

• 研究论文 •

## 负载型 MgO 催化苯乙酮 Meerwein-Ponndorf-Verley 反应中的载体效应

徐春雷 张波\* 袁剑 卢晗锋 陈银飞 葛忠华

(浙江工业大学化学工程与材料学院工业催化研究所 杭州 310014)

**摘要** 通过浸渍法制备活性炭(AC)、全硅介孔分子筛 MCM-41、硅胶( $\text{SiO}_2$ )、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  等四种载体负载的 MgO 催化剂, 考察其在以异丙醇为氢源的苯乙酮 Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 反应中的催化活性, 并和纯 MgO 进行对比研究, 同时对样品进行 XRD、TEM、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、XPS 及  $\text{CO}_2$ -TPD 等表征分析, 研究载体效应对催化剂活性的影响. 结果表明: 纯 MgO 因其比表面积较小, 表面暴露的碱中心数目较少, 其活性较低. 10% MgO/AC 中 MgO 具有良好的分散性, 且与 AC 载体不发生强相互作用, MgO 以小晶粒形式存在于载体表面, 致使催化剂表面的碱中心数目显著提高; 另外, 苯乙酮上苯环  $\pi$  电子与 AC 载体中石墨层  $\pi$  电子可能存在相互作用, 致使催化剂活性中心附近的苯乙酮浓度增大; 上述两方面原因使该催化剂具有良好的活性. 而在 10% MgO/MCM-41, 10% MgO/ $\text{SiO}_2$ , 10% MgO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中, 载体均与 MgO 发生强相互作用, 使得其碱中心数目急剧下降, 导致其催化活性不明显.

**关键词** 载体效应; 氧化镁; 苯乙酮; MPV 反应

## Support Effect on the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Acetophenone over Supported Magnesium Oxide Catalysts

Xu, Chunlei Zhang, Bo\* Yuan, Jian Lu, Hanfeng Chen, Yinfei Ge, Zhonghua

(Institute of Industrial Catalysis, College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

**Abstract** Magnesium oxide supported on active carbon (AC), siliceous mesoporous molecular sieve MCM-41, silica ( $\text{SiO}_2$ ) and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , respectively, was prepared by the impregnation method. Their catalytic activities in the Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reduction of acetophenone with 2-propanol as a reducer were investigated, and compared to that of pure MgO catalyst. At the same time, the catalysts were characterized with XRD, TEM,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, XPS and  $\text{CO}_2$ -TPD methods. Support effect on the activity of catalyst was studied. The results show that the catalytic activity of pure MgO is low, due to the smaller specific surface area resulting in the less basic sites on its surface. In the 10% MgO/AC catalyst, the high surface area of AC and no strong interaction of MgO with AC support favor the high dispersion of MgO on the surface of AC to form very small crystallites leading to a clear increase of basic sites on the surface of catalyst. On the other hand, the concentration of acetophenone near the active sites in the catalyst increases because of the possible  $\pi$ -electron interaction between the benzene ring in the acetophenone and graphite layer of AC support. The effects of above two aspects lead to a significant increase of the catalytic activity of 10% MgO/AC compared to pure MgO. The 10% MgO/MCM-41, 10% MgO/ $\text{SiO}_2$ , 10% MgO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  are hardly active due to the strong interaction of MgO with the support materials resulting in the dramatic decrease of number of basic sites on the surface of these catalysts.

**Keywords** support effect; magnesium oxide; acetophenone; MPV reduction

\* E-mail: zb10006093@Tom.com

Received July 20, 2010; revised October 8, 2010; accepted October 21, 2010.

$\alpha$ -苯乙醇是医药、香料、农药等诸多精细化工领域的重要中间体及原料. 传统的植物提取及微生物发酵等方法生产  $\alpha$ -苯乙醇产量有限、生产成本高昂, 因此现代工业中往往以苯乙酮为原料, 通过加氢反应来大规模合成  $\alpha$ -苯乙醇. 此类反应若以 Pt, Ru 等<sup>[1-3]</sup>贵金属作为催化剂, 以氢气为氢源直接加氢时, 虽然反应效率较高, 但可能存在苯环被加氢等副反应, 从而导致  $\alpha$ -苯乙醇选择性降低, 且反应一般在高压下进行, 催化剂较为昂贵, 因此增加了生产成本. Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 反应是一类氢转移反应, 其以醇为氢源, 对羰基进行高选择性加氢还原反应而不影响其他的不饱和键, 且反应条件温和(常压, 氢源醇的沸点为反应温度), 可成为制备  $\alpha$ -苯乙醇的一条便利途径.

