



移动阅读

毛学锋,李军芳,钟金龙,等. 中低温煤焦油化学组成及结构的分子水平表征[J]. 煤炭学报, 2019, 44(3): 957-963. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2018.0599

MAO Xuefeng, LI Junfang, ZHONG Jinlong, et al. Composition and structure molecular characterizations of medium and low temperature coal tar[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(3): 957-963. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2018.0599

中低温煤焦油化学组成及结构的分子水平表征

毛学锋^{1,2}, 李军芳^{1,2}, 钟金龙^{1,2}, 史 权³, 颜丙峰^{1,2}, 刘 敏^{1,2}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013; 3. 中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102200)

摘 要: 以内蒙褐煤提质装置生产的中低温煤焦油为原料, 研究建立了中低温煤焦油自身结构-组成-性质的分子水平表征方法, 从宏观水平描述了中低温煤焦油的物理化学性质, 在分子层次上详细研究了中低温煤焦油及其不同馏程、不同性质亚组分的化学组成。首先将中低温煤焦油全馏分进行实沸点蒸馏分离为 16 个窄馏分并进行性质分析, 其次对 >180 °C 重质馏分通过酸碱萃取分离出酸性组分、碱性组分和中性组分, 并且中性组分在萃取色谱装置上分离获取 6 个特征亚组分; 利用 GC/MS 分析了其全馏分、窄馏分及各亚组分的分子结构特征。结果表明, 该煤焦油全馏分的水含量为 28%, 20 °C 时密度 1 003.7 kg/m³, 氧含量为 7.4%, <180 °C 馏分含量为 14.24%, <360 °C 馏分含量为 63.4%, 属一种典型的中低温煤焦油。中低温煤焦油的 <180 °C 轻质馏分的分子组成以苯、甲苯和二甲苯为主, 含有部分小分子烷烃和烯烃。在 >180 °C 重质馏分中, 其酸性组分占 27.6%, 碱性组分占 2.46%, 中性组分占 69.94%。中性组分中饱和分为 33.60%, 芳香分为 38.70%, 胶质占为 25.10%, 沥青质为 2.60%。且中间馏分和重质馏分中含有大量酚类化合物, 其分子结构类型以芳烃为主, 同时存在长链正构烷烃。中低温煤焦油中含有大量含氧化合物, 主要是酚类化合物, 以烷基苯酚类为主, 在 160~280 °C 相对丰度较高, 少部分以酮类化合物存在。

关键词: 褐煤提质; 中低温煤焦油; 分子水平; 亚组分; 酚类化合物

中图分类号: TQ536

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2019)03-0957-07

Composition and structure molecular characterizations of medium and low temperature coal tar

MAO Xuefeng^{1,2}, LI Junfang^{1,2}, ZHONG Jinlong^{1,2}, SHI Quan³, YAN Bingfeng^{1,2}, LIU Min^{1,2}

(1. Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102200, China)

Abstract: A molecular level characterization method for investigating composition and structure of medium and low temperature coal tar derived from Inner Mongolia lignite upgrading plant has been developed in this paper. The physical and chemical properties of medium and low temperature coal tar was described from macro level. The medium and low temperature coal tar and its chemical composition under different distillation ranges and subcomponent of different natures was investigated from molecular level. Firstly, the whole fraction of medium-low temperature coal tar was separated into 16 narrow fractions by real boiling distillation, and analyzed on their properties. Secondly, the acidic fraction, the alkaline component and the neutral component were separated by acid-base extraction for the >180 °C heavy

收稿日期: 2018-05-03 修回日期: 2018-11-11 责任编辑: 常明然

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0602403); NSFC-山西省煤基低碳联合基金资助项目(U1610221)

作者简介: 毛学锋(1980—), 男, 湖北荆州人, 副研究员。E-mail: 13810146171@qq.com

fraction, and the neutral component was separated on the extraction chromatographic apparatus to obtain six characteristic subcomponents. The compositions and molecular structures of full-range fractions, narrow fractions and sub-fractions were analyzed by GC/MS. Results show that the water content of all coal tar fraction is 28%, at 20 °C, the density is 1 003.7 kg/m³, the oxygen content is 7.4%, and the fraction content (<180 °C) is 14.24%, and the fraction content (<360 °C) is 63.4%. This indicates that it is a typical medium and low temperature coal tar. The molecular compositions of light fractions (<180 °C) mainly comprise benzene, toluene and xylene, with some small molecular alkanes and olefins. In heavy distillate (>180 °C), acidic compound accounts for 27.6%, basic component 2.46%, neutral component 69.94%. In neutral components, Saturation is 33.60%, aromatic 38.70%, gelatine 25.10%, asphaltene 2.60%. The intermediate and heavy fractions also contain a large number of phenolic compounds, with aromatic hydrocarbons as main molecular structure, and long-chain n-alkanes as well. Medium and low temperature coal tar contains a large number of oxygenated compounds, mainly phenolic compounds, alkyl phenols, which are relatively abundant at 160–280 °C, and also contains a few number of ketones.

