

研究论文

含双金属的超稳 Y 沸石负载 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 强酸性催化剂上正庚烷临氢异构化

魏瑞平, 王 军, 顾焰波

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 用超稳 Y 沸石 (USY) 负载 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸, 并以此为载体制备含 Pt 双金属催化剂, 用 XRD 和 H_2 -TPR 表征了催化剂的物化性质, 并在常压固定床反应器上考察催化剂的正庚烷临氢异构化反应性能。结果表明, USY 负载了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和双金属以后仍能保持沸石原有结构; 贵金属 Pt、金属助剂以及 ZrO_2 等在 USY 载体上能够高度分散。在含 Pt 的催化剂中掺杂了 Cr 或 Al 金属助剂以后, 正庚烷异构化产物选择性有了明显的提高, 且具有更好的稳定性和低温活性; 在 USY 负载 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 0.4% Pt 的催化剂上, 正庚烷的转化率为 42.1% 时, 异构化产物的选择性只有 69.6%, 而在掺杂了与 Pt 摩尔比为 5:1 的 Cr 或 Al 后, 正庚烷的转化率分别为 44.3% 和 42.1% 时, 异构化产物的选择性分别可提高到 88.9% 和 89.5%。

关键词: 正庚烷临氢异构化; 双金属催化剂; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; 超稳 Y 沸石; Pt

中图分类号: O 643.36

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 01-0080-06

Hydroisomerization of *n*-heptane over bimetal-bearing $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts supported on USY zeolite

WEI Ruiping, WANG Jun, GU Yanbo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University
of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: The bimetal-bearing $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalysts supported on ultra stable Y (USY) zeolite were prepared by impregnation and characterized with XRD and H_2 -TPR. Their catalytic activities were evaluated in the hydroisomerization of *n*-heptane with an atmospheric fixed-bed reactor. The USY support well kept its pore structure in catalysts and the metal species were highly dispersed on the support. The Pt-bearing catalysts doped with Cr or Al were catalytically much more stable and exhibited higher catalytic activity and selectivity than the catalysts without dopants. Over the catalyst with a Pt loading of 0.4% (mass) and ZrO_2 loading of 10% (mass), the conversion of *n*-heptane was 42.1% with a selectivity of only 69.6% for isomerization products, while over the catalysts doped with Cr or Al with a molar ratio of Cr (Al) to Pt 5:1, the conversion of *n*-heptane was 44.3% and 42.1% with the selectivity for isomerization products as high as 88.9% and 89.5% respectively.

Key words: hydroisomerization of *n*-heptane; bimetal catalyst; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; USY; platinum

2005-11-30 收到初稿, 2006-04-28 收到修改稿。

联系人: 王军。第一作者: 魏瑞平 (1980—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20306011, 20476046); 教育部高校博士点基金项目 (20040291002); 南京工业大学博士生创新基金项目 (BSCX200506); 教育部留学归国基金项目。

Received date: 2005-11-30.

Corresponding author: Prof. WANG Jun. E-mail: junwang@njut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20306011, 20476046), the PhD Program Foundation of Ministry of Education (20040291002) and the PhD Innovation Program Foundation of Nanjing University of Technology (BSCX200506).

引 言

在石油加工中, 烷烃异构化过程是将低辛烷值的直链烷烃转化为辛烷值相对较高的支链烷烃。 C_5/C_6 异构化制轻质异构烷烃已是一种成熟的工艺, 近年来受全球清洁汽油需求的推动, 烷烃异构化的原料有扩展到 C_7 及更高碳数烷烃的趋势^[1-2]。现有的适用于 C_5/C_6 异构化的 Pt/改性丝光沸石催化剂只能使正庚烷裂解成 C_4 以下小分子, 导致氢耗增加, 收率下降, 催化剂失活加快。寻找合适的催化剂, 提高汽油组分中较高碳数烷烃异构化产物的选择性成为人们关注的焦点^[1]。在 C_7 及更高碳数烷烃异构化催化剂的研究中, 正庚烷常被用作模型反应物。

