



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110526871 B

(45) 授权公告日 2021.05.11

(21) 申请号 201910796211.3

(22) 申请日 2019.08.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110526871 A

(43) 申请公布日 2019.12.03

(73) 专利权人 浙江工业大学
地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18号

(72) 发明人 丰枫 芮佳瑶 李小年 孙嫣霞
赵佳 刘佳媚 郭伶俐 张群峰
许孝良 卢春山

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201
代理人 黄美娟 俞慧

(51) Int.Cl.

C07D 233/60 (2006.01)

C22B 3/16 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

审查员 陆皞然

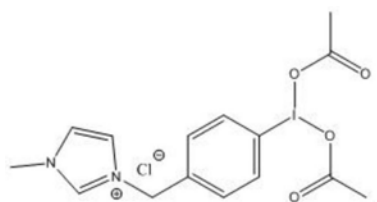
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯
盐及其制备和应用

(57) 摘要

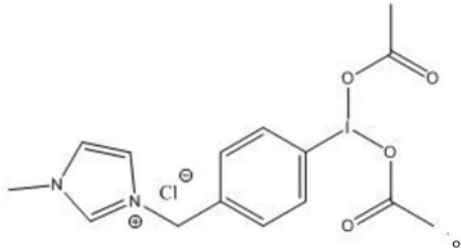
本发明公开了一种离子液体——1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐及其制备和应用。所述1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐的结构如下所示：



本发明提供了1-

甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐作为浸金剂的应用,所述应用包括:将含有贵金属的样品加入1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐中,充分搅拌使贵金属浸出。本发明提供的1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐兼具良好的氧化及金属配位能力,作为浸金剂的应用,突破了传统冶金行业使用有毒浸金剂的缺点,具有高效、绿色环保、可持续的优点。

1. 一种离子液体,其特征在于:所述离子液体的化学名称为1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐,结构如下所示:



2. 一种1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐的制备方法,其特征在于:所述制备方法为:

(1) 4-碘苯甲醇和氯化亚砷发生卤代反应,反应结束后减压蒸馏蒸去氯化亚砷得到4-碘苯甲基氯;

(2) 将步骤(1)得到的4-碘苯甲基氯与1-甲基咪唑混合,以乙腈为溶剂进行加热回流反应,充分反应后往反应液中加入乙醚,刮擦静置沉淀,过滤得到1-甲基-3-(4-碘苯甲基)咪唑氯盐;

(3) 步骤(2)得到的1-甲基-3-(4-碘苯甲基)咪唑氯盐加入含过氧化乙酸溶液中进行氧化,充分反应后,旋蒸除水,得到1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述的卤代反应条件为:加热回流4-8小时。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,4-碘苯甲基氯与1-甲基咪唑的投料摩尔比为1:1-1.2;反应时间为12-18小时。

5. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,氧化反应条件为:加热回流14-16小时。

6. 1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐作为浸金剂的应用,所述应用包括:将含有贵金属的样品加入1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐中,充分搅拌使贵金属浸出。

7. 如权利要求6所述的应用,其特征在于:所述应用还包括如下步骤:使贵金属浸出后,所得浸出液中加入一定比例的水在室温下进行沉淀,抽滤分离固液混合物,得到的滤液蒸去水分,即为1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐,其可循环使用;得到的固态沉淀物用一定浓度的甲酸水溶液进行还原得到单质贵金属。

8. 如权利要求6或7所述的应用,其特征在于:所述贵金属为金、钯、铂、铑中的至少一种。

9. 如权利要求8所述的应用,其特征在于:所述的含有贵金属的样品为贵金属粉末或者金矿颗粒。

10. 如权利要求6或7所述的应用,其特征在于:应用条件为:浸出温度为30~100℃。

11. 如权利要求10所述的应用,其特征在于:应用条件为:浸出温度为40-60℃。

1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐及其制备和应用

(一) 技术领域

[0001] 本发明涉及一种离子液体——1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐及其制备方法和作为浸金剂的应用。

(二) 背景技术

[0002] 贵金属除了本身具有较高的价值以外,因其独特的物理化学特性而被广泛应用于电子电器、通讯、计算机、航空航天、石油化工等现代科技和工业领域,比如作为负载金属或直接作为催化剂用于催化各类反应,也可应用于食品安全检测,可以说贵金属是现代工业和经济中不可或缺的战略资源。