Key words: lignite upgrading; medium and low temperature coal tar; molecular level; subfractions; Phenolic compounds

国内石油的供需矛盾,已成为制约我国经济高质量发展和能源战略安全的主要因素。结合我国“富煤、缺油、少气”能源禀赋特点,通过煤炭清洁利用与高效转化促进原料多元化保证石油供应,具有重要的现实和战略意义^[1-3]。煤炭干馏热解^[4-6]、高温焦化^[7-8]、固定床气化^[9-10]、流化床气化^[11]和加氢气化^[12]等不同转化过程(包括现代煤化工和传统煤化工)均可产生相当数量的煤焦油。根据煤加工过程的不同,所得到的煤焦油通常被分为低温、中温和高温煤焦油。随着近几年我国大型煤化工产业的发展,中低温煤焦油的产量也大幅增加,其加工利用水平已成为影响煤化工技术经济性的重要因素^[13]。与高温煤焦油相比,中低温煤焦油未经过二次裂解和芳构化过程,脂肪烃和<350 °C轻质馏分含量高,且富含酚类化合物,具有明显的脂肪-极性特征,H/C原子比高,适宜加氢生产清洁燃料和化学品^[14-17]。同时因金属含量高、胶质和沥青质含量高且加氢过程中会成为生焦前驱体,易造成反应器结焦和催化剂失活^[14,18],上述本质特征决定了将现有石油化工技术直接用于中低温焦油加工具有一定的不确定性,仍需从分子层面深入认识中低温煤焦油的性质组成与分子结构特征。

近年来,研究者针对中低温煤焦油的结构-组成-性质与其沥青质在加氢过程中的分子结构变化进行了大量的研究^[4,6,9,19-22],但以上方法具有一定的适用范围,且多为传统的油品分析表征手段,仅从宏观水平描述了其物理化学性质和族组成分离、在实际过程中存在如含氧化合物过多难以通过4组分分析表征其组成、轻质组分过多无法直接使用柱色谱按照极性分离等问题。目前,炼油行业已导入“分子炼油”理念,真正实现了对原油的分子级表征、生产流

程的分子级模拟优化、油品的分子级调合优化和其加工过程的极致精细化管理^[23-26],借鉴石油行业先进的定量描述与表征方法,为建立基于中低温煤焦油自身结构组成特点的分子水平表征新方法提供了理论与应用基础。

为此,笔者建立了一套基于分子水平的中低温煤焦油自身结构-组成-性质的表征新方法。从宏观水平描述了中低温煤焦油的物理化学性质,在分子层次上详细研究了中低温煤焦油及其不同馏程、不同性质亚组分的化学组成。首先将中低温煤焦油全馏分进行实沸点蒸馏分离为16个窄馏分和性质全评价,其次对<180 °C轻质馏分直接通过气相色谱分析单体化合物组成,>180 °C重质馏分通过酸碱萃取分离出酸性组分、碱性组分和中性组分,同时中性组分在萃取色谱装置上分离不同极性化合物,获取6个特征亚组分。最后利用GC/MS联用仪研究了中低温煤焦油及各亚组分的分子结构特征。

1 实验部分

1.1 实验原料

所用原料为内蒙古某企业霍林河褐煤热解提质装置生产的煤焦油,其基本性质见表1。从表1可知,其在20 °C时密度为1.003 7 g/cm³,属一种典型的中低温煤焦油。该煤焦油氧含量较高,为7.4%,酸值较大;水含量为28%,加工前需进行脱水预处理。

1.2 馏程分析与实沸点蒸馏分离

中低温煤焦油全馏分的馏程分析采用气相色谱模拟蒸馏法测定。使用荷兰AC公司在Agilent公司6890型气相色谱仪上改造的高温模拟仪,详细烃类

分析处理软件(DHA Plus), AC 8612 Fugacity 模型, 可使模拟蒸馏温度达到 750 °C, 远远超实沸点蒸馏的上限温度。

采用 5 L 实沸点蒸馏装置对中低温煤焦油进行精密窄馏分切割蒸馏分离, 蒸馏实验按照 ASTM D 2892-03a 标准规定操作, 以 20 °C 为间隔, 从 80 ~ 360 °C 获取 16 个窄馏分样品, 分别为 IBP ~ 80, 80 ~

100, 100 ~ 120, 120 ~ 140, 140 ~ 160, 160 ~ 180, 180 ~ 200, 200 ~ 220, 220 ~ 240, 240 ~ 260, 260 ~ 280, 280 ~ 300, 300 ~ 320, 320 ~ 340, 340 ~ 360 和 >360 °C。

