

Н. А. Самойлов (д.т.н., проф.), И. Б. Грудников (д.т.н., проф.), В. А. Жилина (асп.),

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; e-mail: naum.samoilow@yandex.ru

N. A. Samoilov, I. B. Grudnikov, V. A. Zhilina

SOME PROBLEMS OF MATHEMATICAL MODELING OF DIESEL FUEL HYDROTREATING PROCESS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: naum.samoilow@yandex.ru

Рассмотрены основные подходы к формированию математических моделей кинетики гидродеобессеривания дизельных топлив с учетом реакционной способности сераорганических компонентов, входящих в состав дизельного топлива, и недостатки этих подходов. По мере увеличения концентрации трудно гидрируемых серусодержащих псевдокомпонентов в сырье роль лимитирующего качество очистки дизельного топлива вещества постепенно переходит от легко гидрируемого к трудно гидрируемому псевдокомпоненту. На примере гидрирования дибензотиофена показано, что математическая модель с использованием экспериментально определенных параметров кинетики становится по своей сущности лишь частным решением задачи в силу эффективных значений этих параметров. Обобщены необходимые элементы полной математической модели гидроочистки как трехфазной системы.

Ключевые слова: гидроочистка; дизельное топливо; кинетика химической реакции; моделирование; сераорганические вещества.

Гидроочистка дизельного топлива относится к наиболее крупнотоннажным процессам нефтехимии. Специфика процесса заключается в том, что его реализация выполняется при наличии целого ряда неблагоприятных факторов¹. К ним можно отнести:

- проведение процесса при весьма высоких давлениях 3–8 МПа;
- низкое содержание сераорганических соединений в исходном сырье – 1.5–0.8 % мас., в результате чего гидроочистка происходит

The main approaches to the formation of mathematical models of the kinetics of hydrodesulfurization of diesel fuels and the disadvantages of these approaches are considered, taking into account the reactivity of organic sulfur components that make up diesel fuel. As the concentration of difficultly hydrogenated sulfur-containing pseudo-components in raw materials increases, the role of the substance limiting the quality of cleaning diesel fuel gradually changes from easily hydrogenated to difficultly hydrogenated pseudo-component. Using the example of dibenzothiophene hydrogenation, it is shown that a mathematical model using experimentally determined kinetics parameters becomes, by its very nature, only a particular solution of the problem due to the effective values of these parameters. The necessary elements of a complete mathematical model of hydrotreating as a three-phase system are summarized.

Key words: chemical reaction kinetics; diesel fuel, hydrotreating; modeling; organic sulfur.

при весьма низких скоростях реакции обессеривания;

- процесс в целом осуществляется в наиболее сложной в реализации трехфазной системе: жидкофазное сырье, водородсодержащий газ и бифункциональные твердые катализаторы, обеспечивающие реализацию гомолитических и гетероциклических реакций^{2,3};

- большое количество разнообразных сераорганических соединений, что существенно осложняет формирование математических моделей процесса;

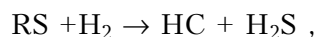
Дата поступления 18.06.19

- одновременно с гидрообессериванием происходит большое число дополнительных реакций с участием водорода (гидродеазотирование, гидрирование ароматических углеводов);

- жесткие требования к качеству дизельного топлива, ограничивающие содержание серы;

- постепенная дезактивация катализатора, приводящая к нестабильности работы установок гидроочистки.

Пока невысокие требования к качеству дизельного топлива обеспечивались за счет снижения содержания общей серы в результате гидроочистки в 5–10 раз, не играло особого значения то, что различные сераорганические компоненты сырья имеют различную скорость гидрирования. Это позволяло использовать в расчетах квазигомогенную схему процесса обессеривания в целом^{4,5} по схеме обобщенной реакции



где RS, H₂, HC, H₂S – соответственно совокупное сераорганическое вещество, водород, углеводород, сероводород.

В этом случае благодаря тому, что водород вводится в процесс гидроочистки в большом избытке (расход водородсодержащего газа 200–800 м³/м³ сырья), реакцию обессеривания можно было рассматривать как реакцию псевдопервого порядка и кинетика гидроочистки описывалась простым уравнением

$$\frac{dC_{RS}}{d\tau} = -KdC_{RS}$$

где C_{RS} – концентрация обобщенной совокупности сераорганических компонентов в реакционной системе;

τ – время реакции;

K – константа скорости реакции, носящая в силу принятых допущений эффективный характер.

