

文章编号: 1000-5862(2018)01-0095-05

# AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 催化剂的原位合成、 表征及催化合成乙酸正丁酯

程超<sup>1</sup>, 曹小华<sup>1, 2\*</sup>, 徐常龙<sup>1</sup>, 谢宝华<sup>1, 2</sup>, 占昌朝<sup>1, 2</sup>

(1. 九江学院化学与环境工程学院, 江西 九江 332005; 2. 江西省生态化工工程技术研究中心, 江西 九江 332005)

**摘要:** 以 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 及蔗糖为原料, 原位合成了新型绿色 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 固体酸催化剂, 并用 FT-IR、XRD、EDS 和 SEM 等方法对其结构进行了表征. 以 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 为催化剂催化合成乙酸正丁酯, 考察了磷钨酸铝包覆量、催化剂用量、醇酸摩尔比、反应时间、反应温度及催化剂重复使用次数对酯化率的影响. 结果表明: AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 可替代硫酸作为正丁醇和乙酸酯化的绿色高效催化剂. 在优化条件下, 即 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 适宜包覆量为 40%  $\mu$ (40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C) 为 4.0% (基于反应物总质量), 醇酸摩尔比为 2:1, 反应温度 125 °C, 反应时间 2.5 h, 此时酯化率可达 90.4%. 催化剂重复使用 5 次, 酯化率仍可达 79.2%.

**关键词:** AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C; 蔗糖; 磷钨酸铝; 原位合成; 乙酸正丁酯

**中图分类号:** TQ 426.91 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.01.16

## 0 引言

乙酸正丁酯是一种性能优异的溶剂和医药中间体. 目前传统的浓硫酸催化液相生产乙酸正丁酯工艺存在着设备腐蚀严重和产生大量废酸污染环境等缺点, 难以适应日益严格的环保要求<sup>[1]</sup>. 因此, 开发新型高效、绿色环保的替代催化剂备受关注<sup>[1-8]</sup>.

磷钨酸在同类杂多酸中表现出最强的酸性, 在诸多反应中表现出优异的酸催化性能<sup>[9-10]</sup>. 但纯磷钨酸比表面积仅为 1~10 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 高温易分解, 同时易溶于极性溶剂, 严重影响其催化性能<sup>[9-10]</sup>. 为此, 通常将磷钨酸负载到多孔载体上(如 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和活性炭等)或制备成磷钨酸盐(如铝盐、铯盐、铜盐、银盐等), 以提高其催化效果和使用寿命<sup>[9-17]</sup>.

在各类磷钨酸盐中, Keggin 结构磷钨酸铝因其制备简单、性能优异备受关注<sup>[11-14]</sup>. 活性炭是常用的催化剂载体. 传统的浸渍法、回馏吸附法等制备活性炭负载型杂多酸催化剂时存在能耗高、制备时间长、过程复杂、环境污染较大等不足<sup>[15-17]</sup>. 为实现活性炭负载磷钨酸盐催化剂的简单、快速、绿色、低成

本合成, 笔者以价廉易得、绿色环保的蔗糖为炭源, 通过磷钨酸铝与蔗糖在较温和的水热条件下原位合成出新型绿色固体酸催化剂 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C, 并用于催化绿色液相合成乙酸正丁酯, 探索了优化的工艺条件, 取得了较好的实验结果.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

磷钨酸 (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O)、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>COOH、NaHCO<sub>3</sub>、NaCl、MgSO<sub>4</sub>、95% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、正丁醇、酚酞等均为分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司产品.

KH-150mL 水热反应釜、DF-101S 恒温油浴磁力搅拌器、80-2A 型低速自动平衡离心机(上海一凯仪器设备有限公司); TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪(布鲁克光谱仪器公司产品), KBr 压片, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描速率 0.2 cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 扫描范围 500~4 000 cm<sup>-1</sup>; VEGA II LSU 型扫描电子显微镜(捷克 TESCAN 公司产品); X-ACT 型能谱仪(牛津仪器公司产品); D8 Advance X-射线粉末衍射仪(布

收稿日期: 2017-08-22

基金项目: 国家自然科学基金(51562016, 21161009), 江西省自然科学基金(20132BAB203004, 20122BAB213001), 江西省教育厅科技计划(GJJ12616, GJJ13723)和九江学院科技计划(2013KJ005)资助项目.

