

负载型酞菁催化剂的制备及其光催化氧化苯酚

陈文兴* 陈世良 吕慎水 姚玉元 徐敏虹

(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 对四氨基锌酞菁进行化学改性, 引入活性基团, 通过该活性基团将酞菁以共价键的形式负载到纤维素纤维上, 制备得到一种负载型酞菁催化剂. 在可见光照射、氧气为氧化剂条件下, 该负载型酞菁催化剂能有效地催化氧化难生物降解的有机污染物苯酚. 实验结果表明, 在 pH=11 条件下, 苯酚经 6 h 光催化氧化后转化率达 95% 以上, 通过对反应产物进行高效液相色谱 (HPLC) 测试得知, 其主要降解产物为甲酸、反丁烯二酸和顺丁烯二酸.

关键词 锌酞菁 可见光 纤维素纤维 催化氧化 苯酚

酞菁化合物是一类普遍使用的化工原料, 也是许多工业生产的副产物, 它是一类典型的有毒、有害且难生物降解的有机污染物, 广泛存在于石油、化工、印刷等行业生产的废水中. 目前, 工业含酚废水处理技术有化学氧化法、焚烧法、蒸汽法、吸附法、生化法、溶剂萃取法和乳状液膜法等^[1], 但这些方法存在着能耗大、操作复杂和处理效果不理想等缺陷.

酞菁类化合物是一类热稳定性和化学稳定性都很高的化合物, 由于具有良好的耐热、耐晒、耐酸、耐碱及色彩鲜明等性能, 在许多领域都有广泛的应用^[2,3]. 尤其在催化方面的研究已成为酞菁应用研究的一个重要领域^[4-6]. 由于酞菁在可见光区域有较强的吸收, 近年来有文献报道将其作为光催化剂处理水环境中的污染物^[7,8], 其中也有关于光催化氧化酚类化合物的研究报道^[9,10]. 但处理后小分子酞菁会进入环境从而造成二次污染; 同时金属酞菁化合物在溶液中的聚集态显著影响其光学性质和光敏化能力, 用酞菁类化合物作为光催化剂催化氧化降解有机污染物时, 在溶液中由于酞菁分子之间的缔合作用形成二聚体使得催化活性显著降低, 当其以单体的形

式存在时才有较高的催化活性^[11].

纤维素是自然界中含量最丰富的一类天然高分子化合物, 纤维素纤维具有价格相对较低、比表面积大、稳定性好等优点. 因此, 在制备负载型催化剂时, 纤维素纤维是催化剂载体的一种理想选择, 可以将催化剂负载到纤维素纤维上制成负载型酞菁催化剂.

为了避免酞菁在水溶液中的自缔合作用而使反应活性降低, 同时使处理后的酞菁能被回收循环利用, 本文合成了四氨基锌酞菁, 通过化学改性将其以共价键的形式接枝到纤维素纤维上, 制备得到一种新型的负载型酞菁催化剂(Zn-TDTAPc-F). 以苯酚作为底物, 氧气为氧化剂, 测试了该负载型酞菁催化剂在可见光照射下对苯酚的催化性能, 取得了良好的催化效果.

1 实验部分

1.1 实验仪器

Agilent 1100 Series 高效液相色谱, XPA-2 型固定式光化学反应器(光源为氙灯, 功率 1000 W), 原子吸收光谱仪(Sollar M6), 总有机碳分析仪(AnaTOC II).

收稿日期: 2006-09-13; 接受日期: 2006-10-21

国家自然科学基金(批准号: 20574061)、教育部“博士点基金”(批准号: 20060338002)、教育部“新世纪优秀人才支持计划”(批准号: NCET-04-0559)和教育部“长江学者和创新团队发展计划”(批准号: IRT0654)资助项目

