

改性 VPO 催化剂选择性催化氧化苯乙烯合成苯甲醛

孔祥国, 胡波, 卓广澜*

(浙江理工大学 理学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 以 30% H_2O_2 为氧化剂, 金属助剂改性 VPO 为催化剂选择性氧化苯乙烯合成苯甲醛. 研究了金属助剂、反应时间、温度、溶剂、氧化剂的量等对反应的影响. 结果表明, 镍助剂修饰的 VPO 能显著提高苯甲醛选择性, 在 Ni-VPO 催化剂用量为 5%, $n(\text{苯乙烯}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 2$, 乙腈做溶剂 50 $^\circ\text{C}$ 反应 6 h 的最优条件下, 苯乙烯转化率为 80.6%, 苯甲醛选择性 74%. XRD、FT-IR、SEM 对催化剂进行表征并提出了可能的反应机理.

关键词: 钒磷氧催化剂; 选择性氧化; 苯乙烯; 苯甲醛

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

苯甲醛是一种重要的化工原料, 广泛应用于医药、香料、树脂等工业中. 目前国内苯甲醛的生产主要采用二氯化苄工艺法生产, 所制备的苯甲醛含有微量氯, 使其在香料、医药行业的应用受到限制^[1]. 由苯乙烯氧化得到苯甲醛的方法不仅绿色高效, 而且产品中不含氯, 具有很大的工业应用前景. 苯乙烯的氧化可以得到环氧苯乙烷、苯甲醛、苯乙酮、苯甲酸、1-苯基-1,2-乙二醇等多种产物, 其中以苯甲醛的研究最为广泛. Maurya 等^[2]合成了多种 V(IV, V)-Schiff 络合物催化剂, 乙腈做溶剂, 30% H_2O_2 为氧化剂, 在 $n(\text{苯乙烯}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 2$, 80 $^\circ\text{C}$ 反应 5 h, 得到苯乙烯转化率 55%, 苯甲醛选择性 82% 的催化效果. Rabindran 等^[3]将钒负载于中孔分子筛 KIT-6 中, 用于催化苯乙烯氧化反应, 70% TBHP 做氧化剂, 乙腈为溶剂 80 $^\circ\text{C}$ 反应 24 h, 得到苯乙烯转化率 38% ~ 75%, 苯甲醛选择性 31.3% ~ 73% 的效果. 于健强等^[4]合成了 Ti-MCM-41 和 Mn-MCM-41, 用于催化氧化苯乙烯, 苯乙烯转化率分别为 7.2% 和 17.9%, 苯甲醛选择性分别为 74% 和 18%. 白向平等^[5]制备 Co-SBA-15 催化剂, 催化氧化苯乙烯制备苯甲醛, 30% H_2O_2 做氧化剂, 丙酮为溶剂, 100 $^\circ\text{C}$ 反应 4 h, 得到苯乙烯转化率 99.12%. 苯甲醛选择性 77.62%. 辛珂珂等^[6]研究了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂上氧化苯乙烯制苯甲醛的研究, 采用空气作为氧化剂, 以反应在低于 100 $^\circ\text{C}$ 的温和条件下进行, 得到苯乙烯转化率 18.0%, 苯甲

醛选择性 95.0%. 开发高效的选择性好的催化剂一直是氧化苯乙烯合成苯甲醛研究的热点.

钒磷氧催化剂(VPO)是一类结构复杂的催化剂, 在选择性氧化 C—H 键、C = C 双键、选择性氨氧化等反应, 展现了巨大的应用前景^[7-9]. VPO 催化剂在制备过程中存在多种晶相及钒价态的转变, 研究者一直没有提出明确的催化机理. 多数人认为 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{V}^{4+})$ 与 $\text{VOPO}_4(\text{V}^{5+})$ 之间的相互转化, 是其高催化活性的主要原因.

以 H_2O_2 作为氧化剂, VPO 作为催化剂研究苯乙烯选择性氧化反应, 前人没有尝试过. 添加金属助剂是提高 VPO 催化活性的有效方法^[7,10-11], 我们制备了多种金属助剂 ($\text{M} = \text{Cu}$ 、 La 、 Fe 、 Ni 、 Ce 、 Zr 等) 修饰的 VPO 催化剂, 用于苯乙烯氧化实验, 产物为苯甲醛(主产物)、1-苯基-1,2-乙二醇、苯甲酸等. 实验结果表明添加镍助剂的 VPO 催化效果最好, 能显著提高苯甲醛选择性, 铜助剂效果最差. 对催化剂进行的表征(XRD、FT-IR、SEM), 验证了 Ni-VPO 具有高选择性的原因. 根据实验及表征结果, 我们提出了连串平衡反应机理.

