

综述与展望

# 磷酸氧钒催化剂制备及其催化氧化性能研究进展

王世栋 赵 鹞\* 赵新红 季 东 李贵贤

(兰州理工大学石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

**摘 要:** 综述磷酸氧钒(VPO)催化剂制备方法及其对烷烃类物质催化氧化反应的研究进展,分析催化剂制备过程中载体、助剂、还原剂、分散剂、磷钒原子比以及在醇类溶液中回流时间等对VPO催化剂性能的影响。介绍VPO催化剂对烷烃类物质选择性氧化反应的反应机理,并展望VPO催化剂未来发展方向。

**关键词:** 催化剂工程; VPO催化剂; 催化氧化反应; 反应机理

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-1143.2019.02.002

**中图分类号:** TQ426.6; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2019)02-0024-07

## Progress of synthesis and catalytic oxidation performance of vanadium pyrophosphate oxide catalysts

Wang Shidong Zhao Yu\* Zhao Xinhong Ji Dong Li Guixian

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** Research progress of preparation methods for vanadium pyrophosphate oxide(VPO) catalysts and their catalytic performance for oxidation of alkanes were reviewed. Effects of carrier, additive, reducing agent, dispersant, atomic ratio of phosphorus and vanadium and the reflux times in alcohol solutions on properties of VPO catalysts had been investigated. The mechanism of selective oxidation of alkanes over VPO catalysts was also introduced, and the future development of VPO catalysts was prospected.

**Key words:** catalyst engineering; VPO catalyst; catalytic oxidation; reaction mechanism

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-1143.2019.02.002

**CLC number:** TQ426.6; O643.36 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2019)02-0024-07

磷酸氧钒(VPO)催化剂是一种成分多样化的催化体系,主要用于C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>烷烃选择性氧化反应,如正丁烷选择性氧化合成顺丁烯二酸酐、环己烷氧化合成环己醇和环己酮等<sup>[1]</sup>。20世纪60年代开始研究VPO催化剂,但到目前为止,对于VPO催化剂反应机理、催化剂表面活性相、V<sup>4+</sup>和V<sup>5+</sup>之间的相互协同作用以及催化剂表面钒的平均氧化态、催化反应历程等一系列问题还需要进一步探究。本文综述磷酸氧钒(VPO)催化剂制备方法及其对烷烃类

物质催化氧化反应的研究进展,分析催化剂制备过程中载体、助剂、还原剂、分散剂、磷钒原子比以及在醇类溶液中回流时间等对VPO催化剂性能的影响。

### 1 催化剂前驱体制备方法

钒基磷酸盐类材料的制备方法主要有水热法及醇溶剂热法。首先合成出前驱体磷酸氢盐半水合物(VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O),随后在体积分数1.5%正丁烷的空气氛中焙烧得到最终VPO催化剂。研究

收稿日期:2018-07-13

基金项目:国家自然科学基金(21203081;21763016)资助项目

作者简介:王世栋,1993年生,男,甘肃省武威市人,硕士,主要从事多相催化材料的研究。

通讯联系人:赵 鹞,1981年生,男,博士,副教授,硕士研究生导师。

者普遍认为,VPO催化剂前驱体制备方法很大程度上决定最终催化剂物化性质。VPO催化剂前驱体制备方法有固相法、气相法和液相法,其中最常用的是液相法<sup>[2]</sup>。常见液相法有VPA方法、VPO方法和VPD方法。

(1) VPA方法。采用水作为溶剂,盐酸、草酸、乳酸或者亚磷酸作为还原剂制备VPO催化剂。Hutchings G J等<sup>[3]</sup>采用水为溶剂,盐酸为还原剂制备VPO催化剂,此方法制备的催化剂比表面积很低( $4\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )。Poli G等<sup>[4]</sup>以草酸为还原剂制备VPO催化剂,研究发现,磷钒原子比 $< 1.1$ 时,制备的VPO催化剂含有大量无定型 $\alpha\text{-VOPO}_4$ 杂质;磷钒原子比 $> 1.1$ 时,会产生大量其他晶体和无定形化合物,如 $\text{VO}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。Lopez-Sanchez J A等<sup>[5]</sup>以亚磷酸作为磷源及还原剂,制备的VPO催化剂比表面积最高可达 $20\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,在正丁烷选择性氧化反应中,转化率62%,顺丁烯二酸酐选择性56%。采用水作为溶剂可以制备出性能优异的催化剂。

