

MEIHUAGONG KEPU ZHISHI

煤化工 科普知识

侯 侠 张伟伟 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

煤化工科普知识

侯 侠 张伟伟 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了煤化工的发展意义、发展历史及现状,煤的形成及性质等,同时向各位读者介绍了目前煤化工生产的各种工艺技术,如焦化技术、煤炭气化技术、煤气净化技术、煤炭液化技术以及煤制甲醇、煤制二甲醚、煤制烯烃、煤制醋酸等技术。

本书主要面向有兴趣了解煤化工生产的非煤化工专业的大中专毕业生、煤化工企业的经营管理人员。

图书在版编目(CIP)数据

煤化工科普知识 / 侯侠, 张伟伟主编. —北京:
中国石化出版社, 2013.8
ISBN 978-7-5114-2226-2

I. ①煤… II. ①侯… ②张… III. 煤化工—普及读物
IV. ①TQ53-49

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第156898号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制, 抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街58号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 6.75印张 172千字

2013年9月第1版 2013年9月第1次印刷

定价: 20.00元



前 言

本书结合中国煤化工发展的实际,简单地介绍了煤炭、煤焦化技术、煤炭气化技术、煤气净化技术、煤炭液化技术、甲醇生产技术、甲醚生产技术、醋酸生产技术、甲醇制烯烃技术、煤制天然气技术等的基本原理、流程、参数控制等内容。

本书包括 11 章。其中第一章绪论,主要介绍煤炭资源、煤化工范围和发展;第二章煤的形成与性质,主要介绍煤的生成、成分、分类、性质、分析等;第三章煤焦化技术,主要介绍煤焦化原理、设备、工艺、操作等;第四章煤炭气化技术,主要介绍煤炭气化基本原理,移动床、流化床、气流床的生产工艺及设备;第五章煤气净化技术,主要介绍煤化工企业煤气净化的主要方法;第六章煤炭间接液化,主要介绍原理、工艺、发展方向等;第七章煤炭直接液化,主要介绍煤直接液化的发展历史、生产原理、工艺流程等;第八章甲醇生产技术,主要介绍甲醇性质、用途、甲醇生产原理、生产工艺流程、甲醇操作等;第九章二甲醚生产技术,主要介绍二甲醚的性质、用途、甲醇生产原理、生产工艺流程及操作等;第十章甲醇制烯烃技术,主要介绍 MTO、MTP 等技术的原理、工艺等;第十一章主要介绍煤制天然气技术及醋酸生产技术。由于煤炭气化和煤炭液化工艺及甲醇生产技术在工业生产中应用广泛,故本书给予了较多篇幅。

本书由兰州石化职业技术学院侯侠(第一章~第五章、第十章)、张伟伟(第六章~第九章、第十一章)主编,全书由侯侠统稿。

由于编者水平有限,时间有限,书中疏漏之处在所难免,欢迎老师和读者批评指正。

目 录

第一章 煤化工简介	1
第二章 煤的形成与性质	6
第一节 煤的生成和成分	6
第二节 煤的分类	9
第三节 煤的性质	12
第四节 煤的分析	19
第三章 煤焦化技术	23
第一节 煤的干馏	23
第二节 焦炭	25
第三节 煤的焦化技术	33
第四章 煤炭气化技术	39
第一节 煤炭气化的概述	39
第二节 煤炭气化原理	43
第三节 煤炭气化技术——固定床（移动床）气化法	47
第四节 流化床气化法	57
第五节 气流床气化技术	67
第五章 煤气净化技术	84
第一节 煤气除尘	84
第二节 煤气脱硫	86
第六章 煤炭间接液化	100
第一节 煤炭间接液化的概述	100
第二节 煤炭间接液化的原理	106
第三节 F-T合成催化剂	109

