

碱金属修饰的 $\text{MoVTeO}_x/\text{SiO}_2$ 上 异丁烷选择氧化制 MAL 反应研究

孙晓丹¹, 金浩¹, 张舒冬¹, 张信伟¹, 尹泽群¹, 刘全杰¹, 翁维正², 万惠霖²

(1. 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 采用常规浸渍法制备了相同含量碱金属 (Li、Na、K 和 Cs) 修饰的负载型 $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{M}_m\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂, 在对催化剂进行异丁烷选择氧化制甲基丙烯醛 (MAL) 反应性能评价的基础上, 采用 BET、XRD、Raman 和 H_2 -TPR 等表征技术分别考察了催化剂的比表面积、相结构、表面物种和可还原性等, 并将实验结果与催化剂的性能进行了关联。研究表明: 在反应温度为 420 °C 时, Cs 与 Mo 摩尔比为 0.2 的催化剂上 MAL 的收率最高; 经 Cs 修饰的 3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂中出现了晶相 TeO_2 物种, 在反应过程中, TeO_2 中的 Te-O 活性位被还原后能快速得到体相晶格氧的补充, 从而促进晶格氧的传递。

关键词: 异丁烷; 碱金属; 甲基丙烯醛; 铯

中图分类号: TQ 426

文献标识码: A

文章编号: 1671-0460 (2013) 01-0009-05

Effect of Alkali Metal Doping on the Performance of Silica-supported MoVTeO_x Catalysts for Selective Oxidation of Isobutane to Methacrolein

SUN Xiao-dan¹, JIN Hao¹, ZHANG Shu-dong¹, ZHANG Xin-wei¹, YIN Ze-qun¹,
LIU Quan-jie¹, WENG Wei-zheng², WAN Hui-lin²

(1. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec, Liaoning Fushun 113001, China;

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

Abstract: Based on 3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ catalyst, effect of alkali metal (Li, Na, k, Cs) doping on its catalytic performance was investigated. Alkali-free and alkali-doped $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ catalysts were characterized by BET, XRD, Raman and H_2 -TPR. In addition, the relationship between characterization results and catalytic performance was also studied. The results show that the highest MAL yield can be obtained on the catalyst with Cs/Mo molar ratio of 0.2 at the reaction temperature of 420 °C. The enhanced catalytic performance in the selective oxidation of isobutane to MAL on the Cs-doped catalyst seems to be related to the crystalline TeO_2 species appearing on the catalyst, the Te-O active site of which can be supplied with bulk lattice oxygen fast after reduction, which can promote the delivering of lattice oxygen.

Key words: Isobutane; Alkali metal; MAL; Cesium

甲基丙烯醛 (MAL) 是一种重要的有机化工原料, 是生产甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的重要化学中间体。近年来, 由于经济发展的需要和 MAL 新用途的不断发现, 以及合理利用资源的要求, 异丁烷选择氧化制 MAL 已成为研究热点^[1-3]。虽然目前这种方法由于 MAL 产率较低而不能用于工业生产, 但从长远来看, 该方法由于具有工艺相对简单, 对环境比较友好等优点, 越来越受到人们的重视。

异丁烷选择氧化制甲基丙烯醛 (MAL) 需要转移六个电子, 反应中需要催化剂有适当的氧化还原性和酸碱性, 不仅要有负责使异丁烷氧化脱氢的活

性中心, 而且还需要有负责插氧的活性中心。因此, 目前报道的异丁烷选择氧化制 MAL 催化剂主要是杂多化合物体系和 MoVTeO_x 复合氧化物体系^[4-8], 都含有 V 和 (或) Mo 元素, 但负载型 MoVTeO_x 催化剂上异丁烷选择氧化制 MAL 反应的研究, 迄今很少报道。我们在前期的研究工作中, 采用常规浸渍法制备的 SiO_2 和 SBA-3 等负载的 $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x$ 催化剂在异丁烷选择氧化制 MAL 的反应中表现出较好的催化性能^[9]。据文献报道, 对于丙烷选择氧化制丙烯酸反应, 在 MoVSbO_x 催化剂体系上, 碱金属 K 的加入可以改善丙烯酸的选择性,

