

改性层状粘土矿物固体酸酸强度及其催化性能研究

刘文秋¹, 陶梅², 郑忠宇², 孙得智², 赵靖雨²

(1. 河北能源职业技术学院, 河北 唐山 063004; 2. 辽宁工程技术大学 矿业学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 用盐酸对高岭石和蒙脱石进行酸活化改性, 再对酸活化后的蒙脱石进行羟基铝柱撑改性, 然后采用 X 射线衍射仪对改性前后的矿物结构进行表征, 在此基础上, 采用 Hammett 指示剂法, 以正丁胺-环己烷滴定在 H_0 为 +4.8 ~ -5.6 酸强度范围的固体表面酸上, 测出各粘土在不同酸强度下的酸量, 拟合得到其酸强度分布曲线, 最后以异丙苯裂解转化为模型考察了各粘土固体酸的催化性能。实验结果表明, 高岭石和蒙脱石经酸活化后虽然可以提高异丙苯转化率, 但是催化稳定性却有所降低; 蒙脱石经过羟基铝柱撑改性后不仅大幅度提高了异丙苯转化率, 而且还提高了催化稳定性。

关键词: 层状粘土; 柱撑改性; Hammett 指示剂; 固体酸; 催化剂

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)03-0298-07

A study of acid strength and catalytic performance of modified layered clay solid acid

LIU Wen-qiu¹, TAO Mei², ZHENG Zhong-yu², SUN De-zhi² and ZHAO Jing-yu²

(1. Hebei Energy Vocational and Technical College, Tangshan 063004, China; 2. Mining College of Liaoning University of Engineering and Technology, Fuxin 123000, China)

Abstract: The kaolinite and montmorillonite were activated and modified by hydrochloric acid. Then a pillared montmorillonite was prepared by acidified montmorillonite and hydroxyl aluminum. The structure of mineral sample was characterized by X-ray diffraction. By using Hammett indicator method and butylamine-cyclohexane solution the authors measured the surface acidity of clay with H_0 value in the range of +4.8 ~ -5.6, and obtained the distribution curves of acid strength by fitting. The authors studied the catalytic performance of clay solid acid by pyrolysis of cumene converted into a model reaction. The result shows that cumene conversion has been improved through being catalyzed by acid-activated clay solid acid, but the catalytic stability is reduced. The modification of montmorillonite by hydroxylaluminum pillars not only greatly increases the conversion of cumene but also improves the catalytic stability.

Key words: layered clay; pillared modification; Hammett indicator; solid acid; catalyst

酸催化在化学产品制备过程中起着至关重要的作用, 硫酸作为主流的均相酸催化剂在工业生产中应用广泛, 但是生产过程中硫酸对反应装置的严重腐蚀、产品与催化剂分离复杂以及废液排放造成的

环保问题, 充分暴露出液体均相酸催化剂的短板。随着环保标准的提高以及绿色化学的需要, 许多学者都开展了非均相催化剂的研究, 以期制备绿色的、高性能的非均相酸催化剂来取代传统的液体酸

收稿日期: 2019-09-20; 接受日期: 2020-02-14; 编辑: 郝艳丽

作者简介: 刘文秋(1980-), 女, 副教授, 从事矿物加工与利用方面研究, E-mail: liuwenqiu@126.com。

催化剂。

在固体表面存在某些可以给出质子或者接受电子配对的酸性位点,它们能降低反应物活化能,使其转变为离子型中间态,从而起到催化作用(Yang *et al.*, 2018)。Hino 等(1979)首次合成出 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸,研究表明其具有超强酸性,酸强度超出硫酸 100 倍,并在室温下具有良好的催化异构化反应性能。随着固体酸研究的深入进行,多种类型的固体酸被研制出来并在烃裂化、异构化、烷基化、脱氢等重要反应中起到了很好的催化效果(于雪, 2014; 袁慰, 2015; 安赛等, 2018; Gómez Millán *et al.*, 2018)。

