



氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂萃取煤焦油中酚类化合物机理探究

胡定凯, 王强*, 张迎霜, 李艳瑞, 努尔比亚·亚力坤

新疆大学化工学院, 煤炭清洁转化与化工过程新疆重点实验室, 乌鲁木齐 830046

*通讯作者, E-mail: wangqiang@xju.edu.cn

收稿日期: 2023-03-31; 接受日期: 2023-06-27; 网络版发表日期: 2023-07-10

新疆维吾尔自治区重点实验室开放基金(编号: 2020D04044)和国家自然科学基金(编号: 21868037)资助项目

摘要 深入研究低共熔溶剂(DESs)作为萃取剂萃取分离中低温煤焦油中酚类化合物的作用机理, 对新型酚类化合物萃取剂的设计开发具有重要意义. 本研究以氯化胆碱和乙二醇为例制备DES, 采用热力学性质预测-萃取实验验证-作用机理探究的方法对DES-酚类化合物-正己烷体系萃取分离过程开展研究. 结果如下: 汉森溶解度参数(HSP)理论能够有效获取DES的溶解度参数, 并准确预测酚类化合物萃取效率及相互作用关系. 通过萃取实验验证了基于HSP理论的萃取效率预测, 即苯酚>间甲酚>邻甲酚, 结合量子化学分析手段从原子-片段的角度定量揭示了体系分离作用机制, 证实氢键作用在萃取酚类过程中起主导作用, DES与酚类作用的体系主要是单中心和多中心氢键为主, 形成的原子对作用强度更大.

关键词 低共熔溶剂, 萃取分离效率, 汉森溶解度参数, 分子作用机制

1 引言

中低温煤焦油(MLTCT)中约占15%~20%的苯酚类化合物(以下简称酚类)是医药、染料、橡胶及塑料添加剂等领域的重要有机中间体^[1]. 在MLTCT加氢工艺前回收焦油中高附加值酚类, 既能提升成品油燃料油质量, 又可减少氢气消耗. 传统上采用酸碱洗脱工艺从煤焦油中提取酚类, 但该工艺消耗淡水资源的同时产生大量含酚废水^[2,3], 其带来的淡水资源浪费及高环境治理成本, 使得深入开展非水焦油酚提取相关研究引起广泛研究. 绿色萃取剂的选择与设计是煤焦油清洁高效分离过程能否实现的首要因素, 低共熔溶剂

(DESs)不仅具备离子液体“绿色”的优点, 还具有廉价、易制备、可降解、环境友好等特性^[4], 可通过改变DESs氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA)的种类和比例, 来调控DESs物性以适应萃取操作窗口, 提高对溶质的识别和分离能力^[5]. 国内外许多学者对DESs提取焦油中酚类进行了深入研究. 吴卫泽等^[6]首次将固体氯化胆碱加入到油-酚混合物后形成DESs实现了油中酚类的分离, 随后又成功使用季铵盐从模型油中分离出酚类化合物^[7]. 张锁江等^[8]发现咪唑类化合物与酰胺类化合物也可以与酚类化合物形成DESs, 从而实现油中酚类化合物的分离. John D. Holbrey等^[9]通过三烷基-2,3-二羟基丙基氯化铵作为HBA从富含芳烃的模型

引用格式: Hu D, Wang Q, Zhang Y, Li Y, Nurbia A. Exploration of the mechanism for the extraction of phenolic compounds in model coal tar by choline chloride: ethylene glycol deep eutectic solvents. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1539–1549, doi: 10.1360/SSC-2023-0077

油中提取苯酚, 证明二羟基丙基的引入增加了苯酚从油相中的分离度。Zhang等^[10]提出了一种基于无限稀释热力学性质计算、熔点和粘度估计、液液平衡计算、以及工艺性能评价相结合的体系筛选方法, 来提高低温煤焦油中酚类化合物的提取效率。经过萃取实验验证, 筛选出的氯化胆碱和乙酸配比为1:1的DES表现出了较高的分离性能。DESs作为萃取剂进行油酚混合物的分离方法已有较多报道, 但对于油-酚-DES体系的分离机制与相互作用本质却少有深入研究。而探究溶剂萃取的可能性, 需详实且全面地考虑溶剂-溶剂、溶质-溶质、溶剂-溶质之间的相互作用。

Kumar等^[11]利用磷基低共熔溶剂对正癸烷中的苯并噻吩进行了萃取脱硫研究。采用Hansen溶解度参数对DES萃取苯并噻吩的效果进行了分子层面的机理研究, 并发现高比例的氢键和色散相互作用是提高萃取效率的重要因素。Yao等^[12]成功合成了四种双功能化离子液体(DFILs), 用于高效分离模型油中的苯酚。研究发现, DFILs中存在双阴离子, 能与苯酚形成氢键, 从而实现了高效的苯酚分离, 并利用红外光谱研究了DFILs分离苯酚的机理, 结果表明 Cl^- 能与苯酚形成氢键。易兰等^[13]利用丙三醇与氯化胆碱形成的DESs进行酚类化合物的提取。其萃取率可达98.3%。通过实验和分子模拟的研究, 证明酚类化合物和DESs之间形成了氢键和范德华作用, 是DESs实现萃取提酚的主要原因。Zhang等^[14]采用胆碱衍生物盐 $[\text{N}_{1,1,n}\text{C}_2\text{OH}]\text{Cl}$ ($n=1, 4, 6, 8$)从甲苯中提取酚类化合物。他们发现, 萃取的重要驱动力是苯酚中的 $-\text{OH}$ 基和 $[\text{N}_{1,1,n}\text{C}_2\text{OH}]\text{Cl}$ 中的 Cl 原子形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键。从文献中可知, 混合体系中分子间相互作用机理对于萃取效率有着至关重要的作用。在其中, 汉森溶解度参数(HSP)理论^[15]和密度泛函理论(DFT)是两种常用的研究方法。HSP基于分子间作用力对单一溶解度参数进行矢量拓展, 明确色散、极性和氢键分量对溶解度的贡献, 从宏观层面揭示混合体系成分之间的相互作用行为^[16,17]; 而DFT则采用量子化学计算方法, 研究分子之间的相互作用强度和本质。这些研究为深入理解混合体系相互作用机理奠定了基础且具有广泛的理论应用前景。在此基础上, 将HSP和DFT相结合, 从宏观和微观两个层面综合分析混合体系中的相互作用机理, 可实现对萃取机理更加准确全面的探究。