通信作者: 曹小华(1978-), 男, 江西都昌人, 教授, 博士, 主要从事多酸化学与石油化工研究. E-mail: caojimmy@126.com

鲁克光谱仪器公司产品),  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 0.15064 \text{ nm}$ ) 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率  $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 1.2 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 催化剂的制备

1.2.1 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 的制备<sup>[14]</sup> 按  $n(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) / n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  为 1:1 分别称取计量的磷钨酸和硝酸铝并配成一定浓度的溶液. 室温磁力搅拌下将硝酸铝溶液缓慢滴加到磷钨酸溶液中. 滴毕, 继续搅拌 30 min. 室温静置 3 h 后于  $80^\circ\text{C}$  蒸干,  $120^\circ\text{C}$  干燥 3 h, 即得浅黄色 Keggin 结构磷钨酸铝 (AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>).

1.2.2 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 的制备<sup>[15-17]</sup> 取 10 g 蔗糖和 4 g 磷钨酸铝于 80 mL 的去离子水中溶解. 将溶液加入到水热釜中于  $170^\circ\text{C}$  水热反应 5 h, 离心得到黑色沉淀物. 将沉淀于  $120^\circ\text{C}$  下干燥 2 h, 研细得黑色 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 催化剂, 置于干燥器中保存备用. 改变磷钨酸铝的质量, 依次制得包覆量为 10% ~ 50% 的系列 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 催化剂.

作为对比, 炭球的合成参照以上步骤, 只是不加磷钨酸铝. 40% H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 合成以 4 g 磷钨酸代替磷钨酸铝, 其它不变.

## 1.3 乙酸正丁酯的合成

依次将 5.8 mL 乙酸、18.4 mL 正丁醇和 0.6 g AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 加入到圆底烧瓶中, 再装上油水分离器(事先加入正丁醇至液位低于支管口 0.5 cm) 及球形冷凝管. 控温  $125^\circ\text{C}$  反应 2.5 h(反应过程中随时放出分水器中的水以保持正丁醇的液面基本不变).

反应结束后, 停止加热, 冷却至室温后将油水分离器中的有机层倒回圆底烧瓶中, 测定其混合液的酸值. 离心分离出催化剂, 反应液用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液洗涤至不产生 CO<sub>2</sub> 气体, 依次使用水、饱和 NaCl 溶液将反应液洗至中性, 经无水硫酸镁干燥后倒入干燥的蒸馏烧瓶中, 蒸馏收集  $118 \sim 126^\circ\text{C}$  馏分, 得酯香味产品.

## 1.4 酯化率的计算方法

待反应液澄清后, 按照 GB 1668—1981《增塑剂酸值的测定》方法, 用配制好的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液测定反应前后混合液酸值的变化, 按下式计算酯化率<sup>[6]</sup>: 酯化率 =  $(1 - \text{反应后酸值} / \text{反应前酸值}) \times 100\% = (1 - V_2 / V_1) \times 100\%$ , 其中  $V_1$ 、 $V_2$  分别为反应前后体系的酸值.

# 2 结果与讨论

## 2.1 催化剂表征结果

2.1.1 FT-IR 及 XRD 表征结果 图 1 为催化剂样

品的 FT-IR 谱图 (KBr 压片), 由图 1 可知: 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C(图 1(b)) 与 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(图 1(a)) 的吸收峰相似, 均在  $1077.4(\text{P}-\text{O})$ ,  $979.14(\text{W}=\text{O})$ ,  $900.7(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$  和  $790.8(\text{W}-\text{O}_c-\text{W}) \text{ cm}^{-1}$  附近检测到 Keggin 结构的特征峰, 说明 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 已包覆在炭球上, 且保持 Keggin 结构不变<sup>[13-14]</sup>. 但包覆后催化剂 Keggin 结构特征吸收峰强度变弱, 且发生了部分偏移, 这可能是因为 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 和 C 之间形成了微弱的化学键, 发生了化学吸附<sup>[14]</sup>. 图 1(c) 中未出现葡萄糖的特征吸收峰, 说明经水热反应后葡萄糖全部转化为活性炭.

