

低共熔混合物体系中合成无定型的磷酸氧钒催化剂及应用

李贵贤, 张 琪, 季 东, 方伟国, 赵 鹍*

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 以尿素/氯化胆碱形成的离子型低共熔混合物溶剂作为反应介质, 采用离子液体热合成法制备磷酸氧钒材料. 傅里叶变换红外光谱 (IR)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能量弥散 X 射线谱 (EDS) 和氧化还原滴定表征结果表明: 该材料为无定型的、混合价态的纳米尺寸钒磷酸盐, 因此可暴露更多的活性位, 从而提高催化活性. 将其用于环己醇氧化反应, 研究反应时间、温度、反应物配比等因素对反应的影响, 最终使环己酮的选择性及收率分别达到 93.5% 和 51.4%.

关键词: 离子液体热合成; 低共熔混合物; 磷酸氧钒; 环己醇; 环己酮

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

钒基磷酸盐是一种重要的功能性材料, 因其独特的光学、电学及催化性能而受到广泛关注^[1]. 钒的价态多变, 使得钒基磷酸盐种类繁多^[2], 而适宜比例的 4 价和 5 价的钒磷酸盐混合物展示了优异的催化性能, 因此受到研究者的广泛青睐.

目前, 钒基磷酸盐主要是在水或醇溶剂中首先制备出前驱体^[3-4], 然后在空气、氮气或含有还原性气体如环己烷的空气混合气中焙烧, 最终得到对于反应活跃的 $(VO)_2P_2O_7$ 相及少量无定型的磷酸氧钒相, 其特点是尺寸均为微米级^[5-6]. 然而, 以上方法制备的钒基磷酸盐比表面积低, 且合成过程需在密闭高压下进行, 存在安全隐患. 最近, Graham J. Hutchings 等^[7]用超临界 CO_2 抗溶剂沉淀法合成磷酸氧钒材料, 虽然在方法上有所创新, 但是采用的是非常规制备方法, 在工艺条件及设备方面比传统的制备方法都更加复杂. 近年来, 离子液体因具有蒸汽压低、热稳定性好、阳离子长程有序及环境友好等性质而被引入到无机纳米材料的合成中来, 特别是自从 2004 年 Morris 等^[8]提出离子液体热合成的概念, 并成功的用离子液体合成磷酸铝分子筛以来, 对于该领域的研究一直热烈的进行着^[9-11]. 离子热合成法相比较于传统的水热合成及有机溶剂热合成具有以下显著的优点: (1) 由于离子液体几乎没有蒸汽压^[12], 反应过程可以在常压下进行, 使

操作过程安全、简便; (2) 由于离子液体既是溶剂同时又是模板剂, 制备的材料有可能具有较高的比表面积或特定的形貌. 到目前为止, 虽然离子热合成磷酸盐的文献较多, 但在离子液体中合成钒磷酸盐鲜有报道. 低共熔混合溶剂 (DES) 具有类似于离子液体的物化性能, 在离子热反应中可以代替离子液体作为反应介质来制备磷酸盐类微孔材料^[13], 且其制备更方便快捷, 价格更便宜, 因此在 DES 中制备磷酸氧钒材料具有较好的研究价值.

环己酮是一种重要的有机化工原料和工业溶剂, 也是制造尼龙、己内酰胺和己二酸的主要中间体^[14-16], 传统的环己醇制环己酮的生产工艺主要有两种方法: 一是催化脱氢法^[17], 即将环己醇在催化剂存在下脱氢生成酮; 二是化学氧化法. 在以上方法中, 催化脱氢法工艺复杂, 需要严格控制温度, 催化剂价格昂贵, 氢利用率低, 转化率受热力学平衡的限制^[18], 目标产物选择性低等; 而化学氧化法使用的氧化剂如 $Cr(VI)$ 和 $Mn(V)$ ^[19] 类无机氧化剂对环境危害很大. 近几年来, 寻找一种以 H_2O_2 为清洁氧化剂、高效且环境友好的催化氧化方法成为合成环己酮的研究热点.

以尿素/氯化胆碱形成的 DES 作为反应介质合成无定型的、混合价态的磷酸氧钒骨架材料, 通过一系列表征对该材料的微观结构和性质进行分析.

收稿日期: 2013-12-11; 修回日期: 2014-03-05.

