

负载型 VPO 催化剂选择性催化苯乙烯合成苯甲醛

强 斌, 孔祥国, 卓广澜*

(浙江理工大学 理学院化学系, 浙江 杭州 310018)

摘要: 制备了多种载体 (MCM-41、ZSM-5、 γ - Al_2O_3 、 TiO_2) 负载的 Ni-VPO 催化剂, 对催化剂进行 XRD、FT-IR、SEM 表征, 考察了它们在苯乙烯催化氧化选择性合成苯甲醛反应中的活性. 结果表明, Ni-VPO/ TiO_2 对苯乙烯催化氧化反应具有最好的转化率和选择性, 在优化条件下, 苯乙烯转化率为 91.2%, 苯甲醛选择性 76%. 认为 TiO_2 载体提高了 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 在载体表面的分散程度, 抑制 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的聚合, 以及可能发生的 TiO_2 与 VPO 某种程度的键联, 是催化活性提高的主要原因.

关键词: 负载型 VPO 催化剂; 选择性氧化; 苯乙烯; 苯甲醛

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

以甲苯或苯乙烯为原料通过催化氧化合成苯甲醛是一条有吸引力的合成路线. 以甲苯为反应物时, 无论气相催化氧化法和液相催化氧化法, 无法同时达到高的转化率和选择性, 相比较而言, 苯乙烯为原料时反应更容易一些. 与甲苯类似, 苯乙烯选择性催化氧化反应是一连串反应, 催化剂选择不同, 可以得到环氧苯乙烷、苯甲醛、苯乙酮、苯甲酸等多种产物, 因此开发高效、选择性好的催化剂一直是苯乙烯氧化合成苯甲醛研究的热点^[1-6].

在之前的工作中, 我们制备了多种金属助剂修饰的 VPO 催化剂, 应用于苯乙烯的氧化反应中取得了好的催化效果, 发现 Ni 助剂修饰的 VPO 催化剂能显著提高苯甲醛的选择性, 以 30% H_2O_2 为氧化剂, 优化条件下苯乙烯转化率为 80.6%, 苯甲醛选择性 74%^[7]. 在此基础上, 我们制备了多种载体负载的 Ni-VPO 催化剂, 试图进一步改善苯乙烯催化氧化反应的活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验所用药品均为分析纯, 购自国药集团上海分公司. 称取 3.62 g V_2O_5 (0.02 mol), 0.99 g $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.002 mol), 置于 30 mL 异丁醇和 20 mL 苯甲醇中, 140 °C 搅拌回流 6 h, 降低温度, 按照 5%、10%、15%、20% 负载量加入计算量

的载体, 加热回流 1 h. 按 $n(\text{P}) : n(\text{V}) = 1 : 1$ 滴加 85% 的磷酸 3 mL, 继续冷凝回流 6 h, 降温过滤, 分别用丙酮, 水多次洗涤. 滤饼在 110 °C 烘箱中干燥 12 h, 将得到的催化剂前驱体粉末置于 480 °C 马弗炉中焙烧 5 h. 得到负载型 VPO 催化剂.

1.2 催化剂表征

催化剂的物相分析在 DX-2000 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶射线, 石墨单管检测器, X 射线电压 35 kV, 电流 25 mA. 表面形貌分析采用日本 HITACHI S-4800 冷场扫描电子显微镜. 催化剂红外光谱 (FT-IR) 在 Nicolet Avatar 370 型红外光谱仪上测定, KBr 压片.

1.3 苯乙烯催化氧化反应

1.56 g 重新蒸馏过的苯乙烯 (0.015 mol)、0.09 g 负载型 VPO 催化剂、7.5 mL 乙腈混合于三口瓶中, 缓慢滴加 3 mL 30% H_2O_2 . 升温至 50 °C, 磁力搅拌数小时. 并间隔一定时间取样, 对其进行气相分析. 采用 GC7900 型气相色谱 (上海天美仪器厂) 对样品组成进行分析, 色谱条件如下: 氢火焰离子化检测器, HP-5 型毛细管柱, 管长 30 m, 内径 0.32 mm, 载气为高纯氮气, 气化室温度 250 °C, 检测器 230 °C, 柱箱程序升温初始温度 60 °C, 终温 200 °C. 产物定量采用面积归一化法, 产物结构由 Bruker 400MHz 核磁共振波谱仪和 Agilent 的 GC-MS 系统表征.

收稿日期: 2013-10-09; 修回日期: 2013-11-10.