1 实验部分

1.1 催化剂及其前驱体的制备及表征

1.1.1 金属修饰的 VPO 催化剂前驱体 $(\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$ 的制备 称取 3.62 g V_2O_5 (0.02 mol), 按 $n(\text{V}) : n(\text{M}) = 1 : 0.1$ 加入计算量的金属组分

收稿日期: 2012-12-10; 修回日期: 2013-01-08.

作者简介: 孔祥国(1986-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: zhuo Guanglan@163.com. Tel: 0571-86843082.

前体(如: $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$),置于 30 mL 异丁醇和 20 mL 苯甲醇中, 140 °C 搅拌回流 6 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, 过滤, 分别用丙酮, 水多次洗涤. 固体在 110 °C 烘箱中干燥 12 h, 得到催化剂前驱体粉末.

1.1.2 金属修饰的 VPO 催化剂的制备 将上述前驱体置于 480 °C 马弗炉中焙烧 5 h. 得到 VPO 催化剂.

1.1.3 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, 石墨单管探测器, 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.

1.2 苯乙烯氧化实验

1.56 g 重新蒸馏过的苯乙烯(0.015 mol)、0.075 g 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, 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.

2 结果及讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 VPO、Ni-VPO、Cu-VPO 催化剂前驱体的 XRD 谱图. XRD 谱图中均有 $2\theta = 15.73^\circ$ 、 19.75° 和 30.50° 的 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 特征峰, 其中 $2\theta = 15.73^\circ$ 和 30.50° 分别对应 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的 (001) 与 (220) 晶面. 图中可以看出, VPO 前驱体在 (220) 面择优生长, 而添加助剂后 (001) 晶面的相对强度明显增加, 表明添加助剂能改善催化剂前驱体的微晶相结构.

图 2 为 VPO、Ni-VPO、Cu-VPO 催化剂 XRD 谱图. VPO、Ni-VPO 前驱体活化后, 从 XRD 谱图可以看到 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\delta\text{-VOPO}_4$ 两种晶相. 其中 $2\theta = 22.9^\circ$ 、 28.31° 和 29.92° , 均符合 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 晶相的特征峰, 分别对应其 (020)、(204)、(221) 面衍射峰. $\delta\text{-VOPO}_4$ 相在 $2\theta = 22.08^\circ$ 、 24.17° 处分别为 (111)、(012) 面衍射峰. 两者比较可以看出镍

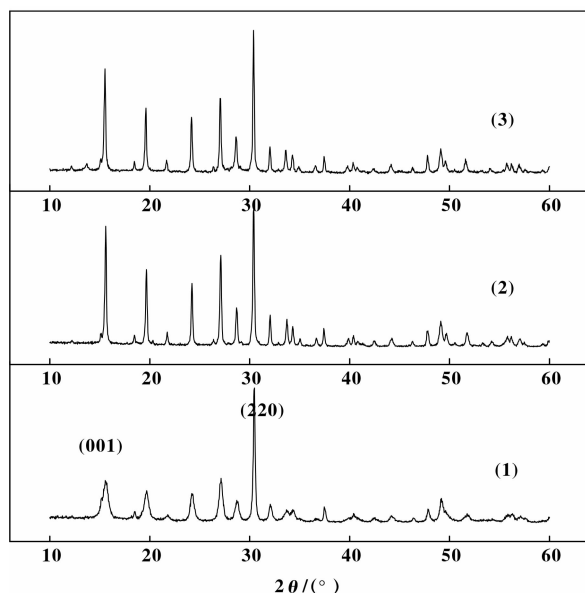


图 1 焙烧前催化剂前体的 XRD 谱

Fig. 1 The XRD patterns of the catalyst samples before calcination (1) VPO precursor; (2) Ni-VPO precursor; (3) Cu-VPO precursor

助剂对催化剂的物相组成有好的调变作用, 调节 V^{4+} 物种和 V^{5+} 物种的比例, 降低 $\delta\text{-VOPO}_4$ (V^{5+}) 的相对含量, 改善其催化活性. 而 Cu-VPO 催化剂的 XRD 谱图杂乱, 没有看到明显的 $\delta\text{-VOPO}_4$ 特征峰.