(2) VPO方法。采用有机醇类作为溶剂,如异丁醇和正辛醇等,苯甲醇作为还原剂,按一定体积比混合后一锅法制备VPO催化剂前驱体。Feng Xinzhen等<sup>[6]</sup>采用异丁醇作为溶剂,苯甲醇为还原剂,以及单独的苯甲醇作为溶剂及还原剂制备VPO催化剂。结果表明,异丁醇作为溶剂,苯甲醇作为还原剂制备的VPO催化剂具有更好的催化性能,其表面积最高可达 $36.9\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在乙酸甲酯和甲醛的醇醛缩合反应中,丙烯酸甲酯收率70.1%。Kalevaru V N等<sup>[7]</sup>采用异丁醇作为溶剂,苯甲醇作为还原剂,按体积比3:2混合制备VPO催化剂前驱体。在3-甲基吡啶的氨氧化反应中,3-甲基吡啶转化率接近100%,产物3-氰基吡啶收率大于80%。该方法制备的催化剂呈不规则块状物,虽看不出玫瑰花形,但已经形成玫瑰花形态雏形。相比于VPA方法,VPO方法制备的VPO催化剂比表面积明显增大,催化活性和选择性均高很多。

(3) VPD方法。该方法分为两个回流阶段,第一阶段采用水作为溶剂,一定温度下回流一定时间后过滤得到 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体粉末;第二阶段采用醇溶液为溶剂,将第一阶段得到的 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体粉末在醇溶液中继续回流一定时间,最终得到

VPO前驱体 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。VPD法最早由Hutchings G J等<sup>[8]</sup>报道,第一回流阶段采用水为溶剂, $\text{V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 分别为V源和P源,回流24 h过滤得到 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体粉末,将第一阶段得到的 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在异丁醇溶液中继续回流20 h得到VPO催化剂前驱体。将制备的VPO催化剂前驱体在体积分数1.5%正丁烷的空气氛中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 活化得到最终VPO催化剂,其比表面积可达 $40\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Leong L K等<sup>[9]</sup>用该方法制备的VPO催化剂,在正丁烷氧化为顺丁烯二酸酐反应中,正丁烷转化率37%,顺丁烯二酸酐选择性60%。VPD方法的优点是具有较高的结晶度和明显特征峰,其形貌呈玫瑰花形,缺点是制备步骤繁琐,需要两个阶段的回流。

## 2 影响VPO催化剂催化性能因素

### 2.1 载体

实验室采用液相法制备的VPO催化剂因比表面积小和机械强度低,其使用寿命和催化活性都不理想。若想要实现工业化生产应用,要求催化剂必须要有一定的机械强度;为了延长催化剂使用寿命,还需要催化剂具有一定耐磨性<sup>[10]</sup>。因此,研究者们开始将研究方向朝向负载型VPO催化剂。VPO催化剂负载在高比表面积载体材料上,能有效分散催化剂活性中心,进而有效提高催化剂表面活性。同时载体是惰性组分,不参与反应并且还能有效提高催化剂的机械强度,将负载型VPO催化剂用于反应床可有效减少催化剂磨损。负载型催化剂具有催化活性高、机械强度高和使用寿命长等优点。

Santra C等<sup>[11]</sup>用TUD-1和SBA-15作为载体,采用沉淀-沉积法制备负载型VPO催化剂。XRD表征发现,两种负载型催化剂均能保持良好的 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 晶形,制备的负载型催化剂团聚成花蕾状。与未负载催化剂相比,负载型催化剂VPO-TUD-1的比表面积由原来的 $11\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高至 $174\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,相应的SBA-15负载型催化剂比表面积达到 $162\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究发现,在环己烷氧化反应中,负载质量分数60%VPO-TUD-1具有最佳的催化性能,环己烷转化率31%,环己酮选择性97%。

Rezaei M等<sup>[12]</sup>用KIT-6作为载体,制备了一系列高分散KIT-6-VPO催化剂,XRD表征发现,负载型催化剂中随着载体含量的增加,衍射峰强度逐渐增大,分析原因可能是载体中 $\text{SiO}_2$ 干涉所致。

随着载体含量的增大,催化剂比表面积逐渐增大,对应催化剂比表面积分别为  $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $278 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $301 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。比表面积显著增加主要原因是 KIT-6 负载材料具有三维立体对称性,具有很高的比表面积和空隙体积以及大孔径,可以很好分散 VPO 催化剂。在甲苯氧化反应中,质量分数 17% KIT-6-VPO 催化剂性能最佳,甲苯转化率 17.76%,苯甲醛选择性 69.24%。

