

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2021048

萃取剂组成和结构对煤直接液化油渣萃取行为的影响

黄剑波^{1,2}, 刘洋^{1,2}, 闫伦靖^{1,2}, 廖俊杰^{1,2}, 常丽萍^{1,2}, 王建成^{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:煤直接液化过程会产生约占投煤量 30% 的煤液化油渣, 利用萃取手段可将其中的多环芳烃类物质提取出来, 制备高价值的炭材料。本文总结了萃取剂的组成结构对煤液化油渣萃取率及萃取产物性质的影响。含有芳环结构或氮氧杂环的萃取剂萃取率可达 50% 以上。烷烃类有机萃取剂的萃取物主要包含 2–4 环缩合芳香结构, 拥有较低的分子量和杂原子含量。含杂原子有机萃取剂的萃取物主要包含 4–7 环缩合芳香结构, 其分子量大且富含氮、氧、硫等杂原子, C/H 原子比较高。吡啶基离子液体萃取物的 C/H 原子比和芳香度较高; 有机酸根基离子液体萃取物的灰分含量较低。使用煤液化油或煤焦油馏分油为萃取剂时, 萃取率可达 60%, 具有工业化应用的前景。

关键词:煤直接液化油渣; 萃取剂; 萃取行为; 溶剂复配; 离子液体

中图分类号: TQ536.4

文献标识码: A

Influences of the composition and structure of extractants on their extraction behavior for coal direct liquefaction residue

HUANG Jian-bo^{1,2}, LIU Yang^{1,2}, YAN Lun-jing^{1,2}, LIAO Jun-jie^{1,2}, CHANG Li-ping^{1,2}, WANG Jian-cheng^{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, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: During the direct coal liquefaction process, coal direct liquefaction residue (CDLR), which accounts for about 30% of the coal input, will be produced and the polycyclic aromatic hydrocarbons can be extracted from it by extraction to prepare high-value carbon materials. The influences of composition and structure of extractants on the extraction rate and properties of extracted products were systematically summarized. The extraction rate of the extractants which have aromatic structure or nitrogen and oxygen atom can reach more than 50%. The extracts in alkane organic solvents mainly contain condensed aromatic structure with 2–4 benzene rings and have a lower molecular weight and heteroatom content. The extracts in heteroatoms containing solvents are mainly composed of condensed aromatic structure with 4–7 benzene rings and have a larger molecular weight. And they are rich in heteroatoms, such as nitrogen, oxygen and sulfur, and have a high atomic ratio of C/H. The extracts of pyridinium-based ionic liquids have higher atomic ratio of C/H and aromaticity. And the ash content of the extracts of ionic liquids containing organic acid ions is close to 0. When coal liquefaction oil or coal tar distillate are used as extractants, the extraction rate can reach 60%, which are suggested for industrial applications of CDLR extraction.

Key words: coal direct liquefaction residue; extractant; extraction behavior; blended solvents; ionic liquids

煤直接液化可将煤转化为轻质燃料油和丰富的化学品, 是实现煤炭资源高效洁净化利用的有效途径之一。然而, 受转化技术的制约, 煤直接液化产生约占原料煤 30% 的煤液化油渣, 直接降低了煤直接液化的经济效益, 也给技术开发和研究带来了巨大挑战^[1]。因此, 如何高效、经济地利用煤液化油渣, 成为了一个亟需解决的问题^[2]。

煤液化油渣中除了未转化的煤、煤中固有的无机质和外加的煤液化催化剂外, 还有大量富含稠环芳烃的煤液化沥青, 其具有高碳、高灰和高硫等特点^[3]。神华煤制油化工公司上海研究院采用溶剂萃取的方法, 将油渣中的沥青烯类物质提取出来, 再通过分离提纯得到中间相炭微球、针状焦和多孔炭等炭材料^[4,5]。这样不仅可解决煤液化油

Received: 2021-01-08; Revised: 2021-02-26

* Corresponding author. Tel: 86+13834629730, E-mail: wangjiancheng@tyut.edu.cn.

The project was supported by National Energy Group 2030 Pilot Project (GJNY2030DXDM-19-17), Natural Science Foundation of Shanxi Province (201901D111119) and Science and Technology Innovation Project of Higher Education in Shanxi Province.

国家能源集团 2030 先导项目 (GJNY2030DXDM-19-17), 山西省面上自然科学基金 (201901D111119) 和山西省高等学校科技创新项目资助

渣污染环境的问题,还可实现废物再利用,具有重要的研究价值。制备这些炭材料对沥青烯类物质有较高的要求,萃取剂的选取对于得到这些特定的沥青烯类物质至关重要。基于此,本文对不同组成结构的萃取剂与煤液化油渣萃取率及萃取产物性质之间的关系进行归纳总结,以期溶剂萃取法高附加值利用煤液化油渣的技术提供理论支持。

1 单种有机萃取剂组成结构对煤液化油渣萃取率及萃取产物性质的影响

国标 GBT30044—2013 使用正己烷、甲苯和四氢呋喃作为萃取剂对煤液化油渣进行分级萃取,将煤液化油渣分为重质油、沥青烯、前沥青烯和四氢呋喃不溶物四种组分。如图 1 所示,有学者在此基础上研究了重质油和沥青烯的分子结构^[6,7],两者均主要包含芳香烃以及少量饱和环烷烃结构,并在芳环上连接着链长不一的取代基,同时含有少量的含氮、氧杂环;相较重质油而言,沥青烯的平均分子量更大,主要以稠环芳烃组成,组成并无本质差异。

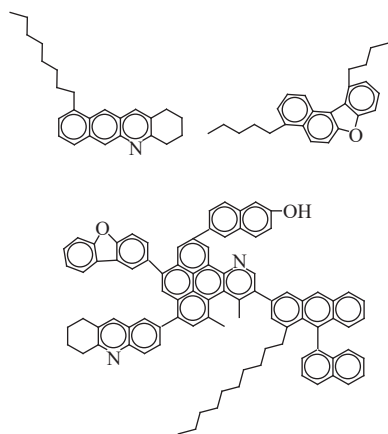


图 1 重质油(上)及沥青烯(下)的分子结构示意图^[6,7]