图 2 为催化剂样品的 XRD 表征结果, 由图 2 可知: 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C(图 2(b)) 峰形较宽, 说明水热法制备的活性炭为无定形结构<sup>[15]</sup>. 未观察到 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(图 2(a)) 的 Keggin 结构特征衍射峰, 说明 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 均匀地分布在活性炭上, 且包覆量低于阈值.

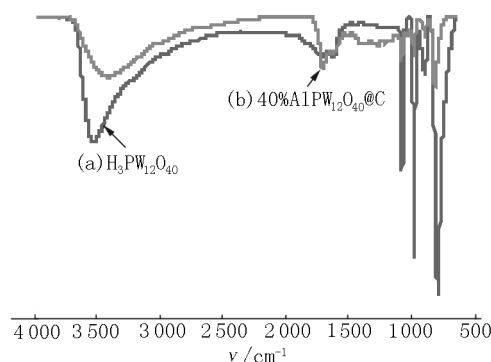


图 1 催化剂样品的红外谱图

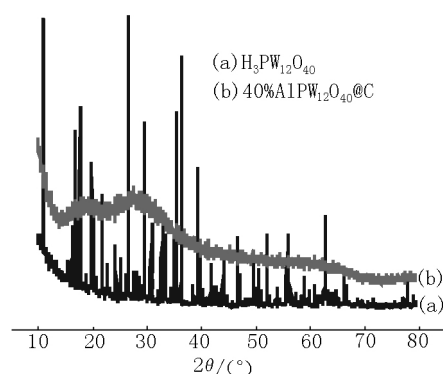


图 2 催化剂样品的 XRD 谱图

2.1.2 EDS 的表征结果 图 3 为催化剂样品的 EDS 谱图, 由图 3 可知: 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C(图 3(b)) 与 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(图 3(a)) 均出现 O、W、P 等 3 种元素峰, 进一步计算表明其中 W、P 元素原子摩尔比接近 12:1, 说明 C 包覆后磷钨酸铝仍然保持着 Keggin 结构. 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 中出现的炭峰为炭球主要元素, H 元素原子量太小, EDS 中不显示元素谱峰.

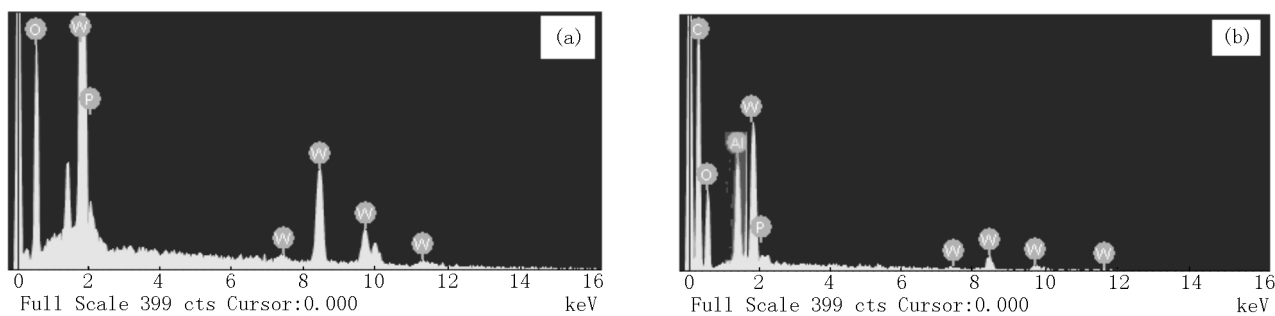


图 3 催化剂样品的 EDS 谱图

2.1.3 SEM 表征结果 图 4 为催化剂的 SEM 照片. 由图 4 可知: 原位合成的活性炭(图 4(a))呈均匀的球形, 具有较大的比表面积. H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(图 4(b))则呈树皮状, 表面微孔较少. 40% H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C

(图 4(c))及 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C(图 4(d))均呈球状<sup>[15]</sup>. 但相对活性炭则表面变得粗糙, 说明 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 包覆在炭球表面, 从而增大了 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 有效比表面积.

