

Улсын бүртгэлийн
дугаар

Аравтын бүрэн
ангилалын код

Нууцын зэрэглэл:

Төсөл хэрэгжүүлэх
гэрээний дугаар:
ШуСС-2020/14

ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ
ХИМИ, ХИМИЙН ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН

УЛАМЖЛАЛТ БУС ГАЗРЫН ТОСНЫ
УСТӨРӨГЧЖҮҮЛЭЛТ

Суурь судалгааны төслийн тайлан
2020-2023

Төслийн удирдагч:	Жанчигийн Нарангэрэл, химийн шинжлэх ухааны доктор (Sc.D) Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн Багажит шинжилгээний лабораторийн эрхлэгч, ЭШТА
Санхүүжүүлэгч байгууллага:	Шинжлэх ухаан технологийн сан
Захиалагч байгууллага:	Боловсрол, шинжлэх ухааны яам
Тайлан өмчлөгч:	Хими, химийн технологийн хүрээлэн ШУА-ийн IV-байр, Энхтайваны өргөн чөлөө, БЗД, УБ 13330 Цахим хуудас: https://icct.ac.mn Утас: 11 453133

Улаанбаатар хот
2023 он

Улсын бүртгэлийн
дугаар

Нууцын зэрэглэл:

Аравтын бүрэн
ангилалын код

Төсөл хэрэгжүүлэх
гэрээний дугаар:
ШуСС-2020/14

**ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ
ХИМИ, ХИМИЙН ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН**

**УЛАМЖЛАЛТ БУС ГАЗРЫН ТОСНЫ
УСТӨРӨГЧЖҮҮЛЭЛТ**

Суурь судалгааны төслийн тайлан
2020-2023

Төслийн удирдагч: **Ж.Нарангэрэл, химийн шинжлэх ухааны доктор (Sc.D) Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн Багажит шинжилгээний лабораторийн эрхлэгч, эрдэм шинжилгээний тэргүүлэх ажилтан**

Гүйцэтгэгчид: **А.Ариунаа, химийн ухааны доктор (Ph.D), Багажит шинжилгээний лабораторийн эрдэм шинжилгээний ахлах ажилтан**
Э.Мөнхбат, химийн ухааны магистр, Багажит шинжилгээний лабораторийн эрдэм шинжилгээний дэд ажилтан
О.Насантогтох, химийн ухааны магистр, Багажит шинжилгээний лабораторийн эрдэм шинжилгээний дадлагажигч ажилтан
Э.Пунцагдаш, Багажит шинжилгээний лабораторийн эрдэм шинжилгээний дадлагажигч ажилтан

Улаанбаатар хот
2023 он

Реферат

Зорилго. Энэхүү судалгааны ажлаар нүүрсний коксжуулалтын болон хагас коксжуулалтын давирхай, байгалийн битумын пиролизын давирхайг дизель түлшний түүхий эдээр ашиглах боломжийг тогтоох үндсэн зорилго тавьсан. Судалгааны хүрээнд уламжлалт бус газрын тосны каталитик устөрөгчжүүлэлтийн технологийн үндэс суурь бий болох бөгөөд үр дүнг нь дараах салбаруудад шууд болон шууд бусаар хүртээх зорилготой юм. Үүнд:

- Газрын тос боловсруулах орчин үеийн технологи хөгжихөд түлхэц болох
- Эх орны түүхий эдийн найрлага, шинж чанарыг гүнзгий танин мэдсэнээр тэдгээрийг боловсруулан ашиглах боломжийг нэмэгдүүлэх
- Газрын тос, уламжлалт бус газрын тосны каталитик устөрөгчжүүлэлтийн туршилтын шинэ төхөөрөмж зохион бүтээх, судалгааг шинэ түвшинд гаргах
- Залуу судлаачдын дадлага туршлагыг нэмэгдүүлэх, шинэ арга эзэмшүүлэх, өндөр даралт ашигладаг судалгааны тоног төхөөрөмж ашиглаж сургах

Судалгааны арга. Судалгааны хүрээнд Баян-Эрхэтийн битумын пиролизын давирхайн дунд фракц, Элдэвийн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракцийг устөрөгчжүүлэн гарган авсан бүтээгдэхүүнүүдийг хатуу фазын хандлалт, хийн хроматограф-масс спектрометр, нил улаан туяаны спектрометр, элементийн шинжилгээний аргуудаар судлан урвалын идэвх, химийн бүтэц, найрлага нь хэрхэн өөрчлөгдөж байгааг тогтоосон. Мөн ердийн автоклав болон тасралтгүй ажиллагаат реактор ашиглан тэдгээрт явагдах устөрөгчжүүлэлтийн процессуудыг харьцуулах туршилтууд гүйцэтгэсэн.

Үр дүн, шинэлэг зүйл. Баян-Эрхэтийн битумын пиролизын давирхайн дунд фракц, Элдэвийн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракцийн химийн найрлага, устөрөгчжих урвалын идэвхийн хоорондын ялгааг судлан тогтоосон. Газрын тосны түүхий эдийн устөрөгчжүүлэлтийн судалгааг үйлдвэрлэлийн хэрэглээнд дөхүүлэх, манай улсад өмнө нь ашиглаж байгаагүй өндөр даралтат туршилтын шинэ техник, технологи нэвтрүүлэх, хөгжүүлэх үндэс суурь бүрдүүлсэн

Дүгнэлт. Баян-Эрхэтийн битумын пиролизын давирхайн дунд фракц, Элдэвийн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракц болон тэдгээрээс хүчиллэг нэгдлүүдийг шүлтээр хандлах, азотын суурилаг нэгдлүүдийг зэсийн хлоридын талст гидраттай комплекс үүсгэх аргуудаар ялгасан саармаг

фракцуудыг автоклавын устөрөгчжүүлэлтэнд оруулан урьдчилсан боловсруулалтын үр нөлөөг харьцуулан үзэхэд саармаг фракцын бүтээгдэхүүнүүдэд алифатик нэгдлүүдийн агуулга ихээр нэмэгдсэн, туйлт нэгдлүүдийн агуулга эрс буурсан байгаа нь тогтоогдлоо. Хүчиллэг болон суурилаг нэгдлүүдийг нь ялгасан Элдэвийн дунд фракцын устөрөгчжүүлэлтийн бүтээгдэхүүнд туйлт нэгдлүүдийн агуулга ойролцоогоор 5 дахин багассан болно. Устөрөгчжүүлэлтийг катализаторын хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор бүхий тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмжөөр гүйцэтгэхэд түүхий эдийн эзлэхүүний хурд нь бүтээгдэхүүний хувиралд нөлөөлөгч чухал хүчин зүйл байсан бөгөөд урвалын температур харьцангуй өндөр буюу 360°C байхад 1.0 ба 1.5 цаг⁻¹ эзлэхүүний хурдуудын ялгаа илүү их байна.

Судалгааны үр дүнд шингэн түлшний шинж чанарт сөрөгөөр нөлөөлөгч гетеро-атомт нэгдлүүдийн агуулгыг Баян-Эрхэтийн битумын пиролизын давирхайн дунд фракцад 85.89%, Элдэвийн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракцад 98.47% хүртэл бууруулсанаар нь эдгээр түүхий эдийг дизель түлшний үйлдвэрлэлд ашиглах бүрэн боломжтой байна.

Мөн судалгааны үр дүнд зохион бүтээсэн тасралтгүй ажиллагаат реактор нь ердийн автоклавтай харьцуулбал урвалын параметруудийг хялбар өөрчлөх, туршилтын олон хувилбар сонгох, бүтээгдэхүүний хувирлыг нарийн хянах, катализаторын идэвхийг удаан хадгалах зэрэг олон давуу талтай тул үйлдвэрийн процесс боловсруулахад илүү тохиромжтой байгааг тогтоолоо.

Түлхүүр үг: нүүрсний давирхай, байгалийн битум, дунд фракц, гетего-атом, гидроболовсруулалт

Гүйцэтгэгчдийн нэрийн жагсаалт

№	Овог нэр, байгууллага, эрдмийн зэрэг, цол, албан тушаал	Боловсруулсан бүлэг, дэд бүлэг	Гарын үсэг	Огноо
1	Александрын Ариунаа ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн ЭШАА, химийн ухааны доктор (Ph.D.)	II 4.4, III.2.3		2024/02/27
2	Энхтөрийн Мөнхбат ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн ЭШДэА, химийн ухааны магистр	II 4.3, III.3.1.2		2024/02/27
3	Оюунчимэгийн Насантогтох ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн ЭШДаА, техникийн ухааны магистр	II 4.1, II 4.2, III.3.2.2		2024/02/27
4	Эрдэнэбилэгийн Пунцагдаш ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн Багажит шинжилгээний лаборатори, ЭШДаА	II 4.3, III.3.1.2 III.3.2		2024/02/27

Хүснэгтийн жагсаалт

- 1-р хүснэгт. Үйлдвэрийн гидроболовсруулалтын нөхцөл
- 2-р хүснэгт. БЭ-ний нийт жинд тооцсон бүтээгдэхүүний гарц
- 3-р хүснэгт. БЭ-ний битумын жинд тооцсон бүтээгдэхүүний гарц
- 4-р хүснэгт. Судалгааны түүхий эдийн физик, химийн шинж чанар
- 5-р хүснэгт. Түүхий эдийн вакуум нэрлэгийн фракцуудын гарц, %
- 6-р хүснэгт. Дунд фракцуудын элементийн найрлага
- 7-р хүснэгт. Дунд фракцуудын химийн найрлага, жин, %
- 8-р хүснэгт. ЭД фракцийн химийн нэгдлүүд
- 9-р хүснэгт. АР Гидроболовсруулалтын туршилтын нөхцөл
- 10-р хүснэгт. НР-Гидроболовсруулалтын туршилтын нөхцөл
- 11-р хүснэгт. НР-Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний элементийн найрлага,
- 12-р хүснэгт. Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний химийн бүлэг нэгдлүүдийн найрлага

Зургийн жагсаалт

- 1-р зураг. Уламжлалт тос боловсруулах үйлдвэрийн ерөнхий бүдүүвч
- 2-р зураг. Нэг шаттай гидроболовсруулалтын процессын бүдүүвч
- 3-р зураг. Хөнгөнцагааны оксидод суурилсан никель молибдений катализатор
- 4-р зураг. Органик хүхэрт нэгдлүүдийн урвалын харьцангуй хурд
- 5-р зураг. HDS механизмын вакансын загвар
- 6-р зураг. (а) CoMoS катализаторын Mo ба S талууд, (b) CoMoS нанокластерын сканнин микроскопийн зураг, (c) Ваканс нь өнцөгт бус Mo талын дунд үүснэ
- 7-р зураг. Байгалийн битум (1), шатдаг занар (2), нүүрсний (3) макромолекулын бүтцийн загварууд
- 8-р зураг. Азотын суурилаг нэгдэл ба зэсийн хлоридын талст гидрат комплекс
- 9-р зураг. Уламжлалт газрын тосны үнийн өөрчлөлт ба хэтийн таамаглал
- 10-р зураг. Дэлхийн нүүрсний нөөц
- 11-р зураг. Шатдаг занарын илэрцүүд
- 12-р зураг. Судалгааны ерөнхий аргачлал.

- 13-р зураг. ХХТХ-ийн БШЛ-ийн пиролизын төхөөрөмж
- 14-р зураг. Түүхий тос вакуум орчинд нэрэх төхөөрөмж
- 15-р Зураг. Түүхий тос бага хэмжээгээр нэрэх автомат төхөөрөмж
- 16-р Зураг. А. Шүлтийн хандлалт. Б. зэсийн хлоридын талст гидратын хандлалт
- 17-р зураг. Гидроболовсруулалтын автоклав ба сэгсрэгч зуух
- 18-р зураг. Шингэн бүтээгдэхүүнийг шүүж салгах
- 19-р зураг. Гидроболовсруулалтын тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмж
- 20-р зураг. Гидроболовсруулалтын тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмж схем
- 21-р зураг. Хатуу фазын хандлалтын төхөөрөмж.
- 22-р зураг. Нил улаан туяаны спектрометр, Alpha II Bruker
- 23-р зураг. Хийн хроматограф GC/MS Thermo Scientific TSQ 8000/Trace 1310 GC.
- 24-р зураг. Хийн хроматограф GC/FID, Agilent 7890A.
- 25-р зураг. Элементийн анализатор Thermo Scientific FlashSmart, Elemental analyzer CHNS/O
- 26-р зураг. Баян-Эрхэт битумын пиролизийн давирхайн (БК) НУТС.
- 27-р зураг. Элдэвийн ордын нүүрсний давирхайн (ЭК) НУТС.
- 28-р зураг. Тавантолгойн чулуун нүүрсний коксжуулалтын давирхай (ЧК) НУТС
- 29-р зураг. Тамсагбулагийн газрын тосны атмосферийн нэрлэгийн үлдэгдлийн крекингийн бүтээгдэхүүний (ТК) НУТС.
- 30-р зураг. БД фракцийн НУТС.
- 31-р зураг. ЭД фракцийн НУТС.
- 32-р зураг. БД-ын саармаг фракцийн алифатик нэгдлүүдийн НУТС.
- 33-р зураг. БД-ын саармаг фракцийн ароматик нэгдлүүдийн НУТС.
- 34-р зураг. БД-ын саармаг фракцийн туйлт нэгдлүүдийн НУТС.
- 35-р зураг. ЭД-ын саармаг фракцийн алифатик нэгдлүүдийн НУТС.
- 36-р зураг. ЭД-ын саармаг фракцийн ароматик нэгдлүүдийн НУТС.
- 37-р зураг. ЭД-ын саармаг фракцийн туйлт нэгдлүүдийн НУТС.
- 38-р зураг. Дунд фракцууд ба гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүнүүд
- 39-р зураг. БГЗ-4 бүтээгдэхүүний НУТС
- 40-р зураг. БАГЗ-4 бүтээгдэхүүний НУТС
- 41-р зураг. БАГЗ-4 бүтээгдэхүүний алифатик нэгдлүүдийн НУТС.

- 42-р зураг. БАГ3-4 бүтээгдэхүүний ароматик нэгдлүүдийн НУТС.
- 43-р зураг. БАГ3-4 бүтээгдэхүүний туйлт нэгдлүүдийн НУТС.
- 44-р зураг. ЭГ4-4 бүтээгдэхүүний НУТС
- 45-р зураг. ЭАГ4-4 бүтээгдэхүүний НУТС
- 46-р зураг. ЭАГ4-4 бүтээгдэхүүний алифатик нэгдлүүдийн НУТС.
- 47-р зураг. ЭАГ4-4 бүтээгдэхүүний ароматик нэгдлүүдийн НУТС.
- 48-р зураг. ЭАГ4-4 бүтээгдэхүүний туйлт нэгдлүүдийн НУТС.
- 49-р зураг. БД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГ3-4, БАГ3-4 алифатик нэгдлүүд.
- 50-р зураг. БД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГ3-4, БАГ3-4 ароматик нэгдлүүд.
- 51-р зураг. БД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГ3-4, БАГ3-4 туйлт нэгдлүүд.
- 52-р зураг. ЭД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 алифатик нэгдлүүдийн хроматограмм.
- 53-р зураг. ЭД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 ароматик нэгдлүүдийн хроматограмм
- 54-р зураг. ЭД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 туйлт нэгдлүүдийн хроматограмм
- 55-р зураг. Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүн А-Баян-Эрхэт, Б-Элдэв
- 56-р зураг. БД1 бүтээгдэхүүний НУТС.
- 57-р зураг. ЭД1 бүтээгдэхүүний НУТС.
- 58-р зураг. БД ба БД1 БД2 бүтээгдэхүүнүүдийн хроматограм
- 59-р зураг. ЭД ба ЭД1, ЭД2, ЭД3, ЭД4 бүтээгдэхүүнүүдийн хроматограм

Товчилсон үгийн тайлбар жагсаалт

AP	Автоклав реактор
БА	Хүчиллэг болон азотын суурилаг нэгдлүүдээс цэвэрлэгдсэн Баян-Эрхэтийн битумт элсний пиролизын давирхайн дунд фракц
БАГ	Хүчиллэг, суурилаг нэгдлүүдээс цэвэрлэгдсэн пиролизын задралын давирхайн дунд фракцийн гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүн
БД	Баян-Эрхэтийн битумт элсний пиролизын давирхайн дунд фракц
БК	Баян-Эрхэтийн битумт элсний пиролизын давирхай
БЭ	Баян-Эрхэтийн битумт элс
ГБ	Гидроболовсруулалт
гПа	Гегто Паскаль
МПа	Мега Паскаль
НР	Хөдөлгөөнгүй давхаргат реактортай тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмж
НУТС	Нэл улаан туяаны спектрометр
ТК	Тамсагбулагийн газрын тосны атмосферийн нэрлэгийн үлдэгдлийн крекингийн бүтээгдэхүүн
ХХ	Хийн хроматограф
ХХ/ДИД	Дөлийн ионжуулалтын детектортой хийн хроматограф
ХХ/МС	Хийн хроматограф масс спектрометр
ЧК	Тавантолгойн чулуун нүүрсний коксжуулалтын давирхай
ЭА	Хүчиллэг болон азотын суурилаг нэгдлүүдээс цэвэрлэгдсэн Элдэвийн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхай дунд фракц
ЭАГ	Хүчиллэг, суурилаг нэгдлүүдээс цэвэрлэгдсэн хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракцийн гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүн
ЭД	Элдэвийн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракц
ЭК	Элдэвийн хүрэн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхай
HDA	Гидроароматгүйжүүлэлт
HDM	Гидрометалгүйжүүлэлт
HDN	Гидроазотгүйжүүлэлт
HDO	Гидрохүчилтөрөгчгүйжүүлэлт
HDS	Гидрохүхэргүйжүүлэлт
TPH	Газрын тосны нийт нүүрс-устөрөгч

ГАРЧИГ

	УДИРТГАЛ	11
	СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ҮНДЭСЛЭЛ	12
	СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ШИНЭЛЭГ ТАЛ	13
	СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ЗОРИЛГО	14
	СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ЗОРИЛТ	14
I БҮЛЭГ	ХЭВЛЭЛИЙН ТОЙМ	16
I.1	Уламжлалт бус газрын тосны шинж чанар ба боловсруулалт	16
I.1.1	Уламжлалт бус газрын тосны түүхий эд	16
I.1.2	Газрын тосны гидроболовсруулалт	18
I.1.3	Гидроболовсруулалтын катализатор	23
I.1.4	Уламжлалт бус газрын тосны гидроболовсруулалт	28
I.1.5	Гидроболовсруулалтын өмнөх цэвэрлэгээ	31
I.2	Уламжлалт бус тосны нөөц ба ашиглалт	33
I.2.1	Гадаадын орнууд	33
I.2.2	Монгол орон	35
II БҮЛЭГ	ТУРШИЛТ СУДАЛГААНЫ ХЭСЭГ	39
II.1	Судалгааны объект	39
II.2	Судалгааны ерөнхий аргачлал	39
II.3	Туршилт, судалгааны арга зүй	42
II.3.1	Битумт элснээс давирхай гаргах туршилт	42
II.3.2	Түүхий эдийн вакуум нэрлэг	43
II.3.3	Давирхайн дунд фракцаас хүчиллэг болон суурилаг нэгдлүүдийг салгах	45
II.3.4	Давирхайн дунд фракцийн гидроболовсруулалт	46
II.3.4.1	Автоклав ашиглан гүйцэтгэсэн гидроболовсруулалтын туршилт	47
II.3.4.2	Хөдөлгөөнгүй давхаргат реактораар гүйцэтгэсэн гидроболовсруулалтын туршилт	49
II.4	Шинжилгээний арга зүй	52
II.4.1	Хатуу фазын хандлалт	52
II.4.2	Нил улаан туяаны спектрийн шинжилгээ	53
II.4.3	Хийн хроматографийн шинжилгээ	54
II.4.4	Элементийн шинжилгээ	56

III БҮЛЭГ	ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ	58
III.1	Баян-Эрхэтийн битумт элсний хандлалт ба пиролизын үр дүн	58
III.1.1	Битумт элсний хандлалт	58
III.1.2	Битумт элсний пиролиз	58
III.2	Түүхий эдийн физик, химийн шинж чанар болон найрлага	59
III.2.1	Түүхий эдийн физик, химийн шинж чанар	59
III.2.2	Түүхий эдийн нэрлэгийн фракцуудын гарц болон дунд фракцийн физик-химийн үзүүлэлт	62
III.2.3	Дунд фракцийн химийн ба элементийн найрлага	62
III.3	Гидроболовсруулалтын үр дүн	68
III.3.1	Автоклаваар гүйцэтгэсэн гидроболовсруулалтын туршилт	68
III.3.1.1	АР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний Нил улаан туяаны спектрометрийн үр дүн	69
III.3.1.2	АР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний Хийн хроматографийн шинжилгээний үр дүн	74
III.3.2	Хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор ашиглан гүйцэтгэсэн гидро боловсруулалтын туршилт	80
III.3.2.1	НР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний элементийн шинжилгээний үр дүн	81
III.3.2.2	НР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний НУТС-ийн шинжилгээний үр дүн	82
III.3.2.3	НР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний ХХ-ийн шинжилгээний үр дүн	83
III.3.2.4	НР-Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний найрлага, хувирлын зэрэг	85
	ДҮГНЭЛТ	86
	Ашигласан ном зүйн жагсаалт	89
	А Хавсралт Төслийн үр дүнгийн жагсаалт	93
	Б Хавсралт Төслийн ажлын хүрээнд хэвлүүлсэн өгүүлэл, хэлэлцүүлсэн хурлын илтгэл	96

УДИРТГАЛ

Орчин үеийн уламжлалт газрын тосны үйлдвэрлэл дэлхийн цөөн улсад төвлөрч, түүхий эдийн үнийн өөрчлөлт нь урьдчилан таамаглахад хэцүү олон хүчин зүйлээс хамаардаг тул дэлхийн олон орон шингэн түлшний хангамжийн аюулгүй байдлаа уламжлалт бус тосны үйлдвэрлэлээр шийдвэрлэхийг зорьж байна. Шингэн түлшний хэрэгцээ өсөхийн хирээр байгаль орчинд хор нөлөө багатай, илүү цэвэр түлш хэрэглэх шаардлага олон улсад тулгарах боллоо. Европын холбооны орнуудад 2010 оноос эхлэн авто тээврийн хэрэгслэлд ашиглаж буй дизель түлшинд агуулагдах хүхрийн хэмжээг 10 ppm-ээс хэтрэхгүй байх стандартын шаардлагыг мөрдөж эхэлсэн. Түүхий тосонд агуулагдах азотын нэгдлүүд нь хүхрийг бууруулах зорилго бүхий боловсруулалтын явцад катализаторыг хордуулах, бүтээгдэхүүнийг хадгалах, тээвэрлэх үед тунадас үүсгэх, түлшний шатаалтын үед NOx ялгарах гол шалтгаан болдог тул үйлдвэрлэгч болон хэрэглэгчдэд ихээхэн асуудал үүсгэдэг. Уламжлалт тосыг орлох ирээдүйтэй нүүрс, шатах занар, битумт элснээс гарган авсан уламжлалт бус тоснууд нь нийлэг түлшний хамгийн түгээмэл хэлбэрүүд юм. Эдгээр тос нь нөөцийн хувьд уламжлалт түүхий тостой харьцуулбал олон дахин их боловч шинж чанарын хувьд ихээхэн тааруу байдаг нь тээврийн цэвэр түлш гарган авахад гол саад болж байна. Уламжлалт бус тосыг уламжлалт тостой харьцуулбал азот, хүхэр, хүчилтөрөгч, ханаагүй нэгдлүүд болон асфальтены агуулга өндөр, зуурамтгай, нягт ихтэйгээс гадна өндөр молекулт нэгдлүүд ихээр агуулдаг. Ялангуяа азот нь устөрөгчжүүлэлтийн аргаар ялгахад хамгийн хүндрэлтэй гетеро-атом ($S>O>>N$) юм. Устөрөгчжүүлэлтийн үед азотын нэгдлүүд нь катализаторын гадаргууд шингээгдсэнээр азот болон бусад гетеро-атомыг ялгахад ихээхэн саад болдог. Азотын суурилаг нэгдлүүд тосонд хэдхэн ppm агуулгатай байсан ч гидро-хүхэргүйжүүлэх процессд маш сөрөг нөлөөтэй нь олон судалгаагаар тогтоогдсон байдаг. Ихэнхи занарын тос 0.5-2.5% азот агуулдаг бол уламжлалт тос 0.1% орчим агуулдаг. Ийм учраас уламжлалт бус тосыг гүнзгий боловсруулан хүхэр, азотын агуулгыг бууруулах технологиуд нь харьцангуй өндөр даралт болон температур ашиглах, үүнтэй уялдан илүү их зардал гаргах шаардлага тулгардаг.

Монгол орны уламжлалт бус газрын тосны түүхий эдээс бензин, дизелийн түлш гарган авах судалгааг манай судлаачид өмнөх жилүүдэд хийж байсан [3] боловч нүүрсний давирхай болон битумын пиролизын давирхайг

гидроболовсруулалтын аргаар устөрөгчтэй өндөр даралтан дор урвалд оруулах гүнзгий боловсруулалтын туршилтууд хийгдэж байгаагүй болно. Бид энэхүү судалгаагаар дээрх түүхий эдүүдийг устөрөгчийн өндөр даралтанд гүнзгий боловсруулан, бүтээгдэхүүний шинж чанарыг эрс нэмэгдүүлэх боломжийг судалсан болно.

СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ҮНДЭСЛЭЛ

Монгол орны эдийн засгийн өсөлтийг дагалдан газрын тосны бүтээгдэхүүний хэрэгцээ байнга нэмэгдэж байна. Өнөөгийн байдлаар Монгол Улс газрын тосны бүтээгдэхүүний хэрэгцээгээ 100 хувь импортоор хангаж байгаа бөгөөд энэхүү бүтээгдэхүүний импортыг бүтцээр нь авч үзвэл 90-ээс дээш октантай автобензин 27%, 90-ээс доош октантай автобензин 4 орчим хувь, дизель түлш 50%, онгоцны түлш 2%, бусад (тос тосолгооны материал, мазут, хий) 17%-ийг эзэлж байна. Нийт импортын 93 гаруй хувийг ОХУ, 4.6 орчим хувийг БНСУ, 2 хувийг БНХАУ, үлдсэнийг бусад улсаас импортолж байна. 2018 онд нийт 1,870,000 тонн бүтээгдэхүүн импортлосны 954,000 тонн нь дизель түлш байна.

Нэг улсаас хамаарсан импортын шингэн түлшний үнийн тогтвортой бус байдал, гадаад худалдааны тэнцвэргүй байдал, үүнээс үүдсэн өргөн хэрэглээний барааны үнийн савалгаа нь нийгэм, эдийн засаг, зарим тохиолдолд улс төрийн тогтворгүй байдлыг ч үүсгэж байна.

Хэдийгээр Монгол улсад газрын тос боловсруулах үйлдвэр байгуулах ажил хэрэгжиж ойрын ирээдүйд шингэн түлш үйлдвэрлэж эхлэх нь тодорхой болсон ч зөвхөн нэг эх үүсвэр бүхий хязгаарлагдмал түүхий эд, нэг үйлдвэр, нэг технологид бүрэн тулгуурлах нь учир дутагдалтай. Уламжлалт бус газрын тосны дотоодын төрөл бүрийн эх үүсвэрийг судлах, тэдгээрийг боловсруулан ашиглах технологийг эзэмших нь эдийн засгийн аюулгүй байдал болон шингэн түлшний тогтвортой хангамжид ихээхэн чухал болно. Монгол оронд илрүүлсэн уламжлалт бус газрын тосны нөөц нь ердийн тосны нөөцтэй харьцуулбал хэдэн арав дахин их байх магадлалтай нь энэ төрлийн түүхий эдийн судалгааг гүнзгийрүүлэн технологийн боловсруулалтын түвшинд хүргэх зайлшгүй шаардлагыг бий болгож байна.

“МОНГОЛ УЛСЫН ЗАСГИЙН ГАЗРЫН 2020-2024 ОНЫ ҮЙЛ АЖИЛЛАГААНЫ ХӨТӨЛБӨР”-ийн 3.2.8.1-д: “Газрын тос, уламжлалт бус газрын тосны эрэл, хайгуул, ашиглалтын ажлыг эрчимжүүлж, нөөцийг өсгөнө” гэж

заасан байдаг. Газрын тосны бүтээгдэхүүний нийт импортын 50 орчим хувийг эзэлдэг дизелийн түлшийг дотоодын уламжлалт бус газрын тосны бүтээгдэхүүнээр орлуулах ажлыг цаг алдалгүй эхлүүлэх нь нийгэм, эдийн засгийн ихээхэн өндөр ач холбогдолтой.

СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ШИНЭЛЭГ ТАЛ

Монгол улс газрын тосны бүтээгдэхүүний хараат байдлаасаа ангижран эдийн засгаа эрчимтэй хөгжүүлэх гол гарц нь дотоодын түүхий эдийг боловсруулан шингэн түлш гарган авч ашиглах явдал юм. Нүүрс, шатдаг занар, барагшинт элс, хүнд тосны боловсруулалтаар гарган авах уламжлалт бус түүхий тос нь ердийн тостой харьцуулбал нөөцийн хувьд хавьгүй их хэмжээтэй болох ч чанарын хувьд ихээхэн тааруу байгаа нь тэдгээрийг хэрэглэх боломжийг хязгаарлаж байна. Ялангуяа азот, хүхэр, хүчилтөрөгчит нэгдлүүдийн өндөр агуулга нь шууд нэрлэгийн бүтээгдэхүүний чанарт ихээхэн сөрөг нөлөөтэй. Эдгээр түүхий эдийг гетеро-атомт нэгдлүүдээс цэвэрлэх, өндөр идэвхит катализатор, реактор ашиглан устөрөгчийн боловсруулалтад оруулж стандартын шаардлага хангасан дизель түлш гаргах судалгааг гүйцэтгэх шаардлагатай байна. Энэ төрлийн судалгаа манай улсад өмнө хийгдээгүй бөгөөд уг судалгааг гүйцэтгэх техникийн боломж ч өнөөг хүртэл байхгүй байна. Иймд энэхүү судалгааны ажлыг гүйцэтгэсэнээр дараах шинэлэг болон дэвшилттэй үр дүн, нөхцөл боломж бүрдэх болно. Үүнд:

- Шатах ашигт малтмалын гүн боловсруулалтын судалгааны салбарт устөрөгчжүүлэлтийн техник, технологи ашиглах, түүнийг хөгжүүлэх үндэс суурь бүрдэнэ.
- Уламжлалт бус газрын тосны химийн найрлага, устөрөгчжих урвалын идэвхийн хоорондын хамаарлыг судлан тогтооно.
- Уламжлалт бус газрын тосыг каталитик устөрөгчжүүлэх аргаар боловсруулах процессын зохимжтой нөхцлийг тогтоох боломж бүрдэнэ.
- Уламжлалт бус газрын тосны түүхий эдийн нэрлэгийн дунд фракцийг устөрөгчжүүлэн боловсруулж стандартын дизель түлш Евро-К5 буюу 10ppm-ээс бага хүхэр агуулсан дизелийн фракц гарган авах боломжийг тогтооно.
- Энэ төрлийн судалгааг дотооддоо гүйцэтгэхэд шаардлагатай туршилт, судалгааны тоног төхөөрөмж бүрдэнэ.

- Энэ төрлийн судалгааг цаашид гүйцэтгэх залуу судлаачдад дадлага туршлага эзэмшүүлэх, судалгааны түвшинг хөгжингүй орнуудын жишигт ойртуулах шинэлэг болон дэвшилттэй талуудтай.

СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ЗОРИЛГО

Энэхүү судалгааны ажлаар нүүрсний коксжуулалтын болон хагас коксжуулалтын давирхай, байгалийн битумын пиролизын давирхайг дизель түлшний түүхий эдээр ашиглах боломжийг тогтоох үндсэн зорилго тавьсан. Үүний хүрээнд уламжлалт бус газрын тосны каталитик устөрөгчжүүлэлтийн технологийн үндэс суурь бий болох бөгөөд үр дүнг нь дараах салбаруудад шууд болон шууд бусаар хүртээх зорилготой юм. Үүнд:

- Газрын тос боловсруулах үйлдвэрийн орчин үеийн технологи хөгжихөд түлхэц болох
- Эх орны түүхий эдийн найрлага, шинж чанарыг гүнзгий танин мэдсэнээр тэдгээрийг боловсруулан ашиглах боломжийг нэмэгдүүлэх
- Шатах ашигт малтмал, нүүрс, газрын тосны каталитик боловсруулалтын хими технологийн салбарын судалгааг өргөжүүлэх, шинэ түвшинд гаргах
- Залуу судлаачдын дадлага туршлагыг нэмэгдүүлэх, шинэ арга эзэмшүүлэх, өндөр даралт ашигладаг судалгааны тоног төхөөрөмж ашиглаж сургах.

СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ЗОРИЛТ

Уламжлалт бус газрын тосны түүхий эдийг устөрөгчжүүлэн хүхэр ба азотын агуулгыг нь бууруулах боломж, түүхий эдийн найрлага ба урвалын идэвхийн хоорондын хамаарлыг тус тус судлана. Энэ хүрээнд дараах зорилтуудыг тавьсан:

- Уламжлалт бус газрын тосны дээжүүдийг нэрж хөнгөн, дунд, хүнд фракцыг гарган авч гарцыг тодорхойлох,
- Дээжийн дунд фракцаас хүчиллэг болон суурилаг нэгдлүүдийг салгах,
- Дунд фракцууд болон хүчиллэг, суурилаг нэгдлүүдийг салгасан дунд фракцуудыг гидроболовсруулалтанд оруулах,
- Эх дээж болон гаргаж авсан бүтээгдэхүүнүүдийн найрлагыг хатуу фазын хандлалт, хийн хроматограф, хийн хроматограф масс спектрометр, нил улаан туяаны спектрометрийн аргуудаар шинжлэн найрлага нь хэрхэн өөрчлөгдөж байгааг тогтоох

Судалгааг гүйцэтгэн дараах үр дүнгүүдийг хүлээлгэн өгнө. Үүнд:

- Төслийн ажлын дуусгавар тайлан,
- Өндөр даралтын, тасралтгүй ажиллагаат, нягт гадаргуут реакторын төхөөрөмжийн иж бүрдэл
- Эрдэм шинжилгээний өгүүлэл дотоодын сэтгүүлд 1, гадаадын сэтгүүлд 2,
- Эрдэм шинжилгээний хурлын илтгэл дотоодод 3, гадаадад 1,
- Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмж ажиллуулах Стандарт ажлын заавар 1, вакуум нэрлэгийн төхөөрөмж ажиллуулах Стандарт ажлын заавар 1.

НЭГДҮГЭЭР БҮЛЭГ. ХЭВЛЭЛИЙН ТОЙМ

1.1 Уламжлалт бус газрын тосны шинж чанар ба боловсруулалт

1.1.1 Уламжлалт бус газрын тосны түүхий эд

Уламжлалт бус газрын тос, хий гэдэг нь уламжлалт бус арга ашиглан олборлодог эсвэл үйлдвэрлэдэг тос ба хийг хэлнэ. Олон улсын эрчим хүчний агентлаг нь шатдаг занар ба битумт элснээс гаргасан нийлэг тос, тэдгээрийн бүтээгдэхүүн, хүнд тос, мөн түүнчлэн нүүрс, биомасс, байгалийн хийнээс гаргасан шингэн бүтээгдэхүүнийг уламжлалт бус газрын тосонд хамруулдаг. Харин Эдийн засгийн хамтын ажиллагаа хөгжлийн байгууллага уламжлалт тос гэдэг ойлголтонд түүхий тос, байгалийн хий болон түүний конденсатыг багтаадаг бөгөөд бусад эх үүсвэрээс гаргасан тосыг уламжлалт бус тос гэдэг байна [1]. Ерөнхийд нь энгийн бөгөөд хямд аргаар үйлдвэрлэдэг тосыг уламжлалт гэж үзнэ. Уламжлалт ба уламжлалт бус тос гэгдэх ойлголтуудыг хатуу зааглах боломжгүй бөгөөд өнөө үед уламжлалт бусд тооцогдож буй тос нь тодорхой хугацааны дараа технологийн дэвшил, эдийн засгийн нөхцлөөс хамаарч уламжлалт тосны төрөлд шилжих боломжтой.

Уламжлалт тос

Уламжлалт тос нь нүүрсустөрөгчөөс голлон бүрдсэн хар хүрэн өнгөтэй тосорхог шингэн бөгөөд нягт нь дунджаар $0.8-0.9 \text{ г/см}^3$, молекул жин дунджаар 200-300 аму хооронд оршдог. Найрлагадаа нүүрстөрөгч, устөрөгчөөс гадна хүхэр, азот, хүчилтөрөгчийн төрөл бүрийн нэгдлүүд агуулдаг болно. Уламжлалт тос нь байгальд харьцангуй өндөр даралт болон температурт хадгалагддаг тул харьцангуй тогтвортой алкан, нафтен, ароматик НУ-өөс бүрддэг. Урвалын идэвх харьцангуй өндөр алкин, алкадиен, альдегид, спирт бараг агуулагддаггүй. Уламжлалт тосны найрлагад нүүрстөрөгчийн агуулга 82-87 жин.%, устөрөгчийн агуулга 12-13 жин.% байдаг бол хүхэр 1-8 жин.%, азот ба хүчилтөрөгч 1.5-2 жин.% байж болдог [2]. Тосны хөнгөн хэсэгт гетероатомт нэгдлийн агуулга харьцангуй бага (10% хүртэл) байдаг бол тосны хүнд буюу өндөр молекултай, давирхай-асфальтены бодисын найрлагад тэдгээрийн агуулга их (40-90% хүртэл) болдог.

Шатдаг занар

Кероген гэдэг органик бодис агуулсан занар буюу тунамал чулуулгийг шатдаг занар гэдэг. Шатдаг занарын кероген нь нүүрстөрөгч, устөрөгч,

хүчилтөрөгч болон бага хэмжээний хүхэр, азот агуулсан макромолекулуудаас тогтдог бөгөөд нарийн ширхэгтэй силикат, карбонатын эрдэсүүдэд нэвчсэн байдалтай оршдог. Шатдаг занарыг 480-520°C хооронд нэрж керогенийг нь задлахад тос, хий ялгарч зарим хэсэг нь нүүрсжсэн үлдэгдэл болж эрдэс хэсэгт үлддэг. Занарын тос нь нүүрсустөрөгчдийн хольцоос голлон тогтдог, найрлагын хувьд уламжлалт тостой төстэй тул шингэн түлш гаргахад тохиромжтой. Үүнээс гадна уг тосонд агуулагдах пиридин, хинолин, пиррол, фенол болон карбон хүчлийн уламжлалууд нь уусгагч бодис, эм, үйлдвэр, хөдөө аж ахуй ба ахуйн химийн түүхий эд, полимер, шинэ материал г.м. олон төрлийн бүтээгдэхүүн гаргах эх сурвалж болдог. Үйлдвэрийн ач холбогдолтой занарын органик масс ба эрдэс бүрэлдэхүүний жингийн харьцаа нь 0.15-аас их байх шаардлагатай [3].

Битумт элс ба хүнд тос

Битумт элс нь элсэн чулуулагт нэвчсэн зууралдамхай хүнд нефть ба түүхий битумаас бүрддэг. Найрлаганд нь 1-15%-ийн битум, 80-85% эрдэс, 4-6% ус чийг агуулагддаг. Энэхүү нүүрсустөрөгчид нь маш хүнд болон зууралдамхай түүхий тосны төрөл бөгөөд ердийн нөхцөлд гол төлөв хатуу төлөв байдалтай байх тул элснээс ялгах ихээхэн хүндрэлтэй. Мөн зууралдамхай ихтэйгээс шалтгаалан түүнийг ердийн аргаар олборлох боломжгүйгээс гадна тээвэрлэхийн тулд халаах эсвэл хөнгөн нүүрсустөрөгчөөр шингэлэх шаардлагатай болдог [4].

Нүүрс

Олон улсын стандартын байгууллагын тодорхойлолтоор [5] эрдэс хольцийн агуулга 50%-иас бага, ургамлын үлдэгдлээс гаралтай нүүрстөрөгчин тунамал чулуулгийг нүүрс гэдэг. Энэ нь нүүрс ба нүүрслэг чулуулгийн хил заагийг тогтоох хэмжүүр болно. Нүүрсний химийн бүтэц ба найрлага маш нарийн бөгөөд найрлагын гол хэсгийг агааргүй орчинд чулуужсан ургамлын органик бодисын хувирлын бүтээгдэхүүн, үлдэх хэсгийг энэхүү органик массд дисперслэгдсэн эрдэс бодис эзэлдэг. Органик масс нь янз бүрийн бүтэцтэй, поли-ароматик макромолекулуудын аморф хольц юм [6]. Нүүрсийг уламжлалт бус газрын тосонд хувиргах үндсэн гурван аргад шууд шингэрүүлэлт, шууд бус шингэрүүлэлт, пиролиз багтана. Эдгээр аргуудаар гарган авсан тос нь химийн найрлага болон зарим физик шинж чанараараа хоорондоо ялгаатай. Химийн найрлагын хувьд нүүрсийг шууд шингэрүүлэн гаргасан тос нь ароматик нэгдлүүд ихээр агуулсан газрын тостой ойролцоодуу бол шууд бус аргаар гаргасан тос нь парафин-нафтены төрлийн газрын тостой төстэй. Харин пиролизын аргаар

гаргасан тос буюу давирхай нь уламжлалт газрын тосноос харьцангуй их хэмжээний гетеро-атомт нэгдлүүд агуулдагаараа ялгагддаг. Нүүрсний тос нь төрөл бүрийн функциональ бүлэг бүхий хэдэн зуун төрлийн органик нэгдлүүдээс тогтдог ба бензол, толуол, ксилол, нафталин, антрацен г.м. ароматик нэгдлүүд, фенол, крезол, ксиленол, катехол, резорцинол г.м. фенолт нэгдлүүд, пиридин, хинолин, изохинолин, индол г.м. гетероцагирагт азотын нэгдлүүд, дибензофуран г.м. гетероцагирагт хүчилтөрөгчийн нэгдлүүд нь химийн аж үйлдвэрт антиоксидант, антисептик, нийлэг материал, будаг, үнэртэн, эм г.м.-ийг үйлдвэрлэхэд ашиглагдаж байна. Үүнээс гадна нүүрсний давирхайд агуулагддаг парафин, олефины нэгдлүүдийг шингэн түлшний түүхий эд болгон ашиглаж болдог. Нүүрсний давирхай нь молекул жин, ароматжилтын зэрэг өндөртэй, азот, хүхэр, хүчилтөрөгч г.м. гетероатомын агуулга ихтэйгээрээ уламжлалт тосноос ялгардаг.

1.1.2 Газрын тосны гидроболовсруулалт

Уламжлалт тос боловсруулах үйлдвэрийн процессын ерөнхий бүдүүвчийг 1-р зурагт харууллаа.

Газрын тосны үйлдвэр дэх устөрөгчийн оролцоо бүхий процессуудын ерөнхий нэршил нь гидропроцесс бөгөөд дотор нь гидрокрекинг, гидроболовсруулалт гэгдэх хоёр чухал процесс багтана [7]. Эдгээр процессууд нь дараах зорилтуудаараа ялгаатай болно. Үүнд:

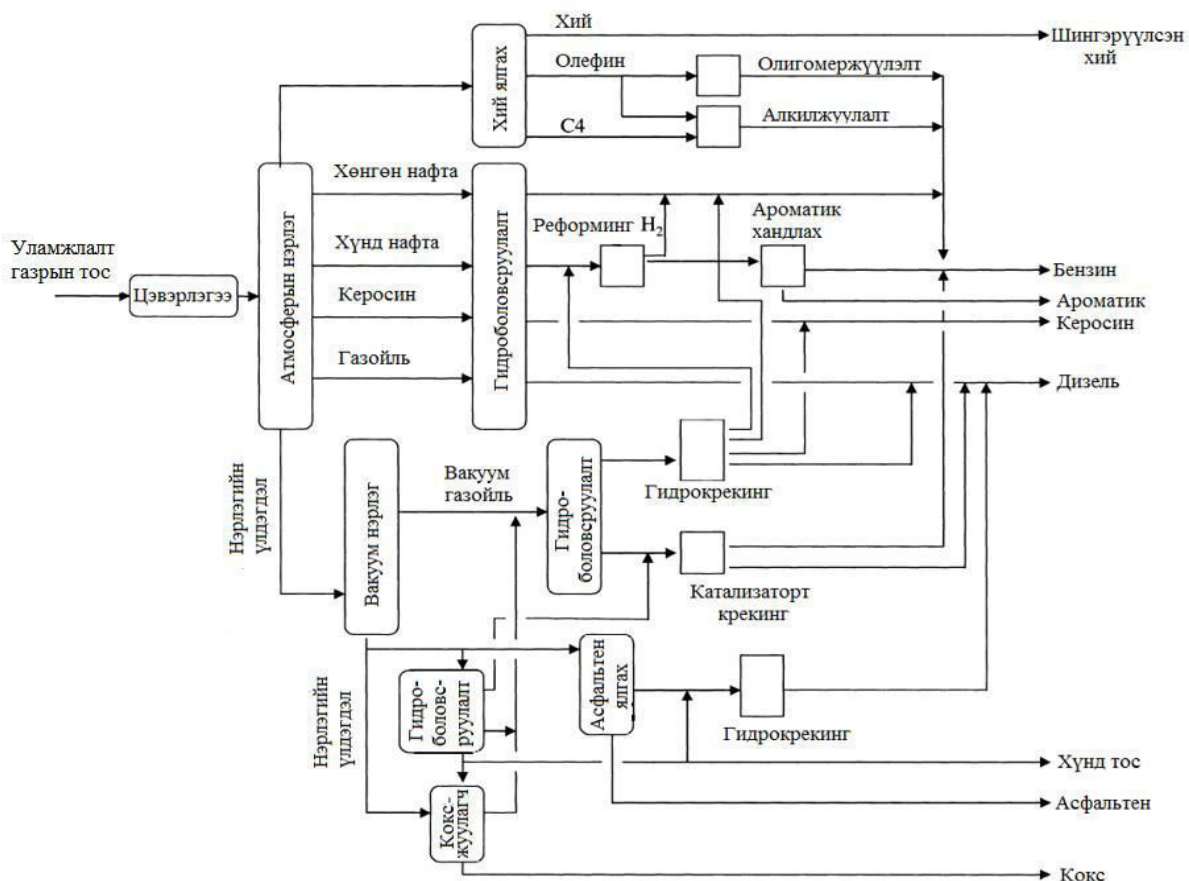
Гидроболовсруулалт:

- Гетероатомуудыг зайлуулах
- Алкен болон ароматик нэгдлүүдийг гидрогенжүүлэх
- С-С холбооны задралыг тодорхой хэмжээнд барих

Гидрокрекинг:

- С-С холбоог задлах

- Молекул жинг бууруулах



1-р зураг. Уламжлалт тос боловсруулах үйлдвэрийн ерөнхий бүдүүвч

Гидроболовсруулалт процессыг 250-430 °С температурт, 30-320 атм. даралт, эзэлхүүний 0.5-10 цаг⁻¹ хурд, устөрөгч агуулсан эргэлтийн хий ба түүхий эдийн харьцаа 360-600 м³/м³, катализаторын нөлөөн дор явуулдаг. Ийм нөхцөлд органик нэгдлүүд, түүний дотор хүхэр, азотыг агуулсан нэгдлүүд хүхэрт устөрөгч, аммикийг үүсгэн задарна. Хүхэрт устөрөгч болон зарим энгийн нэгдлүүд эргэлтийн хийн дэх устөрөгчтэй урвалд орсны дүнд үүсч болно. Температурын 400-455°С хязгаарт гидрокрекинг явуулдаг.

Гидроболовсруулалт нь нефть боловсруулах үйлдвэрийн процессын гол бүрэлдэхүүн хэсэг бөгөөд боловсруулалтын янз бүрийн дамжлагаас гарсан фракцуудаас хүхэр агуулсан нэгдлүүдийг зайлуулах үндсэн зориулалттай. Гэхдээ процессын явцад азот, хүчилтөрөгчит нэгдлүүд, метал агуулсан нэгдлүүд мөн зайлуулагдахаас гадна ароматик нэгдлүүд гидрогенжих урвалд орох, түүхий эдийн молекул жин буурах, устөрөгчийн агуулга нэмэгдэх боломжтой. Катализатор нь алюмоникельмолибден, алюмокобальтмолибден

болно. Үйлдвэрлэлд ашиглаж буй гидроболовсруулалтын нөхцлүүдийг 1-р хүснэгтэнд харууллаа.

1-р хүснэгт

Үйлдвэрийн гидроболовсруулалтын нөхцөл [8]

Түүхий эд	Даралт мПа	Эзлэхүүний хурд цаг ⁻¹	Температур °C
Нафта (бензин)	1.4-5.2	2-6	290-370
Керосин/дунд фракц (онгоцны түлш/дизель түлш)	3.5-10.3	0.5-3.0	315-400

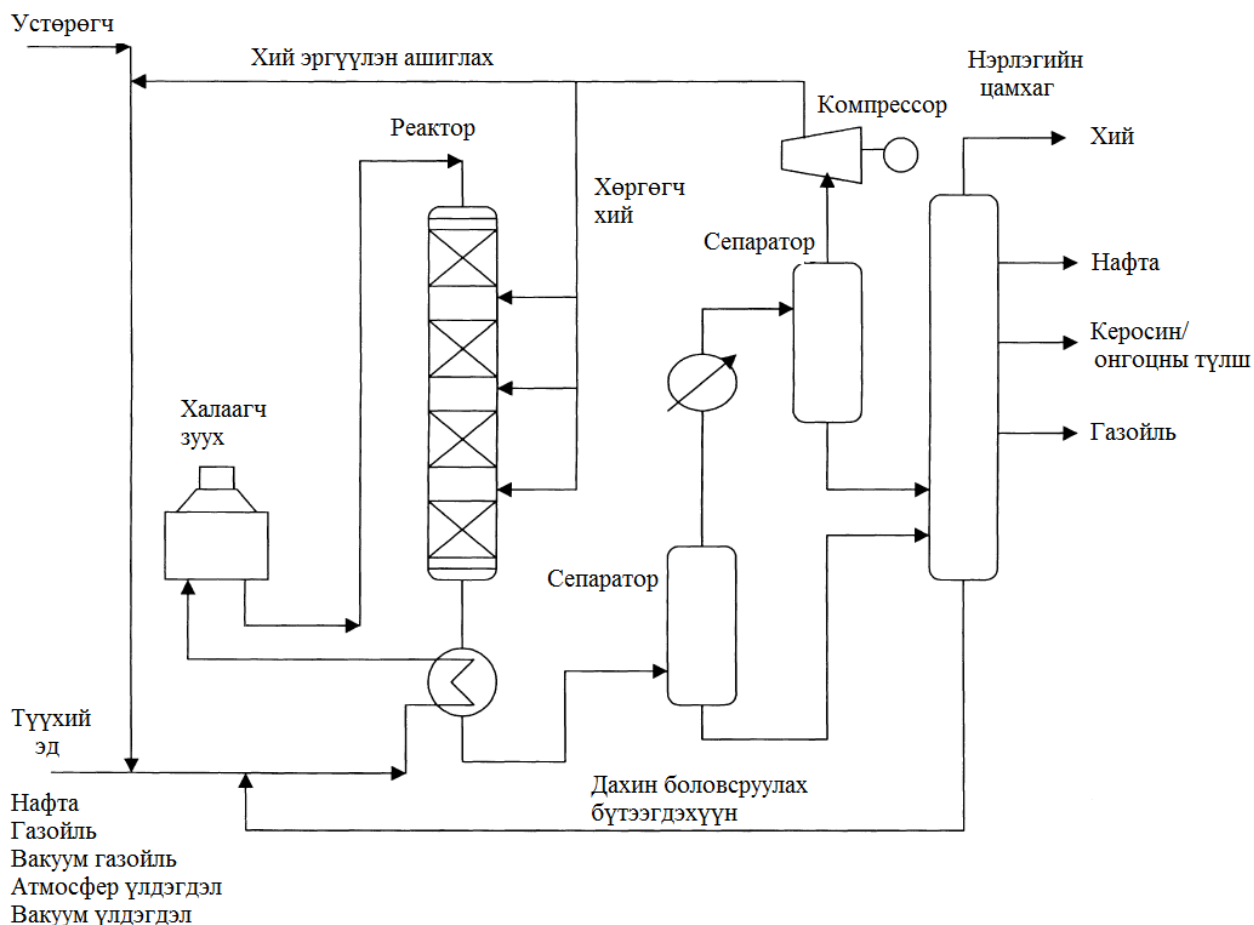
Нэг шаттай ГБ-ын процессын бүдүүвчийг 2-р зурагт харууллаа. Түүхий эдийг шаардлагатай даралтанд оруулаад устөрөгч эсвэл устөрөгчөөр баялаг хийтэй хольдог. Температурыг эхлээд дулаан солилцогчоор өсгөсний дараа зуух ашиглан шаардлагатай хэмжээнд хүргэнэ. Түүхий эд реактор дотор устөрөгчийн урсгал болон катализаторын үйлчлэл дор ГБ-нд ордог. Реакторын тоо процессын нөхцөл ба хүчин чадлаас хамааран нэг буюу түүнээс олон байж болно.

ГБ-ын процессын үр ашгийг нэмэгдүүлэхийн тулд нэмэлт хөрөнгө оруулалт хийлгүйгээр үндсэн параметруудийг өөрчлөн зохицуулж болох хувилбарууд байдаг. Үүнд эзлэхүүний хурд, температур ба даралт орж болох ба дараах үндсэн хувилбарууд ашиглагддаг. Үүнд:

- Катализаторын давхаргын эзлэхүүнийг нэмэгдүүлэх, эсвэл түүхий эдийн оролтын хурдыг багасгах байдлаар эзлэхүүний хурдыг бууруулах нь катализатор ба түүхий эдийн харилцан үйлчлэлийг нэмэгдүүлдэг. Урвалын идэвхээр бага нэгдлүүдийг боловсруулахад эзлэхүүний хурдыг бууруулах шаардлагатай. Түүхий эд хөнгөн байх тусам процессын түүхий эдийг өгөх эзлэхүүний хурдыг нэмэгдүүлж болно. Эзлэхүүний хурдыг 0.5-7 цаг⁻¹ орчимд гол төлөв байлгадаг. Эзлэхүүний хурдын өсөлт урвалын хурдыг бууруулах тул устөрөгчийн зарцуулалт ба коксжилт багасна. Боловсруулж байгаа түүхий эдийн төрөл өөрчлөгдвөл процессын эзлэхүүний хурдыг түүнд тохируулан өөрчлөх шаардлагатай
- Температурыг нэмэгдүүлэх нь урвалын хурдыг нэмэгдүүлдэг. Идэвхжилийн энерги өндөр урвалуудыг өндөр температурт явуулна. Процессыг эцсийн бүтээгдэхүүний шинж чанарт муугаар нөлөөлөхгүйгээр нам температурт явуулах нь тохиромжтой.

- Устөрөгчийн даралт өндөр байх боломжтой. Түүхий эдээс 1 мас.% хүхрийг зайлуулахад устөрөгчийн зарцуулалт нь ойролцоогоор 18-20 м³/м³ түүхий эд байдаг болно. Устөрөгчийн парциаль даралт өндөр, эргэлтийн хийн дэх устөрөгчийн агууламж эзэлхүүний 75-90% байх (ямар ч тохиолдолд 60%-иас багагүй) нь тохиромжтой. Устөрөгч агуулсан эргэлтийн хийн зарцуулалт түүхий эдэд тооцсоноор 100-600 м³/м³ байна.
- Дахин ашиглах хийнд агуулагдах хүхэрт устөрөгчийн агуулгыг бууруулах нь HDS урвалыг өсгөнө.

ГБ-нд ерөнхийдөө хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор ашиглах ба төрөл бүрийн зориулалттай катализаторын давхаргуудыг дотор нь дараалуулан байрлуулсан байдаг. Түүхий эд болон устөрөгчийн хийг реакторын дээд хэсгээс голдуу оруулдаг. ГБ-ын урвал нь экзотерм учраас реакторын хананы дагуу хэд хэдэн байрлалд устөрөгчийн хүйтэн хий оруулж өгч дотоод температурыг тохируулна. Реактораас гарах урсгал дулаан солилцогчид орж дулаанаа дамжуулсанаар нийт процессын дулааны үр ашгийг сайжруулдаг. Дулаан солилцогчоос гарсан урсгал өндөр даралт болон температур бүхий сепаратор болон өндөр даралт, нам температуртай сепаратораар дамжин орж хий ба шингэн фазуудад сална. Шингэн бүтээгдэхүүн нэрлэгийн цамхагт орж буцлах температурын ялгаатай фракцуудад хуваагддаг. Хийн бүтээгдэхүүн нь шингээгч баганад орж хүхэрт устөрөгчөөс цэвэрлэгдэх ба устөрөгчөөр баялаг хийг дахин даралтанд оруулаад процессд эргүүлэн ашигладаг.



2-р зураг. Нэг шаттай гидроболовсруулалтын процессын бүдүүвч

Түүхий эдийн бохирдол нь түүний молекул жинтэй хамааралтай. Бензин, дизелийн болон мазутын фракцууд нь хүхэр, азот, хүчилтөрөгчит нэгдлүүд, полиароматик нэгдлүүд агуулдаг бол өндөр молекулт нэгдлүүд агуулсан атмосфер болон вакуум үлдэгдлүүд нь дээрх нэгдлүүдээс гадна метал агуулсан нэгдлүүд ихээр агуулдаг. Ванаций ба никель нь нефтийн гол бохирдуулагч металлууд бөгөөд порфирины комплекс хэлбэрээр оршдог. Үүнээс гадна NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , CaSO_4 агуулагдахаас гадна Ca , Mg , Fe зэрэг зарим металлуудын нафтенатууд түүхий нефтэнд байдаг. Нефтийн нэрлэгийн өмнө металлын давсыг угааж зайлуулдаг боловч Fe болон FeS бага хэмжээгээр үлдэж цаашдын үйл ажиллагаанд хүндрэл үүсгэдэг.

Нефтэнд агуулагдах хүчилтөрөгчийн нэгдлүүд хэдийгээр байгаль орчинд нөлөө багатай ч фенолууд болон нафтены хүчлүүд реактор, тосгуурын метал эд ангиудад коррозийн асуудал үүсгэдэг. Нафтены хүчлүүдийг хандлан ялгаж тосолгооны материал болгон худалдаалдаг. Нафтений хүчилд ууссан төмөр нь сульфид хэлбэрт шилжсэнээр катализаторын давхрага болон шүүлтүүрийг бөглөх, коксжих урвалыг идэвхжүүлэх сөрөг нөлөөтэй. Нефтэнд агуулагдах

хүчилтөрөгчийн нэгдлүүд бусад нэгдлүүдтэй харьцуулбал урвалын идэвх өндөр тул тэдгээрт тусгайлан ГБ явуулдаггүй. Гэхдээ нүүрсний нефтэнд фенол ба бензофуранууд их хэмжээгээр агуулагддаг тул энэ төрлийн түүхий эдийн ГБ-нд хүндрэл үүсгэдэг [9].

Хүхэр, азот, хүчилтөрөгч, метал агуулсан нэгдлүүд буцлах температураасаа хамааран урвалын идэвхээр ялгагдах тул тэдгээрт тусгайлан зориулсан процессууд бий болсон бөгөөд гидрохүхэргүйжүүлэлт (HDS), гидроазотгүйжүүлэлт (HDN), гидрохүчилтөрөгчгүйжүүлэлт (HDO), гидрометалгүйжүүлэлт (HDM) гэж ангилдаг. Хүхэрт нэгдлүүдийг зайлуулах нь хамгийн чухал зорилт ба энэ нь фракцуудын цаашдын боловсруулалтын катализаторыг хордуулах, шатаалтын бүтээгдэхүүн нь байгалт орчныг бохирдуулах асуудлаас үүсэлтэй. Иймд нэрлэгийн бүтээгдэхүүнийг боловсруулах процессуудаас HDS хамгийн их судлагдсан болно. HDS процессын үед азотын нэгдлүүд бас зайлуулагддаг. Хэрэв боловсруулалтанд хүчлийн катализатор ашиглах бол азотын нэгдлүүдийг гүнзгий зайлуулах шаардлага тулгардаг. Учир нь азотын нэгдлүүд хүчлийн катализаторын хор болохоос гадна гадаргууд нь кокс үүсэх эх үүсвэр болдог. ГБ-ын үед ароматик нэгдлүүдийн агуулгыг бууруулах процесс мөн явагдах ба үүнийг гидроароматгүйжүүлэлт (HDA) гэдэг. HDS ба HDN процессуудын үед ароматик нэгдлийн агуулга хангалттай хэмжээнд хүрч буурдаггүй тул ихэнх үйлдвэрт HDA процессыг нэмэлтээр явуулдаг [10].

Металл нэгдлүүд голлон атмосфер ба вакуум нэрлэгийн үлдэгдэлд хуримтлагддаг тул процессын түүхий эд зуурамтгай чанар ихтэй. Ялгасан металл нь уг процессд ашиглаж буй катализаторын гадаргууд хуримтлагдах тул катализаторын үйлчлэх хугацаа ихээхэн асуудалтай болж ирдэг. Иймд HDM процессыг бусад процессд ашиглагдаж буй катализаторуудын идэвхийг буурахаас сэргийлэх, түүхий эдийг урьдчилан цэвэрлэх процесс гэж үзэж болно.

1.1.3 Гидроболовсруулалтын катализатор

Орчин үеийн нефть боловсруулах үйлдвэрийн гидроболовсруулалтанд хэрэглэдэг катализаторууд нь 1920-40 онуудад Герман улсад ашиглаж байсан нүүрс шууд шингэрүүлэх үйлдвэрийн процесстой хамт анх бий болсон байна [11].

Завсарын металлын сульфидууд нь нефтийн гидроболовсруулалт буюу гидрохүхэргүйжүүлэлт, гидроазотгүйжүүлэлтэнд ихээр хэрэглэгддэг тул үйлдвэрлэлийн ихээхэн ач холбогдолтой хэвээр байна. Худалдааны энэхүү катализаторууд VIB бүлгийн (Mo or W) болон VIII бүлгийн (Co or Ni) элементүүдийн сульфидээс бүрддэг. Никель ба кобальт нь үндсэн катализатор бол молибден ба вольфрам нь идэвхжүүлэгч буюу промоторын үүрэгтэй металлууд байдаг. Co/Mo нь хүхрийг ялгахад илүү сонгомол байдаг бол Ni/Mo нь азотыг зайлуулахад илүү сонгомол байдаг. Ni/Mo катализаторууд нь Co/Mo катализатороос илүү устөрөгчжүүлэх идэвхтэй учраас ийм байна. Хэдийгээр Ni/W нь Ni/Mo-ээс илүү азотгүйжүүлэх идэвхтэй боловч илүү үнэтэй тул Ni/Mo нь



газрын тос боловсруулах үйлдвэрүүдэд илүү өргөн ашиглагддаг.

3-р зураг. Хөнгөнцагааны оксидод суурилсан никель молибдений катализатор

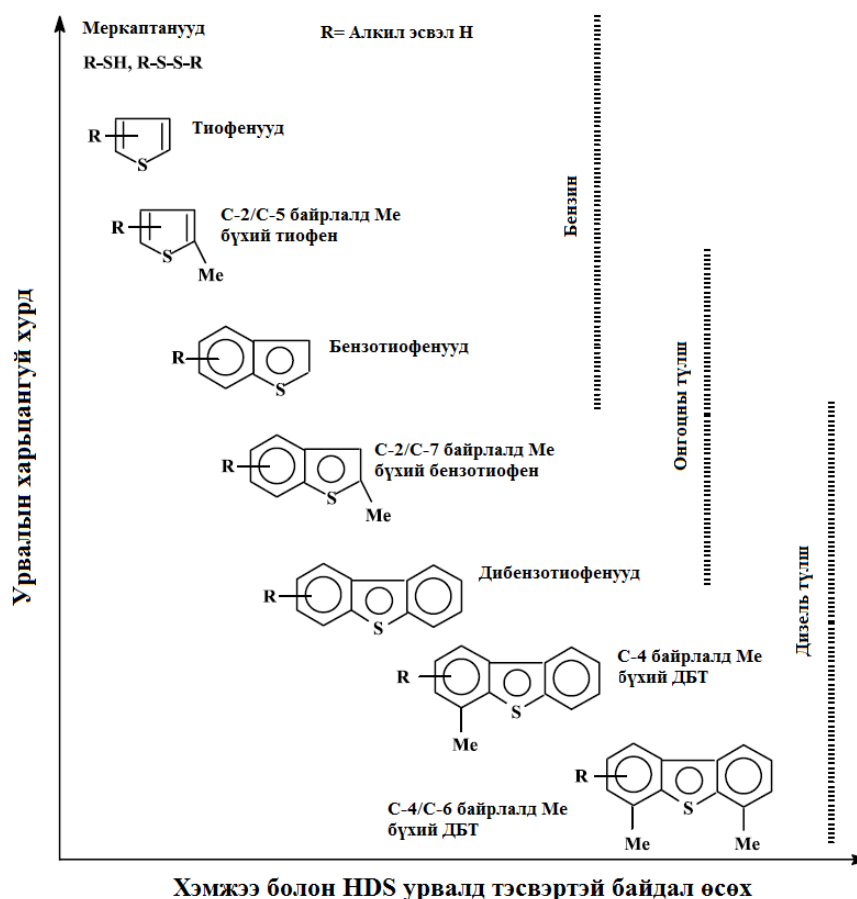
Гидроболовсруулалтын катализаторын зөөгч болгож хөнгөн цагааны исэл, алюмосиликатууд, магнисиликатууд ашигладаг бөгөөд энэ нь металлын идэвхтэй фазын тархалтыг хангах, механик шинж чанарыг дээшлүүлэх, бодисын задралыг явуулахад чухал үүрэгтэй. Сүвэрхэг ү-хөнгөн цагаан нь гадаргуун талбай ($200-300 \text{ м}^2/\text{г}$), нүх сүвийн тохируулалт, сульфидэд төрөлсөх, гүнзгий дисперслэх, механик бат бөх болон үнийн хувь хамгийн тохиромжтой болох нь тогтоогдсон. Хөнгөн цагааны гадаргууд эхлээд молибдены нэгдлийг (15-20 мас.% исэл хэлбэрт) нэвчүүлж өгөх ба дараа нь кобальт эсвэл никелийн нэгдлийг (1-5 мас.% исэл хэлбэрт) молибдены фазад нэвчүүлдэг. Нэвчүүлсэн катализаторыг өндөр температурт хүхэржүүлнэ. Катализаторын идэвхтэй бүрдэл хэсгийг Co(Ni)MoS фаз гэж үздэг. Энэхүү фаз нь хүхрийн болон Co(Ni)Mo-ны давхарласан жижиг таслстуудаас тогтох ба хамгийн доор байгаа буюу Al_2O_3 гадаргуутай холбогдох давхаргыг хүхэржүүлж идэвхтэй хэлбэрт шилжүүлэхэд хүндрэлтэй гэж үздэг [12]. Mo ба Co(Ni)-ийг жигд тархааж идэвхтэй талст ихээр

үүсгэх арга техник мөн хүхэржүүлэх орчин болон нөхцлийн талаар маш их судалгаа хийгдсэн байдаг. Металлын сульфидууд нь хүхэрт тэсвэртэй катализатор болдог. Үйлдвэрийн нөхцөлд реакторыг катализатораар цэнэглэсний дараа хүхэрт устөрөгч, түүний устөрөгчтэй хольц, эсвэл хүхэрт нэгдлээр үйлчлэн катализаторыг урьдчилан хүхэржүүлдэг. Катализатор халуунд тэсвэртэй байх нь түүний ажиллах хугацааг уртасгаж өгдөг.

