

油页岩干馏技术

• Oil Shale Dry Distillation Technology

吴启成 编著



辽宁科学技术出版社

LIAONING SCIENCE AND TECHNOLOGY PUBLISHING HOUSE

油页岩干馏技术

吴启成 编著

辽宁科学技术出版社

沈 阳

内容简介

本书系统地介绍了先进的油页岩干馏炼油工艺和技术,以作者发明的26项专利技术为主线,重点介绍了瓦斯全循环油页岩干馏工艺、油页岩分级干馏工艺、对油页岩干燥预热的干馏工艺、有氧干馏工艺、外燃式干馏工艺、减少油泥生成的干馏工艺、对含气量少的油页岩干馏工艺、循环瓦斯的加热工艺等。对这些干馏工艺和设备的工作原理、工艺流程、设备结构、操作方法等都进行了详细的阐述。本书还介绍了这些工艺技术研发的经过、试验和运行过程中出现的问题、取得的经验和教训。这对实际运用者具有指导意义。本书可作为油页岩干馏炼油科研工作人员、工程技术人员的参考书和工具书,也可用作油页岩干馏炼油厂运行管理人员的培训教材。

© 2012 吴启成

图书在版编目(CIP)数据

油页岩干馏技术 / 吴启成编著. —沈阳:辽宁科学技术出版社, 2012.3

ISBN 978-7-5381-7381-9

I. ①油… II. ①吴… III. ①油页岩干馏 IV. ①TE662.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第024165号

出版发行: 辽宁科学技术出版社

(地址: 沈阳市和平区十一纬路29号 邮编: 110003)

印刷者: 沈阳新华印刷厂

经销者: 各地新华书店

幅面尺寸: 185mm × 260mm

印 张: 25.75

插 页: 12

字 数: 600千字

印 数: 1~2000

出版时间: 2012年3月第1版

印刷时间: 2012年3月第1次印刷

责任编辑: 李伟民

特邀编辑: 王奉安

封面设计: 嵘 嵘

责任校对: 李淑敏

书 号: ISBN 978-7-5381-7381-9

定 价: 70.00元

联系电话: 024-23284360

邮购热线: 024-23284502

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

前 言

本书是一本介绍最新的，也是当今最先进的油页岩干馏炼油工艺和技术的专著。书中系统地介绍了我主持研究、发明的油页岩干馏炼油的专利技术。这些专利技术构成了完整的油页岩干馏炼油工艺，具有完全的自主知识产权。

长期以来，我国经济可持续发展的焦点之一在能源，能源问题的焦点在石油，石油的焦点问题在依赖进口。由于自身的石油储量非常有限，我国从1993年已经成为石油净进口国，此后，石油进口依存度迅速上升。改革开放以来，我国国民经济以平均年增长10%左右、原油消费量平均以7%左右的速度增长。我国是一个贫油国，现每年生产石油1.8亿吨左右，而现在每年消耗石油3.5亿~4亿吨，不得不大量依靠进口。2007年我国进口原油1.63亿吨，2010年进口原油已达到2.6亿吨。如此大的原油缺口如果完全依赖进口解决，将受制于人，从国家安全的角度考虑风险很大。因此能源问题不仅涉及到经济发展问题，也涉及到国家安全问题。我国石油储量有限，按目前的开采水平，只能维持15年左右，迫切需要寻找替代能源。

很多专家指出，油页岩资源将是替代石油的重要资源。因为全世界的油页岩储量非常丰富，页岩油的性质又接近石油，许多用油设备无须改造，就可以直接燃用页岩油。据有关材料介绍，全球油页岩储量十分丰富，储量比煤炭多40%，比石油多50%。全球油页岩储量折合成页岩油为4 750亿吨，比石油可采储量1 600亿吨高3倍左右。我国油页岩储量也很丰富，据2006年国土资源部的调查储量为7 199亿吨，折合页岩油476亿吨，仅次于美国，列世界第二位。实际上，我国油页岩储量由于地质工作滞后，实际储量远远大于这一数字。例如最近在辽宁、新疆、陕西、内蒙古地区均发现新的油页岩矿藏，储量十分巨大，这些并不包含在该统计数字内。我国的油页岩虽然储量较大，但品位低，全国平均品位为6%左右，低于10%含油率的油页岩占资源总量的82%。开发利用在技术上存在一定困难，因此，突破油页岩开发利用的技术瓶颈，将是油页岩能否

成为石油的替代能源的关键。

1979年联合国讨论新能源问题时也认为：页岩油储量远远超过天然石油，在天然石油日趋枯竭的时候必须更加注意到油页岩的开发利用，使得页岩油能够逐步接替天然石油。有些领导曾提出，希望我国能将油页岩炼油搞到5 000万吨，但很多人对目前的油页岩干馏炼油技术感到担心。因为传统工艺不但收油率低，资源利用低，而且污染环境，用的还是20世纪30年代日本侵略中国时留下的技术，实在太落后了。