作者简介: 强斌 (1986-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, Tel: (0571) 86843228; E-mail: zhuoguanglan@163.com.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Ni-VPO 和各种负载型 Ni-VPO 催化剂 XRD 谱图如图 1，由于载体的不同，各催化剂的谱图差别较大，所有的催化剂在 $2\theta=28.31^\circ$ 、 29.92° 处均能找到 $(VO)_2P_2O_7$ 晶相特征峰，说明催化剂已负载到载体中。比较各 $(VO)_2P_2O_7$ 晶相特征峰，Ni-VPO/ TiO_2 最弱，表明 Ni-VPO 活性组分在 TiO_2 载体表面能高度分散， TiO_2 有助于提高 $(VO)_2P_2O_7$ 在载体表面的分散程度，抑制 $(VO)_2P_2O_7$ 的聚集，减小其微晶尺寸。在其他几种载体上，都可以发现较尖锐的 $(VO)_2P_2O_7$ 特征峰，说明在这些载体上表面的 $(VO)_2P_2O_7$ 容易发生聚集形成较为粗大的微晶。

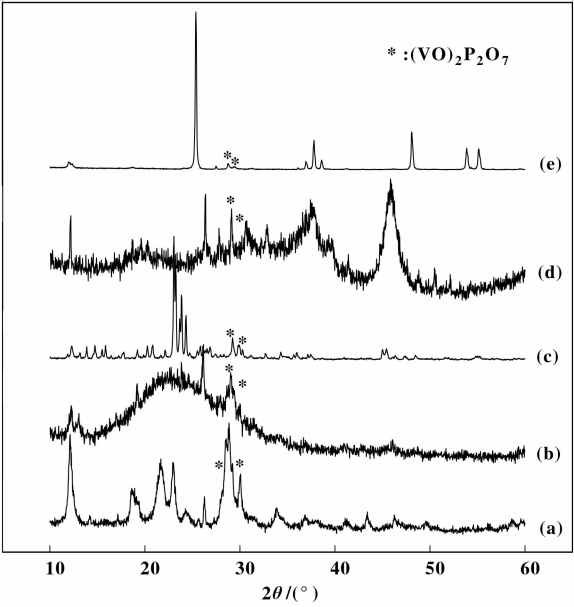


图 1 负载型 Ni-VPO 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the catalyst samples
(a): Ni-VPO; (b): Ni-VPO/MCM-41; (c): Ni-VPO/ZSM-5;
(d): Ni-VPO/ γ - Al_2O_3 ; (e): Ni-VPO/ TiO_2

不同负载量的 Ni-VPO/ TiO_2 的 XRD 谱图如图 2，在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 54.0° 和 56.2° 处都有明显的 TiO_2 的特征峰。不同负载量的 Ni-VPO/ TiO_2 催化剂在 $2\theta=28.31^\circ$ 、 29.92° 能找到 $(VO)_2P_2O_7$ 相特征峰，并随着负载量的增加，峰形变的更加明显。

2.2 红外光谱分析

图 3 为不同负载量的 Ni-VPO/ TiO_2 催化剂红外谱图，图中 $850 \sim 1\,300\,cm^{-1}$ 的宽峰是磷酸基的伸缩振动吸收峰，其中 $1\,240$ 和 $1\,139\,cm^{-1}$ 处是 PO_3

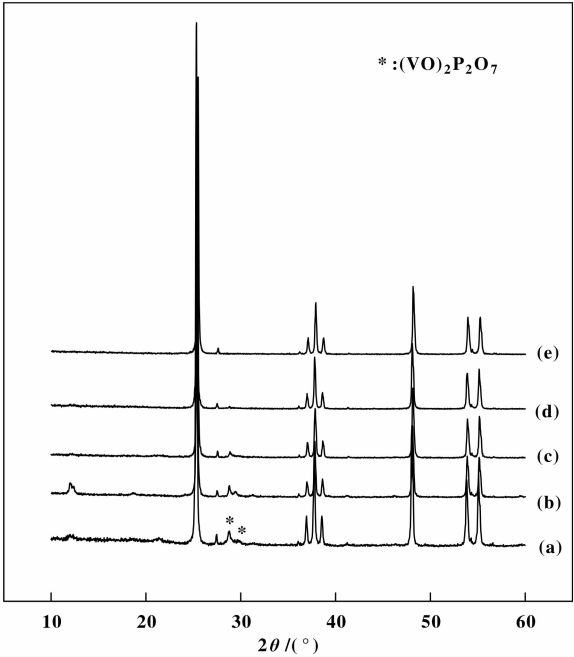


图 2 TiO_2 、不同负载量的 Ni-VPO/ TiO_2 催化剂 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the Ni-VPO/ TiO_2 catalyst samples

(a): 20% Ni-VPO/ TiO_2 ; (b): 15% Ni-VPO/ TiO_2 ;
(c) 10% Ni-VPO/ TiO_2 ; (d): 5% Ni-VPO/ TiO_2 ; (e): TiO_2

