



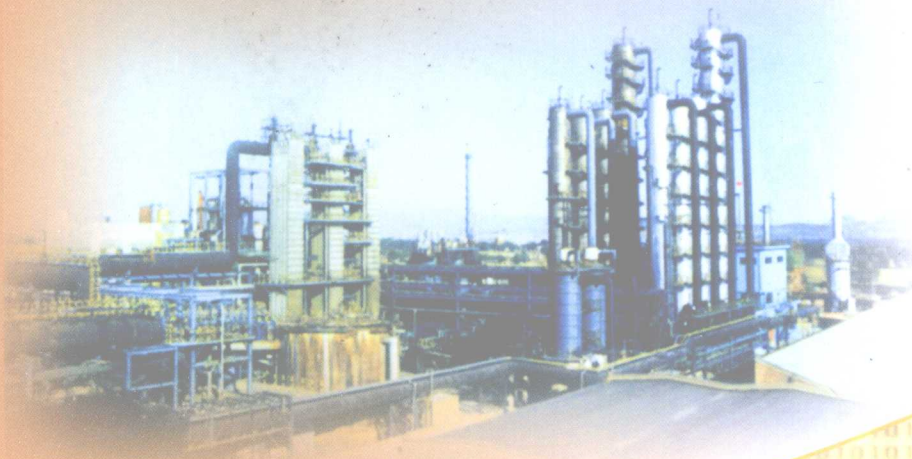
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

煤化学产品工艺学

(第2版)

肖瑞华 白金锋 主编

MEI HUAXUE CHANPIN
GONGYIXUE



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

煤化学产品工艺学

(第2版)

肖瑞华 白金锋 主编

北京
冶金工业出版社
2008

内 容 提 要

本书详细论述了以煤为原料,经高温干馏、气化和液化而得到化学产品的基本原理、工艺过程、影响因素分析、主要设备及其工艺计算。主要内容有:高温干馏煤气的初冷、输送及初步净化;煤气中氨和粗轻吡啶的回收;煤气中硫化氢和氰化氢的脱除;粗苯的回收和制取;粗苯的精制;煤焦油的加工;煤气化气体的加工和利用;煤直接液化工艺。

本书为高等学校化工类专业教材,也可供相关工业部门的技术、管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

煤化学产品工艺学/肖瑞华,白金锋主编.—2版.—北京:
冶金工业出版社,2008.9

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5024-4554-6

I. 煤… II. ①肖… ②白… III. 煤化工—化工产品—生产工艺 IV. TQ53

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第101792号

出版人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 宋 良 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4554-6

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2003年6月第1版,2008年9月第2版,2008年9月第4次印刷

787mm×1092mm 1/16;22.75印张;607千字;350页;10001-14000册

46.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第2版前言

我国的化学工业是以煤化工为基础发展起来的。煤化工对满足国民经济需要，促进国民经济又好又快发展起到了十分重要的作用。进入21世纪，世界煤化工发展的主流方向是发展煤炭洁净利用技术，而煤高温干馏的煤气净化、煤气化和煤液化技术已成为目前发展煤炭洁净利用的关键技术。利用这些技术，不但可以从煤中获得多种有价值的化工产品和多种洁净的二次能源，同时也有利于环境保护。因此，洁净煤技术已被列入“国家中长期科学和技术发展规划纲要”。

煤化学产品工艺学是煤化工专业的一门专业课。本书以我国现有较先进的煤化工工艺为主，着重以物理化学、化工原理及化合物的性质为基础，系统地阐述煤高温干馏、煤气化和煤液化的化工产品加工工艺的物理和化学规律；对煤高温干馏煤气的净化，通过典型的物料衡算、热量衡算及主要设备计算，对工艺过程、设备的工作原理及工艺操作参数的确定等进行了分析；对煤气化和煤液化产物的加工，阐述了工艺原理和影响因素等内容。

