

## 钒基催化剂在双氧水存在下对甲、乙苯液相选择氧化的研究

汪小强 欧光南 袁友珠\*

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 研究了若干钒基催化剂在双氧水存在下对甲、乙苯的液相选择性氧化催化性能. 结果表明: 在乙腈为溶剂的反应体系中, 所研究的钒基催化剂包括 VPO, VOPO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO(acac)<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 等均表现出以苯甲醛为甲苯选择性氧化主产物和以苯乙酮为乙苯选择氧化主产物的反应结果; 从反应活性和主产物选择性来看, 按以下顺序递减: VPO > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > VOPO<sub>4</sub> > VO(acac)<sub>2</sub> > NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. 对于具有 (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相的 VPO 催化剂, 在双氧水存在下对甲苯选择性氧化主产物苯甲醛的最高选择性为 58.8%, 乙苯选择性氧化主产物苯乙酮的最高选择性为 67.8%; 其催化性能与 P/V 比、焙烧条件、双氧水的使用量、反应溶剂等有关. 从已有的实验结果推测, 钒基催化剂在双氧水存在下的甲、乙苯选择氧化反应与 V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 的“氧化-还原”作用密切相关.

**关键词** V 基催化剂, 甲、乙苯选择性氧化, 双氧水, 苯甲醛, 苯乙酮

## Liquid Phase Selective Oxidation of Toluene and Ethylbenzene over V-based Catalysts in the Presence of Hydrogen Peroxide

WANG, Xiao-Qiang OU, Guang-Nan YUAN, You-Zhu\*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The selective oxidations of toluene and ethylbenzene using hydrogen peroxide over vanadium-based catalysts such as VPO, VOPO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO(acac)<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> have been studied. These catalysts were found to be active for the oxidation of toluene and ethylbenzene to benzaldehyde and acetophenone as main products in acetonitrile solvent, respectively. The activity and selectivity, however, in a sequence of decrease order, was found to be followed as: VPO > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > VOPO<sub>4</sub> > VO(acac)<sub>2</sub> > NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. The highest selectivities to benzaldehyde from toluene and acetophenone from ethylbenzene were 58.8% and 66.1% over VPO catalyst with P/V = 1.1 (molar ratio) in acetonitrile solvent, respectively. The catalytic performance of VPO with (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phase was affected by the molar ratio of P/V, hydrogen peroxide amount, solvent property and temperature. The active center for the oxidation was believed to be (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sites (V<sup>4+</sup>) in combination with dynamic V<sup>5+</sup> sites involving a reversible redox cycle.

**Keywords** V-based catalyst, selective oxidation of toluene and ethylbenzene, hydrogen peroxide, benzaldehyde, acetophenone.

烃类(包括芳烃)上 C-H 键的选择性氧化是一个非常  
有意义的领域,控制深度氧化、提高目的产物的选择性始终  
是烃类选择性氧化研究中最具挑战性的技术难题<sup>[1]</sup>. 甲苯选  
择性氧化所得产物苯甲醛,是重要的化工原料,可用于月桂  
酸、月桂醛、苯甲酸苯酯等的合成,也可作为溶剂,是一种被  
广泛应用于合成染料、香料和药物等精细化学品的中间体,

该反应一直受到人们的关注. 目前,工业上所采用的主要方  
法有甲苯的氯化水解法、气相氧化法. 在气相催化氧化体系  
中,反应温度一般在 623~823 K,产物的成分较复杂,催化  
剂除较成功的 V/Ti 催化剂外<sup>[2,3]</sup>,其它催化体系尚待开发.  
液相甲苯直接氧化成醛,反应条件比较温和,但产率较低<sup>[4]</sup>.  
VPO 催化剂对正丁烷气相氧化制马来酐有很好的催化性

\* E-mail: yzyuan@xmu.edu.cn; Fax: 0592-2183047.

Received April 14, 2004; revised and accepted July 26, 2004.

国家自然科学基金(No. 20021002)资助项目.

