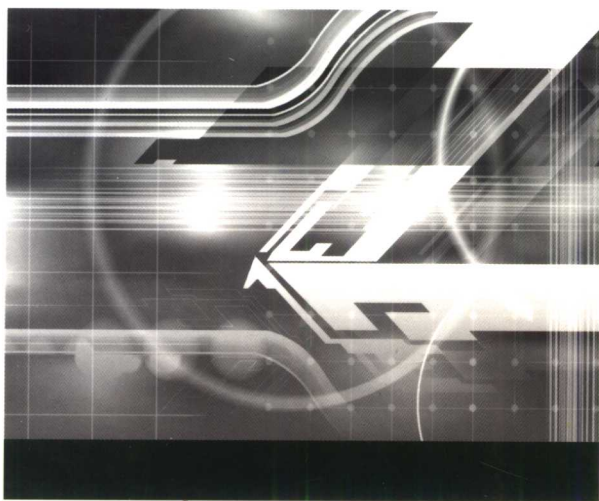


煤清洁转化新技术丛书

煤液化技术

高晋生 张德祥 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

煤清洁转化新技术丛书

煤 液 化 技 术

高晋生 张德祥 编著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

煤液化技术/高晋生, 张德祥编著. —北京: 化学工业出版社, 2005.2

(煤清洁转化新技术丛书)

ISBN 7-5025-6508-6

I. 煤… II. ①高…②张… III. 煤液化 IV. TQ529

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 137191 号

煤清洁转化新技术丛书

煤液化技术

高晋生 张德祥 编著

责任编辑: 辛 田

责任校对: 顾淑云 边 涛

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 15¼ 字数 410 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6508-6/TQ·2137

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

我国是以煤炭为主要一次能源的国家，煤炭的转化利用是国家经济发展的重要支柱。而我国目前的煤炭转化过程普遍存在效率低、污染严重等问题，要实现全面、协调、可持续发展，必须大幅度提高煤炭转化的效率、并大幅度降低污染物排放，即洁净煤技术。除此之外，我国目前对进口石油的依存度高达40%以上，在国际局势复杂多变的形势下，依靠煤液化技术降低对进口石油的依存度是一条有效的途径。

洁净煤技术的范畴非常广泛，从前处理，过程中处理到后处理都有许多核心技术。其中大规模煤气化技术、煤液化技术、煤气化多联产技术和煤气净化技术是洁净煤技术发展核心技术和研究热点，这些技术的突破将带动化工、电力、煤炭等行业的发展，具有影响全局的作用。

目前这几方面技术的研究、开发和应用得到了世界各国的广泛重视，尤其是美国、日本等发达国家更是投入巨资进行研究开发。我国近几年来也非常重视这几项技术的研究、开发和推广应用，并取得了长足的进步。国家已将这些技术的研发及产业化列为“十五”乃至国家中长期科技发展规划，是未来二十年能源技术领域的主要研究方向。国内化工、电力、煤炭等行业也纷纷进行这些技术的应用、示范。国内已形成了对这些技术的巨大需求，但国内目前系统地介绍这方面技术的书籍较少，包含近几年发展动向内容及最新研究成果的书籍更少。因此，正是在这样一个国内外背景下，化学工业出版社组织编写、出版了“煤清洁转化新技术丛书”。该丛书重点介绍大规模煤气化技术、煤液化技术、煤气化多联产技术和煤气净化技术的基本原理、最新发展及工程应用，力求对读者在学

术探索、工程实践和技术决策方面有所帮助。

本丛书共四分册，包括：

《大规模煤气化技术》主要介绍能够大型化的煤气化技术，重点在于法进料气流床气化和水煤浆进料气流床气化和大型流化床气化炉，介绍其技术原理和工程应用实例，为国内大型煤气化工程提供技术支持，也为广大读者介绍目前主流方向的煤气化技术。