已报道的固体酸催化剂大部分都需要人工化学合成,制备过程复杂、成本过高在一定程度上限制了其工业应用。自然界中存在丰富的层状硅铝酸盐粘土矿物,它们是由硅氧四面体与铝氧八面体组成的片结构单元层,分为 2:1 的 TOT 型(蒙皂石族、滑石-叶腊石族、云母族、绿泥石族)和 1:1 的 TO 型(高岭石-蛇纹石族),结构单元中的 Si—(OH)—Al 架桥配位点形成了硅铝酸盐的原始酸性,又因为层状粘土矿物具有丰富的层间域、廉价易得等特点,使其成为潜在的固体酸催化剂材料。李恩博等(2014)以凹凸棒石为基体,采用硫酸根促进并负载镓制备了固体酸催化剂。刘珊珊(2016)以高岭土为基体制备出 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -Kaolin 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - SnO_2 -Kaolin 复合型固体酸催化剂。熊道陵等(2018)采用高温磺化法制备出复合型稀土改性 $\text{SO}_4^{2-}/\text{C-TiO}_2$ - La_2O_3 固体酸,在催化地沟油与甲醇酯化反应中取得优异效果。粘土固体酸的研究多将粘土作为载体并通过硫酸根促进来获得固体超强酸,而关于粘土本身表面酸性及酸催化性能研究鲜见报道。为此,本文对层状粘土矿物高岭石、蒙脱石原始酸性以及经过盐酸活化、柱撑改性处理后的粘土矿物进行了研究,并以催化异丙基苯裂解和脱氢为模型反应,通过反应产物的相对含量考察了不同粘土固体酸催化活性。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

高岭石购自天津博迪公司(化学纯),蒙脱石购自上海山浦公司(化学纯),无水氯化铝、氢氧化钠、盐酸、正丁胺、苯、环己烷、异丙基苯、Hammett 指示剂均为分析纯。

1.2 样品的制备

高岭石(粒度 $< 45 \mu\text{m}$)和蒙脱石(粒度 $< 45 \mu\text{m}$,阳离子交换量 $76.42 \text{ mmol}/100 \text{ g}$,钙基蒙脱石)作为起始物料,分别命名为 Kaolin 和 Mont。使用 1% 盐酸常温活化两种粘土矿物,固液比为 1:10,活化时间 1 h 后洗涤烘干,分别命名为 H-kaolin 和 H-mont。对 H-mont 进行铝柱撑改性,首先依据吴平霄等(1997)所述方法合成羟基铝柱化剂,使体系最终 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 2.4$,按 $\text{Al}/\text{Mont} = 10 \text{ mmol}/\text{g}$ 比例取相应的柱化剂缓慢加入 Mont 悬液中,80℃ 搅拌反应至柱化剂完全滴入后以 60℃ 继续反应 2 h,陈化 2 d 后烘干,产物命名为 Al_{13} -mont。

1.3 试样酸强度及酸量分布测定

采用 Hammett 指示剂法,用正丁胺-环己烷滴定固体表面酸量,选取 pK_a 为 $+4.8 \sim -5.6$ 的 Hammett 指示剂(pK_a 值及颜色见表 1),按照魏长平等(1993)中所述方法处理样品及试剂,微量滴定并超声振荡,当颜色变成碱性色时达到滴定终点。Hammett 函数定义了当达到等当点(变色点)时 $\text{pK}_a = H_0$,即可通过 pK_a 值小于某酸强度 H_0 的酸量。

表 1 Hammett 指示剂颜色及 pK_a 值
Table 1 Hammett indicator color and pK_a value

指示剂	共轭酸 pK_a 值	碱性色	酸性色
甲基红	+4.8	黄	红
苯偶氮苯胺	+4.0	黄	红
二甲基黄	+3.3	黄	红
2-氨基-5-偶氮苯	+2.0	黄	红
结晶紫	+0.8	蓝	黄
对硝基二苯胺	-2.1	红	橙
二肉桂丙酮	-3.0	黄	红
苯亚甲基苯乙酮	-5.6	无色	黄

固体表面酸量可按下列公式计算得出:

$$A_s = VCP/(MW) \quad (1)$$

式中, A_s 为表面酸量(mmol/g); V 为消耗的正丁胺-环己烷体积(mL); C 为正丁胺/环己烷体积比,即 5 mL 正丁胺加入到 500 mL 环己烷中; P 为正丁胺密度($0.75 \text{ g}/\text{mL}$); M 为正丁胺摩尔质量($0.073 \text{ g}/\text{mmol}$); W 为试样质量(g)。