1.3 重质馏分酸碱萃取分离

将实沸点蒸馏装置切取 >180 °C 重质馏分, 通过酸碱萃取分离出酸性组分、碱性组分和中性组分, 其酸碱萃取的操作流程如图 1 所示。

表 1 中低温煤焦油的基本性质

Table 1 Properties of medium and low temperature coal tar

密度(20 °C)/ (g · cm ⁻³)	黏度(80 °C)/ (mm ² · s ⁻¹)	酸值 mgKOH/g	残炭/%	水分/%	甲苯不溶 物/%	凝点/°C	正庚烷不 溶物/%		
1.003 7	3.24	2.72	5.18	28.0	0.24	10	4.68		
元素含量/%					金属含量/10 ⁻⁶				
C	H	S	N	O	Ni	Fe	Na	Ca	Al
82.86	8.98	0.35	0.41	7.40	2.0	31.4	16.2	13.5	3.1

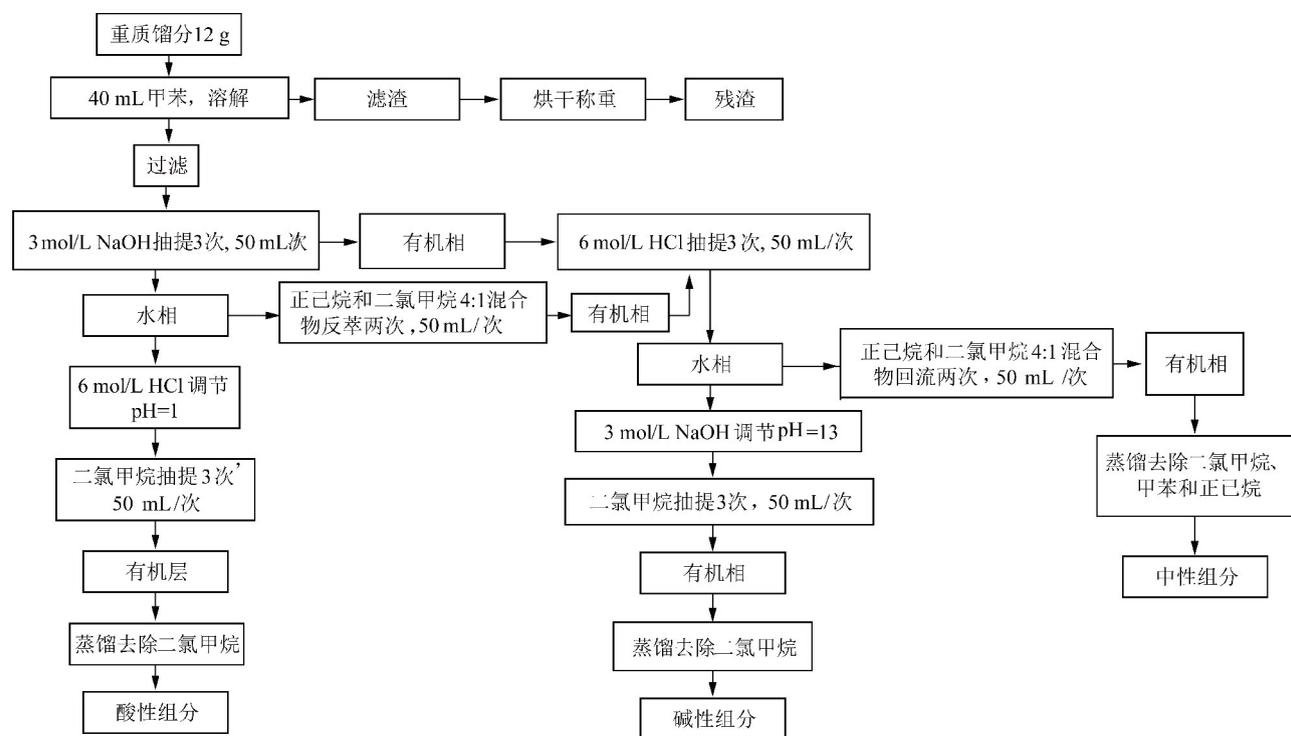


图 1 重质馏分酸碱萃取流程

Fig. 1 Flow chart of basic and acid extraction of the heavy oil fractions

1.4 中性组分萃取色谱分离

对图 1 所得到的中性组分, 首先通过石油化学领域的 4 组分分析方法(RIPP 10-90)评价其族组成, 其次在萃取色谱装置上用不同溶剂洗脱分离为多个亚组分, 不同极性化合物得以分离。萃取色谱的原理示意如图 2 所示。具体过程为: 一次装入 1 g 中性组分样品, 担载硅胶 20 g, 色谱柱段硅胶 35 g。使用的溶剂类型和用量见表 2。

