

煤焦油综合利用现状及发展展望

薛皓, 李航, 韩旭辉*

(中石化广州工程有限公司, 广东 广州 510000)

摘要:从煤焦油的直接燃烧、加氢制取清洁燃料油、沥青深加工和提取精细化工品等方面阐述了煤焦油的利用途径和加工技术。对于中低温煤焦油 and 高温煤焦油, 应针对其原料特性综合选择使用方法, 可采用分质分级法加工制取燃料油、化学品以及碳材料等高附加值的化工产品, 推动煤焦油加工业向精细化和功能化快速发展。

关键词:煤焦油; 深加工; 精细化; 功能化; 技术进展

中图分类号: TQ523

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0105-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.021

Review on development status and prospect of comprehensive utilization of coal tar

XUE Hao, LI Hang, HAN Xu-hui*

(SINOPEC Guangzhou Engineering Corporation, Guangzhou 510000, China)

Abstract: China is a large energy consumer dominated by coal. The efficient utilization of coal tar can help China to reduce the dependence on petroleum resources, realize the comprehensive utilization of multiple energy sources and optimize the energy consumption structure. The utilization routes and processing technologies for coal tar are briefly introduced from the aspects of the direct combustion of coal tar, coal tar hydrogenation to produce clean fuel oil, deep processing of asphalt and extraction of fine chemicals, etc. As for low-medium temperature coal tar and high temperature coal tar, the utilization method shall be comprehensively selected according to the characteristics of coal tar. High value-added chemical products such as fuel oil, chemical products and carbon materials can be further produced by means of the grading and classification method, in order to promote the rapid development of the coal tar processing industry towards refinement and functionalization.

Key words: coal tar; deep processing; refinement; functionalization; technical progress

煤焦油是煤在干馏和气化过程中所产生的液体副产物。据统计,截至 2019 年,我国煤焦油的总产量约为 2 510 万 t^[1]。根据煤热解温度的差异,煤焦油可分为低温煤焦油(干馏温度 450~650℃)、中低温煤焦油(低温或中温炉内煤焦油,干馏温度 600~800℃)、中温煤焦油(干馏温度 700~900℃)和高温煤焦油(干馏温度 1 000℃)^[2]。不同干馏温度所形成的煤焦油组成及性质具有较大的差异:高温煤焦油色黑,相对密度大于 1.0,含有大量沥青、烷基芳香族化合物和酸性化合物等;中、低温煤焦油为黑色油状液体,相对密度在 1.0 左右,与高温煤焦油相比,具有高含量的链烷烃和烷基芳香族化合物,酚含量高达 30%。因此,针对性质各异的煤焦油,应采用不同的处理方式加以综合利用。

煤焦油是由烷烃、烯烃、多环芳烃、杂环芳烃和稠环芳烃等组成的复杂有机混合物。目前已探明的有机化合物高达 500 余种,能够提取和配制为化工

产品的接近 200 种,通过物理化学等方法可从煤焦油中提取多种化工产品,具有石油加工产品的不可替代性。同时,煤焦油加氢制取清洁燃料油技术的发展,对缓解我国石油的对外依存度和提高煤炭的资源转化率均具有重要的战略意义。

我国在《能源发展“十三五”规划》、《能源技术创新行动计划(2016—2030)》及《煤炭清洁高效利用行动计划》中均对煤焦油的清洁高效利用提出了明确的发展方向和要求^[3]。本文详细阐述了煤焦油的利用及深加工技术,并指出了煤焦油加工业现有的问题及未来的发展趋势。开展煤焦油的综合利用是我国在能源领域的重要拓展方向,能够促进我国高端燃料油制备技术和精细化工的进步与发展。

1 煤焦油直接作为燃料油

煤焦油在黏度、灰分、闪点和含硫量等方面与重

收稿日期:2021-03-26;修回日期:2021-04-29

作者简介:薛皓(1969-),男,本科,高级工程师,主要从事项目设计管理、技术管理工作, xuehao.lpec@sinopec.com;韩旭辉(1981-),男,本科,高级工程师,主要从事炼油工艺设计与新技术开发工作,通讯联系人, hanxh.lpec@sinopec.com。