[0003] 在自然界,贵金属普遍存在于矿石中,冶炼的方法大致可分为物理冶金和化学冶金两大类,但是物理冶金方法只适用于高品位矿石,提取效率低。目前矿石品味普遍较低,难处理金矿石多,所以贵金属冶炼的方法以化学方法为主。化学法中较为成熟的有湿法和火法两大类。下面以黄金为例对现有的冶金方法进行比较。

[0004] 火法通过焙烧暴露金粒,工艺简单,适用性强,但是工艺所需的温度在1000℃以上(专利:CN103572067A;专利:CN109207726A),能耗高,在生产过程中会产生大量粉尘和废气,严重危害操作人员健康,对环境造成污染。

[0005] 与火法冶金相比,湿法冶金通过添加化学试剂进行氧化,浸金过程在溶液中进行,对温度要求不高,一般为中低温,条件相对比较温和。湿法冶金中的氰化法是目前冶金工业应用最成熟广泛的方法之一。在氰化的过程中,金被氧化成 Au^+ ,与 CN^- 络合形成 $[Au(CN)_2]^-$,由于该络合物非常稳定,所以可以快速浸金。(黄金科学技术,17(2009):60-63)虽然此方法可以快速高效地提取金,但是氰化物对环境和人体都有很大的危害。为了减少有害化学品的使用和冶金过程中对环境造成的危害,研究人员对氰化法进行了优化。

[0006] 优化方法有液相氧化剂辅助浸出和氨氰助浸等。文献(E&MJ-Engineering, and Mining Journal,6(1991):36-37)报道通过添加过氧化氢,可以缩短浸出时间,减少氰化物的使用量。氨氰助浸法是在氰化浸出液中加入氨,提供配合物,形成的铜氨离子可以抑制铜、金的配合竞争,铜氨离子同时具有氧化性能,有利于金的浸出,减少了氰化物的消耗。(文献:贵金属,4(2016):66-70)除此之外,还可以通过辅助方法和预处理提高冶金效率,比如机械活化,球磨和氰化浸出同时进行,可以不断暴露金粒,使其保持新鲜,缩短浸出时间;生物氧化预处理法,使用了特定的微生物对矿石进行处理,使杂质组分氧化分解,充分暴露金组分,便于后续浸金剂和金的接触,也减少了杂质组分的耗氧量,从而减少氰化物的使用。

[0007] (湿法冶金,1(2008):1-6)

[0008] 虽然通过方法的改进和工艺的优化可以减少氰化物的用量,但是工业级别氰化物的使用量对环境造成的危害仍不容小觑,寻找可供替代的浸金剂是非常有必要的。所以研究人员将研究方向转向了非氰化法。

[0009] 近年来在非氰化法方面研究较多的有以下几类:1) 氯化法,最早的冶金方法之一,操作简单,浸金速度快,但是所采用的氯化物为氯气、次氯酸等,严重腐蚀设备,对生产设备的耐腐蚀要求很高。以氯化法为基础发展起来的还有高温氯化挥发焙烧法、电氯化浸出法等,这些方法需要高温或通电,耗能高,也会对环境造成污染;2) 硫代硫酸盐法,浸金速度快,试剂无毒,但是只有在碱性条件下金才能与硫代硫酸盐形成稳定络合物,碱消耗量大,增加了废液处理难度。另一方面,硫代硫酸盐稳定性差,要加入二氧化硫或亚硫酸盐作为稳定剂,硫代硫酸盐的消耗量也很大。3) 硫脲法,浸金条件温和,选择性好,但是需要在酸性条件下,50℃-60℃,用 Fe^{3+} 作为催化剂。该方法酸耗高,而且传统硫脲法浸出时间长,硫脲不稳定,易于氧化分解,对设备腐蚀严重。外加磁场或超声波可以强化该技术,但是大大增加了耗能。此外,硫脲价格较贵,试剂消耗量又大,生产成本低。(文献:湿法冶金,1(2008):1-6;矿冶,1(2000):92-98)

