

# 纳米片状 B 与 M 相 VO<sub>2</sub> 催化 二氯甲苯氨氧化反应研究

董艳玲<sup>1</sup>, 赵文胜<sup>2</sup>, 李雄建<sup>3\*</sup>

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;

2. 湖北三江航天江河化工科技有限公司, 湖北 远安 444200;

3. 湖北师范大学化学化工学院, 湖北 黄石 435002)

**摘要:**以 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 和草酸为起始原料制备了纳米片结构的 VO<sub>2</sub>(B) 和 VO<sub>2</sub>(M), 并将所制备材料及 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 应用于 3,4-二氯甲苯及 2,6-二氯甲苯(DCT)氨氧化制备相应二氯苯腈(DCBN), 考察了不同钒氧化物在氨氧化过程中的化学组成和晶型结构变化及其对催化性能的影响。多种表征结果表明, 氨氧化后的所有样品均由 VO<sub>2</sub>(M)、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 混合相组成。氨氧化测试结果表明, VO<sub>2</sub>(B) 样品表现出较好的催化性能, 获得的 3,4-DCBN 和 2,6-DCBN 的产率分别为 55.9% 和 42.7%。

**关键词:**氨氧化; VO<sub>2</sub>(B); VO<sub>2</sub>(M); 二氯甲苯; 纳米片

**中图分类号:** O625.67

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)08-0191-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.040

## Catalytic performance of B and M phases VO<sub>2</sub> nanosheets in ammoxidation of dichlorotoluene

DONG Yan-ling<sup>1</sup>, ZHAO Wen-sheng<sup>2</sup>, LI Xiong-jian<sup>3\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of

Technology, Wuhan 430070, China; 2. Jianghe Chemical Factory of CSSG, Yuan' an 444200, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Normal University, Huangshi 435002, China)

**Abstract:** VO<sub>2</sub>(B) and VO<sub>2</sub>(M) nanosheets are successfully synthesized by using NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> and oxalic acid as starting raw materials. The obtained nanomaterials as well as V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are applied for the ammoxidation of 3,4-dichlorotoluene and 2,6-dichlorotoluene (DCT) to make the corresponding dichlorobenzonitrile (DCBN). This study aims to investigate the changes in chemical composition and crystal structure of various vanadium oxides in the ammoxidation process and their effects on the catalytic performance. Various characterization results indicate that all DCBN samples are made up of V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> phases. Catalytic results show that VO<sub>2</sub>(B) sample exhibits better catalytic performance and the yielding rates of 3,4-DCBN and 2,6-DCBN over VO<sub>2</sub>(B) sample can reach 55.9% and 42.7%, respectively.

**Key words:** ammoxidation; VO<sub>2</sub>(B); VO<sub>2</sub>(M); dichlorotoluene; nanosheets

腈类化合物是重要的精细化工中间体, 是制造农药、医药、染料、香料、光电材料、树脂等的重要原料<sup>[1-2]</sup>。二氯苯腈作为腈类化合物的一种, 近几年来其综合利用率得到大幅度的提高, 如 3,4-二氯苯腈(3,4-DCBN)是制备水稻除草剂氰氟草酯的重要原料; 2,6-二氯苯腈(2,6-DCBN)是合成苯甲酰类杀虫剂和除草剂的重要原料<sup>[3-5]</sup>。二氯苯腈的制备方法多种多样, 如 Sandmeyer 反应、芳卤的取代反应、酰胺、醛肟、醛脱水反应, 但均存在原料成本较高、毒性较强、反应条件苛刻、副反应较多、反应难以

分离提纯等缺点<sup>[6]</sup>。而以二氯甲苯(DCT)为原料, 通过气相氨氧化反应制备二氯苯腈具有原料价廉易得、反应路线短、绿色环保等优点。

钒作为活性组分被广泛应用于各类氨氧化反应<sup>[7-8]</sup>。在反应过程中, 钒是活性中心发生氧化还原反应, 即 V<sup>5+</sup>=O 通过 Mars-van Krevelen 机理将晶格氧插入含氧中间体, 被还原至 V<sup>4+</sup>; 接着 V<sup>4+</sup>被表面吸附的 O<sub>2</sub> 氧化恢复至原来的 V<sup>5+</sup>=O 结构<sup>[9-10]</sup>。在过去几十年, 研究者对各类纯钒氧化物如 V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、VO<sub>2</sub>(B) 等用于氨氧化反应进

