

# 运用空腔效应选择煤衍生油提酚萃取剂

赵 渊<sup>1,2</sup>

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013;2. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013)

**摘要:**为缩小煤衍生油提酚萃取剂的筛选范围,减少试验次数,对富含酚类化合物的典型煤衍生油进行单体酚分析及中性油组分的定性分析,运用空腔效应和键能数据相结合的方法在众多有机溶剂中进行煤衍生油提酚萃取剂的筛选,通过计算得出萃取过程中消耗的能量,缩小筛选范围。结果表明,典型煤衍生油酚油馏分中酚类化合物主要以苯酚和甲酚等低级酚为主,中性油主要以茚和萘等单环或双环芳烃为主。烷烃和芳香烃类的惰性溶剂萃取时消耗能量 $-2 \sim 1$  kJ/mol,不适合作为煤衍生油提酚萃取剂。而醇类、羧酸类、醚类、酮类、胺类等与酚类化合物分子间存在氢键的溶剂萃取时消耗能量 $-80 \sim 20$  kJ/mol,初步筛选适合作为煤衍生油提酚萃取剂。醇类和羧酸类等分子内存在氢键的溶剂比醚类、酮类和胺类等分子间只存在范德华键的溶剂在萃取过程中需消耗更多的能量。

**关键词:**空腔理论;煤衍生油;酚类化合物;氢键;范德华键

中图分类号:TQ529 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)05-0070-05

## Selection of extraction agent for phenolic from coal derivative oil based on cavity effect

ZHAO Yuan<sup>1,2</sup>

(1. Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;

2. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

**Abstract:** In order to narrow the scope of extraction agent for phenolic from coal derivative oil and reduce the number of the tests, the free phenol and neutral oil components in typical coal derivative oil were analyzed. The extraction agents were screened based on cavity effect and enthalpies. The consumed energy was calculated during extraction which helped to narrow the scope. The results showed that, phenol and cresol were the main phenolic compounds, and indene and naphthalene were the main neutral oil compounds in typical coal derivative oil. The inert extraction agent for alkane and aromatic hydrocarbon were not usable due to the high energy consumption  $-2$  to  $1$  kJ/mol. On the other hand, the solvents including alcohols, carboxylic acids, ethers, ketones and amine etc, were suitable for extraction, because they could form hydrogen bond with phenol molecule and consume lower energy  $-80$  to  $20$  kJ/mol in the extraction process. The solvent such as alcohols and carboxylic acids etc, which could form hydrogen bond within their molecules, consumed higher energy in the processing of extracting phenolic compound than the solvents of ethers, ketones and amine etc. among which only the intramolecular van der Waals bond existed.

**Key words:** cavity theory; coal derivative oil; phenolic compounds; hydrogen bond; van der Waals bond

## 0 引 言

我国每年产生的煤衍生油约 2 500 万 t,并以每年 10% 的速度增加。大多数煤衍生油中富含酚类

化合物,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,具有很高的经济附加值<sup>[1-3]</sup>。开发从煤衍生油中提取高附加值酚类的工艺有广阔的市场需求前

收稿日期:2016-05-03;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.013

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B04)

作者简介:赵 渊(1984—),男,山西忻州人,助理研究员,硕士,研究方向为煤直接液化热力学以及煤焦油副产品绿色高效提取技术。E-mail: 286363370@qq.com

引用格式:赵 渊.运用空腔效应选择煤衍生油提酚萃取剂[J].洁净煤技术,2016,22(5):70-74.

ZHAO Yuan. Selection of extraction agent for phenolic from coal derivative oil based on cavity effect[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22 (5): 70-74.