表 2 萃取色谱使用分离条件

Table 2 Separation conditions for the extrography

序号	溶剂	体积/mL
1	环己烷	100
2	环己烷/甲苯(1:1)	230
3	甲苯/二氯甲烷(1:1)	100
4	二氯甲烷	150
5	乙醚/甲醇(9:1)	165
6	甲醇	100

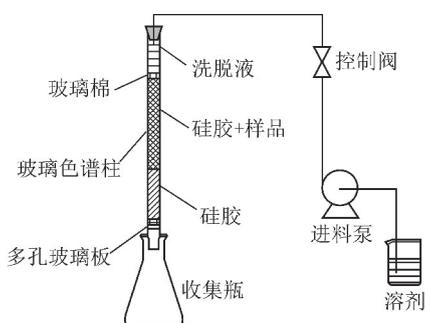


图2 不同溶剂洗脱的萃取色谱分离示意

Fig. 2 Sketch map of the extrography using different solvents

1.5 气相色谱-质谱联用组成分析

美国热电公司 Trace 2000 GC-MS 色谱仪,配置火焰离子(FID)和质谱(MS)检测器,HP5-MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英管毛细柱。进样口温度均为300℃,升温程序:40℃保持10 min,4℃/min升至300℃,保持15 min。质谱:美国热电公司DSQ四极质谱仪,EI电离源,电子能量70 eV,灯丝电流300 μA,倍增器电压1 100 V,离子源温度250℃,全扫描质量范围35~500 amu,扫描周期0.5 s。定性采用NIST2008标准谱库计算机检索,谱库难于确定的化合物则依据GC保留时间、主要离子峰、特征离子峰等与其他色谱和质谱资料对照解析。

2 结果与讨论

2.1 实沸点蒸馏分离

中低温煤焦油全馏分的蒸馏曲线如图3所示,结果表明:实沸点蒸馏可得到<360℃的15个窄馏分,中低温煤焦油全馏分的实沸点蒸馏与其模拟蒸馏,两者结果接近。<180℃轻质馏分收率较低,约占中低温焦油全馏分的14.24%,180~360℃馏分收率为49.16%,>180℃重质馏分累计收率为85.76%。模拟蒸馏的最高温度接近700℃,但其蒸馏累计收率仅92%,仍有部分柱子残留损失。

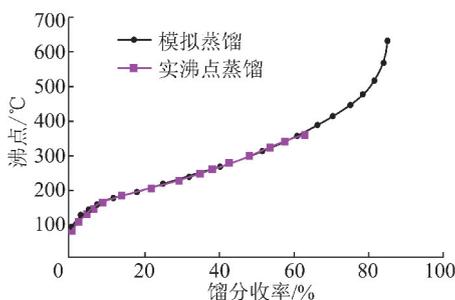


图3 中低温煤焦油的蒸馏曲线

Fig. 3 Distillation curves of medium and low temperature coal tar

2.2 重质馏分酸碱萃取分离

如图1所示,对实沸点蒸馏切取的>180℃重质馏分,经酸碱萃取得到各组分收率见表3。在>180℃重质馏分中,其酸性组分占27.6%,碱性组分占2.46%,中性组分占69.94%。

表3 重质馏分酸碱萃取分离结果

Table 3 Component distribution of basic and acid extraction of the heavy oil fractions

>180℃重质馏分/%	酸碱萃取组分(以>180℃重质馏分质量计)/%		
	酸性组分	碱性组分	中性组分
86.01	27.60	2.46	69.94

数据表明:中性组分是中低温煤焦油>180℃重质馏分的主要组成部分,占中低温煤焦油全馏分60.16%。

2.3 中性组分萃取色谱分离

中性组分的4组分组成分析及不同溶剂洗脱萃取分离收率详见表4和5。

表4 中性组分4组分分析结果

Table 4 Results of neutral component four component analysis

中性组分/%	4组分分析(以中性组分质量计)/%			
	饱和分	芳香分	胶质	沥青质
69.94	33.70	38.80	25.10	2.60

表5 萃取色谱各亚组分收率

Table 5 Yield of subcomponents in Extraction Chromatography

序号	溶剂	各亚组分收率/%	类别	备注
1	环己烷	24.92	饱和烃+烯烃类	1号亚组分
2	环己烷/甲苯	48.33	芳烃类	2号亚组分
3	甲苯/二氯甲烷	2.11	中性含氮化合物类	3号亚组分
4	二氯甲烷	8.70	脂肪酮类	4号亚组分
5	乙醚/甲醇	13.49	芳香族酮类	5号亚组分
6	甲醇	2.45	酯类化合物	6号亚组分

