

煤的转化



[美] E. J. 霍夫曼 著
许晓海 郭历平 译

煤 的 转 化

[美]E.J.霍夫曼 著

许晓海 郭历平 译

王永年 校

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书是根据美国出版的E.J.Hoffman著《Coal Conversion》一书翻译的。

本书主要论述煤转化的基本理论，将各种转化方法归纳为若干共同的反应过程，详细叙述了反应条件和影响反应的因素；列举了常见的转化流程，将各种转化方法换算成净能效率，以便在相同的基础上，比较各种转化的优劣；附录中列举了详细计算方法和程序，并有具体数字的例题。

本书可供煤炭、城市煤气、燃气等部门的科技、管理和生产人员阅读，也可供高等院校煤化工专业的师生参考。

本书第一至第六章由许晓海翻译；第七至十章及附录由郭历平翻译；全书由王永年校对。

原书中用的是英制单位，翻译中未改动，在书末附有英制单位与我国法定计量单位的换算表，供读者使用。

煤 的 转 化

[美]E.J.霍夫曼 著

许晓海 郭历平 译

王永年 校

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

沈阳市第六印刷厂排版

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 $12\frac{8}{4}$ 字数 339千字

1988年5月第一版 1988年5月第一次印刷

印数00,001~2,700册

ISBN 7-5024-0038-9

TQ·3 定价3.75元

第一章 绪论	1
一、化学转化	3
二、反应装置	8
三、工艺现状	10
四、研究和开发趋势	15
五、附录(各种煤的液化法和气化法)	20
第二章 煤的物理和化学变化	38
一、煤的特性	39
二、煤的水分	51
三、溶剂作用	53
四、煤的热解	56
五、加成反应和取代反应	64
第三章 煤和空气或氧气反应(燃烧)	69
一、煤质量的影响	71
二、低温反应	73
三、燃烧动力学	77
四、燃烧机理	88
五、水分对燃烧的影响	104
六、煤—水系统	111
七、燃烧系统	118
第四章 部分燃烧	129
一、产生一氧化碳的反应	130
二、发生炉煤气	145
三、地下气化	149
第五章 煤和氢气反应	154
一、没有载体的加氢	155
二、液相加氢	160
三、气相加氢	164
四、轻度加氢	165
五、脱氢	170
第六章 煤和水蒸气反应	171
一、水煤气反应	171
二、催化作用	173
三、吸热	178
四、水蒸气气化系统	179
第七章 一氧化碳和氢的反应	184
一、产品和条件	185
二、催化剂的组成和性质	194
三、催化剂的制备和活性	200

四、不同操作条件的影响	207
五、实验性研究	213
第八章 催化剂和多相反应	223
一、催化剂的活化和再生	230
二、直接转化的前提	234
三、霍夫曼方法	237
第九章 氢和一氧化碳燃料的生产及其中间反应	243
一、煤—水蒸气系统制氢	244
二、一氧化碳的特性和来源	246
三、一氧化碳的生产	250
四、使一氧化碳产量达到最大值	265
五、一氧化碳的分离和回收	267
第十章 其他问题	274
一、煤转化需要的水	275
二、氧化硫和灰粒的清除	282
三、酸气吸收系统	288
四、硫化氢的转化	299
五、干燥和压缩	300
六、其他化合物	300
附录 煤转化过程的净能量效率的测定	301
附录 I 生产高热值煤气(甲烷)的反应顺序的比较	305
附录 II 根据煤成分分析的化学算法	309
附录 III 碳平衡和反应热	317
附录 IV 甲烷生产的热力学效率	328
附录 V 低热值或中热值煤气的生产	356
参考文献	376

第一章 绪 论

储量/产量比下降显示出美国石油和天然气已知储量继续下降。这就突出了许多人推测的问题：不久的将来，煤将成为石油和天然气的直接取代物。

美国前地质调查局 (U.S. Geological Survey) 的金·哈伯特 (King Hubbert)^[1] 提出过有限的石油能源最终必然耗尽的深刻综述。他的理论高斯分布曲线如图 1—1 所示。在图中，分别代表探明储量和产量的两条累积拱形曲线之差，构成表示储量的钟状正态分布曲线。图 1—2 中的试验曲线表示美国已知储量的历史情况。理论与实际数据相类似，是人们忧虑的原因。