基于此, 本文以常见的氯化胆碱(ChCl)和乙二醇

(EG)分别为HBA、HBD, 以1:2的特定摩尔比制备萃取溶剂。通过HSPiP软件分别测算DES的HSP参数以热力学参数来快速预测评估DES与三种酚类(苯酚、邻甲酚、间甲酚)和正己烷之间的相互作用, 并通过萃取分离试验进行验证。最后, 基于分子尺度讨论萃取机制, 对其进行量子化学计算, 分别通过相互作用能计算及能量分解、弱相互作用可视化研究以及分子间电子密度拓扑结构等手段验证基于HSP理论的预测准确性, 并揭示DES分子结构-相互作用-萃取性能之间的关系。

2 实验部分

2.1 DES的制备及表征

参考文献^[18], 采用加热法制备DES。实验前将HBA(ChCl)和HBD(EG)干燥处理, 以摩尔比1:2称取一定质量的HBA和HBD置于250 mL的圆底烧瓶, 在378.15 K油浴条件放置于恒温加热磁力搅拌器上搅拌4 h, 直至形成透明均一液体, 待冷却至室温后转移至干燥环境密封保存。使用前将DES用真空干燥箱干燥处理, 将制备后的DES进行FT-IR、 ^1H -NMR和TG分析表征。表征分析结果见图S1~图S3。

2.2 汉森溶解度参数实验

取0.1 g的DES, 在试管中加入10 mL的有机溶剂。然后将试管置于恒温震荡仪上振荡24 h, 温度为25℃, 静置1 h后观察溶解情况。使用HSPiP软件基于溶解情况模拟HSP, 溶剂不能溶解DES时将溶剂定义为“0”, 能够完全溶解DESs时将溶剂定义为“1”。通过DES在58种常见有机溶剂的溶解情况来模拟计算DES的HSP, 其溶解情况见表S1。

在HSP理论中, 材料的溶解度参数被分为三种参数: 总的溶解度参数(δ_t)和三维溶解度参数分量, 即极性部分溶解度参数(δ_p)、色散部分溶解度参数(δ_d)和氢键部分溶解度参数(δ_h)之间有以下关系:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

$$\delta_d = \sum F_{di} / V \quad (2)$$

$$\delta_p = \sqrt{\sum F_{pi}^2} / V \quad (3)$$

$$\delta_h = \sqrt{(\sum F_{hi}^2)} \quad (4)$$

在模拟的结果中, 参数 R_a 是待测材料与溶剂在三
维溶解度球中的空间距离, 被定义如下等式:

$$R_a = \left[4(\delta_d^1 - \delta_d^2)^2 + (\delta_h^1 - \delta_h^2)^2 + (\delta_p^1 - \delta_p^2)^2 \right]^{0.5} \quad (5)$$

式中 R_a 是HSPiP软件模拟出的HSP球的半径; 上标“1”
和“2”分别代表溶剂和待测物对应的HSP参数。

2.3 萃取分离实验

在 $T=298.15$ K及常压条件下, 配制不同比例的酚
类、正己烷和DES混合物于20 mL的带刻度试管中, 称
量并记录混合物的总质量后, 置于加热磁力搅拌器中
均匀搅拌2 h. 待充分搅拌后, 关闭搅拌, 恒温静置2 h,
以保证各相完全分层. 此时, 上相为正己烷富集相, 下
相为DES富集相. 读取并记录上相的体积以备后续计
算使用. 用微量移液枪取上相溶液, 并加入内标溶液,
混合均匀后进行GC分析.

萃取结束后取正己烷相进行GC检测, 其中酚的浓
度按如下公式计算:

$$\frac{c_{\text{酚}}}{c_{\text{内标物}}} = a \times \frac{S_{\text{酚}}}{S_{\text{内标物}}} + b \quad (6)$$

式中 a 和 b 由标准曲线拟合得到, $C_{\text{酚}}$ 和 $C_{\text{内标物}}$ 分别为待
测酚和内标物的浓度, $S_{\text{酚}}$ 和 $S_{\text{内标物}}$ 分别为待测酚和内
标物的色谱峰面积.

酚的萃取率按如下公式计算:

$$E = \frac{c_0 V_0 - c_{\text{酚}} V_1}{c_0 V_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中, C_0 为模型油中酚的初始浓度, V_0 和 V_1 分别为萃取
前、后正己烷相的体积. 为确保GC分析结果可靠, 绘
制了酚类化合物-正己烷溶液内标标准曲线图S4, 三种
酚类的内标标准曲线的 $R^2 > 0.999$, 满足后续实验的定

量需求.

2.4 量子化学计算细节

使用molclus程序^[19]做团簇构型搜索, 在相同泛函
和基组水平下分别对苯酚、邻甲酚、间甲酚、正己
烷、HBA、HBD、DES和DES-酚/正己烷体系进行结
构优化和频率分析, 以可能形成的 $X-H \cdots O$ ($X=C, N,$
 O)型氢键、 $C-H \cdots Cl$ 、 $C-H \cdots \pi$ 和 $\pi-\pi$ 等作用为参考,
通过比较不同无虚频的分子团簇构型的单点能获得最
稳定的分子团簇初始构型. 随后采用量子化学程序
ORCA5.0.3^[20]分别对各组分及混合物的初始结构进行
较高计算级别的分子结构优化、频率分析和能量计
算. 在B3LYP-D3BJ/(6)-311+G**分别对苯酚、邻甲
酚、间甲酚、正己烷、氯化胆碱和乙二醇进行结构优
化和频率分析, 将无虚频的单分子构象在具有更高计
算精度的M06-2X-D3zero/def2-TZVP水平下计算单点
能, 且同样进行色散校正, 比较单点能以确定能量最低
的单分子构象. 结合波函数分析程序Multiwfn3.8^[21]进
行分子间相互作用能分析、独立梯度模型分析以及分
子中原子的量子理论分析. 其中, 在计算弱相互作用能
时需考虑Counterpoise校正^[22], 以消除基组重叠误差
(Basis Set Superposition Error, BSSE), 分子间相互作
用能 E_{QC} 计算公式如下:

$$E_{QC} = E_{AB}(AB) - E_A(A) - E_B(B) + E_{BSSE} \quad (8)$$

$$E_{BSSE} = E_A(A) + E_B(B) - E_{AB}(A) - E_{AB}(B) \quad (9)$$

3 结果与讨论

3.1 基于HSP参数萃取效果预测分析

表1中给出了DES及各待分离组分的HSP参数分

表1 低共熔溶剂、正己烷和酚类化合物的汉森溶解度参数

Table 1 Hansen solubility parameters for DES, *n*-hexane and phenolic compounds

试剂	δ (MPa ^{1/2})						R_0
	δ_d	δ_p	δ_h	δ_e	δ_t	R_a	
氯化胆碱-乙二醇	17.74	9.18	16.98	19.30	26.22	/	10.10
正己烷	14.90	0.00	0.00	0.00	14.90	21.76	/
苯酚	18.50	5.90	14.90	16.03	24.48	4.17	/
邻甲酚	18.30	5.30	9.90	11.23	21.47	8.15	/
间甲酚	18.50	6.50	13.70	15.16	23.92	4.50	/

