

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ ЗИМНИХ И АРКТИЧЕСКИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

© 2023 г. М. У. Султанова^{1,*}, В. О. Самойлов¹, А. Ф. Зиниатуллина¹, А. Ш. Утепбергенова¹,
Д. Н. Рамазанов¹, М. И. Князева¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

*E-mail: sultanova@ips.ac.ru

Получено в редакции 14 ноября 2022 г.

После доработки 2 февраля 2023 г.

Принята к публикации 27 апреля 2023 г.

Предложен и экспериментально исследован подход к гидрогенизации легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) с получением компонентов зимнего и арктического дизельного топлива (ДТ) экологического класса К5 в соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 013/2011 о требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту. Схема переработки включает предварительную атмосферную дистилляцию ЛГКК с температурой конца кипения 300°C и последующую гидроочистку. Были получены гидрогенизаты с низким содержанием общей серы (<10 мг/кг) и аренов (28.6–38.0 мас. %) и приемлемыми низкотемпературными свойствами (ПТФ₅ ≤ –43°C). Вследствие сравнения физико-химических свойств полученных гидрогенизатов ЛГКК с требованиями к свойствам ДТ было выдвинуто предложение о возможности применения их как компонента зимних и арктических топлив путем компаундирования гидрогенизатов с дизельной фракцией гидроизомеризации (ДФГИ) и фракцией зимнего дизельного топлива (ЗДТ). Проведенный анализ основных показателей качества подтвердил возможность вовлечения полученных образцов гидрогенизатов на основе ЛГКК в состав зимних и арктических ДТ. С использованием метода ГХ×ГХ/МС были выявлены взаимосвязи между параметрами режима гидрогенизации, физико-химическими свойствами полученных гидрогенизатов и их детализированным углеводородным составом.

Ключевые слова: легкий газойль каталитического крекинга, зимнее и арктическое дизельное топливо, гидрогенизационная переработка, гидроочистка, компаундирование

DOI: 10.31857/S0028242123030073, **EDN:** JBSWAC

В соответствии с указом Президента Российской Федерации «О стратегии развития Арктической Зоны РФ» [1] признана актуальность развития арктических регионов, одна из основных особенностей которых заключается в сохранении отрицательных температур в течение шести и более месяцев. На наиболее отдаленных территориях низкие и сверхнизкие температуры могут быть круглогодично. Ведение любого вида деятельности в таких регионах невозможно без топлив, способных обеспечить непрерывную работу транспорта с

двигателями внутреннего сгорания. Значительное количество используемого в арктических регионах топлива приходится на зимнее и арктическое ДТ [2]. Основная проблема его использования в регионах с холодным климатом связана с сохранением прокачиваемости топлива при отрицательных температурах, т.к. при агломерации кристаллов парафинов топливо теряет способность прокачиваться через фильтр тонкой очистки топливной системы дизельного двигателя, что приводит к отказу машины. Температура, при которой происходит потеря

Таблица 1. Низкотемпературные характеристики зимних и арктических топлив согласно ГОСТ 55475-2013 [3]

Показатель	Марка ДТ				
	3-32	3-38	А-44	А-48	А-52
ПТФ, °С, не выше	–32	–38	–44	–48	–52
Температура помутнения, °С, не выше	–22	–28	–34	–38	–42

прокачиваемости фильтра тонкой очистки, считается предельной температурой фильтруемости (ПТФ). Снижение температуры ниже ПТФ приводит к застыванию и полной потери текучести применяемого ДТ. В связи с этим разработан ГОСТ 55475-2013 [3], устанавливающий требования к депарафинированным зимним и арктическим дизельным топливам. В табл. 1 представлены требования по низкотемпературным характеристикам.

Зимние и арктические ДТ могут быть получены из компонентов (базовых фракций) первичной или вторичной ректификации. Компоненты первой группы представляют собой гидроочищенные дизельные фракции, низкотемпературные свойства которых определяются углеводородным составом исходной нефти и данной фракции. Более высокие значения содержания парафиновых углеводородов нормального строения и температуры конца кипения фракции отвечают более высоким значениям температур помутнения, предельной фильтруемости и застывания. Поэтому основным методом выработки зимних и арктических ДТ из фракций первичного происхождения является облегчение фракционного состава компонента вплоть до показателей фракционного состава, характерных для реактивных топлив марок ТС-1 (примерно 150–250°С) и РТ (примерно 150–280°С): как известно, фракции реактивного топлива с таким интервалом кипения, как правило, характеризуются температурами начала кристаллизации не выше –60°С. Проблема указанного подхода заключается в том, что зимние и арктические топлива такого типа имеют ту же сырьевую базу, что и реактивные топлива. Кроме того, выработка ДТ облегченного фракционного состава при производстве зимнего ДТ уменьшает общее количество топливного пула на 10%, а при производстве арктической марки – на 20% [4]. Дополнительно низкотемпературные свойства ДТ могут быть улучшены путем ввода специальных присадок [5, 6]. Однако надо учитывать тот факт,

что к каждому виду ДТ, полученному из различных нефтей, требуется разработка «своей» присадки, поскольку эффективность ее работы зависит от химических свойств и группового состава топлива. К сожалению, применение присадок позволяет получать только зимние виды ДТ [7]; возможность же применения данного метода с целью получения арктического ДТ отсутствует [8]. Альтернативные процессы карбамидной депарафинизации и выделения мягкого парафина на цеолитах (процесс Парекс), позволяющие улучшить низкотемпературные свойства дизельных фракций, в настоящее время в промышленном масштабе практически не используются; в РФ имеется лишь одна функционирующая установка «Парекс» на Киришском НПЗ.

В настоящее время расширение сырьевой базы для производства зимних и арктических ДТ достигается за счет выработки фракций вторичного происхождения. В числе процессов, обеспечивающих выработку дизельных фракций вторичного происхождения, следует упомянуть:

- гидрокрекинг вакуумного сырья;
- депарафинизацию дизельных фракций (селективный гидрокрекинг или изодепарафинизация) [9];
- замедленное коксование тяжелых остатков;
- каталитический крекинг вакуумного сырья.

Первые два процесса с успехом используются для получения средних дистиллятов, по низкотемпературным свойствам пригодным для вовлечения в состав реактивных, а также зимних и арктических ДТ. Основным способом переработки легких газойлей замедленного коксования является гидроочистка [10] с получением компонентов товарного ДТ. Ввиду относительно высокого содержания олефинов и алканов нормального строения в легких газойлях замедленного коксования по температурным свойствам продукты их гидроочистки обычно

схожи (по низкотемпературным свойствам) с гидроочищенными прямогонными фракциями аналогичного фракционного состава [11].

Легкие газойли, вырабатываемые на установках каталитического крекинга (ЛГКК), отвечают по фракционному составу ДТ, однако не могут быть вовлечены в товарный продукт напрямую ввиду характерно высокого массового содержания сернистых соединений и полиароматических углеводородов (УВ). Ввиду этого ЛГКК используют по двум основным направлениям. В первом случае ЛГКК выступает как компонент сырья гидроочистки в смеси с прямогонными дизельными фракциями; доля ЛГКК в составе смесового сырья как правило лимитирована 10–20%, поскольку более высокая концентрация затрудняет достижение требуемой степени гидрообессеривания [12]. Во втором случае ЛГКК используют как компонент котельных топлив. В этой связи ЛГКК, переработка которого представляет отдельную проблему, может рассматриваться как отход производства.

Для углеводородного состава ЛГКК характерно высокое содержание бициклических ароматических углеводородов из рядов алкилнафталинов и алкилбифенилов, а в тяжелых фракциях – и (алкил)трициклических аренов. При общей массовой доле аренов в ЛГКК от 50 до 92–97% на би- + трициклические соединения может приходиться до 70% содержания всех ароматических углеводородов [13]. Прочие компоненты ЛГКК представлены нафтеноароматическими углеводородами ((алкил)тетралины, (алкил)фенилциклогексаны), алкилбензолами, парафинами и нафтенами [14].