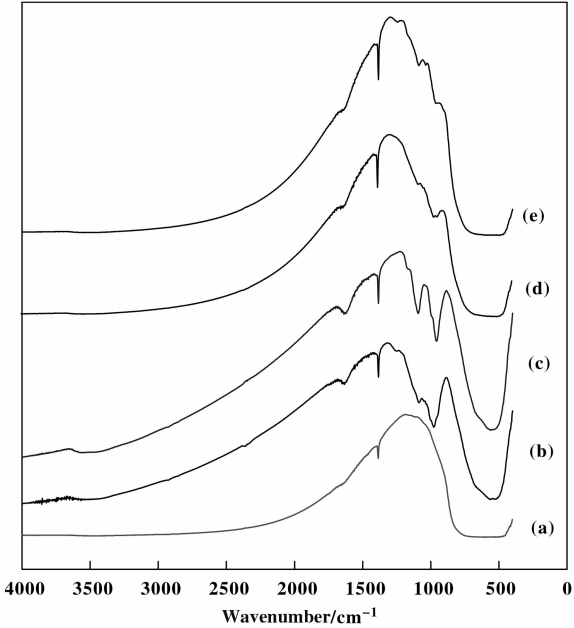


图 3 不同负载量的 Ni-VPO/ TiO_2 催化剂 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of (a): TiO_2 ; (b): 20% Ni-VPO/ TiO_2 ;
(c): 15% Ni-VPO/ TiO_2 ; (d): 10% Ni-VPO/ TiO_2 ;
(e): 5% Ni-VPO/ TiO_2

基团不对称伸缩振动吸收峰； $1\,100\,cm^{-1}$ 处是 PO_3 基团对称伸缩振动吸收峰； $967\,cm^{-1}$ 处是 $V=O$ 基

团伸缩振动吸收峰. 与 TiO_2 红外谱图对比, 可明显发现 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的特征吸收峰. 而且随着负载量的增加, 特征吸收峰的强度增大, 催化剂的活性组分增多.

2.3 催化剂的扫描电镜(SEM)分析

图 4 为催化剂的扫描电镜照片, TiO_2 (d) 的 SEM 谱图为散乱不规则堆积结构, 没有层状结构, 无破碎的晶体小颗粒. 不同负载量 (20%、5%) 的

Ni-VPO/TiO_2 电镜谱图中可以看到明显的片层结构, 破碎的不规则小晶粒增多. 而且片层堆积结构随着 TiO_2 负载量的增加而增多.

2.4 负载型 VPO 催化剂催化氧化苯乙烯反应

2.4.1 载体对苯乙烯氧化反应的影响 考察了负载量为 15% 的不同载体负载 Ni-VPO 的催化性能. 从表 1 可以看出, 负载型 VPO 能提高苯乙烯的转化率 (约 80% 增加到约 90%), MCM-41 、 ZSM-5 、

