

钯前驱体对生物柴油加氢异构 催化剂性能的影响

贾云刚, 张铁珍*, 邓旭亮, 吴显军, 李海岩

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:以硝酸钯[$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$]、氯钯酸[H_2PdCl_6]、二硝基四氨合钯[$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$]为浸渍液制备了 Pd/SAPO-31 双功能催化剂, 考察了钯盐前驱体对生物柴油加氢异构性能的影响。利用 N_2 物理吸附、 NH_3 -TPD、Py-IR 和 H_2 化学吸附等对催化剂进行表征。结果表明, 最适宜的钯前驱体为硝酸钯[$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$]。在固定床反应器中进行正十六烷的异构化反应的最佳条件为: 催化剂用量为 200 mL、压力为 2.0 MPa、反应温度为 350℃、空速为 1.5、氢油比为 500:1, 此时, 正十六烷的转化率最高可达 85% 以上。当凝固点为 0℃、闪点为 60℃、十六烷值为 74 时, 生物柴油的产率最高, 为 92.2%。

关键词:钯前驱体; SAPO-31; 加氢异构; 生物柴油

中图分类号: TE6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)04-0194-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.036

Effects of palladium-based precursors on performance of catalysts for hydro-isomerization of biodiesel

JIA Yun-gang, ZHANG Tie-zhen*, DENG Xu-liang, WU Xian-jun, LI Hai-yan

(Daqing Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Daqing 163714, China)

Abstract: Pd/SAPO-31 bifunctional catalysts are prepared by using palladium nitrate ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), ammonium chloroplatinate (H_2PdCl_6), and tetraamminepalladium dinitrate ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) solution respectively as impregnating agent. The effects of palladium-based precursors on the performance of the catalysts in hydroisomerism of biodiesel are investigated. The catalysts are also characterized by means of N_2 sorption-desorption, NH_3 -TPD, Py-IR and H_2 chemical adsorption. It is indicated that palladium nitrate is the most suitable precursor. The optimal conditions for the isomerization of n-hexadecane in a fixed-bed reactor are as follows: the dosage of the catalyst is 200 mL, the pressure is 2.0 MPa, the reaction temperature is at 350℃, WHSV is 1.5, and hydrogen/oil ratio is 500:1, under which the highest conversion of n-hexadecane can exceed 85%. The yield of biodiesel reaches the highest, 92.2% when the solidifying point is 0℃, flash point is 60℃ and cetane number is 74.

Key words: palladium-based precursor; SAPO-31; hydro-isomerization; biodiesel

生物柴油被视为一种有吸引力的替代能源, 由于其广泛的可用性、丰富的储量和不含硫或不含氮化合物的性质, 已被广泛研究^[1]。由棕榈油和麻疯树油生产的生物柴油具有类似于石油基柴油的物理化学和燃料特性。生物柴油是一种可再生、高效、安全的清洁能源, 在整个生命周期内可减少 50%~90% 的碳排放。生物柴油的生产可以通过 2 步完成: 甘油三酯转化为正构烷烃; 氢化异构化。然而, 作为最关键的异构化催化剂, 通过将正构烷烃转化为异构烷烃来调整低温性能。因此, 开发高效廉价的加氢异构化催化剂, 实现正构烷烃的骨架支化而不发生裂化是一项挑战^[2-3]。由于植物油具有广泛的可利用性、丰富的储量和不含硫或氮化合物等特性, 世界各地都在研究通过加氢脱氧和加氢异构化

生产含 iso-C14-C18 组分的清洁生物柴油。此外, 植物油的正构烷烃加氢异构化产物, 在柴油和喷气燃料范围内可直接用作燃料^[4]。

正构烷烃的加氢异构化通常在双功能催化剂上进行, 该催化剂含有用于加氢/脱氢反应的金属位和用于骨架异构化/裂化的酸性位。许多研究都考虑了金属中心对双功能催化剂性能的影响。一般来说, 负载贵金属(Pd)的催化剂对异构烷烃的选择性高于非贵过渡金属(如 Ni、Mo 和 W)的催化剂^[5-6]。分子筛为双功能催化剂提供酸中心, 其特征如孔径、酸中心密度和酸强度分布, 对正构烷烃加氢异构化催化剂的催化性能有重要影响^[7-9]。