MPV 反应早期多采用均相催化反应<sup>[4-6]</sup>, 主要使用 Al、Sm 及其他镧系金属的醇盐作为催化剂, 其反应效率较高, 但存在催化剂用量过大、难以重复使用、反应后催化剂与产物分离困难并产生大量污染物等诸多缺点, 目前 MPV 多相催化反应逐渐取代均相催化反应成为研究的主要方向. 研究较多的 MPV 多相催化剂有金属氧化物<sup>[7,8]</sup>、水滑石<sup>[9]</sup>、沸石<sup>[10]</sup>等, 但上述催化剂在苯乙酮的 MPV 反应中催化效果均不甚理想. 各类催化剂中 MgO 催化剂制备简单, 成本低廉, 在苯乙酮的 MPV 反应中具有一定的催化活性<sup>[11]</sup>.

众所周知, 通过将催化剂负载到载体上来提高其活性是设计制备催化剂的一种重要方法, 因为载体不仅起到分散活性组分以提高活性位暴露数目的效果, 并且若载体与活性组分之间发生相互作用时可能会改变催化剂的整体性能. 活性炭不仅具有很高的比表面积(在 1000 m<sup>2</sup>/g 左右)、丰富的微孔结构、较宽泛的孔径分布, 且骨架结构牢固、表面具有较多的各类官能团, 因此除用作吸附剂外, 也常作为催化剂载体使用; 全硅介孔分子筛 MCM-41 是 1992 年 Mobil 公司研制的一类材料, 不仅比表面积高(一般大于 1000 m<sup>2</sup>/g)、介孔结构规整有序可调变, 且表面具有丰富的 Si-OH, 因此常作为载体来接枝或者负载催化活性组分, 在催化研究中有广泛的使用; 而  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及硅胶虽然比表面积小于上述两种载体, 但也较高(一般在 200~300 m<sup>2</sup>/g), 且结构稳定, 在工业中常被用作催化剂载体. 本文选取这四种载体, 采用浸渍法制备负载型 MgO 催化剂, 将其用于以异丙醇为氢源、苯乙酮经氢转移生成  $\alpha$ -苯乙醇的 MPV 反应中, 并结合 XRD、TEM、N<sub>2</sub> 吸脱附、XPS、CO<sub>2</sub>-TPD 等多种表征手段来考察研究载体效应对催化剂活性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

载体材料: 椰壳类活性炭(AC), 购于溧阳双源活性炭有限公司, 经水洗去杂后使用; 全硅介孔分子筛 MCM-41, 参照文献[12]水热合成法制备所得; 硅胶(SiO<sub>2</sub>), 购于杭州绿源精细化工有限公司;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 购于上海恒业分子筛有限公司. 其它药品均为分析纯, 未经纯化直接使用.

MgO 催化剂制备: 将 20 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于 50 mL 去离子水后滴加到 250 mL 1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中, 搅拌同时用 5 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值保持在 10.0. 溶液滴加完毕后, 老化 2 h, 100 °C 下晶化 24 h 后过滤、洗涤、干燥, 600 °C、空气气氛中焙烧 6 h.

负载型 MgO 催化剂的制备: 取 3.2 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于 100 mL 去离子水中, 分别称取 5 g AC, MCM-41, SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸渍到上述溶液中, 60~70 °C 下边搅拌边缓慢蒸干除水, 105 °C 烘干过夜, 600 °C、N<sub>2</sub> 气氛中焙烧 6 h, 得到负载量为 10% 的催化剂(以 MgO 质量/载体质量计), 分别记作 10% MgO/AC, 10% MgO/MCM-41, 10% MgO/SiO<sub>2</sub>, 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.2 催化剂表征

采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD)进行晶型结构分析, 测试条件为 Cu 靶、电压 40 kV、电流 40 mA、步径 0.033°; 用 Micromeritics ASAP 2010 V5.02 物理吸附仪对催化剂进行 N<sub>2</sub> 等温吸脱附分析; 用 Kratos AXIS Ultra DLD X 射线光电子能谱仪(XPS)进行催化剂表面元素含量及结合能分析, 测试条件为 Al 靶、能量为 1486.4 eV、功率 225 W、宽扫范围 0~1200 eV、步长 1.0 eV、扫描时间 100 ms; 用 Tecnai G2 F30 S-Twin 高分辨电子透射显微镜(TEM)进行催化剂的形貌分析, 加速电压为 300 kV; 用 Micromeritics Autochem 2910 进行 CO<sub>2</sub>-TPD 测试来评价样品的碱性, 样品 150 °C 下 N<sub>2</sub> 吹扫预处理 2 h, 温度降至 50 °C 吸附饱和 CO<sub>2</sub>, 再经 N<sub>2</sub> 吹扫 0.5 h 后开始升温, 升温速度为 5 °C/min.

