

载 Ce 介孔分子筛催化剂上庚烷异构化性能研究

汪颖军, 李秀敏, 所艳华

(东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘 要: 采用分步浸渍法制备了 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 双功能催化剂, 通过 X 射线衍射 (XRD)、BET 和扫描电子显微镜 (TEM), H₂-TPR 等方法对催化剂进行了表征. 在常压连续流动固定床气固反应装置上, 研究了催化剂的正庚烷临氢异构化反应性能, 考察了催化剂制备条件对正庚烷临氢异构化反应效果的影响. 结果表明, Ce 的掺入改善了活性组分 Ni 的分散性, 优化了催化剂庚烷异构化性能, 同时增加了催化剂的稳定性. 在 Ce 含量为 0.8%、硅钨酸含量为 20%、Ni 含量 4%、还原温度为 400 ℃、还原氢气流速 50 mL/min 的条件下制备的催化剂的效果最好. 以 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 为催化剂, 当庚烷转化率为 22.3% 时, 异庚烷选择性达到 65.4%.

关 键 词: Ce; Ni; 硅钨酸; Al-MCM-41; 庚烷; 异构化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

近年来, 人们对环境保护越来越重视, 环境保护法通过降低汽油中的烯烃和芳香烃的含量来降低硫含量和瑞德蒸汽压, 这会导致汽油的辛烷值降低. 将石脑油中 C₄-C₇ 的馏分进行异构化反应可以获得高辛烷值的清洁汽油^[1]. 正己烷、正戊烷异构化反应已经实现了工业化^[2], 但正庚烷骨架异构化反应由于很难控制, 易发生裂解反应, 始终未能实现工业化, 提高异庚烷选择性的关键是寻求合适的催化剂, 因此正庚烷异构化催化剂的研制日益重要^[3].

MCM-41 分子筛的结构不同于一般微孔分子筛和无定形硅 (铝) 胶, 其孔墙结构类似于无定形硅酸盐的局域原子排布, 孔壁分布均匀有序, 但整体结构缺乏规整的长程序三维空间原子排布^[4]. 与经典的微孔分子筛相比, 介孔材料不仅具有较大的孔径, 同时还具有较大的比表面积和壁厚, 故其化学和热力学稳定性能良好^[5]. Kresge 等^[5] 通过对 MCM-41 的异构化性能的研究发现, 六方相的 MCM-41 负载杂多酸后其异构化效果较好. 纯的硅酸介孔材料是电中性骨架材料, 具有较少的 B 酸位^[6], 不利于异构化, 但经过 Al、Zr 等金属改性后的 Al-MCM-41 分子筛和 Zr-MCM-41 分子筛的 B 酸中心显著增多, 孔径明显的增加^[9,10], 提高了催化剂异构化的选择性. 近年来, 庚烷异构化负载贵金属 Pt (Pd) 分子筛催化剂成为国内外研究的热点, 但贵金属价格昂贵, 在含 S、N 等物质的存在下容

易中毒, 所以, 价格低廉、寿命长的 Ni^[11]、Mo^[12] 系催化剂近年来受到研究者关注. 文献报道^[13] 稀土 Ce 的添加能够增加活性组分的分散度, 从而有效的提高催化剂的活性和选择性. 笔者采用分步浸渍法制备了 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂并研究了其正庚烷临氢异构化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分步浸渍法制备 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂: 称取 0.0970 g 醋酸铈 (淄博加华新材料资源有限公司, 分析纯) 制成溶液, 称取 1 g Al-MCM-41 分子筛 (天津凯美斯特科技发展有限公司, 分析纯) 加入到醋酸铈溶液中, 搅拌 2 h, 静置 12 h, 110 ℃ 干燥 12 h, 500 ℃ 焙烧 4 h, 将所得试样与硝酸镍 (天津瑞金特化学品有限公司, 分析纯) 和 SiW₁₂ 的混合溶液 (含硝酸镍 0.1982 g, SiW₁₂ 0.200 g) 混合均匀, 搅拌 2 h, 静置 12 h, 110 ℃ 干燥 12 h, 400 ℃ 焙烧 4 h, 所得试样经压片, 粉碎筛分成粒径 0.28 ~ 0.18 mm, 即得 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 催化剂前体.

