技术进展

# 钒基催化剂用于非均相催化氧化反应研究进展

张美钰,廖 英,李 洁,刘熠斌,陈小博,闫 昊,杨朝合*
(中国石油大学(华东)化学化工学院,山东 青岛 266580)

**摘要**:系统综述了钒催化剂在非均相催化领域的最新进展,重点围绕“价态循环驱动氧化过程、配位结构调控活性中心、V—O键可调性引导反应路径”等关键机理展开论述,并结合不同反应体系总结活性相优化、元素掺杂、载体设计及制备方法等调控策略,旨在为钒基催化剂的结构理性设计与性能精准提升提供理论依据,推动相关催化技术的绿色化与工业化发展。

**关键词**:钒催化剂;非均相催化氧化;反应机理;催化剂改性
**中图分类号**:TQ031.7 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0018-07
**DOI**:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.004

## Research progress on vanadium-based catalysts for heterogeneous catalytic oxidation reactions

*ZHANG Mei-yu, LIAO Ying, LI Jie, LIU Yi-bin, CHEN Xiao-bo, YAN Hao, YANG Zhao-he**
(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

**Abstract**: This paper systematically reviews the latest advances of vanadium catalysts in the field of heterogeneous catalysis, focusing on key mechanisms such as “oxidation processes driven by valence state cycling,” “coordination structure regulation of active sites,” and “V-O bond tunability guiding reaction pathways.” It summarizes optimization strategies, including active phase enhancement, elemental doping, support design, and preparation methods (crossing diverse reaction systems). This review aims to provide theoretical foundations for rational structural design and precise performance enhancement of vanadium-based catalysts, thereby advancing the green and industrial development of related catalytic technologies.

**Key words**: vanadium catalyst; heterogeneous catalytic oxidation; reaction mechanism; catalyst modification

在“双碳”战略目标指引下,化工产业向绿色、低碳、高效方向发展,实现反应过程的高效化、环保化与资源高值化,是推动行业升级的核心路径[1]。非均相催化氧化技术催化剂易分离、可循环使用、环境友好且易于工程放大,是精细化工中间体制备以及污染物治理等领域的关键技术[2]。过渡金属氧化物催化剂因丰富的价态、可调控的晶格氧活性及优异的氧化还原性能,成为非均相催化氧化领域的研究重点[1,3]。其中,钒基催化剂凭借灵活的价态变化、可修饰的表面结构与良好的体系适应性,在氧化活性、产物选择性及稳定性方面展现出综合优势,已成为该领域一类重要的催化材料[4-5]。随着石油化工低碳化转型加快以及页岩气等低碳烃资源的高值化利用增强,精细化工的需求从简单的日化品向更多元的医药、食品、光电领域迈进,为钒基催化剂的深入研究和工业应用提供了重要机遇。

本文中围绕绿色化工发展需求,系统综述了钒基催化剂在非均相催化氧化中的研究进展,通过对典型反应体系丙烷脱氢、正丁烷、甲醇、$H_2S$ 中的氧化催化作用机制、结构-性能关系及改性策略分析,为钒基催化剂的理性设计、性能优化及工业应用提供理论依据与技术参考,推动非均相催化氧化技术

**收稿日期**:2026-02-04;**修回日期**:2026-09-22
**基金项目**:国家自然科学基金项目(22108305);山东省自然科学基金项目(ZR2021QB076,ZR2023YQ009);中央高校优秀青年人才培养基础科研基金(23CX07009A)
**作者简介**:张美钰(2002-),女,硕士生;杨朝合(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为能源化工、材料化工、化学工程等,通讯联系人,yangch@upc.edu.cn。

的发展。

## 1　低碳烷烃的选择性氧化

石油与天然气中的烃类化合物是化学工业的关键原料。目前,工业上对烃类的化学转化大多需借助多相催化剂,并在高温(高于 300℃)条件下进行[6]。铁、铜、锰、铬、钒等过渡金属化合物,因为可适应性强且能满足低碳烷烃氧化产物的定向选择需求,在烃类氧化反应中展现出优异的催化活性。钒基催化剂在甲烷、乙烷等低碳烷烃的温和氧化转化中的应用尤为广泛,为实现低碳烷烃 C—H 键的高效活化和定向转化提供了具有潜力的催化反应途径。

### 1.1　丙烷脱氢反应

丙烯与乙烯是石油化工工业的核心平台化合物,丙烯作为合成聚丙烯的重要单体(图 1),后者广泛应用于包装、纺织、汽车部件及扬声器制造等领域。其下游衍生物如丙烯腈、环氧丙烷等市场需求持续增长,但供应短缺,多种专用技术已投入或处于开发阶段,包括烯烃复分解、甲醇制烯烃(MTO)、甲醇制丙烯(MTP)以及丙烷脱氢促进丙烯生产[图 2(a)][7]。其中,丙烷脱氢(含直接脱氢 PDH 与氧化脱氢 ODH)是增产丙烯的关键路线,现有工业 PDH 工艺广泛使用的 $CrO_x$、Pt 催化剂存在成本高、稳定性不足及环境问题,因此,开发高效、稳定且环境友好的非贵金属脱氢催化剂已成为该领域的研究重点[8]。

