

文章编号:1671-6833(2013)06-0052-03

溶剂萃取 1,2-环己二胺的研究

孙晓波¹, 车宋卫¹, 侯胜利², 徐丽¹, 马志新¹, 刘国际¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 中国石油吉林石化公司炼油厂, 吉林 吉林 132022)

摘要: 选择正丁醇为萃取剂, 采用溶剂萃取法研究了从稀水溶液中提取 1,2-环己二胺的工艺条件, 实验得到的适宜萃取工艺条件为: 萃取时间 60 min, 萃取温度 30 ℃, 有机相与水相体积比 1:1, 原料液 pH = 12.9, 1,2-环己二胺萃取率达到 95%, 最后, 对萃取相进行减压蒸馏, 得到纯度为 99.86% 的 1,2-环己二胺。

关键词: 1,2-环己二胺; 溶剂萃取; 正丁醇

中图分类号: TQ236

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.06.013

0 引言

1,2-环己二胺是制造饲料添加剂生物素的重要中间体, 也是制造高档环氧树脂固化剂的脂环多胺^[1-2], 更是第三代铂类抗癌药物奥沙利铂的重要原料^[3]. 1,2-环己二胺的手性拆分及其为原料合成不对称配体等课题受到广泛的关注^[4-6]. 己二胺生产过程中精馏分离塔顶冷凝水中含有 1,2-环己二胺, 经过浓缩后可得到质量分数约 5% 的 1,2-环己二胺稀水溶液. 鉴于 1,2-环己二胺的重要用途, 对稀水溶液中 1,2-环己二胺的回收引起了普遍关注.

溶剂萃取法具有能耗低、选择性高、分离效果好、设备简单、操作方便等优点. 因此, 国内外采用溶剂萃取法对工业废水中有效成分进行提取分离应用广泛^[7-9]. 笔者以 1,2-环己二胺萃取率为考察目标, 从二氯甲烷、三氯甲烷、正丁醇和乙酸乙酯 4 种萃取剂中选择正丁醇为萃取剂, 分别考察了萃取时间、萃取温度、有机相与水相的体积比以及原料液 pH 对萃取过程的影响, 确定适宜的萃取工艺条件, 为工业生产实际应用提供基础依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 1,2-环己二胺 AR, 阿拉丁; 二氯甲烷 AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 三氯甲烷 AR, 烟台市双双化工有限公司; 乙酸乙酯 AR,

天津市科密欧化学试剂有限公司; 正丁醇 AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司.

仪器: GC-2010 气相色谱仪(日本岛津); HH-WO 恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限责任公司); 81-2 型磁力搅拌器(上海司乐仪器厂); pH211 台式酸度计(意大利哈纳).

1.2 实验步骤

称取 5 g 1,2-环己二胺纯品与 95 mL 去离子水混合均匀, 配制成质量分数为 5% 的 1,2-环己二胺水溶液. 用移液管取定量此水溶液置于平衡釜中, 然后根据一定的相比(有机相与水相的体积比)加入定量萃取剂. 调节恒温循环水浴温度, 采用磁力搅拌器搅拌 60 min, 充分混合. 然后将混合液倒入分液漏斗中, 静置 60 min 后, 将两相分开. 用气相色谱法对有机相中 1,2-环己二胺的浓度进行定量计算.

1.3 分析方法

气相色谱条件: 分析采用二阶程序升温, 进样量为 0.2 μ L, 初温为 90 ℃, 保持 5 min, 以 10 ℃/min 升温至 200 ℃, 保温 1 min, 然后降温到 90 ℃. 气化室温度: 210 ℃, 检测器温度: 210 ℃, FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

1,2-环己二胺中含有两个氨基($-NH_2$), 水

收稿日期: 2013-05-02; 修订日期: 2013-07-10

基金项目: 河南省教育厅科学技术研究重点项目(12A530004)

作者简介: 孙晓波(1977-), 男, 吉林伊通人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事绿色化学工艺方面的研究, E-mail:

161616@zzu.edu.cn.

溶液条件下,胺基中的H与 H_2O 生成氢键,形成铵离子 RNH_3^+ ^[10],氢键作用使萃取能增加,所以选择合适的萃取剂对于有效分离组分具有重要作用.本实验拟定极性较强且常用于水处理的正丁醇、三氯甲烷、二氯甲烷和乙酸乙酯为萃取剂,比较4种溶剂的萃取效果,选定合适的萃取剂.

