

# 制备方法对钼铋系选择氧化制 甲基丙烯酸酯催化剂性能的影响

冯莎莎<sup>1</sup>, 刘波<sup>2</sup>, 李静<sup>1</sup>, 杜海龙<sup>1</sup>, 阎梁<sup>1</sup>, 王磊<sup>1,3\*</sup>, 许文友<sup>3</sup>, 王晓华<sup>4</sup>

(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;  
4.烟台四通化工科技有限公司, 山东烟台 264005)

**摘要:**采用共沉淀法、普通水热法和微波辅助水热法分别制备了一系列 Mo-Bi-Fe-Co 系复合氧化物催化剂, 利用 XRD、FT-IR、H<sub>2</sub>-TPR、FE-SEM、BET 以及 TEM 等表征手段对 3 种方法制备的催化剂进行分析, 并以固定床活性评价装置考察催化剂的反应性能。结果表明, 与共沉淀法相比, 普通水热法和微波水热法制备的催化剂晶型结构、表面性质和颗粒形貌发生显著变化, 催化性能大幅度提高。其中微波水热法制备的催化剂催化活性最好, 在反应温度为 360℃、空速为 3 300 h<sup>-1</sup> 的条件下, 其 TBA 转化率和 MAL 选择性分别可达 69%、90.1%。

**关键词:**选择氧化; 催化剂; 甲基丙烯酸酯; 活性

**中图分类号:** TQ203

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)02-0146-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.030

## Influence of preparation methods on performance of Mo-Bi catalysts for production of methacrolein by selective oxidation

FENG Sha-sha<sup>1</sup>, LIU Bo<sup>2</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, DU Hai-long<sup>1</sup>, YAN Liang<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1,3\*</sup>,  
XU Wen-you<sup>3</sup>, WANG Xiao-liang<sup>4</sup>

(1.College of Chemistry & 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; 4.Yantai Sitong Chemical Technology Co., Ltd., Yantai 264005, China)

**Abstract:** A series of Mo-Bi-Fe-Co composite oxides catalysts are prepared through co-precipitation, traditional hydrothermal and microwave-assisted hydrothermal methods, respectively. The prepared catalysts are analyzed by means of XRD, FT-IR, H<sub>2</sub>-TPR, FE-SEM, BET and TEM characterization methods, and the reaction performance of the catalysts is investigated by a fixed-bed activity evaluation device. The results indicate that compared with the catalysts made by co-precipitation method, the crystal structure, surface properties and particle morphology of the catalysts prepared by traditional hydrothermal and microwave-assisted hydrothermal methods have changed significantly with greatly improved catalytic performances. The catalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal method has the best catalytic activity, over which the conversion of TBA and the selectivity of MAL can reach 69% and 90.1%, respectively under a reaction temperature of 360℃ and a space velocity of 3 300 h<sup>-1</sup>.

**Key words:** selective oxidation; catalyst; methacrolein; activity

近年来,轻质烯烃部分氧化新催化体系的探索引起科研人员的广泛关注,是生产重要工业有机化学品和中间体的重要手段<sup>[1-5]</sup>。甲基丙烯酸甲酯(MMA)是重要的树脂单体,异丁烯或叔丁醇(TBA)选择氧化制甲基丙烯酸酯(MAL)作为碳四烯烃氧化法生产 MMA 工艺的第一步,直接影响目标产物 MMA 的收率<sup>[6-10]</sup>。目前制备该反应所需高活性、高选择性催化剂成为该步骤的难点。

在烯烃部分氧化反应中,工业催化剂主要由钼、

铋为必需元素的多组分复合金属氧化物体系构成,该体系可以统一表示为 Mo-Bi-M<sup>III</sup>-M<sup>II</sup>-M<sup>I</sup>-XY-O<sub>x</sub>,其中, M<sup>III</sup>为 Fe、Cr、Al; M<sup>II</sup>为 Ni、Co、Mn、Cu、Pb; M<sup>I</sup>为 Na、K、Cs 等<sup>[11-12]</sup>。在实际应用中,异丁烯或 TBA 选择氧化制 MAL 的催化剂多采用 Mo-Bi-Fe-Co-O 为基础的复合氧化物体系<sup>[13-14]</sup>。

