

离子液体合成及其在萃取分离中的应用进展

朱朝梁, 温现明, 邓小川, 邵 斐
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:作为环境友好型功能材料—离子液体以其独特的物理化学性质已引起人们的广泛关注。简要介绍了离子液体的组成、结构和性能, 概述了离子液体的合成方法, 详细介绍了离子液体在萃取分离有机物、金属离子、稀土、放射性元素及燃气脱硫等领域的应用进展。最后探讨了当前存在的问题及研究方向, 展望了其应用前景。

关键词:离子液体; 合成方法; 萃取分离; 金属离子

中图分类号: TQ110.1; O621.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2016)03-0055-07

1 引言

离子液体(Ionic Liquids 或 Room Temperature Ionic Liquids, 以下简称 ILs)是国际绿色化学的前沿和热点。近10年来, ILs的基础和应用研究取得了突飞猛进的发展, 展示了其重要的科学价值和巨大的应用潜力, 为解决能源、资源、环境等重大战略性问题提供了机遇^[1-2]。然而, ILs作为一类新型的物质体系, 迄今为止, 人们对其认识还十分有限。

由于完全由离子组成, ILs有许多不同于常规有机溶剂的性质, 如熔点低、不挥发、液程范围宽、热稳定性好、溶解能力强、性质可调、不易燃烧、电化学窗口宽等^[3]。许多 ILs 可以作为绿色萃取溶剂或萃取剂。可以通过设计和改变阴阳离子的结构和组成来调节 ILs 的性质, 以满足萃取分离的应用要求。

2 ILs 的组成、结构和性能

2.1 组成

ILs 一般是由含氮、磷有机阳离子和无机阴

离子组成, 理论上可以通过设计组合出种类繁多、数量巨大的不同 ILs。常见的阳离子类型有5类^[4-5]: 烷基取代的咪唑阳离子, 包括 N,N-二烷基取代 $[RR'Im]^+$ 离子和2或4位亦被取代的 $[RR'R''Im]^+$ 离子; 烷基取代的吡啶阳离子 $[RPy]^+$; 烷基季铵阳离子 $[NR_4H_{4-x}]^+$; 烷基季磷阳离子 $[PR_4H_{4-x}]^+$; 烷基铯阳离子。其中, 对烷基取代的咪唑离子和烷基取代的吡啶离子应用研究较多。常见的阴离子有2类: 一类是对水敏感的卤化盐 $AlCl_4^-$ 或 $AlBr_4^-$; 另一类阴离子构成的 ILs 在水和空气中性质很稳定, 它们为 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 NO_2^- 、 ClO_4^- 等^[6-7]。

2.2 结构和性能

与传统的有机溶剂(VOC)、水、超临界流体相比, 许多种类的 ILs 具有以下特性^[8-9]。

1) 熔点低 熔点是评价 ILs 特性的一个关键参数。多数人认为阳离子的空间结构是影响其熔点的主要原因, 由于组成 ILs 的阳离子具备低对称性、弱的分子间作用力和阳离子电荷的均匀分布特点, 因而熔点低, 多数 ILs 在很大

收稿日期: 2015-11-06; 修回日期: 2015-11-09

基金项目: 青海省应用基础研究计划项目(2014-ZJ-708); 青海盐湖研究所青年引导基金项目(Y360181032)

作者简介: 朱朝梁(1977-), 男, 助理研究员, 主要从事盐湖锂硼资源综合利用技术研究。Email: zhchl@isl.ac.cn。

通信作者: 温现明。Email: wenxm@isl.ac.cn。

的温度范围内能够保持液体状态。同有机溶剂或水相比,在室温下 ILs 的蒸汽压几乎为 0,因为其内部结合的力是较强的库仑力,较之一般溶剂分子间的氢键或范德华力,其作用大得多。

2) 溶解性强 ILs 能够溶解有机物、无机物和聚合物等不同物质,是很多化学反应的优良溶剂。ILs 的溶解性与其阳离子和阴离子的特性密切相关,极性可通过组成进行调节。大多数 ILs 的介电常数超过特征极限值时,其与有机溶剂是完全混溶的。ILs 与水相溶性的差异可用于液-液萃取的分离。