### 1.3 催化剂性能评价

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 2 mmol 苯乙酮, 60 mmol 异丙醇, 200 mg 新鲜催化剂, 反应温度 82 °C, 磁力搅拌, 20 °C 水回流冷凝, 反应 4 h 后经离心分离, 取滤液用气相色谱(Agilent 6890N, FID, 毛细管柱: IN-NOWAX, 0.25 mm×30 m)定量分析, GC-MS (CP-3800/Saturn 2000 气-质联用仪, 毛细管色谱柱: CP-SIL8, 30 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m)定性分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 及 TEM

图 1A 为不同样品的 XRD 广角谱图. 从图 1A 可知, 样品 MgO 在  $2\theta=36.5^\circ, 42.5^\circ, 63^\circ, 74^\circ, 78^\circ$  处出现了衍射峰, 其均属于 MgO 的特征衍射峰, 说明该样品以纯 MgO 晶体形式存在, 由 Scherrer 公式得到 MgO 的平均晶粒为 14.2 nm, 晶粒度较大. 样品 10% MgO/AC 在  $42.5^\circ$  及  $63^\circ$  出现了 MgO 的特征衍射峰, 但峰强度较小, 由 Scherrer 公式( $42.5^\circ$  处扣除 AC 特征衍射峰)得到 MgO 的平均晶粒为 3.2 nm, 说明 MgO 负载于 AC 后分散程度较好, 晶粒尺寸减小, MgO 以小晶粒形态存在;  $25^\circ$  左右的弥散峰为 AC 的特征衍射峰,  $26.5^\circ$  处的小尖峰则归属于石墨碳的衍射峰. 样品 10% MgO/MCM-41 及 10% MgO/SiO<sub>2</sub> 中均未出现 MgO 的特征衍射峰, 说明 MgO 负载于 MCM-41 及 SiO<sub>2</sub> 后, MgO 以无定形态出现, 或以微小晶粒分散, 其晶粒尺寸小于 XRD 的检测线;  $23^\circ$  附近的弥散峰可以归属于无定形的 SiO<sub>2</sub>. 由图 1B 的小角 XRD 谱图可知, 载体 MCM-41 材料在  $2.2^\circ$  附近出现衍射峰, 参照文献[12], 说明合成的该材料为 MCM-41 介孔材料; 与其相比, 未焙烧的 10% MgO/MCM-41 及经  $600^\circ\text{C}$  焙烧后的 10% MgO/MCM-41 样品中, 归属于 MCM-41 介孔的特征衍射峰均消失, 说明在浸渍过程中 MCM-41 骨架已坍塌, 介孔结构遭到破坏, 这是由于浸渍过程中  $\text{Mg}^{2+}$  离子强度较强加速了全硅介孔材料 MCM-41 硅骨架的水解过程所致, 文献中也有类似报道[13]. 样品 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 出现了 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征衍射峰, 但并未出现 MgO 的特征峰, 说明在负载过程中 MgO 与载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生了强相互作用而转化成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 其中 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 特征衍射峰向小角方向略微偏移, 这是由于受到周围 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 影响所致.

图 2 为各种负载型 MgO 样品的 TEM 图. 从图 2a 可以看出 AC 负载 MgO 后, AC 表面出现了 MgO 的晶体结构(从图中可以看到 MgO 晶体的晶格线), 晶粒大小约在 2~4 nm 之间, 这与 XRD 的计算结果相符, 表明 MgO 具有良好的分散度, 且可较清晰地看到 MgO 晶体间互相链接成絮状分布. 而从图 2b 及图 2c 中可知, MCM-41 和 SiO<sub>2</sub> 负载 MgO 后均未出现 MgO 的晶体结构, 由此可知 MgO 在 MCM-41 及 SiO<sub>2</sub> 表面是以无定形态分布, 并且在图 2b 中未看到属于 MCM-41 材料的特征介孔规整孔道结构, 结合 XRD 分析, 可以确定在负载过程中 MCM-41 的骨架受到破坏, 介孔结构坍塌. 由图 2d 中可以看出, 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品表面出现了两种不同的晶体, 且两种晶体互相叠加混杂在一起, 结

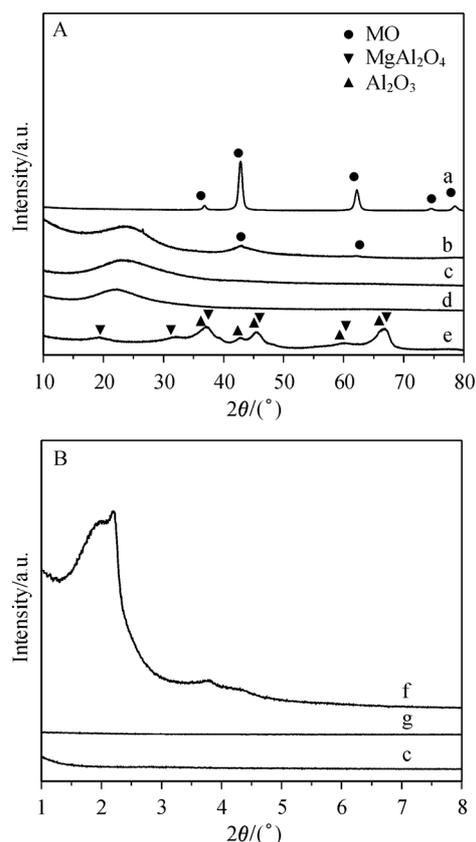


图 1 样品的 XRD 广角图(A)和 XRD 小角图(B)

Figure 1 High-angle XRD patterns (A) and low-angle XRD patterns (B) of samples

a: MgO; b: 10% MgO/AC; c: 10% MgO/MCM-41; d: 10% MgO/SiO<sub>2</sub>; e: 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; f: MCM-41; g: 10% MgO/MCM-41-uncalcinated.