在相同温度下, $V(\text{有机相}):V(\text{水相})=1:1$,磁力搅拌60 min,对质量分数为5%的1,2-环己二胺水溶液进行萃取实验.置放于分液漏斗中静置分层60 min,将两相分开,取有机相进气相色谱仪进行分析.计算出萃取率,相同条件下,4种萃取剂的萃取效果分别为:正丁醇对1,2-环己二胺的萃取率最高,为80%;三氯甲烷次之,为69%;二氯甲烷再次,为53%;乙酸乙酯最差,为5%,因而选择正丁醇为本实验的萃取剂.

2.2 原料液的质量浓度对分配比的影响

以正丁醇为萃取剂,搅拌60 min,静置60 min, $V(\text{有机相}):V(\text{水相})=1:1$,考察不同质量浓度的原料液对萃取过程分配比的影响,结果见图1.

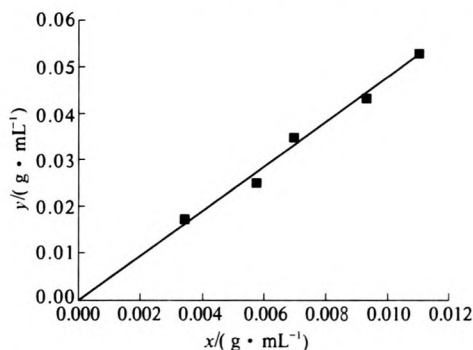


图1 1,2-环己二胺在正丁醇/水体系中的分配平衡关系
Fig.1 Distribution ratio of 1,2-cyclohexanediamine in butyl alcohol/water system

由图1可以看出,在所测原料液质量浓度范围内,1,2-环己二胺在萃取相和萃余相中的分配成线性关系,线性回归方程为 $y=4.79x$.其中, x , y 分别为平衡时1,2-环己二胺在萃余相和萃取相中的质量浓度(g/mL),相关系数 $R=0.9948$,分配比 $D=4.79$.工业废水中的1,2-环己二胺的质量分数一般不超过6%,所以未考察更高质量浓度的原料液对分配比的影响.

2.3 萃取平衡时间的确定

为保证萃取平衡数据的准确性,必须保证萃取达到平衡.萃取平衡受搅拌速度和搅拌强度的影响.本实验在25℃时, $V(\text{有机相}):V(\text{水相})=1:1$,在一定的搅拌速度下,采用正丁醇为萃取剂,考察萃取过程达到平衡需要的时间,结果见图2.

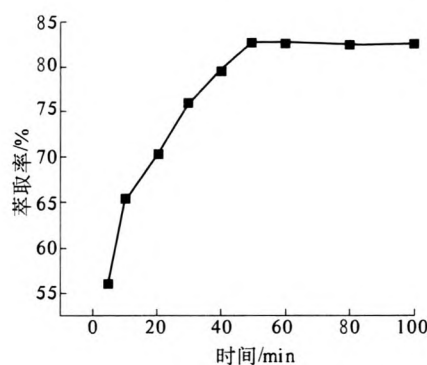


图2 萃取时间对萃取率的影响

Fig.2 Effect of extraction time on extraction yield

从图2中可以看出,正丁醇萃取1,2-环己二胺实验过程中,搅拌50 min,萃取率为82.7%.搅拌50 min后,随着萃取时间的延长,萃取率基本不变,分配系数为4.79,说明萃取过程达到平衡.为确保萃取过程达到充分平衡,以下实验的萃取时间均为60 min.

2.4 萃取温度对萃取率的影响

温度的变化对于1,2-环己二胺的萃取效果具有较大影响.实验考察了 $V(\text{有机相}):V(\text{水相})=1:1$,搅拌60 min,静置60 min的条件下,不同的萃取温度对于萃取率的影响,结果如图3所示.

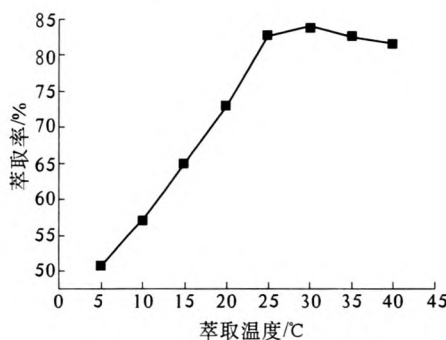


图3 萃取温度对萃取率的影响

Fig.3 Effect of extraction temperature on extraction yield

由图3可以看出,随萃取温度的升高,萃取率不断提高.当萃取温度为30℃时,萃取率为84%,但高于30℃时,萃取率趋于不变,所以适宜的萃取温度为30℃.