По мере ужесточения требований к качеству дизельного топлива и снижения уровня допустимого содержания серы стандартами от Евро-3 (350 ppm) к Евро-5 (10 ppm) стали совершенствоваться схемы реакторных блоков установки гидроочистки с переходом от единичных реакторов к более сложным системам: двухреакторные схемы с последовательно и параллельно работающими реакторами, реакторы с несколькими слоями различных по селективности катализаторов, использование цикла очищенного сырья и др.^{6–14}.

Одновременно начали усложняться математические модели гидроочистки.

Степень активности соединений серы в реакциях гидрогенолиза различна и убывает в ряду: меркаптаны → сульфиды → тиофены → бензотиофены → дибензотиофены. При этом наиболее трудно гидрируемые соединения тиофенового ряда сконцентрированы преимущественно в тяжелых фракциях, выкипающих выше 330 °С. При увеличении температуры проведения процесса возрастает степень гидрирования сернистых и непредельных соединений, увеличивается дегидрогенизация нафтенных, однако при значениях выше 420 °С эффективность целевых реакций заметно снижается по причине перехода процесса в диффузионную зону, зато повышается скорость реакций крекинга, провоцирующих образование кокса, а сам катализатор начинает спекаться с разрушением пористой структуры. Поэтому основное внимание уделяется формированию математических моделей кинетики гидрогенизации в диапазоне температур 320–380 °С^{15–20} с альтернативными подходами к решению задачи. Первый подход заключается в идентификации предельно полного набора сераорганических компонентов дизельного топлива и разработке банка данных возможных маршрутов реакций, например, в²¹ приводится характеристика 38 реакций гидрирования сераорганических компонентов с числом атомов углерода в молекуле от 2 до 12, входящих в следующие группы веществ: меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены, дибензотиофены. Однако реализовать кинетические эксперименты для получения необходимых для моделирования процесса физико-химических характеристик реакций, в первую очередь, констант уравнения Аррениуса (энергии активации и предэкспоненциального множителя) достаточно проблематично из-за микроконцентраций многих компонентов в реакционной смеси. Второй подход заключается в определенной мере формальном объединении компонентов одной группы веществ в условный псевдокомпонент, но при этом рассчитываемые константы уравнения Аррениуса, как и сами константы скорости реакции, носят эффективный характер и не позволяют формировать объективный анализ реакционного процесса. Например, в¹⁵ исследование процесса обессеривания дизельного топлива выполнялось по следующим условным псевдокомпонентам: объединенные сульфиды, объединенные этилбензотиофены, объединенные пропилбензотиофены, объединенные бутилбензотиофены, дибензотиофен,

объединенные метилдибензотиофены и объединенные этилдибензотиофены, а в ²² использовалась иная группировка: объединенные алифатические и негетероциклические серусодержащие компоненты, включая тиолы, сульфиды и тиофены, бензотиофен, объединенные бензотиофены, включающие алкильные цепи от 1 до 5 углеродных атомов, дибензотиофен, объединенные дибензотиофены, включающие от алкильные цепи 1 до 5 углеродных атомов, при этом в ходе математического моделирования гидроочистки учитываются далеко не эквивалентные составы сырья, в том числе по сераорганическим компонентам (табл. 1). На рис. 1 представлены варианты обобщенных схем химизма процесса гидроочистки с различным числом условных псевдокомпонентов.

Модель кинетики процесса гидроочистки, например, для четырех псевдокомпонентов имеет вид системы уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dC_{S_1}}{d\tau} &= -K_1 dC_{S_1}; \\ \frac{dC_{S_2}}{d\tau} &= -K_2 dC_{S_2}; \\ \frac{dC_{S_3}}{d\tau} &= -K_3 dC_{S_3}; \\ \frac{dC_{S_4}}{d\tau} &= -K_4 dC_{S_4}; \\ C_{RS} &= C_{S_1} + C_{S_2} + C_{S_3} + C_{S_4}, \end{aligned}$$

где C_{S_i} – концентрация сераорганического псевдокомпонента;

K_i – константа скорости i -той реакции.

