



低共熔溶剂在混合物分离中的应用

侯玉翠^①, 王震^②, 任树行^②, 吴卫泽^{②*}

① 太原师范学院化学系, 太原 030031;

② 北京化工大学化学工程学院, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: wzwu@mail.buct.edu.cn

2015-04-13 收稿, 2015-05-04 接受, 2015-07-08 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2011CB201303)、高等学校博士学科点专项科研基金(20120010110005)和山西省回国留学人员科研项目(2011-086)资助

摘要 低共熔溶剂(DES)是一种新型的绿色溶剂, 由于其独特的特性, 如合成容易、成本低、环境友好、挥发性小、溶解能力强、可设计性等, 在混合物分离方面得到广泛的应用. 本文介绍了DES的物理化学性质, 论述了DES在酸性气体(CO_2 , SO_2 和 H_2S)的分离、生物柴油中副产物的分离、燃料油脱硫、油中酚类化合物分离、油中芳烃的分离、苯羧酸同分异构体的分离、金属氧化物或者盐的分离、萃取天然产物、醇和酯混合物分离等方面的研究进展, 分析了这些基于DES的分离过程的特点, 探讨了DES在这些混合物分离过程中存在的问题, 并提出了未来的发展建议.

关键词

低共熔溶剂
物化性质
混合物分离
过程特点
进展

低共熔现象又称低温共熔, 是指将2种或2种以上固体物质加到一起, 使其混合物的熔点发生下降的现象. 比如, 氯化钠(熔点1074 K)和冰(熔点273 K)混合, 形成低共熔物的熔点为252 K; 氯化铵(熔点613 K)和尿素(熔点407 K)混合, 形成低共熔物的熔点为285 K. 很长一段时间, 人们对低共熔现象的研究主要局限于无机盐领域. 直到2003年, Abbott等人^[1]把低温共熔现象拓展到了季铵盐类的有机盐领域, 他们发现季铵盐可以和酰胺类化合物形成低温共熔体系, 并称之为低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES). 近年来, 文献报道中高频出现的DES主要是由季铵盐、季膦盐等有机盐(称之为氢键受体)和羧酸、酰胺、醇等(称之为氢键供体)组成的体系. 由于DES在熔点、挥发性、溶解能力、黏度、密度和电导率等物性方面都与离子液体非常类似^[2], 有人称之为离子液体类似物^[2], 文献[3]将DES归于离子液体. 相比较而言, DES具有离子液体的优良性质又比离子液体廉价、容易制备且毒性小, DES的这些特性, 大大拓宽了它的应用领域, 尤其在混合物的分离方面

更是引起人们的关注.

1 低共熔溶剂的性质

DES性质的相关研究, 主要包括形成DES的两组分体系的相图、DES的熔点、密度、黏度、电导率等基础物性数据.

1.1 低共熔溶剂相图

DES是由2种或2种以上固体混合而形成的溶液. 图1是一种典型的固相完全不互溶、液相完全互溶的两组分体系 T - x 相图. 混合物的熔点低于纯组分按照理想混合物溶液计算的熔点. 在一定组成条件下, 形成的DES具有最低共熔点.

本文所介绍的DES是指在室温或近室温为液体的DES. DES泛指混合后熔点降低至室温或近室温的混合溶剂, 它的组成不一定是在最低共熔点的对应组成.

氯化胆碱(ChCl)是目前常用的形成DES的季铵盐, 即氢键受体, ChCl 与尿素的相图^[1]示于图2, 由图

引用格式: 侯玉翠, 王震, 任树行, 等. 低共熔溶剂在混合物分离中的应用. 科学通报, 2015, 60: 2490-2499

Hou Y C, Wang Z, Ren S X, et al. The applications of deep eutectic solvents in the separation of mixtures (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2490-2499, doi: 10.1360/N972015-00385

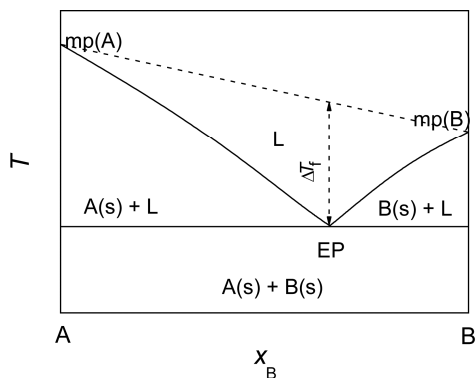


图1 双组分体系DES的 T - x 示意图

Figure 1 Schematic representation of a deep eutectic solvent on a two-component T - x phase diagram

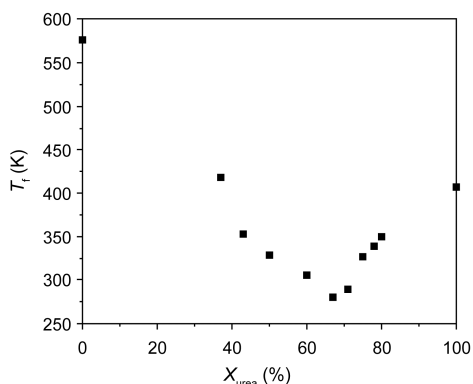


图2 ChCl与尿素形成DES的熔点图^[1]

Figure 2 Freezing points of ChCl with urea as a function of composition^[1]

可见, ChCl与尿素在摩尔比1:2时形成最低共熔点^[1], 其值为285 K. 将ChCl中的 Cl^- 分别用 F^- , NO_3^- , BF_4^- 代替, 得到的胆碱类物质与尿素在摩尔比1:2时形成的DES的熔点分别是274, 277, 340 K^[1]. Abbott等人^[4]报道的ChCl与草酸、马来酸、丁二酸两组分体系相图, 发现低共熔点的温度与小分子有机酸的组成有关.

本课题组^[5]研究了ChCl与3种酚形成DES的 T - x 相图, 见图3. 由图可见, ChCl与酚类化合物形成的共熔物的熔点首先随该体系中酚类化合物含量增加而降低, 当苯酚、邻甲酚、2,3-二甲酚摩尔百分比为75%时, 体系达到最低共熔点, 分别为253.1, 249.4和284.9 K, 然后混合物的熔点随酚类物质含量的增加而增加.

