

## 述 评

## 煤焦油分离方法及组分性质研究现状与展望

谷 小 会<sup>1,2</sup>

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013;2. 煤炭资源高效开发与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

**摘 要:**为促进煤焦油加工向大型化、清洁化、精细化和环境友好型方向发展,分析了典型的煤焦油加工方式的加工路线,从溶剂萃取法、蒸馏法、膜分离和结晶法等方面阐述了煤焦油组分主要分离方法,并对煤焦油中分离的各典型组分性质进行分析,如酸碱组分、酚类组分、芳烃组分、盐基组分和重质组分等在煤焦油中的含量、化合物种类以及分子结构特征等。结合煤焦油加工方式,提出行业发展特点与不足之处。传统高温煤焦油的加工路线、中低温煤焦油加氢提质路线、煤焦油中高附加值化学品抽提及加氢提质的综合加工路线是4种典型的煤焦油加工方式。煤焦油综合利用加工路线是更为优化的加工利用路线。从煤焦油深加工路线的开发和优化历程看,一般优先提取煤焦油中高附加值的化学品,对抽余组分进一步深加工是对煤焦油利用的有效补充和升级。最后指出应加强煤焦油的基础研究,开发绿色、高效的煤焦油综合加工技术,根据不同种类的煤焦油进行多角度、多层次的系统研究,并逐步建立煤焦油的基础数据库。

**关键词:**煤焦油;分离;组分性质;加工路线

中图分类号:TQ520

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2018)04-0001-06

## Status and prospect of separation methods and composition characteristics of coal tar

GU Xiaohui<sup>1,2</sup>

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

**Abstract:** In order to promote the deep processing of coal tar to the direction of large-scale, clean, refined and environment-friendly, route of typical coal tar processing methods were studied. The present situation of the main separation methods of coal tar components was described in the aspects of distillation, membrane separation, crystallization, and so on. The properties of typical components in coal tar were analyzed, including the contents, types and molecular structure characteristics of acid and alkali components, phenolic components, aromatics components, salt base components and heavy components in coal tar. Combined with the processing methods of coal tar, the characters and shortcomings of the development of the industry were put forward. Four typical coal tar processing methods includes traditional high temperature coal tar processing route, medium and low temperature coal tar hydrotreating route, coal tar high added value chemical extraction and hydrotreating process route. Processing route of comprehensive utilization of coal tar is better processing and utilization routes. According to development and optimization of coal tar deep processing route, it is generally preferable to extract high added value chemicals from coal tar, and then further processing of residual components is an effective complement and upgrading to coal tar utilization. The basic research of coal tar should be strengthened, and green and efficient comprehensive processing technology for coal tar should be developed. The multi-angle and multi-level systematic research of different kinds of coal tar should be research, and then gradually establish the basic database of coal tar.

收稿日期:2018-04-26;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18042601

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0602300);煤炭科学技术研究院科技发展基金资助项目(2017JC01)

作者简介:谷小会(1979—),女,四川阆中人,副研究员,从事煤炭转化及煤基油品清洁加工利用方面的研究工作。E-mail:410595917@qq.com

引用格式:谷小会.煤焦油分离方法及组分性质研究现状与展望[J].洁净煤技术,2018,24(4):1-6,12.

GU Xiaohui. Status and prospect of separation methods and composition characteristics of coal tar[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(4): 1-6, 12.

**Key words:** coal tar; separation; composition characteristics; processing route

## 0 引言

煤焦油是煤炭炼焦、兰炭生产、煤制气及褐煤热解等煤化工生产中伴生的大量高温、中温及低温副产品,是重要的不可再生资源,可从中提取酚、萘、蒽、吡啶和喹啉等高附加值产品<sup>[1]</sup>。近些年,我国煤焦油产能和产量逐年增加,2016年我国中低温煤焦油产量约950万t/a,高温煤焦油产量约2200万t/a,预计2020年,中低温煤焦油和高温煤焦油的产量将分别可达1500万t/a和2500万t/a。

由于煤焦油资源的特殊性,现有煤焦油深加工技术主要围绕2方面进行:①将煤焦油中易于抽提的化学品提取出来,可为化工、医药等行业提供原料或中间体<sup>[2-5]</sup>。②煤焦油加氢提质生产车用发动机燃料油或调和组分<sup>[6-8]</sup>。煤焦油加氢提质不仅可改变石油系燃料油的油品性质,还提高了煤焦油的附加值,市场潜力较大<sup>[9-10]</sup>。因此,煤焦油深加工技术今后仍将在能源和化工原料供应方面占重要地位,也利于煤焦油的回收利用。鉴于此,本文阐述了现有煤焦油的加工方式、分离方法及其不同组分特征的基础研究现状,并提出我国新型煤焦油深加工行业的不足之处和发展方向。