Figure 1 Molecular structure diagram of heavy oil (top) and asphaltene (bottom)

煤液化油渣富含稠环芳烃及含氧、含氮化合物等,这些物质的官能团之间存在着复杂的 π - π 共轭效应、氢键和范德华力,且由于油渣中芳环的缩合程度较大,会使芳环的面与面之间形成立体大 π - π 共轭结构^[8]。芳环上还含有较多的烷基侧链,其给电子效应可以增强烷基取代芳烃的芳环电子云密度,进而增强芳烃之间的立体大 π - π 作用^[9]。此外,烷基取代芳烃之间的范德华力也能增强他们之间的作用力。范德华力主要形成于烷基取代芳烃之间,而氢键主要是在杂原子化合物之间,以及杂原子化合物与芳环之间形成,这

些复杂的 π - π 共轭结构以及多种非共价键力作用共同构建了煤液化油渣内部的交联结构^[10,11]。

溶解度参数是衡量液体材料相容性的一项物理常数,掌握溶解度参数,便可以判断不同物质的互溶程度^[12]。每种萃取剂都拥有一个确定的溶解度参数 δ ,当两种物质的溶解度参数 δ 越接近,则两者的互溶性越好^[13]。因此,若能得到煤液化油渣的溶解度参数 δ 范围,便可通过这个值来筛选出合适的萃取剂。有研究者使用了几种溶解度参数梯度增加的萃取剂来探究煤液化油渣的溶解度参数 δ 范围^[14](如图 2)。

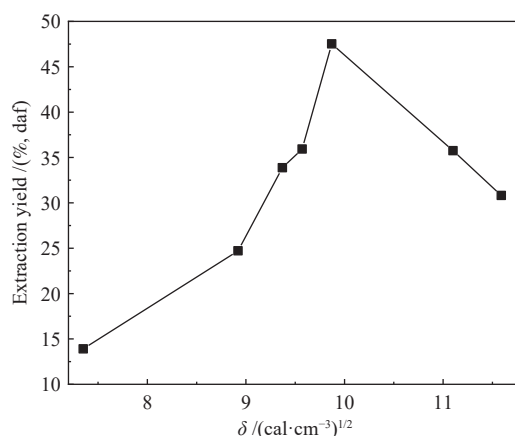


图 2 油渣萃取率随萃取剂溶解度参数的变化^[15]

Figure 2 Extraction rate of residue varies with the solubility parameter of the extractant

由图 2 可知,随着溶解度参数的增加,煤液化油渣的萃取率呈现先增大后减小的趋势,在 $\delta=9.87$ 时出现了最大萃取率。说明在不超出煤液化油渣组分的溶解度参数范围内,萃取剂的溶解度参数越大,对油渣的萃取效果越好,超出油渣内部组分的溶解度参数范围,萃取率反而降低。因此,准确测定出煤液化油渣中各组分的溶解度参数 δ ,对分离油渣不同组分具有指导意义。

影响萃取结果的因素中除了萃取剂与油渣溶解度参数匹配性之外,萃取剂与油渣内部分子的结构相似性以及萃取剂与油渣间的氢键作用、范德华力作用、 π - π 共轭作用等一系列非共价键作用也起着重要作用。

不同类型的单一有机溶剂作为萃取剂对煤液化油渣的萃取收率有明显差异(如图 3)。脂肪烃类萃取剂(正己烷等)对油渣的萃取率较低,这类萃取剂结构为直链烷烃,极性较小且无法破坏油渣中弱的非共价键,仅可以通过自由扩散方式进行萃取,不会对油渣内部的结构造成破坏^[16],因

此, 萃取率仅为 20% 左右且萃取物多为小分子物质^[17]; 具有芳香结构的萃取剂(苯等)对油渣的萃取率可达 50% 以上。根据相似相溶原理, 油渣主要由稠环芳烃构成, 具有芳香结构的萃取剂与油渣中沥青类物质的结构相似, 其扩散程度较大, 对油渣有较好的萃取效果^[18]; 且由于芳香结构中的苯环存在 π 键, 能与油渣中的缩合芳环结构形成作用力很强的大 π - π 共轭体系, 使油渣内部的分子比较容易的分散在溶剂中。除此之外, 萃取剂的体积和位阻效应也对萃取结果有一定影响。甲苯的萃取率比苯的低, 是由于甲苯分子尺寸大, 相较苯更难以进入油渣交联结构的内部, 萃取率相对越低。由于油渣中含有少量的含氮、氧杂环化合物, 导致其同时拥有氢键给体和氢键受体结构, 因此, 同样含有氮、氧杂原子的萃取剂(丙酮、吡啶等)可与油渣分子形成新的氢键, 油渣中原先的旧键会逐渐断裂, 进而其原有的交联结构会被破坏, 更多的有机组分得到释放, 最终溶解进萃取剂中^[19]; 同时, 拥有芳香环结构的杂原子类溶剂同样可以和油渣形成共轭结构, 进一步促进萃取过程。此外, 由于氮、氧原子强的电负性, 导致萃取剂分子拥有较大的极性和偶极矩, 进而增强其与油渣组分之间产生的色散力及诱导力(即范德华力)。因此, 含有氮、氧杂原子萃取剂可对油渣内部的非共价键体系进行破坏, 打开其固有的交联结构, 萃取率普遍较高。

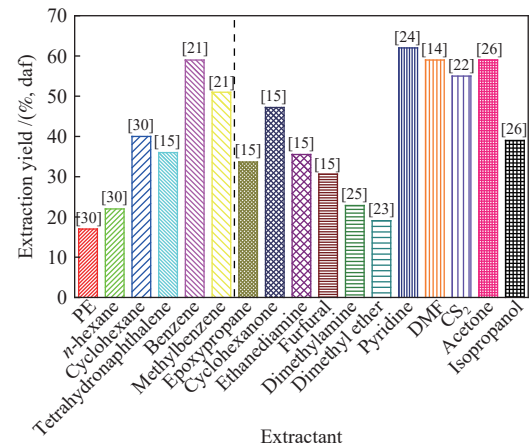


图 3 烃类萃取剂和含杂原子萃取剂对煤液化油渣萃取率的影响

Figure 3 Effects of hydrocarbon solvents and heteroatomic solvents on the extraction rate of coal liquefaction residue