Wu Huayi 等<sup>[13]</sup>首次采用  $\text{CeO}_2$  和不同浓度  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  改性的 P-CeO<sub>2</sub> 作为载体,制备了一系列负载型催化剂。 $\text{CeO}_2$  是一种具有高晶格氧和高氧容量,作为催化剂载体,能增强醇的氧化性,使催化反应可在低温下进行。研究发现,负载材料的特性很大程度上影响催化剂性能,且负载型催化剂和未负载催化剂均具有相似的  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  晶相,但负载型催化剂增强了  $\text{V}^{4+}$  还原性。 $\text{CeO}_2$  和 P-CeO 作为催化剂载体制备的负载型 VPO 催化剂在正丁烷选择性氧化反应中,VPO/P-CeO<sub>2</sub> 催化剂具有更高的催化活性及目标产物选择性。XRD 表征发现,VPO/CeO<sub>2</sub> 负载型催化剂中几乎全是 VOPO<sub>4</sub> 晶相,尤其在质量分数为 18% VPO/CeO<sub>2</sub> 负载型催化剂的  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  晶相信号峰非常弱,几乎检测不到  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  晶相特征峰。而 VPO/P-CeO<sub>2</sub> 负载型催化剂主要物相为  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  以及少量 VOPO<sub>4</sub>,对于 VPO/P-CeO<sub>2</sub> 制备的一系列负载型 VPO 催化剂,即使质量分数 9% VPO/CeO<sub>2</sub> 也能检测到  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  相特征峰。通过  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  改性后,VPO/P-CeO<sub>2</sub> 可检测到  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  特征峰,随着  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  浓度的增加,其特征峰强度增大。拉曼光谱和 TPR 结果与 XRD 表征结果一致。主要原因是在制备前驱体过程中, $\text{V}_2\text{O}_5$  中  $\text{V}^{5+}$  首先被醇类溶液还原为不溶  $\text{V}_2\text{O}_4(\text{V}^{4+})$  中间物,再与后期加入的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  发生反应生成  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。故 VPO/CeO<sub>2</sub> 负载型催化剂制备过程中, $\text{H}_3\text{PO}_4$  可能与  $\text{CeO}_2$  发生相互作用,因此有部分  $\text{H}_3\text{PO}_4$  被消耗,所以几乎没有生成  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。在正丁烷选择性氧化反应中,VPO/CeO<sub>2</sub> 负载型催化剂上顺丁烯二酸酐收率为 24.4%,VPO/P-CeO<sub>2</sub> 负载型催化剂上顺丁烯二酸酐收率为 57.5%。

## 2.2 磷钒原子比

Toosi M R 等<sup>[14]</sup>采用传统水热法,磷钒原子比为 0.5、1 和 2 合成的催化剂分别命名为 VPO-0.5、VPO-1 和 VPO-2。BET 表征发现,制备的 VPO 催

化剂比表面积随磷钒原子比的增加而增大。XRD 表征结果表明,VPO-2 催化剂结晶度明显低于前两个,因此,随着磷钒原子比增加,催化剂结晶度减小。SEM 表征结果显示制备的催化剂平均粒径为 (80~100) nm。将制备的催化剂应用于环己烷选择性氧化反应中,VPO-2 催化剂催化性能最佳,环己酮选择性为 96%,VPO-1 和 VPO-0.5 催化剂上环己酮选择性分别为 91% 和 85%。因此,催化剂制备中磷钒原子比是影响催化剂催化性能的重要因素,因为磷钒原子比能有效控制催化剂表面酸性以及提高中间体稳定性。

Guo X 等<sup>[15]</sup>研究不同磷钒原子比对催化剂性能的影响,研究发现,随着磷钒原子比的增加, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  和 VOPO<sub>4</sub> 特征衍射峰强度先增强后减弱。一方面表明磷钒原子比有效促进  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  和 VOPO<sub>4</sub> 相的形成;另一方面也表明在催化剂制备过程中  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) 的加入很大程度上影响催化剂结晶度。磷钒原子比 1.2 时,VPO 催化剂的  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  和 VOPO<sub>4</sub> 特征衍射峰最强。磷钒原子比从 0.6 增加至 1.4,催化剂比表面积从  $7.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增大至  $49.76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔体积增加,孔径减小。随着磷钒原子比增加,催化剂比表面积增大,是由于催化剂结构发生变化,即  $\text{H}_3\text{PO}_4$  逐渐加入生成的催化剂主要以小颗粒为主,故导致催化剂比表面积增加、孔径减小。通过 SEM 表征发现,磷钒原子比 0.6 时观察到不规则结构,表明催化剂没有形成稳定的晶体形状;磷钒原子比 1 时观察到催化剂为传统结晶薄片;磷钒原子比 1.2 时观察到不规则花蕾状。研究还发现,磷钒原子比与催化剂酸碱度变化有很大关系,即增加磷钒原子比后可提供部分(中)强酸位点同时还会强化碱位点,有助于更好的催化性能。在乙酸甲酯和甲醛的醇醛缩合反应中,随着磷钒原子比增加,丙烯酸甲酯收率先增大后减小,磷钒原子比 1.2 时催化性能最佳,丙烯酸甲酯收率 75.9%。