## 1 煤焦油的加工路线

煤焦油种类繁多,由于煤质、煤焦油生产工艺的不同,其性质具有较大差异。现有煤焦油的加工路线有4种:

1)传统高温煤焦油的加工路线。主要从高温煤焦油中提取化学品和生产沥青,其加工路线如图1所示,轻质组分为沸点 $\leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (或 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ )的组分,重质组分是指沸点 $\geq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (或 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ )的组分。

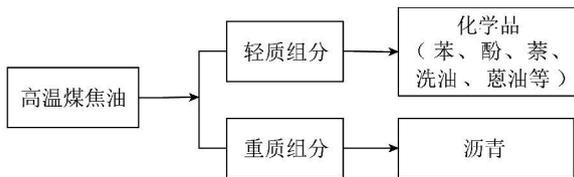


图1 传统高温煤焦油加工路线

Fig. 1 Processing route of traditional high temperature coal tar

2)中低温煤焦油加氢提质路线。主要是将中低温煤焦油进行加氢提质生产石脑油和柴油调和组分,其加工路线如图2所示。

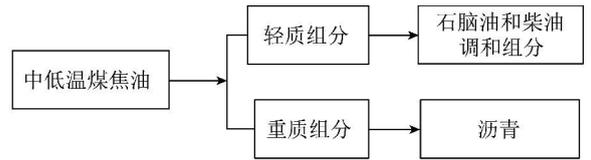


图2 中低温煤焦油加氢提质路线

Fig. 2 Hydrotreating route of medium and low temperature coal tar

3)煤焦油抽提高附加值化学品和加氢提质路线。将高温煤焦油和中低温煤焦油中轻质组分中的高附加值化学品抽提出来,并将其余轻质组分用于加氢提质生产石脑油和柴油调和组分(图3)。

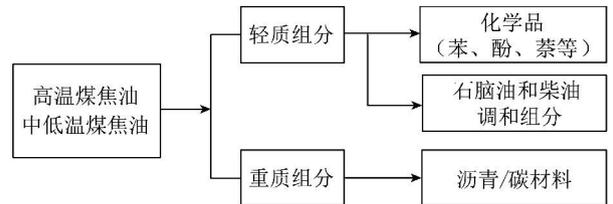


图3 煤焦油抽提高附加值化学品和加氢提质的加工路线

Fig. 3 Processing route of high added value chemicals extraction and hydrogenation from coal tar

4)煤焦油综合利用加工路线。这是更为优化的加工利用路线,抽提煤焦油轻质组分中高附加值化学品,对煤焦油中易于转化的重质组分加氢热裂化成轻质组分,将煤焦油中抽提化学品后的轻质馏分和重质组分加氢裂化生成的轻油一同进行加氢提质,大幅提高轻质油品产量,煤焦油中不易转化的重质组分转化成沥青,丰富了产品种类(图4)。

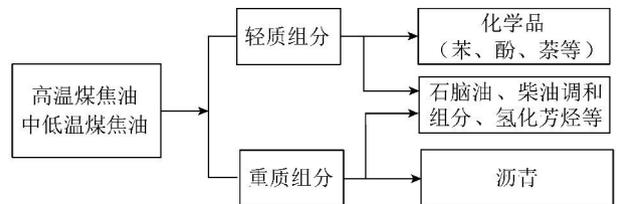


图4 煤焦油综合利用的加工路线

Fig. 4 Processing route of comprehensive utilization of coal tar

从煤焦油深加工路线的开发和优化历程看,一般优先提取煤焦油中高附加值的化学品,对抽余组分进一步深加工是对煤焦油利用的有效补充和升级。随着所抽提化学品种类的增多和深加工处理方式的多样化,以及煤焦油加氢制取燃料油技术的大力发展,每年相当数量的煤焦油转化为汽油、柴油、煤油等燃料油产品或调和组分,丰富了煤焦油衍生产品的种类,提高了煤焦油的附加值。