数据表明:中性组分采用不同极性溶剂洗脱萃取色谱方法可有效分离出6个亚组分。其6个亚组分的相对含量差异很大,1号,2号,4号,5号4个亚组分含量较高,其中最高的是第2个亚组分,占总量48.33%。根据不同溶剂性质进行归类,第1个亚组分由环己烷冲出,其对应组成为烷烃和烯烃类化合物;第2个亚组分主要是芳烃类,为48.33%,高于按照传统4组分分析方法得到的芳烃含量,为38.80%;4号,5号亚组分中主要是酮类化合物;6号

亚组分主要酯类化合物。

2.4 中低温煤焦油全馏分的分子结构特征

中低温煤焦油全馏分 GC-MS 总离子流色谱图如图 4 所示。由于色谱分析采用程序升温方法,图中横坐标自左向右对应化合物沸点逐渐升高,保留时间 20 min 以前为低沸点烃类,包含 $C_4 \sim C_9$ 的烷烃和少量烯烃,最主要的化合物是苯、甲苯和二甲苯。酚类化合物在 GC-MS 色谱图中非常明显,烷基苯酚丰度高且分布范围较宽,同时鉴定出了茛满酚、萘酚、联苯酚等酚类化合物,苯酚类化合物 GC-MS 谱图如图 5 所示。萘系芳烃占较大比例,较大分子的萘系化合物及 3-5 环的芳烃与其它化合物共溢出,在总离子流色谱图上难以识别,几种规则芳烃的 GC-MS 谱图如图 6 所示。正构烷烃分布在整个色谱保留时间范围内,其碳原子数在 $C_4 \sim C_{30}$ 连续分布。中低温煤焦油不仅存在长链烷烃系列,芳烃化合物的侧链长度分布范围也比较宽,如烷基苯侧链长度超过 C_{20} (图 7)。

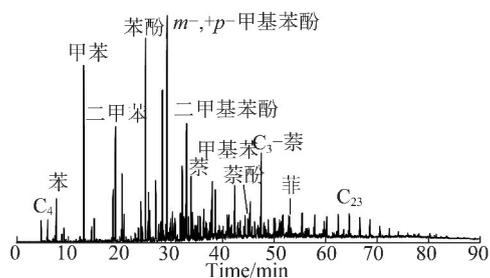


图 4 中低温煤焦油全馏分 GC-MS 总离子流色谱

Fig. 4 GC-MS chromatogram of medium and low temperature coal tar

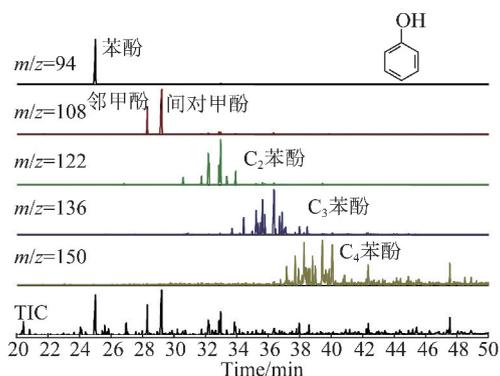


图 5 酚类化合物的 GC-MS 色谱

Fig. 5 GC-MS chromatograms of phenolic compounds

2.5 窄馏分的分子结构特征

中低温煤焦油实沸点蒸馏获取的各窄馏分总离子流色谱图如图 8 所示。

数据表明:随馏分变重,窄馏分色谱峰逐渐向右侧(长保留时间)移动,各窄馏分组成相对中低温煤焦油全馏分简单,相邻各窄馏分间化合物组成存在一定重叠。烷基苯类芳烃化合物是 $<180^\circ\text{C}$ 馏分的主要

