

# Ce 改性 $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$ 固体酸的制备和催化性能\*

潘 会<sup>1</sup> 王君霞<sup>1</sup> 孟大维<sup>1,2</sup> 程 明<sup>1</sup> 王永钱<sup>1</sup> 刘晓暘<sup>1</sup>

1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心 武汉 430074
2. 吉林大学化学学院 无机合成与制备化学国家重点实验室 长春 130012

**摘 要** 采用溶胶-凝胶法合成了  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸催化剂, 借助 IR、XRD、TG/DSC 和 SEM 对其结构和性能等进行了表征与分析, 研究了 Ce 的加入对催化合成乙酸正丁酯的催化活性和重复使用稳定性的影响。结果表明, 与  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸相比,  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸表现出更好的重复使用稳定性, 其重复使用 5 次后, 酯化率仍保持在 94% 以上, 而  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸重复使用 4 次后, 酯化率降低至 61%。Ce 的添加提高了固体酸的抗疏流失能力和抗聚集能力, 使其重复使用的稳定性提高。

**关键词** 无机非金属材料, Al 基固体酸, 改性, 酯化反应, 催化性能

**分类号** TB321, O643

**文章编号** 1005-3093(2011)05-0522-05

## Preparation and Catalyst Properties of $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$ Solid Acid Modified by Ce

PAN Hui<sup>1</sup> WANG Junxia<sup>1\*\*</sup> MENG Dawei<sup>1,2</sup> CHENG Ming<sup>1</sup>

WANG Yongqian<sup>1</sup> LIU Xiaoyang<sup>2</sup>

1. Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of the Ministry of Education,  
Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,  
College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012

\* Supported by the Special Fund for Basic Scientific Research of Central Colleges, China University of Geosciences (Wuhan) No.CUGL09 0227.

Manuscript received February 23, 2011; in revised form April 12, 2011.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(027)67883731, E-Mail:jxwyqh@sina.com

**ABSTRACT**  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  solid acid catalysts were synthesized by sol-gel. The structures and properties of the catalyst were characterized by means of infrared spectrum (IR), X-ray powder diffraction (XRD), thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TG/DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The catalytic activities and reusabilities for the synthesis of *n*-butyl acetate from acetic acid and *n*-butanol were investigated. Compared with  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  solid acid catalyst,  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  solid acid catalyst exhibited better stability with above 94% esterification efficiency even after being used repeatedly for five times.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, Al-based solid acids, modification, esterification reaction, catalytic properties

传统的液体酸催化剂(如硫酸、磷酸等)腐蚀设备、污染环境<sup>[1]</sup>,  $SO_4^{2-}/M_xO_y$  型固体酸的选择性好、无污染、无腐蚀并可重复使用<sup>[2]</sup>。 $SO_4^{2-}/M_xO_y$  型固体酸主要包括  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ 、 $SO_4^{2-}/TiO_2$  两大体系<sup>[3]</sup>。Al 基固体酸具有原料价格便宜、制备工艺

简单等优点, 但是单一氧化物负载的 Al 基固体酸催化活性较低<sup>[4]</sup>。用过渡金属 Zn 对其改性制备的  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸催化活性较高<sup>[5]</sup>, 但是其使用稳定性仍然较低。添加少量的稀土金属 Ce 能稳定  $SO_4^{2-}/M_xO_y$  固体酸表面的硫物种从而延长其使用寿命<sup>[6,7]</sup>。本文使用稀土金属 Ce 对  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸进一步改性制备  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸, 并以乙酸-正丁醇合成乙酸正丁酯为探针反应, 研究 Ce 的引入对  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸催化活性和重

\* 中央高校基本科研业务费专项资金 CUGL09 0227 资助项目。  
2011 年 2 月 23 日收到初稿; 2011 年 4 月 12 日收到修改稿。  
本文联系人: 王君霞

