



您可能感兴趣的文章、专题：

盘点《煤炭学报》2020年热点论文

《煤炭学报》2021年第1期

“新锐科学家”专题

“深部岩体力学与开采理论”专题

“煤加工与洁净化工技术”专题

“黄河流域矿区生态保护与可持续发展”专题

“煤矿热动力灾害防控技术与装备”专题

“煤矿快速智能掘进理论与技术”专题

“煤系天然气聚集理论与勘探开发技术”专题

“低品质煤浮选过程强化”专题

含氮/硫芳香族化合物的溶剂萃取

贝鹏志^{1,2},李文英^{1,2}

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室,山西 太原 030024)

摘要:含氮/硫芳香族化合物的有效分离直接影响煤焦油下游加工工艺。绿色萃取剂离子液体(ILs)和低共熔溶剂(DESs)的出现为高效分离氮/硫芳香族化合物提供了新思路。煤焦油中的氮/硫化合物主要以杂环化合物的形式存在,虽然含硫量较低(质量分数为0.1%~0.4%),含氮量高(质量分数为0.6%~1.1%),但这些化合物结构特殊,如能分离出高纯度的化学品或化工产品单体,如吡啶、噻吩等,不仅可以有效提高这些化合物的利用价值,也会增加工厂生产效益。在总结了ILs/DESs对油品中氮/硫芳香族化合物萃取分离的基础上,评述了ILs/DESs与待分离物之间存在的氢键以及 π - π 相互作用的影响。氢键作为ILs/DESs萃取分离的主要驱动力,对氮/硫化合物分离效率的提高尤为重要,影响氢键作用的主要因素有:质子给予体的酸度,质子接受体的电负性,萃取剂取代基的大小等。此外,待分离样品煤焦油本身不仅组成繁多,结构复杂,而且含氮/硫化合物主要以芳香杂环的形式存在,因此,萃取剂与待分离物质之间的 π - π 作用在萃取分离的过程中同样有着不可或缺的作用,影响 π - π 相互作用的因素主要有:萃取剂环共轭体系的存在与否,萃取剂取代基吸/供电子能力,萃取剂本身溶剂化作用,金属离子的 π 络合作用等。除了上述影响溶剂萃取分离效果的2个本质因素外,为了提高分离效率和获得更好的化学品收率,溶剂萃取分离过程的操作条件也应考虑,如:①操作温度与氢键, π - π 相互作用之间定量关系;②ILs和DESs与氮/硫化合物之间的分子间作用力以及芳烃对分离过程的影响如何降低;③真实油品中化合物组成结构复杂,既有脂肪烃、芳烃、还存在醚类、酯类、不同杂原子的芳香族化合物,它们之间相互作用复杂、干扰严重。ILs/DESs对真实油品中含氮/硫化合物的分离如何排除这些干扰。为此,溶剂萃取分离含硫氮化合物的工作可能需要借助数学模型,通过计算分析,筛选出更为合理的溶剂体系,以提高从煤焦油中直接分离氮/硫芳香族化合物的萃取效率。

关键词:煤焦油;溶剂萃取;含杂原子的芳香族化合物;分离;氢键

中图分类号:TQ530 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2021)04-1113-08

Solvents extraction of nitrogen/sulfur-containing aromatic separation

BEI Pengzhi^{1,2}, LI Wenyi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology(Taiyuan University of Technology), Ministry of Education, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Efficient separation of sulfur/nitrogen-containing aromatic compounds has a direct impact on the quality and

收稿日期:2021-01-03 修回日期:2021-01-29 责任编辑:钱小静 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.QJ21.0004

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22038008)

作者简介:贝鹏志(1993—),男,辽宁辽阳人,博士研究生。E-mail: beipengzhi0129@link.tyut.edu.cn

通讯作者:李文英(1968—),女,山西大同人,教授。Tel:0351-6018453, E-mail: ying@tyut.edu.cn

引用格式:贝鹏志,李文英.含氮/硫芳香族化合物的溶剂萃取[J].煤炭学报,2021,46(4):1113-1120.

BEI Pengzhi, LI Wenyi. Solvents extraction of nitrogen/sulfur-containing aromatic separation[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(4): 1113-1120.



