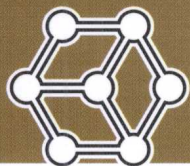


“十一五”  
国家重点图书



# 现代煤化工技术丛书

谢克昌 主编

# 煤炭直接液化

吴春来 编著

MEITAN ZHIJIE YE HUA



化学工业出版社

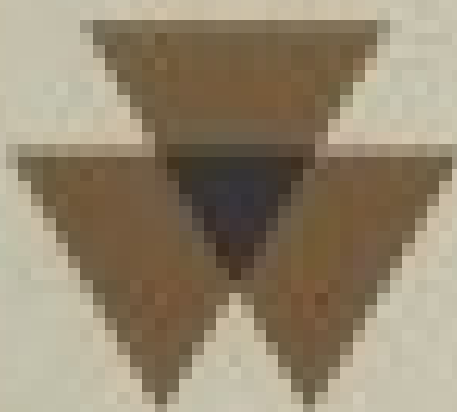
“十一五”  
国家重点图书出版规划项目

现代煤化工技术丛书

唐文治 主编

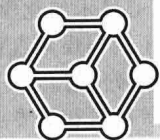
# 煤炭直接液化

唐文治 主编



中国石化出版社

“十一五”  
国家重点图书



# 现代煤化工技术丛书

谢克昌 主编

# 煤炭直接液化

吴春来 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

MEITAN ZHIJIE YEHUA

本书是《现代煤化工技术丛书》分册之一,是介绍煤炭直接液化技术、工艺与工程化的专著。本书从我国煤炭资源特点出发,在论述煤炭直接液化基本原理的同时,确定了液化用煤的优选原则,介绍了煤的低温热解、溶剂萃取、加氢液化、煤-油共炼、液化油提质加工等技术的化学反应、催化剂、工艺条件以及典型工艺、主要设备与工程问题。本书比较翔实地介绍了我国煤炭直接液化技术的开发及所取得的成果,并叙述了煤炭直接液化产业化的进程,具有较高参考价值。

本书可供从事煤转化、煤制油的研究人员、工程技术人员、管理人员和高等院校相关专业师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

煤炭直接液化/吴春来编著. —北京:化学工业出版社, 2010. 3

(现代煤化工技术丛书)

ISBN 978-7-122-02151-9

I. 煤… II. 吴… III. 煤液化-技术 IV. TQ529

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 020926 号

---

责任编辑:路金辉 靳星瑞 孙绥中

文字编辑:王湘民

责任校对:战河红

装帧设计:王晓宇

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 21 $\frac{3}{4}$  字数 521 千字 2010 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

2008年,中国的煤炭产量高达27.93亿吨,是1978年6.18亿吨的4.52倍,占2008年世界煤产量的42%,而增量占世界的80%以上。

多年来,在中国的能源消费结构中,煤约占70%,另外两种化石能源石油和天然气分别约占20%和3.5%;中国的电力结构中,燃煤发电一直占主导地位,比例约为77%;中国的化工原料结构中,煤炭占一半以上。中国煤炭工业协会预计到2010年全国煤炭需求量在30亿吨以上,而中国科学院和中国工程院通过战略研究预计,到2050年,煤在中国的能源消费结构比例中仍将高居首位,占40%以上,这一比例对应的煤量为37.8亿吨,比2010年的需求量多26%。由此可见,无论是比例还是数量,在较长的时期内以煤为主的能源结构和化工原料结构很难改变。

事实上,根据2008年BP公司的报告,在化石能源中,无论是中国还是世界,煤的储采比(中国45,世界133)都是石油的2倍左右。因此,尽管煤在世界的能源消费结构中仅占28%,低于石油的36%,但“煤炭在未来50年将继续是世界的主要能源之一”(英国皇家学会主席Martin Rees,路透社2008年6月10日);“越来越多的化学制品公司正在将煤作为主要原料”(美国《化工新闻》高级编辑A. H. Tullo, 2008年3月17日)。

但是,由于煤的高碳性和目前利用技术的落后,煤在作为主要能源和化工原料的同时也是环境的主要污染源。据中国工程院的资料,2006年,我国排放的 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 的总量达4000万吨以上,源于燃煤的比例分别为85%和60%,燃煤排放的 $\text{CO}_2$ 和烟尘也分别占到总排放量的85%和70%。至于以煤为原料的焦炭、电石等传统煤化工生产过程,除对大气污染外,其废水、废渣对环境的影响也十分严重。据荷兰环境署统计,2006年中国的 $\text{CO}_2$ 排放量为6.2Gt,而2007年又增加了8%。虽然我国的人均 $\text{CO}_2$ 排放量远低于美国等发达国家,但由于化石能源的碳强度系数高(据日本能源统计年鉴,按吨标准煤计算:煤排放2.66t  $\text{CO}_2$ ,石油排放2.02t  $\text{CO}_2$ ,天然气排放1.47t  $\text{CO}_2$ )和我国较长时期仍以化石能源为主(中国科学院数据,到2050年,化石能源在中国能源结构中占70%,其中煤40%、石油20%、天然气10%),和其他污染物一样, $\text{CO}_2$ 的排放与治理也必须高度重视并采取有效措施。

煤炭的上述地位和影响,对世界,特别是对中国,无疑是一种两难选择。可喜的是,“发展煤化工,开发和推广洁净煤技术是解决两难的现实选择”已成为人们的共识并取得重要进展。遗憾的是,在石油价格一度不断飙升的情况下,由于缺乏政策引导、科学规划,煤化工出现了不顾原料资源、市场需求、技术优劣等客观条件盲目发展的势头。为此,笔者将20余年来对煤化工科学发展积累的知识、实践、认

