4月

2017年

王磊 李冬 毕瑶 ,等.过滤精度对煤焦油 QI 的组成和结构的影响 [J].煤炭学报 2017 A2(4): 1043-1049.doi: 10.13225/j.cnki.jccs. 2016.0804

Wang Lei Li Dong Bi Yao et al.Influence of filtration accuracy on the composition and structure of quinoline insolubles in coal tar [J]. Journal of China Coal Society 2017 42(4): 1043-1049.doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2016.0804

过滤精度对煤焦油 QI 的组成和结构的影响

王 磊¹² 李 冬¹² 毕 瑶¹² 黄江流¹² 朱永红¹² 张琳娜¹² 袁 扬¹²

(1.西北大学 化工学院 陕西 西安 710069; 2. 陕西省资源化工应用工程技术研究中心 陕西 西安 710069)

摘 要:采用精度为 2~5 μm 和 20~40 μm 的滤芯分别对煤焦油进行热过滤 ,从得到的滤渣中提取 出喹啉不溶物(QI)。然后利用元素分析(EA)、激光粒度仪(LPSA)、扫描电子显微镜/X 射线能量 色散光谱(SEM/EDS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS) 等对所得煤焦油 QI 组分进行对比分析。结果表明:煤焦油 QI 组分芳构化程度高,有机物多为稠环 类物质并带有很多侧链或杂质原子,同时存在少量石英石、方解石以及煤灰等无机物;当煤焦油热 过滤时采用的滤芯精度较低时,最终提取出的 QI 组分缩聚度相对较高,并且稠环结构中所含侧链 和杂原子也相对较少。经精度较低的滤芯热过滤后提取的 QI 组分中金属杂原子含量相对较高,这 些金属杂原子主要存在于大颗粒无机物中,部分存在于小颗粒有机物中。当滤芯精度较高时所得 QI 组分中主要含酚类、醚类和羧酸类有机物,酮类含量相对较少;反之,QI 中则主要含酚类、醚类和 酮类有机物。因此,煤焦油热过滤所选的滤芯精度不宜过高,尤其不宜选精度在 5 μm 以下的滤 芯。

关键词: 滤芯; 喹啉不溶物(QI); 表征; 对比分析 中图分类号: TQ524 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2017) 04-1043-07

Influence of filtration accuracy on the composition and structure of quinoline insolubles in coal tar

WANG Lei¹², LI Dong¹², BI Yao¹², HUANG Jiang-Jiu¹², ZHU Yong-hong¹², ZHANG Lin-na¹², YUAN Yang¹²

(1. School of Chemical Engineering Northwest University Xi' an 710069 China; 2. Shaanxi Research Center of Chemical Engineering Technology for Resource Utilization Xi' an 710069 China)

Abstract: Thermal filtration of coal tar was carried out on two kinds of filter with the precision of $2-5 \ \mu m$ and $20-40 \ \mu m$ respectively and quinoline insolubles (QI) was extracted from the filtration residue. Then the composition and structure of these of QI were analyzed by EA ,LPSA ,SEM/EDS ,FT-IR ,XRD and XPS ,and so on. The results show that the QI components in coal tar had a high degree of aromatization and a lot of polycyclic aromatics with a lot of side chains or hetero atoms as well as a small amount of SiO₂ ,CaCO₃ ,coal ash ,etc. when the low precision filter was used , the polycondensation of QI was much higher ,and the condensed ring structure contained less side chains and lower heteroatoms. Meanwhile ,the metal heteroatoms in the extracted QI components were relatively high ,and these metal heteroatoms mainly presented in the large particles of inorganic matter and partly in the small particles of organic matter. However ,when a high precision filter was employed ,the QI components mainly contained phenols ,ethers and carboxylic acid organic matter and fewer ketone; on the contrary ,QI contained more phenols ,ethers and ketones. In con-

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(21206136); 陕西省科技统筹创新工程计划资助项目(2014KTCL01-09); 陕西省青年科技新 星资助项目(2016KJXX-32)

收稿日期: 2016-06-20 修回日期: 2016-11-21 责任编辑: 许书阁

作者简介: 王 磊(1990—) ,男 ,陕西咸阳人 ,硕士研究生。E-mail: 327984401@ qq. com。通讯作者: 李 冬 ,男 ,副教授。E-mail: lidong@ nwu. edu. cn

clusion the precision of filter should not be used too high especially for the filter precision under 5 μ m during a coal tar thermal filtration process.

