

低阶煤低温干馏工艺煤焦油组分还原与组成分析

杨秦林¹, 刘永琦¹, 唐 星¹, 么秋香^{1,2,3}, 孙 鸣¹, 马晓迅¹

(1. 西北大学 化工学院 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中心, 陕西 西安 710069;

2. 西京学院 理学院, 陕西 西安 710123; 3. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 中低温煤焦油的真实产率与组成分布对于评价煤低温干馏工艺具有关键的指导作用。为了得到煤焦油的准确产率、轻重油分布规律和全组分信息, 以中低温煤焦油轻油(LCT)和重油(HCT)为原料, 对 LCT:HCT:水=1:1:1 的混合物进行加热重组, 得到重组煤焦油(RCT)、重组煤焦油轻油(RLCT)和重油(RHCT)。通过正己烷超声萃取分别得到正己烷萃取物(E-CT、E-LCT、E-HCT、E-RCT、E-RLCT 以及 E-RHCT)和萃余物(I-CT、I-LCT、I-HCT、I-RCT、I-RLCT 以及 I-RHCT), 利用气质联用仪(GC-MS)和热重分析仪-傅里叶红外联用(TG-FTIR)技术, 对各萃取物和萃余物的组成结构、热解行为及气体逸出特性进行分析。结果表明, 通过煤焦油重组试验, RLCT 为 24.93%, RHCT 为 75.08%; 重组煤焦油正己烷萃取物以烷烃、芳烃和酚类物质为主; E-CT 相较于 E-LCT 和 E-HCT, 脂肪烃含量减少、酸性化合物增多; E-RCT 相较于 E-CT, 芳烃含量明显降低, E-RHCT 富集芳烃和酸性化合物, 脂肪烃含量降至 35.05%; 重组煤焦油萃余物主要由饱和分和芳香分构成; 重组后 I-RHCT 与 I-RLCT 轻质组分减少, 萃余物的热稳定性更好。

关键词: 中低温煤焦油; 样品还原; GC-MS; TG-FTIR

中图分类号: TQ523

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)04-0056-06

Restoration and composition analysis of coal tar in the low-temperature carbonization process of low rank coal

YANG Qinlin¹, LIU Yongqi¹, TANG Xing¹, YAO Qiuxiang^{1,2,3}, SUN Ming¹, MA Xiaoxun¹

(1. Shaanxi Research Center of Engineering Technology for Clean Coal Conversion, Chemical Engineering Research Center of the Ministry of Education for Advanced Use Technology of Shanbei Energy, School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. School of Science, Xijing University, Xi'an 710123, China; 3. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Natural Resources, Xi'an 710021, China)

Abstract: The real yield and composition distribution of low temperature coal tar play a key guiding role in evaluating low-temperature carbonization process of coal. In order to obtain the accurate yield of coal tar and the distribution law of light and heavy coal tar and the whole component information of coal tar, the low temperature light coal tar(LCT) and heavy coal tar(HCT) were used as raw materials, and the mixture of LCT:HCT:water=1:1:1 was heated and recombined to obtain the reconstructed coal tar(RCT), the reconstructed light coal tar(RLCT) and heavy coal tar(RHCT). In addition, the n-hexane extracts(E-CT, E-LCT, E-HCT, E-RCT, E-RLCT and E-RHCT) and insoluble residues(I-CT, I-LCT, I-HCT, I-RCT, I-RLCT and I-RHCT) were obtained by ultrasonic extraction with n-hexane, the composition structure, pyrolysis behavior, and volatile gases characteristics of extracts and residues by n-hexane ultrasonic extraction were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) and thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy(TG-FTIR) technology. The results show that the RLCT and RHCT are 24.93% and 75.08% respectively by coal tar restructuring test, n-hexane extracts are mainly composed of alkanes, aromatics and phenolic substances. Compared with E-LCT and E-HCT, the content of ali-

收稿日期: 2021-03-30; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CE21033004

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21776229, 21908180, 22078266); 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0604603); 陕西省重点研发项目(2020ZDLGY11-02, 2018ZDXM-GY-167, 2021GY-136); 榆林科技项目(2018-2-22)

