

不同方法制备 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂及其性能研究

汪颖军, 席慧瑶, 所艳华, 孙雨佳, 祖新月

(东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 考察了 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体制备方法对 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化正庚烷异构化反应性能的影响。通过 BET、XRD、SEM 和 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 的表征结果表明, 以模板-溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体时, $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂晶相结晶度较好, 具有较适宜的表面酸性和比表面积, 从而在正庚烷异构化反应中表现出较高的催化活性和选择性, 正庚烷的转化率和异庚烷的选择性分别为 72.62% 和 80.81%。实验结果还表明, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 比 ZrO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 更适宜作为载体制备催化剂应用于正庚烷异构化的反应中。

关键词: 制备方法; $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$; 正庚烷; 异构化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

近年来, 关于烷烃异构化方面的研究日益活跃, 因为它既符合环保的要求, 又能提高汽油质量。因此, 制备高选择性、高活性、高稳定性的烷烃异构化催化剂成为催化领域研究的重要方向之一。当前正庚烷异构化催化剂主要分为两大类: 一类是负载型金属催化剂, 另一类是金属化合物催化剂。

对于负载型催化剂, 载体影响着催化剂的催化性能, ZrO_2 具有熔点高、强度好及耐磨损等优点, 是唯一一种同时具有酸性、碱性、氧化性和还原性的化合物, 因此 ZrO_2 作为催化剂或催化剂载体, 已经得到了广泛应用^[1]。 TiO_2 具有无毒、价廉和制备简单等优点被用作主要的光催化氧化催化剂。然而纯 ZrO_2 和 TiO_2 均存在比表面积小、表面酸度弱等缺点, 不适合应用于工业生产中, 为了改善这些缺点, 选择将 TiO_2 掺杂在 ZrO_2 中制成 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物^[2-5]。毛东森等^[6]指出以 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物做为载体时, 不仅可以克服以单一的 TiO_2 和 ZrO_2 为载体的缺点, 还可以提高催化剂的比表面积、表面酸碱性和热稳定性。文献[7-11]指出作为活性组分部分还原的 WO_3 负载在载体上, 会提高催化剂的比表面积和表面酸性, 而 Ni 作为助催化剂, 它的加入会降低 WO_3 的还原温度, 增强催化剂的催化活性。因此本实验组选择在 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 上担载 Ni 和 WO_3 , 制成 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂应用

于烷烃异构反应中。

我们在实验中主要研究了不同方法制备 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物载体对 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化正庚烷异构化反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验药品

钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、丙醇锆 ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)、硫酸氧钛 ($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锆 ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、正硅酸乙酯 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、偏钨酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}$)、硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和正庚烷均为分析纯试剂。

1.2 催化剂的制备

采用均匀沉淀法、共沉淀法、溶胶-凝胶法及模板-溶胶-凝胶法制备氢氧化物沉淀, 所得沉淀经 80 °C 干燥过夜和 650 °C 下焙烧 5 h, 得到载体 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (钛锆摩尔比为 1)。

1.2.1 均匀沉淀法 硫酸氧钛和硝酸锆, 在足够的尿素溶液中溶解, 该溶液在 95 °C 下回流 2~3 h, 当溶液的 pH 值达到 7 的近似值时沉淀完成, 将沉淀物过滤, 用去离子水洗涤除去 SO_4^{2-} , 得到氢氧化物沉淀。

1.2.2 共沉淀法 按化学计量比分别称取一定量的硫酸氧钛和硝酸锆溶液配成一定浓度的盐溶液,

收稿日期: 2015-07-16; 修回日期: 2015-09-20.

作者简介: 汪颖军 (1963-), 男, 博士, 教授, 电话 0459-6503499, 电邮 wangying-jun@163.com (WANG Ying-jun (1963-), male, PhD, professor, Tel.: 0459-6504154 E-mail: WangYing-Jun@163.com).

将氨水作为沉淀剂进行滴定,直到溶液的 pH 值等于 11 为止,经过滤、洗涤得氢氧化物沉淀.

1.2.3 溶胶-凝胶法 将钛酸丁酯缓慢的滴入到乙醇中搅拌 30 min,按照一定的钛锆比继续向溶液中加入适量的丙醇锆,搅拌均匀配制成 A 溶液;蒸馏水、冰乙酸和无水乙醇按体积比为 2:2:1 的先后顺序加入到烧杯中,搅拌均匀配制成 B 溶液.将 B 溶液缓慢滴入 A 溶液中,经磁力搅拌器室温中速搅拌,直至得到均匀的略带黄色的透明钛锆溶胶为止.待溶胶陈腐凝胶后,将凝胶研磨至粉末以无水乙醇为溶液回流 12 h,冷却至室温,过滤除去残留的无水乙醇,制得氢氧化物沉淀.

