

技术进展

油页岩开发利用技术研发进展

李瑞军, 解东来

(华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:近几年,油页岩利用技术的发展引起了广泛关注,世界上许多公司研发了先进的工艺。新技术取得的进展包括用水量减少、CO₂减排、能源利用效率提高,以及对地下水和周围环境的保护。本文按地表处理和原位处理技术分别介绍了目前正在研发的新型油页岩利用技术,并详细论述了欧美几家公司的工艺流程及研发进展,同时对各种新技术的优缺点进行了评价。

关键词:油页岩;地表处理;原位处理;页岩油

中图分类号:TE662.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)05-0016-05

Research and development technologies of novel oil shale utilization

LI Rui-jun, XIE Dong-lai

(MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer & Energy Conservation, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The development of oil shale technologies has received significant attention in recent years. Some advanced processes have been developed by many companies all over the world. Achievements of new technologies include reduced water use, CO₂ emissions reduction, energy efficiency improved, more effective protection on underground water and environment etc.. The research and development activities of several hi-tech energy companies in North America and Europe are presented and their utilization technologies are introduced for their surface treatment or *in-situ* treatment ones, meanwhile the advantages and disadvantages of various technologies are discussed.

Key words: oil shale; surface process; *in-situ* process; shale oil

油页岩是一种重要的化石能源,储量巨大,如果折算成页岩油,其储量相当于目前世界原油探明可采储量的5.4倍。油页岩的开发利用已有200多年历史,主要是炼制页岩油和采用悬浮燃烧方式发电。传统油页岩能源利用方式由于存在严重的技术、经济和环境问题而发展缓慢^[1-3]。20世纪80年代后期,随着世界能源消费量的猛增,许多发达国家着手筹划能源消费多元化,着眼于各种可再生能源或其他替代能源的开发和利用,油页岩工业再次兴起。但是,由于人造石油价格远远高于天然石油,人造石油工业仍然难以发展,其规模已压缩至最小状态。在全球能源需求不断增长的今天,寻求油页岩的有效开发与经济利用的途径,对于缓解能源供需矛盾、推动社会的发展具有重大的现实意义。美国、爱沙尼亚、巴西、澳大利亚等国家投入大量资金进行油页岩利用新技术的研发,特别是美国在提高水利用率、减少废水和CO₂排放、提高产油效率等方面都走在了世界前列。美国能源部(DEO)在2004年制定了关于油页岩利用的长远规划,并资助了一些技术公司进行新技术的研发^[4-5]。本文重点介绍油页岩开发利用过程中各种新技术的研究进展。

1 油页岩利用技术概述

过去的几十年中,对于页岩油的炼制和副产品加工提出了多种处理方法,都有通过输入热量使油页岩中的油母变为原油的过程,总体来说分为2种:地表处理和原位处理。地表处理主要分为3个阶段:油页岩开采及矿石筛选、加热裂解油页岩以生成油母页岩油、处理油母页岩油以生成冶炼材料和高品质石化产品。其中,采矿环节又可分为地下开采和露天开采。原位处理是针对较深、较薄的油页岩层开发的一种技术,将热量导入地下油页岩层加热生产油母页岩油和裂解气,产品通过普通的油井采集到地表并进行下一步的精炼处理。原位处理技术又可分为真实原位和改进原位技术。真实原位技术不破坏页岩层,通过打井直接加热;而改进原位处理技术则通过爆破或压碎页岩层以产生空隙,然后加热裂解。原位处理技术省略了页岩开采过程,减少了页岩干馏废料排放,但耗时较长,同时对地下水有可能造成污染。下面将按地表处理和原位处理工艺对世界各大公司正在研发的新技术展开论述。

收稿日期:2010-01-06

作者简介:李瑞军(1985-),男,硕士生,li_rj@mail.scut.edu.cn;解东来(1970-),男,副教授,主要研究方向为清洁能源技术,通讯联系人,020

