

丙烷氧化脱氢催化剂 Ag-Mo-P-O 中 MoO<sub>3</sub> 的作用\*张 昕 万惠霖<sup>1</sup> 翁维正<sup>1</sup> 伊晓东<sup>1</sup>

(清华大学化学系, 一碳化学与化工国家重点实验室, 北京 100084;

<sup>1</sup> 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、XPS、EPR、NH<sub>3</sub>-DRIFT、异丙醇分解反应和催化剂性能评价等方法比较研究了一系列 Ag-Mo-P-O (AMP) 催化剂的性质和催化性能。实验结果表明, AMP 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 两相之间产生由“一致性界面”引起的协同效应, 两相相互作用的程度和接触程度影响该协同效应。该协同效应调变了催化剂中 Mo<sup>5+</sup> 的浓度、催化剂的可还原性和酸性, 从而影响了丙烷氧化脱氢制丙烯催化剂的性能。在 AMP 催化剂中存在适量的 MoO<sub>3</sub> 有助于获得较高的丙烯选择性和收率。

**关键词:** 丙烷, 氧化脱氢, 丙烯, Mo 基催化剂, MoO<sub>3</sub>, 协同效应

**中图分类号:** O643

丙烷氧化脱氢制丙烯是优化利用丙烷的重要途径。Mo 基催化剂是继 V 基催化剂 (如 VMgO 等) 之后又一类性能良好的丙烷氧化脱氢制丙烯催化剂<sup>[1-4]</sup>。研究发现, Mo 基丙烷氧化脱氢催化剂中存在 MoO<sub>3</sub> 影响催化剂的性能, 但对其作用还需要深入研究。我们制备了一系列的 Ag-Mo-P-O 催化剂 (记作 AMP), 用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、XPS、EPR、NH<sub>3</sub>-DRIFT、异丙醇分解反应和催化剂性能评价等方法比较研究了它们的催化性能, 讨论了相关催化剂中 MoO<sub>3</sub> 对催化剂性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

取一定量的 Ag<sub>2</sub>O、MoO<sub>3</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 固体粉末, 在混合物中加入适量的去离子水并充分研磨, 然后在 383 K 烘干, 在 623 K 焙烧 5 h, 再在 823 K 下焙烧 12 h 制成催化剂。所得的催化剂经过研磨、压片、碾碎后, 筛取 60 ~ 80 目的颗粒备用。AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的制备参照文献[5]。

### 1.2 催化剂的表征

XRD 实验在 Rigaku Rotiflex D/Max-C 型 X 粉

末衍射仪上进行, Cu K<sub>α</sub> (λ = 0.154 06 nm), 扫描速度 5 (°) · min<sup>-1</sup>, 管压 30 kV, 管流 20 mA。

H<sub>2</sub>-TPR 实验在自建的 TPR-MS 装置上进行。尾气用 Omin-Star 四极质谱在线检测。催化剂用量 100 mg (60 ~ 80 目)。实验前催化剂先在 773 K 下通 O<sub>2</sub> (φ = 99.995%) 焙烧 30 min, 并在 O<sub>2</sub> (99.995%) 气流中降至室温。然后, 切入 He (99.995%) 吹扫系统中的 O<sub>2</sub> 直至基线平稳, 再向系统中切入 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气 [5% H<sub>2</sub> + 95% N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> (> 99.9%)], N<sub>2</sub> (99.999%), 15 mL · min<sup>-1</sup>, 并以 10 K · min<sup>-1</sup> 的速率程序升温。

XPS 实验在 VG ESCLAB MK-II 型光电子能谱仪上进行, Al K<sub>α</sub> (1 486.6 eV, 10.1 kV)。以表面污染碳的 C 1s 结合能 284.7 eV 为内标校正其它元素的结合能。测量误差为 ± 0.2 eV。

EPR 实验在 Bruker ER-200D-RC 型顺磁共振仪上进行, 功率 20.4 mW, 调制频率 9.57 kHz, 调制幅度 6.7 Gpp, 粉末样品 200 mg。