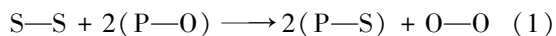
景和巨大的经济效益。目前,关于提取煤衍生油中酚类化合物的方法已有很多研究<sup>[4-6]</sup>,其中,较成熟的碱洗法产生大量的废水废渣,腐蚀严重,对设备要求较高;而溶剂萃取法条件较为温和,且绿色环保,由于溶剂种类较多,故对原料的适用范围较广泛,已经成为新型绿色提酚工艺的主要发展方向。而选择合适的萃取剂便成为溶剂法高效提取酚类化合物的基础。

目前,选择物理萃取过程的萃取剂时主要依据“相似相溶”的原则,即在不形成新化合物的条件下,2种物质的分子大小与组成结构越相似,相互溶解度越大<sup>[7]</sup>。运用这种方法进行萃取剂筛选,只能定性给出萃取剂较大的筛选范围,包含可行萃取剂的种类较多,还需后续试验验证。另一种方法是运用空腔效应<sup>[8]</sup>进行筛选,但空腔效应多分析络合萃取(用油性萃取剂从水性原料中提取溶质),且无法得到量化的计算结果,不能给出最佳萃取剂的优先选择顺序。因此,笔者运用空腔效应和键能数据相结合的方法在众多有机溶剂中进行煤衍生油提酚萃取剂的筛选,通过计算得出萃取过程中消耗的能量,缩小筛选范围,确定萃取剂优先选择顺序,从而减少试验次数。

## 1 物质溶解过程的空腔效应

溶剂萃取的整个过程是在溶液中进行的。当煤衍生油中的溶质分子(酚类化合物分子)穿过两相界面而进入与油互不相溶的有机溶剂中时,溶质分子与其邻近的溶剂分子间的相互作用将发生剧烈变化。讨论溶剂萃取的可能性,需详实而全面的考虑溶剂-溶剂、溶质-溶质、溶剂-溶质之间的相互作用。

从煤衍生油中萃取提酚的过程可以描述为酚类化合物在中性油和萃取剂之间的传递过程。这种物理萃取的过程可以看作被萃取溶质酚类化合物P在中性油和萃取剂中2个溶解过程的竞争。在中性油中,各有机分子之间存在范德华力,一些分子间还有氢键作用,可用O—O表示这种作用。萃取剂分子之间存在范德华力同样也可能存在氢键作用,可以用S—S表示这种作用。若酚类化合物P从中性油中脱离并溶于萃取剂,首先需要破坏P—O的结合,然后破坏萃取剂S—S的结合,形成空腔来容纳酚类化合物P,同时形成P—S的结合<sup>[9]</sup>。萃取过程可表示为



令 $E_{S-S}$ 、 $E_{P-O}$ 、 $E_{P-S}$ 、 $E_{O-O}$ 分别表示破坏S—S、P—O、P—S及O—O结合所需的能量,其中 $E_{S-S}$ 、 $E_{O-O}$ 分别为萃取剂空腔作用能和中性油空腔作用能。物理萃取过程中可以认为被萃取溶质酚类化合物在中性油和萃取剂中均以同一分子形式存在,因此提酚萃取能 $\Delta E$ 可表示为

$$\Delta E = E_{S-S} + 2E_{P-O} - 2E_{P-S} - E_{O-O} \quad (2)$$

可见,萃取能 $\Delta E$ 越小,萃取过程所需能量越小,越有利于萃取。

## 2 典型煤衍生油组分分析

为判断萃取剂与酚类化合物及中性油相互作用关系,首先对富含酚类化合物的典型煤衍生油进行单体酚分析及中性油组分的定性分析。

### 2.1 被萃取物单体酚分析

试验选取富含酚的中低温煤焦油进行单体酚分析,首先切割170~230℃酚油馏分作为萃取原料,然后运用碱洗酸提的方法将萃取原料的酸性组分进行富集。同时为改善酚类化合物的分离程度,使定量更加准确,采用硅醚衍生化方法<sup>[10-11]</sup>运用气相色谱外标法对酸性组分进行定性定量分析。试验条件:安捷伦Agilent7890A气相色谱;毛细色谱柱;FID检测器;进样口温度280℃;检测器温度为300℃;升温程序:70℃保持2min,4℃/min升至200℃,保持4min,再以2℃/min升至280℃。

中低温煤焦油酸性组分散谱图如图1所示。根据图1得到各单体酚类化合物的定量结果,具体见表1。由表1可知,酚类化合物中低级酚含量占总酚的60%左右;高级酚含量较少,且种类较多。

