

高等学校理工科化学化工类规划教材

THE CHEMICAL TECHNOLOGY OF COAL



煤化工工艺学

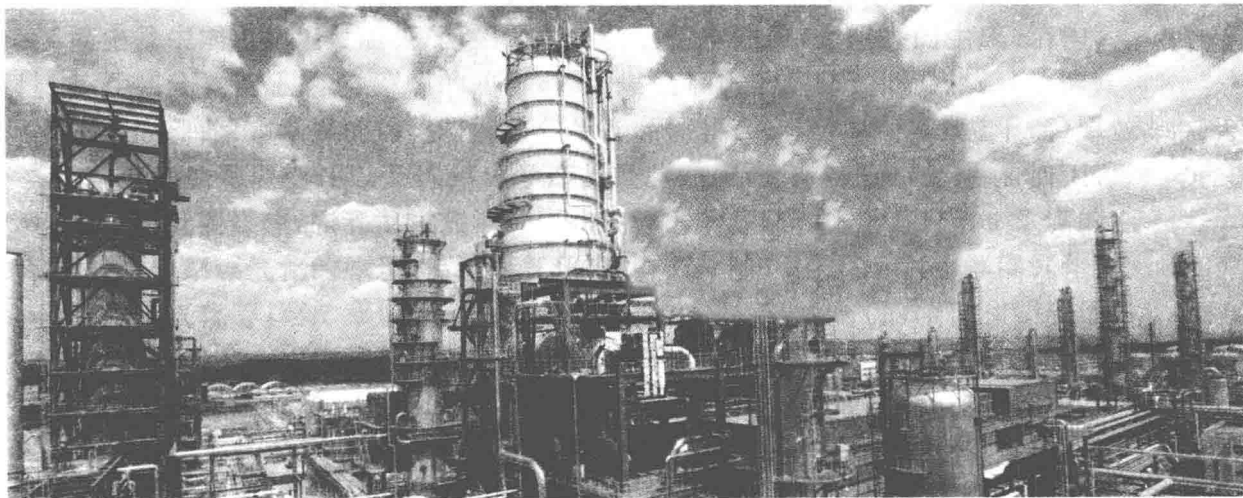
徐绍平 主编



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

高等学校理工科化学化工类规划教材

THE CHEMICAL TECHNOLOGY OF COAL



煤化工工艺学

徐绍平 主编



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

图书在版编目(CIP)数据

煤化工工艺学 / 徐绍平主编. — 大连 : 大连理工大学出版社, 2016. 2

ISBN 978-7-5685-0273-3

I. ①煤… II. ①徐… III. ①煤化工—工艺学 IV. ①TQ53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 017964 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84708943

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://www.dutp.cn

丹东新东方彩色包装印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm
2016 年 2 月第 1 版

印张:19

字数:436 千字

2016 年 2 月第 1 次印刷

责任编辑:于建辉

责任校对:吴倩倩

封面设计:冀贵收

ISBN 978-7-5685-0273-3

定价:38.00 元

前 言

《化工工艺学》(徐绍平,殷德宏,仲剑初编著;大连理工大学出版社出版)自 2004 年出版以来,受到广大读者的欢迎,目前已修订至第二版。作为教科书,《化工工艺学》满足了部分高校无机化工、石油化工和煤化工等学科教学的需要。但由于学时和篇幅所限,原书尚不能兼顾广度和深度。因此,编者在《化工工艺学》的无机化工单元、石油化工单元和煤化工单元基础上,分别扩充编写,形成三本书,即《无机化工工艺学》《石油化工工艺学》和《煤化工工艺学》,以反映相关学科的最新进展,并供更广泛的读者参考。

本书为《煤化工工艺学》部分,共分 9 章:第 1 章绪论,介绍煤化工发展简史及中国煤化工发展概况;第 2 章煤及其基本性质,介绍煤的生成、结构、特性和分类表征;第 3 章煤的热解,介绍煤热解化学基础和低温热解(干馏)工艺原理;第 4 章煤的焦化与炼焦化学产品回收,介绍煤炼焦(高温干馏)原理,炼焦炉发展变迁以及炼焦化学产品回收基本流程;第 5 章煤焦油加工,介绍中低温煤焦油、高温煤焦油和煤焦油沥青加工的基本原理;第 6 章煤的气化,介绍煤气化的原理、传统煤气化方法和煤气化新技术,包括解耦气化、化学链气化等;第 7 章煤基合成气转化,介绍煤气化合成气的净化和调质原理,典型煤基合成气转化工艺方法,包括费托合成、合成甲醇以及甲醇转化制汽油、烯烃和芳烃等;第 8 章煤加氢液化,介绍煤加氢液化的原理、反应器和代表性工艺以及中国神华煤加氢液化工艺的成就;第 9 章煤制甲烷,介绍煤制合成天然气的各种方法,包括煤基合成气的甲烷化、加氢气化和催化气化等。本书给出了详细目录,以使读者对本书结构和煤化工工艺学的范畴有一个较完整的认识。