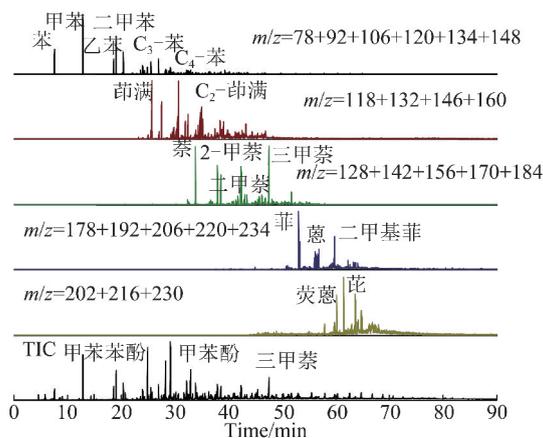


图 6 芳香族化合物的 GC-MS 色谱

Fig. 6 GC-MS chromatograms of primary aromatic compounds

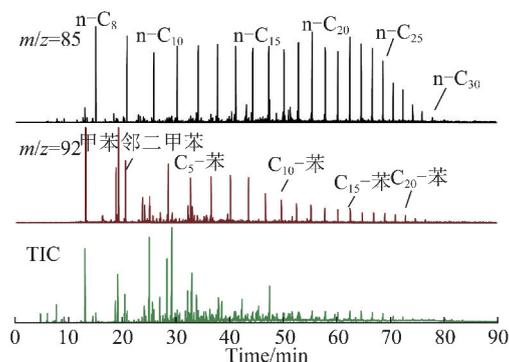


图 7 正构烷烃和烷基苯的 GC-MS 色谱

Fig. 7 GC-MS chromatograms of normal alkanes and alkyl benzenes

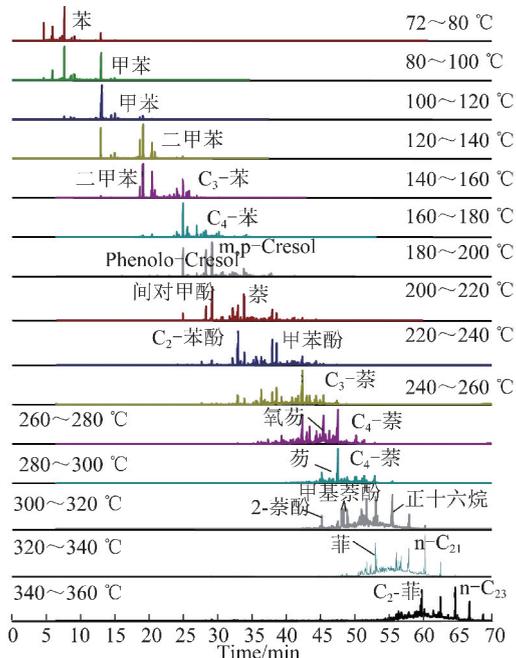


图 8 各窄馏分总离子流 GC-MS 色谱

Fig. 8 Total ion chromatograms of narrow distillate fractions of medium and low temperature coal tar

成分,苯分布在 IBP ~ 100 °C 的两个馏分中,100 ~ 120 °C 馏分中甲苯高度富集,120 ~ 140 °C 为甲苯和二甲苯,140 ~ 160 °C 为二甲苯和 C₃ 烷基苯,160 ~ 180 °C 苯酚含量较高,但烷基苯占更大比例。160 ~ 240 °C 馏分段色谱峰中苯酚类化合物十分突出,苯酚最早出现在 140 ~ 160 °C 馏分中,在 160 ~ 180 °C 馏分中相对含量最高,而 180 ~ 200 °C 馏分中酚类化合物相对丰度最高,以苯酚和甲基苯酚为主,200 ~ 240 °C 之间苯酚类和萘类化合物共存。240 ~ 300 °C 之间主要色谱峰对应芳烃类化合物,包括烷基萘、二苯并呋喃、茚等化合物。300 ~ 360 °C 馏分中仍以芳烃为主,仍存在相对丰度很高的正构烷烃类化合物。

2.6 中性组分萃取色谱各亚组分的分子结构特征

中性组分萃取色谱分离得到的 6 个亚组分的总离子流色谱图如图 9 所示。

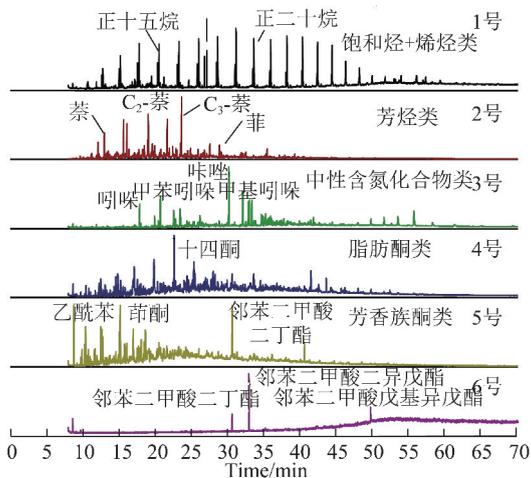


图 9 中性组分萃取色谱亚组分总离子流 GC-MS 色谱
Fig. 9 Total ion chromatograms of sub-fractions obtained by extrography from the neutral fraction of medium and low temperature coal tar

从图 9 可看出:1 号亚组分以正构烷烃和烯烃为主,分子结构类型主要为 C₁₅ ~ C₂₀ 正构烷烃;2 号亚组分为芳烃化合物,以 2-3 环的萘和菲系芳烃为主;3 号亚组分中富含非碱性氮化物,主要分子结构类型为烷基吲哚和烷基咪唑;4 号亚组分组成比较复杂,可鉴定化合物主要是脂肪酮类,如十四酮类;5 号亚组分中以芳香酮为主,分子结构类型为茚酮类;6 号亚组分中只有 3 个邻苯二甲酸酯类同分异构体(邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异戊酯和邻苯二甲酸戊基异戊酯)的色谱峰,该类化合物普遍存在于塑料容器,可能来源于盛装煤焦油的塑料桶。

