

高等教育“十二五”规划教材

煤化工工艺学

Meihuagong Gongyixue

王永刚 周国江 主编

中国矿业大学出版社



高等教育“十二五”规划教材

煤化工工艺学

主 编 王永刚 周国江
副主编 王 力 刘生玉 许德平

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书是高等教育“十二五”规划教材,全书共分十一章,所需学时约 80 学时,主要介绍了煤化工工程与技术发展简史、焦化技术与工艺、炼焦化学产品回收与精制、煤炭气化技术与工艺、煤炭间接液化技术与工艺、煤炭直接液化技术与工艺、CO 加 H₂ 合成醇醚、甲醇制烯烃、煤制天然气技术、煤基炭素材料以及煤制乙二醇技术、羰基合成新产品工艺、煤制芳烃技术等其他新型煤化工技术。

本书可作为高等学校化学工程与工艺、能源化工(煤化工)专业教材,也可供从事能源、煤炭、化工、电力、环保等专业设计、生产、科研的技术人员及相关专业师生参考。

王永刚 周国江 主 编
平 红 王 主 编

图书在版编目(CIP)数据

煤化工工艺学/王永刚,周国江主编. —徐州:

中国矿业大学出版社, 2014. 9

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2294 - 7

I. ①煤… II. ①王… ②周… III. ①煤化工—工艺学—高等学校—教材 IV. ①TQ53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 066661 号

书 名 煤化工工艺学
 主 编 王永刚 周国江
 责任编辑 周 红
 出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
 (江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
 营销热线 (0516)83885307 83884995
 出版服务 (0516)83885767 83884920
 网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
 印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
 开 本 787×1092 1/16 印张 25.75 字数 643 千字
 版次印次 2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷
 定 价 35.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

煤炭是我国的主体能源,在一次能源结构中占70%左右。在未来相当长时期内,煤炭作为主体能源的地位不会改变。煤炭工业是关系国家经济命脉和能源安全的重要基础产业。2012年,国家发改委发布了《煤炭工业发展“十二五”规划》(以下简称《规划》)。《规划》提出,在内蒙古、陕西、山西、云南、贵州、新疆等地选择煤种适宜、水资源相对丰富的地区,重点支持大型企业开展煤制油、煤制天然气、煤制烯烃、煤制乙二醇等升级示范工程建设,加快先进技术产业化应用。

随着我国煤制烯烃与煤制油的工业化示范装置运行取得新突破,煤制合成天然气和煤制乙二醇示范装置也处于积极推进过程中。在高油价和能源供应紧张的趋势下,新型煤化工为未来中国的油气资源补充和部分替代开辟了新方向。

“煤化工工艺学”是能源化工(煤化工)和以煤化工为专业特色的化工类专业的必修课和主干课。为了适应我国如火如荼的新型煤化工产业发展的需要,在中国矿业大学出版社的大力支持下,由中国矿业大学(北京)、黑龙江科技大学、太原理工大学、山东科技大学、湖南科技大学和河南理工大学等院校联合组织编写了高等教育“十二五”规划教材——《煤化工工艺学》。

本教材从我国“十二五”期间新型煤化工生产和工艺的实际出发,运用化工过程的基本原理,阐明煤化工工艺的基本概念和基本理论,介绍国内外典型煤化工产品的生产方法和工艺原理、典型流程与关键设备、工艺条件。

全书共分十一章,主要介绍了煤化工工程与技术发展简史、焦化技术与工艺、炼焦化学产品回收与精制、煤炭气化技术与工艺、煤炭间接液化技术与工艺、煤炭直接液化技术与工艺、CO加H₂合成醇醚、甲醇制烯烃、煤制天然气技术、煤基炭素材料以及煤制乙二醇技术、羰基合成新产品工艺、煤制芳烃技术等其他新型煤化工技术。

全书由中国矿业大学(北京)王永刚教授和黑龙江科技大学周国江教授主编和统稿。教材编写具体分工如下:第一章由中国矿业大学(北京)王永刚编写,第二章由中国矿业大学(北京)许德平和河南理工大学马名杰编写,第三章由黑龙江科技大学周国江编写,第四章由湖南科技大学罗道成编写,第五章由太原理工大学刘生玉编写,第六章由山东科技大学王力和高维嘉编写,第七章由黑龙江科技大学熊楚安编写,第八章由黑龙江科技大学吴鹏编写,第九章由中国矿业大学(北京)张书编写,第十章由黑龙江科技大学的白云起编写,第十一章由中国矿业大学(北京)林雄超编写。

由于编者水平有限,时间仓促,本书难免存在错误和不妥之处,敬请广大读者批评和指正。

编 者

2014年5月

310	第一节	煤化工工程与技术的范畴	1
311	第二节	煤化工工程与技术发展简史	3
312	第三节	煤化工在中国的发展	4
313	第四节	煤的化学利用与石油化工	6
322	第二章	焦化技术与工艺	9
323	第一节	炼焦基本理论	9
324	第二节	配煤与炼焦技术	18
325	第三节	焦炉热工基础	47
326	第四节	炼焦新技术	55
335	第三章	炼焦化学产品回收与精制	68
336	第一节	炼焦化学产品的生成和产率	68
337	第二节	煤气的冷却、输送及初步净化	71
338	第三节	焦炉煤气脱硫脱氰	79
339	第四节	煤气中氨和粗轻吡啶的回收	84
340	第五节	粗苯回收与精制	90
341	第六节	焦油加工	105
350	第四章	煤炭气化技术与工艺	123
351	第一节	煤炭气化技术的分类	123
352	第二节	煤炭气化的基本化学反应	124
353	第三节	煤炭气化反应特性	125
354	第四节	固定床气化技术	142
355	第五节	流化床气化技术	166
356	第六节	气流床气化技术	175
357	第七节	煤气化联合循环发电技术	187
366	第五章	煤炭间接液化技术与工艺	194
367	第一节	煤炭间接液化技术概述	194
368	第二节	F-T合成基本原理	195
369	第三节	F-T合成催化剂	207