1.2 催化剂性能的评价

催化剂的庚烷异构化性能在常压连续流动固定床气固反应装置上进行评价, 正庚烷 (沈阳新西试剂厂, 分析纯) 用前经 0.3 nm 分子筛干燥, 将 0.2 g

催化剂装入固定反应床内，反应前催化剂在 H₂ 中 400 ℃ 还原 4 h，然后降至反应温度，通入一定比例的 H₂ 和庚烷的混合气体进行反应，用 SP-3420 气相色谱仪测定反应产物组成，FID 检测，30 m OV-101 毛细管色谱柱。催化剂的性能由反应物的总转化率

和异构化产物的选择性来评价。反应条件为：反应温度 270 ℃、 $n(\text{H}_2)/n(n\text{-heptane}) = 9.7$ 、WHSV = 6.68 h⁻¹。该反应条件为催化剂最佳反应条件。催化剂的性能由反应物的总转化率和异构化产物的选择性来评价。

$$\text{Conversion } X\% = \frac{\text{Consumption of } n\text{-heptane mol/h}}{\text{The total content of } n\text{-heptane mol/h}} \times 100\%$$

(1)

$$\text{Selectivity } S_i\% = \frac{\text{The production of isomerization mol/h}}{\text{Consumption of } n\text{-heptane mol/h}} \times 100\%$$

(2)

1.3 催化剂表征

采用美国康塔 NVOA/2000e 型比表面积和孔径分析仪测定 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂的 BET 比表面积和孔容，N₂ 为吸附质。催化剂的广角 X 射线衍射分析 (XRD) 在日本株式会社理学 D/max-2200 型 X 射线衍射仪上进行，测试条件为：Cu 靶、Kα 辐射、40 kV × 40 mA、扫描速度为 40°/min、步进速度为 0.02°/s。小角 XRD 采用日本理学 D/max-2200 型 X 射线衍射仪分析催化剂晶相，测试条件：Cu 靶，Kα 辐射、管电压 40 kV、管电流 40 mA、扫描速率 2°/min，扫描范围为 2θ = 1.0° ~ 6.0°。采用 Phillips TENCNAI 12 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的结构特征。样品 H₂-TPR 表征在美国 Quantachrome 公司的 CHEMBET-3000 仪器上完成，热导检测，0.05 g 催化剂前驱体样品在 200 ℃ 下 N₂ 中处理 1 h，N₂ 流速为 20 mL/min，降温至 100 ℃，然后在 20 mL/min 的 5% H₂/N₂ 混合气中程序升温到 750 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

子与 Al-MCM-41 表面硅羟基作用导致骨架硅物种水解，并且杂多酸与 Al-MCM-41 的强相互作用也可能导致部分中孔结构塌陷^[13]。由此可以看出，Ce 的掺入对催化剂结晶度也有一定的影响，但影响比掺入 SiW₁₂ 对催化剂结晶度的影响小。

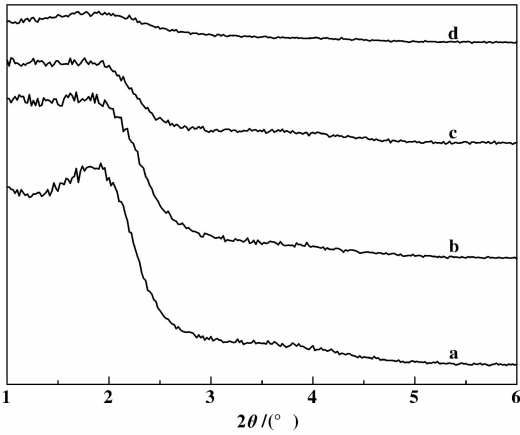


图 1 不同催化剂的小角 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Different catalysts

- a. Al-MCM-41; b. 4% Ni-0.8% Ce/Al-MCM-41;
- c. 4% Ni-20% SiW₁₂/Al-MCM-41;
- d. 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征结果

图 1 是不同催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可以看出，4 种催化剂均在 2θ 为 2.3° 附近出现了 Al-MCM-41 载体的 (100 晶面) 特征衍射峰，但与纯 Al-MCM-41 相比其它 3 种催化剂的峰强度均有不同程度的下降，且出现峰宽化现象。表明催化剂均保持了 Al-MCM-41 载体介孔结构的完整性，但结晶度下降了。其中 4% Ni-0.8% Ce/Al-MCM-41 催化剂谱图峰强度有所下降但幅度很小，而 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 和 4% Ni-20% SiW₁₂/Al-MCM-41 催化剂谱图峰强度下降幅度很大，说明杂多酸的引入会破坏催化剂中六方中孔结构的长程有序度，可能主要由于浸渍过程中杂多酸水溶液中水分

图 2 是 Ce 含量不同的催化剂的 XRD 谱图。由图 2 可以看出，未添加 Ce 的催化剂的谱图 (图 2 a) 在 43.16° 出现了 NiO 的特征衍射峰，而 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 催化剂 (图 2b) 的谱图中并未观察到有 NiO 的特征衍射峰，说明镍物种在该催化剂中分散良好，表明 Ce 的掺入改善了镍物种在载体上的分散状况。Ce 的引入导致催化剂上 Ni 分散度提高的原因是多方面的。文献 [13, 14] 认为，在浸渍过程中，由于活性组分与助剂在浸渍液中可以形成络合物，改变了活性组分的团聚状态，从而改变了活性组分在催化剂上的分散情况。因为

我们采用的分步浸渍法,基本可以排除这种因素的影响. 考虑其它原因可能是由于在焙烧过程中助剂氧化物自身的扩散能促进活性组分的扩散,从而影响了其在催化剂上的分散程度^[15]. 在 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce / Al-MCM-41 催化剂中(图 2b)中未检测到 CeO₂的特征衍射峰,而可以看出随着 Ce 含量的增加图 1b 和图 1c 的谱图中出现了 CeO₂的特征衍射峰,说明过多的 CeO₂在载体表面发生了聚集.

