

## Extraction of glycine using functional ionic liquids

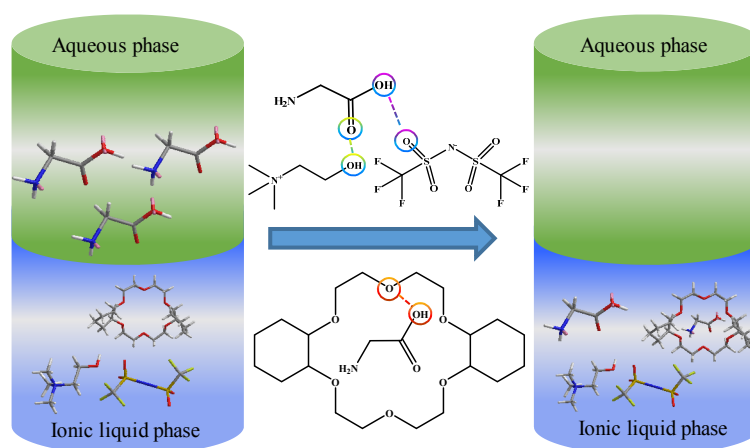
Haiyang XU<sup>1</sup>, Xiangzhan MENG<sup>2</sup>, Dasha XIA<sup>3</sup>, Lanfeng HUI<sup>1\*</sup>, Hui WANG<sup>2\*</sup>

1. College of Papermaking Science and Technology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

2. Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China

**Abstract:** Glycine, also known as aminoacetic acid, is the amino acid with the simplest structure and is widely used in food, medicine and pesticides. It is an important chemical raw material and intermediate. Chloroacetic acid ammoniation is one of the main approaches to produce glycine. However, it needs a large amount of toxic and volatile methanol to separate glycine from the ammonium chloride byproduct, with low separation efficiency and the



formation of a large amount of waste liquor which is environmental non-benign. Ionic liquids, as a novel green media, have shown great potential in the field of extraction and separation owing to their advantages of low vapor pressure, good thermal stability, adjustable structures and properties. In this work, designable ionic liquids (ILs) were proposed as the extractant to separate glycine. The effects of the ILs structure on the extraction efficiency were studied using imidazolium and quaternary ammonium ILs. The effects of pH, extraction temperature, time, and the initial concentrations of glycine and dicyclohexyl-18-crown-6 (DCH18C6) on the partition coefficient and extraction efficiency were investigated. The IL system was recycled and reused for glycine separation. The extraction mechanism was revealed by FT-IR and quantum chemical calculation. The results showed that choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]) had best extraction efficiency. The addition of DCH18C6 to the system could enhance the extraction efficiency, and that of the [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]-DCH18C6 system could reach 85.4%. Under the optimal conditions, the partition coefficient and extraction efficiency reached 10.9 and 94.4%, respectively. The extraction efficiency remained 90% after the IL was recycled 5 times. The strong hydrogen bonds between [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>], DCH18C6 and glycine played an important role in the extraction of glycine. Thus, the system of [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]-DCH18C6 was effective in separating glycine from water and could be an alternative extractant in the industrial glycine purification process.

收稿: 2018-10-11, 修回: 2018-11-11, 网络发表: 2019-01-14, Received: 2018-10-11, Revised: 2018-11-11, Published online: 2019-01-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(编号: 2017YFB0603301); 中科衡水成果转化中心项目; 国家自然科学基金青年科学基金项目(编号: 21603232)

作者简介: 许海洋(1991-), 男, 天津市人, 硕士研究生, 轻工技术与工程专业, Tel: 15202210754, E-mail: xuhaiyang3@icloud.com; 通讯联系人, 惠岚峰, Tel: 13752173746, E-mail: hlfeng@tust.edu.cn; 王慧, Tel: 010-82627080, E-mail: huiwang@ipe.ac.cn

**引用格式:** 许海洋, 孟祥展, 夏大厦, 等. 功能化离子液体萃取分离甘氨酸. 过程工程学报, 2019, 19(3): 544-552.

Xu H Y, Meng X Z, Xia D S, et al. Extraction of glycine using functional ionic liquids (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(3): 544-552, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218298.

# 功能化离子液体萃取分离甘氨酸

许海洋<sup>1</sup>, 孟祥展<sup>2</sup>, 夏大厦<sup>3</sup>, 惠岚峰<sup>1\*</sup>, 王慧<sup>2\*</sup>

1. 天津科技大学造纸学院, 天津 300457

2. 中国科学院过程工程研究所离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

3. 江苏科技大学环境与化学工程学院, 江苏 镇江 212003

**摘要:**以结构和功能可设计的离子液体为萃取剂, 通过液-液萃取分离甘氨酸, 考察了不同结构的咪唑和季铵离子液体萃取分离甘氨酸的效果, 研究了 pH 值、萃取温度、萃取时间、甘氨酸初始浓度和二环己基-18-冠醚-6(DCH18C6)浓度等工艺参数对甘氨酸分配系数和萃取率的影响, 考察了胆碱双三氟甲磺酰亚胺盐([N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>])的循环利用性, 通过 FT-IR 和量子化学计算探究了[N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]和 DCH18C6 萃取甘氨酸的机理。结果表明, [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]的萃取率高于其它离子液体, 加入 DCH18C6 可提高萃取率, [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]-DCH18C6 复配体系中, 甘氨酸萃取率可达 85.4%。在最优条件下, 分配系数和萃取率分别为 10.9 和 94.4%。离子液体循环利用 5 次, 甘氨酸萃取率仍保持 90%。[N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>], DCH18C6 和甘氨酸之间存在的强氢键作用为萃取分离的关键。因此, [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]-DCH18C6 可有效萃取分离甘氨酸, 为甘氨酸的绿色分离新工艺奠定基础。