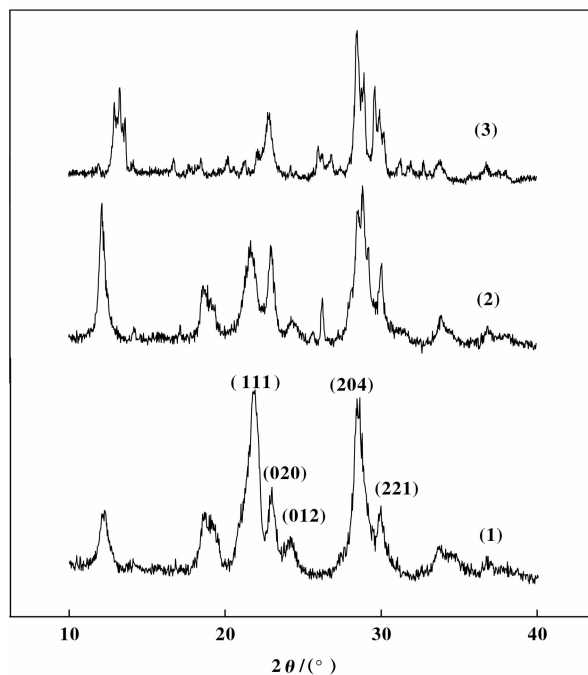


图 2 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 The XRD patterns of the catalyst samples (1) VPO; (2) Ni-VPO; (3) Cu-VPO

2.2 红外光谱分析

图 3 中(1)、(2)为 VPO、Ni-VPO 催化剂前驱

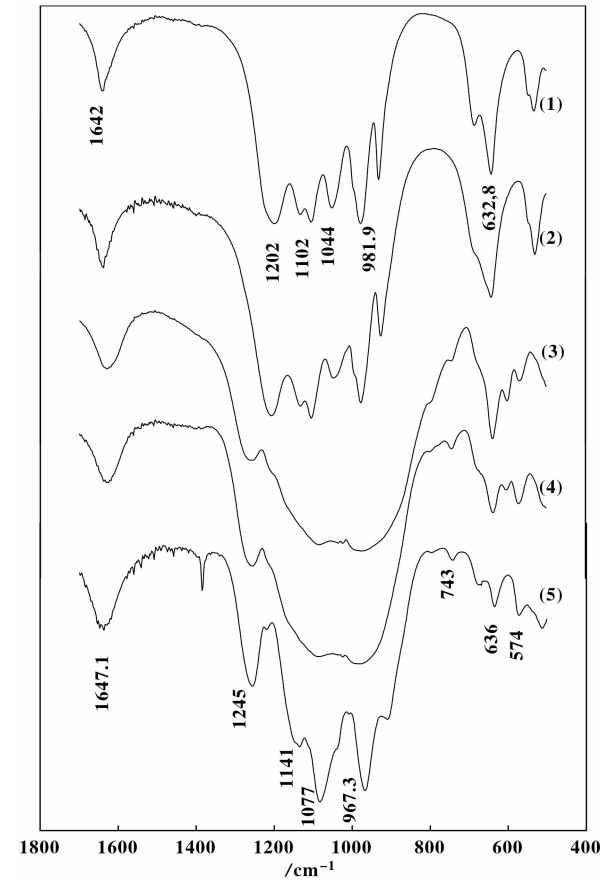


图 3 不同催化剂前体、催化剂的 FT-IR 谱图
Fig.3 FT-IR spectra of (1) VPO precursor; (2) Ni-VPO precursor; (3) VPO; (4) Ni-VPO; (5) Cu-VPO

体红外谱图. 其中, $1\,102.3\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,202\text{ cm}^{-1}$ 是 PO_3 的不对称伸缩振动吸收峰, 981.99 cm^{-1} 是 $\text{V}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 632.5 cm^{-1} 是 $\text{P}-(\text{OH})$ 的弯曲振动吸收峰, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 的弯曲振动吸收峰在 532 cm^{-1} , $1\,643.5\text{ cm}^{-1}$ 处的大峰是配位水分子的弯曲振动吸收峰. 上述峰均属于 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的特征吸收峰.

