

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ
ՀԻՄՆԱԴՐԱՄ

ՀԱԿՈՒՅԱՆ ԺԻՐԱՅՐ ՍԱՐԳՍԻ

ԳՈՐԾ ԱԾԽԻՑ ՀԵՂՈՒԿ ՎԱՌԵԼ ԱՆՅՈՒԹԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ
ՄՇԱԿՈՒՄԸ

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅՈՒՆ

Ե. 17.04 - «Օրգանական նյութերի սինթեզի և վերամշակման
տեխնոլոգիա»

մասնագիտությունը ամբողջաբար տեխնիկական գիտություններին ներդրում է կատարում
գիտական աստիճանի համար

Գիտական ղեկավար՝

ք.գ.դ. պրոֆեսոր

Գ.Յ. Թորոսյան

ԵՐԵՎԱՆ 2017

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ԱԾԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ5

1	ՅԵՂՈՒԿ ՎԱՌԵԼ ԱՆՅՈՒԹԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ	
	ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԿՆԱՐԿ ԵՎ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ	10
	Ներածնություն	10
	1.1 Սինթետիկ հեղուկ վառելանյութ: Ածխից հեղուկ	
	վառելանյութի ստացման հնարավորությունները	16
	1.2 Պիրոլիզ	24
	1.2.1 Պինդ ծանր ածխաջրածնային հումքի հիդրոգենիզացիա	
	(ՊՃԱՅՅ)	28
	1.2.2 Յեղուկ վառելանյութի ստացման կատալիտիկ	
	պիրոլիզի տեխնոլոգիա	31
	1.2.3 Պիրոլիզի գործընթացի կատալիզատորներ	35
	1.2.4 Անվադողերի պիրոլիզից ստացված օրգանական	
	մնացորդների օգտագործումը	39
	1.2.5 Բուսական ծագման թափոնների օգտագործումը	42
	1.3 Ածխից հեղուկ վառելանյութի արդյունաբերական	
	վերամշակումը	44
	1.4 Այրվող հանածոների պաշարները ՅՅ-ում և ԼՂՅ-ում	50
	1.5 Յետնություններ	52
2	ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	53
	2.1 Ելանյութերն ու ռեագենտները	53
	2.2 Գորշ ածխի պիրոլիզի սարքավորումներն ու	
	իրականացման մեթոդները	58
	2.3 Ստացված հեղուկ խառնուրդի բաղադրության որոշումը ..	61
3	ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐՆ ՈՒ ԴՐԱՆՑ ՔՆՆԱՐԿՈՒՄԸ	66
	3.1 Ընկույզի միջնապատի և կեղևի կատալիտիկ պիրոլիզ	67
	3.2 Գորշ ածխի և մազուկի համատեղ պիրոլիզ	71
	3.3 Գորշ ածխի պիրոլիզ առանց կատալիզատորի	73
	3.3.1 Գորշ ածխի պիրոլիզ	75
	3.3.2 Գորշ ածխի և գյուղատնտեսական արտադրանքի	
	վերամշակման թափոնների համատեղ պիրոլիզ	77
	3.4 Գորշ ածխի կատալիտիկ պիրոլիզ	81
	3.4.1 Գորշ ածխի կատալիտիկ պիրոլիզ՝ բնական	
	կլինոպտիլոլիտի և բնական մորդենիտի ներկայությամբ ...	81
	3.4.2 Գորշ ածխի և գյուղատնտեսական արտադրանքի	
	վերամշակման թափոնների համատեղ կատալիտիկ պիրոլիզ՝	

բնական կլիմայի և բնական մորդենիտի ներկայ ռեժիմը	89
3.4.3 Յուրաքանչյուր ռեժիմ	92
3.5 Գորշ աճի և մազուրի համատեղ պիրոլիզի որոշ կիսետիկական ուսումնասիրութիւններ	94
3.6. Յուրաքանչյուր ռեժիմ	99
4. ԵՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ	101
ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ	102
ՅԱՎԵԼՎԱԾ	114

ՀԱՊԱՎՈՒՄՆԵՐ

ՄԳԱ	– Մաղավուն գի գորշ ածուխ
ՊԱՅ	– պինդ այրվող հանածոներ
ՍՅՎ	– սինթետիկ հեղուկ վառելանյութ
ԱՕԶ	– ածխի օրգանական զանգված
ՊԾԱՅ	– պինդ և ծանր ածխաջրածնային հումք
ՄԱՆ	– մակերևույթային ակտիվ նյութեր
CTL	– ածխի կոնվերսիա՝ հեղուկ ածխաջրածինների (coal to liquid)
ԲԱՅՔ	– բարձր առդյունավետությամբ հեղուկային քրոմատոգրաֆիա
CL	– կլինոպտիլոլիտ
M	– մորդենիտ

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Թեմայի արդիականությունը: Քանի որ նավթն ու գազը սպառվող և թանկարժեք, իսկ մի շարք երկրների համար իսպառքացակայող բնական ռեսուրսներ են, դրանք չեն կարող դիտարկվել որպես միակ, կամ նույնիսկ հիմնական էներգետիկ պաշար մոտակա հեռանկարում, այն ժամանակ, երբ ածխի պաշարներն ամենամեծն են վառելիքա-էներգետիկ պաշարների ցանկում: Դրա երկրաբանական պաշարները գնահատվում են 9-11 տրլն տ, որը կբավականացնի 3000-3700 տարի օգտագործելու համար՝ արդյունահանման ժամանակակից մասշտաբներով: Այն հայտառվելու թյուն է նաև ածխի հասանելիությունն ու ցածր գինը, ինչի շնորհիվ դրա քիմիական մշակումը դառնում է խոստումնալից այլընտրանք:

Ածխի օգտագործումը լայնորեն կիրառվում է արդյունաբերության տարբեր բնագավառներում: Արդյունահանվող ածխի մեծամասնությունը քարածուխն է: Այն օգտագործվում է էլեկտրաէներգետիկայում: Հարկ է նշել, որ քարածխի արդյունահանումն ավելի թանկարժեք գործընթաց է, քան գորշ ածխի: Գորշ ածուխը համարվում է էժան էներգետիկ պաշար, որը նպատակահարմար չէ օգտագործվել էլեկտրաէներգիաստանալու համար:

Մեծ խոնավություն և համեմատական քիչ կալորիականություն պատճառով ավանդական կաթսաներում գորշ ածխի օգտագործումը որպես վառելանյութ նպատակահարմար չէ: Անհրաժեշտություն է առաջանում նաև կաթսային տնտեսությունների ձևափոխում կողմնակի նյութերի մեծ քանակի առաջացման պատճառով: Բացի այդ, ավելացնելով արդյունահանվող ածխի քանակը, ավելանում է նաև էկոլոգիական ազդեցությունը շրջակա միջավայրի վրա, քանի որ ածխի այրման և մշակման ժամանակ առաջանում են մեծաքանակ վնասակար նյութեր, քան նավթի և գազի դեպքում:

Ածխից ստացած վառելանյութի այրումն էկոլոգիապես ավելի անվնաս է, քան ածխի ուղղակի այրումը: Այդպիսի վառելանյութերին են պատկանում «մաքուր ածուխը», ածխի քիմիական վերամշակումից ստացված սինթետիկ գազային և

հեղուկ վառելի անյուղերը:

Այսպիսով, կարևոր խնդիր է եներգետիկ և քիմիական պրոտեկցիալի կոմպլեքս կիրառումն ածխի օգտագործման ժամանակ:

Քանի որ ածխի այրումը հասցնում է մեծ վնաս շրջակա միջավայրին, հարկավոր է մշակել էկոլոգիապես ավելի անվնաս տեխնոլոգիաներ՝ էկոլոգիապես ավելի անվնաս սինթետիկ վառելի անյուղի ստացման համար: Նմանատիպ սինթետիկ վառելի անյուղի ստացման արդիականությունն աճում է նավթի և բնական գազի պաշարների սպառմանը գուցենթաց: ՀՀ-ում գորշ ածխի առկայությունը նպաստում է գորշ ածխից հեղուկ վառելի անյուղի քիմիական վերամշակմանը, քանի որ, որպես եներգետիկ պրոտեկցիալ, այն պիտանի է օգագործման: Հենց դրանում է կայանում տվյալ աշխատանքի արդիականությունը:

Հետազոտության թեմայի մշակման աստիճանը: Գորշ ածխից հեղուկ վառելի անյուղ ստանալու նպատակով իրականացվել է գորշ ածխի պիրոլիզ: Չնայած իրականացված աշխատանքների բազմազանությանը՝ արդիական է համարվում արդյունավետ կատալիտիկ համակարգերի օգտագործումը, որոնք ապահովում են արգասիքի մեծ ելք, ինչպես նաև տեխնոլոգիայի պարզությունն ու բնապահպանական անվտանգությունը:

Աշխատանքի նպատակը: Աշխատանքի նպատակն է ԼՂՀ Մաղավուզի շրջանի գորշ ածխից (ՄԳԱ) հեղուկ վառելի անյուղի ստացման տեխնոլոգիայի մշակումը՝ ապահովելով արտադրանքի մեծ ելք:

Նպատակին հասնելու համար աշխատանքում լուծվել են հետևյալ **խնդիրները**՝

- առաջարկվել է ՄԳԱ պիրոլիզի գործընթացի տեխնոլոգիական սխեման,
- ուսումնասիրվել է հնարավոր կատալիզատորների ընտրությունն ՄԳԱ պիրոլիզի գործընթացի համար,
- ստացվել են աշխատանքային պայմանները ՄԳԱ պիրոլիզի

համար՝ օգտագործելով տվյալ կատալիզատորները,

- իրականացվել են ստացված խառնուրդների հետազոտություն և անալիզ,
- իրականացվել են ՄԳԱ և մազուլի համատեղ պիրոլիզի որոշ կինետիկական ուսումնասիրություններ,
- որոշվել է ջերմաստիճանի, պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչի, հնարավոր կատալիզատորի ազդեցությունը գործընթացի ելքի ու բաղադրության վրա:

Աշխատանքի գիտական նորույթը: Հետազոտական աշխատանքում առաջին անգամ՝

- մշակվել է Մադավուզի շրջանի գորշ ածխից հեղուկ վառելանյութի ստացման մեթոդ մթնոլորտային ճնշման տակ, որպես գործընթացի հնարավոր կատալիզատորներ օգտագործելով տեղական բնական ցեոլիտներ,
- որպես պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչ ՄԳԱ պիրոլիզի գործընթացի համար օգտագործվել են անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաներ, ինչպես նաև գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոններ (մրգային կորիզներ, ընդեղենի կեղևներ),
- որոշվել են ՄԳԱ պիրոլիզի արդյունավետ պայմանները և սահմանվել են տեխնիկական գործոններ, որոնք ազդում են գործընթացի ելքի վրա:

Աշխատանքի կիրառական նշանակությունը: Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանի Քիմիա-, կենսա- և բնապահպանական տեխնոլոգիաներ ամբիոնի և արորատորիայում մշակվել և նախապատրաստվել է աշխատանքի ածխաջրածնային մնացորդների պիրոլիզի պիլոտային սարքավորումը: Սարքավորման փորձարկումը բարեհաջող իրականացվել է «Նազարյան և ընկերներ» ՍՊԸ-ում: Ստացված տվյալները կարող են հիմք հանդիսանալ սինթետիկ հեղուկ վառելանյութի արտադրության նախագծման համար:

Պաշտպանությունը ներկայացվող հիմնական դրույթները:

- ՄԳԱ պիրոլիզի արդյունքները, ինչպես առանց կատալիզատոր,

այնպես էլ կատալիզատորների՝ տեղական ծագման ցենոլիտների՝ բնական կլինոպտիլոլիտի և մորդենիտի ներկայությունը,

- ՄԳԱ կատալիտիկ պիրոլիզի իրականացման արդյունավետ պայմանները,
- ՄԳԱ և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների համատեղ պիրոլիզի արդյունքները կատալիզատորի ներկայությամբ,
- ՄԳԱ և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների կատալիտիկ պիրոլիզի իրականացման արդյունավետ պայմանները,
- ՄԳԱ կատալիտիկ պիրոլիզի գործընթացի վրա ադդոնդ պայմանների որոշման արդյունքները,
- ՄԳԱ կատալիտիկ պիրոլիզի արդյունքում ստացված հեղուկ խառնուրդի հետազոտության արդյունքները,
- ՄԳԱ պիրոլիզի տեխնոլոգիական սխեման,
- ՄԳԱ և մազութի համատեղ պիրոլիզի որոշ կինետիկական ուսումնասիրություններ:

Յետազոտության մեթոդաբանությունն ու մեթոդները:

Աշխատանքում իրականացված է գիտատեխնիկական և հատուկ գրականության մեջ ներկայացված տվյալների վերլուծական ընդհանրացում: Իրականացված են լաբորատոր հետազոտություններ, փորձարկումներ և ստացված փորձնական տվյալների մշակում:

Յեղիակի կոնկրետ մասնաբաժինը ստացված արդյունքներում կայանում է փորձերի անմիջական կատարման, ստացված արդյունքների մշակման, անալիզի, վերամշակման և ընդհանրացման, ինչպես նաև փորձարարական սխեմայի կազմանը մասնակցելու մեջ:

Աշխատանքի արդյունքների վավերացում: Ատենախոսական աշխատանքի հիմնական արդյունքները գեկուցվել և քննարկվել են «Биотехнологии, настоящее и перспективы» միջազգային գիտաժողովին (Ռուսիա, 2015 թ.), վեցերորդ միջազգային գիտաժողովին «Химическая термодинамика и кинетика» (ք. Տվեր, 2016 թ.), հինգերորդ միջազգային գիտաժողովին

«Химическая термодинамика и кинетика» (Վելիկի Նովգորոդ, 2015 թ.), կիրառական գիտությունների միջազգային գիտաժողովին (Ռուսիա, 2015 թ.), Հայ-ռուսական համալսարանի (ՀՌՀ) ուսանողական տարեկան գիտաժողովին (Երևան, 2015 թ.), Վ. Սարգսյանի անվան ռազմական ինստիտուտի ամենամյա գիտաժողովին (Երևան, 2014 թ.), Վ. Սարգսյանի անվան ռազմական ինստիտուտի տասներեքերորդ կոնրսանտական գիտաժողովին (Երևան, 2015 թ.), ՀԱՊՀ տարեկան գիտաժողովին (Երևան, 2015 թ.), ՀՌՀ տասնմեկերորդ տարեկան գիտաժողովին «Армения-25» (Երևան, 2016 թ.), միջազգային գիտաժողովին «Перспективы и стратегическая необходимость переработки углеводородных и сельскохозяйственных отходов в Республике Армения с целью получения органических и нефтяных продуктов» (Երևան, 2016 թ.), Ճգնաժամային կառավարման և տեխնոլոգիայի ակադեմիայի միջազգային գիտաժողովին (Երևան, 2017 թ.), ՀՌՀ 20 ամյակին նվիրված ուսանողական տարեկան գիտաժողովին (Երևան, 2017 թ.):

Հեղինակի հրատարակած աշխատություններ: 11 տպագիր աշխատանքներ, այդ թվում 6 հոդված, 5 թեզիս, 4 արտոնագրի տպագրման համար դրական որոշում (AM20160012, AM20160013, AM20160118, AM20160119):

Ատենախոսություն ծավալն ու կառուցվածքը: Ատենախոսությունը ներկայացված է 119 էջի վրա, պարունակում է հղումներ, նշանակումներ, կազմված է աշխատանքի ընդհանուր բնութագրից, գրական ակնարկից, փորձնական մասից, ստացված արդյունքների քննարկումից, եղրակացություններից, հավելվածից և օգտված գրականության ցանկից, որը պարունակում է 154 անուն գրականություն, պարունակում է 23 աղյուսակ և 21 նկար:

1 ՅԵՂՈՒԿ ՎԱՌԷԼ ԱՆՅՈՒԹ ՍՏԱՑՄԱՆ ԿԵՐԱԲԵՐՅԱԼ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԿՆԱՐԿ ԵՎ ԿԵՐԼ ՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆ

Ներածություն

Ներկայումս վառելիքի պաշարներ ունենալը կարևոր խնդիր է, քանի որ այն երկրի վրահանդիսանում է էներգիայի հիմնական աղբյուր:

Օգտակար հանածոների հատուկ խմբեր ձևավորում են վառելիքի տարբեր տեսակներ, քանի որ ունեն հնարավորություն կուտակել արևի էներգիան և անջատել այն այրվելիս: Այնպիսի բնական հանածոներ, ինչպիսիք են տորֆը, ածուխը, նավթը, ինչպես նաև այրվող թերթաքարերն ու գազը պարունակում են ածխածին (C), որի այրումն ուղեկցվում է ջերմության անջատմամբ: Այրվող նյութերի, այդ թվում այրվող հանածոների ջերմատվության հատկությունը բնութագրվում է կալորիաների քանակով, որոնք անջատվում են 1 կգ վառելանյութի այրումից: Այդ ցուցանիշները տատանվում են հետևյալ տիրույթներում՝ (կկալ). տորֆ (500 – 2000), այրվող թերթաքարեր (1500 – 3000), գորշ ածուխ (2000 – 6000), քարածուխ (7000 – 9000); անտրացիտ (8000 – 8600), նավթ (10000 – 15000):

Այրվող հանածոները օգտագործվում են ինչպես որպես վառելանյութ, այնպես էլ ամենատարբեր արդյունաբերական արտադրության մեջ: Այնպիսի հանածոներ, ինչպիսիք են ածուխը, այրվող թերթաքարերը, նավթը և գազը օգտագործվում են հիմնական օրգանական սինթեզի, քիմիական ռեակտիվների, կենցաղային ապրանքների, պլաստմասսայի, սինթետիկ միացությունների, տեխնիկական յուղերի, ՄԱՆ-երի, դեղամիջոցների, պայթուցիկ նյութերի և այլնի արտադրության մեջ:

Տորֆը առաջանում է բուսական զանգվածի կուտակումից, որը ժամանակի ընթացքում նստվածք է տալիս ճահճացած ջրամբարների հատակին: Այն կազմված է մասամբ քայքայված ծառերից, թփերից, եղեգից, խոտերից և մամուռներից, դրանց ամբողջական քայքայման պրոդուկտներից կամ էլ հումուսից, ինչպես նաև կավից և տիղմից: Չմշակված տորֆը պարունակում է մեծ քանակությամբ ջուր /80-90%/, որի պատճառով այն դասվում

Է ցածրորակ այրվող հանածոների շարքին: Այսօր տորֆը հիմնականում օգագործվում է գյուղատնտեսության մեջ որպես պարարտանյութ:

Ածուխը և եռնային ծագման մուգ գույնի հանածո է, որը պարունակում է մեծ քանակությամբ այրվող նյութ: Վերջինս առաջանում է նստվածքային շերտերում՝ տարբեր բույսերի կուտակման արդյունքում: Ֆոտոսինթեզի ընթացքում բույսերը ոչ միայն կուտակում են իրենց հյուսվածքներում ածխածին, ջրածին և թթվածին, այլ նաև քիմիական կապերի էներգիայի են վերածում արևային էներգիան: Այդ պատճառով քարածուխը անվանում են նաև արևային քար: Քարածխի շերտերն առաջացել են երկու տեսակի բույսերի կուտակումից: Առաջին տեսակին են պատկանում ջրիմուռները, որոնց քայքայման արդյունքում ջրամբարների հատակին կուտակվել են սապրոպելներ: Երկրորդ տեսակին են պատկանում այն բույսերը, որոնք մասնակցում են նաև տորֆի առաջացմանը՝ ծառերի, թփերի, խոտաբույսերի և մամուռների մնացորդներ: Սակայն, այս դեպքում դրանք վերափոխված են հումուսի: Այսպիսով, կախված էլ անյութի կազմից, առանձնացնում են սապրոպելային և հումուսային ածուխներ:

Հումուսը կամ սապրոպելը նստվածք են տալիս և կուտակվում ջրամբարների հատակին, որտեղ դրանք՝ վերջնական քայքայումից բաժանում է ջրի շերտը, որը խոչընդոտում է վերջինների փոխազդեցությանը թթվածնի հետ: Ժամանակի ընթացքում այդ կիսաքայքայված բուսական զանգվածը պատվում է տիղմով, որի վրայից էլ կուտակվում է կավի, ավազի և այլ նստվածքների շերտ: Այդպիսով բուսական զանգվածը խտանում է, ջրազրկվում է և պնդանում՝ աստիճանաբար վերածվելով հանածո ածխի: Կախված նստվածքների շերտից, ինչպես նաև գետնի խորքային մակարդակից՝ ածխի ձևավորման զանգվածները տարբեր են: Սկզբնական շրջանում տորֆային զանգվածը վերածվում է *գորշ ածխի*՝ փխրուն կառուցվածքով և համեմատաբար փափուկ: Այնուհետև, գորշ ածուխը վերածվում է սև գույնի *քարածխի*, իսկ դրանից էլ առաջանում է փայլուն, ամուր կամ փափուկ

անտրացիտը:

Կախված ածխի ձևափոխության աստիճանից և դրանում ածխածնի պարունակությանից՝ տարբերում են ածխի չորս տեսակ՝

- գորշ ածուխ (լիգնիտ),
- քարածուխ,
- անտրացիտ,
- գրաֆիտ:

Արևմտյան երկրներում կիրառվում է այլ դասակարգում՝ Լիգնիտ, սուբբիտումինոզային ածուխ, բիտումինոզային ածուխ, անտրացիտ և գրաֆիտ, համապատասխանաբար:

Գորշ ածուխը՝ գորշ երանգով, թույլ փայլով, փոքր կարծրությամբ ինչպես պինդ, այնպես էլ փխրուն զանգվածի տեսքով ածուխ է: Գորշ ածխի գնդի ճեղքվածքում հաճախ կարելի է անգեն աչքով տեսնել բուսական մնացորդներ:

Քարածուխը՝ սև, երբեմն գորշ գույնի ածուխ է, որը կարող է ճարպային փայլ ունենալ: Ածխի այս տեսակը հետքեր է թողնում ձեռքերի վրա: Մանրադիտակային ուսումնասիրության արդյունքում կարելի է համոզվել, որ այս տեսակը նույնպես առաջացել է բույսերից:

Տեխնիկական տեսանկյունից քարածուխը բաժանում են հետևյալ տեսակների.

- կոքսային ածուխ,
- թույլ կոքսային ածուխ,
- մանրեցված ածուխ (փոշեանման ածուխ):

Անտրացիտները՝ խիտ, մոխրագույն կամ սև մետաղային երանգ և մետաղային փայլ ունեցող զանգվածներ են: Ձեռքերի վրա հետք չեն թողնում: Կարծրությամբ զգալիորեն գերազանցում են քարածխին:

Գրաֆիտը մետաղական փայլ և մոխրագույն երանգ ունի: Այն կայուն է քիմիական և ֆիզիկական ազդեցությունների հանդեպ, բավական ամուր է, և՛լավ էլեկտրահաղորդիչ է, ցածր կարծրություն ունի, հարաբերականորեն փափուկ է, բարձր ջերմաստիճանի ազդեցությունից կարծրանում է: Լավ

չերմահաղորդականության հատկության շնորհիվ այն օգտագործում են էլեկտրատեխնիկայի արտադրության մեջ:

Հանածո ածուխն իրենից ներկայացնում է բնական պոլիմեր, որի բաղադրությունն ու կառուցվածքը փոխվում է ժամանակի ընթացքում [1]: Գորշ ածուխը - հանածո հումուսային ածուխ է, ածխայնության ամենացածր մակարդակի վրա գտնվող: Այն՝ տորֆից քարածուխ վերածման միջանկյալ ձև է, որը առաջանում է բարձակարգ բույսերի քայքայումից [2]:

Գորշ ածուխը տեղային նշանակության էներգետիկ վառելանյութ է: Դրատեղափոխումը մեծ հեռավորությունների դեպքում նպատակահարմար չէ բարձր խոնավության (մինչև 60%) և չոր գանգվածի մոխրայնության (մինչև 35%) պատճառով: Գորշ ածխի ցածր կալորիականության պատճառով (2000-6000 կկալ/կգ) էլեկտրատեներգիայի ստացման համար այն չի կիրառվում էլեկտրակայաններում: Մինչդեռ գորշ ածխի կիրառումը սինթետիկ վառելանյութ ստանալու նպատակով բավականին հեռանկարային է:

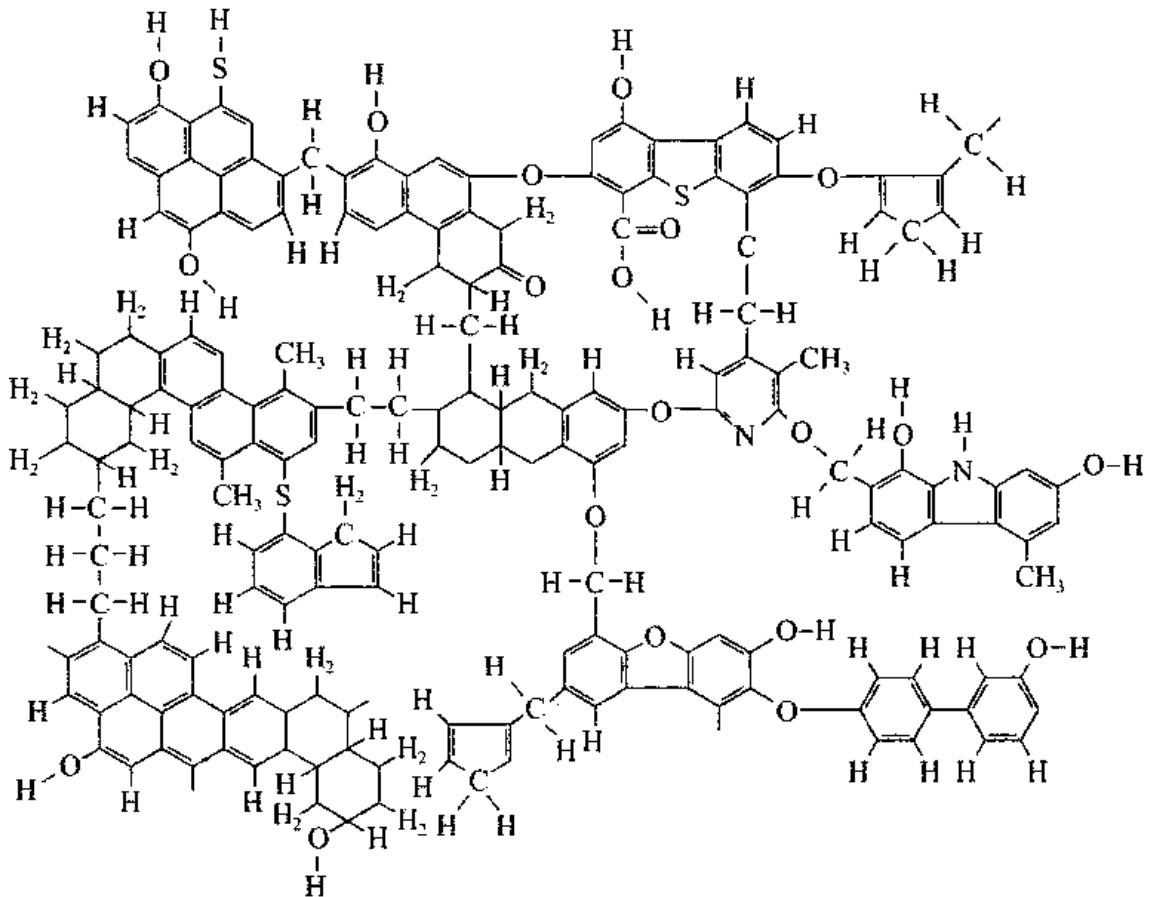
Ածխի բարձրամոլեկուլային կառուցվածքի մեջ են մտնում արոմատիկ, հիդրոարոմատիկ, հետերոցիկլիկ և ալիֆատիկ հատվածներ, բազմաթիվ ֆունկցիոնալ խմբեր: Կառուցվածքային հատվածներն իրար միանում են ածխածին-ածխածին, ածխածին-թթվածին, ածխածին-ազոտ, ածխածին-ծծումբ կովալենտ կապերով: Երիտասարդ գորշ ածուխը պարունակում է մեծ քանակությամբ հետերոատոմներ (մասնավորապես՝ թթվածին), մինչդեռ քարածխի կառուցվածքում գերակշռում են կոնդենսացված պոլիարոմատիկ հատվածները:

Նկ. 1.1 պատկերված է ածխի հնարավոր կառուցվածքը [3]:

Ածխի կառուցվածքում ֆունկցիոնալ խմբերից գերակշռում են թթվածին պարունակող խմբերը, որոնք մտնում են ֆենոլների, կարբոնաթթուների, սպիրտների, եթերների, կարբոնիլային միացությունների կազմի մեջ: Օրգանական գանգվածից բացի, հանածո ածխի կազմի մեջ մտնում է նաև հանքային բաղադրիչ՝ սիլիցիում, ալյումինիում, կալցիում, երկաթ և այլն: Ընդհանուր առմամբ, ածխի կազմը ավելի բարդ է

քան նավթինը և կարող է տատանվել անգամ մեկ հանքավայրի շրջանակներում:

Ածխի օգտագործումը որպես էներգիայի աղբյուր, ի տարբերություն նավթի և բնական գազի պաշարների, ունի մի շարք առավելություններ՝ մատչելի է, հուսալի և պաշարները հավասարաչափ են բաշխված երկրագնդի վրա: Բացի այդ, նորագույն տեխնոլոգիաների կիրառմամբ կարելի է հասնել ածխի մաքրության բավարար մակարդակի:



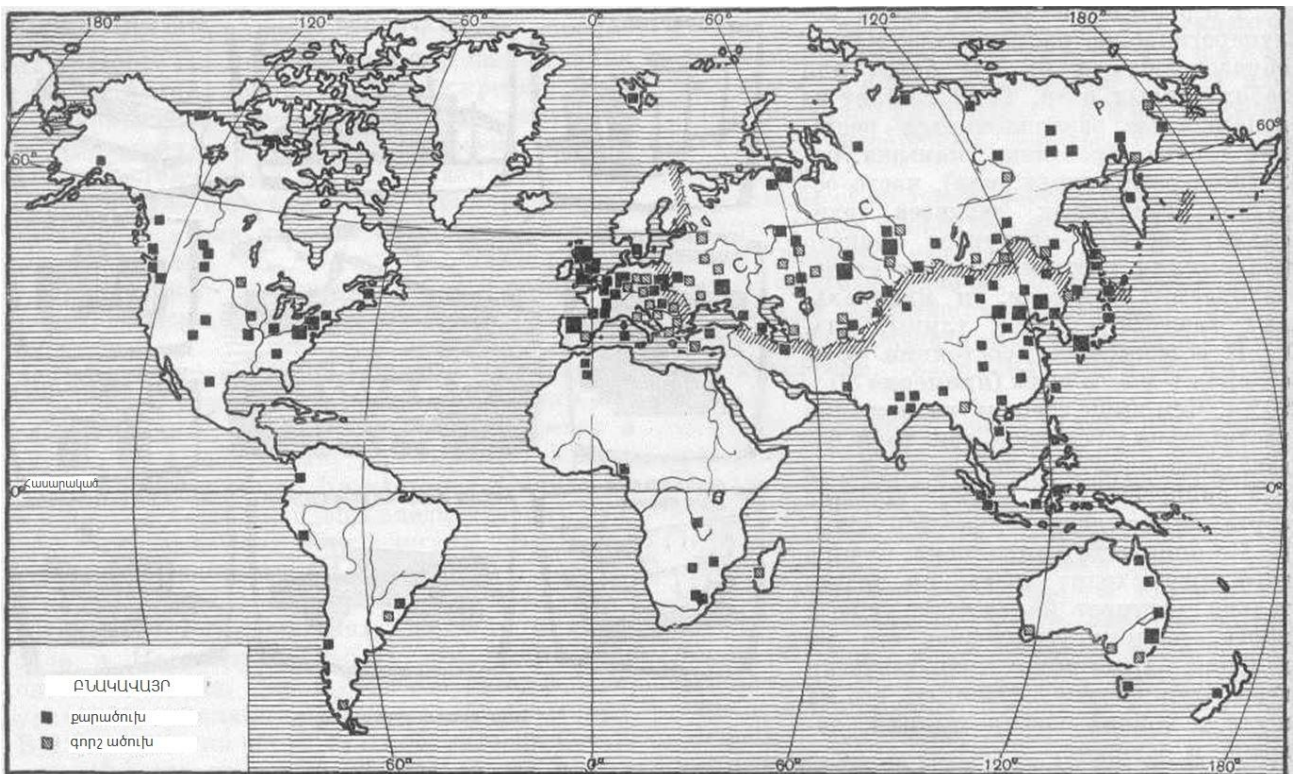
Նկ. 1.1 Ածխի կառուցվածքի ենթադրյալ հատված

Նկ. 1.2 պատկերված է ածխի հիմնական հանքավայրերի բաշխվածությունը երկրագնդի վրա:

Այրվող թերթաքարերը առաջանում են հիմնականում սաարոպելներից: Դրանք ներկայացնում են իրենցից բարակ կավային շերտ, որի սև գույնը պայմանավորված է դրանում առկա այրվող օրգանական միացությունով: Այրվող թերթաքարերը օգտագործում են ոչ միայն վառելիք ստանալու համար, այլ նաև որպես հանքային յուղերի, այրվող գազի, ամոնիակի աղբյուր:

Նավթն ու բնական գազը ընդերքում կարող են հանդիպել թե միասին, թե առանձին: Նավթը՝ բնական այրվող յուղային հեղուկ է, որը կազմված է հեղուկ և գազային ածխաջրածինների խառնուրդից: Նավթի կարծրացման արդյունքում առաջանում են ասֆալտ և օգոկերիտ: Բնական գազը իրենից ներկայացնում է գազային ածխաջրածինների (մեթան, էթան, պրոպան) խառնուրդ:

Օգտակար հանածոների այս տեսակի առավել ություններից մեկն այն է, որ դրանք կարելի է հեշտությամբ տեղափոխել մեծ հեռավորությունների վրա: Խողովակներով նավթն ու գազը կարող են տեղափոխվել հազարավոր կմ հեռավորության վրա գտնվող գործարաններ և էլեկտրակայաններ, որտեղ դրանք կօգտագործվեն, որպես վառելանյութ, բենզինի, կերոսինի և յուղերի արտադրության համար հումք, ինչպես նաև կկիրառվեն քիմիական արդյունաբերության մեջ:



Նկ. 1.2 Ածխի հիմնական հանքավայրերի բաշխվածությունը երկրագնդի վրա

Այսօր, նավթը հանդիսանում է օրգանական հումքի հիմնական աղբյուր: Սակայն նավթի համաշխարհային պաշարները սահմանափակ են, դրա արդյունահանման արժեքը

գնալ ով բարձրանում է, որը նպաստում է նոր, այլ ընտրանքային հումքի վերամշակման տեխնոլոգիաների ստեղծմանը: Քարածուխն ու գորշ ածուխը դիտարկվում են որպես շարժիչային վառելիքի հիմնական այլ ընտրանքային հումք, քանի որ դրանց համաշխարհային պաշարները զգալիորեն ավելի շատ են, քան նավթի և բնական գազի պաշարները [4]:

1.1 Սինթետիկ հեղուկ վառելանյութ: Ածխից հեղուկ վառելանյութի ստացման հնարավոր ուղիները

Սինթետիկ հեղուկ վառելանյութերը (ՍՅՎ) – ածխաջրածինների բարդ խառնուրդներ են, որոնք ստացվում են ոչ նավթային ծագում ունեցող հումքից:

Պինդ այրվող հանածոները առանձին վերցրած չեն կարող դիտարկվել որպես սինթետիկ հեղուկ վառելանյութի ստացման համար հումք: Դա պայմանավորված է նրանով, որ դրանք պարունակում են մեծ քանակությամբ հետերոատոմային բաղադրիչներ, ինչը չի թույլատրվում ժամանակակից բնապահպանական չափորոշիչներով: Բացի այդ, հեղուկ արգասիքի ելքը այս դեպքում բավականին ցածր է: Այսպիսով, հեռանկարային ուղու թյուր ուղու ներքին է ածխի համատեղ վերամշակումը ջրածին պարունակող այլ նյութերի հետ [5]:

Ածխից ՍՅՎ ստանալու համար անհրաժեշտ է նվազեցնել մոխրայնությունը և փոքրացնել մոլեկուլային զանգվածը, ինչը ստացվում է պինդ օրգանական միացություններից՝ հեղուկի ստացմամբ: Դրա համար անհրաժեշտ է հարստացնել ստացված հեղուկը ջրածնով և հեռացնել թթվածինը, ազոտն ու ծծումբը՝ H_2O , NH_3 և H_2S տեսքով:

Ածուխը պինդ նյութ է, որի մեջ ջրածնի մոլային հարաբերությունը ածխածնին (H/C) հավասար է 0,8: Հում նավթի դեպքում այդ հարաբերությունը հավասար է 1,3 – 1,9, բենզինի և դիզելային վառելիքի դեպքում՝ 2 [6]:

Հաշվի առնելով, որ աշխարհում նավթի և բնական գազի գինը գնալով բարձրանում է՝ բազմաթիվ զարգացած երկրներում մշակվում են ածխից էկոլոգիապես անվտանգ

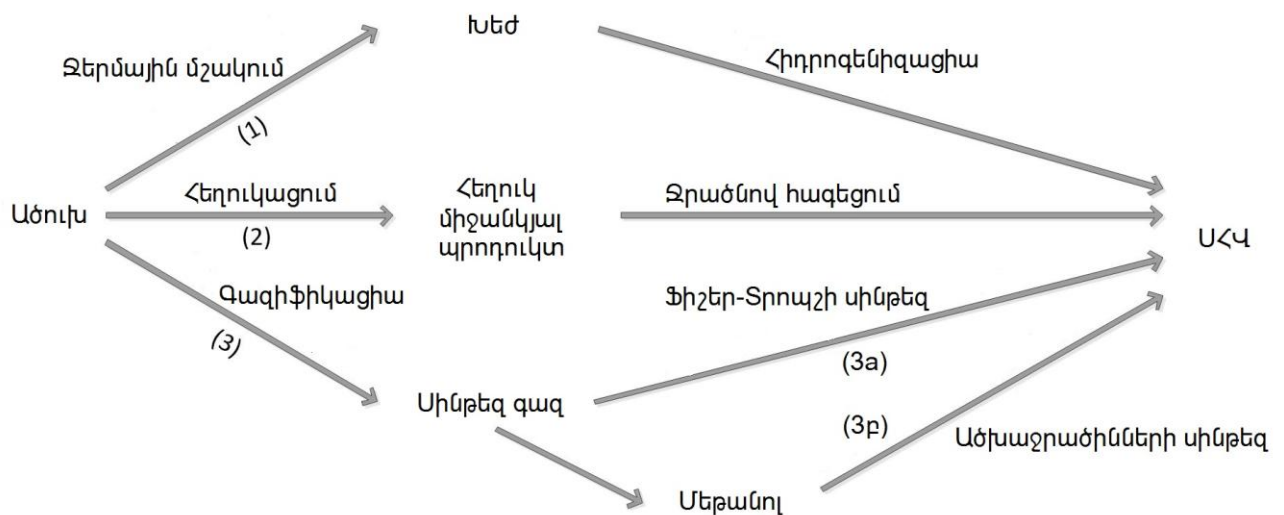
սինթետիկ վառելանյութ ստանալու արդյունաբերական տեխնոլոգիաներ [7]:

ՄՅՎ ստացման ուղիներից մեկն է հումքի անթթվածին մշակումը (կոքսացում, պիրոլիզ): Այդպիսով, պինդ մնացորդից բացի առաջանում է նաև ածխային խեժ (օրգանական միացությունների բարդ հեղուկ խառնուրդ), որը չի պարունակում մոխիր:

ՄՅՎ ստացման մեկ այլ եղանակ է ողջ օրգանական գանգվածի վերածումը հեղուկի կամ գազային նյութի (հիդրոգենացում և գազիֆիկացիա): Ստորև բերված սխեմայում ներկայացված են ՄՅՎ ստացման հնարավոր ուղիները: (Նկ. 1.3):

Ուղի 1 – ը տեխնիկական տեսանկյունից համեմատաբար պարզ է, սակայն հեղուկ արգասիքի (պրոդուկտի) ելքը համեմատաբար քիչ է: Այս ուղին կարող է դիտարկվել, երբ գործընթացի նպատակն է ստանալ պինդ վառելանյութ:

Ուղի 2 և 3 – ը ունիվերսալ, բայց բազմափուլ է և տեխնիկապես բարդ իրականանալի են: Հատկապես ուղի 2 - ի դեպքում, երբ իրականացվում է ածխի հիդրոգենացում բարձր ճնշման տակ (10-70 ՄՊա), ինչը գործընթացը դարձնում է ավելի բարդ և ծախսատար: Սակայն այս դեպքում ստացվում է նպատակային արգասիքի առավելագույն ելք:



Նկ. 1.3 ՄՅՎ ստացման հնարավոր ուղիները

Բոլոր դիտարկված ուղիները արդյունաբերական նպատակներով տարբեր ժամանակահատվածներում կիրառվել են

տարբեր երկրներում:

Ածխի ջերմային վերամշակումը:

Ածխի ջերմային վերամշակումը երկար ժամանակ օգտագործվել է միայն մետալուրգիական կոքսի արտադրության համար: Բարձր ջերմաստիճանի կոքսային խեժը, որը ստացվում էր որպես կողմնակի արգասիք, օգտագործվում էր քիմիական արդյունաբերության մեջ, շինարարության մեջ, և միայն ոչ մեծ փորձնական ծավալներով՝ շարժիչային վառելիք ստանալու համար (Անգլիայում, 40-50-ական թթ.) [8]:

ՍՅՎ-ի արտադրությունը **ուղի 1-ի** (տես նկ. 1.3) օգնությամբ, **կիսակոքսի** կիրառմամբ իրականացվել է Գերմանիայում և ԽՍՀՄ-ում նախապատերազմական ժամանակաշրջանում: 30-ական թվականներին և պատերազմական ժամանակաշրջանում Գերմանիայում ՍՅՎ արտադրությունը սուբսիդավորվում էր բանակի ծախսերը հոգալու համար:

Յետպատերազմական ժամանակաշրջանում վերականգնվեց նավթային հումքի օգտագործումը և բնական գազի արդյունահանումը, իսկ ՍՅՎ ստացման տարբեր եղանակներ շարունակվեցին հետազոտվել միայն փորձնական ծավալներով:

Ածխի ուղղակի հեղուկացում (հիդրոգենիզացիա): 20-րդ դարի 20-30-ական թվականներին Վ. Ն. Իպատյեվի [9], Ֆ. Բերգիուսի [10] հետազոտությունների հիման վրա իրականացվել էին ածխի հիդրոգենացում բազմաթիվ աշխատանքներ Գերմանիայում, ԽՍՀՄ-ում, Մեծ Բրիտանիայում, Ճապոնիայում և այլ երկրներում:

Գերմանիայում ստեղծվեցին 6 գործարաններ՝ 2,5 մլն. տ/տարի ընդհանուր արտադրողականությամբ [11]: Գորշ ածխից բենզին ստանալու առաջին խոշոր սարքավորումը (100 000 տ/տարի բենզին) ստեղծվեց հենց այնտեղ (1927 թվ.): 30-40-ականներին խոշոր սարքավորումներ շահագործվում էին նաև Մեծ Բրիտանիայում, ԽՍՀՄ-ում և Յունաստանի կորեայում:

20-րդ դարի առաջին կեսի կարևորագույն տեխնոլոգիական

ձեռքբերումը, որը կանխորոշեց հիդրոգենիզացիայի արդյունաբերական օգտագործումը, ածխից հեղուկ ածխաջրածինների ստացման գործընթացի բաժանումն էր տարբեր փուլերի: Առաջին փուլում մանրեցված ածխի և յուղի խառնուրդը՝ մատչելի երկաթային կատալիզատորի առկայությամբ վերածվում էր գազային, թեթև և ծանր հեղուկ պրոդուկտի խառնուրդի, որը պարունակում էր նաև պինդ ֆրակցիա (30-70 ՄՊա և 450-480 °C): Պինդ բաղադրիչները (մնացորդային ածուխ, մոխիր և կատալիզատոր) անջատվում էին ցենտրիֆուգման եղանակով, իսկ այն ֆրակցիաները, որոնք եռում էին 325 °C-ից բարձր ջերմաստիճանի պայմաններում, անջատումից հետո վերադարձվում էին ցիկլի մեջ՝ խյուս ստանալու համար [12]:

Սկզբնական փուլի արգասիքը այսպես կոչված լայն ֆրակցիան է՝ 325 °C պայմաններում, որը պարունակում է զգալի քանակությամբ ոչ ածխաջրածնային միացություններ, որոնք հակված են կոնդենսացման ենթարկվելուն: Երկրորդ փուլում այդ ֆրակցիան գտնւմ են՝ հագեցնում են ջրածնով 30 ՄՊա ճնշման տակ, 400-420 °C պայմաններում հատուկ հետերոգեն կատալիզատորների առկայությամբ այնպես, որ թթվածինը, ազոտն ու ծծումբը հեռացվում էին համապատասխանաբար H_2O , NH_3 և H_2S միացությունների տեսքով: Ստացված արգասիքը, որն ամբողջությամբ կազմված էր ածխաջրածիններից, երրորդ փուլում ենթարկվում էր հիդրոկրեկինգի՝ բարձր ճնշման տակ և բենզինի եռման ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճանային պայմաններում:

Երկրորդ համաշխարհային պատերազմից հետո հիդրոգենացումը դարարեց կիրառվել՝ մեծ ծախսերի, ցածր արդյունավետության և միջարքայլ գործոնների հետևանքով [12]:

Նավթի գնի բարձրացման հետևանքով (1973թ.-ից սկսած) ՍՐՎ-ի հանդեպ հետաքրքրությունն աճեց: 80-ական թվականներին դա

հանգեցրեց ածխի հեղուկացման տեխնոլոգիաների կատարելագործման եղանակների մշակմանը: Առյուծակ 1.1-ում ներկայացված է արդյունաբերության մեջ և խոշոր փորձնական սարքավորումների միջարք գործընթացների ամփոփագիր:

Առյուծակ 1.1 Ածխի հիդրոգենիզացիայի արդյունքում ՄՀՎ ստացման գործընթացի ցուցիչներ [13]

Ցուցիչներ	Գործընթաց					
	I.G.Farben- industrie	Solvent Refined Coal	H-Coal	Exxon Donor Solvent	Nueu Deutsche Technologie	Այրվող հանածոների իստիստ
	Գերմանիա (1927-45)	ԱՄՆ (1962-81)	ԱՄՆ (1964-82)	ԱՄՆ (1966-84)	ԳՖՀ (1974-87)	ԽՍՀՄ (1983-88)
Սարքավորման արտադրողական թյունը ըստ հոմքի, տ/օր	300*	50	200	250	200	5
Ճնշում, ՄՊա	70	14	18.5	17	30	10
Ջերմաստիճան, °C	480	460-465	450	480	478	425-430
Ջրածնի ծախս, %	8.8	4.3	4.9	4.3	6.0	3.5
Կատալիզատոր	Fe	-	Co-Mo	-	Fe	Fe-Mo-S

Ելք՝ % հեղուկ արոդուկտի օրգանական զանգվածից	61.3	42.8	49.7	36.8	54.2	53.0
Ածխաջրածնային ն գազեր C ₁ -C ₄	21.8	16.3	10.7	7.3	16.3	12.5
Ոչ ածխաջրածնային ն գազեր և ջուր	2.5	11.3	15.0	16.4	9.7	9.1
Պինդ մնացորդ	17.6	34.4**	29.5	41.6	23.9	21.8

*32 մ³ ծավալով մեկ հոսքագիծ, **մոխրից ազատված ածուխ

Աղյուսակ 1.1 – իշարու նակու թյուղը

Գոյություն ունեն ածխի հեղուկացման մի քանի մեթոդներ [6]: Կախված տեխնոլոգիայից և ածխի տեսակից արգասիքի ելքը, բաղադրությունն ու բնութագրիչները կարող են տարբերվել: Վերամշակման ընթացքում ծծումբն ու ազոտը՝ ածուխն աղտոտող միացությունները մեծամասամբ հեռացվում են, իսկ ստացված ածխաջրածինները մաքրվում են հում նավթի թորման եղանակով: Վերջանյութերն են՝ մաքուր հեղուկ վառելիքի տեսակները (բենզին, դիզելային վառելիք, ավիացիոն վառելիք) և այլ քիմիական միացություններ (լիգրոին, քսուլային յուղեր, ծծումբ, ամյակ):

Անուղղակի հեղուկացումը Sasol ընկերության կողմից կիրառվող տեխնոլոգիա է [14]: Սկզբնական փուլում տեղի է ունենում ածխի գազիֆիկացիա ջրային գոլորշիներով՝ սինթետիկ գազի ստացմամբ: Ծծմբային միացությունների հեռացումից հետո, սինթետիկ գազը մասնակցում է ռեակցիային՝ կատալիզատորի առկայությամբ, հարաբերականորեն ցածր ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում: Վերջանյութերի բաղադրությունը կախված է ռեակցիայի տեսակից և կատալիզատորից: Այստեղ հատկանշական

Ե ու է տրամաբեր վառելիքի ստացումը: Այս մեթոդը հարմար է ածխածնի պահպանման համար, սակայն այն ոչ այնքան արդյունավետ է (Էներգաարդյունավետությունը մոտ 40%) և ստացված վառելիքն ունի ավելի փոքր ջերմատվություն:

Ուղղակի հեղուկացումը Էներգետիկորեն ավելի արդյունավետ մեթոդ է (Էներգաարդյունավետությունը՝ 60-70%), որը չինական Shenhu ընկերության կողմից ընտրվել է նախագիծն իրականացնելու համար [15]: Գործընթացը հիմնականում կենտրոնացած է ածուխը ջրածնով հագեցած լուծիչի մեջ լուծելու վրա՝ բարձր ճնշման և ջերմաստիճանային պայմաններում: Այնուհետև կատարվում է հիդրոկրեկինգ՝ կատալիզատորի մասնակցությամբ: Ստացված նավթամթերքը շուկաներմուծվելուց առաջ գտվում է: Մեթոդի թերություններն են շահագործման մեծ ծախսերը և CO₂ գազի արտանետման ծավալները:

Յիբրիդային գաղափար գուգակցում է վերոնշյալ մեթոդների առավելություններն ու սահմանափակում թերությունները, որն ավելի ծախսատար է:

Ածխի գազիֆիկացիա Ածխից գազիֆիկացիայի և հետագա Ֆիշեր-Տրոպշի սինթեզի միջոցով ՍՅՎ ստացման գործընթացը, կամ մեթանոլի սինթեզը (ուղի 3) պրոդուկտի ելքով զիջում է ածխի ուղղակի հեղուկացմանը (ուղի 2), սակայն ավելի լայն կիրառություն ունի արդյունաբերության մեջ: Գազիֆիկացիայի արդյունքում ստացված սինթեզ-գազը կարող է ոչ միայն փոխակերպվել ածխաջրածինների, այլ նաև օգտագործվել ջրածին ստանալու համար, իսկ վերջինս՝ կիրառվել արդյունաբերական այնպիսի գործընթացներում, ինչպիսիք են՝ NH₃ սինթեզը: Այդպիսով, գազիֆիկացիան անհրաժեշտ է ներառել ուղիներ 1- և 2-ով աշխատող ցանկացած ձեռնարկության սխեմայի մեջ (սկ. 1.3): Բացի այդ, սինթեզ-գազը կարող է օգտագործվել քիմիական նյութերի ստացման համար:

Գերմանիայի մի շարք գործարաններում պատերազմական

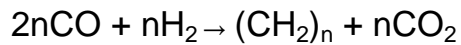
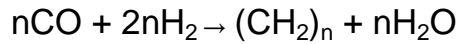
Ժամանակաշրջանում սինթեզ-գազն օգտագործվում էր շարժիչային վառելիքի ստացման համար: Յետպատերազմյան շրջանում այդ գործարանները, ինչպես նաև ածխի հեղուկացման գործարանները ապաստարձակորվեցին: ԱՄՆ-ում, ԳՖՅ-ում, ԽՍՀՄ-ում և մի շարք այլ երկրներում հետազոտական աշխատանքները շարունակվեցին: ՅԱՅ-ում, որտեղ տնտեսապես բարենպաստ պայմաններ կային (մառչելի ածխի առկայություն և աշխատուժ) և ներկրողից անկախ լինելու անհրաժեշտություն կար, 50-ական թվականներին սկսվեց արդյունաբերական շահագործումը: 1951, 1981 և 1982 թթ. ներդրվեցին «Sasol» գործարանների երեք շարք, որոնք 80-ականների կեսերին վերամշակում էին 12-14 մլն. տոնարի ածուխ, այդ թվում 9 մլն. տոնարի գազիֆիկացման կիրառմամբ՝ հեղուկ վառելանյութի ստացմամբ, մինչև 2 մլն. տոնարի բնական գազի փախարհիչ, ինչպես նաև քիմիական նյութերի լայն սպեկտոր [14]:

50-80-ականների ընթացքում կատարելագործվեցին գազիֆիկացիայի և Ֆիշեր-Տրոպշի սինթեզի մեթոդները:

Ֆիշեր-Տրոպշի գործընթացն իրենից ներկայացնում է քիմիական ռեակցիա, որն ընթանում է կատալիզատորի առկայությամբ, որում ածխածնի օքսիդը (CO) և ջրածինը (H₂) փոխակերպվում են տարբեր հեղուկ ածխաջրածինների: Սովորաբար օգտագործվում են երկաթ և կոբալտ պարունակող կատալիզատորներ: Գործընթացի սկզբունքային նշանակությունն է սինթետիկ ածխաջրածինների ստացումը, դրանք՝ սինթետիկ քսուլային յուղերի և սինթետիկ վառելանյութի ստացման համար օգտագործելու նպատակով:

Ֆիշեր-Տրոպշի սինթեզը կարող է դիտարկվել որպես ածխածնի օքսիդի վերականգնման օլիգոմերիզացիայի ռեակցիա, որի արդյունքում առաջանում են C-C կապեր: Ամբողջ գործընթացը ներառում է մի շարք հետերոգեն ռեակցիաներ, որոնք կարելի է ներկայացնել հետևյալ գումարային

բանաձևերով [3].



Ֆիշեր-Տրոպշի սինթեզի այլ ընտրանքային եղանակ կարող է դիտարկվել (նկ. 1.3, ուղի 3ա) մեթանոլի սինթեզը, որը ակտիվ կիրառվում է արդյունաբերության մեջ:

Ուղի 3-ի ակտիվ կիրառումը արդյունաբերության մեջ (նկ. 1.3) պայմանավորված է սկզբնական փուլի՝ ածխի գազի ֆիկացիայի արդյունավետությամբ: 80-ական թվականների կեսերին արդյունաբերության մեջ օգտագործվում էին տարբեր տեսակի մի քանի հարյուր գազային գեներատորներ, որոնցից շատերն աշխատում էին բարձր ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում: Գազային գեներատորների նոր սարքավորումներ օգտագործվում են ամոնիակ, քացախաթթվային անհիդրիդ արտադրող ոչ մեծ ընկերությունների կողմից, ինչպես նաև ՋԷԿ - ի կազմում:

1.2 Պիրոլիզ

Պիրոլիզը հումքի ջերմային վերամշակումն է առանց թթվածնի մուտքի, որի արդյունքում ստացվում են պինդ, հեղուկ և գազային արգասիքներ: Հեղուկ արգասիքն իրենից ներկայացնում է պիրոլիզային խառնուրդը, որն օգտագործվում է ուղղակիորեն կամ մշակվում՝ վերածվելով շարժիչային վառելանյութի, քիմիկատների և այլ նյութերի: Պիրոլիզի արդյունքում ստացված նյութերը կարող են թունավոր լինել, առաջացնել կորոզիա և դժվարությամբ օքսիդանալ: Պիրոլիզի արդյունքում առաջացած նյութերի վերամշակման դեպքում հնարավոր է աղտոտիչների ստացում, բայց, ի տարբերություն այրման և գազի ֆիկացիայի, դրանց քանակի նվազեցումն ու նպատակային նյութի առաջացումը հեշտկառավարելի է:

Պիրոլիզի արագության և արգասիքի ելքի վրա ազդող հիմնական գործոնը ջերմաստիճանն է: Ջերմաստիճանից կախված

տարբերում են ցածր (400°C – ից ցածր), միջին (400-600°C) և բարձր (600°C – ից բարձր) ջերմաստիճանային պիրոլիզ: Ջերմաստիճանի բարձրացումը փոխում է քայքայման գործընթացների թերմոդինամիկան, այսինքն՝ ազդում է հումքի քայքայման ինտենսիվության վրա:

Չգալի ազդեցությունն է թողնում նաև տաքացման արագությունը: Ըստ այդմ տարբերում են՝

- կարբոնիզացիա,
- դանդաղ պիրոլիզ,
- արագ պիրոլիզ,
- \$L_{t2}\$-պիրոլիզ:

Որքան արագ է ընթանում ռեակտորի տաքացումը, այնքան ավելի մեծ է գազային նյութերի ելքը և քիչ՝ առաջացող կոքսի զանգվածը: Հումքի մասնիկների չափսի մեծացումը պլիմերների ցածր ջերմափոխանցման հետևանքով, հանգեցնում է տաքացման արագության նվազեցմանը, ինչի արդյունքում ավելանում է պինդ մնացորդի քանակը և քչանում հեղուկ և գազային պրոդուկտների քանակը:

Քանի որ կարբոնիզացիայի գործընթացը ուղղված է կոքսի ստացմանը, այս դեպքում նպատակահարմար է օգտագործել մասնիկների մեծ չափսերով հումք: Մինչդեռ արագ պիրոլիզի և \$L_{t2}\$-պիրոլիզի գործընթացները միտված են հիմնականում հեղուկ և գազային պրոդուկտի ստացմանը, որի համար նպատակահարմար է օգտագործել մասնիկների փոքր չափսեր ունեցող հումք: Աղյուսակ 1.2 – ում ներկայացված են պիրոլիզի տարբեր եղանակներ [16, 17], որտեղ կիրառվում են տաքացման տարբեր արագություններ և հումքի մասնիկների տարբեր չափսեր:

Աղյուսակ 1.2 Արդյունաբերության մեջ կիրառվող պիրոլիզի տարբեր եղանակներ [16, 17]

Գործընթաց	Մասնիկների չափս	Խոնավություն	Տաքացման արագություն	Ռեակցիայի արագություն	T, °C	Ճնշում	Պրոդուկտներ*
-----------	-----------------	--------------	----------------------	-----------------------	-------	--------	--------------

	եր, մմ	%	նը %րոպե	նը			
Կարբոնիզացիա	≥200	.	Շատ ցածր	Օրեր	450-600	Մթն.	K
Պիրոլիզ	≤200	<15	10-100	10-60 րոպե.	450-600	Մթն./ վակուում	գ/հ/կ
Արագ պիրոլիզ	<1	<10	>1000	0,5-5 վ	550-650	Մթն.	գ/հ/(կ)
Ֆլեշ-պիրոլիզ	<1	<10	>10000	<1 վ	450-900	Մթն.	գ/հ/(կ)

*գ – գազային պրոդուկտներ, հ – հեղուկ պրոդուկտներ, կ – կոքս; () պրոդուկտի ելքը ցածր է

Աղյուսակ 1.2 – իշարունակությունը

Պիրոլիզի գործընթացի վրա զգալի ազդեցություն է թողնում նաև ռեակցիոն համակարգի ճնշումը: Գործընթացի ուղվածությունից կախված կիրառում են տարբեր ճնշումներով ռեակցիոն համակարգեր (բարձր, վակուումային, մթնոլորտային): Ցածր ճնշման օգտագործման դեպքում (վակուում կամ իներտ լուծիչի օգտագործում) առաջանում են հիմնականում առաջնային արգասիքներ, այդ թվում նաև մոնոմերներ: Բարձր ճնշման դեպքում առաջանում են հիմնականում հեղուկ արգասիքներ: Առաջնային արգասիքի առաջացմանը նպաստում են բարձր ջերմաստիճանը և տաքացման բարձր արագությունը, ինչպես նաև ցածր ճնշումն ու ռեակտորում գտնվելու կարճ ժամանակը: Մինչդեռ ռեակտորում գտնվելու երկար ժամանակը նպաստում է կայուն արգասիքի, մասնավորապես՝ կոքսի առաջացմանը:

Ոչ պակաս կարևոր է նաև գազային միջավայրը, որում

ընթանում է գործընթացը՝ իներտ, օդի մասնակի մուտքով, ջրածնային, ինչպես նաև մեթանի, ածխաթթու գազի կամ ջրային գոլորշիների միջավայրեր: Պիրոլիզի արգասիքների առաջացումը, կախված տարբեր ջերմաստիճանների դեպքում հումքի տաքացումից, ներկայացված է աղյուսակ 1.3 – ում:

Աղյուսակ 1.3 Պիրոլիզի արոդուկտների ելքը, կախված հումքի տաքացման արագությանը, տարբեր ջերմաստիճանների դեպքում [16, 17]

Արգասիքներ	Դանդաղ (500 °C)	Արագ (500 °C)	Դանդաղ (700 °C)	Արագ (700 °C)
Գազ (%, զանգ.)	10	11	15	50
Չեղուկ (%, զանգ.)	85	89	85	50
Պինդ մնացորդ (%, զանգ.)	5	0	0	0

Աղյուսակ 1.3–ի շարունակությունը

Թթվածնի ներկայության դեպքում հումքի մի մասը օքսիդանում է (մասնակի օքսիդացում): Այդ դեպքում, CO և CO₂, ինչպես նաև թթվածին պարունակող այլ միացություններ անխուսափելիորեն օքսիդանում են, ինչը իջեցնում է առաջացող գազային և հեղուկ արոդուկտների որակը:

Պիրոլիզը լինում է մի քանի տեսակի: Դրանցից են.

- կարբոնիզացիա՝ ածուխ ստանալուն հարմարեցված պիրոլիզ,
- հիդրոգազիֆիկացիա՝ ջրածնային միջավայրում ընթացող պիրոլիզ, որն ուղղված է մեթանի բարձր պարունակությունը բազերի ստացմանը,
- հիդրոգենացում՝ ջրածնի միջավայրում ընթացող

սիրողիզ, որն ուղղված է հեղուկ ածխաջրածինների ստացմանը:

1.2.1 Պինդ ծանր ածխաջրածնային հումքի հիդրոգենացում (ՊՃԱՅՅ)

Աշխարհի տարբեր երկրների վառելիքի վերամշակման արդյունաբերության հետազոտումը ցույց է տվել, որ ՊՃԱՅՅ իրականացվում է հիմնականում շարժիչային վառելիք, քսուքային յուղեր և քիմիական նյութեր ստանալու նպատակով [18]: Դա, ակնհայտորեն, կապված է այն հանգամանքի հետ, որ ՊՃԱՅՅ հանդիսանում է սինթետիկ հեղուկ վառելանյութ ստանալու համապիտանի այլ ընտրանքային եղանակ:

Չնայած նավթի արդյունահանման և մշակման ծավալները աշխարհում օրեցօր աճում են, ինտենսիվ լայնամասշտաբ աշխատանքներ են տարվում բարձրամոլեկուլային ածխաջրածնային հումքի ավելի արդյունավետ օգտագործման եղանակներ ստեղծելու նպատակով [19, 20]:

Ակնհայտ է, որ արևմուտքի երկրներում մշակված են մի շարք գործընթացներ, որոնք ջրածնային ճնշման պայմաններում (15-20 ՄՊա) իրականացնում են գուդրոնների և մազութի անմնացորդ քայքայում [21]: Օրինակ, 2007 թ. նավթային մնացորդների խոր մշակման ընդհանուր ծավալը գերազանցեց 7 մլն.տ/տարի: Հյուստոնի AmocoOil ընկերության կողմից (ԱՄՆ) շահագործվում է H-Oil մեթոդով ծանր նավթային մնացորդների՝ թեթև նավթամթերքի նյութերի վերածման աշխարհի խոշորագույն գործարանը (հզորությունը՝ տարեկան 3 մլն. տ գուդրոն): Արդյունաբերական սարքավորումներ են շահագործվում ճապոնիայում, Գերմանիայում, Քուվեյթում և այլ երկրներում: Արտերկրում նավթի վերամշակման գործընթացների փորձերի դեպքում գրանցվում է մինչև 90-93% արդյունք, սակայն դա իրականացվում է 15,0-20,0 ՄՊա ճնշման պայմաններում: Այդ պայմաններն ապահովող սարքավորումները չափազանց թանկ են և չեն արտադրվում ՄԱԿ-ի անդամ երկրներում: Ճնշման նվազեցումը մինչև 6,0 ՄՊա թույլ է տալիս 3-5 անգամ պակասեցնել ներդրումային

ծախսերը:

Հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ չնայած էներգիայի այլընտրանքային աղբյուրների (այրվող թերթաքարեր, ածխից սինթետիկ բենզինի արտադրություն և այլն) ստացման ակտիվ աշխատանքների, արդյունահանվող վառելիքը առայժմ մնում է աշխարհի էներգահամակարգի հիմքում:

Պինդ վառելիքից հեղուկ նյութերի ստացման համար անհրաժեշտ է նախապես պատրաստել ածուխը, այնուհետև ջերմաքիմիական մեթոդներով քայքայել ածխի մակրոմոլեկուլը ավելի պարզ մասնիկների [22]: Դա կարող է իրականացվել երեք ավանդական եղանակներով.

1. ջրածնի ուղղակի միացում ճնշման տակ (հիդրոգենացում),
2. պիրոլիզ` ուղեկցվում է արգասիքի և պինդ մնացորդի միջև ջրածնի բաշխմամբ,
3. ջրային գոլորշիներով գազիֆիկացիա, որի արդյունքում առաջանում է ածխաթթվի և ջրածնի խառնուրդ, որից այնուհետև սինթեզվում են հեղուկ նյութեր:

Առաջին փուլում ածուխը մանրեցնում են, որից հետո չորացնում, քանի որ ածուխը պարունակում է մոտ 35% բնական խոնավություն, իսկ ջերմային վերամշակման համար այն պետք է չգերազանցի 1.5% [23]: Ածխից խոնավության արդյունավետ հեռացման, ինչպես նաև ածխի օքսիդացումից պաշտպանվելու կիրառական մեթոդ է մանրեցված ածխի ջերմային մշակումը հողմնային խցիկներում:

Երկրորդ փուլում ածուխը մանրեցնում են մինչև 0.1 մմ-ից պակաս չափսեր ունեցող մասնիկների: Այս գործընթացը առավել արդյունավետ է իրականանում վիբրո-մանրացման կամ տրոհման դեպքում [24, 25]:

Երրորդ փուլում ածուխը խառնում են կատալիզատորի հետ, որի համար օգտագործում են օքսիդներ, սուլֆիդներ և մետաղների այլ միացություններ: Կատալիզատորները խթանում են ատոմային ջրածնի առաջացումը` խյուսում

լ ու ծ վ ա ծ մ ո լ Ե կ ու Լ Լ ա յ ի ն ի ց : Ա տ ո մ ա յ ի ն ջ ը ա ծ ի ն ը կ ա յ ու ն ա ց ն ու մ Է առ ա ջ ա ց ո ղ ա ծ խ ա յ ի ն ռ ա դ ի կ ա լ ն Ե ը ը :

Չ ո ղ ը ը ը ը փ ու Լ Լ ու մ պ ա տր ա ս տ ու մ Ե ն ա ծ խ ա յ ի ն խ յ ու Լ ս ը , ա յ ս ի ն ք ն ա ծ խ ի և կ ա տ ա լ ի զ ա տ ո ղ ի խ առ ն ու ը ղ ի ն ա վ Ե Լ ա ց ն ու մ Ե ն պ ա ս տ Ե ղ ի զ ա ց ն ո ղ ն յ ու թ : Վ Ե ղ ջ ի ն ի ս հ ա մ ա ղ օ գ տ ա գ ո ղ ծ ու մ Ե ն տ ա ղ Ե ղ լ ու ծ ի չ ն Ե ղ (օ ղ ի ն ա կ ` տ Ե տր ա լ ի ն , տ Ե տր ա հ ի դ ղ ա \$ ու ը ո ն) , ք ա ղ ա ծ խ ա յ ի ն խ Ե ժ ի \$ ղ ա կ ց ի ա ն Ե ղ , ն ա վ թ ա մ թ Ե ղ ք , Բ ա ղ ղ ը մ ա ծ ու ց ի կ ու թ յ ա մ Բ ն ա վ թ և դ ղ ա \$ ղ ա կ ց ի ա ն Ե ղ [26-28]:

Ե ղ Բ Ե մ ն , գ ո ղ ծ ը ն թ ա ց ի ա ղ ղ յ ու ն ա վ Ե տ ու Լ թ յ ա ն Բ ա ղ ղ ը ա ց մ ա ն հ ա մ ա ղ 2, 3 և 4 փ ու Լ Լ Ե ը ը մ ի ա վ ո ղ ու մ Ե ն :

Յ ի դ ղ ո գ Ե ն ա ց մ ա ն վ Ե ղ ա Բ Ե ղ յ ա լ հ Ե տ ա գ ո տ ու Լ թ յ ու ն ն Ե ղ ը ց ու յ ց Ե ն տ վ Ե Լ , ո ղ ա յ ն Լ ա յ ն կ ի ղ առ ու մ ու ն ի Մ Ե ժ Բ ղ ի տ ա ն ի ա յ ու մ , Գ Ե ղ մ ա ն ի ա յ ու մ , Ի ս պ ա ն ի ա յ ու մ , Ղ ա գ ա խ ս տ ա ն ու մ , Չ ի ն ա ս տ ա ն ու մ , Ա Մ Ն - ու մ և ճ ա պ ո ն ի ա յ ու մ [29-31]: Ա կ ն հ ա յ տ Է , ո ղ դ ա կ ա պ վ ա ծ Է ա յ ն փ ա ս տ ի հ Ե տ , ո ղ հ ի դ ղ ո գ Ե ն ի զ ա ց մ ա ն ը ն թ ա ց ք ու մ տ Ե ղ ի Է ու ն Ե ն ու մ Ե Լ ա ն յ ու Լ թ ի հ Ե ղ ու կ ա ց ու մ : Ա յ դ ը ն թ ա ց ք ու մ տ Ե ղ ի Ե ն ու ն Ե ն ու մ Բ ա գ մ ա թ ի վ հ ա ջ ո ղ ղ ա կ ա ն և գ ու գ ա հ Ե ռ գ ո ղ ծ ը ն թ ա ց ն Ե ղ ` հ ի դ ղ ո գ Ե ն ա ց ու մ , դ Ե հ ի դ ղ ո գ Ե ն ա ց ու մ , հ ի դ ղ ո գ Ե ն ա ց վ ա ծ Բ ա ղ ղ ը ա մ ո լ Ե կ ու Լ Լ ա յ ի ն մ ի ա ց ու Լ թ յ ու ն ն Ե ղ ի ճ Ե ղ ք ու մ մ ի ն չ և ց ա ժ ղ ա մ ո լ Ե կ ու Լ Լ ա յ ի ն ն Ե ղ , ի զ ո մ Ե ղ ի զ ա ց ու մ , ի ն չ ա Ե ս ն ա ն թ թ վ ա ծ ն ա յ ի ն , ժ ժ մ Բ ա յ ի ն և ա գ ո տ ա յ ի ն մ ի ա ց ու Լ թ յ ու ն ն Ե ղ ի վ Ե ղ ա կ ա ն գ ն ու մ , ո ղ ն ու ղ Ե կ ց վ ու մ Է հ Ե տ Ե ղ ո ա տ ո մ ն Ե ղ ի ա ն ջ ա տ մ ա մ Բ և ջ ղ ի , ժ ժ մ Բ ա ջ ղ ը ն ի և ա մ յ ա կ ի առ ա ջ ա ց մ ա մ Բ : Յ ի դ ղ ո գ Ե ն ա ց մ ա ն ը ն թ ա ց ք ու մ Բ ա ղ ղ ը ա մ ո լ Ե կ ու Լ Լ ա յ ի ն օ ղ գ ա ն ա կ ա ն մ ի ա ց ու Լ թ յ ու ն ն Ե ղ ը վ Ե ղ ա ծ վ ու մ Ե ն ջ ղ ա ծ ն ո վ հ ա գ Ե ց ա ժ ց ա ժ ղ ա մ ո լ Ե կ ու Լ Լ ա յ ի ն մ ի ա ց ու Լ թ յ ու ն ն Ե ղ ի խ առ ն ու ը ղ ի : Կ ա խ վ ա ժ գ ո ղ ծ ը ն թ ա ց ի պ ա յ մ ա ն ն Ե ղ ի ց և հ ու մ ք ի օ ղ գ ա ն ա կ ա ն գ ա ն գ վ ա ժ ի վ Ե ղ ա ծ մ ա ն խ ո ղ ու Լ թ յ ու ն ի ց ` հ ի դ ղ ո գ Ե ն ա ց ու մ ը կ ա ղ ո ղ Է վ Ե ղ ա ծ Ե Լ օ գ տ ա գ ո ղ ծ վ ո ղ հ ու մ ք ը Բ ա ղ ղ ղ ո ղ ա կ ջ ա ղ ժ ի չ ա յ ի ն վ առ Ե Լ ի ք ի (Բ Ե ն գ ի ն , դ ի գ Ե Լ ա յ ի ն և ռ Ե ա կ տ ի վ ա յ ի ն վ առ Ե Լ ի ք) , ջ ո գ Ե կ ա թ ս ա յ ի ն վ առ Ե Լ ի ք ի , օ ղ գ ա ն ա կ ա ն ս ի ն թ Ե գ ի հ ա մ ա ղ հ ու մ ք ի (ա յ դ թ վ ու մ , մ ո ն ո - և ա ղ լ ի ց ի կ լ ի կ ա ղ ո մ ա տ ի կ ա ծ խ ա ջ ղ ա ծ ի ն ն Ե ղ ի , \$ Ե ն ո լ ն Ե ղ ի , ա գ ո տ ա կ ա ն հ ի մ ք Ե ղ ի և ա յ Լ ն) [11]:

Յ ի դ ղ ո գ Ե ն ա ց մ ա ն գ ո ղ ծ ը ն թ ա ց ի ու ս ու մ ն ա ս ի ղ ու Լ թ յ ու ն ն Ե ղ ը

վկայում են այն մասին, որ դրա թերմոդինամիկայի հետազոտումը դժվար է իրականացնել: Դա կապված է այն փաստի հետ, որ բազմաթիվ ռեակցիաների մասնակցում են մեծ քանակությամբ տարբեր միացություններ [12]: Օրինակ՝ հիդրոգենացման ռեակցիայի ընթացքում անջատվում է ջերմություն և փոքր անում է ծավալը, հետևաբար, Լե Շատելյեի սկզբունքով, ջերմաստիճանի նվազեցումը և ճնշման բարձրացումը փոխում են ռեակցիայի հավասարակշռությունը դեպի արգասիքի առաջացումը:

Այսպիսով, հիդրոգենացման արդյունավետությունը որոշվում է.