Таблица 1

Содержание псевдокомпонентов в дизельных топливах

Псевдокомпонент	Доля псевдокомпонента в сераорганических веществах, % мас.	
	По данным ¹⁵	По данным ²²
Объединенные алифатические и негетероциклические серусодержащие компоненты, тиолы, сульфиды, тиофены	-	3.2
Бензотиофен	-	11.5
Объединенные метилбензотиофены	-	14.1
Объединенные этилбензотиофены	21.5	17.9
Объединенные пропилбензотиофены	34.8	20.5
Объединенные бутилбензотиофены	33.2	23.2
Объединенные пентилбензотиофены	-	
Дибензотиофен	7.9	2.6
Объединенные метилдибензотиофены	2.4	6.4
Объединенные этилдибензотиофены	0.1	



Рис. 1. Обобщенные схемы химизма процесса гидроочистки с числом псевдокомпонентов 2 (а), три (б) и четыре (в) по ²².

Наиболее трудно и, соответственно, медленно осуществляется гидрогенолиз дибензотиофенов в силу образования большого числа промежуточных продуктов по реакциям с низкими скоростями (рис. 2)¹⁹, поэтому даже при незначительной доле содержания дибензотиофенов в общей совокупности сераорганических веществ в гидроочищаемом сырье глубина очистки дизельного топлива во многих случаях будет определяться именно этими лимитирующими процесс гидроочистки дизельного топлива компонентами при прочих равных условиях.

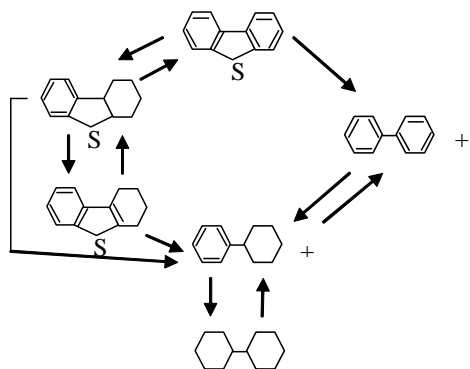


Рис. 2. Траектория переходов от дибензотиофена к сероводороду¹⁹.

Расчет нескольких вариантов процесса гидроочистки модельного дизельного топлива с содержанием общей серы 1000 ppm, но с различным содержанием трудно и легко гидрируемых псевдокомпонентов с константами скорости реакции соответственно 5 и 20 ч⁻¹, показал, что по мере увеличения концентрации трудно гидрируемых серосодержащих псевдокомпонентов в сырье роль лимитирующего качества очистки дизельного топлива постепенно переходит от легко гидрируемого к трудно гидрируемому псевдокомпоненту (рис. 3, табл. 2). Для перехода от степени гидроочистки сырья

от 95% (остаточное содержание серы 50 ppm) до уровня 99% (остаточное содержание серы 10 ppm) необходимо удвоение продолжительности процесса и, соответственно, загрузки катализатора в реактор (табл. 2).

Исследование процесса гидроочистки с использованием кинетических моделей с большей или меньшей степенью адекватности моделируемого химизма носит скорее гносеологический, чем прикладной характер, поскольку полученные в ходе экспериментов эффективные значения констант скоростей реакций достаточно достоверны лишь для конкретных условий проведения эксперимента и математическое моделирование процесса, результаты которого сопоставляются с лабораторными данными, становится обратным решением задачи определения кинетических характеристик. В итоге математическая модель с использованием экспериментально определенных параметров становится всего лишь частным решением задачи. Эту ситуацию можно проиллюстрировать следующим примером. Поскольку дибензотиофен является одним из трудно гидрируемых сераорганических компонентов дизельного топлива, нами была выполнена попытка моделирования кинетики его гидрогенизации на основе констант скоростей реакции K , определенных в работе²⁰ без указания концентрации дибензотиофена в сырье (при 360 °C $K=4.03$ ч⁻¹, при 380 °C $K=18.03$ ч⁻¹, при 410 °C $K=83.73$ ч⁻¹) приняв за начальную концентрацию 0.1559% мас., соответствующую концентрации дибензотиофена в дизельном топливе, использованном авторами¹⁵, приведшими кинетическую кривую изменения концентрации дибензотиофена (к сожалению, без указания температуры процесса). Необходимо отметить, что при проведении процесса гидроочистки при температурах 320–380 °C расчетные значения констант скоростей реакции в¹⁵ изменя-

