

双溶剂萃取法分离酚油中的酚类化合物

岳辉¹, 秦飞飞², 曹前明¹, 孙培志², 葛明兰¹, 熊杰明^{1*}

(1. 北京石油化工学院化学工程学院, 北京 102617; 2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 分别以模拟酚油和工业酚油为原料, 采用双溶剂萃取的方法分离酚油中的酚类化合物, 考察了溶剂种类、加水量、反萃次数等对分离酚类化合物提纯效果的影响。结果表明, 以环丁砜为极性溶剂和正辛烷为非极性溶剂, 通过双溶剂萃取的方法, 可以使酚油中的中性油质量分数低于 0.5%, 碱性物质质量分数降到 0.5% 左右。

关键词: 酚类化合物; 分离; 中性油; 双溶剂萃取

中图分类号: TQ420.61

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0106-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.026

Separation of phenolic compounds by double-solvent extraction

YUE Hui¹, QIN Fei-fei², CAO Qian-ming¹, SUN Pei-zhi², GE Ming-lan¹, XIONG Jie-ming^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Double-solvent extraction method is used to purify phenolic compounds with the simulated phenol oil and industrial phenol oil as raw materials. The effects of different solvents, the amount of solvents, the number of back-extraction, etc, on the purification of phenolic compounds are studied. The results show that the double-solvent extraction method can reduce the neutral oil content to less than 0.5% and alkanline substance content to about 0.5%, with sulfolane as polar solvent and *n*-octane as non-polar solvent.

Key words: phenolic compounds; separation; neutral oil; double-solvent extraction

酚类化合物是生产某些树脂、杀菌剂、药物(如阿司匹林)的重要原料, 在塑料、合成橡胶、农药等工业中有着重要用途, 具有相当大的应用价值和市场需求^[1-5]。酚油主要来自于中、低温煤焦油, 其中酚类物质的质量分数在 50% 左右, 其余物质主要是苯系、茛系、萘系化合物(统称“中性油”)以及少量吡啶类、苯胺类碱性杂质^[6-8]。目前工业上主要通过碱洗将酚转化为易溶于水的酚盐, 然后用蒸气吹去残余的中性油, 最后硫酸中和还原成粗酚^[9]。这类工艺消耗大量酸碱, 设备腐蚀严重, 产生大量难处理的含酚废水, 副产品硫酸钠没有销路, 生产成本较高。虽已有不少文献报道了从煤焦油或煤液化油中分离酚类化合物的方法, 包括使用甲醇、热水等极性溶剂^[10-14], 以及各类离子液体等^[15-18], 但普遍存在对酚的萃取率低, 富集的粗酚中含有大量中性油, 粗酚质量达不到国家标准等问题, 实际应用前景很差。

双溶剂萃取是利用化合物在 2 种不相溶的溶剂中溶解度或分配系数的不同, 使化合物从一种溶剂内转移到另一种溶剂中^[19], 从而实现酚与中性油的分离。因此, 期望通过双溶剂萃取将酚与中性油分

开, 避免使用酸碱, 且不产生含酚废水, 提取过程环境友好。

双溶剂萃取法分离酚油中的酚类化合物已有少量的文献、专利报道^[11], 主要集中在考察其中的酚类化合物与中性油的分离情况, 但对碱性物质的关注太少。国家标准(YB/T 5079—2012)中, 除了对粗酚中的中性油有要求外, 也对吡啶碱提出了要求。因此, 笔者分别以模拟酚油和工业酚油为原料, 考察双溶剂萃取对中性油、吡啶碱的分离情况。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酚油, 黄骅信诺立新煤化有限公司生产, 其中酚类化合物的质量分数为 50% (下同); 苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、甲苯、吡啶、环丁砜、正庚辛烷、萘等均为分析纯, 北京兴业城信化工有限公司生产; 苯胺、苯甲腈、茛、三甲苯、4-甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶等均为分析纯, 中华试剂网提供。

Agilent 7890B 型气相色谱仪, 美国安捷伦公司生产; SHZ-82A 恒温振荡水浴器, 国华企业生产;

收稿日期: 2016-01-29

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2015BAK16B03)