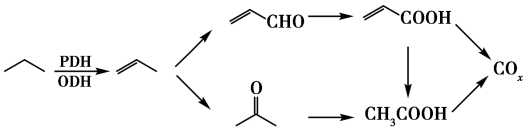


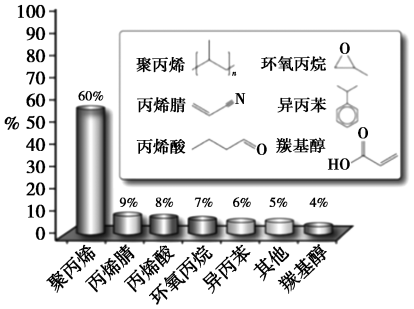

图 1　丙烷脱氢反应路线

#### 1.1.1　钒催化剂上 C—H 活化及丙烷脱氢反应机制

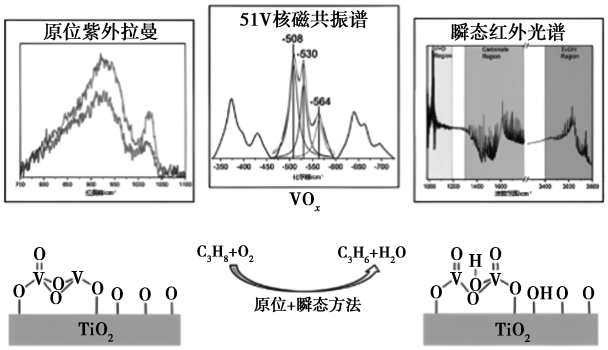
PDH 反应以“C—H 键极化-断裂-产物脱附”为核心,Lewis 酸性位点吸附并极化甲基 C—H 键,还原为 $V^{4+}$的同时生成丙烯,需 550~600℃高温促进 H 脱附,高分散钒物种可抑制积炭,所以在 PDH 反应中主要的活性核心为 V-O-S 位点,丙烯生成速率与 V-O-S 位点数量呈线性相关[9]。Schumacher 等[10]通过固态核磁共振(ssNMR)、瞬态红外(IR)光谱及拉曼光谱[图 2(b)]验证了反应优先活化二聚体物种中的 V═O 键,而非双桥连的 V—O—V 键,活性位点 $VO_x$ 的配位环境能加速决速步 C—H 键断裂[10]。因载体性质导致的 Lewis 酸性差异,不同负载体系在不同温度下的催化活性顺序如图 2(c)所示[11]。图 2(d)[12]表明钒的引入使得傅里叶变换红外(FT-IR)指纹谱中归属于 Si—OH 基团的吸收带强度下降,1 445~1 555 $cm^{-1}$处的吡啶谱带对应的电子受体型 Lewis 位点谱带频率降低,说明降低新电子受体型 Lewis 位点的出现,通过二阶导数得到 Lewis 酸性位点吸附能力增强[11]。

在 ODH 反应中,MvK 氧化还原机理被大家广泛接受,并且动力学和同位素示踪法相关研究证明。以 Kenta Fukudome 等提出的 $VO_x/SiO_2$ 催化机理为例[图 2(e)],丙烷分子仲碳的 C—H 键被孤立 $VO_4^{3-}$ 物种中的 V═O 双键断裂活化,伯碳上的 C—H 键由 V—O—Si 桥氧继续氧化,最终释放丙烯并生成水。气相氧分子重新氧化还原态 $VO_3^-$ 物种,再生为 $VO_4^{3-}$,完成 MvK 催化循环[12]。如图 2(f)[13]所示丙烷经化学循环氧化脱氢制丙烯(CL-ODHP)工艺中,以氧载体中的晶格氧($O_{latt}$)替代分子氧,$CeO_2$ 可阻止 $VO_x$ 载体中 $O_{latt}$向吸附的亲电氧物种($O_{elec}$)扩散和演化,有效抑制 $O_{latt}$损失,提高丙烯选择性,并延长氧载体的使用寿命和活性[13]。Sauer 以负载于二氧化硅上的孤立钒酸盐物种作为模型活性位点,发现钒氧双键(V═O)是氢抽提反应中活性最高的位点,验证了氧化还原循环的存在[图 2(g)][14]。

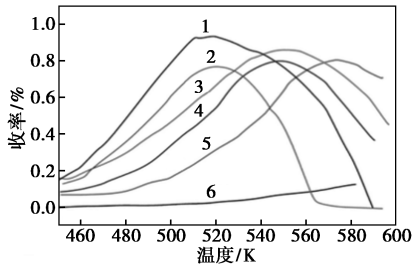
丙烷脱氢 PDH 依赖 V-O-S 位点的 Lewis 酸极化作用,高温保障了 H 脱附与位点暴露,载体酸性及钒分散性决定活性与抑焦性能;而 ODH 利用金




