

聚合金属酞菁仿生催化氧化燃油脱硫性能研究

张雨帆,谭阿敏,田敏,张改*

(西安工业大学材料与化工学院,陕西西安710021)

摘要:采用水热技术制备了聚合金属酞菁脱硫催化剂(MPPcTc, $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$),利用红外光谱仪和紫外-可见分光光度计对催化剂结构进行了表征。在自然光照下,以空气中的氧分子为氧化剂,建立仿生催化氧化燃油脱硫体系,评价了催化剂对模拟燃油中噻吩的脱除活性,探讨了酞菁环共轭结构对催化氧化脱硫性能的影响。结果表明,在常温、常压下催化氧化3 h后,噻吩脱除率最高可达94.17%,实现了深度脱硫;随着酞菁环共轭体系的增大,催化活性显著提高。

关键词:聚合金属酞菁;仿生催化;燃油脱硫;噻吩

中图分类号:TQ613.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0118-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.025

Property of metal polyphthalocyanine for biomimetic catalytic oxidation desulfurization of fuel

ZHANG Yu-fan, TAN A-min, TIAN Min, ZHANG Gai*

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: Metal polyphthalocyanine complexes (MPPcTc, $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) are prepared by hydrothermal technology, and are characterized by IR and UV-Vis spectra. A biomimetic catalytic system for fuel desulfurization is established based on MPPcTc and molecular O_2 under natural light. The activity of the catalyst for removing thiophene from simulated fuel is evaluated, and the influence of the conjugation structure of phthalocyanine ring on the catalytic oxidation desulfurization performance is discussed. Results show that the highest desulfurization rate of the catalyst to thiophene can reach above 94.17% after 3 hours of degradation at room temperature and atmospheric pressure, and the catalytic performance is promoted with the increase of conjugated system.

Key words: metal polyphthalocyanine; biomimetic catalysis; fuel desulfurization; thiophene

随着工业化社会的发展,含硫燃油燃烧后产生的 SO_x 、 NO_x 和颗粒物导致空气污染问题日益加剧^[1-3]。机动车用燃油深度脱硫技术研究成为环境污染治理的关键^[4-6]。目前,工业上普遍采用的加氢脱硫技术难以脱除燃油中的杂环类硫化物,很难实现生产超低硫燃油的目的,另外加氢脱硫技术反应条件苛刻和成本较高等问题进一步限制了其广泛应用^[7-8]。而氧化脱硫(ODS)技术因反应条件温和、脱硫率高等优点成为最具前景的超深度脱硫技术之一^[7-8]。

氧化剂的选择对生产低硫燃油有重要影响,传统的氧化脱硫技术广泛采用过氧化氢作氧化剂,但氧化过程的副产物 H_2O 会产生双相传质问题,损坏油品质量^[9]。寻找无毒、无污染、操作工艺简单的氧化剂成为解决这一问题的关键^[7-8]。酞菁化合物是具有 18π 电子共轭体系的大环共轭结构材料,具

有类血红蛋白中血红素载氧功能,在自然光激发下,可以活化氧分子,是一种具有广泛应用前景的仿生氧化脱硫催化剂^[7-10]。与金属卟啉相比,金属酞菁结构优势更加明显,酞菁共轭环结构可以利用不同取代基修饰,改善与催化氧化性能密切相关的电子云分布情况,提高反应活性^[11-14]。并且不同的中心金属离子和共轭结构体系对其氧化脱硫性能都有很大的影响^[15-20]。但是,金属酞菁分子作为一种大环结构很容易通过氧-桥键进行团聚,堵塞催化活性中心金属位点,导致金属酞菁失活,降低催化效率,限制了金属酞菁在催化脱硫领域中的广泛应用。以酞菁共轭结构单元构筑的聚合金属酞菁可以产生交联的可调节孔道结构,能有效阻止酞菁分子的团聚,有望提高燃油脱硫效率。

笔者设计合成了聚合金属酞菁(MPPcTc, $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$),利用IR、UV-Vis等技术对材料的结构进行表征,在常压、无共氧化剂

收稿日期:2020-08-31;修回日期:2021-05-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21501139);陕西省自然科学基金项目(2020JM-563)

作者简介:张雨帆(1996-),女,硕士研究生,研究方向为无机非金属材料制备及催化性能研究,546234619@qq.com;张改(1979-),女,博士,副教授,研究方向为无机非金属材料制备及催化性能研究,通讯联系人,gaizhang930@126.com。