收稿日期: 2019-05-28; 修回日期: 2019-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(51572201)

作者简介: 董艳玲(1977-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为材料复合新技术、高性能陶瓷复合材料, dylmcy@whut.edu.cn; 李雄建(1987-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为氯代甲苯氨氧化研究, 通讯联系人, li\_xiongjian@163.com。

行了大量表征和研究,试图弄清钒活性位和选择性位结构特征。Otamiri 等<sup>[11]</sup>对甲苯在  $V_2O_5$  催化剂上的氨氧化反应进行了动力学研究, $V_2O_5$  的(010)晶面是活性面,活性位点由 4 个  $V=O$  集合体组成。Andereson<sup>[12]</sup>研究了不同钒氧化物  $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$  和  $V_2O_4$  氨氧化反应性能,结果发现  $V_6O_{13}$  表现出最好的催化活性和选择性,而  $V_2O_4$  不具有催化活性,同时活性位存在于  $V_2O_5$  与  $V_6O_{13}$  相界面。Baiker 等<sup>[13]</sup>的研究表明, $VO_2$  显示出一定催化活性却没有选择性,并在氨氧化条件下迅速转化为  $V_6O_{13}$ 。到目前为止,关于纯钒氧化物结构特征与氨氧化反应性能间关系仍处于研究之中。

基于此,笔者分别制备了纳米片结构的  $VO_2(B)$  和  $VO_2(M)$ 。并将所制备的材料以及  $V_2O_5$  应用于 DCT 氨氧化反应研究。采用低温氮吸附法(BET)、热重法(DTG)、X 射线衍射(XRD)、红外吸收光谱(IR)、扫描电镜(SEM)等手段对催化剂进行表征,分析了氨氧化反应中钒氧化物晶型和化学组成变化及对催化性能产生的影响。

## 1 材料与试剂

JW-BK 型比表面分析仪,北京精微高博科学技术有限公司生产;D8 型 X-射线衍射仪,德国 Bruker-axs 公司生产;NICOLET iS10 型傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产;Quanta 200 场发射扫描电子显微镜,荷兰 FEI 公司生产;XSAM800 型 X 射线光电子能谱仪,英国 Kratos 公司生产;差示扫描量热仪,瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产;TG209 热分析仪,德国 NETZSCH 公司生产;SP-6890 型气相色谱仪,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产。

偏钒酸铵( $NH_4VO_3$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;草酸( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;3,4-二氯甲苯,工业品,色谱纯度 >98%,江苏高邮化工厂生产;2,6-二氯甲苯,工业品,色谱纯度 >99%,上海邦成化工有限公司生产;氨气,工业品,瓶装液氨,武汉制氨厂生产;实验用水为去离子水。

## 2 实验方法

### 2.1 纳米片状 $VO_2(B)$ 的制备

称取 2.106 g 偏钒酸铵( $NH_4VO_3$ )和 4.082 g 草酸( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ )于烧杯中,加入 76.0 mL 蒸馏水搅拌至溶解。接着将溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯水热反应釜,密封拧紧,在烘箱中 180℃ 反应

24 h。待反应结束后冷却至室温。将悬浮液进行离心、洗涤、干燥,得到黑色粉末即为  $VO_2(B)$ 。

### 2.2 纳米片状 $VO_2(M)$ 的制备

将上述  $VO_2(B)$  样品装入石英管中,在高纯氮气氛围下,以 10℃/min 程序升温至 700℃,保持 2 h 后冷却至室温,即可得到  $VO_2(M)$  黑色粉末。

