

煤化学工程

郭树才 编著

冶金工业出版社



煤 化 学 工 程

郭树才 编著

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书主要论述煤化工利用基本理论和工艺。详细叙述了煤的热解、褐煤加工利用、低温干馏、炼焦、气化、费托合成液化、毛比尔法合成汽油、合成甲醇、加氢液化、超临界萃取以及煤制炭分子筛等反应过程原理、工艺流程和影响生产因素。每部分内容都含有各种主要工艺方法，重点突出已工业化的生产技术，也着重介绍了新工艺和新技术进展。书中反映了作者多年教学实践经验和科研成果。

本书可供煤炭、焦化、煤气和有关化工等部门的科技、管理和生产人员阅读，也可供大专院校有关专业的教师、研究生和大学生参考。

煤 化 学 工 程

郭树才 编著

责任编辑 许晓海

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 13 3/8 字数 352 千字

1991年2月第一版 1991年2月第一次印刷

印数00,001~1,800册

ISBN 7-5024-0756-1

TQ·32 定价 9.40元

前　　言

中国煤炭资源丰富，产量居世界首位，在能源结构中煤炭占76%以上，随着工业发展产量还会有较大增长。但是长期以来，中国煤炭转化利用技术比较落后，大量煤炭直接燃烧，利用效率低，城市污染十分严重。为此，加快发展煤炭转化利用技术，把煤炭转化为洁净的二次能源和化工原料，既充分利用了资源，也为保护环境、治理污染提供了根本性措施。所以实现煤炭的有效、经济和合理利用，其中主要的是煤化工利用，具有重大的现实和战略意义。

为了促进和加快发展煤炭转化利用，造就这方面的人才，需要提供有关基础读物、科学技术文集和文献资料，这是提高人才素质的重要一环。本书试图为有志从事煤化工者提供反映煤化工现代水平的参考书。希望本书有助于我国煤化工利用技术的发展。

作者多年在大连理工大学（大连工学院）从事教学和科学的研究工作，在国内一些煤化工厂实习过，多次到联邦德国考察煤化工教学、科研和生产，也到日本考察了一些高校和煤化工科研单位。多年来结识了一些国内外学者和专家，共同研讨过有关煤化工学问。在国外朋友中特别要提到Kurt Hedden教授，自1980年以来我们进行了科研合作。Hans Schulz教授是知名的费托合成专家，我们多次共同研讨学问。我与大内公耳教授和木村英雄博士进行过互访，我得益非浅。国内煤化工专家帮过我的更多了，许多同学教我生产实践知识，提供资料。上述情况是编著此书的基础。

本书内容包含煤化学工程主要部分，即煤的干馏、气化和液化三大领域。

煤干馏分成低温干馏和炼焦两部分。因为炼焦是煤化工利用

最成熟的和生产规模最大的工艺。我国焦化工业已是很大的行业，所以炼焦一章的内容取材相对较系统和全面。

煤气化重点突出了已工业生产的工艺。也简介了部分新进展。

煤加氢液化内容以发展的观点，论述了已工业化生产过的工艺和近年来较成熟的新技术。煤间接液化编写了费托合成基础和工艺。介绍了Sasol技术。也简述了由甲醇合成汽油工艺。

煤气化再合成甲醇，是煤化工重要领域。本书较系统地介绍了合成甲醇原理与工艺生产。

考虑到我国东北、内蒙和云南褐煤较多，所以本书有褐煤加工利用专门一章内容。

根据作者的工作，本书也写出了煤热解动力学、固体热载体法干馏、超临界萃取和炭分子筛等内容。这些工作都是我和我的同事们完成的，在引用的文献中可以查到他们的名字，在此向他们致谢。

本书曾蒙鞍山焦化耐火材料设计研究院钟英飞院长（教授级高工）、武汉钢院陶著教授等同志给予鼓励和帮助。在编著过程中我指导的博士生和硕士生等提供了修改意见。在此向他们表示感谢。

