

碳纳米纤维负载钴酞菁催化氧化 β -巯基乙醇的性能研究

鲍双玉, 李艳丽, 富儒年, 吕汪洋, 姚玉元, 陈文兴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 将四氨基钴酞菁(CoTAPc)接枝到碳纳米纤维(CNF)上,制备碳纳米纤维负载钴酞菁催化剂(CoTAPc-CNF)。以 β -巯基乙醇为研究对象,考察 CoTAPc-CNF 的催化性能,探讨 pH、 β -巯基乙醇浓度和温度对其催化性能的影响。结果表明:与单分子的钴酞菁相比,CoTAPc-CNF 具有更好的催化性能;CoTAPc-CNF 在 pH 为 12 时催化性能达到最大;初始反应速率 V_0 的倒数 $1/V_0$ 与 β -巯基乙醇浓度 S 的倒数 $1/S$ 呈线性关系,表现出催化酶的特点;催化活性随着反应温度的升高而增加,反应活化能 E_a 为 10.684 kJ/mol。

关键词: β -巯基乙醇; 催化氧化; 钴酞菁; 碳纳米纤维

中图分类号: O621

文献标识码: A

0 引 言

金属酞菁(MPc)是一种平面大环化合物,作为典型的金属辅酶模型,在催化领域被广泛关注,尤其是在石油脱硫方面^[1]。石油中的硫化物会造成后续加工过程中催化剂失活或者中毒,或者作为民用燃料使用时会生成 SO_x ,引发酸雨的生成,污染环境^[2],因此 MPc 模拟氧化酶催化氧化硫醇类物质具有特殊的研究意义。但是大多催化反应都是在均相中进行^[3],而在均相中采用的催化剂一般是小分子金属酞菁。尽管小分子金属酞菁在均相中具有较高的催化活性,但存在催化剂与反应体系难分离的缺陷,使得小分子金属酞菁无法回收利用,并且小分子金属酞菁在溶液中容易形成二聚体而降低催化活性,所以人们将 MPc 负载到各种载体上,比如分子筛、沸石和聚合物^[4-5]等,但效果不尽如意。据报道碳纳米纤维(CNF)尺寸在 0~100 nm 之间,具有较大的比表面积^[6],为进一步改善金属酞菁的催化性能,将碳纳米纤维作为金属酞菁的载体可能会提高催化特性。本文尝试将四氨基钴酞菁(CoTAPc)负载在碳纳米纤维上制得新型催化剂 CoTAPc-CNF,选择 β -巯基乙醇为催化对象,研究其催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

碳纳米纤维(日本 Showa Denko 公司);4-硝基邻苯二甲酸酐(江苏泰兴盛铭精细化工有限公司);尿素(杭州汇普化工仪器有限公司);钼酸铵(中国医药集团化学试剂公司);六水合氯化钴(上海恒信化学试剂有限公司);硫化钠、二氯亚砷(天津市博迪化工有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,杭州高晶精细化工有限公司);过硫酸钾(宜兴市第二化学试剂厂); β -巯基乙醇(上海晶纯试剂有限公司);4-磺酸基邻苯二甲酸三铵盐(4-SATAS,日本东京化成工业株式会社)。所用试剂均为分析纯。

实验仪器:UPLC 超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),Sollar M6 原子吸收光谱仪(美国 Thermo 公司),DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器(金坛市晶玻实验仪器厂),Hanna pH211 酸度计(意大利 Hanna 公司)。

1.2 CoTAPc-CNF 催化剂的制备

1.2.1 氨基钴酞菁的合成

四氨基钴酞菁和四磺酸基钴酞菁合成见参考文献[7]。

1.2.2 CNF 的预处理

称取过硫酸钾 10 g 溶于 100 mL 热水中,然后加入 2 g 碳纳米纤维,放入超声波中氧化 8 h,反应温度为 50℃,氧化处理完后,水洗并烘干可得经预处理的碳纳米纤维。

