

响应曲面法优化制备乙醇胺铂(IV)

毕向光^{1,3}, 杨金富¹, 余建民^{1,2}, 王火印¹, 卢军¹, 赵云昆¹, 卿山³

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 云南 昆明 650106)

(2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106)

(3. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要: 为了对制备乙醇胺铂(IV)的工艺进行优化, 在铂浓度、氧化剂用量、氢氧化钠用量等单因素设计和实验结果的基础上, 采用响应曲面法优化合成条件, 建立预测乙醇胺铂(IV)产率的数学模型。结果表明, 影响因子显著性顺序为: 铂浓度>NaOH 用量>氧化剂用量。当铂浓度为 100 g L^{-1} , NaOH 用量为 2.25 倍, 氧化剂用量为 10% 时, 预测乙醇胺铂(IV)的产率为 89.26%。实验证明, 该模型对乙醇胺铂(IV)制备条件的优化及产率的预测较为准确可靠。通过样品表征, 验证了该化合物的结构式为 $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 。

关键词: 乙醇胺铂(IV); 制备; 优化; 响应曲面法

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2176-06

目前, 国内外催化剂生产企业使用的铂化合物很多, 主要以铂的阳离子配合物居多^[1-3], 例如氯铂酸、二亚硝基二氨铂、硝酸四氨合铂(II), 硝酸铂等, 这些化合物大多都含有对催化剂有害杂质成分, 如氯离子、硝酸根离子等。

$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ (EA=乙醇胺 $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 是一种新型的铂类化合物, 具有水溶性较好、不含对催化剂有害的杂质成分, 是较理想的汽车催化剂前驱体, 在低贵金属催化剂样件合成中表现突出, 现在已经陆续在柴油机催化剂样件中使用。德古萨金属催化剂塞尔德克股份公司于 2001 年 3 月 28 日申请的专利《单层高性能催化剂》使用的即为乙醇胺铂(IV)^[4]。在国外诸多专利中关于废气催化剂的活性组分使用的都有提到乙醇胺铂(IV)^[5-10]。但是, 目前关于乙醇胺铂(IV)的合成方法和工艺条件的文献较少^[11]。本研究以纯铂粉为原料先制备中间产物 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, 然后再与乙醇胺反应得到目标产物。在铂浓度、氧化剂用量、氢氧化钠用量等单因素设计和实验结果的基础上, 采用响应曲面法优化制备条件, 建立预测乙醇胺铂(IV)产率的数学模型, 希望提高乙醇胺铂(IV)的产率, 为大规模工业生产提供理论指导。

1 实验

纯 Pt 粉 (含量>99.99%) HCl、 HNO_3 、NaOH、

乙醇胺均为分析纯试剂。

称取一定量的纯铂粉, 加入王水充分溶解后, 赶硝、赶酸后配制成不同浓度的 H_2PtCl_6 溶液, 此时溶液酸度控制在 $1\sim 2 \text{ mol/L}$, 然后添加氧化剂, 例如溴酸钠、 H_2O_2 、氯酸钠等, 氧化使铂保持为四价, 煮沸 $1\sim 6 \text{ h}$, 冷却后, 加入 20% NaOH 溶液调节溶液 pH 值为 $9\sim 10$, 煮沸 $1\sim 2 \text{ h}$, 加入弱酸调节溶液 pH 值为 $4\sim 7$, 此时得到淡黄色沉淀, 然后将沉淀过滤, 用纯水反复洗涤 $3\sim 5$ 次, 在搅拌下, 加入乙醇胺溶液, 直到淡黄色沉淀完全溶解为止, 此时溶液颜色透明呈淡黄色。

为了确定响应曲面设计因素的最佳选择范围, 首先进行单因素实验, 以确保响应曲面设计的有效性^[12,13], 表 1 为单因素合成条件参数。

在单因素实验的结果上, 综合各因素对制备乙醇胺铂(IV)的影响, 确定了影响制备条件的 3 个因素。

表 1 单因素实验设计

Table 1 Single factors experiment design

No.	Platinum concentration/ g L^{-1}	Amount of oxidant, $\omega/\%$	Mass ratio of NaOH/Pt
1	40, 50, 80, 100	10	2.25
2	100	0, 10, 15, 20, 30	2.25
3	100	10	1.5, 2.0, 2.5, 3.0

收稿日期: 2015-08-07

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAE06B08); 云南省科技计划重点项目 (2012FA006)

