

文章编号: 1001-3555(2009)04-0339-07

# 固体超强酸催化剂 $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$ 的制备与表征

陈少峰<sup>1,2</sup>, 郭海福<sup>1</sup>, 郝向英<sup>1</sup>, 闫鹏<sup>1</sup>

(1. 肇庆学院 化学化工学院, 广东 肇庆 526061; 2. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

**摘要:** 引入镍离子制备出新型固体超强酸  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$ , 利用 FT-IR、XRD、XPS、TG-DTA 等测试手段对催化剂结构进行表征. FT-IR 谱图显示, 催化剂表面的硫酸根与金属以螯合双齿和桥式配位结合, 形成了超强酸结构; XRD 结果表明, 样品表面主要显现出二氧化锡的四方晶型结构的二氧化锡, 随着活化温度的提高, 晶体结构渐趋完整, 结合 FT-IR 结果表明可知, 在 973 K, 700 °C 时样品表面结合硫酸根已基本分解完毕; XPS 结果表明, 样品表面 S 仅存最高价态(+6), 这是超强酸具有高的催化活性的首要条件; TG-DTA 测得镍的引入有利于催化剂的热稳定性提高, 可以较好地获得  $\text{SO}_4^{2-}$  组份, 使其高温分解流失趋势变得更缓和. 以乙酸正丁酯的酯化反应为模型反应, 通过正交实验和单因素实验得到  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  的最佳制备条件, 粗产品经 GC-MS 分析, 乙酸正丁酯的含量为 90.26%, 实验结果表明引入一定浓度的镍离子能提高固体超强酸酯化活性.

**关键词:**  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$ ; 制备; 表征

**中图分类号:** O643.32 **文献标识码:** A

硫酸型超强酸作为新型固体酸催化剂, 在酸催化反应中具有制备方法简便、可重复使用、不腐蚀设备和无污染环境等优点. 长期以来制备该类催化剂最常用的基体氧化物是  $\text{ZrO}_{2[1]}$  和  $\text{TiO}_{2[2]}$  等, 所得催化剂性能较好, 但成本偏高. 近年来有以价格较低的  $\text{SnO}_2$  为载体制备超强酸的报道<sup>[3]</sup>. 一些催化研究者<sup>[4~7]</sup> 为了改良固体超强酸的催化性能, 在制备过程中通过添加其它组分, 制备出  $\text{SO}_4^{2-}$  促进二元和三元氧化物固体超强酸, 以改善催化剂的性能, 提高催化剂的酸性和催化活性; 其中以稀土金属和 Fe, Cr, Mn, V, Pt, W, Mo 等金属改性的研究<sup>[8~14]</sup> 居多. 景萍等<sup>[15]</sup> 引入  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  对  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  进行了改进, 发现金属离子的引入有利于提高催化剂对稠油的降粘性能. 郭海福等人<sup>[16]</sup> 曾对  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  进行改性研究, 取得了良好的效果. 迄今为止, 以镍离子改进廉价二氧化锡为基体的硫酸型固体酸, 尚未见研究报道. 以传统的沉淀浸渍两步法引入镍离子, 制得新型固体酸催化剂  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$ . 通过 FT-IR、XRD、XPS、TG-DTA 等测试手段对其结构和性能表征, 通过正交实验对影响其活性的因素进行考察.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将一定质量的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水, 配制成质量分数为 5% 的溶液, 在快速搅拌条件下缓慢滴加质量分数 25% ~ 28% 的氨水, 调节 PH 值为 8, 室温下静置陈化, 过夜后抽滤, 滤饼经 4% 醋酸铵溶液洗涤至 PH 值等于 7, 在 110 °C 下干燥, 即可得到前驱体  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ; 前驱体研磨过 0.140 mm 筛. 将  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 3.0 mol/L 的硫酸溶液, 制得不同浓度的硝酸镍的硫酸溶液. 取  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  (2 g) 在搅拌下浸渍于上述溶液 (按 15 mL/g) 2 h, 使  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  负载于  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  上, 抽滤后置于 110 °C 的烘箱中干燥, 然后经马弗炉焙烧一定时间, 即得  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  固体超强酸催化剂.