识和理解编撰成《煤化工发展与规划》一书，于2005年9月由化学工业出版社出版发行。与此同时，作为我国化学化工类图书出版之“旗舰”和科技图书出版之“先锋”的化学工业出版社，在原化工部副部长谭竹洲、李勇武的指导下，极具战略眼光，决定在全国范围内组织编写《现代煤化工技术丛书》（以下简称《丛书》），出版社诚邀笔者担任该《丛书》主编，成立了由笔者和李勇武会长（中国石油和化学工业联合会）为主任的编委会，并于2006年4月18日在太原召开《丛书》第一次编写会议。就在编委会紧锣密鼓地组织、协调、推荐作者，确定内容、审定大纲的不到两年间，国内的煤化工又有了强势的发展和规划。据有关方面的粗略统计，2007年全国煤制甲醇生产、在建、计划产能总计达6000万吨，2008年实际产量1126.3万吨；2008年二甲醚产能约410万吨，实际产量200万吨；直接和间接液化法“煤制油”的在建和计划产能也超过千万吨；技术尚未成熟的煤制低碳烯烃、醇、醚等化工原料在建和计划项目也此起彼伏，层出不穷。煤化工这种强势的发展与规划不仅面临着市场需求和技术成熟度的有力挑战，而且还受到原料煤、水资源、环境容量等条件很大限制，其中尤以水资源为甚。美国淡水研究权威、太平洋研究所所长称：“当水资源受到限制和污染，或者经济活动不受限制而且缺乏恰当的管理时，严重的社会问题就可能发生。而在中国，这些因素的积聚将产生更为严重、复杂的水资源挑战。”按现行技术，煤制甲醇、二甲醚、油（间接液化）的单位产品水耗（t/t）分别为15、22、16。虽然，大量的温室气体排放来源于化石能源无节制的使用，特别是燃煤发电和工业锅炉，但目前的煤化工产品生产工艺过程排放的温室气体也不容忽视，英国《卫报》网站说“用煤生产液体燃料的过程所产生的温室气体是常规石油燃料的两倍以上”。至于传统的煤化工产品生产技术，还对原料煤有苛刻的要求，如固定床造气需要无烟块煤或焦炭，而焦化和电石生产的原料煤是焦煤和肥煤，但这些优质煤种的保有储量仅占煤炭资源保有总量的16.9%（无烟煤）和3.7%（焦煤和肥煤）。

针对上述情况，2009年2月19日，国务院提出“停止审批单纯扩大产能的焦炭、电石等煤化工项目，坚决遏制煤化工盲目发展的势头”，并要求石化产业的调整振兴必须“技术创新、产业升级、节能减排”。这使得煤化工的发展必须要以提高能效、减少能耗、降低排放为目标进行科学规划、优化选择、合理布局。但是，由于成煤物质和成煤年代等的差异所导致的煤的复杂性和煤化学工程的学科特性，煤化工具有基础研究学科交叉、工程开发技术复杂、规模生产投资巨大的显著特点。这些特点对以煤气化为基础，以一碳化学为主线，以优化集成为途径，生产各种替代燃料和化工产品的现代煤化工尤其突出。要做到煤化工产业的科学规划、健康发展就必须全面了解、充分把握这些特点。

应运而生的《现代煤化工技术丛书》正是为满足这一需求，力求通过分册组成合理、学术实用并举、集成精粹结合、内容形式统一的编撰，体现现代煤化工的特点；希冀通过对新技术、新工艺、新产品的研究、开发、应用的指导作用，促进煤

化工产业的技术进步；期望通过提供基础性、战略性、前瞻性的原理数据、可靠信息、科学思路推进煤化工产业的健康发展。为此，在选择《丛书》编撰者时，优先考虑的是理论基础扎实、学术思想活跃、资料掌握充分、实践经验丰富的分领域技术领军人或精英。在要求《丛书》分册编写时，突出体现“新、特、深、精”。新，是指四新，即新思路、新结构、新内容和新文献；特，是有特色，即写法和内容都要特，与同类著作相比，特色明显；深，是说深度，即基础论述要深，阐述规律要准；精，是要精品，即《丛书》不成“传世”之作，也要成业界人士的“案头”之作。

根据上述指导思想和编写原则，《丛书》由以下分册组成：

1. 《煤化工概论》（谢克昌、赵炜编著）：以煤的转化反应为主线，以煤的转化技术分章节，阐述煤化工的基本原理，提供煤化工的总体轮廓。

2. 《煤炭气化技术》（王辅臣、于遵宏编著）：在工艺过程分析、气化过程原理论述的基础上，比较各种气化过程的优劣，给出自主创新的煤炭气化实例。

3. 《气体净化分离技术》（常丽萍、苗茂谦编著）：以气化煤气净化与分离的科学和技术问题为基础，比较各种净化工艺与技术，以解决现存问题，提供最佳技术选择。

4. 《煤基炭素功能材料》（邱介山编著）：在提炼炭素材料基本理论和保持技术前沿性的前提下，介绍已经工业化的技术，推荐有应用前景的新技术。

5. 《煤的等离子体转化》（吕永康、庞先勇、谢克昌编著）：作为煤的非常规转化的重要组成，以多年的实验工作为基础，介绍等离子体应用于煤转化的主要技术。

6. 《煤的溶剂萃取与应用》（魏贤勇、宋志敏等编著）：从分子水平上认识煤及其衍生物中有机质组成结构，突破传统煤化工的囿限，提供实现煤在温和条件下定向转化的途径。

7. 《煤的热解、炼焦和煤焦油加工》（高晋生主编）：以煤的热解为主线，将热解、炼焦和煤焦油加工有机结合，通过新技术的阐述，推动传统煤化工的革新。

8. 《煤炭直接液化》（吴春来编著）：以扎实的理论知识和丰富的实践经验为基础，提出直接液化用煤、生产工艺的优选原则，实现理论性和应用性的并重。

9. 《煤炭间接液化》（李永旺编著）：在介绍费托合成反应基础理论、技术发展的基础上，重点对核心问题——催化剂和反应器的研发做详细阐述。

10. 《煤基合成化学品》（应卫勇编著），开发煤基合成化学品的新产品、新技术是现代煤化工的重要组成。面向企业，以阐述煤基化学品的生产技术、工艺和应用为主。

11. 《煤炭多联产系统技术及工艺过程分析》（李文英、冯杰、谢克昌编著）：以煤气化为基础的多联产是公认的煤洁净高效利用的主要技术途径，通过非多联产和多联产过程的分析给出多联产的创新优化实例。