《煤液化技术》主要以介绍直接液化和间接液化技术原理及示范工业装置为重点，突出示范装置和工业装置中的运行情况，并给予分析讨论。

《基于煤气化的多联产技术》主要介绍煤气化与联合循环发电、制液体燃料、制化工原料、 CO_2 脱除、制 H_2 、燃料电池发电等技术的综合系统的工艺原理及应用，该系统能达到综合利用效率高、污染排放少，甚至零排放。

《煤气净化技术》本书较为详细地介绍了煤气常温净化工艺和煤气高温净化技术的原理、现状、应用及发展趋势，使读者能更细致地了解这些技术并指导工程实践。

本丛书由长期从事煤化工领域的专家组织编写，内容具有很强的实用性、先进性。相信本套丛书的出版会对我国从事煤化工及相关领域的科研技术人员起到一定启发及指导帮助作用。

许世森

2005. 1

前 言

我国有丰富的煤炭资源，煤炭产量和消费量均居世界首位。在石油消费量和进口量不断增加的形势下，大力开发以煤代油和以煤造油技术，保证能源安全，是我国当前的一项重要而紧迫的任务。根据这一社会经济和科学技术的重要需求，特编写此书。

全书共分3章，第1章引论，包括世界和我国能源形势、发动机燃料、煤和石油化学的有关基础，煤制合成气和制氢等；第2章煤直接液化技术，包括煤直接液化技术沿革、液化化学、催化剂、工艺、初级产物及提质加工、关键设备、重要工程问题和技术经济分析等；第3章煤间接液化技术，包括技术发展沿革、FT合成原理——化学反应、热力学、动力学和合成产物，催化剂，合成工艺，工程化问题，技术经济分析，合成二甲醚、醇类燃料和碳化工重要产品等。我们对迄今为止的大量资料做了深入广泛的调研与分析，结合自己长期从事煤液化研究与开发的体验与成果，理出了一条从化学—工艺—工程—技术经济的主线。如果说本书有什么特色的话，这正是特色所在。

本书第1章和第3章由高晋生执笔，第2章由张德祥执笔，全书由高晋生统稿。书稿打印得到常鸿雁和王锦平博士等的帮助，特致谢忱。

由于现代煤液化工业尚未形成较大规模，以及技术保密的原因，故缺少工艺和工程数据。加之作者水平和时间有限，本书肯定有不足之处，敬请专家、同行和读者指正。

编者

2004. 8

目 录

第1章 引论	1
1.1 我国能源状况与安全分析	1
1.1.1 能源状况分析	1
1.1.2 我国石油的需求与安全	4
1.2 发动机燃料	7
1.2.1 概论	7
1.2.2 汽油	9
1.2.3 柴油	16
1.2.4 喷气燃料	21
1.3 煤液化用原料煤	25
1.3.1 成煤过程和煤的分类	25
1.3.2 煤的基本分析指标	29
1.3.3 煤的化学结构	38
1.3.4 煤的若干物理和物理化学性质	42
1.3.5 煤的若干化学性质	48
1.4 石油化学与加工	57
1.4.1 原油的组成	57
1.4.2 原油的化学分类和评价	63
1.4.3 石油炼制概要	68
1.5 合成气的生产	91
1.5.1 煤气化制合成气	91
1.5.2 由天然气生产合成气	100

1.5.3	由焦炉气和炼油厂干气生产合成气	105
1.5.4	原料气和粗合成气的净化	107
1.6	制氢	112
1.6.1	制氢工艺分类	112
1.6.2	由合成气制氢	113
1.6.3	从富氢气体分离回收氢	115
	主要参考文献	122
第2章	煤直接液化技术	123
2.1	煤直接液化技术沿革	123
2.1.1	煤炭液化概述	123
2.1.2	国外煤炭直接液化技术沿革	125
2.1.3	中国煤炭直接液化技术开发概况	129
2.2	煤直接液化化学	130
2.2.1	煤加氢液化过程中的化学反应	130
2.2.2	煤炭加氢液化的实验研究方法	135
2.2.3	煤加氢液化的反应历程	137
2.2.4	煤加氢液化反应动力学	141
2.2.5	煤加氢液化的影响因素	146
2.3	直接液化催化剂	162
2.3.1	概述	162
2.3.2	煤加氢液化催化剂种类	167
2.3.3	催化剂在煤加氢液化中的作用	178
2.3.4	影响催化剂活性的因素	180
2.3.5	液化粗油提质加工催化剂	184
2.3.6	催化剂生产	187
2.4	煤直接液化工艺	195
2.4.1	煤加氢液化工厂工艺流程简述	197
2.4.2	煤直接催化加氢液化工艺	206