**关键词:**甘氨酸; 功能化离子液体; 二环己基-18-冠醚-6; 萃取分离; 氢键

中图分类号: 530.2130

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)03-0544-09

## 1 前言

甘氨酸又名氨基乙酸, 是结构最简单的氨基酸, 广泛应用于医药、农药、饲料和食品添加剂等领域。甘氨酸的合成方法包括氯乙酸氨解工艺、Strecker 工艺和 Hydantion 工艺<sup>[1-3]</sup>, 由于氯乙酸氨解法工艺简单、设备投资低, 国内大多数生产企业采用该工艺, 即在水相中氯乙酸和氨气在乌洛托品催化剂的作用下反应制得甘氨酸, 但同时会产生等摩尔量的 NH<sub>4</sub>Cl 副产物。为获得高纯度甘氨酸, 需对反应液纯化分离。目前, 甘氨酸的提纯方法有: (1) 离子膜交换分离法<sup>[4]</sup>。该方法分离所得甘氨酸纯度较高, 但工艺复杂、能耗高, 生产成本低; (2) 溶剂法<sup>[5,6]</sup>。该方法需使用大量甲醇, 不仅污染环境且所得甘氨酸纯度只能达到工业级标准(90%~95%), 不能用于医药、食品(纯度需大于 99%)等。

液-液萃取是较成熟的分离方法, 已用于蛋白质<sup>[7]</sup>、氨基酸<sup>[8]</sup>等分离过程。传统液-液萃取过程使用大量易挥发的毒性有机溶剂, 如甲基丙烯酸萃取使用大量芳香烃、脂类化合物。目前已开发了系列绿色溶剂, 包括超临界 CO<sub>2</sub>、聚乙二醇、离子液体等, 代替挥发性有机溶剂, 表现出优异的分离效果。

离子液体(ILs)是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成、在 100℃以下呈液态的熔融盐<sup>[9]</sup>。ILs 几乎没有蒸气压, 热稳定和化学稳定性好、电化学窗口宽、溶解性好, 其性质可通过改变阴阳离子结构进行调控<sup>[8,10,11]</sup>。离子液体作为绿色介质, 广泛应用于生物质转化、电化学、气体吸附、萃取分离、有机合成、催化等领域<sup>[12-15]</sup>。Ferreira 等<sup>[16]</sup>发现咪唑类和季铵类离子液体可从水溶液

中萃取纺织染料亮蓝、氯冉酸等, 萃取率接近 100%。Tomé 等<sup>[17]</sup>以疏水性咪唑离子液体为萃取剂从水中分离色氨酸, 发现萃取能力随阳离子烷基侧链增加而降低, 当 pH<pK<sub>a</sub>(pK<sub>a</sub>为等电位点)时, 分配系数随 pH 增大而减小, pH 越小越有利于色氨酸萃取。加入亲和配体二环己基-18-冠醚-6(DCH18C6)可提高目标分子的萃取选择性<sup>[18]</sup>。与传统溶剂相比, 离子液体可与溶质形成强氢键、静电、 $\pi$ - $\pi$ 、范德华力等相互作用<sup>[19]</sup>, 表现出优异的分性能, 且可循环利用。

鉴于离子液体为绿色溶剂及液-液萃取在分离方面的优势, 本研究以咪唑和季铵类离子液体为萃取剂从甘氨酸水溶液中分离甘氨酸, 研究了离子液体结构、添加剂 DCH18C6 对甘氨酸分离效果的影响规律。考察了萃取条件 pH 值、萃取时间、萃取温度、甘氨酸浓度等对分配系数和萃取率的影响, 研究了离子液体的循环利用性, 分析了离子液体-DCH18C6 与甘氨酸之间的相互作用, 以揭示离子液体萃取甘氨酸的机理。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

甘氨酸(99%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(>85%)和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(99.5%)均购于国药集团化学有限公司, 氯化胆碱(99%), LiNTf<sub>2</sub>(99%), KPF<sub>6</sub>和 DCH18C6 均为阿拉丁化学试剂有限公司提供, 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF<sub>6</sub>], 99%)、1-己基-3-甲基咪唑溴盐([Hmim][Br], 99%)、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([Bmim][NTf<sub>2</sub>], 99%)、1-乙酸乙酯基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([AOEmim][NTf<sub>2</sub>], 99%)和 1-甲氧基乙基-3-甲基咪唑双

三氟甲磺酰亚胺盐([MOEmim][NTf<sub>2</sub>], 99%)购于上海成捷化学试剂有限公司, 离子液体使用前真空干燥 24 h。

## 2.2 实验设备与分析仪器

ACQUITY 超高效液相色谱仪(UPLC, 美国 Waters 公司), Hypersi GOLD SAX 250 mm×4.6 mm, 5 μm 色谱柱(赛默飞世尔科技有限公司), ME204 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司), RE2000A 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂), AVANCE III 600 MHz 核磁共振仪(瑞士布鲁克有限公司), DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器和 DZF-6052 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 离子液体的合成

实验所用胆碱双三氟甲磺酰亚胺盐([N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>])、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Hmim][PF<sub>6</sub>])和 1-己基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([Hmim][NTf<sub>2</sub>])由实验室合成。

[N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]的合成: 将 0.125 mol LiNTf<sub>2</sub> (5 mol/L)水溶液缓慢滴加到稍过量的 0.13 mol [N<sub>1112</sub>(OH)]Cl (5.25 mol/L)水溶液中, 常温搅拌 1 h, 加入 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 搅拌 20 min, 静置分层, 分离 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 相和水相。用 15 mL 去离子水洗涤 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 至水相检测不到 Cl<sup>-</sup>(以 AgNO<sub>3</sub> 溶液检测), 328 K 下旋蒸除去 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和微量的水, 323 K 真空干燥 48 h, 获得目标离子液体[N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>], <sup>1</sup>H-NMR 检测结果为(ppm, DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz): 3.83 [t, 2H, -CH<sub>2</sub>-OH], 3.39 [t, 2H, N-CH<sub>2</sub>], 3.10 [s, 9H, (-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]。