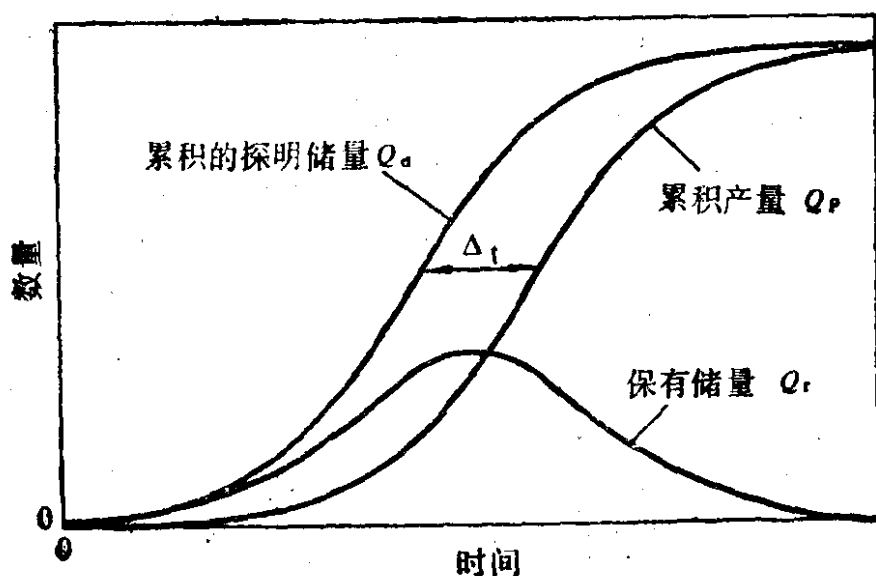


图 1—1 在生产的整个时期中，石油的累积探明储量、累积产量和保有储量的一般曲线形式（图中 Δt 代表探明储量与产量之间的时间间隔）

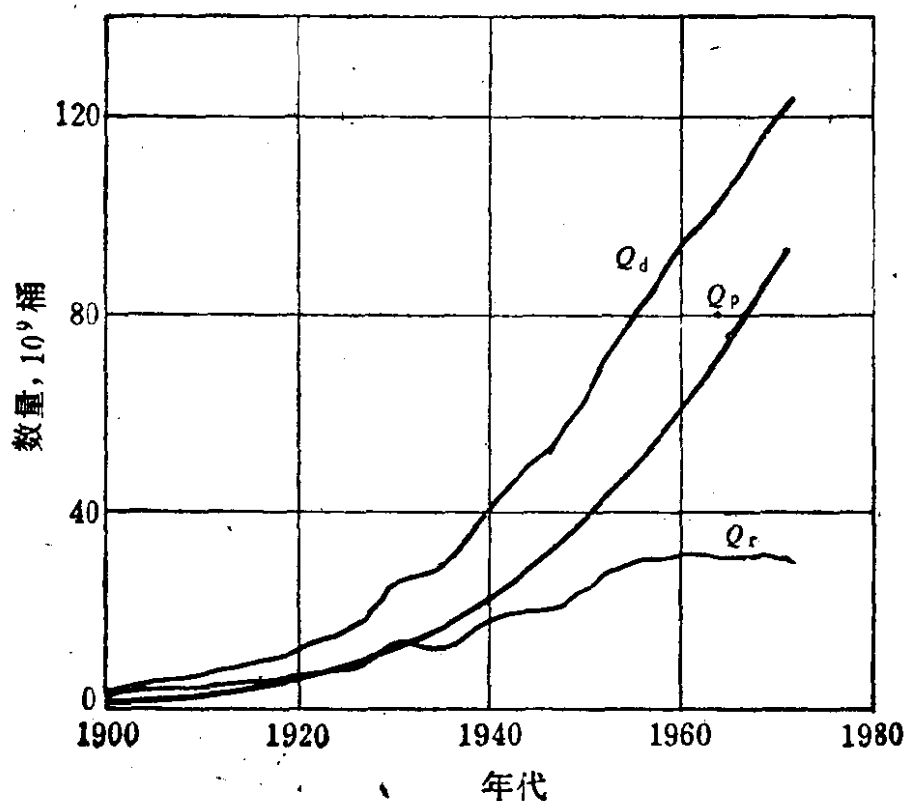


图 1—2 美国除阿拉斯加(Alaska)外的原油的累积产量

Q_p 、累积探明储量 Q_d 和保有储量 Q_r 的数据

因此，如果用煤补充并最终取代石油和天然气的见解得到承认，那么问题是以什么方式进行。

从能量观点来说，最有效的利用是燃烧煤和直接利用热能。这种方法需要相当完善的污染控制装置，只能在很大的操作装置（例如发电厂）中采用。而发电是比较间接的能量转化，因而伴随着效率的降低。

现在不谈以较方便的形式使用燃料（这种形式是人们所希望的和必需的），而讨论煤用化学方法转化成无污染的液态和气态燃料的问题。

概括地说，煤的转化是能从一种形式转化成其他形式，不论是化学能、机械能或电能。本书主要介绍煤的化学变化，尤其是燃烧和煤转化为液体和气体燃料。

更确切地说，煤的化学转化包括一些热化学过程，在这些过程中，煤分子结构破裂，并有某种程度的重排。它包括与自由氧

和自由水（水蒸气）的裂解反应，而且燃料中存在的或加进去的其他有机物和无机物可以加快这个反应。气化是比较常见的生产方式，它包括热解和燃烧，伴随出现较重的可冷凝的液体产物。

燃烧是最重要的化学变化，用它来产生可以直接利用的热能，或者进一步转化为机械能或电能。煤转化为气体和液体燃料主要是化学变化，是一种形式的化学能转化为其他形式的化学能。

