

ГИДРООЧИСТКА СРЕДНЕГО ДИСТИЛЛЯТА МОНГОЛЬСКИХ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ СМОЛ

© 2022 г. Gantumur Baasandorj¹, Enkhsaruul Byambajav²,
Narangerel Janchig³, Tugsuu Tserendorj^{4,*}

¹ School of Natural Sciences, Khovd University, Khovd, 84000 Mongolia

² School of Arts & Sciences, National University of Mongolia (NUM), Ulaanbaatar, 14200 Mongolia

³ Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences (MAS), 13330 Mongolia

⁴ School of Engineering and Applied Sciences, NUM, Ulaanbaatar, 14201 Mongolia

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

Поступила в редакцию 10 января 2021 г.

После доработки 30 августа 2022 г.

Принята к публикации 14 октября 2022 г.

Проведена гидроочистка средних дистиллятов смол, выделенных из каменных углей Цантуульского (TSU) и Харгарбагатайского (KhT) и бурого угля Баганурского (BG) месторождений Монголии с целью получения чистого сырья для дизельного топлива. Качественно и количественно исследованы элементный и химический составы смол, дистиллятов и гидроочищенных масел. Результаты гидроочистки, проведенной под давлением водорода 6 МПа при температуре 350–370°C в течение 2 ч показали, что активность в гидродесульфуризации (HDS) составляет более 80%. Однако активность в гидродеазотировании (HDN) дистиллятов оказалась низкой и составила около 50%, а гидродеоксигенации (HDO) – менее 40%. Во всех случаях гидродесульфуризация протекала глубоко при гидроочистке средних дистиллятов (MD; 220–350°C); при этом активность превышала 80%. На основании элементного анализа активность MD в процессе гидродеоксигенации была очень низкой по сравнению с данными о гидродеазотировании и гидродесульфуризации, а повышение температуры оказало слабое действие. Сделан вывод, что реакционная способность средних дистиллятов в перечисленных реакциях может быть выражена следующим неравенством: HDS >> HDN > HDO. Результаты показали также, что содержание азота и кислорода в средних дистиллятах месторождений KhT (KhT-MD) и BG (BG-MD) по-прежнему весьма высокое по сравнению с допустимым уровнем для дизельного топлива.

Ключевые слова: монгольские каменноугольные смолы, средние дистилляты, гидроочистка, гидродеазотирование, гидродесульфуризация, гидродеоксигенация

DOI: 10.31857/S0028242122060120, **EDN:** NQTVVDZ

Геологические угольные ресурсы Монголии оцениваются примерно в 173 млрд т. Но запасы нефти в стране значительно меньше, а месторождения природного газа не обнаружены [1]. Поэтому Монголия ищет альтернативные пути замещения импортных нефтепродуктов за счет производства отечественных видов жидкого топлива. Каменноугольная смола может быть использована в качестве одного из нетрадиционных источников синтетического жидкого топлива [2].

Каменноугольная смола содержит несколько сотен органических соединений разных групп, часть из которых представляет высокую ценность. Это ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол, нафталин, антрацен и др.) и фенольные (фенол, крезол, ксиленол, катекол, резорцин и др.) соединения, а также гетероциклические соединения азота (пиридин, хинолин, изохинолин, индол и др.) и кислорода (дибензофуран и т. д.), которые используются в качестве сырья или промежуточных

материалов в различных химических отраслях промышленности (как антиоксиданты, антисептики, смолы, смягчающие ингредиенты в производстве пластмасс, в лакокрасочной, парфюмерной, медицинской промышленности и т. п.). Кроме того, в каменноугольной смоле содержатся парафиновые и олеофиновые соединения, которые можно использовать в качестве жидкого топлива [3–7].

Каменноугольные смолы характеризуются большой молекулярной массой, а также высоким содержанием ароматических углеводородов и гетероароматических соединений, содержащих азот, серу и кислород. Гетероатомные соединения представляют определенную опасность для окружающей среды, поскольку при сгорании образуют оксиды серы SO_x и азота NO_x . Многие страны в настоящее время соблюдают строгие правила по ограничению содержания серы в транспортном топливе, но не регулируют количество азота, поскольку в составе обычной нефти его достаточно мало [8]. Кислород не оказывает отрицательного воздействия на окружающую среду, но некоторые его соединения могут повреждать резиновые детали в системе двигателя. При использовании каменноугольной жидкости в качестве транспортного топлива содержание гетероатомных соединений должно быть ниже допустимого уровня.