作者简介: 岳辉(1988-), 女, 在读硕士生, 研究方向为传质与分离, yuehui0903@foxmail.com; 熊杰明(1967-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为传质与分离, 通讯联系人, 010-81292131, xjm@bipt.edu.cn。

Φ20 离心萃取器,清华大学核能与新能源技术研究院生产。

1.2 实验方法

非极性溶剂以一定比例与酚油混合均匀后作为轻相,极性溶剂作为重相,往 Φ20 离心萃取器中通入重相,直到重相出口管有重相流出,再通入轻相。萃取后的重相作为反萃重相,非极性溶剂为轻相进行反萃取实验。判断萃取平衡的方法为所收集的两相的体积为 Φ20 离心萃取器(液体存留体积为 20 mL)的液体存留体积的 6 倍以上,笔者在 20 min 左右取样分析,轻重相的进料量根据物料、溶剂的密度以及轻重相的总流出量来计算,轻重相流出物总流量为 20 mL/min,离心萃取器为三级逆流萃取装置。

1.3 分析方法

色谱柱为 SE-54 毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.5 μm),柱温为 120 ~ 200℃,气化室温度为 280℃,FID 检测器温度为 280℃,氢气流速为 40 mL/min,空气流速为 400 mL/min,氮气流量为 40 mL/min;样品稀释 100 倍,进样体积为 0.2 μL。

2 结果讨论

2.1 非极性萃取剂的选择

非极性溶剂有多种,从沸点范围考虑,要有足够高的沸点,但与酚油沸点差应足够大。综合考虑,比较合适的溶剂主要有正辛烷、石油醚等。分别以上述 2 种溶剂作非极性溶剂,考察其对酚油萃取效果的影响。工业酚油、非极性萃取剂(石油醚或正辛烷)和环丁砜的质量比为 1:0.6:0.5,环丁砜作重相,工业酚油原料和非极性萃取剂充分混合后作轻相,先用离心萃取机进行萃取,再用相当于重相 1 倍体积的非极性萃取剂对萃取后的重相进行反萃,最后所得轻、重相中各类物质的质量分数如表 1 所示,其中总酚质量分数、中性物质质量分数均不包括溶剂(下同)。

表 1 非极性溶剂对酚类化合物萃取效果的影响

	质量分数/%			
	正辛烷		石油醚	
	重相	轻相	重相	轻相
总酚	96.15	16.10	94.28	17.56
中性物质	3.85	83.90	5.72	82.44

从表 1 可以看出,正辛烷作为非极性溶剂时,萃取轻相中中性物质质量分数为 83.90%,较石油醚一组轻相高,这是因为中性油多为芳香烃、脂肪

烃,根据相似相容原理,其更易溶解于正辛烷中;萃取重相中总酚油质量分数为 96.15%,较石油醚一组重相高,说明正辛烷对中性油的溶解能力更强,故选正辛烷作为非极性萃取剂。

2.2 模拟酚油的确定

考虑到工业酚油成分非常复杂,为了便于分析,采用模拟酚油代替工业酚油进行研究,对酚油原料进行了色谱分析,从色谱图中可以看出,酚油中的酚类化合物主要是苯酚、邻甲酚、间对甲酚、二甲酚和乙基酚,其质量分数约占 56%,碱性物质有吡啶、4-甲基吡啶和二甲基吡啶,其质量分数约占 1.7%,其余的苯、萘、α-甲基萘等为中性油。为了便于考察碱性物质的去除效果,模拟酚油中碱性物质质量分数增加,酚质量分数保持在 50%,配置比例为:苯胺、苯甲腈各占 3%,三甲苯占 23%,茛、氧茛、萘各占 6%,吡啶、4-甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶各占 1%,苯酚、间对甲酚各占 19%,邻甲酚占 12%。

2.3 极性萃取剂的选择

极性溶剂主要有砜类与醇胺类:一方面要求其超过酚油沸点(230℃),但不宜过高,以免回收困难;另一方面要求其黏度不宜过大,并且常温下是液体,以利于萃取操作。经筛选,环丁砜或 *N*-甲基乙醇胺可用作极性溶剂。模拟酚油、正辛烷和极性溶剂(环丁砜或 *N*-甲基乙醇胺)的质量比为 1:0.6:0.5,其中取极性溶剂为重相,酚油原料和正辛烷充