移动阅读

performance of coal tar processing process. Being green extraction solvents, the ionic liquids (ILs) and deep eutectic solvents (DESs) provide a novel route for the extraction and separation of sulfur/nitrogen-containing aromatic compounds from coal tar. Heterocyclic compounds are the primary existing form of sulfur/nitrogen-containing compounds in coal tar. Despite the lower contents of sulfur (0.1%~0.4%) and nitrogen (0.6%~1.1%) in coal tar, the structures of the sulfur/nitrogen-containing heterocyclic compounds are complex and typical. The separation of high purity chemical monomers (e.g., carbazole and thiophene) from coal tar could effectively improve their utilization value and the production efficiency of industries. For the efficient separation of sulfur/nitrogen-containing aromatic compounds of coal tar, the extraction of nitrogen/sulfur-containing aromatic compounds from coal tar using ILs/DESs is comprehensively summarized in this paper. The influential role of hydrogen bonding and π - π interaction during the extraction is reviewed. The hydrogen bonding is a key phenomenon for improving the separation of nitrogen/sulfur-containing aromatic compounds by ILs/DESs. This intriguing hydrogen bonding depends on various factors like the proton donor's acidity, the proton acceptor's electronegativity, the size of substitutional groups of extraction solvent, etc. Besides the hydrogen bonding, the π - π interaction generated between the extractant solvent and the aromatic heterocycles of coal tar, which possess sulfur/nitrogen in their complex structure, also plays a pivotal role during the extraction. The occurrence of π - π interaction is governed by several key factors including the conjugation of π -bonds in extraction solvent, the electron attracting or donating ability of substituents in extraction solvent, the solvation effect of extraction solvent, and the π -complexation of metal ions. In addition to hydrogen bonding and π - π interaction, the operating conditions remarkably influence the separation efficiency and the yield of chemical monomers. For the successful extraction process by ILs/DESs, a few key concepts should be understood, including ① the quantitative relationship connecting the operating temperature, with hydrogen bonding and π - π interaction; ② the in-depth knowledge about the intermolecular forces between ILs/DESs and nitrogen/sulfur-containing aromatic compounds; ③ the methods to reduce the influence of aromatics on the separation process; ④ the knowledge about the complex mixture of real oil, which includes the aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, ethers, esters and diverse heterocycle aromatic compounds, and how to reduce the influence of this complex mixture of real oil on the efficiency of ILs/DESs during the separation of sulfur/nitrogen-containing aromatic compounds from real oil. Therefore, for the better understanding of above-mentioned key concepts, it seems very essential to screen out a reasonable solvent system by calculation and analysis using a mathematical model, which would show the ways to improve the extraction efficiency of sulfur/nitrogen-containing aromatic compounds in the coal tar processing technology.

Key words: coal tar; solvents extraction; heteroatom aromatics; separation; H-bond

液体燃料是指能产生热能或动能的液态可燃物质,主要由烷烃、烯烃、环烷烃、芳香烃以及氮/硫芳香族化合物组成,但是氮/硫化合物的存在,会严重影响油品的质量。

当前,用于脱除油品中氮/硫化合物主要工艺为加氢反应,其反应过程复杂,工艺条件苛刻,并耗氢。综合已有工作^[1-4],研究者们基本达成共识,认为先对氮/硫化合物进行溶剂萃取粗分离,再通过加氢反应脱除至质量分数深度 10^{-6} 或者更低,不仅可以获得高附加值化学品,还可以实现节能降耗。但分离存在的问题是,传统萃取剂后续完全回收困难^[5],污染环境。离子液体(ILs)和低共熔溶剂(DESs)作为新型“绿色溶剂”,由于其具有良好的稳定性、选择性等特点,得到研究者青睐。将其作为萃取剂用于煤焦油中氮/硫芳香族化合物的脱除,预期萃取效果会有优异表现。

煤焦油中氮/硫杂环化合物是煤热解中特有产物,用途广泛,具有较高的经济价值^[6]。


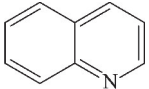
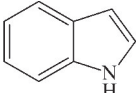
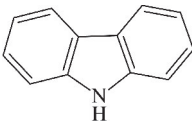

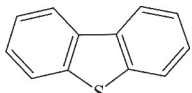
2000年以来,ILs和DESs逐渐用于汽柴油中萃取脱除硫氮化合物研究,但鲜有萃取剂与油品中氮/硫化合物的相互作用机制探讨。因此,笔者以煤焦油为待分离物,总结了ILs和DESs对油品中氮/硫化合物萃取分离的研究工作进展和分离机制,以期为ILs和DESs应用于煤焦油精制提供借鉴。

1 ILs/DESs 萃取油品中含氮化合物

常见的含氮化合物主要分为碱性含氮化合物和非碱性含氮化合物,碱性含氮化合物主要有吡啶,喹啉,异喹啉等,非碱性含氮化合物主要有吡咯,吡啶和呋唑等,典型的含氮、含硫化合物的结构及用途见表1。

表1 煤焦油中典型的氮/硫芳香族的结构及用途

Table 1 Structures and applications of typical nitrogen/sulfur-containing aromatic compounds in coal tar

名称	结构式	用途
吡啶		除草剂, 杀虫剂, 染料, 制药中间体
喹啉		杀虫剂, 染料, 合成药物
吲哚		香料, 医药
咔唑		光电导体, 感光材料, 染料, 特种油墨, 医药
噻吩		染料, 医药, 树脂
二苯并噻吩		有机合成, 日化, 制药中间体