进入 21 世纪后,煤化工研究特别是中国的煤化工产业发展日新月异。本书尽量引用国内外最新煤化工研究和工程实践的成果,它们多来自本领域相关专家学者的论著,其出处已尽可能完整地列于各章参考文献部分。在此一并致谢!

本书观点以及选择性地引用相关成果,源于编者对煤化工的认识,其局限性、疏漏甚至错误在所难免,敬请读者批评指正!

由于编者学识和水平有限,书中错误和不妥之处难免,恳请读者不吝指正。您有任何意见或建议,请通过以下方式与我们联系:

电话 0411-84708947

邮箱 jcyj@dutp.cn

编者
2015年12月

目 录

第1章 绪 论 /1

- 1.1 煤化工的范畴 /1
- 1.2 煤化工发展简史 /2
- 1.3 我国煤化工发展概况 /4
- 参考文献 /6

第2章 煤及其基本性质 /8

- 2.1 煤的种类 /8
- 2.2 煤的生成和特征 /8
 - 2.2.1 主要成煤期和成煤植物 /8
 - 2.2.2 腐殖煤的生成和特征 /9
- 2.3 煤的岩相组成 /11
 - 2.3.1 宏观煤岩成分和
宏观煤岩类型 /11
 - 2.3.2 煤岩显微组分 /12
 - 2.3.3 煤岩组分性质及
煤岩学应用 /13
- 2.4 煤有机质的化学组成和结构 /14
 - 2.4.1 煤有机质的元素组成 /14
 - 2.4.2 煤有机质化学结构的
基本概念 /15
- 2.5 煤的一般性质 /18
 - 2.5.1 煤的工业分析与
元素分析 /18
 - 2.5.2 煤的空间结构性质 /24
 - 2.5.3 煤的溶剂抽提 /24
 - 2.5.4 煤的化学性质 /25
 - 2.5.5 煤的工艺性质 /27
- 2.6 煤的分类 /30
 - 2.6.1 煤的分类指标 /30
 - 2.6.2 中国煤炭分类方案 /31

- 2.6.3 国际煤炭分类方案 /32

参考文献 /33

第3章 煤的热解 /34

- 3.1 煤热解的化学基础 /34
 - 3.1.1 煤热解的反应历程 /34
 - 3.1.2 煤热解的影响因素 /36
 - 3.1.3 煤热解的动力学 /40
- 3.2 煤热解工艺 /44
 - 3.2.1 煤热解目标产品 /44
 - 3.2.2 煤热解产品的生成条件 /45
 - 3.2.3 煤热解工艺的实现 /46
 - 3.2.4 煤慢速热解工艺 /47
 - 3.2.5 煤快速热解工艺 /49
 - 3.2.6 煤热解工艺展望 /53

参考文献 /54

第4章 煤的焦化与炼焦化学产品回收 /56

- 4.1 炼 焦 /56
 - 4.1.1 焦 炭 /56
 - 4.1.2 煤在炭化室内的
成焦过程 /59
 - 4.1.3 现代焦炉 /63
 - 4.1.4 炼焦配煤及预处理技术 /73
 - 4.1.5 焦炉热工基础 /76
 - 4.1.6 炼焦新技术 /81
- 4.2 炼焦化学产品回收 /89
 - 4.2.1 炼焦化学产品的
组成和产率 /89
 - 4.2.2 炼焦化学产品的
回收流程 /89
 - 4.2.3 荒煤气初步净化 /90