1.4 试样催化性能测定

本文使用异丙苯裂解转化反应作为模型反应来考察粘土固体酸的催化性能。异丙苯能够同时发生裂解反应和脱氢反应,分别生成苯和 α -甲基-苯乙烯,这样就可以通过反应产物中苯与 α -甲基-苯乙烯

的相对含量以及异丙苯的转化率来判断试样的催化性能。将 100 mg 催化剂样品放在 6 mm 石英反应管中,在 400℃ 氮气流吹扫 60 min,然后将氮载气以 30 mL/min 的速度通过 15℃ 的恒温浴的异丙苯饱和器,异丙苯蒸汽以 400℃ 进行反应 4 h,每 30 min 为 1 个取样段,反应产物使用带有热导池检测器的气相色谱仪分析,色谱柱选取含(50%-苯基)-甲基聚硅氧烷大口径柱,长度 10 m,内径 0.53 mm,膜厚度 2 μm ,柱温 140℃,氢气为载气,流速 40 mL/min;热导池检测器温度为 160℃。以检测到的异丙苯、苯和 α -甲基-苯乙烯的峰面积分别除以包含异丙苯的芳香族化合物峰面积之和,来得到异丙苯转化率、苯的产率和 α -甲基-苯乙烯的产率,进而得出其裂解转化效率。

2 结果与讨论

2.1 高岭石和蒙脱石改性表征

使用 Bruker AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步进扫描,扫描步数 3 676,停留时间 0.02 s/步,扫描角度 $5^\circ \sim 80^\circ$)对 Kaolin、H-kaolin、Mont、H-mont、 Al_{13} -mont 样品测试。图 1 为 Kaolin 和 H-kaolin 的 XRD 图,图 2 为 Mont、H-mont、 Al_{13} -mont 的 XRD 图。

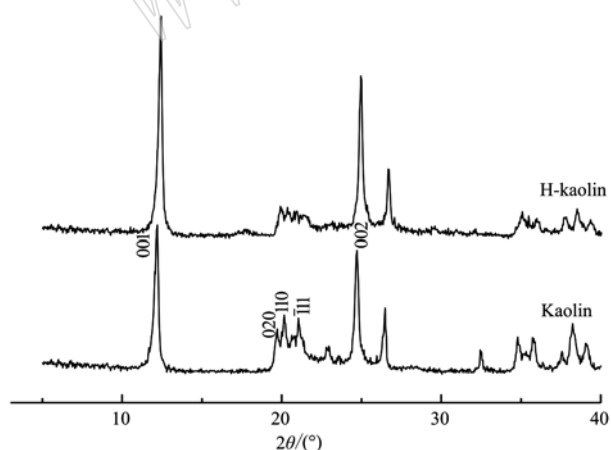


图1 Kaolin 和 H-kaolin 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of kaolin and H-kaolin

由图 1 可知高岭石经过酸处理后仍具有高岭石的特征峰型,说明 1% 盐酸常温处理并没有破坏其片层状晶体结构,但是酸处理后 $d(001)$ 和 $d(002)$ 特征峰之间的山形峰相对强度有所降低,根据 Hinckley 指数理论可知是 H-kaolin 出现了一定程度的晶体无

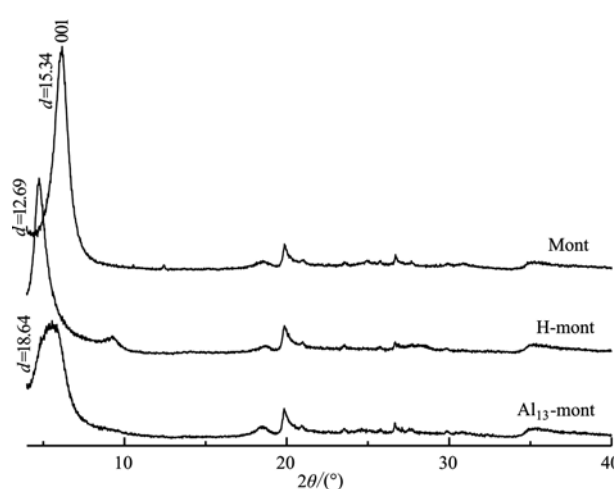


图2 Mont、H-mont 和 Al_{13} -mont 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Mont, H-mont and Al_{13} -mont

