

煤液化油中酚类化合物的提取利用研究

高振楠

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013)

摘 要: 综述了利用碱性溶液洗脱、过热水萃取、醇/水萃取、盐类水溶液、超临界流体萃取、压力晶析等方法用于煤液化油提酚和粗酚粗制的研究进展,并结合研究实践和认识,提出了应将可逆络合萃取、协同-络合萃取等新萃取方式引入该领域。

关键词: 煤液化油; 酚类化合物; 煤焦油; 可逆络合萃取

中图分类号: TQ529.1 文献标志码: A

Study on the phenolic compounds extraction and application in coal liquefaction oils

GAO Zhen-nan

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute Beijing 100013, China)

Abstract: Based on the achievements and research practice, research development of phenolics extraction of coal liquefaction and purification of crude phenol were reviewed by means of alkaline solution elution, superheated water extraction, alcohol/H₂O extraction, aqueous salts extraction, supercritical fluid extraction, extraction and pressure crystalline precipitation. The suggestions of these techniques in the fields of research of phenolic extraction and development of new extraction techniques reversible complexation extraction and cooperative complexation extraction were put forward.

Key words: coal liquefaction oils; phenolic compounds; coal tar; reversible complexation extraction

煤炭直接液化(以下简称“煤液化”)产物煤液化油含有种类丰富且数量可观的酚类化合物^[1-4],而酚类化合物是农药、医药、印染、香料等多个精细化工行业的宝贵原料和重要的精细化工中间体,具有极高的经济附加值。因此,如何高效提取和合理利用煤液化油中富含的高附加值酚类化合物将进一步提升煤液化技术的经济性、拓宽煤液化油的综合利用途径、增强煤液化自身的竞争优势。由于国内外研究者一直致力于提高煤液化过程的稳定性和经济性,研究领域主要集中在工艺流程的优化、催化剂的开发和油品加氢催化剂的改进等方面,对于煤液化油中酚类化合物提取与利用缺乏系统研究。鉴于煤液化油与煤焦油在组成和酚类化合物分布方面有一定的相似性,由此可以借鉴和改进高效的煤焦油提酚方法,同时相关领域中新方法、新工艺的应用,也为煤液化油提取酚类

化合物提供了多种新的选择。本文在总结前人在煤焦油和煤液化油中酚类相关研究的基础上,并结合笔者的研究实践,评述和初步探讨了煤液化油中酚类化合物的提取与利用研究进展,并提出了今后的研究方向。

1 酚类化合物的组成

研究煤液化油中酚类化合物的提取与利用,必须先了解其组成。文献[2]已表明,影响煤液化油中酚类化合物组成的因素有煤种、煤阶、反应温度、催化剂、反应压力等。Curt等^[5]分析了SRC-II工艺液化油中间馏分(沸点180~392℃)中的酚类化合物。他们使用不同溶剂顺序抽提煤液化油,得到富集酚类化合物的甲醇/CO₂溶液,通过蒸发除去溶剂甲醇/CO₂后,确定出酚类混合物中的29种单体酚。单体

酚包括苯酚、烷基苯酚、茚酚、萘酚和联苯酚。Richard等^[6]使用非极性DB-1型毛细管柱分离酚类混合物,认为酚类化合物集中分布在沸点为175~315℃的馏分中。质谱定性分析结果显示单体酚为苯酚、茚酚、萘酚和联苯酚以及他们各自的直链烷基取代物。笔者曾以胜利褐煤为原料,在0.1 t/d煤直接液化连续试验BSU装置上取得的液化油(IBP~400℃),先用NaOH碱溶液和乙醚结合方法抽提分离得到较纯的富集酚类化合物,然后利用衍生化试剂处理酚类化合物^[7],在实验选用的条件下,各种酚类同分

异构体间能得到很好的分离,峰形尖锐,同时还扩大了检测范围。通过GC/MS色质联用检测手段,定性定量分析了38种单体酚类化合物,使用与标准物保留时间对照以及质谱定性2种方法定性,建立多级校正表外标法定量分析,酚类化合物主要由(烷基)苯酚、(烷基)萘酚、(烷基)茚满酚、(烷基)萘满酚及联苯酚5部分组成,其中,苯酚侧链取代基最高碳数为C₆;烷基茚酚侧链最高碳数为C₄;烷基萘酚(包括萘满酚)侧链最高碳数为C₃;烷基联苯酚以C₂-联苯酚为主。煤液化油中酚类化合物组成见表1。

