

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10B 57/14 (2006.01)
C10B 53/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810012528.5

[43] 公开日 2008年12月24日

[11] 公开号 CN 101328415A

[22] 申请日 2008.7.29

[21] 申请号 200810012528.5

[71] 申请人 珠海拓普能源科技有限公司

地址 519000 广东省珠海市香洲区九洲大道
东段商业银行大厦17楼1703室

[72] 发明人 马广旭 苏宏伟 陈益洲 陈玉宽
徐鹤生 徐秉声

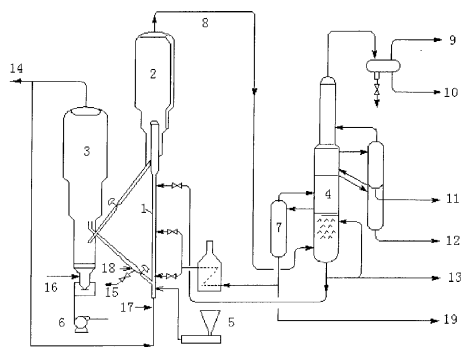
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

一种活塞式流化床低温干馏工艺方法

[57] 摘要

本发明涉及一种流化床低温干馏工艺方法，利用提升管流化催化裂化装置原理，以提升管流化催化裂化装置的提升管反应器为干馏反应器，以提升管流化催化裂化装置的催化剂再生器为高温水煤气发生器，以高温水煤气为干馏原料的流化介质和热载体，将干馏原料输送到提升管流化床反应器中进行原料的干馏反应，反应后油气进行分离得到干馏产品，干馏半焦进入水煤气发生器，干馏半焦中的碳、空气中的氧和水蒸汽进行氧化及水煤气反应，反应得到的水煤气用做干馏过程的流化介质和热载体，干馏半焦进行水煤气反应后的固体灰渣排出。与现有技术相比，本发明方法具有工艺简单，生产能力高，所需设备少等优点，可以用于油页岩、油砂、煤等物质生产液体油品。



1、一种流化床低温干馏工艺方法，利用提升管流化催化裂化装置原理，其特征在于：以提升管流化催化裂化装置的提升管反应器为干馏反应器，以提升管流化催化裂化装置的催化剂再生器为高温水煤气发生器，以高温水煤气为干馏原料的流化介质和热载体，将干馏原料输送到提升管流化床反应器中，在提升管反应器中进行原料的干馏反应，干馏反应后物料经过沉降器，反应后油气从沉降器进入分离系统获得干馏产品，沉降器的固体物质为干馏半焦，干馏半焦进入水煤气发生器，水煤气发生器底部通入水蒸汽和空气，在高温水煤气发生器中，干馏半焦中的碳、空气中的氧和水蒸汽进行氧化及水煤气反应，反应得到的水煤气用做干馏过程的流化介质和热载体，干馏半焦进行水煤气反应后的固体灰渣排出。

2、按照权利要求1所述的方法，其特征在于：所述的干馏原料是固体能源物质，包括油页岩、油砂、煤和泥炭中的一种或几种。

3、按照权利要求1所述的方法，其特征在于：提升管流化床干馏条件为温度450~520℃，反应时间为1~10秒。

4、按照权利要求1所述的方法，其特征在于：提升管流化床干馏条件为温度470~500℃，反应时间为2~5秒。

5、按照权利要求1所述的方法，其特征在于：高温水煤气发生器的操作温度为620~900℃。

6、按照权利要求1所述的方法，其特征在于：高温水煤气发生器的操作温度为700~790℃。

7、按照权利要求1所述的方法，其特征在于：分离系统分离出的重油及油浆循环回提升管反应器，或者排出进一步处理，或者部分循环回提升管反应器部分排出处理。

8、按照权利要求1所述的方法，其特征在于：干馏原料粉碎至粒度为6mm

以下。

9、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：以高温水煤气为干馏原料流化介质和热载体生产方式的生产能力是固体热载体方式生产能力的 4~5 倍。

10、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：提升管反应器入口的水煤气用干气、烟道气或过热水蒸汽进行流量和温度调整。

一种活塞式流化床低温干馏工艺方法

技术领域

本发明涉及一种能源化工技术，特别是低温干馏工艺技术，具体地说是涉及一种油页岩、油砂、泥炭、煤等固体矿物活塞式流化床低温干馏工艺方法。

背景技术

随着世界范围内的经济发展，全球范围内的石油消费不断增长，造成石油供应日趋紧张，石油价格不断攀升，能源安全成为全球性问题。特别是在中国，由于经济的快速发展，石油的消费迅速增长，但国内原油产量远不能跟上需求的增长速度，造成原油进口量逐年快速递增，2007年中国原油及成品油进口量超过1.8亿吨，对外依存度达到47%，接近50%的警戒线，已严重威胁我国的能源安全。

