

高品质对苯二酚绿色低碳分离废水过程研究

陈文俊 黄婷 黄桂花 温先捷 张雪 蔡平雄*

北部湾大学石油与化工学院, 广西钦州 535000

摘要: 对苯二酚、邻苯二酚是重要的有机化工原料, 市场需求量大, 应用广泛。目前, 制备对苯二酚最绿色清洁的方法是苯酚羟基化法, 但是该方法得到的苯酚羟化液还含有大量的水, 对于苯酚羟化液的处理, 萃取法是工艺比较简单、成本较低的一种方法。针对苯酚羟化液含水量高这一问题, 本文使用异丙醚为主萃取剂, 并添加 1, 4- 二氧六环作为辅助萃取的溶剂。研究不同的萃取工艺对苯酚-对苯二酚-邻苯二酚-水体系统中对苯二酚的萃取率。将萃取后的上下层取样并用甲醇稀释, 用液相色谱仪测定对苯二酚的峰值, 从而计算出其萃取率并确定最优的萃取工艺。

关键词: 苯酚; 苯二酚; 绿色低碳; 萃取法

1 引言

对苯二酚是橡胶、染料、医药、农药和精细化工的重要原料和助剂, 主要用于显影剂、染料、防老剂、单体阻聚剂、抗氧化剂等^[1-3]。近年来, 化学工业生产过程中造成的环境污染、生态破坏、资源过度消耗等问题日益突出^[4-5], 对于人类的可持续发展提出了挑战。因此, 研究对苯二酚的绿色合成技术具有重要意义。利用苯酚和过氧化氢为原料生产对苯二酚的苯酚羟基化法被普遍认为是绿色经济的一种方法。目前, 我国的苯酚羟基化法制备对苯二酚还存在不足, 如该反应中反应液含水量较高, 含酚废水的排放不仅会污染环境, 还会增加成本。

为了遵循绿色环保的理念, 必须对苯酚羟化液进行分离提纯, 以排放废水, 回收苯酚。目前, 苯酚羟化液的分离技术有蒸馏、吸附、萃取等方法, 本文主要以萃取法展开研究。萃取分离适用于高浓度酚水的

处理, 具有选择性高、分离效果好、操作时间短、萃取剂可重复使用、处理后水质好等特点, 而且容易实现大规模连续化操作^[6]。

如何选择萃取剂是萃取效果好坏的关键, 为了提高对苯二酚的萃取率, 筛选或开发新型萃取剂是一种比较经济有效的方法。目前已经有部分优良萃取剂被报道, 如陈等^[7-8]通过液-液相平衡实验量化了甲基正丁基酮 (MBK) 和甲基异丙基酮 (MIPK) 萃取剂对二元酚的分配系数, 较 MIBK 分配系数均高。但是 MIPK 的价格昂贵, 基本上不会应用在工业上。在煤化工高浓含酚废水的萃取脱酚处理中, 二异丙醚 (DIPE) 和甲基异丁基甲酮 (MIBK) 是目前工业上常用的两种萃取剂^[9-10]。DIPE 对多元酚萃取效果并不理想, 但是对单元酚萃取效果好且溶剂回收的能耗低, 因此在工业中得到应用^[11]。萃取剂的选择要从其分子结构、物化性质、萃取效率、毒性、以及使用成本等各个方面进行综合考虑。本实验正式开始前使用过的萃取剂有异丙醚、异戊醇、叔丁醇、正丁醇, 这些物质的物性参数见表 1。

表 1-1 萃取剂的物性

	异丙醚	异戊醇	叔丁醇	正丁醇
分子式	C ₆ H ₁₄ O	C ₅ H ₁₂ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₄ H ₁₀ O
沸点 (°C)	68.5	131.1	82.4	117.7
密度 (g/mL)	0.724	0.810	0.775	0.809
溶解度 (25°C)	0.9 g/100 mL	2.7 g/100 mL	与水互溶	7.7 g/100 mL
比热容 J/(g·K)	2.15	2.40	2.45	2.43
汽化热 kJ/mol	28.9	44.2	30.8	43.3

结合实验室前期的预实验和文献阅读, 选取异丙醚作为主要萃取剂, 单纯使用异丙醚做萃取剂, 萃取效果并不理想, 最后选择加入 1, 4- 二氧六环作为辅助萃取的溶剂, 大大提高了对苯二酚的萃取率。本文将萃取剂异丙醚、异丙醚+1, 4- 二氧六环、使用不同的萃取工艺进行实验, 研究萃取时间、静置时间、

转速以及相比等工艺对萃取率的影响, 寻找选择最优的萃取工艺。

2 实验方法及实验材料

将苯酚、对苯二酚、邻苯二酚及 1, 4- 二氧六环加入烧杯, 用去离子水溶解后转移到三口夹套烧瓶, 加入萃取剂。通过恒温水浴控温, 电动搅拌进行萃取。

完成后将混合液转入分液漏斗静置分层，分别取上下层样品用甲醇稀释，用液相色谱仪测定各组分峰浓度，计算萃取率与分配系数。因为对苯二酚在三者中最难萃取，所以本文重点研究对苯二酚的萃取结果。