-22236985,dlxie@scut.edu.cn。

2 地表处理工艺

地表处理工艺是较早用于油页岩加工的技术,像我国的抚顺式炉、爱沙尼亚的基维特炉(Kiviter)和葛洛特炉(Galoter)、巴西的佩特洛萨克斯炉(Petrosix)、加拿大的塔瑟克炉(ATP)以及美国早期的GCR工艺等都取得了较好的干馏效果,后来有一些技术在中试基础上对工艺进行了较大改进并取得了良好效果。经典的Paraho工艺和Tosco工艺都已经发展为第2代技术,STI(Shale Tech International)公司正在对Paraho II工艺进行中试论证。目前ATP技术和Petrosix等仍在广泛应用。

2.1 加压氢气流化床工艺

Chattanooga公司是一家致力于将非传统石油资源油页岩、油砂和重质油转化为轻质合成原油的公司。该公司开发了一种加压氢气流化床工艺,并完成了日产6万桶原油的商业化试验,页岩油的收率为Fischer分析值的1.25~2.00倍。Chattanooga公司现在拥有6项专利并在为实现商业规模的油页岩利用而努力^[6]。

加压氢气流化床反应器是加压氢气流化床工艺的核心。氢气作为反应物、流化介质和传热介质,页岩油的转化反应发生在537℃无燃烧条件下,通过调节进料系统,该反应器可以持续地将油页岩、油砂和液态沥青等含油物质通过热裂解和加氢反应转化为烃类气体,同时及时排出废料。

加压氢气流化床工艺流程如图1所示,氢气所带的能量由火焰加热炉供给,燃料来源根据经济效益选择尾气、天然气或产品油。及时回收固体废渣中的热量,以减少整个系统的能量需求。反应器出口气体经过高温过滤器除去粉尘后,冷却得到液态烃类并与气体分离。制得的液态产品经过加氢轻化处理得到高档次的低硫合成原油。

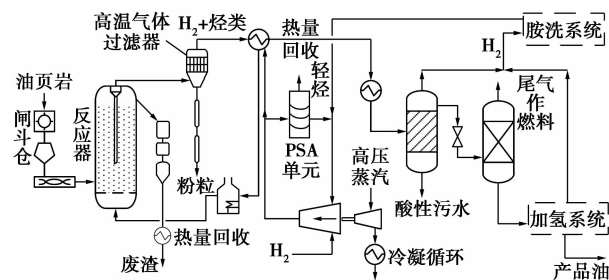


图1 加压氢气流化床工艺流程图

尾气中未液化的氢气、轻烃和酸性气体先通过胺洗系统将 H_2S 气体转化为单质硫,净化后的尾气

和部分补充氢气经过压缩机加压后循环利用,驱动压缩机的蒸汽来自前面火焰加热炉的废热。通过维持整个系统较低的压降使压缩机的功耗降到最低。压缩机出口气体经过变压吸附提取轻烃作为制氢装置的部分原料,提取后的剩余气体返回压缩机^[7]。加压氢气流化床反应器中氢气的应用大大提升了产品的质量并省去了后续有加氢过程。废热回收和轻烃制氢使得该工艺在启动后基本实现能量自给。干法处理油页岩减少了水的需求量,降低了水污染,同时99.8%的硫得到脱除,大大减少了环境污染。

2.2 旋转干馏炉工艺

CR(Combustion Resources)公司是一家致力于化石能源研究的公司。该公司开发了一种新型油页岩地表处理工艺并于2008年获得相关专利授权。目前,该公司正在对整个流程进行实验论证,特别是关键部件旋转干馏炉的放大测试,进一步的专利已于2009年5月提出申请^[8]。CR公司设计的新型旋转干馏炉结构如图2所示。该干馏炉采用间接火焰加热,结构简单,处理量大,具有良好的传热性能,因而油母分解更充分,环境污染更小。