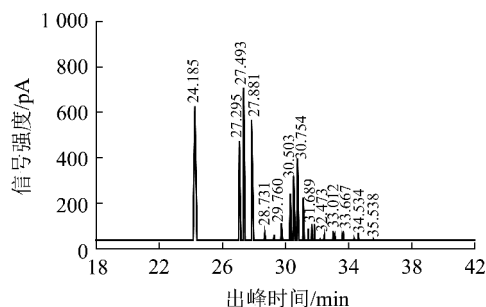


图1 中低温煤焦油酸性组分散谱图

Fig. 1 Chromatography of medium and low temperature coal tar acidic component

### 2.2 萃余物中性油定性分析

对萃取原料经过碱洗后的中性油组分进行定性

表1 中低温煤焦油酸性组分定性定量分析

Table 1 Qualitative and quantitative analysis of medium and low temperature coal tar acidic component

酚类化合物	质量分数/%	酚类化合物	质量分数/%
苯酚	8.95	3,4-二甲酚	2.31
邻甲酚	9.09	2-丙基酚	0.22
间甲酚	13.41	4-异丙基酚	1.35
对甲酚	9.24	2,4,6-三甲酚	0.25
邻乙酚	2.09	4-丙基酚	0.96
2,5-二甲酚	3.58	2,3,5-三甲酚	1.37
间乙酚	6.28	2,3,6-三甲酚	0.13
2,4-二甲酚	6.22	3,4,5-三甲酚	0.01
对乙酚	3.43	1-萘酚	0.11
2,6-二甲酚	2.64	2-萘酚	0.02
2,3-二甲酚	1.30	其他未鉴别	27.04

分析。试验条件:岛津 SHIMADZU-GC17A/QP5050 型四极杆质谱仪;进样口温度与检测器温度为 300 ℃;接口温度 320 ℃;毛细色谱柱;升温程序:70 ℃ 保持 5 min,4 ℃/min 升至 170 ℃,保持 3 min,再以 2 ℃/min 升至 280 ℃。EI 电离源,电子能量为 70 eV,离子源温度为 240 ℃,全扫描质量质荷比为 50~500,扫描周期为 118 s。低温煤焦油中性油组分色谱图如图 2 所示。

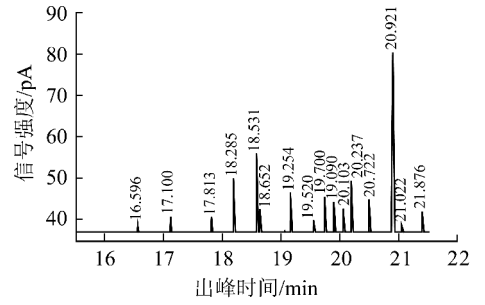


图2 中低温煤焦油中性油组分色谱图

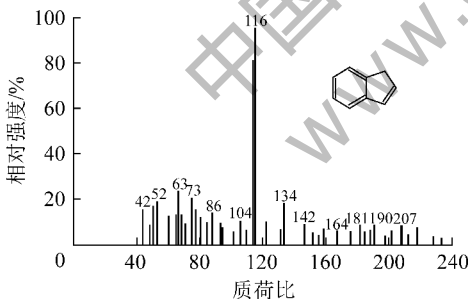
Fig. 2 Chromatography of medium and low temperature coal tar neutral oil

根据质量色谱图和特征碎片离子,通过与计算机联机的标准谱库检索对比,分析出化合物的种类。检索出的主要中性油化合物见表 2。主要中性油化合物对应的质谱图如图 3 所示。

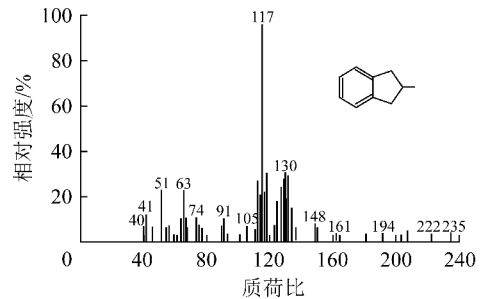
表2 主要中性油化合物检索结果

Table 2 Retrieval results of major neutral oil compound

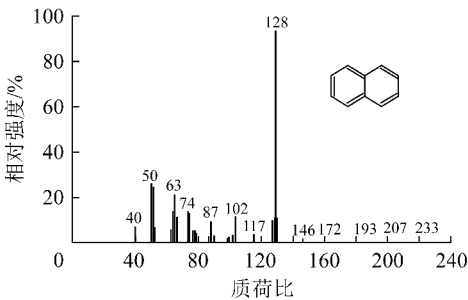
保留时间/min	检索化合物	相对分子质量
18.531	茚	116
20.237	甲基茚满	132
20.921	萘	128
21.876	甲基萘	142