3 结 论

(1) 内蒙褐煤热解提质装置生产的煤焦油水含

量为 28%,需进行脱水预处理;在 20 °C 时的密度为 1 003.7 kg/m³,与水接近,属于典型的中低温煤焦油;氧含量较高,酸值较大,<360 °C 馏分占总焦油 63.4%,是一种相对较易加工的煤焦油。

(2) 建立了一种中低温煤焦油组成及结构的分子水平表征方法。首先从宏观水平描述其全馏分的物理化学性质,然后进行实沸点蒸馏分离为 16 个窄馏分,其次对 >180 °C 重质馏分通过酸碱萃取分离出酸性组分、碱性组分和中性组分;中性组分在萃取色谱装置上分离获取 6 个特征亚组分;利用 GC/MS 分析了其全馏分、窄馏分及各亚组分的分子结构特征。

(3) 中低温煤焦油的轻质馏分(<180 °C 轻质馏分)组成以苯、甲苯和二甲苯为主,含有部分小分子烷烃和烯烃;中间馏分油和重质馏分油中含有大量酚类化合物,芳烃含量较高,同时存在长链正构烷烃;焦油中含有大量含氧化合物,主要是酚类化合物,以烷基苯酚类为主,在 160 ~ 280 °C 温度范围内相对丰度较高,少部分以大量酮类化合物存在。

参考文献(References):

- [1] 袁亮,张农,阚甲广,等.我国绿色煤炭资源量概念、模型及预测[J].中国矿业大学学报,2018,47(1):1-8.
YUAN Liang, ZHANG Nong, KAN Jiaguang, et al. The concept, model and reserve forecast of green coal resources in china [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2018, 47(1):1-8.
- [2] 李振宇,黄格省.推动我国能源生产革命的途径分析[J].化工进展,2015,34(10):3521-3528.
LI Zhenyu, HUANG Gesheng. Analysis on ways to promote energy production revolution in China [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(10):3521-3528.
- [3] 丁郡瑜.中国煤制油产业现状与发展环境分析[J].国际石油经济,2017,25(4):45-49.
DING Junyu. Status and development environment of China's CTL industry [J]. International Petroleum Economics, 2017, 25(4):45-49.
- [4] 王汝成,孙鸣,刘巧霞,等.陕北中低温煤焦油中酚类化合物的提取与 GC/MS 分析[J].煤炭学报,2011,36(4):664-669.
WANG Rucheng, SUN Ming, LIU Qiaoxia, et al. Extraction and GC/MS analysis of phenolic compounds in low temperature coal tar from Northern Shaanxi [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(4):664-669.
- [5] 孙智慧,李稳宏,马海霞,等.中低温煤焦油重组分离与表征[J].煤炭学报,2015,40(9):2187-2192.
SUN Zhihui, LI Wenhong, MA Haixia, et al. Separation and characterization of middle and low temperature coal tar heavy fraction [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(9):2187-2192.
- [6] 范建锋,张忠清,姚春雷,等.中温煤焦油加氢生产清洁燃料油试验研究[J].煤炭学报,2013,38(10):1868-1872.
FAN Jianfeng, ZHANG Zhongqing, YAO Chunlei, et al. Study on hydrogenation of medium temperature coal tar to clean fuel [J]. Journal