NH<sub>3</sub>-DRIFT 实验在 Nicolet-740 红外光谱仪上进行。采用 MCT-B 检测器, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>。粉末催化剂样品先置于漫反射样品池中吸附 NH<sub>3</sub> 一定时

2002-01-07 收到初稿, 2002-03-27 收到修改稿 联系人: 张 昕 (E-mail: zhangxinzhongcn@yahoo.com.cn) \* 国家重点基础研究发展规划 (G1999022408) 资助项目

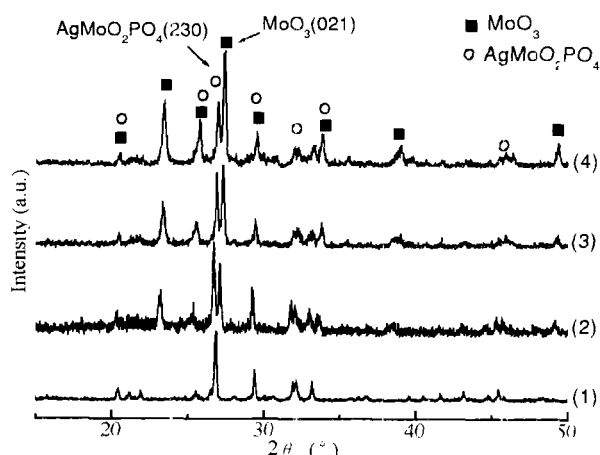


图1 AMP 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of AMP catalysts

(1) AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (2) AMP-1, (3) AMP-2, (4) AMP-3

间,接着用 N<sub>2</sub> 吹扫体系中的 NH<sub>3</sub>, 然后摄取样品的漫反射红外光谱。

异丙醇分解反应实验在催化剂性能评价装置上进行, 异丙醇置于恒温加套鼓泡装置中, 其饱和蒸汽用 N<sub>2</sub> (20 mL · min<sup>-1</sup>) 带入催化剂床层, 反应温度 473 K. 产物分析同催化剂性能评价。

### 1.3 催化剂性能评价

在常压、连续流动固定床微型反应装置上进行. 石英直管反应器内径为 6 mm. 催化剂用量 500 mg. 反应尾气在进入色谱取样阀前保持在 393 K, 以防止反应产物冷凝. 原料气和反应尾气用气相色谱仪 (102-GC、103-GC, 上海分析仪器设备厂) 在线检测. 用涂覆了角鲨烷的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 色谱柱和碳分子筛柱并联检测 (TCD) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>, 用 GDX-103 色谱柱检测 (FID) 丙烯醛、丙醛、丙酮、乙醛等含氧有机产物。

## 2 结果与讨论

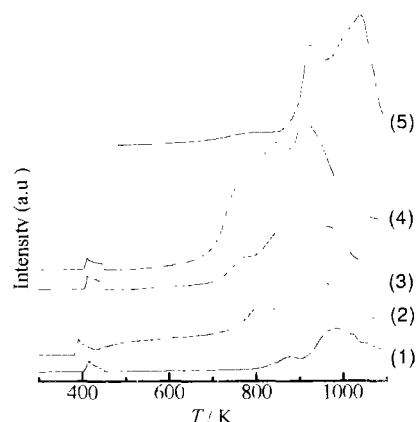
### 2.1 催化剂的表征

**XRD 表征** 从图 1 可以看出, AMP 催化剂中主要含有 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 两相. 如果以 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 最强峰 (230) 的强度和 MoO<sub>3</sub> 最强峰 (021) 的强度近似表示催化剂中两相的含量, 则催化剂中 MoO<sub>3</sub> 和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的摩尔比分别为 0.8 (记作 AMP-1), 1.1 (AMP-2) 和 1.3 (AMP-3). Kierkegaard 等人<sup>[5]</sup> 研究表明, AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 Mo 落位在类似 [MoO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> 八面体的结构中, Ag 落位在由 [MoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 围成的