- օրգանական հումքի զանգվածի (ՕՐԶ) և արգասիքի ելքի հարաբերությամբ,
- հիդրոգենացման հարաբերական արագություն (տարբերվում է՝ հումքից կախված), որից կախված ընտրվում է ծավալային արագությունը*,
- ջրածնի ծախսով, որը, մասնավորապես, կախված է ածխի բաղադրությունից:

*Հիդրոգենացման ծավալային արագությունը հումքի այն քանակն է, որը վերամշակվում է միավոր ժամանակում, հիդրոգենացման սարքի միավոր ծավալում: Այն հանդիսանում է հիդրոգենացման սարքավորման արտադրողականության հիմնական ցուցանիշներից մեկը:

1.2.2 Յեղուկ վառելի անյուրի ստացման կառավարիչ պիրոլիզի տեխնոլոգիա

Վերջին տարիներին, աշխարհի բազմաթիվ երկրներում, պլիմերների կառավարիչ պիրոլիզը մեծ հետաքրքրություն է առաջացնում, քանի որ կառավարչատրոսների օգտագործումն արագացնում է երկրորդային պլիմերների մշակումը և վերածումը քիմիական հումքի և էներգակիրների [32-34]:

Պլիմերային հումքի մշակման ընթացքում կառավարչատրոսների օգտագործումը նպաստում է հեղուկ և գազային նյութերի ստացմանը, պիրոլիզի հեղուկ

Ֆրակցիայ ու մ արոմատիկ միացու թյ ու ն ների կոնցենտրացիայ ի մեծացմանը, ինչպես նաև ճյ ուղավորված կառուցվածքով ածխաջրածինների ել քին [35-37]:

Պոլիմերների կատալիտիկ պիրոլիզն ու նի մի շարք առավել ու թյ ու ն ներ, ի տարբերություն ոչ կատալիտիկ պիրոլիզի [38-40], դրանք են՝

- գործընթացի ավելի ցածր ջերմաստիճան (գործընթացի ակտիվացման էներգիան նվազում է 50-100 կՋ/մոլ -ով, ինչը թույլ է տալիս զգալիորեն նվազեցնել էներգաօգտագործումը),

- գործընթացի մեծ արագություն, ինչը պակասեցնում է ռեակտորում հումքի գտնվելու ժամանակը, ինչպես նաև թույլ է տալիս օգտագործել ավելի փոքր ծավալով ռեակտորներ,

- արգասիքի ստացման գործընթացի կառավարում, ինչը հնարավոր է դառնում գործընթացի պայմանների, կատալիզատորի տեսակի ու զանգվածի ընտրությամբ,

- հեղուկ արգասիքում գերակշռում են ցիկլիկ, ճյ ուղավորված և արոմատիկ ածխաջրածիններ, ինչը բարձրացնում է ստացված վառելանյութի որակը:

Պոլիմերների կատալիտիկ պիրոլիզի արդյունքի վրա որոշիչ ազդեցություն ունեն հետևյալ ռեակցիաները՝

- ածխածին-ածխածին կապի խզում,
- ջրածնի վերաբաշխում,
- արոմատիկ միացությունների առաջացում,
- իզոմերացում,
- ածխաջրածնային օղակների խզում և վերախմբավորում,
- կոնդենսացում,
- պոլիմերացում,
- կոքսի առաջացում:

Կատալիտիկ պիրոլիզի ընդհանուր ջերմային էֆեկտը ձևավորվում է ֆիզիկա-քիմիական առանձին վերափոխումների ջերմային էֆեկտների գումարմամբ: Դրանք հիմնականում ենդոմետրիկ են, բացառությամբ ջրածնի տեղափոխման, պոլիմերացման, ցիկլացման, կոնդենսացման և այլ տիպի ռեակցիաների [41]:

Կատալիտիկ պիրոլիզի ընթացքի և արգասիքի ելքի վրա ազդող հիմնական գործոններն են՝

- գործընթացի ջերմաստիճանը,
- կատալիզատորի զանգվածը,
- գործընթացի ժամանակը,
- թափոնների բաղադրությունը,
- պիրոլիզի ռեակտորի կառուցվածքային առանձնահատկությունները:

Սովորաբար, պոլիմերների կատալիտիկ պիրոլիզի ջերմաստիճանը տատանվում է 300-450 °C սահմաններում: Ջերմաստիճանի բարձրացումը անդրադառնում է կատալիզատորի ակտիվության վրա, մինևոչև ժամանակ՝ նվազեցնում է գործընթացի սելեկտիվությունը: Ջերմաստիճանը ազդում է նաև կարբկատինային շղթայական ռեակցիայի փուլերի վրա (օրինակ՝ շղթայի խզում կամ ընդլայնում): Այդ պատճառով կարևոր է իմանալ գործընթացի արդյունավետ ջերմաստիճանային ռեժիմը, որը կապահովի առավելագույն արդյունավետություն և անհրաժեշտ պրոդուկտի ելք [42, 43]:

Գործընթացի վրա ազդող կարևոր գործոններից է պոլիմերային հումքի կազմի մեջ մտնող կատալիզատորի կոնցենտրացիան: Այսպիսով, կատալիզատորի կոնցենտրացիայի ավելացման հետ ավելանում է ցնդող նյութերում C₁-C₄ գազային ածխաջրածինների պարունակությունը (մինչև 70%), բացի այդ, ավելանում է կոքսի ելքը [44]:

Կատալիտիկ պիրոլիզի արդյունքում ստացված նյութերը ունեն ավելի փոքր մոլեկուլային զանգվածային տեղաբաշխման տիրույթ, ի տարբերություն ոչ կատալիտիկ պիրոլիզի: Այդ պատճառով կատալիտիկ պիրոլիզի արգասիքներն ունեն ավելի բարձր արակ և կարող են տեղափոխվել մեծ հեռավորությունների վրա: Այսպիսով, կատալիզատորի կիրառումը մեծ առավելություն է տալիս պիրոլիզի գործընթացին [45]:

Գրականական ուսումնասիրությունները թույլ են տվել եզրակացնել, թե ինչն է բնորոշ ԱՕԶ կատալիտիկ

հիդրոգենացմանը (ջրածնային ճնշումը 6-10 ՄՊա) [46]

1. ԱՕՉ –ը իրենից ներկայացնում է բարդ ոչ պարբերական օրգանական մակրոմոլեկուլների համախումբ: Այդ մակրոմոլեկուլները պարունակում են տարբեր էներգետիկական մակարդակների կապեր, որի արդյունքում ԱՕՉ փոխակերպման գումարային գործընթացը կազմված է տարբեր արագություններ ունեցող բազմաթիվ ռեակցիաներից [47]:
2. Մեկ կատալիզատորն արագացնում է մեկ կամ մի քանի ռեակցիաներ, սակայն չի ներառում ողջ գործընթացի ակտիվացման էներգիական դաշտը: Այդպիսով, օգտագործելով տարբեր կատալիտիկ համակարգեր, կարելի է ազդել հիդրոգենացման արգասիքի կազմի և ելքի վրա [48, էջ 123]:
3. Ընտրված ժամանակահատվածում թերմոդինամիկ հավասարակշռության փոխարեն կարող է լինել քվազիստացիոնար վիճակ: Այդպիսով, տարբեր կատալիզատորներ կունենան տարբեր քվազիստացիոնար վիճակներ (ԱՕՉ փոխակերպման պրոդուկտի տարբեր ելքով և կազմով)՝ ձևավորելով «քվազիստացիոնար վիճակների դաշտ» [46, էջ 35]:
4. Հիդրոգենացման ընթացքում ածխի օրգանական և հանքային բաղադրիչների, ինչպես նաև գազային միացությունների փոխազդեցությունը կատալիզատորի հետ կարող են ազդեցություն թողնել վերջինիս վրա: Կատալիզատորը կառուցվածքային փոփոխությունների է ենթարկվում, որի արդյունքում աճում կամ նվազում է դրա ակտիվությունը: Այսպիսով, հաշվի առնելով վերոնշյալ կետերը, կատալիզատորի ընտրության ժամանակ անհրաժեշտ է հաշվի առնել դրա ակտիվությունը, ջրածնի ակտիվացման կարողությունը, ինչպես նաև կատալիզատորի կայունությունը [46, էջ 36]:

Գոյություն ունեցող տեխնոլոգիաների ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ածխի վերամշակման գործընթացի արագացումը հիմնականում

կապված է հետևյալ գործոնների հետ՝

- ածխի օրգանական զանգվածի ջերմաքիմիական փոխակերպման գործընթացը արագացնող կատալիզատորների մշակում,
- արդյունավետ հատկություններով օրգանական լուծիչների ընտրություն,
- ածխի և այլ օրգանական հումքերի փոխակերպման համադրություն՝ ստացված արգասիքի ելքը մեծացնելու նպատակով:

1.2.3 Պիրոլիզի գործընթացի կատալիզատորներ

Պիրոլիզի կատալիզատորները ջերմային քայքայման ռեակցիաների վրաներգործելու նպատակով հատուկ ընտրվում, մշակվում և հարմարեցվում են: Կատալիզատորների կիրառման հիմնական նպատակն է բարձր կալորիականություն ունեցող գազային և հեղուկ վառելանյութերի ելքի մեծացումը, ինչպես նաև ջերմային քայքայման գործընթացի արագացումն ու առաջացող թափոնների քայքայումը կատալիզատորների կողմից [49, 50]:

Կատալիզատորի և պլիմերի փոխազդեցությունը տեղի է ունենում հեղուկ ֆազում, քանի որ պլիմերի մոլեկուլների տեղափոխմանը կատալիզատորի ներքին մակերևույթի վրա խոչընդոտում են ստերիկ գործոնները [51, 52]:

Որպես հոմոգեն կատալիզատորներ հիմնականում հանդես են գալիս Lj ու hs թթուները, (օրինակ՝ AlCl_3), մետաղների ձուլվածքները՝ տետրաբլորալյումինատներ, ինչպես նաև նորացված կատալիտիկ համակարգերը, որոնք հիմնված են օրգանական իոնային հեղուկների վրա, օրինակ՝ 1-էթիլ-3-մեթիլիմիդազոլալյումինիումի (III) քլորիդ:

Հոմոգեն կատալիզատորների կիրառումը զգալիորեն մեծացնում է գազային արգասիքի զանգվածը, որի հիմնական բաղադրիչներն են $\text{C}_3\text{-C}_5$ ալկենները, իզոբութենը, ճյուղավորված և ցիկլային ալկենները: Այս կատալիզատորների կիրառումը թույլ է տալիս անցկացնել գործընթացը 90-250 °C ջերմաստիճանային պայմաններում,

սակայն հոմոգենային կառավիճատորների կիրառման թերությունն այն է, որ սկզբնական հումքի 60-95%-ի չափով վերջանյութեր ստանալու համար անհրաժեշտ է գործընթացն իրականացնել 1-6 օր [53]:

Յետերոգեն ակտիվ կառավիճատորներ կարող են լինել՝

- պինդ թթուները [54, 55],
- ծակոտկեն կառավիճատորները [56-58],
- ալյումինիում պարունակող կավերը [59-61],
- նանոբյուրեղային ցեոլիտները [61],
- պինդ գերթթուները [62],
- գալուսիլիկատները [63-65],
- ածխային մետաղները [66, 67],

- հիմնային օքսիդները (BaO , K_2O), որոնք հիմնականում կիրառվում են պոլիստիրոլի հիդրոլիզի համար [65-67],

- անցումային և հազվագյուտ մետաղներ (պղնձի, ցինկի աղեր, երկաթի, մագնեզիումի, ալյումինիումի, բարիումի, վանադիումի, տիտանի, ցիրկոնիումի ենթախմբերի մետաղներ և այլն) [68-75]:

Յետերոգեն կառավիճատորների թերություններից մեկն է դրանց կարճ ազդեցությունն ու արագ ապաստիվացումը պիրոլիզի գործընթացում: Ալյումասիլիկատների օգտագործումը որպես ածխաջրածնային հումքի պիրոլիզի կառավիճատորներ հանգեցնում է կառավիճատորի և ածուխ պարունակող պինդ մնացորդի ամբողջական միախառնմանը: Այդ պատճառով թանկարժեք ցեոլիտների օգտագործումը մեծացնում է գործընթացի ծախսը՝ առաջանում է կառավիճատորի ռեգեներացիայի անհրաժեշտությունն [76, 77]: Վերոնշյալը հաշվի առնելով՝ տվյալ աշխատանքում օգտագործվել են բնական ցեոլիտները:

Բնական ցեոլիտները հանքային նյութեր են, որոնք կալցիումի, նատրիումի և այլ մետաղների ջրային ալյումասիլիկատներ են: Ցեոլիտներն ունեն բյուրեղային կառուցվածք, ինչպես նաև ծակոտիների միանման չափս: Ցեոլիտների ներքին կառուցվածքը բնութագրվում է մեծ խռոչների առկայությամբ, որոնք հաղորդակցվում են ոչ մեծ

չափեր ունեցող բացվածքներով: Այդպիսի խոռոչները մեծացնում են ներքին մակերևույթը, եթե հեռացնել առկա խոնավությունը:

Ցեոլիտների օգտագործումը որպես կլանիչներ կամ կատալիզատորներ կախված է ծակոտիների երկրաչափական չափսերից և կատիոնների դասավորությունից: Օրինակ, բնական ցեոլիտ՝ կլինոպտիլոլիտի (CL) լավ կատալիտիկ ակտիվությունը օգտագործվում է օրգանական սինթեզի և նավթարդյունաբերության մեջ (բենզոլի հիդրոգենացում, ցիկլոհեքսանի, էթիլենի օքսիդացում, դեալկալացում, տոլուոլի հիդրոկրեկինգ) [78]: Կարևոր դեր է կատարում ցեոլիտներում Lյունիսի և Բրենստեդի թթվային կենտրոնների առկայությունը [79]: Որքան մեծ է ցեոլիտում Si/Al հարաբերությունը, այնքան մեծ է Բրենստեդի թթվային կենտրոնների ակտիվությունը [80]:

C₆, C₇ պարաֆինների պիրոլիզի ժամանակ հիդրոգենացված մորդենիտը ավելի ակտիվ է որպես կատալիզատոր, քան արհեստական HY ցեոլիտը [81]:

Նիկելով հագեցած CL-ի վրա իրականանում է բենզոլի և տոլուոլի հիդրոգենացում 150-250°C պայմաններում: Այդ նույն կատալիզատորի վրա իրականանում է սպիրտների դեհիդրոգենացում [82]:

CL-ը ենթարկում են ջերմային մշակման՝ դրա կլանիչ և կատալիտիկ հատկությունների բարելավման նպատակով: Ցեոլիտների դեհիդրոգենիզացիա կատարում են աստիճանաբար: Այդ գործընթացի համար արդյունավետ ջերմաստիճան է 170° C [83]:

Այն Na-, Ca- ալյումասիլիկատները, որոնք ջրի հեռացումից հետո վերածվում են ընտրողական կլանիչների կոչվում են մոլեկուլային մաղեր: Դրանք պարունակում են մոլեկուլային չափերի անցքեր, որոնք պահում են այն մոլեկուլները, որոնց կրիտիկական տրամագիծը կլանիչի անցքերի տրամագծից փոքր է: Մեծ չափերի մոլեկուլները չեն կարող անցնել այդ անցքերով, արդյունքում ստացվում է մաղման էֆեկտ:

Արդյունաբերության մեջ ցեոլիտները հանդիսանում են արդյունավետ կլանիչներ SO_2 , CO_2 գազերի մաքրման համար [84]:

CL-ը օգտագործվում է էթան-էթիլենային ածխաջրածինների [85], պրոպան-բութանային ածխաջրածինների և քսիլոլային ֆրակցիաների չորացման համար:

Ցեոլիտները օգտագործվում են նաև քլորօրգանական միացությունների, ՄԱՆ-երի [86], ներկերի [87], նավթանյութերի [88, 89] ստացման և մշակման տեխնոլոգիաներում [90]:

Օրինակ, Շոլբարկոլյան հանքավայրի ածխից ստացված քարածխային խեժն արդյունավետորեն ենթարկվում է հիդրոգենիզացիոն վերամշակման, այն դեպքում, երբ օգտագործվող կատալիզատորները ներկայացված են մանրադիսպերս մասնիկների տեսքով [91]: Դրանք անհրաժեշտ է հավասարաչափ բաշխել հոլմքի զանգվածով: Հայտնի են օրինակներ, երբ նմանատիպ կատալիտիկ համակարգերը օգտագործվել են նավթային հոլմքի դժվարառեմ մնացորդների թորմամբ վերամշակման ժամանակ: Այդ նպատակով օգտագործել են NaY ցեոլիտի սուսպենզիայի, ինչպես նաև կալիումի (K_2SiO_3) և նատրիումի ($SiO_2 \cdot nNa_2O$) սիլիկատների ջրային լուծույթների հիմքով կատալիտիկ համադրություններ: Ցույց է տրվել, որ նավթի վակուում-գազոյլային ֆրակցիաների կատալիտիկ կրեկինգի ընթացքում ($450^\circ C$) հոլմքի՝ շարժիչային վառելանյութերի ֆրակցիաների փոխակերպման աստիճանը կազմել է 31,8 – 53,6 % (կախված նրանից, թե ինչպիսի կատալիտիկ համադրություն է օգտագործվել), իսկ ամբողջական փոխակերպման ժամանակ ավելի քան 90 % [92]:

Փորձ է արվել Շոլբարկոլյան ածխի կատալիտիկ կրեկինգի ժամանակ օգտագործել նաև բնական կավկամ դրանից ստացված համադրություններ, որոնք ունեն կատալիտիկ հատկություններ [92]: Օգտագործված կավի ֆազային և քիմիական բաղադրությունները բերված են աղյուսակ 1.4 և 1.5-ում:

Աղյուսակ 1.4 Կավի ֆազային բաղադրությունը [92]

Ֆազային բաղադրությունը, մաս. %				
Կավային	SiO_2	Կալցիտ	Պլագիոկլազ	X -

բաղադրիչներ				Ֆազաներ
15	30	28	17	10

Աղյուսակ 1.5 Կավի քիմիական բաղադրությունը [92]

Բաղադրիչների պարունակությունը, մաս. %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Կորուստ*
40,53	11,02	4,10	0,4	21,05	5,51	1,05	2,72	0,1	8,75

*Տաքացման ընթացքում կորուստներ

Աղյուսակ 1.5 – ի շարունակությունը

1.2.4 Անվադողերի պիրոլիզից ստացված օրգանական մնացորդների օգտագործումը

Մաշված անվադողերի վերամշակումը լայն տարածում ունի, քանի որ դրանք շատ դանդաղ են քայքայվում: Սակայն վերամշակման այնպիսի եղանակները, ինչպիսին են պահեստավորումն ու թաղումը, մեծ վտանգ են ներկայացնում շրջակամիջավայրի համար [93]:

Օգտագործված անվադողերից վառելանյութ ստանալը նույնպես վտանգավոր է շրջակամիջավայրի համար, քանի որ դրանց այրման արդյունքում առաջանում են բազմաթիվ թունավոր նյութեր:

Ռետինե փոշի ստանալու համար նախընտրելի չէ նաև մաշված անվադողերի մեխանիկական մանրեցումը [93]:

Մաշված անվադողերի վերամշակման եղանակներից մեկը ջերմային մեթոդն է՝ պիրոլիզը: Բազմաթիվ աշխատություններում ցույց է տրվում, որ մաշված անվադողերի պիրոլիզի արգասիքը կիրառելի է արդյունաբերության տարբեր ճյուղերում [94-109]: Ստացվող պիրոլիզային յուղը կարող է օգտագործվել որպես ջերմային էլեկտրակայանների վառելիք [90-104] կամ որպես քիմիական հումք [88,101,104,106]: Ստացվող պինդ մնացորդը օժտված է

ակտիվացված ածխի հատկություններով [99,100,106-109], իսկ ստացվող գազային նյութերի խառնուրդը ունի բավարար ջերմատվություն, որպեսզի օգտագործվի որպես տեխնոլոգիական վառելիք [100,104,109]:

Մաշված անվադողերի պիրոլիզի ուսումնասիրությանը նվիրված բազմաթիվ աշխատանքներում ցույց է տրված, որ ելանյութային ռետինի բաղադրության մեջ մտնում է մոտ 60% (զանգ.) օրգանական միացություններ, մոտ 30% պինդ ածխածին և մոտ 10% մոխիր: Տարրային անալիզը ցույց է տալիս, որ անվադողերի ռետինը կազմված է 80% (զանգ.) ածխածնից, 7% (զանգ.) ջրածնից, 0,4% ազոտից, 1,5% ծծմբից, 3% թթվածնից և մոտ 8% մոխրից (անօրգանական բաղադրիչ) [110]:

Աշխատանքներում [111-116] ներկայացված մաշված անվադողերի պիրոլիզի արդյունքում ստացվել են երեք ֆրակցիաներ հետևյալ զանգվածային բաժիններով (%).

- պինդ մնացորդ (մոտ 33-38% (զանգ.),
- հեղուկ ֆրակցիա (մոտ 38-55% (զանգ.),
- գազային արոդուկտ (10-30% (զանգ.):

Չամաձայն ստացված տվյալների [117]՝ մաշված անվադողերի պիրոլիզի հիմնական **գազային** արգասիքներն են՝ H_2 , H_2S , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 և այլ ցածր մոլեկուլային զանգվածով ածխաջրածիններ: Գազային արգասիքների մեջ մտնող հիմնական աղտոտող նյութերն են CO , NO_2 , SO_2 :

Չեղուկ ֆրակցիան հիմնական արգասիքն է, որը կազմված է մեծ քանակությամբ օրգանական միացություններից: Չիմնականում, դրանք արոմատիկ միացություններն են [C_6 - C_{24} օրգանական միացությունների բարդ խառնուրդ է, որը պարունակում է արոմատիկ միացություններ (53,4-74,8%), ազոտ պարունակող օրգանական միացություններ (2,47-3,5%) և թթվածին պարունակող որոշ միացություններ (2,29-4,85%):

Պիրոլիզային յուղերի բաղադրության մեջ հայտնաբերվել է մեծ քանակությամբ բենզոլ, տոլուոլ, բենզոլի ածանցյալներ և այլն: Ջերմաստիճանի մեծացումը մինչև 500 °C նպաստում է այդ նյութերի կոնցենտրացիայի բարձրացմանը, իսկ ջերմաստիճանի 500 °C-ից ավելի բարձրացումը հակառակ ազդեցություն է ունենում: Հայտնաբերվել են նաև բազմաթիվ ցիկլիկ արոմատիկ միացություններ, ինչպիսիք են նավթալին, ֆենանտրեն, ֆլուորեն, դիֆենիլ: Ջերմաստիճանի բարձրացումը նպաստում է այդ միացությունների կոնցենտրացիայի բարձրացմանը [101, 103, 106]:

Պինդ մնացորդը, որը առաջանում է անվադողերի պիրոլիզի արդյունքում, կազմված է ածխածին պարունակող մնացորդից և հանքային բաղադրիչից (խեժ): Որոշ հետազոտությունների համաձայն, պիրոլիզի ընթացքում ստացված ածխածնային մնացորդը կարող է օգտագործվել որպես ակտիվացված ածուխ և կիրառվել որպես կլանիչ՝ այնպիսի միացությունների համար, ինչպիսիք են ֆենոլները, հիմնական ներկանյութերը և մետաղները, բուխանը և բնական գազը: Ածուխը ակտիվանում է 700 °C –ից ցածր ջերմաստիճանում, ընդ որում ստացվող մնացորդների ծակոտկենության վրամեծ ազդեցություն ունի ելանյութային ռետինի մասնիկների չափսը: Տարրային անալիզը ցույց է տվել, որ օգտագործված անվադողերի պիրոլիզային ածուխը պարունակում է 71% C; 13,3% O; 5,4% Fe; 2,8% S; 2,3% Zn; 1,3% Ca; 0,3% Al [117]:

Տվյալ աշխատանքում գորշ ածխի պիրոլիզի ընթացքում որպես պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչ է օգտագործվել պիրոլիզային յուղը (հեղուկ ֆրակցիա), որը ստացվել է մաշված անվադողերի պիրոլիզի արդյունքում:

1.2.5 Բուսական ծագման թափոնների օգտագործումը

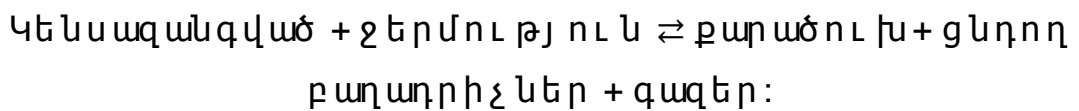
Դեռ հնուց բնափայտի պիրոլիզը փայտածխի և ածխային կլանիչների ստացման տարածված եղանակ է եղել: Մեծ հետաքրքրություն է առաջացնում փայտանյութերի պիրոլիզը՝ հեղուկ և գազային նյութերի ստացման նպատակով [118]: Նախ ջերմային քայքայման են ենթարկվում հեմիցելյուլոզները ($170^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$), այնուհետև քայքայվում է ցելյուլոզը ($240^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$), Լիգնինը ($280^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$): Ցեմիցելյուլոզները քայքայվելուց առաջացնում են ավելի քիչ խեժ և ավելի շատ գազեր, ի տարբերություն ցելյուլոզի: Լիգնինի ջերմային քայքայման արդյունքում արոմատիկ միացությունների ելքը ավելի շատ է: Լիգնինն այն միացությունն է, որի հիման վրա առաջանում են բարձրամոլեկուլային խեժեր: Ցելյուլոզի պիրոլիզը ընթանում է զուգահեռ ռեակցիաներով, որոնցից մեկը դեհիդրատացումն է՝ ածխի առաջացմամբ, մյուսը՝ դեպոլիմերացումը՝ Լեվոգլյուկոզանի և խեժի առաջացմամբ:

Լեվոգլյուկոզանը կարող է պոլիմերիզացվել՝ ածխի առաջացմամբ կամ կարող է ենթարկվել հետագա պիրոլիզի՝ մեթանի, ջրածնի և ջրի առաջացմամբ: Առաջացող խեժը կարող է արագ գոլորշիանալ կամ վերածվել ածխի՝ տաքացման մեծ և փոքր արագությունների դեպքում համապատասխանաբար:

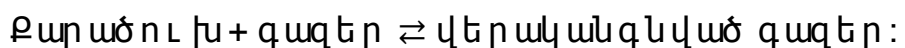
Կենսայուղերը, որոնք ստացվում են գյուղատնտեսական թափոնների պիրոլիզի միջոցով, կարող են դիտարկվել որպես այլընտրանքային վառելանյութ [119, 120]: Այդպիսի վառելիքի հիմնական առավելությունն է կապված ծծմբի ու ազոտի ցածր մասնաբաժինը և CO_2 - ի բացակայությունը: Պիրոլիզային յուղը օրգանական միացությունների բարդ խառնուրդ է, որը պարունակում է բազմաթիվ ֆունկցիոնալ խմբեր և աննշան քանակությամբ ջուր: Այդ օրգանական միացություններից շատերը չցնդող են և պարունակում են մեծ քանակությամբ

Թթվածին: Դրանով է պայմանավորված բարձր մածուցիկությունը ու կորոզիոն անկայունությունը: Թթվածնի հեռացման համար առաջարկվում է անցկացնել կատալիտիկ պիրոլիզ, որպես կատալիզատոր օգտագործելով HZSM-5 և այլ ումոսիլիկատներ:

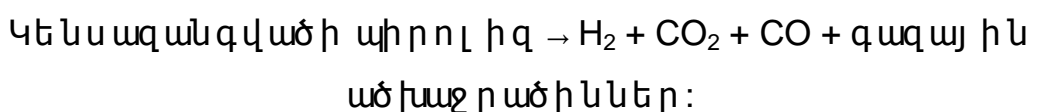
Եթե պիրոլիզի համար որպես հումք օգտագործել կենսազանգվածներ, ապա առաջին հերթին տեղի կունենա լինգոցելյուլոզային բաղադրիչների ջերմաքիմիական քայքայում՝ ածխի և ցնդող նյութերի առաջացմամբ: Պիրոլիզը չոր կենսազանգվածը վերածում է ածխի, կուպրի և ջրային գոլորշիների, չկոնդենսացող գազերի: Քանի որ կենսազանգվածի մասնիկները տաքանում են, դրանց պիրոլիզն ընթանում է մինչև քարածխի, գազերի և գոլորշիների ստացում [121]:



Պիրոլիզից հետո այդ գործընթացն ավարտվում է, իսկ քարածուխը կարող է փոխազդեցության մեջ մտնել թթվածնի և գոլորշիների հետ կամ պիրոլիզի պրոդուկտի հետ հետևյալ կերպ՝



Բացի այդ, պինդ նյութերից առաջացած գոլորշիները կարող են ենթարկվել պիրոլիզի մինչև երկրորդային արգասիքների առաջացում [122], ինչպես նաև մինչև գազերի կամ այլ կոնդենսացվող միացությունների առաջացում: Հիմնական գազային արգասիքներն են [123]՝



Կենսազանգվածի պիրոլիզի առաջնային արգասիքները

կարող են ենթարկվել երկրորդային փոխակերպման [124]: Վերջանյութերի բաղադրությունը կախված է գործընթացի պայմաններից (տաքացման արագություն, վերջնական ջերմաստիճան, գործընթացի տևողություն, կատալիզատորի առկայություն և այլն), ինչպես նաև մասնիկների չափսից և կենսազանգվածի բաղադրությունից:

1.3 Ածխից հեղուկ վառելանյութի արդյունաբերական վերամշակումը

Ինչպես նաև թի հանքեր ու նեցող երկրներում, այնպես էլ «ոչ նավթային» երկրներում ձեռք է բերվել պինդ այրվող հանածոներից (ՊԱՅ)՝ ածխից, թերթաքարերից, տորֆից սինթետիկ հեղուկ վառելանյութի ստացման մեծ փորձ [125-127]:

20-րդ դարի սկզբին ակտիվորեն վերսկսվեց ածխից հեղուկ վառելանյութերի ստացման տեխնոլոգիաների զարգացումը: Սակայնված էր Բերգիուսի մեթոդի ստեղծմամբ (ուղղակի հեղուկացման մեթոդ), ինչպես նաև Ֆիշեր-Տրոպշի մեթոդի ստեղծմամբ (անուղղակի հեղուկացման մեթոդ): Սակայն, հեղուկացման մեթոդը սահմանափակ կիրառում ունեցավ, հատկապես երկրորդ համաշխարհային պատերազմի տարիներին Գերմանիայում, ինչպես նաև Յարավ-Աֆրիկյան Յանրապետությունում: 1973 թվ. նավթային ճգնաժամից հետո ածխի հեղուկացումը որոշ ժամանակով նորից հետաքրքրություն ձեռք բերեց: Այնուհետև, Ավստրալիայում, Գերմանիայում, Ճապոնիայում, Մեծ Բրիտանիայում և ԱՄՆ-ում մշակվեց նոր նախագիծ: Յերթական նավթային ճգնաժամից հետո ածխի հեղուկացման տեխնոլոգիան (CTL) կրկին սկսեց կիրառվել որպես հեղուկ վառելանյութի ստացման այլ ընտանքային աղբյուր:

Ներկայումս, ՊԱՅ-ից հեղուկ վառելանյութի և քիմիական նյութերի ստացման արդյունաբերական մշակումն իրականացվում է սահմանափակ քանակությամբ: Այսպես, Գերմանիայում (ք. Ցայց) ողղակի հիդրոգենացման մեթոդով շարժիչային վառելիք, քսուքային յուղեր և պարաֆին ստանալու համար մշակվում է մոտ 0.5 մլն. տ/տարի ածխի

կոքսացման խեժ: Էստոնիայում այդ նպատակով օգտագործում են մերձբալթյան թերթաքարերի պիրոլիզի կամ գազիֆիկացիայի խեժ, Ռուսաստանում՝ Չերեմխովյան հանքավայրի քարածխի կոքսացման խեժ:

ՀԱՀ – ում գործում է 3 Սասոլ գործարան, 33 մլն. տ/տարի ածխի և 4.5 մլն. տ/տարի շարժիչային վառելիքի գումարային արտադրողականությամբ: Տեխնոլոգիայի հիմքում ընկած է Լոնրգի մեթոդով ածխի գազիֆիկացիան, այնուհետև Ֆիշեր-Տրոպշի մեթոդով ածխաջրածինների սինթեզ: Սասոլ բուրգի արդյունաբերական ընկերության փորձից պարզ է դարձել, որ Ֆիշեր-Տրոպշի մեթոդով սինթեզի միայն մեկ եղանակ է արդյունավետ եղել շարժիչային վառելիքի զգալի քանակներ ստանալու համար (Rheinpreußen—Koppers մեթոդով հեղուկ ֆազային սինթեզ) [128]:

Չինաստանում 2008 թվականից շահագործվում է ածխի գազիֆիկացման և հետագա՝ շարժիչային վառելիքի Ֆիշեր-Տրոպշի մեթոդով սինթեզի մեծ արտադրամասի առաջին շարքը [129]:

Ֆիշեր-Տրոպշի սինթեզի արգասիքը մեծ նշանակություն ունի որպես ածխային հումք, քանի որ պարունակում է մեծ քանակությամբ օլեֆիններ:

Մի շարք սովետական գիտնականներ մեծ ներդրում են ունեցել Ռուսաստանում Ֆիշեր-Տրոպշի սինթեզի գիտական հիմքի զարգացման և բարձր ակտիվություն կատալիզատորների կիրառման գործում (Ա. Ն. Բաշկիրով, Ս. Մ. Լոկտեվ, Յ. Բ. Կազան, Ա. Լ. Լապիդուս և այլոք): ՌԳԱ Ն. Դ. Չելինսկու անվան ՕԲԻ, Ա. Վ. Տոպչիեվի անվան ՌԳԱ և այլուր առաջարկվել և դրական արդյունքներով փորձարկվել են կոբալտի և երկաթի միացությունների հիման վրանոր կատալիտիկ համակարգեր, որոնք թույլ են տալիս մեծացնել Ֆիշեր-Տրոպշի սինթեզի ընտրողականությունն ու շարժիչային վառելիքի ելքը:

Ածխից շարժիչային վառելանյութ և օրգանական սինթեզի հումք ստանալու ևս մեկ արդյունավետ եղանակ է ուղղակի դեստրուկտիվ հիդրոգենացումը: Ածխի հիդրոգենացման համար անհրաժեշտ ջրածնի ստացման տնտեսապես իրատեսական

արդյունաբերական մեթոդը ներկայումս մնում է ածխի գազիֆիկացիան:

Ածխից հեղուկ վառելանյութի ստացումը դեստրուկտիվ հիդրոգենացմամբ ակտիվ արդյունաբերական կիրառություն է ունեցել 30-50 թթ.: Սակայն, գործընթացի բարդության, ինչպես նաև 50-60 թթ. համաշխարհային շուկայում համեմատաբար մատչելի նավթի հայտնվելուց հետո նմանատիպ արտադրությունները մասնակիորեն կանգնեցվել են [11, 130]:

Գերմանիայում, Չինաստանում, ԱՄՆ-ում, Ճապոնիայում և Ռուսաստանում մշակվել են ածխի հիդրոգենացմամբ հեղուկ նյութեր ստանալու նոր գործընթացներ՝ արդյունաբերության մեջ կիրառվելու նպատակով: Յեղիսակները նշում են, որ Գերմանիայի VebaOil, RuhrkohleAG, SaarbergwerkeAG և այլ ընկերություններ մշակել և փորձարկել են ածխի հիդրոգենացման «նոր» գերմանական տեխնոլոգիա, 20-30 ՄՊա ճնշման տակ [131]: Այստեղ, ի տարբերություն նախորդ տարիների փորձի, կատարելագործվել են ածխի նախապատրաստման փուլերը, ինչպես նաև կիրառվել է պինդ մնացորդների հիդրոպիրոլիզ: Բոտորոպ քաղաքի փորձնական ընկերության կողմից հեղուկ նյութերի էվերածվել ավելի քան 350 000 տ ածուխ՝ Գերմանիայի տարբեր հանքավայրերից (Gesamtmenge, Westernholt-Kohle, Prosper-Kohle), ինչպես նաև փորձարկվել է ԱՄՆ-ի և Ավստրալիայի ածուխը (Իլլինոյս № 6, Վայոմինգ, Արևմտյան Դակոտա և այլն): Տեխնիկական նախագծեր են մշակվել 1,0—3,0 մլն. տ/տարի շարժիչային վառելիք և քիմիական նյութեր ստանալու համար:

III սերնդի հիդրոգենացման տեխնոլոգիաների ստեղծման ամենաակտիվ աշխատանքները վերջին տարիներին անցկացվում են Ճապոնիայում: Այստեղ, «Sunshain» պետական ծրագրի շրջանակներում NipponCoalOilCo., Ltd ընկերությունների և NEDO կորպորացիայի կողմից հաջողությամբ շահագործվում է օրական 150 տ ածուխ արտադրողականությամբ փորձնական արդյունաբերական սարքավորում (ք. Կաշիմա): Գործընթացն իրականացվում է 17—19 ՄՊա ճնշման տակ երկաթ պարունակող

կատալիզատորի մասնակցությամբ (3,0—5,0% հոլմքի գանգվածից): Որպես կատալիզատոր օգտագործվում է բնական պիրիտ, որը մանրեցվում է գնդաձև ջրադացով մինչև 0,7 մմ մասնիկների: Փորձնական հիդրոգենիզացիայի ընթացքում (1920 ժ տևողությամբ, 17 ՄՊա, 455 °C, ջրածին/հոլմք հարաբերությունը՝ 880 նմ³/տ) հեղուկ պրոդուկտի ելքը մինչև 538 °C եռման ջերմաստիճանով կազմել է 52,0%, գազային պրոդուկտի ելքը՝ 19,0%, ջրի ելքը՝ 10,0%, պինդ մնացորդի ելքը՝ 26,0%: Պայմանների փոփոխման, մասնավորապես՝ ճնշման և ջերմաստիճանի բարձրացման դեպքում (մինչև 19 ՄՊա և 462 °C համապատասխանաբար) ստացվել է 58,0% հեղուկ պրոդուկտ, 22,0% գազային պրոդուկտ, 10% ջուր, 16% պինդ մնացորդ, ջրածնի ծախսը՝ 5,5%: Այդպիսով, հաստատվեց NEDOL (NEDOLiquefaction) տեխնոլոգիայի կիրառումը ածխի խոր մշակման համար և սկսվեց արդյունաբերության մեջ այն ներդնելու գործընթացը: Նախատեսվում էր ստեղծել 30000 տ ածուխ/օր արտադրողականությամբ ձեռնարկություն Ինդոնեզիայում (TanjungEnim) [130-133]:

BCL (BrownCoalLiquefaction) գործընթացի կատարելագործումն իրականացվել է հետևյալ ուղղություներով (Yallourn հանքավայրի ածխի օգտագործում, Ավստրալիա, 1993 թ.)՝

- ածխի չորացում՝ օգտագործելով անջատվող նստվածքի ջերմությունը (270 °C, 3,5 ՄՊա),
- երկու հաջորդական ռեակտորներում ածխայնղային խյուսի երկաստիճան հիդրոգենացում,
- հիդրոգենացման գործընթացի կատարելագործում,
- թափոններից հեղուկ նյութերի էքստրակցիա:

Չինաստանում իրականացվում են ածխի հիդրոգենացման ճանապարհով հեղուկ վառելանյութի ստացման լայնամասշտաբ աշխատանքներ և, արդեն 2010 թվականից, իրականացվում է ածխից շարժիչային վառելիքի արդյունաբերական արտադրություն:

«Շենխուա Գրուպ» ընկերությունը, որը Չինաստանի

խոշորագույն ածխային ընկերություններից մեկն է, ձեռք է բերել ածխի հեղուկացման հետազոտական կենտրոնի բաժնետոմսերի 80%-ը (կենտրոնը գնահատվում է 12 մլն ԱՄՆ դոլար): Կենտրոնը ստեղծված է ածխից դիզելային վառելիք, բենզին, ինչպես նաև այլ նավթամթերք ստանալու տեխնոլոգիաների մշակման համար: Չինաստանի կառավարությունը դիտարկում է մի տեխնոլոգիայի ստեղծումը, որը անհրաժեշտության դեպքում (նավթի ներկրման կրճատում, նավթի գնի բարձրացում և այլն) կկարողանա ապահովել երկրի ներքին շուկան նավթամթերքներով:

Չինաստանի և ճապոնիայի համատեղ նախագծի շրջանակներում արդյունաբերական սարքավորման ստեղծման աշխատանքներ են տարվել [133]: Նախատեսված էր ստանալ 5000 տ ածուխ/տարի արտադրողականությամբ սարքավորում: Զիդրոգենիզացիայի համար օգտագործվել է Yilan հանքավայրի գորշ ածուխը (ածխի նկարագրությունն՝ $Wr - 8,46\%$, $Ad - 9,1\%$, $Cdaf - 77,43\%$, $Hdaf - 5,66\%$, $Ndaf - 1,56\%$, $Sdaf - 0,38\%$, $Odaf - 14,97\%$, վիտրինիտի պարունակությունն — $94,0\%$, իներտիտի պարունակությունն — $1,44\%$, էկզինիտի պարունակությունն — $3,60\%$): Ածխի խեժի բաղադրության մեջ են մտնում հետևյալ միացությունները (% զանգվածից): $SiO_2 - 50,68$, $Al_2O_3 - 31,17$, $Fe_2O_3 - 7,50$, $CaO - 3,06$, $TiO_2 - 1,40$: Ածխաքիմիայի հետազոտական ինստիտուտը NEDO-ի հետ համատեղ անցկացրել է Yilan-ի ածխի հիդրոգենիզացման 4 փորձնական աշխատանք 0,1 տ ածուխ/օր արտադրողականությամբ սարքավորման վրա [22]: Գործընթացի ճնշումը փոխվում էր 17 - 25 ՄՊա միջակայքում, $450\text{ }^\circ\text{C}$ պայմաններում: Որպես կատալիզատոր օգտագործվել է բնական պիրիտը, Fe_2O_3 և սինթետիկ FeS_2 ՝ ծծմբի ավելացմամբ: Կատալիզատորների քանակը կազմել է 3,0% (զանգ.), ավելացրած ծծումբը՝ ածխի քանակի 1,0% - ի չափով:

Ղազախստանում ավարտվել է հետազոտական ածխաքիմիական

համալիրի շինարարությունը: Այն նախատեսված է 65 000 տ/տարի կարածիրի նյան ածուխ վերամշակելու համար՝ հեղուկ վառելանյութ և վառելիքային այլ նյութեր ստանալու նպատակով: Նախագիծն իրականացվել է նոր քիմիական տեխնոլոգիաների և նյութերի ԳՀԻ (ք. Ալմաթ), Օրգանական սինթեզի և ածխաքիմիայի ինստիտուտի (ք. Կարագանդա) և «Կազմեխանոբր» նախագծային ինստիտուտի կողմից: Համալիրը նախատեսված է տարեկան 9000 տ քենզին, 16000 տ ցածրածծմբային դիզելային վառելիքի ($S < 0,05\%$) և 40000 տ ածխային բրիկետների ստացման համար՝ բնակելի շենքերի ջեռուցման նպատակով [19]:

20-րդ դարի 70-90-ական թվականներին Ռուսաստանում իրականացվում էին ակտիվ հետազոտություններ, փորձնական սարքավորումների շահագործում՝ գորշ ածխից և քարածխից հեղուկ վառելանյութի ստացման համար: Օգտագործվում էին ածխի աշխարհի խոշորագույն հանքավայրերը՝ Կանսկ-Աչինսկ, Կուզնեցկ և այլն: Հայրենական արտադրության համար մշակվեցին ածխի հիդրոգենացմամբ հեղուկ վառելանյութի ստացման տեխնոլոգիայի գիտական հիմքեր (ջրածնային ցածր ճնշման տակ՝ 6—10 ՄՊա, 425—435 °C ջերմաստիճանային պայմաններում, Mo կատալիզատոր): Տեխնոլոգիան փորձարկվեց CT-5 գործարանում (Տոլլայի մարզ, արտադրողականությունը՝ 7—10 տ ածուխ/օր) [26]:

Այսպիսով, կարելի է եզրակացնել, որ ածխի փոխակերպումը՝ հեղուկ ածխաջրածինների ստացմամբ, տարածված տեխնոլոգիա է, որը թույլ է տալիս հեղուկ վառելանյութ ստանալ ածխից: Հատկապես ածխի պաշարներով հարուստ երկրներում վերսկսվել են հեղուկացման տեխնոլոգիաների մշակումը՝ ելնելով անվտանգության նկատառումներից, ինչպես նաև նավթի գնի տատանումների հետևանքով:

Ածխից հեղուկ վառելանյութի ստացման ճանապարհին խոչընդոտ կարող են հանդիսանալ՝

- մեծ ներդրում մենքի անհրաժեշտությունը,
- նավթի գնային տատանումների անկանխատեսելիությունը,
- CO₂ արտանետումների հետևանքները շրջակամիջավայրի համար:

1.4 Այրվող հանածոների պաշարները ՅՅ-ում և ԼՂՅ-ում

Վերջին հարյուրամյակում ՅՅ թերթաքարային պաշարները դիտարկվում էին բացառապես որպես վառելիքային հումք: Յետագոտական աշխատանքների շնորհիվ հայտնաբերվել և ուսումնասիրվել են ածխի և այրվող թերթաքարերի ավելի քան 16 խոշոր հանքեր: Ցածր որակով և կալորիականությամբ պայմանավորված՝ այս հանքերը գնահատվել են որպես «ոչ պիտանի», սակայն դրանց պաշարները հսկայական են: Այդ հանքավայրերն են՝ Շամուտի, Անտառամուտի, Իջևանի, Դիլիջանի, Ջաջուռի, Բաստիվանի՝ ՅՅ հյուսիսում, Ջերմանի, Վարդենիսի, Աբովյանի, Արամուսի և Եղվարդի՝ ՅՅ կենտրոնում, Նոր-Արևիկի և Սիսիանի՝ ՅՅ հարավում: Ածխի և այրվող թերթաքարերի գնահատված պաշարներն են մոտավորապես 17—18 մլն տոննա, այրվող թերթաքարերի պաշարները Դիլիջանի հանքավայրում՝ մոտավորապես 6 մլն տոննա: Իջևանի հանքավայրում քարածխի հնարավոր պաշարները գնահատվում են մոտավորապես 10 մլն տոննա [134]:

ԼՂՅ Մաղավուզի շրջանում տարբերում են ածխի երեք պլաստ (M₁, M₂, M₃): Պլաստերը հայտնաբերվել են «Յարավային» և «Յյուսիսային» շրջաններում: «Յարավային»-ում առաջին պլաստը՝ 2800 մ բաժրության վրա, երկրորդը՝ 2500 մ և երրորդը՝ 2000 մ: Իսկ «Յյուսիսային»-ում 2000 մ: Մոխրայնության և ջերմատվության հատկություններով առանձնացել են հետևյալ պլաստերը՝

Շրջաններ	Պլաստեր (մ)		
	M ₁	M ₂	M ₃
«Յարավային»	1150	1000	1100
«Յյուսիսային»	1200	1250	1750

Անցկացված հետազոտությունները տվել են հետևյալ

արդյունքները.

1. Ածխապետրոգրաֆիկական և այլ ցուցանիշներով ածուխը պատկանում է ճ տեսակին (ճարպային) և Կ տեսակին (կոքսացող) մոխրայնությամբ և կալորիականությամբ հետևյալ ցուցանիշներով՝ 15-30 միլն է և 45% մոխրայնություն և 6489 կկալ /կգ կալորիականություն: Ընդհանուր առմամբ, Մաղավուզի ածուխն ունի 13,5-45,38% մոխրայնություն և 4378 կկալ /կգ կալորիականություն:
2. Անալիտիկ խոնավության պարունակությունը տատանվում է 7,1-14,9% միջակայքում, միջինում՝ 9,6%:
3. Ծծումբի ընդհանուր պարունակությունը տատանվում է 1,24-3,41%, միջինում՝ 2,15%:

Իրականացվել է Մաղավուզի շրջանի ածխի պաշարների հաշվառում:

- «Ջյունսիսային» շրջան

ածուխ $C_2 - 1\,577\,400$ տ

$P_1 - 2\,988\,700$ տ

$P_2 - 791\,700$ տ

ածխային ապարներ $C_2 - 1\,870\,680$ տ

$P_1 - 3\,323\,320$ տ

$P_2 - 935\,000$ տ

- «Ջարավային» շրջան

ածուխ $C_2 - 2\,297\,880$ տ

$P_1 - 4\,212\,780$ տ

$P_2 - 1\,148\,980$ տ

ածխային ապարներ $C_2 - 2\,763\,600$ տ

$P_1 - 4\,613\,840$ տ

$P_2 - 1\,381\,800$ տ

- Ընդհանուր պաշարներ

ածուխ $C_2 - 3.875$ մլն տ

$P_1 - 7.201$ մլն տ

$P_2 - 1.941$ մլն տ

ածխային ապարներ $C_2 - 4.634$ մլն տ

$P_1 - 7.937$ մլն տ

Ընդամենը՝

27.905 մլ ն տ

1.5 Հետևություններ

1. Գրականության ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ սինթետիկ հեղուկ վառելանյութ ստանալու առավել արդյունավետ մեթոդ է կատալիտիկ պիրոլիզի եղանակը՝ ցածր ջերմաստիճանի և ցածր ճնշման տակ:

2. Քանի որ հեղուկ վառելանյութ ստանալու հոլմք է հանդիսանում ածուխը, տնտեսապես նպատակահարմար է, որպեսզի այն ունենա տեղական ծագում, քանի որ դրա տեղափոխումը չարդարացված ծախսերի հետ է կապված:

3. Ստացված հեղուկ վառելանյութը համապատասխան մաքրումից հետո կարող է օգտագործվել որպես հեղուկ վառելանյութ:

2 ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

2.1 ԵԼ ԱՆՅ ՈՒ ԹԵՐՆ ՈՒ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԸ

Որպես ելանյութ օգտագործվել է Լեռնային Ղարաբաղի Մաղավուզի շրջանի գորշ ածուխը [135]:

Գորշ ածխի մանրամասն նկարագրությունը բերված է գլուխ 1 – ում (Ներածություն):

Գորշ ածխի տարրային բաղադրությունը բերված է աղյուսակ 2.1 – ում:

Աղյուսակ 2.1 Գորշ ածխի տարրային բաղադրությունը

Գորշ ածուխ	Տարրային բաղադրությունը*, %				
	C	H	O	N	S
Փխրուն	65 – 70	5 – 8	18 – 30	0,5 – 1,5	0,5 – 3
Պինդ	70 – 73	5 – 8	16 – 23	0,5 – 1,5	0,5 – 3
Փայլող	72 – 75	5,5 – 7	12 – 18	1 – 2	0,5 – 3

*օրգանական զանգվածի համար (ԱՕ2)

ՄԳԱ տեխնիկական անալիզի իրականացվել է ՀՊՃՀ Քիմիական դեպարտամենտի տեսական քիմիայի սեկտորին կից ածխի Լաբորատորիայում: Հետազոտության արդյունքները բերված են աղյուսակ 2.2 – ում:

Աղյուսակ 2.2 ՄԳԱ նմուշների տեխնիկական անալիզի արդյունքները [136]

№	Լաբ. համարը	Տեխնիկական անալիզի արդյունքները								
		W _p	W _a	A _a	A _c	A _p	V _a	V _G	k	Q _a
1.	191	9,67	2,90	29,23	30,31	27,19	21,15	31,16	46,72	4780
2.	192	4,61	1,22	83,99	85,02	81,11	7,78	52,60	7,01	710

որտեղ՝

W_p – բանվորական խոնավությունն է, %

W_a – անալիտիկական խոնավությունն է, %

A_a – անալիտիկական նմուշի մոխրայնությունը, %

A_c – մոխրայնությանը հաշված բացարձակ չոր նյութի վրա, %

A_p – բանվորական նմուշի խոնավությունը, %

V_a – ցնդող նյութերի ելքը անալիտիկական նմուշում, %

V_G – ցնդող նյութերի ելքը՝ հաշված օրգանական զանգվածի վրա, %

k – կոքսի պարունակությունը, %

Q_a – անալիտիկական նմուշի այրման ջերմությունը, կկալ/կգ

H/C ատոմային հարաբերությունը գորշ ածխի համար 0,8 է:

H/C ատոմային հարաբերությունը բենզինի կամ դիզելի համար 2,0 է:

Պիրոլիզի գործընթացն ավելի արդյունավետ եղանակով իրականացնելու համար գործընթացում ավելացվել է երկրորդ ելանյութային բաղադրիչը: Որպես երկրորդ բաղադրիչ օգտագործվել են տարբեր նյութեր: Դրանք են՝ մեթանոլը, անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաները, մազուլը, գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնները (մրգային կորիզներ, ընդեղենի կեղևներ):

Մեթանոլ – CH_3OH , մակնիշ Ա, ГОСТ 2222-95, եռման ջերմաստիճանը՝ 64,0-65,5 °C:

Անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաների տարրային բաղադրությունը բերված է աղյուսակ 2.3 – ում:

Աղյուսակ 2.3 Օգտագործված անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաների տարրային բաղադրությունը [137]

Անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաներ	Տարրային բաղադրությունը*, %		
	C	H	N+O
	87	9	2.4

Մազուլի տարրային բաղադրությունը բերված է աղյուսակ 2.4 – ում:

Աղյուսակ 2.4 Մագնիսային քարային բաղադրությունը [138]

Մագնիս	Տարրային բաղադրությունը, %			
	C	H	S	N+O
Ծծումբի ցածր պարունակությամբ	87,33	11,90	0,39	0,20
Ծծումբի քիչ պարունակությամբ	86,58	12,04	0,85	0,30
Ծծումբի պարունակությամբ	85,71	11,45	1,80	0,50
Ծծումբի բարձր պարունակությամբ	85,04	10,64	2,55	0,71

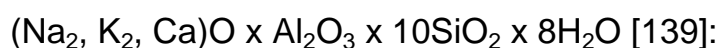
Ածխի օրգանական զանգվածի ջերմաքիմիական ձևափոխություններն արագացնելու նպատակով որպես գործընթացի հնարավոր կատալիզատորներ օգտագործվել են ստորև բերված մանրեցված բնական ցեոլիտները՝

- կլինոպտիլոլիտ (CL)՝ Նոյեմբերյանի շրջանի Նոր Կողբ բնակավայրից,
- մորդենիտ (M)՝ Շիրակի շրջանից:

Ընտրվել են հենց այս ցեոլիտները, որովհետև, ի տարբերություն այլ կատալիզատորների, դրանք ունեն հետևյալ առավելությունները՝ դյուրին արդյունահանում, մաշելիություն, ֆիզիկա-քիմիական և տեխնոլոգիական հատկությունների յուրահատուկ համադրություն, մոդիֆիկացման հնարավորություն, վերաօգտագործում, և իհարկե մեծ պաշարներ ՀՀ-ում:

Կատալիզատոր – կլինոպտիլոլիտ (CL)

CL – ն ունի օքսիդների պարունակության հետևյալ կազմը՝



CL – ը հայտնի է նաև սորբցիոն ակտիվությամբ՝ համեմատած օրգանական միացությունների հետ [140,141]:

CL – ի բնութագրիչ ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները

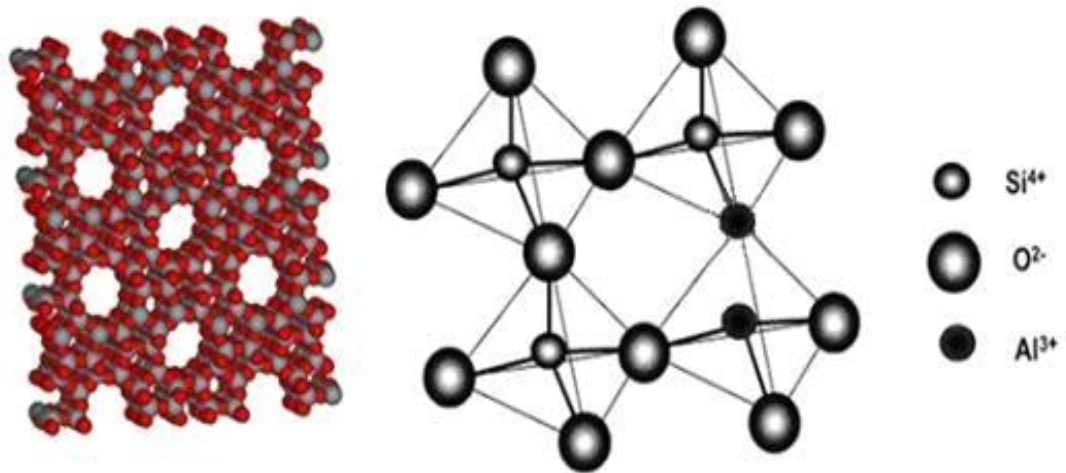
բերված են աղյուսակ 2.5 – ում:

Աղյուսակ 2.5 CL – ի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները [142]:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Հարաբերությունը	Ջերմակայունություն, °C	Թթվակայունություն	Բյուրեղային համակարգը	Մուտքային պատուհանի տրամագիծը A ⁰	Խտությունը գ/սմ ³	Ազատ ծավալը, սմ ³ /գ	Ամրությունը
8,5-10,5	300-500	Կայուն	Մոնոկլինիկական, α=17.71, b=17.89, c=15,85, β=91 ⁰ 29'	~ 4	2,11-1,16	0,16-0,35	3-4

Աղյուսակ 2.5 – ի շարունակությունը

Ցեղիտի կառուցվածքում առկա են բազմաթիվ փոքր խոռոչներ (նկ. 2.1) [142]:



Նկ. 2.1 CL-ի կառուցվածքը

Քիմիական անալիզի տվյալներով Նոյեմբերյանի շրջանի Նոր Կողբ բնակավայրի CL-ը պատկանում է Ca⁺², K⁺ դասին (աղյուսակ 2.6) [143]:

Աղյուսակ 2.6 CL-ի կազմում օքսիդների

պարոլ նակոլթյոլնը [149]

MeO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	Fe O	Ca O	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
%	67,8	0,28	11,6 7	1,23	0,1 7	4,23	0,91	0,72	1,67	11,2

- իրական խտոլթյոլնը՝ 2.18÷2.34 գ/սմ³,
- թվացյալ խտոլթյոլնը՝ 1.07÷1.12 գ/սմ³,
- ծավալային զանգվածը՝ 1.63÷1.73 գ/սմ³,
- ընդհանուր ծակոտկենոլթյոլնը՝ 0.41÷0.47 գ/սմ³,
- CL-ի բեկման ցուցիչը՝ 1.4741.480;
- փոքր երկբեկման ցուցիչը՝ 0.003 [143];
- կինետիկական տրամագիծը՝ 3,5 A⁰ [144];
- միկրոանցքերի տրամագիծը՝ 0,5-1,5 նմ [144].

Կառավիգատոր – մորդենիտ

Մորդենիտը սիլիցիոլմային ցեոլիտ է, որն ունի ջերմաստիճանային և թթվային բարձր կայունոլթյոլն: Այս հատկոլթյոլնները, համատեղած իր յոլրահատոլկբյոլրեղային կառոլցվածքի հետ, պայմանավորել են դրակիրառոլմը որպես գազերի չորացման ադսորբենտ, ինչպես նաև որպես բաղադրիչ ժամանակակից կառավիգատորների ստեղծման համար:

Մորդենիտի հիմնական հատկոլթյոլնները հետևյալն են [145]՝

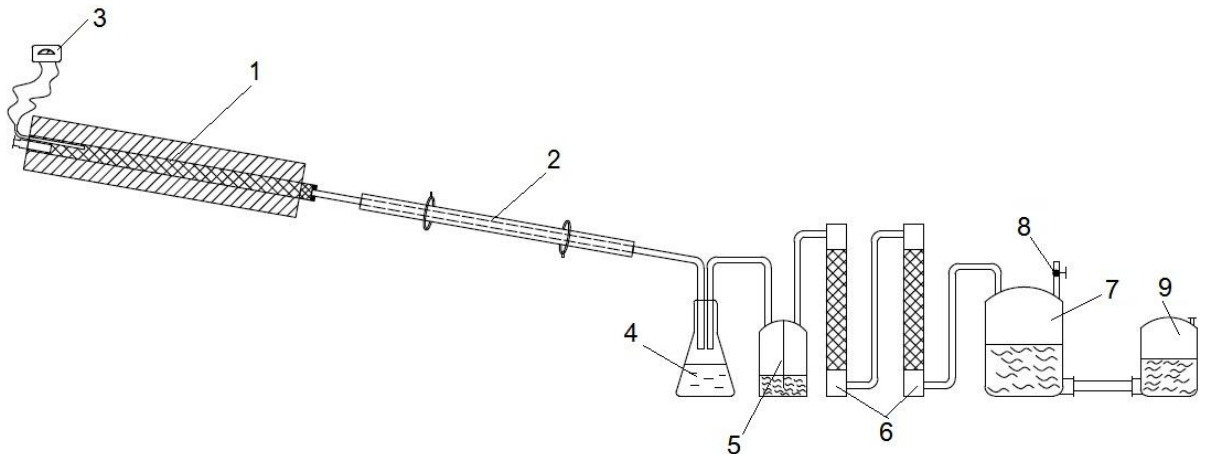
- սինգոնիա՝ շեղանկյոլնաձև,
- բաղադրոլթյոլնը (բանաձևը)՝ (Na₂,Ca,K₂)₄(Al₈Si₄₀)O₉₆•28H₂O,
- գոլյնը՝ անգոլյն, սպիտակ, կախված մաքրոլթյոլնից կարող է լինել դեղնավոլն կամ վարդագոլյն,
- փոշոլ գոլյնը՝ սպիտակ,
- թափանցելիոլթյոլնը՝ թափանցիկ,
- կարծրոլթյոլնը՝ 3-4,
- տեսակարար կշիռը, գ/սմ³: 2.12-2.15 – չափված, 2.125 – հաշված,
- առանձնահատկոլթյոլնը՝ փափոլկ է:

2.2 Գորշ ածխի պիրոլիզի սարքավորումներն ու իրականացման մեթոդները

Գորշ ածխի պիրոլիզի փորձերն իրականացվել են լաբորատոր պայմաններում: Բացի այդ մշակվել է արդյունաբերական պայմաններում պիրոլիզի իրականացնելու սարքավորում:

Լաբորատոր փորձեր

Լաբորատոր փորձերն իրականացվել են նկ. 2.2 – ում պատկերված սարքավորման սխեմայով:

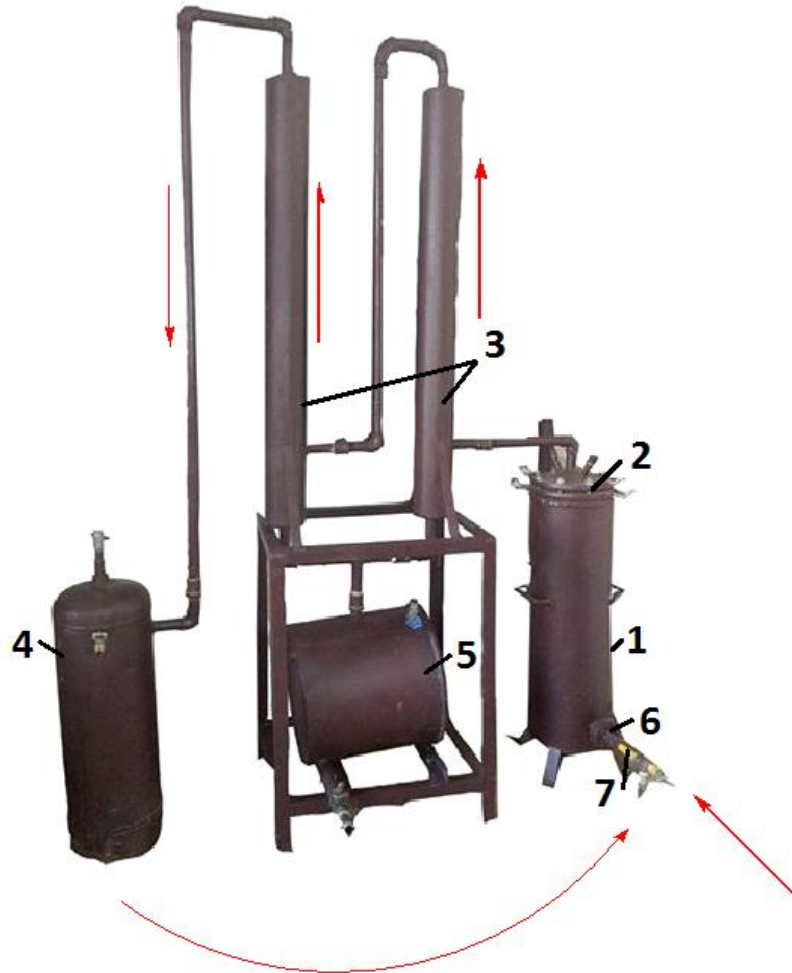


Նկար 2.2 Գորշ ածխի պիրոլիզի լաբորատոր սարքավորման սխեմա: 1 – ռեակտոր էլեկտրական տաքացմամբ, որն ապահովում է բարձր ջերմաստիճաններ (մինչև 1200°C), 2 – կոնդենսատոր, 3 – միլիվոլտմետր միացված թերմոզոլյաֆին, 4 – հեղուկի հավաքարան, 5 – արսորբեր բենզիլի կլանման համար՝ լցված սոլյարայ ուղով, 6 – արսորբենտոլ աշտարակ՝ ծծումբ և ազոտ պարունակող գազերը որսալու համար, 7 – աստիճանավորված գազամետր՝ լցված կերակրի աղի հագեցած լուծույթով, 8 – գազամետրը մթնոլորտի հետ կապելու փական, 9 – հաղորդակից անոթ

Պլոտային սարքավորում

Գորշ ածխի պիրոլիզի արդյունաբերական սարքավորման

մշակման համար ուսու մնասիրվել և աշխատանքային վիճակի է բերվել ածխաջրածնային մնացորդների վերամշակման համար նախագծված պիլոտային սարքավորումը (նկ. 2.3): Աղյուսակ 2.7 – ում բերված են տվյալ սարքավորման պարամետրերը:



Նկար. 2.3 Գորշ ածխի և ածխաջրածնային մնացորդների պիրոլիզի պիլոտային սարքավորում
 Աղյուսակ 2.7 Ածխաջրածնային մնացորդների պիրոլիզի պիլոտային սարքավորման բաղկացուցիչ մասերի պարամետրերը

№	Անվանում	Պարամետրերը
1	Ռեակտոր	Ծավալը՝ 8 դմ ³ , աշխատանքային ջերմաստիճանը՝ 200-1200 °C
2	Ռետորտ	Ծավալը՝ 5-7 լիտր

3	Կոնդենսատոր – սեպարատոր	Ջերմափոխանցման մակերեսը՝ 3-5 կՎտ · մ ⁻¹
4	Գազերի հավաքարան	Բարձր ճնշման՝ 0,13 մ ³ ծավալով
5	Յեղուկ խառնուրդի հավաքարան	Ծավալը՝ 35 լիտր, նյութը՝ մետաղ (ոչ գունավոր)
6	Վառարանի այրման խցիկ	-
7	Գազայրիչ	-

Աղյուսակ 2.7 – Ի շարունակությունը

Փորձի նկարագրությունը

Գորշ ածխի կատալիտիկ պիրոլիզի իրականացման համար ելանյութերը (ՄԳԱ, պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչ, կատալիզատոր) նախապես խառնվել են և թողնվել մեկ օր: Այնուհետև ստացված խառնուրդը տեղադրվել է նախապես անհրաժեշտ ջերմաստիճանի տաքացված ռեակտորի մեջ: Փորձերն իրականացվել են մթնոլորտային ճնշման տակ:

Գործընթացի իրականացման արդյունավետ ջերմաստիճանի ստացման համար փորձերն իրականացվել են միևնույն պայմաններում՝ փոխելով միայն ռեակտորի ջերմաստիճանը 300°C – ից մինչև 600°C:

Որոշվել է նաև կիրառվող հնարավոր կատալիզատորի արդյունավետ քանակը: Գործընթացի իրականացման պայմանները մնացել են անփոփոխ, փոխվել է միայն կատալիզատորի քանակը՝ 25%, 50% և 75% համապատասխանաբար ըստ ածխի քանակի:

Փորձի հետևյալ սկզբից առաջանում էր գազային նյութերի ակտիվ հոսք: Այդ գազային զանգվածը կոնդենսանում էր հեղուկի հավաքարանի մեջ: Գործընթացը համարվում էր ավարտված, երբ դադարում էր հեղուկի հոսքը: Այնուհետև

նեակտորի տաքացումը դադարեցվում էր և նեակտորը սառեցվում էր մինչև սենյակային ջերմաստիճանը: Այնուհետև ստացված հեղուկ խառնուրդը ենթարկվում էր հետազոտման:

Չկոնդենսացած գազի խտության որոշումն իրականացվել է պիկնոմետրիկ մեթոդով: Գազը նախապես կշռվել է, այնուհետև միացվել վակուումային պոմպին, որից հետո պոմպը փակվել և առանձնացվել է պիկնոմետրից: Վակուումային պիկնոմետրը կշռվել է անալիտիկ կշեռքով: Յետազոտվող գազը բյուրետից տեղադրվել է վակուումային պիկնոմետրի մեջ: Դրանից հետո գազով պիկնոմետրը կշռվել է:

Գազի ծավալը նորմալ պայմաններում որոշվել է հետևյալ բանաձևով՝

$$V_0 = \frac{V \cdot P \cdot 273}{760(273 + t)}$$

որտեղ՝

V - գազի ծավալը բյուրետում, սմ³

P - մթնոլորտային ճնշում, մմ ս.ս.

t - ջերմաստիճան, °C

Գազի խտությունը որոշվել է հետևյալ բանաձևով.

$$\lambda = \frac{b - a}{V_0} \cdot 100,$$

որտեղ՝

b - գազի զանգվածը պիկնոմետրի հետ, գ

a - դատարկ պիկնոմետրի զանգվածը, գ

2.3 Ստացված հեղուկ խառնուրդի բաղադրության որոշումը

Նյութի քանակական և որակական հետազոտումը (անալիզը) համարվում է քիմիական արդյունաբերության կարևոր բաղկացուցիչ մասը: Ներկայումս քիմիական անալիզի եղանակների հետ համատեղ շատ են կիրառվում նաև նյութի ֆիզիկական անալիզի եղանակները [146-149], որոնք թույլ են տալիս որոշել նավթամթերքների կառուցվածքային կազմը և դրանց պարունակությունը տարբեր միջավայրերում: Դրանցից առավել արդյունավետ են քրոմատոգրամ, ուլտրամանուշակագույն և ինֆրակարմիր

սպեկտրոֆոտոմետրային, եղանակները [146-150]:

մասս-սպեկտրոսկոպիական

ԻԿ սպեկտրոֆոտոմետրային մեթոդ [148]