Последовательная гидрогенизация алкилнафталинов приводит сначала к алкилтетралинам, далее к алкилдекалинам и, как правило, сопровождается снижением температур кристаллизации по мере углубления степени деароматизации. Так, при гидрогенизации нафталина ($T_{пл} = 80^{\circ}\text{C}$) образуется тетралин ($T_{пл} = -35^{\circ}\text{C}$), в свою очередь превращающийся в декалин ($T_{пл} = -43^{\circ}\text{C}$). Аналогичная закономерность прослеживается для бифенила ($T_{пл} = 69^{\circ}\text{C}$), при гидрогенизации превращающегося в циклогексилбензол ($T_{пл} = 7^{\circ}\text{C}$) и далее в бициклогексил ($T_{пл} = 4^{\circ}\text{C}$). Гидрированием аценафтена ($T_{пл} = 91\text{--}92^{\circ}\text{C}$) и флуорена ($T_{пл} = 115^{\circ}\text{C}$) до пергидросоединений могут быть получены изомерные смеси с температурой застывания ниже

-60°C [15]. Исходя из описанных теоретических представлений, гидрогенизация би- и трициклических ароматических УВ в составе среднестиллятных фракций должна приводить к улучшению низкотемпературных свойств гидрогенизата относительно сырья. Гипотеза отчасти подтверждается экспериментальными данными [16]: с увеличением концентрации ЛГКК (от 5 до 20 мас. %) в прямогонном сырье гидрогенизации наблюдалось улучшение низкотемпературных свойств ДТ (ПТФ продукта снижалась с -5 до -9°C).

Неосвещенным на сегодняшний день остается вопрос о возможности отдельной переработки ЛГКК путем глубокого гидрирования для получения компонента ДТ экологического класса К5 в соответствии со стандартом ТР ТС 013/2011, который может быть использован для приготовления компандированных зимних и арктических топлив.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения компонентов зимних и арктических ДТ путем гидрогенизационной переработки ЛГКК. Для достижения цели в работе сформулированы следующие задачи: исследование углеводородного состава и физико-химических свойств ЛГКК; выявление взаимосвязей между параметрами режима гидрогенизации и качеством гидрогенизата (массовая доля общей серы, углеводородный состав); исследование физико-химических свойств гидрогенизатов и выявление их взаимосвязей с углеводородным составом; оценка возможности и путей применения получаемых гидрогенизатов ЛГКК как компонентов зимних и арктических ДТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и катализаторы. ЛГКК, дизельная фракция гидроизомеризации (ДФГИ) и зимнее дизельное топливо (ЗДТ) для исследований были представлены АО «ТАНЕКО» (г. Нижнекамск, Россия).

Для проведения процесса гидроочистки был использован промышленный алюмоникельмолибденовый катализатор марки ГО-38А с 19.8 мас. % триоксида молибдена и 8.8 мас. % оксида никеля по ТУ 38.40183-92 (АО «АЗКИОС», г. Ангарск, Россия).

Для проведения процесса гидрооблагораживания ЛГКК использовали водород марки 5 по

Таблица 2. Перечень аналитических методик, использованных в работе

Показатель	Методика	Оборудование
Плотность	ГОСТ 57037-2016	ВИР-2МР (ООО «Термэкс», Россия)
Массовая доля общей серы	ГОСТ 32139-2013	Thermo ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific, США)
Фракционный состав	ГОСТ 2177	Полуавтоматический прибор АРНП-ПХП (Промхимприбор, Россия)
Цетановый индекс	ГОСТ 27768-88	Расчет
Предельная температура фильтруемости	ГОСТ 22254 – 92	ПТФ-ЛАБ-11 (АО «ЛЮИП», Россия)
Содержание ароматических углеводородов	Аналог ГОСТ 12916-2012 (ГОСТ EN 12916-2012)	Комплекс ВЭЖХ Knauer Smartline с рефрактометрическим детектором Knauer Smartline 2300 (Knauer, Германия)
Температура вспышки в закрытом тигле	ГОСТ ISO 2719-2017, ASTM D2887	Газовый хроматограф Кристаллюкс 4000М (ООО «Мета-Хром», Россия)

ТУ 2114-005-37924839-2016 (ПТК Криоген, г. Арамил, Россия). Осернение катализатора гидроочистки проводили с использованием 1 мас. %-ного раствора диметилдисульфида (ДМДС > 99.75 мас. %, «Компонент-Реактив», Россия) в гидроочищенной керосиновой фракции. Полученный гидрогенизат очищали от растворенного сероводорода промыванием 10 мас. %-ным водным раствором гидроксида натрия (тех., Компонент-Реактив, Россия), сушку от растворенной воды осуществляли с использованием молекулярных сит марки 3А (ООО «Сорбис Групп», г. Москва, Россия).

Методики определения физико-химических свойств нефтепродуктов. Анализ исходных сырьевых компонентов, образцов гидрогенизатов и их смесей проводили по основным регламентируемым показателям качества для товарного низкозастывающего ДТ согласно ГОСТ 32511 и 55475. Перечень методик с указанием использованной аппаратуры представлен в табл. 2.

Определение типов ароматических углеводородов в нефтепродуктах осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с детектированием по коэффициенту рефракции, реализованным схожим образом с ГОСТ EN 12916-2012. Различие с ГОСТ EN 12916-2012 заключается в замене стандартного вещества – флуорена, используемого для приготовления калибровочных растворов, на 1-метилнафталин.

Определение углеводородного состава нефтепродуктов методом ГХ×ГХ/МС проводили с ис-

пользованием двумерного прибора Leco Pegasus® BT 4D, оснащенного встроенной второй печью и системой модуляции потока FLUX™. Для разделения использовали комбинацию среднеполярной (Restek Rxi-17Sil MS, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и неполярной (Restek Rxi-5Sil MS, 2 м × 0.1 мм × 0.1 мкм) колонок. Режим работы основной печи – изотерма 40°C в течение 10 мин, затем до 270°C со скоростью 3°C/мин; период модуляции – 6.0 с, температуру второй печи поддерживали на +7°C выше основной. Масс-спектры получали, используя ионизацию электронами (70 эВ) в диапазоне масс от 45 до 500 Да. Соединения идентифицировали с помощью эталонных стандартов, времени удерживания, порядка элюирования, базы данных масс-спектров NIST21 и моделей фрагментации масс-спектров.

Гидрогенизация ЛГКК. Схема переработка ЛГКК включала два этапа: атмосферную дистилляцию ЛГКК и его последующую гидроочистку (рис. 1).

Предварительную дистилляцию ЛГКК для получения его дистиллята проводили с использованием стандартного оборудования для простой дистилляции при атмосферном давлении до достижения температуры конца кипения 300°C.

Гидроочистку ЛГКК осуществляли в присутствии предварительно осерненного алюмоникель-молибденового катализатора с использованием лабораторной проточной установки гидроочистки в течение 4–6 ч в зависимости от скорости пода-

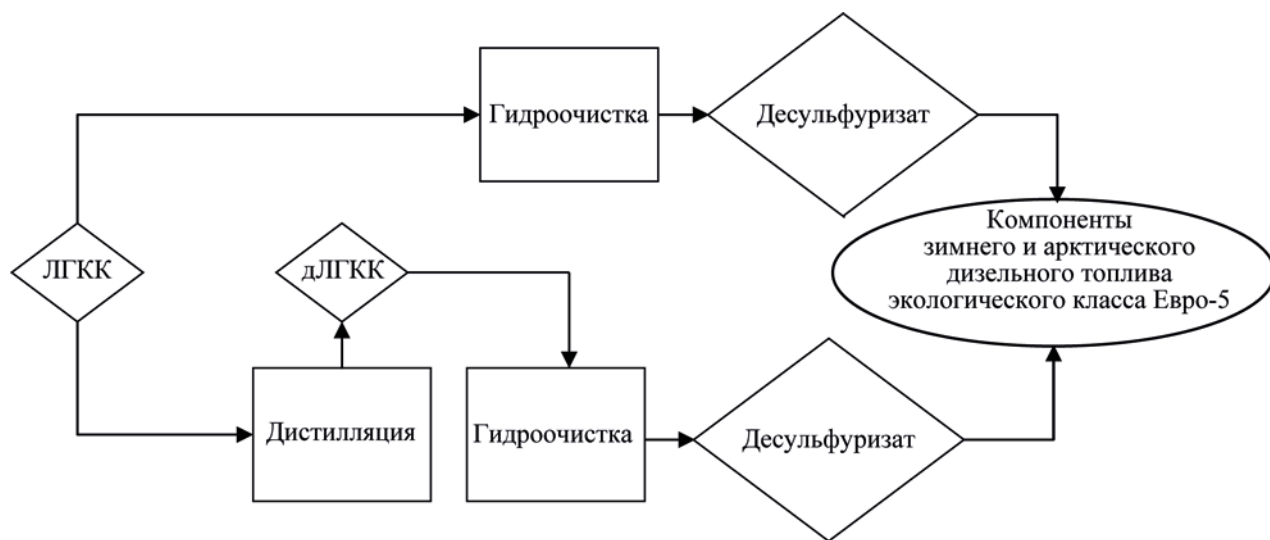


Рис. 1. Схема лабораторной гидрогенизационной переработки ЛГКК.