[Hmim][PF<sub>6</sub>]的合成: 称取 8.04 g (33.6 mmol) [Hmim][Br]和 5.89 g (32 mmol) KPF<sub>6</sub> 分别溶于 20 和 30 mL 去离子水, 将两种溶液混合, 333 K 下反应 24 h 后静置分层, 分离[Hmim][PF<sub>6</sub>]和水相。用去离子水洗涤 [Hmim][PF<sub>6</sub>]至水相检测不到 Br<sup>-</sup>(以 AgNO<sub>3</sub> 溶液检测), 323 K 真空干燥 48 h, 获得目标离子液体[Hmim][PF<sub>6</sub>], <sup>1</sup>H-NMR 检测结果为(ppm, DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz): 9.09 [s, 1H, H(2)], 7.75 [t, 1H, H(4)], 7.69 [t, 1H, H(5)], 4.14 [t, 2H, N-CH<sub>2</sub>], 3.84 [s, 3H, N-CH<sub>3</sub>], 1.77 [m, 2H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], 1.27 [m, 6H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], 0.86 [t, 3H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>]。

[Hmim][NTf<sub>2</sub>]的合成过程同[Hmim][PF<sub>6</sub>], 以 LiNTf<sub>2</sub> 代替 KPF<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR 检测结果为(ppm, DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz): 9.09 [s, 1H, H(2)], 7.76 [t, 1H, H(4)], 7.69 [t, 1H, H(5)], 4.15 [t, 2H, N-CH<sub>2</sub>], 3.84 [s, 3H, N-CH<sub>3</sub>], 1.77 [m, 2H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], 1.26 [m, 6H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], 0.86 [t, 3H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>]。

### 2.3.2 萃取过程

将甘氨酸水溶液和离子液体(或 IL-DCH18C6)体系

按照一定体积比混合, 在特定温度下搅拌一段时间, 离心 10 min 分离离子液体相和水相, 用 UPLC 分析水相中甘氨酸浓度。

甘氨酸在离子液体和水相之间的分配系数(K)及甘氨酸的萃取率(EE)分别按下式计算:

$$K = C_{IL} / C_W$$

$$EE(\%) = (C_i - C_f) / C_i \times 100\%$$

式中, C<sub>IL</sub> 和 C<sub>W</sub> 分别为甘氨酸在离子液体和水中的浓度(mol/L), C<sub>i</sub> 为甘氨酸溶液的初始浓度(mol/L), C<sub>f</sub> 为萃取后水相中甘氨酸浓度(mol/L), 忽略离子液体相和水相混合前后的体积变化。液相色谱流动相为 25 mmol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液(用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 调至 pH=2.5), 流速 1 mL/min, 波长 200 nm, 柱温 298 K。

### 2.3.3 量子化学计算

采用 Gaussian 09 程序、运用密度泛函理论(DFT)及 B3LYP /6-31++G(d, p)水平获得甘氨酸、离子液体、DCH18C6 及甘氨酸-离子液体、甘氨酸-DCH18C6 复合物的最优结构。

## 3 结果与讨论

固定萃取条件为温度 298.15 K, 时间 30 min, pH=2, 甘氨酸初始浓度 0.1 mol/L, 甘氨酸溶液与离子液体体积比 1:1, DCH18C6 浓度 0.1 mol/L, 改变单一因素考察其对甘氨酸萃取率的影响。

### 3.1 离子液体结构及添加剂 DCH18C6 对分离效果的影响

以 7 种不同结构的咪唑、季胺类离子液体(结构式见图 1)为萃取剂从水溶液中萃取甘氨酸, 萃取结果如图 2 所示。从图可见, [Bmim][PF<sub>6</sub>]和[Hmim][PF<sub>6</sub>]在 30 min 内甘氨酸萃取率均为 25.0%; 阴离子为[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>时, 在[Bmim][NTf<sub>2</sub>]和[Hmim][NTf<sub>2</sub>]体系中萃取率均为 13.0%。由此可见阴离子相同时, 咪唑环上的烷基碳链由 C4 变为 C6, 不会明显影响萃取率。但阴离子对甘氨酸萃取率的影响较大, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>比[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的萃取率更高, 原因可能为 [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>遇水分解生成 HF<sup>[20]</sup>, 溶液 pH 值下降, 此时甘氨酸在水中以 H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COOH 形式存在, 与[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>的静电相互作用强<sup>[17]</sup>, 萃取率增大。当在咪唑侧链引入酯基或醚基后, 如[AOEmim][NTf<sub>2</sub>]和[MOEmim][NTf<sub>2</sub>], 甘氨酸萃取率有所提高。所选离子液体中, 含羟基的 [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]萃取率最高, 达 63.0%。离子液体从水溶液中萃取甘氨酸的萃取率为 [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>] > [AOEmim][NTf<sub>2</sub>] ≈ [MOEmim][NTf<sub>2</sub>] ≈ [Bmim][PF<sub>6</sub>] ≈ [Hmim][PF<sub>6</sub>] > [Hmim][NTf<sub>2</sub>] ≈ [Bmim][NTf<sub>2</sub>]。

