

白建明 李冬 李稳宏 等编著

煤焦油 深加工技术

MEIJIAOYOU
SHENJIAGONG
JISHU



化学工业出版社

白建明 李冬 李稳宏 等编著

煤焦油 深加工技术

MEIJIAOYOU
SHENJIAGONG
JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

全书共分为七章,介绍了煤焦油的结构、性质、特征及其净化处理的方法,重点介绍了煤焦油加氢反应原理、煤焦油加氢技术和煤焦油加氢催化剂的研究进展,并详细介绍了煤焦油的分离与精制过程。

本书可供从事煤焦油加工领域的科研和工程技术人员使用,也可供高等院校相关专业师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

煤焦油深加工技术/白建明等编著. —北京:化学工业出版社, 2016.5

ISBN 978-7-122-26442-8

I. ①煤… II. ①白… III. ①煤焦油-加工
IV. ①TQ522.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 044454 号

责任编辑:靳星瑞

文字编辑:汲永臻

责任校对:宋 夏

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张33¼ 字数742千字 2016年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:148.00 元

版权所有 违者必究



前言

我国的能源结构为富煤、缺油、少气，煤炭一直以来都是我国的主体能源，占我国一次能源消费总量的 70% 左右。要实现我国经济快速持续发展，就必须调整和优化能源结构，推动以煤为主的多元化发展。经过“十五”“十一五”“十二五”的发展，我国的煤化工利用技术无论是在关键技术突破、新产品开发，还是在产业规划、项目投资、示范工程建设等方面都取得了很大成效。

煤焦油是煤炭在热解或气化过程中得到的液体产品，近年来，我国高温煤焦油产量稳定在近 2000 万吨/年，中低温煤焦油的产能亦达到接近 2000 万吨/年。2012 年，国家能源局印发的《国家能源科技“十二五”规划》中将“煤焦油加氢制清洁燃料”列为重大技术研发项目。2014 年，国务院印发的《能源发展战略行动计划（2014—2020 年）》中明确指出：以新疆、内蒙古、陕西、山西等地为重点，稳妥推进煤制油技术研发和产业化升级示范工程，掌握核心技术，形成适度规模的煤基燃料替代能力。产煤大省陕西上报的《陕西省煤制油产业发展规划（2016—2020）》中明确提出：2020 年陕西省的煤制油产能达到 1700 万吨。

近年，华电重工股份有限公司煤化工工程事业部、西北大学、西安石油大学等研究人员围绕煤焦油加工利用进行了大量的科研和实践。为了将所获得的知识、研究成果和工程实践经验进行总结和交流，特编写了本书，以期对煤化工领域的科技工作者和管理者以及高校师生提供一定的参考和借鉴，并为我国煤焦油化工利用技术的创新发展尽一份微薄之力。

全书共分为七章。第一章煤焦油的特征：对多种来源煤焦油的结构、性质、特征进行了总结，并对国内外热解技术的研究进行了综述。第二章煤焦油的预处理：对目前国内外煤焦油净化处理所采用方法及各自的特点进行了讨论。第三章煤焦油的分离与精制：综述了煤焦油分离与精制的方法和技术进展，重点对苯、甲苯、萘、蒽、苯酚、吡啶以及喹啉等产品的生产方法进行了介绍。第四章煤焦油加氢反应原理：对加氢脱硫、脱氮、脱氧、脱金属、脱沥青等反应的原理和动力学进行了阐述。第五章煤焦油加氢技术：对我国现有的几种煤焦油加氢技术进行了对比和分析，并对影响加氢过程的主要因素进行了探讨。第六章煤焦油加氢催化剂：重点对煤焦油加氢催化剂研究的最新进展进行了论述。第七章煤焦油的其他利用技术：对煤焦油热裂化、催化裂化、延迟焦化、超临界轻质化等技术作了概述。

本书第一章第 1 节和第三章第 11 节由西北大学李稳宏教授编写，第一章第 2

节至第 5 节由中国人民解放军第 451 医院高蓉博士编写，第二章和第三章第 7 节～第 10 节由西北大学牛梦龙博士编写，第三章第 1 节～第 6 节由西安石油大学范峥博士编写，第三章第 12 节和第七章第 1 节由加拿大 Alberta 大学刘清侠教授编写，第四章由华电重工股份有限公司白建明教授级高工编写，第五章和第六章由西北大学李冬副教授编写，第七章第 2 节～第 4 节由西安建筑科技大学齐亚兵博士编写。全书由西北大学李稳宏教授负责策划、统稿和定稿。