表 2 极性溶剂对反萃后重相中各组分质量分数的影响
质量分数/%

组份	环丁砜		<i>N</i> -甲基乙醇胺	
	重相	轻相	重相	轻相
苯胺	2.43	0.49	1.52	0.52
苯甲腈	2.23	0.73	1.34	0.84
三甲苯	7.18	17.46	5.38	17.40
氧茛	3.33	2.77	1.98	2.92
茛	2.84	3.36	1.90	3.62
萘	3.15	3.12	1.99	3.14
吡啶	0.62	0.47	0.41	0.46
4-甲基吡啶	0.45	0.97	3.32	1.13
2,6-二甲基吡啶	0.66	0.59	0.55	0.33
苯酚	14.61	0.96	9.64	1.54
邻甲酚	9.37	0.78	5.73	1.23
间甲酚	14.31	1.02	3.84	1.78
正辛烷	8.74	66.44	8.32	63.88
重相溶剂	30.08	0.84	54.08	1.21
总酚	62.59	8.25	51.09	13.03
中性物质	26.97	81.63	29.92	77.57
碱性物质	10.44	10.12	18.99	9.40

分混合后作轻相,利用离心萃取机进行萃取,再用正辛烷对萃取后的重相进行反萃取,酚油中各组分的质量分数如表 2 所示,其中总酚、中性物质和碱性物质的质量分数均为去除溶剂后的百分比(下同)。

从表 2 可以看出,与 *N*-甲基乙醇胺的一组相比,环丁砜的一组,重相酚的质量分数较高,中性物质和碱性物质的质量分数较低,根据相似相容原理,环丁砜对酚的选择性溶解能力较强,对中性物质的选择性溶解能力更弱,而醇胺类物质一定条件下显碱性,对于一些弱碱性物质的选择性溶解能力较醇胺类物质低,即用环丁砜作萃取剂时,重相中夹带的碱性物质更少。从轻相各物质的质量分数看,环丁砜一组轻相中酚的质量分数较低,中性物质的质量分数较高,说明环丁砜对酚类物质的选择性溶解能力更强,故极性溶剂选用环丁砜。

2.4 水对模拟酚油脱酚效果的影响

由于溶剂化效应的影响,少量水的加入会使酚类产率增加,中性油减少^[20]。用模拟酚油、正辛烷、不同浓度的环丁砜按质量比 1:0.6:0.5 进行萃取分离实验,整个实验过程在 30℃ 的恒温振荡水浴器中振荡 1 h,在恒温水浴器中进行取样分析,结果如表 3 所示。

表 3 水对模拟酚油脱酚效果的影响

组份	质量分数/%				
	重相	重相	重相	重相	重相
	100%	90%	80%	70%	60%
	环丁砜	环丁砜	环丁砜	环丁砜	环丁砜
苯胺	2.43	2.51	2.47	2.45	3.05
苯甲腈	2.23	2.05	2.01	2.07	2.37
三甲苯	7.18	5.04	4.01	3.95	4.07
氧茛	3.33	2.71	2.32	2.31	2.47
茛	2.84	2.23	1.89	1.87	1.94
萘	3.15	2.56	2.15	2.17	2.14
吡啶	0.62	0.52	0.54	0.56	0.61
4-甲基吡啶	0.45	0.40	0.43	0.46	0.45
2,6-二甲基吡啶	0.66	0.62	0.60	0.59	0.66
苯酚	14.61	16.74	17.76	18.33	20.76
邻甲酚	9.37	10.04	10.23	10.41	11.83
间甲酚	14.31	16.25	17.11	17.21	19.11
正辛烷	8.74	4.84	3.39	3.29	3.39
环丁砜	30.09	33.47	35.09	34.38	27.14
总酚	62.59	69.77	73.31	73.66	74.43
性物质	26.97	20.33	16.86	16.51	15.29
碱性物质	10.44	9.89	9.83	9.83	10.28