目前多组分复合金属氧化物催化剂的传统制备方法有共沉淀法<sup>[15]</sup>、普通水热法等<sup>[16]</sup>。共沉淀法制备催化剂具有工艺简单、易于放大等优点,是工业

收稿日期:2021-02-28;修回日期:2021-12-10

基金项目:国家自然科学基金(21706227)

作者简介:冯莎莎(1994-),女,硕士研究生,研究方向为异丁烯选择氧化生产甲基丙烯酸酯催化剂研究,393071437@qq.com;王磊(1983-),男,博士,讲师,研究方向为选择氧化、加氢脱硫,通讯联系人,wangl@ytu.edu.cn。

催化剂制备的常用方法,但存在沉淀物中杂质含量高、组分间的配比难以精确控制、催化剂颗粒易团聚等不足,从而导致催化剂的活性和选择性偏低<sup>[17]</sup>。传统水热法是制备结构、尺寸和形貌可控的纳米材料的重要技术,是一种制备高纯度、均相无机化合物的有效方法。然而,这种合成路线通常需要较长的反应时间<sup>[16]</sup>。微波辅助水热合成法可大大缩短反应时间,在快速合成材料方面取得重大进展<sup>[18-22]</sup>。基于以上研究结果,笔者采用共沉淀法、普通水热法、微波辅助水热法分别制备 Mo-Bi-Fe-Co-O 系复合氧化物催化剂,并利用 XRD、FT-IR、H<sub>2</sub>-TPR、FE-SEM 及 TEM 等多种表征手段探究不同制备方法对催化剂物理化学性质及相应催化活性的影响,以期获得高活性、高选择性的复合金属氧化物催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

钼酸铵、硝酸铁、硝酸钴、硝酸铋及硝酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;叔丁醇,分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产;实验用水均为去离子水,自制。

### 1.2 催化剂的制备

(1) 采用共沉淀法制备催化剂。称取 25 g 钼酸铵,溶解在 80 mL 去离子水中得到溶液 A;称取 16.2 g 硝酸铁、15.5 g 硝酸钴、4.7 g 硝酸铋,溶解于 50 mL 硝酸溶液中得到溶液 B;将溶液 A 和 B 均匀混合,得到溶液 C;在 60℃ 水浴锅中搅拌 4 h,抽滤、烘箱干燥、焙烧得到最终催化剂,命名为 Cat-1。

(2) 采用普通水热法制备催化剂。与共沉淀法相比,不同之处仅在于老化过程。将上述溶液 C 装入反应釜,在 120℃ 油浴锅中搅拌老化 4 h,抽滤、烘箱干燥、焙烧得到最终催化剂,命名为 Cat-2。

(3) 采用微波水热法制备催化剂。与共沉淀法相比,不同之处仅在于老化过程。将上述溶液 C 装入反应釜并放入微波平行反应仪,在 120℃ 下老化 0.5 h,抽滤、烘箱干燥、焙烧得到最终催化剂,命名为 Cat-3。

### 1.3 催化剂的表征

利用日本岛津公司生产的 SmartLab (XRD 6000) 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定晶相结构,衍射源为 CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.451 \text{ \AA}$ ) 辐射,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描角度为 10~45°,扫

描速度为 20°/min。利用美国 Thermo 公司生产的 Nico-let Impact 410 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 测定催化剂表面性质,将催化剂与 KBr 按质量比 1:200 混合压片后进行扫描,扫描范围为 1 100~400 cm<sup>-1</sup>。利用彼奥德电子技术有限公司生产的 PCA-1200 型化学吸附分析仪进行 H<sub>2</sub>-TPR 表征,称取 0.1 g 催化剂置于 U 形石英管中,以 H<sub>2</sub> 体积分数 10% 的 H<sub>2</sub>/Ar 混合气进行还原,气体流量为 40 mL/min,以 10℃/min 的速率从 100℃ 升温至 800℃,保温 2 min,通过 TCD 信号记录 H<sub>2</sub>-TPR 曲线。利用日本电子株式会社生产的 JSM-7900F 型热场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 测定催化剂的微观形貌。利用日本生产的 JEOL-1400Plus 型透射电子显微镜 (TEM) 测定催化剂的微观形貌。