Хүхэрт нэгдлүүдийн хувирлын хурд нь тэдгээрийн бүтэц, хэмжээ, халагч бүлгийн байрлал зэргээс шалтгаалан хоорондоо маш их ялгаатай. Ерөнхийдөө тиол, дисульфид г.м. цагирагт бус нэгдлүүд нь урвалын өндөр идэвхтэй ба маш зөөлөн нөхцөлд хурдан зайлуулагдана. Ханасан цагирагт хүхрийн нэгдлүүд болон зургаан гишүүнтэй ароматик цагирагт буй хүхэр мөн урвалын идэвх өндөр. Хүхрийн эдгээр нэгдлүүд тиофентэй харьцуулбал урвалын идэвхээр хэдэн арав дахин өндөр байдаг нь C-S холбооны батжил багатай холбоотой. Хүхрийн атом дээр электроны нягтрал ихтэй учир холбоо хялбар задардаг.

Таван гишүүнтэй ароматик цагирагт оролцож буй хүхэр (тиофен г.м.) нь урвалын идэвхээр сул ба цагирагын тоо нэмэгдэх тусам идэвх улам муудна. Эдгээр хүхрийн нэгдлүүдэд хүхрийн атомд буй электрон хос нь ароматик цагирагийн π электронтой коньюгац бүтэц үүсгэдэг тул C-S холбооны батжил сайн болж ирдэг [13].

Харин 4 ба түүнээс дээш цагирагтай нэгдлүүд нь эргээд урвалын идэвхтэй болж ирдэг бөгөөд шалтгаан нь олон цагирагт нэгдэлийн хувьд шууд HDS урвал багасч гидрогенжүүлэлтийн урвал нэмэгдэж эхэлдэгтэй холбоотой байна. 4-р Зурагт органик хүхэрт нэгдлүүдийн урвалын харьцангуй хурд нь тэдгээрийн хэмжээ болон бүтцээс хэрхэн хамаарч байгааг харуулж байна. Ерөнхийдөө хүхрийн атомыг тойрсон алкил халагч ихсэх, тэдгээрийн хэмжээ томрох нь HDS урвалын идэвхийг эрс бууруулах шалтгаан болдог. Хүхэрт нэгдэл катализаторын гадаргууд адсорбцид орох нь хүхэрт ойр алкил халагчийн орон зайн байрлалаас их хамаардаг тул урвалын идэвхд маш нөлөөтэй.



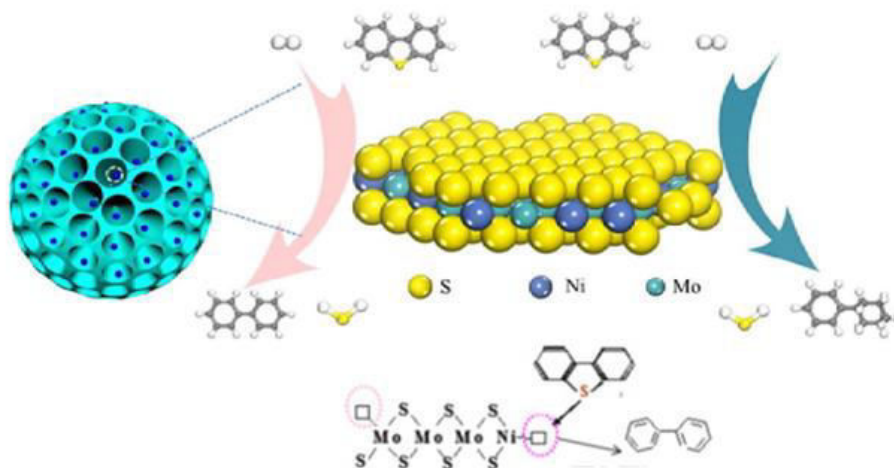
4-р зураг. Органик хүхэрт нэгдлүүдийн урвалын харьцангуй хурд [14]

HDS урвал хоёр үндсэн механизмаар явагдаж байна гэж үздэг. Эхний механизм нь шууд гидрохүхэргүйжүүлэх гэж нэрлэгдэх ба хүхрийн атом бүтцээсээ шууд салах үед устөрөгчийн атом түүний байрлалыг эзлэнэ. Энэ үед ямар нэг давхар холбооны гидрогенжүүлэлт явагдахгүй. Удаах механизмыг гидрогенжүүлэлтийн гэх ба хүхрийн атом зайлуулагдахаас өмнө хүхэр агуулсан цагирагын дэргэдэх ароматик цагираг гидрогенжүүлэлтэд ордог. Энэ үед ароматик системын хүхрийн хажууд байрлах нэг болон бусад хоёрлосон холбоо эхлээд гидрогенжүүлэлтэд ордог. Үүний нөлөөгөөр хүхэр нүүрстөрөгчийн холбоо суларч хүхрийн атом катализатортай харилцан үйлчлэлд ороход хялбар болно.

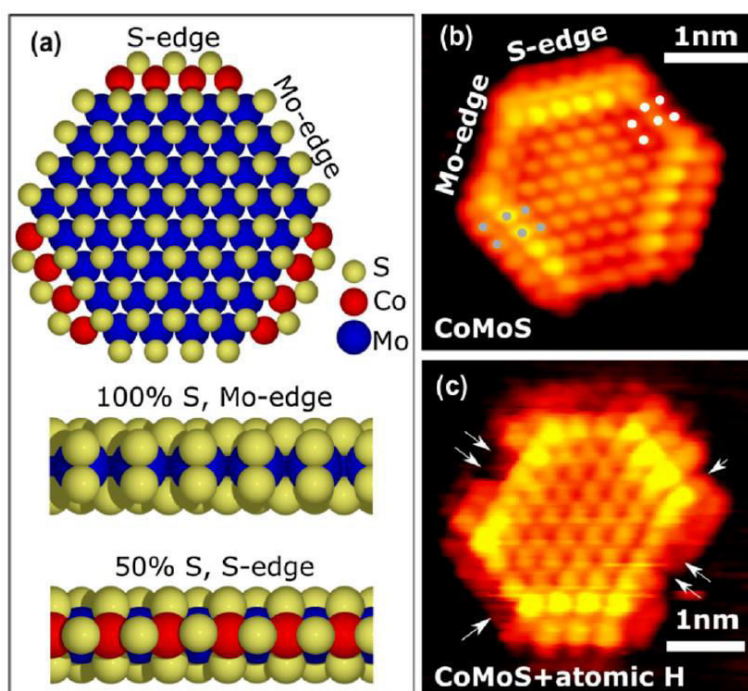
Катализаторын идэвхтэй төвд байрлах металлын атом нь устөрөгчийн орчинд ханаагүй төлөвд буюу хүхрийн атомын ваканстай байдаг. Ваканс нь катализаторын талстын өнцөгт үүсдэг гэж өмнөх судлаачид үздэг байсан бол сүүлийн үеийн судалгааны үр дүнгүүд хүхрийн ваканс нь молибдены өнцгийн дунд үүсч байгааг баталж байна (5-р Зураг).

Хүхэржүүлсэн катализаторын талстын захад байрлах Ni ба Mo-ны атомуудад хүхэр холбогдоогүй байдаг. Урвалын орчинд хүхэрт нүүрсустөрөгчид

катализаторыг мөргөх үед хүхэр нь захын байрлалд орших Ni, Mo-ын атомуудтай сул холбоо үүсгэдэг. Энэ үед C-S холбоо суларсан байх тул урвалын орчинд орших устөрөгч нь энэхүү хүхрийн атомыг тухайн нэгдлээс салгаж нэгддэг. Ингэж хүхэрт устөрөгч үүснэ.



Зураг 5-р зураг. HDS механизмын вакансын загвар [12]



6-р зураг. (a) CoMoS катализаторын Mo ба S талууд, (b) CoMoS нанокластерын сканнин микроскопийн зураг, (c) Ваканс нь өнцөгт бус Mo талын дунд үүснэ [15].

ГБ-ын катализатор дараах байдлаар идэвхээ алддаг. Үүнд:

- Актив фаз нь том талст болж нэгдэх
- Актив фазын сульфид хэлбэр задрах

- Актив фаз урвалж болон бүтээгдэхүүнээс үүссэн коксоор бүрхэгдэх
- Идэвхгүй металлын сульфид актив фазыг бүрхэх
- Давс, цахиур г.м. бусад бохирдлоор бохирдох

Үйлдвэрийн процессууд түүхий эдийн хувирлын хэмжээг тогтмол байлгах горимд ажиллаж байдаг бөгөөд үүний тулд катализаторын идэвх буурах нөлөөллийг реакторын температурыг өсгөх байдлаар тэнцвэржүүлдэг. Катализаторын идэвх буурах үйл явц 3 шаттай байна. Идэвх эхлээд огцом буурах нь хамгийн идэвхтэй байрлалуудыг кокс бүрхсэнтэй холбоотой байдаг бол удаах аажим бууралт нь идэвхтэй байрлалуудыг металл бүрхэх, том талст бий болсоноос шалтгаалдаг. Процессын төгсгөл дэх өндөр температур нь идэвх сүүлийн шатанд огцом буурах нөхцөл юм. Катализаторын гадаргууд шингэсэн хүнд материалыг халааж хандлах, коксыг нь шатаах аргууд хэрэглэн катализаторын идэвхийг эргүүлэн сэргээдэг. Орчин үеийн ГБ-ын катализаторын ашиглалтын хугацаа 6-60 сарын хооронд байна.

Сүүлийн жилүүдэд HDS процессын катализаторын зөөгчөөр TiO_2 болон идэвхжүүлсэн нүүрстөрөгч хэрэглэх нь түүний идэвхийг ихээр нэмэгдүүлдэг болохыг харуулсан судалгаа нилээд хийгдэх болсон. Металлын ислийг гүнзгий хүхэржүүлэх нь түүний идэвхийг нэмэгдүүлэх нэг арга юм. Исэл ба зөөгчийн харилцан үйлчлэл нэмэгдэх нь металлын тархалтыг нэмэгдүүлэх сайн талтай боловч хүхэржүүлэлтийг хязгаарлах сөрөг нөлөө бас байдаг.

Нүүрстөрөгчин материал нь гадаргуун талбай ихтэй, нүх сүвэрхэг бүтэцтэй байдаг нь түүний гол онцлог юм. Мөн гадаргуу нь саармаг шинж чанартай учраас кокс үүсэх нь бага. Идэвхжүүлсэн нүүрстөрөгчид суурилуулсан катализаторыг шатаах аргаар түүнд байгаа металлыг урвалын эцэст эргүүлэн ялгаж авах боломжтой байдаг.

1.1.4 Уламжлалт бус газрын тосны гидроболовсруулалт

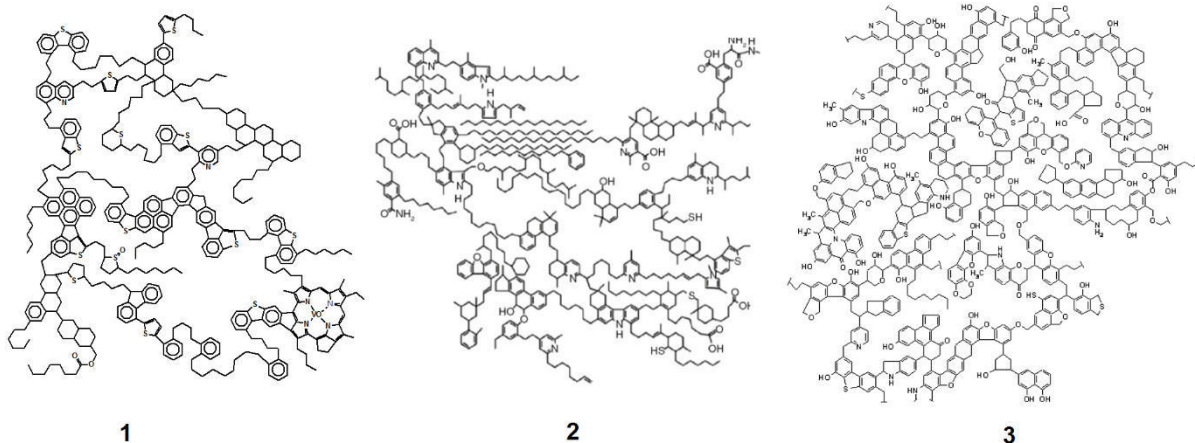
Худалдааны бензиныг нефть боловсруулах үйлдвэрийн хэд хэдэн шат дамжлагаас гарч байгаа фракцуудыг холих байдлаар үйлдвэрлэдэг бөгөөд үүнд: шууд нэрлэгийн бензин, реформингийн фракц, алкилат, каталитик крекингийн бензин, гидрокрекингийн бензин г.м. фракцууд ордог. Реформингийн фракц ба алкилат нь хүхэр агуулдаггүй бол бусад фракцууд хүхрийг янз бүрийн хэмжээгээр агуулна. Бензины зарим фракцийн HDS процессыг гидрогенжүүлэлтгүйгээр явуулах боломжгүй. Гэтэл октаны тоог өсгөдөг олефин болон ароматик нэгдлүүдийн агуулга гидрогенжүүлэлтийн явцад буурах тул

сонгомол HDS процесс ихээхэн чухал болж ирдэг. Ерөнхийдөө CoMo нь HDS процессд сонгомол үйлчилгээтэй байдаг бол NiMo катализатор гидрогенжүүлэлтэд илүү үйлчилгээтэй. Түүнчлэн HDS процессд харьцангуй нам даралт, өндөр температурт CoMo нь илүү идэвхтэй бол өндөр даралт, нам температурт NiMo нь илүү тохиромжтой болно. H₂S-ийн агуулгыг бууруулан HDS урвалыг түлхүү явуулах боломж бас бий. Хөнгөн цагааны ислийн хүчиллэг шинж чанар нь гидрогенжүүлэлтийг өсгөдөг болох нь батлагдсан байдаг.

Дизель түлшний хүхрийн агуулгыг бууруулах нь агаарын бохирдолтой холбоотойгоор ихээхэн анхаарал татдаг. Урвалын идэвхээр маш бага буюу халхлагдсан хүхэр бүхий 4-МДБТ, 4.6-ДМДБТ, 4.6.Х-ТМДБТ нэгдлүүдийг бүрэн зайлуулах нь маш хүндрэлтэй. Эдгээр нэгдлийг зайлуулахад H₂S, NH₃, азотын нэгдлүүд, ароматик нэгдлүүд саад болж байдаг. Иймээс шинэ төрлийн катализаторын идэвх, урвалын механизмыг шалгахад олон судлаачид 4-МДБТ, 4.6-ДМДБТ нэгдлүүдийг ашигласаар байна.

Тээврийн шингэн түлшний найрлага, чанарт тавигдаж буй сүүлийн үеийн хатуу шаардлагуудыг [16, 17] нэгд үйлдвэрийн процессын ажиллагааг улам сайжруулах, хоёрт түүхий эдийн чанарыг дээшлүүлэх үндсэн хоёр аргаар хангах боломж байна. Түүхий тосонд агуулагдах азотын нэгдлүүд нь боловсруулалтын явцад катализаторыг хордуулах, бүтээгдэхүүнийг хадгалах, тээвэрлэх үед тунадас үүсгэх, түлшний шатаалтын үед NO_x ялгарах гол шалтгаан болдог тул үйлдвэрлэгч болон хэрэглэгчдэд ихээхэн асуудал үүсгэдэг.

Нүүрсний шууд шингэрүүлэлт болон шатдаг занар, битумт элснээс гарган авах боломжтой уламжлалт бус тоснууд нь уламжлалт тостой харьцуулбал нөөцийн хувьд олон дахин их боловч найрлага, шинж чанарын увьд их тааруу байдаг. Энэ нь тэдгээрийн ашиглалтыг өргөжүүлэхэд тулгардаг гол хүндрэлийн нэг юм. Эдгээр тосыг уламжлалт тостой харьцуулбал азот, хүхэр ба хүчилтөрөгч гетеро-атомын агуулга, ханаагүй нэгдлүүд болон асфальтены агуулга өндөр, зуурамтгай, нягт ихтэйгээс гадна өндөр молекулт нэгдлүүд ихээр агуулдаг нь тэдгээрийн эх үүсвэр болон найрлага бүтэцтэй холбоотой. 7-р Зурагт байгалийн битум, шатдаг занар, нүүрсний макромолекулын бүтцийн загваруудыг харууллаа.



7-р зураг. Байгалийн битум (1), шатдаг занар (2), нүүрсний (3) макромолекулын бүтцийн загварууд

Ялангуяа азот нь гидро-боловсруулалтын аргаар ялгахад хамгийн хүндрэлтэй гетеро-атом ($S > O >> N$) [18-20] юм. ГБ-ын үед HDS, HDN урвалууд зэрэгцэн явагдах тул хүхрийг гүнзгий зайлуулах боломж бага болж ирдэг. Азотын нэгдлүүд нь катализаторын гадаргууд шингээгдэх, нүүрстөрөгчжсөн бөөгнөрөл үүсгэж катализаторын нүх сүвийг бөглөх, катализын идэвхтэй байрлалыг эзэлсэнээр азот болон бусад гетеро-атомыг зайлуулахад ихээхэн саад болдог [21, 22].

Ароматик азотын нэгдлүүдийн HDN нь цагираг бүрэн гидрогенжих урвалаар дамждаг. Учир нь ароматик C-N холбоо маш батжилттай тул алифатик C-N холбоотой ижлээр хялбар задралд ордоггүй. Ийм учраас HDN урвалд голдуу NiMoS ба NiWS катализаторууд ашигладаг. Урвалын явцад үүсч байдаг H_2S , NH_3 хийнүүд HDS урвалыг сааруулдаг тул үйлдвэрийн зарим процессд эдгээр хийг шат дамжлагын дундуур ялган авч зайлуулж байдаг.

Нефтийн бүтээгдэхүүний ГБ-нд HDO ач холбогдол бага бол харин нүүрсний нийлэг нефтийн хувьд зайлшгүй шаардлагатай процесс болдог. Дибензофураны HDO маш удаан урвал ба катализаторын зөөгч нь хүчиллэг чанартай бол энэ урвалыг түргэсгэх нөлөө үзүүлдэг. Нүүрснээс гаргасан нийлэг нефтийн хүхрийн агууламж ердийн нефтийн хүхрийн агууламжтай харьцуулахад маш бага байдаг онцлогтой тул хүхэртэй холбоотой асуудал үүсдэггүй.

Азотын суурилаг нэгдлүүд тосонд хэдхэн ppm агуулгатай байсан ч гидрохүхэргүйжүүлэх процессд маш сөрөг нөлөөтэй нь олон судалгаагаар тогтоогдсон [23] байдаг. Нүүрснээс шууд шингэрүүлэлтийн аргаар гарган авсан

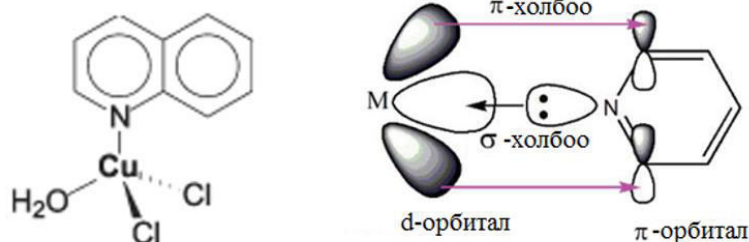
уламжлалт бус газрын тос органик азотын агууламж дундажаар 0.5-1.0%, занарын тос 0.5-2.5% азот агуулдаг бол ердийн нефть 0.1% орчим агуулдаг. Ийм учраас уламжлалт бус газрын тосыг гүнзгий боловсруулах тохиолдолд ГБ-ын илүү хатуу нөхцөл буюу илүү өндөр даралт болон температур, эсвэл өндөр идэвхтэй катализатор ашиглах шаардлага тулгардаг [19, 24, 25].

Азот нь устөрөгчжүүлэлтийн аргаар ялгахад хамгийн хүндрэлтэй гетероатом ($S>O>>N$) юм [20]. Устөрөгчжүүлэлтийн үед азотын нэгдлүүд нь катализаторын гадаргууд шингээгдсэнээр азот болон бусад гетеро-атомыг ялгахад ихээхэн саад болдог. Азотын суурилаг нэгдлүүд тосонд хэдхэн ppm агуулгатай байсан ч гидрохүхэргүйжүүлэх процессд маш сөрөг нөлөөтэй нь олон судалгаагаар тогтоогдсон байдаг. Нүүрсний давирхай болон занарын тос ихэнхдээ 0.5-2.5% азот агуулдаг бол уламжлалт тос 0.1% орчим агуулдаг. Иймд уламжлалт бус тосыг гүнзгий боловсруулан хүхэр, азотын агуулгыг бууруулах технологиуд нь харьцангуй өндөр даралт болон температур ашиглах, үүнтэй уялдан илүү их зардал гаргах шаардлага тулгардаг. Уламжлалт тосны бүтээгдэхүүний гидроболовсруулалтад H₂O ач холбогдол бага бол харин нүүрсний тосны хувьд зайлшгүй шаардлагатай процесс болдог. Нүүрсний тосны хүхрийн агууламж уламжлалт тосны хүхрийн агууламжтай харьцуулахад маш бага байдаг онцлогтой тул хүхэртэй холбоотой асуудал харьцангуй бага. Нүүрсний давирхайн нэрлэгийн дунд фракцийг гидроболовсруулалтын төрөл бүрийн процессоор боловсруулж гетероатомын агуулгыг гүнзгий бууруулсанаар дизель түлшний түүхий эд гарган ашиглах боломж бий.

1.1.5 Гидроболовсруулалтын өмнөх цэвэрлэгээ

Ердийн ГБ-ын өмнө тосны азотын нэгдлүүдийг урьдчилж, эсвэл дараа нь ялгах олон арга туршигдсан байдаг. Цахиур, цахиур-хөнгөн цагаан, цеолитд суурилсан материалууд болон гадаргуу ихтэй идэвхжүүлсэн нүүрс нь ердийн нефтийн фракцийн азотын нэгдлүүдийг шингээх чанар сайтай нь тогтоогдсон боловч ихээхэн азоттай уламжлалт бус газрын тосонд эдгээр арга нь тохирдоггүй [26]. Уламжлалт бус газрын тосны азотын нэгдлүүдийг уусгагч [27], эрдэс хүчил, боловсруулсан эрдэс [28], хүчлээр үйлчилсэн занарын үнс [29], завсарын металлын давсаар [30-33] хандлах судалгаанууд хийгдсэн байна. ГБ-нд оруулсан занарын тосны азотын нэгдлүүдийг мөн ион солилцогч резин [34], цеолитыг [35] ашиглан хандлах аргуудыг боловсруулсан байдаг. Занарын тосыг завсарын металлын төрөл бүрийн давсаар хандалсан туршилтын дүнд азотын

нэгдлүүдийн 85%-ыг $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ давстай комплекс үүсгэн ялгаж салгах боломжтойг тогтоосон байдаг [30]. Комплекс нь ихэнх органик уусгагчид уусах чанаргүй тул тунадас байдлаар ялгаж болдог. Энэхүү арга нь Льюис хүчлийн шинж чанартай $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ба суурилаг азотын нэгдлүүд хооронд комплекс үүсэх процессд тулгуурладаг. Азотын суурилаг нэгдлүүд нь электрон донор шинж чанартай тул электрон акцептор металл ионтой бат бөх σ -холбоо үүсгэдэг. 8-р Зурагт комплекс үүсэх механизмыг харууллаа.



8-р зураг. Азотын суурилаг нэгдэл ба зэсийн хлоридын талст гидрат комплекс

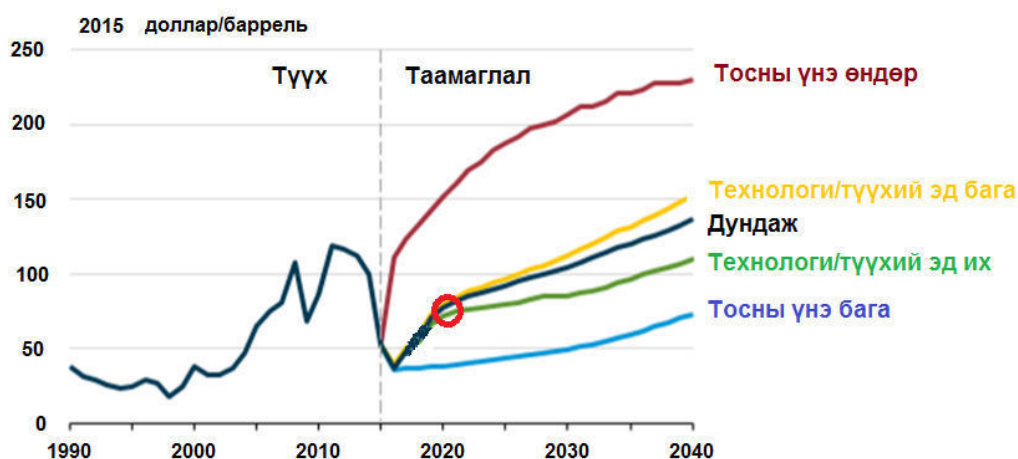
Азотын суурилаг нэгдлүүд нь ГБ-ын урвалд маш их сөрөг нөлөөтэй тул тэдгээрийг сонгож ялгах нь Уламжлалт бус газрын тосны гидроазотгүйжүүлэх процессд эерэгээр нөлөөлөх магадлал өндөр юм. Жишээ нь SK-HDS гэдэг процессоор түүхий эдийн азотын 90%-ийг урьдчилан ялгаснаар бүтээгдэхүүний хүхрийн агуулгыг $<10\text{ppm}$ хүртэл бууруулах боломжтой болсон байна [36].

Нийлэг нефтийн хөнгөн фракцуудыг ерөнхийд нь боловсруулах боломжтой байдаг бол хүнд фракцууд нь илүү их хэмжээний азотын нэгдлүүдийг агуулдаг тул гидроболовсруулалтанд ихээхэн тэсвэртэй. Боловсруулалтанд оруулах тосны буцлах температурыг бууруулах нь ГБ-ын нөхцлийг зөөлрүүлэх нэг арга боловч бүтээгдэхүүний гарцийн хэмжээ буурдаг сөрөг талтай. Иймээс хүнд фракцийг уламжлалт бус газрын тосноос ялгаж, азотын нэгдлүүдийг нь салгасны дараа эргүүлэн тосонд хольж ГБ явуулах нь тосны бүтээгдэхүүний чанарыг сайжруулж, гарцыг нь хэвээр хадгалах тохиромжтой арга байх ёстой. Хүнд фракцаас ялгасан азотын нэгдлүүдийн фракцыг нүүрс шингэрүүлэх үйлдвэрийн зуурмагт ашигладаг уусгагчид хольц болгон нэмж ашиглах боломжтой. Газрын тосны янз бүрийн фракцуудыг хүхрийн хүчлийн уусмал эсвэл фурфуролоор хандлах нь үйлдвэрлэлд нэвтэрсэн, өргөн хэрэглэгддэг процесс учраас цаашид ашиглахад хялбар болно.

1.2 Уламжлалт бус тосны нөөц ба ашиглалт

1.2.1 Гадаадын орнууд

Дэлхийн эрчим хүчний жилийн хэрэгцээ 8 тэрбум тонн жишмэл тостой тэнцүү бөгөөд нийт хүн амын болон эдийн засгийн өсөлтийн улмаас цаашид улам нэмэгдэхээр байна. Эрчим хүчний салбарт сэргээгдэх эрчим хүч өссөнөөр газрын тосны эзлэх хувь буурах хандлагатай байгаа ч бодит хэрэглээ нь 2050 онд одоогийнхоос олон хувиар нэмэгдэнэ гэсэн тооцоо бий. Гэтэл ойрын 10-15 жилд дэлхийн газрын тосны олборлолт оргил хэмжээндээ хүрнэ, цаашид газрын тосны олборлолт үргэлжлэх боловч хэмжээ нь байнга буурч, үнэ нь өсөх болно гэсэн таамаглал бас бий. Учир нь шинээр илрүүлж буй уламжлалт тосны нөөц нь ерөнхийдөө бага, өөрөөр хэлбэл түүний жилийн олборлолтын хэмжээний 25%-д ч хүрэхгүй байгаа нь энэхүү таамаглалын үндэслэл болдог. Уламжлалт газрын тосны үйлдвэрлэл дэлхийн цөөн улсад төвлөрч, үнийн өөрчлөлт нь урьдчилан таамаглахад хэцүү олон хүчин зүйлээс хамаардаг тул дэлхийн олон орон эрчим хүчний хангамжийн аюулгүй байдлаа уламжлалт бус тосны үйлдвэрлэлээр шийдвэрлэхийг зорьж байна. Жишээ нь сүүлийн 10 жилд АНУ-ын уламжлалт бус тос ба хийн үйлдвэрлэл энэ улсын эрчим хүчний импортын хамаарлыг ихээхэн хэмжээгээр бууруулаад байна [37]. Уламжлалт бус тосны нөөц уламжлалт тосныхтой харьцуулбал хамгийн багаар тооцоход 10 дахин их тул энэ эх үүсвэрийг ашиглах явдал ойрын ирээдүйд ихээхэн эрчимжих болно. Уламжлалт бус тос ашиглахад нөлөөлөх бас нэг чухал хүчин зүйл нь газрын тосны үнэ юм. Уламжлалт тосны үнийн өөрчлөлт ба хэтийн таамаглалыг 9-р зурагт харууллаа [38].



Занарын тос

Дэлхийн эрчим хүчний зөвлөлийн 2016 оны мэдээгээр занарын тосны нийт нөөц 6.05 триллион баррель байгаагаас 80% нь АНУ-д илэрсэн гэж үздэг [39]. Шатдаг занарыг Австралид шингэн түлш, ОХУ, Израйльд цахилгаан эрчим хүч гарган авах зорилгоор өмнө хэрэглэж байсан бол Хятад, Бразил, Эстони улсууд дахь шатдаг занарын ашиглалт олон жил үр ашигтай хэвээр байна. Өнөөгийн байдлаар шатдаг занарыг Эстонид цахилгаан эрчим хүч, химийн бүтээгдэхүүн, Хятад, Бразилд шингэн, хийн түлш, химийн бүтээгдэхүүн гарган авахад, Германд цементийн үйлдвэрт ашигладаг. Жишээ нь Эстони улс эрчим хүчний нийт хэрэгцээнийхээ 60%, цахилгаан эрчим хүчний 90%-ийг шатдаг занараас үйлдвэрлэж байна. 2006 онд дэлхийн хэмжээнд 9.9 сая тонн шатдаг занарыг эрчим хүчний зориулалтаар, 6.4 сая тонн шатдаг занарыг шингэн түлш ба химийн бүтээгдэхүүний үйлдвэрлэлийн зориулалтаар ашигласан байдаг.

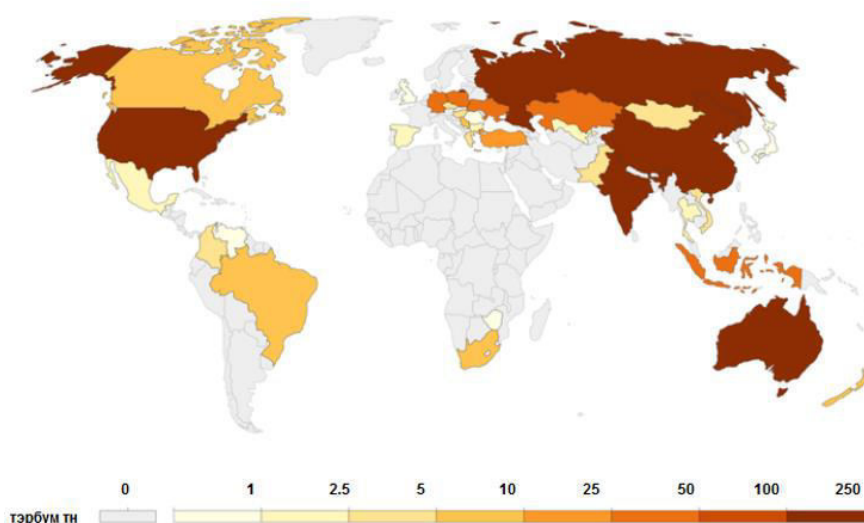
Битумт элс, ба хүнд тос

Дэлхийн битумт элс (2.4 триллион баррель) ба хүнд тосны нөөц (2.2 триллион баррель) ойролцоогоор 4.6 триллион баррель гэж тогтоогдсон байгаа нь уламжлалт тосны нөөцтэй харьцуулбал даруй 4 дахин их юм [40]. Энэ нөөцийн ихэнх хувь нь Канадын Алберта мужийн битумт элсний орд (70%) болон Венесуэлын хүнд тосны Ориноко ордод (90%) төвлөрч байна. Венесуэлын хүнд тос нь Канадын битумт элстэй харьцуулбал илүү өндөр температурт оршдог тул түүнийг уламжлалт аргаар олборлох боломжтой. Канадын битумт элсний олборлолтын 80%-ийг далд аргаар, 20%-ийг ил аргаар гүйцэтгэж байгаа ба өдөрт 3.7 сая баррель түүхий нефть АНУ-д экспортлож байна [41].

Нүүрс

ХБНГУ-ын Геологийн шинжлэх ухаан, байгалийн нөөцийн хүрээлэнгийн судалгаанаас үзвэл дэлхийн нүүрсний батлагдсан нөөц 2018 оны төгсгөлийн байдлаар 1055 тэрбум тн байгаагаас 735 тэрбум тонн нь чулуун нүүрс, 320 тэрбум тонн нь лигнит байна. Энэ нь одоогийн олборлолтын хэмжээгээр тооцож үзвэл чулуун нүүрс 100 орчим жилд хүрэлцэнэ. Дэлхийн нүүрсний геологийн нөөц нь батлагдсан нөөцөөс ойролцоогоор 18.5 дахин их буюу 19.8 их наяд тн болно. Дэлхийн нүүрсний нөөц нь тархалтын хувьд харьцангуй жигд, нийт 70 улс орон нүүрсний нөөцтэйгээс АНУ, ОХУ, Австрали, БНХАУ, Энэтхэг улсууд хамгийн

их хэмжээний нүүрсний нөөцтэй орнууд болно [6]. Нүүрсний ихэнх нөөц бөмбөрцөгийн хойт хагаст байрладаг бөгөөд тархалтын байдлыг 10-р зурагт харууллаа.



10-р зураг. Дэлхийн нүүрсний нөөц

Нүүрсийг шууд шингэрүүлэх үйлдвэр БНХАУ-ын ӨМӨЗО-ны Ордост 2008 онд байгуулагдсан бөгөөд жилд 3.4 сая тн нүүрснээс 1.06 сая тн шингэн түлш (голлон дизель түлш) үйлдвэрлэж байна. Шууд бус шингэрүүлэлтийн хувьд ӨАБНУ-ын SASOL-2 ба SASOL-3 үйлдвэрүүд 50-60 жилийн туршид үр ашигтай ажиллаж байгаа ба жилд 35 сая тонн нүүрс хэрэглэн 100,000 баррель/өдөр тээврийн түлш үйлдвэрлэж байна. Нүүрс болон байгалийн хийнээс гаргасан нийлэг хийнээс шингэн нүүрсустөрөгчид (бензин, дизелийн фракцууд), эрчим хүч, метанол, аммиак, устөрөгч г.м. төрөл бүрийн химийн бүтээгдэхүүн үйлдвэрлэх технологиуд АНУ, БНХАУ, Катар г.м. олон оронд амжилттай ашиглагдаж байна. Жишээ нь БНХАУ-д нүүрсийг шууд бус шингэрүүлэх үйлдвэрүүд амжилттай хөгжиж байгаагаас хамгийн том нь болох Shenhua Ningxia үйлдвэр жилд 24.5 сая тн нүүрснээс 4 сая тн уламжлалт бус газрын тосны бүтээгдэхүүн: 2.7 сая тн дизель түлш, 1 сая тн бензин, 340 мянган тн шингэрүүлсэн хий үйлдвэрлэж байна [42].

1.2.2 Монгол орон

Уламжлалт тос

Монгол улсад уламжлалт газрын тосны нөөц тогтоосон 3 талбай байна. Үүнд Тосон-Уул XIX талбайн газрын тосны “ашиглалтын баталгаат” нөөц 20.17 сая тонн, Тамсаг XXI талбайн газрын тосны “ашиглалтын баталгаат” нөөц

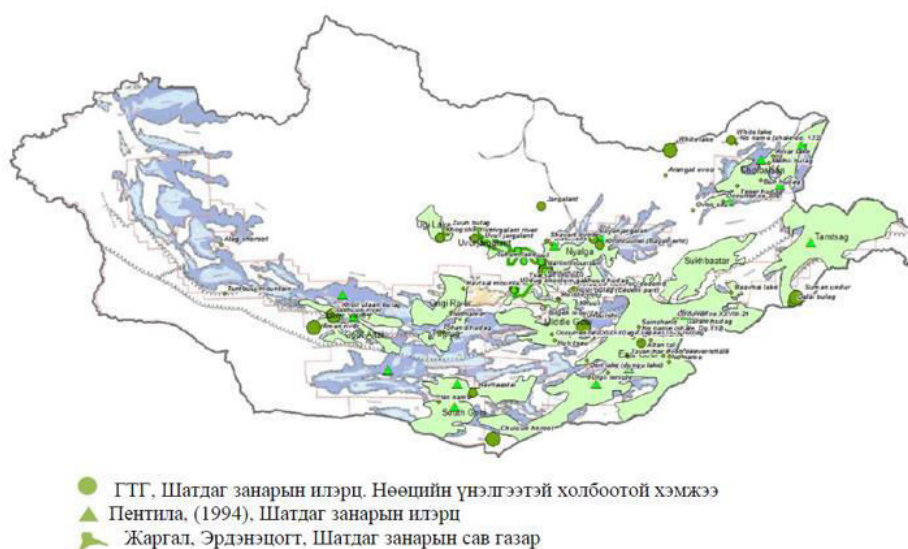
21.018 сая тонн, БХГ-97 талбайн газрын тосны “ашиглалтын баталгаат” нөөц 2.07 сая тонн гэж тус тус бүртгэгджээ. Эдгээрийн нийлбэр буюу нийт газрын тосны “ашиглалтын баталгаат” нөөц 43.258 сая тонн гэж ЭБЭХЯ-ны дэргэдэх ЭБМЗ-өөр баталгаажуулан Монгол Улсын Ашигт малтмалын нөөцийн нэгдсэн санд бүртгэсэн байдаг [43]. Газрын тосны жилийн олборлолт, боловсруулалтын хэмжээг ойролцоогоор 2 сая тонн гэж үзвэл энэхүү нөөц нь 20 гаран жил ашиглагдаад барагдах болно. Хэдийгээр олборлолтын техник сайжран “ашиглалтын баталгаат” нөөцийн хэмжээ нэмэгдэх магадлал өндөр боловч газрын тосны бүтээгдэхүүний хэрэгцээ ирээдүйд өсөн нэмэгдэх нь бас гарцаагүй юм.

Уламжлалт бус газрын тос

Монгол орон нүүрс, шатдаг занарын ихээхэн хэмжээний нөөцтэйгээс гадна байгалийн битум, хүнд тосны орд илрэлүүд нэлээд тогтоогдсон байдаг. Иймд энэхүү тоймд шатдаг занар, битумт элс, нүүрсийг сонгон авч тэдгээрийн нөөц, химийн найрлага, бүтцийн онцлог, ашиглалт боловсруулалтад хамаарах мэдээллийг багтаасан болно.

Шатдаг занарын тос ба хий

Монголын орны нутаг дэвсгэрт нийт 300,000 км² талбайг хамарсан 13 шатдаг занарын сав газар байгаа. Эдгээр сав газар нь нутгийн өмнө болон зүүн хэсгийн дагуу байрладаг бөгөөд шатдаг занарын 787.5 тэрбум тонн нөөц сав газрын дөнгөж 20 хүрэхгүй талбайг хамарч байгааг 11-р зурагт харууллаа [44].



11-р зураг. Шатдаг занарын илэрцүүд

АНУ–ын Эрчим хүчний мэдээллийн албаны 2013 оны тайланд [45], Дорноговийн сав газарт тооцоолсон занарын хийн нөөц 820 тэрбум м³, занарын тосны нөөц 43 тэрбум баррель буюу 6.14 тэрбум тонн, үүнээс олборлох боломжтой занарын хийн нөөц нь 65.09 тэрбум м³ ба занарын тосны нөөц 1.7 тэрбум баррель (242.9 сая тонн) гэж үзсэн байна. Харин Тамсагийн сав газарт тооцсон хийн нөөц 735.8 тэрбум м³, занарын тосны нөөц 43 тэрбум баррель (6.14 тэрбум тонн), үүнээс олборлох боломжтой занарын хий 2.1 59.4 тэрбум м³, занарын тос 1.7 тэрбум баррель (242.9 сая тонн) гэж уг тайланд тэмдэглэсэн байна.

Нүүрс

Монгол улс нүүрсний батлагдсан нөөцөөрөө дэлхийд эхний 10 орны тоонд багтаж байна. 2019 оны байдлаар 15 сав газар, 300 орчим орд, илрэл байна. Монгол орны нүүрсний геологийн таамаг нөөц 150 тэрбум тн, батлагдсан нөөц 32.6 тэрбум тн гэж Ашигт малтмал газрын тосны газраас [43] үзэж байгаа. Батлагдсан нөөцийн 68.4% буюу 22.3 тэрбум тонн нь хүрэн нүүрс, 31.2% буюу 10.2 тэрбум тонн нь чулуун нүүрс, 0.3% буюу 0.1 тэрбум тонн нь антрацит байна. Нүүрс нь нийт нутаг дэвсгэрийн 80%-д харьцангуй жигд тархсан байдаг. Нутгийн зүүн, хангайн бүсэд хүрэн нүүрс, төв бүсэд хүрэнээс чулуун нүүрс рүү шилжих завсрын нүүрс, баруун болон говийн бүсэд чулуун нүүрс зонхилж тархжээ. Геологи хайгуулын ажил хийгдсэн 83 ордод тулгуурлан тооцоолсон нүүрсний геологийн таамаг нөөцийг газар зүйн 5 бүсэд хувааж үздэг. Нүүрсний жилийн олборлолт, боловсруулалтын хэмжээг ойролцоогоор 33 сая тонн гэж үзвэл баталгаат нөөц нь 100 орчим жил ашиглахад хүрэлцэхээр нөөц болно.

Байгалийн битум хүнд тос

Манай оронд битумжсэн элсний орд илэрц бүхий газар 20 гаруй байгаа боловч үүнээс Зүүнбаян, Баян-Эрхэт, Жаргалант, Богд, Далгатын цагаан нуур, Сүмийн нуур, Хар нуурын ордуудад геологийн судалгаа хийгдсэн байна. Судалгаагаар Зүүнбаянгийн орд 533 мян. тн, Хөгшин голын орд 1,467 мян.тн, Баян-Эрхэт 1200 мян.тн Жаргалантын орд 600-800 мян.тн нөөцтэй болохыг тогтоосон ба мөн олон тооны илэрцүүд байдаг байна. Эдгээрийн нийт нөөц нь C1+C2 (таамаглагдаж буй нөөц) зэргээр 3,859 мян.тн үүний дотор цэвэр битумын нөөц 379 мян.тн байгаа нь харьцангуй бага нөөцтэйд тооцогдож байна [46].

Монгол оронд уламжлалт бус газрын тос ашиглах шаардлага

Монгол орны эдийн засгийн өсөлтийг дагалдан газрын тосны бүтээгдэхүүний хэрэгцээ байнга нэмэгдэж байна. Өнөөгийн байдлаар Монгол Улс газрын тосны бүтээгдэхүүний хэрэгцээгээ 100 хувь импортоор хангаж байгаа бөгөөд энэхүү бүтээгдэхүүний импортыг бүтцээр нь авч үзвэл 90-ээс дээш октантай автобензин 27%, 90-ээс доош октантай автобензин 4 орчим хувь, дизель түлш 50%, онгоцны түлш 2%, бусад (тос тосолгооны материал, мазут, хий) 17%-ийг эзэлж байна. Нийт импортын 93 гаруй хувийг ОХУ, 4.6 орчим хувийг БНСУ, 2 хувийг БНХАУ, үлдсэнийг бусад улсаас импортолж байна. 2018 онд нийт 1,870,000 тонн бүтээгдэхүүн импортлосны 954,000 тонн нь дизель түлш байна [43].

Монгол улсад газрын тос боловсруулах үйлдвэр байгуулах ажил амжилттай хэрэгжин ойрын ирээдүйд шингэн түлш үйлдвэрлэж эхлэх нь тодорхой болсон хэдий ч хязгаарлагдмал нөөцтэй нэг түүхий эд, нэг үйлдвэр, нэг технологид бүрэн тулгуурлах нь эрсдэлтэй юм. Уламжлалт бус газрын тосны төрөл бүрийн дотоодын эх үүсвэрийг судлах, тэдгээрийг боловсруулан ашиглах технологийг эзэмших нь эдийн засгийн аюулгүй байдал болон шингэн түлшний тогтвортой хангамжид ихээхэн чухал. Монгол оронд илрүүлсэн уламжлалт бус газрын тосны нөөц нь ердийн тосны нөөцтэй харьцуулбал хэдэн арав дахин их байх магадлалтай нь энэ төрлийн түүхий эдийн судалгааг гүнзгийрүүлэн технологийн боловсруулалтын түвшинд хүргэх зайлшгүй шаардлагыг бий болгож байна. Манай орны түлш эрчим хүч, уламжлалт бус газрын тосны салбарт зөвлөлгөө өгсөн гадаад орны судлаачид мөн энэ салбарыг хөгжүүлэх боломж байгааг дүгнэсэн байдаг [47, 48]. “МОНГОЛ УЛСЫН ЗАСГИЙН ГАЗРЫН 2020-2024 ОНЫ ҮЙЛ АЖИЛЛАГААНЫ ХӨТӨЛБӨР”-ийн 3.2.8.1-д: “Газрын тос, уламжлалт бус газрын тосны эрэл, хайгуул, ашиглалтыг эрчимжүүлж нөөцийг өсгөнө.” гэж уламжлалт бус тосны талаар заалт орсон байдаг. Энэхүү заалтыг бодитоор хэрэгжүүлэх нь шинжлэх ухаан, технологи, нийгэм эдийн засгийн чухал ач холбогдолтой.

ХОЁРДУГААР БҮЛЭГ. ТУРШИЛТ СУДАЛГААНЫ ХЭСЭГ

2.1. Судалгааны объект

Судалгаанд уламжлалт бус газрын тосны түүхий эдэд тооцогдох Баян-Эрхэтийн битумт элс (БЭ), Элдэвийн хүрэн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхай (ЭК) болон Тавантолгойн чулуун нүүрсний коксжуулалтын давирхай (ТК) сонгон авч ашигласан. Мөн Тамсагбулагийн газрын тосны дээжийн атмосферийн нэрлэгийн үлдэгдлийн крекингийн бүтээгдэхүүнийг эдгээр түүхий эдийн хэд хэдэн шинж чанартай харьцуулж үзсэн болно.

Баян-Эрхэтийн битумт элсний орд нь Төв аймгийн Баянжаргалан сумын нутагт, Хэрлэн голоос 5км, сумын төвөөс 40 км, төмөр замын зөрлөгөөс 55 км зайд оршдог. Битумт элсний ордын нөөц 1,260 мян.тн, судалгаанд авсан дээжийн хэмжээ 50 кг орчим байсан.

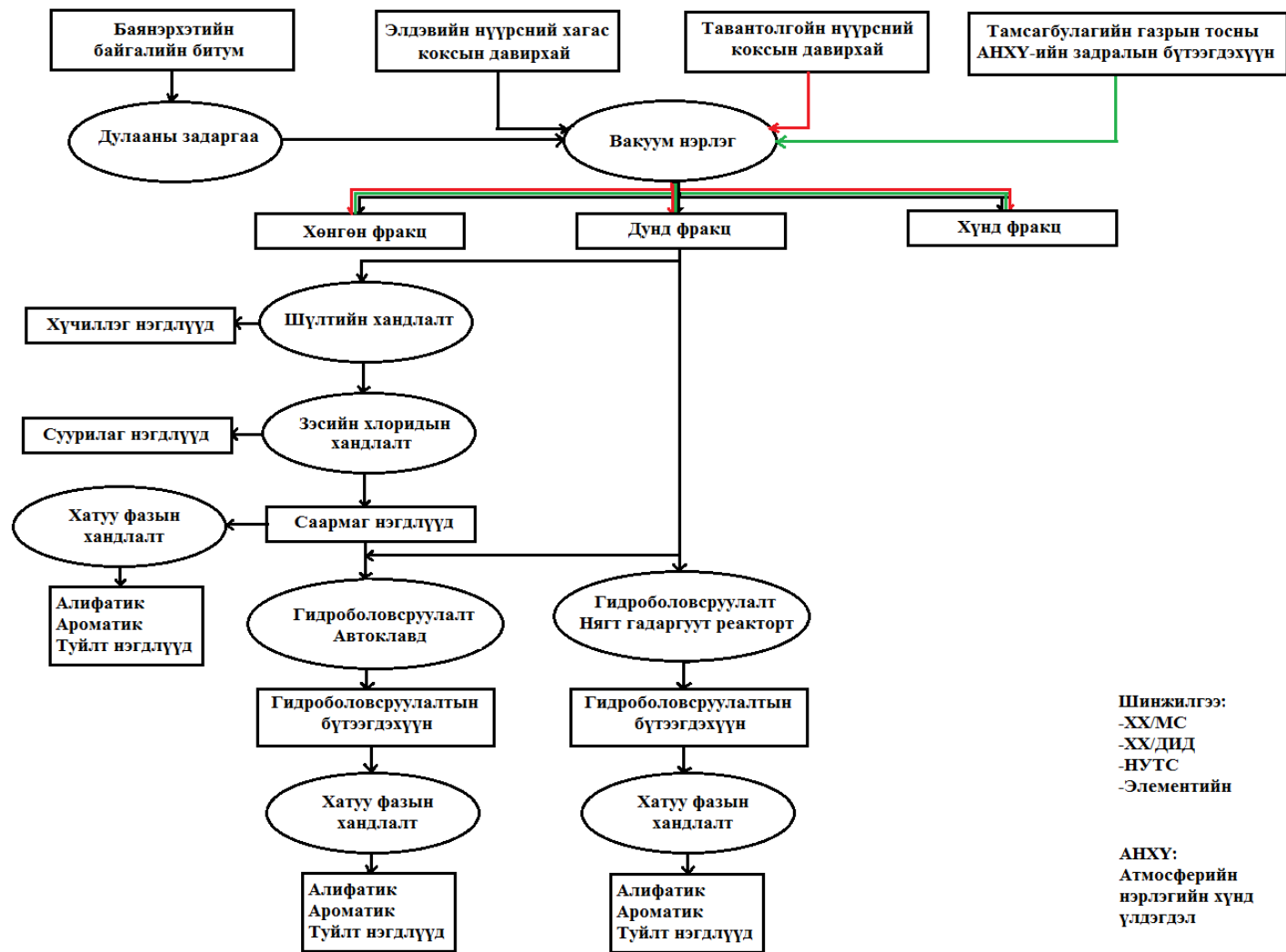
Элдэвийн нүүрсний орд Дорнод аймгийн Даланжаргалан сумын нутагт, Улаанбаатар хотоос зүүн урагш 330 км, Чойр өртөөнөөс зүүн урагш 40 км, Олон Овоот өртөөнөөс зүүн тийш 21 км зайд байрладаг. Тус ордын нүүрсийг хагас коксжуулах зориулалттай үйлдвэрийг МАК ХХК ажиллуулж байсан. Тус үйлдвэрийн давирхайнаас 8 литр орчмыг авч ашигласан.

Тавантолгойн чулуун нүүрсний коксжуулалтын 12 литр давирхайг Өмнөговь аймгийн Баян–Овоо сумын нутагт “ЭНК” ХХК-ийн 2008 онд байгуулсан коксын үйлдвэрээс авч ашигласан болно. Тухайн үйлдвэр нь Тавантолгойн чулуун нүүрсийг коксжуулан металлургийн кокс үйлдвэрлэхийн зэрэгцээ коксын давирхай дайвараар үйлдвэрлэн худалдаалдаг болно.

2.2. Судалгааны ерөнхий аргачлал

Судалгааны ерөнхий аргачлалыг зураг харууллаа. Ажлын үндсэн зорилго нь уламжлалт бус газрын тосны түүхий эдээс гарган авсан дунд фракцийг гидроболовсруулалтанд оруулан дизель түлшний цэвэр түүхий эд гарган авах боломжийг судлах явдал байсан тул эхлээд эдгээр түүхий эдэд агуулагдаж буй дунд фракцийн агуулгыг тогтоох ажил хийгдсэн. Баян-Эрхэтийн битумт элс нь эрдэс бодис ихээр агуулсан, хатуу төлөв байдалтай түүхий эд тул түүнээс давирхай (БК) гарган авахын тулд урьдчилан дулааны задрал оруулах ажил хийгдсэн. БК, ЭК, ТК давирхайг вакуум орчинд нэрж хөнгөн, дунд фракцууд болон хүнд үлдэгдэл болгон хуваасан. Дунд фракцуудыг цаашдын судалгааны түүхий эд болгон ашигласан. Дунд фракцыг автоклав реактор (АР) ба хөдөлгөөнгүй давхаргат тасралтгүй ажиллагаат реактор (НР) ашиглан

гидроболовсруулалтад оруулсан бол хүчиллэг, азотын суурилаг нэгдлүүдийг салгасны дараах дунд фракцийг (БА ба ЭА) зөвхөн АР ашиглан гидроболовсруулалтад оруулсан. Түүхий эд болон бүтээгдэхүүний шинж чанар, химийн найрлага, бүтцийн өөрчлөлтийг хими, физикийн болон спектроскопийн аргуудаар харьцуулан судлан тогтоолоо.



12-р зураг. Судалгааны ерөнхий аргачлал.

2.3 Туршилт, судалгааны арга зүй

2.3.1 Битумт элснээс давирхай гаргах туршилт

Битумт элснээс давирхай гарган авах 2 арга байдаг бөгөөд эхний арга нь битумт элсийг органик уусгагч, эсвэл халуун усан уусмалаар хандлан цэвэр битум гарган аваад уг битумыг дараагийн шатны дулааны задаргаанд оруулан давирхай гарган авах, удаах арга нь битумт элсийг шууд дулааны задаргаа буюу пиролизд оруулан давирхай гаргах арга болно. Судалгаанд дээрх аргуудыг ашигласан.

Хандлалт: Цэвэр битум гарган авахад нийт 3.3 кг БЭ-ийг ашиглан 3 удаа хандлалт хийсэн. Хандлалтыг дараах байдлаар гүйцэтгэсэн. Үүнд: БЭ-ээс 1 кг орчмыг жигнэн авч гар аргаар бутлан 10мм-ээс доош ширхэглэлтэй болгоод 3000 мл-ийн багтаамжтай лабораторийн ган аяганд хийнэ. Ган аяганд 1500 мл дихлорметан хийж таглаад хэт авианы төхөөрөмжид байрлуулаад тасалгааны температурт 30 мин. хандлалт явуулна. Хандлалтын дараа битумын шингэн уусмалыг декантацийн аргаар хатуу элснээс нь салгана. Шүүгдсэн элс дээр дихлорметан шинээр 500 мл нэмээд хэт авианы төхөөрөмжид байрлуулаад тасалгааны температурт 30 мин. дахин хандлалт явуулна. Битумын шингэн уусмалыг декантацийн аргаар хатуу элснээс нь салгаад өмнөх ханддтай нийлүүлнэ. Үлдэгдэл элсийг 200 мл дихлорметанаар зайлаад уусмалыг нь хандад нийлүүлнэ. Вакуум ууршуулагч ашиглан нийт хандаас дихлорметаныг салгаад цэвэр битум ялган авна. Хандлагдсан элсийг хатааж жингийн алдагдлаар цэвэр битумын агуулгыг тодорхойлно.

Пиролиз: ХХТХ-ийн Багажит шинжилгээний лабораторийн (БШЛ) пиролизын төхөөрөмж дээр туршилтыг гүйцэтгэсэн. азотын хийн урсгалд, 480°C температурт 7 удаа туршилт хийж 7.0 кг орчим дээжийг халууны задралд оруулсан. Халаалтын хурд 480°C температур хүртэл 2.5°C/мин, 480°C температурт задлах хугацаа 2 цаг, азотын хийн урсгал 20мл/мин. байсан. Пиролизын туршилтыг дараах байдлаар гүйцэтгэсэн. Үүнд: Ойролцоогоор 1000 гр орчим БЭ-ийг жигнэн авч 1.6 литр багтаамжтай автоклавд хийнэ. Автоклавыг таглан боолтуудыг чангалан битүүмжлээд гаралтын хоолойг нь 2 шаттай угсраа тосгуурт холбоно. Тосгууруудыг урьдчилан жигнэсэн байна. Анхдагч тосгуурын дор усан хөргүүрийн сав байрлуулж хүйтэн усаар дүүргэнэ. Автоклавын оролтын хоолойд хийн шугам холбож азотын хийг нэвтрүүлнэ. Автоклавын

дээрээс температур хэмжигч суурилуулна. Зуухны удирдлагыг 480°C температурт тохируулаад халаалтыг эхлүүлнэ. Температур 480°C хүрсэний дараа энэ температурт 2 цаг пиролизыг явуулна. Үүний дараа зуухны халаалтыг зогсоож зуухыг буулган автоклавыг зуухнаас гаргана. Автоклавын дотоод температурыг тасалгааны температурт хүрэхэд азот хийн урсгалыг зогсоож, хоолойг салгана. Гаралтын хоолойг автоклаваас салгаад шингэн бүтээгдэхүүн бүхий тосгууруудыг жигнэнэ. Давирхай болон ус нь хоорондоо үе үүсгэн салсан байх тул тэдгээрийг тус тусд юулж аваад жигнээд гарцуудыг тогтооно. Автоклавыг задлан пиролизын хатуу үлдэгдлийг гаргаж жигнэнэ. Хатуу ба шингэн бүтээгдэхүүнүүдийн гарцуудаар хийн бүтээгдэхүүний гарцыг тооцоолно.



13-р зураг. ХХТХ-ийн БШЛ-ийн пиролизын төхөөрөмж

2.3.2 Түүхий эдийн вакуум нэрлэг

Түүхий эдийн вакуум нэрлэг гүйцэтгэхээс өмнө түүнийг усгүйжүүлэх шаардлагатай бөгөөд үүнд хэд хэдэн арга байж болдог. Энэхүү судалгаанд усыг нэрэх аргаар салгасан болно. Түүхий эдийн вакуум нэрлэгт ХХТХ-ийн БШЛ-ийн 2 төрлийн төхөөрөмжийн иж бүрдэл ашигласан. Үүнд:

1. Түүхий тос болон давирхай ихээр нэрэх зориулалттай нэрлэгийн ердийн төхөөрөмжийн иж бүрдэл. Төхөөрөмжийн хүчин чадал 300-1000 г хэмжээний

давирхай. Энэ төхөөрөмжийг судалгааны түүхий эд болох нэрлэгийн дунд фракц гарган авахад голлон ашигласан. Түүхий тос ихээр нэрэх зориулалттай нэрлэгийн төхөөрөмжийн бүрэлдэхүүн ба туслах хэрэгслэл: Нэрлэгийн колбо 2 литрийн багтаамжтай, 0.3 л багтаамжтай шилэн тосгуур колб 2 ширхэг, колбо халаагч, туузан халаагуур, усан хөргүүр, температур тохируулагч, термопар 2 ширхэг, азотын хийн баллон ба хий дамжуулах шугам, нэрлэгийн тос руу хий оруулах шилэн хоолой, нэрлэгийн тос руу термопар оруулах шилэн хоолой, хийн урсгал тохируулагч, вакуум насос, 2 литрийн багтаамжтай Бунзений колб, даралтын удирдлага. Төхөөрөмжүүдийг зурагт үзүүлсэн байдлаар угсарч давирхайг нэрэн хөнгөн, дунд фракцууд (БД, ЭД ба ТД) болон нэрлэгийн хүнд үлдэгдлийг ялган авсан. Нэрлэгийн колбонд 450 гПа даралт бүхий вакуум орчинд үүсгээд температурыг бага багаар нэмж 190°C хүргээд 190°C температурт 30 минут барьж хөнгөн фракцыг ялган авсан. Хөнгөн фракцийг нэрэгдэж дууссаны дараа даралтыг өсгөн 1024 гПа хүргээд хөнгөн фракц бүхий тосгуурыг багажаас салган дунд фракцийг цуглуулах тосгуур холбоно. Үүний дараа даралтыг 20 гПа болгож нэрлэгийг дахин эхлүүлэн температурыг бага багаар өсгөж 210°C болгож 210°C температурт 30 минут бариад дунд фракцыг ялган авсан. Үлдсэн давирхай буюу хүнд үлдэгдлийг 100°C температур хүртэл хөргөсний дараа нэрлэгийн колбоноос гоожуулах байдлаар салган авна. Нэрлэг хийх явцад колбоны дээрээс нарийн хоолойгоор хийн азот урсган түүхий эдийн доороос үлээлгэн өгнө. Энэ хийн бөмбөлөг нь нэрэгдэж буй тосны дулаан дамжуулалтыг сайжруулах, халуун задралаас сэргийлэх нөхцлүүдийг бүрдүүлсэн.



14-р зураг. Түүхий тос вакуум орчинд нэрэх төхөөрөмж

2. Түүхий тос багаар нэрэх автомат төхөөрөмжийн иж бүрдэл. Энэ нь шилэн хоолойт зуух, вакуум насос, даралт хянах удирдлагаас бүрдэнэ. Төхөөрөмжийн хүчин чадал 8-15 г хэмжээний давирхай. Энэ төхөөрөмжийг судалгааны түүхий эдийн боловсруулалтын бүтээгдэхүүнийг цэвэрлэх, түүний найрлагыг тогтооход голлон ашигласан. Түүхий тос багаар нэрэх автомат төхөөрөмжийн үндсэн хэсэг нь Япон улсын SIBATA брэндийн GTO-350RG загварын шилэн хоолойт зуух болно. Төхөөрөмжийг ашиглан түүхий эдийн боловсруулалтын бүтээгдэхүүнийг бага хэмжээгээр нэрж хөнгөн, дунд, хүнд фракцууд ялган авсан. Нэрлэгийн даралт ба температур нь давирхай ихээр нэрэх төхөөрөмжийн үзүүлэлтүүдтэй ижил болно. төхөөрөмжийг ажиллуулах Стандарт ажлын зааврыг (CA3) тайланд хавсаргасан болно.



15-р зураг. Түүхий тос бага хэмжээгээр нэрэх автомат төхөөрөмж

2.3.3 Давирхайн дунд фракцаас хүчиллэг болон суурилаг нэгдлүүдийг салгах

БД ба ЭД дээжийн хүчиллэг болон суурилаг нэгдлүүдийг доорх аргачлалаар салгасан:

- Түүхий эдийн дээжээс 40.0 гр орчмыг авч 100 мл гександ хийж уусгаад хуваагч юүлүүрэнд хийнэ. Үүн дээр 10% NaOH-ийн уусмал 100 мл-ийг хийж хольцийг сэгсрэн хандлалт явуулна. Юүлүүр дэхь шингэн фазуудыг хоёр хэсэг болж саласны дараа доор нь ялгарсан шүлтийн уусмалаа ялган авна. Энэ дарааллаар натрийн шүлтийн хандлалтыг 3-5 удаа хийсний дараа тус бүр нь 100

мл хэмжээтэй нэрмэл усаар гексаны уусмалыг 3 удаа угааж шүлтийн үлдэгдлээс цэвэрлэнэ. Натрийн шүлтийн уусмалыг 10% H_2SO_4 уусмалаар үйлчлэн хүчиллэг нэгдлүүдийг ялгасан бөгөөд ийнхүү ялгарсан нэгдлүүдийг диэтилийн эфирээр хандалж авна. Натрийн шүлтийн хандлалтыг ЭД дээжид 5 удаа харин БД дээжид 3 удаа хийсэн ба энэ нь тухай дээжүүдэд агуулагдах хүчиллэг нэгдлүүдийн агуулгатай холбоотой байсан. Хандлагдсан уусмалд үлдсэн усыг бүрэн салгахын тулд уусмал дээр усгүйжүүлсэн Na_2SO_4 нэмж өгөн усыг талст гидрат хэлбэрт оруулан ялгаж авсан.

- Усгүйжүүлсэн дээжээ хавтгай ёроолтой бөөрөнхий колбонд хийсэний дараа дээр нь $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нэмсэн. Хольцийг халаан хутгагч төхөөрөмж дээр тавьж 60°C -ын температурт 100 эрг/мин эргэлтийн хурдаар 120 минутын турш хатуу фазын хандлалтыг явуулсан. Дээж ба зэсийн хлоридын талст гидратын жингийн харьцаагаар 10:1 байв. Азотын суурилаг нэгдлүүд нь тунадас байдлаар шингэн фазын ёроолд хуримтлагдсан ба түүнийг ердийн декантацийн аргаар шингэн фазаас салгасан. Хүчиллэг нэгдлүүд болон азотын суурилаг нэгдлүүдээс цэвэрлэгдсэн дунд фракцуудыг (ЭА, БА) вакуумд дахин нэрж түүнд үлдсэн комплекс нэгдлүүдээс салгасан. Энэхүү арга нь азотын суурилаг нэгдэлүүд зэсийн хлоридын талст гидраттай комплекс нэгдэл үүсгэдэгт үндэслэдэг. Азотын суурилаг нэгдэлүүд нь электрон донор тул электрон акцептор болох металлын ионтой бат бөх сигма холбоо үүсгэдэг.



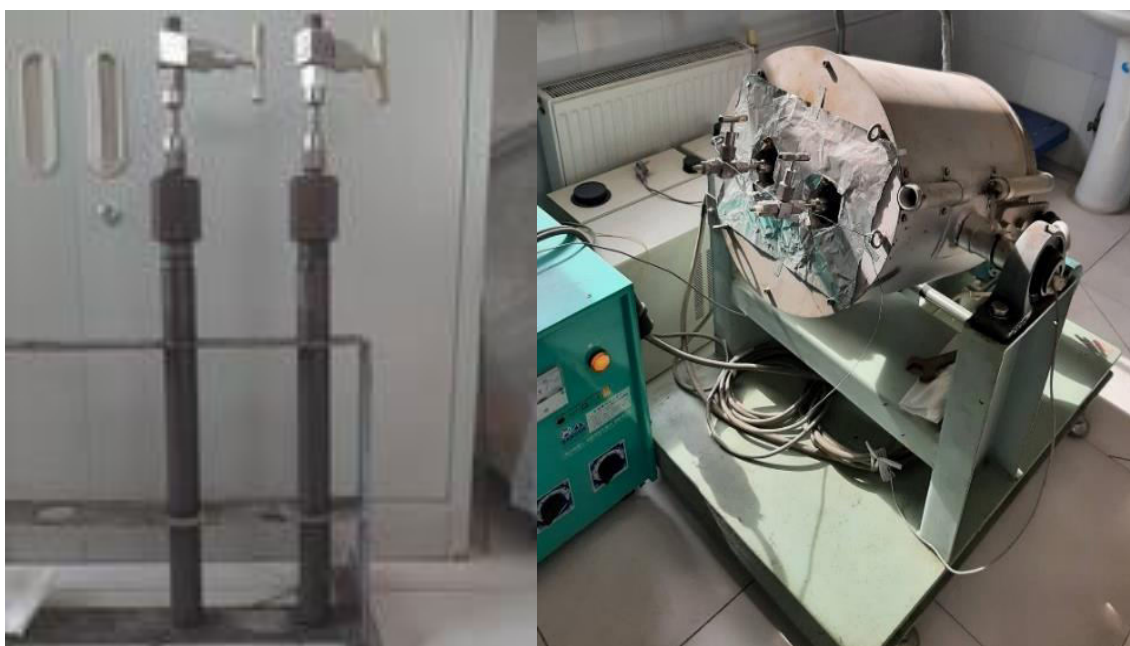
16-р зураг. А. Шүлтийн хандлалт. Б. зэсийн хлоридын талст гидратын хандлалт

2.3.4 Давирхайн дунд фракцийн гидроболовсруулалт

Түүхий эдийн дунд фракцийн гидроболовсруулалтын туршилтыг автоклав реактор (АР) болон хөдөлгөөнгүй давхаргат реактортай (НР) тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмж ашиглан гүйцэтгэсэн. АР нь түүхий эдийн урвалын идэвхийг судлах эхний шатанд голлон хэрэглэгддэг төхөөрөмж бол НР тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмж нь туршилтын нөхцлүүдийг үйлдвэрийн процессын нөхцлүүдтэй ойртуулах боломж бүрдүүлдэг давуу талтай тул химийн боловсруулалтын шинэ технологийг үйлдвэрлэлд нэвтрүүлэх дамжлага гэж үзэж болно. АР төхөөрөмжөөр голлон 0.5-6.0 цаг хүртэлх хугацаатай туршилтыг гүйцэтгэдэг бол НР төхөөрөмжөөр туршилтын хугацааг тасралтгүйгээр хэдэн долоо хоногоор үргэлжлүүлэх боломжтой. Төслийн хүрээнд тосны түүхий эдийг устөрөгчжүүлэх зориулалт бүхий НР-ыг ХХТХ-ийн БШЛ-д зохион бүтээж, угсарч суурилуулан ашигласан болно. Судалгааны үр дүнд бий болсон энэхүү төхөөрөмж нь манай улсад төрөл бүрийнт тосны түүхий эд, тэдгээрийн фракцууд, ялангуяа уламжлалт болон уламжлалт бус газрын тосыг устөрөгчийн даралтан дор боловсруулах тасралтгүй ажиллагаат туршилтын анхны төхөөрөмж юм.