我国要发展油页岩工业，迫切需要有一个具有自主知识产权的油页岩干馏的新工艺，迫切需要有一套适合于大规模工业生产的油页岩干馏设备。

2007年底，辽宁成大股份有限公司决定在吉林省桦甸市建设油页岩干馏炼油厂。辽宁成大股份有限公司一进入油页岩行业，一扫因循守旧、小富即安的思想，明确提出：要用世界上最先进的工艺，最先进的设备来打造最节能环保、经济效益最好的中国油页岩工业。就是在这样一种情况下，我介入了油页岩的开发利用工作，开始研究油页岩的干馏技术。2008年4月，我提出了《瓦斯全循环油页岩分级干馏工艺》，辽宁成大股份有限公司决定采用。这一工艺突破了我国80年来油页岩干馏炼油行业的一潭死水，一下子可将页岩油的回收率从60%提高到90%。但是能行吗？能实现吗？很多人是怀疑的。因为我国的油页岩工业虽然太弱、太小、太落后。但毕竟还有一批人在研究油页岩干馏技术，人家搞了几十年也没有什么进展，中石油、中电投、中煤等多家国有大型企业集团可以说人才济济，曾力图改变中国油页岩工业的落后面貌，虽经多年努力，没有进展。你一个从来没有搞过油页岩干馏的人，贸然提出的一个全新的工艺方案有什么理论基础？又有什么实践基础？一些专家摇头不已，说，“对这种胆魄和执著精神表示钦佩”，言外之意是你别瞎折腾了，既消耗精力又浪费金钱，十年、八年也不一定搞出什么名堂。在这些困难和不断吹来的冷风面前，我没有退缩，成大集团也没有止步，坚信瓦斯全循环工艺能获得成功，坚定不移地抓紧新工艺的开发和试验厂的建设，3年后，终于获得了成功。建成了我国第一个使用瓦斯全循环工艺的油页岩干馏厂。年处理量为300万吨，是国内最大的；单炉处理量为300吨、是国内最大的；油回收率为90%，是国内最高的；能处理4毫米以上的油页岩，资源利用率也是国内最高的。中国的油页岩工业有了自己的工艺，中国的油页岩工业将会有一个新的起步，中国人完全有能力，通过自身的努力，在短时间内把油页岩工业推向世界先进水平。《瓦斯全循环油页岩分级干馏新工艺》诞生，改变了我国的油页岩工业80年不能向前走

一步的局面。预示着我国丰富的油页岩资源将有可能替补日益减少的石油资源，将为国家的能源安全、为我国经济发展提供有力的支撑。这一新工艺诞生的深远意义将随着时间的推移逐渐显示，使人们看到了油页岩工业发展的曙光。

围绕瓦斯全循环油页岩干馏工艺的实施，我研究了整套的新工艺和新设备，形成了完整的油页岩干馏技术，一共有26项专利技术，已经国家专利局批准授权的共13项。如果单纯地介绍专利技术，难免支离破碎，形不成总体概念的感觉。为了让读者系统地了解这些工艺和设备的工作原理、工艺流程、设备结构、操作方法，我从干馏工艺的角度进行介绍，分成10个章节，每章都有相对的独立性。但由于油页岩干馏技术是一种综合技术，各章之间不可避免地存在联系，为避免读者来回翻查，有些章节有一些重复叙述，请读者理解。另外，有些工艺和技术我介绍了研发的经过和存在的不同意见，还介绍了在试验过程中出现的问题和挫折，我认为这很重要，甚至比经验还有价值。我国的油页岩工业正处于发展起步阶段，我对油页岩干馏技术的研究也是刚刚入门，一些观点难免有偏颇之处，错讹之处肯定不少，请业内专家不吝指教。

我之所以将之整理成书，完整地供献给社会，是因为我认为：中国的能源问题必须有一个解决的办法，中国的油页岩开发应当有一个突破性的进展。我个人的力量虽然很微薄，但我毕竟为之贡献了一点力量。任何一种新技术的推广应用，都是对社会生产力发展的推动，瓦斯全循环油页岩干馏工艺的使用也不例外。这些油页岩干馏的新技术应当是社会的财富，中国人民的财富，全人类的财富。

在此，我向支持我对油页岩干馏技术研究的辽宁成大集团的领导，桦甸油页岩干馏炼油厂的领导，中石油华东设计院王志奉院长、抚顺石油大学曹祖宾教授、东北大学张卫军教授等表示衷心感谢！