笔者将对优化催化剂的贵金属负载量进行研究, 同时在动植物油加氢脱氧制脱氧油、脱氧油加氢

收稿日期: 2022-04-28; 修回日期: 2023-02-17

作者简介: 贾云刚(1975-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事生物柴油加氢脱氧、加氢异构催化剂及载体材料的研究与开发工作, jia yg459@petrochina.com.cn; 张铁珍(1976-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为加氢裂化催化剂及载体材料的研究与开发, 通讯联系人, zhang-tiezhen@126.com。

制生物煤油的催化剂制备和工艺方面进行研究。

1 试验

1.1 双功能催化剂的制备

以磷酸(85%,天津市光复科技发展有限公司生产)、拟薄水铝石(71.34%,中国铝业山东分公司生产)、硅溶胶(26.85%,青岛裕民源硅胶厂生产)为硅源和铝源,二正丙铵(99%,国药集团化学试剂有限公司生产)为模板剂,合成制备 SAPO-31 分子筛。

分别以硝酸钯[$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$](39.5% Pd,江苏金沃新材料有限公司生产)、氯钯酸[H_2PdCl_6](30% Pd,江苏金沃新材料有限公司生产)、二硝基四氨合钯[$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$](5% Pd,江苏金沃新材料有限公司生产)溶液为浸渍液负载 Pd,制备 Pd/SAPO-31 双功能催化剂,分别标记为 Pd/S31、Pd(Cl)/S31、Pd(NN)/S31。

1.2 催化剂的表征

利用 Autosorb-1-MP 型全自动比表面积及孔隙度测定仪进行 N_2 吸附-解吸表征。在进行吸附测量之前,在 300°C 、 1.0×10^{-3} Pa 的真空条件下将催化剂真空干燥 12 h。

利用 Spectrum100 型傅里叶变换红外光谱仪对催化剂进行红外光谱分析。催化剂在 350°C 、 5.0×10^{-3} Pa 真空下脱水 2 h,纯吡啶蒸汽在 90°C 下吸附 30 min。达到平衡后,吡啶吸附系统分别在 150°C 、 250°C 和 350°C 下抽空。

利用配备 TCD 的 TP-5000-II 装置的 H_2 -TPR 分析仪对催化剂进行分析。样品质量为 0.05 g,首先在氮气氛围中 600°C 预处理 30 min,然后冷却至室温。通入体积分数为 5% 的 H_2/N_2 气流(流速为 20 mL/min),并以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将催化剂样品从室温加热至 900°C 。

利用 AutoChem II 2920 化学吸附分析仪(Micromeritics Instruments)测定催化剂上的金属分散度。将约 200 mg 样品置于 40 mL/min 和 400°C 的氢气中 1 h。然后将样品在 450°C 氩气流下预处理 2 h,最后冷却至室温。通入体积分数为 10% 的 H_2/Ar 的混合气体,以达到吸附饱和。通过计算氢消耗量来测量钯的分散度。

1.3 催化剂性能评价

以正十六烷或脱氧植物油为原料,在固定床反应器中进行异构化反应,在压力为 2.0 MPa、反应温度为 350°C 、空速为 1.5 h^{-1} 、氢油比为 500:1 的工艺条件下,催化剂装填量为 10~200 mL,用气相色谱法

对反应产物进行分析。在试验之前,催化剂在 400°C 下原位氢还原 4 h。滴流床加氢试验在 10 mL 微反评价装置和 200 mL 评价装置中进行,采用原料、氢气一次通过的工艺流程对所开发的催化剂进行催化性能评价。

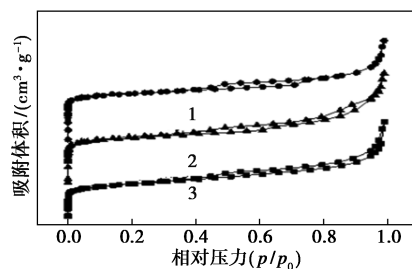
2 结果与讨论

正构烷烃的加氢异构化反应性能不仅受分子筛的酸性及孔道性能的影响,而且与金属位的种类以及金属位和酸性位之间的协同作用程度有关。改变制备双功能催化剂的金属前驱体溶液种类等方法可以调变催化剂上金属的分散度,以获得适宜的金属位与酸性位比值,从而提高异构烷烃的选择性。

不同种类的贵金属盐前驱体的自身性质会影响催化剂的金属分散度及金属颗粒尺寸等特性,贵金属盐前驱体的自身性质包含贵金属的价态及所处的位置、前驱体中 Cl 离子的作用、 NH_3 的作用等均会影响金属位的特性。分别以硝酸钯[$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$]、氯钯酸[H_2PdCl_6]、二硝基四氨合钯[$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$] 溶液为浸渍液负载 0.3% Pd 制备 Pd/SAPO-31 双功能催化剂,分别标记为 Pd/S31、Pd(Cl)/S31、Pd(NN)/S31,考察钯前驱体的自身性质对双功能催化剂的结构、酸性位、金属位的影响。