作者简介: 杨秦林(1997—), 男, 四川成都人, 硕士研究生, 研究方向为煤中低温热解。E-mail: 1040386872@qq.com。通讯作者: 孙鸣, 教授, 博士生导师, 研究方向为煤热解/煤焦油基础研究与应用开发。E-mail: sunming1982@126.com; 马晓迅, 教授, 博士生导师, 研究方向为化石能源的清洁转化。E-mail: 13772424852@163.com

引用格式: 杨秦林, 刘永琦, 唐星, 等. 低阶煤低温干馏工艺煤焦油组分还原与组成分析[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(4): 56-61. YANG Qinlin, LIU Yongqi, TANG Xing, et al. Restoration and composition analysis of coal tar in the low-temperature carbonization process of low rank coal[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(4): 56-61.



移动阅读

phatic hydrocarbons of E-CT decreases, acidic compounds increases instead. Compared with E-CT, the content of aromatic hydrocarbons in E-RCT significantly reduces and E-RHCT enriches aromatic hydrocarbons and acidic compounds, while the aliphatic hydrocarbons decreases to 35.05%. The composition of residue mainly contains saturates and aromatics. After recombining, the light components of I-RHCT and I-RLCT declines and residues show better thermal stability.

Key words: medium and low temperature coal tar; sample reproduction; GC-MS; TG-FTIR

0 引言

中低温煤焦油是煤低温干馏(兰炭产业)的液体产物^[1]。2018年中低温煤焦油总产能约为600万t/a,生产企业主要集中在晋、陕、蒙、宁四省区交界地带。现有煤低温干馏工艺主要以内热式直立炭化炉炉型为主^[2],该炉型具有结构简单、投资少和经济效益高等优点,但也存在缺陷,如煤粒度要求高、干馏不彻底、焦油产率低,煤气易泄漏、三废排放等^[3]。总体来说,现有煤低温干馏工艺生产方式比较粗放。低阶煤低温干馏工艺(内热式直立炉)的煤焦油回收部分包括文丘里、旋流板塔、鼓风机和电捕焦油器等,从以上装置冷凝下来的焦油通入焦油澄清槽,静置得到水上轻油和水下重油。目前,仅有对煤焦油产率及轻重油分布的粗略估计,这些技术指标对评价工艺技术优劣至关重要^[4],同时可指导煤低温热解技术的进一步提升^[5-6]。

由于中低温煤焦油结构组成的复杂性,对其高效分离和分析比较困难。近年来,学者们分别采用溶剂抽提法、蒸馏法、色谱法等^[7]多种分离技术,并结合气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、核磁共振(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)和热重红外联用仪(TG-FTIR)等对煤焦油的组成与结构进行了深入探究^[8-9]。Sun等^[10]采用石油醚萃取法,发现中低温煤焦油石油醚可溶部分经GC-MS鉴定出300余种化合物。孙鸣等^[11-12]采用减压蒸馏法对中低温煤焦油进行窄馏分切割,证实以苯酚和甲酚为主的低级酚集中在<100℃馏分。Yao等^[13]使用柱层析法,以硅胶作吸附剂、石油醚和乙酸乙酯混合液作洗脱剂,分离煤焦油萃取物,得到芳烃组分和非芳烃组分。Stihle等^[14]使用二维气质联用系统(GC×GC-MS)、¹³C-NMR、高分辨质谱(HR-MS)等方法分析了煤液化产物4种馏分的组成结构,发现具有较高的芳香度,其中215~343℃馏分存在高含量的长线性脂肪链结构。Yao等^[15]采用GPC、TG-FTIR和热裂解气相色谱质谱联用仪(Py-GC/MS)研究了煤焦油沥青质的分子量及热解特性,推测低沸点的酚和轻质芳烃之间存在桥键连接。

鉴于目前煤低温干馏工艺中,煤焦油产率及轻

重油分布方面没有直接且准确的评价数据,无法获得其组成和分布全貌。因此,本文以中低温煤焦油轻油和重油为原料,还原初始煤焦油样品,加热重组油水混合物,以获得轻重油分配规律。采用正己烷超声萃取法,煤焦油样品进行萃取分离,采用GC-MS测定可溶部分的组成和分布;采用TG-FTIR对萃取物的热解行为及气体逸出特性进行探究,该研究结果对于改进煤低温干馏工艺具有重要意义。