12. 《煤基醇醚燃料》（李忠、谢克昌编著）：作为重要的车用替代燃料，结合国

内外的实践，重点介绍甲醇、二甲醚和乙醇燃料的性质、制备和应用。

13.《煤化工过程中的污染与控制》(高晋生、鲁军、王杰编著):在客观分析煤化工过程的对环境污染的基础上,通过该过程中有害元素的迁移与控制论述,介绍主要污染物的净化、减排和利用技术。

14.《煤化工设计基础》(李凡、李大尚、张庆庚编著):煤化工新技术、新工艺的产业化离不开整体考虑和合理设计,而设计基础来源于全面的知识和成功的实践。

由以上《丛书》各分册的简介可以看出,各分册独立成册,却内涵相连,各分册既非学术专著,又非设计手册,但发挥之作用却不仅在于科研、教学之参考,更在于应用、实践之指导。鉴于中国石油和化学工业联合会、化学工业出版社对这套《丛书》寄予厚望,国家新闻出版总署将其列为国家“十一五”重点图书,身居煤化工“冷热不均”却舍之不得,仍拚搏奋斗在第一线的诸位作者深感责任重大,均表示要写成精品之作,以飨读者。但因分册内容不同,作者情况有别,《丛书》难以整体同时问世,敬请读者原谅。“纵浪大化中,不喜亦不惧”,煤化工的发展道路可能有起有伏,坎坷不平,但其在中国的地位与作用如同其理论基础和基本原理一样难以撼动,在通过洁净煤技术,实现高碳性的煤炭低碳化利用,并与可再生能源一起,促进低碳经济发展的进程中,现代煤化工必将发挥不可替代的作用。诚望这套立意虽高远、内容难全面、力求成经典、水平限心愿的《丛书》能在煤化工界同仁的“不喜亦不惧”中,成为读者为事业不懈追求的忠实伙伴。



2009年9月9日

# 前言

20 世纪 70 年代世界发生石油危机之后,原国家科委就把煤炭气化、液化作为能源领域新技术开发的重点之一,安排国家科技项目,组织煤炭科学研究总院、太原理工大学、华东理工大学、中科院山西煤炭化学研究所、鞍山热能研究院等单位开展煤直接液化技术的科技攻关。

笔者在煤炭科学研究总院北京煤化学研究所工作期间,主持并参加煤的直接液化技术的研究开发和工程化工作多年。现将笔者与同事们的科研成果以及有关文献汇编成册,希望能为同行们提供一本比较全面、翔实的参考资料。也以此书献给曾经一道参加攻关而今已仙逝的前辈:笔者的导师汪寅人教授、凌大崎教授、杨煌研究员和李志龙研究员。

“煤的液化”通常是指主要产物是“液体”的煤转化过程。煤的液化是先进的洁净煤技术和煤转化技术之一,煤液化是用煤为原料加工转化以制取替代石油及其制品——液体烃类为主要产品的技术。

按煤液化的目的产物分类大致有:①生产洁净的固体燃料(SRC)、重质燃料油,替代直接燃煤和石油燃料油,供发电锅炉以及工业窑炉等使用;②替代石油生产汽油、柴油、航空煤油等发动机燃料;③脱除煤中硫分和矿物质,生产“人造肥煤”用作炼焦配煤的黏结组分,或生产电极等碳素制品的原料;④生产化工原料,如芳烃、酚类含氧化合物等。

煤液化分为“煤的直接液化”和“煤的间接液化”两大类。

“煤的直接液化”按工艺特点分类大致有:①煤直接催化加氢液化;②煤的溶剂抽提;③煤的热解(以获取液体燃料为目的)和氢解;④煤-油共处理。其中令人关注较多的是“煤直接催化加氢液化”,即指含煤粉、溶剂和催化剂的油煤浆,在适当的温度和压力下,煤中有机质解聚、催化加氢裂化生成液体烃类及少量气体烃,脱除煤中氮、氧和硫等杂原子的转化过程。其热效率较高、液体产品收率高;但对液化用煤和工艺过程的总体操作条件相对苛刻。

“煤的间接液化”是首先将煤气化制合成气( $\text{CO}+\text{H}_2$ ),合成气经净化、调整  $\text{H}_2/\text{CO}$  比,再经过催化合成为液体烃类。其优点是煤种适应性较宽、操作条件相对温和、煤灰等三废问题主要在气化过程中解决,其总效率比直接液化法低。

本书共分七章,集中介绍煤直接液化的基本原理、工艺过程和若干工程问题。从我国煤炭资源特点出发,在论述煤直接液化基本原理的同时确定了液化用煤优选的原则。介绍了溶剂萃取、加氢液化、煤油共炼、液化油提质加工等技术的化学反应、催化剂、工艺条件以及典型工艺、主要设备与工程问题。本书比较详细地介绍了我国煤直接液化技术的开发及所取得的丰硕成果,并叙述了产业化的进程。