* 联系人, E-mail: chenwxg@yahoo.com.cn

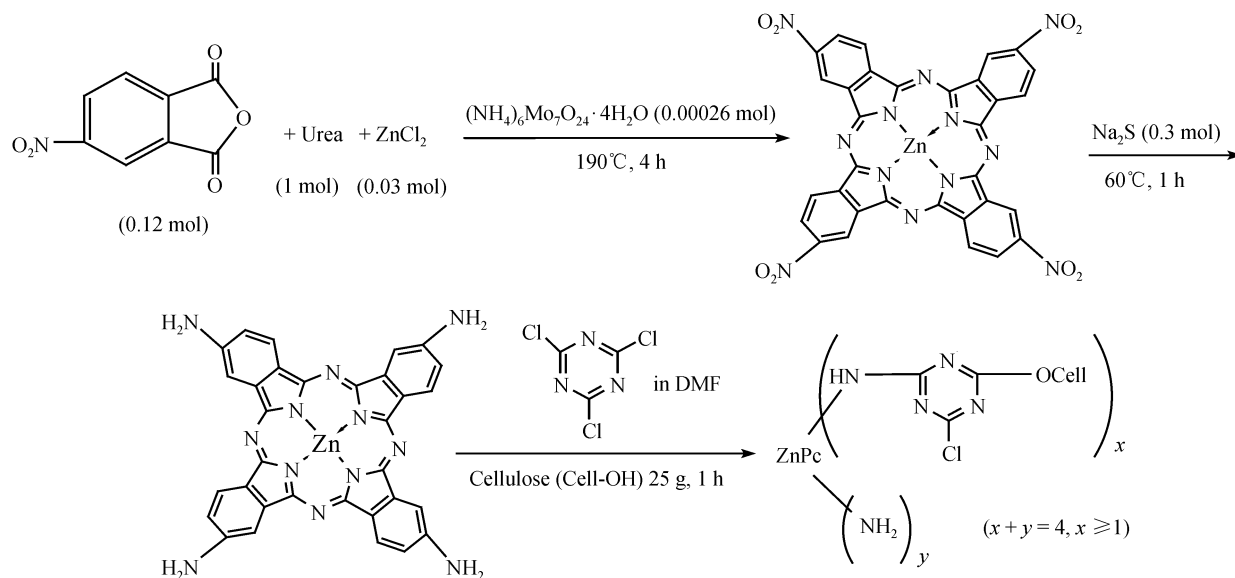


图 1 负载型酞菁催化剂的制备过程

1.2 实验试剂

4-硝基邻苯二甲酸酐: 化学纯, 江苏泰兴盛铭精细化工有限公司; 尿素: 化学纯, 宁波化学试剂厂; 钼酸铵: 化学纯, 中国医药集团化学试剂公司; 氯化锌: 分析纯, 无锡市东风化工厂; 粘胶纤维: 浙江余姚化纤(集团)公司, 硫化钠: 分析纯, 杭州汇普化工有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺: 分析纯, 上海人民制药厂; 苯酚: 分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司; 苯醌: 化学纯, 上海远航试剂厂。

1.3 负载型酞菁催化剂的合成

负载型酞菁催化剂的合成方法如图 1 所示。参照文献[12], 首先通过固相法苯酐-尿素路线合成四硝基酞菁, 再用硫化钠还原得到四氨基酞菁, 然后取 0.001 mol 四氨基酞菁在 DMF 溶液中用 0.004 mol 三聚氯氰进行化学改性引入活性基团, 并通过该活性基团与纤维素纤维上的羟基反应, 从而制得与纤维以共价键形式结合的负载型酞菁。通过原子吸收光谱法测得纤维上酞菁的负载量为 4.08 $\mu\text{mol/g}$ 。

1.4 苯酚的光催化氧化降解

光催化反应装置如图 2 所示。配制 1×10^{-4} mol/L 的苯酚溶液 50 mL 放入反应器中, 加入 0.5 g 负载型酞菁催化剂, 通入 O_2 (流速 300 mL/min), 控制反应温度为 30 °C, 开启灯源, 每隔一定时间取样, 调节样品