固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 具有酸强度高、不腐蚀反应器等优点, 但比表面积小。近年来较多将其用于正丁烷等轻质烷烃异构化^[3-4], 已有学者将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 负载在多孔载体上, 制成同时具有高比表面积和超强酸性的催化剂, 并发现其正丁烷异构化活性比纯 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 高出 2.5 倍^[5]。但现有研究中, 将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 用作正庚烷异构化催化剂的研究还不多见。Pt/酸双功能催化剂在烷烃异构化反应中有着很广泛的应用^[1,6-7], 有研究表明, 掺杂其他金属助剂的含 Pt 双金属催化剂相对于单贵金属催化剂在烷烃异构化反应中具有更高的选择性和更好的稳定性^[8], 已报道的用于烷烃异构化的双金属催化剂有 SnPt/ Al_2O_3 、InPt/ Al_2O_3 、AlPt/HY、ZnPt/HY、CdPt/HY 等^[8-10], 而超强酸类固体酸负载双金属的催化剂未见报道。作者近来考察了超稳 Y 沸石 (USY) 负载杂多酸或 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸以及金属 Pt 催化剂在正庚烷异构化反应中的催化性能^[11-13]。在此基础上, 本文制备了 USY 沸石负载 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸及双金属催化剂, 考察该催化剂在正庚烷临氢异构化反应中的性能, 发现掺杂 Cr、Al 等第 2 种金属后, 正庚烷转化率和异构化产物选择性都有明显提高。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

USY 负载 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 前体 (SZ/USY) 的制备方法见文献 [13], 所得样品研碎后浸渍于 $0.017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯铂酸溶液中, 然后再于 110°C 烘干 12 h, 400°C 焙烧 3 h, 所得催化剂记为 Pt/

SZ/USY, 掺杂第 2 种金属的催化剂, 则是用同样的方法由 SZ/USY 直接浸渍氯铂酸和第 2 种金属的硝酸盐混合溶液得到, 记为 $n\text{MPt}/\text{SZ}/\text{USY}$, M 代表 Cr、Al、Zn、Cu 等第 2 种金属, n 为第 2 种金属与 Pt 的摩尔比, 未加特殊说明, 催化剂中 Pt 的质量分数为 0.4%, ZrO_2 的质量分数为 10%。

1.2 催化剂性能测试

正庚烷临氢异构化反应性能测试是在流动固定床微型催化反应装置上进行, 正庚烷用微量计量泵打入汽化器, 并与氢气充分混合以后进入反应器, 催化剂 (0.25~0.38 mm) 装填量为 0.5 g, 反应温度为 $200\sim 270^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/n\text{-C}_7$ 为 $7.8 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, WHSV 为 2.7 h^{-1} , 催化剂使用前在反应器中 300°C 原位还原 3 h。反应产物用上海分析仪器厂生产的 GC112 气相色谱仪在线分析, 色谱柱为 50 m 的 SE30 毛细管柱, 检测器为氢火焰离子化检测器, 反应产物用 GC-MS (ThermoFinnigan) 定性分析。

1.3 催化剂表征

用 Bruker 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪测定试样的 XRD 谱图, Cu 靶 K_α 线, λ 为 0.15406 nm, 管压 40 kV、管流 30 mA, 2θ 范围 $3^\circ\sim 70^\circ$ 或 $3^\circ\sim 50^\circ$, 扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。催化剂的 H_2 -TPR 在 Quantachrome 公司生产的 CHEMBET-3000 吸附仪上测试, 样品首先在 300°C N_2 中活化 1 h, 后在 $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 10% 的氢氩混合气氛中从 100°C 程序升温至 750°C 。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶相分析