Одной из ключевых операций в современной нефтеперерабатывающей промышленности является гидроочистка, используемая для удаления гетероатомных соединений и гидрирования ароматических. Первая операция привлекает все большее внимание в последние годы, в основном из-за необходимости снижения содержания серы в дизельном топливе. Средние дистилляты каменноугольной смолы могут быть использованы в качестве альтернативного сырья для производства дизельного топлива после снижения содержания гетероатомов различными процессами гидроочистки [9]. В данной исследовательской работе мы сравнили состав средних дистиллятов, полученных из монгольских каменноугольных смол, и их реакционную способность при гидроочистке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы. Каменноугольные смолы были получены из каменного угля Цантуульского и Хартар-

багатайского и бурого угля Баганурского месторождений. Цантуульская каменноугольная смола (TsU) была получена при температуре 700°C с использованием опытно-промышленной установки полукоксования, хартарбагатайская смола (KhT) – при температуре 700°C с использованием лабораторной реторты. Баганурская каменноугольная смола (BG) была выделена на установке газификации, работающей при температуре 900°C .

Вакуумная перегонка. Образцы каменноугольной смолы массой около 20 г каждый перегоняли на установке вакуумной перегонки (GTR-350, Sibata Scientific Technology Ltd., Япония). Было получено четыре фракции: легкий дистиллят (LD; $< 220^\circ\text{C}$), средний дистиллят (MD; $220\text{--}350^\circ\text{C}$), тяжелый дистиллят (HD; $350\text{--}500^\circ\text{C}$) и вакуумный остаток (VR; $> 500^\circ\text{C}$). Выход фракции определяли по массе остаточного масла.

Испытания по гидроочистке средних дистиллятов. Для испытаний по гидроочистке использовали автоклав периодического действия с внутренним объемом 50 мл. В автоклав загружали 4 г MD, 0.2 г предварительно сульфидированного промышленного катализатора Ni–Mo/ Al_2O_3 и 0.02 г свободной серы. Затем автоклав заполняли водородом под давлением 6 МПа и помещали в предварительно нагретую электропечь. Реакцию проводили в течение 2 ч при температурах 350 и 370°C .

Газообразные продукты собирали в газовый баллон и анализировали на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности (GC-TCD). Расход водорода определяли по объемам газа до и после гидроочистки, а также по концентрации водорода в полученном газе. Гидроочищенный MD извлекали из автоклава декантацией, катализатор промывали в автоклаве толуолом, а затем отфильтровывали [10].

Анализ. Элементный состав продуктов реакции определяли с помощью анализатора CHNS (Thermo Scientific FLASH2000); разность показаний указывала на содержание кислорода. Химический состав жидких продуктов исследовали качественно и количественно [11] с использованием системы газового хроматографа Agilent 6890A в сочетании пламенно-ионизационного детектора (GC-FID) с масс-селективным детектором (GC-MS). Все дистилляты анализировали с помощью ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором, а состав не-

которых основных компонентов определяли методом хромато-масс-спектрометрии (детектор GC-MS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перегонка каменноугольной смолы. Как показано на рис. 1, каменноугольные смолы были разделены на четыре фракции: легкие, средние и тяжелые дистилляты (LD, MD, HD) и вакуумный остаток (VR). MD и HD содержались во всех каменноугольных смолах в наибольшем количестве. Выход среднего дистиллята месторождения KhT (KhT-MD) был наименьшим по сравнению с выходами дистиллятов из смол других месторождений (TsU-MD и BG-MD) и составлял 29.9%. Суммарное содержание MD и HD в смоле TsU было наивысшим и составляло более 90%.

Термическое разложение исходных углей проводили в различных условиях. Смолы TsU и KhT получали при температуре 700°C пиролизом, а смолу BG – газификацией при температуре 900°C. Как правило, пиролиз угля происходил в инертной или восстановительной атмосфере, а газификация угля представляла собой процесс частичного окисления. С повышением температуры разложения состав смол существенно не изменялся.

Известно, что каменноугольные смолы в условиях повышенных температур при увеличенном времени выдержки вступают в реакции [12]:

- между жидкими/газообразными соединениями смолы и углеродистой золой/коксом;
- между жидкими соединениями смолы;
- разложения в газовой фазе в условиях инертной атмосферы;
- между газообразными соединениями смолы и газообразными реагентами, которые обычно также приводят к разложению соединений смолы.