为了本书的完整性和系统性，笔者在书中除了介绍自己一点成果外，大量引用了国内外众多学者的相关研究成果和观点，在此深表谢意！

西安石油大学马宝岐教授对本书的初稿进行了审阅，使我们受益匪浅，特此表示感谢！

西北大学硕士研究生袁扬、崔文岗、朱永红、白霞、张琳娜、张轩、王磊、白佩等同学为本书的资料查阅、制图、制表以及书稿整理做了大量工作；高明明、刘安、赵欢娟、常远、梁世伟、王西、员汝娜、刚勇、郭宏焱、巨建鹏、雷雄、王小静、杨鑫磊、张明伟、张旭等研究生对全部书稿进行了校对，付出了辛勤的劳动。在此，一并向各位同学表示诚挚的感谢！

由于本书内容庞杂，编著者经验有限，编写时间仓促，书中难免有不妥和疏漏之处，但是，如果本书的出版能对相关专业人士有一点点启迪和帮助，我们就感到欣慰和满足了。

编著者

2016. 2

目 录

第 1 章 煤焦油的特征

001/

- 1.1 高温煤焦油 001/
 - 1.1.1 高温煤焦油的性质 001/
 - 1.1.2 高温煤焦油的组成 002/
- 1.2 中温煤焦油 005/
 - 1.2.1 中温煤焦油的性质 005/
 - 1.2.2 中温煤焦油的组成 008/
- 1.3 中低温煤焦油 020/
 - 1.3.1 中低温煤焦油的性质 020/
 - 1.3.2 中低温煤焦油的组成 021/
- 1.4 低温煤焦油 032/
 - 1.4.1 低温煤焦油的性质 032/
 - 1.4.2 低温煤焦油的组成 036/
- 1.5 煤焦油的来源——煤的热解 051/
 - 1.5.1 煤热解技术分类 051/
 - 1.5.2 煤热解技术研究进展 052/
- 参考文献 069/

第 2 章 煤焦油的预处理

071/

- 2.1 煤焦油中固体杂质的性质 071/
 - 2.1.1 煤焦油中 QI 的性质 072/
 - 2.1.2 煤焦油中 TI 的性质 073/
- 2.2 煤焦油脱水方法 078/
 - 2.2.1 煤焦油预脱水 078/
 - 2.2.2 煤焦油最终脱水 079/
- 2.3 煤焦油净化方法 081/
 - 2.3.1 电场净化 081/
 - 2.3.2 旋流分离净化 087/
 - 2.3.3 过滤法净化 088/
 - 2.3.4 离心法净化 090/

- 2.4 煤焦油脱水动力学 092/
 - 2.4.1 煤焦油在重力场中脱水动力学研究 092/
 - 2.4.2 煤焦油在电场中脱水动力学研究 096/
- 参考文献 100/

第 3 章 煤焦油的分离与精制

103/

- 3.1 煤焦油分离与精制方法简述 105/
 - 3.1.1 蒸馏 105/
 - 3.1.2 恒沸蒸馏与萃取蒸馏 106/
 - 3.1.3 溶剂萃取 108/
 - 3.1.4 超临界流体萃取 111/
 - 3.1.5 萃取结晶法 113/
 - 3.1.6 压力结晶法 113/
 - 3.1.7 吸附法 114/
 - 3.1.8 配合法 114/
 - 3.1.9 膜法 114/
- 3.2 煤焦油的蒸馏 115/
 - 3.2.1 一塔焦油蒸馏流程 115/
 - 3.2.2 二塔焦油蒸馏流程 115/
 - 3.2.3 多塔焦油蒸馏流程 119/
 - 3.2.4 减压焦油蒸馏流程 120/
 - 3.2.5 常减压焦油蒸馏流程 121/
 - 3.2.6 带沥青循环的焦油蒸馏流程 122/
 - 3.2.7 RUETGERS 焦油蒸馏流程 125/
 - 3.2.8 CHERRY-T 焦油蒸馏流程 126/
 - 3.2.9 KOPPERS 焦油蒸馏流程 127/
 - 3.2.10 其它焦油蒸馏流程 129/
- 3.3 粗苯的精制 131/
 - 3.3.1 粗苯的性质 131/
 - 3.3.2 粗苯的用途 133/
 - 3.3.3 粗苯的国内外供需现状和生产 134/
- 3.4 酚类化合物的精制 143/
 - 3.4.1 酚类化合物的性质 143/
 - 3.4.2 酚类化合物的用途和市场 147/
 - 3.4.3 酚类化合物的生产 148/
- 3.5 吡啶的精制 155/
 - 3.5.1 吡啶的性质 155/