1.2.3 CoTAPc-CNF 催化剂的制备

将预处理的 CNF 用二氯亚砷进行改性,于 90℃下反应 24 h,结束后将二氯亚砷除去,然后加入到已溶于 DMF 的氨基钴酞菁溶液,在 90℃下维持 24 h,反应结束取出洗净并烘干可得 CoTAPc-CNF 催化剂,其制备路线如图 1 所示。

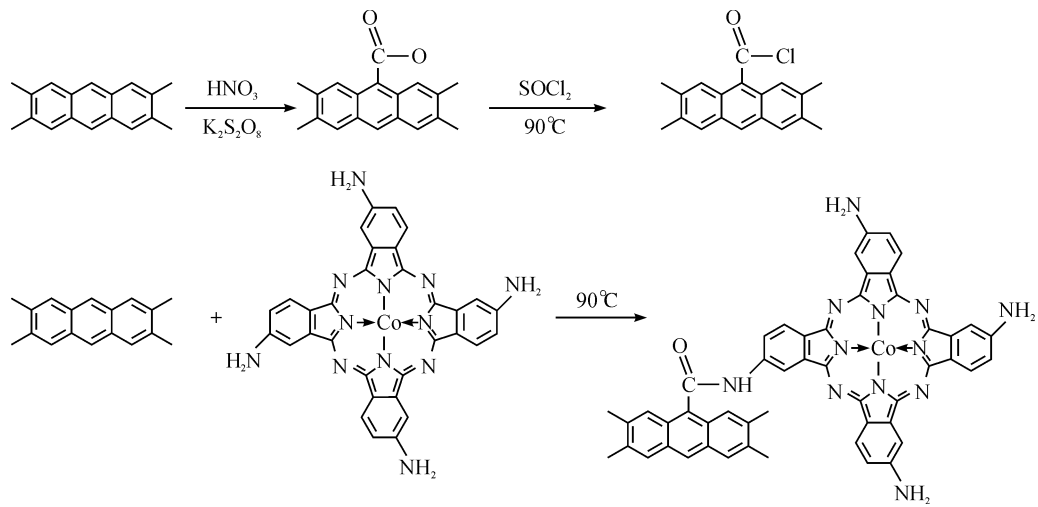


图 1 CoTAPc-CNF 的制备

1.3 CoTAPc-CNF 中钴酞菁含量的测试

采用原子吸收光谱法测定 CNF-CoTAPc 催化剂中钴元素含量,根据钴元素含量来计算碳纳米纤维上负载钴酞菁的含量,CNF-CoTAPc 催化剂中钴酞菁的负载量为 6.85%。

1.4 CoTAPc-CNF 对 β-巯基乙醇催化性能的测试

在密闭的三口烧瓶中,将催化剂 CoTAPc-CNF 加入预调好 pH 的 100 mL 水溶液中,向三口烧瓶中通入纯氧,氧气为流通氧,且压力为 2 cm 水柱,再加入一定量的 β-巯基乙醇,在 25℃下固定搅拌速度反应,然后取样用 UPLC 来检测水溶液中 β-巯基乙醇及其产物的含量,通过生成 β-巯基乙醇产物的产率来表征 CoTAPc-CNF 的催化活性。UPLC 测试条件:色谱柱,CQUITY UPLC BEN C18 1.7 μm,2.1×50 mm,柱温 30℃,流动相为乙腈和水溶液,流速为 0.25 mL/min,进样量 0.6 μL,保留时间定性,峰面积外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 β-巯基乙醇及其产物的 UPLC 谱图分析

β-巯基乙醇在酞菁催化剂的作用下,与氧气的反应如下:



