УДК 665.654(658).2(6)



Черкасова Елена Игоревна

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа, Казанский национальный исследовательский технологический университет magister.fnnh@gmail.com

Мамукова Ленара Низамитдиновна

студент магистратуры кафедры химической технологии переработки нефти и газа, Казанский национальный исследовательский технологический университет mamukova.lenara@bk.ru

Салахов Илшат Илгизович

кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа, Казанский национальный исследовательский технологический университет magister.fnnh@gmail.com

Аннотация. Приводится краткий обзор технологий производства белых масел с применением различных гидрокаталитических процессов, с указанием сферы использования получаемой продукции.

Ключевые слова: белые масла, гидрокаталитические процессы, гидроизомеризация высокопарафинистого сырья, гидрирование рафинатов, переработка продуктов гидрокрекинга.

Cherkasova Elena Igorevna

Ph. D., Associate Professor Department of chemical technology of oil and gas processing, Kazan National Research Technological University magister.fnnh@gmail.com

Mamukova Lenara Nizamitdinovna

Master Student of the Department of chemical technology of oil and gas processing, Kazan National Research Technological University mamukova.lenara@bk.ru

Salakhov Ilshat Ilgizovich

Ph. D., Associate Professor Department of chemical technology of oil and gas processing, Kazan National Research Technological University magister.fnnh@gmail.com

Annotation. An article gives a brief overview of the technologies for the production of white oils by various hydrocatalytic processes and indicates the scope of application of the obtained products.

Keywords: white oils, hydrocatalytic processes, hydroisomerization of highly paraffinic raw materials, raffinate hydrogenation, processing of hydrocracking products.

В соответствии с программой развития РФ до 2020 года на нефтеперерабатывающих заводах было запланировано внедрение вторичных процессов переработки нефти, которые повышают значение такого показателя, как глубина переработки нефти. В группу данных процессов вошли каталитические и гидрогенизационные технологии, одной из которых является процесс гидрокрекинга [1]. Продукты гидрокрекинга — ценное сырье для получения белых масел, пользующихся большим спросом у заграничных производителей продукции.

Белые масла — очищенная прозрачная смесь жидких фракций насыщенных углеводородов — бесцветных нефтяных масел, с очень низким содержанием тяжелых металлов, токсичных полициклических ароматических соединений, а так же соединений азота и серы, либо с их полным отсутствием. Относительно большинства минеральных, растительных и химических продуктов, белые масла обладают высокой стабильностью и отличной химической инертностью.

Белые масла технического назначения особо востребованы в бумажной, текстильной, стекольной, мебельной продукции, типографии и многих других предприятиях.

На сегодняшний день мировое производство данного вида масла представлено крупнейшими нефтяными компаниями, производящими различные виды смазочных материалов, а также компаниями, специализирующимися на производстве фармацевтических и медицинских субстанций. На заводах ведущих зарубежных нефтяных компаний — Exxon Mobil, Chevron, Shell, Total, Texaco, British Petroleum, Sonneborn, Citgo, Penreco, Petro-Canada и др. минеральные белые масла производят с использованием гидрокаталитических процессов [2].

Технология производства белых масел является одной из узкоспециальных областей нефтепереработки и подробные описания процессов публикуются в литературе сравнительно редко.

Самым распространенным методом получения белых масел является способ сернокислотной очистки. Данный метод характеризуется небольшим выходом целевого продукта, экономическими

убытками в связи с проведением процесса в периодическом режиме, а также использованием опасного химического вещества - олеума.

Кроме того, при сульфировании масляных дистиллятов олеумом образуется большое количество кислого гудрона (на 1 тонну белого масла приходится 1,55-1,65 тонн кислого гудрона) [3]. Кислые гудроны уносят с собой значительные количества непросульфированного масла и маслорастворимых сульфокислот, содержат огромное количество свободной серной кислоты (35-75 % мас.), которую нужно отделять путем разбавления водой и отстаивания [4]. Во всех случаях проведения сернокислотной очистки любым методом сульфирования утилизация кислого гудрона является сложной проблемой.

Технологии производства белых масел при помощи различных гидрокаталитических процессов разработаны для сведения к минимуму отходов при превращении нежелательных углеводородов в более желательные.