然而，在化学转化中，也以某种方式放出热能，转化过程的效率降低证明了这一点。此问题将在附录中加以探讨。

完全燃烧可以充分利用燃料的热值，主要产物为二氧化碳和水（或水蒸气）。它与部分燃烧和部分气化不同，部分燃烧和部分气化反应的产物还有进一步利用的热值，本身可以作为燃料，或者作为进一步转化的化学中间物。上述情况后面将或多或少地经常提到。

一、化 学 转 化

煤的化学转化分为下列几类：

- 1) 完全燃烧 煤与氧（或空气）反应，产生主要产物二氧化碳和水；
- 2) 部分燃烧 煤与氧（或空气）反应，产生主要产物一氧化碳和氢气；
- 3) 直接加氢 煤与氢气反应，生成半固态、液态和气态产物；
- 4) 间接加氢 煤与水蒸气反应，生成一氧化碳和氢气，它们又可通过催化反应生成碳氢化合物和含氧化合物〔费-托（Fischer-Tropsch）反应〕。

分类中还可以包括热解（热解是一个复杂的化学变化，它包括分解和进一步与本身存在的或形成的水或水蒸气进行反应，以及水蒸气的蒸馏作用）。在许多方面，热解是其他反应的前驱。

除此之外，还存在煤与溶剂（其中有些是供氢体）的反应，

以及煤与本身具有的或添加的其他化合物的反应。

现在研究上述四种主要转化，下面分别加以叙述。

1. 完全燃烧与部分燃烧

当更详细地探讨燃烧时发现，燃烧是需要条件的。例如，在足够的过量空气中，煤燃烧的主要产物是二氧化碳和水，但是，一氧化碳和氢也同时存在，它们的浓度取决于反应的条件、速度及温度的高低。用低的空气/燃料比，可燃的一氧化碳和氢气的浓度就会增加，这与部分燃烧相似。

