

# 深共熔溶剂在分离提取中的应用

曹君<sup>1</sup>, 鲁超<sup>1</sup>, 孙明<sup>2</sup>, 苏二正<sup>1,2,3\*</sup>

- (1. 南京林业大学轻工科学与工程学院, 江苏南京 210037;  
2. 华东理工大学生物工程学院, 生物反应器工程国家重点实验室, 上海 200237;  
3. 华南理工大学轻工科学与工程学院, 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州 510640)

**摘要:**就 DESs 在分离提取中的应用做一综述, 主要包括 DESs 在分离提取中的应用、提取方法、影响因素以及 DESs 提取物的回收和 DESs 回用等方面, 并对 DESs 在分离提取中的应用未来研究方向进行了讨论。

**关键词:**绿色化学; 深共熔溶剂; 分离提取; 提取方法; 回收

中图分类号: O658.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0029-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.008

## Applications of deep eutectic solvents in separation and extraction

CAO Jun<sup>1</sup>, LU Chao<sup>1</sup>, SUN Ming<sup>2</sup>, SU Er-zheng<sup>1,2,3\*</sup>

- (1. College of Light Industry Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;  
2. State Key Laboratory of Bioreactor Engineering, School of Biotechnology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, College of Light Industry Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Applications of DESs in separation and extraction are summarized. The extraction methods, influential factors, recovery of DESs extracts, regenerating of DESs, etc., are discussed. The research direction of DESs application in separation and extraction in the future are also prospected.

**Key words:** green chemistry; deep eutectic solvents; separation and extraction; extraction methods; recovery

绿色化学概念的提出,是人类可持续发展战略由被动转向主动的重要领域之一。原料或产品的提取分离是化学工业中一个非常重要的单元操作,传统有机溶剂被广泛应用于从天然产物中分离提取生物活性物质,但使用量大,易残留,会造成环境污染,不符合绿色化学的原则。因此,寻找绿色溶剂替代传统有机溶剂进行分离提取至关重要。

2003年,英国 Leicester 大学的 Abbott 等发现氯化胆碱和尿素以适当的摩尔比混合加热可以形成室温液体,首次提出了深共熔溶剂(deep eutectic solvents, DESs)的概念<sup>[1]</sup>。DESs 通常是由 2 种或 3 种物质通过分子间氢键相互缔合熔融而形成的稳定溶剂,主要选取季铵盐作为氢键受体(HBAs),酰胺、羧酸和醇等作为氢键供体(HBDs)<sup>[2]</sup>。DESs 的制备方法简单,只需将一定摩尔比的 HBD 和 HBA 混合并于一定温度下加热搅拌直至形成均一的液体,无需纯化就可获得纯度较高的产品<sup>[3]</sup>。

DESs 的物理化学性质与离子液体极为相似。相比离子液体,DESs 原料价格低廉、易生物降解、制备过程中不产生废弃物,环境相容性更优<sup>[4]</sup>。

作为一种新型的绿色溶剂,DESs 的合成和理化性质已被广泛研究;DESs 也在有机合成、电化学、材料化学、生物催化等诸多领域中得到应用<sup>[5]</sup>。本文中拟对 DESs 在分离提取领域的应用做一综述。

## 1 DESs 在分离提取中的应用

### 1.1 DESs 提取黄酮类化合物

天然黄酮类化合物广泛存在于自然界的植物和浆果中。它是一种很强的抗氧化剂,可以有效清除体内的氧自由基,防止细胞退化、衰老,防止癌症的发生,已用于开发多种药品和保健品。

Tang 等<sup>[6]</sup>用 DESs 加入甲醇中形成 DESs-甲醇混合溶剂,从扁柏树叶中提取出槲皮黄酮、杨梅酮和穗花杉双黄酮。通过研究发现,在相同的提取条件下,DESs-甲醇混合溶剂对 3 种黄酮的提取率比纯甲醇增加了 128.7%、111.7% 和 111.1%。

Bi 等<sup>[7]</sup>也将 DESs 应用于从扁柏树叶中提取黄酮类化合物。以 DESs 和体积分数 35% 水作为提取溶剂,杨梅酮和穗花杉双黄酮的提取率分别达到了 0.031、0.518 mg/g。