本书在编写过程中提到了谢克昌院士、高晋生教授的指导和舒歌平、李克健、史士东、金嘉璐等研究员以及薛宗佑高级工程师的帮助,在此深表谢意。

本书可供从事煤转化、煤制油的工程技术人员、研究开发人员、管理人员和有关高等院校师生阅读参考。

由于笔者的水平和能力有限,书中的缺憾在所难免,敬请读者批评指正。

编者

# 目 录

## 1 煤炭直接液化的基本原理和液化用煤的选择

|                                      |    |                                 |    |
|--------------------------------------|----|---------------------------------|----|
| 1.1 煤的基本性质 .....                     | 1  | 1.2.1 煤直接液化的基本原理 .....          | 14 |
| 1.1.1 煤的岩相组成 .....                   | 1  | 1.2.2 适宜直接液化的煤品种 .....          | 16 |
| 1.1.2 煤的基本分析指标 .....                 | 2  | 1.2.3 煤种液化特性评价试验 .....          | 19 |
| 1.1.3 我国煤的分类及各类煤的基本特性<br>与主要用途 ..... | 4  | 1.3 煤的直接液化反应模型 .....            | 23 |
| 1.1.4 煤的结构特征 .....                   | 7  | 1.3.1 认为原料煤是单一组分的反应<br>模型 ..... | 23 |
| 1.1.5 煤基本结构单元周围的状态 .....             | 7  | 1.3.2 将原料煤分成不同组分的研究 .....       | 24 |
| 1.1.6 煤分子中的基本结构单元 .....              | 9  | 1.3.3 考虑可逆反应的模型 .....           | 25 |
| 1.1.7 煤分子中的桥键与交联键 .....              | 11 | 1.3.4 关于反应活化能的特殊处理 .....        | 26 |
| 1.1.8 煤的大分子结构模型 .....                | 12 | 1.3.5 日本学者的动力学模型 .....          | 26 |
| 1.2 适宜直接液化的煤种 .....                  | 14 | 1.4 煤直接液化反应动力学 .....            | 27 |

## 2 工艺条件、循环溶剂和催化剂对煤加氢液化反应的影响

|                                 |    |                                                             |    |
|---------------------------------|----|-------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 煤加氢液化工艺条件对液化反应的<br>影响 ..... | 33 | 2.3.4 催化剂在煤加氢液化中的作用 .....                                   | 51 |
| 2.1.1 煤浆浓度 .....                | 33 | 2.3.5 影响催化剂活性的因素 .....                                      | 53 |
| 2.1.2 反应压力 .....                | 34 | 2.3.6 催化剂生产 .....                                           | 56 |
| 2.1.3 反应温度 .....                | 35 | 2.3.7 煤直接液化工业催化剂的研发<br>重点 .....                             | 59 |
| 2.1.4 反应时间与反应停留时间 .....         | 37 | 2.4 关于采用 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 作反应剂的<br>研究 ..... | 59 |
| 2.1.5 气液比 .....                 | 38 | 2.5 煤中矿物质在煤液化中的作用 .....                                     | 61 |
| 2.2 煤加氢液化循环溶剂的作用和特点 .....       | 38 | 2.5.1 煤中矿物质的类型及其在液化<br>产物中的分布 .....                         | 61 |
| 2.3 煤加氢液化催化剂 .....              | 40 | 2.5.2 矿物质残留物 .....                                          | 64 |
| 2.3.1 概述 .....                  | 40 |                                                             |    |
| 2.3.2 煤加氢液化催化剂的种类 .....         | 42 |                                                             |    |
| 2.3.3 有工业价值的煤加氢液化<br>催化剂 .....  | 42 |                                                             |    |

## 3 煤的溶剂萃取

|                    |    |                    |    |
|--------------------|----|--------------------|----|
| 3.1 煤的溶剂萃取分类 ..... | 65 | 3.1.2 混合溶剂萃取 ..... | 65 |
| 3.1.1 普通萃取 .....   | 65 | 3.1.3 特定萃取 .....   | 65 |

|                                     |    |                                         |    |
|-------------------------------------|----|-----------------------------------------|----|
| 3.1.4 超临界萃取 .....                   | 65 | 3.2.5 防止煤热解的自由基碎片缩聚,<br>溶剂直接与煤质反应 ..... | 72 |
| 3.1.5 热解萃取 .....                    | 66 | 3.2.6 其他作用 .....                        | 72 |
| 3.1.6 加氢萃取 .....                    | 66 | 3.3 萃取工艺的研究开发 .....                     | 72 |
| 3.2 溶剂的作用 .....                     | 66 | 3.3.1 英国的超临界气体萃取工艺 .....                | 72 |
| 3.2.1 煤在溶剂中的溶胀行为 .....              | 67 | 3.3.2 英国液体溶剂萃取工艺 .....                  | 73 |
| 3.2.2 热溶解煤 .....                    | 68 | 3.3.3 三菱溶剂分解工艺 .....                    | 74 |
| 3.2.3 溶解氢气,使氢分子向煤或催化剂<br>表面扩散 ..... | 69 | 3.3.4 Consol 合成燃料(CSF)法 .....           | 74 |
| 3.2.4 供氢和传递氢 .....                  | 69 | 3.3.5 珠海三金褐煤热溶催化法 .....                 | 75 |

