

甲基芳烃氨氧化反应催化剂研究进展

谢光勇¹, 黄 驰²

(1. 中南民族大学化学与材料科学学院催化材料科学湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要:按催化剂中最主要的活性组分不同, 将芳烃氨氧化反应催化剂可大致分为含钒氧化物体系、非钒氧化物体系催化剂和分子筛型催化剂, 综述了 3 类催化剂的研究进展, 介绍了不同类型催化剂的结构以及结构与催化性能之间的关系。指出开发适合不同结构的芳香底物氨氧化反应的高活性、高选择性的催化剂, 并对其进行深入的理论研究是今后的发展方向。

关键词:氨氧化; 甲基芳烃; 芳腈; 催化剂

中图分类号: TQ032.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0011-05

Advances in ammoxidation catalysts of methyl aromatics

XIE Guang-yong¹, HUANG Chi²

(1. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of Hubei Province, College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;
2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: According to the most active components, the ammoxidation catalysts of methyl aromatics can be classified as vanadium-oxide systems, non-vanadium-oxide systems and molecular sieve catalysts. The advances in the three types of catalysts are reviewed, and the catalyst structure and the relation between catalyst structure and catalytic performance are introduced. The primary trends are that highly active and selective catalysts for different structure to be aromatic substrates are of exploited, and the ammoxidation mechanisms are to be investigated deeply.

Key words: ammoxidation; methyl aromatics; aromatic nitriles; catalyst

氨氧化制备腈类化合物是 20 世纪化学工业的重大成果之一。最成功的例子是丙烯氨氧化制备丙烯腈技术的开发及工业化应用。目前氨氧化领域研究的热点是丙烷氨氧化制备丙烯腈^[1]和甲基芳烃氨氧化制备相应芳腈。芳香腈的氰基具有较高的反应活性, 通过水解、加氢、加成、聚合等反应, 可制得相应的酰胺、酸、芳香胺、杂环化合物等一系列精细化学品, 是制造农药、医药、染料、香料、光电材料、树脂等的重要原料^[2]。芳香腈一般采用 Sandmeyer 反应或者以芳香醛、芳香酸等为原料来制备。这些方法原料较贵或有毒、反应路线长, 而且污染严重。氨氧化反应可克服这些缺点, 氨氧化反应具有原料价廉易得; 反应路线短、速度快; 产品收率高、选择性好; 副产物少, 产品易处理、纯度高; 生产设备简单, 可连续生产; 对环境友好等优点, 从而成为制备芳腈最先进、最经济的方法。

研究氨氧化反应的关键是开发出适应不同底物的高活性、高选择性的催化剂。而催化剂的性能主要决定于催化剂的结构。因此充分了解催化剂的结

构, 从原子水平揭示催化剂作用的本质, 不仅可以完善催化反应的理论, 而且可用于指导实践, 减少在催化剂设计和筛选过程中的盲目性, 极大地提高了反应效率。按催化剂中最主要的活性组分而划分, 现有芳烃氨氧化反应催化剂大致可分为含钒氧化物体系、非钒氧化物体系催化剂和分子筛型催化剂。

1 含钒氧化物体系催化剂

实践证明钒氧化物对芳烃氨氧化非常有效, 正因为如此, 相关的研究报道最多, 工作也最为深入。

1.1 单钒氧化物催化剂

V_2O_5 的结构呈不规则的四方锥体, 四方锥体共棱连接成层, 层和层间则依靠较弱的 V—O 键结合, 这样, V 原子周围就有六个氧原子, 呈畸变的八面体^[3]。Bystrom 等根据 V_2O_5 的晶体结构, 得出了芳烃是和垂直于 V_2O_5 (010) 面具有双键性质的端氧 (V=O) 反应的结论。这种单纯以 $V^{5+}=O$ 为烃类氧化的活性中心的观点得到不少学者的支持, 在很长时间用来解释氧化-还原型氧化物催化剂上发生