收稿日期:2016-02-03;修回日期:2016-09-01

基金项目:国家高技术研究发展计划(2012AA022201C);生物反应器工程国家重点实验室开放课题;制浆造纸工程国家重点实验室开放课题(201515);江苏省六大人才高峰项目(2015-JY-016)

作者简介:曹君(1993-),女,硕士生;苏二正(1976-),博士,副教授,研究方向为绿色化学、生物催化,通讯联系人,025-85428906, ezhsu@nj-fu.edu.cn。

Wei 等<sup>[8]</sup>用含水 20% 的 DESs 溶液,快速地从黄芩中提取出 33.21 mg/g 黄芩苷、8.58 mg/g 次黄芩苷、9.36 mg/g 黄芩黄素和 1.711 mg/g 次黄芩素。

Qi 等<sup>[9]</sup>用三元 DESs 从木贼属植物中提取出 18.10 mg/g 生物活性黄酮,指出 DESs 提取率高,除了相似相溶原理外,还因为 DESs 与提取物之间发生了强相互作用,如离子交换、氢键作用力等。

Jeong 等<sup>[10]</sup>用含水质量分数 10% 的 DESs 从槐花中提取出槲皮黄酮、山奈酚、异鼠李素的含量分别达到 126.7、3.7、13.3 mg。

## 1.2 DESs 提取芳香烃类化合物

### 1.2.1 DESs 提取酚类物质

酚类化合物有较好的抗氧化活性,具有延缓肿瘤的发作,抑制血小板凝集等功能。

Gu 等<sup>[11]</sup>第一次将 DESs 应用于从模拟油中提取酚类物质,成功地从红花油中富集出苯酚、对甲酚和  $\beta$ -萘酚,并指出提取遵循“相似相溶”原理。

Dai 等<sup>[12]</sup>发现很多植物初级代谢产物可以用作原料制备 DESs,将其命名为天然深共熔溶剂(NADESs)。Dai 等选用红花花冠作为提取对象,研究显示,脯氨酸-苹果酸组成的 DESs 极性高,适合提取极性酚类物质(羟基红花黄色素 A)。

Park 等<sup>[13]</sup>用 DESs 与甲醇水溶液(体积比 60:40)混合而成的提取剂从茵陈蒿中提取酚酸。绿原酸和咖啡酸的提取率达到了 9.35、0.31 mg/g,相比传统甲醇提取,分别增加了 177%、138%。

Garcia 等<sup>[14]</sup>研究 DESs 从橄榄油中提取酚类物质的能力。实验表明,相比传统提取溶剂(体积分数 80% 甲醇水溶液),DESs 可以将 oleacein 和 oleocanthal 的提取率分别提高 20%~33% 和 67.9%~68.3%。

Peng 等<sup>[15]</sup>用 DESs 从金银花中提取酚酸。提取剂为含水质量分数 10% 的 DESs 时,绿原酸、咖啡酸、3,5-二咖啡酰奎宁酸、3,4-二咖啡酰奎宁酸、4,5-二咖啡酰奎宁酸的提取率分别是  $26.07 \pm 1.25$ 、 $0.148 \pm 0.007$ 、 $0.930 \pm 0.018$ 、 $23.67 \pm 1.03$ 、 $8.85 \pm 0.38$  mg/g。

### 1.2.2 DESs 提取多环芳烃

多环芳烃是一种常见的食品污染物,国际癌症研究中心列出的 94 种对动物实验致癌的化合物中,15 种属于多环芳烃。Helalat-Nezhad 等<sup>[16]</sup>成功地用 DESs 去除海洋生物样品中的多环芳烃。

## 1.3 DESs 提取分离蛋白

Zeng 等<sup>[17]</sup>第一次将 DESs 用于牛血清白蛋白

的提取。实验使用 DESs 与磷酸氢二钾形成两相体系进行蛋白提取分离,牛血清白蛋白的提取率高达 99.72%~100.05%。检测显示,提取后的牛血清白蛋白并未发生结构变化。研究进一步指出,疏水作用、氢键作用和盐析效应在提取中起了重要作用。