量值. 其中DES的溶解度参数总量 $\delta_t=26.22 \text{ MPa}^{1/2}$, 色散分量 $\delta_d=17.74 \text{ MPa}^{1/2}$ 、极性力分量 $\delta_p=9.18 \text{ MPa}^{1/2}$ 、氢键力分量 $\delta_h=16.98 \text{ MPa}^{1/2}$. δ_d 在三种分量中所占比例最大, 这说明色散力仍然是DES与分子间相互作用的主要方式. δ_h 在三种分量中仅次于 δ_d , 说明氢键作用也是DES是萃取分离正己烷-酚类的重要原因. DES和正己烷的相互作用半径较大($R_a=21.76$), 位于DES的作用半径之外($R_0=10.10$), 表明DES与正己烷之间相互作用较小, 仅存在着部分色散力作用. 三种酚类的 R_a 由小到大依次是苯酚($R_a=4.17$)<间甲酚($R_a=4.50$)<邻甲酚($R_a=8.15$), 均位于DES的作用半径之内, 表明DES对于三种酚类具有较好的溶解效果, 并随着 R_a 值的减小相互作用逐渐增大. 溶解度参数依据“相似相溶”原则. 如果溶剂和溶质的溶解度参数相近, 则表明溶质在溶剂中的溶解度更高^[16,17], 基于此, 可以预测DES在这三种酚中对于苯酚的萃取效率最高, 间甲酚其次, 邻甲酚最低. 说明基于HSP能够用于快速判断DES在萃取分离相关体系的酚类化合物萃取效果及组分间的相互作用类型.

3.2 DES萃取效率及影响因素探究

以实际MLTCT组分为参考, 选取正己烷作为中性油代表组分, 以质量比为2:1:1的苯酚、邻甲酚、间甲酚混合酚作为苯酚类化合物代表组分, 配制含酚模型油, 分别进行萃取实验, 并考察了温度、萃取时间、油剂比及酚初始浓度对于萃取效率的影响.

通过图1a~1c可以发现, 随着温度增加, 萃取效率降低幅度按照苯酚<间甲酚<邻甲酚的顺序依次增大; 萃取效率均随着时间的增加呈现先增加后保持不变的趋势, 但三种酚类的萃取效率趋于平缓的时间是存在差别的, 呈现邻甲酚>间甲酚>苯酚的顺序依次减小; 苯酚、邻甲酚、间甲酚的萃取效率均随着萃取剂用量的增加呈现先急剧增加后逐渐趋于稳定的变化趋势. 在DES与酚的质量比为0.2~0.8之间时, 随着DES用量的增加, 三种酚的萃取效率均呈较大的增长趋势, 且其增长幅度遵循如下规律: 苯酚<间甲酚<邻甲酚; 当质量比在0.8~1.4时, 三种酚的萃取效率基本保持不变. 由图2a~2c可知, 对于不同初始酚含量的模型油, 按一定的比例加入DESs进行萃取, 平衡后萃余相中酚的浓度基本一致. 随着质量比增加, 萃余相中酚浓度逐渐降低, 质量比超过0.8后, 酚浓度趋于稳定. 这表明初始酚

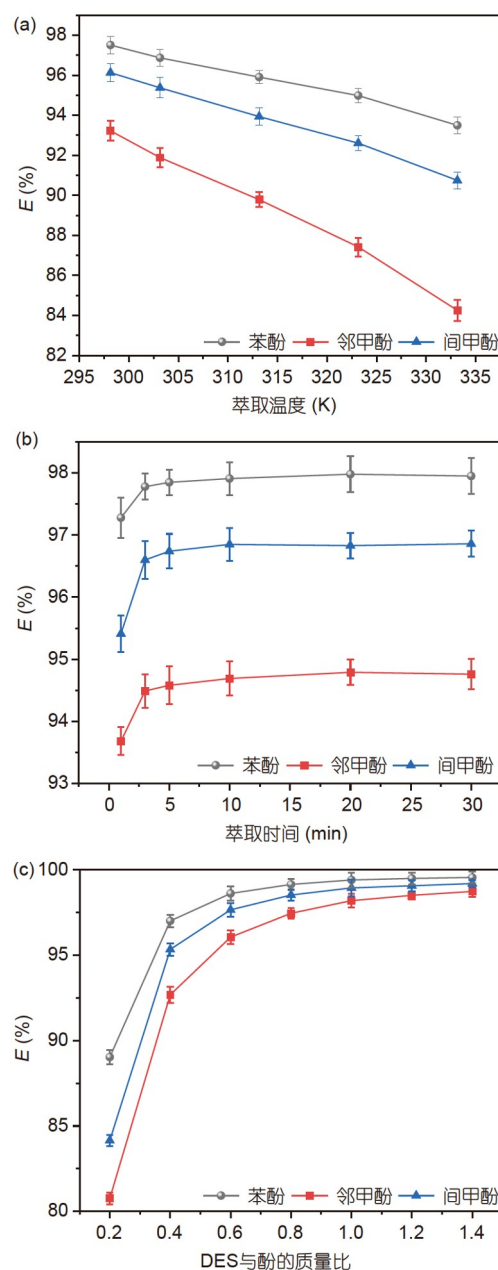


图1 萃取效率的影响因素: (a) 萃取温度; (b) 萃取时间; (c) 油剂比 (网络版彩图)

Figure 1 Factors influencing extraction efficiency: (a) extraction temperature; (b) extraction time; (c) oil to agent ratio (color online).