孔道中, [MoO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> 八面体和 [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> 四面体相连构成 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的层状结构. MoO<sub>3</sub> 中的 Mo 落位在 [MoO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> 八面体中, [MoO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> 八面体共边和共角相连构成 MoO<sub>3</sub> 的层状结构<sup>[6-7]</sup>. 由此看来, MoO<sub>3</sub> 和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的结构具有相似性。

**H<sub>2</sub>-TPR** AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 AMP 催化剂在 420 K 附近均出现一个较弱的还原峰, 它们可能是 Ag<sup>+</sup> ⇒ Ag<sup>0</sup> 的还原过程. AMP 催化剂 Ag<sup>+</sup> 还原峰温度略低于 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 催化剂 Ag<sup>+</sup> 的还原峰温度. 在 AMP 催化剂中, 随 MoO<sub>3</sub> 含量增加, Ag<sup>+</sup> 还原峰温度略有升高. AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 催化剂在 874 和 987 K 处有两个 H<sub>2</sub> 还原峰 (图 2), 它们可分别归属为 Mo<sup>6+</sup> ⇒ Mo<sup>4+</sup> 和 Mo<sup>4+</sup> ⇒ Mo<sup>0</sup> 两个还原过程<sup>[11]</sup>. AMP 催化剂分别在 759 (769, 795) K, 846 (879, 902) K 和 917 (962, 984) K 出现三个主要的 H<sub>2</sub> 还原峰, 它们可能分别是 Mo<sup>6+</sup> ⇒ Mo<sup>5+</sup>, Mo<sup>5+</sup> ⇒ Mo<sup>4+</sup> 和 Mo<sup>4+</sup> ⇒ Mo<sup>0</sup> 的还原过程<sup>[11-12]</sup>. 与 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 催化剂相比, AMP 在较低温度出现还原峰, 并且单位质量的 AMP 催化剂还原峰面积较大, 所以, AMP 催化剂比 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 更容易还原. 随着 AMP 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, 催化剂相应的还原峰温度升高, 还原峰面积降低, 催化剂的可还原性减弱. AMP 催化剂的 H<sub>2</sub> 还原峰型、还原峰温度、还原峰面积与 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 催化剂的不同, 说明 AMP 催化剂中 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 发生了相互作用。

**XPS 表征** 图 3 是催化剂的 XPS 图. MoO<sub>3</sub> 表

图2 AMP 催化剂和 MoO<sub>3</sub> 的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图Fig. 2 H<sub>2</sub>-TPR profiles of AMP catalystsand MoO<sub>3</sub>(1) AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (2) AMP-3, (3) AMP-2,(4) AMP-1, (5) MoO<sub>3</sub>

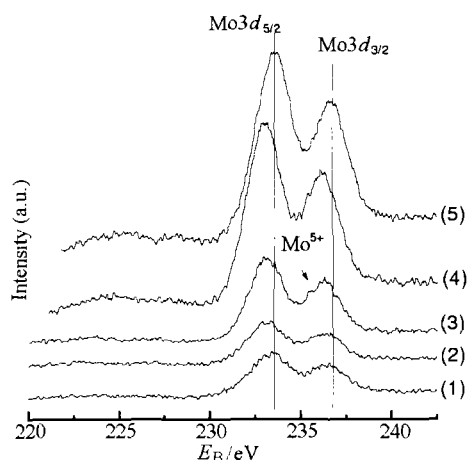


图3 AMP催化剂和MoO<sub>3</sub>的Mo3d XPS图  
Fig. 3 XPS spectra of Mo3d on AMP catalysts and MoO<sub>3</sub>

(1)AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (2)AMP-3, (2)AMP-2,  
(4)AMP-1, (5)MoO<sub>3</sub>