чи сырья. Катализатор в виде неподвижного слоя загружали в реактор колонного типа, обогреваемый электронагревателем. Процесс проводили в следующих условиях: $T = 360\text{--}380^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 6.0\text{--}9.0$ МПа, $v = 0.5; 1.0$ ч⁻¹, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500; 750$ нл/л. Количество времени, необходимого для выхода установки на режим, составляло 1.0–1.5 ч.

Перед проведением процесса гидроочистки проводили активацию катализатора гидроочистки: измельченный катализатор с гранулометрическим составом 0.63–1.00 мм массой 20.00 г помещали в реактор между слоями кварца (размер частиц 1.0–1.5 мм). После опрессовки проводили активацию катализатора в две стадии: осушка и осернение. Осушку проводили в диапазоне температур 120–140°C в токе водорода в течение 4–6 ч. Этап осернения вели с использованием осерняющей смеси (1 мас. %-ный раствор ДМДС в прямогонной керосиновой фракции). Осерняющую смесь подавали с объемной скоростью 0.5 ч⁻¹ при давлении 3.0–5.0 МПа. Температуру постепенно повышали до 240°C, после чего выдерживали реактор в стационарном режиме в течение 2–3 ч и производили повышение температуры до 360°C. При такой температуре процесс вели в стационарном режиме 6–8 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства ЛГКК и дистиллятной фракции ЛГКК

Сведения об основных физико-химических свойствах ЛГКК и его дистиллята ЛГКК (дЛГКК) представлены в табл. 3.

Результаты анализа ЛГКК методом жидкостной хроматографии указывают на высокую ароматичность фракции: общее содержание ароматических УВ составляет 92 мас. % со значительным преобладанием бициклических аренов (78 мас. % на всю фракцию). Несмотря на полуколичественный характер анализа, метод ГХ×ГХ/МС позволяет получить близкие значения: в частности, общее содержание аренов в ЛГКК составило 93.4 отн. %, в том числе 77.7 отн. % бициклических аренов, считая по сумме нафталинов и бифенилов. Обращает на себя внимание также групповой состав моноциклических аренов (алкилбензолов): при их массовой доле в ЛГКК, равной 13 мас. %, результаты ГХ×ГХ/МС позволяют заключить, что основная часть этой группы представлена нафтенно-ароматическими соединениями (индены, инданы и тетралины – в сумме 8.9 отн. %), в меньшей степени – алкилбен-

Таблица 3. Основные физико-химические свойства ЛГКК и дЛГКК

Показатель	ЛГКК	дЛГКК (н.к. –300°С)
Плотность при 15°С, г/см ³	980	977
Содержание общей серы, мг/кг	133	112
Содержание ароматических УВ, мас. %	92	90
моноароматические	13	19
биароматические	78	70
полиароматические	2	1
ПТФ, °С	–18	–22
Фракционный состав, °С/ об. %		
н.к.	232	228
10%	251	240
50%	268	257
90%	296	280
к.к.	327	294
Цетановый индекс, единицы	18	19

Таблица 4. Режимы гидрогенизации ЛГКК и дЛГКК

Номер режима	T , °С	$p(\text{H}_2)$, МПа	ν , ч ^{–1}	$\text{H}_2/\text{сырье}$, нм ³ /м ³
1	360			
2	370	9.0	1.0	750
3	380			
4		6.0		
5		7.0		
6	370	8.0	0.5	750
7		9.0		
8		6.0		
9		7.0		
10	380	8.0	0.5	750
11		9.0		
12		6.0		
13		7.0		
14	370	8.0	0.5	500
15		9.0		

золами (5.1 отн. %). Содержание трициклических аренов по данным ВЭЖХ и ГХ×ГХ/МС составило 2.0 мас. % и 1.7 отн. %, соответственно). Высокое содержание бициклических аренов и нафтено-ароматических соединений обуславливает низкий цетановый индекс газойля (равный 18) и относительно высокое значение ПТФ (–18°С). Следует отметить, что низкое содержание серы в ЛГКК (133 мг/кг) является следствием глубокой гидроочистки сырья в сочетании с высокой эффективностью процесса каталитического крекинга. Вместе с

тем, исходя из литературных данных, следует ожидать, что сернистые соединения ЛГКК будут представлены наиболее трудноудаляемыми гомологами дибензотиофена, гидроочистка которых протекает крайне медленно даже в относительно жестких условиях [14, 15]. С целью удаления указанных соединений из ЛГКК нами был использован подход, ранее описанный в работе [11, 12], предполагающий дистилляцию ЛГКК для получения дистиллятной фракции, свободной от дибензотиофена и его алкилпроизводных.

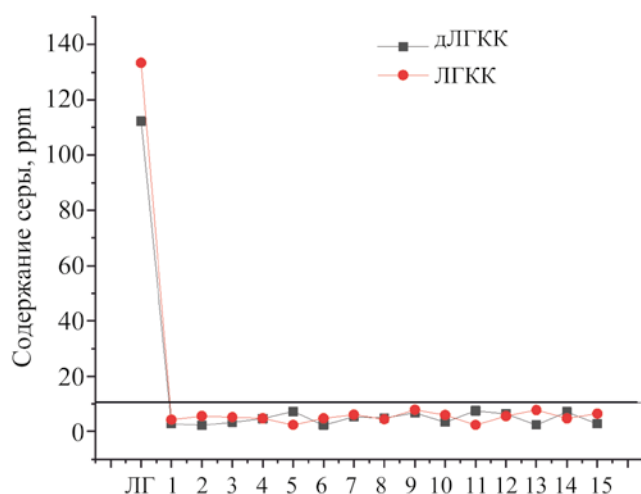


Рис. 2. Изменение содержания общей серы при различных условиях проведения гидрооблагораживания ЛГКК и дЛГКК. ЛГ – легкий газойль (ЛГКК/дЛГКК), 1–15 – номер режима гидрогенизации согласно табл. 4. Горизонтальная линия – предельное значение массовой доли общей серы по ГОСТ 32511/55475 (10 мг/кг).

При проведении простой дистилляции при атмосферном давлении выход дистиллятной фракции (дистиллят ЛГКК – дЛГКК) составил 81 мас. %. Результаты анализа дистиллятной фракции указывают на снижение массовой доли ПАУ (с 2 до 1 мас. % по данным ВЭЖХ) и значительный рост массовой доли моноароматических соединений (с 13 до 19 мас. %), что, очевидно, связано с удалением в результате дистилляции значительного количества более тяжелых ароматических и нафто-ароматических соединений. Это заключение подтверждается также снижением значений плотности дЛГКК относительно ЛГКК (977 и 980 кг/м³) и уменьшением ПТФ (с –18 до –22°C). Массовая доля общей серы, как и цетановый индекс, в результате дистилляции изменились незначительно.

Фракции ЛГКК и дЛГКК были далее использованы как сырье гидрогенизации для получения гидрогенизированных образцов.

Гидрогенизация ЛГКК и его дистиллята

Для гидрогенизации ЛГКК и дЛГКК были выбраны 15 различных рабочих режимов, различающихся между собой комбинацией температуры, давления, объемной скорости подачи сырья и крат-

ности H_2 /сырье (табл. 4). Испытания по гидроочистке были проведены в указанных режимах с целью исследования влияния изменения условий процесса на качество гидрогенизата. Выход гидрогенизата в расчете на сырье составлял 99 мас. %. Исходя из теоретических представлений, следует ожидать повышения степени деароматизации с увеличением давления и кратности H_2 /сырье и со снижением объемной скорости. Влияние повышения температуры в интервале 360–380°C определяется термодинамическим равновесием реакции деароматизации в каждом конкретном случае и потому может приводить как к росту степени деароматизации (ввиду ускорения реакции), так и к ее снижению (в результате снижения константы равновесия арено-нафтен).

