

文章编号: 1001-3555(2014)01-0039-08

V-Mo-O 催化剂的制备及催化甲苯合成苯甲醛的研究

徐阳阳, 刘自力*, 熊小龙, 崔斌

(广州大学 化学化工学院 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 甲苯低温液相催化氧化制备苯甲醛是最具有竞争力的苯甲醛绿色合成路线. 我们研究了溶胶凝胶法制备的 V-Mo-O 催化剂在液相低温条件下选择性氧化甲苯制备苯甲醛的性能. 结果显示, 钒钼摩尔比和焙烧温度是影响催化剂的主要因素, 当钒钼的摩尔比为 6 : 7, 焙烧温度为 500 °C 时, 催化剂表现出最佳性能. 物性表征显示, 该条件下合成催化剂 V-Mo-O 晶体呈棒状结构, 直径约 700 nm, 长度约 6 μm. 体相主要以 Mo₆V₉O₄₀ 和 MoO₃ 相态存在. X 光电子能谱表征显示, MoO₃ 物种分散于晶体外表面, 这种不同氧化态钼物种的分层组装可能有助于氧物种的传递, 有利于提高其催化性能. 催化剂在 80 °C 温度下, 以双氧水为氧化剂, 冰乙酸为溶剂, 反应 30 min, 甲苯的转化率达到 38.9%, 苯甲醛的选择性为 69.7%.

关键词: 甲苯; 苯甲醛; 选择氧化; 钒; 钼

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

苯甲醛是重要的化工原料, 广泛用于医药, 香料, 农药, 染料和塑料添加剂行业^[1]. 苯甲醛传统的生产路线为甲苯氯化水解法, 该法所制苯甲醛中残留有氯离子, 不易去除, 且产生大量废水, 污染环境, 因此寻找绿色的苯甲醛合成路线显得十分重要^[2]. 目前研究由甲苯合成苯甲醛的技术路线主要有气相催化氧化法和液相催化氧化法. 由于气相催化氧化甲苯制备苯甲醛需要在高温下氧化, 该过程易导致深度氧化, 使得苯甲醛的选择性不尽人意. 而反应条件温和的液相催化氧化法, 因其能耗低, 选择性好而受到关注.

液相条件下催化甲苯选择氧化合成苯甲醛的催化剂主要有: 过渡金属氧化物, 杂多酸, 分子筛等^[3-7], 其中主要为钒基催化剂和钼基催化剂. 以双氧水为氧化剂, 甲苯在 Fe-V-O 催化剂上的转化率为 44.4%, 苯甲醛的收率为 18.8%^[8]; 甲苯在 Co-VPO 催化剂上的转化率为 19.8%, 苯甲醛的选择性为 60.4%^[9]. 我们采用溶胶凝胶法制备钒钼复合氧化物催化剂, 在温和的条件下催化甲苯合成苯甲醛, 并对催化剂的结构进行表征分析.

1 实验部分

1.1 实验药品

甲苯(C₇H₈, A. R, 天津大茂化学试剂有限公

司), 双氧水(H₂O₂, 30%, 天津致远化学试剂有限公司), 冰乙酸(C₂H₅OOH, A. R, 广州化学试剂有限公司), 偏钒酸铵(NH₄VO₃, A. R, 广州化学试剂有限公司), 钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, A. R, 天津市科密欧试剂有限公司), 柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O, A. R, 天津致远化学试剂有限公司)

1.2 采用溶胶凝胶法制备催化剂

按照设计的物质量比, 称取适量的偏钒酸铵和钼酸铵, 混合溶于 50 mL 水中, 在 80 °C 下搅拌 30 min, 然后按摩尔比 $n(\text{柠檬酸}) : n(\text{钼酸铵}) = 8 : 1$, 缓慢加入柠檬酸, 搅拌形成溶胶, 再升温到 100 °C 后, 继续搅拌 2 h 形成凝胶, 将凝胶再经干燥 10 h 脱水, 最后在一定温度下焙烧, 可得催化剂样品.

1.3 催化剂的表征

催化剂的晶体结构通过 MASAL XD-3 型衍射仪(北京普析仪器公司)对样品进行分析测试, 测试条件如下: Cu K α 射线($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 管电压及管电流分别为 36 kV、20 mA, 扫描速度 8°·min⁻¹. 催化剂综合热分析采用 SDT Q600 型综合热分析仪(美国 TA 公司), 测试条件: 载气为空气, 流速为 100 mL/min, 以 10 °C/min 从 50 °C 升到 700 °C. 采用日本电子株式会社 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜对样品进行扫描, 工作电压为 10 kV,

收稿日期: 2013-09-18; 修回日期: 2014-01-09.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(项目批准号 21276054).

作者简介: 徐阳阳(1989-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: gzdxlzl@163.com.