面 Mo3d<sub>5/2</sub> 的结合能为 233.5 eV, Mo3d<sub>3/2</sub> 的结合能为 236.7 eV. AMP 催化剂 Mo3d 的结合能低于 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 表面 Mo3d 的结合能, 所以 AMP 催化剂上具有较多的配位不饱和 Mo. 随着 AMP 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, 催化剂 Mo3d<sub>5/2</sub> 的结合能从 232.9 eV 升高到 233.2 eV, 表明随着 AMP 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, 催化剂表面 Mo

核外电子的密度减少, 配位不饱和 Mo 的量减少, 氧缺位的量减少. 另外, 在 234.5 eV 处还检测到一个可归属于 Mo<sup>5+</sup> 的 Mo3d<sub>3/2</sub> 的肩峰, 表明在 AMP 催化剂表面存在 Mo<sup>5+</sup>.

**EPR 表征** 图 4(A) 是催化剂的 EPR 谱图. 在催化剂中检测到  $g_1 = 1.94$  和  $g_2 = 1.89$  的 EPR 信号, 它们是由催化剂中的 Mo<sup>5+</sup> 产生的<sup>[8]</sup>. 在 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 AMP 催化剂中没有明显检测到 Mo<sup>5+</sup> 的 EPR 信号的超精细结构 ( $S = 1/2, I = 5/2$ ), 且谱峰较宽, 这可能是由于催化剂中 Mo<sup>5+</sup> 的含量较多, Mo<sup>5+</sup> 之间的相互作用较强的缘故<sup>[9]</sup>. AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 Mo<sup>5+</sup> 的 EPR 信号强度和峰宽度低于 AMP 催化剂中 Mo<sup>5+</sup> 的 EPR 信号强度和峰宽度, 表明 AMP 催化剂中 Mo<sup>5+</sup> 的浓度较高. AMP 催化剂中随着 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, Mo<sup>5+</sup> EPR 信号的强度减弱, 峰宽度变窄, 表明催化剂中随着 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, 单位质量催化剂中 Mo<sup>5+</sup> 的浓度减少. 在 MoO<sub>3</sub> 中检测到 Mo<sup>5+</sup> 的 EPR 信号的超精细结构, 并且其强度较低, 这表明 MoO<sub>3</sub> 中 Mo<sup>5+</sup> 的含量较少.

图 4(B) 是 AMP-2 催化剂在不同条件下处理后的 EPR 谱图. 氧处理后的 AMP-2 催化剂 (在 773 K 用 O<sub>2</sub> 处理 15 min 后, 再在 N<sub>2</sub> 中降至室温, 样品封管后检测) 和新鲜催化剂相比, 其 Mo<sup>5+</sup> 的 EPR 信号

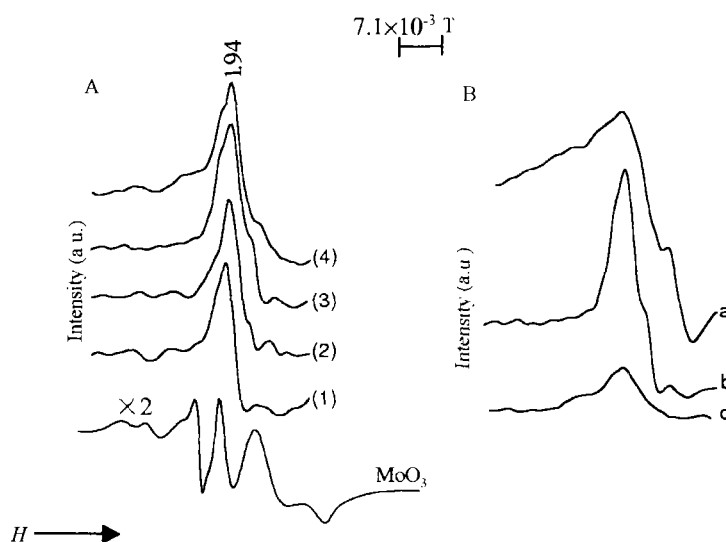


图4 AMP催化剂和MoO<sub>3</sub>的EPR谱图

Fig. 4 EPR spectra of MoO<sub>3</sub> and AMP catalysts

A: 1)AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2)AMP-3, 3)AMP-2, 4)AMP-1; B: a)used AMP-2 catalyst, b)fresh AMP-2 catalyst,  
c)AMP-2 catalyst treated by O<sub>2</sub> flow at 773 K for 15 min