基金项目: 国家自然科学基金 (21203081).

作者简介: 李贵贤 (1966-), 男, 博导, 教授, 电话 0931-7823112.

* 通讯联系人, E-mail: yzhao@lut.cn. Tel.: +86-931-7823125.

并将其应用于环己醇选择性氧化制备环己酮的反应中,通过优化反应条件得到较优的反应结果.同时也初步探索了该钒磷酸盐在催化环己醇氧化反应中具有高活性的原因及该反应的反应机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按照文献[20]将氯化胆碱和尿素按摩尔比 1:2 的比例混合,加热至熔融状态,制得离子型低共熔混合物.

将 2.00 g 五氧化二钒、10.15 mL 85% 磷酸和 0.57 g 氟化铵依次加入到含有 20.48 g 氯化胆碱和 17.66 g 尿素的低共熔混合物的三口烧瓶中,缓慢加热到 150 ℃,并保持在该温度下持续搅拌 3 d. 反应结束后,将反应液冷至室温,过滤,所得固体依次用蒸馏水和乙醇将滤饼洗涤数遍,之后在 110 ℃ 烘干过夜得钒磷酸盐前驱体,记作 VPO-E-pre. 然后在马弗炉中 460 ℃ 焙烧 18 h,得到最终磷酸氧钒催化剂,记作 VPO-E.

作为对比,参考文献[21]采用水热合成法制备钒磷酸盐前驱体,记作 VPO-W-pre,然后在马弗炉中空气气氛下 460 ℃ 焙烧 18 h,得到的催化剂记作 VPO-W.

1.2 催化剂的表征

采用 D/Max-2400 型 X-射线衍射测试仪(Rigaku)进行 X 射线粉末衍射分析,Cu/石墨靶,工作电压 40 kV,工作电流 150 mA,扫描步长为 0.02°,扫描范围为 10°~60°,波长(λ)为 0.154 nm. 采用 JEOL-JSM-6700F 型扫描电子显微镜及附属仪器能量色散谱仪(EDS)来观测样品形貌及获得样品化学组成和元素比例,操作电压为 5.0 kV. 采用 USA Nicolet AVTAR 360 红外光谱仪,KBr 压片,扫描范围 4 000~450 cm^{-1} . 不同价态的钒含量(以百分比计)采用氧化还原滴定法进行测量,具体操作参考文献[22].

1.3 环己醇选择氧化实验

将 1.01 g 环己醇、10 mL 乙腈(溶剂)和 0.1 g 催化剂加入 50 mL 两口烧瓶中,升温至 70 ℃,逐滴滴加 30% 的 H_2O_2 6.4 mL,磁力搅拌反应 2 h;待反应结束,将反应液冷却过滤. 采用 SP-3420A 型气相色谱进行定性定量分析,分析条件:SE-54 毛细管柱(0.32 mm $\times$ 0.5 μm $\times$ 30 m),载气为高纯氮气,FID 检测,检测器温度 280 ℃,汽化室温度

280 ℃,柱压 0.6 MPa 分流,程序升温,起始柱温 80 ℃,停留 2 min,然后以 10 ℃/min 的速度升至 200 ℃,进样量:0.20 μL ,副产物己二酸用酸碱滴定法检测.

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱(IR)

磷酸氧钒的 FTIR 表征结果见图 1. 由图 1 可见,3 442 和 1 625 cm^{-1} 处的特征峰归属于 H—O—H 的弯曲振动吸收峰及水的 -OH 的对称和反对称伸缩振动吸收峰;1 126 和 1 137 cm^{-1} 处的特征峰归属于 P—O 键的伸缩振动;998 和 1 036 cm^{-1} 处的特征峰归属于 V=O 键的伸缩振动;938 和 914 cm^{-1} 处的特征峰归属于 V—OH 键的伸缩振动;754 cm^{-1} 处的特征峰归属于 P—O—P 键的伸缩振动;607 和 588 cm^{-1} 处的特征峰归属于 PO_3 的伸缩振动;540 和 545 cm^{-1} 处的特征峰归属于 O—P—O 的伸缩振动^[23],以上数据表明该材料为磷酸氧钒. 而磷酸氧钒前驱体 VPO-E-pre 与焙烧后的磷酸氧钒 VPO-E 所不同的是,VPO-E-pre 在 3 211 和 3 110 cm^{-1} ,1 476 和 1 435 cm^{-1} 处均出现双峰,归属于 NH_2 的伸缩振动,而 VPO-E 则未出现,说明 VPO-E-pre 含有模板剂胺,而 VPO-E 通过高温焙烧除去模板剂.