## 2.3 助剂

在催化剂制备过程中添加助剂可有效改变 VPO 催化剂结构和相组成,有利于提高 VPO 催化剂催化活性<sup>[10]</sup>。一般来讲,助剂的加入有两种方法:一种是在合成前驱体时原料中  $\text{V}^{5+}$  被醇类溶液还原为  $\text{V}^{4+}$  后加入助剂;另一种是在前驱体合成后,将制备的  $\text{VOHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  浸泡在添加了助剂的溶液中,然后焙烧活化。周凌等<sup>[16]</sup>在 VPO 催化剂前驱体制备过程中添加适量铈-钨复合氧化物作为助剂,得

到了一种新型的铈-钨复合 VPO 催化剂。研究表明,铈-钨复合氧化物作为助剂起到了调节催化剂中  $V^{4+}$  与  $V^{5+}$  比例、促进了  $(VO)_2P_2O_7$  相的形成以及稳定钒的平均价态等作用,有利于促进正丁烷起始条件下的脱氢活化,从而提高 VPO 催化剂催化活性。

Ye Daiqi 等<sup>[17]</sup>在制备 VPO 前驱体过程中添加 Zr、Co、Ce、Zn、Sn、K、Ba 和 Bi 等作为助剂,制备了一系列 VPO 催化剂,用于正丁烷选择性氧化为顺丁烯二酸酐的反应。研究表明,助剂的加入在一定程度上可提高催化剂催化活性。XRD 表征结果表明,助剂的加入未使催化剂结构发生明显改变,所有 VPO 催化剂前驱体均主要含  $VOPO_4 \cdot 0.5H_2O$ ,而活化后催化剂主要含有  $(VO)_2P_2O_7$  和少量  $\alpha-VOPO_4$ 。

Wang Aili 等<sup>[18]</sup>通过添加 Cs、Ce 和 Nd 助剂,制备了一系列 VPO 催化剂,与未加助剂的 VPO 催化剂相比,加入助剂的 VPO 催化剂具有更好的催化性能。研究表明,随着助剂加入量的增加,制备的 VPO 催化剂表面的  $V^{5+}$  与  $V^{4+}$  原子比增大。在催化剂制备中加入少量助剂后,催化剂结构基本不发生改变,但是 Cs 与 V 原子比增加至 0.2 时,在  $2\theta = 23.7^\circ$ 、 $24.7^\circ$ 、 $26.5^\circ$  和  $27.6^\circ$  检测到特征峰,表明催化剂中生成了  $Cs_4P_2O_7$  相; Ce 与 V 原子比增加至 0.3,在  $2\theta = 20.0^\circ$ 、 $24.8^\circ$ 、 $29.1^\circ$ 、 $31.2^\circ$ 、 $41.5^\circ$  和  $59.4^\circ$  检测到特征峰,表明生成了  $CePO_4$  相; Nd 与 V 原子比增加至 0.3,在  $2\theta = 29.5^\circ$ 、 $31.6^\circ$  和  $42.4^\circ$  检测到特征峰,表明生成了  $NdPO_4$  相。研究还发现,加入一定量助剂,不同程度上提高了催化剂表面酸性,在乙酸和甲醛的醇醛缩合反应中,甲醛转化率逐渐增加,表明催化剂表面酸性增强更有利于甲醛转化。

## 2.4 还原剂

采用液相法制备的 VPO 催化剂根据使用溶剂种类不同可分为水相法和有机相法。水相法采用的溶剂为水,还原剂有盐酸、草酸和亚磷酸等。有机相法采用的溶剂为醇类溶液,使用的还原剂主要有苯甲醇、异丁醇和正辛醇等。