Гидрогенизаты, полученные в ходе ряда экспериментов, были проанализированы по основным показателям качества. Согласно требованиям ГОСТ 32511/55475 к ДТ класса К5 в соответствии с ТР ТС 013/2011, массовая доля общей серы в товарном продукте не должна превышать 10 мг/кг. Данные по массовой доле общей серы для гидрогенизатов, полученных из ЛГКК и дЛГКК при различных параметрах процесса, представлены на рис. 2 (горизонтальной линией указано предельное значение массовой доли общей серы согласно ГОСТ 32511/55475, равное 10 мг/кг). По результатам видно, что при всех режимах массовая доля общей серы в гидрогенизатах составляла менее 10 мг/кг. Этот факт объясняется относительно жесткими условиями проведения гидрогенизации ($T = 360\text{--}380^\circ\text{C}$, $p(H_2) = 6.0\text{--}9.0$ МПа) в сочетании с низкой массовой долей общей серы в сырье процесса. Все полученные образцы по показателю «Массовая доля общей серы» удовлетворяют требованиям ГОСТ к компонентам дизельных топлив экологического класса К5 в соответствии с ТР ТС 013/2011.

Исходя из положенной в основу настоящей работы гипотезы, низкотемпературные свойства получаемых образцов гидрогенизатов ЛГКК и дЛГКК должны коррелировать со степенью деароматизации образцов. Для экспериментального выявления характера указанной корреляции образцы гидрогенизатов были проанализированы: на содержание ароматических углеводородов по группам (моно-, би- и три-циклические, метод ВЭЖХ); на величину

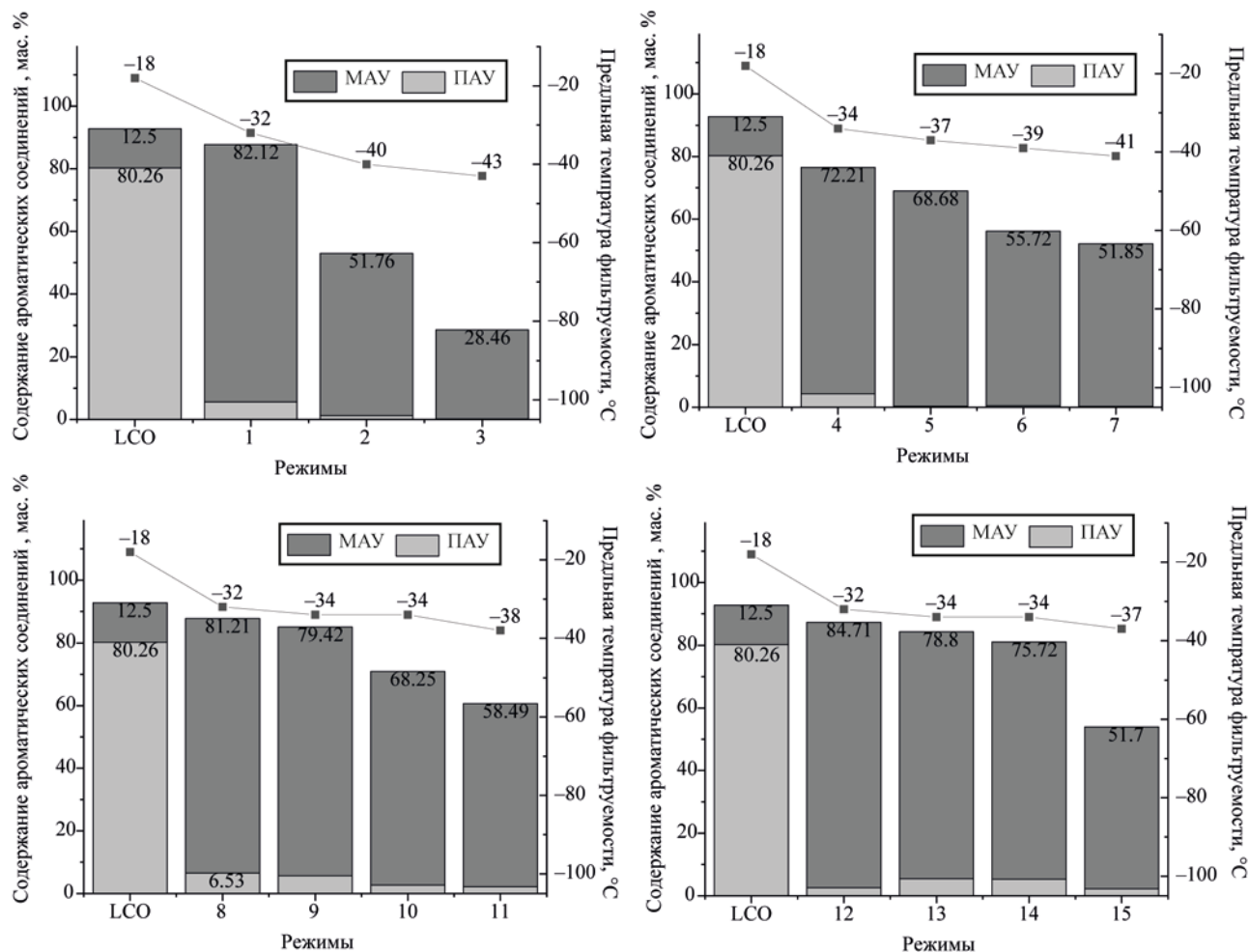


Рис. 3. Изменение массовой доли ароматических соединений и показателя предельной температуры фильтруемости (ПТФ) в гидрогенизатах ЛГКК в зависимости от режима процесса (см. табл. 4).

показателя ПТФ. Полученные данные представлены ниже на рис. 3 и 4.

Во всех испытанных режимах гидрогенизации были получены углеводородные фракции гидрогенизатов, удовлетворяющие указанному требованию ГОСТ 32511/55475 (содержание ПАУ не более 6.5 мас. %; массовая доля моноароматических углеводородов от 28.5 до 84.7 мас. %), пригодные для ДТ экологического класса К5. Предельная температура фильтруемости во всех случаях снижалась по мере увеличения степени деароматизации, которая в свою очередь возрастала с ужесточением режима процесса (рис. 3). Так, при гидрогенизации ЛГКК в режиме №12 был получен гидрогенизат с общим содержанием ароматов 84.7 мас. % и ПТФ = -32°C.

В более жестком режиме гидрогенизации №3 получен гидрогенизат с общим содержанием ароматов 28.5 мас. % и ПТФ = -43°C.

Зависимость между степенью деароматизации и значением ПТФ для образцов, полученных гидрогенизацией дистилятной фракции (дЛГКК), имела аналогичный вид (рис. 4). При этом при близких значениях содержания ароматических углеводородов в гидрогенизатах ЛГКК и дЛГКК в последнем случае ПТФ имела значительно более низкое значение. Так, при гидрогенизации ЛГКК в режиме №11 получен образец с общим содержанием ароматов 60.6 мас. % и ПТФ = -38°C. Образец гидрогенизата дЛГКК с близкой по значению общей массовой долей ароматов 60.3 мас. % был получен в