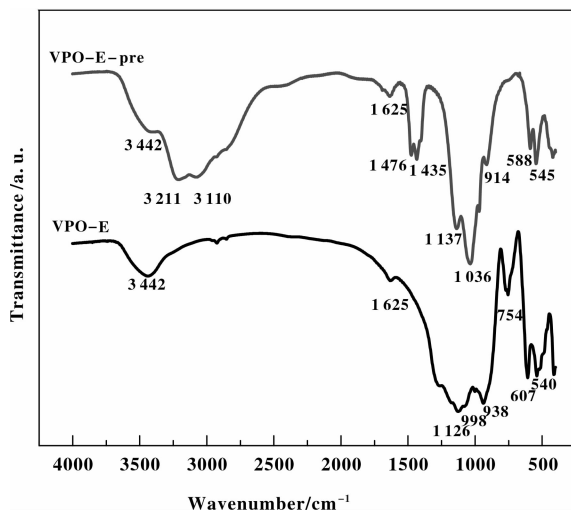


图 1 磷酸氧钒的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of VPO-E and VPO-E-pre

2.2 X 射线衍射(XRD)

图 2 为水热及离子热合成的磷酸氧钒催化剂的在 2θ 为 10°~60° 的广角范围内的 XRD 衍射图. 由

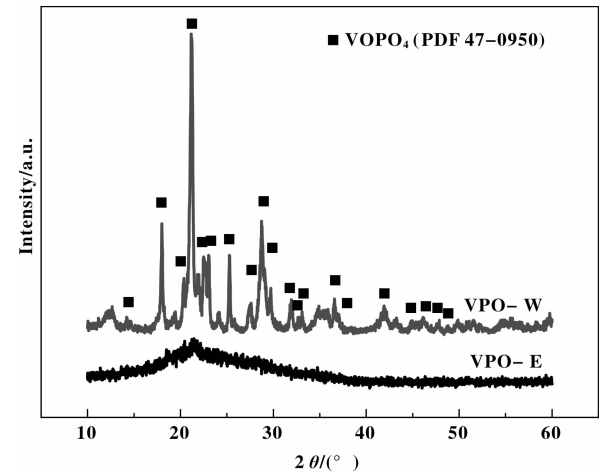


图 2 磷酸氧钒催化剂的 XRD 衍射图
Fig.2 The XRD patterns of VPO-W and VPO-E

图可知 VPO-E 呈无定型态，而 VPO-W 为 VOPO₄ 晶相与 PDF 卡片 47-0950 一致。值得注意的是，由 FTIR 及 EDX 表征可知该催化剂为磷酸氧钒，而以往钒磷酸盐都是有晶型的，一般为 (VO)₂P₂O₇ 相，

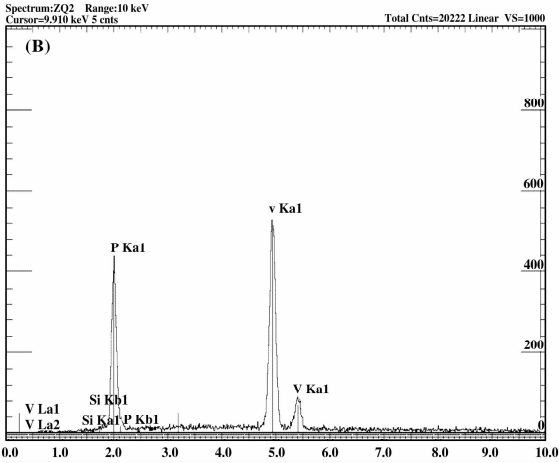
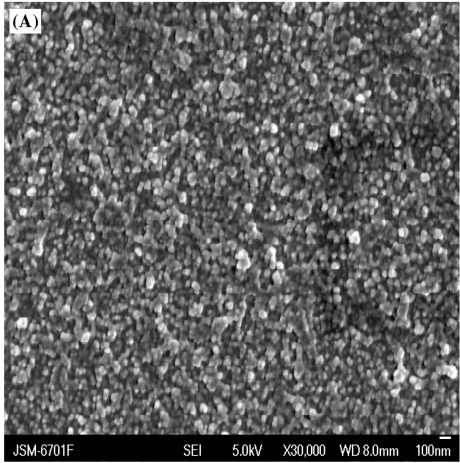