Key words: filter; quinolone insoluble(QI); characterization; comparative analysis

煤焦油喹啉不溶物(QI) 一般来源于煤热解过程 产生的杂质、灰分及煤裂解产物的聚合物等。QI 的 存在对煤焦油的后续加工,尤其是制备针状焦过程有 较为严重的影响,所以QI 的脱除技术和组成特性研 究一直备受关注。有研究者^[1-3]采用沉降、离心并加 入溶剂对煤焦油的QI 脱除进行研究,也有研究者^[4] 借鉴原油的预处理方法,采用电场脱杂技术研究煤焦 油QI 的脱除规律。此外,文献[5-6]采用粒径分析、 元素分析等分析手段对煤焦油的QI 组分进行了分析 表征。

我国富煤少油 煤焦油加氢生产清洁燃料油近年 已成为研究的热点^[7]。在煤焦油加氢过程中,QI的 存在会引起设备管线结焦、催化剂失活和床层堵塞等 问题。但目前鲜有文献报道煤焦油 QI 的组成特性对 加氢的影响,也未见以加氢为目的的 QI 脱除研究。

本文首先采用不同精度滤芯过滤煤焦油 从滤渣

中提取出不同的煤焦油 QI 组分,然后利用元素分析 仪、激光粒度分析仪、扫描电子显微镜/X 射线能量色 散光谱(SEM/EDS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射 线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)等分析手 段对所得煤焦油 QI 组分的组成及结构作了全面系统 的对比分析。在此基础上对煤焦油 QI 的脱除规律进 行分析,并讨论了不同精度滤芯得到 QI 的结构组成 及其对加氢过程的影响,以期为煤焦油的净化处理提 供一定的理论依据和实践指导。

1 实 验

1.1 试剂及仪器

原料:取自陕北恒源焦化厂,该焦油为低变质烟 煤在650℃下热解所得的液体产物,未经预处理。陕 北低变质煤及其热解产物(原料油)的性质分别见表 1和2。

X

++ □	元素分析/% 工业分析/%								$Q_{ m gr,daf}$ /	
作于 ㅁㅁ	С	Н	N	0	S	M _{ad}	$A_{\rm d}$	$V_{\rm daf}$	$S_{t,d}$	– (MJ • kg ⁻¹)
煤	75.69	5.01	1. 37	10.73	0. 33	5.66	3.35	36.45	0. 52	22. 41
半焦	81.32	2. 33	1.24	12. 18	0.41	7.28	6.60	4.09	0. 23	30.63
			X	表	● 2 原料油的	1性质				

	表1	陕北低变质烟煤及半焦的元素分析和工业分析结果
Table 1	Ultimate and proxi	mate analysis of low metamorphic coals semi-coke of north Shaanxi Province

						perties	01 1 a	won								
N 含	S 含	0含	水分/	密度(20℃)/	运动黏度(100℃),	/		ſ	馏程/℃	2			金属	含量/	(μg•	g ⁻¹)
量/%	量/%	<u>量</u> /%	%	(g • cm ⁻³)	$(mm^2 \cdot s^{-1})$	初馏点	10%	30%	50%	70%	90%	终馏点	Fe	Na	Са	Mg
0.56	0.34	8.03	1.86	1.041 2	122. 9	203	247	329	369	430	494	538	62.72	3. 79	82.4	3.03