作者简介: 毕向光, 男, 1978 年生, 硕士, 昆明贵研催化剂有限责任公司, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68316545, E-mail: 393733065@qq.com

采用 Design Expert 8.0 软件采用 Box-Behnken 设计, 确定的 3 个因素为, X_1 (铂浓度, g L^{-1})、 X_2 (氧化剂用量, $\omega/\%$)、 X_3 (NaOH/Pt, 质量比), 响应值为 Y (乙醇胺铂(IV)的产率)。具体实验因素水平见表 2。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果

图 1~图 3 为不同因素对于乙醇胺铂(IV)产率的影响。图 1 为铂浓度对乙醇胺铂(IV)产率的影响。由图 1 可知, 铂浓度从 40 g L^{-1} 提高到 120 g L^{-1} 时, 乙醇胺铂(IV)的产率呈上升趋势, 当铂浓度大于 100 g L^{-1} 时, 乙醇胺铂(IV)的产率缓慢减小。原因是随着铂浓度的增加, Pt(II)被氧化为 Pt(IV)的效率增加, 当浓度高于 100 g L^{-1} 时, 氧化效率已经达到了最大, 此时再增加铂的浓度, 对乙醇胺铂(IV)的产率无影响。

图 2 为氧化剂用量对乙醇胺铂(IV)产率的影响。由图 2 可见, 添加氧化剂对乙醇胺铂(IV)产率的提高有明显的作用, 添加 10%~30% 的氧化剂, 其产率从 55% 提高到 90%, 当添加量大于 10% 后再增加氧化剂的量, 产率变化不大, 其原因是氯铂酸中铂主要是 Pt(IV), 而 Pt(II) 的数量不多, 10% 的氧化剂已足以氧化该部分 Pt(II)。

表 2 基于 Box-Behnken 响应曲面法的影响因子水平及编码

Box-Behnken response surface methodology			
Factors	Levels		
	-1	0	1
Platinum concentration/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	40	70	100
Amount of oxidant, $\omega/\%$	10	20	30
Mass ratio of NaOH/Pt	1.5	2.25	3.0

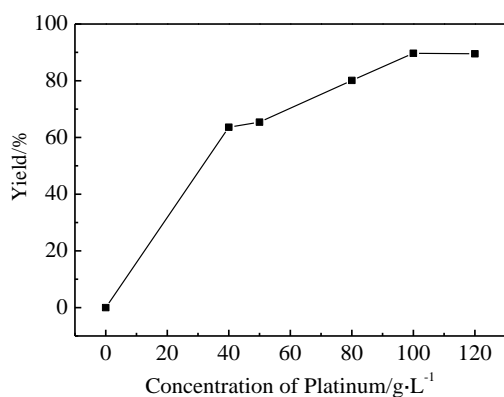


图 1 铂浓度对乙醇胺铂(IV)产率的影响

Fig.1 Influences of Pt concentration on the yield of ethanolamine hydroxyl platinum

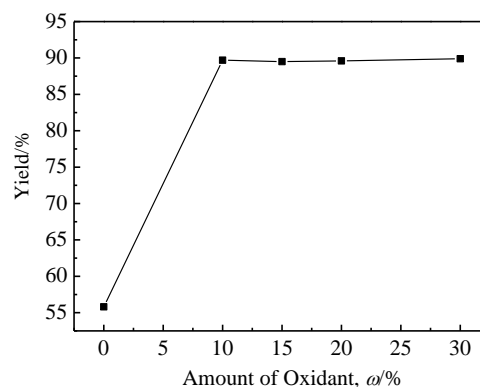


图 2 氧化剂用量对乙醇胺铂(IV)产率的影响

Fig.2 Influences of oxidant amount on the yield of ethanolamine hydroxyl platinum

图 3 为 NaOH 用量对乙醇胺铂(IV)产率的影响。从图 3 可知, NaOH 用量从 1.5~3.0 倍的范围内, 其产率逐渐增加, 当 NaOH 添加量达到 2.5 倍时, 产率基本保持不变, 其原因是添加 NaOH 后部分 OH^- 与溶液中的 H^+ 中和, 过量的 OH^- 与 H_2PtCl_6 反应生成 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, 当反应达到平衡后再添加 NaOH 对产率不再产生影响。