1.2 低共熔溶剂的熔点

表1是文献中报道的部分季铵盐与氢键供体形成

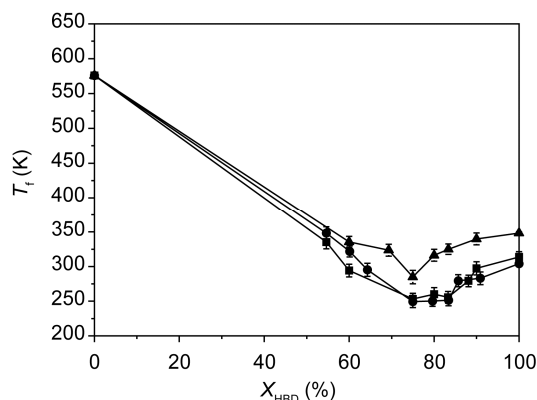


图3 ChCl/酚类化合物形成DES的 T - x 相图. 酚类化合物: ■, 苯酚; ●, 甲酚; ▲, 2,3-二甲酚^[5]

Figure 3 T - x phase diagram and freezing points T_f of ChCl with (■) phenol, (●) o-cresol and (▲) 2,3-xyleneol

DES的熔点数据. 目前报道的大多数DES熔点都在373 K以下.

DES的熔点取决于氢键受体和氢键供体形成复合物的晶格能, 由于氢键的作用, 使它们之间的电荷发生离域, 从而降低了氢键受体和氢键供体混合物的熔点. 因此, DES熔点的降低程度与氢键供体和氢键受体间形成的氢键键能大小密切相关, 一般而言, DES的氢键能力越强, 其熔点降低程度就会越大.

1.3 低共熔溶剂的密度

对于DES而言, 密度是最基本的物理化学性质之一. 部分DES的密度数据见表2和图4. 大多数季铵盐、季膦盐与氢键供体形成DES的密度通常略大于水的密度^[11]. DES的密度受氢键供体和氢键受体的影响较大. 如: EtNH_3Cl 与乙酰胺在摩尔比为1:1.5时形成DES的密度只有 1.041 g cm^{-3} ; ChCl与三氟乙酰胺在摩尔比为1:2时形成DES的密度为 1.342 g cm^{-3} . 对于同一种DES, 密度随温度的升高而降低, 这符合一般液体的密度与温度的关系. 图4显示了甲基三苯基溴化磷与丙三醇、乙二醇和三氟乙酰胺等氢键供体形成DES的密度随温度的变化关系^[8].

1.4 低共熔溶剂的黏度

黏度是DES应用的重要物性参数, DES的黏度一般小于500 mPa s(表2). 在室温附近, DES的黏度要大于水的黏度大数十甚至数百倍, 这主要是因为氢键的网络结构使得DES分子流动性降低, 从而造成黏

表 1 氢键受体与氢键供体形成 DES 的熔点

Table 1 Freezing temperatures of DESs of hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor

DES 氢键受体(熔点(K))/氢键供体(熔点(K))	氢键受体/氢键供体(摩尔比)	T_f (K)	文献
ChCl(576)/尿素(407)	1:2	285	[1]
ChCl(576)/硫脲(448)	1:2	342	[1]
ChCl(576)/1-甲基脲(366)	1:2	302	[1]
ChCl(576)/1,3-二甲基脲(375)	1:2	343	[1]
ChCl(576)/乙酰胺(353)	1:2	324	[1]
ChCl(576)/乙二醇(260)	1:2	207	[1]
ChCl(576)/丙三醇(291)	1:2	233	[1]
ChCl(576)/己二酸(426)	1:1	358	[4]
ChCl(576)/苯甲酸(395)	1:1	368	[4]
ChCl(576)/柠檬酸(422)	1:1	342	[4]
ChCl(576)/丙二酸(407)	1:1	283	[4]
ChCl(576)/乙二酸(374)	1:1	307	[4]
ChCl(576)/苯乙酸(350)	1:1	298	[4]
ChCl(576)/丁二酸(458)	1:1	344	[4]
ChCl(576)/均三甲酸(432)	1:1	363	[4]
ChCl(576)/亚甲基丁二酸(438)	1:1	330	[6]
ChCl(576)/酒石酸(445)	1:0.5	320	[6]
ChCl(576)/对羟基苯甲酸(484)	1:0.5	313	[6]
ChCl(576)/咖啡酸(467)	1:0.5	340	[6]
ChCl(576)/辛二酸(413)	1:0.5	366	[6]
ChCl(576)/五倍子酸(524)	1:0.5	350	[6]
ChCl(576)/乙酰丙酸(310)	1:2	305	[6]
ChCl(576)/苯酚(314)	1:3	253	[5]
ChCl(576)/邻甲酚(304)	1:3	249	[5]
ChCl(576)/2,3-二甲酚(348)	1:3	261	[5]
ChCl(576)/咪唑(362)	3:7	329	[7]
四丁基溴化铵(307)/咪唑(362)	3:7	294	[7]
甲基三苯基溴化磷(505)/丙三醇(291)	1:1.75	269	[8]
甲基三苯基溴化磷(505)/乙二醇(260)	1:4	224	[8]
甲基三苯基溴化磷(505)/三氟乙酰胺(347)	1:8	204	[8]

表 2 DES 的密度、黏度和电导率

Table 2 Density, viscosity and conductivity of DESs

DES 氢键受体/氢键供体	氢键受体:氢键供体 (摩尔比)	ρ (g cm ⁻³) (测量温度(K))	ν (mPa s) (测量温度(K))	σ (mS cm ⁻¹) (测量温度(K))	文献
ChCl/尿素	1:2	1.25(298)	750(298)	0.75(298)	[4]
ChCl/乙二醇	1:2	1.12(298)	37(298)	1.12(298)	[1]
ChCl/丙三醇	1:2	1.18(298)	259(298)	1.18(298)	[1]
ChCl/三氟乙酰胺	1:2.5	1.342(298)	77(313)		[1]
ChCl/咪唑	3:7		15(343)	12(333)	[9]
ChCl/苯酚	1:3	1.092(298)	44.6(298)	3.14(298)	[5]
ChCl/邻甲酚	1:3	1.071(298)	77.6(298)	1.21(298)	[5]
ChCl/1,4-丁二醇	1:3	1.06(293)	140(293)	1.63(293)	[10]

