

## ОЧИСТКА ХЛОРИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

С.Н. Евстафьев, К.К. Хоанг

Сергей Николаевич Евстафьев, Куанг Кыонг Хоанг \*

Кафедра органической химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, Российская Федерация, 664074

E-mail: esn@istu.edu, hqc9189@gmail.com\*

*Существующие технологии выделения полисахаридов и лигнина из лигноцеллюлозного сырья с экологической и экономической точек зрения несовершенны. Решение данной актуальной на сегодняшний день проблемы возможно путем термообработки лигноцеллюлозного сырья при атмосферном давлении и относительно низкой температуре в среде ионных жидкостей. Использование ионных жидкостей для фракционирования лигноцеллюлозного сырья не находит промышленного применения из-за относительно высокой их стоимости и чувствительности к загрязнению, несмотря на уникальный набор физико-химических свойств для растворения целлюлозы. Решение проблемы возможно путем повторного использования ионной жидкости в технологическом процессе без потери их эффективности, что требует очистки от примесей. Целью работы являлось сравнительное исследование эффективности очистки хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия методами адсорбции на активированном угле, жидкостной экстракции органическими растворителями (бензол, диоксан, тетрагидрофуран) и сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции. Установлено, что методы жидкостной экстракции, сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции и адсорбция на активированном угле могут применяться для очистки хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия от экстрактивных веществ соломы пшеницы. С целью сравнения эффективности очистки вышеперечисленными методами использованы методы ГХ-МС, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Выявлено, что экстракция примесей органическими растворителями, в качестве которых были использованы бензол, диоксан и тетрагидрофуран, позволяет существенно сократить их содержание в ионной жидкости, в то время как сверхкритическая CO<sub>2</sub>-экстракция и адсорбция на активированном угле практически полностью извлечь примеси. Учитывая существенные потери ионной жидкости при использовании адсорбции для очистки хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия от экстрактивных веществ соломы пшеницы, к использованию может быть рекомендован метод сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции.*

**Ключевые слова:** ионная жидкость, хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия, жидкостная экстракция, сверхкритическая CO<sub>2</sub>-экстракция, адсорбция, активированный уголь

## PURIFICATION OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE AFTER DISSOLUTION OF WHEAT STRAW

S.N. Evstaf'ev, C.Q. Hoang

Sergei N. Evstaf'ev, Cuong Q. Hoang\*

Department of Organic Chemistry and Food Engineering, Irkutsk National Research Technical University, Lermontov st., 83, Irkutsk, 664074, Russia

E-mail: esn@istu.edu, hqc9189@gmail.com \*

*The existing technologies for the extraction of polysaccharides and lignin from lignocellulosic materials from an ecological and economic point of view are imperfect. The solution of this actual problem at present day is possible by heat treatment of lignocellulosic materials at the atmospheric pressure and relatively low temperature in the environment of ionic liquids. The use of ionic liquids for the fractionation of lignocellulosic raw materials isn't found industrial application because of their relatively high cost and sensitivity to contamination, despite the unique set of physico-chemical properties for dissolving cellulose. The solution of the problem is possible by reusing ionic liquid in the technological process without losing their effectiveness, which requires purification from impurities. The purpose of the work was the comparative research of the efficiency of purification of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride by adsorption on activated carbon, liquid extraction by organic solvents (benzene, dioxane, tetrahydrofuran) and supercritical CO<sub>2</sub> extraction. It has been established that the methods of liquid extraction, supercritical CO<sub>2</sub> extraction and adsorption on activated carbon can be used to purify 1-butyl-3-methylimidazolium chloride from extractives of wheat straw. For the purpose of comparison of efficiency of purification with above-mentioned methods the GC-MS, IR- and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy were used. It was revealed that extraction of impurities by organic solvents, such as benzene, dioxane and tetrahydrofuran, allows to reduce significantly their content in ionic liquid while supercritical CO<sub>2</sub>-extraction and adsorption on activated carbon almost completely remove impurities. Considering the substantial losses of the ionic liquid when using adsorption to purify 1-butyl-3-methylimidazolium chloride from the extractives of wheat straw, a supercritical CO<sub>2</sub> extraction method can be recommended for use.*

**Key words:** ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, liquid extraction, supercritical CO<sub>2</sub> extraction, adsorption, activated carbon

**Для цитирования:**

Евстафьев С.Н., Хоанг К.К. Очистка хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия после растворения соломы пшеницы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 83–87

**For citation:**

Evstaf'ev S.N., Hoang C.Q. Purification of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride after dissolution of wheat straw. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 83–87