本书在2003年第1版的基础上进行了修订，修订的主要内容如下：煤气中硫化氢和氰化氢脱除一章增加了栲胶、PDS、HPF和真空碳酸盐法脱硫；煤气中氨和粗轻吡啶的回收一章增加了氨分解法；粗苯的精制一章增加了低温加氢精制法和萃取精馏法；煤焦油馏分的加工一节重新改写；煤焦油沥青一节增加了沥青延迟焦和针状焦的生产；煤气化气的加工和利用一章增加了聚乙二醇二甲醚法脱硫（碳）；煤直接液化工艺一章增加了中国煤直接液化技术；其他章节也有部分修改或删减。

在编写中参考了已出版的有关专业书籍和公开发表的论文和专利，在此向各位作者表示感谢。

本书由肖瑞华、白金锋主编，徐君参加编写了第8章。

书中如有不妥之处，诚请读者批评指正。

编者
2008年3月
于辽宁科技大学

第 1 版前言

我国的化学工业是以煤化工为基础发展起来的，煤化工对满足国民经济需要，促进国民经济发展起到了十分重要的作用。

本书以物理化学、化工原理及化合物的性质为基础，以工业应用为背景，较系统地介绍了煤高温干馏、煤气化和煤液化的化学产品加工工艺。关于高温煤焦油各种馏分的进一步加工，在肖瑞华编著的《煤焦油化工学》（冶金工业出版社 2002 年版）一书中有详细论述，本书不再赘述。煤高温干馏的化学产品工艺学主要参考了库咸熙主编的《炼焦化学产品回收与加工》（冶金工业出版社 1984 年版）和《化产工艺学》（冶金工业出版社 1995 年版）两书。

本书由鞍山科技大学肖瑞华、白金锋主编，徐君参加编写了第 8 章。

书中如有不妥之处，恳请读者批评指正。

作 者

2002 年 11 月

于鞍山科技大学

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
工程流体力学(第3版)(国规教材)	谢振华 等编	25.00
物理化学(第3版)(国规教材)	王淑兰 主编	35.00
热工测量仪表(国规教材)	张 华 等编	38.00
煤化学(本科教材)	虞继舜 主编	23.00
炼焦学(第3版)(本科教材)	姚昭章 主编	39.00
热能转换与利用(第2版)(本科教材)	汤学忠 主编	32.00
燃料及燃烧(第2版)(本科教材)	韩昭沧 主编	29.50
热工实验原理和技术(本科教材)	邢桂菊 等编	25.00
采矿学(本科教材)	王 青 编	39.80
固体物料分选理论与工艺(本科教材)	张一敏 主编	68.00
现代冶金学(钢铁冶金卷)(本科教材)	朱苗勇 主编	36.00
有色金属冶金学(本科教材)	邱竹贤 主编	48.00
材料成形工艺学(国规教材)	齐克敏 等编	69.00
炼焦化学产品回收技术(培训教材)	何建平 主编	59.00
炼焦设备检修与维护(培训教材)	魏松波 主编	32.00
炼焦新技术	潘立慧 等编	56.00
干熄焦技术	潘立慧 等编	58.00
炼焦煤性质与高炉焦炭质量	周师庸 著	29.00
煤焦油化学	肖瑞华 编著	25.00
焦炉科技进步与展望	严希明 编	50.00
焦化废水无害化处理与回用技术	王绍文 等编	28.00
高浓度有机废水处理技术与工程应用	王绍文 等	69.00
炭素工艺学	钱湛芬 主编	24.80
燃气工程	吕佐周 等编	64.00
炼焦化学产品生产技术问答	肖瑞华 编	35.00
炼焦技术问答	潘立慧 等编	38.00
炭素材料生产问答	童芳森 等编	25.00
煤的综合利用基本知识问答	向英温 等编	38.00
焦化厂化产生产问答(第2版)	范伯云 等编	16.00
炭材料生产技术600问	许 斌 等编	35.00