含量的变化对于萃余相中酚极限浓度的影响不大. 与酚极限浓度不同, 萃取效率受初始酚含量的影响较大. 质量比为0.2时, 苯酚、邻甲酚、间甲酚在 100 g L^{-1} 和 300 g L^{-1} 的萃取效率差值依次为12.46%、22.20%、16.20%. 随着质量比增大, 萃取效率差值逐渐缩小. 质

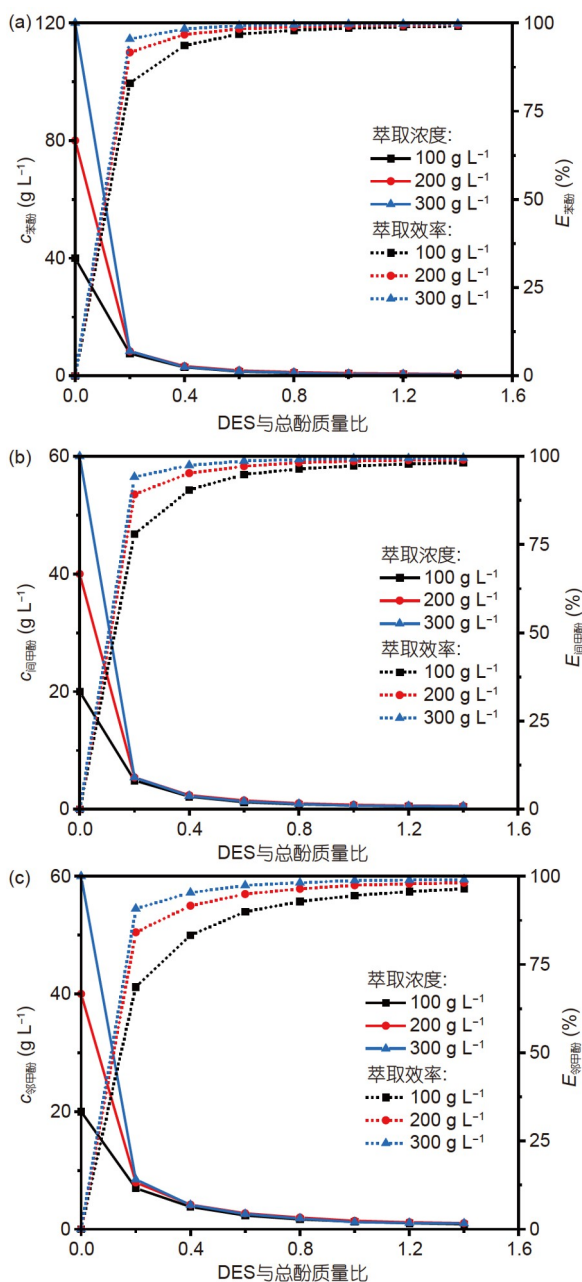


图2 初始酚含量对于萃取效率的影响: 实线代表浓度曲线; 点线代表萃取效率曲线; (a) 苯酚; (b) 邻甲酚; (c) 间甲酚 (网络版彩图)

Figure 2 Effect of initial phenol content on extraction efficiency: the solid line represents the concentration curve; the dashed line represents the extraction efficiency curve; (a) phenol; (b) *o*-cresol; (c) *m*-cresol (color online).

量比为0.8时, 苯酚、邻甲酚、间甲酚在100 g L⁻¹和300 g L⁻¹模型油中的萃取效率差值依次减小到为1.53%、5.32%、2.55%。0.8之后, 萃取效率的增长趋

于平缓, 极限萃取效率逐渐接近。这表明DESs适用于不同初始酚含量的模型油萃取。

结合HSP理论对于相互作用力的分析结果, 这些现象的产生均是由于DES与三种酚类之间作用力强弱不同所造成的。苯酚与DES之间由较强的氢键力主导, 其萃取效率受温度影响变化较小, 萃取平衡时间最短。而随着DES用量或酚浓度的增加, 酚类与DES之间形成氢键的机会也增加, 对酚类的萃取效率会有较大幅度提升。但不论四种因素对于萃取效率如何影响, 三种酚的萃取效率始终保持为苯酚>间甲酚>邻甲酚, 这与基于HSP参数分析的结果一致。此外, 三种酚萃取效率之间的差异可能归因于取代甲基的影响。一方面, 甲基的供电子效应导致甲酚的酸性弱于苯酚, 形成氢键的能力弱; 另一方面, 甲基产生大的空间位阻, 使得DESs接近酚羟基的难度增大, 形成氢键的几率降低。对于甲酚异构体, 邻位甲基的空间位阻较间位甲基要略大, 对氢键形成的影响也更大些。相关作用机制将通过量子化学计算手段加以证实。

将本文在最优条件下的萃取效率与已报道文献^[13,23-25]进行对比, 结果如图3所示。从图中可以看出, ChCl基DESs的酚类萃取效率介于93.8%~99.26%, 均高于传统碱洗法 (92.8%)^[26], 说明ChCl基DESs具有较好的酚类萃取效率。其中, 本文合成的ChCl:EG(1:2)苯酚萃取率达98.5%, 仅次于氯化胆碱: 三甘醇(1:1)。与酸类作为HBD时相比, 醇类作为HBD与ChCl形成的DESs具有更高的酚萃取率。此外, 与无卤素的柠檬酸二氢胆碱(CDC)基DESs以及甜菜碱基DESs相比, ChCl基DESs具有较好的酚萃取效率普遍更高, 这是由于Cl⁻的存在, 酚类化合物更容易胆碱类化合物形成氢键作用, 进一步提升酚萃取率^[13,14]。

3.3 量子化学定量微观分析

3.3.1 分子间相互作用能分析

受制于分子力场简单的函数形式, 基于分子力场的能量分解分析(Energy Decomposition Analysis based on Forcefield, EDA-FF)^[27]计算的结果 ΔE_{FF} 与基于密度泛函理论计算的结果(ΔE_{QC})存在一定偏差, 但可以用于定性分析。其中, EDA-FF采用对势形式计算原子间非键相互作用的静电(ΔE_{ele})、交换互斥(ΔE_{rep})和色散吸引(ΔE_{disp})部分。HBA与HBD之间以及DES与酚之间的相互作用能列于表2中。HBA、HBD与正己烷之间

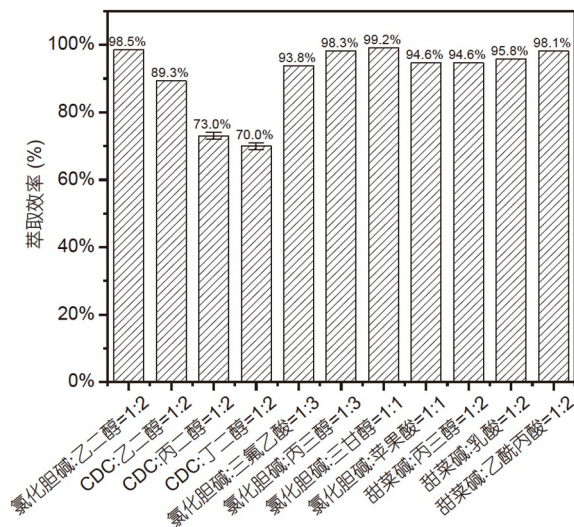


图3 不同DESs萃取苯酚效率的对比 (网络版彩图)
Figure 3 Comparison of extraction performances of different DESs (color online).