图 1 给出了 USY 载体、Pt/SZ/USY 和 $n\text{MPt}/\text{SZ}/\text{USY}$ 系列催化剂的 XRD 结果。由图 1 可以看出, USY 呈现强而尖锐的 Y 沸石特征峰, 所有以 USY 为载体的催化剂均呈现出与纯 USY 一致的特征峰, 但峰强度有明显的降低, 这可能是由于催化剂在制备过程中, 酸性组分的加入, 导致载体产生部分骨架脱铝, 从而造成部分沸石骨架结构的破坏; 另外, 催化剂中沸石质量分数减少也是峰强度降低的重要原因。该结果说明 USY 在负载超强酸及双金属后保持了典型的 Y 沸石结构。另外, 在图 1 中并没有观察到 ZrO_2 和其他几种金属的晶相峰出现, 说明 ZrO_2 以及各种金属在 USY 载体上高度分散。

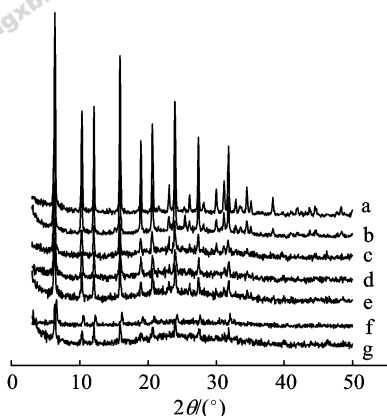


图 1 不同组成催化剂的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of USY (a), SZ/USY (b), Pt/SZ/USY (c), 5AlPt/SZ/USY (d), 5CrPt/SZ/USY (e), 5CuPt/SZ/USY (f) and 5ZnPt/SZ/USY (g)

掺杂不同 Cr 含量的 $n\text{CrPt/SZ/USY}$ 系列催化剂的 XRD 结果见图 2。可以看出，即使催化剂中 Cr 与 Pt 的摩尔比达到 10 : 1 (10CrPt/SZ/USY)，载体特征峰位也与 USY 的一致，并未观察到金属晶相的特征峰，这说明该负载量范围的 Pt 和 Cr 均能够高度分散在 USY 载体上。

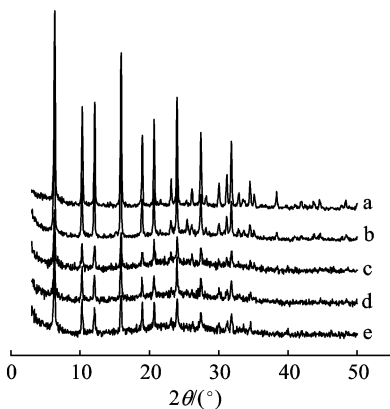


图 2 不同 Cr 负载量催化剂的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of USY (a), SZ/USY (b), CrPt/SZ/USY (c), 5CrPt/SZ/USY (d), and 10CrPt/SZ/USY (e)

2.2 样品的 H₂-TPR 结果

图 3 给出的是 SZ/USY、Pt/USY 以及 5MPt/SZ/USY 催化剂的 H₂-TPR 结果。从图 3 可以看出，Pt/USY 的还原峰从 350 °C 开始，并在 480 °C 左右到达最高点，此峰对应的为 PtO_xCl_y 的还原峰，与文献报道一致^[14]。SZ/USY 催化剂从 600 °C 附近开始出现了一个还原峰，峰顶位置在 690 °C 附