4.2.4 氨与吡啶的回收 /91

4.2.5 粗苯回收与加工 /94

参考文献 /97

第5章 煤焦油加工 /99

5.1 煤焦油的来源与分类 /99

5.2 中低温煤焦油加工 /100

5.2.1 煤焦油的加工路线 /100

5.2.2 煤焦油加氢 /100

5.3 高温煤焦油加工 /115

5.3.1 煤焦油的化学组成 /115

5.3.2 煤焦油蒸馏 /118

5.3.3 煤焦油馏分加工 /120

5.4 煤焦油沥青加工 /124

5.4.1 沥青的种类与性质 /124

5.4.2 沥青改质 /125

5.4.3 延迟焦化 /125

参考文献 /126

第6章 煤的气化 /127

6.1 煤的气化原理 /127

6.1.1 气化基本化学反应 /127

6.1.2 气化反应热力学 /129

6.1.3 气化反应动力学 /131

6.1.4 气化方法与评价 /135

6.2 煤的气化工艺 /140

6.2.1 移动床气化工艺 /140

6.2.2 流化床气化工艺 /153

6.2.3 气流床气化工艺 /165

6.2.4 解耦气化工艺 /176

6.2.5 化学链气化工艺 /178

6.2.6 其他煤气化工艺 /186

6.2.7 煤气化工艺的比较 /186

6.3 煤气化工艺的应用 /187

6.3.1 煤气化煤气 /187

6.3.2 煤气化联合循环发电 /188

参考文献 /189

第7章 煤基合成气转化 /192

7.1 合成气的净化与调质 /192

7.1.1 工艺流程 /192

7.1.2 水煤气变换 /194

7.1.3 酸性气体脱除 /194

7.2 费托合成 /197

7.2.1 费托合成流程 /197

7.2.2 费托合成原理 /198

7.2.3 费托合成催化剂 /207

7.2.4 费托合成反应器 /211

7.2.5 费托合成工艺 /213

7.3 合成甲醇 /217

7.3.1 合成甲醇反应原理 /217

7.3.2 合成甲醇热力学分析 /218

7.3.3 合成甲醇催化剂 /220

7.3.4 合成甲醇反应器 /221

7.3.5 合成甲醇反应工艺 /222

7.4 甲醇制烃 /225

7.4.1 甲醇制烃基本原理 /225

7.4.2 甲醇制烃催化剂 /226

7.4.3 甲醇制汽油 /227

7.4.4 甲醇制烯烃 /229

7.4.5 甲醇制芳烃 /233

参考文献 /235

第8章 煤加氢液化 /237

8.1 煤加氢液化原理 /237

8.1.1 煤加氢液化反应 /237

8.1.2 煤加氢液化产物 /238

8.1.3 煤加氢液化
反应历程 /239

8.2 煤加氢液化影响因素 /241

8.2.1 原料煤 /241

8.2.2 溶剂 /242

8.2.3 气氛 /244

8.2.4 反应温度和反应压力 /244

8.2.5 催化剂 /245

- 8.3 煤加氢液化工艺 /248
- 8.3.1 煤加氢液化工艺流程 /248
- 8.3.2 煤加氢液化反应器 /251
- 8.3.3 德国煤加氢液化工艺 /254
- 8.3.4 美国煤加氢液化工艺 /259
- 8.3.5 日本煤加氢液化工艺 /263
- 8.3.6 煤-油共处理工艺 /264
- 8.3.7 煤加氢液化残渣的
分离与加工 /265
- 8.4 中国神华煤加氢液化工艺 /269
- 8.4.1 中国煤加氢液化
发展历史 /269
- 8.4.2 神华煤加氢液化
工艺开发过程 /269
- 8.4.3 神华煤加氢液化
工艺概述 /271
- 参考文献 /275
- 第9章 煤制甲烷 /277**
- 9.1 煤基合成气甲烷化制
合成天然气 /277
- 9.1.1 煤气化技术的选择 /277
- 9.1.2 合成气的甲烷化 /278
- 9.1.3 工艺案例 /284
- 9.2 煤加氢气化制合成天然气 /285
- 9.2.1 流化床工艺 /286
- 9.2.2 气流床工艺 /287
- 9.3 煤催化水蒸气气化制
合成天然气 /288
- 9.3.1 Exxon 催化气化工艺 /289
- 9.3.2 Bluegas 催化气化
工艺 /289
- 9.3.3 新奥科技催化气化
工艺 /290
- 9.4 煤解耦气化集成甲烷化制
合成天然气 /291
- 9.4.1 双流化床气化集成甲烷化制
合成天然气 /291
- 9.4.2 煤气化集成 CO₂ 吸收制
合成天然气 /292
- 参考文献 /294

绪 论

煤是全世界分布最广、储量最丰富的化石燃料。英国 BP 公司 2015 年公布:截止 2014 年底,世界煤炭可采储量为 8 915 亿吨,储产比为 110,远高于石油(52.5)和天然气(54.1)。