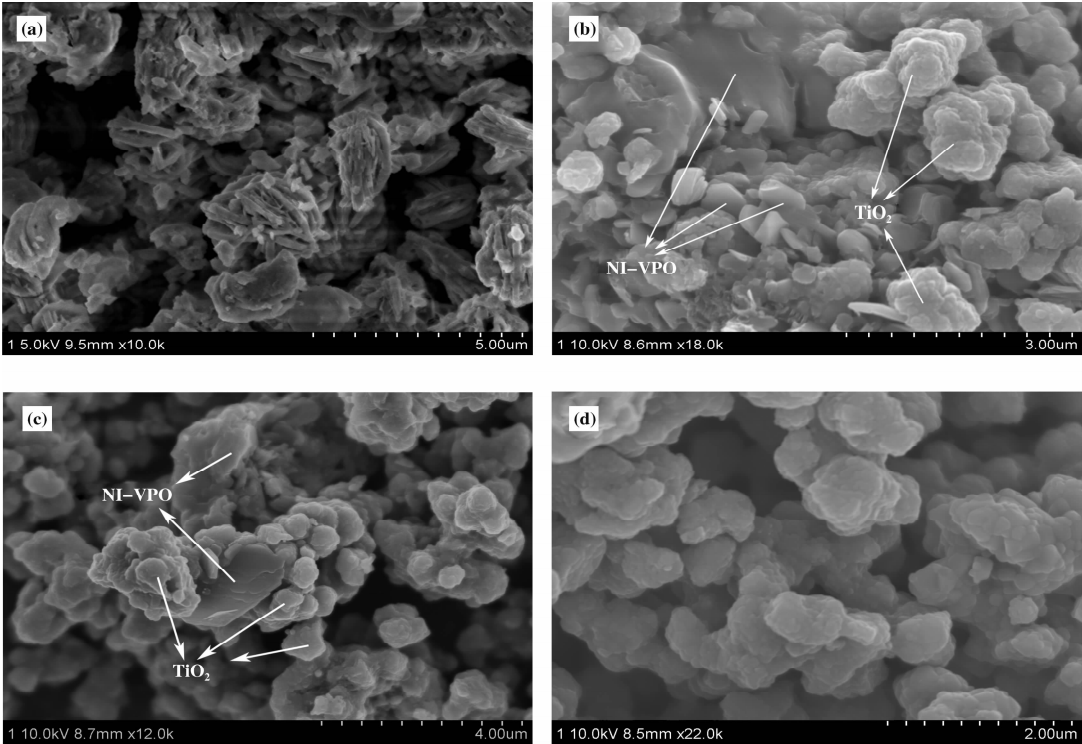


图 4 Ni-VPO、 TiO_2 、不同负载量的 Ni-VPO/TiO_2 催化剂 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of (a) Ni-VPO; (b): 20% Ni-VPO/ TiO_2 ; (c) 5% Ni-VPO/ TiO_2 ; (d): TiO_2

表 1 负载型 VPO 催化剂对苯乙烯氧化反应的影响

Table 1 Effect of supported VPO catalysts on styrene oxidation

Catalyst	Styrene conversion /%	Product selectivity/%				
		Benzalde- hyde	Styrene oxide	Benzoic acid	1-Phenylethane- 1,2-diol	Others
VPO	81.0	62.0	—	8.5	20.0	9.5
TiO_2	6.0	—	67.5	—	32.5	—
Ni-VPO	80.6	74.0	—	10.0	12.0	4.0
Ni-VPO/MCM-41	92.8	68.5	2.2	7.5	19.0	2.8
Ni-VPO/ZSM-5	89.3	67.9	2.5	9.9	19.6	—
Ni-VPO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	93.7	58.4	2.6	9.4	29.6	—
Ni-VPO/ TiO_2	91.2	76.2	1.6	8.8	13.4	—

Reaction conditions: catalyst=0.094 g. styrene=0.015 mol, CH_3CN =7.5 mL, 50 $^\circ\text{C}$, H_2O_2 =0.03 mol, 6 h

γ - Al_2O_3 负载的 Ni-VPO 相比于未负载的 Ni-VPO, 苯甲醛的选择性略微降低. 所有催化剂对苯甲酸、1-苯基-1,2-乙二醇、环氧苯乙烷的选择性影响不大, 说明这一连串催化氧化反应在经过较长时间反应后(6 h), 反应产物分布已趋平衡.

负载型 VPO 提高了苯乙烯的转化率, 显然是由于载体提供了更大的比表面积, 使 Ni-VPO 活性组分在固体表面更分散, 从而提高氧化反应速率. 而 TiO_2 负载的 Ni-VPO 具有高苯乙烯的转化率的同时, 还有较高的苯甲醛选择性. 选择性的提高可能是由于 TiO_2 载体特殊性质, 一般认为 TiO_2 与 VPO 会发生强相互作用, 形成了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{V}$ 键, 提高晶格氧的活性^[8-9]. 然而在 XRD 谱图中我们并未发现相应的晶相, 在 IR 谱图中也未发现相应特征吸收峰, 因此无法肯定形成了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{V}$ 键, 但从 XRD 谱图和 SEM 分析可以得知, TiO_2 载体确实能提高 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 在载体表面的分散程度, 抑制 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的聚合, 从而提高催化活性. 胡蓉蓉等^[10]在研究 V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2 表面 V_2O_5 和 TiO_2 的相互修饰作用时曾认为, TiO_2 能加强 V_2O_5 和载体的相互作用, 提高其在表面的分散程度, 使得在相对较高的表面密度下反而观察不到 V_2O_5 的晶相衍射峰, 我们的情况与此类似, 可能 TiO_2 与 VPO 发生了某种程度的复合和键联, 改变了催化活性相, 从而提高了苯甲醛的选择性. 另外, 催化剂表面孔径的大小也会对催化选择性有重要影响, 一般小孔径有利于生成苯甲醛, 大孔径有利于环氧苯乙烷的生成, 可能正是由于 TiO_2 载体特殊性质, 使得 Ni-VPO 活性成分可以分布在更加细小的孔径之中, 从

而提高了苯甲醛的选择性.

此外, TS-1/ H_2O_2 体系催化烯烃的环氧化反应已有大量的报道^[11-15], 在此体系中, Ti 原子能与 H_2O_2 形成五元环状过氧化钛中间物种, 从而活化并稳定了过氧化负离子. 我们单独用 TiO_2 催化苯乙烯氧化反应机理可能与此类似, 转化率很低, 主要产物是环氧苯乙烷及其开环产物 1-苯基乙烷-1,2-二醇, 没有苯甲醛产物生成. 结果说明过氧化钛中间活性物种并不是选择性产生苯甲醛的原因, 或者说它的氧化能力不足以继续将环氧苯乙烷或 1-苯基乙烷-1,2-二醇氧化为苯甲醛, 真正的活性过氧化物必然与 VPO 或 TiO_2 与 VPO 键联有关.

