

煤辅助油页岩高效热解过程热力学和经济分析

蒋清梅*, 廖明佳, 宋春雨, 姜思维

重庆化工职业学院, 重庆
Email: jqmei123@163.com

收稿日期: 2021年4月15日; 录用日期: 2021年5月17日; 发布日期: 2021年5月24日

摘要

为了提高油页岩的热解干馏效率, 本文提出了煤辅助油页岩高效热解方案。煤经气化, 产生的合成气经燃烧释放热量用于油页岩的热解干馏。本文首先对新方案进行了模拟, 在此基础上, 分析了整个过程的技术经济性能, 并与已有的抚顺式油页岩炼制进程进行对比。研究表明: 1) 干馏375 t/h的油页岩需要149.6 MW的热量, 其中油页岩热解后所产生的干馏气经过全部循环燃烧后为其提供了60%的热量, 通过煤气化合成气燃烧提供了剩余40%的热量。2) 与抚顺式炼制过程相比, 采用新过程生产单位页岩油其成本为2636元/t, 降低了12%。3) 油价目前稳定在50 \$/bbl附近, 新炼制过程的经济竞争力原油售价51 \$/bbl, 相比抚顺式炼制过程的58 \$/bbl具有更明显的经济竞争力和经济优势。

关键词

煤辅助, 油页岩热解, 建模, 分析

Thermal and Economic Analyses of Coal-Assisted Oil Shale for High Efficient Pyrolysis Process

Qingmei Jiang*, Mingjia Liao, Chunyu Song, Siwei Jiang

Chongqing Vocational College of Chemical Technology, Chongqing
Email: jqmei123@163.com

Received: Apr. 15th, 2021; accepted: May 17th, 2021; published: May 24th, 2021

Abstract

In order to improve pyrolysis efficiency of oil shale, a high-efficiency scheme of coal-assisted oil

*第一作者。

文章引用: 蒋清梅, 廖明佳, 宋春雨, 姜思维. 煤辅助油页岩高效热解过程热力学和经济分析[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(3): 170-177. DOI: 10.12677/hjct.2021.113024

shale pyrolysis is proposed. Syngas produced by coal gasification is burned to provide heat for the pyrolysis of oil shale. The new scheme is modelled and simulated in our work. On this basis, the technical and economic performance of the whole process is analyzed; then a comparison is made between the new process and the existing Fushun-type oil shale pyrolysis process. The research results indicate that: 1) 375 t/h oil shale pyrolysis needs 149.6 MW of heat. The pyrolysis gas generated by the pyrolysis of the oil shale provides 60% of the heat after being combusted completely. The remaining 40% is provided by burning syngas from coal gasification. 2) In terms of economic performance, the product cost of the new process is 2636 CNY/t, which is 12% lower than that of the conventional process. 3) The current oil price is stable around 50 \$/bbl, and the price of crude oil from the economical competitiveness of new pyrolysis process is 51 \$/bbl. Compared with the 58 \$/bbl of the conventional Fushun pyrolysis process, it has obvious economic competitiveness.

Keywords

Coal-Assisted, Shale Pyrolysis, Modeling, Analysis

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全球油页岩按油换算后其储存量大约有 6902 亿吨, 达世界石油资源储量的 3 倍。如图 1 所示, 在美国, 页岩油的储量有 5369 亿吨[1]。近年来美国在有关深藏页岩油开采技术方面获得了突飞猛进的进步, 其关键技术特征为水平井技术和水力压裂技术。2014 年其页岩油的产量高达美国本土常规石油产量 6 亿吨的三分之一 2.1 亿吨。由此国际油气资源供应的状况被完全改变, 媒体将其称之为“页岩革命”[2]。我国的油页岩按油换算后储量为 476 亿吨, 达全国可开发石油储量 233 亿吨的 2 倍[3]。而今, 在中国对油页岩的开发应用已经实现了商业化。油页岩主要挖掘埋藏在 100~400 m 处的浅层油页岩, 主要选用在近地表面露天挖掘的方法来开采。截止到 2014 年, 中国通过油页岩炼制得到的页岩油产量已经达到 100 万吨[4]。预计到 2020 年, 页岩油的产能规模将突破 300 万吨[5]。针对我国发展替换油气措施的新兴产业、减缓油气资源不足的问题, 油页岩的开发利用将起到关键性的支撑作用。



Figure 1. Shale oil-equivalent reserves in the world [1]

图 1. 世界页岩油资源储量[1]