测试前,对样品预先进行真空喷金处理,以增加其导电性.采用多功能 X-射线光电子能谱仪(Axis Ultra DLD,英国 Kratos 公司)进行 X-射线光电子能谱(XPS)分析,分析室工作时的真空度: $\sim 5 \times 10^{-9}$ torr,单色化的 Al K α 源(Mono AlK α),能量: 1486.6 eV, 10 mA \times 12 KV,束斑大小: 700 \times 300 μm ;扫描模式: CAE;全谱扫描:通能为 160 eV;窄谱扫描:通能为 40 eV.以表面污染 C1s(284.6 eV)为标准,对样品的各谱峰进行能量校正.

1.4 催化剂的性能评价

按比例称取一定量的催化剂,2 mL 甲苯,15 mL 溶剂冰乙酸,加入到三颈烧瓶中,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下回流 30 min.采用滴加方式将双氧水加入反应体系中,双氧水的加入量为 15 mL.反应产物样品采用日本岛津公司的 GC-2014 型色谱仪对反应产物进

行分析,其色谱条件为:OPTIMA-1 色谱柱,氢气焰(FID)检测器,载气为氮气,进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 260 $^{\circ}\text{C}$,初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温到 180 $^{\circ}\text{C}$,然后 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温到 230 $^{\circ}\text{C}$.采用内标法对目标产物苯甲醛进行定量,内标物为苯甲醚.

2 结果与讨论

2.1 催化剂前驱体的热分析

按一定配比混合的钒钼前驱体在高温下焙烧,得到复合氧化物可作为催化剂,所以焙烧过程对催化剂的形成十分重要.采用热重和差示扫描考查了钼酸铵和偏钒酸铵催化剂前驱体盐的综合热化学过程,结果如图 1 所示.

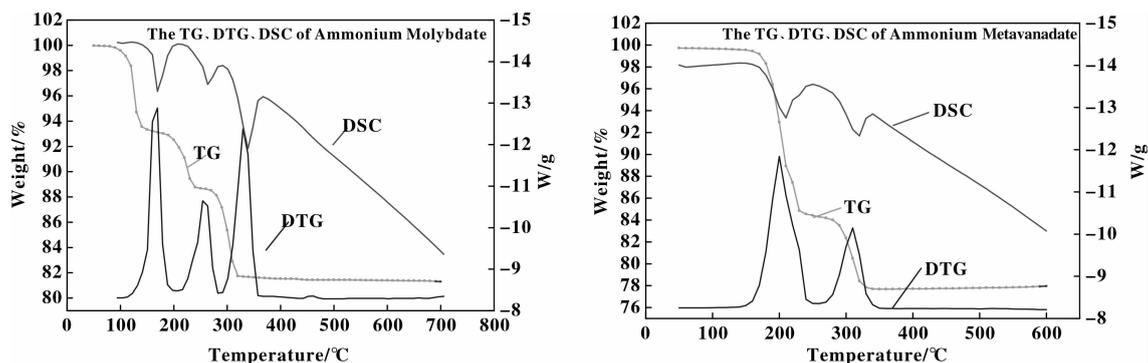


图 1 钼酸铵和偏钒酸铵的热分析图

Fig. 1 Thermograms of ammonium molybdate and ammonium metavanadate

由图 1 可看出,钼酸铵在 150, 250, 330 $^{\circ}\text{C}$ 出现快速失重峰,偏钒酸铵在 200, 310 $^{\circ}\text{C}$ 出现快速失重峰,同时 DSC 图出现相应的吸热峰,对应着钼酸铵和偏钒酸铵的受热脱水和分解过程.同时也可以看到,偏钒酸铵和钼酸铵在 400 $^{\circ}\text{C}$ 后,已分解完全,其相应的 TG-DSC 基线平稳.再对由钒钼复合氧化物(钒钼摩尔比为 6:7)所构成的催化剂前驱体进行热重的差示扫描,其结果如图 2 所示.

由图 2 可知,催化剂前驱体在 130, 310 $^{\circ}\text{C}$ 有小的失重峰,对应着催化剂前驱体的受热脱水和铵盐的分解过程,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 有一个小的失重峰,可能亦为催化剂前驱体的分解过程.图 2 在 540 $^{\circ}\text{C}$ 有一个比较大的失重峰,同时 DSC 谱图也在该温度出现一个大的放热峰,说明在该温度区,催化剂前驱体发生热化学过程,形成了固熔体,从图 6 的 SEM 照片

中也可以看到前驱体经过高温形成均匀棒状晶体结构.

