

共掺杂 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 催化合成 苯甲醛乙二醇缩醛

陈梓怡, 郑芷洁, 叶伟健, 周 凡, 杨水芬, 韩晓祥*

(浙江工商大学 食品与生物工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 通过离子交换法制备了一系列季铵盐(苄基三乙基氯化铵、四丁基溴化铵和十六烷基三甲基溴化铵)和锆盐($ZrCl_4$)共掺杂磷钨酸催化剂。利用 SEM、FTIR、XRD、XPS、TGA-DTG 及正丁胺电位滴定法对催化剂进行了表征, 并对其催化乙二醇与苯甲醛的缩醛反应性能进行了考察。采用单因素和响应面实验考察了催化剂用量(以苯甲醛质量为基准, 下同)、 $n(\text{乙二醇}) : n(\text{苯甲醛})$ 、带水剂(环己烷)用量和反应时间对苯甲醛乙二醇缩醛(BEGA)产率的影响, 并考察了催化剂的重复使用性能。结果表明, 四丁基溴化铵(TB)和 $ZrCl_4$ 共掺杂的磷钨酸催化剂 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 具有最优的催化性能, 催化剂强的 Brønsted 与 Lewis 酸中心间的协同效应及“假液相”特性是其具有高活性的原因; 以 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 为催化剂, 经响应面优化制备 BEGA 最佳工艺条件为 $n(\text{乙二醇}) : n(\text{苯甲醛})=1.5 : 1$ 、催化剂用量为 1.9%、反应温度 110 °C、反应时间 3 h、带水剂用量 12.6 mL, 在该条件下 BEGA 产率为 94.6%; $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 使用 6 次后, BEGA 产率为 91.9%。

关键词: 磷钨酸; 季铵盐; 缩醛反应; 苯甲醛乙二醇缩醛; 催化技术

中图分类号: TQ655 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1292-10

Synthesis of benzaldehyde glycol acetal catalyzed by co-doped $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$

CHEN Ziyi, ZHENG Zhijie, YE Weijian, ZHOU Fan, YANG Shuifen, HAN Xiaoxiang*

(School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China)

Abstract: A series of quaternary ammonium salts (benzyl triethyl ammonium chloride, tetrabutylammonium bromide and hexadecyl trimethyl ammonium bromide) and zirconium salt ($ZrCl_4$) co-doped phosphotungstic acid catalysts were prepared by ion exchange method, characterized by SEM, FTIR, XRD, XPS, TGA-DTG, as well as *n*-butylamine potentiometric titration method, and evaluated on their catalytic performance for acetalization of benzaldehyde and glycol. The effects of catalyst amount (based on the mass of benzaldehyde, the same below), $n(\text{ethylene glycol}) : n(\text{benzaldehyde})$, water carrying agent (cyclohexane) amount and reaction time on the yield of benzaldehyde glycol acetal (BEGA) were investigated through single factor and response surface experiments, the reusability of the catalyst was also explored. The results showed that the phosphotungstic acid catalyst $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ co-doped with tetrabutylammonium bromide (TB) and $ZrCl_4$ exhibited the best catalytic performance, with its high catalytic activity attributed to the fact that the strong synergistic effect between Brønsted and Lewis acid centers, and "pseudo liquid phase" characteristics. Under the catalysis of $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$, the yield of BEGA could reach 94.6% under the optimized conditions *via* response surface experiments with $n(\text{glycol}) : n(\text{benzaldehyde})$ of 1.5 : 1, catalyst amount of 1.9%, reaction temperature of 110 °C, reaction time of 3 h, and cyclohexane amount of 12.6 mL. The yield of BEGA was maintained at 91.9% with $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ recycled 6 times.

收稿日期: 2023-07-11; 定用日期: 2023-10-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230567

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(202310353083)

作者简介: 陈梓怡(2003—),女,E-mail:781039629@qq.com。联系人:韩晓祥(1974—),男,教授,硕士生导师,E-mail:hxx74@126.com。

Key words: phosphotungstic acid; quaternary ammonium salts; acetalization; benzaldehyde glycol acetal; catalysis technology

缩醛的合成反应在食品、化妆品、制药工业等领域广泛使用, 在醛羰基和酮羰基的保护中发挥重要作用, 并且生成的缩醛被认为是稳定的中间产物, 可用于如糖类、脂类、甾类化合物以及复杂天然产物合成等过程^[1]。由于缩醛具有特殊气味, 也可用作化妆品增香剂或食品添加剂^[2], 还可以添加在生物柴油燃料中, 起到防冻的作用^[3]。作为缩醛的典型代表, 苯甲醛与乙二醇合成的缩醛因具有持久的苹果香味和良好的化学稳定性, 引起研究者的极大兴趣^[4]。

均相催化合成缩醛的常用催化剂, 如质子酸等, 因存在腐蚀设备, 后处理较繁琐, 易产生三废污染等固有缺点^[5]而使其工业应用受到限制, 文献报道的其他类型催化剂主要有固体杂多酸^[6]、离子液体^[7]、分子筛^[8]、蒙脱土^[9]、离子交换树脂^[10]等, 在催化缩醛合成中均取得了良好的效果。这些催化剂虽在一定程度上解决了传统均相催化剂在反应过程中存在腐蚀性强, 分离回收困难等缺陷^[11], 但它们仍存在相对活性低、热稳定性差、副反应多、活性成分易损失等问题^[12-13]。因此, 用于缩醛合成的新型、经济、高效、可重复使用的固体酸催化剂仍有待开发。

杂多金属氧酸盐是一类由多个金属氧化物八面体通过氧原子连接而成的、具有有序和已知结构的纳米团簇。它们具有纳米尺寸和快速可逆的氧化还原活性, 在储能、催化、传感器等领域得到了广泛的应用^[14-15]。在不同的结构中, Keggin 型结构的磷钨酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$, 简称 HPW) 由于具有优异的氧化还原性能、热稳定性、强酸性和在催化领域中发挥的重要作用而被广泛关注^[15-18]。然而, 磷钨酸易溶于极性溶剂、反应后难分离的弊端使其工业应用受到限制。针对磷钨酸的缺点, 常用金属离子、有机物等对其进行改性。有机物改性形成的无机-有机杂化材料催化反应时不仅具有较强的酸性, 同时表现出“自分离”特性^[19]; 金属离子作为 Lewis 酸中心的添加使制备的杂多酸盐存在 Brønsted 与 Lewis 酸中心间的协同效应, 能进一步提高其催化性能, 且改性的催化剂可通过简单过滤实现催化剂与反应体系的分离^[20]。

本文拟以季铵盐〔苄基三乙基氯化铵 (BC)、四丁基溴化铵 (TB)、十六烷基三甲基溴化铵 (HB)〕和锆盐 ($ZrCl_4$) 为原料, 制备系列季铵盐和锆盐共掺杂的磷钨酸催化剂, 并采用 SEM、FTIR、XPS、XRD、TGA-DTG 以及正丁胺电位法等表征催化剂结构, 考察催化剂在苯甲醛与乙二醇缩醛反应中的

催化性能, 优化缩醛制备工艺, 以期能为缩醛的高效绿色制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化锆 ($ZrCl_4$)、BC、TB、HB、甲基三苯基溴化磷 (MB), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙腈、乙醚、正丁胺、磷钨酸、苯甲醛、乙二醇、环己烷、乙酸乙酯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 蒸馏水, 自制。