1.2.4 模板-溶胶凝胶法 首先将一定量模板剂 P123(聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物)溶于无水乙醇中,搅拌 5 h 至完全溶解,然后将一定比例的丙醇锆和钛酸丁酯分步滴加到含有模板剂的无水乙醇溶液中完全溶解,其余步骤和溶胶-凝胶法相同,制得氢氧化物沉淀.

采用等体积浸渍法制备 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂,将上述不同方法制备的钛锆复合氧化物载体浸渍于偏钨酸铵水溶液中,搅拌 6 h,在空气下老化 24 h,然后 80 ℃干燥和静态空气气氛下 800 ℃焙烧 4 h,得到 W 质量分数为 15% 的 WO₃/TiO₂-ZrO₂ 粉末,将所得到的粉末分散于硝酸镍的水溶液中,继续搅拌、老化、80 ℃下干燥和 500 ℃下焙烧 4 h,得到 Ni 质量分数为 5% 的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂样品.催化剂经压片、筛分得粒径为 0.280~0.180 mm 颗粒备用.以均匀沉淀法、共沉淀法、溶胶-凝胶法和模板-溶胶凝胶法制备的 TiO₂-ZrO₂ 分别以 TZ-1、TZ-2、TZ-3 和 TZ-4 表示,以它们为载体所制备的 Ni、WO₃ 催化剂分别以 Ni-WO₃/TZ-1、Ni-WO₃/TZ-2、Ni-WO₃/TZ-3 和 Ni-WO₃/TZ-4 表示.

作为对比实验,采用上述的模板-溶胶凝胶法分别制得 ZrO₂、SiO₂-ZrO₂ 和 Al₂O₃-ZrO₂ 氧化物,并以它们为载体制得 Ni 和 W 质量分数分别为 5% 和 15% 的负载型催化剂.

1.3 催化剂的表征

XRD: 催化剂前体经过高温还原之后,用氮气吹扫至常温之后,继续钝化一定时间,然后将催化剂取出进行晶相分析,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:Cu 靶、K α 辐射、40 kV $\times$ 40 mA、扫描速度为 1(°)/

min、步进速度为 0.02°.

BET: 催化剂前体经过高温还原之后,用氮气吹扫至常温之后,继续钝化一定时间,然后将催化剂取出进行比表面积测定,以氮气为吸附质,在美国康塔 NVOA/2000e 型比表面和孔径分析仪上测定.

SEM: 样品形貌测定 (SEM) 在日本 Hitachi High-Technologies 公司生产的 S-4800 II 型场发射扫描电子显微镜上进行,加速电压为 15 kV.

NH₃-TPD: 样品的 NH₃ 程序升温脱附在 Autochem II 2920 上测定,取 0.15 g 样品,在 20 mL/min 的氮气中升温至 450 ℃,活化处理 0.5 h,降温至 150 ℃,脉冲吸附氨气至饱和,用氮气吹扫样品表面物理吸附的氨气,程序升温至 700 ℃,升温速率为 20 ℃/min. TCD 为检测器检测脱附信号.

1.4 催化性能评价

用于催化剂性能评价的正庚烷是由天津市科密欧化学试剂科技中心生产,使用前用 5A 分子筛干燥,催化剂催化正庚烷异构化反应性能的测定在常压固定床气/固反应装置上进行.将 0.4 g 的催化剂前体放置在反应器中,在一定的氢气流速下升温至 400 ℃,发生原位还原反应,反应 4 h 后程序降温到 250 ℃,即为正庚烷异构化的反应温度,然后通过液体计量泵和加热带导入一定流速的反应气正庚烷进行反应 (H₂/n-C₇=8).反应产物用 SQ-206 气相色谱仪的氢火焰离子化检测器分析.通过正庚烷的总转化率和异庚烷的选择性来评价催化剂的催化活性的高低.在催化剂的性能评价过程中所用的氢气在使用时通过脱氧管和脱水管除去氧气和水份.

2 结果与讨论

2.1 BET 分析

采用不同方法制备的钛锆复合氧化物的比表面积和孔容差异较大.以共沉淀法、均匀沉淀法、溶胶-凝胶法和模板-溶胶凝胶法制备的 TiO₂-ZrO₂ 复合氧化物的比表面积依次为 24.27 m²/g、75.36 m²/g、84.29 m²/g 和 117.24 m²/g,孔容依次为 0.0914 cm³/g、0.1652 cm³/g、0.2176 cm³/g、0.5679 cm³/g.与普通的共沉淀法相比,均匀沉淀法、溶胶-凝胶法和模板-溶胶凝胶法具有较高的比表面积,与共沉淀法制备的钛锆复合氧化物相比,均匀沉淀法制备的载体样品的比表面积大,这可能是因为尿素在 90 ℃下分解生成有沉淀剂作用的

NH_4OH , 使沉淀分布均匀, 从而导致其具有较高的比表面积. 而模板溶胶-凝胶法与普通的溶胶-凝胶法相比, 载体的比表面积增大, 这是因为在溶液中加入模板剂, 能更好的抑制钛锆复合氧化物晶粒间的团聚和过度缩合, 使制得的催化剂表面疏松, 粒径较小, 因而比表面积和孔容较大.