2.2 BET 表征

表 1 为不同催化剂的结构性能,表 1 表明 Al-MCM-41 分子筛掺入 Ce 后催化剂比表面积以及孔容都有所下降,但下降幅度不大. 但可以看出 20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 催化剂的比表面积比 0.8% Ce/Al-MCM-41 催化剂下降了204 m²/g,这说明 SiW₁₂的掺入对催化剂比表面积影响较大. 可能由于制备过程中部分硅钨酸进入了载体的孔道,负载在 Al-MCM-41 分子筛的中孔表面上,导致催化剂比表面积和孔容的下降,而由于金属或硅钨酸和载体的作用,导致载体部分孔道壁的坍塌,出现了孔道

合并的现象,因此催化剂平均孔径有所上升. 这与文献[16]的研究结果类似.

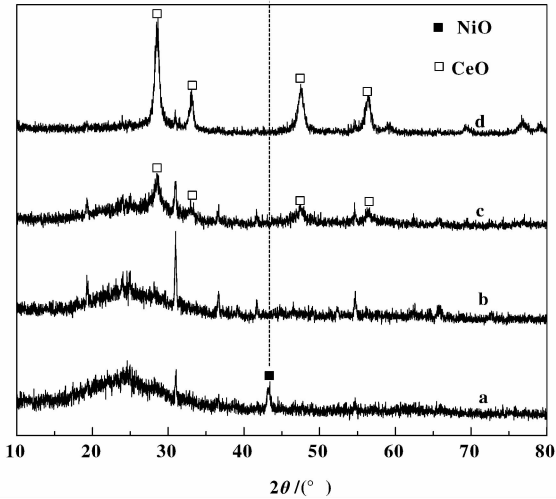


图 2 Ce 含量不同的催化剂的广角 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of catalysts with different content of Ce
a. 4% Ni-20% SiW₁₂/Al-MCM-41; b. 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41; c. 4% Ni-20% SiW₁₂-2.4% Ce/Al-MCM-41; d. 4% Ni-20% SiW₁₂-4.8% Ce/Al-MCM-41

表 1 催化样品结构性能
Table 1 Parameters of different catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² /g)	Pore volume(mL/g)	Pore diameter(nm)
Al-MCM-41	725	0. 867	2. 37
0. 8% Ce / Al-MCM-41	697	0. 805	2. 31
4% Ni-0. 8% Ce/ Al-MCM-41	552	0. 665	2. 41
20% SiW ₁₂ -0. 8% Ce/ Al-MCM-41	493	0. 602	2. 44
4% Ni-20% SiW ₁₂ /Al-MCM-41	459	0. 659	2. 87
4% Ni-20% SiW ₁₂ -0. 8% Ce/Al-MCM-41	433	0. 556	2. 50

4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/ Al-MCM-41 催化剂虽然掺入活性组分种类较多,但依然具有较大的比表面积(433 m²/g)和较大的孔容(0.556 mL/g),这充分说明载体孔道并没有被大量堵塞.

2.3 TPR 表征

图 3 为不同成分的催化剂的 H₂-TPR 表征结果,由图 3 可以看出掺入 Ce 的催化剂出现了两个还原峰,低温峰为催化剂表面较容易还原的 NiO 的还原,而高温峰为催化剂体相中与载体发生作用的 NiO 的还原,该还原峰的峰面积明显小于低温峰,这说明利用分步浸渍法制备的催化剂中大部分 Ni 物种是以 NiO 晶粒的形式存在的. 与未添加 Ce 的催化剂相比,4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/ Al-MCM-41 催化剂的还原峰温度明显降低了,这表明Ce的

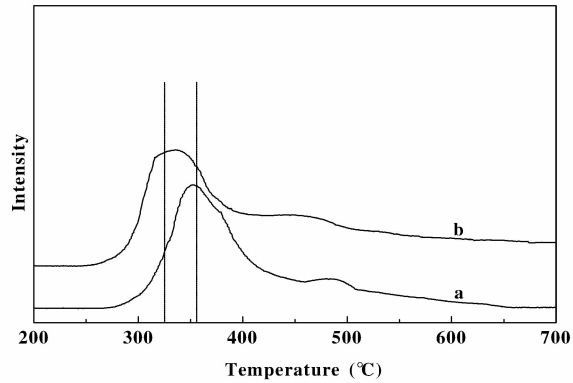


图 3 不同催化剂的 TPR 表征图谱
Fig.3 H₂-TPR profiles of different catalyst samples
a. 4% Ni-20% SiW₁₂/Al-MCM-41; b. 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41