2.1 N_2 物理吸附

利用 N_2 物理吸附对催化剂的结构进行表征,结果如图 1 所示。



1—0.3Pd(NN)/S31; 2—0.3Pd/S31; 3—0.3Pd(Cl)/S31

图 1 Pd/SAPO-31 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线

由图 1 中可以看出,不同钯前驱体制备的 Pd/SAPO-31 样品的 N_2 吸附-脱附等温线为 I 型, p/p_0 在 0.4~1.0 处,等温线上出现了回滞环,说明 3 个样品同时具有微孔和介孔结构。介孔的形成是因为载体 SAPO-31 分子筛具有一定的缺陷位或晶粒堆积形成晶间介孔。

Pd/SAPO-31 催化剂的 N_2 物理吸附数据如表 1 所示。

表 1 Pd/SAPO-31 催化剂的 N₂ 物理吸附数据

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)			孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)		
	BET	微孔	外表面积	总孔容	微孔	介孔
0.3Pd(Cl)/S31	164	129	35	0.143	0.051	0.092
0.3Pd/S31	144	95	49	0.150	0.039	0.111
0.3Pd(NN)/S31	158	119	39	0.158	0.049	0.109

由表 1 中可以看出,各样品的 BET 表面积、微孔表面积和微孔孔容按以下顺序递减: Pd(Cl)/S31>Pd(NN)/S31>Pd/S31。Pd(Cl)/S31 的前驱体溶液中含有 Cl⁻, Cl⁻ 具有减小金属颗粒尺寸的作用,较小的 Pd 颗粒对孔道的堵塞程度更低,而表现出最大的微孔孔容。

2.2 Py-IR 分析

采用 Py-IR 对催化剂的酸性进行表征,不同强度的酸量如表 2 所示。

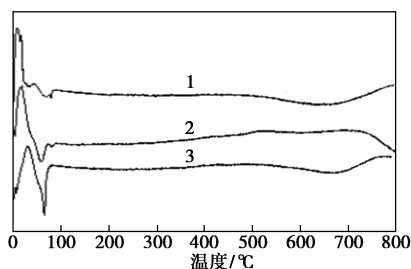
表 2 催化剂的 L 酸量和 B 酸量

样品	L 酸量/(μmol·g ⁻¹)			B 酸/(μmol·g ⁻¹)		
	弱酸	中强酸	强酸	弱酸	中强酸	强酸
0.3Pd(Cl)/S31	11.8	4.0	11.1	17.3	14.2	32.9
0.3Pd/S31	12.2	4.1	7.6	17.2	12.9	33.3
0.3Pd(NN)/S31	12.7	6.6	15.4	17.3	13.3	33.0

由表 2 中可以看出,不同钯前驱体制备的 Pd/SAPO-31 催化剂的总 B 酸量相近,而 Pd(NN)/S31 样品的 L 酸量明显高于另外 2 个样品。

2.3 H₂-TPR 分析

为了考察钯前驱体种类对 Pd/SAPO-31 催化剂还原性能的影响,对焙烧后的 Pd/SAPO-31 催化剂进行了 H₂-TPR 表征,结果如图 2 所示。



1—0.3Pd(NN)/S31; 2—0.3Pd/S31; 3—0.3Pd(Cl)/S31

图 2 催化剂的 H₂-TPR 图

由图 2 中可以看出,3 个样品均出现 2 个 H₂ 的消耗峰,0~50°C 范围内正的 H₂ 的消耗峰对应于 Pd²⁺ 和 Pd⁴⁺ 的还原, Pd(NN)/S31 样品的 Pd²⁺ 还原峰温度最低,这是因为其钯前驱体中的 NH₃ 可以自还原 Pd²⁺, Pd(Cl)/S31 样品的 Pd⁴⁺ 还原峰温度最高,这是因为 Cl⁻ 存在的作用结果。

2.4 H₂ 化学吸附

为考察催化剂的金属位对 Pd/SAPO-31 双功能催化剂催化正十六烷加氢异构化反应性能的影响,对不同钯前驱体制备的 Pd/SAPO-31 双功能催化剂进行了 H₂ 化学吸附表征,结果如表 3 所示。