度升高。通常，温度越高，氢键供体含量越大，DES 的黏度会越小。对大多数DES而言，黏度会随着氢键供体与氢键受体摩尔比的变化出现一个最小值，如图5所示^[12]。

1.5 低共熔溶剂的电导率

DES有着较高的电导率，其值比普通溶剂的电导率要大数十倍甚至几个数量级。比如，298 K时，ChCl与苯酚在摩尔比为1:3时，电导率值为3.14 mS cm⁻¹，

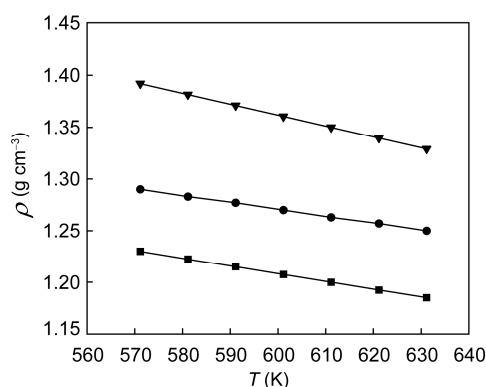


图4 不同温度下季磷盐与不同氢键供体形成DES的密度^[8]. (●) 甲基三苯基溴化磷(MTPB)/丙三醇(1:1.75); (■) MTPB/乙二醇(1:4); (▼) MTPB/三氟乙酰胺(1:8)

Figure 4 Density of phosphonium-based DESs as a function of temperature. (●) methyltriphenylphosphonium bromide (MTPB)/glycerol (1:1.75); (■) MTPB/ethylene glycol (1:4); (▼) MTPB/2,2,2-trifluoroacetamide (1:8)

而纯水的电导率只有 0.03 mS cm^{-1} ^[13]. 温度对DES的电导率有着较大影响, 对于某一DES而言, 温度越高, DES的电导率就会越大, 归因于温度升高, DES的黏度下降, 离子运动加快, 从而使得DES的电导率增大.

2 低共熔溶剂在混合物分离中的应用

与离子液体介质一样, DES在混合物分离方面有广泛的应用. 下面就DES在混合物分离方面的研究进行论述.

2.1 酸性气体的分离

2.1.1 CO₂分离

减少温室气体CO₂的排放, 高效脱除CO₂一直是近年来研究的热点. 作为一种新型的吸收剂, DESs已经被用于CO₂的吸收研究^[14-18]. 2008年Han课题组^[18]报道了CO₂在ChCl/尿素形成的DES中的溶解度, 发现在温度313.15~333.15 K、压力为常压~13 MPa的条件下, ChCl和尿素的摩尔比为1:2条件下形成的DES对CO₂吸收量最高; 热分析表明, CO₂在DES中的溶解焓为负值, 表明DES吸收CO₂的过程是放热过程.

ChCl和丙三醇及ChCl和乙二醇形成的DES也应用于CO₂的脱除. 2013年Leron和Li^[14]研究了CO₂在ChCl和丙三醇(摩尔比1:2)形成的DES中的溶解度, 结果表明在压力恒定、温度303.15~343.15 K范围内, CO₂的溶解度随温度上升而下降; 在温度一定, 压力

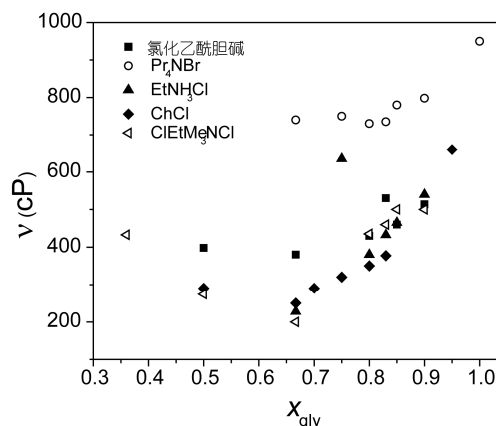


图5 在不同摩尔分数下丙三醇基DES的黏度^[12]

Figure 5 Viscosity of glycerol-based DES as a function of glycerol mole fraction

常压~6.3 MPa条件下, CO₂的溶解度随压力的增加而增大, 呈线性关系, 符合亨利定律, 说明该过程属于物理吸收. 在303 K、CO₂分压1.22 MPa条件下, CO₂的溶解度为4.0%(质量分数). Li课题组^[15]也对ChCl和乙二醇(摩尔比1:2)形成的DES中CO₂溶解度开展了研究工作, 发现与上述ChCl和丙三醇形成的DES具有类似的吸收规律, CO₂的吸收符合亨利定律.

2013年Francisco等人^[19]报道了生物相容性很好的ChCl和乳酸(摩尔比1:2)形成的DES可以吸收CO₂, 在303 K, CO₂的分压1.655 MPa条件下, 吸收CO₂的摩尔分数为0.0496(质量分数0.71%), 吸附遵循亨利定律. 显然, CO₂在该吸收剂中的溶解度远远低于ChCl与尿素形成的DES中的溶解度, 但它的稳定性比后者好很多.

2.1.2 SO₂分离

SO₂是化石燃料燃烧产生烟气中的主要污染物之一, 对大气环境有很大的危害. 多年来人们一直在探索价廉的新型SO₂吸收剂, 既能脱除SO₂, 又能回收SO₂.