S4800 扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; DX-2700 X 射线衍射仪 (XRD), 瑞士 Bruker 公司; DSC 1 型差示扫描量热仪, 瑞士 Mettler Toledo 公司; SL-PHS-3B 数字式精密 pH 计, 北京中西华大科技有限公司; GC-7890B 气相色谱仪, 美国安捷伦公司。

1.2 催化剂的制备

称取 2.88 g (1 mmol) 经 250 °C 焙烧处理的磷钨酸于 100 mL 三口烧瓶中, 加 40 mL 蒸馏水使其溶解, 搅拌下向反应体系中依次加入 0.12 g (0.5 mmol) 氯化锆及 0.16 g (0.5 mmol) TB 配制的水溶液 (蒸馏水用量为 5 mL), 滴加完毕后升温至 90 °C, 恒温搅拌过夜。减压蒸除水分, 所得固体用乙醚洗涤, 110 °C 烘干, 然后在 200 °C 马弗炉中焙烧 4 h, 即得铵盐和锆盐共掺杂的磷钨酸催化剂 (简称锆基磷钨酸季铵盐), 其中, $n(TB) : n(\text{氯化锆}) : n(HPW) = 0.5 : 0.5 : 1$, 记为 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 。

同样操作条件下, 调节 $n(TB) : n(\text{氯化锆}) : n(HPW) = x : y : 1$, 制备的锆基磷钨酸季铵盐记为 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$; 未加入 TB、氯化锆用量为 0.75 mmol 时, 制备得到 $Zr_{0.75}PW$ 。

同样操作条件下, 使用相同物质的量 BC、HB、和 MB 代替 TB, 分别制备 $BC_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 、 $HB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 、 $MB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 。

1.3 催化剂的表征

SEM 测试: 扫描模式为低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流为 20 μA , 电子加速电压为 5.0 kV。FTIR 表征: 波数范围为 4000~500 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。XRD 测试: 射线源为 $Cu K_{\alpha}$, 测试电流为 80 mA, 测试电压为 60 kV, 扫描速率 0.04 ($^{\circ}$)/min, 扫描范围为 $2\theta = 5^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。XPS 测试: 以 $Al K_{\alpha}$ 为射线源, 功率为 300 W。热稳定性测试: N_2 保护条件下, 以

10 °C/min 的速率从室温升温至 600 °C, 记录并分析催化剂质量随温度变化数据。正丁胺电位法测试固体催化剂的酸度: 在 100 mL 烧杯中, 将 50 mg 催化剂均匀分散于 10 mL 乙腈中, 搅拌 3 h 后, 使用浓度为 0.05 mol/L 的正丁胺-乙腈溶液进行滴定, 同时用 pH 计记录电位变化。

1.4 苯甲醛乙二醇缩醛的制备

在 100 mL 三口烧瓶中, 依次加入 10.61 g (0.10 mol) 苯甲醛、9.93 g (0.16 mol) 乙二醇, 催化剂用量为苯甲醛质量的 2% (0.21 g), 带水剂环己烷 12 mL。配置机械搅拌、分水器、回流冷凝管后, 置于油浴锅上 110 °C 恒温反应 3.0 h, 冷却至室温, 用乙酸乙酯萃取分离产物得到有机层, 并回收催化剂。在气相色谱仪 (FID 检测器, HP-5 毛细管柱) 上对反应产物 (有机层) 进行定量分析, 以联苯为内标物。使用常压蒸馏法处理有机层, 收集 224~228 °C 的馏分, 得到带有水果香气的无色透明液体, 即为产物苯甲醛乙二醇缩醛 (BEGA)。

1.5 缩醛反应单因素实验

采用 1.4 节制备方法, 固定 $n(\text{乙二醇}):n(\text{苯甲醛})=1.6:1$ 、催化剂 ($\text{TB}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$) 用量 2% (以苯甲醛质量为基准, 下同)、带水剂 (环己烷) 用量 12 mL、反应时间 3.0 h 这 4 个单因素中的 3 个因素, 考察不同 $n(\text{乙二醇}):n(\text{苯甲醛})$ (1.2:1、1.4:1、1.6:1、1.8:1、2.0:1)、催化剂用量 (1%、2%、3%、4%、5%)、带水剂用量 (8、10、12、14、16 mL)、反应时间 (2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 h) 对 BEGA 产率的影响。

1.6 缩醛反应响应面实验

根据单因素实验结果, 采用 Box-Behnken 中心组合设计, 以 BEGA 产率 (%) 为响应值 (Y), $n(\text{乙二醇}):n(\text{苯甲醛})$ (A)、催化剂 ($\text{TB}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$) 用量 (B)、反应时间 (C)、带水剂用量 (D) 为自变量, 根据单因素实验结果中心点取值, 对 4 个因素分别设置 3 个水平 “-1、0、1”。响应面实验设计因素和水平如表 1 所示。

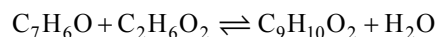
表 1 响应面实验因素与水平

Table 1 Experimental factors and levels of response surface

编码	因素	水平		
		-1	0	1
A	$n(\text{乙二醇}):n(\text{苯甲醛})$	1.4:1	1.6:1	1.8:1
B	催化剂用量/%	1	2	3
C	反应时间/h	2.5	3.0	3.5
D	带水剂用量/mL	10	12	14

1.7 缩醛反应动力学模型

苯甲醛与乙二醇制备缩醛的反应式如下所示:



其反应速率方程为:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta \quad (1)$$

式中: r 表示缩醛反应速率, mol/(L·min); c_A 、 c_B 分别是苯甲醛、乙二醇的瞬时浓度, mol/L; t 为反应时间, min; k 是反应速率常数, min^{-1} ; α 、 β 为苯甲醛、乙二醇对应反应级数^[4]。假定 $\alpha=\beta=1$, $Q=c_{B0}-c_{A0}$, 且 c_{A0} 、 c_{B0} 分别表示苯甲醛、乙二醇的初始浓度, 则此时 c_B 可用 c_A+Q 来表示, 式 (1) 可改写为:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A(c_A+Q) \quad (2)$$

对式 (2) 积分可以得到:

$$\ln \frac{c_A}{c_B} = (c_{A0} - c_{B0})kt + C \quad (3)$$

通过 $\ln(c_A/c_B)$ 与反应时间 t 的拟合线计算得到各温度对应的反应速率常数 (k)。再根据 Arrhenius 方程 [$\ln k = \ln k_0 - E_a/(RT)$] 绘制 $\ln k$ 和 $1/T$ 的拟合线, 即可计算出指前因子 (k_0) 和反应活化能 (E_a), 最终建立反应速率方程。

1.8 催化剂重复使用性考察

以优化后缩醛反应的实验条件考察催化剂的重复利用性能。一次反应结束后自然冷却, 通过简单过滤实现催化剂与反应体系分离, 分离后催化剂用乙酸乙酯洗涤多次, 然后将其置于 75 °C 真空干燥箱中干燥 5 h 后用于下一次实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为 $\text{Zr}_{0.75}\text{PW}$ 及 $\text{TB}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$ 催化剂的 SEM 图。

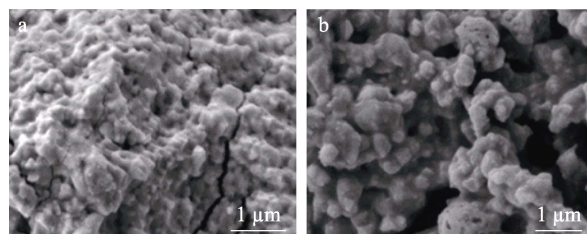


图 1 $\text{Zr}_{0.75}\text{PW}$ (a) 及 $\text{TB}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$ (b) 的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of $\text{Zr}_{0.75}\text{PW}$ (a) and $\text{TB}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$ (b)