截止 2014 年底,我国统计的煤炭可采储量为 1 145 亿吨,占世界可采储量的 12.8%,位居世界第 3 位,而石油和天然气资源严重不足,可采储量分别只占世界可采储量的 1.1%和 1.8%。这一相对富煤、贫油、少气的能源结构决定了我国是目前世界上唯一以煤为主要能源的大国。

我国已经成为世界第一大能源生产国和消费国,同时也是世界第一大原油进口国。我国原油对外依存度 2009 年首次突破 50%,2013 年已高达 58%。我国天然气对外依存度 2014 年已达 32.2%。但是,我国的能源自给率仍然达到 90%,这归功于煤。2014 年我国的一次能源消耗构成中煤炭占 66.0%,预计今后会随核能和可再生能源的增加而逐渐降低,但在相当长的时期内煤作为主要能源的战略格局不会改变。

煤炭不仅是能源,而且是钢铁、建材和化工行业的主要原材料。为保障能源安全、促进经济发展,发展煤化工在我国具有重要的战略地位。

作为高碳资源、主要能源和化工原料,煤在造福人类的同时,也对环境和生命造成巨大的威胁。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 万吨,源于燃煤的比例分别为 85%和 60%,燃煤排放的 CO_2 和烟尘也分别占总排放量的 85%和 70%。2013 年,我国排放 CO_2 100 亿吨,超过美国和欧盟的总和,占世界总排放量的近 3 成。

因此,煤化工的发展应立足于高效、经济和环境友好的煤转化利用技术。

1.1 煤化工的范畴

煤化工是以煤为原料,经过化学加工使其转化为气体、液体、固体燃料和化学品的过程。典型的煤化工过程(图 1-1)主要是煤的热化学加工过程,如煤的热解[又称干馏,包括高温干馏(即炼焦)、低温干馏等]、气化、加氢液化等。煤化工产品的进一步加工,例如煤基合成气的化学转化,即一碳化工技术,也属于煤化工的范畴。

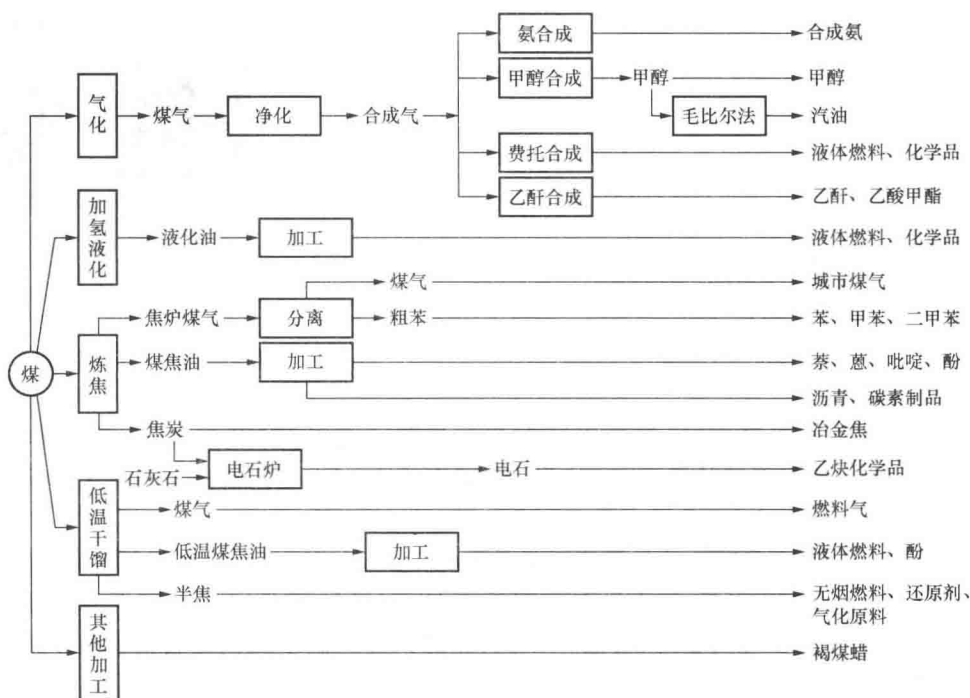


图 1-1 煤化工分类及产品示意图

煤化工生产技术中,炼焦是应用最早的工艺,至今仍然是煤化工的重要组成部分。炼焦用煤量占非燃料用煤量的 70% 以上。炼焦主要产品是高炉炼铁用焦炭,同时生产焦炉煤气、苯、萘、蒽、沥青以及碳素材料等产品。炼焦是多环芳烃最主要的来源。