添加有效的降低了 NiO 的还原难度，这与文献[17]的研究结果是一致的。

2.4 TEM 表征

图 4 为 Al-MCM-41 和 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂的 TEM 图片，图4表明与 Al-MCM-41 分子

筛相比 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂的晶体有序度下降了，TEM 结果与 XRD 是一致的。

2.5 掺入 Ce 对催化剂庚烷异构化性能的影响

Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂和 Ni-SiW₁₂/Al-MCM-41 催化剂庚烷异构化转化率如图5所示，

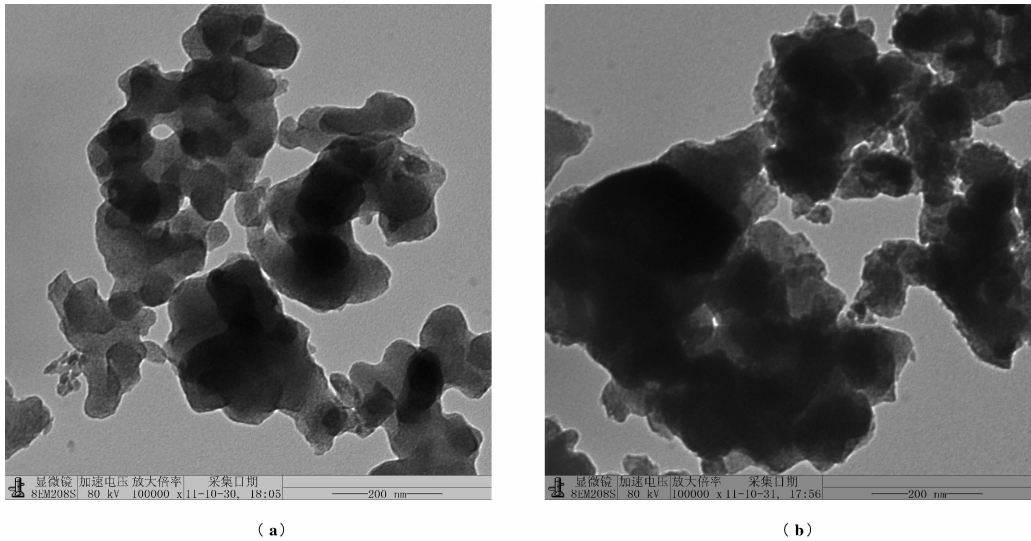


图 4 Al-MCM-41 和 Ni-SiW₁₂Ce/Al-MCM-41 催化剂的 TEM 图片

Fig. 4 TEM images of Al-MCM-41 and 0.8% Ce/4% Ni/20% SiW₁₂/Al-MCM-41
a. Al-MCM-41; b. 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41

图 5 可以看出 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂的庚烷转化率多数时间里高于 Ni-SiW₁₂/Al-MCM-41 催化剂，这是由于 Ce 的掺入可以增加活性组分在载体中的分散度，从而提高了催化剂的活性. 可以看出 Ni-SiW₁₂/Al-MCM-41 催化剂上催化剂的活性逐渐下降，5 h 时庚烷转化率仅为 13% 左右;而 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂活性虽有所下降，但下降幅度不大. 说明 Ce 的掺入起到了稳定剂的作用，提高了催化剂的稳定性，延缓了催化剂的失活. Ce 提高催化剂稳定性的原因是多方面的，文献报道^[18] Ce 的掺入一方面可以抑制催化剂积碳^[19]，另一方面通过增加 Ni 粒子的分散度，可以防止其烧结聚集，从而增加催化剂的稳定性。

图 6 为异庚烷选择性随时间变化的曲线图. 由图 6 可知，Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂的选择性高于 Ni-SiW₁₂/Al-MCM-41 催化剂的选择性. 随着反应时间的增加 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂的选择性逐渐增加，这是由于反应过程中裂解产物较易附着在发生裂解的强酸位上^[20]，不仅降低了庚烷直接发生裂解反应的概率，也降低了已经生成

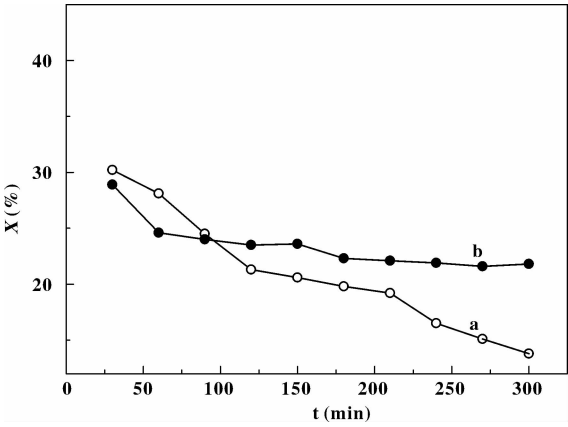


图 5 不同催化剂上的庚烷转化率随时间的变化
Fig. 5 Variation of conversion on different catalysts
a. 4% Ni-20% SiW₁₂/Al-MCM-41;
b. 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41