能<sup>[5]</sup>, 虽有文献报道用 VPO 等用于气相甲苯选择氧化, 尚不甚深入和系统<sup>[6]</sup>; 在液相体系甲苯等的选择氧化反应中, 常采用包括过渡金属盐、配合物等催化剂<sup>[4,7]</sup>, 未见有将 VPO 催化剂用于甲苯等的液相选择氧化的研究报道. 为此, 本文考察了若干 V-基化合物包括 VPO,  $V_2O_5$  及盐、配合物等在双氧水存在下和相对温和的条件下对甲、乙苯液相选择性氧化的催化性能, 并与其结构进行关联.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甲苯经重蒸后使用. 其它试剂如  $V_2O_5$ , 苯甲醇, 异丁醇,  $H_3PO_4$  (85%), 双氧水 (30%), 乙醚, 无水乙醚,  $NH_4VO_3$  和  $VO(acac)_2$  等, 均为分析纯, 使用前未经进一步处理.

固体样品的 XRD 分析在 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型转靶 X 射线粉末衍射仪上进行, 以 Cu K $\alpha$  为激发源 ( $\lambda_{11} = 0.15406$  nm;  $\lambda_{22} = 0.15443$  nm), 石墨单色滤波器, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 连续扫描方式, 扫描速度  $4$  ( $^\circ$ )/min. FTIR 测定在 Nicolet 740 红外光谱仪上进行, KBr 压片, 分辨率  $4$   $cm^{-1}$ .  $H_2$ -TPR 在微反-GC 联用装置上测定, 装样量 30 mg, 还原气为 5%  $H_2$ -Ar 混合气, 气体流速 35 mL/min, 升温速率  $10$   $^\circ C$ /min, TCD 响应耗氢信号.

### 1.2 催化剂制备

VPO 催化剂采用有机相法制备<sup>[5]</sup>. 首先称取一定量的  $V_2O_5$  于苯甲醇和异丁醇的混合相中, 在 383 K 搅拌回流一定时间, 然后按照所需 P/V 滴加一定量 85%  $H_3PO_4$ , 继续搅拌回流一定时间, 得到蓝色胶体, 再用异丁醇洗涤, 383 K 过夜干燥. 这样就得到 VPO 前驱体, 最后在空气或氮气气氛下于 673 K 焙烧 4 h. 空气下焙烧样品记为  $VOPO_4$ , 氮气下焙烧样品记为 VPO.

### 1.3 催化反应

催化反应在连接冷凝管和氩气保护气袋的密闭三颈烧

瓶中进行, 配以控温仪和磁力搅拌器. 为防止反应物和产物流失, 冷凝管的冷却低温介质由低温浴槽提供. 反应前, 在烧瓶中加入计量催化剂、溶剂和双氧水, 赶尽空气后, 再注射定量甲苯、密封、氩气保护, 并将其置入预热到所需温度的油浴中, 搅拌 4 h. 反应完成后用乙醚萃取, 有机层用毛细柱色谱分析, FID 检测器, 色谱柱为 BPX5,  $30$  m  $\times$   $0.25$  mm  $\times$   $0.25$   $\mu$ m. 用 CDMG-21 色谱工作站收集数据, 转化率和选择性用外标法计算, 外标物为环己酮.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同催化剂的反应活性

表 1 和 2 分别示出了不同催化剂在双氧水存在下和乙腈溶剂中对甲苯和乙苯选择性氧化的影响. 由表中结果可见, 仅使用双氧水, 在所列条件下均无法观察到甲苯和乙苯的反应转化. 而在双氧水的存在下, 若干钒基催化剂包括 VPO,  $VOPO_4$ ,  $V_2O_5$ ,  $VO(acac)_2$  和  $NH_4VO_3$  等, 均表现出可观的对甲、乙苯选择性氧化催化活性, 其中, 苯甲醛为甲苯选择性氧化主产物, 而苯乙酮为乙苯选择氧化主产物. 从反应活性和主产物选择性来看, 按以下顺序递减:  $VPO > V_2O_5 > VOPO_4 > VO(acac)_2 > NH_4VO_3$ . 在所尝试的 VPO 催化剂中, 在 P/V 比为 1.1 的情况下, 其苯甲醛或苯乙酮的产率最高. 从表 1 数据来看, 过度氧化导致生成 cresol 等产物是使苯甲醛选择性和产率下降的重要原因.