的氧化反应。

Angstadt 发现在氨氧化条件下存在 V_6O_{11} 、 V_7O_{13} 、 V_8O_{15} 和 V_6O_{13} 的混合相。其中由选择性非常低的 VO_2 相转化而来的 V_6O_{13} 相,是氨氧化反应的活性相。Andersson 等^[4]发现在氨氧化条件下,催化剂中存在 V_2O_5 、 V_2O_4 、 V_6O_{13} 等相,他们研究了 3-甲基吡啶在各种钒氧化物上的氨氧化反应,发现各种钒氧化物的活性顺序为 $V_6O_{13} > V_2O_5 > V_4O_7 > V_2O_4$ 。他们还发现使用过的 V_6O_{13} 催化剂中同时存在 V_2O_5 和 V_6O_{13} 相,且比单一的钒氧化物有更高的活性和选择性。他们认为两相界面是反应的活性位,并且非化学计量的 V_6O_{13} 缺陷结构最具有活性和选择性。

球形的 V_2O_5 晶体相易导致有机物深度氧化^[5],负载在载体上后,由于与载体的相互作用,钒氧化物在载体表面形成单层无定形相,反应的活性与选择性得到极大改善。

单钒催化剂催化性能不够理想,因此常加入其他元素,如过渡金属、碱金属、碱土金属以及 P、Sb、Bi、Sn 等元素形成复合氧化物体系,来增加催化剂的活性和选择性。

1.2 V-Ti 体系催化剂

V-Ti 氧化物对烷基取代芳烃氧化成酐、酸、醛和氨氧化成芳腈均有较好的催化活性。Sanati 等^[6]对用浸渍法制备了 TiO_2 负载的钒氧化物,他们对该催化体系进行研究,发现负载量对催化剂结构及性能影响较大。当负载量为 1/4 到 10 个理论分子层时, TiO_2 负载的钒氧化物可分为 2 种类型,即可溶于碱性溶液的钒和不溶于碱性溶液的钒;不溶的钒物种形成单分子层,与载体存在较强的相互作用,由四面体配位的 V^{4+} 组成,不能氧化为 V^{5+} ;当负载量到 3 层时,在单层相表面形成了 1~2 层的四面体配位的 V^{5+} ;当负载量到 4~5 层时,结构发生陡变,形成了八面体结构的 V^{5+} ,它是由扭曲 VO_6 八面体组成的无定形相,此时对于甲苯的氨氧化,催化活性和选择性最高;当负载量超过 5 层时,出现了晶体 V_2O_5 相,催化性能下降。一些学者还发现, TiO_2 的晶体结构不同,对负载的钒氧化物催化活性也有影响。锐钛矿 TiO_2 和(B)相 TiO_2 由于与活性相存在较强的相互作用,增加了催化活性,从而较适宜作钒氧化物的载体;而金红石型 TiO_2 与活性相作用较弱,即使负载量很低时,也出现了 V_2O_5 晶体相,作载体时催化性能较差^[7]。

然而,Cavani 等^[8]认为, TiO_2 晶体结构在决定钒氧化物与载体相互作用的强弱时并不重要,最重要

的因素是表面的羟基量,而这主要因制备方法而异。Cavani 等^[9]以 V、Ti 共沉淀的方法制备催化剂,根据制备条件, TiO_2 既可是金红石,也可为锐钛矿结构。催化剂活化后存在 2 种类型的钒氧化物,1 种钒不溶于碱,与 TiO_2 存在较强的相互作用;另 1 种类型的钒可溶于碱,与载体相互作用较弱,以无定形 V_2O_5 相存在。在 V_2O_5 - TiO_2 (金红石)催化剂中,可溶的钒物种是主要的;而在 V_2O_5 - TiO_2 (锐钛矿)中,不溶的钒物种则占优势。但它们在氨氧化反应后,钒物种的相对比例变得非常接近,也就是说,钒物种在反应过程中发生了再分配。2 种催化剂的催化活性也非常类似。甲苯氨氧化反应时,催化活性最高的是在 TiO_2 表面覆盖了单层的钒氧化物。过量可溶于碱的无定形 V_2O_5 对甲苯氨氧化反应无催化活性。Narayana 等^[10]还测出了锐钛矿 TiO_2 中钒氧化物单层覆盖时,对应的 V_2O_5 的摩尔分数为 3.4%。