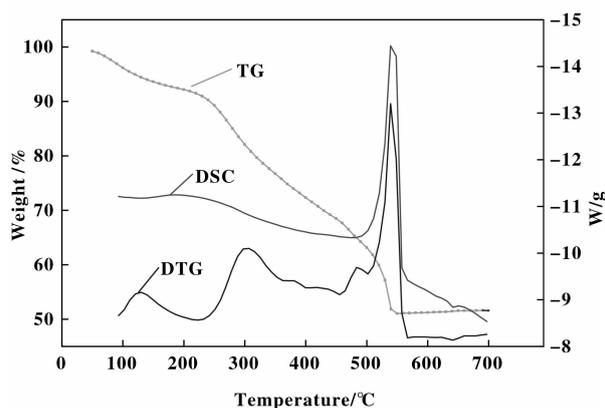


图 2 钒钼复合氧化物前驱体的热分析图

Fig. 2 Thermograms of vanadium molybdenum compound precursor

2.2 催化剂的晶相分析

从图 3 我们可以看到,随着钒含量的不断增加,其 XRD 图中 MoO_3 的在 $2\theta = 13^\circ$ 、 23° 、 27° 和 33.5° 的衍射峰不断的减弱,而钒钼复合氧化物 $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ [10] 在 $2\theta = 18.5^\circ$ 、 21.5° 、 23.5° 、 25° 、 27.5° 和 33° 的衍射峰不断增强. 通过比较分析得知,钒钼摩尔比从 1 : 7 增加到 8 : 7,钼的含量不断减少, MoO_3 的衍射峰不断降低,当钒钼摩尔比为 8 : 7 时, MoO_3 的衍射峰几乎消失. 从后续的催化剂活性测试发现,以钒钼比为 6 : 7 时的催化剂性能较好,此时钒钼比除满足 $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ 物相所需要的比例外,还有适量的 MoO_3 多余,这多余的高氧化态的 MoO_3 与低氧化态的 $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ 物种可能促进了氧物种的传递,提高了催化剂的活性和选择性.

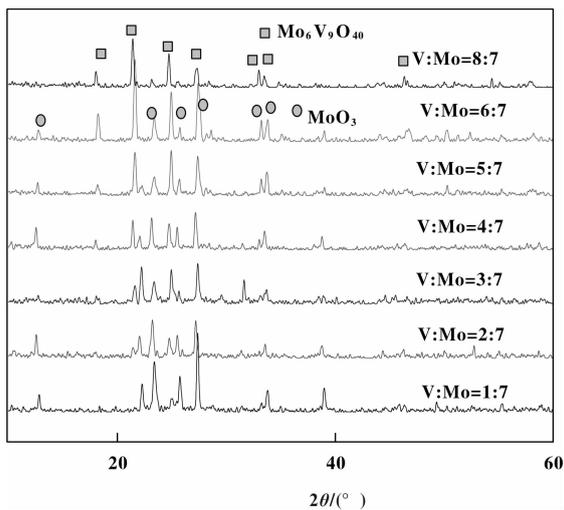


图 3 不同 V : Mo 比的 V-Mo-O 催化剂样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of V-Mo-O catalyst with various

V : Mo mole ratio

焙烧温度直接影响催化剂的晶相结构,对不同温度焙烧的催化剂进行 XRD 扫描,所得结果如图 4 所示.

从图 4 可以看到,钒钼比为 6 : 7 时 300°C 焙烧,钒钼前驱体不能形成晶体结构,当焙烧温度在 400°C 时,催化剂开始形成晶体结构有 $2\theta = 21.5^\circ$ 、 $2\theta = 23.5^\circ$ 的衍射峰,当焙烧温度达到 500°C 时, $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ 衍射峰 $2\theta = 18.5^\circ$ 、 21.5° 、 23.5° 、 25° 、 27.5° 和 33° 基本完整,从图 2 的热分析图中也可看到在 500°C 附近有一个明显的放热峰,这是晶体形成过程中放热的原因. MoO_3 的晶体 $2\theta = 13^\circ$ 、 23° 、

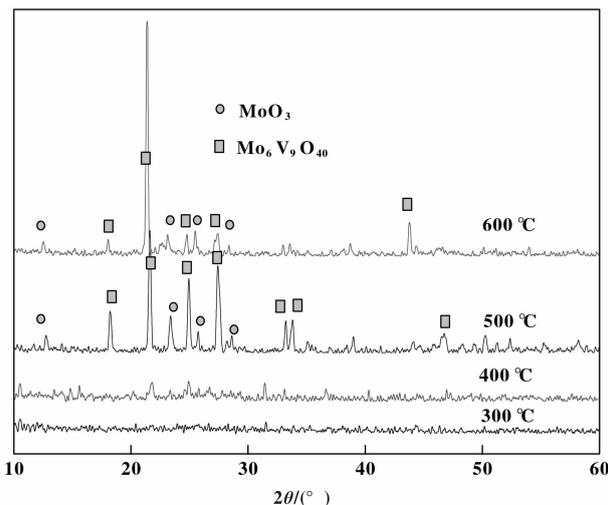


图 4 不同温度焙烧后催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of different calcination temperature

catalyst samples

27° 、 33.5° 的衍射峰也基本完全,再增加焙烧温度到 600°C ,其衍射峰发生大的改变,在 $2\theta = 23.5^\circ$ 时的衍射峰增强,在 $2\theta = 45^\circ$ 时出现一个在 500°C 时没有出现的 $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ 晶体的衍射峰,而其他晶面的衍射峰都减弱了,这可能是温度升高其晶面生长发生变化.