油相似,经过处理后可直接作为燃料油取代重油燃料油。李清^[4]通过锅炉燃烧实验发现,乳化后煤焦油的化学稳定性、流动性以及燃烧特性均得到了明显改善,完全可替代重油用于锅炉燃烧,并可以大幅降低燃料成本。于连海等^[5]的研究结果表明,在煤焦油中加入适量的水可促进燃料油的充分燃烧,这主要是由于煤焦油遇水后变为乳化油,乳化油中的水在高温下会汽化膨胀,发生爆震及二次雾化,有利于燃烧反应的进行。

虽然将煤焦油作为合成燃料油直接用于锅炉燃烧简便易行,但创造的经济效益十分有限。煤焦油粗放式的燃烧不仅造成了能源的浪费,而且燃烧所释放的大量 CO₂ 是大气温室效应的元凶,严重影响了生态环境。因此,对煤焦油开展综合利用、生产高附加值产品已成为我国能源领域和精细化工领域的重要研究方向。

2 煤焦油加氢技术

为解决世界能源危机,通过对煤焦油采取催化加氢的方式制取轻质燃料油已逐渐成为一种重要的工艺。催化加氢的目的在于脱除煤焦油中的氮、硫、金属等杂质,使其中的大分子烃类煤胶质发生裂解和异构化反应,最终转化为液化气和轻质液体燃料油。使用煤焦油加氢技术制取清洁燃料油,不仅能为企业增加经济效益,提高煤焦油的附加值,还能有效解决炼焦副产品煤焦油的加工难题。

目前,煤焦油加氢制取轻质燃料油的工艺主要存在如下问题:①煤粉、热解碳和焦粉等细小固体粉末存在于煤焦油中,容易沉积在加氢催化剂表面或附着在催化剂床层中,影响装置的长周期运行;②煤焦油中存在不同类型的含氮有机化合物,这些有机物的存在不仅会降低轻质油品的质量,还会造成催化剂中毒,影响催化剂的使用寿命;③对于高水含量的煤焦油,其中的水会与生成的 H₂S 和 CO₂ 形成酸溶液,腐蚀加氢装置中的设备和管线,导致设备投资和能耗的增加;④煤焦油中高含量的金属及烯烃会造成加氢催化剂的永久失活,严重影响加氢装置的长周期运行。

近年来,我国在煤焦油加氢领域的工艺技术开发和先进设备研发等方面取得了长足的进步,先后开发出多种加氢工艺技术^[6]。根据煤焦油预处理方式的不同,可归纳为煤焦油预分馏加氢工艺、煤焦油预萃取加氢工艺、煤焦油延迟焦化加氢工艺和煤焦油全馏分加氢工艺。

2.1 煤焦油预分馏加氢工艺

煤焦油预分馏加氢工艺是在固定床加氢反应之前先进行预分馏分离,将小于 370℃ 的轻质组分直接送入固定床加氢反应器进行精制/裂化反应,经过分馏后得到清洁高值燃料油品。剩余约 30% 的煤沥青通过改质处理可作为沥青调和组分或作为建筑物防腐涂料等的原材料。该技术将煤焦油中的重胶质进行预处理去除,为后续固定床加氢装置的平稳运行提供了有利保障。最初建设的煤焦油加氢装置多采用此工艺,但该技术的煤焦油利用率低,近 30% 的预分馏塔底重油组分无法被充分利用,导致煤焦油加氢装置的整体经济效益较低。

2.2 煤焦油预萃取加氢工艺

煤焦油预萃取加氢工艺对煤焦油的预处理过程作出了改进,在预处理工段采用两级萃取法分离得到煤焦油中的杂质、胶质、沥青质以及轻组分油。经过萃取处理后的煤焦油,其胶质和沥青质的含量均大幅下降,同时能够脱除部分氮、硫、氧、残炭等杂质,改善了后续固定床加氢反应的进料品质,有助于装置的长周期运行。