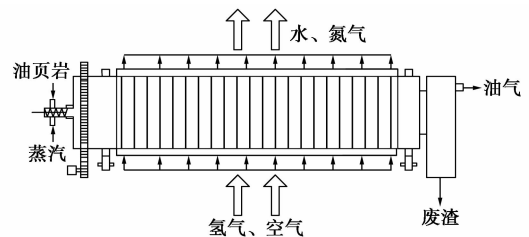


图2 旋转干馏炉结构示意图

旋转干馏炉工艺流程如图3所示。整个系统分为氢气制取、旋转炉干馏和产品精制3部分。整个系统由煤提供能量,同时煤气化制取氢气。这样

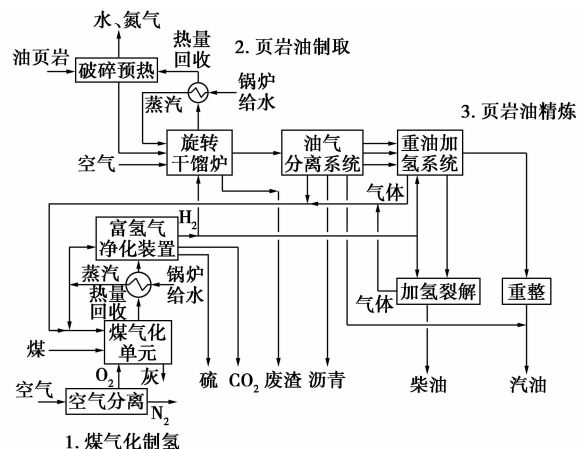


图3 旋转干馏炉工艺流程图

一方面由于煤价格较低,更重要的是可以将煤气化生产的富氢气体中含有的大量 CO_2 捕获收集以减少温室气体排放。油页岩矿石经粉碎筛分成粒径小于 10 mm 的颗粒送入旋转干馏炉。干馏炉由煤气化制得的氢气火焰间接加热,温度维持在 500°C 左右。高温页岩油气经一系列冷却单元分离回收。页岩油和重烃经过裂解加氢精制,成为不同档次的机动车燃料^[9-10]。

旋转干馏炉工艺用煤作燃料,相对于传统工艺 CO_2 减排 90%。传统工艺中生产 1 桶合成原油需 977.7 L 水,而旋转干馏炉工艺只需 143 L 水。总体来讲,该工艺采用先进设计的旋转干馏炉,结构简单,热效率高,采用煤气化供能节约成本,同时 CO_2 减排效果明显,并节约了大量工业用水,是一种值得推广的新工艺。CR 公司也正在进行实验论证,为工艺放大提供基础数据,同时一个日产 6 000 桶合成原油的工厂已经完成了概念设计^[8]。

2.3 页岩油价值增值工艺

JWBA (James W. Bunker & Associates) 公司是一家为石化、环保企业提供技术和产品服务的公司,专注于油页岩、油砂等非传统能源的开发利用。油页岩经过初步干馏裂解后得到油母页岩油,要得到适于市场销售的产品必须经过进一步精制处理, JWBA 公司提出了一种将油母页岩油精制为燃料、日用品和专业化工产品工艺的概念工艺流程,并针对回收、萃取和精制等单元操作设计建造了一批试验装置。该公司开发的 Z-BaSIC 分析方法及软件可以估算混合物的分子组成和物性^[11],为工艺和产品的研发提供了强大的理论支持。

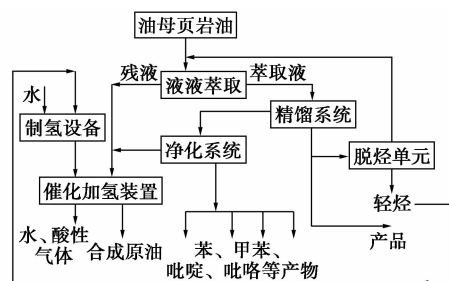


图 4 页岩油价值增值工艺流程图

图 4 是 JWBA 公司提出的价值增值工艺 (VEP),该工艺的核心是采用高选择性萃取剂将页岩油中的杂原子富集,萃取液和残油液分开处理。萃取液精炼为日用品和专业化工产品,没有市场价值的产品送往残油液处理单元,与残油液混合后经过催化加氢处理,作为精炼厂的原料,经过第一步萃

取杂原子后加氢过程变得相对简单和廉价^[12]。VEP 工艺已经得到了半连续间歇装置的验证,项目可行的关键在于能否生产出适合市场的产品。随着 VEP 技术的成熟,还会从富含杂原子的页岩油中加工出更多产品。

此外,英国 IPRC 公司 (Imperial Petroleum Recovery Corporation) 开发了一种微波分离技术 (MST) 应用于含水、油和固体微粒的乳液及淤泥处理。MST 可以应用于现有工艺中,从产生的油水固体乳液及淤泥分离出有用产品,不但增加了经济效益,还大大减少了环境污染^[13]。

