

<https://doi.org/10.3176/oil.1994.1.06>

*Е. Г. ГОРЛОВ, Г. С. ГОЛОВИН, А. Б. ВОЛЬ-ЭПШТЕЙН*

**ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА  
ИЗ РЯДОВЫХ СЛАНЦЕВ И ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ  
И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

*E. GORLOV, G. GOLOVIN, A. VOL-EPHSHEIN*

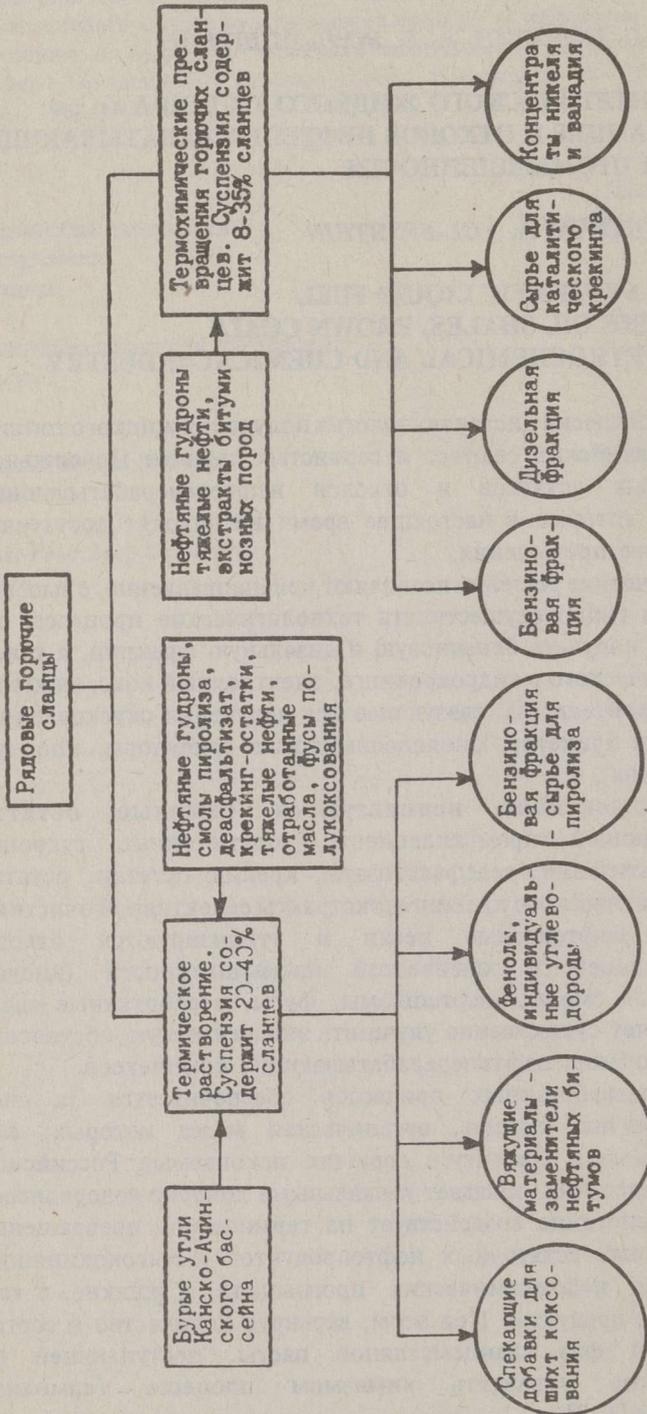
**PRODUCTION OF SYNTHETIC LIQUID FUEL  
FROM RUN-OF-MINE OIL SHALES, BROWN COALS  
AND WASTE OF PETROCHEMICAL AND CHEMICAL INDUSTRY**

Предлагается экологически чистая технология получения жидкого топлива из рядовых прибалтийских сланцев и сернистых сланцев Поволжья, а также из тяжелых остатков и отходов нефтеперерабатывающей промышленности, которые в настоящее время не находят достаточно квалифицированного применения.

Найденные технические решения позволяют целенаправленно, с высокой эффективностью и гибко осуществлять технологические процессы и с большим выходом получать бензиновую и дизельную фракции, а также сырье для каталитического и гидрокрекинга, электродный кокс, вяжущее для дорожного строительства, связующее для получения окускованного твердого топлива и брикетов, смолодоломитовые огнеупоры, анодную массу и т. д. (рисунок).