1.1 ILs 萃取油品中含氮化合物

2004—2016年, ILs 主要对汽油和柴油中含氮化合物的萃取分离脱除。2017年, ZHANG 等^[7]发现 ILs ([Bmim][Cl], [Bmim][Br], [Bmim][BF₄], [Bpy][Cl] 等) 对煤焦油中吲哚和咔唑的萃取效率和选择性更高, ILs 与吲哚和咔唑之间可以形成较高电负性的氢键。2019年 CHEN 等^[8]发现 [Bmim][DCN] 对煤焦油中咔唑的萃取效果较好, 经密度泛函理论量化计算验证了 ILs 与咔唑之间存在较强的氢键作用。同年, XU 等^[9]通过 COSMO-SAC 体系建立了包含 39 种阳离子和 29 种阴离子的 ILs 数据库, 证实 ILs 结构的不同会影响 ILs 与含氮化合物之间氢键的强弱, 进而影响萃取效果。

1.2 DESs 萃取油品中含氮化合物

相较于 ILs, 利用 DESs 对油品中含氮化合物萃取分离的起步较晚。2014年, HIZADDIN 等^[10]运用 COSMO-RS 模型筛选了 94 种不同类型的 DESs 用于柴油脱氮, 发现季铵盐和季膦盐型 DESs 与含氮化合物之间能形成更强的氢键, 脱除效果较好, 同时对使用 DESs 的经济性和生产成本进行了评估, 这对 DESs 的选取和工业应用具有一定的指导。ALI 等^[11]则进一步推进了 DESs 在萃取脱氮方面的应用, 发现氢键供体和受体的双重作用使燃料油中吡啶和咔唑的脱

除效率提升明显。KUCAN 等^[12]则验证了 DESs 黏度对脱氮效率的影响。以上研究主要集中在二元体系 DESs。李煜惠^[13]制备出含有结合水的三元混合型 DESs, 将其用于吲哚和咔唑的萃取分离, 发现结合水的存在可以显著提高脱氮效率, 因为水分子加入有利于萃取过程溶剂空穴的产生。与此同时, DESs 萃取脱氮相平衡研究也在同步进行中。2016年, SANDER 等^[14]研究了 {氯化胆碱/尿素+吡啶+正己烷} 和 {氯化胆碱/丙三醇+吡啶+正己烷} 的相平衡, 之后 WARRAG 等^[15]考察了 {正己烷+吡啶+DESs}, {正庚烷+吡啶+DESs}, {正己烷+苯并噻唑+DESs}, {正庚烷+苯并噻唑+DESs} 4 个体系的三元液-液平衡数据, 结果均表明 DESs 对油品中的含氮化合物具有良好的分离作用, DESs 萃取脱氮相平衡的研究使得 DESs 分离含氮化合物的研究体系更加完备。

2020年, 魏贤勇课题组^[16]经过实验对比得到氯化胆碱/丙二酸型 DESs 对煤焦油中含氮化合物的分离效果更好, 并发现 DESs 与含氮化合物之间 X-H... π 等作用的存在提高了分离效率, 为未来 DESs 应用于煤焦油的分离提供借鉴。

2 ILs/DESs 萃取油品中含硫化物

常见的含硫化物通常也分为 2 类, 即活性硫化物和非活性硫化物, 活性硫化物主要有单质硫, 硫化氢, 硫醇等, 非活性硫化物主要有噻吩, 苯并噻吩, 二苯并噻吩等, 典型含硫化物的结构见表 1。

2.1 ILs 萃取分离油品中含硫化物

2001年, 在 BÖSMANN 等^[17]发现 ILs 可以完成二苯并噻吩的脱除之后, 各种类型的 ILs 开始用于油品脱硫。有研究指出, 阴、阳离子尺寸的不同会导致脱硫效果的差异, 阴离子: Tf₂N⁻ > OTf⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻, 阳离子: 吡啶 > 咪唑 > 吡咯烷酮^[18], 这种阴、阳离子萃取效果的直接比较, 为脱硫过程 ILs 的选择提供了参考。对于金属卤化物 ILs, 铁型 ILs 与锌型 ILs 的脱硫效果要优于铝型 ILs 和铜型 ILs, 这是由于铝/铜型 ILs 的黏度较大, 不利于萃取过程^[19-23], 而且, 金属卤化物型的 ILs 容易生成 HCl 的问题尚未解决。有研究发现, 质子型 ILs 活性氢与含硫化物之间形成的氢键更强, ILs 的黏度也更低, 这使得质子型 ILs 的脱硫效率明显提高^[24-25], 但质子型 ILs 的制备过程较为复杂, 产品纯度较低, 因此, 其应用范围不如普通 ILs。

