



溶剂结构对萃取分离直馏柴油中不同环数芳烃的影响

张宇豪, 赵亮*, 高金森, 徐春明

中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249

*通讯作者, E-mail: liangzhao@cup.edu.cn

收稿日期: 2023-05-12; 接受日期: 2023-07-05; 网络版发表日期: 2023-08-29

国家自然科学基金委员会青年科学基金(编号: 22108302)、中国石油大学(北京)科研启动基金(编号: 2462022YJRC007)和重质油国家重点实验室自主研究项目(编号: 2021-09)资助

摘要 “双碳”目标为我国炼化行业带来巨大挑战, 产品结构调整势在必行. 直馏柴油作为重要的石油一次加工产品, 包含约80 wt%烷烃, 是优质的低碳烯烃裂解原料. 然而20 wt%的芳烃易在裂解过程中结焦, 导致生产周期短, 乙烯收率仅20 wt%左右. 因此, 需对直馏柴油进行高效的芳烃脱除. 为此, 本研究通过量子化学计算耦合液液相平衡实验的方法, 对直馏柴油溶剂萃取脱芳烃过程中溶剂结构与不同环数芳烃的萃取性能关系进行探究. 结果发现, 强极性、环状且空间位阻较小的溶剂利于直馏柴油芳烃的脱除, 随着芳烃环数的增加, 其与溶剂的相互作用位点增多, 脱除率和选择性越强. 这不仅为芳烃萃取溶剂的优化提供理论支撑, 也为不同环数芳烃的更精细的分离提供了思路.

关键词 直馏柴油, 芳烃分离, 相平衡, 相互作用能

1 引言

“双碳”战略下, 我国炼化行业面临巨大变革. “过程减碳”和“末端固碳”成为石油加工低碳化的重要体现. 大量非理想烃组分的无效循环和无效转化, 导致产品质量低、产品收率低、装置运转周期短, 无疑导致了加工过程的高能耗. 直馏柴油因其高含量的脂肪烃被视为潜在的低碳烯烃裂解原料, 是转油为化的重要途径, 芳烃的存在是影响低碳烯烃收率和生产周期的根本原因. 因此, 绿色低碳高效的芳烃分离技术是节能降碳、转油为化的关键. 只有进行烃类管控, 才能

实现高效转化.

目前, 柴油中的芳烃可通过催化加氢、溶剂萃取、吸附分离和膜分离等方法进行脱除^[1~8]. 其中吸附分离和膜分离仍处于实验研究阶段, 应用较为广泛的是催化加氢脱芳烃技术. 然而, 柴油的催化加氢脱芳烃需经过两段加氢过程^[9], 芳烃脱除率仅65%~80%^[10], 且工艺复杂、能耗大、成本高, 仍需攻克提升催化剂性能和改善苛刻操作条件等难关. 溶剂萃取技术为物理过程, 通过引入适宜萃取溶剂, 可在缓和条件下, 选择性地溶解芳烃后形成两相体系, 实现对芳烃的脱除. 虽然直馏柴油溶剂萃取脱芳烃的研究较少, 但该方法

引用格式: Zhang Y, Zhao L, Gao J, Xu C. Effect of solvent structure on separation of different ring aromatics from straight-run diesel. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1781–1791, doi: [10.1360/SSC-2023-0095](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0095)

已广泛应用于其他油品的芳烃脱除。

如溶剂萃取用于减压馏分油的芳烃脱除主要为糠醛精制技术, 其利用糠醛溶剂对馏分重于柴油的润滑油进行萃取, 脱除润滑油原料中的多环芳烃, 得到合格的润滑油调和基础油^[11]。该技术还可对同样为重馏分油的催化裂化回炼油浆进行萃取, 芳烃的脱除率达90%以上^[12], 且脱除的依然是多环短侧链的芳烃^[13]。同时, *N*-甲基吡咯烷酮溶剂也对重馏分油有较好的芳烃脱除效果, 特别是作为糠醛溶剂的助剂, 可以增加其对多环芳烃的溶解性。可以看出, 糠醛等溶剂主要应用于重馏分油的芳烃脱除, 对多环芳烃具有较好的脱除效果。

对于相对较轻的馏分油, Toteva等^[14]发现乙腈对轻循环油也具有芳烃分离的效果, 脱芳率为64%。然而, 乙腈通过吸入和皮肤接触可对人体造成伤害, 需谨慎使用。此外, Habaki等^[15]考察了糠醛、环丁砜和甲醇对轻循环油芳烃的分离效果, 结果发现环丁砜对芳烃的选择性最高。Kim等^[16]考察了环丁砜、二甲基亚砜、丙烯酸酯和二甲基甲酰胺对轻循环油双环芳烃的分离效果, 结果发现, 二甲基亚砜对双环芳烃具有最高的选择性。可以看出, 具有强极性的亚砜类溶剂对芳烃具有较强的选择性, 且二甲基亚砜对双环芳烃的选择性更高。

介于轻馏分和重馏分油的直馏柴油含有约10 wt%~20 wt%的芳烃, 其中单环芳烃占60%, 双环及多环芳烃约40%, 且通常总芳烃含量越高, 双环及多环芳烃的占比呈上升趋势。虽然溶剂萃取技术对重于柴油馏分的减压馏分油和轻于柴油馏分的汽油有较好的芳烃脱除效果, 但由于单环芳烃和多环芳烃极性等性质的差异, 现有萃取技术无法对柴油中的单环和多环芳烃同时进行高效脱除。如程光剑等^[17]筛选了7种萃取溶剂用于催化裂化柴油, 剂油比为3, 90℃下, 效果最优的糠醛溶剂可从柴油中萃取脱除58.2%的芳烃; 边超^[18]则选择糠醛、二甘醇和乙腈等溶剂进行了复配, 所得最优复配溶剂在剂油比达到7时才将柴油中89%的芳烃进行脱除。这明显低于对重馏分油的芳烃脱除效果。为分析其原因, 齐江等^[19]对糠醛脱除不同环数芳烃的效果进行了研究, 发现糠醛溶剂仅对柴油中双环及以上的芳烃具有较好的萃取效果, 萃取油中双环及多环芳烃含量是单环芳烃含量的1.9倍。

相比之下, 适用于重馏分的糠醛等溶剂用于直馏

柴油, 则可能表现出过强的溶解性。二甲基亚砜等适用于轻馏分的溶剂对直馏柴油的溶解性能较差, 剂油比为3时, 富含芳烃的萃取油收率仅26 vol%, 芳烃萃取率为55%。剂油比增至4时, 萃取油收率增至34 vol%, 芳烃萃取率增至62%^[20,21]。此时更多的双环及多环芳烃得到了萃取, 脱除效果略高于单环芳烃。只有提高剂油比才有可能提高直馏柴油中单环芳烃的分离, 进而提高总的芳烃分离效果。由于后续的溶剂分离通常为减压蒸馏过程, 过多的溶剂用量势必导致溶剂分离能耗的大幅提升。因此, 深入研究溶剂结构对直馏柴油芳烃分离的影响, 指导溶剂的筛选和优化至关重要。