В отличие от сернокислотной очистки, в ходе которой происходит удаление нежелательных компонентов, гидрокаталитические процессы направлены на преобразование смол, гетероатомных соединений серы, кислорода, азота, ароматических и н-парафиновых углеводородов в более желательные за счет каталитического взаимодействия с водородом. Основными преимуществами гидрокаталитических процессов являются:

- высокий выход и качество целевого продукта;
- отсутствие опасных для экологии отходов;
- непрерывность процесса;
- гибкость процесса [5].

В настоящее время технология производства высокоочищенного белого масла очень разнообразна и может включать в себя, как одну стадию гидрооблагораживания сырья, так и совокупность процессов, таких как гидроочистка, гидрокрекинг, гидроизомеризация, гидрирование с получением продуктов, которые отвечают самым строгим требованиям очистки в нефтепереработке.

Подходящий технологический вариант, в основном, определяется качеством сырья и областью применения белого масла, а также индивидуальными требованиями к продукту [6].

Основные способы получения белых масел с применением различных гидрокаталитических процессов:

- гидрирование рафинатов селективной очистки;
- гидроизомеризация высокопарафинистого сырья;
- гидрокаталитическая переработка продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля.

Главной целью каждого из вышеперечисленных способов получения белых масел является обеспечение высокой степени очистки продукта за счет каталитического превращения под действием водорода нежелательных углеводородов, к которым относятся ароматические углеводороды, гетероатомные и ненасыщенные соединения, в более желательные парафинонафтеновые углеводороды.

Получение белых масел как технического, так и пищевого/медицинского уровня качества из рафинатов селективной очистки заключается в последовательном проведении нескольких стадий гидрирования - гидрооблагораживания. На первых стадиях с использованием кобальт- или никельмолибденовых катализаторов происходит гидроочистка сырья, удаление нежелательных серо- и азотсодержащих соединений, а также частичное гидрирование ароматических углеводородов [7].

Продукт первой стадии гидрогенизации соответствует белым маслам технического уровня качества. На последующих стадиях происходят преимущественно глубокие химические процессы насыщения водородом остаточных количеств ароматических углеводородов, особенно полициклических, в присутствии очень активных катализаторов на основе благородных металлов.

Катализаторы стадий гидрирования обычно содержат благородный металл VIII группы (платина, палладий или никель Ренея) на неорганическом носителе и работают при высоких давлениях (10-35 МПа)

На рисунке 1 приведена принципиальная технологическая схема производства белых масел компании BASF, которую можно принять за типичную схему получения белых масел технического и пищевого/медицинского уровня качества из рафинатов селективной очистки. Сырьё проходит теплообменник 1, печь 2 и поступает в реактор 3 первой стадии гидроочистки на алюмоникельмолибденовом катализаторе (NiO/MoO на Al_2O_3) при температуре 300–380 $^{\circ}$ C и давлении 8–15 МПа. Гидрогенизат из реактора первой стадии гидроочистки 3 направляется сначала в сепаратор высокого давления 4, затем поступает в сепаратор низкого давления 5, где газообразные продукты (сероводород, аммиак и легкие углеводороды) удаляются. Жидкая часть продукта направляется в ректификационную колонну 6 для выделения легкой фракции, содержащей остаточные количества серо- и азотсодержащих соединений, а также стабилизации продукта.

На выходе первой стадии получают белые масла, соответствующие техническому уровню качества. Для получения белых масел пищевого/медицинского уровня качества, к которым предъявляют более жесткие требования по степени очистки, продукт первой стадии гидроочистки направляется на вторую стадию гидрирования. В этом случае стабилизированный гидрогенизат первой стадии, пройдя теплообменник 7 и печь 8, поступает, в реактор 9 для прохождения второй стадии гидрирования при температуре $150-300~^{\circ}$ С, давлении $15-20~^{\circ}$ МПа. Проведение стадии гидрирования при невысоких температурах позволяет поддерживать температуру насыщения ароматических углеводородов в кинетической области контроля, особенно полициклических ароматических углеводородов [9]. При более высоких температурах реакция может перейти в область термодинамического контроля и вызвать обратимое образование полициклических ароматических углеводородов из нафтеновых. Гидрогенизат второй стадии гидрирования направляется на сепарацию, откуда белое масло медицинского/пищевого уровня качества направляется в товарный парк.