Таблица 2

Влияние доли трудногидрируемого компонента в общем количестве серосодержащих веществ в модельном дизельном топливе (Z) на показатели гидроочистки сырья

Параметры	Z, массовая доля					
	0.20	0.15	0.10	0.07	0.05	0,03
Содержание серы в сырье, ppm						
– общей	1000	1000	1000	1000	1000	1000
– легкогидрируемой	800	850	900	930	950	970
– трудногидрируемой	200	150	100	70	50	30
Содержание серы в гидрогенизате, ppm						
– общей (степень очистки сырья 95%)	50	50	50	50	50	50
– легкогидрируемой	2.54	6.19	14.43	22.43	29.09	36.76
– трудногидрируемой	47.45	43.81	35.56	27.57	20.90	13.24
Продолжительность процесса, с, до достижения степени очистки						
– 95%	1035	886	744	670	627	589
– 99%	2200	1950	1600	1400	1200	1000

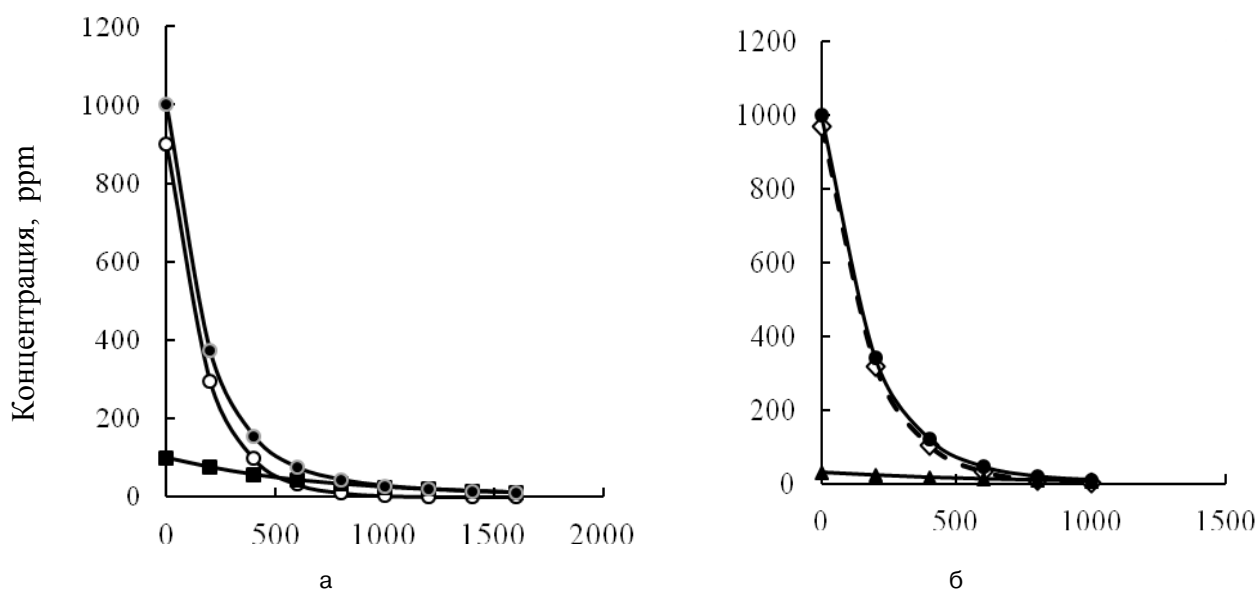


Рис. 3. Кинетика гидроочистки модельного дизельного топлива при доле трудно гидрируемого компонента (Z) в общем количестве серосодержащих веществ $Z = 0.2$ (а) и $Z = 0.03$ (б): ● – общее содержание сераорганических веществ; ○ (◇) – легко гидрируемые псевдокомпоненты; ■ (▲) – трудно гидрируемые псевдокомпоненты

лись незначительно и составляли в среднем 2.74 ч^{-1} . Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показывает (рис. 4), что при соответствии результатов расчетов теоретическим представлениям о закономерностях химических процессов, в частности, при возрастании температуры гидроочистки на $10 \text{ }^\circ\text{C}$ процесса скорость реакции гидродеобессеривания дибензотиофена по данным²⁰ увеличивается в 1.6–2.2 раза, однако выполнить аналогичный анализ для экспериментов других исследователей¹⁵ не удалось.