本研究团队采用量子化学计算结合三元液-液相平衡的方法成功阐述了流体催化裂化(fluid catalytic cracking, FCC)汽油关键组分定向分离的过程机理, 发现具有强极性、环状结构的溶剂利于FCC汽油中芳烃的分离^[22-26]。在此基础上, 获得了兼具选择性和溶解性的复配溶剂, 使FCC汽油的芳烃分离率达94.6%^[27]。

基于上述分析, 本研究继续采用量子化学计算结合三元液-液相平衡实验, 分析溶剂结构对直馏柴油芳烃分离过程, 并引入约化密度函数(RDG)进一步分析溶剂与直馏柴油中烷烃、芳烃的分子间作用力, 为直馏柴油芳烃高效分离的溶剂优化提供理论支撑。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

本研究所用萃取剂包括二甲基亚砜(≥99.8%)、碳酸丙烯酯(≥99.0%)、*N*-甲基吡咯烷酮(≥99.0%)和*N*-甲酰吗啉(≥99.0%); 所用烃类化合物为异丁基苯(≥98.0%)、四氢萘(≥98.0%)和十二烷(≥98.0%)等。所有试剂均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

本研究主要实验仪器如表1所示。

2.2 实验方法

2.2.1 直馏柴油族组成检测

采用气相色谱和质谱联用的方法, 对燕山石化常二线直馏柴油进行族组成分析。用“SH/T0606-2005中间馏分饱和烃和芳烃分离和测定法”也就是固相萃取-气相色谱法来测定FCC柴油烃类族组成。固相萃取法的试验步骤和气相色谱分析条件如下。

表 1 实验仪器

Table 1 Instruments used in the research

仪器名称	型号	生产厂家
恒温磁力搅拌水浴锅	DF-101S	巩义市英峪仪器厂
气相色谱-质谱联用仪	7890B-5977B	美国安捷伦科技有限公司
移液枪	Finnpipette F1	美国赛默飞世尔科技有限公司
电子天平	FA2004	上海舜宇恒平科学仪器有限公司

(1) 固相萃取

固相萃取柱如图1所示, 可使中间馏分饱和烃和芳烃有效分离.

实验步骤如下:

① 先用0.5 mL正己烷润湿萃取柱, 用移液枪吸出约0.1 mL样品, 滴加到固相萃取柱中的固定相上并被完全吸附.

② 用注射器分别吸取2.0 mL正己烷和0.5 mL二氯甲烷和乙醇混合溶液依次冲洗固定相, 萃取出其中吸附的饱和烃; 再用注射器吸取2.0 mL二氯甲烷和乙醇混合液洗涤固定相以冲洗吸附的芳烃, 在固相萃取柱下分别用25 mL锥形瓶接收冲洗液, 冲洗速度为2 mL/min.

③ 使用移液枪将1.0 mL内标溶液准确加入含有饱和烃和芳烃冲洗液的25 mL锥形瓶中.

④ 将含有内标的饱和烃和芳烃溶液分别进行气相色谱分析, 得到饱和烃和芳烃的色谱图, 根据饱和烃和芳烃溶液的色谱图计算样品饱和烃和芳烃的质量分数.

(2) 气相色谱分析

使用30 m、膜厚为0.25 μm 的石英毛细管非极性色谱柱对样品进行吸附分离. 色谱柱在80 $^{\circ}\text{C}$ 下保持3 min, 以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至300 $^{\circ}\text{C}$, 保持5 min. 使用火焰离子化FID检测器, 检测器温度350 $^{\circ}\text{C}$ 下采用NB/SH/T0606-2019方法对直馏柴油族组成进行检测.

2.2.2 量子化学计算方法

本研究利用Gaussian 09和Gauss View 5.0软件对溶剂萃取过程进行量子化学计算. 选择密度泛函理论DFT算法的wb97xd/6-311+G(d,p)基组对二甲基亚砷、碳酸丙烯酯、*N*-甲基吡咯烷酮、*N*-甲酰吗啉、异丁基苯、四氢萘和十二烷等分子进行单体和二聚体的结构优化. 基于结构优化, 计算单体和二聚体的静电势

(ESP)和偶极矩性质. 最终计算二聚体分子间相互作用能(E_{int}), 并采用基组重叠误差(BSSE)对结果进行修正. 基于前面量化计算结果产生的波函数文件, 利用Multiwfn软件对复合物分子间存在的相互作用力进行RDG分析.

2.2.3 三元液-液相平衡实验

本研究自制三元液-液相平衡装置如图2所示. 使用100 mL圆底烧瓶在303.15 K和101.3 kPa下进行. 萃取温度由恒温水浴控制, 精度为0.1 $^{\circ}\text{C}$, 剂油比为1:1.

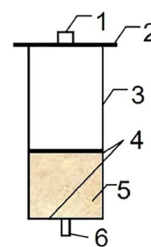


图 1 固相萃取柱示意图(1. 样品入口; 2. 压盖; 3. 萃取柱; 4. 筛选; 5. 固定相; 6. 样品出口) (网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram for SPE (1. Entrance; 2. gland; 3. extraction column; 4. filtrate; 5. stationary phase; 6. exit) (color online).

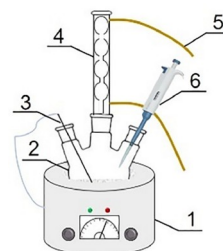


图 2 三元液-液相平衡装置(1. 恒温磁力搅拌水浴锅; 2. 三口烧瓶; 3. 热电偶; 4. 冷凝管; 5. 冷凝水; 6. 移液枪) (网络版彩图)

Figure 2 Ternary liquid-liquid equilibrium equipment (1. Electric furnace; 2. three-necked flask; 3. thermocouple; 4. condenser; 5. cold water pipes; 6. pipette) (color online).

将水浴温度缓慢升至40℃, 恒温. 控制十二烷和芳烃总体积为25 mL, 分别加入100 mL的圆底烧瓶中, 再加入25 mL溶剂. 在1500 r/min转速下充分搅拌40 min, 静置60 min至达到相平衡. 使用移液枪分别移取100 μL萃余相和萃取相样品, 经苯稀释, 用气相色谱仪对样品进行分析. 控制十二烷和芳烃的体积比由9:1至1:9, 或相平衡后液面无明显分层, 即完成三元液-液相平衡实验.