## 2 煤焦油组分的分离方法

煤焦油中化合物众多,组分复杂,为获取目标产品,其相应的分离方法也较多,如溶剂萃取法(包括无机溶剂和有机溶剂萃取法)、蒸馏法、超临界萃取法、膜分离法、结晶分离法和层析法等<sup>[2-3]</sup>,其中工业应用最广的是溶剂萃取法和蒸馏法。

### 2.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是最常用方法,其原理是根据煤焦油中化合物的酸碱特征或不同化合物组分在不同溶剂中的溶解度不同,达到分离煤焦油组分的目的。

1) 酸碱分离法。结合煤焦油中化合物的酸碱特征,利用无机强酸或无机强碱溶液将其分离为酸性组分、中性组分和碱性组分。对于高温煤焦油,最常用的方法是碱洗提酚法。研究表明<sup>[9]</sup>,中低温煤焦油的中性组分含量最高,约占煤焦油全馏分的70%,酸性组分约占25%,其余为碱性组分;高温煤焦油的中性组分含量最高,酸性组分含量占比<10%,以盐基化合物为主的碱性组分含量更少,一般在3%以下。

2) 有机溶剂分离法。煤焦油中不同组分在有机溶剂中的溶解度不同,利用不同有机溶剂将煤焦油分成若干组分。煤焦油萃取分离中常用的溶剂有甲醇、乙醇、正己烷、正庚烷、甲苯、四氢呋喃、石油醚、丙酮等。

李克健等<sup>[3]</sup>利用不同溶剂将煤焦油层析分离成饱和烃组分、芳香组分、轻极性物组分和重极性组分。姜广策等<sup>[4]</sup>以N,N-二甲基甲酰胺和甲酰胺为萃取剂,对210~340℃脱酚馏分油中的芳烃组分进行分离和精制,芳烃收率达95%。马鸿雷<sup>[5]</sup>以石油醚、甲醇、丙酮、丙酮/二硫化碳溶剂进行萃取和多次分级萃取,并对比了不同溶剂与萃取次数对煤焦油萃取能力的影响。黄志雄等<sup>[11]</sup>以甲醇和石油醚为萃取剂,萃取液中富集了大量的芳香烃类化合物。唐世波等<sup>[12]</sup>以二甲苯和溶剂油为萃取剂,对高温煤焦油中的喹啉不溶物(QI)进行分离研究,精制焦油收率为75.48%,QI脱除率为87.7%。高平强等<sup>[13]</sup>以丙三醇水溶液为萃取剂,对中低温煤焦油轻油中的酚类进行超声萃取,萃取率达93.9%。

### 2.2 蒸馏法

煤焦油是非理想的混合溶液,含有大量沸点相近和恒沸点的化合物,通常不易采用蒸馏法从煤焦油中分离出纯度很高的化合物。

传统高温煤焦油的加工工艺中,采用蒸馏法可将高温煤焦油分成轻油馏分、酚油馏分、洗油馏分、一萘油馏分、二萘油馏分和沥青。精馏作为特殊的蒸馏方法,也常用于从煤焦油中提取高纯度的甲基萘、精萘等多种化工原料。

借鉴石油的实沸点蒸馏法,结合煤焦油自身特点,可将各种煤焦油切割成若干窄馏分,如初馏点~170、170~210、210~230、230~300、300~360及>360℃等馏分油组分,再针对不同馏分油的特点进行相应的性质研究和模拟计算,从而可为煤焦油的加工利用提供更为详细的基础数据<sup>[14-15]</sup>。煤焦油的馏分分布通常受煤质特点、煤焦油来源、生产过程中煤焦油的收集方式以及煤焦油收集时的工艺条件等因素影响,表1为几种典型煤焦油的馏分油分布。

表1 典型煤焦油的馏分油分布

Table 1 Fraction distributions of typical coal tar

馏分油温度/℃	典型低温煤焦油收率/%	典型中温煤焦油收率/%	典型高温煤焦油收率/%
<170	7.2	2.6	1.2
170~210	10.3	4.9	3.6
210~230	11.4	2.4	13.4
230~300	11.5	14.3	8.9
300~360	16.5	26.8	18.4
>360	40.2	49.0	54.5

### 2.3 结晶法

结晶法常用于对特定化学品的提纯分离。日本、前苏联和加拿大都有专利介绍<sup>[7]</sup>,采用溶剂结晶法可将萘含量75%左右的原料提纯,得到纯度90%、甚至99%以上的精萘。利用压力结晶法,可将70%的吡啶混合液提纯到99.5%以上的高纯度,通过改变压力,还可得到99.99%~99.9999%的吡啶。我国酒泉钢铁公司采用三段结晶工艺对萘油结晶,通过提高一萘油的含萘量和结晶温度,生产出质量分数40%以上的粗萘。