### 1.4 催化剂的活性评价

采用固定床反应器进行催化剂性能评价,如图 1 所示。其中反应器为 15 mm×550 mm 不锈钢管,催化剂成型为 20~40 目颗粒,取 5 mL 装于反应器中部。催化剂的装填方式:反应器底层为纯石英砂,中间为石英砂和催化剂,按体积比 1:1 混合,顶部为纯石英砂。反应条件为:反应温度为 360℃,反应压力为常压,反应空速为 3 300 h<sup>-1</sup>,反应原料为  $n(\text{叔丁醇}):n(\text{水}) = 1:1.8$ ,空气及氮气总流速为 230 mL/min。

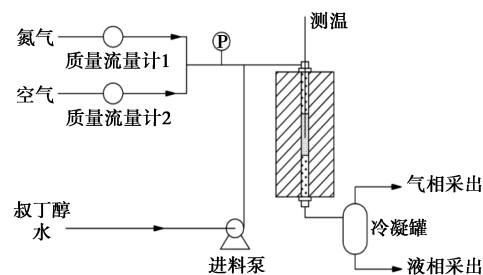


图 1 固定床评价装置

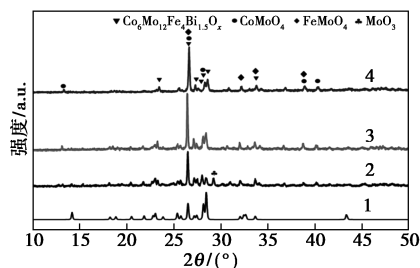
## 2 结果与讨论

### 2.1 不同制备方法对催化剂物化性质的影响

#### 2.1.1 催化剂的物相结构分析

通过 X 射线衍射仪 (XRD) 研究 3 种不同方法制备催化剂的相组成,其广角 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可知,3 种不同方法制备的催化剂都含有 Co<sub>6</sub>Fe<sub>4</sub>Mo<sub>12</sub>Bi<sub>1.5</sub>O<sub>x</sub> (JCPDS No. 37-0974)、CoMoO<sub>4</sub> 以及 FeMoO<sub>4</sub> 的衍射峰,其中 Co<sub>6</sub>Mo<sub>12</sub>Fe<sub>4</sub>Bi<sub>1.5</sub>O<sub>x</sub> 晶相是叔丁醇选择氧化反应最重要的活性相<sup>[13-14]</sup>。

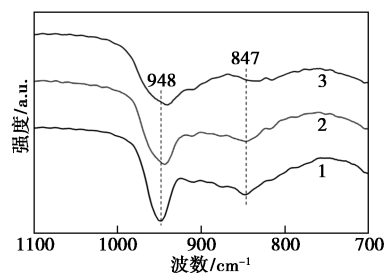
但共沉淀法制备的催化剂 (Cat-1) 相对于普通水热法及微波水热法制备的催化剂 (Cat-2、Cat-3) 整体衍射峰强度较弱、结晶度差,且 Cat-1 催化剂杂峰较多,在  $2\theta=29.2^\circ$  处出现  $\text{MoO}_3$  的衍射峰,而  $\text{MoO}_3$  会导致目标产物的深度氧化,造成碳的氧化物选择性升高。Cat-2、Cat-3 催化剂衍射峰强度高,这是由于反应釜内压力上升,反应速率加快<sup>[23]</sup>,加速了催化剂的重结晶过程。