Xu 等<sup>[18]</sup>进一步研究了 DESs 两相体系对蛋白的提取分离过程。在优化条件下,可以一步将牛血清白蛋白富集到 DESs 相中,提取率为 98.16%,胰蛋白酶的提取率也达到了 94.36%。Huang 等<sup>[19]</sup>将 DESs 包衣磁性氧化石墨烯用于固相提取蛋白质。实验表明,DESs 包衣的氧化石墨烯只对酸性蛋白有提取作用,且比纯氧化石墨烯提取率高。

## 1.4 DESs 提取萜烯类化合物

萜烯类化合物是一类广泛存在于动植物体内的天然来源碳氢化合物,具有重要的生理活性,是研究天然产物和开发新药的重要来源。

Tang 等<sup>[20]</sup>用氯化胆碱-乙二醇(1:4)制成的 DESs 作为提取溶剂,在优化的条件下,成功地从扁柏树叶中提取出芳樟醇、松油醇和乙酸松油脂。

传统提取剂乙醇可从虾皮和虾头中提取出 102、158 mg/g 虾青素。Zhang 等<sup>[21]</sup>用 DESs 作为提取剂,将产量分别提高至 146、218 mg/g。

## 1.5 DESs 分离提取生物柴油副产物甘油

生物柴油是指以动植物油、餐饮垃圾油等为原料油通过酯交换制成的可代替石化柴油的再生性柴油燃料。在生物柴油生产过程中,油脂的酯交换会产生甘油副产物,严重影响生物柴油的品质<sup>[22]</sup>。

Ho 等<sup>[23]</sup>尝试用 DESs 去除生物柴油中的副产物甘油,经处理后甘油的残留量符合国际标准。研究发现,DESs 在去除游离甘油的同时,还可以去除残存未反应的甘油酯,去除率达 100%。

## 1.6 DESs 在其他物质提取中应用

Jeong 等<sup>[24]</sup>设计出的三元 DESs 可以高效地从白人参中提取人参皂苷,对提取的人参皂苷生物活性没有影响。Jeong 等<sup>[25]</sup>还用 DESs 从葡萄皮中提取花青素成分,提取率是传统有机溶剂的 2 倍多,高达 63.36 mg/g。Abdul 等<sup>[26]</sup>用 DESs 从天然棕榈油中提取生育酚和生育三烯酚,提取总量为  $18\,525 \pm 882$  mg/g。Das 等<sup>[27]</sup>将 DESs 用于从卡帕藻中提取角叉菜胶。实验发现,用 DESs 提取出的角叉菜胶物理化学和流变性质未发生变化,甚至比水提物的性质更优越。Li 等<sup>[28]</sup>用 DESs 成功地从山茶树中提取出  $153.7 \pm 5.2$  mg/g 的儿茶素类物质。

## 2 DESs 分离提取方法

为了提高天然产物中活性成分的提取效果,保证活性提取物的内在质量,合适的提取方法至关重要。表1列举了目前文献报道的一些以 DESs 作为提取溶剂的提取方法。

表1 DESs 分离提取方法

提取方法	应用	
	提取对象	提取原料
加热提取 <sup>[6]</sup>	黄酮类物质	扁柏树叶
加热提取 <sup>[7]</sup>	黄酮类物质	扁柏树叶
加热提取 <sup>[16]</sup>	多环芳烃	海洋生物制品
搅拌提取 <sup>[12]</sup>	酚类物质	红花花冠
搅拌提取 <sup>[14]</sup>	酚酸	橄榄油
搅拌提取 <sup>[18]</sup>	牛血清蛋白	
搅拌提取 <sup>[26]</sup>	生育酚	棕榈油
MAE <sup>[8]</sup>	黄酮类物质	黄芩
MAE <sup>[15]</sup>	酚酸	金银花
MAE <sup>[28]</sup>	儿茶素	山茶树叶
UAE <sup>[10]</sup>	黄酮类物质	槐花
UAE <sup>[13]</sup>	酚类物质	茵陈蒿
UAE <sup>[21]</sup>	虾青素	虾副产品
UAE <sup>[25]</sup>	花青素	葡萄皮
LPME <sup>[11]</sup>	酚类物质	模拟油
LPME <sup>[20]</sup>	萜类物质	扁柏树叶
固相萃取 SPE <sup>[19]</sup>	多个蛋白	
NPCE <sup>[9]</sup>	黄酮类化合物	木贼属植物

