

工艺与设备

选择氧化制甲基丙烯醛催化剂的放大制备及中试评价研究

王国梁¹, 刘波², 王璐¹, 冯莎莎¹, 王文华³, 王磊^{1,3*}

(1.烟台大学化学化工学院, 山东烟台 264005; 2.山东京博石油化工有限公司, 山东滨州 256500; 3.山东省轻烃资源化综合利用协同创新中心, 山东烟台 264005)

摘要:采用共沉淀法公斤级放大制备2批基于Mo-Bi复合氧化物选择氧化生产甲基丙烯醛的催化剂。X射线衍射光谱、傅里叶红外光谱等表征结果表明,所制备催化剂与少剂量合成催化剂具有几乎相同的物化性质;2批催化剂在不同反应温度下的性能评价结果表明,二者也表现出类似的催化活性,由此可见该催化剂放大制备效应不明显,具有优良的可重复性。最后对催化剂进行中试装置长周期性能评价,结果表明,在320~380℃内,虽然催化剂床层热点随预设温度发生移动,但目的产物甲基丙烯醛收率一直保持在83%~93%,催化剂具有优良的温度操作弹性,该催化剂具有良好的工业前景。

关键词:选择氧化;甲基丙烯醛;长周期评价;热点温度

中图分类号:TQ203;TQ206

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0201-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.042

Scale-up preparation of catalysts for selective oxidation to produce methacrolein and pilot evaluation

WANG Guo-liang¹, LIU Bo², WANG Lu¹, FENG Sha-sha¹, WANG Wen-hua³, WANG Lei^{1,3*}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2.Shandong Chambroad Petrochemicals Co., Ltd., Binzhou 256500, China; 3.Shandong Provincial Collaborative Innovation Center for Comprehensive Utilization of Light Hydrocarbon, Yantai 264005, China)

Abstract:Two batches of catalysts for selective oxidation to produce methacrolein are prepared in a kilogram scale by coprecipitation method based on Mo-Bi composite oxides. The characterization results by X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy indicate that the prepared catalysts have almost the same physicochemical properties as the catalyst that is prepared in an experiment scale. The performance evaluation for two batches of catalysts at different reaction temperatures shows that all catalysts exhibit similar catalytic activity, indicating there are no obvious scale-up effects in the amplification preparation process and there is excellent reproducibility. Finally, a long period of performance evaluation is carried out for the catalysts. It is shown that the yield of the target product methacrolein has always remained between 83% and 93% in the temperature range of 320-380℃, although the hot spot of the catalyst bed moves with the preset temperature. It is proved that the catalyst has an excellent temperature operating flexibility, representing a good industrial prospect.

Key words:selective oxidation; methacrolein; long-period evaluation; hot-spot temperature

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一种重要的有机化工中间体,主要用于生产有机玻璃、表面涂料、PVC改性剂和黏合剂等,现已广泛应用于精细化工、国防以及建筑等领域^[1-3]。当前我国工业生产MMA工艺主要有丙酮氰醇法和异丁烯氧化法,其中仍以丙酮氰醇法为主。但是该方法因合成路线复杂、生产工艺长、剧毒氢氰酸原料造成严重的污染、原子利用率低等缺点限制其进一步发展。近年来,异丁烯氧化法生产MMA工艺由于绿色环保特性越来越受到

关注,上海华谊公司^[4-7]、中科院过程所张锁江院士团队^[8-14]、吉林大学^[15-18]以及烟台大学^[19-23]等各科研单位都进行了大量的研究工作。

在异丁烯氧化生成MMA工艺路线中,异丁烯氧化生成甲基丙烯醛(MAL)是重要的一步反应,主要是在固定床上进行含有氧分子的空气与异丁烯发生氧化反应生成MAL。这一过程最重要的影响因素是催化剂的活性和选择性。随着Mo-Bi催化剂成功工业化应用于丙烯氨氧化制丙烯腈反应,标准