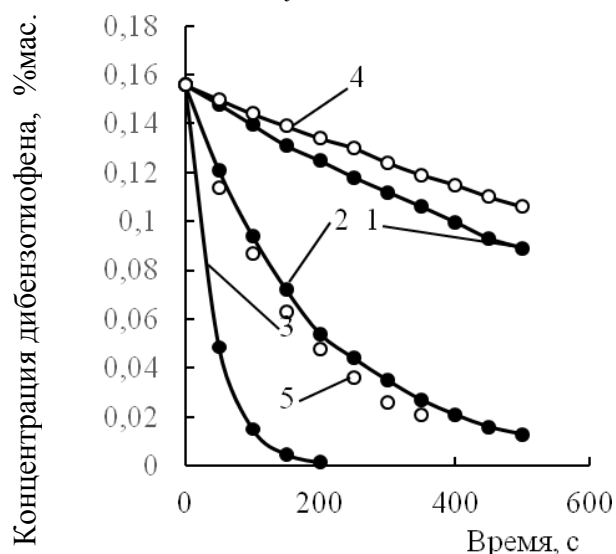


Рис. 4. Расчетная кинетика дегидросульфуризации дибензотиофена с использованием констант скорости реакции по²⁰: 1 – при $360 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – при $380 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 – при $410 \text{ }^\circ\text{C}$ (3); 4 – по²⁰; 5 – по экспериментальным данным²⁰.

При переходе от лабораторного реактора с загрузкой катализатора (часто получаемого измельчением исходных гранул в 10–20 раз) всего в несколько граммов к промышленному аппарату возникает проблема масштабирования плохо согласующихся между собой геометрических, гидродинамических, тепловых и массообменных характеристик процесса гидроочистки. При использовании современных пакетов CFD программ для моделирования гидроочистки необходимо введение ряда допущений, позволяющих верифицировать результаты только лабораторных экспериментов²³.

Еще одной очень трудоемкой задачей при разработке математической модели гидроочистки является исследование кинетики гидродесульфуризации индивидуальных сераорганических веществ, что позволит корректно моделировать процесс гидроочистки дизельного топлива по известному составу сырья с формированием оптимальной системы реакторов. Критерием оптимальности при решении этой задачи может быть минимум загрузки катализатора в реакционную систему.

В связи с трехфазностью и другими специфическими особенностями каталитической системы (рис. 5), становится необходимой разработка полной математической модели процесса гидроочистки.

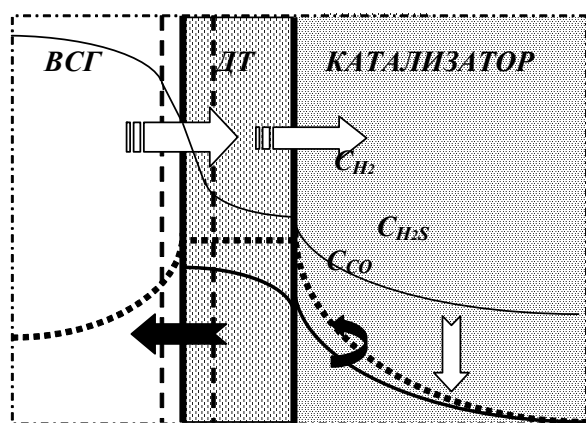


Рис. 5. Графическая анаморфоза математической модели процесса гидроочистки в системе водородсодержащий газ (ВСГ) – дизельное топливо (ДТ) – катализатор с распределением концентраций водорода (C_{H_2}), сероводорода (C_{H_2S}) и сераорганических веществ (C_{CO}).