的 ΔE_{QC} 小于与苯酚的, 表明HBA、HBD均有利于分离酚-正己烷混合物. EDA-FF结果可知, HBA、HBD分离苯酚-正己烷起主要贡献的是 ΔE_{ele} , 其次为 ΔE_{disp} , 而 ΔE_{req} 削弱了HBD与苯酚-正己烷之间的吸引作用. 从数值可以看出, HBA、HBD与苯酚-正己烷的主要是依靠静电力实现体系分离的. DES对于的酚均具有较高的结合能, 表现出较高萃取效率. DES与三种酚之间的相互作用能由大到小的顺序依次是: 苯酚>间甲酚>对甲酚. 通过EDA-FF结果进一步分析其作用力组成, 发现邻甲酚因邻位的 $-CH_3$ 基团影响导致DES与邻

甲酚之间的 ΔE_{req} 最大, 从而削弱了DES与邻甲酚之间的静电相互作用; 间甲酚上的 $-CH_3$ 基团对于静电相互作用影响较小, 且因为该基团的存在, 其 ΔE_{disp} 稍大于苯酚; 苯酚在种酚类中与DES具有最高的 ΔE_{req} , 与邻甲酚和间甲酚相比, 其具有最小的空间位阻, 同时其 ΔE_{disp} 最小. 通过结合能数值及实际萃取结果来看, DES与三种酚之间的作用效果是以静电力为主, 其次为色散力, 空间位阻作用对于分子间相互作用力也具有一定的影响. 这与HSP分析结果及萃取实验结果一致.

3.3.2 弱相互作用可视化分析

该部分采用基于Hirshfeld分子密度划分的IGM方法(IGM based on Hirshfeld partition of molecular density, IGMH)^[28]对DES与酚类-正己烷分子间的相互作用力开展可视化研究, DES与酚类-正己烷分子间 $sign(\lambda_2)\rho$ 着色的 $g^{IGM,inter}$ 等值面图如图4所示.

DES与酚类/正己烷之间形成的等值面均为绿色, 表明存在氢键作用或范德华力. 进一步分析, 如图4a所示, DES中的氧原子与正己烷中的氢原子形成普遍较小的绿色等值面, 其对应的键径强度都较低, 说明DES与正己烷之间以较弱的色散力为主. 其中由乙二醇中氧原子(O36)与正己烷中的氢原子(H54)形成的最大的等值面其对应散点图中的最高峰, 即 $sign(\lambda_2)\rho \approx -0.0080$ a.u.且 $\delta g^{inter} \approx 0.0156$ a.u., 表明它们之间形成了一定的吸引作用, 即C-H $\cdots$ O型氢键; 而氯化胆碱中的氯原子(Cl1)与正己烷中的氢原子(H58)之间形成

表2 氢键供体、氢键受体、低共熔溶剂与正己烷-酚类分子间相互作用能

Table 2 Intermolecular interaction energies between HBD, HBA, DES and *n*-hexane-phenols

A	B	摩尔比	ΔE_{FF} (kJ mol ⁻¹)				ΔE_{QC} (kJ mol ⁻¹)	E_{BSSE}	$E_{AB}(AB)$	$E_A(A)$	$E_B(B)$
			ΔE_{ele}	ΔE_{rep}	ΔE_{disp}	ΔE_{FF}					
乙二醇	正己烷	1:1	-8.13	16.15	-27.35	-19.33	-20.85	1.24E-03	-467.31	-230.27	-237.03
乙二醇	苯酚	1:1	-35.24	31.76	-29.95	-33.43	-40.61	1.56E-03	-537.72	-230.25	-307.46
氯化胆碱	正己烷	1:1	-13.79	22.76	-37.96	-28.99	-30.67	1.27E-03	-1026.11	-789.07	-237.03
氯化胆碱	苯酚	1:1	-61.94	45.75	-36.61	-52.8	-60.08	1.87E-03	-1096.57	-789.07	-307.47
氯化胆碱	乙二醇	1:2	-113.9	105.84	-86.86	-94.92	-111.85	3.62E-03	-1249.64	-789.09	-460.51
低共熔溶剂	正己烷	1:1	-12.53	42.83	-61.47	-31.17	-34.34	1.47E-03	-1486.69	-1249.64	-237.03
低共熔溶剂	苯酚	1:1	-85.13	65.12	-69.66	-89.67	-98.86	2.76E-03	-1557.16	-1249.65	-307.47
低共熔溶剂	邻甲酚	1:1	-68.32	73.16	-73.19	-68.35	-87.98	2.32E-03	-1596.47	-1249.66	-346.78
低共熔溶剂	间甲酚	1:1	-80.55	66.9	-73.49	-87.14	-91.97	2.19E-03	-1596.48	-1249.66	-346.77