3) 热稳定性和电化学稳定性好 ILs 的热稳定性主要由阴离子决定。通常认为稳定性 $[\text{PF}_6]^- > [\text{NTF}_2]^- \approx [\text{BF}_4]^- > [\text{X}]^-$, 离子液体的热稳定性分别受碳、杂键和氢键作用力的影响,一般在高于 200 °C 时仍具有较好的热稳定性,含水量对其热稳定性也存在影响。有宽阔的电化学窗口,电化学稳定“电位窗为 4V 左右”。

4) 电导率高 ILs 室温离子导电率一般约 0.1 S/m,其大小与 ILs 粘度有关,粘度越大,导电性越差。相比水溶液,ILs 电化学窗口宽,这也避免了与某些金属和水的反应。

5) 可设计性 ILs 的可设计性是指可以根据实际场合和需要,自主合成不同 pH 值的 ILs,还可以选择不同的阴/阳离子合成用途各异的功能性 ILs。例如,在 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ 中,碳原子数 n 由 4 增加到 5 可实现 ILs 从亲水性到疏水性的过渡。并且可以根据需要,向阳离子上引入特殊基团,实现独特的功能。

3 ILs 的合成方法

ILs 合成按照步骤来分有 2 种:一步法、两步法;新型辅助合成方法有超声、微波、电化学等方法。

3.1 传统合成方法

1) 一步合成法 通过酸碱中和反应或季铵化反应一步合成 ILs,操作经济简便,没有副产物,产品易纯化。如用咪唑与卤代烷或脂类发生亲核反应,氯化 1-丁基-3-甲基咪唑

$[(\text{Bmim})\text{Cl}]$ 和氯化 N-丁基吡啶 $[(\text{BPy})\text{Cl}]$ 的合成就是采用此方法。通过季铵化反应可以一步制备出多种咪唑、吡啶类 ILs^[10-11]。

2) 两步合成法 第 1 步通过季铵化(或烷基化)反应制备出含目标阳离子的卤盐($[\text{阳离子}]\text{X}$ 型 ILs),第 2 步用含目标阴离子 Y^- 的无机盐(常用 AgY 或 NH_4Y)置换出 X^- 离子,得到目标 ILs。要得到纯净的 ILs,在交换过程中,必须确保尽可能使反应进行完全,无 X^- 离子留在目标产物中,反应要求在低温搅拌条件下进行,然后多次水洗至中性,用有机溶剂提取 ILs,最后真空除去有机溶剂。如氯铝酸咪唑 IL $[\text{Bmim}][\text{AlCl}_4]$ 合成^[12],1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 IL $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 合成^[13-14]。

3.2 过程强化辅助合成方法

为了提高反应速度、选择性和产率,同时缩短反应时间,采用微波、超声的辅助合成方法^[15-16]。

1) 微波辅助合成 张德超、潘长桂采用 1-溴代己烷和 N-甲基咪唑为原料,微波辅助快速合成了溴化 1-己基-3-甲基咪唑 $[(\text{Hmim})\text{Br}]$ 中间体,此步反应产率可达到 95%。通过将中间体和六氟磷酸钾进行离子交换,制备了 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[(\text{Hmim})\text{PF}_6]$ ILs,产率约为 68.94%。与 традиция 方法相比,反应时间从原来的几个小时缩短为几分钟^[14,17]。

2) 超声辅助合成 Lévêque^[18] 用超声波和磁力搅拌器加热合成三氟甲磺酸胺 ILs,结果显示,仅用磁力搅拌时反应需要 30 h,而用超声波辅助后反应时间缩短为 1 h,且产品颜色也符合要求,达到了良好效果。Venkatesan 等^[19] 用超声波辅助合成氧杂蒽时,在室温、无催化剂条件下,达到了最大收率。张楠等^[20] 采用超声波辅助法合成 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐 $[(\text{Bmim})\text{Br}]$ 和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[(\text{Bmim})\text{PF}_6]$ ILs,研究了超声处理时间、超声频率和原料物质的量比对 $[(\text{Bmim})\text{Br}]$ 产率的影响,以及超声处理时间、超声频率和溶剂与 $[(\text{Bmim})\text{Br}]$ 的质量比对 $[(\text{Bmim})\text{PF}_6]$ 产率的影响。结果表明,超声处理时间、超声频率、原

