

煤基碳基固体酸的制备 及其催化合成环己酮甘油缩酮

吴之强¹, 詹海鹃¹, 马保军², 李冰¹, 刘万毅^{1*}

(1. 宁夏大学化学化工学院, 宁夏银川 750021; 2. 宁夏大学能源化工重点实验室, 宁夏银川 750021)

摘要:以太西煤基活性炭和聚苯胺为原料制备了煤基碳基固体酸, 并采用 SEM、XRD 和 TG 对催化剂进行了表征。研究了催化剂对环己酮甘油缩酮反应的催化活性, 通过单因素实验得到最佳工艺条件: 环己酮与甘油物质的量比为 1:1.2, 催化剂质量为反应物质量的 0.5%, 带水剂用量为 10 mL。在该条件下环己酮甘油缩酮收率达到 96.5%, 选择性达 98.0% 以上, 催化剂重复使用 5 次后收率仍可达 88.6%, 说明该煤基碳基固体酸具有良好的催化活性和重复使用性。

关键词: 聚苯胺; 活性炭; 碳基固体酸; 环己酮甘油缩酮

中图分类号: O621.2; O622.4; O635.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0133-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.031

Coal-based carbon-based solid acid catalyst for catalytic synthesis of cyclohexanone glycerol ketal

WU Zhi-qiang¹, ZHANG Hai-juan¹, MA Bao-jun², LI Bing¹, LIU Wan-yi^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. Key Laboratory and Energy Sources & Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: A coal-based carbon-based solid acid catalyst is prepared by using Taixi coal-based activated carbon and polyaniline as raw material. The obtained catalyst is characterized by SEM, XRD and TG. Its catalytic activity for catalytic synthesis of cyclohexanone glycerol ketal is studied. The optimum synthetic conditions are obtained by a single factor experiment. The optimal conditions are shown as follows: 1:1.2 molar ratio of cyclohexanone and glycerol, 0.5% mass fraction of the reactants and 10 mL of cyclohexane. Under this condition, the yield of cyclohexanone glycerol ketal is as high as 96.5% with selectivity of 98.0%. After being reused for five times, the yield of cyclohexanone glycerol ketal can also achieve 88.6%, indicating better catalytic activity and stability of the obtained catalyst.

Key words: polyaniline; activated carbon; carbon-based solid acid; cyclohexanone glycerol ketal

环己酮甘油缩酮是一种带有清香、花木香的香料, 具有香味持久, 扩散能力较强, 化学性能稳定的特点, 对一些刺激性气味的消除有很好的效果^[1-2], 在日用香精和食品香精中应用广泛^[3-5]。传统工业中催化合成缩醛(酮)使用的催化剂主要是无机酸(如浓硫酸、盐酸、磷酸等)^[6], 但传统无机酸催化具有副反应增多, 选择性降低, 且催化剂不易分离的缺点。近年来开发的固体酸具稳定性高和催化活性好等优点, 应用于缩醛(酮)的合成^[7-8]。

煤基碳基固体酸因碳源来源丰富, 制备工艺简单, 催化稳定性较好的优点而受到关注^[9-10]。本课题组以太西煤基活性炭为碳源, 制备了磺化碳基固体酸催化剂, 并应用于有机合成反应^[11-12], 但制备的固体酸存在酸值较低和稳定性较差的缺点。笔者

以宁夏特有太西煤和苯胺为原料制备了碳基固体酸催化剂 AC@PANI-SO₃H(缩写 APS), 该催化剂具有较高的酸值(1.85 ~ 1.96 mmol/g); 研究了 APS 催化剂对环己酮甘油缩酮反应的催化活性, 优化其合成工艺, 并用 SEM、XRD、TGA 等方法对催化剂进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

试剂: 环己酮、环己烷, 徐州天鸿化工生产; 甘油、氯化钠、碳酸氢钠、无水硫酸镁, 天津大茂化学厂生产; 均为 AR。

原料: 所用活性炭为实验室自制的太西煤基活性炭^[13]。

收稿日期: 2016-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(21166021, 51364038); 宁夏大学研究生创新项目资助(GIP201642)

作者简介: 吴之强(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向为绿色有机催化方法学研究, wuzqnd@163.com。刘万毅(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事绿色有机催化与污水处理研究, 通讯联系人, liuwuy@nxu.edu.cn。