表 2-1 实验材料及试剂

试剂名称	规格	生产厂家
苯酚	AR(99%)	上海麦克林生化科技股份有限公司
对苯二酚	AR(99%)	上海麦克林生化科技股份有限公司
邻苯二酚	AR(99%)	上海麦克林生化科技股份有限公司
异丙醚	AR(99%)	上海麦克林生化科技股份有限公司
1, 4- 二氧六环	AR(99%)	上海麦克林生化科技股份有限公司
甲醇	色谱纯 (99%)	上海麦克林生化科技股份有限公司

3 实验结果与分析

3.1 静置时间和萃取时间对萃取率的影响

在其他萃取条件相同情况下，研究静置时间和萃取时间对对苯二酚的萃取率和分配系数的影响结果分别见表 3-1、表 3-2 和图 3-1。

表 3-1 静置时间对对苯二酚萃取率的影响

静置时间 /h	0.5	1	1.5	2
萃取率 /%	88.92	88.99	89.10	88.74
分配系数	2.00	2.01	2.04	1.96

表 3-2 萃取时间对对苯二酚萃取率的影响

萃取时间	0.5	1	1.5	2	3
萃取率 /%	87.10	87.42	84.33	84.25	78.34
分配系数	1.94	1.98	1.91	1.89	1.22

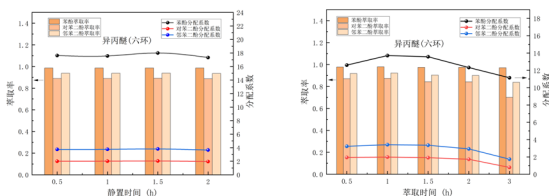


图 3-1 静置时间、萃取时间对对苯二酚萃取率的影响

可以看出在静置 1.5h、萃取 1h 时，对苯二酚的萃取率最高，分别为 89.10%、87.42%。静置时间主要是通过液液相传质趋于热力学平衡来决定对苯二酚萃取率，随着静置时间延长两相传质达到平衡，可以看到在静置 2h 时，对苯二酚萃取率稍微下降，可能是因为静置时间过长，少量对苯二酚重新扩散回水相，从而导致萃取率下降。萃取时间通过两相传质动力学来影响萃取率，刚开始萃取时，对苯二酚在水相浓度较高，随着萃取时间延长，对苯二酚向有机相转移，萃取率提高。由表 3-2 可知，当萃取时间超过 1h 后，萃取率下降，是因为体系内发生轻微乳化、异丙醚的挥发等导致对苯二酚重新返回水相。

3.2 萃取温度和转速对萃取率的影响

在其他萃取条件相同情况下，研究萃取温度和转

速对本实验对苯二酚的萃取率和分配系数的影响结果分别见表 3-3、表 3-4 和图 3-2。

表 3-3 温度对对苯二酚萃取率的影响

萃取温度 /°C	25	30	35	40
萃取率 /%	86.25	85.24	84.50	83.39
分配系数	1.84	1.81	1.65	1.56

表 3-4 转速对对苯二酚萃取率的影响

转速 r/min	200	300	400	500	600
萃取率 /%	86.61	87.88	88.08	89.66	88.02
分配系数	1.80	1.82	1.98	2.11	1.87

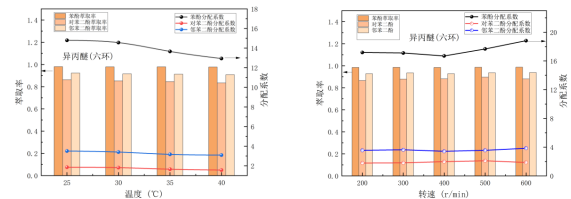


图 3-2 温度、转速对对苯二酚萃取率的影响

从表可知在 25℃、500r/min 时萃取率最高，对苯二酚萃取率分别为 86.25%、89.66%。随着萃取温度的升高，萃取率逐渐降低，原因是该反应为轻微放热反应，温度升高，反应逆向进行，所以萃取率降低。转速则是通过改变两相间接接触面积来影响对苯二酚萃取率，转速太慢时混合不充分影响对苯二酚向有机相的转移，转速太快会使液滴过于细小，发生乳化。因此，本实验在萃取条件相同情况下，最佳温度和转速为 25℃、500 r/min。

3.3 相比对萃取率的影响

其他萃取条件相同情况下，相比对萃取率和分配系数的影响结果如表 3-5 和图 3-3；

表 3-5 相比对对苯二酚萃取率的影响

相比 (油相: 水相)	1: 5	1: 3	7: 15	2: 3	1: 1
萃取率 /%	85.60	86.64	86.98	87.25	88.99
分配系数	1.16	1.18	1.21	1.84	2.01

