

• 研究论文 •

SO₃/γ-Al₂O₃ 固体酸催化剂的制备、结构与酸性表征

姚瑞平^a 张铭金^{*,a,b} 杨俊^b 易德莲^a 徐君^a
邓风^b 岳勇^b 叶朝辉^b

(^a 武汉科技大学化学系 武汉 430081)

(^b 中国科学院武汉物理与数学研究所 波谱与原子分子物理国家重点实验室 武汉 430071)

摘要 用酸中和法制备了活性 γ-Al₂O₃, 并在其表面负载 SO₃ 得到固体酸催化剂 SO₃/γ-Al₂O₃, 用 XRD, TG-DTA, FT-IR, NMR, NH₃-TPD 等对其进行了结构和酸性研究. 结果表明: 在 SO₃/γ-Al₂O₃ 的制备过程中形成少量的 Al₂(SO₄)₃, 同时 SO₃ 与 γ-Al₂O₃ 表面上的羟基反应, 形成强的 Brönsted 酸位, 根据 ¹H/²⁷Al 双共振(TRAPDOR)MAS NMR 与 FT-IR 实验结果提出了 Brönsted 酸结构模型. SO₃/γ-Al₂O₃ 表面存在两种不同强度的酸中心, 其酸强度大于分子筛 HZSM-5, 但弱于传统的固体超强酸 SO₄²⁻/γ-Al₂O₃.

关键词 SO₃/γ-Al₂O₃; 固体酸催化剂; 固体 NMR; 酸位结构

Preparation of SO₃/γ-Al₂O₃ Solid Acid Catalyst and Characterization of Its Structure and Acidity

YAO, Rui-Ping^a ZHANG, Ming-Jin^{*,a,b} YANG, Jun^b YI, De-Lian^a
XU, Jun^a DENG, Feng^b YUE, Yong^b YE, Chao-Hui^b

(^a Department of Chemistry, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

(^b State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

Abstract A solid acid catalyst SO₃/γ-Al₂O₃ was prepared by adsorption of SO₃ gas onto the surfaces of activated γ-Al₂O₃. The structure and acidity of the catalyst were studied by XRD, NMR, FT-IR, TG-DTA and NH₃-TPD method. The results indicated that SO₃ reacted with activated γ-Al₂O₃ to form a small quantity of Al₂(SO₄)₃, and at the same time, the adsorption of SO₃ on the surface of γ-Al₂O₃ introduced two different kinds of Brönsted acid sites, which can be attributed to two different acid hydroxyl groups, including the bridging hydroxyl groups (S-OH-Al, giving rise to an ¹H resonance at *ca.* δ 4.3) and the terminal hydroxyl groups attached to S atoms (S-OH, giving rise to an ¹H resonance at *ca.* δ 11.2). The structure of Brönsted acid sites on the surface of catalyst SO₃/γ-Al₂O₃ has been proposed based on ¹H/²⁷Al TRAPDOR and FT-IR results. The acid strength of SO₃/γ-Al₂O₃ is stronger than that of zeolite HZSM-5, but still weaker than that of SO₄²⁻/γ-Al₂O₃, which is a conventional solid superacid catalyst.

Keywords SO₃/γ-Al₂O₃; solid acid catalyst; solid-state NMR; acid site structure

酸催化反应是现代化学工业中重要的反应之一, 目前工业上使用的酸催化剂大部分为液体酸, 这些液体酸

在使用和排放的过程中会对环境造成严重的污染. 因此, 近几十年以来人们一直在寻找开发能够代替液体酸

* E-mail: mjzhang@wipm.ac.cn

Received August 24, 2004; revised and accepted October 30, 2004.

国家重大基础研究前期专项基金(No. 2002CCC02200)、国家自然科学基金(No. 20273082)资助项目.

的固体酸催化剂^[1,2]. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化剂因酸强度大、初活性高等特点而倍受人们关注^[3-6], 但这类催化剂表面的 SO_4^{2-} 容易流失, 失活较快. 将 BF_3 和 SO_3 等负载到金属氧化物表面得到的固体酸催化剂可以在一定的程度上缓解上述矛盾^[7-9], 然而, 相对于传统的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸, 此类固体酸催化剂的研究还不多见, 因此, 这类催化剂的活性组分如何与金属氧化物相互作用以及如何形成的酸结构等还有待进一步揭示. 本文用酸中和法制备活性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并在其表面负载 SO_3 得到固体酸催化剂 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 通过固体核磁共振(NMR), NH_3 程序升温脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$), X 射线粉末衍射(XRD), 傅立叶变换红外光谱(FT-IR), 热重-差热分析(TG-DTA)等研究了催化剂的结构与酸性.