2.3 催化剂光电能谱 (XPS) 分析

为了深入了解催化剂中有关元素的价键情况,对钒钼比为 6 : 7 的催化剂样品进行 X 光光谱分析. 其中以表面污染 $\text{C}1s$ (284.6 eV) 为标准进行能量校正,所得 $\text{Mo} 3d$ 电子结合能和 $\text{V} 2p$ 电子结合能如图 5 所示.

由图 5 所示, $\text{Mo} 3d_{5/2}$ 的结合能为 232.87 eV , $\text{Mo} 3d_{3/2}$ 的结合能为 236.03 eV ,对应 +6 价的钼. 而 $\text{V} 2p_{3/2}$ 的结合能为 517.44 eV , $\text{V} 2p_{1/2}$ 的结合能为 524.80 eV ,对应 +5 价的钒 [11-12]. 由于 XPS 是表面分析技术,信息深度约为 $3 \sim 5\text{ nm}$,从 XPS 信号强度来看, $\text{Mo} 3d$ 电子结合能的谱峰信号很强,而 $\text{V} 2p$ 电子结合能的谱峰信号强度很弱. 所以催化剂的表面层主要由 +6 价钼的 MoO_3 物种构成,未观察到发生价态变化的 $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ 物相中的钼物种信息. 由于 $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ 物种生长在催化剂中的里层, XPS 能捕捉到的钒物种信息自然就很弱.

2.4 催化剂的形貌及表面特征

为了解催化剂的微观结构,对钒钼配比为 6 : 7 时的催化剂分别在 500 和 600°C 下焙烧 3 h , 然后进行扫描电镜分析,所得结果如图 6 所示.

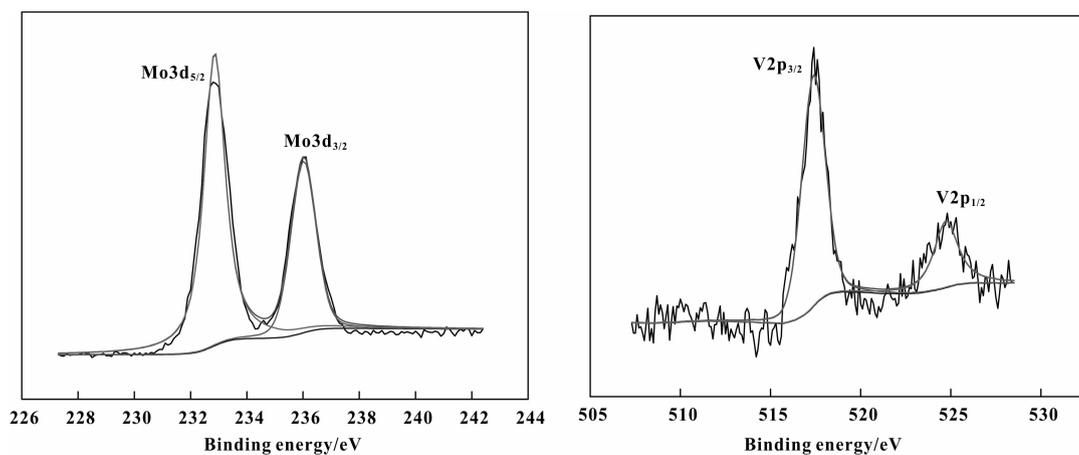


图5 V-Mo-O 催化剂的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of V-Mo-O catalyst samples