另一方面，完全燃烧时的高温，使平衡时的CO多于CO₂。水蒸气的存在也有利于产生氢气，这个问题的研究变得日益精密起来。

碳和水蒸气之间的化学计量反应，生成克分子数相等的氢气和一氧化碳的混合物，这种混合物称为水煤气或蓝煤气。利用过量水蒸气，特别是利用催化剂的活性，通过CO变换反应使CO发生变换，以求提高H₂浓度。这种低热值煤气（以体积计，而不是以重量计）叫做合成气，它作为进一步反应的中间体。在极限情况下，当达到平衡时，可以获得纯氢。

总之，燃烧反应既与反应速度、平衡状态及反应物和产物的相对浓度有关，又与体系条件有关。体系条件又与火焰达到的温度、热传导速度及其他复杂因素有关。实际上，燃烧过程是很复杂的。

2. 直接加氢

煤的直接加氢是在不同的温度和压力下进行的，可以用溶剂或者不用溶剂，这取决于所希望得到的产品种类。加催化剂可以提高反应的速度。加氢的程度决定固体、液体或气体产品的生成量。

加氢使C/H比发生变化。加氢可能产生两种产品，一种是C/H比低的产品，另一种是C/H比高的产品，例如焦炭。一种低C/H比的产品是主要的目的产品，价值提高了的产品。

炭素物及其有关物质及衍生物的典型C/H原子比如下：

材料的种类	C/H原子比
煤	1.08~2.65
科罗拉多 (Colorado) 煤	1.16
天然沥青	0.71
焦油砂	0.58
页岩油	0.55~0.67
原油	0.5~0.65
宾夕法尼亚 (Pennsylvania) 原油	0.51
得克萨斯 (Texas) 原油	0.64
煤焦油	0.75
合成燃料油	0.5
异辛烷	0.44
苯	1.00
甲烷	0.25

因此可以证明，煤转化的产品具有低的C/H原子比（即高H/C原子比），它的氢含量增加了。

3. 间接加氢

煤的间接加氢，首先是煤与水蒸气进行反应，生成一些CO和H₂的混合物（合成气），然后，合成气反应形成碳氢化合物和含氧化合物。在间接加氢过程中，合成气的生产本身是一个主要的控制因素，需要利用空气或氧气产生氧化反应，以维持碳—水蒸气这个吸热反应的进行。产品的性质和数量取决于催化剂、H₂/CO比及操作条件。假如液态碳氢化合物是主要产品，则这个合成气的反应就叫费—托反应。CO和H₂计量转化生成甲烷的反应叫做甲烷化反应。可以提出大量的各类反应和产物，其中许多是明显地可能出现的。

利用第Ⅷ族过渡金属作为催化剂。使CO和H₂反应生成碳氢化合物和含氧化合物，这个反应是高放热反应。放热反应有时需要采用新方法排出热量和控制温度。

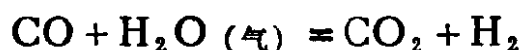
虽然煤热解以及在直接加氢过程中，同时发生裂解和加氢（加氢裂解），会产生燃料产品和贵重的碳氢化合物，特别是环状

化合物，但是，大量的本身就价值或作为中间体有价值的各类化合物，则出现在间接加氢所得到的含氧化合物中。

矿物燃料资源最有价值的应用方向，终究是作为非燃料使用。根据这种理论，从这样的观点来考察煤的转化是恰当的，即现在作燃料使用，但是将来能够作非燃料利用即化学利用。可以说，如果煤转化生产燃料是经济的话，则同样的工艺用于非燃料生产显然是更有利的。

4. 煤—水蒸气反应

为了对间接加氢生成的CO—H₂混合物进行直接加氢而生产氢气，必须使煤或其他含碳物料与水蒸气反应。这些反应简单表示如下：



由第一个反应生成的摩尔浓度相等的CO和H₂的混合物称做水煤气。当这个比例由于第二个反应的影响而发生变化时，这种混合物较通常地称为合成气，虽然它也可以作为可燃气体的。