1 实验部分

1.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备

室温下将 CO_2 通入浓度为 2 mol/L 的 NaAlO_2 溶液中, 控制 pH 10~11 左右, 得白色沉淀, 将沉淀连同母液一起在室温下静置老化 16 h, 用去离子水洗涤后将沉淀转入反应釜中, 在 200 °C 下水热晶化 6 h 后得到薄水铝石, 将薄水铝石在空气中 450 °C 下焙烧 6 h 得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

取 5.0 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 置于密封高压釜中, 在抽真空的条件下逐步加热到 300 °C 活化 2 h, 然后将加热发烟硫酸形成的 SO_3 气体导入高压釜中, 在持续通入 SO_3 气体的气氛下 300 °C 保持 4 h, 然后将得到的固体粉末在空气中 350 °C 下焙烧 4 h, 冷却即得 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 另外用 1 mol/L H_2SO_4 浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 12 h 后过滤, 干燥, 焙烧得 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 以便与 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作对照实验.

1.2 试样的结构表征

XRD 测试在 Phillips X' Pert Pro 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K α 靶, $\lambda=0.1542$ nm, $2\theta=2^\circ\sim 90^\circ$, 管压和管流分别为 40 kV 和 40 mA, 单晶硅外标校正 d 值. FT-IR 采用美国 Nicolet 公司的 170SX FT-IR 型红外光谱仪测定, 波数范围 2000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} . 采用 WCT-1A 型微机差热天平(北京光学仪器厂)研究试样的热失重及差热特性, 温度范围为常温至 900 °C. 升温速度为 15 °C/min, 参比物质为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在空气气氛中记录 TG-DTA 图谱.

1.3 样品的酸性表征

NMR 实验在 Varian Infinityplus-400 NMR 谱仪上完成, 磁场强度 9.4 T, ^1H 和 ^{27}Al 的共振频率分别为 400.12 和 104.26 MHz. ^1H MAS 谱用自旋回波脉冲序列采样, 10 s 脉冲延迟; ^{27}Al 单脉冲谱的采集用 0.7 μs 小板倒角激发脉冲, 三量子谱采用 3QZ 序列, 转速 12 kHz;

$^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ 的双共振(TRAPDOR)实验采用 Grey 的方法^[10], 在自旋 1/2 核(H核)上施加一个普通的自旋回波, 在自旋回波的前一个脉冲延迟期间交替照射和不照射半整数四极核(Al 核), 转速为 4 kHz. 实验前样品在 400 °C 和 0.133 Pa 的压力下脱水 5 h 后氧焰封管.

$\text{NH}_3\text{-TPD}$ 测试在由上海分析仪器厂 102G 型气相色谱仪改装成的仪器上进行, 采用固定床反应器, 热导池检测, 试样重 400 mg, 以高纯 N_2 (99.999%)为载气, 流速 25 mL/min, 室温下程序升温至 400 °C (10 °C/min), 保持 30 min 后降温至 200 °C 开始吸附氨, 边降温边吸附, 至 100 °C 后以高纯 N_2 吹扫至无物理吸附氨, 然后程序升温(10 °C/min)脱附.

2 结果与讨论

2.1 试样的结构分析

图 1 中(a), (b), (c)分别为 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图谱. 图 1 中(c)为典型的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ XRD 图谱^[11], 图 1(b)与(c)相比无明显变化, 而图 1(a)则发生了明显的变化, 除保留了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰外, 还在 2θ 角为 25.522°, 30.724°, 33.693°处出现了 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的特征峰(JCPDS 22-0021). 说明用 1 mol/L H_2SO_4 浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后并没有改变它的晶体结构, 而吸附 SO_3 后则部分生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. 其原因可能是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面同时具有酸、碱活性中心, 但这种呈碱性的羟基的活性很弱, 1 mol/L 的 H_2SO_4 还不足以与它反应生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 而 SO_3 气体由于具有很强的酸性和氧化性, 因此, 可与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的弱碱性羟基反应生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