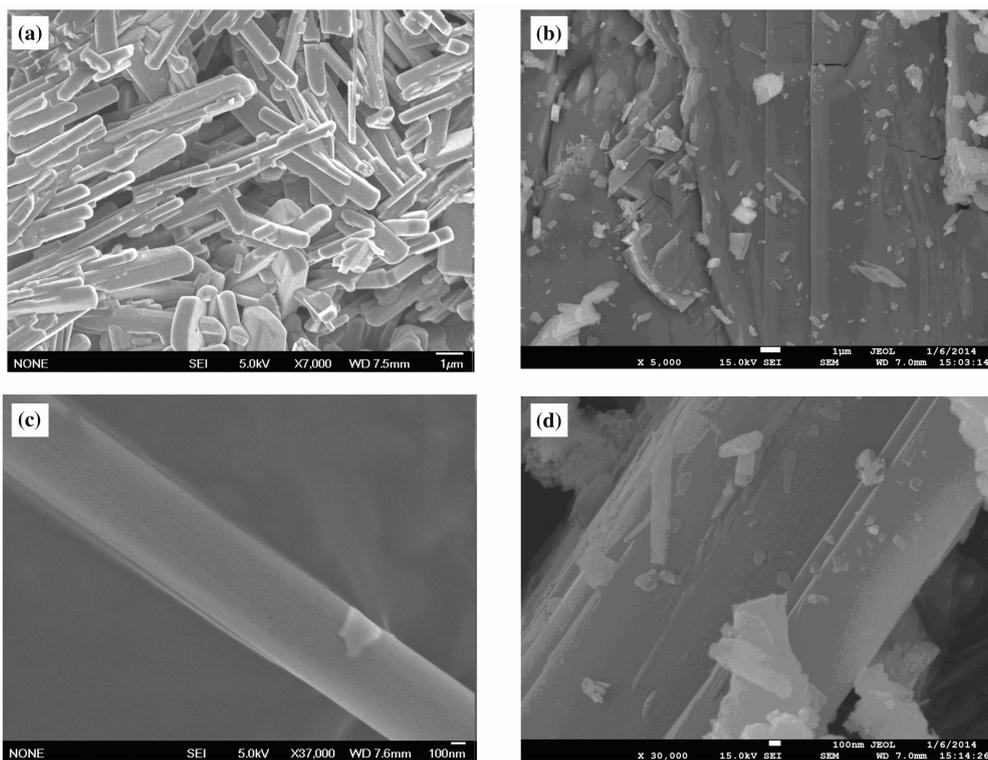


图6 V-Mo-O 催化剂样品的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of V-Mo-O catalyst sample

(a), (c): Calcination for three hours at 500 °C; (b), (d): Calcination for three hours at 600 °C

由图 6a 可知, 经过 500 °C 焙烧的催化剂为棒状结构, 其直径在 700 nm 左右, 长为 6 μm 左右. 当焙烧温度升到 600 °C 时, 由图 6b 可知, 催化剂呈大块结构, 宏观上催化剂已烧结成一块, 粘在坩埚的内表面. 所以适宜的焙烧温度为 500 °C. 由图 6c 可知, 平滑光洁的棒状晶体上出现一小块呈剥离损伤的缺陷, 该缺陷可能是样品在制备过程中由于外

力作用, 剥离了表层, 说明催化剂是分层组装的. 由上述 XPS 分析得知催化剂中表层钼物种的氧化数是 +6, 但 XRD 分析催化剂中存在氧化数为 +5.8 的钼物种: $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ 物相, 这种由内层低价态的钼物种和外层高价态的钼物种所组成的多层结构, 可能更好地完成氧物种的传递, 实现氧化还原反应的电子转移.

3 催化剂的活性评价

3.1 不同钒钼比对催化剂活性影响

改变钒钼比, 所制得的催化剂的活性及选择性

结果如表 1 所示.

从表 1 中可知, 当只有 MoO_3 为催化剂时, 甲苯的转化率比较低, 但有较高的选择性. 随着钒在催化剂中比例的增加, 其转化率不断升高, 从 15.4%

表 1 催化剂组成对催化剂性能的影响

Tab1. Effect of composition on performance of catalysts

Catalyst	Conversion rate /%	The selectivity of benzaldehyde /%	The selectivity of benzoic acid /%	Others **
MoO_3	3.2	72.5	7.3	20.2
V : Mo = 1 : 7	15.4	61.8	24.2	14.0
V : Mo = 2 : 7	21.5	58.9	29.1	12.0
V : Mo = 3 : 7	25.8	60.4	28.6	11.0
V : Mo = 4 : 7	28.3	63.1	25.4	11.5
V : Mo = 5 : 7	32.1	71.2	16.7	12.1
V : Mo = 6 : 7	38.9	69.7	18.4	11.9
V : Mo = 8 : 7	28.4	67.1	19.7	13.2
V_2O_5	15.4	67.3	12.2	20.5

* Reaction conditions: catalyst 0.2 g, ice acetic acid was as the solvent, hydrogen peroxide 15 mL, $T=80\text{ }^\circ\text{C}$, $t=30\text{ min}$

** Other by-products were mainly not completely oxidized species, we didn't analysis the structure.

升到 38.9% 提高了 23.5%, 苯甲醛的选择性从 58.9% 提高到 71.2%, 苯甲酸的选择有所下降, 其他副产物的选择性只是在纯 MoO_3 和纯 V_2O_5 做催化剂时偏高, 但在 V 与 Mo 的原子配比从 1 : 7 上升到 8 : 7 时, 其选择性变化很小. 比较数据可知, 当钒和钼的比为 6 : 7 时, 苯甲醛的收率最大, 所以选择此比例来制备催化剂.

3.2 焙烧温度对催化剂性能的影响

当催化剂中钒钼比为 6 : 7 时改变焙烧温度, 所制得催化剂的活性及选择性如图 7 所示.