条件下,以噻吩作为目标含硫化合物评价了聚合金属酞菁对模拟燃油的脱硫性能影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

尿素、均苯四甲酸酐、钼酸铵、乙酸锰、无水乙醇、丙酮、三氯甲烷、氢氧化钠、氯化亚铁、氯化钴、氯化镍、氯化铜、乙酸锌,均为分析纯;航空煤油;盐酸;噻吩。

SHB-III型循环水式多用真空泵;101型电热鼓风干燥箱;TENSOR II型红外光谱仪;UV-2550型紫外-可见分光光度计。

1.2 MPPcTc 制备

聚合金属酞菁(MPPcTc)的合成路线如图1所示。

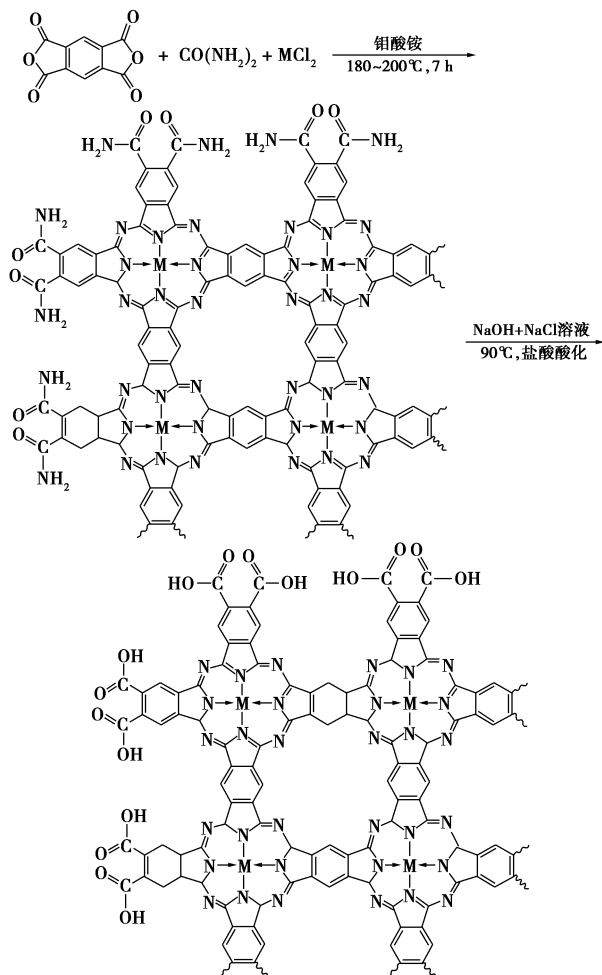


图1 聚合金属酞菁(MPPcTc)的合成路线

MnPPcTc的制备:分别称取8.00 g尿素、2.00 g均苯四甲酸酐和0.125 g钼酸铵放入研钵中研磨至极细,再加入1.10 g乙酸锰($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$)研磨混合均匀后,溶于150 mL航空煤油中,在185°C

反应5 h。反应结束后取出墨绿色粗产品,用石油醚洗去残留煤油并研细后,加入装有150 mL去离子水的单口烧瓶中,在温度100°C的条件下回流4 h,以此洗去未反应的尿素、金属盐和催化剂。结束后用无水乙醇、丙酮、三氯甲烷抽滤2遍。将滤饼于90°C烘干,装样。

将上述制备的酰胺基聚合酞菁锰样品研细,用2 mol/L NaOH溶液在温度90°C条件下水解5 h,结束后抽滤,并将滤液用盐酸调节至pH=1,静置,出现结晶后抽滤,并用二次水洗涤滤饼至中性,后用丙酮和无水乙醇洗涤至滤液无色,90°C烘干,得墨绿色的产物0.769 g,产率为38.44%,即为MnPPcTc。

FePPcTc制备方法:金属盐用氯化亚铁($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)1.24 g,实验方法同上。最终得到墨绿色产物0.645 g,产率为33.73%,即为FePPcTc。

CoPPcTc制备方法:金属盐用氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)1.07 g,实验方法同上。最终得到墨绿色的产物0.812 g,产率为40.58%,即为CoPPcTc。

NiPPcTc制备方法:金属盐用氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)1.07 g,实验方法同上。最终得到墨绿色的产物0.892 g,产率为43.92%,即为NiPPcTc。