复使用稳定性的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$ 固体酸的制备

将一定摩尔比的  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和  $2(NH_4)_2SO_4 \cdot Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  的水溶液 ( $Al$ 、 $Zn$  原子摩尔比为 2 : 1,  $Ce$  的质量分数为 10%) 加入聚乙二醇的水溶液中, 将其搅拌均匀后缓慢滴加氨水 ( $NH_3 \cdot H_2O$ ), 调节 pH 值至 9~10, 在 60 °C 水浴恒温搅拌 120 min, 然后抽滤、洗涤和烘干, 研磨后得到前驱物。用  $0.75 \text{ mol} \cdot L^{-1} (NH_4)_2S_2O_8$  按  $10 \text{ mL} \cdot g^{-1}$  浸渍前驱物 12 h, 将过滤后的产物烘干研细, 在 550 °C 焙烧 5 h 后得到  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸。

### 1.2 固体酸的表征

在装有搅拌器、温度计、分水器和回流冷凝管的三口烧瓶中加入一定质量比的乙酸、正丁醇和  $Al$  基固体酸催化剂, 在 115 °C ~120 °C 温度下反应 3 h, 反应结束后将催化剂与反应物分离, 自然风干后将回收的催化剂不经任何处理进行重复使用, 以考察其稳定性。分别量取反应开始和结束时的反应液 0.50 mL, 以酚酞为指示剂使用  $0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的  $NaOH$  标准溶液滴定, 其酯化率 (根据 GB1668-81 标准) 为  $T = [(V_0 - V)/V_0] \times 100\%$ , 式中  $V_0$  为反应前消耗的氢氧化钠标准溶液的体积,  $V_1$  为反应后消耗的氢氧化钠标准溶液的体积。

用 X'Pert PRO DY2198 型 X 射线粉末衍射仪进行催化剂的物相分析,  $CuK\alpha$  辐射,  $Ni$  滤片, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ-65^\circ$ 。用 Avatar 370 型傅立叶变换红外光谱仪测定红外光谱 (IR),  $KBr$  压片, 测试波数范围为  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。催化剂样品的热重-示差扫描量热 (TG/DSC) 分析在 STA-409PC 型同步热分析仪上进行, 升温速率  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围为  $30-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , 空气气氛。用 S-3400N 型扫描电镜观测样品的 SEM 形貌, 工作电压为 30.0 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果

2.1.1  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸的组成 图 1 给出了  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$ <sup>[5]</sup> 和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸的 XRD 谱图。由图 1 可知, 两样品均出现了  $ZnAl_2O_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $ZnSO_4$  的特征衍射峰, 但是在  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸样品的图谱中出现了钙钛矿  $CeAlO_3$  的特征衍射峰。 $Ce^{3+}$  具有很强的吸电子能力, 当其进入晶格形成钙钛矿  $CeAlO_3$  时引起固体酸表面电子状态的改变和金属氧化物表面畸变和缺陷的产生, 有助于稳定固体酸表面的 S 物种<sup>[1,6,8]</sup>。而样品中  $Al_2(SO_4)_3$  和  $ZnSO_4$  的存在, 可能是过量

的过硫酸铵与金属氢氧化物在焙烧过程中相互作用而形成的<sup>[9]</sup>。

2.1.2  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸的 IR 图谱 由图 2 的 IR 谱图可知,  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸均在  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  范围内出现了一个宽化的特征吸收峰, 归属于金属氧化物表面吸附水的 O—H 伸缩振动峰, 而  $1630 \text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰归属于金属氧化物表面吸附水的 O—H 弯曲振动峰<sup>[10,11]</sup>。两样品在  $900-1410 \text{ cm}^{-1}$  范围内出现了与固体酸活性酸中心结构有关的特征吸收峰, 表明两样品均存在一定的活性酸中心, 这正是其表现出一定催化活性的原因<sup>[12,13]</sup>。其中  $914 \text{ cm}^{-1}$  和  $1105 \text{ cm}^{-1}$  处对应为 O—S—O 键的对称伸缩振动特征吸收峰, 具有部分共价键的特征;  $1182 \text{ cm}^{-1}$  和  $1410 \text{ cm}^{-1}$  处对应为 S=O 反对称伸缩振动吸收峰, 具有共价双键的特征<sup>[14,15]</sup>。