近，代表催化剂表面含 S⁶⁺ 基团的还原峰，与前人报道一致^[15]。Pt/SZ/USY 催化剂在 350~500 °C 之间出现一个峰强度较弱的还原峰，与 Pt/USY 的还原峰对比可以确定这是 Pt 的还原峰，另一个还原峰出现在 550~750 °C 之间，峰顶位置在 650 °C 附近，比较 SZ/USY 催化剂的还原峰，可以看出，Pt 的加入改变了 S⁶⁺ 基团的还原峰，使其还原温度降低了 50 °C 左右。掺杂了金属助剂的 5MPt/SZ/USY 催化剂，在 350~500 °C 之间都出现了 Pt 的还原峰，与 Pt/SZ/USY 催化剂的还原峰相比，除 Zn 以外，Cr、Al 和 Cu 3 种金属的加入，均使 S⁶⁺ 基团的还原温度明显降低，由此可见第 2 种金属的存在有利于 SO₄²⁻ 在还原气氛下从催化剂表面还原脱附。从 Pt 的还原峰来看，第 2 种金属的加入对于 Pt 的还原峰没有太大的影响，可以推断第 2 种金属助剂与贵金属 Pt 之间没有产生强相互作用。

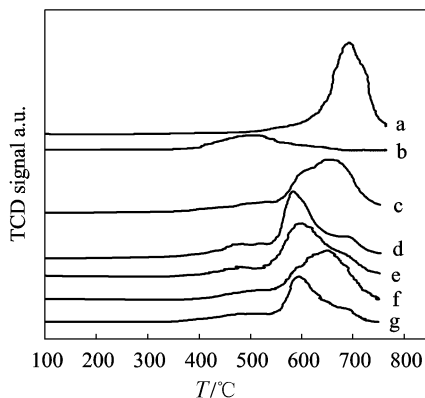


图 3 各种催化剂的 H₂-TPR 结果

Fig.3 H₂-TPR profile of SZ/USY (a), Pt/USY (b), Pt/SZ/USY (c), 5CrPt/SZ/USY (d), 5AlPt/SZ/USY (e), 5ZnPt/SZ/USY (f) and 5CuPt/SZ/USY (g)

2.3 样品的催化性能

2.3.1 各种催化剂 230 °C 反应温度时的催化性能比较 表 1 给出了各种催化剂在 230 °C 分别反应 (TOS) 20 min 和 120 min 后的转化率、单支链和多支链取代产物的收率以及异构化产物的选择性，其他未列出的为裂解产物。由于多支链异构化产物的辛烷值比单支链异构化产物的辛烷值高，因此更希望得到多支链产物。从表 1 可以看出，Al/SZ/USY 和 Cr/SZ/USY 几乎没有活性，Pt/USY 在 2 h 内活性下降较快，而且异构化产物选择性低于 60%；Pt/SZ/USY 可以将异构化产物选择性提高到 80% 左右。5CrPt/SZ/USY 和 5AlPt/SZ/USY

表 1 各种催化剂上正庚烷异构化的催化性能

Table 1 Catalytic activities of various catalysts in hydroisomerization of *n*-heptane

Catalyst	TOS ^①	Conversion /%	Mono-isomerization ^② yield		Multi-isomerization ^③ yield		Isomerization selectivity/%
	/min		/%	/%	/%		
Cr/SZ/USY	20	1.6	1.6	0	100		
	120	1.4	1.4	0	100		
Al/SZ/USY	20	1.6	1.6	0	100		
	120	1.5	1.5	0	100		
Pt/USY	20	34.9	12.7	4.6	49.4		
	120	27.5	12.7	3.8	59.9		
Pt/SZ/USY	20	22.0	13.6	3.7	79.0		
	120	19.2	12.2	3.3	80.5		
5CrPt/SZ/USY	20	32.2	21.8	5.7	85.3		
	120	32.7	23.8	6.0	91.1		
5AlPt/SZ/USY	20	30.0	23.9	2.4	88.2		
	120	29.7	21.8	5.4	89.8		
5ZnPt/SZ/USY	20	29.1	24.1	0	82.9		
	120	8.1	5.1	1.3	79.2		
5CuPt/SZ/USY	20	22.5	7.1	0	31.7		
	120	7.9	4.7	1.5	76.2		

① Reaction time on stream.