CuPPcTc制备方法:金属盐用氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)0.76 g,实验方法同上。最终得到墨绿色的产物0.945 g,产率为45.98%,即为CuPPcTc。

ZnPPcTc制备方法:金属盐用乙酸锌 $[(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O]$ 0.99 g,实验方法同上。最终得到墨绿色的产物0.742 g,产率为36.55%,即为ZnPPcTc。

1.3 脱硫性能测试

将0.10 g聚合金属酞菁催化剂放入三颈烧瓶中,并加入100 mL硫体积分数为2 000 $\mu L/L$ 的模型汽油。通过磁力搅拌器进行搅拌,同时鼓入空气,让体系充分反应,反应在常温、常压以及自然光照下进行。每30 min取1次样品,将其放入离心机以4 000 r/min离心30 min后,取上层清液注入气相色谱仪中进行测试。测量3次求平均值。

模型燃油脱硫率的计算式为:

$$\text{噻吩转化率} = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$$

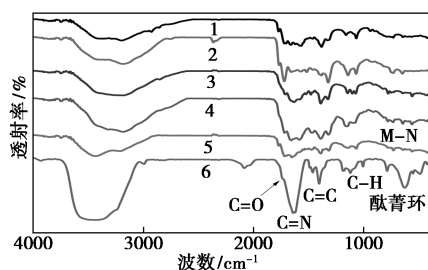
其中: C_0 为初始质量浓度; C 为一段时间后硫质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

MnPPcTc、FePPcTc、CoPPcTc、NiPPcTc、CuPPcTc、

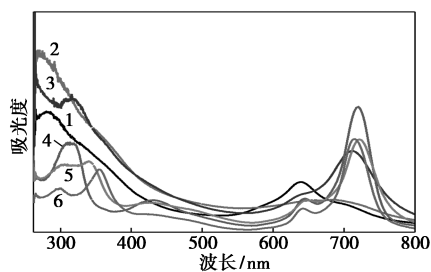
ZnPPcTc 的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,与羧基取代金属酞菁的红外图谱较为相似。730、1 630、1 720 cm^{-1} 处出现酞菁环的伸缩振动吸收峰,说明已形成了酞菁大环。且 1 720 cm^{-1} 附近出现 C=O 的伸缩振动峰,3 429 cm^{-1} 处是羧基上的羟基吸收峰,1 630 cm^{-1} 处出现 C=N 的伸缩振动吸收峰,910 cm^{-1} 处为 M-N 吸收峰。对应的峰宽和位置都有不同程度的移动,这是因为大的平面共轭结构的形成改变酞菁环的电子云密度造成。



1—MnPPcTc; 2—FePPcTc; 3—CoPPcTc; 4—NiPPcTc;
5—CuPPcTc; 6—ZnPPcTc

图 2 MPPcTc 的红外光谱图

聚合金属酞菁的紫外-可见吸收光谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在 720 nm 和 300 nm 附近有 2 个较强的吸收带,分别是 Q 带和 B 带,这 2 个吸收带的出现是酞菁成环的标志。平面共轭结构的形成,改变了酞菁环的电子云分布情况,从而导致吸收峰位置发生明显红移,说明聚合金属酞菁制备成功。不同中心金属离子和取代基的金属酞菁紫外-可见吸收光谱也不同。随着最低未占轨道(LUMO)和最高占据轨道(HOMO)能级改变,能级差减小,吸收带红移,同时吸收强度增加,有效提高光催化脱硫效率。



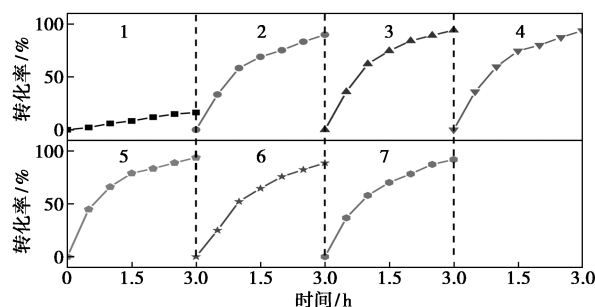
1—MnPPcTc; 2—FePPcTc; 3—CoPPcTc; 4—NiPPcTc;
5—CuPPcTc; 6—ZnPPcTc