- 3.5.2 3-甲基吡啶的生产 161/
- 3.5.3 2, 4-二甲基吡啶和 2, 4, 6-三甲基吡啶的生产 162/
- 3.6 洗油的精制 165/
 - 3.6.1 洗油的性质、用途和市场 165/
 - 3.6.2 洗油的生产 167/
- 3.7 萘的精制 174/
 - 3.7.1 萘的物理性质 174/
 - 3.7.2 萘的化学性质 176/
 - 3.7.3 萘的用途 177/
 - 3.7.4 萘的市场 177/
 - 3.7.5 萘的生产 179/
- 3.8 茚的精制 193/
 - 3.8.1 茚的性质、用途和市场 193/
 - 3.8.2 茚的生产 194/
- 3.9 联苯的精制 196/
 - 3.9.1 联苯的性质、用途和市场 196/
 - 3.9.2 联苯的生产 197/
- 3.10 吲哚和喹啉的精制 199/
 - 3.10.1 吲哚和喹啉的性质 199/
 - 3.10.2 吲哚和喹啉的用途和市场 202/
 - 3.10.3 吲哚和喹啉的生产 203/
- 3.11 茛、蒽和荧蒽的精制 209/
 - 3.11.1 茛、蒽和荧蒽的性质 209/
 - 3.11.2 茛、蒽和荧蒽的用途和市场 209/
 - 3.11.3 茛、蒽和荧蒽的生产 210/
- 3.12 沥青的精制 215/
 - 3.12.1 焦油沥青的性质 216/
 - 3.12.2 焦油沥青的用途及市场 221/
 - 3.12.3 焦油沥青的生产 224/
- 参考文献 230/

第 4 章 煤焦油加氢反应原理

235/

- 4.1 加氢脱氮 235/
 - 4.1.1 含氮化合物的类型 235/
 - 4.1.2 加氢脱氮反应的热力学 237/
 - 4.1.3 加氢脱氮的化学反应 238/
 - 4.1.4 加氢脱氮反应动力学 246/

- 4.2 加氢脱硫 250/
 - 4.2.1 含硫化合物的类型及其危害 250/
 - 4.2.2 加氢脱硫反应的热力学 252/
 - 4.2.3 加氢脱硫的化学反应 254/
 - 4.2.4 加氢脱硫反应的动力学 259/
- 4.3 加氢脱氧 263/
 - 4.3.1 含氧化化合物的类型 263/
 - 4.3.2 含氧化合物加氢反应活性 266/
 - 4.3.3 加氢脱氧的反应机理 267/
 - 4.3.4 加氢脱氧反应动力学 275/
 - 4.3.5 真实油品的加氢脱氧 280/
- 4.4 加氢脱金属 286/
 - 4.4.1 化石燃料中金属元素的类型 286/
 - 4.4.2 金属元素的危害 288/
 - 4.4.3 Ni、V 卟啉化合物的加氢脱金属反应机理 290/
 - 4.4.4 加氢脱金属反应动力学 291/
- 4.5 加氢脱芳烃 297/
 - 4.5.1 煤焦油中芳烃化合物类型 297/
 - 4.5.2 芳烃加氢饱和反应的热力学 298/
 - 4.5.3 芳烃加氢饱和反应的机理 301/
 - 4.5.4 芳烃加氢反应的动力学 302/
- 4.6 加氢脱沥青 307/
 - 4.6.1 沥青质在加氢过程中化学结构的变化 307/
 - 4.6.2 加氢反应条件对沥青质结构的影响 317/
- 4.7 煤焦油加氢裂化 323/
 - 4.7.1 正碳离子机理 323/
 - 4.7.2 烃类的加氢裂化反应 324/
 - 4.7.3 煤焦油加氢裂化 330/
- 参考文献 339/