1.3 V-Sn 体系催化剂

在 V-Sn 氧化物催化剂中,没有检测到钒酸盐或锡酸盐的存在^[11]。根据 XRD 和 ESR 的检测数据,有部分 V^{4+} 溶于 SnO_2 相, SnO_2 相的组成为 $V_{0.03}Sn_{0.97}O_2$, SnO_2 质量分数不超过 10% 时,形成了类似隧道结构的钒氧化物,此时 VO_4 四面体通过共角或边彼此相连。在氨氧化条件下,钒存在 V^{5+} 和 V^{4+2} 种形式,滴定分析钒的价态为 4.88 ± 0.01 。XRD 检测到钒存在 V_2O_5 和 V_6O_{13} 相,它们比单一钒氧化物具有更高的选择性。 Sn^{4+} 也能进入 V_2O_5 晶格,从而削弱了 $V=O$ 键,增加了催化剂中氧的交换,从而增加催化剂的活性。

1.4 V-Cr 体系催化剂

V-Cr 体系催化剂用于芳烃的氨氧化反应,专利中多有报道,然而对其结构及催化反应机理研究得并不多。Ito 等研究发现,V-Cr 体系催化剂活化温度高于 620°C 时,产生 $CrVO_4$ 相, $CrVO_4$ 中八面体配位的铬离子和四面体配位的钒离子规则分布,不存在 $V=O$ 共价双键,金属离子在反应条件下不还原。当活化温度为 $420 \sim 620^\circ\text{C}$ 时,产生结构尚不清楚的 Z 相,Z 相与 $CrVO_4$ 相不同,可能含有伸长的 $V=O$ 共价双键过渡结构,Z 相在反应条件下可部分还原。

Roy 等^[12]认为在负载的 V-Cr 氧化物体系催化剂中,活性位是表面的 $CrVO_4$ 相,当钒和铬的质量分数超过 10% 时,除了有 VO_4^{3-} 和 CrO_4^{2-} 结构外,还形成了类似 V_2O_5-x 和 Cr_2O_3+x 的非计量氧化物,导致烃类的深度氧化。Xie 等^[13]发现硅胶负载的 V-Cr

氧化物催化剂中,铬组分的添加抑制了 V_2O_5 晶相的形成,减少了原料的深度氧化,且铬与钒形成复合氧化物,它们的协同作用提高了催化活性和反应选择性。硅胶表面覆盖的 V、Cr 原子含量较低,催化剂中钒主要以五价存在,铬主要为三价。

1.5 V-Mo 体系催化剂

V-Mo 体系也是研究较多的一类催化剂。在 V-Mo 氧化物中, MoO_3 浓度较低时能溶于 V_2O_5 中,从而削弱了 $V=O$ 键的强度。当 MoO_3 质量分数超过 30% 时,形成了类似于 $Mo_4V_6O_{25}$ 或 $Mo_6V_9O_{40}$ 的化合物^[14],根据红外光谱,这些化合物中 Mo^{6+} 离子被强烈扭曲的氧八面体所包围,并且存在 $Mo=O$ 键,但是不存在 $V=O$ 键。 $Mo_6V_9O_{40}$ 即为 $6 MoO_3 \cdot 4V_2O_5 \cdot VO_2$, V_2O_5 与 MoO_3 发生固相反应时一个 $V(V)$ 被还原成 $V(IV)$; MoO_3 的存在能增加 $V(IV)$ 的浓度,而 $Mo_4V_6O_{25}$ 即为 $4 MoO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 2V_2O_4$, $Mo_6V_9O_{40}$ 在反应物混合气中于 $500^\circ C$ 能被还原成 $Mo_4V_6O_{25}$, $Mo_4V_6O_{25}$ 在空气中又能重新氧化到 $Mo_6V_9O_{40}$, 它们是催化反应的活性相。

1.6 V-碱金属或碱土金属体系催化剂

钒与碱金属或碱土金属形成的二元氧化物体系催化剂对烷基苯的氨氧化反应选择性较好,然而活性较低,这是由于碱金属或碱土金属的钒酸盐体系中的晶格氧流动性较差^[2]。 V_2O_5 中添加少量的碱金属氢氧化物、硫酸盐或磷酸盐(摩尔分数 0.5% 以下)可降低钒氧键的键能。

1.7 V-Sb 体系催化剂

V-Sb 体系催化剂对各种烃类,如甲基芳烃、丙烯、丙烷等的氨氧化反应都具有很好的活性和选择性^[15]。V-Sb 氧化物催化剂的结构和组成很大程度上依赖于制备方法、活化条件以及 Sb/V 比。催化剂在空气中活化时,形成了组成为 $Sb_{0.92}V_{0.92}O_4$ 的缺陷离子金红石结构。在无氧的气氛中活化时,则形成组成约为 $Sb_{0.95}V_{1.05}O_4$ 的相,通称为非计量的 $VSbO_4$ (标记为 $\approx VSbO_4$) 是氨氧化反应的活性相, Mössbauer 谱显示其中 Sb 为五价, V 以三价和四价共存^[16]。