图 3 磷酸氧钒催化剂的 SEM 图及 EDX 图
Fig.3 The SEM micrographs of VPO-E (A) and EDX spectrum of VPO-E(B)

由表 1 可知离子热合成的催化剂 VPO-E 的 P/V 比略高于水热合成的催化剂 VPO-W，而 P 量越高，V⁴⁺ 越不易被氧化为 V⁵⁺[25]。同时由氧化还原

表 1 磷酸氧钒催化剂的 P/V 摩尔比
Table 1 P/V atomic ratios of the catalysts

Catalysts	P/V atomic ratio from EDX
VPO-E	0.66
VPO-W	0.44

且在活化过程中生成的 (VO)₂P₂O₇ 相表面会覆盖无定型的磷酸氧钒相，研究表明覆盖无定型相的 (VO)₂P₂O₇ 比纯的 (VO)₂P₂O₇ 相具有更高的活性[6]，然而无定型态的磷酸氧钒盐与有晶型的 (VO)₂P₂O₇ 在催化反应中到底谁才是高活性的 VPO 相未被确认，而本实验结果表明对于催化环己醇氧化反应，完全无定型态的磷酸氧钒催化剂相比水热合成的有晶型的 VOPO₄ 具有更高的活性，产率提高一倍，所以离子热法合成的无定型的磷酸氧钒盐具有一定的研究价值。

2.3 SEM 及 EDS

由图 3 可知该材料呈现 A 图形态，A 图显示 VPO 材料的颗粒大小为 20 ~ 50 nm，且均匀分布，图中亮点为金属钒，而催化剂尺寸的减小，会暴露更多的活性位，从而提高催化剂活性[24]。磷酸氧钒的 EDX 图是在低倍大范围内检测，B 图可知钒磷酸盐中主要含有 P、V 两种元素(H、O 元素除外)。

滴定数据可知，VPO-E 与其前驱体 VPO-E-pre 相比，V⁵⁺ 含量只增加了 21.2%，而 VPO-W 与其前驱体 VPO-W-pre 相比，V⁵⁺ 含量增加了 87.1%。

2.4 氧化还原滴定

由表 2 可见，低共熔前驱体 VPO-E-pre 与焙烧后样品 VPO-E 平均钒价态略有增大，然而变化不大，原因可能是有胺模板剂保护，钒不易被氧化；而水热前驱体及焙烧后产品平均钒价态变化很大，在空气气氛下，高温焙烧使 V³⁺ 和 V⁴⁺ 几乎完全被氧化成 V⁵⁺，原因可能是水热合成的钒磷酸盐没有模

板剂存在,水只充当溶剂的作用. 这点从红外谱图中得到进一步证实, VPO-E-pre 具有-NH₂ 的特征峰,表明 VPO-E-pre 含有模板剂胺. VPO-W 中钒的平均价态最高,为 4.937,但是钒的价态过高,使得

环己醇过度氧化,反应副产物增多,选择性下降,仅为 51.2%; VPO-E 中 V 的平均价态适中,使其对反应的催化效果达到最优^[26-27],转化率及选择性分别为 55.0% 和 93.5%.

表 2 磷酸氧钒催化剂的 V^{III}、V^{IV} 和 V^V 含量及平均价态
Table 2 Contents of V^{III}, V^{IV} and V^V and average oxidation numbers of the vanadium phosphate catalysts

Catalysts	V ⁵⁺ /%	V ⁴⁺ /%	V ³⁺ /%	Average oxidation number
VPO-E-pre	9.2	78.8	12.0	3.972
VPO-E	30.4	66.1	3.5	4.269
VPO-W-pre	8.7	80.6	10.7	3.980
VPO-W	95.8	2.1	2.1	4.937

2.5 催化反应结果

2.5.1 时间对反应的影响 通过研究反应时间对低共熔合成的磷酸氧钒催化剂催化氧化环己醇反应的影响,确定最优反应时间. 反应时间对环己醇氧化反应的影响如图 4 所示,研究表明延长反应时间有利于环己醇的转化,当反应时间为 2 h 时,环己醇转化率能达到 55%;然而继续延长反应时间会导致副产物增多,使环己酮选择性降低. 因此,适宜的反应时间为 2 h.