第 5 章 煤焦油加氢技术

358/

- 5.1 煤焦油切割馏分加氢工艺技术 359/
- 5.2 煤焦油延迟焦化加氢工艺技术 362/
 - 5.2.1 煤焦油延迟焦化工艺 362/
 - 5.2.2 煤焦油延迟焦化—加氢技术 364/
- 5.3 煤焦油悬浮床加氢工艺技术 367/
 - 5.3.1 均相悬浮床煤焦油加氢 367/

- 5.3.2 非均相悬浮床煤焦油加氢裂化 370/
- 5.3.3 VCC 悬浮床加氢裂化 373/
- 5.4 煤焦油全馏分加氢工艺技术 376/
- 5.5 煤焦油宽馏分加氢工艺技术 381/
- 5.6 蒽油加氢工艺技术 387/
 - 5.6.1 工艺条件对蒽油加氢的影响 390/
 - 5.6.2 蒽油加氢专利技术 393/
- 5.7 煤焦油与其它油品组合加氢工艺技术 405/
 - 5.7.1 煤焦油与轮古稠油混合加氢工艺技术 405/
 - 5.7.2 煤焦油与渣油的加氢组合工艺技术 407/
 - 5.7.3 煤焦油、煤和杂油混合加氢工艺技术 411/
- 5.8 加氢过程的影响因素分析 412/
 - 5.8.1 加氢过程的主要影响因素 412/
 - 5.8.2 加氢过程的主要影响因素分析 416/
- 参考文献 436/

第 6 章 煤焦油加氢催化剂

438/

- 6.1 加氢催化剂的分类及组成 438/
 - 6.1.1 加氢催化剂的分类 438/
 - 6.1.2 加氢催化剂组成 438/
- 6.2 加氢催化剂的物化性质 443/
 - 6.2.1 密度 443/
 - 6.2.2 形状和颗粒度 443/
 - 6.2.3 机械强度 444/
 - 6.2.4 表面性质 445/
 - 6.2.5 固体酸碱性 446/
- 6.3 加氢催化剂的性能及使用 446/
 - 6.3.1 催化剂的性能 446/
 - 6.3.2 加氢催化剂的硫化、失活和再生 448/
- 6.4 煤焦油加氢催化剂研究进展 450/
 - 6.4.1 催化剂金属含量对加氢性能的影响 451/
 - 6.4.2 磷改性对催化剂加氢性能的影响 454/
 - 6.4.3 分子筛对催化剂加氢性能的影响 455/
- 6.5 煤焦油加氢催化剂相关专利 458/
 - 6.5.1 煤焦油加氢脱金属催化剂 458/
 - 6.5.2 煤焦油加氢脱氮催化剂 462/
 - 6.5.3 煤焦油加氢脱硫催化剂 468/

- 6.5.4 煤焦油加氢精制催化剂 469/
- 6.5.5 煤焦油加氢裂化催化剂 471/
- 6.5.6 煤焦油加氢催化剂的级配 474/
- 6.5.7 其它 480/

参考文献 482/

第 7 章 煤焦油的其它利用技术

486/

- 7.1 煤焦油热裂化技术 486/
 - 7.1.1 煤焦油热裂化反应 486/
 - 7.1.2 煤焦油热裂化技术进展 488/
- 7.2 煤焦油催化裂化技术 495/
 - 7.2.1 煤焦油在流化床内的催化裂化 495/
 - 7.2.2 煤焦油渣油催化蒸馏裂化制汽柴油 500/
 - 7.2.3 煤焦油与废塑料共熔油化工艺 502/
- 7.3 煤焦油延迟焦化技术 505/
 - 7.3.1 典型的石油延迟焦化工艺 505/
 - 7.3.2 煤焦油延迟焦化工艺 506/
 - 7.3.3 煤焦油延迟焦化-加氢组合工艺 508/
- 7.4 煤焦油超临界轻质化技术 512/
 - 7.4.1 常见超临界流体 512/
 - 7.4.2 煤焦油在超临界水中的轻质化 517/
 - 7.4.3 煤焦油在超临界乙醇中的轻质化 518/
 - 7.4.4 煤焦油在超临界甲醇中的轻质化 519/

参考文献 527/

第1章

煤焦油的特征

煤焦油是煤在干馏和气化过程中获得的液体产品。根据热解温度的不同，煤焦油可分为低温煤焦油（干馏温度在 450~650℃）、中低温煤焦油（部分低温或中温发生炉煤焦油，干馏温度在 600~800℃）、中温煤焦油（干馏温度在 700~900℃）和高温煤焦油（干馏温度在 1000℃左右）。煤焦油的组成和物理性质根据煤炭来源及热解温度不同，其组成有很大的差别。

