

М. Р. Юсупов (асп.), А. В. Ганцев (к.т.н., доц.),  
А. Ф. Ахметов (д.т.н., проф.), К. Е. Умуракова (студ.)

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПЛОТНОГО РЕАКТИВНОГО ТОПЛИВА ПУТЕМ РИФОРМИНГА ТЯЖЕЛОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра технологии нефти и газа  
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: marsel.yusupov.2014@mail.ru

M. R. Yusupov, A. V. Gantsev, A. F. Akhmetov, K. E. Umurakova

## PRODUCTION OF HIGH DENSITY JET FUEL BY REFORMING HEAVY GASOLINE FRACTION

Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: marsel.yusupov.2014@mail.ru

Рассмотрен вариант переработки тяжелой бензиновой фракции (фракция 170-кк), вырабатываемой на комплексе производства ароматических углеводородов на секции предфракционирования гидроочищенных бензинов, в качестве сырья каталитического риформинга бензинового профиля. Установлено, что вовлечение фракции 170-кк в сырье риформинга со стационарным слоем катализатора способствует увеличению доли ароматических углеводородов и октанового числа платформата на 3.6% мас. и 2.5 пункта соответственно. Рост доли ароматических углеводородов обусловлен интенсивной ароматизацией углеводородов  $C_{10+}$  фракции 170-кк. Повышенное содержание аренов нафталинового ряда в платформате способствует интенсивному нагарообразованию в двигателе, поэтому перед вовлечением платформата в товарные бензины потребуются предварительное выделение углеводородов  $C_{10+}$ , которые можно использовать для получения высокоплотных реактивных топлив. Вовлечение фракции 170-кк в сырье риформинга позволит увеличить выработку реактивных топлив Т-6, Т-8В.

**Ключевые слова:** высокоплотные реактивные топлива; гидрогенизат; каталитический риформинг; производство ароматических углеводородов; фракция 170-кк; энергоэффективность.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90189.*

The article considers options for processing of heavy gasoline fraction produced in the pre-fractionation section of hydrotreated gasoline to obtain aromatic reforming feedstock. It has been established that the involvement of the 170-end boiling point fraction in the reforming feedstock with a fixed catalyst bed contributes to an increase in the proportion of aromatic hydrocarbons and the platformate octane number by 3.6% wt. and 2.5 points respectively. The increase in the share of aromatic hydrocarbons is due to the intensive aromatization of  $C_{10+}$  hydrocarbons of the 170-end boiling point fraction. The increased content of naphthalene arenes in platformate contributes to intense carbon formation in the engine, therefore, before involving platformate in commercial gasoline, preliminary separation of  $C_{10+}$  hydrocarbons, which can be used to produce high-density jet fuels, will be required. The involvement of the 170-end boiling point fraction in the reforming feedstock will increase the production of jet fuels Т-6, Т-8V.

**Key words:** catalytic reforming; energy efficiency; gasoline; hydrogenate; production of aromatic hydrocarbons; rectification process.

*The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the scientific project No. 20-38-90189.*

Дата поступления 16.09.22

В связи с развитием нефтехимической промышленности растет спрос на индивидуальные ароматические углеводороды, которые в основном получают на установках каталитического риформинга. Для интенсификации процесса бензиновые фракции перерабатывают на установках риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (НРК), работающих при низких давлениях и высоких температурах. Сырьем риформинга ароматического профиля является гидроочищенная бензиновая фракция с пониженным концом кипения 170 °С, что обеспечивает выделение ксиолов требуемой концентрации фракционированием реформата. Образованную при формировании сырья риформинга тяжелую гидроочищенную фракцию 170-кк, которая, предположительно, должна иметь конец кипения 180 °С, направляют как компонент товарного дизельного топлива<sup>1, 2</sup>. Полученный при вовлечении вышеуказанной фракции продукт обладает меньшими смазывающей способностью и цетановым числом, а также повышенной температурой вспышки. В работе<sup>3</sup> авторами показано, что 90% углеводородов фракции 170-кк выкипают в пределах до 180 °С, и направление данной фракции, как компонента товарного дизельного топлива, ухудшает показатели качества топливной композиции. Поэтому поиск альтернативных путей переработки данной фракции актуален. Перспективным направлением ее переработки может являться использование в качестве сырья каталитического риформинга.

