

低共熔溶剂特性及在分离过程中的应用

郭武杰¹, 陈 钢¹, 吴卫泽², 王莉萍¹, 靳志伟¹

(1. 山西省国新能源发展集团有限公司, 山西 太原 030006;

2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要:与传统有机溶剂和离子液体相比,低共熔溶剂具有低熔点、低成本、低毒性、易制备、能再生、可生物降解等优点,为其在分离提纯过程中的应用提供了较大的空间。主要综述了低共熔溶剂的熔点特性,以及在分离酸性气体、醇类、酚类、芳烃等领域的应用。

关键词:低共熔溶剂;熔点;分离应用

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0042-04

Special property and application of deep eutectic solvents in separation process

GUO Wu-jie¹, CHEN Gang¹, WU Wei-ze², WANG Li-ping¹, JIN Zhi-wei¹

(1. Shanxi Provincial Guoxin Energy Development Grope Co., Ltd., Taiyuan 030006, China;

2. Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Compared with traditional organic solvents and ionic liquids, DESs are being used in research as well as in industry because they meet different criteria such as low freezing points, low cost, non-toxicity, easy preparation, recyclability and biodegradability. An exposition of the freezing points of DESs as well as some of the most recent applications of DESs in the separation of acid gas, alcohols, phenols, aromatic hydrocarbons, and so on, are introduced in this article.

Key words: deep eutectic solvents; freezing points; separation

原料或产品的分离过程是化学工业中一个非常重要的单元操作,过去几十年,离子液体作为一种特殊溶剂在分离领域受到了科研工作者的普遍青睐^[1]。2003年,Abbott等^[2]发现氯化胆碱和酰胺类化合物形成的液体具有特殊的溶剂性质,首次提出了低共熔混合物(eutectic mixtures)的概念,开辟了低共熔溶剂应用的先河。后来,研究者发现一系列有机盐均可以与羧酸、酰胺、醇等氢键供体形成低共熔混合物^[3-4],发展并逐步形成了低共熔溶剂(deep eutectic solvents)的概念。目前,低共熔溶剂的概念已经得到世界各国学者的普遍认可,成为化工领域研究的热点课题之一。

低共熔溶剂作为一种新型的溶剂,其物化性质和应用范围有了深入的发展^[3-5]。2009年底与低共熔溶剂有关的文献总计29篇,到2012年关于低共熔溶剂报道的文献就达到了108篇^[6],按照这样的增长速度,2013年与低共熔溶剂有关的文献将突破200篇,超过过去数年总和。这些文献着重介绍了低共熔溶剂的密度、黏度、电导率和折光率等物理性质,以及在电化学、材料、能源、有机合成等领域的应用^[7-8]。低共熔溶剂具有低熔点、低成本、低蒸汽

压、可再生的特点,这为其在化工分离领域的应用奠定了基础。本文中综述了低共熔溶剂的熔点特性以及在酸性气体、醇类、酚类、芳烃等分离领域的应用,并对低共熔溶剂未来在分离过程中的应用进行了展望。

1 低共熔溶剂的熔点

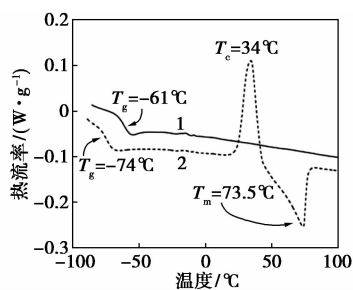
低熔点是低共熔溶剂的一个显著物理特性。低共熔溶剂的熔点大多低于100℃^[2,9],表1列举了部分氢键供体与有机盐形成低共熔溶剂的熔点。从表1中可以看出,与纯物质相比低共熔溶剂的熔点降低了很多。低共熔溶剂的熔点与氢键供体和氢键受体的分子结构、电荷分布以及它们之间作用力的大小密切相关^[10-11]。一般而言,氢键供体和氢键受体间的作用力越强,对它们晶体结构破坏的力度就越大,熔点降低程度就会越大。低的熔点不仅有利于分离过程中介质的传输,还拓宽了分离过程的操作温度范围。但是,目前文献仅局限于低共熔溶剂熔点数据的报道,缺乏对低共熔溶剂的熔点数据预测的研究。通过专业的分子模拟和计算软件,有望对低共熔溶剂的熔点进行预测,为低共熔溶剂的结构