收稿日期:2019-08-25;修回日期:2019-10-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21706227)

作者简介:王国梁(1992-),男,硕士生;王磊(1983-),男,博士,讲师,研究方向为选择氧化、加氢脱硫、烃类烷基化,通讯联系人, wangl@ ytu.edu.cn。

石油公司、日本三菱、日本旭化成等公司先后将该催化剂推广应用于异丁烯氧化反应,该催化剂体系包含 Mo-Bi-P、Mo-Bi-Fe-Co 和 Mo-Bi-W-Fe-Co 等^[24-26]。研究发现,复合金属氧化物催化剂如 Mo-Bi-Fe-Co 的活性与单独的 Mo、Bi、Fe、Co 相比,活性和选择性更高,说明各个金属之间的协同效应可以提高催化剂的性能^[27]。由于异丁烯 α 位上有 2 个相同的甲基,且酸性较强,容易发生副反应,因此在催化剂的制备中,需要添加一些碱金属如 Mg、K 等来调整催化剂的酸度,提高 MAL 的选择性^[28]。

经过十几年的努力,本课题组成功研发出一种基于 Mo-Bi 复合氧化物的异丁烯选择氧化生产 MAL 催化剂^[21-23,29],在小试装置上该催化剂已取得良好的异丁烯转化率和 MAL 选择性。为了下一步工业化应用,对该催化剂进行了公斤级放大制备,同时在中试单管固定床装置上对制备的催化剂进行性能评价,考察反应温度对催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

钼酸铵、硝酸铁、硝酸钴、硝酸铋,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;叔丁醇,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;氮气和空气,烟台飞鸢气体公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Mo-Bi 复合氧化物催化剂的公斤级放大制备

依照本课题的专利配方^[29],称取一定量的钼酸铵,溶解在去离子水中得到溶液 A;称取一定量硝酸铁、硝酸钴、硝酸铋,溶解于一定量的硝酸溶液中得到溶液 B;将溶液 A 和 B 均匀混合,搅拌 4 h,抽滤、烘箱干燥、焙烧得到最终催化剂。为了检验催化剂制备方法的可靠性,本研究按照相同配方制备了 2 批催化剂,分别命名为 Cat1、Cat2。作为参照对比,少剂量合成的催化剂为 Cat3。

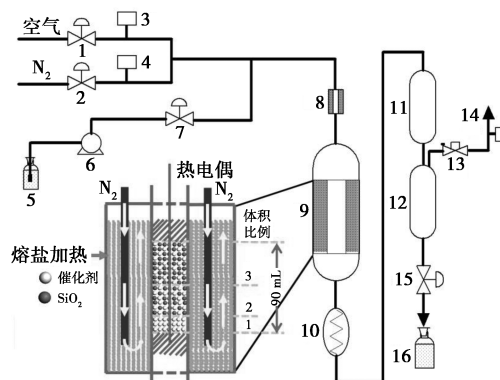
1.2.2 样品的表征

样品 X 射线粉末衍射 (XRD) 在 Shimadzu XRD6000 型 X 射线衍射仪上进行测试,使用 Cu 靶 ($K\alpha$ 射线, $\lambda = 1.4518 \text{ \AA}$),工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,在 $5 \sim 80^\circ$ 范围内,以 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速率进行物相分析。傅里叶红外光谱 (FT-IR) 在 Nicolet Impact 410 红外光谱仪测试, KBr 压片,分辨率 2 cm^{-1} ,测试范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.3 催化剂的评价

采用固定床反应器(如图 1 所示)进行催化剂

性能评价,其中反应器为 $30 \text{ mm} \times 900 \text{ mm}$ 不锈钢管,反应器加热方式为熔盐加热,同时通入氮气冷凝熔盐,催化剂成型为 $10 \sim 20$ 目颗粒,45 mL 装于反应器中部。催化剂的装填方式:反应器中部装填催化剂的底层为纯催化剂,中间是石英砂和催化剂比例为 1:1 混合部分,顶部为石英砂与催化剂比例 2:1 部分。床层温度的测量方式为从催化剂床层底部开始每 1 cm 取 1 个温度点。反应条件为:反应温度 $300 \sim 380^\circ\text{C}$,反应压力 0.1 MPa,反应空速为 100 h^{-1} ,反应原料为叔丁醇、空气及部分氮气。