1.1 高温煤焦油

1.1.1 高温煤焦油的性质

高温煤焦油是指在焦炭生产中得到的煤焦油，是粗煤气冷却过程中冷凝、分离出来的焦炉煤气净化产品之一。目前我国高温煤焦油主要是用于生产轻油、酚油、萘油及改质沥青等，再经深加工后制取苯、酚、萘、蒽、沥青等多种化工原料^[1]。

高温煤焦油是一种黑色黏稠液体，具有酚和萘的特殊气味，相对密度大于 1.0，闪点为 96~105℃，自燃点为 580~630℃，燃烧热为 35700~39000 kJ/kg。我国高温煤焦油的标准见表 1-1。

表 1-1 YB/T 5075-2010 煤焦油的技术指标

项 目	1 号	2 号
密度(20℃)/g·cm ⁻³	1.15~1.21	1.13~1.22
水分/%	≤3.0	≤4.0
灰分/%	≤0.13	≤0.13
恩氏黏度(E ₈₀)	≤4.0	≤4.2
甲苯不溶物(无水基)/%	3.5~7.0	≤9.0
萘含量(无水基)/%	≥7.0	≥7.0

依据高温煤焦油的性质特点，通常先将煤焦油分离提取含量较少的化合物，再按馏程分割为不同的馏分进一步加工。各馏分的加工采用结晶方法可得到萘、蒽等产品；用酸或碱萃取方法可得到含氮碱性杂环化合物（称焦油碱），或酸性酚类化合物（称焦油酸）。焦油酸、焦油碱再进行蒸馏分离可分别得到酚、甲酚、二甲酚和吡啶、甲基吡啶、喹啉^[2]。高温焦油中各个馏分中主要物质分布分别见表 1-2 及表 1-3^[3]。

表 1-2 高温煤焦油各馏分中芳烃及不饱和化合物含量

馏分	沸点/℃	收率/%	芳烃	不饱和化合物
轻油	<170	0.5	苯、甲苯、二甲苯	双环戊二烯
酚油	170~210	1.5	多甲基苯	茚、苯乙烯
萘油	210~230	10.0	萘、甲基萘	—
洗油	230~300	8.0	二甲基萘、联苯、茈、茌	—
I 蒽油	300~330	13.0	蒽、菲	—
II 蒽油	330~360	8.5	苊、荧蒽	—
沥青	>360	57.0	—	—

表 1-3 高温煤焦油各馏分中含氧、含氮、含硫化合物含量

馏分	含氧化合物		含氮化合物		含硫化合物	
	酸性	中性	碱性	中性	酸性	碱性
轻油	—	—	轻吡啶	吡咯	苯硫酚	噻吩
酚油	苯酚类	氧茌	重吡啶	苯甲腈	苯硫酚	—
萘油	三甲酚	甲基氧茌	喹啉、多甲基吡啶	—	萘硫酚	硫茌
洗油	萘酚	氧茌	喹啉类	吡啶	—	硫茌同系物
I 蒽油	联苯酚、菲酚	苯并氧茌	吡啶、萘胺	咪唑	—	硫茌
II 蒽油	蒽酚、菲酚	苯并氧茌	吡啶	咪唑同系物	—	苯并硫茌

注：一塔式收率、常减压多塔式馏分收率依次为 0.5%~1.0%，2%~3%，11%~12%，8%~9%，24%~25%（蒽油），沥青 50%~53%。

1.1.2 高温煤焦油的组成

高温煤焦油的化学组成大致有以下几个特点：①主要是芳香族化合物，而且大多是两个环以上的稠环芳香族化合物，烷烃、烯烃和环烷烃化合物很少；②含氧化合物主要是呈弱酸性的酚类，还有一些中性含氧化合物，如氧茌和氧茌等；③含氮化合物主要是具弱碱性的吡啶和喹啉类化合物，还有吡咯类化合物如吡啶和咪唑等以及少量胺类和腈类；④含硫化合物主要是噻吩类化合物，如噻吩和硫茌等，还有硫酚类化合物；⑤不饱和化合物有茌和氧茌类化合物以及环戊二烯和苯乙烯等；⑥芳香环的烷基取代基主要是甲基，同系物数量远低于支链烃类；⑦蒸馏残渣沥青的含量很高，一般在 50%以上，其中含有相当多的高分子化合物，相对分子质量在 2000~30000 之间^[1]。