## 4 煤加氢直接液化工艺

|                                     |     |                                                |     |
|-------------------------------------|-----|------------------------------------------------|-----|
| 4.1 煤加氢液化技术的开发过程 .....              | 76  | 4.5.6 Lummus ITSL 工艺 .....                     | 124 |
| 4.2 基本工艺过程 .....                    | 77  | 4.6 煤-油共处理 .....                               | 125 |
| 4.3 德国煤加氢液化老工艺 .....                | 78  | 4.6.1 日本 Mark I 和 Mark II 共处理<br>工艺 .....      | 127 |
| 4.3.1 工艺流程 .....                    | 78  | 4.6.2 Cherry-P 工艺 .....                        | 128 |
| 4.3.2 工艺特点 .....                    | 84  | 4.6.3 日本三菱重工溶剂化共处理<br>工艺 .....                 | 128 |
| 4.4 典型煤直接液化工艺 .....                 | 85  | 4.6.4 Mobil 共处理工艺 .....                        | 128 |
| 4.4.1 德国 IGOR <sup>+</sup> 工艺 ..... | 85  | 4.6.5 Pyrosol 共处理工艺 .....                      | 128 |
| 4.4.2 氢煤法 .....                     | 89  | 4.6.6 Chevron 共处理工艺 .....                      | 129 |
| 4.4.3 溶剂精炼煤工艺 .....                 | 92  | 4.6.7 Lummus Crest 共处理工艺 .....                 | 129 |
| 4.4.4 埃克森供氢溶剂工艺 .....               | 97  | 4.6.8 Alberta Research Council 共处理<br>工艺 ..... | 129 |
| 4.4.5 NEDOL 工艺 .....                | 100 | 4.6.9 CANMET 共处理工艺 .....                       | 130 |
| 4.4.6 日本褐煤液化工艺 .....                | 109 | 4.6.10 Rheinbraun 共处理工艺 .....                  | 130 |
| 4.4.7 俄罗斯低压液化工艺 .....               | 113 | 4.6.11 TUC 共处理工艺 .....                         | 130 |
| 4.4.8 熔融氯化锌催化液化工艺 .....             | 115 | 4.6.12 UOP 共处理工艺 .....                         | 131 |
| 4.5 煤的直接液化两段工艺 .....                | 117 | 4.6.13 HRI 共处理工艺 .....                         | 131 |
| 4.5.1 催化两段液化工艺 .....                | 118 | 4.6.14 关于煤与废塑料共液化 .....                        | 132 |
| 4.5.2 HTI 工艺 .....                  | 118 |                                                |     |
| 4.5.3 Kerr-McGee 工艺 .....           | 120 |                                                |     |
| 4.5.4 Pyrosol 工艺 .....              | 121 |                                                |     |
| 4.5.5 CSF 工艺 .....                  | 124 |                                                |     |

## 5 煤液化油的提质加工

|                               |     |                        |     |
|-------------------------------|-----|------------------------|-----|
| 5.1 石油类液体燃料的特点 .....          | 136 | 5.1.4 柴油 .....         | 139 |
| 5.1.1 石油类液体燃料的分类和<br>应用 ..... | 136 | 5.2 煤液化粗油的性质特点 .....   | 141 |
| 5.1.2 对液体燃料的一般要求 .....        | 136 | 5.3 煤液化粗油的提质加工化学 ..... | 150 |
| 5.1.3 汽油 .....                | 137 | 5.3.1 加氢脱杂原子 .....     | 150 |
|                               |     | 5.3.2 烃类的加氢反应 .....    | 152 |

|                                  |     |                                                  |     |
|----------------------------------|-----|--------------------------------------------------|-----|
| 5.4 煤液化粗油的提质加工催化剂 .....          | 157 | 5.6.1 德国煤直接液化老工艺系统的<br>液化粗油的提质加工（气相<br>加氢） ..... | 165 |
| 5.4.1 加氢精制催化剂 .....              | 157 | 5.6.2 日本的煤液化粗油提质加工<br>工艺 .....                   | 166 |
| 5.4.2 关于液化粗油加氢精制催化剂的<br>研发 ..... | 158 | 5.6.3 煤液化粗油的提质加工设备 .....                         | 167 |
| 5.4.3 加氢裂化催化剂 .....              | 159 | 5.7 煤液化残渣的分离、性质及利用 .....                         | 171 |
| 5.5 煤液化粗油的提质加工研究 .....           | 160 | 5.7.1 煤液化残渣的组成和性质 .....                          | 171 |
| 5.5.1 煤液化石脑油馏分的加工 .....          | 160 | 5.7.2 液化残渣的固液分离 .....                            | 176 |
| 5.5.2 煤液化中油的加工 .....             | 161 | 5.7.3 液化残渣的利用 .....                              | 177 |
| 5.5.3 煤液化重油的加工 .....             | 163 |                                                  |     |
| 5.6 煤液化粗油的提质加工工艺 .....           | 165 |                                                  |     |

## 6 煤直接液化主要设备和若干工程问题

|                                |     |                                    |     |
|--------------------------------|-----|------------------------------------|-----|
| 6.1 高压煤浆泵 .....                | 180 | 6.8.3 铬-钼钢的回火脆性 .....              | 200 |
| 6.2 煤浆预热器与煤浆加热炉 .....          | 180 | 6.8.4 高温硫化氢的腐蚀 .....               | 200 |
| 6.2.1 煤浆在预热器内的变化 .....         | 180 | 6.8.5 奥氏体不锈钢堆焊层的氢致<br>剥离 .....     | 200 |
| 6.2.2 煤浆在预热器内的流动情况 .....       | 181 | 6.9 加氢设备用钢材的研发 .....               | 200 |
| 6.2.3 煤浆在预热器内黏度的变化 .....       | 182 | 6.10 煤加氢液化的反应热 .....               | 201 |
| 6.2.4 煤浆在预热器内的压力降 .....        | 183 | 6.11 关于氢气制造 .....                  | 203 |
| 6.2.5 煤浆在预热器内的热传递 .....        | 183 | 6.12 关于氢气在溶剂中的溶解度 .....            | 203 |
| 6.2.6 煤浆加热炉的选择 .....           | 184 | 6.12.1 氢气在纯烃类溶剂中的<br>溶解度 .....     | 203 |
| 6.2.7 煤浆加热炉设计时应重视的<br>问题 ..... | 185 | 6.12.2 氢气在石油馏分中的溶解度 .....          | 205 |
| 6.3 反应器 .....                  | 187 | 6.12.3 氢气在松节油中的溶解度 .....           | 205 |
| 6.3.1 反应器结构和种类 .....           | 187 | 6.13 煤浆黏度的变化 .....                 | 206 |
| 6.3.2 反应器的模拟和放大 .....          | 192 | 6.13.1 高温高压下煤浆黏度变化的<br>研究方法 .....  | 206 |
| 6.4 高温高压气体分离器 .....            | 194 | 6.13.2 煤浆黏度及其随温度的变化 .....          | 207 |
| 6.5 高压低温分离器 .....              | 195 | 6.13.3 影响煤浆黏度的其他因素 .....           | 207 |
| 6.6 高压换热器 .....                | 196 | 6.13.4 煤浆黏度变化的机理 .....             | 209 |
| 6.6.1 简介 .....                 | 196 | 6.13.5 煤浆黏度变化的模型 .....             | 209 |
| 6.6.2 主要特点 .....               | 196 | 6.13.6 常压低温下神华煤煤浆黏度<br>变化的研究 ..... | 210 |
| 6.7 磨损与堵塞 .....                | 198 | 6.14 关于煤的超细粉碎 .....                | 213 |
| 6.8 加氢设备的主要损伤形式 .....          | 199 |                                    |     |
| 6.8.1 高温氢腐蚀 .....              | 199 |                                    |     |
| 6.8.2 氢脆 .....                 | 199 |                                    |     |

