

# Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 正己烷异构化反应中的失活研究

王昭晖, 徐俊, 章红艳, 宋月芹\*, 周晓龙

(华东理工大学化工学院石油加工研究所, 上海 200237)

**摘要:** 制备了 Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PtSZA) 催化剂, 考察了 PtSZA 在正己烷异构化反应中的失活与再生问题, 并通过 XRD、Raman、TG、IR 和 TPO-MS 等手段对失活前后催化剂的晶相、硫质量分数和积碳量进行表征。结果表明: 在 165℃ 反应 550 min 后, PtSZA 催化剂几乎完全失活。失活前后催化剂的晶相结构和硫质量分数没有明显变化, 失活催化剂上仅有微量积碳生成, 高温氢气和空气再生处理消除了失活催化剂上少量的积碳, 催化活性得到完全恢复, 催化剂上微量积碳的产生是催化剂失活的主要原因。

**关键词:** Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 异构化; 失活; 正己烷

**中图分类号:** TE624.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)10-0092-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.023

## Deactivation of Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for *n*-hexane isomerization

WANG Zhao-hui, XU Jun, ZHANG Hong-yan, SONG Yue-qin\*, ZHOU Xiao-long

(Petroleum Processing Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PtSZA) catalyst is prepared. The deactivation and regeneration of PtSZA catalyst in *n*-hexane isomerization reaction are studied. The PtSZA catalyst is characterized by XRD, Raman, TG, IR and TPO-MS technologies to determine the phase, sulfur content and coke content of PtSZA before and after reaction. The experimental results demonstrate that the PtSZA catalyst is deactivated in short time, i. e. 550 minutes at 165℃. Compared with the fresh catalyst, the crystalline structure and sulfur content of the deactivated catalyst are almost not changed. The very trace of coke is formed over the deactivated catalyst. The coke deposit on deactivated catalyst can be eliminated by treatment in hydrogen or air at high temperature. The activity of the catalyst can be completely recovered. The main deactivation reason of PtSZA should be related with the slight coke formed over the catalyst during isomerization reaction.

**Key words:** Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; isomerization; deactivation; *n*-hexane

随着环保要求日益严格, 汽油正向高辛烷值、低烯烃、低芳烃和无铅化的方向发展。C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 烷烃异构化工艺可将汽油中辛烷值较低的正构烷烃转变为高辛烷值的异构烷烃。异构化反应属于微放热反应, 低温下有利于生产多支链高辛烷值的异构烷烃。传统的低温异构化催化剂 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl 对原料中水和含硫化合物特别敏感, 且在反应中需要不断地补充有机氯成分, 容易造成设备的腐蚀和环境污染等问题。新型的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> (记为 SZ) 固体超强酸催化剂具有超强酸性<sup>[1]</sup>, 可在低温下使轻质烷烃发生异构化反应, 具有选择性高, 不腐蚀设备和环境友好等优点, 引起了国内外研究者的重视。

SZ 催化剂失活很快, 严重阻碍了其工业应用, 关于 SZ 的失活目前有大量文献报道<sup>[2-8]</sup>, 但失活原

因众说不一。Li 等<sup>[2]</sup> 研究结果表明, 在正丁烷异构化中, SZ 催化剂因表面积碳而失活, 且积碳量随反应时间的增加而增加, 提高反应温度会加快积碳的生成速率。Resofszki<sup>[3]</sup> 指出 SZ 的失活与硫物种被还原有关。孔晓翠<sup>[4]</sup> 认为积碳和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的流失是催化剂失活的主要原因。另外, 原料中过高的水含量也会导致催化剂的失活<sup>[5]</sup>。铝的引入在一定程度上提高了催化剂的稳定性, 但稳定的活性较低<sup>[9]</sup>, 而贵金属 Pt 的引入大大提高了催化剂的活性和稳定性, 稳定的活性也较高<sup>[10]</sup>。然而 Pt 改性的 SZA 的高稳定性仅在高的反应温度下得以实现<sup>[10-13]</sup>。Hua<sup>[10]</sup> 研究结果表明, 在 250℃ 临氢条件下 PtSZA 表现出良好的稳定性, 且正丁烷稳定转化率高于 SZA。Ebitani<sup>[11]</sup> 和 Kim<sup>[12]</sup> 等发现负载 Pt 的 SZ 催化