为了减少对进口石油的依赖，国家正在实施相应的国家石油安全战略，如实行国家石油战略储备，优化能源结构，适时发展替代能源等。其中，油页岩、油砂、煤、泥炭等固体能源热解制油技术因方法相对简单、投资较少，是有竞争力的替代能源发展方向。随着石油开采程度的加深，重质油的比例增加，超稠油的有效利用，如轻质化越来越引起人们的重视。油页岩、油砂、煤的气/固体热载体快速热解技术市场前景广阔，有良好的经济效益以及很好的环境社会效益。我国的煤、油页岩和油砂等资源比较丰富，也是开展替代能源技术的有利条件。

油页岩、油砂、煤、泥炭等固体能源的干馏技术发展较早，形成了一些具有代表性的工业技术，如抚顺式干馏炉及产品回收工艺技术、茂名油页岩流化干馏工艺技术等。

抚顺式干馏炉已有八十年的历史，在油页岩干馏领域仍占主导地位，代表着我国传统的干馏技术水平。抚顺式干馏炉是直立圆筒内热式干馏炉，上部是干馏段，下部是气化段。饱和空气自炉底进入炉内，与半焦中的固定碳燃烧生成的气体与热循环煤气混合，通过料层完成干馏反应。油气由炉顶导出，进入直接水洗回收系统，经分离得到页岩油。

抚顺式干馏炉的特点: 1) 炉体结构简单; 2) 能处理含油率低的贫矿油页岩; 3) 充分利用半焦中的固定碳, 热量自给有余; 4) 开工较为方便。

抚顺式干馏炉的缺点: 1) 入炉油页岩块径 12~75mm, 油页岩利用率仅为 80%, <12mm 油页岩被舍弃; 2) 舍弃的油页岩占用大量土地, 污染了环境; 3) 采油率较低 60~65%; 4) 单炉处理能力小, 生产能力低; 5) 煤气热值低; 6) 直接水洗、耗水量大, 污水处理费用高。

1967 年茂名石油公司建成 (1 吨原料)/时油页岩流化干馏工艺技术 (仿 IV 型催化裂化装置), 为双器流化干馏装置, 油页岩流化干馏工艺技术主要采用固体流态化原理。将油页岩制成 500 微米以下的颗粒, 经干燥后流化干馏脱油, 油气冷凝回收, 脱油后的粉料进入流化烧炭器烧炭, 经燃烧后的高温页岩灰作为热载体与新鲜原料混合干馏, 多余页岩灰外排。1974 年对工业实验装置进行调试, 完成工业实验, 为设计大型装置提供了数据和实用经验。主要操作条件如下:

- (1) 反应器内流速 0.4~0.6 m/S
- (2) 物料停留时间 3~6 min
- (3) 反应器内温度 470~480 °C
- (4) 两器温差 110~120 °C
- (5) 床层密度 160~220 kg/m³
- (6) 反应器所需热量 20 万 Kcal / t

2004 年 3 月~2004 年 10 月, 上海博申在哈尔滨气化厂建成 (2 吨原料)/时油页岩流化干馏炼油的工业实验装置-仿 IV 型催化裂化装置; 2004 年 11 月~2005

年6月，对工业实验装置进行调试和完成第一阶段工业实验，充分验证了油页岩流化干馏技术的可行性和先进性。流化反应主要操作条件和工艺过程与茂名油页岩流化干馏技术相似。

茂名油页岩流化干馏工艺技术采用固体高温页岩灰作为热载体与新鲜原料混合干馏，影响了干馏设备的生产能力，并且由于是沸腾式流化床，存在较严重的返混现象，造成烯烃聚合等二次反应，影响了产品收率。

CN1621493A 名称“油页岩类物质流化床干馏及脱碳工艺”报导：利用流化床反应原理，粉状油页岩在流化状态下，用高温干气和/或高温蒸汽为热载体和流化介质，将油页岩中含有的页岩油气化，同时干气对油页岩中的有机物还有一定的溶解作用，即流化干馏脱油。分离脱油后的油页岩（半焦）在富氧的条件下，用高温空气流化并燃烧页岩中的碳，即流化脱碳。脱碳反应器产生的高温烟气设置能量回收系统，能量回收后烟气脱出硫氮等化合物后排放。该方法的主要不足在于系统复杂，不但包括两个流化床反应器及配套的相关设备，还需设置高温烟气能量回收系统以及热载气的加热系统等，这些系统均是高温环境下的工作系统，投资和操作费用均较高。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种活塞式流化床低温干馏工艺方法，本发明方法具有热量利用合理，流程和设备简单，装置生产能力大，产油率高等优点。

