

疏水性离子液体用于萃取酚类物质

李闲, 张锁江, 张建敏, 陈玉焕, 张延强, 孙宁

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 测定了苯酚、苯基酚、苯二酚等几种不同取代基的酚类物质在疏水性离子液体[bmim]PF₆(1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)和[dmim]PF₆(1-癸基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)与水两相中的分配系数。实验结果表明, 萃取过程很快可以达到平衡。与传统有机溶剂相比, 分配系数处在同一个数量级。分配系数随温度升高而降低, 离子液体对不同取代基的酚类萃取能力有很大差异, 咪唑基团上取代烷基链的长度对不同酚类物质的分配系数有很大影响, 因此可以通过调节离子液体结构使其适用于不同成分的含酚废水。

关键词: 离子液体; 酚; 萃取; 分配系数

中图分类号: TQ028.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2005)02-0148-04

1 前言

离子液体^[1]是在室温和室温附近温度下呈液体状态的盐类物质, 通常由有机阳离子和无机阴离子组成。离子液体有很多特点^[2]: 液态温度范围广, 可达到几百度; 具有很高的稳定性; 蒸汽压低, 几乎不挥发; 具有类似有机溶剂的性质, 对许多有机物和无机物有很好的溶解性能。构成离子液体的阴阳离子种类很多, 根据 Seddon 等^[1]估计, 大约有 10¹⁸ 种可利用的离子液体。离子液体的性质可以通过改变阳离子或阴离子的结构调节, 因此理论上讲对于任意体系或反应, 都可以合成出相应的功能化离子液体。由于这些特性, 离子液体逐渐成为目前国内外研究的一大热点, 目前已经被广泛应用于催化^[3-11]、电化学^[12-14]和萃取分离^[15-19]等领域。

国内外已有很多离子液体用于萃取分离^[15-19]的报道。Rogers 等^[15]测量了几种芳香族化合物在水和 [bmim]PF₆ 中的分配系数, 提出离子液体有望替代传统的易挥发性有机溶剂用于萃取分离, 并且合成了适用于萃取 Hg²⁺ 和 Cd²⁺ 的功能化离子液体^[16]。Wei 等^[17]使用 [bmim]PF₆ 从水相中萃取 Ag⁺ 等金属离子, 获得了非常好的萃取效果。Blanchard 等^[18]的研究结果表明, 超临界二氧化碳可以将不挥发性有机物从离子液体中萃取出来, 实现溶质的回收, 真正实现了绿色化, 证明了超临界二氧化碳-离子液体体系应用于萃取分离有很广阔的前景。

酚类化合物是重要的化工原料, 在化工生产中广泛应用。由于酚类化合物是一种原生质毒物, 可使蛋白质凝固, 毒性很大, 因此含酚废水的处理是有机废水处理

中的重要课题^[20], 国家也对含酚废水制订了严格的排放标准。含酚废水的处理方法有溶剂萃取、蒸汽吹脱和吸附等, 其中萃取脱酚法由于操作简单以及溶质可以回收利用等优点而受到了广泛的重视, 但目前常用的有机溶剂由于与水有一定的互溶性, 导致萃取过程中的溶剂损失, 以及溶剂易挥发、毒性大等缺点阻碍了萃取法的应用, 因此低毒溶剂的开发与利用是溶剂萃取法得以广泛应用的关键^[21], 离子液体的特性正好弥补了这些不足。

离子液体用于酚类物质的萃取目前还没有文献报道。本工作以疏水性离子液体 [bmim]PF₆ 和 [dmim]PF₆ 为萃取剂, 选择了几种典型的酚类为溶质, 研究了离子液体处理含酚废水的性能。

2 实验

2.1 离子液体合成

采用了 Dzyuba 等^[22]的离子液体合成方法。取 1-甲基咪唑(浙江临海凯乐化工厂)和溴丁烷(北京化学试剂公司)各 1 mol 置于 2000 mL 圆底烧瓶内, 油浴加热并进行磁力搅拌, 调节加热功率使加热油的温度在 10 min 内由室温快速上升至 413 K。烧瓶内生成白色乳状物并很快消失, 溶液变为金黄色。待乳状物完全消失后撤去油浴, 继续搅拌至温度降至室温, 再置于 413 K 油浴下继续反应 15 min, 生成物在 398 K 下真空干燥 12 h 后取出, 得到产物 [bmim]Br。此步反应产率可达到 99%。

将制得的 [bmim]Br 溶于少量水中, 加入等摩尔 KPF₆(天津化工研究设计院)水溶液, 在常温下磁力搅拌 24 h, 加入二氯甲烷, 液体分为两层, 用分液漏斗分出下层金黄色离子液体层, 用水洗涤 2 遍后旋转蒸发除去

收稿日期: 2004-02-27, 修回日期: 2004-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20276073)

作者简介: 李闲(1980-), 男, 北京市人, 硕士研究生, 绿色化学与技术专业; 张锁江, 通讯联系人。

二氯甲烷,生成物置于真空干燥箱中于 333 K 干燥 24 h, 得到最终产物[bmim]PF₆.