Han课题组^[20]研究发现ChCl和丙三醇形成的DES不仅能够快速吸收SO₂, 并且SO₂容易解吸. DES中ChCl和丙三醇的摩尔比为1:1时吸收效果最好, 在293 K, 0.1 MPa条件下, 该DES吸收SO₂量达到0.678 g/g DES. 在323 K、N₂吹扫的条件下, 就很容易将吸收的SO₂解吸, 实现SO₂的回收和DES的多次重复使用. NMR分析表明, SO₂吸收为物理吸收.

Duan课题组^[21]研究了四丁基溴化铵/己内酰胺DES吸收模拟烟气中SO₂, 发现四丁基溴化铵和己内

酰胺的摩尔比为1:1时吸收效果最好. 在298.2 K, 0.1 MPa条件下, SO_2 在该DES中的溶解度可达0.680(摩尔分数), 且在10.1 kPa, 383.2 K条件下 SO_2 可以完全解吸, 四丁基溴化铵/己内酰胺DES经过6次循环后几乎没有损失, 每次循环 SO_2 溶解度变化不大.

上述研究表明, DES吸收 SO_2 的研究, 大大拓宽了 SO_2 的吸收剂范围, 成为一种具有应用前景的研究方向.

2.1.3 H_2S 分离

H_2S 是一种有毒易燃气体, 广泛存在于能源开采、化工、橡胶、沼气等行业, 对人员安全及身体健康、生产设备等都具有较大危害, 因此, 研究如何高效、经济地脱除工业生产中的 H_2S 气体具有重要意义. 2011年Duan课题组^[22]开展了四丁基溴化铵/己内酰胺DES吸收 H_2S 气体的研究. 结果表明, 当四丁基溴化铵与己内酰胺物质的量之比为1:1时, 对 H_2S 的吸收效果最佳, 在303.2 K, 常压条件下, 纯 H_2S 在DES中的溶解度为5.40%(质量分数), 经过6次循环, 该DES对 H_2S 的吸收效果几乎不变. NMR分析表明, H_2S 和DES之间没有化学作用, 属于物理吸收. 因此, 在 H_2S 分压很低的情况下, 吸收量将显著下降.

目前研究的DES吸收酸性气体的分压较高, 实际上酸性气体的分压往往较低, 这就需要设计新型的DES, 提高酸性气体与DES之间的作用力(比如借鉴离子液体与酸性气体之间的弱化学作用^[23]), 提高DES对低浓度酸性气体的吸收量.

2.2 合成生物柴油过程中副产物的分离

生物柴油的生产已经引起了工业界和学术界的关注, 制取生物柴油过程中主要的问题其一是将丙三醇从产物混合物中分离出来比较困难, 其二是产物的纯化过程复杂^[12,24,25].

2007年Abbott等人^[12]发现季铵盐(如 ChCl , 3-甲基-1-乙基氯化铵)可以与丙三醇形成DES, 从而可以将丙三醇从生物柴油中萃取分离出来, 当季铵盐与丙三醇摩尔比为1:1时分离效果最好, 并且 ChCl 可以通过丁醇反萃取再生出来. 同时, 他们还做了500 mL的放大实验, 结果表明实验是可行的. 开创了从生物柴油产物混合物中分离丙三醇的新方法.

2010年Hayyan等人^[24]通过间歇操作的方式从棕榈油中分离出了丙三醇, 他们发现 ChCl 可以和棕榈油中的丙三醇形成DES, 同样在 ChCl 与丙三醇摩尔

比为1:1时分离效果最好, 这项分离技术已经在以棕榈油为原料生产生物柴油工艺过程中进行了试验, 纯化后的生物柴油符合国际标准.

随后, 2011年Shahbaz等人^[25]用甲基三苯基溴化膦盐替代 ChCl , 萃取棕榈油为原料生产的生物柴油中的丙三醇, 同样取得了较好的效果. 表明甲基三苯基溴化膦盐与乙二醇、甲基三苯基溴化膦盐与三甘醇形成的DES能够很好地从生物柴油中去除游离的丙三醇分子.

2.3 燃料油脱硫

面对大气环境的日益恶化, 对燃料油的硫含量的要求越来越高, 高效、低成本的将油品深度脱硫, 成为目前一个亟待解决的前沿科学课题. DES因其具有廉价、原材料易得、更高的脱硫效果、合成过程简单且环境友好等优点能够给燃料油脱硫提供一个新的机会. Li课题组^[26]以 ChCl 、四甲基氯化铵、四丁基氯化铵作为典型的氢键受体, 同时选择丙二酸、丙三醇、四甘醇、乙二醇、聚乙二醇和丙酸作为氢键供体, 合成出一系列DES. 实验结果显示, 在一定条件下, 用四丁基氯化铵/聚乙二醇DES萃取燃料油中的硫单次循环萃取效率可达82.8%, 比传统方法和功能化离子液体的萃取效率高得多. 在5次循环脱除后, 噻吩硫的脱除率能达到99.5%. 燃料中的硫含量降到了8.5 ppm(1 ppm=1 mg/L)以下, 实现了油品的深度脱硫.

Sun课题组^[27]研究了以四丁基溴化铵和 ϵ -己内酰胺(1:2摩尔比)DES作为萃取剂, 辅佐过氧化氢/乙酸催化氧化FCC汽油中的噻吩氧化脱硫, 在分离温度为313 K, 萃取时间为30 min条件下, 模型油中硫脱除率为98.8%, 真实FCC汽油的硫脱除率可达95.3%.

在燃料油脱有机硫方面, 直接萃取效率低, 因此需要调节DES的组成, 提高有机硫和DES之间的作用力, 或者利用DES的萃取作用与有机硫的化学反应(如氧化)结合, 提高脱除效率.

2.4 油中酚类物质的分离

酚类物质是重要的化工原料, 煤液化油和煤焦油中含有大量的酚类物质. 传统的提取方法是采用碱洗法, 由于该方法需要消耗大量的无机碱和无机酸, 并产生大量的含酚废水, 成为制约该方法应用的瓶颈. 本课题组^[28,29]的研究发现季铵盐在室温下可以与油中酚类化合物结合形成DES, 该DES与油相不

互溶,从而实现从油中分离酚类化合物的目的.分离原理如图6所示.