设计提供理论指导。

表1 有机盐与氢键供体形成低共熔溶剂的熔点

有机盐类	氢键供体	有机盐:氢键供体 (摩尔比)	$T_f/^\circ\text{C}$
氯化胆碱	尿素	1:2	12 ^[2]
氯化胆碱	苯乙酸	1:1	25 ^[3]
氯化胆碱	苯丙酸	1:1	20 ^[3]
氯化胆碱	己二酸	1:1	85 ^[3]
氯化胆碱	苯甲酸	1:1	95 ^[3]
甲基三苯基溴化磷	丙三醇	1:1.75	-4.0 ^[4]
苄基三苯基溴化氯	丙三醇	1:5	-50.4 ^[4]
甜菜碱	乳酸	2:1	-46.9 ^[12]
甜菜碱	羟基丁二酸	1:1	-20.0 ^[12]
氯化胆碱	丙三醇	1:2	-40 ^[13]
氯化胆碱	乙二醇	1:2	-66 ^[14]

低共熔溶剂的另一重要特性就是具有较低的玻璃态转变温度(T_g)^[15]。低共熔溶剂的玻璃态转变温度通常比其熔点低很多,因而低共熔溶剂玻璃态转变温度又被称为超低玻璃态转变温度(ultralow glass transition temperatures)。图1为氯化胆碱、间苯二酚和吡啶三组分低共熔溶剂的差示扫描量热曲线(DSC)^[16],从图1中可以发现,低共熔溶剂同时出现了熔点和玻璃态转变温度。低熔点和玻璃态转变温度为低共熔溶剂在分离等领域的应用提供了更大的温度范围,使得分离过程有可能在较低温度下进行。玻璃态转变温度的出现说明低共熔溶剂在形成过程中,氢键供体和氢键受体间的晶格结构均遭到了极大的破坏,纯物质的晶体结构基本不复存在。当低共熔溶剂的温度低于玻璃态转变温度时,低共熔溶剂就会变成类似玻璃状的不定性熔融物质,这对分离过程是极其不利的。因而,玻璃态转变温度对分离过程而言至关重要,它是分离能够进行的下限温度。



1—RHC221-DES;2—RHC111-DES

图1 氯化胆碱、间苯二酚和吡啶三组分低共熔溶剂的差示扫描量热曲线

2 低共熔溶剂在酸性气体分离中的应用

科研工作者在离子液体分离吸收酸性气体(如 CO_2 、 SO_2 等)方面做了大量工作。与离子液体相比,低共熔溶剂成本低,合成简单,可生物降解,很快引起了科研工作者的普遍兴趣。Li等^[17]报道了 CO_2 在氯化胆碱和尿素低共熔溶剂中的溶解度数据,发现低共熔溶剂在分离吸收 CO_2 方面具有较大潜力。低共熔溶剂应用于 CO_2 分离,不仅可以达到离子液体的分离效果,还弥补了离子液体制备过程复杂、成本高的缺点。Leron等^[18]研究了氯化胆碱/乙二醇低共熔溶剂对 CO_2 的溶解度,进一步印证了低共熔溶剂对 CO_2 分离的可行性。除此之外,研究者发现季铵盐类低共熔溶剂还可以用来分离 SO_2 ^[19],而且可以再生循环使用,进一步拓宽了低共熔溶剂在酸性气体分离领域的应用。到目前为止,虽然尚未发现低共熔溶剂分离其他酸性气体的研究报告,但其他酸性气体的分离将是未来低共熔溶剂发展的一个趋势。

3 低共熔溶剂在醇类分离中的应用

随着经济社会的发展,生物柴油作为一种可再生能源日益受到广泛的关注,合理开发利用生物柴油有着重要意义。生物柴油中醇类的存在会增大其黏度,从而影响发动机引擎的寿命,甚至会给发动机引擎带来破坏,因此分离出生物柴油中的醇类物质至关重要。Abbott等^[20]用季铵盐类低共熔溶剂分离生物柴油的丙三醇等醇类物质,并做了500 mL间歇式反应器的放大实验,发现低共熔溶剂可以很好地分离生物柴油中的醇类物质,遗憾的是他们未能将低共熔溶剂中的季铵盐再生重复利用,制约了低共熔溶剂在醇类物质分离领域的应用。Maugeri等^[21]用低共熔溶剂从醇脂混合物中分离出了醇类化合物,使低共熔溶剂分离醇类物质的范围进一步扩大。低共熔溶剂不仅对生物柴油中的丙三醇有较好的分离效果,研究发现其对生物柴油酯化反应后的催化剂也具有较好的分离效果,这在一定程度上增加了低共熔溶剂对产品的分离种类,但得到的产品仍是混合物,还需进一步分离提纯。

此外,氯化胆碱、甲基三苯基溴化磷与丙三醇形成的低共熔溶剂均可以从棕榈油生物柴油中分离出丙三醇^[22],并提出了可行的分离工艺。低共熔溶剂中的氯化胆碱可以通过低温抗溶剂法再生使用,但