表1 煤液化油中酚类化合物分析结果

Table 1 Identification and concentration of phenolic compounds in coal liquefaction oils

序号	酚类化合物名称	占检出总酚的百分比/%	序号	酚类化合物名称	占检出总酚的百分比/%	序号	酚类化合物名称	占检出总酚的百分比/%
1	苯酚	10.2	14	5-甲基-2-乙基酚	1.5	27	5-茚满酚	2.9
2	邻甲酚	9.6	15	2-甲基-4-乙基酚	1.3	28	1-萘酚	1.6
3	间甲酚	7.8	16	2-甲基-5-乙基酚	0.4	29	2-萘酚	1.7
4	对甲酚	7.9	17	4-甲基-2-异丙基酚	0.3	30	2-甲基-5-异丙基苯酚	1.3
5	2-乙基酚	4.5	18	3-异丙基酚	0.9	31	6,7,8-四氢-1-萘酚	2.3
6	2,5-二甲基酚	0.4	19	3,4-二甲基酚	2.5	32	6,7,8-四氢-2-萘酚	2.2
7	3-乙基酚	6.0	20	2-乙基酚	2.1	33	4-茚满酚	1.9
8	2,4-二甲基酚	2.6	21	4-异丙基酚	0.5	34	6-甲基-4-茚满酚	1.6
9	4-乙基酚	3.1	22	2,4,6-三甲基酚	0.3	35	7-甲基-4-茚满酚	0.9
10	2-异丙基酚	1.6	23	4-丙基酚	3.5	36	7-甲基-5-茚满酚	0.3
11	2,6-二甲基酚	0.6	24	2,3,5-三甲基酚	0.2	37	3-联苯酚	1.4
12	2,3-二甲基酚	0.2	25	2,3,6-三甲基酚	0.8	38	4-联苯酚	1.7
13	4-甲基-2-乙基酚	1.4	26	3,4,5-三甲基酚	0.2			

通过以上研究结果表明,煤液化油(IBP~350℃)中酚类化合物含量约占10%~20%,以低级酚(将苯酚+C₁-phenol+C₂-phenol通称为低级酚)为主,约占已检测总酚的75%;高级酚(除低级酚以外的其他酚)约占已检测总酚的25%。产物中酚类化合物主要由(烷基)苯酚、(烷基)萘酚、(烷基)茚满酚、(烷基)萘满酚和联苯酚5部分组成,其中各自的直链烷基取代物组成为:苯酚侧链取代基最高碳数为C₆;烷基茚酚侧链最高碳数为C₄;烷基萘酚侧链最高碳数为C₃;烷基联苯酚以C₂-联苯酚为主。几乎不存在二元以上多元酚和三环以上高级酚,也未发现卤代酚、硝基酚等含杂原子取代基的酚类。

2 酚类化合物的提取与利用

煤液化油中酚类化合物按其化学结构分为四大类:①单环单元酚;②单环多元酚(极少);③多环单元酚;④多环带有羟基的高分子化合物(极少)。其复杂性为其提取利用带来了困难。有关煤液化油

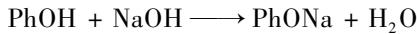
中酚类提取与利用工作,国内外研究者已做过一些工作,使用了多种化学和物理方法,归纳起来主要有化学法、选择溶剂抽提法、超临界萃取、压力晶析法。目前可用于工业的惟一方法及最成熟的工艺仍为NaOH溶液洗脱法。煤液化油中酚类化合物的提取与利用研究在国内尚属起步阶段。

2.1 碱性溶液洗脱法

碱性溶液洗脱法(以下简称“碱液洗脱法”)是煤焦油提酚工艺中研究最充分、工业应用最成熟的方法。该法是利用酚类化合物的弱酸性,使用碱性物质与油品中酚类化合物发生化学反应,将微溶于水的酚类化合物转化为易溶于水的酚钠盐,实现酚类化合物与油相分离;然后经过油水分离操作收集水相,再使用酸将水相中的酚钠盐还原为酚类化合物,因此工业操作中完整的碱液洗脱法包括碱洗和酸化两个阶段。

