

马晓迅,赵阳坤,孙 鸣,等. 高温煤焦油利用技术研究进展[J]. 煤炭转化,2020,43(4):1-11. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202004001.
MA Xiaoxun,ZHAO Yangkun,SUN Ming,*et al.* Technical Review on Utilization Technology of High Temperature Coal Tar[J]. Coal Conversion,2020,43(4):1-11. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202004001.

高温煤焦油利用技术研究进展*

马晓迅 赵阳坤 孙 鸣 么秋香

(西北大学化工学院,碳氢资源清洁利用国家国际科技合作基地,陕北能源先进化工利用技术教育部工程研究中心,陕西省洁净煤转化工程技术研究中心,陕北能源化工产业发展协同创新中心,710069 西安)

摘 要 随着煤化工产业的发展,开发高温煤焦油清洁高效利用的深加工技术成为学术界和工业界关注的重要课题之一。本文介绍了国内外高温煤焦油的利用现状,对高温煤焦油组分分离、加氢改质、制取化学品和制备中间相沥青等研究与开发进展进行了综述,并提出了高温煤焦油“梯级分离-逐级转化”的分质加工技术路线,为煤焦油的清洁高效利用提供了多元化的途径。

关键词 高温煤焦油,分离,催化转化,化学品,燃料油

中图分类号 TQ522

DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202004001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引 言

高温煤焦油是煤炼焦得到的一种液体产物^[1],其产率占炼焦干煤的 2.5%~4.0%^[2]。据不完全统计,我国高温煤焦油的总产能约为 2 000 万 t^[3]。高温煤焦油是非常宝贵的芳烃的重要来源之一,含有上万种化合物,组成十分复杂,主要由芳烃(特别是多环芳烃)组成,还含有少量酚类、杂原子化合物(氮、硫、氧)与高分子环状烃等,截至目前只鉴定了 500 种左右。虽然煤焦油的生产已有 300 多年的历史^[4],但是由于煤焦油组分的复杂性,有许多组分还不是很清楚,特别是其高沸点馏分的分离与分析是这一领域的难点^[5-7]。煤焦油加工生产的萘、蒽和苊可以满足世界总需求量的 90%以上,工业上用的喹啉和喹啉几乎 100%来自焦化产品^[3]。因此,煤焦油产品在世界化工原料中占有着极其重要的地位,其综合利用也是许多国家十分关注的重要课题之一^[8]。然而,由于煤焦油本身的复杂性,分析技术的局限性和分离技术的有限性,煤焦油的深度分离与细致分析成为世界难题^[9]。加工分离获得高温煤焦油中的单一组分是非常困难的,其涉及了几乎所有

的化工分离过程,如蒸馏、萃取和结晶等。相较国外,我国的煤焦油加工水平较为落后,现有高温煤焦油的加工技术基本上是在国外二十世纪五六十年代加工技术的基础上建立起来的,加工深度不够,所得产品同质化严重,产品比较单一,附加值也不高。为此,发展清洁、高效的高温煤焦油深加工技术迫在眉睫。

1 高温煤焦油利用现状

国外煤焦油加工利用主要有三种模式^[10],一是全方位分离、提纯和配制多种规格和等级的产品。以德国吕特格公司为代表,从焦油中分离、配制的产品有 220 多种,其中萘有 4 个级别,树脂有 5 个级别,蒽有 7 个级别,沥青黏结剂及浸渍料有 20 个级别^[11]。二是煤焦油加工向精细化工、染料、医药方面延伸的深加工模式^[12]。以日本的住金化学为代表,精细化工产品有 180 种,如酚类衍生物有 21 种,喹啉及其衍生物有 32 种,萘衍生物有 60 种^[13]。三是重点加工沥青类产品。以日本三菱株式会社、美国 Rilly 公司、澳大利亚 Koppers 公司等为代表。这些公司对煤焦油蒸馏的其他馏分以混合油的形式出售,仅对蒸馏产生的沥青进行加工,生产高附加值

* 国家重点研发计划项目课题(2018YFB0604603)、国家自然科学基金资助项目(21536009,21776229,21908180)、陕西省重点研发计划项目(2017ZDCXL-GY-10-03)、中国博士后基金面上项目(2019M653718)和榆林市科技计划项目(2018-2-22)。

第一作者:马晓迅,教授、博士生导师,E-mail:13772424852@163.com

收稿日期:2020-01-18;修回日期:2020-03-19

产品^[14]。国外高温煤焦油加工利用水平高,技术先进,产品类型多,划分细致,优于国内,但国外煤焦油加工技术对外封锁性很强。

我国煤焦油深加工部分产能及加工方式统计见表1^[15-17]。由表1可知,我国高温煤焦油的利用途径主要有三类。第一类通过精馏切割生产酚油、萘油、洗油、蒽油和沥青等馏分^[18],再对各馏分进行分

离精制生产葱、萘、酚和沥青等化工原料。图1^[19]所示为国内最常用的精馏工艺,该工艺主要由脱水塔、沥青塔和分馏塔三部分组成,将煤焦油转化为沥青、轻油、酚油、蒽油等产品。第二类是将其作为替代重油的燃料,通过燃烧为玻璃、陶瓷等行业供热以及作为生产炭黑的原料^[20]。第三类通过催化加氢使高温煤焦油轻质化制成燃料油。

表1 我国煤焦油加工企业及其产能

Table 1 Deep processing enterprises of coal tar and their production capacity in China

Manufacturer	Processing technique	Capacity/10 ⁴ t	Technological types
Inner Mongolia Qinghua Group	Hydrofining	66	Medium-low temperature
Shaanxi Hengde Char Electrochemical Group	Hydrofining	50	Medium-low temperature
Shaanxi Shenmufuyou Energy Technology Company	Hydrofining	42	Medium-low temperature
Shaanxi Tenglong Coal Power Group	Hydrofining	20	Medium-low temperature
Inner Mongolia Chifeng Boyuan Technology Company	Hydrofining	15	Medium-low temperature
Shaanxi Shenmu Tianyuan Chemical Industry Company	Hydrofining	50	Medium temperature
Shaanxi Shenmu Anyuan Chemical Industry Company	Hydrofining	50	Medium temperature
Shaanxi Dongxintan Chemical Industry Company	Hydrofining	50	Medium temperature
Shaanxi Jingyi Chemical Industry Company	Hydrofining	50	Medium temperature
Shaanxi Yulin Huahang Energy Company	Hydrofining	40	Medium temperature
Gansu Huihong Energy Company	Hydrofining	30	Medium temperature
Shandong Baota New Energy Company	Hydrofining	20	Medium temperature
Shaanxi Shenmu Xinyi Energy Chemical Industry Company	Hydrofining	20	Medium temperature
Shandong Tianyuan New Energy Technology Company	Hydrofining	16	Medium temperature
Shaanxi Shuangyi Coal Chemical Company	Hydrofining	16	Medium temperature
Shandong Huidong New Energy Company	Hydrofining	15	Medium temperature
Shanxi Hongte Coal Chemical Industry Company	Hydrofining/Needle coke	45	High temperature
Shanxi Coking Group	Hydrofining	30	High temperature
Shanxi Jiexiu Jiaqian Coal Chemical Company	Hydrofining	30	High temperature
Shanxi Nanyao Group	Hydrofining	20	High temperature
Shanxi Zhongxin Group	Hydrofining	20	High temperature
Baowu Iron and Steel Group	Distillation	130	High temperature
Ji'nan Haichuan Carbon Company	Distillation	40	High temperature
Shandong Jiefuyi Zhenxing Chemical Industry Company	Distillation	30	High temperature
Inner Mongolia Shenhua Wuhai Coal Coking Company	Distillation	30	High temperature
Shandong Haihua Company	Distillation	30	High temperature
He'nan Liyuan Group	Hydrofining	30	High temperature
He'nan Haixing Chemical Technology Company	Distillation	30	High temperature
He'nan Golden Stone Group	Distillation	30	High temperature
He'nan Pingmei Shenma Group	Distillation	30	High temperature
Heilongjiang Qitaihe Group	Hydrofining	10	High temperature
Heilongjiang Baotailong Group	Hydrofining	10	High temperature
Shaanxi Heimao Coking Company	Distillation	6.32	High temperature