2.2.4 分析计算方法

(1) 芳烃选择性系数(θ), 表示溶剂萃取过程中溶剂对芳烃的选择性, 计算公式为

$$\theta = (y_A / y_B) / (x_A / x_B) \times 100\% \quad (1)$$

其中 y_A 、 y_B 分别为抽出油中芳烃、烷烃的质量分数; x_A 、 x_B 分别为抽余油中芳烃、烷烃的质量分数.

(2) 溶解度系数(S), 表示100 g溶剂中, 可溶解溶质的质量, 计算公式为

$$S = \frac{w_2^{\text{II}}}{w_1^{\text{II}}} \times 100\% \quad (2)$$

其中 w_1^{II} 和 w_2^{II} 是萃取相中芳烃和烷烃的质量分数.

(3) 相互作用能(E_{int}), 表示溶剂与烷烃或芳烃分子间的相互作用大小, 计算公式为

$$E = E_{\text{AB}} - E_A - E_B \quad (3)$$

其中A和B分别代表单分子, E_{AB} 为二聚体总能, E_A 和 E_B 为单体能, E 为结合能.

$$E_{\text{int}} = \Delta E + E_{\text{BSSE}} \quad (4)$$

其中 E_{BSSE} 为引入的基组重叠误差.

(4) 相互作用能差值(ΔE_{int}), 表示溶剂对芳烃和对烷烃分离能力的差异, 计算公式为

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{int}}^{\text{SA}} - \Delta E_{\text{int}}^{\text{SP}} \quad (5)$$

其中 $\Delta E_{\text{int}}^{\text{SA}}$ 为溶剂与芳烃分子间的相互作用能, $\Delta E_{\text{int}}^{\text{SP}}$ 为溶剂与烷烃分子间的相互作用能.

(5) 芳烃诱导偶极矩(ΔD), 表示芳烃因极性溶剂诱导偶极作用产生的偶极矩的增长, 计算公式为

$$\Delta D = D_{\text{二聚体}} - D_{\text{芳烃}} \quad (6)$$

其中 $D_{\text{二聚体}}$ 为溶剂与芳烃形成二聚体的偶极矩, $D_{\text{芳烃}}$ 为芳烃单体的偶极矩.

3 结果与讨论

3.1 直馏柴油族组成分析

本研究选择燕山石化常二线直馏柴油为对象, 其馏程为182~334℃. 对其族组成进行深入分析, 结果如表2所示. 可以看出, 该直馏柴油饱和烃含量为76.5 wt%, 其中链烷烃含量为42.4 wt%, 环烷烃含量为34.1 wt%; 总芳烃含量为23.5 wt%, 单环芳烃含量为11.8 wt%, 双环芳烃含量为10.7 wt%, 三环芳烃含量仅为1.0 wt%. 单环和双环芳烃含量较大, 且单环芳烃主要为茚满或四氢萘(4.7 wt%), 双环芳烃主要为萘类(5.9 wt%). 基于对该柴油馏程和族组成分析, 本研究选择十二烷为烷烃代表, 异丁基苯、四氢萘为单环芳烃代表, 萘和1-甲基萘为双环芳烃代表, 菲为三环芳烃代表对溶剂萃取分离芳烃过程机理进行研究.

3.2 溶剂、烷烃和芳烃分子结构性性质分析

本研究首先通过量子化学计算方法对溶剂萃取脱芳烃过程中的典型溶剂、烷烃和芳烃分子结构进行优化, 获得偶极矩、单点能和静电势等结构性性质.

表2 燕山石化常二线直馏柴油族组成^{a)}

Table 2 Component distribution second line straight-run diesel oil of atmospheric distillation from Yanshan refinery^{a)}

烃类化合物	含量(wt%)
链烷烃	42.4
一环烷烃	2.9
二环烷烃	23.4
三环烷烃	7.8
总环烷烃	34.1
总饱和烃	76.5
烷基苯	5.4
茚满或四氢萘	4.7
茚类	1.7
总单环芳烃	11.8
萘	0.1
萘类	5.9
茈类	2.3
茈烯类	2.4
总双环芳烃	10.7
三环芳烃	1.0
总芳烃	23.5

a) 燕山石化常二线直馏柴油馏程为182~334℃

3.2.1 典型溶剂分子结构性质

基于溶剂手册和领域内典型溶剂, 本研究所选萃取溶剂结构性质如表3所示. 可以看出, 几种典型溶剂偶极矩大小顺序为: 碳酸丙烯酯>二甲基亚砆>*N*-甲基吡咯烷酮>*N*-甲酰吗啉. 本研究所选溶剂的偶极矩均大于3 D. 其中碳酸丙烯酯偶极矩最大, 为5.6798 D; *N*-甲酰吗啉偶极矩最小, 为3.1085 D. 各溶剂单点能绝对值大小顺序为: 二甲基亚砆>*N*-甲酰吗啉>碳酸丙烯酯>*N*-甲基吡咯烷酮. 其中二甲基亚砆单点能绝对值最大, 为1452276.17 kJ/mol; *N*-甲基吡咯烷酮的单点能绝对值最小, 为855738.03 kJ/mol.

图3为典型溶剂的静电势分布, 蓝色为正电势区域, 红色为负电势区域. 可以看出, 溶剂的静电场呈明显两极型分布. 在溶剂的极性基团如砆基、酯基等具有极强的电负性, 因此极性基团附近显示出较强的负电势; 相反的, 溶剂的有机基团附近显示出较强的正电势. 这样的电势分布利于溶剂与烃类化合物的结合.

3.2.2 典型烃类化合物分子结构性质

表4为四氢萘、萘、1-甲基萘、异丁基苯、菲和十二烷的结构性质. 可以看出, 几种典型烃类化合物偶极矩大小顺序为: 四氢萘>1-甲基萘>异丁基苯>菲>十二烷>萘, 芳烃具有相对较高的偶极矩. 其中四氢萘的偶极矩最大, 达0.7897 D; 四氢萘的苯环中所连接的四

个碳原子构成环状结构, 使得苯环中的离域大 π 键发生偏移, 而且四氢萘对称性差, 偶极矩大; 1-甲基萘比萘多一个甲基, 分子结构不对称, 比萘的偶极矩大; 相对于异丁基苯而言, 1-甲基萘是双环芳烃, 偶极矩较大; 异丁基苯作为单环芳烃且对称性相对差, 偶极矩相对较大; 菲虽然是三环芳烃, 但由于自身不含侧链且对称性强, 菲的偶极矩较小; 十二烷作为直链烷烃, 分子较为对称, 偶极矩较小; 萘虽然是双环芳烃, 但本身不含支链, 且分子结构非常对称, 两苯环仅仅相连, 偶极矩最小. 待分离组分极性差异较小, 难以仅根据极性相似相容原理来阐述溶剂萃取脱芳烃过程机理.