油页岩的热解干馏工艺分为地上干馏和地下干馏[6]。中国只有地上干馏工艺实现了工业化应用,代表技术为抚顺炉干馏技术。然而抚顺炉技术存在油页岩利用率低(80%)、产品收率低(65%)和油中轻质组分(沸点小于 350℃)含量低(20%)等缺点[4]。中国科学院过程工程研究所发明了一种间接加热内构件移动床干馏炉,并且建造了处理规模为 1000 吨/年的油页岩的中试装置[7]。相比抚顺炉技术,新技术使得油页岩的利用率提高 20%,油收率提高 25%,页岩油中轻质组分的含量提高 46% [8]。

通过间接加热内构件移动床技术干馏油页岩所需的热量主要来源于干馏气的循环燃烧。然而分离油气分离单元得到的干馏气经燃烧尚不足以提供足够的热量供油页岩干馏,所以需要补充其它燃料气气源,如焦炉气、天然气或者炼厂气等。然而,燃料气的来源和运输长距离是待攻克的难题。由于油页岩开采过程中伴有褐煤产生,所以文章以间接加热内构件移动床油页岩干馏过程为基础,提出煤辅助油页岩高效热解过程,如图 2 所示,热解过程包括油页岩的干馏单元、煤气化单元、分离油气单元和半焦燃烧供热发电单元。经过提前研磨和筛分的油页岩,颗粒小于 10 mm 的页岩在干馏炉中进行热解反应。页岩颗粒热解所需的热量一部分来自于热解产生的干馏气全部循环,这部分热量不足,尚需提供额外燃料气。油页岩开采过程伴生煤气化产生的合成气燃烧补充油页岩热解所需额外的热量。热解反应后,在干馏炉的顶部有油气混合物产生,混合物中的粉尘经旋风分离器去除。油气混合物经过脱除粉尘后进入油气分离器,经分离器分离后成为页岩油和干馏气。在燃烧室内,干馏气和煤气化合成气燃烧释放的热量用于页岩颗粒在干馏炉内的热解。另外,热解过程中会有半焦产生,其从干馏炉底部排出,经干燥后再次进入循环的流化床系统,燃烧后生成的高压蒸汽用于蒸汽轮机发电。

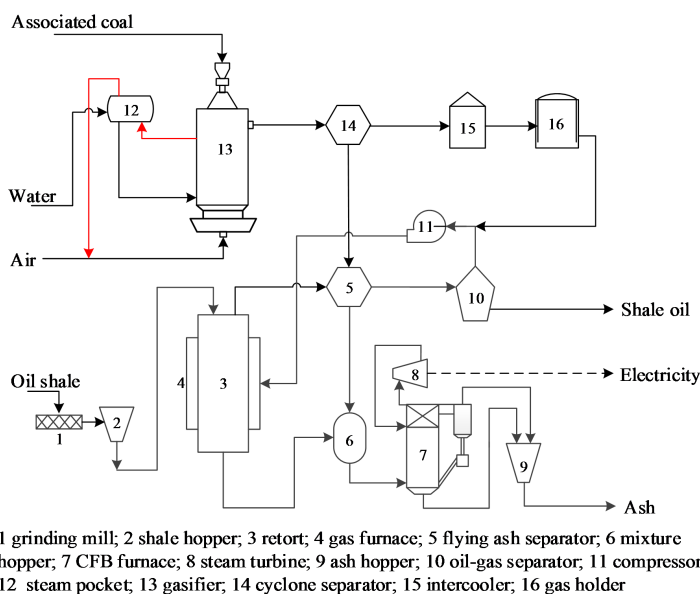


Figure 2. Coal-assisted oil shale pyrolysis process

图 2. 煤辅助油页岩热解过程

本文第二节首先进行了建模,模拟了煤辅助油页岩高效热解干馏过程的关键单元(干馏单元);第三节分析了煤辅助油页岩高效热解过程的技术和经济性能,将其结果和已有的抚顺式油页岩干馏作对比,指出煤辅助油页岩高效热解过程的优势和不足。

2. 建模与模拟

文章采用 Aspen Plus (Version 7.2)流程模拟软件对煤辅助油页岩热解进程进行模拟,重点是油页岩干

馏单元的建模，模拟其干馏过程。油页岩和煤的工业分析见表 1，其中 M、FC、V 和 A 分别表示水分、固定碳、挥发性和灰分，ar 表示油页岩的接收基。

Table 1. Proximate analyses of oil shale and coal

表 1. 油页岩和褐煤的工业分析

	Proximate (wt. %, ar)			
	M	FC	V	A
Oil shale	3.43	1.77	22.83	71.97
Coal	18.42	15.64	32.21	33.73