ILs 起初应用在煤脱硫时, 常被用作加强氧化脱硫的一种有效添加剂, 而直接利用 ILs 对煤焦油萃取含硫芳香族化合物的研究鲜有报道。

2.2 DESs 萃取分离油品中含硫化合物

2013年,LI等^[3]发现,四丁基氯化铵型DESs与含硫化合物之间的氢键更强,脱硫效果更好。之后,JHA等^[26]补充了热力学模型对液-液萃取平衡情况的影响,进一步完善了DESs脱硫体系,常规型DESs的脱硫效果获得了肯定。与此同时,多种新型DESs逐渐被开发,甲苯型DESs由于苯环结构的存在会提高与待分离物质之间 $\pi-\pi$ 相互作用,能够深度脱除3-甲基噻吩、苯并噻吩和二苯并噻吩3种硫化物^[27]。由2.1节所述,ILs也具有较好的脱硫效率,为了将ILs和DESs的脱硫效果最大化,2016年,JIANG等^[28]将ILs作为氢键受体来制备新型的离子液体DESs,以1-甲基咪唑和二乙醇胺为氢键受体,丙酸和硝酸为氢键供体制备出3种DESs并应用于燃料油的萃取脱硫,结果发现,离子液体DESs黏度降低,稳定性较好,萃取效率提高明显。杨楠楠等^[29]则直接利用咪唑及其衍生物制备DESs,克服了咪唑型ILs中阴、阳离子静电力的相互作用,形成了稳定的DESs,之后应用于油品中二苯并噻吩的脱除,脱硫效果较好。可见,ILs和DESs能够协同脱除含硫化合物。

在实际油品中,氮/硫化物通常同时存在,因此,考察氮/硫化物在油品脱除过程中的相互影响具有实际意义,LIMA等^[30]利用制备的4种DESs对含氮化合物(吡啶和咪唑)和含硫化合物(噻吩和二苯并噻吩)进行了同时脱除研究,结果发现,氮化物在脱除过程中稳定性更好。随着研究的深入,DESs三元体系相图的研究也逐渐开展,WARRAG等^[31]分别考察了{正辛烷+噻吩+DESs}体系和{正己烷+噻吩+DESs}体系,通过相图的变化进一步说明不同类型DESs萃取能力的高低。该团队近期又发表了DESs萃取脱除硫化物体系参数的研究^[32],为以后利用相图考察DESs萃取分离过程提供了借鉴。同时,DESs对硫化物的脱除也具有良好的效果^[33]。可见,DESs对活性硫化物和非活性硫化物均表现出良好的脱除能力。但是,同ILs一样,DESs用于煤焦油中含硫化合物的分离鲜有报道。

3 ILs/DESs 的回收再生以及氮/硫化物萃取效果的比较

有效回收ILs/DESs使得氮/硫化物萃取分离工艺更加完整。目前,反萃取法广泛应用于ILs/DESs的回收再生。对于ILs,常见的反萃取剂有水^[23],甲基叔丁基醚^[34],环戊烷^[35]等。对于DESs,常见的反萃取剂有正己烷^[36],乙酸乙酯^[37],四氯化

碳^[38]等。以上研究均表明,ILs和DESs再生后,其萃取能力几乎完全恢复,因此,可以利用循环再生的ILs/DESs,对氮/硫化物进行多次萃取,以提高产品纯度。图1为ILs和DESs对模拟油中吡啶^[1,7,11,39]、噻吩^[2,39-41]、咪唑^[7,13,30,42]、咪唑^[1,2,7,30]、噻吩^[43-45]和二苯并噻吩^[26-27,46-47]多次萃取效果的比较,可以看出,DESs的脱除效果优于ILs,更具潜力。但是,实际应用中,真实油品的组成更复杂,组分间相互影响因素更多,因此,对ILs/DESs萃取分离的作用机制要有明确的归类认知,才能实现针对性的精准分离。

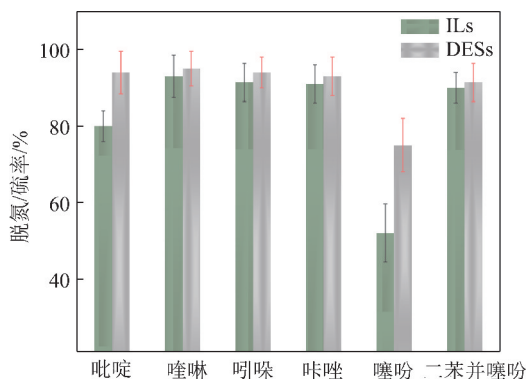


图1 ILs/DESs 萃取含氮/硫化物效果比较

Fig. 1 Comparison of extraction N/S-containing aromatics with ILs/DESs

4 ILs/DESs 萃取油品中含氮/硫化物的作用机制

煤焦油中含有质量分数为0.6%~1.1%的氮,0.1%~0.4%的硫,多以氮/硫杂环化合物形式存在,主要有咪唑,二苯并噻吩以及少量的咪唑,吡咯,苯并噻吩,噻吩等。氮/硫杂环化合物单体利用价值高,对后续煤焦油的进一步加工影响也较大。因此,对ILs/DESs与氮/硫化物之间相互作用的归纳与总结,有利于发展煤焦油加工精制工艺。