## ВВЕДЕНИЕ

Основным недостатком ионных жидкостей (ИЖ) в качестве растворителя при обработке лигноцеллюлозных материалов является относительно высокая их стоимость [1]. Наряду с этим, ИЖ чувствительны к загрязнению, и это может отразиться на их функциональности в промышленных процессах. ИЖ смешиваются с другими продуктами, что требует их очистки для повторного применения с учетом экономических и экологических потребностей [2]. Известные методы очистки ИЖ и утилизации выделенных примесей имеют множество ограничений. Как правило, они сложные и характеризуются высокими энергетическими затратами. Поэтому разработка технологий, лишенных данных недостатков, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование эффективности очистки хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия методами адсорбции и экстракции.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия, выделенный из продуктов фракционирования соломы пшеницы по методике [3], согласно которой в составе ИЖ в виде примесей могут присутствовать вода, соляная кислота и экстрактивные вещества соломы.

Перед очисткой загрязненную ИЖ предварительно нейтрализовали 0,1М раствором NaOH до pH = 7 для удаления соляной кислоты. К полученному раствору после удаления воды вакуумной дистилляцией добавляли ацетонитрил в соотношении 1:26 по объему для осаждения хлорида натрия, который отделяли с помощью высокоскоростной центрифуги Thermo SCIENTIFIC. В свою очередь, ацетонитрил был выделен из ИЖ вакуумной дистилляцией.

Очистку ИЖ экстракцией органическими растворителями проводили на установке непрерывной жидкостной экстракции. Для экстракции использовали растворители, не смешивающиеся с

ИЖ, – бензол, тетрагидрофуран (ТГФ) и диоксан. После экстракции растворители удаляли на роторном испарителе.

Экстракцию ИЖ сверхкритическим диоксидом углерода осуществляли на лабораторной установке, описанной в [4]. Состав экстрактов анализировали методом ГХ-МС на хроматографе 7820 А по методике [5].

Для очистки активированным углем готовили раствор ИЖ в ацетонитриле (соотношение 1:26). Раствор пропускали через слой активированного угля. Использовали массовое отношение раствора ИЖ и активированного угля 1:1. Для сокращения потерь ИЖ отработанный активированный уголь промывали 30 мл ацетонитрила.

ИК-спектры образцов ИЖ снимали на приборе Bruker Vertex 70 FT-IR и Portable Varian 3100 diamond ATR/FT-IR в режиме поглощения в области частот 400-4000 см<sup>-1</sup>.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX-250 (растворитель D<sub>2</sub>O, внутренний стандарт ТМС, температура 25 °С, частота 250 Мгц, концентрация образцов 5%).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция примесей из ИЖ диоксидом углерода выполнена в интервале температур 40-120 °С, при давлении 10-30 МПа, в течение 1 и 5 ч. Согласно полученным данным (табл. 1), выход экстракта и, как следствие, степень очистки ИЖ определяют все три параметра, но в большей степени температура и продолжительность обработки. Максимальный выход CO<sub>2</sub>-экстракта получали при 120 °С, давлении 30 МПа по истечении 5 ч, тогда как высокие температуры экстракции вызывали сильное потемнение ИЖ.

Таблица 1

Выход сверхкритического CO<sub>2</sub>-экстракта  
Table 1. The yield of the supercritical CO<sub>2</sub> - extract

Объект обработки	Условия экстракции*	Выход экстракта, %
Загрязненная ИЖ	40/10/1	0,02
	60/10/1	0,03
	80/20/5	0,12
	80/30/5	0,26
	100/30/1	0,15
	100/30/5	0,64
	120/30/1	0,17
120/30/5	0,71	

Примечание: \*Условия экстракции: 40/10/1 – 40 °С, 10 МПа, 1 ч  
Note: \* Extraction conditions: 40/10/1 – 40 °С, 10 МПа, 1 h

Увеличение выхода CO<sub>2</sub>-экстракта при повышении температуры может быть обусловлено как снижением вязкости ИЖ [6], улучшающим

массообмен, так и повышением растворимости CO<sub>2</sub> в ИЖ [7]. Применение воды в качестве соразтворителя и для снижения вязкости ИЖ не обеспечивает положительного эффекта. При разбавлении ИЖ водой (1:1 по массе) выход CO<sub>2</sub>-экстракта при 100 °С (30 МПа, 1 ч) практически не изменился и составил 0,14%.

Исчерпывающая экстракция примесей органическими растворителями в сравнении с CO<sub>2</sub>-экстракцией более продолжительна. Бензол, диоксан и ТГФ по эффективности практически не различаются, выходы экстрактов при их использовании составляют 0,28-0,30%.