目 录

概 述	1
1 煤高温干馏化学产品	4
1.1 高温干馏化学产品的生成和产率	4
1.1.1 化学产品的生成	4
1.1.2 化学产品的产率	5
1.1.3 影响化学产品产率和组成的因素	6
1.2 高温干馏煤气的处理系统	8
1.2.1 在正压下操作的焦炉煤气处理系统	8
1.2.2 在负压下操作的焦炉煤气处理系统	9
1.2.3 焦炉煤气制甲醇的处理系统	10
2 煤气的初冷、输送及初步净化	11
2.1 煤气的初冷和焦油氨水的分离	11
2.1.1 煤气在集气管内的冷却	11
2.1.2 煤气在初冷器内的冷却	14
2.1.3 焦油氨水的分离	23
2.2 煤气的输送及鼓风机	27
2.2.1 煤气输送系统	27
2.2.2 鼓风机	29
2.3 煤气中焦油雾的清除	33
2.3.1 电捕焦油器的工作原理	33
2.3.2 电捕焦油器的构造	34
2.4 煤气中萘的清除	36
2.4.1 煤气初冷过程的除萘	36
2.4.2 初冷与终冷过程中间的油洗萘	37
2.4.3 洗苯过程的煤气脱萘	41
3 炼焦煤气中氨和粗轻吡啶的回收	42
3.1 硫酸吸氨法	43
3.1.1 生产工艺原理	43
3.1.2 硫酸铵生产的影响因素及其控制	44
3.1.3 硫酸铵生产工艺流程	47

3.1.4	饱和器的物料平衡和热平衡	51
3.1.5	酸洗塔的物料平衡	55
3.1.6	硫酸铵生产的主要设备	57
3.2	磷酸吸氨法	66
3.2.1	生产工艺原理	66
3.2.2	无水氨生产工艺流程	67
3.2.3	主要设备及操作要点	68
3.2.4	无水氨生产的物料平衡	69
3.3	氨分解法	71
3.3.1	生产工艺原理	71
3.3.2	生产工艺流程	72
3.3.3	主要设备及操作要点	73
3.4	粗轻吡啶的制取	74
3.4.1	粗轻吡啶的组成和性质	74
3.4.2	从硫酸铵母液中制取粗轻吡啶的原理	74
3.4.3	制取粗轻吡啶的工艺流程	75
3.4.4	粗轻吡啶生产的影响因素及其控制	77
3.4.5	中和器的物料平衡	78
3.4.6	粗轻吡啶生产的主要设备	80
3.5	剩余氨水的处理	81
3.5.1	剩余氨水除油	81
3.5.2	剩余氨水脱酚	82
3.5.3	剩余氨水蒸氨	84
3.5.4	含氰氨气制取黄血盐钠	85
3.5.5	处理剩余氨水的主要设备	86
4	煤气中硫化氢和氰化氢的脱除	93
4.1	脱硫脱氰概述	93
4.1.1	煤气中的硫化氢和氰化氢	93
4.1.2	脱硫脱氰方法	94
4.2	改良蒽醌法	94
4.2.1	生产工艺原理	95
4.2.2	生产工艺流程	96
4.2.3	影响因素及其控制	97
4.3	栲胶法	98
4.3.1	生产工艺原理	98
4.3.2	影响因素及其控制	99
4.4	萘醌法	99
4.4.1	生产工艺原理	100

4.4.2 生产工艺流程	101
4.4.3 影响因素及其控制	103
4.5 苦味酸法	104
4.5.1 生产工艺原理	105
4.5.2 生产工艺流程	106
4.5.3 影响因素及其控制	107
4.6 PDS 法	108
4.6.1 生产工艺原理	108
4.6.2 影响因素及其控制	109
4.7 HPF 法	110
4.7.1 生产工艺原理	110
4.7.2 生产工艺流程	111
4.7.3 影响因素及其控制	112
4.8 氨水法	112
4.8.1 AS 循环洗涤法	113
4.8.2 代亚毛克斯法	115
4.8.3 影响因素及其控制	116
4.8.4 酸性气体的处理工艺	117
4.9 真空碳酸盐法	119
4.9.1 生产工艺原理	120
4.9.2 生产工艺流程	120
4.10 对苯二酚法	121
4.10.1 生产工艺原理	121
4.10.2 生产工艺流程	122
4.11 单乙醇胺法	122
4.11.1 生产工艺原理	122
4.11.2 生产工艺流程	123
4.12 脱硫脱氰的主要设备	124
4.12.1 脱硫塔	124
4.12.2 再生塔	124
4.12.3 解吸塔	125
4.12.4 反应塔	126
4.12.5 克劳斯炉与反应器	126
5 粗苯的回收与制取	127
5.1 粗苯的组成、性质和质量	127
5.2 用洗油吸收煤气中的苯族烃	129
5.2.1 吸收苯族烃的工艺流程	129
5.2.2 吸收苯族烃的基本原理	130