[0010] 综上所述,至今仍没有一种高效且环保、可持续性的浸金剂来取代应用广泛的氰化提金法。另一方面,随着现代社会的发展日益加速,工业上对于贵金属的需求越来越大,利用有限的资源实现价值最大化和发展环境友好型工艺是冶金行业可持续发展的必由之路,寻找一种更合适的贵金属冶炼方法和可持续的工艺是势在必行的。

[0011] 在浸金的过程中,贵金属的溶解机理是先被氧化,再形成络合离子,进入溶液中。所以浸金剂需要同时具有氧化性和配位能力。

[0012] 离子液体是近年来发展迅速的一类绿色溶剂,它完全由阴阳离子组成,不存在电中性分子,可以提供大量的配体。而且它的蒸汽压几乎为零,在化工生产过程中不会产生空气污染,是一类环境友好型试剂。常见的离子液体阳离子主要有季铵类、季膦盐类、胍类、含氮杂环类(吡啶盐类、咪唑盐类、噻唑类等)等,而常见的阴离子包括 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 以及卤素阴离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)等。离子液体可以作为许多有机物、高分子材料、无机物的溶剂,被认为是传统有机溶剂的良好替代品。此外,有文献[Chemical Communication,1(2001):135-136;Journal of American Chemistry Society,125(2003):15466-15473;Industrial&Engineering Chemistry Researcher,54(2015):705-711]报道离子液体作为萃取剂在金属离子提取方面也有非常广泛的应用,离子液体的阴阳离子可以与金属阳离子形成配合物,萃取液体中的金属。通过设计、修饰不同的阴、阳离子,理论上可合成出1万亿种以上的离子液体,在复杂的金属回收环境中,离子液体具有应用灵活和适应性强等优势。而且由于离子液体饱和蒸汽压几乎为零,在生产过程中不会有太大损耗,回收之后仍可用于生产,大大降低了生产成本。因此,寻找一种离子液体体系的浸金试剂是可行并具有重大意义的。

[0013] 离子液体已在金属离子萃取方面有了深入的研究和广泛的应用,但是离子液体提取单质贵金属的方面没有较多的研究。

(三) 发明内容

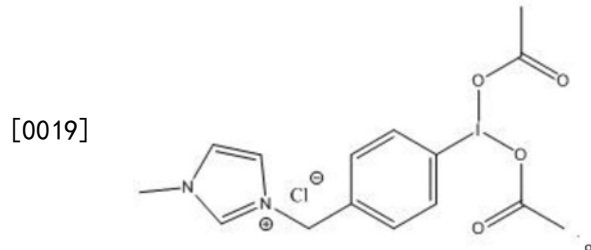
[0014] 本发明的首要目的在于提供一种新型离子液体——1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐,该离子液体兼具良好的氧化及金属配位能力。

[0015] 本发明的第二个目的是提供一种1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐的制备方法。

[0016] 本发明的第三个目的是提供所述1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐作为浸金剂的应用,突破了传统冶金行业使用有毒浸金剂的缺点,具有高效、绿色环保、可持续发展的优点。

[0017] 为了实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0018] 第一方面,本发明提供了一种离子液体,其化学名称为1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐,结构如下所示:



[0020] 第二方面,本发明提供了一种1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐的制备方法,所述制备方法为:

[0021] (1) 4-碘苯甲醇和氯化亚砷发生卤代反应,反应结束后减压蒸馏蒸去氯化亚砷得到4-碘苯甲基氯;

[0022] (2) 将步骤(1)得到的4-碘苯甲基氯与1-甲基咪唑混合,以乙腈为溶剂进行加热回流反应,充分反应后往反应液中加入乙醚,刮擦静置沉淀,过滤得到1-甲基-3-(4-碘苯甲基)咪唑氯盐;

[0023] (3) 步骤(2)得到的1-甲基-3-(4-碘苯甲基)咪唑氯盐加入含过氧乙酸溶液中进行氧化,充分反应后,旋蒸除水,得到1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐([dibmim]Cl)。