收稿日期: 2012-01-07

作者简介: 孙晓丹 (1982-), 女, 辽宁抚顺人, 工程师, 博士, 2011 年毕业于厦门大学物理化学专业, 研究方向: 从事甲烷部分氧化制合成气催化剂的开发研制工作。E-mail: sunxiaodan.fshy@sinopec.com, 电话: 024-56389314。

一般认为碱金属通过改变催化剂表面性质和酸性位数目而提高丙烯酸的选择性^[10, 11]。Ivars 等^[12]报道了在 MoV_{0.8}SbO_x 催化剂上丙烷氧化制丙烯酸的反应中, 碱金属的加入提高了丙烯酸的选择性却降低了乙酸的选择性。加入的碱金属电负性越低, 丙烯酸的选择性越高, 但当加入碱金属 Cs 的时候, 催化剂的表现却不遵循该规律, 得到的丙烯酸选择性比预期的要低, 这可能与催化剂中形成的 Cs-M1 相有关。对于同一催化剂体系, 碱金属效应还取决于烷烃的种类。Nieto 等^[13]报道了在 VO_x/Al₂O₃ 催化剂上乙烷和丙烷的氧化脱氢反应, 研究发现 K 的加入提高了丙烯的选择性却降低了乙烯的选择性。由此可见, 碱金属影响烷烃氧化产物选择性的原因尚不清楚, 有待深入研究。

本文以 SiO₂ 负载的 MoV_{0.8}Te_{0.23}O_x 催化剂为基础, 采用色谱-微反技术考察了碱金属 (Li、Na、K 和 Cs) 的添加对催化剂性能的影响, 以期获得反应性能较好的碱金属修饰的异丁烷选择氧化制 MAL 催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共浸渍法制备催化剂。催化剂的制备过程: 按 Mo/V/Te/M=1:0.8:0.23:m (M 为碱金属 Li、Na、K 和 Cs, m 为碱金属与 Mo 的摩尔比) 的摩尔比例, 称取一定量钼酸铵、偏钒酸铵、碲酸及相应的碱金属碳酸盐 (其中碱金属锂所用的前躯体盐为硝酸锂), 配成水溶液。称取一定量的载体 SiO₂, 在上述溶液中浸渍 12 h 后在油浴 (80) 上蒸干水分, 然后放入马弗炉中在空气气氛下 600 焙烧 4 h, 即制得负载型 MoV_{0.8}Te_{0.23}M_mO_x/SiO₂ 催化剂, 各催化剂中 (Mo+V+Te)/Si 的摩尔比均为 3%。

1.2 催化剂的反应评价

催化剂的反应性能评价在常压固定床微型反应装置上进行, 反应器由直径为 8 mm 的石英管制成, 催化剂用量 200 mg (40~60 目)。为避免发生气相反应, 反应器的剩余空间装满石英砂颗粒 (25~50 目)。原料气 (*i*-C₄H₁₀:O₂:N₂=1:1:4) 和产物用两台气相色谱仪在线分析 (GC-2010, GC-14C, 日本岛津), 反应尾气在进入色谱取样阀之前加热至 150 , 以免产物冷凝。*i*-C₄H₁₀、*i*-C₄H₈、C₃H₆、CO 以及 CO₂ 等组份经涂渍角鲨烷的 Al₂O₃ 柱 (柱温 70) 和碳分子筛柱 (柱温 70) 分离后由 TCD 检测; 甲基丙烯醛 (MAL), 丙酮, 丙醛等含氧有机物经 RT-PLOTQ 柱 (柱温 150) 分离后由 FID 检测。