制备方法对 V-Sb 氧化物的结构也有较大影响。Berry 等^[17]在用固态反应工艺制备的 V-Sb 氧化物中发现表面锑的富积;而 Andersson 等^[15]在用泥浆法制备的 V-Sb 催化剂中,通过 XPS 观测发现钒在催化剂表面富积。Zantoff 等用泥浆法和固态反应 2 种方法制备了催化剂,并用多种方法对其进行

表征,发现催化剂中存在近似 $VSbO_4$ 相,根据 Sb/V 比不同,也存在 $\alpha-Sb_2O_4$ 和 V_2O_5 相的微粒,这些粒子表面负载有无定形的钒氧化物^[18],其丰度依赖制备方法和 Sb/V 的比值而异。钒的平均价态高于四价,在氨氧化反应后,表面富积的钒减少, V 位被还原,氧化态接近四价,可能表面的 V 与 Sb 发生了固态反应生成了近似 $VSbO_4$ 值。

Sb/V 比不同,催化剂的结构与活性也不相同,当 $Sb/V > 1$ 时,催化剂由 $VSbO_4$ 和 Sb_2O_4 组成,此时催化剂一般具有更高的催化活性。李静等^[19]认为 $VSbO_4$ 是活性相, Sb_2O_4 本身并不具有催化活性,但能补充 $VSbO_4$ 在反应中所消耗的氧,加快再氧化速度,使之保持高的氧化态,从而提高了催化剂的活性和选择性。Andersson 等^[15]认为 V-Sb 氧化物在甲苯和丙烷氨氧化中活性位不同,甲苯反应中 V 是甲苯的活化位和 N 的插入位, Sb 影响 $VSbO_4$ 的分散,使之得到更小的粒子。在丙烷氨氧化中, V 位是烃的活化位,而锑在更高的反应温度下参与了 N 的插入。这种差异是由于丙烷氨氧化需要更高的反应温度(丙烷为 $500^\circ C$, 而甲苯仅 $370^\circ C$), 造成键合在 Sb 上的氧化反应性增加。

1.8 V-P 体系催化剂

VPO 氧化物是以 C_4 烃为原料制备马来酸酐的最重要的催化剂^[20]。后来人们发现它对芳烃的氨氧化反应也具有较好的催化活性。Zhang 等^[21]对未负载的 VPO 催化剂进行了深入的研究,他们以 α 、 β - $VOPO_4$, $VOHPO_4$, $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$, $(VO)_2P_2O_7$ 等为前体进行氨氧化反应,发现它们具有类似的催化活性。其中 α 、 β - $VOPO_4$, $VOHPO_4$, $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ 在氨氧化反应中转变成 $\alpha-(NH_4)_2[(VO)_3(P_2O_7)_2]$ 和无定形的混合价态的钒氧化物 V_xO_y , V_xO_y 相中含有大约 50% 的 $V(V)$, 另一半的钒为四价。转变后的催化剂用电位滴定测得钒的价态为 4.11; 而 $(VO)_2P_2O_7$ 在反应过程中晶相不发生变化。这些催化剂中的活性物种是相邻共边的 VO_6 双八面体单元,钒中心之间的距离为 0.34 nm, 而甲苯中苯环上 π 体系中心与甲基中的碳原子距离约为 0.30 nm, 因此甲苯容易在 Lewis 位上吸附活化。纯 $\alpha-(NH_4)_2[(VO)_3(P_2O_7)_2]$ 中由于不含共边的 VO_6 八面体单元,反应活性较低。催化剂中的 P—O—P 和 V—O—P 在氨氧化反应中水解产生了 B 酸 P—OH。B 酸位与 NH_3 反应形成的 NH_4^+ 是反应的氮插入物种,甲苯不直接与气相中的氨反应。

Reddy 等在硅胶负载的 VPO 上进行了 3-甲基吡啶的氨氧化反应, Rapolu 等^[22]以 γ - Al_2O_3 负载的 VPO 氧化物作催化剂进行甲苯的氨氧化反应, 均得到较好的结果。Zheng 等^[23]则发现, 硅胶负载的 VPO 氧化物对于二氯甲苯和对甲氧基甲苯氨氧化反应效果优于未负载的 VPO 氧化物。催化剂中均未发现晶体相的存在, 即 VPO 氧化物以高度分散的无定形态存在。