本发明活塞式流化床低温干馏工艺方法包括如下内容，利用提升管流化催化裂化装置原理，以提升管流化催化裂化装置的提升管反应器为干馏反应器，以提升管流化催化裂化装置的催化剂再生器为高温水煤气发生器，以高温水煤气为干馏原料的流化介质和热载体，将干馏原料输送到提升管流化床反应器中，在提升管反应器中进行原料的干馏反应，干馏反应后物料经过沉降器，反应后油气从沉降器进入分离系统获得干馏产品，沉降器的固体物质为干馏半焦，干馏半焦进入水煤气发生器，水煤气发生器底部通入水蒸汽和空气，在高温水煤

气发生器中，干馏半焦中的碳、空气中的氧和水蒸汽进行氧化及水煤气反应，反应得到的水煤气用做干馏过程的流化介质和热载体，干馏半焦进行水煤气反应后的固体灰渣排出。

本发明方法中，干馏原料可以是各种固体能源物质，如油页岩、油砂、煤、泥炭等，可以是一种，也可以是其中几种的混合物。干馏原料一般需要粉碎至一定粒度，以便于进行流化床反应，一般粒度在 10mm 以下，优选在 6mm 以下，最好在 3mm 以下。粉碎方法和设备可以采用本领域常规的方法和设备，如高压磨粉机等。

本发明方法中，流化床干馏条件一般为温度 450~520 °C，优选为 470~500°C，反应时间一般为 1~10 秒，优选为 2~5 秒。其它操作条件，如气固比、入口气温度等根据物料流化要求和反应温度要求，可以按本领域现有知识设计确定。提升管反应器入口水煤气还可用干气、烟道气、过热水蒸汽等进行流量和温度调整。

本发明方法中，高温水煤气发生器的操作温度为 620~900°C，优选为 700~790°C，反应压力 0.15~0.20 MPa，优选为 0.18MPa。通入的水蒸气和空气（4~8: 4 v/v），气固比 4.5:1 v/v；反应生成水煤气和灰渣。其它条件可以根据物料流化及反应温度的要求按本领域普通知识设计确定。

本发明方法中，其它操作条件可以按流态化原理，参照流化催化裂化、煤干馏、油页岩干馏和水煤气生产过程的相关条件确定，同时可以根据原料的性质进行适当调整，如操作压力可以为-0.2~0.5MPa，水煤气发生器和提升管反应器气相压差为 15~25 kPa 等。

本发明方法中，分离系统可以分离出水煤气、干气、粗气油、粗柴油等产品，分离系统中得到的重油及油浆可以循环回提升管反应器，也可以排出进一步处理，或者部分循环回提升管反应器部分排出处理。

本发明方法中可以将现有提升管催化裂化装置稍加改造，也可以按提升管催化装置原理设计建设新装置。如果改造现有提升管催化裂化装置，仅需增加

干馏原料加料装置即可操作，操作时，高温水煤气发生器中的固体灰渣排出，也可以少量循环回提升管干馏反应器。排出的固体灰渣仍具有较高的温度，可以进行热量回收。本发明方法以高温水煤气为干馏原料流化介质和热载体生产方式的生产能力是固体热载体方式生产能力的4~5倍。

本发明流化床低温干馏工艺方法利用提升管流化催化装置原理，结合干馏工艺特点，将提升管反应器设计为干馏反应器，将再生器设计为高温水煤气发生器，高温水煤气发生器在高温下操作，得到的高温水煤气直接做为提升管流化干馏反应的输送介质和载热体，一方面简化了工艺流程，减少了装置数量，特别是高温装置数量，还大大提高了装置的生产能力，提高了生产效率。另外，由于减少了系统装置，减少了热量损失，提高了热量利用率。通过将半焦进行高温水煤气反应，在获得有价值的工业水煤气等副产品的同时，有效控制了反应放出的热量，该热量足够用于干馏过程。采用提升管反应器，反应物料在反应器内呈活塞式流动状态，无返混现象，避免了烯烃的二次聚合等反应，提高了采油率。