由于该反应是一个消耗氧气的反应,因此文献[8]通常采用氧气的消耗量来间接表征金属酞菁的催化活性。在本文中,用 UPLC 来分析检测水溶液中 β-巯基乙醇及其产物 HOCH₂CH₂SSCH₂CH₂OH(RSSR)的含量,通过检测水溶液中 β-巯基乙醇的剩余率及 RSSR 的产率来直接表征 CoTAPc-CNF 的催化性能。因此,在 CoTAPc-CNF 催化氧化 β-巯基乙醇一定时间后,取出一定量的反应液进行分析,结果如图 2 所示。图 2 可见,在保留时间 0.57 min 和 0.72 min 分别有两个明显的特征吸收峰,经气质联用色谱进一步分析,这两个峰分别归属于 β-巯基乙醇及其产物的特征峰。

2.2 CoTAPc-CNF 对 β-巯基乙醇的催化性能

取催化剂 CoTAPc-CNF 为 0.02 g, pH 为 11, 在反应温度 25℃ 下进行反应, 在不同的反应时间分别取样进行超高液相色谱分析, 其变化过程如图 3 所示。从谱图中可以看出, 随着反应时间的进行, β-巯基乙醇对应的峰面积表现出变小的趋势, 而产物对应的峰面积逐渐变大。因峰面积与浓度值成正比, 所以 β-巯基乙醇的浓度随反应时间迅速降低, RSSR 的含量逐渐增加。由此可知 CoTAPc-CNF 对 β-巯基乙醇有良好的催化活性。

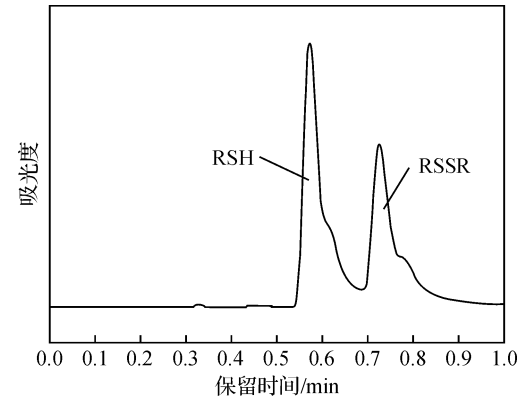


图 2 β-巯基乙醇及产物 RSSR 的 UPLC 谱图

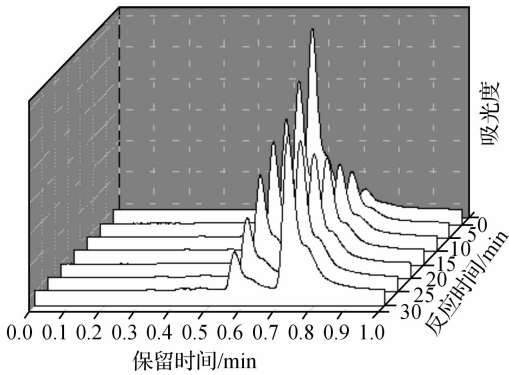
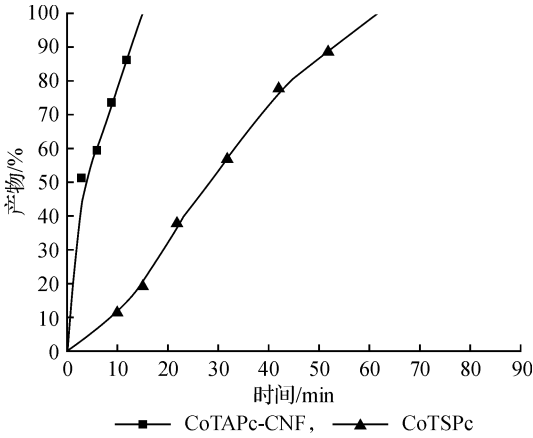