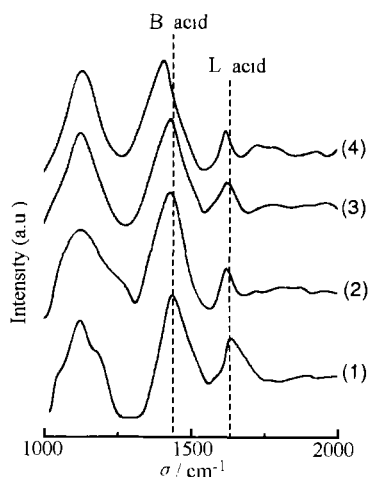


图5 AMP 催化剂和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的 NH<sub>3</sub>-DRIFT 光谱图  
Fig. 5 NH<sub>3</sub>-DRIFT spectra of AMP catalysts and AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

(1)AMP-1, (2)AMP-2, (3)AMP-3, (4)AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

强度降低, 这一结果表明 Mo<sup>5+</sup> 具有活化分子氧的能力. 反应后 (反应条件为 773 K, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 3/1/4, 2400 mL · (g · cat)<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>) 催化剂 Mo<sup>5+</sup> 的 EPR 强度比新鲜催化剂中 Mo<sup>5+</sup> 的 EPR 信号强度增强, 并且谱峰发生宽化, 说明反应后催化剂中 Mo<sup>5+</sup> 含量增加, 这是因为反应气是还原性的, 反应中 Mo<sup>6+</sup> 被还原. 以上结果表明, Mo<sup>5+</sup> 参与催化剂上丙烷氧化反应.

**NH<sub>3</sub>-DRIFT 表征** 用 NH<sub>3</sub>-DRIFT 表征了催化剂的酸性 (图 5). 从中可以看出, 在 1430 cm<sup>-1</sup> 和 1620 cm<sup>-1</sup> 附近检测到两个红外峰, 分别是催化剂表面 B 酸中心和 L 酸中心与 NH<sub>3</sub> 作用产生的特征红外峰<sup>[10]</sup>. AMP 催化剂上 B 酸中心和 L 酸中心对应的红外峰的波数高于 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 上 B 酸中心和 L 酸中心对应的红外峰, 这说明 AMP 催化剂的酸性强于 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. 随着 AMP 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, 催化剂表面 B 酸中心对应的红外峰 (1430 cm<sup>-1</sup>) 和 L 酸中心对应的红外峰 (1620 cm<sup>-1</sup>) 分别向低波数移动, 表明随着 AMP 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 含量的增加表面 B 酸性和 L 酸性减弱. 前人的研究工作表明<sup>[10-14]</sup>, MoO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 等表面上 Mo 的配位不饱和程度可以看作催化剂的 L 酸性. Li 等人<sup>[15]</sup> 研究表明 H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 上配位不饱和的 Mo 周围的氧缺位负责催化剂的 L 酸性, 随着催化剂中配位不饱和 Mo 含量增加, 催

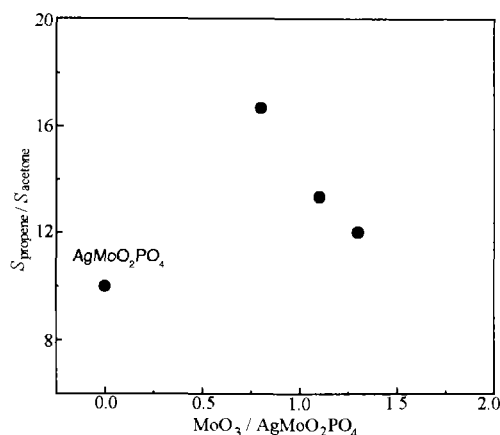


图6 AMP 催化剂和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 异丙醇分解反应性能  
Fig. 6 Catalytic performance of decomposition of isopropanol on AMP catalysts and AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