1.3 催化剂的常规表征

催化剂的比表面积、孔容及孔径分布测试在 Micromeritics Tristar 3020 型全自动物理化学吸附仪上完成。样品首先在 120 抽真空预处理 1 h, 再升温至 300 处理 3 h。以氮气为吸附质, 在液氮温度下进行吸附。比表面积测试采用的是多层物理吸附方法 (即 BET 方程), 而孔容及孔径分布数据采用 BJH 方法计算 (脱附曲线)。

X-射线粉末衍射实验在 Panalytical 公司的 X'Pert Pro 型 X-射线粉末衍射仪上进行。仪器的工作条件为: 管电流 30 mA, 管电压 40 kV; X'Celerator 超能阵列探测器, 以 Cu-Kα (λ=0.154 06 nm) 为辐射源。测试范围 (2θ) 为 10~90 deg., 采用 X'celerator_normal 方式进行测试, 扫描步长 0.016 deg./step, 每步时间 20 s。所得谱图均经过 X'pert Highscore 软件处理后, 进行解谱分析。

拉曼光谱测试在 Renishaw inVia Raman Microscope 显微拉曼光谱仪上进行, 仪器分辨率为 2 cm⁻¹, 以 532 nm 线作为激发光源, 激光输出功率为 23 mW, 采用 Leica PL Fluotar 50×物镜, CCD 检测器。扫描范围为 200~2 000 cm⁻¹。

程序升温还原实验装置由气体净化系统, GC-950 气相色谱仪, 海欣色谱工作站 V4.0, 连续流动微型反应器, 小型管式电阻炉和 AI-708P 程序控温仪组成。还原过程中生成的 H₂O, 通过置于液氮调制的乙醇固-液混合物中的冷阱除去。催化剂用量 50 mg (40~60 目)。每次 TPR 实验前催化剂先在 500 下用 O₂/Ar (20 mL/min, 5% O₂) 混合气处理 30 min, 待样品温度降至室温后将样品切入 H₂/Ar (20 mL/min, 5% H₂) 混合气, 按一定升温程序在 H₂/Ar 气氛下升温到 50 预处理 60 min, 待基线平稳后, 按 10 /min 的升温速率从 50 升至 800 , 并用 TCD 在线检测尾气, 色谱信号由海欣色谱工作站收集并在线处理。

2 不同碱金属的添加对 3% MoV_{0.8}Te_{0.23}O_x/SiO₂ 催化剂反应性能的影响

由表 1 可以看出, 3% MoV_{0.8}Te_{0.23}O_x/SiO₂ 催化剂在经相同含量的碱金属修饰后, 异丁烷的转化率随碱金属原子序数的增加先减小后增大; MAL 的选择性则呈先升高后降低的趋势变化, 其中, 在 MoV_{0.8}Te_{0.23}Na_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂上 MAL 的选择性最高, 为 61.8%; CO_x 的选择性呈先减小后增大的趋势, 而异丁烯的选择性则在 8%~12% 之间波动。从

表中的数据可以看出,在所加入的 4 种碱金属中,铯的添加使 3% MoV_{0.8}Te_{0.23}O_x/SiO₂ 催化剂上 MAL 的收率由 2.0% 提高到了 2.9%,起到了促进作用。

3 催化剂的表征结果与讨论

3.1 MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂的 BET 表征

从表 2 可以看出,当 3% MoV_{0.8}Te_{0.23}O_x/SiO₂ 催化剂中加入相同含量的碱金属时,催化剂的比表面积均显著降低,平均孔径增大。催化剂比表面积减小

的原因可能是原来多孔性 SiO₂ 的孔洞被 Mo、V、Te 和碱金属的氧化物晶粒占据后,真实表面减少而且所得催化剂密度增加。由于比表面积是以催化剂质量为基准 (m²·g⁻¹),单纯密度的提高也将导致测量所得的比表面积减小。MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ 系列催化剂中,MoV_{0.8}Te_{0.23}Cs_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂的比表面积最大,平均孔径最小,这可能与相同的反应条件下,该催化剂的性能最好有一定的关系。