按照相同的合成方法,以溴癸烷为原料制备了 [dmim]PF₆(1-癸基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐).

合成出的离子液体进行 ¹HNMR 分析,得到的结构参数与预期结构相符;水含量以 Karl-Fisher 方法标定,结果在 10⁻⁸ 以下;滴入 AgNO₃ 溶液后未生成 AgBr 沉淀,证明其中不含 Br⁻;对合成的离子液体进行物性表征,得到的密度和粘度测量值与文献^[23]相符,表明离子液体纯度达到实验要求.

2.2 实验材料及分析方法

选择苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚及邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚等 7 种酚(北京化学试剂公司)为溶质,水为溶剂,分别配制成浓度为 0.01 mol/L 的溶液,取等体积酚溶液和离子液体于 25 mL 三角烧瓶内,置于恒温振荡器中进行振荡,直至两相分配平衡.

酚的浓度采用液相色谱方法(Agilent HPLC 1100)分析,流动相为 30%水和 70%甲醇,设定紫外检测器波长为 272 nm(对苯二酚在 300 nm 波长下进行分析)^[24].

分配系数 D 为被萃物质在两相中的总浓度之比:

$$D = C_{\text{离子液体相}} / C_{\text{水相}}$$

萃取率 E 为被萃物质在离子液体相中的量与总量之比:

$$E = Q_{\text{离子液体相}} / (Q_{\text{离子液体相}} + Q_{\text{水相}}) \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 萃取时间对萃取效果的影响

在萃取温度为 298 K 时,以苯酚为溶质,配成浓度 0.01 mol/L 水溶液,以离子液体[bmim]PF₆作为萃取剂,

在水溶液和离子液体体积比为 1:1 的条件下,测量萃取率 E 随萃取时间的变化.结果见图 1.由图可见,萃取时间超过 3 min 后,萃取率 E 不再增大,说明基本达到萃取平衡,根据具体实验情况,选择萃取时间为 1 h.

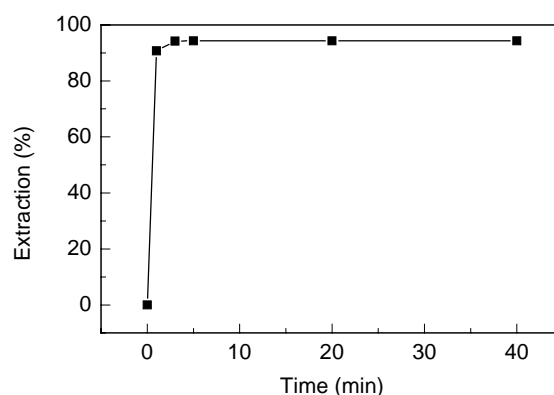


图 1 萃取率随时间的变化

Fig.1 Curve of extraction percent vs. time (298 K)

3.2 温度对分配系数的影响

如图 2 所示,7 种酚在 [bmim]PF₆ 和水两相中的分配系数都随温度的升高而降低,这是由于温度升高,酚类物质在水中的溶解度增大而导致分配系数下降,并且随温度升高,下降趋势增加.考虑实际操作条件及操作成本,萃取过程宜在常温下进行.

3.3 苯环上不同取代基团对分配系数的影响

从图 2 可以看出,取代基的位置对于分配系数有一定影响(邻位>对位>间位),但影响不大.而如图 3 所示,取代基的性质对分配系数的影响很大,在苯酚基团上增加一个疏水基团(-CH₃),整个分子的疏水性增强,导致分配系数增大,在苯酚的基础上增加一个亲水基团(-OH),整个分子的亲水性增强,分配系数大大降低.