### 2.3 样品表征

利用 D8 X-射线衍射仪进行晶相分析(XRD),Cu 靶, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,狭缝  $1^\circ DS-1^\circ SS-0.15 \text{ mm RS}$ ,以石墨单色器滤波,扫描速度为  $6^\circ/\text{min}$ 。利用 NICOLET iS10 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对样品进行红外分析,采用 KBr 压片法进行测试,测试波数范围为  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。利用扫描电镜(SEM, Quanta 200)对样品进行形貌分析。利用英国 Kratos 公司生产的 XSAM800 电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱分析(XPS)。利用 JW-BK 测定仪分析样品的比表面。样品首先在 300℃ 下抽真空处理 1 h,用氮气作为吸附质,在液氮温度(-196℃)下进行测量。利用德国 NETZSCH 公司生产的 TG209 F1 Libra-真空密闭高精度热重分析仪进行热重分析(TGA)。称取 10 mg 样品至  $Al_2O_3$  干锅中,在空气氛围中由室温以 10℃/min 升温至 600℃。利用瑞士梅特勒托莱多(METTLER TOLEDO)公司生产的差示扫描量热仪(DSC, DSC822<sup>°</sup>)测量相变温度。

### 2.4 催化性能测试

性能测试在内径为 30 mm 的石英管固定床反应器上进行。在反应器中装填一定量上述样品,将计量的 DCT 底物汽化后与空气、氨气混合,经预热后,再通过催化剂床层反应,反应温度用精密温控仪控制和调节。待反应稳定一段时间后,流出反应器的高温反应气经冷凝后,利用捕集器每隔 0.5 h 进行 1 次收集,尾气经尾气管放空。收集的产物用气相色谱(SP-9560 型,SE-30 填充柱,直径 4 mm,长度 2.5 m,检测器 FID)对原料的转化率和产品的产率进行分析。氨氧化反应的条件包括:空速( $GHSV$ , 二氯甲苯、空气和氨气单位时间内进料气相体积之和与装入反应管中催化剂的固体体积之比,  $h^{-1}$ )、反应温度( $T$ )、空比 [ $n(\text{空气})/n(\text{DCT})$ ] 以及氨比 [ $n(NH_3)/n(\text{DCT})$ ]。反应结束后,反应器中通入高纯氮气对氨氧化使用后的催化剂加以保护,然后冷却降至室温。3,4-DCT 及 2,6-DCT 的氨氧化反应式如图 1 所示。

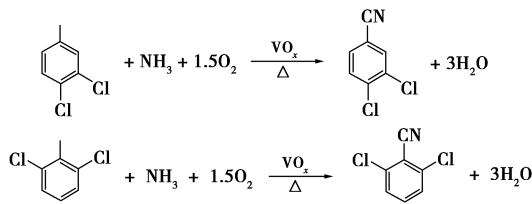
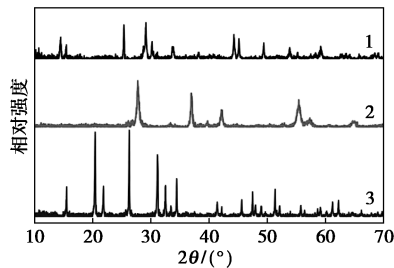


图1 钒氧化物催化3,4-DCT及2,6-DCT氨氧化生成相应二氯苯腈反应式

### 3 结果与分析

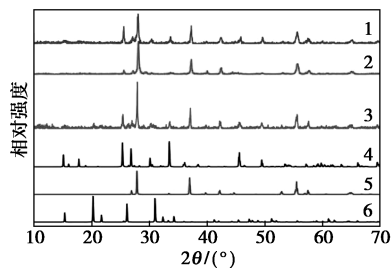
#### 3.1 晶相分析

样品氨氧化使用前后 XRD 图谱如图 2 所示。



1—VO<sub>2</sub>(B); 2—VO<sub>2</sub>(M); 3—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(a) 氨氧化使用前



1—VO<sub>2</sub>(B)使用后; 2—VO<sub>2</sub>(M)使用后; 3—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>使用后;

4—VO<sub>2</sub>(B) (JCPDS NO.65-7960);

5—VO<sub>2</sub>(M) (JCPDS NO.43-1051);

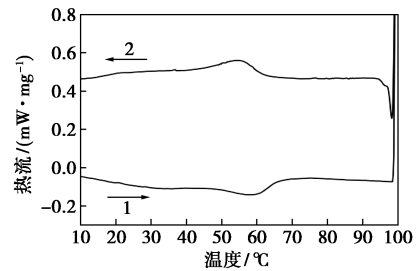
6—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS NO.45-1074)