注: 基准均为工业热解装置产出的粗煤焦油。

试剂: 甲苯、喹啉 均为分析纯。仪器: 1/4T 型过 滤器: 型号 214F-3 214F-7,北京熊川科技有限公司 生产; 滤芯: 型号 22305G,规格 2~5 μm,20~40 μm, 北京熊川科技有限公司生产;循环水真空泵: 型 号 SHB-3,郑州杜甫仪器厂; 电感耦合等离子原子发 射光 谱仪(ICP): 型号 OPTIMA 8000 DV,美国 PerkinElmer 公司生产; 电热鼓风干燥箱: 型号 101-0A,天津市泰斯特仪器有限公司生产; 高温马弗炉: 型号 SX-4-10,天津市泰斯特仪器有限公司生产; 傅 里叶红外光谱仪(FT-IR): 型号 EQUINOX-55,德国 布鲁克公司生产; 元素分析仪: 型号 VarioEL Ⅲ,德国 艾乐曼元素分析系统公司生产;X 射线衍射仪 (XRD):型号D/MAX-3C,日本理学公司生产。激光 粒度分析仪:型号LS230,美国贝克曼库尔特公司生 产;扫描电子显微镜/X 射线能谱仪(SEM/EDS):型 号S-570,日本日立公司生产;光电子能谱仪(XPS): 型号PHI-5400,美国珀金埃尔默公司生产。

1.2 煤焦油 QI 组分的提取

首先 在温度 80 ℃和压力 0.5 MPa 下 采用自主 设计的过滤装置对煤焦油进行过滤。过滤装置示意 如图 1 所示 加热釜容积为 1.0 L。通过切换不同滤 芯的过滤器,得到相应的滤渣。然后根据 GB/T



图 1 煤焦油热过滤装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of thermal filtration unit for coal tar 1一压力表; 2一温度计; 3一加热釜; 4一控温加热带; 5一过滤器

1.3 煤焦油 QI 组分的表征分析

利用元素分析、电感耦合等离子原子发射光谱 仪、激光粒度分析仪、扫描电子显微镜/X 射线能谱 仪、傅里叶红外光谱仪、X 射线衍射仪、光电子能谱仪 对经不同精度滤芯过滤所得的煤焦油 QI 组分进行对 比分析。

2 结果与讨论

从 2~5 μm 和 20~40 μm 的滤芯过滤得到的滤 渣中分别提取出 QI-a 和 QI-b 其中滤渣收率和 QI 的质量及质量分数见表 3。由表 3 可知 ,2 种精度的 滤芯过滤所得滤渣和 QI 的质量分数分别为 0.076%, 0.072%和 0.031% 0.028%。

表 3 不同过滤精度对滤渣收率和 QI 的质量及质量分数 的影响

 Table 3 Impact of accuracy of the filter on the quality and the percentage of QI

滤芯精	煤焦油		滤渣		QI
度/µm	质量/g	质量/g	质量分数/%	质量/g	质量分数/%
QI-a	501.4	0.38	0.076	0.16	0. 031
QI-b	500.3	0.36	0.072	0.14	0.028

2.1 煤焦油 QI 组分的元素对比分析

煤焦油 QI 组分的元素分析结果见表 4,由表 4 可以看出,QI 中主要含 C,O 元素,其次含有少量 的 S,N 等元素。QI-b 中 O S 杂原子明显高于 QI-a, 这些杂原子在加氢反应中会被还原产生废水和硫化 氢,增大加氢反应的氢耗。QI-a 和 QI-b 中氢的质量 分数分别为 1.89% 和 1.37%,H/C 原子比分别为 0.349 和 0.268,明显低于煤焦油的 H/C 原子比分别为 0.349 和 0.268,明显低于煤焦油的 H/C 原子比,这 说明两种 QI 均呈高度稠环结构^[9]。另外,QI-b 较 QI-a 的 H/C 原子比低,说明前者的缩聚程度更高; QI-b 较 QI-a 的 O/C 原子比高,说明前者的含氧官 能团更多,这不利于煤焦油加氢反应,并且增大氢耗。 也就是说,滤芯精度较低时,所得煤焦油 QI 组分中的 芳环缩聚度相对较高,然而缩聚度高更不利于煤焦油 的加氢。

表 4 煤焦油 QI 组分的元素组成 Table 4 Elemental composition of QI from coal tar

Â		元素	素分 析/	1%		灰分/	氢碳原	氧碳原
Ŷ	С	Н	0	Ν	S	%	子比	子比
а	64.99	1.89	18. 12	1.18	0.99	16.41	0. 349	0. 209
\mathbf{b}	61.27	1. 37	20. 53	1.19	1.34	15.76	0.268	0.251