烷烃类萃取剂和含杂原子类萃取剂萃取产物的性质也有明显差异(如表 1)。由于油渣中含有较多的多环芳烃, 仅含有少量的脂肪烃, 因此, 萃取物中也主要以多环芳烃为主, 且这些多环芳烃的芳香环个数分布也较为广泛。烷烃类萃取剂萃取物主要包含 2-4 环缩合芳香结构^[20], 同时含有少量的 4-7 环缩合芳香结构^[15, 20]。萃取物的元素分析表明, 碳元素占主导, 含有少量含氮和含氧化合物^[21], 在含氮化合物中以含有一个氮原子的稠环芳香族化合物为主^[22]。除主要的芳环结构外, 烷烃类萃取剂对油渣中的残留的重质油萃取效果较好, 因此, 在萃取物中还含有碳链长度为 14-30 的脂肪烃^[23]。

表 1 单种有机萃取剂萃取产物的性质

Table 1 Extraction properties of single organic solvent

Extractant	Properties of extraction products			
	aromatic ring number	molecular mass	heteroatomic content	atomic ratio of C/H
Alkane solvents	2-4	300-500	less	1-1.2
Heteroatom-containing solvents	4-7	~500	more	~1.6

含杂原子类萃取剂由于其可破坏油渣内部的交联结构, 有机质得以释放, 因此, 萃取物多为 4-7 环为主的缩合芳环结构, 且萃取物中沥青烯类物质占比较多, 平均分子量较大^[23-25]。含氧萃取剂由于其氧原子电负性强, 能与羟基、羰基等多种物质反应, 对油渣中的弱键及氢键攻击较强, 更容易溶解含氧化合物^[26]。因此, 萃取物中除了稠环芳烃外, 还富含一定量的酯类物质^[27], 其中, 稠环芳烃中以含有 6 个苯环的芳烃含量最高, 酯类物质中含有偶数个碳的烷酸酯的含量最高, 元素分析结果表明其萃取物中还含有少量的氮原子和硫原

子^[28, 29]。含氮萃取剂与含氧萃取剂相似, 可对油渣中的原有弱键进行破坏, 因此, 萃取物中除了芳环结构外, 含有较多的羟基, 醚类化合物较少, 几乎没有酚羟基和羰基, 灰分含量很低^[14, 22]。含硫萃取剂萃取物主要由大分子的芳烃、脂肪烃和含杂原子有机化合物组成, 芳烃包括 4-7 环的稠环芳烃及其烷基取代衍生物, 脂肪烃主要为正构烷烃和取代烷烃, 含杂原子有机化合物主要以含氧和含硫元素的化合物为主^[30]。在这三类杂原子萃取剂中均检测到了较多的 6 环化合物苯并 [ghi] 花, 且萃取物中的 C/H 原子比可达 1.6 以上, 芳香度较高,

是制作炭材料的优良原材料^[18, 31]。

实际萃取过程中,除了萃取剂的种类对萃取结果有影响外,煤液化油渣种类、萃取方式以及萃取条件也会影响萃取结果^[32](如表 2)。最常使用的萃取方式为索氏萃取,此方法操作简便但耗时长,超临界萃取效率高,可节省萃取剂,超声萃取可增大溶剂分子的运动频率和溶剂穿透力^[33]。温度对萃取结果影响较大,高沸点的萃取剂在萃取

过程中以及蒸馏除去萃取剂过程中均处在较高的操作温度下,在此温度下油渣中的较弱的桥键或氢键会发生断裂,并发生裂解残留物的缩聚,会造成可溶物中轻质芳香分向重质组分的转化,导致可溶物中芳香分含量的急剧降低,最终影响萃取结果。因此,针对不同特点的萃取剂需选取合适的萃取方式来避免对油渣原始组分的破坏^[34]。

表 2 液化油渣种类、萃取方式和萃取条件

Table 2 Types of DCLR, extraction methods and extraction conditions

Extractant	Types of DCLR	Extraction method	Temperature	Time	Solvent/DCLR ratio
PE ^[30] <i>n</i> -hexane ^[30] Cyclohexane ^[30]	Shenmu-Fugu coal liquefaction residue	Soxhlet extraction	slightly above boiling point	20 h	200 mL/g
Tetrahydronaphthalene ^[15] Epoxyp propane ^[15] Cyclohexanone ^[15] Ethanediamine ^[15] Furfural ^[15]	Shenhua coal liquefaction residue	Soxhlet extraction	near boiling point	48 h	
Methylbenzene ^[21]	Shenhua coal liquefaction residue	supercritical extraction	325 °C	30 min	mass ratio 6:1
Dimethylamine ^[25]	Shenmu-Fugu coal liquefaction residue	ultrasonic extraction	25 °C	48 min	39 mL/g
Dimethyl ether ^[23]	Shenhua coal liquefaction residue	backflow	37 °C	40 min	70 mL/g
Pyridine ^[24]	Shenhua coal liquefaction residue	stirring	room temperature	1 h	400 mL/100 g
DMF ^[14]	Shendong coal liquefaction residue	Soxhlet extraction	120 °C	1 h	volume ratio 3:1
CS ₂ ^[22]	Shengli coal liquefaction residue	Soxhlet extraction	near boiling point		
Acetone ^[26]	Shenmu-Fugu coal liquefaction residue	ultrasonic extraction	room temperature	15 min	200 mL/g
Isopropanol ^[26]					

使用单一有机溶剂作为萃取剂时,可较为直观的得到萃取产物性质和萃取剂组成结构之间的关联。极性较大及含有氮氧等杂原子萃取剂由于其可对煤液化油渣内部较弱的非共价键进行破坏,从而释放更多有机质,因此,其萃取率较高且萃取物主要由 4-7 环的多环芳烃构成,相对分子量及杂原子含量较大。脂肪烃溶剂由于其无法破坏油渣内部的弱键,因此,萃取率较低且萃取物多为小分子物质。