1—JCPDS No.37-0974;2—Cat-1;3—Cat-2;4—Cat-3

图 2 不同方法制备催化剂的 XRD 谱图

不同方法制备催化剂的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,波数在  $900\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$  范围内出现的振动吸收峰归属于金属-氧双键 ( $\text{M}=\text{O}$ ),而波数在  $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$  范围内出现的振动吸收峰归属于金属-氧单键 ( $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ )<sup>[24]</sup>。红外吸收频率越低,代表金属-氧键强愈弱。波数为  $847\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Mo}$  的特征峰<sup>[25]</sup>,而在  $948\text{ cm}^{-1}$  处归属于  $\text{Mo}=\text{O}$  双键的特征峰。微波水热法、普通水热法、共沉淀法制备的催化剂在  $948\text{ cm}^{-1}$  处的峰依次向红外频率低处偏移,说明  $\text{Mo}=\text{O}$  双键依次变弱,容易断裂,易释放晶格氧,有利于提高催化剂活性。而且 Cat-2、Cat-3 催化剂相对于 Cat-1 催化剂的平均键能减小。这是因为水热环境下良好的传质以及元素间协同作用形成大量主要活性相导致平均键能减小,与 XRD 表征结果吻合。



1—Cat-1;2—Cat-2;3—Cat-3

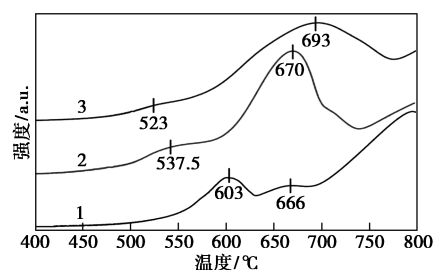
图 3 不同方法制备催化剂的 FT-IR 谱图

通过 XRD 和 FT-IR 表征可以看出,3 种不同方

法制备的催化剂晶相组成基本相同,都是主要由  $\text{Co}_6\text{Fe}_4\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$ 、 $\text{CoMoO}_4$  以及  $\text{FeMoO}_4$  晶相组成,但 Cat-2、Cat-3 催化剂具有高的结晶度和大量的主要活性相  $\text{Co}_6\text{Fe}_4\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$ 。

### 2.1.2 催化剂的氧化还原性分析

催化剂的催化性能与低温还原性密切相关<sup>[26-28]</sup>。采用  $\text{H}_2$ -TPR 来研究 Cat-1、Cat-2 以及 Cat-3 催化剂的氧化还原能力,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,所有样品在低温和高温处均观察到 1 个还原峰,其中低温区的峰值与催化剂的氧化还原活性有关<sup>[29]</sup>,3 种催化剂低温还原峰有向低温区移动的趋势,说明催化剂的氧化能力逐渐增强,即氧化能力按  $\text{Cat-3} > \text{Cat-2} > \text{Cat-1}$  顺序递减,表明制备方法的改变确实能提高催化剂的催化性能。



1—Cat-1;2—Cat-2;3—Cat-3

图 4 不同方法制备催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

### 2.1.3 催化剂的微观形貌分析

催化剂形貌直接影响着催化剂反应活性,其受催化剂晶体生长动力学及反应原料传质影响,而这又强烈地依赖于合成催化剂的方法<sup>[30]</sup>。为了考察制备方法对上述催化剂形貌的影响,对不同方法制备的催化剂进行 SEM 和 TEM 表征,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,不同方法制备的催化剂形貌不同,Cat-1 催化剂主要由无规则形貌的纳米棱形小球颗粒聚集而成,颗粒分散不均匀,这是由于大多数纳米颗粒为  $\text{CoMoO}_4$ 、 $\text{FeMoO}_4$  以及  $\text{MoO}_3$  晶相,只有少数为活性相,与 XRD 分析结果杂峰较多、衍射峰强度弱一致。而 Cat-2 催化剂形貌为不规则纳米颗粒的局部团簇,同时出现少量的规则纳米棒,由棱形小球颗粒沿一定方向堆砌而成,这是由于水热温度高,压力上升,反应速率加快,加速重结晶过程,更加有利于发挥金属元素间协同作用,形成较多的活性相。但由于传统加热方式依靠热传导来加热物料,会在物料中形成温度梯度,导致加热不均匀,进

而造成晶体生长方向无规则。Cat-3 催化剂由大量均匀分散的纳米棒组成,其表面不光滑,附着小颗粒。由 TEM 图中可清楚观察到,纳米棒由大小不一的棱形小球颗粒沿特定方向生长而成。微波的加入不但可以缩短加热所需时间,还可以改变产品的微观结构,促进活性相的大量形成。原因是微波产生均匀分布的热量,从而调控晶相的生长方向<sup>[31]</sup>。

