

磷铝固体酸催化水杨酸甲酯 制备水杨腈的研究

陈关虎,周维友,孙中华,何明阳*,陈 群
(常州大学石油化工学院,江苏常州 213164)

摘要:以拟薄水铝石和正磷酸为原料制备 AlPO_4 固体酸催化剂,利用 XRD、 N_2 -吸附脱附和 NH_3 -TPD 等分析方法对材料的物化性质进行表征,并研究了以水杨酸甲酯与氨气为原料制备水杨腈的催化反应工艺。考察了催化剂焙烧温度、反应温度、水杨酸甲酯空速和原料配比对反应的影响。结果表明,以 500°C 焙烧的 AlPO_4 固体酸为催化剂,在反应温度为 480°C 、水杨酸甲酯空速为 0.3 h^{-1} 、氨气与水杨酸甲酯的摩尔比为 14:1 时,水杨腈收率达到 86.1%。焙烧温度可显著影响 AlPO_4 催化剂表面的酸强度分布, 500°C 条件下焙烧的催化剂表面存在较多的强酸性位,同时具有较高的催化活性。

关键词:磷酸铝;固体酸催化剂;水杨酸甲酯;水杨腈;表面酸性

中图分类号:TQ246.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0143-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.031

Preparation of salicylic nitrile from methyl salicylate over aluminum phosphate solid acid

CHEN Guan-hu, ZHOU Wei-you, SUN Zhong-hua, HE Ming-yang*, CHEN Qun
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Aluminum phosphate (AlPO_4), a kind of solid acid catalyst, is prepared from pseudo boehmite and orthophosphate, and characterized by XRD, N_2 -physical adsorption and NH_3 -TPD. The prepared catalyst is used in the preparation of salicylic nitrile from methyl salicylate and ammonia. The effects of calcination temperature, reaction temperature, space velocity of methyl salicylate and the ratio of raw materials on the process are investigated. Results show that the yield of salicylic nitrile can reach 86.1% when the AlPO_4 calcined at 500°C is used as the catalyst, reaction temperature is at 480°C , the space velocity of methyl salicylate is 0.3 h^{-1} , the ratio of ammonia to methyl salicylate is 14:1. Calcination temperature has a significant effect on the surface acidity of the catalyst. The sample treated under 500°C owns more strong acidic sites on its surface, which shall be conducive to the catalytic activity.

Key words: aluminum phosphate; solid acid catalyst; methyl salicylate; salicylic nitrile; surface acidity

邻羟基苯甲腈又叫水杨腈,其结构中含有高活性的氰基官能团,在农药、医药和染料工业中具有广泛地应用^[1],是合成杀菌剂噻菌酯和治疗高血压药物布尼洛尔的重要中间体化合物^[2-3],具有良好的市场前景,开发绿色高效合成水杨腈的工艺方法越来越受到化学家的关注。按照原料分类,水杨腈合成工艺主要包括以下几种:①以水杨醛为原料^[4],与盐酸羟胺反应生成中间体水杨醛肟,再在酸性条件下生成邻羟基苯甲腈。该工艺流程较长、操作繁琐、废水量较大;加热时水杨醛极易变质,影响反应

的收率;在后处理时,需采用高毒性溶剂萃取,存在严重的安全问题。②以水杨酰胺为原料^[5],在固定床反应器中脱水制备水杨腈,但需使用三氯氧磷、五硫化二磷等脱水剂,生成氯化氢、硫化氢等污染性气体,不适合工业生产;水杨酰胺也可与过量光气反应得到水杨腈^[6],但光气在工业应用中存在严重的安全隐患。③其他方法如邻氰基苯甲酸与碱金属醇溶液反应^[7],该方法原料价格昂贵、经济性差、工业生产困难。

以水杨酸甲酯和氨气为原料,在酸催化作用下

收稿日期:2019-05-25;修回日期:2020-01-16

基金项目:江苏省自然科学基金(BK20181461)

作者简介:陈关虎(1995-),男,硕士研究生,研究方向为精细化学品清洁生产工艺与技术,corrig@163.com;何明阳(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为精细化学品清洁生产工艺与技术,通讯联系人,hmy@cczu.edu.cn。