(b) 氨氧化使用后

图2 样品氨氧化使用前后 XRD 图谱

从图 2(a) 中可以看出, 样品衍射峰分别与标准卡片 VO<sub>2</sub>(B) (JCPDS NO. 65-7960)、VO<sub>2</sub>(M) (JCPDS NO. 43-1051) 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS NO. 45-1074) 一致。且在 XRD 图谱中未发现杂质峰, 表明制备的产品 VO<sub>2</sub>(B)、VO<sub>2</sub>(M) 及 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纯度较高。由图 2(b) 可以看出, 所有使用后的样品衍射峰基本相同, 均由 VO<sub>2</sub>(M) (JCPDS NO. 43-1051)、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (JCPDS NO. 43-1050) 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS NO. 45-1074) 混合相组成。此外, 通过衍射峰强度分析比较发现, 使用后的 VO<sub>2</sub>(M) 样品在 2θ = 25.35° 处的

衍射峰强度相对于使用后的 VO<sub>2</sub>(B) 及商品 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 较弱, 说明 VO<sub>2</sub>(M) 在氨氧化反应过程中生成的 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 相对较少。使用后的 VO<sub>2</sub>(B) 样品的 DSC 测试图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在 50~65℃ 出现相对应的吸热和放热峰, 说明氨氧化过程中有 VO<sub>2</sub>(M) 生成。

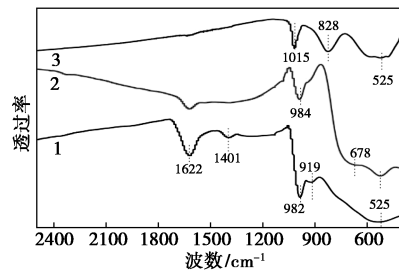


1—升温; 2—降温

图3 VO<sub>2</sub>(B) 样品氨氧化使用后 DSC 图谱

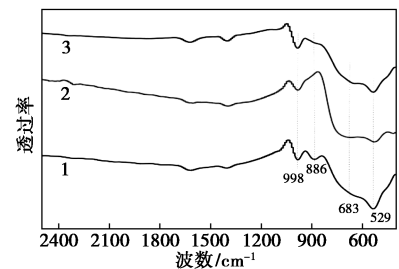
#### 3.2 红外分析

所制备的 VO<sub>2</sub>(B)、VO<sub>2</sub>(M) 及 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 红外图谱如图 4 所示。



1—VO<sub>2</sub>(B); 2—VO<sub>2</sub>(M); 3—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(a) 氨氧化使用前



1—VO<sub>2</sub>(B)使用后; 2—VO<sub>2</sub>(M)使用后; 3—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>使用后

(b) 氨氧化使用后

图4 样品氨氧化使用前后 FT-IR 图谱

由图 4 中可以看出, 1 622 cm<sup>-1</sup> 处为吸附水分子 O—H 弯曲振动吸收峰<sup>[14]</sup>。525 cm<sup>-1</sup> 处宽吸收峰归属于 V—O—V 八面体的弯曲振动模式, 对应于 ν-(V—O—V) 对称吸收<sup>[15-16]</sup>。982 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰归属于双八面体的 V<sup>4+</sup>=O 对称伸缩振动, 而单八面体 V<sup>5+</sup>=O 对称伸缩振动位于 1 015 cm<sup>-1</sup><sup>[15]</sup>。920~

670  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰归属于 V—O—V 和 V=O 耦合振动模式<sup>[17]</sup>。从图 4(a) 中可以看出, 样品  $\text{VO}_2(\text{B})$  吸收峰出现在 525、919  $\text{cm}^{-1}$  和 982  $\text{cm}^{-1}$ , 样品  $\text{VO}_2(\text{M})$  吸收峰位于 525、678、919  $\text{cm}^{-1}$  和 984  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  的吸收峰位于 525、828  $\text{cm}^{-1}$  和 1 015  $\text{cm}^{-1}$ , 与文献[18-19]中报道的  $\text{VO}_2(\text{B})$ 、 $\text{VO}_2(\text{M})$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  吸收峰一致, 说明所制备样品  $\text{VO}_2(\text{B})$ 、 $\text{VO}_2(\text{M})$  及  $\text{V}_2\text{O}_5$  纯度较高。由图 4(b) 中可以看出, 氨氧化使用后, 所有样品的吸收峰基本相同。V=O 吸收峰向高频率移至 998  $\text{cm}^{-1}$ , 这是由于存在 4+ 和 5+ 的 V 引起, 与 XRD 测试结果一致。