2 复配萃取剂组成结构对煤液化油渣萃取率及萃取产物性质的影响

单一组分萃取剂由于其独特的组成结构、极性、溶解能力,对煤液化油渣的萃取能力也不尽相

同。若将不同萃取能力的萃取剂以一定的比例混合,以此来发挥各个萃取剂组分的优势,可实现对煤液化油渣的协同萃取^[35]。

烷烃类萃取剂无法破坏油渣的交联结构,主要是以自由扩散方式实现对油渣中轻质组分的萃取,萃取物能够保持原有的结构;含杂原子的萃取剂主要是通过化学作用,即利用所含氮、氧杂原子较强的电负性从而实现对油渣中重质组分的萃取,萃取率较高,同时也会破坏萃取物中的非共价键缔合结构。因此,若将两种类型的萃取剂按一定比例混合,可得到较好的萃取效果。

二甲苯(DMB)和乙二胺(EDA)以一定比例复配后,对油渣的萃取率有大幅度上升,且大于两种

萃取剂的萃取率之和^[15](如图 4)。乙二胺极性很强,且其中的氮原子使其成为良好的氢键给体结构,可与油渣内部形成新的氢键,破坏其原有的氢键结构;且乙二胺显碱性,可与油渣骨架中的弱酸性含氧官能团发生化学反应,进一步破坏油渣的骨架结构。二甲苯由于其结构与油渣的相似性,对油渣有较好的溶解能力,两者混合后能在结构和性质上互补,既能通过乙二胺的化学作用破坏油渣的结构,也能通过二甲苯的分子扩散对小分子进行吸附,实现了协同萃取。吡啶(Py)由于其本身的芳香结构,和二甲苯在结构上重复,因此,协同效应不显著。而噻吩(Tp)几乎没有碱性,作用仅相当于一个芳香环,也和二甲苯在结构上重复,因此,两者混合后萃取率不高。丙酮和二硫化碳混合后进行萃取,两种萃取剂中的 C=S/C=O 的 $\pi-\pi$ 体系能够有效的破坏油渣中不饱和组分之间的 $\pi-\pi$ 作用,且由于丙酮对油渣交联结构的破坏以及二硫化碳良好的溶解能力,混合后的萃取率明显高于单一萃取剂^[30]。

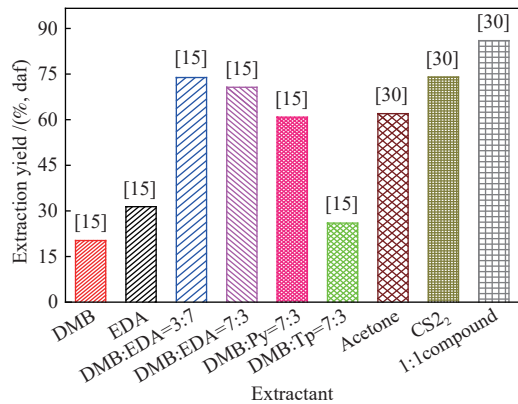


图 4 纯萃取剂及复配后萃取剂对煤液化油渣萃取率的影响
Figure 4 Effect of single solvent and blended solvents on extraction rate of coal liquefaction residue

纯萃取剂复配由于价格昂贵,并不适用于实际工业生产。而实际工业生产时所产生的各种油类,其价格相对低廉,且其中富含的苯类、酚类物质与油渣结构相似,根据相似相溶原理其可作为一种煤液化油渣的混合萃取剂^[36]。因此,有研究

者使用煤液化油和煤焦油馏分油对油渣进行了萃取实验,发现萃取率普遍可达 60% 以上(如图 5)。

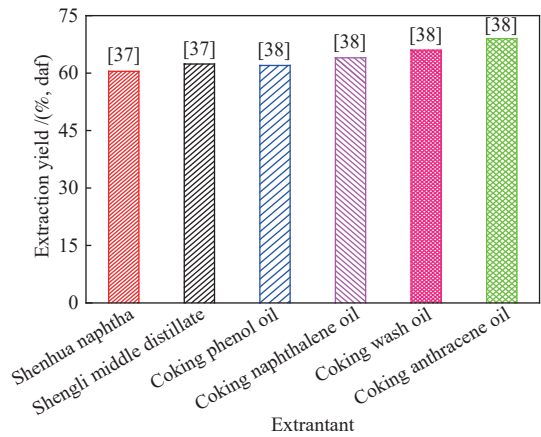


图 5 煤液化油和煤焦油馏分油对煤液化油渣萃取率的影响^[37-39]
Figure 5 Effects of coal liquified oil and coal-tar distillate on extraction rate of coal liquefaction residue

表 2 列举了几种作为煤液化油渣萃取剂的煤液化油和煤焦油馏分油的基本性质,这些油类的组成决定了其萃取率的高低。例如神华轻油中饱和烃含量占 60% 以上,苯类、酚类物质含量占 25%,胜利中油中饱和烃含量只占 40%–50%,苯类物质含量占 20%–35%,酚类物质占 15%–30%,并且含有少量萘类和茚类物质。这些苯类和酚类物质对油渣中可溶组分的溶解性要强于饱和烃类物质。因此,胜利中油各馏分段对油渣的萃取率均高于神华轻油各馏分段对油渣的萃取率^[39]。

通过对萃取物进行分析,得到了煤液化油和煤焦油馏分油作为萃取剂时萃取物的基本性质(如表 3)。其中,萃取物的 C/H 原子比为 1.0–1.2,相比萃取前的油渣有较明显的提升,且测得芳香度指数在 0.7 左右,符合作为炭材料前驱体的条件。萃取物中重油和沥青烯的比例根据所用萃取剂不同而略有差异,但整体比例接近 1:1,并未达到分离提纯的目的。灰分含量以及硫含量均降至 0.3% 以下,说明煤液化油和煤焦油馏分油的脱灰效果较好。通过红外谱图可知,萃取物中芳香环以及脂肪烃结构较多,并含有少量的芳香 C–H 结构以及酚羟基,醚类化合物含量很少。

表 3 煤液化油和煤焦油馏分油的性质

Table 3 Properties of coal liquified oil and coal tar distillate oil						
Extractant	Shenhua naphtha	Shengli middle distillate	Coking phenol oil	Coking naphthalene oil	Coking wash oil	Coking anthracene oil
Density/(g·cm ⁻³)	0.8627	0.9229	0.9498	1.045	1.056	1.080
Boiling range/°C	IBP-220	220–260	80–207	210–310	246–298	198–400