### 2.2 双氧水用量对反应活性的影响

图 1 示出了在固定其它反应条件, 变化双氧水用量对 VPO (P/V = 1.1) 催化剂甲苯选择氧化的影响. 从图 1 可以看到, 双氧水的用量对该反应的转化率影响较大, 而对苯甲醛选择性的影响相对较小. 在双氧水/甲苯摩尔比小于 6 时, 甲苯转化率随双氧水的增加而增大; 在双氧水/甲苯摩尔比大于 6 以后, 甲苯转化率随双氧水的增加而减小. 这可能因为双氧水增加, 有效活性氧物种随之增加, 使甲苯转化率增加,

表 1 不同催化剂对甲苯选择性氧化的影响<sup>a</sup>

Table 1 Oxidation of toluene with  $H_2O_2$  over several V-based catalysts<sup>a</sup>

Catalyst	Conversion/ %	Selectivity/ %					BA yield/ %
		BA	BAI	BAc	Cresols	Others	
Blank	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$V_2O_5$	15.2	53.4	8.5	10.4	12.2	15.5	8.1
$VOPO_4$	15.5	48.8	10.9	10.0	15.6	14.7	7.6
VPO <sup>b</sup>	15.7	58.4	9.3	8.1	10.4	13.8	9.2
VPO <sup>c</sup>	19.5	58.8	8.3	7.1	13.2	12.6	11.5
VPO <sup>d</sup>	17.6	56.2	11.0	8.3	12.3	12.2	9.9
$VO(acac)_2$	16.8	45.0	7.6	15.0	18.6	13.8	7.6
$NH_4VO_3$	16.9	43.3	12.2	8.2	24.1	12.2	7.3

<sup>a</sup> BA: benzaldehyde; BAI: benzylalcohol; BAc: benzoic acid; Cresols: mixture of *p*-, *m*- and *o*-cresol. Reaction conditions: toluene = 14 mmol, catalyst amount = 10 mg, hydrogen peroxide = 56 mmol, acetonitrile = 10 mL, temperature = 70  $^\circ C$ ; time = 4 h. <sup>b</sup> P/V = 1.0 (molar ratio); <sup>c</sup> P/V = 1.1 (molar ratio); <sup>d</sup> P/V = 1.2 (molar ratio).

表 2 不同催化剂对乙苯选择性氧化的影响<sup>a</sup>Table 2 Oxidation of ethylbenzene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over several V-based catalysts<sup>a</sup>

Catalyst	Conversion/ %	Selectivity/ %				AP yield/ %
		AP	BC	BA	Others	
Blank	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.3	61.5	16.5	9.8	12.2	18.0
VOPO <sub>4</sub>	29.2	60.5	15.8	9.6	14.1	17.7
VPO <sup>b</sup>	29.5	66.1	13.0	10.3	10.6	19.5
VPO <sup>c</sup>	39.1	64.1	15.4	9.6	10.9	25.1
VPO <sup>d</sup>	36.4	65.4	13.9	8.2	12.5	23.8

<sup>a</sup> AP: acetophenone; BC: benzylcarbinol; BA: benzaldehyde. Reaction conditions: ethylbenzene= 14 mmol, catalyst amount= 10 mg, hydrogen peroxide= 56 mmol, acetonitrile= 10 mL, temperature= 70 °C; time= 4 h. <sup>b</sup> P/V= 1.0 (molar ratio); <sup>c</sup> P/V= 1.1 (molar ratio); <sup>d</sup> P/V= 1.2 (molar ratio).

但进一步增加双氧水的用量, 尽管反应后未观察到反应体系呈现水/有机两相, 但由双氧水带入体系的水过多, 对甲苯的氧化产生了不利影响. 在变化双氧水使用量的过程中, 我们观察到以双氧水/甲苯摩尔比为 4 时, 可获得最高的苯甲醛选择性(58.8%).

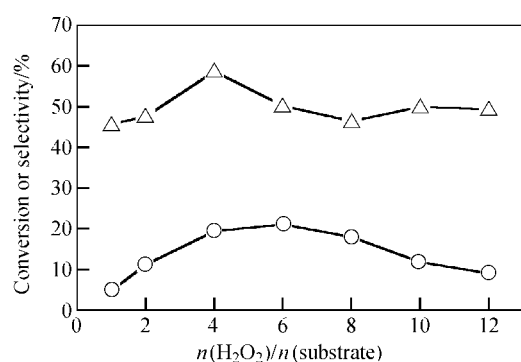


图 1 双氧水用量对 VPO 催化剂甲苯选择氧化的影响

Figure 1 Effect of hydrogen peroxide usage on oxidation of toluene over VPO

○: Conversion; △: BA Selectivity. Reaction conditions are the same as those in the Table 1