剂 L 酸性增强. 因此, AMP 催化剂上 L 酸中心可能主要是由配位不饱和的 Mo (如 Mo<sup>5+</sup>) 周围的氧缺位产生的, 随着 AMP 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, 催化剂中配位不饱和的 Mo 的浓度 (氧缺位的浓度) 减少, 催化剂的 L 酸性降低.

**异丙醇分解反应表征** 异丙醇分解反应可以作为检测催化剂酸-碱性的探针反应. 催化剂上的酸中心负责使异丙醇脱水生成丙烯, 而异丙醇在碱中心作用下生成丙酮. 因此, 在异丙醇分解反应产物中, 丙烯的选择性和丙酮的选择性之比 ( $S_{\text{propene}}/S_{\text{acetone}}$ ) 可以近似表示催化剂的酸-碱性<sup>[16-17]</sup>. 从图 6 中可以看出, 在 AMP 催化剂上进行异丙醇分解反应, 产物中  $S_{\text{propene}}/S_{\text{acetone}}$  高于在 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 上进行异丙醇分解反应的结果, 表明 AMP 具有比 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 强的酸性. 随着 AMP 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, 异丙醇分解反应中  $S_{\text{propene}}/S_{\text{acetone}}$  降低, 表明随着 AMP 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 含量的增加其酸性减弱. 这一结果和 NH<sub>3</sub>-DRIFT 的结果相似.

## 2.2 催化剂性能评价

由表 1 可见, MoO<sub>3</sub> 不具有丙烷氧化脱氢制丙烯的性能. AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 丙烷氧化脱氢的活性较低, CO<sub>x</sub> 是主要产物. AMP 催化剂表现出比 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 分别作为催化剂时高的丙烷转化率和丙烯选择性. AMP 催化剂中随着 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, 丙烷的转化率降低, 丙烯的选择性增加, CO<sub>x</sub> 的选择性降低. 由于丙烷氧化脱氢是表面结构敏感型反应, 所以我们进一步考察了催化剂上

表 1 催化剂的丙烷氧化脱氢性能

Table 1 Catalytic performance of oxidative dehydrogenation of propane on catalysts

Catalyst	Special area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Conv. ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) (%)	Selectivity (%)				Yield (%) <sup>c</sup>	
			$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{-O}^a$	$\text{C}_2^b$	$\text{CO}_x$	$\text{C}_3\text{H}_6$	
$\text{MoO}_3$	45.0	—						
$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$	10.6	4.3	18.0	12.0	22.6	45.7	0.8	0.07
AMP-1	15.2	14.4	22.5	—	25.2	52.3	3.2	0.21
AMP-2	16.8	10.9	67.9	10.4	3.2	18.5	7.4	0.44
AMP-3	18.5	6.2	75.2	8.4	6.3	10.1	4.7	0.25

a) acetone, propanal and acrolein; b) ethane, ethene, acetaldehyde;

c) special yield = conv. ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )  $\times$  selectivity ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) / special area;

Reaction conditions: 773 K,  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 3/1/4$ ,  $2400 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , atmospheric pressure

丙烯比收率 (比收率 = 丙烷转化率  $\times$  丙烯选择性 / 催化剂比表面积) 随催化剂组成的变化。AMP 催化剂丙烷氧化脱氢制丙烯的比收率要高于在  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  催化剂上的结果, 并且随着 AMP 催化剂中  $\text{MoO}_3$  含量的增加, 在 AMP-2 催化剂上获得丙烯比收率最高。AMP 催化剂中主要含有  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  和  $\text{MoO}_3$  两相, 由此可见, 在 AMP 催化剂中  $\text{MoO}_3$  和  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  之间存在协同催化作用; AMP 催化剂中  $\text{MoO}_3$  的含量影响其丙烷氧化脱氢性能。

