

煤焦油

评价内容及试验方法

张晓静 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

煤焦油评价内容及试验方法

张晓静 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了煤焦油评价的目的、内容和方法,主要包括煤焦油的取样方法、预处理方法和蒸馏分离方法、煤焦油及馏分油物理性质、化学性质、烃类和非烃类组成分析方法等内容,可作为煤焦油评价技术人员的必备手册,供煤化工领域的科研人员、分析和质量监控人员、管理人员及高校师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

煤焦油评价内容及试验方法 / 张晓静主编.
—北京:中国石化出版社,2017.1
ISBN 978-7-5114-4324-3

I. ①煤… II. ①张… III. ①煤焦油-研究
IV. ①TQ524

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 005747 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行
地址:北京市朝阳区吉市口路9号
邮编:100020 电话:(010)59964500
发行部电话:(010)59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail:press@sinopec.com
北京富泰印刷有限责任公司印刷
全国各地新华书店经销



*

787×1092 毫米 16 开本 14.75 印张 322 千字
2017 年 4 月第 1 版 2017 年 4 月第 1 次印刷
定价:68.00 元

编写委员会

主 编：张晓静

副 主 编：曲思建 杜淑凤

技术顾问：田松柏

编 委：（按姓氏笔划排序）

朱肖曼 李军芳 谷小会

杜淑凤 吴 艳 常秋连

序

煤焦油是煤制焦炭、煤改质、煤制气等化工过程的副产物，是一种宝贵的含烃资源，它不仅可以通过精细化工技术生产特殊化学品，而且还可以通过加氢技术生产燃料油。

目前，我国煤化工工业处于发展阶段，无论是在装置建设、催化剂生产方面，还是工艺流程设计方面，与国外先进水平都有一定的差距。尽管造成这一现状有很多原因，但其中重要的一点就是对煤焦油及其加工产品的特性认识不清。具体表现在煤焦油的分析没有形成统一的规格和标准，分析仪器和分析技术进步没有在煤焦油分析中得到充分体现，煤焦油加工性能的评价与煤化工的技术进步不同步。如果要实现煤焦油加工技术跨越式进步，必须统一分析方法，制订煤焦油质量的评价标准，掌握煤焦油在加工过程中分子的传递规律。

近年来，煤炭科学技术研究院有限公司张晓静研究员带领她的团队在相关方面做了大量卓有成效的工作，他们借鉴石油加工领域原油评价的工作经验，对煤焦油的评价内容和流程、物性分析方法和组成分析方法进行了认真分析、比较、总结以及实践，并在此基础上形成了《煤焦油评价内容及试验方法》一书。这本书不仅内容全面，编排合理，重点突出，而且通俗易懂，是从事煤焦油分析、评价、提质、加工技术人员不可多得的一本好书。它的出版必将对煤焦油分析方法的统一以及煤焦油加工技术的进步产生重要影响。

田松柏

前 言

人们传统概念中的煤焦油主要是指高温煤焦油，由于国内外对高温煤焦油的加工仅限于用物理分离的方法生产酚、萘、蒽、茚等化学品，所以长期以来，在煤焦油的分析和评价内容方面人们关注的焦点仅仅是其组成以及影响分离过程的各种因素。近十多年来，随着我国新型煤化工产业的快速发展，大量的中低温煤焦油作为一种特殊的资源或原料出现在工业生产过程中，由于中低温煤焦油与高温煤焦油存在着明显的不同，低温煤焦油聚合度低、裂化性能好，所以它更适合于通过加氢反应生产芳烃、发动机燃料等产品，因此，伴随着大批量中低温煤焦油的出现，各种中低温煤焦油对应的加氢技术得到了相继开发并成功应用于生产过程。例如，聚合度低的轻质煤焦油可以用常规的固定床加氢技术进行加工，聚合度高、污染物含量高的中、重质煤焦油可以用悬浮床加氢裂化技术进行加工，甚至聚合度最高的高温煤焦油在适宜的催化剂和工艺条件下选用悬浮床加氢裂化技术也可以得到非常理想的加氢效果，这样，高温煤焦油除了用传统的物理方法加工以外，也可以用加氢方法生产芳烃、特种油品以及发动机燃料。