2.3 煤焦油延迟焦化加氢工艺

煤焦油延迟焦化加氢工艺^[7]先对煤焦油进行延迟焦化预处理,在全馏分裂解过程中脱除煤焦油中的胶质组分,降低了后续加氢反应的难度。同样地,该工艺在产出合格的轻质燃料油的同时会副产沥青焦。与煤焦油预分馏加氢工艺相比,此技术的优点是可将一部分重油转化为轻质油产品,液体收率有所提高。缺点是工艺流程复杂,煤焦油中仍然有一部分重油转化为低附加值的焦炭,造成整体经济效益较低。

2.4 煤焦油全馏分加氢工艺

煤焦油全馏分加氢工艺是一种将煤焦油中的全部馏分进行加氢精制/裂化反应的技术,其液体油收率可达 95%,是煤化工企业提高轻质油收率、生产质量优良的轻质油品的主要手段。该技术具有工艺流程短、投资少和生产运行清洁度高的优势,成功解决了煤焦油中沥青质的转化问题,已经逐渐成为煤焦油加氢技术的发展方向。

煤焦油中含有复杂的有机化合物、大量的游离水、可溶盐、酚以及金属杂质。此外,在煤焦油的生产过程中还夹带有少量复杂的机械杂质,这些杂质的存在将会造成催化剂中毒失活、设备腐蚀及管线结晶堵塞等问题,给全馏分加氢装置的长周期运行带来安全隐患和不良影响。因此,针对煤焦油全馏

分加氢工艺,对煤焦油原料进行必要的预处理,脱除其中的水和杂质就显得尤为重要。目前,传统的电脱水脱盐工艺不适用于处理煤焦油原料,工业中主要通过以下两种改进措施来实现对煤焦油原料的预处理:①利用油水的密度差,在原料中引入稀释油,通过增加油与水的密度差来实现对煤焦油的预处理;②通过施加高压电场,使金属杂质转化为溶盐,在电场的作用下将煤焦油中的重金属离子有效脱除。中石化洛阳研发中心与抚顺石化研究院共同开发了煤焦油加氢原料预处理工艺,该工艺取得了良好的原料油预处理效果,经过预处理后的煤焦油中水含量 $<1\%$ 、盐含量 $<3\text{ mg/L}$ 、有机氯含量 $<2\text{ }\mu\text{g/g}$,完全满足煤焦油预处理的要求,为之后的全馏分加氢装置运行创造了有利条件^[8]。

根据对最终产品要求的不同,煤焦油全馏分加氢技术包含能够生产轻质燃料型油品的工艺和能够生产芳烃原料重石脑油的工艺。依据加氢反应器设置形式的不同,还可分为沸腾床-固定床耦合加氢技术和悬浮床-固定床耦合加氢技术。在不同的煤焦油全馏分加氢工艺中,技术的核心都在于加氢催化剂的选择和使用。煤焦油加氢催化剂以金属负载型为主,通常可分为加氢精制/处理催化剂及加氢裂化催化剂两大类。相较于石油馏分加氢,煤焦油加氢存在以下几点明显差异:①含氮有机物较多,极易导致催化剂酸性中心中毒失活;②包括稠环芳烃在内的重质组分含量较高,原料油加工处理难度加大;③不饱和烯烃等含量较高,极易发生缩聚反应,导致催化剂孔道堵塞^[9]。刘宗宽等^[10]结合煤焦油加氢反应的特点,提出了煤焦油加氢催化剂开发设计的研究方向,即通过筛选催化剂的合理级配方式,协调各加氢催化剂的同步失活,以实现煤焦油加氢装置的长周期稳定运行。

2.4.1 沸腾床-固定床耦合加氢技术

抚顺石化研究院提出了一种沸腾床-固定床联合加氢工艺及配套催化剂技术,该技术首先将全馏分煤焦油与氢气作为混合进料,催化剂由沸腾泵注入沸腾床反应器中,然后从出口卸出循环使用。沸腾床反应产物接着通入固定床反应器,继续进行加氢反应,生产优质油品^[11]。该工艺充分利用了沸腾床加氢反应器中物料的全返混优势,有效解决了催化剂床层的压降问题,相较于传统的固定床反应装置,其工艺流程短,轻质燃料油收率在90%以上。但沸腾床反应器会使催化剂再生和含催化剂油品的处理难度增大,装置长周期运行存在一定的不确