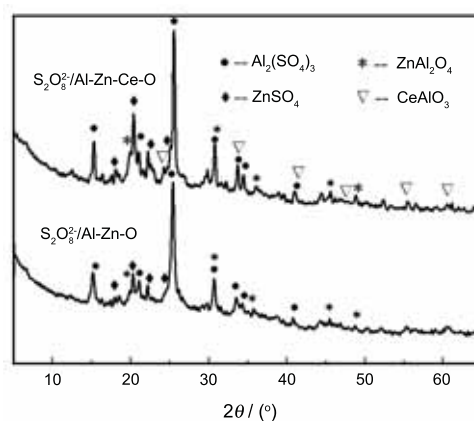


图 1  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  and  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  solid acid catalysts

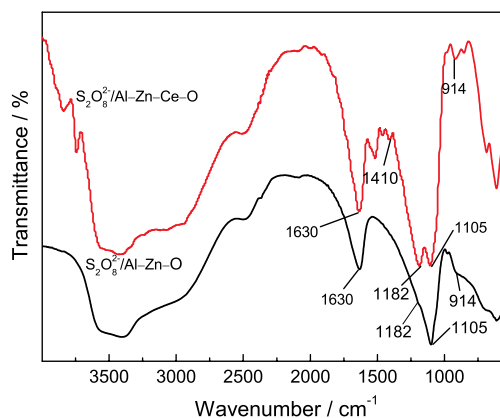


图 2  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸催化剂的 IR 谱图

Fig.2 IR spectra of  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  and  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  solid acid catalysts

2.1.3 TG/DSC 分析 图 3、4 分别给出了  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸的 TG/DSC 谱图。由 TG/DSC 分析可见, 两样品的质量损失可大致分为三个阶段。在低温 ( $<400\text{ }^\circ\text{C}$ ) 阶段的质量损失主要是由于表面游离的  $S_2O_8^{2-}$  和表面物理吸附水的脱除而产生的; 在  $400\text{ }^\circ\text{C} - 600\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内的质量损失较小, 表明  $S_2O_8^{2-}$  与金属离子之间形成了稳定的活性酸中心结构。在此温度范围内, 与  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸相比,  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$

固体酸的质量损失相对较少, 表明 Ce 的引入增强了  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  样品中  $S_2O_8^{2-}$  与金属离子之间的相互作用, 形成了更稳定的活性酸中心结构, 从而提高了  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸的抗硫流失能力。两样品在高温阶段 ( $>600\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的质量损失都比较大, 主要是固体酸表面活性硫基团的流失而引起的。因此, 如果焙烧温度高于  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 将导致固体酸表面的活性酸中心结构坍塌, 表面硫流失加快。

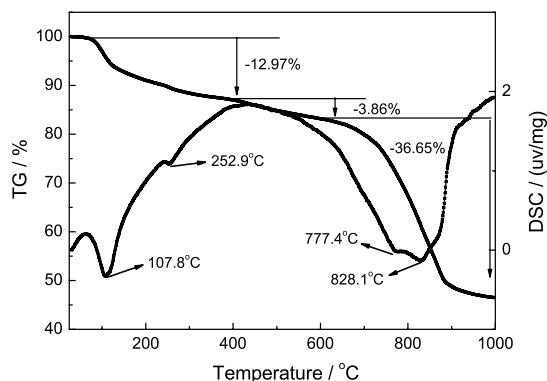


图 3  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸催化剂的 TG/DSC 谱图

Fig.3 TG/DSC profile of  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  solid acid catalyst

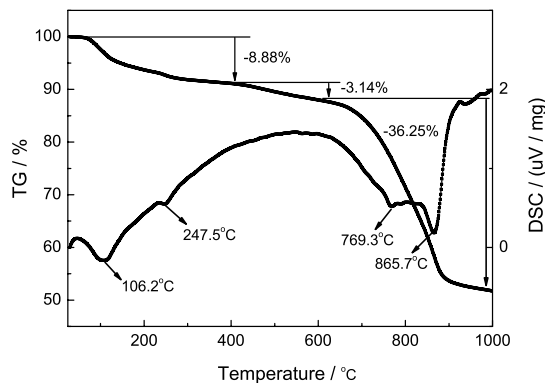


图 4  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸催化剂的 TG/DSC 谱图

Fig.4 TG/DSC profile of  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  solid acid catalyst