2.3.4.1 Автоклав ашиглан гүйцэтгэсэн гидроболовсруулалтын туршилт

Гидроболовсруулалтад ХХТХ-ийн БШЛ-ийн 50 мл багтаамжтай автоклав реактор (АР) 2 ширхэг, худалдааны катализатор $NiMo/Al_2O_3$ (Ni 3%, Mo 15%) ашигласан. Катализаторын гадаргуугийн талбай 150-220 м². АР төхөөрөмж болон сэгсрэгч зуухыг 17-р зурагт харууллаа.



17-р зураг. Гидроболовсруулалтын автоклав ба сэгсрэгч зуух

Туршилтанд ашигласан автоклавын урт- 34.5 см, гадаад диаметр- 28 мм, дотоод диаметр-13мм, техникийн үзүүлэлт нь:

- Дээд даралт 30 МПа
- Дээд температур 500°C
- Эзлэхүүн 50 мл
- Гангын марк SUS316

Давирхайн дунд фракц болон азотот нэгдлийг ялгасаны дараах дунд фракцуудыг гидроболовсруулалтын туршилтанд оруулсан. Туршилтыг гүйцэтгэхийн тулд автоклавыг жин дээр байрлуулан 5 г дээж хийсэний дараа тусгай суурьт бэхлэнэ. Дараа нь автоклавд урьдчилан хүхэржүүлсэн катализатор 0.2 г, элемент хүхэр 0.02 г мөн хольцыг хутгах зориулалттай ган бөмбөлөг 5 ширхэг хийнэ. Автоклавыг таглаад, түүний таганд байрлуулсан хий дамжуулах ган хоолойгоор 5 МПа даралтаар H_2 -ыг 3 удаа шахаж автоклав доторх агаарыг түрэн гаргаж устөрөгчөөр дүүргэнэ. Автоклав нь устөрөгчийн даралтаа алдахгүй битүүмжлэлтэй байгааг нь устөрөгчийн детектор багажаар шалгана. Үүний дараа 350°C-ын температур хүртэл урьдчилан халаасан хэвтээ сэгсрэгч зууханд автоклавуудыг шургуулан байрлуулж, сугарч унахааргүйгээр ган утасаар бэхлээд 2 ба 4 цаг гидроболовсруулалтын туршилт гүйцэтгэнэ.

Гидроболовсруулалтын туршилтын хугацаа дуусмагц зуухны сэгсрэгч хөдөлгөөнийг зогсоогоод автоклаваа зуухнаас гаргаж тасалгааны температур хүртэл хөргөнө. Дараа нь автоклаваа сорох шүүгээн дор суурилуулаад түүний таг дээр байрлах хавхлагыг аажмаар нээх байдлаар устөрөгч болон задралын хийн бүтээгдэхүүнийг гаргана. Хийн бүтээгдэхүүнийг зориулалтын уутанд соруулан авч түүний эзлэхүүнийг хэмжиж найрлагыг шинжлэх боломжтой. Задралын хийн бүтээгдэхүүнийг гаргасаны дараа автоклавыг үндсэн суурьт бэхлээд тагийг бүрэн нээнэ. Урвалын нийт бүтээгдэхүүнийг автоклаваас гаргахдаа вакуум насост холбосон 0.45 мкм хэмжээтэй шүүлтүүрт шууд юүлэх ба энэ аргаар шингэн бүтээгдэхүүнээс катализатор болон урвалын хатуу бүтээгдэхүүнийг ялгаж салгана. Шингэн бүтээгдэхүүнийг шүүж ялгах төхөөрөмжийг 18-р зурагт харууллаа.



18-р зураг. Шингэн бүтээгдэхүүнийг шүүж салгах

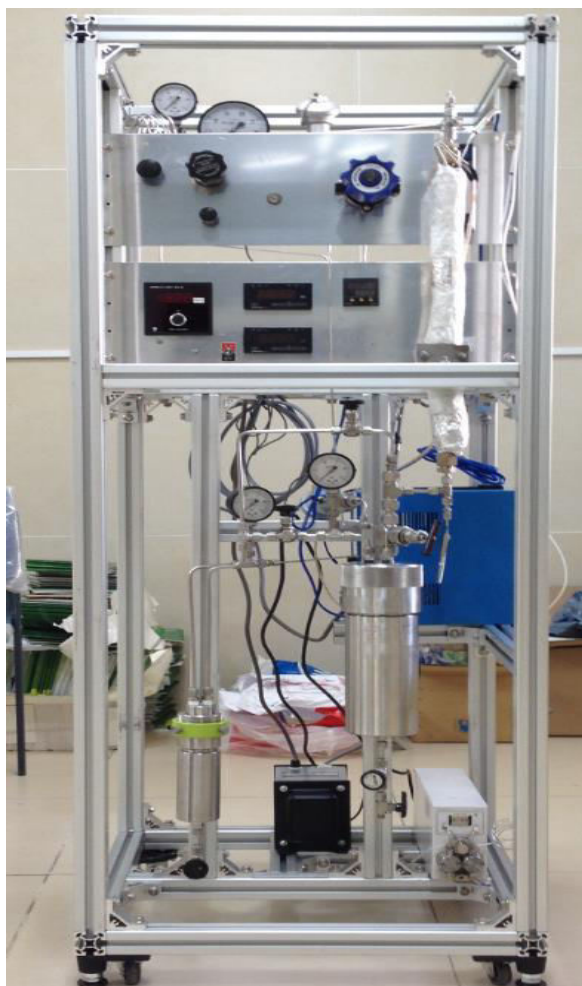
Гидроболовсруулалтын шингэн бүтээгдэхүүний гарц нь ойролцоогоор 70% байсан. Автоклавыг эхлээд толуолоор дараа нь ацетоноор хэд хэдэн удаа зайлсаны дараа нь угаалгын нунтаг ашиглан усаар угааж дотоод бохирдлоос нь бүрэн цэвэрлэнэ. Автоклавын дотор ханын цэвэрлэгдсэн байдлыг гар чийдэн ашиглан гэрэлтүүлж шалгана. Автоклавын жижиг хэсгүүдийг мөн толуолоор цэвэрлэсэний дараа ацетонд хийн хэт авианы төхөөрөмжөөр цэвэрлэнэ. Автоклав болон түүний нийт жижиг эд ангиудыг хатаах шүүгээнд 100°C температурт 2 цаг хатаана. Гидроболовсруулалтын бүх туршилтуудыг ижил нөхцөлд, ижил төхөөрөмж болон урвалж, катализатор ашиглан хийсэн.

2.3.4.2 Хөдөлгөөнгүй давхаргат реактораар гүйцэтгэсэн гидроболовсруулалтын туршилт

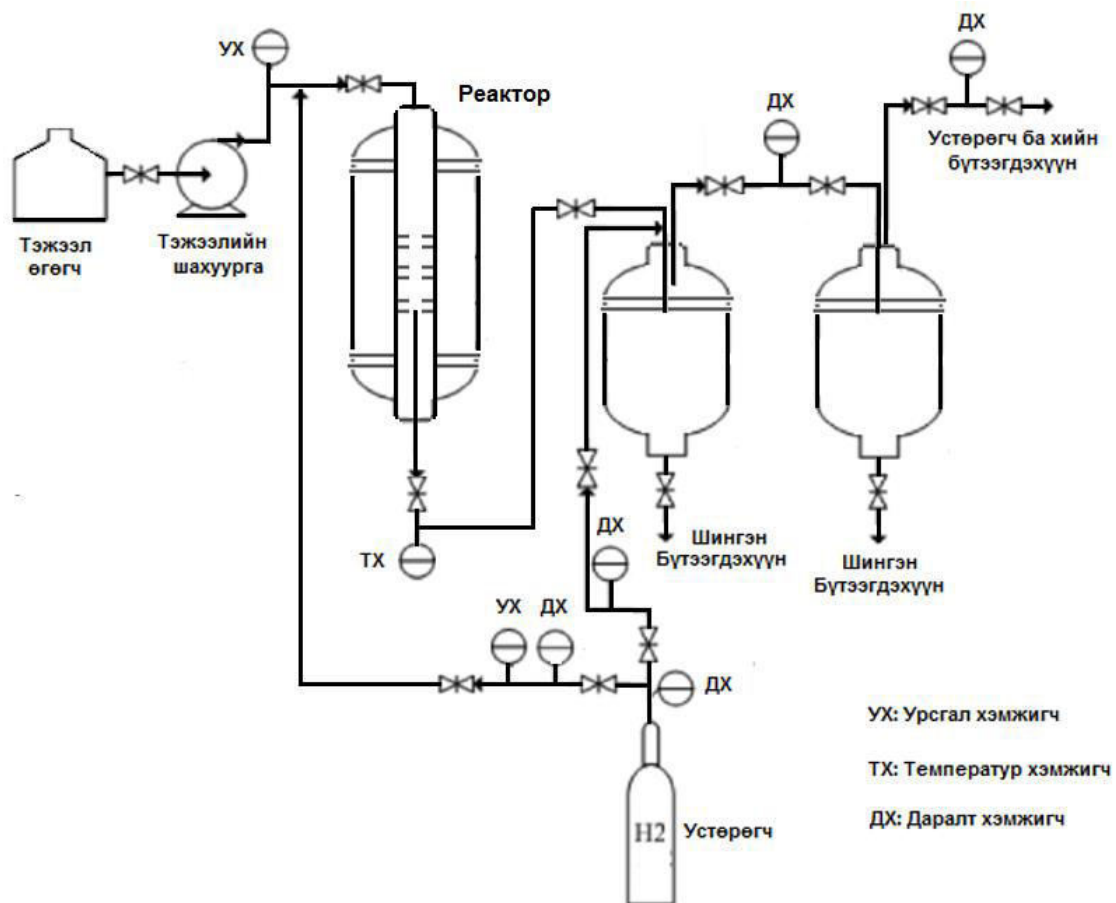
Туршилтанд ашигласан НР төхөөрөмжийг 19 дугаар зурагт харууллаа. Төхөөрөмж нь дараах үндсэн эд ангиудаас бүрдэж байна. Үүнд:

- Хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор, дээд температур 450°C, дээд даралт 10МПа
- Реакторын гадаргуун туузан халаагуур
- Реакторын дотоод температурыг хэмжигч термомпар
- Реакторын ханын температурыг хэмжигч термомпар
- Реакторын дотоод температурыг тохируулагч
- Реакторын ханын температурыг хэмжигч

- Бүтээгдэхүүний анхдагч тосгуур 1.5л
- Бүтээгдэхүүний хоёрдогч тосгуур 0.2л
- Реакторын оролтын даралт заагч манометр
- Реакторын гаралтын даралт заагч манометр
- Реакторын даралтыг тэнцвэржүүлэх хаалт
- Буцах даралтын хавхлаг
- Устөрөгч хий оруулах хавхлаг
- Устөрөгчийн урсгал тохируулагч
- Устөрөгчийн урсгал хэмжигч
- Гаралтын хийн урсгал хэмжигч
- Устөрөгчийн оролтын даралт заагч манометр
- Аюулгүйн даралт бууруулагч
- Цахилгааны унтраалга
- Өндөр даралтын тэжээлийн насос, хүчин чадал 0.1-10 мл/мин.



19-р зураг. Гидроболовсруулалтын тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмж



20-р зураг. Гидроболовсруулалтын тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмж схем

Туршилтын ерөнхий аргачлал:

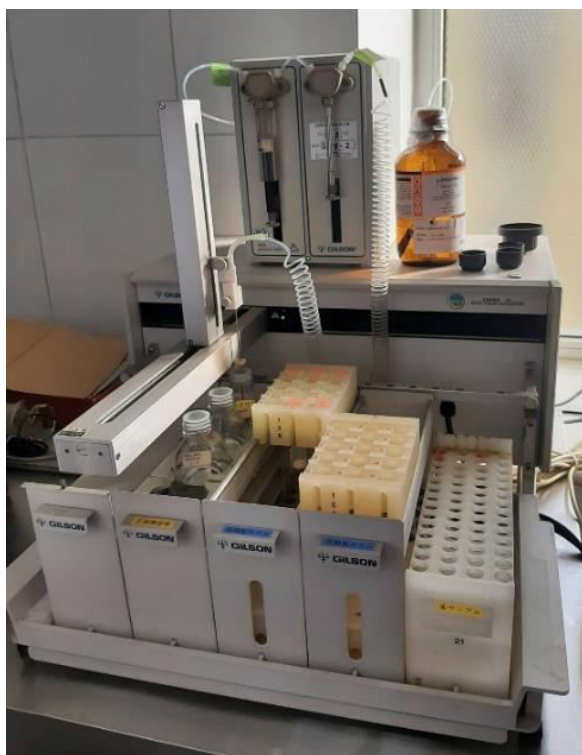
- Реакторыг катализатораар дүүргэх
- Реакторыг төхөөрөмжид холбох
- Төхөөрөмжийн битүүмжлэлийг шалгах
- Төхөөрөмжид устөрөгч нэвтрүүлэн даралт ба урсгалын хурдыг нь тогтворжуулах
- Катализаторыг хүхэржүүлэх зориулалттай урьдчилсан тэжээл реакторт насосаар шахах
- Реакторын халаалтыг катализатор хүхэржүүлэх программын дагуу гүйцэтгэх
- Устөрөгчжүүлэх горимын дагуу реакторт үндсэн тэжээл шахан гидроболовсруулалтыг явуулах
- Бүтээгдэхүүн хоорондын дээж авах /туршилтын дээж болон нөхцлүүд солигдох бүрд/

- Бүтээгдэхүүний дээж авах /туршилтын дээж болон нөхцлүүд солигдох бүрд/
- Бүтээгдэхүүний дээжийг азот хийгээр үлээлгэн хийн хольцуудыг зайлуулах
- Туршилтыг дуусган реакторын температурыг бууруулах
- Устөрөгчийн оролтыг хаах
- Төхөөрөмжийн дотоод даралтыг бууруулах
- Цахилгаан удирдлагын төхөөрөмжүүдийг унтраах

2.4 Шинжилгээний арга зүй

2.4.1 Хатуу фазын хандлалт

Дунд фракц, хүчиллэг болон суурилаг нэгдлүүдийг салгасан дунд фракц, автоклаваар болон тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмжөөр гидроболовсруулалт хийсэн дунд фракц буюу 4 төрлийн дээжийг ХХТХ-ийн БШЛ-ийн GILSON ASPEC XL загварын хатуу фазын хандлалтын төхөөрөмж ашиглан алифатик, ароматик, туйлт /гетероатомт нэгдлүүдээр тус тусад нь ялган авсан.



21-р зураг. Хатуу фазын хандлалтын төхөөрөмж.

Автомат төхөөрөмж нь компьютерт суурилуулсан программын удирдлагаар дээжнээс тодорхой хэмжээтэй сорон авч 3 шаттайгаар хандлалтыг

явуулна. Шингээгч материалаар ашигласан хөнгөнцагааны оксидыг хэрэглэхийн өмнө 400°C температурт 2 цаг шатааж идэвхжүүлсэн. Хандлалтын нөхцөл:

- Дээжийн эзлэхүүн 0.2 мл
- Шингээгчийн жин 4.0 г.
- Экстракт 1: Гексан 8 мл (Алифатик нэгдлүүд)
- Экстракт 2: Дихлорметан 8 мл (Ароматик нэгдлүүд)
- Экстракт 3: Дихлорметан:Метанол 1:1 хольц 8 мл (Туйлт /гетероатомт нэгдлүүд)

Автомат хандлалтын дараа ялгасан хандаас тус бүр 1 мл-ийг нарийн хэмжүүрт тариураар соруулан авч хийн хроматограф болон НУТС-ийн шинжилгээнд ашигласан ба үлдсэн хандаас уусгагчийг ууршуулан салгах ажиллагаа нь татах шүүгээн дор, тасалгааны температурт 4 хүртэл хоног үргэлжилсэн. Үүний дараа жингийн аргаар алифатик, ароматик, туйлт нэгдлүүдийн агуулгыг тодорхойлсон. Мөн эдгээр хандын ХХ-ийн шинжилгээгээр гарган авсан хроматограмын талбайг хооронд харьцуулах аргаар тэдгээрийн агуулгын өсөлт ба бууралтыг тооцоолсон. Үүний тулд тодорхой дээжийн алифатик, ароматик, туйлт нэгдлүүдийн хроматограмын талбайн нийлбэрийг 100% гэж үзээд, тухайн нэгдлүүдийн харьцангуй агуулгуудыг олох арга ашигласан.

2.4.2 Нил улаан туяаны спектрийн шинжилгээ

ХХТХ-ийн БШЛ-ийн Alpha II Bruker загварын Нил улаан туяаны спекрометр (НУТС) багажны тусламжтайгаар 4000-400 см^{-1} долгионы мужид эх дээж болон гидроболовсруулалтаас гарсан бүтээгдэхүүнүүдэд шинжилгээг хийж үр дүнг боловсруулсан.



22-р зураг. Нил улаан туяаны спектрометр, Alpha II Bruker

Багаж нь KBr ашиглалгүйгээр шингэн ба хатуу төлөв байдалтай дээжийг шууд шинжлэх боломжтой төхөөрөмж юм. Бодисыг нил улаан туяагаар үйлчлэхэд уг бодис нь өөрийн бүтцэд онцлог долгионы урттай цацрагуудыг шингээж бусад цацрагийг нэвтрүүлдэг. Энэхүү шингээсэн болон нэвтэрсэн цацрагууд нь спектр байдлаар дүрслэгдэх ба зөвхөн тухайн бодисын төрөл болон түүнд агуулагдах функциональ бүлгийг тодорхойлдог. Цацрагийн шингээлтийн эрчим нь тухайн бодисд агуулагдах атом ба функциональ бүлгийн агуулгатай шууд хамааралтай.

2.4.3 Хийн хроматографийн шинжилгээ

Түүхий эд болон бүтээгдэхүүний химийн бүрэлдэхүүн хэсгүүдийн шинжилгээг гүйцэтгэхдээ эхлээд ХХ/МС (Хийн хроматограф-масс спектрометр) багажаар химийн нэгдлүүдээ тодорхойлох, дараа нь эдгээр нэгдлүүдийн агуулгыг ХХ/ДИД (Дөлийн ионжуулалтын детектортой хийн хроматограф) багажаар гарган авсан хроматограмын талбайгаар тооцоолох аргыг ашигласан. Зарим шинжилгээнд гадаад болон дотоод стандарт бодисууд ашигласан. Багажийн ажиллагааг ТРН буюу газрын тосны нийт нүүрс-устөрөгчийн стандарт хольц бодис ашиглан шалгасан.



23-р зураг. Хийн хроматограф GC/MS Thermo Scientific TSQ 8000/Trace 1310 GC.

ХХТХ-ийн БШЛ-ийн Хийн хроматограф-масс спектрометр: Хийн хроматографийн загвар Thermo Scientific-Trace 1310 GC USA, масс спектрометрын загвар TSQ8000-triple Quadrupole, USA. Багаж нь хийн хроматограф-масс спектрометр, вакуум насос, баллонтой гели хий, 99.999% цэвэршилтэй, тог баригч, компьютерын иж бүрдлээс бүрдэнэ. Шинжилгээний нөхцөл:

- Хялгасан багана TR5-MS 60 м, дотоод диаметр 0.25мм, хальсны зузаан 0.25мм,
- Зөөгч хий гели 1.5 мл/мин урсгалын хурдтай,
- Дээж оруулагчийн температур 250 °C
- Дээжийн хэмжээ 1 мкл
- Хуваах горим 1:30
- Шилжүүлэх хоолойн температур 250°C
- Ион бүртгэх хязгаар 40-550 аму,
- Зуухны температурын программ: Анхны температур 50°C, 1 минутын турш барьж дараа нь 8°C/мин-д 300°C хүртэл өсгөж температурыг 15 минут барина. Нийт хугацаа 47.25 минут.

ХХТХ-ийн БШЛ-ийн GC/FID 7890A загварын хийн хроматографийн багаж Agilent Technologies, USA ашиглан эх дээж болон гарган авсан бүтээгдэхүүнүүдэд бүрэлдэхүүн хэсгүүдийн найрлагын шинжилгээ хийсэн. Багаж

нь хийх хроматограф, агаарын компрессор, азотын генератор, устөрөгчийн генератор, тог баригч, компьютерын иж бүрдлээс бүрдэнэ.



24-р зураг. Хийн хроматограф GC/FID, Agilent 7890A.

Бүрэлдэхүүн хэсгүүдийн хэмжээг нарийн тодорхойлох зорилгоор ХХ/МС болон ХХ/ДИД-д ашигласан аргууд нь ижил программд тулгуурласан ба шинжилгээний нөхцлүүд нь дараах үзүүлэлтүүдтэй байсан. Үүнд:

- Хялгасан багана DB-5 Agilent: урт 60м, дотоод диаметр 0.25мм, хальсны зузаан 0.25мкм.
- Дээж оруулагчийн температур 250°C
- Дээжийн хэмжээ 1 мкл
- Хуваах горим 1:30
- Зөөгч хий азот 1.5 мл/мин.
- Зуухны температурын программ: Анхны температур 50°C, 1 минутын турш барьж дараа нь 8°C/мин-д 300°C хүртэл өсгөж температурыг 15 минут барина. Нийт хугацаа 47.25 минут.

2.4.4 Элементийн шинжилгээ

Элементийн шинжилгээг АМГТГ-ын Уул уурхай, газрын тосны төв лабораторийн ЕА3000 загварын багаж болон ХХТХ-ийн БШЛ-ийн FlashSmart Thermoscientific загварын багажаар тус тус гүйцэтгэсэн. Багаж нь Элементийн анализатор, 99.999% цэвэршилтэй гели хий, 99.999% цэвэршилтэй хүчилтөрөгч

хий, саяны нарийвчлалтай микро жин, тог баригч, компьютерын иж бүрдлээс бүрдэнэ. Хатуу ба шингэн төлөвтэй дээжүүд шинжлэх боломжтой.



25-р зураг. Элементийн анализатор Thermo Scientific FlashSmart, Elemental analyzer CHNS/O

Багажийн ажиллагааны зарчим: Өндөр температурт дээжийг шатаахад үүссэн хийн төлөвтэй нэгдлүүд хроматографийн баганаар салгагдана. Эдгээр хий TCD детекторт дараалан мэдрэгдэх ба энэ мэдээлэл багажтай холбоотой компьютерын программаар боловсруулагдан элемент тус бүрийн агуулгыг илэрхийлдэг.

ГУРАВДУГААР БҮЛЭГ. ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

3.1 Баян-Эрхэтийн битумт элсний хандлалт ба пиролизын үр дүн

Битумт элснээс уламжлалт бус газрын тос гарган авах үндсэн 2 арга байдаг. Эхний арга нь битумт элсийг хандлан цэвэр битум гарган аваад уг битумыг дараагийн шатны дулааны задаргаанд оруулан газрын тосны бүтээгдэхүүн гарган авах, удаах арга нь битумт элсийг шууд дулааны задаргаанд оруулан газрын тосны бүтээгдэхүүн гарган авах болно. Битумт элсэнд агуулагдах цэвэр битумын гарцийг тодорхойлоход эхний аргыг хэрэглэсэн бол удаах аргыг уламжлалт бус тос гарган авахад ашигласан болно.

3.1.1 Битумт элсний хандлалт

БЭ-ийн нийт 3.33 кг дээжийг дихлорметанаар 3 удаа хандлан 0.525 кг орчим битум цэвэрээр гаргасан. Цэвэр битумын агуулгыг жингийн алдагдлаар тооцож гаргахад 15.78% байгаа нь уг ордын хувьд харьцангуй өндөр үзүүлэлт юм [49, 50]. Хандлагдсан битум нь ердийн нөхцөлд хатуу төлөв байдалтай бөгөөд зам барилгын холбогч материал болон бусад чиглэлээр ашиглах туршилтанд тохиромжтой.

3.1.2 Битумт элсний пиролиз

ХХТХ-ийн БШЛ-ийн пиролизын төхөөрөмжөөр 7 удаагийн туршилтаар нийт 7,054.85 гр БЭ-ийн дээжийг 480°C температурт задлан давирхай гарган авсан. Туршилтын үр дүнг хүснэгтээр харууллаа.

2-р хүснэгт

БЭ-ний нийт жинд тооцсон бүтээгдэхүүний гарц

	Туршилт							Нийл- бэр	Дундач гарц, %
	1	2	3	4	5	6	7		
Дээж гр	1005.26	1000.25	1011.02	1012	1024.24	1000.45	1001.63	7054.85	100.00
Шингэн бүтээгдэхүүн	106.32	101.54	101.25	101.41	103.22	103.56	102.47	719.77	10.20
Хатуу үлдэгдэл	872.23	874.24	882.65	883.27	892.71	872.58	875.05	6152.73	87.21
Хий + алдагдал	26.71	24.47	27.12	27.32	28.31	24.31	24.11	182.35	2.58

БЭ-ний битумын жинд тооцсон бүтээгдэхүүний гарц

Битум		Давирхай	Пирогенетик Ус	Нүүрсжсэн үлдэгдэл*	Хий + алдагдал*
гр	1113.26	697.04	22.73	211.14	182.35
%	100.00	62.61	2.04	18.97	16.38

*-Нүүрсжсэн үлдэгдэл, хий болон алдагдлыг битумын агуулгад тулгуурлан тооцоолсон.

Туршилтын бүтээгдэхүүнүүдийн гарцуудыг битумын агуулгад тулгуурлан тооцоолсон дүнгээс үзвэл давирхайн гарц 62.6%, нүүрсжсэн хатуу үлдэгдлийн гарц 18.97% болно. Задралаар үүссэн уур хийн хольцыг азотоор түрэн пиролизын халуун реактораас гаргах нь анхдагч давирхайг цаашид задрах, хийн болон хатуу бүтээгдэхүүнд хувирах боломжийг нь хязгаарласан давуу талтай байсан.

3.2 Түүхий эдийн физик, химийн шинж чанар болон найрлага**3.2.1 Түүхий эдийн физик, химийн шинж чанар**

Судалгааны түүхий эд болох Элдэвийн хүрэн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхай (ЭК), Тавантолгойн чулуун нүүрсний коксжуулалтын давирхай (ЧК), Тамсагбулагийн газрын тосны атмосферийн нэрлэгийн үлдэгдлийн крекингийн бүтээгдэхүүний (ТК) физик, химийн шинж чанаруудыг чулуун нүүрсний давирхайд тавигддаг стандартын (MNS 6069:2010) үзүүлэлтүүдтэй харьцуулан дор харуулав. Баян-Эрхэтийн битумт элсний (БЭ) хувьд түүний пиролизын задралын давирхайн (БК) үзүүлэлтүүдийг энэхүү хүснэгтэнд оруулсан байгаа.

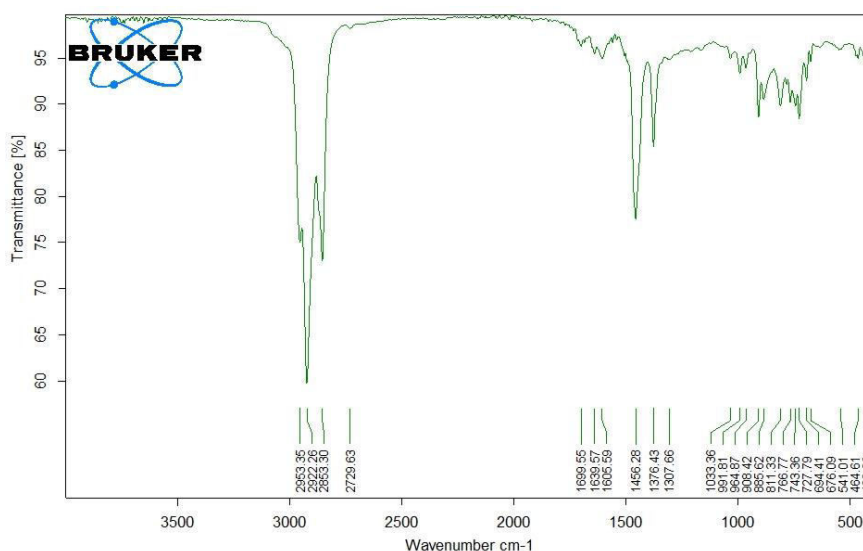
Судалгааны түүхий эдийн физик, химийн шинж чанар

Үзүүлэлт	MNS 6069:2010	Баян-Эрхэтийн битумт элсний пиролизын давирхай*	Элдэвийн хүрэн нүүрсний хагас коксын давирхай	Тавантолгойн чулуун нүүрсний давирхай
		БК	ЭК	ЧК
Гадаад байдал	-	Хар хүрэн өнгөтэй, шингэн	Хар өнгөтэй, өтгөн зууралдамтгай	Хар өнгөтэй, өтгөн зууралдамтгай
Усны агуулга, % ихгүй	4.0	2.16	2.36	13.79
Нягт, 20°C -д, г/см ³ , ихгүй	1.22	0.86	1.01	1.08
Толуолд уусдаггүй бодисын хэмжээ,%, ихгүй	13	0.57	1.21	3.64

Үнслэг, % ихгүй	0.2	0.22	0.07	0.16
-----------------	-----	------	------	------

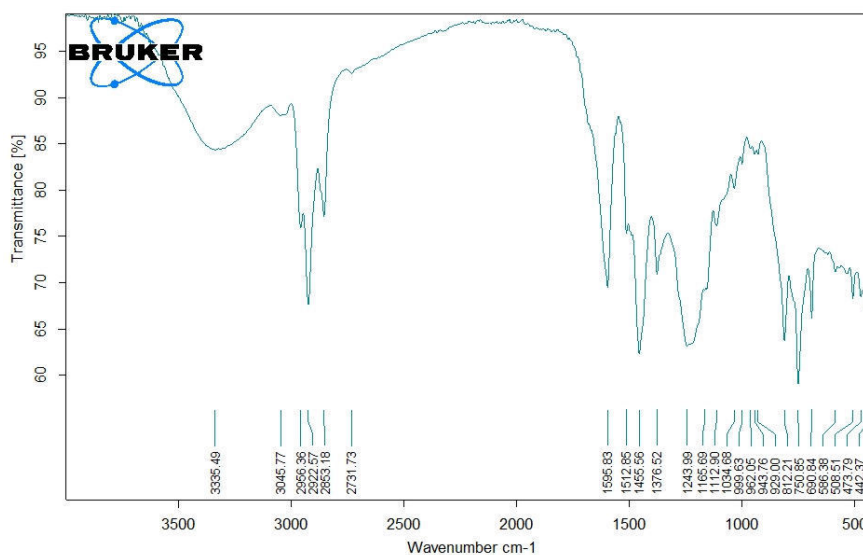
*: ХХТХ-нд гаргасан давирхай

Түүхий эдийн физик, химийн шинж чанарыг харьцуулан үзвэл БК ба ЭК нь харьцангуй хөнгөн чанартай, нэрлэгийн дунд фракцийн гарц өндөр байх магадлалтай байгаа бол ЧК нь хүнд түүхий эдэд хамруулж болохоор үзүүлэлтүүдтэй байна. БК, ЭК, ЧК, ТК дээжүүдийн НУТС спектрийг дугаар зурагт харуулав.



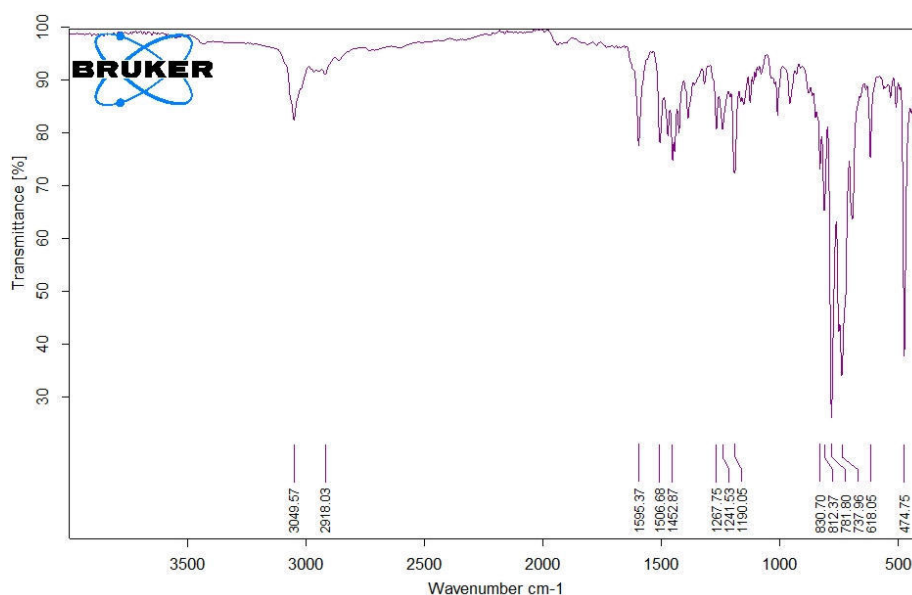
26-р зураг. Баян-Эрхэт битумын пиролизийн давирхайн (БК) НУТС.

БК-н НУТС-ээс харахад $2853, 2922, 2953 \text{ cm}^{-1}$ шингээлтийн мужуудад алканы эгнээний $-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$ бүлгүүдийн валентын хэлбэлзэл, $1456, 1376 \text{ cm}^{-1}$ мужид $-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$ симметр деформацийн хэлбэлзэл, $743, 885 \text{ cm}^{-1}$ мужуудад ароматик $\text{C}-\text{H}$ деформацийн хэлбэлзэл тус тус илэрч байна. Спектрт гидроксил болон амин бүлгийн шингээлт маш сул байна. 27-р зурагт Элдэвийн ордын нүүрсний давирхайн НУТС-ыг үзүүлэв.



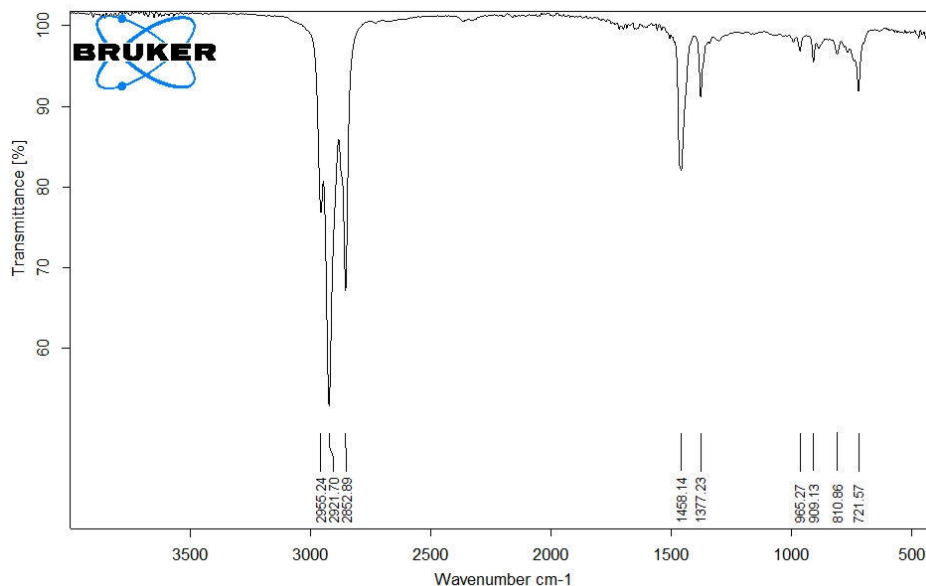
27-р зураг. Элдэвийн ордын нүүрсний давирхайн (ЭК) НУТС.

Элдэвийн ордын нүүрсний давирхайн спектрээс харахад 2853, 2922, 2956 cm^{-1} шингээлтийн мужуудад алканы эгнээний CH_2 , CH_3 бүлгүүдийн валентын хэлбэлзэл, 1456, 1376 cm^{-1} мужид $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ симметр деформацийн хэлбэлзэл, 1243 cm^{-1} мужид $\text{C}-\text{O}$ деформацийн хэлбэлзэл, 750, 690, 812 cm^{-1} мужуудад ароматик $\text{C}-\text{H}$ деформацийн хэлбэлзэл, 3045 cm^{-1} мужуудад ароматик $\text{C}-\text{H}$ валентын хэлбэлзэл, 3400-3200 (3335) cm^{-1} мужид $-\text{NH}$ ба $-\text{OH}$ бүлгийн деформацийн хэлбэлзэл тус тус илэрч байна. ЭК нь БК-тай харьцуулбал илүү хэмжээний азот, хүчилтөрөгчид нэгдлүүд агуулж байж



болохыг НУТС-ийн шинжилгээ баталж байна.

28-р зураг. Тавантолгойн чулуун нүүрсний коксжуулалтын давирхай (ЧК) НУТС.



29-р зураг. Тамсагбулагийн газрын тосны атмосферийн нэрлэгийн үлдэгдлийн крекингийн бүтээгдэхүүний (ТК) НУТС.

ЧК дээжийн НУТС-т ароматик нэгдлүүдийн шингээлтүүд хамгийн тодоор илэрсэн байгаа бол ТК дээжийн НУТС-т зөвхөн алифатик нэгдлүүдийн шингээлтүүд илэрсэн байна гэж үзэж болохоор байна.

3.2.2 Түүхий эдийн нэрлэгийн фракцуудын гарц болон дунд фракцийн физик-химийн үзүүлэлт

Түүхий эдийн нэрлэгийн фракцуудын гарцыг 5-р хүснэгтэд үзүүлэв.

5-р хүснэгт

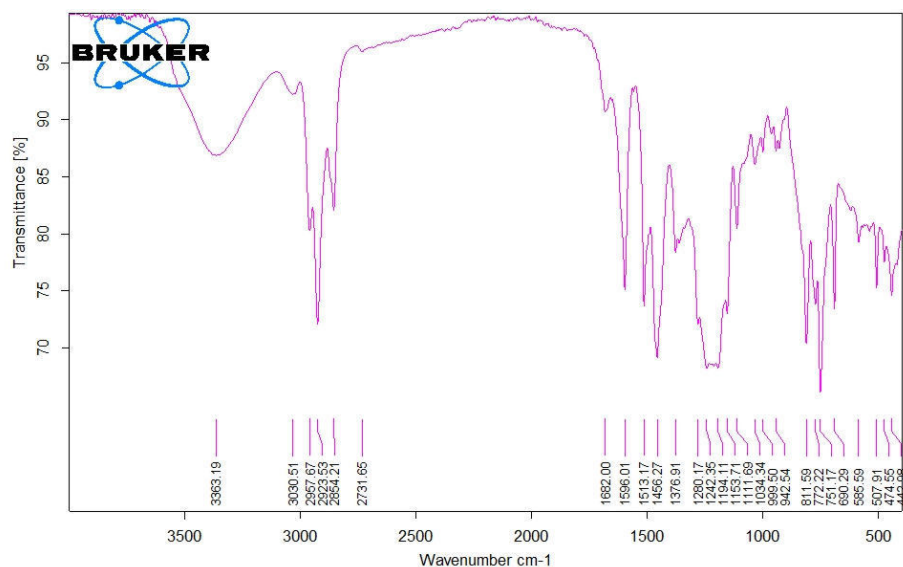
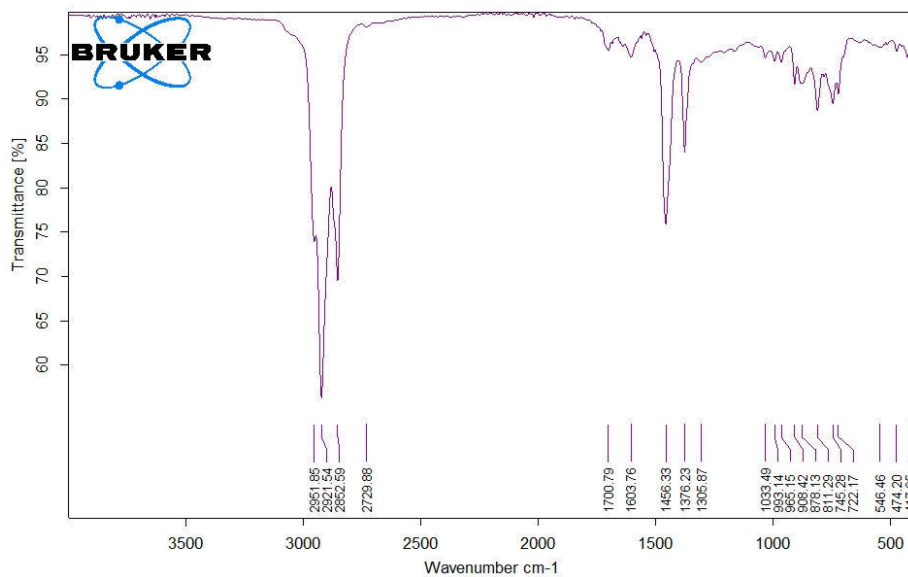
Түүхий эдийн вакуум нэрлэгийн фракцуудын гарц, %

	Хөнгөн фракц	Дунд фракц	Хүнд фракц	Нэрлэгийн үлдэгдэл
Буцлах температур, °C	<220 °C	220-350 °C	350-500 °C	>500 °C
БК	37.46	50.99	11.55	
ЭК	3.93	36.09	43.02	16.96
ЧК	0.01	19.46	39.93	40.61
ТК	7.86	12.96	34.40	44.78

Нэрлэгийн үр дүнгээс үзвэл БК нь дунд фракцын гарц хамгийн өндөртэй байгаа нь энэхүү түүхий эдийг дизелийн түлшний эх үүсвэрээр ашиглахад давуу тал болно. ЭК нь хөнгөн фракцийн гарц маш багатай байгаа бол ба ЧК хөнгөн фракц агуулаагүй байна гэж үзэж болохоор байна. Ерөнхийдөө хагас коксжуулалтын нүүрсний давирхай нь өндөр температурын коксжуулалтын давирхайтай харьцуулбал хөнгөн фракц харьцангуй ихээр агуулдаг нь тогтоогдсон байдаг [6]. ЭК нь үйлдвэрийн агуулахад удаан хадгалагдсан учраас хөнгөн нэгдлүүдийн тодорхой хэсэг ууршиж алдагдсан байж болох үндэслэлтэй. Мөн давирхайн нэрлэгийн явцад тогтворгүй, ханаагүй, хүчиллэг болон суурилаг нэгдлүүд хоорондоо харилцан үйлчилж дэгдэмхий чанараа алдах боломжтой байдаг. Судалгааны үндсэн зорилго нь дизель түлшний түүхий эдээр ашиглаж болох дунд фракцуудад төвлөрч байсан учраас дараагийн гүнзгийрүүлсэн шатны судалгаанд эдгээр фракцийн гарц харьцангуй өндөртэй БК болон ЭК түүхий эд сонгогдсон болно.

3.2.3 Дунд фракцийн химийн ба элементийн найрлага

БД, ЭД дунд фракцуудын НУТС спектрийг 30, 31-р зурагт харуулав.



30-р зураг. БД фракцийн НУТС

31-р зураг. ЭД фракцийн НУТС

БД фракцийн спектрээс харахад 2853, 2922, 2953 cm^{-1} шингээлтийн мужуудад алканы эгнээний $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ бүлгүүдийн валентын хэлбэлзэл, 1456, 1376 cm^{-1} мужид $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ симметр деформацийн хэлбэлзэл, 743, 766, 811, 885 cm^{-1} мужуудад ароматик C-H деформацийн хэлбэлзэл тус тус илэрч байна.

ЭД фракцийн спектрээс харахад 3363 cm^{-1} мужид -NH ба -OH бүлгийн деформацийн хэлбэлзэлийн эрчимтэй шингээлт, 2967, 2923, 2854 cm^{-1} мужид

алканы эгнээний $-CH_2$, $-CH_3$ бүлгүүдийн валентын хэлбэлзэл, 1682 см^{-1} мужид $C=O$ валентын хэлбэлзэл, 1595 , 1513 см^{-1} мужид ароматик $C=C$ валентын хэлбэлзэл, 1456 , 1376 см^{-1} мужид $-CH_2$, $-CH_3$ симметр деформацийн хэлбэлзэл, 767 , 885 см^{-1} мужуудад ароматик $C-H$ деформацийн хэлбэлзэл, 1280 , 1242 , 1194 см^{-1} мужид фенол ба спиртын $C-O$ валентын хэлбэлзэл тус тус илэрч байна.

Дунд фракцуудын элементийн шинжилгээний дүнг 6-р хүснэгтэнд харуулав.

6-р хүснэгт

Дунд фракцуудын элементийн найрлага

	Элементийн агуулга, %			Н/С
	С	Н	N+S+O	
БД	86.03	9.02	4.95	1.26
ЭД	80.38	8.86	10.76	1.25

*-ялгавараар,

БД ба ЭД фракцууд нь устөрөгч, ба нүүрстөрөгчийн агуулгаар ойролцоодуу, ЭД фракц нь харьцангуй их хэмжээний гетеро-элементүүд, ялангуяа хүчилтөрөгч ихээр агуулж байна. БД нь алифатик ба нафтений нэгдлээр илүү баялаг болохыг харуулсан НУТС-ийн шинжилгээний дүнгүүд элементийн шинжилгээний үр дүнтэй тохирч байна.

Дунд фракцуудыг хүчиллэг, суурилаг болон саармаг бүрэлдэхүүн хэсгүүдэд хуваах нь түүнийг цаашид судлах, бүрэлдэхүүн хэсгүүдийн химийн нэгдлүүдийг тодорхойлоход ихээхэн ач холбогдолтой. Давирхайн дунд фракцуудаас (БД, ЭД) хүчиллэг болон азотын суурилаг нэгдлүүдийг ялган хүчиллэг, суурилаг, саармаг фракцуудад хуваасан үр дүнгүүдийг 7-р хүснэгтэд харуулав.

7-р хүснэгт

Дунд фракцуудын химийн найрлага, жин, %

Sample	Хүчиллэг нэгдлүүд	Суурилаг нэгдлүүд	Саармаг нэгдлүүд	Тунадас	Нийт ялгасан
БД	8.05	1.45	79.95	0.52	89.97
ЭД	32.45	2.60	57.75	0.50	93.30

ЭД нь БД-тай харьцуулбал хүчиллэг нэгдлүүд 4 дахин их агуулж байгаа ба эдгээр нэгдлүүд нь фракцийн нийт жингийн гуравны нэгтэй ойролцоогоор тэнцэж байна. ЭД-ийн хүчиллэг нэгдлүүдийн агуулга нь элементийн шинжилгээгээр тодорхойлсон хүчилтөрөгчийн өндөр агуулгатай ерөнхийдөө

тохирч байна. Доод болон дунд ангиллын нүүрсний хагас коксын давирхайд энэ нэгдлүүд их агуулгатай болохыг судлаачид тогтоосон байдаг [51]. Ердийн тосны дунд фракцад агуулагддаг суурилаг нэгдлүүдийн хэмжээтэй харьцуулахад ЭД ба БД нь харьцангуй их хэмжээний азотын нэгдлүүд агуулж байгаа нь тэдгээрийн цаашдын гидроболовсруулалтанд сөрөгөөр нөлөөлөх магадлалтай.

ЭД-н хүчиллэг, суурилаг, саармаг нэгдлүүдийн хийн хроматографийн шинжилгээний үр дүнг 8-р хүснэгтэд харуулав.

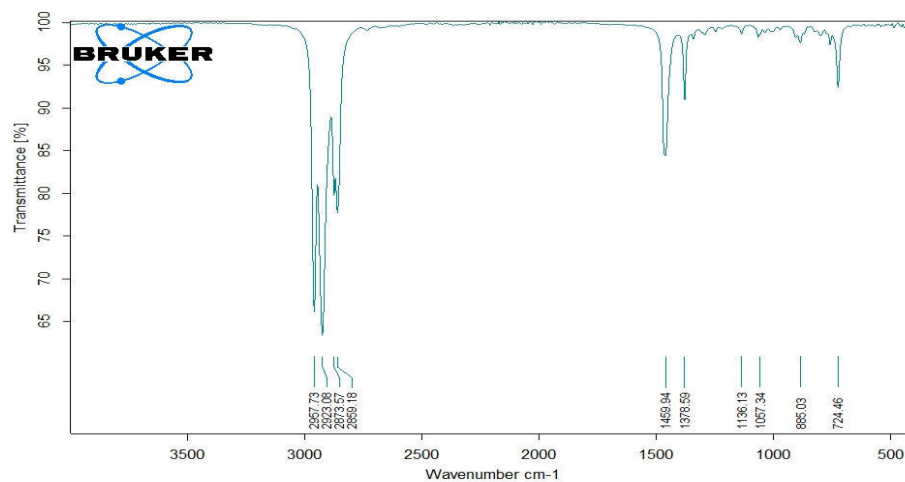
8-р хүснэгт

ЭД фракцийн химийн нэгдлүүд

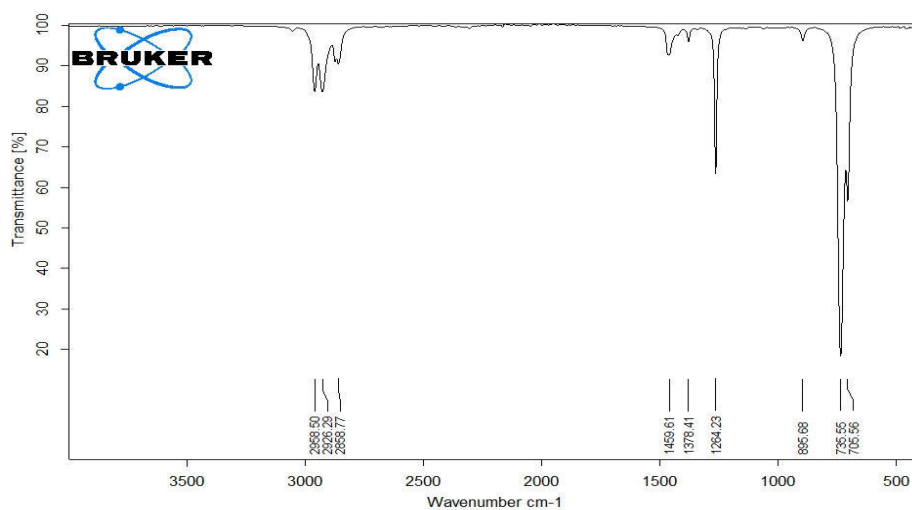
Хүчиллэг нэгдлүүд	жин %	Суурилаг нэгдлүүд	жин %	Саармаг нэгдлүүд	жин %
Фенол	7.55	Диметилпиридинүүд	1.82	Нафталин	1.72
Крезолууд	22.13	Триметилпиридинүүд	3.11	Метилнафталинууд	3.54
Ксиленолууд	1.01	Диэтилпиридинүүд	2.95	Диметилнафталинууд	5.15
Этилфенолууд	14.07	Диметилэтил-пиридинүүд	2.01	Триметилнафталинууд	3.61
Этилфенолууд	4.34	Триметиланилинууд	1.56	Тетраметил-нафталинууд	2.98
Тиметил-фенолууд	0.20	Изо-хиолин	2.22	C12-C30 н-алканууд	35.12
Пропил-фенолууд	1.82	Хиолин	0.72	C15-C27 алкенууд	7.20
Нафталинолууд	3.51	Метилхиолинууд	6.10		
Метил нафталинолууд	6.32	Диметилхиолинууд	5.94		
Диметил нафталинолууд	4.50	Триметилхиолинууд	5.31		
Тодорхойгүй	23.55	Тодорхойгүй	68.26	Тодорхойгүй	40.68
Нийт	100.0	Нийт	100.0	Нийт	100.0

Хүчиллэг нэгдлүүдийн үндсэн хэсгийг нэг болон хоёр цагирагт фенолууд болон тэдгээрийн алкил халагчтай нэгдлүүд (76.45%) бүрдүүлж байгаа бол суурилаг фракц нь голлон пиридин ба хиолины алкил халагчтай нэгдлүүдээс (31.74%) тогтож байна. Харин саармаг фракцын үндсэн хэсгийг нафталин болон алкил нафталинууд, C₁₂-C₃₀ н-алканууд (35.12%) бүрдүүлж байна.

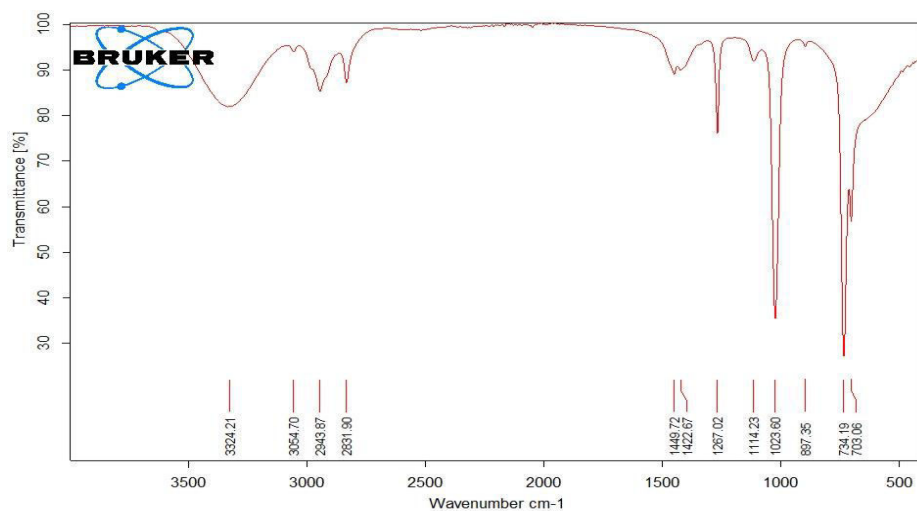
БД болон ЭД фракцуудын саармаг нэгдлүүдийг хатуу фазын хандлалтын аргаар цаашид химийн бүлэг органик нэгдлээр нь ялгасан. Алифатик, ароматик, туйлт нэгдлүүдээр ялгасан ба эдгээр нэгдлүүдийн НУТС-ийг дараах зургуудад харууллаа.



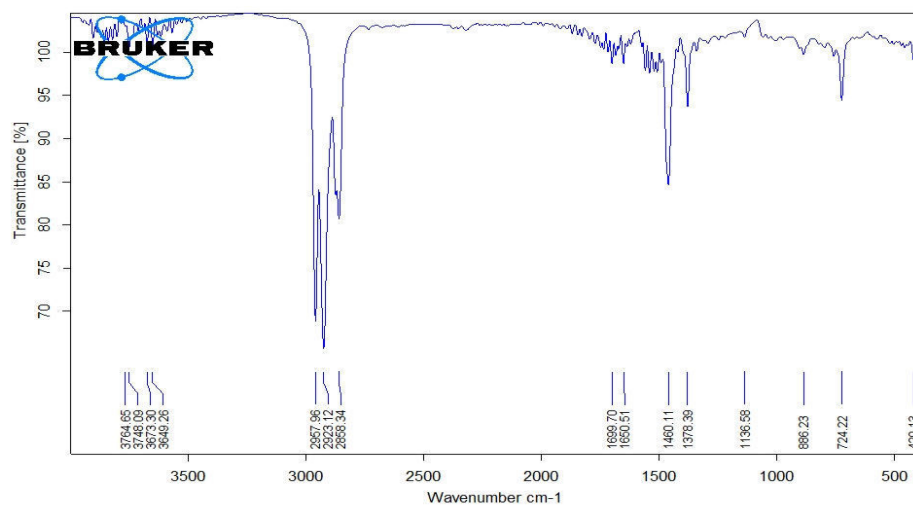
32-р зураг. БД-ын саармаг фракцийн алифатик нэгдлүүдийн НУТС



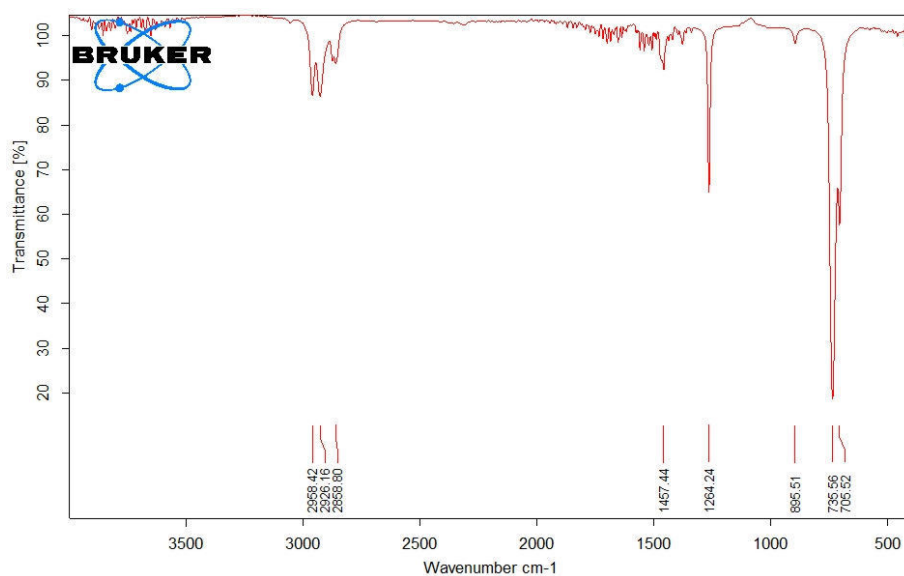
33-р зураг. БД-ын саармаг фракцийн ароматик нэгдлүүдийн НУТС



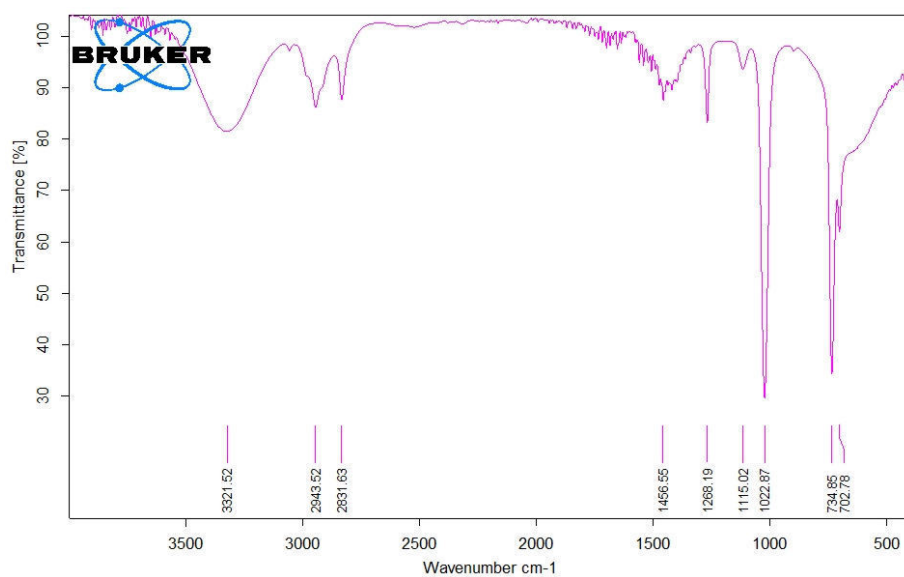
34-р зураг. БД-ын саармаг фракцийн туйлт нэгдлүүдийн НУТС



35-р зураг. ЭД-ын саармаг фракцийн алифатик нэгдлүүдийн НУТС



36-р зураг. ЭД-ын саармаг фракцийн ароматик нэгдлүүдийн НУТС



37-р зураг. ЭД-ын саармаг фракцийн туйлт нэгдлүүдийн НУТС

Бүлэг органик нэгдлүүдийн НУТС-ыг харьцуулан үзэхэд алифатик нэгдлүүдэд 2853, 2922, 2956 см^{-1} шингээлтийн мужуудад алканы эгнээний CH_2 , CH_3 бүлгүүдийн валентын хэлбэлзэл, 1370 см^{-1} -д CH_3 бүлгийн деформацийн хэлбэлзэл маш тодорхой илэрсэн байна. Харин ароматик нэгдлүүдэд 750, 690, 812 см^{-1} мужуудад ароматик C – H деформацийн хэлбэлзэл харьцангуй өндөр эрчимтэй байгаа бол, туйлт нэгдлүүдэд 1000-1300 см^{-1} фенолын ба спиртын C – O валентийн хэлбэлзэл 3400 см^{-1} мужид -NH ба -OH бүлгийн деформацийн хэлбэлзэл тус тус харьцангуй өндөр эрчимтэй байна.

БД-ын саармаг нэгдлүүдийн НУТС-ийг ЭД-ын саармаг нэгдлүүдийн НУТС-тэй харьцуулан үзвэл эдгээр нэгдлүүд өөр хоорондоо харьцангуй ижил төрлийн нэгдлүүд агуулж байгаа нь тогтоогдсон хэдий ч БД-ын саармаг нэгдлүүдийн алифатик болон ароматик нэгдлүүдийн шингээлт илүү ихээр илэрсэн нь харагдаж байна.

БД ба ЭД дунд фракцуудын НУТС, элементийн шинжилгээ, химийн фракцуудын агуулга, саармаг нэгдлүүдийн задлан шинжилгээний үр дүнгүүдийг нэгтгэн дүгнэж үзвэл БД нь алифатик нэгдлүүдээр илүү баялаг, гетеро-атомт, ялангуяа хүчилтөрөгч нэгдлүүдийн агуулгаар бага байгаа нь түүнийг дизелийн түлшний түүхий эдээр ашиглахад илүү тохиромжтой болгож байна.

3.3 Гидроболовсруулалтын үр дүн

3.3.1 Автоклаваар гүйцэтгэсэн гидроболовсруулалтын туршилт

Автоклав реактор ашиглан гидроболовсруулалтын (АР-ГБ) 12 туршилт гүйцэтгэсэн бөгөөд туршилтын урьдчилсан үр дүнгээр 350°C температур, 5МПа устөрөгчийн даралт нь сонгосон түүхий эдийн хувьд хамгийн тохиромжтой болох нь батлагдсан. Дараах хүснэгтэнд энэхүү нөхцөл дор гүйцэтгэсэн туршилтуудын бусад үзүүлэлтийг харууллаа. Туршилтанд дунд фракцууд (БД, ЭД) болон эдгээр фракцуудаас хүчиллэг, суурилаг нэдлүүдийг нь салгасан саармаг фракцуудыг (БА, ЭА) ашигласан.

9-р хүснэгт

АР Гидроболовсруулалтын туршилтын нөхцөл

Туршилт №	Түүхий эд		Катализатор		Хугацаа, цаг	Бүтээгдэхүүн
	Тэмдэглэгээ	Хэмжээ мл	NiMo/Al ₂ O ₃ мг	Хүхэр мг		
1	БД	5.0	500	500	2	БГ1-2
	БД	5.0	500	500	4	БГ1-4
2	ЭД	5.0	500	500	2	ЭГ2-2

	ЭД	5.0	500	500	4	ЭГ2-4
3	БД	4.0	160*	160	4	БГ3-4
	БА	4.0	160*	160	4	БАГ3-4
4	ЭД	5.0	200*	200	4	ЭГ4-4
	ЭА	5.0	200*	200	4	ЭАГ4-4

*-урьдчилан хүхэржүүлсэн катализатор

БД, ЭД дунд фракцууд ашигласан эхний 2 туршилтын үр дүнгүүдээс үзэхэд фракцуудын хувирал харьцангуй бага, 2 ба 4 цагт гүйцэтгэсэн туршилтуудын бүтээгдэхүүнүүд хоорондоо ялгаа багатай болох нь анхдагч шинжилгээнүүдээр тогтоогдсон. Иймд туршилт 1 ба 2-ын бүтээгдэхүүнүүдийг цаашид гүнзгийрүүлэн шинжлээгүй болно. Эдгээр туршилтанд катализаторыг урьдчилан идэвхжүүлэлгүй шууд ашигласан нь үр дүнд сөрөгөөр нөлөөлсөн байх магадлалтай. Үйлдвэрийн процессд катализаторыг урьдчилан хүхэржүүлж хэрэглэдэг тул туршилт 3 ба 4-д урьдчилан хүхэржүүлсэн катализатор ашиглан үр дүнг нь харьцуулан судаллаа.

Туршилт 3 ба 4-ийн түүхий эд болох дунд фракцууд (БД, ЭД) болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүн (БГ3-4, ЭГ4-4), саармаг фракцуудын гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүнийг (БАГ3-4, ЭАГ4-4) 38-р зурагт харууллаа.

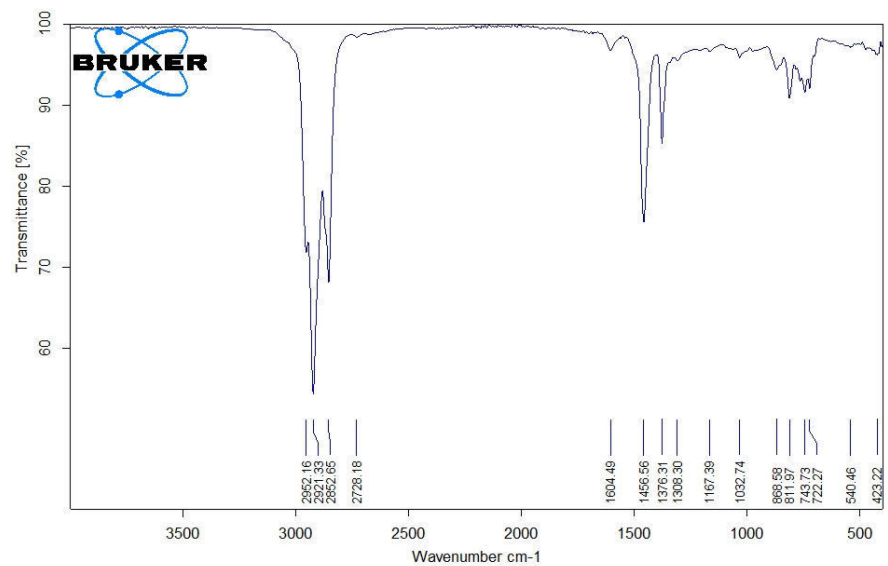


38-р зураг. Дунд фракцууд ба гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүнүүд

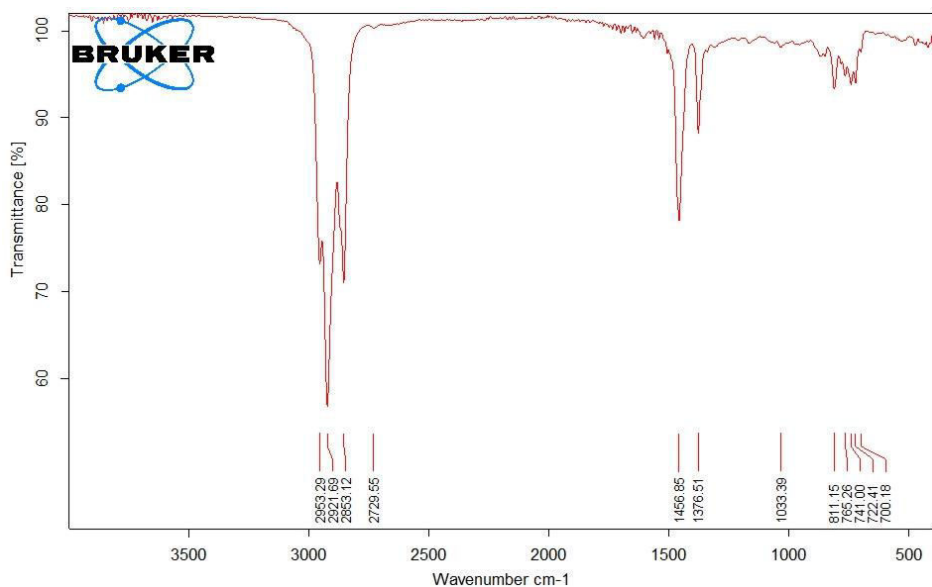
Саармаг фракцуудын гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүнүүд буюу БАГ3-4, ЭАГ4-4 нь БД ба ЭД фракцуудын бүтээгдэхүүнүүд буюу БГ3-4, ЭГ4-4-тэй харьцуулбал илүү тунгалаг, гүнзгий хувиралд орсон байдалтай байсан.