2 非钒氧化物体系催化剂

在钒系催化剂上氨氧化法合成芳腈时, 所消耗的氨量大大超过化学反应计量数。其原因除芳烃氨氧化反应活性较低外, 主要是钒系催化剂易导致氨的燃烧, 结果氨耗增大。伴随氨的燃烧产生大量热, 易使固定床反应器局部过热, 导致催化剂活性下降^[24]。而且钒系催化剂中如存在晶相的 V_2O_5 , 还容易使原料深度氧化^[5]。为克服这些缺点, 研究者开发了非钒系催化剂。

日本触媒工业株式会社(Nippon shokubai)开发的 Mn 系催化剂是一种已工业化的固定床非钒系催化剂。它由 Mn、W 氧化物组成, 主要用于邻苯二腈的合成。在 470℃ 条件下, 邻苯二腈收率达 63% 左右。该催化剂对于其他芳腈的合成也具有良好的催化性能^[25]。

Mo 系催化剂用于芳烃氨氧化也引起了人们较多的关注。Hansen 等^[26]发现 MoO_3 在氨氧化反应时会发生晶型的转变: $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}_4\text{O}_{11} (\rightarrow \text{MoO}_3)$ 。Chary 等^[27]以金红石或锐钛矿型 TiO_2 负载的 Mo 氧化物作催化剂进行 3-甲基吡啶的氨氧化反应, 发现负载量较低时 Mo 氧化物高度分散在载体表面。Rao 等^[24]研究了 2-甲基吡啶在 P-Mo 体系上的氨氧化反应, 他们认为 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 是氨氧化反应的活性相。佐藤等研究表明: 在 Mo 氧化物中添加 Fe、Ni、Co 等氧化物, 可提高氨氧化反应收率。对于 Mo-Fe-O 催化剂, 当 Fe 摩尔分数为 75%, 反应温度为 450℃ 时, 对二甲苯氨氧化反应生成对苯二腈的收率为 67% 左右。Simon 等发现甲苯于 450℃ 时, 在不同含 Mo 的系列催化剂上进行氨氧化时, 催化剂的活性顺序为: V-Mo > Fe-Mo > Ti-Mo > Sn-Mo > Sb-Mo > U-Mo > Bi-Mo。B-P 体系^[28]和 Bi-Mo 体系则可用于对羟基甲苯的氨氧化反应。在 B-P 体系上, 对羟基苯腈的最大收率(质量分数)可达 63%^[28]。Martin 等报道在 Bi-Mo 体系上, 对羟基苯腈收率(摩尔分数)可达 63.0% ~ 63.4%。

3 分子筛催化剂

分子筛催化剂自从其出现之初就因其较好的择型催化作用而引起了人们极大的兴趣^[29-30]。近年来, 分子筛催化剂用于氨氧化反应, 取得了许多好的结果。改性的 ZnNaX、AgNaX 分子筛催化剂和钒负载的 HY、HZSM-5、HZSM-11 催化剂均可用于 *p*、*m*-二甲苯的氨氧化反应, 其中钒负载的 HZSM-11 催化剂具有良好的选择性。Beschmann 等^[31]以 Cu-ZSM-5 分子筛为催化剂研究混二甲苯的氨氧化反应, 结果发现与另 2 种异构体相比, 对二甲苯优先进行反应, 选择性非常好。

Kim 等以 Mn^{II} 、 Co^{II} 、 Ni^{II} 、 Cu^{II} 、 Zn^{II} 和 Ag^{I} 等金属离子交换的 NaZSM-5 的分子筛作催化剂进行甲苯的氨氧化反应研究, 发现 CuNaZSM-5 分子筛有最好的催化活性和选择性, 并在氨氧化反应条件下形成了 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ 的配合物。这种配合物的形成似乎提供了一种不同于金属氧化物催化剂的新的氨氧化反应机理。