从图 7 可知, 温度低时焙烧所得催化剂的性能很差, 随着焙烧温度的升高, 其活性和选择性均随其变化, 当焙烧温度由 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂的活性由 10% 升到 38% 提高了 28%, 其选择性由 26% 升到 69% 提高了 43%, 进一步提高焙烧温度, 催化剂性能反而下降, 图 4 的 XRD 可以看到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时其衍射峰发生改变, 晶体结构的改变可能影响催化剂的活性, 其活性下降到 32%, 选择性下降到 50%, 说明焙烧温度对催化剂活性影响很大, 因此适宜的焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$.

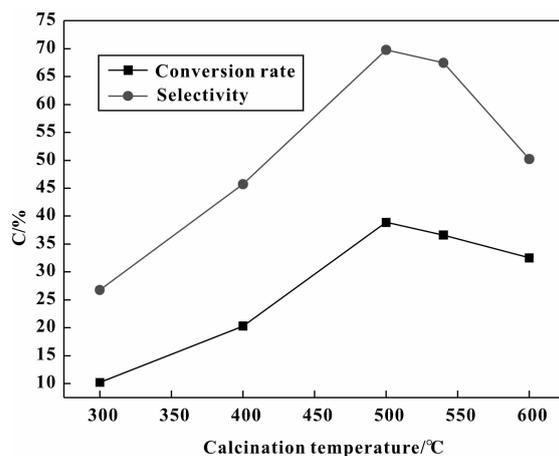


图 7 不同温度焙烧催化剂样品对反应的影响

Fig. 7 Effect of different calcination temperature catalyst samples on the reaction performance

Reaction conditions: catalyst 0.2 g, ice acetic acid was the solvent, hydrogen peroxide 15 mL, $T=80\text{ }^\circ\text{C}$, $t=30\text{ min}$

3.3 溶剂对反应的影响

研究了不同的溶剂对钒钼比为 6 : 7 时的催化反应的影响, 所得结果如图 8 所示.

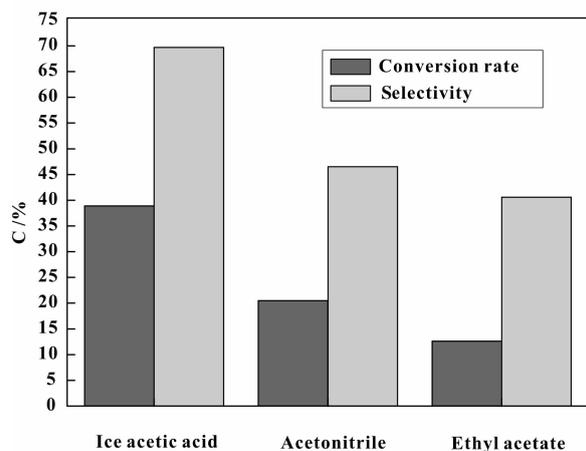


图8 不同溶剂对反应的影响

Fig. 8 Effect of different solvents on the reaction performance

Reaction conditions: catalyst 0.2 g, different solvents, hydrogen peroxide 15 mL, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{ min}$

从图8可知,当采用冰乙酸为溶剂时,催化反应的活性及选择性均较高.比较乙酸乙酯、乙腈和冰乙酸的酸碱性,可知其酸性逐步加强,说明溶剂的质子可能参与了催化反应过程.

3.4 双氧水用量对反应的影响

双氧水用量对催化反应的影响很大,因为双氧水用量太少,氧化不完全,太多,又易导致深度氧化.当催化剂的钒钼比为6:7时不同双氧水用量对甲苯催化氧化为苯甲醛的结果如图9所示.

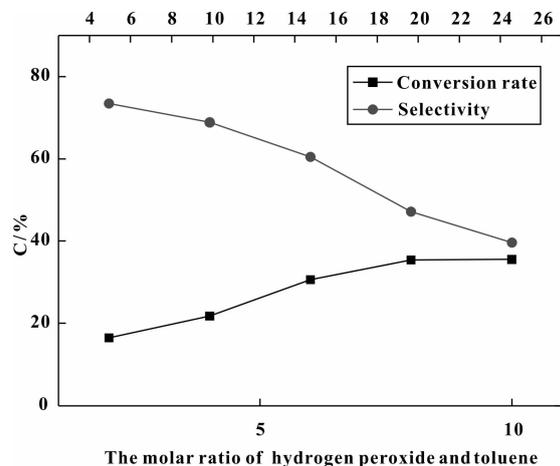


图9 双氧水用量对反应的影响

Fig. 9 Effect of Hydrogen peroxide dosage on the reaction performance

Reaction conditions: catalyst 0.2 g, ice acetic acid was as the solvent, different hydrogen peroxide dosage, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{ min}$

从图9可知,随着双氧水用量的增加,甲苯的转化率不断的提高,当双氧水与甲苯的摩尔比有2增加到10时,双氧水的利用率从50%降到10%,甲苯的转化率由18%升高到40%,其对苯甲醛的选择性由78%下降到42%,进一步增加双氧水用量,其活性不再升高,选择性却不断的降低,从甲苯的转化率和双氧水的利用率考虑,反应时选用15 mL双氧水,双氧水与甲苯的摩尔比为5.8时,苯甲醛的收率是最好的.