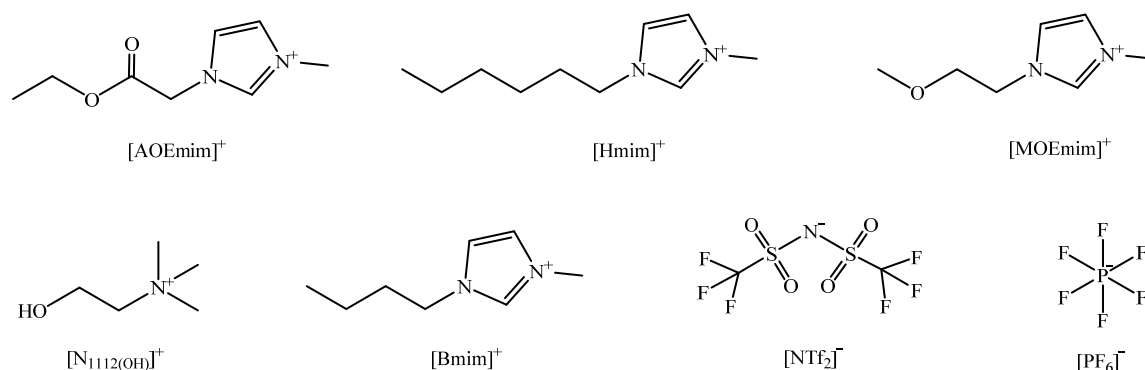


图1 所用离子液体的阴阳离子结构

Fig.1 Anion and cation structures of ionic liquids used in this study

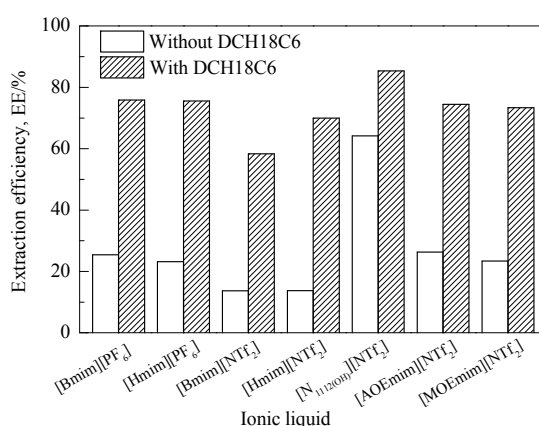


图2 离子液体结构对甘氨酸萃取率的影响

Fig.2 Effect of ionic liquid structure on extraction efficiency of glycine

冠醚具有空穴结构, 萃取体系中引入冠醚可提高金属和氨基酸的萃取率<sup>[21]</sup>。为进一步提高甘氨酸萃取效果, 向体系中加入 DCH18C6, 其能很好地与离子液体互溶, 可显著提高萃取率。加入 DCH18C6 前后甘氨酸萃取率见图 2, [Bmim][PF<sub>6</sub>]体系中, 甘氨酸萃取率由 25.0% 提高到 75.0%, [MOEmim][NTf<sub>2</sub>]体系的萃取率由 23.4% 提高到 75.0%, 而 [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]-DCH18C6 复配体系萃取率达 85.4%。

### 3.2 萃取条件优化

#### 3.2.1 pH 值的影响

pH 值会影响氨基酸分子在水中的存在形式, 进而影响萃取率, 调控 pH 值是提高氨基酸萃取率的手段之一<sup>[8,17,21]</sup>。以 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 调控甘氨酸溶液的 pH 值, 考察 pH 值对萃取效果的影响, 结果见图 3。[N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]体系中, 甘氨酸的分配系数和萃取率随 pH 值增大而减小。有 DCH18C6 存在时, 在 pH=2~5 范围内, 甘氨酸的分配系数随 pH 值增大而减小, pH>5 时分配系数随 pH 值增大而增大, 萃取率变化趋势类似。相同 pH 下,

[N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]-DCH18C6 体系比纯离子液体具有更高的萃取率。当 pH<pK<sub>a</sub> (pK<sub>a</sub>=5.97) 时, 甘氨酸在水中以 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COOH 形式存在, 随溶液 pH 值增大 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COOH 阳离子逐渐减少, [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 与 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COOH 的静电吸引力减小<sup>[17]</sup>, 导致萃取率降低; 当 pH>pK<sub>a</sub> 时, 甘氨酸在水中以 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> 形式存在, 随 pH 增大阴离子逐渐增多, [N<sub>1112</sub>(OH)]<sup>+</sup> 与 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> 的静电作用增大, 萃取率逐渐增加。pH=2 时萃取效果最佳。

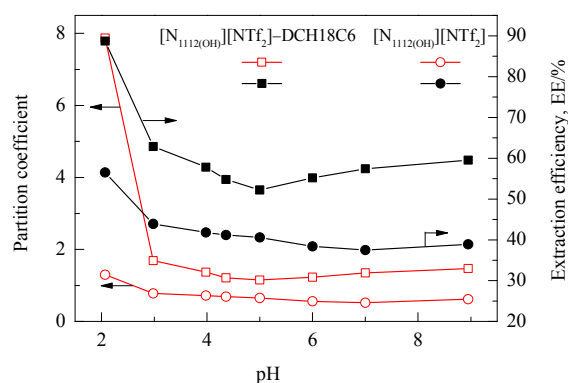


图3 pH 对萃取甘氨酸分配系数和萃取率的影响

Fig.3 Effects of pH on partition coefficient and extraction efficiency of glycine

#### 3.2.2 温度的影响

温度是影响反应分离效果的重要因素之一, 温度改变可导致反应/分离体系传质发生变化。在 278.15~378.15 K 范围内研究 [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>] 和 [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]-DCH18C6 萃取甘氨酸的变化规律。由图 4 可见, 温度由 278.15 K 升至 288.15 K 时, 甘氨酸的分配系数和萃取率呈增加趋势; 温度进一步升高, 分配系数和萃取率减小。由于离子液体的粘度随温度增加而减小<sup>[22]</sup>, 低粘度离子液体有利于体系传质, 所以当温度由 278.15 K 升至 288.15 K 时, 甘氨酸更易于从水相

转移至有机相, 萃取率增加; 但温度继续升高, 离子液体的氢键碱度减小, 即氢键接受能力减小, 导致与甘氨酸形成氢键能力降低<sup>[15,23]</sup>, 分配系数和萃取率减小。最佳萃取温度为 288.15 K。

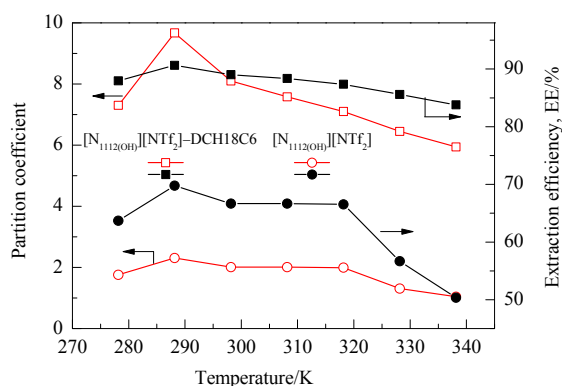


图 4 温度对萃取甘氨酸的分配系数和萃取率的影响  
Fig.4 Effects of temperature on the partition coefficient and extraction efficiency of glycine