多元化的技术为煤焦油加工提供了多种可选择的技术路线，不同组成或特性的煤焦油可以选择不同的加工技术，从而获得最佳的加工路线和产品方案，然而，指导煤焦油选择深度加工技术的基础和依据是煤焦油的组成、煤焦油各组分的反应性能尤其是裂化反应性能。显然，传统的煤焦油分析和评价内容已经不能满足目前产业发展的需要，必须建立更全面的煤焦油评价内容和对应的分析方法。

为了建立对煤焦油全面的评价方法、规范分析检测工作，我们团队成员多年来在实验室开展了大量的研究工作，研究工作分为两部分——煤焦油的评价

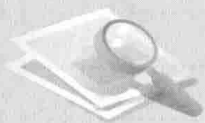
内容和试验方法，其中，评价内容与煤焦油的加工技术有关，基本上汇总了目前已有加工技术对原料油期望的信息，试验方法包括了与评价内容有关的所有试验方法。

试验方法的确定原则是尽可能采用国家、冶金行业、焦化行业及石化行业现行的标准试验方法，但我们团队在实验室大量的实验过程中发现，由于煤焦油各馏分的组成和特性与石油对应馏分的组成和特性差别很大，以及煤焦油中含有较多的含氧化合物尤其是酚类等极性组分，导致一些石化行业的标准试验方法用于煤焦油评价时产生较大的偏差，甚至无法进行试验。对于这些试验方法，我们团队对原标准试验方法进行了适当的修改，并试验证明修改后的试验方法可用于煤焦油的有关试验过程中。为了便于技术交流和推进煤焦油产业发展，我们将多年来的研究结果和经验编制成这本《煤焦油评价内容及试验方法》，希望能给从事煤焦油加工技术研究领域、煤焦油生产领域的技术人员以参考。

本书共分为3篇，包括绪论、煤焦油评价的内容及方法、煤焦油评价的试验方法，本书汇总了目前已有加工技术对煤焦油原料油期望的评价内容和与评价内容有关的所有试验方法。本书的第一篇、第二篇由煤炭科学技术研究院有限公司张晓静编写，第三篇由煤炭科学技术研究院有限公司杜淑凤、朱肖曼、李军芳、谷小会、吴艳、常秋连同志编写。

在本书的编写过程中，得到了中国石化石油化工科学研究院田松柏博士的大力支持和帮助，书稿第一篇的编写得到了煤炭科学技术研究院有限公司胡发亭的帮助，第三篇试验方法中的部分插图得到了煤炭科学技术研究院有限公司颜丙峰、赵渊、钟金龙的帮助，对此表示感谢。

由于编者的水平有限，本书中难免会出现疏漏和错误，敬请广大读者予以批评指正。



目 录

第一篇 绪 论

- 1 煤焦油的来源及分类 (3)
- 2 煤焦油评价的意义 (5)

第二篇 煤焦油评价的内容及方法

- 1 煤焦油性质评价 (9)
 - 1.1 煤焦油性质评价的目的 (9)
 - 1.2 煤焦油性质评价的内容 (9)
- 2 煤焦油简单评价 (9)
 - 2.1 煤焦油简单评价的目的 (9)
 - 2.2 煤焦油简单评价的内容 (9)
- 3 煤焦油基本评价 (10)
 - 3.1 煤焦油基本评价的目的 (10)
 - 3.2 煤焦油基本评价的内容 (10)
- 4 煤焦油详细评价 (12)
 - 4.1 煤焦油详细评价的目的 (12)
 - 4.2 煤焦油详细评价的内容 (12)

第三篇 煤焦油评价的试验方法

- MJYPJ-01 煤焦油的采样方法 (17)
- MJYPJ-02 煤焦油及馏分油水分的测定方法 (27)