溶剂复配法可使不同组分发挥其各自独特的萃取特性,实现协同萃取,从而达到较高的萃取率。实际工业生产中的各种洗油及馏分油是较为复杂的混合物,这类萃取剂由于其中含有丰富的苯系物,可与油渣内部的多环芳烃类物质相似相溶,萃取率可达 50% 以上,是一种有工业应用前景的煤液化油渣萃取剂。

3 离子液体组成结构对煤液化油渣萃取率及萃取产物性质的影响

拥有芳香结构及含氮、氧等杂原子的萃取剂对煤液化油渣的萃取效果较好,而离子液体同时拥有这两种特性^[40],Zheng 等^[41]报道了不同类型的离子液体,及其对煤液化油渣萃取的可行性研究。

在所使用的离子液体中,阳离子主要以咪唑盐离子、吡啶盐离子以及铵盐离子为主,阴离子主要以卤素离子、酸根离子为主^[42-44](如图 6)。离子液体中阳离子、阴离子的性质和分子大小决定了其与沥青质之间相互作用的强度和程度。离子液体与油渣的作用机理与有机萃取剂类似,除了萃取剂与油渣分子的结构相似性外,萃取剂对氢键的破坏能力、 π - π 共轭作用以及电荷转移作用都对萃取结果有一定影响。离子液体的阳离子含有氮、氧杂原子,其可对油渣中的弱键进行破坏,对于咪唑基、吡啶基阳离子,其芳环结构与油渣分子相似相溶,且烷基是给电子基团,随着阳离子尺寸的增加,阴阳离子间的库仑相互作用减小,而沥青质与阳离子间的 π -阳离子相互作用增强,所以此类离子液体适合用来萃取沥青类物质^[45]。

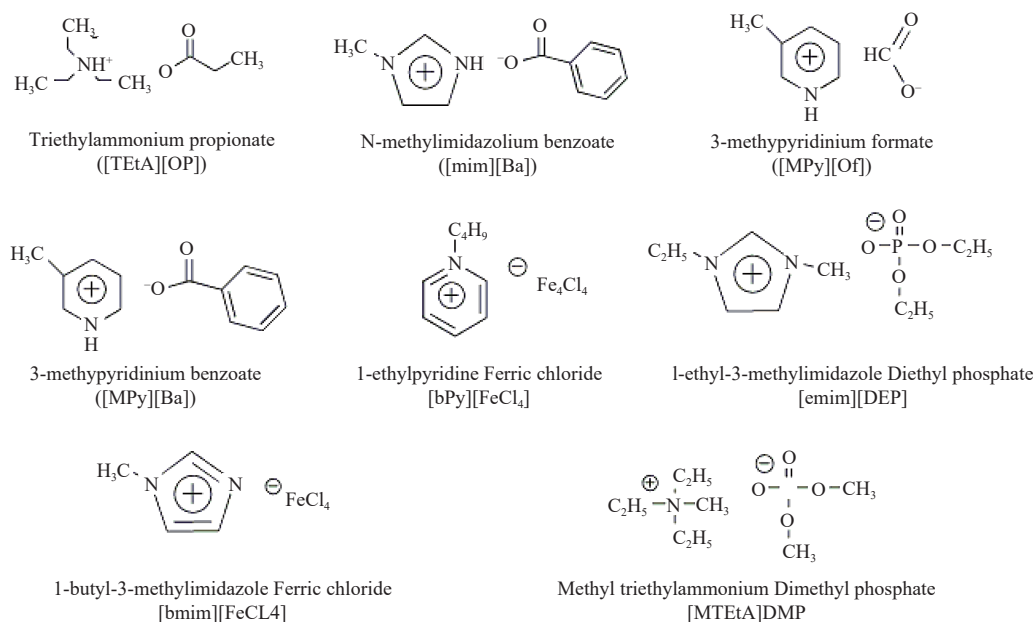


图 6 几种离子液体的化学结构式以及命名^[42-44]

Figure 6 Chemical structure and naming of several ionic liquids

研究者合成了一系列离子液体,发现萃取率普遍能达到 20% 以上^[46],且两种含铁磁性离子液体的萃取效果优于普通离子液体的萃取效果(如图 7)。原因是这两种离子液体是典型的含氮杂原子五、六元环状化合物,尤其是 [Bmim]FeCl₄ 具有两个氮原子,拥有较高的电负性,可攻击油渣中的氢键,形成新的氢键,从而打破原有的交联结构;且其体积较小,位阻效应小,因而进入油渣内部的阻力较小^[47]。另一方面,由于离子液体的黏度很大,一般采用磁力搅拌法进行萃取,在磁力搅拌的磁场中,油渣内部的大分子链在磁性离子液体的磁性作用下,更容易发生重新定向,从而油渣中的

小分子物质能够迅速释放,促进了萃取分离进程^[44]。

表 4 为上述离子液体萃取产物性质的比较,可以看出离子液体萃取产物中灰分含量均降至较低水平,说明此类萃取剂能有效脱除煤液化油渣中的灰分^[48]。咪唑基磁性离子液体和吡啶基磁性离子液体萃取物的分子质量较大,是由于萃取物中多为重质的沥青烯物质,研究者通过对其进行索氏萃取,发现萃取物中沥青烯含量分别达到 92.66% 和 96.34%,基本实现分离提纯目的。吡啶盐离子作为阳离子时,其萃取物的 C/H 原子比和芳香度均达到最高,是一种优良的炭材料前驱体。当有机酸根离子作为阴离子时,萃取物中几乎不含灰分^[49,50]。