### 1.2 催化活性评价

以合成乙酸正丁酯的酯化反应为模型反应, 采用乙酸和正丁醇的酯化反应酯化率对催化剂活性进行评价<sup>[17]</sup>. 在装有油水分离器、回流冷凝管、磁力搅拌器的三口烧瓶中加入 3.9 mL 冰乙酸, 12.5 mL 正丁醇, 6.6 mL 环己烷 (带水剂) 以及 0.6 g 催化剂. 磁力搅拌, 在体系回流温度为  $90 \pm 2$  °C 下反应

收稿日期: 2009-01-05; 修回日期: 2009-04-22.

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (7010338).

作者简介: 陈少峰, 男, 生于 1982 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, e-mail: guohaifu@zqu.edu.cn.

2 h, 滤出催化剂。

酯化率按照国标 GB-1668-81 计算。以酚酞为指示剂, 用氢氧化钠溶液滴定, 得到反应前后的酸值  $V_0$ 、 $V_1$ , 则反应过程中乙酸正丁酯的酯化率:  $G = (1 - V_1/V_0) \times 100\%$ 。式中:  $V_0$ —反应前体系消耗 NaOH 体积, mL;  $V_1$ —反应后体系消耗 NaOH 体积, mL。

### 1.3 催化剂的表征

FT-IR 光谱由 Shimadzu (岛津) 公司 FT IR - 8400S 型红外光谱仪测定, KBr 压片, 室温条件下记录; XRD 采用日本理学公司 D/max - III A 型 X 射线衍射仪, Cu 的  $K\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.15406$  nm), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率  $8^\circ/\text{min}$ , 步进角度  $0.02^\circ$ , 扫描范围  $2\theta$  从  $10^\circ$  到  $80^\circ$ ; XPS 分析在英国 Kratos 公司 AXis Ultra (DLD) 型多功能光电子能谱仪上进行, 以  $\text{AlK}\alpha$  靶为 X 射线光源, 光电子能量为 1254 eV, 工作电压 15 kV, 电流为 10 mA, 系统真空度优于  $8 \times 10^{-8}$  Pa, 能量标尺以污染碳 ( $\text{C}_{1s}$ , BE = 284.6 eV) 校正结合数值, 分析面积为  $700 \times 300 \mu\text{m}$ , 步长 1 eV, 次数 1 次; 热重差热分析

由日本 Shimadzu (岛津) 公司 DTG-60H 型差热 - 热重分析仪检测。程序升温由室温至  $900^\circ\text{C}$ , 升温速率  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.4 酯化产物的鉴定

待反应结束后, 过滤分离出催化剂。反应液用饱和碳酸钠溶液中和至碱性, 再经饱和食盐水反复洗涤至中性, 取上层清液用无水硫酸镁干燥, 过滤后澄清液即得到粗产品。

粗产品经 QP2010 气相质谱联用仪 (日本岛津公司) 对产物进行定性、定量分析。程序升温  $50^\circ\text{C} \xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}} 60^\circ\text{C}$  (保持 2 min)  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}} 80^\circ\text{C}$ , 进样口温度:  $250^\circ\text{C}$ , 氦气为载气, 吹扫流量  $3 \text{ mL}/\text{min}$ , 分流比: 100: 1, 进样量  $1 \mu\text{L}$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 催化剂模型反应正交实验

以催化剂的制备条件 ( $\text{Ni}^{2+}$  浓度、焙烧温度、焙烧时间), 建立三因素四水平正交试验表, 如表 1 所示。

表 1 正交实验因素水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

Factors Levels	A [Concentration of $\text{Ni}^{2+}$ / (mol/L)]	B [Calcination Temp/ $^\circ\text{C}$ ]	C [Calcination Time/h]
1	0.25	400	2
2	0.5	500	2.5
3	0.75	600	3
4	1.0	700	3.5

由表 2 正交实验结果表明, 由大到小影响催化剂活性的因素顺序为: 焙烧温度 > 浸渍液浓度 > 焙烧时间; 通过极差分析, 活性最佳催化剂的影响因素组合为:  $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_1$ , 即焙烧温度  $500^\circ\text{C}$ , 镍离子浓度  $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ , 焙烧时间 2 h。

### 2.2 催化剂制备条件的单因素实验

由以上正交实验得出的影响催化剂活性的主要因素: 焙烧温度和  $\text{Ni}^{2+}$  浓度, 进行单因素实验优化催化剂制备条件, 固定焙烧时间为 2 h。