Первую реакцию называют реакцией «полимеризации смолы», а последнюю – «крекингом смолы». Первичные смолы, получаемые в процессе пиролиза высокосортных углей, состоят из ароматических углеводородов и их кислородсодержащих производных (фенолы и крезолы). Содержание ароматических соединений и их алкилпроизводных в смоле напрямую зависит от количества ароматических соединений в исходном угле. Количество и состав смол, образующихся в процессе газифи-

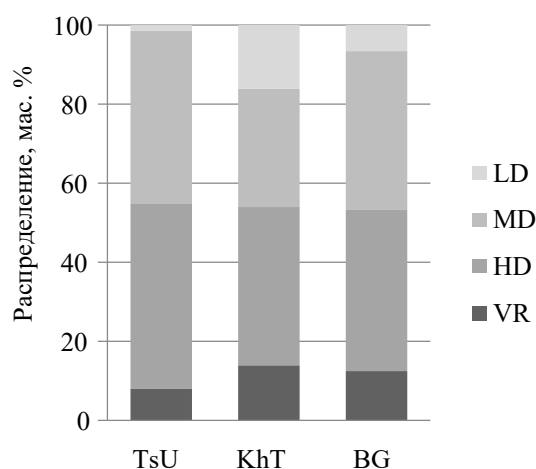


Рис. 1. Выход при перегонке монгольских каменноугольных смол.

кации, зависит в первую очередь от вида используемого сырья. Смолы, образующиеся при газификации углей воздухом и паром при температуре 850–900°C, содержат более 40% тяжелой фракции углеводородов с температурой кипения 450°C и выше. Реакции крекинга, протекающие при более высокой температуре, превращают содержащиеся в смоле углеводороды в газ и вторичные коксовые остатки, в связи с чем также увеличивается выход газообразных продуктов [13].

Элементный состав каменноугольных смол и средних дистиллятов приведен в табл. 1. Содержание водорода во всех образцах было низким, а значит, эти смолы более насыщены ароматическими соединениями. Установлено, что смола TsU характеризуется более высоким содержанием углерода и водорода и более низким содержанием азота и кислорода по сравнению с двумя другими смолами. Кислотные компоненты могут составлять около четверти массы каменноугольной смолы [14].

Относительно высокое содержание кислорода в смоле BG может быть обусловлено исходным углем. Баганурский бурый уголь известен высоким содержанием соединений с кислородными функциональными группами и гуминовой кислоты. Содержание кислорода в Баганурском угле составило 23.45%, а в каменных углях Цантуул и Хартарбагатай – 10.97 и 16.97% соответственно. Повышенное количество азота обычно характерно для каменно-

Таблица 1. Элементный состав каменноугольных смол и средних дистиллятов (мас. %)

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

гольных смол более высокого сорта, а пониженные значения этого элемента – для бурогоугольных смол. Содержание азота в смоле KhT было примерно в 2–3 раза выше, чем в двух других смолах. Известно, что в тяжелых фракциях, таких как HD и VR, накапливается больше гетероатомных соединений, чем в легких [15].

Следовательно, содержание углерода и водорода в дистиллятах MD выше, чем в исходных смолах. Атомное отношение водорода к углероду (H/C) у дистиллятов MD составляло 0.11–0.12, т. е. было очень низким. Это свидетельствует о том, что дистилляты богаты ароматическими соединениями, как и исходные смолы. Количество серы в дистиллятах MD относительно невелико. Среди исследованных средних дистиллятов BG-MD показал самое высокое содержание кислорода и самое низкое – углерода и водорода. Результаты согласуются с данными анализа исходных смол.

Анализ средних дистиллятов методом GC-FID. Поскольку каменноугольная смола содержит различные группы соединений и большое

количество компонентов, невозможно четко разделить пики на хроматограмме газового хроматографа (GC), особенно у более тяжелых дистиллятов.

Основные пики средних дистиллятов можно отнести к трем типам соединений: *n*-алканы, нафталины и фенолы (рис. 2). Дистиллят TsU-MD содержит значительное количество *n*-алканов (парафины C₁₄–C₂₅) и небольшое количество ароматических и фенольных соединений.

В дистилляте KhT-MD много фенолов и нафталинов, а *n*-алканов очень мало. Большинство соединений в дистилляте BG-MD представляют собой фенолы (фенол, крезол, ксиленол и т. п.). Как правило, высокое содержание кислорода и фенолов в каменноугольной смоле положительно коррелирует друг с другом.