第四节 F-T合成工艺	111
第七章 煤炭直接液化	117
第一节 煤炭直接液化的概述	117
第二节 煤炭直接液化原理	122
第三节 煤直接加氢液化的影响因素	128
第四节 煤炭直接液化工艺	132
第五节 合成工艺对比	139
第八章 煤制甲醇	143
第一节 甲醇概述	143
第二节 甲醇合成的基本原理	152
第三节 甲醇合成的催化剂	153
第四节 甲醇合成工艺	155
第五节 甲醇的精馏	162
第九章 煤制二甲醚	166
第一节 二甲醚概述	166
第二节 二甲醚的合成反应	171
第三节 二甲醚生产工艺	174
第十章 煤制烯烃	179
第一节 概述	179
第二节 甲醇制烯烃反应	183
第三节 甲醇制烯烃工艺	185
第四节 甲醇制烯烃工艺路线的选择	191
第十一章 煤化工的其他产品简介	193
第一节 煤制醋酸	193
第二节 煤制天然气	202
参考文献	208

第一章 煤化工简介

随着石油资源匮乏和国内石油供应不足,我国石油对外依存度逐渐增加(2010年石油对外依存度 53.79%,预测 2020 年石油对外依存度达 60%),同时由于我国的能源结构特点是多煤少油,因此煤化工越来越成为我国重要的能源基础,在中国能源、化工领域中占有越来越重要的地位,煤化工产业的健康发展对于降低我国石油对外依存度、保证国家能源安全都具有重要的战略意义。

煤化工行业是指所有以煤炭为原料的化学工业。按不同工艺路线可以分为煤焦化、煤气化和煤液化(图 1-1),按产品路线可以分为煤焦化-焦炭-电石、煤气化-合成氨、煤制醇醚、煤制烯烃、煤制油等。目前所说的煤化工包括煤焦化、合成氨制尿素等传统煤化工,也包括煤制醇醚、煤制烯烃和煤制油的新型现代煤化工。

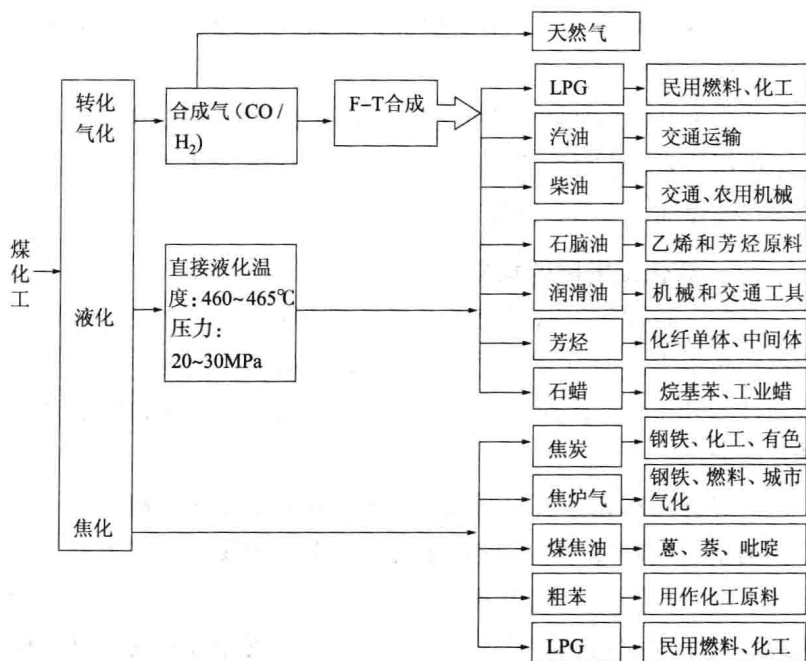


图1-1 煤化工的工艺路线

一、我国煤资源状况

我国已探明煤炭资源为 $1.02 \times 10^5 \text{Mt}$, 其中已查证资源 $6.8 \times 10^4 \text{Mt}$, 待查资源 $3.4 \times 10^4 \text{Mt}$ 。我国煤炭资源分布的自然特征有以下几点。

①从各主要聚煤期所形成的煤炭资源量看差别较大, 其中以侏罗纪成煤最多, 占总量的 39.6%, 以下依次为石炭二叠纪(在我国北方) 38.0%、白垩纪 12.2%、二叠纪(在我国南方) 7.5%、第三纪 2.3%、三叠纪 0.4%, 这与全球性主要聚煤期的储量分布基本一致。