图4为典型烃类化合物的静电势分布. 可以看出, 十二烷是链烷烃, 其极性较小, 正负电势分布较为分散. 不同于烷烃, 芳烃极性差异较大, 其中萘由于结构非常对称, 其偶极矩(0.003 D)甚至小于十二烷(0.0037 D). 菲同样具有对称结构, 偶极矩相对较小(0.0121 D). 异丁基苯中的异丁基支链对苯环中的电势发生诱导, 其偶极矩为0.3614 D. 1-甲基萘含有一个甲基侧链, 破坏了两个芳环的对称性, 使得1-甲基萘的偶极矩达到

表 4 典型烃类化合物的偶极矩和单点能

Table 4 Dipole moment and single point energy of typical compounds

烃类化合物	偶极矩(D)	单点能(kJ/mol)
四氢萘	0.7897	-1019411.31
1-甲基萘	0.3766	-1116254.84
异丁基苯	0.3614	-1022574.03
菲	0.0121	-1416375.83
十二烷	0.0037	-1241733.50
萘	0.0003	-1012950.25

表 3 典型溶剂的偶极矩和单点能

Table 3 Dipole moment and single point energy of typical solvents

溶剂	偶极矩(D)	单点能(kJ/mol)
碳酸丙烯酯	5.6798	-898973.36
二甲基亚砆	4.3308	-1452276.17
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮	4.1840	-855738.03
<i>N</i> -甲酰吗啉	3.1085	-1053169.59

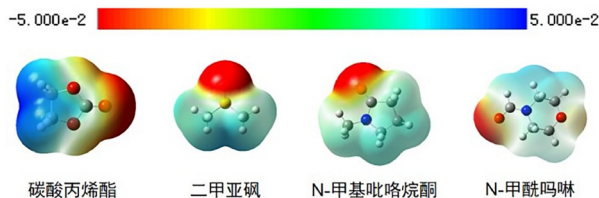


图 3 典型溶剂分子静电势分布(网络版彩图)

Figure 3 Electrostatic potential distribution of typical solvent molecules (color online).

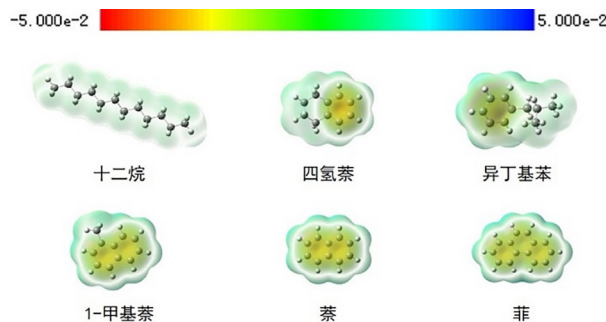


图 4 典型烃类化合物分子静电势分布(网络版彩图)

Figure 4 Electrostatic potential distribution of typical compound molecules (color online).

0.3766 D. 四氢萘中的芳环结构所连接的四个碳原子与芳环构成环状结构, 使得芳环中的正负极性中心发生偏离, 偶极矩最大(0.7897 D). 此外, 从芳烃静电势分布可以看出, 其负电势主要富集在芳环中心, 外围包裹着正电势, 形成类似球形的“核壳结构”, 且双环芳烃的静电势极值数量多于单环芳烃, 可提供更多与溶剂间的作用位点.

综上所述, 本研究所选溶剂的偶极矩均大于3.0000 D, 远大于芳烃和烷烃的偶极矩, 这是溶剂萃取脱芳的必要条件^[28]. 然而, 芳烃与烷烃极性差异较小, 仅根据极性相似相容原理难以阐明溶剂萃取脱芳过程机理.

3.3 溶剂萃取脱芳烃过程机理研究

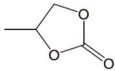
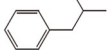
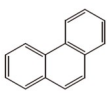
本研究结合量子化学计算和三元液-液相平衡实验, 进一步阐明溶剂萃取脱芳烃过程机理. 典型萃取溶剂的分子结构和物理性质如表5所示. 可以看出, 本研究选用溶剂包括酯类、亚砷类、酮类和吗啉类; 环状结构溶剂和链状结构溶剂. 四种溶剂均具有较高的密度, 适宜在工业萃取过程中与原料进行逆流接触. 其中二甲基亚砷沸点最低, 为189℃, 而其他溶剂沸点均高于200℃. 结合本研究所用直馏柴油182.3~334.4℃的馏程, 考虑溶剂净化分离难易程度及能耗, 二甲基亚砷具有传统减压蒸馏方式分离的潜质. 与其他溶剂相比, 分离工艺最简单, 能耗最低. 当然, 溶剂萃取效率高、用量低, 也可大幅降低溶剂净化分离过程能耗.

3.3.1 溶剂对芳烃的选择性

基于上述分析, 本研究开展二甲基亚砷(1)+四氢萘(2)+十二烷(3)、二甲基亚砷(1)+异丁基苯(2)+十二烷(3)、二甲基亚砷(1)+1-甲基萘(2)+十二烷(3)、碳酸丙烯酯(1)+四氢萘(2)+十二烷(3)、碳酸丙烯酯(1)+异丁基苯(2)+十二烷(3)、碳酸丙烯酯(1)+1-甲基萘(2)+十二烷(3)、*N*-甲基吡咯烷酮(1)+四氢萘(2)+十二烷(3)、*N*-甲基吡咯烷酮(1)+异丁基苯(2)+十二烷(3)、*N*-甲基吡咯烷酮(1)+1-甲基萘(2)+十二烷(3)、*N*-甲酰吗啉(1)+四氢萘(2)+十二烷(3)、*N*-甲酰吗啉(1)+异丁基苯(2)+十二烷(3)和*N*-甲酰吗啉(1)+1-甲基萘(2)+十二烷(3)的三元液-液相平衡实验, 结果如表S1~S12所示(网络版补充材料), 三元相图如图S1~S4所示(网络版补充材料). 四种溶剂中, *N*-甲基吡咯烷酮在烷芳比为

表5 典型溶剂和烃类化合物的分子结构和物理性质

Table 5 Molecular structure and physical property of typical solvents/compounds

溶剂/烃类化合物	分子结构	密度(g/cm ³ , 20℃)	沸点(℃)
碳酸丙烯酯		1.204	240
二甲基亚砷		1.100	189
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮		1.029~1.035	203
<i>N</i> -甲酰吗啉		1.145	236
十二烷		0.753	216
四氢萘		0.973	207
异丁基苯		0.853	173
1-甲基萘		1.025	240
萘		1.160	218
菲		1.060	337

7:3时趋于不分层, 继续增加芳烃含量后三元混合液呈一相, 即溶剂失去分离效果, 说明*N*-甲基吡咯烷酮对烷芳混合体系的溶解度较大, 对芳烃的选择性较小. 二甲基亚砷、碳酸丙烯酯和*N*-甲酰吗啉均在烷芳比4:6或3:7后失去分离效果, 说明这三种溶剂对烷芳体系的溶解度相似, 对芳烃的选择性强于*N*-甲基吡咯烷酮.