2.2 XRD 分析

图 1 为不同方法制备的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物载体的 XRD 谱图, 4 种样品都经过 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下 4 h 的焙烧. 从图中可以看出, 焙烧后, 4 种方法制备的复合氧化物载体在 $2\theta=24.7^\circ$, 30.6° 处都出现了特

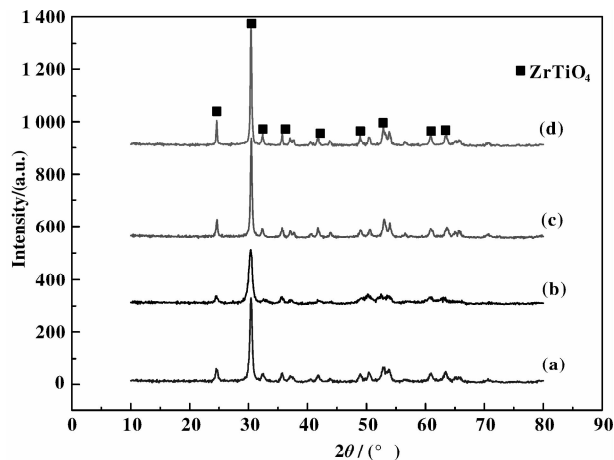


图 1 不同制备方法的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ samples

(a) TZ-1; (b) TZ-2; (c) TZ-3; (d) TZ-4

征衍射峰, 且其他衍射峰均为 ZrTiO_4 . 但是 4 种方法制备的复合氧化物载体的特征衍射峰的强弱不同, 由强到弱依次是模板-溶胶凝胶法、溶胶-凝胶法、均匀沉淀法、共沉淀法. 共沉淀法制备的钛锆复合氧化物在 $2\theta=24.7^\circ$ 处的特征峰不明显, 说明在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧温度下, 载体的结晶度稍差. 与溶胶-凝胶法相比, 模板-溶胶凝胶法制备的钛锆复合氧化物的特征衍射峰变高, 说明载体晶相的结晶度变高, 这是因为模板剂在复合氧化物的合成中起结构导向作用, 从而导致载体的晶相具有良好的结晶度.

图 2 为 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 不同制备方法的 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 4 种 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂样品均出现了 WO_3 的特征峰和 ZrTiO_4 的特征峰, 相比于 $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-1}$ 、 $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-2}$ 和 $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-3}$, $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-4}$ 在

$2\theta=30.6^\circ$ 处, 特征峰变高、变宽, 说明 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的晶粒小且结晶度高, 且 WO_3 特征峰的强度明显减弱, 说明催化剂粒度相对比较均匀, 催化剂的晶粒变小, 催化剂的比表面积和比孔容均大幅增加, 载体表面容纳更多的钨活性组分.

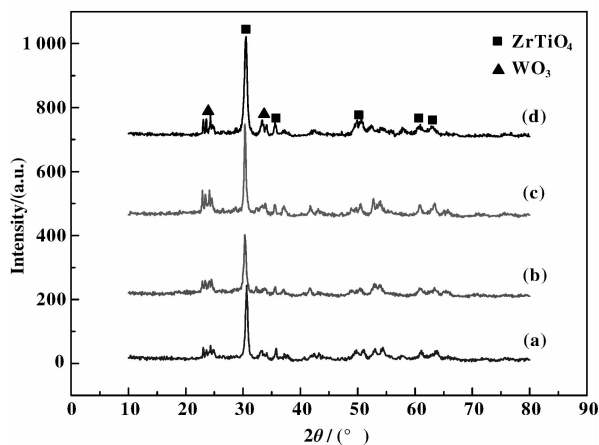


图 2 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 不同制备方法的 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ samples

(a) $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-1}$; (b) $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-2}$; (c) $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-3}$;

(d) $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-4}$

2.3 SEM 分析

图 3 是不同制备方法制备的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物载体的 SEM 照片. 由图 3(b) 可以看出, 经过共沉淀法制备的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体样品较为致密, 并且孔道堵塞, 导致 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的比表面积较低, 这与 BET 的测试结果一致. 与图 3(c) 相比图 3(d) 模板-溶胶凝胶法制备的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体样品疏松多孔, 且孔径明显变大, 溶胶-凝胶法制备的复合氧化物载体小颗粒团聚明显, 局部区域形成较大的颗粒, 从而将孔道堵塞.