### 3.3 SEM 分析

所制备  $\text{VO}_2(\text{B})$  和  $\text{VO}_2(\text{M})$  样品的微观结构图如图 5 所示。

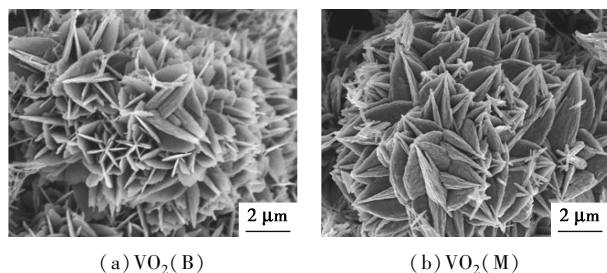


图 5 样品  $\text{VO}_2(\text{B})$  和  $\text{VO}_2(\text{M})$  的 SEM 图

由图 5 可以看出,  $\text{VO}_2(\text{B})$  和  $\text{VO}_2(\text{M})$  形貌结构相似, 均呈六星状结构, 由许多纳米片堆叠而成。此外, 样品  $\text{VO}_2(\text{M})$  纳米片状较厚, 这是由于在惰性气体氛围下 700℃ 高温煅烧所致。

### 3.4 BET 分析

对于金属氧化物催化剂, 比表面积和孔径结构对催化活性有着重要影响。样品  $\text{VO}_2(\text{B})$ 、 $\text{VO}_2(\text{M})$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线如图 6 所示。

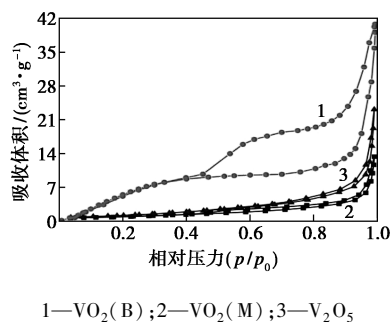


图 6 样品等温脱附曲线

由图 6 可以看出, 滞后环属于典型的 H3 型, 表明样品的孔形状为狭缝型介孔<sup>[20]</sup>。此外,  $\text{VO}_2(\text{M})$  等温吸脱附曲线与  $\text{V}_2\text{O}_5$  样品相似, 说明具有类似

的孔径结构。

样品  $\text{VO}_2(\text{B})$ 、 $\text{VO}_2(\text{M})$  和商品  $\text{V}_2\text{O}_5$  比表面积、孔容和平均孔径测试结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,  $\text{VO}_2(\text{B})$  的比表面积为 111.6  $\text{m}^2/\text{g}$ , 远大于  $\text{VO}_2(\text{M})$  (5.7  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 和  $\text{V}_2\text{O}_5$  (1.56  $\text{m}^2/\text{g}$ )。然而,  $\text{VO}_2(\text{B})$  平均孔径较小为 3.2 nm,  $\text{VO}_2(\text{M})$  平均孔径为 17.0 nm 与  $\text{V}_2\text{O}_5$  平均孔径相差不大。说明在高温 700℃ 惰性气体氛围煅烧制备  $\text{VO}_2(\text{M})$  过程中, 小孔烧结凝聚成较大的孔, 造成孔容和表面积大大降低。

表 1 样品  $\text{VO}_2(\text{B})$ 、 $\text{VO}_2(\text{M})$  和商品  $\text{V}_2\text{O}_5$  结构性能

样品	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm
$\text{VO}_2(\text{B})$	111.60	0.16	3.2
$\text{VO}_2(\text{M})$	5.70	0.04	17.0
$\text{V}_2\text{O}_5$	1.56	0.07	19.3