Для проверки чистоты ИЖ и сравнительного анализа эффективности методов очистки использовали методы ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. ИК спектры образцов исходной, загрязненной и очищенной ИЖ приведены на рисунке.

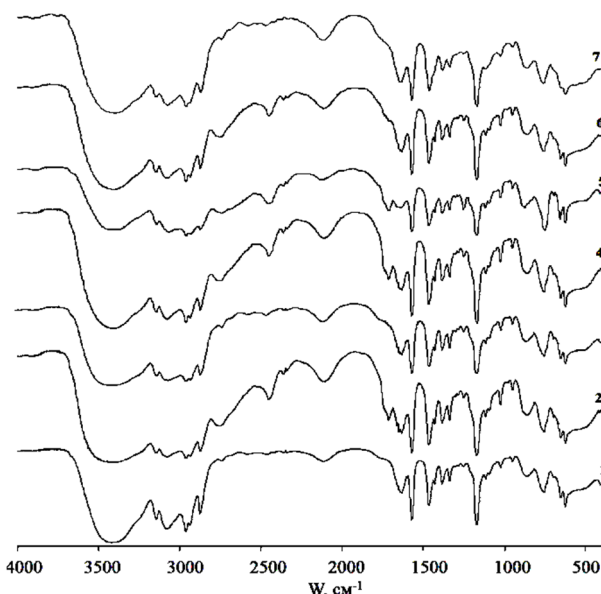


Рис. ИК спектры образцов хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия: исходный (1), загрязненный (2) и очищенные активированным углем (3), бензолом (4), диоксаном (5), ТГФ (6) и диоксидом углерода (7)

Fig. FTIR spectra of samples of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride: initial (1), foul (2) and purified activated carbon (3), benzene (4), dioxane (5), tetrahydrofuran (6) and carbon dioxide (7)

В ИК спектре исходной ИЖ полосы поглощения при 2961 и 2873 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными, а при 1464 и 1380 см<sup>-1</sup> – деформационными колебаниями С-Н-связей в метильных и метиленовых группах. Полосы поглощения при 3144, 3077 и 1633 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о присутствии С=С-связей, а при 1569 см<sup>-1</sup> – связей С=N. Полоса поглощения средней интенсивности при 860 см<sup>-1</sup> связана с валентным колебанием связей С-N. Присутствие широкой полосы поглощения с максимумом при

3414  $\text{cm}^{-1}$  объясняют образованием соли амина с хлором [8].

В ИК спектре загрязненной ИЖ, кроме перечисленных полос, присутствует полоса поглощения при 1711  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для колебаний карбонильной группы [9]. Кроме того, наблюдается повышение интенсивности и расширение полос поглощения в области 3200-2800  $\text{cm}^{-1}$  и появление полос поглощения при 2750 и 2450  $\text{cm}^{-1}$ .

Согласно полученным данным, очистка ИЖ экстракцией бензолом и диоксаном характеризуется низкой эффективностью, так как в образцах ИЖ после очистки интенсивность полос поглощения примесей сохраняется. Повышение интенсивности полосы поглощения при 1711  $\text{cm}^{-1}$  в случае использования диоксана может быть связано с неполнотой его удаления. При экстракции ТГФ из ИЖ удаляются преимущественно карбонильные соединения, что приводит к исчезновению полосы при 1711  $\text{cm}^{-1}$ , в то время как пики при 2750 и 2450  $\text{cm}^{-1}$  сохраняются.

По данным ИК-спектроскопии, наибольшая эффективность очистки ИЖ достигается при адсорбции на активированном угле и сверхкритической  $\text{CO}_2$ -экстракции. ИК спектры образцов после очистки этими методами практически не отличаются от спектра исходной ИЖ.

Информация, полученная при изучении ИК спектров, подтверждается результатами анализа группового состава экстрактов, выделенных в процессе очистки ИЖ (табл. 2). Бензол и диоксан извлекают из загрязненной жидкости преимущественно углеводороды, а ТГФ – альдегиды, сложные эфиры и карбоновые кислоты. Сверхкритический диоксид углерода проявляет менее выраженную селективность по отношению к присутствующим в ИЖ примесям и, как следствие, полученный максимальный выход  $\text{CO}_2$ -экстракта практически в два раза превышает выход тетрагидрофуранового экстракта. Наряду с карбонильными соединениями, диоксид углерода дополнительно извлекает углеводороды и спирты в заметных количествах.