综合 3 个因素的影响, 得到制备乙醇胺铂(IV)的最佳条件为: 铂浓度 $40\sim 100 \text{ g L}^{-1}$, 氧化剂用量为铂的 10%~30%, NaOH 用量为铂的 1.5~3.0 倍。

2.2 响应曲面法实验结果

2.2.1 实验结果分析

在单因素实验结果的基础上, 选定 X_1 (铂浓度)、 X_2 (氧化剂/铂, 质量比)、 X_3 (NaOH/Pt, 质量比) 作为 3 个独立因素, Y (产率) 作为响应值, 基于 Box-Behnken 响应曲面法的实验设计及实验结果见

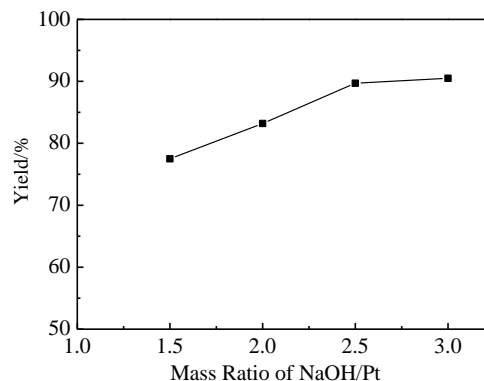


图 3 NaOH 用量对乙醇胺铂(IV)产率的影响

Fig.3 Influences of NaOH amount on the yield of ethanolamine

hydroxyl platinum

表 3, 建立的多元线性回归方程为(如公式 1):

$$Y = -19.64722 + 0.30569X_1 + 1.34417X_2 + 47.32778X_3 - 0.010417X_1X_2 + 0.048889X_1X_3 - 0.09X_2X_3 + 7.777E-004X_1^2 - 2.25E-003X_2^2 - 9.4222X_3^2 \quad (1)$$

对该二次回归方程进行可信度分析, 其中回归方程的相关性平方值 $R^2=0.9948$, 模型校正后相关系数平方 $R_{adj}^2=0.9880$, 表明该模型可以对 98.80% 的实验数据进行解释, 证明应用响应曲面法优化乙醇胺铂(IV)的制备条件是可行的。

图 4 为相对产率的预测值与实际值对比。从图 4 可以看出, 实验值与模型的预测值很符合, 说明所选的模型能够反应自变量和应变量的实际关系。

对于该模型进行方差分析和显著性检验, 其结果见表 4。表 4 结果表明, 模型的 F 值为 147.63, $P_r > F$ 值小于 0.0001 (小于 0.05 说明回归效果较好), 表明铂浓度、氧化剂用量、NaOH 用量对乙醇胺铂(IV)的产率均有较大影响, 3 个影响因子的显著顺序为: 铂浓度 > NaOH 用量 > 氧化剂用量, 即铂浓度不仅影响 Pt(II) 的氧化效率同时也影响产物的产率。另外, 3 个影响因素之间存在一定的交互作用, 其中铂浓度 X_1 和氧化剂用量 X_2 交互作用显著。

2.2.2 响应曲面分析

图 5、图 6 分别为铂的浓度与氧化剂用量和 NaOH 用量之间的响应曲面图。从图 5 可以看出, 铂浓度与氧化剂用量之间的交互作用非常明显, 在氧化剂用量保持不变时, 随着铂浓度的不断降低, 乙醇胺铂(IV)的产率随之降低。主要是由于铂的浓度越低, Pt(II) 被氧化成 Pt(IV) 的效率也越低, 与 NaOH 作用生成

表 3 响应曲面实验结果

No.	X_1	X_2	X_3	Y
1	100	20	1.5	77.2
2	40	10	2.25	63.6
3	70	30	1.5	73.5
4	70	20	2.25	79.2
5	70	20	2.25	79.4
6	100	20	3.0	90.5
7	40	30	2.25	76.3
8	70	30	3.0	80.7
9	100	30	2.25	89.9
10	70	20	2.25	79.4
11	100	10	2.25	89.7
12	70	10	3.0	75.6
13	70	20	2.25	78.7
14	70	20	1.5	61.3
15	40	20	3.0	70.2