附图说明

图1是本发明流化床低温干馏工艺方法一种具体流程示意图（将现有提升管催化裂化装置进行简单改造）。

其中：1-提升管反应器，2-沉降器，3-高温水煤气发生器，4-分馏塔，5-干馏原料进料器，6-主风机，7-循环油罐，8-反应油气，9-富气，10-粗汽油，11-轻柴油，12-重柴油，13-油浆，14-水煤气，15-灰渣，16-高温水煤气发生器入口水蒸汽，17-提升管反应器补充气，18-灰渣降温低温蒸汽，19-重油。

具体实施方式

下面结合附图进一步说明本发明方法和技术效果。

如图1所示，本发明方法可以将现有提升管流化催化裂化装置进行简单改造。干馏原料经过干馏原料进料器5输送到提升管反应器1的进料口，经高温水煤气15及提升管反应器补充气17的传输，进入提升管反应器1进行干馏反

应，反应后物料进入沉降器 3，在沉降器 3 中，固体物质（干馏半焦）分离出来并进入高温水煤气发生器 3，气相物质（反应油气 8）进入分馏塔 4 进行分离，经分离后，可以得到富气 9（包括干气和水煤气）、粗汽油 10、轻柴油 11、重柴油 12、油浆 13 和重油 19 等，各种产品可以进一步处理使用。分馏塔 4 分离出的重油和油浆可以全部或部分循环回提升管反应器进一步反应得到轻质产品。

在高温水煤气发生器 3 中，主风机 6 将空气输送到高温水煤气发生器内，高温水煤气发生器入口水蒸汽 16 从高温水煤气发生器 3 底部进入，干馏半焦和空气中的氧及水蒸汽进行氧化和水煤气反应，产生的高温水煤气 14 部分或全部用于提升管反应器 2 的流态化输送介质和热载体。进行氧化和水煤气反应后的灰渣经低温蒸汽 18 换热后排出。

设计如下结构参数和操作参数的生产装置。

提升管反应器： 直径 1124 mm，高度 27200 mm，壁厚 12 mm

提升管反应器温度： 470~500 °C

干馏反应时间： 2.7 s

高温水煤气发生器温度：700~790 °C

沉降器压力： 1.5~1.7 kg/cm²

两塔压差： 0.15~0.25 kg/cm²

提升管反应器补充气： ≪2000 m³/h

主风机流量： 100320 Nm³/h max

高温水煤气发生器蒸汽量：1800~3000 kg/h

重油出装置，不循环操作，油浆全部循环回提升管反应器。

按上述装置和条件进行如下实施例和比较例实验。

实施例 1

原料：茂名油页岩（性质为质量含量）含水率 2%，含油率 7.15%，采油率 >95%，生产 1 吨油需要约 14 吨油页岩。

按 600 万 t/a（干馏原料处理量）处理量进行生产，采用如上参数和条件的

提升管流化干馏-水煤气生产装置。粉状茂名油页岩其粒度 3mm 以下送至原料槽，经螺旋推进器，送至提升管反应器下端，用过热水蒸汽调整高温水煤气温度至 650~680℃，与 750 t/h 粉状茂名油页岩进入提升管反应器中，反应物料以活塞流式流化床反应通过提升管反应器，在沉降器中半焦与油气分离；干馏半焦送至高温水煤气发生器，与过热水蒸汽和热空气反应生成工业用水煤气。油气输送至油气分离系统分离，得到各种气体和液体产品。

粉状茂名油页岩加工能力： 750 t/h = 600 万 t/a

650~680℃的气体热载体：保持系统热平衡所需量

产物：液体油品	42.75 万 t/a
干气	31800 万 m ³ /a
灰渣	442 万 t/a
(烧焦量	36 万 t/a)
水煤气	56265 万 m ³ /a

水煤气 (CO+H₂) > 89 % (体积), [H₂] / [CO] = 2 (体积)。

比较例 1

按实施例 1 的装置和条件，只是以固体灰渣为热载体进行原料的干馏反应。通过 600 t/h 固体页岩灰渣热载体与粉状 150 t/h 茂名油页岩混合进入提升管反应器中。

粉状茂名油页岩加工能力： 150 t/h = 120 万 t/a

可得：液体油品	8.6 万 t/a
干气	6360 万 m ³ /a
灰渣	88.5 万 t/a
烧焦量	7.26 万 t/a
水煤气	11253 万 m ³ /a

以固体灰渣为热载体，对于相同的生产装置来说，其处理能力大大降低。

实施例 2

原料：安哥拉油砂（性质为质量含量）含水率 $<3.5\%$ ，含油率 $10\% \sim 15\%$ ，采油率 $>95\%$ ，生产1吨油需要约10.5吨油砂，产气量 $30 \text{ m}^3/\text{t}$ 。