图 4 是不同制备方法制备的 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 SEM 照片. 与图 3 相比负载 W、Ni 之后的 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂比载体的晶相规则, 且疏松多孔. 图 4(b) 共沉淀法制备的 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂无固定形貌, 从图 4(a) 和图 4(c) 看出, 催化剂样品的小颗粒聚集在一起, 孔径较小. 与图 4(c) 相比图 4(d) 的形貌更加规则, Ni、W 分散性较好而且尺寸均匀, 这说明以模板-溶胶凝胶法制备的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体有助于活性组分和助剂在载体上分散.

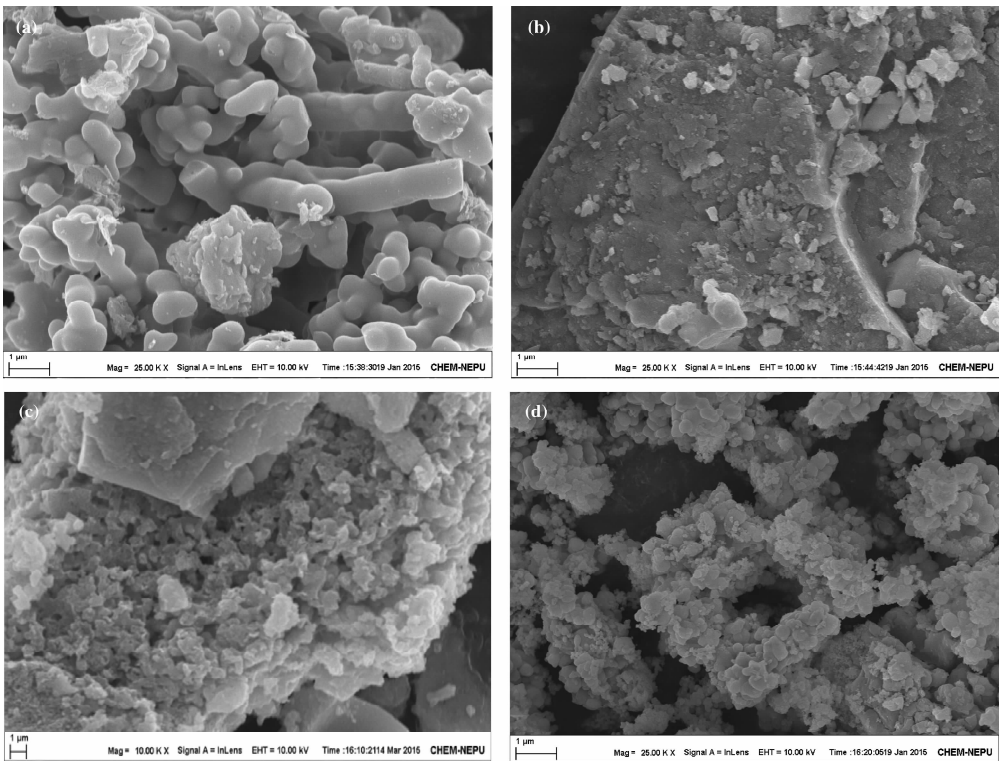


图 3 不同制备方法的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ samples

(a) TZ-1; (b) TZ-2; (c) TZ-3; (d) TZ-4

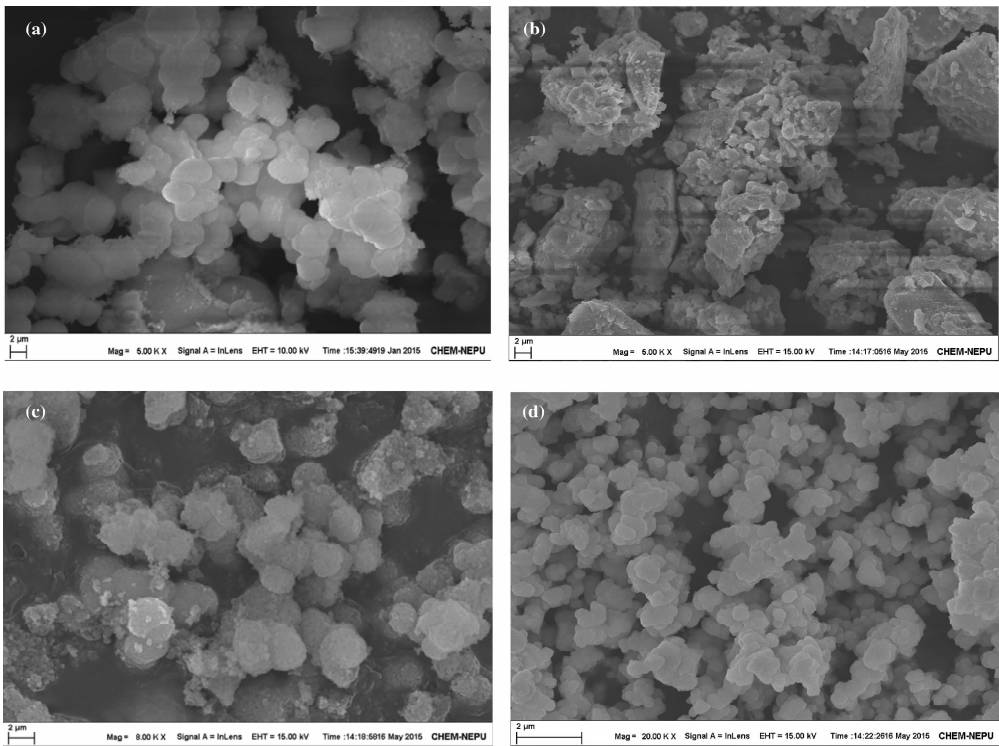


图 4 不同制备方法的 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ samples

(a) $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-1}$; (b) $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-2}$; (c) $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-3}$; (d) $\text{Ni-WO}_3/\text{TZ-4}$

2.4 NH₃-TPD 测定

均匀沉淀法、共沉淀法、溶胶-凝胶法和模板-溶胶凝胶法制备 TiO₂-ZrO₂ 载体对 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂表面酸性的影响见图 5。由图 5 可见, Ni-WO₃/TZ-3 和 Ni-WO₃/TZ-4 的 NH₃-TPD 曲线形状非常相似, NH₃ 脱附峰的峰值比较接近, 温度均约为