3.3.1.1 АР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний Нил улаан туяаны спектрометрийн үр дүн

БГ3-4, БАГ3-4 бүтээгдэхүүнүүдийн НУТС-ыг 39, 40 дүгээр зурагт үзүүллээ.

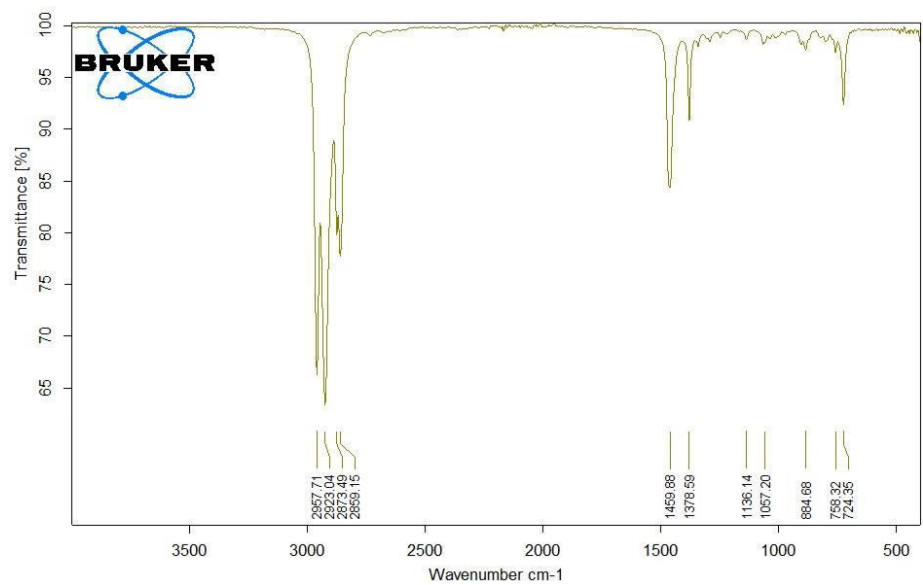


39-р зураг. БГЗ-4 бүтээгдэхүүний НУТС

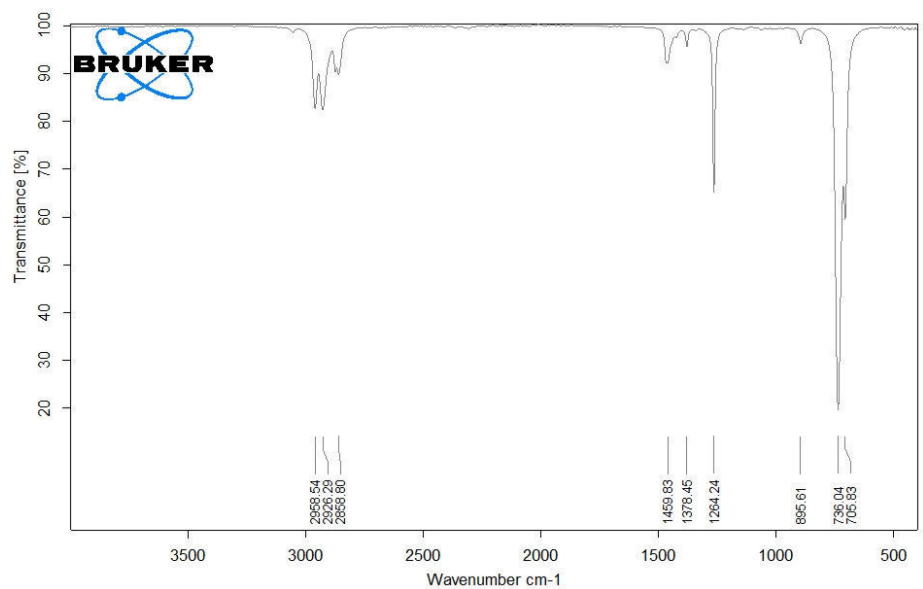


40-р зураг. БАГЗ-4 бүтээгдэхүүний НУТС

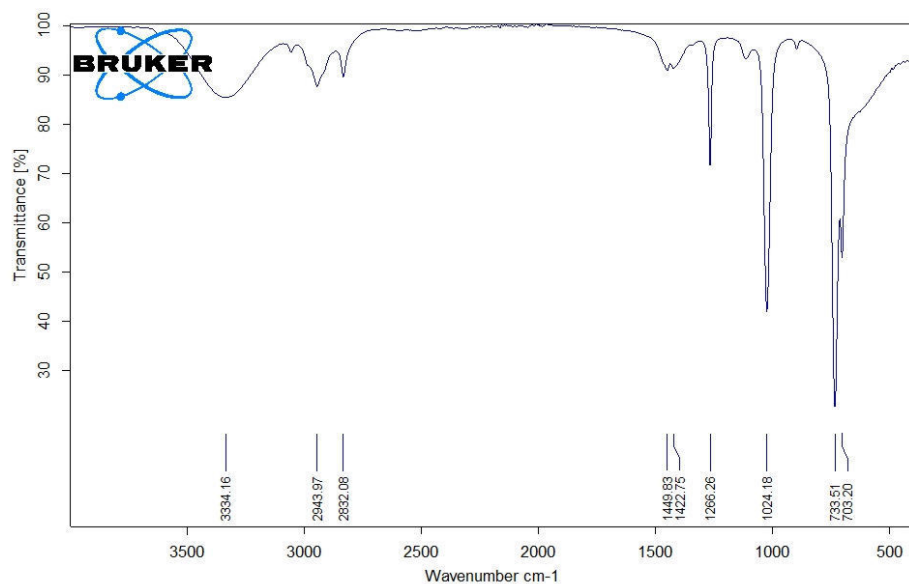
БАГЗ-4 бүтээгдэхүүний алифатик, ароматик, туйлт нэгдлүүдийн НУТС-ыг 41, 42, 43 дүгээр зурагт үзүүлээ.



41-р зураг. БАГЗ-4 бүтээгдэхүүний алифатик нэгдлүүдийн НУТС.

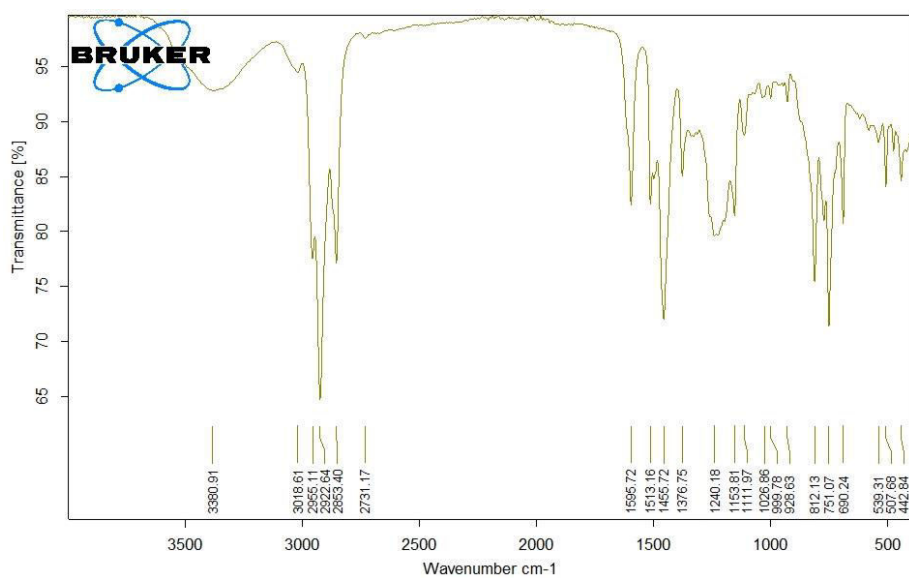


42-р зураг. БАГЗ-4 бүтээгдэхүүний ароматик нэгдлүүдийн НУТС.

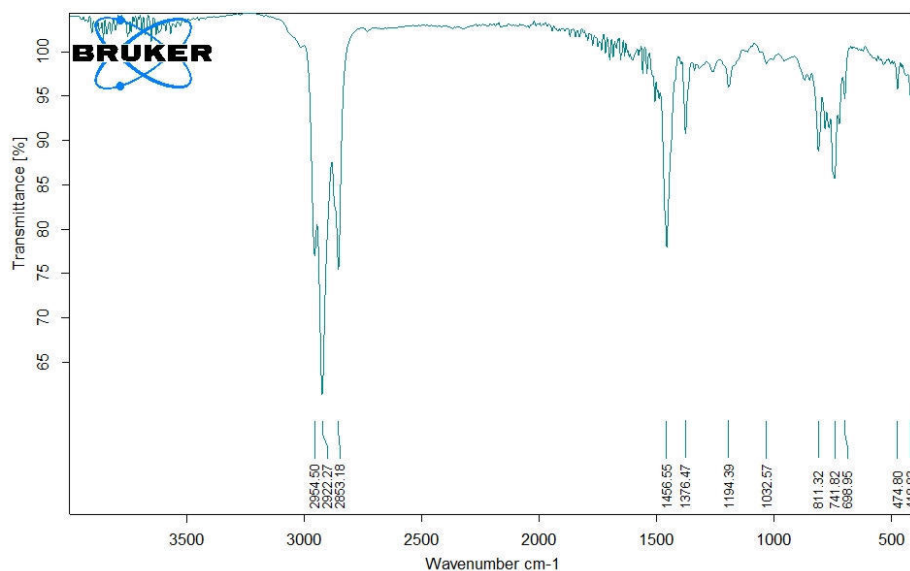


43-р зураг. БАГ3-4 бүтээгдэхүүний туйлт нэгдлүүдийн НУТС.

ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 бүтээгдэхүүнүүдийн НУТС-ыг 44, 45 дүгээр зурагт үзүүлээ.

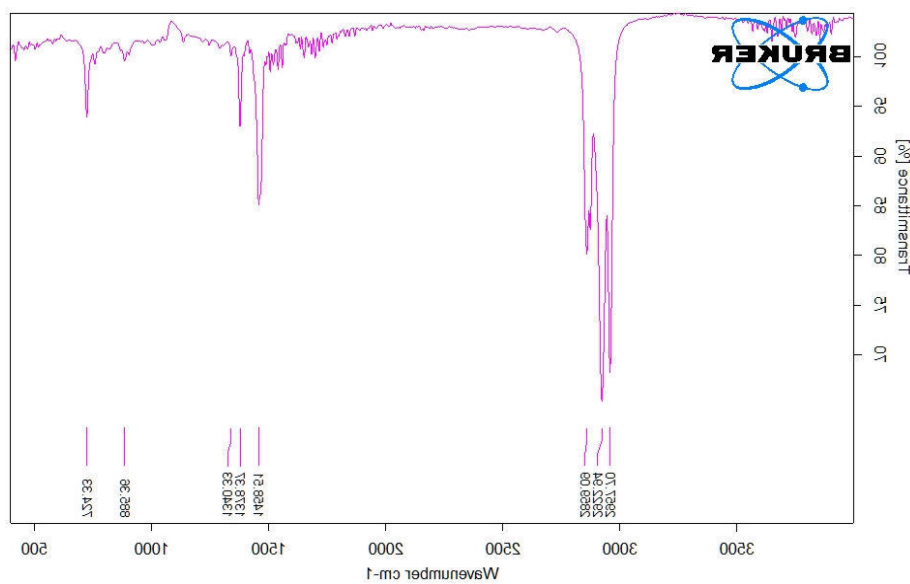


44-р зураг. ЭГ4-4 бүтээгдэхүүний НУТС

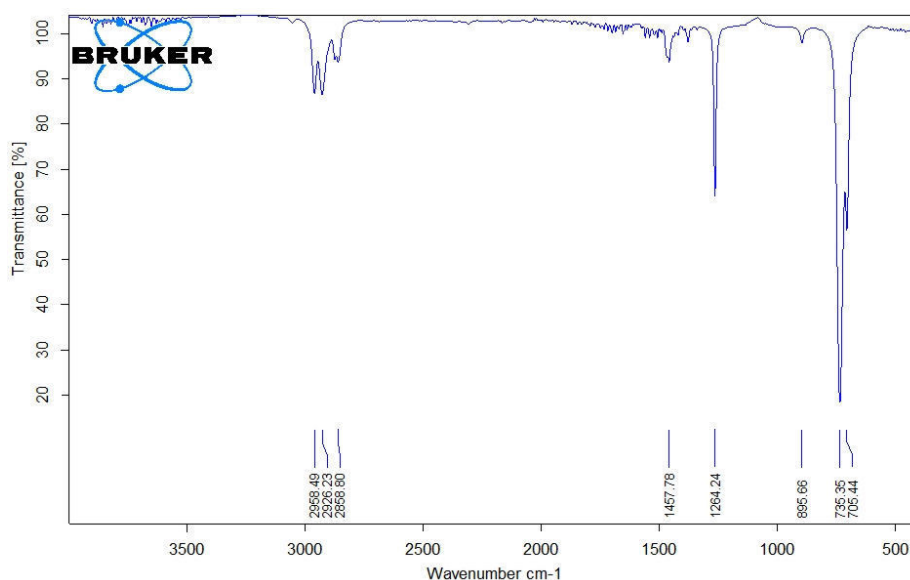


45-р зураг. ЭАГ4-4 бүтээгдэхүүний НУТС

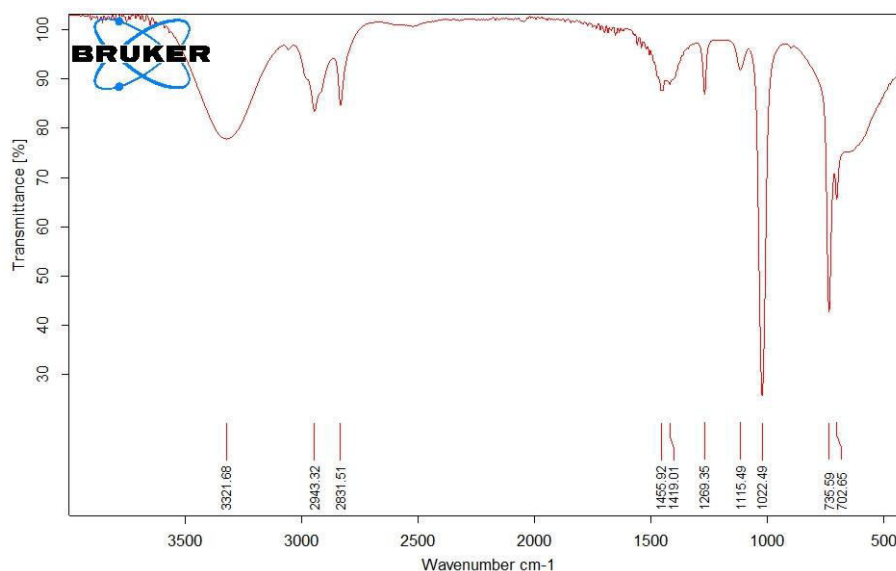
ЭАГ4-4 бүтээгдэхүүний алифатик, ароматик, туйлт нэгдлүүдийн НУТС-ыг 46, 47, 48-р зурагт үзүүлээ.



46-р зураг. ЭАГ4-4 бүтээгдэхүүний алифатик нэгдлүүдийн НУТС.



47-р зураг. ЭАГ4-4 бүтээгдэхүүний ароматик нэгдлүүдийн НУТС.



48-р зураг. ЭАГ4-4 бүтээгдэхүүний туйлт нэгдлүүдийн НУТС.

Спектрүүдийг харьцуулан үзвэл, ЭАГ4-4 -ын 1450 см^{-1} , 1370 см^{-1} мужид - CH_3 , $800\text{-}700\text{ см}^{-1}$ мужид ароматик C-H хүчтэй алифатик деформаци нь ихэссэн, $1300\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ мужид фенолын болон спиртийн C-O хэлбэлзэл $\text{C}_{\text{аром}}\text{-O-C}_{\text{аром}}$, $\text{C}_{\text{алиф}}\text{-O-C}_{\text{алиф}}$, $\text{C}_{\text{аром}}\text{-O-C}_{\text{алиф}}$, $3400\text{-}3200$ -NH ба -OH бүлгийн деформацийн хэлбэлзэл маш багасч гетеро-атомт нэгдлүүдээс нилээн цэвэрлэгдсэн байгаа нь харагдаж байна. Энэ нь ЭГ4-4, болон ЭАГ4-4 спектрүүдийг харьцуулахад тодоор илэрч байгаа ба ялангуяа давирхайнаас хүчиллэг болон азотын суурилаг нэгдлүүдийг салгахын ач холбогдлыг илтгэж байгаа болно.

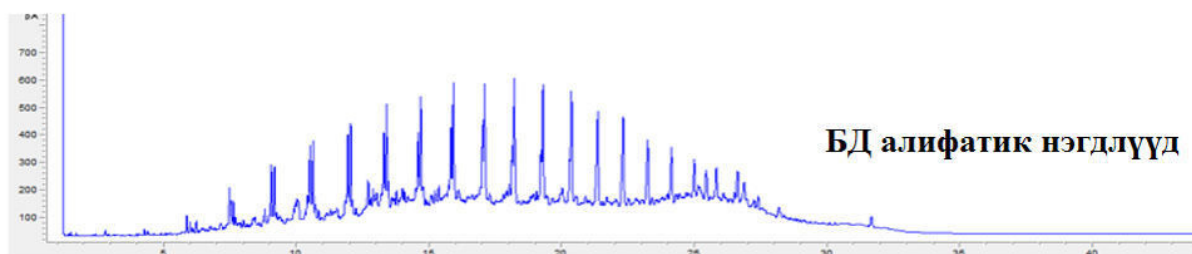
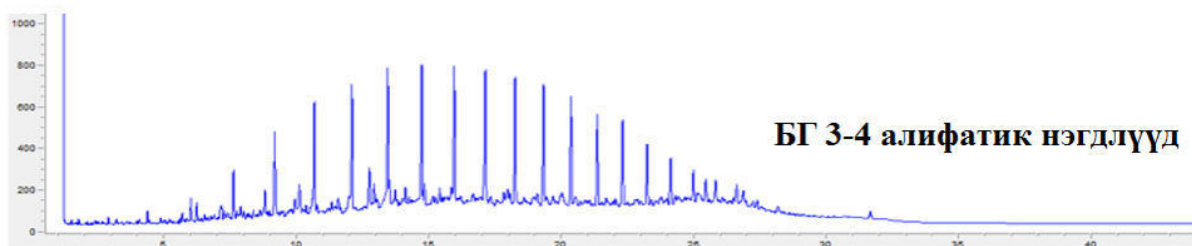
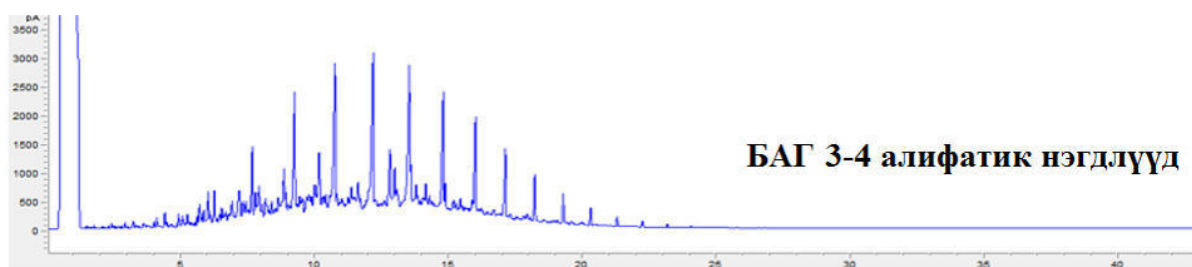
БД, БГЗ-4 ба БАГЗ-4-ын НУТС-ийг (30, 39, 40-р зургууд) харьцуулан

үзэхэд хоорондоо ялгаа багатай байгаа мэт боловч сайн ажиглан харвал 1500-1600 см^{-1} мужид ароматик C=C валентийн холбоо, 700-900 см^{-1} мужид ароматик C-H бүлгийн деформаци БАГЗ-4 дээр багассан харагдаж байна. Энэ нь ароматик нэгдлүүдийн устөрөгчжүүлэлт харьцангуй сайн явагдсантай холбоотой гэж үзэж болно.

45, 40-р зургийн спектрээс ЭАГ4-4 ба БАГЗ-4-ыг харьцуулан үзэхэд БАГЗ-4 нь дизель түлшний түүхий эд гарган авахад илүү тохиромжтой, нүүрсустөрөгчдөөр баялаг, гетероэлементийн агуулга багатай бүтээгдэхүүн болох нь тогтоогдсон.

3.3.1.2 АР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний Хийн хроматографийн шинжилгээний үр дүн

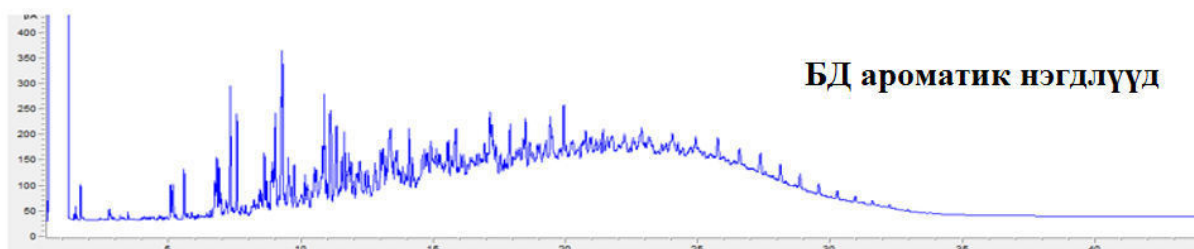
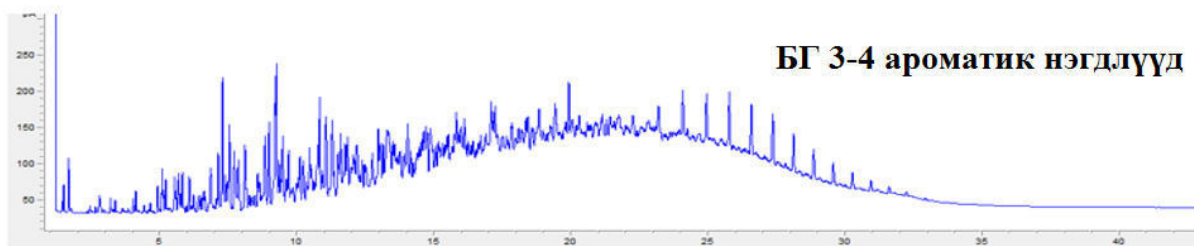
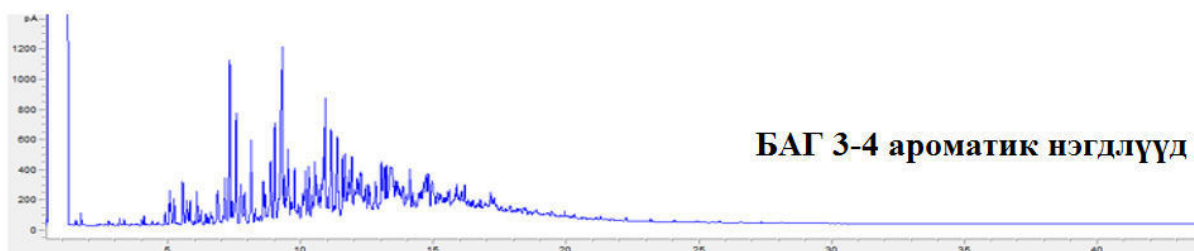
БД фракцийн болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГЗ-4, БАГЗ-4 алифатик нэгдлүүдийн хроматограммыг 49 дугаар зурагт харууллаа.



49-р зураг. БД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГЗ-4, БАГЗ-4 алифатик нэгдлүүд.

БД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГЗ-4, БАГЗ-4 алифатик нэгдлүүдийн хроматограммыг харьцуулан үзэхэд бүтээгдэхүүнүүд ханасан нүүрсустөрөгчдийн агуулга харьцангуй ихээр нэмэгдсэн байгааг харж болохоор байна. БАГЗ-4 хроматограммд харьцангуй хөнгөн парафинуудын агуулга мөн ихээр нэмэгдсэн байгаа нь нэгд, БД-д агуулагдаж байсан н-алкелнууд нь н-алкелнуудад хувирсан, хоёрт, зарим нэгдлүүд нь задралд орон хөнгөн парафинуудад хувирчээ гэсэн дүгнэлтэнд хүргэлээ.

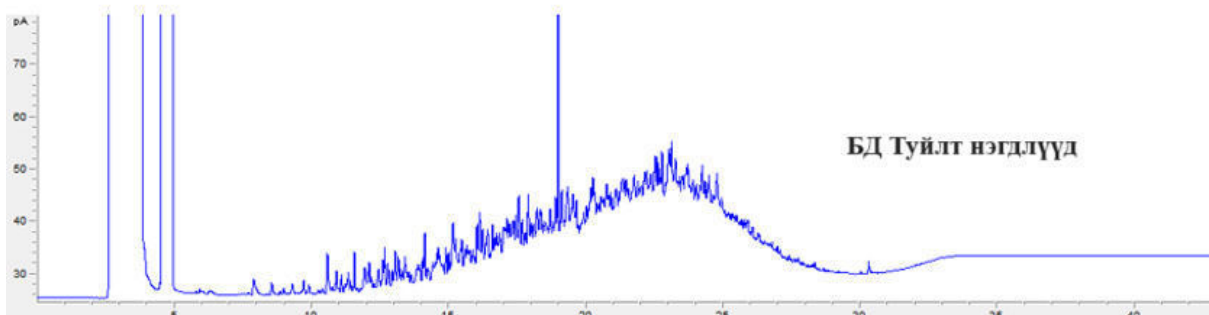
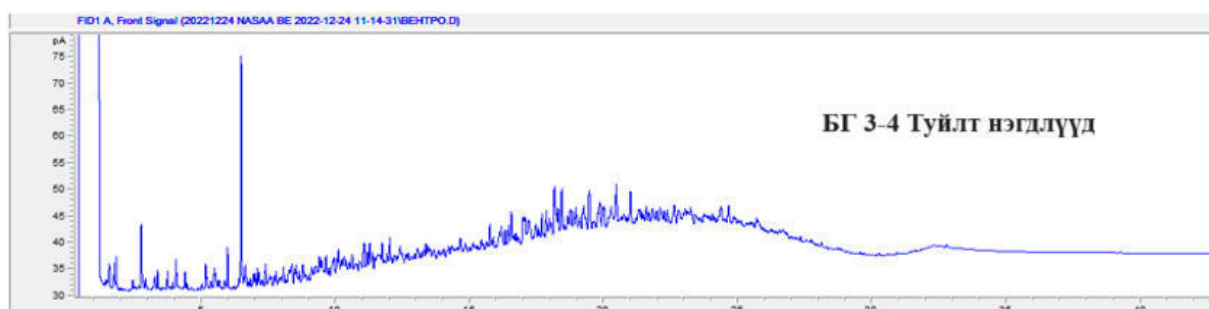
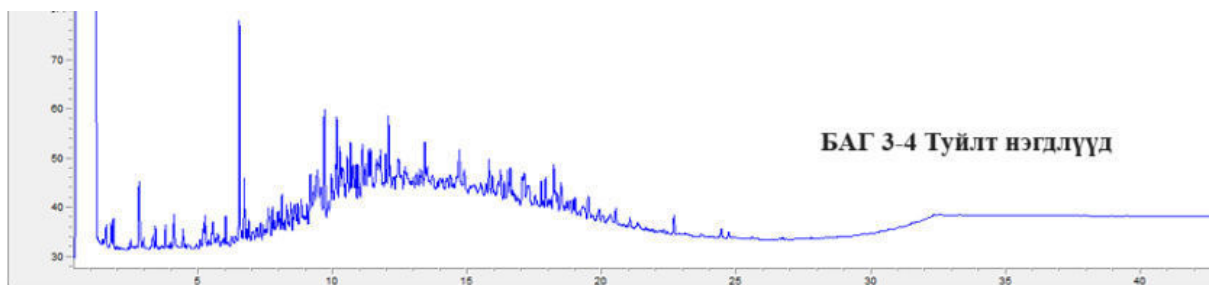
БД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГЗ-4, БАГЗ-4 ароматик нэгдлүүдийн хроматограммыг 50-р зурагт үзүүлэв.



50-р зураг. БД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГЗ-4, БАГЗ-4 ароматик нэгдлүүд.

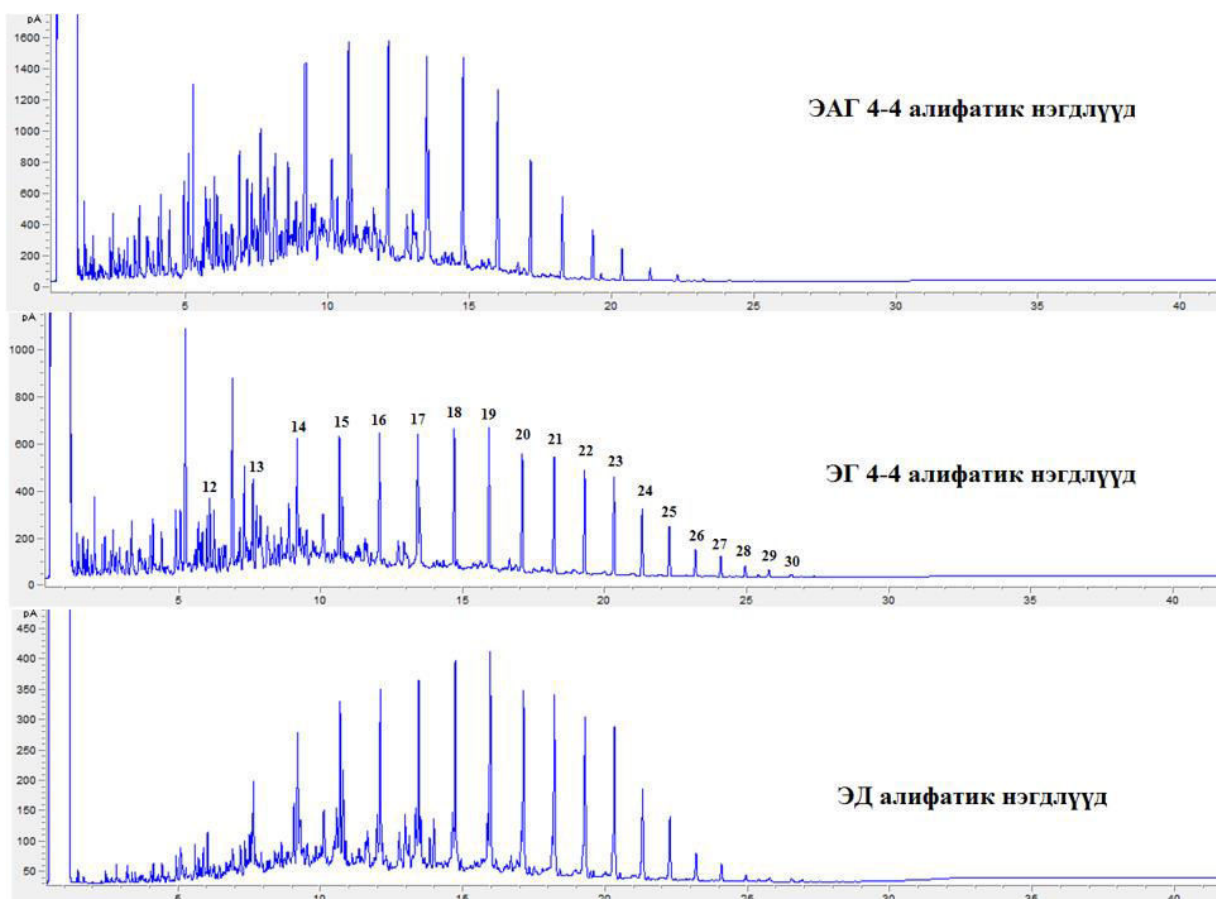
БД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГЗ-4, БАГЗ-4 ароматик нэгдлүүдийн хроматограммыг харьцуулан үзэхэд БГЗ-4 бүтээгдэхүүнд ароматик нүүрсустөрөгчдийн агуулга онцын өөрчлөгдөөгүй байгаа бол БАГЗ-4-д хроматограммын пикийн эрчим ихэссэн харагдаж байна. БАГЗ-4 хроматограммд харьцангуй хөнгөн ароматикнуудын агуулга илүү нэмэгдсэн байгаа нь БД-д агуулагдаж байсан моно-, ди-, три-алкил ароматик нэгдлүүд халагч бүлгүүдээ

алдсан, хоёр болон гурван цагирагт ароматик нэгдлүүд нь нэг ба хоёр цагирагт ароматик нэгдлүүдэд хувирсантай голлон холбоотой гэж үзлээ.



51-р зураг. БД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний БГ3-4, БАГ3-4 туйлт нэгдлүүд.

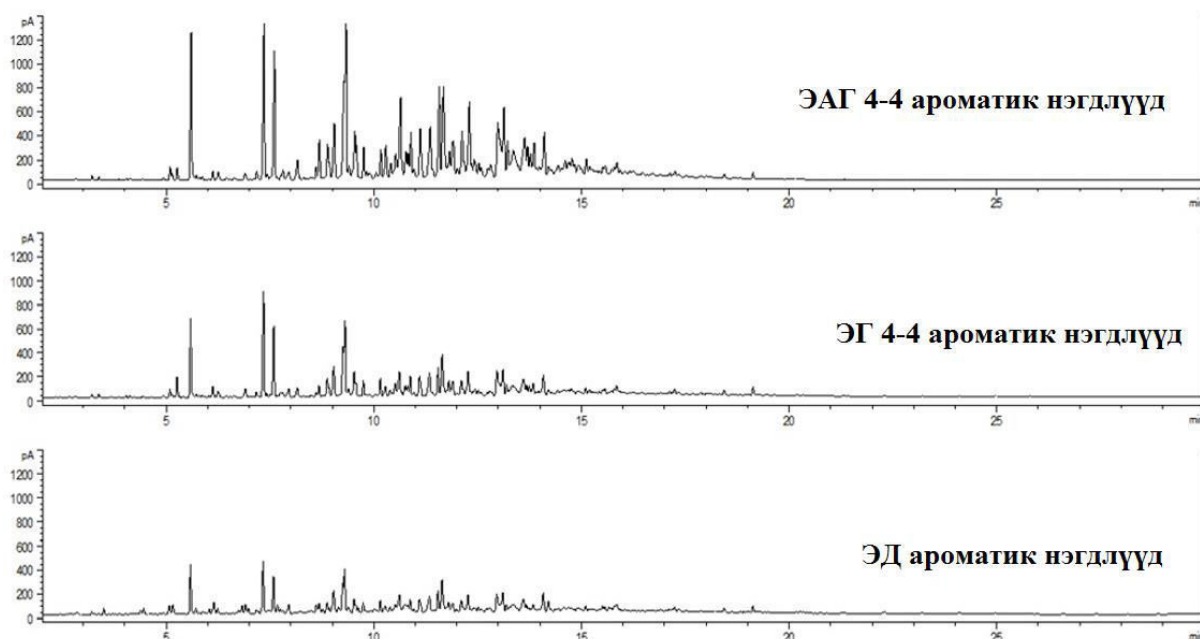
ЭД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 алифатик нэгдлүүдийн хроматограммыг 52 -р зургуудад харууллаа.



52-р зураг. ЭД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 алифатик нэгдлүүдийн хроматограмм.

52-р зурагт үзүүлсэн хроматографийн шинжилгээний үр дүнгээс харахад ЭД-д харьцангуй бага байсан алифатик нэгдлүүд нь ЭАГ-4-4 бүтээгдэхүүнд эрс ихэссэн харагдаж байна. Бүтээгдэхүүнүүд ханасан нүүрсустөрөгчдийн агуулга харьцангуй ихээр нэмэгдсэн байгааг харж болохоор байна. ЭАГ4-4 хроматограммд харьцангуй хөнгөн парафинуудын агуулга мөн ихээр нэмэгдсэн байгаа нь нэгд, ЭД-д агуулагдаж байсан n-алкелнууд нь n-алкануудад хувирсан, хоёрт, зарим нэгдлүүд нь задралд орон хөнгөн парафинуудад хувирчээ гэсэн дүгнэлтэнд хүргэлээ.

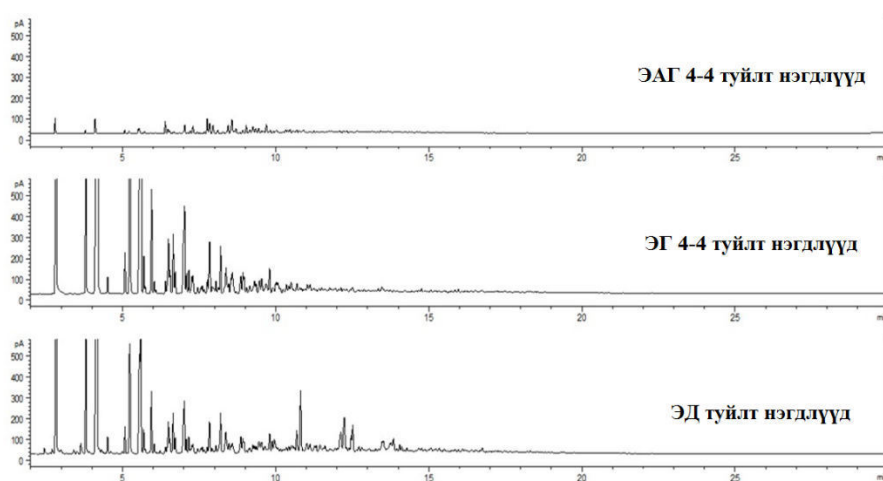
ЭД болон түүний ГБ-ын бүтээгдэхүүн ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 агуулагдах ароматик нэгдлүүдийн хроматограммыг 53-р зурагт харуулав.



53-р зураг. ЭД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 ароматик нэгдлүүдийн хроматограмм

53-р зургаас харахад ЭД-д харьцангуй бага байсан ароматик нэгдлүүд нь ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 бүтээгдэхүүнүүдэд ихэссэн байна. Энэ нь дээжинд ихээр агуулагдаж байсан фенол, нафталинол, тэдгээрийн уламжлалууд хувиралд орж ароматик нүүрсустөрөгчдөд хувирсан байж болохыг харуулж байна. Ялангуяа ЭАГ-4-4 бүтээгдэхүүний ароматик нэгдлүүдийн харьцангуй агуулга эрс нэмэгдсэн байна.

ЭД болон түүний АР-ГБ-ын бүтээгдэхүүн ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 агуулагдах туйлт нэгдлүүдийн хроматограммыг 54-р зурагт үзүүлэв.



54-р зураг. ЭД болон түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний ЭГ4-4, ЭАГ-4-4 туйлт нэгдлүүдийн хроматограмм

54-р зургийн үр дүнгээс харахад ЭД-д маш их байсан туйлт нэгдлүүдийн агуулга нь ЭАГ-4-4 бүтээгдэхүүнд ойролцоогоор 5 дахин багассан байгаа бол ароматик нэгдлүүдийн агуулга ойролцоогоор 3 дахин нэмэгджээ. Энэ нь дунд фракцийн хүчиллэг болон суурилаг нэгдлүүд голлон ароматик бүтэцтэй болохыг тогтоосон ХХ-ийн шинжилгээний үр дүнтэй бүрэн таарч байна. ЭД түүхий эдийн хувьд ГБ-ын процессын үр дүнд хүчиллэг болон суурилаг нэгдлүүд нь устөрөгчжүүлэлт/устөрөгчит задралын урвалуудад орж ароматик нэгдлүүдэд хувирсан байна гэж дүгнэлээ.

Хүчиллэг ба суурилаг нэгдлүүдийг урьдчилан салгах нь цаашдын гидроболовсруулалтанд хэрхэн эерэгээр нөлөөлсөнийг энэхүү үр дүнгүүд бататгаж байна.

3.3.2 Хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор ашиглан гүйцэтгэсэн гидро боловсруулалтын туршилт

Катализаторын хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор бүхий тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмжийг ашиглан дунд фракцуудыг устөрөгчжүүлсэн туршилтуудын ерөнхий нөхцөл: катализатор 4.0гр, температур 340°C болон 360°C, устөрөгчийн даралт 6МПа, урсгалын хурд 0.54 мл H₂/мин. Туршилтын бусад үзүүлэлтийг хүснэгтэнд харууллаа.



55-р зураг. Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүн А-Баян-Эрхэт, Б-Элдэв

НР-Гидроболовсруулалтын туршилтын нөхцөл

Туршилт			Түүхий эд		Н ₂ /Түүхий эд	Бүтээгдэхүүний гарц %.	
№	Температур, °С	Хугацаа, цаг	Урсгалын хурд, гр/цаг	Эзлэхүүний хурд, цаг ⁻¹		Ус	Тос
БД 1	340	15.00	3.86	0.96	8.29	0.09	99.91
БД 2	340	2.50	5.13	1.28	6.24	0.08	99.92
ЭД 1	360	14.00	4.14	1.03	7.73	12.78	87.22
ЭД 2	360	4.00	6.21	1.55	5.15	11.68	88.32
ЭД 3	340	14.50	4.22	1.06	7.58	12.75	87.25
ЭД 4	340	2.50	6.01	1.50	5.32	8.66	91.34

Туршилтын үр дүнгээс үзвэл, БД бүтээгдэхүүнд усны агуулга харьцангуй бага байгаа бол ЭД бүтээгдэхүүнүүд нь ус ихээр агуулж байна. Түүхий эдийг устөрөгчжүүлэх явцад түүнд агуулагдаж байсан хүчилтөрөгчит нэгдлүүд ус ялгарах эх үүсвэр болдог. Эзлэхүүний хурд харьцангуй бага байхад түүхий эд катализаторын гадаргууд удаан байх ба үр дүнд нь устөрөгчжүүлэх урвал илүү ихээр явагдан усны гарц нэмэгдсэн байна.

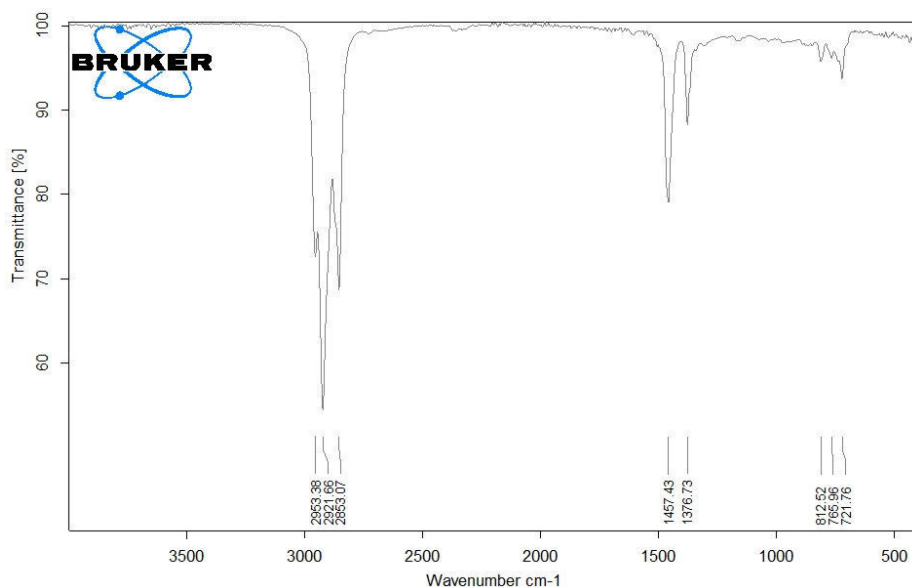
3.3.2.1 НР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний элементийн шинжилгээний үр дүн*НР-Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний элементийн найрлага, %*

Дээж/Бүтээгдэхүүн	С	Н	N+S+O
БД	86.03	9.02	4.95
БД 1	87.47	11.04	1.49
БД 2	87.08	10.24	2.68
ЭД	80.38	8.86	10.76
ЭД 1	88.19	11.29	0.52
ЭД 2	85.52	10.12	4.36
ЭД 3	87.07	10.33	2.60
ЭД 4	84.37	9.47	6.16

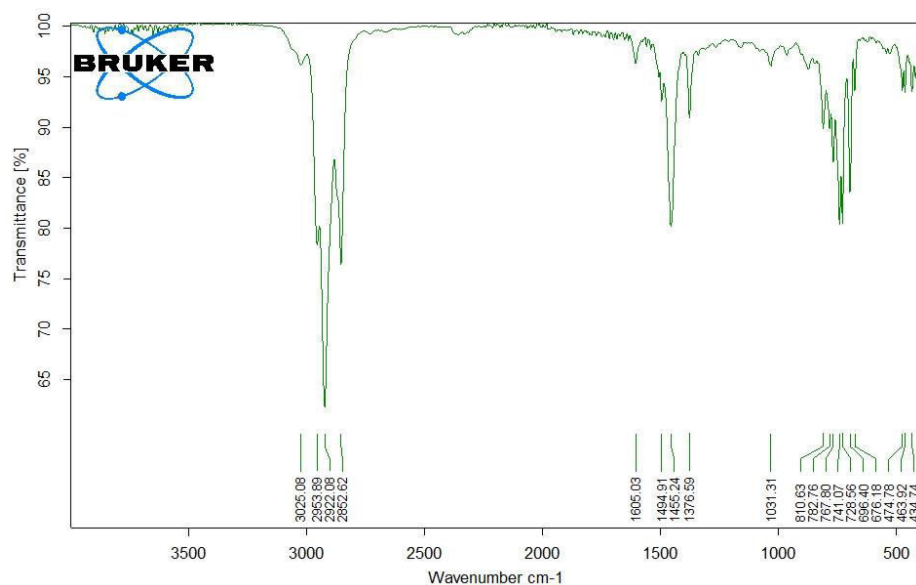
Түүхий эд ба бүтээгдэхүүний элементийн шинжилгээний дүнгээс үзэхэд БД фракцийн бүтээгдэхүүнд нүүрстөрөгчийн агуулга 1.44%-иар, устөрөгчийн агуулга 2.02%-иар нэмэгдэж харин гетероэлементүүдийн нийлбэр агуулга 3.46%-иар буурсан байна. Харин ЭД фракцийн бүтээгдэхүүнд нүүрстөрөгчийн агуулга 7.81%-иар, устөрөгчийн агуулга 2.43%-иар нэмэгдэж харин гетеро-элементүүдийн нийлбэр агуулга 10.24%-иар буурсан байгааг тус тус тогтоолоо. Энэ үр дүнгээс үзвэл ЭД фракц илүү гүнзгий хувиралд орсон байна.

3.3.2.2 НР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний НУТС-ийн шинжилгээний үр дүн

Устөрөгчжүүлэлт харьцангуй сайн явагдсан туршилтуудын буюу БД1, ЭД1 бүтээгдэхүүнүүдийн НУТС-ыг жишиг болгон 56, 57-р зурагт үзүүлээ.



56-р зураг. БД1 бүтээгдэхүүний НУТС



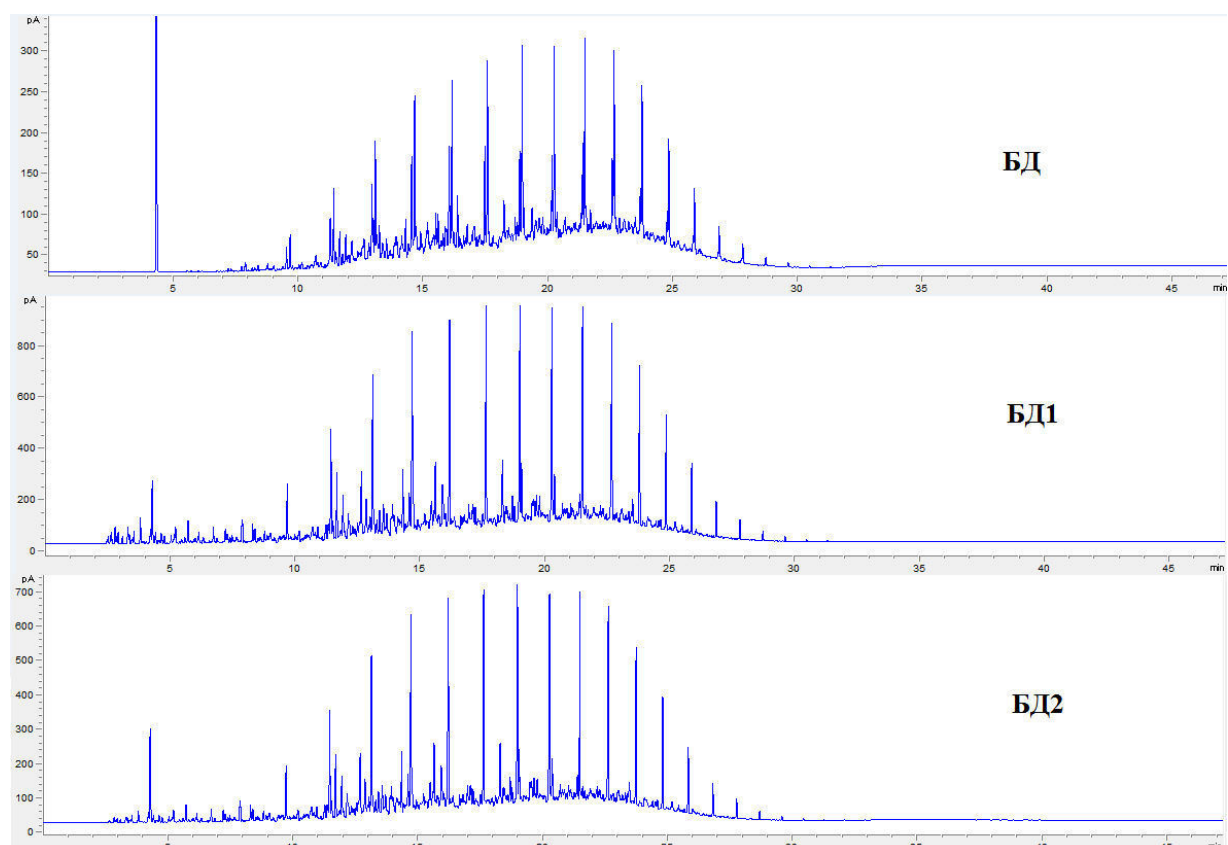
57 зураг. ЭД1 бүтээгдэхүүний НУТС

БД1, ЭД1 бүтээгдэхүүнүүдийн НУТС-ыг түүхий эд болох БД, ЭД фракцуудын НУТС-тэй (30, 31-р зураг) харьцуулбал 2853, 2922, 2953 см⁻¹ шингээлтийн мужуудад алканы эгнээний -CH₂, -CH₃ бүлгүүдийн валентын хэлбэлзэл, 1456, 1376 см⁻¹ мужид -CH₂, -CH₃ симметр деформацийн хэлбэлзэлд хамаарах шингээлтүүдийн эрчим ихээр нэмэгдэн, -NH, -OH, C=O, C-

О бүлгүүдийн хэлбэлзэлд хамаарах шингээлтүүд, C=C, C-H ароматик бүлгүүдийн хэлбэлзэлд хамаарах шингээлтүүдийн эрчим ихээр буурсан байна. Энэхүү үр дүнгүүд нь гидроболовсруулалт эрчимтэй явагдсаныг давхар нотлож байна.

3.3.2.3 НР-ГБ-ийн бүтээгдэхүүний ХХ-ийн шинжилгээний үр дүн

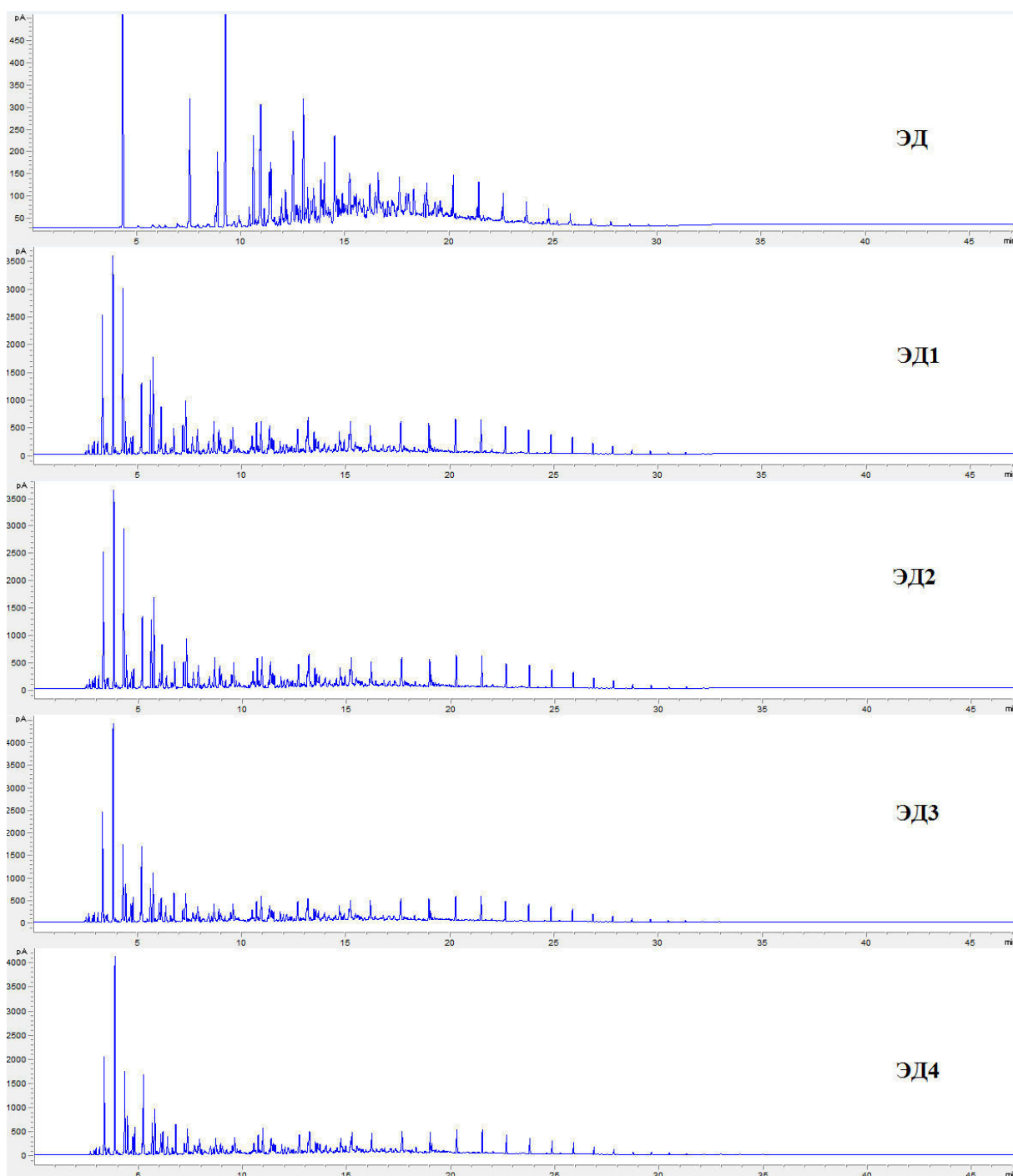
БД ба БД1, БД2 бүтээгдэхүүнүүдийн хроматограммыг 58-р зурагт үзүүлээ.



58-р зураг. БД ба БД1 БД2 бүтээгдэхүүнүүдийн хроматограм

БД1, БД2 бүтээгдэхүүний хроматограммыг түүхий эд БД фракцын хроматограмтай харьцуулан үзэхэд бүтээгдэхүүнд н-алкануудын агуулга ихээр нэмэгдсэн, н-алкеныудын агуулга буурсан байгааг харж болохоор байна.

ЭД ба НР-ГБ-ын бүтээгдэхүүнүүдийн хроматограммыг 59-р зурагт үзүүлээ.



59-р зураг. ЭД ба ЭД1, ЭД2, ЭД3, ЭД4 бүтээгдэхүүнүүдийн хроматограм

ЭД1-ЭД4 бүтээгдэхүүнүүдийн хроматограмыг түүхий эд болох ЭД фракцын хроматограмтай харьцуулан үзэхэд бүтээгдэхүүнд н-алкануудын агуулга ихээр нэмэгдсэн, н-алкenuудын агуулга буурсан байгааг харж болохоор байна. ЭД1 бүтээгдэхүүний хроматограмыг түүхий эд ЭД фракцын хроматограмтай харьцуулан үзэхэд бүтээгдэхүүний алифатик нэгдлүүдийн агуулга ихээр нэмэгдсэнээс гадна алкил фенол, алкил нафтолууд устөрөгчжүүлэлтэд орон нафталины уламжлалуудад ихээр хувирсан байна.

Дээрх үр дүнгүүд нь гидроболовсруулалт эрчимтэй явагдсаныг нотлосон НУТС-ийн шинжилгээний үр дүнгүүдтэй тохирч байна.

3.3.2.4 НР-Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний найрлага, хувирлын зэрэг

Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний химийн бүлэг нэгдлүүдийн найрлага болон гетероатомт нэгдлүүдийн хувирлын зэргийг 12-р хүснэгтэнд харууллаа.

12-р хүснэгт

Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний химийн бүлэг нэгдлүүдийн найрлага

Бүтээгдэх- үүн	Бүтээгдэхүүний найрлага, %			Нэгдлүүдийн өсөлт ба бууралт, %			Гетероатомт нэгдлүүдийн хувирал, %
	Алифатик	Ароматик	Гетеро- атомт	Алифатик	Аро- матик	Гетеро атомт	
БД	83.86	12.60	3.54	-	-	-	-
БД 1	92.03	7.47	0.50	8.17	-5.13	-3.04	85.89
БД 2	88.06	11.07	0.87	4.20	-1.53	-2.67	75.43
ЭД	40.48	24.32	35.20	-	-	-	-
ЭД 1	91.22	8.24	0.54	50.74	-16.08	-34.66	98.47
ЭД 2	81.82	16.77	1.41	41.34	-7.55	-33.79	95.99
ЭД 3	85.48	13.42	1.10	45.00	-10.90	-34.10	96.87
ЭД 4	81.66	16.84	1.50	41.18	-7.48	-33.70	95.74

*-SPE салгалт болон GC/FID шинжилгээний үр дүнд тооцоолон гаргав.

БД фракц ба түүний гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний химийн бүлэг нэгдлүүдийн найрлагыг харьцуулан үзэхэд алифатик нэгдлүүдийн агуулга 8.17%-иар нэмэгдэн 92.03% хүртэл өссөн бол харин ароматик нэгдлүүдийн агуулга 5.13%-иар бууран 7.47%, гетеро-атомт нэгдлүүдийн агуулга 3.04%-иар бууран 0.50% хүрсэн үзүүлэлттэй байна. Харин ЭД фракцын хувьд бүтээгдэхүүнд нь алифатик нэгдлүүдийн агуулга 50.74% иар нэмэгдэн 91.22% хүртэл өссөн бол харин ароматик нэгдлүүдийн агуулга 16.08%-иар бууран 8.24%, гетеро-атомт нэгдлүүдийн агуулга 34.66%-иар бууран 0.54% хүрсэн үзүүлэлттэй байна. Гетеро-атомт нэгдлүүдийн хувирлын хувьд БД фракцын бүтээгдэхүүнд 85.89%-д хүрсэн байгаа бол ЭД фракцын бүтээгдэхүүнд илүү өндөр буюу 98.47%-д хүрсэн болно. Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний хувирал ЭД фракцид илүү эрчимтэй явагдсан байгаа нь түүний найрлагад ихээхэн хэмжээний гетероатомт нэгдлүүд агуулагдаж байсантай холбоотой гэж үзэж байна.

Гидроболовсруулалтын процессын параметруудаас түүхий эдийн эзлэхүүний хурд нь гол нөлөөлөгч хүчин зүйл байгаа бөгөөд урвалын

температур 360°C байхад 1.03 ба 1.55 цаг⁻¹ эзлэхүүний хурдын нөлөө илүү ихээр ялгарч харагдаж (ЭД1 ба ЭД2) байна.

Процессын эзлэхүүний хурд ижил нөхцөлд 360°C ба 340°C температурыудын ялгааг ЭД1 ба ЭД3 бүтээгдэхүүний хувирлаар харж болно. Урвалын температурыг 20°C-ээр өсгөхөд алифатик нэгдлүүдийн агуулгын өсөлт 5.74%, ароматик нэгдлүүдийн агуулгын бууралт 5.18% байгаа бол харин гетероатомат нэгдлүүдийн хувирал харьцангуй бага буюу 1.6% байна. Энэ нь гетероатомат нэгдлүүдийн хувиралд температур харьцангуй багаар нөлөөлсөнийг батлаж байна.

НР-ГБ-ийн туршилтуудын үр дүнг АР-ГБ-ийн туршилтын үр дүнтэй харьцуулбал НР-ГБ-ийн туршилтууд илүү үр дүнтэй явагдаж бүтээгдэхүүний чанар эрс сайжирсан байгаа нь шинжилгээгээр нотлогдож байна.

ДҮГНЭЛТ

1. Баян-Эрхэтийн битумт элсний пиролизын давирхай (БК), Элдэвийн хүрэн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхай (ЭК) болон Тавантолгойн чулуун нүүрсний коксжуулалтын давирхайн (ЧК) нэрлэгийн фракцуудын гарцыг харьцуулан үзэхэд БК нь нэрлэгийн дунд фракцын гарц ихтэй (50.99%), ЭК ба ЧК нь нэрлэгийн хүнд фракцууд ихтэй (43.02% ба 39.93%) байна.
2. БД, ЭД ба ЧД дунд фракцуудын найрлагыг гүнзгийрүүлэн судлаж үзэхэд БД фракц нь гетероэлементүүдийн агуулга харьцангуй бага, устөрөгчийн агуулга өндөртэй алифатик ба нафтений нэгдлээр баялаг, ЭД фракц нь хүхэр ба азотын агуулга харьцангуй бага боловч хүчилтөрөгч, түүний нэгдлүүдийн агуулга маш ихтэй, харин ЧД фракц нь үндсэндээ ароматик нэгдлүүдээс бүрдэж байна. ЭД фракцын хүчиллэг нэгдлүүдийн агуулга нь түүний нийт жингийн 1/3-тэй тэнцүү, БД фракцынхтай харьцуулбал 4 дахин их байгаа бөгөөд хүчиллэг нэгдлүүдийн үндсэн хэсгийг нэг болон хоёр цагирагт фенолууд болон тэдгээрийн алкил халагчтай нэгдлүүд (76.45%) бүрдүүлж байна. Харин түүний суурилаг нэгдлүүд нь голлон пиридин ба хинолины алкил халагчтай нэгдлүүдээс (31.74%) тогтож байна.
3. БД ба ЭД фракцууд болон тэдгээрээс хүчиллэг нэгдлүүдийг шүлтээр хандлах, азотын суурилаг нэгдлүүдийг зэсийн хлоридын талст гидраттай комплекс үүсгэх аргуудаар ялгасан саармаг фракцуудыг (БА, ЭА) автоклавын гидроболовсруулалтанд оруулан урьдчилсан боловсруулалтын үр нөлөөг харьцуулан үзэхэд саармаг фракцын бүтээгдэхүүнүүдэд алифатик

нэгдлүүдийн агуулга ихээр нэмэгдсэн, туйлт нэгдлүүдийн агуулга эрс буурсан байгаа нь тогтоогдлоо. ЭА фракцын гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүнд туйлт нэгдлүүдийн агуулга ойролцоогоор 5 дахин багассан болно.

4. Гидроболовсруулалтын явцад дунд фракцын n-алкены нэгдлүүд n-алканы нэгдлүүдэд хувирах, алкил ароматик нэгдлүүд халагчгүй ароматик нэгдлүүдэд хувирах, ароматик туйлт нэгдлүүд нь ароматик нэгдлүүдэд хувирах, мөн устөрөгчит задралын урвалуудаар харьцангуй бага молекулт нэгдлүүд үүсч байгаа нь шинжилгээнүүдийн үр дүнгүүдээр батлагдаж байна.
5. Азотын суурилаг болон хүчилтөрөгчийн хүчиллэг нэгдлүүдийг урьдчилан ялгах нь дунд фракцын гидроболовсруулалтын үр дүнг эрс нэмэгдүүлэхээс гадна фенолт болон азотын нэгдлүүд ялган авч полимерийн, будгийн үйлдвэрийн түүхий эдээр ашиглах боломжийг олгож байна.
6. НР-ГБ-ын үр дүнд гетероатомт нэгдлүүдийн хувирал БД фракцын бүтээгдэхүүнд 85.89%-д хүрсэн байгаа бол ЭД фракцын бүтээгдэхүүнд илүү өндөр буюу 98.47%-д хүрсэн болно. Гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүний хувирал ЭД фракцид илүү эрчимтэй явагдсан байгаа нь түүний найрлагад ихээхэн хэмжээний гетероатомт нэгдлүүд агуулагдаж байсантай холбоотой гэж үзэж байна.
7. Гидроболовсруулалтын процессын параметруудаас түүхий эдийн эзлэхүүний хурд нь гол нөлөөлөгч хүчин зүйл байгаа бөгөөд урвалын температур 360°C байхад 1.03 ба 1.55 цаг^{-1} эзлэхүүний хурдын нөлөө илүү ихээр ялгарч харагдаж (ЭД1 ба ЭД2) байна.
8. Процессын эзлэхүүний хурд ижил байхад 360°C ба 340°C температурыудын зөрөө нь гетероатомт нэгдлүүдийн хувиралд харьцангуй багаар нөлөөлсөн байна.
9. НР-ГБ-ийн туршилтуудын үр дүнг АР-ГБ-ийн туршилтын үр дүнтэй харьцуулбал НР-ГБ-ийн туршилтууд илүү үр дүнтэй явагдаж бүтээгдэхүүний чанар эрс сайжирсан байгаа нь дараах хоёр хүчин зүйлтэй холбоотой байж болно. Үүнд: 1) катализаторыг реактор дотор нь идэвхжүүлж шууд хэрэглэж байгаатай холбоотойгоор түүний идэвх илүү өндөр байх, 2) түүхий эд ба катализаторын гадаргуугийн харилцан үйлчлэл илүү эрчимтэй явагдах.
10. Устөрөгчжүүлэлтийг катализаторын хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор бүхий тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмжөөр гүйцэтгэхэд түүхий эдийн эзлэхүүний хурд нь бүтээгдэхүүний хувиралд нөлөөлөгч чухал хүчин зүйл байсан бөгөөд

урвалын температур харьцангуй өндөр буюу 360°C байхад 1.0 ба 1.5 цаг⁻¹ хурдуудын ялгаа илүү их байна.

11. Устөрөгчжүүлэлтийн урвалаар шингэн түлшний шинж чанарт сөрөгөөр нөлөөлөгч гетеро-атомт нэгдлүүдийн агуулга Баян-Эрхэтийн битумын пиролизын давирхайн дунд фракцад 85.89%, Элдэвийн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракцад 98.47% буурсан нь эдгээр түүхийг дизель түлшний үйлдвэрлэлд ашиглах боломжтойг харуулж байна.
12. Тасралтгүй ажиллагаат реактор нь ердийн автоклавтай харьцуулбал урвалын параметруудийг хялбар өөрчлөх, туршилтын олон хувилбар сонгох, бүтээгдэхүүний хувирлыг нарийн хянах, катализаторын идэвхийг удаан хадгалах зэрэг олон давуу талтай тул үйлдвэрийн процесс боловсруулахад илүү тохиромжтой байна.