注:基准均为工业热解装置产出的粗煤焦油。

2.2 煤焦油 QI 组分的粒径对比分析

表 5 为两种煤焦油 QI 组分的粒径分布情况。由表 5 知,两种 QI 粒径分布相差较大,其中 QI-a 较 QI-b 的粒径偏小。在 QI-a 组分中 50%的粒径大于 13.67 μm,其平均粒径为41.77 μm;而 QI-b 组分中,50%的粒径大于 92.36 μm,其平均粒径为78.41 μm。 该结果说明,煤焦油 QI 组分的粒径大小与过滤芯的 精度密切相关,即当滤芯精度较低时,所得煤焦油 QI 组分的粒径增大程度越高,其原因可能是:在高温下煤焦油中的一些有机物发生了缩聚反应,也可能是一些管道铁锈和煤粉末或半焦粉末被带入煤焦油中,最终导致煤焦油中 QI 组分的粒径偏大。同时,两种 QI 粒径分析的标准差和方差均偏大,表明 QI 的粒径大小分布极不均匀^[10],这一结果与 QI 的扫描电子显微镜照片情况相符。

OI			米	立径分布/	%				粒径尺	寸/µm	标准差/	方差/	相对标
Ų	10%	25%	50%	75%	85%	90%	97%	中间粒径	平均粒径	平均粒径/中间粒径	μm	μ^{m}	准偏差
а	1.841	4. 543	13.67	73.88	110.9	127.4	159.9	13.67	41.77	3.056	50. 98	2 599	122. 05
b	2.253	8.972	92.36	124.40	138.5	146.8	168.0	92.36	78.41	0.849	56.69	3 213	72.30

2.3 煤焦油 QI 组分 SEM / EDS 对比分析

图 2 为煤焦油喹啉不溶物的 SEM 照片和 EDS 能谱。从 SEM 照片可以看出,两种 QI 均由大小不 同、形状不规则且分布不均匀的颗粒聚集而成。 其中大颗粒很可能是煤灰一类无机物,小颗粒则 为有机物,部分附着于大颗粒表面^[11]。除此之 外,对 QI 表面的局部进行了 EDS 能谱分析。由 EDS 能谱图可知,两种 QI 表面均以 C,0 元素为 主,其次含有少量的 Fe,Ca,Al,Si,Na等元素。上述结果说明,煤焦油 QI 组分主要以有机化合物为主,另外可能含有部分矿物质,其中含有金属杂质元素,这与 QI 灰分高相一致。这两种 QI 表面元素的质量分数和原子比见表 6,由表 6 可知,两种 QI 表面 C,O 元素的总质量分数均高达 95%,与元素分析得出的 QI 组分中主要含 C,O 元素结论相一致。



图 2 煤焦油喹啉不溶物的 SEM 照片和 EDS 能谱 Fig. 2 SEM photo and EDS spectrum of QI from coal tar

表 6 煤焦油喹啉不溶物表面元素的质量分数 Table 6 Percentage of elements in the surface of

	(21 from coal	tar	%
二主	QI-	-a	QI-	-b
兀糸	质量分数	原子比	质量分数	原子比
С	78.74	84. 51	71.19	78.09
0	17.51	14.11	24.07	19.82
Na	_	—	0.81	0.46
Al	0.60	0.28	0.53	0.26
Si	1.12	0.51	1.17	0.55
Ca	1.24	0.40	1.21	0.40
Fe	0.80	0.19	—	—

2.4 煤焦油 QI 组分金属元素含量对比分析

表 7 为煤焦油 QI 组分的金属元素含量对比分析 结果。由表 7 可知,两种 QI 中均含有 Fe,Ca,Al,Mg, Na 等金属元素,其中 Fe,Ca 元素含量明显高于其他 元素,这些元素的存在对煤焦油后续加工会造成很大 危害。另外可以发现,QI-b 组分比 QI-a 组分的金属 元素含量高,尤其是 Fe,Ca,Al 金属元素的含量。这 是由于 QI-b 的平均粒径较 QI-a 大,大颗粒物是由 煤灰一类的无机物构成,其中含有 CaO,Fe₂O₃等金属 氧化物^[11]。另外,大颗粒物上附着较多强极性的小 颗粒有机物,很难用喹啉将其冲洗掉,而金属杂原子 会与这些有机物形成稳定的配位化合物。因此,为了 较好地脱除这些金属杂质元素,在热过滤时,应避免 选择精度较高的滤芯。