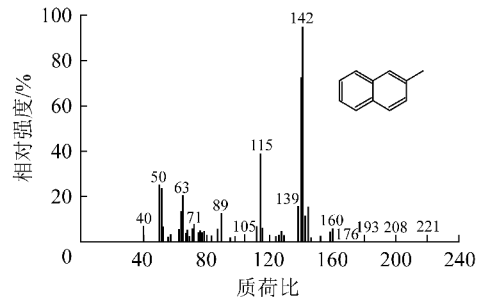
a) 茚



b) 甲基茚满



c) 萘



d) 甲基萘

图3 主要中性油化合物质谱图

Fig. 3 MS spectrum of major neutral oil compound

### 3 常用溶剂空腔作用能的计算及分析

若萃取过程顺利进行,则萃取所需能量应该越小,即萃取能  $\Delta E$  越小。由式(2)可知,  $E_{S-S}$ 、 $E_{P-O}$  越小,  $E_{P-S}$ 、 $E_{O-O}$  越大,萃取能  $\Delta E$  才能越小。由于被萃取体系已经固定,则表示酚类化合物和中性油结合的  $E_{P-O}$  和中性油分子之间互相结合的  $E_{O-O}$  已经固定,所以萃取能  $\Delta E$  的大小主要取决于  $E_{S-S}$  和  $E_{P-S}$ ,根据公式分析具体是  $E_{S-S}-2E_{P-S}$  值。因此,萃取剂的筛选主要分析萃取剂分子之间结合的破坏并形成空腔以及酚类化合物分子进入空腔内与萃取剂分子之间结合的难易程度。

#### 3.1 常用有机溶剂的溶解特性

若使煤衍生油中的酚类化合物进入有机溶剂,必须克服溶剂-溶剂之间的相互作用。与水相比,有机溶剂中的分子间力通常要小得多,破坏溶剂-溶剂之间的相互作用所需能量要小一些。当溶剂分子的极性增大时,过程耗能也会增大,当溶剂间有氢键作用时过程耗能会更大<sup>[12]</sup>。

分析煤衍生油提酚过程的萃取能,需对常用溶剂按照是否存在受电子的 A—H 键或给电子原子进行分类<sup>[13]</sup>,具体见表 3。

表 3 常用有机溶剂类型

Table 3 Type of organic solvent

溶剂种类	类型	物质	萃取作用或官能团
烷烃类	惰性	辛烷	范德华力
芳香烃	惰性	苯	范德华力
醚类	给电子型	乙醚	—C—O—C—
醇类	给、受电子型	乙醇	—OH
酮类	给电子型	甲基异丁基酮	>C=O
酯类	给电子型	醋酸戊酯	>C=O
醛类	给电子型	糠醛	>C=O
羧酸类	给、受电子型	醋酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$
胺类	给电子型	三烷基胺	—N
磷氧类	给电子型	磷酸三丁酯	—P=O

常用有机溶剂中的惰性溶剂在萃取时没有氢键形成,溶解程度取决于萃取前后范德华力的强弱,与分子的偶极矩和极化率有关,一般可利用“相似相溶”原理来判断萃取能的大小。给电子型和受电子