定性。

2.4.2 悬浮床-固定床耦合加氢技术

悬浮床-固定床耦合加氢技术充分利用了悬浮床与固定床加氢工艺的优势,采用廉价可弃性催化剂,避免了催化剂的再生问题,增强了加氢工艺对原料的适应性。美国KBR公司开发出VCC悬浮床加氢裂化和固定床加氢联合的悬浮床加氢工艺^[12]。在VCC工艺中,原料与氢气混合预热后通过一段悬浮床加氢反应器,通过控制反应条件来保证反应转化率高于95%,未转化的重油和添加剂一起送入固定床反应器中进一步加氢。该工艺能够实现对重质油的高效利用,其煤焦油转化率超过95%,液体产品收率超过90%。

张晓静等^[13]提出了一种非均相悬浮床-固定床耦合加氢工艺技术,该技术首先将煤焦油预分馏,分离得到轻油、中油和重油3种馏分。轻油馏分采用传统的脱酚处理得到粗酚和酚油,粗酚可进一步精制获取高附加值的酚类化合物;重油馏分则全部进入悬浮床加氢反应器,在分出轻组分油后,未转化的尾油直接返回悬浮床反应器继续裂化。最后,将全部轻组分油送入固定床进行加氢精制,生产合格的轻质燃料油。该技术几乎将煤焦油中的全部重油裂化得到轻质燃料油,在保证高液体收率的同时,联产酚类化合物,最终使煤焦油转化为化工产品和清洁燃料油。

全馏分加氢工艺最突出的优点是煤焦油利用率高、液体油产品收率高和轻油质量高,适合规模化生产。但存在反应空速小、氢耗高、催化剂易结焦等缺点,更适合加工沥青质较低的轻质煤焦油。全馏分加氢工业仍然以生产轻质燃料油为主,而全馏分加氢生产芳烃原材料重石脑油技术为煤焦油产品的分质利用提供了有效途径,提高了煤焦油加氢领域的产品灵活性,有助于企业提升市场竞争力和经济效益。目前已有多套悬浮床加氢裂化的工业化装置建成投产^[14-15],随着悬浮床工业装置的陆续运行,将会给煤焦油加氢制取清洁燃料油带来广阔的发展前景。

3 煤焦油沥青深加工

煤沥青是煤焦油经过蒸馏加工去除液体馏分后的残余物,约占煤焦油总量的50%~60%,在我国每年产量巨大。目前,煤沥青深加工主要用于制备传统筑路、建筑材料和合成新型高端碳材料,如碳微球^[16]、针状焦^[17]及中间相沥青^[18]等。高效利用煤

焦油沥青,提高其产品附加值,将会大幅提高煤焦油工业的整体经济效益。

3.1 功能碳材料

目前,以煤沥青为原材料制备功能碳材料是实现煤沥青高效利用的手段之一,其中,煤沥青基多孔碳材料被广泛应用于能源及环保等领域^[19]。孟星宇^[20]利用木屑作供氧前驱体,通过 KOH 活化将煤沥青碳化得到管束状的多孔功能碳材料,表现出了优异的电化学性能。贺磊等^[21]采用低温和高温两步热处理方法成功制备出高性能煤沥青基富硫碳材料,储钠可逆容量达 482.8 mA·h/g。此外,很多学者的研究均表明,以煤沥青为碳源制备得到的碳材料在燃料电池和电极材料等领域均具有广阔的发展前景^[22-23]。

3.2 高品质中间相沥青

中间相沥青主要是由复杂芳烃混合物在热处理过程中生成的一种黑色无定形液晶物质,可作为先进功能材料的优良母体。日本三菱公司以煤焦油为原料制取的高附加值中间相沥青产品几乎独占国际市场。