16	70	10	1.5	65.7
17	70	20	2.25	80.3

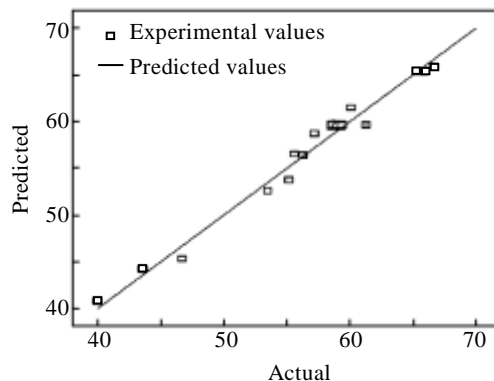


图 4 模型预测值和实验结果对比

Fig.4 Comparison of model predicted value and experiment result value

表 4 回归方差分析

Source	Sum of squares	df	Mean square	F	$P_r > F$
Model	1162.09	9	129.12	147.63	<0.0001
X_1	720.10	1	720.10	823.31	<0.0001
X_2	83.21	1	83.21	95.13	<0.0001
X_3	193.06	1	193.06	220.73	<0.0001
X_1X_2	39.06	1	39.06	44.66	0.0003
X_1X_3	4.84	1	4.84	5.53	0.0509
X_2X_3	1.82	1	1.82	2.08	0.1921
X_1^2	2.06	1	2.06	2.36	0.1685
X_2^2	0.21	1	0.21	0.24	0.6367
X_3^2	118.27	1	118.27	135.23	<0.0001
Residual	6.12	7	0.87	-	-
Lack of fit	4.78	3	1.59	4.76	0.0830
Pure error	1.34	4	0.33	-	-
Cor total	1168.22	16	-	-	-

Pt(OH)₂ 白色沉淀。同样从图 6 可以看出, 乙醇胺铂(IV)的产率在一定范围内随着 NaOH 用量的增加而增加, 但并非是无限制的增加 NaOH 用量, 当氧化剂用量大于 2.25 倍时, 产率变化不大, 主要是由于大量的 OH⁻ 与 Pt(IV) 的配合作用已经达到饱和, 再增加 NaOH 只会引入大量的 Na⁺ 对后期的洗涤不利。综合图 5 和图 6 可知, 当氧化剂用量保持不变时, 产率随着铂浓度的增加而增加, 在一定范围内增加 NaOH 的用量同样可以提高产率。以上 3 个因素对产率影响最大的是铂浓度, NaOH 的用量次之。