4.1 氢键

氢键作为ILs/DESs萃取分离的主要动力,对氮/硫化物分离效率的提升尤为重要。ILs/DESs与待分离物之间形成的氢键属于分子间氢键,如图2所示,影响其相互作用的主要因素有:质子给予体的酸度,质子接受体的电负性,萃取剂取代基大小及操作温度等。①对于质子给予体的酸度,其酸度越强,提供质子的能力增强,与待分离物质之间形成的氢键较强,有利于分离效率的提高;过低的酸度会导致萃取剂与待分离物质之间的亲和力不足,萃取效果不明显。但过高的酸度可能导致萃取剂本身发生化学变化,改变自身的物理化学性质^[11],因此,要在合适范围内提升质子给予体的酸度才能获得良好的分离效果;

② 质子受体通常是电负性较大的原子,或具有较高电子云密度的物质。卤素原子的电负性较大,形成氢键的作用较强,价格较低,当前,Cl,Br型 ILs/DESs 应用更多些^[48-49];③ 对于萃取剂上取代基的大小,取代基越大,产生的空间位阻也越大,不利于与待分离物质之间氢键的形成。比如,ILs 所接的烷基链较短时,空间位阻小,萃取效率提高明显^[50];④ 对于温度,一般情况下,温度升高,氢键作用会变弱,氢键数目会减少,萃取效率降低,但目前温度与萃取分离效率之间的定量关系并不明确。

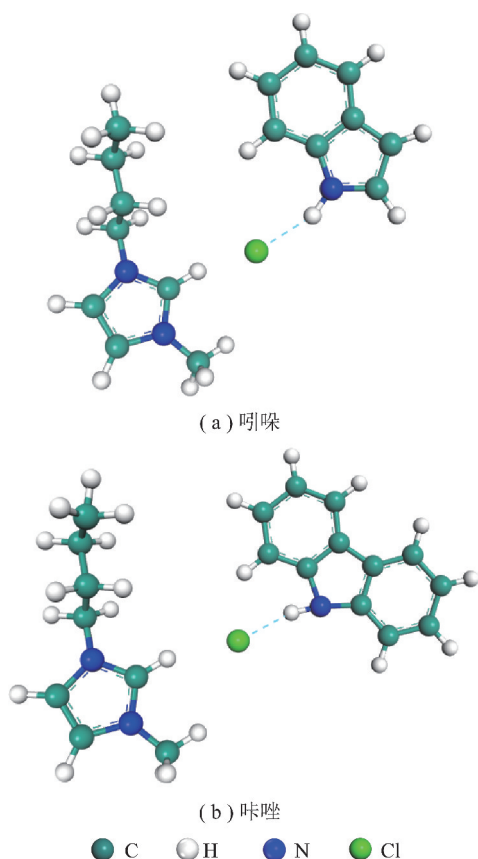


图2 [Bmim][Cl]与吲哚和咔唑之间的氢键作用^[7]

Fig. 2 H-bond among [Bmim][Cl], indole and carbazole^[7]

此外, X-H... π 键也被认为是氢键的一种,此时的 π 键由于具有较高电子云密度,作为质子接受体而存在,有研究则充分利用了 DESs 与吲哚和喹啉分子之间形成的 X-H... π 键进行萃取分离,如图3所示^[16],发现分离效率明显提高。

4.2 π - π 相互作用

由于煤焦油中氮/硫化合物主要以芳香杂环的形式存在,因此,萃取剂与待分离物质之间的 π - π 作用在萃取分离的过程中有着不可或缺的作用。影响 π - π 相互作用的主要因素有:萃取剂中环共轭体系的存在与否,萃取剂取代基吸/供电子能力,萃取剂本身溶剂化作用的影响,金属离子的 π 络合作用以及操作

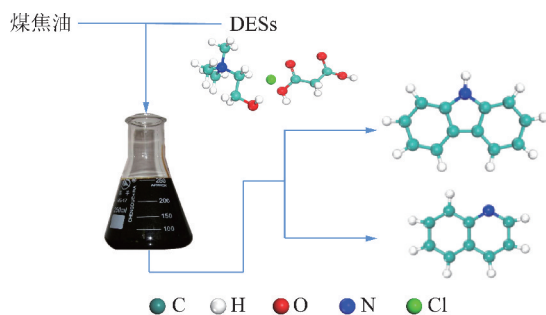


图3 DESs与吲哚和喹啉之间的相互作用^[16]

Fig. 3 Interaction among DESs, carbazole and quinoline^[16]