表 3 示出了在固定其它反应条件下, 变化双氧水用量对

表 3 双氧水用量对 VPO 催化剂乙苯选择氧化的影响<sup>a</sup>Table 3 Effect of hydrogen peroxide amount on oxidation of ethylbenzene over VPO<sup>a</sup>

n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/n(ethylbenzene)	Conversion/ %	Selectivity/ %				PA yield/ %
		PA	BC	BA	Others	
2	18.3	51.0	23.1	11.3	14.6	9.3
4	39.1	64.1	15.4	9.6	10.9	25.1
6	41.9	67.8	12.7	8.6	10.9	28.4
8	41.6	65.5	13.7	10.1	10.7	27.2

<sup>a</sup> AP: acetophenone; BC: benzylcarbinol; BA: benzaldehyde. Reaction conditions: ethylbenzene: 14 mmol; catalyst: VPO, P/V= 1.1 (molar ratio), amount: 10 mg; hydrogen peroxide: 56 mmol; acetonitrile: 10 mL, temperature: 70 °C; time: 4 h.

VPO (P/V= 1.1) 催化剂乙苯选择氧化的影响. 从表 3 可以看到, 双氧水的用量对该反应转化率和选择性与其对甲苯选择氧化时有类似的影响, 但获得最高乙苯转化率和苯乙酰选择性的双氧水/乙苯摩尔比为 6, 此时, 苯乙酰选择性 67.8%.

### 2.3 反应温度对 VPO 催化剂甲苯选择氧化反应活性的影响

表 4 示出了反应温度对 VPO (P/V= 1.1) 催化剂甲苯选择性氧化的影响. 由表 4 可见, 反应温度从 40 °C 升高到 70 °C, 甲苯转化率从 1.6% 逐渐上升到 19.5%, 苯甲醛产率也呈上升变化趋势; 反应温度进一步提高到 75 °C 时, 苯甲醛产率和选择性均下降. 这可能因为, 一方面由于更高温度下使双氧水分解速度过快, 不利于被充分利用; 另一方面, 则较高温度下易使其它竞争反应加快, 使苯甲醛的产率下降.

### 2.4 不同反应介质下 VPO 催化剂甲苯选择氧化的反应活性

表 5 示出了溶剂种类对 VPO (P/V= 1.1) 催化剂甲苯选择性氧化的影响. 从结果可见, 溶剂对该反应有较大的影响, 在二氯甲烷溶剂中, 基本观察不到反应产物生成; 而采用甲醇和丙酮为溶剂, 所得反应转化率亦很低. 表中显示, 以乙腈为溶剂的反应体系, 反应转化率和苯甲醛选择性均较高. 在乙腈为溶剂的反应体系中, 催化剂量增加, 反应转化率增加, 但苯甲醛选择性下降, 副反应加快.

表 4 反应温度对 VPO 催化剂甲苯选择性氧化的影响<sup>a</sup>Table 4 Effect of reaction temperature on the catalytic performance of VPO catalyst<sup>a</sup>

Temperature/ °C	Conversion/ %	Selectivity/ %					BA yield/ %
		BA	BAI	Bac	Cresols	Others	
40	1.6	51.8	20.0	0.0	23.3	4.9	0.8
50	10.0	36.9	19.3	4.0	30.0	9.8	3.7
60	14.8	40.8	15.9	9.6	21.1	12.6	6.0
70	19.5	58.8	8.3	7.1	13.2	12.6	11.5
75	18.9	52.7	14.5	11.0	11.8	10.0	10.0

<sup>a</sup> Other reaction conditions are the same as those in Table 1.