图 3 不同反应时间下 β-巯基乙醇及其产物的超高液相色谱图

2.3 与小分子钴酞菁(CoTSPc)催化性能的比较

为了进一步证实 CoTAPc-CNF 的催化性能, 选择和四氨基钴酞菁 (CoTAPc) 催化活性相近的四磺酸基钴酞菁 (CoTSP) 作为比较对象。两者的催化机理都是分子中间的钴原子起作用, 外围取代基对它的影响不大, 但因 CoTAPc 水溶性较差不便与 CoTAPc-CNF 的催化性能直接比较, 所以选择 CoTSPc 进行对比, 其中四磺酸基钴酞菁的摩尔质量和 CoTAPc-CNF 中含有的四氨基钴酞菁量相同。图 4 即为 CoTAPc-CNF 和 CoTSPc 对 β-巯基乙醇的催化性能。从图 4 可以看出: CoTAPc-CNF 与均相 CoTSPc 相比, 催化相同量的 β-巯基乙醇, CoTSPc 需要 62 min 把 β-巯基乙醇完全转化为产物 RSSR, 而 CoTAPc-CNF 只要 15 min 就可将 β-巯基乙醇完全催化氧化, 与 CoTSPc 相比, 反应时间减少了 47 min。由此可知, CoTAPc-CNF 比 CoTSPc 具有更高的催化活性, 这说明四氨基钴酞菁负载在碳纳米纤维上, 其催化活性得到了显著增强。这可能由于碳纳米纤维具有较大的比表面积和活性, 将 CoTAPc 接枝到 CNF 后共轭作用增强, 更有利于酞菁在催化氧化 β-巯基乙醇时电子的转移, 使得催化剂 CoTAPc-CNF 表现出了较好的催化性能。



$n(\beta\text{-mercaptoethanol}) = 0.1 \text{ mol/L}$, $w(\text{CoTAPc-CNF}) = 0.4 \text{ g/L}$, $n(\text{CoTAPc}) = 4.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $w(\text{CoTSPc}) = 0.038 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$

图 4 CoTAPc-CNF 和 CoTSPc 的催化性能

2.4 pH 对 CoTAPc-CNF 催化氧化 β-巯基乙醇的影响

为了考察 pH 对催化剂 CoTAPc-CNF 催化氧化 β-巯基乙醇的影响, 用最初 25 min 产物 RSSR 的生成量来计算初始氧化速率(即每秒每升底物溶液中产物的生成摩尔数)。从图 5 知: 在 pH 小于 9 时, 产物的初始生成速率几乎保持不变, 而在 pH 高于 9 时, 随着 pH 升高, RSSR 的生成速率逐渐增大。在 pH=12 时, 产物的初始生成速率达到最大。由此可见, CoTAPc-CNF 对 β-巯基乙醇在 pH 大于 11 时具有高的催化活性。这是由于在酞菁催化过程中, β-巯基乙醇的电离产物 $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-$ 随着溶液 pH 的升高, 电离程度增加, 初始氧化速率得到一定程度的增大, 而 CoTAPc-CNF 在 pH 增高时更能加快反应过程中电子快速的转移, 使得初始氧化速率得到了显著提高, 体现出 CNF 作为载体时的优越性。