第四节	F-T 合成反应器	210
第五节	F-T 合成工艺	214
第六节	煤炭间接液化发展趋势及方向	223
第六章	煤炭直接液化技术与工艺	225
第一节	煤炭直接液化发展历史	225
第二节	煤炭直接液化的基本原理	227
第三节	煤炭直接液化的溶剂和催化剂	232
第四节	煤炭直接液化典型工艺	239
第五节	煤炭直接液化的主要设备	248
第七章	CO 加 H₂ 合成醇醚	255
第一节	概述	255
第二节	甲醇合成的基本原理	257
第三节	甲醇合成的催化剂	260
第四节	甲醇合成的典型工艺	263
第五节	甲醇合成反应器	269
第六节	甲醇制二甲醚	277
第八章	甲醇制烃	286
第一节	概述	286
第二节	甲醇制烃基础理论	290
第三节	甲醇制烯烃(MTO)	304
第四节	甲醇制丙烯(MTP)	313
第五节	甲醇制烯烃工艺比较	321
第六节	甲醇制汽油(MTG)	323
第九章	煤制天然气技术	332
第一节	煤制天然气技术概述	332
第二节	煤制天然气基本原理和过程	334
第三节	甲烷化催化剂	337
第四节	甲烷化反应器	340
第五节	煤制天然气典型工艺技术	341
第六节	我国煤制天然气技术的前景及存在的问题	346
第十章	煤基炭素材料	351
第一节	碳材料原料	352
第二节	炭黑	357
第三节	针状焦	366

第四节	沥青基碳纤维·····	372
第五节	活性炭·····	383
第十一章	其他新型煤化工技术·····	390
第一节	煤制乙二醇·····	390
第二节	羰基合成新产品工艺·····	395
第三节	煤制芳烃技术·····	400

第一章 绪 论

煤炭是地球上储量最为丰富的化石能源。据 2012 年统计数据显示,截至 2011 年年底,煤炭资源剩余可采储量为 8 609 亿 t,储采比为 112 年,而石油和天然气分别为 54 年和 64 年,在未来很长的一段时间内,煤炭仍然是最主要的化石能源,是世界经济发展的重要动力支柱。2011 年末,我国煤炭资源的剩余可采储量为 1 145 亿 t,占世界的 13.3%,位居世界前列,而石油和天然气资源严重不足,剩余可采储量分别只占世界的 0.9%和 1.5%。这种富煤、贫油、少气的能源现状将长期存在,为我国发展煤化工提供了强大的动力及丰富的资源。

近年来,随着我国经济的平稳快速发展,对能源的需求也保持较快的增长。2011 年我国一次能源消耗总量为 26.13 亿 t 标油,居世界首位,其中煤炭、石油和天然气分别占 70.4%、17.7%和 4.5%,是世界上少数几个以煤为主要能源的国家。石油和天然气的对外依存度分别达到了 56.5%和 23.8%,制约我国的经济发展并威胁着我国的能源安全。发展替代能源,减少对石油资源的依赖,客观上为中国煤化工产业的发展创造了机遇。与此同时,作为能源的煤炭又是钢铁、建材和化工行业的主要原材料。在世界范围内,二战之后煤化工被石油化工所替代,石油化工已在发达国家的化学工业中占据统治地位。近些年,天然气化工又获得了一定程度的发展。但对于我国来说,由于富煤、贫油和少气的能源特点,煤化工产业目前获得了高速的发展。以煤为原料,经煤化工路线生产化工原料在我国具有独特的优势,我国正逐渐成为世界煤化工产业发展的中心。未来“越来越多的化学制品公司也逐渐将煤作为主要的原料进行开发”将是必然的发展趋势。

然而,由于煤的高碳性,煤在作为主要能源和化工原料的同时,也有可能成为环境的主要污染源。中国工程院的资料显示,2006 年我国排放的 SO_x 和 NO_x 的总量达 4 000 万 t 以上,源于燃煤的比例分别为 85%和 60%,燃煤排放的 CO_2 和烟尘也分别占到总排放量的 85%和 70%。因此,发展洁净、高效的煤炭化工技术,减少污染物排放,提高能源利用效率,将是煤化工的发展方向。

我国相对丰富的煤炭资源为煤化工的发展提供了资源条件,能源消耗的迅速增加特别是交通运输燃料和石化产品需求的大幅增长,使得油气资源紧缺的矛盾更加突出。发展煤化工,能在一定程度上缓解我国能源的紧张局势,因此,对煤化工产业进行科学合理的规划,开发先进的煤炭化工技术,延伸煤炭加工利用的产业链,实现对石油和天然气资源的部分替代和补充,保障能源安全,将具有非常重要的战略和现实意义。

第一节 煤化工工程与技术的范畴

煤化学工业是对煤进行化学加工以实现煤炭综合利用的工业,简称煤化工。它是以褐煤、烟煤和无烟煤为对象,通过化学转化,实现加工产物的利用以及有害物的防治等。煤化工工程与技术,则是研究煤炭转化的路径及机理,实现煤炭化学利用技术的总称。从学科上

说,煤化工属于有机化工的范畴,它是在化学化工等基本理论的基础上,以煤为原料,研究开发有机化工产品以及与有机化工过程相关的反应、分离、催化、过程模拟、工程开发和工艺优化等技术。因此,在学科分类上,煤化工也是煤化学工程或煤化学工程与技术的简称。它具有基础研究学科交叉性和工程开发技术复杂性等显著特点。