料溴代正丁烷与 N - 甲基咪唑物质的量比分别为 50 min、20 Hz、1.1 时, [Bmim]Br 产率可达到 98.88%; 在超声处理时间、超声频率、溶剂与 [Bmim]Br 的质量比分别为 50 min、20 Hz 和 1.5 时, [Bmim]PF₆ 产率可达到 86.54%。

近年来,微波与超声辐射辅助合成 ILs 表现出了一定的优点,采用这 2 种合成方式,所需溶剂少或不需要溶剂,反应时间可缩短为数小时甚至几分钟,在获得高产率的同时还加快了反应速度,避免了长时间加热,能耗低,符合绿色化工的要求。但微波合成过程中反应难于控制,易于发生过热和失控是其主要问题。

4 ILs 在萃取分离中的应用

挥发性有机溶剂在萃取分离过程中的大量应用,被认为是造成环境污染的一个重要原因。因此发展环境友好、低能耗的绿色化学溶剂或萃取剂成为迫切任务,ILs 被广泛用作化学反应的溶剂,被称为继水、超临界流体之后的又一绿色溶剂。

4.1 萃取有机物

有机物种类多、应用广泛,ILs 应用于有机物萃取是当前研究热点。有文献报道用于萃取各类有机酸^[21-23]、酚类化合物^[24]、胺类化合物^[25]、含硫含氮杂环化合物^[26]、染料^[27]、抗生素^[28]、农药^[29]、生物分子^[30-31]等。

1) 普通有机物 早期美国 Alabama 大学的 Rogers^[32] 用憎水性 [Bmim][PF₆] ILs 从水相中萃取苯的衍生物如甲苯、苯甲酸、苯胺、氯苯等,并研究了各种被萃取物在 ILs 中的分配系数。Liu 等^[33] 使用 [C₈mim][PF₆] ILs 作萃取剂,从水溶液中富集多环芳烃(PAHs)取得满意效果。因为 ILs 在水介质中的高稳定性及适宜的粘度,可以悬挂较大的体积,适合液相微萃取,富集因子比常规方法提高 3 倍。

Fadeev 等^[34] 将疏水性 [C₄mim][PF₆] 和 [C₈mim][PF₆] ILs 用于发酵液中萃取正丁醇的研究,结果表明比蒸馏、蒸发等方法都经济得多,是非常适合从发酵液中回收正丁醇的方法。Carda-Broch 等^[35] 研究了 40 多种有机物在

[C₄mim][PF₆] 水体系中的分配行为,结果表明,ILs 的疏水性和被萃取有机物的存在形式(分子形式或离子形式)是影响萃取效率的关键因素。

2) 生物、医药、农药残留物 顾彦龙等^[36] 研究了牛磺酸在多种二烷基咪唑室温离子液体中的溶解性能,并利用对牛磺酸溶解度较大的 [(Bmim)Cl] 为浸取剂,在较温和条件下实现了硫酸钠和牛磺酸固体混合物的分离,浸取得到的溶有牛磺酸的 ILs 经乙醇离析后可得到纯度超过 99.15% 的牛磺酸,产率 98.15% 以上,且 ILs 可以重复使用多次。此方法与传统重结晶和电渗析方法相比,具有分离效率高、牛磺酸纯度高、节约能源、简便等优点,具有很大的实际应用价值。

刘庆芬等^[37] 研究了用 [Bmim]BF₄ 和 NaH₂PO₄ 形成双水相体系萃取青霉素 G 的方法,考察了 NaH₂PO₄、青霉素浓度以及 ILs 用量对萃取效率的影响。