IV		
5.2.3	影响苯族烃吸收的因素	132
5.2.4	洗油的质量要求	136
5.2.5	洗苯塔	137
5.3	富油脱苯	140
5.3.1	富油脱苯工艺流程	140
5.3.2	脱苯工艺要点	142
5.3.3	粗苯回收与制取的主要设备	144
6	粗苯的精制	154
6.1	粗苯的组成及精制产品	154
6.1.1	粗苯的组成及其主要组分的性质	154
6.1.2	粗苯精制产品的质量和用途	158
6.2	酸洗精制	160
6.2.1	轻苯的初步精馏	161
6.2.2	酸洗净化法的主要化学反应及工艺	162
6.2.3	已洗混合馏分的精馏	167
6.2.4	酸洗精制的主要设备	170
6.3	催化加氢精制	175
6.3.1	催化加氢方法及加氢催化剂	175
6.3.2	催化加氢的主要化学反应	177
6.3.3	莱托法高温加氢工艺流程	179
6.3.4	莫菲兰法低温加氢工艺流程	181
6.3.5	转化法制取加氢用氢气	183
6.3.6	催化加氢精制的主要设备	185
6.4	萃取精馏	186
6.4.1	萃取精馏的溶剂	186
6.4.2	萃取精馏的工艺流程	186
6.5	初馏分的加工	187
6.5.1	初馏分的组成及性质	187
6.5.2	热聚合法生产二聚环戊二烯	188
6.6	古马隆-茛树脂的制取	190
6.6.1	古马隆-茛树脂的生成原理	190
6.6.2	古马隆-茛树脂的生产工艺步骤	192
6.6.3	制取古马隆-茛树脂的工艺流程	194
6.7	苯渣树脂的制取	198
7	煤焦油的加工	200
7.1	煤焦油的种类	200
7.2	煤焦油组成及特性	202

7.2.1	煤焦油组成	202
7.2.2	煤焦油的物理化学特性	205
7.2.3	煤焦油的质量	207
7.3	煤焦油的初步蒸馏	207
7.3.1	煤焦油蒸馏前的准备	207
7.3.2	连续式焦油蒸馏	209
7.3.3	焦油蒸馏的主要设备	220
7.4	煤焦油馏分的加工	230
7.4.1	轻油馏分	230
7.4.2	焦油馏分中酚类化合物的提取	231
7.4.3	焦油馏分中盐基化合物的提取	238
7.4.4	焦油馏分中萘的提取	241
7.4.5	洗油馏分	245
7.4.6	蒽油馏分	245
7.5	煤焦油沥青	247
7.5.1	沥青的组成	248
7.5.2	沥青的软化点和密度	252
7.5.3	黏结剂用改质沥青的生产	253
7.6	沥青延迟焦的生产	256
7.6.1	原料准备	256
7.6.2	延迟焦化	256
7.6.3	延迟焦处理	257
7.6.4	煅烧	257
7.7	沥青针状焦的生产	258
7.7.1	制取沥青针状焦的理论基础	258
7.7.2	影响中间相沥青生成的因素	259
7.7.3	沥青针状焦的生产工艺	260
8	煤气化气的加工和利用	262
8.1	煤气化气体	262
8.2	一氧化碳变换	263
8.2.1	一氧化碳变换基本原理	263
8.2.2	一氧化碳变换工艺流程	265
8.2.3	一氧化碳变换的影响因素	267
8.3	脱碳	268
8.3.1	水洗法脱碳	269
8.3.2	碳酸丙烯酯法脱碳	270
8.3.3	热钾碱法	272
8.4	煤气化气的脱硫与脱氧	273