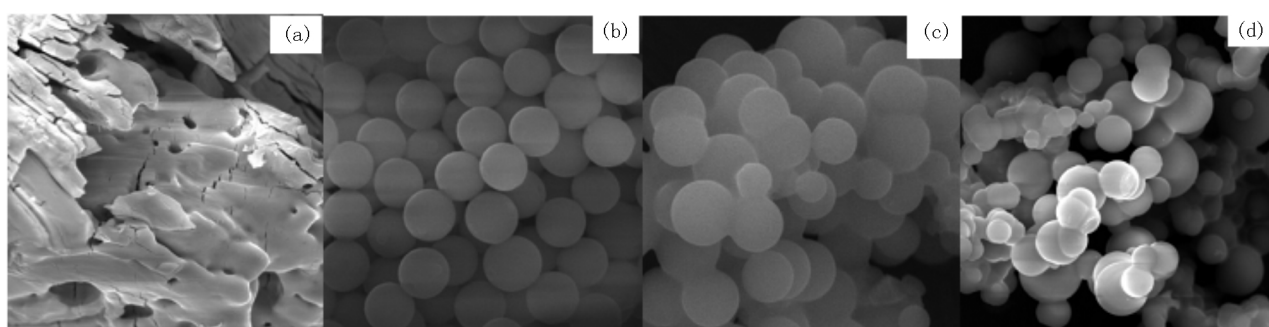


图 4 催化剂样品的 SEM 照片

## 2.2 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 催化合成乙酸正丁酯的优化工艺探索

2.2.1 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 负载量及催化剂用量对酯化率的影响 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 包覆量对酯化率的影响见图 5. 由图 5 可知: 随 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 包覆量的逐渐增加, 酸催化活性中心相应增加, 酯收率相应增加. 当 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 包覆量为 40% 时, 酯化率达到峰值. 继续增加 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 包覆量, 则由于过多的酸催化中心加剧了副反应的发生, 酯化率反而下降, 故 40% 为 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 的最佳包覆量.

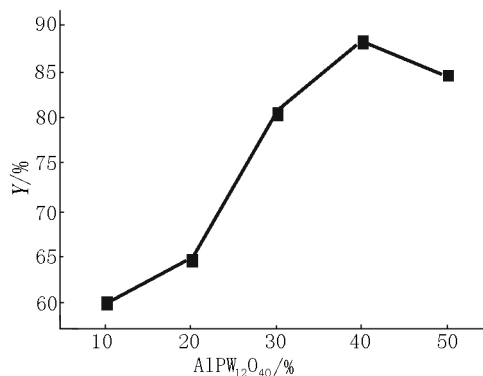


图 5 催化剂负载量对反应的影响

催化剂用量对酯化率的影响见图 6. 当 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 用量为 0.6 g 时(占原料质量分数为 4.0%), 提供了适宜的酸强度和酸量, 酯化率最高.

这是因为当催化剂用量过低时, 酸强度和酸量不够, 反应速度过慢; 而催化剂用量过多, 酸强度过大, 促进了副反应的发生, 酯化率反而下降<sup>[5]</sup>.