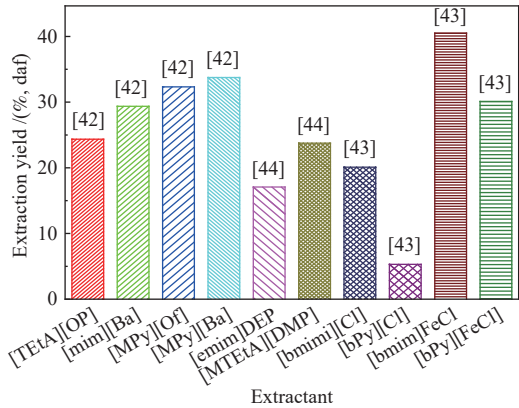


图 7 离子液体对煤液化油渣萃取率的影响^[42-44]
Figure 7 Effects of ionic liquids on extraction rate of coal liquefaction residue

表 4 离子液体萃取产物性质
Table 4 Properties of ionic liquids extraction products

Extractants	Properties of extraction products			
	C/H atomic ratio	molecular mass	aromaticity	ash content/%
[bmim]FeCl ₄ ^[43]	1.32	11262	0.74	1.54
[bPy]FeCl ₄ ^[43]	1.43	11397	0.75	1.25
[emim]DEP ^[44]	1.21	553	0.64	0.32
[MTEtA]DMP ^[44]	1.24	540	0.64	0.01
[TEtA][OP] ^[42]	1.26	661	0.64	0
[mim][Ba] ^[42]	1.30	654	0.66	0
[MPy][Of] ^[42]	1.31	609	0.67	0
[MPy][Ba] ^[42]	1.46	563	0.69	0

除上述有机萃取剂的复配外,有机萃取剂和离子液体也可以实现复配^[44,51]。在离子液体[Bmim]Cl中添加*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),萃取率由29.1%提升至61.0%。这是由于NMP本身对油渣具有比较高的溶解能力,而且还可以降低复合体系的

黏度,促进固液接触,改善传质环境,因此,萃取效果得到较大提升^[52]。萃取物C/H原子比主要分布在1.25–1.4,芳香度可达0.69,几乎不含灰分以及喹啉不溶物^[53]。通过调节两种萃取剂的比例对萃取物芳环团簇大小有很大影响,单独使用NMP时萃取物平均芳环数为1.8,单独使用[Bmim]Cl时萃取物平均芳环数为5.1,通过复配溶剂可控制平均芳环数为3.0左右,从而实现对萃取物的定向调控。

离子液体作为一种新兴的萃取剂,具有优于传统有机溶剂的特点,且对煤液化油渣有较好的萃取性能。其造价昂贵且后续分离阶段困难,并不适合大规模应用,但由于离子液体的阴阳离子的可调节性较强,因此,适用于作为研究萃取过程中机理研究的萃取剂^[54]。

4 结 论

含有芳环结构或供电子能力较强的萃取剂萃取率较高,萃取物主要由稠环芳烃构成。烷烃类萃取剂萃取物主要包含2–4环缩合芳香结构,平均分子量较小,杂原子含量少。杂原子萃取剂萃取物主要包含4–7环缩合芳香结构,C/H原子比达1.6以上,平均分子量大。吡啶基离子液体萃取物的C/H原子比和芳香度均达到最高。有机酸根基离子液体萃取物的灰分含量最低。

不同种类的萃取剂复配,可实现各萃取剂在萃取过程中彼此协同。当使用煤液化油和煤焦油馏分油作为萃取剂时,萃取率可达60%以上,萃取物C/H原子比为1.0–1.2,芳香度指数在0.7左右,灰分和硫含量较低,基本符合炭材料的要求,具有溶剂萃取法高值化利用煤液化油渣的工业前景。

参考文献

[1] HIRANO K. Outline of NEDOL coal liquefaction process development (pilot plant program)[J]. Fuel Process Technol, 2000, 62(2): 109–118.

[2] 胡发亭, 田青运. 煤液化残渣性质及应用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(4): 21–24.
(HU Fa-ting, TIAN Qing-yun. The research development on residual's characteristics and applications of coal liquefaction[J]. Clean Coal Technol, 2007, 13(4): 21–24.)

[3] MOCHIDA I, OKUMA O, YOON S H. Chemicals from direct coal liquefaction[J]. Chem Rev, 2014, 114(3): 1637–1672.

[4] 张雅婕, 薛永兵, 刘振民. 煤直接液化残渣性能及应用的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2020, in press.
(ZHANG Ya-jie, XUE Yong-bing, LIU Zhen-min. Research progress on the properties and applications of direct liquefaction residue of coal[J]. Clean Coal Technol, 2020, in press.)

[5] KANG Y H, WEI X Y, LIU G H, MU M, MA X R, GAO Y, ZONG Z M. CO₂-hierarchical activated carbon prepared from coal gasification residue: Adsorption equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for methylene blue removal[J]. Chin J Chem Eng, 2020, 28(6): 1694–1700.

[6] 谷小会, 周铭, 史士东. 神华煤直接液化残渣中重质油组分的分子结构[J]. 煤炭学报, 2006, 31(1): 76–80.
(GU Xiao-hui, ZHOU Ming, SHI Shi-dong. The molecular structure of heavy oil fraction from the Shenhua coal direct liquefaction residue[J]. J China Coal Soc, 2006, 31(1): 76–80.)

[7] 谷小会, 史士东, 周铭. 神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的分子结构研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(6): 785–789.