② Mono-branched isomerization products including 2-methylhexane (45), 3-methylhexane (65) and 3-ethylpropane (68). Number in parentheses means octane number of product.

③ Multi-branched isomerization products including 2,2-dimethylpropane (80), 2,3-dimethylpropane (82), 2,4-dimethylpropane (80), 3,3-dimethylpropane (98) and 2,2,3-trimethylbutane (116). Number in parentheses means octane number of product.

表 2 *n*MPt/SZ/USY 催化剂中不同 Cr 和 Al 掺杂量对正庚烷异构化性能的影响Table 2 Influence of Cr and Al loadings in *n*MPt/SZ/USY catalysts on *n*-heptane hydroisomerization

Catalyst	Conversion /%	Mono- isomerization yield/%	Multi- isomerization yield/%	Isomerization selectivity/%
CrPt/SZ/USY	15.9	11.2	2.7	87.3
5CrPt/SZ/USY	32.7	23.8	6.0	91.1
10CrPt/SZ/USY	23.7	18.7	3.7	94.6
AlPt/SZ/USY	24.6	17.5	4.6	90.0
5AlPt/SZ/USY	29.7	21.8	5.4	89.8
10AlPt/SZ/USY	26.4	20.1	4.4	92.4

两个催化剂 120 min 后转化率相对于 20 min 几乎没有变化, 反应结束后催化剂的颜色变化不大, 说明两者具有很好的稳定性; 掺杂 Zn 或 Cu 的催化剂转化率分别从 20 min 的 29.1% 和 22.5% 下降到 120 min 的 8.1% 和 7.9%, 可见这两种催化剂活性下降很快, 稳定性比较差。总之, 掺杂第 2 种金属助剂对催化剂的催化活性和稳定性有很大的影响, 其中掺杂 Al 和 Cr 的催化剂在转化率提高的同时, 异构化产物选择性有很大的提高, 达到 90% 左右, 从收率来看, 掺杂了 Cr 或 Al 以后, 单支链及多支链产物的收率都提高了, 但单支链产物收率提高的幅度更大。

2.3.2 第 2 种金属掺杂量对正庚烷异构化反应性能的影响 表 2 给出了 Cr 和 Al 与 Pt 的摩尔比对

正庚烷异构化反应性能的影响。从表 2 可以看出, 随着 Cr 与 Pt 摩尔比的增加, 正庚烷的转化率、单取代和多取代产物收率均呈现先增加后减小的趋势, 在 5:1 时达到最大值, 而异构化产物选择性则呈增加的趋势。Al 的掺杂量对正庚烷异构化反应性能的影响与掺杂 Cr 的催化剂趋势基本相同, 也是 5AlPt/SZ/USY 活性最高。

2.3.3 不同温度下催化剂的反应性能比较 表 3 给出了 Pt/SZ/USY、5CrPt/SZ/USY 和 5AlPt/SZ/USY 催化剂在不同反应温度下的正庚烷异构化反应性能。从表 3 可以看出, 随着反应温度的提高, 正庚烷的转化率增加, 异构化选择性降低, 异构化产物收率增加, 但是温度超过 250℃ 后增加得比较缓慢。当比较 3 种催化剂在转化率相当时

表 3 反应温度对催化剂异构化性能的影响

Table 3 Influence of reaction temperature on *n*-heptane hydroisomerization over various catalysts

Catalyst	T/°C	Conversion /%	Mono-isomerization yield/%	Multi-isomerization yield/%	Isomerization selectivity/%
Pt/SZ/USY	220	10.8	8.4	1.8	94.1
	230	19.2	12.2	3.3	80.5
	250	30.6	18.2	4.8	74.8
	270	42.1	14.7	6.7	69.6
5AlPt/SZ/USY	220	21.1	16.8	3.1	94.1
	230	29.7	21.3	5.4	89.7
	240	42.1	29.6	8.1	89.5
	250	53.6	35.3	10.6	85.6
	270	73.4	35.6	13.2	66.5
5CrPt/SZ/USY	220	19.2	15.3	3.0	96.3
	230	32.7	23.8	6.0	91.1
	240	44.3	30.6	8.7	88.9
	250	56.6	35.6	11.3	82.9
	270	72.1	36.5	13.2	68.9