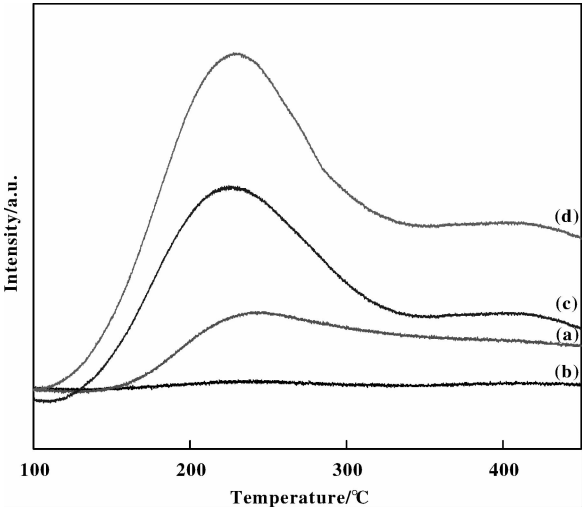


图 5 两种方法制备的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig.5 NH₃-TPD curves of Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ samples
(a) Ni-WO₃/TZ-1 ;(b) Ni-WO₃/TZ-2;
(c) Ni-WO₃/TZ-3;(d) Ni-WO₃/TZ-4

250 ℃, 但 Ni-WO₃/TZ-4 的 NH₃-TPD 曲线的峰面积明显比较大, 这说明 Ni-WO₃/TZ-4 催化剂的总酸量较多, Ni-WO₃/TZ-1 的脱附峰明显比较低, 而 Ni-WO₃/TZ-2 催化剂几乎不存在 NH₃ 脱附峰, 表明用共沉淀法制备的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂酸性比较弱. Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂表面酸量与 TiO₂-ZrO₂ 复合氧化物的比表面积和孔容大小也有一定的关系, 比表面积和孔容越大, 负载的活性位越多, 导致 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的表面酸量越多.

2.5 催化性能考察

采用不同载体制备方法的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂上正庚烷的转化率(*x*)随反应时间的变化见图 6。表 1 列出了采用不同载体制备方法的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂正庚烷的转化率和异庚烷的选择性。由图 6 可见, Ni-WO₃/TZ-2 催化剂上正庚烷转化率降低的速率最快, 这说明用共沉淀法制备的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂失活速度最快. Ni-WO₃/TZ-4 催化剂正庚烷转化率的速率降低较缓

慢, 因而用模板-溶胶凝胶法制备的 Ni-WO₃/TZ-4 催化剂稳定性最好.