2.5 相比对萃取率的影响

实验在30℃下对质量分数为5%的1,2-环己二胺水溶液进行萃取,搅拌时间为60 min,静置60 min,考察萃取有机相与水相体积比对1,2-环己二胺萃取率的影响,结果见图4.

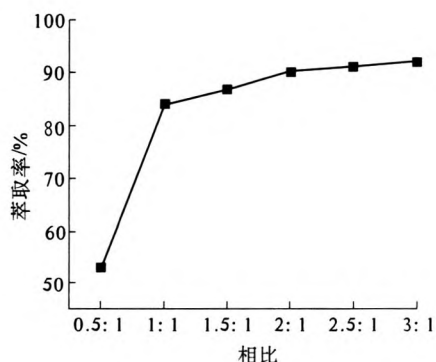


图4 相比对萃取率的影响

Fig. 4 Effect of the volume of the volume ratio of organic to aqueous phase on extraction yield

由图4可以看出,随着有机相的增加,萃取率越高.在 $V(\text{有机相}):V(\text{水相})=1:1$ 后,随有机相体积的增加,萃取率的增加减缓,且有机相的增加将提高萃取剂回收的能耗和生产成本.所以,实验选定 $V(\text{有机相}):V(\text{水相})=1:1$,1,2-环己二胺的萃取率可达到84%.

2.6 原料液 pH 对萃取率的影响

经测定,质量分数为5%的1,2-环己二胺水溶液的pH为11.9.本实验采用正丁醇为萃取剂,用饱和氢氧化钠溶液调节1,2-环己二胺的pH.在30℃条件下, $V(\text{有机相}):V(\text{水相})=1:1$,搅拌60 min,静置60 min,考查原料液pH对于1,2-环己二胺萃取率的影响,结果见图5.

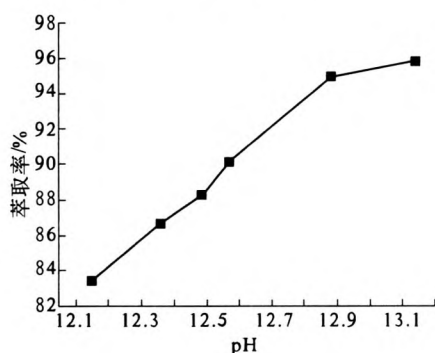


图5 原料液 pH 对萃取率的影响

Fig. 5 Effect of pH on extraction yield

从图5可以看出,正丁醇萃取1,2-环己二胺的萃取率随原料液pH的增大而增大,当原料液pH在12.9~13.1时,萃取率增幅平缓.为了防止较多的加入氢氧化钠,增加废水处理的成本,所以正丁醇萃取1,2-环己二胺的过程选择原料液pH为12.9,萃取率可达到95%.

基于以上实验,得到适宜的萃取工艺条件为:萃取时间60 min,萃取温度30℃,有机相与水相体积比1:1,原料液pH=12.9;此工艺条件下萃

取率达到95%.对萃取相进行减压蒸馏,得到纯度为99.86%的1,2-环己二胺.

3 结论

(1)通过对正丁醇、二氯甲烷、三氯甲烷和乙酸乙酯萃取1,2-环己二胺的萃取率进行比较,萃取率的大小顺序为:正丁醇>三氯甲烷>二氯甲烷>乙酸乙酯,所以实验确定正丁醇为萃取剂较为合适.

(2)以正丁醇为萃取剂,对1,2-环己二胺水溶液萃取工艺进行了研究,得到的适宜萃取工艺条件为:萃取时间60 min,萃取温度30℃,有机相与水相体积比1:1,原料液pH=12.9;此工艺条件下萃取率达到95%.对萃取相进行减压蒸馏得到纯度为99.86%的1,2-环己二胺.