碱液洗脱法碱法阶段所用的碱性化合物中,既可以是碱性很强的氢氧化钠,也可以是弱碱性的碳酸钠和硫化钠。不过工业中常用NaOH水溶液。NaOH

与酚类化合物反应式如下:



碱法提酚的酸化阶段,普遍使用的是 20% ~ 30% 的 H_2SO_4 溶液,但采用硫酸酸化对设备腐蚀严重,酚损失量大和生成的 Na_2SO_4 废液难以处理等诸多问题,因此,后来大多数企业开始使用 CO_2 酸解酚盐溶液,带来的经济效益十分明显^[8]。

Winschel^[9]等初步研究了 NaOH 水溶液处理煤液化产品石脑油、柴油的效果,对比了脱酚前、后煤液化油理化性质的异同。研究证实:碱液洗涤法对液化油中酚类化合物有很好的选择性。对石脑油馏分的脱酚率在 95% 左右,对轻柴油馏分脱酚率略低,但也超过 95%。所得的萃取物中几乎均为酚钠盐,中性油杂质很少。同时,脱酚油品安定性大幅提高,油品的硫醇值等也相应降低。

虽然碱液洗脱法对酚类化合物有很高的选择性,而且理论研究透彻,但该方法仍存在以下缺点:① NaOH 溶液与低级酚能反应完全,而对于高沸点酚(高级酚与多元酚)反应不完全,产率低。煤液化油中高级酚含量约 25%,主要由 C_3 -Phenol、茛满酚、萘满酚、萘酚等组成;② 在酸化阶段采用 CO_2 酸解酚钠盐时,由于一些个体酚与碳酸的 pKa 值相当接近, CO_2 与这些钠盐很难发生复分解反应而将酚钠还原为个体酚,从而造成酚类损失;③ 使用碱洗提酚过程中,通常采用 10% ~ 20% 的 NaOH 溶液(80% ~ 90% 是纯水),会产生大量的含酚废水需要处理,其量约为样品油样的 1.5 ~ 2.0 倍,容易造成新的二次污染;④ 在碱性环境中酚类易氧化损失^[10]。

若以此法来提取利用煤液化油中酚类化合物,以上缺点则表现得尤为突出,尤其是茛满酚、萘满酚、萘酚等高沸点酚的产率将很低。笔者对该法进行适当改进后用来提取煤液化油中酚类,效果有所改观。

2.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法是选用一类对油品中酚类化合物有较高专一溶解能力、同时不与油互溶的萃取剂(溶剂),直接将酚类化合物从煤液化油中萃取出来。所用萃取剂既可以是单一化合物,也可以是 2 种或多种化合物的混合物。依据萃取用溶剂不同,该法又可分为以下 3 种。

2.2.1 过热水萃取

不同酚类化合物自身在水中都有一定的溶解度,且随温度的升高溶解度增加。相比而言,随温度上升,低级酚溶解度增加的速度大于高级酚,如苯酚在 70 °C 以上时已经可以与水任意比混溶。

新日铁公司^[11]曾使用 300 °C 的热水,在水/油质

量比为 3 的情况下萃取煤液化油中酚类化合物,并结合尿素法提取水中酚。试验表明:酚类化合物的萃取率约 80%,但萃取物中也包含很大比重的中性油和杂环类物质。

2.2.2 盐类水溶液萃取

某些钠盐(如酚钠、酸性亚硫酸钠、二甲苯磺酸钠、甲萘基磺酸钠、甲基磺酸钠等)的水溶液对油品中酚类化合物具有选择性溶解能力,并呈现酚类溶解度随钠盐浓度的增加而增加的规律。因此可以先使用高浓度钠盐溶液萃出油中酚,随后再稀释钠盐溶液以析出酚,最后由液液分离回收得到酚类产品,而钠盐溶液可经浓缩后返回用于萃取过程。如此往复操作,即实现了从煤液化油中提酚的目的。该法虽然操作简单,但鲜有工业应用的实例。