第一个反应(它是主要的水蒸气—气化反应)由于要吸收大量的热，而使煤的气化很困难。为了使反应继续进行，必须以某种方式直接或间接地补充热量。传统的方法是周期性地鼓入空气，现代方法是往系统中连续加氧。后面将详细谈到这个问题。

第二个反应(称为CO变换或者水煤气变换)用来调整CO和H₂的比例。在气化时，根据不同的反应条件和浓度会发生不同程度的这种变换反应，或者在第二阶段通常由催化剂诱导这种变换反应。

CO和H₂进一步被混合催化剂所催化而进行反应，形成碳氢化合物和含氧化合物的混合物。催化剂主要是第Ⅷ族的某些过渡元素。在这些元素中，虽然镍更活泼、更有效，但铁及其氧化物是最普遍、最容易得到和最便宜的催化剂。

煤或其他含氢少的碳物料转化为更便于使用的贵重燃料和化学品时，催化剂起着关键作用，这在前面已介绍了一些。标志煤

转化的“第三代”工艺方法正得到发展。

5. 直接转化

姑且不谈某些特殊化学产品只能通过煤的热解或直接加氢制取，煤和水蒸气直接转化成碳氢化合物和含氧化合物，至少在理论上可以认为是大规模生产燃料和化学产品的最简单的方法。

对于包括直接加氢的反应，氢气首先从煤—水蒸气反应(或由天然气重整)产生，对于包括间接加氢的反应，合成气($\text{CO} + \text{H}_2$ 的混合物)也必须首先由煤—水蒸气(或由天然气)反应来产生。因此，煤—水蒸气混合物一步转化成碳氢化合物和含氧化合物，可能是最短的反应途径。这样一个途径具有两个优点：煤—水蒸气反应是吸热反应，而 $\text{CO}-\text{H}_2$ 反应是放热反应。此外，反应还涉及到热共同生成和排除的问题，热效应趋向于抵消。

虽然上述一步法显然是需要的，但由于下述简单理由而未能实现，即第一反应步骤(水蒸气和碳转化成 CO 和 H_2)假定只能在热力学允许的条件下才能进行，而这种反应条件恰恰不利于 CO 和 H_2 进一步转化成最终产物，反之，亦如此。

因此，煤的化学转化全过程总是至少要经过两个阶段才完成。第一阶段包括在一组反应条件下生产 H_2 或合成气(CO 和 H_2)，第二阶段除了完成第一阶段的反应之外，还包括在一组新的反应条件下煤和氢气之间的反应或合成气的反应。

6. 催化

转化成功的关键是所用催化剂及其活性的作用。应当强调指出，均相反应理论，特别是速度和平衡两个定律，在多相反应中不一定用它。

多相反应包括两个或更多的相。反应可以在两个相之间进行，如碳—水蒸气体系。如果一个反应根据均相理论的术语进行描述，就需要确定碳的活性或逸度(或其他参数)，这一步骤有时是不明确的。

可以认为，多相催化是许多连续相组分之间的反应，发生在第二相(催化剂)的表面上。这个过程描述，包括反应物向表

面（吸附）扩散或传质、在表面上的反应及产品的解吸。确定组分在任何时候的活性是可能的，这样就可以用传质速度和平衡常数及表面反应速度和平衡常数以数学方法描述上述反应。总的平衡由若干步骤组成。也可以用类似的方法描述非催化的多相反应，例如，水蒸气—碳反应。

提出的观点是，均相反应的速度和平衡的概念不适用于多相反应。这两个反应之间没有相似之处。根据均相反应的概念，催化剂的作用相似于中间产物，它在全过程中互相抵消了，因此，可以说催化剂在平衡时不起作用。

另一方面，在多相反应中，总平衡受到传质平衡系数和表面反应平衡系数的影响，实际情况与均相反应完全不同。因此，我们可以断定，从均相反应得到的数据不适用于多相反应，特别是不适用于那些催化反应。