4.2 萃取金属离子

当萃取水相中的金属离子时,由于水合作用金属离子更倾向于留在水相,因此,仅以 ILs 萃取水溶液中的金属离子往往萃取效率较差。目前常用提高萃取效率(或分配系数 D)的方法有以下两种^[38-39]。

a) 加入螯合剂螯合金属离子,而离子液体仅用作稀释剂,对金属离子螯合物的萃取效果较好,且可以提高萃取效率。

b) 根据萃取对象的特点,对离子液体进行结构化设计。即将配位原子或具有配位结构的基团枝接到离子液体的阳离子环上,或直接应用具有配位功能的化合物为离子液体的阴离子制备特定功能的离子液体(Task-specific ionic liquids, TSILs)。在萃取过程中,特定功能的离子液体既是萃取剂又是有机相,从而解决了某些萃取剂与有机相不相容的问题。

1) 碱金属、碱土金属离子的萃取分离 早期 Chun 等^[40] 用合成的一系列 [C_nmim][PF₆] (n=4,6,7,8,9) ILs 对碱金属离子进行萃取研究。ILs 对金属离子的萃取能力很弱,且随着阳离子侧链增长迅速降低。选择性顺序为, Cs⁺

$> \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ \approx \text{Na}^+$, 和相应离子的疏水能力一致。当加入二苯并-18-冠-6(DCH18C6)萃取剂后, 体系对金属离子的协同萃取能力增强, 由于不同离子与 DCH18C6 结合能力有强弱, 被萃取的选择性顺序变为, $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \geq \text{Li}^+$ 。这说明 ILs 的结构和萃取剂配伍对体系的萃取性能影响很大。

Luo 等^[41]应用 N-烷基氮杂-18-冠-6 为螯合剂, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTF}_2]$ 为稀释剂萃取水中的金属离子 Sr^{2+} 及 Cs^+ 。结果表明, 该体系有较好的选择性且能循环使用。使用不同侧链长度的 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTF}_2]$ ($n = 2, 4, 6, 8$) ILs 与不同萃取剂(杂环-冠醚类)配伍进行组合萃取 Sr^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等金属离子时, 不同组合可以得到不同的分配系数和选择性。

目前, 卤水提取锂的方法主要有沉淀法、离子交换与吸附法、选择性电迁移法、溶剂萃取法、煅烧浸取法、盐析法等。针对盐湖卤水资源的特殊性和锂产品的高附加值, ILs 体系在盐湖萃取提锂领域的研究也日渐兴起。

宋贤菊^[42]和高道林^[43]等用制备的系列双取代基咪唑类六氟磷酸盐 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ILs 从配制的盐湖卤水中萃取锂。以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂, ILs 为萃取介质, FeCl_3 为协萃取剂, 其最佳萃取条件如下: TBP/离子液体 = 9:1 (V/V), 水相酸度 $C_{\text{H}^+} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}/\text{Li} = 2$, 相比 $\text{O}/\text{A} = 1:1$; 反萃时, 相比 $\text{O}/\text{A} = 15:1$, 用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 反萃取有机相中的锂。在此条件下, 锂的单次萃取率和反萃率分别是 87% 和 90%。此外, 还进行了盐湖卤水萃取锂的串级实验, 结果表明, 经过三级萃取和二级反萃锂的总提取率大于 97%, 有机相中 Mg/Li 降低至 2.2 左右。以 ILs 萃取体系代替溶剂磺化煤油应用于锂的提取, 可避免因有机溶剂挥发而产生环境污染。

石成龙等^[44]用 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 作为替代溶剂用于盐湖卤水萃取锂, 磷酸三丁酯(TBP)作为萃取剂。考察了体系配比、相比、水相酸度等因素对锂分离效率的影响。初步结果表明, 与传统萃取体系相比, 该 ILs 萃取体系能极大提高萃取效率。当 $\text{TBP}/\text{ILs} = 9/1$ (V/V), 相比 $\text{O}/\text{A} = 2:1$ 时, 锂

和镁的单级萃取效率分别为 80.64% 和 5.30%。经过三级逆流萃取, 锂的萃取率可达 99.42%。在温度为 80 °C, 反萃相比 $\text{A}/\text{O} = 2$ 的条件下, 锂和镁的单级反萃效率分别为 98.78% 和 99.15%。反萃水相中镁锂比 (Mg/Li) 降低了 93.41%, 该体系不需要调节卤水的 pH 值, 可直接进行萃取分离。