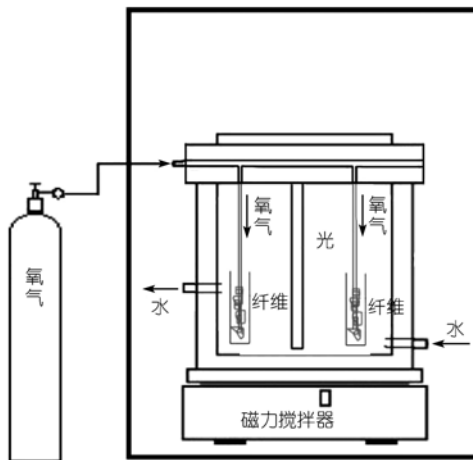


图 2 光催化反应器示意图

pH 值至弱酸性, 用 HPLC 分析其降解过程及降解产物。

1.5 负载型酞菁催化剂的回收循环利用

每次反应完成后将 Zn-TDTAPc-F 从溶液中取出, 用蒸馏水清洗、烘干后重新加入反应溶液中, 在相同的反应条件下对苯酚进行光催化氧化降解。

1.6 分析测试方法

色谱柱: ZORBAX Extend-C18 column (Analytical 4.6×150 mm 5-Micron 80Å)。色谱条件: 柱温 30 °C; 流动相为水-甲醇- NaH_2PO_4 (0.2 mol/L, 用 H_3PO_4 调节

pH 至 2.5~2.8); 梯度洗脱程序: 流速 1 mL/min, 0~22 min 甲醇由 1%升至 40%, NaH_2PO_4 由 33%降至 20%; 检测波长 215 nm; 进样量 20 μL ; 保留时间定性, 峰面积外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对苯酚光催化氧化降解性能的影响

图 3 为 pH 值对苯酚光催化氧化降解性能的影响。由图 3 可知, 苯酚的转化率随溶液的 pH 值变化而变化, pH=3 时苯酚经 6 h 光催化氧化降解后转化率达到 71.5%, 随着 pH 值的升高, 苯酚的转化率反而逐渐下降, pH=5 时其转化率为 64.6%, pH=7 时则降低至 48%。但当 pH>7 时, 苯酚的转化率又随着 pH 值的增大而升高, pH=9 时苯酚转化率为 84.3%, pH=11 时其转化率则达到 95.1%。这是由于随着碱性的增强, 酚盐离子的浓度随之增加, 而酚盐较易被氧化。因为电子相互作用发生在单线态氧的分子最低空余轨道(LUMO)与酚盐或苯酚的分子最高已占轨道(HOMO)之间, 单线态氧的 LUMO 能级为 -0.98 eV , 酚盐和苯酚 HOMO 能级分别为 -2.69 和 -9.81 eV 。与酚盐离子相比, 苯酚的 HOMO 和单线态氧的 LUMO 之间的能级差较大, 所以苯酚在光氧化过程中活性比酚盐的活性低^[13]。酸性条件下苯酚转化率随 pH 值升高而降低的原因有待进一步研究。

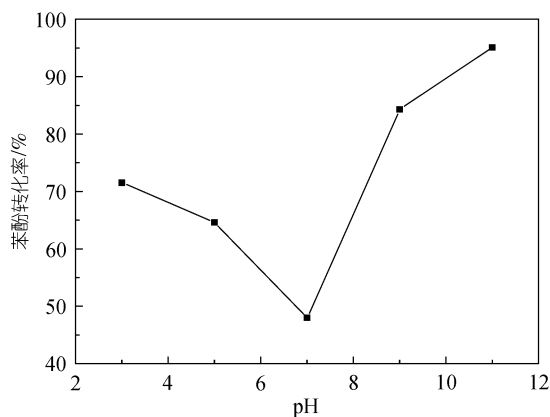


图3 pH 值对苯酚光催化氧化降解性能的影响

实验条件: Zn-TDTAPc-F 加入量 0.5 g, [苯酚] $=1\times10^{-4}\text{ mol/L}$, $T=30^\circ\text{C}$