图 3 MPPcTc 的紫外-可见光谱图

2.2 光催化脱硫性能分析

利用空气中的分子氧为氧化剂,羧基取代聚合金属酞菁为催化剂,建立仿生催化体系对噻吩进行

氧化脱除。聚合金属酞菁对噻吩的脱硫效率如图 4 所示。



1—空白; 2—MnPPcTc; 3—FePPcTc; 4—CoPPcTc;
5—NiPPcTc; 6—CuPPcTc; 7—ZnPPcTc

图 4 MPPcTc 脱硫效率图

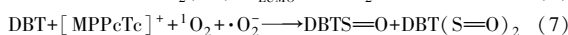
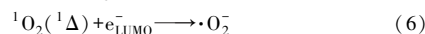
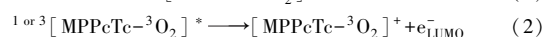
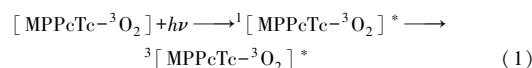
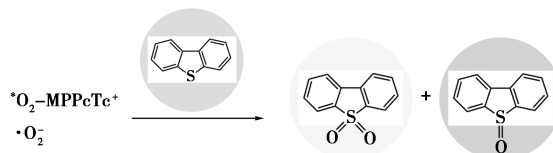
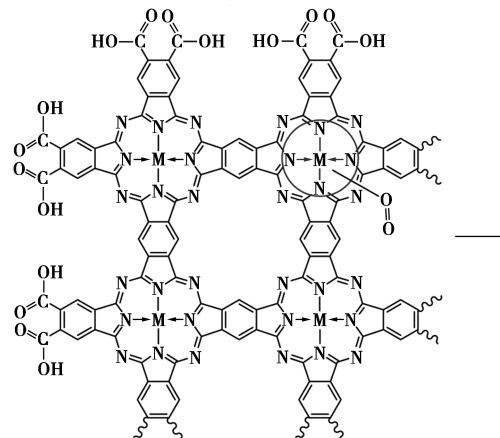
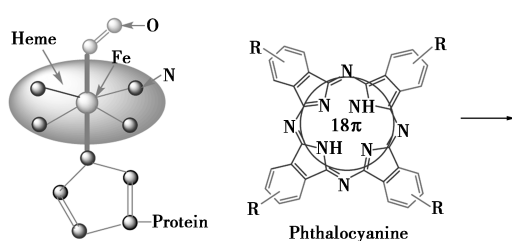


图 5 MPPcTc 光催化脱硫反应机理

由图 4 可知,聚合金属酞菁的转化率由大到小分别为: FePPcTc (94.17%) > NiPPcTc (93.77%) >

CoPPcTc (93.72%) > ZnPPcTc (91.86%) > MnPPcTc (89.81%) > CuPPcTc (88.61%)。结果发现不同种类中心金属离子的聚合金属酞菁都具有很好的脱硫性能,最高可以达到 94.17%,达到深度脱硫的要求。但转化率的不同说明了聚合金属酞菁脱硫效率会受到中心金属离子 d 电子数目的影响。MPPcTc 光催化脱硫反应机理见图 5,空气中的分子氧被催化剂活化后形成单重态氧分子氧化脱除模拟汽油中的含硫化合物噻吩。由于聚合金属酞菁大的共轭体系拥有高的比表面积,可以将氧分子和噻吩吸附在表面上,这与血红蛋白中血红素载氧功能相似,可以激发分子氧的活性,氧分子与中心金属离子键合形成 $O_2 - MPPcTc$,并在自然光照的催化下, $O_2 - MPPcTc$ 立即转化成 $^*O_2 - MPPcTc^+$,从而对模拟汽油中的噻吩进行降解。研究表明,脱硫效率会因为金属酞菁配合物中心金属离子的给电子能力而受到影响。当具有 d^5 半充满电子构型的 Mn^{2+} 和 d^{10} 全充满电子构型的 Zn^{2+} 为中心金属离子时,给电子能力差,因此催化性能差。但当中心金属离子为 Fe^{2+} 时,与人体内氧化代谢相似,催化性能最高,这是因为一些 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 导致。