В работе на базе модели *Aspen Hysys* проанализированы варианты вовлечения фракции 170-кк в сырье каталитического риформинга. В табл. 1 показан состав сырья установки, фракции 170-кк и их смесей.

В табл. 2 приведен состав реформата, полученного на смесевом сырье при различном соотношении г.г и о.ф. После внесения составов в модель была произведена калибровка и изменение коэффициентов активности реакций на режимные параметры установок. Первоначальную оценку влияния вовлечения фракции 170-кк в сырье производили на модели риформинга со стационарным слоем катализатора. Процесс проводился при температурах на входе в реактор 476 °С и давлении в реакторном блоке 2.4 МПа. Фракцию добавляли в сырье с шагом 5% мас.

На рис. 1–5 представлены полученные графические зависимости.

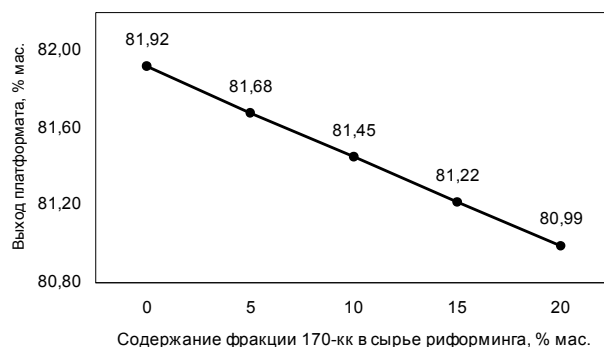


Рис. 1. Зависимость выхода реформата от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

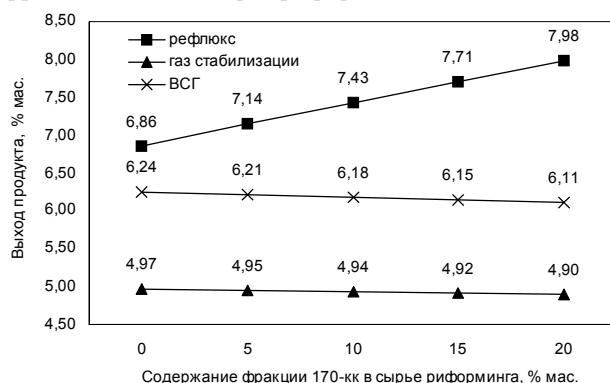


Рис. 2. Зависимость выхода газа стабилизации, рефлюкса и отдувочного ВСГ от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

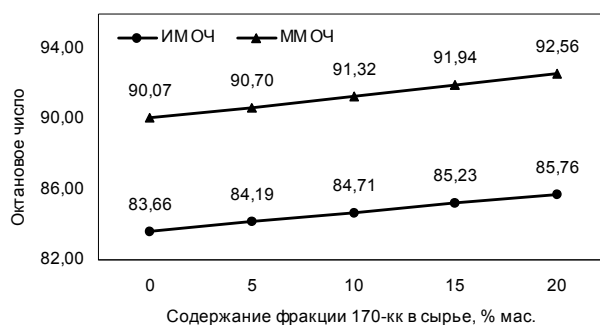


Рис. 3. Зависимость октанового числа реформата от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