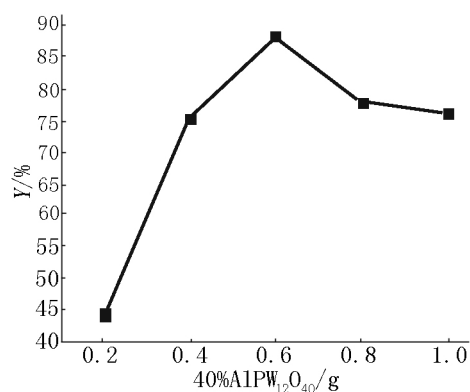


图 6 催化剂用量对酯化率的影响

2.2.2 反应温度及时间对酯化率的影响 反应温度对酯化率的影响见图 7. 酯化反应是一个吸热反应, 起初升高温度有利于可逆平衡向生成酯的方向移动, 酯收率增加; 但温度过高, 会导致反应物或产物发生炭化等副反应, 酯化率反而下降<sup>[7]</sup>. 由图 7 可以看出 125 °C 为反应的最佳温度, 此时酯化率为 90.4%.

反应时间对酯化率的影响见图 8. 酯化反应经过亲核加成、消去、脱水等系列过程, 随着反应时间的增长, 中间体逐渐向产物转化, 酯化率也随之上

升.当反应到 2.5 h 时,酯化率最高.进一步延长反应时间,则加速了副反应反而导致酯化率下降.故适宜反应时间为 2.5 h.

2.2.3 醇酸摩尔比及催化剂重复使用次数对酯收率的影响 醇酸摩尔比对酯化率的影响见图 9.酯化反应是一个可逆反应,增大反应物的浓度能使反应向正反应方向移动,当醇酸摩尔比达到 2:1 时酯化率达到最高.这是因为正丁醇在本反应中既可以作为反应原料直接参与反应,同时还可以作为带水剂,及时带出反应中生成的水,促进可逆反应向酯化方向进行.但继续提高醇酸摩尔比时,过量的正丁醇会稀释催化剂酸中心浓度而导致酯化率下降<sup>[8]</sup>.故适宜的醇酸摩尔比为 2:1.

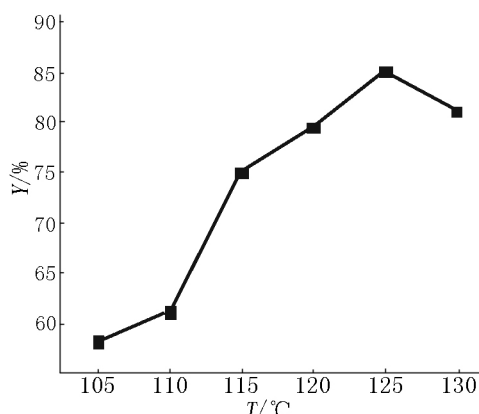


图 7 反应温度对酯化率的影响

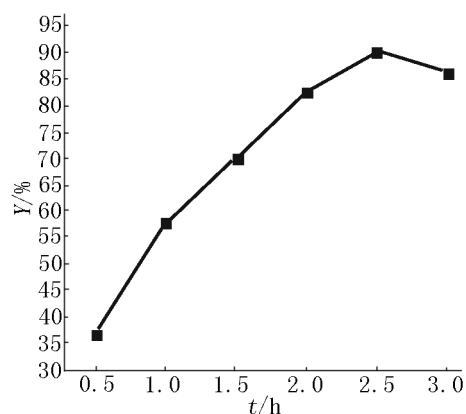


图 8 反应时间对酯化率的影响

表 1 不同催化剂催化合成乙酸正丁酯催化活性比较\*

催化剂种类	40% AIPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> @C	40% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> @C	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	AIPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	活性炭	不加催化剂
酯化率/%	90.4	87.4	93.1	98.3	91.0	48.2	20.0

\* 反应条件: 催化剂用量 0.6 g、醇酸摩尔比 2:1, 反应温度 125 °C, 反应时间 2.5 h.