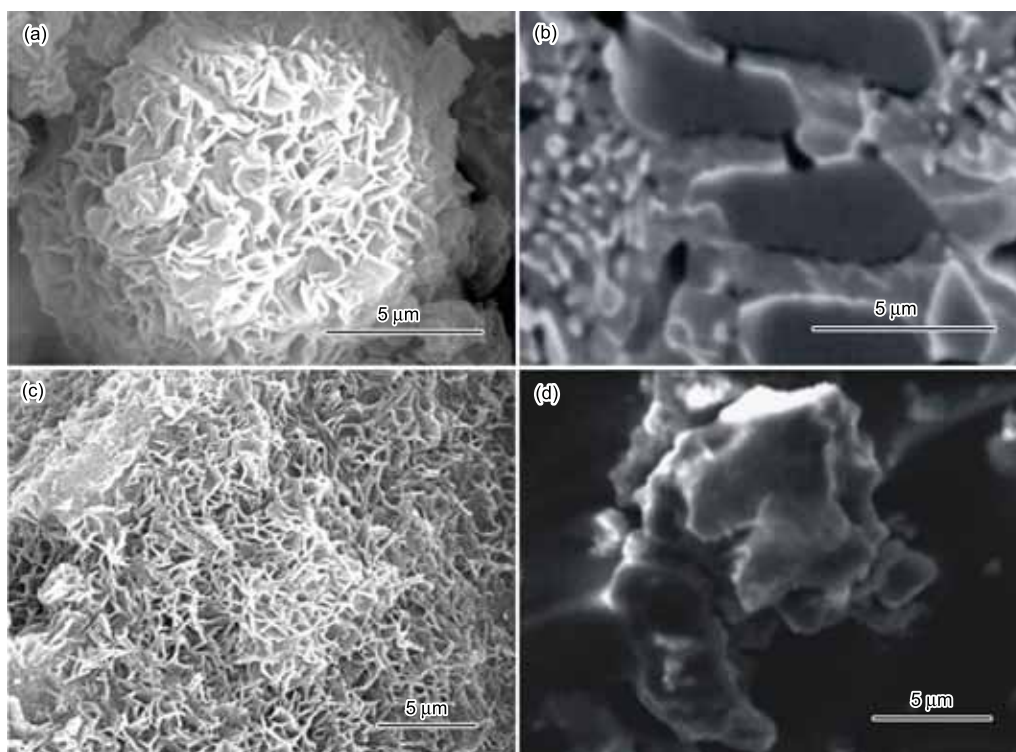


图 5  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸催化剂反应前后的 SEM 图

Fig.5 SEM images of  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  solid acid catalysts before reaction (a), after being used repeatedly for four times (b),  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  solid acid catalysts before reaction (c), and after being used repeatedly for five times (d)

2.1.4  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸的形貌 图 5 给出了  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸反应前和重复使用后的 SEM 图。反应前的  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸表面均不平整,呈多孔穴的蜂窝状(图 5a, 5c)。此结构具有较高的比表面积及表面自由能,有利于提高催化剂的催化活性和降低反应的活化能。重复使用后的  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸表面发生了微弱的聚集现象,且其表面部分孔结构被一些杂质所覆盖(图 5b)。这可能引起催化剂表面的活性酸中心数的减少,从而导致其重复使用稳定性差。重复使用后的  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸表面依然保持为多孔穴蜂窝状(图 5d),表面未出现明显的烧结和杂质生成的现象,表现出较好的抗聚集能力。这是  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸具有较好重复使用稳定性的原因之一。

## 2.2 $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$ 固体酸的催化活性和稳定性

$SO_4^{2-}/M_xO_y$  固体酸普遍因硫物种的流失和积碳而使其失活比较快<sup>[3,16,17]</sup>。图 6 给出了  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸的催化活性及重复使用稳定性。由图 6 可知,两固体酸均表现出了较高的催化活性,其酯化率分别可达到 97% 和 99%,与  $Ce^{4+}-SO_4^{2-}/SnO_2$ 、 $V_2O_5-SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$  固体酸催化合成乙酸正丁酯的催化活性相当<sup>[18,19]</sup>。 $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸虽然其单程催化活性较高,但其重复使用稳定性较差<sup>[5]</sup>,重复使用 4 次后酯化率降低至 61%。而  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸具有更好的重复使用稳定性,重复使用 5 次后,酯化率依然保持在 94% 以上。这个结果表明,Ce 的添加提高了催化剂的重复使用稳定性,因为 Ce 具有更好的抗硫流失能力和抗聚集能力。与一些文献的结果相比<sup>[18,20]</sup>, $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸具有更高的