从表 3 结果显示, 镍改性催化剂的催化活性与焙烧温度、 $\text{Ni}^{2+}$  浓度有密切关系。在相同焙烧温度下,  $\text{Ni}^{2+}$  浓度为  $0.5 \text{ mol}/\text{L}$  改性制备的  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  的反应活性较好, 且较未改性的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  的反应活性好; 在焙烧温度为  $500^\circ\text{C}$  下制备的催化剂活性达到最佳; 与正交试验得到结果一致。

### 2.3 催化剂的红外分析

2.3.1 不同镍离子浓度催化剂的红外谱图 图 1 为不同镍离子浓度, 焙烧温度为  $500^\circ\text{C}$  下制备的系列催化剂红外谱图, 在  $400 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  之间主要有以下谱峰:  $591$  和  $665 \text{ cm}^{-1}$  附近是和  $\text{SnO}_2$  有关<sup>[18]</sup>。由文献知<sup>[19]</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  型固体超强酸的 IR 有三个特征吸收峰:  $1040 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1130 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1200 \sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ , 因此从图中可以看出在  $1042 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1148 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1215 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰可归结为固体超强酸的特征吸附峰, 即该催化剂形成了超强酸结构。一般对于金属离子和硫酸根配位的结合方式, 双齿螯合比桥式在较高波数处出现吸收<sup>[20]</sup>, 因此图中  $1215 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收属于金属以双齿螯合式配位结合的硫酸根,  $1148 \text{ cm}^{-1}$  的吸收为金属与硫酸根以桥式配位结合的方式;

表2 催化剂正交实验及实验结果  $L_{16}(4^3)$ Table 2 Orthogonal experiments results of series catalysts  $L_{16}(4^3)$ 

Experiments number	A[ Concentration of $\text{Ni}^{2+}/(\text{mol/L})$ ]	B[ Calcination Temp/ $^{\circ}\text{C}$ ]	C[ Calcination Time/h ]	Yield of esterification/%
1	1	1	1	83.2
2	1	2	2	98.2
3	1	3	3	86.7
4	1	4	4	61.3
5	2	1	2	96.9
6	2	2	1	99.1
7	2	3	4	94.9
8	2	4	3	63.4
9	3	1	3	88.1
10	3	2	4	98.4
11	3	3	1	94.4
12	3	4	2	54.6
13	4	1	4	84.3
14	4	2	3	98.1
15	4	3	2	88.3
16	4	4	1	75.5
$K_1$	82.350	88.125	88.050	
$K_2$	88.575	98.450	84.500	
$K_3$	83.875	91.075	84.075	
$K_4$	86.550	63.700	84.725	
R	6.225	34.750	3.975	

表3 催化剂在乙酸和正丁酯反应中的活性

Table 3 The catalytic properties of for esterification of acetic acid and n-butanol

Catalyst	Concentration of $\text{Ni}^{2+}/(\text{mol/L})$	Calcination Temp/ $^{\circ}\text{C}$	Yield of esterification(%)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$	0	500	96.5
$\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$	0.25	500	97.6
$\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$	0.5	500	99.1
$\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$	0.75	500	97.7
$\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$	1.0	500	97.8
$\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$	0.5	400	97.2
$\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$	0.5	600	94.8
$\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$	0.5	700	59.9

$1\ 042\ \text{cm}^{-1}$ 和 $977\ \text{cm}^{-1}$ 为S-O键的不对称和对称振动吸收峰。

从图中可以看到随着镍离子浓度的增加,催化剂在 $1\ 215\ \text{cm}^{-1}$ 和 $977\ \text{cm}^{-1}$ 波数处的吸收峰有一定程度的增强,这可以归结为镍原子轨道中存在空位,它的引入就相当于在 $\text{Sn}^{4+}$ 周围放置了吸电子源,使 $\text{Sn}^{4+}$ 上的正电荷增加,因而可增强超强酸体系的Lewis酸性。

2.3.2 不同焙烧温度下的红外谱图分析 镍离子浓度为 $0.5\ \text{mol/L}$ ,不同焙烧温度下的催化剂红外谱图见图2,可知随着焙烧温度的升高,催化剂的