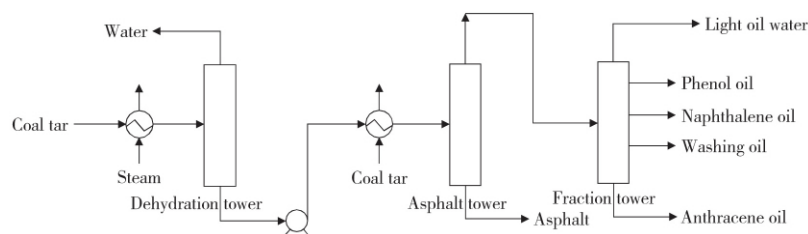


图1 煤焦油精馏工艺

Fig. 1 Distillation technology of coal tar

前两类利用途径相对传统,生产产品用途较为单一。第三类利用途径近年来发展迅速,但是大多以中低温煤焦油为原料^[21]。中低温煤焦油加氢制燃料油技术主要有延迟焦化^[22]、悬浮床^[23-24]、沸腾

床^[25]和全馏分加氢技术^[26]等。以陕西煤业化工集团神木天元化工有限公司的50万t/a中低温煤焦油轻质化示范项目最具代表性,其延迟焦化液体产品收率76.8%,加氢装置液体产品收率96.3%。

2 高温煤焦油利用技术研究进展

高温煤焦油中的常量组分萘、芘、苝、菲、蒽、蒎和芘等是医药、农药、染料、合成纤维等领域所需的重要化工原料或中间体,具有石油加工产品的不可替代性^[27-30];高温煤焦油沥青是碳纤维、针状焦、活性炭、浸渍沥青和碳纳米管^[31-35]等炭材料的重要原料,具有极高的经济价值。因此,如何科学、合理、清洁高效地加工利用高温煤焦油,一直都是研究者们关注的重要课题。目前,相关研究主要集中在以下几个方面。

2.1 高温煤焦油的分离

高温煤焦油的分离是认识焦油组成结构、实现高附加值利用的重要基础。分离方法主要有蒸馏、萃取、柱层析和结晶等^[36]。AZPIROZ et al^[37]提出了一种乙酸萃取法,该方法能从煤焦油中获得纯度达 96.5%~99.97%的萘,并且通过简单的蒸馏过程可将用于萃取的乙酸溶剂回收系统中。MA et al^[5]采用不同填料的高压制备色谱仪,从高温煤焦油丙酮可溶组分中成功分离纯化出萘、蒽、菲、蒽和芘。MA et al^[38]通过改良的 HCl/NaOH 萃取法分离了高温煤焦油中的洗油和蒽油,实现了含氮有机物、含氧有机物和芳烃三种组分的富集。YANG et al^[39]采用石油醚、甲醇、丁酮和二氧化碳在超声条件下梯级萃取,发现甲醇能够富集含杂原子芳烃。SUN et al^[40]利用热重分析仪和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),设定相同的程序升温(终温 300 °C),结合热失重率与化合物的相对含量(GC),较为准确

地测定出了煤焦油中 GC-MS 可分析部分的含量。李文英等^[41]指出利用色谱或光谱分析法可通过各自的分离功能使高温煤焦油分离,并利用各种检测手段实现分离组分的定性分析。孙鸣等^[42-43]采用溶剂萃取-柱层析-精馏分离方法,实现了中低温煤焦油中中性油、粗酚和沥青的高效分离。SUN et al^[44-47]以醛类化合物与煤焦油进行定向反应,对反应产物进行溶剂萃取分离,成功富集了煤焦油中的烷基菲。罗朝阳等^[48]使用聚合离子液体 P^[VBnU]Cl 对煤焦油中的苯酚进行吸附,证明了聚合离子液体 P^[VBnU]Cl 在低温下能够高效脱除苯酚并具有良好的再生能力。苏晓琳等^[49]研究了多种磷酸咪唑离子液体对煤焦油柴油馏分中氮化物的脱除效果,发现 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二氢盐离子液体的脱氮效果最佳。王震^[50]研究了通过季铵盐与酚类化合物形成低共熔溶剂而从煤焦油中分离出酚类化合物的方法,该方法具有萃取效率高、萃取剂循环使用以及萃取过程不使用无机碱和酸等特点。张绍中等^[51]研究了以间硝基苯甲酸(m-NBA)络合结晶法从洗油中分离 2,6-二甲基萘(2,6-DMN)的方法,工艺流程如图 2 所示,m-NBA 与酸洗中质洗油按一定比例混合均匀制作为原料,加热至 80 °C 恒温反应 90 min,降温过滤结晶;用氢氧化钠溶液和正庚烷按比例与滤饼混合,进行萃取,体系分层,反应分离的 2,6-DMN 溶于上层有机相中,蒸馏回收正庚烷,获得 2,6-DMN 馏分;m-NBA 与氢氧化钠作用生成盐溶解在下层水相中,返滴入 10% 稀硫酸中析出 m-NBA,过滤水洗并烘干后 m-NBA 可重复利用。

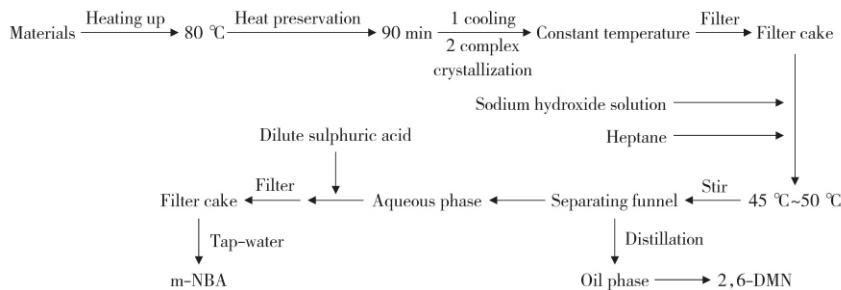


图 2 洗油中分离 2,6-二甲基萘工艺流程

Fig. 2 Technological process of separating 2,6-DMN from washing oil

2.2 高温煤焦油催化加氢改质

国内高温煤焦油加氢技术主要借鉴中低温煤焦油加氢制燃料油技术,正在进行工业试验(示范)的中低温煤焦油加氢技术有:陕西煤业化工集团神木天元化工有限公司的延迟焦化技术^[22]、煤炭科学研究总院煤化工研究分院的 BRICC 煤焦油悬浮

床加氢技术^[23]、陕西延长石油集团的 VCC 悬浮床加氢裂化技术^[24]、河北新启元能源技术开发股份有限公司和上海新佑能源科技有限公司合作开发的煤焦油沸腾床加氢技术^[25]和神木富油公司的全馏分加氢技术^[26]。在煤焦油加氢模型研究中,集总模型法,即将复杂的反应混合物按沸点、相对分子质量、碳数分布和结构物种等性质划分为不同的较小的假