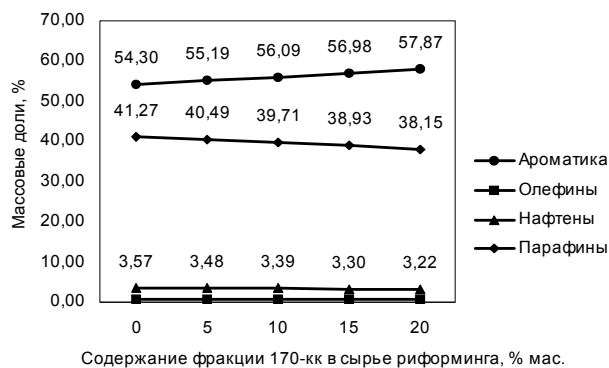
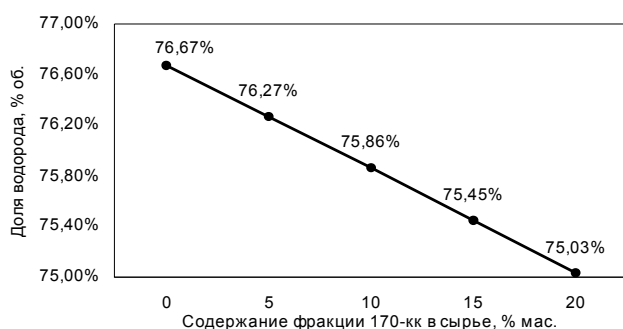


Рис. 4. Зависимость содержания углеводородов платформата от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

Таблица 1

**Углеводородный состав сырья каталитического риформинга гидрогенизата(Г.Г.), и смесей (Г.Г) с остаточной фракцией 170-кк(О.Ф.)**

| Углеводородный состав | Г.Г.  | О.Ф.  | Г.Г+(О.Ф.5% мас.) | Г.Г+(О.Ф.10% мас.) | Г.Г+(О.Ф.15% мас.) | Г.Г+(О.Ф.20% мас.) |
|-----------------------|-------|-------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>н-Парафины</b>     | 25.18 | 19.91 | 24.92             | 24.65              | 24.39              | 24.13              |
| C5                    | 1.00  | 0.00  | 0.95              | 0.90               | 0.85               | 0.80               |
| C6                    | 6.31  | 0.00  | 5.99              | 5.68               | 5.36               | 5.04               |
| C7                    | 6.86  | 0.00  | 6.51              | 6.17               | 5.83               | 5.49               |
| C8                    | 5.00  | 0.00  | 4.75              | 4.50               | 4.25               | 4.00               |
| C9                    | 3.98  | 1.96  | 3.88              | 3.78               | 3.68               | 3.58               |
| C10                   | 2.04  | 15.17 | 2.70              | 3.35               | 4.01               | 4.67               |
| C11                   | 0.00  | 2.47  | 0.12              | 0.25               | 0.37               | 0.49               |
| C12                   | 0.00  | 0.30  | 0.01              | 0.03               | 0.04               | 0.06               |
| <b>Изопарафины</b>    | 30.29 | 35.13 | 30.54             | 30.78              | 31.02              | 31.26              |
| C5                    | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| C6                    | 4.42  | 0.00  | 4.20              | 3.98               | 3.76               | 3.54               |
| C7                    | 6.89  | 0.00  | 6.55              | 6.20               | 5.86               | 5.51               |
| C8                    | 8.34  | 0.00  | 7.92              | 7.50               | 7.09               | 6.67               |
| C9                    | 6.34  | 0.40  | 6.04              | 5.75               | 5.45               | 5.15               |
| C10                   | 4.30  | 23.60 | 5.26              | 6.23               | 7.19               | 8.16               |
| C11                   | 0.00  | 11.13 | 0.56              | 1.11               | 1.67               | 2.23               |
| C12                   | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| <b>Нафтенy</b>        | 31.24 | 17.33 | 30.54             | 29.85              | 29.15              | 28.46              |
| C5                    | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| C6                    | 4.84  | 0.00  | 4.60              | 4.36               | 4.11               | 3.87               |
| C7                    | 9.49  | 0.00  | 9.01              | 8.54               | 8.07               | 7.59               |
| C8                    | 10.45 | 0.02  | 9.93              | 9.41               | 8.88               | 8.36               |
| C9                    | 5.17  | 4.32  | 5.13              | 5.09               | 5.04               | 5.00               |
| C10                   | 1.29  | 10.28 | 1.74              | 2.19               | 2.64               | 3.09               |
| C11                   | 0.00  | 2.71  | 0.14              | 0.27               | 0.41               | 0.54               |
| C12                   | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| <b>Олефины</b>        | 0.00  | 0.83  | 0.04              | 0.08               | 0.12               | 0.17               |
| C5                    | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| C6                    | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| C7                    | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| C8                    | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| C9                    | 0.00  | 0.24  | 0.01              | 0.02               | 0.04               | 0.05               |
| C10                   | 0.00  | 0.59  | 0.03              | 0.06               | 0.09               | 0.12               |
| C11                   | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| C12                   | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| <b>Арены</b>          | 13.29 | 26.79 | 13.96             | 14.64              | 15.31              | 15.99              |
| C5                    | 0.00  | 0.00  | 0.00              | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| C6                    | 0.15  | 0.00  | 0.14              | 0.14               | 0.13               | 0.12               |
| C7                    | 1.23  | 0.00  | 1.17              | 1.11               | 1.05               | 0.98               |
| C8                    | 3.03  | 0.08  | 2.88              | 2.73               | 2.58               | 2.44               |
| C9                    | 4.24  | 14.76 | 4.76              | 5.29               | 5.82               | 6.34               |
| C10                   | 4.06  | 9.06  | 4.31              | 4.56               | 4.81               | 5.06               |
| C11                   | 0.00  | 2.14  | 0.66              | 0.74               | 0.82               | 0.90               |
| C12                   | 0.00  | 0.51  | 0.03              | 0.05               | 0.08               | 0.10               |