载体表面的酸碱性质对反应有明显影响, 我们曾将 VPO 负载到镁铝水滑石载体上, 发现催化反应活性很差. 而单独用镁铝水滑石催化, 高选择性发生环氧化反应, 主要产物是环氧苯乙烯^[16], 说明反应需要在中性或酸性载体上进行. 实际上酸性体系中烯烃过氧化氢氧化都产生反式双羟化产物. Laha 等^[17-18]在 TS-1 分子筛催化的苯乙烯环氧化反应中, 为了抑制环氧化物开环反应, 以过氧化-尿素为氧化剂, 抑制 TS-1 分子筛表面酸性.

表 2 为不同负载量对苯乙烯氧化反应的影响. 负载量太低(5%)催化剂的活性组分减少, 苯乙烯的转化率降低, 但苯甲醛的选择性基本不变. 当负载量达到 20% 时, 反应转化率反而略有降低, 可能负载量太多会加快过氧化氢的分解, 活性氧物种来不及与底物反应, 造成过氧化氢的无效分解, 降低苯乙烯的转化率.

表 2 TiO_2 负载量对苯乙烯氧化反应的影响
Table 2 Effect of TiO_2 loading on styrene oxidation

Catalyst	Styrene conversion /%	Product selectivity/%			
		Benzal- dehyde	Styrene oxide	Benzoic acid	1-Phenylethane- 1,2-diol
5% Ni-VPO/ TiO_2	69.0	73.3	0	9.2	17.5
10% Ni-VPO/ TiO_2	92.0	72.0	1.8	10.1	15.0
15% Ni-VPO/ TiO_2	91.2	76.2	1.6	8.8	13.4
20% Ni-VPO/ TiO_2	89.0	77.0	1.7	9.7	10.2

Reaction conditions: catalyst=0.094 g, styrene=0.015 mol, CH_3CN =7.5 mL, 50 ℃, H_2O_2 =0.03 mol, 6 h

2.4.2 溶剂对苯乙烯氧化反应的影响 以 15% Ni-VPO/TiO₂ 为催化剂,考察了不同溶剂对苯乙烯氧化反应的影响,结果列于表 3. 结果表明该催化剂的催化活性与溶剂的极性是有一定关联的. 在极性比较大的溶剂(如表 3 中的丙酮、甲醇、乙醇和乙腈)中,苯乙烯的氧化转化率分别为 77%, 44%, 49.5% 及 91.2%, 在极性相对较小二氯甲烷中不发生氧化反应. 但是在极性相对较大的一系列溶剂中,其催化活性并非呈现出按照极性越大,催化剂催化苯乙烯的氧化转化率越高这一规律的,丙酮比甲醇和乙醇的极性都小,但转化率却比两者都高,只是苯甲醛的选择性也不太高,只有 65%. 表 3 中看出甲醇、乙醇对苯乙烯转化率、苯甲醛选择性都不好,最佳溶剂为乙腈,其转化率可达 91.2%, 苯甲醛的选择性也达到 76.2%. 所以我们认为在极性相对较大的一系列溶剂中,溶剂的极性以及与水、苯乙烯混溶性能可能不是主要影响因素了,溶剂直

接参与过氧化负离子俘获可能是一个重要因素,这与文献报道结果是一致的^[19]. 至于丙酮作溶剂苯甲醛的选择性比选乙腈作溶剂低,是由于丙酮与 H₂O₂ 作用生成的中间物种比乙腈中间物种供氧能力弱导致. Ueno 等^[20]研究烯烃环氧化反应时认为,乙腈做溶剂时,乙腈和双氧水在催化剂作用下生成亚胺过氧化物,这是一个酸碱协同催化过程,首先催化剂 Lewis 酸中心与 H₂O₂ 作用生成表面过氧化负离子,过氧化负离子与乙腈在碱中心催化下生成亚胺过氧化物,然后与烯烃发生环氧化反应. 我们的催化体系与此不同,由于乙腈溶剂明显增加了反应活性,我们不认为钒活性中心直接与 H₂O₂ 作用生成的钒-过氧化负离子是活性氧物种,我们倾向于认为乙腈参与过氧化负离子俘获并形成亚胺过氧化物,然后迁移到钒催化中心形成强氧化能力的表面氧物种.