各吸收峰逐渐减弱, $1\ 403\ \text{cm}^{-1}$ 左右吸收峰的峰强在 $773\ \text{K}$ 500 $^{\circ}\text{C}$ 下明显减弱,说明随着焙烧温度升高,羟基弯曲振动明显减弱。同时, $1\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 000\sim 1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强逐渐减弱,说明在焙烧过程中,被吸附的 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子与金属氧化物或金属氢氧化物作用生成超强酸中心的同时,在催化剂的表面也伴随着失硫的过程,当温度达到 $973\ \text{K}$ 700 $^{\circ}\text{C}$ 时,各吸收峰几近消失,说明催化剂失去超强酸结构,与酯化反应结果一致。

## 2.4 催化剂的晶形结构分析

2.4.1 不同镍离子浓度催化剂 XRD 图分析 焙

烧温度为 500 °C，不同镍离子浓度制备催化剂的晶形结构如图 3 所示，图中符号代表意义同图 1。由

红外谱图见图 4，从图 4 可知，样品在 673 K，400 °C 时显示 110、101、211 晶面等几个强衍射峰，说

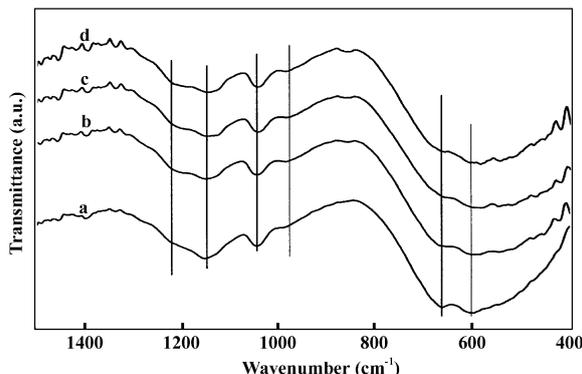


图 1 不同镍离子浓度催化剂 FT-IR 图

(其中 0.25-N/SS 代表焙烧温度为 500 °C，镍离子浓度为 0.25 mol/L 的  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$ )

Fig. 1 FT-IR spectra of  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  with different concentration of  $\text{Ni}^{2+}$

a: 0.25-N/SS; b: 0.5-N/SS; c: 0.75-N/SS; d: 1.0-N/SS

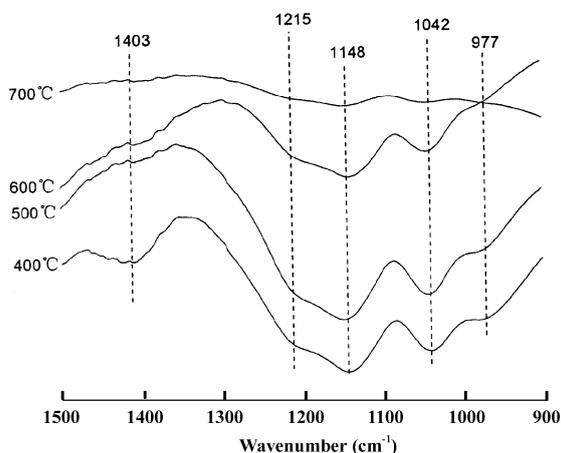


图 2 不同焙烧温度下 0.5-Ni/ $\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of 0.5-Ni/ $\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  with different calcination temperature

图 3 可见，样品均在  $2\theta = 26.61^\circ$  (110)， $33.89^\circ$  (101)， $51.78^\circ$  (211) 出现  $\text{SnO}_2$  四方晶型金红石结构；与样品 a 相比， $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的引入都使  $\text{SnO}_2$  衍射峰出现宽化和峰强度的减弱现象，提高镍离子浓度，镍离子浓度至 1.0 mol/L 时催化剂晶型出现硫酸镍的斜方晶系衍射峰，而未发现  $\text{SnO}_2$  衍射角发生偏移，表明掺杂金属后没有使  $\text{SnO}_2$  的晶胞参数发生改变。