例如，当碱金属碳酸盐在低温下提高水蒸气—碳反应生成 CO—H_2 混合物（或经过 CO 变换反应成为 $\text{CO}_2\text{—H}_2$ 的混合物）的反应性时， CO 与 H_2 的进一步反应对催化剂是有选择性的，可以超过均相平衡。这将在后面章节讨论。

二、反 应 装 置

煤的化学转化与采用的反应系统的型式和结构有密切关系。有间歇反应器和流动反应器，后者可以进一步分为连续的或半连续的。当进一步区分时，连续操作有时是周期性的。

煤的化学转化包括固相（煤）与气相或与液相反应，并且可以包括作为催化剂的第二固相。

间歇操作主要限制在试验研究范围内。大规模操作和小规模试验性工厂的操作，都采用某种方式的连续装置。连续介质可以是固体燃料、气体或液体、或催化剂，或者它们全体都是连续介质。

作为进一步区别，用固相或多相的移动或作用来表示反应系统或反应器的类型。

为此，这里将反应装置分为固定床或慢速移动床、流化床和气流床几类。快速落下床是一个变型，它不能被认为是单独的类型。

在固定床或慢速移动床中，一定大小的煤（粒煤或块煤）留在设备中，仅在水平和垂直方向缓慢运动，新煤的装入和废煤（灰渣和残炭）的排出，都是通过固定的或移动的炉箅来进行的。空气或其他反应物通过炉箅和床层的间隙。这个床层本身可以机械地搅动，或用其他机械方法混合或移动。

在流化床中，一定大小的颗粒受到气态（或液态）反应物的向上运动而悬浮着，并或多或少地作不规则运动。床层中，可能出现内部循环。循环气流分选出废煤（灰渣）。气体从反应器的顶部排出时，某些固体被带走。

在气流床中，固体颗粒悬浮于气体中，在相同方向以相等的线速度运动。

上述情况也适用于固体催化剂和固体燃料。因而，催化剂也可以是固定的、流动的及气流输送的。催化流化装置的特点是催化剂大小和形状相同。这样的装置叫做沸腾床，它与流化床的区别在于，流化床中颗粒大小有一定的范围。后者俘获和保留较小的颗粒，它们夹杂在气相中，而前者则出现了粒径的分级。

固定床与悬浮床的对比如下。流化床和气流床是悬浮床的一种特殊形式。在悬浮床中，颗粒之间在不同程度上彼此作不规则的运动。

在固定床中，固体颗粒不作无规律的运动，只是静止的或者作直线运动。颗粒保持接触，彼此没有相对运动。顾名思义，颗粒没有任何运动，或由反应器的一个位置装入，由另一个位置排出，在点与点之间具有直线的一维运动。以相同方向作相对运动称作并流，以相反的方向作相对运动叫做逆流。固定床有时也称为慢速移动床。

在悬浮床中，颗粒作不规则的运动，它不连续接触，但可以相互碰撞。悬浮物通过速度、浮力、重力及高度相互作用而悬浮

起来。这个作用与粒度的分级或扬析相类似，并且还可能有回混或其他作用。

这两个相之间的相对运动可能是逆流或者并流。每个相在反应器内具有各自的停留时间。各个相可以从任何位置送入，但通常规定从底部和顶部导入。

完全悬浮装置或气流装置中，两相并流，其停留时间相等。在想像中，气流可以是向上或下降，但通常是向上。上述设想是一种极限情况，它不能完全达到，除非颗粒的密度与介质的密度相同。完全悬浮装置有时称为输送反应器。

在流化床中，固体颗粒的停留时间比气体介质的停留时间长得多。为了维持这种状态，必须从反应器的底部输入气体。固体颗粒可以从底部、顶部、或者中部输入，并从任何规定的位置排出。在极限情况下，装入的固体颗粒是不排出的。这种装置有时称为固定流化床。