收稿日期: 2016-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21103049); 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室开放基金(KHK1106)

作者简介: 王昭晖(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为固体超强酸催化剂及轻质烷烃异构化, 18801951373@163.com; 宋月芹(1973-), 博士, 副研究员, 研究方向为多相催化及燃料油的清洁化, 通讯联系人, 021-64253049, songyueqin@ecust.edu.cn。

剂(记为 PtSZ),在 250℃ 临氢条件下进行轻质烷烃异构化反应,可以明显提高催化剂的活性和稳定性。然而,对 PtSZA 催化剂的低温异构化性能研究较少<sup>[12,14]</sup>,其在低温下具有异构化活性高和产物辛烷值高的优势。

针对 PtSZA 催化剂的失活行为,考察了催化剂在氢气和空气气氛中的再生性能,通过各种表征手段对失活前后的催化剂进行表征,揭示催化剂在低温反应条件下的失活原因,为未来 PtSZA 固体超强酸催化剂走向工业化奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备:将浓氨水在搅拌状态下滴入 0.6 mol/L 的 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中,至溶液 pH = 10, Zr(OH)<sub>4</sub> 沉淀老化 12 h 后用去离子水反复洗涤,抽滤,至滤液成中性。将 Zr(OH)<sub>4</sub> 在 110℃ 干燥后研磨成粉末,与拟薄水铝石混合均匀,挤条成型,烘干后用 0.5 mol/L 稀硫酸浸渍,抽滤,干燥后在 650℃ 焙烧 3 h,记为 SZA。采用等体积法用一定浓度的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液浸渍 SZA,干燥后在 500℃ 下空气中焙烧 3 h,得到 Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,记为 PtSZA。催化剂上的 Pt 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数分别为 0.5% 和 5%。

### 1.2 催化剂活性评价及再生

正己烷异构化反应在固定床微型反应装置、临氢条件下进行。反应前催化剂在 450℃、空气中活化 3 h,在 250℃ 氢气中还原 2 h。评价条件:反应温度为 165℃,氢/油摩尔比为 3,质量空速为 1.5 h<sup>-1</sup>,总压为 2.0 MPa。产物通过 GC-920 型气相色谱在线分析。

再生方法 1:将失活后的催化剂通入 H<sub>2</sub>,分别在 165、200℃ 和 250℃ 下再生 12、3 h 和 3 h。再生方法 2:失活后的催化剂在 450℃、空气气氛中再生 3 h,反应前在 H<sub>2</sub>、250℃ 下还原 2 h。

### 1.3 催化剂表征

(1) X 射线粉末衍射(XRD)分析在日本进口的 Rigaku D/Max 2550 X 射线衍射仪上进行。

(2) 拉曼光谱(Raman spectra)分析在英国进口的激光显微拉曼光谱仪(InVia Reflex microscope Raman)上进行。

(3) 热重(TG)分析在美国 TA 公司 SDT-Q600 热重分析仪上进行。将 0.02 g 催化剂样品置于样品池中,在空气中以 10℃/min 的速率从室温加热到

1 200℃。600℃ 之前的质量损失归因于水的脱附,600 ~ 1 200℃ 的质量损失是催化剂上硫物种的去除。催化剂上的硫物种以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形式存在,样品中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的质量分数的计算式为:

$$\text{总 } S(\text{SO}_4^{2-}) \text{ 质量分数} = (M_1 - M_2)/M_1$$

其中, M<sub>1</sub> 代表样品经脱水后的质量分数; M<sub>2</sub> 代表样品经脱硫后的质量分数。

(4) 红外(FT-IR)分析在美国进口的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)上进行。

(5) TPO-MS 分析在 AutoChem 2910 型化学吸附仪(Micromeritics Corp.)上进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PtSZA 催化正己烷异构化反应的活性及再生性能

#### 2.1.1 PtSZA 催化剂的正己烷异构化活性

在反应温度为 165℃,压力为 2.0 MPa,氢油摩尔比为 3,质量空速为 1.5 h<sup>-1</sup> 的条件下, PtSZA 催化剂的失活行为如图 1 所示。由图 1 可见,正己烷的初始转化率较高,达到 90% 以上,选择性较差。随着反应的进行,在 120 min 后转化率和选择性均趋于稳定。当反应时间超过 400 min,正己烷转化率开始急剧降低,当反应 550 min 时,正己烷转化率已降低为 17.48%。可见,165℃ 下催化剂在短时间内严重失活。