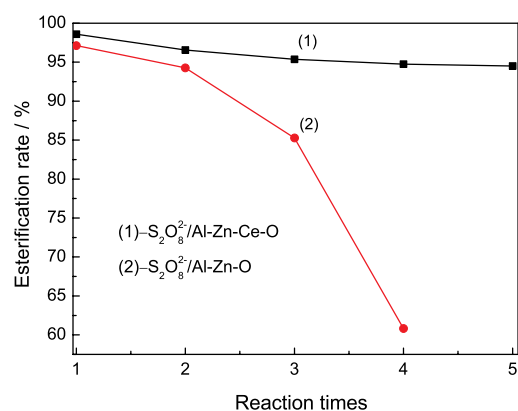


图 6  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  和  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸催化剂的重复使用稳定性

Fig.6 Reusability of  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  and  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  solid acid catalysts

重复使用稳定性。

## 3 结 论

Ce 改性的  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-Ce-O$  固体酸表现出较高的重复使用稳定性,其单程酯化率达到了 99%,且重复使用 5 次后,其酯化率依然保持在 94% 以上。添加 Ce 提高了固体酸的抗硫流失能力和抗聚集能力,使其具有较高的重复使用稳定性。

## 参 考 文 献

- J.R.Sohn, D.C.Shin, Environmentally friendly solid acid catalyst prepared by modifying  $TiO_2$  with cerium sulfate for the removal of volatile organic chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, **77**(3-4), 386(2008)
- H.Z.Ma, J.Xiao, B.Wang, Environmentally friendly efficient coupling of *n*-heptane by sulfated tri-component metal oxides in slurry bubble column reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **166**(2-3), 860(2009)
- G.X.Yu, X.L.Zhou, F.Liu, C.L.Li, L.F.Chen, J.A.Wang, Effect of isopropanol aging of  $Zr(OH)_4$  on *n*-hexane isomerization over  $Pt-SO_4^{2-}/Al_2O_3-ZrO_2$ , *Catalysis Today*, **148**(1-2), 70(2009)
- M.Y.Smironova, G.A.Urguntsev, A.B.Ayupov, A.A.Vedyagin, G.V.Echevsky, Isobutane/butene alkylation on sulfated alumina: Influence of sulfation condition on textural, structural and catalytic properties, *Applied Catalysis A: General*, **344**(1-2), 107(2008)
- WANG Junxia, MENG Dawei, YAN Hui, PAN Hui, YU Meihua, HAO Zhibo, Preparation and characterization of solid acid  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$ , *Journal of Functional Materials*, **41**(5), 800(2010)  
(王君霞, 孟大维, 严 慧, 潘 会, 于梅花, 郝智波,  $S_2O_8^{2-}/Al-Zn-O$  固体酸的制备及表征, *功能材料*, **41**(5), 800(2010))
- J.R.Sohn, S.H.Lee, J.S.Lim, New solid superacid catalyst prepared by doping  $ZrO_2$  with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis, *Catalysis Today*, **116**(2), 143(2006)
- WANG Yuhong, DONG Shunxi, LU Guanzhong, Structure and catalytic properties of  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  catalyst modified by different rare earth compounds, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **23**(4), 677(2007)  
(王宇红, 董顺喜, 卢冠忠, 不同稀土改性  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  催化剂的结构与性能表征, *无机化学学报*, **23**(4), 677(2007))
- G.D.Fan, M.Shen, Z.Zhang, F.R.Jia, Preparation, characterization and catalytic properties of  $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-CeO_2$  solid superacid catalyst, *Journal of Rare Earths*, **27**(3), 437(2009)
- YAO Ruiping, ZHANG Mingjin, YANG Jun, YI Delian, XU Jun, DENG Feng, YUE Yong, YE Chaohui, Preparation of  $SO_3/\gamma-Al_2O_3$  solid acid catalyst and characterization of its structure and acidity, *Journal of Chemical Industry and Engineering*, **63**(4), 269(2005)  
(姚瑞平, 张铭金, 杨 俊, 易德莲, 徐 君, 邓 风, 岳 勇, 叶朝辉,  $SO_4^{2-}/\gamma-Al_2O_3$  固体酸催化剂的制备、结构与酸性表征, *化工学报*, **63**(4), 269(2005))
- A.L.C.Pereira, S.G.Marchetti, A.Albornoz, P.Reyes, M.Oportus, M.D.C.Rangel, Effect of iron on the properties of sulfated zirconia, *Applied Catalysis A: General*, **334**(1-2), 187(2008)