2.4.3	煤加氢抽提液化工工艺	218
2.4.4	俄罗斯低压加氢液化工工艺流程	233
2.4.5	煤油共炼 (COP) 工艺	235
2.4.6	中国神华煤直接液化工工艺	237
2.5	煤直接液化初级产品及其提质加工	238
2.5.1	煤直接液化初级产品 (液化粗油) 的性质	238
2.5.2	液化粗油的提质加工化学	247
2.5.3	液化粗油的提质加工工艺	261
2.6	煤直接液化的关键设备和若干工程问题	268
2.6.1	煤浆预热器	268
2.6.2	反应器	278
2.6.3	高温气体分离器	292
2.6.4	高压低温分离器	294
2.6.5	高压换热器	294
2.6.6	加氢设备的主要损伤形式	297
2.6.7	催化剂	298
2.6.8	液化残渣分离和高效利用	301
2.6.9	磨损与堵塞	305
2.6.10	工程设计需要一些数据	305
2.7	煤直接液化技术经济分析	311
2.7.1	煤直接液化技术分析	312
2.7.2	经济性	316
主要参考文献		323
第3章 煤间接液化技术		327
3.1	煤间接液化的历史与现状	327
3.1.1	煤间接液化的历史	327
3.1.2	间接液化的现状和技术发展	329
3.2	费托合成的原理	331

3.2.1	费托合成反应	331
3.2.2	费托合成反应的热力学分析	333
3.2.3	反应机理	342
3.2.4	产物分布	348
3.2.5	FT 合成动力学	353
3.2.6	FT 合成的影响因素	360
3.3	FT 合成催化剂	370
3.3.1	工业催化剂简介	370
3.3.2	FT 合成催化剂的组成和功能	374
3.3.3	FT 合成催化剂的制备	378
3.3.4	FT 合成催化剂的失活、中毒和再生	381
3.3.5	新催化剂的研究与开发	383
3.4	FT 合成工艺与产品	384
3.4.1	Sasol 公司的有关情况	384
3.4.2	合成工艺	390
3.5	FT 合成工程化中的若干问题	403
3.5.1	FT 催化合成反应器	404
3.5.2	反应器床层温度与热传递	410
3.5.3	间接液化的技术经济分析	414
3.6	由 CO 和 H ₂ 合成甲醇和低碳混合醇	417
3.6.1	低碳醇的性质和用途	417
3.6.2	低碳醇合成的化学原理	419
3.6.3	合成低碳醇的催化剂	422
3.6.4	低碳醇合成工艺	424
3.7	由 CO 和 H ₂ 合成二甲醚	427
3.7.1	二甲醚的性质与用途	427
3.7.2	合成气直接合成二甲醚的原理	430
3.7.3	一步法合成二甲醚的生产工艺	436

3.7.4 二甲醚经济	439
3.8 MTG 技术	442
3.8.1 甲醇转化为烃类的化学原理	443
3.8.2 催化剂	447
3.8.3 甲醇制汽油的工艺	450
3.8.4 甲醇制烯烃 (MTO)	456
3.9 碳一化学其他产品和发展前景	459
3.9.1 甲醇羰基化制醋酸/醋酐	460
3.9.2 其他碳一化工产品	464
主要参考文献	471

第 1 章 引 论

1.1 我国能源状况与安全分析

资源、环境和人口是当前困扰人类社会发展的三大突出问题，这三大问题与能源都有密切关系。能源本身就是资源，而且是重要资源；能源大量和非洁净的消费造成了环境的破坏；人口的增长势必增加对能源的需求。我国是一个煤炭储量丰富而石油和天然气相对贫乏的国家。迄今为止，我国能源一直是以煤为主的多元化结构。预计在今后相当长的一段时间内，这一格局也不会改变。利用我国丰富的煤炭资源，实施“以煤代油”和“以煤造油”是优化终端能源，实现石油供应多元化和保证能源安全的重大决策，符合我国国情和可持续发展的需要。因此，煤液化技术的开发和产业化具有重要意义。