由图 1 可见, 锆改性磷钨酸呈现高度团聚, 无明显分散现象 (图 1a)。引入季铵盐阳离子后催化剂表面形态发生较大变化, 出现更多的孔洞以及更明显的立体结构 (图 1b)。说明季铵盐阳离子的引

入可以改善磷钨酸盐的分散性, 可能会增加磷钨酸盐的比表面积, 提高 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 催化剂表面的活性位点与反应物接触概率, 从而表现出良好的催化性能。

2.1.2 FTIR 分析

图 2 是磷钨酸和 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 的 FTIR 谱图。

由图 2 可见, 磷钨酸显示与文献[21-22]一致的 5 个特征峰: 3500 cm^{-1} 处出现一个较宽的吸收峰, 对应于 O—H 的伸缩振动峰; 在 1080 、 982 、 890 和 793 cm^{-1} 处的特征峰与 Keggin 型含氧阴离子特征峰相符, 这些吸收峰分别对应为 PO_4 四面体中 P—O 不对称伸缩振动、 WO_6 八面体中末端 $W=O_d$ 不对称伸缩振动、 $W—O_b—W$ 共角桥氧振动峰和 $W—O_c—W$ 共边桥氧振动峰^[21-22]。

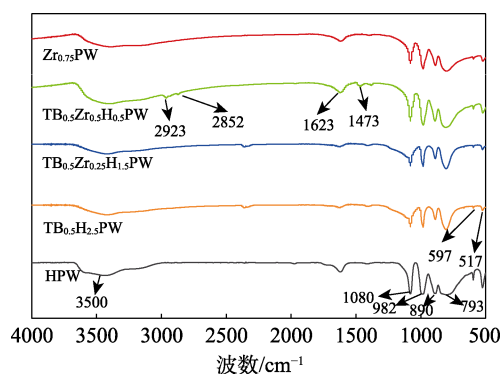


图 2 磷钨酸和 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of HPW and $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$

此外, 517 和 597 cm^{-1} 处对应于 $W—O$ 和 $P—O$ 的对称伸缩振动峰^[23]。 2923 和 2852 cm^{-1} 处为 $—CH_3$ 和 $—CH_2$ 的不对称和对称伸缩振动峰^[24-25], 1623 和 1473 cm^{-1} 处为 $C—C$ 和 $C—N$ 键的伸缩振动峰^[26]。结果表明, 季铵盐阳离子已与磷钨酸阴离子结合成盐。与磷钨酸的 $P—O_a$ 、 $W=O_d$ 吸收峰相比, 改性磷钨酸催化剂的吸收峰呈现不同程度的红移^[27], 这是由于磷钨酸与季铵盐发生相互作用, 特别是在催化剂制备过程中, 季铵盐的 C、N 原子与磷钨酸中 O 原子之间相互作用使杂阴离子 WO_6 八面体发生畸变^[27-28], 进一步说明阳离子与杂多阴离子之间存在强烈的化学作用。

2.1.3 XRD 分析

图 3 是磷钨酸和各 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 的 XRD 谱图。

由图 3 可见, 磷钨酸在 $2\theta=16^\circ\sim 21^\circ$ 、 $25^\circ\sim 31^\circ$ 、 $32^\circ\sim 37^\circ$ 处出现具有 Keggin 结构的特征衍射峰^[29-30]。同样方式制备的系列 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 在相应位置均显示该特征衍射峰, 只是峰强度随着催化剂中 Zr 含量的增加而减弱。结果表明, $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 仍保持完整的 Keggin 结构。由图 3 还可看出, 添加

Zr 后在 $2\theta=5^\circ\sim 10^\circ$ 处出现新的衍射峰, 表明催化剂制备过程中, Zr 与磷钨酸间发生相互作用, 产生新的化学键。由于制备的催化剂与磷钨酸的晶体结构不同, 衍射峰的强度和形状发生了变化。

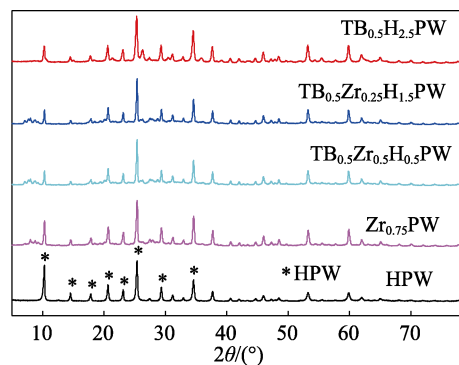
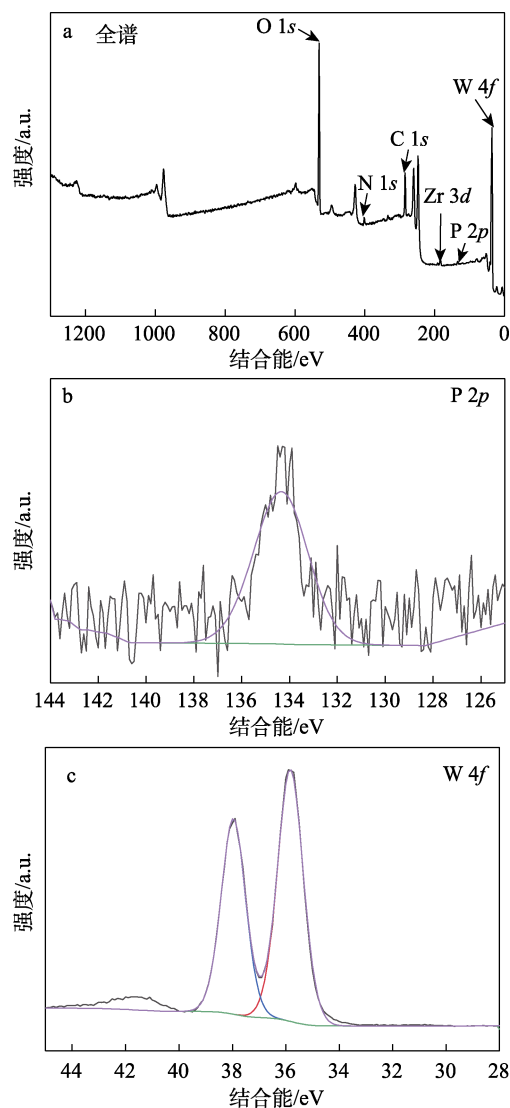
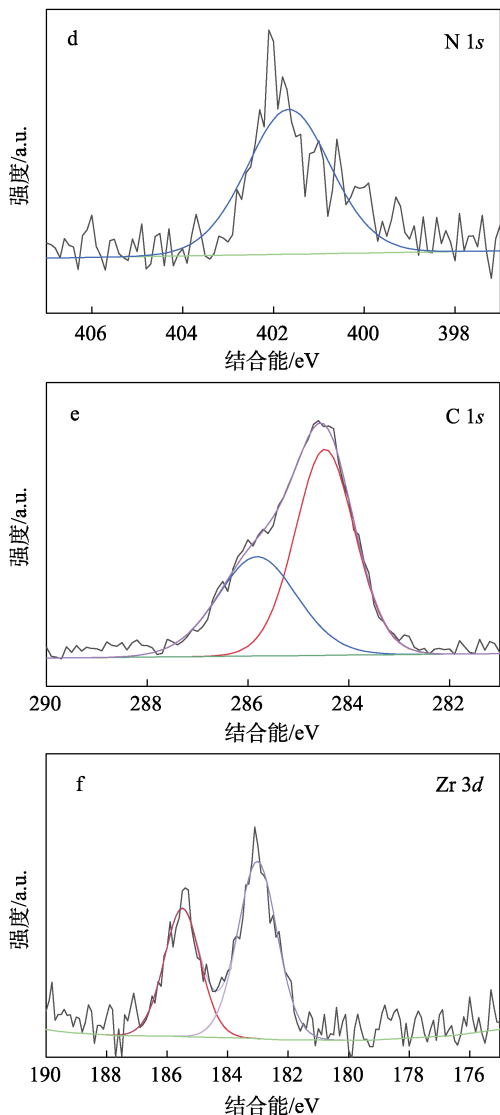