- 11 M.K.Lam, K.T.Lee, A.R.Mohamed, Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study, *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**(1-2), 134(2009)
- 12 K.Tanabe, M.Misono, Y.Ono, H.Hattori, ZHENG Lubin, WANG Gongwei, ZHANG Yingzhen, YING Muliang, XU Boqing, *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties* (Beijing, Chemical Industry Press, 1991) p.193 (田部浩三, 御园生诚, 小野嘉夫, 服部英, 郑禄彬, 王公慰, 张盈珍, 应慕良, 徐柏庆, 新固体酸和碱及其催化作用, (北京, 化学工业出版社, 1991) p.193)
- 13 B.Wang, J.P.Zhu, H.Z.Ma, Desulfurization from thiophene by  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  catalytic oxidation at room temperature and atmospheric pressure, *Journal of Hazardous Materials*, **164**(1), 256(2009)
- 14 LI Caolong, DENG Changwu, HU Xianzhi, ZI Futing, MA Yongping, Catalytic synthesis of cyclohexanone ethylene keta over solid superacid, *Journal of Molecular Catalysis*, **23**(1), 37(2009)  
(李曹龙, 邓长戊, 胡显智, 字富庭, 马永平, 钛基固体超强酸对环己酮乙二醇缩酮催化反应的特性, *分子催化*, **23**(1), 37(2009))
- 15 J.R.Sohn, W.C.Park, The roles of active sites of nickel sulfate supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  for ethylene dimerization, *Applied Catalysis A: General*, **239**(1-2), 269(2003)
- 16 G.X.Yu, X.L.Zhou, F.Liu, C.L.Li, L.F.Chen, J.A.Wang, Esterification over rare earth oxide and alumina promoted  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , *Catalysis Today*, **148**(1-2), 169(2009)
- 17 SONG Hua, DONG Pengfei, ZHANG Xu, Effect of Al contents on the isomerization performance of solid superacid  $\text{Pt-S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *Chemical Journal of Chinese Universities*, **31**(7), 1426(2010)  
(宋 华, 董鹏飞, 张 旭, Al 含量对  $\text{Pt-S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  型固体超强酸催化剂异构化性能的影响, *高等学校化学学报*, **31**(7), 1426(2010))
- 18 GUO Haifu, CHEN Zhisheng, HAO Xiangying, YAN Peng, Preparation and characterization of solid superacid catalyst  $\text{Ce}^{4+}\text{-SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  prepared with microemulsion method, *Journal of Molecular Catalysis*, **24**(4), 291(2010)  
(郭海福, 陈志胜, 郝向英, 闫 鹏, 固体超强酸  $\text{Ce}^{4+}\text{-SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  微乳法制备与表征, *分子催化*, **24**(4), 291(2010))
- 19 WANG Yuhong, WANG Yuemin, LI Jun, Effect of vanadium modification on structure and catalytic properties of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  solid acid catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, **29**(8), 758(2008)  
(王宇红, 王越懋, 李 俊, 钒改性对  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体酸催化剂结构与催化性能的影响, *催化学报*, **29**(8), 758(2008))
- 20 GU Xupeng, CHEN Tongyun, WAN Yubao, CHEN Huaxue, Study on synthesis of *n*-butylacetate with  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}$  Solid Superacid as Catalyst, *Petrochemical Technology*, **31**(5), 353(2002)  
(古绪鹏, 陈同云, 万玉保, 陈华学,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}$  固体酸催化合成乙酸正丁酯, *石油化工*, **31**(5), 353(2002))