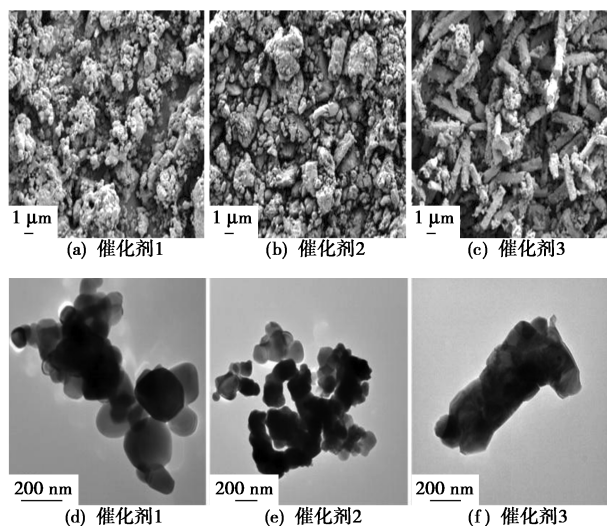
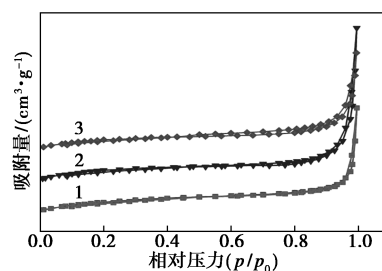


图5 不同方法制备催化剂的 FE-SEM 及 TEM 谱图

通过对不同方法制备的复合氧化物催化剂进行氮气吸附/解吸等温线和比表面积、孔容、孔径测试,进一步研究其孔结构,结果如图6、表1所示。从图6可知,每个催化剂的  $N_2$  吸附等温线均为 IV 型曲线,表明均质中孔的存在以及介孔具有良好的孔连通性<sup>[32]</sup>。在  $p/p_0$  为 0.5~1.0 范围内,催化剂具有 H3 型滞后回线,表示催化剂中存在裂隙状孔隙<sup>[33]</sup>。从表1中可以看出,对于不同方法制备的催化剂,其比表面积和孔容有微小的变化。普通水热法和微波水热法相对于共沉淀法,比表面积大约提高 6%。对于复合金属氧化物催化剂,比表面积越大,其活性中心越多,进而催化活性越高。从表1中也可以得到催化剂平均孔径的相关信息,Cat-3 催化剂、Cat-2 催化剂、Cat-1 催化剂的平均孔径分别为 31.616 3、23.187 7、18.546 3 nm,按照 Cat-3>Cat-2>Cat-1 顺序递减。因为孔径大小与产物扩散速度有关,当催化剂孔径较大时,产物的扩散速度快,在催化剂上停留时间短,不易发生副反应<sup>[34]</sup>。所以,Cat-3 催化剂、Cat-2 催化剂、Cat-1 催化剂选择性依次减少。



1—Cat-1;2—Cat-2;3—Cat-3

图6 不同制备方法催化剂的 BET 谱图

表1 不同制备方法催化剂的 BET 表征结果

样品	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	孔容/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	孔径/nm
共沉淀法	3.01	0.0093	18.55
水热法	3.27	0.0094	23.19
微波水热法	3.26	0.0146	31.62