文章采用 Aspen Plus (Version 7.2) 流程模拟软件对煤辅助油页岩热解进程进行模拟，重点是油页岩干馏单元的建模，模拟其干馏过程。油页岩的热解规模为 300 万吨/年(375 t/h)。原料油页岩选用吉林桦甸含油率为 9% 的油页岩，原料煤采用油页岩开采伴生的褐煤，油页岩和褐煤的工业分析数据如表 1 所示[4][8]。

油页岩干馏单元

间接加热内构件移动床干馏炉的模拟计算程序步骤和相应的 Aspen Plus 模拟流程如图 3 所示，干馏炉由干燥段和干馏段构成，并分段对其进行建模与模拟。本文选用 RYield 反应器模块对干燥段进行模拟，设定反应器模块的温度为 200℃，压力为 0.1 MPa。另外，采用 RCSTR 反应器模块对干馏段进行模拟，设定反应器的温度为 550℃，压力为 0.1 MPa。

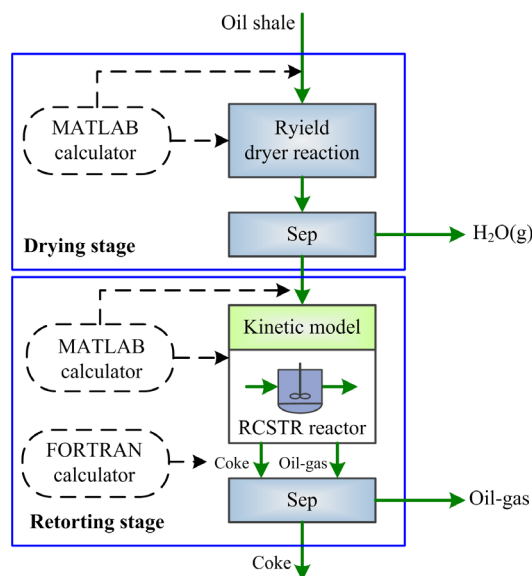


Figure 3. Aspen simulation calculation procedure

图 3. 移动床干馏炉模拟计算程序步骤

干馏炉中干燥段发生的反应是页岩颗粒表面水和内部毛细管水份的蒸发，热解页岩中油母质主要发生在干馏段，热解反应方程如式(1)：



油页岩的热解过程的动力学方程, 如式(2)所示[9]:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (2)$$

其中 x 指转化率, t 指反应时间, k 指反应比速, n 指反应级数。根据阿伦尼乌斯方程, 速率常数 k 的表达式, 如式(3)所示[10]:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

其中 A 代表指前因子, E_a 指表观活化能, R 指气体常数($R = 8.314 \text{ J/mol K}$), T 表示反应温度。依据文献[4][11], E_a 为 158 KJ/mol 、 A 为 2.03×10^9 、 n 为 1.0 。动力学方程可表达为下式(4):

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(1-x)^n = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-x)^n \\ &= 2.03 \times 10^9 e^{-19004/T} (1-x) \end{aligned} \quad (4)$$

通过对间接加热内构件移动床技术进行模拟, 获得单元油页岩经干馏热解后各产物的产率分布, 结果如表 2 所示。对比模拟数据与实验数据[8], 相对误差小于 8%。

Table 2. Comparison simulation and industrial data

表 2. 移动床干馏单元页岩热解产物产率分布

Comp.	Mass frac. (%)	
	Simu.	Exper.
Semi-coke	81.44	81.46
CO	1.16	1.14
CO ₂	3.82	3.78
CH ₄	0.93	0.91
C ₂ H ₄	0.07	0.06
C ₂ H ₆	0.16	0.18
C ₃ H ₆	0.11	0.13
C ₃ H ₈	0.29	0.25
H ₂	0.28	0.27
NH ₃	0.08	0.07
H ₂ S	0.18	0.17
H ₂ O	3.36	3.40
C ₁₄ H ₁₀ O	8.12	8.18