1 试验

1.1 试验原料

煤焦油轻油(焦油澄清池水上层油,LCT)和重油(焦油澄清池水下层油,HCT)取自陕北某化工厂,LCT和HCT的基本性质见表1。

表1 轻油、重油的性质

Table 1 Properties of LCT and HCT

原料	灰分/%	水分/%	残炭含量/%	甲苯不溶物含量/%		
LCT	0.06	2.84	3.20	0.76		
HCT	0.07	7.84	2.48	0.93		
原料	黏度(20℃/ (mPa·s)	元素分析/%				
		C _{daf}	H _{daf}	O _{daf} ^a	N _{daf}	S _{daf}
LCT	7.58	75.44	6.90	15.71	0.89	1.06
HCT	14.10	76.91	7.00	14.78	0.87	0.44

注:a由差减法得到。

1.2 煤焦油样品的准备及处理

根据取样厂家数据,以LCT:HCT=2:3(质量比,下同)配制中低温煤焦油(CT);以LCT:HCT:水=1:1:1配制油水混合物,加入圆底烧瓶并加热煮沸30min,冷却静置96h,上层为重组煤焦油轻油(RLCT),中层为水,下层为重组煤焦油重油(RHCT),去水后将RLCT和RHCT混合均匀得到重组煤焦油(RCT)。采用正己烷,分别对CT、LCT、HCT、RCT、RLCT及RHCT进行超声萃取(每次30s,静置20min),并重复萃取至萃取液澄清透明,萃取液过滤并去除溶剂后,分别得到煤焦油正己烷萃取物(E-CT)、煤焦油轻油正己烷萃取物(E-LCT)、煤焦油重油正己烷萃取物(E-HCT)、重组煤焦油正己烷萃取物(E-RCT)、重组煤焦油轻油正己烷萃取物(E-RLCT)以及重组煤焦油重油正己烷萃取物(E-

RHCT)。各萃余物于 100 °C 下干燥至恒重,称量萃余物并计算萃取率,分别得到煤焦油正己烷萃余物(I-CT)、煤焦油轻油正己烷萃余物(I-LCT)、煤焦油重油正己烷萃余物(I-HCT)、重组煤焦油正己烷萃余物(I-RCT)、重组煤焦油轻油正己烷萃余物(I-RLCT)以及重组煤焦油重油正己烷萃余物(I-RHCT)。

1.3 正己烷萃取物与萃余物的分析表征

1.3.1 GC-MS 分析

采用日本岛津 GC-MS-QP2010 Plus 型气相色谱-质谱联用仪对各正己烷萃取物样品进行定性和半定量分析。分析条件:EI 源,离子化电压 70 eV,柱流量为 1.0 mL/min,分流比为 20:1,进样口温度为 300 °C;离子源温度为 230 °C,接口温度为 300 °C;质量扫描范围为 30~500 u,进样量为 0.6 μL;柱温箱升温程序:60 °C 保持 1 min,然后以 5 °C/min 升至 170 °C,保持 1 min,再以 3 °C/min 升至 300 °C,保持 8 min。色谱柱选用 Rxi-5ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。化合物的定性分析采用 NIST2008 标准谱库计算机检索,谱库难于确定的化合物依据 GC 保留时间、主要离子峰、特征离子峰等与其他色谱和质谱资料对照解析。化合物的半定量分析采用峰面积归一化法计算各组分的相对含量。

1.3.2 TG-FTIR 分析

采用 TG-FTIR(TG, STA449F3, 德国耐驰公司, FTIR, Vertex7.0, 德国布鲁克公司)对各正己烷萃余物样品的热解行为及逸出气体特性进行分析测定。样品以 10 °C/min 升温速率从 40 °C 升至 800 °C,保护气 N₂(流量 20 mL/min),反应气 N₂(流量 40 mL/min)。热解过程释放的气体挥发物通过 FTIR 在线检测,红外检测使用液氮制冷高灵敏度碲化镉检测器,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围 4 000~600 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 煤焦油的加热重组与超声萃取