煤的气化在煤化工中占有重要地位,用于生产各种燃料气和化工原料气(合成气和氢气等)。通过煤气化产生合成气的化学转化,可以合成替代天然气、液体燃料、甲醇、乙醛、低碳烯烃等多种产品,是现代煤化工的主要路线之一。

煤加氢液化又称直接液化,可以生产液体燃料(又称人造石油)和化学品。煤加氢液化油的组成以芳烃为主,与煤间接液化(即经由煤基合成气生产液体燃料和化学产品)产品形成互补,是石油的重要补充。

煤低温干馏是相对温和的生产过程。低温干馏焦油经分离和加氢可生产液体燃料和化学品;低温干馏半焦可作无烟燃料,或用作气化原料、发电燃料以及碳质还原剂等;低温干馏煤气可作燃料气。

1.2 煤化工发展简史

煤化工诞生于 18 世纪后半叶,19 世纪形成了完整的煤化工体系。进入 20 世纪,有机化学品多以煤为原料生产,煤化工成为化学工业的重要组成部分。20 世纪 50 年代后,化工用煤炭被大量廉价石油和天然气所取代。20 世纪 70 年代发生的世界石油危机,使人们重新认识到煤炭在能源结构中的地位,煤化工研究开始复兴。

煤化工始于煤的干馏。18 世纪初,由于工业革命的进展,炼铁用焦炭的需求大增,炼

焦工业应运而生,其标志是英国在1735年用焦炭炼铁获得成功。1763年出现了蜂窝式焦炉,其后炼焦工业在欧洲快速发展。19世纪70年代德国建成了化学产品回收焦炉,由煤焦油提取芳烃作为化工原料,形成了基于炼焦化工的有机化工体系。

1792年,苏格兰人默多克(William Murdoch)首先用铁甑干馏烟煤制备煤气用于照明。1812年,世界首家商业煤气生产厂在伦敦成立;次年,煤气灯照亮了泰晤士河上的威斯敏斯特大桥。1816年,美国巴尔的摩市建立了煤干馏工厂生产煤气。1840年,法国用焦炭制备的发生炉煤气用于炼铁。1873年,美国人 Thaddeus S. C. Lowe 发明了水煤气的生产方法(cyclic carbureted water gas process),利用水蒸气与红焦反应($C+H_2O \longrightarrow CO+H_2$)生产更便于照明和加热的水煤气。这项技术促使美国东海岸煤气厂的快速发展,也为后来的合成氨工业奠定了基础。

第二次世界大战前,煤化工在德国取得了全面快速发展。

1913年,德国 BASF 公司开展 CO 和 H_2 合成含氧化合物的研究,并与1923年建成世界首个年产3 000 t的甲醇生产厂。该工艺为高压合成法,所采用的锌铬催化剂沿用至今。

1913年,德国科学家柏吉斯(F. Bergius)发明了通过高压加氢由煤得到液体燃料的方法,为煤加氢液化技术奠定了基础。1927年,德国建成世界第一座年处理10万吨煤的煤加氢液化厂。1939年,煤加氢液化所得液体燃料的年产量达110万吨。

1923年,费舍尔(F. Fischer)和托罗普希(H. Tropsch)发明了由煤气化得到的合成气(CO 和 H_2)催化合成液体燃料的费托(FT)合成法,称为煤的间接液化工艺,这是最早的一碳化工技术。1936年,鲁尔化学公司实现常压费托合成工业化生产,年产液体燃料7万吨。1937年,中压费托合成开发成功。到1944年,德国共建有9套费托合成液体燃料的工厂,年产量达57.4万吨。在同一时期,日本、法国和中国也建有总计6套这样的装置,规模为34万吨/年。

1926年,世界第一套流化床煤气化装置——温克勒(Winkler)煤气化装置在德国投产。

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,经费托合成制取液体燃料,所得低温煤焦油经过简单处理,用作海军船用燃料,或经过高压加氢制取汽油和柴油,1944年低温焦油年产量达94.5万吨。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每年480万吨。

1936年,第一台鲁奇(Lurgi)气化炉在德国投产,用褐煤生产城市煤气。

1942年,德国 Heinrich Koppers 公司开发了 Koppers-Totzek(K-T)气化技术。1949年在法国建成第一套工业装置,生产合成气。后来的谢尔(Shell)干粉气流床煤气化技术是在 K-T 气化技术基础上发展起来的。