表 3 不同溶剂对苯乙烯氧化反应的影响
Table 3 Effect of different solvents on the styrene oxidation

Solvent	Styrene conversion /%	Product selectivity/%				
		Benzaldeh- yde	Styrene oxide	Benzoic acid	1-Phenylethane- 1,2-diol	Others
Acetonitrile	91.2	76.2	1.6	8.8	13.4	—
Acetone	77.0	65.0	1.7	10.6	15.6	7.1
Methanol	44.0	45.4	—	—	12.7	41.9
Ethanol	49.5	59.0	—	14.7	12.0	14.3

Reaction conditions: catalyst=0.094 g, styrene=0.015 mol, CH₃CN=7.5 mL, 50 ℃, H₂O₂=0.03 mol, 6 h

2.4.3 反应条件对苯乙烯氧化反应的影响 以 15% Ni-VPO/TiO₂ 为催化剂,考察了不同反应时间对苯乙烯氧化反应的影响,结果列于表 4. 结果表明反应在最初的 1 h 里虽然苯乙烯转化率低,但苯甲醛的选择性非常高(99%),几乎检测不到副产物. 随着反应的进行,苯乙烯转化率逐渐提高,但选择性下降. 5 h 之后,产物的选择性基本维持一定的比例(约 75%),并且各种副产物之间也保持相同比例. 说明催化反应进行得比较慢,需要较长时间才能达到高转化率. 实验中苯乙烯/H₂O₂ 摩尔比为 1/2,刚开始滴加 H₂O₂ 时,确实发现 H₂O₂ 迅速分解的现象,有气体产生,但实验结果说明反应

还是有较高的过氧化氢利用率,同时 Ni-VPO/TiO₂ 是选择性良好的催化剂,即使经历很长的反应时间也没有把大部分苯甲醛氧化为苯甲酸. 当加大 H₂O₂ 用量时,我们发现产物中苯甲酸含量明显提高了,说明发生了过度氧化反应.

表 5 列出不同温度对苯乙烯氧化反应的影响,结果表明相同条件下,反应温度对产物选择性的影响不是很大,对苯乙烯转化率有较大影响. 随着温度升高,转化率逐渐增加. 温度过高时,转化率有所下降. 最优的反应温度为 50 ℃. 可能因为由于更高温度下过氧化氢无效分解速度过快,不利于被充分利用.

表 4 反应时间对苯乙烯氧化反应的影响
Table 4 Effect of reaction time on the styrene oxidation

Time/h	Styrene conversion /%	Product selectivity/%			
		Benzal- dehyde	Styrene oxide	Benzoic acid	1-Phenylethane- 1,2-diol
1	15.0	99.0	—	—	trace
4	79.7	83.0	1.8	7.4	7.8
5	90.1	80.4	1.6	8.0	10.0
6	91.2	76.2	1.6	8.8	13.4
9	94.4	75.6	1.5	9.9	12.9
12.5	95.6	71.0	1.7	12.8	14.5

Reaction conditions: catalyst=0.094 g, styrene=0.015 mol, CH₃CN=7.5 mL, 50 ℃, H₂O₂=0.03 mol, 6 h

表 5 不同温度对苯乙烯氧化反应的影响
Table 5 Effect of different temperatures on the styrene oxidation

T/℃	Styrene conversion /%	Product selectivity/%			
		Benzal- dehyde	Styrene oxide	Benzoic acid	1-Phenylethane- 1,2-diol
30	44.7	66.1	1.3	18.0	14.6
40	65	73.7	1.8	11.9	12.6
50	91.2	76.2	1.6	8.8	13.4
60	90.0	77.0	1.6	8.8	12.0
70	90.5	70.0	1.5	11.5	16.2
80	85	71.2	1.7	9.9	17.0

Reaction conditions: catalyst=0.094 g, styrene=0.015 mol, CH₃CN=7.5 mL, 50 ℃, H₂O₂=0.03 mol, 6 h

2.4.4 反应机理推测 苯乙烯催化氧化反应是一个有平衡步骤的连串反应. 过氧化氢在固体催化剂表面的分解性质及产生的活性中间物种活性和稳定性是苯乙烯催化氧化反应选择性的关键问题, 这是一个复杂的化学过程. 在 VPO 催化丁烷的氧化反应中, 一般认为, 具有 V⁴⁺的 (VO)₂P₂O₇ 对反应的活性和选择性起着重要的作用, 或者说具有一定比例的 V⁴⁺/V⁵⁺才有好的活性和选择性^[21]. 但与这类通过晶格氧催化的气固相氧化反应机理不同, 过氧化氢存在下液固相催化反应应该是 VPO 表面 V⁴⁺捕捉 OOH[·]形成形成活性中心. 汪小强等^[22]在研究 VPO 催化双氧水对甲、乙苯的液相选择性氧化时就认为, 反应与 V⁵⁺/V⁴⁺的“氧化-还原”作用相关: VPO 催化剂表面上存在的 V⁵⁺物种充当氧化甲、乙

苯的活性中心, V⁴⁺与过氧化氢反应生成 V⁵⁺-OOH[·]完成催化循环, VPO 的活性和选择性优越是 V⁵⁺/V⁴⁺比 V⁵⁺更容易实现反应的氧化还原. 我们推测助催化剂 Ni 的作用与此有关, 即在催化剂制备过程中它可能具有一定将 V⁵⁺还原成 V⁴⁺的能力, 从而保持合适的 V⁵⁺/V⁴⁺比例^[23]. 我们过去做过对比实验, 无 Ni 助剂修饰的 VPO 催化剂或 V₂O₅ 催化剂, 其催化氧化的转化率和选择性都不高.