温度等。① 若萃取剂本身存在环共轭体系的物质,此时与待分离物质之间形成的 π - π 相互作用较强,会提高萃取分离效率。比如,芳香族的引入,会增强 DESs 与待分离物质之间的 π - π 作用,提高分离效率;② π - π 作用主要是静电效应,而非一种短程效应^[51],因此,取代基的吸/供电子能力会直接影响环上电子云密度的大小,进而影响 π - π 相互作用。吸电子基使环上电子云密度减小,供电子基使环上电子云密度增加。当萃取剂中存在吸电子基团时,有助于体系的稳定,对 π - π 作用比较有利,可以提高萃取分离效率^[1,52];③ 萃取剂本身对待分离物质的溶剂化作用是不可忽视的,溶剂的极性会影响物质在溶液中的存在形态,可能使待分离物质形成折叠态或展开态,而展开态会提供更大的 π - π 作用位点,提高萃取效率,但是溶剂化对分离效率的影响鲜有报道;④ 金属离子与待分离物质之间由于发生了 π 络合的作用,使得分离效率有所提高,但是金属离子的存在会增大萃取剂黏度,不利于萃取分离的传质过程^[19-20];⑤ 当温度较低时, π - π 相互作用以面面平行构型为主;随着温度升高,构型会由面面平行逐渐变为边面堆积,甚至破坏 π - π 相互作用。目前鲜见关于萃取分离过程中操作温度与 π - π 构型关系的报道。

相较于氢键的作用,目前对溶剂萃取分离过程中 π - π 作用的探究还不够全面,因此,利用萃取剂与待分离物质之间的 π - π 作用进行萃取分离,需要更加深入的理论指导。

4.3 其他因素

除了氢键, X-H... π 和 π - π 作用之外, ILs/DESs 宏观体系黏度的大小,也会直接影响萃取分离传质效率,黏度较大,传质阻力增强,虽然金属离子型 ILs 的黏度较大,但是,可以将 ILs 中阴阳离子之间的静电力转变为较弱的范德华力,来降低 ILs 的黏度,大幅度提高分离效率^[22]。同时,在 DESs 中引入第3组分,可以削弱原来 DESs 中的力场分布,使溶剂结构变得更加松散,有利于萃取过程中溶剂空穴的产生,

从而提高分离效率^[13]。

待分离物质体系的碱性与否,也会影响萃取行为,碱性较强的体系,DESs的分离行为可能从氢键的化学行为转变为酸碱之间的相互作用。因此,有研究对于碱性含氮化合物与非碱性含氮化合物的萃取行为进行了比较,发现,对于碱性含氮化合物萃取原理为酸碱萃取,对于非碱性含氮化合物来说,极性萃取行为则是主要机制^[2]。

5 结语与展望

ILs和DESs作为绿色溶剂,可以萃取油品中氮/硫化物,ILs和DESs与氮/硫化物之间的氢键, $X-H\cdots\pi$, $\pi-\pi$ 相互作用是萃取分离的主要动力。对于氢键来说,氢键供体、受体的性质以及萃取剂取代基的大小,均会影响氢键的强弱;对于 $\pi-\pi$ 作用来说,萃取剂中环共轭体系的存在与否,取代基的吸/供电子能力以及金属离子 π 络合作用,均会影响 $\pi-\pi$ 相互作用。今后应着重在以下几方面探讨研究,以提高并改进ILs和DESs对含氮、硫化物萃取分离过程。

(1)萃取过程中温度的影响,目前并无操作温度与氢键, $\pi-\pi$ 相互作用之间定量关系的描述。

(2)真实油品中化合物组成结构复杂,既有脂肪烃、芳烃、还存在醚类、酯类、不同杂原子的芳香族化合物,它们之间干扰严重。利用ILs/DESs对真实油品中氮/硫化物进行分离时,应尽量排除这些化合物干扰。

(3)ILs和DESs目前多应用于汽柴油中氮/硫化物的脱除,对组成组分更为复杂的煤焦油中氮/硫化物萃取出高附加值化学品、并有效与芳烃分离的研究较少。

因此,未来需要借助数学模型,建立更为合理的萃取分离体系,对组分繁多、基团种类复杂的煤焦油进行精准分离,获得含量少但有价值的化学品或中间体。

参考文献 (References):