(a)主要丙烯衍生物

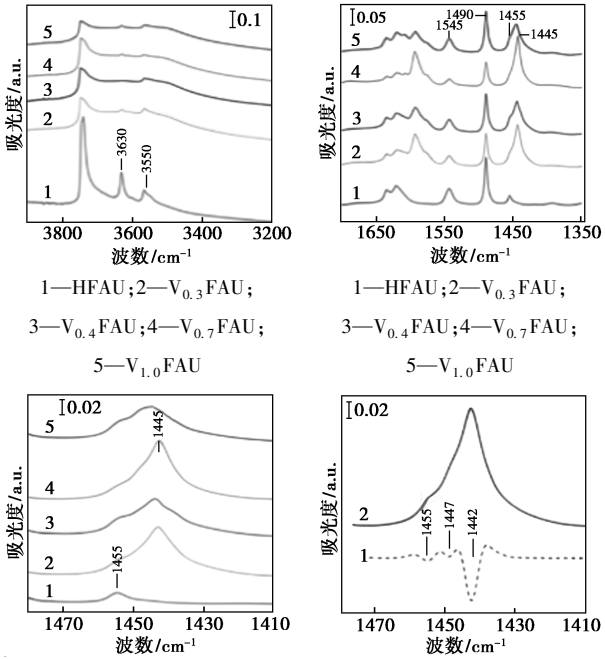



(b)通过拉曼光谱、固态核磁共振(ssNMR)及瞬态红外(IR)光谱研究钒与钛在丙烷氧化脱氢反应中的协同机制效应




1—$SiO_2$;2—$ZrO_2$;3—$TiO_2$;4—Ref;5—$Al_2O_3$;6—MgO

(c)各类负载型催化剂的催化性能



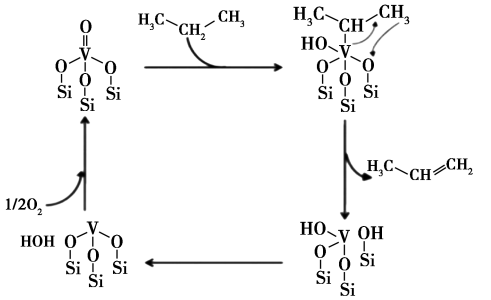

1—HFAU;2—$V_{0.3}$FAU;3—$V_{0.4}$FAU;4—$V_{0.7}$FAU;5—$V_{1.0}$FAU

1—HFAU;2—$V_{0.3}$FAU;3—$V_{0.4}$FAU;4—$V_{0.7}$FAU;5—$V_{1.0}$FAU

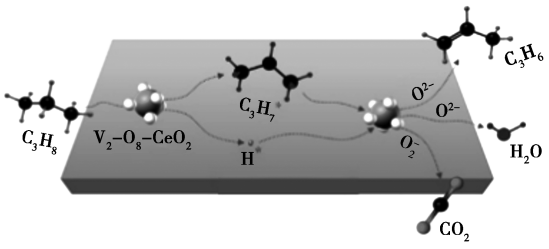
1—HFAU;2—$V_{0.3}$FAU;3—$V_{0.4}$FAU;4—$V_{0.7}$FAU;5—$V_{1.0}$FAU

1—2 der;2—$V_{0.7}$FAU

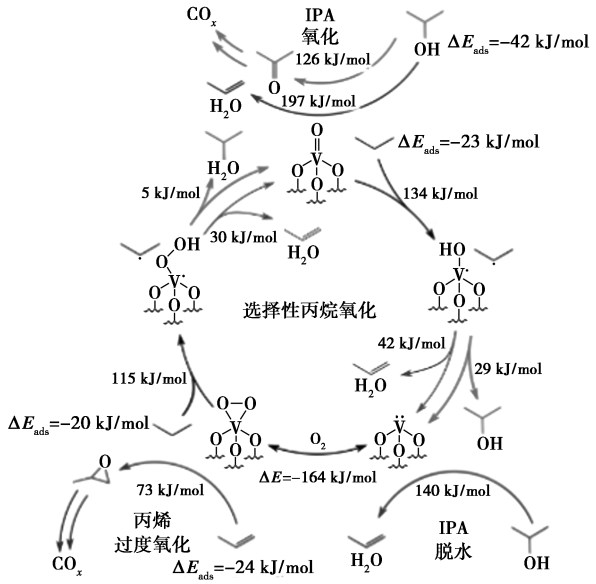
(d)研究样品在 O—H 振动区的傅里叶变换红外光谱,依次呈现正常状态、2 种吡啶吸附态及二阶导数谱图




(e)$V/SiO_2$ 催化剂上 ODHP 反应循环模型




(f)10 V-3Ce/Al 氧载体上 CL-ODHP 反应机理




(g)$VO_x/SiO_2$ 催化剂上 ODHP 反应的模型推导机理

图 2　低碳烷烃选择性氧化中钒基催化剂的应用

属-氧键耦合效应与晶格氧转移,中低温即可抑制深度氧化,催化循环保障了催化剂的稳定性,如何精准实现这些方面的活性增强成为改性的关键。

1.1.2　活性相的结构改性及载体调控策略

ODH 和 PDH 2 类体系均以 $V^{4+}$ 可逆转化为核心优势,丙烷脱氢反应难点是 C—H 键选择性活化与催化循环,通过载体调控与多金属掺杂优化钒物种配位环境,平衡转化率与选择性实现催化性能的定向调控。

多金属协同掺杂改性能显著提升选择性,如 Te 掺杂形成 Te—O—V 键提升晶格氧迁移速率并稳定丙烯中间体,Nb 掺杂通过 Nb—O—V 键增强结构稳定性,Mo∶V∶Te∶Nb=1∶0.3∶0.2∶0.1 时 M1 相含量达 94.5%,丙烷转化率超 40%。此外,制备条件能调控 M1 相,直接影响活性相配位环境,通过制备 pH=2.0~2.8、3.0~5.0 MPa 高压水热及不同焙烧条件提升 M1 相纯度,450℃空气焙烧可促结晶,程序升温焙烧减少 Te 挥发,微波辅助水热法提升表面钒丰度至 68.9%[15]。介孔载体(SBA-15 等)作为 $VO_x$ 分散度的关键,$ZrO_2$ 载体通过 V—O—Zr 键调变 V—O 键强度,降温 50~80℃实现中低温 ODH,通过载体修饰与负载改性,也能提升活性相分散性与传质效率[16]。

## 1.2　正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐

正丁烷选择性氧化制顺丁烯二酸酐(MA)是最早实现工业化、迄今效率最高的烷烃选择性氧化工艺之一。MA 作为重要的有机中间体,广泛用于合

成不饱和聚酯树脂、涂料、农药及医药等下游产品。然而,正丁烷氧化生成 MA 的过程极为复杂,涉及多个电子转移与氧插入步骤,反应网络包含串联与平行路径。因此,在维持高转化率的同时显著提升 MA 选择性,是该体系走向下一代高性能催化剂突破的关键,也是当前研究持续关注的重点方向。

1.2.1　VPO 催化剂活性中心协同催化氧化

自钒磷酸盐催化剂被发现可用于正丁烷选择性氧化以来,其催化体系得到了广泛且深入的研究[图 4(a)][17]。目前,多数研究以半水合磷酸氧钒($VOHPO_4\cdot0.5H_2O$)作为催化剂前驱体。$VOHPO_4\cdot0.5H_2O$ 的合成方法多样,其中较具代表性的包括 VPA 法、VPO 法与 VPD 法(图 3)。尽管 3 种方法所得前驱体相同,但微观形貌存在显著差异,VPA 法倾向于形成较大晶粒;VPO 法所得产物为明显聚集的晶态颗粒;而 VPD 法则生成由超薄片状晶体组装而成的玫瑰花状团聚结构[图 4(b)][18]。