从表 3 可以看出,随着水的质量分数的增加,重

相中的中性油减少,酚类化合物的质量分数增大,但碱性物质的质量分数变化不大,说明加入一定量的水可以提高重相中酚的质量分数,但对碱性物质的去除效果不明显;考虑到后续溶剂与酚的分离处理,水的存在会使溶剂回收时的热负荷消耗增多,成本升高,影响产品质量,而且质量分数为 80% 的环丁砜较 70%、60% 的除杂质的效果相近,故选用质量分数为 80% 的环丁砜作为极性溶剂。

2.5 反萃次数对模拟酚油脱酚效果的影响

模拟酚油、正辛烷、80% 环丁砜按质量比 1:0.6:0.5 分别配置好,在 $\Phi 20$ 离心萃取器中进行萃取后再进行多次反萃,结果如表 4 所示。

表 4 反萃次数对重相中各组分质量分数的影响

组份	萃取	质量分数/%				
		反萃 1 次	反萃 2 次	反萃 3 次	反萃 4 次	反萃 5 次
苯胺	2.67	3.76	3.33	3.24	2.22	2.29
苯甲腈	2.33	2.38	1.43	1.05	0.55	0.45
三甲苯	5.54	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
氧茛	3.05	0.18	0.01	0.00	0.00	0.00
茛	2.38	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
萘	2.61	0.10	0.01	0.00	0.00	0.00
吡啶	0.66	0.75	0.58	0.53	0.27	0.27
4-甲基吡啶	0.59	0.53	0.37	0.34	0.14	0.10
2,6-二甲基吡啶	0.75	0.54	0.27	0.16	0.07	0.05
苯酚	17.83	22.49	21.20	23.19	18.93	19.99
邻甲酚	11.14	13.36	12.12	12.97	10.32	10.82
间甲酚	17.36	20.75	19.60	20.59	17.70	18.68
正辛烷	5.05	3.49	2.88	2.65	1.76	2.06
环丁砜	28.04	31.62	38.20	35.28	48.03	45.29
总酚	69.24	87.20	89.82	91.43	93.53	94.00
中性物质	20.30	0.54	0.03	0.00	0.00	0.00
碱性物质	10.46	12.26	10.15	8.57	6.47	6.00

从表 4 可以看出,随着反萃次数的增多,各中性组分的质量分数在减少,其总质量分数也在降低;另外,碱性组分的质量分数也在减少,但减小幅度不大;总酚质量分数不断升高,说明反萃次数越多,得到的产品纯度越高;反萃 3 次,中性物质去除了,剩余的碱性物质质量分数也降到了很低,与反萃 5 次的效果相近,若继续进行反萃实验会消耗更多的溶剂,增加溶剂回收处理的工作量,故反萃 3 次可满足要求。

2.6 工业酚油的萃取

酚油、正辛烷和质量分数为 80% 环丁砜按质量比 1:0.6:0.5 配置溶液,利用 $\Phi 20$ 离心萃取器进行

萃取,萃取后的重相作为反萃取的重相,正辛烷作为轻相进行反萃取,对重相进行色谱分析,结果如表5所示。

表5 反萃次数对重相中酚质量分数的影响

萃取反萃 次数	质量分数/%					
	萃取 1次	反萃 1次	反萃 2次	反萃 3次	反萃 4次	反萃 5次
总酚	89.27	94.83	97.44	99.07	98.78	98.24
中性物质	9.35	3.80	1.58	0.42	0.55	0.78
碱性物质	1.38	1.37	0.98	0.51	0.67	0.98

从表5可以看出,经过3次反萃,可以使总酚质量分数达到99.07%,中性物质质量分数降到0.42%,碱性物质质量分数降到0.51%;当继续反萃时,由于酚类物质也会有部分被正辛烷萃取走,造成重相中总酚质量分数下降,碱性物质质量分数相对增加,造成资源的浪费,对提高酚质量分数反而不利。另外,由于实际酚油中吡啶类物质质量分数并没有模拟酚油中的吡啶类物质质量分数那么高,总体上使通过双溶剂萃取得到的粗酚质量分数很高,完全达到了国家标准的要求。