在我国,以煤焦油为原料制取高品质中间相沥青的技术仍处于起步阶段。Cheng 等^[24]在中温煤焦油沥青中加入氯化铝与氯化钠的熔融盐,可在低温下制备出中间相沥青产品。孟雨辰等^[25]根据非均相成核理论,以中温煤沥青为原材料,采用两步法制备得到中间相沥青,研究发现较高的缩聚温度有助于中间相沥青的形成,长时间的低温保持有利于广域型中间相沥青的形成。王元骅^[26]以煤焦油全馏分加氢后的氢化沥青副产物为原料,制备得到高品质的中间相沥青,考察了不同原料以及反应条件对制备中间相沥青的影响,制备得到的中间相沥青已达到日本萘系中间相沥青的品质标准。

4 煤焦油提取精细化工产品

煤焦油提取精细化工产品的方法是先经预处理后的煤焦油通过蒸馏切取出组分集中的各种馏分,接着对各馏分采取精馏、聚合、结晶等物理化学方法,分离得到酚类、萘、吡啶、喹啉等多种化学品。煤焦油的分离是实现油品各组分利用价值最大化的基础,对认识煤焦油的组成结构具有重要的现实意义。近年来国内使用的工业化煤焦油分离方法主要有精馏法、萃取法及结晶法。

4.1 精馏分离技术

煤焦油的粗分离过程可通过精馏得到不同温度

段的馏分油,根据沸点范围可大致分为低沸点、中沸点以及高沸点组分。各馏分油既可以作为直接产品出售,也可以进一步加工得到精细化工品。目前,煤焦油精馏采用的常见方法包括普通精馏法、共沸精馏法和萃取精馏法。徐志珍等^[27]采用萃取精馏技术提纯煤焦油中的工业萘,考察了不同溶剂和溶剂比对分离效果的影响,发现二乙醇胺是一种优良的极性溶剂,能够显著提高精萘的分离纯度。申昌琳^[28]详细研究了苯酚和乙二醇作为共沸剂的共沸精馏流程,建立了煤焦油中苯甲腈与茛的二元系统等压气液平衡,结果表明,当产品收率大致相同时,以乙二醇为共沸剂的共沸精馏过程在能耗及设备投资等方面具有明显优势。

4.2 萃取分离技术

萃取分离技术基于相似相溶原理,通过物理或化学作用力,将萃取剂与煤焦油中的难分离组分缔合成溶液进而从煤焦油组分中分离。白芳等^[29]通过筛选低共熔溶剂中氢键供体和氢键受体的不同比例,找到最佳低共熔溶剂作为萃取剂,在分离提取煤焦油中的芳烃和非芳烃上取得效果。刘文彬等^[30]从煤焦油洗油中提纯喹啉化学品,通过对比不同的萃取剂,发现使用硫酸氢铵分离提取粗喹啉的效果最好,此外还考察了不同操作条件对喹啉萃取率的影响,并提出了最佳萃取条件为硫酸氢铵浓度 20%、pH 0.8~1.0。

丁一慧等^[31]充分利用了正戊烷在超临界状态下的流体特性,成功地分离得到煤焦油的不同馏分,实现了对高温煤焦油组分的有效分离。何选明等^[32]以甲醇作为超临界抽提溶剂,研究了超临界甲醇对煤焦油抽提的影响,发现使用超临界甲醇对煤焦油的处理能够提高煤焦油在温和条件下的轻质化率,使高附加值产品在轻油中富集,有助于煤焦油的深加工。

4.3 结晶分离技术

结晶分离法主要是通过溶剂的结晶原理达到分离产品的目的。为使产品具有较高的纯度,所选溶剂应具有较高的选择性。煤焦油中很多组分的提取均采用溶剂结晶工艺。

田兆伟等^[33]通过多次减压蒸馏煤焦油中质洗油馏分,得到了富集 2,6-二甲基萘馏分,接着以醇为溶剂对馏分进行溶剂结晶,得到了高纯 2,6-二甲基萘产品。丁肖肖等^[34]探究了煤焦油中高附加值产品蒽和喹唑的溶液结晶分离过程,找到影响结晶分离提取效果的主要因素,成功地用溶解度模型关