3.5 反应温度的影响

考察了不同温度对催化反应的影响,当催化剂钒钼比为6:7时所得结果如图10所示.

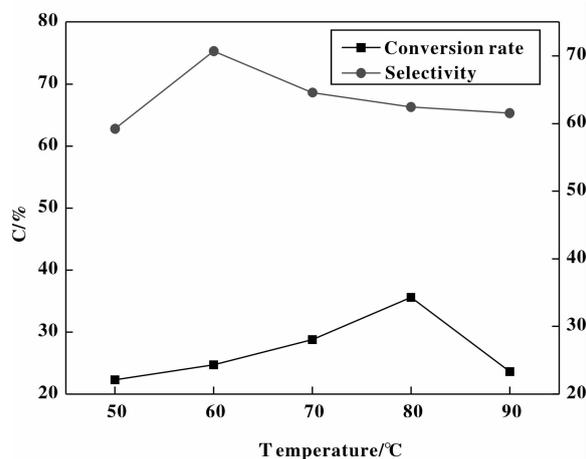


图10 温度对甲苯反应的影响

Fig. 10 Effect of temperature on the reaction performance

Reaction conditions: catalyst 0.2 g, ice acetic acid was as the solvent, hydrogen peroxide 15 mL, different reaction temperature, $t=30\text{ min}$

反应温度对反应速率影响很大,根据范霍夫近似规律:温度每升高10 K,反应速率近似增加2~4倍^[13].由图10可知,当达到80 $^{\circ}\text{C}$ 时反应的转化率达到最大,而反应的选择性却由于温度的升高不断的降低,这是由于生成的苯甲醛在高温和有活性氧存在时会被氧化为苯甲酸,因此温度越高反应的选择性会有所下降.

3.6 反应时间的影响

当催化剂中钒钼比为6:7时不同反应时间对催化反应的影响如图11所示.

从图11可知,催化反应30 min时的转化率和反应120 min的转化率相差不大,但是反应时间越长选择性在逐渐的降低,以30 min时苯甲醛的收率是最高的,因此每釜的催化反应时间以30 min为宜.

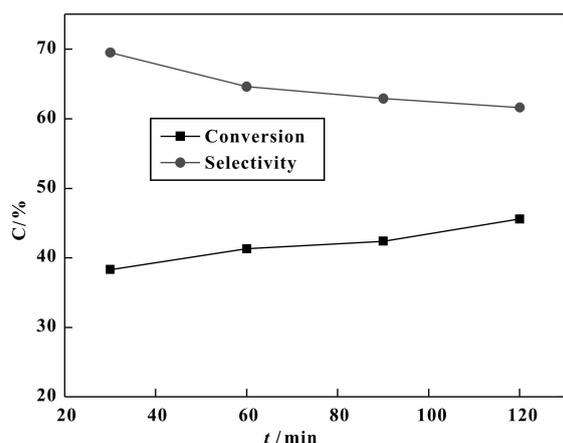


图 11 时间对甲苯反应的影响

Fig. 11 Effect of time on the reaction performance

Reaction conditions: catalyst 0.2 g, ice acetic acid was as the solvent, hydrogen peroxide 15 mL, T=80 °C, different reaction time

4 结论

我们采用溶胶凝胶法制备了不同钒钼摩尔比的 V-Mo-O 催化剂, 考察了甲苯在该催化剂上选择性氧化为苯甲醛的活性及选择性. 研究结果显示, 钒钼配比和焙烧温度对催化剂性能影响显著, 适宜的钒钼物质质量的配比为 6 : 7, 适宜的焙烧温度为 500 °C. 催化剂的 XRD 和 SEM 表征, 催化剂晶型呈棒状结构, 直径约 700 nm, 棒长度约 6 μm, 并主要以 Mo₆V₉O₄₀ 和 MoO₃ 物相存在. XPS 分析显示, 催化剂的表面存在 MoO₃ 物种. 催化剂的性能评价结果为反应温度为 80 °C, 氧化剂双氧水 15 mL, 冰乙酸为溶剂, 反应 30 min, 甲苯的转化率达到 38.9%, 苯甲醛的选择性为 69.7%.

参考文献:

[1] a. Fan Chun-ling(樊春玲), Liu Weng-ming(刘文明). Advancements on research of selective oxidation of toluene to benzaldehyde(甲苯选择性氧化苯甲醛的研究进展)[J]. *Chemical Industry Times* (化工时刊), 2008, **9** (22): 61-67.
b. Fan Zong-liang(范宗良), Wang Xiao-rui(王小瑞), Li Gui-xian(李贵贤), 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.