MJYPJ-03	煤焦油馏分油密度的测定方法	(32)
MJYPJ-04	煤焦油及重质馏分油密度的测定方法	(37)
MJYPJ-05	煤焦油实沸点蒸馏试验方法	(42)
MJYPJ-06	煤焦油重质馏分油减压釜式蒸馏试验方法	(63)
MJYPJ-07	煤焦油简易蒸馏试验方法	(79)
MJYPJ-08	煤焦油馏分油常压馏程的测定方法	(85)
MJYPJ-09	煤焦油重质馏分油减压馏程的测定方法	(91)
MJYPJ-10	煤焦油馏分油平均相对分子质量的测定方法	(97)
MJYPJ-11	煤焦油及馏分油碳、氢、氮、硫的测定方法	(101)
MJYPJ-12	煤焦油表观黏度的测定方法	(105)
MJYPJ-13	煤焦油馏分油运动黏度的测定方法	(108)
MJYPJ-14	煤焦油馏分油折射率的测定方法	(114)
MJYPJ-15	煤焦油及馏分油闪点的测定方法	(119)
MJYPJ-16	煤焦油及馏分油凝点的测定方法	(123)
MJYPJ-17	煤焦油及馏分油酸值的测定方法	(127)
MJYPJ-18	煤焦油及馏分油酸性组分的测定方法	(133)
MJYPJ-19	煤焦油及馏分油总氯的测定方法	(136)
MJYPJ-20	煤焦油盐含量的测定方法	(140)
MJYPJ-21	煤焦油及馏分油热值的测定方法	(147)
MJYPJ-22	煤焦油及馏分油残炭的测定方法	(154)
MJYPJ-23	煤焦油及馏分油正庚烷不溶物的测定方法	(160)
MJYPJ-24	煤焦油及馏分油甲苯不溶物的测定方法	(164)
MJYPJ-25	煤焦油及馏分油四氢呋喃不溶物的测定方法	(167)
MJYPJ-26	煤焦油及馏分油灰分的测定方法	(170)
MJYPJ-27	煤焦油及馏分油金属含量的测定方法	(173)
MJYPJ-28	煤焦油渣油馏分软化点的测定方法	(179)
MJYPJ-29	煤焦油石脑油馏分烃族组成的测定——毛细管气相色谱法	(183)
MJYPJ-30	煤焦油轻质馏分油烃族组成的测定——多维气相色谱法	(189)
MJYPJ-31	煤焦油柴油馏分烃族组成的测定方法——质谱法	(197)
MJYPJ-32	煤焦油馏分油烃族组成的测定——高效液相色谱法	(205)
MJYPJ-33	煤焦油重质馏分油四组分的测定方法	(211)
MJYPJ-34	煤焦油及馏分油中酚类化合物的测定方法	(218)
MJYPJ-35	煤焦油及馏分油萘含量的测定方法	(223)

第一篇

绪 论



1 煤焦油的来源及分类

煤焦油是煤炭在不同加工过程（如煤热解/煤气化/煤干燥提质等）中的副产品，是一种具有刺激性臭味、黑色或黑褐色的黏稠状液体，不同煤种、不同加工过程得到的煤焦油性质差别很大。

根据煤炭热解温度的不同煤焦油分为三类^[1,2]：热解温度为 900 ~ 1000℃（建议改为 1000℃ 以上）条件下副产的煤焦油为高温煤焦油，主要是炼焦过程中煤炭在焦炉中经过深度热解得到的副产物；热解温度为 700 ~ 900℃（建议改为 700 ~ 1000℃）条件下副产的煤焦油为中温煤焦油，主要是生产兰炭过程的副产物；热解温度为 500 ~ 700℃ 条件下副产的煤焦油为低温煤焦油，主要为煤干馏、固定床（或移动床）气化等过程的副产物。

我国对高温煤焦油产品制定了行业技术标准，煤焦油产品应符合 YB/T 5075—2010《煤焦油》的规定^[3]，技术指标要求如表 1-1 所示；我国陕西省 2015 年制定了中低温煤焦油产品的地方技术标准 DB 61/T 995—2015《中低温煤焦油》，技术指标要求如表 1-2 所示。