### 2.4 其他分离法

膜分离、低温共熔法是煤焦油组分分离中较为常用的方法,但由于其对处理原料的要求较高,因此主要应用于精细化学品的提纯。此外,还有超临界流体萃取(SFE)、柱层析等方法。

## 3 不同组分的性质特征

### 3.1 酸碱组分

通过酸洗碱提或碱洗酸提的方法可将煤焦油分

成中性组分、酸性组分和碱性组分。

煤焦油中性组分中化合物种类较多,以饱和烃和芳香烃类化合物为主。煤焦油中酸性组分以酚类化合物为主,但在中低温煤焦油的酸性组分还含有少量的脂肪酸和芳香酸类化合物。煤焦油碱性组分中的化合物主要是含氮杂原子的化合物,如吡啶类、苯胺、喹啉、异喹啉等<sup>[16]</sup>,中温煤焦油中,吡啶和甲基吡啶是碱性组分的主要组成部分。

虽然3个组分的主要化合物种类不同,但分子结构上均含有O、N和S等杂原子,特别是中低温煤焦油各组分,化合物难以得到有效分离,各组分中化合物重叠较为严重。

### 3.2 酚类组分

煤焦油中酚类化合物的提酚方法主要有碱洗提酚法、溶剂萃取法和压力结晶法,工业上常用碱洗提酚法,但由于该技术废水产量较高,正逐渐被淘汰。绿色环保的溶剂提酚技术已有所突破,虽然目前工业应用较少,但随着技术发展,将会成为未来主要的提酚技术之一<sup>[17]</sup>。

现有研究表明<sup>[18-19]</sup>,高温煤焦油中的酚类化合物含量占全馏分煤焦油的3%~5%,中低温煤焦油中的酚类化合物占6%~8%。采用气质联用仪(GC-MS)对煤焦油或其馏分油的酸性组分进行再分离,可以定性分析近百种酚类化合物,但利用气相色谱进行准确定量的酚类化合物种类仅有30种左右。2种方法都是采用气相色谱的外标法,可定量分析的酚类化合物见表2。其中方法1是针对煤焦油原料中的酚类化合物的定量<sup>[20]</sup>,方法2是适用于焦化产物中酚类产品组成测定的分析方法(GB/T 2601—2008)。由于煤焦油种类多,样品预处理、酚类组分含量和单体酚类化合物的分析方法有较大区别,因此分析结果差异大,数据可比性稍差。

### 3.3 芳烃组分

煤焦油中芳烃化合物种类繁多,一般采用质谱法和GC-MS进行定量,如萘的准确定量通常采用蒸馏-色谱法、毛细管气相色谱法、色谱-质谱法等<sup>[21-22]</sup>。

高温煤焦油和部分气化工艺的中温煤焦油中,苯、甲苯、萘、蒽、菲、荧蒽和芘等芳烃化合物的单体含量较高,其中萘约占高温煤焦油的10%,二甲基萘及其同系物含量也较高,蒽、芘、蒽和菲等在高温煤焦油中的含量通常高于1%。

中低温煤焦油中芳烃化合物的含量约占全馏分

煤焦油35%,其中约50%为单环芳烃(如烷基苯、茚满或者茚类化合物),其余50%为二环或三环芳烃化合物,以萘及其同系物、蒽及其蒽烯类化合物为主。中低温煤焦油中的单环芳烃或缩合芳烃化合物含量较少,绝大部分为含有甲基、乙基、丙基以及多个烷基取代侧链的芳烃化合物衍生物。

表2 煤焦油中酚类化合物常用的定量方法和化合物名称  
Table 2 Quantitative methods and phenolic compounds in coal tar