合上述 XRD 可知为 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体.

### 2.2 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附

表 1 列出了不同样品经 N<sub>2</sub> 等温吸脱附测试所得的材料物性参数. 由表可知, 纯 MgO 的比表面积及孔径均较小, 孔径较大, 导致活性位暴露不充分. 各种载体在负载 MgO 后比表面积均出现了不同程度的下降、孔径有所增加, 这是由于 MgO 填充至各种载体的孔道所致. AC 具有大的比表面积, 其中微孔比表面积约占 77%; 由孔径分布图(图未列出)可知样品基本由微孔及介孔组成, 且样品外表面积较小, 因此可以认为样品的 BET 面积由微孔面积和介孔面积组成; AC 在负载 MgO 后微孔比表面积及微孔孔径下降明显, 均超过一半, 说明在负载过程中 MgO 由于毛细管效应向微孔富集, 较大部分微孔被堵塞或坍塌形成介孔, 致使介孔比表面积及孔径有较大幅度提升; 另外由 XRD 及 TEM 分析可知, MgO 微小晶粒在 AC 表面互相链接成絮状分布, 可以形成一些孔结构, 提供一定的比表面积及孔径; 因此 AC 的 BET 面积在负载 MgO 后只有少量的降低, 整体孔径

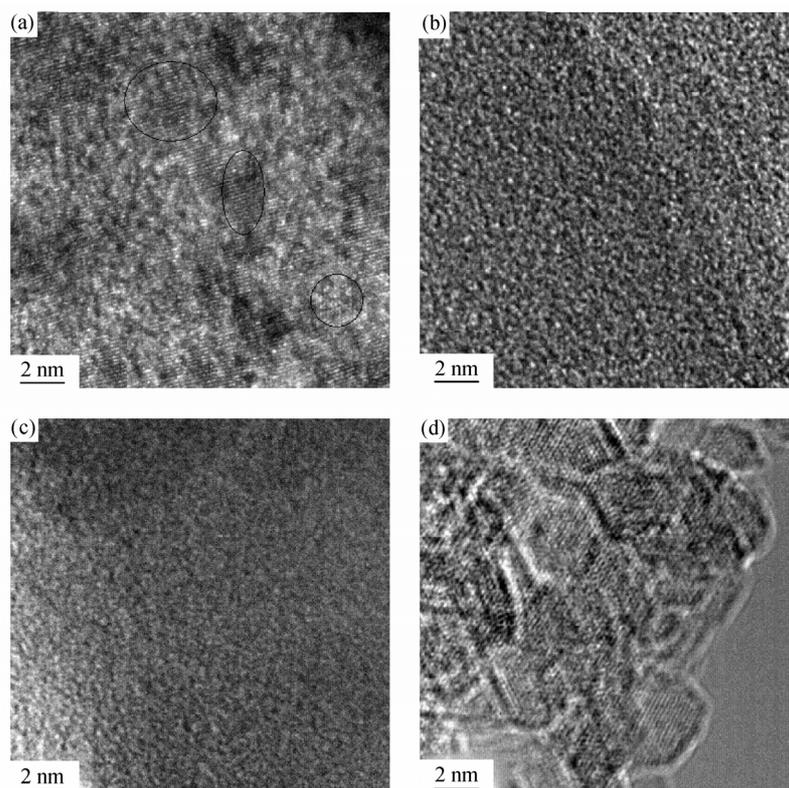


图 2 负载型 MgO 样品的 TEM 图

Figure 2 TEM images of supported MgO samples

(a) 10% MgO/AC, (b) 10% MgO/MCM-41, (c) 10% MgO/SiO<sub>2</sub>, (d) 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

表 1 不同样品的物性参数

Table 1 Physical parameters of various samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{meso}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_p/\text{nm}$
MgO	86	—	—	0.32	—	—	18.2
AC	912	707	205	0.45	0.33	0.12	2.0
10% MgO/AC	839	325	514	0.61	0.15	0.46	2.9
MCM-41	1034	—	—	0.91	—	—	2.9
10% MgO/MCM-41	391	—	—	0.34	—	—	3.5
SiO <sub>2</sub>	311	—	—	0.74	—	—	7.9
10% MgO/SiO <sub>2</sub>	215	—	—	0.63	—	—	11.8
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	208	—	—	0.55	—	—	9.2
10% MgO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96	—	—	0.33	—	—	13.6