1.1.1 能源状况分析

1.1.1.1 世界一次能源消费

一次能源主要包括石油、天然气、煤、核电和水电，其中前三者又称化石燃料。全世界消费总量 2001 年已达到 91 亿吨（油当量），其中石油所占比例最高，为 38.5%，煤和天然气以很接近的比例分居第二、三位（表 1-1）。美国的能源消费量最大，占全世界消费总量的 24.5%，其能源结构与全世界平均结构十分接近。俄罗斯的特点是天然气消费比例极高，达到 55%。我国则以煤为主，煤占 62%，世界上其他以煤为主要能源的国家还有澳大利亚、

波兰和印度。

表 1-1 2001 年世界及部分国家一次能源消费结构

国 家	总消费量/百万 吨油当量	石油/%	天然气/%	煤/%	核电/%	水电/%
美国	2237.3	40.0	24.8	24.8	8.2	2.2
中国	839.7	27.6	3.0	62.0	0.5	6.9
俄罗斯	643.0	19.0	55.3	17.8	4.8	3.1
日本	514.5	48.0	13.8	20.0	14.2	4.0
德国	335.2	39.3	22.3	25.2	11.5	1.7
印度	314.7	30.9	7.5	55.1	1.4	5.1
加拿大	274.6	32.1	23.8	10.5	6.3	27.3
法国	256.4	37.4	14.3	4.2	37.0	7.1
英国	224.0	34.0	38.3	18.0	9.1	0.6
南非	109.9	34.7	18.5	43.3	—	3.5
澳大利亚	107.0	21.5	—	75.3	2.4	0.8
波兰	87.7	21.7	11.6	61.6	—	1.1
世界总计	9124.8	38.5	23.7	24.7	6.6	6.5

1.1.1.2 世界化石燃料剩余可采储量

世界石油和天然气资源分布极不匀称，多集中于中东地区和俄罗斯，而煤炭资源分布相对讲比较均匀。表 1-2 为 2001 年年初公布的世界化石燃料剩余可采储量。

由表 1-2 可见，世界化石燃料剩余可采储量中煤炭最多，其次是天然气和石油。煤炭储量最丰富的 10 个国家基本上也是人口大国，各大洲中除南美洲外都有分布。石油含量最丰富的前 5 个国家在中东地区，约占全世界剩余可采储量 2/3，第 6~10 名分散在南、北美洲、亚洲和非洲。天然气储量最丰富的国家为俄罗斯，占全世界的份额达到 32%，第 2~5 名在中东地区，如再加上伊拉克，它们所占全世界的比例合计达到 33%。可见，中东地区为世界上能源最丰富的地区，其石油和天然气的储采比都在 100 以上。我国煤炭居世界第 3 位，剩余可采储量这里为 1145 亿吨，而根据我国地质部门的数据，至 1999 年底，我国累计探明储量为 10018 亿吨，故潜力很大。我国石油和天然气可采储量分别为 33 亿吨和