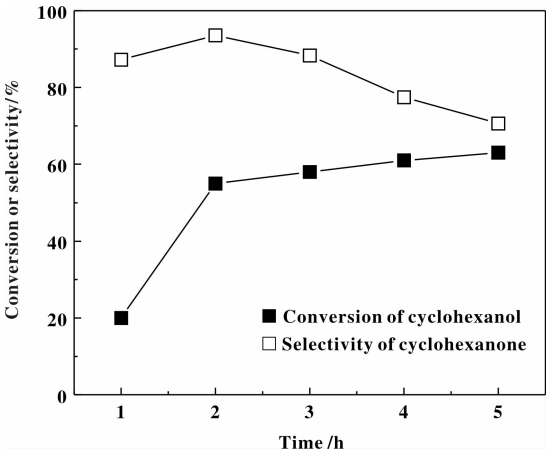


图 4 反应时间对环己醇氧化反应的影响
Fig. 4 Effect of reaction time on oxidation of cyclohexanol

2.5.2 温度对反应的影响 反应温度作为最重要的反应条件被考察,通过固定反应时间、过氧化氢加入量和转速等条件,考察不同反应温度对环己醇催化氧化制备环己酮的转化率和选择性的影响. 反应温度对环己醇氧化反应的影响见图 5. 如图 5 所

示,随反应温度的升高,环己醇转化率逐渐增大,说明升高反应温度有利于环己醇氧化反应的进行. 但反应温度升至 70 ℃ 后,环己醇转化率的增幅不明显. 环己酮选择性随反应温度的升高先逐渐增大,当反应温度升至 70 ℃ 时达到最大值,而后随反应温度的继续升高明显降低,这是因为副产物增多影响了环己酮选择性. 综合考虑环己醇转化率和环己酮选择性,选择适宜的反应温度为 70 ℃.

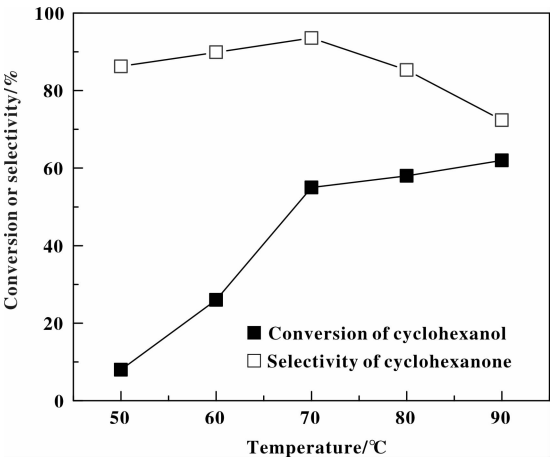


图 5 反应温度对环己醇氧化反应的影响
Fig. 5 Effect of reaction temperature on oxidation of cyclohexanol

2.5.3 过氧化氢的量对反应的影响 H₂O₂ 用量对环己醇氧化反应的影响见图 6. 由图 6 可见,增加 H₂O₂ 用量,环己醇转化率和环己酮选择性均有所提高,当 n(H₂O₂) : n(cyclohexanol) = 1 : 6 时,反应效果达到最优;而当 n(H₂O₂) : n(cyclohexanol) = 1 : 8 时,环己醇转化率增加了 7%,但环己

酮选择性却明显下降，这可能是因为随 H_2O_2 用量的增大，环己酮在 H_2O_2 和催化剂的共同作用下进一步氧化为己二酸，从而影响了环己酮选择性；而当 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{cyclohexanol}) = 1 : 1$ 时，环己醇转化率较低，只有 10% 左右，导致环己酮产率较低。