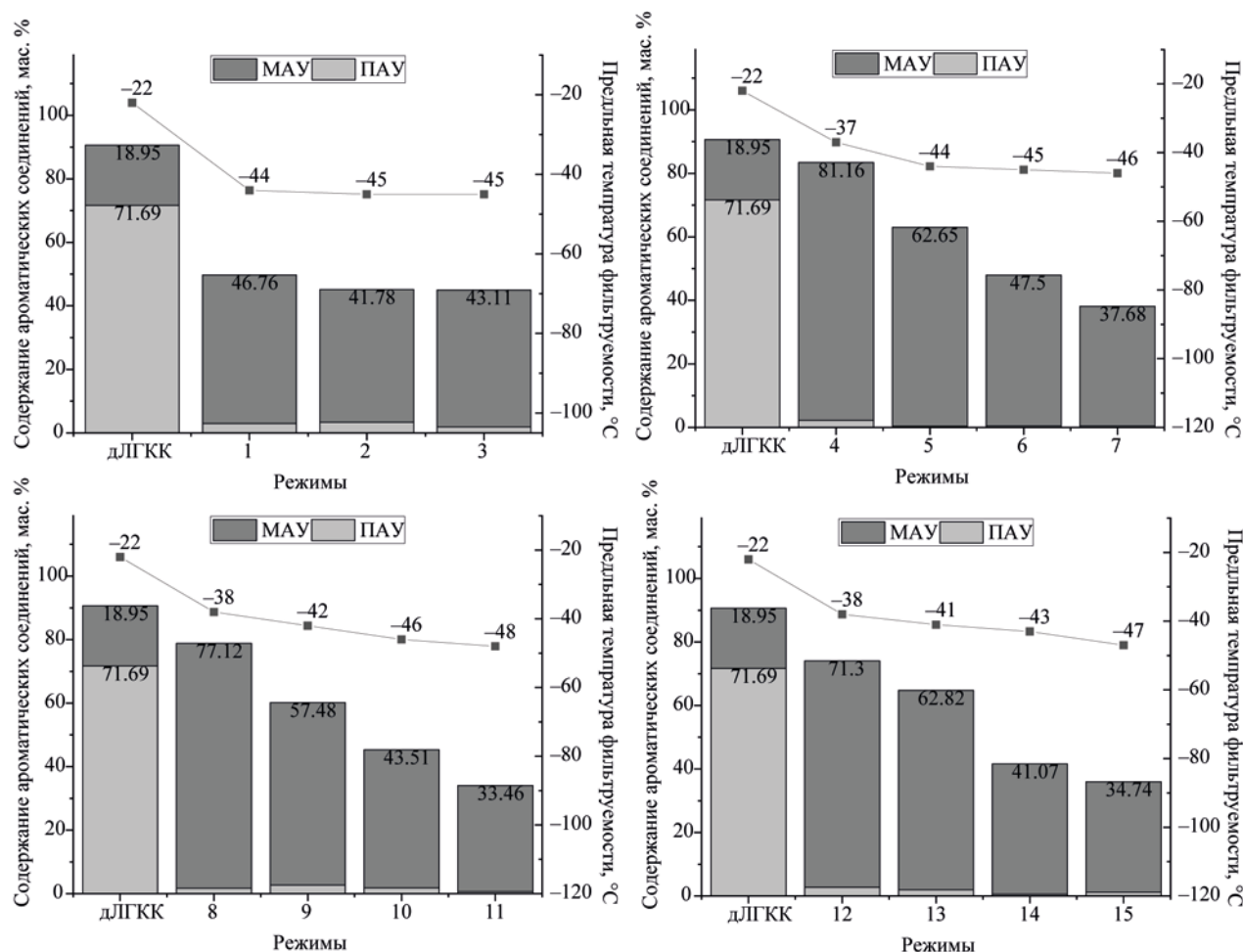


Рис. 4. Изменение массовой доли ароматических соединений и показателя предельной температуры фильтруемости (ПТФ) в гидрогенизатах ДЛГКК в зависимости от режима процесса (см. табл. 4).

режиме № 9 и имел значение ПТФ = -42°C . Такое различие объясняется пониженным содержанием в ДЛГКК тяжелых фракций, содержащих трициклические углеводороды, с наиболее высокими температурами кипения и застывания.

Сравнивая между собой результаты гидрооблагораживания ЛГКК и ДЛГКК в одинаковых режимах, следует отметить, что в большинстве случаев более высокая степень деароматизации отвечала более легкому сырью. В частности, в режиме № 1 из ЛГКК и ДЛГКК были получены образцы гидрогенизатов с общим содержанием ароматических УВ 87.7 и 49.7 мас. %, соответственно. Несоблюдение этой закономерности в ряде случаев (например, для режима № 1) объясняется постепенным сниже-

нием активности катализатора в ходе испытаний (все эксперименты были проведены с использованием одной загрузки катализатора), проводимых последовательно, что, однако, не искажает общих выводов.

Таким образом, во всех режимах гидрогенизации ЛГКК были получены углеводородные фракции, удовлетворяющие требованиям к зимним дизельным топливам классов 0–3 по показателю ПТФ (от -32 до -43°C) согласно ГОСТ 32511-2013 (не выше -32°C). При гидрогенизации ДЛГКК в режимах № 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 14 были также получены гидрогенизаты с значением показателя ПТФ в интервале от -37 до -44°C , удовлетворяющие требованиям к зимним дизельным топливам классов

Таблица 5. Групповой состав гидрогенизатов на основе дЛГКК в зависимости от режимов гидроочистки

Класс соединений	Содержание, отн. %		
	дЛГКК	гидрогенизаты	
		режим 11	режим 7
Алканы	0.10	1.948	1.297
Алкены + нафтенy	–	4.022	5.082
Декалины, бициклические углеводороды, диены	–	54.811	66.746
Бензолы	0.41	1.884	1.827
Нафталины	78.41	0.854	0.532
Инданы + тетралины	2.58	32.76	21.381
Индены + дигидронафталины	0.73	1.259	0.794
Бифенилы	14.26	0.077	0.047
Флуорены	1.56	0.005	0.023
ПАУ	1.66	0.018	0.019
Адамантаны	–	0.008	0.005
Трициклические насыщенные УВ	–	1.988	1.946
Неклассифицированные	0.29	0.366	0.301

0–3 по показателю ПТФ (от –32 до –43) согласно ГОСТ 32511-2013. При этом в режимах № 2, 3, 6, 7, 10, 11, 15 были получены гидрогенизаты с значением ПТФ от –44 до –48°C, удовлетворяющие по данному показателю требованиям к арктическому дизельному топливу (класс 4 по ГОСТ 32511 или марка А-44 по ГОСТ 55475).

Из данных, полученных методом ГХ×ГХ/МС, представленных в табл. 5, видно, что при гидрогенизации дЛГКК при выбранных режимах процесса легко протекает гидрирование бифенилов, флуоренов и полиароматических УВ (остаточное содержание которых равно 0.047–0.077 отн. %, 0.005–0.023 отн. %, 0.018–0.019 отн. %, соответственно). При режимах № 7 и 11 параллельно с гидрообессериванием дЛГКК протекало гидрирование нафталинов в тетралины и декалины, на что указывает также снижение плотности с 977.0 для сырья до 882.7 и 890.6 кг/м³, соответственно. Существенным образом снизилась доля нафталинов (78.41 и $\Delta = -77.88/-77.56$ отн. %), а доля группы «Инданы и тетралины» возросла значительно (2.58 и $\Delta = 18.80/30.18$ отн. %). Таким образом, снижение плотности, ПТФ и рост цетанового индекса для полученных гидрогенизатов обусловлены протеканием реакций гидрирования тетралинов и инданов в декалины и гидринданы, соответственно.

Помимо массовых долей общей серы и полиароматических соединений, а также предельной

температуры фильтруемости требованиями ГОСТ нормируются показатели плотности и цетанового индекса (ЦИ) ДТ. Цетановые индексы ЛГКК и дЛГКК составляли 18 и 19 пунктов, соответственно (табл. 3). Полученные гидрогенизаты ввиду протекания процесса деароматизации характеризовались значительно более высокими значениями ЦИ (от 20 до 26 пунктов для гидрогенизатов ЛГКК и от 22 до 29 пунктов для гидрогенизатов дЛГКК). Плотность гидрогенизатов заметно снижалась относительно сырья и составляла от 980 до 895 кг/м³ для гидрогенизатов ЛГКК и от 977 до 882 кг/м³ пунктов для гидрогенизатов дЛГКК (рис. 5). Между ростом ЦИ и снижением плотности наблюдалась прямая корреляция. Вместе с тем, оба показателя оставались вне нормативных значений, заданных требованиями ГОСТ 32511 (плотность 800–850 кг/м³ и ЦИ 43–46 пунктов).

Ввиду того, что полученные гидрогенизаты не удовлетворяют требованиям ГОСТ по показателю плотности и ЦИ, их прямое использование как компонентов ДТ невозможно. В то же время с целью расширения общего пула компонентов для производства ЗДТ и АДТ полученные гидрогенизаты могут быть использованы как компоненты компаундированных топлив.