2) 稀土元素萃取分离 传统的稀土分离工业大量使用具有挥发性的有机溶剂(VOC), 效率低, 污染严重。陈继、孙晓琦等^[45-47]开发了 ILs 与稀土萃取剂组成的新萃取体系, 在稀土分离中利用 ILs 的固定化技术, 制备了一种离子液基复合材料, 以固定疏水性 ILs。实验结果表明, 该复合材料对 Y^{3+} 和重稀土元素有较好的分离效果, 经 4 次萃取/反萃, 复合材料对 Y^{3+} 的去除率仍高于 78%, 稳定且可重复使用。另外, 利用 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{Cyanex923}$ 体系分离 Y^{3+} 和重稀土(HRE)时发现, 加入 EDTA 可显著改善 Y^{3+} 与其它稀土元素的分离系数 D。

3) 放射性元素萃取分离 由于 ILs 具有的优异特性和在萃取金属离子方面的优良表现, 被认为是乏燃料后处理中萃取分离放射性核素的新一代绿色溶剂。研究主要集中在: a) ILs 核放射化学稳定性, ILs 中超氧离子和铜系元素的电化学行为; b) 离子液体对放射性元素核萃取的应用基础研究。

文献报道的主要研究有, γ 辐照对 ILs 体系萃取 Sr^{2+} 和 Cs^+ 的影响^[48]; 咪唑类 ILs 为溶剂, TBP 为萃取剂, 从强硝酸介质中萃取铀酰离子^[49]; 对铀矿浸出液中铀、高放核废液中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 等核素的 ILs 体系萃取工艺研究^[50]; 正高放废液中的镅、铜系元素萃取 ILs 体系分离回收, 特别是将三价镅(Am)和铜(Cu)与化学性质相近的三价镧系元素进行分离^[51]。

4.3 燃气萃取脱硫

针对燃气中的硫化物排放造成环境恶化, 以及传统脱硫方法存在条件苛刻、费用高、降低油品和脱硫率不高的缺点, ILs 体系成为脱硫技术的研究热点。

田景芝等^[52]选用 $[\text{ZnCl}_2 \cdot 3(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 和 $[3(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}]$ 两种 ILs 对 E-97 汽油和

模拟汽油进行脱硫试验。考察了 ILs 对 E-97 汽油和模拟汽油脱硫工艺条件。前者较佳脱硫条件为温度约 50 °C, 剂油比(质量比)为 3:1, 萃取时间为 30 min。经 6 次萃取脱硫后, E-97 汽油的脱硫率为 97.14%, 对模拟汽油脱硫率为 88.09%。 $[3(C_4H_9)_4C_6H_{11}NO]$ 对 E-97 汽油的脱硫率为 30.95%, 对模拟汽油的脱硫率为 16.92%。实验结果证明, $[ZnCl_2 \cdot 3(NH_2)_2CO]$ 的脱硫效果较好。

李俊盼^[53]以功能化离子液体为萃取剂, 研究了萃取脱硫和萃取氧化耦合脱硫两种脱硫方法。合成了两类金属基 ILs, 即 20 种咪唑类金属基和 10 种季铵盐类金属基 ILs。应用于燃料油萃取脱硫研究, 分别考察了两类 ILs 对不同模型硫化物及真实柴油的萃取脱硫效果。 $[C_3mim]HSO_4/FeCl_3$ 对二苯并噻吩(DBT)具有很好的萃取脱硫性能, 脱硫率在 92% 以上。 $[CPL-TBAB]/0.8CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 对不同模型硫化物和真实柴油均有较好的萃取脱硫效果, 对芳香族的有机硫化物脱硫率均在 93% 以上。在最佳工艺条件下, 考察了金属酞菁耦合 ILs 体系对真实汽油的氧化脱硫性能。 $CoPc(Cl)_{16}$ 耦合 $[PBy]BF_4$ 体系对 DBT 有很好的氧化脱硫效果, 此体系对 DBT 的脱除率可以达到 90% 以上。不同取代基的酞菁钴的催化性能顺序为: $CoPc(Cl)_4 < CoPc(Cl)_8 < CoPc(Cl)_{12} < CoPc(Cl)_{16}$ 。