1,2,7,14,15—截止阀;3,4—质量流量计;5—原料叔丁醇;
6—进料泵;8—预热器;9—反应器;10,11—冷凝装置;
12—气液分离装置;13—背压阀;16—产品收集器

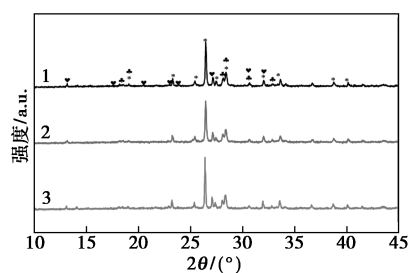
图 1 反应装置流程

2 结果与讨论

2.1 公斤放大制备催化剂的 XRD 和 FT-IR 表征

2.1.1 XRD 表征

图 2 为公斤放大制备催化剂 (Cat1、Cat2) 和少剂量合成催化剂 (Cat3) 的 XRD 谱图,由图 2 可知,Cat1、Cat2 催化剂的晶相组成与 Cat3 催化剂基本相同,都是主要由 CoMoO_4 、 $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$ 3 种晶相组成的,其中 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$ 晶相是异丁烯选择氧化反应最重要的活性相。



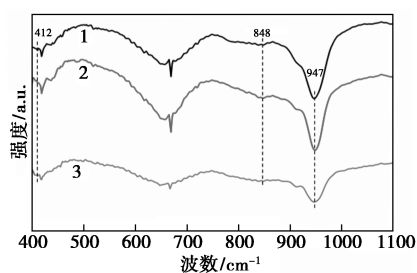
1—Cat1;2—Cat2;3—Cat3

*— CoMoO_4 ;◆— $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$;▼— $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$

图 2 Mo-Bi-Fe-Co 复合氧化物催化剂的 XRD 谱图

2.1.2 FT-IR 表征

图3为Cat1、Cat2催化剂与Cat3催化剂FT-IR谱图。由图3可以看出,3种催化剂谱图曲线基本相同,其中400~600 cm^{-1} 范围内出现的峰较少,为M—O键(M为Bi、Fe)的振动,而在412 cm^{-1} 处有1个特征峰,为Fe—O键的振动。600~1 000 cm^{-1} 范围内出现的峰较多,归属于M—O—Mo的振动,在848 cm^{-1} 处的振动峰为Co—O—Mo键的振动;在947 cm^{-1} 处的振动峰,可认为是Mo—O—Fe键的振动;这与XRD分析结果(催化剂中含有 CoMoO_4 、 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$ 晶相)吻合。



1—Cat1; 2—Cat2; 3—Cat3

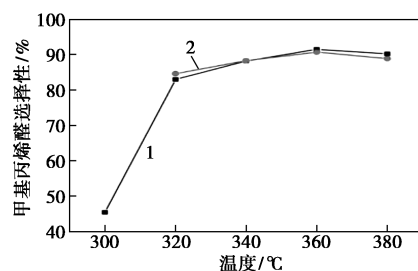
图3 Mo-Bi-Fe-Co复合氧化催化剂的FT-IR谱图

通过XRD表征和FT-IR表征结果可以看出,公斤放大催化剂具有与少剂量合成催化剂相同的物化性质,证明了该催化剂放大制备效应不明显,该催化剂制备方法具有优良的可重复性。