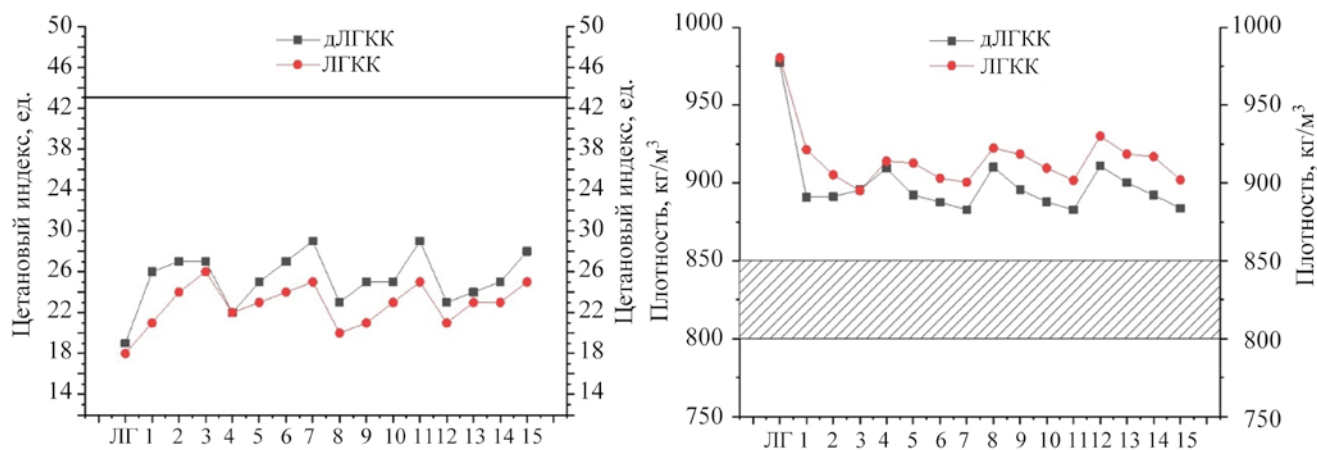


Рис. 5. Изменение цетанового индекса (слева) и плотности (справа) в гидрогенизатах ЛГКК и дЛГКК в зависимости от режима процесса. Горизонтальной чертой и заштрихованной зоной отражены границы нормативных значений согласно ГОСТ.

Компаундирование нафтеномаротических гидрогенизатов

Исходя из полученных данных ясно, что для получения при компаундировании продукта, удовлетворяющего требованиям ГОСТ, необходимо смешивать гидрогенизаты ЛГКК/дЛГКК с фракциями, имеющими значительный запас качества по показателям плотности и ЦИ. Как известно, их наименьшие значения характерны для УВ класса алканов. Отсюда следует, что предпочтительным вторым компонентом смеси должна быть фракция ДТ, богатая парафинами.

В качестве первого потенциального компонента для компаундирования с гидрогенизатами ЛГКК/дЛГКК была взята дизельная фракция гидроизомеризации (ДФГИ). Особенность этой фракции, вырабатываемой на блоках гидроизомеризации

масляных фракций и гачей, – высокое содержание парафинов, определяющее низкое значение плотности и высокое значение ЦИ (табл. 6). При этом ДФГИ глубоко очищена как от серы, так и от ароматических УВ, а низкое значение ПТФ (-58°C) указывает на высокое содержание в ДФГИ изопарафинов по отношению к парафинам нормального строения. Таким образом, эта фракция, имеющая недостаточное значение плотности (795 кг/м^3 при нормативе $800\text{--}850 \text{ кг/м}^3$) и избыточное значение ЦИ (62 единицы при нормативе для зимних ДТ не менее 43 единиц), представляется оптимальным компонентом для смешения с нафтеномаротическими гидрогенизатами ЛГКК/дЛГКК.

Из образцов, полученных гидрогенизацией ЛГКК и дЛГКК, для компаундирования были выбраны гидрогенизаты A_3 и F_{11} , полученные в режи-

Таблица 6. Физико-химические свойства дизельной фракции гидроизомеризации (ДФГИ)

Показатель	Значение
Плотность при 15°C , кг/м^3	795.1
Фракционный состав, $^{\circ}\text{C}/\text{об. \%}$	
н.к.	190
50%	245
90%	261
95%	264
Содержание общей серы, мг/кг	2.9
Содержание ароматических углеводородов, мас. $\%$	2.9
Цетановый индекс, единицы	62
Предельная температура фильтруемости, $^{\circ}\text{C}$	-58

Таблица 7. Физико-химические свойства образцов гидрогенизатов A_3 и F_{11} , полученных из ЛГКК и дЛГКК

Показатель	Гидрогенизат ЛГКК (A_3)	Гидрогенизат дЛГКК (F_{11})
Плотность при 15°C, кг/м ³	895.1	882.7
Содержание общей серы, мг/кг	5.2	7.5
Содержание ароматических углеводородов, мас. %		
общее	28.62	34.07
моноароматические	28.46	33.46
биароматические	0.16	0.61
полиароматические	0	0
Предельная температура фильтруемости, °C	–43	–48
Фракционный состав, °C/ об. %		
н.к.	205	192
50%	235	234
95%	273	260
к.к.	287	270
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	51	55
ЦИ, единицы	26	29

мах процесса №3 и №11, соответственно. Свойства образцов A_3 и F_{11} представлены в табл. 7.

Для выявления оптимального состава смесей ДФГИ с гидрогенизатами ЛГКК/дЛГКК были приготовлены смеси с различным соотношением (15 : 85, 35 : 65, 50 : 50, 65 : 35, 85 : 15 об.), для которых были определены значения плотности

и ЦИ (рис. 6). Смесы, полученные из различных гидрогенизатов, были исследованы на показатель плотности и произведен расчет ЦИ (рис. 6).

Интерполяцией полученных данных могут быть установлены предельные концентрации нафтоароматического компонента (A_3/F_{11}), при которых получаемый компаунд соответствует требованиям ГОСТ по показателям плотности и ЦИ. Согласно требованиям ГОСТ 55475, значение плотности зимних и арктических ДТ должно находиться в интервале 800–855 кг/м³. Кондиционный продукт в данном случае получается добавлением F_{11} к ДФГИ в концентрации 5.7–68.6 об. %; в случае A_3 интервал концентраций равен 5.4–59.0 об. % Максимальное значение плотности для топлив классов 2–4 согласно ГОСТ 32511 составляет 840 кг/м³; предельные концентрации A_3 и F_{11} , отвечающие кондиционным по показателю плотности смесям, в данном случае составляют 51.4 и 44.3 об. %, соответственно. Оба упомянутых стандарта ГОСТ нормируют значение ЦИ для зимних и арктических ДТ (не менее 43 единиц). Предельные концентрации гидрогенизатов A_3 и F_{11} в смеси с ДФГИ, отвечающие смесям с ЦИ не менее 43 единиц, составляют 55.2 и 50.0 об. %, соответственно. Таким образом, предельные концентрации нафтоароматических компонентов A_3 и F_{11} в двухкомпонентных смесях с ДФГИ зависят от применяемых требований ГОСТ. При получении

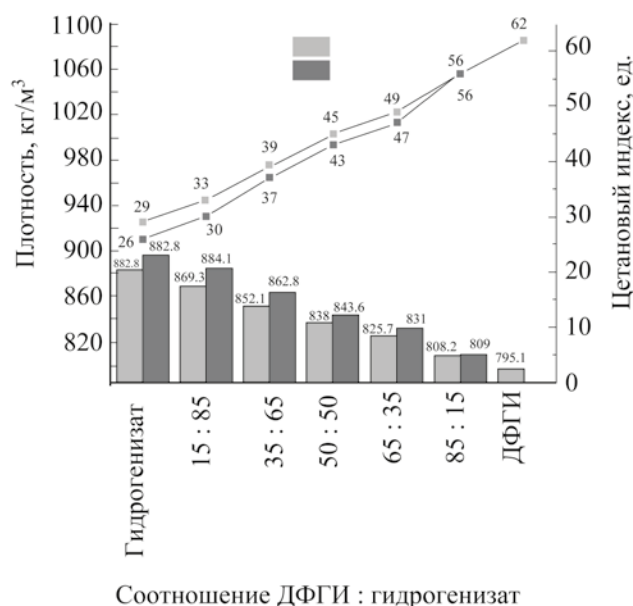
**Рис. 6.** Значения плотности и цетанового индекса для смесей ДФГИ с гидрогенизатами A_3 и F_{11} .