Полная модель должна включать:

- уравнение гидродинамики движения водородсодержащего газа в пространстве между жидкими пленками, стекающими по поверхности частиц катализатора;
- уравнение гидродинамики движения жидкой пленки углеводородов между газовой средой и поверхностью частицы катализатора;
- уравнение гидродинамики диффузионного переноса реагентов в порах гранул катализатора;
- уравнение массопереноса водорода в объем движущейся жидкой пленки и обратно переноса сероводорода;

Литература

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.
2. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1971. – 352 с.
3. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
4. Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.А., Волошин Н.Д., Золотарев П.А. Технологические расчеты установок переработки нефти. – М.: Химия, 1987. – 352 с.
5. Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.В., Ландль Ю.И., Татауршиков А.А. Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – №3. – С.83-86.
6. Акимов А.С., Морозов М.А., Федущак Т.А., Уймин М.А., Петренко Т.В., Восмериков А.В., Журавков С.П., Щеголева Н.Н. Гидродесульфирование дибензотиофена в присутствии мас-

- уравнение массопереноса реагентов в порах гранул катализатора;
- учет гидродинамики и массопереноса в пограничных слоях потоков на границе раздела фаз газ-жидкость;
- модель кинетики процесса, учитывающую распределение сераорганических веществ по реакционной активности и состав исходного сырья;
- тепловая модель, учитывающую тепловые эффекты протекающих реакций, приводящие к изменению температуры всех трех фаз;
- энергетическая модель, учитывающую влияние изменяющейся температуры процесса на константы скоростей реакций, плотность, вязкость, теплоемкость и другие физико-химические параметры потоков в паровой, жидкой и твердой фазах;
- модель дезактивации катализатора во времени при его эксплуатации.

Выполненный анализ литературных данных по математическому моделированию гидроочистки дизельного топлива и результаты расчетов модельных систем позволяют сделать вывод о целесообразности перехода от упрощенных и приближенных моделей к предельно полным моделям с учетом качественного и количественного состава сераорганических примесей в сырье, что позволит разрабатывать оптимальные решения реализации процесса.

References

1. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoi pererabotki nefi i gaza* [Technology of deep processing of oil and gas]. Ufa, Gilem Publ., 2002, 671 p.
2. Orochko D.I., Sulimov A.D., Osipov L.N. *Gidrogenizatsionnye protsessy v neftepererabotke* [Hydrogenation processes in refining]. Moscow, Khimiya Publ., 1971, 352 p.
3. Kaminskiy E.F., Khavkin V.A. *Glubokaya pererabotka nefi: tekhnologicheskii i ekologicheskii aspekty* [Deep processing of oil: technological and environmental aspects]. Moscow, Tekhnika Publ., 2001, 384 p.
4. Tanatarov M.A., Akhmetshina M.N., Faskhutdinov R.A., Voloshin N.D., Zolotarev P.A. *Tekhnologicheskie raschety ustanovok pererabotki nefi* [Technological calculations of oil refining installations]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 352 p.
5. Krivtsova N.I., Ivanchina E.D., Zanin I.V., Landl' Yu.I., Tataurshchikov A.A. *Kineticheskie zakonomernosti prevrashcheniya serosoderzhashchikh soedineniy v protsesse gidroochistki dizel'noy fraktsii nefi* [Kinetic regularities of the conversion of sulfur-containing compounds in