VPA　$V_2O_5+HCl\xrightarrow[H_3PO_4]{\triangle,2\ h}VOHPO_4\cdot1/2H_2O$

VPO　$V_2O_5+H_3PO_4+alcohol\xrightarrow{\triangle,16\ h}VOHPO_4\cdot1/2H_2O$

VPD　$V_2O_5+H_3PO_4\xrightarrow[\triangle,16\ h]{H_2O}VOPO_4\cdot2H_2O\xrightarrow[\triangle,16\ h]{alcohol}VOHPO_4\cdot1/2H_2O$

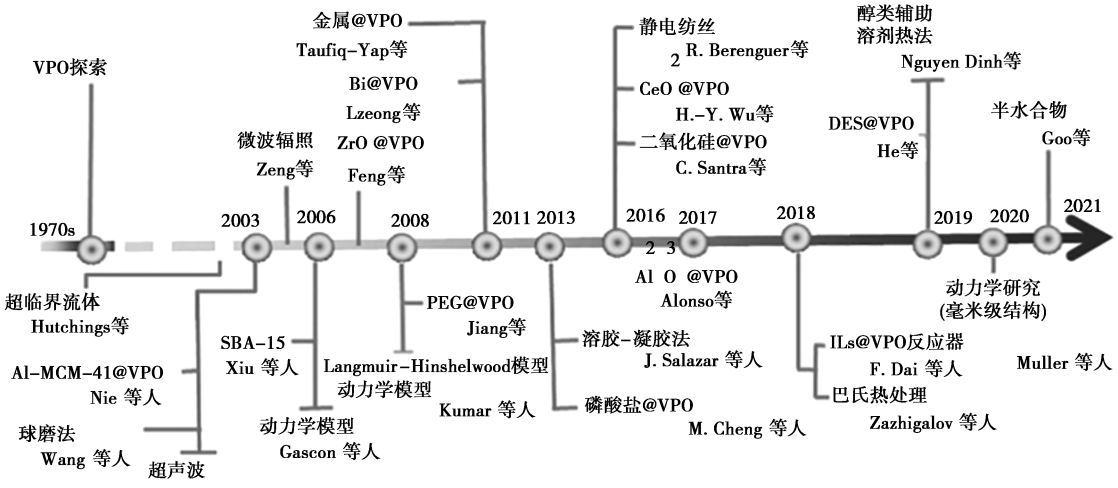
图 3　VPA、VPO 和 VPD 催化剂制备路线综述

VPO 催化剂通常含有大量无序相,使得人们难以准确把握其在催化过程中的真实结构,难以精准定位活性位点。沃尔塔的研究团队关注不同前驱体相的特性、在活化过程中的结构转变、结构表征及其催化性能。例如,丁烯氧化中 $VOHPO_4\cdot0.5H_2O$ 转化为 $\beta$-$VOPO_4$;而正丁烷氧化中 $VOHPO_4\cdot0.5H_2O$ 则转化为 $(VO)_2P_2O_7$[图 4(c)][17]。这样的转化过程调控能有效调控晶体形貌,可以择优暴露的 $(VO)_2P_2O_7$ 晶粒并且形成被证实对正丁烷氧化制备马来酸酐具有最高选择性的(100)晶面[图 4(d)][20]。

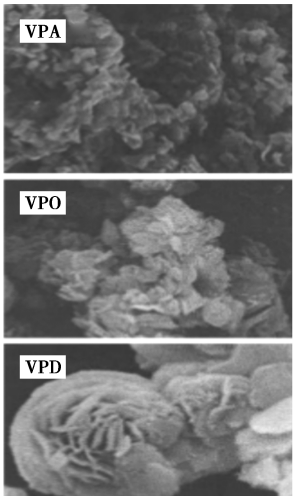
不少研究采用了 XRD、原位拉曼光谱、$^{18}O_2$ 同位素交换、TAP 及瞬态技术来追踪催化剂行为,证实了该反应遵循 Mars-van Krevelen 机理[19]。正丁烷分子 C—H 键特异性吸附于 $(VO)_2P_2O_7$ 表面的 $V^{4+}$-O-P 位点,P-OH 的 Brønsted 酸性削弱了 C—H 键强度,降低初始 C—H 键断裂能垒。而催化剂晶格氧($O^{2-}$)作为氧化核心,能选择性插入丁基中间体的 C—C 键,形成 2,5-二氢呋喃环状中间体,此过程中 $V^{4+}$ 被氧化为 $V^{5+}$。最后环状中间体在 $V^{5+}$ 位点的作用下完成两步脱氢,生成顺丁烯二酸酐(MA),$V^{5+}$ 同步还原为 $V^{4+}$,气相 $O_2$ 快速吸附于 $V^{4+}$ 位点,补充晶格氧并将 $V^{4+}$ 氧化为 $V^{5+}$,完成氧化还原循环。$(VO)_2P_2O_7$ 在 MvK 反应机理中既是吸附位点,也能通过 $V^{4+}/V^{5+}$ 氧化还原作为活性氧化的桥梁,但是 VPO 催化剂面临结晶度升高和表面酸性位点流失的难点,后续研究一直围绕活性相的稳定进行。

1.2.2　VPO 催化剂晶相结构精准调控

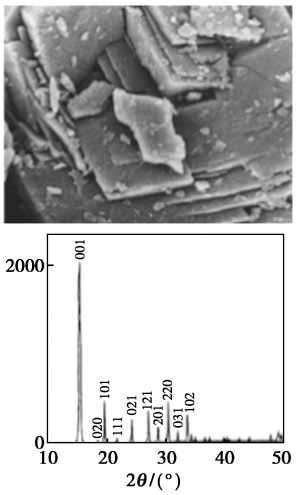
为优化 VPO 催化剂活性相的本征活性,可以通过调控催化剂的比表面积、表面酸性、晶相组成、磷/钒原子比、晶格氧与表面氧物种含量,以及关键氧化还原电对 $V^{4+}/V^{5+}$ 的比例等核心物化参数[21]。以 P/V 比为例,适中的 P/V 比有助于稳定 $V^{4+}/V^{5+}$ 的动态平衡,是获得高活性与高选择性的重要基础。VPO 前驱体的制备方法能直接决定最终催化剂的比表面积与晶相纯度。与此同时,微波辅助催化剂的制备虽然减少了大颗粒的形成,但过高的微波功