表 7 煤焦油 QI 组分的金属含量

金属元素		Fe	Ca	Al	Mg	Na
	QI-a	4 258.6	2 863.9	275.3	359.1	165.5
宫重/(mg・L `)	QI-b	7 317.3	4 103.5	385.8	370.5	159.1

2.5 煤焦油 QI 组分的 FT-IR 对比分析

图 3 为煤焦油 QI 组分的 FT-IR 谱图。对比 QIa 与 QI-b 的 FT-IR 谱图可知 ,3 650 cm⁻¹附近均出现 了—OH 的特征吸收峰,说明 2 种 QI 组分中可能存 在酚类物质; 1 602 cm⁻¹附近均出现了 C == O 键的特 征吸收峰; 3 060 cm⁻¹附近出现了特别弱的芳环 C—H 键,但 1 450 cm⁻¹附近出现了较强的 C == C 键特征吸 收峰^[12],说明两种 QI 中均存在芳环结构,并且两种

OI 中芳环缩合度较高 这与元素分析中 H/C 比低的 结果相一致^[13]; 另外 在 845~750 cm⁻¹区域也有明显 地特征吸收峰 从专著中可得知其为苯环上有两个或 3个邻接氢的特征吸收峰[14],以上这些现象说明煤 焦油 QI 组分中包含稠环芳香类有机物 ,并且其芳环 结构所含侧链或杂原子较多,这与文献[15]中所述 芳香分主要是短侧链的多环芳烃并且含有一些硫、氮 或氧的非烃类化合物相一致。875 cm⁻¹处 QI-a 的特 征吸收峰较 QI-b 强,说明 QI-a 中苯环上孤立的氢 含量大于 OI-b。元素分析的结果又表明 OI-b 比 QI-a 的缩聚程度高,所以 QI-a 组分的稠环结构中很 可能含有更多的侧链或杂原子。上述现象可能的原 因是 煤焦油中缩聚度高的芳环结构具有强极性和强 吸附性,并紧紧地附着在煤焦油中的大颗粒无机物表 面,喹啉很难将其溶解。1 059 cm⁻¹ 附近处可能 是 Si—O 键的特征吸收峰^[16] 此处 QI-b 的特征吸收 峰较 QI-a 的稍高且宽,说明煤焦油 QI 中可能含 有 SiO₂ 而且 QI-b 比 QI-a 的 SiO₂含量略高。



Fig. 3 FT-IR contrast spectrum of QI from coal tar 2.6 煤焦油 QI 组分的 XRD 对比分析结果

图 4 是 QI-a,QI-b 与 SiO₂,CaCO₃的 XRD 标准 谱的对比。由图 4 可知,与 SiO₂,CaCO₃的 XRD 标准 谱相同,两种 QI 在 $2\theta = 26^{\circ}$ 和 $2\theta = 29^{\circ}$ 附近均出现了 特征衍射峰,说明两种 QI 中存在一定量的石英 石(SiO₂)和方解石(CaCO₃)。同时,对比 QI-a 和 QI-b 两个谱图可以看出,QI-b 在 $2\theta = 26^{\circ}$ 和 $2\theta = 29^{\circ}$ 附近出现的特征衍射峰均较 QI-a 的高且宽,这说明 QI-b 中所含的石英石(SiO₂)和方解石(CaCO₃)较高 于 QI-a。以上这些结论均与红外分析的结果相吻 合 均能说明煤焦油 QI 中含有一定量的 SiO₂,并且 QI-b 的矿物质含量略高于 QI-a。