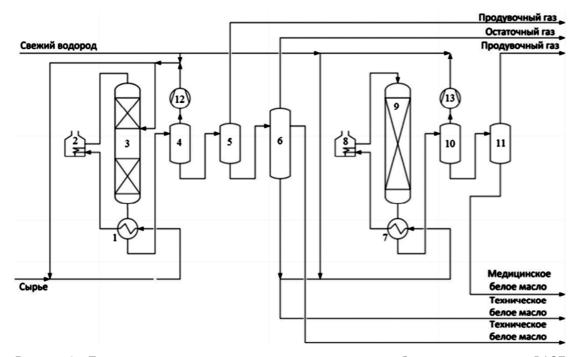


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема производства белых масел компании BASF

Гидрокаталитические стадии процесса получения белых масел технологии компании BASF проводят раздельно во избежание контактирования отходящих газов стадии гидроочистки, содержащих значительные количества сероводорода, способного воздействовать на активность катализатора второй стадии на основе благородного металла [10].

Проведение гидроизомеризации высокопарафинистого сырья, такого как нефтяные гачи и парафины, синтетические парафины процесса Фишера-Тропша или их смеси, нашло широкое применение не только для производства высокоиндексных базовых масел, но и получения высокоочищенных изопарафиновых белых масел.

Компания Chevron [11,12] разработала способ получения технических и пищевых/медицинских белых масел из высокопарафинистого сырья (с содержанием нормальных парафинов более 70 % мас.) с использованием высокоактивного и селективного катализатора на стадии изодеперафинизации (Isodewaxing) на основе молекулярных сит (ZSM48, MTT, TON, EUO, MFS, FER, SSZ-32, ZSM-23, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57) и гидрирующего агента металлы VIII группы (платина и/или палладий) в количестве 0,1-2 % мас.. Также предлагается к использованию палладий, молибден [13] на основе оксидного носителя (оксид кремния, оксид алюминия).

Процесс изодеперафинизации проводится в диапазоне температур 300–350 0 C, давлении водорода до 3,5 МПа, соотношении водород : сырье 200–2000 3 /м с получением на выходе белых масел технического уровня качества.

Проведение процесса гидроизомеризации при более низких давлениях обеспечивает повышенную селективность процесса, которая приводит к большей изомеризации и меньшему крекингу сырья, что позволяет получать продукт с высоким выходом.

Для получения белых масел медицинского уровня качества продукт стадии изодепарафинизации подвергают гидродоочистке (Isofinishing) в присутствии катализатора на основе платины или палладия при температуре 200–250 $^{\circ}$ C, давлении водорода до 3,5 МПа. Белые масла, получаемые по данной технологии, характеризуются цветом по Сейболту (ГОСТ Р 51933-2002) более +20, температурой застывания менее 0 $^{\circ}$ C (–20 $^{\circ}$ C), содержанием более 95 % насыщенных углеводородов, менее 0,05 % масс. ароматических углеводородов.

Данная технология получения белых масел из высокопарафинистого сырья способствует устранению недостатков технологий [14–16], в которых белые масла получают либо с использованием технологий, требующих проведения предварительно гидрокрекинга, что снижает их выход [14–16], либо с использованием низкоактивных и низкоселективных катализаторов, либо не подходят при использовании сырья с содержанием парафиновых углеводородов более 45 % мас. и очень низким содержанием серы и азота [17–19].

Использование продуктов гидрокрекинга, в том числе его непревращенного остатка, с целью получения высокоочищенных белых масел является наиболее целесообразным, так как применение предварительно гидрооблагораженного сырья, в котором содержание нежелательных гетероатомных и ароматических соединений уже снижено, позволяет упростить технологию, снизить нагрузку на катализаторы.

На заводе SK Corporation в Южной Корее при производстве базовых масел II и III групп из остатка топливного гидрокрекинга получают белые масла, преимуществом которых является отсутствие нормальных парафиновых углеводородов благодаря проведению процесса гидроизомеризации. Белые масла в данном случае являются дополнительным ценным и высококачественным продуктом от производства базовых масел [20, 21].