反而有所增加. MCM-41 规整的介孔结构使其具有大的比表面积和孔容, 但在负载 MgO 后比表面积和孔容均锐减, 结合 XRD 及 TEM 的分析, 这种现象应归因于在浸渍过程中 MCM-41 的骨架结构遭到破坏所致. 对比 AC 及 MCM-41 这两种大比表面积载体在负载 MgO 前后的表现, 可知 AC 的骨架较 MCM-41 更加稳定. SiO<sub>2</sub> 在负载 MgO 后 BET 面积下降明显, 而孔容减少幅度较小, 平均孔径反而有所增加, 这是由于 MgO 填充至 SiO<sub>2</sub> 微孔而导致部分微孔被堵塞或坍塌形成介孔所致.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在负载 MgO 后比表面积和孔容均出现较大幅度

的下降, 结合 XRD 及 TEM 的分析, 可归于 MgO 与载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成的 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石破坏了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的部分骨架所致.

### 2.3 XPS

表 2 列出了各样品中 Mg 2p, Al 2p, Si 2p, O 1s 的结合能及样品表面 Mg 原子的质量百分比. 图 3 为不同样品的 Mg 2p XPS 的谱图. 由表 2 及图 3 可知, MgO 和 10% MgO/AC 中 Mg 2p 结合能分别位于 49.5 及 49.6 eV 附近, O 1s 分别位于 531.6 及 531.5 eV 附近, 两者的 Mg

表 2 不同样品的 XPS 数据

Table 2 XPS parameters of various samples

Sample	Mg 2p		Al 2p	Si 2p	O 1s	Surface mass content of Mg/%
	BE	FWHM	BE	BE	BE	
MgO	49.5	1.9	—	—	531.6	—
10% MgO/AC	49.6	2.0	—	—	531.5	3.83
10% MgO/MCM-41	51.3	2.9	—	103.8	533.2	1.53
10% MgO/SiO <sub>2</sub>	51.3	2.8	—	103.8	533.1	1.79
10% MgO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.3	2.9	74.7	—	531.2	3.75

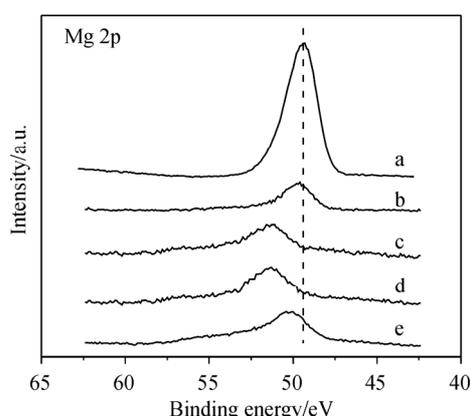


图 3 不同样品 Mg 2p XPS 谱图

Figure 3 Mg 2p XPS spectra of various samples

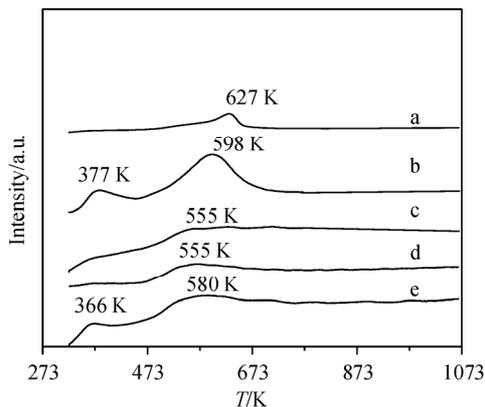
(a) MgO, (b) 10% MgO/AC, (c) 10% MgO/MCM-41, (d) 10% MgO/SiO<sub>2</sub>, (e) 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2p 与 O 1s 的结合能基本一致, 且两者的 Mg 2p 峰的峰型较对称, 半峰宽较窄分别为 1.9 及 2.0 eV, 说明 Mg 元素在 MgO 及 10% MgO/AC 样品中的化学环境相近且单一, 即均处于 MgO 晶体之中, 表明 AC 载体未与 MgO 发生强相互作用. 结合 XRD 及 TEM 的分析, 可知在 10% MgO/AC 中 AC 载体起到了分散 MgO 晶体的作用, MgO 以小晶粒形式存在于 AC 载体表面. 在 10% MgO/MCM-41 和 10% MgO/SiO<sub>2</sub> 中, Mg 2p 结合能与 MgO 中的相比, 偏移到 51.3 eV 附近, 表明 MgO 与这两种载体均发生了强相互作用, 可能形成了 Mg—O—Si 键, 已有一些类似的文献报道<sup>[14-15]</sup>; 另外, 两者 Mg 2p 峰的半峰宽明显大于 MgO 及 10% MgO/AC 中 Mg 2p 峰的半峰宽, 分别为 2.9 及 2.8 eV, 文献[16]认为半峰宽变大可能存在两种原因: ①元素未处于单一化学环境, ②活性组分与载体发生强相互作用. 而 10% MgO/MCM-41 及 10% MgO/SiO<sub>2</sub> 两者的 Mg 2p 峰的峰型较对称, 表明大部分 Mg 元素处于单一化学环境中, 因此认为两者半峰宽变大主要应归因于 MgO 与载体发生强相互作用. 在 10%

MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中, Mg 2p 结合能与 MgO 中的相比偏移到 50.3 eV 附近, 此值与文献[17]报道 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石中的 Mg 2p 结合能一致, 表明 MgO 与载体之间发生相互作用, 生成了新的物相 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石, 这与 XRD 及 TEM 的分析结果一致. 在 10% MgO/MCM-41, 10% MgO/SiO<sub>2</sub> 和 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中, Al 2p, Si 2p, O 1s 的结合能对比于文献[18,19]报道的纯 SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物中相应元素的结合能, 并未发生明显变化, 表明 10% 的 MgO 负载量对载体中各元素的整体化学环境影响不大. 从各种负载型 MgO 催化剂的表面 Mg 质量含量可知, 10% MgO/AC 及 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面 Mg 质量含量较高, 而 10% MgO/MCM-41 及 10% MgO/SiO<sub>2</sub> 相对较低. MgO 经 AC 负载后, MgO 在 AC 表面分散较好致使 Mg 元素在表面暴露较多; 而在 MCM-41 及 SiO<sub>2</sub> 负载 MgO 过程中, Mg 元素向载体体相扩散并形成 Mg—O—Si 键使得催化剂表面 Mg 含量降低, 并导致 MCM-41 骨架坍塌, 这与 N<sub>2</sub> 吸脱附表征结果相符; MgO 负载于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后形成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石, 其主要分布在催化剂表面, 因此 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面 Mg 元素质量含量也较高.

## 2.4 CO<sub>2</sub>-TPD

通过 CO<sub>2</sub>-TPD 对样品的碱性进行测试, 结果见图 4 (以样品中 MgO 质量为基准, 曲线经归一化处理). 由图可知, 纯 MgO 仅有一个脱附峰在 627 K, 且峰面积较小, 表明纯 MgO 碱中心强度较大, 但表面暴露的碱中心数目较少, 这与 MgO 晶粒度较大、表面积较小有关. 对经 600 °C N<sub>2</sub> 气氛下处理后的 AC 纯载体进行 TG-MS 分析 (未列出), 发现 AC 载体自身分解形成的 CO<sub>2</sub> 及 CO 气体量非常微小, 因此 10% MgO/AC 的 CO<sub>2</sub>-TPD 测试结果并未受到 AC 载体上官能团分解的影响. 10% MgO/AC 有两个 CO<sub>2</sub> 脱附峰, 分别位于 377 及 598 K, 前者为 CO<sub>2</sub> 弱吸附的脱附峰, 由 10% MgO/AC 中的弱碱中心引起, 后者为 CO<sub>2</sub> 强吸附的脱附峰, 由 10% MgO/AC 中的强碱中心引起. 对比纯 MgO, 10% MgO/AC 具有一些弱碱中心; 另外, CO<sub>2</sub> 强吸附的脱附峰峰温值略有下降, 但峰面积较大, 表明 10% MgO/AC 上强碱中心的碱强度略有下降, 但表面暴露的强碱中心数目较多, 这是由于 10% MgO/AC 载体表面积较大, 使 MgO 在载体表面分散较好, 形成 MgO 小晶粒所致. 而样品 10% MgO/MCM-41 及 10% MgO/SiO<sub>2</sub> 均只在 555 K 附近出现了微弱的 CO<sub>2</sub> 脱附峰, 表明 10% MgO/MCM-41 及 10% MgO/SiO<sub>2</sub> 表面暴露的碱中心数目极少, 甚至不存在, 这是由于 MgO 与 MCM-41 及 SiO<sub>2</sub> 形成 Mg—O—Si 键, 导致其碱中心的强度显著下降, 甚至不呈碱性, 从而使得碱中心数目急剧减少; 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别

图4 不同样品的 CO<sub>2</sub>-TPD 图Figure 4 CO<sub>2</sub>-TPD curves of various samples

(a) MgO, (b) 10% MgO/AC, (c) 10% MgO/MCM-41, (d) 10% MgO/SiO<sub>2</sub>, (e) 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

在 366 及 580 K 出现了微弱的 CO<sub>2</sub> 脱附峰, 前者是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 自身弱碱中心吸附 CO<sub>2</sub> 的脱附峰, 而后者峰温值相比 10% MgO/AC 的 CO<sub>2</sub> 强吸附的脱附峰, 略偏低, 且峰面积下降明显, 表明该样品的碱中心数目很少, 甚至不存在, 这是由于 MgO 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面形成了 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相所致。