由以上实验结果可以看出, 催化剂中  $\text{MoO}_3$  的含量调变催化剂的可还原性、催化剂中  $\text{Mo}^{5+}$  (氧缺位) 的浓度和催化剂的酸性, 并且影响催化剂丙烷氧化脱氢的性能。这是因为 AMP 催化剂中的主要两相  $\text{MoO}_3$  和  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  之间存在协同作用的缘故。XRD 研究表明,  $\text{MoO}_3$  和  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  结构相似。当两相接触时, 两相之间产生“一致性”界面 (coherent interface), 因此, 界面能垒降低, 这将有利于各种物种 (原子、离子、电子) 通过界面进行扩散<sup>[18-19]</sup>。这些物种通过界面的扩散将调变催化剂的可还原性和催化剂中不同氧化态元素的比例, 这一协同效应的程度和两相接触程度有关<sup>[18-19]</sup>。随着 AMP 催化剂中  $\text{MoO}_3$  含量的增加, 两相之间的接触程度发生变化。因此, AMP 催化剂中随着  $\text{MoO}_3$  含量的不同, 催化剂的可还原性、 $\text{Mo}^{5+}$  (氧缺位) 的浓度以及酸性发生变化。催化剂上配位不饱和 Mo 周围的氧缺位 (L 酸性位) 不仅可以和分子氧作用生成负责丙烷脱氢活化的活性氧物种, 而且还为吸附和稳定中间物种 (如丙基或丙氧基) 和产物丙烯提供了

活性位<sup>[15]</sup>。提高催化剂上配位不饱和 Mo 的浓度和催化剂的可还原性, 有利于丙烷活化, 所以, 随着催化剂中  $\text{Mo}^{5+}$  (氧缺位) 浓度的增加、酸性的增强和催化剂可还原性增强, 丙烷转化率增加。但是, 催化剂中  $\text{Mo}^{5+}$  (氧缺位) 浓度过高、酸性和可还原性过强, 将导致丙烯在催化剂上吸附较牢固并发生深度氧化, 产物中  $\text{CO}_x$  的选择性增加。所以在 AMP-1 催化剂上丙烷的转化率较高, 丙烯的选择性较低。AMP-3 催化剂  $\text{Mo}^{5+}$  (氧缺位) 浓度较低, 酸性和可还原性较弱, 所以其对丙烷的转化率较低, 而反应中生成的丙烯易于从表面脱附, 对丙烯的选择性较高。由此看来, 在 AMP 催化剂 (如 AMP-2) 中存在适量的  $\text{MoO}_3$ , 即适当的提高催化剂  $\text{Mo}^{5+}$  (氧缺位) 浓度、可还原性和酸性, 将有助于获得高的丙烯选择性和收率。Barrault 和 Courtine 等人<sup>[19-20]</sup> 报导了在丙烷氧化脱氢 Ni-Mo-O 催化剂中  $\text{NiMoO}_4$  和  $\text{MoO}_3$  两相之间存在由“一致性界面”引起的协同效应, 随着催化剂中  $\text{NiMoO}_4$  和  $\text{MoO}_3$  含量的变化, 催化剂的性质和丙烷氧化脱氢性能不同。在  $\text{MoO}_3/(\text{MoO}_3 + \text{NiMoO}_4) = 0.25$  的 Ni-Mo-O 催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯的性能最好。

### 3 结论

AMP 催化剂中  $\text{MoO}_3$  和  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  之间存在协同作用, 该作用调变了催化剂  $\text{Mo}^{5+}$  (氧缺位) 浓度、可还原性和酸性, 从而影响催化剂丙烷氧化脱氢制丙烯的性能。AMP 催化剂中存在适量的  $\text{MoO}_3$  有助于获得高的丙烯选择性和收率。