### 2.1 传统提取方法

传统方法主要有加热提取法和搅拌提取法。加热提取主要是通过加热来减弱由范德华力、氢键所引起的溶质与基体之间的强相互作用,加速溶质的解析,减小解析过程所需活化能。增加温度也可以降低溶剂黏度,减小溶剂进入样品基体的阻滞,增加溶剂进入样品基体的扩散。表1中扁柏树叶中的黄酮类化合物以及海洋生物样品中的多环芳烃类化合物提取都是采用传统的加热提取<sup>[6-7,16]</sup>。搅拌提取是利用高转速的剪切力使得组织充分破碎而达到提取目的。搅拌提取快速、完全,不需要加热,从而可以节省大量的时间和能源<sup>[12,14,18,26]</sup>。

### 2.2 微波提取

微波提取技术(MAE)是利用微波来提高提取率的一种技术。吸收微波能力的差异使得组分被选择性加热,从而使被提取物质从基体中分离,进入到介电常数较小、吸收能力相对较差的提取剂中。MAE具有设备简单、节省能源、适用范围广、萃取效率高、污染小等优点。Wei等<sup>[8]</sup>利用 DESs 从黄芩中

提取黄酮类化合物,Li等<sup>[28]</sup>用 DESs 从山茶中提取儿茶素类物质都使用了 MAE 提取技术。

### 2.3 超声提取

超声波提取方法(UAE)是利用超声波的空化效应破坏动植物细胞,使得溶媒渗透到生物细胞中,从而加速有效成分溶解。研究证明,超声提取不会改变有效成分的结构,可以缩短提取时间,避免高温高压对有些成分的破坏,是目前 DESs 分离提取中应用最多的方法之一<sup>[10,13,21,25]</sup>。

### 2.4 液相微萃取

液相微萃取(LPME)集采样、萃取和浓缩于一体,溶剂使用剂量小,是一种环境友好的新技术,分为沉浸式液相微萃取(Direct-LPME)、液相微萃取/反萃取(LPME/BE)和顶空液相微萃取(HS-LPME)3种。Direct-LPME适用于不挥发、半挥发性的分析物。Gu等<sup>[11]</sup>将 DESs 应用于 Direct-LPME,从模拟油中直接提取酚类物质,仅使用 10  $\mu\text{L}$  溶液。HS-LPME适用于提取强挥发性物质。Tang等<sup>[20]</sup>将 HS-LPME 应用于实验中,用 2  $\mu\text{L}$  DESs 实现了从扁柏中提取萜类物质。

### 2.5 固相萃取

固相萃取(SPE)是由液固萃取和柱液相色谱技术相结合发展而来,是一个柱色谱分离过程。相比传统的液液萃取,可以更有效地将分析物与干扰组分分离。Huang等<sup>[19]</sup>将 DESs 涂覆在氧化石墨烯表面,用于固相提取蛋白质,通过洗脱固体萃取物进行蛋白解吸附,洗脱效率 90.9%,易重复使用。

### 2.6 负压空化提取

负压空化提取(NPCE)是以气泡理论为基础,在外力负压的作用下,气流与液相或固液两相相互撞击,在不平衡的交界面表面张力作用下形成气液两相或气液固三相混沌体系。混沌体系中的有效物质在气泡产生的空化效应、湍动效应及界面效应的作用下进行快速传质,形成动态强化传质体系的提取过程。

Qi等<sup>[9]</sup>用 DES-NPCE 成功地从木贼属植物中提取出天然黄酮。相比其他提取方式,条件温和、能耗低、设备简单廉价、可大规模生产。

## 3 DESs 分离提取中的影响因素

从已有的 DESs 分离提取应用研究看,影响 DESs 提取效果的因素主要有 DESs 性质、提取温度、提取时间、样品与 DESs 提取剂的比例和提取方法。表2总结了部分文献报道的 DESs 分离提取影响因素。

