
大学生创新训练项目申请书

项目编号			
项目名称	煤热解油中杂氮化合物的分离研究		
项目负责人	赵书慧	学 号	201801110231
所在学院	化学与环境工 程学院	专业班级	化学工程与工艺 2018
联系电话			
指导教师	张连正		
E-mail	zhanglz@sdust.edu.cn		
申请日期	2019年04月10日		
起止年月	2019年04月至2020年04月		

山东科技大学

填写说明

1、申请书所列各项内容均须实事求是填写，表达明确严谨，简明扼要。模板可网上下载、自行加页。

2、申请书首页只填写项目负责人。“项目编号”一栏可不填。

3、项目负责人所在院系须认真审核，签署推荐意见并加盖公章后提交。

一、 基本情况

项目名称	煤热解油中杂氮化合物的分离研究					
所属学科	学科一级门:	工学		学科二级类:	化工与制药类	
申请金额	10000	元	起止年月	2019年04月至2020年04月		
负责人姓名	赵书慧	性别	女	民族	出生年月	2019年05月
学号	201801110231	联系电话	宅: 手机:			
指导教师	张连正	联系电话	宅: 手机:15153242568			
负责人曾经参与科研的情况	在大一阶段完成了专业课和基础化学实验与分析化学实验的学习并取得了良好的成绩,为后续的知识学习和科研工作打下了一定基础。					

<p>指导教师承担科研课题情况</p>	<p>山东省教育厅高等学校科研计划项目，J18KA072，离子液体在硫/氮组分萃取分离上的多尺度构效关系研究，2018/08-2021/07，2万元，在研，主持；</p> <p>国家自然科学基金面上项目，21878178，用于煤热解油萃取分离的离子液体设计及机理研究，2019/01-2022/12，65万元，在研，参与；</p> <p>山东省重点研发计划项目，2018GGX107001，用于氟醇-水分离的离子液体分子设计及其分离工艺研究，2018/01-2019/12，25万元，在研，参与；</p> <p>国家自然科学基金项目，21306106、Ni-Mo-W 复合氧化物整体式加氢脱氧催化剂的构建及催化机理研究、2014/1-2016/12、25万元、已结题，参与。</p>				
<p>指导教师对本项目的支持情况</p>	<p>1.根据煤热解油杂氮化合物的不同结构性质，通过量子化学与分子动力学模拟计算进行深入的微观作用机理的研究，确定离子液体阴阳离子与不同杂氮化合物之间的相互作用差异，探究阳离子烷基取代基的碳链结构、取代基的种类和极性对阴离子种类变化对萃取分离作用机理的影响，系统地确定离子液体在萃取分离过程中多尺度构效关系，从而为离子液体萃取剂的设计提供理论依据。</p> <p>2.研究含离子液体离体系的液液相行为，并将其用于杂氮化合物的萃取分离工艺的过程模拟与优化，对煤热解油的深度分离具有重要的理论指导意义和实际应用价值。</p>				
<p>项目组主要</p>	<p>姓名</p>	<p>学号</p>	<p>专业班级</p>	<p>所在学院</p>	<p>项目中的分工</p>
	<p>袁敏</p>	<p>2018011102 29</p>	<p>化学工程与工艺 2018</p>	<p>化学与环境工程 学院</p>	<p>离子液体合成， 分离工艺模拟</p>

成员					
----	--	--	--	--	--

二、 立项依据（可加页）

（一）项目简介

项目拟从微观角度对离子液体与煤热解油杂氮化合物的萃取作用进行研究，采用量子化学计算探究离子液体-杂氮化合物分子的微观作用，得到其相互作用与动力学性质的变化规律，确定离子液体萃取煤热解油杂氮化合物的作用机理。在此基础上，探究阳离子烷基取代基的碳链结构、取代基种类、极性和阴离子种类变化对离子液体萃取杂氮化合物的影响，确定离子液体在萃取中的多尺度构效关系。