煤化工是以煤炭为原料,经过化学加工转换为气体、液体和固体产物并进一步加工成一系列化工产品的工业,主要包括煤的低温热解、炼焦及化产回收、煤炭液化、煤炭气化以及煤基化学品等。煤化工生产技术中,炼焦是应用最早的工艺,并且至今仍然是煤化学工业的重要组成部分。炼焦是以烟煤、沥青或其他液体碳氢化合物为主要原料,在隔绝空气的条件下经过热解(或称干馏)得到固体焦炭、液态焦油及焦炉煤气等产物的过程。焦炭可作为金属冶炼中的能源和还原剂,并可通过制造电石来生产乙炔化学品如聚氯乙烯等化工原料。焦油中可提取出成千上万种化工原料,以煤焦油沥青为原料可以制备出高性能的碳纤维、针状焦等煤基炭材料,广泛应用于军事、航空、冶炼等高技术领域。焦炉煤气既可作为民用燃料,又可以合成化工原料。煤的气化是煤料在高温条件下与气化剂(空气、氧气、水蒸气、二氧化碳或它们的混合物)进行反应生成合成气的过程,在煤化工中占有重要的地位,煤气化生产的合成气是合成液体燃料等多种产品的原料,并广泛用于合成氨、甲醇、醋酐等化学工业中。煤炭地下气化是直接处于地下的煤炭进行有控制的燃烧,通过对煤的热作用及化学作用而产生可燃气体的过程。煤炭液化,是将煤中的有机质转化为液态产物,其目的就是获得和利用液态的碳氢化合物替代石油及其制品,来生产发动机用液体燃料和化学品。煤炭液化根据工艺路线的区别,分为直接液化和间接液化。煤炭直接液化,即煤高压加氢液化,是通过煤的加氢使煤中复杂的有机高分子结构直接进行加氢、解聚,转化为较低分子的液体产物,油品经加工后可以生产发动机燃料油等;煤的间接液化是首先将煤气化生产出合成气($\text{CO} + \text{H}_2$),经净化和调整比例后催化合成包括油品和甲醇等在内的液体产物。煤经低温干馏生产的低温煤焦油是石油的较好替代品之一,经过加氢可以生产液体燃料,经过分离后可以得到多种化工原料,尤其是广泛应用于制药和染料工业中的酚类化合物。低温干馏所得半焦可做无烟燃料,或用做气化原料、发电燃料及碳质还原剂等,低温干馏煤气也可用做燃料气及合成气等。煤气制化学品工业也是煤化学工程与技术领域中重要的一部分,其中最为重要的即为煤基一碳化工。它是指以含有一个碳原子的化合物(CO 、 CH_4 、 CH_3OH 等)为原料,在催化剂的作用下合成液体燃料和化学品工业的总称,主要包括煤制甲烷、煤制烯烃、煤制乙二醇、煤制甲醇或二甲醚、甲醇合成油品以及甲醇制烯烃等,目前国内的神华集团、大唐发电集团、中电投等对上述部分项目已有示范工程在建或运行。一碳化工的支柱反应是羰基合成、甲醇合成和烃合成等,通过对一碳化学品的直接或间接转化几乎可囊括整个有机化工领域。

煤化学工程与技术领域包含一些重要的共性基础科学问题,煤的结构与反应性,煤和煤岩显微组分的物理和化学性质,尤其是热性质,为煤种与加工工艺的配合提供依据,优化操作条件;其次,煤转化过程中的催化作用、催化反应及催化剂开发,是煤化工与石油化工及精细化工的边缘领域及交叉领域,最终使转化过程定向化、温和化,提高转化效率,降低转化成本;此外还有煤中有害元素的赋存状态及转化机理等。

第二节 煤化工工程与技术发展简史

2000 多年以前,劳动人民就已经知道利用煤炭并主要将其应用于金属冶炼。而煤的工业化加工则始于 18 世纪中叶,随着工业革命如火如荼的进行,对钢铁的需求增加,进而对钢铁冶炼所需的原料——焦炭的需求量大增,炼焦化学工业应运而生。炼焦作为煤炭加工过程中最为古老的工艺之一,为冶金工业提供了焦炭这种特殊的燃料和还原剂。到 18 世纪末,开始由煤生产民用煤气。1792 年,英格兰人默多克用烟煤干馏法生产干馏煤气,首先用于欧洲城市的街道照明。1816 年,美国巴尔的摩市建立了煤干馏工厂生产煤气,铁甑干馏煤的工业得到进一步发展。1840 年,法国用焦炭制备的发生炉煤气用于炼铁。1875 年使用增热水煤气作为城市煤气。19 世纪 70 年代德国成功建成了有机化学品回收的炼焦化学厂,由煤焦油中提取了大量的芳烃作为重要的工业原料。

20 世纪初,许多有机化学品是以煤为原料进行生产,煤化工成为化学工业的重要组成部分。20 世纪 20~30 年代间,煤的低温干馏发展较为迅速,所得半焦可作为民用无烟燃料,而低温干馏所得液体副产物——焦油,可进一步加氢生产液体燃料。