郭树才
于大连理工大学
1989年9月

目 录

前 言

1 煤及其转化利用	1
1.1 煤炭资源	1
1.2 煤的性质	2
1.3 煤的分类	7
1.4 煤的转化利用概述	10
2 煤的热解动力学	13
2.1 煤的热解	13
2.2 煤热解反应动力学	14
2.3 动力学参数	15
2.4 烟煤热解规律性	18
2.5 褐煤热解反应动力学	22
2.6 泥煤热解反应动力学	29
3 褐煤加工利用	34
3.1 概 述	34
3.2 褐煤性质	36
3.3 冶金利用褐煤粉焦	41
3.4 褐煤干燥与压型	55
3.5 褐煤干馏和型焦	71
3.6 褐煤蜡	83
4 煤的低温干馏	88
4.1 概 述	88
4.2 外热式立式炉	88
4.3 气流内热式炉	92
4.4 沸腾床法	94
4.5 固体热载体Toscoal工艺	95
4.6 3TX(ETCh)-175干馏工艺	98
4.7 LR干馏工艺	111

4.8 大工新法干馏	119
4.9 BFL热压型焦	126
5 烟煤高温炼焦	128
5.1 炼焦概述	128
5.2 煤的成焦过程	129
5.3 配煤和焦炭质量	140
5.4 现代焦炉和炼焦新技术	150
5.5 煤气燃烧和焦炉热平衡	164
5.6 焦炉传热基础	172
5.7 焦炉流体力学基础	182
5.8 炼焦化学产品概述	192
6 煤气化	201
6.1 概述	201
6.2 煤气化物理化学基础	205
6.3 煤气化炉原理和分类	212
6.4 固定床气化法	215
6.5 沸腾床气化法	233
6.6 气流床气化法	241
6.7 煤气化联合循环发电	247
6.8 煤气加工	249
6.9 煤气化发展和方法选择	255
7 煤间接液化	257
7.1 费托(FT)合成概述	257
7.2 费托合成原理	259
7.3 反应器类型	270
7.4 费托合成工业生产	272
7.5 甲醇转化成汽油(MTG)原理与工艺	292
7.6 费托合成与MTG法对比	298
7.7 双功能催化剂开发	300
8 合成甲醇	301
8.1 概述	301
8.2 热力学基础	302
8.3 催化剂及反应条件	307

8.4 反应器的结构和材质	311
8.5 合成甲醇工艺流程	314
8.6 甲醇利用发展	319
9 煤直接液化	322
9.1 煤加氢液化简史	322
9.2 煤加氢液化原理	322
9.3 煤加氢液化工艺发展	328
9.4 煤加氢液化新工艺	339
9.5 煤加氢液化方法评述	350
10 煤超临界萃取	352
10.1 概 述	352
10.2 分离原理	353
10.3 煤超临界萃取	358
10.4 大工实验研究	362
10.5 煤的水超临界萃取	377
11 炭分子筛	385
11.1 概 述	385
11.2 炭分子筛性质	385
11.3 吸附分离机理	386
11.4 吸附理论	390
11.5 炭分子筛制法	395
11.6 大工研制工作	398
11.7 变压吸附流程	410
参考文献	412

1 煤及其转化利用

1.1 煤炭资源

能源是经济发展的基础和关键，所以世界能源形势影响着各国政治经济动向。二次世界大战之后石油消耗剧增。1973年石油涨价之后，人们开始注意到，石油储量少，而煤炭储量约有 11×10^{12} t，远比石油储量大，石油几十年将耗尽，而煤炭能够用几百年。因此，近十多年来世界有关煤转化利用技术的研究与开发有了很大发展。