## 2.5 催化活性

在异丙醇作为氢源的苯乙酮 MPV 还原反应中, 异丙醇被氧化成丙酮, 苯乙酮被还原成  $\alpha$ -苯乙醇。不同催化剂上的苯乙酮转化率及  $\alpha$ -苯乙醇的选择性见表 3。由于  $\alpha$ -苯乙醇的选择性均高于 99%, 因此本文仅以苯乙酮在不同催化剂上的转化率来评价催化剂的活性。由表可知, MgO 对苯乙酮的 MPV 催化活性较低, 这与 MgO 表面积较小, 碱中心数目较少有关。Ruiz 等<sup>[20]</sup>报道 MgO 催化剂在环己酮 MPV 反应中具有较高的催化活性, 其活性由 MgO 表面暴露的碱中心数目及碱强度决定, 即碱中心数目越多、强度越大, 催化剂活性越高; Heidari 等<sup>[21]</sup>用不同方法制备出三种纳米 MgO 催化剂, 将其用于还原环己酮的 MPV 反应中, 结果表明晶粒尺寸相对较小, 比表面积相对最大的纳米 MgO 具有最佳的活性, 原因是比表面积大, 则表面暴露的碱中心数目多所致。对比 MgO, 10% MgO/AC 对苯乙酮表现出了显著高的催化活性, 这是由于一方面 MgO 在 AC 表面分散较好, 具有较多的强碱中心数目; 另一方面, 利用 AC 作为吸附剂来处理含芳香类化合物废水的较多文献<sup>[22-23]</sup>认为苯环  $\pi$  电子与 AC 中石墨层  $\pi$  电子可能存在相互作用, 使得芳香类化合物容易被 AC 吸附, 据此推测 10% MgO/AC 催化的苯乙酮 MPV 还原反应中可能也存在这种“ $\pi$ - $\pi$ ”相互作用, 使苯乙酮容易被吸附于 AC 表面, 致使

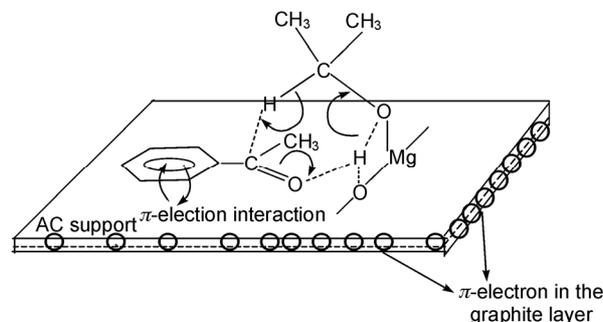
表 3 苯乙酮 MPV 反应中各催化剂的活性数据<sup>a</sup>

Table 3 Activities of various catalysts in the MPV reduction

Catalyst	Conversion/%	Selectivity <sup>b</sup> /%
MgO	12.3	>99
10% MgO/AC	77.6	>99
10% MgO/MCM-41	<2.0	>99
10% MgO/SiO <sub>2</sub>	<2.0	>99
10% MgO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<2.0	>99

<sup>a</sup> Reaction conditions: catalyst, 0.2 g; reaction temperature, 82 °C; ketone : isopropanol = 2 mmol : 60 mmol; reaction time, 4 h; <sup>b</sup> Selectivity to 1-phenylethanol.

MgO 活性中心附近的苯乙酮浓度增大, 增大了苯乙酮的转化率; 上述这两方面原因导致了 10% MgO/AC 对苯乙酮的活性较高。本文认为 10% MgO/AC 对苯乙酮的 MPV 反应机理与 Ruiz 等<sup>[20]</sup>报道 MgO 催化环己酮的 MPV 反应机理类似: 10% MgO/AC 中 MgO 表面形成配位不饱和和 L 酸中心(Mg<sup>2+</sup>)吸附异丙醇羟基上的 O, 强 L 碱中心(O<sup>2-</sup>)吸附羟基上的 H, 该酸碱对与异丙醇羟基发生相互作用致使醇羟基发生异裂, 生成相应的烷氧基与 H<sup>+</sup>, 同时生成的 H<sup>+</sup>进攻苯乙酮上的羰基 O 使其活化, 以上过程为一个协同过程, 即此氢转移过程发生在由异丙醇的醇羟基与苯乙酮的酮羰基形成的六元环中间过渡态上, 同时通过此六元环中间过渡态, 异丙醇 C 上的 H 转移到苯乙酮羰基上, 使得异丙醇被氧化成丙酮, 苯乙酮被还原为  $\alpha$ -苯乙醇, 其六元环中间过渡态如图式 1 所示。



图式 1 MgO/AC 上苯乙酮与异丙醇 MPV 反应中的六元环中间过渡态形成机理

Scheme 1 Mechanism for the MPV reduction of acetophenone with 2-propanol over MgO/AC