王晓晗等<sup>[19]</sup>采用不同还原剂还原前期合成的  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  制备 VPO 催化剂前驱体,并研究晶面择优取向现象。对于在体积分数 1.5% 正丁烷的空气混合气氛中活化后生成的  $(VO)_2P_2O_7$  晶相,研究其晶面择优暴露对正丁烷选择性氧化制备顺丁烯二酸酐催化性能的影响。研究发现,用伯醇作为还

原剂制备的 VPO 催化剂前驱体  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  的晶面择优取向于 (220) 晶面,晶型为玫瑰状或扭曲片状聚集体,活化后产物仅含  $(VO)_2P_2O_7$  晶相,其 (020) 晶面择优暴露;以仲醇作为还原剂制备的 VPO 催化剂前驱体的晶面择优取向于 (001) 晶面,晶型为片状体,活化后产物由  $(VO)_2P_2O_7$ 、 $VOPO_4$  和其他无定形相组成,其中  $(VO)_2P_2O_7$  相含量低,其 (020) 晶面暴露少;由苯醇、环己醇和 3-甲基-3-庚醇作为还原剂制备的催化剂前驱体的晶面择优取向性以及晶型与用仲醇制备的催化剂基本相似。在正丁烷选择性氧化反应中,采用正辛醇作为有机相还原剂制备的催化剂,正丁烷转化率和顺丁烯二酸酐选择性均比采用仲辛醇和其他还原剂制备的催化剂催化性能高,同时活性相  $(VO)_2P_2O_7$  结晶度也更高, (020) 晶面择优暴露较多。在  $(VO)_2P_2O_7$  晶相中,随着 (020) 晶面暴露量的增加, VPO 催化剂表面积随之增大,由于正丁烷选择性氧化制备顺丁烯二酸酐反应的催化剂活性中心在 (020) 晶面,两方面原因使 VPO 催化剂具有更好的催化性能。

Chen Shengli 等<sup>[20]</sup>采用异丁醇、异丁醇-苯甲醇和异丁醇-石油醚作为还原剂,制备一系列 VPO 催化剂,研究各种还原溶剂对 VPO 结构及催化性能的影响。结果表明,使用异丁醇-石油醚作还原溶剂,只生成  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  一种晶相;使用其他溶剂作为还原剂,则生成  $VO(H_2PO_4)_2$  和  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  两种晶相,但还原剂种类不同生成这两种晶体的相对量不同。所有前期合成的前驱体经活化后得到的 VPO 催化剂只含有  $(VO)_2P_2O_7$  晶相。

## 2.5 分散剂

为了提高 VPO 催化剂性能,大量研究致力于提高催化剂比表面积。最初采用超临界流体干燥法提高催化剂的比表面积<sup>[21]</sup>,但是该方法制备的 VPO 催化剂仅含有微量  $(VO)_2P_2O_7$  晶相,在烷烃选择性氧化反应中催化性能不佳。Hutchings G J 等<sup>[3]</sup>采用机械球磨法处理催化剂,其比表面积明显增大,制备的 VPO 催化剂  $(VO)_2P_2O_7$  为主要晶相,活性明显提高,但这种制备方法比较繁琐且重复性不高。

近年来,为了提高催化剂比表面积,在制备 VPO 催化剂前驱体过程中添加聚乙二醇作为分散剂制备高比表面积催化剂。王晓书等<sup>[22]</sup>采用两种不同分子量的聚乙二醇 (PEG6000、PEG10000) 作为分散剂,制备的 VPO 催化剂比表面积分别为  $52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而不加聚乙二醇制备的

VPO 催化剂的比表面积仅为  $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 可见聚乙二醇的加入明显增大催化剂比表面积。其原因可能是聚乙二醇本身是一种大分子表面活性剂, 在 VPO 催化剂前驱体制备过程, 聚乙二醇明显降低前驱体成核的表面能, 从而有利于前驱体均匀成核; 同时聚乙二醇还会附着在制备的催化剂前驱体表面, 抑制前驱体中小颗粒聚集。通过 XRD、XPS 及 FT-IR 等表征结果表明, 两种方法制备催化剂的主要晶相均为  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 但是这两类催化剂的微观结构略有不同。正丁烷选择氧化生成顺丁烯二酸酐的催化反应结果表明,  $385 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 加聚乙二醇制备的 VPO 催化剂上正丁烷转化率约为 85%, 顺丁烯二酸酐选择性 78%; 不加聚乙二醇制备的 VPO 催化剂上正丁烷转化率和顺丁烯二酸酐选择性均为 71%。Feng Xinzhen 等<sup>[6]</sup> 在 VPO 催化剂制备过程中添加 PEG6000 作为分散剂, 明显增大了催化剂比表面积, 也提高了催化剂结晶度, 与未加 PEG6000 制备的催化剂相比, 催化剂表面  $\text{V}^{5+}$  与  $\text{V}^{4+}$  物质的量比减小, 表面酸性增强。