При этом эффективно используются тяжелые остатки нефтеперерабатывающей промышленности (прямогонные гудроны, асфальты деасфальтизации, деасфальтизаты, крекинг-остатки, остатки коксования и каталитического крекинга, экстракты селективной очистки), тяжелые нефти, нефтеносные пески и утилизируются отходы нефтеперерабатывающей и химической промышленности (кислые гудроны, фенольные смолы, нефтешламы, фусы, отработанные масла и т. д.), что позволяет существенно улучшить экологическую обстановку в районах сосредоточения нефтеперерабатывающих комплексов.

Осуществление разработанных процессов обеспечивается за счет использования горючих сланцев, органическая масса которых, как показали проведенные в Институте горючих ископаемых Российской академии наук исследования, обладает уникальными донорно-водородными свойствами и активирующе воздействует на термическое превращение бурых углей, тяжелых остаточных нефтепродуктов и высококипящих отходов некоторых нефтехимических производств в жидкие, в том числе дистиллятные продукты. При этом, варьируя количество и состав твердой и жидкой фаз сланцемазляной пасты, поступающей на переработку, можно управлять химизмом процесса термолитической органической массы [1, 2].



Блок-схема предлагаемых направлений переработки рядовых сланцев  
 Block-scheme of the proposed routes for processing run-of-mine oil shales

Наличие у сланцев донорно-водородных свойств позволяет осуществлять разрабатываемые нами комплексные процессы при достаточно низкой их себестоимости, что обусловлено использованием стандартного оборудования нефтеперерабатывающих заводов, невысоких давлений (до 10 МПа), температур в интервале 400—430 °С и возможностью в большинстве случаев обходиться без применения водорода.

В основе предложенной комплексной технологической схемы лежит процесс термохимического превращения горючего сланца в среде углеводородного растворителя, называемый термическим растворением (табл. 1) [3, 4].

**Таблица 1. Термолиз фенольной смолы, полученной в процессе получения фенола и ацетона кумольным методом [1]**  
**Table 1. Thermolysis of Phenolic Tar Formed at Producing Phenol and Acetone by Cumene Method [1]**

Состав сырья и выход продуктов	Реакционная среда	
	Раствор тетралина	Кероген-70
Состав смеси, мас. %:		
Фенольная смола	100	100
Тетралин	53	-
Кероген-70 (ОМС)	-	76,9 (50)
Выход на фенольную смолу, мас. %:		
Газ	0,3	2,1
Вода	0,2	0,7
Фракция с т. кип. до 200 °С	48,8	45,8
В том числе:		
Алифатические углеводороды	-	0,7
Бензол	1,0	0,8
Толуол	1,4	1,2
Этилбензол	5,7	4,1
Изопропилбензол	25,3	25,9
<i>n</i> -Пропилбензол	0,8	0,4
α-Метилстирол	1,0	-
Фенол	11,6	13,3
Фракция с т. кип. выше 200 °С	103,7	128,3
Расход водорода, мас. %	0,6	0,6

Термическое растворение сланцев осуществляют при температурах 330—440 °С, давлениях 3—5 МПа и объемной скорости 3—6 ч<sup>-1</sup> в среде базового пастообразователя, который выкипает в интервале 200—340 °С. Оно ориентировано на производство зольных и беззольных высококипящих продуктов с температурой кипения выше 330 °С, которые обладают свойствами вяжущих материалов, отвечающих по большинству показателей требованиям ГОСТ-2245-81, и получение на их основе качественных горячих асфальтобетонов (таблицы 2 и 3) [3, 4].

Поскольку процесс термического растворения горючих сланцев протекает с дефицитом регенерированного пастообразователя, достигающим 30 %, разработан ряд перспективных, по нашему мнению, технических приемов интенсификации этого процесса, которые позволили не только замкнуть процесс по регенерированному пастообразователю, но и разработать впоследствии новые направления термохимической переработки горючих сланцев. Эти перспективные направления можно объединить в две основные группы: производство топливной и нетопливной продукции.

**Первое основное направление** — разработка таких технических решений термохимической переработки сланцев, которые позволяют вводить в процесс от 20 до 40 % (по массе) горючих сланцев в расчете на сланцемасляную пасту. Процесс ориентирован в основном на производство вяжущих материалов — заменителей нефтяных битумов.

Здесь первоочередное внимание было уделено разработке современных вариантов технологии термического растворения горючих сланцев или их смесей с бурыми углями Канско-Ачинского бассейна в среде комбинированного пастообразователя — регенерированной дистиллятной фракции с т. кип. 200—350 °С и нефтяного гудрона.