图 3 磷钨酸和 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of HPW and $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$

2.1.4 XPS 分析

图 4 是 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 的 XPS 谱图。





a—全谱；b—P 2p；c—W 4f；d—N 1s；e—C 1s；f—Zr 3d
 图 4 TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW 的 XPS 谱图
 Fig. 4 XPS spectra of TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW

由全谱(图 4a)可知, TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW 中主要含有 O、N、C、P、W、Zr 6 种元素。由 P 2p 高分辨谱图(图 4b)可见, 在 133.6 eV 处出现较强的峰, 表明 P 元素主要以 P⁵⁺形式存在, 与磷钨酸的 P 2p 数据(134.5 eV)相比^[31], 电子结合能发生偏移, 说明催化剂中其他原子的引入使 P 元素周围电子云密度减小, 有效结合能增大, 结合能峰发生偏移。在结合能为 38.0 和 35.9 eV 的两个平滑双峰分别对应为磷钨酸中 W 4f_{5/2} 和 W 4f_{7/2} 的自旋轨道分裂(图 4c), 两峰间的电子能级差为 2.1 eV, 与其标准电子结合能 38.2 和 36.1 eV 的电子能级差一致^[32], 表明 W 以 W⁶⁺的形式存在, 结合能向低场移动, 说明部分 W—O 键转变为 W=O 键^[32]。此外, 图 4d 中, 401.6 eV 处的峰与季铵盐中 N 1s 相关, 该数值与 N 的标准电子结合能 400.0 eV 相比发生偏移, 这可能是 N 与磷钨酸成键引起。由图 4e 可知, 286.0 和 284.8}}

eV 处出现特征峰, 表明催化剂中的 C 主要以 C—N、C—C/C—H 类形式存在。图 4f 中 Zr 元素的电子结合能为 183.0 和 185.4 eV, 分别对应为 Zr 3d<sub>5/2} 和 Zr 3d<sub>3/2} 的自旋轨道分裂, 说明 Zr 元素以 Zr⁴⁺形式存在于复合材料中。由此可知, 合成的 TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW 不同组分间存在强烈的相互作用, 并且磷钨酸经季铵盐和钼盐修饰后, 其 Keggin 结构仍保持良好。
 2.1.5 TGA-DTG 分析</sub></sub>

图 5 为 TB_{0.5}H_{2.5}PW、Zr_{0.75}PW 及 TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW 的 TGA-DTG 曲线。

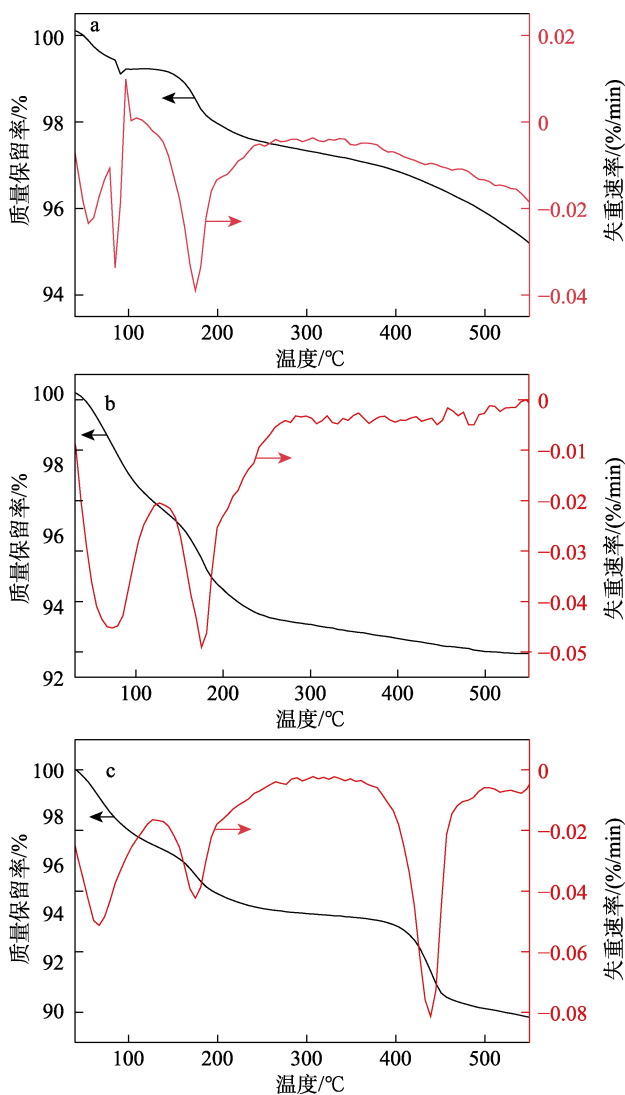


图 5 TB_{0.5}H_{2.5}PW (a)、Zr_{0.75}PW (b)、TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW (c) 的 TGA-DTG 曲线
 Fig. 5 TGA-DTG profiles of TB_{0.5}H_{2.5}PW (a), Zr_{0.75}PW (b) and TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW (c)

由图 5 可见, 在梯度升温过程中, TB_{0.5}H_{2.5}PW 催化剂存在 3 处失重峰(图 5a): 低于 100 °C 时的失重对应为样品表面吸附水或小分子有机物的脱除; 175 °C 的失重对应为结晶水的脱除; 从 370 °C 开始的失重与有机物分解有关。Zr_{0.75}PW 的失重峰

与样品表面的吸附水及结晶水的脱除有关(图 5b)。 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 在 65、177、440 °C 处出现明显的失重峰(图 5c) 分别对应为催化剂表面脱除的吸附水、催化剂中的结晶水、有机物的分解和催化剂内部 Keggin 结构的受热分解, 这与 $TB_{0.5}H_{2.5}PW$ (图 5a) 和文献[33]报道磷钨酸的热重分解相一致。与磷钨酸热重曲线的差异, 进一步说明磷钨酸与季铵盐及金属离子间发生相互作用。当温度升至 600 °C 时, 3 种催化剂仍然能够保持 90% 以上的质量, 表明它们具有良好的热稳定性能, 在催化缩醛化反应(110 °C) 中能够保持良好的热稳定状态。