- сивных сульфидных катализаторов. механизм реакций // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326. № 4. С. 91-98.
7. Гаврилов Н.В., Дуров О.В., Сорокин Ю.Б., Сыркин А.М. Определение причин повышения содержания серы в продукте гидроочистки сырья риформинга // Баш. хим. ж.— 2008.— Т.15, №2.— С.110-113.
 8. Иванова Л. С., Илалдинов И. З. Проектирование установки гидроочистки дизельного топлива // Вестник Казанского технологического университета.— 2013.— Т.16, №7.— С.229-230.
 9. Канашевич Д. А., Федущак Т. А., Петренко Т. В. Гидрообессеривание дизельной фракции в присутствии катализаторов, полученных с помощью механохимической активации // Известия Томского политехнического университета.— 2010.— Т.317, №3.— С.58-61.
 10. Логинов С.А., Лебедев Б.Л., Капустин В.М. Разработка новой технологии процесса гидрообессеривания дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2001.— №11.— С.67-74.
 11. Нагиев Р. С., Чернов Е. Б. Разработка современных отечественных носителей для катализаторов гидроочистки на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Баш. хим. ж.— 2015.— Т.22, №2.— С.38-40.
 12. Руденко А. В. Повышение эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук.— 2014.— №5-1.— С.25-27.
 13. Фомиченко И.В., Ускач Я.Л. Совершенствование процесса гидроочистки дизельного топлива. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.— 2010.— №8.— С.145-146.
 14. Жилина В.А., Самойлов Н.А. Направления модернизации установок гидроочистки дизельного топлива // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал.— 2017.— №2.— С.90-109.
 15. Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б., Иванчина Э.Д., Головки А.К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции // Фундаментальные исследования.— 2013.— №8.— С.640-644.
 16. Koji Nakano, Syed A. Ali, Hyun-Jong Kim et al Deep desulfurization of gas oil over NiMoS catalysts supported on alumina coated USY-zeolite // Fuel Processing Technology.— 2013.— V.116.— Pp.44-51.
 17. Li Hua, Yang Jinliang, Weng Huixin, Wang Jiming. Kinetic study on liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology.— 2015.— V.17, №2.— Pp.1-8.
 18. Великов С.В., Покровская С.В., Булавка Ю.А. Кинетические закономерности процесса гидрообессеривания дизельного топлива на установке Л-24/6 // Вестник Полоцкого университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология.— 2014.— №11.— С.153-159.
 19. Saeid Shokri, Mahdi Ahmadi Marvast, Morteza Tajerian. Production of ultra low sulfur diesel: the process of hydrotreatment of the diesel fraction of oil]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [News of Tomsk Polytechnic University], 2013, no.3. pp. 83-86.
 6. Akimov A.S., Morozov M.A., Fedushchak T.A., Uymin M.A., Petrenko T.V., Vosmerikov A.V., Zhuravkov S.P., Shchegoleva N.N. *Gidrodessul'firovaniye dibenzotiofena v prisutstvii massivnykh sul'fidnykh katalizatorov. mekhanizm reaktsiy* [Hydrodesulfurization of dibenzothio- phene in the presence of massive sulfide catalysts. reaction mechanism]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo-Resource Engineering], 2015, vol.326, no.4, pp.91-98.
 7. Gavrilov N.V., Durov O.V., Sorokin Yu.B., Syrkin A.M. *Opredelenie prichin povysheniya soderzhaniya sery v produkte gidroochistki syr'ya riforminga* [Determination of the reasons for the increase in the sulfur content in the hydrotreating product of the reforming feedstock]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2008, vol.15, no.2, pp.110-113.
 8. Ivanova L. S., Ilaldinov I. Z. *Proektirovanie ustanovki gidroochistki dizel'nogo topliva* [Design of a diesel hydrotreatment unit]. *Vestnik of Kazan Technological University* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.7, pp.229-230.
 9. Kanashevich D. A., Fedushchak T. A., Petrenko T. V. *Gidroobesserivanie dizel'noi fraktsii v prisutstvii katalizatorov, poluchennykh s pomoshch'yu mekhanohimicheskoi aktivatsii* [Hydrodesulfurization of the diesel fraction in the presence of catalysts obtained by mechanochemical activation]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [News of Tomsk Polytechnic University], 2010, vol.317, no.3. pp.58-61.
 10. Loginov S.A., Lebedev B.L., Kapustin V.M. *Razrabotka novoi tekhnologii protsessa gidroobesserivaniya dizel'nykh topliv* [Development of a new process for hydrodesulfurization of diesel fuels]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2001, no.11, pp.67-74.
 11. Nagiev R. S., Chernov E. B. *Razrabotka sovremennykh otechestvennykh nositelei dlya katalizatorov gidroochistki na osnove $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* [Development of modern domestic carriers for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -based hydrotreating catalysts]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], , 2015, vol. 22, no.2, pp. 38-40.
 12. Rudenko A. V. *Povyshenie effektivnosti protsessa gidroochistki dizel'nogo topliva* [Improving the efficiency of the process of hydrotreatment of diesel fuel]. *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [Actual problems of the humanities and natural sciences]. 2014, no.5-1, pp.25-27.
 13. Fomichenko I.V., Uskach Ya.L. *Sovershenstvovanie protsessa gidroochistki dizel'nogo topliva* [Improving the process of hydrotreating diesel fuel]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh*