联得到液固溶解度曲线,为化工产品蒽和咔唑的工业化生产提供了丰富的基础数据。

5 结语及展望

目前我国煤焦油加工工业仍存在以下问题:

(1)深加工能力薄弱、产品结构单一、高附加值产品少。目前,我国煤焦油加工业在深度及精度上仍与国外厂商存在较大差距,大部分企业仅能生产酚、萘、少量蒽、咔唑及炭黑等化工产品,具有高附加值的杂环和稠环混合物未能被有效利用,而发达国家已能够提取超过230种高附加值化工产品。

(2)产业发展综合利用率低,片面追求规模化,存在资源低级利用现象。例如,高温煤焦油中富含多种宝贵的有机化合物,仅通过加氢精制/裂化生产燃料油或润滑油,在一定程度上造成煤焦油资源的浪费。

(3)环境污染严重。煤焦油加工处理过程通常会产生大量废气、废水和废渣,如处理不当,将会破坏当地环境。一些企业为了节约成本,盲目压缩环保支出,处理“三废”的手段相对落后,势必会造成不同程度的环境污染。

(4)工艺及设备落后,企业对新工艺和新技术的应用较少,国外企业几乎垄断了以煤焦油为原料的高端化工生产路线。近几年,国内在煤焦油深加工领域的研究虽然取得了一定的进展,但大多数只停留在实验室研究阶段,产、学、研脱节,没能及时应用投产。

未来发展建议:

(1)对于高温煤焦油的资源化利用,未来的发展方向是生产高附加值的化工产品和高端燃料,充分结合加氢、分离和加工高端化学品的工艺技术优势,对高温煤焦油采用分质分级利用。将高温煤焦油中各馏分加以针对性地利用,制备高附加值化学单品、特种航空燃料、医药中间体以及中间相沥青等产品,增加高端化学品品种,提高产品质量。通过分质分级利用,使煤焦油的加工朝着精细化和功能化方向发展,实现对高温煤焦油资源化利用的最大化。

(2)针对中低温煤焦油进行加氢处理,在制取传统汽、柴油等轻质燃料型油品的基础上,将开发高附加值液体油品及化学品作为未来的发展方向。对加氢产品分质分级利用,在提高液体收率的同时提高深加工能力,联产更多的高品质化工产品。如对全馏分加氢重石脑油馏分深加工,可重整制芳烃;对柴油馏分深加工,可生产航空煤油、冷冻机油、火箭

煤油等高端油品;对煤沥青馏分深加工,可生产碳纤维、碳微球、中间沥青相、电极材料等特种沥青质产品。

(3)煤焦油的全馏分加氢技术具有轻质油组分收率高、煤焦油直接利用率高等特点,已经逐渐成为煤焦油加氢技术的发展方向,而加氢装置的长周期运行问题仍然制约着该技术的进一步工业应用。因此,经济有效的煤焦油净化预处理工艺和高效的煤焦油加氢催化剂亟待深入研究。

(4)目前,国内中低温煤焦油的小型化加氢装置同质化现象突出,合理扩大装置规模,有助于煤焦油加工企业实现规模化、现代化和集约化。装置的规模化能够有效降低运行成本,有利于资源和技术共享。同时可以提高煤焦油加工的深度和广度,生产出高附加值产品,提高企业的市场竞争力。

(5)加强各技术路线之间的耦合放大效应,如将常减压精馏、全馏分加氢与氢化沥青加工等技术相结合,提高煤焦油深加工的深度和广度。采用先进的研究成果,实现装置的集约化及现代化,提高产品的核心竞争力和企业的经济效益。