序(刘钦甫等, 2000; 程宏飞, 2018)。由图 2 可知蒙脱石经过酸处理和柱撑改性后仍具其特征峰型,说明经过 1% 盐酸常温处理和柱撑改性并没有破坏其片层状晶体结构,但对比 Mont 和 H-mont 的 $d(001)$ 特征峰后可知酸处理后层间距缩小,这是因为原子半径较小的 H^+ 与层间原子半径较大的可交换 Ca^{2+} 发生了交换所致。对比 Mont 和 Al_{13} -mont 的 $d(001)$ 特征峰,发现柱撑改性后蒙脱石的层间距由 1.534 nm 变为 1.864 nm,说明羟基铝 Al_{13} 经离子交换作用进入了层间并形成了稳定的层柱结构。

2.2 粘土固体酸酸量分布

由公式(1)计算出不同 pK_a 值指示剂下各粘土固体酸样品的表面酸量,根据在等当时 $\text{pK}_a = H_0$ 得出各粘土固体酸样品在不同酸强度区间的累积酸量值,经过拟合即可得到如图 3 所示的固体酸的酸强度分布曲线。表 2 为各粘土固体酸在 +4.8 ~ -5.6 整个酸强度区间以及弱酸区 +4.8 ~ +3.3、中酸区 +3.3 ~ -3.0、强酸区 -3.0 ~ -5.6 的累积酸量值。

由图 3 可知, Kaolin 在 +4.8 ~ -5.6 酸强度区间总累积酸量为 0.874 4 mmol/g, 其中弱酸区 +4.8 ~ +3.3 累积酸量为 0.318 8 mmol/g, 中酸区为 0.264 5 mmol/g, 强酸区为 0.291 1 mmol/g; Mont 在 +4.8 ~ -5.6 酸强度区间总累积酸量为 0.771 9 mmol/g, 其中弱酸区 0.247 1 mmol/g, 中酸区 0.331 4 mmol/g, 强酸区 0.193 4 mmol/g。Kaolin 的总累积酸量略高于 Mont, 其中在弱酸区和强酸区 Kaolin 高于 Mont, 这可能与高岭土的 TO 型片层结构

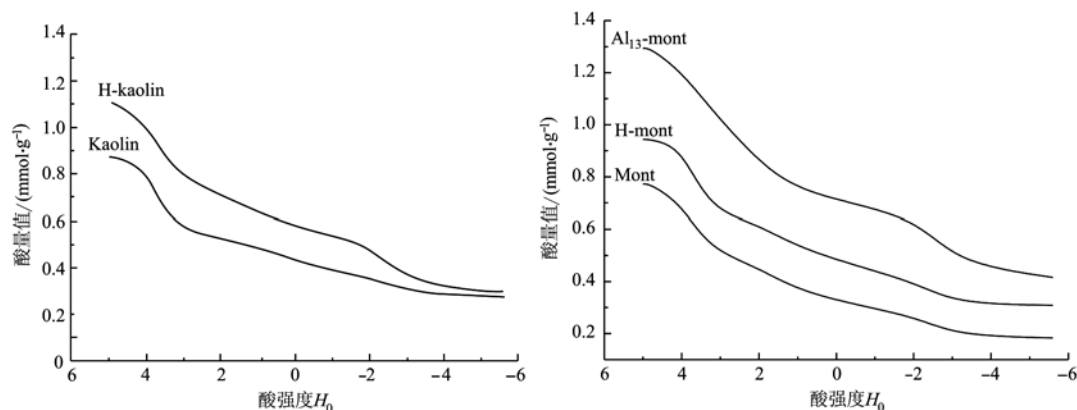


图3 各粘土固体酸酸强度分布曲线

Fig. 3 Distribution curve of solid acid strength of each kind of clay

表2 粘土固体酸样品在不同酸强度区间的酸量值 mmol/g

Table 2 Acid values of clay solid acid samples in different acid strength ranges

粘土固 体酸	+4.8 ~ -5.6 (总累积酸量)	+4.8 ~ +3.3 (弱酸区)	+3.3 ~ -3.0 (中酸区)	-3.0 ~ -5.6 (强酸区)
Kaolin	0.874 4	0.318 8	0.264 5	0.291 1
H-kaolin	1.103 2	0.300 6	0.480 6	0.322 0
Mont	0.771 9	0.247 1	0.331 4	0.193 4
H-mont	0.943 5	0.269 5	0.358 0	0.316 0
Al ₁₃ -mont	1.294 0	0.223 7	0.596 6	0.473 7