[0024] 作为优选,步骤(1)中,所述的卤代反应条件为:加热回流4-8小时。

[0025] 作为优选,4-碘苯甲基氯与1-甲基咪唑的投料摩尔比为1:1-1.2。

[0026] 作为优选,步骤(2)中,反应时间为12-18小时。

[0027] 作为优选,所述的含过氧乙酸溶液通过如下方法制备:醋酸酐一次性加入质量浓度为30%的双氧水中,所述醋酸酐与双氧水的体积比为4:7,缓慢加热,在40℃下反应4小时得到含过氧乙酸溶液。

[0028] 作为优选,步骤(3)中,氧化反应条件为:加热回流14-16小时。

[0029] 第三方面,本发明提供了所述1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐作为浸金剂的应用,所述应用包括:将含有贵金属的样品加入1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐中,充分搅拌使贵金属浸出。

[0030] 作为优选,所述贵金属为金、钯、铂、铑中的至少一种。

[0031] 作为优选,所述的含有贵金属的样品为贵金属粉末或者金矿颗粒。

[0032] 作为优选,应用条件为:温度为30~100℃,进一步优化温度为40-60℃,该温度范围仍为低温段,只需稍微升温,能耗低,仍有优异的浸金效率,在几分钟内(如6分钟)即可将贵金属粉末溶解,在几小时内(如3小时)即可将金矿颗粒中的金几乎全部浸出。

[0033] 本发明所述应用中,1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐([dibmim]Cl)可循环使用。具体操作步骤如下:使贵金属浸出后,所得浸出液中加入一定比例的水在室温

下进行沉淀,抽滤分离固液混合物,得到的滤液蒸去水分,即为回收离子液体,回收离子液体即可循环使用;固态沉淀物用一定浓度的甲酸水溶液进行还原得到单质贵金属。

[0034] 作为优选,所得浸出液与水的体积比1:3~1:20,进一步优选为1:5~1:10。

[0035] 作为优选,甲酸水溶液的浓度为0.1-1g/ml,进一步优选为0.5-0.8g/ml。甲酸水溶液的用量以甲酸过量为宜,作为优选,贵金属与甲酸的质量比1:100~1:500,进一步优选为1:100~1:200。

[0036] 作为优选,还原温度为30~40℃。

[0037] 与传统浸金剂相比,本发明具有以下优点:

[0038] 1、[dibmim]Cl是一种绿色的离子液体,是环保型化合物,在生产过程中对环境和人几乎没有危害,符合当下建设环境友好型社会的要求,是一种可持续发展的浸金剂;

[0039] 2、[dibmim]Cl自身具有氧化性和强络合能力,浸金时不需要外加氧化剂和配体;

[0040] 3、浸金后离子液体可回收使用,大大降低了成本;

[0041] 4、使用[dibmim]Cl作为浸金剂,可以在低温段进行金的提取,条件温和,整体能耗低;

[0042] 5、[dibmim]Cl的浸金速度快且具有高提取率。

(四)附图说明

[0043] 图1为1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐¹H NMR图。

(五)具体实施方式

[0044] 下面用具体实例来说明本发明。有必要指出的是,实施例只对于本发明进行进一步说明,但不能理解为对本发明保护范围的限制,本发明不以任何方式局限于此。该领域技术熟练的人员可以根据上述发明的内容做出一些非本质的改进和调整。

[0045] 本发明实施例使用的[dibmim]Cl采用实施例1的方法制备。

[0046] 实施例1

[0047] 在5g 4-碘苯甲醇中加入8ml氯化亚砷,加热回流4h后减压蒸馏蒸去氯化亚砷得到产品4-碘苯甲基氯5.2g。

[0048] 5.2g 4-碘苯甲基氯与1.8g 1-甲基咪唑混合,溶剂为30mL乙腈,加热回流16h,溶液加入60mL乙醚,刮擦静置沉淀,过滤得到6.5g 1-甲基-3-(4-碘苯甲基)咪唑氯盐。

[0049] 12ml醋酸酐一次性加入21ml双氧水(30%)中,缓慢加热,在40℃下反应4小时得到含过氧乙酸溶液。

[0050] 6.5g 1-甲基-3-(4-碘苯甲基)咪唑氯盐加入含过氧乙酸溶液进行氧化,加热回流16h后,旋蒸去除溶剂,得到1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐([dibmim]Cl)。图1为制得的1-甲基-3-(4-二乙酰氧基碘苯甲基)咪唑氯盐的¹H NMR图。