1.2 碳基固体酸的合成与表征

1.2.1 碳基固体酸的合成

根据参考文献[14]合成 APS 碳基固体酸。取 50 mL 2 mol/L 盐酸和 5 g 活性炭加入到 250 mL 的三口烧瓶中搅拌,待温度 $< 5^{\circ}\text{C}$ 后滴加 2 g 苯胺,再向体系中滴加 2 mol/L 的过硫酸铵,搅拌 1 h,静置 8 h,抽滤洗涤,烘干得到前驱体。取 0.3 g 前驱体置于自制的磺化设备中^[15],以发烟硫酸为磺化试剂, 100°C 保持 60 min 磺化,无水乙醇洗涤,固体颗粒在 80°C 下干燥 6 h 备用。

1.2.2 碳基固体酸的表征

采用中和滴定法对其酸量进行测定^[16],其酸值为 1.96 mmol/g ;通过 NoVa™ Nano SEM 250 型扫描电镜和 Modd:SA-HF₃ 型 X-射线衍射仪对催化剂形貌与结构进行表征;并通过 SETSYS-1750 型热重对其进行分析。

1.3 合成工艺

在装有分水器和冷凝管的 150 mL 烧瓶中加入环己酮、甘油、环己烷和催化剂,加热回流至分水器中无明显水珠出现,冷却至室温,将催化剂分离;混合物经 NaHCO_3 和 NaCl 溶液洗,无水 MgSO_4 干燥后蒸馏得无色透明的液体,即为产品。通过面积归一法,采用主产物 2-羟甲基-1,4-二氧杂螺环癸烷(a)的 GC 峰面积占 2 种产物的 GC 总峰面积百分比表示产物(a)的选择性。

1.4 产物分析

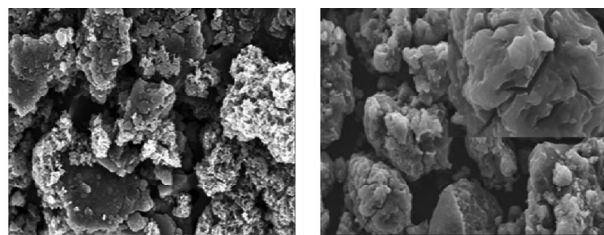
利用 Bruker-AM-400 MHz 型核磁和 FT-IR-8400 型红外光谱对产品进行分析;利用岛津 GC-2010 型气相色谱对产品分析,GC 分析条件:DB-WAX 毛细管柱(30 mm \times 0.25 mm, 0.25 μm), $40 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 升温, 40°C 保持 1 min, $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230°C , 保持 13 min;进样口温度 220°C ;FID 检测器温度 230°C ;柱压力 72.5 kPa;分流比 30:1;进样流量 0.1 μL 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

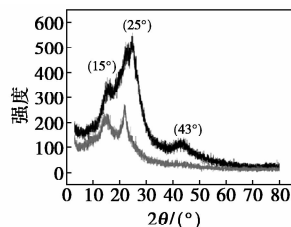
图 1 是碳基固体酸磺化前后的 SEM 和 XRD 谱图。由图 1 可以看出,通过原位氧化聚合法制备的催化剂表面形貌比较规整;如图 1(b) 所示,其粒径为 100 nm 左右,与磺化前相比,磺化产物颗粒之间分散较好,表面规整度明显提高。对比磺化前后的物相微晶结构分析发现,磺化后的 XRD 衍射谱图在 $2\theta = 43^{\circ}$ 处出现无定形碳的衍射峰,说明磺化过程中

随着 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的引入壳层聚苯胺的微晶形貌由无序的有机碳组织转向致密、有序的无机碳结构。



(a) 磺化前

(b) 磺化后



(c) XRD 图谱

图 1 碳基固体酸催化剂磺化前后的 SEM 和 XRD 图谱

图 2 是催化剂热重谱图。由图 2 可以看出,催化剂出现 2 个温度失重段:在 $22.5 \sim 162.67^{\circ}\text{C}$, 质量损失为 5.509%, 原因是催化剂表面的吸附水被脱去;在 $169.05 \sim 498.04^{\circ}\text{C}$, 质量损失为 19.632%, 原因是掺杂态的盐酸的脱掺杂和催化剂表面键合的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 损失。据文献[17]报道,盐酸掺杂的聚苯胺分解温度在 405°C 左右,但该谱图中对应温度段并未发现明显的质量损失,原因是在磺化过程中聚苯胺发生了碳化,同时也说明在该温度段壳层聚苯胺的结构比较稳定。