2.2 不同反应条件对苯酚降解性能的影响

为考察催化剂、可见光和 O_2 对苯酚光催化氧化降解性能的影响, 设计了不同条件的实验, 其结果如图 4 所示。不通 O_2 的条件下, 可见光照射苯酚溶液

(图 4 曲线 1) 6 h, 苯酚的量下降约为 10%, 这是由于纤维的吸附作用所致; 暗反应条件下催化氧化降解苯酚(曲线 2)和光照但无催化剂存在时氧化降解苯酚(曲线 3), 由于 O_2 的缓慢氧化作用, 6 h 后苯酚浓度下降 20%; 当催化剂纤维、 O_2 和可见光三者共存时, 6 h 后苯酚的降解率超过 95% (曲线 4)。显然, 在可见光照射并通氧气条件下, 负载型酞菁催化剂能有效地区催化氧化降解苯酚。

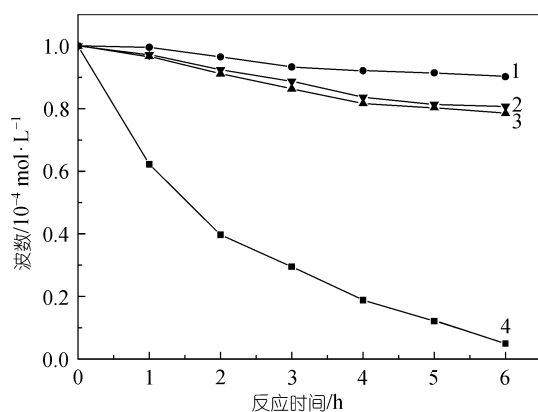


图4 不同实验条件下苯酚的降解效率

1, 无氧气存在, 加 Zn-TDTAPc-F 并可见光照射; 2, 通氧气, 加 Zn-TDTAPc-F 暗反应; 3, 无 Zn-TDTAPc-F, 通氧气并可见光照射; 4, 通氧气, 加 Zn-TDTAPc-F 并可见光照射。所有反应的溶液 pH=11, ZnT-DTAPc-F 加入量: 0.5 g, [苯酚] $=1\times10^{-4}\text{ mol/L}$, $T=30^\circ\text{C}$

2.3 苯酚的光降解机理分析

根据图 3 中 pH=11 时的反应条件, 每隔 1 h 取样进行 HPLC 分析测试, 其结果如图 5 所示。本文采用 HPLC 检测各种标准样品的保留时间以确定反应的最终降解产物, 并通过峰面积外标法进行定量。图 6 为各种标准样品的 HPLC 谱图, 从左至右色谱峰的归属依次为甲酸(A)、反丁烯二酸(B)、顺丁烯二酸(C)、苯醌(D)和苯酚(E)。

将图 5 中的反应产物和图 6 的标准样品对照可知, 图 5 中 A, B, C 和 E 的色谱峰分别对应标准样品的甲酸(A)、反丁烯二酸(B)、顺丁烯二酸(C)和苯酚(E)。随着反应时间的增长, 苯酚(E)在其保留时间处的峰高和峰面积不断下降, 表明其含量不断下降, 同时甲酸(A)、反丁烯二酸(B)和顺丁烯二酸(C)的量不断增加。为确定生成物质是否为最终产物, 本文在苯酚完全降解后继续光照 4 h, 各反应产物浓度随时间的变化曲线如图 7 所示。6 h 后甲酸、反丁烯二酸和顺丁烯二酸的质量百分含量分别为 0.73%、16.07% 和 17.17% (按