图5~7为碳酸丙烯酯、二甲基亚砷、*N*-甲基吡咯烷酮和*N*-甲酰吗啉分别对三种芳烃的选择性系数(θ)分布. 可以看出, 各溶剂对不同芳烃的选择性系数顺序为: 1-甲基萘>四氢萘 $\approx$ 异丁基苯, 即溶剂倾向于萃取环数较多的芳烃, 且随着待分离组分中芳烃含量的增加, 各溶剂对芳烃的选择性下降. 这不仅证明了前文所述环数较多的芳烃拥有更多的作用位点而易被溶剂萃取这一推测, 且从图8不同溶剂对十二烷和芳烃的相互作用能差值 $|\Delta E_{mi}|$ 分布中也得以体现, $|\Delta E_{mi}|$ 越大则溶剂在分离十二烷和芳烃时, 对芳烃的选择性越高. 各溶剂对不同芳烃的 $|\Delta E_{mi}|$ 顺序为: 1-甲基萘>四氢萘>异丁基苯.

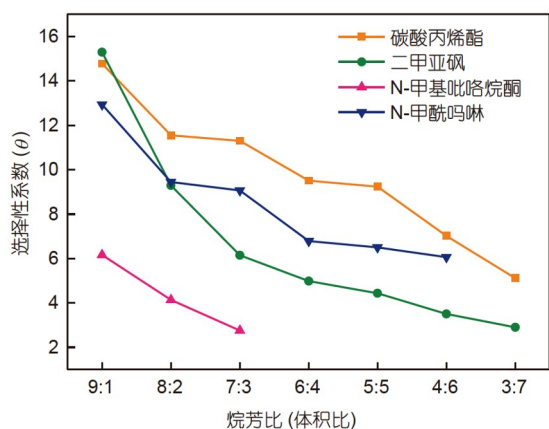


图 5 不同溶剂与四氢萘选择性系数(θ)分布(网络版彩图)
Figure 5 Distribution of θ for solvent-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene system (color online).

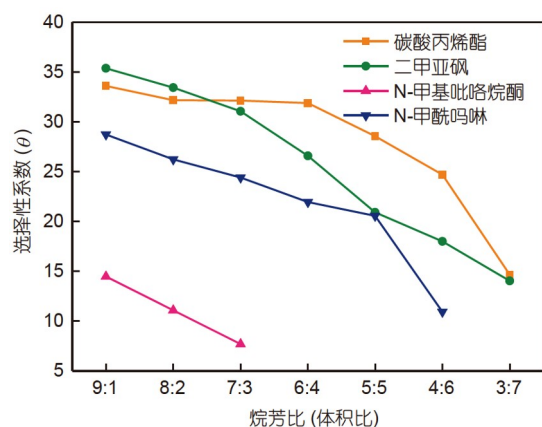


图 7 不同溶剂与1-甲基萘选择性系数(θ)分布(网络版彩图)
Figure 7 Distribution of θ for solvent-1-methyl naphthalene system (color online).

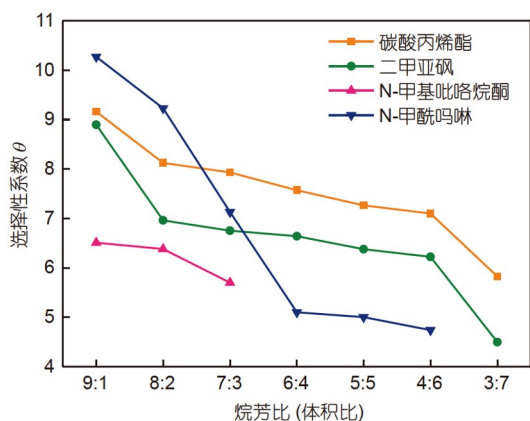


图 6 不同溶剂与异丁基苯选择性系数(θ)分布(网络版彩图)
Figure 6 Distribution of θ for solvent-isobutylbenzene system (color online).

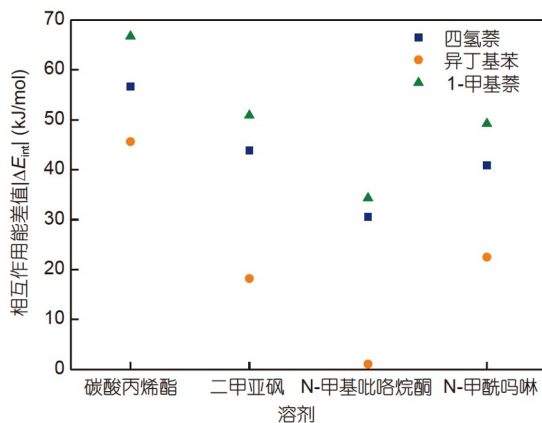


图 8 不同溶剂对十二烷和芳烃的相互作用能差值(网络版彩图)
Figure 8 Distribution of ΔE_{int} for different solvents to dodecane and aromatics (color online).

具体地, *N*-甲基吡咯烷酮对不同环数、不同结构的芳烃选择性最差, 最高仅为1-甲基萘的14.48, 且当芳烃含量大于30 vol% (即烷芳比7:3之后), 溶剂无法实现对十二烷和芳烃的分离, 平衡后无分相现象。从*N*-甲基吡咯烷酮的 $|\Delta E_{\text{int}}|$ 分布可以看出, 该溶剂与异丁基苯的 $|E_{\text{int}}|$ 仅比其与十二烷的 $|E_{\text{int}}|$ 大1.033 kJ/mol, 对四氢萘和1-甲基萘的 $|E_{\text{int}}|$ 分别为30.5293和34.3161 kJ/mol, 仍为各溶剂中最低。

碳酸丙烯酯和二甲基亚砜均表现出较高的芳烃选择性。如图7所示, 两溶剂对1-甲基萘的选择性系数可达30以上; 综合图5~7, 两溶剂随待分离组分芳烃含量

的增加, 其对芳烃的选择性下降趋势也相对缓和。同时, 碳酸丙烯酯对不同芳烃的 $|\Delta E_{\text{int}}|$ 均高于其他溶剂, 对1-甲基萘的 $|\Delta E_{\text{int}}|$ 高达66.7121 kJ/mol; 二甲基亚砜对1-甲基萘和四氢萘的 $|\Delta E_{\text{int}}|$ 也相对较高, 分别为50.8878和43.8165 kJ/mol, 说明碳酸丙烯酯和二甲基亚砜在分离十二烷和芳烃时将获得较高纯度的芳烃产品。

3.3.2 溶剂对芳烃的溶解性

图9~11为碳酸丙烯酯、二甲基亚砜、*N*-甲基吡咯烷酮和*N*-甲酰吗啉分别对三种芳烃的溶解度系数(*S*)

分布. 可以看出, *N*-甲基吡咯烷酮对四氢萘、异丁基苯和1-甲基萘的溶解度远超其他三种溶剂, 且当待分离组分的芳烃含量超过30 vol%后, 失去分离效果. *N*-甲酰吗啉、二甲基亚砆和碳酸丙烯酯表现出相对接近的芳烃溶解性, 且随着待分离组分芳烃含量的增加, 其对芳烃的溶解度均显著增加. 如二甲基亚砆对1-甲基萘的 S 可达239.14, 对四氢萘和异丁基苯的 S 可分别达到118.87和76.32.