5 结束语

ILs 作为一种环境友好溶剂或萃取剂在萃取分离技术领域, 显示出越来越多的独特优势。本文通过对 ILs 组成、性能、制备方法以及在萃取分离技术中应用的总结, 揭示了 ILs 在分离技术领域潜在的应用价值。不过, 也应注意 ILs 在萃取分离技术领域表现出的一些不足。

1) 萃取成本高, 大多应用只停留在研究阶段。主要的原因是 ILs 制备工艺比较复杂, 所以开发出新型、廉价的 ILs 是今后研究者重点关注的一个方向, 也将是个不小的挑战。

2) 理化数据不明确, 如物理化学性质、腐蚀性、毒性等研究还不成熟; 数据不够充分, 很

多 ILs 的作用机理也不清楚, 今后还需做大量这方面的工作来完善。

3) ILs 的性质和结构间的关系研究不够深入, 缺乏 ILs 的预测模型。由于离子液体是一类可设计型的化学试剂, 种类数量太大, 不可能一一测试其性质, 所以弄清其性质和结构是非常有必要的, 需建立起 ILs 物化性质和宏观过程效果的预测模型。另外, 应降低 ILs 的流失与提高循环利用率, 从而降低成本。解决以上问题之后, ILs 将能更好地发挥其效能, 从而发展成为稳定、可靠、经济适用的萃取分离介质。

参考文献:

- [1] Laali K K. Ionic Liquids in Synthesis[J]. Synthesis, 2003(11):1752-1752.
- [2] Greaves T L, Drummond C J. Protic ionic liquids: properties and applications[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(1): 206-237.
- [3] 邓友全. 离子液体-性质、制备与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [4] 张锁江, 徐春明, 吕兴梅, 等. 离子液体与绿色化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [5] 马春宏, 朱红, 王良, 等. 离子液体在萃取分离中的应用进展[J]. 冶金分析, 2010, 30(10): 29-36.
- [6] 李秀华, 许红英, 陈鹏. 离子液体与绿色化工[J]. 河北化工, 2012(9): 52-54.
- [7] 赵卫星, 姜红波, 张来新. 离子液体在萃取分离中的应用[J]. 应用化工, 2010, 39(7): 1079-1083.
- [8] 王凤彦. 离子液体的合成方法及其性能[J]. 广州化工, 2012, 40(14): 4-7.
- [9] 杨正文, 蒋丽红, 王亚明. 离子液体的合成及其应用研究进展[J]. 化工科技, 2015, 23(4): 64-67.
- [10] 胡和兵, 吴勇民, 王珍珍, 等. 离子液体合成及其应用研究[J]. 中国酿造, 2007(2): 9-12.
- [11] 邹汉波, 董新法, 林维明. 离子液体及其在绿色有机合成中的应用[J]. 化学世界, 2004, 45(2): 107-110.
- [12] 吴芹, 董斌琦, 韩明汉, 等. 氯铝酸离子液体的酸性及其催化烷基化反应研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(3): 460-464.
- [13] 关卫省, 李宇亮, 茹静, 等. 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体合成[J]. 应用化工, 2010, 39(6): 818-822.
- [14] 张德超, 张丽鹏, 于先进, 等. 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体合成与表征[J]. 化工时刊, 2012, 26(2): 5-8.
- [15] Jin K Y, Varma R S. Microwave-assisted preparation of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrachlorogallate and Its