## 2.6 回流时间

Leong L K 等<sup>[9]</sup> 采用传统 VPD 方法制备 VPO 催化剂, 在第二阶段回流中使用正丁醇为还原剂,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  回流时间 8 h、15 h 和 24 h, 制备的 VPO 催化剂前驱体分别命名为  $\text{VPO}_{\text{R8 pre}}$ 、 $\text{VPO}_{\text{R15 pre}}$  和  $\text{VPO}_{\text{R24 pre}}$ 。将制备的 VPO 催化剂前驱体在体积分数 1.5% 正丁烷的空气混合气氛中  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 18 h, 得到最终 VPO 催化剂, 分别命名为  $\text{VPO}_{\text{R8}}$ 、 $\text{VPO}_{\text{R15}}$  和  $\text{VPO}_{\text{R24}}$ 。研究结果表明, 制备的 3 种 VPO 催化剂具有良好的  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  结晶相和相似的特征峰, 表面形貌为玫瑰花状。随着回流时间的延长, 催化剂比表面积随之增加,  $\text{VPO}_{\text{R24}}$ 、 $\text{VPO}_{\text{R15}}$  和  $\text{VPO}_{\text{R8}}$  比表面积最高分别为  $31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着回流时间延长, 钒平均氧化态和磷钒原子比增加。在正丁烷选择性氧化为顺丁烯二酸酐反应中, 随着回流时间的延长, 正丁烷转化率增加, 即  $\text{VPO}_{\text{R24}}$  上正丁烷转化率最高为 37%, 但产物选择性相反,  $\text{VPO}_{\text{R8}}$  作催化剂, 顺丁烯二酸酐选择性最高为 67%。原因可能是催化剂比表面积增大后, 其表面暴露的活性位点增加, 所以随着回流时间的增加催化剂活性提高。顺丁烯二酸酐选择性随回流时间的增加降低, 其原因可能与催化剂表面的磷钒原子比以及  $\text{V}^{4+}$  与  $\text{V}^{5+}$  物质的量比有关。

## 3 催化反应机理

Gulians V V 等<sup>[23]</sup> 研究对比了所有  $\text{C}_4$  烃类化合物包括直链分子和五元杂环化合物共 16 种  $\text{C}_4$  烃类化合物催化氧化为顺丁烯二酸酐的反应。结果表明, VPO 催化剂具有多功能团特性, 能选择性地各种功能团氧化为顺丁烯二酸酐。尽管目标产物顺丁烯二酸酐收率和副产物都不相同, 但是 16 种  $\text{C}_4$  烃类化合物选择性氧化制顺丁烯二酸酐的机理基本相似, 都是  $\text{V}^{4+}$  与  $\text{V}^{5+}$  之间的氧化还原行为以及  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  晶相的结构特征和  $\text{C}_4$  烃类化合物本身化学特性共同决定催化反应的反应机理。以正丁烷选择性氧化为顺丁烯二酸酐为例, 其氧化反应历程如图 1 所示。

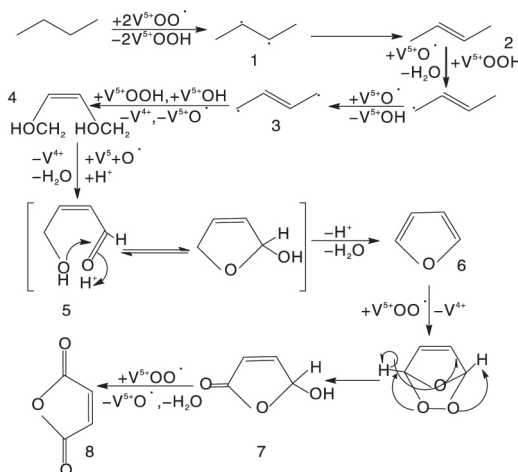


图 1 正丁烷在  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  相 (100) 晶面  $\text{V}^{5+}$  位上选择氧化为顺丁烯二酸酐的路径<sup>[23]</sup>