- simulation and softwaresulfur development // *Petroleum & Coal*.— 2007.— V.49, №2.— Pp.48-59.
20. Al-Zeghayer Y.S., Jibri B.Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfidedcommercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst // *The Joirnal of Engineering Research*.— 2006.— V.3, №1.— Pp.38-42.
 21. Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // *Известия Томского политехнического университета*.— 2012.— №3.— С.121-125.
 22. Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, Jili Hou. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from chinese shale oil // *Oil Shale*.— 2013.— V.30, №4.— Pp.517-535.
 23. Silva A.O., Monteiro C. A. A., De Souza V. P., Ferreira A. S., Jaimes R.P., Fontoura D. V. R., Nunhez J. R. Fluid dynamics and reaction assessment of diesel oil hydrotreating reactors via CFD // *Fuel Proc. Technol.*— 2017.— V.166.— Pp.17-29.
 14. Zhilina V.A., Samoilov N.A. *Napravleniya modernizatsii ustanovok gidroochistki dizel'nogo topliva* [Directions of modernization of diesel hydrotreating units]. *Neftegazovoe delo. Elektronnyi nauchnyi zhurnal* [Oil and gas business. Electronic scientific journal], 2017, no.2, pp.90-109.
 15. Krivtsova N.I., Krivstov E.B., Ivanchina E.D., Golovko A.K. *Kineticheskie zakonomernosti gidroobesserivaniya dizel'noi fraktsii* [Kinetic laws of hydrodesulfurization of the diesel fraction]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic research], 2013, no.8, pp.640-644.
 16. Koji Nakano, Syed A. Ali. [Hyun-Jong Kim et al Deep desulfurization of gas oil over NiMoS catalysts supported on alumina coated USY-zeolite]. *Fuel Processing Technology*, 2013, vol.116, pp.44-51.
 17. Li Hua, Yang Jinliang, Weng Huixin, Wang Jiming [Kinetic study on liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2015, vol.17, no.2, pp.1-8.
 18. Velikov S.V., Pokrovskaya S.V., Bulavka Yu.A. *Kineticheskie zakonomernosti protsessa gidroobesserivaniya dizel'nogo topliva na ustanovke.L-24/6* [Kinetic laws of diesel hydrodesulfurization process at the unit. Л-24/6]. *Vestnik Polockogo universiteta. Seriya V. Promyshlennost'. Prikladnye nauki. Khimicheskaya tekhnologiya* [Bulletin of the University of Polotsk. Series B. Industry. Applied Science. Chemical Technology], 2014, no.11, pp.153-159.
 19. Saeid Shokri, Mahdi Ahmadi Marvast, Morteza Tajerian. [Production of ultra low sulfur diesel: simulation and softwaresulfur development]. *Petroleum & Coal*, 2007, vol.49, no.2, pp.48-59.
 20. Al-Zeghayer Y.S., Jibri B.Y. [Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfidedcommercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst]. *The Joirnal of Engineering Research*, 2006, vol.3, no.1, pp.38-42.
 21. Afanas'eva Yu.I., Krivcova N.I., Ivanchina E.D., Zанин I.K., Tataurshchikov A.A. Razrabotka kineticheskoy modeli processa gidroochistki dizel'nogo topliva [Development of a kinetic model of diesel hydrotreatment process]. // *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2012, no 3, pp. 121-125.
 22. Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, Jili Hou [Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from chinese shale oil]. *Oil Shale*, 2013, vol.30, no.4, pp.517-535.
 23. Silva A.O., Monteiro C. A. A., De Souza V. P., Ferreira A. S., Jaimes R.P., Fontoura D. V. R., Nunhez J. R. [Fluid dynamics and reaction assessment of diesel oil hydrotreating reactors via CFD]. *Fuel Proc. Technol.*, 2017, vol.166, pp.17-29.