10% MgO/MCM-41, 10% MgO/SiO<sub>2</sub> 及 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对苯乙酮均不显活性, 这是由于在这些催化剂中, MgO 与 MCM-41 或 SiO<sub>2</sub> 载体形成 Mg—O—Si 键, 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体形成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石, 使得催化剂碱强度降低, 碱中心数目显著下降, 甚至不存在所致。

## 3 结论

在 MgO 及负载型 MgO 催化苯乙酮的 MPV 反应中,

碱性中心是催化剂的活性中心. 纯 MgO 由于比表面积小, 表面暴露碱性中心数目少, 催化活性较低. 在浸渍法制备的负载型 MgO 催化剂中, 10% MgO/AC 中 MgO 具有良好的分散性, 且 MgO 与 AC 载体不发生强相互作用, MgO 以小晶粒形式存在于 AC 载体表面, 使暴露的碱中心数目增多; 另一方面, 苯乙酮上苯环  $\pi$  电子与 AC 载体中石墨层  $\pi$  电子可能存在相互作用, 使得苯乙酮容易吸附于 AC 表面, 致使催化剂活性中心附近的苯乙酮浓度增大; 这两方面原因导致了 10% MgO/AC 的活性较高. 而 10% MgO/MCM-41, 10% MgO/SiO<sub>2</sub>, 10% MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中, 载体均与 MgO 发生强相互作用, 其中, MCM-41 及 SiO<sub>2</sub> 与 MgO 形成了 Mg—O—Si 键,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 MgO 生成了 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石, 从而使得催化剂碱强度降低, 碱中心数目显著下降, 甚至不存在, 致使催化活性基本丧失.

## References

- Santori, G. F.; Moglioni, A. G.; Vetere, V.; Iglesias, G. Y. M.; Casella, M. L.; Ferretti, O. A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 269(1~2), 215.
- Malyala, R. V.; Rode, C. V.; Arai, M.; Hegde, S. G.; Chaudhari, R. V. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, 193(1~2), 71.
- Mathew, S. P.; Rajasekharam, M. V.; Chaudhari, R. V. *Catal. Today* **1999**, 49(1~3), 49.
- Misra, S. N.; Shukla, R. S.; Gagnani, M. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 281(1), 164.
- Evans, D. A.; Nelson, S. G.; Gagne, M. R.; Muci, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(21), 9800.
- Warner, B. P.; D'Alessio, J. A.; Morganlll, A. N.; Burns, C. J.; Schake, A. R.; Watkin, J. G. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 309(1~2), 45.
- Ruiz, J. R.; Sanchidrian, J. C.; Hidalgo, J. M. *Catal. Commun.* **2007**, 8(7), 1036.
- Zhu, Y. Z.; Liu, S. H.; Jaenicke, S.; Chuan, G. *Catal. Today* **2004**, 97(4), 249.
- Ruiz, J. R.; Sanchidrian, J. C.; Hidalgo, J. M.; Marinas, J. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 246(1~2), 190.
- Zhu, Y. Z.; Chuan, G.; Jaenicke, S. *J. Catal.* **2004**, 227(1), 1.
- Gliński, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, 349(1~2), 133.
- Zhang, B.; Shen, L.; Zhou, C.-H.; Cai, Y.; Ge, Z.-H. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* **2001**, 15(1), 29 (in Chinese). (张波, 慎炼, 周春晖, 蔡焯, 葛忠华, 高校化学工程学报, **2001**, 15(1), 29.)
- Yan, X.-W.; Han, X.-W.; Cao, Y.; Wei, Y. L.; Zhu, J.-H. *J. Inorg. Chem.* **2002**, 18(11), 1101 (in Chinese). (颜学武, 韩小伟, 曹毅, 魏一伦, 朱建华, 无机化学学报, **2002**, 18(11), 1101.)
- Dalmaschio, C. J.; Mastelaro, V. R.; Nascente, P.; Bettini, J.; Zotin, J. L.; Longo, E.; Leite, E. R. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 343(1), 256.
- Damyanova, S.; Pawelec, B.; Arishtirova, K.; Martinez Huerta, M. V.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, 337, 92.
- Damyanova, S.; Petrov, L.; Centeno, M. A.; Grange, P. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 224(1~2), 271.
- Haycock, D. E.; Nicholls, C. J.; Urch, D. S.; Webber, M. J.; Wiech, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1785.
- Yan, Y. L.; Helfand, M. A.; Clayton, C. R. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 37(4), 395.
- Bosman, H. J. M.; Pijpers, A. P.; Jaspers, A. W. M. A. A. *J. Catal.* **1996**, 161(2), 551.
- Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 244(2), 207.
- Heidari, H.; Abedini, M.; Nemat, A. *Catal. Lett.* **2009**, 130(1~2), 266.
- Coughlin, R. W.; Ezra, F. S. *Environ. Sci. Technol.* **1968**, 2(4), 291.
- László, K.; Podościelny, P.; Dabrowski, A. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252(16), 5752.

(A1007201 Sun, H.)