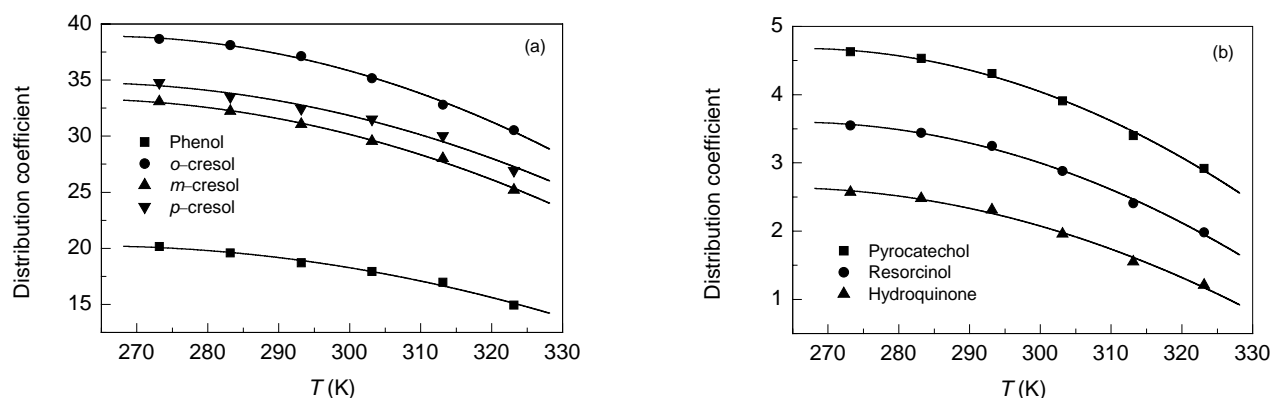


图 2 几种酚在水和 [bmim]PF₆ 中的分配系数

Fig.2 Distribution coefficient of phenols between water and [bmim]PF₆

3.4 咪唑基团上烷基链长度对离子液体萃取酚类效果的影响

如图 3 所示,用 [dmim]PF₆ 代替 [bmim]PF₆ 进行分配

实验,发现由于离子液体咪唑基团上的碳链长度增加,使得离子液体疏水性增强,因此 [dmim]PF₆ 较 [bmim]PF₆ 对于疏水性较强的甲基取代酚类有更好的萃取效果,而

对于亲水性较强的苯酚和苯二酚萃取效果不佳. 因此, 对于不同成分的含酚废水可以采用不同碳链长度的离子液体, 以达到更好的萃取分离效果.

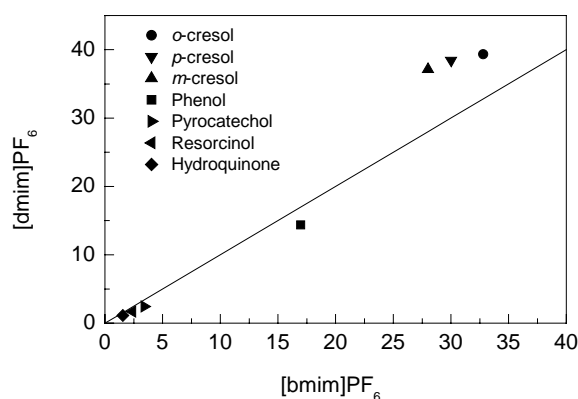


图3 酚在不同离子液体中的分配系数

Fig.3 Distribution coefficient of phenols between different ionic liquids (313 K)

3.5 离子液体与其他有机溶剂萃取效果的比较

由表 1 可以看出, [bmin]PF₆ 萃取苯酚的效果与常见的有机溶剂相当. 由于[bmin]PF₆ 几乎不挥发, 而且在水中的溶解度小, 因此在萃取过程中几乎没有损失, 弥补了传统有机溶剂在这方面的不足.

表 1 离子液体与常见有机溶剂萃取苯酚的分配系数对比
Table 1 Distribution coefficient of phenol between ionic liquid, common organic solvents and water

Extractant	Distribution coefficient
[bmin]PF ₆	20
Benzene ^[24]	2.2
DMC ¹⁾ [21]	20
1-Octanol	30
Diisopropyl ether	20
Rosin Amine	31
Butyl Acetate	50

Note: 1) Extraction temperature 298 K.

4 结论

(1) 离子液体对于酚类物质的萃取效果与常用的有机溶剂基本相当.

(2) 离子液体对于不同酚类的萃取效果有很大差异, 实验证明, 离子液体更适用于萃取含疏水性基团较多的酚.

(3) 离子液体萃取酚类物质的效果随温度增加而下降, 考虑实际应用情况, 常温是较佳的操作温度.

(4) 不同结构的离子液体对于不同酚的萃取效果有很大差异, 因此对于含有多种酚的废水, 可以通过改变所使用的离子液体的结构, 调节其疏水性, 以达到对于此体系最优化的萃取效果.