Во всех  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах присутствуют сигналы протонов, характерные для структурных групп исходной ИЖ [8]: 0,87 м.д. ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1,31 м.д. ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1,84 м.д. ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 3,87 м.д. ( $-\text{N}_3-\text{CH}_3$ ), 4,19 м.д. ( $-\text{N}_1-\text{CH}_2-$ ), 7,42 м.д. ( $\text{H}(4,5)-\text{C}=\text{}$ ), 8,71 м.д. ( $\text{H}(2)-\text{C}=\text{}$ ). Наряду с ними в спектре загрязненной ИЖ обнаружено пять новых сигналов, свидетельствующих о присутствии спиртов, фенолов, алифатических и ароматических углеводородов: 2,69 м.д. ( $\text{Ar}-\text{CH}_3$ ), 2,83 м.д. ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2,99 м.д. ( $\text{Alk}-\text{OH}$ ), 7,91 м.д. ( $\text{Ar}-\text{OH}$ );

( $\text{CONH}_2$ ) и 8,23 м.д. ( $\text{Ar}-\text{H}$ ). При этом доля примесного водорода, вычисленная по ЯМР спектру, составила около 9,0% от общего его содержания (табл. 3).

Таблица 2

Групповой состав экстрактов, в % отн  
Table 2. Group composition of extracts, in % relative

Групповые компоненты	Растворитель			
	ТГФ	Б	Д	$\text{CO}_2^*$
Алканы	12,1	42,0	0,4	50,8
Арены	11,8	42,1	83,9	2,9
Спирты	1,2	-	7,6	16,2
Альдегиды	40,7	-	-	2,9
Кислоты	3,5	2,4	0,5	4,3
Сложные эфиры	30,7	13,5	7,7	22,2

Примечание: \* Условия экстракции: 120 °С, 30 МПа, 5 ч, ТГФ – тетрагидрофуран, Б – бензол, Д – диоксан  
Note: \* Extraction conditions: 120 °С, 30 МПа, 5 h, ТГФ – tetrahydrofuran, Б – benzene, Д – dioxane

Таблица 3

Относительное содержание атомов водорода из спектров ЯМР  $^1\text{H}$  хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия  
Table 3. Relative content of atoms of hydrogen from NMR  $^1\text{H}$  of 1-butyl-3-metilimidazolium chloride

$\delta$ , м. д.	Ионная жидкость					До очистки
	После очистки					
	ТГФ	Д	Б	Активированный уголь	$\text{CO}_2$	
0,87	0,193	0,194	0,191	0,200	0,205	0,187
1,31	0,130	0,130	0,127	0,133	0,133	0,126
1,84	0,166	0,128	0,126	0,133	0,135	0,128
3,87	0,189	0,196	0,192	0,200	0,205	0,183
4,19	0,134	0,131	0,128	0,136	0,134	0,130
7,42	0,109	0,127	0,134	0,133	0,127	0,104
8,71	0,056	0,062	0,062	0,066	0,061	0,053
2,69	0,023	0,026	0,028	-	-	0,023
2,83	-	0,002	0,004	-	-	0,027
2,99	-	0,002	0,004	-	-	0,030
7,91	-	-	-	-	-	0,007
8,23	-	0,002	0,004	-	-	0,003

Сравнительный анализ эффективности способов очистки ИЖ по данным ЯМР-спектроскопии подтвердил результаты, полученные при изучении ИК спектров образцов. Так, при использовании для экстракции бензола, диоксана и ТГФ доля примесного водорода снижается до 4,0, 3,2 и 2,2% от общего его содержания, соответственно. Лучший результат очистки ИЖ достигается при использовании сверхкритического диоксида углерода. В ЯМР спектре образца очищенной ИЖ сигналы протонов примесей отсутствовали. Аналогичный результат получен и при использовании активированного угля, однако при этом наблюдаются существенные потери ИЖ; выход ее составил лишь 87,6%.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что методы жидкостной экстракции, сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции и адсорбция на активированном угле могут быть с различной эффективностью использованы для очистки хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия от экстрактивных веществ соломы пшеницы.

Методами ГХ-МС, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии выявлено, что экстракция примесей органическими растворителями позволяет существенно

сократить их содержание в ИЖ, в то время как сверхкритическая CO<sub>2</sub>-экстракция и адсорбция на активированном угле обеспечивает практически полное извлечение.