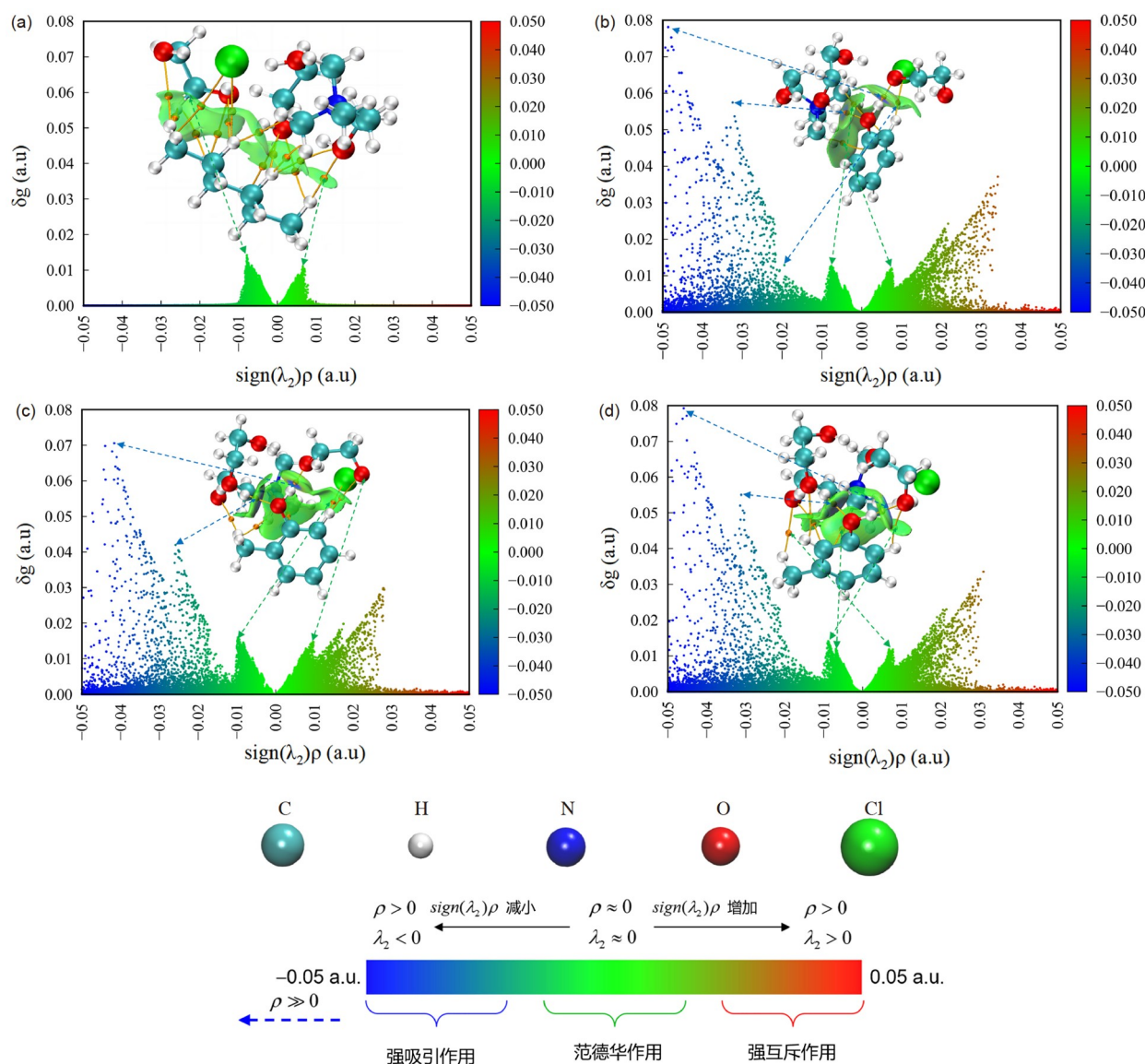


图 4 DES与正己烷/苯酚化合物分子间 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 着色的 $g^{\text{IGM,inter}}$ 等值面图: (a) 正己烷; (b) 苯酚; (c) 邻甲酚; (d) 间甲酚. 其中: 橙色球代表 $(3, -1)$ 键临界点; 橙色线代表键径 (网络版彩图)

Figure 4 Equivalence surface diagram of $g^{\text{IGM,inter}}$ for the intermolecular $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ coloring of DES and *n*-hexane/phenol compounds: (a) *n*-hexane; (b) phenol; (c) *o*-cresol; (d) *m*-cresol. Orange balls stand for the critical point of $(3, -1)$ bonds and orange lines stand for the bond length (color online).

的绿色等值面次之, 其对应散点图中 $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx -0.0057$ a.u.且 $\delta g^{\text{inter}} \approx 0.0102$ a.u.处的峰, 表明它们之间形成了 $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}$ 型氢键. 图4b显示DES与苯酚分子间 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 着色的 $g^{\text{IGM,inter}}$ 等值面图. 具体来看, 酚羟基氢原子(H55)与乙二醇氧原子(O25)之间形成了蓝色等值面, 其对应散点图中的最高峰, 即 $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx -0.05073$ a.u.且 $\delta g^{\text{inter}} \approx 0.093$ a.u., 表明它们之间形成较强的静电吸引作用, 即 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 型氢键; 而酚羟基氧原子(O49)

与乙二醇氢原子(H42)之间形成了泛蓝色的绿色等值面, 其对应散点图中 $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx -0.03242$ a.u.且 $\delta g^{\text{inter}} \approx 0.05856$ a.u.处的峰, 表明它们之间的相互作用弱于前者, 但仍然属于具有较强相互作用的 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 型氢键; 其余均为绿色等值面, 其中以氯化胆碱中氯原子与苯酚中氢原子(H54)之间形成的绿色等值面最大, 对应散点图中 $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx -0.00796$ a.u.且 $\delta g^{\text{inter}} \approx 0.01325$ a.u.处的峰, 此外, 还形成了 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 型以色散力为主的弱氢

键作用. 图4c和图4d分别展示了DES与邻甲酚、间甲酚的等值面图. 同DES与苯酚的等值面图一致, DES与邻甲酚、间甲酚之间也各形成了两块具有较强相互作用的蓝色等值面, 且均是由酚羟基氢原子与乙二醇氧原子形成的O-H...O型氢键, 区别在于DES与邻甲酚、间甲酚之间形成的最大绿色等值面中, DES与间甲酚形成的C-H... π 型弱氢键强度要高于DES与间甲酚形成的C-H...O型氢键, 即在色散力部分相互作用中, 三种酚类的色散力强度呈现间甲酚>邻甲酚>苯酚的规律, 这与基于EDA-FF能量分解的结果一致. 此外, 由散点图可知, $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$ 一侧的峰高度及宽度明显大于 $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$ 一侧, 且三种酚类的峰高和峰宽远大于正己烷的, 这表明DES与三种酚类的相互吸引作用远大于互斥作用, 验证了DES作为萃取剂分离正己烷-酚类体系的可行性.

3.3.3 电子密度拓扑分析

基于结构优化后的分子团簇构型, 采用Multiwfn程序计算得到的DES与酚类/正己烷在BCP处电子密度拓扑分析(QTAIM)^[29]数据列于表3, 其中, 表格中的参数分别为: 电子密度的拉普拉斯函数($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$)、动能电子能量密度(G_{BCP})、势能电子能量密度(V_{BCP})和总电子能量密度(H_{BCP})、等值面上映射函数 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 、电子密度Hessian矩阵最小本征值 λ_1 和最大本征值 λ_3 比值(η_{BCP})、氢键强度(E_{H}). 此外, 其QTAIM拓扑分析图如图4所示.

DES与待分离组分之间形成了复杂的氢键网络, 其 $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$ 、 $\eta_{\text{BCP}} < 1$ 且 $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$, 均为闭壳层相互吸引作用, 且基于Rozas等^[30]及卢天等^[31]提出的氢键强度判定标准, DES与正己烷之间的氢键作用均为弱氢键, 与三种酚类化合物形成的氢键存在中等强度的氢键. 值得注意的是, DES原子对间相互作用强度较大, 会导致该原子对与酚类/正己烷形成的原子对相互作用强度减小, 体现出原子间的竞争关系, 并且竞争能力的强弱取决于原子Lewis酸、碱性的强弱. 具体来看, 对于DES与正己烷, 二者之间产生的氢键数量较大, 但从强度来说, 其 ρ_{BCP} 和 E_{H} 均较小, 尤其 E_{H} 均小于2.5 kcal mol⁻¹, 是十分典型的以色散力为主的弱氢键. 其氢键类型以C-H...O型氢键其氢键类型为主, 这是以正己烷上的氢原子为Brønsted酸、EG中的羟基氧原子为Brønsted碱形成的弱氢键. 此外, 还存在着单中心C-H...H-C二氢键, 其强度也较低. 对于DES与三种酚类,