3 结论

(1)双溶剂萃取法提纯酚类化合物,不同萃取剂对萃取效果有一定的影响,通过实验最终确定极性溶剂为环丁砜,非极性溶剂为正辛烷。

(2)极性溶剂中加入适量的水可以降低中性油夹带,提高酚产品纯度,但也会增加回收所需要的能耗,综合考虑,最终选用80%的环丁砜为极性溶剂。

(3)对于模拟酚油,反萃次数越多,酚类化合物纯度越高,但从经济的角度看,反萃3次最佳;对工业酚油,反萃次数过多,会造成酚的损失量增加。

(4)通过双溶剂萃取的方法可以使工业酚油中的中性油质量分数降低至0.5%以下。

参考文献

[1] Schobert H H, Song C. Chemicals and materials from coal in the 21st century[J]. *Fuel*, 2002, 81(1): 15-32.

[2] Mochida I, Okuma O, Yoon S H. Chemicals from direct coal liquefaction[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 114(3): 1637-1672.

[3] Tiwari K K, Das B P, Ghosh A K, et al. Processing of byproducts from carbonisation of non-caking coals; Recovery of tar acids[J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 57(2): 131-147.

[4] Karr Jr C, Brown P M, Estep P A, et al. Identification and determination of low-boiling phenols in low temperature coal tar[J]. *Analytical Chemistry*, 1958, 30(8): 1413-1416.

[5] Yang C, Qian Y, Zhang L, et al. Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 117(2): 179-185.

[6] Jiao T, Gong M, Zhuang X, et al. A new separation method for phenolic compounds from low-temperature coal tar with urea by complex formation[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 29: 344-348.

[7] Shi Z J, Fang M X, Zhou C G, et al. Studies on the extraction of phenols from coal tar produced in multi-generation system[C]. *Advanced Materials Research*. 2012, 347: 673-677.

[8] WANG Ru-cheng, SUN Ming, LIU Qiao-xia. Extraction and GC/MS analysis of phenolic compounds in low temperature coal tar from Northern Shaanxi[J]. *Meitan Xuebao/Journal of the China Coal Society*, 2011, 36(4): 664-669.

[9] Winschel R A, Zhou P, Burke F P, et al. Caustic washing for refining of direct coal liquefaction products[J]. *Prepr Pap Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 1995, 40(3): 608-612.

[10] Jiao T, Li C, Zhuang X, et al. The new liquid-liquid extraction method for separation of phenolic compounds from coal tar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 148-155.

[11] Neuworth Martinb. Double solvent extraction of tar acids; US, 2806886(A)[P]. 1957-09-17.

[12] Wilhelm Herbert. Separation of phenols from their mixtures with neutral oils; US, 2888491(A)[P]. 1959-05-26.

[13] Kodera Y, Ukegawa K, Matsumura A, et al. Methanol-mediated extraction process for the separation of phenolic compounds from coal liquids[J]. *Fuel*, 1993, 72(1): 57-58.

[14] Meng H, Ge C T, Ren N N, et al. Complex extraction of phenol and cresol from model coal tar with polyols, ethanol amines, and ionic liquids thereof[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 53(1): 355-362.

[15] Khachatryan K S, Smirnova S V, Torocheshnikova I I, et al. Solvent extraction and extraction-voltammetric determination of phenols using room temperature ionic liquid[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(2): 464-470.

[16] Vidal S T M, Correia M J N, Marques M M, et al. Studies on the use of ionic liquids as potential extractants of phenolic compounds and metal ions[J]. *Separation Science and Technology*, 2005, 39(9): 2155-2169.

[17] Zhao H, Xia S, Ma P. Use of ionic liquids as green solvents for extractions[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, 80(10): 1089-1096.

[18] Fan J, Fan Y, Pei Y, et al. Solvent extraction of selected endocrine-disrupting phenols using ionic liquids[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 61(3): 324-331.

[19] Müller E, Berger R, Blass E, et al. Liquid-liquid extraction[M]// Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008: 461-464.

[20] Duncan D H, Baker G G, Maas D J, et al. Neutral oil removal from natural cresylic acid mixtures; US, 5964987[P]. 1999-10-12. ■