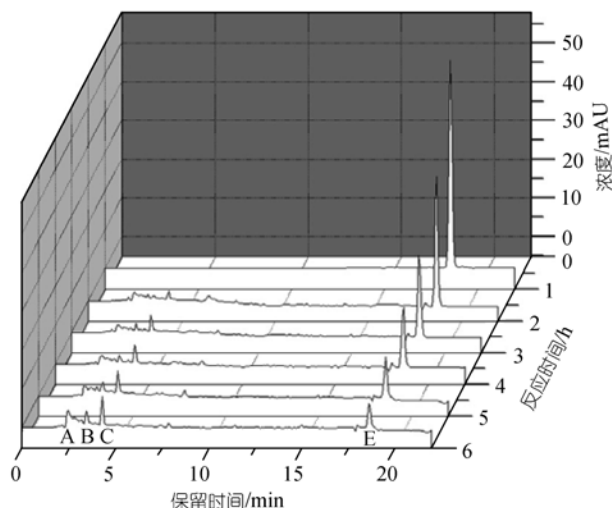


图5 苯酚在碱性条件下的光催化氧化过程中 HPLC 谱图变化

实验条件: Zn-TDTAPc-F 加入量 0.5 g, [苯酚] $=1\times 10^{-4}$ mol/L, pH=11, $T=30^{\circ}\text{C}$

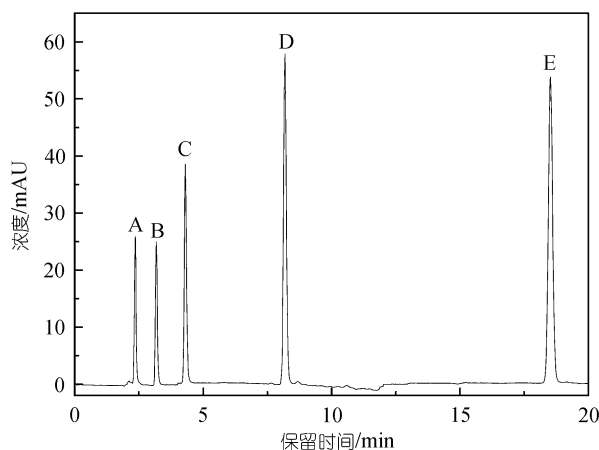


图6 标准样品溶液的 HPLC 谱图

[甲酸] $=2.65\times 10^{-5}$ mol/L, [反丁烯二酸] $=8.60\times 10^{-5}$ mol/L, [顺丁烯二酸] $=8.60\times 10^{-5}$ mol/L, [苯醌] $=1.85\times 10^{-4}$ mol/L, [苯酚] $=1\times 10^{-4}$ mol/L

C 含量计算), 10 h 后则分别为 0.78%, 16.28% 和 17.13%。即继续增加光照时间, 产物的量基本保持不变, 表明甲酸、反丁烯二酸和顺丁烯二酸即为苯酚光催化氧化降解的最终产物。6 h 后反应溶液的 TOC 去除率为 32%, 说明有 CO_2 的生成。

根据文献[13], 苯酚降解过程中有苯醌的生成。但图5在pH=11时苯酚的光催化氧化降解反应过程中没有检测到苯醌的峰, 这是由于在碱性条件下苯醌生成后在短时间内被进一步氧化为酸性物质。为证实反应过程中有苯醌生成, 本文研究了苯醌在相对

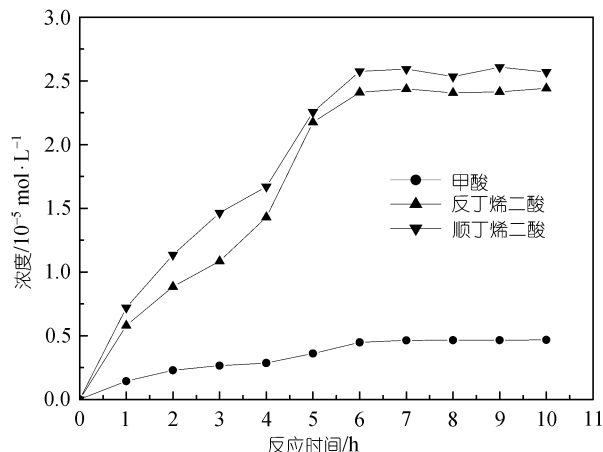


图7 苯酚的光催化降解产物浓度随时间变化曲线
实验条件: Zn-TDTAPc-F 加入量: 0.5 g, [苯酚] $=1\times 10^{-4}$ mol/L, pH=11, $T=30^{\circ}\text{C}$