第二次世界大战后,由于大量廉价石油、天然气的开采,除了炼焦化学工业随钢铁工业的发展而不断发展外,工业上大规模由煤制取液体燃料的生产暂时中断。代之兴起的是以石油和天然气为原料的石油化工,煤在世界能源消耗构成中所占比例由65%~70%降至25%~27%。但南非却例外,由于其所处的特殊地理和政治环境以及资源条件,以

煤为原料合成液体燃料的工业一直在发展。1955年建成萨索尔一厂(SASOL-I)。1980年和1982年又相继建成二厂和三厂,这两个厂的液体燃料年生产能力为160万吨。

1973年由于中东战争爆发以及随之而来的石油危机,使得由煤生产液体燃料及化学品的办法又受到重视,欧美日等加强了煤化工的研究开发工作,其中美国开展了大量的基础研究和工艺开发试验。

在煤加氢液化技术方面,美国开发了溶剂精炼煤工艺(SRC-I和SRC-II)、埃克森溶剂供氢工艺(EDS)、氢煤法工艺(H-coal)、煤/油共炼工艺(coal/oil co-processing)和两段催化液化工艺(catalytic two-stage liquefaction)等。这些工艺的主要特点是液化工艺条件明显缓和,煤转化率和液化油产率显著提高,更加经济、节能和环保。

在合成气转化技术方面,美国Mobil公司1976年成功开发出用ZSM-5分子筛催化剂将甲醇转化成汽油(MTG)的方法。1985年在新西兰建成投产由天然气基合成气出发的甲醇制汽油工业装置,为煤基合成气的甲醇制汽油路线奠定了基础。

1983年,伊斯曼(Eastman)公司在田纳西州建成世界首套以煤化工路线合成醋酸和醋酐的装置,采用世界首套德士古(Texaco)水煤浆气化工业生产装置制合成气,再合成醋酸甲酯,进一步进行羰基化反应制成醋酐。该工艺具有较高的化学和能量利用效率,是煤制取化学品的一个成功范例。

1984年7月,世界第一个煤制甲烷工厂——美国大平原煤气厂正式投产,在煤制清洁能源替代天然气(SNG)方面发挥了先驱示范作用。

联合碳化物公司(UCC,1988年其分子筛研究部门并入环球石油公司)于1984年开发了SAPO-*n*系列分子筛。以SAPO-34为催化剂,环球石油公司(UOP)和挪威海德鲁公司(Norsk Hydro)合作开发了流化床甲醇制烯烃(MTO)工艺,即UOP/Hydro MTO工艺,1995年投运中试装置,所产乙烯、丙烯的总组成远高于石脑油裂解路线。

随着煤气化技术发展不断完善,一碳化工技术成为石油化工路线向煤化工路线转变的枢纽。

1.3 我国煤化工发展概况

煤化工在我国起步较晚,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,在石家庄建成了我国第一座现代化炼焦化学厂,满足了汉冶萍炼铁厂对焦炭的需要。1934年,上海建成煤气厂,用立式炉和增热水煤气炉生产城市煤气。

20世纪初曾在锦州和大连进行过煤液化实验,后因发现大庆油田而终止。由于20世纪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,自20世纪80年代又恢复了对煤液化技术的研究。

进入21世纪,随国力增强,我国逐渐成为世界煤化工发展的焦点。我国现代煤化工技术历经“九五”实验室研究、“十五”工程放大、“十一五”示范工程建设和运行,有的已达到商业运行水平,总体处于世界领先地位。

在煤炭间接液化方面,中国科学院山西煤炭化学研究所(山西煤化所)、兖矿集团上海兖矿能源科技研发有限公司、神华集团等分别开展了煤基费托合成油技术的研发。早在

“七五”期间,山西煤化所的煤基固定床费托合成汽油技术被列为国家重点科技攻关项目,“九五”期间又开发了费托合成浆态床工艺及催化剂,2002年建成1000吨/年煤间接液化装置,经多次运行取得成功。由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合作,建成一期工程规模为18万吨/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第一桶油。该项目产品主要为柴油、石脑油、LPG以及少量硫黄,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合作的16万吨/年合成油示范项目成功投产运行。

兖矿集团自2002年起开始研发费托合成油技术,开发出具有自主知识产权的煤基低温费托合成油技术,于2004年建成规模为5000吨(油品)/年的浆态床低温费托合成中试装置并投入了运行试验,2007年建成并投运了规模为5000吨(油品)/年的固定流化床高温费托合成中试装置,获得了完整的大型化高温费托煤液化装置设计的基础数据。以此技术为基础的陕西未来能源化工有限公司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。该项目采用浆态床费托合成反应器,年产柴油和石脑油100万吨,年耗煤约480万吨。