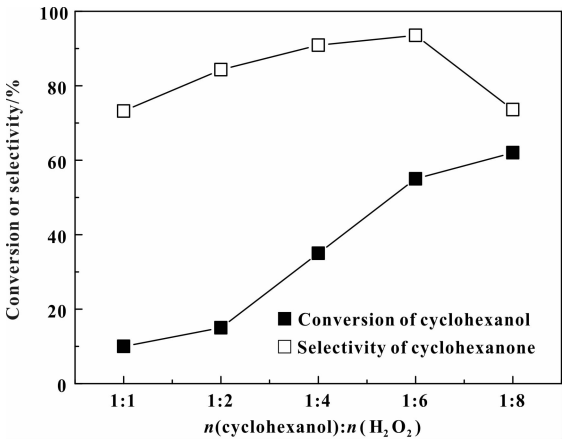


图 6 H_2O_2 的量对环己醇氧化反应的影响

Fig. 6 Effect of H_2O_2 dosage on oxidation of cyclohexanol

2.5.4 较优条件下的反应结果 在上述优化反应条件的基础上，优化反应条件，最终得到最佳的反应结果，如图 7 所示。我们研究合成的催化剂 VPO-E 对于环己醇的转化率略高于传统水热合成的催化剂 VPO-W，高出 5.7%，但对于环己酮的选择性远优于催化剂 VPO-W，高出 42.3%。最终催化剂 VPO-E 体系的环己酮收率为 51.4%，而催化剂 VPO-W 体系的环己酮收率仅为 25.2%。

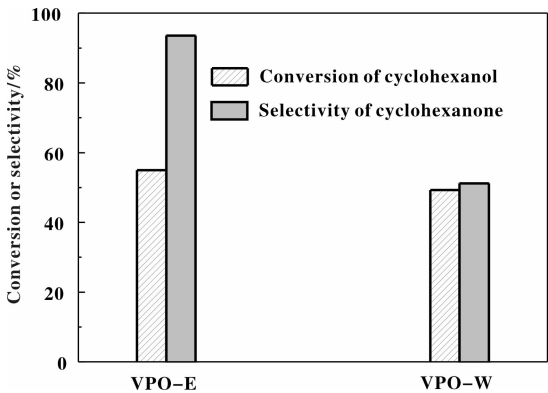


图 7 较优条件下不同催化剂对于环己醇的转化率及环己酮的选择性

Fig. 7 Conversions of cyclohexanol and selectivities of cyclohexanone over the different catalysts under optimum conditions

2.5.5 反应机理的探讨 通过对环己醇氧化产物进行 GC 分析及酸碱滴定得知，主产物为环己酮，

有微量的副产物己二酸。首先钒磷酸盐催化剂 $\text{VO}(\text{IV})$ 在反应液中与 H_2O_2 反应， $\text{VO}(\text{IV})$ 转化为 $\text{VO}_3(\text{V})$ (A、B、C)， $\text{VO}_3(\text{V})$ 的氧化能力极强，将环己醇氧化为环己酮(D、G)，而 $\text{VO}_3(\text{V})$ 也被还原为 $\text{VO}(\text{IV})$ (E、F)， $\text{VO}(\text{IV})$ 与 $\text{VO}_3(\text{V})$ 经历如此的循环，直到反应结束；其次副产物己二酸是环己酮深度氧化的产物，未反应完的 $\text{VO}_3(\text{V})$ 进一步使环己酮开环氧化生成己二酸(I)，因此，有效控制环己醇氧化反应过程，减少副反应的发生，对提高环己酮选择性尤为重要。相似的机理分析见文献[28]。