第二次世界大战前后,煤化工尤其是以煤制液体燃料化工得到迅速的发展,发展较好的国家主要是德国和南非。自 1869 年,贝特洛(Berthelot)用碘化氢与煤在 270~280℃ 的常压下作用 24 h 后获得烃类和沥青产物后,人们一直试图将固体煤转化为液态燃料。在二战前期的战期,德国为了战争需要,开展了由煤制液体燃料的研究和工业生产。1931 年贝吉乌斯(Bergius)成功地由煤直接液化制取了液体燃料,并为此获得了 1931 年的诺贝尔化学奖。1939 年,这种用煤高压加氢液化所得的液体燃料年产量达 110 万 t。在贝吉乌斯(Bergius)研究煤高压催化加氢的同时,费舍尔(Fischer)和托罗普希(Tropsch)则在研究合成气(CO 和 H₂)的催化合成反应,并于 1932 年发明了由煤气化得到的合成气催化合成液体燃料的费托(Fischer-Tropsch)合成法,称为煤的间接液化工艺,这是最早的一碳化工技术。费托合成液体燃料法由鲁尔化学公司于 1933 年实现工业化生产,年产 7 万 t。到 1944 年,德国总共建有 9 套费托合成液体燃料的工厂,总年产量达 57.4 万 t。在同一时期,日本、法国和中国也建有 6 套这样的装置,规模为 34 万 t/年。德国在二战期间还建立了大型的低温干馏工厂,所得半焦用于造气,经过费托合成制取液体燃料,所得低温煤焦油经过简单处理,用做海军船用燃料,或经过高压加氢制取汽油和柴油,1944 年低温焦油年产量近百万吨。二战末期,德国用加氢液化法由煤及焦油生产的液体燃料总量达到 480 万 t。与此同时,还从煤焦油中提取各种芳烃及杂环有机化学品,作为染料、炸药等的原料。

南非由于所处的特殊地理和政治环境以及资源组成特点,以煤为原料合成液体燃料的工业得以持续的发展。他们与鲁奇、鲁尔化学和凯洛克三家公司合作,分别采用鲁奇煤气化及煤气净化技术、鲁尔化学公司固定床和凯洛克公司气流床合成技术,于 1955 年建成规模为 3 万 t/年的萨索尔一厂(Sasol-I)。1973 年西方石油危机以后,该公司又分别于 1980 年和 1982 年相继建成液体燃料总年产量为 160 万 t 的二厂和三厂。目前这三家厂年消耗煤约 4 100 万 t,是世界上规模最大的以煤为原料生产合成油和化工产品的化工厂,产品包括汽油、柴油、石蜡、氨、乙烯、丙烯、聚合物、醇、醛和酮等共 113 种,总产量为 710 万 t/年,其中油品占 60%。

二战后,煤化工的发展受到石油化工的很大冲击。由于廉价石油和天然气的大量开采,除了炼焦工业随着强劲的钢铁需求而不断发展外,工业上大规模地由煤制液体燃料的生产暂时中断,煤在世界能源结构中的比例由约 2/3 下降至约 1/4,代之兴起的是以石油和天然气为原料的石化工业。

20 世纪 70 年代初由于中东战争以及随之而来的石油危机,使得以煤为原料生产液体燃料及化学品的的方法又受到重视,欧美等国家加强了煤化工的研究开发工作,并取得了进展,如成功地开发了多种直接液化的方法和由合成气制甲醇,再由甲醇转化制汽油的工业技术。

20 世纪 80 年代后期,煤化工有了新的进展。伊斯曼—柯达公司于 1983 年建成当时世界唯一一套以煤化工路线合成醋酸和醋酐的装置,先采用水煤浆气化制合成气,再合成醋酸甲酯,进一步进行羰化反应成功地由煤制成醋酐,此为这段时间内以煤制化学品的一个成功的范例。

1919 年德国率先创建了第一个国家级煤炭研究所,并以威廉皇帝冠名。在成立大会上,该所所长费舍尔教授说:“我国的煤炭是能源和资源的宝库,对德国的未来有不可估量的价值。对煤炭的科学研究决不能自己不做而让其他国家去做,否则我们将会因忽视这样的重要研究领域而受到历史的责备”。这一思想指导了德国在煤化工研究与开发方面进行了大量工作,使德国在炼焦与焦油化工、气化与一碳化工、直接液化与间接液化这些煤化工的主要领域领先世界上百年。对我国这样的煤炭大国,这一观点仍具有很强的现实意义。目前全国 75% 的燃料,75% 的电力和 60% 的化工原料来自于煤炭,煤炭的战略地位非同一般。

第三节 煤化工在中国的发展

煤化工在我国的起步较晚,直到 20 世纪初才有较大规模的煤炭加工利用工厂出现。1925 年,我国在石家庄建成了第一座炼焦化学厂,满足了汉冶萍炼铁厂对焦炭的需要。1934 年,在上海建成了立式炉和增热水煤气炉的煤气厂,生产城市煤气。

在煤液化方面我国从 20 世纪初即开始进行煤炭间接液化的研究,曾在锦州进行过煤间接液化实验,后因发现大庆油田而终止。由于 70 年代的两次石油危机,以及“富煤少油”的能源结构带来的一系列问题,我国自 80 年代又恢复了对煤液化技术的研究。在煤炭间接液化方面,早在“七五”期间,中国科学院山西煤炭化学研究所的煤基合成汽油技术被列为国家重点科技攻关项目,开展了第二代费托合成技术——固定床技术的研究,“九五”期间又对第四代煤基合成油技术——费托合成浆态床工艺及其催化剂进行了大量的研究工作,为煤基合成油技术积累了大量的宝贵经验,2002 年建成 1 000 t/年煤间接液化装置,经多次运行取得成功。由中科院山西煤化所核心科技团队组建的中科合成油技术公司与内蒙古伊泰集团经过三年的合作,建成一期工程规模为 18 万 t/年的煤基合成油示范工程,并于 2009 年 3 月在内蒙古鄂尔多斯市产出了第一桶油。该项目产品主要为柴油、石脑油、LPG 以及少量硫磺,所产柴油尾气排放符合欧 V 标准,热效能比普通柴油高 8%~12%,具有较高的十六烷值,是优良的柴油调和组分。2009 年 9 月,中科合成油技术公司与山西潞安集团 16 万 t/年合成油示范项目成功投产运行。兖矿集团以上海兖矿能源科技研发有限公司为技术基地,自 2002 年下半年起开始对费托合成油展开研究开发工作,成功开发出具有我国自主知识产权