2.4.2 不同焙烧温度的催化剂 XRD 图分析 镍离子浓度为 0.5 mol/L，不同焙烧温度下的催化剂

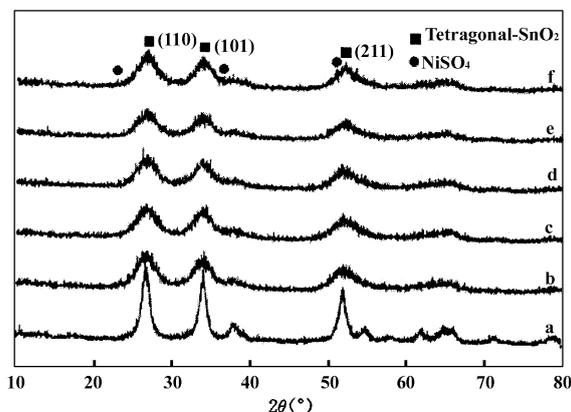


图 3 不同镍离子浓度制备催化剂 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of with different concentration of  $\text{Ni}^{2+}$

a:  $\text{SnO}_2$ ; b:  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{SS}$ ;

c: 0.25-N/SS; d: 0.5-N/SS; e: 0.75-N/SS; f: 1.0-N/SS

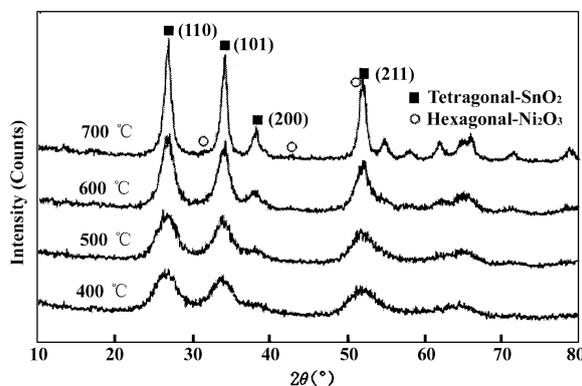


图 4 不同焙烧温度制备催化剂 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of with different calcination temperature

明已开始形成晶体结构。随着焙烧温度的升高，110、101、211 晶面等衍射峰趋于尖锐，微粒衍射峰的强度逐渐增强，衍射峰的半高宽相应逐渐减小，并且在 200 晶面上衍射峰开始出现，各衍射峰位置与 JCPDS No. 41-1445 保持一致，表明制备得到的基体  $\text{SnO}_2$  为四方晶系金红石结构；在 973 K 700 °C 时，样品甚至出现  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  六角晶系的衍射峰，说明微粒随焙烧温度升高结晶性不断增强，晶化特征逐渐明显，晶体结构渐趋完整。而晶化物吸附能力差，导致超强酸结构受到破坏，催化剂活性降低。由 Scherrer 公式可知：催化剂随焙烧温度的升高，

微粒粒径变大; 并且在高温焙烧过程中还可由于晶体长大而导致催化剂孔道直径的下降, 甚至发生孔道的塌陷导致堵塞催化剂中的一部分孔, 使催化剂比表面减少. 由于这个作用, 过高的焙烧温度对催化剂的活性是不利的, 而过低的焙烧温度不利于催化剂酸中心结构的形成. 这与正交试验结果中, 焙烧温度对催化剂活性影响最显著一致.

## 2.5 催化剂的 XPS 分析

对  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  (0.5-N/SS 制备条件为: 镍离子浓度 0.5 mol/L, 焙烧温度 500 °C) 超强酸活性组分  $\text{SO}_4^{2-}$  进行窄扫描谱图如图 5 所示. 对  $\text{S}_{2p}$  进行

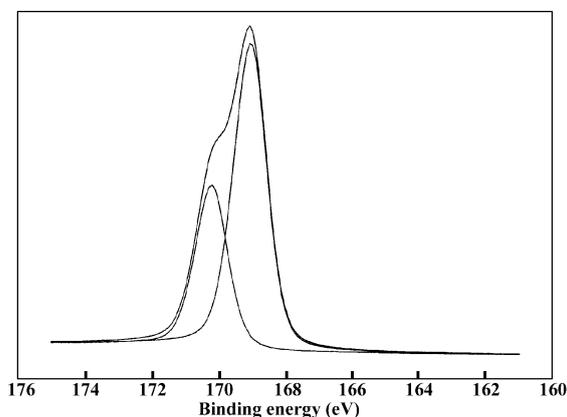


图 5  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  超强酸的  $\text{S}_{2p}$  XPS 图谱