Гидроочистка средних дистиллятов. Как показано в табл. 2, во всех экспериментах выходы C₁–C₃ были низкими (0.14–0.37%); это подтверждает, что крекинг связей C–C при температуре 350–370°C практически не происходит. Относительно высокое значение расхода водорода для дистиллята BG-MD может быть связано с гидрированием фенолов, которых в этом дистилляте было больше. Фенолы при гидроочистке превращаются главным образом в циклогексаны и потребляют большее количество водорода.

Элементный состав гидроочищенных масел представлен в табл. 3. По сравнению с исходным средним дистиллятом содержание водорода в TsU-MD увеличилось на 1.06–1.33%, в KhT-MD – на 0.72–1.08% и в BG-MD – на 1.28–1.47%. Содержание серы можно было снизить до уровня менее 0.05%, но содержание азота по-прежнему остава-

Таблица 2. Выходы углеводородных газов C₁–C₃ и расход водорода

Тип	Объем газа, мл	Углеводородные газы, мас. %				H ₂ , мас. %
		C ₁	C ₂	C ₃	суммарное содержание	
TsU-MD 350	1970	0.00	0.01	0.13	0.14	1.66
TsU-MD 370	1730	0.05	0.09	0.12	0.26	2.19
KhT-MD 350	2050	0.06	0.09	0.10	0.25	1.50
KhT-MD 370	1780	0.07	0.11	0.08	0.26	2.05
BG-MD 350	1720	0.07	0.09	0.13	0.29	2.27
BG-MD 370	1520	0.09	0.12	0.16	0.37	2.72