②从地域上看煤炭资源相对比较集中。在全国形成几个重要的煤炭分布区, 主要有北方太行山到贺兰山之间包括晋、陕、蒙、宁、豫和新疆塔里木河以北, 以及南方川南、黔西、滇东的富煤区。在东西分布上, 大兴安岭 - 太行山 - 雪峰山一线以西地区, 已发现煤炭资源占全国的 89%, 而该线以东仅占 11%。东部资源贫乏的省区不可能就地解决缺煤问题, 对煤炭的需求必须靠调入解决。

③从煤的类型上看主要有褐煤、烟煤、无烟煤等, 但其数量和分布却极不均衡。

从井下开采出来经过简单处理的原煤主要用于直接燃烧、发电、化工应用等。其主要产品有精煤、型煤、水煤浆、煤气、电石、半焦、焦炭、煤焦油、人造石油等。

二、煤化工发展的意义

目前, 石油化工发展较快, 占据主导地位, 煤化工的工业生产所占比重不大。但石油储量有限, 按现在的开发速度, 石油使用年限估计为几十年, 因而迫使人们不得不寻求新的能源和化工原料来替代原油。

世界各国都充分认识到能源结构必须向多元化结构发展。中国石油消费已经超过日本, 仅次于美国, 近年来我国一直为解决缺油问题在努力。但是, 要想从根本上解决困境, 使经济实现可持续发展, 从能源安全和战略方面考虑, 必须根据我国资源分布的特点, 利用丰富的煤炭资源发展煤化工。

煤化工是以煤为原料,经过化学加工使煤转化为气体、液体、固体燃料以及化学品的过程。从煤的加工过程分,主要包括干馏(含炼焦和低温干馏)、气化、液化和合成化学品等。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。煤的气化在煤化工中占有重要地位,用于生产各种燃料气,是干净的能源,有利于提高人民生活水平和进行环境保护;煤气化生产的合成气是合成液体燃料等多种产品的原料。煤直接液化(煤高压加氢液化)可以生产人造石油和化学产品,在石油短缺时煤的液化产品将替代目前的天然石油。

煤化工生产的特点:①易燃、易爆、易中毒的物质多;②高温露天作业粉尘烟气多;③生产工艺条件苛刻;④生产规模的大型化和生产过程的自动化。

目前我国煤化工主要集中在煤焦油、合成氨和甲醇、煤制油、煤制烯烃等项目上。我国煤化工总体水平较低,当前主要存在如下不足:①高能耗、高污染、低效率、低效益;②煤化工气化技术进步缓慢;③低水平重复建设严重。

现代煤化工是属于技术密集型和投资密集型的产业,应采取最有利于提高经济效益的建设及运行方式。现代煤化工的发展要坚持一体化、基地化、集约化、大型化、现代化,真正转变经济增长方式。

三、煤化工发展简史

煤化工的发展始于18世纪后半叶,19世纪形成了完整的煤化工工业体系,进入20世纪,许多有机化学品多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。

1. 初创时期(18世纪后半叶~19世纪上半叶)

这一时期主要为冶金用焦和煤气的生产。

18世纪中叶,英国对炼铁用焦炭的需要量大幅度增加,炼焦工业应运而生。1763年发展了将煤用于炼焦的蜂窝式炼焦炉。

18 世纪末,煤用于生产民用煤气。1792 年苏格兰人 W·默多克用铁甑干馏烟煤,并将所得煤气用于家庭照明。1816 年美国巴尔的摩市建立了煤干馏工厂生产煤气,铁甑干馏煤的工业逐步得到发展。1840 年法国用焦炭制取发生炉煤气,用于炼铁。1875 年美国生产增热水煤气用作城市煤气。

1920~1930 年间,煤低温干馏发展较快。1934 年在中国上海建成拥有直立式干馏炉和增热水煤气炉的煤气厂,生产城市煤气。

2. 全面发展时期(19 世纪 30 年代~19 世纪 50 年代)