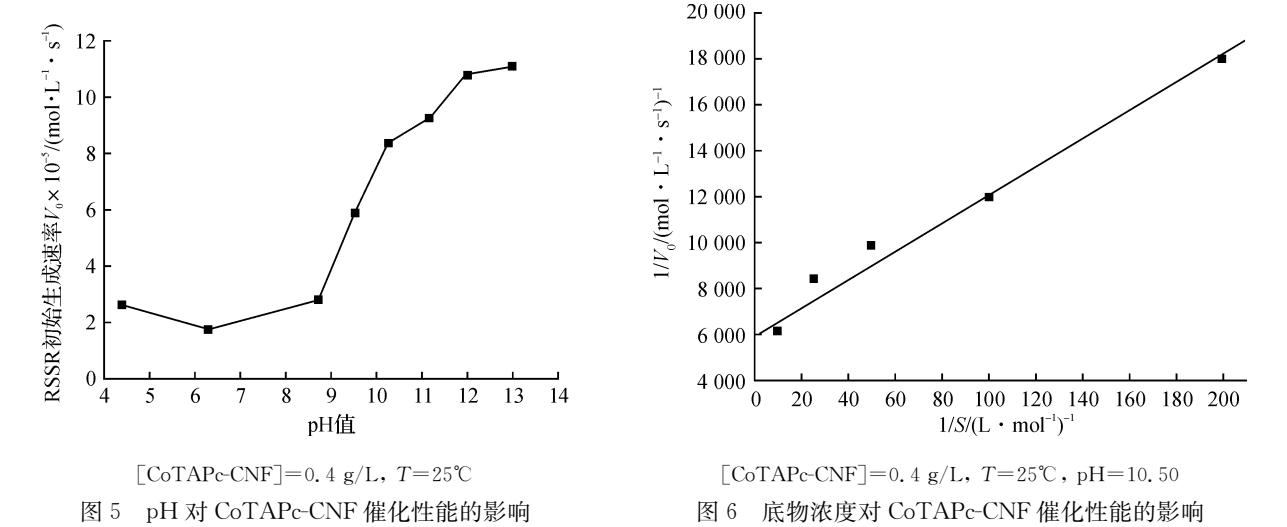
2.5 β-巯基乙醇浓度对 CoTAPc-CNF 催化性能的影响

为了考察底物浓度[S]与初始氧化速率的关系,选用不同底物浓度的巯基乙醇进行催化氧化,选取 20 min内产物的生成百分含量来计算初始生成速率,通过测定不同浓度下的初始生成速率,绘制 1/V—1/S 曲线,结果如图 6 所示。由图 6 知 1/V—1/S 成线性增长关系,可见 CoTAPc-CNF 催化巯基乙醇的氧化巯基乙醇的反应符合 Michaelis-Menton 公式:

$$V_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

(2)

在低的底物浓度下,初始氧化速率 V_0 直接与底物浓度[S]成线性增长关系,是典型的酶促反应,由拟合的直线可得动力学参数。



2.6 反应温度对 CoTAPc-CNF 催化性能的影响

由于温度对催化剂模拟酶的催化性能影响很大,为了考察反应温度对催化剂催化性能的影响,选取 25、35、45 和 55℃ 4 个温度值,测定反应 15 min 时产物 RSSR 的生成含量来计算初始氧化速率,通过不同温度下初始生成速率,作出曲线 $\ln V_0 - 1/T$,如图 7。从图 7 可知:随着反应温度的升高,初始氧化速率逐渐增加; $\ln V_0 - 1/T$ 成线性关系,这个反应的速率和温度之间满足 Arrhenius 公式:

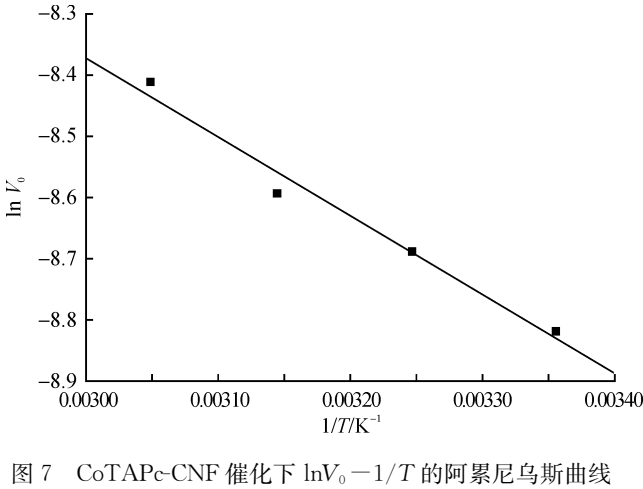
$$\ln V_0 = -\frac{E_a}{TR} + A$$

(3)