## 7 中国煤炭直接液化技术的开发

|                                  |     |                               |     |
|----------------------------------|-----|-------------------------------|-----|
| 7.1 适合于加氢液化的中国煤种的筛选<br>与评价 ..... | 216 | 7.1.2 神华加氢液化用煤的分析<br>研究 ..... | 217 |
| 7.1.1 适合于加氢液化煤种的评选 .....         | 216 | 7.2 煤的解聚液化反应 .....            | 227 |

|                                        |     |                                             |     |
|----------------------------------------|-----|---------------------------------------------|-----|
| 7.2.1 煤的低温解聚液化反应 .....                 | 227 | 7.6.2 关于煤液化油的基本热力学性质、<br>馏分密度等的测定 .....     | 280 |
| 7.2.2 神府煤的解聚液化反应研究 .....               | 229 | 7.6.3 神华煤液化残渣组分的分离特性、<br>性质及合理利用途径的研究 ..... | 284 |
| 7.3 催化剂的筛选与开发 .....                    | 243 | 7.7 煤-油共处理 .....                            | 289 |
| 7.3.1 催化剂的筛选和评价 .....                  | 243 | 7.8 煤直接液化示范厂可行性研究 .....                     | 292 |
| 7.3.2 担载铁催化剂的研究 .....                  | 246 | 7.8.1 中日(美)合作进行兖州北宿煤<br>液化厂初步可行性调查 .....    | 293 |
| 7.3.3 新型催化剂的开发 .....                   | 258 | 7.8.2 中加合作进行煤-油共炼技术<br>经济评价 .....           | 296 |
| 7.4 煤的超临界抽提工艺 .....                    | 260 | 7.8.3 中美合作神华煤液化项目预<br>可行性研究 .....           | 298 |
| 7.4.1 模试装置概述 .....                     | 261 | 7.8.4 中德合作云南先锋煤液化项目<br>可行性研究 .....          | 303 |
| 7.4.2 煤种的筛选与评价 .....                   | 261 | 7.8.5 中日合作黑龙江依兰煤液化项目<br>可行性研究调查 .....       | 314 |
| 7.4.3 模式装置试验结果 .....                   | 264 | 7.8.6 中日合作神华煤液化项目可行性<br>研究 .....            | 324 |
| 7.5 煤液化工艺的研究开发 .....                   | 270 |                                             |     |
| 7.5.1 神华煤直接液化工艺 .....                  | 270 |                                             |     |
| 7.5.2 中国煤炭直接液化工艺 .....                 | 271 |                                             |     |
| 7.5.3 “一种煤的液化方法及其反应器<br>设备”的发明专利 ..... | 273 |                                             |     |
| 7.6 煤液化油的提质加工 .....                    | 275 |                                             |     |
| 7.6.1 煤液化油的提质加工工艺路线的<br>研究 .....       | 275 |                                             |     |
| <b>参考文献</b> .....                      |     |                                             | 332 |

# 煤炭直接液化的基本原理 和液化用煤的选择

## 1.1 煤的基本性质

煤是由古代植物经过复杂的生物化学、物理化学和地球化学作用转变而生成的固体有机可燃矿产。按成煤植物可把煤分为“腐殖煤”和“腐泥煤”两大类，由高等植物生成的煤称为腐殖煤，由低等植物生成的煤称为腐泥煤。我国乃至世界上储量大、分布广的煤主要是腐殖煤，一般所说的煤主要也是指腐殖煤。成煤过程包括泥炭化阶段和煤化阶段，后者又可分成成岩和变质两个分阶段。已形成共识的成煤理论认为：成煤植物首先转变为泥炭，进而可依次转变为褐煤、次烟煤、烟煤和无烟煤（或者暂停在某一阶段），整个过程可称为煤化作用阶段。由褐煤开始的变质程度称为“煤化程度”。

### 1.1.1 煤的岩相组成

煤岩学是把煤看成一种沉积岩，在自然状态下以光学显微镜为主要手段对煤炭进行研究的一门学科。

同一煤层采出的煤炭用肉眼观察是不均一的，凭外观可分成镜煤、亮煤、暗煤和丝炭。镜煤最光亮，颜色最黑，常具有垂直裂纹，易碎成方形小块，在煤层中呈条带状或透镜状分布；亮煤光泽比镜煤稍差，颜色也稍浅一些，也有许多内生裂纹，具有一定的脆性；暗煤光泽暗淡，黑或灰黑色，致密坚硬，很少裂隙，断口粗糙；丝炭类似木炭，有丝绢光泽，有时为纤维状，多孔、质软。以上称为煤的宏观岩相组成。

采用岩石学的研究方法，将煤样磨细后再用专门的合成树脂黏结成圆柱块状，再磨出光滑的观察面，在显微镜下放大到 50 倍左右，可以明显观察到亮度不同、均匀程度不同的区域，这些区域反映了煤岩学上的区别。煤岩学中把显微镜下可以辨认的构成煤的不同有机组分称为显微组分。国际上通用的烟煤显微组分的分类是将其分成镜质组、惰质组和壳质组三类。每一类在显微镜下还可以分成若干个下一级别的显微组分。