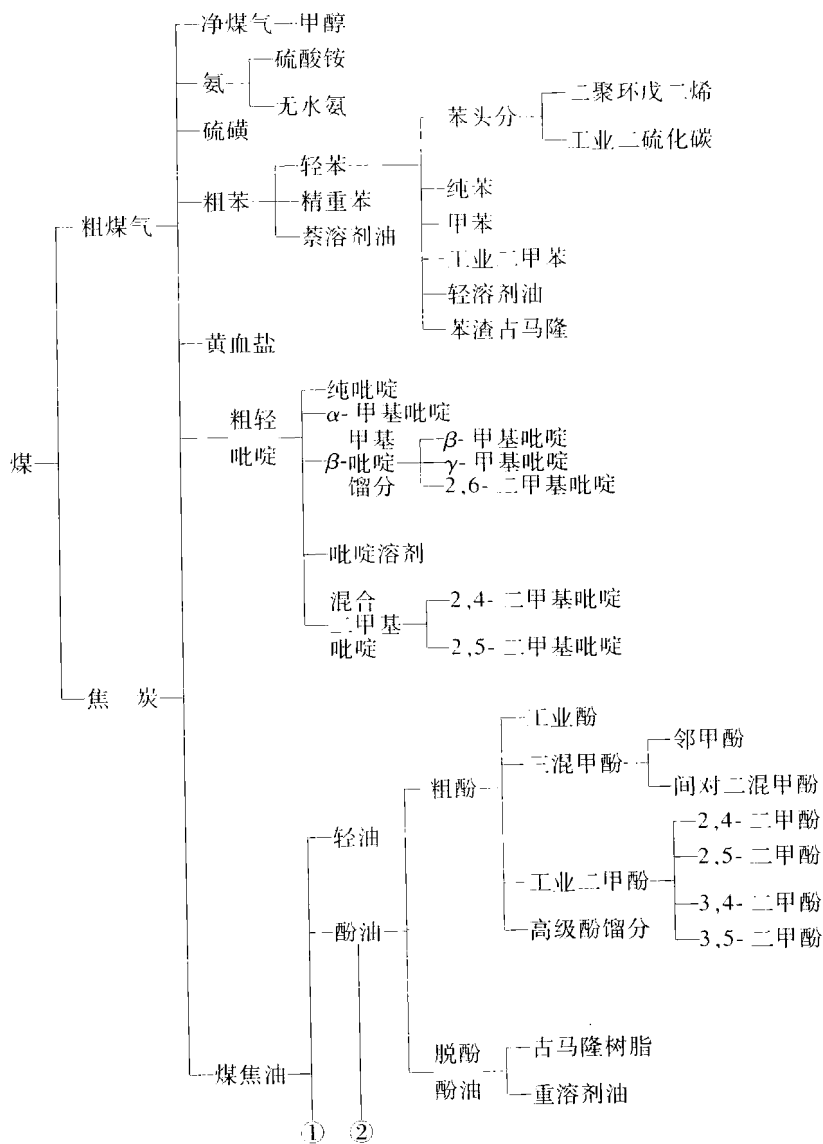
8.4.1	氧化铁法	273
8.4.2	氧化锰法	275
8.4.3	氧化锌法	275
8.4.4	低温甲醇洗涤法	275
8.4.5	常温甲醇洗涤法	276
8.4.6	聚乙二醇二甲醚法	277
8.4.7	脱氧	278
8.4.8	转化	279
8.4.9	合成用煤气化气的脱硫脱氧流程	279
8.5	合成甲醇	280
8.5.1	合成甲醇的原理	281
8.5.2	合成甲醇工艺流程	283
8.5.3	合成甲醇的影响因素	285
8.5.4	合成甲醇反应器	286
8.6	液体燃料的合成	287
8.6.1	F-T 法合成反应	288
8.6.2	合成液体燃料反应器	289
8.6.3	F-T 法合成液体燃料的工艺流程	289
8.6.4	MFT 法合成液体燃料的工艺流程	291
8.6.5	合成液体燃料的影响因素	293
8.7	甲烷化	294
8.7.1	甲烷化基本原理	294
8.7.2	甲烷化工艺流程	295
8.7.3	甲烷化的影响因素	298
9	煤直接液化工艺	299
9.1	煤直接液化技术发展概况	299
9.2	煤直接液化基本原理	299
9.3	煤直接液化的一般工艺过程	300
9.4	煤液化产物的处理方法和液化产品产率的计算	302
9.5	煤直接液化工艺	303
9.5.1	溶剂精制煤 (SRC-I、SRC-II) 工艺	303
9.5.2	埃克森供氢溶剂 (EDS) 工艺	309
9.5.3	美国氢-煤工艺 (H-Coal)	313
9.5.4	日本 NEDOL 煤液化工艺	316
9.5.5	德国 IGOR 煤液化工艺	320
9.5.6	美国 HRI 催化两段液化 (CTSL) 工艺	322
9.5.7	煤/油和煤/废塑料共处理工艺	326
9.5.8	中国煤直接液化技术	331