Таблица 8. Физико-химические свойства компаундов ДФГИ с гидрогенизатами A_3/F_{11} (50 : 50 об.)

Наименование	A_3 +ДФГИ	F_{11} +ДФГИ	Требования ГОСТ 55475 (для марки А-48)	Требования ГОСТ 32511 (для класса 4)
Плотность при 15°C, кг/м ³	843.6	838.0	800.0–855.0	800.0–840.0
Массовая доля общей серы, мг/кг	5.2	6.1	<10	
Массовая доля ароматических углеводородов, мас. %				
общее	27.18	22.01	–	–
моноароматические	26.57	21.58	–	–
биароматические	0.61	0.43	<8 (по сумме)	
полиароматические	0.00	0.00		
Предельная температура фильтруемости, °C	–48	–54	<–48	<–44
Фракционный состав, °C/об. %				
н.к.	207	206	–	–
10%	221	219	>180	–
50%	240	234	–	–
95%	265	260	<360	–
к.к.	277	270	–	–
Цетановый индекс, единицы	43	45	>43	–

нии базового топлива по ГОСТ 55475 предельные концентрации A_3/F_{11} определяются требованиями к показателю ЦИ; в случае ГОСТ 32511 – требованиями к показателю плотности. Расширенные сведения о физико-химических свойствах компаундов ДФГИ с гидрогенизатами A_3/F_{11} (50 : 50 об.) представлены в табл. 8.

Было определено оптимальное соотношение ДФГИ и гидрогенизатов. Смешение гидрогенизата, полученного из ЛГКК (смесь 1), и гидрогенизата, полученного дЛГКК, (смесь 2) с ДФГИ велось в объемном соотношении 50 : 50. Свойства полученных образцов дизельных топлив в сравнении с требованиями ГОСТ также представлены в табл. 8.

Полученные данные позволяют заключить, что смеси нафтоароматических гидрогенизатов A_3 и F_{11} с ДФГИ (50 : 50 об.) по представленным показателям качества удовлетворяют требованиям ГОСТ 55475 к арктическому ДТ марки А-48. Смесь на основе гидрогенизата F_{11} удовлетворяет также требованиям ГОСТ 32511 к топливу класса 4, в то время как смесь на основе A_3 имеет ненормативное значение плотности (843.6 кг/м³). Представленные данные демонстрируют принципиальную возмож-

ность вовлечения гидрогенизатов ЛГКК/дЛГКК в производство зимних и арктических ДТ путем компаундирования с дизельной фракцией гидроизомеризации (ДФГИ).

Получение арктического ДТ на основе зимнего ДТ

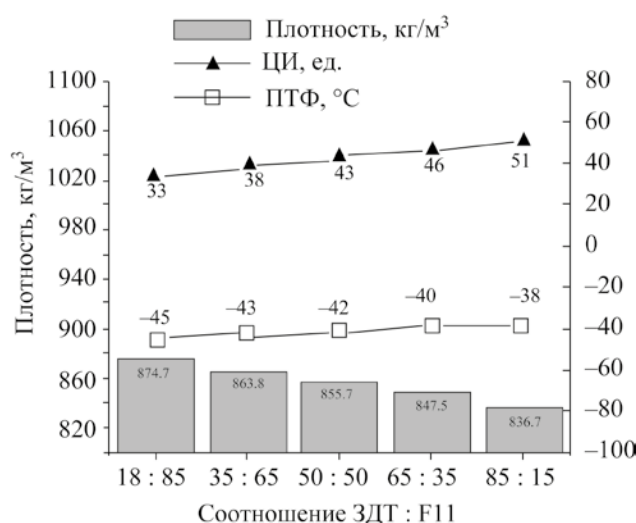
Получение арктического дизельного топлива из зимнего путем введения депрессорных присадок практически является невозможным. Снижение конца кипения приводит к образованию побочной фракции, требующей дополнительных технологий и путей реализации товара. Поскольку полученные нафтоароматические гидрогенизаты обладают весьма низким показателем ПТФ, было выдвинуто предположение о возможности их компаундирования с зимними дизельными топливами для улучшения низкотемпературных свойств продукта.

Для оценки возможности такого пути использования гидрогенизата дЛГКК для испытаний были выбраны гидрогенизат F_{11} с показателем ПТФ = –48°C и фракция зимнего дизельного топлива (ЗДТ) (табл. 9).

Таблица 9. Физико-химические свойства нефтепродуктов (ЗДТ и гидрогенизат F₁₁)

Показатель	ЗДТ	Гидрогенизат дЛГКК F ₁₁
Плотность при 15°C, кг/м ³	828.5	882.8
Содержание общей серы, мг/кг	6.2	7.5
Содержание полициклических ароматических углеводородов, мас. %	4.3	0.61
Предельная температура фильтруемости, °C	–36	–48
Фракционный состав, °C/ об. %		
н.к.	174	192
10%	226	219
50%	269	234
95%	310	255
к.к.	320	268
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	64.1	54.8
ЦИ, единицы	55	29

Компаундированием смесей ЗДТ с гидрогенизатом F₁₁ был получен ряд смесей, для каждой из которых были определены показатели плотности, ЦИ и ПТФ (рис. 7). Интерполяцией экспериментальных значений была рассчитана предельная концентрация гидрогенизата F₁₁ в смеси с ЗДТ, составляющая 21.1 об. % при применении требований ГОСТ 32511 и 46.7 об. % для ГОСТ 55475. В последнем случае при смешении ЗДТ с F₁₁ в указанном соотношении полученная смесь характеризуется показателем ПТФ = (–41)–(–42°C), что не удовлетворяет требованиям к показателю ПТФ для ДТ марки А-44 по ГОСТ 55475.

**Рис. 7.** Свойства смесей ЗДТ с гидрогенизатом дЛГКК.

Коррекция качества в данном случае может быть достигнута путём добавления к компаунду 10 мас. % ДФГИ – компонента, имеющего значительный запас качества по показателям плотности, цетанового индекса и ПТФ. Основные физико-химические свойства трехкомпонентной смеси, содержащей 45 мас. % гидрогенизата F₁₁ 45 мас. % ЗДТ и 10 мас. % ДФГИ, представлены в табл. 10. По испытанным показателям смесь полностью соответствует требованиям ГОСТ 55475 к арктическому дизельному топливу марки А-44. Таким образом, представленные данные демонстрируют принципиальную возможность вовлечения нефтеароматических гидрогенизатов дЛГКК в состав арктических дизельных топлив, получаемых на основе зимних ДТ.

С повышением глубины деароматизации ароматического сырья следует ожидать дальнейшего снижения показателей плотности и ПТФ гидрогенизата, а также возрастания значения показателя ЦИ. Таким образом, можно предположить, что полученные в таких условиях деароматизаты будут иметь больший диапазон допустимых концентраций при смешении с парафинистыми дизельными фракциями, а также будут более эффективно снижать ПТФ смеси при компаундировании, что может открыть дополнительные возможности их применения в производстве зимних и арктических дизельных топлив.

Таблица 10. Свойства трехкомпонентной смеси ЗДТ+F11+ДФГИ (45:45:10 мас.%)

Показатель	Значение
Плотность при 15°C, кг/м ³	849.6
Содержание общей серы, мг/кг	Менее 10
Содержание ароматических углеводородов, мас. %	4.1
Цетановый индекс, единицы	44
Предельная температура фильтруемости, °C	–44
Фракционный состав, °C/ об.	
н.к.	185
50%	249
95%	276
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	71

ВЫВОДЫ

На основании теоретических представлений и литературных данных сформулирована гипотеза о возможности создания процесса переработки легкого газойля каталитического крекинга с получением компонентов зимних и арктических дизельных топлив экологического класса K5 в соответствии с ТР ТС 013/2011. С целью экспериментальной проверки гипотезы было проведено экспериментальное исследование по гидрогенизации ЛГКК и его дистиллятной фракции с $T_{к.к.} = 294^{\circ}\text{C}$.

Было установлено, что как выбранный образец ЛГКК, так и его дистиллятная фракция ЛГКК характеризуется низкой массовой долей общей серы (133 и 112 мг/кг, соответственно) и высоким содержанием ароматических углеводородов (90–92 мас. % по данным ВЭЖХ, 93 отн. % по данным ГХ×ГХ/МС) с явным преобладанием бициклических аренов рядов нафталина и бифенила. Дистиллят ЛГКК отличался от исходного газойля меньшим содержанием трициклических аренов.