神华集团与浙江工业大学合作开发了新型费托合成催化剂。2013年9月,神华宁煤集团400万吨/年煤炭间接液化项目在宁东能源化工基地开工奠基。这是迄今为止世界上单体投资最多、装置规模最大的煤制油项目。

在煤直接液化(加氢液化)方面,煤炭科学研究总院贡献卓著。“十五”期间,煤炭科学研究总院、神华集团等单位在国家“863计划”支持下,完成了“煤直接液化高效催化剂”及“煤炭直接液化关键技术”研究,形成了具有自主知识产权的“神华煤直接液化工艺”。2004年8月,神华集团年产百万吨级油品煤直接液化示范工程开始建设,历时4年建成。该工程设计加工干煤6000t/d,生产液化油品1Mt/a,设计产品分布为液化石油气0.1Mt/a、石脑油0.25Mt/a、柴油0.7Mt/a。2008年12月30日第一次投煤试车成功。

我国天然气资源相对匮乏,对天然气这种清洁能源需求强烈,煤制天然气近年来获得了迅猛发展。目前获得国家核准的项目产能超过150亿立方米/年,包括庆华集团位于新疆伊宁的55亿立方米/年的项目、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40亿立方米/年的项目,以及汇能集团在内蒙古鄂尔多斯兴建的16亿立方米/年项目,总投资将近1000亿元。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10万吨、粗酚5.8万吨、硫酸铵19万吨以及硫黄11.4万吨等。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60万吨/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50万吨/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46万吨/年甲醇制丙烯项目。神华宁煤项目采用西门子GSP气化炉,日投煤量2000吨,合成气采用鲁奇低温甲醇洗涤后合成甲醇产量为167万吨/年,经鲁奇甲醇制丙烯工艺合成烯烃,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1500吨,合成气经林德低温甲醇洗后采用英国DAVY工艺合成甲醇产量为180万吨/年,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2800吨,合成气净化及甲醇和烯烃合成工艺与宁煤项目相同,采用陶氏工艺生产聚丙烯。

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2000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20万吨的内蒙古通辽“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,实现预期指标。2012年,金煤集团与河南煤化集团合作的两个20万吨/年煤制乙二醇项目投产,晋港合作的20万吨/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。

二甲醚作为一种重要的甲醇下游产品,主要用作冷却剂、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10万吨/年二甲醚的基础上建成100万吨/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20万吨/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40万吨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300万吨/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。

煤化工在我国的发展前景广阔。

参考文献

- [1] BP公司世界能源统计年评(BP Statistical Review of World Energy,2015). <http://www.bp.com/statisticalreview>.
- [2] 谢克昌,赵炜.煤化工概论[M].北京:化学工业出版社,2014.
- [3] Lowe T S C. Gas-cleaner;US,529,629[P]. 1894-11-20.
- [4] Li Yongwang, De Klerk A. Industrial Case studies [M]// Maitlis P M, De Klerk A. Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks. Berlin: Wiley-VCH

Verlag GmbH&Co. KgaA,2013.

- [5] 贺永德. 现代煤化工技术手册 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [6] 史士东. 煤加氢液化工程学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [7] 唐宏青. 煤化工新技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [8] 郭树才, 胡浩权. 煤化工工艺学 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [9] 王永刚, 周国江. 煤化工工艺学 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2014.
- [10] 张玉卓. 煤洁净转化工工程-神华煤制燃料和合成材料技术探索与工程实践 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2011.

煤及其基本性质

2.1 煤的种类

煤是由远古时代植物残骸在适宜的地质环境下经过漫长岁月的天然煤化作用而形成的生物岩。由于成煤植物和生成条件不同,煤一般可以分为三大类:腐殖煤、残植煤和腐泥煤。

由高等植物形成的煤称为腐殖煤;由高等植物中稳定组分(角质、树皮、孢子、树脂等)富集而形成的煤称为残植煤;由低等植物(以藻类为主)和浮游生物经过部分腐败分解形成的煤称为腐泥煤,包括藻煤、胶泥煤和油页岩。腐泥煤中藻煤和胶泥煤的区别是由于藻类在成煤过程中分解的程度不同造成的,藻煤主要由藻类构成,在显微镜下可以清楚地看出;胶泥煤是无结构的藻煤,不含任何可分辨的植物残体。油页岩是带有大量矿物质(矿物质含量40%以上)的藻煤。在自然界中分布最广、最常见的是腐殖煤,根据煤化程度由低到高,分为褐煤、烟煤及无烟煤三类。残植煤的分布则非常少,如中国云南省禄劝的角质残植煤,江西乐平、浙江长广的树皮残植煤等。藻煤和胶泥煤在山西浑源等地有少量存在。辽宁抚顺、广东茂名及吉林桦甸等地有丰富的油页岩资源。另外,还有主要由藻类和较多腐殖质所形成的腐殖腐泥煤,如山西大同、山东枣庄等地的烛煤,以及可用于雕琢工艺美术品的抚顺的煤精等。与腐殖煤相比,腐泥煤通常色泽偏暗,易燃,有机质的氢含量较高,低温干馏焦油产率较高。