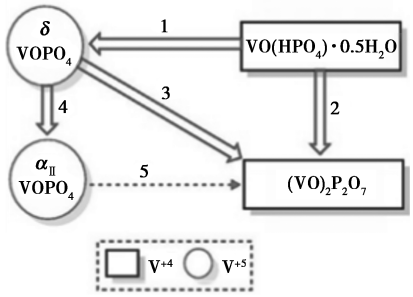

(a) VPO 催化剂的发展历程




(b)采用 SEM 对通过 VPA、VPO 和 VPD 方法制备催化剂进行表征

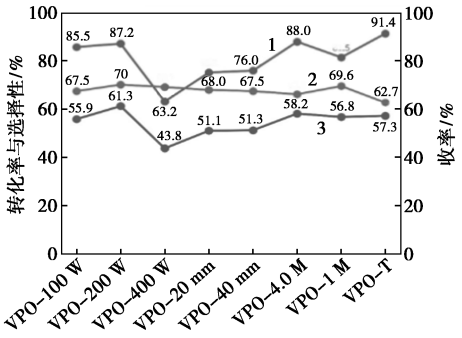



(c)通过 VPA 路线制备的 $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ 的 SEM 和 XRD 表征



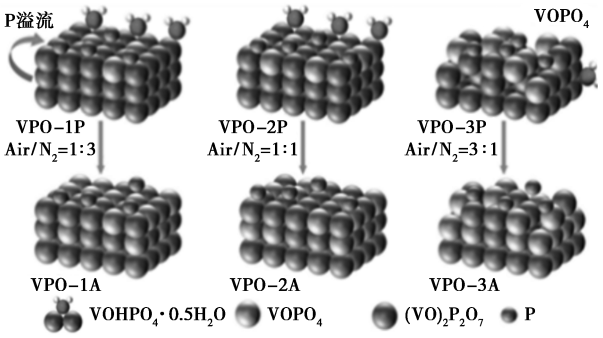

1—氧脱水;2—拓扑转变;3、5—$V^{5+}$ 还原为 $V^{4+}$;4—同价态转变

(d)VPO 催化剂随时间变化的路径图




1—$C_4H_{10}$ 转化率;2—MA 选择性;3—MA 收率

(e)微波功率对不同 VPO 催化剂催化性能的影响




(f)不同 VPO 前驱体转化为催化剂的晶体转变原理

图 4　正丁烷氧化反应中钒基催化剂的应用

率使得结晶相含量偏低,不利于催化剂性能的提升[图 4(e)][22]。改变制备条件中空气与氮气比例能精准调控表面酸性、晶相表面 $V^{5+}$ 物种比例及表面氧物种比例,当比例 3∶1时,表面的非晶态 $VOPO_4$ 物种将阻碍 VPO 催化剂活性 $VOPO_4$ 物种的生成,性能较差[图 4(f)][23]。

尽管上述合成方法已能成功实现马来酸酐的高收率制备,但如何实现晶相精准控制和更便捷制备方案仍然在实际应用过程中具有更高市场价值,VPO 体系仍持续受到众多研究团队的深入探索。

## 2　钒基催化剂对非烷基化合物的氧化作用

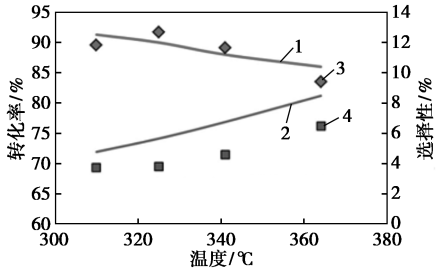
### 2.1　$H_2S$ 选择性氧化制元素硫

$H_2S$ 选择性氧化制元素硫是天然气、炼厂气等工业尾气脱硫净化的关键催化过程,目的是在温和条件下将 $H_2S$ 高效转化为单质硫,同时抑制 $SO_2$ 等过度氧化产物的生成。钒基体系中 V—O 键既能促进 $H_2S$ 中 S—H 键的活化,又可抑制晶格氧的过度转移,从而保障高元素硫选择性,而且,钒物种在适宜载体上可形成高分散的孤立或低聚结构,表现出优异的结构稳定性与抗积硫、抗水性[24]。

钒氧化物催化剂上选择性氧化 $H_2S$ 制元素硫在本质是晶格氧参与的气-固相氧化反应过程。不同于烷烃的吸附过程,$H_2S$ 分子通过硫原子配位在催化剂表面 Lewis 酸性位点上,载体表面碱性氧物种辅助 S—H 键极化断裂生成 $HS^-$ 中间体,晶格氧($O^{2-}$)作为选择性氧源将 $HS^-$ 氧化为元素硫,生成的单质硫通过物理吸附暂存于载体孔道内并在适当条件下脱附[25]。钒物种通过与载体形成的 V—O—载体键(如 V—O—Al、V—O—Ti)调控电子密度与 V—O 键强度,平衡 $H_2S$ 活化与氧转移效率[26]。图 5(a)、(b)在 300~370℃ 温度范围内,因为 V-$CeO_2$ 能有效抑制 $SO_2$ 的生成,所以 $H_2S$ 转化率接近热力学平衡时 $SO_2$ 选择性却低于平衡计算值[27]。

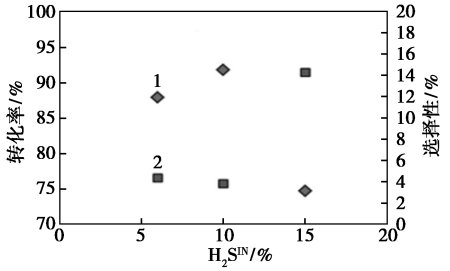
此外,V-$CeO_2$ 催化剂 BET 的Ⅳ型等温线呈现 $H_2$ 型滞后环[图 5(c)],图 5(d)中的孔径分布曲线进一步有力证实了介孔是催化剂中的主要结构[26]。