从不同结构芳烃角度分析, 溶剂对各芳烃的 S 大小为: 1-甲基萘>四氢萘>异丁基苯, 即溶剂对具有较多芳环的芳烃具有更高的溶解性. 这是因为溶剂对芳烃选择性溶解的根本原因是芳香性化合物的 π 电子云易被

强极性溶剂吸引, 发生诱导偶极, 使其极性与烷烃化合物极性差异加大. 芳香性越强, 则越易被强极性溶剂诱导偶极.

图12为不同结构芳烃分别被碳酸丙烯酯、二甲基亚砆、*N*-甲基吡咯烷酮和*N*-甲酰吗啉溶剂诱导偶极后偶极矩的变化情况, 即芳烃诱导偶极矩(ΔD). 可以看出, 四种溶剂均使四氢萘、异丁基苯和1-甲基萘的偶极矩发生了增长, 其顺序为: 异丁基苯>1-甲基萘>四氢萘.

拥有两个芳环的1-甲基萘的 ΔD 并非最大. 这是由于芳烃的环状结构, 使得溶剂分子与芳烃分子相互吸引时以“平面对平面”的方式结合. 此时, 空间位阻最小, 但由于两个芳环的空间体积大于单芳环, 与四氢萘和异丁基苯相比, 1-甲基萘的空间位阻仍然是最大

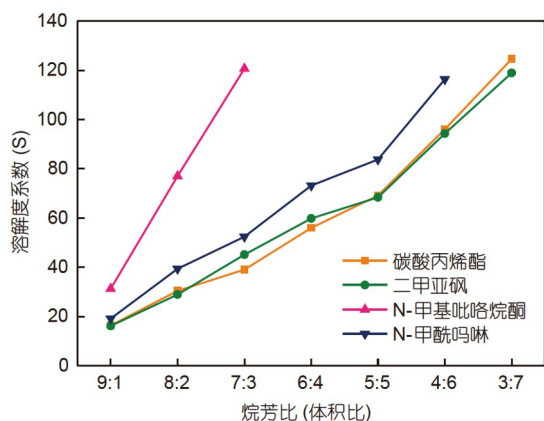


图 9 不同溶剂与四氢萘溶解度系数(S)分布(网络版彩图)
Figure 9 Distribution of S for solvent-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene system (color online).

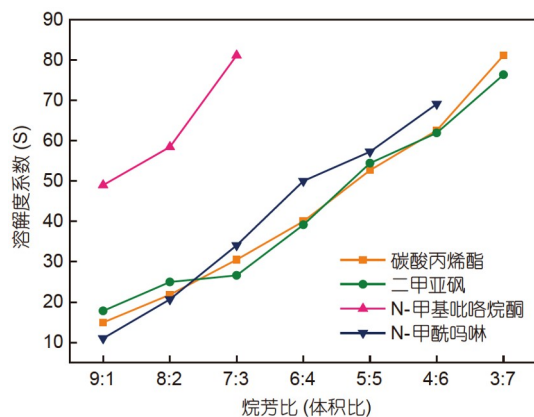


图 10 不同溶剂与异丁基苯溶解度系数(S)分布(网络版彩图)
Figure 10 Distribution of S for solvent-isobutylbenzene system (color online).

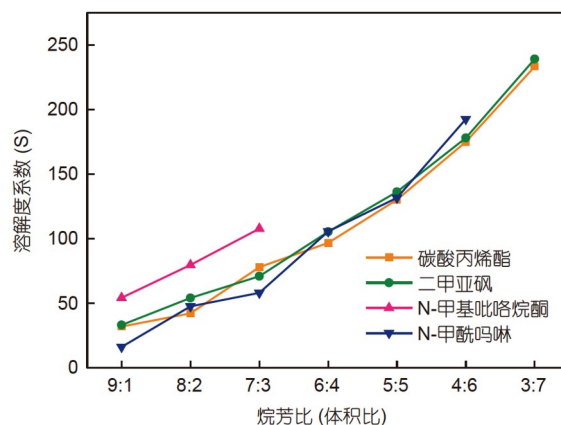


图 11 不同溶剂与1-甲基萘溶解度系数(S)分布(网络版彩图)
Figure 11 Distribution of S for solvent-1-methyl naphthalene system (color online).

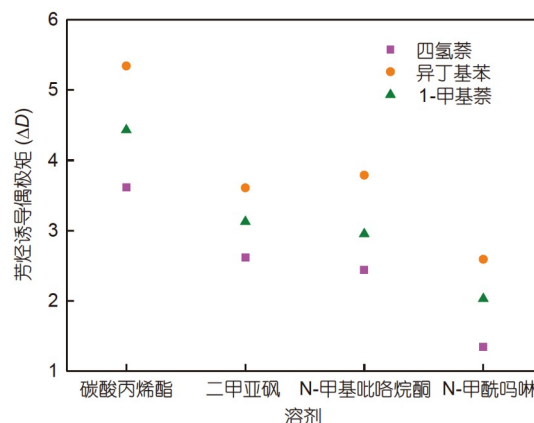


图 12 溶剂对芳烃诱导偶极矩(ΔD) (网络版彩图)
Figure 12 ΔD for solvents to aromatics (color online).

的. 因此, ΔD 是溶剂选择性萃取芳烃的“原动力”, 但并非决定其 S 和 θ 的唯一因素, 还应考虑空间位阻的影响, 进而影响溶剂与芳烃形成的相互作用力.