吴启成

2011年8月于沈阳

目 录

1 油页岩干馏技术概述	001
1.1 概述	001
1.2 油页岩的地下干馏	001
1.3 油页岩的地上干馏	004
1.4 油页岩干馏的机理	005
1.5 几种典型的油页岩干馏工艺	019
1.6 油页岩干馏工艺的发展趋势	040
2 瓦斯全循环干馏工艺	043
2.1 瓦斯全循环工艺的含义	043
2.2 瓦斯全循环工艺的特点	044
2.3 瓦斯全循环工艺的技术路线	046
2.4 使用瓦斯全循环工艺的干馏炉	052
2.5 日处理 500~1 000 t 瓦斯全循环干馏炉	058
2.6 组合式瓦斯全循环干馏炉	064
2.7 瓦斯全循环油页岩干馏炉的运行管理	071
2.8 循环瓦斯加热炉	084
2.9 瓦斯全循环油页岩干馏工艺的意义	087
2.10 瓦斯全循环油页岩干馏工艺的适用范围	091
2.11 瓦斯全循环干馏炉的热力计算	092
3 油页岩分级干馏工艺	095
3.1 油页岩分级干馏的意义	095
3.2 分级干馏的技术关键	099
3.3 油页岩分级干馏的实验研究	101
3.4 油页岩分级干馏的实际应用	113
3.5 分级干馏的发展方向	123

4	小颗粒油页岩干馏工艺	126
4.1	处理小颗粒油页岩的意义	126
4.2	小颗粒油页岩干馏炼油所要解决的技术问题	127
4.3	振动混流式小颗粒油页岩干馏炉的工作原理	133
4.4	小颗粒油页岩干馏炉的结构	136
4.5	日处理2 000 t小颗粒干馏炉的技术参数及计算	148
4.6	日处理500 t滚筒式小颗粒干馏炉的技术参数及计算	161
4.7	小颗粒干馏炉的启动	171
4.8	小颗粒干馏炉的运行及管理	175
4.9	小颗粒干馏炉的自动控制及操作	178
5	减少油泥生成的干馏工艺	190
5.1	油泥对干馏工艺的影响	190
5.2	减少油泥生成的工艺方案	191
5.3	对油页岩净化除尘的工艺流程	193
5.4	振动式除尘器	194
5.5	多孔滚筒式干燥除尘器	196
6	油页岩有氧低温干馏工艺	203
6.1	有氧低温干馏概述	203
6.2	有氧低温干馏的实验研究	210
6.3	油页岩有氧低温干馏工艺的应用	230
6.4	低温有氧干馏的原理探讨	245
7	外燃式烟气干馏工艺	249
7.1	外燃式烟气干馏工艺产生的原因	249
7.2	外燃式油页岩烟气干馏工艺的适用范围	258
7.3	烟气直接干馏法外燃式油页岩干馏工艺	259
7.4	烟气间接干馏法外燃式油页岩干馏工艺	265
7.5	烟气干馏工艺的发展方向	274
8	对油页岩进行预热干燥的干馏工艺	276
8.1	对油页岩进行预热干燥的理论研究	276
8.2	对油页岩进行预热干燥的实验研究	283

8.3 振动混流式干燥炉	294
8.5 多孔滚筒式干燥除尘器	299
9 含气量少的油页岩的干馏工艺	304
9.1 概述	304
9.2 含气量少的油页岩的干馏工艺方案	304
9.3 含气量少的油页岩的干馏的主要设备	308
9.4 含气量少的油页岩的干馏采用的主要技术	310
9.5 含气量少的油页岩的干馏工艺的优缺点	311
10 循环瓦斯加热工艺	314
10.1 循环瓦斯加热工艺在油页岩干馏工艺中的地位	314
10.2 循环瓦斯加热的传统工艺	315
10.3 管式瓦斯加热炉	318
10.4 蓄热式瓦斯加热炉	345
10.5 混合式瓦斯加热炉	352
10.6 外燃式瓦斯加热炉	359
10.7 循环瓦斯加热工艺中的重要参数的调控	365
10.8 循环瓦斯加热炉主要部件的维护	367
附录1 瓦斯在不同温度时的容积、含热量及水汽量	372
附录2 瓦斯发热量与瓦斯中含水蒸汽量的关系计算	378
附录3 气体及蒸汽的平均比热	379
附录4 各种气体及蒸汽的物理化学性质	380
附录5 按照瓦斯的组成计算其低值发热量	382
附录6 按照瓦斯的组成计算其比重	384
后 记	387

1 油页岩干馏技术概述

1.1 概述

油页岩干馏通常是指在隔绝空气的条件下，加热温度在 450 ~ 550 ℃，生成页岩油、页岩半焦和热解气的方法。油页岩干馏也称为油页岩低温干馏，有别于煤与油页岩的中温干馏（700 ℃）和高温干馏（900 ℃）。