表 5 溶剂对 VPO 催化剂甲苯选择性氧化的影响<sup>a</sup>Table 5 Effect of solvent on catalytic performance of VPO catalyst<sup>a</sup>

Solvent	Temperature/ °C	Conversion/ %	Selectivity/ %					BA yield/ %
			BA	Bal	BAc	Cresols	Others	
Acetonitrile	70	19.5	58.8	8.3	7.1	13.2	12.6	11.5
Acetonitrile <sup>b</sup>	70	14.1	51.0	11.9	9.6	16.3	11.2	7.2
Acetonitrile <sup>c</sup>	70	27.6	37.9	17.8	9.7	20.4	14.2	10.5
Acetone	65	5.4	58.8	13.7	0.0	20.2	7.3	3.2
Methanol	55	7.9	39.4	0.0	0.0	0.0	60.6	3.1
Dichloromethane	45	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
—	70	0.4	95.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.38

<sup>a</sup> Toluene= 14 mmol, VPO (P/V= 1. 1)= 10 mg, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 56 mmol, temperature= 70 °C, solvent = 10 mL. <sup>b</sup> Catalyst: 5 mg. <sup>c</sup> Catalyst: 20 mg.

## 2.5 催化剂的表征研究

### 2.5.1 XRD 表征

图 2 为 VOPO<sub>4</sub> 和 VPO 催化剂的 XRD 图。图中表明, 氮气氛下焙烧所得样品的主要衍射峰与 (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相的特征峰一致, 即  $2\theta = 22.9^\circ$ ,  $28.4^\circ$  及  $29.9^\circ$ , 分别对应于 (200), (042) 和 (202) 衍射晶面; 而空气氛下焙烧的样品主要由五价的 VOPO<sub>4</sub> 组成。VPO 催化剂随 P/V 比依次为 1.0, 1.1, 1.2 时, 虽然衍射线位置基本类似, 但表现出略有不同的谱线强度, P/V 比为 1.1 和 1.2 的 VPO 催化剂有较尖锐的衍射线, 这可能反映出 P/V 比对 VPO 催化剂结晶度的影响。

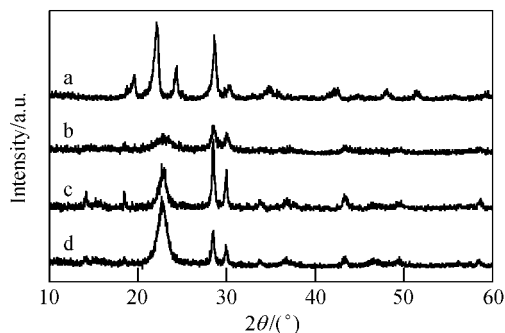
图 2 VOPO<sub>4</sub>和 VPO 催化剂的 XRD 图

Figure 2 Powder XRD patterns for as-prepared VPO and VOPO<sub>4</sub> catalysts

(a) VOPO<sub>4</sub>; (b) VPO, P/V= 1.0 (mol/mol); (c) VPO, P/V= 1.1 (mol/mol); (d) VPO, P/V= 1.2 (mol/mol)

### 2.5.2 FTIR 表征

图 3 为 VOPO<sub>4</sub> 和 VPO 催化剂的 FTIR 图。FTIR 结果表明, VPO 催化剂的主要吸收振动峰位于 1247, 1141, 1088 和 975~980 cm<sup>-1</sup>, 这和文献报道的 (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的数值非常接近<sup>[6]</sup>。催化剂在 1247 cm<sup>-1</sup> 和 975~980 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰的相对强度随 P/V 比增加而增强, 从一个侧面反映出催化剂在微观结构上有区别。文献认为, 在 975~980 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰可归属为 V<sup>IV</sup>=O 基团的贡献, 且谱峰逾强, 结晶度越好<sup>[6]</sup>。对于 VOPO<sub>4</sub> 催化剂, 其谱峰分辨率较低且出峰位置与 VPO 不同, 可能与主要由五价的 VOPO<sub>4</sub> 组成有关。

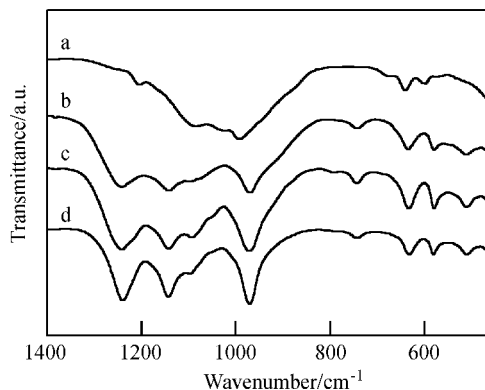
图 3 VOPO<sub>4</sub>和 VPO 催化剂的 FTIR 图

Figure 3 FTIR spectra for as-prepared VOPO<sub>4</sub> and VPO catalysts  
(a) VOPO<sub>4</sub>; (b) VPO, P/V= 1.0 (mol/mol); (c) VPO, P/V= 1.1 (mol/mol); (d) VPO, P/V= 1.2 (mol/mol)