组分,是目前较为先进的煤焦油加氢模型的建立方法^[52]。DAI et al^[53]在 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂上对煤焦油加氢反应建立包含分子碳数结构矩阵和产物沸点的加氢动力学集总模型,并以此建立分子产物反应网络模型;模型计算结果与实验结果相比,平均绝对误差小于 4%。DAI et al^[54]采用加氢固定床装置

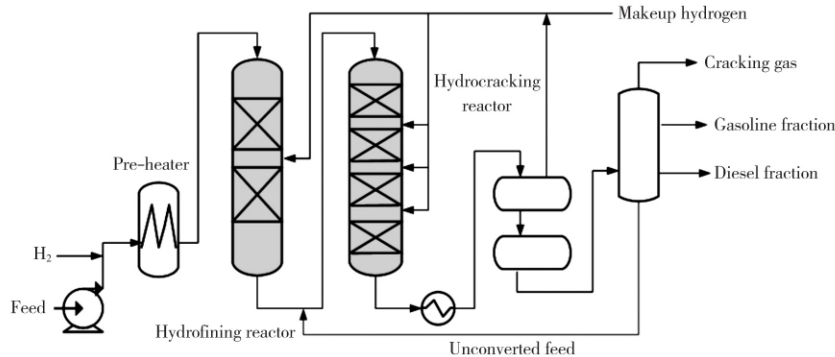


图3 煤焦油两段式加氢固定床流程

Fig. 3 Flow chart of two-stage fixed bed of coal tar hydrogenation

催化剂是高温煤焦油催化加氢过程的关键因素,主要为负载过渡金属元素的催化剂。ELAZARIFIA et al^[55]在 340 °C 和 7 MPa 的间歇反应器中,研究了贫钙羟基磷灰石上负载硫化 NiO-MoO₃ 催化剂对二苯并噻吩加氢反应活性的影响,研究发现,由于贫钙羟基磷灰石的表面缺陷氧空位和 HPO₄²⁻ 延缓了 NiMo 相的分散,使得硫化 NiO-MoO₃ 催化剂的催化活性有显著提高。FARAG^[56]研究了在 340 °C 和 3 MPa 氢气压力下,二苯并噻吩在 CoMo/Al₂O₃ 和 MoS₂ 催化剂上的加氢脱硫反应,结果发现,相比于 MoS₂,采用 CoMo/Al₂O₃ 能够更有效地转化二苯并噻吩,最终加氢脱硫转化率能达到 85.6% 且联苯选择性为 89.7%。SCHACHT et al^[57]采用物理混合法和浸渍法合成了 CoMo/Ti-MCM-41/Al₂O₃ 催化剂,并考察了其在微分反应器中对二苯并噻吩的催化活性,结果表明,CoMo/Ti-MCM-41/Al₂O₃ 催化剂的催化活性达到工业级催化剂的水平。YUE et al^[58]采用 Mo 基催化剂在浆态床反应器中对高温煤焦油进行催化加氢裂化制取轻质油。LIM et al^[59]采用固定床和不同粒径的 Pt/ZSM-5 催化剂,研究了 400 °C 条件下 C₉₊ 芳烃选择性加氢脱烷基反应,结果表明,乙基甲苯转化率随催化剂粒径减小而增加,最终确定以 5 μm 为最佳催化剂结晶尺寸。ZEPEDA et al^[60]研究发现 P 助剂有利于 Ni-Mo/Al-HMS 催化剂对二苯并噻吩的加氢脱硫。YANG et al^[61]采用化学气相沉积法制备了一种以碳纳米管为载体的 Pd₂Si/

(如图 3 所示)和 Mo-W-Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂,建立了一个含四类烃的煤焦油加氢反应动力学集总模型。此装置主要由预热器、加氢纯化反应器和加氢裂解反应器组成,将煤焦油转化并分离出裂解气、汽油和柴油馏分。该模型通过最小化实验与计算数据的方差和来确定动力学参数,最终使模型预测值与实验值基本吻合。

CNTs 催化剂,该催化剂比商业 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂具有更高的对二苯并噻吩(DBT)和 4,6-二甲苯二苯并噻吩加氢脱硫活性,DBT 反应机理如图 4 所示,DBT 加氢有脱硫加氢和直接加氢两种路线,而脱硫加氢路线中几乎没有环己基苯(CHB)和联环己烷(BCH)产出,通过联苯(BP)产量推测出两种路线的选择性接近 1:1。

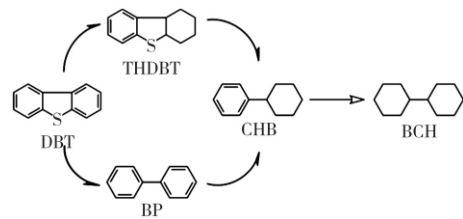


图4 二苯并噻吩在 Pd₂Si/CNTs 上的反应机理

Fig. 4 Reaction mechanism of DBT conversion over the Pd₂Si/CNTs catalysts

2.3 高温煤焦油制高附加值化学品/高端燃料

高温煤焦油中萘的含量接近 10%,加氢产物十氢萘作为高附加值化学品,是重要的供氢溶剂、先进的喷气燃料^[62-64],也是生产聚乙烯纤维干法纺丝工艺中的主要溶剂,此外还可作质子交换膜燃料电池中的氢媒介。然而,目前国内十氢萘自给率不高。RAUTANEN et al^[65]在 80 °C ~ 160 °C, 2 MPa ~ 4 MPa 的反应条件下,研究了 Ni/Al₂O₃ 催化萘在癸烷中的液相加氢反应动力学,其建立的动力学模型中的催化剂反应和失活机理,能够较好地解释包括八氢萘的形成、十氢萘顺反选择性的变化以及萘

和四氢萘加氢失活速率的差异等实验中观察到的主要动力学特征。申宁宁等^[66]通过水热法制备本体型 Ni-Mo 催化剂,并在高压微反装置上进行萘的加氢反应。研究发现,本体型 Ni-Mo 催化剂在适宜反应条件下能获得 99.7% 十氢萘收率且反式十氢萘的选择性可达到 88.6%。ZHU et al^[67]采用水合肼还原法在室温下制备了 Ni Co/Ni(OH)₂-Co(OH)₂/C 双金属纳米材料,通过电化学置换反应合成了相应的 Ru/NiCo/Ni(OH)₂-Co(OH)₂/C 三元负载型纳米催化剂,并用萘加氢法评价了这些催化剂的催化性能,发现由于 Ru/NiCo/Ni(OH)₂-Co(OH)₂/C 独特的纳米结构和 Ni, Co, Ru 的正协同效应,其表现出更优异的萘催化性能和更高的十氢萘选择性。GONG et al^[68]采用一步水热合成法成功地把 MFI 纳米片和 Ni 通过化学键相连,并将新纳米片用于萘加氢试验。试验发现:结合在外表面的 Ni 能有效地阻止相邻纳米片形成新的 Si—O—Si 键,而形成的结合自柱撑结构阻止纳米片在煅烧过程中的完全崩塌;Ni 含量为 4.2% 时,新纳米片的萘转化率可达 84.9%。ESCOBAR et al^[69]在溶胶-凝胶氧化铝载体上,通过孔道填充浸渍法和沉积法依次负载了 Mg 和还原态 Pt,并用混合载体进行液相萘加氢试验。结果表明:适量负载 Mg 能提高还原 Pt 的萘转化率和四氢萘连续加氢反应活性,加氢机理如图 5 所示,萘加氢首先生成四氢萘,而后完全饱和转化为(顺/反)全氢萘,顺式异构体通常优先生成。