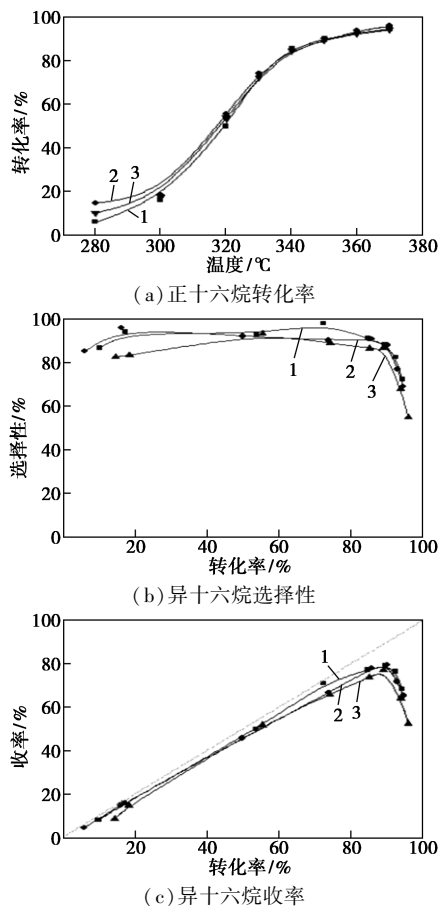
表 3 Pd/SAPO-31 催化剂中金属 Pd 的分散度

样品	分散度/%	C _{Pd} /(μmol·g ⁻¹)
0.3Pd(Cl)/S31	41.2	11.61
0.3Pd/S31	37.4	10.54
0.3Pd(NN)/S31	23.7	6.68

由表 3 可见,催化剂中的金属 Pd 的分散度按以下顺序递减: Pd(Cl)/S31>Pd/S31>Pd(NN)/S31。这是因为 Pd(Cl)/S31 样品的前驱体溶液 H₂PdCl₆ 含有 Cl⁻, Cl⁻ 具有减小金属颗粒尺寸的作用,因此该催化剂上金属 Pd 的分散度较高。

2.5 催化加氢异构化反应性能

在 10 mL 微反评价装置上,以正十六烷为原料,对不同钯前驱体制备的 Pd/SAPO-31 催化剂进行加氢异构化反应性能评价,结果如图 3 所示。



1—0.3Pd(Cl)/S31; 2—0.3Pd/S31; 3—0.3Pd(NN)/S31

图 3 Pd/SAPO-31 在正十六烷加氢异构化反应中的催化性能

由图 3(a) 中可以看出, 在相同反应温度下, 不同钨前驱体制备的 Pd/SAPO-31 催化剂上正十六烷的转化率相近, 这与催化剂的酸量变化规律相一致。由图 3(b)、图 3(c) 中可以看出, 正十六烷的转化率低于 80% 时, 异十六烷的选择性和收率按以下顺序递减: Pd(Cl)/S31 > Pd/S31 > Pd(NN)/S31, 这是由于以 H_2PdCl_6 为浸渍液时, 处于阴离子基团中 Pd 为 +4 价, 催化剂 Pd(Cl)/S31 制备过程中 Pd⁰ 较容易按 [011] 晶轴生长, 形成具有更多角位活性位的 Pd{111} 颗粒, 同时 Cl⁻ 的存在可以提高金属 Pd 分散度, 形成更多有效的金属活性位, 因此在正十六烷加氢异构化反应中表现出更高的异构化选择性。

正十六烷转化率提高至 85% 以上时, Pd(Cl)/S31 和 Pd/S31 对异十六烷的选择性和收率相近。但是由于 Pd(Cl)/S31 样品的 Pd⁴⁺ 还原峰温度最高, 采用更高的还原温度会导致还原后的金属 Pd 粒子发生团聚, 而且减少金属活性位密度, 特别是长时间运行之后这一趋势更加明显, 而且前驱体氯钨酸 [H_2PdCl_6] 呈现酸性, 在浸渍到分子筛载体上以及焙烧过程中会一定程度上降低分子筛载体的结晶度, 使分子筛形成结构缺陷位, 长时间后会降低催化剂结构的稳定性。因此, 最适宜的钨前驱体为硝酸钨。