针对钒催化剂在 $H_2S$ 氧化反应中面临的硫容量有限、高温稳定性不足、低浓度 $H_2S$ 适应性差等问题,通过载体修饰与复合改性,利用介孔结构的高



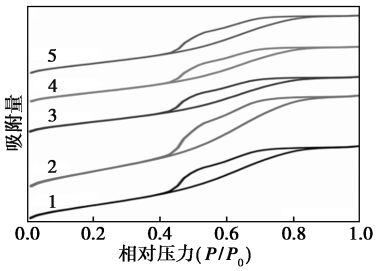

1—$H_2S$ 转化率(平衡态);2—$SO_2$ 选择性(平衡态);3—$H_2S$ 转化率;4—$SO_2$ 选择性

(a)$H_2S$ 温度对 20 V-$CeO_2$ 催化剂上 $H_2S$ 转化率的影响



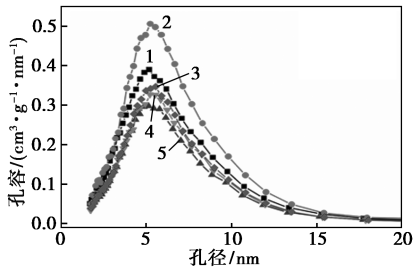

1—$H_2S$ 转化率;2—$SO_2$ 选择性

(b)进料浓度对 $H_2S$ 转化率和 $SO_2$ 选择性的影响



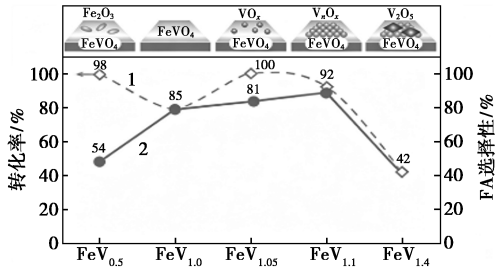

1—SGHT-50;2—N400;3—N400A30;4—N400A100;5—N400A200

(c)不同催化剂样品的 $N_2$ 吸附/脱附等温线



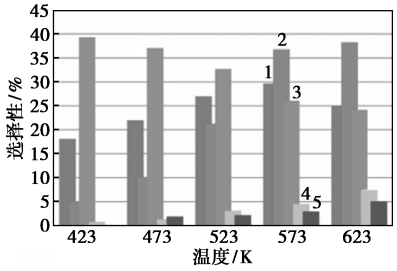

1—SGHT-50;2—N400;3—N400A30;4—N400A100;5—N400A200

(d)孔径分布曲线



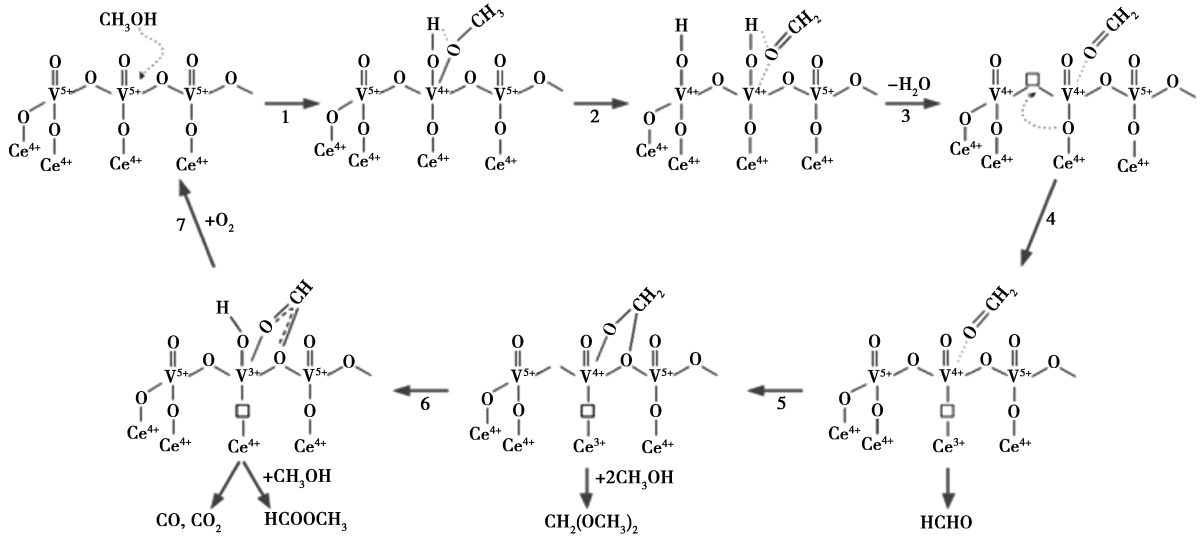

1—转化率;2—FA 选择性

(e)典型 FeV 催化剂的催化性能,甲醇转化率与甲醛选择性




1—甲酸;2—甲醇;3—甲基;4—甲醛;5—$CO_2$

(f)$ZrMo_2$ 催化剂上甲醇选择性与反应温度关系图




(g)$V_2O_5/CeO_2$ 催化剂上甲醇选择性氧化反应路径示意图

图 5　非烷基化合物中钒基催化剂的应用

比表面积与规整孔道,提升钒物种分散性与元素硫存储能力;也能根据制备工艺优化提升钒物种分散性与金属-载体相互作用强度,避免高温下钒物种聚集等。

### 2.2 甲醇选择性氧化制甲醛

甲醇选择性氧化制甲醛是羰基化合物合成及 $C_1$ 化工产业链中的关键单元过程,如何实现甲醇分子中特定 C—H 键的高效、定向断裂与氧插入,同时抑制其深度氧化生成 CO 或 $CO_2$。钒基催化剂中载体 $TiO_2$ 与钒物种形成强金属-载体相互作用(SMSI),通过 V—O—Ti 键调控钒物种的电子密度与氧化还原性能,锐钛矿相 $TiO_2$ 的高比表面积提升钒物种分散性,使得催化剂具有优异的抗烧结能力与长效运行稳定性满足工业需求[28]。掺杂能直接改变钒的配位环境,当采用钒过量的 FeV1.4 作为催化剂时,尽管甲醛选择性进一步提升至 94.6%,但甲醇转化率却大幅下降至 42.5%,由 $FeVO_4$ 与低聚态 $VnO_x$ 组成的 FeV1.1 催化剂有效暴露活性位点更多[图 5(e)][29]。当氧化铈作为掺杂金属引入,钒阳离子的还原引发铈阳离子的还原,继而钒阳离子被氧化,氧化铈降低了负载型氧化钒的可还原性从而影响其催化性能。因此,在甲醇低温氧化反应中,$V_2O_5/CeO_2$ 催化剂的活性低于 $V_2O_5/TiO_2$ 催化剂[图 5(f)];后者所用载体在反应条件下不发生还原[图 5(g)][30]。

尽管 $V_2O_5/TiO_2$ 体系已实现工业应用,但仍面临高温下活性组分烧结、低甲醇浓度时转化率下降,以及长期运行中因过度氧化或积碳导致选择性缓慢衰减等挑战。利用原位表征技术与理论计算,可以揭示真实反应条件下活性位点的动态结构演变、中间体的键合状态以及晶格氧的迁移路径探究微观反应过程。

## 3 结论与展望

钒催化剂凭借可逆的 $V^{4+}/V^{5+}$ 价态转变、可调的 V—O 键强度及灵活的配位环境,在非均相选择性氧化中具有独特优势。对于烃类与非烃类氧化反应,钒催化剂能通过 $V^{5+}$ 的 Lewis 酸性活化 C—H 键并抑制积碳,同时晶格氧迁移能力与 V—O 键协同促进氧物种的生成与插入。针对各反应瓶颈,改性策略主要围绕调控价态分布、晶格氧迁移能力、表面性质及活性相结构展开,具体通过元素掺杂、载体修饰及制备工艺优化实现性能定向提升。结合原位表征与理论计算揭示真实反应条件下活性中心的动态演变,结构调整提升催化剂长效稳定性,拓展钒基催化剂在低碳烷烃高值化、生物质转化等领域的应用,助力化工过程向高效、低碳、精细化升级。

## 参考文献


[1] Zhou X, Xie J, Zhang R, *et al*. Recent advances in different catalysts for synergistic removal of $NO_x$ and VOCs: A minor review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(1): 111764.

[2] Hou Y, He Z, Ren S, *et al*. Catalytic oxidation of biomass to formic acid under $O^2$ with homogeneous catalysts[J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2023, 39(9): 2212065.

[3] Yang E, Lee J G, Park E D, *et al*. Methane oxidation to formaldehyde over vanadium oxide supported on various mesoporous silicas [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2021, 38(6): 1224-1230.