不同煤焦油的主要组成和性质列于表 1-3。

一般情况下，高温煤焦油是黑褐色的黏稠液体，含有萘和酚的特殊气味，其性质和组成特点为：S、N 含量高、H/C 原子比低、黏度高、密度大，组成中芳香族化合物较多，烷烃、烯烃和环烷烃化合物较少，加工过程易缩合生焦。相对于高温煤焦油来说，中温煤焦油具有 C 含量低、H 含量高、O 含量高、S 含量低、密度小、黏度低、酚含量和水含量高特点。低温煤焦油则具有酚含量高、非烃类化合物含量高、密度小、残炭低及 H/C 原子比高等特点^[4]。

表 1-1 高温煤焦油产品的技术指标（YB/T 5075—2010）

项 目		1 号	2 号
密度 (ρ_{20}) / (kg/m^3)		1150 ~ 1210	1130 ~ 1220
水分/%	不大于	3.0	4.0
灰分/%	不大于	0.13	0.13
黏度 (E_{80})	不大于	4.0	4.2
甲苯不溶物（无水基）/%		3.5 ~ 7.0	≤ 9.0
萘含量（无水基）/%	不小于	7.0	7.0

表 1-2 中低温煤焦油产品的技术要求 (DB 61/T 995—2015)

项 目		技术要求	
		一级	二级
密度 (ρ_{20}) / (g/cm ³)	≤	1.0300	1.0301 ~ 1.0700
水分/%	≤	2.00	2.01 ~ 4.00
灰分/%	≤	0.15	0.16 ~ 0.20
黏度 (E_{80})	≤	3.00	4.00
机械杂质/%	≤	0.55	0.56 ~ 2.00
残炭/%	≤	8.0	8.1 ~ 10.0
甲苯不溶物 (无水基) /%		≤1.0	

表 1-3 不同干馏温度过程副产的典型煤焦油的主要性质^[1,5]

项 目	低温干馏 (500 ~ 700℃)	中温干馏 (700 ~ 1000℃)	高温干馏 (> 1000℃)
焦油产率 (质量分数) /%	8 ~ 25	5 ~ 8	3 ~ 4.5
相对密度, d_4^{20}	< 1000	~ 1000	> 1000
酸性化合物含量 (质量分数) /%	> 6	6 ~ 9	< 1.5
沥青含量 (质量分数) /%	30 ~ 40	40 ~ 50	50 ~ 60
游离碳含量 (质量分数) /%	4 ~ 10	5 ~ 7	1 ~ 3

近些年，随着新型煤化工的发展，采用固定床气化路线的煤制气过程，亦副产一定数量的煤焦油。另外，褐煤的干燥提质过程也副产一定量的煤焦油，这些煤焦油的组成和性质与低温煤焦油或中温煤焦油相近。

随着煤焦油来源的广泛和产量的规模化，煤焦油深加工技术备受人们关注，现有的煤焦油加工技术可分为两种：一种是采用精馏、溶剂萃取、结晶等方法，将煤焦油中含量较高的组分分离出来，用于生产化学品；另一种是采用加氢精制、加氢裂化的方法将煤焦油转化为石脑油、柴油等燃料油或小分子芳烃产品。

我国的高温煤焦油加工工艺基本上沿用 20 世纪 50 年代从德国、前苏联引进的技术。20 世纪 70 年代以来，我国自行开发了双炉双塔法高温煤焦油生产工业萘，碱洗及精馏分离酚类产品，萃取精馏法生产精萘，区域熔融和定向结晶提纯萘、茚产品等新技术，近年来又引进和发展了多塔蒸馏工艺和减压蒸馏、常减压蒸馏工艺等技术。

中、低温煤焦油的组成和性质不同于高温煤焦油，中、低温煤焦油中含有较多的含氧化合物及链状烃，其中酚及其衍生物质量分数达 6% ~ 30%，烷烃最高可达 20%，同时重油（焦油沥青）的含量相对较少，比较适合采用加氢技术生产环境友好型清洁燃料和高附加值化学品^[6]。