图 3 中 (3)、(4)、(5) 为 VPO、Ni-VPO、Cu-VPO 催化剂的红外光谱图. 催化剂主要成分是 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, 其主要特征峰分别为: $1\,244\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,139\text{ cm}^{-1}$ 处为 PO_3 基团不对称伸缩振动吸收峰; 967 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 基团不对称伸缩振动吸收峰; 在 743 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 对称伸缩振动吸收峰; 573.87 cm^{-1} 和 632.28 cm^{-1} 处为 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 的弯曲振动吸收峰. 添加助剂, 对 V^{4+} 物种和 V^{5+} 物种起到适度调配的作用, 图中 (5) 仅看到 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 特征峰, 说明铜助剂的调配作用差, 可能是添加铜助剂后阻碍了 $\delta\text{-VOPO}_4$ 相的形成, 进而使得 Cu-VPO 催化剂的催化活性降低.

2.3 催化剂的扫描电镜 (SEM) 分析

比较 VPO 前驱体和 Ni-VPO 前驱体的 SEM 谱图 (图 4, a、b), 可看出添加镍助剂对催化剂前驱体的形貌有很大的改变, 由原来的散乱的片层结构变成压缩状的片层玫瑰装结晶 (直径约为 4 微米, 厚度约为 200 nm), 其片状结晶也变得圆滑, 直径较小, 其周围还分布着一些破碎的不规则晶粒.

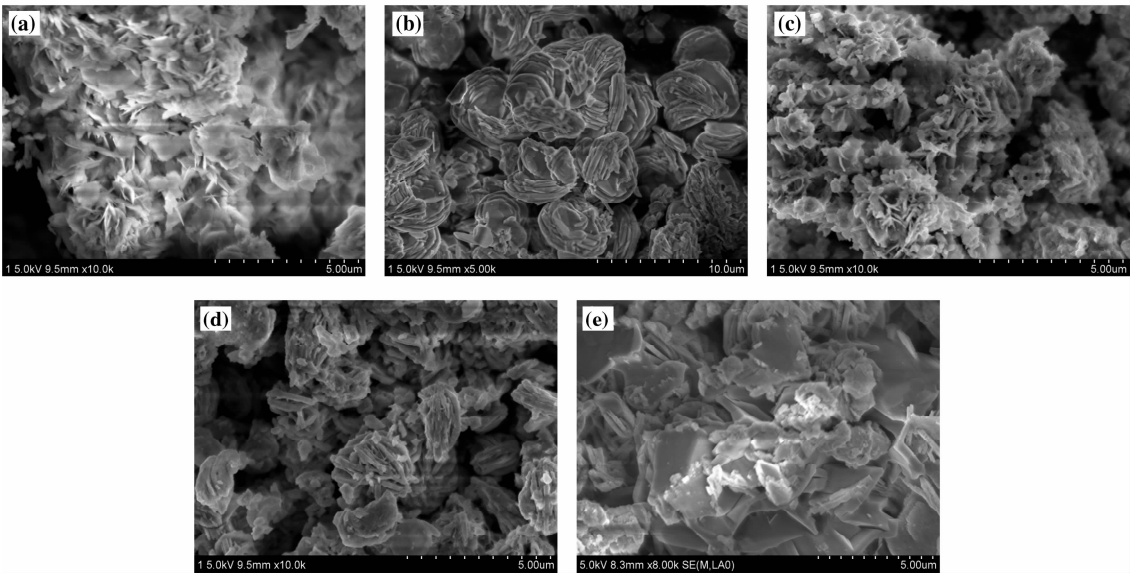


图 4 不同催化剂前体、催化剂的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of (a): VPO precursor, (b): Ni-VPO precursor, (c): VPO, (d): Ni-VPO, (e): Cu-VPO

催化剂活化后保持了前驱体的片层、堆积结构,但其片层明显更为破碎. 已有研究认为前驱体 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (正交晶系)向 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (正交晶系)相的相转移是在维持晶体形状不变的条件下进行的,这种相转移被称为局部规整转移^[12]. 与前驱体相比,活化后的催化剂的片层结构大量破碎,原因可能是在活化过程中热振动在一定程度上瓦解了前驱体的松散片状堆积. 催化剂的破碎结构大大提高了其比表面积,暴露出了更多的晶体结构缺陷,提供了更多的活性位,有利于催化剂性能的提高^[13].