表 1 相同含量碱金属的添加对 3% MoV_{0.8}Te_{0.23}O_x/SiO₂ 催化剂反应性能的影响^a
Table 1 Catalytic performance of MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂^a

Catalyst	Conv. %	Selectivity %					Yield of MAL %
		MAL ^b	<i>i</i> -C ₄ ^{=b}	C ₃ ^{=b}	CO _x ^b	Others ^c	
3% MoV _{0.8} Te _{0.23} O _x /SiO ₂	5.5	35.9	10.5	2.2	48.9	2.5	2.0
MoV _{0.8} Te _{0.23} Li _{0.2} O _x /SiO ₂	3.1	48.0	10.8	4.3	35.5	1.4	1.5
MoV _{0.8} Te _{0.23} Na _{0.2} O _x /SiO ₂	2.1	61.8	8.3	0	28.7	1.2	1.3
MoV _{0.8} Te _{0.23} K _{0.2} O _x /SiO ₂	3.9	47.7	11.7	3.7	35.5	1.4	1.9
MoV _{0.8} Te _{0.23} Cs _{0.2} O _x /SiO ₂	8.4	35.0	9.1	2.5	51.9	1.5	2.9

a. Reaction conditions: Temperature: 420 °C, *i*-C₄H₁₀ : O₂ : N₂ = 1 : 1 : 4, GHSV = 3 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹

b. Others = acetone + acrolein

c. isobutene = *i*-C₄=, propene = C₃=, CO_x = CO + CO₂, MAL = methacrolein

表 2 MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂的比表面积和平均孔径
Table 2 Physical characteristics of MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂

Catalyst	Surface area	Pore diameter
3% MoV _{0.8} Te _{0.23} O _x /SiO ₂	335	6.6
MoV _{0.8} Te _{0.23} Li _{0.2} O _x /SiO ₂	116	20.5
MoV _{0.8} Te _{0.23} Na _{0.2} O _x /SiO ₂	113	21.9
MoV _{0.8} Te _{0.23} K _{0.2} O _x /SiO ₂	90	25.6
MoV _{0.8} Te _{0.23} Cs _{0.2} O _x /SiO ₂	134	15.1

3.2 MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂的 XRD 表征

图 1 是经相同含量碱金属修饰的 MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂的 XRD 图。

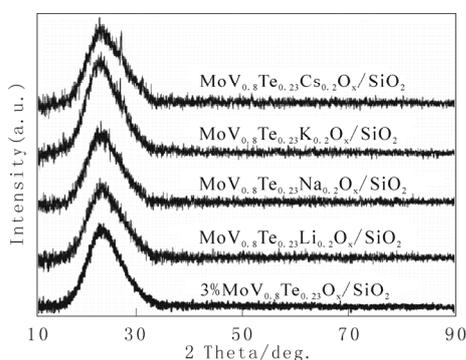


图 1 MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂的常规 XRD 图
Fig.1 XRD patterns for MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ catalysts

由图 1 可知,除了 MoV_{0.8}Te_{0.23}Cs_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂之外,其他催化剂只在 2θ = 14° ~ 33° 范围出现了载体 SiO₂ 的特征衍射峰,未检测到与钼氧、碲氧或

钒氧物种相关的衍射峰,表明这些催化剂上钼氧、碲氧、钒氧物种或其复合氧化物可能都以高分散或无定形状态存在。MoV_{0.8}Te_{0.23}Cs_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂在 2θ = 25.9° 和 29.8° 处出现了归属于晶相 TeO₂ 的衍射峰 (JCPDS, 65-2825)。这可能是由于原来催化剂中一些无定形碲氧物种随着 Cs 的加入转变成晶相 TeO₂ 所致。在反应过程中,TeO₂ 中的 Te-O 活性位被还原后能快速得到体相晶格氧的补充,从而促进晶格氧的传递。这也是添加 Cs 的催化剂反应性能有所提高的原因之一。