中国煤炭资源丰富，探明储量约8600亿t。1987年中国能源构成如下：

	换算成标准煤，亿t	%
煤炭	6.54	76.1
原油	1.44	16.8
天然气	0.22	2.6
水电	0.39	4.5
合计	8.59	100.0

中国能源构成中年产标准煤6.54亿t，占全部能源的76.1%。其他能源所占比率较小。随着国民经济的发展，原煤产量如下：

	1987年	1988年	2000年（预计）
亿t	9.2	9.6	14

虽然年产量如此之大，但由于能源与其他工业建设比例失调，能源浪费，我国能源供应仍很紧张。煤炭利用多是直接燃烧，不仅利用效率低，而且严重污染环境。有效、经济和合理利用煤炭，是一项基本国策。因此，煤转化利用技术在中国是重要的。

世界煤炭储量见表1-1[1]。自1970年以后，世界煤炭产量增加，增加产量的国家有中国、南非、澳大利亚、加拿大和波兰。1983年世界硬煤产量达到29亿t。世界褐煤产量自1966年以来连

续增加，1983年达到11亿t，其热值相当于7.5亿t硬煤⁽¹⁾。

表 1-1 世界煤炭储量(1984)(10⁶t)

地 区	硬 煤	褐 煤
西欧	430365	85314
加拿大和美国	1385335	2688734
拉丁美洲	20085	35607
非 洲	216057	2426
东欧(含苏联)	2767388	3410593
亚洲(苏联亚洲部分除外)	1567990	86035
澳大利亚	548800	231100
合 计	6936020	6539809

1.2 煤的性质

1.2.1 煤的生成和岩相

煤是由高等植物转化而形成的。成煤植物残体堆积在沼泽中，经过物理、化学和生物化学的作用，即泥炭化作用生成泥炭。当泥炭被其他沉积物覆盖并成岩层，泥炭化作用停止，在以温度和压力为主的物理化学的成岩作用下，泥炭被压实、脱水、增碳、孔隙度减少，转变为褐煤。

褐煤进一步变质，转变成烟煤：长焰煤、气煤、肥煤、焦煤和瘦煤等。由烟煤最后转变到无烟煤。

植物成煤的煤化序列经历泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤阶段。

煤的有机质是不均一的有机矿物的混合物，具有复杂的物理和化学构造。宏观用眼来观察煤的岩相，可分成镜煤、亮煤、丝炭和暗煤四种类型。用显微镜观察岩相，煤的微成分可分成镜质组、稳定组、惰质组或称丝质组。从物理和化学性质来看，稳定组的含氢、挥发分和热值都最高。惰质组的密度最大，芳香度也最高，而稳定组的密度和芳香度都最低。镜质组性质一般介于稳定组和惰质组之间。煤的显微组分中一般以镜质组为主，在煤化过程中变化较均匀，所以不同煤化度煤的镜质组分具有代表性，

是研究的主要对象。

由于煤的微组分性质的差异，在热解时的性状和产物性质不同。挥发分的大小序列为：稳定组>镜质组>惰质组。稳定组热解得到的液体主要是中性油，而镜质组得到的液体更轻些，含酚类更多些。

1.2.2 煤的化学性质^[1]

煤是复杂化合物的混合物，是由于煤生成条件造成的，煤是多种多样的，性质是复杂的。

成煤植物的所有组分参予了煤的形成，其中主要是纤维素和木质素。所有的煤主要是由碳、氢和氧元素构成的，其中也有少量的氮和硫。碳含量随煤化度增高而增大，年轻褐煤碳含量约为70%左右，而无烟煤则大于92%；与此相应的氧含量降低，由30%左右降至2%左右，氢含量由8%左右降至4%左右。氮及硫含量与煤化度关系不大。氮含量为0.5~2%，硫含量为0.5~3%（基准为干燥无灰基）。