可以得到水杨腈^[8]。由于原料水杨酸甲酯在常温、常压下为液态,操作方便、工艺流程简单,逐渐受到研究者的关注。Hwu 等^[9]提出了以双(三甲基硅基)氨基钠作为催化剂催化芳香族酯制备腈类化合物的方法,但该催化剂易燃且具有腐蚀性,不适用于工业化生产。闫海生等^[10]以氧化铝负载磷酸为催化剂,在高温条件下催化反应得到水杨腈工艺,但催化剂在水蒸汽活化后产物的选择性较差,生成大量的苯酚副产物,且催化剂的稳定性也不能满足工业生产的要求。所以,研究开发具有较高催化选择性和稳定性的催化剂对水杨腈的高效生产具有重要意义。

笔者以拟薄水铝石和正磷酸为原料制备了 AlPO_4 固体酸催化剂,利用 XRD、 N_2 -吸附脱附和 NH_3 -TPD 等分析方法对材料的物化性质进行了表征,在固定床反应器中研究了以水杨酸甲酯和氨气为原料合成水杨腈的催化反应工艺,考察了催化剂焙烧温度、反应温度、停留时间和原料配比对反应的影响,并探讨了催化剂表面酸性对其性能的影响。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

称取 20.0 g 拟薄水铝石,在搅拌条件下分批加入到 38.4 g 正磷酸中,并加入 140 mL 去离子水,充分搅拌至完全溶解。在搅拌条件下蒸干,粉碎压片成型后破碎成粒径为 1~2 mm 的颗粒,然后在 500℃ 下焙烧 4 h,得固体酸催化剂 500- AlPO_4 。其他催化剂采用类似的方法制备。

1.2 催化剂的表征

利用日本理学生产的 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪测定晶相结构;利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2012 型全自动物理吸附分析仪测定催化剂的 BET 比表面积、孔容及孔径分布,液氮为吸附质,-196℃ 下测定;利用美国 Micromeritics 公司生产的 Autochem II 2920 型化学吸附仪进行 NH_3 -TPD 分析,测定催化剂表面的酸量分布;利用上海仪盟电子科技有限公司生产的 A90 型气相色谱仪对产物进行定性和定量分析。

1.3 水杨腈的合成

在 $\phi 10$ mm 的固定床反应器中段装入 10 mL 制备的催化剂,通入一定流量的氨气,升温至设定反应

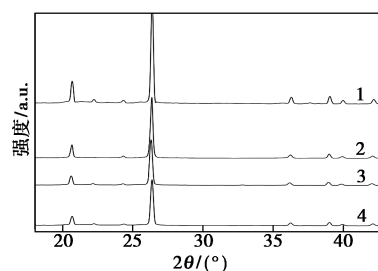
温度,以一定流速通入水杨酸甲酯,待反应稳定后,收集 30 min 内生成的粗产物,并记录进料量和出料量。收集的粗产物用无水乙醇完全溶解,其组成采用气相色谱仪分析,色谱条件:氢火焰离子化检测器(FID),高纯氮作载气,毛细管柱为 OV-17(30 m×0.53 mm×1.0 μm),检测器温度为 220℃,气化室温度为 220℃。升温程序:初始温度为 100℃(保留 2 min),以 20℃/min 的速度升温至 220℃(保留 5 min),以苯甲腈为内标物进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 XRD 谱图

在不同温度下焙烧后的催化剂的 XRD 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,各样品的 XRD 衍射峰基本一致,表明在 500~800℃ 焙烧后催化剂的主要晶相未发生改变^[11],为石英型磷酸铝(B- AlPO_4)。但是衍射峰的强度随焙烧温度的升高而减小,说明焙烧温度影响催化剂的结晶度^[12]。



1—500- AlPO_4 ; 2—600- AlPO_4 ; 3—700- AlPO_4 ; 4—800- AlPO_4

图 1 不同焙烧温度下 AlPO_4 的 XRD 谱图

2.1.2 催化剂 N_2 -物理吸附表征

不同温度焙烧后催化剂的 N_2 -吸附脱附等温线和孔径分布图如图 2 所示。

图 2(a) 和图 2(b) 的等温曲线分别为 H_2 型和 H_3 型回滞环,表明图 2(a) 中的孔径分布较均匀,图 2(b) 中没有明显的饱和吸附平台,表明其孔结构不规整^[13]。由图 2(c)、图 2(d) 中可以看出,等温曲线没有回滞环,这是由于焙烧温度过高,孔道坍塌,属于微孔结构。