- Catalytic Use in Acetal Formation under Mild Conditions [J]. *Cheminform*, 2006, 37(3): 7447 - 7449.
- [16] Yang M D, Chen G M. Microwave-assisted synthesis of 1 - butyl - 3 - methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid in one step[J]. *Applied Chemical Industry*, 2010.
- [17] 潘长桂, 马晓国. 1 - 己基 - 3 - 甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体的微波辅助合成与结构表征[J]. *功能材料*, 2010, 41(1): 153 - 154.
- [18] Lévêque J M. An improved preparation of ionic liquids by ultrasound[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(4): 357 - 360.
- [19] Venkatesan K, Pujari S S, Lahoti R J, *et al.* An efficient synthesis of 1,8 - dioxo-octahydro-xanthene derivatives promoted by a room temperature ionic liquid at ambient conditions under ultrasound irradiation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(4): 548 - 553.
- [20] 张楠, 邓天龙, 刘明明, 等. 离子液体 [Bmim] Br 和 [Bmim] PF₆ 的合成及其物化性质研究[J]. *天津科技大学学报*, 2014(5): 42 - 47.
- [21] Schlosser M J Š. Phosphonium ionic liquids as new, reactive extractants of lactic acid [J]. *Chemical Papers*, 2006, 60(5): 395 - 398.
- [22] Yu Y Y, Zhang W, Cao S W. Extraction of Ferulic Acid and Caffeic Acid with Ionic Liquids[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(12): 1726 - 1730.
- [23] Anderson K, Goodrich P, Hardacre C, *et al.* Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids[J]. *Fuel*, 2013, 108(11): 715 - 722.
- [24] 樊静, 范云场, 王键吉, 等. 室温离子液体对氨基苯磺酸的萃取性能[J]. *化学学报*, 2006, 64(14): 1495 - 1499.
- [25] 李闲, 张锁江, 张建敏, 等. 疏水性离子液体用于萃取酚类物质[J]. *过程工程学报*, 2005, 5(2): 148 - 151.
- [26] Pan W, Qi Y, Wang R, *et al.* Adsorption of TCDD with 1 - butyl - 3 - methylimidazolium dicyanamide ionic liquid; a combined molecular dynamics simulation and quantum chemistry study [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(2): 157 - 164.
- [27] Li C, Xin B, Xu W, *et al.* Study on the extraction of dyes into a room-temperature ionic liquid and their mechanisms [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007, 82(2): 196 - 204.
- [28] Soto A, Arce A, Khoshkbarchi M K. Partitioning of antibiotics in a two-liquid phase system formed by water and a room temperature ionic liquid [J]. *Separation & Purification Technology*, 2005, 44(3): 242 - 246.
- [29] Khodadoust A P, Chandrasekaran S, Dionysiou D D. Preliminary assessment of imidazolium-based room-temperature ionic liquids for extraction of organic contaminants from soils. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7): 2339 - 45.
- [30] 邓凡政, 郭东方. 离子液体双水相体系萃取分离牛血清白蛋白[J]. *分析化学*, 2006, 34(10): 1451 - 1453.
- [31] Cheng D H, Chen X W, Yang S, *et al.* Extraction of Cytochrome C by Ionic Liquid 1 - Butyl - 3 - trimethyl Silylimidazolium Hexafluorophosphate[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(9): 1187 - 1190.
- [32] Huddleston J G, Rogers R D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction [J]. *Chemical Communications*, 1998, 16(16): 1765 - 1766.
- [33] Liu J, Jiang G, Chi Y, *et al.* Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(21): 5870 - 5876.
- [34] Fadeev A G, Meagher M M. Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels [J]. *Chemical Communications*, 2001, 3(3): 295 - 296.
- [35] Carda-Broch S, Berthod A, Armstrong D W. Solvent properties of the 1 - butyl - 3 - methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375(2): 191 - 199.
- [36] Gu Y, Shi F, Yang H, *et al.* Leaching separation of taurine and sodium sulfate solid mixture using ionic liquids [J]. *Separation & Purification Technology*, 2004, 35(2): 153 - 159.
- [37] 刘庆芬, 胡雪生, 王玉红, 等. 离子液体双水相萃取分离青霉素[J]. *科学通报*, 2005, 50(8): 756 - 759.
- [38] 范云场, 张社利. 离子液体在萃取分离中的应用进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(17): 93 - 96.
- [39] 张晓果, 周庆祥. 离子液体及其在萃取分离中的应用[J]. *河南师范大学学报·自然科学版*, 2010, 38(1): 109 - 112.
- [40] Chun S, Dzyuba S V, Bartsch R A. Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(15): 3737 - 3741.
- [41] Luo H, Dai S, Bonnesen P V, *et al.* Separation of fission products based on ionic liquids: Task-specific ionic liquids containing an aza-crown ether fragment[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006, 418(1): 195 - 199.
- [42] 宋贤菊, 王仕芳, 李在均. 离子液体作为绿色介质应用于盐湖卤水中锂提取的研究[J]. *稀有金属*, 2011, 35(3): 434 - 439.
- [43] Gao D, Liu M, Guo Y, *et al.* Lithium Ion Extraction from the High Ration Mg/Li Salt Lake Brine with Ionic Liquid in Triisobutyl Phosphate and Kerosene[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2014, 地质学报(英文版), 2014, 88(supp. (z1)): 315 - 316(S1): 315 - 316.
- [44] 石成龙, 贾永忠, 景燕. 离子液体 - 磷酸三丁酯体系分离盐湖卤水镁锂[J]. *化工学报*, 2015, 66(Z1): 253 - 259.
- [45] 陈继, 祝丽荔, 李德谦, 等. 离子液体在稀土分离化学中