（二）研究目的

提供课题开展使用的仪器试剂、技术指导及成果整理上的帮助。

（三）研究内容

（1）离子液体萃取煤热解油杂氮化合物的作用机理研究

本项目拟通过量子化学计算（MS）对离子液体-煤热解油杂氮化合物体系进行构型分析，计算得到的离子液体-杂氮化合物体系的氢键等弱相互作用结果。首先，对杂氮化合物和离子液体阴、阳离子及离子对进行构型优化，再使用上述得到的最优构型分别组合得到离子液体及离子液体阴、阳离子-杂氮化合物，通过尝试不同的初始构型，得到相应体系的最稳定构型。然后，计算得到不同体系中的相互作用能，为使计算结果更加准确，采用 BSSE 校正后的相互作用能分析进行相互作用能的计算。

（2）离子液体-煤热解油杂氮化合物体系的液液相平衡测定

通过离子液体与煤热解油氮化物萃取分离机理的探讨，筛选出性质、结构适

宜的离子液体萃取剂进行离子液体-煤热解油杂氮化合物体系的液液相平衡测定。

- 在液液平衡釜内进行离子液体-杂氮化合物的液液平衡测定，待平衡建立后，分别从上下两相取样分析，样品使用实验室已有的鲁南瑞虹 SP7820 气相色谱仪进行分析，实验测定体系中液液平衡连结线数据。
- 利用面积归一和内标法，计算离子液体-杂氮化合物体系中平衡有机相和离子液体相中每个组分的组成，绘制相图，探究离子液体-杂氮化合物体系相行为的影响。

(3) 离子液体-杂氮化合物体系的液液相平衡的影响因素研究

为确定所设计的离子液体萃取性能，探究构成离子液体的阴阳离子种类及组合方式，阳离子支链取代基类型及取代基碳链长度等因素对煤热解油体系相平衡的影响规律，采用的方案如下：

- 将所测定的离子液体-杂氮化合物体系在相同的温度下的液液平衡数据绘成 Gibbs 三角相图，分析显示三元体系特征拐点的双节点曲线的斜率变化，及含不同离子液体的三元体系的两相区面积的变化，同时分析比较两相呈平衡所需要的时间。
- 利用上述不同体系的液液平衡实验数据计算分配系数和选择性系数，从而评价离子液体作为萃取溶剂完成从煤热解油馏分中萃取杂氮化合物组分的可行性。确定构成离子液体的阴阳离子种类及组合方式、阳离子支链取代基类型及取代基碳链长度等因素对煤热解油不同馏分体系相分离的选择性、分配系数的影响规律，从而分析离子液体-杂氮化合物体系相平衡的影响因素。
- 用设计得到的离子液体，在离子液体-杂氮化合物相平衡实验和离子液体对杂氮化合物体系相平衡影响因素的分析结果基础上，进一步分析、比较，并结合分配系数，计算出其萃取效率，确定适宜杂氮化合物萃取分离的离子液体萃取剂。

(四) 国、内外研究现状和发展动态

国外较早开展煤热解油利用的是德国吕特格公司，其热解油相关产品已达 500 余种。前苏联煤焦油加工精制能力较强，得到的焦化产品约 190 余种，仅次于德国。日本在热解油的加工方面也取得了较为显著的成果，其主要研究方向为纯物质分离和下游产品开发，代表厂家为住金化学，新日铁化学，神户制钢等。印度在煤焦油加工方面也取得了一定突破，在甲苯、二甲苯及萘等的生产工艺上有所创新。美国的 Rilly 公司和日本三菱株式会社在沥青类产品的分离加工方面取得了一定进展。与之相比，我国的煤热解油加工技术也取得了较大的发展，经过生产试制小批量生产的产品约有 150 余种，正式生产的有 70 余个品种，同时还自行开发了双塔双炉法工艺生产工业萘，萃取精馏法分离蒽，结晶法提纯产品等新技术，并对煤沥青的深度分离利用进行了研究。目前正式生产的这 70 余个产品约占我国煤化学产品的 95%，与国外相比，国内煤热解油的分离技术仍存在较大差距。发达国家已将煤热解油利用的重点由高含量组分转向低含量组分，可提取出的产品有数百种，而我国的煤热解油分离加工仍存在规模小、工艺简单、产品种类少、品级低等不足。