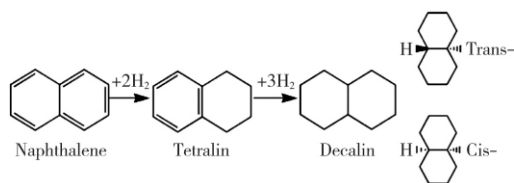


图 5 萘加氢机理

Fig. 5 Scheme of the naphthalene hydrogenation

高温煤焦油中菲的含量仅次于萘,其部分加氢产物可以作为供氢溶剂,完全加氢生成的菲烷是大比重喷气航空燃料^[70]。NUZZI et al^[71]在 10 MPa 氢压、300 °C 的条件下,采用 Ni/Al₂O₃ 催化剂对菲进行加氢反应,经过长时间的充分反应,可以获得八氢菲和少量全氢菲的混合物。ZHANG et al^[72]在管状弹式微反应器中进行了 NiMo/Al₂O₃ 催化剂上菲的加氢反应研究,发现催化剂在高温煅烧后提高了 Ni 和 Mo 与载体的相互作用,使 400 °C 下菲加氢反应转化率达到 70% 以上。FU et al^[73]对比 Ni-MoS/γ-Al₂O₃ 沸石,发现介孔 NiMoS/M-ZSM-5 沸

石具有更高的菲加氢本征活性和选择性。同时,硫化可增加载体上 MoS 活性相,从而提高加氢反应活性。ZHANG et al^[74]发现相较于浸渍法负载 Ni₂P 的 M-ZSM-5,采用柠檬酸作为助剂负载 Ni₂P 纳米粒子的 M-ZSM-5 具有更高的加氢反应速率常数和转换频率。李志峰等^[75]通过微型固定床进行高温煤焦油中萘的加氢反应,并采用高温煅烧及氢气高压还原的再生方式重新活化催化剂,使再生催化剂性能比新鲜催化剂还有一定程度的提升。危经加氢制备的四氢萘和全氢萘,在分子、医药以及燃料等领域都有着广泛的应用。赵巍等^[76]以 Ni/Al₂O₃ 液相催化加氢萘,发现萘的加氢饱和是生成四氢萘和全氢萘的可逆连串反应,当温度高于 180 °C 时,饱和产物会深度加氢裂化。此外,全氢萘经傅克反应后获得的 1,3-二甲基金刚烷是治疗老年痴呆症药物的重要中间体^[77]。

2.4 高温煤焦油制备中间相沥青

煤焦油中间相沥青,是由平面芳烃大分子平行排列形成的一种盘状向列液晶,可作为高品质碳纤维、泡沫炭等高附加值炭材料的中间合成材料,具有很高的经济价值。国外中间相沥青已经工业化,如日本三菱化学公司 AR 沥青等。我国中间相沥青的研究主要受制于高品质中间相沥青的制备。ZHANG et al^[78]以改性煤沥青和导电石墨烯为原料,采用热解法制备了中间相沥青。结果表明:导电石墨烯在反应初期作为成核剂促进了中间相球的形成。当导电石墨烯含量为 0.01% 时,可以形成大面积流线型中间相沥青。ZHANG et al^[79]以萘基中间相沥青作为成核剂,采用干混共炭法对改性煤沥青热解获得中间相沥青。结果发现,萘系中间相沥青能促进中间相球的形成,提高碳产率和芳香组分含量,并在含量为 5% 时,使产物具有广域的各向异性结构。CHENG et al^[80]将废弃的聚乙烯与煤焦油沥青甲苯可溶物共炭化,使可溶中间相含量大幅提升,并改变中间相沥青的纹理和触变性。CHENG et al^[81]将氯化铝-氯化钠的熔融盐与中温煤焦油沥青混合,在较低温度下成功制备出中间相沥青,转化率约为 75%。解小玲^[82]从煤沥青中提取中间相微球作为煤沥青中间相的晶种,实验发现多次晶种处理制备的中间相沥青微球比例增加;适当加入石墨烯能有效提高中间相沥青的微球数量。刘媛媛等^[83]利用煤焦油沥青族组分改性石油沥青,发现重油组分使得改性沥青的针入度、延度增大,沥青

烯和甲苯不溶四氢呋喃可溶物感温性提高,软化点升高。

3 高温煤焦油利用技术存在的问题

由于高温煤焦油中组分众多,含量超过1%的化合物仅十余种,从高温煤焦油中分离出某一化合物是非常困难的,会涉及到化工分离过程中的多个单元,如蒸馏、萃取和结晶等。因此,大规模加工才可以实现煤焦油组分的有效分离,才会有经济效益。高温煤焦油中富含多种非常宝贵的有机化合物,采用加氢改质的方法制备燃料油或润滑油,会导致煤焦油资源的浪费。就高温煤焦油制高附加值化学品/高端燃料而言,是煤焦油加工的未来方向,是实现其高端化的必由之路。高温煤焦油的资源化利用应提倡“分质分级利用”,从高温煤焦油中组分的组

成出发,充分发挥分离、加氢改质和制备高端化学品等加工技术的优势,精细优化集成各技术加工单元,使煤焦油的加工向着大型化和精细化加工发展,从而实现对高温煤焦油的资源化(“吃干榨尽”)利用。

4 展望

目前关于高温煤焦油加工利用技术研究主要有高温煤焦油的组分分离、催化加氢改质、制化学品、高端燃料和中间相沥青等,虽然取得了一定的研究进展,但是大多针对高温煤焦油某些组分/馏分开展,相对独立,且大多为传统加工方法/技术的延伸。由于高温煤焦油的组成特点,其加工利用应趋于集中化、大型化、现代化、合理化及产品的多样化。本文在课题组长期从事煤焦油研究获得的成果/经验的基础上,提出了高温煤焦油“梯级分离-逐级转化”工艺技术路线,如图6所示。该技术工艺首先采用

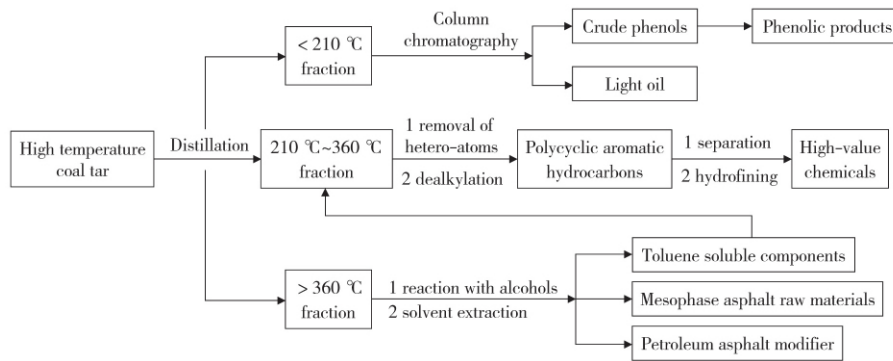


图6 高温煤焦油“梯级分离-逐级转化”工艺技术路线

Fig. 6 Technological route of “stepwise” of high temperature coal tar

蒸馏的方法将其全组分切割分离为 $< 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $210\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以及 $> 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 三个馏分; $< 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 馏分经分离精制后可得到轻油和低级酚(苯酚、甲酚和二苯酚)^[84-85];对 $210\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 馏分,首先进行催化加氢脱除杂原子及脱除烷基,将其转化为以不含取代基的稠环芳烃为主的组分,再经过富集/提纯,获得纯度较高的稠环芳烃单体^[86],例如萘、菲、芘、苊和芴等。然后将芳烃单体进行选择性加氢转化^[87],用于制备高附加值化学品、高密度航空燃料和医药中间体等;对于 $> 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 馏分,通过反应-溶剂萃取调控分离将其转化为适宜于制备中间相沥青的原料^[88-90]。