型溶剂萃取前后存在氢键,萃取能以混合前后氢键的强弱而定<sup>[14-15]</sup>。

#### 3.2 空腔作用能的计算

常用溶剂中烷烃类和芳香烃类都属于惰性溶剂,其分子之间的结合  $E_{S-S}$  很小,但是由于分子既不存在受电子的 A—H,也不存在给电子原子 B,所以这类溶剂与酚类化合物的结合能力很小,即  $E_{P-S}$  值很小。溶剂惰性物质分子之间以及溶剂分子与酚类化合物分子之间主要存在范德华键,其中芳香烃类溶剂与酚类化合物分子之间存在的  $\pi-\pi$  相互作用也属于范德华键范畴,其键能为  $0 \sim 1 \text{ kJ/mol}$ <sup>[16]</sup>。因此,  $E_{S-S}-2E_{P-S}$  属于  $-2 \sim 1 \text{ kJ/mol}$ 。

常用溶剂中的非惰性溶剂由于存在给电子原子,因此这类溶剂与酚类化合物分子间存在氢键作用。为分析方便,将非惰性溶剂按照溶剂分子是否存在内氢键进行区分。溶剂中的醇类和羧酸类属于给、受电子型,分子内存在氢键,多数分子间氢键强度在  $10 \sim 40 \text{ kJ/mol}$ <sup>[16]</sup>,因此此类溶剂的  $E_{S-S}-2E_{P-S}$  属于  $-70 \sim 20 \text{ kJ/mol}$ 。另一类溶剂如醚类、酮类、胺类等分子内只有给电子 B,而没有受电子 A—H,因此分子内不存在氢键,属于范德华键。但给电子 B 可与酚类化合物中受电子 A—H 形成氢键,因此溶剂的  $E_{S-S}-2E_{P-S}$  属于  $-80 \sim 19 \text{ kJ/mol}$ 。

#### 3.3 空腔作用能的分析及溶剂的优选顺序

运用空腔理论结合键能数据分析并筛选适合煤衍生油提酚萃取剂的种类,以萃取剂分子内以及萃取剂分子与酚类化合物分子间不同的相互作用将常用溶剂分为 3 类。第一类溶剂为惰性溶剂,其萃取剂分子内以及萃取剂分子与酚类化合物分子间都是范德华力,计算出  $E_{S-S}-2E_{P-S}$  属于  $-2 \sim 1 \text{ kJ/mol}$ ,数值最大,即这类溶剂萃取时消耗的能量最多,因此不适合作为煤衍生油提酚萃取剂,同时由于此类溶剂与煤衍生油中的中性油如萘、茚等的相互作用也为范德华力,因此对酚类化合物萃取无选择性。

第二类溶剂为醇类和羧酸类,其分子内以及与酚类化合物分子间都存在氢键,此类溶剂的  $E_{S-S}-2E_{P-S}$  为  $-70 \sim 20 \text{ kJ/mol}$ ,同时此类溶剂与煤衍生油中的中性油无氢键作用,所以初步筛选可作为煤衍生油提酚萃取剂。

第三类溶剂为醚类、酮类、胺类等,其分子内是范德华键,但与酚类化合物分子间存在氢键,经分析此类溶剂的  $E_{S-S}-2E_{P-S}$  为  $-80 \sim 19 \text{ kJ/mol}$ ,在 3 类溶剂中最小,进行萃取时消耗的能量最少,初步筛选

为煤衍生油提酚的最优萃取剂。

计算得出的  $E_{s-s} - 2E_{p-s}$  越大,表明萃取过程越容易进行,但由于萃取剂分子与酚类化合物分子之间结合能力的增强,会导致可逆的反萃取过程难以实现<sup>[17]</sup>,从而影响萃取剂的回收以及最终产品的纯度。因此,运用空腔效应分析,对煤衍生油提酚萃取剂筛选只能提供萃取阶段萃取剂的优先选择顺序,为进一步缩小选择范围,可根据溶剂回收的难易程度、溶剂的稳定性、提取酚类化合物的选择性以及溶剂价格等方面再次筛选。最终确定合适的溶剂进行试验验证,从而选择最佳萃取剂。由于每一种煤衍生油中的酚类化合物以及中性油的组成略有不同,因此萃取剂需根据原料有针对性地选择,从而达到最佳效果。