产生的请见数量相对较少, 但是存在O-H...O型双中心型氢键($\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$, $H_{\text{BCP}} < 0$, 且 $-2.5 \text{ kcal mol}^{-1} > E_{\text{H}} > -14 \text{ kcal mol}^{-1}$), 如DES与苯酚形成的O25...H55-O49型氢键和O36-H42...O49型氢键, 分别是由酚羟基上的氢原子为Brønsted酸、EG中的羟基氧原子为Brønsted碱和EG中的羟基氢原子为Brønsted酸、酚羟基上氧原子为Brønsted碱形成的中等强度的氢键. DES与邻甲酚、间甲酚也形成了相同的双中心中等强度的氢键, 使得DES与三种酚类之间形成了较强的静电力. 此外, DES与酚类之间也存在着C-H...O型氢键、C-H...H-C二氢键以及多中心质子受体的C-H... π , 这些由原子对形成的次级氢键构成了分子间色散力的主要来源.

4 结论

本研究由ChCl和EG以摩尔比为1:2组成的DES从正己烷中提取酚类化合物. 首先基于HSP理论获取了DES的HSP参数, 预测并分析了DES萃取分离酚类-正己烷体系的效率, 通过萃取分离试验进行了验证. 并结合量子化学计算揭示了DES萃取分离酚类-正己烷体系的相互作用的本质. 主要得到如下结论:

(1) 基于HSP理论测算了DES的HSP参数. 其中, DES的 δ_{t} 值为26.22 MPa^{1/2}, 三个分量为 $\delta_{\text{a}}=17.74 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $\delta_{\text{p}}=9.18 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $\delta_{\text{h}}=16.98 \text{ MPa}^{1/2}$. 通过对DES与待分离组分HSP参数分量进行分析, 发现HSP参数和作用半径与从混合体系中提取酚类物质的萃取效率规律一致, 三种酚类的 R_{a} 由小到大依次是苯酚($R_{\text{a}}=4.17$)<间甲酚($R_{\text{a}}=4.50$)<邻甲酚($R_{\text{a}}=8.15$), 且HSP参数能够快速准确判断出DES在萃取分离相关体系的萃取分离效果及组分间的相互作用类型.

(2) 基于密度泛函理论的量子化学计算方法, 以分子间相互作用能计算、IGMH分析和QTAIM分析等手段探究了DES与酚/正己烷的微观作用机理. DES与酚类化合物主要是以氢键作用为主, 与正己烷间主要是以色散吸引力为主, 其中DES与酚的相互作用能均远大于其与正己烷的相互作用能, 表明能够发生分离, 且不同酚之间相互作用能呈苯酚>间甲酚>邻甲酚; DES与酚/正己烷之间形成的是弱氢键, 其中与酚类作用的体系主要是单中心和多中心氢键为主, 与正己烷作用的体系则以单中心型氢键为主. 前者形成的原子对作用强度大于后者.

表 3 DES与酚类/正己烷在BCP处的QTAIM分析

Table 3 QTAIM analysis of DES with phenols/hexane at BCP

原子对	ρ_{BCP}	G_{BCP}	V_{BCP}	H_{BCP}	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ (a.u.)	$\text{sign}(\lambda_2)\rho$ (a.u.)	η_{BCP}	E_{H} (kcal mol ⁻¹)
DES-正己烷								
C11...H60-C48	0.0037	0.0023	-0.0017	0.0006	0.0118	-0.0037	0.0683	-0.0726
O26...H61-C48	0.0043	0.0026	-0.0020	0.0006	0.0129	-0.0043	0.1569	-0.2136
C11...H58-C47	0.0057	0.0032	-0.0027	0.0005	0.0149	-0.0057	0.1512	-0.5392
O36...H58-C47	0.0080	0.0055	-0.0045	0.0010	0.0263	-0.0080	0.1685	-1.0323
O25...H58-C47	0.0061	0.0046	-0.0035	0.0011	0.0228	-0.0061	0.1487	-0.6215
C48-H61...H27-C23	0.0065	0.0042	-0.0034	0.0008	0.0198	-0.0065	0.1781	-0.7120
O25...H57-C46	0.0079	0.0058	-0.0046	0.0012	0.0280	-0.0079	0.1582	-1.0208
C23-H27...H57-C46	0.0066	0.0047	-0.0039	0.0008	0.0223	-0.0066	0.1792	-0.7409
C7-H18...H54-C45	0.0055	0.0037	-0.0030	0.0008	0.0181	-0.0055	0.1629	-0.4922
O2...H54-C45	0.0049	0.0034	-0.0026	0.0008	0.0166	-0.0049	0.1488	-0.3426
O36...H54-C45	0.0079	0.0067	-0.0051	0.0016	0.0330	-0.0079	0.1272	-1.0153
O36...H53-C44	0.0060	0.0046	-0.0034	0.0011	0.0227	-0.0060	0.1452	-0.5920
O2...H50-C43	0.0046	0.0037	-0.0026	0.0010	0.0189	-0.0046	0.1314	-0.2872
O36...H50-C43	0.0042	0.0032	-0.0023	0.0009	0.0161	-0.0042	0.1340	-0.2021
DES-苯酚								
O25...H55-O49	0.0507	0.0431	0.0114	-0.0545	-0.0114	-0.0507	0.3025	-10.5746
O36-42H...49O	0.0324	0.0294	0.0008	-0.0302	-0.0008	-0.0324	0.2418	-6.4901
C34-13H...49O	0.0036	0.0025	-0.0006	-0.0018	0.0006	-0.0036	0.1284	-0.0508
Cl...H54-C48	0.0080	0.0046	-0.0009	-0.0038	0.0009	-0.0080	0.1649	-1.0333
C34-14H... π	0.0072	0.0046	-0.0008	-0.0038	0.0008	-0.0072	0.1450	-0.8714
π ...H19-C7	0.0078	0.0056	-0.0011	-0.0046	0.0011	-0.0078	0.0673	-0.9886
DES-邻甲酚								
O25...H55-O49	0.0460	0.0394	-0.0478	-0.0085	0.1235	-0.0460	0.2887	-9.5103
O26...H54-C48	0.0111	0.0082	-0.0062	0.0020	0.0409	-0.0111	0.1789	-1.7269
C7-H20...O49	0.0092	0.0073	-0.0059	0.0015	0.0352	-0.0092	0.1483	-1.3171
O36-H42...O49	0.0371	0.0339	-0.0366	-0.0027	0.1246	-0.0371	0.2533	-7.5360
C7-H18...C43	0.0067	0.0050	-0.0041	0.0010	0.0240	-0.0067	0.1250	-0.7535
O2...H58-C50	0.0063	0.0045	-0.0034	0.0011	0.0226	-0.0063	0.1584	-0.6704
DES-间甲酚								
C48-H54...O26	0.0087	0.0074	-0.0057	0.0016	0.0360	-0.0087	0.1479	-1.2073
O26...H55-O49	0.0467	0.0391	-0.0482	-0.0091	0.1198	-0.0467	0.2981	-9.6802
π ...H18-C7	0.0117	0.0082	-0.0070	0.0012	0.0375	-0.0117	0.1903	-1.8592
O49...H42-O36	0.0336	0.0299	-0.0315	-0.0016	0.1131	-0.0336	0.2496	-6.7434
C44-H51...O36	0.0087	0.0077	-0.0058	0.0018	0.0380	-0.0087	0.1336	-1.2020
C44-H51...O2	0.0042	0.0027	-0.0020	0.0007	0.0139	-0.0042	0.0926	-0.1900
C50-H56...O2	0.0058	0.0041	-0.0031	0.0010	0.0208	-0.0058	0.1686	-0.5601