Как показали результаты исследований, проведенных в проточной аппаратуре, процесс протекает с высокой степенью превращения органической массы в жидкие продукты без образования кокса или окатышей, шлам легко разделяется атмосферной или атмосферно-вакуумной перегонкой с получением зольных вяжущих — заменителей нефтяных дорожных битумов (табл. 2) [5]. К этому процессу близко примыкает технология получения методом термического растворения горючих сланцев беззольных высококипящих продуктов, которые можно использовать как связующие для брикетирования углей, в электродной промышленности, как заменители нефтяных битумов, пеки, а также спекающие добавки к шихтам, идущие для производства литейного и металлургического кокса. В этом случае необходимо разделять продукты реакции экстракцией [6].

На следующем месте переработка горючих сланцев и отходов нефтеперерабатывающей промышленности (фенольные и пиролизные смолы, крекинг-остатки, нефтешламы и т.д.) в вяжущие материалы и химическую продукцию — фенолы, индивидуальные ароматические углеводороды, такие, как кумол, этилбензол, *л*-изопропилбензол и т.д., а также переработка легких дистиллятных фракций (табл. 1).

Третий процесс этого направления — совместная переработка в условиях термического растворения битуминозных песков, отработанных масел, автопокрышек, нефтешламов и фусов полукоксования сланцев и углей с горючими сланцами [7]. В этом случае помимо вяжущих можно получать дополнительно сырье для производства компонентов моторных и энергетических топлив.

Таблица 2. Характеристика зольных вяжущих, полученных из продуктов термохимических превращений сланцев [4]

Table 2. Characteristics of Ashen Adhesives Produced from Products of Oil Shale Thermochemical Conversion [4]

Показатель	Вяжущие на основе		
	сернистого сланца Поволжья	концентрата прибалтий- ского сланца «кероген-70»	рядового прибалтий- ского сланца
Содержание твердой фазы, %	35,0	25,1	34,7
Глубина проникания иглы, мм <sup>-1</sup> : при 25 °С	247/4 с	237/2,5 с	275/2,5 с
	при 0 °С	63	37
Температура размягчения по КиШ, °С	34	33	35
Растяжимость, см: при 25 °С	47	49	26
	при 0 °С	27	8
Температура хрупкости, °С	-7	-22	-16
Испытание на сцепление	выдерживает		

Таблица 3. Характеристика асфальтобетонов, полученных на основе зольных вяжущих термического растворения сланцев [3, 4]

Table 3. Characteristics of Asphalt Concretes Produced from Ashes Adhesives Obtained at Thermochemical Conversion of Oil Shales [3, 4]

Показатель	Асфальтобетон	
Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>	2268—2354	
Водонасыщение, % по объему	3,8—5,3	
Набухание, % по объему	0,4—0,5	
Предел прочности при сжатии, МПа:		
	при 20 °С	3,7—10,0
	при 20 °С (после водонасыщения)	3,3—10,0
при 50 °С	3,0—7,2	
Коэффициент теплоустойчивости	1,2—1,9	
Коэффициент водоустойчивости	0,5—1,0	

**Второе основное направление** современных процессов термохимической переработки горючих сланцев, в которых количество вводимых горючих сланцев колеблется в интервале 8—35 % на сырье, — это технологии, ориентированные на производство компонентов моторных и энергетических топлив и химического сырья из остаточных нефтепродуктов и тяжелых нефтей.

В первую очередь это процессы термического крекинга или термического гидрокрекинга нефтяного гудрона, тяжелой нефти в присутствии активирующих добавок на базе горючих сланцев, взятых в количестве 8—45 % [2, 7].

**Таблица 4. Характеристика гидроочищенных бензиновой и дизельной фракций**

**Table 4. Characteristics of Hydrotreated Naphtha Gasolene Fraction and Diesel Fuel Fraction — Products of Oil Shale Thermochemical Conversion**

Показатель	Бензиновая фракция	Дизельная фракция
Показатель преломления	1,4374	1,4948
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	772	878
Иодное число	4,5	0,7
Элементный состав, мас. %:		
С	85,30	85,83
Р	13,74	11,48
С	0,03	0,09
Фракционный состав		
Температура начала кипения, °С	80	180
Температура, °С, при которой перегоняется:		
10 %	100	188
30 %	120	225
50 %	130	257
70 %	152	297
80 %	175	335
Содержание ароматических углеводородов, мас. %	22,5	32,6
Октановое число	72	-
Цетановое число	-	45

Изучение термических превращений нефтяного гудрона в присутствии таких добавок в автоклавной и проточной аппаратуре позволило впервые разработать процесс термического крекинга нефтяного гудрона, осуществляемый в мягких условиях (400 °С, 3—10 МПа), без интенсивного протекания реакций уплотнения и конденсации, и обеспечивающий концентрирование и осаждение никеля, ванадия и коксообразных частиц на минеральной части сланца.