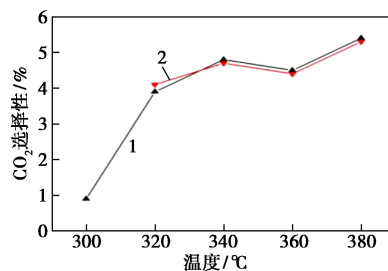
2.2 公斤放大制备催化剂性能评价

异丁烯(或者叔丁醇,叔丁醇在催化剂上可快速脱水转化成异丁烯)选择氧化生产MAL反应较复杂,副产物较多。产物中除了主产物MAL外,还有几种副产物如丙醛、甲基丙烯酸、CO和 CO_2 等。评价该催化剂性能最重要的2个指标为目的产物MAL的收率和 CO_x 的收率。

图4为2种放大制备催化剂在固定床催化反应装置上的评价结果,该实验主要考察反应温度对MAL收率和 CO_x 收率的影响规律。由图可以看出,反应温度为300℃时,Cat1催化剂的MAL收率只有45%左右,主要原因是该温度下催化剂的活性较低,原料叔丁醇不能够全部转化。当反应温度为320~380℃时,MAL收率随反应温度的升高呈现先增大后减小的趋势,在反应温度为360℃时,MAL收率达到最大值约为93%。温度继续升高,深度氧化反应加剧, CO_x 收率升高。同时Cat2催化剂表现出相同的反应规律,进一步证明Cat1催化剂和Cat2催化剂具有基本相同的催化性能。



(a) 甲基丙烯醛



(b) CO_x

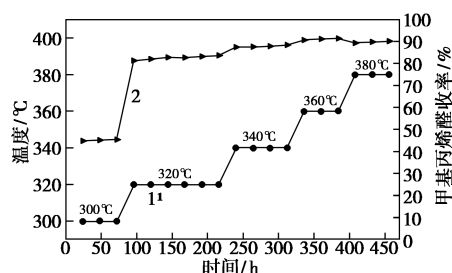
1—Cat1; 2—Cat2

图4 反应温度对甲基丙烯醛、 CO_x 收率的影响

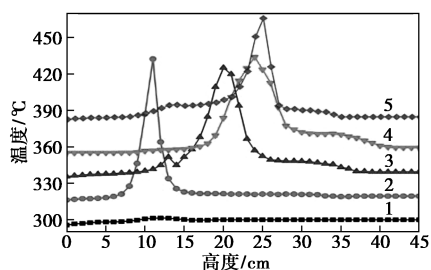
2.3 中试装置催化剂长周期性能评价及分析

对工业化应用催化剂来说,中试装置长周期性能评价实验是必不可少的。本文中对Cat1催化剂进行连续450 h的性能评价,并考察反应温度对该反应结果的影响规律。图5(a)为Cat1催化剂在预设温度300~380℃下MAL收率的变化规律,图5(b)为不同温度下Cat1催化剂床层的温度分布。在预设温度相对较低(300℃)时,催化剂活性低,叔丁醇转化的量很少,甲基丙烯醛的收率较低,只有50%左右,从图5(b)中可以看出,预设温度为300℃时,整个催化剂床层几乎没有升温。当预设温度升为320℃时,MAL的收率急剧升高,此时甲基丙烯醛收率可达到82%左右,表明该过程叔丁醇已全部转化。由图5(b)得知,当预设温度为320℃时,催化剂床层出现一个热点温度。根据加热反应器中催化剂的装填规律,该热点温度出现在床层底部纯催化剂。同时随着预设温度的提高,催化剂床层的热点也随之上移。这是由于原料叔丁醇从反应器上部进入反应器,当预设温度较高时,原料在反应器中装填催化剂部分的顶部(热点温度集中在这部分)就基本被消耗掉。随着预设温度的降低,叔丁醇反应就需要更多的催化剂参与催化反应,顶部没被反应完全的原料在中部和下部逐渐被反应,从而导致最高热点温度位置逐渐下移。在320~380℃内,虽然催化剂床层具有不同的热点位置,但是MAL收率一直保持在83%~93%波动,这说明催化剂在保持高活