[0051] 实施例2

[0052] 取3ml [dibmim]Cl,加入0.001g金粉搅拌,稍加热至60℃,6分钟金粉溶解完全,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为333.3ug/ml,计算得溶金率为100%。

[0053] 实施例3

[0054] 取3ml [dibmim]Cl,加入0.002g金粉搅拌,稍加热至60℃,6分钟金粉溶解完全,用

原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为666.66ug/ml,计算得溶金率为100%。

[0055] 实施例4

[0056] 取3ml [dibmim]Cl,加入0.001g金粉搅拌,稍加热至40℃,8分钟金粉溶解完全,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为333.2ug/ml,计算得溶金率为100%。

[0057] 实施例5

[0058] 取3ml [dibmim]Cl,加入0.002g金粉搅拌,稍加热至40℃,8分钟金粉溶解完全,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为666.2ug/ml,计算得溶金率为99.9%。

[0059] 实施例6

[0060] 取3ml [dibmim]Cl,加入1g金矿颗粒(品味为40g/t),稍加热至60℃,持续搅拌3h,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为13.3ug/ml,计算得提取率为99.75%。

[0061] 实施例7

[0062] 取3ml [dibmim]Cl,加入1g金矿颗粒(品味为40g/t),稍加热至40℃,持续搅拌3h,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为13.1ug/ml,计算得提取率为98.25%。

[0063] 实施例8

[0064] 取3ml [dibmim]Cl,加入0.001g钯粉搅拌,稍加热至60℃,4分钟钯粉溶解完全,用原子吸收光谱仪测定溶液Pd浓度为333.4ug/ml,计算得溶金率为100%。

[0065] 实施例9

[0066] 取3ml [dibmim]Cl,加入0.001g铂粉搅拌,稍加热至60℃,6分钟铂粉溶解完全,用原子吸收光谱仪测定溶液Pt浓度为333.0ug/ml,计算得溶金率为99.9%。

[0067] 实施例10

[0068] 取3ml [dibmim]Cl,加入0.001g铑粉搅拌,稍加热至60℃,6分钟铑粉溶解完全,用原子吸收光谱仪测定溶液Rh浓度为333.0ug/ml,计算得溶金率为99.9%。

[0069] 实施例11

[0070] 取3ml [dibmim]Cl,加入0.001g金粉搅拌,稍加热至60℃,6分钟金粉溶解完全,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为333.3ug/ml,计算得溶金率为100%。继续搅拌,加入30ml水进行沉淀,分离固体和清液。固体用0.3ml 0.5g/ml的甲酸溶液进行还原。清液蒸去溶剂得到3ml回收离子液体1。回收离子液体1中加入0.001g金粉搅拌,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为333.1ug/ml,计算得溶金率为99.9%。加入30ml水进行沉淀,分离固体和清液。固体用0.3ml 0.5g/ml的甲酸溶液进行还原。清液蒸去溶剂得到2.9ml,补加0.1ml水得到3ml回收离子液体2。回收离子液体2中加入0.001g金粉搅拌,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为333.3ug/ml,计算得溶金率为100%。加入30ml水进行沉淀,分离固体和清液。固体用0.3ml 0.5g/ml的甲酸溶液进行还原。清液蒸去溶剂得到2.8ml补加0.2ml水得到3ml回收离子液体3。回收离子液体3中加入0.001g金粉搅拌,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为333.2ug/ml,计算得溶金率为100%。

[0071] 实施例12

[0072] 取3ml [dibmim]Cl,加入1g金矿颗粒(品味为40g/t),稍加热至60℃,持续搅拌3h,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为13.3ug/ml,计算得提取率为99.75%。滤去矿石颗粒,滤液中加入30ml水进行沉淀,分离固体和清液,固体用0.01ml 0.5g/ml的甲酸溶液进行还原。清液蒸去溶剂得到3ml回收离子液体1。回收离子液体1中加入1g金矿颗粒(品味为40g/

t) 持续搅拌3h,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为12.5ug/ml,计算得提取率为95.25%。滤去矿石颗粒,滤液中加入30ml水进行沉淀,分离固体和清液,固体用0.01ml0.5g/ml的甲酸溶液进行还原。清液蒸去溶剂得到3ml回收离子液体2。回收离子液体2中加入1g金矿颗粒(品味为40g/t)持续搅拌3h,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为13.1ug/ml,计算得提取率为98.25%。