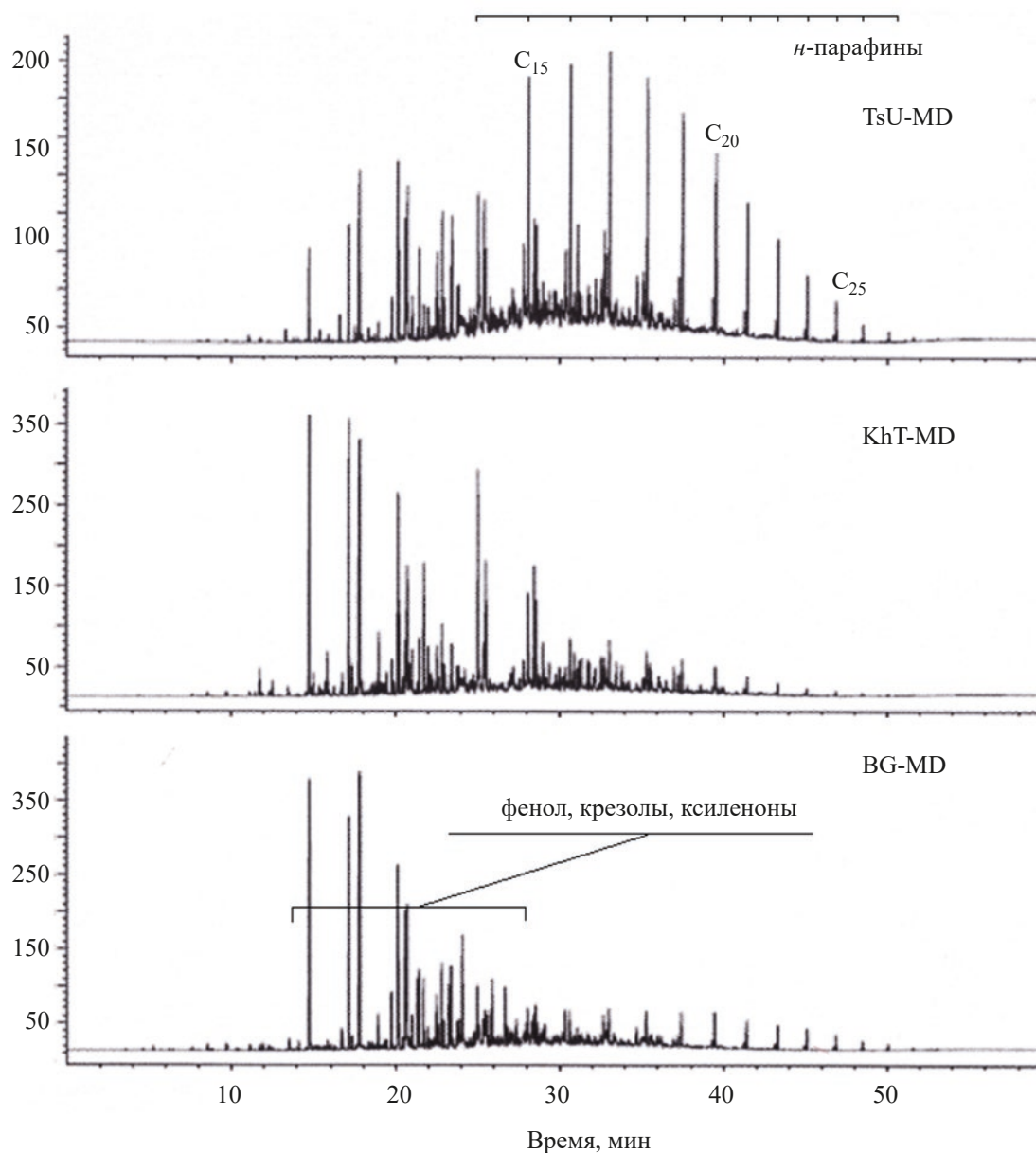


Рис. 2. Хроматограммы GC-FID средних дистиллятов.

лось высоким, особенно в гидроочищенном масле из KhT-MD.

Органические соединения азота прочно адсорбируются на активных центрах катализатора и в процессе гидроочистки препятствуют удалению как азота, так и других соединений, содержащих гетероатомы. Считается, что основные соединения азота, даже на уровне десятков ppm, сильно замедляют гидроdesульфуризацию (HDS) [16]. Гетеро-

циклические соединения азота, такие как индолы, хинолины, карбазолы и акридины, которые считаются более устойчивыми к гидроочистке по сравнению с другими соединениями азота, могут иметь более высокое содержание в дистилляте KhT-MD.

Кроме того, содержание кислорода в гидроочищенных маслах также остается высоким (3.68–8.22%) по сравнению с приемлемым уровнем для транспортного топлива. Поэтому для снижения

Таблица 3. Элементный состав гидроочищенных масел (мас. %)

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

количества азота и кислорода необходима глубокая гидроочистка.

В ходе гидроочистки средний дистиллят реагирует с водородом и превращается в углеводородный газ (C₁-C₃), H₂O, H₂S, NH₃, кокс и гидроочищенное масло. Кокс осаждается на катализаторе и его выход можно определить по массе и содержанию углерода в восстановленном катализаторе. Однако правильно рассчитать выход кокса практически невозможно из-за низкой степени извлечения катализатора из автоклава в этих экспериментах.

Как правило, при гидроочистке этого вида нефтяного сырья в указанных выше условиях реакции выход кокса составляет менее 1% [10]. Поэтому в данной работе коксообразование не учитывалось, оно оказывает ограниченное влияние на активность в процессах HDN, HDS и HDO. В этом случае выходы NH₃, H₂S, H₂O и гидроочищенных масел можно рассчитать, решив следующие уравнения:

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

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

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

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

Таблица 4. Выходы NH₃, H₂S, H₂O и гидроочищенных масел, мас. %

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

где N, S, O – содержание азота, серы и кислорода соответственно; f и p – обозначения сырья и продукта, например, N_f и N_p означают содержание азота в сырье и гидроочищенных маслах.

Активность в процессах HDN, HDS и HDO рассчитывали следующим образом:

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

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

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

В табл. 4 показаны расчетные выходы NH₃, H₂S, H₂O и гидроочищенных масел, которые использовались для оценки HDN, HDS и HDO.

Активность в процессах HDN, HDS и HDO проиллюстрирована на рис. 3. Повышение температуры реакции с 350 до 370°C привело к увеличению активности в HDN, HDS и HDO при любом исходном сырье. В условиях реакции HDS процесс протекает наиболее легко, при этом для всех MD активность составляет более 80%. Активность в HDN была низкой, около 50%. По данным элементного анализа, активность дистиллята TsU-MD в условиях реакции HDN неожиданно оказалась очень высокой. Причина пока не выяснена, это нужно изучить подробнее.

Активность в HDO была достаточно низкой по сравнению с HDN и HDS, а повышение температуры имело относительно слабое влияние. Это показывает, что при гидроочистке азот и кислород удаляются из каменноугольных смол наиболее трудно.