的异庚烷继续发生裂解反应的概率，以上原因导致随着反应时间的延长，反应中生成的异庚烷的量增多，而反应中消耗的正庚烷的量减少(庚烷转化率下降)，从而随着反应时间的延长异庚烷的选择性提高. 而 Ni-SiW₁₂/Al-MCM-41 催化剂稳定性较差，

异庚烷选择性下降的原因可能是随着反应的进行催化剂积碳增加以及活性组分 Ni 物种发生了烧结团聚, 导致金属性下降. 在反应到 180 min 时, Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂的转化率为 22.3%, 选择性为 65.4%; Ni-SiW₁₂/Al-MCM-41 催化剂的转化率为 19.8%, 选择性为 39.7%.

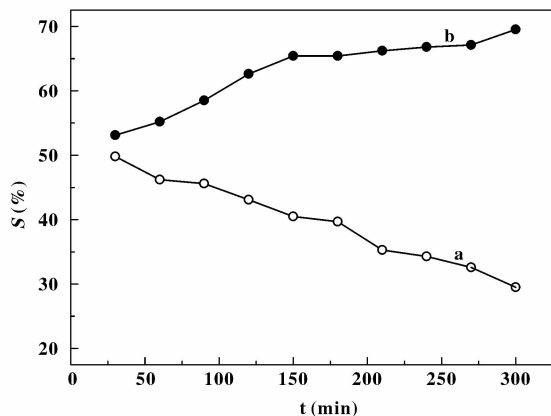


图 6 不同催化剂上的庚烷选择性随时间的变化
Fig. 6 Variation of isomerization selectivity on different catalysts

a. 4% Ni-20% SiW₁₂/Al-MCM-41;

b. 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41

2.6 不同 Ce 含量对催化剂性能的影响

图 7 为催化剂的催化性能随 Ce 含量的变化关系, 如图 7 所示庚烷转化率以及异庚烷选择性随着 Ce 含量的增加先上升后下降. 分别在 Ce 含量为 0.8% 达到最大值. Ce 含量较少时 Ce 物种与 Ni 物种数量之比较小, 在焙烧过程中, CeO₂ 的扩散只能促进一部分活性组分 Ni 的扩散, 因此催化剂庚烷转化率和异庚烷选择性增加幅度较小. 当 Ce 含量为 0.8% 时, Ce 与 Ni 的数量达到最合适的比例, Ce 含量继续增加, 过多的 Ce 物种在催化剂上发生团聚(见图 2), 覆盖了部分酸性位导致催化剂活性和异庚烷选择性下降.

2.7 杂多酸负载量的影响

催化剂的催化性能随杂多酸负载量的变化关系如图 8 所示. 由图 8 可知, 随着 SiW₁₂ 含量的增加, 催化剂转化率变化不明显, 选择性先升高后降低, 这可能是由于硅钨酸含量较低时分散度较高, 提供了更多的发生异构化反应的酸位, 使金属/酸功能达到最佳配比, 随着硅钨酸含量的增加, 其分散度下降, 在催化剂表面聚集, 同时部分 Ni 物种被覆盖, 且过多的杂多酸会抑制金属的脱氢加氢能

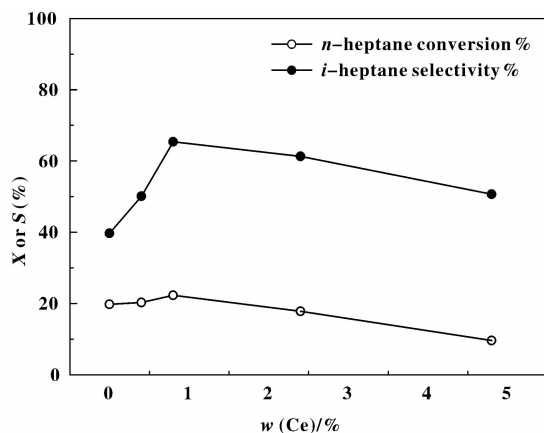


图 7 催化剂活性和选择性随 Ce 含量的变化曲线
Fig. 7 Variation of conversion and isomerization selectivity on 4% Ni-20% SiW₁₂-x% Ce/Al-MCM-41 with different content of Ce

力^[21], 因此异构化选择性下降. SiW₁₂ 的最佳含量为 20%, 此时转化率为 22.3% 异构化选择性 65.4%.