再生温度要降到 -20°C , 工业分离过程中的再生能耗以及经济性有待进一步研究。

4 低共熔溶剂在酚类物质分离过程中的应用

酚类物质在农药、防腐剂、合成纤维、工程塑料、染料等方面有着广泛用途, 是重要的化工原料和化工中间体。研究发现^[23], 煤焦油和煤液化油中含有大量的酚类物质, 从这些油中分离出酚类物质有着重要意义。2012 年, Pang 等^[24]研究发现, 氯化胆碱可以与苯酚、甲酚等低级酚类化合物形成低共熔溶剂, 使得酚类物质从油相转移到低共熔溶剂相, 成功分离出了模拟油中的酚类物质, 而且氯化胆碱没有溶到油相中。这种方法避免了传统方法中强酸强碱水溶液的使用以及有机溶剂法互溶的缺点, 具有环境友好、成本低、能耗低的优点。与其他分离剂相比, 氯化胆碱的不足之处是分离效率较其他介质偏低。

Guo 等^[25]详细考察了季铵盐结构对酚类物质分离效率的影响, 初步认识了低共熔溶剂分离酚类物质的机理。表 2 反映了季铵盐阳离子链长对苯酚分离效率的影响, 其分离效率可高达 99.9%。其中, 四甲基氯化铵不仅有较高的分离效果, 而且可以较好地再生利用。然而, 这部分研究目前尚处于基础研究阶段, 放大规模的研究鲜有报道。我国是一个以煤炭为主要能源的国家, 用低共熔溶剂分离油酚混合物有着重要的战略意义和经济价值。

表 2 季铵盐阳离子链长对苯酚分离效果的影响

季铵盐	氯化胆碱	四甲基氯化铵	四乙基氯化铵	四丙基氯化铵	四丁基氯化铵
苯酚分离效率/%	0.0	95.7	99.9	99.5	0.0

5 低共熔溶剂在芳烃类物质分离中的应用

芳烃是一种重要的有机化工原料, 单环芳烃可以用来制造合成树脂、合成纤维, 多环芳烃、稠环芳烃, 可以用作热载体以及制造染料和增塑剂。芳烃主要来源于焦炉煤气、煤焦油和石油。Kareem 等^[26]测定了甲苯的庚烷溶液在四丁基溴化磷低共熔溶剂中的相平衡数据, 发现含溴低共熔溶剂在烃类物质分离领域有着潜在的应用价值。随后, 他们发现甲基三苯基碘化磷低共熔溶剂、磷基低共熔溶剂也可以从油中分离出苯、甲苯等芳烃^[27]。从实验

数据看, 低共熔溶剂在油中芳烃类物质的分离利用领域有着潜在价值。

6 低共熔溶剂在其他分离领域的应用

最近, 低共熔溶剂在其他分离领域的应用也有了新的进展。Wibowo 等^[28]用低共熔溶剂改良的棉纤维吸附分离透明质酸。Oliveira 等^[29]用含氯化胆碱的低共熔溶剂分离庚烷和乙醇的共沸物, 为共沸物的分离开辟了新的途径。Krystof 等^[30]发现氯化胆碱低共熔溶剂可以很好地将未参加酯化反应的 5-羟甲基糠醛从 5-羟甲基糠醛酯中分离出来, 大大提高了目标产物 5-羟甲基糠醛酯的纯度。低共熔溶剂在酸性气体、醇类、酚类、芳烃等分离领域应用的优势已初见端倪, 其应用范围正逐步向可再生能源、农业等领域延伸。

7 结语

在原料或产品的分离提纯过程中, 低共熔溶剂是发展最快的一项新技术, 具有广阔的应用前景。低共熔溶剂的形成是一个熵增的自发过程, 制备工艺简单, 成本低廉, 可以在实验室或工业上大规模合成。另外, 低共熔溶剂对产品的分离效率受温度的影响较小, 避免了对原料或产品的加热或冷却, 降低了分离能耗。需要说明的是, 笔者在研究中发现, 对于一些低共熔溶剂而言, 当氢键供体含量过高时, 低共熔溶剂有一定的挥发性。因而, 调节二者的比例至关重要。适当的比例不仅降低了成本, 而且具有较好的分离效果, 有利于低共熔溶剂分离过程的可持续发展。

用低共熔溶剂分离高附加值的新产品也是低共熔溶剂分离技术的一个发展趋势。目前, 低共熔溶剂在分离酸性气体、醇类、酚类、芳烃等物质方面已经有了大量的基础实验研究, 积累了一些基础数据和资料。但在深入认识这些分离过程的机理以及传质规律, 开发适合低共熔溶剂传质设备和工艺流程等方面, 还有很多不足。随着人们对分离机理的逐步认识和分离工艺的不断完善, 低共熔溶剂有望在分离过程中进一步推广应用, 从而促进分离技术的发展。

参考文献

- [1] 李汝雄. 离子液体——走向工业化的绿色溶剂[J]. 现代化工, 2003, 23(10): 17-21.