Ашигласан материалын жагсаалт

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Unconventional_oil
2. Б.Ширчин, М.Туяа, Б.Хонгорзул, Б.Хулан, Б.Пүрэвсүрэн, Нефтийн хими ба технологийн үндэс, Соёмбо принт, Улаанбаатар, 2013, 530.
3. Ж.Нарангэрэл, Уламжлалт бус газрын тос, Хими 2022 Үндэсний эрдэм шинжилгээний анхдугаар хурал, Улаанбаатар 2022 оны 11 дүгээр сарын 10-11, Илтгэлийн хураангуй, х.68.
4. Б.Дашжамц, Ж.Нарангэрэл, П.Дорждэрэм, Баян-эрхэтийн байгалын битумын химийн найрлага, шинж чанар, боловсруулан ашиглах боломж, МУИС-ийн Химийн факультетын ЭШ-ний Бичиг, №3/175, Улаанбаатар 2001, х. 228-230.
5. ISO 11760:2018
6. Ж.Нарангэрэл, Нүүрсний хими, технологийн үндэс, Адмон хэвлэл, Улаанбаатар 2021, 424.
7. Ж.Нарангэрэл, Нүүрсний гидрогенжүүлэлт ба нийлэг нефтийн гидроболовсруулалтын судалгаа, Химийн шинжлэх ухааны доктор (Sc.D) -ын зэрэг горилсон нэг сэдэвт бүтээл Улаанбаатар 2020.
8. W.K.A.Shiflett, User's guide to the chemistry, kinetics and basic reactor engineering of hydroprocessing, Proceedings of the Fifth International Conference on Refinery Processing, AIChE 2002 Spring National Meeting, New Orleans, March 11-14, 2002, 101-122.
9. P.C.Mandal, M.Goto, M.Sasaki, J. Jpn. Petrol. Inst., 57, (3), 2014, 18
10. T.G.Kaufmann, A.Kaldor, G.F.Stuntz, M.C.Kerby, L.L.Ansell, Catal. Today 62, 2000, 77.
11. E.E.Donath, Early coal hydrogenation catalysts, Fuel Process. Technol. 1, 1977, 3.
12. D.D.Whitehurst, T.Isoda, I.Mochida, Adv. Catal., 42, 1998, 345.
13. J.J.Phillipson, Kinetics of hydrodesulfurization of light and middle distillates, in: Paper Presented at the American Institute of Chemical Engineers Meeting, Houston, TX, 1971.
14. C.Song, Keynote: new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline and diesel fuels: an overview, Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr. 47, 2002, 438.

15. S.S.Gronborg, M.Saric, P.G.Moses, J.Rossmeisl, J.V.Lauritsen, Atomic scale analysis of sterical effects in the adsorption of 4,6-dimethyldibenzothiophene on a CoMoS hydrotreating catalyst. *J. Catal.* 2016, 344, 121-128.
16. M.Kouzu, Y.Kuriki, K.Uchida, K.Sakanishi, Y.Sugimoto, I.Saito, D.Fujii, K.Hirano *Energy Fuels* 19, 3, 2005, 725.
17. C.Song, *Catal. Today*, 86, 2003, 211.
18. I.V.Babich, J.A.Moulijn, *Fuel*, 82, 2003, 607.
19. T.G.Harvey, T.W.Matheson, K.C.Pratt, M.S.Stanborough, *Fuel*, 64, (7), 1985, 925.
20. S.A.Holmes, L.F.Thompson, *Fuel*, 62, (6), 1983, 709.
21. T.G.Harvey, T.W.Matheson, K.C.Pratt, M.S.Stanborough, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 25, 1986, 52.
22. P.Zeuthen, K.G.Knudsen, D.D.Whitehurst, *Appl. Catal. B* 50, 2004, 169.
23. G.C.Laredo, E.Altamirano, J.A.De los Reyes, *Appl. Catal. A*. 242, 2003, 311.
24. S.Shin, H.Yang, K.Sakanishi, I.Mochida, D.A.Grudoski, J.H.Shin, *Appl. Catal.*, A 205 2001, 101.
25. L.F.Thompson, S.A.Holmes *Fuel*, 64, 1985, 9.
26. M.E.Landau, *Catal. Today*, 36, 1997, 393.
27. Y.Sano, K.H.Choi, Y.Korai, I.Mochida, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 48 (2) 2003, 658.
28. Y.Kodera, K.Ukegawa, Y.Mito, M.Komoto, E.Ishikawa, T.Nakayama, *Fuel*, 70, (1), 1991, 765.
29. W.Geoffrey, R.Canham, D.W.Dickerhoof, *Fuel*, 63, 1984, 1472.
30. J.M.Charlesworth, *Fuel*, 65, 1986, 1161.
31. H.W.Choi, M.B.Dines, *Fuel*, 64, 1985, 4.
32. F.Helfferich, *Nature*, 189, 1961, 1001.
33. G.K.Hartung, D. M.Jewell, *Anal.Chim.Acta*, 27, 1962, 219.
34. D.M.Jewell, R.E.Snyder, *J. Chromatogr.*, 38, 1968, 351.
35. D.C.Cronauer, D.C.Young, J.Solash, K.S.Seshadri, D.A.Danner, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 25, 1986, 756.
36. W.A.Min, Unique way to make ultra-low sulfur diesel, *Korean J. Chem. Eng.* 19, 2002, 601.
37. *Energy Research & Social Science*. 14: 122–130. Doi:10.1016/j.erss.2016.01.009
38. Energy Information Administration, Annual Energy Outlook 2017

39. World Energy Resources, 2016 Report. World Energy Council. 2016. ISBN 978-0-946121-62-5.
40. World Energy Council, 2007 Survey of Energy Resources
41. <http://www.cer-rec.gc.ca/en/>
42. Coal-to-oil, gas and chemicals in China, A.J. Minchener, IEA Clean Coal Centre 2011, ISBN 978-92-9029-501-3
43. <https://mrpam.gov.mn/>
44. Л.Жаргал, Б.Эрдэнэцогт, Монголын шатдаг занарын сав газар, Шатдаг занарын судалгаа. МУИС. 2001.
45. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: Mongolia, September 2015, USA Energy Information Administration.
46. Э.Бат-Эрдэнэ, Битумжсэн элсний химийн найрлага, шинж чанар, модификацийн судалгаа, Диссертаци, ШУТИС 2014.
47. A.J. Minchener, Energy issues for Mongolia, IEA Clean Coal Centre 2013 ISBN 978-92-9029-535-8.
48. Уламжлалт бус эх үүсвэрээс газрын тос болон хий гаргах, тэдгээрийн нөөц ба ангилалын ерөнхий судалгаа хийхэд болон тус салбарын бодлого боловсруулах зөвлөгөө, Эцсийн тайлан, Кардно компани 2014.
49. Д. Бат-Эрдэнэ, Шатах ашигт малтмалын геологи., Улаанбаатар, 2000.
50. Б.Бямбагар, Байгалийн битумын шинж чанарын судалгаа, Суурь судалгааны сэдэвт ажлын тайлан, ШУТИС МТС 2012, Улсын бүртгэлийн дугаар 553.27
51. Химические вещества из угля / под ред. И.В. Калечица. - М.: Химия, 1980.

А Хавсралт Төслийн үр дүнгийн жагсаалт

ЭШ-ний хурлын илтгэл дотоодод 4

1. Ж.Нарангэрэл, Уламжлалт бус газрын тос, Хими 2022 Үндэсний эрдэм шинжилгээний анхдугаар хурал, Улаанбаатар 2022 оны 11 дүгээр сарын 10-11, Илтгэлийн хураангуй, х.68.
2. О.Насантогтох, Ж.Нарангэрэл, А.Ариунаа, Э.Пунцагдаш, Элдэвийн нүүрсний давирхайн шинж чанар, гидроболовсруулалт, Хими 2022 Үндэсний эрдэм шинжилгээний анхдугаар хурал, Улаанбаатар 2022 оны 11 дүгээр сарын 10-11, Илтгэлийн хураангуй, х.75.
3. Ж.Нарангэрэл, О.Насантогтох, А.Ариунаа, Э.Пунцагдаш, Уламжлалт бус газрын тосны судалгаа, “Газрын тос ба метан хийн судалгаа, хэтийн төлөв” эрдэм шинжилгээний хурал, ШУА ТГ, Улаанбаатар 2023 оны 10 дугаар сарын 18.
4. Ж.Нарангэрэл, А.Ариунаа, О.Насантогтох, Э.Мөнхбат, Э.Пунцагдаш, Баян-Эрхэтийн битумт элсний пиролизын давирхайн дунд фракцын устөрөгчжүүлэлт, Хими-2023 эрдэм шинжилгээний хурал 11-р сарын 10-ны өдөр. Хураангуй Х50.

ЭШ-ний хурлын илтгэл гадаадад 3

1. Ariunaa Alyeksandr, Zongqing Bai, Jin Bai, Narangerel Janchig, Mongolian low-rank coal pyrolysis and char gasification with CO₂, 2022 International Freiberg Conference on waste gasification, 19-21 September 2022, Freiberg, Germany, Program and Abstracts, p 80.
2. J.Narangerel, A.Ariunaa, O.Nasantogtokh, L.Tuvshinbayar, Characterization of low temperature tar of coal from Eldev deposit, XII Международная Конференция «Химия Нефти и Газа» 26 - 30 сентября 2022 года, Томск, Россия.
3. A.Ariunaa, Zongqing Bai, Jin Bai, J.Narangerel, Reactivity of Mongolian low-rank coals during pyrolysis and char gasification, XII Международная Конференция «Химия Нефти и Газа» 26-30 сентября 2022 года, Томск, Россия.

Эрдэм шинжилгээний өгүүлэл дотоодод 2

1. Ж.Нарангэрэл, О.Насантогтох, А.Ариунаа, Л.Түвшинбаяр, Уламжлалт бус газрын тос: Тойм, Шатах ашигт малтмалын хими, боловсруулалт ба

экологийн асуудлууд, Эрдэм шинжилгээний бүтээлийн эмхэтгэл, ШУТИС, №91/2021, х 93-101.

2. Ж.Нарангэрэл, О.Насантогтох, А.Ариунаа, Э.Пунцагдаш, Э.Мөнхбат, Уламжлалт газрын тосны дунд фракцийг устөрөгчжүүлэх судалгаа, Шатах ашигт малтмалын хими, боловсруулалт ба экологийн асуудлууд, Эрдэм шинжилгээний бүтээлийн эмхэтгэл, ШУТИС, №11/2024, х 26-32.

Эрдэм шинжилгээний өгүүлэл гадаадад 3

1. Ariunaa A., Zongqing B., Jin B., Narangerel J., Purevsuren B., Zhihao F., Ranran H., Chong H., Thermal behavior of Mongolian low-rank coals during pyrolysis, Carbon Resources Conversion, Volume 4, 2021, p.19-27.
2. Baasandorj, G., Byambajav, E., Janchig, N. et al. Hydrotreatment of Middle Distillate from Mongolian Coal Tars. Pet. Chem. 2022, p.1-7.
3. J.Narangerel, A.Ariunaa, O.Nasantogtokh, E.Puntsagdash, Deep Hydrotreatment of Coal-Derived Liquid by Denitrogenation Pretreatment, Solid fuel chemistry, 2023, Suppl.Vol. 57. p.27-34.

Хамгаалсан оюутан 1

О.Насантогтох “Уламжлалт бус газрын тосны устөрөгчжүүлэлтийн судалгаа”, УБ 2022, ШУТИС ХШУС, Техникийн ухааны магистр.

Стандарт ажлын заавар 2

1. SIBATA GTO 350RG Вакуум нэрлэгийн шилэн хоолойт зуух ашиглах стандарт ажлын заавар ХХТХ 2023. Х.6.
2. Каталитик устөрөгчжүүлэлтийн тасралтгүй ажиллагаат реактор ашиглах стандарт ажлын заавар ХХТХ 2023, Х.8.

Төслийн үр дүнд зохион бүтээсэн устөрөгчжүүлэлтийн туршилтын зориулалттай тасралтгүй ажиллагаат реактор



Реакторын үзүүлэлт:

Устөрөгчийн даралт	100 атм
Реакторын температур	450°C
Тэжээл урсгал	0.1-10 мл/мин
Нэг туршилтын хугацаа	1 сар хүртэл

Б Хавсралт Төслийн ажлын хүрээнд хэвлүүлсэн өгүүлэл, хэлэлцүүлсэн хурлын илтгэл



Уламжлалт бус газрын тос

Жанцгийн Нарангэрэл

ШУА, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, Улаанбаатар, 13330
narangerelj@mas.ac.mn

Дэлхийн эрчим хүчний жилийн хэрэгцээ 8 тэрбум тонн жишмэл тостой тэнцүү байгаа бөгөөд хүн амын болон эдийн засгийн өсөлтийн улмаас цаашид улам нэмэгдэхээр байна. Эрчим хүчний салбарт сэргээгдэх эрчим хүч өссөнөөр шатах ашигт малтмалын эзлэх хувь буурах хандлагатай байгаа ч бодит хэрэглээ нь 2050 оны түвшинд одоогийнхоос олон хувиар нэмэгдэх тооцоо бий. Гэтэл ойрын 10-15 жилд дэлхийн газрын тосны олборлолт оргил хэмжээндээ хүрнэ, цаашид газрын тосны олборлолт үргэлжлэх боловч хэмжээ нь байнга буурч, үнэ нь өсөх болно гэсэн таамаглал бас бий. Учир нь шинээр илрүүлж буй уламжлалт тосны нөөц нь ерөнхийдөө бага, өөрөөр хэлбэл түүний жилийн олборлолтын хэмжээний 25%-д ч хүрэхгүй байгаа нь энэхүү таамаглалын үндэслэл болдог. Уламжлалт газрын тосны үйлдвэрлэл дэлхийн цөөн улсад төвлөрч, үнийн өөрчлөлт нь урьдчилан таамаглахад хэцүү олон хүчин зүйлээс хамаардаг тул дэлхийн олон орон эрчим хүчний хангамжийн аюулгүй байдлаа уламжлалт бус тосны үйлдвэрлэлээр шийдэхийг зорьж байна. Уламжлалт бус тосны нөөцийг уламжлалт тосныхтой харьцуулбал хамгийн багадаа 10 дахин их тул энэ эх үүсвэрийг ашиглах явдал ойрын ирээдүйд ихээхэн эрчимжих төлөвтэй. Монгол улсад газрын тос боловсруулах үйлдвэрийн төсөл амжилттай хэрэгжиж ойрын хугацаанд дотооддоо шингэн түлш үйлдвэрлэх боломж бүрдэх боловч өөрийн орны уламжлалт бус газрын тосны нөөцийг тогтоох, занарын тос, байгалийн битум болон нүүрснээс гаргаж болох тосны химийн найрлага, урвалын идэвхийн судалгааг гүнзгийрүүлэх, тэдгээрийг гүн боловсруулах технологийг сонгох нь хийн ба шингэн түлшний үндэсний хэрэгцээгээ тогтвортой хангах, химийн үйлдвэрийг хөгжүүлэх, шинэ, дэвшилтэт техник технологи нэвтрүүлэх, улмаар эдийн засгийн аюулгүй байдлыг баталгаажуулахад ихээхэн ач холбогдолтой болно.

Түлхүүр үг: нүүрс, битум, шатадаг занар, давирхай.



Элдэвийн нүүрсний давирхайн шинж чанар, гидро боловсруулалт

Оюунчимэгийн Насантогтох¹, Жанчигийн Нарангэрэл,
Александрын Ариунаа¹, Эрдэнэбилэгийн Пунцаглаш¹

¹ШУА, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, Улаанбаатар, 13330
nasantogtokh_o@mas.ac.mn

Нүүрсний давирхай нь уламжлалт бус газрын тосны нэг төрөлд тооцогддог бөгөөд шингэн түлш гарган авч болох түүхий эд юм. Нүүрсний давирхай нь ароматжилтын зэрэг өндөр, азот, хүчилтөрөгч, хүхэр ихээр агуулдаг онцлогтой. Давирхайг шингэн түлшний түүхий эдээр ашиглах тохиолдолд түүний чанарыг сайжруулах, ялангуяа гетероатомт нэгдлүүдийн агуулгыг гидроболовсруулалтаар эрс бууруулах шаардлагатай. Энэхүү судалгаагаар манай улсад үйлдвэрлэсэн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн найрлагыг нарийн тогтоож түүнээс дизель түлш үйлдвэрлэх түүхий эд гарган авах боломжийг тогтоох зорилго тавьсан.

Судалгаанд вакум нэрлэг, элементийн болон бүлгийн шинжилгээ, хийн хроматографийн ХХ/ДИД, ХХ/МС ба НУТС-ийн аргууд мөн гидро боловсруулалтын процесс ашиглагдсан. Элдэвийн ордын нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн нэрлэгийн дунд фракцын гарц харьцангуй их 36.09% байсан ба түүхий давирхай болон хөнгөн фракцтай харьцуулбал нүүрстөрөгч ба устөрөгчийн агуулга өндөр, хүчилтөрөгчийн агуулга багатай байв. Давирхай болон түүний дунд фракцыг хүчиллэг, суурилаг, саармаг тосны бүлгүүдэд салган агуулгыг нь тодорхойлоход хүчиллэг нэгдлүүдийн агуулга маш их буюу 34.10% болон 32.45% тус тус байгаа нь илэрсэн. Хийн хроматографийн шинжилгээгээр давирхайн хүчиллэг фракц нь фенол, крезол, нафталеноолоос голлон бүрдэж байгаа бол суурилаг фракц нь пиридин, хинолин болон тэдгээрийн алкил халагчтай нэгдлүүд ихээр агуулж байна. Мөн алкил халагчтай нафталин, n-алкан болон алкеныуд хамгийн их агуулгатай саармаг нэгдлүүд байна. НУТС-ийн шинжилгээ нь бусад шинжилгээний үр дүнгүүдтэй бүрэн нийцэж байна. Дунд фракцын гидроболовсруулалтын бүтээгдэхүүнүүдэд гетерозэлементүүдийн агуулга эрс буурч алифатик нэгдлүүдийн агуулга ихээр өссөн байгаа боловч энэхүү фракцыг дизель түлшний түүхий эдээр ашиглах тохиолдолд нэмэлт боловсруулалт шаардлагатай байгааг тогтоолоо.

Түлхүүр үг: элементийн найрлага, дунд фракц, гетероатом

Баян-Эрхэтийн битумт элсний пиролизын давирхайн дунд фракцын устөрөгчжүүлэлт

Жанчигийн Нарангэрэл¹, Оюунчимэгийн Насантогтох¹, Александрын Ариунаа¹,
Эрдэнэбилэгийн Пунцагдаш¹, Энхтөрийн Мөнхбат¹

¹ШУА, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, Улаанбаатар, 13330
nasantogtokh_o@mas.ac.mn

Манай улс шатах хатуу ашигт малтмалын харьцангуй их нөөцөө зөв зохистойгоор ашиглан уламжлалт бус газрын тос үйлдвэрлэх, уг тосыг гүнзгий боловсруулан импортын бүтээгдэхүүнүүдийг орлуулах боломжийг судлах нь эдийн засгийн болон техник технологийн өндөр ач холбогдолтой. Өнөөгийн байдлаар газрын тосны нийт бүтээгдэхүүнийг 100 хувь импортоор худалдан авч байгаа нь эдийн засагт ихээхэн дарамт болж байна.

Судалгааны хүрээнд Баян-Эрхэтийн битумт элсийг (БЭ) пиролизд оруулан давирхай гаргасан ба уг давирхайг вакумд нэрж хөнгөн, дунд фракц болон хүнд үлдэгдэлд хуваасан. Дунд фракцыг нягт гадаргуут, тасралтгүй ажиллагаат реактор ашиглан устөрөгчийн 6МПа даралтын дор 340°C болон 360°C температурт 2-15 цагийн хугацаатай устөрөгчжүүлэлтэнд оруулсан. Дунд фракц болон түүний устөрөгчжүүлэлтийн бүтээгдэхүүнүүдийн найрлага, бүтэц, шинж чанар, урвалын идэвхийг GC/MS, GC/FID, FTIR, SPE болон элементийн шинжилгээний багажуудаар харьцуулж судаллаа.

Судалгааны дүнгээс үзвэл БЭ-ийн пиролизийн давирхайн гарц нь нийт хуурай массын 10.44%, органик массын 63.99% бол давирхайн дунд фракцын гарц 50.99% байна. Дунд фракц нь нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракцтай харьцуулбал устөрөгч болон нүүрсгөрөгчийн агуулгаар өндөр харин гетеро-элементүүдийн агуулгаар бага, голлон алифатик нэгдлүүдээс тогтож байгаа нь түүнийг цаашид устөрөгчжүүлэхэд тохиромжтой болохыг харуулсан. Дунд фракцын устөрөгчжүүлэлтийн бүтээгдэхүүнүүдийн найрлагыг түүхий эдийнхтэй нь харьцуулан хатуу фазын хандлалт, GC/FID шинжилгээний аргуудаар судлахад алифатик нэгдлүүдийн агуулга 4.20-8.17%-иар нэмэгдсэн, туйлт нэгдлүүдийн хувирлын зэрэг нь 75.43-85.89%-д хүрсэн байгааг тогтоов. БЭ-ийн пиролизийн давирхайн дунд фракцыг дизель түлшний түүхий эдээр ашиглах бүрэн боломжтой байна.

Түлхүүр үг: битумт элс, пиролиз, давирхай, дунд фракц, устөрөгчжүүлэлт

2022 International Freiberg Conference on waste gasification



Syngas & hydrogen from
challenging secondary feedstock

19–21 September 2022
Freiberg, Germany



PROGRAM & ABSTRACTS



INSTITUTE OF
ENERGY PROCESS ENGINEERING AND
CHEMICAL ENGINEERING



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG
The University of Resources. Since 1765.

Poster O4: Mongolian low-rank coal pyrolysis and char gasification with CO₂

Authors: Ariunaa Alyeksandr¹, Zongqing Bai², Jin Bai², Narangerel Janchig¹

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Mongolia

²State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, CAS, China

Low temperature pyrolysis behavior of four low-rank coals from the biggest deposits of Mongolia Aduunchuluun (AD), Shivee-Ovoo (ShO), Ulaan-Ovoo (UO) and Baganuur (BN) were studied using a fixed-bed reactor. Pyrolysis experiments were carried out at temperature region from 450 to 600 °C in a fixed-bed reactor to examine the differences in pyrolysis products distribution and characteristics between AD, ShO, BN lignites and UO subbituminous coal. The char yield decreases with the final pyrolysis temperature, which is consistent with literatures [1], i.e., as the temperature increases, more volatile matter is driven off from the coal into the gaseous phase, resulting in a lowering of the char mass. At 450 °C the char yield (daf) for coals AD, ShO, BN and UO were 51.7%, 59.8%, 57.3 % and 65.7% respectively. The coal samples and resultant chars were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy, ¹³C nuclear magnetic resonance to explore the structure changes and thermogravimetric analyzer coupled with mass spectrometry was used to investigate the pyrolysis reactivity of coal during thermal decomposition process. The results showed that the aliphatic structure in coal was significantly reduced and the carboxyl groups almost completely decomposed during pyrolysis process at 600 °C. The gaseous evolution measured by TG-MS during pyrolysis showed that the maximum peaks of evolution of CH₄, H₂, C₂H₂, C₂H₅, CO and CO₂ gases were well corresponded to the maximum rate of weight loss in the range 428–445 °C. The temperature programmed method which is utilized as the standard procedure to evaluate the char reactivity by GB/T220-2001 supplies the reactivity of coal chars within a wide temperature range in one experiment [2]. The CO₂ gasification of AD, ShO, UO and BN chars, was performed in bench scale fixed bed reactor with the heating rate of 25 °C/min from 750°C through 1300°C at the 50°C intervals. The reactivities of AD, BN and ShO chars were relatively higher than that of UO coal. The results confirm the dependence of reactivity on coal rank. Because AD, BN and ShO chars had higher amounts of CaO, Fe₂O₃ and SO₃ compared with that of UO char, we suggest that these oxides acted as catalyst on gasification [3].

References

- [1] Ladner, W.R. 1988. The products of coal pyrolysis, properties, conversion and reactivity. *Fuel Processing Technology*, 20, pp. 207–222.
- [2] Zhou, Z., Fan, X., Zhang, W., Yu, Z. 2006. Char gasification kinetics using non-isothermal TGA. *Journal of China Coal Society*, 31 (2), pp. 219.
- [3] Jin Bai, Wen Li, Chun-Zhu Li, Zongqing Bai, Baoqing Li. 2010. Influences of minerals transformation on the reactivity of high temperature char gasification. *Fuel Processing Technology*, 91, pp. 404.

CHARACTERIZATION OF LOW TEMPERATURE TAR OF COAL FROM ELDEV DEPOSITE

J. Narangerel, A. Ariunaa, O. Nasantogtokh, L. Tuvshinbayar

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СМОЛЫ ИЗ УГЛЯ ЭЛДЭВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Mongolia
e-mail: narangerelj@mas.ac.mn*

Coal tars can be used as a source of synthetic liquid fuels [1]. It contains several hundred organic compounds of different groups, some of which are very valuable. Coal tars are known also for their high molecular weight and high aromaticity and high concentrations of heteroatoms such as nitrogen, sulfur and oxygen. When using coal liquid as a transportation fuel, the contents of heteroatoms should be reduced below the acceptable level. Hydrotreatment is one of the key operations in modern oil refining industry, and used for heteroatom removal and hydrogenation of aromatic compounds. Middle distillates of coal tar can be used as an alternative feed for production of diesel fuel after reduction of heteroatoms by various hydrotreatment processes [2].

Coal tar was obtained by low temperature carbonization of Eldev coal, Mongolia. Dewatered tar (DT) was separated into three fractions; light, middle distillates and heavy residue (LD, MD and HR). The tar contained relatively low amount of light fraction and high amount of heavy residue. The elemental composition of coal tar and its fractions are shown (table 1).

Table 1 – Elemental composition of coal tar and distillation products (wt%)

Distillation fraction	Boiling range °C	Yield	Elemental composition					H/C
			C	H	N	S	O _{diff}	
DT	-	-	82,11	8,15	1,09	0,42	8,23	1,19
LD	<220	3,93	79,24	8,42	0,44	0,21	11,69	1,28
MD	220-350	36,09	83,75	8,75	0,78	0,35	6,37	1,25
HR	>350	59,98	81,27	7,55	1,15	0,45	9,58	1,11

The MD contained relatively high amount of carbon, hydrogen and low amount of oxygen compared with other fractions. The atomic ratio of hydrogen to carbon (H/C) of MDs was 1,25 or relative higher. It shows, the MD is rich in aliphatic and naphthenic compounds than original tar and heavy residue. It is known that in the heavy fractions such as HR are accumulated more heteroatomic compounds than in the lighter fractions [3].

Coal tar and its MD fraction were separated into acidic, basic and neutral fraction by using acid-base separation method. The results are shown (table 2).

Table 2 – Elemental composition of coal tar and middle distillates (wt%)

	Acidic compounds	Basic compounds	Neutral compounds	Insoluble	Total recovery
DT	34,10	4,60	46,60	1,20	86,50
MD	32,45	2,60	57,75	0,50	93,30

The samples contained large amount of acidic fraction. It is typical for low temperature tar derived from low to middle range coals. The acidic compounds may account for about one-quarter of the weight of the coal tar [4].

In order to obtain information on chemical components, it was used a method that determines the quantity of chemical components, identified with GC/MS, with the peak area of GC/FID. Since fractionating a raw tar into the acidic, basic compounds and neutral components leads to reducing overlapped peaks of the components, the accuracy of identifying components can be enhanced. The methods applied in GC-MS, and GC/FID had the same separation conditions to perform a sensitive determination of the quantity of components.

Since coal tar contains a variety of compound groups and a large number of components, peaks in a GC chromatogram cannot be well separated especially in heavier distillates. Major peaks

REACTIVITY OF MONGOLIAN LOW-RANK COALS DURING PYROLYSIS AND CHAR GASIFICATION

A. Ariunaa¹, Zongqing Bai², Jin Bai², J. Narangerel¹

РЕАКЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ МОНГОЛЬСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ ПРИ ПИРОЛИЗЕ И ГАЗИФИКАЦИИ

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Mongolia

²State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, China, Taiyuan
e-mail: ariunaaa@mas.ac.cn

Fixed bed pyrolysis is a useful way to study the transition of physicochemical structures and thermodynamic processes of coal [1–2]. The temperature programmed method which is utilized as the standard procedure to evaluate the char reactivity in GB/T220-2001 supplies the reactivity of coal chars within a wide temperature range in one experiment [3].

Four samples, Aduunchuluun (AD), Shivee-Ovoo (ShO), Ulaan-Ovoo (UO) and Baganuur (BN) coals were used in this investigation. The proximate analysis was performed by GB/T212, the ultimate analyses was performed by GB/T476 and GB/T19227, and total sulfur in coal was tested by GB/T214. The results of proximate and ultimate analyses are shown (table 1).

Table 1 – Basic characteristics of coal samples

Proximate analysis (wt%)	AD	ShO	UO	BN
M _(ad)	22,15	13,3	9,6	18,7
A _(db)	10,9	12,4	10,5	5,7
V _(daf)	50,6	47,75	44,8	46,5
FC _(db)	44,0	45,8	49,4	50,4
S _{t(db)}	2,04	2,10	0,44	0,31
Q _{gr, (daf)} kcal/kg	8310	7637	8133	8372
Q _{net, (daf)} kcal/kg	6132	6314	7040	6465
Ultimate analysis (wt%, daf)				
C	70,0	71,2	75,2	71,8
H	3,30	4,30	5,00	4,20
O	23,7	21,3	17,3	22,6
N	0,78	0,84	2,03	1,15
H/C	0,57	0,73	0,80	0,70
O/C	0,25	0,22	0,17	0,24

The results of proximate analysis of samples showed that UO coal has lower contents of moisture and volatile matter and higher calorific value compared with AD, ShO and BN lignites. The results of ultimate analysis showed that UO subbituminous coal has higher content of carbon, hydrogen, nitrogen and lower content of oxygen compared with AD, ShO and BN lignites. These results confirm the relative higher coalification rank of UO coal compared with other 3 lignites.

To examine the reactivities of coals in pyrolysis process, experiments were carried out at the main pyrolysis temperature region from 450 to 600 °C in a fixed bed reactor. As shown in Figure 1, the char yield decreases with the final pyrolysis temperature, which is consistent with literature [4], i.e. as the temperature increases, more volatile matter is driven off from the coal into the gaseous phase, resulting in a lower char mass. Maximum tar yields for coals AD, ShO, BN and UO are estimated to be 2,4 %, 3,9 %, 3,9 % and 5,4 % (wt%), daf respectively, at temperature of 500 °C. The tar yield is however dependent on coal rank.



**ШУТИС
ХЭРЭГЛЭЭНИЙ ШИНЖЛЭХ
УХААНЫ СУРГУУЛЬ**



**МОНГОЛЫН
ХИМИЙН НИЙГЭМЛЭГ**

ШАТАХ АШИГТ МАЛТМАЛЫН ХИМИ, БОЛОВСРУУЛАЛТ БА ЭКОЛОГИЙН АСУУДЛУУД

(Эрдэм шинжилгээний бүтээлийн эмхэтгэл)

№09/2021



УЛАМЖЛАЛТ БУС ГАЗРЫН ТОС: ТОЙМ

Ж.Нарангэрэл¹, О.Насантогтох¹, А.Ариунаа², Л.Түвшинбаяр¹

¹Багажит шинжилгээний лаборатори, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, ШУА

²Нүүрсний хими, технологийн лаборатори, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, ШУА

E-mail: narangerelj@mas.ac.mn

Хураангуй

Монгол улсад газрын тос боловсруулах үйлдвэр байгуулах ажил амжилттай хэрэгжиж ойрын хугацаанд дотооддоо шингэн түлш үйлдвэрлэх боломж бүрдэж байна. Гэхдээ энэ үйлдвэр нэг л түүхий эдэд тулгуурлах нь хэтдээ эрсдэлтэй юм. Манайд уламжлалт бус газрын тосны нөөц ердийн тосны нөөцтэй харьцуулбал хэдэн арав дахин их байх магадлалтай байгаа нь уг тосыг шинэ үйлдвэрийн түүхий эдээр ашиглах боломжийг бүрдүүлж байна. Занарын тос, байгалийн битум болон нүүрснээс гарах тосны химийн найрлага, урвалын идэвхийн судалгааг гүнзгийрүүлэх, тэдгээрийг боловсруулах технологийг сонгох нь хийн ба шингэн түлшний дотоодын хэрэгцээгээ тогтвортой хангах, химийн үйлдвэрийг хөгжүүлэх, шинэ, дэвшилтэт техник технологи нэвтрүүлэх, улмаар эдийн засгийн аюулгүй байдлыг баталгаажуулахад ихээхэн ач холбогдолтой болно.

Construction of oil refinery plant in Mongolia is continuing successfully and the country will produce its own liquid fuels soon. But it is risky in the future to fully rely on one feedstock with limited reserves. Because total resources of unconventional oils could be several fold larger than that of conventional oil discovered in Mongolia, the research on possible utilization of these unconventional oils for the oil refinery in the future is important. The research on chemical composition and reactivity of shale oil, natural bitumen and coal liquids and transfer of processing technologies are important for stable supply of gaseous and liquid fuels, development of chemical industry and for the economic security in the future.

Түлхүүр үг: уламжлалт бус тос, занарын тос, нүүрсний давирхай, байгалийн битум

1. Уламжлалт бус газрын тосны төрөл, тэдгээрийн шинж чанар

Уламжлалт бус газрын тос, хий гэдэг нь уламжлалт бус арга ашиглан олборлодог эсвэл үйлдвэрлэдэг тос ба хийг хэлнэ. Олон улсын эрчим хүчний агентлаг нь шатдаг занар ба битумт элснээс гаргасан нийлэг тос, тэдгээрийн бүтээгдэхүүн, хүнд тос, мөн түүнчлэн нүүрс, биомасс, байгалийн хийнээс гаргасан шингэн бүтээгдэхүүнийг уламжлалт бус газрын тосонд хамруулдаг. Харин Эдийн засгийн хамтын ажиллагаа хөгжлийн байгууллага уламжлалт тос гэдэг ойлголтонд түүхий тос, байгалийн хий болон түүний конденсатыг багтаадаг бөгөөд бусад эх үүсвэрээс гаргасан тосыг уламжлалт бус тос гэдэг байна [1]. Ерөнхийд нь энгийн бөгөөд хямд аргаар үйлдвэрлэдэг тосыг уламжлалт гэж үзнэ. Уламжлалт ба уламжлалт бус тос гэгдэх ойлголтуудыг хатуу зааглах боломжгүй бөгөөд өнөө үед уламжлалт бусд тооцогдож буй тос нь тодорхой хугацааны дараа технологийн дэвшил, эдийн засгийн нөхцлөөс хамаарч уламжлалт тосны төрөлд шилжих боломжтой.

Монгол орон нүүрс, шатдаг занарын ихээхэн хэмжээний нөөцтэйгээс гадна байгалийн битум, хүнд тосны орд илрэлүүд нэлээд тогтоогдсон байдаг. Иймд энэхүү тоймд шатдаг занар, битумт элс, нүүрсийг сонгон авч тэдгээрийн нөөц, химийн найрлага, бүтцийн онцлог, ашиглалт боловсруулалтад хамаарах мэдээллийг багтаасан болно.

Шатдаг занар

Кероген гэдэг органик бодис агуулсан занар буюу тунамал чулуулгийг шатдаг занар гэдэг. Шатдаг занарын кероген нь нүүрстөрөгч, устөрөгч, хүчилтөрөгч болон бага хэмжээний хүхэр, азот агуулсан макромолекулуудаас тогтдог бөгөөд нарийн ширхэгтэй силикат, карбонатын эрдэсүүдэд нэвчсэн байдалтай оршдог. Шатдаг занарыг 480-520°C хооронд нэрж керогенийг нь задлахад тос, хий ялгарч зарим хэсэг нь нүүрсжсэн үлдэгдэл болж эрдэс хэсэгт үлддэг. Занарын тос нь нүүрсустөрөгчдийн хольцоос голлон тогтдог, найрлагын хувьд уламжлалт тостой төстэй тул шингэн түлш гаргахад тохиромжтой. Үүнээс гадна уг тосонд

агуулагдах пиридин, хинолин, пиррол, фенол болон карбон хүчлийн уламжлалууд нь уусгагч бодис, эм үйлдвэр, хөдөө аж ахуй ба ахуйн химийн түүхий эд, полимер, шинэ материал г.м. олон төрлийн бүтээгдэхүүн гаргах эх сурвалж болдог. Үйлдвэрийн ач холбогдолтой занарын органик масс ба эрдэс бүрэлдэхүүний жингийн харьцаа нь 0.15-аас их байх шаардлагатай.

Битумт элс ба хүнд тос

Битумт элс нь элсэн чулуулагт нэвчсэн зууралдамхай хүнд нефть ба түүхий битумаас бүрддэг. Найрлаганд нь 1-15%-ийн битум, 80-85% эрдэс, 4-6% ус чийг агуулагддаг. Энэхүү нүүрсустөрөгчид нь маш хүнд болон зууралдамхай түүхий тосны төрөл бөгөөд ердийн нөхцөлд гол төлөв хатуу төлөв байдалтай байх тул элснээс ялгах ихээхэн хүндрэлтэй. Мөн зууралдамхай ихтэйгээс шалтгаалан түүнийг ердийн аргаар олборлох боломжгүйгээс гадна тээвэрлэхийн тулд халаах эсвэл хөнгөн нүүрсустөрөгчөөр шингэлэх шаардлагатай болдог.

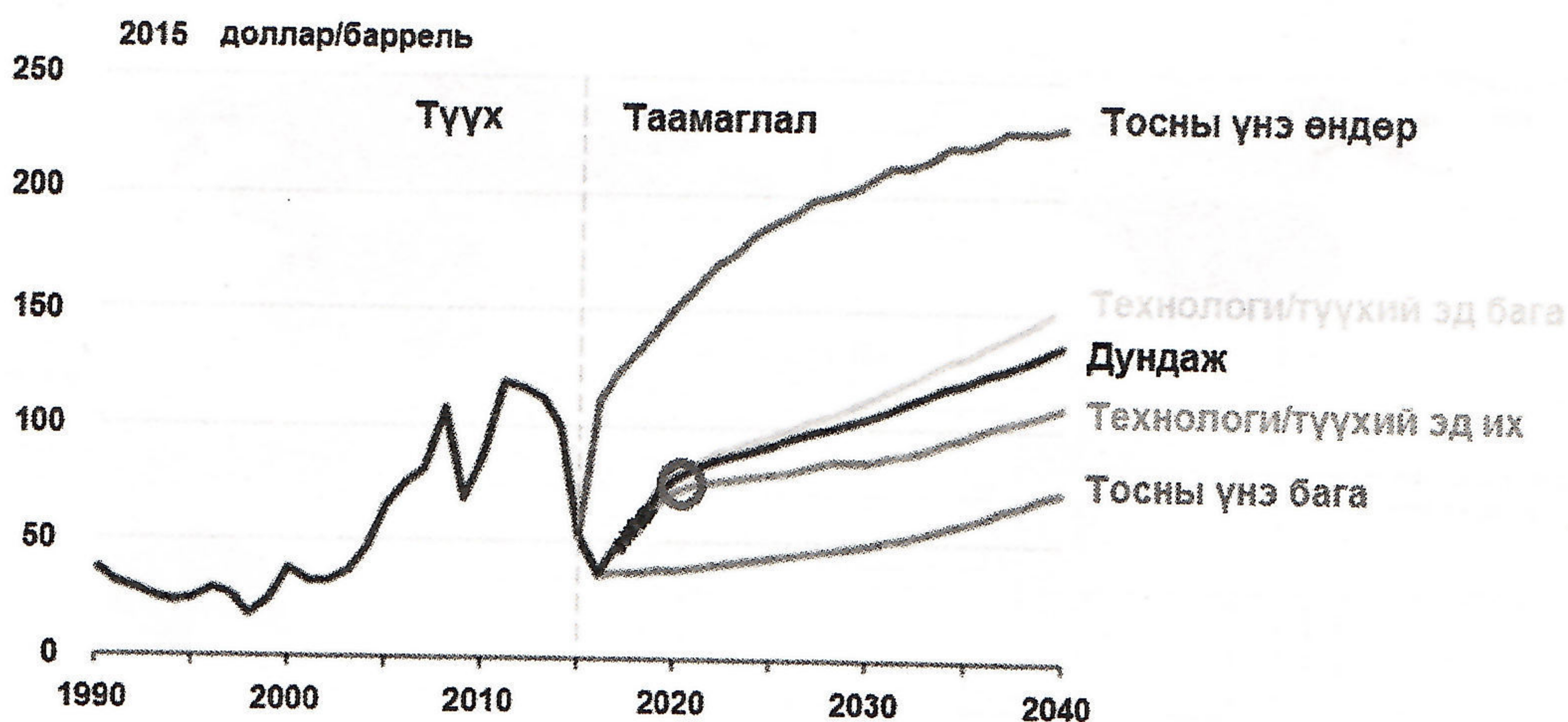
Нүүрс

Олон улсын стандартын байгууллагын тодорхойлолтоор [2] эрдэс хольцын агуулга 50%-иас бага ургамлын үлдэгдлээс гаралтай нүүрсустөрөгчин тунамал чулуулгийг нүүрс гэдэг. Энэ нь нүүрс ба нүүрслэг чулуулгийн хил заагийг тогтоох хэмжүүр болно. Нүүрсний химийн бүтэц ба найрлага маш нарийн бөгөөд найрлагын гол хэсгийг агааргүй орчинд чулуужсан ургамлын органик бодисын хувирлын бүтээгдэхүүн, үлдэгдэл хэсгийг энэхүү органик массд дисперслэгдсэн эрдэс бодис эзэлдэг. Органик масс нь янз бүрийн бүтэцтэй, полиароматик макромоллекулуудын аморф хольц юм [3]. Нүүрсийг уламжлалт бус газрын тосонд хувиргах үндсэн гурван аргад шууд шингэрүүлэлт, шууд бус шингэрүүлэлт, пиролиз багтана. Эдгээр аргуудаар гарган авсан тос нь химийн найрлага болон зарим физик шинж чанараараа хоорондоо ялгаатай.

Химийн найрлагын хувьд нүүрсийг шууд шингэрүүлэн гаргасан тос нь ароматик нэгдлүүд ихээр агуулсан газрын тостой ойролцоодуу бол шууд бус аргаар гаргасан тос нь парафин-нафтены төрлийн газрын тостой төстэй. Харин пиролизын аргаар гаргасан тос буюу давирхай нь уламжлалт газрын тосноос харьцангуй их хэмжээний гетеро-атомт нэгдлүүд агуулагдахаараа ялгагддаг. Нүүрсний тос нь төрөл бүрийн функциональ бүлэг бүхий хэдэн зуун төрлийн органик нэгдлүүдээс тогтдог ба бензол, толуол, ксилол, нафталин, антрацен г.м. ароматик нэгдлүүд, фенол, крезол, ксиленол, катехол, резорцинол г.м. фенолт нэгдлүүд, пиридин, хинолин, изохинолин, индол г.м. гетероцагирагт азотын нэгдлүүд, дибензофуран г.м. гетероцагирагт хүчилтөрөгчийн нэгдлүүд нь химийн аж үйлдвэрт антиоксидант, антисептик, нийлэг материал, будаг, үнэртэн, эм г.м.-ийг үйлдвэрлэхэд ашиглагдаж байна. Үүнээс гадна нүүрсний давирхайд агуулагддаг парафин, олефины нэгдлүүдийг шингэн түлшний түүхий эд болгон ашиглаж болдог [3]. Нүүрсний давирхай нь молекул жин, ароматжилтын зэрэг өндөртэй, азот, хүхэр, хүчилтөрөгч г.м. гетероатомын агуулга ихтэйгээрээ уламжлалт тосноос ялгардаг.

2. Уламжлалт бус тосны нөөц ба ашиглалт

Дэлхийн эрчим хүчний жилийн хэрэгцээ 8 тэрбум тонн жишмэл тостой тэнцүү бөгөөд нийт хүн амын болон эдийн засгийн өсөлтийн улмаас цаашид улам нэмэгдэхээр байна. Эрчим хүчний салбарт сэргээгдэх эрчим хүч өссөнөөр газрын тосны эзлэх хувь буурах хандлагатай байгаа ч бодит хэрэглээ нь 2050 онд одоогийнхоос олон хувиар нэмэгдэнэ гэсэн тооцоо бий. Гэтэл ойрын 10-15 жилд дэлхийн газрын тосны олборлолт оргил хэмжээндээ хүрнэ, цаашид газрын тосны олборлолт үргэлжлэх боловч хэмжээ нь байнга буурч, үнэ нь өсөх болно гэсэн таамаглал бас бий. Учир нь шинээр илрүүлж буй уламжлалт тосны нөөц нь ерөнхийдөө бага, өөрөөр хэлбэл түүний жилийн олборлолтын хэмжээний 25%-д ч хүрэхгүй байгаа нь энэхүү таамаглалын үндэслэл болдог. Уламжлалт газрын тосны үйлдвэрлэл дэлхийн цөөн улсад төвлөрч, үнийн өөрчлөлт нь урьдчилан таамаглахад хэцүү олон хүчин зүйлээс хамаардаг тул дэлхийн олон орон эрчим хүчний хангамжийн аюулгүй байдлаа уламжлалт бус тосны үйлдвэрлэлээр шийдвэрлэхийг зорьж байна. Жишээ нь сүүлийн 10 жилд АНУ-ын уламжлалт бус тос ба хийн үйлдвэрлэл энэ улсын эрчим хүчний импортын хамаарлыг ихээхэн хэмжээгээр бууруулаад байна [4]. Уламжлалт бус тосны нөөц уламжлалт тосныхтой харьцуулбал хамгийн багаар тооцоход 10 дахин их тул энэ эх үүсвэрийг ашиглах явдал ойрын ирээдүйд ихээхэн эрчимжих болно. Уламжлалт бус тос ашиглахад нөлөөлөх бас нэг чухал хүчин зүйл нь газрын тосны үнэ юм. Уламжлалт тосны үнийн өөрчлөлт ба хэтийн таамаглалыг 1-р зурагт харууллаа [5].



1-р зураг. Уламжлалт газрын тосны үнийн өөрчлөлт ба хэтийн таамаглал [5]

Занарын тос

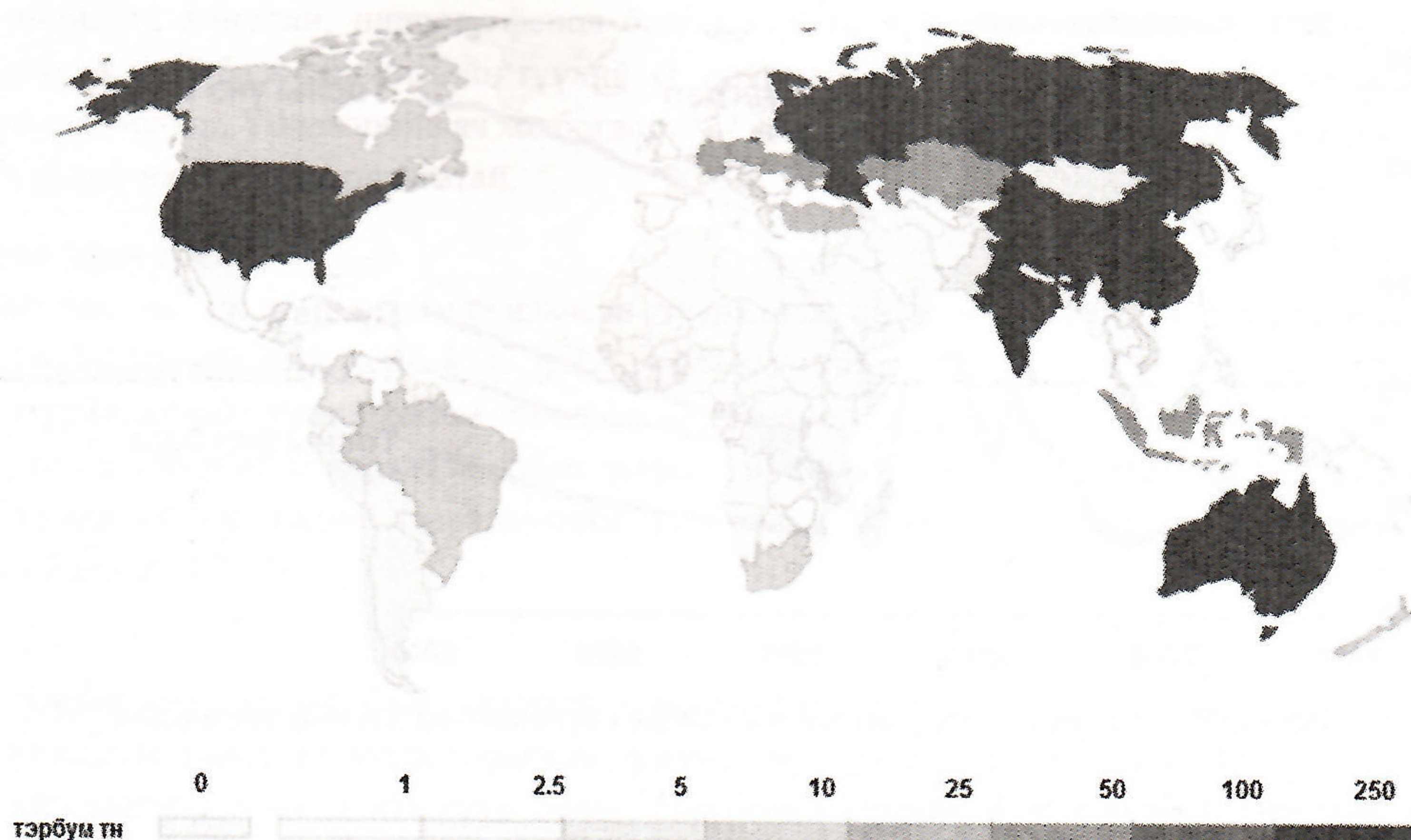
Дэлхийн эрчим хүчний зөвлөлийн 2016 оны мэдээгээр занарын тосны нийт нөөц 6.05 триллион баррель байгаагаас 80% нь АНУ-д илэрсэн гэж үздэг [6]. Шатдаг занарыг Австралид шингэн түлш, ОХУ, Израйльд цахилгаан эрчим хүч гарган авах зорилгоор өмнө хэрэглэж байсан бол Хятад, Бразил, Эстони улсууд дахь шатдаг занарын ашиглалт олон жил үр ашигтай хэвээр байна. Өнөөгийн байдлаар шатдаг занарыг Эстонид цахилгаан эрчим хүч, химийн бүтээгдэхүүн, Хятад, Бразилд шингэн, хийн түлш, химийн бүтээгдэхүүн гарган авахад, Германд цементийн үйлдвэрт ашигладаг. Жишээ нь Эстони улс эрчим хүчний нийт хэрэгцээнийхээ 60% цахилгаан эрчим хүчний 90%-ийг шатдаг занараас үйлдвэрлэж байна. 2006 онд дэлхийн хэмжээнд 9.9 сая тонн шатдаг занарыг эрчим хүчний зориулалтаар, 6.4 сая тонн шатдаг занарыг шингэн түлш ба химийн бүтээгдэхүүний үйлдвэрлэлийн зориулалтаар ашигласан байдаг.

Битумт элс ба хүнд тос

Дэлхийн битумт элс (2.4 триллион баррель) ба хүнд тосны нөөц (2.2 триллион баррель) ойролцоогоор 4.6 триллион баррель гэж тогтоогдсон байгаа нь уламжлалт тосны нөөцтэй харьцуулбал даруй 4 дахин их юм [7]. Энэ нөөцийн ихэнх хувь нь Канадын Алберта мужийн битумт элсний орд (70%) болон Венесуэлын хүнд тосны Ориноко ордод (90%) төвлөрч байна. Венесуэлын хүнд тос нь Канадын битумт элстэй харьцуулбал илүү өндөр температурт оршдог тул түүнийг уламжлалт аргаар олборлох боломжтой. Канадын битумт элсний олборлолтын 80%-ийг далд аргаар, 20%-ийг ил аргаар гүйцэтгэж байгаа ба өдөрт 3.7 сая баррель түүхий нефть АНУ-д экспортлож байна [8].

Нүүрс

ХБНГУ-ын Геологийн шинжлэх ухаан, байгалийн нөөцийн хүрээлэнгийн судалгаанаас үзвэл дэлхийн нүүрсний батлагдсан нөөц 2018 оны төгсгөлийн байдлаар 1055 тэрбум тн байгаагаас 735 тэрбум тонн нь чулуун нүүрс, 320 тэрбум тонн нь лигнит байна. Энэ нь одоогийн олборлолтын хэмжээгээр тооцож үзвэл чулуун нүүрс 100 орчим жилд хүрэлцэнэ. Дэлхийн нүүрсний геологийн нөөц нь батлагдсан нөөцөөс ойролцоогоор 18.5 дахин их буюу 19.8 их наяд тн болно. Дэлхийн нүүрсний нөөц нь тархалтын хувьд харьцангуй жигд, нийт 70 улс орон нүүрсний нөөцтэйгээс АНУ, ОХУ, Австрали, БНХАУ, Энэтхэг улсууд хамгийн их хэмжээний нүүрсний нөөцтэй орнууд болно [3]. Нүүрсний ихэнх нөөц бөмбөрцөгийн хойт хагаст байрладаг бөгөөд тархалтын байдлыг 2 –р зурагт харууллаа.



2-р зураг. Дэлхийн нүүрсний нөөц

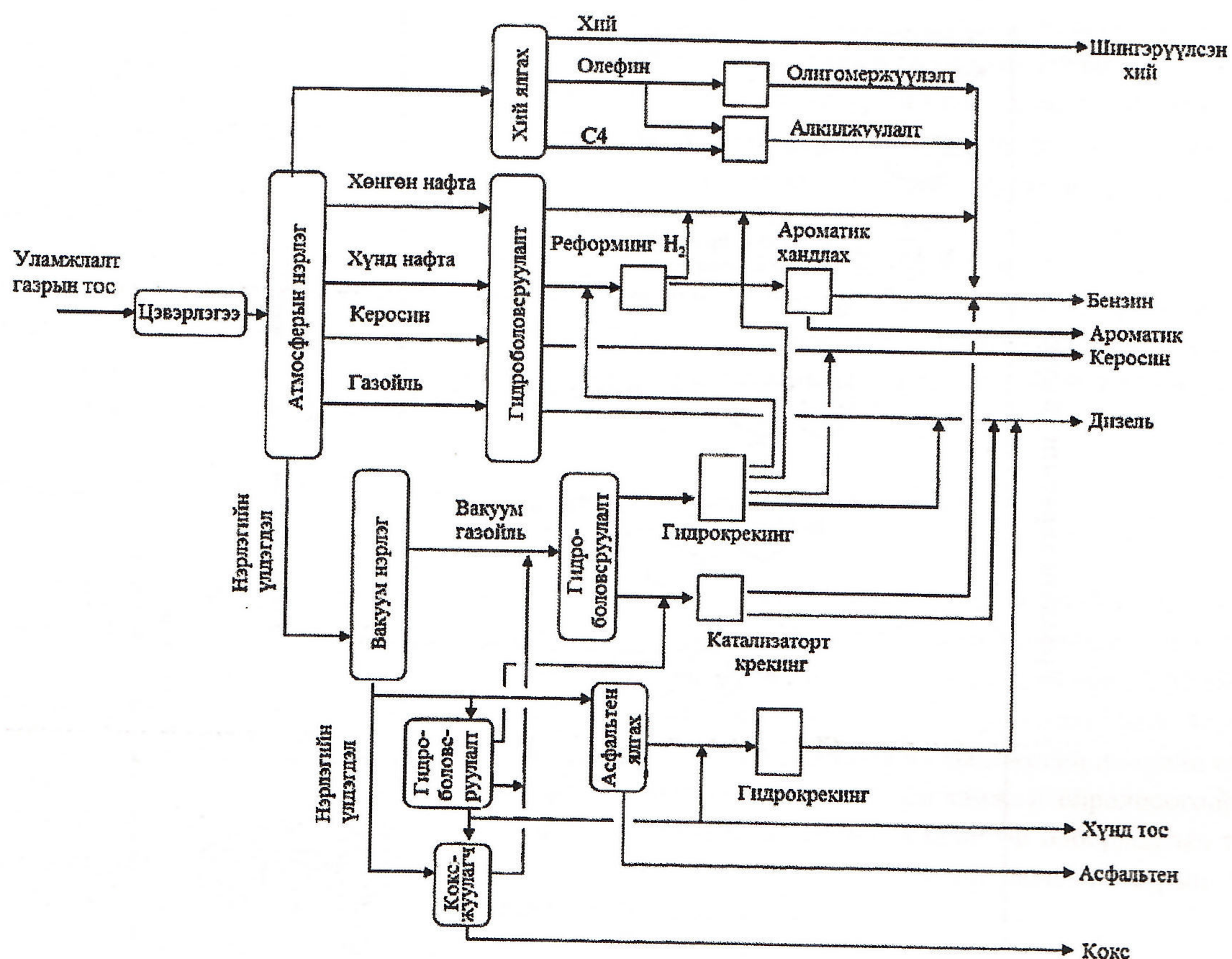
Нүүрсийг шууд шингэрүүлэх үйлдвэр БНХАУ-ын ӨМӨЗО-ны Ордост 2008 онд байгуулагдсан бөгөөд жилд 3.4 сая тн нүүрснээс 1.06 сая тн шингэн түлш (голлон дизель түлш) үйлдвэрлэж байна. Шууд бус шингэрүүлэлтийн хувьд ӨАБНУ-ын SASOL-2 ба SASOL-3 үйлдвэрүүд 50-60 жилийн туршид үр ашигтай ажиллаж байгаа ба жилд 35 сая тонн нүүрс хэрэглэн 100,000 баррель/өдөр тээврийн түлш үйлдвэрлэж байна. Нүүрс болон байгалийн хийнээс гаргасан нийлэг хийнээс шингэн нүүрсустөрөгчид (бензин, дизелийн фракцууд), эрчим хүч, метанол, аммиак, устөрөгч г.м. төрөл бүрийн химийн бүтээгдэхүүн үйлдвэрлэх технологиуд АНУ, БНХАУ, Катар г.м. олон оронд амжилттай ашиглагдаж байна. Жишээ нь БНХАУ-д нүүрсийг шууд бус шингэрүүлэх үйлдвэрүүд амжилттай хөгжиж байгаагаас хамгийн том нь болох Shenhua Ningxia үйлдвэр жилд 24.5 сая тн нүүрснээс 4 сая тн уламжлалт бус газрын тосны бүтээгдэхүүн: 2.7 сая тн дизель түлш, 1 сая тн бензин, 340 мянган тн шингэрүүлсэн хий үйлдвэрлэж байна [9].

3. Уламжлалт ба уламжлалт бус тосны урвалын идэвх, боловсруулалтын онцлог

Уламжлалт тос

Уламжлалт тос нь нүүрсустөрөгчөөс голлон бүрдсэн хар хүрэн өнгөтэй тосорхог шингэн бөгөөд нягт нь дунджаар $0.8-0.9 \text{ г/см}^3$, молекул жин дунджаар 200-300 аму хооронд оршдог. Найрлагадаа нүүрсустөрөгч, устөрөгчөөс гадна хүхэр, азот, хүчилтөрөгчийн төрөл бүрийн нэгдлүүд агуулдаг болно. Уламжлалт тос нь байгальд харьцангуй өндөр даралт болон температурт хадгалагддаг тул харьцангуй тогтвортой алкан, нафтен, ароматик НУ-өөс бүрддэг. Урвалын идэвх харьцангуй өндөр алкин, алкадиен, альдегид, спирт баригч агуулагддаггүй. Уламжлалт тосны найрлагад нүүрсустөрөгчийн агуулга 82-87 жин.%, устөрөгчийн агуулга 12-13 жин.% байдаг бол хүхэр 1-8 жин.%, азот ба хүчилтөрөгч 1.5-2 жин.% байж болдог [10]. Тосны хөнгөн хэсэг гетероатомт нэгдлийн агуулга харьцангуй бага (10% хүртэл) байдаг бол тосны хүнд буюу өндөр молекултай, давирхай-асфальтены бодисын найрлагад тэдгээрийн агуулга их (40-90% хүртэл) болдог.

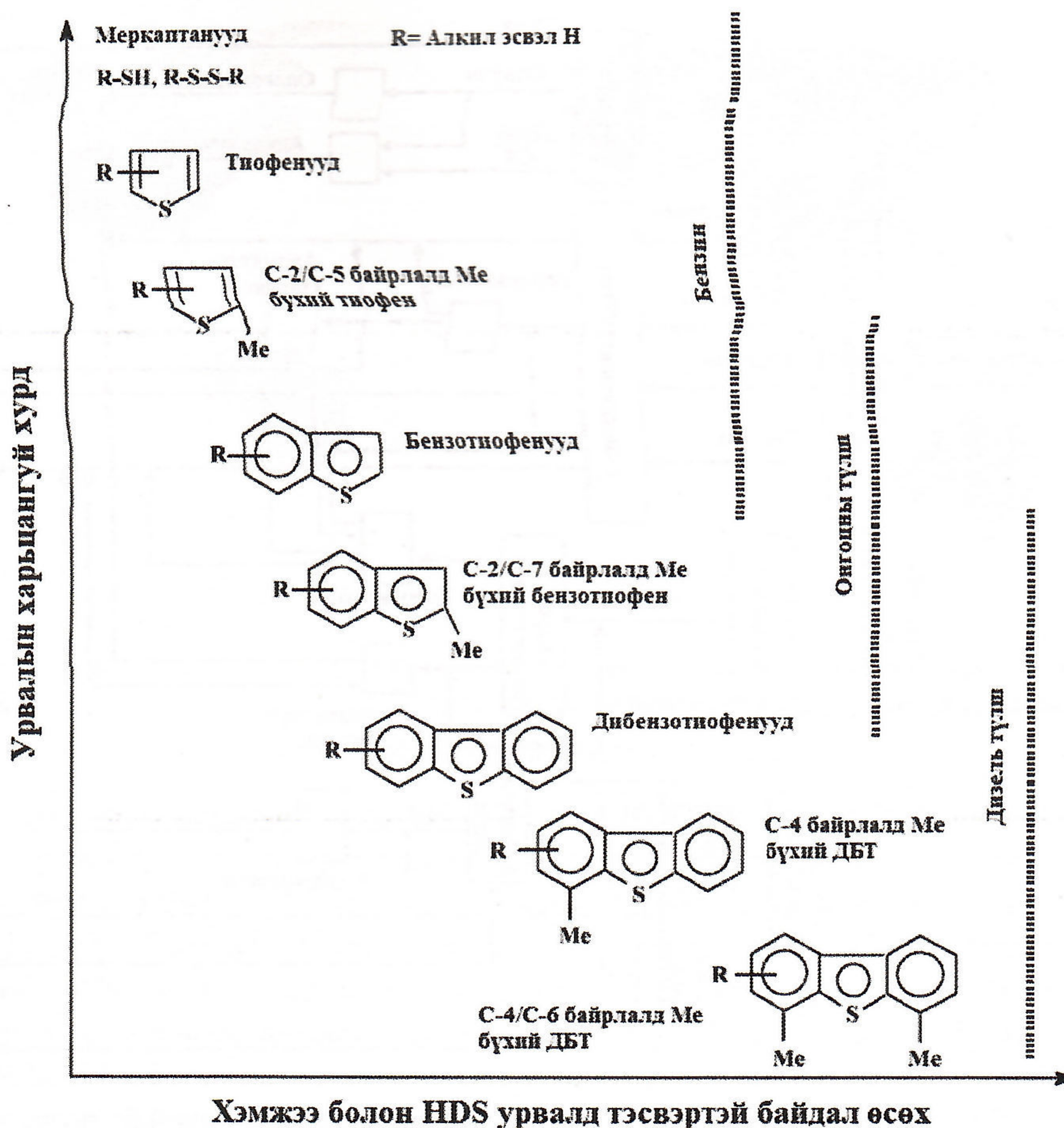
Уламжлалт тосны боловсруулалтын үйлдвэрийн үндсэн процессын нэг нь гидро-боловсруулалт (гидро-цэвэрлэгээ) бөгөөд гетероатомуудыг зайлуулах, ароматик нэгдлүүдийг гидрогенжүүлэхэд ашиглагдаж байна. Устөрөгчийн оролцоо бүхий үйлдвэрийн процессуудын ерөнхий нэршил нь гидропроцесс бөгөөд энэ дотор гидрокрекинг, гидропиролиз, гидроболовсруулалт г.м. хэд хэдэн процесс багтана. Гидроболовсруулалт нь тос боловсруулах үйлдвэрийн процессын гол бүрэлдэхүүн хэсэг бөгөөд боловсруулалтын янз бүрийн дамжлагыг гарсан фракцуудаас хүхэр агуулсан нэгдлүүдийг зайлуулах үндсэн зориулалттай. Гэхдээ процессын явцад азот, хүчилтөрөгчт нэгдлүүд, металл агуулсан нэгдлүүд мөн зайлуулагдахаас гадна ароматик нэгдлүүд гидрогенжих урвалд орох, түүхий эдийн молекул жин буурах, устөрөгчийн агуулга нэмэгдэх боломжтой. Дизель түлшний хүхрийн агуулгад тавигдах шаардлага улам чангарч байгаатай холбоотойгоор гидроболовсруулалтын процессын ач холбогдол сүүлийн жилүүдэд улам ихэссэн. Уламжлалт тос боловсруулах үйлдвэрийн процессын ерөнхий бүдүүвчийг Зураг 3-д харууллаа.



3-р зураг. Уламжлалт тос боловсруулах үйлдвэрийн ерөнхий бүдүүвч

Хүхэр, азот, металл агуулсан нэгдлүүд буцлах температураасаа хамааран урвалын идэвхээр ялгагдах тул тэдгээрт тусгайлан зориулсан процессууд бий болсон бөгөөд гидрохүхэргүйжүүлэлт (HDS), гидроазотгүйжүүлэлт (HDN), гидрометаллгүйжүүлэлт (HDM) гэж ангилдаг. Хүхэрт нэгдлүүдийг зайлуулах нь хамгийн чухал зорилт ба энэ нь фракцуудын цаашдын боловсруулалтын катализаторыг хордуулах, шатаалтын бүтээгдэхүүн нь байгаль орчныг бохирдуулах асуудлаас үүсэлтэй. Иймд нэрлэгийн бүтээгдэхүүнийг боловсруулах процессуудаас HDS хамгийн их судлагдсан байдаг. HDS процессын үед азотын нэгдлүүд бас зайлуулагддаг. 4-р зурагт органик хүхэрт нэгдлүүдийн урвалын харьцангуй хурд нь тэдгээрийн хэмжээ болон бүтцээс хэрхэн хамаарч байгааг харуулж байна.