## 2.2 不同方法制备的催化剂活性评价

以叔丁醇为原料,将 Cat-1、Cat-2 以及 Cat-3 催化剂在固定床反应装置中进行活性评价,并对所得液相产物与尾气进行分析计算,结果如表2所示。由表2中可以看出,Cat-2、Cat-3 催化剂的催化性能明显优于 Cat-1 催化剂,叔丁醇转化率和 MAL 选择性显著提高。结合上述表征分析结果可知,水热法制备的催化剂结晶度高,且形貌发生变化,出现规则纳米棒,生成大量的活性相  $Co_6Mo_{12}Fe_4Bi_{1.5}O_x$ ,说明制备方法不同会影响催化剂晶体结构和形貌,进而影响催化剂的活性。相对 Cat-2、Cat-3 催化剂,Cat-1 催化剂的 MAL 选择性偏低与  $MoO_3$  生成有关,因为  $MoO_3$  会导致 MAL 深度氧化为  $CO_x$ 。加入微波辅助水热法制备的催化剂(Cat-3 催化剂)相对于普通水热法制备的催化剂(Cat-2 催化剂),在缩短制备时间的前提下,TBA 的转化率提高 24%,MAL 的选择性提高 5.6%,这一结果与催化剂中出现大量均匀分散的规则纳米棒有关。因为微波使溶液内部的偶极分子发生高频往复运动产生“内摩擦热”,从而升高溶液物料温度,实现同时加热、同时升温的目的,而且可有效加速催化剂前驱体难溶物质的溶解和再结晶过程,充分发挥金属元素间协同作用,促进大量活性组分的生成及分散,优化催化剂的晶体结构,进而提高催化剂的催化性能。

表2 不同方法制备催化剂的活性评价结果

样品	Cat-1	Cat-2	Cat-3
TBA 转化率/%	27	45	69
MAL 选择性/%	80.2	84.5	90.1

### 3 结论

通过共沉淀法、普通水热法及微波水热法制备 3 种选择氧化制甲基丙烯醛催化剂,其主要组分都为  $\text{Co}_6\text{Fe}_4\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$ 、 $\text{CoMoO}_4$  以及  $\text{FeMoO}_4$  相。但由于高温水热有利于晶体重结晶,相比于 Cat-1 催化剂,Cat-2 和 Cat-3 催化剂中含有更多活性相  $\text{Co}_6\text{Fe}_4\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$ 。更重要的是,高温水热方法改变了催化剂活性相的聚合形貌,由球形团聚变为规则纳米棒,微波辅助将其进一步提高,生成更多的活性相规则纳米棒。催化剂反应评价结果表明,该活性相规则纳米棒具有高活性、高选择性。在反应温度为  $360^\circ\text{C}$ 、空速为  $3\ 300\ \text{h}^{-1}$  的条件下,Cat-3 催化剂的 TBA 转化率和 MAL 选择性高达 69%、90.1%。