油页岩干馏分为地下干馏和地上干馏。地下干馏是指埋藏于地下的油页岩不经开采，直接在地下设法加热干馏（或向地下油页岩层导入空气，燃烧一部分油页岩，热的烟气对前面的油页岩加热干馏，或向地下插入电热棒对油页岩加热干馏），地下的油页岩干馏分解，生成页岩油气被导至地面。地下干馏由于油页岩不需开采，而节省了开采费用，也就降低了页岩油的生产费用。但地下干馏生成的油气易向地下岩层泄漏，故油收率不高，且易导致地下的油气污染。地上干馏则是指油页岩经露天开采或井下开采，送至地面，经破碎筛分至所需的粒度或块度，进入干馏炉内加热干馏，生成页岩油气及页岩半焦或页岩灰。地上干馏的投资较地下干馏高，但其油收率也比地下干馏高。地上干馏生产的页岩半焦或页岩灰需要适当的处理，最好加以综合利用，否则会导致对环境的不利影响。

油页岩的主要干馏方法分类见图 1-1。

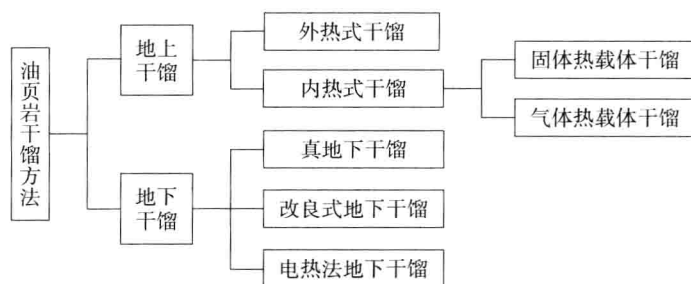


图 1-1 油页岩干馏方法

1.2 油页岩的地下干馏

地下干馏亦称就地干馏或称原位干馏。油页岩的地下干馏可分为真地下干馏、改良式地下干馏及电热法地下干馏。

1. 真地下干馏

真地下干馏是指地下油页岩不经处理,即通过钻孔,设法使油页岩层破裂,再自地面将空气引入地下油页岩层,设法使空气与油页岩燃烧,使热烟气锋面向前接触新的油页岩层,将油页岩加热干馏。将生成的页岩油气导出地面,生成的页岩半焦则被后续的空气燃烧成页岩灰,与此同时燃烧生成的热烟气继续向前流动,加热干馏油页岩,从而使地下干馏过程不断推向前进。但是由于油页岩层很致密,气流很难穿过油页岩空隙,因而气流很难对油页岩进行完全的加热干馏,故真地下干馏过程实际上难于进行。以色列TS技术(又称局部化学反应法)是典型的真地下干馏法。据介绍该方法曾经过4个月的先导试验,具有商业价值。Ts技术是在非常致密的油页岩层内的一个特定空间内进行热解反应。从地面打井至油页岩层内,通入50%的空气,50%的页岩气,开始只通入空气,使油页岩中的油母产生裂解,生成干馏油气并导至地面。反应范围开始很小,逐渐扩大,油页岩中空隙率以几何级数增长,最后能扩展至50 m左右。对于一个生产点的生产全过程,自开始注入空气约一周时间即开始生产页岩油。出油率经历由低到高再降低的过程,单井平均产量为5桶/h。

Ts技术的地面设备中,运动设备有压缩机、抽油机(若发电还有燃气发动机和发电机),固定设备有分离器、贮罐、火炬、热交换器等。这几种设备都是普通的常用设备,维护、保养都比较方便,设备的安全性都很好。

TS技术主要技术参数如下:

注入气的气体组成:50%空气,50%页岩气(启动时只注入空气);流量为3 000 m³/h,温度:600℃(启动时350℃),压力:500 mm H₂O。产出气的温度为60~70℃(启动时25℃),流量为4 200 m³/h。

2. 改良式地下干馏

改良式地下干馏是指先将地下的油页岩层开采出一小部分运至地面(采出的油页岩可在地上的干馏炉中加热干馏),地下油页岩层因已采出部分油页岩而形成一定的空间,于是对油页岩层进行破碎或爆破,使其成为碎块,而形成空隙,再通入空气,进行加热干馏,产生页岩油气及页岩半焦的燃烧。由于油页岩层已被爆破成碎块,因此气流可较顺利地通过油页岩块与块之间的空隙,从而使地下干馏的过程能较顺利地进行。

通常地下干馏过程是自上而下进行的,为垂直式地下干馏;对于薄层油页岩则在地下横向进行,为横向地下干馏。

在20世纪60—70年代,尤其是世界能源危机阶段,美国很多石油公司先后开发了很多油页岩的干馏工艺。包括改良式地下干馏的工艺,进行了中型试验和工业试验。美国能源部拉勒米能源研究中心1965—1969年于俄亥明先后开展了垂直式地下干馏中试,页岩油产率相当于铝甑含油率的66%。美国西方石油公司20世纪70年代于科罗拉多州在中试的基础上,进行了多次工业试验。1978年的地下干馏试验区的尺寸为54 m×54 m的面积,90 m的深度。但研究发现,放大以后,油收率降低,一般为铝甑的50%~60%。该试验项目于20世纪90年代停顿。美国乔开耐第克斯(Geokinetics)公司