要比TOT型片层结构能暴露出更多Al—O位点,而在中酸区 Mont 要高于 Kaolin,这可能由于 Mont 特有的层间离子交换能力,层间持水能力更强,层间水在极化电场作用产生解离,形成新的酸位点(Hansch *et al.*, 1991; 田部浩三等, 1992)。

H-kaolin 在 +4.8 ~ -5.6 酸强度区间的累积酸量为 1.103 2 mmol/g,其中弱酸区 0.300 6 mmol/g,中酸区 0.480 6 mmol/g,强酸区 0.322 0。H-Kaolin 总累积酸量增加了 0.228 8 mmol/g,在弱酸区并没有明显变化,在强酸区出现较小增加,而在中酸区则增加了一倍多,这可能由于 Kaolin 的铝氧八面体部分铝被溶出并沉积在硅氧四面体上并形成新的 Si—O—Al 酸桥(吴平霄等, 1999),这些新的酸位集中在中酸区。

H-mont 在 +4.8 ~ -5.6 酸强度区间的累积酸量为 0.943 5 mmol/g,其中弱酸区 0.269 5 mmol/g,中酸区 0.358 0 mmol/g,强酸区 0.316 0 mmol/g。H-mont 总累积酸量增加 0.171 6 mmol/g,在弱酸区和中酸区出现较小增加,而在强酸区出现较大增量,这可能由于 Mont 层间 Ca²⁺ 与 H⁺ 发生离子交换,改

变原有的层间电荷平衡,在形成新平衡过程中出现电子转移并形成了新的酸位点(Faghihian and Mohammadi, 2013)。Al₁₃-mont 在 +4.8 ~ -5.6 酸强度区间的累积酸量为 1.294 0 mmol/g,其中弱酸区 0.223 7 mmol/g,中酸区为 0.596 6 mmol/g,强酸区为 0.473 7 mmol/g; Al₁₃-mont 在弱酸区出现较小程度减小,在中酸区 Al₁₃-mont 是 Mont 和 H-mont 的 1.5 倍左右;在强酸区 Al₁₃-mont 是 Mont 的 2.5 倍左右,是 H-mont 的 1.5 倍左右。这可能由于羟基铝 Al₁₃ 离子与 Mont 层间可交换阳离子进行交换,从而改变层间电荷平衡,羟基铝 Al₁₃ 离子与片层形成稳定的层柱结构,这一过程会产生新的 Si—O—Al 酸桥(Mnasri and Frini-Srasra, 2013),同时羟基铝 Al₁₃ 离子的羟基在脱羟基过程也会产生新的酸性位点。

2.3 粘土固体酸催化性能

根据 1.4 小节的计算方法算得的粘土固体酸催化异丙苯反应结果见表 3,其中包括反应 30 min 后和反应 4 h 后的异丙苯的转化率、苯产率、 α -甲基-苯乙烯产率。

由表 3 可知 Kaolin 在 4 h 的催化反应过程中异丙苯的转化率从 23.6% 降到 19.5%,苯产率从 18.4% 降到 14.4%, α -甲基-苯乙烯产率并未出现明显变化。Mont 在 4 h 的催化反应过程中异丙苯的转化率从 17.1% 降到 14.0%,苯产率从 11.6% 降到 9.1%, α -甲基-苯乙烯产率从 5.5% 降到 4.9%。Kaolin 对异丙苯催化转化率和转化产物中苯选择性都优于 Mont。

H-kaolin 在 4 h 的催化反应过程中异丙苯的转化率从 29.4% 降到 23.2%,苯产率从 24.0% 降到 17.5%, α -甲基-苯乙烯产率并未出现明显变化。

表 3 各粘土固体酸催化异丙苯裂解反应结果
Table 3 Results of cumene cracking reaction catalyzed by clay solid acids