Fig. 5  $\text{S}_{2p}$  XPS spectrum of  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  superacid

分峰拟合后, 试样中的 S 仅有一种最高价态的 S (+6) 的特征峰. 文献<sup>[21]</sup>指出, 超强酸氧化物表面上的硫为高价硫 (+6) 时, 催化剂才表现出超强酸性, 这是超强酸中心形成的必要条件; 可见本文结果与文献是一致的. 图中看出该峰的电子结合能为 169.15 eV, 与标准硫元素  $\text{S}^{6+}$  态时 2p 电子结合能 168.80 eV<sup>[22]</sup> 相比有一定提高, 说明  $\text{S}^{6+}$  与 Sn 之间有较强的相互作用, 形成了超强酸酸位, 这是该催化剂活性较强的原因.

## 2.6 催化剂的热分析

测试样品为:  $\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  和 0.5-N/SS 在 110 °C 干燥后未焙烧.

图 6 中 TG/DTA 测试结果如图所示, 依据文献的观点<sup>[23]</sup>, 可对图中的 DTA 曲线作如下解析: 100 °C 附近的吸热峰是由于物理吸附水和化学结合水的脱除; 峰温为约 550 °C 的吸热峰是由于催化剂中表面游离的  $\text{SO}_4^{2-}$  或结构羟基的脱除而出现的; 催化剂的结构坍塌峰温为 792 °C, 结构坍塌是由于样品

中活性组分  $\text{SO}_4^{2-}$  分解流失. 由 DTA 曲线所对应的 TG 曲线显示, 样品在最高活性温度 (500 °C) 到超强酸结构坍塌温度 (800 °C) 范围内失重 1.545 mg, 失重率为 9.3%, 可以近似看作是催化剂的活性组分  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量. 与图 7 中未添加金属离子的催化剂超强酸结构坍塌温度 (716 °C) 相比, 金属离子的

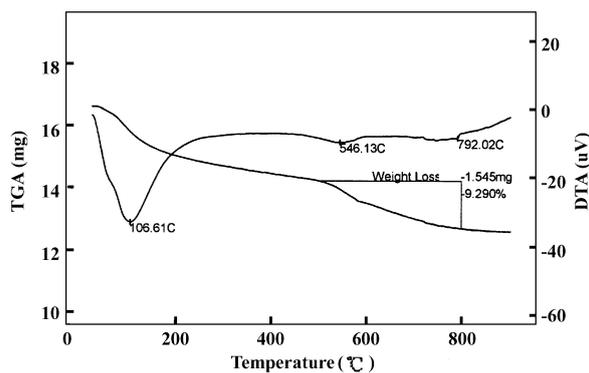


图 6 催化剂 0.5-N/SS 的 TG-DTA 曲线

Fig. 6 TG-DTA curve of 0.5-N/SS

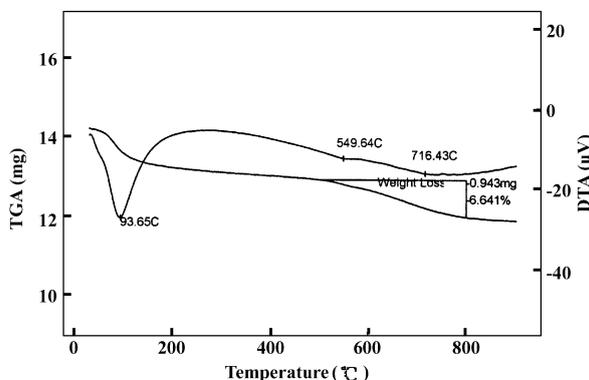


图 7 催化剂  $\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  的 TG-DTA 曲线

Fig. 7 TG-DTA curve of  $\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$

引入具有更好的热稳定性; 从其硫酸根流失量为 6.6%, 可以看出镍离子的引入可以使催化剂获得更多的  $\text{SO}_4^{2-}$  组份, 使其表现出更好的催化活性, 与酯化反应中引入一定量的金属离子可使酯化率升高结果一致.

从图中 TG 曲线还可以看出, 在 500 °C 开始出现急剧失重, 这与文献<sup>[24]</sup>所述催化剂活性最高时的焙烧温度接近于表面超强酸物种分解的温度一致, 也与正交实验中得到此温度下活性最好的结果相符合.