首先,将一定量的ChCl加入油酚混合物中,ChCl与酚类物质形成DES,形成的DES与油相不互溶,从而将酚类物质从油相中分离出来.对DES用乙醚(DEE)对苯酚进行反萃取,苯酚进入乙醚中,而ChCl从DES中重结晶出来.重复实验表明ChCl质量无损失;对再生后的ChCl通过NMR和FTIR分析表征,结果表明ChCl的物性没有变化,可以重复利用.重要的是ChCl不溶于油相和乙醚相,避免了交叉污染.该方法也可以用于真实煤油中酚类化合物的分离.

DES分离法与传统的溶剂萃取分离方法不同之处是萃取剂季铵盐的用量少,季铵盐与酚的摩尔比为0.6~1,萃取效率高,一次萃取率在80%~99%(与起始油中酚含量和萃取剂有关),而且萃取剂可循环使用,操作过程简单,无含酚废水的产生.

本课题组^[29]考察了不同结构季铵盐对模拟油中苯酚的萃取效果以及它们之间的相互作用,发现季铵盐阴离子烷基链长度对苯酚萃取率影响为:氯化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丙基氯化铵、四丁基氯化铵(氯化铵作为对比)对苯酚的萃取率分别为0, 95.5%, 99.8%, 99.3%, 0. 四乙基氯化铵的萃取效果最好,高达99.8%;氯化铵不与酚发生作用,保持固体状态;而四丁基氯化铵可以与苯酚发生作用形成低共熔物,但该低共熔物溶于油相,无法将酚类物质分离.季铵盐阳离子的结构和对称性以及阴离子的电负性等对酚类物质的分离效率符合一定的规律,如果阳离子链长适宜、结构对称,阴离子电负性大,与苯酚之间的作用大,则分离效果好,该结论为选择分离剂提供了理论支持.机理研究表明,当季铵盐与酚类物质形成DES时,季铵盐和酚类物质之间形成了氢键.四甲基氯化铵萃取模拟油中苯酚的重复实验表明,重复4次萃取率不变、季铵盐的质量和结构不变,说明重复使用性能好.

季铵盐与苯酚形成的DES的物性研究表明^[5],在

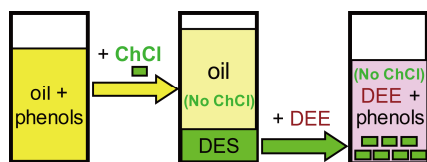


图6 ChCl低共熔法分离油中酚类化合物的原理示意图

Figure 6 Schematic diagram of separation of phenol from oil using ChCl via forming DES

常压、298 K条件下,ChCl与酚形成的DES的密度 $1.07\sim 1.1\text{ g cm}^{-3}$,黏度为 $20\sim 90\text{ mPa s}$.采用季铵盐低共熔法分离油中酚类化合物,萃取速度快,效率高,并且很容易与油相分离.

酚类化合物是混合物,含有苯酚、甲酚、二甲酚等,借鉴上述分离方法,可否设计DES实现混合酚的选择性分离?DES的再生方法,可否避免或减小有机溶剂使用?比如减压蒸馏.这些方面都需要进一步的研究.

2.5 油中芳烃的分离

芳烃是一种重要的有机化工原料,主要来源于煤焦油和石油,通常与脂肪烃混合存在,由于芳烃与某些脂肪烃沸点接近、甚至形成共沸物,导致精馏分离难以实现.因此,工业上采用有机溶剂(如二甲基亚砜)萃取分离芳烃,由于有机溶剂的挥发性、毒性以及易燃性等限制其应用^[30].2012年Kareem课题组^[31]发现甲基三苯基溴化磷(TBPB)和乙二醇形成的DES能有效分离苯和正己烷混合物溶液,且氢键供体(丙二醇)起主要作用,而氢键受体(季磷盐)的作用次之,但高的萃取率和高选择性不能同时实现.他们还测定了甲苯和庚烷混合溶液在四丁基溴化磷和乙二醇DES中的相平衡数据.随后,Kareem课题组^[32]发现乙基三苯基碘化磷(EBPI)和环丁砜形成的DES也可以从油中分离出苯、甲苯等芳烃.他们测量了温度 $303\sim 333\text{ K}$ 下甲苯、正庚烷和DES的相平衡数据,获得了芳烃的选择性和分配系数,比传统的有机溶剂环丁砜的数值高.综上所述,DES在油中芳烃类物质的分离利用领域有着潜在价值.

2014年Mulyono等人^[33]研究了四丁基铵盐和环丁砜形成DES萃取模拟油中的芳烃,获得了298 K下三组分的相平衡数据,在油相中没有发现环丁砜,说明季铵盐与环丁砜的作用强.

在前人研究的基础上,本课题组^[34]设计筛选了油中分离芳烃的新型DES,发现四丁基溴化磷(TBPB)和乙酰丙酸(LA)形成的DES萃取芳烃效果很好.分析认为,LA分子的2个 $\text{C}=\text{O}$ 官能团与芳烃的大 π 键发生 π - π 相互作用,从而提高芳烃的萃取率 and 选择性.考察了TBPB/LA摩尔比、DES/甲苯摩尔比、油中甲苯的含量、萃取温度等因素对油中芳烃萃取的影响,发现在甲苯摩尔含量为22%时,甲苯的选择性高达57.8,高于文献46.4^[33].FTIR分析表明芳烃和LA发

生了相互作用. 由于芳烃易挥发, DES难挥发, 采用减压蒸馏可将DES中的芳烃回收, DES得到再生. 再生后的DES重复使用4次后, 选择性和萃取率没有发生明显变化.

由于芳烃的挥发性, 含有芳烃的DES容易再生, 但DES对芳烃的选择性低, 尚不能选择性地分离不同的芳烃. 有关DES分离油中芳烃的研究刚刚开始, 有大量的研究工作需要深入开展.