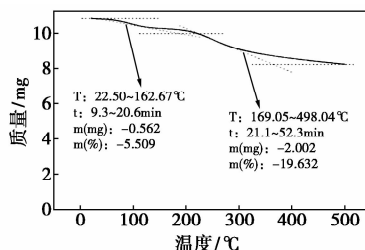


图 2 碳基固体酸 TGA 图谱

2.2 催化剂活性研究

2.2.1 催化剂质量分数对环己酮甘油缩酮反应的影响

在环己酮为 0.1 mol,甘油为 0.12 mol,带水剂为 10 mL,APS 为催化剂,反应时间为 90 min 条件下进行反应,考察催化剂质量分数对缩酮收率的影响,结果如表 1 所示。

表1 催化剂的质量分数对反应收率的影响

$w(\text{AC@PANI-SO}_3\text{H})/\%$	0	0.25	0.5	1.0	3.0
收率/%	11.9	88.5	96.5	93.5	90.8
转化率/%	14.1	90.1	97.9	95.2	92.6
选择性/%	84.5	98.2	98.6	98.2	98.1

由表1可知,当催化剂质量分数为0.5%时,主产物产率最高达96.5%,选择性最高达98.6%。催化剂不足或过量都降低了缩酮的产率。原因是催化剂用量不足时,不能提供较多的催化活性中心,部分反应物未参加催化反应,从而降低了催化效果^[19];而催化剂过量容易使其副反应增多,同时催化了逆反应的进行,导致催化效率降低。

2.2.2 带水剂用量对缩酮反应的影响

在环己酮为0.1 mol,甘油为0.12 mol,催化剂质量分数为0.5%,反应时间为90 min条件下进行反应,考察带水剂环己烷用量对缩酮收率的影响,结果如表2所示。

表2 环己烷用量对反应收率的影响

$V(\text{环己烷})/\text{mL}$	6	8	10	12	14
收率/%	90.7	93.5	96.2	92.8	91.1
转化率/%	92.3	95.0	97.5	94.3	92.6
选择性/%	98.3	98.4	98.7	98.4	98.3

由表2可以看出,当环己烷用量为10 mL时,催化效果最佳。由热力学可知^[20],带水剂能与水或反应物形成二元或多元共沸物,破坏了反应的平衡,使反应向有利于产物的方向进行。带水剂用量过少不能有效带走反应产生的水,抑制了反应向正方向进行;带水剂过量不仅稀释了反应体系,而且使反应体系的温度降低,使得催化效率下降。

2.2.3 环己酮与甘油摩尔比对缩酮反应的影响

环己酮与甘油摩尔比对缩酮反应的影响如表3所示。由表3可以看出,甘油用量的增加,提高了产物的产率和选择性,符合化学反应平衡的原理^[21]。当环己酮与甘油的摩尔比达到1:1.2时,催化效果最佳。若甘油继续过量,催化效果反而降低,原因是过量的甘油稀释了反应体系,并有可能发生甘油的自身脱水等副反应。

表3 环己酮和甘油摩尔比对反应收率的影响

$n(\text{环己酮}):n(\text{甘油})$	1:1	1:1.2	1:1.4	1:1.6
收率/%	87.9	95.7	91.4	87.0
转化率/%	90.5	97.0	92.9	88.7
选择性/%	98.3	98.7	98.4	98.1

通过单因素试验得到 APS 作催化剂对合成环己酮甘油缩酮的最佳反应条件:以环己酮用量0.1 mol计, $n(\text{环己酮}):n(\text{甘油})=1:1.2$,催化剂质量分数为0.5%,环己烷用量为10 mL,反应时间为90 min。在此反应条件下分别进行了5次平行试验,平均收率为96.5%,收率稳定。

2.3 产物表征分析

利用核磁和红外对缩酮产物进行定性分析。得出:¹HNMR(400 MHz, CDCl₃) δ 4.23 ~ 4.12 (m, 1H), 3.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 3.71 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 3.68 ~ 3.60 (m, 1H), 3.53 (dd, $J = 11.6, 5.3$ Hz, 1H), 2.66 (s, 1H), 1.71 ~ 1.43 (m, 4H), 1.33 (dd, $J = 12.8, 6.5$ Hz, 1H)。

¹³CNMR(100 MHz, CDCl₃) δ 109.84, 75.74, 65.44, 62.99, 36.19, 34.59, 24.95, 23.84, 23.61。