Обычно большинство соединений азота и кислорода в каменноугольной смоле имеют основной и кислотный характер соответственно. Поэтому предварительное отделение таких соединений от гудрона может быть обязательным для повышения эффективности процесса гидроочистки. Таким

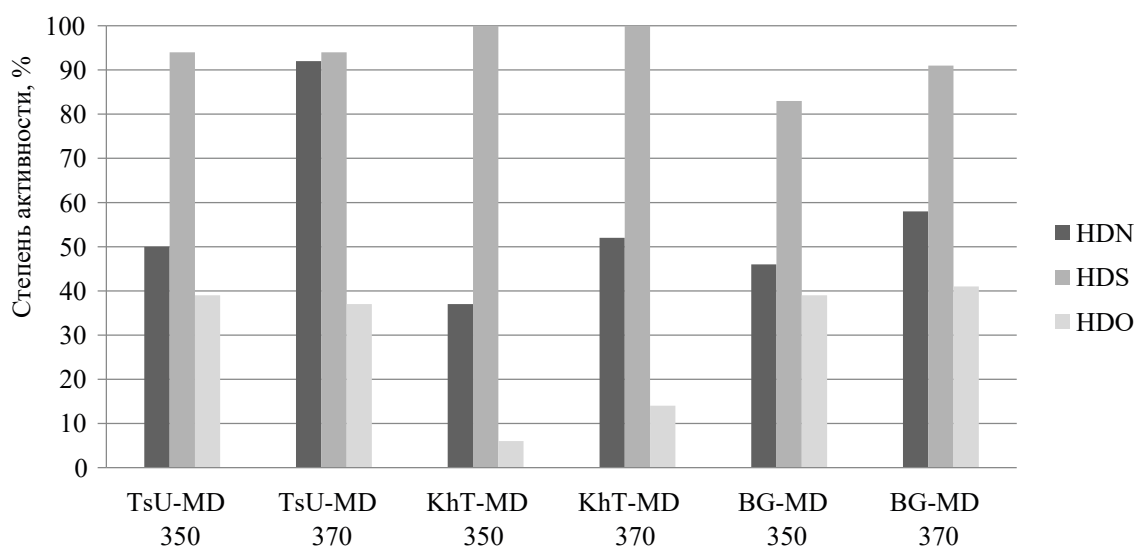


Рис. 3. Активность в процессах HDN, HDS, HDO при 350 и 370°C.

образом, активность средних дистиллятов выражается следующим неравенством: $HDS \gg HDN > HDO$. Для увеличения расхода водорода и повышения активности в HDN и HDO необходимы более длительное время реакции и более высокая температура. Содержание азота в гидроочищенных маслах по-прежнему оставалось слишком высоким по сравнению с транспортным топливом. Мы будем работать над снижением содержания азота в новых исследованиях.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы свойства и активность при гидроочистке трех средних дистиллятов монгольских каменноугольных смол для получения из них чистого топлива. Дистиллят TsU-MD имеет самый высокий выход (43.79%), самое низкое содержание азота (0.58%), серы (0.12%) и кислорода (5.96%) по сравнению с двумя другими дистиллятами MD.

2. Анализ групп соединений MD методами GC-FID и GC-MS подтвердил, что дистиллят TsU-MD содержит значительное количество *n*-алканов и малое количество ароматических и фенольных соединений, в то время как большинство соединений в дистиллятах BG-MD и KhT-MD – фенолы и нафталены.

3. HDS протекала глубоко при гидроочистке всех MD, при этом ее активность превышала 80%.

Напротив, активность в превращения HDN была низкой, около 50%. На основании элементного анализа определено, что активность MD в процессе HDO была очень низкой по сравнению с процессами HDN и HDS, а повышение температуры оказало слабое влияние на активность HDO. Можно сделать вывод, что активность этих MD выражается следующим неравенством: $HDS \gg HDN > HDO$. Результат показал, что содержание азота и кислорода в дистиллятах KhT-MD и BG-MD по-прежнему весьма высокое по сравнению с допустимым уровнем для дизельного топлива.