В этих условиях, при осуществлении процесса на проточной установке, выход бензиновой и дизельной фракций достигает 75 % на гудрон. После гидроочистки эти фракции вполне сопоставимы по качеству с аналогичными нефтяными фракциями (табл. 4).

К этой группе процессов примыкает переработка в моторные дистилляты безельных экстрактов, выделенных из битуминозных песков.

Перечислим основные преимущества данных процессов:

— Не требуются специальные процессы деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (асфальтены, никель и ванадий в процессе переработки оседают на минеральной части сланцев и выводятся вместе с жидкими продуктами процесса.

— Термокрекинг можно осуществлять без молекулярного водорода, а термический гидрокрекинг — без катализаторов.

— Значительное обессеривание сырья (на 40—50 %).

Таким образом, разработаны научные основы ряда процессов нового поколения переработки горючих сланцев. Их использование позволит получать на базе этого сырья жидкие продукты различного назначения, способные заменять дефицитные нефтепродукты.

**E. GORLOV, G. GOLOVIN, A. VOL-EPHTEIN**

## **PRODUCTION OF SYNTHETIC LIQUID FUEL FROM RUN-OF-MINE OIL SHALES, BROWN COALS AND WASTE OF PETROCHEMICAL AND CHEMICAL INDUSTRY**

### *Summary*

Modern and perspective technologies have been developed for processing run-of-mine oil shales into liquid products foreseen for producing motor fuels and chemical feedstock. Baltic run-of-mine oil shales, high-sulfur oil shales of the Volga basin, brown coals of Kansk-Atchinsk basin, as well as heavy crude oils and oil-bearing sands, solid waste of petrochemical and chemical industry may be processed. The proposed high-efficiency technology enables to produce high yields of naphtha (gasoline fraction) and diesel fuel fraction, feedstock for catalytic and hydrocracking processes, electrode coke, different adhesive materials, refractories, anodic mass, phenols, individual hydrocarbons, Ni- and V-concentrates (see the Figure and Tables 1—4).

The process proposed is carried out using oil shales. Their organic matter has unique hydrogen donor properties which enable them to activate the thermal conversion of brown coals, high-boiling waste of petrochemical industry etc.

This complex technology is based on the thermochemical conversion process of oil shales in the hydrocarbonic solvent at 333—440 °С, under the pressure of 3—5 МПа, and volumetric rate 3—6 h<sup>-1</sup>. A paste-forming substance boiling between 200—340 °С is used as the medium. The process runs with a deficiency (up to 30 %) of regenerated paste-forming

substance and therefore respective measures have been worked out to intensify the process. It enabled to close the process with respect to regenerated paste-forming substance and to design new routes for thermochemical processing of oil shales. These procedures have the following essential advantages:

1. There is no need for previous separation of asphaltenes and metals (Ni, V) from heavy petrochemical feedstock as they precipitate on the mineral part of oil shales and are discharged together with liquid products of the process.
2. Thermal cracking is carried out without molecular hydrogen and thermal hydrocracking — without catalysts.
3. Raw material is considerably desulfurized.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Воль-Эпштейн и др. // *Химия тв. топлива*. 1986. № 4. С. 51—54.
2. А. Б. Воль-Эпштейн и др. // *Там же*. 1990. № 1. С. 31—36.
3. А. Б. Воль-Эпштейн и др. // *Там же*. 1983. № 2. С. 59—68.
4. А. В. Руденский и др. // *Там же*. № 5. С. 53—58.
5. Е. Г. Горлов и др. // *Там же*. 1990. № 4. С. 69—73.
6. Е. Г. Горлов и др. // *Там же*. № 5. С. 43—51.
7. А. Б. Воль-Эпштейн и др. // *Там же*. 1991. № 4. С. 71—78.

*Представил В. М. Ефимов*

*Поступила в редакцию 27.05.93*

*Институт горючих  
ископаемых  
Российской академии наук  
г. Москва, Россия*

*Russian Academy of Sciences  
Institute of Combustible Fuels  
Moscow, Russia*

*Presented by V. Yefimov*

*Received May 27, 1993*