参考文献:

- [1] 李延勋,刘国际,王莹,等.多胺混合物分离提纯工艺研究[J].化学工业与工程,2009,26(4):326-330.
- [2] 王红专,袁伟,郭秋菊.己二胺废水的开发及应用[J].河北化工,2008,31(7):74-75.
- [3] 史琳,高传柱,孙艳艳,等.手性N-单取代1,2-环己二胺类铂(II)配合物的化学合成及体外抗肿瘤活性[J].药学进展,2011,35(12):560-565.
- [4] 何林,王青云,杜广芬,等.超声波作用下1,2-环己二胺的手性拆分[J].山东化工,2010,(9):5-7.
- [5] 张英菊,吕小兵,王辉,等.环己二胺类手性席夫碱配体的合成与表征[J].合成化学,2005,13(1):64-66.
- [6] 蒋冬梅.手性环己二胺功能化的有机-无机介孔材料的合成及其在不对称催化中的性能研究[D].大连:中国科学院大连化学物理研究所,2007.
- [7] 王晓兵,胡国强.溶剂萃取法对甲酸废水的处理研究[J].辽宁石油化工大学学报,2009,29(3):15-18.
- [8] XU Jin-quan, DUAN Wu-hua, ZHOU Xiu-zhu, et al. Extraction of phenol in wastewater with annular centrifugal contactors[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 131(1-3):98-102.
- [9] 周彩荣,蒋登高,王雷.溶剂萃取1,2-环己二胺的研究[J].高校化学工程学报,2004,18(3):371-376.
- [10] 汪家鼎,陈佳镛.溶剂萃取手册[M].北京:化学工业出版社,2001.

(下转第58页)

- functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(21): 7723 – 7729.
- [5] 王志芳, 李密, 张红霞. 花形 ZnO 纳米片微球的合成、表征及光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2012, 28(4): 715 – 720.
- [6] 张祥涛, 吴起白, 张海燕, 等. 三维纳米结构氧化锌的制备 [J]. *河北师范大学学报: 自然科学版*, 2009, 33(6): 740 – 743.
- [7] ZENG Jing-hui, FU Hai-li, LOU Tian-jun, et al. Precursor, base concentration and solvent behavior on the formation of zinc silicate [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(5–6): 1106 – 1110.
- [8] HE Dong-qing, WANG Ling-ling, LI Hai-yan, et al. Self-assembled 3D hierarchical clew-like Bi_2WO_6 microspheres: Synthesis, photo-induced charges transfer properties, and photocatalytic activities [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(12): 4053 – 4059.
- [9] XU Lin, YANG Xiao-yan, ZHAI Zheng, et al. EDTA-mediated shape-selective synthesis of Bi_2WO_6 hierarchical self-assemblies with high visible-light-driven photocatalytic activities [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(24): 7267 – 7275.

Synthesis of and Photocatalytic Activity for Flower-Like Microspheres of ZnO Nanosheets

TIAN Jin-jun¹, XUE Yan¹, LIU Yu-min²

(1. School of Chemistry and Biological Engineering Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: ZnO with flower-like microspheres structures assembled by nanosheets was prepared via the hydrothermal microemulsion route using CTAB/ cyclohexane/ n-hexanol/ zinc acetate dehydrate as raw materials. The hierarchical ZnO microarchitecture was characterized by XRD, SEM and UV-vis. The results indicate that the product belongs to hexagonal ZnO with wurtzite structure, and the diameter of ZnO microspheres is about 5 μm . ZnO microspheres exhibit pore structures with high surface area of $16.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The hierarchical ZnO microspheres exhibit higher photocatalytic activity for decolorization of Rhodamine B under ultraviolet irradiation than that of commercial ZnO nanoparticles, which can be attributed to the larger surface area and the special 3D structural feature of the nanosheets.

Key words: ZnO; hydrothermal microemulsion route; photocatalysis; Rhodamine B

(上接第 54 页)

The Extraction of 1,2-Cyclohexanediamine with Butyl Alcohol as Solvent

SUN Xiao-bo¹, CHE Song-wei¹, HOU Sheng-li², XU Li¹, MA Zhi-xin¹, LIU Guo-ji¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. The Oil Refinery of Jilin Chemical Industrial Corporation, Jilin 132022, China)

Abstract: In order to extract 1,2-cyclohexanediamine from water, butyl alcohol is chosen as an appropriate extractant and the process of 1,2-cyclohexanediamine by solvent extraction is studied. The experimental results showed that the better extraction conditions are as follows: the extraction time 60 min, extraction temperature 30 $^{\circ}\text{C}$, setting time 60 min, the volume ratio of organic to aqueous phase 1:1, the pH of the aqueous solution 12.9, the extraction yield of 1,2-diaminocyclohexandiamine reached 95%. We reduced pressure distillation, and 1,2-cyclohexanediamine whose purity is 99.86% is obtained.

Key words: 1,2-cyclohexanediamine; solvent extraction; butyl alcohol