表 1 不同金属修饰的 VPO 催化剂对苯乙烯氧化反应的影响

Table 1 The effect of different metal modified VPO catalysts on the styrene oxidation

Catalyst	Styrene conversion /%	Product selectivity/%			
		Benzaldehyde	Benzoic acid	1-Phenylethane-1,2-diol	Others
VPO	81	62	8.5	20	8
Cu-VPO	50.1	67.3	7.3	19.4	7
Ni-VPO	80.6	74	9.98	12	4
Ce-VPO	80.4	60.7	10.1	17	10
Fe-VPO	62.4	63.8	11.5	18.5	7

Reaction conditions: catalyst=0.075 g, styrene=0.015 mol, CH_3CN =7.5 mL, 50 ℃, H_2O_2 =0.03 mol, 6 h

2.4.2 温度对反应的影响 温度对反应的影响见图 5, 50 ℃为反应最佳温度, 温度升至 50 ℃苯甲醛有最优的选择性, 苯乙烯转化率 80%, 继续升温苯乙烯的转化率基本保持不变, 苯甲醛选择性降低, 而苯甲酸和 1-苯基-1,2-乙二醇选择性略微增加.

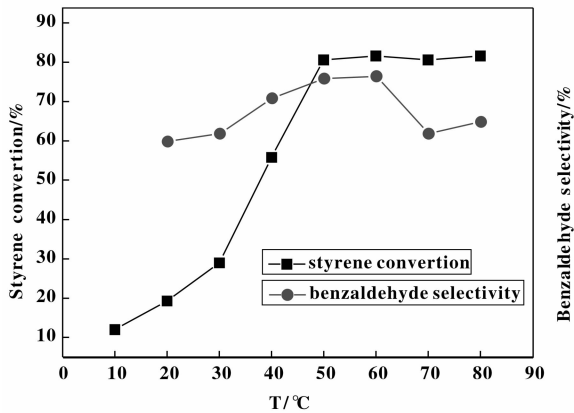


图 5 不同温度对苯乙烯氧化反应的影响

Fig. 5 The effect of different temperatures on the styrene oxidation

Reaction conditions: Ni-VPO=0.075 g, styrene=0.015 mol, CH_3CN =7.5 mL, H_2O_2 =0.03 mol, 6 h

2.4 苯乙烯氧化实验

2.4.1 添加不同助剂对苯乙烯的影响 催化剂的筛选结果如表 1. 通过添加金属助剂修饰 VPO 的方法能不同程度提高 VPO 催化剂的催化性能, 其中添加镍修饰的 VPO 能显著提升苯甲醛的选择性(由 60% 提高到 74%). 添加铈、锆等修饰的 VPO 能略微提升苯甲醛选择性, 对苯乙烯的转化率影响不大. 而添加铜、铁、镧修饰的 VPO 催化剂使苯乙烯转化率降低 (Cu-VPO 最明显, 降低为 50.1% 转化率).

2.4.3 时间对反应的影响 在反应最初的 1 h, 无苯甲酸和 1-苯基-1,2-乙二醇生成, 只有少量的苯乙烯转化为苯甲醛, 苯甲醛选择性接近 100%. 此后, 苯乙烯按一定比例转化为苯甲醛、苯甲酸、1-苯基-1,2-乙二醇, 6 h 达到最优结果. 选择性为苯甲醛 74%, 苯甲酸 9.98%, 1-苯基-1,2-乙二醇产物 12%, 苯乙烯转化率 80.6%, 结果示于图 6. 继续反应, 苯甲酸和 1-苯基-1,2-乙二醇选择性略微增加, 但是苯乙烯并没有大量深度氧化为苯甲酸, 苯甲醛与 1-苯基-1,2-乙二醇的比例没有太大变化. 我们预测, 反应应该是一个有平衡反应步骤的连串反应.