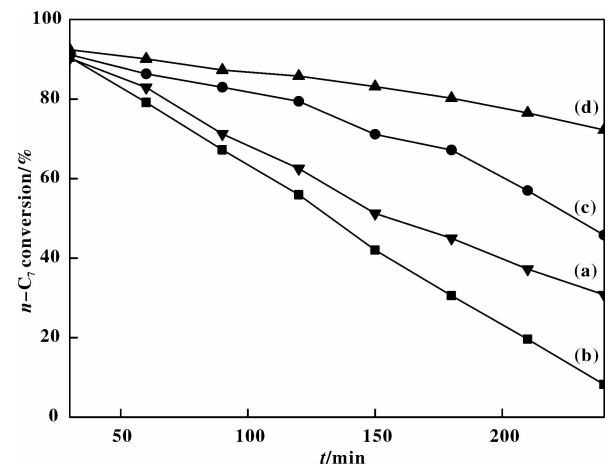


图 6 不同方法制备的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂正庚烷的转化率(*x*)随反应时间(*t*)的变化

Fig. 6 Variation of *n*-heptane conversion(*x*) with time(*t*) over Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ catalysts prepared by different methods
(a) Ni-WO₃/TZ-1 ; (b) Ni-WO₃/TZ-2;
(c) Ni-WO₃/TZ-3 ; (d) Ni-WO₃/TZ-4;
Space velocity 6.8 h⁻¹ ; Reduction temperature 400 ℃ ;
Reaction temperature 250 ℃

从表 1 可以看出, TiO₂-ZrO₂ 的制备方法对 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化正庚烷异构化反应性能的

表 1 不同方法制备的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的催化性能

Table 1 Catalytic performance of Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ catalysts prepared by different methods

Samples	Conversion/%	Selectivity/%
Ni-WO ₃ /TZ-1	68.14	57.98
Ni-WO ₃ /TZ-2	34.26	10.13
Ni-WO ₃ /TZ-3	58.93	67.35
Ni-WO ₃ /TZ-4	72.62	80.81

Reaction conditions: Space velcocity 6.8 h⁻¹ ; Reduction temperature 400 ℃ ; Reaction temperature 250 ℃

影响非常明显, Ni-WO₃/TZ-2 的正庚烷转化率及异庚烷的选择性较低; Ni-WO₃/TZ-1 的正庚烷的转化率很高, 但是异庚烷的选择性较低, 裂化反应比较严重; Ni-WO₃/TZ-3 和 Ni-WO₃/TZ-4 的转化率和选择性均较高, 且 Ni-WO₃/TZ-4 具有最高的正庚烷转

化率和异庚烷选择性. 采用不同方法制备的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂对正庚烷异构化反应所表现出的催化性能与其比表面积、孔容和表面酸性有关. 以共沉淀法制备的 TiO₂-ZrO₂ 为载体时, Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的表面酸性弱和孔容小, 而造成催化剂的选择性较低和积碳而快速失活. 当催化剂的比表面积和孔容相近时, 催化剂的活性和选择性与催化剂的表面酸量有直接的关系, 以溶胶-凝胶法、均匀沉淀法制备的 TiO₂-ZrO₂ 为载体时, Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的比表面积接近, 但以溶胶-凝胶法制备的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂表面酸量较大, 因此具有较高的选择性, 但其催化活性和选择性仍然不够理想. 只有以模板-溶胶凝胶法制备的 TiO₂-ZrO₂ 为载体时, Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的表面酸性和比表面积比较适中, 因此对正庚烷异构化反应表现出较高的催化活性. 几种方法制备的催化剂对正庚烷异构化反应的副产物相同, 主要为裂解产物丙烷和丁烷.

2.6 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 与其他催化剂的比较

在同样的实验条件和反应条件下, 我们还考察了以 ZrO₂、SiO₂-ZrO₂、Al₂O₃-ZrO₂ 为载体负载偏钨酸铵和硝酸镍制备的催化剂与 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 对正庚烷异构化的催化性能进行比较, 结果见表 2. 由表 2 可以看出, 以 ZrO₂、SiO₂-ZrO₂、Al₂O₃-ZrO₂ 为载体时, 催化剂对正庚烷的转化率均比较低; 以 Al₂O₃-ZrO₂ 和 ZrO₂ 为载体时, 催化剂的失活比较快, 均在 4 h 之内; 以 SiO₂-ZrO₂ 为载体时, 虽然催化剂失活较慢, 但是正庚烷的转化率及异庚烷的选择性均很低; 只有以 TiO₂-ZrO₂ 为载体负载偏钨酸

铵和硝酸镍的催化剂失活速度较慢, 且具有较高的正庚烷转化率和异庚烷的选择性. 因此, 以 TiO₂-ZrO₂ 为载体的 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂对正庚烷异构化反应, 比以 ZrO₂、SiO₂-ZrO₂、Al₂O₃-ZrO₂ 为载体时制备的催化剂具有更高的催化性能.