于20世纪70年代开展了水平式地下干馏中型试验，最高的油收率为66%。

太原理工大学发明的地下原位干馏专利技术是利用对流加热油页岩开采油气的。通过在地面布置群井，并采用压裂方式使群井连通，然后间隔轮换选择注热井与生产井，将400~700℃的蒸汽沿注热井注入油页岩矿层，加热矿层，使其中的干酪根热解形成油气，并经低温蒸汽或水携带沿生产井排到地面分离，最终形成油气产品。分离过程中可同时预热水，并采用注水井与生产井对流的方式提取枯竭的油页岩矿层围岩区域的余热，从而实现快速、大规模、低成本地从油页岩矿层开采油气的目的，但目前该工艺尚未有野外试验报道。

3. 电热法地下干馏

美国壳牌公司于1980年开始开发了电热法地下干馏油页岩工艺，称为壳牌地下转化过程(Shell's In-situ Conversion Process, ICP)。是将干馏区周围每隔一定间距垂直钻孔，插入通有循环冷冻液的钢管，对干馏区周围的油页岩层进行冷冻，冷冻地下水，从而使其避免进入干馏区，也使干馏生产的页岩油气不致向周围外泄，此过程将耗时数年。待干馏区周围冻结后，在干馏区内的若干加热井内插入电热棒，使区内的油页岩被缓慢加热，自常温升至440℃，油页岩被热解，生成的页岩油气则从若干产出井导出。1997年开始在科罗拉多州马霍甘尼进行了多项试验。2004—2005年一个试验区的中试结果表明，升温速度2℃/d，2004年5月开始出油，2004年12月出油达到最多，然后减少，至2005年6月出油终止。共计产油250t，为铝甌的68%，页岩油较轻，计有石脑油馏分30%、轻柴油30%、喷漆燃料馏分30%、渣油10%。

ICP技术提出了改善和增加油页岩渗透性的方法，注热井加热温度约600℃，加热速度足以传导加热油页岩中的干酪根，使热解产物在油页岩沉积层中压开形成裂缝，并通过这些裂缝进入采油井。其次，ICP还包括控制地下水技术，即地下冷冻技术。在生产区周围钻一系列井进行制冷，在地下建立起冷冻墙或冰屏障，以阻止地下水进入干馏区影响传导加热，或干馏产物影响地下水。实际野外实验时，利用电加热油页岩可以在相对低的温度(650~700°F，相当于343~371℃)下使干酪根热解。热解产物2/3是页岩油，1/3为天然气，产品质量较好，工艺流程见图1-2。

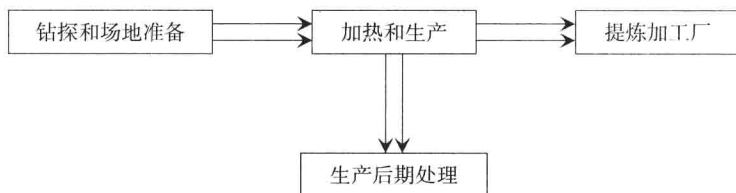


图1-2 热传导原地转化干馏技术工艺流程图

ICP干馏技术的特点：

- (1) 能够开采深部和厚层油页岩，资源回收率高；
- (2) 地面上占地少，无须采矿和处理尾矿，用水少，可处理深层油页岩，可处理低品位油页岩，对地面环境影响小；

- (3) 与地面干馏相比, 规模大, 成本低, 产出能量为消耗能量的3倍左右;
- (4) 能够产生高质量运输燃料;
- (5) 干馏时间长, 需要几年, 对地下环境影响目前尚不确定。

但也认为, 该过程还有很多工作要做, 其工业化最早还要十来年, 据称不能保证一定成功, 首先要考虑到油页岩储量。2005年吉林省与壳牌公司签订相关协议, 采用壳牌公司已经开发并继续完善的ICP专利技术及其他现有技术, 对当地的油页岩资源进行利用。壳牌公司对当地油页岩资源进行了一些勘察之后, 已撤资, 是技术原因, 还是其他原因不清楚。到目前为止, 世界上并没有真正投入生产的地下干馏。

1.3 油页岩的地上干馏

油页岩的地上干馏按所用的油页岩干馏炉的形式可分成外热式干馏炉和内热式干馏炉。内热式干馏炉又分为气体热载体干馏炉和固体热载体干馏炉。

1. 外热式干馏炉

外热式干馏炉通常指热气体的热量是通过炉壁传热至炉内而对油页岩进行加热干馏的。外热式炉的传热效率低, 且不易放大, 早期曾有多种外热式炉应用于西欧的页岩油生产。1931—1961年间, 爱沙尼亚页岩油厂曾建有戴维逊水平回转式外热式干馏炉多台, 日处理油页岩每台仅25 t, 因传热效率低, 处理量小, 而早已被淘汰。