多相系统也能发生，例如，固相、液相与气相能以不同的程度和不同的作用形式共存。

在各种情况下，固态反应物的颗粒可以用完、转化或有其他变化，因为这种相互作用通常是装置的目的，除非颗粒是催化剂。

三、工 艺 现 状

从能量的观点看，直接燃烧仍然可以最有效地利用煤；从使用方便的观点来看，应发展部分燃烧、气化或液化工艺。

用于燃烧，流化床是一种值得注意的新装置。此装置尺寸较小，而传热速度较高，在压力下可低温操作，这些可以使排气中氧化氮降低，易于捕获其中的颗粒及硫。此装置的简单示意图见图1—3，图中管道垂直于平面。其他切面以及其他型式的燃烧系统在第三章中叙述。

燃烧高水分煤甚至煤水浆的尝试是值得注意的。

在燃烧过程中，其他工作是增加附属设备，例如，用添加的

设备以控制废气的放散。对污染控制还进行了工作，例如，在燃烧过程中，尤其是在产生低热值煤气或发生炉煤气的情況下，要控制和除去灰颗粒和硫。

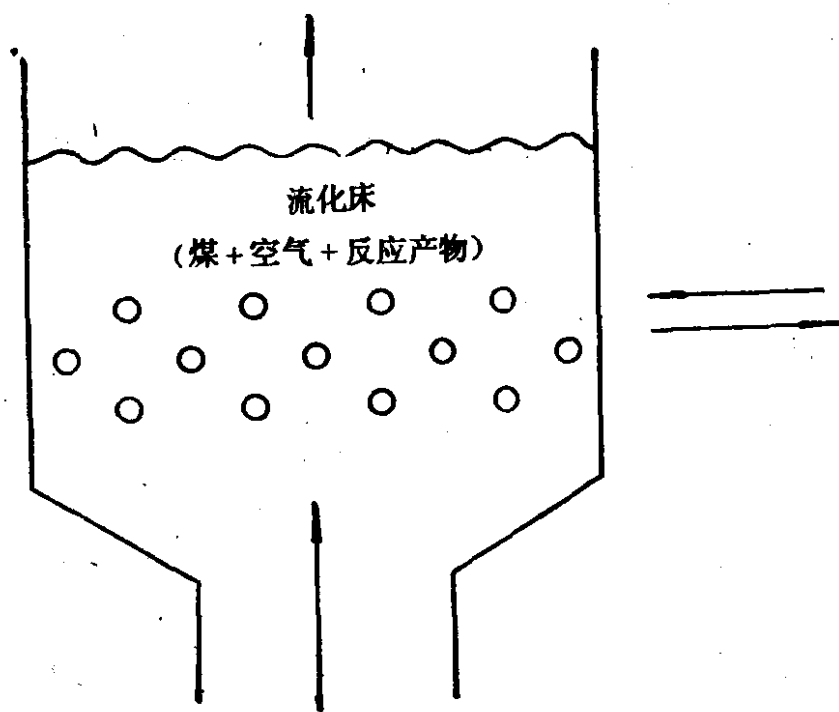


图 1—3 流化燃烧

煤的化学转化的许多方法见图 1—4 的图解系统。其中一些方法已经成熟，而另一些有待于进一步发展。

由煤生产液体和气体燃料的所谓第一代工艺是指过去的工艺，包括：简单热解、发生炉煤气或城市煤气的生产、在固定床中在激烈的条件下加氢、在低压或中压下生产合成气 ($\text{CO} + \text{H}_2$)，然后用费—托法转化生产烃和含氧化合物。