序号	方法1	方法2
1	苯酚	苯酚
2	邻甲酚	邻甲酚
3	间甲酚	对甲酚
4	对甲酚	间甲酚
5	2,3-二甲酚	2,4-二甲酚
6	2,4-二甲酚	2,5-二甲酚
7	2,5-二甲酚	2,3-二甲酚
8	2,6-二甲酚	3,5-二甲酚
9	3,4-二甲酚	对乙基酚
10	邻乙酚	间乙基酚
11	间乙酚	3,4-二甲酚
12	对乙酚	—
13	2,3,5-三甲酚/邻苯二酚	—
14	2,4,6-三甲酚	—
15	2,3,6-三甲酚	—
16	3,4,5-三甲酚	—
17	2-丙基酚	—
18	3-丙基酚	—
19	4-丙基酚	—
20	2-异丙基苯酚	—
21	3-异丙基苯酚	—
22	4-异丙基苯酚	—
23	间苯二酚	—
24	对苯二酚	—
25	5-茚醇	—
26	5,6,7,8-四氢-1-萘酚	—

### 3.4 盐基组分

煤焦油中盐基化合物也称为焦油碱,主要是杂环含氮化合物和芳香胺及其衍生物。杂环含氮化合物以吡啶、喹啉、吲哚、多环吡啶、菲啶及其衍生物为主,芳香胺及其衍生物以苯胺及其衍生物为主,在煤焦油的高沸点组分中,也发现有萘胺及其衍生物<sup>[3,7]</sup>。

在高温煤焦油中,吡啶、喹啉、异喹啉、吲哚等单体含氮杂环化合物,由于其通常在<300℃的馏分油中,采用精馏法、萃取法、碱熔法等即可进行分离提纯,并得到纯度较高的单体化合物。

中低温煤焦油中虽含少量的吡啶、喹啉、异喹啉等含氮杂环化合物,但多为甲基、乙基、丙基以及多个烷基取代侧链的含氮化合物。

实际生产过程中,能有效分离出的杂环含氮化合物相对较少,因此盐基化合物的研究和关注也相对较少。

### 3.5 重质组分

#### 3.5.1 沥青质

近年来对煤焦油中的沥青质,特别是中低温煤焦油沥青质的性质进行了大量研究。以陕北几种中低温煤焦油重质组分中的沥青质为研究对象,通过傅里叶红外光谱 FT-IR、核磁共振碳谱法<sup>13</sup>C-NMR、核磁共振氢谱法<sup>1</sup>H-NMR、XPS、X 射线衍射 XRD、扫描电子显微镜(SEM)和元素分析等进行表征,得出煤焦油中沥青质主要具有如下特征<sup>[23-27]</sup>:

1) 沥青质的平均相对分子质量在 500 ~ 1 000, 比石油沥青质小很多;

2) 沥青质主要结构为多环稠合芳香烃并富含杂原子,芳环上存在烷基取代基,芳香环上取代烷基的链长不一,甲基侧链相对较多;

3) 沥青质芳香环系以蒾位缩合为主,其表面官能团以 C—C、C—H、C—O 结构为主;

4) 沥青质表面的杂原子以 O 原子为主,其中含氧官能团主要为酚羟基和醚氧基,其中大部分为醚类结构(C—O—C);

5) 沥青质表面的 N 原子较少,含 N 官能团主要为吡啶、吡咯和胺类,以吡啶氮(N-6)和吡咯氮(N-5)为主,2 者摩尔分数之和>80%,吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)的摩尔分数比石油沥青质低;

6) 沥青质表面的 S 原子较少,含硫官能团中,烷基硫和噻吩硫占比超过 1/2,噻吩硫的摩尔分数低于石油沥青质,此外,沥青质表面含有少量亚砷等含 S 官能团。

从现有研究结果看,煤焦油中的沥青质与石油沥青质有显著差异,与石油沥青质相比,煤焦油中的沥青质具有分子量较小、芳碳率高、杂原子含量高、金属含量较低等特点。

#### 3.5.2 甲苯不溶物

煤焦油中的甲苯不溶物是由生产过程中带入的碳质颗粒、矿物质颗粒、煤中挥发分以及高温过程中二次反应形成的缩合程度较高的稠环芳烃等组成。

中低温煤焦油中的甲苯不溶物约占煤焦油的 0.5% ~ 2%。吴乐乐等<sup>[28]</sup>利用元素分析、SEM 等手

段对陕西某中低温煤焦油重组分中甲苯不溶物的结构组成进行分析,包括甲苯不溶物中杂原子、金属组成和主要官能团等。高温煤焦油中的甲苯不溶物约占煤焦油的 2% ~ 10%,由于高温煤焦油仍以传统加工方式为主,因此其甲苯不溶物主要存在于沥青中,是沥青质量的技术参数之一。