Гидрогенизация ЛГКК и дЛГКК была проведена с использованием промышленного NiMoAl-катализатора марки ГО-38А в 15 различных режимах ($T = 360, 370, 380^{\circ}\text{C}$; $p(\text{H}_2) = 6\text{--}9$ МПа; $\nu = 0.5, 1.0$ ч^{–1}; $\text{H}_2/\text{сырье} = 500, 750$ нм³/м³) с получением 30 образцов гидрогенизатов. Массовая доля общей серы во всех полученных образцах не превышала 10 мг/кг. Углубление степени деароматизации (снижение массовой доли аренов) в гидрогенизатах отвечало повышенным значениям T , $p(\text{H}_2)$ и кратности $\text{H}_2/\text{сырье}$ и более низкому соотношению объемной скорости подачи сырья. При этом

при общем содержании аренов в гидрогенизатах до 85 мас. % на би+трициклические арены приходилось не более 6.5 мас. %

Показано, что с углублением степени деароматизации происходило снижение плотности и ПТФ и рост ЦИ гидрогенизата. При этом в одинаковых условиях гидрогенизаты, полученные из дЛГКК, характеризовались более низкими значениями плотности и ПТФ по сравнению с гидрогенизатами ЛГКК. Наилучший образец гидрогенизата ЛГКК (A_3) был получен при $T = 380^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 9.0$ МПа, $\nu = 1.0$ ч^{–1}, $\text{H}_2/\text{сырье} = 750$ нм³/м³: $\omega_{\text{Ar}} = 28.6$ мас. %, $\rho_{15} = 895.1$ кг/м³, ЦИ = 26 ед. и ПТФ = -43°C (режим № 3). Наилучший образец гидрогенизата дЛГКК (F_{11}) был получен при $T = 380^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 9.0$ МПа, $\nu = 0.5$ ч^{–1}, $\text{H}_2/\text{сырье} = 750$ нм³/м³ (режим № 11) и характеризовался $\omega_{\text{Ar}} = 34.07$ мас. %, $\rho_{15} = 882.8$ кг/м³, ЦИ = 29 ед. и ПТФ = -48°C . Показатели качества указывают на возможность вовлечения гидрогенизата A_3 в состав зимних дизельных топлив, гидрогенизата F_{11} – в состав арктических; вовлечение ввиду ненормативных значений плотности и ЦИ для полученных гидрогенизатов может быть осуществлено путем компаундирования с фракциями ДТ, имеющими запас качества по показателям плотности и ЦИ. Компаундирование с дизельной фракцией гидроизомеризации ДФГИ ($\rho_{15} = 795.1$ кг/м³, ЦИ = 62 ед. и ПТФ = -58°C) позволяло получать смесь, удовлетворяющую требованиям к арктическим топливам по показателям ω_{Ar} , ω_{S} , ρ_{15} , ЦИ, ПТФ, фракционному составу и $T_{\text{всп}}$. Для получения топлива, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 55475 к перечисленным показателям,

предельная объемная доля гидрогенизатов A_3 и F_{11} в смеси с ДФГИ составляла 59.0 и 68.6 мас. %, соответственно. Показана возможность приготовления арктического дизельного топлива марки А-44 путем добавления к одной объемной части зимнего дизельного топлива марки 3-32 ($\rho_{15} = 828.5$ кг/м³, ЦИ = 55 ед. и ПТФ = -36°C) одной части гидрогенизата дЛГКК (F_{11} , $\rho_{15} = 882.8$ кг/м³, ЦИ = 29 ед. и ПТФ = -48°C) и 0.1 объемной части ДФГИ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность АО «ТАНЕКО» за предоставленные для исследований образцы лёгкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК), дизельной фракции гидроизомеризации (ДФГИ) и зимнего дизельного топлива (ЗДТ).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Султанова Мадина Утимуратовна, м.н.с., аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

Самойлов Вадим Олегович, н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Зиниатуллина Айгуль Фанисовна, инженер, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5902-0194>

Утепбергенова Асия Шарафаддиновна, и.о. м.н.с., аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0419-2412>

Рамазанов Джамалутдин Нажмутдинович, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6281-8858>

Князева Мария Игоревна, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9054-0905>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Российской Федерации от 26.10.2020 Г. № 645 О Стратегии развития Аркти-

ческой Зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года. 2020. С. 35.

2. Bogdanov I., Altynov A., Kirgina M. Hydrogen-free upgrading on ZSM-5 type zeolite catalyst – efficient way to obtain low-freezing diesel fuel // South African J Chem Eng. 2022. V. 41. N March. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.03.010>
3. ГОСТ Р 55475-2013 Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические Условия 2013. С. 12.
4. Лебедев Б.Л., Афанасьев И.П., Ишмурзин А.В., Талаев С.Ю., Штеба В.Э., Камешков А.В., Домнин П.И. Производство зимнего дизельного топлива в России // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. С. 19–27.
5. Kirgina M., Bogdanov I., Belinskaya N., Altynov A., Morozova Y. Expansion of the feedstock base for the production of diesel fuel by involving the heavy fractions and cold flow improvers // Oil Gas Sci Technol. 2020. V. 75. № 31. P. 8. <https://doi.org/10.2516/ogst/2020026>
6. Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Буров Е.А. Влияние группового углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 6. С. 478–484. <https://doi.org/10.7868/s0028242114060069> [Ivanova L.V., Koshelev V.N., Burov E.A. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 6. P. 466–472. <https://doi.org/10.1134/S0965544114060061>].
7. Tomášek J., Matějovský L., Lamblová M.B.J. Properties and composition of products from hydrotreating of straight-run gas oil and its mixtures with light cycle oil over sulfidic Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst // ACS Omega. 2020. V. 5. № 43. P. 27922–27932. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03259>
8. Осипенко Д.Ф., Грохотова Е.В., Сидоров С.М., Фатхудинова Э.Н. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива // Нефтегазовое дело. 2005. С. 110–124. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00320-3>
9. Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С. Способ получения низкозастывающего дизельного топлива // Патент РФ № 2 773 434. 2022.
10. Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Занозина И.И., Пимерзин А.А. Гидроочистка вакуумного газойля на модифицированных Ni-Mo/Al₂O₃-катализаторах // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 527–534. <https://doi.org/10.7868/s002824211605018x> [Tomina N.N., Maksimov N.M., Solmanov P.S., Zanozina I.I., Pimerzin A.A. // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 8. P. 753–760. <https://doi.org/10.1134/S096554411608017X>].

11. Зуйков А.В., Чернышева Е.А., Сидоров Ю.В., Хавкин В.А., Гуляева Л.А. Особенности производства малосернистого дизельного топлива с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов // Нефтепереработка и Нефтехимия. 2013. № 1. С. 11–15.
12. Якупов И.Р., Юрченко В.В., Ахметов А.В., Имашева М.У., Ахметов А.Ф. Оценка дистиллятов легкого газойля каталитического крекинга как сырья для установки гидроочистки дизельных фракций // Нефтегазовое дело. 2014. № 5. С. 209–222.
13. Yakupov I.R., Yurchenko V.V., Akhmetov A.V., Imasheva M.U., Akhmetov A.F. Qualification of light cycle gas oil fractions as raw material of diesel oil cut hydrotreating unit // SOCAR Proceedings. 2015. № 2. P. 68–72. <https://doi.org/10.5510/OGP20150200244>
14. Багрий Е.И., Цодиков М.В. Гидрирование аценафтена и флуорена в проточной системе на промышленных алюмооксидных катализаторах // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 101–105 <https://doi.org/10.7868/s0028242114020026> [Bagriy E.I., Tsodikov M.V. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 101–104. <https://doi.org/10.1134/S0965544114020029>].
15. Atsushi I., Dumeignil Fr., Jeayoung L., Mitsuhashi K., Qian Ei.W., Kabe T. Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts // Appl Catal A Gen. 2005. V. 289. № 2. P. 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.056>
16. Tao X., Zhou Y., Wei Q., Ding S., Zhou W., Liu T. Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al₂O₃ catalyst // Fuel. 2017. V. 188. P. 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.055>