性的情况下具有优良的温度操作弹性。



1—温度;2—甲基丙烯酸酯收率
(a) 性能评价结果



1—300°C;2—320°C;3—340°C;4—360°C;5—380°C
(b) 床层温度分布

图 5 Cat1 催化剂中试装置长周期性能评价结果和床层温度分布

3 结论

(1) 通过共沉淀法公斤级放大制备了 2 批 Mo-Bi-Fe-Co 系复合氧化物用于异丁烯选择氧化生产 MAL 的催化剂 (Cat1、Cat2 催化剂)。XRD 和 FT-IR 表征结果表明, 2 批催化剂与少剂量合成的催化剂具有相同的物化性质, 该催化剂放大制备效应不明显, 具有优良的可重复性。

(2) 对 Cat1、Cat2 催化剂进行性能评价, 二者在不同反应温度下表现出类似的催化活性, 进一步证明 Cat1、Cat2 催化剂具有基本相同的催化性能。同时对 Cat1 催化剂进行中试长周期性能评价, 在 320~380°C 温度范围内, MAL 收率一直保持在 83%~93% 内波动, 说明催化剂在保持高活性的情况下具有优良的温度操作弹性。

参考文献

[1] 张海朗, 田伟. 异丁烯选择催化氧化合成甲基丙烯酸酯的研究[J]. 现代化工, 2008, 28(10): 47-50.
[2] 季金华. 异丁烯氧化制备甲基丙烯酸酯催化剂研究及在千吨级工业装置上的应用[J]. 上海化工, 2013, (7): 5-9.
[3] 赖群萍, 伊晓东, 华卫琦, 等. Mn 对异丁烯选择氧化制甲基丙烯酸酯 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K 复合氧化物催化剂的促进作用及其机理[J]. 分子催化, 2012, (1): 10-18.

[4] 赵小岐, 吴通好, 罗鸽, 等. 成型助剂对由异丁烯氧化合成甲基丙烯酸酯催化剂的影响[A]. 第十四届全国青年催化学术会议论文集[C]. 长春: 中国化学会催化委员会, 2013: 509-510.
[5] 罗鸽, 吴通好, 赵小岐, 等. 异丁烯氧化制备甲基丙烯酸酯 MoBi 系催化剂的研究与应用[C]. 第十四届全国青年催化学术会议论文集[C]. 长春: 中国化学会催化委员会, 511-512.
[6] 赵小岐, 罗鸽, 温新, 等. 焙烧温度及焙烧时间对异丁烯部分氧化合成甲基丙烯酸酯催化剂性能的影响[J]. 分子催化, 2009, 23(6): 551-557.
[7] 温新, 庄岩, 赵小岐, 等. 异丁烯选择氧化合成甲基丙烯酸酯催化剂的制备及反应工艺条件研究[A]. 中国化工学会 2008 年石油化工学术年会暨北京化工研究院建院 50 周年学术报告会议论文集[C]. 北京: 中国化工学会石油化工专业委员会, 2008: 210-212.
[8] 田伟, 张海朗, 闫瑞一, 等. 异丁烯选择氧化制备甲基丙烯酸酯催化剂[J]. 石油化工, 2008, 37(11): 1133-1137.
[9] 李强, 王蕾, 李增喜, 等. 异丁烯选择氧化制备甲基丙烯酸酯反应的研究[J]. 中国科学院研究生院学报, 2008, 25(1): 28-34.