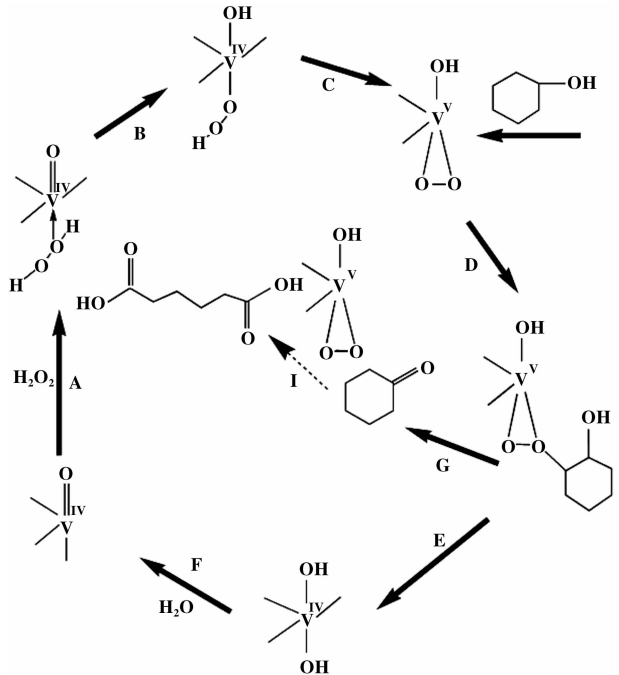


图 8 机理推测

Fig. 8 The possible pathway of the cyclohexanol oxidation with VPO as catalyst

3 结论

3.1 在新型的低共熔体系下成功合成无定型的磷酸氧钒，与水热及醇溶剂热合成不同，低共熔混合物既为溶剂又为模板剂。作为溶剂具有离子态液体的性质，作为模版剂诱导磷酸盐材料骨架的形成，得到纳米级的磷酸氧钒催化剂。

3.2 将离子热合成磷酸氧钒催化剂 VPO-E 应用于环己醇氧化反应，测试催化活性，通过调变反应温度、时间和氧化剂用量等反应条件来优化反应，最终环己酮的选择性及收率分别为 93.5% 和 51.4%，而水热合成的磷酸氧钒催化剂 VPO-W 的

环己酮选择性及收率仅为 51.2% 和 25.2%。

参考文献:

- [1] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials[J]. *Chem Rev*, 2004, **104**: 4271–4302.
- [2] Li Yu, Yang Xiao-yu, Feng Yi, *et al.* One-dimensional metal oxide nanotubes, nanowires, nanoribbons, and nanorods: synthesis, characterizations, properties and applications [J]. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2012, **37**:1–74.
- [3] Hutchings G J, Sananes M T, Sajip S, *et al.* Improved method of preparation of vanadium phosphate catalysts [J]. *Catal Today*, 1997, **33**: 161–171.
- [4] Sananes M T, Ellison I J, Hutchings G J, *et al.* *n*-Butane oxidation using catalysts prepared by treatment of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with octanol [J]. *Chem Soc, Faraday Trans*, 1996, **92**: 137–142.
- [5] Duvauchelle N, Bordes E. Influence of the nanostructure and morphology of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ on its catalytic reactivity [J]. *Catal Lett*, 1999, **57**: 81–88.
- [6] Unnikrishnan R. Pillai, Endalkachew Sahle-Demessie*. A highly efficient oxidation of cyclohexane over VPO catalysts using hydrogen peroxide [J]. *Chem Commun*, 2002, 2142–2143.
- [7] Hutchings G J, Bartley J K, Webster J M, *et al.* Amorphous vanadium phosphate catalysts from supercritical antisolvent precipitation [J]. *J Catal*, 2001, **197**: 232–235.
- [8] Cooper E R, Andrews C D, Morris E R, *et al.* Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues [J]. *Nature*, 2004, **430**: 1012–1016.
- [9] Parnham E R, Morris R. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids[J]. *Acc Chem Res*, 2007, **40**:1005–1013.
- [10] Zhu Ying-jie, Wang Wei-wei, Qi Rui-juan, *et al.* Microwave-assisted synthesis of single-crystalline tellurium nanorods and nanowires in ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, **43**: 1410–1414.
- [11] Zhao Y, Zhao Y P, Feng H S, *et al.* Synthesis of nickel phosphide nano-particles in a eutectic mixture for the hydrotreating reactions [J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**: 8137–8145.
- [12] Tao Fu-rong(陶芙蓉), Cui Yue-zhi(崔月芝), Chou Ling-jun(丑凌军), *et al.* The dissolution and regeneration of cellulose in sawdust from ionic liquid(离子液体对锯末中纤维素的溶解及再生研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5):420–428.
- [13] Liu L, Li Y, Wei H B, *et al.* Ionothermal synthesis of zirconium phosphates and their catalytic behavior in the selective oxidation of cyclohexane[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(12): 2206–2209.
- [14] Kumar R, Sithambaram S, Suib S L, *et al.* Cyclohexane oxidation catalyzed by manganese oxide octahedral molecular sieves--effect of acidity of the catalyst[J]. *J Catal*, 2009, **262**: 304–313.
- [15] Yang Dan-hong(杨丹红), Zhao Wen-jun(赵文军), Gao Lin(高林). Study of catalyzed of cyclohexane in a solvent-free system using a unique combination of two heterogeneous catalysts(无溶剂体系中非均相催化剂催化环己烷氧化反应研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2008, **22**(6): 513–517.
- [16] Qin Yun(秦云), Wang Jia-qiang(王家强), Yao Wen-hua(姚文华), *et al.* Synthesis of cobalt doped mesoporous silica with high cyclohexanone selectivity of catalytic oxidation of cyclohexane by the wild sugarcane-grass stems bio-template route(以野生滇蔗茅为生物模板剂合成 Co 掺杂的介孔 SiO_2 高选择性催化氧化环己烷制备环己酮)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(3):216–224.
- [17] Fridman V Z, Davydov A A, Titievsky K. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts: II. The pathways of the cyclohexanol dehydrogenation reaction to cyclohexanone on copper-active sites in oxidation state Cu^0 and Cu^+ [J]. *J Catal*, 2004, **222**: 545–557.
- [18] Zheng H Y, Zhu Y L, Bai Z Q, *et al.* An environmentally benign process for the efficient synthesis of cyclohexanone and 2-methylfuran[J]. *Green Chem*, 2006, **8**: 7–9.
- [19] Michael D H, Bruce S A. Matrix isolation study of the photochemical reaction of cyclohexane and cyclohexene with CrCl_2O_2 [J]. *J Mol Struct*, 2007, **826**(1): 36–47.
- [20] Abbott A P, Capper G, Davies D L, *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. *Chem Commun*, 2003, (1):70–71.
- [21] Leong L K, Chin K S, Taufiq-Yap Y H. 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, **415/416**: 53–58.
- [22] Niwa M, Murakami Y. Reaction mechanism of ammoxidation of toluene: IV. Oxidation state of vanadium oxide and its reactivity for toluene oxidation [J]. *J Catal*,