任何产地的煤，总含有水分和或多或少的矿物质，此矿物质包括在成煤过程中与有机质互相作用的内在矿物质和在采煤过程中混杂的外来矿物质。

表1-2列出了煤的元素组成数据和原子比。H/C和O/C原子

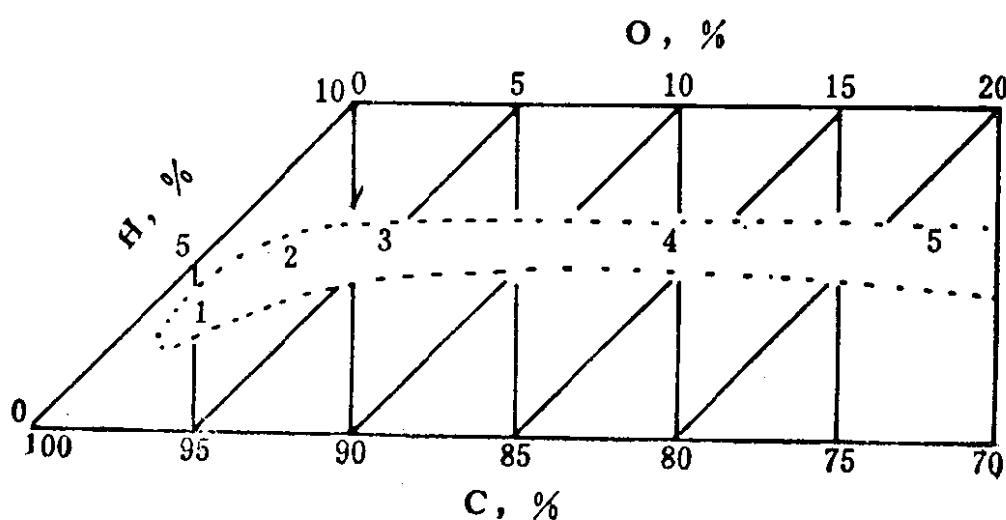


图 1-1 煤元素组成三轴图

1—无烟煤；2—半烟煤；3—烟煤；4—次烟煤；5—褐煤

比都随煤化度增高而降低。表1-3是岩相微组分的元素组成，同一种煤的不同岩相显微组分的元素组成差别较大。

图1-1是煤类的元素组成图，由图可以看出各煤类的元素组成以及煤类之间的过渡关系。

表 1-2 不同煤化度煤分析数据^[1]

参 数	泥 炭	软褐煤	褐 煤	次烟煤	烟 煤	无烟煤
水分, %	>75	56.7	38.7	31.2	3.7	1.0
元素分析, % (daf)						
C	58.20	70.30	71.40	73.40	82.60	92.20
H	5.63	4.85	4.79	4.86	4.97	3.30
N	1.94	0.74	1.34	1.16	1.55	0.15
S	0.21	0.27	0.60	0.31	1.50	0.98
O (差值)	34.02	23.84	21.87	20.27	9.38	3.37
原子比						
H/C	1.15	0.82	0.80	0.79	0.72	0.43
O/C	0.44	0.25	0.23	0.21	0.09	0.03
热值 (daf)						
MJ/kg	23.50	27.50	28.50	29.40	30.60	35.70

表 1-3 两种煤岩微组分元素分析和原子比^[2]

微组分	元素分析, % (maf)					原 子 比				
	C	H	O	N	S	C	H	O	N	S
气 煤										
镜质组	83.4	5.1	9.8	0.8	0.9	100	73	8.8	0.9	0.4
稳定组	85.5	7.3	5.8	0.5	0.9	100	102	5.0	0.6	0.4
惰质组	86.8	3.9	8.1	0.5	0.7	100	54	7.0	0.6	0.3
肥 煤										
镜质组	88.8	4.9	3.9	1.6	0.7	100	66	3.2	1.5	0.3
稳定组	89.3	4.9	3.5	1.4	0.6	100	66	3.0	1.3	0.3
惰质组	89.8	4.2	4.5	0.9	0.5	100	56	3.7	0.8	0.2