3.3 MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂的 Raman 光谱表征

图 2 是 MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂的拉曼谱图。MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ 催化剂都在 1034 cm⁻¹ 附近出现了拉曼峰,且该谱峰位置并未因添加碱金属的种类不同而发生明显改变,该拉曼峰可归属为直接与载体表面键合的分立 O=V(-O-Si)₃ 的 V=O 键伸缩振动,该物种也是烷烃氧化脱氢的活性物种之一^[14,15]。由图可以看出,随着碱金属的加入,3% MoV_{0.8}Te_{0.23}O_x/SiO₂ 催化剂上位于 948 cm⁻¹ 附近、归属为六配位 Te 多钼酸盐物种的特征峰强度有所减弱^[13,16],855 cm⁻¹ 附近归属于 -MoO₃ 的肩峰逐渐偏移至 817 cm⁻¹ 附近^[17-19]。MoV_{0.8}Te_{0.23}M_{0.2}O_x/SiO₂ (M=Li, Na, K) 催化剂都在 817 cm⁻¹ 附近出现了归属于晶相 -MoO₃ 的拉曼峰,尤其是 MoV_{0.8}Te_{0.23}Li_{0.2}O_x/SiO₂ 催化

剂,其在 991 cm^{-1} 附近也出现了归属于晶相 MoO_3 的拉曼峰^[17,20]。由 Raman 表征可知,3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂经相同含量碱金属 Li、Na 和 K 的修饰后,不利于 Te 多钼酸盐在 SiO_2 表面的分散,导致 Te 多钼酸盐物种结构被破坏,而此时被释放的钼氧物种则倾向于以稳定结构的 MoO_3 形式存在。 $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的拉曼谱图与修饰前的 3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂相比,虽未发生很明显的变化,但在 978 cm^{-1} 附近出现了归属于单核 MoO_x 物种中 $\text{Mo}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[17,21],由此可见,Cs 的加入促进了 Mo 物种在催化剂表面的分散。

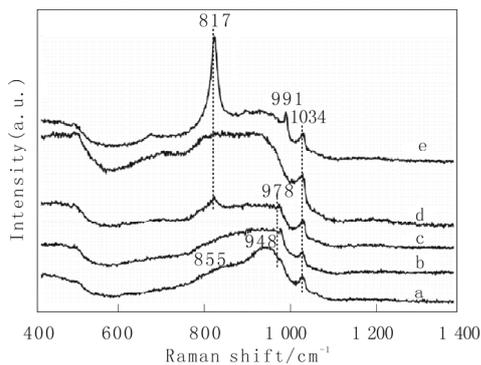


图2 $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{M}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 Raman 谱
Fig.2 Raman spectra of the catalysts

a. 3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$, b. $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$,
c. $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{K}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$, d. $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{Na}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$,
e. $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{Li}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$

3.4 $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{M}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 H_2 -TPR 表征
图 3 是加入相同含量碱金属的 $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{M}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 H_2 -TPR 图。

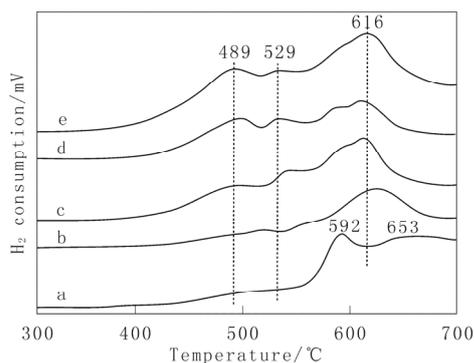


图3 $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{M}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 H_2 -TPR 图
Fig.3 H_2 -TPR profiles of the catalysts

a. 3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$, b. $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{Li}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$,
c. $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{Na}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$, d. $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{K}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$,
e. $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$

3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂在 592 和 653 处出现两个还原峰,前者与 VO_x/SiO_2 催化剂的还原峰温相对应,结合文献^[22, 23]可将其归属为 V^{5+} V^{3+} 的还原过程,后者可归属为 Mo^{6+} Mo^{4+} 的还原过程。结合前文的拉曼表征结果可知,前者对应于