在选取的 3 个因素范围内, 根据回归模型和响应曲面分析得到制备乙醇胺铂(IV)的最佳条件为(如图 7

为响应曲面的优化结果图)：铂浓度 100 g L^{-1} ，氧化剂用量为铂的 10%，NaOH 用量为铂的 2.25 倍，预测其

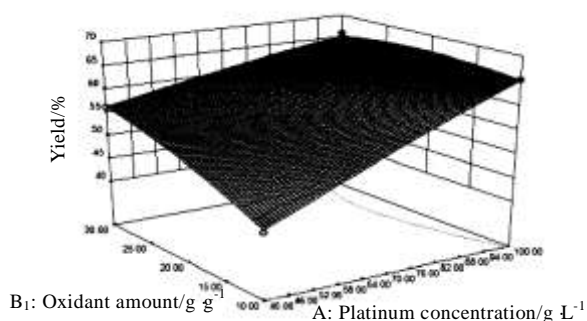


图 5 铂浓度与氧化剂用量的响应曲面图

Fig.5 Response surface plot of Pt content and the oxidant amount

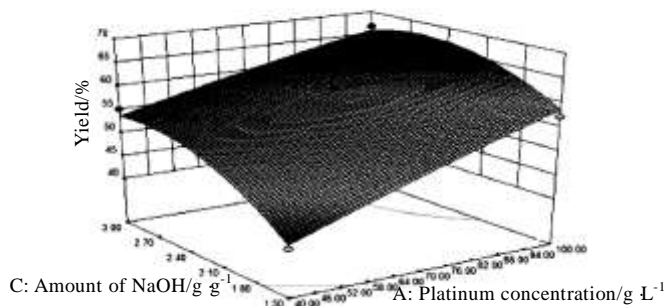


图 6 铂浓度与 NaOH 用量的响应曲面图

Fig.6 Response surface plot of Pt content and the NaOH amount

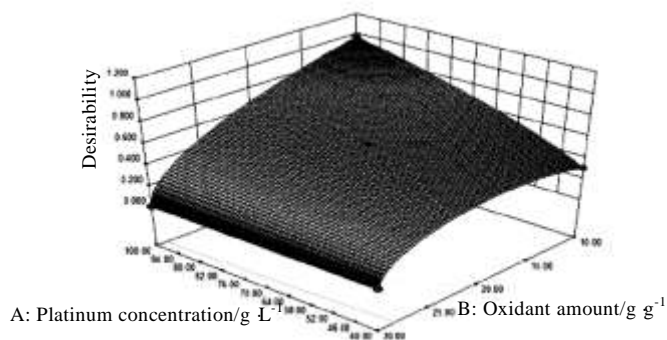


图 7 优化后的响应曲面图

Fig.7 Response surface plot of optimization

产率为 89.26%。为了验证预测最佳条件的准确性，进行了 3 组平行实验(结果见表 5)，平均产率为 90.65%，略高于预测值，与预测值相比偏差为 1.39%，说明该模型对乙醇胺铂(IV)制备条件的优化及产率的预测较为准确可靠。

2.3 样品表征

2.3.1 红外光谱分析

表 5 最佳条件下乙醇胺合铂产率的响应曲面模型的有效性

Table 5 Model validity of response surface for yield rate of ethanolamine platinum under optimal conditions

No.	Predicted yield/%	Experimental yield/%	Deviation/%	Variance, S^2
1	89.26	90.61	1.35	
2	89.26	90.45	1.19	0.033
3	89.26	90.89	1.63	

为了验证该化合物的结构式，对在最佳工艺条件下合成得到的乙醇胺铂(IV)溶液，进行红外表征，结果见文献[14]，并对比了纯乙醇胺溶液的红外光谱如图 8 和图 9 所示。从红外光谱图 9 发现，在 $500\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 存在很强的峰，初步推断是 Pt-O 振动^[15]，对比图 8 和图 9 发现，纯乙醇胺和乙醇胺铂(IV)样品均有 C-H, C-N, C-O, N-H, C-N, O-H 的振动且频率相近，而且 2 种物料的光谱具有相似性，可以证明 Pt 和乙醇胺发生了组合。

2.3.2 质谱分析

进一步验证该化合物的分子结构式，将乙醇胺铂

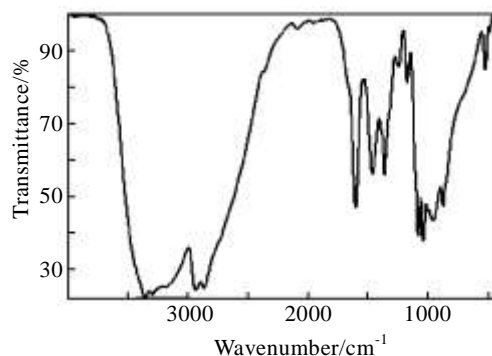


图 8 纯乙醇胺溶液的红外光谱图

Fig.8 Infrared spectra of pure ethanol amine solution

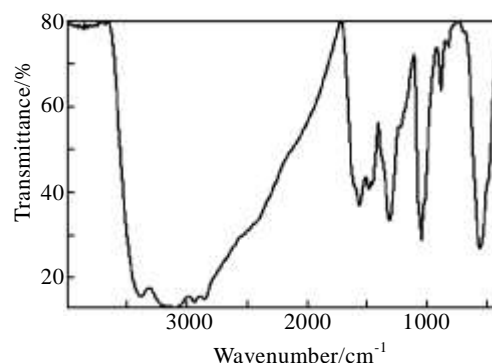


图 9 乙醇胺铂(IV)的红外光谱图

Fig.9 Infrared spectra of ethanolamine platinum

(IV)溶液提纯干燥后得到黄色粉末,并将这种粉末进行 ESI-MS(+)测定,其结果见图 10。

如图 10 所示,合成的样品中,通过 ESI-MS(+)测定,得到丰度 100%的离子峰 $m/z=419$,完全满足分子式为 $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}^+)_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 的理论分子量。因此,可以确定乙醇胺铂(IV)的分子式是 $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$,符合文献报道的 $(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ (EA=乙醇胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 结构形式。