不同温度下焙烧后催化剂的比表面积、孔容及孔径参数如表 1 所示。结合图 2 和表 1 可以看出,温度为 500℃ 时,催化剂结构规整,随温度升高,比表面积降低,结构坍塌为微孔结构。

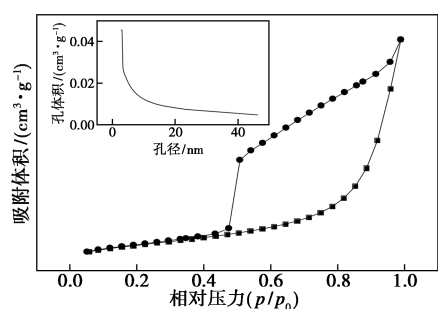
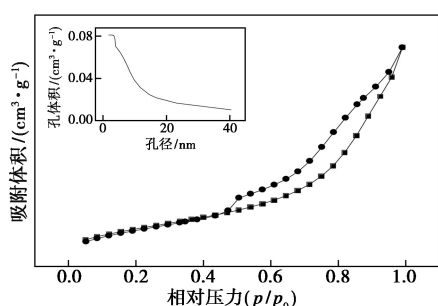
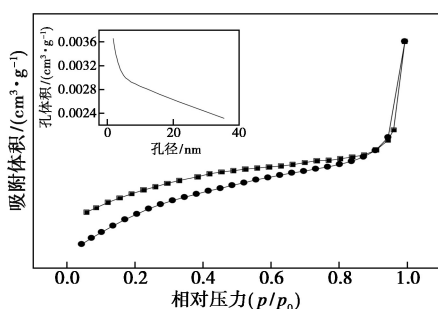
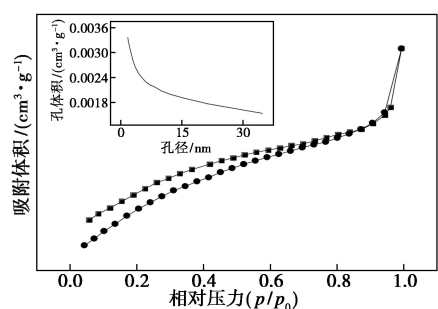
(a) 500-AlPO₄(b) 600-AlPO₄(c) 700-AlPO₄(d) 800-AlPO₄图2 催化剂的N₂吸附-脱附分析结果

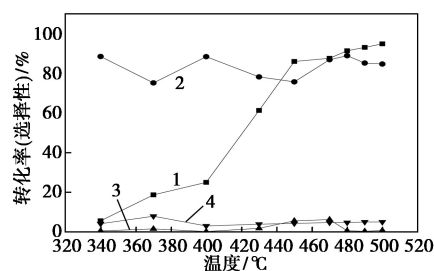
表1 催化剂的结构参数

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
500-AlPO ₄	32.6	0.070	8.3
600-AlPO ₄	11.6	0.030	5.0
700-AlPO ₄	3.6	0.002	7.1
800-AlPO ₄	2.4	0.002	10.6

2.2 反应条件的优化

2.2.1 温度对反应的影响

以600-AlPO₄作催化剂,保持氨气与水杨酸甲酯的摩尔比和水杨酸甲酯的空速不变,考察反应温度对反应转化率和产物选择性的影响,结果如图3所示。



1—转化率;2—水杨脒的选择性;3—水杨酰胺的选择性;
4—苯酚的选择性

图3 温度对反应的影响

反应条件:600-AlPO₄用量为10 mL,氨气与水杨酸甲酯的摩尔比为14:1,水杨酸甲酯的液时空速为0.6 h⁻¹。

由图3中可以看出,随着反应温度的升高,转化率不断提高,450°C后趋于稳定,说明高温有利于水杨酸甲酯的转化。产物水杨脒和副产物苯酚的选择性均在一定范围内波动^[14],说明反应温度对其的影响是一致的。反应温度高于480°C时,水杨酰胺的选择性显著降低,说明高温有利于水杨酰胺的脱水反应。在480°C时,水杨脒选择性达到最高值88.9%。