3. 技术经济分析

3.1. 技术分析

油页岩干馏单元页岩使其热解所需的热量由干馏气和煤气化合成气经循环燃烧产生热量提供。本文以干馏炉为基础, 计算其热力学平衡。页岩带入的热量和页岩热解所需的热量等于页岩热解反应热和页岩热解各产物带出的热量, 热平衡方程如(5)所示:

$$Q_{\text{shale}} + Q_{\text{ret}} = Q_{\text{pyr}} + \sum(Q_{\text{oil}} + Q_{\text{gas}} + Q_{\text{semi-coke}} + Q_{\text{vap}}) \quad (5)$$

其中 Q_{shale} 表示原料页岩带入的热量, Q_{ret} 表示页岩热解反应所需的热量, Q_{pyr} 表示页岩热解产生的热, Q_{oil} 、 Q_{gas} 、 $Q_{\text{semi-coke}}$ 和 Q_{vap} 分别表示页岩油、半焦、干馏气以及水分在干馏炉出口处带出的热量。通过如下式(6)计算原料页岩带入的热量 Q_{shale} , 如下式所示:

$$Q_{\text{shale}} = m_{\text{shale}} C_{p,\text{shale}} \times 50 \quad (6)$$

其中 m_{shale} 表示页岩质量流量, $C_{p,\text{shale}}$ 表示页岩比热容。根据有关作者的研究[8], 桦甸页岩的比热容 $C_{p,\text{shale}}$ 为 1.05 kJ/(kg·°C), 通过式(6)可计算得到 Q_{shale} 为 60.8 kW。其次, 油页岩热解反应产生的热 Q_{pyr} 可由下式(7)计算,

$$Q_{\text{pyr}} = (m_{\text{shale}} - m_{\text{H}_2\text{O}}) \dot{Q}_{\text{pyr}} \quad (7)$$

其中 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示蒸发水分的质量流量, \dot{Q}_{pyr} 表示单位页岩热解反应产生的热量。根据相关文献可知[4], \dot{Q}_{pyr} 为 235 kJ/kg。可代入式(7)计算 Q_{pyr} 值是 263.0 kW。油页岩热解页岩油在干馏炉出口处带出的热量可由下式计算, 如式(8)所示:

$$Q_{\text{oil}} = m_{\text{oil}} (C_{p,\text{oil}} T_{\text{ret}} + r_{\text{oil}}) \quad (8)$$

其中 m_{oil} 表示干馏热解页岩油的质量流量, $C_{p,\text{oil}}$ 表示所需比热容, T_{ret} 表示热解温度, r_{oil} 表示汽化潜热。由相关文献可知[8], 页岩油的比热容 $C_{p,\text{oil}}$ 值为 2.26 kJ/(kg·°C), r_{oil} 汽化潜热值为 368.46 kJ/kg。油页岩热解页岩油在干馏炉出口处带出的热量可由式(8)计算获得 123.0 kW。干馏气在出口处带出的热量, 其计算如式(9)所示:

$$Q_{\text{gas}} = m_{\text{gas}} C_{p,\text{gas}} T_{\text{ret}} \quad (9)$$

其中 m_{gas} 表示热解产物干馏气的质量流量, $C_{p,\text{gas}}$ 表示干馏气比热容。干馏气在出口处温度可经模拟得到为 360°C, $C_{p,\text{gas}}$ 表示热容, 其大小为 6.17 kJ/(kg·K)。干馏气在出口处带出的热量可由式(9)计算获得, 其值为 305.3 kW。热解产物半焦带出的热量 $Q_{\text{semi-coke}}$ 的计算, 如式(10)所示:

$$Q_{\text{semi-coke}} = m_{\text{semi-coke}} C_{p,\text{semi-coke}} T_{\text{ret}} \quad (10)$$

其中 $m_{\text{semi-coke}}$ 代表产物半焦的质量流量, $C_{p,\text{semi-coke}}$ 代表比热容。根据已有研究可知其比热容 $C_{p,\text{semi-coke}}$ 为 1.8 kJ/(kg·°C) [8], 则 $Q_{\text{semi-coke}}$ 可由式(10)计算得到, 大小为 883.3 kW。水分蒸发所带出的热量, 计算式如式(11)所示:

$$Q_{\text{vap}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \left[C_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} (100 - 50) + r_{\text{H}_2\text{O}} + C_{p,\text{H}_2\text{O}(g)} (360 - 100) \right] \quad (11)$$