### 3.2.3 萃取时间的影响

分别研究了  $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  和  $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 体系中萃取时间对甘氨酸萃取率的影响规律, 结果如图 5 所示。由图可知, 纯  $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  体系中, 甘氨酸的分配系数和萃取率随时间延长而逐渐增大, 萃取时间为 50 min 时达到平衡, 萃取率从 10 min 时的 64.9% 提高到 50 min 时的 71.9%。加入 DCH18C6 后, 萃取平衡时间缩短到 20 min, 且萃取率由无 DCH18C6 时的 66.8% 提高到 88.5%。可见, 加入 DCH18C6 在提高萃取率的同时, 可大幅度缩短萃取体系达到平衡的时间, 最优萃取时间为 20 min。

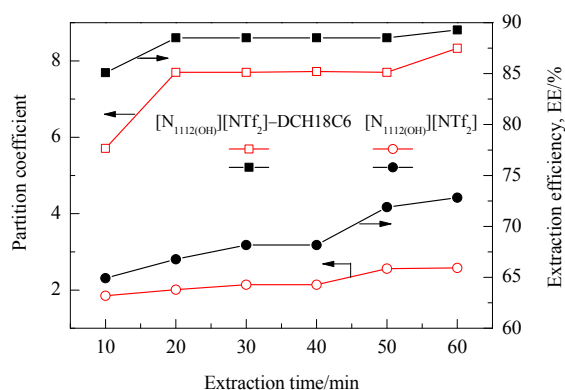


图 5 萃取时间对甘氨酸分配系数和萃取率的影响  
Fig.5 Effects of extraction time on the partition coefficient and extraction efficiency of glycine

### 3.2.4 甘氨酸溶液初始浓度的影响

$[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 体系中, 甘氨酸溶液初

始浓度对其分配系数和萃取率的影响如图 6 所示。分配系数和萃取率随甘氨酸初始浓度增大而减小, 甘氨酸初始浓度为 0.05 mol/L 时, 分配系数和萃取率最大, 分别为 10.7 和 91.5%。甘氨酸浓度从 0.05 mol/L 增至 0.88 mol/L, 分配系数由 10.7 降至 1.9, 萃取率由 91.5% 降至 65.3%。在萃取剂相体积不变的条件下, 其可与甘氨酸相互作用的位点数一定, 可萃取甘氨酸的量一定, 随甘氨酸溶液初始浓度增加, 萃取率降低。因此, 甘氨酸初始浓度 0.05 mol/L 为最佳。

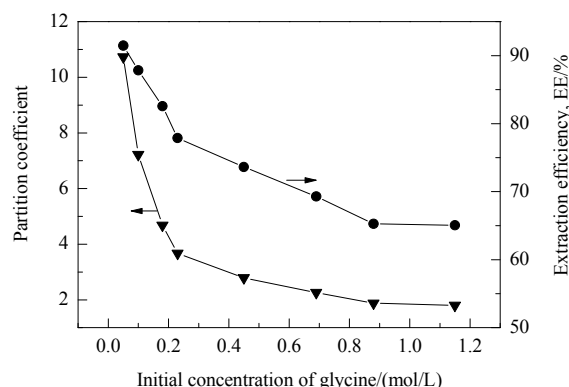


图 6 甘氨酸初始浓度对  $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 体系中甘氨酸分配系数和萃取率的影响

Fig.6 Effects of initial glycine concentration on the partition coefficient and extraction efficiency of glycine in  $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6

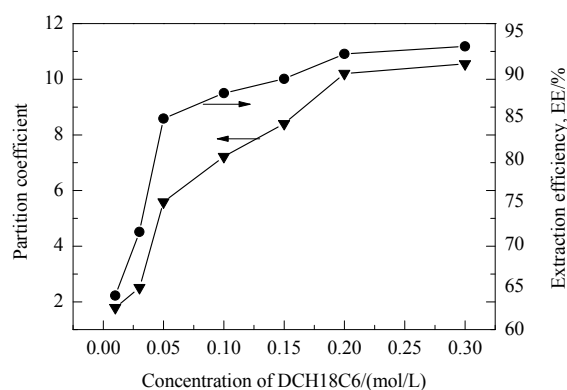


图 7 不同 DCH18C6 浓度下  $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 体系中甘氨酸的分配系数和萃取率

Fig.7 Partition coefficient and extraction efficiency of glycine in  $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 at different DCH18C6 concentrations

### 3.2.5 DCH18C6 浓度的影响

离子液体相中 DCH18C6 浓度对甘氨酸分配系数和萃取率的影响如图 7 所示。结果表明, 甘氨酸分配系数和萃取率随 DCH18C6 浓度增大而增大, DCH18C6 浓度由 0.01 mol/L 增至 0.2 mol/L 时, 分配系数由 1.8 迅速增至 10.2, 萃取率由 64% 增至 92.4%; DCH18C6 浓度

进一步增加, 甘氨酸萃取率和分配系数增加趋势减缓。DCH18C6 浓度增加使萃取剂可与甘氨酸相互作用的位点增多, 从水相萃取甘氨酸的效率增大。DCH18C6 浓度 0.2 mol/L 为最佳。在最优条件下,  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 体系萃取甘氨酸的萃取率和分配系数分别可达 94.4% 和 10.9。

### 3.3 离子液体循环利用

从经济性角度, 离子液体萃取剂的循环利用至关重要。本研究考察了  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 体系的循环利用性。萃取后分离出离子液体相和水相, 在 343.15 K 真空条件下将离子液体相干燥 24 h, 继续用于萃取分离甘氨酸, 萃取率仅有 45.6%, 可能是由于体系中可与甘氨酸形成相互作用的位点已饱和, 不能萃取更多甘氨酸。为提高萃取率, 向回收的离子液体中加入 0.1 mol/L DCH18C6 用于萃取甘氨酸, 结果见图 8。重新补充 DCH18C6 后,  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  循环利用 5 次萃取率未见明显下降, 表明离子液体体系具有较好循环利用性。

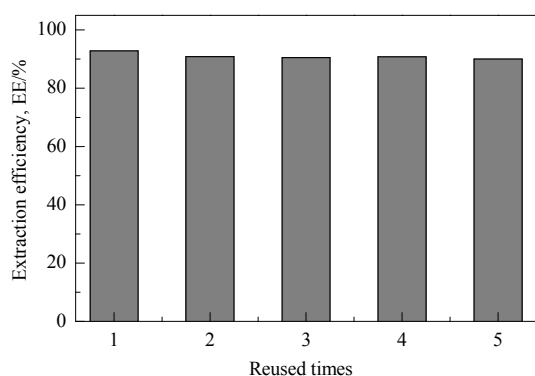


图8  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 萃取甘氨酸的循环利用性  
Fig.8 Reuse of  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 for extraction of glycine