显微组分与煤的宏观岩相组成的关系：镜煤主要是镜质组，亮煤是镜质组和壳质组的混合物，暗煤是壳质组和惰质组的混合物，丝炭主要是惰质组。

煤的不同显微组分是成煤植物残体在不同的聚积环境下经过不同的泥炭化过程而形成的。镜质组由植物残体受凝胶化作用而形成。植物残体的木质纤维组织浸没在水下受厌氧微生物的作用，逐渐分解形成无结构的胶态物质，再经过漫长的煤化作用阶段，即形成镜质组。惰质组是由丝炭化作用形成的。植物残体的木质纤维组织先暴露在空气中，处于氧化环境下，细胞腔中的原生质很快被好氧微生物破坏，而细胞壁相对较稳定，仅发生脱水而残留下来。由于地质条件的变化，堆积环境转变为还原性，残留物不再继续破坏，从而形成具有一定细胞结构的丝炭。另外也有一部分丝炭来源于森林火灾留下的木炭，称为火焚丝炭。

上述两种作用可以交替发生，处于凝聚化过程的植物残体可进入丝炭化阶段，处于丝

炭化过程的植物残体也可以加入凝聚化阶段。这就形成了半丝质体、微粒体等归入惰质组的显微组分。

壳质组也称为稳定组，它是由植物残体中的树皮、树脂、孢子和角质层等形成的，一般在煤中的含量较少。

由于成煤植物的不同，成煤植物中木质素、纤维素、蛋白质、脂肪、孢子、花粉、树脂体和胶质层等的多少、性质的差异以及成煤环境和地质条件的千变万化造成了煤的多样性、复杂性和内在的不均匀性，组成和性质各不相同的煤也会对煤的合理利用产生重要影响。

## 1.1.2 煤的基本分析指标

为了对煤质进行评价、分类和利用，必须对煤的化学、工艺性质进行检测。通过对煤的工业分析和元素分析，可以了解煤的主要化学成分和基本使用性质特点。

### 1.1.2.1 煤的工业分析

煤的工业分析是对煤的水分、灰分、挥发分和固定碳四个分析项目的总称。由于发热量和煤中硫含量是燃料煤的重要指标，通常在进行煤的工业分析时，也测定这两项分析指标。

(1) 水分 煤是多孔性固体，含有或多或少的水分，其含量随煤化程度增加而降低，到无烟煤阶段又略有回升。煤中的水分包括外在水分（附着于煤粒表面和存在于直径 $>10^{-5}$  cm 毛细孔中的水分，大多在煤炭开采和运输过程中产生），其蒸汽压与纯水的蒸汽压相同，在常温下容易挥发失去；内在水分（吸附或凝聚在煤内部直径 $<10^{-5}$  cm 毛细孔中的水分，一般是成煤自身固有的），其蒸汽压低于纯水的蒸汽压，需要在高于水的正常沸点的温度下才能完全除去；结晶水分，是煤中矿物质包含的结晶水或化合水，在煤的工业分析中不考虑。

(2) 灰分 煤的灰分产率是煤在高温下完全燃烧，煤中矿物质发生化学变化后留下的残留物对原煤样的质量分数。煤灰的化学成分主要是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3$  等。

(3) 挥发分和固定碳 挥发分是煤有机质在规定的高温下热解析出的气态产物（包括煤气和焦油蒸气）对原煤样的质量分数。与煤的灰分一样是“产率”，而不是“含量”。挥发分是反映煤本质的重要指标，也是煤炭分类的主要指标。

煤的固定碳是指从煤中除去水分、灰分和挥发分后余下的物质，即：

$$FC_{ad} = 100 - (M_{ad} + A_{ad} + V_{ad}) \quad (1-1)$$

式中  $FC_{ad}$ ——分析煤样中的固定碳，%；

$M_{ad}$ ——分析煤样中的水分，%；

$A_{ad}$ ——分析煤样中的灰分，%；

$V_{ad}$ ——分析煤样中的挥发分，%。

与挥发分一样，固定碳也不是煤中的固有成分，而是煤有机质热解后留下的固态产物。它的元素组成以碳为主，但不完全是碳，还有少量氢、氧、氮、硫等元素。固定碳与煤中碳含量是两个不同的概念，不可混淆。

(4) 煤的发热量 煤的发热量是单位质量的煤完全燃烧时所产生的全部热量，也有人

称之为热值。

用氧弹法测定的弹筒发热量在扣除煤中硫和氮燃烧生成硫酸和硝酸所产生的少量热量（包括化学生成热和熔解热）后，得到的是煤的恒容高位发热量  $Q_{gr,V,ad}$ 。其中包含煤中原有水分和化合水的冷凝热。煤在工业锅炉中燃烧时，产生的水蒸气不冷凝，故需引入低位发热量  $Q_{net,V,ad}$  的概念。

$$Q_{net,V,ad} = Q_{gr,V,ad} - 25(M_{ad} + 9H_{ad}) \tag{1-2}$$

式中  $H_{ad}$ ——分析煤样中氢的含量，%；  
25——常数，相当于 0.01g 水的蒸发热，J。

1.1.2.2 煤的元素分析

煤的元素分析和元素组成仅指煤中有机质而言，它包含碳、氢、氧、氮和硫 5 种元素，一些含量很少的元素如磷、氯和砷等不列入“元素分析”之组成之内。煤的元素组成与煤的化学结构和加工利用都非常重要。

我国各种牌号煤的元素组成举例列于表 1-1，随煤阶增加，C、H 和 O 均呈现一定规律的变化，而 N 和 S 则无一定规律。碳随煤阶增加基本上均匀增加，氧则相反。