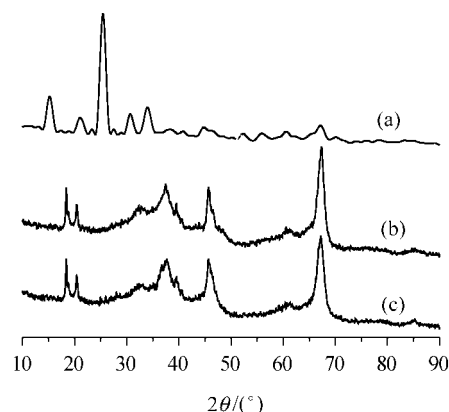


图 1 试样的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of samples
(a) $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 2 是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 SO_3 前后的 ^{27}Al NMR 图谱. (b) 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的图谱, 图中 δ 68 处是四配位铝的信号, 而 δ

8 处为六配位铝的信号. 负载 SO_3 以后, 在 δ 25 处出现了一个新的信号峰, 如图 2 (a)所示. 三量子谱证实这是一个新的独立的信号, 这个峰的峰宽很窄, 与六配位铝形成的很宽的信号峰明显不同, 我们将这个峰归属为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的信号峰, 该归属被无水 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 粉末的 ^{27}Al MAS NMR 图谱所证实, 它在 δ 25 处有一个类似的窄峰, 如图 2 (c)所示. 通过计算图 2 (b) ^{27}Al NMR 谱中信号峰的积分强度可知, 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中四配位铝占铝总量的 25%, 六配位铝占 75%. 对图 2 (a)中各信号峰进行分峰拟合并积分的结果表明, 在 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 ^{27}Al NMR 谱中, 四配位铝占铝总量的 24%, 相对于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 来说变化很小, 以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 形式存在的铝占铝总量的 8%; 而六配位铝则下降到占铝总量的 68%. 说明 SO_3 主要与 Al_2O_3 表面上的六配位铝作用生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 而与四配位铝的作用很少. 所生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的比例是否与试样制备过程中的温度以及 SO_3 的处理时间有关, 还有待于进一步深入的研究.

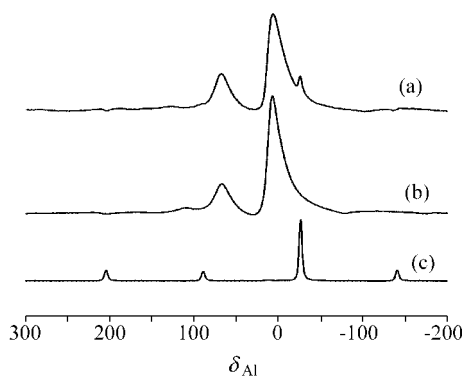


图 2 试样的 ^{27}Al MAS NMR 谱
Figure 2 ^{27}Al MAS NMR spectra of samples
(a) $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

$\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 TG-DTA 图谱如图 3 所示. 在 80~200 $^\circ\text{C}$ 之间主要是失去物理吸附的水分, 约占样品总质量的 3.8%; 在 500~720 $^\circ\text{C}$ 之间则是失去部分表面吸附的 SO_3 , 这部分 SO_3 约占样品总质量的 4.5%, SO_3 流失的温度较高表明它与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的作用力较强; 而在 720~810 $^\circ\text{C}$ 之间有一个快速失重区, 同时在 DTA 曲线上出现一个吸热峰; 这是形成的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解同时伴随着 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面部分羟基的脱除, 这部分失重大约占样品总重量的 19.3%.

2.2 试样的酸性表征

^1H NMR 因可以直接观察催化剂表面的羟基信号而成为研究固体酸最直接的手段. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面上不同环境的羟基是其表面酸性的来源. Peri 等^[12]曾对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上的羟基进行了详细的研究, 提出在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表