表 2 DESs 分离提取的影响因素

提取对象	原料	DESs 组成成分	摩尔比	副溶剂	时间	温度	料液比	其他参数
黄酮 <sup>[6]</sup>	扁柏	Me(Ph) <sub>3</sub> PBr—乙二醇	1:5	DESs 与乙醇 1:1	2 h	60℃	1:10	—
黄酮 <sup>[7]</sup>	扁柏	ChCl—1,4 丁二醇	1:5	体积分数 35% 水	40 min	70℃	1:10	—
黄酮 <sup>[8]</sup>	黄芩	ChCl—乳酸	1:2	体积分数 20% 水	12 min	60℃	1:15	500 W
黄酮 <sup>[9]</sup>	木贼植物	ChCl—盐酸甜菜碱—乙二醇	1:1:2	体积分数 20% 水	20 min	60℃	1:25	-0.07 mPa
黄酮 <sup>[10]</sup>	槐花	L-脯氨酸—甘油	2:5	质量分数 10% 水	45 min	室温	1:50	—
酚酸 <sup>[14]</sup>	橄榄油	ChCl—木糖醇	2:1	—	60 min	40℃	1:1	—
酚酸 <sup>[15]</sup>	金银花	ChCl—乙醇	1:6	体积分数 10% 水	60 min	60℃	1:9	700 W
芳香烃 <sup>[11]</sup>	模拟油	ChCl—乙二醇	1:3	—	3 min	室温	1:10	—
芳香烃 <sup>[13]</sup>	茵陈蒿	四甲基氯化铵—尿素	1:4	DESs 与甲醇 60:40	30 min	室温	1:10	89 W
芳香烃 <sup>[16]</sup>	海生物	ChCl—草酸	1:2	—	30 min	55℃	—	—
蛋白 <sup>[18]</sup>		ChCl—葡萄糖	1:1	—	20 min	25℃	—	2000 r/min
萜烯类 <sup>[20]</sup>	扁柏	ChCl—乙二醇	1:4	—	30 min	100℃	3:20	—
萜烯类 <sup>[21]</sup>	虾青素	ChCl—1,2 丁二醇	1:5	体积分数 10% 水	30 min	室温	1:15	70 W
儿茶素 <sup>[28]</sup>	山茶树	ChCl—乳酸	1:2	体积分数 40% 水	8 min	66℃	1:35	—

### 3.1 DESs 性质的影响

#### 3.1.1 DESs 的组成成分及摩尔比

DESs 对天然产物活性成分提取效率的差异取决于它们的组成成分。DESs 的成分与提取物质之间是否易产生相互作用(如氢键作用、 $\pi-\pi$  作用)会影响 DESs 的提取能力。此外,DESs 组成成分及摩尔比会影响 DESs 的极性,进而影响提取能力。对于一些 DESs 而言,当 HBDs 含量过高时,DESs 不易形成,形成的 DESs 不稳定。因此,调节组成成分的摩尔比至关重要。

#### 3.1.2 DESs 的黏度

DESs 与传统溶剂相比黏度高,传质较慢,是 DESs 在提取领域应用的主要阻碍之一。在目前的研究中,添加水降低 DESs 黏度是最常用的方法。

### 3.2 提取温度

提取目标物是通过物理吸附和化学作用力连接在样品中的,增加温度是减弱作用力最简单的方式。此外,升温还可以降低 DESs 表面张力和黏度,使得提取目标物更容易浸润。但是,过高的温度有可能会引起提取目标物的热分解,也会造成能源浪费。因此,适合的提取温度是影响 DESs 提取的重要参数之一,需要通过实验优化获得。