- 的应用[C]//北京:中国化学会全国无机化学学术会议,2007.
- [46] 陈继. 离子液体萃取剂在稀土绿色分离过程中的应用[C]//北京:中国化学会全国无机化学学术会议,2011.
- [47] 孙晓琦. 离子液基萃取在稀土分离中的应用[D]. 中国科学院长春应用化学研究所,2007.
- [48] 袁立永,彭静,李久强,等. γ 辐照对离子液体体系萃取 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的影响研究[C]// 全国核化学与放射化学学术研讨会,2010.
- [49] 刘浩,窦军彦,刘正平,等. 疏水型室温离子液体用于放射性核素萃取分离研究[C]// 中国核学会 2009 年学术年会,2009.
- [50] 李宏宇,刘正平. 室温离子液体用于放射性核素分离研究中的进展[J]. 铀矿冶,2008,27(2):86-91.
- [51] 吴艳,王启龙,陈梓,等. BTP 离子液体萃取体系对次锕系元素的萃取研究[C]// 全国核化学与放射化学学术讨论会,2012.
- [52] 田景芝,荆涛,邓启刚. 离子液体在汽油脱硫中的应用[J]. 化学工程师,2012,26(3):64-66.
- [53] 李俊盼. 功能化离子液体在燃料油脱硫中的应用研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2014.

Advances in the Synthesis and Its Application of Ionic Liquid for Extraction Separation

ZHU Chao-liang, WEN Xian-ming, DENG Xiao-chuan, SHAO Fei

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: Ionic liquids (ILs), as environmentally friendly solvents, have wide attraction due to their unique physicochemical properties. The composition, structures and properties of ionic liquids are briefly described along with an overview of the synthesis of ionic liquids. Details on the advance in the application of ionic liquids for the extraction and separation of organic matters, metal ions, rare earth, radioactive elements and fuel desulfurization, etc., were also elaborated. Besides, the current problems, research directions, and prospects of their application prospects were also briefly discussed.

Key words: Ionic liquids; Resolve resolution; Extraction Separation; Metal cation

(上接第34页)

Carnallite Produced by Freezing Sulphate-type Potash-bearing Salts

ZHONG Yuan, SUN Bai, LI Wu

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 81008, China)

Abstract: The method of producing carnallite from sulphate-type potash-bearing salts was focused. By brine mixing, then freezing, epsomite is separated out. After the solid-liquid separation, carnallite is obtained by vaporizing the mother liquor. The experiments analysed the influence of the water content in system and the freezing temperature on the precipitation rate of sulfate ion and the recovery rate of potassium. Three mother liquors were vaporized to produce carnallite, which were obtained by freezing in three different temperature. The precipitation rate of sulfate ion was 57.6% and the total recovery rate of potassium was 93.96% in -20°C with 73.00% water content in system.

Key words: Sulphate-type potash-bearing salts; Freezing; Carnallite