粘土固体酸名称	30 min 后			4 h 后		
	苯产率/%	α -甲基-苯乙烯产率/%	异丙苯的转化率/%	苯产率/%	α -甲基-苯乙烯产率/%	异丙苯的转化率/%
Kaolin	18.4	5.2	23.6	14.4	5.1	19.5
H-kaolin	24.0	5.4	29.4	17.5	5.4	23.2
Mont	11.6	5.5	17.1	9.1	4.9	14.0
H-mont	25.2	5.3	30.5	17.8	5.0	22.8
Al ₁₃ -mont	48.4	6.0	54.5	46.1	5.6	51.7

H-kaolin对异丙苯的催化初始转化率与苯产率出现一定程度增加,而 α -甲基-苯乙烯的产率变化较小。

H-mont 在 4 h 的催化反应过程中异丙苯的转化率从 30.5% 降到 22.8%,苯产率从 25.2% 降到 17.8%, α -甲基-苯乙烯产率从 5.3% 降到 5.0%。H-mont 对异丙苯的催化初始转化率与苯产率相较于 Mont 增量为 1 倍多,而 α -甲基-苯乙烯的产率存在微小降低。Al₁₃-mont 在 4 h 的催化反应过程中异丙苯的转化率从 54.5% 降到 51.7%,苯产率从 48.4% 降到 46.1%, α -甲基-苯乙烯产率从 6.0% 降到 5.6%。Al₁₃-mont 对异丙苯的催化初始转化率相较于 Mont 增量为 2 倍左右,苯产率增量为 3 倍左右,而 α -甲基-苯乙烯的产率出现少量增加。

通过对比 Kaolin 与 Mont、Kaolin 与 H-kaolin、Mont、H-mont 与 Al₁₃-mont 在催化异丙苯转化反应中的催化性能表现,可以发现裂解产物苯的产率与粘土固体酸强酸区酸位点存在一定的正相关性,但是并不是完全的线性关系,这可能与各粘土固体酸的不同层间特性有一定关系。各粘土固体酸催化脱氢产物 α -甲基-苯乙烯的产率在 5.2%~6.0% 之间,Kaolin、Mont、H-kaolin、H-mont 均在 5.3% 左右,而

Al₁₃-mont 则为 6.0%,这个可能与柱撑后层间距增大,比表面积增加有一定关系。

图 4 为各粘土固体酸催化异丙苯 4 h 过程中各取样时间节点的异丙苯转化产率。在整个催化反应过程中异丙苯脱氢转化成 α -甲基-苯乙烯的产率基本不变或者变化很微小,所以催化过程异丙苯转化率的下降也很大程度体现裂解产物苯产率的下降(杨圣军,2014)。对于 Kaolin 在反应 150 min 内异丙苯转化率基本能保持初始转化率,150 min 后出现一定程度下降;酸处理后的 H-kaolin 在反应 90 min 内能保持初始转化率,这说明酸处理后虽然异丙苯的转化率有所提升,但同时也会降低催化稳定性。对于 Mont 反应 90 min 内异丙苯转化率基本能保持初始转化率,90 min 后出现一定程度的下降;酸处理后的 H-mont 在 90 min 内异丙苯转化率基本能保持初始转化率,但是 90 min 后异丙苯转化率出现较大程度下降,并在 180 min 后趋于平稳,这说明酸处理并没有改变 Mont 的催化稳定性,只是经过离子交换后的 H-mont 在 90 min 反应后更多酸位点失活。而经过柱撑改性后的 Al₁₃-mont 在 180 min 内异丙苯转化率基本能保持初始转化率,并且整个 4 h 反应过