3 原位处理工艺

原位处理包括真实原位和改进原位,都需要原位加热地下岩层。真实原位将岩层压裂注入空气,油页岩燃烧提供热量,油气进入产品井。但真实原位很难控制火焰大小和加热区域,有些产物无法回收。改进原位在开工前先开采岩层,得到 20% ~ 25% 的空隙,然后再加热处理,可以捕集所有产品,还可以通过控制燃烧量得到更高质量的油气产品^[14]。许多公司进行了原位处理技术的研发,采用了电力、微波、燃料电池、蒸汽、高温气体和无线射频等不同的加热方式,取得了很大的技术进步。

3.1 壳牌的原位转化工艺

壳牌 (Shell) 公司是油气开采和石化领域的寡头,其开发的原位转化工艺 (ICP) 已经投入了约 2 亿美元的研究经费。ICP 技术采用电加热,加热周期为 2 ~ 4 年。产品通过传统的油气开采技术输送到地面。ICP 技术试图通过缓慢加热提升产品质量,相对于其他工艺可以回收极深岩层中的页岩油,并能减少地表污染,同时省去了地下燃烧过程,减少了对环境的危害。ICP 技术可以在更小的地表面上采出更多的油气产品。为了避免对地下水的污染,壳牌公司开发了独有的冷冻墙技术,可以避免生产区域在页岩加热、产品采出和后期清理过程中地下水的侵入^[15]。

2006 年壳牌公司对 3 块 160 英亩 (1 英亩 = $4\,047\text{ m}^2$) 的油页岩矿进行研究、开发和论证。电加热器一般距地表 1 000 ~ 2 000 英尺 (1 英尺 = 0.3048 m),岩层被加热温度约为 400°C 。产品中气体和轻质原油的比例约为 1:2。目前壳牌公司正在科罗拉多州的油页岩层中测试 ICP 和冷冻墙技术。前期试验中,在长 30 英尺、宽 40 英尺的较小区域里采出了 1 700 桶轻质原油和大量的天然气^[16]。ICP

技术也有它本身的问题,资金投入较大,生产周期较长(大于2年);冷冻墙技术虽能降低污染,但技术复杂,成本过高。

3.2 地热燃料电池技术

IEP(Independent Energy Partners)公司是一家开发非传统能源的技术公司,拥有一批突破性的原位开采专利技术。其中,IEP具有自主知识产权的地热燃料电池(GFC)技术可以大大降低开采油页岩的成本,除了采出油气还能副产电力。

IEP工艺如图5所示,其核心是GFC。GFC组件采用固体氧化物燃料电池(SOFC),其使用氧化钇、稳定的氧化锆等固态陶瓷电解质,工作温度为700~1000℃,不需要贵金属电极催化剂,氧原子从阴极移动到阳极氧化燃料气体(主要是氢和一氧化碳的混合物)产生电能。阳极生成的电子通过外部电路移动返回到阴极上,消耗进入的氧,从而完成循环。由于反应温度高,SOFC能够直接使用原位加热产生的烃类气体作燃料,而不需要首先通过外部重整从燃料中获得氢,而且SOFC对硫污染具有很大的耐受性;同时,由于使用固态的电解质性能较为稳定,用压缩杆将多块SOFC压紧构成GFC电池组,SOFC之间放有金属板支撑体,最后GFC电池组放入金属套管封装,燃料和空气由地表的处理工厂输入,而GFC周围的气体、土壤、液体或其他污染物无法渗入^[17]。

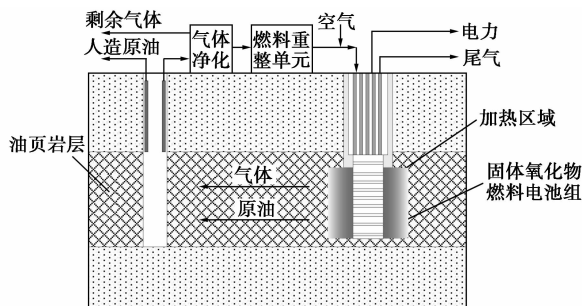


图5 IEP工艺示意图

IEP工艺不用燃烧器或电子加热器,而是将高温燃料电池组放入页岩层加热。在系统启动阶段,采用天然气作燃料,系统稳定后产出气体的一部分经处理后返回燃料电池组,实现能量自给。整个系统可以稳定连续地输出油气和电力。