2.2.2 空速对反应的影响

水杨酸甲酯的空速对反应转化率和产物选择性的影响结果如表2所示。

表2 空速对反应的影响

空速/ h ⁻¹	转化率/ %	水杨脒 选择性/%	苯酚 选择性/%	水杨酰胺 选择性/%
0.3	97.0	85.0	0.46	4.1
0.6	88.7	83.6	0.77	5.2
0.9	70.2	82.1	1.10	5.6

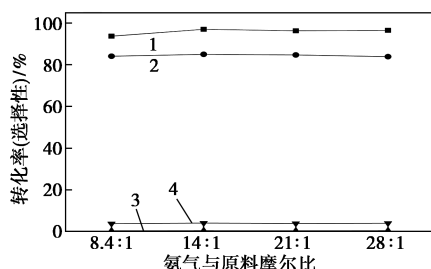
注:反应条件:600-AlPO₄的用量为10 mL,氨气与水杨酸甲酯的摩尔比为14:1,反应温度为480°C。

由表2可以看出,随着水杨酸甲酯空速的增加,转化率呈下降趋势,产物的选择性小幅下降,副产物水杨酰胺和苯酚的选择性略有上升。空速过高导致反应不充分,过低使产物发生缩合反应生成副产物2,4,6-三邻羟基苯基-1,3-5-三嗪^[15],导致催化剂表面结焦,进而影响其使用寿命。在空速为0.3 h⁻¹

时,转化率为 97.0%,产物选择性达到 85.0%。

2.2.3 氨气与原料摩尔比对反应的影响

氨气与水杨酸甲酯的摩尔比对反应转化率和产物选择性的影响如图 4 所示。



1—转化率;2—水杨腈的选择性;3—水杨酰胺的选择性;
4—苯酚的选择性

图 4 氨气与原料摩尔比对反应的影响

反应条件:600- AlPO_4 的用量为 10 mL,水杨酸甲酯的液时空速为 0.6 h^{-1} ,反应温度为 480°C 。

由图 4 可以看出,氨气与原料摩尔比从 8.4:1 增加到 14:1 时,转化率和产物的选择性呈升高趋势,在摩尔比为 14:1 时,氨气与原料在催化剂表面充分接触反应,转化率为 97.0%,水杨腈选择性达到 85.0%。继续提高摩尔比,转化率和水杨腈的选择性趋于稳定。考虑到生产成本问题,选择最佳摩尔比为 14:1。

2.2.4 焙烧温度对反应的影响

保持水杨酸甲酯的空速、氨气与水杨酸甲酯的摩尔比和反应温度不变,考察催化剂焙烧温度对反应转化率和产物选择性的影响,结果如表 3 所示。

表 3 焙烧温度对反应的影响

焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	转化率/ %	水杨腈 选择性/%	苯酚 选择性/%	水杨酰胺 选择性/%
500	98.8	87.1	0.4	5.8
600	97.1	85.7	0.2	4.6
700	97.0	85.0	0.5	4.1
800	70.3	73.7	0.2	13.5

注:反应条件:催化剂用量为 10 mL,水杨酸甲酯的液时空速为 0.6 h^{-1} ,氨气与水杨酸甲酯的摩尔比为 14:1,反应温度为 480°C 。

由表 3 可以看出,500~700 $^\circ\text{C}$ 焙烧条件下,水杨酸甲酯的转化率和选择性较稳定,降低幅度不明显。焙烧温度升高至 800 $^\circ\text{C}$ 时,转化率和产物选择性显著降低,这是因为高温焙烧后,催化剂结构发生改变,比表面积和孔容减小,进而导致反应物与催化剂表面活性位点不能充分接触^[16]。为进一步探讨催

化剂表面酸性对该反应的影响,采用 NH_3 -TPD 分别对 500 $^\circ\text{C}$ 和 800 $^\circ\text{C}$ 条件下焙烧的催化剂进行分析, AlPO_4 高温焙烧后的 NH_3 -TPD 曲线如图 5 所示。