RDG 分析方法可以将电荷密度散点大小采用不一样的颜色反映到 RDG 等值面上, 从而直观地显示出分子间弱相互作用的区域和作用力种类. 图 13~16 为二甲基亚砜与十二烷、芳烃的 RDG 分布. 其中左图利用了 RDG 散点图中的横坐标 $\text{sign}(\lambda_2)$ 对分子间作用力进行表征, 反映相互作用强度. $\text{sign}(\lambda_2)$ 为较大负值对应强吸引作用, 如氢键; $\text{sign}(\lambda_2)$ 趋于零时对应弱相互作用, 如范德华力; $\text{sign}(\lambda_2)$ 为较大正值时对应强排斥作用, 一般对应结构中的环、笼这种强烈位阻效应. 从图 13 二甲基亚砜与十二烷的散点图可以发现两个“长钉”峰, 位于 $-0.01 \sim 0.01$ a.u. 之间, 表示该相互作用为范德华力. 右图是二甲基亚砜与十二烷的梯度等值面图, 蓝色区域表示强相互作用, 如氢键; 绿色区域表示弱相互作用, 如范德华作用力; 空间效应用红色的棱形区域表示, 如斥力. 可以看出, 二甲基亚砜与十二烷相互作用区域颜色均为绿色, 进一步证明其相互作用力为相对较弱的范德华力. 此外, 未发现红色的棱形区域, 说明二甲基亚砜与十二烷之间无明显的斥力. 这是由于二甲基亚砜空间尺寸小, 且与十二烷以“头对头”的方式结合, 空间位阻小.

图 14~16 为二甲基亚砜分别与四氢萘、异丁基苯和 1-甲基萘的 RDG 分析. 从左边的散点图可以看出, 二甲基亚砜与芳烃同样存在“长钉”峰, 且位于 $-0.01 \sim 0.01$ a.u. 之间, 说明二甲基亚砜与芳烃的相互作用力同样为相对较弱的范德华力. 与十二烷相比, 二甲基亚砜与芳烃的“长钉”更宽, 说明其相互作用力强于

二甲基亚砜与十二烷. 即十二烷与芳烃混合后, 二甲基亚砜首先与芳烃进行结合, 即溶剂的 S 较大. 此外, 由于芳烃的环状结构以及甲基侧链等基团的存在, 使

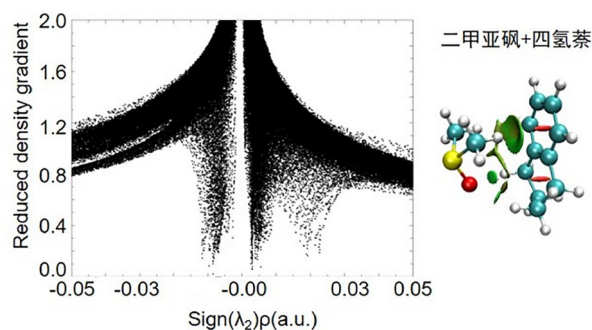


图 14 二甲基亚砜与四氢萘散点图(左)和等值面图(右) (网络版彩图)

Figure 14 Scatter diagram (left) and iso-surface diagram (right) of DMSO and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene dimer (color online).

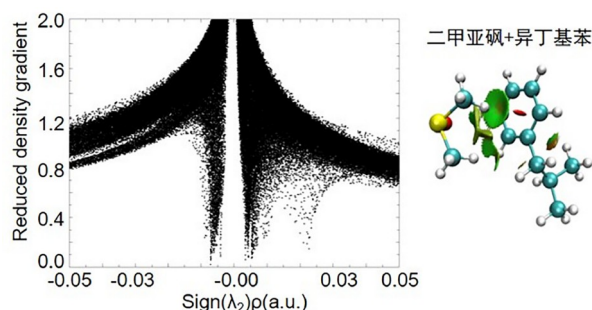


图 15 二甲基亚砜与异丁基苯散点图(左)和等值面图(右) (网络版彩图)

Figure 15 Scatter diagram (left) and iso-surface diagram (right) of DMSO and isobutylbenzene dimer (color online).

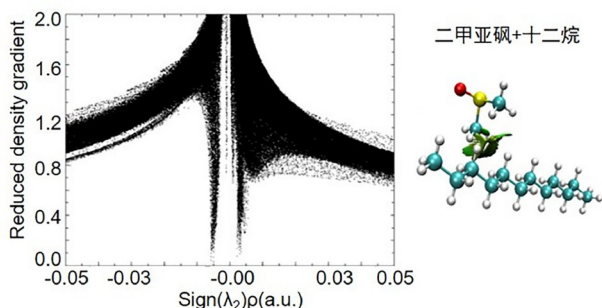


图 13 二甲基亚砜与十二烷散点图(左)和梯度等值面图(右) (网络版彩图)

Figure 13 Scatter diagram (left) and iso-surface diagram (right) of DMSO and dodecane (color online).

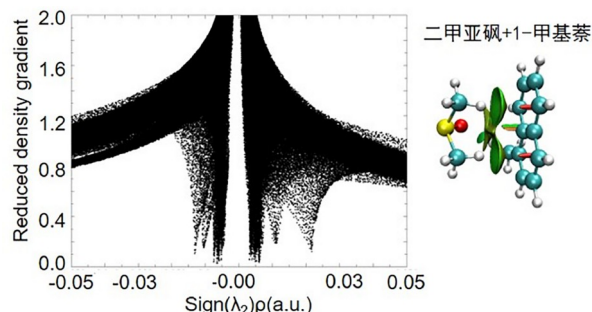


图 16 二甲基亚砜与 1-甲基萘散点图(左)和等值面图(右) (网络版彩图)

Figure 16 Scatter diagram (left) and iso-surface diagram (right) of DMSO and 1-methyl naphthalene dimer (color online).

得溶剂与芳烃结合时出现了空间效应。如图14在0.01~0.03 a.u.处出现了尖峰,即为两者的空间效应。图15和16同样出现了空间效应的尖峰,并且二甲基亚砜与1-甲基萘的尖峰浓度更大,说明1-甲基萘的双芳环造成较大的空间位阻,这也影响了溶剂对1-甲基萘的S. 对比梯度等值面图也可以看出,二甲基亚砜与芳烃间均有红色的梭形区域,且二甲基亚砜与1-甲基萘的体积最大。二甲基亚砜与各芳烃的成键区域均为绿色,则其相互作用均为相对较弱的范德华力。

4 结论

溶剂萃取过程的关键是溶剂的选择性和溶解性,

而溶剂结构是影响其萃取性能的关键。本文从溶解结构的角度分别对萃取中溶剂的选择性和溶解性进行分析,结果发现:(1)溶剂的电负性基团导致其具有较强的极性,而烷烃和芳烃极性相近,其中芳烃的静电势分布呈“核壳结构”;(2)萃取溶剂对多环芳烃的选择性高于单环芳烃;(3)碳酸丙烯酯和二甲基亚砜具有强电负性基团,对芳烃诱导偶极效应较强,表现出较好的芳烃选择性和溶解性;(4)溶剂与芳烃结合呈“面心对面心”的形式,随着芳烃环数的增加,其空间位阻效应增加;(5)具有强极性、环状结构、分子尺寸较小的萃取溶剂有利于直馏柴油芳烃的分离。为直馏柴油的芳烃分离萃取溶剂的优化提供了理论支撑,并为进一步的不同环数芳烃的分离提供了思路。