Figure 1 Possible pathway of the selective oxidation of *n*-butane to cis-butenedioic anhydride over  $\text{V}^{5+}$  active sites in the (100) planes of  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  catalyst<sup>[23]</sup>

VPO 催化剂选择性氧化正丁烷制顺丁烯二酸酐反应过程中,  $\text{V}^{4+}$  被氧化为  $\text{V}^{5+}$ , 在后续反应  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  共同参与反应。正丁烷被活化后首先形成 1,4-双自由基, 后在 VPO 催化剂作用下脱去 2,3 碳位上的两个氢原子是整个反应的决定步骤<sup>[24]</sup>, 形成的正丁烯通过抽取-复合机理形成 1,4-双自由基, 再进一步双羟基化形成不饱和 2-烯基-1,4-丁二醇。上一步生成的 2-烯基-1,4-丁二醇在  $\text{V}^{5+}-\text{O}^-$  以及  $\text{H}^+$  的参与下进一步被氧化后得到 4-羟基-2-丁醛, 4-羟基-2-丁醛失去一分子水后得到呋喃, 呋喃再通过环加成作用后得到 5-羟基-2-呋喃糖苷, 进一步氧化得到顺丁烯二

酸酐。

#### 4 结语与展望

VPO 催化剂除了被用于  $C_2 \sim C_4$  烷烃选择性氧化反应,还用于各种醇醛缩合反应。随着研究的深入进行,未来 VPO 催化剂的研究发展可能朝着以下三个方面突破:

(1) 尝试以其他溶剂或媒介制备高比表面积 VPO 催化剂。如以离子液体为溶剂,因其具有不易挥发、较高的热稳定性及蒸气压低、不仅可以作溶剂而且还是良好的模板剂等特性,与水热法相比,该制备方法条件温和,操作简便,常压下反应,同时借助微波加热手段,可大大缩短反应时间,可制备出性能优越的 VPO 催化剂。

(2) 纳米结构 VPO 催化剂的研发。纳米结构催化剂相比于常规法制备的催化剂具有更高的催化活性和良好的选择性,随着纳米材料结构和性能研究的深入以及催化剂制备方法的改进,纳米级 VPO 催化剂的理论研究更受研究者关注,应用前景更广阔。

(3) 开发出新型绿色高效 VPO 催化剂。通过改善制备方法,加大对催化剂结构和反应机理的研究,制备出对环境友好的高性能 VPO 催化剂,在工业应用中将带来巨大的经济效益。

#### 参考文献:

[1] Behera G C, Parida K M. Fascinating and challenging role of tungstate promoted vanadium phosphate towards solvent free esterification of oleic acid [J]. Dalton Transactions, 2012, 41(4): 1325 - 1331.

[2] 刘先明,李春福,高浩华,等. 正丁烷选择性氧化制顺酐 VPO 催化剂的研究进展 [J]. 材料导报, 2008, 22(4): 57 - 61.

Liu Xianming, Li Chunfu, Gao Haohua, et al. Research progress on selective oxidation of *n*-butane catalyst for anhydride VPO [J]. Materials Guide, 2008, 22(4): 57 - 61.

[3] Hutchings G J, Higgins R. Selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride with vanadium phosphorus catalysts prepared by comminution in the presence of dispersants [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 154(1/2): 103 - 115.

[4] Poli G, Resta I, Ruggeri O, et al. The chemistry of catalysts based on vanadium - phosphorous oxides: Note II. The role of the method of preparation [J]. Applied Catalysis, 1981, 1(6): 395 - 404.

[5] Lopez - Sanchez J A, Griesel L, Bartley J K, et al. High temperature preparation of vanadium phosphate catalysts using water as solvent [J]. Cheminform, 2003, 34(46): 89 - 105.

[6] Feng Xinzhen, Yao Yao, Su Qin, et al. Vanadium pyrophosphate oxides: the role of preparation chemistry in determining renewable acrolein production from glycerol dehydration [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164(164): 31 - 39.

[7] Kalevaru V N, Lütcke B, Martin A. Synthesis of 2,6 - dichlorobenzonitrile from 2,6 - dichlorotoluene by gas phase ammoxidation over VPO catalysts [J]. Catalysis Today, 2009, 142(3/4): 158 - 164.

[8] Hutchings G J, Sananes M T, Sajip S, et al. Improved method of preparation of vanadium phosphate catalysts [J]. Catalysis Today, 1997, 33(1/3): 161 - 171.