由产物缩酮的红外谱图(图3)可以看出,3435.5 cm⁻¹处为O—H的伸缩振动吸收峰;2936.4 cm⁻¹和2863.0 cm⁻¹为亚甲基的C—H伸缩振动吸收峰;1449.1 cm⁻¹处为环内亚甲基C—H的弯曲振动;1101.6 cm⁻¹和1042.0 cm⁻¹为C—O—C的伸缩振动峰,证明产物中有醚键的存在。

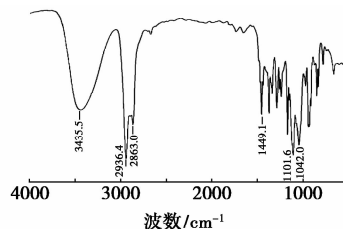


图3 产物缩酮的红外谱图

2.4 催化剂的重复性

催化剂能否反复多次使用是绿色合成的关注目标之一,也是环境友好催化剂的特征之一。用无水乙醇洗涤分离后的催化剂在100℃条件下干燥2 h后继续用于重复实验。在 $n(\text{环己酮}):n(\text{甘油})=1:1.2$,环己烷用量为10.0 mL,反应时间为1.5 h的最佳反应条件下,考察催化剂的重复使用性,结果如表4所示。由表4可以看出,该催化剂重复使用5次后产率仍可达88.6%,说明该催化剂的催化活性较高,稳定性较好,具有潜在的应用价值。

表4 催化剂重复使用性考察表

重复次数	1	2	3	4	5
产率/%	96.5	95.2	94.6	93.8	88.6

2.5 不同碳基固体酸催化缩酮反应的活性研究

以环己酮甘油缩酮反应为例,比较3种自制碳

基固体酸的催化活性,结果如表 5 所示。由表 5 可以看出,碳基固体酸催化剂均对合成缩酮具有一定的催化活性。分别采用硫酸酸化法、发烟硫酸气相磺化法、原位-溶液聚合法制备的 AC-H₂SO₄、Coal-SO₃H、AC@PANI-SO₃H 固体酸酸值依次增大。在相同反应条件,催化剂质量分数为 0.5% 时,产品收率分别为 59.5%、87.3%、96.5%。由此看出,在合成缩酮反应中,AC@PANI-SO₃H 复合型固体酸表现出较高的催化活性。不仅催化剂用量少,而且收率较高,达到 96.5%。

表 5 不同碳基固体酸催化活性比较

实验序号	碳基固体酸	催化剂质量分数/%	酸值/(mmol·g ⁻¹)	收率/%
1	AC-H ₂ SO ₄ ^[22]	0.5	0.63	59.5
2	Coal-SO ₃ H ^[15]	0.5	1.34	87.3
3	AC@PANI-SO ₃ H	0.5	1.96	96.5

2.6 APS 碳基固体酸催化合成甘油系列类缩醛(酮)

在合成环己酮甘油缩酮的最佳工艺条件下,考察 APS 催化剂对不同醛和酮的影响,结果如表 6 所示。

表 6 催化合成不同甘油系列缩醛(酮)

酮(醛)	收率/%	折光率 n_D^{20}	文献提供的折光率
环己酮	96.4	1.5220	1.5218 ~ 1.5222 ^[23]
丙酮	92.3	1.4314	1.4316 ^[24]
苯甲醛	94.5	1.5379	1.5381 ^[25]
甲醛	90.5	1.4508	1.4510 ^[26]
苯乙醛	93.8	1.5330	1.5331 ^[27]

由表 6 可以看出,APS 催化剂在合成甘油类缩醛(酮)中表现出很高的催化活性,产品收率均在 90.0% 以上,主要是因为 APS 催化剂具有很高的酸值,增加了催化活性位点,易与反应物结合使其活化。此外,该催化剂通过苯胺单体与活性炭并通过静电吸附作用合成,使其机械性能和比表面积显著增大,从而增加了催化剂的稳定性和催化性能。

3 结论

以太细煤基活性炭和苯胺单体为碳源,通过原位-溶液磺化聚合法制备出煤基碳基固体酸。将制备的煤基碳基固体酸应用于合成环己酮甘油缩酮反应,当反应原料环己酮与甘油摩尔比为 1:1.2(以环

己酮用量 0.1 mol 为准),催化剂质量分数为 0.5%,带水剂为 10 mL 以及反应时间为 90 min 条件下,缩酮产率达到 96.5%,选择性大于 98.0%。该催化剂表现出较好的催化活性和稳定性。