2.1.6 正丁胺电位滴定分析

图 6 是磷钨酸和 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 的电位滴定曲线。

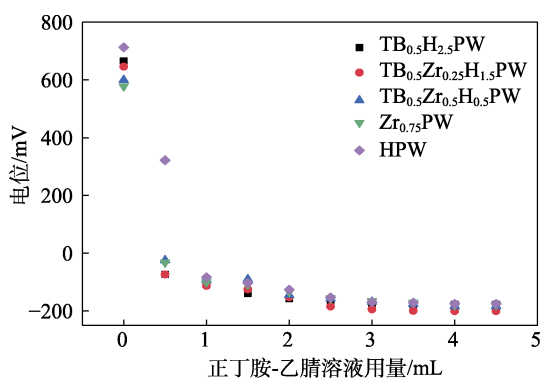


图 6 磷钨酸和 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 的电位滴定曲线

Fig. 6 Potentiometric titration graphs of HPW and $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$

由图 6 可知, 磷钨酸消耗的正丁胺-乙腈溶液体积大于 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$, 说明磷钨酸拥有最强酸度。 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 的初始电极电位约 600 mV, 相应催化剂均表现出超强酸性质, 这主要是由催化剂中活性成分磷钨酸引起的。当季铵盐比例保持一定时, 改变盐掺杂量, 随着 Zr 含量的增加, $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 初始电位逐渐下降(从 666 mV 到 578 mV), 表明该系列催化剂酸性强弱由磷钨酸决定。由文献报道可知, 当过渡金属离子被引入杂多酸的二级结构中时, 它们可以影响不饱和 W^{6+} 位点和结晶水之间的相互作用, 促进水的质子化和 Brønsted 酸位点的形成^[34-35], 这也是 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 具有强酸性的原因。

2.2 催化性能分析

表 2 为不同钨基改性磷钨酸季铵盐催化剂在 BEGA 反应中的催化性能实验结果。由表 2 可知, 钨基改性磷钨酸季铵盐在催化制备 BEGA 反应中均表现出较高的催化活性, 其中, $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 催化剂显示出最好的催化性能, BEGA 产率为 93.2% (蒸馏法)。缩醛反应是典型酸催化反应, 催化剂的

酸性对缩醛反应有着重要影响。

表 2 钨基磷钨酸季铵盐催化剂在 BEGA 反应中的催化性能

Table 2 Catalytic performance of zirconyl phosphotungstate quaternary ammonium catalysts in benzaldehyde glycol acetal reaction

催化剂	BEGA 产率/% ^①	BEGA 产率/% ^②
HPW	75.5	74.8
$BC_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$	90.5	90.2
$HB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$	89.1	88.5
$MB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$	83.8	83.4
$TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$	93.5	93.2
$TB_{0.25}Zr_{0.5}H_{0.75}PW$	87.5	87.1
$TB_{0.75}Zr_{0.5}H_{0.25}PW$	80.9	80.4
$TB_{1.0}Zr_{0.5}PW$	78.7	78.1
$TB_{0.5}Zr_{0.25}H_{1.5}PW$	93.1	92.7
$TB_{0.5}H_{2.5}PW$	84.5	84.2
$Zr_{0.75}PW$	74.1	73.6

①气相色谱法获得的产率; ②常压蒸馏法获得的产率。

为进一步研究 Brønsted 和 Lewis 酸类型及强度对 BEGA 产率的影响, 考察了不同 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 催化性能。结果表明, 当 Zr 掺杂量不变时 ($y=0.5$), 随着 TB 取代量的增加 ($x=0.25, 0.50, 0.75, 1.00$), BEGA 产率(气相色谱法数据, 下同)先增加后减小(87.5%、93.5%、80.9%、78.7%); 当 TB 取代量不变时 ($x=0.50$), 随着 Zr 掺杂量的增加 ($y=0, 0.25, 0.50$), BEGA 产率持续升高(84.5%、93.1%、93.5%)。由文献[36-38]及前文酸性分析可知, 磷钨酸具有强的 Brønsted 酸性, $Zr_{0.75}PW$ 催化剂具有强的 Lewis 酸性, 在 $TB_xZr_yH_{3-x-4y}PW$ 催化剂中, 随着 x 或 y 值的增大, Brønsted 酸性减弱而 Lewis 酸性增强。强 Brønsted 酸性的磷钨酸和强 Lewis 酸性的 $Zr_{0.75}PW$ 催化剂具有相对较低的 BEGA 产率(75.5%和 74.1%), 这表明缩醛反应中催化剂的催化性能与其酸性间并非正相关, 过强的 Brønsted 酸性或 Lewis 酸性都不利于缩醛反应的进行, 可能催化剂中 Brønsted 酸中心 (H^+) 和 Lewis 酸中心 (Zr^{4+}) 间的协同作用是该部分取代磷钨酸催化剂具有较高催化活性的原因之一。催化剂中保留的 Keggin 型结构使其在催化反应时具有的“假液相”特性也是其具有高催化活性的原因。

2.3 缩醛反应单因素实验分析

图 7 为缩醛反应单因素实验结果。

在催化反应中, 催化剂往往通过活性中心影响反应进程。催化剂用量决定了参与反应的活性中心的数量, 进而影响化学反应的速率。由于常压蒸馏法与气相色谱法所得 BEGA 产率误差 < 1%, 后续实

验皆以常压蒸馏法测 BEGA 产率。从催化剂用量对 BEGA 产率的影响 (图 7a) 可见, 随着催化剂用量的增加, BEGA 产率先增加后降低, 当催化剂用量为 2% 时, BEGA 产率最大为 93.2%。