参考文献:

- [1] Seddon K R. Ionic Liquids for Clean Technology [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1997, 68: 351-356.
- [2] 王均凤, 张锁江, 陈慧萍, 等. 离子液体的性质及其在催化反应中的应用 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(2): 177-185.
- [3] 乔焜, 邓友全. 室温离子液体反应介质中叔丁醇酯化反应的研究 [J]. 化学学报, 2002, 60(6): 996-1000.
- [4] Brennecke J F, Chateaufneuf J E. Homogeneous Organic Reactions as Mechanistic Probes in Supercritical Fluids [J]. Chem. Rev., 1999, 99: 433-452.
- [5] Welton T. Room-temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis [J]. Chem. Rev., 1999, 99: 2071-2088.
- [6] De Dupont J, Souza R F, Suarez P A Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis [J]. Chem. Rev., 2002, 102: 3667-3691.
- [7] Zhu H P, Yang F, Tang J, et al. Bronsted Acidic Ionic Liquid 1-Methylimidazolium Tetrafluoroborate: A Green Catalyst and Recyclable Medium for Esterification [J]. Green Chem., 2003, 5: 38-39.
- [8] 赵东滨, 寇元. 室温离子液体: 合成、性质及应用 [J]. 大学化学, 2002, 17: 42-50.
- [9] Zhao D B, Wu M, Kou Y, et al. Ionic Liquids: Applications in Catalysis [J]. Catal. Today, 2002, 74: 157-189.
- [10] Deng Y Q, Shi F, Beng J, et al. Ionic Liquid as a Green Catalytic Reaction Medium for Esterifications [J]. J. Mol. Catal. A: Chemical, 2001, 165: 33-36.
- [11] Peng J J, Shi F, Gu Y L, et al. Highly Selective and Green Aqueous-Ionic Liquid Biphasic Hydroxylation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide [J]. Green Chem., 2003, 5: 224-226.
- [12] McEwen A B, Ngo H L, Lecompte K, et al. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications [J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146: 1687-1695.
- [13] Hirao M, Ito K, Ohno H. Preparation and Polymerization of New Organic Molten Salts: *N*-alkylimidazolium Salt Derivatives [J]. Electrochim. Acta, 2000, 45: 1291-1294.
- [14] Lu J X, Sun Q, He M Y. Electrochemical Reduction of Benzoylformic Acid in Ionic Liquid [J]. Chin. J. Chem., 2003, 21: 1229-1230.
- [15] Huddleston J G, Willauer H D, Rogers R D, et al. Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for 'Clean' Liquid-Liquid Extraction [J]. Chem. Commun., 1998, 16: 1765-1766.
- [16] Visser A E, Swatloski R P, Rogers R D, et al. Task-specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: Synthesis, Characterization, and Extraction Studies [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 2523-2529.
- [17] Wei G T, Yang Z, Chen C J. Room Temperature Ionic Liquid as a Novel Medium for Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 488: 183-192.
- [18] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Green Processing Using Ionic Liquid and CO₂ [J]. Nature, 1999, 399: 28-29.
- [19] Wu W Z, Zhang J M, Han B X, et al. Solubility of Room Temperature Ionic Liquid in Supercritical CO₂ with and without Organic Compounds [J]. Chem. Commun., 2003, 12: 1412-1413.
- [20] 林屹, 秦炜, 黄少凯, 等. 溶剂萃取法处理苯酚稀溶液及其废水的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2003, 17: 261-265.
- [21] 朱慎林, 朴香兰, 王桂明. 绿色溶剂碳酸二甲酯处理含酚废水研

- 究 [J]. 化学工程, 2002, 30: 49–51.
- [22] Dzyuba S V, Bartsch R A. Efficient Synthesis of 1-Alkyl(aryl)-3-methyl(ethyl)imidazolium Halides: Precursors for Room-temperature Ionic Liquids [J]. *J. Heterocycl. Chem.*, 2001, 38: 265–268.
- [23] Seddon K R, Stark A, Torres M J, et al. Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids [J]. *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72: 2275–2287.
- [24] 赵海霞, 杨厚铃. 萃取脱酚实验技术研究 [J]. *实验技术与管理*, 2002, 19: 40–43.

Extraction of Phenols with Hydrophobic Ionic Liquids

LI Xian, ZHANG Suo-jiang, ZHANG Jian-min, CHEN Yu-huan, ZHANG Yan-qiang, SUN Ning

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Hydrophobic ionic liquids, 1-butyl-3-methylimidazolium hexfluorophosphate ([bmim]PF₆) and 1-decyl-3-methylimidazolium hexfluorophosphate ([dmim]PF₆), were used for extracting phenols from aqueous solutions. The distribution coefficients of phenols between water and ionic liquids were determined. The results showed that the distribution coefficients of phenols between water and ionic liquids were on the same order as that between water and conventional organic solvents, and the extraction efficiency was dependent on temperature and the length of alkyl chain on the imidazole of ionic liquids. Ionic liquids show the potential to replace organic solvents for extracting phenols from wastewater, due to its unique characteristics.

Key words: ionic liquid; phenol; extraction; partition coefficient