比较稳定的酸性条件下(pH=3)苯酚的光催化氧化降解, 其结果如图8所示。由图8可见, 随着反应时间的增长, 苯醌(D)在其保留时间处的峰高和峰面积不断增加。与碱性条件下苯酚降解时一样, 在反应产物中也检测到了甲酸(A)、反丁烯二酸(B)和顺丁烯二酸(C)的生成。

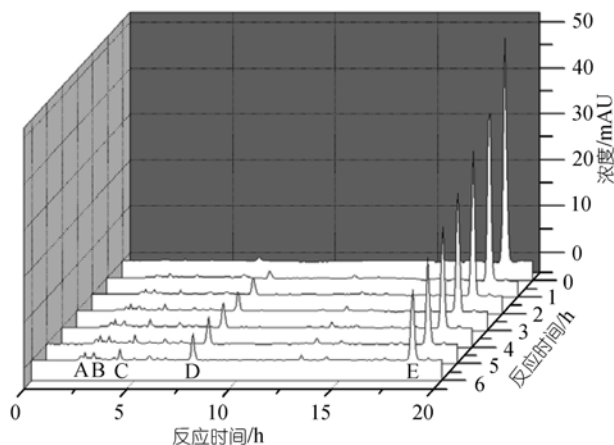


图8 苯酚在酸性条件下的光催化氧化过程中 HPLC 谱图变化

实验条件: Zn-TDTAPc-F 加入量 0.5 g, [苯酚] $=1\times 10^{-4}$ mol/L, pH=3, $T=30^{\circ}\text{C}$

图9为负载型光催化剂的回收循环利用情况。实验结果表明经3次循环利用后, 苯酚6 h 后的光催化氧化降解率仍达到 80%以上, 说明负载型催化剂仍保持较好的光催化活性。

基于以上实验结果并结合文献[13], 我们认为苯

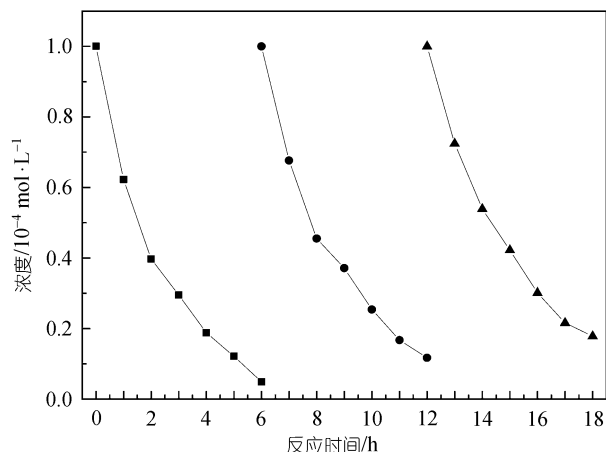


图9 负载型酞菁催化剂的循环利用实验

实验条件: Zn-TDTAPc-F 初始加入量: 0.5 g, [苯酚]= $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH=11, $T=30^\circ\text{C}$.

酚的光催化反应机理如图 10 所示: 首先是负载型酞菁催化剂在可见光作用下将三线态氧($^3\text{O}_2$)转化为单线态氧($^1\text{O}_2$), $^1\text{O}_2$ 再将苯酚或酚盐离子氧化成苯醌, 然后苯醌在 $^3\text{O}_2$ 和 $^1\text{O}_2$ 的作用下继续氧化生成甲酸等酸类物质或直接矿化为 CO_2 和 H_2O 。