参考文献

- [1] 陆禹吉,王成章,高勤卫,等. H β 分子筛催化合成环己酮甘油缩酮及工艺优化[J]. 生物质化学工程,2014,4:7-12.
- [2] 高文艺,张晓丽,任立国. 碳基固体酸催化合成环己酮甘油缩酮的研究[J]. 石油化工高等学校学报,2011,2:35-39.
- [3] 舒宏福. 食用香料中的长效和耐高温香料[J]. 香料香精化妆品,2005,2(1):22-28.
- [4] 汪家铭. 缩醛香料开发应用前景诱人[J]. 江苏化工,2000,28(4):31-32.
- [5] 张敬. 缩醛缩酮类香料的催化合成[D]. 上海:华东师范大学,2010.
- [6] 李述文,范如霖. 实用有机化学手册[M]. 上海:上海科技出版社,1981.
- [7] 倪邦庆,贾国亮,王辉,等. 碳基固体酸的制备及其催化合成碳酸二甲酯[J]. 化工进展,2013,2:359-363+380.
- [8] 占昌朝,余祖进,江小平,等. 碳基固体酸催化合成乙酰水杨酸[J]. 化工进展,2012,5:1121-1125.
- [9] Okamura M, Takagaki A, Toda M, *et al.* Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon[J]. Chem Mater,2006,18(13):3039-3045.
- [10] Hara M. Biodiesel production by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH and phenolic OH groups, a solid Brønsted acid catalyst[J]. Top Catal,2010,53(11/12):805-810.
- [11] 谢昊,吴淑萍,何康丽,等. 煤基碳基固体酸催化合成 1,2 取代苯并咪唑类衍生物[J]. 化学研究与应用,2014,26(10):1584-1590.
- [12] Zheng R Y, Liu N, Liu W Y, *et al.* Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by coaled carbon-based solid acid[J]. Adv Mater Res,2013,724:226-230.
- [13] 马峰,李立强,郝海娥,等. 无溶剂条件下活性炭固载硫酸催化酮和芳香醛的 Cross-Aldol 缩合反应[J]. 有机化学,2010,30(3):419-423.
- [14] 贾建平,张晓磊,刘万毅,等. “一锅法”无溶剂条件下碳基固体酸催化合成萘酚衍生物[J]. 化学研究与应用,2015,12:1829-1835.
- [15] Liu N, Zheng R Y, Liu W Y, *et al.* Preparation and characterization of magnetically core-shell structure carbon based solid sulfonic acid[J]. Adv Mater Res,2012,5:86-90.
- [16] Melero J A, van Grieken R, Morales G, *et al.* Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds over arenesulfonic containing mesostructured SBA-15 materials[J]. Catal Comm,2004,5(3):131-136.
- [17] Chen T, Dong C, Li X, *et al.* Thermal degradation mechanism of dodecylbenzene sulfonic acid-hydrochloric acid co-doped polyaniline[J]. Polymer Degradation and Stability,2009,94(10):1788-1794.

最优亚砷化合物并对其在不同温度、不同分压范围内的脱硫性能进行测定,并研究脱硫机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

二甲基亚砷、2-氯乙基苯硫醚、甲基苯基硫醚、3-氯过氧苯甲酸、苯、二氯甲烷、无水乙醇,均为分析纯。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、DZF-150 型真空干燥箱,郑州长城科工贸有限公司生产;RE-52AA 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂生产;SO₂ 钢瓶、N₂ 钢瓶,天津市永大化工试剂有限公司生产;FTS135 型傅里叶变换红外光谱仪,美国伯乐公司生产;Avance 500 MHz 型核磁共振仪,瑞士布鲁克公司生产。

1.2 亚砷化合物合成

由参考文献[13-14]可知,硫醚在强氧化剂作用下生成亚砷。2-氯乙基苯基亚砷/甲基苯基亚砷的合成:将 2-氯乙基苯基硫醚(0.05 mol)溶于 50 mL 二氯甲烷中,0℃ 下滴加 3-氯过氧苯甲酸(0.05 mol),在 10℃ 下搅拌反应 2 h,反应结束后,分别用饱和 NaHCO₃ 洗涤有机相 2 次,饱和食盐水洗涤 1 次,无水 MgSO₄ 干燥,旋转蒸发除去二氯甲烷,得到产物 2-氯乙基苯基亚砷,收率为 95%,无需进一步纯化。用甲基苯基硫醚替换 2-氯乙基苯基硫醚,得到产物甲基苯基亚砷。2-氯乙烯基苯基亚砷的合成:将 15 mmol 2-氯乙基苯基亚砷与等摩尔的 NaOH 加入到 25 mL 苯与 15 mL 水的混合溶液中,加入 5% 物质的量的相转移催化剂四丁基溴化铵,室温下搅拌 24 h,反应完毕后,分别用 25 mL 水洗涤有机相 2 次,25 mL 饱和食盐水洗涤 1 次,无水硫酸镁干燥,旋转蒸发除去苯,得到产物氯乙烯基亚