从实验结果看, V⁴⁺直接与过氧化氢反应生成的 V⁵⁺-OOH[·]可能非常不稳定, 来不及与苯乙烯作用, 导致 H₂O₂ 的无效分解. 更可能是乙腈参与过氧化负离子俘获并形成亚胺过氧化物, 然后迁移到钒催化中心形成表面活性氧物种, 乙腈起到了稳定 H₂O₂ 的作用.

TiO₂ 载体的作用更为微妙,我们推测 TiO₂ 载体除了能提高(VO)₂P₂O₇ 在载体表面的分散程度,抑制(VO)₂P₂O₇ 聚合外,可能 TiO₂ 与 VPO 发生了某种程度的键联,更容易使 V⁵⁺/V⁴⁺ 氧化还原作用发生.

3 结 论

通过几种负载型 Ni-VPO 催化剂比较,发现 Ni-VPO/TiO₂ 对苯乙烯催化氧化反应具有最好的转化率和选择性,与未负载的 Ni-VPO 催化剂相比,则明显提高了苯乙烯转化率. 在优化条件下,苯乙烯转化率为 91.2%,苯甲醛选择性 76%. 认为 TiO₂ 载体提高了(VO)₂P₂O₇ 在载体表面的分散程度,抑制(VO)₂P₂O₇ 的聚集,并可能发生 TiO₂ 与 VPO 某种程度的键联,是催化活性提高的主要原因. 推测溶剂乙腈参与反应并形成新的活性氧物种.

参考文献:

- [1] Rabindran J B, Kim S Y, Bineesh K, Park D W. Vanadium incorporated into three-dimensional KIT-6: Optimization of synthesis procedure and its catalytic applications [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2008, **174**: 1267–1270.
- [2] a. Tang J, Yang X L, Zhang X W, *et al.* A functionalized polyoxometalate solid for selective oxidation of styrene to benzaldehyde [J]. *Dalton Trans*, 2010, **39**: 3396–3399.
b. Fan Z, Wang X, Li G, *et al.* Catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde over dawson-type heteropoly acid neodymium salt [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(1): 32–38.
- [3] a. Chen G Q, Xu Z J, Zhou C Y, *et al.* Selective oxidation of terminal aryl and aliphatic alkenes to aldehydes catalyzed by iron(III) porphyrins with triflate as a counter anion [J]. *Chem Commun*, 2011, **47** (39): 10963–10965.
b. Yang W, Zhang L, Li Y, *et al.* Effect of phenyl Cl substituent position on the catalytic performance for olefin epoxidation of tetraphenylmetalloporphyrins [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 314–321.
- [4] a. Bai Xiang-xiang (白向向), Shen Jian (沈健). Study on the performance of Co-SBA-15 catalyst for catalytic oxidation of styrene to benzaldehyde (Co-SBA-15 催化苯乙烯氧化制苯甲醛反应性能的研究) [J]. *Petroleum Processing and Petrochemical* (石油炼制与化工), 2011, **42**(11): 23–27.
b. Liu X, Zhang Y, Gao Y, *et al.* Preparation of MCM-41 supported methyltrioxorhenium and its catalytic performance on epoxidation of olefins [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(3): 239–245.
- [5] Feng B, Hou Z S, Wang X R, *et al.* Selective aerobic oxidation of styrene to benzaldehyde catalyzed by water-soluble palladium (II) complex in water [J]. *Green Chem*, 2009, **11**: 1446–1452.
- [6] Valand J, Parekh H, Friedrich H B. Mixed Cu-Ni-Co nano-metal oxides: A new class of catalysts for styrene oxidation [J]. *Catalysis Communications*, 2013, **40**: 149–153.
- [7] Kong Xiang-guo (孔祥国), Hu Bo (胡波), Zhuo Guang-lan (卓广澜). Selective oxidation of styrene to benzaldehyde over modified VPO catalyst (改性 VPO 催化剂选择性催化氧化苯乙烯合成苯甲醛) [J]. *Chin J Mol Catal* (分子催化), 2013, **27**(1): 23–29.
- [8] Overbeek R A, Warringa P A, Crombag M J D, *et al.* Preparation, characterization and testing of newly developed titania supported VPO catalysts [J]. *Appl Catal A*, 1996, **135**(2): 209–230.
- [9] Overbeek R A, Pekelharing A R C J, Van Dillen A J, *et al.* Preparation, characterization and testing of newly developed titania supported VPO catalysts [J]. *Appl Catal A*, 1996, **135**(2): 231–248.
- [10] Hu Rong-rong (胡蓉蓉), Zhong Shun-he (钟顺和). Mutual modification of V₂O₅ and TiO₂ on the surface of supported coupled-semiconductor V₂O₅-TiO₂/SiO₂ (负载型复合半导体 V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 表面 V₂O₅ 和 TiO₂ 的相互修饰作用) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2005, **26**(1): 32–36.
- [11] Kumar S B, Mirajkar S P, Pais G C G. Epoxidation of styrene over a titanium silicate molecular sieve TS1 using dilute H₂O₂ as oxidizing agent [J]. *J Catal*, 1995, **156**: 163–166.
- [12] Xu Jun-qiang (许俊强), Chu Wei (储伟), Chen Mu-hua (陈慕华). Catalytic epoxidation of styrene over zeolite catalysts (苯乙烯环氧化反应分子筛催化剂研究进展) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2005, **24**(9): 981–984.
- [13] Liu Xuan-yan (刘绚艳), Ying Du-lin (尹笃林). Synthesis, modification and catalytic properties of titanium silicalite TS-1 zeolite (钛硅分子筛 TS-1 的合成改性及其催化功能) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2009, **28**(9): 1569–1573.
- [14] Vayssilov G N. Features of Titanium Silicalites [J]. *Catal Rev*, 1997, **39**(3): 209–251.