甲苯、苯甲醇、4-甲基吡啶和 3-甲基吡啶^[32]等均可在水热法合成的以晶体或无定形钒改性的硅铝磷分子筛(V-SAPO-5)催化剂上进行氨氧化反应, 腈的收率从 60% 到 95%。Srinivas 等^[33]以 V、Sb、Mo、Mn 改性的 Sb-V-SAPO-5、Mo-V-SAPO-5、Mn-V-SAPO-5 等硅铝磷分子筛作催化剂, 对 4-甲基吡啶和 3-甲基吡啶氨氧化反应均具较好的催化活性和选择性, 4-氰基吡啶收率达 90% 以上, 3-氰基吡啶收率可达 80% 以上。其中 Sb-V-SAPO-5 催化剂与当前普遍使用的无定形催化剂相比, 对 3-甲基吡啶氨氧化反应具有更高的催化活性。

4 结语

经过半个多世纪的发展, 芳香化合物氨氧化反应无论是催化剂的开发, 还是催化理论的研究, 都取得了很大的进展, 但是仍远不能满足精细化学品发展的需要。目前芳香化合物氨氧化反应受到各国学者的关注, 我国于 20 世纪 70 年代即开展芳香化合物氨氧化反应技术的研究和工业实施, 已取得了很大进展, 跟上了当代国际研究前沿。芳香化合物氨氧化反应研究发展方向主要有: 一是开发适于不同结构的芳香底物氨氧化反应的高活性、高选择性的催化剂, 以满足国民经济对精细化学品的需要。二是利用各种现代物理的、化学的方法对芳香化合物氨氧化反应进行理论研究, 表征催化剂的结构与活

性中心,并与其催化性能进行关联,探讨底物、催化剂和反应条件之间的相互作用,阐明反应机理,并建立起正确的催化模型,形成芳香化合物氨氧化反应理论,用于指导实践,达到科学选择催化剂的目的。