由于离子液体的可设计性，理论上存在无数的离子液体，可根据煤热解油杂氮化合物的需要针对性的设计、合成离子液体萃取剂。但如何快速有效地设计选择离子液体是萃取煤热解油杂氮化合物所面临的问题。因此结合量子化学计算对离子液体-杂氮化合物体系进行构型分析和计算的结果和离子液体在萃取分离过程中的构效关系，测定含离子液体体系的液液相平衡数据，开发离子液体萃取煤热解油杂氮化合物的工艺。

（五）创新点与项目特色

(1) 通过对离子液体-煤热解油杂氮化合物体系进行量子化学计算，得到单分子对单分子的相互作用模型，确定离子液体-杂氮化合物分子的微观作用机理。

(2) 针对选择出的离子液体进行萃取分离实验，测定相应含离子液体物系的液液相平衡数据。

（六）技术路线、拟解决的问题及预期成果

拟解决的问题：

通过量子化学计算，探究不同性质结构的煤热解油杂氮化合物与离子液体阴、阳离子结构的相互作用差异，确定离子液体与杂氮化合物的萃取作用机理，明确影响萃取杂氮化合物的离子液体的关键结构，选择出合理的离子液体萃取剂。

预期成果：

（1）通过研究明确煤热解油中含氮组分吡啶的萃取分离机理，在此基础上筛选出可行的离子液体萃取剂进行实验，取得显著的分离效果；

（2）在研究的基础上发表高水平论文一篇。

离子液体萃取剂的选择

① 根据煤热解油杂氮化合物的结构性质，通过量子化学计算进行微观作用机理的研究，确定离子液体阴阳离子与不同杂氮化合物之间的相互作用差异，探究阳离子烷基取代基的碳链结构、取代基的种类和极性及其阴离子种类变化对萃取分离的影响，选择出合适的离子液体萃取剂。