- [15] Hang J L, Liu C, Sun D H, *et al.* Biosynthesized gold nanoparticles supported over TS-1 toward efficient catalyst for epoxidation of styrene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **235**:215–223.
- [16] Ye Da-zhou (叶达洲), Zhuo Guang-lan (卓广澜). Epoxidation of olefins catalyzed by fluoride-pillared layered double hydroxide(氟插层水滑石催化烯烃环氧化反应) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2008, **29** (12):1259–1265.
- [17] Laha S C, Kumar R. Selective epoxidation of styrene to styrene oxide over TS-1 using urea-hydrogen peroxide as oxidizing agent [J]. *J Catal*, 2001, **204**(1):64–70.
- [18] Laha S C, Kumar R. Highly selective epoxidation of olefinic compounds over TS-1 and TS-2 redox molecular sieves using anhydrous urea-hydrogen peroxide as oxidizing agent [J]. *J Catal*, 2002, **208**(2):339–344.
- [19] Joseph J K, Singhal S, Jain S L, *et al.* Studies on vanadium catalyzed direct hydroxylation of aromatic hydrocarbons using hydrogen peroxide as oxidant [J]. *Catal Today*, 2009, **141**:211–214.
- [20] Ueno S, Yamaguchi K, Yoshida K, *et al.* Hydrotalcite catalysis: heterogeneous epoxidation of olefins using hydrogen peroxide in the presence of nitriles [J]. *Chem Commun*, 1998, (3):295–296.
- [21] Hutchings G J. Vanadium phosphate: a new look at the active components of catalysts for the oxidation of butane to maleic anhydride [J]. *J Mater Chem*, 2004, **14**:3385–3395.
- [22] Wang Xiao-qiang(汪小强), Ou Guang-nan (欧光南), Yuan You-zhu (袁友珠). Liquid phase selective oxidation of toluene and ethylbenzene over V-based catalysts in the presence of hydrogen peroxide (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) [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2004, **62** (18):1695–1700.
- [23] Liu Jun-hua (刘俊华), Wang Fang (王芳), Liu Yan-xia (刘艳侠), *et al.* Liquid-phase selective oxidation of styrene under mild conditions over modified VPO catalysts (改性 VPO 催化剂催化温和条件下苯乙烯液相选择性氧化) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2007, **28**(11):1003–1008.

Selective Oxidation of Styrene to Benzaldehyde over Supported VPO Catalyst

QIANG Bin, KONG Xiang-guo, ZHUO Guang-lan

(Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Supported nickel modified vanadium phosphate oxide (Ni-VPO) catalysts were prepared using different supports such as MCM-41、ZSM-5、 γ - Al_2O_3 and TiO_2 and characterized by XRD, FT-IR and SEM spectroscopy. The catalytic activity of oxidation of styrene to benzaldehyde was investigated. The results revealed that TiO_2 supported Ni-VPO catalyst was the most effective catalyst in comparison to other supported Ni-VPOs. Under the optimal conditions, the conversion of styrene is 91.2% with 76.0% benzaldehyde selectivity. It is believed that TiO_2 helps to disperse the active phase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ on the surface and prevents it to aggregate. Meanwhile, some reaction may occur between TiO_2 and VPO.

Key words: supported vanadium phosphate oxide catalyst; selective oxidation reaction; styrene; benzaldehyde