煤焦油样品加热重组前后,轻、重油的分布见表 2,可知重组后煤焦油样品中,RLCT:RHCT≈1:3。

表 2 轻油和重油质量比变化

Table 2 Change of mass ratio of LCT and HCT

项目	LCT/g	HCT/g	LCT:HCT
重组前	99.67	100.17	1:1
重组后	49.80	150.01	1:3

CT、LCT、HCT、RCT、RLCT 以及 RHCT 分别经正己烷超声萃取的萃取率结果见表 3。可知 CT 的萃取率相比于 LCT 和 HCT,分别减少了 23.82% 和

36.42%,重组后的 RCT、RLCT 和 RHCT 萃取率更高。

表 3 中低温煤焦油正己烷超声萃取率

Table 3 n-hexane extraction rate of medium and low temperature coal tar

样品	RCT	CT	RHCT	RLCT	HCT	LCT
超声萃取率/%	76.25	42.15	84.11	81.47	78.57	65.97

2.2 萃取物样品的 GC-MS 分析

根据各正己烷萃取物 GC-MS 组成分布情况,将可检测化合物分为脂肪烃、芳烃、酚类化合物、含氧化合物、杂原子化合物、含氮化合物和未知化合物七大类。各正己烷萃取物样品的总离子流色谱图和各类化合物的组成分布如图 1、2 所示。可知 E-CT、E-LCT、E-HCT、E-RCT、E-RLCT 以及 E-RHCT 的主要成分包括烷烃、酚类化合物和芳烃。脂肪烃化合物集中分布在 6 种萃取物中,主要分布在 C₁₉~C₂₇ 烷;E-CT 脂肪烃的相对峰面积分数为 46.72%,与 E-LCT 和 E-HCT 相比,分别减少了 2.53% 和 0.38%;E-CT、E-LCT 和 E-HCT 中,芳烃含量分别为 27.14%、24.85% 和 7.31%,以萘、甲基萘、二甲基萘及蒽烯为主,相较于 E-LCT 和 E-HCT,E-CT 还检测到含量 0.85% 的菲和 1.04% 的蒽;E-CT、E-LCT 和 E-HCT 酸性化合物(以酚类为主)含量分别为 10.17%、8.62% 和 7.48%,其中甲酚和二甲酚含量较高。

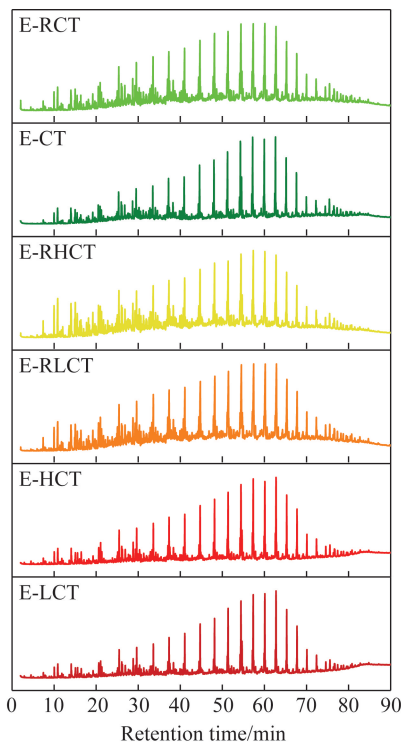


图 1 中低温煤焦油正己烷萃取物的 GC-MS 总离子色谱图

Fig.1 GC-MS total ion chromatogram of the n-hexane soluble of medium and low temperature coal tar

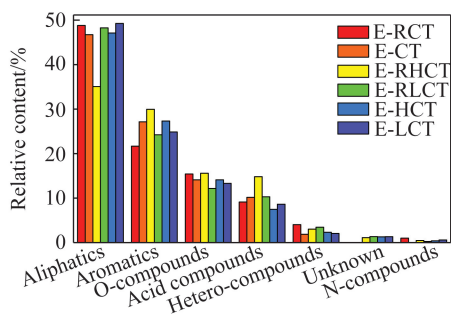


图2 正己烷萃取物样品中的各类化合物的组成分布

Fig.2 Composition and distribution of various compounds in n-hexane extract samples