- 1982, **76**: 9–12.
- [23] Wang Feng, Dubois Jean-luc, Ueda Wataru. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen [J]. *J Catal*, 2009, **268**: 260–267.
- [24] Li Yong(李勇), Shen Wen-jie(申文杰). The nano-meter catalytic morphology effect of metal oxide (金属氧化物纳米催化的形貌效应) [J]. *Scientia Sinica Chimica*(中国科学:化学), 2012, **42**(4): 376–389.
- [25] Cavani F, Ligi S, Monti T, *et al.* Relationship between structural/surface characteristics and reactivity in n-butane oxidation to maleic anhydride: The role of V^{3+} species [J]. *Catal Today*, 2000, **61**: 203–210.
- [26] Centi G, Fornasari G, Trifiro F. On the mechanism of n-butane oxidation to maleic anhydride: Oxidation in oxygen-stoichiometry-controlled conditions [J]. *J Catal*, 1984, **89**: 44–51.
- [27] Zhang Hai-zhou(张海洲), Zhao Rong-ming(赵荣明), Zhan Yong-gon(詹拥共), *et al.* Studies on reaction transforming gaseous cyclohexane into maleic anhydride and acetic acid on VPO catalyst (VPO 催化剂上气态环己烷催化氧化制取顺酐及醋酸的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2005, **19**(1): 46–49.
- [28] Pokutsa A, Fliunt O, Kubaj Y, *et al.* Relationships between the efficiency of cyclohexane oxidation and the electrochemical parameters of the reaction solution [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, **347**: 15–21.

Ionothermal Synthesis of Amorphous Vanadium Phosphate Catalyst in Eutectic Mixture for the Oxidation Reaction

LI Gui-xian, ZHANG Qi, JI Dong, FANG Wei-guo, ZHAO Yu*

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A vanadium phosphate catalyst was prepared through the ionothermal synthesis method in a deep eutectic solvent (DES) which was composed of urea and choline chloride. The results of FT-IR, XRD, EDS, redox titration and SEM measurements showed that the catalyst was an amorphous, mixed-valences and nano-sized vanadium phosphate. Thus it exhibited excellent performance for the selective oxidation reaction of cyclohexanol to cyclohexanone. Through optimization of the reaction conditions such as the molar ratios of H_2O_2 to cyclohexanol, reaction times and temperatures, the selectivity and yield of cyclohexanone reached 93.5% and 51.4%, respectively.

Key words: ionothermal synthesis; eutectic mixture; vanadium phosphate; cyclohexanol; cyclohexanone