权的低温费托合成煤间接液化制油技术,于2004年建成5 000 t/年煤间接液化装置并投入了运行试验,以此技术为基础的陕西榆林百万吨级低温费托合成煤间接液化工业示范项目正在积极有序的推进。该项目拟采用并联2台直径为7 m的费托合成反应器,年产柴油和石脑油100万t,年耗煤约480万t,采用包括硫回收、工艺废气和废水处理与综合利用、锅炉烟气处理等装置,最大限度地减少排放,提高资源利用率。经过多年的开发和研究,我国已经具备建设百万吨级规模生产装置的技术储备,在关键技术如催化剂的研究开发方面已拥有了自主知识产权。目前,国家发改委已批准了包括壳矿集团在内的几个百万吨级煤炭间接液化示范项目建设,开始了中国百万吨级煤炭间接液化商业化实践。

在煤直接液化方面,目前中国神华集团已成功实现了百万吨级工业化运行,也是目前世界上仅有的煤炭直接液化商业化工程。神华集团煤直接液化项目总建设规模为年产油品500万t,分两期建设,其中一期工程由三条生产线组成,包括煤液化、煤制氢、溶剂加氢、加氢改质、催化剂制备等14套主要生产装置。由于中国对能源的需求不断增加,神华集团将用15年左右的时间建立以煤为原料的煤液化和煤化工新产业,形成年产千万吨级油化产品的能力。

我国天然气资源相对匮乏,对天然气这种清洁能源有强劲的需求。我国在煤制天然气方面近年来获得了迅猛的发展。目前获得国家核准的项目产能超过150亿 m^3 /年,包括庆华集团位于新疆伊宁的55亿 m^3 /年项目、大唐国际发电旗下位于内蒙古克什克腾旗和位于辽宁阜新的两个40亿 m^3 /年的项目,以及汇能集团在内蒙古鄂尔多斯兴建的16亿 m^3 /年项目,总投资将近1 000亿元。2012年7月,大唐国际克什克腾旗煤制气项目一期甲烷化装置开车成功,产出合格天然气,标志着此项目全厂工艺流程全部打通。该项目采用碎煤加压气化工艺,合成气经变换、冷却除杂后采用低温甲醇进行洗涤,经克劳斯-斯科特工艺回收尾气中的硫,采用鲁奇甲烷合成工艺合成天然气,每年可副产焦油50多万吨、石脑油10万t、粗酚5.8万t、硫酸铵19万t以及硫黄11.4万t等。煤制天然气项目是实现煤炭清洁高效转化及利用的重要途径之一,在我国具有一定的资源优势。

在煤制化学品方面,目前我国煤制烯烃已经投入运行的有三个示范工程,分别为2010年8月投产的神华包头煤化工有限公司旗下60万t/年甲醇制烯烃(MTO)项目,2010年10月试运行的神华宁夏煤业集团50万t/年甲醇制丙烯(MTP)项目和2011年6月试运行的大唐国际发电旗下内蒙古多伦46万t/年MTP项目。神华宁煤项目采用西门子GSP气化炉,日投煤量2 000 t,合成气采用鲁奇低温甲醇洗涤后合成167万t/年甲醇,经鲁奇MTP工艺合成烯烃,最终以ABB工艺生产聚丙烯。神华包头项目采用GE水煤浆气化,日投煤量1 500 t,合成气经林德低温甲醇洗后采用英国DAVY工艺合成180万t/年甲醇,然后以中科院大连化物所DMTO工艺合成乙烯和丙烯,采用陶氏和UNIVATION工艺合成聚丙烯和聚乙烯。大唐多伦项目则采用Shell粉煤气化技术,日投煤量2 800 t,合成气净化及甲醇和烯烃合成工艺与宁煤项目相同,最终采用陶氏工艺生产聚丙烯。在煤基烯烃方面,我国已居世界领先地位。

乙二醇作为重要的化工原料,广泛应用于生产聚酯产品、防冻剂、润滑剂、增塑剂和非离子表面活性剂等。目前世界对乙二醇的年需求量为2 000多万吨,其中我国约占1/3,而国内生产量仅有200多万吨。目前工业上只采用石油技术路线生产乙二醇,这对于石油资源短缺的我国来说压力较大。2009年12月,年产20万t的内蒙古通辽“金煤化工”一期生产

车间内,全球第一批用褐煤生产的乙二醇正式生产下线,标志着我国率先实现了全套“煤制乙二醇”技术路线和工业化应用。该示范项目基于中科院福建物质结构研究所 CO 气相催化合成草酸酯—加氢制备乙二醇工艺,并于 2006 年联合上海金煤化工和江苏丹化集团进行了万吨级煤制乙二醇工业化试验,2009 年 3 月该试验通过鉴定,实现了预期的指标。2012 年,金煤集团与河南煤化集团合作的两个 20 万 t/年煤制乙二醇项目投产,晋港合作的 20 万 t/年煤制乙二醇项目也于山西长治开工建设,该项目以低热值、高灰高硫的劣质煤为原料,采用粉煤气化工艺进行生产。到 2013 年年底,全国将形成 175 万 t/年煤制乙二醇的生产能力。