表 2 载体对催化剂催化性能的影响
Table 2 Effect of support on catalytic performance of catalysts

Support	Time on stream /h	Conversion /%	Selectivity /%
ZrO ₂	3	39.96	94.79
TiO ₂ -ZrO ₂	4.5	72.62	80.81
SiO ₂ -ZrO ₂	4	30.26	56.92
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	3.5	63.52	80.29

Reaction conditions: Space velcocity 6.8 h⁻¹; Reduction temperature 400 °C; Reaction temperature 250 °C

为了对比 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂与其他分子筛催化剂对正庚烷异构化反应催化性能的高低, 表 3 列出了一些分子筛对正庚烷异构化反应的催化性能. 从表 3 可以看出, 与分子筛催化剂相比, Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂具有更高的正庚烷的转化率和异庚烷的选择性. 如表 3 可知, 反应温度和还原温度对催化剂的催化性能也有一定的影响, 本实验的反应条件并非是 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂获得较高催化性能的最佳值. 所以, 如果对 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的反应条件进行优化, 会使其催化活性得到显著的改善.

表 3 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 与分子筛催化剂反应性能的比较
Table 3 Comparison between Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ with molecular sieve catalysts

Catalysts	Reaction temperature /°C	Reduction temperature /°C	Space velcocity /(h ⁻¹)	Conversion /%	Selectivity /%	Reference
Ni-Ce/SAPO-11	300	500	3.5	25.4	90.4	[12]
Ni-Al/MCM-41	320	410	5.4	70.3	44.5	[13]
Pt/Hβz	573	650	4.2	39.4	52.1	[14]
Pt-SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂ /USY	250	300	2.7	42.1	69.6	[15]
Ni-HPW/MCM-48	553	673	3.5	41.2	91.3	[16]
Pt/ dealumination of zeolite Y	320	450	2.7	30.6	94.5	[17]
Ni-WO ₃ /TiO ₂ -ZrO ₂	250	400	6.8	72.6	80.8	

3 结论

3.1 用模板-溶胶凝胶法制备的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的比表面积最大, 共沉淀法制备的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的比表面积最小.

3.2 除了共沉淀法之外, 以均匀沉淀法、溶胶-凝胶法和模板-溶胶凝胶法制备的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 为载体的 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂 NH_3 脱附峰温度相差不大, 表明酸性相当. 而模板-溶胶凝胶法的脱附峰面积最大, 催化剂表面酸量最高. 因此, 以模板-溶胶凝胶法制备的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 为载体的 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂用于正庚烷异构化反应中具有较高的转化率和选择性.

3.3 与其他复合氧化为载体的催化剂和分子筛催化剂相比 $\text{Ni-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂更加适宜用作正庚烷异构化反应.

参考文献:

[1] a. Mao Dong-sen(毛东森), Lu Guan-zhong(卢冠忠), Chen Qing-ling(陈庆龄). Preparation and catalytic properties of composite titanium-zirconium oxides(钛锆复合氧化物的制备及催化性能的研究)[J]. *Indus Catal* (工业催化), 2005, **13**(4): 1-6.
b. Zhang Yan-xin(张颜鑫), Zhang Yin(张因), Zhao Yong-xiang(赵永祥). Effect of ZrO_2 polymorphon catalytic performance of Ni/ZrO_2 catalysts for CO methanation (ZrO_2 晶型对 Ni/ZrO_2 催化剂 CO 甲烷化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 349-355.
c. Zhang Su-juan(张素娟), Wu Jing(吴静), Feng Xiao-bing(冯小兵), et al. Preparation of $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ catalysts for synthesis of dimethyl ether by solid grinding-combustion method(固态研磨-燃烧法制 $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ 二甲醚合成催化剂)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 445-451.
d. Wu Jun(伍君), Duan Zheng-kang(段正康), Li Wen-juan(李文娟), et al. Study on $\text{Cu-MO O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts for synthesis of iminodiacetic acid from diethanolamine dehydrogenation(二乙醇胺脱氢制备亚氨基乙酸 $\text{Cu-MO O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 515-521.
e. Sun Jing(孙婧), Jiang Wen-jian(蒋文建), Zhang Gui-qin(张桂琴), et al. Preparation of Zn and NCo-doped TiO_2 photo-catalyst with microwave irradiation in ionicLiquid and microwave strengthen photo-catalytic ac-

tivity(微波助离子液体中锌和氮共掺杂 TiO_2 催化剂的制备及微波强化光催化活性)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 566-574.