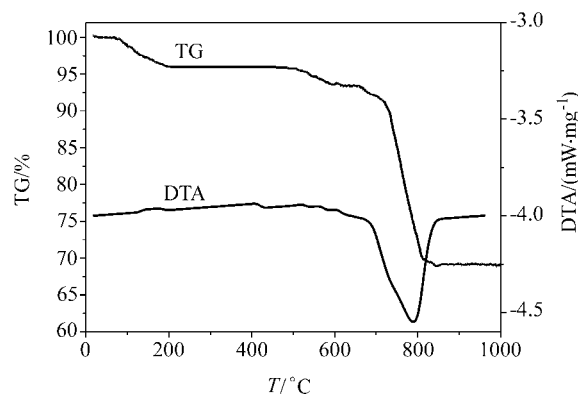
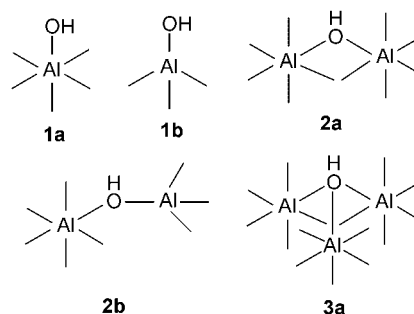


图 3 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热重-差热分析
Figure 3 TG-DTA profiles of $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

面有五种不同类型的羟基基团. 邓风等^[13]用 ^1H 和 $^1\text{H}/^{23}\text{Na}$ 双共振 NMR 进一步研究了这五种不同类型的羟基基团, 根据 ^1H 谱不同的化学位移将它们分为三类, 如图式 1 所示, 单个四配位 Al 或六配位 Al 上的端羟基(化学位移为 δ 0, **1a** 和 **1b**); 两个六配位 Al 之间或一个四配位 Al 与一个六配位 Al 之间的桥式羟基(化学位移为 δ 2.5, **2a** 和 **2b**); 以及三个六配位 Al 之间的桥式羟基(化学位移为 δ 4.3, **3a**).



图式 1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面五种不同类型的羟基基团
Scheme 1 Five different OH groups on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 4 (a)和(b)分别为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 ^1H MAS NMR 图谱, 图 4 (a)中 δ 0.3 和 δ 2.2 处的信号峰分别对应 **1a**, **1b** 和 **2a**, **2b** 这两类羟基的信号, 在 δ 4.3 处有一个很弱的肩峰信号, 对应于 **3a** 类羟基, 微弱的信号说明这类呈酸性的羟基的量很少, 与文献[14]报道在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面没有发现 B 酸是一致的. 与图 4 (a)相比, 图 4 (b)明显地发生了一些变化. 首先, δ 2.2 处的信号移到 δ 2.4 处, 并成为谱上的最强峰, 而 δ 0.3 处信号峰的强度降低, 意味着 SO_3 优先吸附在单个四配位 Al 或六配位 Al 的端羟基上面, 因为此类羟基呈碱性^[13], 故酸性的 SO_3 气体优先与它反应而使它的信号强度降低; 其次, δ 4.3 处酸性羟基的信号明显增强, 而且在 δ 11.2 处出现了一个新的信号峰, 说明负载 SO_3 后产生了新的酸中心.

为了进一步了解这两处新生成的酸中心的结构, 我们做了 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR 实验, 通过比较照射和不照射半整数四极核引起在自旋 $1/2$ 核上 NMR 信号的差别来判断两个核之间的相对距离, 如果差别比较明显, 表明这两个原子之间的空间距离较近, 反之, 则表明它们之间的空间距离较远. 图 5 为 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR 图谱, 从图中可以看到, 在对 Al 核进行射频照射后 δ 0.3, 2.4 以及 δ 4.3 处的信号都明显的降低了, 但 δ 11.2 处的信号则基本上保持不变. 说明 δ 11.2 处的羟基基团距 Al 原子较远, 对 Al 原子的照射没有影响到它, 因此我们推测这类羟基可能为 S 原子上的羟基基团, 如图式 2 中 **5a** 和 **5b** 所示(**5a** 和 **5b** 为两种平衡的结构式). 值得注意的是, 谱上 δ 4.3 处的信号峰也表现出较强的 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR 效应, 而且负载 SO_3 后这个峰的强度与负载 SO_3 之前[图 4 (a)中 δ 4.3 处的肩峰]相比大约增加了 1.7 倍, 表明负载 SO_3 后 δ 4.3 处的信号不再仅仅是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面 3 个六配位 Al 之间的桥式羟基所引起, 我们推测部分信号应来自于其它具有桥式结构羟基的贡献, 即图式 2 中 **6a** 所示的 S 原子和 Al 原子之间的桥式羟基, 由于这种结构的桥式羟基与 Al 核距离较近, 所以表现出较强的 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR 效应.