[10] 丁晓伟, 袁本旺, 李吉春, 等. 异丁烯(叔丁醇)氧化法制备甲基丙烯酸甲酯的工艺[J]. 石化技术与应用, 2008, (1): 34-38.
[11] 李强, 王蕾, 闫瑞一, 等. 异丁烯制备甲基丙烯酸酯催化剂的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2007, 24(5): 433-438.
[12] 庞海舰, 李增喜, 王蕾, 等. Mo-Bi-Co-Fe 基复合氧化物催化剂上叔丁醇部分氧化制甲基丙烯酸酯[J]. 过程工程学报, 2006, 6(3): 423-426.
[13] 王蕾, 张锁江, 李增喜, 等. 制备条件对异丁烯选择性氧化催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(4): 481-485.
[14] Gaigneaux E M, Genet M J, Ruiz P, et al. Catalytic behavior of molybdenum suboxides in the selective oxidation of isobutene to methacrolein[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(24): 5724-5737.
[15] 徐达, 刘士艳, 刘云凌, 等. pH 值对共沉淀法制备钼基多金属氧化物催化异丁烯选择氧化制甲基丙烯酸酯性能的影响[J]. 物理化学学报, 2012, (11): 2690-2696.
[16] 管景奇, 丁文丽, 邵艳秋, 等. 水热法合成 Mo-V-Te-Sb 复合氧化物催化剂及其在异丁烯选择氧化反应中的研究[A]. 第十五届全国催化学术会议论文集[C]. 广州: 中国化学会催化专业委员会, 2010.
[17] 朱万春, 贾明君, 王振旅, 等. 水热法合成的 MoVTeNbO_x 多组分氧化物催化剂上异丁烯的选择氧化[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(2): 334-337.
[18] 朱万春, 孙方龙, 常加贵, 等. 异丁烯选择氧化制甲基丙烯酸酯多化合物催化剂 P_{1.33-d}Mo₁₂V_dCu₆Sb₆As_dK_{1.5}O_x/SiC 的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(1): 87-92.
[19] 王艺森, 任万忠, 王磊. 异丁烯(叔丁醇)选择氧化生产甲基丙烯酸甲酯的催化剂研究进展[J]. 山东化工, 2016, 45(11): 45-48.
[20] 王璐, 王国梁, 冯莎莎, 等. 选择氧化制甲基丙烯酸酯催化剂的研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(9): 107-108, 111.
[21] 王艺森, 王璐, 任万忠, 等. 选择性氧化制备甲基丙烯酸酯催化剂及工艺条件优化[J]. 工业催化, 2018, 26(4): 10-14.