虽然目前对甲苯不溶物的研究和表征不够深入,但随着煤焦油深加工技术的发展,对中低温煤焦油中甲苯不溶物的研究,有利于探究煤焦油在蒸馏和加氢过程中的结焦、腐蚀及反应机理等;而对高温煤焦油中甲苯不溶物的控制可进一步推动沥青的高值化利用。

## 4 结论与展望

1) 煤焦油的研究方法有待完善和统一。煤焦油及其衍生物的检测方法和标准大多沿用传统焦化行业和套用石油化工行业的方法标准,但由于煤焦油的多样性和特殊性,许多方法并不能满足科研和生产的实际需要。开发的新煤焦油研究方法表征手段丰富,但整体较分散,数据可比性较差。

2) 煤焦油性质的研究缺乏系统性和全面性。煤焦油来源不同,但现有对煤焦油性质研究多集中于单一项目的煤焦油,缺乏系统性,数据代表性差,也缺乏从煤炭性质、煤焦油的加工工艺等多方面的系统研究。从煤焦油的性质来说,其轻质组分的研究相对较多,而重质组分的特征认识还不够深入。

3) 加快煤焦油的基础研究,开发绿色、高效的煤焦油综合加工技术,促进煤焦油深加工向清洁化、精细化和环境友好型发展。近些年由于新型煤化工的发展和产业的扩大,煤焦油的研究水平和技术发展取得长足进步,但与石油化工技术的发展水平相比,基础研究仍较为薄弱,对煤焦油性质的认识还不够深入和系统,因此,煤焦油加工方式仍比较粗放,产品相对单一,加工能力相对分散,企业经济效益较差,缺乏足够的市场竞争力。但是随着产业和技术的发展,煤焦油加工应根据不同种类煤焦油的特点,采用和开发多种分离方法对其进行精细化分离,再结合各组分的特征选择适宜、先进的分析仪器,并建立新的分析方法对各组分进行多角度、多层次表征,为煤焦油的多样化和个性化加工奠定基础。这样不仅可充分利用不同煤焦油的芳烃含量和组分特殊性实现从煤焦油中提取更多高附加值的化学品,还可为绿色、高效的煤焦油加工技术的开发提供技术支持。