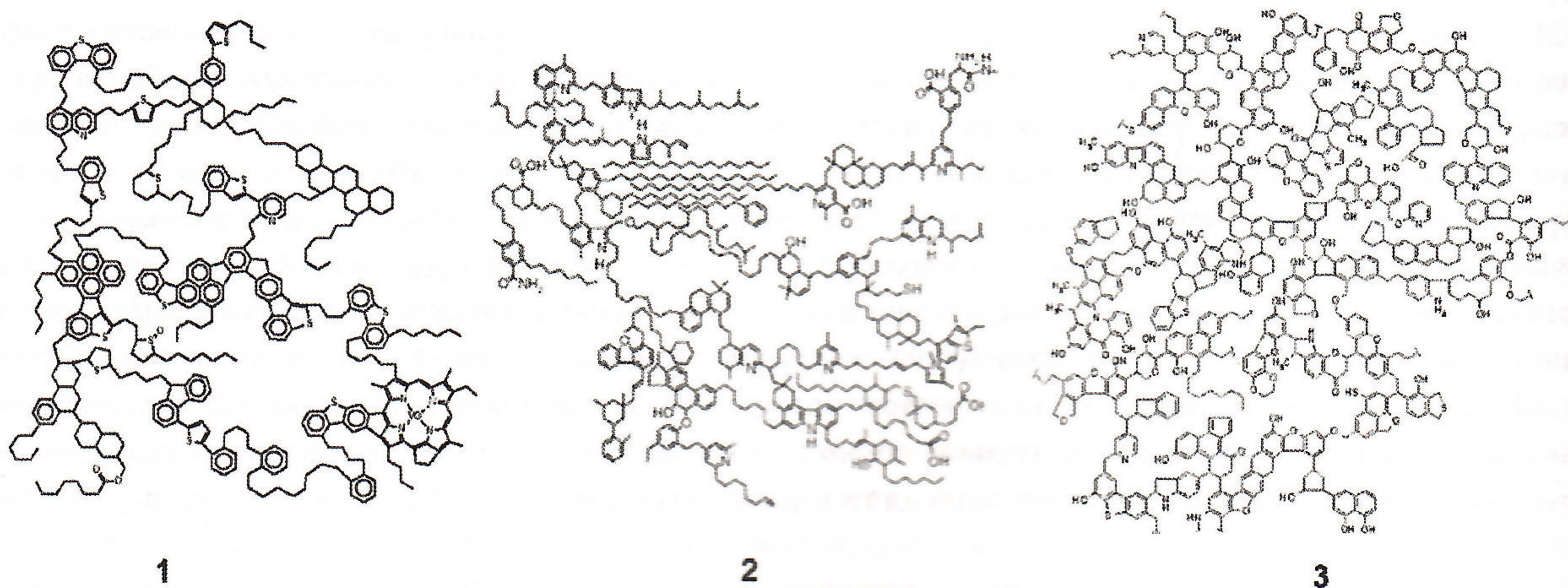
Тос боловсруулах үйлдвэрийн гидроболовсруулалтад хэрэглэдэг катализаторууд нь 1920-1940 онуудад Герман улсад ашиглаж байсан нүүрс шууд шингэрүүлэх үйлдвэрийн процесстой хамт анх бий болсон байна [12]. Катализатор нь голлон хөнгөн цагааны исэлд суурилуулсан алюмоникельмолибден, алюмокобальтмолибдены нэгдлүүд болно. Завсрын металлын сульфидууд нь нефтийн гидроболовсруулалт ихээр хэрэглэгддэг тул үйлдвэрлэлийн ихээхэн ач холбогдолтой хэвээр байна. Энэхүү худалдааны катализаторууд VIB бүлгийн (Mo эсвэл W) болон VIII бүлгийн (Co эсвэл Ni) элементүүдийн сульфидээс бүрддэг. Молибден ба вольфрам нь үндсэн катализатор бол кобальт ба никель нь идэвхжүүлэгч буюу промоторын үүрэгтэй металлууд байдаг. Гидроболовсруулалтын катализаторын зөөгч болгож хөнгөн цагааны исэл, алюмосиликатууд, магнисиликатууд ашигладаг бөгөөд энэ нь металлын идэвхтэй фазын тархалтыг хангах, механик шинж чанарыг дээшлүүлэх, бодисын задралыг явуулахад чухал үүрэгтэй. Металлын сульфидууд нь хүхэрт тэсвэртэй катализатор болдог. Үйлдвэрийн нөхцөлд реакторыг катализатораар цэнэглэсний дараа хүхэрт устөрөгч, түүний устөрөгчтэй хольц, эсвэл хүхэрт нэгдлээр үйлчлэн катализаторыг урьдчилан хүхэржүүлдэг. Катализатор халуунд тэсвэртэй байх нь түүний ажиллах хугацааг уртасгаж өгдөг.



4-р зураг. Органик хүхэрт нэгдлүүдийн урвалын харьцангуй хурд [11]

Уламжлалт бус тос

Нүүрсний шууд шингэрүүлэлт болон шатдаг занар, битумт элснээс гарган авах боломжтой уламжлалт бус тоснууд нь уламжлалт тостой харьцуулбал нөөцийн хувьд олон дахин их боловч найрлага, шинж чанарын хувьд их тааруу байдаг. Энэ нь тэдгээрийн ашиглалтыг өргөжүүлэхэд тулгардаг гол хүндрэлийн нэг юм. Эдгээр тосыг уламжлалт тостой харьцуулбал азот, хүхэр ба хүчилтөрөгч гетеро-атомын агуулга, ханаагүй нэгдлүүд болон асфальтены агуулга өндөр, зуурамтгай, нягт ихтэйгээс гадна өндөр молекулт нэгдлүүд ихээр агуулдаг нь тэдгээрийн эх үүсвэр болон найрлага бүтэцтэй холбоотой. 5-р зурагт байгалийн битум, шатдаг занар, нүүрсний макромолекулын бүтцийн загваруудыг харууллаа.



5-р зураг. Байгалийн битум (1), шатдаг занар (2), нүүрсний (3) макромолекулын бүтцийн загварууд

Азот нь устөрөгчжүүлэлтийн аргаар ялгахад хамгийн хүндрэлтэй гетеро-атом ($S > O >> N$) юм [13]. Устөрөгчжүүлэлтийн үед азотын нэгдлүүд нь катализаторын гадаргууд шингээгдсэнээр азот болон бусад

гетеро-атомыг ялгахад ихээхэн саад болдог. Азотын суурилаг нэгдлүүд тосонд хэдхэн ppm агуулгатай байсан ч гидрохүхэргүйжүүлэх процессд маш сөрөг нөлөөтэй нь олон судалгаагаар тогтоогдсон байдаг.

Нүүрсний давирхай болон занарын тос ихэнхдээ 0.5-2.5% азот агуулдаг бол уламжлалт тос 0.1% орчим агуулдаг. Иймд уламжлалт бус тосыг гүнзгий боловсруулан хүхэр, азотын агуулгыг бууруулах технологиуд нь харьцангуй өндөр даралт болон температур ашиглах, үүнтэй уялдан илүү их зардал гаргах шаардлага тулгардаг. Уламжлалт тосны бүтээгдэхүүний гидроболовсруулалтад HDO (hydrodeoxygenation) ач холбогдол бага бол харин нүүрсний тосны хувьд зайлшгүй шаардлагатай процесс болдог. Нүүрсний тосны хүхрийн агууламж уламжлалт тосны хүхрийн агууламжтай харьцуулахад маш бага байдаг онцлогтой тул хүхэртэй холбоотой асуудал харьцангуй бага. Нүүрсний давирхайн нэрлэгийн дунд фракцийг гидроболовсруулалтын төрөл бүрийн процессоор боловсруулж гетероатомын агуулгыг гүнзгий бууруулсанаар дизель түлшний түүхий эд гарган ашиглах боломж бий.

4. Монгол орны уламжлалт бус газрын тосны нөөц, түүнийг ашиглах боломж

Уламжлалт тос

Монгол улсад уламжлалт газрын тосны нөөц тогтоосон 3 талбай байна. Үүнд Тосон-Уул XIX талбайн газрын тосны “ашиглалтын баталгаат” нөөц 20.17 сая тонн, Тамсаг XXI талбайн газрын тосны “ашиглалтын баталгаат” нөөц 21.018 сая тонн, БХГ-97 талбайн газрын тосны “ашиглалтын баталгаат” нөөц 2.07 сая тонн гэж тус тус бүртгэгджээ. Эдгээрийн нийлбэр буюу нийт газрын тосны “ашиглалтын баталгаат” нөөц 43.258 сая тонн гэж ЭБЭХЯ-ны дэргэдэх ЭБМЗ-өөр баталгаажуулан Монгол Улсын Ашигт малтмалын нөөцийн нэгдсэн санд бүртгэсэн байдаг [14]. Газрын тосны жилийн олборлолт, боловсруулалтын хэмжээг ойролцоогоор 2 сая тонн гэж үзвэл энэхүү нөөц нь 20 гаран жил ашиглагдаад барагдах болно. Хэдийгээр олборлолтын техник сайжран “ашиглалтын баталгаат” нөөцийн хэмжээ нэмэгдэх магадлал өндөр боловч газрын тосны бүтээгдэхүүний хэрэгцээ ирээдүйд өсөн нэмэгдэх нь бас гарцаагүй юм.

Шатдаг занарын тос ба хий

Монгол орны нутаг дэвсгэрт нийт 300,000 км² талбайг хамарсан 13 шатдаг занарын сав газар байгаа. Эдгээр сав газар нь нутгийн өмнө болон зүүн хэсгийн дагуу байрладаг бөгөөд шатдаг занарын 787.5 тэрбум тонн нөөц сав газрын дөнгөж 20 хүрэхгүй талбайг хамарч байгааг 6-р зурагт харууллаа [14, 15].

АНУ-ын Эрчим хүчний мэдээллийн албаны 2013 оны тайланд [16] Дорноговийн сав газарт тооцоолсон занарын хийн нөөц 820 тэрбум м³, занарын тосны нөөц 43 тэрбум баррель буюу 6.14 тэрбум тонн, үүнээс олборлох боломжтой занарын хийн нөөц нь 65.09 тэрбум м³ ба занарын тосны нөөц 1.7 тэрбум баррель (242.9 сая тонн) гэж үзсэн байна. Харин Тамсагийн сав газарт тооцсон хийн нөөц 735.8 тэрбум м³, занарын тосны нөөц 43 тэрбум баррель (6.14 тэрбум тонн), үүнээс олборлох боломжтой занарын хий 2.1 59.4 тэрбум м³, занарын тос 1.7 тэрбум баррель (242.9 сая тонн) гэж уг тайланд тэмдэглэсэн байна.



- ГТГ, Шатдаг занарын илэрц. Нөөцийн үнэлгээтэй холбоотой хэмжээ
- ▲ Пентила, (1994), Шатдаг занарын илэрц
- ▲ Жаргал, Эрдэнэцогт, Шатдаг занарын сав газар

6-р зураг. Шатдаг занарын илэрцүүд [15]

Нүүрс

Монгол улс нүүрсний батлагдсан нөөцөөрөө дэлхийд эхний 10 орны тоонд багтаж байна. 2019 онд байдлаар 15 сав газар, 300 орчим орд, илрэл байна. Монгол орны нүүрсний геологийн таамаг нөөц 150 тэрбум тн, батлагдсан нөөц 32.6 тэрбум тн гэж Ашигт малтмал газрын тосны газраас [14] үзэж байгаа. Батлагдсан нөөцийн 68.4% буюу 22.3 тэрбум тонн нь хүрэн нүүрс, 31.2% буюу 10.2 тэрбум тонн нь чулуун нүүрс, 0.3% буюу 0.1 тэрбум тонн нь антрацит байна. Нүүрс нь нийт нутаг дэвсгэрийн 80%-д харьцангуй жигд тархсан байдаг. Нутгийн зүүн, хангайн бүсэд хүрэн нүүрс, төв бүсэд хүрэнээс чулуун нүүрс рүү шилжих завсрын нүүрс баруун болон говийн бүсэд чулуун нүүрс зонхилж тархжээ. Геологи хайгуулын ажил хийгдсэн 83 ордод тулгуурлан тооцоолсон нүүрсний геологийн таамаг нөөцийг газар зүйн 5 бүсэд хувааж үздэг. Нүүрсний жилийн олборлолт, боловсруулалтын хэмжээг ойролцоогоор 33 сая тонн гэж үзвэл баталгаат нөөц нь 100 орчим жил ашиглахад хүрэлцэхээр нөөц болно.

Байгалийн битум хүнд тос

Манай оронд битумжсэн элсний орд илэрц бүхий газар 20 гаруй байгаа боловч үүнээс Зүүнбаян, Баян-Эрхэт, Жаргалант, Богд, Далгатын цагаан нуур, Сүмийн нуур, Хар нуурын ордуудад геологийн судалгаа хийгдсэн байна. Судалгаагаар Зүүнбаянгийн орд 533 мян. тн, Хөгшин голын орд 1467 мян.тн, Баян-Эрхэт 1200 мян.тн Жаргалантын орд 600-800 мян.тн нөөцтэй болохыг тогтоосон ба мөн олон тооны илэрцүүд байдаг байна. Эдгээрийн нийт нөөц нь C1+C2 (таамаглагдаж буй нөөц) зэргээр 3859 мян.тн үүний дотор цэвэр битумын нөөц 379 мян.тн байгаа нь харьцангуй бага нөөцтөйд тооцогдож байна [17].

Монгол оронд уламжлалт бус газрын тос ашиглах шаардлага

Монгол орны эдийн засгийн өсөлтийг дагалдан газрын тосны бүтээгдэхүүний хэрэгцээ байнга нэмэгдэж байна. Өнөөгийн байдлаар Монгол Улс газрын тосны бүтээгдэхүүний хэрэгцээгээ 100 хувь импортоор хангаж байгаа бөгөөд энэхүү бүтээгдэхүүний импортыг бүтцээр нь авч үзвэл 90-ээс дээш октантай автобензин 27%, 90-ээс доош октантай автобензин 4 орчим хувь, дизель түлш 50%, онгоцны түлш 2%, бусад (тос тосолгооны материал, мазут, хий) 17%-ийг эзэлж байна. Нийт импортын 93 гаруй хувийг ОХУ, 4.6 орчим хувийг БНСУ, 2 хувийг БНХАУ, үлдсэнийг бусад улсаас импортолж байна. 2018 онд нийт 1,870,000 тонн бүтээгдэхүүн импортлосны 954,000 тонн нь дизель түлш байна [14].

Монгол улсад газрын тос боловсруулах үйлдвэр байгуулах ажил амжилттай хэрэгжин ойрын ирээдүйд шингэн түлш үйлдвэрлэж эхлэх нь тодорхой болсон хэдий ч хязгаарлагдмал нөөцтэй нэг түүхий эд, нэг үйлдвэр, нэг технологид бүрэн тулгуурлах нь эрсдэлтэй юм. Уламжлалт бус газрын тосны төрөл бүрийн дотоодын эх үүсвэрийг судлах, тэдгээрийг боловсруулан ашиглах технологийг эзэмших нь эдийн засгийн аюулгүй байдал болон шингэн түлшний тогтвортой хангамжид ихээхэн чухал. Монгол оронд илрүүлсэн уламжлалт бус газрын тосны нөөц нь ердийн тосны нөөцтэй харьцуулбал хэдэн арав дахин их байх магадлалтай нь энэ төрлийн түүхий эдийн судалгааг гүнзгийрүүлэн технологийн боловсруулалтын түвшинд хүргэх зайлшгүй шаардлагыг бий болгож байна. Манай орны түлш эрчим хүч, уламжлалт бус газрын тосны салбарт зөвлөлгөө өгсөн гадаад орны судлаачид мөн энэ салбарыг хөгжүүлэх боломж байгааг дүгнэсэн байдаг [18, 19]. “МОНГОЛ УЛСЫН ЗАСГИЙН ГАЗРЫН 2020-2024 ОНЫ ҮЙЛ АЖИЛЛАГААНЫ ХӨТӨЛБӨР”-ийн 3.2.8.1-д: “Газрын тос, уламжлалт бус газрын тосны эрэл, хайгуул, ашиглалтыг эрчимжүүлж нөөцийг өсгөнө.” гэж уламжлалт бус тосны талаар заалт орсон байдаг. Энэхүү заалтыг бодитоор хэрэгжүүлэх нь шинжлэх ухаан, технологи, нийгэм эдийн засгийн чухал ач холбогдолтой гэж дүгнэж байна.

Ашигласан материал

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Unconventional_oil
- [2] ISO 11760:2018
- [3] Ж.Нарангэрэл, Нүүрсний хими, технологийн үндэс, Адмон хэвлэл, Улаанбаатар 2021, 424.
- [4] Energy Research & Social Science. 14: 122–130. Doi:10.1016/j.erss.2016.01.009
- [5] Energy Information Administration, Annual Energy Outlook 2017
- [6] World Energy Resources, 2016 Report. World Energy Council. 2016. ISBN 978-0-946121-62-5.
- [7] World Energy Council, 2007 Survey of Energy Resources
- [8] <http://www.cer-rec.gc.ca/en/>

- [9] Coal-to-oil, gas and chemicals in China, A.J. Minchener, IEA Clean Coal Centre 2011, ISBN 978-92-9029-501-3
- [10] Б.Ширчин, М.Туяа, Б.Хонгорзул, Б.Хулан, Б.Пүрэвсүрэн, Нефтийн хими ба технологийн үндэс, Соёмбо принт, Улаанбаатар, 2013, 530.
- [11] C.Song, Keynote: new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline and diesel fuels: an overview, Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr. 47, 2002, 438.
- [12] E.E.Donath, Early coal hydrogenation catalysts, Fuel Process. Technol. 1, 1977, 3.
- [13] S. A. Holmes, L. F. Thompson, Fuel, 62, (6), 709 (1983).
- [14] <https://mrpam.gov.mn/>
- [15] Л.Жаргал, Б.Эрдэнэцогт, Монголын шатдаг занарын сав газар, Шатдаг занарын судалгаа. МУИС. 2001.
- [16] Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: Mongolia, September 2015, USA Energy Information Administration.
- [17] Э.Бат-Эрдэнэ, Битумжсэн элсний химийн найрлага, шинж чанар, модификацийн судалгаа, Диссертаци, ШУТИС 2014.
- [18] Energy issues for Mongolia, A.J. Minchener, IEA Clean Coal Centre 2013 ISBN 978-92-9029-535-8.
- [19] Уламжлалт бус эх үүсвэрээс газрын тос болон хий гаргах, тэдгээрийн нөөц ба ангилалын ерөнхий судалгаа хийхэд болон тус салбарын бодлого боловсруулах зөвлөгөө, Эцсийн тайлан, Кардно компани 2014 он.



ХЭРЭГЛЭЭНИЙ ШИНЖЛЭХ
УХААНЫ СУРГУУЛЬ



УУЛ УУРХАЙ,
ХҮНД ҮЙЛДВЭРИЙН ЯАМ



МОНГОЛЫН
ХИМИЙН НИЙГЭМЛЭГ

ШАТАХ АШИГТ МАЛТМАЛЫН ХИМИ, БОЛОВСРУУЛАЛТ БА ЭКОЛОГИЙН АСУУДЛУУД

Эрдэм шинжилгээний сэтгүүл

№11/2024



УЛАМЖЛАЛТ БУС ГАЗРЫН ТОСНЫ ДУНД ФРАКЦИЙГ УСТӨРӨГЧЖҮҮЛЭХ СУДАЛГАА

Ж.Нарангэрэл, О.Насантогтох, А.Ариунаа, Э.Пунцагдаш, Э.Мөнхбат

*Багажит шинжилгээний лаборатори,
Хими, химийн технологийн хүрээлэн, ШУА*

И-мэйл: narangerelj@mas.ac.mn

Хураангуй

Нүүрсний шууд шингэрүүлэлт, хагас коксжуулалтын процессууд болон шатдаг занар, битумт элсний пиролизоор гарган авах боломжтой уламжлалт бус тоснууд нь уламжлалт тостой харьцуулбал нөөцийн хувьд олон дахин их боловч найрлага, шинж чанарын хувьд ихээхэн тааруу байдаг. Судалгааны хүрээнд Баян-Эрхэтийн битумт элсний пиролизын давирхай болон Элдэвийн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракцуудыг хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор бүхий тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмжөөр 6МПа устөрөгчийн даралтын дор 340°C болон 360°C температурт 2-15 цагийн хугацаатай устөрөгчжүүлэлтэнд оруулсан. Дунд фракцууд болон түүний устөрөгчжүүлэлтийн бүтээгдэхүүнүүдийн найрлага, шинж чанар, урвалын идэвхийг GC/MS, GC/FID, FTIR, SPE болон элементийн шинжилгээний багажуудаар харьцуулж судаллаа. Судалгааны дүнгээс үзвэл БЭ-ийн пиролизийн давирхайн дунд фракц нь нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракцтай харьцуулбал устөрөгч болон нүүрстөрөгчийн агуулгаар өндөр харин гетеро-элементүүдийн агуулгаар бага, голлон алифатик нэгдлүүдээс тогтоож байгаа нь түүнийг цаашид устөрөгчжүүлэхэд илүү тохиромжтой болохыг харуулсан. Гетеро-атомт нэгдлүүдийн хувирал Баян-Эрхэтийн бүтээгдэхүүнд 85.89%, Элдэвийн бүтээгдэхүүнд 98.47%-д хүрсэн нь эдгээр түүхий эдийг дизель түлшний үйлдвэрлэлд ашиглах боломжтойг харуулж байна. Устөрөгчжүүлэлтийн урвалын түүхий эдийн эзлэхүүний хурд нь бүтээгдэхүүний хувиралд нөлөөлөгч чухал хүчин зүйл байсан бөгөөд урвалын температур харьцангуй өндөр буюу 360°C байхад 1.0 ба 1.5 цаг⁻¹ хурдуудын ялгаа илүү их байна.

Түлхүүр үг: уламжлалт бус тос, нүүрсний давирхай, битумт элс, пиролиз, дунд фракц, устөрөгчжүүлэлт.

ОРШИЛ

Монгол орон нүүрс, шатдаг занарын ихээхэн хэмжээний нөөцтэйгээс гадна байгалийн битум, хүнд тосны орд илрэлүүд мөн тогтоогдсон байдаг [1, 2]. Энэ төрлийн түүхий эдээс гарган авах боломжтой уламжлалт бус тоснууд [3] нь уламжлалт тостой харьцуулбал нөөцийн хувьд олон дахин их боловч найрлага, шинж чанарын хувьд ихээхэн тааруу байдаг. Иймд уламжлалт бус тосыг устөрөгчөөр боловсруулан хүхэр, азот, хүчилтөрөгчийн агуулгыг бууруулах буюу гидрохүхэргүйжүүлэх (HDS), гидроазотгүйжүүлэх (HDN), гидрохүчилтөрөгчгүйжүүлэх (HDO) технологиуд нь харьцангуй өндөр даралт болон температур ашиглах, үүнтэй уялдан илүү их зардал гаргах шаардлагуудтай тулгардаг. Шингэрүүлсэн нүүрс, нүүрсний давирхайн гидроболовсруулалтад HDO, HDN процессууд ач холбогдол ихтэй бол, байгалийн битумын пиролизын давирхай, шатдаг занарын тосны хувьд HDS нь зайлшгүй ашиглах шаардлагатай процесс юм [4-6]. Уламжлалт бус газрын тосны дотоодын төрөл бүрийн эх үүсвэрийг судлах, тэдгээрийг боловсруулан ашиглах дэвшилтэт технологийг эзэмших нь эдийн засгийн аюулгүй байдал болон шингэн түлшний тогтвортой хангамжид ихээхэн чухал болно [7-10].

Ажлын үндсэн зорилго нь уламжлалт бус газрын тосны түүхий эдээс гарган авсан дунд фракцийг гидроболовсруулалтанд оруулан дизель түлшний түүхий эд гарган авах боломжийг судлах явдал байсан.

Судалгааны объект, арга зүй**Судалгааны объект**

Судалгаанд уламжлалт бус газрын тосны түүхий эд болох Баян-Эрхэтийн битумт элс (БЭ), Элдэвийн хүрэн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхай (ЭД) болон Тавантолгойн чулуун нүүрсний коксжуулалтын давирхай (ТД) ашигласан.

Баян-Эрхэтийн битумт элсний орд нь Төв аймгийн Баянжаргалан сумын нутагт, Хэрлэн голоос 5км, сумын төвөөс 40 км, төмөр замын зөрлөгөөс 55 км зайд оршдог. Ордын битумт элсний нөөц 1,260 мян.тн, судалгаанд авсан дээжийн хэмжээ 50 кг орчим байсан.

Элдэвийн нүүрсний орд Дорнод аймгийн Даланжаргалан сумын нутагт, Улаанбаатар хотоос зүүн урагш 330 км зайд байрладаг. Ордын нүүрсийг хагас коксжуулах зориулалттай үйлдвэрийг МАК ХХК байгуулан ажиллуулж байсан бөгөөд тус үйлдвэрийн дайвар бүтээгдэхүүн-хагас коксын давирхайнаас 8 литр орчмыг судалгаанд авч ашигласан.

Тавантолгойн нүүрсний коксжуулалтын үйлдвэрийг Өмнөговь аймгийн Баян-Овоо сумын нутагт “ЭНК” ХХК 2008 онд байгуулан ажиллуулж байсан болно. Тухайн үйлдвэрийн дайвар бүтээгдэхүүн-коксын давирхайнаас 12 литр орчмыг судалгаанд авч ашигласан.

Баян-Эрхэтийн битумт элсний пиролиз

Баян-Эрхэтийн битумт элснээс давирхай (БК) гарган авахын тулд урьдчилан дулааны задрал буюу пиролизд оруулах туршилт хийгдсэн. Пиролизын туршилтыг лабораторийн төхөөрөмж дээр 7 удаа хийж нийт 7.0 кг орчим дээж халууны задралд оруулсан. Халаалтын хурд 480°C температур хүртэл 2.5°C/мин, 480°C температурт задлах хугацаа 2 цаг, азотын хийн урсгал 20мл/мин. байсан.

Вакуум нэрлэг

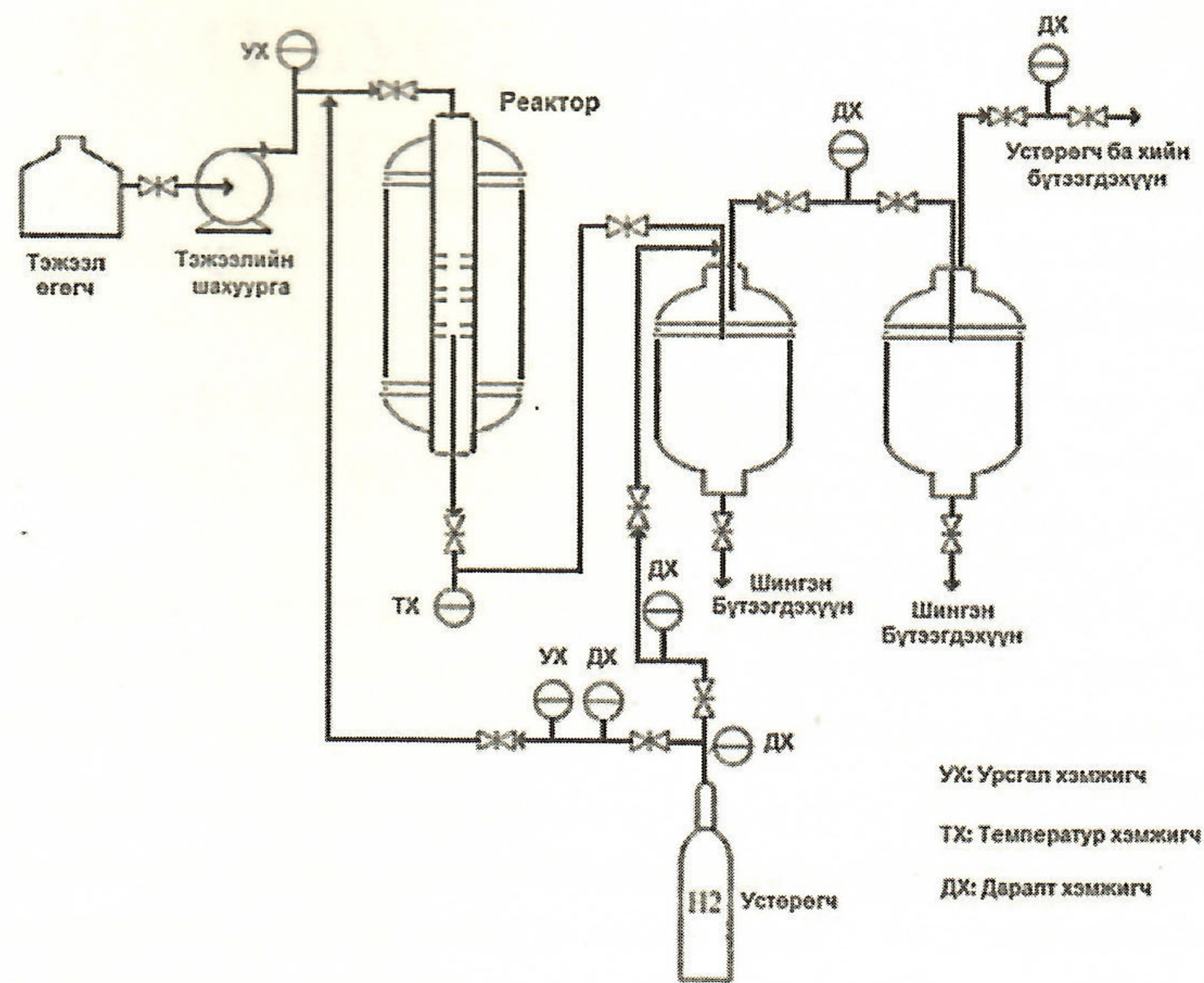
Тос, давирхайн 300-1000 г хэмжээний дээж вакуум орчинд нэрэх зориулалттай төхөөрөмжийг дунд фракц гарган авахад ашигласан. Нэрлэгийн аргачлал: нэрлэгийн колбонд 450 гПа даралт бүхий вакуум орчинд үүсгээд температурыг бага багаар нэмж 190°C хүргээд 190°C температурт 30 минут барьж хөнгөн фракцыг ялган авсан. Хөнгөн фракцийг нэрэгдэж дууссаны дараа даралтыг өсгөн 1024 гПа хүргээд хөнгөн фракц бүхий тосгуурыг багажаас салган дунд фракцийг цуглуулах тосгуур холбоно. Үүний дараа даралтыг 20 гПа болгож нэрлэгийг дахин эхлүүлэн температурыг бага багаар өсгөж 210°C болгож 210°C температурт 30 минут байлган дунд фракцыг ялган авсан. Үлдсэн давирхай буюу хүнд үлдэгдлийг 100°C температур хүртэл хөргөсний дараа нэрлэгийн колбоноос юулж салган авна.

Устөрөгчжүүлэлтийн туршилт

Катализаторын хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор бүхий тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмжийг (Зураг 1) ашиглан дунд фракцуудыг устөрөгчжүүлсэн. Туршилтын өмнө NiMo/Al₂O₃ катализаторыг (газрын тосны үйлдвэрт ашиглагддаг, худалдааны катализатор) реактор дотор нь урьдчилан хүхэржүүлсэн. Туршилтын ерөнхий нөхцөл: катализатор 4.0гр, температур 340°C болон 360°C, устөрөгчийн даралт 6МПа, урсгалын хурд 0.54 мл Н₂/мин.

Туршилтын ерөнхий аргачлал:

- Реакторыг катализатораар дүүргэх
- Төхөөрөмжид устөрөгч нэвтрүүлэн даралт ба урсгалын хурдыг нь тогтворжуулах
- Хүхэрт нэгдэл бүхий тос ашиглан катализаторыг реактор дотор хүхэржүүлэх
- Дунд фракцийг устөрөгчжүүлэх
- Бүтээгдэхүүн хоорондын дээж авах /туршилтын дээж болон нөхцөлд солигдох бүрд/
- Бүтээгдэхүүний дээж авах /туршилтын дээж болон нөхцөл солигдох бүрд/
- Туршилтыг дуусган тэжээлийн насосыг зогсоох, реакторын даралт, температурыг бууруулах



Зураг 1. Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмжийн бүдүүвч.

Шинжилгээний төхөөрөмжүүд

Түүхий эд, дунд фракц, устөрөгчжүүлсэн дунд фракцийн дээжүүдийн шинж чанар, химийн найрлага, бүтцийг хими, физикийн болон спектроскопийн дараах аргуудаар судлан тогтоолоо.

Хатуу фазын хандлалт: Дээжүүдийг GILSON ASPEC XL загварын хатуу фазын хандлалтын төхөөрөмж ашиглан алифатик, ароматик, туйлт нэгдлүүдээр тус тусад нь ялган авч цаашид судалсан.

Нил улаан туяаны спектрийн шинжилгээ: Alpha II Bruker загварын Нил улаан туяаны спекрометр (НУТС) багажны тусламжтайгаар $4000-400\text{ см}^{-1}$ долгионы мужид дээжүүдэд шинжилгээг хийсэн.

Хийн хроматографийн шинжилгээ: GC/FID 7890A Agilent Technologies загварын хийн хроматографийн багаж ашиглан дээжүүдэд шинжилгээг хийсэн.

Элементийн шинжилгээ: FlashSmart Thermoscientific загварын багажаар дээжүүдэд элементийн шинжилгээг хийсэн.

Судалгааны үр дүн, хэлэлцүүлэг

Битумт элсний пиролиз

Пиролизын туршилтын өмнө БЭ-ийг дихлорметанаар хандлан битумын агуулгыг жингийн алдагдлаар тооцож гаргахад 15.78% гарсан нь уг ордын хувьд харьцангуй өндөр үзүүлэлт байсан [11, 12]. Пиролизын төхөөрөмжөөр нийт 7,054.85 гр БЭ-ийн дээжийг дулааны задралд оруулахад шингэн бүтээгдэхүүн 10.20%, хатуу үлдэгдэл 87.21%, хий ба алдагдал 2.58% тус тус байв. Энэхүү гарцуудыг цэвэр битумын жинд тооцож үзэхэд давирхай 62.61%, пирогенетик ус 2.04%, нүүрсжсэн үлдэгдэл 18.97%, хий ба алдагдал 16.38% гарцтай байсан.

Түүхий эдийн вакуум нэрлэг

Түүхий эдийн нэрлэгийн фракцуудын гарцыг Хүснэгт 1-д үзүүлэв.

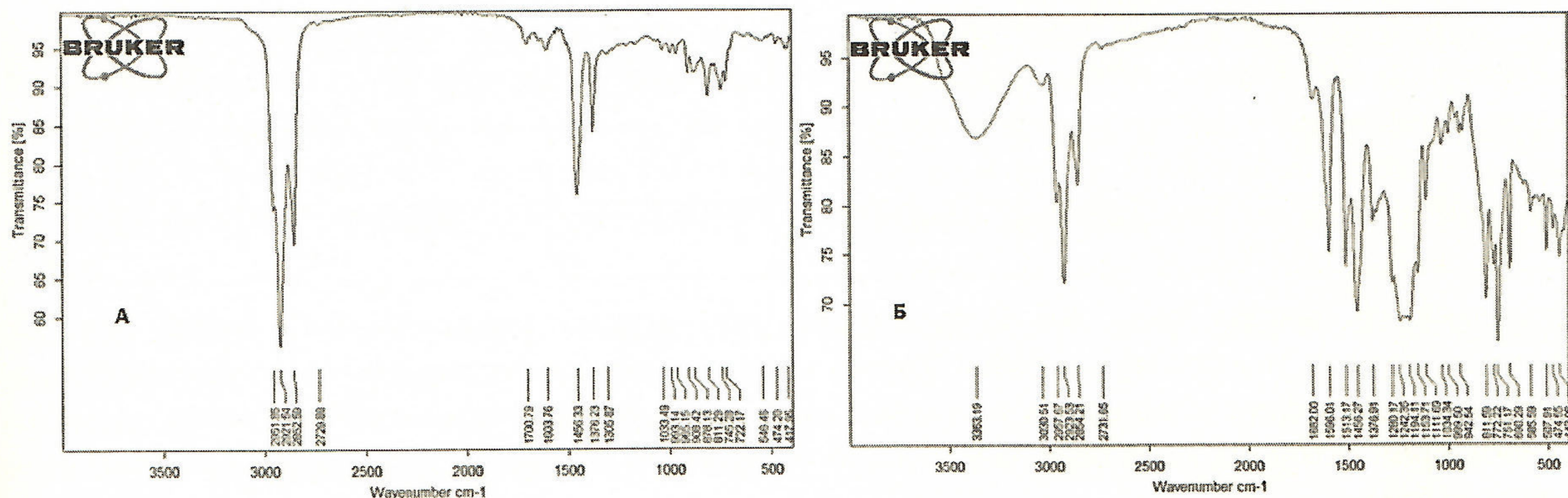
Хүснэгт 1. Түүхий эдийн вакуум нэрлэгийн фракцуудын гарц, жин.%

	Хөнгөн фракц	Дунд фракц	Хүнд фракц	Нэрлэгийн үлдэгдэл
Буцлах температур, °C	<220 °C	220-350 °C	350-500 °C	>500 °C
БК	37.46	50.99		11.55
ЭК	3.93	36.09	43.02	16.96
ЧК	0.01	19.46	39.93	40.61

Нэрлэгийн үр дүнгээс үзвэл БК нь дунд фракцын гарц хамгийн өндөртэй байгаа нь энэхүү түүхий эдийг дизелийн түлшний эх үүсвэрээр ашиглахад давуу талтай болно. ЭК нь хөнгөн фракцийн гарц маш багатай байгаа бол ба ЧК хөнгөн фракцгүй гэж үзэж болохоор байна. Ерөнхийдөө нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхай нь өндөр температурын коксжуулалтын давирхайтай харьцуулбал хөнгөн фракц харьцангуй ихээр агуулдаг. ЭК нь үйлдвэрийн агуулахад удаан хадгалагдсан учраас хөнгөн нэгдлүүдийн тодорхой хэсэг ууршиж алдагдсан байж болох үндэслэлтэй. Судалгаа нь дизель түлшний түүхий эдээр ашиглаж болох дунд фракцийг боловсруулахад чиглэгдсэн тул дараагийн шатны туршилтанд энэ фракцийн гарц харьцангуй өндөртэй БК болон ЭК түүхий эд сонгогдсон болно.

Дунд фракцийн шинжилгээ

БД, ЭД дунд фракцуудын НУТС спектрийг Зураг 2-т харуулав.



Зураг 2. БД (А), ЭД (Б) дунд фракцуудын НУТС спектр.

БД фракцийн спектрээс харахад $2853, 2922, 2953 \text{ cm}^{-1}$ шингээлтийн мужуудад алканы эгнээний $-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$ бүлгүүдийн валентын хэлбэлзэл, $1456, 1376 \text{ cm}^{-1}$ мужид $-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$ симметр деформацийн хэлбэлзэл, $743, 766, 811, 885 \text{ cm}^{-1}$ мужуудад ароматик C-H деформацийн хэлбэлзэл тус тус илэрч байна.

ЭД фракцийн спектрээс харахад 3363 cm^{-1} мужид $-\text{NH}$ ба $-\text{OH}$ бүлгийн деформацийн хэлбэлзэлийн эрчимтэй шингээлт, $2967, 2923, 2854 \text{ cm}^{-1}$ мужид алканы эгнээний $-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$ бүлгүүдийн валентын хэлбэлзэл, 1682 cm^{-1} мужид $\text{C}=\text{O}$ валентын хэлбэлзэл, $1595, 1513 \text{ cm}^{-1}$ мужид ароматик $\text{C}=\text{C}$ валентын хэлбэлзэл, $1456, 1376 \text{ cm}^{-1}$ мужид $-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$ симметр деформацийн хэлбэлзэл, $767, 885 \text{ cm}^{-1}$ мужуудад ароматик C-H деформацийн хэлбэлзэл, $1280, 1242, 1194 \text{ cm}^{-1}$ мужид фенол ба спиртын C-O валентын хэлбэлзэл тус тус илэрч байна.

Дунд фракцуудын элементийн шинжилгээний дүнг Хүснэгт 2-т харуулав.

Хүснэгт 2. Дунд фракцуудын элементийн найрлага, жин %

	C	H	N + S + O*	H/C
БД	86.03	9.02	4.95	1.26
ЭД	80.38	8.86	10.76	1.25

*-ялгавраар

БД ба ЭД фракцууд нь устөрөгч, ба нүүрстөрөгчийн агуулгаар ойролцоодуу, ЭД фракц нь харьцангуй их хэмжээний гетеро-элементүүд, ялангуяа хүчилтөрөгч ихээр агуулж байна. БД нь алифатик ба нафтений нэгдлээр илүү баялаг болохыг харуулсан НУТС-ийн шинжилгээний дүнгүүд элементийн шинжилгээний үр дүнтэй тохирч байна.

Устөрөгчжүүлэлтийн туршилт

Катализаторын хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор бүхий тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмжийг ашиглан дунд фракцуудыг устөрөгчжүүлсэн туршилтуудын ерөнхий нөхцөл: катализатор 4.0гр, температур 340°C

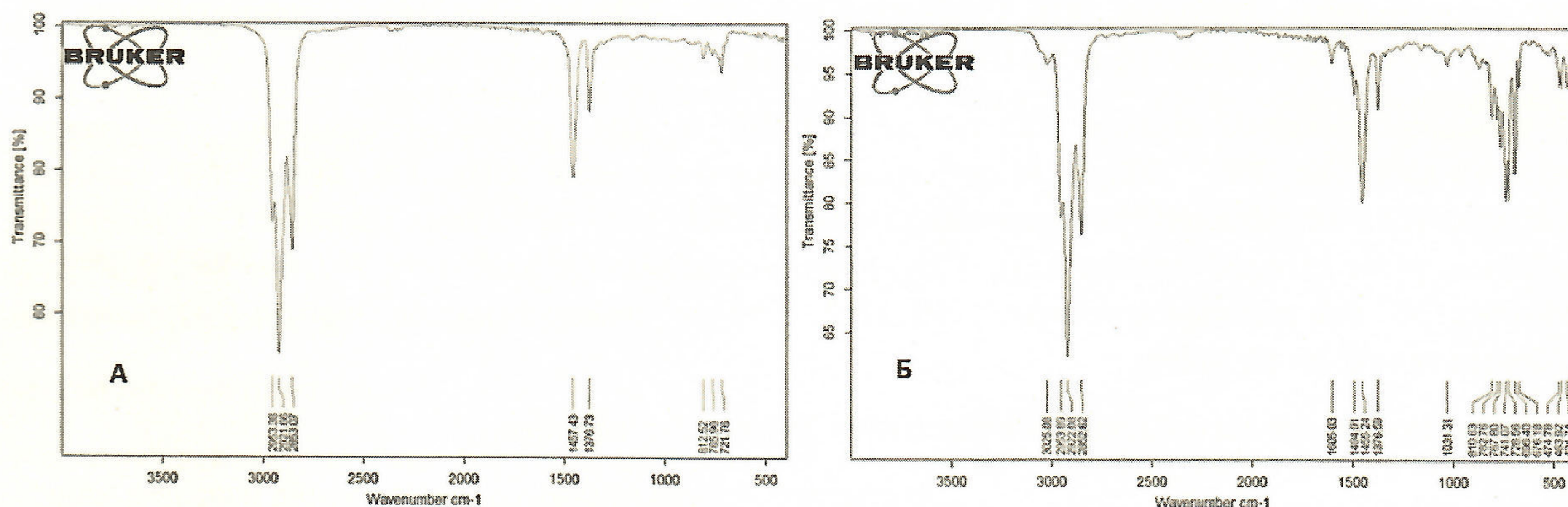
болон 360°C, устөрөгчийн даралт 6МПа, урсгалын хурд 0.54 мл Н₂/мин. Туршилтын бусад үзүүлэлт болон бүтээгдэхүүний гарцийг Хүснэгт 3-т харууллаа.

Хүснэгт 3. Устөрөгчжүүлэлтийн нөхцлүүд ба бүтээгдэхүүний гарц, жин %

Туршилт			Түүхий эд		Бүтээгдэхүүний гарц, жин %.	
№	Температур, °C	Хугацаа, цаг	Урсгалын хурд, гр/цаг	Эзлэхүүний хурд, цаг ⁻¹	Ус	Тос
БД 1	340	15.00	3.86	0.96	0.09	99.91
БД 2	340	2.50	5.13	1.28	0.08	99.92
ЭД 1	360	14.00	4.14	1.03	12.78	87.22
ЭД 2	360	4.00	6.21	1.55	11.68	88.32
ЭД 3	340	14.50	4.22	1.06	12.75	87.25
ЭД 4	340	2.50	6.01	1.50	8.66	91.34

Туршилтын үр дүнгээс үзвэл, БД бүтээгдэхүүнд усны агуулга харьцангуй бага байгаа бол ЭД бүтээгдэхүүнүүд нь ус ихээр агуулж байна. Түүхий эдийг устөрөгчжүүлэх явцад түүнд агуулагдаж байсан хүчилтөрөгчит нэгдлүүд ус ялгарах эх үүсвэр болдог. Эзлэхүүний хурд харьцангуй бага байхад түүхий эд катализаторын гадаргууд удаан байх ба үр дүнд нь устөрөгчжүүлэх урвал илүү ихээр явагдан усны гарц нэмэгдсэн байна.

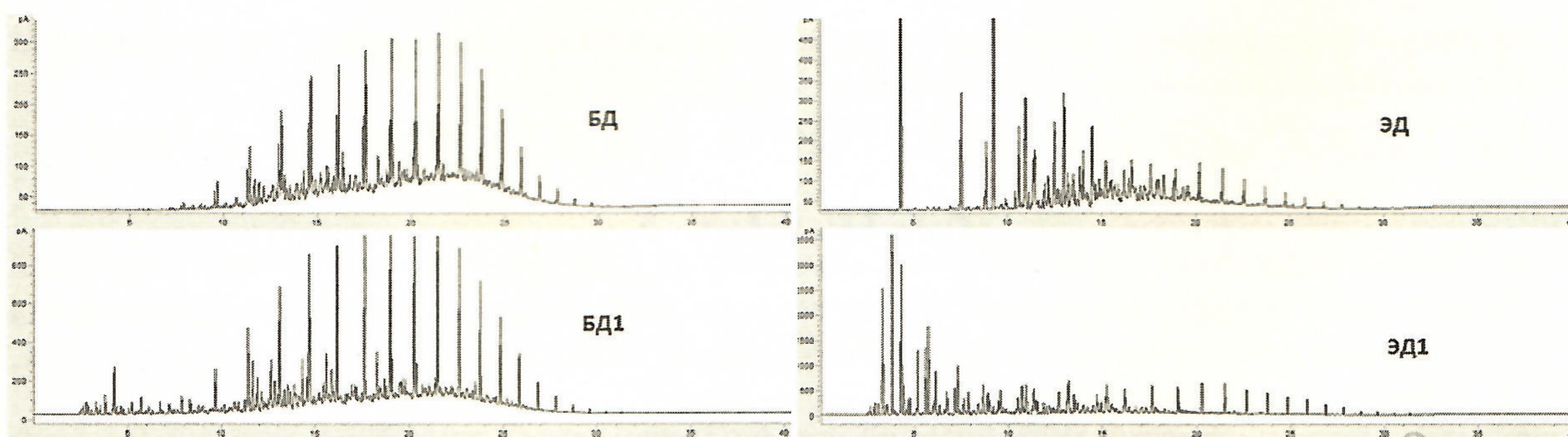
Устөрөгчжүүлэлт харьцангуй сайн явагдсан туршилтуудын буюу БД1, ЭД1 бүтээгдэхүүнүүдийн НУТС-ыг жишиг болгон Зураг 3-т үзүүллээ.



Зураг 3. БД1 (А), ЭД1 (Б) бүтээгдэхүүнүүдийн НУТС.

БД1, ЭД1 бүтээгдэхүүнүүдийн НУТС-ыг түүхий эд болох БД, ЭД фракцуудын НУТС-тэй (Зураг 2) харьцуулбал 2853, 2922, 2953 см⁻¹ шингээлтийн мужуудад алканы эгнээний -CH₂, -CH₃ бүлгүүдийн валентын хэлбэлзэл, 1456, 1376 см⁻¹ мужид -CH₂, -CH₃ симметр деформацийн хэлбэлзэлд хамаарах шингээлтүүдийн эрчим ихээр нэмэгдэн, -NH, -OH, C=O, C-O бүлгүүдийн хэлбэлзэлд хамаарах шингээлтүүд, C=C, C-N ароматик бүлгүүдийн хэлбэлзэлд хамаарах шингээлтүүдийн эрчим ихээр буурсан байна. Энэхүү үр дүнгүүд нь түүхий эдийн устөрөгчжүүлэлт гүнзгий явагдсаныг харуулж байна.

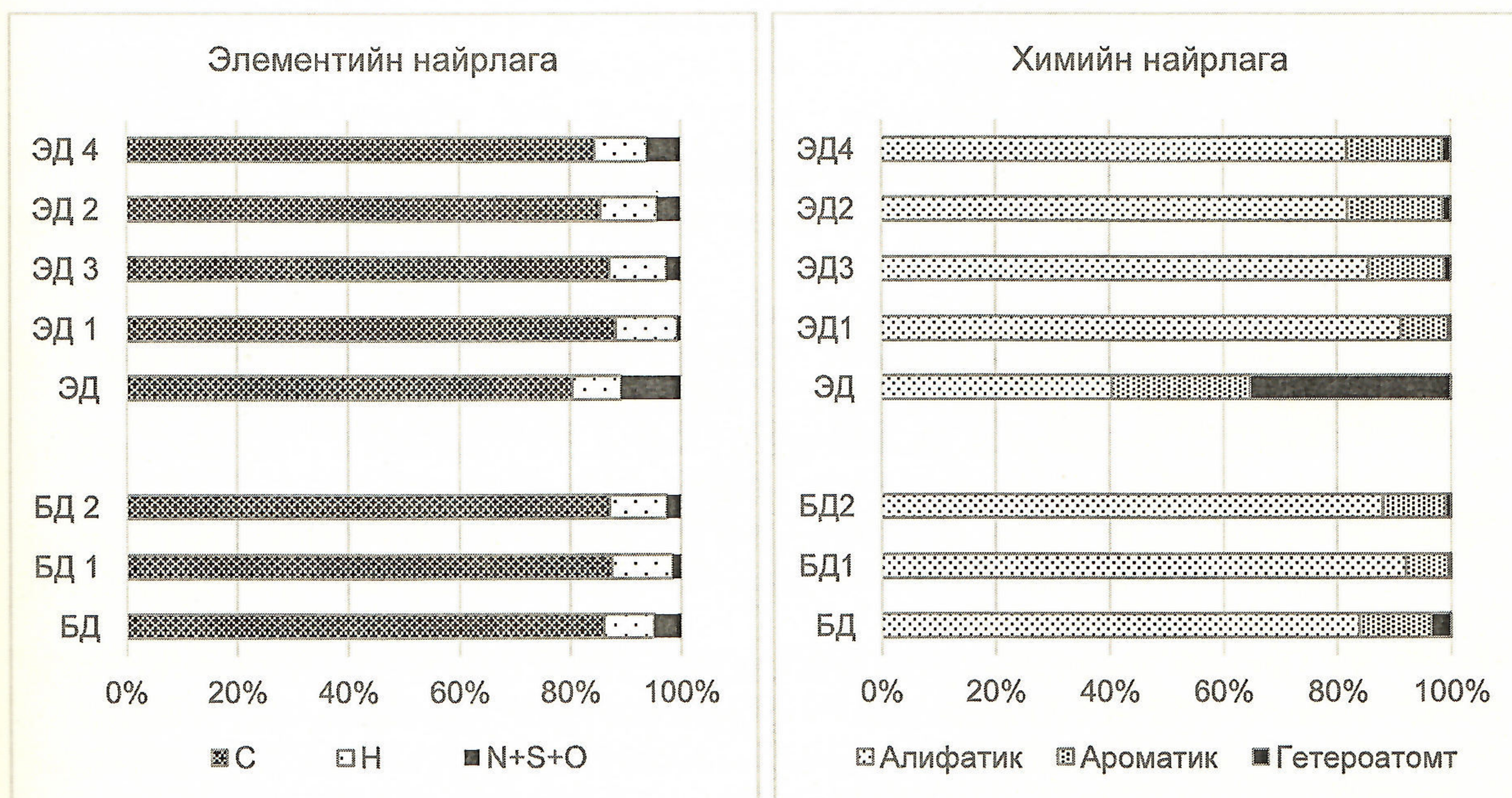
БД, ЭД фракцууд ба тэдгээрийн бүтээгдэхүүнүүдийн GC/FID хроматографийг Зураг 4-д үзүүллээ.



Зураг 4. БД, ЭД фракцууд ба тэдгээрийн бүтээгдэхүүнүүдийн GC/FID хроматограф.

БД1 бүтээгдэхүүний хроматограмыг түүхий эд БД фракцын хроматограмтай харьцуулан үзэхэд бүтээгдэхүүнд н-алкануудын агуулга ихээр нэмэгдсэн, н-алкениудын агуулга буурсан байгааг харж болохоор байна. ЭД1 бүтээгдэхүүний хроматограмыг түүхий эд ЭД фракцын хроматограмтай харьцуулан үзэхэд бүтээгдэхүүний алифатик нэгдлүүдийн агуулга ихээр нэмэгдсэнээс гадна алкил фенол, алкил нафтолууд устөрөгчжүүлэлтэд орон нафталины уламжлалуудад ихээр хувирсан байна. Дээрх үр дүнгүүд нь устөрөгчжүүлэлт эрчимтэй явагдсаныг нотлосон НУТС-ийн шинжилгээний үр дүнгүүдтэй тохирч байна.

БД, ЭД фракцууд ба тэдгээрийн бүтээгдэхүүнүүдийн элементийн болон химийн бүлэг нэгдлүүдийн найрлагыг Зураг 5-д үзүүлээ.



Зураг 5. БД, ЭД фракцууд ба тэдгээрийн бүтээгдэхүүний элементийн болон химийн бүлэг нэгдлүүдийн найрлага.

Түүхий эд ба бүтээгдэхүүний элементийн шинжилгээний дүнгээс үзэхэд БД фракцийн бүтээгдэхүүнд нүүрстөрөгчийн агуулга 1.44%-иар, устөрөгчийн агуулга 2.02%-иар нэмэгдэж харин гетероэлементүүдийн нийлбэр агуулга 3.46%-иар буурсан байна. Харин ЭД фракцийн бүтээгдэхүүнд нүүрстөрөгчийн агуулга 7.81%-иар, устөрөгчийн агуулга 2.43%-иар нэмэгдэж харин гетеро-элементүүдийн нийлбэр агуулга 10.24%-иар буурсан байгааг тус тус тогтоолоо.

БД фракц ба түүний бүтээгдэхүүний химийн бүлэг нэгдлүүдийн найрлагыг харьцуулан үзэхэд алифатик нэгдлүүдийн агуулга 8.17%-иар нэмэгдэн 92.03% хүртэл өссөн бол харин ароматик нэгдлүүдийн агуулга 5.13%-иар бууран 7.47%, гетеро-атомт нэгдлүүдийн агуулга 3.04%-иар бууран 0.50% хүрсэн үзүүлэлттэй байна. Харин ЭД фракцийн хувьд бүтээгдэхүүнд нь алифатик нэгдлүүдийн агуулга 50.74% иар нэмэгдэн

91.22% хүртэл өссөн бол харин ароматик нэгдлүүдийн агуулга 16.08%-иар бууран 8.24%, гетеро-атомт нэгдлүүдийн агуулга 34.66%-иар бууран 0.54% хүрсэн үзүүлэлттэй байна.

Дүгнэлт

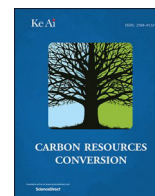
1. Устөрөгчжүүлэлтийг катализаторын хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор бүхий тасралтгүй ажиллагаат төхөөрөмжөөр гүйцэтгэхэд түүхий эдийн эзлэхүүний хурд нь бүтээгдэхүүний хувиралд нөлөөлөгч чухал хүчин зүйл байсан бөгөөд урвалын температур харьцангуй өндөр буюу 360°C байхад 1.0 ба 1.5 цаг⁻¹ хурдуудын ялгаа илүү их байна.
2. Устөрөгчжүүлэлтийн урвалаар шингэн түлшний шинж чанарт сөрөгөөр нөлөөлөгч гетеро-атомт нэгдлүүдийн агуулга Баян-Эрхэтийн битумын пиролизын давирхайн дунд фракцад 85.89%, Элдэвийн нүүрсний хагас коксжуулалтын давирхайн дунд фракцад 98.47% буурсан нь эдгээр түүхий эдийг дизель түлшний үйлдвэрлэлд ашиглах боломжтойг харуулж байна.
3. Тасралтгүй ажиллагаат реактор нь ердийн автоклавтай харьцуулбал урвалын параметруудийг хялбар өөрчлөх, туршилтын олон хувилбар сонгох, бүтээгдэхүүний хувирлыг нарийн хянах, катализаторын идэвхийг удаан хадгалах зэрэг олон давуу талтай тул үйлдвэрийн процесс боловсруулахад илүү тохиромжтой байна.

Талархал

Судалгааг хэрэгжүүлэх санхүүжилт олгосон Шинжлэх ухаан технологийн санд талархалаа илэрхийлье. Суурь судалгааны төслийн дугаар ШУСС-2020/14.

Ном зүй

1. Д. Бат-Эрдэнэ, Шатах ашигт малтмалын геологи., Улаанбаатар, 2000
2. Л.Жаргал, Б.Эрдэнэцогт, Монголын шатдаг занарын сав газар, Шатдаг занарын судалгаа. МУИС. 2001.
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Unconventional_oil
4. Narangerel J., Sugimoto Y., Removal of nitrogen compounds before deep hydrotreatment of synthetic crude oils J. Jpn. Pet. Inst. 2008, 51, 165-173.
5. Enkhjargal G., Enkhsaruul B., Monkhoobor D., Narangerel J., Sugimoto Y., Characterization and hydrotreatment of shale oils of Mongolian oil shales, Oil Shale, 2018, Vol. 35, No. 2, pp. 168–182.
6. Ж.Нарангэрэл, Нүүрсний гидрогенжүүлэлт ба нийлэг нефтийн гидроболовсруулалтын судалгаа, Химийн шинжлэх ухааны докторын (ScD) зэрэг горилсон нэг сэдэвт бүтээл, Улаанбаатар, 2020, 124 х.
7. A.J. Minchener, Energy issues for Mongolia, IEA Clean Coal Centre 2013, ISBN 978-92-9029-5358.
8. Уламжлалт бус эх үүсвэрээс газрын тос болон хий гаргах, тэдгээрийн нөөц ба ангилалын ерөнхий судалгаа хийхэд болон тус салбарын бодлого боловсруулах зөвлөгөө, Эцсийн тайлан, Кардно компани 2014 он.
9. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: Mongolia, September 2015, USA Energy Information Administration.
10. Ж.Нарангэрэл, О.Насантогтох, А.Ариунаа, Л.Түвшинбаяр, Уламжлалт бус газрын тос: Тойм, Шатах ашигт малтмалын хими, боловсруулалт ба экологийн асуудлууд, Эрдэм шинжилгээний бүтээлийн эмхэтгэл, ШУТИС, №91/2021, х 93-101.
11. Б.Бямбагар болон бусад. Байгалийн битумын шинж чанарын судалгаа, Суурь судалгааны сэдэвт ажлын тайлан, Улаанбаатар 2012, УБД 553.27.
12. Э.Бат-Эрдэнэ, Битумжсэн элсний химийн найрлага, шинж чанар, модификацийн судалгаа, Химийн ухааны докторын (PhD) зэрэг горилсон нэг сэдэвт бүтээл, ШУТИС 2014.



Thermal behavior of Mongolian low-rank coals during pyrolysis

Ariunaa Alyeksandr^a, Zongqing Bai^{b,*}, Jin Bai^b, Narangerel Janchig^a, Purevsuren Barnasan^a, Zhihao Feng^{b,c}, Ranran Hou^{b,c}, Chong He^{b,c}

^a Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

^b State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, PR China

^c University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, PR China

ARTICLE INFO

Keywords:

Mongolian low-rank coal
Lignite
Subbituminous coal
Pyrolysis
Thermal behavior

ABSTRACT

Low temperature pyrolysis behavior of four low-rank coals from the biggest deposits of Mongolia were studied using a fixed-bed reactor and Gray-King retort. The coal samples and resultant chars were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C NMR) to explore the structure changes and thermogravimetric analyzer coupled with mass spectrometry (TG-MS) was used to investigate the pyrolysis reactivity of coal during thermal decomposition process. The results showed that the aliphatic structure in coal was significantly reduced and the carboxyl groups almost completely decomposed during pyrolysis process at 600 °C. The tar yield of Gray-king test is higher than that obtained from the fixed-bed reactor. The gaseous evolution measured by TG-MS during pyrolysis showed that the maximum peaks of evolution of CH₄, H₂, C₂H₂, C₂H₄, CO, and CO₂ gases were well corresponded to the maximum rate of weight loss in the range 428–445 °C.

1. Introduction

Coal will serve as the major energy source among fossil fuels in the coming few decades because of its easy availability and low production cost. Mongolia is a country with rich coal resources. Total geological resources of coal in Mongolia are 173 billion tones and proven coal reserve is 37.4 billion tones. Most of Mongolian coals are lignite and subbituminous coals, which are located in the central and eastern economic region of Mongolia [1]. These include Baganuur, Ovdogkhudag, Aduunchuluun, Tevshyngovi, Khoot, Tsaidamnuur and Shivee-Ovoo deposits.

The conversion of low rank coals into oil, gas and upgraded solid fuel using low temperature pyrolysis is a major issue in the country, out of economic, environmental and national energy security concerns. Therefore, detailed investigations on the coals from Aduunchuluun, Shivee-Ovoo, Ulaan-Ovoo and Baganuur deposits using modern instrumental analysis and pyrolytic experiments are very important for the future development of coal processing industries in Mongolia.

Fixed-bed pyrolysis is a useful way to observe the transition of physicochemical structures and parametrize the thermodynamic processes of coal [2–4]. During the pyrolysis processes, the physicochemical structures of coal will be converted and decomposed, generating

products, such as tar, char, and gaseous compounds [5]. In general, coal pyrolysis can be divided into three stages, the release of moisture and a small amount of absorbed gases, the decomposition of unstable structures such as heterocyclic and side chain, and the polycondensation of different structures [6]. Gas analyzer connected with TG could not only detect the weight loss and pyrolysis rate but also provide characteristic information of the volatiles and their pyrolysis behavior simultaneously [7]. Small molecules such as H₂, CH₄, CO and CO₂ can be measured using TG-MS [8,9], while the variation of functional groups can be determined using FTIR [10]. Zhi-bing Chang et al [11] pyrolyzed the Huadian oil shale and Balikun oil shale in a fixed-bed pyrolyzer at 360–530 °C and studied the migration and conversion of organic carbon and their pyrolysis characteristics. Qin-hui Wang et al [12] carried out slow pyrolysis of a typical high-ash lignite in atmospheres of N₂, 20% CO₂/N₂, 40%CO₂/N₂, and 60%CO₂/N₂ in a fixed-bed reactor and compared the evolution of char, tar and gases in yield and characteristics, and the physico-chemical characteristics of chars in different atmospheres. Several authors have published research work on the devolatilization behavior or characteristics of Mongolian low-rank coals. Avid et al [13] studied pyrolysis behaviors of Shivee-Ovoo coal in a fixed-bed reactor to determine the influence of temperature and heating rate on the yield of the pyrolysis products and composition of

* Corresponding author.

E-mail address: baizq@sxicc.ac.cn (Z. Bai).

<https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.005>

Received 30 October 2020; Received in revised form 27 December 2020; Accepted 7 January 2021

Available online 16 January 2021

2588-9133/© 2021 The Authors. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of KeAi Communications Co., Ltd. This is an open access article under the CC

BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

the gases evolved. Dong-Wook Lee et al [14] investigated the pore-structure variation of coal char during devolatilization process of Bag-anuur coal and Shivee-Ovoo coal from Mongolia, and reported the relationship between the char pore structure and its combustion reactivity. Purevsuren et al [15] investigated tars from Tavan Tolgoi and Baganuur coals using different analytical techniques. At present, there are very few studies reported on the thermal behavior of Mongolian low-rank coals during pyrolysis and there is a lack of knowledge of the behaviors of low-rank coals with different metamorphism degree during pyrolysis. The main aim of this study was to investigate possible relationships between the chemical properties of four different low-rank coal from Mongolia and their pyrolysis behaviors. The results of the study could be used as a basis for the selection of coals for further development of coal carbonization industry in Mongolia.

2. Experimental

2.1. Sample preparation and analyses

Four samples, Aduunchuluun (AD), Shivee-Ovoo (ShO), Ulaan-Ovoo (UO) and Baganuur (BN) coals were used in this work. The Baganuur lignite deposit is located 110 km east of Ulaanbaatar, in the Bayandelger village of the Tuv Province, and has been mined since 1978. Its proven reserves are 713.1 million tones. The Shivee-Ovoo lignite deposit is located in the Sumber village of Dornogovi Province and has proven reserves 564 million tones. The Ulaan-Ovoo is located 430 km north of Ulaanbaatar, in the Tushig village of the Selenge Province and its proven reserves are 174.5 million tones. Aduunchuluun deposit is located in Dornod Province and has proven reserves of 241 million tones.

The samples were air dried and ground into fine powder and then sieved using a 200-mesh screen. The proximate analysis was performed using Chinese national standard method GB/T212, the ultimate analyses was performed according to GB/T476 and GB/T19227, and total sulfur in coal was tested based on GB/T214. The results of proximate and ultimate analyses are shown in Table 1.

The results of proximate analysis of samples showed that UO coal has lower contents of moisture and volatile matter and higher calorific value compared with AD, ShO and BN lignites. Ash content of BN coal was lower than that of other samples. The results of ultimate analysis showed that UO subbituminous coal has higher content of carbon, hydrogen, nitrogen and lower content of oxygen compared with AD, ShO and BN lignites. These results confirm the relative higher coalification rank of UO coal compared with other three lignites.

Ash compositions of the samples are listed in Table 2. It can be seen that the alkali and alkaline earth metal (AAEM) in AD, ShO and BN are much higher than that in UO. Whereas UO coal was relatively rich in

Table 1
Results of proximate and ultimate analyses of the coal samples studied.

	AD	ShO	UO	BN
Proximate analysis (wt%)				
Moisture, (ad)	22.15	13.3	9.6	18.7
Ash, (db)	10.9	12.4	10.5	5.7
Volatile (daf)	50.6	47.75	44.8	46.5
Fixed carbon (db)	44.0	45.8	49.4	50.4
Sulfur S _t (db)	2.04	2.10	0.44	0.31
Heating value, Q _{gr} , (daf) kcal/kg	8310	7637	8133	8372
Heating value, Q _{net} , (daf) kcal/kg	6132	6314	7040	6465
Ultimate analysis (wt%, daf)				
Carbon	70.0	71.2	75.2	71.8
Hydrogen	3.30	4.30	5.00	4.20
Oxygen	23.7	21.3	17.3	22.6
Nitrogen	0.78	0.84	2.03	1.15
Hydrogen/Carbon	0.57	0.73	0.80	0.70
Oxygen/Carbon	0.25	0.22	0.17	0.24

AD: air dried; db: dry basis; daf: dry and ash free basis; oxygen is determined directly.

acidic oxides such as silicium, aluminium and titanium oxides. Meanwhile, sulfur content in AD and ShO ash is much higher than the other two coals, which is attributed to their higher sulfur content in coal and higher content of calcium in minerals. The relative higher AAEM content in coal influences its pyrolysis behavior and the properties of the products.

2.2. Pyrolysis of the four coals in a fixed-bed reactor

Coal pyrolysis was carried out at atmospheric pressure in a fixed-bed quartz reactor which was 60 cm long with 2.5 cm inner diameter. About 10 g coal sample weighed accurately was placed on a quartz sintered plate which located in the center of the reactor. The sample was heated from room temperature to 450–600 °C at a heating rate of 10 °C/min, and the carrier gas was N₂ with a flow rate of 200 ml/min. The pyrolysis of coal was continued for another 30 min after the desired temperature was reached. The solid char and tar products were collected from the reactor after experiment and weighed. The yields of liquid and char were calculated based on the weight of products, and the gas yield was calculated by difference on a dry, ash free basis. Experimental error-0.1 wt.%.

2.3. Gray-King retort test

The Gray-King retort test was conducted using the standard procedure (GB/T1341). For each experiment, a sample of 20 g with a particle size smaller than 0.2 mm was placed in a quartz retort, which was then heated in a horizontal electrical oven at 5 °C/min to final temperature of 600 °C in the atmosphere of evolving gases. During pyrolysis the liquid products were collected using an ice-cooled trap. The yields of char, gas and liquid products (primary tar) were calculated relative to the starting material on a dry, ash free basis.

2.4. FTIR measurement

The changes of functional groups of the coal during pyrolysis and the char samples of 600 °C were measured by a Fourier Transform Infrared Spectrometer (VERTEX 70, Bruker, Germany). Samples were fully mixed with dried KBr powder at the mass fraction of 1:200 and the spectra were recorded within wavenumbers of 400–4000 cm⁻¹ at a resolution of 4 cm⁻¹.

2.5. ¹³C NMR measurement

Structural parameters of various carbon atoms in coals and product chars were obtained by ¹³C NMR. All CP/MAS ¹³C NMR spectra were obtained on a Bruker AV-300 spectrometer with a ¹³C frequency of 67.8 MHz. Chemical shift of ¹³C was calibrated by external standard-adamantane. The cross-polarization contact time was 2 ms, and the cycle time was 7 s.

2.6. Pyrolysis in TG-MS

The thermal behavior of the four Mongolian low-rank coal and the in-situ gas evolution during pyrolysis was conducted in Setsys Evolution TGA (Setaram, France) coupled with a mass spectrometer (MS) in a gas flow of 100 ml/min of argon. Approximately 10 mg of samples was heated from room temperature up to 900 °C at the heating rate of 10 °C/min in each experiment. A quadruple mass spectrometer (MS) made by Process Instrument Company (GAM200) was coupled to the thermogravimetry to perform the scan of the m/z from 1 to 100 amu. Each compound (ion) detected in the MS has its own response factor. The single ion curves close to the noise level were omitted. Finally, only the intensities of the selected ions were monitored. According to the literature on coal pyrolysis [16,17] the evolved gases studied in this paper were methane (m/z = 16), ethane (m/z = 30), ethyne (m/z = 26), ethyl

Table 2

Ash composition of coal samples (wt%).