参考文献

- [1] 周秋成,席引尚,马宝岐.我国煤焦油加氢产业发展现状与展望[J].煤化工,2020,48(3):3-8.
- [2] 肖瑞华.煤焦油化学[M].北京:冶金工业出版社,2009.
- [3] 胡敏.《能源技术革命创新行动计划(2016—2030年)》正式发布[J].炼油技术与工程,2016,46(7):61.
- [4] 李清.煤焦油乳化成燃料油的机理与试验研究[J].河南化工,2010,(24):30-32.
- [5] 于连海,潘小奎,钱剑青,等.煤焦油乳化配制合成燃料油的研究[J].冶金能源,2005,24(1):41-44.
- [6] 王成斌,吴发鹏,鲁文国.煤焦油加氢技术发展现状[J].中国化工贸易,2015,7(25):235.
- [7] 王守峰,吕子胜.一种煤焦油延迟焦化加氢组合工艺方法:CN101429456A[P].2009-5-13.
- [8] 陈新智.关于全馏分中低温煤焦油加氢预处理技术路线可行性分析[J].化工管理,2015,(2):114-115.
- [9] 马宝岐.煤焦油制燃料油品[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [10] 刘宗宽,张磊,江健,等.煤焦油加氢精制和加氢裂化催化剂的研究进展[J].化工进展,2012,31(12):2672-2677.
- [11] 姚春雷,全辉,张忠清.中、低温煤焦油加氢生产清洁燃料油技术[J].化工进展,2013,32(3):501-507.
- [12] 么秋香,郑化安,张生军,等.煤焦油加氢技术工业化现状[J].广州化工,2015,43(23):12-14.
- [13] 张晓静,李培霖,毛学锋,等.一种非均相煤焦油悬浮床加氢方法:CN103265971A[P].2015-3-25.
- [14] 胡红辉.MCT悬浮床加氢工艺的研究及工业化进展[J].当代化工,2017,46(1):102-107.

(下转第113页)