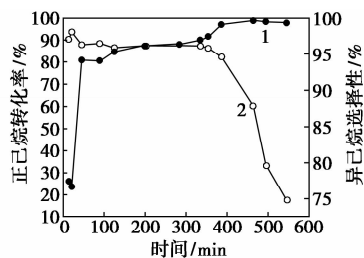


图 1 PtSZA 的失活行为

#### 2.1.2 PtSZA 的再生性能研究

在反应温度为 165℃,压力为 2.0 MPa,氢油摩尔比为 3,质量空速为 1.5 h<sup>-1</sup> 的条件下,在 H<sub>2</sub> 气氛下再生温度对失活 PtSZA 异构化活性的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出,再生温度为 165℃ 时,正己烷初始转化率和异己烷选择性均较高,分别达到 86% 和 93%,但在很短时间内 PtSZA 异构化活性急剧降低;再生温度提高到 200℃,催化剂的稳定性有所增加,但仍不能恢复到新鲜催化剂的水平;再生温度提高到 250℃,正己烷转化率和异己烷选择性均能

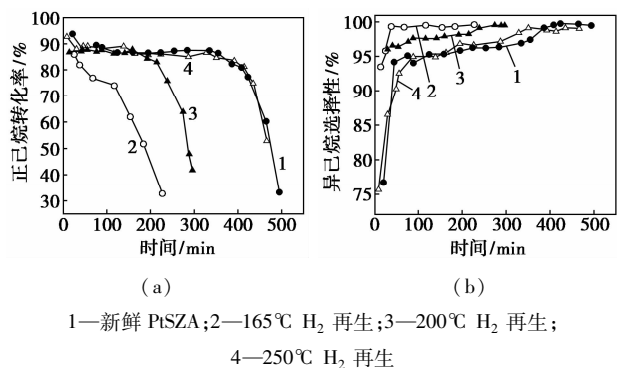


图2 H<sub>2</sub>再生温度对PtSZA异构化活性的影响

恢复到新鲜催化剂水平,稳定时间达到400 min。由此可见,适当提高再生温度有利于失活催化剂活性的恢复,250℃再生可以使失活催化剂的活性得到完全恢复。另外,催化剂在空气中再生后,其异构化活性也能达到新鲜催化剂的水平(图中未给出)。因此,空气与氢气都能对催化剂进行很好的再生。

## 2.2 失活前后PtSZA的物化性质变化

### 2.2.1 PtSZA的晶相结构分析

新鲜催化剂和失活催化剂的晶相结构的XRD和Raman光谱图如图3所示。

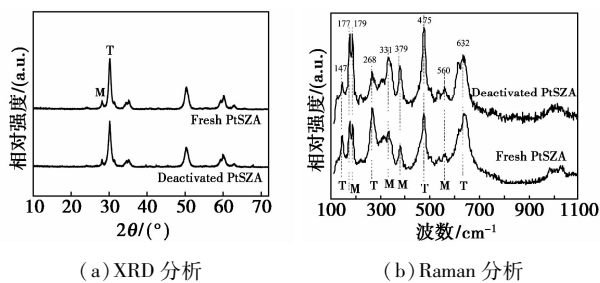


图3 PtSZA失活前后的XRD和Raman光谱

从图3(a)可以看出,新鲜催化剂与失活的催化剂均出现了大量四方相( $2\theta = 30.5$ 、 $35.5$ 、 $50.8$ 、 $60.4^\circ$ )及少量单斜相( $2\theta = 28.2^\circ$ ),两者的衍射峰强度基本接近,说明与新鲜催化剂相比,失活后的催化剂晶相结构没有发生明显变化。XRD表征的是晶体的表面和体相平均值,而Raman光谱仅对物质的表面比较敏感,其结果如图3(b)所示。从图3(b)可见,新鲜催化剂与失活催化剂的表面晶相结构主要由四方相和少量的单斜相组成,且各峰强度基本接近,说明催化剂失活前后表面晶相结构没有发生明显变化。失活的SZ催化剂的表面由四方相转变为单斜相,而体相仍保持四方相晶相<sup>[7]</sup>,与目前结果不同,可能与所用的催化剂不同所致。