- [1] ASUMANA C, YU G, GUAN Y, et al. Extractive denitrogenation of fuel oils with dicyanamide-based ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(11): 3300-3305.
- [2] LI Z, LIU D, MEN Z, et al. Insight into effective denitrogenation and desulfurization of liquid fuel with deep eutectic solvents: An innovative evaluation criterion to filtrate extractants using the compatibility index[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(13): 3112-3120.
- [3] LI C, LI D, ZOU S, et al. Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2793-2799.
- [4] 胡浩权. 煤直接转化制高品质液体燃料和化学品[J]. *化工进展*, 2016, 35(12): 4096-4098.
HU Haoquan. Coal direct conversion to high quality liquid fuels and chemicals[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(12): 4096-4098.
- [5] 易兰, 李文英, 冯杰. 离子液体/低共熔溶剂在煤基液体分离中的应用[J]. *化工进展*, 2020, 39(6): 2066-2078.
YI Lan, LI Wenying, FENG Jie. Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in the separation of coal-based liquids[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(6): 2066-2078.
- [6] 郭艳玲, 胡俊鸽, 周文涛, 等. 我国高温煤焦油深加工现状及发展趋势[J]. *现代化工*, 2014, 34(8): 11-14.
GUO Yanling, HU Junge, ZHOU Wentao, et al. Status and development of deep-processing high temperature coal tar in China[J]. *Modern Chemical Industry*, 2014, 34(8): 11-14.
- [7] ZHANG L, XU D, GAO J, et al. Extraction and mechanism for the separation of neutral N-compounds from coal tar by ionic liquids[J]. *Fuel*, 2017, 194: 27-35.
- [8] CHEN Y F, ZONG Z M, LI X K, et al. An effective approach for separating carbazole and its derivatives from coal-tar-derived anthracene oil using ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(1): 513-522.
- [9] XU D, ZHANG M, GAO J, et al. Separation of heterocyclic nitrogen compounds from coal tar fractions via ionic liquids: Cosmo-Sac screening and experimental study[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2019, 206: 1-19.
- [10] HIZADDINH F, RAMALINGAM A, HASHIM M A, et al. Evaluating the performance of deep eutectic solvents for use in extractive denitrogenation of liquid fuels by the conductor-like screening model for real solvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(11): 3470-3487.
- [11] ALIM C, YANG Q, FINE A A, et al. Efficient removal of both basic and non-basic nitrogen compounds from fuels by deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(1): 157-164.
- [12] ZAGAJSKIKUĆAN K, PERKOVIĆ M, CMRK K, et al. Betaine + (glycerol or ethylene glycol or propylene glycol) deep eutectic solvents for extractive purification of gasoline[J]. *Chemistry Select*, 2018, 3: 12582-12590.
- [13] 李煜惠. 低共熔溶剂分离含氮化合物的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
LI Yuhui. Separation of nitrogen compounds by deep eutectic solvents[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [14] SANDER A, ROGOŠIĆ M, SLIVAR A, et al. Separation of hydrocarbons by means of liquid-liquid extraction with deep eutectic solvents[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2016, 34(1): 86-98.
- [15] WARRAG S E E, ALLI R D, KROON M C. Liquid-liquid equilibrium measurements for the extraction of pyridine and benzothiazole from n-alkanes using deep eutectic solvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(11): 4882-4890.
- [16] YAN W W, ZONG Z M, LI Z X, et al. Effective separation and purification of nitrogen-containing aromatics from the light portion of