### 参考文献

- [1] He J F, Liu Y C, Chu W L, *et al.* Effect of V-containing precursors on the structure and catalytic performance of Cs-substituted phosphomolybdates for isobutane oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 556: 104–112.
- [2] Zhang T, Lang X Y, Dong A Q, *et al.* Difference of oxidation mechanism between light  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  alkane and alkene over mullite  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  oxides' catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(13): 7269–7282.
- [3] 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.
- [4] Sprenger P, Kleist W, Grunwaldt J D. Recent advances in selective propylene oxidation over bismuth molybdate based catalysts: Synthetic, spectroscopic, and theoretical approaches [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(9): 5628–5642.
- [5] Liotta L F, Ousmane M, Carlo G D, *et al.* Total oxidation of propene at low temperature over  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 347(1): 81–88.
- [6] Guo Z J, Zhang G L, Wang L, *et al.* Fe-modified Cs-P/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate and formaldehyde [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(8): 3334–3341.
- [7] 王蕾,李增喜,张锁江,等.复合氧化物催化剂上异丁烯选择氧化的研究进展[J].*过程工程学报*, 2007, 7(1): 202–208.
- [8] Inoue T, Asakura K, Li W, *et al.* The interaction of Pt and  $\text{SbO}_x$  in the selective oxidation of isobutylene to methacrolein [J]. *Applied Catalysis A General*, 1997, 165(s 1–2): 183–197.
- [9] Xu D, Liu S Y, Liu Y L, *et al.* Effect of pH value on the properties of molybdenum-based multiphasic oxide catalysts in selective oxidation of isobutene to methacrolein [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(11): 2690–2696.
- [10] Wang F, Wang G, Niu X. Study on the effect of nickel doping on Mo-Bi based catalyst for selective oxidation of isobutene to methacrolein [J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2016, 14(1): 105–112.
- [11] Forzatti P, Tittarelli P. Metal telluromolybdates of the type  $\text{MTeMoO}_6$  [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1980, 33(3): 421–427.
- [12] Ueda W, Moro-Oka Y, Ikawa T. Role of transition metal elements in Te-Mo-M-O catalysts as revealed by the oxidation of propylene to acrolein with  $^{18}\text{O}_2$  tracer [J]. *Chemistry Letters*, 1982, 11(4): 483–486.
- [13] Wang L, Wang G L, 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.
- [14] Wang L, Wang L, Wang G L, *et al.* Allylic selective oxidation of tert-butyl alcohol to methacrolein: Cooperative catalysis of two different active sites [J]. *Catalysis Communications*, 2019, 130: 105765.
- [15] Tang X F, Li Y G, Huang X N, *et al.*  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$  mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62(3/4): 265–273.
- [16] Liu F, Xu S P, Cao L, *et al.* A comparison of  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods for hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(20): 7396–7402.
- [17] Meng L Y, Wang B, Ma M G, *et al.* The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials [J]. *Materials Today Chemistry*, 2016, 1: 63–83.
- [18] Dias J S, Batista F R M, Bacani R, *et al.* Structural characterization of  $\text{SnO}$  nanoparticles synthesized by the hydrothermal and microwave routes [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1–11.
- [19] Kang M, Kim H S. Microwave-assisted facile and ultrafast growth of  $\text{ZnO}$  nanostructures and proposition of alternative microwave-assisted methods to address growth stoppage [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24870.
- [20] Shi C W, Fu Y, Chen W Y, *et al.* Microwave hydrothermal synthesis and catalytic cracking of polyethylene of microporous-mesoporous molecular sieves (HY/SBA-15) [J]. *Materials Letters*, 2020, 258: 126805.
- [21] Chu Z D, Qiu L L, Chen Y, *et al.*  $\text{TiO}_2$ -loaded carbon fiber: Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic activity under UV light irradiation [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 136: 109138.
- [22] Mishra S, Priyadarshinee M, Debnath A K, *et al.* Rapid microwave assisted hydrothermal synthesis cerium vanadate nanoparticle and its photocatalytic and antibacterial studies [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 137: 109211.
- [23] 孙薇,杜磊,杜春雨,等.水热法制备  $\text{FeNi}_x$ -LDH 催化剂及 OER 性能 [J]. *电池*, 2019, 49(5): 373–377.
- [24] 甄开吉.催化作用基础(第三版) [M].北京:科学出版社, 2005: 205–206.