2.7 煤焦油 QI 组分的 XPS 对比分析结果

图 5 为煤焦油 QI 组分的 XPS 全谱图,由图 5 可以看出,两种 QI 组分中均含有 C,O,S,Si,Ca 等元



图 4 煤焦油 QI 组分的 XRD 谱及 SiO₂ , CaCO₃的 XRD 标准谱 Fig. 4 XRD pattern of QI from coal tar and the standard XRD patterns of SiO₂ , CaCO₃

素。其中 C, O 的峰均比其他元素明显,表明煤焦油 QI 中以 C, O 元素为主,这一结果同元素分析、EDS 能谱分析结果相吻合。采用归一化法后可知,QI-a 中 C, O, S, Si, Ca 元素的质量分数依次为 62.63%, 29.97% 2.04%, 2.54%, 2.82%,同时 QI-b 中 C, O, S, Si, Ca 元素 的质量分数依次为 63.43%, 26.85% 2.78%, 3.24%, 3.70%。然后采用 XPS 分 峰软件对各峰进行拟合分峰。



图 5 煤焦油 QI 组分的 XPS 全谱

Fig. 5 XPS survey spectrum of QI from coal tar

图 6 为煤焦油 QI 组分的 XPS C1s 峰的拟合分缝 曲线对比。由图 6 可以看出 ,QI-a 和 QI-b 中的碳均 有 4 种存在形态^[17-20],其中在结合能为 284.5 eV 处 出现特征峰 1 ,归属为石墨 C;在结合能为 285.1 eV 处出现特征峰 2 ,归属为碳氢化合物中的 C—C ,C—H 型碳;在结合能为 286.1 eV 处出现特征峰 3 ,归属为 酚碳或醚碳(C—OH ,C—O ,C—O—C);在结合能为 287.6 eV 处出现特征峰 4 ,归属为羰基 C(C=O)。

两种 QI 组分中碳的 4 种形态分布见表 8。由表 8 可知 QI-a 中的 C—C C—H 型碳较 QI-b 低,其原





Fig. 6 C1s XPS Contrast spectrum of QI from coal tar

因在于 QI-b 的缩聚程度较高。另外 QI-a 中的酚碳 和醚碳的含量近乎是 QI-b 的2 倍 这说明 QI-a 组分 的芳环结构中存在更多的碳氧单键 C。

表 8 煤焦油 QI 的形态碳分布及原子比 Table 8 Distribution and atomic ratio of carbon form of QI from coal tar

性征感	结合能 /。V	理形太	质量分	}数/%
1寸1止ਘ≢	≠a ⊏ #c/ev	単次力を起い	QI-a	QI-b
1	284. 5	石墨C	26.8	25.6
2	285.1	С—С ,С—Н	55.0	64. 4
3	286.1	С—ОН ,С—О ,С—О-С	10.7	5.3
4	287.6	C=0	7.5	4.7

图 7 为煤焦油 QI 组分的 XPS O1s 峰的拟合分缝 曲线对比。由图 7 可以看出,QI-a 中的氧有 4 种存 在形态^[21],其中在结合能为 531.4 eV 处出现特征峰 1 归属为羰基氧(C=O);在结合能为 532.8 eV 处 出现特征峰 2,归属为碳氧单键氧(C-OH,C-O, C-O-C);在结合能为 533.8 eV 处出现特征峰 3,归 属为羧基氧(COO-);在结合能为 535.5 eV 处出现 特征峰 4,归属为吸附氧。然而,QI-b 仅在结合能为 531.4 eV 532.8 eV 处出现特征峰。也就是说,QI-b 中的氧主要以羰基氧和碳氧单键氧的形态存在。

两种 QI 组分中氧的各自形态分布见表 9。由表 9 可知 QI-a 中 85.6%的氧以碳氧单键氧和羧基氧 的形式存在,11.3%的氧以酮基氧的形式存在;而 QI-b 中氧主要以羰基氧和碳氧单键氧的形态存在, 其质量分数分别为 58.7% A1.3%。这表明缩聚度低 的 QI-a 中主要含酚类、醚类和羧酸类有机物 酮类含 量相对较少;缩聚度较高的 QI-b 中则主要含酚类、 醚类和酮类有机物。然而,酚类、酮类和羧酸类均可 提供配体,然后与金属杂原子形成配位化合物。其中 酚羟基和羧基可离解去 H⁺,与金属杂原子形成配位