2.4.4 溶剂对反应的影响 溶剂对反应的影响很大, 最佳溶剂为乙腈. 溶剂的极性、与水、苯乙烯混溶性能, 不是主要影响因素. 有研究认为, 乙腈做溶剂时, OOH-先亲核进攻乙腈生成相对稳定的亚胺过氧化物, 然后该中间物种释放出来氧参与到氧化还原循环, 丙酮与 H_2O_2 也有相似的作用, 但比乙腈中间物种的供氧能力弱^[14-15]. 实验结果如表 2, 丙酮中苯甲醛的选择性不高, 1-苯基-1,2-乙

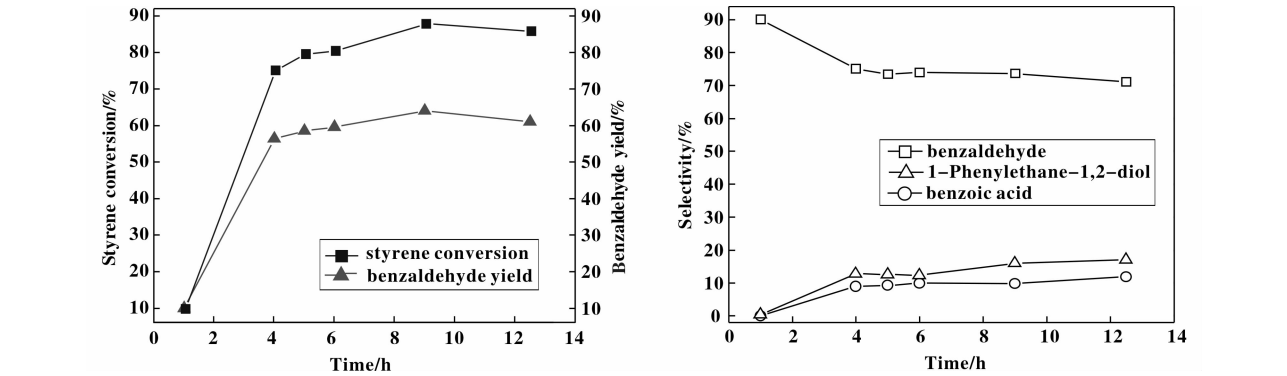


图 6 反应时间对苯乙烯氧化反应的影响

Fig. 6 The effect of Reaction time on the styrene oxidation

Reaction conditions: Ni-VPO=0.075 g, styrene=0.015 mol, CH₃CN=7.5 mL, H₂O₂=0.03 mol, 50 ℃

表 2 不同溶剂对苯乙烯氧化反应的影响

Table 2 The effect of different solvents on the styrene oxidation

Solvent	Styrene conversion /%	Product selectivity/%			
		Benzaldehyde	Benzoic acid	1-Phenylethane-1,2-diol	Others
Acetonitrile	80.6	74	9.98	12	4
Acetone	75	65	10	15.7	9.1
Methanol	42.5	46.3	—	10.7	40
Ethanol	47	59.9	16.6	11	12
Methylene dichloride	—	—	—	—	—

Reaction conditions: Ni-VPO=0.075 g, styrene=0.015 mol, 50 ℃, H₂O₂=0.03 mol, 6 h

二醇比例增加. 甲醇、乙醇对苯乙烯转化率、苯甲醛选择性都不好. 而在二氯甲烷中不反应.

2.4.5 H₂O₂ 量对反应的影响 如表 3 所示, $n(\text{苯乙烯}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:2$ 是最佳反应比例. 增加氧化剂的量, 苯乙烯转化率增加. 当 $n(\text{苯乙烯}):$

$n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:8$ 时, 苯乙烯转化率能增加到 97%, 但此时苯甲酸选择性显著增加到 42%, 此时大量苯乙烯深度氧化为苯甲酸, 苯甲醛选择性明显降低. 而 $n(\text{苯乙烯}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1$ 时, 苯乙烯转化率只有 59%, 苯甲醛产率不高.

表 3 H₂O₂ 量对苯乙烯氧化反应的影响

Table 3 Effect of amount of hydrogen peroxide on the styrene oxidation

$n(\text{Styrene}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$	Styrene conversion /%	Product selectivity/%			
		Benzaldehyde	Benzoic acid	1-Phenylethane-1,2-diol	Others
1:1	59	76	4	16	2
1:2	80.6	74	9.98	12	4
1:4	95	63	17	13	7
1:8	97	40	42	10	8

Reaction conditions: Ni-VPO=0.075 g, styrene=0.015 mol, CH₃CN=7.5 mL, 50 ℃, 6 h

2.4.6 催化剂量的影响 从表 4 中可以看出, 并不是催化剂的量越多越好, 当加入催化剂的量为 5% (质量分数, $m(\text{Ni-VPO}):m(\text{苯乙烯})$), 苯乙烯的

转化率最高. 但是随着催化剂的用量的增加, 则转化率反而降低. 随着催化剂用量增加后, 造成双氧水分解迅速, 从而引起苯乙烯转化率降低.