5 结语

煤焦油是十分宝贵的有机化工原料,且具有石油加工产品的不可替代性。随着工业经济的快速发展,对煤焦油基产品的需求也大大增加。因此,高温煤焦油的深度分离与清洁高效加工利用有着重要的经济价值和社会意义。本文对高温煤焦油分离、加氢改质、制取化学品和制备中间相沥青等诸方面的研究进展进行了综述,对高温煤焦油的加工利用进行了展望,并提出了高温煤焦油“梯级分离-逐级转化”的新工艺技术路线,开拓了煤焦油加工利用的新途径。

参考文献

- [1] CUI Dechun, XU Chunming, SHI Quan, *et al.* Potential of Using Coal Tar as a Quenching Agent for Coal Gasification[J]. *Energy and Fuels*, 2015, 29(11): 6964-6969.
- [2] MAJKA Magdalena, TOMASZEWICZ Grzegorz, MIANOWSKI Andrzej. Experimental Study on the Coal Tar Hydrocracking

- Process over Different Catalysts[J]. Journal of the Energy Institute, 2018, 91(6): 1164-1176.
- [3] 郭艳玲, 胡俊鸽, 周文涛, 等. 我国高温煤焦油深加工现状及发展趋势[J]. 现代化工, 2014, 34(8): 11-14.
GUO Yanling, HU Junge, ZHOU Wentao, *et al.* Status and Development of Deep-processing High Temperature Coal Tar in China[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(8): 11-14.
- [4] YAO Qiuxiang, LI Yabo, TANG Xing, *et al.* Separation of Petroleum Ether Extracted Residue of Low Temperature Coal Tar by Chromatography Column and Structural Feature of Fractions by TG-FTIR and PY-GC/MS[J]. Fuel, 2019, 245: 122-130.
- [5] MA Zhihao, WEI Xianyong, GAO Haoliang, *et al.* Selective and Effective Separation of Five Condensed Arenes from a High-temperature Coal Tar by Extraction Combined with High Pressure Preparative Chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1603: 160-164.
- [6] STANGER Rohan, BORROWDALE Josh, SMITH Nathan, *et al.* Changes in Solvent-extracted Matter for Heated Coal During Metaplast Formation Using High-range Mass Spectrometry[J]. Energy and Fuels, 2015, 29: 7101-7113.
- [7] 郭宪厚, 魏贤勇, 柳方景, 等. 陕北中低温煤焦油中含氧有机化合物的质谱分析[J]. 分析化学, 2018, 46(11): 1755-1762.
GUO Xianhou, WEI Xianyong, LIU Fangjing, *et al.* Mass Spectrometric Analysis of Oxygen-containing Organic Compounds in a Middle /Low-temperature Coal Tar from Northern Shaanxi[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(11): 1755-1762.
- [8] SUN Ming, MA Xiaoxun, YAO Qiuxiang, *et al.* GC-MS and TG-FTIR Study of Petroleum Ether Extract and Residue from Low Temperature Coal Tar[J]. Energy Fuels, 2011, 25(3): 1140-1145.
- [9] SUN Ming, LI Yabo, SHA Shuai, *et al.* The Composition and Structure of n-hexane Insoluble-hot Benzene Soluble Fraction and Hot Benzene Insoluble Fraction from Low Temperature Coal Tar[J]. Fuel, 2020, 262: Article 116511.
- [10] 徐印堂, 聂长明, 杨倩, 等. 煤焦油深加工现状、新技术和发展方向[J]. 应用化工, 2008, 37(12): 1496-1499.
XU Yintang, NIE Changming, YANG Qian, *et al.* Deep Processing Present Situation, New Technology and Development Direction of Coal Tar[J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(12): 1496-1499.
- [11] LI Chunshan, KENZI Suzuki. Resources, Properties and Utilization of Tar[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, 54(11): 905-915.
- [12] 李明朝, 王栋斌, 张先茂, 等. 高温煤焦油工业化现状和深加工方向[J]. 广东化工, 2014, 41(5): 119-120.
LI Mingchao, WANG Dongbin, ZHANG Xianmao, *et al.* The Industrialized Situation and the Direction of Deep Processing of the High-temperature Coal Tar[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(5): 119-120.
- [13] 孙涛. 煤焦油加工技术现状及深加工发展分析[J]. 化工管理, 2015(12): 100.
SUN Tao. Present Situation of Coal Tar Processing Technology and Development Analysis of Deep Processing[J]. Chemical Management, 2015(12): 100.
- [14] 赵社库. 探究煤焦油加工技术进展和发展措施[J]. 石化技术, 2019, 26(10): 227.
ZHAO Sheku. Research on Coal Tar Processing Technology Progress and Development Measures[J]. Petrochemical Industry Technology, 2019, 26(10): 227.
- [15] 胡发亭, 张晓静, 李培霖. 煤焦油加工技术进展及工业化现状[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(5): 31-35.
HU Fating, ZHANG Xiaojing, LI Peilin. Development of Processing Technology and Industrialization Status of Coal Tar[J]. Clean Coal Technology, 2011, 17(5): 31-35.
- [16] 杨文彪. 我国炼焦产业现状及绿色发展研究[J]. 煤炭经济研究, 2019, 39(8): 4-14.
YANG Wenbiao. Research on the Status and Green Development of China's Coking Industry[J]. Coal Economic Research, 2019, 39(8): 4-14.
- [17] 魏忠勋, 王宗贤, 甄凡瑜, 等. 国内高温煤焦油加工工艺发展研究[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(4): 114-118.
WEI Zhongxun, WANG Zongxian, ZHEN Fanyu, *et al.* Study on Development of Coal Tar High Temperature Processing Technique in China[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(4): 114-118.
- [18] 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.
- [19] 潘孔洲, 叶煌. 国内外煤焦油加工工艺的比较[J]. 燃料与化工, 2002, 33(5): 249-252.
PAN Kongzhou, YE Huang. Comparison Between Coal Tar Processing Processes at Home and Abroad[J]. Fuel and Chemical Processes, 2002, 33(5): 249-252.
- [20] 李岩. 我国煤焦油产业发展及趋势研究[J]. 化学工业, 2012, 30(7): 14-16.
LI Yan. Development and Trend of Coal Tar Industry in China[J]. Chemical Industry, 2012, 30(7): 14-16.
- [21] 史东林. 煤化工产业现状及发展建议[J]. 广州化工, 2018, 46(24): 14-16.
SHI Donglin. Current Situation and Suggestion of Coal Chemical Industry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(24): 14-16.
- [22] 何剑洪, 张毅. 煤焦油加氢工艺技术[J]. 辽宁化工, 2019, 48(4): 377-379.
HE Jianhong, ZHANG Yi. Discussion on the Hydrogenation Technology of Coal Tar[J]. Liaoning Chemical Industry, 2019,