2.6 活性稳定性试验

为了考察催化剂的长周期使用寿命, 采用优选的 SAPO-31 分子筛催化剂与氧化铝粘结剂混合, 经过挤条成型制备复合载体再负载 0.5% Pd 制备成型的催化剂 0.5Pd/SAPO31。利用大庆化工研究中心研发的 200 mL 的加氢评价装置, 在优化的工艺条件下, 以植物油脱氧油为原料, 对所制备的催化剂的加氢异构化反应性能进行 1 500 h 的稳定性试验, 结果如图 4 所示, 评价条件与结果如表 4 所示, 催化剂使用前后的性能对比结果如图 5 和表 5 所示。

由图 4 中可以看出, 1 500 h 的加氢试验中, 各项反应条件不变, 柴油收率稳定, 说明催化剂活性稳定。

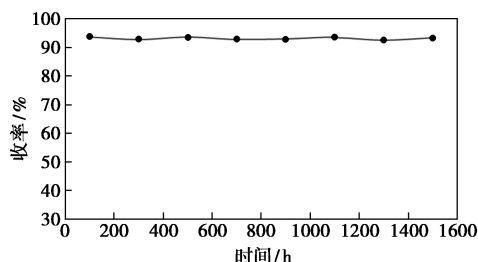
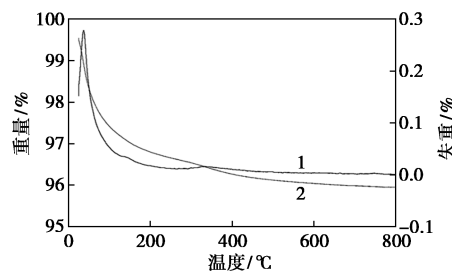


图 4 1 500 h 柴油的稳定性实验结果

表 4 脱氧油加氢异构降凝条件及结果

项目	数值	项目	数值
反应温度/°C	350	闪点/°C	60
反应压力/MPa	2	十六烷值	74
质量空速/h ⁻¹	1.5	氧质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	300
氢气/原料油体积比	500	凝点/°C	0
160°C ⁺ 馏分总收率/%	92.2		



1—新鲜催化剂; 2—运行 1 500 h 催化剂

图 5 催化剂 TGA 曲线

表 5 催化剂使用前后表征

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pd 分散度/ %	B 酸量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	热重/ %
新鲜	219	0.244	26.5	25.6	—
反应后	188	0.247	21.9	19.1	4.003

由图 5 和表 4 中可以看出, 使用 1 500 h 后的催化剂的比表面积略有下降, 但是总孔容基本没有变化, Pd 的分散度略有减小, 这是由于长时间使用后金属簇的尺寸略有增大, 发生一定程度的团聚。B 酸量略有减小, 说明由于金属团簇覆盖部分酸性位。反应后的催化剂在空气中从室温升温到 800°C, 失重量仅为 4.003%, 而且失重主要发生在 100°C 以下, 失去的是物理吸附的水。在 300~350°C 范围内仅有少量失重。说明没有发生积碳现象, 催化剂活性稳定。

3 结论

(1) 在相同反应温度下, 正十六烷转化率提高至 85% 以上时, Pd(Cl)/S31 和 Pd/S31 对异十六烷的选择性和收率相近。由于 Pd(Cl)/S31 样品的 Pd⁴⁺ 还原峰温度最高, 采用更高的还原温度会导致还原后的金属 Pd 粒子发生团聚, 而且减少金属活性位密度, 特别是在长时间运行之后这一趋势更加明显, 而且前驱体氯钨酸 [H_2PdCl_6] 呈现酸性, 在浸渍到分子筛载体上以及焙烧过程中会在一定程度上

(下转第 204 页)