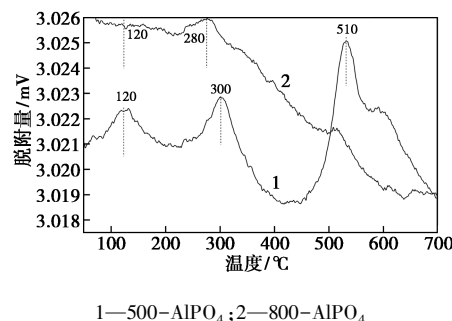


图 5 500 $^\circ\text{C}$ 和 800 $^\circ\text{C}$ 焙烧后催化剂样品的
 NH_3 -TPD 曲线

由图 5 中可以看出,500 $^\circ\text{C}$ 条件下焙烧的催化剂在 120、300 $^\circ\text{C}$ 和 510 $^\circ\text{C}$ 出现了相应的脱附峰,表明催化剂存在 1 个弱酸、1 个中强酸和 1 个强酸中心。而 800 $^\circ\text{C}$ 条件下焙烧后的催化剂只存在 1 个弱酸中心和 1 个中强酸中心。结合 N_2 -物理吸附和焙烧温度对反应的影响可推测^[17],催化剂表面的酸性对反应具有重要的影响^[18],且强酸中心更利于反应的进行。

3 结论

(1) 以拟薄水铝石和正磷酸为原料制备了 AlPO_4 固体酸催化剂,并对其进行了 XRD、 N_2 -物理吸附和 NH_3 -TPD 表征,结果表明,磷铝固体酸的表面酸性与焙烧温度有关,较低的焙烧温度有利于强酸中心的形成,进而促进其催化性能的提高。

(2) 研究表明,500 $^\circ\text{C}$ 条件下焙烧的磷铝催化剂催化效果最好。在水杨酸甲酯空速为 0.3 h^{-1} 、反应温度为 480°C 、氨气流量为 100 mL/min 时,水杨腈的收率最高达到 86.1%。

参考文献

- [1] 周勇.邻羟基苯甲腈的合成方法及市场前景[J].精细化工中间体,2015,45(1):9-11.
- [2] 柳爱萍.氨基衍生物的合成及在新药创制中的应用[J].精细化工中间体,2007,8(37):1-4.
- [3] Daisuke Tsuzuki. Alteration in catalytic properties of Human CYP_{2D6} caused by substitution of glycine-42 with arginine, lysine and glutamic acid [J]. Drug Metabolism and Pharmacokinetics, 2003, (1): 79-85.
- [4] 陈强.水杨醛一步法合成邻羟基苯甲腈[J].现代农药,2007,6(3):20-25.

(下转第 151 页)

(3) 光电化学测试结果表明, WO₃/ITO 光阳极的光电流值随着煅烧温度的升高而增大。IPCE 的测试结果与 UV-Vis 光谱一致, 且在波长范围内, 随着煅烧温度的升高, WO₃/ITO 光阳极的 IPCE 值也随着增大。此外, PEC 水分解过程中, Co²⁺ 的添加加速了电子的传导速度, 使得 WO₃/ITO 光阳极的光电活性得到了显著地增强。