Sample	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	SrO
AD	6.82	25.59	18.23	4.83	32.96	0.32	0.05	6.81	1.34	0.02	0.34	0.25
ShO	25.34	17.31	20.85	7.83	20.16	0.40	0.33	4.78	0.54	0.02	0.00	0.13
UO	55.85	1.80	2.45	31.30	0.68	2.33	1.17	0.74	0.22	1.33	0.00	0.60
BN	22.88	30.22	16.42	11.80	11.31	0.54	0.46	2.48	0.49	0.10	0.43	0.30

($m/z = 29$), carbon dioxide ($m/z = 44$), water ($m/z = 18$), carbon monoxide ($m/z = 28$), hydrogen ($m/z = 2$), hydrogen sulfide ($m/z = 34$), sulfur dioxide SO₂ ($m/z = 64$) and carbonyl sulfide COS ($m/z = 60$). Evolved gases from TGA entered into MS through a heated (200 °C) stainless steel capillary. In order to reduce the error of the system fluctuating, the signal drift was corrected first. And then the intensities of the same compound were normalized to be compared between different samples.

3. Results and discussion

3.1. Product distribution of four Mongolian coals pyrolyzed in a fixed-bed reactor

Pyrolysis experiments were carried out at temperature region from 450 to 600 °C in a fixed-bed reactor to examine the differences in pyrolysis products distribution and characteristics between AD, ShO, BN lignites and UO subbituminous coal. As shown in Fig. 1, the char yield decreases with the final pyrolysis temperature, which is consistent with literatures [18,19], i.e., as the temperature increases, more volatile matter is driven off from the coal into the gaseous phase, resulting in a lowering of the char mass. At 450 °C the char yield (dry, ash free basis by weight) for coals AD, ShO, BN and UO were 51.7%, 59.8%, 57.3 % and 65.7% respectively. This is followed by a further decrease in char yield

at 600 °C for the corresponding coals to 42.5%, 52.8%, 49.5% and 56.2%. This could be attributed to the fact that most of the volatile matter has been driven off at 600 °C [20]. It is also evident from Fig. 1 that the char yield obtained is also rank dependent. AD, which is a lignite type coal, has the lowest char yield, whereas UO, the subbituminous type coal, has the highest char yield at all operating temperatures. Due to the loss in volatile matter and inherent moisture during pyrolysis, the char yield is heavily dependent on the remaining fixed carbon and ash in the coal, and it is therefore expected that coals with the highest fixed carbon and ash contents will have the highest char yields. The results obtained here are in accordance with the trends observed in the proximate analysis, i.e., AD has lower fixed carbon and mineral matter content value than those of UO. The char yield is therefore dependent on the coal rank and corresponds to the decrease in total volatiles evolved, as reported by Xu & Tomita [21].

Tar is the condensable and higher molecular weight fraction of the total evolved volatiles. As the temperature increases, more volatile matter in the coal is driven off, called devolatilization. The general trend seen in Fig. 1 is that a maximum tar yield value is observed at 500 °C for all the four coals. Maximum tar yields for coals AD, ShO, BN and UO are estimated to be 2.4%, 3.9%, 3.9% and 5.4% wt%, daf respectively. The temperature where maximum tar yield is observed is however dependent on the stability of the tar and coal rank [22].

The pyrolysis water produced (daf, wt%) from coals AD, ShO, UO

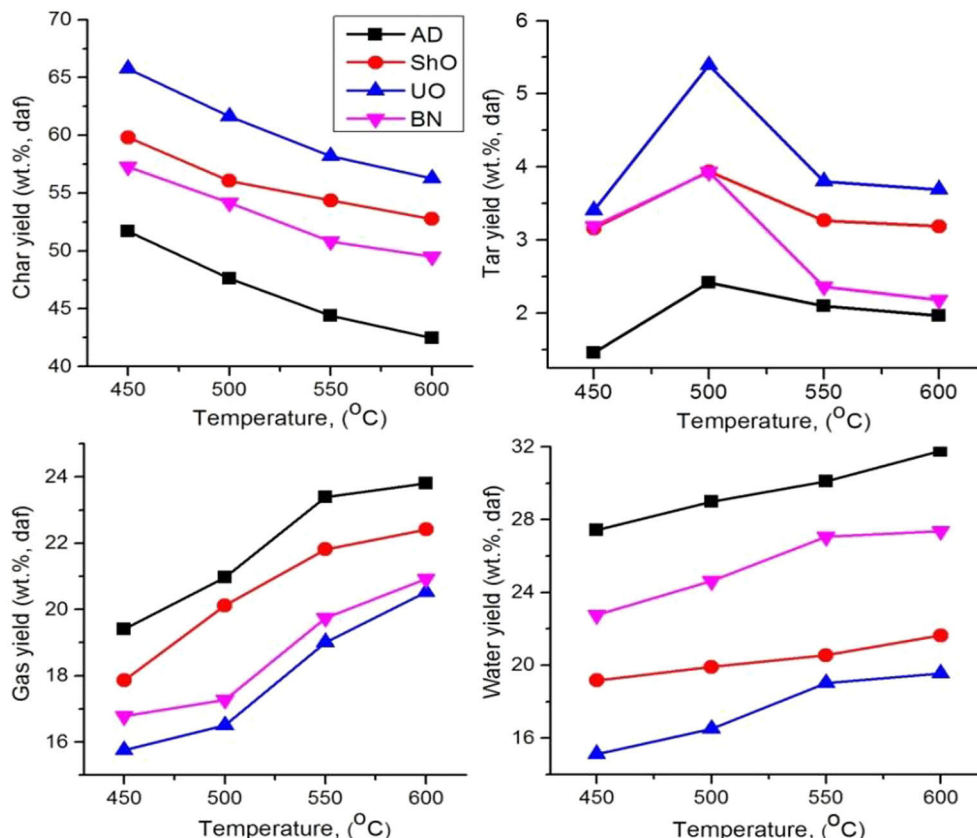


Fig. 1. Effect of pyrolysis temperature on pyrolysis product yields of four coals.

and BN varies between 27.4–31.8%, 19.2–21.6%, 15.1–19.5% and 22.8–27.4% respectively. An increase in temperature results in a higher water yield. The pyrolysis water yields have a good correlation with the inherent moisture and oxygen content of parent coals.

Gas is the non-condensable and lower molecular weight fraction of the total evolved volatiles. It was reported earlier that the total evolved volatiles generally increase with an increase in temperature and decrease with an increase in coal rank [21]. As the temperature increases, more volatile matter in the coal is driven off as well as the decomposition of some mineral species [23]. From Fig. 1, it is also evident that the coal rank has an effect on gas yield at 450 °C. Lignites AD, ShO and BN produced gas yields (daf, wt%) of 19.4, 17.9 and 16.8 respectively, which are higher than the gas yield determined for the subbituminous coal UO with gas yield of 15.8 wt%, daf. The highest gas yields at 600 °C are observed for AD coal, 23.8 wt%. It may be attributed to the highest oxygen of AD coal, mitigating into CO and CO₂ during pyrolysis, which are the major compose of the total gas phase formed. It has previously been found that at 925 °C, up to 90% of the original oxygen atoms in coal are found in the gas phase, irrespective of coal rank [24].

The char yield from UO would be from 3.4% to 13.7% higher than that from other three coals. Also the yield of pyrolysis water, which requires additional cost for cleaning before disposal, is lower than that from other coals. From these results it can be concluded that UO coal is more suitable in comparison with other coals for production of a char for smokeless fuel factory from these coals.

3.2. Gray-King pyrolysis test

The product yields by Gray-King pyrolysis tests at 600 °C are shown in Fig. 2. For all coals, the major pyrolysis product is char with yield of 42.4–51.3 wt%, on dry, ash free basis (daf). The tar yields from lignite to subbituminous coal range from 10.6 to 13.1 wt%, daf and the gas yields change from 20.1 to 13.9 wt%, daf, respectively. In Gray-King tests, the shape of all chars belong to the type A, which suggests that all coals belong to low rank and non-caking coals.

Comparison of the results from the fixed-bed reactor and Gray-king tests show that, more tar and less gas yield could be obtained in a Gray-king test than that in fixed-bed reactor. This could be attributed to the differences in heat and mass transfer in these two reactors. Heat and mass transfer rate in fixed-bed reactor is higher than that in Gray-king reactor. The Gray-king test is mostly used for a preliminary evaluation of caking properties and pyrolysis products of coal. Therefore, results obtained using fixed-bed reactor is more informative and useful for further expansion of the study.

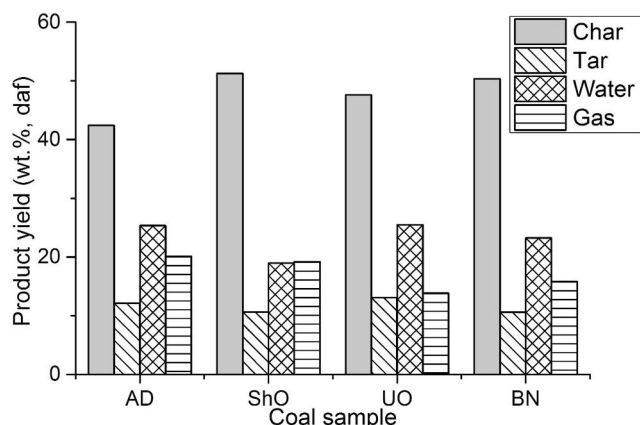


Fig. 2. Product distribution of four coals obtained by Gray-King pyrolysis tests.

3.3. FTIR characterization of coal and char samples

Fig. 3a shows the FTIR spectrogram of the four coal samples. According to the reference data [25], a correspondence between the absorption bands and functional groups can be established. The FTIR spectra show distinct bands of shoulder aliphatic C–H stretching bands (methylene groups) near 2933 cm⁻¹ and 2852 cm⁻¹, the aliphatic CH_x deformation vibration weak band at 1376 cm⁻¹ and 1437 cm⁻¹. The sample is displayed by the bands at 3410 cm⁻¹ (a strong band attributed to hydrogen bonded OH groups and phenolic hydroxyl groups) and at 1272 cm⁻¹ (C–O stretching vibrations in alcohols, ethers and/or ester), as well as at about 1707 cm⁻¹ (carboxyl groups). The absorption band at about 1602 cm⁻¹ is due to the aromatic C = C stretching bonds. The analysis of the spectra shows that the same functional groups are present for all the samples studied, but the intensities of the major bands of the spectra are different for the samples. The samples with higher H/C atomic ratio, UO, has stronger bands at the 2933–2852 cm⁻¹ region (CH_x stretching vibration) than that of other three samples with lower H/C atomic ratio. As shown in Table 2, ash prepared from UO sample has more content of Al₂O₃ than other samples, so the spectra of its minerals show stronger bands at 3697 cm⁻¹ and 3629 cm⁻¹ which was attributed to kaolinite [26]. For the same reason, ash from UO has more content of SiO₂ than other samples, so the spectra of them show stronger absorption bands at 1021 cm⁻¹ and 873 cm⁻¹, which are assigned to silicate minerals [27,28].

It can be seen from Fig. 3b that the chars have similar functional structure to that of raw coals but have different band absorption intensities. Absorption intensity of hydroxyl at 3432 cm⁻¹ significantly decreases in AD, ShO and BN chars. Ideally, hydrogen bonded hydroxyl groups tend to be destroyed or broken during thermal treating processes [29,30]. Intensive band appeared at 3400 cm⁻¹ in UO char is related to NH valence vibration. The absorption intensity at 1707 cm⁻¹ totally disappears after pyrolysis, indicating that carboxylic groups almost completely decompose or degrade at 600 °C. This is considered to be an important factor that is responsible for the loss of oxygen from the AD, ShO, UO, and BN coals. It is confirmed by the composition analysis of gas evolved from the reactor during the treatment, and will be discussed in section 3.6. The band strength at 1053 cm⁻¹ gradually increases with the increasing content of minerals in the chars. According to the literatures [29,31], C–O bonds of alcohols, ethers and esters start to decompose over 200 °C, thus the bands at 1273 cm⁻¹ are almost completely disappeared after pyrolysis. The intensity of bands related to aliphatic hydrocarbon, including the vibration of aliphatic methylene and methyl group decrease significantly. This reduction coincides with the fracture of aliphatic side chains to form methane or other light hydrocarbon gases.

3.4. ¹³C NMR characterization of coal and char samples

As a nondestructive analytical tool, ¹³C NMR spectroscopy is widely used in probing the microscopic environment surrounding nuclear spins [32] and is employed to identify the structural parameters in coal and to get more insight into the chemical structure changes during pyrolysis. The ¹³C NMR spectra of the coal and char samples are shown in Fig. 4, and the detailed assignments of resonance are listed in Table 3 according to the literature [33]. The most distinct changes of the spectra are the intensity of peak at 126 ppm, which is ascribed to aromatic carbon. Evidently, the intensity of this peak for the chars is stronger than that of coals. This is partly due to the removal of moisture, oxygen and aliphatic substitutes, leading to the increasing proportion of aromatic structures in the chars. From FTIR spectra of the chars in Fig. 3b, it is also observed that the peak intensity of aromatic C = C (1602 cm⁻¹) relatively increases after pyrolysis at 600 °C. The aliphatic C–H structures at 15 and 30 ppm crack during the heating in pyrolysis implying that cleavage of methyl and methylene moieties occurs at 600 °C temperature. According to the literatures [28,29,31], C–O bonds of alcohols, ethers and

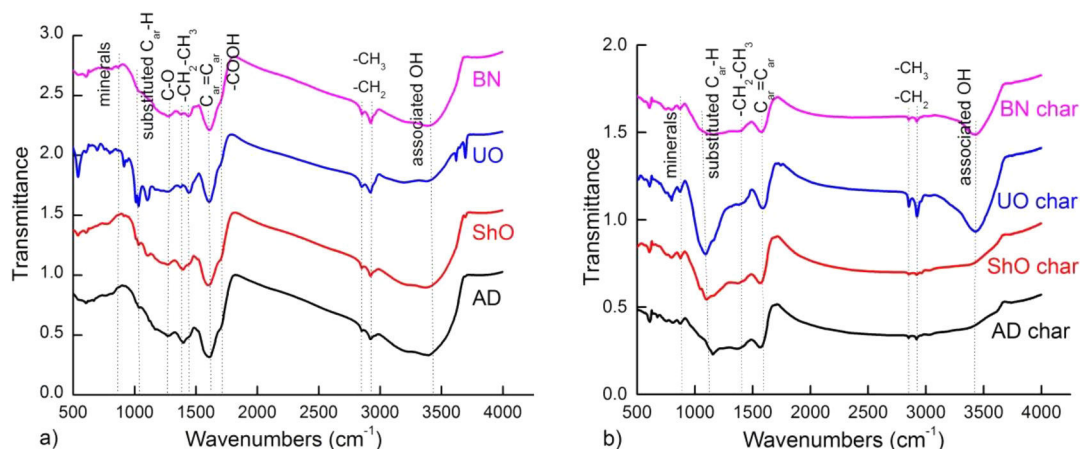


Fig. 3. FTIR spectra of the four coals (a) and the chars (b) obtained at 600 °C.

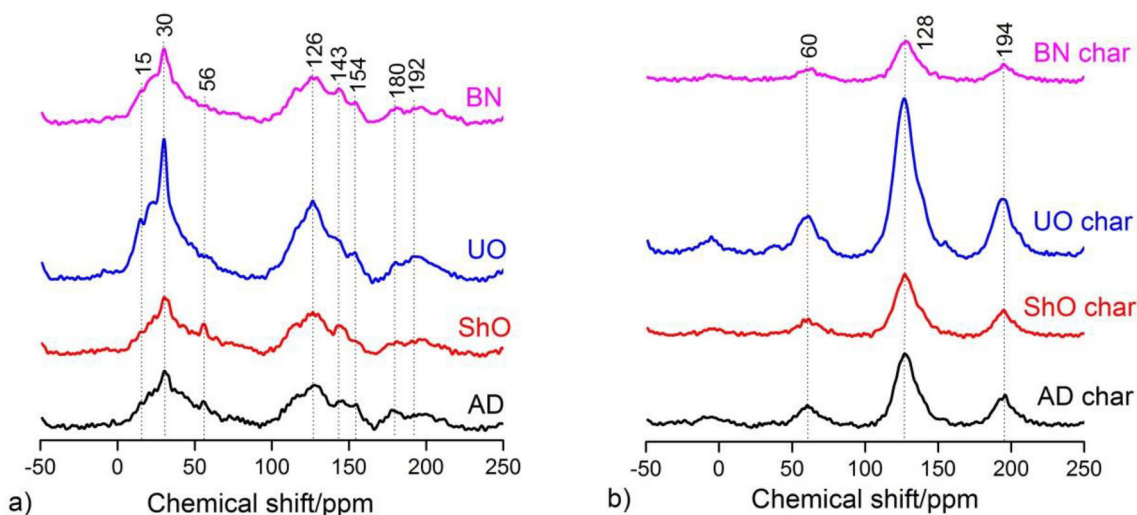


Fig. 4. ^{13}C NMR spectra of coals (a) and their chars (b).

Table 3

Assignments of different chemical shift ranges in ^{13}C NMR spectra [33].

Range	Chemical shift/ppm	Functional groups	
1	185–220	Ketone, quinone aldehyde	C = O, HC = O
2	165–185	Ester, carboxyl	COO, COOH
3	135–165	O-substituted aromatic	C-O, C-OH
4	120–135	Aromatic	CH, C
5	90–120	Aromatic	CH
6	60–90	Saccharide, alcohol, ether	CHOH, CH ₂ OH, CH ₂ -O-
7	50–60	Methoxy, methyne, quaternary	CH ₃ O-, CH-NH, CH, C
8	25–50	Methylene	CH ₂
9	0–25	Methyl	CH ₃

esters start to decompose above 200 °C, thus the intensity of peaks at 56 ppm significantly decreases. However, intensity variations of resonance at 60 ppm for UO char is higher than that of AD, ShO, and BN chars. It suggests that UO subbituminous coal might have relative higher amount of quaternaries R₄-N bonds, which are stable in thermal decomposition. The peak intensity of aromatic C-O bonds (probably aromatic ethers, phenolic carbons) at about 143 ppm, 154 ppm and the carboxyl groups at 180 ppm decreases but aromatic -C(=O) groups (quinones) at about 192 ppm increases after pyrolysis.

3.5. Thermogravimetric/differential thermogravimetric (TG/DTG) results

Fig. 5 shows the curves of weight loss (TG) and their derivatives (DTG) for different coals, respectively, as a function of reaction temperature. The weight loss curves of the four samples show similar trends but the weight loss rate are different. It is reported that four zones appeared during pyrolysis of coking coal: the first is the loss of moisture and absorbed gases phase (100–350 °C); second is the forming of plastic phase (350–450 °C) representing some bond breaking reactions and the release of some light species; the third is the primary pyrolysis phase (450–550 °C) leading to the evolutions of tar, gases and char by further bond breaking; and the fourth is the secondary pyrolysis phase (550–1000 °C) resulting mainly in CO and H₂ generation [34]. The weight loss of all samples starts around 116 °C, which is the release of moisture, including free water and bound water. As temperature is lower than 350 °C, it is mainly the drying process of samples and decomposition of some unstable oxygen-containing groups made a vital contribution to the weight loss. TG curves depict that AD, ShO and BN show more weight loss than UO in the temperature range from 100 to 400 °C, attributing to the higher content of moisture and oxygen in AD, ShO and BN. However, a reverse result is observed at higher temperature. The TG and DTG curves of coals show the weight loss of coals is from 31.8% to 37.0%, when temperature reaches 900 °C. The relative higher weight loss of ShO is attributed to its higher volatile matter. When temperature is higher than 350 °C, the weak bond in the original

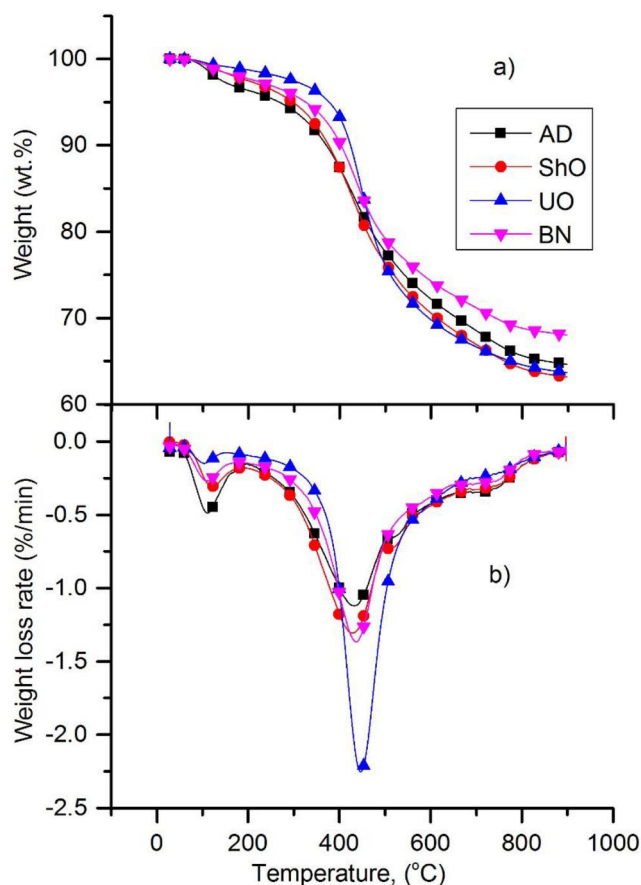


Fig. 5. TG (a) and DTG (b) curves of coal samples during pyrolysis.

coal sample is gradually broken and evolves mainly as aliphatics (methane) and water (Figs. 6 and 7). With increasing of temperature, the organic functional groups are broken and reunit quickly, and a big peak is shown in the DTG curve. It might be taken as the primary pyrolysis of coal particles. As displayed in the DTG curves, the peaks of weight loss rate occur at 350–550 °C. In this stage, the main gas products composed of CO₂, CO, H₂O, light hydrocarbons CH₄, C₂H₅, C₂H₆, etc., as evidenced by TG-MS measurements (Figs. 7 and 6). Fig. 5 shows UO lignite has the largest peak at this temperature range. This is related to its higher aliphatic C–H content (FTIR Fig. 3), which is easily to form gaseous hydrocarbons when heated. Moreover, the maximum weight loss rate of the four coal samples, which represents the volatile release level, suggests the higher thermal stability of UO at high temperature. The peak temperature of AD, ShO and BN at the maximum weight loss rates is about 431 °C, 435 °C and 438 °C, while it shifts to a higher zone (447 °C) for UO. It is related to the interactions between mobile phase and fixed phase in coal and thermal conductivity of coal [35,36], indicating cross-linking level becomes enhanced as the rank of coal rises. After that, with increasing temperatures further (>550 °C), the secondary pyrolysis of condensed carbon matrix occurs with the evolution of CO. During the secondary pyrolysis stage, there is also a large amount of H₂ releasing out with CO [37].

The thermogravimetric parameters of the coal samples are given in Table 4. It shows that the temperature of initial thermal decomposition ranges from 306 to 378 °C. The maximum weight loss rate occurs in the temperature range from 428 to 445 °C.

3.6. Investigation on evolved gas during the pyrolysis

In general, complex and parallel chemical reactions occur during coal pyrolysis including breaking of bridge bonds between aromatic ring systems, loss of heteroatom functional groups, and breaking of the macromolecular network into smaller fragments. These reactions form condensable vapors or tar and gases, which evolve with the change of temperature. Some of the evolved gases can be analyzed by using MS

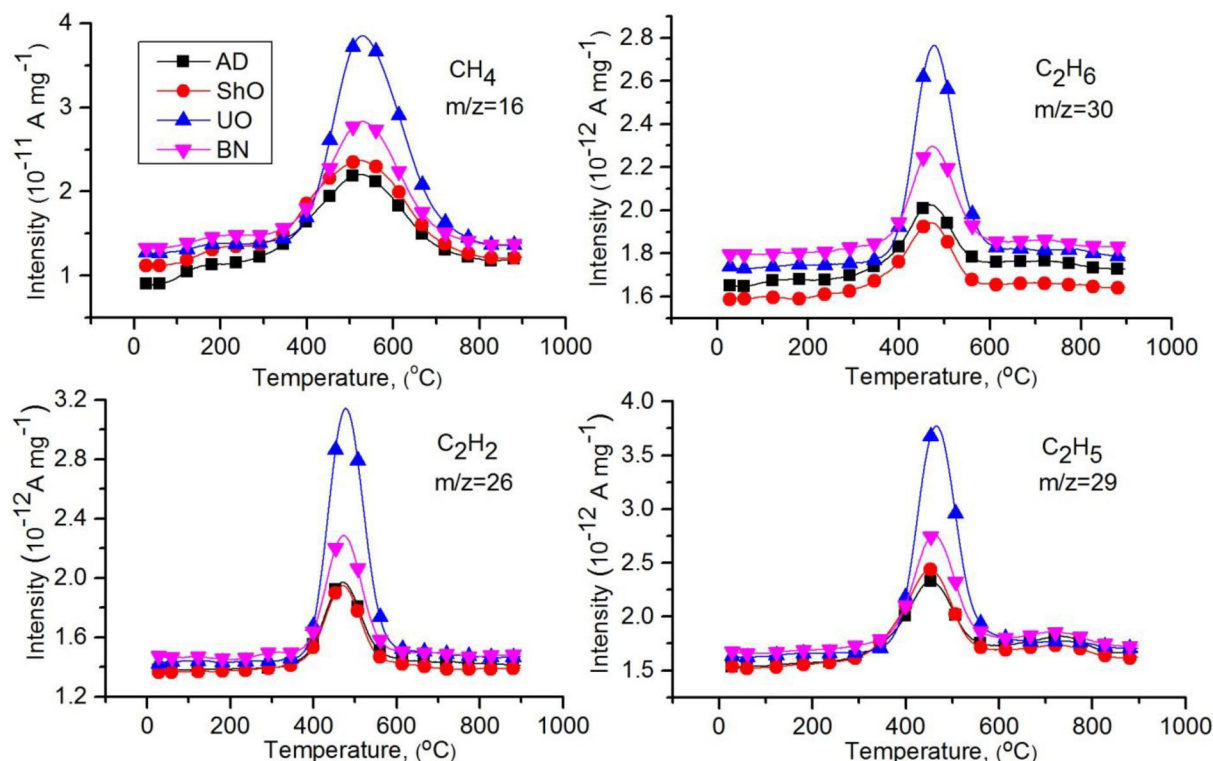


Fig. 6. Evolution curves of CH₄, C₂H₆, C₂H₂, and C₂H₅ during pyrolysis of coal samples.

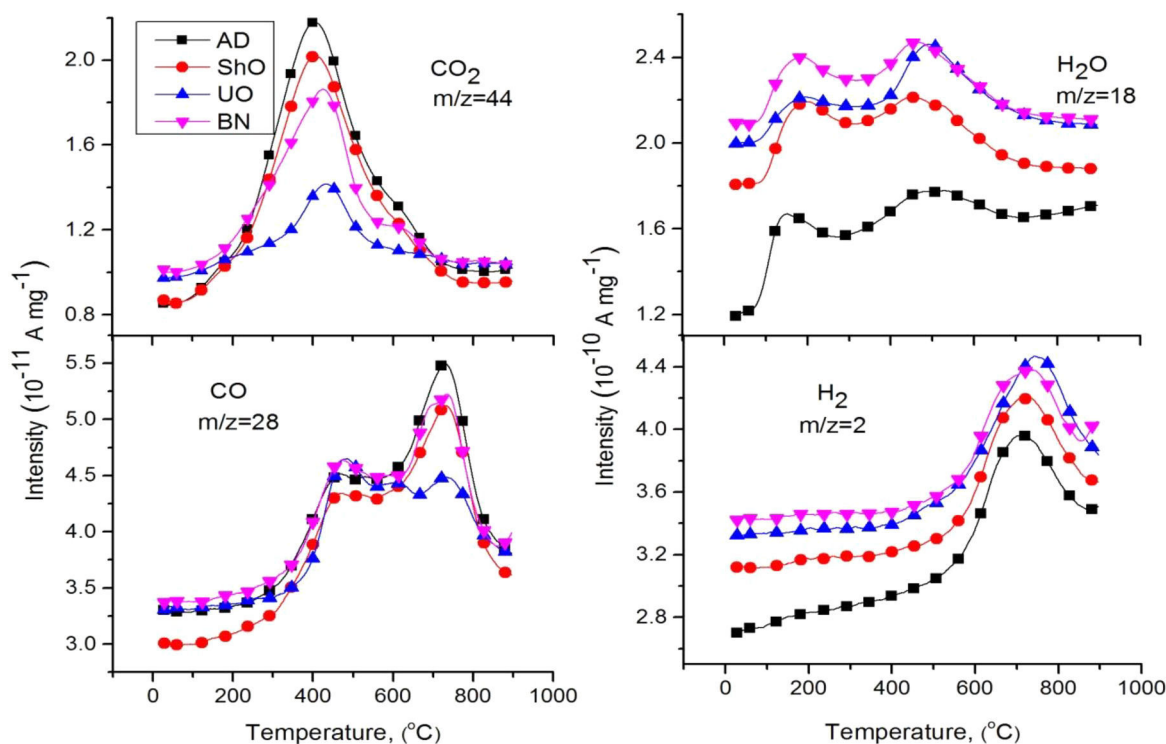


Fig. 7. Evolution curves of CO_2 , H_2O , CO , and H_2 , during pyrolysis of coal samples.

Table 4

Characteristic parameters from temperature-programmed pyrolysis of coal samples.

Sample	T_i (°C)	T_{DTGmax} (°C)	Total weight loss (%)
AD	306	433	35.3
ShO	319	428	36.7
UO	378	445	36.3
BN	334	435	32.0

T_i : temperature of initial thermal decomposition.

T_{DTGmax} : temperature of maximum weight loss rate.

technique.

Figs. 6–8 presents the evolution curves of CH_4 ($m/z = 16$), C_2H_6 ($m/z = 30$), C_2H_2 ($m/z = 26$), C_2H_5 ($m/z = 29$), CO_2 ($m/z = 44$), H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), H_2 ($m/z = 2$), H_2S ($m/z = 34$), SO_2 ($m/z = 64$) and COS ($m/z = 60$). Fig. 6 shows the evolution curves of CH_4 of four coal samples, respectively. Methane is mainly generated in the temperature range from 100 °C to 800 °C and reaches to the peak at nearly 530 °C. According to the work done by Zeng et al. [38], CH_4 generation

from Huolinhe lignite began at about 100 °C, and it was considered that CH_4 produced in the low temperature range (below 345 °C) came from its adsorption into the coal structure. The CH_4 evolution of Yunnan lignite coal starts at approximately 200 °C, which is much lower than 300 °C for Spanish coals tested by Ibarra et al. [39], 380 °C for Late Permian coals researched by Wang et al. [10] and 400 °C for perhydrous coals studied by Arenillas et al. [40]. The evolution of CH_4 for UO is higher than that of other three samples at temperature of 534 °C, which indicates that methane is formed mainly from the cleavage of methyl associated to the aliphatic side chains breakage [40]. The CH_4 evolution of AD and ShO lignites has a shoulder at lower temperatures showing the breakage of aryl-methyl-ether type labile bonds [41]. The CH_4 also might come from the reaction of carbon with the hydrogen leaved from the ether groups or aromatic heterocyclic structures above 650 °C [42].

Fig. 6 show C_nH_m ($n = 2$) evolution curves of aliphatic hydrocarbons. It can be seen that the maximal release rate of C_2H_6^+ , C_2H_5^+ and C_2H_3^+ appears at about 470 °C. The evolution of light hydrocarbons for UO is higher than that of the other three samples in the temperature range 470 °C which indicates more breakdown of aliphatic substitute and decomposition of hydroaromatic units, aliphatic bridges and in UO

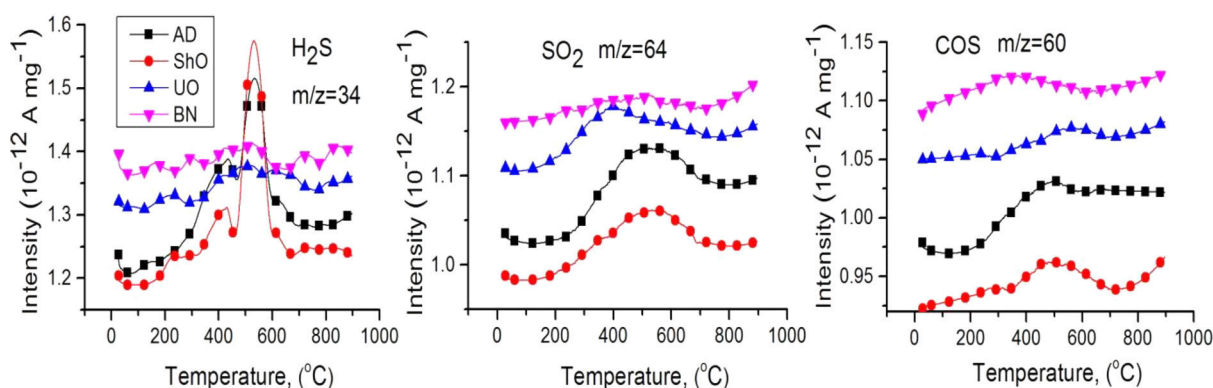


Fig. 8. Evolution curves of H_2S , SO_2 , and COS during pyrolysis of coal samples.

during pyrolysis.

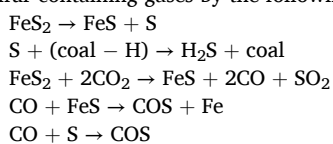
Fig. 7, the emission of CO₂ appears at temperature as low as 150 °C. This temperature is lower than 200 °C for Yunnan coals studied by Han et al. [43] but consistent with the temperature for Spanish low rank perhydrous coals tested by Arenillas et al. [40] and Late Permian coals studied by Wang et al. [10]. The evolution of CO₂ is correlated with the decarboxylation/decarbonylation reactions of low rank coals, which posse high content of carboxylic and carbonyl groups attached to aromatic and aliphatic structures [44]. The CO₂ profile patterns of AD, ShO BN lignites and UO subbituminous show the prominent peaks at approximately 400–430 °C and then decrease with temperature increasing. The peak temperature of the CO₂ profile depends on the type of coal structure. AD lignite sample displays the highest peak of CO₂ profile corresponding to its highest O/C atomic ratios. Ashes from AD, ShO and BN lignites have much higher contents of CaO, MgO and Fe₂O₃ compared with those from UO coal. In the mineral matter of lignites, Ca and Mg are mostly presented in form of carbonates. Carbonates are decomposed starting from 500 °C. Therefore, decomposition of carbonates could also contribute in the increase of the peaks of CO₂ profile.

H₂O releases over a wide temperature range as shown in Fig. 7. During thermal treatment, H₂O releases in two clearly differentiated stages. The first one occurs at low temperature (<180 °C), and the second one happens in temperature ranging from 350 °C to 600 °C. The evolution of H₂O is usually associated with moisture present in the sample and with phenolic OH groups [45]. The moisture liberation from AD lignite is faster than that of other samples at the temperature about 130 °C.

From Fig. 7 it can be seen that CO evolution shows a first peak at about 470 °C, accompanying with the formation of CO₂, as most of oxygenated solid complexes converts into gases in the temperature range 400–500 °C [46]. When the decarboxylation/decarbonylation reactions are performed, some fragments may escape in the form of CO. With the increasing of temperature, CO evolution reaches to the maximum intensity at about 730 °C. It indicates the breakage of the phenolic hydroxyl, carbonyl groups and oxygen-containing heterocycles. All the lignite coals show a similar CO evolution trend, with high intensity. This indicates that during the pyrolysis process breakage reactions are going to be favored, which is in agreement with the high weight loss values between 600 and 800 °C. UO subbituminous coal has lower CO evolution due to its lower content of oxygen.

Fig. 7 shows the H₂ evolution occurs at about 300 °C corresponding to the degradation of the hydrogen-rich matrix, and the most significant H₂ evolution begins at 350 °C. With the temperature increasing, the amount of H₂ evolution increases first and then decreases. The H₂ peaks are detected above 600 °C, which results from the condensation of aromatic and hydro aromatic structures or the decomposition of heterocyclic compounds [17,40]. H₂ evolution is decreased for different types of coal in this row; UO coal > BN coal > ShO coal > AD. This tendency is approximately consistent with their hydrogen content according to ultimate analysis data, showing that release of hydrogen gas also dramatically relies on coal composition and structure.

Fig. 8 shows the sulfur-containing gases (H₂S, m/z 34, SO₂, m/z 64 and COS, m/z 60) evolution profile during pyrolysis. It can be seen that there is one obvious evolution peak in the sulfur-containing gas curves of lignites at temperature between 550 and 600 °C, which is ascribed to the decomposition or reaction of pyrite. During coal pyrolysis, pyrite decomposes at between 550 to 600 °C accompanying the formation of sulfur-containing gases by the following reactions [47–51]:



Almost all aliphatic and partial aromatic sulfurs in coal decompose below 600 °C and transform into tar and gas phases, but stable sulfur-containing bridge bonds only rupture at high temperatures above

600 °C or even retain in coal at above 900 °C [47]. From the peak originating from the decomposition or reaction of pyrite, only H₂S and COS evolution peaks were detected at between 300 and 600 °C. The peaks evolution of H₂S and COS below 500 °C temperature indicate the decomposition of aliphatic and unstable aromatic sulfur (such as thiols, disulfide and aryl–aryl sulfides.) [52]. The evolution curves of SO₂ distribute in the temperature range of 300–700 °C, meaning that the SO₂ was formed not only from aliphatic and unstable aromatic sulfur, but also from the decomposition of some stable cyclic and aromatic sulfur, dibenzothiophen and thiophenes, etc. It was expected that Fe₂O₃ contained in ash is mostly formed from pyrite. But there is no correlation found between the release of sulfur-containing gases and contents of SO₃, Fe₂O₃ in ash.

4. Conclusions

In this work, the pyrolysis behavior of four Mongolian low-rank coals including the thermal weight loss, product distribution, properties of char and the gas evolution behavior was systematically investigated. And the different behaviors on the thermal behavior between the four coal samples were compared and discussed. The following conclusion could be drawn based on the investigation of this work:

- 1 The UO coal has lower content of volatile matter and higher calorific value, and carbon content compared with those of AD, ShO and BN coals. These results show that UO coal belongs to subbituminous and AD, ShO and BN coals belong to lignite by ASTM D388 standard.
- 2 The results of pyrolysis using fixed-bed reactor show the tar yield of UO subbituminous is highest or 5.4 (wt%, daf) at the temperature of 500 °C compared with other three lignites. The tar yield of Gray-king test is higher than that obtained from the fixed-bed reactor. For all samples, the conversion is gradually increased with increasing temperature. The decomposition degree of organic matter of UO coal below 500 °C is lower compared with other three lignites. The results confirm that the thermal stability of UO subbituminous is higher than AD, ShO and BN lignites.
- 3 FTIR and ¹³C NMR spectroscopic studies confirm that aliphatic structure in pyrolysis char significantly reduces and carboxyl groups almost completely decomposes or degrades during pyrolysis process at 600 °C. But aromatic structure and aromatic –C(=O) groups (quinones) increase after pyrolysis.
- 4 TG/DTG studies confirm that devolatilization of the studied coals mainly occurs in temperature range of 400–550 °C and maximum weight loss rate appears in the temperature range from 428 to 445 °C.
- 5 The gaseous evolution measured by TG-MS during pyrolysis show that the maximum evolution of CH₄, H₂, C₂H₂, C₂H₅, CO, and CO₂ gases corresponds well with the maximum rate of weight loss in the temperature range from 428 to 445 °C. The four coal samples show different evolution characteristics because of their different content of aliphatic, aromatic structure, alkyl and hetero-atomic functional groups.

CRediT authorship contribution statement

Ariunaa Alyksandr: Investigation, Data curation, Writing - original draft. **Zongqing Bai:** Conceptualization, Formal analysis. **Jin Bai:** Funding acquisition, Investigation, Project administration. **Narangerel Janchig:** Methodology. **Purevsuren Barnasan:** Supervision. **Zhihao Feng:** Data curation, Formal analysis. **Ranran Hou:** Data curation, Formal analysis. **Chong He:** Data curation, Formal analysis.

Acknowledgements

This work is financially supported by Bureau of International Cooperation, Chinese Academy of Sciences (Grant No.

122214KYSB20170020). Author (A.A) thanks the President's International Fellowship Initiative of Chinese Academy of Sciences (Grant No.2018VSB0003) for financial support of her research stay at State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan PR China.

References

- [1] Statistic information on the mineral resources. Mineral Resources and Petroleum Authority of Mongolia, 2019/12.
- [2] S. Hanson, J.W. Patrick, A. Walker, The effect of coal particle size on pyrolysis and stem gasification, *Fuel* 81 (2002) 531–537.
- [3] M. Safarova, J. Kusy, L. Andel, Pyrolysis of brown coal under different process conditions, *Fuel* 84 (17) (2005) 2280–2285.
- [4] N. Altuntaş Öztaş, Y. Yürüm, Effect of catalysts on the pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal, *Energy Fuels* 14 (4) (2000) 820–827.
- [5] S. Niksa, Flash chain theory for rapid coal devolatilization kinetics. Part 7. Predicting the release of oxygen species from various coals, *Energy Fuels* 10 (1996) 173–187.
- [6] Y. Xu, Y. Zhang, Y. Wang, G. Zhang, L. Chen, Gas evolution characteristics of lignite during low-temperature pyrolysis, *J Anal Appl Pyrol* 104 (2013) 625–631.
- [7] Q. He, K. Wan, A. Hoadley, H. Yeamin, Z. Miao, TG–GC–MS study of volatile products from Shengli lignite pyrolysis, *Fuel* 156 (2015) 121–128.
- [8] M. Brebu, T. Tamminen, I. Spiridon, Thermal degradation of various lignins by TG/MS/FTIR and Py-GC–MS, *J Anal Appl Pyrol* 104 (2013) 531–539.
- [9] G. Lv, S. Wu, Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS, *J Anal Appl Pyrol* 97 (2012) 11–18.
- [10] S. Wang, Y. Tang, H.H. Schobert, Y. Guo, W. Gao, X. Lu, FTIR and simultaneous TG/MS/FTIR study of late permian coals from Southern China, *J Anal Appl Pyrol* 100 (2013) 75–80.
- [11] Z.-B. Chang, M.o. Chu, C. Zhang, S.-X. Bai, S.-T. Wang, B.-M. Liu, Comparison of pyrolysis characteristics of two Chinese oil shales based on the migration and conversion of organic carbon, *Carbon Resour Convers* 1 (3) (2018) 209–217.
- [12] Q. Wang, K. Li, Z. Guo, M. Fang, Z. Luo, K. Cen, Effects of CO₂ atmosphere on slow pyrolysis of high-ash lignite, *Carbon Resour Convers* 1 (1) (2018) 94–103.
- [13] B. Avid, B. Purevsuren, M. Born, J. Dugarjav, Y.a. Davaajav, A. Tuvshinjargal, Pyrolysis and TG analysis of Shivee Ovoo coal from Mongolia, *J Therm Anal Cal* 68 (2002) 877–885.
- [14] D.-W. Lee, J.-S. Bae, S.-J. Park, Y.-J. Lee, J.-C. Hong, Y.-C. Choi, The pore structure variation of coal char during pyrolysis and its relationship with char combustion reactivity, *Ind Eng Chem Res* 51 (42) (2012) 13580–13588.
- [15] B. Purevsuren, Y.a. Davaajav, S. Batbilig, J. Namkhainorov, F. Karaca, T.J. Morgan, P.A. Rodriguez, F.H. Tay, S. Kazarian, A. Herod, R. Kandiyoti, Characterization of tars from the thermal processing of Baganuur and Tavan Tolgoi coals from Mongolia, using SEC, UV-FTIR and mass spectrometry, *Ad Chem Eng Sci* 3 (2013) 130–144.
- [16] W. Wanzl, Chemical reactions in thermal decomposition of coal, *Fuel Process Technol* 20 (1988) 317–336.
- [17] F. Arenillas, J. Rubiera, J. Pis, Simultaneous thermogravimetric mass spectrometric study on the pyrolysis behaviour of different rank coals, *J Anal Appl Pyrol* 50 (1999) 31–46.
- [18] R. Kandiyoti, A. Herod, K. Bartle, Solid fuels and heavy hydrocarbon liquids, thermal characterisation and analysis, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [19] W.R. Ladner, The products of coal pyrolysis, properties, conversion and reactivity, *Fuel Process Technol* 20 (1988) 207–222.
- [20] K.T. Kim, K.H. Kim, G.S. Lee, Gas evolution behavior in slow pyrolysis of coal. *Korean Chem Eng Res* 1988;26.
- [21] W. XU, A. TOMITA, Effect of coal type on the flash pyrolysis of various coals, *Fuel* 66 (5) (1987) 627–631.
- [22] W.H. Park, K.W. Park, N.J. Baik, D. Park, Low temperature pyrolysis of high volatile coals in a fluidized bed, Six Korea-USA Joint Workshop on Coal Utilization Technology (1989).
- [23] L. Roets, J.R. Bunt, H.W.J.P. Neomagus, C.A. Strydom, The effect of added minerals on the pyrolysis products derived from a vitrinite-rich demineralized South African coal, *J Anal Appl Pyrolysis* 121 (2016) 41–49.
- [24] X.D. Zhu, Z.B. Zhu, L.H. Tan, C.F. Zhang, Fundamental study on the pyrolysis of coals: Effect of atmosphere and temperature on pyrolysis, *J East China Univ Sci Technol* 24 (1998) 37–41.
- [25] JoséV. Ibarra, E. Muñoz, R. Moliner, FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process, *Org Geochem* 24 (6-7) (1996) 725–735.
- [26] P.C. Painter, R.W. Snyder, J. Youtcheff, P.H. Given, H. Gong, N. Suhr, Analysis of kaolinite in coal by infrared spectroscopy, *Fuel* 59 (5) (1980) 364–366.
- [27] N.A. Öztaş, Y. Yürüm, Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal. Part 1. Effect of mineral matter, *Fuel* 79 (10) (2000) 1221–1227.
- [28] J. Yan, Z. Bai, J. Bai, Z. Guo, W. Li, Effects of organic solvent treatment on the chemical structure and pyrolysis reactivity of brown coal, *Fuel* 128 (2014) 39–45.
- [29] A. Tahmasebi, J. Yu, S. Bhattacharya, Chemical structure changes accompanying fluidized-bed drying of Victorian brown coal superheated steam, nitrogen and hot air, *Energy Fuels* 26 (2012) 3651–3660.
- [30] H. Shui, Z. Wang, G. Wang, Effect of hydrothermal treatment on the extraction of coal in the CS₂/NMP mixed solvent, *Fuel* 85 (12-13) (2006) 1798–1802.
- [31] A. Tahmasebi, J. Yu, Y. Han, X. Li, A study of chemical structure changes of Chinese lignite during fluidized-bed drying in nitrogen and air, *Fuel Process Technol* 101 (2012) 85–93.
- [32] R. Gupta, Advanced coal characterization: A review, *Energy Fuels* 21 (2007) 451–460.
- [33] B.-O. Erdenetsogt, I. Lee, S.K. Lee, Y.-J. Ko, D. Bat-Erdene, Solid-state C¹³ CP/MAS NMR study of Baganuur coal, Mongolia: oxygen-loss during coalification from lignite to subbituminous rank, *Int J Coal Geol* 82 (1-2) (2010) 37–44.
- [34] J. Narangerel, *Chemistry and Technology of coal. Ulaanbaatar, 2011; 388.*
- [35] P. Hao, Z.-Q. Bai, Z.-T. Zhao, J.-C. Yan, X. Li, Z.-X. Guo, J.-L. Xu, J. Bai, W. Li, Study on the preheating stage of low rank coals liquefaction: Product distribution, chemical structural change of coal and hydrogen transfer, *Fuel Process Technol* 159 (2017) 153–159.
- [36] L. Zou, L. Jin, Y. Li, S. Zhu, H. Hu, Effect of tetrahydrofuran extraction on lignite pyrolysis under nitrogen, *J Anal Appl Pyrolysis* 112 (2015) 113–120.
- [37] T.F. Wall, G.S. Liu, H.W. Wu, D.G. Roberts, K.E. Benfell, S. Gupta, *Prog Energy Combust Sci* 28 (2002) 405–433.
- [38] F. Zeng, J. Jia, Reaction types and kinetics of methane generation from Huolinhe lignite pyrolysis by TG/MS experiment and quantum chemical calculations, *Acta Phys Chim Sin* 25 (2009) 1117–1124.
- [39] J.V. Ibarra, R. Moliner, Coal characterization using pyrolysis-FTIR, *J Anal Appl Pyrol* 20 (1991) 171–184.
- [40] A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, M.J. Cuesta, M.J. Iglesias, A. Jiménez, I. Suárez-Ruiz, Thermal behaviour during the pyrolysis of low rank perhydrous coals, *J Anal Appl Pyrol* 68-69 (2003) 371–385.
- [41] K.H. van Heek, W. Hodek, Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances, *Fuel* 73 (6) (1994) 886–896.
- [42] T.K. Das, Evolution characteristics of gases during pyrolysis of maceral concentrates of Russian coking coals, *Fuel* 80 (2001) 489–500.
- [43] F. Han, A. Meng, Q. Li, Y. Zhang, Thermal decomposition and evolved gas analysis (TG-MS) of lignite coals from Southwest China, *J Ener Inst* 89 (1) (2016) 94–100.
- [44] W.R. Ladner, The products of coal pyrolysis: properties, conversion and reactivity, *Fuel Process Technol* 20 (1988) 207–222.
- [45] L. Luo, J. Liu, H. Zhang, J. Ma, X. Wang, X. Jiang, TG-MS-FTIR study on pyrolysis behavior of superfine pulverized coal, *J Anal Appl Pyrol* 128 (2017) 64–74.
- [46] J. Mráziková, S. Sindler, L. Veverka, J. Macák, Evolution of organic oxygen bonds during pyrolysis of coal, *Fuel* 65 (3) (1986) 342–345.
- [47] K. Miura, K. Mae, M. Shimada, H. Minami, Analysis of formation rates of sulfur containing gases during the pyrolysis of various coals, *Energy Fuels* 15 (3) (2001) 629–636.
- [48] S. Yani, D.K. Zhang, Transformation of organic and inorganic sulfur in a lignite during pyrolysis: influence of inherent and added inorganic matter, *Proc Combust Inst* 32 (2009) 2083–2089.
- [49] D. Uzun, S. Özdoğan, Sulfur removal from original and acid treated lignites by pyrolysis, *Fuel* 85 (3) (2006) 315–322.
- [50] Q. Liu, H. Hu, Q. Zhou, S. Zhu, G. Chen, Effect of mineral on sulfur behavior during pressurized coal pyrolysis, *Fuel Process Technol* 85 (8-10) (2004) 863–871.
- [51] B.P. Baruah, P. Khare, Pyrolysis of high sulfur Indian coals, *Energy Fuels* 21 (6) (2007) 3346–3352.
- [52] H. Chen, B. Li, J. Yang, B. Zhang, Transformation of sulfur during pyrolysis and hydrolysis of coal, *Fuel* 77 (1998) 487–493.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/364755095>

Hydrotreatment of Middle Distillate from Mongolian Coal Tars

Article in *Petroleum Chemistry* · October 2022

DOI: 10.1134/S0965544122090122

CITATIONS

0

READS

85

4 authors, including:



Baasandorj Gantumur

National University of Mongolia

2 PUBLICATIONS 1 CITATION

SEE PROFILE



Narangerel Janchig

Institute of chemistry and Chemical Technology

13 PUBLICATIONS 166 CITATIONS

SEE PROFILE



Tugsuu Tserendorj

National University of Mongolia

11 PUBLICATIONS 22 CITATIONS

SEE PROFILE

Hydrotreatment of Middle Distillate from Mongolian Coal Tars

Gantumur Baasandorj^a, Enkhsaruul Byambajav^b, Narangerel Janchig^c, and Tugsuu Tserendorj^{d,*}

^a School of Natural Sciences, Khovd University, Khovd, 84000 Mongolia

^b School of Arts & Sciences, National University of Mongolia (NUM), Ulaanbaatar, 14200 Mongolia

^c Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences (MAS), 13330 Mongolia

^d School of Engineering and Applied Sciences, NUM, Ulaanbaatar, 14201 Mongolia

*e-mail: tugsuu@seas.num.edu.mn

Received January 10, 2021; revised August 30, 2022; accepted October 14, 2022

Abstract—Middle distillates of Mongolian coal tars were hydrotreated to obtain a clean feed for diesel fuel. Elemental and chemical compositions of the tars, distillates and hydrotreated oils were examined qualitatively and quantitatively. The results of hydrotreating tests carried out under hydrogen pressure of 6 MPa, at temperature 350–370°C and for 2 h, showed that hydrodesulfurization proceeded deeply and the activities were over 80%. But the hydrodenitrogenations were low around 50% and the hydrodeoxygenations were below 40% for the distillates. HDS proceeded deeply during hydrotreating of all MDs and the activities were over 80%. Based on the elemental analysis, the HDO activities of MDs were very low compared with HDN and HDS and the temperature increase had a low effect. It can be concluded that reactivity of these MDs can be expressed as HDS >> HDN > HDO. The result showed the nitrogen and oxygen contents of the KhT-MD and BG-MD are also still very high compared with the acceptable level for diesel fuels.

Keywords: Mongolian coal tars, middle distillates, hydrotreatment, hydrodenitrogenation, hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation

DOI: 10.1134/S0965544122090122

INTRODUCTION

The geological coal resource of Mongolia is estimated to be about 173 billion tons. But, petroleum reserves of the country are much less, and the natural gas occurrences are not found [1]. Therefore, the country is looking for alternative routes to substitute imported oil products by production of domestic liquid fuels. Coal tar can be used as one of the unconventional sources of synthetic liquid fuels [2].

Coal tar contains several hundred organic compounds of different groups, some of which are very valuable. They are aromatic compounds (benzene, toluene, xylene, naphthalene, anthracene, etc.), phenolic compounds (phenol, cresol, xylenol, catechol, resorcinol, etc.), heterocyclic nitrogen compounds (pyridine, quinoline, isoquinoline, indole, etc.), and oxygen heterocyclic compound (dibenzofuran, etc.), which all have been used as raw materials or intermediates materials in various chemical industries (as anti-oxidant, anti-septic, resin,

softener ingredient in plastic industry, paint, perfume, medicine, etc.). Furthermore, paraffinic and oleophenic compounds which can be used as liquid fuel are also contained in coal tar [3–7].

Coal tars are known also for their high molecular weight and high content of aromatic hydrocarbons and heteroaromatic compounds such as nitrogen, sulfur and oxygen. The heteroatomic compounds are a cause for environmental concern since they form SO_x and NO_x during combustion. Many countries now follow the strict regulations on the sulfur content of transportation fuel, but not for the nitrogen content, because conventional crude oils contain a large amount of sulfur but much less amount of nitrogen [8]. Oxygen has no negative influence on the environment, but some oxygen compounds may damage the rubber parts in an engine system. When using coal liquid as a transportation fuel, the contents of heteroaromatic compounds should be reduced below the acceptable level.

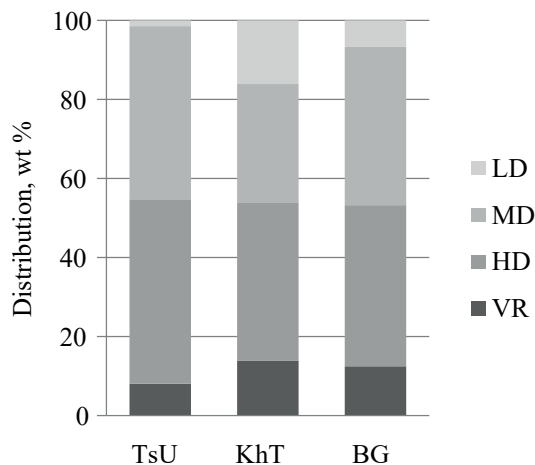


Fig. 1. Distillation yields of Mongolian coal tars.

Hydrotreatment is one of the key operations in modern oil refining industry, and used for removal of heteroaromatic compounds and hydrogenation of aromatic compounds. The former operation is gaining increasing attention over the last years, mainly driven by the need to reduce the sulfur content of diesel fuels. Middle distillates of coal tar can be used as an alternative feed for production of diesel fuel after reduction of heteroatoms by various hydrotreatment processes [9]. In this research work, we have compared the composition and hydrotreating activities of middle distillates obtained from Mongolian coal tars.

EXPERIMENTAL

Samples. Coal tars were obtained from Tsantuul and Khartarbagatai hard coals and Baganuur brown coal. Tsantuul coal tar (TsU) was obtained at 700°C by using a semi-coking pilot plant, Khartarbagatai coal tar (KhT) was obtained at 700°C by using a laboratory retort, Baganuur coal tar (BG) was obtained from a gasification plant operating at 900°C.

Vacuum distillation. The coal tar samples, each about 20 g, were distilled using a vacuum distillation unit (GTR-350, Sibata Scientific Technology Ltd., Japan). Four fractions were obtained: light distillate (LD; < 220°C), middle distillate (MD; 220–350°C), heavy distillate (HD; 350–500°C) and vacuum residue (VR; > 500°C). The yield of fraction was determined based on the weight of the residual oil.

Hydrotreatment test of middle distillates. A batch type autoclave with an inner volume of 50 ml was used for hydrotreatment tests. The autoclave was charged with 4 g of the MD, 0.2 g of the pre-sulfided commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst and 0.02 g of elemental sulfur. Then the autoclave was pressurized under hydrogen pressure of 6 Mpa and inserted into the preheated electric furnace. The following two sets of the reaction conditions were used: 1) 350°C, 2 h; 2) 370°C, 2 h.

Gaseous product was collected into a gas pack and analyzed by gas chromatography-thermal conductivity detector (GC-TCD). Hydrogen consumption was determined by the gas volumes before and after the hydrotreatment test and the hydrogen concentration of the product gas. The hydrotreated MD was recovered from the autoclave by decantation. Catalyst was recovered by washing the autoclave with toluene and filtering [10].

Analysis. The elemental compositions were determined using a CHNS analyzer (Thermo Scientific FLASH2000) and the oxygen content was obtained by difference. The chemical compositions of liquid products were examined qualitatively and quantitatively [11], employing an Agilent 6890A gas chromatography system coupled with a flame ionization detector (GC-FID) and a mass selective detector (GC-MS). The all distillates were analyzed by GC-FID and some major components were assigned by GC-MS.

RESULTS AND DISCUSSION

Distillation of coal tar. As shown in Fig. 1, coal tars were separated into four fractions; light, middle and heavy distillates (LD, MD, HD) and vacuum residue (VR). MD and HD were the most abundant in all coal tars. The yield of MD of KhT (KhT-MD) was lowest or 29.9% compared with that of other tars (TsU-MD and BG-MD). The sum of MD and HD of TsU was highest or more than 90%.

Thermal degradation of the initial coals was carried out under different conditions. TsU and KhT were obtained at 700°C by pyrolysis, whereas BG was obtained by gasification at 900°C. Typically, if the coal pyrolysis occurs in an inert or reducing atmosphere, the coal gasification is a partial oxidation process. The composition of tars did not, however, change significantly with an increase in the temperature. Coal tars undergo reactions when held at somewhat elevated temperatures at increased residence times. Following reactions can occur:

—Reactions between liquid/gaseous tar compounds and carbonaceous ash/char.

—Reactions between liquid tar compounds.
 —Decomposition reactions in the gas phase in an inert atmosphere.

—Reactions between gaseous tar compounds and gaseous reactants, which usually also result in the decomposition of the tar compounds.

First reaction is referred as “tar polymerization” and last reaction is referred to as “tar cracking” [12]. The primary tars obtained in the process of pyrolysis for high rank coals are composed of aromatic hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives (phenols and cresols). The content of aromatics and their alkyl derivatives in tars increases with an increase in aromaticity of the parent coal. The amount and composition of tars generated in the process of gasification depends primarily on the type of feedstock used. Tars generated in the process of coal gasification with air and steam at the temperature of 850–900°C contained over 40% of heavy hydrocarbons fraction with boiling point of 450°C and higher. The cracking reactions taking place at higher temperature convert hydrocarbons present in tars into gas and secondary chars, and therefore the yield of gaseous products also increases [13].

Elemental composition of coal tars and middle distillates. The elemental composition of the coal tars and distillates are given in Table 1. The hydrogen content of all samples was low, which means, these tars are more abundant in aromatic compounds. It was found that TsU has the higher contents carbon and hydrogen, and the lower contents of nitrogen and oxygen compared with that of other two tars. The acidic components may account for about one-quarter of the weight of the coal tar [14].

Relative high oxygen content of BG could be caused by its original coal. Baganuur brown coal is well known for its high content of compounds with oxygen functional groups and humic acid contents. Oxygen content of Baganuur coal was 23.45%, while Tsantuul and Khartarbagatai hard coals had oxygen contents 10.97 and 16.97% respectively. The increased contents of nitrogen are normally more characteristic of higher-rank coal tars, while the decreased values of this element are commonly more typical of brown coal tars. Nitrogen content of KhT was about 2–3 times higher than that of other two tars. It is known that in the heavy fractions such as HD and VR are accumulated more heteroatomic compounds than in the lighter fractions [15].

Therefore, the carbon and hydrogen contents of the MD-s are higher compared with the values of original

Table 1. Elemental composition of coal tar and middle distillates (wt %)

Sample	C	H	N	S	O _{diff}	H/C
TsU	82.52	9.59	0.69	0.39	6.81	0.12
KhT	80.30	7.28	1.82	0.28	10.32	0.09
BG	64.00	8.16	0.95	0.43	26.46	0.13
TsU-MD	83.09	10.23	0.58	0.12	5.98	0.12
KhT-MD	83.56	9.01	1.10	0.31	6.02	0.11
BG-MD	77.72	8.49	0.71	0.26	12.82	0.11

tars. The atomic ratio of hydrogen to carbon (H/C) of MDs were 0.11–0.12 or very low. It shows, the distillates are rich in aromatic compounds as the original tars. The amounts of sulfur in the MD-s are relatively low. Among the MDs examined, BG-MD exhibited the highest content of oxygen and lowest contents of carbon, hydrogen. The results are consistent with the results of original tars.

GC-FID analysis of middle distillates. Since coal tar contains a variety of compound groups and a large number of components, peaks in a GC chromatogram cannot be well separated especially in heavier distillates. Major peaks of middle distillates could be classified to three compound-types, *n*-alkanes, naphthalenes and phenols (Fig. 2). TsU-MD contained a significant amount of *n*-alkanes (C₁₄–C₂₅ normal paraffins) and low amount of aromatic and phenolic compounds.

KhT-MD was abundant in phenols and naphthalenes and *n*-alkanes are very little in it. The majority of compounds in BG-MD were phenols (phenol, cresol, xylenol, etc.). Generally, the high contents of oxygen and phenols in coal tars have a positive correlation to each other.

Hydrotreating of middle distillates. As shown in Table 2, in all experiments, the yields of C₁–C₃ were low (0.14–0.37%), which confirms that the cracking of C–C bonds scarcely occurred at the temperature of 350–370°C. The relatively high value of hydrogen consumptions for BG-MD might be caused by the hydrogenation of phenols which were more abundant in this distillate. Phenols are converted mainly into cyclohexanes during hydrotreatment and consume larger amount of hydrogen.

The elemental composition of the hydrotreated oils is shown in Table 3. Compared to the feed MD, the hydrogen content increased by 1.06–1.33% in TsU-MD, 0.72–1.08% in KhT-MD and 1.28–1.47% in BG-MD. The sulfur content could be reduced to below 0.05%,

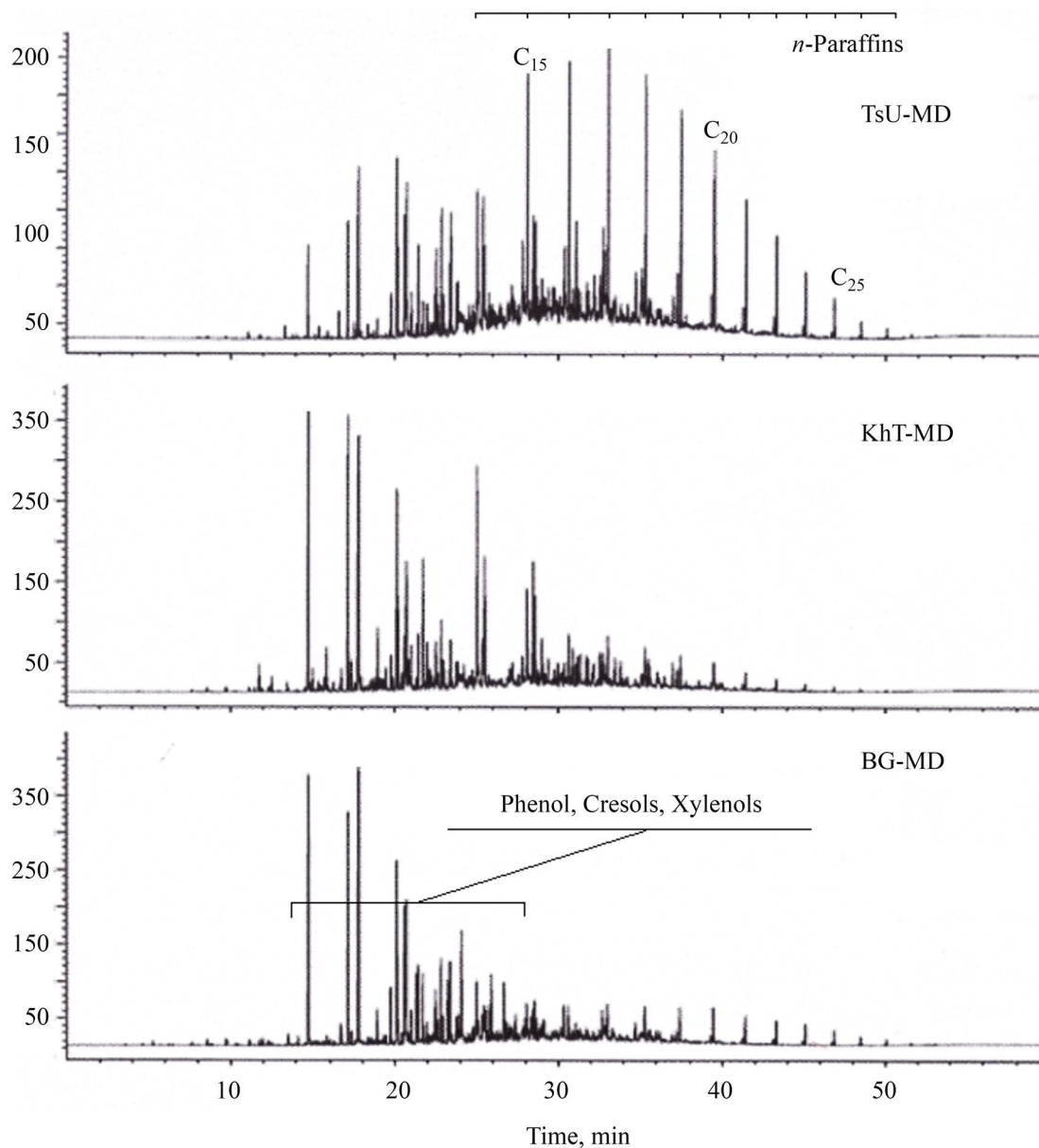


Fig. 2. GC-FID chromatograms of middle distillates.

Table 2. Yields of hydrocarbon gases C_1 – C_3 and hydrogen consumption

Run	Gas vol, mL	Hydrocarbon gases, wt %				H_2 , wt %
		C_1	C_2	C_3	Sum	
TsU-MD 350	1970	0.00	0.01	0.13	0.14	1.66
TsU-MD 370	1730	0.05	0.09	0.12	0.26	2.19
KhT-MD 350	2050	0.06	0.09	0.10	0.25	1.50
KhT-MD 370	1780	0.07	0.11	0.08	0.26	2.05
BG-MD 350	1720	0.07	0.09	0.13	0.29	2.27
BG-MD 370	1520	0.09	0.12	0.16	0.37	2.72

Table 3. Elemental composition of hydrotreated oils (wt %)

Sample	C	H	N	S	O _{diff}	H/C
TsU-MD 350	84.71	11.3	0.30	0.00	3.69	0.13
TsU-MD 370	84.48	11.6	0.04	0.00	3.88	0.13
KhT-MD 350	83.93	9.73	0.69	0.00	5.65	0.11
KhT-MD 370	84.22	10.1	0.52	0.00	5.16	0.12
BG-MD 350	81.56	9.77	0.39	0.05	8.23	0.12
BG-MD 370	81.80	9.96	0.31	0.04	7.89	0.12

but the nitrogen contents were still high especially in the hydrotreated oil from KhT-MD.