- [2] Abbott A P, Capper G, Davies D L, *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chem Commun*, 2003, (1): 70–71.
- [3] 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]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(29): 9142–9147.
- [4] Kareem M A, Mjall F S, Hashim M A, *et al.* Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties [J]. *J Chem Eng Data*, 2010, 55(11): 4632–4637.
- [5] Hurley F H, Thomas P, Wier J. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts [J]. *J Electrochem Soc*, 1951, 98(5): 203–206.
- [6] Tang B, Row K H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences [J]. *Monatsh Chem*, 2013; 144(10): 1427–1454.
- [7] Zhang Q, Vigier K D O, Royer S B, *et al.* Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(21): 7108–7146.
- [8] Carriazo D, Serrano M C, Gutierrez M, *et al.* Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(14): 4996–5014.
- [9] Durand E, Lecomte J, Villeneuve P. Deep eutectic solvents: synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2013, 115(4): 379–385.
- [10] 韦露, 樊友军. 低共熔溶剂及其应用研究进展 [J]. *化学通报*, 2011, 74(4): 333–338.
- [11] Avalos M, Babiano R, Cintas P, *et al.* Greener media in chemical synthesis and processing [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(24): 3904–3908.
- [12] Francisco M, Bruinhorst A V D, Kroon M C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing [J]. *Green Chem*, 2012, 14(8): 2153–2157.
- [13] Hayyan M, Mjalli F S, Hashim M A, *et al.* A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids [J]. *Fuel Process Technol*, 2010, 91(1): 116–120.
- [14] Shahbaz K, Mjalli F S, Hashim M A, *et al.* Using deep eutectic solvents for the removal of glycerol from palm oil-based biodiesel [J]. *J Applied Sci*, 2010, 10(24): 3349–3354.
- [15] Guo W, Hou Y, Wu W, *et al.* Formation of deep eutectic solvents formed by choline chloride and phenols and their physical properties [J]. *J Chem Eng Data*, 2013, 58(4): 866–872.
- [16] Gutiérrez M C, Carriazo D, Ania C O, *et al.* Deep eutectic solvents as both precursors and structure directing agents in the synthesis of nitrogen doped hierarchical carbons highly suitable for CO₂ capture [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(9): 3535–3544.
- [17] Li X, Hou M, Han B, *et al.* Solubility of CO₂ in a choline chloride + urea eutectic mixture [J]. *J Chem Eng Data*, 2008, 53(2): 548–550.
- [18] Leron R B, Li M-H. Solubility of carbon dioxide in a choline chloride-ethylene glycol based deep eutectic solvent [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 551(10): 14–19.
- [19] Yang D, Hou M, Ning H, *et al.* Efficient SO₂ absorption by renewable choline chloride-glycerol deep eutectic solvents [J]. *Green Chem*, 2013, 15(8): 2261–2265.
- [20] Abbott A P, Cullis P M, Gibson M J, *et al.* Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid [J]. *Green Chem*, 2007, 9(8): 868–872.
- [21] Mauger Z, Leitner W, Maríaa P D D. Practical separation of alcohol-ester mixtures using Deep-Eutectic-Solvents [J]. *Tetrahedron Lett*, 2012, 53(51): 6968–6971.
- [22] 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 [J]. *Energy Fuels*, 2011, 25(6): 2671–2678.
- [23] 王俊宏, 常丽萍, 谢克昌. 现代仪器分析方法在煤热解研究中的应用 [J]. *现代化工*, 2006, 26(s2): 386–390.
- [24] Pang K, Hou Y C, Wu W Z, *et al.* Efficient separation of phenols from oils via forming deep eutectic solvents [J]. *Green Chem*, 2012, 14(9): 2398–2401.
- [25] Guo W, Hou Y, Wu W, *et al.* Separation of phenol from model oils with quaternary ammonium salts via forming deep eutectic solvents [J]. *Green Chem*, 2013, 15(1): 226–229.
- [26] Kareem M A, Mjalli F S, Hashim M A, *et al.* Phase equilibria of toluene/heptane with tetrabutylphosphonium bromide based deep eutectic solvents for the potential use in the separation of aromatics from naphtha [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2012, 333: 47–54.
- [27] 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]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 65: 138–149.
- [28] Wibowo D, Lee C-K. Nonleaching antimicrobial cotton fibers for hyaluronic acid adsorption [J]. *Biochem Eng J*, 2010, 53(1): 41–45.
- [29] Oliveira F S, Pereira A B, Rebelo L P N, *et al.* Deep eutectic solvents as extraction media for azeotropic mixtures [J]. *Green Chem*, 2013, 15(5): 1326–1330.
- [30] Krystof M, Pérez-Sánchez D M, María D P D D. Lipase-catalyzed (trans) esterification of 5-hydroxy-methylfurfural and separation from HMF esters using Deep-Eutectic solvents [J]. *Chem Sus Chem*, 2013, 6(4): 630–634. ■