### 2.5.3 H<sub>2</sub>-TPR 表征

图 4 示出了钒基催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图, 由于受电炉升温速率的限制, 在到达 1073 K 后系统处于恒温状态. 结果显示, 纯 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 963~1073 K 之间出现了四个还原峰, 一般认为是样品表面 V 从 +5 价逐步还原到 +4 价和 +3 价形成的<sup>[8]</sup>. 对于 VOPO<sub>4</sub> 催化剂, 所观察到的 H<sub>2</sub>-TPR 谱峰出现在 850 和 1073 K 处. 低温峰面积较大, 可能为样品表面所分散大量的 V<sup>5+</sup> 被还原所致; 高温峰或许为在还原气氛和高温下样品相变为 VPO 结构后的进一步还原过程. 而对于 VPO 催化剂, 其 H<sub>2</sub>-TPR 谱图在 973 K 附近有较小的宽峰和在 1036~1050 K 附近较明显的还原过程, 前者可能对应着表面高分散 V<sup>5+</sup> 的还原, 后者可为表面 V<sup>4+</sup> 被还原成了 V<sup>3+</sup> 的过程. 随着 P/V 从 1.0 增加到 1.2, 其峰温略向高温方向位移, 这从另一个实验事实反映出在 P/V 为 1.1~1.2 时, VPO 催化剂可能有较好的结晶度. 结合表 1 和表 2 的催化反应结果, 可以看到, 当采用 VOPO<sub>4</sub> 催化剂, 其表面存在大量易于还原的 V<sup>5+</sup> 物种, 对甲、乙苯选择氧化生成苯甲醛和苯乙酮的选择性均较低, 而表面存在有相当比例 V<sup>4+</sup> 的 VPO 催化剂则表现出较高的选择性.

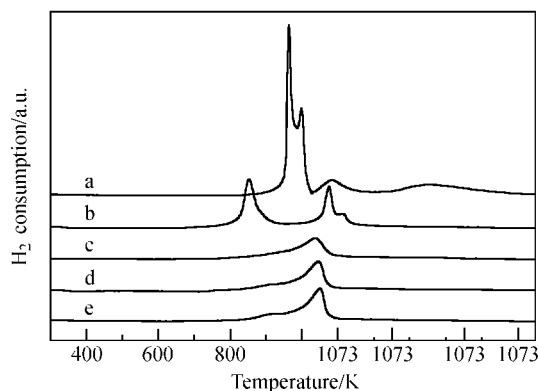


图 4 钒基催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图

Figure 4 H<sub>2</sub>-TPR profiles for V-based catalysts

(a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (b) VOPO<sub>4</sub>; (c) VPO, P/V = 1.0 (mol/mol); (d) VPO, P/V = 1.1 (mol/mol); (e) VPO, P/V = 1.2 (mol/mol)

### 2.6 反应机理初探

上述 XRD, FTIR 和 H<sub>2</sub>-TPR 结果显示, 对于 VPO 催化剂在 P/V 为 1.1~1.2 时, 有较好的结晶度, 归属为 V<sup>N</sup>=O 基团的吸收峰较强. 从甲、乙苯选择氧化反应结果可知, VPO 催化剂中, 在 P/V 比为 1.1~1.2 的情况下, 其苯甲醛或苯乙酮的产率较高. 在进行反应操作时, 我们发现, 在反应初期, 溶液颜色为绿色(V<sup>4+</sup>), 随着反应进行逐渐变成棕色(V<sup>5+</sup>), 最后又变为绿色(V<sup>4+</sup>). 此外, 在所比较的几种溶剂中, 以乙腈为溶剂的反应体系, 反应转化率和苯甲醛选择性均较高. 文献在采用 VPO 催化剂用双氧水氧化环烷烃时也观察到类似的结果和现象<sup>[9,10]</sup>. 基于这些, 我们认为钒基催化剂在双氧水存在下的甲、乙苯选择氧化反应, 将与 V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 的“氧化-还原”作用相关(见图 5), 在具有 (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相的 VPO 催化剂

表面上存在的 V<sup>5+</sup> 物种, 可能充当氧化甲、乙苯的活性中心; VPO 的活性和对苯甲醛或苯乙酮选择性优于 VOPO<sub>4</sub> 的重要原因之一很可能是 V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 比 V<sup>5+</sup> 更容易实现反应的氧化还原, 主要是 V<sup>5+</sup> 的 VOPO<sub>4</sub> 催化剂, 苯甲醛或苯乙酮的选择性较低, 而有一定比例 V<sup>4+</sup> 的 VPO 催化剂则有较高的选择性.