1.2.3 煤的结构

煤的有机质不均一，例如褐煤是由沥青质、腐植酸以及其他

物质构成的。所谓沥青质是指可以用溶剂从煤中萃取的物质。褐煤低温干馏的焦油产率很大程度上决定于沥青质含量。腐植酸是褐煤中的组分，可用碱溶出，其他类煤则不溶于碱中。

煤的有机质主要是高分子化合物。褐煤是含有芳香结构和较多脂肪烃结构的大分子，烟煤与其相反，主要是芳香结构形成的大分子。烟煤中芳碳率随煤化度提高而增大，由长焰煤的80%增加到无烟煤的100%。H/C原子比由烟煤的1:1（如同苯和甲基萘）到无烟煤降至1:2（如低分子烃C₂₄H₁₂）。

用烟煤可以进行萃取，萃取物中含有少量低分子化合物，但主要的是高分子化合物。关于这些复杂分子结构有一些统计说明，虽然对于煤分子结构说明得还不够，但给出了有用结构特性和化学基础知识。

1.2.4 煤结构近代概念[3~6]

煤大分子由若干结构相似，又不完全相同的基本结构单元通过桥键联接而成。

基本结构单元主体为缩合的芳香核。单元中非芳香碳部分为氢化芳环、环烷环、烷基侧链，含氧官能团和氮、硫杂原子。

年轻煤缩合芳环数小，侧链长，有较多的脂肪烃结构和含氧官能团。褐煤中有较多的-OH、-C=O、-COOH和-OCH₃基，烟煤中只有较少的-OH、-C=O基。图1-2是Blom的数据^[6]。煤中硫以噻吩、-SH、-S-醚键形式存在。氮以胺基、吡啶和杂环形式存在。

联系基本结构单元之间的桥键是以-CH₂-、-O-、-S-以及芳香碳-碳键等存在。基本结构单元通过这些桥键形成分子量大小不一的大分子化合物。

煤大分子之间由交联键联接形成空间结构。交联键可以是-C-C-、-O-化学键和范德华力和氢键力。在煤大分子空间结构中有许多内表面积大的微孔。在大分子中分散着低分子化合物，年轻煤含量多。