2.6 苯羧酸同分异构体的分离

苯羧酸是指苯环上连接有不同羧基的化合物, 共有12种物质, 其中同分异构体有9种, 如连苯三甲酸、均苯三甲酸、偏苯三甲酸. 煤炭选择性氧化的产物中含有大量的苯羧酸同分异构体^[35]. 由于苯羧酸难挥发性, 不能用传统的分离方法将他们分开. 采用柱分离需要消耗大量的有机溶剂、且难以大规模应用.

本课题组^[36]研究发现季铵盐能与溶液中的苯羧酸形成DES, 实现选择性的分离苯羧酸混合物, 由于所形成的DES在室温下为固态, 所以直接形成固体析出, 利于分离. 采用抗溶剂的方法可将季铵盐和苯羧酸分离得到苯羧酸, 季铵盐重复使用. 我们研究了不同季铵盐对苯羧酸同分异构体的分离效果, 发现四乙基氯化铵(TEAC)的分离效果最好, 可以将3种类型的苯羧酸同分异构体分离. 图7显示的是TEAC从丁酮溶液中分离3种苯三甲酸混合物的分离效果. 向溶液中逐步加入TEAC时, 不同的苯三甲酸得以分离. 分析发现选择性分离的主要原因是季铵盐与不同苯羧酸的作用力不同所致, 而这种作用力主要来自氢键作用.

低共熔法分离苯羧酸同分异构体的分离机理目前尚不清楚. 由于在分离过程中形成的DES为固态, 可能与苯羧酸的空间结构有关, 不同晶体结构的空间作用力可能不同, 但目前还没有找到有力的证据, 需要进一步深入研究.

2.7 其他混合物的分离

作为一种应用前景十分广泛的新型绿色溶剂, DES在混合物分离过程中的应用远不止上述几种情形. 其他分离方面的应用还有如下几种.

2.7.1 金属氧化物或者盐的分离

离子液体可以溶解某些金属盐或者氧化物, 采用选择性电还原的方法实现金属混合物的分离^[37].

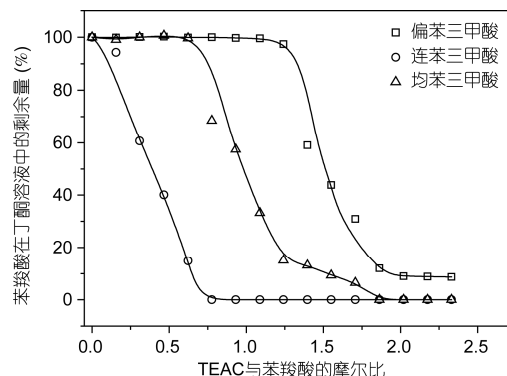


图7 在298 K下用四乙基氯化铵(TEAC)从丁酮溶液中分离三种苯三甲酸同分异构体^[36]. 分离条件: 温度, 298 K; 平衡时间, 3 h; 连苯三甲酸的起始浓度, $1.53 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; 均苯三甲酸的起始浓度, $1.61 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; 偏苯三甲酸的起始浓度, $1.46 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Figure 7 Separation of the isomers of hemimellitic acid, trimesic acid and trimellitic acid with TEAC. Separation conditions: temperature, 298 K; equilibrium time, 3 h; initial concentration of hemimellitic acid, $1.53 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, trimesic acid, $1.61 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ and trimellitic acid, $1.46 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

但考虑离子液体价格昂贵, 工业大规模生产需要价格低廉的取代剂, Abbott等人^[38]的研究表明, 价廉的DES可用于金属氧化物混合物的分离. ZnO , PbO_2 , CuO 等多种金属氧化物可溶解于 ChCl /尿素DES中, 由于金属氧化物在 ChCl /尿素DES中的还原电势不同, 利用电化学方法将金属氧化物分开, 该课题组还测定了这一系列金属氧化物在尿素/ ChCl (摩尔比1:2)低共熔溶剂中的溶解度, 例如在333 K, 金属氧化物 PbO_2 , Cu_2O , ZnO , MnO_2 , CuO , NiO , Fe_2O_3 的溶解度分别为9157, 8725, 8466, 493, 470, 325, 49 ppm.

2.7.2 萃取天然产物

DES具有价格低、毒性小等特点, 在萃取天然产品领域的潜力也渐渐为人们所重视. Dai等人^[39]利用DES(如蔗糖和 ChCl 、葡萄糖和 ChCl 、山梨醇和 ChCl 、1,2-丙二醇和 ChCl 等)从红花中提取酚类物质, 发现萃取率可达75%~97%, 通过多变量实验数据分析证明其对极性和弱极性代谢物溶解性比常规溶剂要好; 同时发现DES中水的存在对酚类化合物产率的影响最大; 他们认为DES是一种绿色萃取溶剂, 能高效地从天然物质中萃取生物活性物质.

2.7.3 醇和酯混合物分离

DES在醇类和酯类的分离应用也取得了一定进展, 以往醇和酯的分离主要是层析法, 操作过程冗长、耗时耗力、经济效率低. DES作为一种廉价易得的分离剂, 可用于醇酯混合物的分离. Maugeri等

人^[40]以ChCl和丙三醇摩尔比为0.5的DES为萃取剂,分离醇(如苄醇、丁醇)和酯(如乙酸苄酯、丁酸苄酯、乙酸丁酯)的混合物,醇可溶解在DES中,酯不溶解于DES,DES将醇从醇和酯的混合物中分离,酯的回收率为70%~91%,酯的纯度为86%~99.6%;溶解醇的DES可以采用溶剂反萃取的方式得到再生,该过程实现了醇和酯的简单高效分离。

综上所述,DES用于混合物分离方面有两种表现形式:(1)氢键供体和氢键受体形成DES,然后用DES去萃取分离混合物,如酸性气体的分离、燃料油脱硫、油中芳烃的分离、醇和酯混合物分离等;(2)被分离的对象为氢键供体,将氢键受体加入到含有氢键供体的混合物中,氢键供体和氢键受体形成DES,该DES与萃余物不互溶,实现被萃取物(氢键供体)的分离,如油中酚类化合物分离、苯羧酸同分异构体的分离、生物柴油中副产物的分离等,该分离过程类似于反应分离。第2种分离方法需要消耗的萃取剂很少,分离效率高,但对氢键供体要求较高,既能与萃取物形成DES,且形成的DES与萃余物不互溶,同时兼具再生容易,环境友好。