Անալիզի առավել ունիվերսալ և տնտեսապես ձեռնտու մեթոդ է համարվում ԻԿ սպեկտրոֆոտոմետրային եղանակը, որը թույլ է տալիս հայտնաբերել ալիֆատիկ և նավթենային ածխաջրածիններ: Այսպիսով, ԻԿ սպեկտրոֆոտոմետրային եղանակի կիրառումը թույլ է տալիս հայտնաբերել ոչ միայն առանձին նյութերին հատուկ հաճախությաններ վալենտային և դեֆորմացիոն տատանումների տիրույթում, այլ նաև տարբեր նյութերի խառնուրդի դեպքում: Այդ իսկ պատճառով ԻԿ սպեկտրոֆոտոմետրային եղանակը ստացել է լայն կիրառություն քիմիական հետազոտություններում: Կլանման ԻԿ սպեկտրը հանդիսանում է անմիջական բնութագրիչը նյութի քիմիական կազմի համար [148], այն նաև կարող է կիրառվել որպես նյութի քանակական և որակական անալիզի եղանակ:

Չարկ է նշել, որ տեխնոլոգիական խնդրի լուծման համար անհրաժեշտ է հայտնաբերել ոչ միայն նավթանյութերի ընդհանուր պարունակությունը, այլև դրանց առանձին բաղադրիչների պարունակությունը խառնուրդի մեջ: Այդ նպատակով ԻԿ սպեկտրոֆոտոմետրիայի եղանակի կիրառումը նույնպես արդյունավետ է [149]:

ԻԿ սպեկտրոսկոպիան իրականացվել է Specord-75 IR սպեկտրոֆոտոմետրի միջոցով վազելինային քսոլքում (1.5 մգ գեոլիտ 0.5 մգ վազելինի համար) թթվածնի ներկայությամբ [149]:

Չետազոտվել են 40–165 °C ջերմաստիճանում և 35-38 մմ ս.ս. ճնշման տակ իրականացված հեղուկ խառնուրդի վերամշակման ԻԿ սպեկտրոները: Չայտնի է, որ նավթամթերքների կորզման առավել լավ արդյունք ապահովելու համար կիրառվում են ունիվերսալ լուծիչներ, օրինակ ածխածնի տետրաբլորիդը (USՔ) և ն-հեքսանը: Սակայն USՔ օգտագործվում է նավթամթերքը ջրային խառնուրդներից կորզելու համար, որտեղ անհրաժեշտ է կորզել ինչպես լուծվող, այնպես էլ արսորբված ածխաջրածինները: Չեքսանն իր բաղադրությամբ և բնույթով

Նման չէ նավթամթերքներին և թույլ է տալ իս հեշտությամբ կորզել թեթև ածխաջրածինները: Բացի այդ, հեքսանը, որպես սահմանային ածխաջրածին, դժվարությամբ է ենթարկվում քիմիական ձևափոխումների և փոխազդում է միայն C-H կամ C-C կապերի խզման հետևանքով, այն էլ բարձր ջերմաստիճաններում: Այսպիսով, այդ դեպքում կիրառվում է ն-հեքսանը:

Իսկ ԿԼ անման սպեկտրներում հաստատվել է արոմատիկ միացությունների առկայությունը: Արոմատիկ միջուկների C=C գուգակցված կապերը իդենտիֆիկացվել են ԿԼ անման շերտերի 1610 և 1510 սմ⁻¹ տիրույթում:

Այսպիսով, հաստատվել է արոմատիկ միացություններին հատուկ ԿԼ անման առկայությունը, մասնավորապես բենզոլային օղակների՝ սպեկտրի 1630-1600 սմ⁻¹ տիրույթում: Նաև հայտնաբերվել է =C-H կլ անման շերտերի առկայությունը 3040 սմ⁻¹ տիրույթում: Ոչ ինտենսիվ կլ անումը 1520 սմ⁻¹ տիրույթում համապատասխանում է արոմատիկ C=C կապերին, և վկայում դրանց առկայության մասին: 2000-1800 սմ⁻¹ տիրույթի հաճախությունները վկայում են տեղակալված բենզոլային օղակների մասին: 1450-1440 սմ⁻¹ տիրույթում դեֆորմացիոն տատանումները վկայում են երկրորդային, իսկ 1150-1100, 1050 սմ⁻¹ տիրույթում՝ առաջնային սպիրտների առկայության մասին: Մեթիլային և մեթիլենային խմբերի վալենտային տատանումները առկա են 2950-2900 սմ⁻¹ տիրույթում:

Այս դեպքում, հեղուկ խառնուրդում հիդրոքսիլային խմբերի առկայությունը հաստատվում է 3400-3266, 2300 սմ⁻¹ տիրույթում գրանցման գծերի թեթևակի շեղումներով: 3100 սմ⁻¹ տիրույթում, հավանաբար, գրանցվում են խառնուրդում առկա պարզ ածխաջրածինների C-H կլ անումները:

Կարևոր հանգամանք է նաև ծծմբային միացությունների ուսումնասիրումը, հեղուկ խառնուրդում, քանի որ ծծմբային միացությունները ոչ ցանկալի բաղադրիչներ են նավթամթերքներում և դրանց հանդեպ ուշադրությունը ավելի է խստանում:

Ծծմբային նավթամթերքների ուսումնասիրման համար

Նմուշային ածխաջրածինների հետ մեկտեղ անհրաժեշտ են նաև ծծմբային միացությունների նմուշները:

Բարձր արդյունավետության հեղուկային քրոմատոգրաֆիա (ԲԱՅՔ)

Պիրոլիզատի ԲԱՅՔ անալիզն իրականացվել է «Люмекс» մակնիշի բարձր արդյունավետության հեղուկային քրոմատոգրամա և «Люмаxром СФД 3220» սպեկտրոֆոտոմետրիկ դետեկտորի միջոցով: Անալիզի համար կիրառվել է շարժուն ֆազ (ացետոնիտրիլ : ջուր, 50:50 հարաբերությամբ), քրոմատոգրաֆիական աշտարակ (երկարությունը 50 մմ, ներքին տրամագիծը 2,1 մմ, անշարժ ֆազ՝ Kromasil C18, 5մկմ): Ծարժուն ֆազի տրման համար կիրառվել է «Люмаxром Н 1730» պրմալը:

Ստացված հեղուկ խառնուրդի ԲԱՅՔ անալիզը առավել արդյունավետ պայմաններում իրականացվում է հետևյալ կերպ՝

1. Ծրագրորեն դուրս է բերվում հետազոտվող հեղուկ խառնուրդի քրոմատոգրամը:
2. Այն համադրվում է եղած էտալոնային նյութերի քրոմատոգրամների հետ (բենզոլ, տոլուոլ, քսիլոլ և այլն): Համընկման դեպքում որոշվում է վերջիններիս առկայությունը հեղուկ խառնուրդում:

Հետազոտվող հեղուկ խառնուրդի նմուշի պատրաստման համար իրականացվում են հետևյալ գործողությունները.

1. Հեղուկ խառնուրդի ցենտրիֆուգում:
2. Նստվածքից անջատված հեղուկի առանձնացում:
3. 100 մգ վերոնշյալ հեղուկի առանձնացում և լուծում մեթանոլում (25 մլ):
4. Ստացված լուծույթի 20 մկլ -ի:

Համապատասխան բաղադրիչների քանակական որոշումն իրականացվել է հետևյալ բանաձևով.

$$X \% = \frac{A_1 \cdot W_{st} \cdot V_{pr} \cdot 100}{A_0 \cdot V_{st} \cdot W_{pr}}$$

որտեղ՝

X % - համապատասխան բաղադրիչի քանակն է խառնուրդում,

A_1 – համապատասխան բաղադրիչի մակերեսը խառնուրդում,

A_0 – համապատասխան բաղադրիչի մակերեսը ստանդարտ
լուծույթում,

W_{st} – ստանդարտի կշռանքը, մգ,

W_{pr} – խառնուրդի կշռանքը, մգ,

V_{st} – ստանդարտի նոսրացումը, մլ,

V_{pr} – խառնուրդի նոսրացումը, մլ :

Պիրոլիզի արդյունքում ստացված հեղուկ խառնուրդի
անալիզի արդյունքները բերված են ճակելվածում:

3 ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐՆ ՈՒ ԴՐԱՆՑ ՔՆՆԱՐԿՈՒՄԸ

Յետազոտությունները ցույց են տալիս, որ նավթի պաշարները կսպառվեն մոտ 50 տարուց և ածուխն ու դրանից ստացված արոդուկտները կլինեն առավել պահանջարկ ունեցողները [151]:

Տեսական նյութի ուսումնասիրությունը թույլ է տվել եզրակացնել, որ չնայած զարգացած երկրներում արդյունաբերական մակարդակով ածխի վերամշակման տեխնոլոգիաները քիչ են իրականացված, այնուամենայնիվ, հետազոտություններն այս ոլորտում շարունակվում են [151, էջ 264]: Դանշանակում է, որ հետազոտողները համոզված են նրանում, որ գիտական ուսումնասիրություններն այս ոլորտում կարող են հանգեցնել այնպիսի տեխնոլոգիաների ստեղծմանը, որոնք կկարողանան մրցակցել նույնիսկ նավթի վերամշակման տեխնոլոգիաների հետ:

Ածխաջրածնային հումքից հեղուկ վառելանյութի ստացումն իրականացվում է ռեակտորի տաքացմամբ 300-600°C ջերմաստիճաններում, առանց թթվածնի մուտքի և մթնոլորտային ճնշման տակ: Արդյունքում առաջանում են նավթային ֆրակցիաներ, որոնք և պարունակվում էին հումքի մեջ: Բարձր ջերմաստիճանով պայմանավորված՝ այդ ֆրակցիաները միանգամից գոլորշիանում են: Դրանք անհրաժեշտ է կոնդենսացնել և ստանալ հեղուկ խառնուրդի տեսքով, իսկ չկոնդենսացող գազային զանգվածը հետադարձ կապով ուղղել ռեակտորի այրման խցիկ՝ վերջինիս անհրաժեշտ ջերմաստիճանն ապահովելու համար:

Ածխի վերամշակմամբ բնապահպանորեն մաքուր վառելանյութ ստանալու տեխնոլոգիայի բարելավման համար օգտագործում են արդյունավետ կատալիզատորներ, որոնք արագացնում են ածխի օրգանական մասի ջերմաքիմիական վերափոխումները:

Որպես կատալիզատորներ կարելի է օգտագործել բնական ցեոլիտները:

Յաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ ՀՀ-ը հարուստ է ցեոլիտներով՝ տվյալ աշխատանքում որպես գործընթացի

կատալիզատորներ առաջարկվել է օգտագործել բնական ցեոլիտներ կլիսոպտիլոլիտև մորդենիտ:

Ստացված հեղուկ խառնուրդի ելքը մեծացնելու նպատակով՝ պիրոլիզի գործընթացի ժամանակ, ածխից բացի, օգտագործվում է նաև երկրորդ բաղադրիչ: Որպես պիրոլիզի գործընթացի երկրորդ բաղադրիչ կիրառվում է՝

1. մեթանոլ,
2. մազուլթ,
3. անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաներ [143],
4. գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոններ, ինչպիսիք են՝
 - ա) ընդհեղենի կեղևները (ընկույզի, պնդուկի, նուշի),
 - բ) մրգային կորիզները (խաղողի, սալորի, դեղձի):

3.1. Ընկույզի միջնապարի և կեղևի կատալիտիկ պիրոլիզ

Իրականացվել են լաբորատոր փորձեր կենսազանգվածի կատալիտիկ վերամշակման համար հեղուկ պրոդուկտների: Որպես կենսազանգվածի մոդել օգտագործվել է ընկույզի միջնապարն ու կեղևը: Ցածր ջերմաստիճանային պիրոլիզի իրականացվել է կլիսոպտիլոլիտի ներկայությամբ:

Ընկույզի կեղևն ընտրվել է որպես տիպիկ գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոն: 3.1 աղյուսակում բերված է ընկույզի կեղևի քիմիական կազմը:

Աղյուսակ 3.1 Ընկույզի կեղևի քիմիական կազմը [152]

Բաղադրությունը	Տարրային անալիզ (% (զանգ.) daf)*	Մոտավոր անալիզ (% (զանգ.) daf)	
Ածխածին	50,8	Խոնավություն	8,7
Ջրածին	5,2	Ածխածին	27,6

Ազոտ	1,4	Ցնդող նյութեր	62,4
Թթվածին	42,6	Մոխրայնու թյուղ	1,3
Կառուցվածքային բաղադրիչներ (daf և էքստրակտի նյութերից ազատ)	Լիգնին 44,4	Ցելուլոզ 42,6	Յեմիցելուլոզ 28,7

*չոր և մոխրից մաքրված

Աղյուսակ 3.1 – ի շարունակությունը

Փորձերն իրականացվել են մթնոլորտային ճնշման տակ:

Ընկույզի կեղևի և անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաների համատեղ պիրոլիզի տեխնոլոգիան նկարագրված է 2.2 բաժնում:

Յետևյալ փորձերի շարքում ստացվել է հեղուկ անխառնային խառնուրդ՝ ընկույզի կեղևի կամ միջնապատի և անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաների համատեղ պիրոլիզի արդյունքում [153]:

Առաջին դեպքում պիրոլիզի են ենթարկվել ընկույզի միջնապատերը և անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաները: Փորձարկվել է որպես կատալիզատոր Նոյեմբերյանի շրջանի կլինոպտիլոլիտի օգտագործումը:

Փորձերն իրականացվել են 400°C, 500°C և 600°C ջերմաստիճաններում:

Սկզբում միջնապատը մանրեցվել է մինչև 0,1մմ մասնիկների չափսի, այնուհետև խառնվել մնացած էլանյութերի հետև թողնվել մեկ օր:

Էլանյութերի խառնուրդը տեղադրվել է նախապես անհրաժեշտ ջերմաստիճանի տաքացված ռեակտորի մեջ: Այնուհետև այն փակվել է և սկսվել է պիրոլիզի գործընթացը

մթնոլորտային ճնշման տակ: Պիրոլիզի գործընթացի ավարտին հեղուկի հավաքարանում կուտակված խառնուրդը տրվել է անալիզի:

Բոլոր երեք փորձերում որպես էլանյութեր օգտագործվել են՝

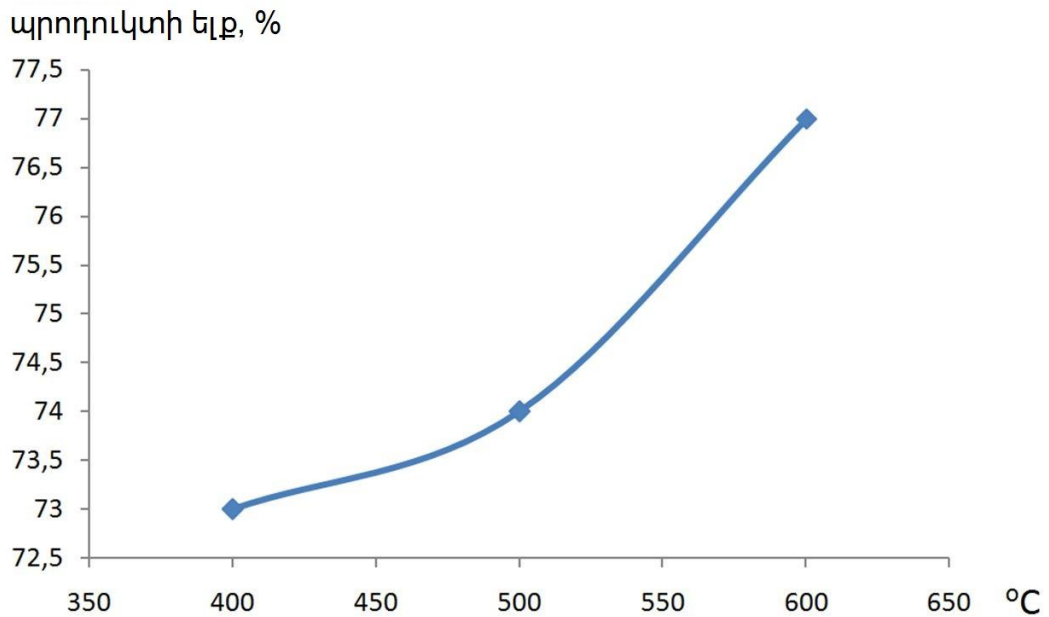
- ընկույզի միջնապատի փոշի – 5գ,
- ծանր ֆրակցաներ – 10 գ,
- կլինոպտիլոլիտ – 2,5 գ:

Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակ 3.2 – ում:

Աղյուսակ 3.2 Ընկույզի միջնապատի և ծանր ֆրակցիայի համառեղ պիրոլիզի արգասիքի էլք

Ջերմաստիճան, °C	Ելք		
	Պինդ մնացորդ, գ	Յեղուկ խառնուրդ, գ	Գազային խառնուրդ + կորոստ, գ
400	4,5	11	2
500	4,1	11,3	2,1
600	3,7	11,5	2,3

Ստացված հեղուկ խառնուրդի կախվածությունը պիրոլիզի անցկացման ջերմաստիճանից բերված է նկար 3.1 – ում:



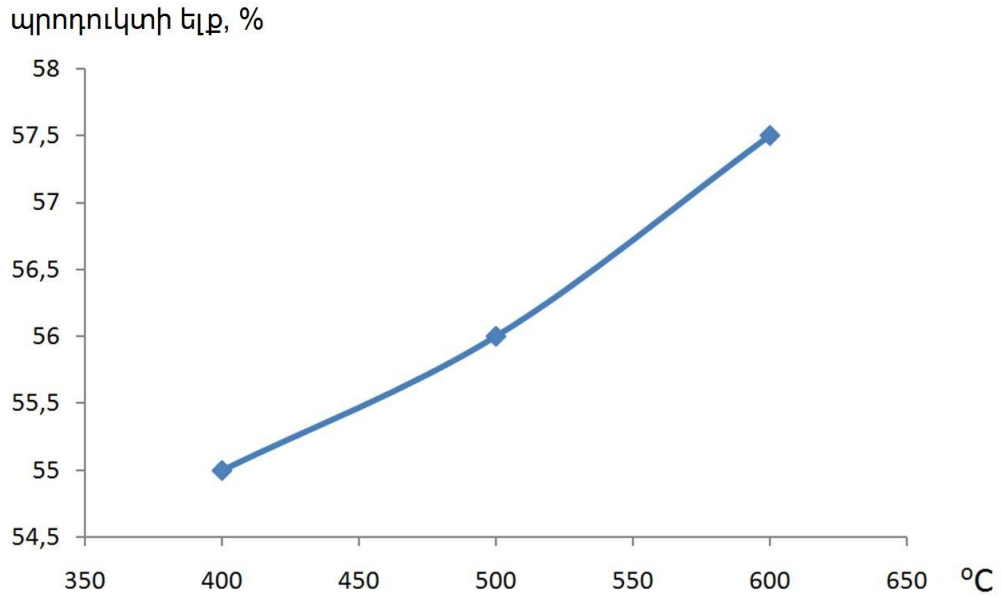
Նկ. 3.1 Ստացված հեղուկ խառնուրդի կախվածությունը ընկույզի միջնապատի և ծանր ֆրակցիայի պիրոլիզի անցկացման ջերմաստիճանից

Երկրորդ դեպքում, ընկույզի միջնապատի փոխարեն օգտագործվել է ընկույզի կեղևը: Գործընթացն իրականացվել է նույն ունեցվածքով ինչպես առաջին դեպքում: Կեղևը մանրեցվել է, խառնվել է մնացյալ ելանյութերի հետ (ծանր ֆրակցիաներ, կլինոպտիլոլիտ) և թողնվել մեկ օր: Այնուհետև իրականացվել է պիրոլիզը 400 °C, 500 °C և 600 °C ջերմաստիճաններում: Արդյունքները բերված են աղյուսակ 3.3 – ում:

Աղյուսակ 3.3 Ընկույզի կեղևի և ծանր ֆրակցիայի համատեղ պիրոլիզի արոդուկտի ելք

Ջերմաստիճանը, °C	Ելք		
	Պինդ մնացորդ, գ	Հեղուկ խառնուրդ, գ	Գազային խառնուրդ + կորուստ, գ
400	7,4	8,2	1,9
500	7,1	8,3	2,1
600	6,6	8,6	2,3

Հեղուկ խառնուրդի ելքի կախվածությունը արոցեսի անցկացման ջերմաստիճանից բերված է նկ. 3.2 – ում:



Նկ. 3.2 Ընկույզի կեղևի և անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաների համատեղ պիրոլիզի ժամանակ հեղուկ խառնուրդի ելքի կախվածությունը գործընթացի անցկացման ջերմաստիճանից

Ջեռնուլթյուններ

Գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների և անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաների համատեղ պիրոլիզը տալիս է լավ արդյունք:

Ընկույզի միջնապատի պիրոլիզը զգալիորեն ավելի արդյունավետ է, քան կեղևի պիրոլիզը: Փորձերի արդյունքները ցույց են տալիս, որ առաջին դեպքում ստացված հեղուկ խառնուրդի քանակը 1,3 անգամ ավելի շատ է, քան երկրորդ դեպքում:

3.2 Գորշ ածխի և մազուլթի համատեղ պիրոլիզ

Որպես գործընթացի ելանյութեր օգտագործվել են գորշ ածուխն ու մազուլթը:

Պիրոլիզն իրականացվել է 2 եղանակով [154]:

Առաջին եղանակի դեպքում իրար են խառնվել մազուլթն ու չմանրեցված ածուխը, իսկ երկրորդ դեպքում՝ մազուլթն ու

մանրեցված ածուխը (մասնիկների չափսերը՝ 0,1 մմ): Երկու դեպքում էլ ելանյութային խառնուրդը թողնվել է երկու օր: Նաև վերցվել են ածխի և մազութի տարբեր հարաբերակցություններ, որպեսզի որոշվի դրանցից առավել արդյունավետը (1:2, 1:1, 2:1):

Եղանակների ընտրությունը պայմանավորված էր ելանյութերի մանրեցվածության ազդեցության ստուգմամբ:

Երկու գործընթացն էլ անցկացվել են հետևյալ պայմաններում՝

- ջերմաստիճանը ռեակտորում – 400°C,
- ճնշումը ռեակտորում – մթնոլորտային:

Երկու դեպքում էլ վերցվել են ելանյութերի հետևյալ քանակները (աղյուսակ 3.4):

Աղյուսակ 3.4 Գորշ ածխի և մազութի համատեղ պիրոլիզի ելանյութերը

Եղանակ 1 (չմանրեցված ածուխ)		Եղանակ 2 (մանրեցված ածուխ)	
Ածխի և մազութի հարաբերակցությունը	Ածխի և մազութի ընդհանուր կշիռը, գ	Ածխի և մազութի հարաբերակցությունը	Ածխի և մազութի ընդհանուր կշիռը, գ
1 : 2	30,7	1 : 2	30,7
1 : 1		1 : 1	
2 : 1		2 : 1	

Աղյուսակ 3.4 – ի շարունակությունը

Գործընթացը տևել է 2 ժամ: Գործընթացի ավարտին ստացվել են հետևյալ տվյալները (աղյուսակ 3.5)՝

Աղյուսակ 3.5 Գորշ ածխի և մազութի համատեղ պիրոլիզի արդյունքներ

Եղանակ 1 (չ մանրեցված ածուխ)			Եղանակ 2 (մանրեցված ածուխ)		
Ածխի և մազուլթի հարաբերակցությունը	Չեղուկ խառնուրդ, գ	Պրոդուկտի ելքը, %	Ածխի և մազուլթի հարաբերակցությունը	Չեղուկ խառնուրդ, գ	Պրոդուկտի ելքը, %
1 : 2	9,4	30,6	1 : 2	12,9	42
1 : 1	8,7	28,3	1 : 1	11,4	37,1
2 : 1	8.3	27	2 : 1	10,9	35,5

Գորշ ածխի հետ երկրորդ բաղադրիչ մազուլթի օգտագործման ժամանակ ածուխ մազուլթ հարաբերակցության առավել արդյունավետացանիշ է ստացվել 1:2:

Արդյունքները ցույց են տալիս, որ երկու դեպքում էլ գործընթացը բարեհաջող է ընթանում: Սակայն երկրորդ դեպքում, երբ կիրառվում է մանրեցված գորշ ածուխ, արոդուկտի ելքը զգալիորեն ավելանում է (37% - ով):

Չեղուկություններ

Գորշ ածխի և մազուլթի համատեղ պիրոլիզի առաջարկվող տարբերակը ապահովում է հեղուկ խառնուրդի ստացում, որից կարելի է ստանալ հեղուկ վառելանյութ կամ արոմատիկ ածխաջրածիններ, որոնք կարելի է օգտագործել ռեակտիվներ ստանալու համար:

Որոշվել է գորշ ածխի ու մազուլթի առավել արդյունավետ հարաբերակցությունը՝ 1:2:

Մանրեցված գորշ ածխի կիրառումը պիրոլիզի գործընթացի ժամանակ հանգեցնում է նպատակային նյութի ելքի մեծացմանը:

3.3 Գորշ ածխի պիրոլիզ առանց կատալիզատրի

Պիրոլիզի ընթացքում տեղի է ունենում ելանյութի

հեղուկացում: Այդ ընթացքում տեղի են ունենում գուգահեռ-
հաջորդական ռեակցիաներ՝

- հիդրոգենացում,
- դեհիդրոգենացում,
- հիդրոգենացված քարծրամուլեկուլային
միացությունների տրոհում
ցածրամուլեկուլայինների,
- իզոմերացում:

Պիրոլիզի ընթացքում քարծրամուլեկուլային օրգանական
միացությունները վերածվում են ցածրամուլեկուլային
միացությունների խառնուրդի: Կախված գործընթացի
իրականացման պայմաններից և ելանյութի օրգանական մասի
վերափոխման աստիճանից՝ պիրոլիզը թույլ է տալիս վերածել
այն քարծրորակ շարժիչային վառելանյութի (բենզին,
դիզելային վառելիք, ռեակտիվային վառելիք), շոգեկաթսային
վառելիքի և օրգանական սինթեզի համար ելանյութերի, որոնք
պարունակում են մոնո- և պոլիցիկլիկ արոմատիկ
ածխաջրածիներ, ֆենոլներ, ազոտային հիմքեր և այլն [86]:

Որպես հետազոտվող նյութ պիրոլիզի համար
օգտագործվել է Մադավուզի շրջանի գորշ ածուխը:
Յետազոտվող նյութի բնութագրերը բերված են Գլուխ 1-ում
(Ներածություն) և 2.1 ենթաբաժնում: Գորշ ածխի պիրոլիզ
իրականացվել է 2.2 ենթագլխում նկարագրված մեթոդով [Գորշ
ածխի պիրոլիզի սարքավորումներն ու իրականացման
մեթոդները]:

Կախված օգտագործվող ելանյութերից՝ փորձերն
իրականացվել են 5 փուլով՝

1. Գորշ ածխի պիրոլիզ:
2. Գորշ ածխի և մեթանոլի համատեղ պիրոլիզ:
3. Գորշ ածխի և անվադողերի պիրոլիզի ծանր
ֆրակցիաների համատեղ պիրոլիզ:

4. Գորշ ածխի և մագնեթի համատեղ պիրոլիզ:
5. Գորշ ածխի և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների համատեղ պիրոլիզ:

3.3.1 Գորշ ածխի պիրոլիզ

Իրականացվել են գորշ ածխի, ինչպես նաև երկրորդ բաղադրիչի ավելացմամբ պիրոլիզի գործընթացի փորձեր: Այս դեպքում որպես պիրոլիզի գործընթացի երկրորդ բաղադրիչ օգտագործվել են մեթանոլը, ծանր ֆրակցիաները, մագնեթը:

Ցեոլիտների հնարավոր կատալիտիկ ակտիվության ուսումնասիրման համար մոդելային համակարգ է ընտրվել գորշ ածուխ – մեթանոլ համակարգը: Դրա համար որպես պիրոլիզի գործընթացի երկրորդ բաղադրիչ ընտրված է նաև մեթանոլը: Ստացված արդյունքի և հնարավոր կատալիտիկ ակտիվության մեծությամբ օժտված ցեոլիտների կիրառմամբ ստացված արդյունքի համեմատությունը թույլ կտա կատարել համապատասխան եզրակացություններ վերջիններիս կատալիտիկ ակտիվության մասին:

Պիրոլիզի գործընթացի արդյունքները բերված են աղյուսակ 3.6 – ում:

Աղյուսակ 3.6 Գորշ ածխի պիրոլիզի արդյունքները 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C ջերմաստիճաններում, մթնոլորտային ճնշման տակ և 30 րոպե գործընթացի տևողությամբ

Պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչ	T, °C	Արգասիքներ			
		Գազային խառնուրդ, գ	Յեղուկ խառնուրդ, գ	Պինդ մնացորդ, գ	Կորոստ, գ
-	300	0,6	0	4,4	0
	400	1,0	0	4,0	0
	450	0,9	0	4,1	0
	500	0,7	0	4,3	0

	600	0,9	0	4,1	0
Մեթանոլ	300	0,4	11,2	3,1	0,3
	400	0,5	11,3	2,9	0,3
	450	0,5	11,2	3,0	0,3
	500	0,5	11,1	3,1	0,3
	600	0,4	10,9	3,4	0,3
Ծանր ֆրակցիաներ	300	1,0	10,2	3,3	0,5
	400	0,5	10,8	3,1	0,6
	450	0,6	10,7	3,1	0,6
	500	0,6	10,6	3,2	0,6
	600	0,9	10,3	3,3	0,5
Մազուլթ	300	0,9	10,1	3,4	0,6
	400	0,9	10,4	3,1	0,6
	450	0,9	10,3	3,2	0,6
	500	0,8	10,1	3,5	0,6
	600	0,9	9,8	3,6	0,7

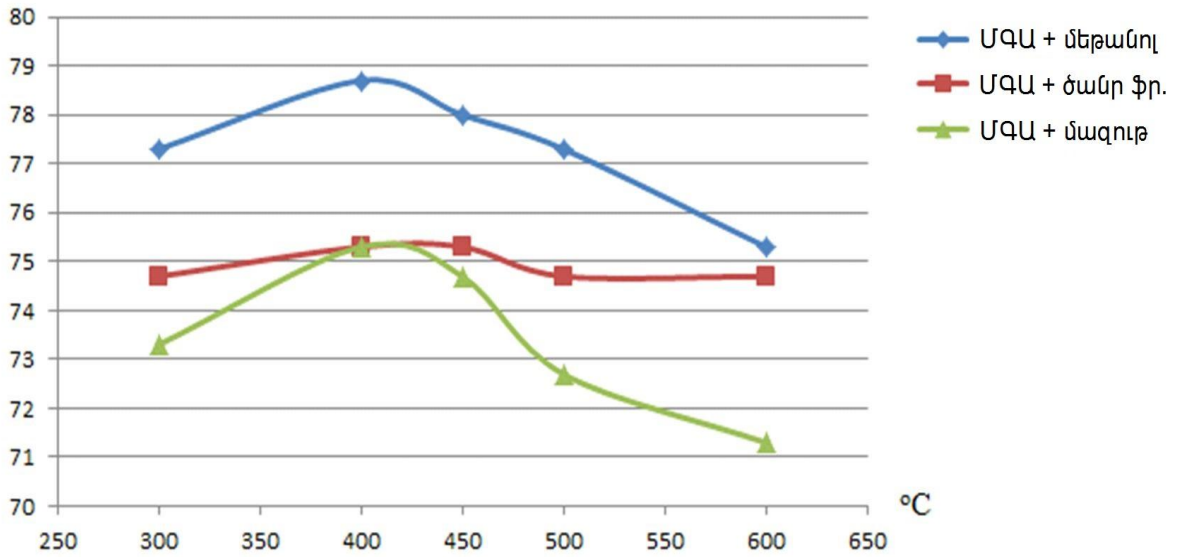
Աղյուսակ 3.6 – ի շարունակությունը

- գորշ ածխի քանակը – 5 գ,
- պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչի քանակը – 10 գ:

Կատարված փորձերը ցույց են տալիս, որ առանց երկրորդ բաղադրիչի գորշ ածխի պիրոլիզը չի հանգեցնում հեղուկ խառնուրդի ստացման: Առավել շատ հեղուկ խառնուրդ ստացվում է գորշ ածխի և մեթանոլի համատեղ պիրոլիզի ժամանակ 400 °C ջարմաստիճանում: Գորշ ածխի և ծանր ֆրակցիաների համատեղ պիրոլիզը 400 °C – ում ունի ավելի ցածր ելքով հեղուկ խառնուրդի ստացման ցուցանիշ: Առավել արդյունավետ ջերմաստիճան է հանդիսանում 400 °C – ը:

Ստացված արդյունքներից ելնելով՝ կարելի է կառուցել արգասիքի ընդհանուր ելքի կախվածությունը ջերմաստիճանից բնութագրող գրաֆիկ (նկ. 3.3):

պրոդուկտի ելք, %



Նկ. 3.3 Արգասիքի ելքի կախվածությունը պիրոլիզի անցկացման ջերմաստիճանից

Հարկ է նշել, որ, կախված կիրառվող երկրորդ բաղադրիչից, հեղուկ արգասիքում պարունակվում է տարբեր քանակությամբ ջուր: Միջինացված ցուցանիշներով, մեթանոլի դեպքում -10%, ծանր ֆրակցիաների դեպքում -16%, մազուրի դեպքում - 23%:

Գրաֆիկներից երևում է, որ ընդհանուր պրոդուկտի (գազային և հեղուկ) առավելագույն ելք ստացվում է ՄԳԱ և մեթանոլի 400 °C ջերմաստիճանում պիրոլիզի դեպքում և կազմում է 75% - ից ավել:

3.3.2 Գորշ ածխի և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների համատեղ պիրոլիզ

Որպես գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոններ օգտագործվել են խաղողի, սալորի, դեղձի կորիզները և ընդեղենի կեղևները: Իրականացվել են փորձեր յուրաքանչյուր թափոնի հետ առանձին, ինչպես նաև վերջիններիս խառնուրդի հետ: Բացի այդ, ընտրվել են 3 – ական թափոն և ՄԳԱ հետ համատեղ պիրոլիզի փորձերում օգտագործվել են դրանց խառնուրդները՝ թափոնների հավասար չափաբաժիններով:

ՄԳԱ և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների համատեղ պիրոլիզի արդյունքները բերված են աղյուսակ 3.7 – ում:

Աղյուսակ 3.7 ՄԳԱ և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների համատեղ պիրոլիզի արդյունքները 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 600 °C ջերմաստիճաններում, մթնոլորտային ճնշման տակ և 30 րոպե գործընթացի տևողությամբ

Պիրոլիզի երկրորդ փաշարի չ	T, °C	Արգասիքներ			
		Գազային խառնուրդ, գ	Չեղուկ խառնուրդ, գ	Պինդ մնացորդ, գ	Կորոլստ, գ
Խաղողի կորիզներ	300	3,3	3,0	8,4	0,3
	400	3,4	3,2	8,1	0,3
	450	3,3	3,2	8,2	0,3
	500	3,3	3,1	8,3	0,3
	600	3,4	2,8	8,5	0,3
Սալորի կորիզներ	300	3,2	2,3	9,2	0,3
	400	3,2	2,6	8,9	0,3
	450	3,3	2,5	8,9	0,3
	500	3,3	2,4	9,0	0,3
	600	3,6	2,3	8,8	0,3
Դեղձի կորիզներ	300	3,6	2,7	8,4	0,3
	400	3,5	3,0	8,2	0,3
	450	3,4	2,9	8,4	0,3
	500	3,2	2,8	8,7	0,3
	600	3,7	2,7	8,3	0,3
Ընկույզի կեղևներ	300	3,8	2,8	8,1	0,3
	400	3,7	3,2	7,8	0,3
	450	3,8	3,0	7,9	0,3
	500	3,7	3,0	8,0	0,3
	600	4,1	2,7	7,9	0,3

Պնդուկի կեղևներ	300	3,2	3,1	8,4	0,3
	400	3,1	3,3	8,3	0,3
	450	3,2	3,2	8,4	0,3
	500	3,2	3,2	8,4	0,3
	600	3,2	2,9	8,6	0,3
Նուշի կեղևներ	300	3,1	3,4	8,2	0,3
	400	3,3	3,6	7,8	0,3
	450	3,2	3,5	8,0	0,3
	500	3,1	3,4	8,2	0,3
	600	3,5	3,1	8,1	0,3
Խառնուր դ 1*	300	3,2	3,0	8,5	0,3
	400	3,0	3,3	8,4	0,3
	450	3,0	3,2	8,5	0,3
	500	2,9	3,2	8,6	0,3
	600	3,5	2,9	8,3	0,3
Խառնուր դ 2**	300	3,1	3,2	8,4	0,3
	400	2,9	3,3	8,5	0,3
	450	3,1	3,2	8,4	0,3
	500	3,3	3,1	8,3	0,3
	600	3,5	2,8	8,4	0,3
Խառնուր դ 3***	300	3,3	2,9	8,5	0,3
	400	2,9	3,3	8,5	0,3
	450	3,1	3,2	8,4	0,3
	500	3,2	3,1	8,4	0,3
	600	4,0	2,7	8,0	0,3

Աղյուսակ 3.7 – ի շարունակություները

*Խաղողի, սալորի, դեղձի կորիզներ և ընդդեմի կեղևներ,

**դեղձի կորիզներ և ընկույզի ու պնդուկի կեղևներ,

***դեղձի կորիզներ և պնդուկի ու նուշի կեղևներ:

· գորշ ածխի քանակը – 5 գ,

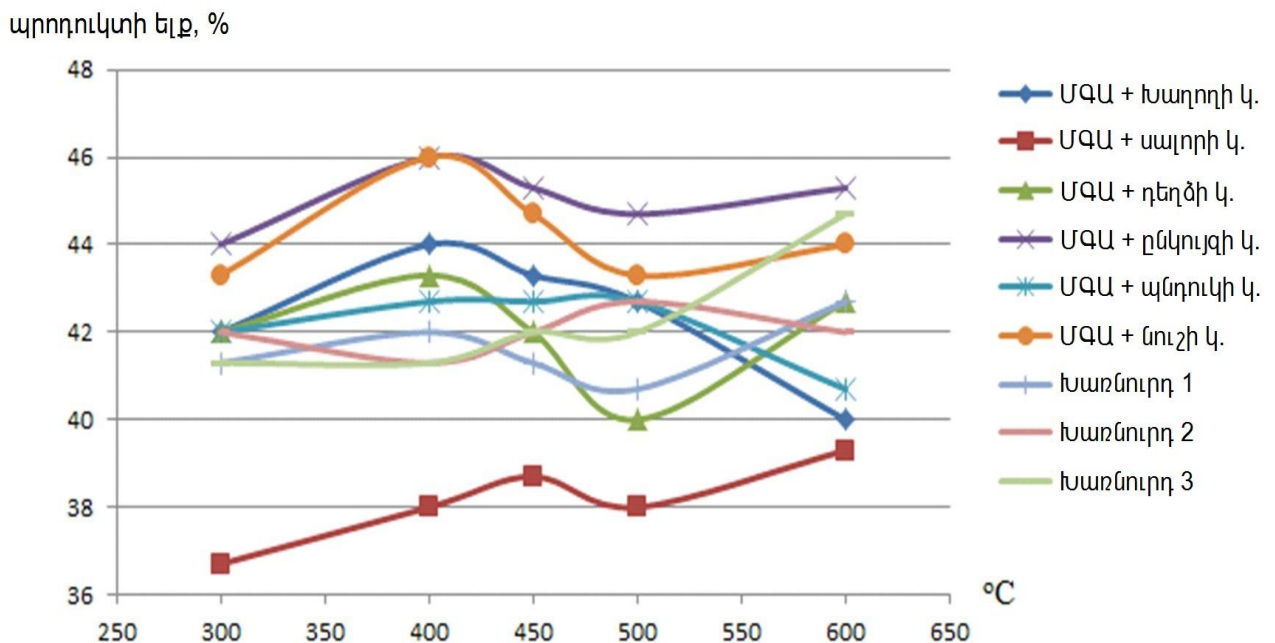
· գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման
թափոսների քանակը – 10 գ:

Առավել շատ հեղուկ խառնուրդ ստացվում է գորշ ածխի և նուշի կեղևի համատեղ պիրոլիզի ժամանակ 400 °C ջերմաստիճանում: Գորշ ածխի և պնդուկի համատեղ պիրոլիզը 400 °C – ում ունի ավելի ցածր ելքով հեղուկ խառնուրդի ստացման ցուցանիշ: Առավել արդյունավետ ջերմաստիճան է հանդիսանում 400 °C – ը:

Ստացված արդյունքներից ելնելով՝ կարելի է կառուցել արգասիքի ընդհանուր ելքի կախվածությունը ջերմաստիճանից բնութագրող գրաֆիկ (նկ. 3.4):

Որպես պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչ գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների օգտագործման դեպքում ստացված հեղուկ խառնուրդի մեջ պարունակվում է մոտավորապես 60% ջուր:

Գրաֆիկներից երևում է, որ ընդհանուր արգասիքի (գազային և հեղուկ) առավելագույն ելք ստացվում է ՄԳԱ և նուշի կեղևի 400 °C ջերմաստիճանում պիրոլիզի դեպքում և կազմում է 46%:



Նկ. 3.4 Արգասիքի ելքի կախվածությունը պիրոլիզի գործընթացի իրականացման ջերմաստիճանից

Համեմատելով ստացված տվյալները՝ կատարվել է եզրակացություն, որ առանց կատալիզատոր ՄԳԱ պիրոլիզի դեպքում առավելագույն ելք ստացվում է հետևյալ պայմանների դեպքում՝

- ռեակտորի ջերմաստիճանը – 400°C,
- պիրոլիզի երկրորդ փառադրիչ – մեթանոլ, ինչպես նաև անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաներ:

3.4 Գորշ ածխի կատալիտիկ պիրոլիզ

Որպես ՄԳԱ պիրոլիզի հնարավոր կատալիզատորներ փորձ է արվել օգտագործել բնական ցեոլիտները՝ կլինոպտիլոլիտն ու մորդենիտը: Ցեոլիտները մանրեցվել են մինչև 0,1 մմ մասնիկների չափսերը:

Ելանյութից կախված՝ ՄԳԱ պիրոլիզի փորձերն իրականացվել են 5 եղանակով.