(42%~44%)的性能发现, Pt/SZ/USY 的转化率为 42.1%时, 异构化产物的选择性为 69.6%, 需要的反应温度为 270°C, 而 5AlPt/SZ/USY 和 5CrPt/SZ/USY 正庚烷的转化率分别为 44.3%和 42.1%时, 异构化产物的选择性分别为 88.9%和 89.5%, 需要的反应温度则只有 240°C, 还可看出, 选择性的提高不仅是由于单取代异构化产物收率提高, 且多取代异构化产物收率也有明显提高。这充分说明后两者比 Pt/SZ/USY 明显具有更好的低温活性和更高的异构化产物选择性, 特别是多取代产物的选择性。从表 3 也可以看出, 此类催化剂的最佳反应温度为 240°C。

在分子筛负载贵金属催化剂上进行的正庚烷异构化反应机理为双功能机理^[11,16-17], 催化剂的金属位和酸性位在反应中均起到了非常重要的作用。关于酸中心的作用, 作者已做了一些研究^[11-13], 并证明了 Pt/SZ/USY 这类负载型催化剂具有超强酸性^[13]。图 3 的 H₂-TPR 结果表明, Cr 和 Al 的加入使催化剂表面硫物种的还原峰降低, 酸量下降, 这可能是异构化产物选择性提高的原因之一^[18]。

对于含 Pt 的双金属催化剂, 金属之间的作用有电子效应和几何效应两种^[8], 前者是指由于电子从金属助剂转移到贵金属 Pt 上而改变贵金属 Pt 与碳氢化合物之间的作用, 后者是指金属助剂起到了稀释贵金属 Pt 的作用, 抑制了载体表面的 Pt 团聚成比较大的颗粒, 提高了金属的分散度。已有的研究表明^[8-10,19], 金属助剂对于贵金属的作用主要是提高贵金属的分散度, 据此有研究者提出了“沸石

酸位/Pt 加氢脱氢活性位/金属助剂的吸附传质中心”的三角概念模型^[9]。图 3 的 H₂-TPR 结果表明, 一方面金属助剂 Cr 或 Al 与 Pt 之间并没有发生强相互作用, 催化剂活性提高主要得益于金属助剂与 Pt 之间的几何作用效应; 另一方面, 在 Cr 或 Al 上产生了新的吸附活性中心, 使得酸中心上生成的碳正离子中间产物快速转移到金属助剂上, 减少了进一步裂解的机会, 从而提高异构化产物的选择性, 但从表 2 也可以看出第 2 种金属助剂的掺杂量必须与贵金属 Pt 的量有很好的匹配, 才能具有好的异构化性能。

3 结 论

(1) 掺杂 Al 或 Cr 可以显著提高 Pt/SZ/USY 催化剂的正庚烷异构化反应活性和异构化产物选择性, 催化剂中 Al 或 Cr 与 Pt 的最佳摩尔比为 5:1。

(2) 反应温度为 240°C, 5CrPt/SZ/USY 和 5AlPt/SZ/USY 催化剂上正庚烷的转化率分别为 44.3%和 42.1%时, 异构化产物的选择性分别可达 88.9%和 89.5%。

(3) Al 或 Cr 与贵金属 Pt 在催化剂表面未发生强相互作用, Al 或 Cr 的作用可能是稀释了表面的贵金属 Pt, 并形成了新的吸附中心, 从而有利于异构化选择性的提高。