### 3.5 XPS 分析

对氨氧化使用后的样品  $\text{VO}_2(\text{B})$  进行了 XPS 分析, 以确定 V 的价态, 结果如图 7 所示。

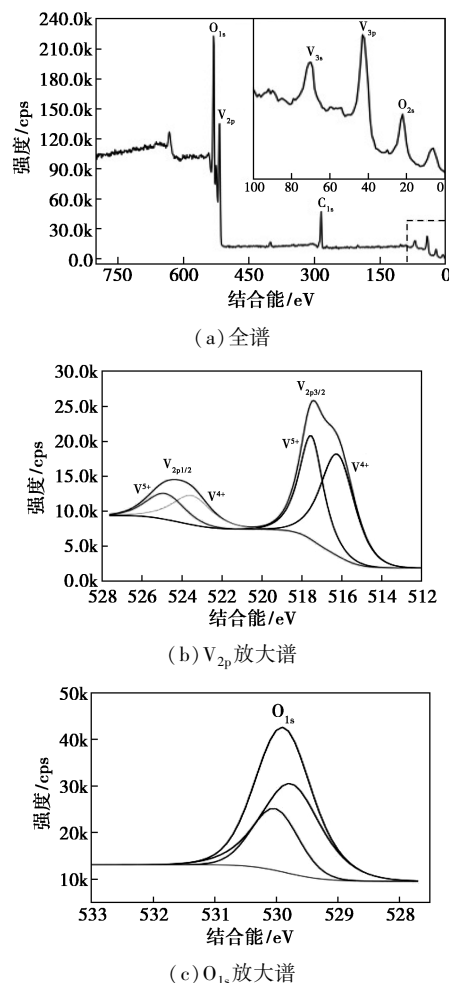
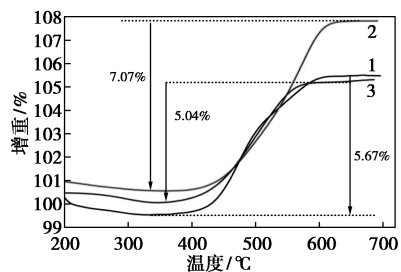


图 7 样品  $\text{VO}_2(\text{B})$  氨氧化使用后 XPS 图谱

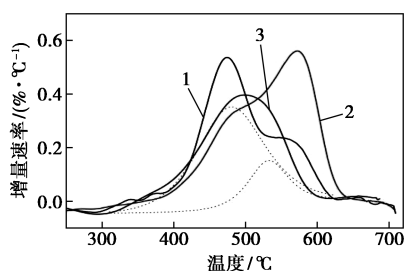
由图7可以看出,样品组成元素仅为V、O、C。其中C来自于样品表面吸附的杂质<sup>[21]</sup>。由图7(c)可以看出,O<sub>1s</sub>的峰分裂成2个位于529.8 eV和530.0 eV的拟合峰,说明有多种氧化物<sup>[22-23]</sup>。V<sub>2p3/2</sub>和V<sub>2p1/2</sub>的拟合峰位于516.6、517.5 eV和523.5、525.0 eV,分别对应于V<sup>5+</sup>(517.5、525.0 eV)和V<sup>4+</sup>(516.6、523.5 eV)<sup>[22,24]</sup>。此外,根据V<sub>2p3/2</sub>的拟合峰面积比得出V<sup>5+</sup>:V<sup>4+</sup>值为1:1.3,说明样品VO<sub>2</sub>(B)氨氧化使用后V的平均价态为+4.4。

### 3.6 TG和DTG分析

氨氧化使用后的样品在空气氛围下热重分析图谱如图8所示。



(a) 热重 TG



(b) 微商热重 DTG

1—VO<sub>2</sub>(B)使用后;2—VO<sub>2</sub>(M)使用后;3—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>使用后

图8 氨氧化使用后的样品在空气氛围下热重分析图谱

从图8(a)中可以看出,使用后的样品VO<sub>2</sub>(B)、VO<sub>2</sub>(M)和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在氧化过程中分别增重5.67%、7.07%和5.04%。根据V的最终氧化价态为V<sup>5+</sup>,可计算出V的平均价态依次为4.4+、4.3+和4.5+,这与XPS分析结果一致。从图8(b)可以看出,氨氧化使用后的样品氧化增重过程大致位于474°C和571°C,说明存在2种氧化钒。根据XRD分析结果以及文献[25]中的报道,VO<sub>2</sub>(M)具有良好的抗氧化性能,说明较低温度的氧化峰属于V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>,而较高温度的氧化峰属于VO<sub>2</sub>(M)。此外,根据相应的氧化峰面积对应于O<sub>2</sub>消耗量以及样品中V的平均价态,计算出氨氧化使用后的样品各组分摩尔比,结果