煤具有多样性特征。生成煤的植物种类繁多,各类植物的有机族组成不同,而同一种植物各部分的有机族组成也不同。这种差异对植物残骸的分解、转化,以及生成煤的种类和性质影响极大。不仅如此,植物在成煤过程中经历的化学和物理化学作用也是千变万化的。

2.2 煤的生成和特征

2.2.1 主要成煤期和成煤植物

从植物残骸的堆积到煤层的形成,必须有适宜的气候、生物、地理和地质条件。在整个地质年代中,有三个主要的成煤期和相应的成煤植物:

(1)古生代的石炭纪和三叠纪,成煤植物主要是孢子植物;

(2)中生代的侏罗纪和白垩纪,成煤植物主要是裸子植物;

(3)新生代的第三纪,成煤植物主要是被子植物。

与此相对应的成煤的气候、地理和地质条件有:

(1)地上有均匀的温度和潮湿的气候,适宜于地上的植物一代一代地繁茂生长;

(2)地形的起伏形成大的沼泽地带,有利于植物群的发展及残体堆积在水中;

(3)地壳的运动与死亡植物堆积速度相适应,使之有可能保存植物残体,并转变沉积状态。

2.2.2 腐殖煤的生成和特征

1. 腐殖煤的生成

腐殖煤的生成过程分为由植物残骸转变为泥炭的泥炭化阶段和泥炭转变为褐煤、烟煤和无烟煤的煤化阶段。

(1)泥炭化阶段

堆积在沼泽中的植物残体,逐渐与空气隔绝而出现弱氧化环境和还原环境;植物残体在转变过程中分解出的气体、液体和细菌新陈代谢的产物促使沼泽中介质的酸度增加,抑制了好氧细菌、真菌的生存和活动;再加上植物中防腐和杀菌成分(如酚类)的逐步积累,不利于微生物的生存和活动。以上种种变化,促使厌氧细菌所参与的各种合成作用占主导地位,在泥炭中产生了新的物质。植物转变成泥炭后,蛋白质消失,木质素、纤维素等大为减少,产生了植物中原先没有的大量的腐殖酸(有时可高达40%)。

(2)煤化阶段

当在泥炭上面形成了岩石层顶板以后,成煤进入煤化阶段。这一阶段包括由泥炭变成褐煤—烟煤—无烟煤的整个阶段。这一系列变化是在不同深度的地壳内进行的,主要影响因素是地壳温度、压力和作用时间等。

煤化阶段包括成岩作用阶段和变质作用阶段。一般认为从泥炭转变为褐煤是成岩作用阶段,而从褐煤开始转变为更高级煤的阶段是变质作用阶段。

当地壳下沉的速度超过植物堆积速度时,则泥炭堆积停止,黏土、泥沙堆积在泥炭上面,在长期的地质因素作用(如风化、剥蚀、搬运、沉积和固结成岩等)下逐渐形成了顶板。受温度、顶板及顶板上泥土等的压力的影响,泥炭被压实、脱水、增碳,孔隙度减少并逐渐固结,由无定形物质逐渐转化为岩石状的褐煤,故称为成岩作用阶段。形成的褐煤不再含有大量未分解的植物组织及糖类组分,腐殖酸也大为减少,碳含量增加,氢、氧含量降低。

变质作用阶段,受温度、压力和时间的影响,煤化程度不断加深,最后得到无烟煤。一般认为温度是促使煤化程度加深的主要因素。根据热源及其作用方式,变质作用可划分为三种类型:深成变质作用、岩浆变质作用和动力变质作用。

深成变质作用是指煤在地面下较深处受地热和上覆岩系静压力的作用引起的煤的变质作用,随着煤的深度的增加,这种变质作用也更明显。这种作用对煤的影响最为广泛,因此也称为“区域变质作用”。

德国学者希尔特(Hilt)根据对德国鲁尔煤田、英国威尔士煤田和法国加莱煤田的研