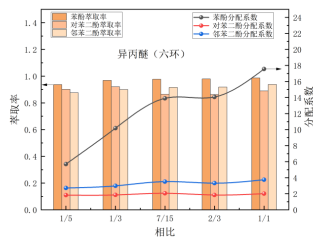


图 3-3 相比对对苯二酚萃取率的影响

从表中可知,随着萃取剂用量的增加,萃取率也随之升高,对苯二酚萃取率提高了3.39%。相比通过改变萃取剂的有效用量和溶质分配平衡直接影响对苯二酚的萃取率,由图3-3可以看出,随着萃取剂用量的增加,对苯二酚萃取率持续上升。章丽萍等人在煤化工含酚废水高效萃取研究中指出相比为1:3时,对苯二酚的萃取率最高^[12]。本文综合考虑工业应用中成本问题,最终选择最佳相比为7:15。

4 结论

本文针对苯酚化液中对苯二酚用不同的萃取工艺进行实验。选用异丙醚作为主萃取剂,搭配1,4-二氧六环作为辅助萃取剂以提升对苯二酚的萃取率。跟单一萃取剂异丙醚相比,添加1,4-二氧六环能显著提高对苯二酚萃取率。经过综合考虑萃取率和工业适用性,最终确定本实验的最优萃取工艺为:静置时间1.5h、萃取时间为0.5-1h、萃取温度25℃、相比(有机相:水相)7:15、转速500 r/min。萃取分层后需对样品进行稀释处理,通过液相色谱仪测定相关数据以计算萃取率和分配系数,确保实验结果的准确性与可靠性。本实验结果表明,添加1,4-二氧六环作为辅助萃取的溶剂,有效提高了异丙醚对对苯二酚的萃取效果。

参考文献

- [1] 姜亚娟,董云会,王波,等.对苯二酚的合成与应用研究进展[J].化工生产与技术,2011,18(01):50-54+10.
- [2] 陈春霞,徐成华,冯良荣,等.催化苯酚羟基化制邻、对苯二酚的研究进展[J].化学研究与应用,2004,(06):745-747.
- [3] 刘迎新,李新学,魏雄辉.对苯二酚合成方法的研究进展[J].化学通报,2004,(12):869-875.
- [4] A. S, P. K S, S. J, et al. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable

development[J].Chemosphere,2021,280130595-130595.

[5] Li J Y, Sun Y, Zhang Q, et al. Real-time chemical characterization of atmospheric particulate matter in China: A review[J].Atmospheric Environment,2017,158270-304.

[6] 陈文峰.苯酚化液萃取脱水的实验研究及多级错流萃取的模拟计算[D].天津大学,2004.

[7] Chen Y, Lv R, Wang H, et al. Ternary liquid - Liquid equilibria for methyl isopropyl ketone+(resorcinol or hydroquinone)+ water systems at different temperatures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016(429):93-97.

[8] Chen Y, Wang Z, Li L. Liquid - Liquid Equilibria for Ternary Systems: Methyl Butyl Ketone + Phenol + Water and Methyl Butyl Ketone + Hydroquinone + Water at 298.15 K and 323.15 K[J].J. Chem. Eng. Data,2014,59(9):2750-2755.

[9] 方元狄,张静,郑中原,等.焦化废水处理试验系统出水的生物毒性变化[J].生态毒理学报,2017,12(03):317-326.

[10] 段淑平.煤气化工艺技术比较及产生废水水质分析[J].化工管理,2016,(36):138.

[11] 居红芳,徐桦,朱慧,等.水-异丙醚-苯酚和水-异丁醇-苯酚体系的液液平衡研究[J].高校化学工程学报,2009,23(01):12-17.

[12] 章丽萍,戴瑾,魏含宇,等.煤化工含酚废水高效萃取研究[J].煤炭科学技术,2019,47(06):219-224.

基金项目:广西大学生创新创业训练计划资助项目:《高品质对苯二酚绿色低碳分离废水过程研究(基金号S202411607186)》

作者信息:陈文俊,男(2002.10—),汉族,广西浦北人,本科在读,研究方向:分离工程;

黄婷,女(2003.2—),汉族,广西玉林人,本科在读,研究方向:分离工程

黄桂花,女(2001.11—),壮族,广西百色人,本科在读,研究方向:分离工程

温先捷,(2003.6—),汉族,广西玉林人,本科在读,研究方向:多相催化反应研究

张雪,男(1979.09—),汉族,湖北荆州人,硕士,讲师,研究方向:化工热力学和分离工程

通讯作者:蔡平雄,男(1970.08—),汉族,广西灵山人,教授级高工,研究方向:无机化工及高效分离工程