图 7 煤焦油 QI 组分的 XPS O1s 对比谱图

Fig. 7 XPS O1s contrast spectrum of QI from coal tar

化合物,而酮基氧含有孤电子对,也可与金属杂原子 形成配位化合物。

表 9	煤焦油 QI 的形态氧分布及原子比	
Table 9 Dis	stribution and atomic ratio of oxygen fo	orm
	of QI from coal tar	

结合能/		复联大	质量分数/%		
治1111年	eV	単形心	QI-a	QI-b	
1	531.4	c=0	11.3	58.7	
2	532.8	С-О-С С-О С-ОН	43.6	41.3	
3	533.8	СОО—	42.0	—	
4	535.5	吸附氧	3.1	—	

2.8 滤芯精度的选择讨论

综合上述对比分析结果可知,滤芯精度为20~ 40 μm时,能够更加有效地滤除煤焦油中含氧官能团 多且芳环缩聚度高的物质和金属元素及OS杂原子 含量高的物质,这些不仅给煤焦油的加氢反应带来困 难并影响产品的品质,而且增大了加氢的成本。另 外相比精度2~5 μm的滤芯,它的过滤阻力小,过滤 速度快,工作效率高。因此,不宜选取精度较高的滤 芯对煤焦油进行热过滤,尤其不宜选孔径在5 μm 以 下的滤芯。

3 结 论

(1)煤焦油 QI 组分主要含稠环芳香类有机物,并且带有很多侧链或杂质原子,还存在少量石英石、 方解石以及煤灰等无机物;QI 组分的粒径较大,分布 极不均匀。另外,当煤焦油热过滤时采用的滤芯精度 较低时,最终提取出的QI 组分缩聚度相对较高,并且 稠环结构中所含侧链和杂原子也相对较少。

(2) 经精度较低的滤芯热过滤后提取的 QI 组分 中金属杂原子含量较高,这些金属杂原子主要存在于 大颗粒无机物中,部分存在于小颗粒有机物中,严重 影响着煤焦油的后期加工与产品质量。因此煤焦油 热过滤所选的滤芯精度不宜过高,尤其不宜选孔径在 5 μm 以下的滤芯。

(3) 当滤芯精度高时所得 QI 组分中主要含酚 类、醚类和羧酸类有机物,酮类含量相对较少;反之, 则主要含酚类、醚类和酮类有机物。

参考文献(References):

- [1] 罗道成 刘俊峰.煤焦油脱除喹啉不溶物(QI)的净化处理研究
 [J].煤化工 2008 36(2):11-13.
 Luo Daocheng Liu Junfeng.Study on purification of removing quino-line insolubles from coal tar [J]. Coal Chemical Industry, 2008, 36(2):11-13.
- [2] 孙振兴 熊杰明 葛明兰 等.中温沥青的喹啉不溶物脱除[J].炭 素技术 2009 28(3):10-13.

Sun Zhenxing , Xiong Jieming , Ge Minglan , et al. Removal of quinoline-insolubles from medium coal tar pitch [J]. Carbon Technique , 2009 28(3): 10-13.

- [3] 王奎光.针状焦的制备工艺初探[D].北京:北京化工大学 2009.
 Wang Kuiguang.A study on preparation of needle coke[D].Beijing: Beijing University of Chemical Technology 2009.
- [4] Gao Qing Xue Xiaolin ,Li Jinpin et al.A novel method for removing quinoline insolubles and ash in coal tar pitch using electrostatic [J]. Fuel 2012 9(6): 314-318.
- [5] Zhang J X.Review of coal tar preparation and processing technology [J].Advanced Materials Research 2013 619: 286-289.
- [6] 许斌 李铁虎 潘立慧 等.喹啉不溶物对煤沥青热聚合改质影响 的研究[J].燃料化学学报 2002 30(5):418-422. Xu Bin ,Li Tiehu Pan Lihui et al. Quinoline insolubles on the thermal polymerization modification effect of coal tar[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2002 30(5):418-422.
- [7] Ni Mingjiang ,Li Chao ,Fang Mengxiang ,et al. Research on coal staged conversion poly-generation system based on fluidized bed [J]. International Journal of Coal Science & Technology ,2014 , 1(1): 39-45.
- [8] 田立 康健 孙权.测定低含量喹啉不溶物的试验方法[J].炭素 技术,1997(5):22-25.