3 总结及展望

DES具有合成过程简单、成本低、环境友好、挥发性小、可设计等特点,是一种真正的绿色溶剂,在混合物分离方面已经引起人们的广泛关注,主要应用在酸性气体的分离、生物柴油中副产物的分离、燃

料油脱硫、油中酚类化合物分离、油中芳烃的分离、苯羧酸同分异构体的分离、醇和酯混合物分离、金属氧化物或者盐的分离、天然产物中活性组分的萃取分离等的领域,展现出非常广阔的应用前景。纵观文献,DES在混合物分离仍然处于初始阶段,还有许多问题需要深入探究。

(1) DES的物理化学性质。DES的物理化学性质,是其应用的基础,目前相关数据报道较少,需要加强和深入研究。例如,DES用于分离过程,DES在分离过程中的物理化学数据文献报道较少;DES吸收酸性气体后的性质未见报道,这些性质数据对DES的应用具有重要意义。

(2) 开发(设计合成)新的DES。目前DES分离酸性气体的研究表明DES与酸性气体之间依靠物理作用,溶解规律符合亨利定律,显然该DES对于高浓度的气体分离有效,但对低浓度气体(如烟气中CO₂、SO₂等)分离效率低,因此需要设计功能化的DES,加强DES与被分离气体之间的作用力,提高分离效率。另外,需要设计、合成出环境友好、生物相容性好的DES。

(3) DES的再生。DES挥发性较低,如果被萃取物也难挥发,就不能采用简单的蒸馏方法分离,通常需要使用有机溶剂,因此DES的高效再生是需要解决的问题。

(4) DES分离混合物的过程强化。借助一些其他技术,比如微波和超声波等可以提高DES的分离效果^[41],强化分离过程,促使DES分离技术向纵深发展。

参考文献

- Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem Commun*, 2003, (1): 70–71
- Smith E L, Abbott A P, Ryder K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem Rev*, 2014, 114: 11060–11082
- Zhang Y Y, Ji X Y, Lu X H. Application of choline-based deep eutectic solvents in CO₂ capture and separation. *CIESC J*, 2014, 65: 1721–1728 [张盈盈, 吉晓燕, 陆小华. 胆碱类低共融溶剂在CO₂捕集与分离中的应用. *化工学报*, 2014, 65: 1721–1728]
- Abbott A P, Boothby D, Capper G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9142–9147
- Guo W J, Hou Y C, Ren S H, et al. Formation of deep eutectic solvents by phenols and choline chloride and their physical properties. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 866–872
- Maugeri Z, Domínguez de María P. Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: Levulinic acid and sugar-based polyols. *RSC Adv*, 2012, 2: 421–425
- Hou Y W, Gu Y Y, Zhang S M, et al. Novel binary eutectic mixtures based on imidazole. *J Mol Liq*, 2008, 143: 154–150
- Kareem M A, Mjalli F S, Hashim M A, et al. Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 4632–4637
- Abbott A P, Harris R C, Ryder K S, et al. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. *Green Chem*, 2011, 13: 82–90

- 10 Hou Y W, Gu Y Y, Zhang S M, et al. Novel binary eutectic mixtures based on imidazole. *J Mol Liq*, 2008, 143: 154–159
- 11 Shahbaz K, Mjalli F S, Hashim M A, et al. Prediction of the surface tension of deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilib*, 2012, 319: 48–54
- 12 Abbott A P, Cullis P M, Gibson M J, et al. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. *Green Chem*, 2007, 9: 868–872
- 13 Wu D, Wu B, Zhang Y M, et al. Density, viscosity, refractive index and conductivity of 1-allyl-3-methylimidazolium chloride + water mixture. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 621–624
- 14 Leron R B, Li M H. Solubility of carbon dioxide in a eutectic mixture of choline chloride and glycerol at moderate pressures. *J Chem Thermodyn*, 2013, 57: 131–136
- 15 Leron R B, Li M H. Solubility of carbon dioxide in a choline chloride-ethylene glycol based deep eutectic solvent. *Thermochim Acta*, 2013, 551: 14–19
- 16 Lin C M, Leron R B, Caparanga A R, et al. Henry's constant of carbon dioxide-aqueous deep eutectic solvent (choline chloride/ethylene glycol, choline chloride/glycerol, choline chloride/malonic acid) systems. *J Chem Thermodyn*, 2014, 68: 216–220
- 17 Leron R B, Caparanga A, Li M H. Carbon dioxide solubility in a deep eutectic solvent based on choline chloride and urea at $T = 303.15\text{--}343.15\text{ K}$ and moderate pressures. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2013, 44: 879–885
- 18 Li X Y, Hou M Q, Han B X, et al. Solubility of CO_2 in a choline chloride + urea eutectic mixture. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 548–550
- 19 Francisco M, van den Bruinhorst A, Zubeir L F, et al. A new low transition temperature mixture (LTTM) formed by choline chloride plus lactic acid: Characterization as solvent for CO_2 capture. *Fluid Phase Equilib*, 2013, 340: 77–84
- 20 Yang D Z, Hou M Q, Ning H, et al. Efficient SO_2 absorption by renewable choline chloride-glycerol deep eutectic solvents. *Green Chem*, 2013, 15: 2261–2265
- 21 Guo B, Duan E H, Ren A, et al. Solubility of SO_2 in caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquids. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 1398–1401
- 22 Guo B, Duan E, Zhong Y F, et al. Absorption and oxidation of H_2S in caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquid. *Energ Fuel*, 2011, 25: 159–161
- 23 Jin M J, Hou Y C, Wu W Z, et al. Solubilities and thermodynamic properties of SO_2 in ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 6585–6591
- 24 Hayyan M, Mjalli F S, Hashim M A, et al. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. *Fuel Process Technol*, 2010, 91: 116–120
- 25 Shahbaz K, Mjalli F S, Hashim M A, et al. Using deep eutectic solvents based on methyl triphenyl phosphonium bromide for the removal of glycerol from palm-oil-based biodiesel. *Energ Fuel*, 2011, 25: 2671–2678
- 26 Li C P, Li D, Zou S S, et al. Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents. *Green Chem*, 2013, 15: 2793–2799
- 27 Sun Z, Zhao D, Li F, et al. Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a coordinated ionic liquid as catalytic solvent. *Pet Sci Technol*, 2009, 27: 1907–1918
- 28 Pang K, Hou Y C, Wu W Z, et al. Efficient separation of phenols from oils via forming deep eutectic solvents. *Green Chem*, 2012, 14: 2398–2401
- 29 Guo W J, Hou Y C, Wu W Z, et al. Separation of phenol from model oils with quaternary ammonium salts via forming deep eutectic solvents. *Green Chem*, 2013, 15: 226–229
- 30 Gonzalez E J, Calvar N, Gonzalez B, et al. Liquid extraction of benzene from its mixtures using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl-sulfate as a solvent. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 4931–4936
- 31 Kareem M A, Mjalli F S, Hashim M A, et al. Liquid-liquid equilibria for the ternary system (phosphonium based deep eutectic solvent-benzene-hexane) at different temperatures: A new solvent introduced. *Fluid Phase Equilib*, 2012, 314: 52–59
- 32 Kareem M A, Mjalli F S, Hashim M A, et al. Phase equilibria of toluene/heptane with deep eutectic solvents based on ethyltriphenylphosphonium iodide for the potential use in the separation of aromatics from naphtha. *J Chem Thermodyn*, 2013, 65: 138–149
- 33 Mulyono S, Hizaddin H F, Alnashef I M, et al. Separation of BTEX aromatics from n-octane using a (tetrabutylammonium bromide plus sulfolane) deep eutectic solvent-experiments and COSMO-RS prediction. *RSC Adv*, 2014, 4: 17597–17606
- 34 Hou Y C, Li Z Y, Ren S H, et al. Separation of toluene from toluene/alkane mixtures with phosphonium salt based deep eutectic solvents. *Fuel Process Technol*, 2015, 135: 99–104
- 35 Wang W H, Hou Y C, Wu W Z, et al. Simultaneous production of small-molecule fatty acids and benzene polycarboxylic acids from lignite by alkali-oxygen oxidation. *Fuel Process Technol*, 2013, 112: 7–11