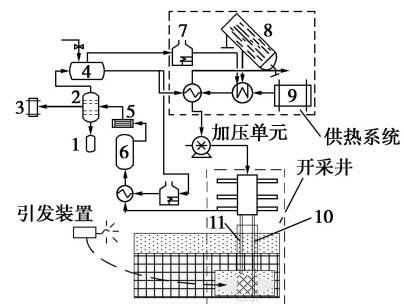
GFC技术每消耗1单位的能量可以产出约含18单位能量的产品,每采出1桶原油伴生约200 kWh的电能。产业化后每桶油的成本在20美元左右。相对于其他方法,GFC技术实现了燃料自供,

减少了有毒气体排放,节约了大量工艺用水,也解决了地表废料处理的问题^[18]。

3.3 原位气体提取技术

MWE(Mountain West Energy)公司开发了低成本、低污染的原位气体提取(IVE)技术。IVE技术已经完成了第一阶段的模拟计算和实验论证,并于2008年获得了犹他州清洁能源技术创新奖。2009年,MWE公司与San Leon Energy公司达成协议,在摩洛哥的塔尔发亚矿区进行为期3年的实验项目^[19]。

IVE工艺流程如图6所示,整个流程分为钻井系统、产品分理处理存储系统和载气加热系统。通过钻井平台将载气注入管和产品采出管引入油页岩储层。通过引发模块启动爆破装置,形成一个半球形的区域。高于400℃的载气进入页岩层将油母气化通过采出管输送到地面。产品气经过加热后进入催化裂解反应器,生成轻烃,气体经过冷却后进入油、水、气三相分离器。废水进入处理系统,油、天然气分别进入储罐。天然气一部分作为载气,一部分为加热炉供气,若有剩余可作为商品气出售。载气通过加热炉和太阳能模块加热后由泵打入地下页岩层,完成循环^[20]。



1—水处理系统;2—油气水三相分离器;3—油储罐;
4—烃类气体储罐;5—冷凝器;6—催化裂解反应器;7—加热炉;
8—太阳能收集器;9—油箱;10—注入管;11—采出管

图6 原位气体提取技术工艺流程图

IVE工艺通过载气直接加热,比热传导间接加热效率高,产品油以气态带到地表,载气可以在一个闭合回路中循环,载气在地表可以通过太阳能模块加热,有效的降低了温室气体的排放。MWE和他的合作伙伴计划在2011年由油页岩等非传统资源批量生产商品油。

此外,还有许多公司进行了原位技术的研发。Phoenix Wyoming公司开发了微波加热技术,在1周内可以采出产品;Raytheon公司研发了无线射频(RF)技术,初步实验数据较好,但还有待进一步

测试;美国能源部和劳伦斯·利弗莫尔国家实验室也进行了慢速无线射频原位提取页岩油的研究;埃克森美孚(Exxon Mobil)公司开发了一种类似于壳牌 ICP 工艺的电压裂技术,采用平面热源线性热传导,需要消耗大量电能,同时还要防止地下水层被污染^[21-23]。

4 结语

随着油页岩加工利用理论研究、科学实验和工业化生产的发展,油页岩利用技术有了长足的发展,形成了一批先进的地表干馏工艺和原位开采技术。目前,制约油页岩工业发展的主要问题是生产成本和环境污染,相对原油较高的成本,削弱了页岩油的市场竞争力。但随着原油价格的升高及页岩油生产成本的降低,这个问题逐步会得到解决。生产成本中主要是外部能量的供给,不管是地表干馏还是原位加热都需要输入大量热量。本文中提到的在研发技术方面都做了改进。地表干馏中有的采用了廉价的煤作燃料,同时煤气化制氢提供工艺处理用氢,还有烧掉一部分产品气提供热量。原位处理中大部分采用电加热,即使使用微波或无线射频等技术,能量仍然是电能,这个无疑大大增加了成本,不过有的技术也部分采用了太阳能,对于节能环保有重要意义。