## 2.7 产物的鉴定

酯化反应粗产物由气质联用仪分析, 经仪器自

带数据库检索确定主要为三种成分:少量乙酸异丁酯,这主要是因为原料中的异丁醇和乙酸发生酯化反应的结果;乙酸正丁酯,由峰面积归一化计算含量为 90.26%;以及原料中酯、酮等少量杂质.因此可以确定酯化反应后主要产物为乙酸正丁酯.

### 3 结 论

引入镍离子制备了活性较高的  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$  催化剂,并用于催化乙酸与正丁醇的酯化反应,得出以下结论.

**3.1** 制备出新型固体酸催化剂  $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}-\text{SnO}_2$ ,通过正交实验表明,催化乙酸与正丁醇酯化反应,催化剂活性最高的制备条件为:焙烧温度 500 °C,镍离子浓度 0.5 mol/L,焙烧时间 2 h;引入一定浓度的镍离子能提高酯化活性.

**3.2** FT-IR 结果表明催化剂活性组分硫酸根是以螯合和桥式两种配位方式和金属结合的,形成了超强酸结构;该结构与镍离子浓度和焙烧温度有密切关系,引入一定镍离子可以使超强酸结构增强,当达到一定焙烧温度时,该结构随着硫酸根的分解而消失.

**3.3** XRD 结果表明,催化剂表面主要显现出四方晶型的二氧化锡,随着活化温度的提高,晶体结构渐趋完整,在 973 K 700 °C 时催化剂晶型结晶完整,结合 FT-IR 结果表明可知,在 700 °C 973 K 样品表面结合硫酸根已基本分解完毕;与探针反应中 700 °C 973 K 是活性丧失结果一致.

**3.4** XPS 结果表明,样品表面 S 仅存最高价态 (+6),满足超强酸具有高的催化活性的首要条件.

**3.5** TG-DTA 结果表明:镍改性后的固体超强酸热稳定性提高,引入镍可以延缓  $\text{SO}_4^{2-}$  组份的流失.

**3.6** 催化剂进行酯化反应后的产物酯化产物经 GCMS 分析,主要成分为乙酸正丁酯.为含量较高的乙酸正丁酯产品.

### 参考文献:

- [1] Zhang Feng(张 锋), Hua Wei-ming(华伟明), Gao Zi(高 滋). *Chemical Journal in Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(6): 909 ~ 913
- [2] Jiang Yue-xiu, Chen Xiao-mei, Mo Yun-fen, et al. *J. Mol Catal A: Chemical*[J], 2004, **213**: 231 ~ 234
- [3] H Matsubashi, H Miyazaki, K Arata. *Chemistry Letter* [J], 2001, **30**(5): 452 ~ 453
- [4] Li Wei-shi, Shen Zhi-qian, Zhang Yi-feng. *European Polymer*[J], 2001, **37**: 1 185 ~ 1 190
- [5] Hai-Fu Guo, Peng Yan, Xiang-Ying Hao, et al. *Mater. Chem. Phys.* [J], 2008, **112**(2008): 1 065 ~ 1 068
- [6] a. Liu Wen-ming(刘文明), Huang Xiao-qiang(黄小强), Xiao Qing(肖青), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2008, **22**(6): 517 ~ 523  
b. Wang zhi-cai(王知彩), Sun Kang(孙 康), Liu Jiu-ling(刘九玲). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(1): 38 ~ 42  
c. Zhao Yue-chang(), Liang Xue-zheng(), Gao Shan(), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(4): 315 ~ 318
- [7] Wang Jun(王君), Fan Mei-qing(范美青), Yang Piao-ping(杨飘萍), et al. *J. Inorg. Chem. (China)* (无机化学学报)[J], 2007, **23**(7): 1 137 ~ 1 142
- [8] Fan Guo-dong(樊国栋), Shen Mao(沈 茂), Zhang Zhao(张 昭), et al. *J. Chin. Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2008, **26**(5): 525 ~ 529
- [9] Zhao Xian-rui(赵先锐), Liu Tian-mo(刘天模), Zhang Xue-fu(张学富). *Ind. Catal. (工业催化)*[J], 2008, **16**(2): 73 ~ 76
- [10] Miu Chang-xi(缪长喜), Gao Zi(高 滋). *Chem. J. Chin. Univer. (高等学校化学学报)* [J], 1997, **18**(3): 424 ~ 428
- [11] Wu Yan-ni(吴燕妮), Cui Xiu-lan(崔秀兰), Guo Hai-fu(郭海福), et al. *J. Rare Earth(China)* (稀土)[J], 2003, **24**(6): 5 ~ 8
- [12] Ma Hong-zhu, Chen Feng-tao, Wang Bo, et al. *J. Hazardous Materials*[J], 2007, **145**: 453 ~ 458
- [13] Vera R C, Pieck L C, Shimizu K, et al. *Appl. Catal. A* [J], 2002, **232**: 168 ~ 180
- [14] Kazushi Arata, Hiromi Matsubashi, Makoto Hino, et al. *Catalysis Today*[J], 2003, **81**: 17 ~ 30
- [15] Jing Ping(景 萍), Li Qing-biao(李清彪), Han Mei(韩 梅), et al. *Petrochemical Technology*(石油化工)[J], 2007, **36**(3): 237 ~ 241
- [16] Guo Hai-fu(郭海福), Zhu Zheng-feng(朱正峰), Yan Peng(闫 鹏), et al. *Petrochemical Technology*(石油化工)[J], 2007, **38**(10): 37 ~ 41
- [17] Dan You-meng(但悠梦), Mi Yuan-zhu(米远祝), Tian Da-ting(田大昕). *Appl. Chem. (应用化学)* [J], 2001, **18**(10): 840 ~ 842
- [18] Wu Yan-ni(吴燕妮), Guo Hai-fu(郭海福), Cui Xiu-lan(崔秀兰). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(4): 369 ~ 371