煤焦油加热重组后,萃取物的组成分布结果存在较大差异。E-RCT 芳烃含量最少,为 21.66%;E-RHCT 脂肪烃含量最低,酸性化合物含量最高,分别占 35.06%和 14.81%。与 E-RLCT 和 E-RHCT 相比,E-RCT 脂肪烃含量更高,芳烃分别降低了 5.48%和 8.29%,酸性化合物含量更低,含氧化合物含量差别不大。E-RCT 较 E-CT 脂肪烃和含氧化合物含量略有减少,以甲基萘和二甲基萘为主的芳烃减少 5.48%。与 E-LCT 相比,E-RLCT 的脂肪烃、芳烃和含氧化合物含量均有所降低。相对于 E-HCT,E-RHCT 脂肪烃减少 12.04%,与此同时富集了酸性化合物(以甲酚和二甲酚为主)和芳烃。

2.3 煤焦油正己烷萃余物的 TG-FTIR 分析

各正己烷萃余物样品的 TG 与 DTG 曲线如图 3、表 4 所示。可知各萃余物热解过程仅为一个阶段

(I-RCT;150~502 °C、I-CT;122~497 °C、I-RHCT;177~512 °C、I-RLCT;152~506 °C、I-HCT;126~510 °C、I-LCT;115~502 °C),失重主要发生在终温 500 °C 前。相比 I-CT、I-LCT 和 I-HCT,I-RCT、I-RLCT 和 I-RHCT 的初始失重温度更高、半焦含量明显增加,最大质量变化速率减小,表明重组的萃余物热稳定性更好。根据残炭率可知,热稳定性顺序为:I-LCT>I-HCT>I-CT;I-RHCT>I-RLCT>I-RCT。

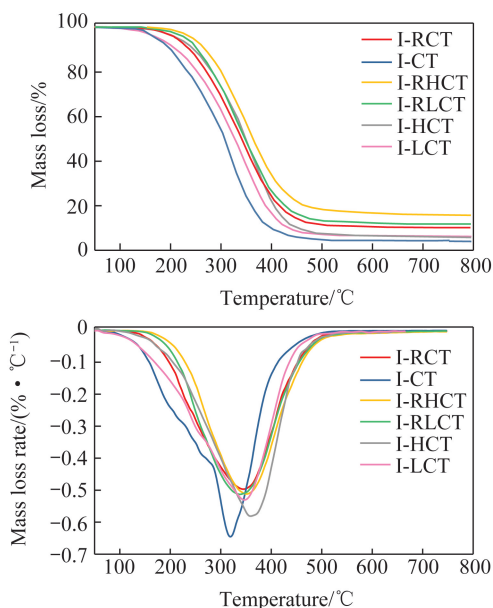


图3 正己烷萃余物样品的 TG 与 DTG 曲线

Fig.3 TG and DTG curves of each n-hexane insoluble sample

表4 煤焦油正己烷萃余物 TG 与 DTG 分析结果

Table 4 TG and DTG analysis of n-hexane insoluble of coal tar

项目	I-RCT	I-CT	I-RHCT	I-RLCT	I-HCT	I-LCT
初始失重温度/°C	150	122	177	152	126	115
最大失重温度/°C	345	319	351	338	359	347
终了失重温度/°C	502	497	512	506	510	502
最大质量变化速率/(%·°C ⁻¹)	-0.50	-0.65	-0.51	-0.51	-0.58	-0.53
失重率/%	88.24	89.59	81.17	86.80	92.68	92.18
剩余残炭率(800 °C)/%	9.90	3.93	15.57	11.25	5.64	6.05