## 参考文献(References):

- [1] 章丽萍,王文晓,陈逸帆,等.煤焦油综合利用技术评估[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2016,35(10):1063-1067.  
ZHANG Liping, WANG Wenxiao, CHEN Yifan, et al. Technical evaluation of coal tar comprehensive utilization[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2016, 35(10): 1063-1067.
- [2] 张生娟,高亚男,李晓宏,等.煤焦油组分分离与分析技术研究进展[J].煤化工,2017,45(1):45-49.  
ZHANG Shengjuan, GAO Ya'nan, LI Xiaohong, et al. Research progress of the separation and analysis technology of coal tar composition[J]. Coal Chemical Industry, 2017, 45(1): 45-49.
- [3] 李克健,蔺华林,章序文,等.煤焦油的组分分离方法:CN 104845651 A[P].2015-09-21.
- [4] 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.
- [5] 马鸿雷.煤焦油溶剂萃取分离研究[J].山东煤炭科技,2016(4):193-195.  
MA Honglei. Study on solvent extraction and separation of coal tar[J]. Shandong Coal Technology, 2016(4): 193-195.
- [6] 司雷霆,王志忠,薛永强,等.煤焦油洗油中提取联苯工艺的探讨[J].山西化工,2010,30(1):15-16.  
SI Leiting, WANG Zhizhong, XUE Yongqiang, et al. Study on extraction process of biphenyl from gas absorber oil[J]. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(1): 15-16.
- [7] 肖瑞华.煤焦油化学[M].北京:冶金工业出版社,2009:225-235.
- [8] 陈小平,何选明.煤焦油中的共沸物研究[J].武汉科技大学学报(自然科学版),2003,26(2):132-135.  
CHEN Xiaoping, HE Xuanming. Research of the azeotropes in coal tar[J]. Journal of Wuhan University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2003, 26(2): 132-135.
- [9] 马宝岐,任沛建,杨占彪,等.煤焦油制燃料油品[M].北京:化学工业出版社,2011:12-54.
- [10] 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.
- [11] 黄志雄,黄纯洁,王成,等.高温煤焦油萃取物的GC/MS分析[J].广西轻工业,2010(2):19-20.  
HUANG Zhixiong, HUANG Chunjie, WANG Cheng, et al. GC/MS analysis of high temperature coal tar extract[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2010(2): 19-20.
- [12] 唐世波,魏晓慧,熊楚安,等.溶剂沉降法脱除煤焦油中的喹啉不溶物[J].煤炭转化,2016,39(1):58-61.  
TANG Shibo, WEI Xiaohui, XIONG Chu'an, et al. Removal of quinolin-insolubles in coal tar with solvent-sedimentation method[J]. Coal Conversion, 2016, 39(1): 58-61.
- [13] 高平强,乔再立,张岩,等.超声萃取中低温煤焦油轻质油中酚类化合物研究[J].洁净煤技术,2016,22(2):53-59.  
GAO Pingqiang, QIAO Zaili, ZHANG Yan, et al. Ultrasonic extraction of phenolic compounds from light oil of medium and low temperature coal tar[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(2): 53-59.
- [14] 何国峰,刘军娥,戴和武,等.天祝煤MRF工艺热解焦油的组成分析[J].燃料化学学报,1994,22(4):412-417.  
HE Guofeng, LIU Jun'e, DAI Hewu, et al. analysis on components in pyrolysis tar of Tianzhu coal from MRF process[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1994, 22(4): 412-417.
- [15] 杜鹏鹏,孙铭,陈静,等.陕北中低温煤焦油常压重油馏分GC-MS分析[J].化学工程,2014,42(3):60-63.  
DU Pengpeng, SUN Ming, CHEN Jing, et al. Vacuum distillation and GC-MS analysis of coal tar in low temperature from Northern Shaanxi[J]. Chemical Engineering (China), 2014, 42(3): 60-63.
- [16] 龙海洋,蒲黎明,王科,等.煤气化副产焦油组成研究进展[J].广东化工,2014,41(14):289-290.  
LONG Haiyang, PU Liming, WANG Ke, et al. Research progress of the composition of coal tar from coal gasification[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(14): 289-290.
- [17] 吴晓娜,赵炜,闫彩辉,等.酚类化合物在生物质利用中的研究进展[J].化工中间体,2012(1):10-14.  
WU Xiaona, ZHAO Wei, YAN Caihui, et al. Research progress of phenolic compounds in biomass utilization[J]. Chemical Intermediate, 2012(1): 10-14.
- [18] ZHAO Yuan, MAO Xuefeng, LI Weilin, et al. Study on extraction phenol from coal tar with high flux centrifugal extractor[J]. Journal of Coal Science & Engineering, 2017, 4(4): 333-341.
- [19] 王汝成,孙鸣,刘巧霞.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. 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.
- [20] 毛学锋.煤基液体产物中酚类化合物的组成研究[J].煤炭学报,2018,43(1):265-271.  
MAO Xuefeng. Distribution and composition of phenolic compounds in coal-based liquid production[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 265-271.
- [21] 令狐文生,张昌鸣,李允梅,等.重质油和焦油的族组成分析[J].分析科学学报,2003,19(5):423-424.  
LINGHU Wensheng, ZHANG Changming, LI Yunmei, et al. The determination of group composition in heavy oil and tar[J]. Journal of Analytical Science, 2003, 19(5): 423-424.

(下转第12页)