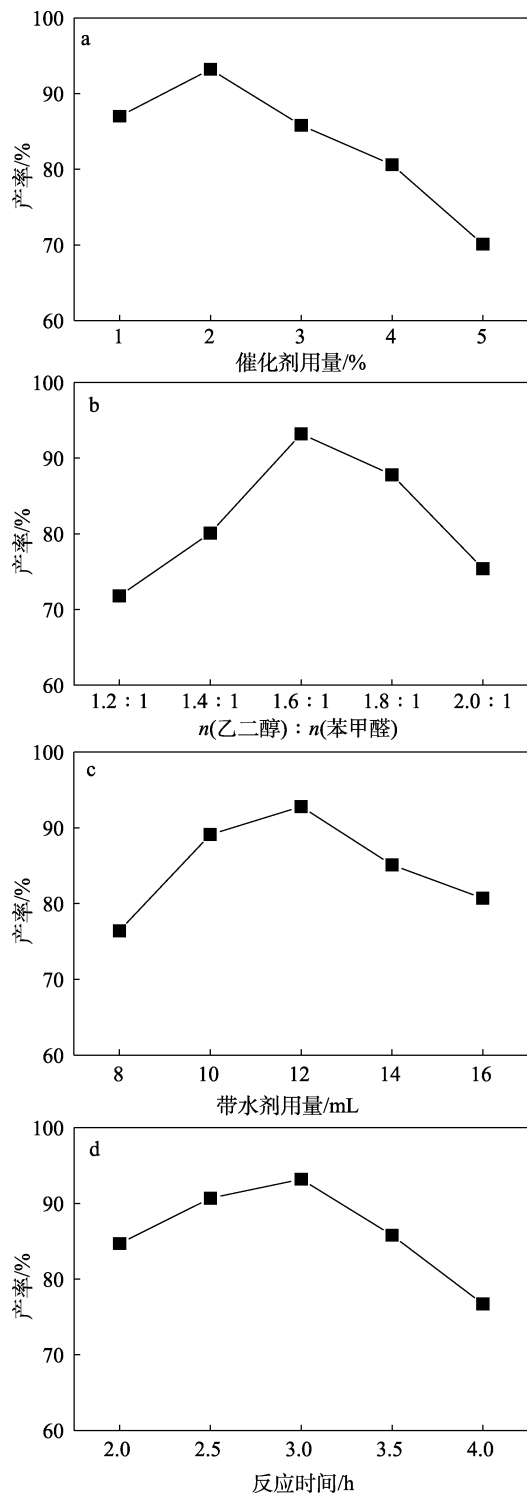


图 7 缩醛反应单因素实验结果

Fig. 7 Results of single factor experiments of acetal reaction

这是因为反应体系中催化剂增加, 参与缩醛反应的有效酸性活性中心数量增加, 缩醛反应加快。

然而, 过多的催化剂增强了反应体系的酸性, 促进了缩醛水解等副反应的发生, 使 BEGA 产率降低。

为获得较高 BEGA 产率, 在苯甲醛与乙二醇的缩醛反应中, 常使用过量乙二醇以促进反应的进行。从不同 $n(\text{乙二醇}) : n(\text{苯甲醛})$ 对 BEGA 产率的影响 (图 7b) 可见, 随着 $n(\text{乙二醇}) : n(\text{苯甲醛})$ 的增加, BEGA 产率呈先升后降趋势, 当 $n(\text{乙二醇}) : n(\text{苯甲醛}) = 1.6 : 1$ 时, BEGA 产率最高为 93.2%, 继续增加 $n(\text{乙二醇}) : n(\text{苯甲醛})$, BEGA 产率降低。乙二醇量增加, 反应物分子间的有效碰撞频率增加, 反应速度加快, 缩醛产率增加, 而过多的乙二醇使用量增加了反应体系体积, 使反应物和催化剂相对含量降低, 催化反应时有效活性位点数量下降, 反应速率变小, BEGA 产率降低。

从不同带水剂用量对 BEGA 产率的影响 (图 7c) 可见, 随着带水剂用量的增加, BEGA 产率先增加后降低, 当带水剂用量为 12 mL 时 BEGA 产率达到最大, 为 93.2%。缩醛反应为酸催化可逆反应, 反应产物之一为水, 为有效促进缩醛反应进行, 反应中常利用带水剂形成的共沸物带走反应中形成的水, 促进反应平衡正向移动, 提高缩醛产率, 而过多的带水剂量使反应体系体积增加, 同样使反应物和催化剂有效含量降低, 减小缩醛反应速率, 降低 BEGA 产率。

从不同反应时间对 BEGA 产率的影响 (图 7d) 可见, 随着反应时间的延长, BEGA 产率呈现先增加后下降趋势。当反应时间为 3.0 h 时, 缩醛反应基本达到平衡, 此时 BEGA 产率最大, 为 93.2%。进一步延长反应时间, 导致氧化、酯化等副反应增加^[39-41], 使 BEGA 产率降低。

2.4 缩醛反应响应面实验优化

响应面实验设计及结果见表 3, 得到的多元回归拟合方程为:

$$Y = 93.2000 - 2.6100A - 0.8367B - 0.3233C + 7.1200D - 0.1000AB - 3.3500AC - 5.2400AD + 1.4500BC - 0.0675BD - 3.1700CD - 8.8700A^2 - 7.0200B^2 - 4.7300C^2 - 13.8300D^2$$

利用响应面分析法对表 3 结果进行了方差分析, 结果见表 4。由表 4 可知, 该模型的 F 值为 83.09, $P < 0.0001$, 且失拟项 F 值为 2.74, 说明该模型显著, 拟合效果较好。此外, 变异系数 (CV) 为 1.85%, 说明模型重复性好; R^2 值为 0.9881, $\text{Adj } R^2$ 值为 0.9762, $\text{Pred } R^2$ 值为 0.9379, 表明该模型可信度高。测量信噪比为 30.841, 远大于 4, 表明信号充足。综上所述, 该模型可以很好地预测 BEGA 产率。

表 3 响应面实验设计及结果

Table 3 Experimental design and results of response surface

序号	编码值				产率/%
	A	B	C	D	
1	-1	-1	0	0	82.40
2	1	-1	0	0	76.06
3	-1	1	0	0	80.26
4	1	1	0	0	73.52
5	0	0	-1	-1	65.09
6	0	0	1	-1	70.28
7	0	0	-1	1	86.84
8	0	0	1	1	79.36
9	-1	0	0	-1	60.71
10	1	0	0	-1	65.14
11	-1	0	0	1	85.09
12	1	0	0	1	68.58
13	0	-1	-1	0	82.02
14	0	1	-1	0	79.78
15	0	-1	1	0	78.98
16	0	1	1	0	82.53
17	-1	0	-1	0	77.98
18	1	0	-1	0	81.63
19	-1	0	1	0	84.03
20	1	0	1	0	74.28
21	0	-1	0	-1	67.12
22	0	1	0	-1	63.92
23	0	-1	0	1	80.67
24	0	1	0	1	77.20
25	0	0	0	0	94.03
26	0	0	0	0	92.25
27	0	0	0	0	92.19
28	0	0	0	0	94.30
29	0	0	0	0	93.23

表 4 方差分析结果

Table 4 Analysis of variance table

变异来源	平方和	自由度	均方值	F 值	P 值	显著性
模型	2489.51	14	177.82	83.09	<0.0001	**
A	81.43	1	81.43	38.05	<0.0001	**
B	8.40	1	8.40	3.92	0.0676	
C	1.25	1	1.25	0.59	0.4566	
D	608.90	1	608.90	284.51	<0.0001	**
A ²	510.10	1	510.10	238.34	<0.0001	**
B ²	319.69	1	319.69	149.38	<0.0001	**
C ²	144.99	1	144.99	67.75	<0.0001	**
D ²	1240.29	1	1240.29	579.52	<0.0001	**
AB	0.04	1	0.04	0.02	0.8932	
AC	44.89	1	44.89	20.97	0.0004	*
AD	109.62	1	109.62	51.22	<0.0001	**
BC	8.38	1	8.38	3.92	0.0678	
BD	0.02	1	0.02	8.516×10 ⁻³	0.9278	
CD	40.13	1	40.13	18.75	0.0007	*
残差	29.96	14	2.14			
失拟项	26.14	10	2.61	2.74	0.1722	NS
净误差	3.82	4	0.96			
总离差	2519.47	28				

注：“*”表示差异显著 (0.01<P<0.05); “**”表示差异极显著 (P<0.01); NS表示差异不显著 (P>0.5)。

根据响应面软件的分析结果可得, TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW 催化剂催化合成 BEGA 的最佳工艺条件为: $n(\text{乙二醇}):n(\text{苯甲醛})=1.54:1$, 催化剂用量 1.93%, 带水剂用量 12.62 mL, 反应时间 2.96 h, 此条件下 BEGA 产率为 94.78%。考虑实际操作的便利, 将上述工艺参数进行修正, 即 $n(\text{乙二醇}):n(\text{苯甲醛})=1.5:1$, 催化剂用量 1.9%, 带水剂用量 12.6 mL, 反应时间 3 h。在此条件下进行 3 次平行实验, BEGA 平均产率为 94.6%。实验验证值与理论预测值基本相符, 说明模型可以真实地反映不同因素对 BEGA 产率的影响。