[9] Leong L K, Chin K S, Taufiq - Yap Y H, et al. Effect of varying reflux durations on the physico - chemical and catalytic performance of vanadium phosphate catalysts synthesized via vanadyl hydrogen phosphate sesquihydrate [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 415(415/416): 53 - 58.

[10] 师慧敏,陈雅萍. 正丁烷氧化法制顺酐钒磷氧催化剂的研究进展 [J]. 石油化工, 2013, 42(9): 1044 - 1055.

Shi Huimin, Chen Yaping. Research progress on anhydride vanadium phosphorus oxygen catalyst by *n*-butane oxidation [J]. Petrochemical Industry, 2013, 42(9): 1044 - 1055.

[11] Santra C, Shah S, Mondal A, et al. Synthesis, characterization of VPO catalyst dispersed on mesoporous silica surface and catalytic activity for cyclohexane oxidation reaction [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2016, 223: 121 - 128.

[12] Rezaei M, Chermahini A N, Dabbagh H A. Selective oxidation of toluene to benzaldehyde by  $H_2O_2$  with mesoporous silica KIT - 6 supported  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  catalyst [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(4): 3529 - 3539.

[13] Wu Huayi, Jin Peng, Sun Yifei, et al. Enhancing catalytic performance of phosphorus - modified ceria supported VPO catalysts for *n*-butane oxidation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 414: 1 - 8.

[14] Toosi M R, Peyrovi M H, Hejazian S, et al. Highly selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone using VPO catalysts in a high pressure batch reactor [J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2014, 111(2): 569 - 576.

[15] Guo Xinpeng, Yang Dan, Zuo Cuncun, et al. Catalysts, process optimization and kinetics for the production of methyl acrylate over vanadium phosphorus oxide catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017,

- 56(20):5860-5871.
- [16]周凌,李然家,李剑锋,等.用于丁烷选择性氧化制顺酐的铈钼复合钒磷氧催化剂的研究[J].催化学报,2002,23(1):72-76.  
Zhou Ling, Li Ranjia, Li Jianfeng, et al. Study on cerium zirconium composite vanadium phosphorus oxygen catalyst for selective oxidation of butane to anhydride [J]. Journal of Catalysis 2002 23(1):72-76.
- [17]Ye Daiqi, Fu Mingli, Liang Hong, et al. Influence of additives on various VPO catalysts prepared by coprecipitation process [J]. Journal of South China University of Technology, 2004 32(1):49-55.
- [18]Wang Aili, Hu Jing, Yin Hengbo, et al. Aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid over Cs (Ce, Nd) VPO/SiO<sub>2</sub> catalyst [J]. Rsc Advances, 2017, 7(76):48475-48485.
- [19]王晓晗,卢冠忠,黄仲涛.用醇还原VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O制备的VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O的择优取向性能[J].催化学报,2001,22(1):26-30.  
Wang Xiaolan, Lu Guanzhong, Huang Zhongtao. The optimal orientation performance of VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O prepared by reducing VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O with alcohol [J]. Journal of Catalysis 2001 22(1):26-30.
- [20]Chen Shengli, Shao Hancheng. A new route to prepare VPO catalyst for the selective oxidation of pentane [J]. Chinese Journal of Catalysis, 1999 20(5):553-556.
- [21]周凌,李剑锋.超临界流体干燥方法在丁烷选择性氧化制顺酐VPO催化剂制备中的应用[J].催化学报,2001,22(5):427-431.  
Zhou Ling, Li Jianfeng. Application of supercritical fluid drying method in preparation of anhydride VPO catalyst by butane selective oxidation [J]. Journal of catalysis 2001 22(5):427-431.
- [22]王晓书,聂维艳,季伟捷,等.高比表面积VPO催化剂的制备及其性质研究[J].高等学校化学学报,2002,23(4):620-623.  
Wang Xiaoshu, Nie Weiyan, Ji Weijie, et al. Preparation and properties of high specific surface area VPO catalyst [J]. Journal of Chemistry 2002 23(4):620-623.
- [23]Gulians V V, Holmes S A. Probing polyfunctional nature of vanadyl pyrophosphate catalysts: oxidation of 16 C<sub>4</sub> molecules [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 175(1):227-239.
- [24]冯景隆,李春福,刘先明,等.正丁烷选择氧化制顺酐钒磷氧化物催化剂的研究进展[J].石油化工,2008,37(9):967-972.  
Feng Jinglong, Li Chunfu, Liu Xianming, et al. Research progress of *n*-butane selective oxidation catalyst for anhydride vanadium phosphorus oxide [J]. Petrochemical, 2008 37(9):967-972.