- (GU Xiao-hui, SHI Shi-dong, ZHOU Ming. Study on the molecular structure of asphaltene fraction from the Shenhua coal direct liquefaction residue[J]. J China Coal Soc, 2006, **31**(6): 785–789.)
- [8] DING M J, ZONG Z M, ZONG Y, OUYANG X D, HUANG Y G, ZHOU L, WANG F, CAO J P, WEI X Y. Isolation and identification of fatty acid amides from shengli coal[J]. Energy Fuels, 2008, **22**(4): 2419–2421.
- [9] WEI X Y, NI Z H, XIONG Y C, ZONG Z M, WANG X H, CAI C W, JI Y F, XIE K C. Pd/C-catalyzed release of organonitrogen compounds from bituminous coals[J]. Energy Fuels, 2002, **16**(2): 527–528.
- [10] ZHAO X Y, ZONG Z M, CAO J P, MA Y M, HAN L, LIU G F, ZHAO W, LI W Y, XIE K C, BAI X F. Difference in chemical composition of carbon disulfide-extractable fraction between vitrinite and inertinite from Shenfu-Dongsheng and Pingshuo coals[J]. Fuel, 2008, **87**(4/5): 565–575.
- [11] 坚一明, 李显, 朱贤青, 芦田隆一, WORASUWANNARAK N, 胡振中, 罗光前. 低阶煤与生物质在热溶剂提质萃取过程中的相互作用[J]. 燃料化学学报, 2019, **47**(1): 25–33.
(SHU Yi-ming, LI Xian, ZHU Xian-qing, ASHIDA R, WORASUWANNARAK N, HU Zhen-zhong, LUO Guang-qian. Interaction between low-rank coal and biomass during degradative solvent extraction[J]. J Fuel Chem Technol, 2019, **47**(1): 25–33.)
- [12] HANSEN, CHRALES M. The universality of the solubility parameter[J]. Ind Eng Chem Res, 1969, **8**(1): 2–11.
- [13] 张琪. 马西拉原油, 卡宾达原油和大庆原油的强化蒸馏研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2005.
(ZHANG Qi. Study on the intensified distillation of Masilla Crude Oil, Cabinda Crude Oil and Daqing Crude Oil[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2005.)
- [14] 盛英. 煤液化残留物溶剂萃取及其萃取物的特性研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2009.
(SHENG Ying. The research of coal liquefaction residue solvent extraction and the characteristics of the extract[D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2009.)
- [15] 范芸珠. 煤直接液化残渣性质及应用的探索性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
(FAN Yun-zhu. Exploratory study on the properties and application of coal direct liquefaction residue[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.)
- [16] 张晓云, 王飞, 李国省, 樊星, 于亚如, 赵云鹏, 魏贤勇, 马凤云, 余果. 煤中有机质可溶组分分子特征的聚类分析[J]. 分析化学, 2019, **47**(1): 108–114.
(ZHANG Xiao-yun, WANG Fei, LI Guo-sheng, FAN Xing, YU Ya-ru, ZHAO Yun-peng, WEI Xian-yong, MA Feng-yun, YU Guo. Cluster analysis of molecular characteristics for soluble organic matter in coals[J]. Chin J Anal Chem, 2019, **47**(1): 108–114.)
- [17] LI P, QIAO T X, LU X N. A fast and efficient way for recovering organic carbon resources from a coal byproduct: separation and structural evaluation[J]. Sep Sci Technol, 2020, **56**(11): 1965–1983.
- [18] LI P, ZONG Z M, WEI X Y, Wang Y G, FAN G X. Structural features of liquefaction residue from Shenmu-Fugu subbituminous coal[J]. Fuel, 2019, **242**: 819–827.
- [19] CONG X S, LI M, LIU C L, WANG D F, XIAO R R, BIE F S, JV C X, QI X, LV F K, WEI X Y. Unambiguous Evidence for the Occurrence of Pentamethylphenol in Lignite Methanolysate[J]. Energy Fuels, 2019, **33**: 5785–5788.
- [20] LI P, WEI X Y, SUN X, LU Y, ZONG Z, MUKASA R, WANG Y, SHI D, LI L, ZHAO L, FAN X, ZHAO Y, HOU J, LIU Q. The isolation of condensed arenes from Shenmu-Fugu coal liquefaction residue[J]. Energy Source Part A, 2013, **35**(23): 2250–2256.
- [21] 刘朋飞, 张永奇, 房倚天, 赵建涛. 神华煤直接液化残渣超临界溶剂萃取研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(7): 776–781.
(LIU Peng-fei, ZHANG Yong-qi, FANG Yi-tian, ZHAO Jian-tao. Supercritical solvent extraction of direct liquefaction residue from Shenhua coal[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(7): 776–781.)
- [22] 位艳宾, 魏贤勇, 李胜, 于利成, 宗志敏. 神府和胜利煤液化残渣CS₂萃取物的组成分析[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2013, **41**(1): 74–77.
(WEI Yan-bin, WEI Xian-yong, LI Sheng, YU Li-cheng, ZONG Zhi-min. Chemical compositions of carbon disulfide extractable fraction of Shenfu and Shengli coal liquefaction residue[J]. J Nat Sci Henan Normal Univ, 2013, **41**(1): 74–77.)
- [23] ZHENG Q X, ZHANG Y L, WAHYUDIONO, FOUQUET T, ZENG X, KANDA H, GOTO M. Room-temperature extraction of direct coal liquefaction residue by liquefied dimethyl ether[J]. Fuel, 2020, **262**: 116528.
- [24] CHENG X, LI G, PENG Y, SONG S, SHI X, WU J, XIE J, ZHOU M, HU G. Obtaining needle coke from coal liquefaction residue[J]. Chem Tech Fuels Oil+, 2012, **48**(5): 349–355.
- [25] WANG Y G, NIU Z S, SHEN J, NIU Y X, LIU G, SHENG Q T. Optimization of direct coal liquefaction residue extraction[J]. Energy Source Part A, 2017, **39**(1): 83–89.
- [26] LI P, ZHAO Y Q, FAN G X. Quantitative analysis of alkanolate and condensed arenes in the extracts from direct coal liquefaction residue by ultrasonication-assisted solvent extraction using alcohols[J]. Energ Source Part A, 2018, **40**(10): 1266–1272.
- [27] CONG X S, ZONG Z M, LI M, ZHOU Y, GAO S Q, WEI X Y. Isolation and Identification of Two Novel Condensed Aromatic Lactones from Zhundong Subbituminous Coal[J]. Energy Fuels, 2014, **28**: 7394–7397.
- [28] LI P, ZONG Z M, LI Z K, WANG Y G, LIU F J, WEI X Y. Characterization of basic heteroatom-containing organic compounds in liquefaction residue from Shenmu-Fugu subbituminous coal by positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Fuel Process Technol, 2015, **132**: 91–98.
- [29] ZHANG Y Y, WEI X Y, LV J H, JIANG H, LIU F J, LIU G H, ZONG Z M. Characterization of nitrogen-containing aromatics in Baiyinhua lignite and its soluble portions from thermal dissolution[J]. Chin J Chem Eng, 2019, **27**(11): 2783–2787.
- [30] 李鹏. 神木-府谷煤液化残渣的组成结构与H₂O₂/乙酸酐氧化[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.