### 2.2.2 PtSZA的TG分析

为考察反应后催化剂上的积碳和硫质量分数,

对失活前后的催化剂进行热重表征,结果如图4所示。

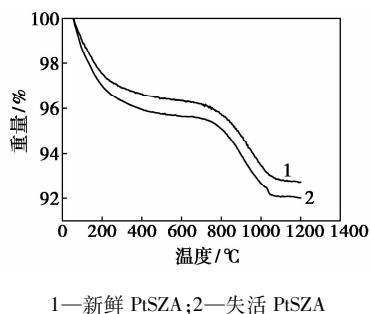


图4 PtSZA反应失活前后的TG曲线

由图4可知,新鲜催化剂和失活催化剂的硫质量分数分别为3.45%和3.4%,表明反应前后催化剂上的硫质量分数没有显著变化。另外,与新鲜催化剂相比,失活催化剂的TG曲线上低于650℃没有出现明显的失重台阶,表明失活催化剂上没有大量积碳生成。

### 2.2.3 PtSZA的FT-IR分析

为进一步确定失活催化剂上硫物种的变化和积碳的生成,对反应前后的催化剂进行FT-IR表征,结果如图5所示。

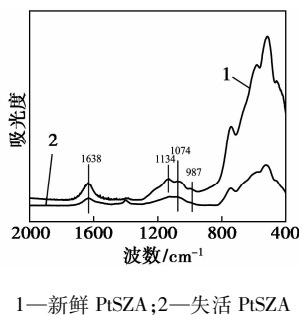
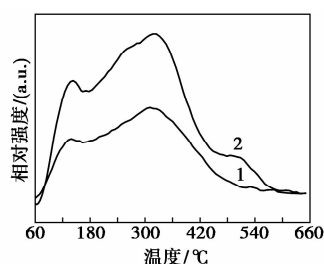


图5 PtSZA反应失活前后的FT-IR谱图

由图5可见,新鲜和失活催化剂均在 $1134$ 、 $1074$   $\text{cm}^{-1}$ 和 $987$   $\text{cm}^{-1}$ 出现了红外吸收峰,该吸收峰归属于 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰<sup>[15]</sup>,说明失活后的硫物种没有发生明显变化。另外,催化剂上的积碳通常在 $1540 \sim 1580$   $\text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,目前失活催化剂在此处无明显吸收峰出现,说明失活催化剂上没有大量积碳生成。

### 2.3 4PtSZA的TPO-MS分析

通过以上表征可以推断,催化剂失活的主要原因并非来自硫物种的流失、晶相的转变和大量积碳的生成。为了进一步探究失活原因,对经历不同反应时间的催化剂进行TPO-MS表征,结果如图6所示。

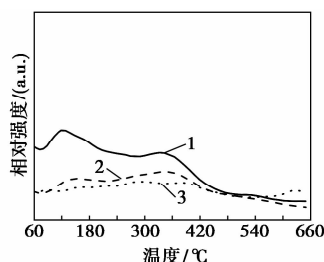


1—PtSZA-120 min;2—PtSZA-240 min

图6 PtSZA反应不同时间的TPO-MS曲线  
( $e/m = 44$ )

由图6可见,反应不同时间后的PtSZA的TPO-MS曲线在130°C附近和180~450°C之间均出现CO<sub>2</sub>谱峰,低温峰应该归于小分子积碳产生,后者峰归因于催化剂表面较大分子积碳。而且随着反应时间的增加,CO<sub>2</sub>的峰面积显著增加,表明催化剂表面的积碳量增加,与王道宏<sup>[16]</sup>研究结果一致。而热重和红外分析中没检测到催化剂上的积碳,说明催化剂上仅有微量积炭量。有文献报道,PtSZ催化剂上仅存在非常少量的超强酸中心<sup>[17-18]</sup>。通常认为,积碳最先在最强的酸中心上生成。这样,催化剂上非常少量的积碳成为催化剂在低温下快速失活的主要原因。

失活催化剂经不同温度(200°C和250°C)H<sub>2</sub>再生后的TPO-MS图如图7所示。

1—反应失活的PtSZA;2—200°C H<sub>2</sub>再生的PtSZA;  
3—250°C H<sub>2</sub>再生的PtSZA图7 不同温度下H<sub>2</sub>再生后PtSZA的  
TPO-MS曲线( $e/m = 44$ )