1. ՄԳԱ կատալիտիկ պիրոլիզ:
2. ՄԳԱ և մեթանոլի համատեղ կատալիտիկ պիրոլիզ:
3. ՄԳԱ և ծանր ֆրակցիաների համատեղ կատալիտիկ պիրոլիզ:
4. ՄԳԱ և մազուլի համատեղ կատալիտիկ պիրոլիզ:
5. ՄԳԱ և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների համատեղ կատալիտիկ պիրոլիզ:

3.4.1 Գորշ ածխի կատալիտիկ պիրոլիզ՝ բնական

կլինոպտիլոլիտի և բնական մորդենիտի ներկայությամբ

Առաջին դեպքում ՄԳԱ պիրոլիզի հնարավոր կատալիզատոր ցեոլիտների քանակը վերցվել է ածխի քանակի 25% - ի չափով:

Պիրոլիզի գործընթացի արդյունքները բերված են աղյուսակ 3.8 – ում:

Աղյուսակ 3.8 ՄԳԱ կատալիտիկ պիրոլիզի արդյունքները 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 600 °C ջերմաստիճաններում, մեթանոլ որտային ճնշման տակ և գործընթացի 30 րոպե տևողությամբ

		Արգասիքներ							
Կատալիզատոր		Կլինոպտիլոլիտ				Մորդենիտ			
Պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչ	T, °C	Գազ. խառ նգ	Յեղ. խառ նգ	Պին դ մաց. գ	Կո- րոլ ստգ	Գազ. խառ նգ	Յեղ. խառ նգ	Պին դ մաց. գ	Կո- րոլ ստգ
-	300	0,1	1,2	4,7	0,25	0,1	1,1	4,8	0,25
	400	0,3	1,4	4,3	0,25	0,35	1,2	4,4	0,3
	450	0,25	1,3	4,4	0,3	0,25	1,1	4,6	0,3
	500	0,3	1,0	4,65	0,3	0,45	0,8	4,7	0,3
	600	0,35	0,9	4,7	0,3	0,35	0,9	4,7	0,3
Մեթանո լ	300	0,5	11,4	4,05	0,3	0,6	11,1	4,25	0,3
	400	0,3	11,9	3,8	0,25	0,4	11,3	4,25	0,3
	450	0,4	11,7	3,9	0,25	0,45	11,2	4,3	0,3
	500	0,4	11,5	4,05	0,3	0,4	11,2	4,45	0,3
	600	0,5	11,2	4,25	0,3	0,45	11,1	4,4	0,3
Ծանր ֆրակցի աւեր	300	1,3	10,3	4,35	0,3	1,25	10,2	4,5	0,3
	400	1,0	10,9	4,1	0,25	1,0	10,7	4,35	0,2
	450	1,05	10,8	4,1	0,3	0,95	10,6	4,4	0,3
	500	0,95	10,8	4,2	0,3	1,05	10,6	4,3	0,3
	600	1,15	10,5	4,3	0,3	1,1	10,4	4,45	0,3
Մազոլթ	300	1,55	10,5	3,9	0,3	1,3	10,4	4,25	0,3
	400	1,6	10,9	3,45	0,3	1,4	10,7	3,85	0,3
	450	1,6	10,7	3,7	0,25	1,4	10,6	3,95	0,3
	500	1,3	10,4	4,25	0,3	1,2	10,3	4,45	0,3
	600	1,4	10,1	4,45	0,3	1,3	10	4,65	0,3

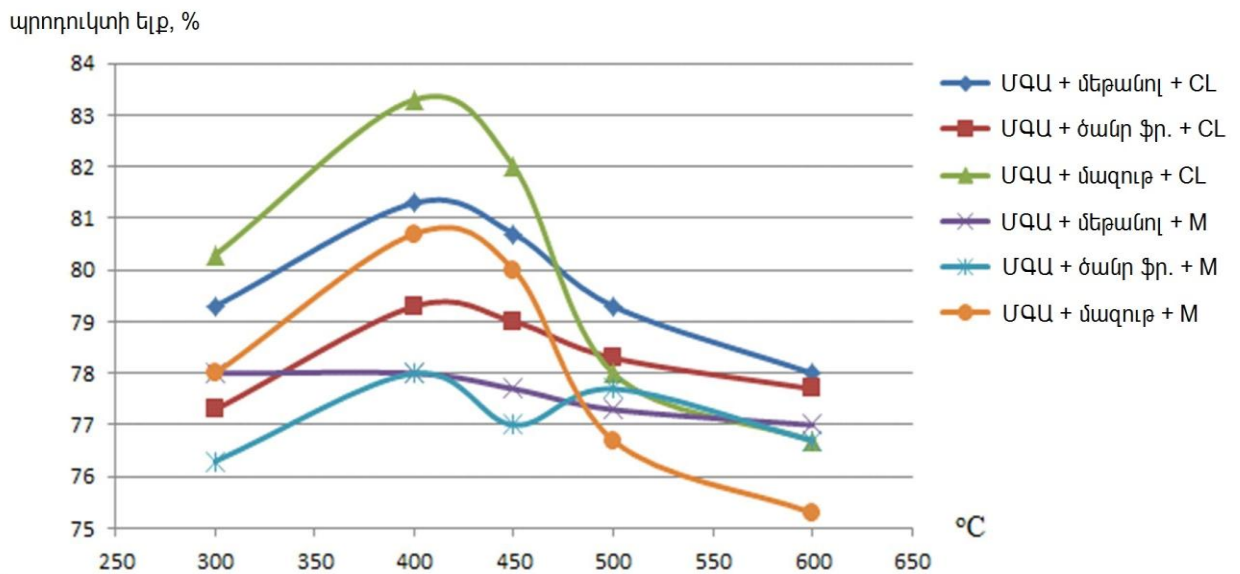
Աղյուսակ 3.8 – ի շարունակությունը

- գորշ ածխի քանակը – 5 գ,
- կատալիզատորի քանակը – 1,25 գ,
- պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչի քանակը – 10 գ:

Առավել շատ հեղուկ խառնուրդ ստացվել է գորշ ածխի և մեթանոլի համատեղ պիրոլիզի ժամանակ 400 °C ջերմաստիճանում: Գորշ ածխի և ծանր ֆրակցիաների կամ մազուլթի համատեղ պիրոլիզի արդյունքում 400 °C – ում ստացվել է համարյա նույն ելքով հեղուկ խառնուրդ: Առավել արդյունավետ ջերմաստիճան է հանդիսանում 400 °C – ը:

Ստացված արդյունքներից ելնելով՝ կարելի է կառուցել արգասիքի ընդհանուր ելքի կախվածությունը ջերմաստիճանից բնութագրող գրաֆիկ (նկ. 3.5):

Հարկ է նշել, որ, կախված կիրառվող երկրորդ բաղադրիչից, հեղուկ արոդուկտում պարունակվում է տարբեր քանակի ջուր: Միջինացված ցուցանիշներով, մեթանոլի դեպքում՝ 13%, ծանր ֆրակցիաների դեպքում 17%, մազուլթի դեպքում՝ 27%:



Նկ. 3.5 Արգասիքի ելքի կախվածությունը պիրոլիզի անցկացման ջերմաստիճանից

Գրաֆիկներից երևում է, որ, օգտագործելով ՄԳԱ քանակի 25% - ի չափով ցեոլիտ, ընդհանուր արոդուկտի (գազային և հեղուկ) առավելագույն ելք ստացվում է ՄԳԱ և մազուլթի 400 °C ջերմաստիճանում պիրոլիզի դեպքում և կազմում է 83% - ից ավել: Ինչպես նաև գրաֆիկից երևում է, որ օգտագործելով

որպես ենթադրյալ կատալիզատոր կլիսոպտիլոլիտը ստացվել է ավելի մեծ ելքով հեղուկ արգասիք, քան մորդենիտի օգտագործման դեպքում:

Երկրորդ դեպքում կատալիզատորի քանակը կազմել է ՄԳԱ քանակի 50% - ը:

Պիրոլիզի գործընթացի արդյունքները բերված են աղյուսակ 3.9 – ում:

Աղյուսակ 3.9 ՄԳԱ կատալիտիկ պիրոլիզի արդյունքները 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 600 °C ջերմաստիճաններում, մթնոլորտային ճնշման տակ և գործընթացի 30 րոպե տևողությամբ

		Արգասիքներ							
Կատալիզատոր		Կլիսոպտիլոլիտ				Մորդենիտ			
Պիրոլիզի երկրորդ փաղարկիչ	T, °C	Գազ. խառնուկ	Ջեղ. խառնուկ	Պինդ մաց. գ	Կո-րոլ սուղ	Գազ. խառնուկ	Ջեղ. խառնուկ	Պինդ մաց. գ	Կո-րոլ սուղ
-	300	0,7	1,7	4,8	0,3	0,8	1,5	4,9	0,3
	400	0,6	1,9	4,7	0,3	0,7	1,8	4,8	0,2
	450	0,6	1,8	4,8	0,3	0,8	1,7	4,8	0,2
	500	0,8	1,5	4,9	0,3	0,9	1,4	4,9	0,3
	600	0,7	1,5	5	0,3	0,9	1,3	5	0,3
Մեթանոլ	300	0,2	11,3	5,6	0,4	0,4	11,2	5,6	0,3
	400	0,45	11,9	4,85	0,3	0,4	11,5	5,4	0,2
	450	0,6	11,7	4,8	0,4	0,3	11,4	5,5	0,3
	500	0,6	11,4	5,2	0,3	0,4	11,2	5,6	0,3
	600	0,7	11,1	5,4	0,3	0,4	11,3	5,5	0,3
Ծանր ֆրակցի	300	1,25	10,7	5,15	0,4	1,3	10,55	5,35	0,3
	400	1,2	11,5	4,4	0,4	1,3	11,2	4,7	0,3

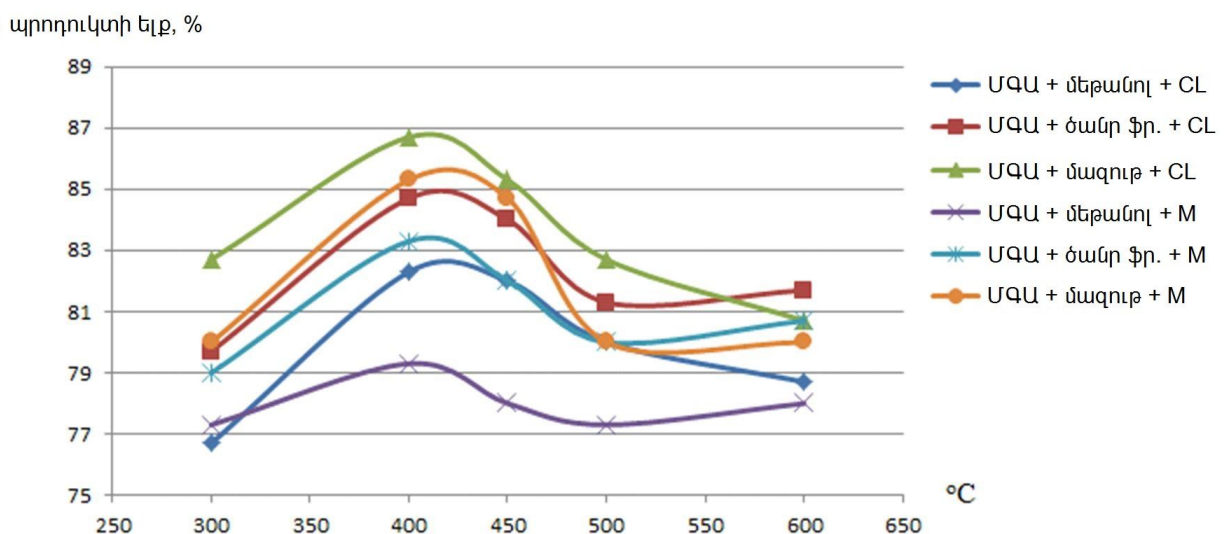
աւեր	450	1,2	11,4	4,6	0,3	1,3	11,0	4,8	0,4
	500	1,1	11,1	5	0,3	1,0	11,0	5,2	0,3
	600	1,25	11	4,9	0,35	1,2	10,9	5,1	0,3
Մագուլթ	300	1,7	10,7	4,8	0,3	1,5	10,5	5,2	0,3
	400	1,8	11,2	4,2	0,3	1,7	11,1	4,4	0,3
	450	1,7	11,1	4,4	0,3	1,7	11,0	4,5	0,3
	500	1,6	10,8	4,8	0,3	1,4	10,6	5,2	0,3
	600	1,5	10,6	5,1	0,3	1,4	10,6	5,2	0,3

Աղյուսակ 3.9 – ի շարունակությունը

- գորշ ածխի քանակը – 5 գ,
- կատալիզատորի քանակը – 2,5 գ,
- պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչի քանակը – 10 գ:

Առավել շատ հեղուկ խառնուրդ ստացվել է գորշ ածխի և մեթանոլի համատեղ պիրոլիզի ժամանակ 400 °C ջարմաստիճանում: Գորշ ածխի և ծանր ֆրակցիաների համատեղ պիրոլիզի արդյունքում 400 °C – ում ստացվել է ավելի քիչ ելքով հեղուկ խառնուրդ: Առավել արդյունավետ ջերմաստիճան է հանդիսանում 400 °C – ը:

Ստացված արդյունքներից ելնելով՝ կարելի է կառուցել արգասիքի ընդհանուր ելքի կախվածությունը ջերմաստիճանից բնութագրող գրաֆիկ (նկ. 3.6):



Նկ. 3.6 Արգասիքի ելքի կախվածությունը պիրոլիզի անցկացման ջերմաստիճանից

Հարկ է նշել, որ, կախված կիրառվող երկրորդ քաղադրիչից, հեղուկ արգասիքում պարունակվում է տարբեր քանակի ջուր: Միջինացված ցուցանիշներով, մեթանոլի դեպքում՝ 14%, ծանր ֆրակցիաների դեպքում 19%, մազուլթի դեպքում՝ 28%:

Գրաֆիկներից երևում է, որ, օգտագործելով ՄԳԱ քանակի 50% - ի չափով ցեոլիտ, ընդհանուր պրոդուկտի (գազային և հեղուկ) առավելագույն ելք ստացվում է ՄԳԱ և մազուլթի 400 °C ջերմաստիճանում պիրոլիզի դեպքում և կազմում է 86% - ից ավել: Ինչպես նաև գրաֆիկից երևում է, որ օգտագործելով որպես գործընթացի հնարավոր կատալիզատոր կլինոպտիլոլիտը ստացվել է ավելի մեծ ելքով հեղուկ արգասիք, քան մորդենիտի օգտագործման դեպքում:

Երրորդ դեպքում հնարավոր կատալիզատորի քանակը վերցվել է ՄԳԱ քանակի 75% - ի չափով:

Պիրոլիզի արդյունքները բերված են աղյուսակ 3.10 – ում:

Աղյուսակ 3.10 ՄԳԱ կատալիտի պիրոլիզի արդյունքները 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 600 °C ջերմաստիճաններում, մթնոլորտային ճնշման տակ և գործընթացի 30 րոպե տևողությամբ

		Արգասիքներ							
Կատալիզատոր		Կլինոպտիլոլիտ				Մորդենիտ			
Պիրոլիզի երկրորդ քաղադրիչ	T, °C	Գազ. խառնուկ	Ջեղ. խառնուկ	Պինդ մնաց. գ.	Կո-րոլ ստաց.	Գազ. խառնուկ	Ջեղ. խառնուկ	Պինդ մնաց. գ.	Կո-րոլ ստաց.
-	300	1,2	1,6	5,6	0,35	1,35	1,6	5,5	0,3
	400	1,25	1,9	5,3	0,3	1,25	1,7	5,4	0,4

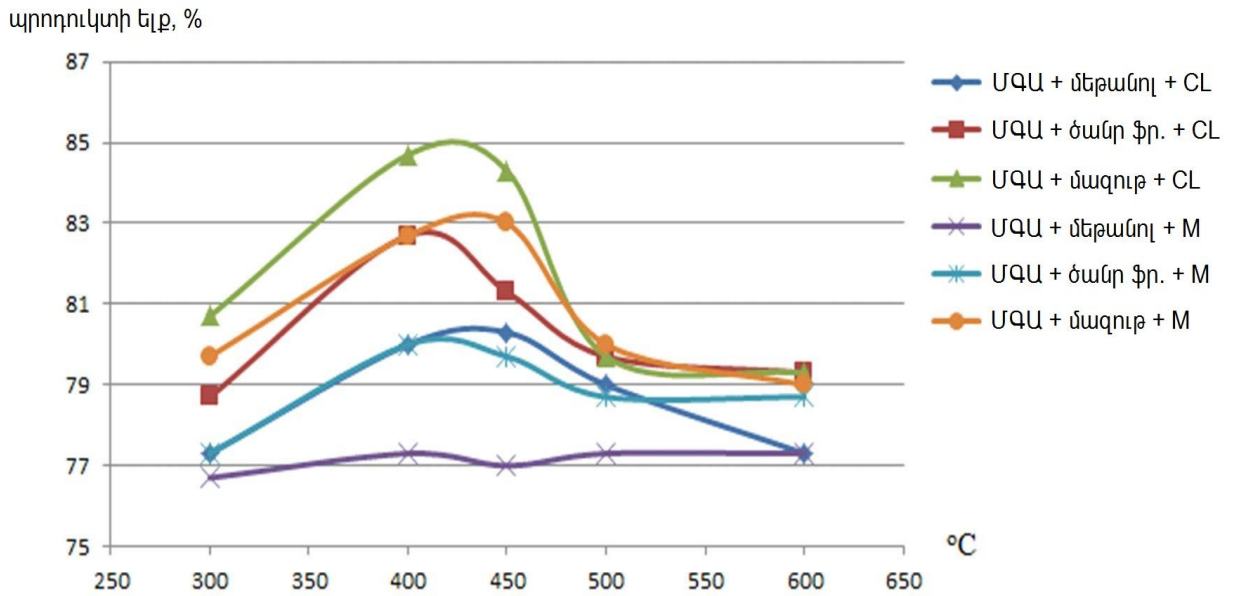
	450	1,45	1,8	5,2	0,3	1,5	1,6	5,3	0,35
	500	1,55	1,7	5,2	0,3	1,45	1,5	5,2	0,4
	600	1,4	1,6	5,4	0,35	1,75	1,4	5,3	0,3
Մեթանո L	300	0,4	11,2	6,75	0,4	0,5	11,0	6,95	0,3
	400	0,4	11,6	6,55	0,2	0,3	11,3	6,9	0,25
	450	0,55	11,5	6,5	0,3	0,35	11,2	6,9	0,3
	500	0,45	11,4	6,6	0,3	0,4	11,2	6,85	0,3
	600	0,6	11	6,85	0,3	0,6	11	6,95	0,2
Ծանր ֆրակցի աներ	300	1,3	10,5	6,65	0,3	1,2	10,4	6,85	0,3
	400	1,2	11,2	6,15	0,2	1,0	11	6,35	0,3
	450	1,1	11,1	6,3	0,25	1,05	10,9	6,4	0,3
	500	1,05	10,9	6,5	0,3	1,0	10,8	6,65	0,3
	600	1,2	10,7	6,55	0,3	1,15	10,65	6,65	0,3
Մազուլ թ	300	1,5	10,6	6,35	0,3	1,45	10,5	6,5	0,3
	400	1,7	11	5,75	0,3	1,6	10,8	6,05	0,3
	450	1,85	10,8	5,8	0,3	1,7	10,75	6,0	0,3
	500	1,45	10,5	6,5	0,3	1,4	10,6	6,45	0,3
	600	1,4	10,5	6,55	0,3	1,35	10,5	6,6	0,3

Աղյուսակ 3.10 – ի շարունակությունը

- գորշ ածխի քանակը – 5 գ,
- ցեոլիտի քանակը – 3,75 գ,
- պիրոլիզի երկրորդ փառադրիչի քանակը – 10 գ:

Առավել շատ հեղուկ խառնուրդ ստացվել է գորշ ածխի և մեթանոլի համատեղ պիրոլիզի ժամանակ 400 °C ջարմաստիճանում: Գորշ ածխի և ծանր ֆրակցիաների համատեղ պիրոլիզի արդյունքում 400 °C – ում ստացվել է ավելի քիչ ելքով հեղուկ խառնուրդ: Առավել արդյունավետ ջերմաստիճան է հանդիսանում 400 °C – ը:

Ստացված արդյունքներից ելնելով՝ կարելի է կառուցել արգասիքի ընդհանուր ելքի կախվածությունը ջերմաստիճանից բնութագրող գրաֆիկ (նկ. 3.7):



Նկ. 3.7 Արգասիքի ելքի կախվածությունը պիրոլիզի անցկացման ջերմաստիճանից

Հարկ է նշել, որ, կախված կիրառվող երկրորդ բաղադրիչից, հեղուկ արգասիքում պարունակվում է տարբեր քանակի ջուր: Միջինացված ցուցանիշներով, մեթանոլի դեպքում՝ 16%, ծանր ֆրակցիաների դեպքում 20%, մազուլթի դեպքում՝ 29%:

Գրաֆիկներից երևում է, որ օգտագործելով ՄԳԱ քանակի 75% - ի չափով ցեոլիտ, ընդհանուր արգասիքի (գազային և հեղուկ) առավելագույն ելք ստացվում է ՄԳԱ, իսկ 400 °C ջերմաստիճանում մազուլթի պիրոլիզի դեպքում կազմում է 84% - ից ավել: Ինչպես նաև գրաֆիկից երևում է, որ օգտագործելով որպես գործընթացի հնարավոր կատալիզատոր կլինոպտիլոլիտը ստացվել է ավելի մեծ ելքով հեղուկ պրոդուկտ, քան մորդենիտի օգտագործման դեպքում:

Երեք դեպքերում ստացված արդյունքների հիման վրա կարելի է եզրակացնել, որ բնական ցեոլիտների կիրառումը որպես գործընթացի կատալիզատորներ, հանգեցնում է որոշակի ակտիվություն և արգասիքի ելքի մեծացմանը: Լավագույն արդյունքը արգասիքի 86% ելքն է (կատալիզատորի քանակը հավասար ՄԳԱ քանակի 50% - ին):

3.4.2 Գորշ ածխի և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների համատեղ կատալիտիկ պիրոլիզի բնական կլիմայի ներքին և բնական մորդենիտի ներկայությամբ

Որպես գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոններ օգտագործվել են խաղողի, սալորի, դեղձի կորիզները և ընդեղենի կեղևները: Իրականացվել են փորձեր յուրաքանչյուր թափոնի հետ առանձին, ինչպես նաև վերջիններիս խառնուրդի հետ: Բացի այդ, ընտրվել են 3 – ական թափոն և ՄԳԱ հետ համատեղ պիրոլիզի փորձերում օգտագործվել են դրանց խառնուրդները՝ թափոնների հավասար չափաբաժիններով:

Ելնելով վերոնշյալ բոլոր փորձերից՝ կատալիզատորի առավել արդյունավետ քանակը հավասար է ՄԳԱ քանակի 50% - ին: Յետագա փորձերում վերցվել է հենց այդ քանակը:

ՄԳԱ և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների համատեղ պիրոլիզի արդյունքները բերված են աղյուսակ 3.11 – ում:

Աղյուսակ 3.11 ՄԳԱ կատալիտիկ պիրոլիզի արդյունքները 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 600 °C ջերմաստիճաններում, մթնոլորտային ճնշման տակ և գործընթացի 30 րոպե տևողությամբ

		Արգասիքներ							
Կատալիզատոր		Կլիմայի ներքին				Մորդենիտ			
Պիրոլիզի երկրորդ փալատի իջ	T, °C	Գազ. խառն. գ	Յեղ. խ. գ	Պինդ մնաց. գ	Կո-րոլ ստաց.	Գազ. խառն. գ	Յեղ. խ. գ	Պինդ մնաց. գ	Կո-րոլ ստաց.
		խաղողի կորիզ	300	4,4	5,2	7,4	0,5	4,1	5,1
	400	4,9	5,8	6,3	0,5	4,6	5,5	6,9	0,5

Եր	450	4,8	5,7	6,5	0,5	4,5	5,4	7,1	0,5
	500	4,7	5,4	6,9	0,5	4,5	5,2	7,3	0,5
	600	5,0	5,3	6,7	0,5	4,6	5,3	7,1	0,5
Սալորի կորիզ եր	300	3,6	4,7	8,7	0,5	3,7	4,5	8,8	0,5
	400	4,2	4,9	7,9	0,5	3,8	4,8	8,4	0,5
	450	4,2	4,7	8,2	0,5	3,8	4,7	8,5	0,5
	500	3,7	4,3	9,0	0,5	3,5	4,1	9,4	0,5
	600	3,9	4,2	8,9	0,5	3,6	4,4	9	0,5
Դեղձի կորիզ եր	300	4,0	4,9	8,1	0,5	3,4	4,7	8,9	0,5
	400	3,8	5,3	7,9	0,5	3,8	5,2	8	0,5
	450	3,8	5,2	8	0,5	3,8	5,1	8,1	0,5
	500	3,9	5,1	8	0,5	3,7	5,1	8,2	0,5
	600	4,0	5	8	0,5	4,0	5	8	0,5
Ընկույ զի կեղևն եր	300	4,3	4,1	8,6	0,5	4,2	4	8,8	0,5
	400	4,4	4,4	8,2	0,5	4,3	4,3	8,4	0,5
	450	4,5	4,3	8,2	0,5	4,3	4,2	8,5	0,5
	500	4,6	4,3	8,1	0,5	4,3	4,1	8,5	0,5
	600	4,7	4,2	8,1	0,5	4,7	4,2	8,1	0,5
Պնդուկ ի կեղևն եր	300	4,7	4,3	8	0,5	4,3	4,1	8,6	0,5
	400	4,9	4,9	7,2	0,5	4,5	4,4	8,1	0,5
	450	4,9	4,6	7,5	0,5	4,6	4,3	8,1	0,5
	500	5,1	4,2	7,7	0,5	4,7	4,2	8,1	0,5
	600	5,0	4,4	7,6	0,5	4,8	4,3	7,9	0,5
Նուշի կեղևն եր	300	4,9	4,8	7,3	0,5	4,6	4,6	7,8	0,5
	400	5,0	5,4	6,6	0,5	4,9	5,1	7	0,5
	450	5,0	5,3	6,7	0,5	4,9	5,0	7,1	0,5
	500	5,2	5	6,8	0,5	4,8	4,9	7,3	0,5
	600	5,3	5,1	6,6	0,5	4,9	5,1	7	0,5
Խառնու րդ 1*	300	3,2	4,4	9,4	0,5	3,0	4,4	9,6	0,5
	400	3,7	4,8	8,5	0,5	3,5	4,7	8,8	0,5
	450	3,8	4,7	8,5	0,5	3,7	4,6	8,7	0,5
	500	3,9	4,5	8,6	0,5	3,7	4,5	8,8	0,5
	600	4,3	4,6	8,1	0,5	4,0	4,6	8,4	0,5
Խառնու	300	3,9	4,6	8,5	0,5	3,8	4,4	8,8	0,5

րդ 2**	400	3,8	4,9	8,3	0,5	3,8	4,8	8,4	0,5
	450	3,9	4,8	8,3	0,5	3,8	4,7	8,5	0,5
	500	4,0	4,5	8,5	0,5	3,9	4,3	8,8	0,5
	600	4,2	4,8	8	0,5	4,3	4,3	8,4	0,5
խառնու րդ 3***	300	3,7	4	9,3	0,5	3,6	3,9	9,5	0,5
	400	3,9	4,3	8,8	0,5	3,8	4,1	9,1	0,5
	450	4,1	4,2	8,7	0,5	3,9	4,0	9,1	0,5
	500	4,0	4,4	8,6	0,5	3,8	4,0	9,2	0,5
	600	4,2	4,2	8,6	0,5	4,2	3,9	8,9	0,5

Աղյուսակ 3.11 – ի շարունակությունը

*խաղողի, սալորի, դեղձի կորիզներ և ընդդեմի կեղևներ,

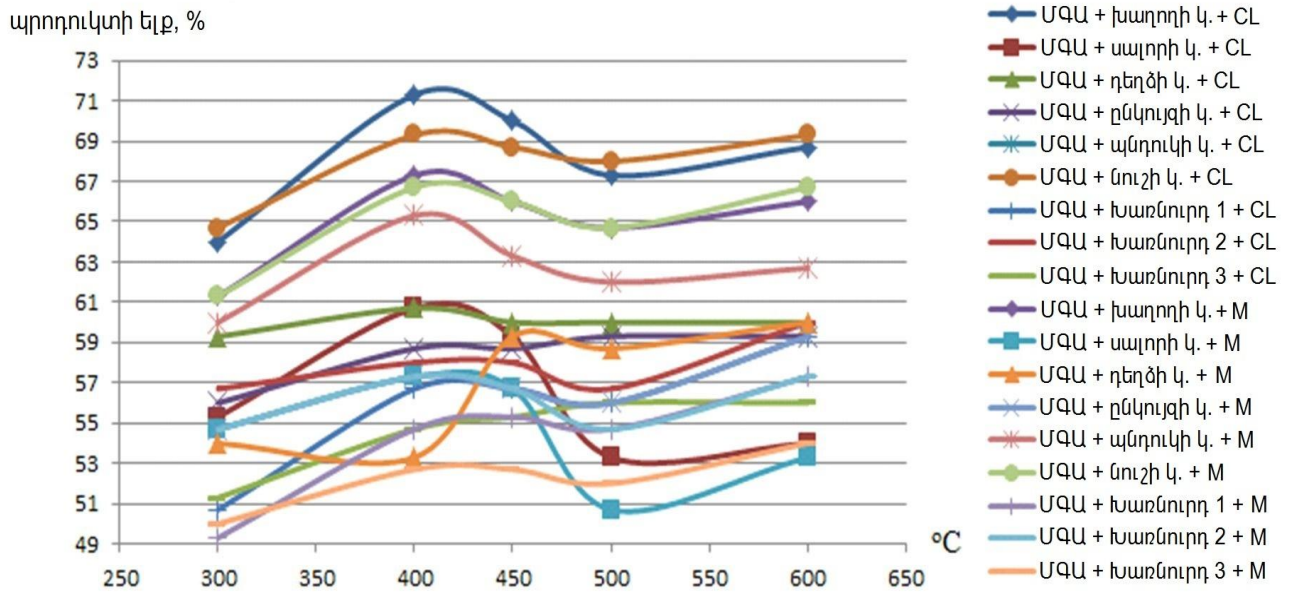
**դեղձի կորիզներ և ընկույզի ու պնդուկի կեղևներ,

***դեղձի կորիզներ և պնդուկի ու նուշի կեղևներ:

- գորշ ածխի քանակը – 5 գ,
- կառավիճատորի քանակը – 2,5 գ,
- գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոնների քանակը – 10 գ:

Առավել շատ հեղուկ խառնուրդ ստացվում է գորշ ածխի և խաղողի կորիզների համատեղ պիրոլիզի ժամանակ 400 °C ջերմաստիճանում: Գորշ ածխի և նուշի կեղևի համատեղ պիրոլիզը 400 °C – ում ունի ավելի ցածր ելքով հեղուկ խառնուրդի ստացման ցուցանիշ: Առավել արդյունավետ ջերմաստիճան է հանդիսանում 400 °C – ը:

Ստացված արդյունքներից ելնելով՝ կարելի է կառուցել արգասիքի ընդհանուր ելքի կախվածությունը ջերմաստիճանից բնութագրող գրաֆիկ (նկ. 3.8):



Նկ. 3.8 Արգասիքի ելքի կախվածությունը ռեակտորի ջերմաստիճանից

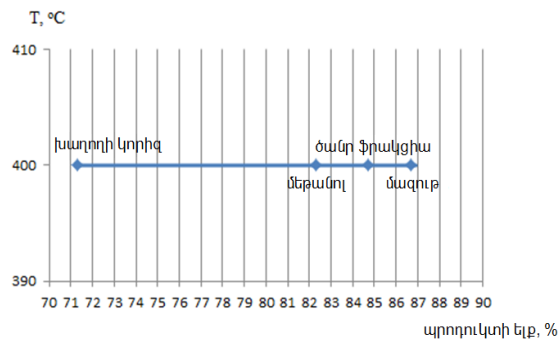
Այս դեպքում ստացված հեղուկ խառնուրդի մեջ պարունակվում է մոտավորապես 67% ջուր:

Գրաֆիկներից երևում է, որ ընդհանուր արգասիքի (գազային և հեղուկ) առավելագույն ելք ստացվում է ՄԳԱ և խաղողի կորիզների 400 °C ջերմաստիճանում համատեղ պիրոլիզի դեպքում և կազմում է 71% - ից ավել: Ինչպես նաև գրաֆիկից երևում է, որ, օգտագործելով որպես գործընթացի հնարավոր կատալիզատոր կլիսոպտիլոլիտը, ստացվել է ավելի մեծ ելքով հեղուկ արոդուկտ, քան մորդենիտի օգտագործման դեպքում:

3.4.3 Ջեռնություններ

1. Ստացված արդյունքների ուսումնասիրությունը թույլ է տվել եզրակացնել, որ պիրոլիզի գործընթացի վրա որոշակի ազդեցություն է ունենում կիրառվող կատալիզատորը: Վերջինիս օգտագործումը հանգեցնում է նպատակային արգասիքի ելքի մեծացմանը: Կարելի է նշել, որ բնական ցեոլիտները հանդես են գալիս որպես գործընթացի ակտիվատորներ:

2. ՄԳԱ պիրոլիզի գործընթացի առավել արդյունավետ պայմաններն են՝
 - $T = 400^{\circ}\text{C}$ (ռեակտորի ջերմաստիճանը),
 - պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչ՝ մագնեթկամ անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաներ,
 - հնարավոր կատախճատոր՝ կլինոպտիլոլիտ (ածխի քանակի 50% - ին հավասար):
3. Կառուցվել է պրոդուկտի ընդհանուր ելքի գրաֆիկ՝ կախված պիրոլիզի գործընթացում կիրառվող երկրորդ բաղադրիչից 400°C – ում (նկ. 3.9):



Նկ. 3.9 Պրոդուկտի ելքի և ավագույն ցուցանիշները

4. Պիրոլիզի տարբեր երկրորդ բաղադրիչների կիրառման ժամանակ ստացված և ավագույն արդյունքները հետազոտվել են 2.3 բաժնում նկարագրված եղանակներով: Որոշվել է խառնուրդի քանակական և որակական կազմը: Անալիզի արդյունքները բերված են Յավելվածում:
5. Պիրոլիզի տարբեր երկրորդ բաղադրիչների կիրառմամբ ստացված գազային խառնուրդը տրվել է անալիզի: Մասս-սպեկտրոսկոպիական ուսումնասիրության արդյունքում ստացվել են հետևյալ ցուցանիշները՝
 - CO – 17-22%,
 - H_2 – 28-30%,
 - CH_4 – 8-10%,
 - CO_2 – 20-28%,
 - այլ գազեր:

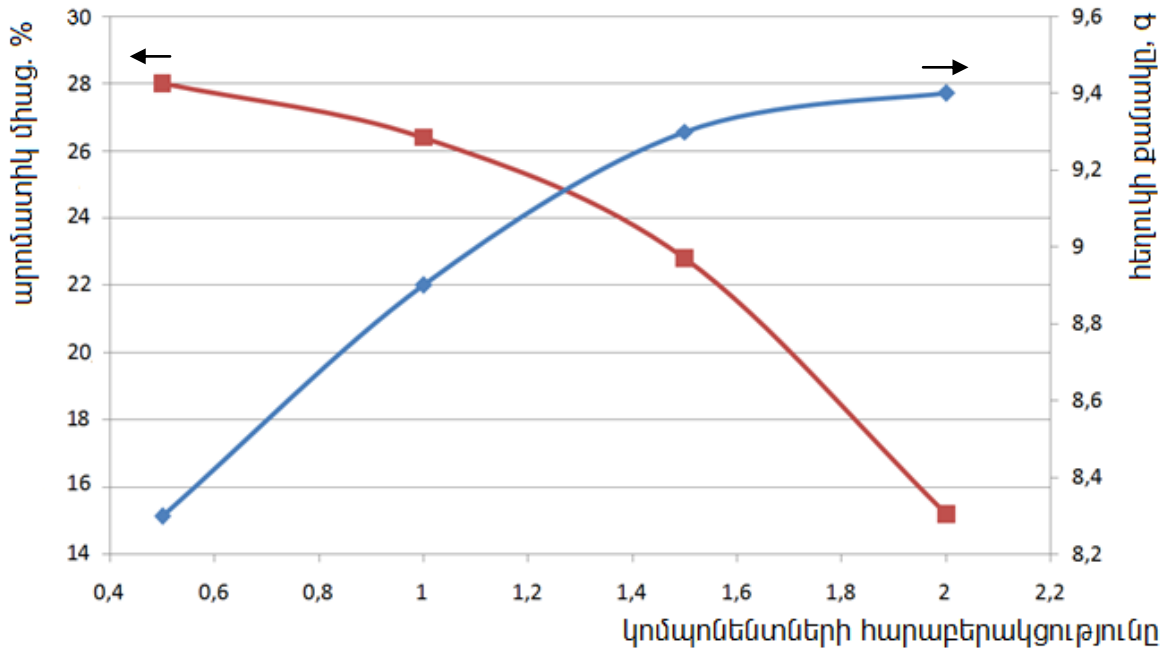
3.5 Գորշ ածխի և մազուլթի համատեղ պիրոլիզի որոշ կինետիկական ու սուլմնասիրություններ

Գորշ ածխի վերամշակումը արտադրական մասշտաբներով իրականացնելու համար անհրաժեշտ է կատարել գործընթացի որոշ կինետիկական ու սուլմնասիրություններ: Գորշ ածխի և մազուլթի բարձր ջերմաստիճանային մշակման ժամանակ տեղի է ունենում դրանց քայքայում: Արդյունքում տեղի են ունենում բազմաթիվ հաջորդական և զուգահեռ ռեակցիաներ, որի հետևանքով առաջանում են տարբեր նյութեր: Սակայն կինետիկական ու սուլմնասիրելի տեղի ունեցող բազմաթիվ պարզ ռեակցիաների արդյունքում ստացված նյութերի հայտնաբերումը շատ բարդ խնդիր է, քանի որ դրանք կարող են գոյատևել շատ կարճ ժամանակ և չհայտնաբերվել սովորական եղանակներով:

Այս բաժնում ներկայացված են ՄԳԱ և մազուլթի համատեղ պիրոլիզի առավել արդյունավետ պարամետրերի հայտնաբերման փորձնական տվյալները: Գործընթացի հիմնական արգասիքներն են հեղուկ խառնուրդը, գազային խառնուրդը, պինդ մնացորդը:

Փորձնական սարքավորման վրա հետազոտվել են ՄԳԱ և մազուլթի պիրոլիզի գործընթացի ժամանակ առաջացող հեղուկ արգասիքի քանակների ու սուլմնասիրություններ: Փորձերն արվել են մթնոլորտային ճնշման տակ 300 – 600°C ջերմաստիճաններում: Փորձերի տևողությունը եղել է 2,5 – 30 րոպե: Յեղուկի բաղադրությունը հետազոտվել է ԲԱՅՔ քրոմատոգրամային եղանակով: Բոլոր փորձերում ելանյութի խառնուրդի քանակը կազմել է 30 գ: Փորձերի իրականացման համար վերցվել են տարբեր հարաբերակցություններով ածուխ և մազուլթ՝ 1:2; 1:1; 1,5:1; 2:1: Փորձերի արդյունքները ցույց են տվել, որ առավել արդյունավետ է 1:2 հարաբերակցությունը: Այդպիսի հարաբերակցությունը թույլ է տալիս ամբողջությամբ վերամշակել օրգանական բաղադրիչը: Գոյացած հեղուկ խառնուրդի քանակի, ինչպես նաև դրանում արոմատիկ միացությունների քանակի կախվածությունը ածուխ-մազուլթ կոմպոնենտային կազմից ներկայացված է նկար

3.10 – ու մ:



Նկ. 3.10 Գոյացած հեղուկ խառնուրդի քանակի, դրանում արոմատիկ միացուածք ունեցող քանակի կախվածութունը ածուխ-մազութ քաղաղրիչ ներկի կազմից

Գրաֆիկից կարելի է նկատել, որ`

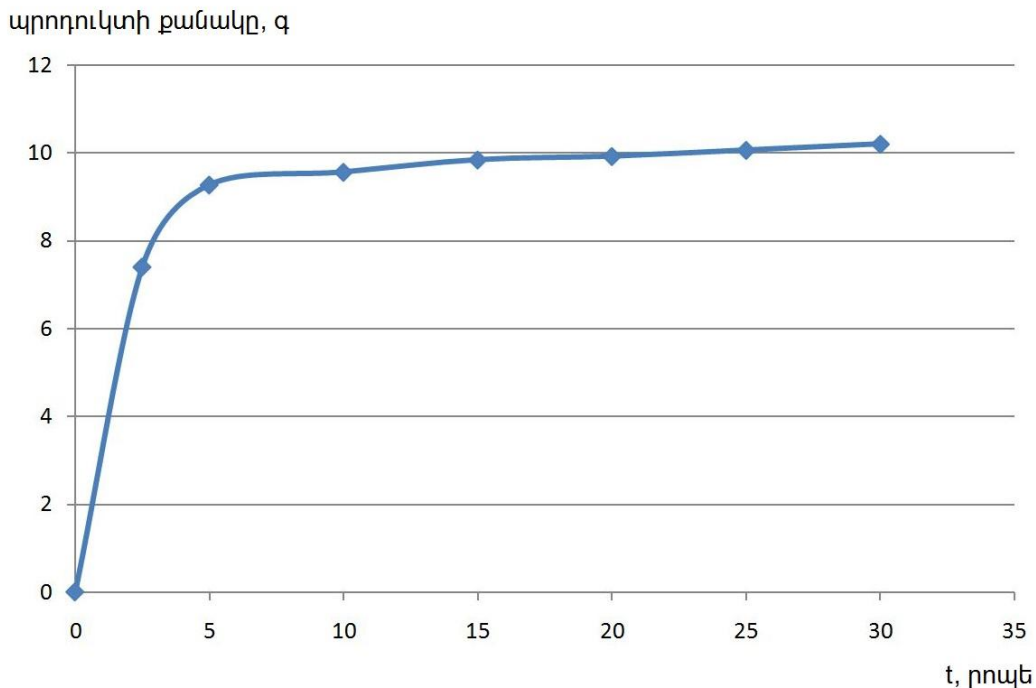
1) մազութի առավելագույն պարունակութայամբ և ածխի նվազագույն պարունակութայամբ տիրույթում (հարաբերակցութունը 0,5 – 2,0) նկատվում է հեղուկի առաջացման նվազում,

2) ելանյութային խառնուրդում ածխաջրածնային քաղաղրիչի քանակի ավելացմամբ նվազում է արոմատիկ ածխաջրածինների քանակը առաջացող հեղուկ խառնուրդում:

Ելնելով վերը նշվածից` կարելի է գալ այն եզրակացութայան, որ առավելագույն քանակութայամբ և համեմատաբար շատ քանակով արոմատիկ միացութունների պարունակութայամբ հեղուկ արոդուկտ ստանալու համար ՄԳԱ – մազութ առավել արդյունավետ հարաբերակցութունը 1,2 – 1,5 տիրույթում է:

Կատարվել են ուսումնասիրութուններ գործընթացի տևողութայան հետ կապված: Նկար 3.11 – ում բերված է կլինոպտիլոլիտի ներկայութայամբ ՄԳԱ և մազութի համատեղ

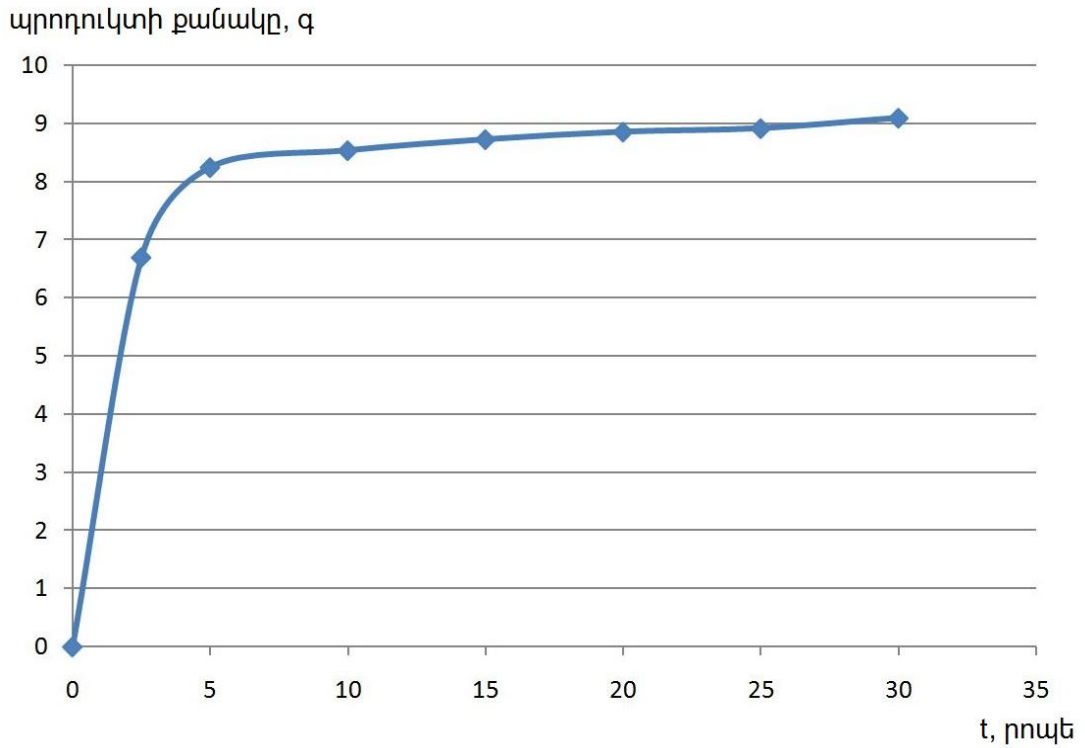
պիրոլիզի արդյունքում ստացված հեղուկ արգասիքի կախվածության գրաֆիկ գործընթացի տևողությունից (ՄԳԱ – 5գ, մազուլթ – 10գ, կլիսոպտիլոլիտ – 2,5գ): Կատարվել են կշռումներ փորձի սկզբից 2.5, 5, 10, 15, 20, 25 և 30 րոպե անց:



Նկ. 3.11 Հեղուկ արդյունքի քանակի կախվածությունը գործընթացի տևողությունից

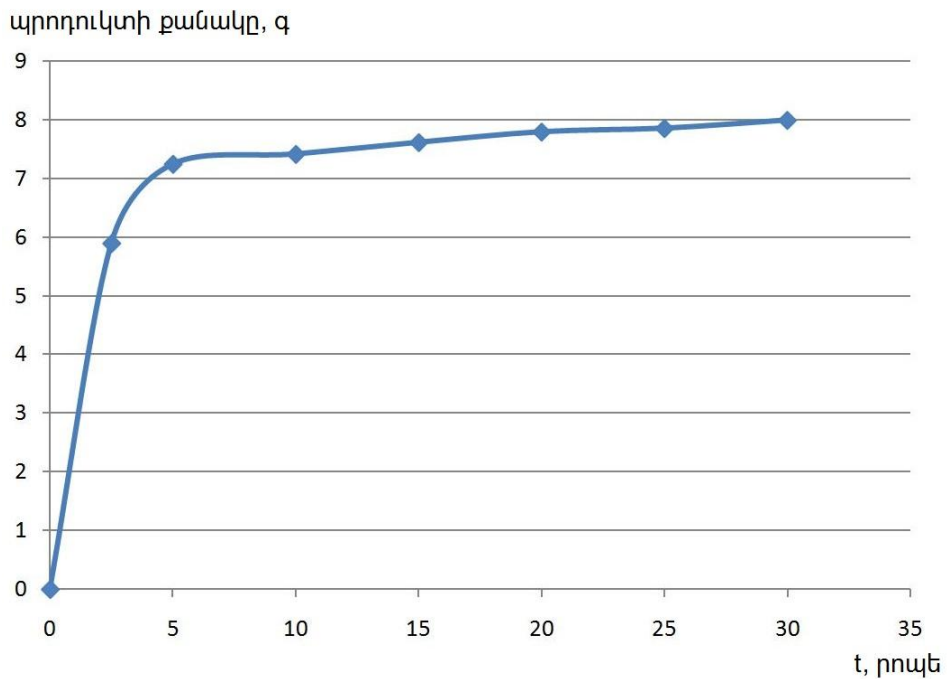
Փորձ է արվել ուսումնասիրել ելանյութերի քանակների նվազեցման ազդեցությունը կորերի տեսքի վրա: Դրա համար ընտրվել է չեզոք բաղադրիչ, որի միջոցով կապահովվի ելանյութերի ընդհանուր կշիռը՝ նվազեցնելով ածխի կամ պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչի քանակը: Որպես չեզոք բաղադրիչ ընտրվել է ավազը: Նախատուգվել է ավազի հնարավոր ազդեցությունը գործընթացի վրա: Դրա համար ելանյութին ավելացվել է 5 գ ավազ և փորձը կրկնվել է: Արդյունքում ստացվել է գործնականորեն նույն քանակի հեղուկ արդյունք: Վերջինս ապացուցում է ավազի չեզոք վիճակը ՄԳԱ և մազուլթի համատեղ պիրոլիզի գործընթացում:

Նախ նվազեցվել է ՄԳԱ քանակը, վերցնելով 3,5գ ՄԳԱ, 10գ մազուլթ, 2,5գ կլիսոպտիլոլիտ և 1,5գ ավազ: Արդյունքները բերված են նկար 3.12-ում:



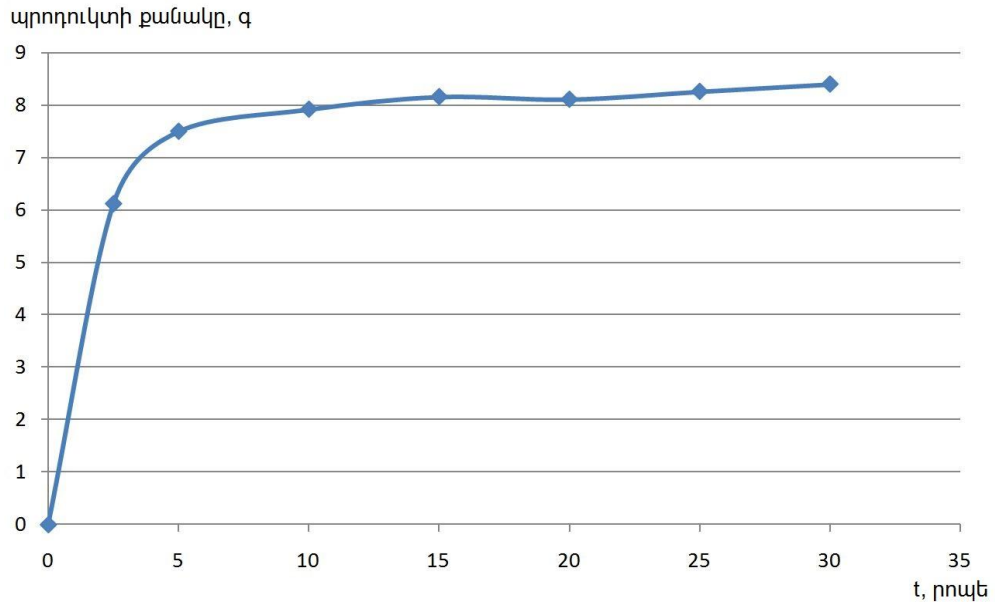
Նկ. 3.12 Նվազեցված քանակով (3,5գ) ՄԳԱ և մազու թի համատեղ պիրոլիզի արդյունքներ

Այնուհետև ՄԳԱ քանակը կրճատվել է մինչև 2գ՝ ելանյութերին ավելացնելով 3գ ավազ: Արդյունքները բերված են նկար 3.13-ում:



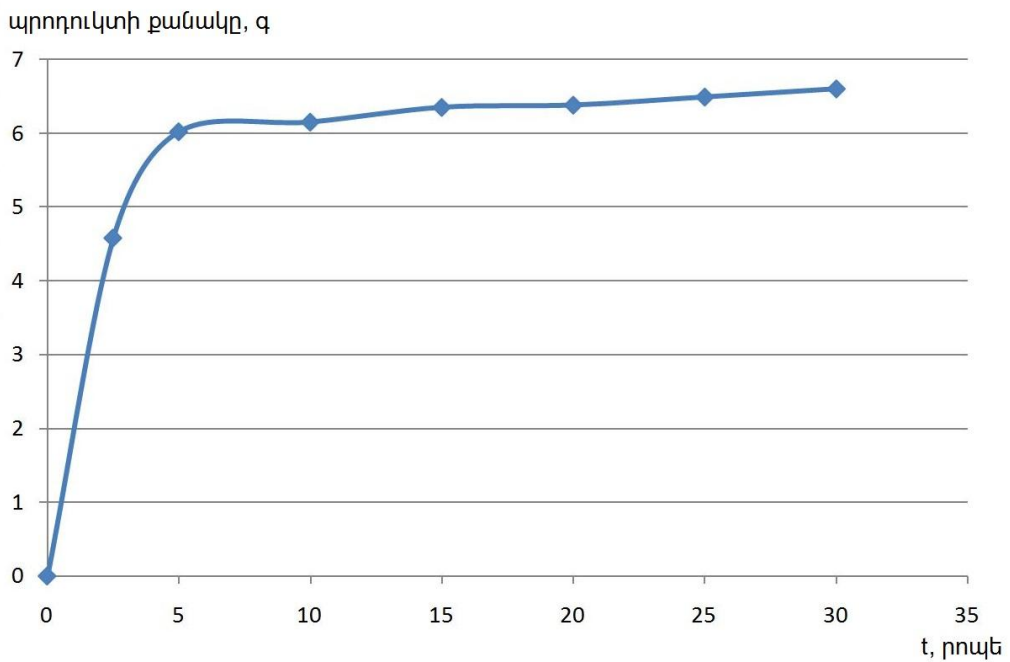
Նկ. 3.13 Նվազեցված քանակով (2գ) ՄԳԱ և մազու թի համատեղ պիրոլիզի արդյունքներ

Երկրորդ դեպքում նվազեցվել է մազու թի քանակը՝ 7,5 գ համապատասխանաբար՝ ելանյութային զանգվածին ավելացնելով 2,5գ ավազ: Արդյունքները բերված են նկար 3.14-ում:



Նկ. 3.14 ՄԳԱ և նվազեցված քանակով (7,5գ) մազու թի համատեղ պիրոլիզի արդյունքներ

Այնուհետև փորձն իրականացվել է 5գ մազու թով, 5գ ՄԳԱ-ով և 2,5գ կլիսոպտիլ ոլիտ: Վերջիններիս ավելացվել է 5գ ավազ: Արդյունքները բերված են նկար 3.15-ում:



Նկ. 3.15 ՄԳԱ և նվազեցված քանակով (5գ) մազու թի համատեղ պիրոլիզի արդյունքներ

Ինչպես երևում է գրաֆիկներից, բոլոր դեպքերում ստացվել են միանման գրաֆիկներ: Այս արդյունքերը թույլ են տվել եզրակացնել, որ պիրոլիզի գործընթացի որևէ բաղադրիչի քանակի փոփոխությունը չի ազդում ռեակցիայի մեխանիզմի վրա:

3.6. Հետևություններ

Աշխատանքում նկարագրված փորձնական տվյալները ցույց են տվել, որ՝

1. ՄԳԱ – ից հեղուկ վառելանյութ ստանալու համար կիրառվել են տեղական ծագման ելանյութեր, այդ թվում՝
 - ԼՂՀ ՄԳԱ՝ որպես հումք,
 - տեղական բնական ցեոլիտներ (CL և M)՝ որպես գործընթացի հնարավոր կատալիզատորներ,
 - պլիմերային և գյուղատնտեսական արտադրանքի վերամշակման թափոններ (անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաներ, մրգային կորիզներ և ընդեղենի կեղևներ)՝ որպես պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչ:

2. ՄԳԱ վերամշակման տեխնոլոգիան պարզ է, հետևաբար չի պահանջում մեծ ծախսեր սարքավորումների համար:
3. Գորշ ածխի վերամշակումը ՀՀ-ում հնարավոր է, քանի որ կան այրվող հանածոների որոշ պաշարներ ՀՀ և ԼՂՀ շրջաններում, որոնք չեն օգտագործվում որպես էներգետիկ պոտենցիալ:

4. ԵՉՐԱԿԱՑՈՒ ԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Մշակվել է Մաղավուզի գորշ ածխի պիրոլիզի իրականացման եղանակ, ինչպես կատալիզատորով, այնպես էլ առանց կատալիզատոր:
2. Ապացուցվել է Մաղավուզի գորշ ածխի և այլ ածխաջրածնային բաղադրիչների համատեղ ցածր ջերմաստիճանային կատալիտիկ պիրոլիզի արդյունավետությունը:
3. Իրականացվել են Մաղավուզի գորշ ածխի և մազուլթի համատեղ պիրոլիզի որոշ կինետիկական ուսումնասիրություններ:
4. Որոշվել է ջերմաստիճանի, կատալիզատորի, պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչի ազդեցությունը ստացված հեղուկ խառնուրդի քանակի ու բաղադրության վրա:
Առավել արդյունավետ պիրոլիզի գործընթացն ընթանում է հետևյալ պայմաններում`
 - ա) 400°C ջերմաստիճանում,
 - բ) որպես պիրոլիզի երկրորդ բաղադրիչ` մազուլթ կամ անվադողերի պիրոլիզի ծանր ֆրակցիաներ,
 - գ) որպես գործընթացի հնարավոր կատալիզատոր` բնական կլինոպտիլոլիտ (գորշ ածխի զանգվածի 50% - ի չափով):
5. Իրականացվել է առավել արդյունավետ պայմաններում ստացված արգասիքի անալիզ: Վերջինս ցույց է տվել հետևյալը`
 - ա) ստացված հեղուկ խառնուրդի գլխավոր բաղադրիչներն են բենզոլը, տոլուոլը, քսիլոլը, իսկ ջուրը կազմում է 10-67%` կախված օգտագործվող երկրորդ բաղադրիչից,
 - բ) ստացված գազի գլխավոր բաղադրիչներն են CO, H₂, CH₄, CO₂:

ОҒСҮҢҒҮҮСҮС ҒҒҮҮСҮСҮС ҒҒҮС ҒҒҮС

1. Кусумано Дж., Делла-Бетта Р., Леви Р. Каталитические процессы переработки угля. М.: Химия, 1984, с. 623:
2. Кузнецов Б.Н. // Каталитическая химия растительной биомассы // Соросовский образовательный журнал, №6, 1996 г., с. 50-57:
3. Козлов С.Н. Переработка углей в синтетические жидкие топлива: учебное пособие // С.Н. Козлов, А.В. Фоминых, И.Н. Филимонова; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. – с. 48:
4. Уилсон К.Л. Уголь - «Мост в будущее». М.: Недра, 1985, с. 496:
5. Копытов М.А., Головкин А.К. Совместный крекинг бурого угля и мазута в присутствии изопропилового спирта // Химия твердого топлива. 2013. № 6, с. 59-63:
6. J. Swiadrowski, A. Rejman-Burzynska, E. Jedrysik, “Bezprosrednie uplynnianie wegla jako perspektywa otrzymywania paliw cieklych w Polsce”, Chemik, No 6, Vol. LX (2007), p. 304:
7. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. // Совершенствование процессов прямой глубокой переработки бурого угля в жидкие продукты // Восьмая международная конференция с международным участием «Горение твердого топлива». 2012, с. 105.1-105.8:
8. Jiyoung Kim, Ui-Su Im, Byungrok Lee, Dong-Hyun Peck, Seong-Ho Yoon and Doo-Hwan Jung. Pitch-based carbon fibers from coal tar or petroleum residue under the same processing condition. 2016. Carbon Letters Vol. 19, p. 72-78:
9. В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, «Книга по Требованию», Москва, 1900-1933 / В.Н. Ипатьев; АН СССР, 1936. – с. 774:
10. Ф. Бергиус, Гидрогенизации угля под давлением, 1913:
11. LiWenhua, LiuWenxin. В сб: Международная научн. Конф., посвященная 275-летию РАН «Химия и природосберегающие технологии использования угля», Звенигород, февраль 1999, с. 272—281:
12. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. М.: Недра, 1992, с. 129:
13. Геология полезных ископаемых // Гидрогенизация <http://www.mining-enc.ru/g/gidrogenizaciya>:
14. Energy Charter Secretariat, Boulevard de la Woluwe, 56, B-1200 Brussels, Belgium, 2007:

15. Shi Shidong, Jin Jiadi. Proc. Int. Symp. On Clean Coal Technology, Xiamen, China, 1997, p. 500—505:
16. Lu Wan, Gustavo Best, C. Coelho de Carvalho Neto Integrated energy systems in China – The cold Northeastern region experience. FAO UN, Rome, 1994:
17. A.V. Bridgater, G.V.C. Peacocke Fast Pyrolysis Processes for Biomass/ Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4 (2000) 1 – 73:
18. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. – М.: Химия, 1973. – с. 336:
19. Киинов Л.К., Курбанбаев М.И., Мирошников В.Я., Толоконский С.И. Состояние нефтегазодобычи в Казахстане и перспективы развития сотрудничества с Россией. <http://www.kazenergy.com/ru/7-22-2008/1006-neftehim.html>:
20. В. В. Симонова, А. С. Шатковский, В. Ю. Вишневский, Т. Г. Шендрик. Модификация смеси бурого угля с нефтеотходом как способ влияния на выход и качество жидких продуктов термолиза. Альтернативные источники сырья и топлива: сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов. – Минск: Беларуская навука, 2014. – Вып. 1. – с. 155 – 165:
21. Измайлов А.В. Теоретические основы химической технологии. – М.: Химия, 1972. – Т. 6, № 2. – с. 290 – 294:
22. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Циклические соединения: Учебник для вузов. М.: Химия, 1994. – Ч. 2. с. 848:
23. Кричко А.А. Гидрогенизация угля в СССР. – М.: Библиотечка инженера, 1984. – с. 47:
24. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. – М.: Недра, 1978. – с. 215:
25. Святец И.Е. Технологическое использование бурых углей. – М.: Недра, 1985. – с. 208:
26. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Колесникова С.М. Новые способы получения жидких углеводородов из бурых углей с применением активационных воздействий и железосодержащих катализаторов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. - №18. – с. 283 – 298:
27. Байкенов М.И., Омарбеков Т.Б., Ма Фэн Юнь, Амерханова Ш.К., Уали А.с. Усовершенствование технологии переработки углей в присутствии каменноугольной смолы // Химия твердого топлива. – 2011. - № 4. с. 56 –

59:

28. Угабекова А.Б., Тусипхан А., Гудун К.А. Шубаркол кен орны комирин катализаторлар катысында суйылту // Вестник КазНУ. Серия химия. – 2011. Т. 64, № 4. – С. – 16 – 19:
29. Pajares J.A., Tascon J.M.D. Proc. 8 th Int. Conf. On Coal Science, Oviedo, Spain, September 1995, v. II, p. 587:
30. Ziegler A., van Heek K.H., Klein J., Wanzl W. Proc. 9 th Int. Conf. on Coal Science, Essen, Germany, September 1997, v. III, p. 613:
31. Extended Abstracts and Programme of Symposium «Science and Technology of Carbon», Strasbourg, France, July 1998, v. II, p. 894:
32. A. Satsuma, T. Ebigase. Y. Inaki, H. Yoshida, S. Kobayashi, M. A. Uddin, Y. Sakata, T. Hattori / Catalytic sites of mesoporous silica in degradation of polyethylene // Stud. Surf. Sci. Catal., 2001. Vol.135. P. 277:
33. S.C. Cardona, A. Corma / Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor. Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst // Appl. Catal. B: Env., 2000. Vol. 25. P. 151:
34. Predel, M. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized – bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes / M. Predel, W. Kaminsky // Polymer Degradation and Stability, 2000. Vol. 70. P. 373:
35. C. Breen, M. Last Philip, S. Taylor and P. Komadel / Synergic chemical analysis – the coupling of TG with FTIR, MS and GC-MS 2. Catalytic transformation of the gases evolved during the thermal decomposition of HDPE using acid-activated clays // Thermochemica Acta, 2000. Vol. 363. P. 93 – 104:
36. S.Z. Seddegi, U. Budrthumal, A.A. Al-Arfaj, A.M. Al-Amer, S. A.I. Barri / Catalytic cracking of polyethylene over all-silica MCM-41 molecular sieve // Applied Catalysis A. 2002. Vol. 225. P. 157 – 176:
37. K. Gonin, G. Manos / Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method // Polym. Deg. Stab. 2004. Vol. 83. P. 267:
38. N. Hesse, R. L. White / Polyethylene Catalytic Hydrocracking by PtHZSM-5, PtHY and PtHMCM-41 // J. Appl. Polym. Sci., 2004. Vol. 92. P. 1293 – 1301:
39. H. Nanbu, Y. Ishihara, H. Honma, T. Takesue, T. Ikemura / Synthesis of Branched Polyethylene by Catalytic Degradation – Isomerization of High Density Polyethylene in the Presence of Silica – Alumina Catalyst // Chem. Soc. Jpn. 1987. P. 765 – 770:

40. Y. Ishihara, H. Nambu, T. Ikemura, T. Takesue / Effect of Branching of Polyolefin Backbone Chain on Catalytic Gasification Reaction // J. Appl. Polym. Sci. 1989. Vol. 38. P. 1491 – 1501:
41. Y. Ishihara, H. Nambu, T. Ikemura, T. Takesue / Catalytic Decomposition of Polyethylene using a Tubular Flow Reactor System // Fuel. 1990. Vol. 69. P. 978 – 984:
42. Y. Ishihara, H. Nambu, K. Saido, T. Ikemura, T. Takesue / Mechanism for Gas Formation in Polyethylene Catalytic Decomposition // Polymer. 1992. Vol. 33. P. 3482 – 3486:
43. J. H. Chan, S. T. Balke / The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part II. Time-temperature superposition // Polymer Degradation and Stability. 1997. Vol. 57. P. 113 – 125:
44. J. Wiley / Kinetic model of recycling // Encyclopedia of Polymer Science and Technology, New York, 1966. P. 247. $\text{C} \text{H} \text{H} \text{H}$ K. Murata, Y. Hirano, Y. Sakata, Md. A. Uddin / Thermal degradation of polymers // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002. Vol. 65. P. 71 – 90:
45. Е. Д. Радченко, М. Г. Рудина; под ред. Г. А. Ластовкина / Справочник нефтепереработчика / Л.: Химия, 1986. с. 648:
46. Гюльмалиев А. М., Малолетнев А. С., Шпирт М. Я. И др. Электронная структура и активность железа и никельсодержащих катализаторов при гидрогенизации углей // Химия твердого топлива. – 2009. - № 5. – с. 34 – 41:
47. Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГТУ, 2003. – с. 550:
48. Гоголева Т. Я., Шустиков В. И. Химия и переработка каменноугольной смолы. – М.: Metallurgia, 1992. – с. 256:
49. Lovett, S. Ultraprolytic Upgrading of Plastic Wastes and Plastics Heavy Oil Mixtures to Valuable Light Gas Product / S. Lovett, F. Berruti, L. Behie // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 4436 – 4444:
50. J. Arandes, I. Abajo, D. Valerio, I. Fernandez, M. Azkoiti, M. Olazar, J. Bilbao / Transformation of Several Plastic Wastes into Fuels by Catalytic Cracking // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 4523 – 4529:
51. S. Czernik, R. French / Production of Hydrogen from Plastics by Pyrolysis and Catalytic Steam Reform // Energy & Fuels, 2006. Vol. 20. P. 754 – 758:
52. Y. Uemichi, Y. Makino, T. Kanazuka / Degradation of polyethylene to aromatic