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 Nehmeh M, Rodriguez-Donis I, Cavaco-Soares A, Evon P, Gerbaud V, Thiebaud-Roux S. *Processes*, 2022, 10: 841
- 2 Desai K, Dharaskar S, Khalid M, Gedam V. *Chem Pap*, 2022, 76: 1989–2028
- 3 Kim YS, Cho KS, Lee YK. *J Catal*, 2017, 351: 67–78
- 4 Hong T, Li Y, Wang S, Li Y, Jing X. *Sep Purif Tech*, 2022, 301: 122067
- 5 Yu H, Zang J, Guo C, Li B, Li B, Zhang X, Chen T. *Separations*, 2023, 10: 17
- 6 Lee J, Choi Y, Shin J, Lee JK. *Catal Today*, 2016, 265: 144–153
- 7 Oh Y, Shin J, Noh H, Kim C, Kim YS, Lee YK, Lee JK. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 577: 86–98
- 8 Fakhr Hoseini SM, Tavakkoli T, Hatamipour MS. *Sep Purif Tech*, 2009, 66: 167–170
- 9 Yang X, Zhang X, Yang L, Li J. *Acta Petrol Sin (Petrol Proc Sect)*, 2017, 33: 79–84 (in Chinese) [杨肖嵘, 张晓磊, 杨丽娜, 李剑. 石油学报(石油加工), 2017, 33: 79–84]
- 10 Korre SC, Klein MT, Quann RJ. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34: 101–117
- 11 Xu J. *Lubric Oil*, 1989, 3: 15–16 (in Chinese) [徐建功. 润滑油, 1989, 3: 15–16]
- 12 Wang L. *J Shenyang Uni Tech*, 2005, 3: 358–360 (in Chinese) [王雷. 沈阳工业大学学报, 2005, 3: 358–360]
- 13 Wang Q, Su G, Guo G, Kou F. *Lubric Oil*, 2002, 4: 22–25 (in Chinese) [王清华, 苏光华, 郭国进, 寇飞. 润滑油, 2002, 4: 22–25]
- 14 Toteva V, Topalova L. *Oxidation Commun*, 2010, 33: 147–155
- 15 Habaki H, Yoshimura Y, Egashira R. *Sep Sci Tech*, 2019, 54: 1159–1166
- 16 Kim SJ, Kim SC, Kawasaki J. *Sep Sci Tech*, 2003, 38: 179–199
- 17 Cheng G, Liu Y, Zhang X, Jian W, Qiu Z, Tao G. *Qilu Petrochem Tech*, 2019, 47: 170–173 (in Chinese) [程光剑, 刘勇, 张晓琳, 简文刚, 邱志文, 陶贵金. 齐鲁石油化工, 2019, 47: 170–173]
- 18 Bian C. Study on the process of extracting aromatic hydrocarbons from catalytic cracking diesel oil. *Dissertation for Master's Degree*. Tianjin: Hebei University of Technology, 2016 (in Chinese) [边超. 催化裂化柴油抽提芳烃工艺研究. 硕士学位论文. 天津: 河北工业大学, 2016]
- 19 Qi J, Yan Y, Li L, Wei F, Liu Z. *Petro Proc Petrochem*, 1997, 11: 7–9 (in Chinese) [齐江, 延玉臻, 李林费, 卫峰, 刘志红. 石油炼制与化工, 1997, 11: 7–9]
- 20 Wang Y, Zhang Y, Chen F, Zheng M, Zhao L, Gao J, Hao T, Xu C. *Energy Fuels*, 2018, 32: 2571–2581
- 21 Zhang Y, Wang Y, Chen F, Liu S, Zhao L, Gao J, Hao T, Xu C. *Energy Fuels*, 2018, 32: 4057–4064

- 22 Zhang Y, Wang Y, Chen F, Zhao L, Gao J, Xu C, Hao T, Wang X. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 319–328 (in Chinese) [张宇豪, 王永涛, 陈丰, 赵亮, 高金森, 徐春明, 郝天臻, 王晓琴. 中国科学: 化学, 2018, 48: 319–328]
- 23 Zhang Y, Liu M, Zhao L, Liu S, Gao J, Xu C, Ma M, Meng Q. *Fuel*, 2021, 299: 120740
- 24 Zhang Y, Wang H, Sun D, Zhao L, Gao J, Xu C. *Fuel Proc Tech*, 2020, 197: 106198
- 25 Zhang Y, Wang H, Zhao L, Gao J, Xu C. *Sep Purif Tech*, 2019, 228: 115757
- 26 Zhang Y, Liu M, Liu M, Zhao L, Gao J, Xu C, Gao X, Liu X. *Sep Purif Tech*, 2021, 270: 118747
- 27 Zhang Y, Zhao L, Chen F, Wang Y, Gao J, Cao L, Wang H, Xu C. *AIChE J*, 2021, 67
- 28 Gaile AA, Somov VE, Zalizhevskii GD, Kaifadzhyan EA, Koldobskaya LL. *Pet Chem*, 2007, 47: 285–287

Effect of solvent structure on separation of different ring aromatics from straight-run diesel

Yuhao Zhang, Liang Zhao^{*}, Jinsen Gao, Chunming Xu

College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

^{*}Corresponding author (email: liangzhao@cup.edu.cn)

Abstract: Refining and chemical industries in China are facing a significant challenge in adjusting their product structure to meet carbon peaking and carbon neutrality goals. One particular challenge lies in the production of low carbon olefin, which requires the use of straight-run diesel as an optimal feed for the cracking process. However, the presence of coking, caused by the 20 wt% aromatics content in straight-run diesel, has hindered the production cycle and the yield of target products. Efficiently separating the aromatics is therefore crucial in overcoming this challenge. To address this issue, a combination of quantum chemical calculation and liquid-liquid phase equilibrium experiments was employed to study the interaction between organic solvents and different ring aromatics. The research findings indicate that the separation of aromatics is facilitated by solvents with strong polarity, a ring structure, and low steric hindrance. Additionally, it was observed that the separation becomes easier with an increasing number of rings in the aromatics. These findings not only provide fundamental support for the development of extractive solvents but also offer a potential solution for the separation of different aromatics in the future. By implementing these insights, the refining and chemical industries in China can adjust their product structure to align with carbon peaking and carbon neutrality goals, ultimately contributing to a more sustainable and environmentally friendly future.

Keywords: straight-run diesel, separation of aromatic, phase equilibrium, interaction energy

doi: [10.1360/SSC-2023-0095](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0095)