由图7可见,200°C再生后的催化剂的TPO-MS曲线在250~450°C之间仍然存在相应的CO<sub>2</sub>峰面积,与失活催化剂相比,其CO<sub>2</sub>峰面积明显变小,表明200°C再生后的催化剂表面积炭量明显减少。而提高再生温度到250°C,无明显CO<sub>2</sub>的峰,说明催化剂上的积碳基本被消除。结合图2,200°C再生催化剂活性得到部分恢复,而250°C再生活性得到全部恢复,应该与积碳完全被消除有关。进一步表明,PtSZA催化剂在165°C临氢条件下失活的主要原因

应该为催化剂表面超强酸中心被微量积碳所覆盖,从而导致催化剂失活,并非硫物种的损失以及高价硫的还原,与Resofszi<sup>[3]</sup>研究结果不同。此外,经过对450°C空气再生后的催化剂进行TPO-MS表征,未出现CO<sub>2</sub>的峰(图中未给出),表面空气再生除去了催化剂上的微量积碳,这也说明催化剂上的微量积碳导致了催化剂在较低的温度下失活较快。

### 3 结论

在165°C临氢异构化反应中,PtSZA催化剂在反应550 min的短时间内几乎完全失活。PtSZA催化剂失活前后晶相结构和硫质量分数没有明显变化,催化剂上有非常微量的积碳生成,高温氢气再生和空气再生,消除了催化剂上的积碳,PtSZA的活性得到完全恢复。PtSZA催化剂在165°C失活的主要原因在于催化剂微量积碳的生成,并非硫物种的变化。

### 参考文献

- [1] Hino M, Kobayashi S, Arata K. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate Ion. Solid superacid catalyst [J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101: 6439-6441.
- [2] Li B H, Gonzalez R D. The effect of coke deposition on the deactivation of sulfated zirconia catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 174: 109-119.
- [3] Resofszi G, Muhler M, Sprenger S, et al. Electron spectroscopy of sulfated zirconia, its activity in *n*-hexane conversion and possible reasons of its deactivation [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 240: 71-81.
- [4] 孔晓翠, 濮仲英, 于中伟. 固体超强酸催化正戊烷异构化反应失活因素的考察 [J]. 石油学报(石油加工), 1999, 15(4): 33-38.
- [5] Song S X, Kydd R A. Activation of sulfated zirconia catalysts; Effect of water content on their activity in *n*-butane isomerization [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998, 94(9), 1333-1338.
- [6] Ng F T T, Horvat N. Sulfur removal from ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> during *n*-butane isomerization [J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 123: L197-L203.
- [7] Li C, Stair P C. Ultraviolet Raman spectroscopy characterization of sulfated zirconia catalysts: Fresh, deactivated and regenerated [J]. Catalysis Letters, 1996, 36: 119-123.
- [8] Li B H, Gonzalez R D. An in situ DRIFTS study of the deactivation and regeneration of sulfated zirconia [J]. Catalysis Today, 1998, 46: 55-67.
- [9] Gao Zi, Xia Yongde, Hua Weiming, et al. New catalyst of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> for *n*-butane isomerization [J]. Topics in Catalysis, 1998, 6(1): 101-106.

产;RS6000 高温流变仪,德国哈克公司生产;GGS71 高温高压滤失仪,青岛百瑞达石油机械制造有限公司生产;ZNN-D6S 六速旋转黏度计,青岛海通达专用仪器厂生产;压裂酸化裂缝导流能力测试分析系统,海安石油科研仪器厂生产;BS224S 电子天平,塞多利斯科学仪器有限公司生产;HH-4 恒温水浴锅,常州国华电器有限公司生产。

## 1.2 交联剂的合成

在四口烧瓶中加入 40% ~ 45% 的复合溶剂丙三醇和水(质量比为 1:3),再加入质量分数为 0.1% ~ 0.2% 的催化剂氢氧化钠,打开搅拌器,通氮回流 30 min 后,加入质量分数为 20% ~ 25% 的主剂硼砂,升温至 40 ~ 50℃,待硼砂完全溶解后,依次加入质量分数为 30% ~ 35% 配体 KST-1 和甘露醇(质量比为 6:1),质量分数为 3% ~ 5% 的延缓助剂 B-26,升温至 75 ~ 80℃,降低搅拌速率,继续通氮回流,反应 2 ~ 3 h 得到一种淡黄色的液体,即有机硼交联剂 OS-150。