### 3.3 样品和 DESs 的比例

样品与提取剂的料液比例也是一个影响提取效果的主要因素。目标物的提取率随着提取剂用量的减少和样品用量的增加而增加,但提取剂过少时,目

标物在溶剂中会达到饱和浓度,导致提取不完全。合理的料液比可以减少过量使用提取剂,提高经济可行性。

### 3.4 提取方法

不同的提取方法的原理及优缺点已在第 2 节中进行了概述。从绿色环保的角度来说,合适的提取方法可以减少能耗,提高提取工艺的经济性。

## 4 DESs 提取物的回收与 DESs 的回用

### 4.1 提取物的回收方法

DESs 常温下呈液态且不易挥发,传统的提取物回收方法如结晶法、蒸馏法等都不适用。目前研究中,回收方法基本都为大孔树脂吸附法(表 3)。

表 3 应用于提取物回收的树脂

树脂类型	回收物质	回收率/%
ME-2 <sup>[8]</sup>	黄酮类物质	79.5 ~ 85.0
HPD-826 <sup>[9]</sup>	黄酮类物质	57.14 ~ 89.25
C18 反相柱 <sup>[10]</sup>	黄酮类物质	92
HP-20 <sup>[12]</sup>	酚类物质	75 ~ 90
XAD-16 <sup>[14]</sup>	酚类物质	—
NKA-9 <sup>[15]</sup>	酚类物质	79.20 ~ 85.96
AB-8 <sup>[28]</sup>	儿茶素	72.1 ~ 86.1

### 4.2 DESs 的回用

“绿色化学”要求物质回收或可循环利用,因此,不少学者尝试了 DESs 回收重复使用。

Gu 等<sup>[11]</sup>将提取后的 DESs 进行分离再生。通

过 HPLC 分析,再生后的 DESs 与新制备的 DESs 基本一致,萃取出生物活性物质也相同。Jeong 等<sup>[10]</sup>通过简单的冷冻干燥得到再生 DESs,重复 3 次的萃取率分别是 91.9% (± 2.9%)、85.4% (± 2.3%) 和 82.6% (± 4.7%)。Huang 等<sup>[19]</sup>发现 DESs 重复使用会使蛋白的提取率明显下降。Abdul 等<sup>[26]</sup>得到的再生 DESs 颜色偏黄,可能是残留的提取物导致。

## 5 总结和展望

在阅读大量国内外文献的基础上,对 DESs 在分离提取中的应用、提取方法、影响因素以及 DESs 提取物的回收和 DESs 回用等几个方面的内容进行了综述。

DESs 制备简单、成本低廉,溶剂具有可设计性、提取能力高、环保,符合绿色化学的原则,但 DESs 常温下黏度较大,无挥发性,提取物回收较困难,目前用于研究的树脂回收率不高。

DESs 作为提取溶剂的研究未来可以关注以下几个方向:①现在用于分离提取的 DESs 多是二元 DESs,未来应向三元甚至多元 DESs 方向发展;②系统研究 DESs 的主要性质对提取能力的影响,获得 DESs 性质影响提取率的规律性数据;③研究提取过程中 DESs 组成成分与被提取成分之间的相互作用,阐明 DESs 提取的机制;④怎样通过理性设计制备黏度低的 DESs 或怎样降低 DESs 黏度;⑤新的高效从 DESs 中回收提取物方法的开发;⑥DESs 回用技术的进一步开发;⑦DESs 用于更多生物活性成分的分离提取。

## 参考文献

[1] Paiva A, Craveiro R, Aroso I, *et al.* Natural deep eutectic solvents-solvents for the 21st century[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(5): 1063 - 1071.

[2] 鲁超, 苏二正, 魏东芝, 等. 深共熔溶剂的生物催化应用[J]. 分子催化, 2015, (4): 390 - 401.

[3] García G, Aparicio S, Ullah R, *et al.* Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(4): 2616 - 2644.

[4] Dai Y, van Spronsen J, Witkamp G, *et al.* Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 766: 61 - 68.

[5] Zhang Q, De Oliveira V K, Royer S, *et al.* Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(21): 7108 - 7146.

[6] Tang B, Park H E, Row K H. Simultaneous extraction of flavonoids

from chamaecyparis obtusa using deep eutectic solvents as additives of conventional extractions solvents[J]. Journal of Chromatographic Science, 2015, 53(5): 836 - 840.

[7] Bi W, Tian M, Row K H. Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1285: 22 - 30.

[8] Wei Z, Wang X, Peng X, *et al.* Fast and green extraction and separation of main bioactive flavonoids from Radix Scutellariae[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 63: 175 - 181.