相比 I-LCT、I-HCT、I-RHCT、I-RLCT 和 I-RCT,I-CT 最大失重温度、终了失重温度及残炭率均最小,失重率和最大质量变化速率最大,说明 I-CT 轻质组分最多。I-CT 的 DTG 曲线峰值温度向低温区移动,而其他煤焦油样品萃余物最大质量变化速率温度均在 350 °C 左右,此时样品迅速分解,主要是由于大分子结构的化合物在热解过程中发生断裂,进而生成分子量较小的挥发物和气体^[16-17]。因此,中低温煤焦油正己烷萃余物主要由饱和分及芳香分组成^[18]。

根据样品 TG 和 DTG 的分析结果,分别选择关键温度点,得到各萃余物的热解挥发产物的红外光谱图,如图 4 所示。可知,3 200~4 000 cm⁻¹处吸收峰归属于 O—H 伸缩振动,主要是样品中残留水分子的释放和进一步缩聚产生的水,3 300~3 600 cm⁻¹归属于酚类物质的 O—H 伸缩振动峰^[16]。3 016 cm⁻¹处是 CH₃吸收峰,CH₃主要来源于甲氧基(—O—CH₃)和亚甲基(—CH₂—)键的断裂^[19]。2 240~2 400 和 669 cm⁻¹是 CO₂的特征吸收峰,CO₂主要来源于酮类、酯类及羧酸中的羰基和羧基键的断

裂^[20]。此外,2 860~3 000 cm^{-1} 是饱和脂肪烃 C—H 伸缩振动,1 600 cm^{-1} 是苯环 C=C 骨架振动峰,1 457 cm^{-1} 处吸收峰为芳香族和脂肪族 C—CH₃ 伸缩振动,650~900 cm^{-1} 处归属于芳烃取代类 C—H 面外弯曲振动,1 375 cm^{-1} 处吸收峰为烷基 C—H 面内变形振动,1 452 cm^{-1} 为亚甲基 C—H 面内变形振

动,说明挥发物中存在脂肪类化合物、芳烃化合物和芳烃取代类化合物。1 200~1 660 cm^{-1} 处吸收峰归属吡啶类化合物的伸缩振动;1 000~1 260 cm^{-1} 处吸收峰归属于酚类、醚类和醇类的 C—O 伸缩振动^[21];1 650~1 770 cm^{-1} 归因于羧酸、酯类、酮类等 C=O 伸缩振动。

