 70.2%。

### 参考文献

- [1] 赵文康,樊杰,等.异构化制清洁汽油工艺及催化剂[J].化工进展,2016,35(8):2455-2463.
- [2] 崔生航,张君涛,王东镇,等.FCC汽油临氢异构化/芳构化改质催化剂研究进展[J].现代化工,2015,(10):16-20.
- [3] 宋月芹,徐龙伢,谢素娟,等.ZSM-5分子筛催化剂上液化石油气低温芳构化制取高辛烷值汽油[J].催化学报,2004,25(3):199-204.
- [4] Sang H W, Haas F M, Tekawade A, et al. Combustion characteristics of C4 iso-alkane oligomers: Experimental characterization of iso-dodecane as a jet fuel surrogate component[J]. Combustion & Flame, 2016, 165: 137-143.
- [5] Nadeina K A, Klimov O V, Pereima V Y, et al. Catalysts based on amorphous aluminosilicates for selective hydrotreating of FCC gasoline to produce Euro-5 gasoline with minimum octane number loss[J]. Catalysis Today, 2016, 271: 4-15.
- [6] 徐铁钢,吴显军,王刚,等.轻质烷烃异构化催化剂研究进展[J].化工进展,2015,34(2):397-401.
- [7] 孟瑶,李锋,宋华.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>型固体超强酸中心结构及其在轻质烷烃异构化反应中的机理研究进展[J].化工进展,2015,34(11):3906-3914.
- [8] Liao Y, Huang X, Liao X, et al. Preparation of fibrous sulfated zirconia (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>) solid acid catalyst using collagen fiber as the template and its application in esterification [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2011, 347(1): 46-51.
- [9] 贾秀沐,马守涛,所艳华,等.C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>烷烃异构化催化剂的研究进展[J].化学与黏合,2017,39(2):126-131.
- [10] Gu Yingying, Yang Haihong, Li Benqiang, et al. A ternary nanooxide NiO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> as efficient solid superacid catalysts for electro-oxidation of glucose [J]. Electrochimica Acta, 2016, 194: 367-376.
- [11] Xu Jinsuo, Ying Jackie Y. A highly active and selective nanocomposite catalyst for C7+ paraffin isomerization [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(40): 6700-6704.
- [12] 杜宇乔,陈晓蓉,陈长林,等.Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>催化剂对正己烷异构化反应的催化性能[J].催化学报,2006,27(5):397-402.
- [13] 王光维,宁春利,赵晓非.正戊烷异构化双非金属催化剂的研究[J].石油学报:石油加工,1998,14(1):52-56.
- [14] Duran C, Sato K, Hotta Y, et al. Ball milling assisted hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanopowders [J]. Ceramics International, 2015, 41(4): 5588-5593.
- [15] Chu H L, Hwang W S, Wang C L, et al. Thermal behavior and phase transformation of ZrO<sub>2</sub>-10% SiO<sub>2</sub> precursor powder prepared by a co-precipitation route without adding stability agent [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 616: 413-419.
- [16] Babiarczuk B, Szczurek A, Donesz-Sikorska A, et al. The influence of an acid catalyst on the morphology, wettability, adhesion and chemical structure properties of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> sol-gel thin films [J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 285: 134-145.
- [17] Tan Z, Gu X, Li Z F, et al. PS/CTAB/silica composites from room temperature polymerization of high internal phase emulsion gels [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 451: 161-169.
- [18] 李玉,孟秀红,马骏,等.无皂乳液聚合法制备亚微米级单分散聚苯乙烯微球[J].工程塑料应用,2013,41(3):16-20.
- [19] 吴文玉,王哲,白英芝,等.焙烧温度对MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>的结构及异构化催化性能的影响[J].石油学报(石油加工),2016,32(5):906-911.
- [20] 冯嘉裕,张宏,杨森,等.不同MoO<sub>3</sub>质量分数MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>的合成表征及正己烷异构化性能[J].当代化工,2016,45(11):2505-2507.
- [21] Triwahyono S, Jalil A A, Ruslan N N, et al. C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> linear alkane hydroisomerization over MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt/MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2013, 303(13): 50-59.
- [22] 张维,刘晓丹,白英芝,等.不同钨钼质量比MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>复合氧化物的结构及催化活性研究[J].燃料化学学报,2015,(8):998-1003.
- [23] Belskaya O B, Danilova I G, Kazakov M O, et al. Investigation of active metal species formation in Pd-promoted sulfated zirconia isomerization catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 387: 5-12.
- [24] Yang Xuzhuang, Wang Xin, Gao Guanjun. Nickel on a macro-mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> core/shell nanocomposite as a novel catalyst for CO methanation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 3926-3937. ■