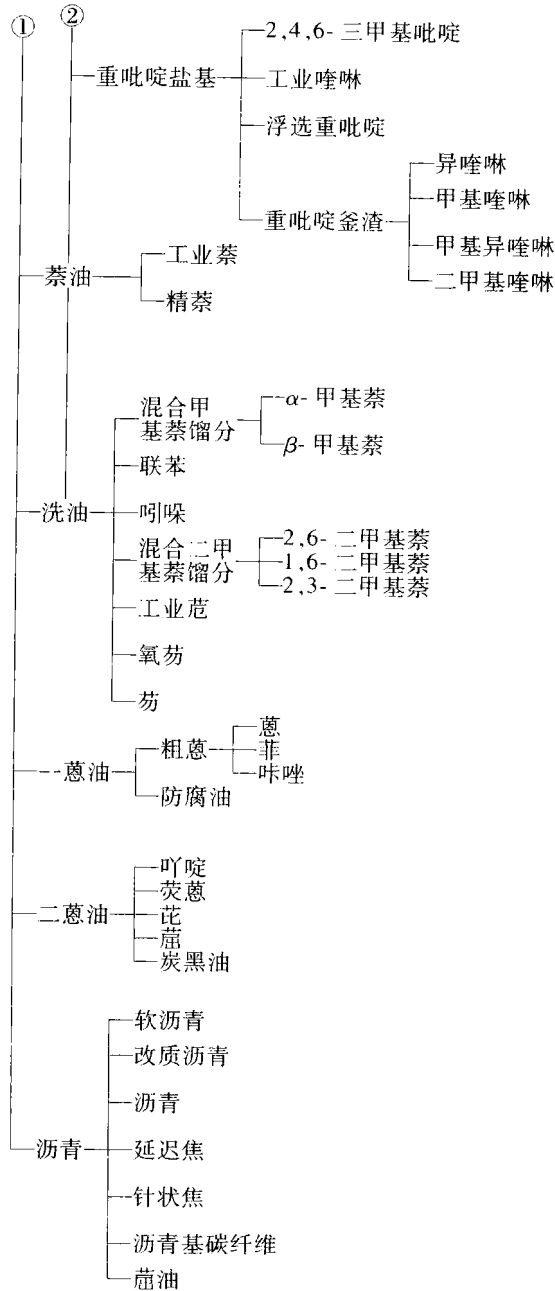
9.6 典型煤液化工艺生产的煤液化产物性质	333
9.7 影响煤液化产率的因素	334
9.7.1 原料煤	334
9.7.2 氢气、供氢溶剂和溶煤比	336
9.7.3 反应温度、反应压力和停留时间	338
9.7.4 催化剂的作用	340
附 表	342
附表1 各种温度下焦炉煤气中水蒸气的体积、焓和含量	342
附表2 不同温度和压力下焦炉煤气中萘饱和蒸气含量	345
附表3 氨在水溶液内及液面上蒸汽内的质量分数	346
附表4 粗苯主要组分的蒸气压	346
附表5 不同温度下萘和水的饱和蒸气压	347
参考文献	348

概 述

煤加工化学产品的生产工艺，是以煤为原料，经化学加工转换为气体、液体和固体产物，并将气体和液体产物进一步加工成一系列化学产品的过程。根据煤加工方法的不同，所得化学产品的种类也不同。目前煤加工方法主要有高温干馏、气化和液化。