参考文献

- [1] Roger I, Shipman M A, Symes M D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting [J]. *Nat Rev Chem*, 2017, 1(1): 1-13.
- [2] Kamat P V, Tvrđy K, Baker D R, *et al.* Beyond photovoltaics; Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(11): 6664-6688.
- [3] 宋凯. 一维 WO₃ 光阳极制备与结构调控及其光电催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [4] Wang Y, Li F, Zhou X, *et al.* Highly efficient photoelectrochemical water splitting with an immobilized molecular Co₃O₄ cubane catalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(24): 6911-6915.
- [5] Li D, Chandra D, Takeuchi R, *et al.* Dual-functional surfactant-templated strategy for synthesis of an in-situ N₂-intercalated mesoporous WO₃ photoanode for efficient visible-light-driven water oxidation [J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(27): 6596-6604.
- [6] 肖永昊. 三氧化钨基纳米结构光阳极的制备及其光电化学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [7] Sohani T, Tayyebi A, Hong H, *et al.* A Novel growth control of nanoplates WO₃ photoanodes with dual oxygen and tungsten vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting performance [J]. *Sol Energy Mat Sol C*, 2019, 191: 39-49.
- [8] Ma Z Z, Song K, Wang L, *et al.* WO₃/BiVO₄ Type-II heterojunction arrays decorated with oxygen-deficient ZnO passivation layer: A highly efficient and stable photoanode [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(1): 889-897.
- [9] Gu Y J, Zheng W Q, Bu Y Y. Facile preparation of nanoflower structured WO₃ thin film on etched titanium substrate with high photoelectrochemical performance [J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 833(15): 54-62.
- [10] Li D, Takeuchi R, Chandra D, *et al.* Visible light-driven water oxidation on an in situ N₂-intercalated WO₃ nanorod photoanode synthesized by a dual-functional structure-directing agent [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(7): 1151-1156.
- [11] 王杰. 三氧化钨光阳极制备优化及光电化学性质研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2018.
- [12] Cen J J, Wu Q Y, Yan D H, *et al.* Orlov A. New aspects of improving the performance of WO₃ thin films for photoelectrochemical water splitting by tuning the ultrathin depletion region [J]. *RSC Adv*, 2019, 5(2): 899-905.
- [13] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, *et al.* Crystallographically oriented mesoporous WO₃ films; Synthesis, characterization, and applications [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(43): 10639-10649.
- [14] Yous B, Robin S, Donnadieu A, *et al.* Chemical vapor deposition of tungsten oxides: A comparative study by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and reflection high energy electron diffraction [J]. *Mater Res Bull*, 1984, 19(10): 1349-1354.
- [15] Yamanaka K, Oakamoto H, Kudo T. Peroxytungstic acid coated films for electrochromic display devices [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1986, 25(1): 1420-1426.
- [16] Liu L, Layani M, Yellinek S, *et al.* "Nano to nano" electrodeposition of WO₃ crystalline nanoparticles for electrochromic coatings [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(38): 16224-16229.
- [17] 陈全鹏, 李雪瑾, 黄可, 等. 钨基三氧化钨光阳极的制备及表征 [J]. 中国科技论文, 2012, 7(12): 921-923.
- [18] Li D, Chandra D, Saito K, *et al.* Unique and facile solvothermal synthesis of mesoporous WO₃ using a solid precursor and a surfactant template as a photoanode for visible-light-driven water oxidation [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9(11): 542-549.
- [19] Chandra D, Saito K, Yagi M. Crystallization of tungsten trioxide having small mesopores: Highly efficient photoanode for visible-light-driven water oxidation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(48): 12606-12609.
- [20] Santato C, Ulmann M, Augustynski J. Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(5): 936-940. ■
- [1] Roger I, Shipman M A, Symes M D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting [J]. *Nat Rev Chem*, 2017, 1(1): 1-13.
- [2] Kamat P V, Tvrđy K, Baker D R, *et al.* Beyond photovoltaics; Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(11): 6664-6688.
- [3] 宋凯. 一维 WO₃ 光阳极制备与结构调控及其光电催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [4] Wang Y, Li F, Zhou X, *et al.* Highly efficient photoelectrochemical water splitting with an immobilized molecular Co₃O₄ cubane catalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(24): 6911-6915.