2.3 共轭体系对金属酞菁的影响

以空气中分子氧为氧化剂时,除了中心金属离子会对氧化脱硫效率产生影响外,不同的共轭体系也是影响因素之一。不同共轭体系金属酞菁及其衍生物的脱硫效率如表 1 所示。

表 1 不同共轭体系的脱硫效率

样品	FePc	FeTcPc	FePPcTc
脱硫效率/%	85.94	89.38	94.17

选择同种中心金属离子 Fe^{2+} ,分别对不同共轭体系的金属酞菁及其衍生物进行氧化脱硫测试,实验结果表明,氧化脱硫效率由小到大为:无取代酞菁 (FePc) < 羧基取代酞菁 (FeTcPc) < 聚合金属酞菁 (FePPcTc)。因此,不同的共轭体系对氧化脱硫性能有重要影响。随着共轭结构体系的增大,电子云密度增大,相比于无取代金属酞菁而言,聚合金属酞菁由于其大的平面共轭结构,使得失电子能力更强,因此催化性能更好。

3 结论

(1)采用水热技术制备了聚合金属酞菁配合物 MPPcTc,并对样品进行了红外光谱、紫外-可见光谱的表征分析,表明聚合金属酞菁制备成功。

(2)利用空气中的分子氧为氧化剂,不同中心金属离子的 MPPcTc 为催化剂,对模拟油中的噻吩进行降解,考察其脱硫性能。结果表明,在自然光照条件下,噻吩转化率最高可达 94.17%,实现深度脱硫。聚合金属酞菁的中心金属离子是影响其催化活性的重要因素之一。

(3)对不同共轭体系的金属酞菁及其衍生物进行催化性能对比,其中聚合金属酞菁脱硫性能明显优于小分子金属酞菁。表明共轭结构体系的增大可以有效提高其催化活性。

参考文献

- [1] Stanislaus A, Marafi A, Rana M S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production [J]. *Catalysis Today*, 2010, 153(1): 1-68.
- [2] Kaufmann T G, Kaldorb A, Stuntz G F, et al. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels [J]. *Catal Today*, 2000, 62(1): 77-90.
- [3] Mei H, Mei B W, Yen T F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization [J]. *Fuel*, 2003, 82(4): 405-414.
- [4] Tailleur R G, Ravigli J, Quenza S, et al. Catalyst for ultra-low sulfur and aromatic diesel [J]. *Appl Catal A*, 2005, 282(1): 227-235.
- [5] Chica A, Corma A, Dómine M E. Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor [J]. *J Catal*, 2006, 242(2): 299-308.
- [6] Mirante F, Dias L, Silva M, et al. Efficient heterogeneous polyoxometalate-hybrid catalysts for the oxidative desulfurization of fuels [J]. *Catal Commun*, 2018, 104: 1-8.
- [7] Zhang J, Li J, Ren T, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on air and cobalt phthalocyanine in an ionic liquid [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 3206-3210.
- [8] Wang F, Wang G J, Sun W, et al. Metallophthalocyanine functionalized magnetic mesoporous silica nanoparticles and its application in ultrasound-assisted oxidation of benzothiophene [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2015, 217: 203-209.
- [9] Sorokin A B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis [J]. *Chem Rev*, 2013, 113(10): 8152-8191.
- [10] Seoudi R, El-Bahy G S, Sayed Z A E. FT-IR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes [J]. *J Mol Struct*, 2005, 753: 119-126.
- [11] Kiyosh S, Duan W. Polymerization and complex formation of phthalocyanine substituted trixyethylene solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2005, 119: 171-176.
- [12] Chen S Y, Liu Y Q, Xu Y, et al. Langmuir-blodgett film of new phthalocyanine containing oxadiazol groups and its application in field-effect transistor [J]. *Synthetic Metal*, 2006, 156(18): 1236-1240.
- [13] Dumoulin F, Durmuş M, Ahsen V, et al. Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(23): 2792-2847.

(下转第 127 页)