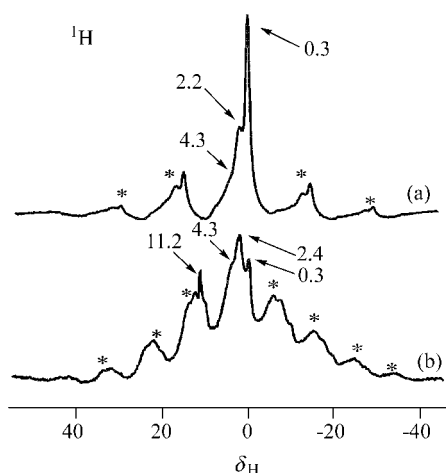


图 4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 ^1H MAS NMR 图谱
*表示旋转边带

Figure 4 ^1H MAS NMR spectra of (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Asterisks denote spinning sidebands

图 6 为 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 NH_3 -TPD 图谱, 从图中可以看到 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别出现两个脱附峰, 说明在它们的表面都存在两种不同强度的酸位, 其中 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的弱酸位强度(348°C)要稍微大于 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (322°C), 而强酸位的强度(517°C)则小于 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (533°C), 表明吸附 SO_3 后催

化剂表面酸强度趋于平均化. 但吸附丙酮- ^{13}C 后的 ^{13}C CP/MAS NMR 证实, $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的酸强度略大于 $\text{HZSM-5}^{[14]}$.

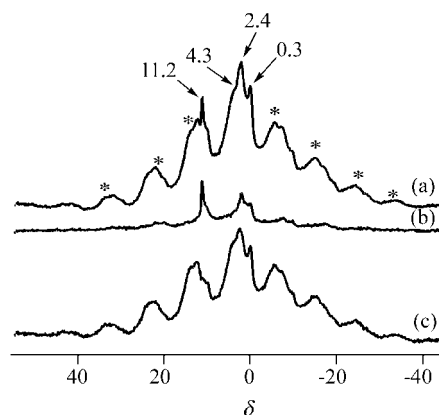
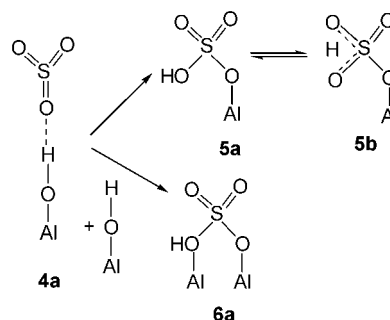


图 5 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR MAS NMR 图谱
(a) 无 ^{27}Al 照射; (b) 有 ^{27}Al 照射; (c), (a) 与 (b) 的差谱; * 表示旋转边带
Figure 5 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR MAS NMR spectra of $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(a) without Al irradiation; (b) with Al irradiation; (c) difference spectrum of (a) and (b). Asterisks denote spinning sidebands



图式 2 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面形成的两种 Brønsted 酸中心
Scheme 2 Two different Brønsted acid models on the surface of $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.3 FT-IR 分析

图 7(a), (b), (c) 分别为 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的红外光谱图. 从图中可以看出负载 SO_4^{2-} 后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的红外吸收基本上没有变化, 可能是因为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上的 SO_4^{2-} 的负载量太少, 在图 7 (a) 中我们并没有观察到 S—O 键的伸缩振动. 而负载 SO_3 后样品在 $1324\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 S—O 键的伸缩振动吸收带, 其中 1121 cm^{-1} 是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中离子键性质的 S—O 键的伸缩振动频率, 而 1203 cm^{-1} 则是类似于有机硫酸酯结构中共价键性质的 S—O 键的伸缩振动频率^[17], 1181 cm^{-1} 处的峰可归属为由于 Al—O—S 键的吸收而产生^[18]. 表明 SO_3 并不是单纯地分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面, 而是与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间形成了配位结构的化学键,

SO_3 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面六配位铝上的羟基作用后, 有部分 Al-O-Al 键被 Al-O-S 键所代替, 这与我们在 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR 实验结果中所观察到的现象是一致的, 从而证实了 Scheme 2 所示的结构。