- microaerobic sludge reactor treating wastewater rich in ammonium and lack in carbon source[J]. *Chemosphere*, 2018, 216: 186–194.
- [11] Public A, Association H. APHA Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. *Am J Public Health Nations Health*, 1998, 874–885.
- [12] 陈金声, 史家梁. 硝化速率测定和硝化细菌计数考察脱氮效果的应用[J]. *上海环境科学*, 1996, (3): 18–20.
- [13] 沈翼军, 吴瑒, 张新喜. 不同测定条件对于活性污泥反硝化速率测定的影响[J]. *山东化工*, 2016, 45(5): 7–11.
- [14] Mojiri Amin, Zhou John L, Harsha Ratnaweera, *et al.* Performance optimization of a chitosan/anammox reactor in nitrogen removal from synthetic wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(3): 105252.
- [15] Henderson, Garry Mark. Biological Wastewater treatment: Principles, Modelling and design[J]. *Biological Wastewater Treatment*, 2002, 15(2): 275–290.
- [16] 郑兰香, 鞠兴华. 温度和 C/N 比对生物膜反硝化速率的影响[J]. *工业安全与环保*, 2006, (10): 13–15.
- [17] Cao S, Du R, Li B, *et al.* High-throughput profiling of microbial community structures in an ANAMMOX-UASB reactor treating high-strength wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(14): 6457–6467.
- [18] Qiang J, Zhou Z, Wang K, *et al.* Coupling ammonia nitrogen adsorption and regeneration unit with a high-load anoxic/aerobic process to achieve rapid and efficient pollutants removal for wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2019, 170: 115280–115289.
- [19] Chen G, Huang J, Fang Y, *et al.* Microbial community succession and pollutants removal of a novel carriers enhanced duckweed treatment system for rural wastewater in Dianchi Lake basin[J]. *Biore-source Technology*, 2018, 276: 8–17.
- [20] Wang X, Chen Z, Shen J, *et al.* Impact of carbon to nitrogen ratio on the performance of aerobic granular reactor and microbial population dynamics during aerobic sludge granulation[J]. *Biore-source Technology*, 2018, 271: 258–265.
- [21] Bjornsson, Lovisa, Hugenholtz, *et al.* Filamentous *Chloroflexi* (green non-sulfur bacteria) are abundant in wastewater treatment processes with biological nutrient removal[J]. *Microbiology*, 2002, 148(8): 2309–2318.
- [22] De Menezes A B, Prendergast-Miller M T, Poonpatana P, *et al.* C/N ratio drives soil actinobacterial cellobiohydrolase gene diversity[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 81(9): 3016–3028.
- [23] Liu G, Wang J. Long-Term low DO enriches and shifts nitrifier community in activated sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5109–5117.
- [24] Vadivelu V M, Yuan Z, *et al.* Kinetic characterisation of an enriched Nitrospira culture with comparison to Nitrobacter [J]. *Water Research*, 2007, 41(14): 3033–3042.
- [25] Van d G A A, De Bruijn P, Robertson L A, *et al.* Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of <sup>15</sup>N studies in a fluidized bed reactor[J]. *Microbiology*, 1997, 143(7): 2415–2421.
- [26] Star W R L V D, Abma W R, Blommers D, *et al.* Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam[J]. *Water Research*, 2007, 41(18): 4149–4163.
- [27] Cao S, Du R, Li B, *et al.* High-throughput profiling of microbial community structures in an ANAMMOX-UASB reactor treating high-strength wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(14): 6457–6467.
- [28] 程远平, 王亮. 中国煤矿区域性瓦斯治理技术的现状与发展 [C]// 探索建立煤矿区煤层气立体抽采与经济利用产业化体系, 推动煤矿瓦斯治理, 立体抽采技术示范与煤层气资源综合利用——全国煤矿瓦斯抽采利用与通风安全技术现场会煤矿瓦斯抽采与通风安全论文集, 2013. ■
- .....
- (上接第 150 页)
- [25] 刘士艳. 复合金属氧化物上异丁烯选择氧化制备甲基丙烯醛反应的研究[D]. 吉林: 吉林大学化学学院, 2009.
- [26] Pan H, Jian Y F, Chen C W, *et al.* Sphere-shaped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst with remarkable low-temperature activity for methyl-ethyl-ketone combustion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 6288.
- [27] Deng J G, He S N, Xie S H, *et al.* Ultralow loading of silver nanoparticles on Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires derived with molten salts: A high-efficiency catalyst for the oxidative removal of toluene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 11089–11095.
- [28] Yang X Q, Yu X L, Lin M Y, *et al.* Enhancement effect of acid treatment on Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for toluene oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 254–261.
- [29] Wang L, Li Z X, Zhang S J, *et al.* Selective oxidation of isobutylene over Cs-promoted Mo-Bi-Co-Fe-Ce-O catalyst [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2005, 13(5): 705–708.
- [30] Kappe C O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 6250–6284.
- [31] Moloto N, Mpelane S, Sikhivhilu, L M, *et al.* Optical and morphological properties of ZnO- and TiO<sub>2</sub>-derived nanostructures synthesized via a microwave-assisted hydrothermal method [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 2012: 189069.
- [32] Zheng X, Chen X, Chen J, *et al.* Synthesis and application of highly dispersed ordered mesoporous silicon-doped Pd-alumina catalyst with high thermal stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 148–157.
- [33] Xiao Y, Zheng X, Chen X, *et al.* Synthesis of Mg-doped ordered mesoporous Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different basicity for CO, NO, and HC elimination [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(7): 1687–1695.
- [34] 王蕾, 张锁江, 李增喜, 等. 制备条件对异丁烯选择性氧化催化剂性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(4): 481–485. ■