1.37 万亿立方米，其储采比都低于世界平均水平。

表 1-2 2001 年年初公布的世界化石燃料剩余可采储量

世界或国家	煤		世界或国家	石油		世界或国家	天然气	
	储量/亿吨	储采比		储量/亿吨	储采比		储量/万亿立方米	储采比
世界	9842.1	227	世界	1421	39.9	世界	150.19	61.0
1. 美国	2266.4	253	1. 沙特阿拉伯	358	81.1	1. 俄罗斯	48.14	83.7
2. 俄罗斯	1570.1	>500	2. 伊拉克	151	>100	2. 伊朗	23.0	>100
3. 中国	1145.0	116	3. 科威特	133	>100	3. 卡塔尔	11.15	>100
4. 澳大利亚	904	297	4. 阿联酋	126	>100	4. 阿联酋	6.10	>100
5. 印度	747.3	223	5. 伊朗	123	65.7	5. 沙特阿拉伯	6.05	>100
6. 德国	670.0	333	6. 委内瑞拉	111	66.4	6. 美国	4.74	8.7
7. 南非	533.3	247	7. 俄罗斯	67	20.6	7. 阿尔及利亚	4.52	50.6
8. 乌克兰	343.6	423	8. 墨西哥	40	23.5	8. 委内瑞拉	4.16	>100
9. 哈萨克斯坦	340.0	455	9. 利比亚	39	55.3	9. 尼日利亚	3.51	>100
10. 波兰	143.1	88	10. 美国	37	10.4	10. 伊拉克	3.11	>100

1.1.1.3 煤炭的地位、问题和对策

煤是地球早期的太阳能，是宝贵的有机碳资源。目前全球探明的煤炭剩余可采储量约 1 万亿吨，储采比 227。20 世纪 90 年代以来，世界煤炭年产量徘徊于 44~48 亿吨之间，在世界一次能源生产和消费总量中占 25%~30%，仅次于石油。煤炭仍是世界经济发展的重要支柱之一，燃煤电站提供世界电力的 50%。除电力外，钢铁、化工和建材等也离不开煤炭。煤炭生产是世界各主要产煤国家就业和社会稳定的重要保障，每年可提供大约 1200 万就业岗位。在美国每一个煤炭就业岗位可为社会提供 7 个新的就业机会。

在二次世界大战前，煤炭不管作为能源还是化工原料都处于主宰地位。那时煤化工既是化学工业的开路先锋，也是主要基础。

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 Fischer 教授说了这样一段话：“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”。这一指导思想在德国在煤化工研究与开发方面的大量实际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，时至今日这一段话并未过时，仍有很强的针对性与时效性。2000 年前后我国煤炭提供 75% 的燃料，75% 的电力和 60% 的化工原料，可见其地位非同小可。问题是我国煤炭的利用方式至今主要是用于锅炉和窑炉直接燃烧（占 84%）。由于技术和装备落后，故能源利用率低，并造成环境污染，煤炭是我国大气污染的主要污染源。据 2002 年中国环境状况公报，全国废气中 SO_2 排放总量为 1926.6 万吨，其中工业来源 1562.0 万吨，煤炭约占 75%；废气烟尘排放总量 1012.7 万吨，其中工业来源 804.2 万吨，煤炭约占 65%。由于大气中 SO_2 超标致使长江以南、青藏高原以东地区和四川盆地酸雨控制区内 109 个监控城市中有 101 个出现酸雨，比例高达 92.7%。为此我国政府将推广“洁净煤技术”列入“21 世纪议程”，大力加强燃煤烟气的净化，明显增加了有关煤炭高效洁净转化技术的研究，开发和产业化经费投入，并在“两控区”（ SO_2 控制区和酸雨控制区）采取针对措施，改善大气环境，至今已取得初步成效。通过直接液化和间接液化制取发动机燃料油是洁净煤技术之一，已受到国家、地方、企业和研究设计单位的广泛重视。

1.1.2 我国石油的需求与安全

1.1.2.1 我国石油的需求

由于国民经济持续发展和人民生活水平不断提高，自 20 世纪 90 年代以来，我国石油消费不断增长，大大超过了同期原油生产

的增长速度，致使石油供需缺口逐年扩大，不得不进口以补充国内资源的不足。自 1993 年起我国成为石油净进口国，1999 年石油进口量达到 4000 万吨，2002 年达到 7000 万吨，预计 2004 年实际进口将达到 1 亿吨。

表 1-3 为我国 6 种油品 1995 年和 2000 年供需状况。由该表可见，六种油品在“九五”期间都保持高速增长，其中煤油、商品液化气和柴油的年增长率均超过 10%，不同地区不同油品的余缺情况不同，2000 年缺口最大的是华南，6 种油品净缺口 3023 万吨，其次是华东，净缺口量达 1608 万吨；西南地区油品全靠区外调入，调入量为 833 万吨，华北和中南缺口量分别为 649 万吨和 197 万吨。东北和西北为油品富余区，净富余量分别为 2098 万吨和 695 万吨。