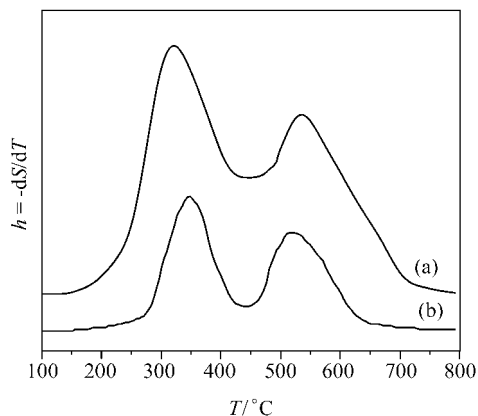


图6 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 NH_3 -TPD 曲线
Figure 6 NH_3 -TPD curves of (a) $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (b) $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

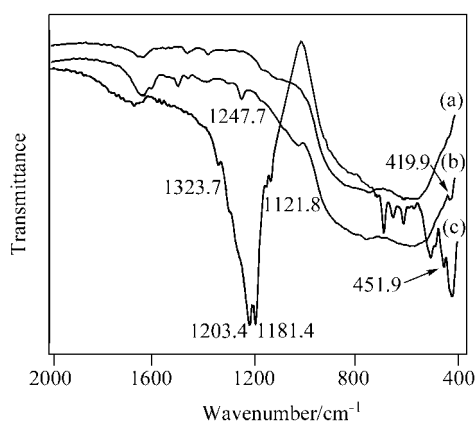


图7 试样的 FT-IR 图谱
Figure 7 FT-IR spectra of samples
(a) $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3 结论

在 $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中, 部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 SO_3 反应生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 同时 SO_3 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的羟基反应, 形成酸性较强的 Brönsted 酸位; $\text{SO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面存在两种不同强度的酸位, 强酸位的酸强度稍弱于传统的固体超强酸

$\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 但要略强于 HZSM-5; $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR NMR 和 FT-IR 观察到了 S-O-Al 键的生成和桥式羟基结构的存在。

References

- Haller, G. L. *J. Catal.* **2003**, 216, 12.
- Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
- Miao, C.-X.; Gao, Z. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 20, 228.
- Grau, J. M.; Yori, J. C.; Vera, C. R. *Appl. Catal. A* **2004**, 265, 14.
- Guo, X.-K.; Qin, G.-P.; Chen, N. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 208 (in Chinese).
(郭锡坤, 秦国平, 谌宁, 化学学报, **2004**, 62, 208.)
- Vera, C. R.; Pieck, C. L.; Shimizu, K.; Parera, J. M. *Appl. Catal. A* **2002**, 230, 137.
- Tanabe, K.; Holderich, W. F. *Appl. Catal. A* **1999**, 181, 399.
- Zhang, J.-H.; Nicholas, J. B.; Haw, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3302.
- Haw, J. F.; Zhang, J.-H.; Shimizu, K.; Venkatraman, T. N.; Luigi, D. P.; Song, W.-G.; Barich, D. H.; Nicholas, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12561.
- Grey, C. P.; Vega, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8232.
- Buelna, G.; Lin, Y.-S. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 30, 359.
- Peri, J. B. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 211.
- Deng, F.; Wang, G.-X.; Du, Y.-L.; Ye, C.-H.; Kong, Y.-H.; Li, X.-D. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, 7, 281.
- Yang, J.; Zhang, M.-J.; Deng, F.; Luo, Q.; Yi, D.-L.; Ye, C.-H. *Chem. Commun.* **2003**, 884.
- Lónyi, F.; Valyon, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 47, 293.
- Trombetta, M.; Busca, G.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Ganzerla, R.; Piovesan, L.; Lopez, A. J.; Manuel, A. R.; Enrique, R. C. *Appl. Catal. A* **2000**, 193, 55.
- Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., Chapman and Hall, London, **1975**, pp. 402~406.
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, **1986**, pp. 249~253.
- Yang, J. *Ph.D. Dissertation*, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, **2004** (in Chinese).
- Yao, N.; Xiong, G.-X.; Zhang, Y.-H.; He, M.-Y.; Yang, W.-S. *Catal. Today* **2001**, 68, 97.

(A0408241 SHEN, H.; LING, J.)