[9] Qi X, Peng X, Huang Y, *et al.* Green and efficient extraction of bioactive flavonoids from Equisetum palustre L. by deep eutectic solvents-based negative pressure cavitation method combined with macroporous resin enrichment[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 70: 142 - 148.

[10] Jeong K M, Lee M S, Nam M W, *et al.* Tailoring and recycling of deep eutectic solvents as sustainable and efficient extraction media[J]. J Chromatogr A, 2015, 1424: 10 - 17.

[11] Gu T, Zhang M, Tan T, *et al.* Deep eutectic solvents as novel extraction media for phenolic compounds from model oil[J]. Chemical Communications, 2014, 50(79): 11749 - 11752.

[12] Dai Y, Witkamp G, Verpoorte R, *et al.* Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in carthamus tinctorius L[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(13): 6272 - 6278.

[13] Park H E, Tang B, Row K H. Application of deep eutectic solvents as additives in ultrasonic extraction of two phenolic acids from herba artemisiae scopariae[J]. Analytical Letters, 2014, 47(9): 1476 - 1484.

[14] Garcia A, Rodriguez-Juan E, Rodriguez-Gutierrez G, *et al.* Extraction of phenolic compounds from virgin olive oil by deep eutectic solvents (DESs)[J]. Food Chemistry, 2016, 197(A): 554 - 561.

[15] Peng X, Duan M, Yao X, *et al.* Green extraction of five target phenolic acids from Ionicerae japonicae flos with deep eutectic solvent[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 157: 249 - 257.

[16] Helalat-Nezhad Z, Ghanemi K, Fallah-Mehrjardi M. Dissolution of biological samples in deep eutectic solvents: An approach for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons followed by liquid chromatography-fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1394: 46 - 53.

[17] Zeng Q, Wang Y, Huang Y, *et al.* Deep eutectic solvents as novel extraction media for protein partitioning[J]. The Analyst, 2014, 139(10): 2565.

[18] Xu K, Wang Y, Huang Y, *et al.* A green deep eutectic solvent-based aqueous two-phase system for protein extracting[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 864: 9 - 20.

[19] Huang Y, Wang Y, Pan Q, *et al.* Magnetic graphene oxide modified with choline chloride-based deep eutectic solvent for the solid-phase extraction of protein[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 877: 90 - 99.

无法大规模生产<sup>[5]</sup>。MG 作为 DMO 加氢反应的第一步产物,早期一般被认为是 DMO 加氢制 EG 的副产物而被抑制<sup>[7]</sup>,因此 DMO 加氢制 MG 非硅基催化剂研究较少。

厦门大学 Duan 等<sup>[8]</sup>制备了碳纳米管(CNT)负载的 Ag 催化剂,考察其在 DMO 加氢制 MG 反应中的性能,结果表明,当 Ag 负载量为质量分数 10% 时,DMO 转化率和 MG 选择性均在 99% 以上,优于其他载体制备的催化剂。复旦大学 Cui 等<sup>[9]</sup>采用蒸氨-浸渍法制备活性炭负载的铜基催化剂,与 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂倾向于生成乙二醇和乙醇不同,Cu/AC 催化剂表现出了高的乙醇酸甲酯选择性,500℃ 焙烧的 Cu/AC 催化剂在反应温度 220℃ 时,DMO 转化率 47%,乙醇酸甲酯选择性大于 99%。

中国科学院山西煤炭化学研究所 Chen 等<sup>[10]</sup>采用程序升温还原方法制备 Ni<sub>2</sub>P/TiO<sub>2</sub> 催化剂,反应结果表明,反应温度 210℃ 时,DMO 转化率 93.0%,MG 选择性 88.0%。此外,该催化剂表现出了优异的稳定性,反应温度 230℃,反应压力 3.0 MPa,液时空速 0.1 h<sup>-1</sup> 反应条件下连续稳定运行 3 600 h。中国科学院山西煤炭化学研究所 Kong 等<sup>[11]</sup>考察过滤温度对 Raney Cu 催化剂结构及反应性能的影响,发现过滤温度为 40℃ 时制备的催化剂在反应温度 210℃,体积液时空速 2.0 h<sup>-1</sup>,压力 2.5 MPa 下,MG 选择性 95.0%,同时讨论了催化剂的失活原因。表 1 给出了非硅体系催化剂 DMO 加氢制 MG 结果,从表 1 中可以看出,该反应活性组分以 Cu、Ni、Ag 为主,非硅载体涉及碳纳米管、活性炭、二氧化钛,Ag/