第二次世界大战前夕及大战期间,煤化工取得了全面而迅速的发展。纳粹德国大规模开展由煤制取液体燃料的研究工作,并进行工业生产。1923 年发明了由一氧化碳加氢合成液体燃料的费托合成法,1933 年开始投入工业生产。

1931 年 F·柏吉斯由于成功地将煤直接液化制取液体燃料而获得诺贝尔化学奖。应用此种方法制得的液体燃料于 1939 年已达到 1.10Mt。第二次世界大战末期,德国用加氢液化方法使由煤及煤焦油年生产的液体燃料达 4Mt,煤基液体燃料总量已达每年 4.8Mt。与此同时,工业上还从煤焦油中提取各种芳烃及杂环有机产品来生产染料、炸药等。此外,以煤为原料制取碳化钙生产乙炔,从而以乙炔为原料的化学工业也获得发展。

3. 萧条时期(第二次世界大战后~20 世纪 80 年代)

第二次世界大战后,由于大量廉价石油和天然气的开采,工业上大规模由煤制取液体燃料的生产暂时中止,不少工业化国家用天然气代替了民用煤气,以煤为基础的乙炔化学工业的地位大大降低。而南非由于其所处的特殊地理和政治环境以及资源条件,一直在发展煤基液体燃料工业。1955 年 Sasol-I 费托合成法工业装置建成;1977 年开发了大型流化床反应器,并先后开发 Sasol-II、Sasol-III;1982 年相继建成两座规模为年产 1.6Mt 的人造石油生产工厂。

4. 技术开发时期

1973 年中东战争以及石油的不断涨价，使由煤生产液体燃料及化学品的方法又重新受到重视并取得了一定的进展。

在煤直接液化的方法中发展了氢煤法、供氢溶剂法（EDS）和溶剂精炼煤法（SRC）等；在煤间接液化法中发展了 Sasol 法，将煤气化制得合成气，再经合成制取发动机燃料；亦可将合成甲醇再转化生产优质汽油，或直接作为燃料甲醇使用。

第二章 煤的形成与性质

煤是由多种元素和多种复杂的有机物组成的混合物，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成的固体有机可燃矿产。

第一节 煤的生成和成分

一、生成煤的物质

煤是由泥炭或腐泥转变而来的。泥炭主要是高等植物遗体在沼泽中经过生物化学作用而形成的一种松软有机质的堆积物。

泥炭的形成是一个复杂的生物化学变化过程。通常在低洼积水的沼泽里，植物经历了繁殖、死亡期后堆积于沼泽的底部，在厌氧细菌的作用下，形成了各种较简单的有机化合物及其残余物，这一氧化分解过程称为腐殖化作用。此后，被分解的植物遗体被上层新的植物不断覆盖，转到沼泽较深部位，从而由氧化环境转入弱氧化甚至还原环境中。在缺氧条件下，原先形成的有机化合物发生复杂的化学合成作用，转变为腐殖酸及其他合成物，从而使植物遗体形成一种松软有机质的堆积物，聚积成泥炭层。

腐泥的形成过程与泥炭不同。低等植物和浮游生物在繁殖、死亡后，遗体堆积在缺氧的水盆地的底部，主要是在厌氧细菌参与下进行分解，再经过聚合和缩合作用，便形成暗褐色和黑灰色的有机软泥——腐泥层。表 2-1 可以表明泥炭和腐泥的主要区别。

表2-1 泥炭和腐泥的主要区别

比较项目	泥炭	腐泥
原始质料	高等植物	低等植物和浮游生物
宏观特征	褐色、黑褐色松软有机质堆积物	暗褐色和黑灰色有机软泥
元素组成特征	氢含量较低, 碳含量较高, H/C原子比值较低	氢含量高, 氧含量低, H/C原子比值高
有机组成特点	富含腐殖酸	富含沥青质
工艺性质	焦油产率较低	焦油产率高
形成过程	先受到氧化分解, 后在厌氧条件下由合成作用形成	在厌氧细菌作用下, 经过分解、聚合与缩合作用形成