② 研究含离子液体离体系的液液相行为，计算表征萃取剂萃取分离能力的分配系数和选择性系数，并将其用于杂氮化合物的萃取分离工艺的过程模拟。

(七) 项目研究进度安排

2018年3月-2018年9月

(1) 通过量子化学计算对不同类型及构造的离子液体阴、阳离子结构进行模拟研究，探究离子液体与煤热解油杂氮化合物之间的相互作用差异，了解其相

互作用规律与构效关系，深入研究离子液体-杂氮化合物体系的微观作用机理

(2) 系统、条理的将结构适宜的阴、阳离子进行归纳、分类，开展离子液体的合成、表征、测试；

2018年10月-2019年3月

(1) 离子液体-杂氮化合物组分的分离实验及液液相平衡实验测定；

(2) 离子液体对杂氮化合物组分体系的萃取分离及相行为影响机理研究；

2019年10月-2020年6月

(1) 以所设计的离子液体作为萃取剂，开展离子液体-煤热解油杂氮化合物体系萃取工艺研究；

(2) 模拟与优化离子液体萃取分离离子液体-杂氮化合物组分体系工艺，并确定最佳工艺参数；

(3) 项目总结与结题。

(八) 已有基础

1. 与本项目有关的研究积累和已取得的成绩

项目申请人指导老师一直从事化工分离过程、流体相平衡和过程模拟与优化等方面的研究工作。先后开展了离子液体萃取分离煤热解油含氮组分，离子液体萃取分离低碳醇水溶液的研究以及共沸物系的分离模拟研究等工作。指导老师对煤热解油中杂氮化合物的分离已进行了初步研究，在前期工作中，使用 MS 对确定出的 [Bmim][Cl] 等一系列的离子液体与吡啶和吡啶等氮化物进行量子化学计算，从键长、键能及电荷密度分布等方面对离子液体与煤热解油中杂氮组分的相互作用进行了微观作用机理分析。在此基础上，采用 COSMO-SAC 模型建立了离子液体萃取剂的选择方法，确定了如 [Bmim][Cl]、[Bmim][Tos] 和 [Bmim][H₂PO₄] 等离子液体萃取剂，并对其分离、再生性能进行研究；同时，研究了含离子液体体系的液液相行为，取得了 [Bmim][HSO₄]、[Bmim][H₂PO₄]、[Bmim][ClO₄] + 吡啶 + 甲苯体系的交互作用参数，并对分离过程的模拟与优化进行了相关研究。现

有研究积累充分，可有效指导本研究课题的进行。

2. 已具备的条件，尚缺少条件及解决方法

我国煤炭资源保有量较多，分布范围较广，其储量和产量均都位居世界第一位，煤炭在中国的能源结构中始终占有十分重要的地位，但在环境保护日益重视的前提下，煤炭作为主要能源和化工原料来源，如何对其进行合理、清洁、高效的综合利用变得尤为重要。煤热解作为煤炭资源利用的清洁技术，其热解过程中产生的热解油为许多重要高附加值产品的来源，煤热解油的分级高效利用对煤炭的深度加工有重大意义。煤热解过程产生的热解油作为重要的高附加值产品来源，其深加工产品如：轻油、酚油、洗油、蒽油、萘油、沥青等产品已在染料、农药、塑料、合成纤维、合成橡胶、耐火高温材料和碳素等方面得到广泛的应用，其中一部分多环芳烃化合物是石油工业无法替代的，如：90%左右的萘、联苯、蒽、茈、吲哚和吡啶等产品来自于焦油精制加工，接近100%的喹啉、喹啉、噻吩来自于焦油产品的分离。除此之外，约20%的苯、甲苯和二甲苯也源于此。

因此，对煤热解油进行梯级综合利用，不但提高了煤炭资源的利用率，得到了高附加值的产品，而且还减轻了对环境的影响，因此具有良好的发展前景。但由于缺乏系统、高效的热解油加工工艺，我国的煤热解油加工仍停留在粗加工阶段。目前国内大量的煤热解油作为廉价燃料被烧掉，这既引起了严重的环境污染，又造成了煤热解油资源的巨大浪费。而导致这一现象的根本原因是其分离技术限制了煤热解油的深度开发利用。因此研究煤热解油产品的绿色分离方法，合理、高效地对其进行分离是十分必要的。

离子液体与常用的有机溶剂相比有着独特的性质，其极性、亲

水、催化活性等均可以通过阳离子和阴离子进行设计而调节，作为一种可替代传统溶剂的新型绿色溶剂，可以满足不同方面的需求。考虑到其具有优异的溶解能力、较宽的液态范围和可设计性使其在化合物的分离，油品脱硫脱氮，无机金属离子萃取和生物制品萃取分离等方面有着广泛的研究和应用，本项目拟采用离子液体作为分离介质，对煤热解油中的杂氮化合物进行高选择性的分离。

三、 经费预算

开支科目	预算经费 (元)	主要用途	阶段下达经费计划(元)	
			前半阶段	后半阶段
预算经费总额	10000			
1. 业务费	1000	业务费	600	400
(1) 计算、分析、测试费	200	计算，分析测试	120	80
(2) 能源动力费	200	能源动力支出	120	80
(3) 会议、差旅费	200	会议，差旅	120	80
(4) 文献检索费	200	文献检索	120	80
(5) 论文出版费	200	论文出版	120	80
2. 仪器设备购置费	500	仪器设备购置	300	200
3. 实验装置试制费	200	实验装置测试	120	80
4. 材料费	100	材料费	60	40
学校批准经费	10000			

四、 指导教师意见

同意申报。

签名：
年 月 日

五、 院系推荐意见

合格

盖 章
年 月 日

六、 学校推荐意见

同意推荐