高温煤焦油中含有大量沥青以及芳烃与杂环有机化合物，估计组分总数在 1 万种左右，从中分离并已认定的单种化合物约 500 种，约占焦油总质量的 55%。高温煤焦油组分中含量超过 1% 的物质只有 10 余种，分别是萘（10.0%）、菲（5.0%）、荧蒽（3.3%）、苊（2.1%）、茈烯（2.0%）、茌（2.0%）、蒽（1.5%）、2-甲基萘（1.5%）、咪唑（1.5%）、茌（1.0%）和氧茌（1.0%）等。

1.1.2.1 烃类化合物

烃类化合物占高温煤焦油的 90%以上，是高温煤焦油的主要组成部分。含量较多具有代表性的中性烃类化合物见表 1-4。

表 1-4 煤焦油中烃类化合物^[4]

化合物举例	在煤焦油中的质量分数/%	化合物举例	在煤焦油中的质量分数/%
萘	8~12	蒽	1.0~2.0
α -甲基萘	0.8~1.2	蒽	1.0~1.8
β -甲基萘	1.0~1.8	菲	4~6
二甲基萘	1.0~1.2	荧蒽	1.8~2.5
苊	1.2~2.5	芘	1.2~2.0

高温煤焦油中所发现的苯族烃主要是苯、甲苯和二甲苯的 3 种异构体，它们的含量很少，主要集中在轻油馏分中，酚油馏分含有异丙苯、异丙基苯甲烷等苯的衍生物。煤焦油中还有联苯、联苯的烷基衍生物，其中烷基苯的含量极少，主要是苯的甲基衍生物。

萘是煤焦油中最简单的稠环芳烃，集中在萘油馏分及洗油馏分中。在煤焦油中还存在两种萘的甲基衍生物、二甲基萘及二乙基萘、三甲基萘。在煤焦油的高沸点化合物中还发现了萘的衍生物苯并茚。尽管在煤焦油中含量占绝大部分的是六碳环化合物，但也有五碳环化合物。在高沸点馏分中含有大量的由六碳环及五碳环组成的二环化合物茚及三环化合物。典型的三环稠环芳烃是蒽和菲，主要集中分布在蒽油馏分中。煤焦油中绝大部分的高沸点化合物由两个到四个或更多的六碳环组成，目前对这一部分物质的研究涉及甚少。

1.1.2.2 含氧化合物

含氧化合物分为酸性含氧化合物（在侧链上带氧的化合物）和中性含氧化合物（在环上带氧的化合物）。含量比较多的具有代表性的含氧化合物见表 1-5。

表 1-5 高温煤焦油中含氧化合物^[1]

化合物举例	在煤焦油中的质量分数/%	化合物举例	在煤焦油中的质量分数/%
苯酚	0.2~0.5	二甲酚	0.3~0.5
邻甲酚	0.2	苯并呋喃	0.04
间甲酚	0.4	二苯并呋喃	0.5~1.3
对甲酚	0.2		

高温煤焦油中的酸性含氧化合物以酚类为主，其在工业上价值很大，它们也是能够较完全地从煤焦油中分离出来的少数种类的产品。煤焦油中的酚类主要是单元酚，焦油酚的组成很复杂，除酚、甲酚、二甲酚外，还有许多其他的羟基化合物。目前，从焦油水中可以分离出的酚类约占煤焦油所含酚类总量的 1/4。高温煤焦油中主要的中性化合物是呋喃的衍生物即古马隆、氧蒽及 2,3-苯并氧蒽。除古马隆和氧蒽外，在相应的馏分中还有它们的甲基衍生物。

1.1.2.3 含氮化合物

高温煤焦油中的含氮化合物分为盐基性化合物和中性化合物两种，约占煤焦油的 1%，含量较多的具有代表性的含氮化合物见表 1-6。

表 1-6 高温煤焦油含氮化合物^[1]

化合物举例	在煤焦油中的质量分数/%	化合物举例	在煤焦油中的质量分数/%
吡啶	0.03	2-甲基喹啉	0.1
2-甲基吡啶	0.02	吲哚	0.1~0.2
喹啉	0.18~0.30	咔唑	0.9~2.0
异喹啉	0.1	吡啶	0.1~0.6