二、煤的生成过程

泥炭或腐泥不断被上层沉积物覆盖, 埋藏到一定深度经受压力、温度等作用, 发生了新的一系列物理化学变化。在这个过程的早期阶段, 进行的是成岩作用, 它使泥炭转变成褐煤, 腐泥转变成腐泥褐煤; 后期则受变质作用的影响, 使褐煤转变成烟煤或无烟煤, 腐泥褐煤转变成腐泥烟煤或腐泥无烟煤。成煤和变质作用总称为煤化作用。

根据原始植物质料和聚积环境的不同可将煤细分为三大类。

- ①腐殖煤类其前身是高等植物遗体在沼泽中形成的泥炭。
- ②腐泥煤类其前身是低等植物遗体在湖泊等水体中形成的腐泥。
- ③腐殖腐泥煤类成煤的原始质料兼有高等植物和低等植物, 聚积环境介于前两类之间的过渡情况。

从植物死亡、堆积、埋藏到转变成煤要经过一个演变过程, 这个过程称为成煤过程。不同的成煤物料, 经历不同成煤过程, 出现了各具特性(指物理、化学、煤岩和工艺性质)的不同类别的煤炭, 见表2-2。

表2-2 成煤过程的转变特征

成煤序列	植物 → 泥炭 → 褐煤 → 烟煤 → 无烟煤		
转变条件	水中、细菌数千到数万年	地下（不太深）数百万年<60~70℃	地下（深处）数千万年以上<220℃
主要影响因素	氧供应状况生化作用	压力（加压失水）物化作用为主	温度、压力、时间化学作用为主
转变阶段	第二阶段煤化阶段		
	第一阶段 泥炭化阶段	成岩分阶段	变质分阶段 深成变质作用、岩浆变质作用、动力变质作用
化学示性式	$C_{17}H_{24}O_{10} \xrightarrow[-CO_2]{-3H_2O} C_{16}H_{18}O_5 \xrightarrow{-2H_2O} C_{16}H_{14}O_3 \xrightarrow{-CO_2} C_{15}H_{14}O \xrightarrow[-H_2O]{-2CH_4} C_{13}H_4$		

在自然界中储量最大、分布最广的要数腐殖煤，它又可分为陆殖煤和残殖煤。陆殖煤是由植物中的纤维素和木质素等主要组分形成的，通常讲的煤大都是指腐殖煤中的陆殖煤。残殖煤是由植物中含量较少，但在成煤初期最不易被微生物分解的组分形成的，所以单独的残殖煤很少，多以薄层或透镜体夹在陆殖煤中。我国江西乐平和浙江长广煤田有典型的树皮残殖煤，云南禄劝泥盆纪地层中有典型的角质残殖煤，大同煤田发现有少量孢子残殖煤夹层。

自然界中储量很少的是腐泥煤和石煤。它们由低等植物包括藻类植物形成，这些植物无根、茎、叶器官的分化，是地球上最早出现的生物，种类达两万种以上，但数量少，是造成腐泥煤储量低的原因。

腐殖煤和腐泥煤的主要特征见表 2-3。

表2-3 腐殖煤和腐泥煤的主要特征

特征	腐殖煤	腐泥煤
颜色	褐色或黑色，多数为黑色	多数为褐色
光泽	光亮者居多	暗
用火柴点燃	不燃烧	能燃烧，有沥青气味
氢含量/%	<6	>6
低温干馏焦油产率/%	<20	>25

第二节 煤的分类

煤的种类很多，它们的不同性质决定了不同的加工转换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映煤的煤化程度和工业性质等。

我国现行的煤炭分类首先根据煤化程度，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。按成煤原始物质的不同，可分为腐殖煤、腐泥煤、腐殖腐泥煤和残殖煤等。煤的种类不同其成分组成与质量不同，发热量也不相同，见图 2-1 所示。