进入 21 世纪我国煤焦油加工利用技术实现了跨越式发展，高温煤焦油分离的化学品



已达上百种,煤焦油加氢制清洁油品、煤焦油沥青制针状焦和碳纤维相继实现了工业化,煤焦油加工工业逐渐向集中化、园区化的方向发展,工业装置向大型化和现代化的方向发展。针对不同煤焦油种类和性质开发的煤焦油悬浮床加氢、煤焦油沸腾床加氢、煤焦油固定床加氢技术日趋成熟^[7-10],随着新技术的产生,带来了煤焦油的一种新的分类方法,根据每种加工技术对煤焦油质量要求的特点,将煤焦油按照密度的大小来划分,分为重质煤焦油、中质煤焦油、轻质煤焦油三类。煤炭科学技术研究院有限公司通过对大量煤焦油的分析评价数据及加工工艺技术研究,总结了按照密度大小划分煤焦油的类别与密度的对应关系,如表1-4所示,分别与煤焦油传统的三种类别相对应,但比传统的煤焦油分类方法更全面地涵盖了所有加工工艺过程副产的煤焦油。

表 1-4 煤焦油类别与密度的对应关系

项 目	轻质煤焦油	中质煤焦油	重质煤焦油
密度 (20℃) / (kg/m ³)	≤ 1000	1001 ~ 1099	≥ 1100

2 煤焦油评价的意义

煤焦油的种类很多,其组成和性质也存在着明显的差别,这些不同的组成和性质直接影响着煤焦油的后续加工技术。为了配合各类煤焦油加工技术的选择,正确和及时的指导煤焦油加工厂工程设计和生产,利用现代化的仪器和分析技术,借鉴石油行业原油评价的方法^[11-12],对煤焦油及其馏分油的物理性质、化学性质、烃类和非烃类化合物的组成进行分析,并根据得到的数据,对煤焦油的加工和使用性能进行评价的工作意义重大,煤焦油评价工作的重要性可体现在以下几个方面:

- (1) 指导煤焦油加工企业及时调整装置的操作参数;
 - (2) 为煤焦油加工利用方案确定提供依据;
 - (3) 为煤焦油加工技术产品/精细化学品方案制定提供指导;
 - (4) 为煤焦油加工工业装置设计提供基础物性数据;
 - (5) 为煤焦油加工企业预测项目经济效益提供依据。
 - (6) 为统一煤焦油评价的方法、便于评价数据准确通用。
- 为此,编写了煤焦油评价的内容及方法,供大家参考。

参 考 文 献

- [1] 水恒福,张德祥,张超群.煤焦油分离与精制[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 王世宇,白效言,张颢.低温煤焦油柱层析色谱族组分分离及GC/MS分析[J].洁净煤技术,2010,16(4):59~62.
- [3] 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,2010.



- [4] 杜鹏鹏. 陕北中低温煤焦油粗酚精馏与模拟 [D]. 西安: 西北大学, 2014.
- [5] 周军, 高明彦, 孙建军. 高温煤焦油加氢技术与发展 [J]. 山东化工, 2012, 41 (6): 38 ~40.
- [6] 任明丹, 张瑞峰, 李涛, 等. 中低温煤焦油加氢技术进展 [J]. 河南化工, 2014, 31 (8): 21 ~24.
- [7] 石振晶. 煤热解焦油析出特性和深加工试验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [8] 赵鹏程, 姚婷, 杨宏伟, 等. 煤焦油的加工工艺及研究现状 [J]. 广州化工, 2013, 41 (1): 26 ~29.
- [9] 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 ~117.
- [10] 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.
- [11] 田松柏等. 原油评价试验标准试验方法 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.
- [12] 孙兆麟, 赵杉林, 廖克俭, 等. 原油评价与组成分析 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.

第二篇

煤焦油评价的 内容及方法

根据煤焦油的用途和企业需求，可将煤焦油评价主要分为煤焦油性质评价、煤焦油简单评价、煤焦油基本评价和煤焦油详细评价。本篇详细介绍煤焦油四种评价的内容和方法。