References

- [1] Chica A, Corma A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of

- gasoline. *J. Catal.*, 1999, **187** (1): 167-176
- [2] Marcilly C. Evolution of refining and petrochemicals, what is the place of zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, **135**: 37-60
- [3] Zhang Yuling (张玉玲), Bi Yingli (毕颖丽), Cui Xianghao (崔相浩), Cheng Tiexin (程铁欣), Li Wenxing (李文兴), Zhen Kaiji (甄开吉). Isomerization of *n*-butane over the catalysts of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2000, **21** (1): 112-115
- [4] Yori J C, Pieck C L, Parra J M. *n*-Butane isomerization on $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$: effect of the Pt incorporation. *Appl. Catal. A*, 1999, **181**: 5-14
- [5] Lei T, Xu J S, Tang Y, Hua W M, Gao Z. New solid superacid catalysts for *n*-butane isomerization; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or SiO_2 supported sulfated zirconia. *Appl. Catal. A*, 2000, **192**: 181-188
- [6] Srikant G, Panagiotis G Smirniotis. Factors affecting isomer yield for *n*-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeolite catalysts loaded with platinum. *J. Catal.*, 2004, **225**: 278-287
- [7] Atsuyuki M, Ryuichiro O, Toshio O. Skeletal isomerization of *n*-heptane over $\text{Pd-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ supported on SiO_2 : comparative study with typical bifunctional catalysts. *Appl. Catal. A*, 2004, **262**: 143-148
- [8] Fabio B Passos, Donato A, Aranda G, Martin S. Characterization and catalytic activity of bimetallic $\text{Pt-In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *J. Catal.*, 1998, **178**: 478-488
- [9] Mao R Le Van, Saber M A. Catalysts for the hydroisomerization of *n*-heptane, prepared according to the concept of 'triangular' site configuration. *Appl. Catal. A*, 2000, **199**: 99-107
- [10] Saberi M A, Le Van Mao R. Comparative study of the kinetic behavior of the bifunctional and trifunctional catalysts in the hydroisomerization of *n*-heptane. *Appl. Catal. A*, 2003, **242**: 139-150
- [11] Wang J, Lin Z, Han S-Y, Eum M, Lee C W. 12-Tungstophosphoric acid supported on dealuminated USY as a catalyst for hydroisomerization of *n*-heptane. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2003, **9**: 281-286
- [12] Wang J, Jiang D M, Baeg J-O, Lee C W. Hydroisomerization of *n*-heptane over modified USY-supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts: effect of hydrothermal treatment for USY. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2004, **10**: 454-459
- [13] Wei Ruiping (魏瑞平), Wang Jun (王军), Jiang Dongmei (蒋冬梅), Ren Xiaoqian (任晓乾). Hydroisomerization of *n*-heptane over superacid catalysts supported on ultra stable Y(USY) zeolite. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2004, **20** (12): 1471-1475
- [14] Lieske H, Lietz G, Spindler H, Völter J. Reaction of platinum in oxygen and hydrogen-treated $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *J. Catal.*, 1983, **81**: 8-16
- [15] Xu B Q, Sachtler W H. Reduction of SO_4^{2-} ions sulfated zirconia catalyst. *J. Catal.*, 1997, **167**: 224-233
- [16] Alvarez F, Giannetto G, Guisnet M, Perot G. Hydroisomerization and hydrocracking of *n*-alkanes. *Appl. Catal. A*, 1987, **34**: 353-365
- [17] Blomsma E, Martens J A, Jacobs P A. Mechanisms of heptane isomerization on bifunctional $\text{Pd}/\text{H-beta}$ zeolites. *J. Catal.*, 1996, **159**: 323-331
- [18] Föttinger K, Zorn K, Vinek H. Influence of the sulfate content on the activity of containing sulfated zirconia. *Appl. Catal. A*, 2005, **284**: 69-75
- [19] Passos F B, Schmal M, Vannice M A. Effect of In and Sn on the adsorption behavior and hydrogenolysis activity of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *J. Catal.*, 1996, **160**: 106-117