油页岩加工过程会带来废水、废气和固体废渣等环境污染,特别是大量温室气体的排放。针对这些问题,对正在研发的技术都做了很大改进。各种工艺都采用了节水技术,比原来用水更少,采用化石燃料供能过程中加入了 CO₂ 捕集工艺,大大减少了温室气体排放。有的公司专门研发了废水乳液的处理技术,为了保护地下水源开发了冷冻墙技术等。本文论述的新型油页岩开发利用技术大部分还处于试验测试阶段,缺少商业化规模的数据,但是随着研发的进行,成本更低、更加环保的工艺会不断出现。

参考文献

- [1] Hou X L. Prospect of oil shale and shale oil industry [C]//Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil. Beijing, China: Chemical Industry Press, 1988: 7-15.
- [2] Sun X H. Economics of oil shale-based Power production [C]//Proceedings of 93 China-US Energy Conference. Beijing: 1993, 328-332.
- [3] 王庆一. 中国能源[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 171-172.
- [4] U S Department of Energy. American's strategic unconventional fuels: Preparation Strategy, Plan, and Recommendations [Z]. USA: 2007.
- [5] U S Department of Energy. Sustainable development of the oil shale resource of United States [Z]. USA: 12, 2004.
- [6] Karpenski M. A process using heated pressurized hydrogen fluidized bed producing high grade SCO from oil sand, heavy oil, bitumen, oil shale [C]//Oil Sands & Heavy Oil Technology Conference. Calgary Canada, 2008.
- [7] Kirkbride G, Doyle A, Hildebrandt F. Process and apparatus for converting oil shale or tar sands to oil; US, 6319395 [P]. 2001-11-20.
- [8] Smoot D, Coates R, Hatfield K. Development of clean oil shale processing technology [C]//Acerc Annual Conference. Perth Australia, 2009.
- [9] Hatfield K, Coates R, Smoot D. Method for recovery of hydrocarbon oils from oil shale and other carbonaceous solids; US, 2008/0202985 A1 [P]. 2008-08-28.
- [10] Eatough C, Heaton J, Eatough S. Clean production of coke; WIPO WO/2003/025093 [P]. 2003-03-27.
- [11] Bunger J, Russell C, Devineni V, et al. Method for determining thermodynamic and molecular properties in the liquid phase; US, 5739423 [P]. 1998-04-14.
- [12] Bunger J, Cogswell D. Process for enhancing the value of hydrocarbonaceous natural resources; US, 6875341 B1 [P]. 2005-04-05.
- [13] Kartchner H. Radio frequency microwave energy applicator apparatus to break oil and water emulsion; US, 6086830 [P]. 2000-07-11.
- [14] US Department of Energy. American's strategic unconventional fuels-Resource and Technology Profiles [Z]. USA: 2007.
- [15] US Department of Energy. Annual report to congress on strategic unconventional fuels activities and accomplishments [Z]. USA: 2008.
- [16] Crawford P, Biglarbigi K, Dammer A, et al. Advances in world oil shale production technologies [C]//The 2008 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. USA, 2008.
- [17] Savage M. Linearly scalable geothermic fuel cells; US, 7182132 [P]. 2007-02-27.
- [18] Savage M. Apparatus and method for heating subterranean formations using fuel cells; US, 6684948 [P]. 2004-02-03.
- [19] US department of Energy. Secure Fuels from Domestic Resources: The Continuing Evolution of America's Oil Shale and Tar Sands Industries [Z]. USA: 2009.
- [20] Shurtleff J. Apparatus, system, and method for in-situ extraction of oil from oil shale; US, 2007/0056726 [P]. 2007-03-15.
- [21] Pelton W. Comparing north American oil shale technologies [EB/OL]. Phoenix Wyoming Inc. www. PhxWy. Com. 2005-08-31.
- [22] Burnham A. Slow Radio-Frequency Processing of Large Oil Shale Volumes to Produce Petroleum-like Shale Oil [Z]. Lawrence Livermore National Laboratory, USA: 2003.
- [23] Symington W, Olgaard D, Otten G, et al. ExxonMobil's electrofrac process for in-situ oil shale conversion [C]. AAAPG Annual Convention & Exhibition, San Antonio, 2008. ■