其中 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水分蒸发掉的质量流量。经式(11)计算获得 Q_{vap} 为 148.4 kW。代入热平衡方程式(5)可计算得到一台干馏炉热解油页岩所需 1662.2 kW 的热量。包括 90 台干馏炉的干馏过程, 因此整个干馏过程热解页岩油所需 Q_{ret} 为 149.6 MW 的热量。页岩热解所需热量由干馏气和煤气化合成气燃烧提供。文章利用 RStoic 反应器模型来模拟气体燃炉, 设定反应温度 750°C, 压力为 0.1 MPa。干馏气燃烧所放出热量, 其计算式如式(12)所示:

$$Q_{\text{comb}} = m_{\text{gas}} \cdot \sum(\Delta h_{L,k} \cdot w_k) \quad (12)$$

其中 w_k 为干馏气中各组分的占比, $\Delta h_{L,k}$ 表示低位热值。其中在干馏过程中油气分离所得到的干馏气经全部循环燃烧释放的热量可由式(12)计算得到, 其热量为 89.6 MW。由于页岩热解干馏需要 149.6 MW 的热量, 因此需要通过煤气化合成气来补充额外的热量 Q_{supl} , 其计算式如式(13)所示:

$$Q_{\text{supl}} = Q_{\text{ret}} - 0.68Q_{\text{comb}} \quad (13)$$

通过式(13)计算可知, 需要额外补充的热量为 60 MW, 才能足够满足整个油页岩干馏过程所需的热量。需要的煤气化合成气的量的计算, 如式(14)所示:

$$V_{\text{syn}} = Q_{\text{supl}} / \sum (\Delta h_{L,k} \cdot vol_k) \quad (14)$$

其中 V_{syn} 表示合成气的体积流量, vol_k 和 $\Delta h_{L,k}$ 分别表示各组分的体积占比和低位热值。所需合成气的量 V_{syn} 利用(14)式计算获得, 需 $5.3 \times 10^4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 合成气, 耗损煤炭的量为 16.9 t/h。

3.2. 经济性能分析

经济性能分析指标是生产成本, 生产成本(Production cost, PC)主要涉及原料购买所需费用、公用工程费用、折旧、生产管理、以及设备维修所需费用, 总生产费用通过如下式(15)所示估算:

$$PC = C_R + C_U + C_{O\&M} + C_D + C_{POC} + C_{AC} + C_{DSC} \quad (15)$$

其中 C_R 为原料成本, C_U 为公共工程所需金额, $C_{O\&M}$ 为设备维修和操作耗费, C_D 和 C_{POC} 分别为折旧费和工厂管理费, C_{AC} 、 C_{DSC} 为行政费和销售费用。其中依据模拟可计算出 C_R 原料费和 C_U 公用工程费用。操作人工费用的计算参考作者之前的工作[3], 根据生产所需成本的 10%来计算。根据 20 年的直线折旧来计算折旧金额, 4%的残值[12]。

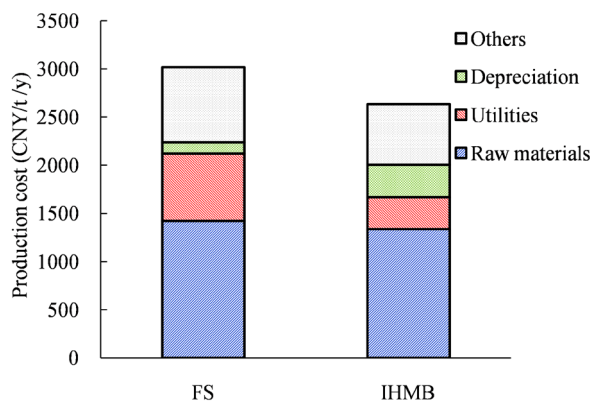


Figure 4. Production costs of the IHMB and Fushun refinery processes

图4. 煤辅助油页岩热解(a)和抚顺式(b)油页岩热解过程的生产成本概率分布

通过计算得到煤辅助油页岩热解过程和传统的抚顺热解过程的生产成本, 如图 4 所示为单位页岩油生产所需成本的概率分布图, 从图中可以看出: 1) 两个过程的平均生产成本分别为 2636 CNY/t 和 3024 CNY/t, 新过程的生产成本相比相同处理规模的抚顺式炼制过程的生产成本低 12%, 主要由于间接加热内构件移动床炼制过程的原料利用率高和油收率高。2) 具有经济竞争力的原油价格新过程价格约为 51 \$/bbl, 抚顺式干馏原油售价 58 \$/bbl。全球油价目前稳定在 50 \$/bbl 附近, 在这种情况下, 间接加热内构件移动床炼制过程具有一定的经济竞争力, 相比传统的抚顺式炼制间接加热内构件移动床技术炼制具有绝对的经济竞争力。然而当国际油价恢复到达 100 \$/bbl 的高位时, 抚顺式和新的油页岩炼制技术过程均拥有较强的经济竞争力。