[2] Mao Li-qiu(毛丽秋), Zhang Tong-lai(张同来), Feng

Chang-gen(冯长根). Study on V₂O₅-Ag₂O/η-Al₂O₃ catalysts for oxidation of toluene to benzaldehyde (V₂O₅-Ag₂O/η-Al₂O₃ 催化剂上甲苯氧化制苯甲醛的研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2003, **17**(2): 146-149.

[3] Zhang xin(张昕), Zhang Gui-quan(张贵泉), Lin Tao(林涛), et al. Advances in catalysts for liquid-phase selective oxidation of toluene(甲苯液相选择氧化反应催化剂研究进展)[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2010, **29**(10): 36-42.

[4] Liu wenming, Cao Zhihong, Xiang Xueming. Selective oxidation of toluene to benzaldehyde using Ce-OMS-2[J]. *Applied Catalysis*, 2007, **86**(5): 409-412.

[5] Ecomier M A, Lee A F, Wilson K. High activity, templated mesoporous SO₄²⁻/ZrO₂/HMS catalysts with controlled acid sitedensity for α-pinene isomerisation[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2005, **80** (1/3): 301-310.

[6] Fan Zong-liang, Wang Xiao-rui, Li Gui-xian, et al. Catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde over dawson-type heteropoly acid neodymium salt[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2012, **26**(1): 32-38.

[7] Wang Bao-luo(王宝罗). Study on preparation of benzaldehyde with toluene by catalytic oxidation of molybdenum cobalt composite oxides (钼钴复合催化剂催化氧化甲苯制备苯甲醛的研究)[J]. *Journal of Materials* (材料导报), 2007, **21**(10): 138-143.

[8] Zhang Gui-quan(张贵泉), Zhang Xin(张昕), Qi Min(祁敏), et al. Superfine Fe-V-O catalyst for liquid-phase oxidation of toluene to benzaldehyde (超细 Fe-V-O 催化剂上甲苯液相氧化制苯甲醛)[J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2012, **33**(5): 870-878.

[9] Meng Li-fen(孟利芬), Wu Juan-juan(吴娟娟), Mao Li-qiu(毛丽秋), et al. Liquid-phase oxidation of toluene to benzaldehyde with hydrogen peroxide over Co-VPO (Co-VPO 催化甲苯液相 H₂O₂ 氧化制苯甲醛)[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2010, **29**: 184-191.

[10] Moises A C, Vadim V G. Mesostructure missed Mo-V-Nb oxides for propane ammoxidation[J]. *Catalysis Communications*, 2008, **10**(2009): 416-420.

[11] Xia Xifeng, Wu Lei, Hao Qingli, et al. One-step synthesis of CoMoO₄/graphene composites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **99**(2013): 253-261.

[12] Wu Nai-jun(吴乃钧), Wang Zhan-wen(王占文), Fang Jiang-li(方景礼). The XPS studies of vanadium

molybdenum heteropoly acid (钒钼杂多酸 XPS 的研究)[J]. *J Chemical Academy of Nanjing University* (南京化工学院学报), 1992, **14**(1): 13-18.

[13] He Jie(何杰), Shao Guo-quan(绍国泉), Liu Chuan-

fang(刘传芳), *et al.* Physical and Chemical (物化化学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press(北京化学工业出版社). 2012. 221-226.

V-Mo-O Catalyst Preparation and Catalytic Oxidation of Toluene to Benzaldehyde

XU Yang-yang, LIU Zi-li^{*}, XIONG Xiao-long, CUI bing

(*China Key Laboratory of Ministry of Education for Water Quality Security and Protection in Pearl River Delta, School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: A competitive benzaldehyde synthetic route was catalytic selective oxidation of toluene under mild conditions. Assessed V-Mo-O catalyst performance of selective catalytic oxidation of toluene under mild conditions, catalysts were prepared by the sol-gel method. The results showed that the molar ratio of vanadium molybdenum and calcination temperature had significant effects on the catalyst performance, When the molar ratio of vanadium molybdenum was 6 : 7, and the calcination temperature was 500 °C, catalyst performance was the best. The results of SEM showed that Catalyst was rod structure, the diameter was about 700 nm, the length was about 6 μm, and the Mo₆V₉O₄₀ and MoO₃ phase was observed. The results of XPS showed that the catalyst had MoO₃, the different layers assembled with different oxidation state of Mo may contribute to the transmission of oxygen species, which led catalytic performance was improved. When the reaction temperature was 80 °C, hydrogen peroxide was as the oxidant, ice acetic acid was as the solvent, The reaction time was 30 min, the conversion of toluene was 38.9%, the selectivity of benzaldehyde was 69.7%.

Key words: toluene; benzaldehyde; selective oxidation; vanadium; molybdenum