煤焦油中的含氮盐基性化合物又称焦油盐基（也称焦油碱）。焦油盐基一般分为两类：主要的是杂环含氮化合物，其次是芳香胺。由于焦油盐基的主要组成是吡啶、喹啉及它们的衍生物，所以焦油盐基一般包括吡啶盐基（也称吡啶碱）及喹啉盐基。沸点在 160℃ 以下的称为轻吡啶盐基，沸点在 160℃ 以上的称为重吡啶盐基。喹啉盐基存在于 240~400℃ 的馏分中，大部分为喹啉类和异喹啉类。

杂环含氮化合物在轻油馏分和酚油馏分中所含的杂环含氮化合物有吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、6-乙基二甲基吡啶、3-乙基吡啶、4-乙基吡啶、三甲基吡啶等。在萘油馏分中含有除吡啶以外的其他一切吡啶的衍生物（如四甲基吡啶等）以及喹啉和它的衍生物。在 230~265℃ 的洗油馏分中含有喹啉、异喹啉、甲基喹啉、甲基异喹啉和 2,8-三甲基喹啉等。在较高的洗油馏分中还含有喹啉系的三甲基衍生物及 8-羟基喹啉等。一般以酚油馏分作为生产吡啶衍生物的原料，而萘油馏分和洗油馏分则作为生产喹啉及其衍生物的原料。煤焦油中的芳香胺类主要是苯胺、甲苯胺和二甲苯胺，在高沸点馏分中还发现有萘胺。

中性含氮化合物包括吡咯衍生物与腈类化合物，其中吡咯衍生物主要有吲哚、咔唑和苯并咔唑，其中吲哚主要集中在洗油中（约 75%）。吲哚及其衍生物的性质活泼，它们是引起不同的树脂化反应的主要组分。在相应的煤焦油馏分中也发现了咔唑的甲基衍生物，在沸点较高的含氮化合物中没有烷基衍生物。在煤焦油中发现了腈类的几乎所有的主要代表物，这些物质主要是苯腈、甲苯腈及萘腈，它们主要存在于酚油和萘油馏分中。

1.1.2.4 含硫化合物

高温煤焦油各馏分中硫的分布如表 1-7 所列。高温煤焦油中的含硫化合物几乎半数在沥青中，其他半数主要分布在蒽油中，其次分布在萘油和洗油中。

表 1-7 高温煤焦油各馏分中硫的分布^[1]

%

馏分	收率	硫含量		
		占馏分	占煤焦油	占总硫含量
轻油	0.5	0.78	0.004	0.47
酚油	1.5	0.65	0.01	1.19
萘油	9.0	1.10	0.10	12.05
洗油	9.0	0.70	0.06	7.68
蒽油	23.0	1.00	0.23	28.02
沥青	57.0	0.73	0.42	50.59
合计	100	—	0.82	100

高温煤焦油中的含硫化合物有两类,包括中性含硫化合物和酸性含硫化合物。中性含硫化合物主要是具有噻吩环的化合物,其主要代表是噻吩、硫杂茛、硫茛和2,3-苯并硫茛以及它们的甲基衍生物和少量的硫杂茛的二甲基衍生物。

煤焦油中大部分含硫化合物沸点较高,如硫茛及2,3-苯并硫茛之类的化合物。在蒽油馏分中有硫茛存在,洗油馏分中有二甲基硫杂茛及甲基杂茛存在,在萘油馏分中有硫杂茛存在。硫杂茛、甲基硫杂茛、二甲基硫杂茛及硫茛的沸点与相应烃类(萘、甲基萘、二甲基萘及菲)的沸点接近,所以很难用蒸馏法使它们分离^[4,5]。

酸性含硫化合物主要是具有硫酚环的化合物,如苯硫酚、萘硫酚等,它们大部分属于高沸点化合物,主要存在于洗油馏分和蒽油馏分中。

1.2 中温煤焦油

1.2.1 中温煤焦油的性质

我国中温煤焦油的来源主要是陕西省榆林市、山西省大同市、内蒙古自治区的鄂尔多斯市和宁夏回族自治区的石嘴山市等地区内热式直立炉生产半焦(兰炭)的副产物。目前陕西省已制订了中温煤焦油的地方标准,具体内容见表1-8。另外国内部分地区一些陶瓷厂在烧制陶瓷过程中回收焦炉气也能获得部分品质略差的中温煤焦油。品质较好的中温煤焦油被用作加工生产汽柴油等燃料油^[6]。