CNT 催化剂的反应结果优于其他体系。

表 1 非硅体系催化剂 DMO 加氢制 MG 结果

催化剂	反应温度/℃	氢酯比	DMO 转化率/%	MG 选择性/%
Ag/CNT <sup>[8]</sup>	220	80	>99	>99.9
Cu/AC <sup>[9]</sup>	220	120	47	>99
Ni <sub>2</sub> P/TiO <sub>2</sub> <sup>[10]</sup>	210	300	93	88
Raney Cu <sup>[11]</sup>	210	—	70	95.0

## 2 DMO 加氢制 EG 非硅基催化体系分析

DMO 加氢制 EG 催化体系以改性 Cu/SiO<sub>2</sub> 为主,该领域非硅基催化体系的研究主要围绕 Cu-Zn-Al、Cu/TiO<sub>2</sub>、Cu/ZrO<sub>2</sub> 催化体系展开。复旦大学戴维林课题组在此方面开展了大量工作,Wen 等<sup>[12]</sup>用沉积沉淀法制备了不同比例的 Cu-Zn-Al 催化剂,发现当三者摩尔比为 1:4:5 时,催化剂的活性最佳,该类催化剂连续反应 200 h 催化性能不变。Wen 等<sup>[13-14]</sup>进一步以羟基磷灰石为载体,采用蒸氨法制备 Cu 基催化剂,该催化剂表现出了不同于 Cu/SiO<sub>2</sub> 反应性能,在不同反应温度下可以实现乙醇酸甲酯或乙二醇的高选择性合成,反应温度 210℃ 时乙醇酸甲酯选择性 75%,反应温度 240℃ 时乙二醇选择性高于 90%,120 h 评价周期内催化剂保持良好的稳定性。Cui 等<sup>[15-16]</sup>以 ZrO<sub>2</sub> 为载体,通过改变载体酸碱性,在不同空速下实现乙二醇甲醚或乙二醇的高选择性合成,在较低液时空速条件下对乙二醇单甲醚收率可达 80%,较高液时空速条件

(上接第 33 页)

[20] Tang B, Bi W, Zhang H, *et al.* Deep Eutectic solvent-based HS-SME coupled with GC for the analysis of bioactive terpenoids in chamaecyparis obtusa leaves [J]. *Chromatographia*, 2014, 77 (3/4): 373-377.

[21] Zhang H, Tang B, Row K H. A green deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted method to extract astaxanthin from shrimp by-products [J]. *Analytical Letters*, 2014, 47 (5): 742-749.

[22] Tang B, Zhang H, Row K H. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples [J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38 (6): 1053-1064.

[23] Ho K C, Shahbaz K, Rashmi W. Removal of glycerol from palm oil-based biodiesel using new ionic liquids analogues [J]. *Journal of Engineering Science & Technology*, 2015: 98-111.

[24] Jeong K M, Lee M S, Nam M W, *et al.* Tailoring and recycling of deep eutectic solvents as sustainable and efficient extraction media

[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1424: 10-17.

[25] Jeong K M, Zhao J, Jin Y, *et al.* Highly efficient extraction of anthocyanins from grape skin using deep eutectic solvents as green and tunable media [J]. *Archives of Pharmacal Research*, 2015, 38 (12): 2143-2152.

[26] Abdul Hadi N M, Ng M H, Choo Y M, *et al.* Performance of choline-based deep eutectic solvents in the extraction of tocots from crude palm oil [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2015, 92 (11/12): 1709-1716.

[27] Das A K, Sharma M, Mondal D, *et al.* Deep eutectic solvents as efficient solvent system for the extraction of  $\kappa$ -carrageenan from *Kappaphycus alvarezii* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 930-935.

[28] Li J, Han Z, Zou Y, *et al.* Efficient extraction of major catechins in *Camellia sinensis* leaves using green choline chloride-based deep eutectic solvents [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (114): 93937-93944. ■