- [5] Li D, Chandra D, Takeuchi R, *et al.* Dual-functional surfactant-templated strategy for synthesis of an in-situ N₂-intercalated mesoporous WO₃ photoanode for efficient visible-light-driven water oxidation [J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(27): 6596-6604.
- [6] 肖永昊. 三氧化钨基纳米结构光阳极的制备及其光电化学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [7] Sohani T, Tayyebi A, Hong H, *et al.* A Novel growth control of nanoplates WO₃ photoanodes with dual oxygen and tungsten vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting performance [J]. *Sol Energy Mat Sol C*, 2019, 191: 39-49.
- [8] Ma Z Z, Song K, Wang L, *et al.* WO₃/BiVO₄ Type-II heterojunction arrays decorated with oxygen-deficient ZnO passivation layer: A highly efficient and stable photoanode [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(1): 889-897.
- [9] Gu Y J, Zheng W Q, Bu Y Y. Facile preparation of nanoflower structured WO₃ thin film on etched titanium substrate with high photoelectrochemical performance [J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 833(15): 54-62.
- [10] Li D, Takeuchi R, Chandra D, *et al.* Visible light-driven water oxidation on an in situ N₂-intercalated WO₃ nanorod photoanode synthesized by a dual-functional structure-directing agent [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(7): 1151-1156.
- [11] 王杰. 三氧化钨光阳极制备优化及光电化学性质研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2018.
- [12] Cen J J, Wu Q Y, Yan D H, *et al.* Orlov A. New aspects of improving the performance of WO₃ thin films for photoelectrochemical water splitting by tuning the ultrathin depletion region [J]. *RSC Adv*, 2019, 5(2): 899-905.
- [13] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, *et al.* Crystallographically oriented mesoporous WO₃ films; Synthesis, characterization, and applications [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(43): 10639-10649.
- [14] Yous B, Robin S, Donnadieu A, *et al.* Chemical vapor deposition of tungsten oxides: A comparative study by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and reflection high energy electron diffraction [J]. *Mater Res Bull*, 1984, 19(10): 1349-1354.
- [15] Yamanaka K, Oakamoto H, Kudo T. Peroxytungstic acid coated films for electrochromic display devices [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1986, 25(1): 1420-1426.
- [16] Liu L, Layani M, Yellinek S, *et al.* "Nano to nano" electrodeposition of WO₃ crystalline nanoparticles for electrochromic coatings [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(38): 16224-16229.
- [17] 陈全鹏, 李雪瑾, 黄可, 等. 钨基三氧化钨光阳极的制备及表征 [J]. 中国科技论文, 2012, 7(12): 921-923.
- [18] Li D, Chandra D, Saito K, *et al.* Unique and facile solvothermal synthesis of mesoporous WO₃ using a solid precursor and a surfactant template as a photoanode for visible-light-driven water oxidation [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9(11): 542-549.
- [19] Chandra D, Saito K, Yagi M. Crystallization of tungsten trioxide having small mesopores: Highly efficient photoanode for visible-light-driven water oxidation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(48): 12606-12609.
- [20] Santato C, Ulmann M, Augustynski J. Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(5): 936-940. ■
- (上接第 146 页)
- [5] Mei, Luo, Yan Bing. A simple synthesis of salicylamide and 2,5-diphenylpyrazine [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 6(41): 3491-3496.
- [6] 邓士才, 吾国强. 3,5-二甲基-4-羟基苯甲腈的合成研究 [J]. *现代化工*, 2010, 3(30): 44-47.
- [7] 陈英英. 羧酸和酰胺转化合成腈的研究进展 [J]. *化工生产与技术*, 2014, (5): 20-26.
- [8] 杨凤丽, 全雪, 秦丽珍, 等. 钨类固体酸催化糖转化 5-羟甲基糠醛研究进展 [J]. *现代化工*, 2018, 38(9): 28-32.
- [9] Jih Ru Hwu. Sodium bis(trimethylsilyl) amide in the "One-Flask" transformation of aromatic esters to nitriles [J]. *Synthesis*, 1998, (3): 329-332.
- [10] 闫海生. 一种催化剂及其制备和应用: 中国, 104549378A [P]. 2015-04-29.
- [11] 于波. 介孔磷酸钨固体酸催化剂的制备及其催化性能 [J]. *化工进展*, 2018, 37(6): 2236-2241.
- [12] 崔韶丽. 磷酸铝系晶型转变与控制的研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(1): 93-96.
- [13] 王爽. 渣油加氢催化剂酸性、孔结构及分散度对催化活性的影响 [J]. *化工进展*, 2015, 34(9): 3317-3322.
- [14] 陈浩凤. 介孔磷酸铝催化葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛 [J]. *当代化工*, 2015, 44(7): 1480-1483.
- [15] Hammersbach. Method for producing amino- or hydroxybenzotrioles; US, 7629486B2 [P]. 2009-12-08.
- [16] 杜泽基, 常春, 李洪亮, 等. 生物质基糖基糖苷表面活性剂制备与应用 [J]. *化工进展*, 2019, 39(4): 45-48.
- [17] 闫祥云. 焙烧温度对 Al₂O₃ 微观结构和表面酸性的影响 [J]. *石油炼制与化工*, 2011, 42(11): 41-45.
- [18] 徐泽杨, 毕淑娟, 詹海娟, 等. HSO₃-PAHAC 固体酸催化大豆油酯交换合成生物柴油 [J]. *现代化工*, 2017, 37(11): 93-96, 98. ■