- hydrocarbons over metal-supported activated carbon catalysts // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1989. Vol. 14. P. 331:
53. S. R. Ivanova, E. F. Gumerova, K. S. Minsker, G. E. Zaikov, A. A. Berlin / Selective catalytic degradation of polyolefins // Prog. Polym.Sci. 1990. Vol. 15(2): P. 193:
 54. C.J. Adams, M.J. Earle, K.R. Seddon / Catalytic cracking reactions of polyethylene to light alkanes // Green Chemistry. 2000. P. 21:
 55. Edited by J. Scheirs and W. Kaminsky / Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels // John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-470-02152-7, 2006. P. 785:
 56. D. S. Stratiev / Influence of vacuum gas oil feed properties on the yield distribution of fluid catalytic cracking // Petroleum Coal, 1997. Vol. 39(3): P. 12:
 57. Бухаркин, А.К / Каталитические свойства металлов и сплавов в процессе пиролиза углеводородов. М.: Изд-во «Техника», 2001. с. 204:
 58. Y. Uemichi, Y. Kashiwaya, M. Tsukidate, A. Ayame, H. Kanoh / Product distribution in degradation of polypropylene over Silica-Alumina and CaX zeolites catalysts // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. Vol. 56. P. 2768:
 59. Y. Ishihara, H. Nanbu, T. Ikemura, T. Takesue / Catalytic decomposition of polyethylene using a tubular flow reactor system // Fuel. 1990. Vol. 69. P. 978:
 60. D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola / Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 1177:
 61. T. Isoda, T. Nakahara, K. Kusakabe, S. Morooka / Catalytic cracking of polyethylene – liquefied oil over amorphous aluminosilicate catalysts // Energy Fuels. 1998. Vol. 12. P. 1161:
 62. M.A. Gomez, J.A. Reyes – Labarta / MCM-41 catalytic pyrolysis of ethylene-vinyl acetate copolymers: kinetic model // Polymer, 2001. Vol. 42. P. 8103:
 63. G. Manos, I. Y. Yusof, N. Papayannakos, N.H. Gangas / Catalytic cracking of polyethylene over clay catalysts. Comparison with an ultrastable Y zeolite // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. P. 2220:
 64. K. Gobin, G. Manos / Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method // Polym. Deg. Stab. 2004. Vol. 83. P. 267:
 65. D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodriguez / Nanocrystalline ZSM-5: a highly active catalyst for polyolefin feedstock recycling // Stud. Surf.Sci. Catal. 2002. Vol. 142. P. 77:

66. R. Lin, R. L. White / Effects of catalyst acidity and HZSM-5 channel volume on the catalytic cracking of polyethylene // J. Appl. Polym. Sci. 1995.Vol. 58. P. 1151:
67. Y. Uemichi, T. Suzuki / H-gallosilicate-catalyzed degradation of polyethylene into aromatic hydrocarbons using different types of reactors // Chem. Lett. 1999. P. 1137:
68. J. Nishino, M. Itoh, T. Ishinomori, N. Kubota, Y. Uemichi, J. Mater / Development of a catalytic cracking process for converting waste plastics to petrochemicals // Cycles Waste Manag. 2003. Vol. 5. P. 89:
69. Y. Uemichi, Y. Makino, and T. Kanazuka / Degradation of polyethylene to aromatic hydrocarbons over metal-supported activated carbon catalysts // J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1989. Vol. 14. P. 331:
70. Y. Matsumoto / Cracking styrene derivative polymers in decalin solvent with metal-supported carbon catalysts // J. Mater. Cycles Waste Manag. 2001. Vol. 3. P. 82:
71. Z. Zhibo, S. Nishio, Y. Morioka, A. Ueno, H. Ohkita, Y. Tochiyara, T. Mizushima, N. Kakuta / Thermal and chemical recycle of waste polymers // 1996. Vol. 29. P. 303:
72. R.S. Juang, T.S. Lee / Comment on “The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite” // Journal of Hazardous Materials, 2002. P. 301 – 314:
73. F. Qin. Ph. D thesis / Thermocatalytic decomposition of vulcanized rubber // Chem. Eng. 2004. P. 184:
74. G. Sivalingam, G. Madras / Effect of Metal Oxides/Chlorides on the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride), Poly(bisphenol A carbonate), and Their Blends // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 7716 – 7722:
75. X. Zou, J. Yao, X. yang, W. Song, W. Lin / Catalytic Effects of Metal Chlorides on the Pyrolysis of Lignite //Energy & Fuels. 2007. Vol. 21.P. 619 – 624:
76. Miguel G.S. Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars / G.S. Miguel, G.D. Fowler, C.J. Sollars // Ind. Eng. Chem. Res. 1998, Vol. 37. P. 2430 – 2435:
77. Activated carbon from scrap tires for water purification / S. Bilal Butt, M. Innayat, M. Riaz, A. Mahmood // Islamabad. 1998. P. 1 – 5:
78. Асенов Ал., Василев Хр., Костова М., Сорбция ионов тяжелых металлов природным цеолитом, глин 1979, с. 282:

79. Sydney Thabo Mthombo, Polymer-zeolite nanocomposites: preparation, characterization and application in heavy-metal removal, Dissertation in emplatent of the requirement for the degree master of science in chemistry. 2013. p.5:
80. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Козлов А.Т., Влияние температуры обработки и импульсномагнитного поля на адсорбцию клиноптилолитом паров формальдегида, // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.1, с.147-152:
81. Смола В. И. И др., Пром. И самоочистка газов, Научно техн. Сб. 1975, № 5, с.12:
82. Зульфугаров З. Г., Мамедов И. И., Галстян Р. А., Осушка этилен-этановой фракции на клиноптилолите месторождения Ай-Даг в промышленных условиях // Азерб. Хим. Журн, 1977, № 6. С. 76-78:
83. Скорняков В., Соколова Л., Захарова М., Устройство для шлифования радиусной поверхности, Авт. св. СССР-806372, 1976:
84. Любова Т. и другие., Химия Волокна, 1980, №6, с. 38:
85. Бакалова М. И др., Комплексное использование минерального сырья, 1980, №7, с. 62:
86. Гейтс Б.К., Кртцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов, пер. С англ. – М.: Мир, 1981. – с. 552:
87. Ахназарова С.А., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии // М.: Высшая школа. – 1985. С. 285:
88. Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учеб. Пособие / Тамбов: изд-во Тамб. Гос. Техн. Ун-та, 2005, с. 80:
89. Демина Л.А., Вулкан на обочине. [Электронный ресурс] / Электрон. Дан. [Б.м.], 2005:
90. Тарасевич Ю., Крупа А., Безорудко О., Химия и технология воды, 1981, №2, с. 146:
91. Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т. и др. // Химия твердого топлива. 2014. № 4. С. 22:
92. Малолетнев А.С., Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Каирбеков А.Ж. Каталитический крекинг смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения // Химия твердого топлива. 2016. № 3, С. 20-24:
93. Федоров Л.А. Свет и тени утилизации шин. [Электронный ресурс] /

Электрон. Дан. [Б.м.], 2002:

94. Silva L.M.S., J.J.M. Orfao, Figueiredo J.L. Formation of two metal phases in the preparation of activated carbon-supported nickel catalysts // *Applied Catalysis A: General*, 2001. Vol.209, P. 145-154:
95. Y. Ishihara, H. Nambu, T. Ikemura, T. Takesue. Effect of Branching of Polyolefin Backbone Chain on Catalytic Gasification Reaction // *J. Appl. Polym. Sci*, 1989. Vol. 38, P. 1491-1501:
96. Technology Evaluation and Economic Analysis of Waste Tire Pyrolysis, Gasification and Liquefaction / University of California Riverside // Publication #620-06-004, 2006, p. 97:
97. Ding W., Liang J., Anderson L.L. Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica-Alumina-Supported Ni and Ni-Mo Sulfides / *Energy and Fuels*, 1997. Vol. 11. P.1219-1224:
98. Yoshido R.I., Miyazawa M., Ishiguro H., Itoh S., Haraguchi K., Nagaishi H., Narita H., Yoshida T., Maekawa Y., Mitarai Y. Chemical structure changes in Cold Lake oil-sand bitumen and catalytic activities during catalytic hydrotreatment // *Fuel Proc. Tech.*, 1997. Vol. 51, P. 195-203:
99. Billon A., Heinrich G., Malmaison I.R., Peries J.P. Heavy solvent deasphalting + HTC-a new refining route for upgrading of residues and heavy crudes // *Proc. World Petr. Congress*, 1984. Vol. 11(4). P. 35-45:
100. Billon A, Frank J.P., Peries J.P., Fehr E., Gallis E., Lorenz E. More ways to use hydrocracking // *Hydrocarbon Processing*, 1978. Vol. 2. P. 121-123:
101. Stanford Research Institute, PEP Report № 161, 1983:
102. Straus S., Wall A.J. Research Nat'l Bur. Standards, №60. 1958. P. 39.:
103. Li S.Q., Yao Q., Chi Y., Yan J.H., Cen K.F. Kinetic Modeling of Scrap Tire Pyrolysis // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004. Vol. 43. P. 5133-5145:
104. Beltramini J.N. Catalytic Properties of heteropolyacids Supported on MCM-41 Mesoporous Silica for Hydrocarbon Cracking Reactions // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2003. Vol. 146. P. 653-656:
105. Ali S., Garforth A.A., Harris D.H., Rawlence D.J. Polymer waste recycling over "used" catalysts // *Catal. Today*, 2002. Vol. 75. P. 247-255:
106. Na J.I., Park S.J., Kim Y.K. Characteristics of oxygen-blown gasification for combustible waste in a fixed-bed gasifier // *Applied Energy*, 2003. Vol. 75. P. 275-285:

107. Perugini F., Arena U., Mastellone M.L. A life cycle assessment of mechanical and feedstock recycling options for management of plastic packaging wastes // *Env. Progress*, 2005. Vol. 24. P. 137-154:
108. Ali M.F., Siddiqui M.N. Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum residue // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005. Vol. 74. P. 282-289:
109. Miller S.J., Shah N., Huffman G.P. Conversion of waste plastic to lubricating base oil // *Energy and Fuels*, 2005. Vol. 19. P. 1580-1586:
110. Cunliffe A.M., Williams P.T. Kinetic Modeling of Waste Tire Carbonization // *Energy Fuels*, 1999. Vol. 13. P. 166-175:
111. Walendziewski J., Steininger M. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefins // *Catal. Today*, 2001. Vol. 65. P. 323-330:
112. Aguado J., Serrano D.P., Van Grieken R., Escola J.M., Garagorri E. Catalytic properties of micelle emplate microporous and mesoporous materials for the conversion of low-density polyethylene // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001. Vol. 135. P. 3915-3922:
113. Li S.Q., Yao Q., Chi Y., Yan J.H., Cen K.F. Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. Vol. 43. P. 5133-5145:
114. Petrich M.A. Conversion of Scrap Tires and Plastic Waste to Valuable Products, Office of Solid Waste Research, Institute for Environmental Studies. 1993. P. 36-45:
115. Dai X.W. Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor // *Energy Fuels*, 2001. Vol. 26. P. 385-399:
116. Chen J.H., Chen K.S., Tong L.Y. On the pyrolysis kinetics of scrap automotive tires // *Journal of Hazardous Materials*, 2001. Vol. 84. P. 43-55:
117. Diez C. Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered // *Waste Management*, 2004. Vol. 24. P. 463-469:
118. Кузнецов Б.Н. Каталитическая химия растительной биомассы // *Соросовский образовательный журнал*, 1996, № 12. С. 47-55:
119. KaragoezSelhan, BhaskarThallada, MutoAkinori, SakataYusaku, OshikiToshiyuki, KishimotoTamiya. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products // *Chemical Engineering Journal*. Amsterdam, Netherlands. 2005, 108 (1-2), P. 127-137:

120. Park Young-Kwon, Park Hyun Ju, Jeon Jong-Ki, Yoo Kyung Seun. Bio-oil upgrading from fluidized bed pyrolysis of agricultural wood wastes over Ga impregnated zeolites // Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States. 2005:
121. Hoque M.M., Bhattacharya S.C. Fuel characteristics of gasified coconut shell in a fluidized and spouted bed reactor // Energy, 2001, 26, P. 101-110:
122. Boer K.W., Duffie J.A. Advances in Solar Technology, New York, Plenum Press, 1985:
123. Wang D., Czernik S., Montane D., Mann M., Chornet E. Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions // Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, P. 1507-1518:
124. Efremov A.A., Kuznetsov B.N., Konstantinov A.P. e.a. Book of Proc. 8th Int. Symp. On Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland, 1995, v.1. P. 689-696:
125. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978, с. 215:
126. Козюков Е.А., Крылова А.Ю., Крылова М.В. Химическая переработка природного газа. М.: МАИ, 2006, с. 184:
127. Горлов Е.Г. Химия тверд. Топлива, 2007, № 5, с. 41-51:
128. Крылова А.Ю., Козюков Е.А. Химия тверд. Топлива, 2007, № 6, с. 16-25:
129. Kechang X., Wenying L., Wei Z. Proc. Int. Conf. Coal Science and Technology, Nottingham, UK, August 2007, p. 234-245:
130. 138. Nishiyama Y. Proc. Of the 6th Japan-China Symp. On Coal and C1 Chemistry, Zao, Miyagi, Japan, October 1998, p. 393:
131. Hirano K., Endo M., Nishibayashi T., Kobayashi M., Yoshida H. Proc. 6th Japan-China Symp. on Coal and C1 Chemistry, Zao, Miyagi, Japan, October 1998, p. 1-4:
132. Hartiniati S. Proc. Of the 6th Japan-China Symp. On Coal and C1 Chemistry, Zao, Miyagi, Japan, October 1998, p. 180-183:
133. LiWenhua, LiuWenxin. В сб: Международная научн. Конф., посвященная 275-летию РАН «Химия и природосберегающие технологии использования угля», Звенигород, февраль 1999, с. 272-281:
134. Интервью с бывшим начальником подотдела геологии и цветной металлургии Госплана Армянской ССР Борисом Геворкяном. «Армения богата полезными ископаемыми, но эти ресурсы надо рационально

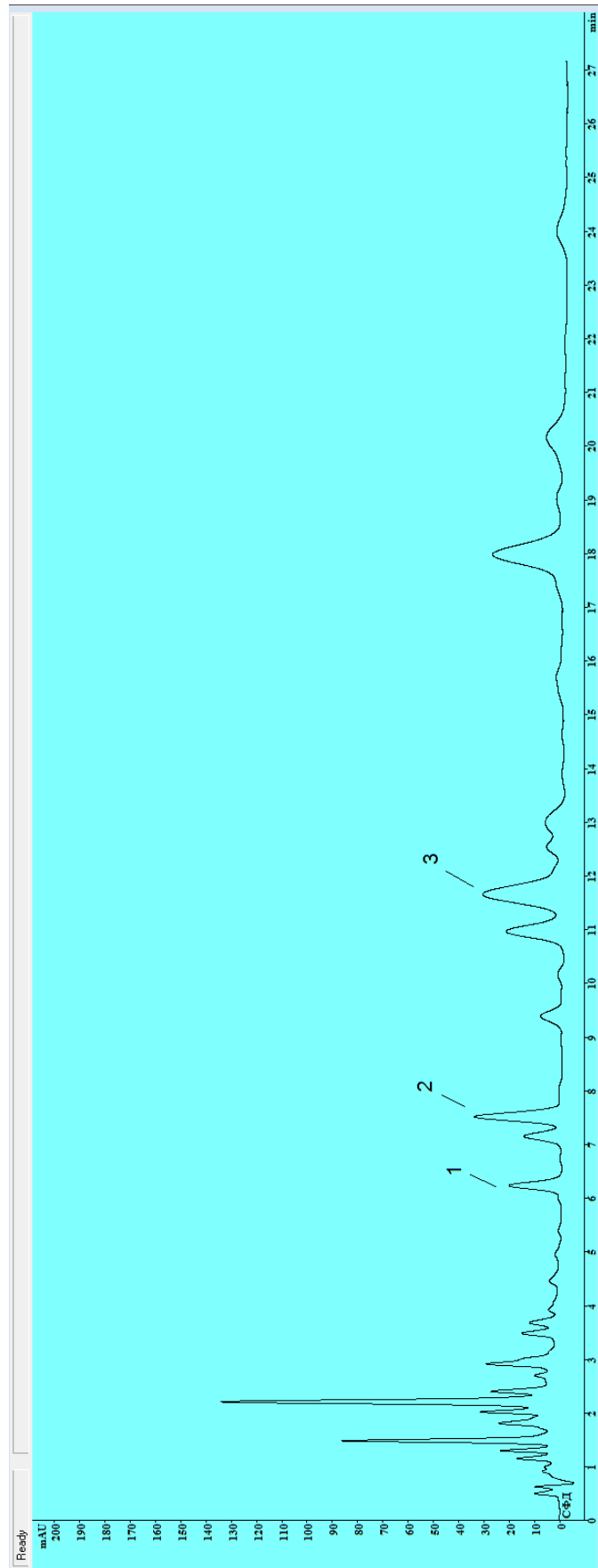
использовать” 10.07.2011:

135. Тамазян К. Ц. Ответ на примечание Ш-22-96, 15.04.1996 (Հավելված ու մ):
136. Ա. Գյուլղամյան ՅՊԾՅ – ի քիմիայի դեպարտամենտի տեսական քիմիայի սեկտորին կից ածխի և արտոտորիայի հետազոտությունը, 29.03.96 (Հավելված ու մ):
137. Технология комплексной переработки и утилизации углеводородосодержащих и инертных бытовых отходов / Описание технологии переработки отходов без процесса горения / «НЕРОЭРА», 2007:
138. К.А. Григорьев и др. Технология сжигания органических топлив, Санкт-Петербург. 2006:
139. S.E.Sen. Organic Transformation using Zeolites and Zeotype Materials // Tetrahedron. 1999. V.-55. P. 12657-12698:
140. Kaneko T., Tazawa K., Okuyama N. et al. Effect of highly dispersed iron catalysts on direct liquefaction // Fuel. – 2000. – Vol. 79. – P. 263 – 271:
141. Torosyan G. H., Hovhannisyanyan D.N., Ye. G., Harutyunyan S. H. , The use of volcanic building materials for waste water treatment, Modern problems of water I, environmental protection, architecture and construction, 2014, p.242-245:
142. Дублин М. М, Ложкова, Н. С, ОнусайтисБ. А., Особенности адсорбционных свойств клиноптилолита, глин, 1977, С. 101-108:
143. Սարգսյան Յ.Յ., Գևորգյան Մ.Ռ., Հայաստանի հանրապետության Նոյեմբերյանի շրջանի ցեոլիտային հանքավայրի միներալոգոպետրոգրաֆիական բնութագիրը // Կրթությունը և Գիտությունը Արցախում, 2012, 3-4, էջ . 190-196:
144. Цицишвили Г.В, Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М.: - Химия, 1985. – с. 224:
145. G. H. Torosyan, D.N. Hovhannisyanyan, S. Shahinyan, H. Sargsyan, Armenian zeolites & its possibilities in industrial I & municipal waste water cleaning. // Ecological Journal of Armenia , 2002, vol .1, №1, p. 93-96:
146. Браун Д., А. Флойд А., Сейнзбери М.. Спектроскопия органических веществ – М. : Мир, 1992, с. 385:
147. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б., Применение УФ-, ИК, ЯРМ- и масс-спектропии в органической химии: учебное пособие для хим. Спец. Ун-

- тов 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – с. 240:
148. Ж.С. Акопян. Получение жидкого топлива из бурого угля, путем тепломассообменных процессов. ՀԱՊՅ «Լրագրեր», Գիտակազմակերպչական հրատարակչություն, 2016, Մաս 2, Էջ 768-773:
149. Околелова А.А., Рахимова Н.А., Мерзлякова А.С. , Авилова В.С., Нгуен Тьен Чунг. Определение содержания нефтепродуктов в почвах инструментальными и ИК-спектральными методами // Фундаментальные Исследования, 2014, Часть 1, № 5, С. 89-93:
150. Ken K. Robinson, Reaction Engineering of Direct Coal Liquefaction, USA, 2009:
151. Делмов Н. И др., Нефт и химия, 1971/73, № 10, с. 175:
152. Dembras A. Mineral, protein and fatty acids contents of hazelnut kernels // Energy Edu. Sci. Technol. 2000, 7, P. 37-44:
153. Г.О. Торосян, Ж.С. Акопян, Совместная термическая переработка полимерных и сельскохозяйственных отходов. Экологический Вестник Северного Кавказа, 2016, Т. 12, № 4, с. 22-25:
154. Ж.С. Акопян, Технология получения жидкого топлива путем переработки мазута и бурого угля. Вестник НПУА, Химические и природоохранные технологии, Ереван, 2016, № 2, с. 15-19:

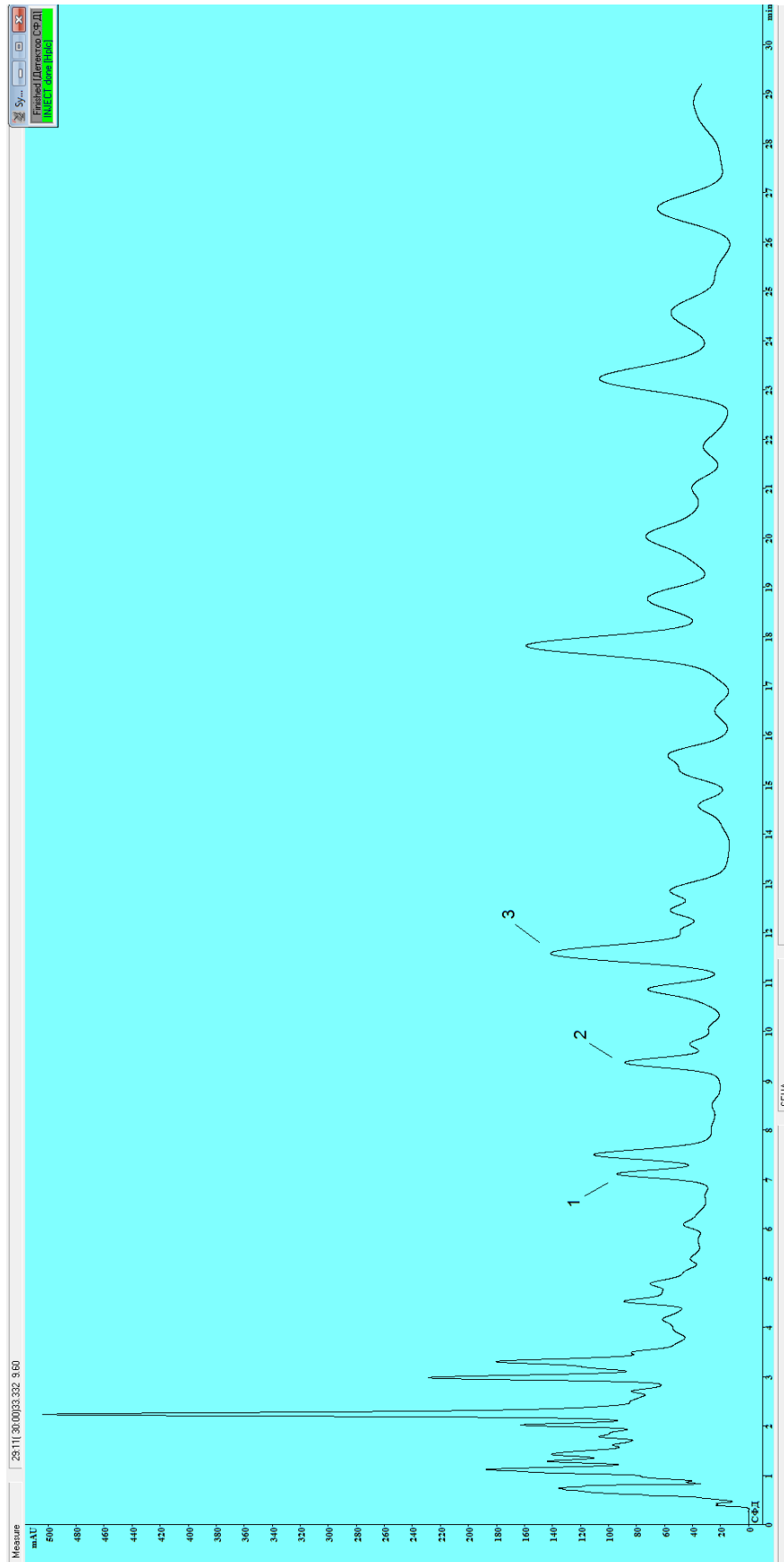
ገጽ ፳፻፲፱

ՄԳԱ և ծանր ֆրակցիայի համատեղ պիրոլիզատի հեղուկային քրոմատոգրամը



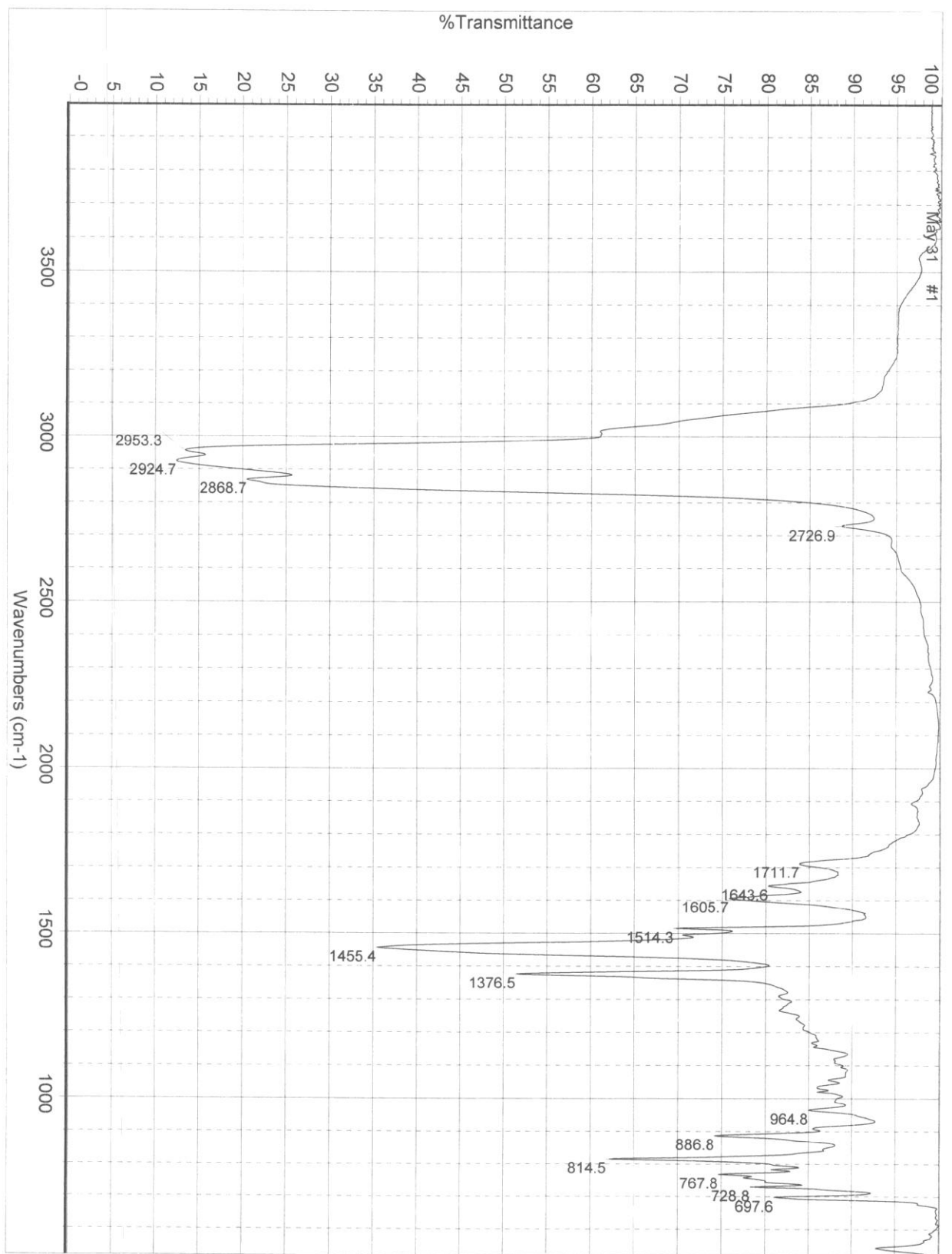
- 1 - բենզոլ, 4%
- 2 - տոլուոլ, 7%
- 3 - քսիլոլ, 9%

ՄԳԱ և մազուէ թի համատեղ պիրուլ իզատի հեղուկային քրոմատոգրամը

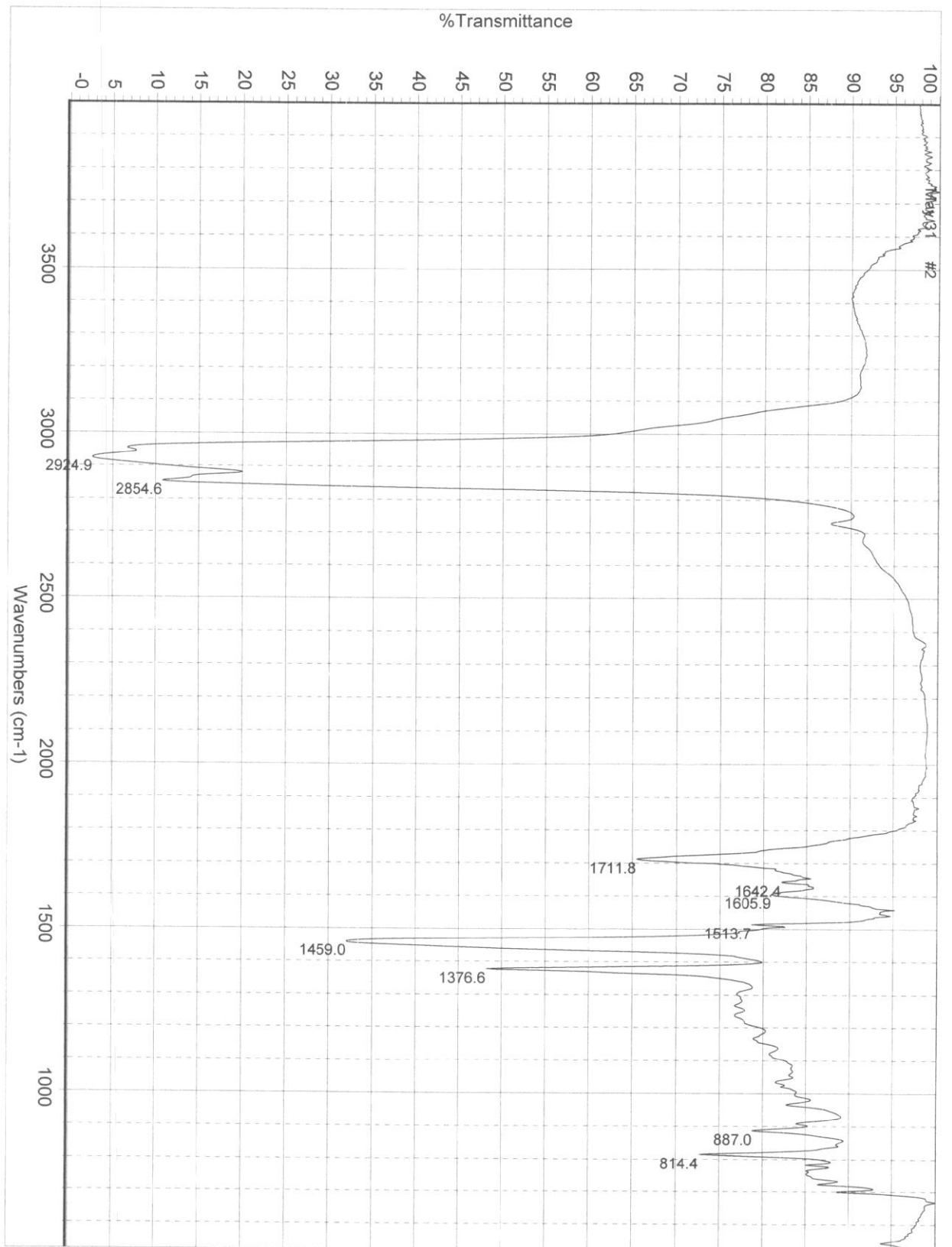


- 1 - բենզոլ, 7%
- 2 - տոլուոլ, 6%
- 3 - քսիլոլ, 12%

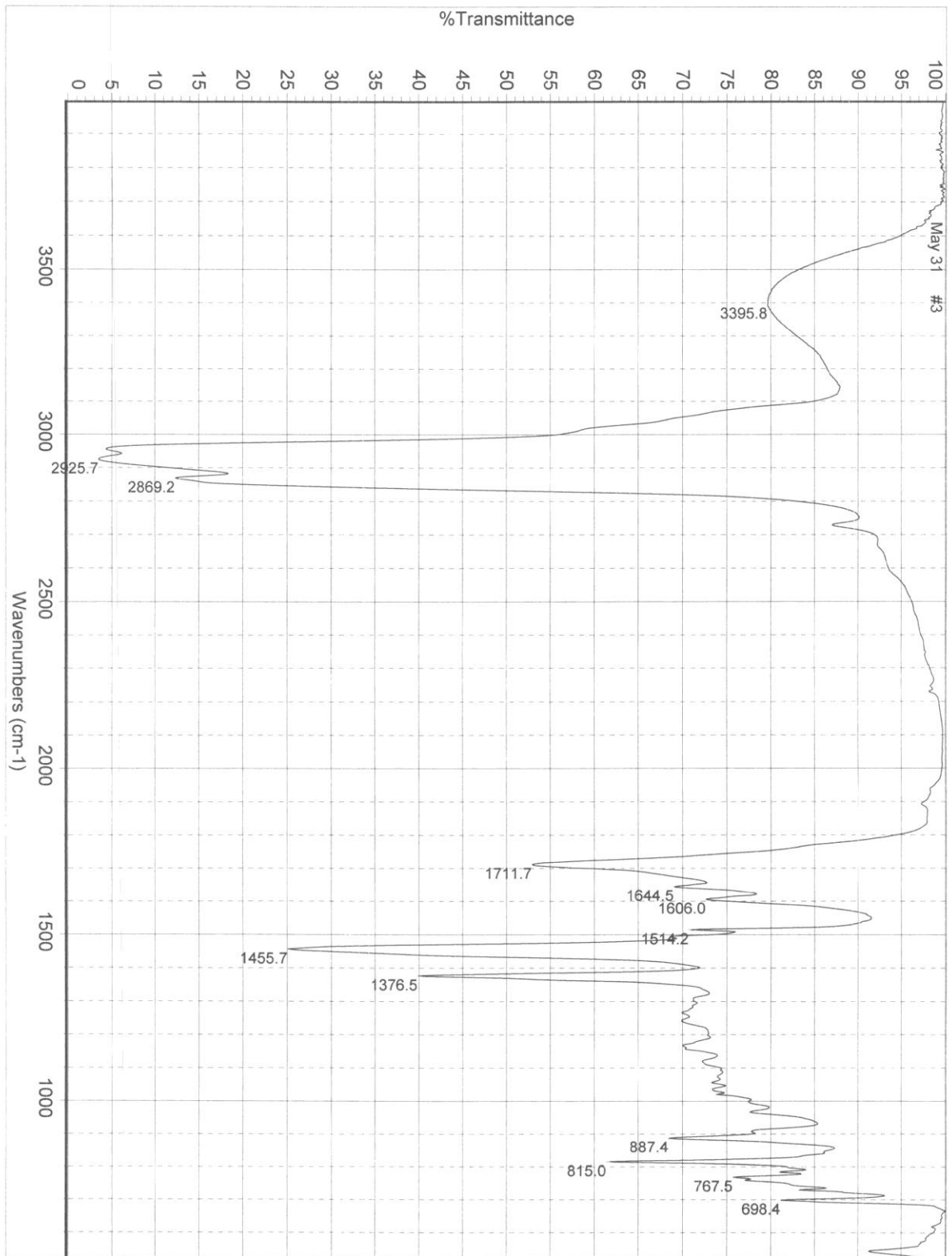
ՄԳԱ և ծանր ֆրակցիայի համատեղ պիրոլիզատի իզատի ԻԿ սպեկտրը



ՄԳԱ և մազու էթի համառեղ պիրոլ իզատի ԻԿ սպեկտրը



ՄԳԱ և մազ ու թի համատեղ պիրոլիզատի ԻԿ սպեկտրը
(Կլիսոպտիլոլիտի
ներկայ ու թյամբ)



ՄԳԱ և նուշի կեղևի համառոտ պիրոլիզատի ԻԿ սպեկտրը