4. 结论

为解决传统抚顺炉技术瓶颈, 中国科学院过程工程研究所研发了新的间接加热内构件移动床技术。新的移动床技术热解油页岩所需的热量一部分来自于热解产生的干馏气全部循环, 这部分热量不足, 尚需要提供额外燃料气, 这部分燃料气由油页岩开采过程伴生煤气化合成气提供。本研究经过对煤辅助油页岩热解反应建模和模拟分析, 得到以下结论: 1) 热力学分析表明热解 375 t/h 的油页岩需要 149.6 MW 的热量, 其中干馏气全部循环可释放 89.6 MW 的热量, 剩余 60 MW 的热量由煤气化合成气供给。2) 经济分析表明采用新过程生产单位页岩油需成本 2636 元/t, 相比抚顺式, 其成本降低 12%。归因于间接加热内构件移动床技术炼制时原料油页岩利用率和油收率分别比抚顺炉炼制高出 20%和 25%。

参考文献

- [1] Mulchandani, H. and Brandt, A.R. (2011) Oil Shale as an Energy Resource in a CO₂ Constrained: The Concept of Electricity Production with *In Situ* Carbon Capture. *Energy Fuels*, **25**, 1633-1641. <https://doi.org/10.1021/ef101714x>
- [2] Zuckerman, G. (2013) *The Frackers: The Outrageous Inside Story of the New Billionaire Wildcatters*. Portfolio, USA.
- [3] Li, X.X., Zhou, H.R., Wang, Y.J., Qian, Y. and Yang, S.Y. (2015) Thermoeconomic Analysis of Oil Shale Process with Gas or Solid Heat Carrier. *Energy*, **113**, 639-647.
- [4] Qian, Y., Yang, Q.C., Zhang, J., Zhou, H.R. and Yang, S.Y. (2014) Development of an Integrated Oil Shale Retorting Process with Coal Gasification for Hydrogen Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 19970-19978. <https://doi.org/10.1021/ie5024436>
- [5] Gen, C.C., Li, S.Y. and Qian, J.L. (2013) New Development and Utilization of Chinese Oil Shale. *33rd Oil Shale Symposium*, Colorado School of Mines, Colorado.
- [6] Wang, S., Jiang, X.M., Han, X.X. and Tong, J.H. (2014) Effect of Retorting Temperature on Product Yield and Characteristics of Non-Condensable Gases and Shale Oil Obtained by Retorting Huadian Oil Shales. *Fuel Processing Technology*, **121**, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.005>
- [7] Lin, L.X., Zhang, C., Li, H.J., Lai, D.G. and Xu, G.W. (2015) Pyrolysis in Indirectly Heated Fixed Bed with Internals: The First Application to Oil Shale. *Fuel Processing Technology*, **138**, 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.023>
- [8] Lin, L.X., Lai, D.G., Guo, E., Zhang, C. and Xu, G.W. (2016) Oil Shale Pyrolysis in Indirectly Heated Fixed Bed with Metallic Plates of Heating Enhancement. *Fuel*, **163**, 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.024>
- [9] Syed, S., Qudaih, R., Talab, I. and Janajreh, I. (2011) Kinetics of Pyrolysis and Combustion of Oil Shale Sample from Thermo Gravimetric Data. *Fuel*, **90**, 1631-1637. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.033>
- [10] Goldfarb, J.L., D'Amico, A., Culin, C., Suuberg, E.M. and Kulaots, I. (2013) Oxidation Kinetics of Oil Shale Semi-Cokes: Reactivity as a Function of Pyrolysis Temperature and Shale Origin. *Energy & Fuels*, **27**, 666-672. <https://doi.org/10.1021/ef3015052>
- [11] Yang, S.Y., Yang, Q.C., Li, H.C., Jin, X., Li, X.X. and Qian, Y. (2012) An Integrated Framework for Modeling, Synthesis, Analysis, and Optimization of Coal Gasification-Based Energy and Chemical Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 15763-15777. <https://doi.org/10.1021/ie3015654>
- [12] Xiang, D., Qian, Y., Man, Y. and Yang, S. (2014) Techno-Economic Analysis of the Coal-to-Olefins Process in Comparison with the Oil-to-Olefins Process. *Applied Energy*, **113**, 639-647. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.013>