新日铁公司^[11]使用甲基磺酸钠的水溶液来提取液化油中的酚类化合物,考察了酚类萃取率随甲基磺酸钠水溶液浓度变化的情况。经甲基磺酸钠萃出的酚,还需用轻质油再次逆向萃取,以使甲基磺酸钠水溶液重复使用。试验表明:当甲基磺酸钠质量浓度达到 40% 时,酚类和中性杂质的总萃取率为 82%,萃出物中酚含量约 67%。

2.2.3 醇/水溶液萃取

研究发现一元醇(甲醇、乙醇等)和多元醇(乙二醇、丙三醇等)的水溶液对油中酚类化合物也有较好的萃取效果。研究者将该法试探性地应用于煤焦油提酚过程中,获得了一些试验数据,积累了部分操作经验,对该法应用于煤液化油提酚具有指导意义。

新日铁公司^[11]初步验证了甲醇/水溶液在萃取 NEDOL 工艺褐煤液化油品中酚类化合物的效果。具体的萃取方法:① 甲醇先与原料油混和,振荡一段时间后静置分层;② 加入水,再次振荡一段时间后静置分层;③ 液液分离操作收集下层的甲醇/水层,并经蒸馏回收甲醇和粗酚产品。最适合的原料油与萃取剂的质量配比为煤液化油:甲醇:水 = 1: 1: 1。该法的酚萃取率约 70% ~ 85%。

溶剂萃取法总体而言过程简单,溶剂循环使用,过程中不易造成二次污染,但目前主要的不足是溶剂对酚类化合物专一选择性差、酚萃取率偏低、中性油夹带量大。此外,盐类溶液萃取还会夹带一定量杂环类物质,热水抽提法耗能高、耗水量大。

2.3 其他新型提酚方法

2.3.1 超临界流体萃取

超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)是 20 世纪 80 年代以来逐渐发展成熟的一项技术,目前已在医药、食品、香料加工等领域得到广泛应

用。超临界萃取技术在煤焦油深加工过程中已有应用实例。日本昭和壳牌公司以 CO_2 作为萃取流体^[2], 分离二甲基萘各种异构体。经选择合适压力和温度, 成功地将产品 2,6-二甲基萘的纯度由 44% 提高到 90%。

新日铁公司^[11]考察了超临界 CO_2 萃取 1-甲基萘(1-MN) 中的间甲酚(m-cersol) 时的效果。研究表明: 萃取物中甲酚含量随萃取温度升高先迅速增加后趋于平缓, 随萃取压力的增加逐渐降低。后续的萃取试验在 15 MPa、40~160 °C 下进行, 萃取物中甲酚最高含量为 32.9%。

超临界流体萃取虽然过程简单, 但目前有关该法的理论研究和实践验证尚不系统和深入, 缺乏应用于真实煤液化油中提酚效果的有效性验证。此外, 目前超临界萃取反应釜的容量都不大(通常 <500 L), 因此短时间内难以应用于实际煤液化油提酚工艺中。

2.3.2 压力晶析法

压力晶析法使用机械能进行分离操作, 在晶析时将压榨和固液分离同时进行, 所以一次操作就可得到较高纯度的产品。通过高压下相平衡的变化还可以分离出常压下难以分离的化合物, 因此该法有望成为过去利用受到限制的化合物的有效分离方法的新方法。

新日铁公司^[11]初步探索了模型溶液中甲酚、邻/对乙酚、含氮类杂环化合物和吡啶/喹啉等几种化合物(混合物)的高压晶析情况, 考察了杂质对乙酚晶析的影响, 并建立了简单的晶析模型。试验表明, 当操作压力为 200 MPa 时, 邻/对乙酚的结晶纯度可达到 98% 以上。虽然新日铁公司报告中认为高压晶析对于酚及杂环类化合物的提取是一种实用的方法, 但在该法的投资预算中也强调, 该法用于高压设备的投资很高。

压力晶析法目前仍停留在实验室研究阶段。该法对设备要求苛刻, 投资巨大, 而酚提取率有限, 过程中存在多种物质与酚类共同析出的情况, 酚产品纯度不高。

2.3.3 络合萃取法

络合萃取是 20 世纪 80 年代后期由美国加州大学 King 教授提出的一种基于可逆络合反应萃取分离极性有机物的新方法^[13]。20 世纪 90 年代清华大学的戴猷元等对其进行了发展, 并逐步形成了有机物络合萃取技术。络合萃取是基于溶质的 Lewis 酸(或碱性)官能团与萃取剂的 Lewis 酸(或碱性)官能团的相互作用而进行的一种分离方法。由于其化学键能一般为 10~60 kJ/mol, 既能形成络合物, 实现相转移,