按照实施例1的600万t/a油页岩处理装置和条件，以安哥拉油砂代替茂名油页岩。

粉状安哥拉油砂加工能力 $750 \text{ t/h} = 600 \text{ 万 t/a}$

650~680℃的气体热载体：保持系统热平衡所需量

可得：液体油品	57 万 t/a
干气	18000 万 m^3/a
灰渣	529 万 t/a
(烧焦量	3 万 t/a)
水煤气	11625 万 m^3/a

实施例3

原料：褐煤（质量含量）含水率 $<3.5\%$ ，采油率是铝甑收率的 $150\% \sim 180\%$ ，生产1吨油需要约5吨褐煤，产气量 $200 \text{ m}^3/\text{t}$ 。

按实施例1在600万t/a油页岩处理装置和条件，粉状褐煤代替茂名油页岩。

粉状褐煤加工能力： $750 \text{ t/h} = 600 \text{ 万 t/a}$

650~680℃的气体热载体：保持系统热平衡所需量

可得：液体油品	120 万 t/a
干气	12000 万 m^3/a
灰渣	93 万 t/a
(烧焦量	429 万 t/a)
水煤气	664175 万 m^3/a

用费-托法水煤气合成石油：用水煤气 $664175 \text{ 万 m}^3/\text{a}$

可得：轻质合成油 **219 万 t/a** 其中 C_5^+ 128 万 t/a

副产 CO_2 219 万 t/a

用水煤气制氢，可得高纯 H_2 : 30 万 t/a。

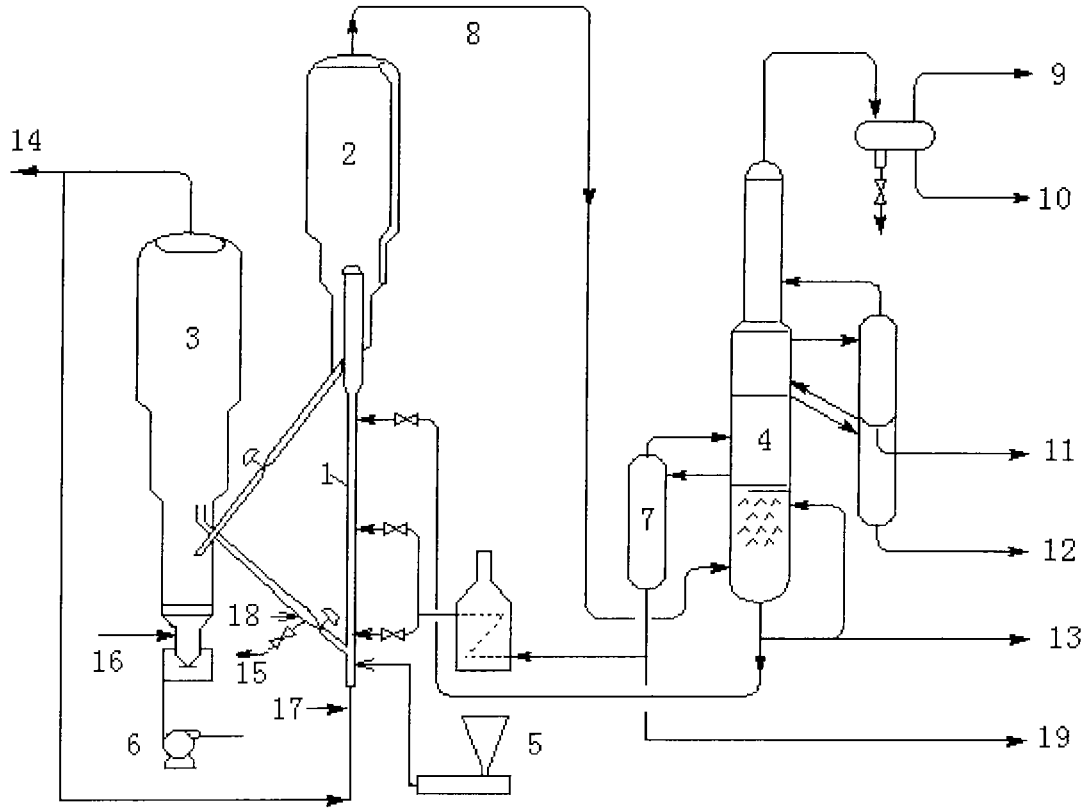


图 1