Tian Li ,Kang Jian Sun Quan.The test method of Quinoline-Insoluble with low content in coal tar pitch [J]. Carbon Techniques , 1997(5):22-25.

[9] 吴乐乐,李金璐,邓文安,等.煤焦油重组分甲苯不溶物结构组成 及对悬浮床加氢裂化生焦的影响[J].燃料化学学报,2015, 43(8):923-931.

Wu Lele, Li Jinlu, Deng Wenan, et al. Structure of toluene insoluble coal tar heavy fraction and its relevance to the coking behavior in slurry-bed hydrocracking [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2015 43(8):923-931.

[10] 胡汉祥,丘克强.激光粒度分析结果在形貌分析中的应用[J].

理化检测-物理分册 2006 A2(2):72-74.

Hu Hanxiang, Qiu Keqiang. The imaging information implied in the graph of particles size distribution [J].PTCA(Part: A Phys. Test.) 2006 A2(2):72-74.

- [11] Li Dong ,Liu Xin ,Sun Zhihui ,et al. Characterization of toluene insolubles from low temperature coal tar [J]. Energy Technology , 2014 2(6) : 548-555.
- [12] 许斌 李其祥 涨学信.用红外光谱研究煤沥青粘结剂及其炭化 产物[J].炭素技术,1996,15(2):17-19.
 Xu Bin Li Qixiang Zhang Xuexin.Research on coal tar pitch binder and carbonized product by infrared spectroscopy [J]. Carbon Techniques,1996,15(2):17-19.
- [13] 孙智慧,马海霞,李冬,等.中低温煤焦油加氢前后沥青质组成 和结构变化[J].煤炭学报 2014 39(7):1366-1371. Sun Zhihui, Ma Haixia, Li Dong, et al. Composition and structure changes of asphaltenes from medium and low temperature coal tar before and after hydrotreating [J]. Journal of China Coal Society 2014 39(7):1366-1371.
- [14] 常建华,董绮功.波普原理及解析[M].北京:科学出版社, 2009:82-83.

Chang Jianhua ,Dong Qigong.Spectral theory and analytic [M].Beijing: Science Press 2009: 82-83.

[15] 邹滢 宋丽 翁惠新.辽河减压渣油中铁的赋存与分布特征[J]. 石油炼制与化工 2007,11(3):60-64.

Zou Ying, Song Li, Weng Huixin. The existence and distribution characteristics of Fe of Liaohe vacuum residuum [J].Petroleum Processing and Petrochemicals 2007, 11(3):60-64.

- [16] Li Zaifeng Judy Kung ,Tu Yun ,et al. Characterization of ultra fine solids(BS) in athabasca bitumen[J].Struct.Chem. 2004 ,23(7): 651-654.
- [17] Shu Geping Zhang Yuzhuo.Research on the maceral characteristics of Shenhua coal and efficient and directional direct coal liquefaction technology [J]. International Journal of Coal Science & Technology 2014, 1(1):46-55.
- [18] Kozlow S. XPS study of reductively and non-reductively modified coals [J].Fuel 2004 83(3):259-265.
- [19] John F Moulder W F Stickle P E. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data [M]. Eden Prairie , Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronic Division ,2000: 63-65.
- [20] 徐秀峰 张蓬洲.用 XPS 表征氧、氮、硫元素的存在形态[J].煤炭转化,1996,19(1):73-77.
 Xu Xiufeng ,Zhang Pengzhou. Characterization of existing forms of oxygen ,nitrogen and sulfur by XPS [J]. Coal Conversion, 1996, 19(1):73-77.
- [21] Wang Jiqian ,Li Chuan ,Zhang Longli ,et al. The properties of asphaltenes and their interaction with amphiphiles [J]. Energy & Fuels 2009 ,23(4): 3625-3631.