VO_4 物种的还原,后者可归属为多钼酸盐物种的还原。经相同含量碱金属修饰后,催化剂上 592 和 653 处的还原峰位向低温方向偏移,可以观察到 $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{M}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂在 616、529 和 489 附近出现了新的还原峰,同时 592 左右的还原峰强度下降。其中,489 附近出现的归属于碲氧物种的还原峰^[24],表明催化剂在添加碱金属后,出现易还原的碲氧物种,提高了催化剂的可还原性能。

4 结束语

基于上述实验结果我们可以得出以下结论:在 3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂中添加相同含量的碱金属后,只有 Cs 的添加对催化剂的反应性能起到了促进作用。3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂中一些无定形碲氧物种随着 Cs 的加入转变成晶相 TeO_2 ,在反应过程中, TeO_2 中的 Te-O 活性位被还原后能快速得到体相晶格氧的补充,从而促进晶格氧的传递,这也是添加 Cs 的催化剂反应性能有所提高的原因之一。在接下来的工作中,我们将进一步考察 Cs 含量对 3% $\text{MoV}_{0.8}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂性能的影响。

参考文献:

- [1] Guan J Q, Song K, Xu H Y, Wang Z Q, et al. Oxidation of isobutane and isobutene to methacrolein over hydrothermally synthesized Mo-V-Te-O mixed oxide catalysts[J]. Catalysis Communication, 2009, 10(5): 528-532.
- [2] 朱万春,孙方龙,常加贵,李学福,王国甲. 磷钼杂多化合物催化剂上异丁烷的选择氧化[J]. 石油化工, 2003, 32(8): 641-645.
- [3] Costine A, Hodnett B K. Factors limiting selectivity in C3 and C4 amm(oxidation) reactions[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 290(1-2): 9-16.
- [4] Min J S, Mizuno N. Iron as an effective additive for enhancement of catalytic performance of cesium hydrogen salt of molybdophosphoric acid for selective oxidation of isobutane, propane, and ethane under oxygen-rich and -poor conditions and the catalyst design[J]. Catalysis Today, 2001, 66(1): 47-52.
- [5] Sultan M, Paul S, Fournier M, Vanhove D. Evaluation and design of heteropolycompand catalysts for the selective oxidation of isobutane into methacrylic acid[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 259(2): 141-152.
- [6] Huynh Q, Schuurman Y, Delichere P, et al. Study of Te and V as counter-cations in Keggin type phosphomolybdic polyoxometalate catalysts for isobutane oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2009, 261(2): 166-176.
- [7] Guan J Q, Jing S B, Wu S J, et al. Selective oxidation of isobutane over Mo-V-Te mixed oxide catalysts with different tellurium contents[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007, 90(1): 27-33.
- [8] Guan J Q, Wu H S, Song K, et al. Selective oxidation of isobutane over hydrothermally synthesized Mo-V-Te-Sb-O mixed oxide catalysts[J]. Catalysis Communication, 2009, 10(10): 1437-1440.
- [9] Sun X D, Yi X D, Hua W Q, et al. Selective oxidation of isobutane to