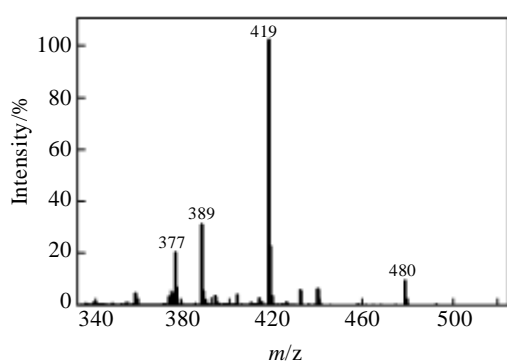


图 10 样品的 MS+ 图谱

Fig.10 MS⁺ spectra of samples

3 结 论

1) 根据响应曲面优化得到制备乙醇胺铂(IV)的最佳工艺条件为:铂浓度 100 g L^{-1} ,氧化剂用量为铂的 10%,NaOH 用量为铂的 2.25 倍。

2) 在最佳制备条件下,进行了 3 组平行实验,乙醇胺铂(IV)的平均产率为 90.65%,与预测值相比偏差为 1.39%,说明该模型对于乙醇胺铂(IV)制备条件的优化及产率的预测较为准确可靠。

3) 通过红外光谱及质谱分析验证了该化合物的分子式为 $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$,符合文献报道的 $(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ (EA=乙醇胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 形式。

参考文献 References

- [1] Zhang Xiangjun(张向军), Lu Shigang(卢世刚), Li Wenzhong(李文忠). *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2006(6): 49
- [2] Xu Hongfeng(徐洪峰), Lin Zhiyin(林治银), Qiu Yanling(邱艳玲) et al. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2003, 24(2):143
- [3] Pan Wei(潘威), Zhang Aimi(张爱敏), Zhao Yunkun(赵云昆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 372
- [4] Musi L, Lindne M D, Mill M W et al. *China Patent*, CN1317366A[P]. 2001
- [5] Takahashi T, Shi M, Ohtaka K et al. *US Patent*, 20090053916 [P]. 2009
- [6] Pearson M E, Kay J. *US Patent*, 20080071867[P]. 2008
- [7] Mussmann L, Lindner D, Votsmeier M et al. *US Patent*, 20010046941[P]. 2001
- [8] Shen J P, Fu Q, Zheng J et al. *US Patent*, 20060245999[P]. 2006
- [9] Keppler B. *US Patent*, 20050026896[P]. 2005
- [10] Reisinger M, Hausmann R, Chen B S et al. *US Patent*, 20040028589[P]. 2004
- [11] Zhang Xiangjun(张向军), Lu Shigang(卢世刚), Li Wenzhong(李文忠). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2005, 29 (3): 308
- [12] Yu Lili(余丽丽), Li Zhongjin(李仲谨), Zhu Lei(朱雷) et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2008, 27(3):407
- [13] Zhang Hongzhou(张烘州), Ming Weiwei(明伟伟), An Qinglong(安庆龙) et al. *Journal of Shanghai Jiaotong University*(上海交通大学学报)[J]. 2010, 44(4): 447
- [14] Xue Song(薛松). *Organic Structure Analysis*(有机结构分析)[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2012: 309
- [15] Zhao Hong(赵虹). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J]. 2001, 21 (4): 506

Optimization on Preparation of Ethanolamine Hydroxyl Platinum (IV) by Response Surface Methodology

Bi Xiangguang^{1,3}, Yang Jinfu¹, Yu Jianmin^{1,2}, Wang Huoyin¹, Lu Jun¹, Zhao Yunkun¹, Qing Shan³

(1. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co., Ltd, Kunming 650106, China)

(2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(3. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Some preparation parameters of ethanolamine hydroxyl platinum(IV), including concentration of platinum, the amount of oxidant and sodium hydroxide, were tested by single factors experiment design, and optimized by a response surface method. Then an empirical mathematical model was established to predict yield of ethanolamine hydroxyl platinum(IV). The results demonstrate that the significance of influence factors is in the order of platinum concentration > NaOH amount > oxidant amount. The yield of ethanolamine hydroxyl platinum(IV) is 89.26% when the optimized conditions are platinum concentration 100 g L^{-1} , oxidant amount 10%, and NaOH amount 2.25 times (in mass). The empirical mathematical model is feasible for the optimized parameters to prepare ethanolamine hydroxyl platinum(IV) and to predict its yield. The structural formula of the compounds is verified to be $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ by the sample characterization.

Key words: ethanolamine hydroxyl platinum(IV); preparation; optimization; response surface method

Corresponding author: Yu Jianmin, Professor, Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co., Ltd, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68316545, E-mail: jianminyu1961@126.com