表 1-8 陕西省中温煤焦油的地方标准^[7]

指标名称	一级	二级
外观	黑褐色或紫红色黏稠状液体	无粗颗粒和异物
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.02~1.05	1.03~1.08
甲苯不溶物(无水)/%	≤ 3.5	≤ 7.0
灰分/%	≤ 0.13	≤ 0.15
水分/%	≤ 3.5	≤ 5.0
恩氏黏度(E_{80})	≤ 3.0	≤ 4.0

兰炭生产的干馏温度一般在600~800℃左右,干馏副产品中温煤焦油收率约为6%~7%。中温煤焦油因为没有充分进行二次热分解和芳构化,故稠环芳烃含量比高温煤焦油低。中温煤焦油酚类化合物含量约为煤焦油总量的10%~12%,在180~300℃馏分段的粗酚中,高级酚约占40%~50%。以粗酚为原料,通过精馏的方法可以获得工业苯酚、甲酚和二甲酚,而高温煤焦油酚类化合物含量为1%~2.5%。中温煤焦油两环以上的芳烃化合物含量比高温煤焦油低,如萘含量小于3%,而高温煤焦油萘含量一般为10%~12%。中温煤焦油各个馏分的百分含量与高温煤焦油对比结果见表1-9^[6]。

表 1-9 煤焦油各馏分的百分含量

馏分名称	沸点范围/℃	收率/%	
		中温煤焦油	高温煤焦油
轻油	<170	1.8~4.3	0.3~0.6
酚油	170~210	7.6~9.5	1.5~2.5
萘油	210~230	22~24 ^①	11~12
洗油	230~270	7.6~9.4	5~6
蒽油	270~340	15.2~17.9	20~28
沥青	>340	34~36.9	54~56

王明等^[8]对神府煤直立炉生产半焦副产的中温煤焦油的特点进行了研究，黄绵延^[9]对神木长焰煤立式炉热解所得煤焦油的一般性质以及元素组成进行了研究，一般性质研究结果见表 1-10，元素分析检测结果见表 1-11。由研究结果可看出神府中温煤焦油与高温煤焦油相比较有以下特点：C 与 S 的含量相对较低，H 与 O 的含量相对较高，密度小，而灰分较高，黏度较低。

表 1-10 煤焦油性质分析^[8,9]

样品	密度/g·cm ⁻³	灰分/%	水分/%	黏度(E ₈₀)	甲苯不溶物/%
神府中温煤焦油 1 号	1.06	0.13	6.2	1.6	1.6
神府中温煤焦油 2 号	1.05	0.16	10.3	1.8	2.6
高温煤焦油	1.18	0.02	1.4	5.3	6.3
神木长焰煤立式炉焦油	1.064	0.038	4.3	2.03	1.26

表 1-11 煤焦油元素分析 (质量分数)^[8,9]

样品	C/%	H/%	N/%	O/%	S/%	H/C 原子比
神府中温煤焦油 1 号	86.28	8.31	1.11	3.86	0.36	1.16
神府中温煤焦油 2 号	86.03	8.45	1.14	3.93	0.45	1.18
高温煤焦油	92.81	5.30	0.96	0.03	0.9	0.69

1.2.1.1 中温煤焦油的密度与温度的关系

煤焦油的密度会随温度发生而改变，其中所含水分密度也会随着温度发生改变，这样便会形成煤焦油中的油水密度差的变化。不同温度下中温煤焦油与水的密度差对比见图 1-1^[10]。

从图 1-1^[10]可看出在 100℃ 以下，煤焦油的密度均大于水的密度，而在 65℃ 左右煤焦油与水的密度差最小，在大于 65℃ 以后油水密度差随温度升高逐渐增大，这一特点可为煤焦油预处理工艺过程技术参数的确定提供可靠的依据。随着温度的升高，液体煤焦油受热发生膨胀，体积逐渐增大，从而密度越来越小^[11~13]。图 1-2 为不同温度下煤焦油的密度变化趋势，由此可以得到中温煤焦油密度与温度的拟合曲线，拟合方程式为：

$$\rho_{\text{油}} = -0.00057 \times T + 1.077 \quad R^2 = 0.99$$

式中，T 为温度，℃。