催化酯化效果最好,但 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>和 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>价格比较昂贵,且均易溶于极性溶剂,难以回收从而导致环境污染及增加生产成本;由于 Al<sup>3+</sup>的协同酸催化作用<sup>[11]</sup>,40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 的催化效率高于 40%

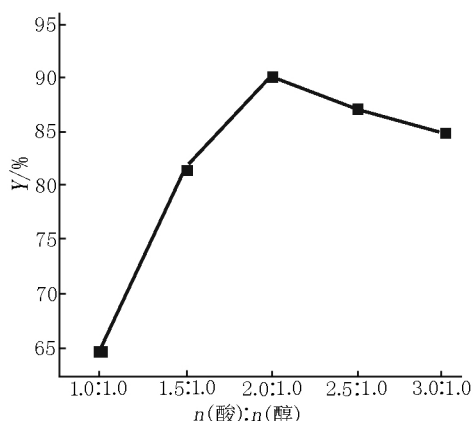


图 9 醇酸摩尔比对酯化率的影响

将离心分离得到的催化剂在 120 °C 干燥 2 h,并在优化条件下进行重复套用(不足部分用新鲜催化剂补充),实验结果见图 10.由于 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>的溶脱损失及催化剂活性中心积炭不断增多,酯化率随催化剂重复使用次数的增加而不断下降<sup>[11-14]</sup>.当催化剂重复使用至第 5 次时,酯化率仍可达 79.2%,表明催化剂具有一定的重复使用性能.

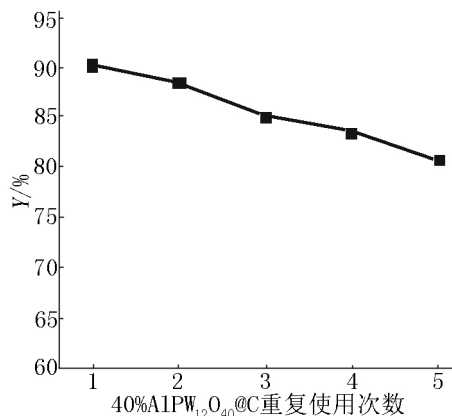


图 10 催化剂重复使用次数对酯化率的影响

### 3 不同种类催化剂对酯收率的影响

在相同条件下,选用不同种类的催化剂催化合成乙酸正丁酯,实验结果见表 1.由表 1 可知,与 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 相比,虽然 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>及 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C,与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 接近.40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 可回收重复使用,既节省了生产成本,又能显著减小设备腐蚀和环境污染,适应绿色化学要求,具有潜在的工业应用前景.

## 4 结论

1) 通过水热法制备出活性炭包覆 Keggin 结构磷钨酸铝催化剂 AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C, FT-IR 及 EDS 测试结果表明, 活性炭包覆后的磷钨酸铝仍保持 Keggin 结构. 由 XRD 及 SEM 表征结果可知磷钨酸铝比较均匀地包覆在活性炭上;

2) AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 可用作催化合成乙酸正丁酯的高效、绿色催化剂. 在优化条件下, 即磷钨酸铝 (AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) 包覆量为 40%, 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 用量为 0.6 g (占原料质量分数为 4.0%) 醇酸摩尔比为 2:1, 125 °C 反应 2.5 h 酯化率达 90.4%. 催化剂重复利用 5 次, 酯化率仍可达 79.2%.