- 36 Hou Y C, Li J, Ren S H, et al. Separation of the isomers of benzene poly(carboxylic acid)s by quaternary ammonium salt via formation of deep eutectic solvents. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 13646–13650
- 37 Abbott A P, Frisch G, Hartley J, et al. Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. *Green Chem*, 2013, 13: 471–481
- 38 Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids. *Inorg Chem*, 2005, 44: 6497–6499
- 39 Dai Y T, Witkamp G J, Verpoorte R, et al. Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in carthamus tinctorius L. *Anal Chem*, 2013, 85: 6272–6278
- 40 Maugeri Z, Leitner W, Dominguez de Maria P. Practical separation of alcohol-ester mixtures using deep-eutectic-solvents. *Tetrahedr Lett*, 2012, 53: 6968–6971
- 41 Dai Y T, Spronsen J V, Witkamp G J, et al. Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: Mixtures of solids as extraction solvents. *J Nat Prod*, 2013, 76: 2162–2173

The applications of deep eutectic solvents in the separation of mixtures

HOU YuCui¹, WANG Zhen², REN ShuHang² & WU WeiZe²

¹ Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China;

² State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Deep eutectic solvents (DESs) are a kind of new green solvents. Due to their unique properties, such as easy synthesis, low cost, environmental friendliness, low volatility, high dissolution power, structure design ability and so on, DESs have been widely applied in the separation of mixtures. This article introduced the physical properties of DESs, including *T*-*x* phase diagrams of two components (normally called hydrogen bond acceptor and hydrogen bond donor) with eutectic points and the formation of DESs of the two components, freezing points of different DESs, densities, viscosities, and conductivities of DESs. The article mainly reviewed the development of DESs applications in the separation of acidic gases (such as CO₂, SO₂ and H₂S) from gas mixtures, byproducts separation for purifying and manufacturing biodiesel, desulfurization of fuels, separation of phenols from oils, separation of aromatic compounds from oils, separation of the isomers of benzene polycarboxylic acids, selective extraction of metals from mixed oxide matrixes, extraction of bioactive compounds from natural sources, separation of alcohol-ester mixtures, etc. The properties of the above separation processes via DES were summarized. The separation of mixtures via DES has two ways shown as follows. (1) Like traditional solvents, DES is used as a solvent to separate a component from mixtures by selective dissolution, such as, separation of acidic gases. (2) DES is formed *in situ* during separation of mixtures by adding hydrogen bond acceptor to the mixtures containing hydrogen bond donor. The DES is not mutually soluble with the mixtures, so the mixture is separated via DES by selectively forming hydrogen bonding. For instance, phenol (hydrogen bond donor) in oil mixtures was separated by adding choline chloride (hydrogen bond acceptor) via the formation of DES, whose process is similar to the reaction-separation coupling process. Although DES method has been used broadly in the separation of mixtures, it is still in the beginning step. Problems in the separation processes via DES were analyzed and further development of the separation processes was outlined. Chemical-physical properties of DESs, especially properties of DESs during separation, have not been reported systematically in the literature. New DESs are needed to design to meet high efficiency of separation and environmental benign demand. The present regeneration of DES is completed by an anti-solvent method using volatile organic solvents. It is desired to develop new ways to regenerate DES efficiently and avoiding using organic solvents in the future. It is necessary to combine with other chemical technologies to intensify the DES separation processes and improve the separation efficiency.

deep eutectic solvent, physical property, separation of mixtures, separation process analysis, progress

doi: 10.1360/N972015-00385