[4] Chieregato A, López Nieto J M, Cavani F. Mixed-oxide catalysts with vanadium as the key element for gas-phase reactions[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2015, 301/302: 3-23.

[5] Wang W, Wu F, Han Y, *et al*. Dynamic evolution of vanadia sites in dendritic mesoporous silica nanospheres for selective oxidation of methane to formaldehyde[J]. Chemical Engineering Science, 2025, 306: 121289.

[6] Su Z, Long H, Zhao R R, *et al*. Heterogeneous catalysts for toluene oxidation[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2025, 20(15): e00530.

[7] Carrero C A, Schloegl R, Wachs I E, *et al*. Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydrogenation of propane over well-defined supported vanadium oxide catalysts[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(10): 3357-3380.

[8] Vieira L H, Martins L, Possato L G. Fundamentals and development of oxidation catalysts: The acrylic acid manufacture case[J]. Catalysis Reviews, 2024, 67(1): 244-281.

[9] Wang Y, Chen S, Sun J, *et al*. Roles of V—O sites for non-oxidative propane dehydrogenation over supported vanadium oxides[J]. Science China Materials, 2022, 66(3): 1062-1070.

[10] Schumacher L, Pfeiffer J, Shen J, *et al*. Collaborative mechanistic effects between vanadia and titania during the oxidative dehydrogenation of propane investigated by operando and transient spectroscopies[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(12): 8139-8160.

[11] Smolilo-Utrata M, Gackowski M, Madej E, *et al*. Oxidative dehydrogenation of propane on vanadium catalysts: Role of V site isolation [J]. ChemCatChem, 2025, 17(17): e00728.

[12] 陈思艮,祝琳华,何艳萍,等.钒基催化剂上丙烷氧化脱氢催化性能研究进展[J].材料导报,2016,30(13):76-80,86.

[13] Qiang F, Guo T, Nie M, *et al*. Effect of Ce content on the chemical looping oxidative dehydrogenation of propane to propylene over a $VO_x$-$CeO_2$/$\gamma$-$Al_2O_3$ oxygen carrier[J]. Catalysts, 2023, 13(5): 797.

[14] Al Abdulghani A J, Kurumbail U, Dong S, *et al*. Preventing loss of selectivity during the oxidative dehydrogenation of propane over supported vanadium catalysts[J]. ACS Catalysis, 2025, 15(7): 5557-5567.

[15] Che-Galicia G, Quintana-Solórzano R, Ruiz-Martínez R S, *et al*. Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTeNbO catalytic system[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 252: 75-88.