- 48(4):377-379.
- [23] 张丽萍, 蒋晓艳. 中低温煤焦油加氢技术浅析[J]. 化工管理, 2018(24):121-122.
ZHANG Liping, JIANG Xiaoyan. Brief Discussion on Hydrogenation Technology of Medium and Low Temperature Coal Tar [J]. Chemical Management, 2018(24):121-122.
- [24] 李红星, 李祥远. 煤焦油加氢技术与工艺选择[J]. 化学工业, 2014, 32(7):23-26.
LI Hongxing, LI Xiangyuan. Coal Tar Hydrogenation Technology and Process Selecting[J]. Chemical Industry, 2014, 32(7):23-26.
- [25] 齐跃, 刘彪. 沸腾床加氢工艺先进性的分析[J]. 精细与专用化学品, 2018, 26(7):23-26.
QI Yue, LIU Biao. The Analysis of the Hydrogenation Process of Ebullated Bed[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2018, 26(7):23-26.
- [26] 曾帅, 周怀荣, 钱宇. 煤热解制油和油页岩制油技术评述与比较分析[J]. 化工学报, 2017, 68(10):3658-3668.
ZENG Shuai, ZHOU Huairong, QIAN Yu. Review and Techno-economic Analysis of Coal Pyrolysis to Liquid and Oil Shale to Liquid Processes[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2017, 68(10):3658-3668.
- [27] SCHOBERT H H, SONG C. Chemicals and Materials from Coal in the 21st Century[J]. Fuel, 2002, 81(1):15-32.
- [28] ZHU Jiliang, FAN Xing, WEI Xianyong, *et al.* Molecular Characterization of Heteroatomic Compounds in a High Temperature Coal Tar Using Three Mass Spectrometers[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138:65-73.
- [29] YAO Ting, ZONG Zhimin, WEI Xianyong, *et al.* Identification of Organonitrogen Compounds in Petroleum Ether-soluble Fraction from a High Temperature Coal Tar[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2014, 36(21):2383-2391.
- [30] WEI Xianyong, ZHOU Jianshi, MUKASA R, *et al.* The Isolation of Condensed Aromatics from a High Temperature Coal Tar[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2013, 35(22):2096-2100.
- [31] PARK Hyeong Min, KIM G M, LEE Sol Yi, *et al.* Electrical Resistivity Reduction with Pitch-based Carbon Fiber into Multi-walled Carbon Nanotube(MWCNT)-embedded Cement Composites[J]. Construction and Building Materials, 2018, 165:484-493.
- [32] WANG Liuping, ZHOU Ying, QIU Jieshan. Influence of Pore Structures on the Electrochemical Performance of Asphaltene-based Ordered Mesoporous Carbons[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 174:67-73.
- [33] ZUO Pingping, QU Shijie, SHEN Wenzhong. Asphaltenes: Separations, Structural Analysis and Applications[J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 34:186-207.
- [34] 章真杰, 杜亚平. 溶剂离心法脱除煤焦油 QI 的研究[J]. 燃料与化工, 2019, 50(1):37-42.
ZHANG Zhenjie, DU Yaping. Research of Solvent-centrifuging Process to Remove QI from Coal Tar[J]. Fuel and Chemical Processes, 2019, 50(1):37-42.
- [35] SONG Jianbo, ZHANG Haijun, WANG Junkai, *et al.* High-yield Production of Large Aspect Ratio Carbon Nanotubes via Catalytic Pyrolysis of Cheap Coal Tar Pitch[J]. Carbon, 2018, 130:701-713.
- [36] 易兰, 李文英, 冯杰, 等. 煤基液体油分离技术研究进展[J]. 化工学报, 2017, 68(10):3678-3692.
YI Lan, LI Wenyong, FENG Jie, *et al.* Recent Progress on Coal-based Liquid Oil Separation Technology[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2017, 68(10):3678-3692.
- [37] AZPIROZ M D González, BLANCO C Gutierrez, BANCIELLA M D Casal. The Use of Solvents for Purifying Industrial Naphthalene from Coal Tar Distilled Oils[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(2):111-117.
- [38] MA Zhihao, WEI Xianyong, LIU Guanghui, *et al.* Insight into the Compositions of the Soluble/Insoluble Portions from the Acid/Base Extraction of Five Fractions Distilled from a High Temperature Coal Tar[J]. Energy and Fuels, 2019, 33, 10099-10107.
- [39] YANG Hongwei, YAO Ting, WEI Xianyong, *et al.* Structural Features of Qitaihe High-temperature Coal Tar by Sequentially Fractional Extraction[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2018, 40(5):493-500.
- [40] SUN Ming, ZHANG Dan, YAO Qiuxiang, *et al.* Separation and Composition Analysis of GC/MS Analyzable and Unanalyzable Parts from Coal Tar[J]. Energy and Fuels, 2018, 32(7):7404-7411.
- [41] 李文英, 慕海, 王伟, 等. 煤基粗油轻质组分定性定量分析现状与展望[J]. 化工进展, 2019, 38(1):217-228.
LI Wenyong, MU Hai, WANG Wei, *et al.* Status Quo and Outlook of Qualitative and Quantitative Analysis of Light Weight Fractions of Coal-based Crude Oil[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1):217-228.
- [42] 孙鸣, 马晓迅, 徐龙. 一种溶剂萃取-柱层析分离煤焦油的方法及装置: CN103289717A[P]. 2013-09-11.
SUN Ming, MA Xiaoxun, XU Long. A Method and Device for Separating Coal Tar by Solvent Extraction and Column Chromatography: CN103289717A[P]. 2013-09-11.
- [43] 孙鸣, 何超, 唐星, 等. 一种煤焦油生产改性沥青、脂肪烃与芳香烃的装置: CN207143178U[P]. 2018-03-27.
SUN Ming, HE Chao, TANG Xing, *et al.* A Device for Producing Modified Asphalt, Aliphatic Hydrocarbon and Aromatic Hydrocarbon from Coal Tar: CN207143178U[P]. 2018-03-27.
- [44] 孙鸣, 吕波, 何超, 等. 一种基于选择性反应-溶剂梯级分离煤焦油的方法: CN105602596A[P]. 2016-05-25.
SUN Ming, LYU Bo, HE Chao, *et al.* A Method Based on Selective Reaction-solvent Cascade Separation of Coal Tar:

- CN105602596A[P]. 2016-05-25.
- [45] SUN Ming, MA Xiaoxun, LYU Bo, *et al.* Gradient Separation of ≥ 300 °C Distillate from Low-temperature Coal Tar Based on Formaldehyde Reactions[J]. *Fuel*, 2015, 160:16-23.
- [46] SUN Ming, MA Xiaoxun, WANG Rucheng, *et al.* Effect of the Polymerization with Paraformaldehyde on the Thermal Reactivity of >300 °C Fraction from Low Temperature Coal Tar[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 538:48-54.
- [47] 冯新娟, 孙 鸣, 马晓迅, 等. 中低温煤焦油重油正庚烷萃取物的反应(甲醛)分离与分析[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(1):15-26.
FENG Xinjuan, SUN Ming, MA Xiaoxun, *et al.* Reaction (Formaldehyde) Separation and Analysis of n-heptane Extraction Residue from Heavy Oil of Medium and Low Temperature Coal Tar[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(1):15-26.
- [48] 罗朝阳, 张 平. 聚合离子液体分离煤焦油中苯酚的试验研究[J]. *煤炭技术*, 2018, 37(7):296-298.
LUO Chaoyang, ZHANG Ping. Experimental Study on Separation of Phenol from Coal Tar by Polymerization Ionic Liquids [J]. *Coal Technology*, 2018, 37(7):296-298.
- [49] 苏晓琳, 宋 军, 杨敬一, 等. 磷酸基咪唑离子液体脱除煤焦油柴油馏分中的氮化物[J]. *化工进展*, 2016, 35(4):1081-1086.
SU Xiaolin, SONG Jun, YANG Jingyi, *et al.* Extractive Denitration of Coal Tar Diesel Fraction Using Phosphate-based Alkylimidazolium Ionic Liquids[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(4):1081-1086.
- [50] 王 震. 低共溶法分离煤焦油中的酚类化合物[D]. 北京:北京化工大学, 2015.
WANG Zhen. Separation of Phenols from Coal Tar Oil via Forming Deep Eutectic Solvents[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [51] 张绍中, 张新建, 周小野, 等. 煤焦油中质洗油中提取 2,6-二甲基萘的反应研究[J]. *当代化工*, 2018, 47(10):2037-2040.
ZHANG Shaozhong, ZHANG Xinjian, ZHOU Xiaoye, *et al.* Study on the Reaction of Extracting 2,6-dimethylnaphthalene from Coal Tar Intermediate Wash Oil[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2018, 47(10):2037-2040.
- [52] DAI Fei, GAO Mingjie, LI Chunshan, *et al.* Detailed Description of Coal Tar Hydrogenation Process Using the Kinetic Lumping Approach[J]. *Energy and Fuels*, 2011, 25(11):4878-4885.
- [53] DAI Fei, GONG Maoming, LI Chunshan, *et al.* New Kinetic Model of Coal Tar Hydrogenation Process via Carbon Number Component Approach[J]. *Applied Energy*, 2015, 137:265-272.
- [54] DAI Fei, ZHANG Yalin, XIA Endong, *et al.* Modeling of Fixed Bed Reactor for Coal Tar Hydrogenation via the Kinetic Lumping Approach[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2018, 3(1):279-283.
- [55] ELAZARIFIA Nadia, CHAOUIA Mohamed Aït, OUASSOULI Abdelhak El. Hydroprocessing of Dibenzothiophene, 1-methylnaphthalene and Quinoline over Sulfided NiMo-hydroxyapatite-supported Catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2004, 98:161-170.
- [56] FARAG Hamdy. Kinetic Analysis of the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene: Approach Solution to the Reaction Network[J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20:1815-1821.
- [57] SCHACHT P, RAMÍREZ S, ANCHEYTA J. CoMo/Ti-MCM-41/Alumina Catalysts: Properties and Activity in the Hydrodesulfurization (HDS) of Dibenzothiophene (DBT)[J]. *Energy and Fuels*, 2009, 23(10):4860-4865.
- [58] YUE Yuanyuan, NIU Pengli, JIANG Lilong, *et al.* Acid-modified Natural Bauxite Mineral as a Cost-effective and High-efficient Catalyst Support for Slurry-phase Hydrocracking of High Temperature Coal Tar[J]. *Energy and Fuels*, 2016, 30(11):9203-9209.
- [59] LIM Dongwook, JANG Jaeyong, KIM Taewoo, *et al.* Selective Hydrodealkylation of C_9+ Aromatics to Benzene, Toluene, and Xylenes (BTX) over a Pt/H-ZSM-5 Catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 407:147-151.
- [60] ZEPEDA T A, PAWELEC B, OBESO-ESTRELLA R, *et al.* Competitive HDS and HDN Reactions over NiMoS/HMS-Al Catalysts: Diminishing of the Inhibition of HDS Reaction by Support Modification with P[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180:569-579.
- [61] YANG Kaixuan, CHEN Xiao, QI Ji, *et al.* A Highly Efficient and Sulfur-tolerant Pd₂Si/CNTs Catalyst for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 369:363-371.
- [62] JOSEFA M Griffith, CAROLINE E Burgess Clifford, LESLIE R Rudnick, *et al.* Solvent Extraction of Bituminous Coals Using Light Cycle Oil: Characterization of Diaromatic Products in Liquids[J]. *Energy and Fuels*, 2009, 23:4553-4561.
- [63] GÜL Ömer, RUDNICK Leslie R, SCHOBERT Harold H. The Effect of Chemical Composition of Coal-based Jet Fuels on the Deposit Tendency and Morphology[J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20:2478-2485.
- [64] NIE Genkuo, ZHANG Xiangwen, LUN Pan, *et al.* One-pot Production of Branched Decalins as High-density Jet Fuel from Monocyclic Alkanes and Alcohols[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 180:64-69.
- [65] RAUTANEN Petri A, LYLYKANGAS Mikko S, AITTAMAA Juhani R. Liquid-phase Hydrogenation of Naphthalene and Tetralin on Ni/Al₂O₃: Kinetic Modeling[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(24):5966-5975.
- [66] 申宁宁, 薛书书, 殷长龙, 等. 本体型 Ni-Mo 催化剂用于萘加氢合成十氢萘[J]. *石油化工*, 2015, 44(7):846-851.
SHEN Ningning, XUE Shushu, YIN Changlong, *et al.* Hydrogenation of Naphthalene to Decalin on Sulfurized Massive Ni-Mo Catalysts[J]. *Petrochemical Technology*, 2015, 44(7):846-851.
- [67] ZHU Lihua, ZHANG Huan, ZHONG Laifu, *et al.* RuNiCo-based Nanocatalysts with Different Nanostructures for Naphtha-