过去，侧重于生产液体燃料，但现在甲烷却成为最重要的烃。天然气的主要组分甲烷也是合成天然气或天然气代用品的主要组分，它还是石油化学工业的原料。

低温、中温或高温碳化法，可以通过热解来生产液态和气态产品，以及炭和焦炭。这种液体通常称为焦油和油类，可以进一步提炼成内燃机等级的燃料。的确，第二次世界大战期间，

它是德国液体燃料的主要来源。生成的焦炭可以作为固体燃料燃烧，或者与水蒸气气化。焦炭如果具备所要求的质量，也可以在冶炼过程中作为还原剂（部分燃烧产生一氧化碳）。

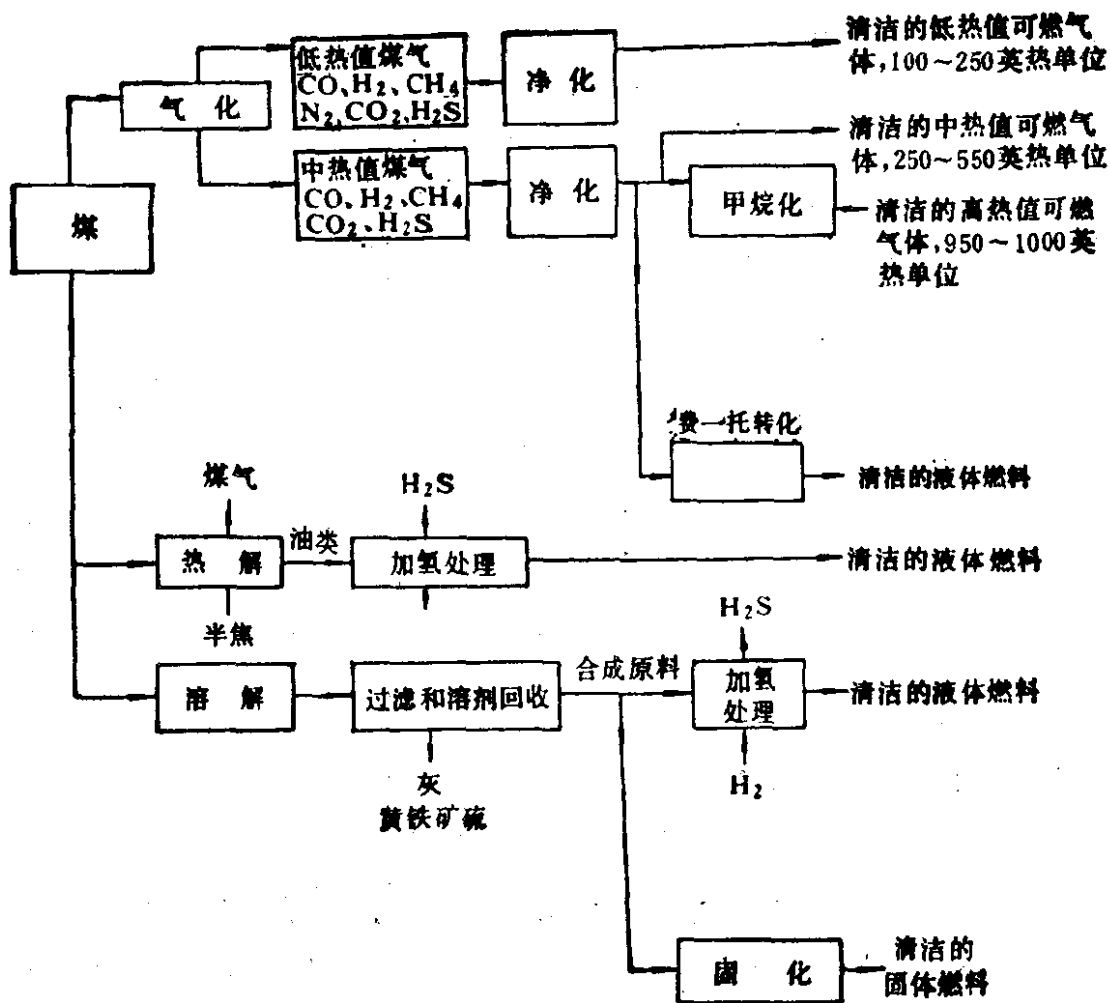


图 1-4 由煤得到的干净燃料

有些第一代工艺至今仍在通用，例如，城市煤气生产中，习惯地用常压下操作的固定床或慢速移动床从各种气化炉中生产发生炉煤气。为了提高发生炉煤气的热值，可以用石油馏分来将其富化。

较先进的装置是鲁奇（Lurgi）气化炉，它在慢速移动（落下）床中利用空气或氧气来气化。在压力下用氧气气化，能生产