[0073] 对比例

[0074] 取3g[dibmim][BF₄]溶于3ml去离子水中,加入0.002g金粉搅拌,稍加热至60℃,金粉基本不溶解,用原子吸收光谱仪测定溶液Au浓度为1.4ug/ml,计算得溶金率为0.21%。

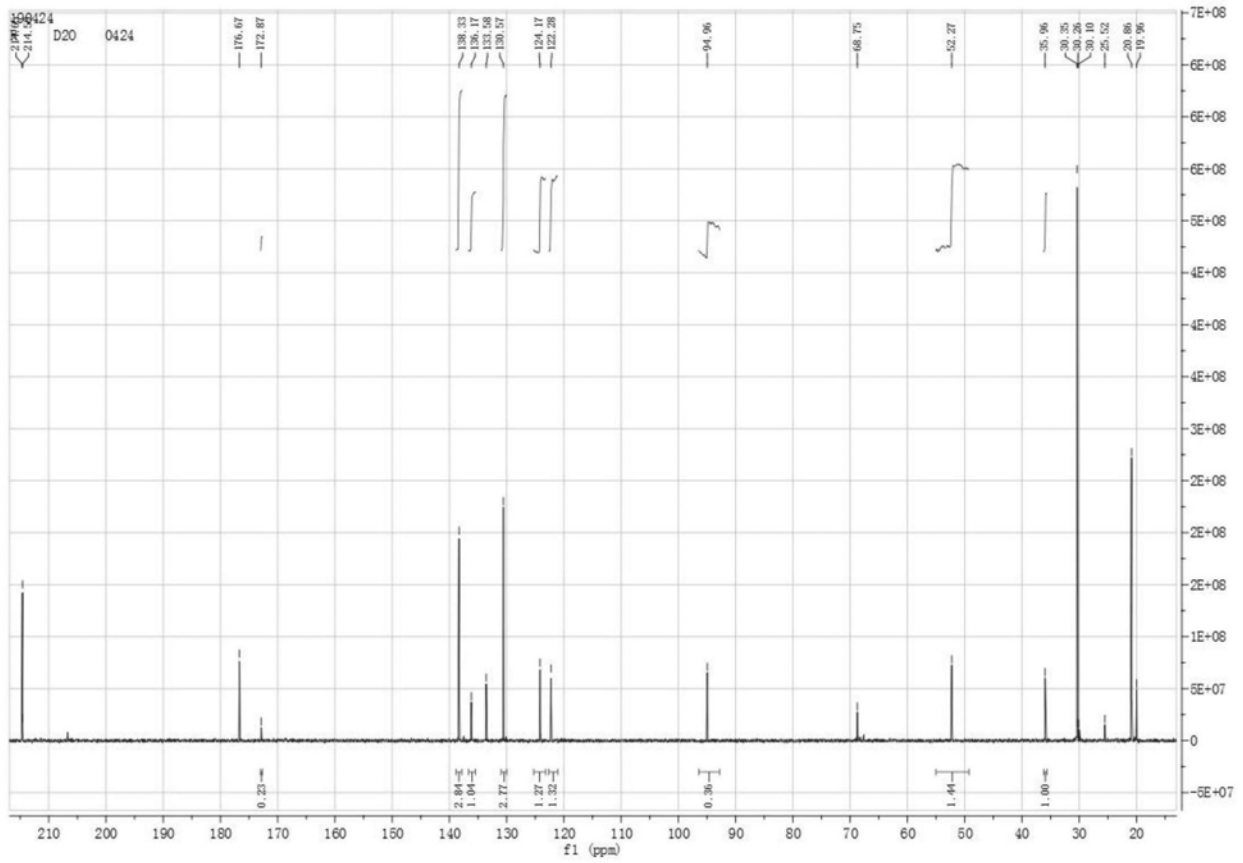


图1