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Huang Y, Feng J, Liang CH, Huang P, Zhang XW, Xie Q, Li WY. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 5890–5902
- 2 Yan WW, Wei XY, Li J, Ma ZH, Liu GH, Zhang YY, Li ZX, Wang MX, Zong ZM, Wang BJ. *Fuel*, 2021, 300: 120942
- 3 Huang YP, Han JH, Wang SQ. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2021, 37: 304–312 (in Chinese) [黄玉萍, 韩江华, 王树青. *石油学报 (石油加工)*, 2021, 37: 304–312.]
- 4 Yan WW, Zong ZM, Li ZX, Li J, Liu GH, Ma ZH, Zhang YY, Xu ML, Liu FJ, Wei XY. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 9464–9471
- 5 Bei PZ, Li WY. *Journal of Coal Science and Engineering*, 2021, 46: 1113–1120 (in Chinese) [贝鹏志, 李文英. *煤炭学报*, 2021, 46: 1113–1120.]
- 6 Pang K, Hou Y, Wu W, Guo W, Peng W, Marsh KN. *Green Chem*, 2012, 14: 2398–2401
- 7 Guo W, Hou Y, Wu W, Ren S, Tian S, Marsh KN. *Green Chem*, 2013, 15: 226–229
- 8 Jiao T, Zhuang X, He H, Li C, Chen H, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 2573–2579
- 9 Byrne EL, Holbrey JD. *Sustain Chem*, 2020, 1: 49–61
- 10 Liu Q, Zhang X. *Separation Purification Tech*, 2022, 291: 120853
- 11 Kumar N, Banerjee T. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61: 1464–1474
- 12 Yao C, Hou Y, Ren S, Ji Y, Wu W, Liu H. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2018, 128: 216–222
- 13 Yi L, Feng J, Li W, Luo Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 7777–7783
- 14 Zhang Y, Li Z, Wang H, Xuan X, Wang J. *Separation Purification Tech*, 2016, 163: 310–318
- 15 Shekaari H, Zafarani-Moattar MT, Mohammadi B. *Fluid Phase Equilib*, 2019, 484: 38–52
- 16 Yang X, Wang Q, Li J, Yalikun N, Xu L, Ding Z. *Fluid Phase Equilib*, 2023, 568: 113756
- 17 Ma ZH, Wei XY, Liu GH, Liu FJ, Zong ZM. *Fuel*, 2021, 292: 119954
- 18 Haghighbakhsh R, Bardool R, Bakhtyari A, Duarte ARC, Raeissi S. *J Mol Liquids*, 2019, 296: 111830
- 19 Lu T. Molclus Program, Version 1.9. 9.5. 2021
- 20 Neese F. *WIREs Comput Mol Sci*, 2012, 2: 73–78
- 21 Lu T, Chen F. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580–592
- 22 Boys SF, Bernardi F. *Mol Phys*, 1970, 19: 553–566
- 23 Li Q, Wang T, Wu D, Guo N, Meng H. *J Mol Liquids*, 2023, 382: 122002
- 24 Jiao T, Qin X, Zhang H, Zhang W, Zhang Y, Liang P. *Chem Eng Res Des*, 2019, 145: 112–121
- 25 Li G, Xie Q, Liu Q, Liu J, Wan C, Liang D, Zhang H. *Asi-Pac J Chem Eng*, 2020, 15: e2515
- 26 Yao C, Hou Y, Ren S, Wu W, Zhang K, Ji Y, Liu H. *Chem Eng J*, 2017, 326: 620–626
- 27 Lu T, Liu Z, Chen Q. *Mater Sci Eng-B*, 2021, 273: 115425
- 28 Lu T, Chen Q. *J Comput Chem*, 2022, 43: 539–555
- 29 Bader RFW. *Acc Chem Res*, 1985, 18: 9–15
- 30 Rozas I, Alkorta I, Elguero J. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 11154–11161
- 31 Emamian S, Lu T, Kruse H, Emamian H. *J Comput Chem*, 2019, 40: 2868–2881

Exploration of the mechanism for the extraction of phenolic compounds in model coal tar by choline chloride:ethylene glycol deep eutectic solvents

Dingkai Hu, Qiang Wang^{*}, Yingshuang Zhang, Yanrui Li, Alikun Nurbia

Xinjiang Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering, Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China

**Corresponding author (email: wangqiang@xju.edu.cn)*

Abstract: For the design and development of new phenolic extractants, it is important to study the in-depth mechanism of deep eutectic solvents (DESs) as extractants for the extraction of phenolic compounds in medium- and low-temperature coal tar. In this study, DES was synthesized using choline chloride and ethylene glycol. The extraction and separation process of the DES–phenol–hexane system was investigated using a combined approach of predicting thermodynamic properties, verifying the extraction efficacy through experiments, and delving into the underlying action mechanism. Our findings indicate that Hansen’s solubility parameter theory can adequately determine the solubility parameters of DES and accurately predict the relationship between extraction efficiency and phenol interaction. The predicted extraction efficiency based on HSP theory was confirmed by our extraction experiments, revealing the following order: phenol>*m*-cresol>*o*-cresol. To infer the separation mechanism of the system from an atomic fragment perspective, quantum chemical analysis was utilized. The study confirms that phenol extraction is primarily governed by hydrogen bonding, and the interaction system between DES and phenol is mainly dominated by single and multiple hydrogen bonding. Moreover, the intensity of the atom-pair interaction formed is considerable.

Keywords: deep eutectic solvents, extraction and separation efficiency, Hansen solubility parameter, molecular mechanism of action

doi: [10.1360/SSC-2023-0077](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0077)