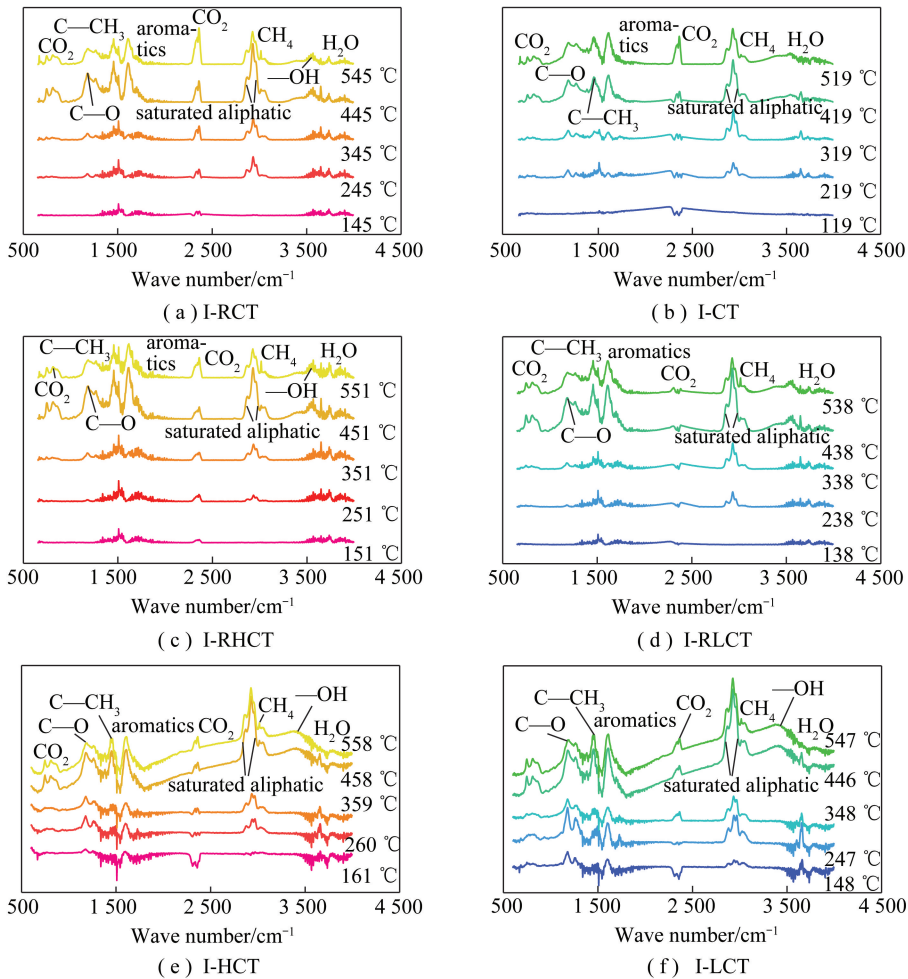


图4 正己烷萃取物样品热解挥发分的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of volatile products during pyrolysis of n-hexane insoluble samples

图4表明,热解过程释放出大量的脂肪烃和芳烃。热解初期,CO₂和H₂O等小分子物质缓慢释放,其中I-RCT和I-CT的CO₂释放量较多。在主要热解阶段,脂肪烃、芳烃、含氧化合物、酚类和吡啶类化合物不断挥发,I-RHCT与I-RLCT相比于I-HCT和I-LCT,饱和脂肪烃及芳烃的吸收峰更弱,表明样品重组后萃取物轻质组分含量减少,这是由于重组过程显著改变了初始煤焦油轻质组分的分散程度,使分子量较小的物质更容易分离出来。CH₄主要在400~600 °C释放,I-CT在538 °C产生CH₄,而其他萃取物在450 °C左右释放CH₄,到550 °C时释放量较多,说明I-CT中CH₄的产生主要是芳甲基的断裂,甲氧基结构很少^[22]。2 060~2 240 cm^{-1} 处为CO

的吸收峰,6种试样均没有明显的CO峰,可能是热解温度不高,并未使氧杂环化合物分解形成CO。

由上述分析可知,6种正己烷萃取物主要由饱和烃、芳烃和酚类物质组成。重组后I-RHCT和I-RLCT轻质组分的脂肪烃和芳烃含量减少。

3 结 论

1) 配制油水混合物,采用加热重组的方法,重新获得了煤焦油轻油与重油的比例为1:3,并非半焦厂提供的2:3。

2) 重组前脂肪烃集中在E-LCT;重组后E-RHCT脂肪烃降至35.06%,但富集了芳烃和酸性化合物,E-RCT芳烃仅21.66%。相比I-HCT,I-RHCT残炭率增

加9.93%,说明重组后热稳定性更好。

3)6种正己烷萃余物主要包括饱和烃、芳烃与酚类物质。与I-HCT和I-LCT相比,I-RHCT与I-RLCT轻质组分的脂肪烃和芳烃含量减少。

4)通过煤焦油轻油和重油还原重组试验,获得陕北地区煤低温干馏煤焦油分配规律和全组分信息。

参考文献(References):

[1] 兰新哲,杨勇,宋永辉,等. 陕北半焦化过程能耗分析[J]. 煤炭转化,2009,32(2):18-21.
LAN Xinzhe, YANG Yong, SONG Yonghui, et al. Analysis of energy supply of coal tar distillation section[J]. Coal Conversion, 2009, 32(2): 18-21.

[2] 陈磊,张永发,刘俊,等. 低阶煤低温干馏高效采油技术研究进展[J]. 化工进展,2013,32(10):2343-2351.
CHEN Lei, ZHANG Yongfa, LIU Jun, et al. Research progress in low-temperature carbonization technology for low-rank coal with efficient tar recovery[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(10): 2343-2351.

[3] 赵鹏,李文博,梁江朋,等. 低阶煤提质技术现状及发展建议[J]. 洁净煤技术,2015,21(1):37-40.
ZHAO Peng, LI Wenbo, LIANG Jiangpeng, et al. Status and development suggestion of low rank coal upgrading technologies[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 37-40.