- (2-3); 220-229.
- [6] Son E B, Poo K M, Chang J S, *et al.* Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 161-168.
- [7] Kumar A. Book review; Prabir De and kavita iyengar (eds), developing economic corridors in south asia [J]. *South Asia Economic Journal*, 2015, 16(2): 329-334.
- [8] Inglezakis V J, Loizidou M D. Ion exchange of some heavy metal ions from polar organicsolvents into zeolite[J]. *Desalination*, 2007, 211(1-3): 238-248.
- [9] Machado M D, Mónica S F Santos, Cláudia Gouveia, *et al.* Removal of heavy metals using a brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: The flocculation as a separation process [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(7): 2107-2115.
- [10] Ramaswami G, Kaushik M, Prasad S, *et al.* Dispersal by generalist frugivores affects management of an invasive plant [J]. *Biotropica*, 2016, 48(5): 638-644.
- [11] Sharma G R, Raghunashi A S, Singh J S. Lantana invasion: An overview [J]. *Weed Biology and Management*, 2005, 5(4): 157-165.
- [12] Ruwanza S, Shackleton C M. Effects of the invasive shrub, *Lantana camara*, on soil properties in the Eastern Cape, South Africa [J]. *Weed Biology & Management*, 2016, 16(2): 67-79.
- [13] Katembo N, Witkowski E T F, Simelane D O, *et al.* Impact of bio-control agents on *Lantana camara* in an inland area of South Africa [J]. *BioControl*, 2020, 65(2): 143-154.
- [14] Tan, Guangqun, Wu, *et al.* Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar-A low-cost and highly effective sorbent [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 84: 85-92.
- [15] Plácido J, Capareda S. Production of silicon compounds and fulvic acids from cotton wastes biochar using chemical depolymerization [J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 67: 270-280.
- [16] Liu Huakang, Xu F, Xie Y, *et al.* Effect of modified coconut shell biochar on availability of heavy metals and biochemical characteristics of soil in multiple heavy metals contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 702-709.
- [17] Zhao Bin. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 174: 977-987.
- [18] 贾启华, 许晓娟, 高丹, 等. 玉米芯吸附去除废水中重金属的研究进展 [J]. *现代化工*, 2019, 39(10): 33-36, 41.
- [19] Wang Z, Liu K, Xie L, *et al.* Effects of residence time on characteristics of biochars prepared via co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 142: 104659.
- [20] 高欢, 韦安磊, 郑晓青, 等. 小麦秸秆生物炭对水中对羟基苯甲酸乙酯的吸附特性 [J]. *环境科学学报*, 2017, 7: 262-274.
- [21] 郭晓慧, 康康, 于秀男, 等. 磁改性柚子皮与杏仁壳生物炭的理化性质研究 [J]. *农业工程学报*, 2018, 34: 164-171.
- [22] 张建强, 黄雯, 陈佼, 等. 羊粪生物炭对水体中诺氟沙星的吸附特性 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(9): 3398-3408.
- [23] Wang H, Gao B, Wang S, *et al.* Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 197: 356-362.
- [24] Qian, Wang, Bing, *et al.* Sorption and desorption of Pb(II) to biochar as affected by oxidation and pH [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 634: 188-194.
- [25] Zhou Q, Liao B, Lin L, *et al.* Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 615: 115-122.
- [26] Guo, Wenshan, Chen, *et al.* Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 836-851.
- [27] Yang, Y, *et al.* 2014. Biochar from *Alternanthera philoxeroides* could remove Pb(II) efficiently [J]. *Bioresource Technology*, 171(1): 227-232.
- [28] Ofomaja A E, Unuabonah E I, Oladoja N A. Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 3844-3852.
- [29] Betts A R, Chen N, Hamilton J G, *et al.* Rates and Mechanisms of Zn²⁺ Adsorption on a Meat and Bonemeal Biochar [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(24): 14350-14357.
- [30] Inyang M, Gao B, Yao Y, *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 50-56. ■
-
- (上接第121页)
- [14] Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst [J]. *Nature*, 1964, 201: 1212-1213.
- [15] Woehrl. Polymer square planar metal chelates for science and industry: Synthesis, properties and applications [J]. *Adv Polym Sci*, 1983, 50: 46-134.
- [16] McKeown N B. Phthalocyanine containing polymers [J]. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1979-1995.
- [17] Degirmencioglu I, Bayrak R. The microwave-assisted synthesis and structural characterization of novel, dithia-bridged polymeric phthalocyanines containing a substituted thiophenylamine Schiff base [J]. *Dyes and pigments*, 2009, 83: 51-58.
- [18] Bilgin A. Novel phthalocyanine polymers with very flexible pentathiatetraethylene units [J]. *Polymer*, 2006, 47: 8462-8473.
- [19] Zhang X, Lin W, Zhao H, *et al.* Raman spectra study of p-tert-butylphenoxy-substituted phthalocyanines with different central metal and substitution positions [J]. *Vib Spectrosc*, 2018, 96: 26-31.
- [20] Xu T, Ni D, Chen X, *et al.* Self-floating graphitic carbon nitride/zinc phthalocyanine nanofibers for photocatalytic degradation of contaminants [J]. *J Hazard Mater*, 2016, 317: 17-26. ■