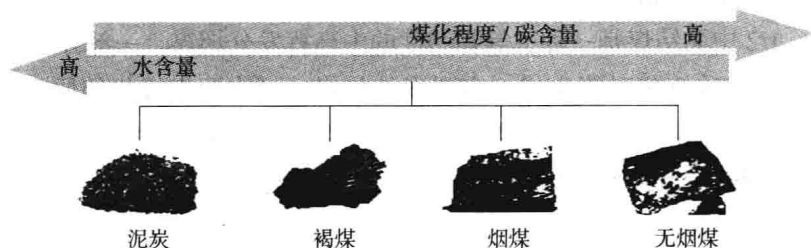


图2-1 腐殖煤的分类

1. 褐煤

褐煤是未经变质的煤，外似朽木内含原生腐殖酸。其主要特点

是含水多、密度小、热量低,可制取活性炭、硫化煤、褐煤蜡、腐殖酸、腐殖酸铵肥料和其他化工产品。

2. 长焰煤

长焰煤是变质程度最低的煤,无黏结性和结焦性,主要用作燃料。经低温干馏可制半焦、煤气、焦油,造气后可制合成氨等。

3. 不黏结煤

不黏结煤是一种在成煤初期已经受到相应氧化作用的低变质程度到中等变质程度的烟煤,加热时基本上不产生胶质体。煤的水分大,有的还含有一定的次生腐殖酸,含氧量较多,有的高达 10% 以上。“香砒子”煤产于宁夏银川黄河东岸的宁东煤田,属低灰、特低硫、特低磷、高化学活性的不黏结煤,良好的动力用煤和化工原料。

4. 弱黏结煤

弱黏结煤是一种黏结性较弱的从低变质程度到中等变质程度的烟煤,加热时产生较少的胶质体。单独炼焦时有的能结成强度很差的小焦块,有的则只有少部分凝结成碎焦屑,粉焦率很高。主要用作造气、燃料和配焦。低硫、低灰、低磷的弱黏结煤,是全国最主要的优质动力煤。

5. 1/2 中黏结煤

1/2 中黏结煤是一种中等黏结性的中高挥发分烟煤。一部分中黏结煤在单独炼焦时能生成一定强度的焦炭,可作配煤炼焦的原料;黏结性较弱的另一部分中黏结煤单独炼焦时,生成的焦炭强度差,粉焦率较高。因此,这种煤可作气化用煤或动力用煤,在配煤炼焦时也可适当配入。

6. 气煤

气煤是炼焦煤种之一,黏结性中等偏下,主要用作配煤炼焦。气煤炼焦易推焦,煤气产率和焦化产品收率高。而缺点是纵纹多,细长易碎,气煤单独捣固炼焦可供化工工业使用。

7. 气肥煤

气肥煤是一种挥发分和胶质层都很高的强黏结性肥煤类，有的称为液肥煤。炼焦性能介于肥煤和气煤之间，单独炼焦时能产生大量的气体和液体化学产品。气肥煤最适合于高温干馏制造煤气，也可用于炼焦配煤，以增加化学产品产率。

8. 1/3 焦煤

1/3 焦煤是新煤种，它是中高挥发分、强黏结性的一种烟煤，是介于焦煤、肥煤、气煤三者之间的过渡煤。单独炼焦能生成熔融性较好、强度较高的焦炭。焦炭的抗碎强度接近肥煤生成的焦炭，焦炭的耐磨强度又明显高于气肥煤的气煤生成的焦炭。

9. 肥煤

肥煤是炼焦用煤的一种，用肥煤炼出的焦炭横裂纹多，焦根部峰焦多，易碎，但肥煤的黏结力很强，能与黏结力弱的煤搭配后炼出优质焦煤，故称肥煤为“配焦煤之母”。

10. 焦煤

焦煤是炼焦用煤中的主焦煤，变质程度中等，结焦性和黏结性最佳。利用焦煤炼焦，可得到焦炭、焦油和焦炉气。焦炭除供给高炉炼铁外，还可造气和电石。而焦油和焦炉气可作为燃料，还能提炼数十种化工产品。

11. 瘦煤

瘦煤是具有中等黏结性的低挥发分炼焦煤。炼焦过程中能产生相当数量的胶质体，单独炼焦时能得到块度大、裂纹少、抗碎强度较好的焦炭，但其耐磨强度较差，用于配煤炼焦。高灰瘦煤用作动力煤。

12. 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，