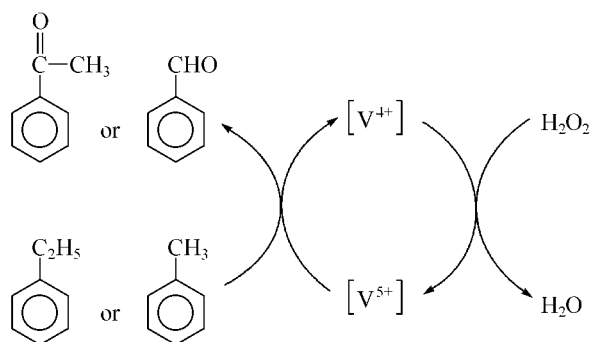


图 5 甲、乙苯选择氧化的可能反应机理

Figure 5 A possible mechanistic scheme for selective oxidations of toluene and ethylbenzene

### 3 结论

实验结果表明, 含 V 的化合物包括 VPO, VOPO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO(acac)<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 等均表现出以苯甲醛为甲苯选择性氧化主产物和以苯乙酮为乙苯选择氧化主产物的反应结果, 但从反应活性和主产物选择性来看, 按以下顺序递减: VPO > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > VOPO<sub>4</sub> > VO(acac)<sub>2</sub> > NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. 含 (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相的 VPO 在双氧水存在下, 对甲苯选择性氧化主产物苯甲醛的最高选择性为 58.8%, 对乙苯选择性氧化主产物苯乙酮的最高选择性大于 67.8%. VPO 的催化性能与 P/V 比、焙烧条件、双氧水的使用量、反应溶剂等有关. 从已有的实验结果推测, 钒基催化剂在双氧水存在下的甲、乙苯选择氧化反应, 与 V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 的“氧化-还原”作用相关.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

### References

- 1 Arakawa, H.; Aresta, M.; Amor, J. N.; Bateau, M. A.; Beckman, E. J.; Bell, A. T.; Bercaw, J. E.; Creutz, X. C.; Dinjus, E.; Dixon, D. A.; Domen, K.; DuBois, D. L.; Eckert, J.; Fujita, E.; Gibson, D. H.; Goddard, V. A.; Goodman, D. W.; Keller, J.; Kubas, G. J.; Kung, H. H.; Lyons, J. E.; Manzer, L. E.; Marks, T. J.; Morokuma, K.; Nicholas, K. M.; Periana, R.; Que, L.; Rostrup-Nielsen, J.; Sachtler, W. M. H.; Schmidt, L. D.; Sen, A.; Somorjai, G. A.; Stair, P. C.; Stults, B. R.; Tumas, W. *Chem. Rev.*

- 2001, 101, 953.
- 2 Grzybowska-Swierkosz, B. *Appl. Catal.* **1997**, 157, 263.
- 3 Vedin, J. C. *Catalysis Today*, Vol. 20, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- 4 Kantam, M. L.; Sreekanth, P.; Rao, K. K.; Kumar, T. P.; Rao, B. P. C.; Choudary, B. M. *Catal. Lett.* **2002**, 81, 223.
- 5 Centi, G. *Catal. Today* **1993**, 16, 5.
- 6 Martin, A.; Bentup, U.; Br ckner, A.; L cke, B. *Catal. Lett.* **1999**, 59, 61.
- 7 Choudary, B. M.; Reddy, P. N. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1995**, 103, L1.
- 8 Besselmann, S.; Freitag, C.; Hinrichsen, O.; Muhler, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4633.
- 9 Unnikrishnan, R. P.; Endalkachew, S.-D. *New J. Chem.* **2003**, 27, 525.
- 10 Unnikrishnan, R. P.; Endalkachew, S.-D. *Chem. Commun.* **2002**, 2142.

(A0404144 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)