如表2所示。由表2可以看出,使用后的VO<sub>2</sub>(B)含有较多V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>。

表2 氨氧化使用后样品VO<sub>2</sub>(B)、VO<sub>2</sub>(M)和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中各组分所占摩尔比

样品	摩尔比/%		
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	VO <sub>2</sub> (M)
VO <sub>2</sub> (B)-used	25	44	31
VO <sub>2</sub> (M)-used	13	17	70
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -used	43	30	27

### 3.7 氨氧化性能测试

3,4-DCT和2,6-DCT的氨氧化反应结果如表3所示。从表3中可以看出,样品VO<sub>2</sub>(B)表现出良好的催化性能,获得的3,4-DCBN和2,6-DCBN的产率分别达到65.6%和54.6%,而VO<sub>2</sub>(M)得到的相应产率分别为55.9%和42.7%,商品V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>得到的产率分别为38.8%和31.8%。此外通过转化率比较发现,样品催化活性由高到低的顺序依次为V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>>VO<sub>2</sub>(B)>VO<sub>2</sub>(M),这与V的平均价态一致,说明表面V<sup>5+</sup>=O的浓度越高,氧化活性越强,然而高浓度的V<sup>5+</sup>=O会导致产物选择性降低。因此,氨氧化使用后的VO<sub>2</sub>(B)表面V<sup>5+</sup>=O浓度相对最佳,其V的平均价态为+4.4。

表3 3,4-DCT和2,6-DCT的氨氧化反应结果

样品	底物	产率/%	转化率/%	选择性/%
VO <sub>2</sub> (B)	3,4-DCT <sup>①</sup>	65.6	87.8	74.7
	2,6-DCT <sup>②</sup>	54.6	77.8	70.2
VO <sub>2</sub> (M)	3,4-DCT <sup>①</sup>	55.9	82.2	68.0
	2,6-DCT <sup>②</sup>	42.7	68.3	62.5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,4-DCT <sup>①</sup>	38.8	92.7	41.9
	2,6-DCT <sup>②</sup>	31.8	81.3	39.1

注:①n(3,4-DCT):n(空气):n(NH<sub>3</sub>)=1:25:9,GHSV=490 h<sup>-1</sup>,T=380°C;②n(2,6-DCT):n(空气):n(NH<sub>3</sub>)=1:30:7,GHSV=418 h<sup>-1</sup>,T=390°C。

## 4 结论

将制备的VO<sub>2</sub>(B)和VO<sub>2</sub>(M)及V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>应用于3,4-DCT和2,6-DCT氨氧化反应,考察了不同钒氧化物及晶相结构对氨氧化性能的影响。通过BET、TGA、XRD、XPS、IR、SEM等表征结果表明,氨氧化使用后的VO<sub>2</sub>(M)、VO<sub>2</sub>(B)及商品V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>均由VO<sub>2</sub>(M)、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>混合相组成,且钒的平均价态分

别为+4.3、+4.4和+4.5。 $\text{VO}_2(\text{B})$ 表现较好的催化性能,获得的3,4-DCBN和2,6-DCBN产率分别为65.6%和54.6%。