### 3.4 萃取机理

为进一步了解离子液体萃取分离甘氨酸的过程, 通过量子化学计算和红外光谱分析研究  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  和 DCH18C6 间的相互作用。

#### 3.4.1 静电势

分子间容易以静电势互补的方式作用, 即分子表面静电势正值区域倾向于接触负值区域, 分子表面的静电势可用于预测分子间相互作用<sup>[24,25]</sup>。 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  和 DCH18C6 的静电势及电势分布如图 9 所示。图 9(a) 中甘氨酸分子  $-\text{COOH}(-\text{NH}_2)$  的 H 和 O(N) 分别表现出正电势和负电势, 电势分布[图 9(d)]显示范德华表面静电势最小和最大值分别为  $-30 \text{ kcal/mol}$  (占分子表面电势的 5.49%) 和  $+50 \text{ kcal/mol}$  (占比为 1.12%)。图 9(b) 中  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  阳离子的 N 和  $-\text{OH}$  上的 H 显示正

电势, 阴离子的 O 显示负电势, 电势分布[图 9(e)]表明范德华表面电势最小和最大值分别为  $-50.25 \text{ kcal/mol}$  (占比为 0.78%) 和  $+50.25 \text{ kcal/mol}$  (占比为 1.46%)。图 9(c) 中 DCH18C6 分子的 O 周围显示负电势, 其它区域显示中性或弱的正电势, 电势分布[图 9(f)]表明静电势小于  $-10 \text{ kcal/mol}$  的区域占 15%。根据上述分析可以推测, 甘氨酸分子中  $-\text{COOH}(-\text{NH}_2)$  上的 H 和 O(N) 分别与  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  的阴离子 O 和阳离子  $-\text{OH}$  中的 H 及 DCH18C6 分子中的 O 之间存在特殊的相互作用。

#### 3.4.2 甘氨酸与 $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 的相互作用

图 10(a) 为  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  与  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  形成复合物的最优结构, 其中  $\text{H31}\cdots\text{O4}$  和  $\text{H10}\cdots\text{O37}$  的距离分别为 0.182 nm 和 0.174 nm, 介于 O-H 共价键距离 0.096 nm 和 O $\cdots$ H 范德瓦尔斯半径 0.272 nm<sup>[26]</sup> 之间, 可认为  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  阳离子中的羟基 ( $-\text{O17}-\text{H31}$ ) 氢、阴离子 S=O 中的氧 (O37) 分别与甘氨酸羧基 ( $-\text{C}=\text{O4}-\text{O5}-\text{H10}$ ) 中的 O4 和 H10 形成氢键 ( $\text{O4}\cdots\text{H31}-\text{O17}$  和  $\text{O5}-\text{H10}\cdots\text{O37}$ ), 因此  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  可从甘氨酸的水溶液中萃取甘氨酸。DCH18C6 和  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  形成复合物的最优结构见图 10(b),  $\text{H6}\cdots\text{O43}$  和  $\text{H10}\cdots\text{O12}$  的距离分别为 0.22 nm 和 0.18 nm, 大于 O-H 共价键距离 (0.096 nm) 而小于 O $\cdots$ H 范德瓦尔斯半径 0.272 nm<sup>[26]</sup>, 甘氨酸中  $-\text{NH}_2$  的氢 (H6) 和  $-\text{COOH}$  的氢 (H10) 分别与 DCH18C6 中的 O43 和 O12 形成了氢键 ( $\text{N1}-\text{H6}\cdots\text{O43}$  和  $\text{O5}-\text{H10}\cdots\text{O12}$ )<sup>[27,28]</sup>。因此, 离子液体和冠醚均可与甘氨酸形成氢键, 当以二者的复配体系即  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 为萃取剂时, 二者协同作用可更好地将甘氨酸从水中萃取分离。

#### 3.4.3 红外光谱分析

通过红外光谱研究  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 和  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  的相互作用, 结果如图 11 所示 (图中 IL 均代表  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  离子液体)。 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  中  $-\text{COOH}$  的 C=O 伸缩振动吸收峰在  $1610 \text{ cm}^{-1}$  处, 羧酸基团中的 C=O 不参与任何相互作用, 其特征吸收峰位于  $1750 \text{ cm}^{-1}$  处<sup>[27]</sup>, 由于甘氨酸分子内或分子间存在强氢键作用, 导致 C=O 键变长, 波数减小 (由  $1750 \text{ cm}^{-1}$  位移至  $1610 \text{ cm}^{-1}$ )。  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  中  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  的 C-H 伸缩振动峰位于  $2971.7 \text{ cm}^{-1}$  处, 甘氨酸溶于  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  后, C-H 振动峰由  $2971.7 \text{ cm}^{-1}$  位移至  $2973.7 \text{ cm}^{-1}$ , 波数增大, 甘氨酸 C=O 吸收峰位移至  $1749 \text{ cm}^{-1}$ , 表明  $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  阳离子的  $-\text{OH}$  与甘氨酸的  $-\text{COOH}$  形成氢键, 导致离子液体羟基 O-H 键变长、O 与 H 相互作用减弱, 邻位亚甲基 C-H 键变短发生蓝移。 $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ -DCH18C6 中 C-H 键 ( $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) 伸缩振