4. Для более глубокой гидроочистки дистиллятов потребуется предварительное отделение гетероциклических соединений азота и кислых соединений кислорода от гудрона.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование получило финансирование от Национального университета Монголии (National University of Mongolia) в рамках грантового соглашения № 2019-3760.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mongolian Geology and Mineral Resources. V. 5. Fossil Fuels. Ed. by Baterdene D. Ulaanbaatar: Soyombo Press, 2009.
- Maloletnev A.S., Kairbekov Zh.K., Smagulova N.T., Kairbekov A.Zh.* Catalytic cracking of the semicoking tar of coal from the Shubarkol deposit // *Solid Fuel Chemistry*. 2016. V. 50. № 3. P. 158–162. <https://doi.org/10.3103/S0361521916030083>
- Andreikov E., Amosova I., Dikovinkina Yu., Krasnikova O., Pervova M.* Pyrolysis of polystyrene in coal tar and ethylene tar pitches // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. № 1. P. 89–97. <https://doi.org/10.1134/S1070427212010181>
- Andreikov E., Safarov L., Pervova M., Mekhaev A.* Pyrolysis of polycarbonate in coal-tar pitch // *Solid Fuel Chemistry*. 2016. V. 50. № 1. P. 12–19. <https://doi.org/10.3103/S036152191601002X>
- Gubanov S., Bukka A., Ivashchenko E., Mushta V., Yytovtov V.* Production of pitch from coal tar obtained by light pyrolysis // *Coke and Chemistry*. 2018. V. 60. № 11. P. 429–432. <https://doi.org/10.3103/S1068364X17110023>
- Barnakov Ch., Khokhlova G., Usov O., Naymushina T.* Pitch production from mixtures of coal tar and rubber crumbs // *Coke and Chemistry*. 2018. V. 61. № 8. P. 305–307. <https://doi.org/10.3103/S1068364X18080033>
- Wang Z., Wang Y., Niu Z., Shen J., Niu Y., Zhao W.* Structural evaluation of coal tar pitch by multiple techniques // *Pet. Chem.* 2021. V. 61. P. 52–59. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010059>. [*Wang Z., Wang Y., Niu Z., Shen J., Niu Y., Zhao W.*, Структурная оценка каменноугольного пека несколькими методами // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. С. 61–69. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010056>].
- Song C.* An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catal. Today*. 2003. V. 86. № 1–4. P. 211–263. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
- Narangerel J., Sugimoto Y.* Removal of nitrogen compounds before deep hydrotreatment of synthetic crude oils // *J. Jpn. Petrol. Inst.* 2008. V. 51. № 3. P. 165–173. <https://doi.org/10.1627/jpi.51.165>
- Sugimoto Y., Horie Y., Saotome Y., Tugsuu Ts., Enkhsaruul B.* Thermal cracking of paraffinic and middle east atmospheric residues and hydrotreatment of distillate products // *J. Jpn. Petrol. Inst.* 2013. V. 56. № 1. P. 44–51. <https://doi.org/10.1627/jpi.56.44>
- Tugsuu Ts., Bold-Erdene B., Monkhoobor D.* Chemical study on heavy residue of Tamsagbulag and Zuunbayan's petroleum // *Proc. Mongolian Academy of Sciences*. 2009. V. 192. № 2. P. 30–36.
- Vreugdenhil B.J., Zwart R.W.R.* Tar formation in pyrolysis and gasification. Technical Report. Energy research centre of the Netherland. June 2009.
- Kamińska-Pietrzak N., Howaniec N., Smoliński A.* The influence of feedstock type and operating parameters on tar formation in the process of gasification and co-gasification // *Ecol. Chem. Eng. S.* 2013. V. 20. № 4. P. 747–761. <https://doi.org/10.2478/eces-2013-0052>
- Shi Q., Pan N., Long H., Cui D., Guo X., Long Y., Chung K.H., Zhao S., Xu C., Hsu C.S.* Characterization of middle-temperature gasification coal tar. Part 3: molecular composition of acidic compounds // *Energy Fuels*. 2012. V. 27. № 1. P. 108–117. <https://doi.org/10.1021/ef301431y>
- Rahimi M.P., Gentzis T.* The chemistry of bitumen and heavy oil processing. *Practical Advances in Petroleum Processing*. New York: Springer, 2007. P. 149–186. https://doi.org/10.1007/978-0-387-25789-1_19
- Shin S., Yang H., Sakanishi K., Mochida I., Grudowski D.A., Shinn J.H.* Inhibition and deactivation in staged hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of medium cycle oil over NiMoS/AbCb catalyst // *Appl. Catal. A. Gen.* 2001. V. 205. № 1–2. P. 101–108. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00541-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00541-X)