2. 内热式干馏炉

当前世界上用于工业生产的炉子都属于内热式炉, 都是连续进料和出料的运行方式。

内热式干馏炉通常指气体热载体或固体热载体在炉内直接与油页岩接触, 进行加热干馏。按处理油页岩的粒度, 内热式炉可分为块状油页岩干馏炉、颗粒油页岩干馏炉和粉末页岩干馏炉; 而按加热热载体的方式, 内热式干馏炉又可分为气体热载体干馏炉和固体热载体干馏炉。

(1) 气体热载体干馏炉

块状油页岩干馏通常使用热燃烧气或热干馏气, 作为气体热载体进行加热干馏。颗粒和粉末油页岩通常使用烧热的油页岩灰作为固体热载体进行加热干馏。气体热载体的热源通常来自油页岩干馏气或油页岩半焦燃烧所产生的热烟气。块状油页岩干馏通常在层状炉中进行, 即块状油页岩在干馏炉内形成不断以垂直方向移动的层状, 并有热气体穿过油页岩与油页岩之间的空隙而加热干馏页岩。块状油页岩由于油页岩块本身传热系数小, 自油页岩块表面至中心的传热速率慢, 故干馏所需时间约数小时。颗粒油页岩由于粒度小、升温快, 干馏所需时间仅几分钟或十几分钟。粉末油页岩干馏所需时间仅2~3 min。但由于油颗粒页岩、粉末油页岩空隙率小, 容易堵塞气流通道, 增加阻力, 甚至造成干馏炉内结块、结焦, 因此, 一般的气体热载体干馏炉不能用于较小颗粒的油页岩干馏。如抚顺式干馏炉只能用于12 mm以上的油页岩干馏。爱沙尼亚有基维特炉只能用于10 mm以上的油页岩干馏。巴西的佩特罗瑟克斯炉, 只能用于8 mm以上的油页岩干馏。

岩干馏。

美国、俄罗斯、爱沙尼亚、中国、澳大利亚等曾开发多种气体热载体干馏炉。当前，气体热载体干馏炉应用于工业生产的，在中国有抚顺式干馏炉，每台日处理油页岩100 t。在爱沙尼亚有基维特炉，每台日处理油页岩200 t和1 000 t。在巴西有佩特罗瑟克斯炉，每台日处理油页岩1 500 t和6 000 t。

(2) 固体热载体干馏炉

油页岩固体热载体法干馏是指原料油页岩与预先加热的固体热载体直接接触传热发生干馏反应的过程。油页岩固体热载体法干馏制油技术加工处理粉粒状原料，原料油页岩粒子用分散的固体热载体加热，由于粒子小，混合均匀，接触表面积大，可以达到较快的加热速度，油收率高。又由于其原料利用率高（理论上可以100%利用）等原因，受到研究开发者的重视。颗粒油页岩通常是与热的固体热载体颗粒混合，而被加热干馏。颗粒油页岩由于粒度小、升温快，干馏所需时间仅几分钟或十几分钟。粉末油页岩通常是以流态化状态与热的固体热载体粉末（或页岩灰）混合而被加热干馏，流化剂通常是蒸汽或者干馏气。粉末油页岩干馏所需时间仅2~3 min。干馏温度一般500℃。粉末和颗粒油页岩干馏所需时间比块状油页岩所需时间少得多，故干馏强度大，但在工艺技术和设备设施上较复杂。

固体热载体干馏技术主要包括美国的Tosco-II干馏技术、爱沙尼亚的Galo ter干馏技术、德国的LR干馏技术、加拿大ATP干馏技术和中国大工新法干馏技术。当前固体热载体干馏炉用于工业生产的有爱沙尼亚葛洛特炉，每台日处理油页岩3 000 t。此外，加拿大开发的塔瑟克固体热载体干馏炉曾在澳大利亚放大，在中国抚顺引进并已开始调试，每台日处理颗粒油页岩6 000 t。美国在20世纪60—80年代曾研发了多种干馏炉型，进行了中试和工业试验，其中联合石油公司的油页岩泵型干馏炉日设计处理量高达1万t油页岩，是世界上单炉日处理量最高的炉型，曾成功地投入试运。但由于20世纪80年代后期油价低迷，美国开发的炉型都未长期运转而停顿。