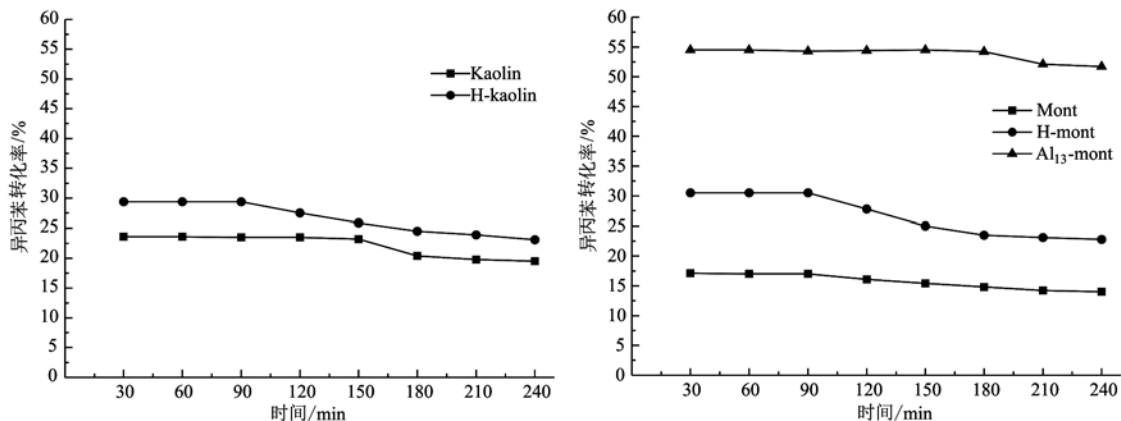


图 4 粘土固体酸催化异丙苯转化率与时间关系

Fig. 4 Relationship between cumene conversion rate and time catalyzed by clay solid acid

程中异丙苯转化率降低很小, Al_{13} -mont 可提供更高的催化转化率和较强的催化稳定性, 这不仅得益与 Al_{13} -mont 更好的热稳定性 (Gil and Montes, 1994), 还得益于层柱结构中稳定的活性酸位点。

3 结论

本文通过 Hammett 指示剂法, 以正丁胺-环己烷滴定固体表面酸量, 测定出各粘土固体酸催化剂在酸强度 H_0 在 $+4.8 \sim -5.6$ 范围内不同酸强度的累积酸量, 结果发现高岭石和蒙脱石经过酸活化处理后其累积酸量有所增加, 蒙脱石经过柱撑改性后其累积酸量增加幅度更大。以异丙苯裂解转化反应为模型反应考察了粘土固体酸的催化性能, 结果表明高岭石和蒙脱石经过酸活化后虽然能够提供更高异丙苯的裂解转化率, 但是催化稳定性下降, 而蒙脱石经过柱撑改性后不仅大幅度提升催化裂解异丙苯的转化率, 并且具有更优秀的催化稳定性。