(下转第 30 页)

[14] Wang Z, Gu S, Zhou L. Research on the static experiment of super heavy crude oil demulsification and dehydration using ultrasonic wave and audible sound wave at high temperatures[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 40: 1014-1020.
[15] Chen W S, Chen Z Y, Chang J Y, *et al*. Ultrasound-assisted desalination of crude oil: The influence of mixing extent, crude oil species, chemical demulsifier and operation variables[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2022, 83: 105947.
[16] 陆洋. 油水乳状液微波与超声波破乳研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017.
[17] Mettu S, Yao S, Sun Q, *et al*. Effect of bulk viscosity and emulsion droplet size on the separation efficiency of model mineral oil-in-water (O/W) emulsions under ultrasonic standing wave fields: A theoretical and experimental investigation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(16): 7901-7912.
[18] Nadirova Z K, Ivakhnenko O P, Zhantasov M K, *et al*. Ultrasound-assisted dewatering of crude oil from Kumkol oilfield[J]. Chemical Bulletin of Kazakh National University, 2021, 101(2): 4-10.
[19] Kou J, Huang K, Li Z. Study on demulsification characteristics of crude oil based on orthogonal dual frequency ultrasonic standing wave field[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 695: 134280.
[20] Telmadarreie T, Berton P, Bryant S L. Synergy between solvents and acoustic energy destabilizes SAGD emulsions[J]. Geoenergy Science and Engineering, 2024, 243: 213269.
[21] 崔涛, 王天宇, 赵赫. 工业乳化废液破乳剂研究趋势与进展[J]. 现代化工, 2023, 43(1): 51-56.
[22] Ronchi R P, Negris L, Melo B N, *et al*. Removal of oil from synthetic heavy crude oil-in-water emulsions by the association of glass raschig rings and ultrasound[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2021, 43(1): 22-32.
[23] Liang Y, Huang Q, Li Q, *et al*. Multi-physical field intensification process for shale oil emulsion dehydration: Parameter optimization and mechanisms exploration[J]. Processes, 2025, 13(7): 2167.
[24] Akpomie K G, Conradie J. Ultrasonic aided sorption of oil from oil-in-water emulsion onto oleophilic natural organic-silver nanocomposite[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2021, 165: 12-24.
[25] Fazullin D D, Mavrin G V, Fazullina L I. Intensification of the process of separation of oil emulsions by exposure to ultrasonic radiation[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2022, 56(3): 301-307.
[26] Zhang W, Zhang L, Jin Y, *et al*. Integrated chemical-emulsification, ultrasonic-centrifugal, and oxidation-flocculation treatment of oilfield drilling wastewater[J]. Desalination and Water Treatment, 2025: 101322.
[27] Özdoğan N, Albahnasawi A M, Ağır H, *et al*. Demulsifying of waste oils in a port reception facility by ultrasound with a new coagulant: Techno-economic evaluation[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2025, 47(1): 9841-9855.
[28] 薄家欣. 超声与电场联合作用下原油乳化液脱水特性及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2020.
[29] Zhang L, Hu J, Yan L, *et al*. Study on the technology of ultrasonic, chemical and mechanical combined treatment of oilfield aging oil[J]. Nature Environment & Pollution Technology, 2024, 23(2): 345-356.■

(上接第 24 页)

[16] Hess C. Nanostructured vanadium oxide model catalysts for selective oxidation reactions[J]. ChemPhysChem, 2009, 10(2): 319-326.
[17] Faizan M, Zhang R, Liu R. Vanadium phosphorus oxide catalyst: Progress, development and applications[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 110: 27-67.
[18] Védrine J C, Hutchings G J, Kiely C J. Molybdenum oxide model catalysts and vanadium phosphates as actual catalysts for understanding heterogeneous catalytic partial oxidation reactions: A contribution by Jean-Claude Volta[J]. Catalysis Today, 2013, 217: 57-64.
[19] Hashim B, Khan W U, Hantoko D, *et al*. n-butane oxidation to maleic anhydride: Reaction mechanism and kinetics over VPO catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(14): 5987-6002.
[20] Hutchings G J. Heterogeneous catalysts—discovery and design[J]. J Mater Chem, 2009, 19(9): 1222-1235.
[21] Xie Z, Zhu S, Wang X, *et al*. Microwave synthesis of vanadium phosphorus oxide catalysts for n-butane selective oxidation[J]. Particuology, 2025, 96: 97-105.
[22] Zhang X, Wang H, Gou L, *et al*. Synthesis of an efficient VPO catalyst for the selective oxidation of n-butane to the MA product: Mechanism of crystal transformation[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 274: 118708.
[23] Faizan M, Li Y, Zhang R, *et al*. Progress of vanadium phosphorous oxide catalyst for n-butane selective oxidation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 43: 297-315.
[24] Zhang X, Tang Y, Qu S, *et al*. $H_2S$-selective catalytic oxidation: Catalysts and processes[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(2): 1053-1067.
[25] Reyes-Carmona Á, Soriano M D, López Nieto J M, *et al*. Iron-containing SBA-15 as catalyst for partial oxidation of hydrogen sulfide[J]. Catalysis Today, 2013, 210: 117-123.
[26] Lee H S, Yang J H. Enhancing catalytic activity of $V_2O_5/TiO_2$ in $H_2S$ selective oxidation by modulating oxygen adsorption conditions[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2023, 101(5): 306-315.
[27] Barba D, Vaiano V, Palma V. Selective catalytic oxidation of lean-$H_2S$ gas stream to elemental sulfur at lower temperature[J]. Catalysts, 2021, 11(6): 746.
[28] Zhan Y, Zhong C, Bi M, *et al*. Unveiling the catalytic active sites of iron-vanadium catalysts for the selective oxidation of methanol to formaldehyde[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2025, 72: 334-343.
[29] Efendi A, Magerramova L, Aliyeva A, *et al*. Feature of catalysis on bimetallic alloys Zr with V, Mo, and Fe in the reaction of methanol oxidation[J]. Turkish Journal of Chemistry, 2021, 45(4): 1070-1085.
[30] Litvintseva K A, Chesalov Y A, Selivanova A V, *et al*. Mechanistic study of selective oxidation of methanol over a monolayer $V_2O_5/CeO_2$ catalyst[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128(8): 3193-3203.■