得到催化剂的活化能 E_a 为 10.684 kJ/mol,比起均相酞菁的活化能要小。活化能越小说明催化剂活化的分子数越多,表明其催化活性较高。这证实了 CoTAPc-CNF 有良好的催化活性。

3 结 论

- a)将四氨基钴酞菁接枝在碳纳米纤维上,制备了碳纳米纤维负载四氨基钴酞菁催化剂(CoTAPc-CNF),催化剂中钴酞菁的负载量为 6.85%,紫外可见光谱表明酞菁已负载到碳纳米纤维上。
- b)与小分子的钴酞菁相比,CoTAPc-CNF 对 β-巯基乙醇有良好的催化活性,在 pH 为 12 时催化性能达到最大;初始反应速率 V_0 的倒数 $1/V_0$ 与 β-巯基乙醇浓度 S 的倒数 $1/S$ 呈线性关系,表现出催化酶的特点。催化活性随着反应温度的升高而增加,反应活化能 E_a 为 10.684 kJ/mol。



参考文献:

- [1] Ilaria C, Fethi B, Joseh. Environment effects on the oxidation of thiols: cobalt phthalocyanine as a test case[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 376: 690-697.
- [2] 吴基荣, 雷朝海, 郝生荣. 液化石油气脱硫研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2009, 30(3): 36-39.
- [3] Sandra E, Iliev V, Kozhevnikov. Homogeneous oxidation of methyl isobutyrate with oxygencatalysed by metal complexes: polyoxometalates versus metalloporphyrins and metallophthalocyanines[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 184(1): 121-130.
- [4] Hassanein M, Eihashary H, Salahuddin N. Oxidation of 2-mercaptoethanol catalyzed by cobaltphthalocyaninetetrasulfonate supported on poly-N-alkyl-4-vinylpyridinium/montmorillonite intercalates[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 234: 45-50.
- [5] Boris F. Electrochemical response of new carbon electrodes bulk modified with cobalt phthalocyanine to some thiols in the presence of heptane or human urine[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 394: 91-100.
- [6] 顾书英, 朱立华, 藤新荣, 等. 纳米碳纤维的制备及应用[J]. 材料导报, 2004(4): 86-88.
- [7] Achar B N, Fohlen G M. Synthesis and structural studies of metal(II) 4, 9, 16, 23-phthalocyanine tetraamines[J]. Polyhedron, 1987, 6(4): 1463-1467.
- [8] 吕素芳, 潘 勇, 胡智文, 等. 新型水溶性钴酞菁的制备及其催化氧化硫醇的性能[J]. 化学学报, 2005, 63(6): 507-511.

Carbon Nanofiber Supported Cobalt Phthalocyanine for Catalytic Oxidation of β -mercaptoethanol

BAO Shuang-yu, LI Yan-li, FU Ru-nian, LÜ Wang-yang, YAO Yu-yuan, CHEN Wen-xing

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A novel catalyst CoTAPc-CNF is prepared by immobilizing cobalt tetraaminephthalocyanine (CoTAPc) onto the modified carbon nanofiber. The catalytic performance of CoTAPc-CNF is investigated by the oxidation of β -mercaptoethanol. Compared with molecular phthalocyanine, CoTAPc-CNF indicates excellent catalytic properties. The initial solution pH ranging from 4 to 13 and the changes of concentration of the β -mercaptoethanol are also investigated. The results show that catalytic activity reached higher at pH 12; and the reciprocal initial reaction rate ($1/V_0$) has a linear relation with the reciprocal concentration ($1/S$), presenting the characteristics of enzyme catalysis. Moreover, the catalytic ability of CoTAPc-CNF increases with increasing temperature. The activation energy of E_a is 10.684 kJ/mol.

Key words: β -mercaptoethanol; catalytic oxidation; cobalt pathalocyanine; carbon nanofiber

(责任编辑: 许惠儿)