1.4 油页岩干馏的机理

干馏是固体燃料加工方法中主要的一种，它是在隔绝空气的条件下将固体燃料进行热加工的方法。按照干馏时温度差别可将固体燃料热加工过程分为低温干馏、中温干馏、高温干馏。

低温干馏以制取焦油为主，其最终加热温度控制在500~600℃之间。

中温干馏为制取民用煤气及无烟焦炭，最终加热温度控制在750~800℃之间。

高温干馏则以制取坚固的冶金焦为目的，其最终加热温度控制在1 000~1 100℃之间。

油页岩干馏属于低温干馏，是在隔绝空气的条件下，最终加热温度控制在450~600℃之间。油页岩经过低温干馏可得到页岩油（也称页岩原油）和煤气（也称瓦斯或

瓦斯气), 页岩焦油再进行加工精制, 便可以制得各种发动机燃料及润滑油。

1. 油页岩干馏的一般过程

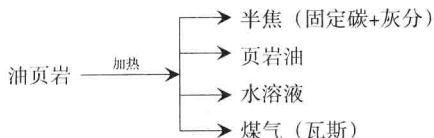
油页岩低温干馏过程中, 通常包括3个互相连接与互相重叠的过程。第一个过程: 是油页岩的加热过程。热量先由热载体传给油页岩的表面, 然后由表面向页岩内部进行热的传导, 直到其表面温度和中心温度接近。这是一种复杂的热传导过程。在这一过程中, 由于热载体的温度是变化的, 油页岩的表面温度和内部温度也是变化的, 油页岩的各种热性质也随着温度和油页岩性质的不同而变化; 同时油页岩的形状是不规则的, 因此油页岩内部温度变化也是不规则的。在气体热载体内热式干馏炉中, 热载体和油页岩直接进行热交换。但由于气体流速很高, 气体温度又仅在 $500 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 故辐射作用很小, 主要是对流传热。一般颗粒愈小, 热量愈容易传送至油页岩的中心, 故减小油页岩粒度和增大传热系数, 都可缩短加热时间。

第二个过程: 是有机质受热后发生的物理—化学变化过程, 亦称热解过程。这一过程是页岩油及气态产物形成的主要过程。在这一过程中的油页岩中的有机物受热后分解生成页岩油和气态物质, 同时, 其中的部分矿物质也可能受热分解, 产生水和二氧化碳等。影响这一过程的主要因素是热介质的温度, 在这一过程中, 加热速度的变化, 对燃料有机质的初次反应很少影响; 同时, 化学反应速度与油页岩颗粒大小无关。

第三个过程是反应生成产物借扩散作用自反应层导出的过程。这个过程, 一般是借气体分子的扩散来进行的, 生成的液态产物在气化后, 与气态产物一起, 首先通过油页岩颗粒内部的空隙和毛细管而导出颗粒之外, 然后通过油页岩颗粒间的空隙导出油页岩层之外, 最后通过油页岩层外的空间导出干馏设备。在这一过程中, 由于生成气体体积的膨胀作用, 导致油页岩产生热崩碎现象。这也是干馏产物、半焦的粒度一般总比入炉原料颗粒粒度小很多的主要原因。以上3个过程是从理论研究的角度来划分的, 但在实际生产中, 并不是截然分开的, 而是相互联系, 同时并列进行并不断深化的。

所有这些过程的完成, 都需要一定的时间。由于油页岩有机质不是均一的, 其化学分解反应是多种多样的, 它们根据达到的温度, 以一定的反应速度进行着, 故油页岩干馏所需时间, 和油页岩的品质不同而存在差别。

需要特别指出的是, 油页岩在干馏炉中并不是立即发生干馏, 而是先进行干燥。一般来说, 油页岩均含有不同比例的水分。油页岩在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前加热时, 首先是干燥脱水。在水分完全除去以前, 由于蒸发水分而需要大量的热量, 故油页岩的温度不易上升, 因而这一过程进行得比较缓慢。油页岩的水分脱除后, 温度逐渐升高, 约在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 即放出油页岩中包藏的气体。随着温度的进一步上升, 油页岩内的有机质便发生热解, 有机质最终分解生成固定碳和蒸汽—气体混合物, 固定碳与略受变化的矿物质结合成为半焦残渣; 蒸汽—气体混合物冷至常温时分离成气相和液相。液相中由于产物的溶解度不同, 通常分成两层, 一层是有机物称为页岩油; 另一层是水溶液, 但其中含有能溶于水的氨、二氧化碳、硫化氢、氧化物、水溶性酚类、有机碱类及乳化油等。油页岩加热干馏时的生成产物如下:



由于蒸发油页岩中的水分, 以及热解油页岩需要消耗大量的热量, 另外, 干馏产物离开反应设备时又带走大量显热, 而且干馏设备又有一定的热损失, 因此油页岩干馏时需要外界供给大量的热。一般来说, 干馏 1 t 油页岩需要的热量为 84 万~168 万 kJ, 根据油页岩的产地和含水量的不同差别很大。