上述结构特征适用于煤镜质组分。丝质组结构与无烟煤相

近。在褐煤和烟煤阶段，稳定组与镜质组相比，前者芳核小，分子量低。在无烟煤阶段，三种显微组分结构趋于一致。

由于煤的化学和物理构造如此复杂，所以煤的转化反应也是

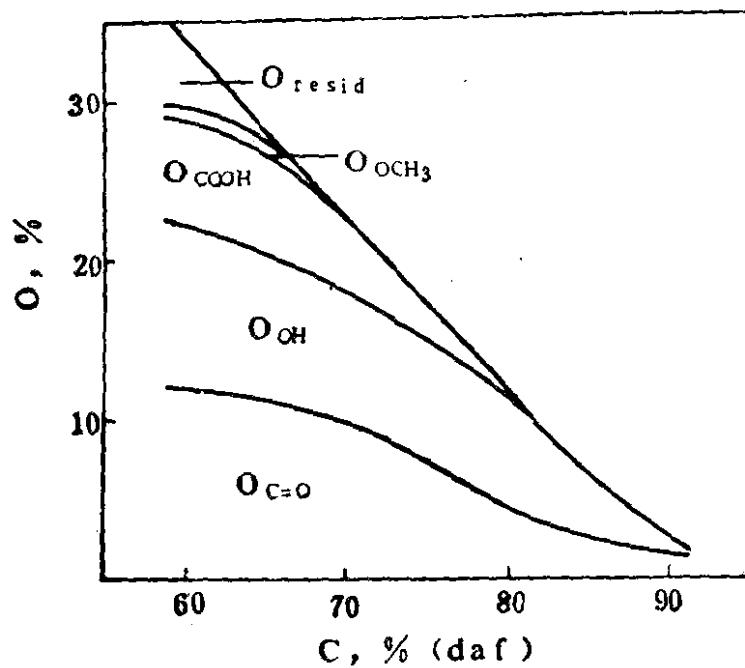


图 1-2 煤中含氧官能团分布

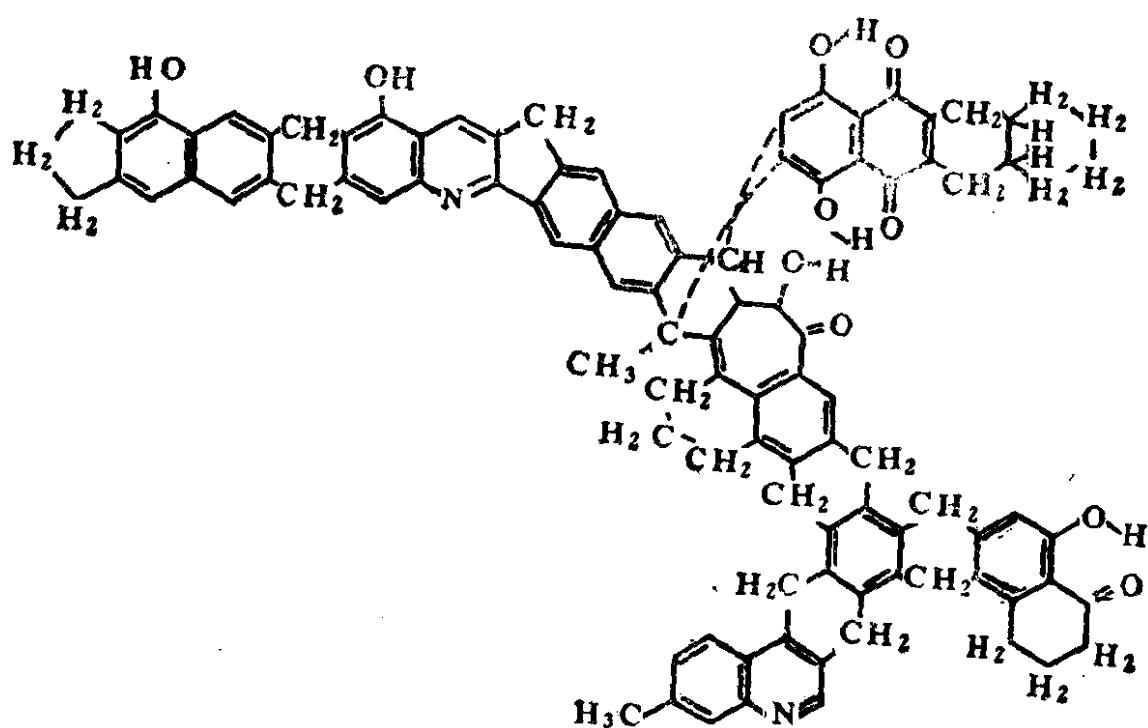


图 1-3 煤大分子模型 (C约82%)

复杂的。在现有水平上，为了进行理论研究，往往进行一些假定的简化处理，得到一些宏观的概括性的结论，深化了煤化学的认识，促进了煤化学的发展。当然，关于煤化学的认识还需要进行大量的研究工作。图1-3是Given给出的煤分子模型，是较好的一个^[6]。

1.3 煤的分类

1.3.1 褐煤国际分类

褐煤国际分类(ISO2950-1974-E)如表1-4所示，分成六类，采用水分含量作为区分六类指标，按焦油产率(daf)分成五组，这样把褐煤分成了30个牌号煤。

表 1-4 褐煤国际分类(ISO2950-1974E)