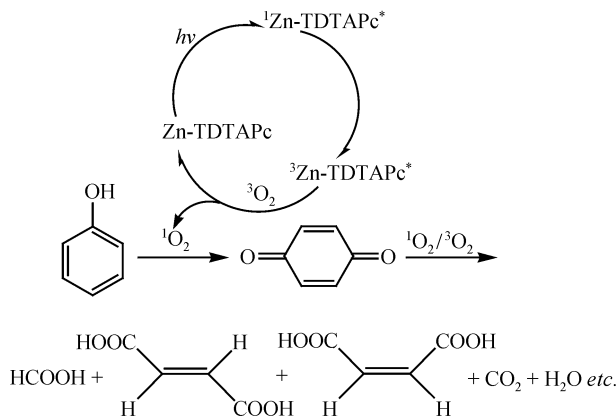


图10 可见光照射下负载型酞菁催化剂光催化氧化降解苯酚的机理

3 结论

(1) 对四氨基酞菁用三聚氯氰进行化学改性引入活性基团, 通过该活性基团与纤维素纤维上的羟基反应, 制备得到与纤维以共价键形式结合的负载型酞菁;

(2) 光催化氧化降解有机污染物苯酚时, 在一定程度上作为催化剂的负载型酞菁既可以回收循环

利用, 又降低了酞菁在水溶液中的自缔合作用, 从而避免催化活性降低. 6 h 内苯酚的光催化氧化转化率达到 95%以上;

(3) 由 HPLC 分析得知, 苯酚的主要降解产物为小分子有机酸类化合物, 并推测出负载型酞菁对苯酚的光催化氧化降解机理.

参 考 文 献

- 1 刘相伟. 工业含酚废水处理技术的现状与进展. 工业水处理, 1998, 18(2): 4—6
- 2 沈永嘉. 酞菁的合成与应用. 北京: 化学工业出版社, 2000. 166—183
- 3 Leznoff C C, Lever A B P, eds. Phthalocyanines: Properties and Applications. Cambridge: Wiley-VCH, 1989—1996. Vols.1—4
- 4 Grootboorn N, Nyokong T. Iron perchlorophthalocyanine and tetrasulfophthalocyanine catalyzed oxidation of cyclohexane using hydrogen peroxide, chloroperoxybenzoic acid and *tert*-butylhydroperoxide as oxidants. J Mol Catal A: Chem, 2002, 179: 113—123[DOI]
- 5 Sorokin A, Meunier B. Efficient H_2O_2 oxidation of chlorinated phenols catalyzed by supported iron phthalocyanine. J Chem Soc, Chem Commun, 1994: 1799—1800
- 6 Sorokin A, Seris J L, Meunier B. Efficient oxidative dechlorination and aromatic ring cleavage of chlorinated phenols catalyzed by iron sulfophthalocyanine. Science, 1995, 268: 1163—1166[DOI]
- 7 Tao X, Ma W, Zhang T, Zhao J. Efficient photooxidative degradation of organic compounds in the presence of iron tetrasulfophthalocyanine under visible light irradiation. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(16): 3014—3016[DOI]
- 8 Tao X, Ma W, Zhang T, Zhao J. A novel approach for the oxidation of organic pollutants in aqueous solutions mediated by iron tetrasulfophthalocyanine under visible light radiation. Chem Eur J, 2002, 8(6): 1321—1326[DOI]
- 9 Iliev V, Mihaylova A, Bilyarska L. Photooxidation of phenols in aqueous solution, catalyzed by mononuclear and polynuclear metal phthalocyanine complexes. J Mol Catal A: Chem, 2002, 184: 121—130[DOI]
- 10 Kasuga K, Miyazako T, Sugimori T, Handa M. Photooxidation of some phenols in aerated acetonitrile using tetra-*tert*-butylphthalocyaninatozinc (II) as a sensitizer. Inorg Chem Comm, 2003, 6: 807—809[DOI]
- 11 Iliev V, Alexiev V, Bilyarska L. Effect of metal phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing compounds. J Mol Catal A: Chem, 1999, 137: 15—22[DOI]
- 12 Achar B N, Fohlen G M, Parker J A, Keshavayya J. Synthesis and structural studies of metal(II) 4,9,16,23-phthalocyanine tetraamines. Polyhedron, 1987, 6(6): 1463—1467[DOI]
- 13 Gerdes R, Wöhrle D, Spiller W, Schneider G, Schnurpfeil G, Ekloff G S. Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers. J Photochem Photobiol A: Chem, 1997, 111: 65—74[DOI]