2. 油页岩低温干馏机理

当油页岩在隔绝空气下进行加热时, 首先被其吸附的表面水被干燥, 并在 120 ℃ 以前干燥完毕。当温度继续升高, 在 150~170 ℃ 时, 放出油页岩中吸附的气体。温度超过 180 ℃ 时, 油页岩中的有机质就开始热解。一般认为有机质的热解过程分为两个阶段, 第一阶段是有机质分解放出水分, 又称内在水、结晶水、二氧化碳及硫化氢等气体, 并形成能被有机溶剂抽提出来的热解沥青和初生页岩油。在 350~420 ℃ 时, 油母生成热解沥青的速度大大增加。第二阶段是所生成的热解沥青随着温度的升高而进一步裂解生成页岩油、瓦斯和残碳。

那么油页岩中的油母是怎样变成热解沥青, 而热解沥青又是怎样变成页岩油、瓦斯和残碳的? 由于有机化合物中原子间键的稳定性不同, 所以油页岩中的油母受热时, 不稳定的原子团首先断裂, 例如: 羟基、羧基、羰基以及杂原子联结的原子团等, 这时大量放出含氧及硫的气体 (CO_2 、 CO 、 H_2O 、 H_2S), 形成热解沥青以及页岩油的低沸点组分。苏联学者阿·雅·阿尔纳证明, 页岩油低沸点馏分的形成, 是由于油母一次分解的结果, 而不是热解沥青裂化的结果。因为在较低温度时, 页岩油的低沸点馏分已经形成, 而且实际上已达到最大量。当热解温度进一步升高时, 沥青裂解只是形成中间和重质的页岩油馏分。其试验结果如表 1-1。

表 1-1 不同温度下油页岩热分解试验结果

分解温度 (℃)	300	330	380	400	420	440
分解时间 (h)	744	132	8.5	7.5	5.0	6.0
有机质的产量						
水 (%)	4.5	6.4	5.8	6.1	6.6	7.5
气体 (%)	5.7	8.0	6.8	8.4	11.1	12.2
热解沥青%	65.7	48.2	24.7	9.7	2.3	2.0
其中						
200℃以前馏分 (%)	4.2	10.5	10.8	12.1	12.2	12.7
200~350℃馏分 (%)	11.0	17.7	19.8	23.1	23.5	23.4
>350℃馏分 (%)	—	9.2	14.3	16.6	22.1	22.3
页岩油总量 (%)	15.2	37.4	44.9	51.8	57.8	58.4

油页岩受热时其有机质脱氧生成热解沥青是在一个相当宽的温度范围内进行的，而不是在某一个一定的温度下进行的。各种不同的油页岩有它自己的温度范围，有的油页岩从热解沥青的生成到热解沥青产率最大的温度范围很大，而另外一些油页岩则温度范围较小，例如我国抚顺油页岩其温度范围为280~335℃，而爱沙尼亚油页岩的温度范围则为330~410℃。热解沥青是油母不同程度下分解的中间产物，所以热解沥青没有固定的分子量和元素组成。热解沥青的性质和油母的性质及油母裂解的深度有关，提高分解温度和延长加热时间都会使热解沥青的分子量减小，而碳化程度增高。

油页岩中有机质变成热解沥青的过程，不仅决定于加热的温度，同时还决定于加热的时间，在定温下进行沥青化时，如温度较低，则延迟的时间越长，沥青化程度就越高。但温度较高时，沥青同时也会裂解生成焦油。所以各种油页岩在每一个温度下，有一个最适合的延迟时间，如超过这个时间，沥青的产率便开始降低。在各种温度下延迟时间对热解沥青产率的影响见表1-2。

表1-2 各种温度下延迟时间对热解沥青产率的影响

反应温度（℃）	延迟时间（h）	热解沥青产率（%）
360	2	9.12
360	4	16.04
360	6	29.98
380	1	24.58
380	3	26.98
390	0.4	18.00
390	2	33.76
390	3	28.92
390	4	19.36

等温分解时间的延长，同样与油页岩焦油馏分组成的形成有关，一定温度下，时间的延长，主要是形成焦油的高沸点馏分。例如：在330℃加热46h时，200℃以前馏分的焦油产率已达9.3%，延长至132h也不过增至10.5%。而200~350℃馏分则自8.5%增至17.7%，大于350℃馏分自0.4%增至9.2%。这说明油页岩焦油低沸点馏分的形成，是由于油母一次分解的结果，而不是热解沥青裂解的结果。

有机质沥青化过程，是按照一次反应的方式进行的，其反应速度的常数和温度的关系符合阿列纽萨方程式的规律，可用下式表示。

$$\log K=44.8-\frac{31\,500}{T}$$

油母受热生成热解沥青的过程，从热力学的观点上说，可以看做是对热不稳定的有机质变成相对热稳定的形式。当温度不断升高后，热解沥青在新的条件下就不稳定了，因而其本身又发生裂解而变成碳化程度更高与对热更稳定的形式，这样一直进行到加热