### 参考文献

- [1] Martin A, Lücke B. Ammoxidation and oxidation of substituted methyl aromatics on vanadium-containing catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2000, 57(1-2): 61-70.
- [2] Anbarasan P, Schareina T, Beller M. Recent developments and perspectives in palladium-catalyzed cyanation of aryl halides: Synthesis of benzonitriles [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(10): 5049-5067.
- [3] Kalevaru V N, Lücke 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.
- [4] Suzuki H, Kimura Y. Synthesis of 3,4-difluorobenzonitrile and monofluorobenzonitriles by means of halogen-exchange fluorination [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1991, 52(3): 341-351.
- [5] Dropka N, Kalevaru V N, Martin A, et al. The kinetics of vapour-phase ammoxidation of 2,6-dichlorotoluene over VPO catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 240(1): 8-17.
- [6] Xie G, Zheng Q, Huang C, et al. Efficient synthesis of tolunitriles by selective ammoxidation [J]. *Synthetic Communications*, 2003, 33(7): 1103-1107.
- [7] Martin A, Lücke B. Ammoxidation and oxidation of substituted methyl aromatics on vanadium-containing catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2000, 57(1-2): 61-70.
- [8] Dwivedi R, Sharma P, Sisodiya A, et al. A DFT-assisted mechanism for evolution of the ammoxidation of 2-chlorotoluene (2-CLT) to 2-chlorobenzonitrile (2-CLBN) over alumina-supported  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalyst prepared by a solution combustion method [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 345: 245-257.
- [9] Janke C, Radnik J, Bentrup U, et al. Vanadium-containing oxynitrides: Effective catalysts for the ammoxidation of 3-picoline [J]. *Chem Cat Chem*, 2009, 1(4): 485-491.
- [10] Andersson A, Bovin J O, Walter P. Ammoxidation of 3-picoline: An activity and high-resolution electron microscopic investigation of vanadium oxide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1986, 98(1): 204-220.
- [11] Otamiri J C, Andersson A, Hansen S, et al.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ -a selective ammoxidation catalyst [M]// *Studies in Surface Science and Catalysis Elsevier*, 1990, 55: 275-286.
- [12] Andersson A, Lundin S T. Activities of vanadium oxides in ammoxidation of 3-picoline [J]. *Journal of Catalysis*, 1979, 58(3): 383-395.
- [13] Baiker A, Zollinger P. Ammoxidation of alkylpyridines on vanadium oxides with and without oxygen [J]. *Applied Catalysis*, 1984, 10(2): 231-249.
- [14] Gui Z, Fan R, Chen X H, et al. A new metastable phase of needle-like nanocrystalline  $\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and phase transformation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 157(2): 250-254.
- [15] Valmalette J C, Gavarrí J R. High efficiency thermochromic  $\text{VO}_2(\text{R})$  resulting from the irreversible transformation of  $\text{VO}_2(\text{B})$  [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 1998, 54(3): 168-173.
- [16] Baudrin E, Sudant G, Larcher D, et al. Preparation of nanotextured  $\text{VO}_2(\text{B})$  from vanadium oxide aerogels [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(18): 4369-4374.
- [17] Popuri S R, Miclau M, Artemenko A, et al. Rapid hydrothermal synthesis of  $\text{VO}_2(\text{B})$  and its conversion to thermochromic  $\text{VO}_2(\text{M1})$  [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(9): 4780-4785.
- [18] Zhang S, Li Y, Wu C, et al. Novel flowerlike metastable vanadium dioxide (B) micronanostructures: facile synthesis and application in aqueous lithium ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(33): 15058-15067.
- [19] Li X, Zhang S, Yang L, et al. A convenient way to reduce the hysteresis width of  $\text{VO}_2(\text{M})$  nanomaterials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(24): 15260-15267.
- [20] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, et al. Surface area and pore texture of catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1998, 41(1): 207-219.
- [21] Zhang Y, Zhang J, Zhong Y, et al. Direct fabrication of organic carbon coated  $\text{VO}_2(\text{B})$  ( $\text{VO}_2(\text{B})@(\text{C})$ ) core-shell structured nanobelts by one step hydrothermal route and its formation mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 263: 124-131.
- [22] Silversmit G, Depla D, Poelman H, et al. Determination of the  $\text{V}_{2p}$  XPS binding energies for different vanadium oxidation states ( $\text{V}^{5+}$  to  $\text{V}^{0+}$ ) [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, 135(2-3): 167-175.
- [23] Nguyen T D, Do T O. Solvo-hydrothermal approach for the shape-selective synthesis of vanadium oxide nanocrystals and their characterization [J]. *Langmuir*, 2009, 25(9): 5322-5332.
- [24] Huang Z, Zeng H, Xue L, et al. Synthesis of vanadium oxide,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  hollow-flowers materials and their application in electrochemical supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(41): 10080-10085.
- [25] Zhang Y.  $\text{VO}_2(\text{B})$  conversion to  $\text{VO}_2(\text{A})$  and  $\text{VO}_2(\text{M})$  and their oxidation resistance and optical switching properties [J]. *Materials Science-Poland*, 2016, 34(1): 169-176. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>