References

- An Sai, Qi Bo, Guo Yixing, *et al.* 2018. New progress of typical mesoporous silica based solid acid catalysts[J]. Science Bulletin, 63 (34): 3 546 ~ 3 554 (in Chinese).
- Cheng Hongfei, She Gang and Zhou Yi. 2018. Study on the electric charge of kaolinite with different crystallinity[J]. Journal of Artificial Crystals, 47 (9): 1 910 ~ 1 916 (in Chinese).
- Faghihian H and Mohammadi M H. 2013. Surface properties of pillared acid-activated bentonite as catalyst for selective production of linear alkylbenzene[J]. Applied Surface Science, 264: 492 ~ 499.
- Gil A and Montes M. 1994. Effect of thermal treatment on microporous accessibility in aluminium pillared clays[J]. J. Mater. Chem., 4 (9): 1 491 ~ 1 496.
- Gómez Millán G, El Assal Z, Nieminen K, *et al.* 2018. Fast furfural formation from xylose using solid acid catalysts assisted by a microwave reactor[J]. Fuel Processing Technology, 182: 56 ~ 67.
- Hansch C, Leo A and Robert W A. 1991. Survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters[J]. Chem. Rev., 91: 165 ~ 195.
- Hino M, Kobayashi S and Arata K. 1979. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion. Solid superacid catalyst [J]. Journal of the American Chemical Society, 101 (21): 6439 ~ 6 441.
- Li Enbo, Wang Zhaoxuan, Wang Xinle, *et al.* 2014. Preparation and catalytic performance of gallium sulfate/attapulgit clay solid acid catalyst[J]. Journal of Silicates, 42(7): 939 ~ 944 (in Chinese).
- Liu Qinfu, Xu Hongliang and Zhang Pengfei. 2000. The difference of the crystallinity of kaolinite in different types of coal measures[J]. Journal of Coal Science, (6): 576 ~ 580 (in Chinese).
- Liu Shanshan. 2016. Development and Application of Kaolin Based Solid Acid Catalyst[D]. Zhengzhou: Henan University(in Chinese).
- Mnasri S and Frini-Srasra N. 2013. Evolution of Brönsted and Lewis acidity of single and mixed pillared bentonite[J]. Infrared Physics and Technology, 58: 15 ~ 20.
- Tabé Hiromi, Ono Kayo and Hattori Hide. 1992. New Solid Acids and Bases and Their Catalysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press(in Chinese).
- Wei Changping and Wang Liping. 1993. Determination of acid strength and distribution of solid catalyst by Hammett indicator method[J]. Journal of Jilin Institute of Technology, (2): 17 ~ 26 (in Chinese).
- Wu Pingxiao, Zhang Huifen, Guo Jiugao, *et al.* 1999. Study on the microstructure of pillared montmorillonite[J]. Journal of Inorganic Materials, (1): 95 ~ 100(in Chinese).
- Wu Pingxiao, Zhang Huifen, Xiao Wending, *et al.* 1997. Preparation and characterization of pillared montmorillonite[J]. Acta Mineralogica Sinica, (2): 200 ~ 207(in Chinese).
- Xiong Daoling, Wang Yang, Li Yang, *et al.* 2018. Preparation of solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{C-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ and its catalytic performance[J]. Rare Earth, 39(4): 1 ~ 10(in Chinese).
- Yang Shengjun. 2014. Study on the Structure and Properties of Pillared Montmorillonite Prepared by Interlayer Template Method [D]. Suzhou University(in Chinese).
- Yang Y T, Yang X X, Wang Y T, *et al.* 2018. Alcohothermal carbonization of biomass to prepare novel solid catalysts for oleic acid esterification[J]. Fuel, 219: 166 ~ 175.
- Yu Xue. 2014. Study on Catalytic Performance of Metal Oxides and Solid Acid Catalysts in Condensation Reaction[D]. Changchun: Jilin University(in Chinese).
- Yuan Wei. 2015. Application of Solid Acid Catalyst in Organic Synthesis [D]. Huaibei Normal University(in Chinese).

附中文参考文献

- 安 赛, 祁 波, 郭伊苒, 等. 2018. 典型介孔硅基固体酸催化剂的新进展[J]. 科学通报, 63(34): 3 546 ~ 3 554.
- 程宏飞, 余 刚, 周 熠. 2018. 不同结晶度高岭石的带电性研究[J]. 人工晶体学报, 47(9): 1 910 ~ 1 916.
- 李恩博, 王兆轩, 王新乐, 等. 2014. 硫酸镓/凹凸棒石黏土固体酸催化剂的制备及其催化性能[J]. 硅酸盐学报, 42(7): 939 ~ 944.
- 刘钦甫, 许红亮, 张鹏飞. 2000. 煤系不同类型高岭岩中高岭石结晶度的区别[J]. 煤炭学报, (6): 576 ~ 580.
- 刘姗姗. 2016. 高岭土基固体酸催化剂的研制及应用[D]. 郑州: 河南大学.
- 田部浩三, 小野嘉夫, 服部英, 等. 1992. 新固体酸和碱及其催化作用[M]. 北京: 化学工业出版社.
- 魏长平, 王丽萍. 1993. 用 Hammett 指示剂法测定固体催化剂的酸强度及其分布[J]. 吉林工学院学报, (2): 17 ~ 26.
- 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 1999. 柱撑蒙脱石的微结构变化研究[J]. 无机材料学报, (1): 95 ~ 100.
- 吴平霄, 张惠芬, 肖文丁, 等. 1997. 柱撑蒙脱石制备与表征[J]. 矿物学报, (2): 200 ~ 207.
- 熊道陵, 汪 杨, 李 洋, 等. 2018. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{C-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的制备及其催化性能的研究[J]. 稀土, 39(4): 1 ~ 10.
- 杨圣军. 2014. 层间模板法制备柱撑蒙脱石材料及其结构与性能的研究[D]. 苏州大学.
- 于 雪. 2014. 金属氧化物及固体酸催化剂在缩合反应中催化性能的研究[D]. 长春: 吉林大学.
- 袁 慰. 2015. 固体酸催化剂在有机合成中的应用[D]. 淮北师范大学.