- lene Selective Hydrogenation[J]. *Fuel*, 2018, 216:208-217.
- [68] GONG Pengyu, LI Baoshan, KONG Xianglong, *et al.* Well-dispersed Ni Nanoclusters on the Surfaces of MFI Nanosheets as Highly Efficient and Selective Catalyst for the Hydrogenation of Naphthalene to Tetralin[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423:433-442.
- [69] ESCOBAR José, BARRERA María C, SANTES V, *et al.* Naphthalene Hydrogenation over Mg-doped Pt/Al₂O₃[J]. *Catalysis Today*, 2017, 296:197-204.
- [70] 王 坤. 菲在 NiW/Al₂O₃ 加氢饱和及硫氮化合物对其影响[D]. 大连:大连理工大学, 2012.
WANG Kun. Phenanthrene Hydrogenation over NiW/Al₂O₃ Catalyst and the Influences of Sulfide and Nitride[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [71] NUZZI Michele, MARCANDALLI Bruno. Hydrogenation of Phenanthrene in the Presence of Ni Catalyst. Thermal Dehydrogenation of Hydrophenanthrenes and Role of Individual Species in Hydrogen Transfers for Coal Liquefaction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 80:35-45.
- [72] ZHANG Dexiang, ZHAO Jing, ZHANG Yuanyuan, *et al.* Catalytic Hydrogenation of Phenanthrene over NiMo/Al₂O₃ Catalysts as Hydrogen Storage Intermediate[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41:11675-11681.
- [73] FU Wenqian, ZHANG Lei, WU Dongfang, *et al.* Mesoporous Zeolite-supported Metal Sulfide Catalysts with High Activities in the Deep Hydrogenation of Phenanthrene[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 330:423-433.
- [74] ZHANG Lei, FU Wenqian, YU Quanyong, *et al.* Effect of Citric Acid Addition on the Morphology and Activity of Ni₂P Supported on Mesoporous Zeolite ZSM-5 for the Hydrogenation of 4, 6-DMDBT and Phenanthrene[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 345:295-307.
- [75] 李志峰, 任世彪, 水恒福. 高温煤焦油加氢催化剂的再生研究[J]. *燃料与化工*, 2018, 49(1):33-35.
LI Zhifeng, REN Shibiao, SHUI Hengfu. Regeneration and Recycling of Catalyst for Hydrogenation of High Temperature Coal Tar[J]. *Fuel and Chemical Processes*, 2018, 49(1):33-35.
- [76] 赵 巍, 王海洋, 臧 娜, 等. 范低压加氢合成四氢范和全氢范的研究[J]. *广州化学*, 2016, 41(4):28-32.
ZHAO Wei, WANG Haiyang, ZANG Na, *et al.* Synthesis of Tetrahydroacenaphthene and Perhydroacenaphthene by Low Pressure Hydrogenation of Acenaphthene[J]. *Guangzhou Chemistry*, 2016, 41(4):28-32.
- [77] 万响林. 1,3-二甲基金刚烷的工业化生产及其应用[J]. *广东化工*, 2014, 41(10):96.
WAN Xianglin. Industrial Production of 1,3-dimethyladamantane and Its Application[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 41(10):96.
- [78] ZHANG Xingwei, MA Zhaokun, MENG Yuchen, *et al.* Effects of the Addition of Conductive Graphene on the Preparation of Mesophase from Refined Coal Tar Pitch[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 140:274-280.
- [79] ZHANG Xingwei, MENG Yuchen, FAN Baolin, *et al.* Preparation of Mesophase Pitch from Refined Coal Tar Pitch Using Naphthalene-based Mesophase Pitch as Nucleating Agent[J]. *Fuel*, 2019, 243:390-397.
- [80] CHENG Xianglin, ZHA Qingfang, LI Xuejun, *et al.* Modified Characteristics of Mesophase Pitch Prepared from Coal Tar Pitch by Adding Waste Polystyrene[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89:1436-1441.
- [81] CHENG Youliang, FANG Changqing, SU Jian, *et al.* Carbonization Behavior and Mesophase Conversion Kinetics of Coal Tar Pitch Using a Low Temperature Molten Salt Method[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 109:90-97.
- [82] 解小玲. 对煤基沥青中间相形成因素及针状焦结构影响的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2014.
XIE Xiaoling. Study of Influence on Formative Factors of Coal Tar Pitch Mesophase and Structure of Needle Coke[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.
- [83] 刘媛媛, 宋真真, 杨燕红, 等. 基于醛类交联剂的煤焦油沥青组分改性石油沥青[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(7):792-800.
LIU Yuanyuan, SONG Zhenzhen, YANG Yanhong, *et al.* Asphalt Modification with Coal Tar Pitch Component Based on Aldehyde Crosslinkers[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(7):792-800.
- [84] 孙 鸣, 何 超, 唐 星, 等. 一种煤焦油组分连续分离工艺及装置:CN106478379A[P]. 2017-03-08.
SUN Ming, HE Chao, TANG Xing, *et al.* A Continuous Separation Process and Device of Coal Tar Components: CN106478379A[P]. 2017-03-08.
- [85] SUN Ming, CHEN Jing, DAI Xiaomin, *et al.* Controlled Separation of Low Temperature Coal Tar Based on Solvent Extraction-column Chromatography[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 136:41-49.
- [86] 孙 鸣, 李亚波, 马明明, 等. 一种煤焦油馏分反应-分离-反应制备化学品的装置及方法:CN110257101A[P]. 2019-09-20.
SUN Ming, LI Yabo, MA Mingming, *et al.* A Device and Method for Preparing Chemicals from Coal Tar Fractions by Reaction-separation-reaction: CN110257101A[P]. 2019-09-20.
- [87] 孙 鸣, 苏小平, 张 勇, 等. 一种用于萘选择性催化加氢制备四氢萘的催化剂及制备方法和应用:CN109092315A[P]. 2018-12-28.
SUN Ming, SU Xiaoping, ZHANG Yong, *et al.* A Catalyst for Selective Catalytic Hydrogenation of Naphthalene to Tetrahydronaphthalene and Its Preparation Method and Application: CN109092315A[P]. 2018-12-28.
- [88] 杨燕红, 刘媛媛, 孙 鸣, 等. 煤沥青与石油沥青共混改性及其热解特性[J]. *化工进展*, 2016, 35(2):479-484.

- YANG Yanhong, LIU Yuanyuan, SUN Ming, *et al.* Modification of Petroleum Asphalt with Coal Tar Pitch Extract and Pyrolysis Properties[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(2): 479-484.
- [89] SUN Ming, ZHANG Dan, HUANG Minghui, *et al.* Properties and Carbonization Behavior of Asphalt Modified with the THF-soluble Fraction of a Coal Liquefaction Residue[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2017, 35(7): 674-680.
- [90] 刘媛媛, 孙 鸣, 马晓迅, 等. 基于醛类交联剂的煤焦油沥青族组分改性石油沥青[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(7): 792-800. LIU Yuanyuan, SUN Ming, MA Xiaoxun, *et al.* Asphalt Modification with Coal Tar Pitch Component Based on Aldehyde Crosslinkers[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(7): 792-800.

Technical Review on Utilization Technology of High Temperature Coal Tar

MA Xiaoxun ZHAO Yangkun SUN Ming YAO Qiuxiang

(School of Chemical Engineering, Northwest University, International Science and Technology Cooperation Base of MOST for Clean Utilization of Hydrocarbon Resources, Chemical Engineering Research Center of the Ministry of Education for Advanced Use Technology of Shanbei Energy, Shaanxi Research Center of Engineering Technology for Clean Coal Conversion, Collaborative Innovation Center for Development of Energy and Chemical Industry in Northern Shaanxi, 710069 Xi'an, China)

ABSTRACT With the rapid evolution of the coal chemical industry, the development of clean and efficient utilization technologies for deep processing of high-temperature coal tar has become an important issue in the academic and industrial sectors. In the present paper, the latest research, and development and the utilization status quo of the high temperature coal tar across the world are reviewed, and the separation processing technology roadmap of “cascade separation-gradual transformation” for the high temperature coal tar is proposed, which provides multiple pathways for clean and efficient utilization of coal tar.

KEYWORDS high temperature coal tar, separation, catalytic conversion, chemicals, fuel oil

专 家 简 介



马晓迅(1957—),男,西北大学二级教授,博士生导师,现任国家碳氢资源清洁利用国际科技合作基地主任、陕北能源先进化工利用技术教育部工程研究中心主任、陕西省洁净煤转化工程技术研究中心主任、陕北能源化工产业发展协同创新中心主任等。长期致力于煤炭清洁高效转化利用、化工传质与分离、天然气化工、碳一化工、粉粒流化床/喷动床、大气污染控制(烟气脱硫、脱硝)、化工过程优化和全生命周期分析等领域的科学研究与技术开发。主持在研及完成国家自然科学基金重点项目、国家863计划、国家国际科技合作、科技支撑计划等项目/课题9项,省部级以及企业委托的横向科研项目10余项;获得授权发明专利40余项、实用新型专利20余项;发表各类论文200余篇;获全国第二届百名华侨华人专业人士“杰出创业奖”(国务院侨务办公室,2009年12月)、全国石油和化工优秀科技工作者(中国石油和化学工业联合会,2013年10月);获省部级科研奖励多项,其中一等奖和二等奖共三项(均排名第一)。

(责任编辑 刘改换)