2.5 TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW 催化缩醛动力学研究

根据响应面优化实验结果, 即在 $n(\text{乙二醇}):n(\text{苯甲醛})=1.5:1$ 、催化剂 (TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW) 用量 1.9%、带水剂 (环己烷) 用量 12.6 mL 的条件下, 分别控制温度为 80、90、100、110、120 °C, 在反应 40、60、80、100、120 min 对反应体系进行取样分析, 由实验结果绘制 $\ln(c_A/c_B)$ 与反应时间 t 的变化关系图, 如图 8a 所示^[4]。

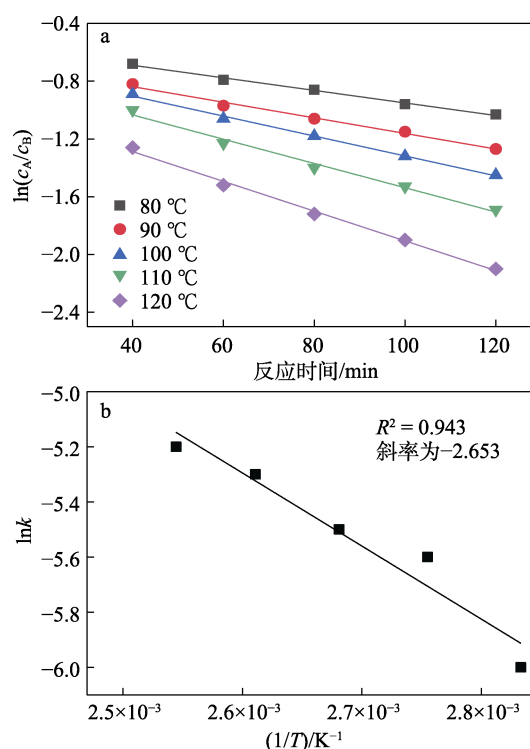


图 8 $\ln(c_A/c_B)$ 与反应时间 t 的拟合曲线 (a) 及 $\ln k$ 和 $1/T$ 的 Arrhenius 方程拟合曲线 (b)

Fig. 8 Fitting plots of $\ln(c_A/c_B)$ versus time (a) and Arrhenius plot of $\ln k$ versus $1/T$ (b)

根据图 8a 可得各反应温度 (T) 下的速率常数 (k), 带入公式 $\ln k = \ln k_0 - E_a/(RT)$ 可得 k 与温度的关系图 (图 8b)。由图 8b 可知, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈线性关系, $R^2=0.943$, 表明假设成立, 说明该缩醛反应为二级反应。通过计算可得该反应的表现活化能 (E_a) 为

13.33 kJ/mol, 指前因子 (k_0) 为 4.97 L/(mol·min), 因此, 最佳条件下 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 催化合成 BEGA 的动力学方程为:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = 4.97 \exp\left(-\frac{13.33}{RT}\right) c_A c_B \quad (4)$$

2.6 催化剂重复使用性能

图 9 为 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 多次重复使用的实验结果。

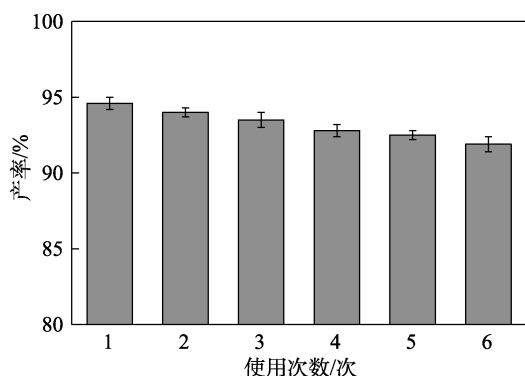


图 9 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 的重复使用性能
Fig. 9 Reusable performance of $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$

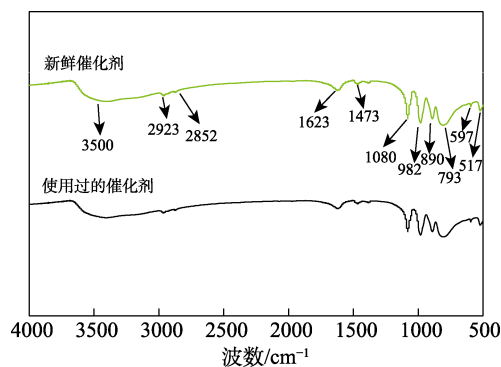


图 10 新鲜及使用过的 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 的 FTIR 谱图
Fig. 10 FTIR spectra of fresh and reused $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$

由图 9 可见, $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 使用 6 次后, BEGA 产率从最初的 94.6% 降至 91.9%, 基本保持不变。说明 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 具有较好的稳定性及重复使用性能。6 次使用后的 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 经 FTIR (图 10) 表征发现, 吸收峰位置基本保持不变; 经元素分析, P 元素质量分数由新鲜催化剂的 1.03% 降低到 0.95%, 而 Zr 的质量分数基本不变, 催化剂中活性组分磷钨酸的部分流失是催化剂活性略有降低的原因。以上结果表明, $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 催化剂在催化缩醛化反应中具有稳定的结构及较好的重复使用性能。

3 结论

季铵盐和铅盐共掺杂的磷钨酸催化剂在催化苯甲

醛和乙二醇合成缩醛的反应中显示出较好的催化性能。其中, $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 催化缩醛反应的 BEGA 产率最高。催化剂强的 Brønsted 酸中心 (H^+) 与 Lewis 酸中心 (Zr^{4+}) 间的协同效应及“假液相”特征是其具有较好催化性能的原因。以 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 为催化剂, 利用响应面分析法优化的 BEGA 最佳制备工艺条件为: $n(\text{乙二醇}):n(\text{苯甲醛})=1.5:1$, 催化剂用量 1.9%, 带水剂(环己烷)用量 12.6 mL, 反应时间 3 h, 反应温度 110 °C, 在该优化条件下 BEGA 产率为 94.6%。 $TB_{0.5}Zr_{0.5}H_{0.5}PW$ 在使用 6 次后 BEGA 产率仍高达 91.9%。本文相关研究可为 BEGA 及其他缩醛类物质的制备提供参考。

参考文献:

- [1] LIU L J, LUAN Q J, LU J, *et al.* 8-Hydroxy-2-methylquinoline-modified $H_4SiW_{12}O_{40}$: A reusable heterogeneous catalyst for acetal/ketal formation[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 26180-26187.
- [2] RIGO D, CALMANTI R, PEROSA A, *et al.* A transesterification-acetalization catalytic tandem process for the functionalization of glycerol: The pivotal role of isopropenyl acetate[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(16): 5487-5496.
- [3] CHEN G, LI Y F, ZHAO W, *et al.* Investigation of cyclohexanone pentaerythritol ketal as a clean flow improver for crude oil[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 133(1): 64-68.
- [4] HAN X X, CAI J W, MAO X R, *et al.* Highly active solid oxide acid catalyst for the synthesis of benzaldehyde glycol acetal[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 618: 118136-118146.
- [5] WANG W P (王伟平), YANG S J (杨水金). Research of catalysts for synthesis of ketal and acetal[J]. *Advances in Fine Petrochemicals (精细石油化工进展)*, 2009, 10(9): 50-54.
- [6] HOSSEINI M, MASTERI-FARAHANI M. Fabrication of new magnetite based sulfonic-phosphotungstic dual-acid catalyst for catalytic acetalization of benzaldehyde with ethylene glycol[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, 130(2): 979-991.
- [7] HAN X X, OUYANG K, XIONG C H, *et al.* Transition-metal incorporated heteropolyacid-ionic liquid composite catalysts with tunable Brønsted/Lewis acidity for acetalization of benzaldehyde with ethylene glycol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 543(5): 115-124.
- [8] CLIMENT M J, CORMA A, VELTY A, *et al.* Zeolites for the production of fine chemicals: Synthesis of fructose fragrances[J]. *Journal Catalysis*, 2000, 196(2): 345-351.
- [9] ZHOU B, SONG F, MA X Y, *et al.* Batch and continuous-flow preparation of biomass-derived furfural acetals over a TiO_2 nanoparticle-exfoliated montmorillonite composite catalyst[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14: 2341-2351.
- [10] JIN X L, SHI J H. Synthesis of citral diethyl acetal catalyzed by strong acidic sulfonic resin[J]. *Industrial Catalysis*, 2012, 20(8): 65-67.
- [11] WANG S J (王淑娟), TAO K Y (陶克毅). Synthesis of Methylar($CH_2(OCH_3)_2$) [J]. *Journal of Liaoning University of Technology (Natural Science Edition) (辽宁工业大学学报: 自然科学版)*, 2002(5): 57-60.
- [12] XU M, RICHARD F, CORBET M, *et al.* Pickering emulsions assisted synthesis of fatty acetal over phenyl sulfonic groups grafted on activated charcoal[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 597(5): 1-8.
- [13] OLIVERIRA C F, DEZANETI L M, GARCIA F A, *et al.* Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric

- acid supported on zirconia[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 372(2): 153-161.
- [14] PATEL A, NARKHEDE N, SINGH S, *et al.* Keggin-type lacunary and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress[J]. *Catalysis Review*, 2016, 58(3): 337-370.
- [15] REZVANI M A, KHANDAN S, SABAHI N. Oxidative desulfurization of gas oil catalyzed by $(TBA)_4PW_{11}Fe@PbO$ as an efficient and recoverable heterogeneous phase-transfer nanocatalyst[J]. *Energy Fuels*, 2017, 31: 5472-5481.
- [16] SHOJAEI A F, REZVANI M A, ZONOZ F M. Deep desulphurization of gas oil and model compounds by an anatase nanocomposite sandwich-type polyoxometalate as a novel, reusable and green nano mercaptan scavenger[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2013, 78(1): 129-136.
- [17] WANG S S, YANG G Y. Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(11): 4893-4962.
- [18] MIAO Y L (缪艳丽), XU C (徐超), DING Y X (丁雨茜), *et al.* Preparation of monoglyceride laurate catalyzed by silicotungstic acid supported on SnO_2 [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(6): 1212-1221.
- [19] LIANG J J (梁娟娟), ZHAO Y Q (赵宇钱), LI F H (李芳浩), *et al.* Catalytic synthesis of isoamyl acetate by amino acid functional heteropolyacid as catalysts and its kinetics[J]. *Journal of Chongqing University (重庆大学学报)*, 2017, 40(6): 86-94.
- [20] MARYAM S, MASOUMEH T, MOSADEGH K. Novel piperazinumpolyoxometalate-based acidic ionic liquids as highly efficient catalysts for the selective oxidation of alcohols[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 131: 105748-105755.
- [21] SONG S F, SHEN S K, CUI X A, *et al.* Microhydrogel surface-supported quaternary ammonium peroxotungstophosphate as reusable catalytic materials for oxidation of DBT[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2011, 71: 512-519.
- [22] CHEN Y B, GUO J, KIM H. Preparation of poly(vinylidene fluoride)/phospho-tungstic acid composite nanofiber membranes by electrospinning for proton conductivity[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2010, 70(1): 69-74.
- [23] GAO W L (高伟琳), ZHU K (朱凯). Synthesis of epoxycedrane catalyzed by quaternary ammonium peroxy phosphotungstate[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业)*, 2019, 49(2): 108-112.
- [24] GOGN J H, XU H H, LIU J X, *et al.* Interface engineering of quaternary ammonium phosphotungstate for efficient oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2023, 41(1): 86-103.
- [25] REZVANI M A, SHATERIAN M, AKBARZADEH F, *et al.* Deep oxidative desulfurization of gasoline induced by $PMoCu@MgCu_2O_4$ -PVA composite as a high-performance heterogeneous nanocatalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333(1): 537-544.
- [26] ZHOU X, HE P F, ZHANG C. Codoped phosphotungstate as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of *n*-butyl oleate[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(20): 11529-11534.
- [27] GUO Y W, LIU X J, HU B. Synthesis of modified amphiphilic quaternary ammonium silicotungstate and its application in heterogeneous catalytic oxidative desulfurization[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2022, 7: 1978-1990.
- [28] SONG H, LI G Z, ZHENG G. Synthesis of benzoic acid from benzylalcohol with quaternary ammonium phosphotungstate as catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38: 439-444.
- [29] ZHANG X T, ZHU Y F, HUANG P C, *et al.* Phosphotungstic acid on zirconia-modified silica as catalyst for oxidative desulfurization[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(73): 69357-69364.
- [30] WAN H, CHEN C, WU Z W, *et al.* Encapsulation of heteropolyanion-based ionic liquid within the metal-organic framework MIL-100(Fe) for biodiesel production[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(3): 359-367.
- [31] ZHU Z Y, WANG B B, YAO Q Z, *et al.* $H_3PW_{12}O_{40}/mpg-C_3N_4$ as an efficient and reusable catalyst in the alkylation of *o*-xylene and styrene[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2019, 33(10): 5129-5138.
- [32] HE R, HUANG X L, ZHAO P, *et al.* The synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose in biphasic system by phosphotungstic acidified titanium-zirconium dioxide[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2018, 9(4): 657-668.
- [33] AJAIKUMAR S, PANDURANGAN A. HPW and supported HPW catalyzed condensation of aromatic aldehydes with aniline: Synthesis of DATPM derivatives[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 286(1): 21-30.
- [34] MATKOVIC S R, BOSCO M, COLLINS S E, *et al.* Tailored Brønsted and Lewis surface acid sites of the phosphotungstic Wells Dawson heteropoly-acid[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143565-143572.
- [35] DA SILVA M J, LIBERTO N A, DE ANDRADE L L C, *et al.* $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$ -catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 422: 69-83.
- [36] ZHANG X, LI J, CHEN Y, *et al.* Heteropolyacid nanoreactor with double acid sites as a highly efficient and reusable catalyst for the transesterification of waste cooking oil[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23: 4640-4646.
- [37] XU C (徐超), CAI Z (蔡哲), WANG Q (王晴), *et al.* Preparation of biodiesel using silver-modified phosphotungstic acid as catalyst[J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance (波谱学杂志)*, 2020, 37(1): 86-94.
- [38] ZHU G Q (朱广琪), LI J M (李佳敏), ZHANG X F (张晓芳), *et al.* Preparation of glycerol monolaurate by cerium modified tungstosilicic acid catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(1): 74-81.
- [39] WANG P, KONG A G, WANG W J, *et al.* Facile preparation of ionic liquid functionalized magnetic nano-solid acid catalysts for acetalization reaction[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 135(1): 159-164.
- [40] XIA D H, JIANG S J, LI L T, *et al.* The biomimetic catalytic synthesis of acetal compounds using β -cyclodextrin as catalyst[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24: 146-150.
- [41] HUANG Z (黄展), CHEN M C (陈敏聪). Catalytic synthesis of benzaldehyde 1,2-propanediol acetal by ceric sulfate[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2011, 40(8): 1418-1420.