## 4 结 论

1) 典型煤衍生油酚油馏分中酚类化合物主要以苯酚和甲酚等低级酚为主,占总检出物的60%,中性油主要以茚和萘等单环或双环芳烃为主。

2) 烷烃和芳香烃类的惰性溶剂物质分子之间以及溶剂分子与酚类化合物分子之间主要存在范德华键,其中芳香烃类溶剂与酚类化合物分子之间存在的  $\pi-\pi$  相互作用也属于范德华键范畴。 $E_{s-s} - 2E_{p-s}$  为  $-2 \sim 1$  kJ/mol,萃取时消耗的能量最多,不适合作为煤衍生油提酚萃取剂。

3) 醇类和羧酸类等分子间存在氢键的溶剂比醚类、酮类和胺类等分子间只存在范德华键的溶剂在萃取过程中消耗更多的能量。因此醚类、酮类、胺类初步筛选为煤衍生油提酚的最优萃取剂,其次筛选醇类和羧酸类溶剂。

## 参考文献(References):

[1] 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):545-550.  
Ge Yizhang, Jin Hong. Recovery of phenols from coal tar and waste water by precipitation[J]. Journal of China Coal Society, 1995, 20(5):545-550.

[2] 李健,姚君,吴磊,等. 酚类新产品的研制与生产[J]. 鞍钢技术,2005(6):18-22.  
Li Jian, Yao Jun, Wu Lei, et al. Development and production of new phenol product[J]. Angang Technology, 2005(6):18-22.

[3] 薛改凤,林立成,许斌. 煤焦油净化处理的国内外发展动态[J]. 煤炭转化,1998,20(2):25-28.  
Xue Gaifeng, Lin Licheng, Xu Bin, et al. Development of purification treatment of coal tar at home and abroad[J]. Coal Conversion, 1998, 20(2):25-28.

[4] Gerald Parkinson. Protest greets EPA's 15ppm sulfur rule for diesel oil[J]. Chemical Engineering, 2001, 108(1):44-46.

[5] 刘巧霞. 陕北中低温煤焦油中酚类化合物的提取研究[D]. 西安:西北大学,2010.

[6] 赵渊,毛学锋,张晓静,等. 丙三醇水溶液提取煤焦油中酚类化合物试验研究[J]. 洁净煤技术,2014,20(4):55-57.  
Zhao Yuan, Mao Xuefeng, Zhang Xiaojing, et al. Preliminary exploration of extracting phenolic compounds in medium and low temperature coal tar by glycerin solution[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4):55-57.

[7] 李洲. 液-液萃取在制药工业中的应用[M]. 北京:中国医药科技出版社,2005:8-9.

[8] 戴猷元,秦炜,张瑾,等. 有机物络合萃取化学[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2008:7-10.

[9] 江家鼎,陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京:化学工业出版社,2011:7-9.

[10] 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):1249-1253.  
Mao Xuefeng, Gao Zhenan, 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):1249-1253.

[11] 史权,廖启玲,梁咏梅,等. GC/MS分析催化裂化柴油中的酚类化合物[J]. 质谱学报,1999,20(2):1-10.  
Shi Quan, Liao Qiling, Liang Yongmei, et al. Analysis of phenolic compounds in FCC diesel oil by GC/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1999, 20(2):1-10.

[12] 于品华,常志东,金声超,等. 液-液萃取及新型液-液-液三相萃取机理研究进展[J]. 化工进展,2009,28(9):1507-1510.  
Yu Pinhua, Chang Zhidong, Jin Shengchao, et al. Progress and expectation of mechanisms research on liquid-liquid phase extraction and novel three-liquid-phase extraction[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(9):1507-1510.

[13] 熊为森. 中性溶剂萃取机理及其分析法[J]. 化学通报,1965(4):10-18.

[14] 戴猷元. 液液萃取化工基础[M]. 北京:化学工业出版社,2015:15-17.

[15] 王秀红. 煤液化油中芳烃-环烷烃分离规律及其机理研究[D]. 太原:太原理工大学,2011.

[16] 伊斯雷尔奇维利 J N. 分子间力和表面力[M]. 王晓琳,译. 北京:科学出版社,2014:136-139.

[17] 朱电,李洲. 溶剂萃取[M]. 北京:化学工业出版社,2007:4-7.