表 1-3 1995 年和 2000 年我国 6 种油品供需状况

油 品	1995 年/万吨				2000 年/万吨				年均增长率/%
	产量	进口	出口	消费	产量	进口	出口	消费	
汽油	2972.3	15.9	186.4	2905.1	4014.0	0.03	455.1	3559	4.1
煤油	428.1	76.2	37.4	498.9	872.3	218.2	177.0	914	12.9
柴油	3684.3	611.0	130.7	4331.9	7118.0	25.9	55.5	7074	10.3
商品燃料油	2003.6	600.3	18.1	2585.8	1317.2	1422.8	31.1	2618	6.0
化工轻油	1175.5	41.7	1.2	1215.8	1963.6	12.3	68.7	1907	9.4
商品液化气	361.6	231.4	7.2	586.0	572.8	482	1.6	1053	12.4

根据 GDP 增长率和部门调查两种方法预测了全国 2005 年和 2010 年油品需求量（表 1-4），与“九五”期间相比，这 6 种油品的需求量都有大幅度的增加。汽油的终端消费主要用作汽油车和摩

表 1-4 我国 6 种油品需求量预测

油 品	预测值/万吨	
	2005 年	2010 年
汽油	3900	4410
煤油	1010	1230
柴油	7950	9170
商品燃料油	3100	3500
化工轻油	3325	3725
商品液化气	1900	2710

托车燃料，2000 年我国汽车保有量为 1620 万辆，2005 年和 2010 年将达到 2350 万辆和 3230 万辆；2000 年我国摩托车保有量 3500 万辆，2005 年和 2010 年将达到 6000 万辆和 9000 万辆。煤油主要用于航空喷气燃料，其次为照明、机械清洗和桑蚕养殖，未来 5~10 年内喷气燃料年需求量大致在 200 万吨左右，灯用煤油年需求量约 100 万吨。柴油主要用于交通（公路、铁路、水运）、农业、渔业和电力部门。近几年我国农用柴油车发展很快，极大地影响我国成品油结构，以致对柴油的需求远大于汽油。预计在未来 10 年内我国柴汽油消费量基本保持 2:1 比例。商品燃料油约 80% 用于燃烧，其中发电是最大用户约占消费量的 30%，其次是冶金和轻工等行业，还有 20% 用作化肥、化纤和烷基苯的原料。2000 年我国乙烯产量近 470 万吨，消耗化工轻油 1550 万吨。随着乙烯生产能力的高速扩张，2005 年和 2010 年将达到 880 万吨和 1000 万吨，需要化工轻油 2800 万吨和 3200 万吨。相比之下，其他用途的化工轻油要少得多。商品液化气主要用于民用燃气（约占 70%），其次为工业和车用。由于液化气作汽车燃料对城市环境有明显好处，国家正实施“清洁汽车行动”，故今后用于汽车的液化气量将有更大增长。预计 2005 年，我国燃气汽车保有量将达到 30 万~50 万辆，需要 100 万吨左右的车用液化气，可替代 150 万吨汽油和柴油。

1.1.2.2 我国的石油安全

我国原油加工能力发展很快，2000 年已达 2.55 亿吨，实际加工 2.12 亿吨。预计 2005 年和 2010 年原油加工能力将达到 2.77 亿吨/年和 3.13 亿吨/年，加工量将达到 2.47 亿吨/年和 2.91 亿吨/年。最近几年，我国原油年产量一直徘徊在 1.6 亿吨左右，2001 年为 1.68 亿吨。由于原油资源品位不高，难开采资源比例较大，主要油区生产已处于富含水、高采出阶段。为满足国内日益增长的需求，故不得不进口原油，进口量逐年增加，目前已接近 1 亿吨/年。2000 年原油净口量占加工量比例从 1996 年的 1.5%，急增至 28.3%，进口中东原油的份额上升至 53.6%。石油是保障国家经