砷,收率为 95%。反应方程式如图 1 所示。

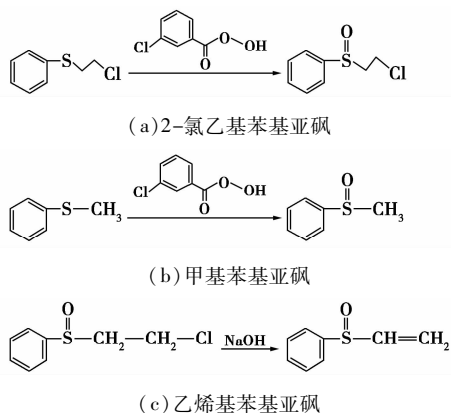


图 1 亚砷化合物的合成

1.3 合成产品核磁表征

为了确定所合成的亚砷化合物的纯度,利用核磁共振氢谱(¹HNMR)对 3 种合成的亚砷化合物进行结构和纯度分析。

¹HNMR (500 MHz, CDCl₃) [2-氯乙基苯基亚砷], δ ppm: 3.196 (s, 1H, —CH₂—Cl), 3.222 (m, 1H), 3.809 (m, 1H), 3.916 (s, 1H), 7.603 (s, 3H), 7.695 (s, 2H); [氯乙烯基苯基亚砷], δ ppm: 5.724 (s, 1H), 6.050 (d, 1H), 6.463 (m, 1H), 7.345 (s, 3H), 7.482 (s, 2H); [甲基苯基亚砷], δ ppm: 2.725 (s, 3H), 7.563 (m, 3H), 7.678 (m, 2H)。

1.4 亚砷化合物的脱硫性能评价

1.4.1 亚砷化合物对 SO₂ 的吸收

将亚砷化合物置于吸收管中称量质量,连接装置,调节恒温水浴锅至指定温度,将吸收管置于水浴锅中,打开 SO₂ 钢瓶,通入 SO₂ 气体,调节流量为 30 mL/min。实验装置如图 2 所示,每隔 10 min 用电子分析天平(精度为 ±0.000 1 g)对吸收装置进行称量,直至装置总质量达到恒重。记录最终数据。

(上接第 136 页)

- [18] Srinivas C, Kumar C N S S P, Rao V J, *et al.* Efficient, convenient and reusable polyaniline-sulfate salt catalyst for the synthesis of quinoxalinederivatives[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 265(1): 227-230.
- [19] 鲍少华, 权南南, 张敬, 等. 磺酸基功能化离子液体催化合成甘油缩环己酮的研究[J]. *应用化工*, 2009, 1: 1-4.
- [20] 尚倩倩, 刘群, 肖国民. 固体超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化合成环己酮甘油缩酮[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2011, 1: 140-144.
- [21] 梁学正, 于心玉, 彭惠琦, 等. Hβ 沸石催化合成缩醛(酮)[J]. *石油化工*, 2005, 11: 1083-1085.
- [22] Liu X Y, Huang M, Ma H L, *et al.* Preparation of a carbon-based

solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process[J]. *Molecules*, 2010, 15(10): 7188-7196.

- [23] Abdullah S A, *et al.* Physical properties (density, excess molar volume, viscosity, surface tension, and ref-ractionindex) of ethanol + glycerol. [J]. *Chem Eng*, 2008, 53: 2793-2796.
- [24] 任立国, 张晓丽, 高文艺. 二氧化硅负载磷钨酸催化甘油与丙酮的缩合反应[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2011, 4: 9-13.
- [25] 刘秉智. 苯甲醛甘油缩醛绿色催化合成工艺研究[J]. *应用化工*, 2012, 1: 116-117+12.
- [26] 余尚先, 王晋康. 用有机酸催化甘油缩醛的合成[J]. *北京师范大学学报*, 1980, 1: 83-88.
- [27] 任立国, 张晓丽, 高文艺. 二氧化硅负载的磷钨酸催化合成苯乙醛甘油缩醛[J]. *石油化工*, 2008, 4: 373-377. ■