参考文献

- [1] 张惠民,赵震,徐春明.丙烷直接氨氧化制丙烯腈催化剂的研究进展[J].化学通报,2005(11):832-838.
- [2] Rizayev R G, Mamedov E A, Vislovskii V P, *et al.* Some fundamental and practical aspects of the ammoxidation of alkylbenzenes[J]. Appl Catal A:Gen, 1992, 83(2):103-140.
- [3] 吴越.催化化学[M].北京:科学出版社,1998.
- [4] Andersson A, Bovin J O, Walter P. Ammoxidation of 3-picoline: An activity and high-resolution electron microscopic investigation of vanadium oxide catalysts[J]. J Catal, 1986, 98(1):204-220.
- [5] Nag N K, Massoth F E. ESCA and gravimetric reduction studies on V/Al₂O₃ and V/SiO₂ catalysts[J]. J Catal, 1990, 124(1):127-132.
- [6] Sanati M, Wallenberg L R, Andersson A, *et al.* Vanadia catalysts on anatase, rutile, and TiO₂ (B) for the ammoxidation of toluene: An ESR and high-resolution electron microscopy characterization[J]. J Catal, 1991, 132(1):128-144.
- [7] Gasior M, Haber J, Machej T. Evolution of V₂O₅-TiO₂ catalysts in the course of the catalytic reaction[J]. Appl Catal, 1987, 33(1):1-14.
- [8] Cavani F, Foresti E, Parrinello F, *et al.* Role of the chemistry of solutions of titanium ions in determining the structure of V/Ti/O catalysts[J]. Appl Catal, 1988, 38(2):311-325.
- [9] Cavani F, Foresti E, Trifiro F, *et al.* Nature of active species in the ammoxidation of toluene over V₂O₅/TiO₂ catalysts prepared by flash-drying[J]. J Catal, 1987, 106(1):251-262.
- [10] Narayana K V, Venugopal A, Rama R K S, *et al.* Ammoxidation of 3-picoline over V₂O₅/TiO₂ (anatase) system. II. Characterisation of the catalysts by DTA, SEM, FTIR, ESR and oxygen and ammonia chemisorption[J]. Appl Catal A:Gen, 1998, 167(1):11-22.
- [11] Andersson A. Structural dynamics of a V₂O₅/SnO₂ catalyst in the ammoxidation of 3-picoline[J]. J Catal, 1981, 69(2):465-474.
- [12] Roy S K, Ray S C, Murty G S, *et al.* Catalytic vapor phase ammoxidation of *p*-xylene[J]. Ind J Technol, 1983, 21:461
- [13] Xie G Y, Zheng Q, Huang C, *et al.* Preparation of phthalimide by ammoxidation of *o*-xylene and characterization of V-Cr-O/SiO₂ catalyst[J]. Ind J Chem, 2002, 41A:963-967.
- [14] Ushikubo T, Oshima K, Kayou A, *et al.* Ammoxidation of Propane over Catalysts Comprising Mixed Oxides of Mo and V[J]. J Catal, 1997, 169(1):394-396.
- [15] Andersson A, Andersson S L T, Centi G, *et al.* Surface characterization and reactivity in ammoxidation reactions of vanadium antimonate catalysts[J]. Appl Catal A:Gen, 1994, 113(1):43-57.
- [16] Nilsson R, Lindblad T, Andersson A. Ammoxidation of Propane over Antimony Vanadium-Oxide Catalysts[J]. J Catal, 1994, 148(2):501-513
- [17] Berry F J, Blett M E, Marbrow R A, *et al.* An X-ray photoelectron spectroscopic study of the surface properties of vanadium antimonate and β -antimony tetroxide[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1984(5):985-988.
- [18] Centi G, Peratoner S, Trifiro F. V-Sb-oxide catalysts for the ammoxidation of propane[J]. Appl Catal A:Gen, 1997, 157(1/2):143-172.
- [19] 李静,程铁欣,江春,等.丙烷氨氧化 V/Sb 系复合氧化物催化剂的研究[J].高等学校化学学报,1993,14(12):89-92
- [20] Centi G, Trifiro F. Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C₄ hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide[J]. Chem Rev, 1988, 88(1):55-80.
- [21] Zhang Y, Meisel M, Martin A, *et al.* In Situ Raman Investigation on the Structural Transformation of Oxovanadium Hydrogenphosphate Hemihydrate in the Presence of Ammonia[J]. Chem Mater, 1997, 9(5):1086-1091.
- [22] Rapolu C S R, Panja K R. Highly selective V-P-O/ γ -Al₂O₃ catalysts in the ammoxidation of toluene to benzonitrile[J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1993(14):1175-1176.
- [23] Zheng Q, Xie G Y, Huang C, *et al.* Synthesis of Anisonitrile by Ammoxidation of *p*-methoxytoluene on VPO/SiO₂ Catalyst [J]. J Mol Catal (China), 1999, 13(6):464-465.
- [24] Rao K N, Gopinath R, Hussain A, *et al.* Influence of ammonium salt formation on the activity and selectivity of the 12-molybdophosphate heteropolyacid catalyst prepared by solid-solid interaction in the ammoxidation of 2-methylpyrazine[J]. Catal Lett, 2000, 68(3/4):223-227.
- [25] 陈金华.芳烃氨氧化合成芳腈技术进展[J].精细石油化工,1998(5):42-46.
- [26] Hansen S, Andersson A. Electron microscopy of some molybdenum oxide phases after use as catalysts in oxidative ammonolysis and ammoxidation of toluene[J]. J Solid State Chem, 1988, 75(2):225-243.
- [27] Chary K V R, Bhaskar T, Seela K K, *et al.* Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on anatase and rutile polymorphs of titania[J]. Appl Catal A:Gen, 2001, 208(1/2):291-305.
- [28] Landau M V, Kaliya M L, Herskowitz M. Ammoxidation of *p*-cresol to *p*-hydroxybenzonitrile High-performance boron-phosphoria supported catalysts[J]. Appl Catal A:Gen, 2001, 208(1/2):21-34.
- [29] Kim S H, Chon H. Ammoxidation of toluene over Cu/Na-ZSM-5[J]. Appl Catal A:Gen, 1992, 85(1):47-60.
- [30] Hamid S, Pal P, He H, *et al.* Propane ammoxidation over gallium-modified MFI zeolites[J]. Catal Today, 2001, 64(1/2):129-138.
- [31] Beschmann K, Riekart L. Manufacture of terephthalic acid precursors via shape-selective ammoxidation of xylene[J]. Chem Ing Technol, 1993, 65:1231.
- [32] Rao R R, Kulkarni S J, Subrahmanyam M, *et al.* Ammoxidation of 3-picoline over vanadium-modified zeolites and crystalline/amorphous silicoaluminophosphate catalysts[J]. Zeolites, 1996, 16(4):254.
- [33] Srinivas N, Kishan M R, Kulkarni S J, *et al.* Ammoxidation of picolines over modified silicoaluminophosphate molecular sieves [J]. Micropor Mesopor Mater, 2000, 39(1/2):125-134. ■