## References

- 1 Yoon Y S, Ueda W, Moro-oka Y. *Catal. Lett.*, **1995**, **35**(1/2): 57
- 2 Lee K H, Yoon S Y, Ueda W. *Catal. Lett.*, **1997**, **46**(2): 267
- 3 Stern D L, Grasselli R K. *J. Catal.*, **1997**, **167**(2): 550
- 4 Yoon Y S, Suzuki K, Hayakawa T. *Catal. Lett.*, **1999**, **59**(1/2): 165
- 5 Kierkegaard P, Holmen S. *Ark. Kemi*, **1963**, **23**(1): 213
- 6 Mestl G, Srinivasan T K K. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **1998**, **40**(4): 451
- 7 Harb J, Lalik E. *Catal. Today*, **1997**, **33**(1): 119
- 8 Sancier K M, Dozono T, Wise H. *J. Catal.*, **1971**, **23**(1): 270
- 9 Zhang W D, Au C T, Wan H L. *Appl. Catal. A*, **1999**, **181**(1): 63
- 10 Yin YG. Characterization Means for Heterogeneous Catalysts. Beijing: Chemical Engineering Press, 1988: 487 [尹元根. 多相催化剂的研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988: 487]
- 11 Belokopytov Y V, Kholyavenko K M, Gerei S V. *J. Catal.*, **1979**, **60**(1): 1
- 12 Kiviat F E, Petrakis L. *J. Phys. Chem.*, **1973**, **77**(9): 1232
- 13 Segawa K, Millman W S. *J. Catal.*, **1986**, **101**(1): 218
- 14 Alsodorf E, Hank W, Schrabel K H. *J. Catal.*, **1986**, **98**(1): 82
- 15 Li W, Oshihara K, Ueda W. *Appl. Catal. A*, **1999**, **182**(2): 357
- 16 Tanabe K. Solid Acid and Bases: Their Catalytic Properties. Tokyo: Kodansha Press, 1970
- 17 Abello M C, Gomez M F, Cadus L E. *Catal. Lett.*, **1998**, **53**(1/2): 185
- 18 Gervasini A, Auroux A. *J. Catal.*, **1991**, **131**(1): 190
- 19 Courtine P, Bordes E. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **111**: 177
- 20 Barrault C, Baito L, Ganne M. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **111**: 375

The Effect of MoO<sub>3</sub> in Ag-Mo-P-O Catalysts on Oxidative Dehydrogenation of Propane\*Zhang Xin Wan Hui-Lin<sup>1</sup> Weng Wei-Zheng<sup>1</sup> Yi Xiao-Dong<sup>1</sup>(*State Key Laboratory of C<sub>1</sub> Chemistry and Technology, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084;**<sup>1</sup>State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)*

**Abstract** A series of AMP catalysts with different composition were prepared. These catalysts have been characterized by XRD, H<sub>2</sub>-TPR, XPS, EPR, NH<sub>3</sub>-DRIFT, decomposition of isopropanol reaction. The catalytic performance of oxidative dehydrogenation of propane on these catalysts was also examined. These results indicate that "coherent interface" exists between MoO<sub>3</sub> and AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in AMP catalysts, leading to synergetic catalytic effect. The strength of synergetic effect is due to interaction and mutual covering of the two phases. The synergetic effect modified the concentration of Mo<sup>5+</sup>, the reducibility and the acidity of AMP catalysts, leading to the influence on catalytic performance of oxidative dehydrogenation of propane to propene. The higher selectivity and yield of propene can be obtained on AMP catalysts with available quantity of MoO<sub>3</sub>.

**Keywords:** Propane, Oxidative dehydrogenation, Propene, Mo-based catalyst, MoO<sub>3</sub>, Synergetic effect

Received: January 7, 2002; Revised: March 27, 2002. Correspondent: Zhang Xin (E-mail: zhangxinzhangan@yahoo.com.cn). \*The Project Supported by NKBRP (G1999022408)