Учитывая существенные потери ИЖ при использовании адсорбции для очистки хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия от экстрактивных веществ соломы пшеницы, к практическому использованию может быть рекомендован метод сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Waterkamp D.A., Heiland M., Schluter M., Sauvageau J.C., Beyersdorff T., Thoming J.** Synthesis of ionic liquids in micro-reactors. A process intensification study. *J. Green Chem.* 2007. V. 9. P. 1084–1090. DOI: 10.1039/B616882E.
2. **Haerens K., Van Deuren S., Matthijs E., Van der Bruggen B.** Challenges for recycling ionic liquids by using pressure driven membrane processes. *J. Green Chem.* 2010. V. 12. P. 2182–2188. DOI: 10.1039/C0GC00406E.
3. **Евстафьев С.Н., Хоанг К.К.** Состав продуктов фракционирования биомассы соломы пшеницы в среде ионной жидкости. *Изв. вузов. Приклад. хим. и биотехнология.* 2015. Вып. 3. С. 21–27.
4. **Хоанг Куанг Кыонг, Фомина Е.С., Евстафьев С.Н., Привалова Е.А.** Обработка соломы пшеницы в среде сверхкритического диоксида углерода. *Вестн. ИргТУ.* 2014. Т. 2. № 85. С. 171–175.
5. **Тигунцева Н.П., Евстафьев С.Н.** Сравнительное исследование состава эфирного масла, гексанового и сверхкритического CO<sub>2</sub>-экстрактов из корней одуванчика лекарственного. *Химия растит. сырья.* 2013. № 3. С. 129–136. DOI: 10.14258/jcprm.1303129
6. **Okoturo O.O., Van der Noot T.J.** Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.* 2004. V. 568. P. 167–181. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.12.050.
7. **Ahosseini A., Ortega E., Sensenich B., Scurto A.M.** Viscosity of n-alkyl-3-methyl-imidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids saturated with compressed CO<sub>2</sub>. *Fluid Phase Equilib.* 2009. V. 286. P. 72–78. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.07.013.
8. **Dharaskar S.A., Varma M.N., Shende D.Z., Chang K.Y., Wasewar K.L.** Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel. *J. Sci. World.* 2013 V. 8. P. 3952–3974. DOI: 10.1155/2013/395274.
9. **Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулina Т.Г.** Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбГЛТА. 2007. 54 с.

## REFERENCES

1. **Waterkamp D.A., Heiland M., Schluter M., Sauvageau J.C., Beyersdorff T., Thoming J.** Synthesis of ionic liquids in micro-reactors. A process intensification study. *J. Green Chem.* 2007. V. 9. P. 1084–1090. DOI: 10.1039/B616882E.
2. **Haerens K., Van Deuren S., Matthijs E., Van der Bruggen B.** Challenges for recycling ionic liquids by using pressure driven membrane processes. *J. Green Chem.* 2010. V. 12. P. 2182–2188. DOI: 10.1039/C0GC00406E.
3. **Yevstafyev S.N., Khoang K.K.** Composition of the fractionation product of wheat straw biomass in ionic liquid medium. *Izv. Vuzov. Priklad. Khim. Biotekhol.* 2015. N 3. P. 21–27 (in Russia).
4. **Hoang Quang Cuong, Fomina E.S., Evstafyev S.N., Privalova E.A.** Supercritical CO<sub>2</sub>-treatment of wheat straw. *Vestn. IrGTU.* 2014. V. 2. N 85. P. 171–175 (in Russia).
5. **Tiguntseva N.P., Yevstafyev S.N.** Comparative study of the composition of essential oil, hexane and supercritical CO<sub>2</sub>-extracts from the roots of dandelion drug. *Khimiya Rastit. Syrya.* 2013. N 3. P. 129–136 (in Russia).
6. **Okoturo O.O., Van der Noot T.J.** Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.* 2004. V. 568. P. 167–181. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.12.050.
7. **Ahosseini A., Ortega E., Sensenich B., Scurto A.M.** Viscosity of n-alkyl-3-methyl-imidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids saturated with compressed CO<sub>2</sub>. *Fluid Phase Equilib.* 2009. V. 286. P. 72–78. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.07.013.
8. **Dharaskar S.A., Varma M.N., Shende D.Z., Chang K.Y., Wasewar K.L.** Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel. *J. Sci. World.* 2013 V. 8. P. 3952–3974. DOI: 10.1155/2013/395274.
9. **Vasilyev A.V., Grinenko E.V., Shchukin A.O., Fedulina T.G.** Infrared spectroscopy of organic and natural compounds. SPb.: SPbGLTA. 2007. 54 p. (in Russia).

Поступила в редакцию 22.05.2017

Принята к опубликованию 22.01.2018

Received 22.05.2017

Accepted 22.01.2018