- (LI Peng. Compositional and structural features of Shenmu-Fugu coal liquefaction residue and oxidation using H_2O_2 /acetic anhydride[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015.)
- [31] LIN X C, LI S Y, GUO F, H, JIANG G C, CHEN X J, WANG Y G. High-efficiency extraction and modification on the coal liquefaction residue using supercritical fluid with different types of solvents[J]. *Energy Fuels*, 2016, **30**(5): 3917–3928.
- [32] 位艳宾. 煤液化残渣的组成结构分析和催化加氢[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013.
(WEI Yan-bin. Compositional Analysis and Catalytic Hydrogenation of Coal Liquefaction Residues[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.)
- [33] Yuan X, Liu Y H, Si J P, ZHU Y Q, YUAN K. Comparison study of different extraction methods of *Sarcandra glabra*[J]. *J Chin Med Mater*, 2008, **31**(9): 1415–1418.
- [34] 田斌. 煤分级热解气化基础研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013.
(TIAN Bin. Compositional analysis and catalytic hydrogenation of coal liquefaction residues[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.)
- [35] KARATUN ON, KAPIZOVA NB. Extraction of aromatic hydrocarbons from gasoline fraction by blended extractants[J]. *Chem Technol Fuels Oil+*, 2014, **50**(3): 230–232.
- [36] 程时富, 张元新, 常鸿雁, 白雪梅, 章旭文, 李克键. 煤直接液化残渣的萃取和利用研究[J]. *煤炭转化*, 2015, **38**(4): 38–42.
(CHENG Shi-fu, ZHANG Yuan-xin, CHANG Hong-yan, BAI Xue-mei, ZHANG Xu-wen, LI Ke-jian. Study on extraction and utilization of coal direct liquefaction residue[J]. *Coal Convers*, 2015, **38**(4): 38–42.)
- [37] 钟金龙. 煤炭直接液化残渣加氢试验研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2011.
(ZHONG Jin-long. Study on hydrogenation of direct coal liquefaction residue[D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2011.)
- [38] 陈吉鲁. 煤液化残渣溶剂萃取分离及利用研究[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2015.
(CHEN Ji-lu. Extract separation and utilization of coal direct liquefied residue[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2015.)
- [39] 钟金龙, 李文博, 史士东, 朱晓苏. 煤炭直接液化残渣有机可溶物萃取研究[J]. *煤炭学报*, 2012, **37**(2): 316–322.
(ZHONG Jin-long, LI Wen-bo, SHI Shi-dong, ZHU Xiao-su. Solvent extraction research on organic matter in direct coal liquefaction residue[J]. *J China Coal Soc*, 2012, **37**(2): 316–322.)
- [40] SEDDON K R. Ionic liquids for clean technology[J]. *J Chem Technol Biot*, 1997, **68**(4): 351–356.
- [41] ZHENG C, BRUNNER M, LI H, ZHANG D K, ATKIN R. Dissolution and suspension of asphaltenes with ionic liquids[J]. *Fuel*, 2019, **238**: 129–138.
- [42] BAI L, NIE Y, LI Y, DONG H F, ZHANG X P. Protic ionic liquids extract asphaltenes from direct coal liquefaction residue at room temperature[J]. *Fuel Process Technol*, 2013, **108**: 94–100.
- [43] 赵波. 磁性离子液体萃取脱除煤直接液化残渣中灰分的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
(ZHAO Bo. Research on the extraction of magnetic ionic liquids to remove ash from coal direct liquefaction residues[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.)
- [44] BAI L, NIE Y, HUANG J C, LI Y, DONG H F, ZHANG X P. Efficiently trapping asphaltene-type materials from direct coal liquefaction residue using alkylsulfate-based ionic liquids[J]. *Fuel*, 2013, **112**: 289–294.
- [45] WANG J, YAO H, NIE Y, BAI L, ZHANG X P, LI J W. Application of iron-containing magnetic ionic liquids in extraction process of coal direct liquefaction residues[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**(9): 3776–3782.
- [46] ZHAO B, CAO F H. Research on iron-containing magnetic ionic liquids in extraction-deash of coal direct liquefaction residues using ultrasonic oscillation[J]. *Adv Mat Res*, 2014, **1049/1050**: 110–117.
- [47] 王杰利. 基于煤直接液化残渣提取沥青烯的磁性离子液体合成与研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
(WANG Jie-li. Syntheses and studies of magnetic ionic liquids extracting asphaltenes from coal direct liquefaction residues[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.)
- [48] NIE Y, BAI L, LI Y, DONG H F, ZHANG X P, ZHANG S J. Study on extraction asphaltenes from direct coal liquefaction residue with ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50**(17): 10278–10282.
- [49] NIE Y, BAI L, DONG H F, ZHANG X P, ZHANG S J. Extraction of asphaltenes from direct coal liquefaction residue by dialkylphosphate ionic liquids[J]. *Sep Sci Technol*, 2012, **47**: 386–391.
- [50] LI Y, ZHANG X P, LAI S Y, DONG H F, CHEN X L, WANG X L, NIE Y, SHENG Y, ZHANG S J. Ionic liquids to extract valuable components from direct coal liquefaction residues[J]. *Fuel*, 2012, **94**: 617–619.
- [51] DYRKACZ G R, BLOOMQUIST C A A. Solvent extraction of separated macerals in carbon disulfide/N-methylpyrrolidone[J]. *Energy Fuels*, 2001, **15**(6): 1403–1408.
- [52] HUANG J, LI C, BAI L. Extraction of coal-tar pitch using NMP/ILs mixed solvents[J]. *Sci China Chem*, 2014, **57**(12): 1760–1765.
- [53] LI Y, ZHANG X P, DONG H F, WANG X L, NIE Y, ZHANG S J. Efficient extraction of direct coal liquefaction residue with the [bmim]Cl/NMP mixed solvent[J]. *RSC Adv*, 2011, **1**(8): 1579–1584.
- [54] 王晓亮. 离子液体提取煤液化残渣及其回收的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
(WANG Xiao-liang. Study on extraction of direct coal liquefaction residue using ionic liquids and recycle of ionic liquids[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.)