表 1-1 我国各种牌号煤的元素组成 (daf) 单位：%

| 煤的牌号     | C       | H       | O       | N       |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| 泥炭       | 55~62   | 5.3~6.5 | 27~34   | 1~3.5   |
| 褐煤       |         |         |         |         |
| 低煤化程度褐煤  | 60~70   | 5.5~6.6 | 20~23   | 1.5~2.5 |
| 高煤化程度褐煤  | 70~76.5 | 4.5~6.0 | 15~20   | 1~2.5   |
| 烟煤       |         |         |         |         |
| 长焰煤      | 77~81   | 4.5~6.0 | 10~15   | 0.7~2.2 |
| 气煤       | 79~85   | 5.4~6.0 | 8~12    | 1~1.2   |
| 肥煤       | 82~89   | 4.8~6.0 | 4~9     | 1~2.0   |
| 焦煤       | 86.5~91 | 4.5~5.5 | 3.5~6.5 | 1~2.0   |
| 瘦煤       | 88~92.5 | 4.3~5.0 | 3~5     | 0.9~2.0 |
| 贫煤       | 88~92.7 | 4.0~4.7 | 2~5     | 1.7~1.8 |
| 无烟煤      |         |         |         |         |
| 低变质程度无烟煤 | 88~93   | 3.2~4.0 | 2~4     | 0.8~1.6 |
| 中变质程度无烟煤 | 93~95   | 2.0~3.2 | 2~3     | 0.6~1.0 |
| 高变质程度无烟煤 | 95~98   | 0.8~2.0 | 1~2     | 1.0~1.6 |

1.1.2.3 分析结果的表示方法和基准换算

(1) 基准 煤中除有机质外，还有一定量的水分和矿物质存在，故对同一试样如以不同的基准计算分析结果，其数值会有相当大的区别，所以对煤的工业分析和元素分析数据必须同时注明基准，否则就失去了意义。

煤质分析中常用的基准有：收到基——以收到状态的煤为基准（ar——as received，又称应用基），空气干燥基——以与空气湿度达到平衡状态下的煤样为基准（ad——air dry，又称分析基），干燥基——以假想无水状态的煤为基准（d——dry，又称干基），干燥无灰基——以假想无水且无灰状态的煤为基准（daf——dry ash free）和干燥无矿物质基——以假想无水且无矿物质状态的煤为基准（dmmf——dry mineral matter-free，又称

有机基)。

(2) 基准换算 一般煤质分析结果的换算公式列于表 1-2。根据物料平衡关系亦可自行推算, 举例如下。

$$100A_{ad} = (100 - M_{ad})A_d \tag{1-3}$$

$$100V_{ad} = (100 - M_{ad})V_d = (100 - M_{ad} - A_{ad})V_{daf} \tag{1-4}$$

表 1-2 煤不同基准的换算公式

| 要求基<br>已知基      | 空气干燥基<br>ad                            | 收到基<br>ar                              | 干基<br>d                    | 干燥无灰基<br>daf                          | 干燥无矿物质基<br>dmmf                        |
|-----------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| 空气干燥基<br>ad     |                                        | $\frac{100 - M_{ar}}{100 - M_{ad}}$    | $\frac{100}{100 - M_{ad}}$ | $\frac{100}{100 - (M_{ad} + A_{ad})}$ | $\frac{100}{100 - (M_{ad} + MM_{ad})}$ |
| 收到基<br>ar       | $\frac{100 - M_{ad}}{100 - M_{ar}}$    |                                        | $\frac{100}{100 - M_{ar}}$ | $\frac{100}{100 - (M_{ar} + A_{ar})}$ | $\frac{100}{100 - (M_{ar} + MM_{ar})}$ |
| 干基<br>d         | $\frac{100 - M_{ad}}{100}$             | $\frac{100 - M_{ar}}{100}$             |                            | $\frac{100}{100 - A_d}$               | $\frac{100}{100 - MM_d}$               |
| 干燥无灰基<br>daf    | $\frac{100 - (M_{ad} + A_{ad})}{100}$  | $\frac{100 - (M_{ar} + A_{ar})}{100}$  | $\frac{100 - A_d}{100}$    |                                       | $\frac{100 - A_d}{100 - MM_d}$         |
| 干燥无矿物质基<br>dmmf | $\frac{100 - (M_{ad} - MM_{ad})}{100}$ | $\frac{100 - (M_{ar} + MM_{ar})}{100}$ | $\frac{100 - MM_d}{100}$   | $\frac{100 - MM_d}{100 - A_d}$        |                                        |

注: MM 指煤中矿物质含量。

### 1.1.3 我国煤的分类及各类煤的基本特性与主要用途

#### 1.1.3.1 我国煤的分类

煤的种类繁多, 它们的不同性质决定了不同的加工转化工艺和不同的利用途径。根据应用、贸易和科学研究的需要, 对煤提出了许多分类方法。煤的分类指标一般反应煤的煤化程度和工业性质等。

我国现行的煤炭分类 (见表 1-3), 首先根据煤化程度, 将所有煤分为无烟煤、烟煤和褐煤三大类。在烟煤中, 依据其变质程度的不同, 又可分为长焰煤、气煤、肥煤、焦煤、瘦煤和贫煤等。

#### 1.1.3.2 各类煤的基本特性与主要用途

(1) 无烟煤 无烟煤的特点是固定碳高、挥发分低、纯煤真密度高达  $1.35 \sim 1.90 \text{g/cm}^3$ 、无黏结性、燃点一般达  $360 \sim 420^\circ\text{C}$  左右, 燃烧时不冒烟。无烟煤主要供民用和做合成氨的原料, 也用于高炉喷吹和制造各种碳素材料。

(2) 贫煤 贫煤是烟煤中变质程度最高的一小类煤, 不黏结或呈微弱的黏结, 发热量比无烟煤高, 燃烧时火焰短、耐烧, 燃点也较高, 仅次于无烟煤, 一般在  $350 \sim 360^\circ\text{C}$  左右。主要用作电厂燃料。

(3) 贫瘦煤 贫瘦煤是炼焦煤中变质程度最高的一种, 其特点是挥发分较低, 黏结性次于典型瘦煤, 单独炼焦时生成的焦粉多, 在配煤炼焦时配入较少的比例就能起到瘦化作用。也用作动力煤。