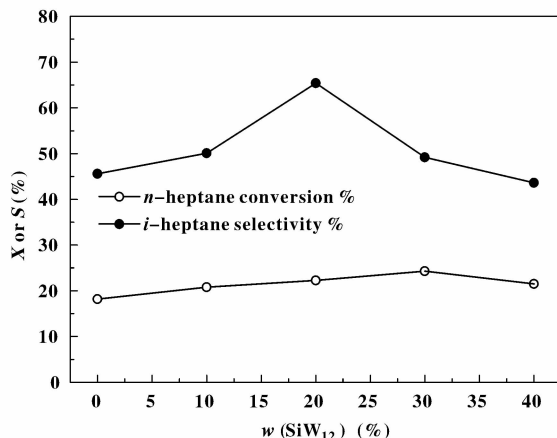


图 8 催化剂活性和选择性随 SiW₁₂ 含量的变化曲线
Fig. 8 Variation of conversion and isomerization selectivity on 4% Ni-x% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 with different content of SiW₁₂

2.8 镍负载量的影响

镍负载量对 Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂催化性能的影响, 结果如图 9 所示.

由图 9 可知, 随着金属负载量的增加, 正庚烷在催化剂上的转化率不断的增加. 但异构化选择性不断降低. 催化剂镍负载量较低时, 催化剂转化率较低, 可能是由于镍高度分散在 Al-MCM-41 表面, Ni 物种-载体之间相互作用较强, 催化剂表面可被

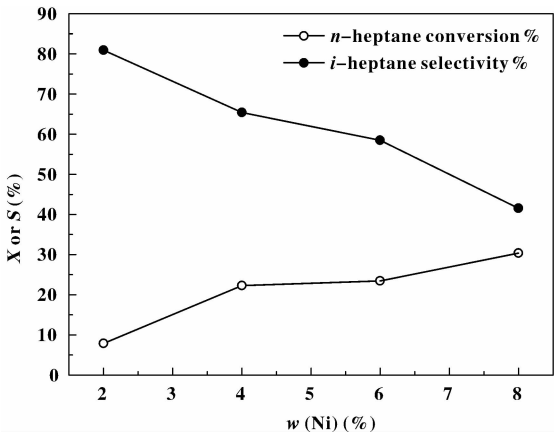


图 9 $x\%$ Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 的催化性能随不同镍负载量的变化
Fig. 9 Variation of catalytic property of $x\%$ Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 treated with different content of Ni

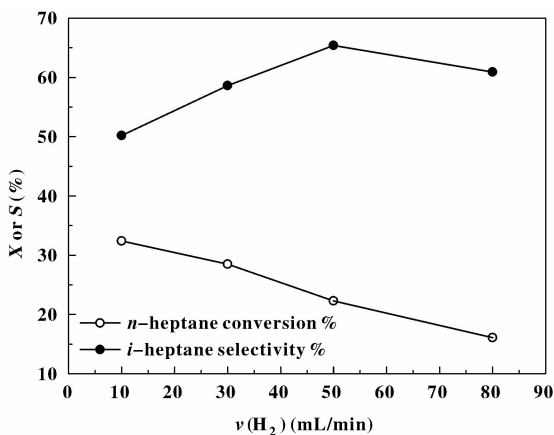


图 10 不同的还原氢气流速对 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 催化剂性能的影响
Fig. 10 The catalytic performance of 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 reduced at different H₂ flow rate for n -heptane isomerization

还原的 Ni 活性物种相对较少；随着镍负载量的增加，反应可利用的金属活性物种增多，庚烷转化率随着催化剂金属功能的增强而不断提高；当 Ni 负载量 2% 时，异庚烷的选择性最高，继续增加 Ni 负载量，异庚烷的选择性不断下降，这是因为随着金属含量的增加，过多的金属阻碍了异庚烷的扩散，异庚烷进而发生裂解反应。综合考虑，Ni 的最佳负载量为 4%，此时正庚烷的转化率 22.3%，异庚烷的选择性为 65.4%。

2.9 还原 H₂ 流速的影响

催化剂的催化性能随还原 H₂ 流速的变化关系如图 10 所示，由图 10 可知，正庚烷转化率随氢气流速增加而降低，而选择性则随氢气流速增加先升高后降低。在将氧化镍还原为镍的过程中会有水的生成，还原 H₂ 流速过大，生成的水份可能将催化剂氧化，反复还原氧化会导致催化剂晶粒长大^[23]。因此随着 H₂ 流速的增加庚烷转化率逐渐下降。氢气流速较小时氧化镍还原不充分，随着氢气流速的增加氧化镍被充分还原，但氢气流速过大会导致氢气停留时间段，还没有在反应釜中扩散就被带走了，只将部分 NiO 还原，因此选择性下降。综合考虑最佳还原氢气流速为 50 mL/min。