Согласно технологии, приведенной в [22], технические белые масла предложено получать из остаточной фракции гидрокрекинга путем проведения стадии каталитической депарафинизации в присутствии цеолитсодержащего катализатора (HZSM-5, ZSM-5), выделения целевой фракции из полученного катализата, а также проведением стадии гидродоочистки в присутствии никелевого катализатора, содержащего оксид никеля количестве 20–40 % мас.. Процессы гидроизомеризации и гидродоочистки согласно данной технологии проводятся при следующих параметрах: диапазон температуры процесса 200–310 0 C, давление H_{2} = 10,0–20,0 МПа и 12,0–15,0 МПа соответственно, соотношение водород : сырье на обеих стадиях составляет 500–1000 : 1 нл/л.

Использование никелевого катализатора для получения высоковязких (36–74 мм²/с при 40 0 C) белых масел технического уровня качества в одну стадию гидрогенизации из базовых масел гидрокрекинга предложено китайской компанией PetroChina [23]. Преимуществами данного катализатора, содержащего NiO в количестве 10–40 % мас., MoO_3 – в количестве 15–20 % мас. и TiO_2 – в количестве 3–8 % мас., являются – большая площадь поверхности, централизованное распределение пор, устойчивость к серо- и азотсодержащим соединениям. Параметры процесса гидрирования с использование никелевого катализатора: температура 200–300 0 C, давление H_2 = 4,0–8,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5–1,5 ч $^{-1}$.

Выбор той или иной технологии производства белых масел определяется, прежде всего, качеством сырья, требованиями к продукту, а также технологическими возможностями нефтеперерабатывающего завода.

Одними из важных факторов, влияющих на получение белых масел с применением гидрокаталитических процессов, являются высокоэффективные катализаторы гидрирования ароматических углеводородов на основе благородных металлов, преимущественно платины, а также давление водорода.

Литература:

- 1. Капустин В.М. Основные проблемы в развитии промышленных гидрокаталитических процессов нефтепереработки России // Труды научно-технологического симпозиума «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы». Сборник тезисов докладов (20–23 мая 2014 г., Пушкин, Санкт-Петербург). Новосибирск, 2014. С. 23.
- 2. Пиголева И.В. Получение белых масел из нефтяного сырья с использованием гидрокаталитических процессов / И.В. Пиголева, Т.Н. Шабалина, М.В. Китова и др. // Технологии нефти и газа. 2018. № 2. С. 19—24.
- 3. Потанина В.А. Качество и технология производства белых масел: темат. обзор / В.А. Потанина, Е.Н. Марчева, Ш.К. Богданов // Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР, Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 44 с.
- 4. Биск В. Производство белого масла / В. Биск, А. Клюр // IV Международный нефтяной конгресс, том IV Технология переработки нефти и сланцев. М., 1956.
- 5. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. М.: Техника, 2001. 384 с.
- 6. Пиголева И.В. Получение белых масел с использованием гидрокаталитических процессов / И.В. Пиголева, Т.Н. Шабалина, С.В. Заглядова и др. // Материалы Международной научно-технической конференции «Наука. Технология. Производство 2017». Издательство УГНТУ, 2017. С. 72–73.
- 7. Himmel W. White Oils and Fully Refined Paraffins / W. Himmel, T. Anstock, R. Spahl et al. Erdol und Kohle. 1986. P. 408–414.
 - 8. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. Том 3. М.: Рипол Классик, 2013. Т. 1. 560 с.
- 9. Polanek P.J. Specialties by Catalytic Hydrogenation: White Oils and Fully Refined Paraffins / P.J. Polanek, D.J. Artrip, G. Kons // Paper FL-96-112 of National Fuels and Lubricants meeting, National Petroleum Refiners Association, Houston, Texas, November 7–8. 1996.