二甲醚作为一种重要的甲醇下游产品,主要用做冷却剂、麻醉剂等,在制药和染料等工业中也有广泛应用,此外,二甲醚洁净、燃烧充分,还被誉为 21 世纪的新型燃料。2008 年 10 月,河北在原有 10 万 t/年二甲醚的基础上建成 100 万 t/年甲醇气相催化脱水间接一步法合成二甲醚工业装置并试车成功。11 月,河南永煤集团 20 万 t/年煤制二甲醚项目试车成功,2010 年,由神华宁煤集团承担的国家高技术产业发展项目“年产 400 kt 煤制二甲醚间接一步法工艺技术开发”项目也通过专家验收。中煤能源与中国石化等企业则正在内蒙古鄂尔多斯共同兴建产能为 300 万 t/年的煤制二甲醚项目,已被列入国家煤化工产业中长期发展规划的示范工程。

由此可见,以煤为原料生产燃料和化学品的煤炭化学工业在我国得到了迅速的发展,常规的来自于石油的化学产品,通过煤炭化工路线大多都可以得到,综合我国的资源特点,煤化工在我国显示了良好的发展前景。

第四节 煤的化学利用与石油化工

由于煤炭加工利用的工艺不同,对煤炭就有不同的工艺特性要求,要借助不同的测试方法和表征指标。煤的化学利用途径与其反应性息息相关,而煤的反应性又取决于其结构与组成,其相互之间的关系体现在它们对不同转化过程选择最优煤种和对不同煤种选择最佳的转化方式。煤的反应性是指煤在受热或其他化学处理过程中所表现出来的活性,如通常所说的煤的热解反应性、气化反应性、加氢反应性和燃烧反应性等。煤的反应性与煤阶、煤的物理结构、煤的化学性质及反应条件、环境等因素有密切关系。如对炼焦工艺要了解煤的黏结性、结焦性和塑性等,对不同的气化工艺要知道煤的化学反应性、热稳定性、结渣性等。

对于煤的热解过程来说,炼焦是以生产高温焦炭为主要目的,同时得到煤气和高温焦油以及重要的化学产品等,要求原料煤具有良好的黏结性和结焦性。煤的焦化工艺对煤的质量要求最为严格,早期只单独采用焦煤作为原料,然而这会导致产品焦炭某些指标不符,炼焦过程操作困难等,再者宝贵的焦煤资源储量有限,炼焦产物中化学品的产率也较低。因此,现在通常选用烟煤中的气煤、肥煤、焦煤和瘦煤等作为配煤炼焦。作为煤中较轻的组分,挥发分是有机质热分解的产物。根据我国煤炭资源的特点,并且为了提高化学品的产率,应在允许范围内多配入气煤,但挥发分高的煤料其结焦性往往低于中等挥发分的煤,并且收缩系数大,故而会导致产品焦的抗碎强度低,粒度较小。

当前大量烟煤用于热转化加工,如炼焦、固定床层燃烧和粉煤流态化燃烧,气化和各种工业炉窑,以及煤的液化和直接化学转化工艺。由于热加工方式的不同,各种工艺对煤质都

有其特殊的要求,但不论煤是快速受热还是慢速受热(如焦化),煤的黏结性是热加工工艺中广泛要求的工艺性质,黏结性的强弱影响到煤的利用途径及加工方式。

而对于低阶煤如褐煤和高挥发分烟煤来说,由于黏结性很低,不能用室式焦炉块状焦炭,但可以通过中低温(500~750℃)热解生产低温煤焦油和具有高热值的无烟燃料——半焦,同时得到煤气和低温煤焦油。褐煤被广泛用于低温干馏,它的煤化度低,挥发分高,水分和灰分含量也较高,干馏时产焦率低,煤气中 CO_2 含量高,但焦油中可以得到大量的含氧化合物尤其是酚类化合物,脂肪烃含量也较高,这是其他煤种所不能比的。原料煤中稳定组含量越高,惰质组含量越低,则焦油的产率也越高,这种组成对于煤的直接液化过程同样有利。

原则上讲各个煤种都能气化,但不同气化工艺对原料煤的要求各异,适用所有煤种的万能气化工艺是不存在的,气化工艺与原料煤之间存在一个优化搭配的问题。煤的气化工艺与煤的反应性密切相关,它直接反映了煤在炉内的作用情况,反应性强弱直接影响耗煤量、耗氧量及煤气中有效成分的多少等。反应性强的煤在气化和燃烧过程中反应速度快、效率高,尤其对一些高效能的新型气化工艺如流化床、气流床气化等,这种影响更为明显。

煤的气化反应性与煤的变质程度、煤的灰分和灰成分等有关,一般而言,随着煤变质程度的加深而降低,其一是由于孔隙结构及有效表面积的差异,再者随着煤阶的升高,惰性组分含量较高,煤中的碳逐渐变为石墨结构,反应性较弱。煤灰中的金属元素对气化及液化反应性也有显著的影响,如碱金属的催化作用以及氧化铝对催化反应的抑制等。

在第二次世界大战之前,煤炭无论是作为能源还是化工原料都处于主导地位,那时的煤化工既是化学工业的开路先锋,也是主要基础。煤的焦化、气化和制造电石,为化学工业提供了苯、焦油、焦炉气、合成气和乙炔。然而由于煤炭运输不便并且污染严重,加之原料性质的差异,在第二次世界大战之后由于石油的大规模开采,煤化工以超出预料的速度被石油化工所替代,到20世纪60至70年代石油化工已在化学工业中占据统治地位。这种变化使化学工业的原料结构、技术结构和产品结构发生了很大甚至根本性的变化。乙炔及其衍生物作为工业化学品已明显衰落,乙炔作为“有机化学品之母”的美称已不复存在,有机化工原料从乙炔转变为乙烯和丙烯等,“烯烃流程”已基本取代“乙炔流程”。之前以乙炔为原料的大量化工中间体如乙醛、氯乙烯和醋酸乙烯等都已经可以采用成熟的工艺由乙烯制得。同样,丙烯腈及丙烯酸等则是由丙烯为原料取得。