(a) Glycine

(b)  $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ 

(c) DCH18C6

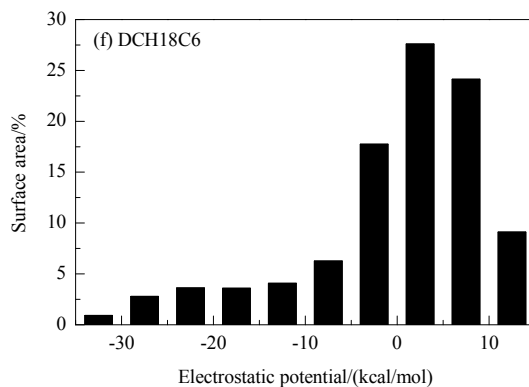
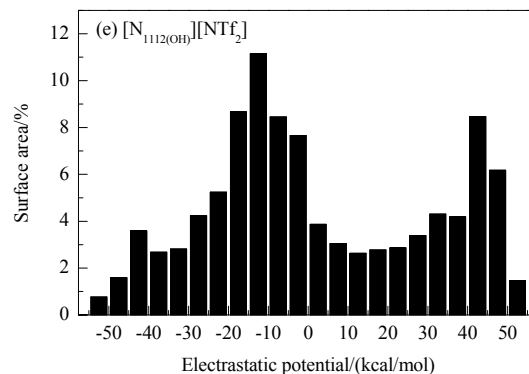
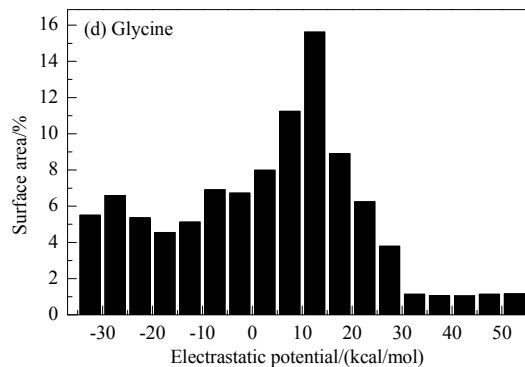
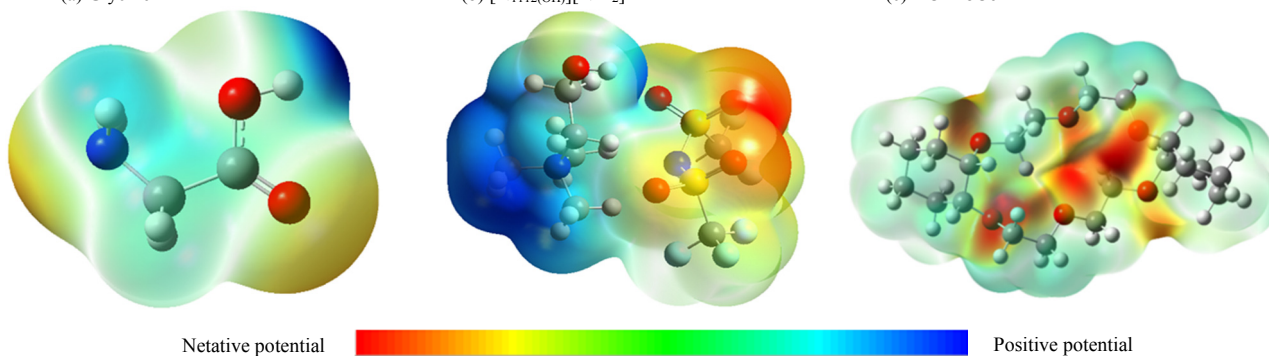
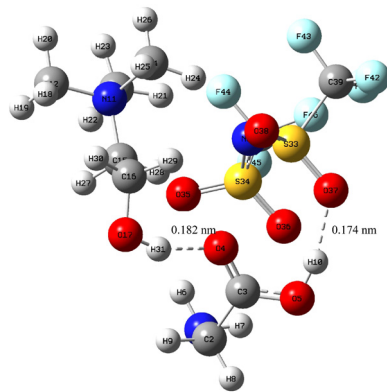
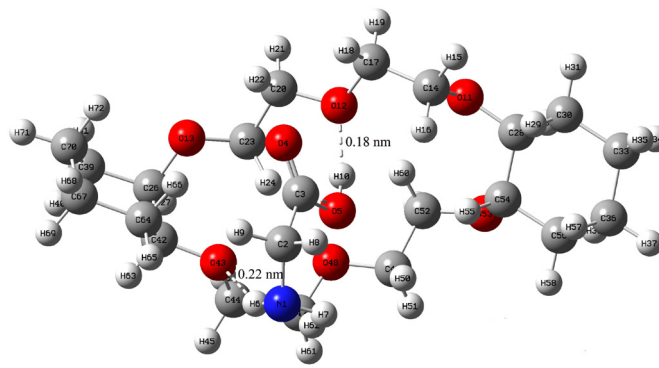


图 9 B3LYP/6-31++G(d, p)计算水平下 0.001 等值面上甘氨酸、 $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ 和 DCH18C6 的静电势及电势分布  
Fig.9 The electrostatic potential mapped onto the 0.001 iso-value for surfaces of glycine,  $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$  and DCH18C6 at B3LYP/6-31++G(d, p) level

(a) Glycine- $[N_{1112}(\text{OH})][\text{NTf}_2]$ 

(b) Glycine-DCH18C6

图 10 两种复合物在 B3LYP/6-31++G(d, p)水平下的优化结构  
Fig.10 The optimized structures of two complexes at B3LYP/6-31++G(d, p) level

动峰位于  $2944.0\text{ cm}^{-1}$  处, 由于离子液体的阳离子氢与 DCH18C6 的醚键形成氢键, C-H 键变长, 当甘氨酸溶于其中后, 其特征峰从  $2944.0\text{ cm}^{-1}$  移到  $2900\text{ cm}^{-1}$ , C-H 键变长。[N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]-DCH18C6 体系中-OH 与甘氨酸(-COOH)形成更强的氢键, 证实加入 DCH18C6 可强化[N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>]分离甘氨酸。

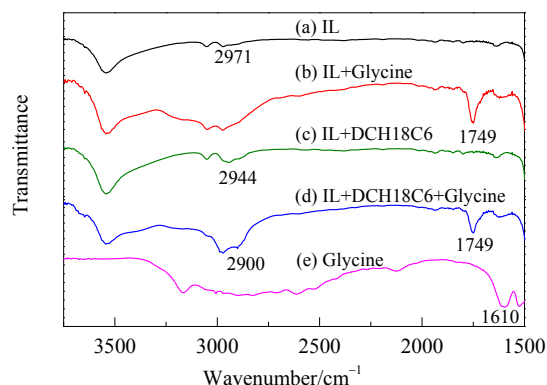


图 11 五种物质的红外光谱

Fig.11 FT-IR spectra of five samples

## 4 结论

以咪唑和季铵类离子液体为萃取剂, 从甘氨酸水溶液中萃取分离甘氨酸, 得到结论如下:

(1) 所选离子液体中胆碱双三氟甲磺酰亚胺盐 [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>] 的萃取效果最优, 向体系中加入二环己基-18-冠醚-6(DCH18C6)可显著提高萃取率。

(2) 最优萃取过程条件为: 甘氨酸溶液 pH=2、萃取温度 288.15 K、萃取时间 20 min、甘氨酸初始浓度 0.05 mol/L, DCH18C6 浓度 0.2 mol/L, 该条件下甘氨酸萃取率和分配系数分别可达 94.4% 和 10.9。

(3) [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>] (加入 DCH18C6) 循环使用 5 次后, 甘氨酸萃取率基本保持不变, 具有优异的循环利用性。

(4) NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, [N<sub>1112</sub>(OH)][NTf<sub>2</sub>] 和 DCH18C6 之间可形成强氢键, 有利于离子液体体系萃取甘氨酸。

### 参考文献

- [1] Couriol C, Fauduet H, Porte C, et al. Setup of glycine continuous synthesis by ammonolysis of monochloroacetic acid [J]. *Laboratory Robotics & Automation*, 1999, 11(1): 29–35.
- [2] Jiang L H, Liu H Y, Qiu Y J, et al. Kinetic and equilibrium study of the chromatographic separation of glycine and ammonium [J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2014, 1(1): 2–10.
- [3] Yang L M, Jiang N N, Zhao Z Y. Synthesis of glycine using two-step reaction approach in alcohol and its purification [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 5(396/398): 1711–1715.
- [4] Shahi V K, Thamby S K, Rangarajan R. Chronopotentiometric studies on dialytic properties of glycine across ion-exchange membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 203(1): 43–51.
- [5] Zeng Y, Li Z B, Asselin E. Modeling phase equilibria for the glycine-NH<sub>4</sub>Cl-methanol-water system and its application for the industrial monochloroacetic acid process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(13): 3488–3497.
- [6] Zeng Y, Li Z B, Demopoulos G P. Process for glycine production by antisolvent crystallization using its phase equilibria in the ethylene glycol-NH<sub>4</sub>Cl-water system [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(8): 2426–2437.
- [7] Chen J, Wang Y Z, Huang Y H, et al. Magnetic multiwall carbon nanotubes modified with dual hydroxy functional ionic liquid for the solid-phase extraction of protein [J]. *Analyst*, 2015, 140(10): 3474–3483.
- [8] Li H X, Li Z, Yin J M, et al. Liquid-liquid extraction process of amino acids by a new amide-based functionalized ionic liquid [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(6): 1721–1727.
- [9] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation [J]. *Green Chemistry*, 2001, 3(4): 156–164.
- [10] Ferreira A M, Morais E S, Leite A C, et al. Enhanced extraction and biological activity of 7-hydroxymatairesinol obtained from Norway spruce knots using aqueous solutions of ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(11): 2626–2635.
- [11] Ferreira A M, Passos H, Okafuji A, et al. Designing the thermal behaviour of aqueous biphasic systems composed of ammonium-based zwitterions [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(17): 4012–4016.
- [12] Epishina M A, Kulikov A S, Ignat'ev N V, et al. Nucleophilic aromatic cine-substitution of hydrogen: the ionic liquid-promoted von Richter reaction [J]. *Mendeleev Communications*, 2015, 25(1): 41–43.
- [13] Oliveira F S, Araújo J M M, Ferreira R, et al. Extraction of L-lactic, L-malic, and succinic acids using phosphonium-based ionic liquids [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 85: 137–146.
- [14] Onghena B, Opsomer T, Binnemans K. Separation of cobalt and nickel using a thermomorphic ionic-liquid-based aqueous biphasic system [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(88): 15932–15935.
- [15] Shang D W, Zhang X P, Zeng S J, et al. Protic ionic liquid [Bim][NTf<sub>2</sub>] with strong hydrogen bond donating ability for highly efficient ammonia absorption [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(4): 937–945.
- [16] Ferreira A M, Coutinho J A P, Fernandes A M, et al. Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 128: 58–66.
- [17] Tomé L I N, Catambas V R, Teles A R R, et al. Tryptophan extraction using hydrophobic ionic liquids [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 72(2): 167–173.
- [18] Shimojo K, Nakashima K, Kamiya N, et al. Crown ether-mediated extraction and functional conversion of cytochrome c in ionic liquids [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(1): 2–5.
- [19] Cláudio A F M., Ferreira A M, Freire C S R, et al. Optimization of the gallic acid extraction using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 97(SI): 142–149.
- [20] Swatloski R P, Holbrey J D, Rogers R D. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(4): 361–363.



- [21] Smirnova S, Torocheshnikova I, Formanovsky A, et al. Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6 [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378(5): 1369–1375.
- [22] Zhang X C, Huo F, Liu X M, et al. Influence of microstructure and interaction on viscosity of ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(13): 3505–3514.
- [23] Bai Y G, Yan R Y, Huo F, et al. Recovery of methacrylic acid from dilute aqueous solutions by ionic liquids through hydrogen bonding interaction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 184: 354–364.
- [24] Murray J S, Politzer P. The electrostatic potential: an overview [J]. *Overview*, 2011, 1(2): 153–163.
- [25] Jenkins S, Morrison I. The chemical character of the intermolecular bonds of seven phases of ice as revealed by ab initio calculation of electron densities [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 317(1/2): 97–102.
- [26] Bondi A. Van Der Waals volumes and radii [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(3): 441–451.
- [27] Bai Y G, Yan R Y, Tu W H, et al. Selective separation of methacrylic acid and acetic acid from aqueous solution using carboxyl-functionalized ionic liquids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 6(1): 1215–1224.
- [28] Dong K, Zhang S J, Wang D X, et al. Hydrogen bonds in imidazolium ionic liquids [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(31): 9775–9782.