Organic nitrogen compounds strongly adsorbed on catalyst active sites and inhibited the removal of both nitrogen and other heteroatom-containing compounds during hydrotreatment. Basic nitrogen compounds, even at levels of tens of ppm, are believed to severely inhibit HDS [16]. Heterocyclic nitrogen compounds such as indoles, quinolines, carbazoles and acridines, which are considered more resistant to the hydrotreatment in comparison with other nitrogen compounds, might be more abundant in KhT-MD.

Also the oxygen contents of the hydrotreated oils are also still high (3.68–8.22%) compared with the acceptable level for transportation fuels. Therefore, deep hydrotreating is necessary to reduce the nitrogen and oxygen. During the hydrotreatment, the middle distillate is reacted with hydrogen, and converted into hydrocarbon gas (C₁–C₃), H₂O, H₂S, NH₃, coke and hydrotreated oil. The coke is deposited on the catalyst and its yield can be determined by the weight and carbon content of the recovered catalyst. However, the coke yield could not be determined correctly due to the low recovery of catalyst from the autoclave in these experiments.

Generally, the coke yield is below 1% when hydrotreating this kind of feed oil under the above reaction conditions [10]. Therefore, the coke formation was neglected in this work as it only has a limited influence on the HDN, HDS and HDO processes. In this case, the yields of NH₃, H₂S, H₂O and hydrotreated oil can be calculated by solving the following equations.

$$Y_{\text{NH}_3} = 17/14(N_f - (N_p Y_{\text{oil}})/100),$$

$$Y_{\text{H}_2\text{S}} = 34/32 (S_f - (S_p Y_{\text{oil}})/100),$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O}} = 18/16 (O_f - (O_p Y_{\text{oil}})/100),$$

$$Y_{\text{oil}} = 100 + Y_{\text{H}_2} - Y_{\text{C}_1\text{-C}_3} - Y_{\text{NH}_3} - Y_{\text{H}_2\text{S}} - Y_{\text{H}_2\text{O}},$$

PETROLEUM CHEMISTRY

where N, S, O mean the contents of nitrogen, sulfur and oxygen, and the scripts of f and p mean the feed and product, for example, N_f and N_p mean the nitrogen contents of the feed and hydrotreated oils. The activity in HDN, HDS and HDO were calculated as follows:

$$\text{HDN}\% = 14/17 Y_{\text{NH}_3}/N_f \times 100,$$

$$\text{HDS}\% = 32/34 \times Y_{\text{H}_2\text{S}}/S_f \times 100,$$

$$\text{HDO}\% = 16/18 \times Y_{\text{H}_2\text{O}}/O_f \times 100.$$

Table 4 shows the calculated yields of NH₃, H₂S, H₂O and hydrotreated oil, which were used for the estimation of HDN, HDS, and HDO.

Figure 3 illustrates the activity in HDN, HDS and HDO. The increased reaction temperature from 350 to 370°C led to the increase activity in HDN, HDS and HDO of all feeds. Under the reaction condition HDS proceeded most easily and for all MDs, the activity was over 80%. But the HDN activities were low, around 50%. Based on the elemental analysis, the HDN activities of TsU-MD were very high unexpectedly. The reason is not cleared. This needs to be studied in more detail.

HDO activities were relatively low compared with HDN and HDS and the temperature increase has relative low effect. It shows that nitrogen and oxygen in coal tars are the most difficult to be removed during hydrotreating.

Table 4. Yields of NH₃, H₂S, H₂O and hydrotreated oils, wt %

Run	Y _{NH₃}	Y _{H₂S}	Y _{H₂O}	Y _{oil}
TsU-MD 350	0.35	0.12	2.64	98.4
TsU-MD 370	0.65	0.12	2.39	98.8
KhT-MD 350	0.49	0.33	0.42	100.0
KhT-MD 370	0.70	0.33	0.97	99.8
BG-MD 350	0.40	0.23	5.56	95.8
BG-MD 370	0.50	0.25	5.93	95.7

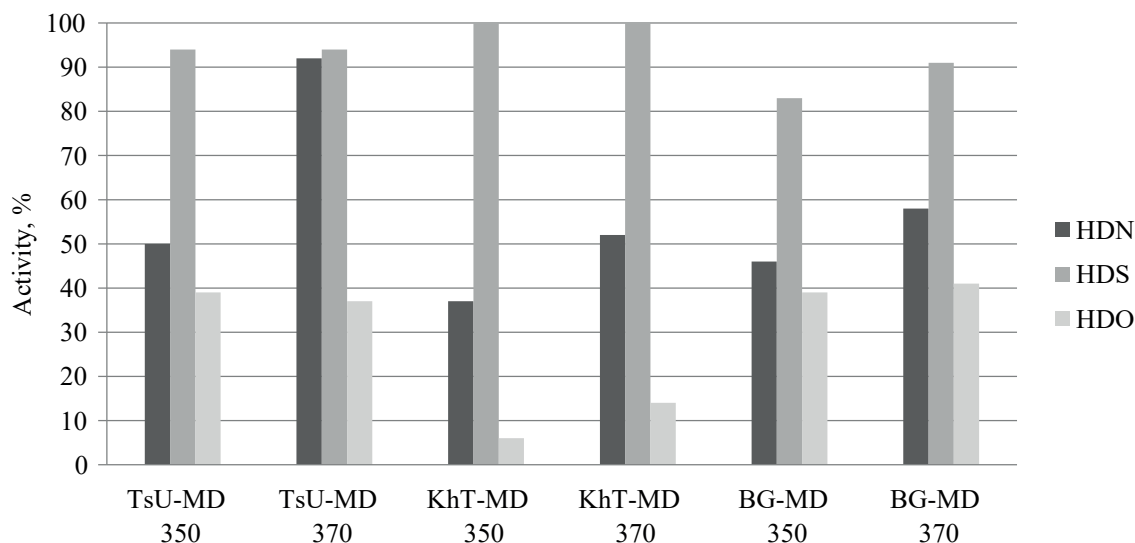


Fig. 3. Activity in HDN, HDS, HDO at temperatures of 350 and 370°C.

Typically most of nitrogen and oxygen compounds in coal tar have basic and acidic character respectively. Therefore, pre-separation of such compounds from tar might be necessary for better performance of the hydrotreatment process. It can be concluded that activity of the MDs can be expressed as $HDS \gg HDN > HDO$. Longer reaction time and higher temperature are necessary for increased hydrogen consumption and HDN, HDO activities. The nitrogen content of the hydrotreated oils was still too high compared with that of transportation fuels. We'll work to reduce the nitrogen content in the future research.

CONCLUSIONS

(1) The properties and hydrotreating activity of three middle distillates from Mongolian coal tars were examined for the production of clean fuels from them. TsU-MD had highest yield (43.79%), lowest contents of nitrogen (0.58%), sulfur (0.12%) and oxygen (5.96%) compared with the data of other two MDs.

(2) Characterization of compound groups of the MDs by GC-FID and GC-MS analysis confirmed that TsU-MD contained a significant amount of *n*-alkanes and lower amount of aromatic and phenolic compounds, while the majority of compounds in BG-MD and KhT-MD were phenols, naphthalenes.

(3) HDS proceeded deeply during hydrotreating of all MDs and the activities were over 80%. On the contrary,

the HDN activities were low around 50%. Based on the elemental analysis, the HDO activities of MDs were very low compared with HDN and HDS and the temperature increase had a low effect on HDO activity. It can be concluded that activity of these MDs can be expressed as $HDS \gg HDN > HDO$. The result showed the nitrogen and oxygen contents of the KhT-MD and BG-MD are also still very high compared with the acceptable level for diesel fuels.

(4) Pre-separation of heterocyclic nitrogen and acidic oxygen compounds from the tar will be necessary for deeper hydrotreatment of the distillates.

AUTHOR INFORMATION

Gantumur Baasandorj, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7617-0423>

Enkhsaruul Byambajav, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7725-1105>

Narangerel Janchig, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1525-4279>

Tugsuu Tserendorj, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5418-8983>

ACKNOWLEDGMENTS

The research has received funding from the National University of Mongolia under grant agreement no. 2019-3760.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

1. *Mongolian Geology and Mineral Resources*, Vol. 5: *Fossil Fuels*, Baterdene, D., Ed., Ulaanbaatar: Soyombo Press, 2009.
2. Maloletnev, A.S., Kairbekov, Zh.K., Smagulova, N.T., and Kairbekov, A.Zh., *Solid Fuel Chem.*, 2016, vol. 50, no. 3, pp. 158–162.
<https://doi.org/10.3103/S0361521916030083>
3. Andreikov, E., Amosova, I., Dikovinkina, Yu., Krasnikova, O., and Pervova, M., *Russ. J. Appl. Chem.*, 2012, vol. 85, no. 1, pp. 89–97.
<https://doi.org/10.1134/S1070427212010181>
4. Andreikov, E., Safarov, L., Pervova, M., and Mekhaev, A., *Solid Fuel Chem.*, 2016, vol. 50, no. 1, pp. 12–19.
<https://doi.org/10.3103/S036152191601002X>
5. Gubanov, S., Bukka, A., Ivashchenko, E., Mushta, V., and Vytovtov, V., *Coke Chem.*, 2018, vol. 60, no. 11, pp. 429–432.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X17110023>
6. Barnakov, Ch., Khokhlova, G., Usov, O., and Naymushina, T., *Coke Chem.*, 2018, vol. 61, no. 8, pp. 305–307.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X18080033>
7. Wang, Z., Wang, Y., Niu, Z., Shen, J., Niu, Y., and Zhao, W., *Petrol. Chem.*, 2021, vol. 61, pp. 52–59.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121010059>
8. Song, C., *Catal. Today*, 2003, vol. 86, nos. 1–4, pp. 211–263.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
9. Narangerel, J. and Sugimoto, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2008, vol. 51, no. 3, pp. 165–173.
<https://doi.org/10.1627/jpi.51.165>
10. Sugimoto, Y., Horie, Y., Saotome, Y., Tugsuu, Ts., and Enkhsaruul, B., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2013, vol. 56, no. 1, pp. 44–51.
<https://doi.org/10.1627/jpi.56.44>
11. Tugsuu, Ts., Bold-Erdene, B., and Monkhoobor, D., *Proc. Mongolian Academy of Sciences*, 2009, vol. 192, no. 2, pp. 30–36.
12. Vreugdenhil, B.J. and Zwart, R.W.R., *Technical Report*, Energy Research Centre of the Netherland, June, 2009.
13. Kamińska-Pietrzak, N., Howaniec, N., and Smoliński, A., *Ecol. Chem. Eng. S*, 2013, vol. 20, no. 4, pp. 747–761.
<https://doi.org/10.2478/eces-2013-0052>
14. Shi, Q., Pan, N., Long, H., Cui, D., Guo, X., Long, Y., Chung, K.H., Zhao, S., Xu, C., and Hsu, C.S., *Energy Fuels*, 2012, vol. 27, no. 1, pp. 108–117.
<https://doi.org/10.1021/ef301431y>
15. Rahimi, M.P. and Gentzis, T., *Practical Advances in Petroleum Processing*, New York: Springer, 2007, pp. 149–186.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-25789-1_19
16. Shin, S., Yang, H., Sakanishi, K., Mochida, I., Grudowski, D.A., and Shinn, J.H., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, vol. 205, nos. 1–2, pp. 101–108.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00541-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00541-X)

Deep Hydrotreatment of Coal-Derived Liquid by Denitrogenation Pretreatment

J. Narangerel^{a,*}, A. Ariunaa^a, O. Nasantogtokh^a, and E. Puntsagdash^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Peace Avenue, Bayanzurkh district, Ulaanbaatar 13330, Mongolia*

**e-mail: narangerelj@mas.ac.mn*

Received May 25, 2023; revised July 26, 2023; accepted August 30, 2023

Abstract—The combination of denitrogenation pretreatment and deep hydrotreatment was examined to produce clean transportation fuel from nitrogen-rich coal liquid. Heavier fraction (recovery yield; 13.1 wt%) of coal liquid was separated by distillation and denitrogenated by extractions with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sulfuric acid, furfural and their combinations. Effectiveness of the treatments for nitrogen reduction was increased as following; H_2SO_4 (48.0%) < $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (75.0%) < furfural (80.0%) < $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{furfural}$ (85.0%) < $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{furfural}$ (92.0%). The hydrotreatment tests using a batch-type autoclave showed that the hydrodenitrogenation of the heavier oil was promoted by the denitrogenation pretreatment with an order of furfural < H_2SO_4 < $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ < $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{furfural}$ < $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{furfural}$. The combined treatment with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and furfural was the most effective for both its nitrogen reduction and enhancement of the following hydrodenitrogenation. As a result, the first-order hydrodenitrogenation rate increased by 4.4, and the nitrogen content was reduced to 11 wtppm or 230-fold compared with those of the untreated heavier oil. Mixtures of refined heavier oils and heavier-cut coal liquid were also hydrotreated and similar tendencies were obtained.

Keywords: Coal liquid, heavy oil, denitrogenation, hydrotreatment, hydrodenitrogenation

DOI: 10.3103/S0361521923070078

INTRODUCTION

Increasing oil demand and current high oil prices have a promoting effect on the utilization of indirect coal liquefaction technologies for production of synthetic fuels and chemicals. Coal can also be liquefied directly into synthetic oil through direct coal liquefaction processes [1]. Generally, coal is mixed with recycled solvent and catalyst, and the mixed slurry is hydrogenated at around 450°C under a high pressure of H_2 such as 15 MPa [2]. The product oil is distilled and separated into light and middle distillates, heavy distillate and residual oil. Heavy distillate is often hydrogenated and used as a recycle solvent, and residual oil is burned out for steam formation. Coal liquid, light and middle distillates, contain large amount of nitrogen and oxygen compounds and polyaromatics, and they must be reduced to acceptable levels to meet the stringent specifications of light liquid fuels [3, 4]. The sulfur content of coal liquids is relatively low as compared with petroleum, and therefore, will not cause any problem.

Average organic nitrogen contents of most coal liquids are from 0.5 to 1.0 wt% whereas conventional oil contains around 0.1 wt% nitrogen [5]. Nitrogen com-

pounds are easily adsorbed on catalyst surface, and strongly inhibit the removal of both nitrogen and other heteroatoms during hydrotreatments [6–9]. The adsorbed species of nitrogen compounds as well as polynuclear aromatic compounds are believed to act as precursors for the formation of carbonaceous deposits which result in loss of surface area and plugging of catalyst pores. Therefore, for deep hydrotreatment of coal liquid over commercial catalysts will require much more severe conditions than those for hydrotreatment of conventional crude oils [7, 10, 11].

Reducing final boiling temperature of feed oil is one approach to lower the hydrotreatment severity although the quantity of the product oil decreases. Generally, lighter fractions of feed oil can be upgraded more easily because heavier fractions contain larger amount of nitrogen compounds which are more refractory in nature for hydrotreatment [12]. A study suggests that separation and hydrotreatment of liquid fractions from a coal liquefaction residue is a viable option for high oil yield [13].

Another approach is to remove nitrogen compounds prior to hydrotreatment. There are many reports about denitrogenation pretreatment of syn-

thetic crude oils and fuel oils, for example, extraction with solvent [14], mineral acids, treated minerals [15], acid-treated shale ash [16], various transition metal salts [17–20] and ionic liquids [21, 22]. Also, a comprehensive review on the nitrogen removal from oil made a few years ago [23].

Our previous studies [24] on the extraction of nitrogen compounds from shale oil, coal liquid and tar sand derived liquid, using $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, confirmed that the extraction is also very effective for treatment of coal liquid. The studies also showed that the denitrogenated oils were deeply hydrotreated under much lower severity of reaction conditions. Therefore, the combination of heavier cut of feed oil and the denitrogenation pretreatment of the heavier oil should be one approach to accomplish deep hydrotreatment and to maintain product oil quantity. The nitrogen-rich fraction separated from the heavier oil would be used as a part of recycle solvent. Extractions of different oil fractions with sulfuric acid solution or furfural are also attractive because they are already commercialized and widely used processes.

In this study, coal liquid is distilled to remove heavier fraction of which recovery yield was 13.1 wt%. The heavier oil is then denitrogenated by three different methods and their combinations using $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sulfuric acid solution and furfural. The raw coal liquid and denitrogenated heavier oils as well as mixtures of light distillate and denitrogenated heavier oils were hydrotreated by using a batch-type autoclave.

EXPERIMENTAL

Feedstock and Experimental Equipment

Original coal liquid was produced from Chinese subbituminous coal by using a 1 ton/d bench plant in Beijing, China. Coal liquid is not so stable and a sludge material is often formed during its storage. To remove such material undesirable for further hydrotreatment and to obtain heavier oil, the coal liquid was separated by atmospheric and vacuum distillation. Light plus middle distillate (LO) and heavier oil (HO) were recovered. LO, HO and a combined mixture of LO and HO (CL) were used as feedstocks in this work.

Following equipments were used for testing and separation of products; Shaking furnace for two autoclaves, Batch-type autoclave; stainless steel SUS316, volume 50 ml, max temperature 500°C, maximum pressure 30 MPa. Glass tube oven for vacuum distillation SIBATA GTO-350RG.

Analysis

The nitrogen contents of feeds and hydrotreated products were analyzed by an APS-35 NS-analyzer. The compound-type fractions of feeds, HO and its denitrogenated HOs were determined by HPLC (Agi-

lent HP1100). Characterization of HO, its fractions and products were performed by using gas chromatography instruments, Agilent 6890 with nitrogen, phosphorus detector (GC/NPD) and mass selective detector (GC/MS). GC-MS (detector model 5973MSD) was equipped with a DB5-MS 30 m \times 0.32 mm fused quartz capillary column. The samples were analyzed in the temperature programming mode, beginning from 50 to 290°C at a rate of 3°C/min and held at the final temperature for 1 min. Helium was used as the carrier gas with 1.5 ml/min of flow rate. Other conditions were as following; Injector temperature 250°C, MS transfer line temperature 250°C, electron ionization energy 70 eV, mass scan range 50–550 amu.

Denitrogenation Treatment of Heavier oil (HO)

HO was treated by three different methods and their combinations before hydrotreatment to reduce the nitrogen content. The procedures are described below.

Crystalline $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; HO sample of 30 g was mixed with 1.5 g of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a flask and magnetically stirred for 2 h at 65°C. After one day, refined HO (HO_c) was separated from the precipitated complexes (HO extract- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) by decantation and distilled under vacuum.

H_2SO_4 solution; HO sample of 40 g was dissolved in 100 ml of n-hexane and extracted with 30 ml of H_2SO_4 solution (10 wt%) three times. n-Hexane solution was washed with water, and a refined HO (HO_a) was recovered by distillation. Sulfuric acid extracts were combined and neutralized by NaOH solution (20 wt%). From the solution, basic nitrogen compounds were recovered by extraction with CH_2Cl_2 and distillation.

Furfural; HO sample of 30 g was dissolved in 45 g of n-hexane and washed with furfural three times. 12 g, 6 g, and 6 g of furfural were used for the steps. Separation of the phases took up to 6 h in the first extraction step but in the following steps 1–2 h were needed for sufficient separation. A refined HO (HO_f) was recovered by distillation. Combined furfural solution was distilled at 10 Torr, 150°C using glass tube oven to obtain nitrogen-rich fraction.

H_2SO_4 solution and furfural; 54 g of n-hexane solution containing 20 g of HO treated by sulfuric acid was mixed with 8 g of furfural. After clear separation of two phases, a refined HO (HO_{af}) was recovered by distillation from upper n-hexane phase.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and furfural; HO sample of 30 g was mixed with 1.5 g of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a flask and magnetically stirred for 2 h at 65°C. Then to the mixture was added 12 g of furfural and further stirred for 0.5 h at 65°C. Furfural dissolved copper complexes and

Table 1. Properties of feedstocks

Properties		CL	LO	HO
Density · 15°C	[g/cm ³]	0.9046		
Carbon	[wt%]	86.0		
Hydrogen	[wt%]	11.1		
Nitrogen	[wtppm]	3970	3660	6500
Sulfur	[wtppm]	260		
Oxygen	[wt%]	2.2		
Hydrocarbon types by HPLC [wt%]				
Saturates		40.0		18.7
Monoaromatics		32.4		15.6
Diaromatics		11.4		33.7
Polyaromatics		4.2		17.2
Polars		11.9		14.8

removed some polar, polyaromatic compounds from HO. After cooling down the mixture to room temperature, 45 g of n-hexane was added and the all mixture was magnetically stirred for another 0.5 h. Addition of n-hexane has enabled the separation of refined HO from extracts dissolved in furfural. A refined HO (HO_{cf}) was separated from n-hexane solution by distillation.

Hydrotreatment

Tests were carried out using a batch-type micro-autoclave. The catalyst used was commercial NiW/Al₂O₃ catalyst which was pre-sulfided for 3 h at 400°C under atmospheric gas flow of H₂S (10 vol%)/H₂ mixture.

In the experiment, 5 ml of feed was charged with 500 mg of catalyst into the autoclave and hydrotreated at 350°C for 2–4 h under initial hydrogen pressure of 5 MPa. After the test, hydrotreated feed was separated from catalyst fines by filtration. For the tests were used following feeds; CL, LO, HO, denitrogenated HOs, and a mixture of LO (86.5 wt%) and each denitrogenated HO (13.5 wt%) such as LO+HO_c (CL_c),

LO+HO_a (CL_a), LO+HO_f (CL_f), LO+HO_{af} (CL_{af}) and LO+HO_{cf} (CL_{cf}).

The HDN rates were obtained as intercepts from a plotting of nitrogen reduction versus reaction times, which were 2 and 4 h. Nitrogen reduction was calculated by formula $-\ln(N_p/N_f)$ where N_p = nitrogen content (wtppm) of product, N_f = nitrogen content (wtppm) of feed.

RESULTS AND DISCUSSION

Properties of Feed Oils

Table 1 shows the properties of the feedstocks. Nitrogen compounds were more concentrated in HO compared with LO, confirming that the concentration of nitrogen increases with decreasing volatility and solubility of heavy components of oil [5]. Distribution of nitrogen compounds in both distillate and HO measured by GC/NPD are illustrated in Fig. 1. It shows that high boiling N-compounds such as acridines, benzoquinolines and carbazoles are abundant in HO, whereas LO contains mostly lower boiling N-compounds; anilines and quinolines.

Most of nitrogen compounds in CL could be classified into two groups of compounds; basic nitrogen compounds, and polar nitrogen compounds. Our analysis confirmed that LO is rich in basic nitrogen compounds whereas HO contained more polar nitrogen compounds.

Denitrogenation Treatment of Heavier oil (HO)

The results of HO treatments are shown in Table 2. Assuming that the average molecular weight of nitrogen compounds in HO is approximately 200, the content of total nitrogen compounds would be 9.3 wt%. The yields of the denitrogenated oils were 85.3% for CuCl₂ · 2H₂O, 94% for sulfuric acid and 69% for furfural, and the nitrogen remained in denitrogenated oils were 25, 52 and 20% of HO nitrogen, respectively. The result of sulfuric acid extraction showed that 48% of nitrogen in HO is basic and the nitrogen selectivity of the extraction is quite high. The low recovery yields of HO_c and HO_f showed that remarkable amounts of

Table 2. Denitrogenation treatment of HO

	HO _c	HO _a	HO _f	HO _{af}	HO _{cf}
Extragent	CuCl ₂ · 2H ₂ O	H ₂ SO ₄	Furfural	H ₂ SO ₄ /Furfural	CuCl ₂ · 2H ₂ O/Furfural
Yield [wt%]	85.3	94.0	68.7	61.6	68.5
N content [wtppm]	1890	3570	1900	1630	710
N remained ^a [%]	24.8	51.6	20.1	15.4	7.5

^a N remained [%] = $N_{DN} \cdot Y / N_{HO}$; N_{DN} and N_{HO} - Nitrogen contents of denitrogenated HO and feed HO, Y - Yield [wt%]

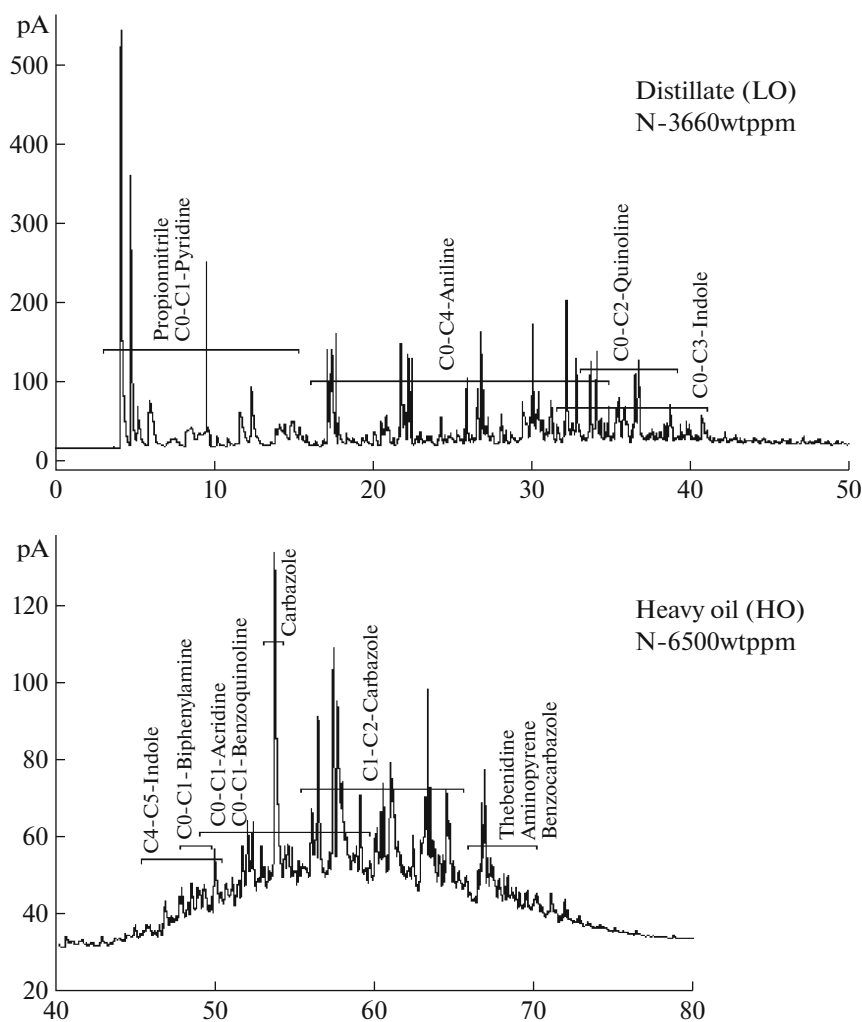


Fig. 1. GC/NPD chromatograms of LO and HO.

non-nitrogen compounds were also removed by both extraction methods.

Our previous analysis of the nitrogen-rich extract separated from similar HO feed by $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ showed that the extract consists of approximately 10 wt% of basic, 50 wt% of polar and 40 wt% of polyaromatic fraction with 74000, 24400 and 2200 wtppm nitrogen content respectively. So, this co-extraction of large amount of polyaromatic fraction with low nitrogen content reduces the selectivity for nitrogen removal and decreases yield of treated HOs. Heavy products of coal processing are used as the main sources of polyaromatic hydrocarbons [25].

The recovery yield of basic fraction from sulfuric acid solution was relatively low or 1.4 wt%. During the acid extraction was precipitated 4.2 wt% of asphaltenic material, which might be caused by destabilization of acid-base interaction in HO. A real amount of basic fraction could be somewhat higher, if consider that aqueous acid solution is unable to extract some poly-

cyclic basic compounds of HO, which might be presented in a strongly hydrophobic state. Also, some basic group can be protected by neighboring alkyl substituents or interacted with other components in HO.

Furfural removed almost same amount of nitrogen as $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, but the yield of denitrogenated oil was much lower. This low yield was caused by several extraction steps with removal of large amount of polyaromatic and polar fraction. With three extraction steps were decreased nitrogen content of refined HO from 2900, to 2200 and 1900 wtppm confirming that polynuclear nitrogen compounds might be more preferentially extracted in the first steps. That means the selectivity for nitrogen compounds was decreased in second and third extractions. Furfural was slightly soluble in *n*-hexane phase, but it can be easily separated from refined HO by vacuum distillation after evaporation of *n*-hexane. However, the complete recovery of furfural from HO extract was not simple. Approximately 15 wt% of furfural was remained in HO extract

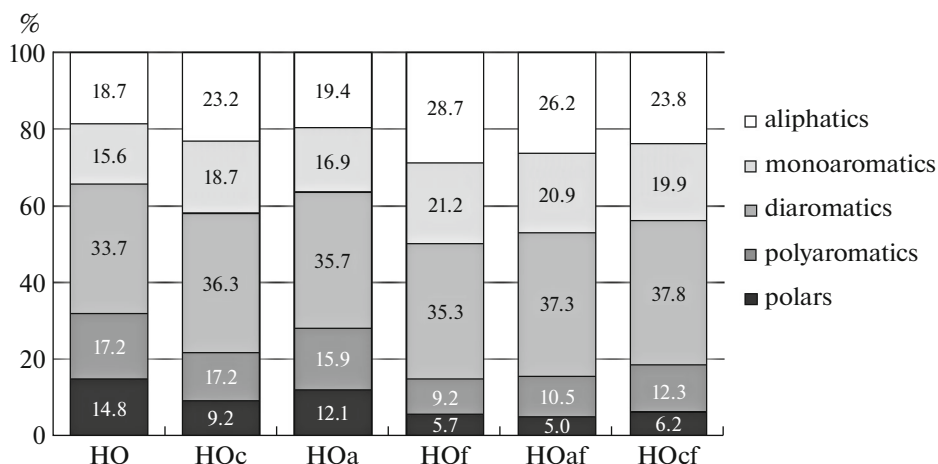


Fig. 2. Compound-type fractions of treated HOs (wt%).

after vacuum distillation and converted into high boiling substances. Furfural irreversibly solidifies into a hard-thermosetting resin when heated in the presence of acids. Also, strong polar interaction could be occurred between furfural and some heavy oil components.

Although the yields of denitrogenated oils were as low as furfural extraction, the combined extractions were much more effective than former single treatments. Especially the combination of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and furfural has significantly reduced nitrogen content of HO up to 710 wtppm.

Analysis of Denitrogenated Heavier Oils

Figure 2 shows the distribution of compound-type fractions of HO and denitrogenated HOs. Compared to feed HO, denitrogenated HOs had higher amount of aliphatics, mono and diaromatics, and lower amounts of polyaromatics and polar compounds. HO_f had highest content of saturates and monoaromatics, while it contained nearly 3-fold lower content of polar compounds compared with HO. The combined treatment product, HO_{af} and HO_{cf} , had also lower amount of the polar compounds than the product of single treatment HOs. Therefore, it could be concluded that combined treatments including furfural extraction are very effective for removal of nitrogen containing polar compounds.

Figure 3 shows GC/NPD chromatograms of HOs. All samples were diluted with equal amounts of *n*-hexane. Characteristic picks of C0-C3 carbazoles were most intensive in the chromatograms of HO_c and HO_a , whereas in the chromatogram of HO_f identification of carbazoles was difficult. Combined treatments were more effective in reduction of nitrogen compounds. Small amount of nitrogen compounds

remained in HO_{cf} consist mainly of carbazoles, which have weaker hindrance effect on hydrodenitrogenation (HDN) compared with basic nitrogen compounds [26, 27].

Hydrotreatment using a Batch-type Autoclave

In Tables 3 and 4 are shown the results of hydro-treatment tests by using a batch-type autoclave. Heavier-cut of CL by distillation has increased its HDN reaction rate from 0.85 to 1.30 although nitrogen contents of LO were only by 7.8% lower than that of CL. It confirms that compounds of heavy fraction have much higher inhibition effect than those of light fraction. It is known that HDN of heavier distillate of coal liquid did not precede so much compared with the middle distillate even at severe reaction condition. The high boiling basic nitrogen compounds such as acridines, benzoquinolines have much more negative effect than the lower boiling basic nitrogen compounds, such as anilines and quinolines. Also, carbazoles and polyaromatics concentrated in heavy fractions, adversely effect on the HDN of CL. Though inhibition effect of carbazoles is relatively low, carbazoles are the dominant nitrogen compounds in the product during severe hydrotreatment due to their high resistance toward hydrotreatment [28–30]. The researchers have reported that the HDS of 4,6-DMDBT could be poisoned also by polyaromatics such as phenanthrene and fluorine even at low concentration. Taking into account, that in HO the percentage of 3–4 cycle polyaromatics are very large, the effect of these compounds on hydrotreating processes could be high.

Treatment of HO by $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HO_c) has increased its HDN rate 0.8 times and decreased nitrogen content more than 10-fold compared with HO.

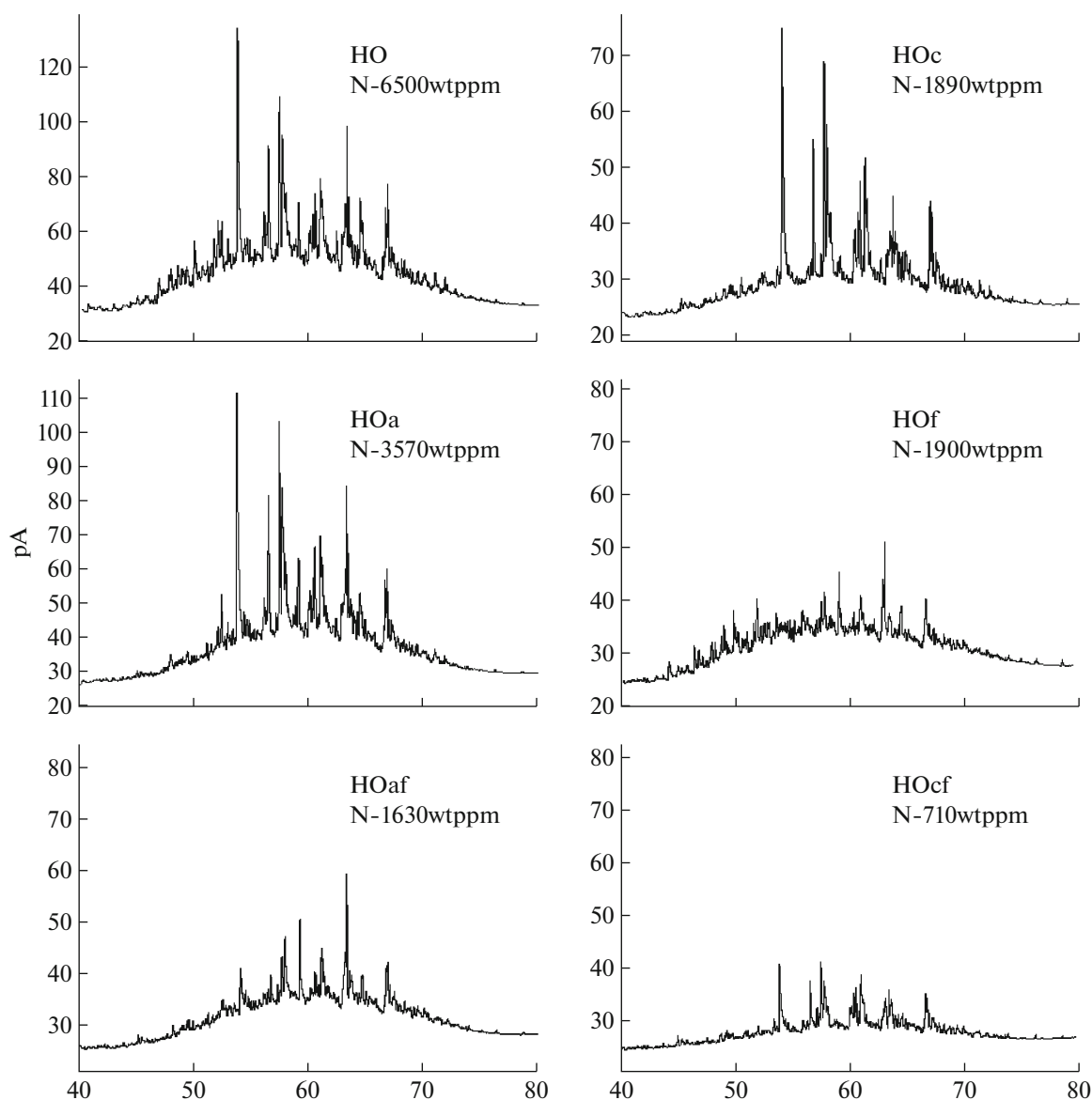


Fig. 3. GC/NPD chromatograms of treated Hos.

In contrary, results of tests using HO_a and HO_f showed not much effect of sulfuric acid and furfural extractions on hydrotreatment. HO_a might contain some polynuclear basic compounds, which could not be separated by sulfuric acid treatment. Removal of large amounts

of polyaromatic and polar compounds was not sufficient for effective promotion of HDN though the feed (HO_f) had relatively low nitrogen content. From their HDN rates it can be concluded that the removal of basic nitrogen has more promotion effect on HDN

Table 3. Nitrogen content of HT products from CL, LO, HO and its denitrogenated oils (wtppm)

	CL	LO	HO	HO_c	HO_a	HO_f	HO_{af}	HO_{cf}
Feed	3970	3660	6500	1885	3567	1900	1626	708
Product 2h	600	180	3950	1415	1800	1260	580	72
Product 4h	143	25	2560	250	1155	660	230	11
HDN rate	0.85	1.30	0.24	0.43	0.29	0.25	0.49	1.06

Table 4. Nitrogen content of HT product from refined CLs (wtppm)

	CL _c	CL _a	CL _f	CL _{af}	CL _{cf}
Feed	3330	3520	3380	3400	3260
Product 2h	530	460	410	310	190
Product 4h	38	86	70	32	17
HDN rate	1.08	0.95	0.99	1.17	1.34

rate than removal of polyaromatics and polar compounds. But, removals of only basic or polar nitrogen compounds are not sufficient for deep HDN. As expected, co-removal of basic and polar nitrogen compounds from HO by combined treatments (HO_{af} and HO_{cf}) has substantially increased HDN rate and reduced nitrogen content of products. Especially by the combined treatment of HO with CuCl₂·2H₂O and furfural was obtained best results. In this case, HDN rate of HO was increased 4.4-fold, and nitrogen content of product oil for 4 h was 11 wtppm or 230-fold low compared with that of HO.

The mixtures of LO and each denitrogenated HO were hydrotreated and compared with the result of CL, which showed similar tendencies as those of denitrogenated HOs. HDN rate of CL_{cf} was even higher than that of LO. Nitrogen content of its hydro-treatment product was 17 wtppm or 8.4-fold lower compared with product from CL.

CONCLUSIONS

HO had higher content of nitrogen (6500 wtppm) and di- and polyaromatic fraction (totally 50.9%), compared with those of feed CL (3970 wtppm, 15.6%). LO contained relatively higher amount of basic nitrogen compounds compared with that of HO.

Effectiveness of the treatments for nitrogen reduction can be ordered as following; H₂SO₄ (50.0%) < CuCl₂ · 2H₂O (75.0%) < furfural (80.0%) < H₂SO₄/furfural (85.0%) < CuCl₂ · 2H₂O/furfural (92.0%).

Extraction of HO by CuCl₂ · 2H₂O was very effective and has increased its HDN rate 0.8-fold and decreased nitrogen content of product more than 10-fold compared with feed. Combined treatment of HO with CuCl₂ · 2H₂O and furfural (HO_{cf}) was most effective and has increased HDN rate 4.4-fold, and reduced nitrogen content of HT product to 11 wtppm or 230-fold compared with those of untreated HO.

HT product of refined CL (CL_{cf}) had 17 wtppm nitrogen content, which is 8.4-fold lower compared with product from CL. Also, HDN rate of CL_{cf} was 1.6-fold higher than feed CL.

STATEMENTS AND DECLARATIONS

The authors declare no competing financial interests or personal relationships that could influence the work reported in this paper.

FUNDING

This work was supported by ongoing institutional funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.

CONFLICT OF INTEREST

The authors of this work declare that they have no conflicts of interest.

REFERENCES

1. John, A.S., *Report*, National Energy Technology Laboratory, 2020.
2. Robinson, K.K., *Energies*, 2009, vol. 2, no. 4, p. 976.
3. Song, C., *Catal. Today*, 2003, vol. 86, nos. 1–4, p. 211.
4. Babich, I.V. and Moulijn, J.A., *Fuel*, 2003, vol. 82, no. 6, p. 607.
5. Mieczyslaw, M.B., *Energy Fuels*, 1987, vol. 1, no. 1, p. 2.
6. Harvey, T.G., Matheson, T.W., Pratt, K.C., and Stanborough, M.S., *Fuel*, 1985, vol. 64, no. 7, p. 925.
7. Holmes, S.A. and Thompson, L.F., *Fuel*, 1983, vol. 62, no. 6, p. 709.
8. Harvey, T.G., Matheson, T.W., Pratt, K.C., and Stanborough, M.S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986, vol. 25, no. 2, p. 521.
9. Shin, S., Yang, H., Sakanishi, K., Mochida, I., Grudowski, D.A., and Shin, J.H., *Appl. Catal., A*, 2001, vol. 205, nos. 1–2, p. 101.
10. Thompson, L.F. and Holmes, S.A., *Fuel*, 1985, vol. 64, no. 1, p. 9.
11. Landau, M.E., *Catal. Today*, 1997, vol. 36, no. 4, p. 393.
12. Ning, L., Bo, Y., and Xian-Ming, X., *Energies*, 2015, vol. 8, no. 8, p. 8962.
13. Jun, L., Jianli, Y., and Zhenyu, L., *Catal. Today*, 2008, vol. 130, nos. 2–4, p. 389.
14. Kodera, Y., Ukegawa, K., Mito, Y., Komoto, M., Ishikawa, E., and Nakayama, T., *Fuel*, 1991, vol. 70, no. 6, p. 765.

15. Geoffrey, W., Canham, R., and Dickerhoof, D.W., *Fuel*, 1984, vol. 63, no. 10, p. 1472.
16. Charlesworth, J.M., *Fuel*, 1986, vol. 65, no. 8, p. 1159.
17. Choi, H.W. and Dines, M.B., *Fuel*, 1985, vol. 64, no. 1, p. 4.
18. Helfferich, F., *Nature*, 1961, vol. 189, p. 1001.
19. Hartung, G.K. and Jewell, D.M., *Anal. Chim. Acta*, 1962, vol. 27, p. 219.
20. Jewell, D.M. and Snyder, R.E., *J. Chromatogr.*, 1968, vol. 38, p. 351.
21. Marta, K. and Monika, K., *Fluid Phase Equilib.*, 2015, vol. 400, p. 1.
22. Mahdiah, A., Ali, E.G., and Mohammad, A.S., *Fuel*, 2023, vol. 343, p. 127820.
23. Glauca, H.C., Prado, Y.R., and Arno, K., *Energy Fuels*, 2017, vol. 31, no. 1, p. 14.
24. Narangerel, J. and Sugimoto, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2008, vol. 51, no. 3, p. 165.
25. Changming, Z., Xiaohang, Z., Jianli, Y., and Zhenyu, L., *J. Chromatogr. A*, 2007, vol. 1167, no. 2, p. 171.
26. Zeuten, P., Knudsen, K.G., and Whitehurst, D.D., *Catal. Today*, 2001, vol. 65, nos. 2–4, p. 307.
27. Laredo, G.C., Altamirano, E., and De, R.J.A., *Appl. Catal., A*, 2003, vol. 242, no. 2, p. 311.
28. Douglas, W.L., Richard, B.L., Edward, K.C., and James, A.F., *Fuel*, 1987, vol. 66, p. 1347.
29. Koltai, T., Macaud, M., Guevara, A., Schulz, E., Lemaire, M., Bacaud, R., and Vrinat, M., *Appl. Catal., A*, 2002, vol. 231, nos. 1–2, p. 253.
30. Georgina, C.L.S., Antonio, D.R.H.J., Luis, C.D.J., and Jesús, C.M., *Appl. Catal., A*, 2001, vol. 207, nos. 1–2, p. 103.

Publisher's Note. Allerton Press remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

ХХТХ-ИЙН ЧАНАРЫН УДИРДЛАГЫН ТОГТОЛЦООНЫ БАРИМТ БИЧИГ	БАРИМТ 09- ТТСА3-08	ХУВИЛБАР 2 Баталсан огноо: 2023.05.17
БАГАЖИТ ШИНЖИЛГЭЭНИЙ ЛАБОРАТОРИ		Хүчинтэй хугацаа 13 жил



**“ SIBATA GTO 350RG ВАКУУМ НЭРЛЭГИЙН ШИЛЭН
ХООЛОЙТ ЗУУХ АШИГЛАХ”
СТАНДАРТ АЖЛЫН ЗААВАР**



Боловсруулсан:	ЭШДаА О.Насантогтох	
Хянасан:	ЭШТА Ж.Нарангэрэл	
Баталсан:	Эрдмийн зөвлөл	2023.05.17

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-08
	Вакуум нэрлэгийн төхөөрөмж (Vacuum distillation unit)	Нийт хуудасны тоо: 5 Дугаар: 1

АГУУЛГА	
1.	ХАМРАХ ХҮРЭЭ
2.	ЗАРЧИМ
3.	ТЕХНИКИЙН ТОДОРХОЙЛОЛТ
4.	БАГАЖНЫ БҮТЭЦ, ЗОХИОН БАЙГУУЛАЛТ
5.	НЭР ТОМЪЁО, ТОДОРХОЙЛОЛТ
6.	АЮУЛГҮЙ АЖИЛЛАГААНЫ ЗААВАР
7.	АЖИЛЛУУЛАХ НӨХЦӨЛ
8.	АЖИЛЛУУЛАХ ДАРААЛАЛ
9.	БУРУУ АЖИЛЛАГАА СААД БЭРХШЭЭЛ
10.	ЗАСВАР ҮЙЛЧИЛГЭЭ ХИЙХ ЗААВАР
11.	АШИГЛАЛТААС ХАСАХ

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-08
	Вакуум нэрлэгийн төхөөрөмж (Vacuum distillation unit)	Нийт хуудасны тоо: 5 Дугаар: 2

1. ХАМРАХ ХҮРЭЭ

Энэхүү төхөөрөмж нь газрын тосны түүхий эдийг нэрлэгийн хөнгөн, дунд, хүнд фракц болон нэрлэгийн үлдэгдэлд хуваах шинжилгээнд ашиглагдана.

2. ЗАРЧИМ

Түүхий эдийг вакуум орчинд, температурыг тасралтгүйгээр өсгөн нэрэх процесс явагдана.

3. ТЕХНИКИЙН ТОДОРХОЙЛОЛТ

Тоног төхөөрөмжийн нэр	Вакуум нэрлэгийн төхөөрөмж
Загвар	SIBATA брэнд GTO-350RG загвар
Үйлдвэрлэгч	Япон улс
Ашиглалтад оруулсан огноо	2021 он
Байршил	3-305
Ажиллах температур	20 – 350 °C
Ажиллах даралт	10-1024 гПа
Нэрэх тэжээлийн хэмжээ	8-15 гр
Хэрэглэх хүчдэл	220V 50Hz

4. БАГАЖНЫ БҮТЭЦ ЗОХИОН БАЙГУУЛАЛТ

Төхөөрөмж нь дараах үндсэн эд ангиудаас бүрдэж байна. Үүнд:

1. Шилэн хоолойт зуух
2. Удирдлагын хэсэг
3. Вакуум хяналтын төхөөрөмж
4. Вакуум насос
5. Бунзений колб 2 литрийн багтаамжтай
6. Дээжийн сав болон фракц цуглуулагч
7. Вакуум гуурсан хоолойн иж бүрдэл

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-08
	Вакуум нэрлэгийн төхөөрөмж (Vacuum distillation unit)	Нийт хуудасны тоо: 5 Дугаар: 3



Зураг 1 Вакуум нэрлэгийн төхөөрөмж

5. НЭР ТОМЪЁО, ТОДОРХОЙЛОЛТ

1. Газрын тос
2. Нэрлэгийн фракц
3. Вакуум нэрлэг
4. Даралт өсгөх/буулгах
5. Температурын программ

6. АЮУЛГҮЙ АЖИЛЛАГААНЫ ЗААВАР

- Багажийг ажиллуулахаас өмнө энэхүү заавартай танилцаж судалсан байна.
- Ашиглахаас багажийн бүрэн байдал, холболт, цэвэр байдал зэргийг шалгана
- Багажийн болон бусад холбогдох төхөөрөмжүүд дээр аливаа зүйл байрлуулж болохгүй

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-08
	Вакуум нэрлэгийн төхөөрөмж (Vacuum distillation unit)	Нийт хуудасны тоо: 5 Дугаар: 4

- Багажийг нарны шууд тусгал, өрөөний халаалтын системээс зайтай байрлуулсан байна.

7. АЖИЛЛУУЛАХ НӨХЦӨЛ

- Багажны техник ашиглалтын паспортыг байнга шалгаж төлөвлөгдсөн үйлчилгээг цаг хугацаанд нь байнга хийж байх
- Багажны ашиглалт болон хадгалалтын үеийн температур нь 10-ээс 40⁰С, харьцангуй чийгшил нь 30-70% байна.
- Энэ багажийг хэт өндөр температур, чийгшил доргион чичиргээнтэй, салхитай газар байрлуулахгүй байх.

8. АЖИЛЛУУЛАХ ДАРААЛАЛ

1. Дээж жигнэж шилэн саванд хийх
2. Дээжтэй савыг фракц цуглуулагчид холбох
3. Дээжтэй сав фракц цуглуулагчийг төхөөрөмжид холбох
4. Нэрлэгийн саванд 450 гПа даралт бүхий вакуум орчин үүсгэх
5. Температурыг бага багаар нэмж 190⁰С хүргэх
6. 190⁰С температурт 30 минут барьж хөнгөн фракцыг ялгах
7. Хөнгөн фракцийг нэрэгдэж дууссаны дараа даралтыг өсгөн 1024 гПа хүргэх
8. Хөнгөн фракц бүхий тосгуурыг багажаас салгах
9. Үлдэгдэл дээжтэй савыг цуглуулах тосгуур холбох
10. Үлдэгдэл дээж ба цуглуулах тосгуурыг багажид холбох
11. Даралтыг 20 гПа болгох
12. Нэрлэгийг дахин эхлүүлэн температурыг бага багаар өсгөж 210⁰С болгох
13. 210⁰С температурт 30 минут бариад дунд фракцыг ялган авах
14. Дунд фракцийг нэрэгдэж дууссаны дараа даралтыг өсгөн 1024 гПа хүргэх
15. Дунд фракц бүхий тосгуурыг багажаас салгах
16. Үлдэгдэл дээжтэй савыг цуглуулах тосгуур холбох
17. Үлдэгдэл дээж ба цуглуулах тосгуурыг багажид холбох
18. Даралтыг 11 гПа болгох
19. Нэрлэгийг дахин эхлүүлэн температурыг бага багаар өсгөж 310⁰С болгох
20. 310⁰С температурт 30 минут бариад хүнд фракцыг ялган авах

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-08
	Вакуум нэрлэгийн төхөөрөмж (Vacuum distillation unit)	Нийт хуудасны тоо: 5 Дугаар: 5

21. Хүнд фракцийг нэрэгдэж дууссаны дараа даралтыг өсгөн 1024 гПа хүргэх
22. Хүнд фракц бүхий тосгуурыг багажаас салгах
23. Нэрлэгийн хүнд үлдэгдлийг 100°C температур хүртэл хөргөсний дараа нэрлэгийн савнаас гоожуулах байдлаар салган авна.
24. Цахилгаан удирдлагын төхөөрөмжүүдийг унтраах

9. БУРУУ АЖИЛЛАГАА СААД БЭРХШЭЭЛ

Багажийн үйл ажиллагаатай холбоотой гарч болох ямар нэгэн алдаа гарвал доорхи байдлаар шийдвэрлэж болно.

Алдаа илрэх байдал ба засварлах арга:

Шалтгаан	Шийдвэрлэх арга
Цахилгааны гэмтэл гарсан тохиолдолд	Цахилгааны инженерт хандах
Даралт ихсэх тохиолдолд	Вакуум насосыг унтрааж төхөөрөмж дэх битүүмжлэлийг шалгах
Бусад гэмтэл гарсан тохиолдолд	Цахилгааны инженерт хандах

10. ЗАСВАР ҮЙЛЧИЛГЭЭ ХИЙХ ЗААВАР

Багажний хэвийн ажиллагаа алдагдсан тохиолдол болон түүний байнгын засвар үйлчилгээг цахилгааны инженер хариуцан гүйцэтгэнэ.

11. АШИГЛАЛТААС ХАСАХ

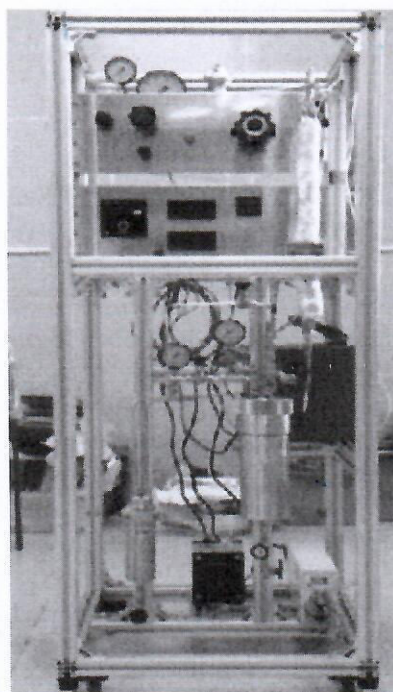
Техникч болон зөвшөөрөгдсөн эрх бүхий байгууллагаас гаргасан цаашид ашиглах боломжгүйг тогтоосон мэдэгдлийн дагуу ашиглалтаас түр эсвэл бүрэн хугацаагаар хасна. Энэ тохиолдолд техник ашиглалтын паспортанд тодорхой тэмдэглэх хэрэгтэй.

ХХТХ-ИЙН ЧАНАРЫН УДИРДЛАГЫН ТОГТОЛЦООНЫ БАРИМТ БИЧИГ	БАРИМТ 09- ТТСА3-09	ХУВИЛБАР 2 Баталсан огноо: 2023.05.17
БАГАЖИТ ШИНЖИЛГЭЭНИЙ ЛАБОРАТОРИ		Хүчинтэй хугацаа 3 жил



**“КАТАЛИТИК УСТӨРӨГЧЖҮҮЛЭЛТИЙН ТАСРАЛТГҮЙ
АЖИЛЛАГААТ РЕАКТОР АШИГЛАХ”**

СТАНДАРТ АЖЛЫН ЗААВАР



Боловсруулсан:	ЭШДаА О.Насантогтох	<i>Handwritten signature</i>
Хянасан:	ЭШТА Ж.Нарангэрэл	<i>Handwritten signature</i>
Баталсан:	Эрдмийн зөвлөл	2023.05.17

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-09
	Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмж (Hydrogenation reactor)	Нийт хуудасны тоо: 7 Дугаар: 1

АГУУЛГА	
1.	ХАМРАХ ХҮРЭЭ
2.	ЗАРЧИМ
3.	ТЕХНИКИЙН ТОДОРХОЙЛОЛТ
4.	БАГАЖНЫ БҮТЭЦ, ЗОХИОН БАЙГУУЛАЛТ
5.	НЭР ТОМЪЁО, ТОДОРХОЙЛОЛТ
6.	АЮУЛГҮЙ АЖИЛЛАГААНЫ ЗААВАР
7.	АЖИЛЛУУЛАХ НӨХЦӨЛ
8.	АЖИЛЛУУЛАХ ДАРААЛАЛ
9.	БУРУУ АЖИЛЛАГАА СААД БЭРХШЭЭЛ
10.	ЗАСВАР ҮЙЛЧИЛГЭЭ ХИЙХ ЗААВАР
11.	АШИГЛАЛТААС ХАСАХ

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-09
	Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмж (Hydrogenation reactor)	Нийт хуудасны тоо: 7 Дугаар: 2

1. ХАМРАХ ХҮРЭЭ

Энэхүү төхөөрөмж нь газрын тосны нэрлэгийн хөнгөн ба дунд фракцийн гетеро-атомт нэгдлүүдийг зайлуулах, ханаагүй нэгдлүүдийг ханасан нэгдлүүдэд хувиргах судалгаанд ашиглагдана.

2. ЗАРЧИМ

Түүхий эдийг устөрөгчийн даралт дор, өндөр температурт, катализаторын тусламжтайгаар тасралтгүйгээр устөрөгчжүүлэх процесс явагдана.

3. ТЕХНИКИЙН ТОДОРХОЙЛОЛТ

Тоног төхөөрөмжийн нэр	Каталитик устөрөгчжүүлэлтийн реактор
Загвар	Шинээр зохион бүтээсэн
Үйлдвэрлэгч	Монгол улс
Ашиглалтад оруулсан огноо	2022 он
Байршил	3-305
Ажиллах температур	20 – 450 °С
Ажиллах даралт	0.1-10мПа
Тэжээл өгөх хурд	0.1-60 гр/цаг
Устөрөгч өгөх хурд	0.1-10мл/мин.
Хэрэглэх хүчдэл	220V 50Hz

4. БАГАЖНЫ БҮТЭЦ ЗОХИОН БАЙГУУЛАЛТ

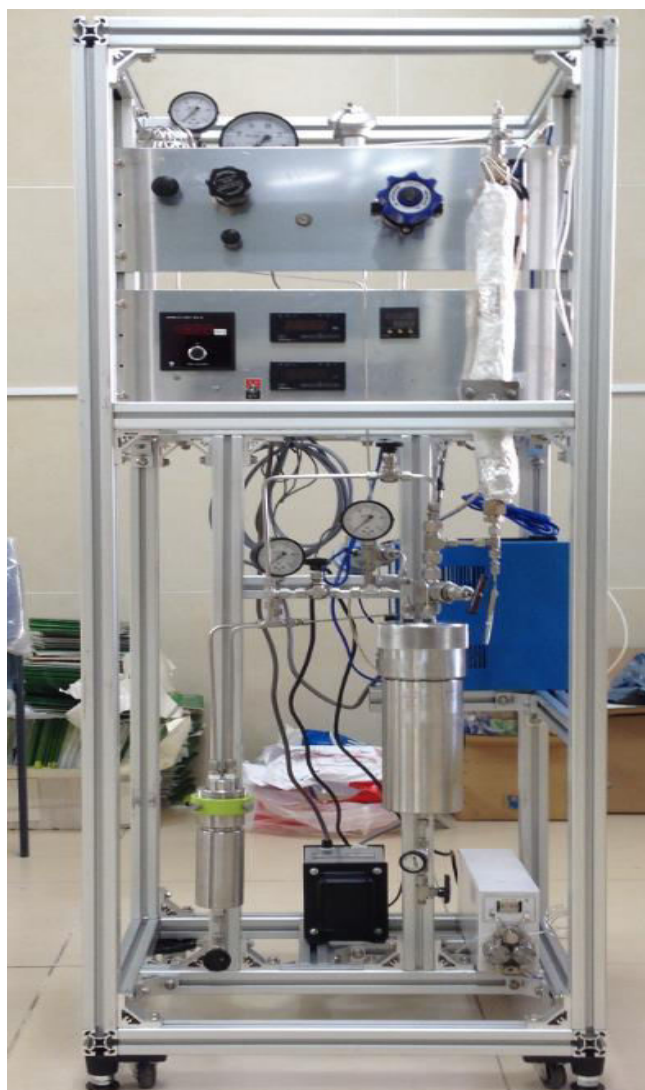
Төхөөрөмж нь дараах үндсэн эд ангиудаас бүрдэж байна. Үүнд:

1. Хөдөлгөөнгүй давхаргат реактор, дээд температур 450°C, дээд даралт 10мПа
2. Реакторын гадаргуун туузан халаагуур
3. Реакторын дотоод температурыг хэмжигч термопар
4. Реакторын ханын температурыг хэмжигч термопар
5. Реакторын дотоод температурыг тохируулагч
6. Реакторын ханын температурыг хэмжигч
7. Бүтээгдэхүүний анхдагч тосгуур 1.5л
8. Бүтээгдэхүүний хоёрдогч тосгуур 0.2л
9. Реакторын оролтын даралт заагч манометр

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-09
	Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмж (Hydrogenation reactor)	Нийт хуудасны тоо: 7 Дугаар: 3

10. Реакторын гаралтын даралт заагч манометр
11. Реакторын даралтыг тэнцвэржүүлэх хаалт
12. Буцах даралтын хавхлаг
13. Устөрөгч хий оруулах хавхлаг
14. Устөрөгчийн урсгал тохируулагч
15. Устөрөгчийн урсгал хэмжигч
16. Гаралтын хийн урсгал хэмжигч
17. Устөрөгчийн оролтын даралт заагч манометр
18. Аюулгүйн даралт бууруулагч
19. Цахилгааны унтраалга
20. Өндөр даралтын тэжээлийн насос, хүчин чадал 0.1-10 мл/мин.

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-09
	Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмж (Hydrogenation reactor)	Нийт хуудасны тоо: 7 Дугаар: 4



Зураг 1 Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмж

5. НЭР ТОМЪЁО, ТОДОРХОЙЛОЛТ

1. Газрын тос
2. Нэрлэгийн фракц
3. Устөрөгчийн хий
4. Даралт өсгөх/буулгах
5. Температурын программ
6. Түүхий эд өгөх хурд

Хянасан: Ж.Нарангэрэл

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-09
	Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмж (Hydrogenation reactor)	Нийт хуудасны тоо: 7 Дугаар: 5

7. Бүтээгдэхүүн авах

8. Урсгалын хурд

6. АЮУЛГҮЙ АЖИЛЛАГААНЫ ЗААВАР

- Багажийг ажиллуулахаас өмнө энэхүү заавартай танилцаж судалсан байна.
- Ашиглахаас багажийн бүрэн байдал, холболт, цэвэр байдал зэргийг шалгана
- Багажийн болон бусад холбогдох төхөөрөмжүүд дээр аливаа зүйл байрлуулж болохгүй
- Багажийг нарны шууд тусгал, өрөөний халаалтын системээс зайтай байрлуулсан байна.

7. АЖИЛЛУУЛАХ НӨХЦӨЛ

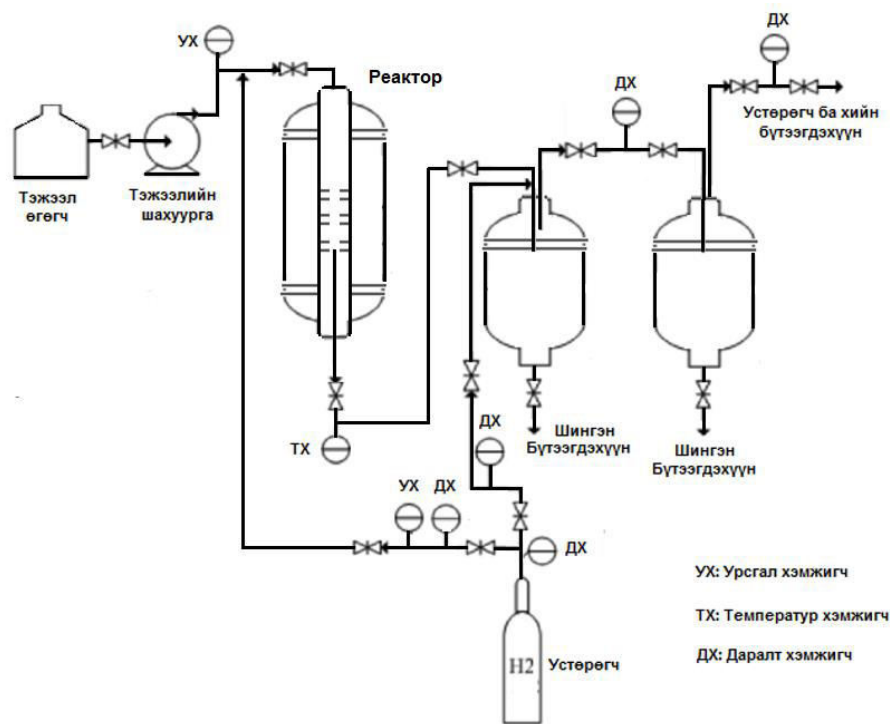
- Багажны техник ашиглалтын паспортыг байнга шалгаж төлөвлөгдсөн үйлчилгээг цаг хугацаанд нь байнга хийж байх
- Багажны ашиглалт болон хадгалалтын үеийн температур нь 10-ээс 40⁰С, харьцангуй чийгшил нь 30-70% байна.
- Энэ багажийг хэт өндөр температур, чийгшил доргион чичиргээнтэй, салхитай газар байрлуулахгүй байх.

8. АЖИЛЛУУЛАХ ДАРААЛАЛ

1. Реакторыг катализатораар дүүргэх
2. Реакторыг төхөөрөмжид холбох
3. Төхөөрөмжийн битүүмжлэлийг шалгах
4. Төхөөрөмжид устөрөгч нэвтрүүлэн даралт ба урсгалын хурдыг нь тогтворжуулах
5. Катализаторыг хүхэржүүлэх зориулалттай урьдчилсан тэжээл реакторт насосаар шахах
6. Реакторын халаалтыг катализатор хүхэржүүлэх программын дагуу гүйцэтгэх
7. Устөрөгчжүүлэх горимын дагуу реакторт үндсэн тэжээл шахан гидроболовсруулалтыг явуулах
8. Бүтээгдэхүүн хоорондын дээж авах /туршилтын дээж болон нөхцлүүд солигдох бүрд/
9. Бүтээгдэхүүний дээж авах /туршилтын дээж болон нөхцлүүд солигдох бүрд/

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-09
	Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмж (Hydrogenation reactor)	Нийт хуудасны тоо: 7 Дугаар: 6

10. Бүтээгдэхүүний дээжийг азот хийгээр үлээлгэн хийн хольцуудыг зайлуулах
11. Туршилтыг дуусган реакторын температурыг бууруулах
12. Устөрөгчийн оролтыг хаах
13. Төхөөрөмжийн дотоод даралтыг бууруулах
14. Цахилгаан удирдлагын төхөөрөмжүүдийг унтраах



Зураг 2 Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмжийн схем

9. БУРУУ АЖИЛЛАГАА СААД БЭРХШЭЭЛ

Багажийн үйл ажиллагаатай холбоотой гарч болох ямар нэгэн алдаа гарвал доорхи байдлаар шийдвэрлэж болно.

ХХТХ Багажит шинжилгээний лаборатори	Тоног төхөөрөмжийн стандарт ажлын заавар	Баримт 09- ТТСА3-09
	Устөрөгчжүүлэх төхөөрөмж (Hydrogenation reactor)	Нийт хуудасны тоо: 7 Дугаар: 7

Алдаа илрэх байдал ба засварлах арга:

Шалтгаан	Шийдвэрлэх арга
Цахилгааны гэмтэл гарсан тохиолдолд	Цахилгааны инженерт хандах
Даралт ихсэх тохиолдолд	Устөрөгчийн тэжээлийг хааж төхөөрөмж дэх бөглөрөлийг илрүүлэх
Даралт буух тохиолдолд	Устөрөгчийн тэжээлийг хааж төхөөрөмж дэх хийн алдагдлыг илрүүлэх
Бусад гэмтэл гарсан тохиолдолд	Цахилгааны инженерт хандах

10. ЗАСВАР ҮЙЛЧИЛГЭЭ ХИЙХ ЗААВАР

Багажний хэвийн ажиллагаа алдагдсан тохиолдол болон түүний байнгын засвар үйлчилгээг цахилгааны инженер хариуцан гүйцэтгэнэ.

11. АШИГЛАЛТААС ХАСАХ

Техникч болон зөвшөөрөгдсөн эрх бүхий байгууллагаас гаргасан цаашид ашиглах боломжгүйг тогтоосон мэдэгдлийн дагуу ашиглалтаас түр эсвэл бүрэн хугацаагаар хасна. Энэ тохиолдолд техник ашиглалтын паспортанд тодорхой тэмдэглэх хэрэгтэй.