[4] 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, 2017, 68(10): 3658-3668.

[5] 冯新娟,闵小建,郑化安,等. 中低温煤焦油重油正庚烷萃余物的反应(甲醛)分离与分析[J]. 燃料化学学报,2018,46(1):15-26.
FENG Xinjuan, MIN Xiaojian, ZHENG Huaan, 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.

[6] 白翔,邹达,马风云,等. 低变质煤结构分析及其与热解焦油产率关联性研究[J]. 洁净煤技术,2020,26(4):90-97.
BAI Xiang, ZOU Da, MA Fengyun, et al. Structure analysis of low rank coal and its correlation with pyrolysis tar yield[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 90-97.

[7] 么秋香,郑化安,张生军,等. 中低温煤焦油组分分离与鉴定研究进展[J]. 广州化工,2015,43(15):7-9.
YAO Qiuxiang, ZHENG Huaan, ZHANG Shengjun, et al. Research progress on separation and identification of low temperature coal tar[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(15): 7-9.

[8] HEROD A A, ZHUO Y Q, KANDIYOTI R. Size-exclusion chromatography of large molecules from coal liquids, petroleum residues, soots, biomass tars and humic substances[J]. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2003, 56(1/2/3): 335-361.

[9] AL-MUHAREB E M, KARACA F, MORGAN T J, et al. Size exclusion chromatography for the unambiguous detection of aliphatics in fractions from petroleum vacuum residues, coal liquids, and standard materials, in the presence of aromatics[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3): 1165-1174.

[10] SUN M, ZHANG D, YAO Q X, et al. Separation and composition analysis of GC/MS analyzable and unanalyzable parts from coal tar[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(7): 7404-7411.

[11] 孙鸣,陈静,代晓敏,等. 陕北中低温煤焦油减压馏分的GC-MS分析[J]. 煤炭转化,2015,38(1):58-63.
SUN Ming, CHEN Jing, DAI Xiaomin, et al. Vacuum distillates and GC-MS analysis of low temperature coal tar from Northern Shaanxi[J]. Coal Conversion, 2015, 38(1): 58-63.

[12] 孙鸣,陈静,代晓敏,等. 陕北中低温煤焦油重油减压馏分的GC-MS分析[J]. 化学工程,2015,43(9):52-57.
SUN Ming, CHEN Jing, DAI Xiaomin, et al. Vacuum distillation and GC-MS analysis of heavy low-temperature coal tar from Northern Shaanxi[J]. Chemical Engineering, 2015, 43(9): 52-57.

[13] YAO T, ZONG Z M, WEN Z, et al. Separation of arenols from a high-temperature coal tar[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22(2): 243-244.

[14] STIHLE J, GEANTET C, UZIO D, et al. Detailed characterization of coal-derived liquids from direct coal liquefaction on supported catalysts[J]. Fuel, 2012, 95(1): 79-87.

[15] YAO Q X, LI Y B, TANG X, 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.

[16] XU T, HUANG X M. Study on combustion mechanism of asphalt binder by using TG-FTIR technique[J]. Fuel, 2010, 89(9): 2185-2190.

[17] 陈静. 基于醛类交联剂的煤直接液化残渣改性石油沥青[D]. 西安:西北大学,2011:30-32.
CHEN Jing. Modification of petroleum asphalt by direct coal liquefaction residue based on aldehydes crosslinking agent[D]. Xi'an: Northwest University, 2011: 30-32.

[18] SUN M, MA X X, YAO Q X, 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.

[19] LIU Q, WANG S R, ZHENG Y, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(1): 170-177.

[20] SONG H J, LIU G R, ZHANG J Z, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 156: 454-460.

[21] WANG K, DU F, WANG G. The influence of methane and CO₂ adsorption on the functional groups of coals: Insights from a fourier transform infrared investigation[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017, 45: 358-367.

[22] LIU J X, JIANG X M, SHEN J, et al. Pyrolysis of superfine pulverized coal. part 1. Mechanisms of methane formation[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 87: 1027-1038.