- f. Zhang Ya-jing(张雅静), Li De-bao(李德豹), Jiang Dan(姜丹), et al. Effect of Mn promoter on structure and properties of Mn modified $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO_2 hydrogenation(助剂 Mn 对 CO_2 加氢制二甲醚 $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ 催化剂的结构和性能影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 344-350.
- [2] Annur N H R, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Relating cumene hydrocracking activity to the acidic center of $\text{CrO}_3\text{-ZrO}_2$ [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, **377**(10): 162-172.
- [3] Triwahyono S, Jalil A A, Ruslan N N, et al. $\text{C}_5\text{-C}_7$ linear alkane hydroisomerization over $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ and $\text{Pt}/\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts[J]. *J Catal*, 2013, **303**(13): 50-59.
- [4] Sapawe N, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Isomorphous substitution of Zr in the framework of aluminosilicate HY by an electrochemical method: Evaluation by methylene blue decolorization[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, **125**(33): 311-323.
- [5] Osiglio L, Blanco M. Effect of the addition of boric acid to zirconia synthesized employing pore-forming agents[J]. *Proc Mater Sci*, 2012, **1**(16): 491-498.
- [6] Mao Dong-sen(毛东森), Lu Guan-zhong(卢冠忠), Chen Qing-ling(陈庆龄). Preparation and physico-chemical properties of titanium-zirconium mixed oxide and its application as a catalyst support(钛锆复合氧化物载体的制备、物化性质及在催化反应中的应用)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2004, **25**(6): 501-510.
- [7] Zhang Xinghua, Zhang Qi, Chen Lungang, et al. Effect of calcination temperature of $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst on the hydrodeoxygenation of guaiacol[J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(5): 302-309.
- [8] Li Yan(李言), Wang Ying-jun(汪颖军), Suo Yan-hua(所艳华). Effect of crystallization of zirconium hydroxide on the structure and isomerization performance for n -heptane hydroisomerization of $\text{Ni-WO}_3/\text{ZrO}_2$ (载体的晶化对 $\text{Ni}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂结构及催化正庚烷异构化活性的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 169-173.
- [9] SHANG Shu-ning, XU Xin, XIE Peng-fei, et al. Influence of preparative method on Al_2O_3 -doped $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ catalyst for n -heptane isomerization[J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(5): 898-905.

- [10] Karim A H, Triwahyono S, Jalil A A, *et al.* WO₃ monolayer loaded on ZrO₂: property-activity relationship in *n*-butane isomerization evidenced by hydrogen adsorption and IR studies [J]. *Appl Catal A Gener*, 2012, **433** (31): 49–57.
- [11] Yu Chang-lin(余长林), Yang Kai(杨凯), Shu Qing(舒庆), *et al.* Preparation of WO₃/ZnO composite photocatalyst and its photocatalytic performance (WO₃/ZnO 复合光催化剂的制备及其光催化性能) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2011, **10**(4): 555–565.
- [12] Suo Yan-hua(所艳华), Li Xiu-min(李秀敏), Chen Gang(陈刚). Ni/SAPO-11 promoted by rare earth element Ce for hydroisomerization of *n*-heptane(Ce 促进 Ni/SAPO-11 催化剂上正庚烷的临氢异构化) [J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2014, **6**(6): 1252–1257.
- [13] Mei-Li F U, Chang-Hai L I, Jiang D J, *et al.* Research of Ni/AlMCM-41 catalyst in the hydroisomerization of *n*-heptane[J]. *J Inner Mongol Nor Univer*, 2010, **39**(3): 296–301.
- [14] Kondo J N, Yang S, Zhu Q, *et al.* In situ infrared study of *n*-heptane isomerization over Pt/H-beta zeolites[J]. *J Catal*, 2007, **248**(1): 53–59.
- [15] Wei Rui-ping, Wang Jun, Gu Yan-bo. Hydroisomerization of *n*-heptane over bimetal-bearing SO₄²⁻/ZrO₂ catalysts supported on USY zeolite[J]. *J Chem Indus Engin (China)*, 2007, **58**(1): 80–85.
- [16] Ying-jun WANG, Ying-xue CUI, Yan-hua SUO, *et al.* Influences of cerium on structure and catalytic performance of *n*-heptane hydroisomerization of Ni-HPW/MCM-48[J]. *J Rare Ear*, 2015, **33**(1): 46–55.
- [17] Wang Jun(王军), Lin Zhen(林臻), Zhang Yu-hui(张玉辉). Hydroisomerization of *n*-heptane over platinum catalysts supported on dealuminated Y zeolites (Pt/脱铝 Y 沸石催化剂上正庚烷加氢异构化) [J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2001, **30**(7): 509–512.

Preparation Methods of Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ and Study on Their Properties

WANG Ying-jun, XI Hui-yao, SUO Yan-hua, SUN Yu-jia, ZU Xin-yue

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

Abstract: The effects of preparation methods of TiO₂-ZrO₂ on catalytic performance of Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ for *n*-heptane isomerization were investigated. The results of BET, XRD, SEM and NH₃-TPD revealed that the catalyst supported on TiO₂-ZrO₂ prepared by sol-gel method possessed the better catalyst crystallinity and acidity, leading to better catalytic performance. the conversion and the selectivity are 72.62% and 80.81%. TiO₂-ZrO₂ was a better support for the catalyst than other supports such as ZrO₂, SiO₂-ZrO₂ and Al₂O₃-ZrO₂ for *n*-heptane isomerization.

Key words: preparation method; Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂; *n*-heptane; isomerization