- methacrolein over MoVTe mixed oxide supported on SBA-3 and SiO₂[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(8): 1662-1669.
- [10] Ivars F, Solsona B, Botella P, et al. Selective oxidation of propane over alkali-doped Mo-V-Sb-O catalysts[J]. Catalysis Today, 2009, 141(3-4): 294-299.
- [11] Blasco T, Nieto J M J. Oxidation dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 157(1-2):117-142.
- [12] Corma A, Lopez-Nieto J M, Paredes N, et al. Oxidation dehydrogenation of propane over supported-vanadium oxide catalysts[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1992, 72: 213-220.
- [13] Solsona B, Vazquez M I, Ivars F, et al. Selective oxidation of propane and ethane on diluted Mo-V-Nb-Te mixed-oxide catalysts[J]. Journal of catalysis, 2007, 252(2): 271-280.
- [14] Blasco T, Nieto J M L. Oxidation dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 157(1-2): 117-142.
- [15] Corma A, López-Nieto J M, Paredes N, et al. Oxidative dehydrogenation of propane over supported-vanadium oxide catalysts[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1992, 72: 213-220.
- [16] Mestl G, Srinivasan T K K. Raman spectroscopy of monolayer-type catalysts: supported molybdenum oxides[J]. Catalysis Review - Science Engineering, 1998, 40: 451-570.
- [17] Williams C C, Ekerdt J G, Jehng J M, et al. A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of silica-supported molybdenum oxide[J]. Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(22): 8781-8791 .
- [18] Holmes S A, Al-Saeedi J, Gulians V V, et al. Solid state chemistry of bulk mixed metal oxide catalysts for the selective oxidation of propane to acrylic acid[J]. Catalysis Today, 2001, 67(4): 403-409.
- [19] Wachs I E, Jehng J M, Ueda W. Determination of the chemical nature of active surface sites present on bulk mixed metal oxide catalysts[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(6): 2275-2284 .
- [20] Al-Saeedi J N, Gulians V V. High-throughput experimentation in multicomponent bulk mixed metal oxides: Mo-V-Sb-Nb-O system for selective oxidation of propane to acrylic acid[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 237(1-2): 111-120.
- [21] Banares M A, Wachs I E. Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2002, 33(5): 359-380.
- [22] Cordero R L, Agudo A L. Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of MoO₃/Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂ catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading[J]. Applied Catalysis, 1991, 74(1): 125-136.
- [23] Arena F, Frusteri F, Parmaliana A. How oxide carriers affect the reactivity of V₂O₅ catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane[J]. Catalysis Letters, 1999, 60(1-2): 59-63.
- [24] 何益明. 丙烷选择氧化制丙烯酸酯 Mo(V)BiTeO/SiO₂ 催化剂的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2006 .

惠普 Indigo 在以色列建成全新油墨厂

近日,惠普在以色列新建的占地 11,000 平方米的印刷油墨工厂正式开业,并将从 5 月份开始承担新一代惠普 Indigo 数码印刷机专用油墨生产。

惠普 Indigo 此次的新动作,旨在更好的切合当前市场需求及传统胶印市场向数码印刷转变的发展步伐。惠普 Indigo 在整个公司 2012 财年第四季度的销售额,相比 2011 年同期增长约 20%。此外,该部门在全球商业印刷设备行业的市场地位也进一步得到提升,达到了 71%,同比去年市场占有率上涨 13%。

惠普 Indigo 新建的工厂在以色列工业建筑和惠普全球工厂中,首次达到绿色建筑标准认证(LEED)。在建筑设计方面充分考虑到可持续发展的厂地开发、节水功能、能源环保、材料保护和室内环保质量等环保因素,所有都符合惠普所做的环保责任承诺。

惠普 Indigo 位于 Kiryat Gat 市的工厂建筑面积加上新建工厂面积共达 5.6 万平方米,且未来有望再次扩建。此处工厂同样包括企业培训和惠普 Indigo 数字印刷设备出厂前的最终检测环节的工作。此前,惠普 Indigo 在新加坡也有油墨生产厂。

亚太和日本地区图形解决方案事业部 Indigo /Inkjet 数字印刷解决方案部门总监兼总经理 Ronen Samuel 指出:“满足永洪这样的数字印刷客户的需求对于我们非常重要,它会推动我们未来的业务决策。以色列全新的油墨制造工厂能让我们为自己的大型数字印刷机高效地提供高质量油墨,确保我们的客户能够得到自己所需的油墨,从而满足其用户需求并帮助其业务不断发展。”随后,惠普公司推出的第一款拥有胶印品质的 Indigo 10000 数码印刷机,也将从这家新建工厂进行检测后对外运输。