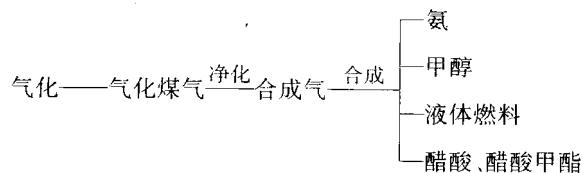
煤高温干馏得到的主要产品如下所示：



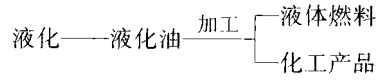


这些产品已在化工、医药、染料、农药和炭素等行业得到广泛应用。特别是吡啶喹啉类化合物和很多稠环化合物的生产，是石油化工无法替代的。

煤经气化得到的粗煤气，再经过净化和加工后，得到的化学产品如下所示：



煤直接液化得到的化学产品如下所示：



由上可见，以石油为原料生产的一次产物均可以用普通技术由煤来制取。

利用煤转化技术，将煤转化为洁净的二次能源和化工原料，既充分利用了资源，又为保护环境提供了根本性措施。所以煤干馏、气化和液化技术的应用和发展，在国民经济中具有重要的现实意义和战略意义。

1 煤高温干馏化学产品

1.1 高温干馏化学产品的生成和产率

1.1.1 化学产品的生成

煤料在焦炉炭化室内进行干馏时，在高温作用下，煤质发生了一系列的物理化学变化。

装入煤在 200℃ 以下蒸出表面水分，同时析出吸附在煤中的二氧化碳、甲烷等气体；随温度升高至 250~300℃，煤的大分子端部含氧化合物开始分解，生成二氧化碳、水和酚类（主要是高级酚）；至约 500℃ 时，煤的大分子芳香族稠环化合物侧链断裂和分解，生成脂肪烃，同时释放出氢。

在 600℃ 以下从胶质层析出的和部分从半焦中析出的气体称为初次分解产物，主要含有甲烷、二氧化碳、一氧化碳、化合水及初焦油，而氢含量很低。

初焦油主要具有大致如下的族组成（%）：

链烷烃（脂肪烃）	烯烃	芳烃	酸性物质	盐基类	树脂状物质
8.0	2.8	53.9	12.1	1.8	14.4

初焦油中芳烃主要有甲苯、二甲苯、甲基萘、甲基联苯、菲、蒽及其甲基同系物；酸性化合物多为甲酚和二甲酚，还有少量的三甲酚和甲基吡啶；链烷烃和烯烃皆为 C_5 至 C_{32} 的化合物；盐基类主要是二甲基吡啶、甲苯胺、甲基喹啉等。

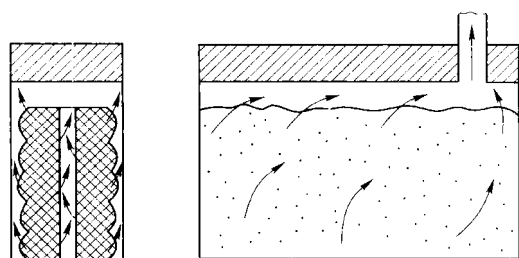


图 1-1 炼焦期间煤气在炭化室内的流动途径

初次分解产物在炭化室内沿着如图 1-1 所示途径流动，大部分产物是通过赤热的焦炭层和沿温度约为 1000℃ 的炉墙到达炭化室顶部空间的，其余约 25% 的产物则通过温度一般不超过 400℃ 处在两侧胶质层之间的煤料逸出。

沿炭化室炉墙向上流动的气体，通过赤热的焦炭，因受高温而发生环烷烃和烷烃的芳构化过程（生成芳香烃）并析出氢气，从而生成二次热裂解产物。这是一个不可逆反应过程，

由此生成的化合物在炭化室顶部空间就不再发生变化。与此相反，由煤饼中心通过的挥发性产物，在炭化室顶部空间因受高温发生芳构化过程。因此，炭化室顶部空间温度具有特殊意义。此温度在炭化过程的大部分时间里为 800℃ 左右。大量的芳烃是在 700~800℃ 的范围内生成的。

当碳氢化合物热裂解时，分子结构会发生以下几种变化：

(1) C—C 键断裂引起结构缩小反应。C—C 键断裂所需的能量较低，先于 C—H 键的断裂。烷烃的 C—C 键在焦炭的催化作用下，约在 350℃ 时断裂。在此反应中，相对分子质量较