分组参数 焦油 产率, % (daf)	组 号	分 类 标 号					
类 号		1	2	3	4	5	6
>25	4	14	24	34	44	54	64
20~25	3	13	23	33	43	53	63
15~20	2	12	22	32	42	52	62
10~15	1	11	21	31	41	51	61
≤10	0	10	20	30	40	50	60
分类参数 采出煤样总水分含量, % (df) a	≤20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	

1.3.2 烟煤国际分类

烟煤国际分类现在还没有进行。现在一般提的国际分类是1956年由ECE完成的分类，如表1-5所示。ECE(ECONOMIC COMMISSION for EUROPE)是联合国欧洲经济委员会的简称。此分类方案是欧美国家煤分类的产物，采用多指标，包括煤的挥发分、粘结性、结焦性以及发热量等。

表 1-5 硬煤国际分类表 (于1956年3月日内瓦国际煤炭分类会议上修订)

组别 (根据粘结性确定的) 确定组别的指数 (任选一种)	类 型 代 号			亚组别 (根据结焦性确定的) 确定亚组别的指数 (任选一种)		
	自由膨胀序数	罗加指数	亚组号 数	膨胀试验	氯金试验	(根据结焦性确定的) 确定亚组别的指数 (任选一种)
3 > 4 > 45			435	635		> 140 > G8
			334	634		50 ~ 140 G5 ~ G8
			333	633		0 ~ 50 G1 ~ G4
			332	632		
			a b	532		
				732	832	2 < 0 E ~ G
2 2 ~ 4 20 ~ 45			323	523	623	0 ~ 50 G1 ~ G4
			322	422	522	
			321	421	621	
			212	312	412	
			211	311	411	
1 1 ~ 2 5 ~ 20			100	300	400	
0 0 ~ 1/2 0 ~ 5	000	A B		600	700	900
类别号数	0 1 2 3 4 5 6			7 8 9		
确定类别的指数 挥发分(无水无灰基) %	> 3 ~ 10 > 10 ~ 14 > 14 ~ 20 > 20 ~ 28 > 28 ~ 33 > 33 > 33 > 33					各类煤挥发分大致范围 (%)
发热量(恒湿无灰基) kcal/kg(30°C温度 96%)	— — — — — —					类别6: > 33 ~ 41 7: > 33 ~ 44 8: 35 ~ 50 9: 42 ~ 50
类别	以挥发分指数(煤中挥发分<33%)或发热量指数(煤中挥发分>33%)确定					

注: 1. 如果煤中灰分过高, 为了使分类更好, 在实验前应用比重液方法(或用其他方法)进行减灰, 比重液的选择应能够得到最高的回收率和使煤中灰分含量达到5~10%; 2. 332a $V_r > 14 \sim 16\%$; 332b $V_r > 16 \sim 20\%$ 。

1.3.3 中国煤分类

中国煤分类方案是在1954年制定的旧方案的基础上发展而成的，于1986年开始试行，命名为GB5751—86中国煤分类标准，见表1-6。

表 1-6 中国煤分类

H, % (daf)	Y = 25.0 mm	16	26	36	46	
		—(b=150)—	肥煤FM ——(b=20)——			气肥煤QF
0	85	15	25	35	45	指标转换线
2.0	65	焦煤JM		1/3焦煤 1/3JM		
3.0	50	14 瘦	24	34	44	气煤QM
0	35	13 煤SM	23	33	43	
2.0	30		1/2中粘煤	1/2 ZN		
3.0	20		22	32	42	
0	5	12 贫瘦煤PS		弱粘煤 RN		长焰煤CY
2.0	0	11 贫煤PM	21	31	41	
3.0			不粘煤 BN		Q _{GW}	24 MJ/kg
0		01 WY ₁ 无烟煤一号			52 HM ₂ 褐煤二号	50
		02 WY ₂ 无烟煤二号				30 P _{M%}
		03 WY ₃ 无烟煤三号			51 HM ₁ 褐煤一号	0
0 3.5 6.5 10.0	20.0 28.0 37.0	可燃基挥发分 V, % (daf)				