表 4 催化剂量对苯乙烯氧化反应的影响

Table 4 Effect of amount of catalyst on the styrene oxidation

$m(\text{Catalyst}) :$		Product selectivity/%			
$m(\text{Styrene})$	Styrene conversion /%	Benzaldehyde	Benzoic acid	1-Phenylethane-1,2-diol	Others
3%	78	65	12	13	8
5%	80.6	74	9.98	12	4
10%	75	75	7	14	4
15%	68	78	4	13	5

Reaction conditions: Ni-VPO=0.075 g, styrene=0.015 mol, CH₃CN=7.5 mL, H₂O₂=0.03 mol, 50 ℃, 6 h

2.4.7 可能机理 推测可能机理如图 7，苯乙烯在钒物种的氧化下，首先环氧化生成环氧苯乙烷（极不稳定）(I 、 II)，环氧苯乙烷马上水解生成 1-苯基-1,2-乙二醇 (III)，然后进一步氧化生成苯甲醛 (IV)。然后苯甲醛被氧化生成过氧化苯甲酸

(V)，进而分解生成苯甲酸 (VII)。过氧化苯甲酸也可以和苯乙烯反应生成环氧苯乙烷 (VI)，继续氧化循环。随着反应的深度氧化，苯甲酸的量逐渐增多。找到适宜的反应条件，能使苯乙烯最大限度的反应生成苯甲醛。

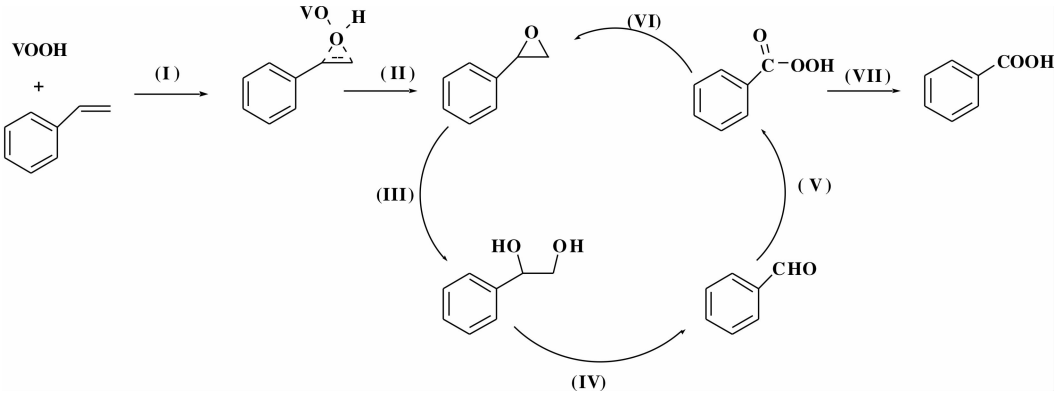


图 7 机理推测

Fig.7 The possible pathway of the styrene oxidation with Ni-VPO as catalyst

3 结 论

苯乙烯的氧化反应是合理利用石油资源，提升化工原料价值的有效方法. 我们以 H₂O₂ 作为绿色氧化剂，改性 VPO 为催化剂选择性催化氧化苯乙烯合成苯甲醛，本方法具有反应温度温和，催化剂易分离，苯甲醛纯度高，整个过程绿色高效的特点，为苯甲醛的工业化生产提供了一种可借鉴的方法.

参考文献：

[1] Zhang Ye(张 晔), Shen Jian(沈 建), Zhu Jin-zhu(朱金柱), *et al.* Study on preparation process of benzaldehyde by catalytic oxidation of styrene on catalyst V-SBA-5 (催化剂 V-SBA-15 催化氧化苯乙烯制备苯甲醛的工