- [19] Dan Fraenkel. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1997, **36** (1): 52
- [20] Kazuo Nakmoto (中本一雄著), Translated by Huang De-ru (黄德如), Wang Ren-qing (汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* [M], Beijing: Chemical Industry Press, 1986. 276 ~ 280
- [21] Jin T, Yamaguchi T, Tanabe K. *J. Phys. Chem.* [J], 1986, **90**(14): 3 148
- [22] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (NIST X 射线光电子能谱标准数据) [S]. <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [23] Canizares P, Valverde J L, Sun Kou M R, *et al. Microporous and Mesoporous Materials* [J], 1999, **29**: 267 ~ 281
- [24] Hua Wei-qi (华卫琦), Zhou Li (周力), Wu Xiao-qun (吴肖群), *et al. Petrochemical Technology* (石油化工) [J], 1997, **26**(8): 553 ~ 56

## Preparation and Characterization of Solid Superacid Ni/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-SnO<sub>2</sub>

CHEN Shao-feng<sup>1,2</sup>, GUO Hai-fu<sup>1</sup>, HAO Xiang-ying<sup>1</sup>, YAN Peng<sup>1</sup>

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China;*

2. *College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China*)

**Abstract:** The new type of solid superacid Ni/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-SnO<sub>2</sub> was prepared by introduction of nickel via impregnation and deposition method. The physicochemical properties of the materials were characterized by FT-IR, XRD, XPS and TG-DTA. By analysis of FT-IR spectra, we knew that on the solid surface sulfuric group was combined to metal via chelation and bridging connection, forming the main catalytic center. The XRD results showed that tetragonal SnO<sub>2</sub> appeared on the samples surface. When the calcinations temperatures increased, the crystal of tetragonal SnO<sub>2</sub> was perfected gradually. XPS indicated that the maximum Valence of S( +6) on the samples surface, and the first requisite to have strong activity as solid super acids is S( +6). The results of TG-DTA showed that the nickel modification can enhance catalytic activity more and exhibit better stability than the catalyst without modification. Meanwhile, nickel modification can restrain the loss of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> efficiently. The catalytic performance of the prepared superacid catalyst was evaluated by esterification of acetic acid and n-butanol, Furthermore an orthogonal experiment and the single factor experiments was were carried out to achieve the optimized result. The yield of crude product of n-Butylacetate was 90.26% by GC-MS analysis; the results showed the existence of Ni significantly improved the catalytic activity of solid superacid.

**Key words:** Ni/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-SnO<sub>2</sub>; Preparation; Characterization