又能使络合剂在反萃时容易再生, 因此, 该方法既保留了化学萃取高效性、高选择性的优点, 又克服了其可逆性差的不足, 还吸收了物理萃取操作简便、成本低、溶质与溶剂能回收利用的优点, 该过程可以简单表示为



该技术对于极性有机物(尤其是含-OH 的 Lewis 酸性官能团)稀溶液的分离具有潜在的巨大优势。目前络合萃取技术已被广泛应用于高浓度有机含酚废水处理方向, 并取得了明显的经济效益和社会效益^[4-15]。

遗憾的是, 由于真正系统研究煤液化基础理论与发展阶段是 20 世纪 80 年代初, 应用络合萃取技术提取利用煤液化油品中的酚类直到目前仍未见到系统的文献报道。随着可逆络合萃取与协同络合萃取技术^[16]的逐步完善, 煤液化油中酚类化合物的络合萃取研究将会受到越来越多人的关注。

2.4 粗酚精制方法

利用上述方法从煤液化油中提取酚类化合物只能得到低纯度的粗酚类产品, 为了得到高纯度的各种单体酚类, 需要进行更进一步的粗酚精制。目前, 国内粗酚精制主要是利用酚类化合物的沸点差异, 采用精馏方式加工以获得酚类产品。我国粗酚的加工量还比较低, 主要是从中分离出苯酚、邻甲酚等高纯度的单组份以及混合甲酚、二甲酚类。因粗酚类组成复杂, 蒸馏过程中尤其是对甲酚与间甲酚的沸点之差仅为 0.3 °C, 很难通过精馏方法进行分离。为了得到高纯度的对甲酚或间甲酚, 目前的分离方法有甲酚叔丁基化分离法、络合分离法、共沸蒸馏法、磺化分离法等。

煤液化油中苯酚、甲酚含量高达 40%, 笔者曾在精密蒸馏装置上对粗酚进行窄馏分切割, 并且将经粗酚蒸馏后的各馏分进行毛细管色谱分析, 可得到纯度 92% 的苯酚产品和 85% 的混甲酚产品。将间、对甲酚混合物经过 6~8 次的结晶处理, 得到纯度高达 99.5% 的对甲酚和纯度 99.6% 的间甲酚, 取得满意效果。

3 结 语

(1) 煤液化油酚类化合物中, 低级酚类约占 75%, 高级酚含量亦相当高, 约占 25%。因此, 应针对其特点, 积极开发从煤液化油中提取酚类化合物的工艺研究, 应用新方法、新技术、新工艺, 尤其是新发

展起来的具有高效性、高选择性的络合萃取法,并尽快付诸于工业化。

(2) 对溶剂萃取法提酚中,应积极将可逆络合萃取法、协同-络合萃取法等新法的萃取方式和理论引入该领域,应进一步寻找高效、低毒、选择性强的萃取剂,同时进行放大试验或示范运转,对长期使用该方法的稳定性和经济技术指标进行全面考察。

(3) 针对煤液化油中粗酚组成复杂与苯酚、甲酚类含量高特点,重点研究如何高效提取、提纯苯酚、甲酚类等工艺,同时鉴于酚类同分异构体沸点相近,应在传统精馏方式基础上,开发更加新型的分离方法,提高产品的纯度。

参考文献:

- [1] 毛学锋,高振楠,李文博,等. 煤炭直接液化油中酚类化合物的 GC/MS 研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34(9): 1 249-1 253.
Mao Xuefeng, Gao Zhennan, Li Wenbo, et al. GC/MS study of phenolic compounds separated from direct coal liquefaction oil [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(9): 1 249-1 253.
- [2] 毛学锋,李文博,高振楠,等. 工艺条件对煤液化油中酚类化合物的影响研究[J]. 煤炭转化, 2010, 33(1): 26-30.
Mao Xuefeng, Li Wenbo, Gao Zhennan, et al. Study on the effects of process conditions on phenolic compounds in direct coal liquefaction oils [J]. Coal Conversion, 2010, 33(1): 26-30.
- [3] Richard E Pauls, Mark E Bambacht, Cherylavaughn Bradley, et al. Distribution and characterization of phenolics in distillates derived from two-stage coal liquefaction [J]. Energy & Fuel, 1990, 4(3): 236-242.
- [4] 高振楠,刘立麟,朱肖曼. 核磁共振法应用于煤液化油中酚类化合物分析[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(6): 35-39.
Gao Zhennan, Liu Lilin, Zhu Xiaoman. NMR methods used to analysis the phenolic compounds in coal-derived liquid [J]. Clean Coal Technology, 2007, 13(6): 35-39.
- [5] Curt M White, Norman C Li. Determination of phenols in coal liquefaction product by gas chromatography and combined gas chromatography/mass spectrometry [J]. Anal. Chem., 1982, 54: 1 570-1 575.
- [6] Richard E Pauls, Mark E Bambacht, Cherylavaughn Bradley, et al. Distribution and characterization of phenolics in distillates derived from two-stage coal liquefaction [J]. Energy & Fuels, 1990, 4: 236-242.
- [7] 毛学锋,李文博,朱晓苏,等. 煤炭直接液化油中酚类化合物的分析方法[P]. 中国专利, 2009100186159.9, 2009-11-18.
Mao Xuefeng, Li Wenbo, Zhu Xiaosu, et al. Analytical method of phenolic compounds in direct coal liquefaction oils [P]. CN Patent, 2009100186159.9, 2009-11-18.
- [8] 李魁武,王志强,赵庆丰,等. 连续洗涤及二氧化碳分解工艺系统的开发与应用[J]. 河北冶金, 2007(1): 33-35.
Li Kuiwu, Wang Zhiqiang, Zhao Qingfeng, et al. Development and application of process of continuous washing and carbon dioxide decomposition [J]. Hebei Metallurgy, 2007(1): 33-35.
- [9] Winschel R A, Peizheng Zhou, Francis P Burke, et al. Caustic washing for refining of direct coal liquefaction products [J]. Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 1995, 40(3): 608-612.
- [10] 葛宜掌,金红. 沉淀法回收煤焦油和含酚废水中酚类的研究[J]. 煤炭学报, 1995, 20(5): 545-548.
Ge Yizhang, Jin Hong. Recovery of phenols from coal tar and waste water by precipitation [J]. Journal of China Coal Society, 1995, 20(5): 545-548.
- [11] 高振楠. 煤液化油中酚类物质分布特征及提取过程研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2009: 43-47.
Gao Zhennan. Study on distribution and extraction process of phenolic compounds in coal liquefaction oil [D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2009: 43-47.
- [12] 伍林,宗志敏,魏贤勇,等. 煤焦油分离技术研究[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 17-21.
Wu Lin, Zong Zhimin, Wei Xianyong, et al. Survey of the separation technique of coal tar [J]. Coal Conversion, 2001, 24(2): 17-21.
- [13] 崔节虎,李德亮,张凌,等. 磷酸三丁酯络合萃取邻氨基苯酚及工业废水处理研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(4): 294-297.
Cui Jiehu, Li Deliang, Zhang Ling, et al. Reactive extraction of o-aminophenol with TBP-solvent mixtures [J]. Environmental Pollution & Control, 2006, 28(4): 294-297.
- [14] 顾满刘,占晶,刘杨,等. 炼油厂碱渣废水络合萃取法脱酚实验研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 31-33.
Gu Manliu, Zhan Jing, Liu Yang, et al. Dephenolization using complexation extraction method for treating waste alkaline liquor from an oil refinery [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29(11): 31-33.
- [15] 李德亮,刘晴,常志显,等. 络合萃取分离极性有机物稀溶液的研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(1): 13-18.
Li Dengliang, Liu Qing, Chang Zhixian, et al. Development of extraction technique based on chemical complexation for polar organic diluents separation [J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2009, 28(1): 13-18.
- [16] 张瑾,戴猷元. 络合萃取技术及其应用[J]. 现代化工, 2000, 20(2): 19-22.
Zhang Jin, Dai Youyuan. Extraction technique based on chemical complexation and its applications [J]. Modern Chemical Industry, 2000, 20(2): 19-22.