- a high-temperature coal tar using choline chloride and malonic acid: Experimental and molecular dynamics simulation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(25): 9464–9471.
- [17] BÖSMANNA, DATSEVICH L, JESS A, et al. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 2001(23): 2494–2495.
- [18] PLAYER L C, CHAN B, LUI M Y, et al. Toward an understanding of the forces behind extractive desulfurization of fuels with ionic liquids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4087–4093.
- [19] ZHANG S, ZHANG Q, ZHANG Z C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(2): 614–622.
- [20] HUANG C P, CHEN B H, ZHANG J, et al. Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(6): 1862–1864.
- [21] 张傑, 黄崇品, 陈标华, 等. 用[BM IM][Cu₂Cl₃]离子液体萃取脱除汽油中的硫化物[J]. *燃料化学学报*, 2005, 33(4): 431–434.
- ZHANG Jie, HUANG Chongpin, CHEN Biaohua, et al. Extractive desulfurization from gasoline by [BM IM][Cu₂Cl₃][J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, 33(4): 431–434.
- [22] KO N H, LEE J S, HUH E S, et al. Extractive desulfurization using Fe-containing ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(3): 1687–1690.
- [23] CHEN X, YUAN S, ABDELTAWAB A, et al. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 133: 187–193.
- [24] LI Z, LI C, CHI Y, et al. Extraction process of dibenzothiophene with new distillable amine-based protic ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(6): 3723–3727.
- [25] LI Z, XU J, LI D, et al. Extraction process of sulfur compounds from fuels with protic ionic liquids[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(21): 15892–15897.
- [26] JHA D, HAIDER M B, KUMAR R, et al. Extractive desulfurization of fuels using diglycol based deep eutectic solvents[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104182.
- [27] TANG X D, ZHANG Y F, LI J J, et al. Deep extractive desulfurization with arenium ion deep eutectic solvents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(16): 4625–4632.
- [28] JIANG W, LI H, WANG C, et al. Synthesis of ionic-liquid-based deep eutectic solvents for extractive desulfurization of Fuel[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(10): 8164–8170.
- [29] 杨楠楠, 王强, 邓桂春, 等. 一种低共熔溶剂在深度萃取模拟油脱硫中的应用[J]. *精细化工*, 2018, 35(7): 1176–1181.
- YANG Nannan, WANG Qiang, DENG Guichun, et al. Deep extractive desulfurization from model oil by new type of DESs[J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(7): 1176–1181.
- [30] LIMA F, DAVE M, SILVESTRE A J D, et al. Concurrent desulfurization and denitrogenation of fuels using deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11341–11349.
- [31] WARRAG S E E, RODRIGUEZ N R, NASHEF I M, et al. Separation of thiophene from aliphatic hydrocarbons using tetrahexylammonium-based deep eutectic solvents as extracting agents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62(9): 2911–2919.
- [32] WARRAG S E E, DARWISH A S, ABUHATAB F O S, et al. Combined extractive dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of oil fuels using deep eutectic solvents: A parametric study[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(25): 11723–11733.
- [33] WANG B, CHENG J, WANG D D, et al. Study on the desulfurization and regeneration performance of functional deep eutectic solvents[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(25): 15353–15361.
- [34] LI J, LEI X J, TANG X D, et al. Acid dicationic ionic liquids as extractants for extractive desulfurization[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 4079–4088.
- [35] REN Z, ZHOU Z, LI M, et al. Deep desulfurization of fuels using imidazole anion-based ionic liquids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(2): 1890–1900.
- [36] JI Y, HOU Y, REN S, et al. Removal of the neutral oil entrained in deep eutectic solvents using an anti-extraction method[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 160: 27–33.
- [37] JIAO T, GONG M, ZHUANG X, et al. A new separation method for phenolic compounds from low-temperature coal tar with urea by complex formation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 29: 344–348.
- [38] MAO C F, ZHAO R X, LI X P. Phenylpropanoic acid-based DESs as efficient extractants and catalysts for the removal of sulfur compounds from oil[J]. *Fuel*, 2017, 189: 400–407.
- [39] ZHU S, XU J, CHENG H, et al. Poly(ethylene glycol) diacid-based deep eutectic solvent with excellent denitrogenation performance and distinctive extractive behavior[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(10): 10380–10388.
- [40] 刘洁. 功能化离子液体在油品脱氮中的应用及其机理研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- LIU Jie. Mechanism and performance of functionalized ionic liquids in denitrogenation of fuel oils[D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2017.
- [41] LI J, ZENG K, XU H, et al. Denitrification of fuel oil by hydrogen-sulfate pyrazolium-based ionic liquids[J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(35): 11469–11473.
- [42] JIAO T, ZHUANG X, HE H, et al. An ionic liquid extraction process for the separation of indole from wash oil[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(10): 4846–4846.
- [43] PLAYER L C, CHAN B, LUI M Y, et al. Toward an understanding of the forces behind extractive desulfurization of fuels with ionic liquids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4087–4093.
- [44] LI J J, XIAO H, TANG X D, et al. Green carboxylic acid-based deep eutectic solvents as solvents for extractive desulfurization[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(7): 5411–5418.
- [45] 朱国强. 新型低共熔脱硫剂的合成及其在燃油萃取脱硫中的应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.

- ZHU Guoqiang. Synthesis of deep eutectic solvents and their application in extractive desulfurization of oil[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2018.
- [46] KAREEM J H, ABBOTT A P, RYDER K. Shifting desulfurization equilibria in ionic liquid-oil mixtures[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(2): 1106–1113.
- [47] FANG D, WANG Q, LIU Y, et al. High-efficient oxidation-extraction desulfurization process by ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium trifluoroacetic acid[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(10): 6677–6682.
- [48] XIE L L, FAVRE Reguillon A, WANG X X, et al. Selective extraction of neutral nitrogen compounds found in diesel feed by 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride[J]. *Green chemistry*, 2008, 10(5): 524–531.
- [49] CERÓN M, GUZMAN Lucero D, PALOMEQUE J, et al. Parallel microwave-assisted synthesis of ionic liquids and screening for denitrogenation of straight-run diesel feed by liquid-liquid extraction[J]. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 2012, 15: 427–432.
- [50] ANANTHARAJ R, BANERJEE T. Fast solvent screening for the simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrication of diesel oil using ionic liquids[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(6): 2770–2785.
- [51] HUNTER C. Arene—arene interactions: Electrostatic or charge transfer? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1993, 32(11): 1584–1586.
- [52] 王宇宙, 吴安心. 芳环超分子体系中的 π - π 作用[J]. *有机化学*, 2008, 28(6): 997–1011.
- WANG Yuzhou, WU Anxin. π - π Interaction in aromatic supramolecular system [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(6): 997–1011.