2.10 还原温度的影响

正庚烷的转化率和异构化选择性随还原温度的变化关系如图 11 所示，由图可知，当还原温度在 370 ~ 400 °C 之间时，随着还原温度的升高，正庚烷

的转化率和异构化选择性都逐渐增加，这是由于当还原温度逐渐升高时，催化剂中的氧化镍还原得较充分，具有催化活性的镍物种数量增多，因此催化剂活性升高。当温度介于 430 ~ 460 °C 时，过高的还原温度使镍粒子烧结团聚，因此镍物种的聚集状态发生了改变，降低了其在催化剂表面的分散度，导致正庚烷的转化率和异庚烷选择性的下降。综合正庚烷转化率和异庚烷选择性最佳还原温度为 400 °C，此时正庚烷的转化率达到 22.3%，异构化选择性达到了 65.4%。

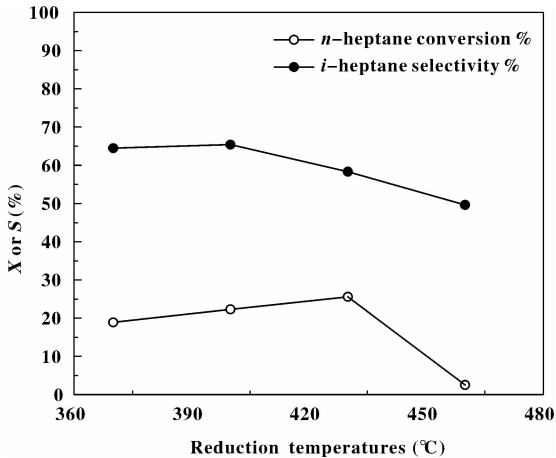


图 11 不同还原温度时 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 的催化剂的庚烷异构化性能
Fig. 11 The catalytic performance of 4% Ni-20% SiW₁₂-0.8% Ce/Al-MCM-41 reduced at different temperatures for n -heptane isomerization

3 结 论

通过 XRD、BET、TEM、H₂-TPR 等表征手段对催化剂的结构特征进行了表征,结果表明 Ce 和 SiW₁₂进入了载体的孔道结构中,同时 Ce 和 SiW₁₂的掺入降低了 Al-MCM-41 分子筛的结晶度,Ce 助剂的掺入不仅改善了活性 Ni 物种的分散情况,而且降低了催化剂活性组分 NiO 的还原难度. 活性实验结果表明 Ce 的掺入提高了催化剂的异构化选择性和催化剂的稳定性.

Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 催化剂在硅钨酸含量为 20%、Ni 含量 4%、还原温度 400 ℃、还原氢气流速 50 mL/min 的条件下制备,催化效果最好. 在最佳反应条件下反应当庚烷转化率为 22.3% 时异庚烷选择性达到 65.4%.

参考文献:

- [1] Busto M, Benitez V M, Vera C R, *et al.* Pt-Pd/WO₃-ZrO₂ catalysts for isomerization-cracking of long paraffins [J]. *Appl. Catal.*, A, 2008, **347**: 117–125
- [2] Yoshioka M N, Garteo T, Cardoso D. *n*-Hexane isomerization on Ni-Pt catalysts/supported on HUSY zeolite: the influence from a metal content [J]. *Catal. Today*, 2005, **107–108**: 693–698
- [3] Wang J A, Zhou X L, Chen L F. Hydroisomerization of *n*-heptane on the Pt/H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41 catalysts [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **299**: 68–76
- [4] Yuan Zhong-yong (袁忠勇), Wang Lan (王澜), Li He (李赫). Structuer and property stuiies of mesoporous MCM-41 molecular sieve (MCM-41 中孔分子筛的结构和性能研究) [J]. *Acta. Petro. (Petrol. Proce. Sec.)* (石油学报(石油加工)), 1999, **15**(5): 19–18
- [5] Kresge C T, Leonowicz M E, Navarrete J, *et al.* Ordered mesoporous Moleedar sieves synthesized by a liquid-crystal template meehanism [J]. *Nat.*, 1992, **359**: 710–712
- [6] Conesa T D, Hidalgo J M, Luque R, *et al.* Influence of the acid-base properties in Si-MCM-41 and B-MCM-41 mesoporous materials on the activity and selectivity of ecaprolactamsynthesis [J]. *Appl. Catal. A: General*, 2006, **299**: 224–234
- [7] Chen L F, Norena L E, Navarrete J, *et al.* Improvement of surface acidity and structural regularity of Zr-modified mesoporous MCM-41 [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **97**: 236–242
- [8] Wang J A, Zhou X L, Chen L F, *et al.* Hydroisomerization of *n*-heptane on the Pt/H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41 catalysts [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **299**: 68–76
- [9] Ke Ming (柯明), Cheng Yan-guang (陈彦广), Song Zhao-zheng (宋昭峥), *et al.* Isomerization performance of octane over NiMo/SAPO-11 catalyst (NiW/SAPO-11 催化剂的异构化性能) [J]. *Petro. Technol.* (石油化工), 2005, **34**(8): 729–733
- [10] Pan Yong-qiang (潘永强), Han Hong-jing (韩洪晶), Li Wen-yuan (栗文元). Isomerization performance of octane over NiMo/SAPO-11 catalyst (NiMo/SAPO-11 催化剂上正辛烷的异构化性能) [J]. *Chem. Engin.* (化学工程师), 2007, (7): 54–57
- [11] Wei Rui-ping (魏瑞平), Wang Jun (王军), Gu Yan-bo (顾焰波). Hydroisomerization of *n*-heptane over bimetal heteropoly acid catalysts supported on modified Y zeolite (含双金属的 DUSY 负载磷钨酸催化剂上正庚烷临氢异构化) [J]. *Science in China Series B – Chemistry* (科学 B 辑: 化学), 2008, **38**(1): 20–26
- [12] Wang Ying-jun (汪颖军), Li Chang-mei (李长海), Gu Chun-xu (谷春旭), *et al.* Isomerization of *n*-heptane over mesoporous sieves (正庚烷在分子筛负载杂多酸催化剂上的异构化) [J]. *Acta. Petro. (Petrol. Proce. Sec.)* (石油学报(石油加工)), 2008, **24**(3): 298–305
- [13] Zhang Y, Zhou Y, Liu H, *et al.* Effect of La addition on catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation [J]. *Appl. Catal.*, A, 2007, **333**(2): 202–210
- [14] Zheng B, Hua W, Yue Y, *et al.* Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide [J]. *J. Catal.*, 2005, **232**(1): 143–151
- [15] Zhang Zhi-hua (张志华), Hu Sheng (胡胜), Han Xue-lian (韩雪莲), *et al.* Study on dispersity of platinum on SAPO-11 zeolite (Pt 在 SAPO-11 分子筛上的分散性研究) [J]. *Chem. Tech.* (燃料化学学报), 2005, **33**(6): 746–749
- [16] Wang J A, Chen L F, Norena L E, *et al.* Spectroscopic study and catalytic evaluation of mesostructured Al-MCM-41 and Pt/H₃P₁₂WO₄₀/Al-MCM-41 catalysts [J]. *Appl. Catal.*, A, 2009, **35**(7): 223–235
- [17] Qiu Ye-jun (邱业君), Chen Ji-xiang (陈吉祥), Zhang Ji-yan (张继炎). Effects of CeO₂ and CaO on properties of Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane to syngas (CeO₂、CaO 助剂对甲烷部分氧化制合成气 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响) [J]. *Chem. Tech.* (燃料化学学报), 2007, **35**(1):