(下转第 209 页)

器的最高效率点对应的入口气速都是 17.1 m/s 时,新型分离器的效率与基准 PV 型分离器的效率大致相同,差距仅为 0.1%,认为 2 种分离器效率相当。

(3)随着入口气速进一步增大,在入口气速为 19.3 m/s 时,新型分离器效率较基准型提高了约 1.3%,而在入口气速为 21.2 m/s 时,新型分离器效率较基准型提高了约 3.1%。所以在高处理量时,新型分离器的效率明显优于基准 PV 型分离器。

在一般工业运用的场合,新型分离器能够大幅度降低分离器压降的同时保证分离器有着非常高的效率,并且更适合应用在大处理量的环境下,具有良好的操作弹性,拥有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Gueudré L, Chapon F, Mirodatos C, *et al.* Optimizing the bio-gasoline quantity and quality in fluid catalytic cracking co-refining [J]. *Fuel*, 2017, 192: 60–70.
- [2] Wu F, Wu D. Attrition resistances and mechanisms of three types of FCC catalysts [J]. *Powder Technology*, 2017, 305: 289–296.
- [3] 时铭显,汪云瑛. PV 型旋风分离器尺寸设计的特点 [J]. *石油化工设备技术*, 1992, (4): 14–18.
- [4] 祝立萍. 旋风除尘器弧形导向板技术实验研究 [J]. *冶金动力*, 2003, (3): 46–47.
- [5] Lim K S, Kwon S B, Lee K W. Characteristics of the collection efficiency for a double inlet cyclone with clean air [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2003, 34(8): 1085–1095.
- [6] 沈恒根,党义荣. 双进口旋风器内流场的实验研究 [J]. *西安建筑科技大学学报:自然科学版*, 1997, (3): 275–277.
- [7] Hwang K J, Chou S P. Designing vortex finder structure for improving the particle separation efficiency of a hydrocyclone [J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 172: 76–84.
- [8] 陈建义,罗晓兰,时铭显. PV-E 型旋风分离器性能试验研究 [J]. *流体机械*, 2004, 32(3): 1–4.
- [9] 钱付平,章名耀. 不同排尘结构旋风分离器的分离特性 [J]. *燃烧科学与技术*, 2006, 12(2): 169–174.
- [10] 徐俊,宋健斐,王姗姗,等. PV 型旋风分离器的性能改进实验和分析(III)–灰斗结构 [J]. *炼油技术与工程*, 2009, 39(12): 28–30.
- [11] 王成,陈建义. 旋风分离器灰斗结构的试验研究 [J]. *流体机械*, 2007, 35(3): 6–9.
- [12] 王敏,周数道. 影响毕托管测风精度的几个因素 [J]. *实验室研究与探索*, 2010, 29(3): 35–37.
- [13] Galas C, Umberto S, Maria B. Inter comparison of suspended particles sampling methodologies [J]. *Accred Qual Assur*, 2002, (7): 202–208.
- [14] Chen S, Liu P, Gong J. Performance study of backflow type dynamic cyclone separator for coalbed methane [J]. *Powder Technology*, 2016, 305: 56–62.
- [15] 时铭显,吴小林. 旋风分离器的大型冷模试验研究 [J]. *化工机械*, 1993, (4): 187–192.
- [16] Parvaz F, Hosseini S H, Ahmadi G, *et al.* Impacts of the vortex finder eccentricity on the flow pattern and performance of a gas cyclone [J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 187: 1–13.
- [17] Song J, Wei Y, Sun G, *et al.* Experimental and CFD study of particle deposition on the outer surface of vortex finder of a cyclone separator [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 249–262.
- [18] Alitavoli M, Mahmoodabadi M J, Sahnehsaraei M A, *et al.* Pareto optimum design of cyclone separator [C] // *International Symposium on Innovations in Intelligent Systems and Applications. IEEE*, 2012: 1–5.
- [19] 何兴建,礼晓宇,宋健斐,等. 旋风分离器顶灰环灰量的实验测量 [J]. *当代化工*, 2015, (5): 1143–1146.
- [20] Rafiee S E, Sadeghiazad M M. Efficiency evaluation of vortex tube cyclone separator [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 114: 300–327. ■
- [21]
- [22] Wang L, Wang G, Wang L, *et al.* Novel urea-assisted hydrothermal synthesis of tetrametallic $\text{Co}_6\text{Fe}_4\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$ phase for the selective oxidation of tert-butyl alcohol to methacrolein [J]. *Catalysis Communications*, 2019, 130: 105762.
- [23] Wang L, Wang L, Wang G, *et al.* Allylic selective oxidation of tert-butyl alcohol to methacrolein: Cooperative catalysis of two different active sites [J]. *Catalysis Communications*, 2019, 130: 105765.
- [24] Zhai Z, Wang X, Licht R, *et al.* Selective oxidation and oxidative dehydrogenation of hydrocarbons on bismuth vanadium molybdenum oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 325: 87–100.
- [25] 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.
- [26] Kendell S, Brown T. Detailed product and kinetic analysis for the low-pressure selective oxidation of isobutane over phosphomolybdic acid [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2010, 99(2): 251–268.
- [27] Moro-Oka Y, Ueda W. Multicomponent bismuth molybdate catalyst: A highly functionalized catalyst system for the selective oxidation of olefin [J]. *Advances in Catalysis*, 1994, 40: 233–273.
- [28] Matsuura I, Wolfs M W J. X-ray photoelectron spectroscopy study of some bismuth molybdates and multicomponent molybdates [J]. *Journal of Catalysis*, 1975, 37(1): 174–178.
- [29] 房德仁,任万忠,王文华,等. 一种复合氧化物催化剂及制备方法: CN, 104801312A [P]. 2015-07-29. ■

(上接第 204 页)