## 5 参考文献

- [1] 武永军, 李皖珠, 王聪, 等. 合成乙酸正丁酯催化剂的研究进展 [J]. 山东化工, 2015, 44(1): 56-57.
- [2] 邹晨涛, 杨水金. 多金属氧酸盐催化合成乙酸正丁酯研究进展 [J]. 乙醛醋酸化工, 2016, 19(12): 4-8.
- [3] 王亚楠, 史春薇, 张彩虹, 等. Ce 负载微孔-介孔复合分子筛催化合成乙酸正丁酯 [J]. 稀土, 2017, 38(3): 109-114.
- [4] 许招会, 刘显亮, 付俊红, 等. 四水氯化锰催化合成乙酸正丁酯 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2004, 28(5): 401-402.
- [5] 胡甜甜, 赵地顺, 武宇, 等. 醚基功能化离子液体催化合成乙酸正丁酯 [J]. 化工学报, 2017, 68(1): 136-145.
- [6] 曹小华. Dawson 结构磷钨酸银催化剂的制备、表征及其催化合成乙酸正丁酯 [J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(3): 584-590.
- [7] 曹小华, 陶春元, 邱新龙, 等. 高岭土负载 Dawson 结构磷钨酸钨催化剂的制备、表征及催化合成乙酸正丁酯 [J]. 稀土, 2016, 37(3): 7-12.
- [8] 陶春元, 曹小华, 柳闽生, 等. Dawson 结构磷钨酸的制备、表征及催化绿色合成乙酸正丁酯工艺研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2011, 35(5): 517-521.
- [9] Majid M Heravi, Zeinab Faghihi. Applications of heteropoly acids in multi-component reactions [J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2014, 11(1): 209-224.
- [10] 翁璐云, 柳闽生, 曹小华, 等. Dawson 结构磷钨酸的电化学及光催化性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2012, 36(2): 185-188.
- [11] Firouzabadi Habib, Iranpoor Nasser, Jafari Abbas Ali. An efficient and chemoselective method for protection of thiols catalyzed by aluminumdodecatungstophosphate (AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), as a highly water tolerant Lewis acid catalyst [J]. tetrahedron Letters, 2005, 46(15): 2683-2686.
- [12] 曹小华, 李水根, 周德志, 等. Dawson 结构磷钨酸铝催化剂的制备、表征及其催化合成己二酸 [J]. 化工进展, 2015, 34(4): 1014-1018.
- [13] 陈平, 高肖汉, 翟玉春. 磷钨酸铝催化合成对甲氧基苯乙酮 [J]. 分子科学学报, 2012, 28(2): 42-46.
- [14] 陈敏, 黄立静, 李培仙, 等. 磷钨酸铝催化合成-苯甲酸酯 [J]. 精细化工, 2008, 25(12): 1245-1248.
- [15] 毛春峰, 李秀萍, 赵荣祥, 等. H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 的制备和氧化脱除模拟油中硫化物 [J]. 现代化工, 2017, 37(1): 123-127.
- [16] 严平, 占昌朝, 曹小华, 等. 原位合成 H<sub>3</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C 协同 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解罗丹明 B 模拟废水 [J]. 化工进展, 2015, 34(3): 872-878.
- [17] 卢燕凤, 吴耿烽, 曾常伟, 等. 原位合成炭基磷钨酸及其催化性能初探 [J]. 林产化学与工业, 2015, 35(4): 48-52.

## The In-Situ Synthesis, Characterization and Catalytic Application of AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C for the Synthesis of *n*-Butyl Acetate

CHENG Chao<sup>1</sup>, CAO Xiaohua<sup>1,2\*</sup>, XU Changlong<sup>1</sup>, XIE Baohua<sup>1,2</sup>, ZHAN Changchao<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Jiujiang University, Jiujiang Jiangxi 332005, China;

2. Jiangxi Provincial Engineering Research Center of Ecological Chemical Industry, Jiujiang Jiangxi 332005, China)

**Abstract:** A new style green solide acid catalyst AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C was synthesized in-situ from aluminium phosphotungstate (AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) and sucrose and characterized by FT-IR, XRD, EDS and SEM. A method of synthesis of *n*-butyl acetate catalyzed by AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C has been developed. Results indicated that AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C could be used as green catalyst for the esterification of *n*-butyl alcohol with acetic acid instead of sulphuric acid. The optimal technical conditions were determined as loading amount of AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> of 40%, mass fraction of 40% AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C at 4.0% (based on the total mass of all reactants), reaction temperature of 125 °C, reaction time of 2.5 h and the molar ratio of *n*-butyl alcohol to acetic acid of 2:1. Under the optimum synthesis condition, the esterification ratio is 90.4% and remains 79.2% after 5 cycles.

**Key words:** AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@C; cane sugar; aluminium phosphotungstate; in-situ synthesis; *n*-butyl acetate

(责任编辑: 刘显亮)