85-90

- [18] Yu Chang-lin(余长林), Xu Heng-yong(徐恒泳), Li Wen-zhao(李文钊). Effect of Ce promoter on the performance of Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation in H₂/O₂ System(Ce 对 Pt-Sn/Al₂O₃ 催化剂在 H₂/O₂ 体系中丙烷催化脱氢的影响) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2009, **28**(增刊): 118-120
- [19] Tao Zhu(陶朱), Tian Li(田力), Lin Xu(林旭). Evaluation of rare earth metal modified ZSM-5 zeolites as cracking catalysts of hydrocarbon (La, Ce, Th 改性 ZSM-5 分子筛作为烷烃裂解催化剂的评价) [J]. *Journal of Guizhou University (Natural Science)* (贵州大学学报 (自然科学版)), 1990, **7**(3): 179-183
- [20] Houzvicka J, Hansildaar s, Nienhuis J G, *et al.* The role of deposits in butene isomerisation[J]. *Appl. Catal. A: General*, 1999, **176**(1): 83-89
- [21] Okuhara T. New catalytic functions of heteropoly compounds as solid acids[J]. *Catal. Today*, 2002, **73**(1-2): 167-176
- [22] Li Xiao-hui(李小辉). Preparation and isomerization performance of SAPO-11 molecular sieves (SAPO-11 分子筛催化剂上正庚烷异构化性能的研究). Doctoral dissertation of Northeast Petroleum University(东北石油大学硕士论文)[D]. 2010

Catalytic Performance of Mesoporous Molecular Sieve in *n*-heptane Hydroisomerization

WANG Ying-jun, LI Xiu-min, SUO Yan-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: The Bifunctional Catalyst Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 was prepared by substep impregnation method. The catalysts were characterized by using XRD, BET surface area, TEM and H₂-TPR. The isomerization of *n*-heptane over Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 catalyst was investigated in a continuous flow fixed-bed reactor under atmospheric pressure. The effect of preparation condition on the catalytic performance were studied. The result showed that the introduce of Ce is beneficial to improve catalyst performance, while increasing the stability of the catalyst Ni-SiW₁₂-Ce/Al-MCM-41 with Ce 0.8% content, Ni 4% content and SiW₁₂ 20% content, reduction temperature 400 °C, reduction flow rate of H₂ 50mL/min possessed better activity. The conversion of *n*-heptane and the isomerization selectivity to *i*-heptane could reach to 22.3% and 65.4%, respectively.

Key word: Ce; Ni; SiW₁₂; Al-MCM-41; *n*-Heptane; isomerization