- double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy[J]. Science, 2008, 321(5885): 113-117.
- [10] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 4124-4155.
- [11] Evans D G, Slade R C T. Structural aspects of layered double hydroxides[J]. Layered Double Hydroxides, 2006, 119: 1-87.
- [12] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. Catalysis Today, 1991, 11(2): 173-301.
- [13] Zou L, Xiang X, Fan J, et al. Single-source precursor to complex metal oxide monoliths with tunable microstructures and properties: The case of Mg-containing materials[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(26): 6518-6527.
- [14] Xiang X, Hima H I, Wang H, et al. Facile synthesis and catalytic properties of nickel-based mixed-metal oxides with mesopore networks from a novel hybrid composite precursor[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20: 1173-1182.
- [15] Yaghoobpour E, Zamani Y, Zarrinashne S, et al. Fischer-tropsch synthesis; Effect of silica on hydrocarbon production over cobalt-based catalysts[J]. Chemical Papers, 2019, 73(1): 205-214.
- [16] Luo M, Li H. The effect of different solvents on graphene supported cobalt fischer-tropsch catalyst[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 124(1): 279-291.
- [17] Shimura K, Miyazawa T, Hanaoka T, et al. Factors influencing the activity of Co/Ca/TiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Today, 2014, 232: 2-10.
- [18] Wang L, Wang L, Zhang J, et al. Selective hydrogenation of CO₂ to ethanol over cobalt catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(21): 6104-6108.
- [19] Pérez-Ramírez J, Mul G, Kapteijn F, et al. In situ investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres[J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(3): 821-830.
- [20] Qiu B, Yang C, Guo W, et al. Highly dispersed Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts from metal-organic frameworks[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(17): 8081-8086.
- [21] Bezemer G L, Bitter J H, Kuipers H P C E, et al. Cobalt particle size effects in the fischer-tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(12): 3956-3964.
- [22] Den Breejen J P, Radstake P B, Bezemer G L, et al. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis[J]. Am Chem Soc, 2009, 131: 7197-203.
- [23] Arnoldy P, Moulijn J A. Temperature-programmed reduction of CoOAl₂O₃ catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1985, 93(1): 38-54.
- [24] Velu S, Suzuki K, Kapoor M P, et al. Effect of Sn incorporation on the thermal transformation and reducibility of M(II) Al-layered double hydroxides [M(II) = Ni or Co][J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 719-730.
- [25] Wang L, Liang W, Jian Z, et al. Selective hydrogenation of CO₂ to ethanol over cobalt catalysts[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2018, 57: 6104-6108.
- [26] Prieto G, Martínez A, Concepción P, et al. Cobalt particle size effects in fischer-tropsch synthesis; Structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2009, 266(1): 129-144.
- [27] Di Fronzo A, Pirola C, Comazzi, et al. Co-based hydrotalcites as new catalysts for the fischer-tropsch synthesis process[J]. Fuel, 2014, 119: 62-69. ■

(上接第 197 页)

降低分子筛载体的结晶度,使分子筛形成结构缺陷位,在长时间运行后会降低催化剂结构的稳定性。采用固定床反应器,装剂量为 10 mL,以正十六烷为原料,相同的转化率下, Pd/S31 催化剂的异十六烷收率最高。因此,最适宜的钨前驱体为硝酸钨。

(2)在 200 mL 装填量的固定床反应器中装填 Pd/S31 催化剂,以脱氧油为原料连续反应 1 500 h,结果表明, 160℃ + 馏分总收率高达 92.2% 以上,凝点为 0℃,闪点为 60℃,氧含量为 300 μg/g,十六烷值为 74,催化剂未失活,该催化剂具有良好的催化活性、高稳定性和优异的异构降凝性能。

参考文献

- [1] 罗乐,周皓.我国生物柴油发展的制约因素与对策分析[J].现代工业经济和信息化,2017,7(2): 14-16.
- [2] 李瑞丽,阳思远,刘瑛.异构化反应改善小桐梓油生物柴油的低温流动性[J].化工进展,2012,31(4): 813-819.
- [3] 魏小萌,吴伟,白雪峰.正构烷烃加氢异构化反应的研究进展[J].化学与黏合,2018,40(178): 128-133.
- [4] Tian Xiaoning, Jiang Zhongqing, Jiang Yingying. Sulfonic acid-functionalized mesoporous carbon/silica as efficient catalyst for dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural[J]. RSC Advances, 2016, (6): 101526-101534.
- [5] Deldari H, Appl. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins[J]. Appl Catal A, 2005, 293: 1-10.
- [6] Eswaramoorthi I, Lingappan N, Mol J. Ni-Pt loaded silicoaluminophosphate molecular sieves for hydroisomerisation of n-heptane[J]. Appl Catal A, 2004, 218(2): 229-239.
- [7] Soualah A, Lemberton J L, Pinard L, et al. Moljord, hydroisomerization of long-chain n-alkanes on bifunctional Pt/zeolite catalysts; Effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism[J]. Appl Catal A, 2008, 336: 23-28.
- [8] López C M, Sazo V, Pérez P, et al. n-Pentane hydroisomerization on Pt-promoted acid zeolites[J]. Appl Catal A, 2010, 372(1): 108-113.
- [9] Baran R, Millot Y, Onfroy T, et al. Dzwigaj, Influence of thenitric acid treatment on Al removal, framework composition and acidity of BEA zeolite investigated by XRD, FT-IR and NMR[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2012, 163: 122-130. ■