- 融特性的影响[J]. 化工进展, 2014, 33(8): 2018-2022.
- LIN Bo, LIN Rongying, ZHENG Fubao, et al. Effect of binder and refractory agent on molding and melting characteristic of semi-coke [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(8): 2018-2022.
- [17] LI Y, CHEN J, SUN Y. Adsorption of multicomponent volatile organic compounds on semi-coke [J]. Carbon, 2008, 46(6): 858-863.
- [18] MI J, FENG G, HAN L, et al. Modified semi-coke-supported cerium oxide-doped zinc ferrites for the removal of H<sub>2</sub>S from coal gas [J]. Chemical Engineering & Technology, 2012, 35(9): 1626-1631.
- [19] 蔡超, 胡奇林, 郭玉琼. 兰炭处理硝基苯类有机废水的研究 [J]. 广东化工, 2016, 43(19): 129-130.
- CAI Chao, HU Qilin, GUO Yuqiong. Study on disposing the organic waste water with nitrobenzene by the semi-coke power [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(19): 129-130.
- [20] 吴鹏, 滕济林, 张旭辉, 等. 兰炭活性焦的制备及应用性能研究 [J]. 煤炭技术, 2017, 36(11): 333-335.
- WU Peng, TENG Jilin, ZHANG Xuhui, et al. Preparation and application properties research on activated coke based on semi-coke [J]. Coal Technology, 2017, 36(11): 333-335.
- [21] 秦孟喜. 实验研究兰炭制活性炭的可行性 [J]. 中国化工贸易, 2013, 20(11): 310-310.
- [22] 江行国, 程晓华, 文华, 等. 采用固体废弃物兰炭末制备锂离子电池负极材料 [J]. 新型炭材料, 2014, 29(6): 503-507.
- JIANG Xingguo, CHENG Xiaohua, WEN Hua, et al. Fabrication of anode materials for a lithium-ion battery with waste semi-coke carbon powder [J]. New Carbon Materials, 2014, 29(6): 503-507.
- [23] 李主峰. 基于神府兰炭末制备超级电容器电极材料的研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2016.
- [24] 张雪峰, 刘长胜, 刘辉. 煤分级分质阶梯利用技术—BGL 气化 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2017(2): 29-33.
- [25] 梁建利. 浅析大同市兰炭产业的发展 [J]. 山西焦煤科技, 2014(9): 48-50.
- LIANG Jianli. Analysis of the development of semi coke industry in Datong [J]. Shanxi Coking Coal Science & Technology, 2014(9): 48-50.
- [26] 李奎, 祝伟, 彭坚, 等. 神府地区兰炭企业现状与改进建议 [J]. 中外能源, 2016, 21(3): 21-30.
- LI Kui, ZHU Wei, PENG Jian, et al. Semi-coke producers in Shenfu area today and suggestions on improvement [J]. Sino-Global Energy, 2016, 21(3): 21-30.
- [27] 田华玲, 粟智. 兰炭基活性炭材料的制备及其电化学性能 [J]. 兰州理工大学学报, 2015, 41(5): 28-31.
- TIAN Hualin, SU Zhi. Preparation of semi-coke active carbon material and its electrochemical properties [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2015, 41(5): 28-31.
- [28] 宋永辉, 马巧娜, 李欣, 等. 活化温度对兰炭基活性炭结构与性能的影响 [J]. 材料导报, 2016, 30(2): 34-37.
- SONG Yonghui, MA Qiaona, LI Xin, et al. The influence of activation temperature on structure and properties of semi-coke-based activated carbon [J]. Materials Review, 2016, 30(2): 34-37.
- [29] 慕苗, 亢玉红, 杨猛, 等. 兰炭基活性炭的制备工艺优化及吸附性能研究 [J]. 当代化工, 2017, 46(9): 1752-1756.
- MU Miao, KANG Yuhong, YANG Meng, et al. Preparation and adsorption properties of semi-coke based activated carbon [J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(9): 1752-1756.
- ~~~~~
- (上接第6页)
- [22] 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 (Natural Science), 2009, 31(6): 608-615.
- [23] SUN Zhihui, LI Dong, MA Haixia, et al. Characterization of asphaltene isolated from low-temperature coal tar [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138: 413-418.
- [24] 朱永红, 黄江流, 淡勇, 等. 中低温煤焦油沥青质的分析表征 [J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(2): 334-342.
- ZHU Yonghong, HUANG Jiangliu, DAN Yong, et al. Analysis and characterization of medium/low temperature coal tar asphaltene [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2016, 32(2): 334-342.
- [25] 杜庆阳, 张晶晶, 牛京超, 等. 中低温煤焦油沥青烯的结构表征 [J]. 化学工程, 2014, 42(7): 57-59.
- DU Qingyang, ZHANG Jingjing, NIU Jingchao, et al. Structure characterization of asphaltene from medium and low temperature coal tar [J]. Chemical Engineering (China), 2014, 42(7): 57-59.
- [26] 邵瑞田, 李冬, 裴亮军, 等. 脱沥青溶剂类型对煤焦油沥青质结构的影响 [J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(6): 1209-1217.
- SHAO Ruitian, LI Dong, PEI Liangjun, et al. Effect of deasphalting solvent on structure of coal tar asphaltene [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2017, 33(6): 1209-1217.
- [27] 邓文安, 吴乐乐, 王晓杰, 等. 煤焦油沥青质的表面官能团特性及对悬浮床加氢裂化助剂选择的影响 [J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(6): 1262-1268.
- DENG Wenan, WU Lele, WANG Xiaojie, et al. Characteristics of surface functional groups from coal tar asphaltene and its influence on the selection of assistants in slurry-bed hydrocracking [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2015, 31(6): 1262-1268.
- [28] 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.