参考文献

- [1] Tiwari M, Singh A K, Sinha D K. Tools for understanding past climatic conditions and their applications in chemostratigraphy[M]// Chemostratigraphy Concepts, Techniques, and Applications. Elsevier, 2015, 65-92.
- [2] Terasaki J. Consistency examinations of calculations of nuclear matrix elements of double- β decay by QRPA[J]. Nuclear Theory, 2018, 37(1): 3-12.
- [3] Zdesenko Y G, Ponkratenko O A, Tretyak V I. High sensitivity GEM experiment on 2β decay of ^{76}Ge [J]. J Phys G, 2001, 27(6): 2129-2146.
- [4] 谢全新, 王黎明. 离心法制备稳定同位素综述[J]. 同位素, 2019, 32(3): 186-194.
- [5] Dafinei I, Nagorny S. Production of ^{82}Se enriched zinc selenide (ZnSe) crystals for study of neutronless double beta decay [J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 47(5): 15-31.
- [6] 罗祎青, 袁希钢, 刘春江. 氢同位素的低温精馏分离及模拟技术[J]. 化学工程, 2004, 32(5): 10-15.
- [7] 夏修龙, 熊亮萍. 多柱互联低温精馏分离 H_2/HD 过程理论研究[J]. 原子能科学技术, 2011, 45(4): 407-411.
- [8] 顾树川, 张园茗. 秦山三期 CANDU6 型重水堆核电站[J]. 能源研究与信息, 1996, 12(4): 43-48.
- [9] 杨国华, 曾权兴. 稳定同位素分离[M]. 北京: 原子能出版社, 1989.
- [10] Glugla M. ITER fuel cycle R&D: Consequences for the design [J]. Fusion Engineering and Design, 2006, 81: 733-744.
- [11] Moody D C, Goldblanti M, McInteer B B. Alumina-catalyzed isotope exchange in CO [J]. J Catal, 1981, 67: 240-243.
- [12] Itoh K. Development of carbon isotopes separation by methane cryogenic distillation [J]. Petrotech, 1993, 16(8): 727-729.
- [13] McInteer B B. Isotope separation by distillation: Design of a carbon-13 plant [J]. Separation Science and Technology, 1980, 15(3): 491-508.
- [14] Kihara H, Kanbe T, Hayashida S, et al. Development of oxygen-18 separation process by oxygen distillation [J]. Taiyo Nissan Giho, 2004, 23: 14-19.
- [15] 李虎林. 碳、氮、氧稳定同位素生产技术现状及发展趋势[J]. 同位素, 2011, 24(B12): 7-14.
- [16] 陈玉岩, 秦川江, 肖斌, 等. 减压精馏分离稳定同位素 ^{18}O 的模拟优化研究[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(5): 533-536.
- [17] Dumitrache D C, De Schutter B, Huesman A, et al. Modeling, analysis, and simulation of a cryogenic distillation process for ^{13}C isotope separation [J]. Journal of Process Control, 2012, 22: 798-808.
- [18] Mirela M D, Gheorghe P, Florina P. Software development for the simulation and design of the cryogenic distillation cascade used for hydrogen isotope separation [J]. Fusion Engineering and Design, 2016, 109/111: 961-964.
- [19] 李乐斌, 齐鑫, 吕卫星, 等. 低温精馏控制系统设计与实现[J]. 低温与特气, 2019, (6): 45-48. ■
- [15] 杨占彪. 全馏分煤焦油加氢生产实践[J]. 煤炭加工与综合利用, 2014, (6): 31-33.
- [16] 景光辉, 林超群, 张泽宇, 等. 煤沥青中不溶组分对中间相炭微球形成的影响[J]. 炭素, 2019, (1): 15-21.
- [17] 田志强, 杨清程, 毛羽丰, 等. 不同煤沥青对针状焦结构性能的影响[J]. 燃料与化工, 2020, 51(6): 32-34.
- [18] 杨桃, 刘森, 宋燕, 等. 高温煤沥青中间相热转化行为[J]. 新型炭材料, 2019, 34(6): 546-551.
- [19] 骆仲泐, 王少鹏, 方梦祥, 等. 煤焦油沥青的深度利用及发展前景[J]. 化工进展, 2016, 35(2): 611-616.
- [20] 孟星宇. 沥青基超级电容器电极材料的制备及其电化学性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [21] 贺磊, 孙钰仁, 王春雷, 等. 钠离子电池负极用高性能沥青基富硫炭材料[J]. 新型炭材料, 2020, 35(4): 1-4.
- [22] 王凯, 高超, 邢欢, 等. 超纯煤沥青基活性炭的制备及其电化学性能的研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4): 146-150.
- [23] 李晨, 郭永强, 李晗晗, 等. 球磨法制备煤沥青基高性能锂离子电池硅/炭负极材料[J]. 炭素技术, 2020, (5): 1-4.
- [24] Cheng X, Zha Q, Li X, et al. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(12): 1436-1441.
- [25] 孟雨辰, 马兆昆, 曹瑞雄, 等. 基于非均相成核理论开展的煤沥青净化研究[J]. 新型炭材料, 2020, 35(1): 20-25.
- [26] 王元骅. 氢化煤沥青基碳纤维的制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [27] 徐志珍, 潘鹤林. 萃取精馏法精制萘[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 1999, 25(1): 29-31.
- [28] 申昌琳. 苯甲腈与萘的汽液平衡及其共沸精馏分离研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [29] 白芳, 李静, 杨运国, 等. 用于芳烃分离的低共熔溶剂及其在萃取精馏中的应用; CN107311833A [P]. 2017-11-03.
- [30] 刘文彬, 王军, 宁志强, 等. 从煤焦油洗油中提取喹啉的研究[J]. 化学与粘合, 2002, (1): 14-15.
- [31] 丁一慧, 陈航, 王东飞, 等. 高温煤焦油的超临界萃取分馏研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(2): 140-143.
- [32] 何选明, 李铁鲁, 王宽强, 等. 煤焦油超临界甲醇抽提反应过程特性的研究[J]. 煤炭转化, 2011, 34(2): 59-63.
- [33] 田兆伟, 张新建, 刘子彦, 等. 从中质洗油提取高纯度 2,6-二甲基萘的工艺研究[J]. 当代化工, 2017, 46(9): 1811-1813.
- [34] 丁肖肖, 叶翠平, 李文英, 等. 吡啶在四种溶剂中的溶解度测定及关联[J]. 太原理工大学学报, 2017, 48(3): 371-375. ■

(上接第 109 页)