艺研究)[J]. *Petrochemical Technology and Application.* (石化技术与应用), 2012, **30**(2): 124-128.
[2] Maurya M R, Kumar A, Ebel M,*et al.* Synthesis, characterization, reactivity, and catalytic potential of model vanadium (IV, V) complexes with benzimidazole-derived ONN donor ligands [J]. *Inorganic chemistry*, 2006, **45** (15): 5924-5937.
[3] Rabindran J B, Kim S Y, Bineesh K,*et al.* Vanadium incorporated into three dimensional KIT-6; optimization of the synthesis procedure and its catalytic applications [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2008, **174**: 1267-1270.
[4] Yu Jian-qiang(于建强), Li Can(李 灿), Xu Lei(许磊), *et al.* Synthesis of Ti-MCM-41 using colloidal silica and titanium trichloride Ⅲ. Catalytic activity of Ti-MCM-41 molecular sieve(以硅溶胶和三氯化钛为原料合成

- Ti-MCM-41 分子筛Ⅲ. Ti-MCM-41 分子筛的催化活性) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2001, **22** (4): 335–338.
- [5] Bai Xiang-xiang(白向向), Shen Jian(沈建). 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 petrochemicals*. (石油炼制与化工), 2011, **42**(11): 23–27.
- [6] Xin ke-ke(辛珂珂), Li Wen-sheng(李文生), Zhou Xiao-ping(周小平). Catalytic oxidation of styrene to prepare benzaldehyde over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (苯乙烯在 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂上氧化制苯甲醛的研究) [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)* (分子催化), 2008, **22**(3): 242–248.
- [7] Duarte de Farias A M, Gonzalez W A, Pries de Oliveira P G, *et al.* Vanadium phosphorus oxide catalyst modified by niobium doping for mild oxidation of n-Butane to maleic anhydride [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **208**(1): 238–246.
- [8] 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]. *Catalysis Letters*, 1999, **57**(1): 81–88.
- [9] Nagaraju P, Lingaiah N, Sai Prasad P, *et al.* Preparation, characterization and catalytic properties of promoted vanadium phosphate catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(14): 2449–2454.
- [10] Cavani F, Colombo A, Trifiro F, *et al.* The effect of cobalt and iron dopants on the catalytic behavior of VPO catalysts in the selective oxidation of n-pentane to maleic and phthalic anhydrides [J]. *Catalysis Letters*, 1997, **43** (3): 241–247.
- [11] Ye D, Satsuma A, Hattori A, *et al.* Effect of additives on the active sites of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ catalysts [J]. *Catalysis today*, 1993, **16**(1): 113–121.
- [12] Kiely C J, Hutchings G J. Adventures with vanadium phosphate catalysts: Reflections on a long standing collaboration with J. C. Volta [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **325**(2): 194–197.
- [13] Liu Xian-ming(刘先明), Li Fu-chun(李春福), Gao Hao-hua(高浩华), *et al.* Research progress in VPO catalyst on selective oxidation of n-butane to maleic anhydride (正丁烷选择性氧化制顺酐 VPO 催化剂的研究进展) [J]. *Materials Review*. (材料导报), 2008, **22** (4): 57–61.
- [14] He Du-gui(何笃贵), Ji Hong-bing(纪红兵), Luo Sirui(罗思睿), *et al.* Reaction mechanism of liquid-phase oxidation of cyclohexane catalyzed by Bi-modified vanadium-phosphorous oxide catalyst (铋改性的钒磷氧化物液相催化氧化环己烷的反应机理) [J]. *Chinese Journal of Catalysis*. (催化学报), 2006, **27**(4): 365–368.
- [15] Pillai U R, Sahle-Demessie E. Vanadium phosphorus oxide as an efficient catalyst for hydrocarbon oxidations using hydrogen peroxide [J]. *New Journal of Chemistry*, 2003, **27**(3): 525–528.

The Selective Oxidation of Styrene to Benzaldehyde by Modified VPO Catalyst

KONG Xiang-guo, HU Bo, ZHUO Guang-lan

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

Abstract: Selective oxidation of styrene was carried out using styrene as the raw material, 30% hydrogen peroxide as the oxidant, and modified vanadium phosphate oxide as the catalyst. The results showed that nickel modified VPO significantly increased the selectivity of benzaldehyde. To investigate the nickel effect, the catalysts were characterized using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Field emission scanning electron microscope. Under the optimal conditions (acetonitrile as solvent, the amount of Ni-VPO catalyst is 5%, $n(\text{styrene}) : n(\text{hydrogen peroxide}) = 1 : 2$, 6 h, 50 °C), the conversion of styrene is 80.6%, and the selectivity of benzaldehyde is 74%. The reaction mechanism was also investigated.

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