煤炭与石油存在许多类似性,都属于高分子有机物。煤炭与石油的元素组成相近,都主要是碳、氢和氧的化合物,同时,还含有一定量的硫和氮。煤的氢碳原子比低于石油,组成上芳香物居多,煤的固体状态以及存在的矿物质区别于石油,因此煤的化学转化利用比石油技术上要复杂一些。以煤为原料的产品路线不完全等同于石油和天然气路线,需要一定的技术开发,但煤炭化工的下游技术则可借鉴成熟的石油化工技术,因此,煤炭化工与石油化工具有天然的联系。

煤化工与石油化工可以实现优势互补。煤化工的发展将有利于实现化工原料和燃料结构的多元化,缓解石油需求的压力。以煤气或合成气为原料更适宜生产羧酸、醇类等含氧化合物,对弥补石油化工产品在含氧化合物领域的不足提供了有效手段。与煤直接加氢液化和间接液化合成汽油和柴油的理念不同,煤基含氧燃料的合成和应用脱离了石油路线的束缚。

从原料适用性的角度出发,煤富含芳香化合物的特性为煤制“三苯”创造了有利的条件。

充分利用煤炭的组成特点,发展煤炭化工,有利于资源的合理利用。同时,加强煤炭化工与石油化工联系与相互补充,有利于化学工业的健康发展。如对煤焦油及煤直接液化油可采用石油炼制技术进行加工来生产清洁燃料,而炼油厂也可以煤为原料来制氢以降低成本。煤基油品中的石脑油馏分可采用目前成熟的石脑油催化裂解工艺制备低碳烯烃,以此来提高产品附加值,而石油重油及渣油也可借鉴焦化工艺来生产燃料气。

综上所述,化学工业经历了从以煤化工为主的阶段到石油化工占主导地位的阶段,尽管目前世界范围内以石油化工为主,然而我国的能源结构决定了煤化工在我国的特殊地位。我国经济在经历了多年平稳快熟发展之后,对能源的需求达到了新的高度。解决我国能源的短缺需要发展煤化工,但由于石油化工的发展以及在化工中的统治地位,也由于煤炭化工发展自身存在的技术障碍,发展有些缓慢。近年的情况发生了很大的变化,煤炭化工在我国呈现巨大的发展潜力,与此相适应的,对煤炭化工技术的需求也在增长。因此,需要对煤化工技术进行总结与提升,满足人们对煤化工技术发展的需要。

合理进行煤炭化工的项目规划,科学理性发展煤化工,逐步实现煤炭化工的规模化、联合化,提高转化效率及能量的利用率,将有利于煤炭化工产业的发展。我国的煤炭化工正迎来良好的发展机遇,未来煤炭化工在化学工业中的比重将逐渐增加。

参 考 文 献

- [1] 郭树才. 煤化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [2] 谢克昌. 煤化工发展与规划[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 姚昭章, 郑东明. 炼焦学[M]. 第3版. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [4] 高晋生, 张德祥. 煤液化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] 高晋生. 煤的热解、炼焦和煤焦油加工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [6] 李玉林, 胡瑞生, 白雅琴. 煤化工基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] 陈鹏. 中国煤炭性质、分类和利用[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [8] 汪家铭. 大唐国际建设内蒙古年产40亿 m^3 煤制天然气项目[J]. 四川化工, 2009, (06): 27.
- [9] 陈伟森. 煤制乙二醇产能将达175万t[N]. 中国工业报, 2013-04-01(A03).
- [10] 煤制乙二醇: 项目开工及投产动态[J]. 煤化工, 2012, (04): 4.
- [11] 福建物质结构研究所200kt/a煤制乙二醇项目投产[J]. 石油化工, 2010, (03): 284.
- [12] <http://www.cnmhg.com/Technology/MTO-MTP/1393.html>.
- [13] 石理. 神华宁煤400kt/a煤制二甲醚新工艺通过验收[J]. 石油化工技术与经济, 2010, 3: 33.
- [14] 李蔓英. 我国煤制二甲醚实现工业化[N]. 科技日报, 2008-10-06(011).

第二章 焦化技术与工艺

第一节 炼焦基本理论

一、焦炭的理化特性与质量评价

烟煤隔绝空气加热到 950~1 000 °C, 经过干燥、热解、熔融、黏结、固化、收缩等过程, 最终得到气体产物煤气、液体产物焦油及固体产物焦炭。焦炭可供高炉冶炼、铸造、气化原料使用; 煤气经回收净化后可得到各种芳香烃和杂环化合物, 供合成纤维、染料、医药及涂料等; 煤气可作为燃料气及原料气; 从煤气中回收的煤焦油通过精制, 可得到油品。因此高温炼焦是煤综合利用的重要方法之一。

(一) 焦炭的特征与物理性质

焦炭主要成分为碳, 质地坚硬, 银灰色, 是含有裂纹及缺陷的不规则多孔体。焦炭的视密度约为 0.80~1.08 g/cm³, 气孔率为 35%~55%, 沿纵、横裂纹裂开, 可得到焦炭多孔体, 也称焦体。焦块微裂纹的多少和焦体的孔胞结构影响焦炭的粒度及高温反应性能, 而孔胞结构通常用裂纹度、气孔率、气孔平均直径和比表面积等参数表示。