- 10. Pat. 20150218464 US. Saturation process for making lubricant base oils / G.P. Schleicher, T.M. Hoo, E.D. Joseck; заявитель ExxonMobil Research and Engineering Company. № 201514681331; заявл. 08.04.15; опубл. 06.08.15
- 11. Pat. 2006/0016724 US. Process to make white oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; заявитель Chevron USA Inc № 20040897906; заявл. 22.07.04; опубл. 26.01.06. 115.
- 12. Pat. 7214307 US. White oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; заявитель Chevron USA Inc № 20040897501; заявл. 22.07.04; опубл. 08 05 07
- 13. Pat. 101768466 CN. Method for producing white oil / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; заявитель Chevron USA Inc № 2010102520; заявл. 08.07.05; опубл. 31.07.13
- 14. Pat. 2004/000975 WO. Process to prepare medicinal and technical white oils / G. Germaine; заявитель Shell Int Research. № 2003ЕР04853; заявл. 07.05.03; опубл. 31.12.03. 119.
- 15. Pat. 1382639 EP. Use of white oil as plasticizer in a polystyrene composition and process to prepare said oil / V.K. Null; заявитель Shell Int Research № 20030077282; заявл. 16.07.03; опубл. 21.01.04. 120.
- 16. Pat. 1366137 EP. Process to prepare a lubricating base oil / G. Germaine; заявитель Shell Int Research. № 20020722183; заявл. 05.03.02; опубл. 03.12.03.
- 17. Pat. 7282134 US. Process for manufacturing lubricating base oil with high monocycloparaffins and low multicycloparaffins / S.M. Abernathy, D.C. Kramer, J.M. Rosenbaum et al.; заявитель Chevron USA Inc. № 20030744870; заявл. 23.12.03; опубл. 16.10.07. 126.
- 18. Pat. 20050139513 US. Hydroisomerization processes using pre-sulfided catalysts / S.J. Miller; заявитель Chevron USA Inc. № 20030747152; заявл. 30.12.03; опубл. 30.06.05. 127.
- 19. Pat. 6602402 US. Flexible process for producing base stock and distillates by conversionhydroisomerisation using a catalyst with low dispersion followed by catalytic dewaxing / E. Benazzi, N. Marchal-George, T. Cseri et al.; заявитель Institut Français Du Petrole. № 20000562286; заявл. 01.05.00; опубл. 05.08.03.
- 20. Sung H.Y. VHVI Base Oils and White Oils from Fuels Hydrocracker Bottoms / H.Y. Sung, S.H. Kwon, J.P. Andre // Asia Fuels and Lubricants Conference, Singapore, January 25–28 2000.
- 21. Moon W.-S. Application of High Quality (Group II, III) Base Oils to Specialty Lubricants / W.-S. Moon., Y.-R. Cho, J.-S. Chun // 6th Annual Fuels and Lubes Asia Conference, Singapore, January 28. 2000.
- 22. Pat. 1763155 CN. Method for producing industrial grade white oil / J.Z. Luo; заявитель Changchun Hichem Catalyst Ltd. № 20051116614; заявл. 26.10.05; опубл. 26.04.06.
- 23. Pat. 101343558 CN. Process for preparing high-viscosity technical white oil / Z. Shiying, Z. Youfu, L. Chenglin et al.; заявитель Petrochina Company Ltd. № 20071118583; заявл. 10.07.07; опубл. 14.01.09.

References:

- 1. Kapustin V.M. The main problems in the development of industrial hydrocatalytic oil refining processes in Russia // Proceedings of the scientific and technological symposium «Oil refining: catalysts and hydroprocesses.» Collection of abstracts (May 20–23, 2014, Pushkin, St. Petersburg). Novosibirsk, 2014. 23 p.
- 2. Pigoleva I.V. Obtaining white oils from petroleum feedstock using hydrocatalytic processes / I.V. Pigoleva, T.N. Shabalina, M.V. Kitova et al. // Oil and Gas Technologies, 2018. № 2. 19–24 p.
- 3. Potanina V.A. Quality and technology for the production of white oils: topics. review / V.A. Potanina, E.N. Marcheva, Sh.K. Bogdanov // USSR Ministry of Oil Refining and Petrochemical Industry, Central Research Institute of Information and Technical and Economic Studies of the Oil Refining and Petrochemical Industry. M.: TSNIIT-neftekhim, 1981. 44 p.
- 4. Bisk V. White oil production / V. Bisk, A. Klyur // IV International Petroleum Congress, volume IV Oil and shale processing technology. M., 1956.
- 5. Kaminsky E.F. Deep oil refining: technological and environmental aspects / E.F. Kaminsky, V.A. Khavkin. M.: Technique, 2001. 384 p.
- 6. Pigoleva I.V. Obtaining white oils using hydrocatalytic processes / I.V. Pigoleva, T.N. Shabalina, S.V. Zaglyadova et al. // Materials of the International scientific and technical conference "Science. Technology. Production 2017". Publishing house of USTU, 2017. P. 72–73.
- 7. Himmel W. White Oils and Fully Refined Paraffins / W. Himmel, T. Anstock, R. Spahl et al. Erdol und Kohle. 1986. P. 408–414.
 - 8. Knunyants I.L. Brief chemical encyclopedia. Volume 3. M.: Ripol Classic. 2013. V. 1. 560 p.
- 9. Polanek P.J. Specialties by Catalytic Hydrogenation: White Oils and Fully Refined Paraffins / P.J. Polanek, D.J. Artrip, G. Kons // Paper FL-96-112 of National Fuels and Lubricants meeting, National Petroleum Refiners Association, Houston, Texas, November 7–8. 1996.
- 10. Pat. 20150218464 US. Saturation process for making lubricant base oils / G.P. Schleicher, T.M. Hoo, E.D. Joseck; the applicant ExxonMobil Research and Engineering Company. № 201514681331; stated 08.04.15; published
- 11. Pat. 2006/0016724 US. Process to make white oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; the applicant Chevron USA Inc − № 20040897906; stated 22.07.04; published 26.01.06. 115.
- 12. Pat. 7214307 US. White oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; the applicant Chevron USA Inc − № 20040897501; stated 22.07.04; published 08.05.07

- 13. Pat. 101768466 CN. Method for producing white oil / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; the appli-
- 14. Pat. 2004/000975 WO. Process to prepare medicinal and technical white oils / G. Germaine; the applicant Shell Int Research. – № 2003EP04853; stated 07.05.03; published 31.12.03.119.

cant Chevron USA Inc - № 2010102520; stated 08.07.05; published 31.07.13

- 15. Pat. 1382639 EP. Use of white oil as plasticizer in a polystyrene composition and process to prepare said oil / V.K. Null; the applicant Shell Int Research - № 20030077282; stated 16.07.03; published 21.01.04. 120.
- 16. Pat. 1366137 EP. Process to prepare a lubricating base oil / G. Germaine; the applicant Shell Int Research. -№ 20020722183: stated 05.03.02: published 03.12.03.
- 17. Pat. 7282134 US. Process for manufacturing lubricating base oil with high monocycloparaffins and low multicycloparaffins / S.M. Abernathy, D.C. Kramer, J.M. Rosenbaum et al.; the applicant Chevron USA Inc. -№ 20030744870; stated 23.12.03; published 16.10.07. 126.
- 18. Pat. 20050139513 US. Hydroisomerization processes using pre-sulfided catalysts / S.J. Miller; the applicant Chevron USA Inc. - № 20030747152; stated 30.12.03; published 30.06.05. 127.
- 19. Pat. 6602402 US. Flexible process for producing base stock and distillates by conversionhydroisomerisation using a catalyst with low dispersion followed by catalytic dewaxing / E. Benazzi, N. Marchal-George, T. Cseri et al.; the applicant Institut Francais Du Petrole. - № 20000562286; stated 01.05.00; published 05.08.03.
- 20. Sung H.Y. VHVI Base Oils and White Oils from Fuels Hydrocracker Bottoms / H.Y. Sung, S.H. Kwon, J.P. Andre // Asia Fuels and Lubricants Conference, Singapore, January 25-28 - 2000.
- 21. Moon, W.-S. Application of High Quality (Group II, III) Base Oils to Specialty Lubricants / W.-S. Moon., Y.-R. Cho, J.-S. Chun // 6th Annual Fuels and Lubes Asia Conference, Singapore, January 28. - 2000.
- 22. Pat. 1763155 CN. Method for producing industrial grade white oil / J.Z. Luo; the applicant Changchun Hichem Catalyst Ltd. - № 20051116614; stated 26.10.05; published 26.04.06.
- 23. Pat. 101343558 CN. Process for preparing high-viscosity technical white oil / Z. Shiying, Z. Youfu, L. Chenglin et al.; the applicant Petrochina Company Ltd. - № 20071118583; stated 10.07.07; published 14.01.09.