- of China Coal Society, 2013, 38(10):1868-1872.
- [7] 史强, 张忠孝, 曹先常, 等. 高温煤焦油黏温特性的测定与分析[J]. 煤炭学报, 2014, 39(11):2335-2339.
SHI Qiang, ZHANG Zhongxiao, CAO Xianchang, et al. Measuring and analyzing on viscosity-temperature characteristic of high temperature coal tar[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(11):2335-2339.
- [8] 邓文安, 孔振伟, 李传, 等. 高温煤焦油中的固体颗粒对其临氢热反应生焦的影响[J]. 煤炭学报, 2017, 42(12):3286-3291.
DENG Wen'an, KONG Zhenwei, LI Chuan, et al. Effect of solid particles in high temperature coal tar on coke formation in thermal reaction at hydrogen atmosphere[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(12):3286-3291.
- [9] 刘志云. 云南解化集团鲁奇法中低温煤焦油的组成分析[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2009, 31(6):608-615.
LIU Zhiyun. Composition analysis of moderate-low temperature coal tar produced with Lurgi method by Yunnan Jiehua Company[J]. Journal of Yunnan University, 2009, 31(6):608-615.
- [10] 高玉安. 煤焦油加氢技术在鲁奇气化工艺上的应用[J]. 广东化工, 2012, 39(6):112-113.
GAO Yun'an. The application of coal tar hydrogenation on the lurgi gasifier technology[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(6):112-113.
- [11] 王芳, 曾玺, 孙延林, 等. 两段流化床中半焦催化脱除焦油特性[J]. 化工学报, 2017, 68(10):3762-3769.
WANG Fang, ZENG Xi, SUN Yanlin, et al. Characteristics of char catalytic reforming of tar in two-stage fluidized bed[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2017, 68(10):3762-3769.
- [12] 毕继诚, 曲旋, 严帅, 等. 一种煤催化加氢气化生产甲烷和轻质焦油的方法[P]. 中国专利:201710221463.4, 2017.
- [13] 高晋生. 煤的热解、炼焦和煤焦油加工[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
- [14] 张晓静. 中低温煤焦油加氢技术[J]. 煤炭学报, 2011, 36(5):840-844.
ZHANG Xiaojing. Hydrogenating process for coal tar from mid-low-temperature coal carbonization[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(5):840-844.
- [15] 石振晶, 方梦祥, 唐巍, 等. 多联产煤焦油加氢制取汽柴油试验研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(S1):219-224.
SHI Zhenjing, FANG Mengxiang, TANG Wei, et al. Hydrofining of wide range distillate derived from multi-generation coal tar[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(S1):219-224.
- [16] 姜广策, 张生娟, 王永刚, 等. 低温煤焦油中特定芳烃组分的选择性分离[J]. 化工学报, 2015, 66(6):2131-2138.
JIANG Guangce, ZHANG Shengjuan, WANG Yonggang, et al. Selective separation of aromatic hydrocarbons from low temperature coal tar[J]. CIESC Journal, 2015, 66(6):2131-2138.
- [17] 邓文安, 郭瑞龙, 李传, 等. 中/低温煤焦油悬浮床加氢前后的组成变化[J]. 煤炭学报, 2016, 41(S1):235-240.
DENG Wen'an, GUO Ruilong, LI Chuan, et al. Composition change of medium and low temperature coal tar before and after the slurry-bed hydrocracking[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(S1):235-240.
- [18] ANCHEYTA J, CENTENO G, TREJO F, et al. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents[J]. Energy & Fuels, 2002, 16:1121-1127.
- [19] 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.
- [20] 裴亮军, 李冬, 袁扬, 等. 不同正构烷烃溶剂沉淀中低温煤焦油沥青质的结构组成变化规律[J]. 化工进展, 2017, 36(6):2101-2108.
PEI Liangjun, LI Dong, YUAN Yang, et al. Composition and structural changes of low temperature coal tar asphaltenes precipitated in different n-alkane solvents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(6):2101-2108.
- [21] 孙智慧, 柴晓华, 张卫红, 等. 中低温煤焦油加氢过程中沥青质组成与性质[J]. 化学反应工程与工艺, 2016, 32(6):547-552.
SUN Zhihui, CHAI Xiaohua, ZHANG Weihong, et al. The compositions and properties of asphaltene from the medium and low temperature coal tar during hydrogenation process[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2016, 32(6):547-552.
- [22] 郑仲, 于英民, 胡让, 等. 神木中低温煤焦油酚类物质的分离与利用[J]. 煤炭转化, 2016, 39(1):67-70.
ZHENG Zhong, YU Yingmin, HU Rang, et al. Separation and utilization of phenolic compounds in shenmu Low-temperature coal tar[J]. Coal Conversion, 2016, 39(1):67-70.
- [23] 史权, 张霖宙, 赵锁奇, 等. 炼化分子管理技术:概念与理论基础[J]. 石油科学通报, 2016, 1(2):270-278.
SHI Quan, ZHANG Linzhou, ZHAO Suoqi, et al. Molecular management for petroleum refining: concepts and fundamentals[J]. Petroleum Science Bulletin, 2016, 1(2):270-278.
- [24] 吴青. 石油分子工程及其管理的研究与应用(I)[J]. 炼油技术与工程, 2017, 47(1):1-9.
WU Qing. Molecular management for petroleum refining: Concepts and fundamentals research on molecular engineering and molecular management for petroleum and its applications(Part I)[J]. Petroleum Refining Engineering, 2017, 47(1):1-9.
- [25] 田松柏, 龙军, 李长秀, 等. 石油轻馏分的分子水平表征技术研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(4):595-603.
TIAN Songbai, LONG Jun, LI Changxiu, et al. Research advance on analytical techniques of the petroleum light fractions at the molecular level[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2017, 33(4):595-603.
- [26] 田松柏, 龙军, 刘泽龙, 等. 分子水平重油表征技术开发及应用[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(2):282-291.
TIAN Songbai, LONG Jun, LIU Zelong, et al. Development and application of analytical techniques on heavy oil at the molecular level[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2015, 31(2):282-291.