1. 焦炭裂纹

焦炭中的裂纹分为纵裂纹和横裂纹两种, 规定裂纹面与焦炉炭化室炉壁垂直的裂纹称为纵裂纹; 裂纹面与焦炉炭化室炉壁平行的裂纹称为横裂纹。裂纹有长短、深浅和宽窄的区分, 可用裂纹度指标进行评价。测量方法是将方格(1 cm×1 cm)框架平放在焦块上, 量出纵裂纹的投影长度即得, 一次试验用 25 块焦样, 取其统计平均值。

2. 焦炭气孔率

气孔率是指焦炭中气孔体积占焦炭总体积的百分数, 可利用焦炭的真密度和视密度加以计算。焦炭的气孔还可以用比孔容积来表示, 即单位重量焦炭内部气孔的总容积。

$$\text{气孔率} = \left(1 - \frac{\text{视密度}}{\text{真密度}}\right) \times 100\% \quad (2-1)$$

3. 气孔平均直径与孔径分布

由于炼焦方法及入炉煤成焦特性差异, 焦炭中气孔的大小不均, 孔径大小对焦炭性质的影响也不同。一般将直径大于 100 μm 的气孔称为大孔(Macropore), 直径为 20~100 μm 的气孔称为中孔(Intermediate Pore), 直径小于 20 μm 的气孔称为微孔(Micropore)。

焦炭中的微孔, 采用气相吸附法测定其孔径分布; 而对于大孔, 则采用压汞法测定, 其原理是利用汞的表面张力较大的性质, 利用施加外压力将汞压入微小气孔中, 气孔的直径与所需施加外压力之间存在对应的关系, 故可由施加的外压力大小计算对应的孔径尺寸。测定过程中, 逐步增加汞的压力, 可以使汞压入更加微小的气孔, 通过测定汞的体积变化可得出孔径分布曲线, 进一步计算气孔平均直径。除了采用气孔率和孔径分布, 还可以用比表面积

指标来表征焦炭的多孔性。

$$r = (-2\delta\cos\theta)/P \quad (2-2)$$

式中 r ——外加压力 P 时,汞能压入气孔的最小直径,mm;

P ——外加压力,Pa;

δ ——汞的表面张力, J/m^2 ;

θ ——汞与焦炭的接触角, $^\circ$ 。

焦炭的孔结构主要决定于煤在炼焦过程的塑性阶段。气孔的生成机理可划分为 4 个阶段:① 煤颗粒内生成小气孔;② 煤颗粒间的空隙完全被填满时,颗粒内的气孔增大,接着是气孔膨胀和固体熔融;③ 固体熔融后,气孔增大到最大尺寸;④ 气孔收缩,导致在固化温度范围内形成结构紧密的气孔结构。

4. 焦炭的比表面积

焦炭的比表面积(m^2/g),从另外一个侧面反映了焦炭内部微孔的多少,通过专用比表面测定仪进行分析测试,比表面积越大,表明其内部孔隙率越高,其反应活性也越高。

5. 焦炭的筛分组成与平均粒度

焦炭是外形和尺寸不规则的多孔物料,利用筛分试验获得筛分组成及计算平均粒度。我国现行冶金焦质量标准规定粒度小于 25 mm 焦炭占总量的百分数为焦末含量,块度大于 40 mm 称为大块焦,25~40 mm 为中块焦,大于 25 mm 为大中块焦。

高炉生产对焦炭的块度要求较严,大型高炉用焦炭需要分级或整粒处理,以适应高炉用焦的粒度要求(25~80 mm),炼焦生产中应尽可能增加该粒度范围内焦炭的产率。入炉煤的煤质特征对焦炭块度影响较大,一般气煤炼制的焦炭块度小,而焦煤和瘦煤炼制的焦炭块度大,通过不同煤种的合理配合,制备合适粒度的焦炭。

6. 焦炭的强度

强度是冶金焦和铸造焦物理机械性能的重要指标,包括耐磨强度和抗碎强度。目前主要采用各种转鼓试验,在常温下测定焦炭的强度,通常称为焦炭的冷强度。同时也可利用坠落试验而测量焦炭的落下强度。

(1) 转鼓试验方法

转鼓试验是将一定量块度大于某一规定值的焦炭试样,放入一个特定结构尺寸的转鼓内,转鼓以恒定的转速转动一定转数,焦炭在鼓内受到提料板的提升和带动作用,产生翻滚和上下跌落运动,从而导致抗碎能力差的焦块碎裂。而耐磨能力差的焦炭,表面焦炭层将产生脱落而生成碎颗粒。通过计算转鼓试验后大于某一块度的焦炭占入鼓焦炭的百分比作为焦炭抗碎强度的指标(M_{40} , M_{25}),而用转鼓试验后小于某一较小粒度的焦炭量占入转鼓焦炭量的百分比作为焦炭的耐磨强度指标(M_{10})。

我国采用米贡(Micum)转鼓试验方法测定焦炭的强度,转鼓为钢板制成的无穿心轴的密封圆筒。鼓直径 1 m,长度 1 m,鼓壁厚 5~8 mm,转鼓由电机带动,经减速后以 25 r/min 的转速转动,每次试验共转 100 转。

转鼓试验用焦炭试样总量不少于 300 kg,用直径 60 mm 的圆孔筛人工筛分出 60 mm 以上的部分,从中称取 50 kg 作为入鼓焦炭。转鼓试验后,将出鼓焦炭分别用 40 mm 和 10 mm 的圆孔筛筛分,对筛分得到的大于 40 mm、40~10mm、小于 10mm 三部分分别称重,并计算强度指标。一般要求 M_{40} 为 70%~80%; M_{10} 为 7%~11%。