## 1.3 基液的组成

羟丙基胍胶(HPG)增稠能力强,残渣低,货源广,故选为稠化剂。KCl 可有效防止黏土膨胀、分散、运移,故选为黏土稳定剂。硼交联的 HPG 压裂液对 pH 比较敏感,冻胶需在碱性条件下才能保持较好的黏度,故选择 NaOH 作为 pH 调节剂。高温稳定剂能够消耗基液中的溶解氧,从而防止植物胶分子的降解,实验中,选择性能较好的 B-13 作高温稳定剂。1227 可有效防止植物胶被细菌侵蚀,故选为杀菌剂。为了使破胶液能快速返排,选择性能较好的 C-56 为助排剂。

实验中,通过对各种添加剂质量分数进行优选,最终确定了 172℃ 下压裂液基液的配方:0.6% 稠化

剂 HPG + 1.0% 黏土稳定剂 KCl + 0.05% pH 调节剂 NaOH + 0.05% 高温稳定剂 B-13 + 0.15% 杀菌剂 1227 + 0.25% 助排剂 C-56。

## 1.4 性能评价方法

按照石油天然气行业标准 SY/T 5107—2005 《水基压裂液性能评价方法》对压裂液的交联时间、抗温抗剪切性、滤失性能、破胶性能进行了评价。

## 2 结果与讨论

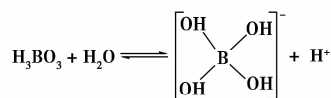
### 2.1 机理分析

#### 2.1.1 水解反应

硼酸钠在水中水解成硼酸和氢氧化钠:

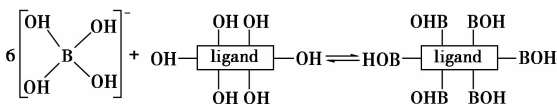


硼酸进一步水解成四羟基合硼酸根离子:



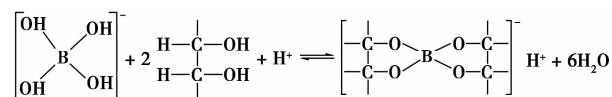
#### 2.1.2 络合反应

硼酸根离子与有机配位体反应,生成有机硼交联剂 OS-150:



#### 2.1.3 交联反应

有机硼交联剂 OS-150 在水中经过电离生成硼酸根离子,硼酸根离子再与 HPG 的顺式羟基发生交联反应,生成网状结构的冻胶:



络合反应与交联反应存在竞争关系,当硼酸盐离子与配体发生反应时,硼酸盐离子与 HPG 的顺式

化反应中的催化行为[J].石油学报(石油加工),2013,29(2):228-235.

[15] 缪长喜,华伟明,陈建明,等.  $\text{SO}_4^{2-}$  促进多元氧化物固体超强酸研究[J].中国科学(B辑),1996,26(3):275-281.

[16] 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(1):81-87.

[17] Yaluris G, Larson R B, Kobe J M, et al. Selective poisoning and deactivation of acid sites on sulfated zirconia catalysts for *n*-butane isomerization[J]. Journal of Catalysis, 1996, 158: 336-342.

[18] 潘晖华,何鸣元,于中伟,等.氧化铝对  $\text{Pt}-\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  固体酸催化剂结构与酸性的影响[J].催化学报,2005,26(12):1067-1072. ■

(上接第 95 页)

[10] Hua W M, Sommer J. Hydroisomerization of *n*-butane over sulfated zirconia catalysts promoted by alumina and platinum[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 227: 279-286.

[11] Ebitani K, Konishi J, Hattori H. Skeletal isomerization of hydrocarbons over zirconium oxide promoted by platinum and sulfate ion[J]. Journal of Catalysis, 1991, 130: 257-267.

[12] Kim S Y, Goodwin J G, Hammache S, et al. The impact of Pt and  $\text{H}_2$  on *n*-butane isomerization over sulfated zirconia: Changes in intermediates coverage and reactivity[J]. Journal of Catalysis, 2001, 201: 1-12.

[13] 杨丹. 贵金属改性  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂制备和异构化性能的研究[D]. 上海:华东理工大学,2014.

[14] 宋月芹,冯敏超,田静,等.  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  在正己烷异构