**Рис. 5. Зависимость содержания водорода в ВСГ от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга**

Расчеты показали, что при добавлении фракции 170-кк в сырье риформинга со стационарным слоем катализатора выход платформата уменьшается на ~0.9% мас., при одновременном росте выхода рефлюкса. Отдув ВСГ совместно с долей водорода падает (на 0.13 и 1.64 соответственно), а суммарный перепад температур по реакторам снижается на 5 °С, что свидетельствует о преимущественной интенсификации реакций гидрокрекинга, обуславливающей уменьшение выхода риформата и ВСГ.

Углеводородный состав продуктов каталитического риформинга

| Углеводородный состав | Риформат | Риформат<br>(Г.Г+(О.Ф.5 мас.)) | Риформат<br>(Г.Г+(О.Ф.10 мас.)) | Риформат<br>(Г.Г+(О.Ф.15 мас.)) | Риформат<br>(Г.Г+(О.Ф.20 мас.)) |
|-----------------------|----------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <b>n-Парафины</b>     | 20.8     | 20.24                          | 19.68                           | 19.12                           | 18.56                           |
| C5                    | 3.56     | 3.49                           | 3.42                            | 3.35                            | 3.27                            |
| C6                    | 12.80    | 12.46                          | 12.12                           | 11.77                           | 11.43                           |
| C7                    | 4.01     | 3.86                           | 3.72                            | 3.59                            | 3.45                            |
| C8                    | 0.33     | 0.31                           | 0.30                            | 0.29                            | 0.27                            |
| C9                    | 0.07     | 0.07                           | 0.07                            | 0.07                            | 0.07                            |
| C10                   | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.00                            | 0.00                            |
| C11                   | 0.00     | 0.01                           | 0.02                            | 0.02                            | 0.03                            |
| C12                   | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.00                            | 0.00                            |
| <b>Изопарафины</b>    | 20.46    | 20.25                          | 20.03                           | 19.81                           | 19.59                           |
| C5                    | 4.82     | 4.69                           | 4.57                            | 4.44                            | 4.31                            |
| C6                    | 6.80     | 6.81                           | 6.82                            | 6.83                            | 6.84                            |
| C7                    | 6.10     | 5.95                           | 5.81                            | 5.67                            | 5.52                            |
| C8                    | 2.05     | 1.98                           | 1.92                            | 1.86                            | 1.80                            |
| C9                    | 0.69     | 0.68                           | 0.66                            | 0.65                            | 0.64                            |
| C10                   | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.01                            | 0.01                            |
| C11                   | 0.00     | 0.12                           | 0.24                            | 0.35                            | 0.47                            |
| C12                   | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.00                            | 0.00                            |
| <b>Нафтенy</b>        | 3.57     | 3.48                           | 3.39                            | 3.30                            | 3.22                            |
| C5                    | 0.07     | 0.06                           | 0.06                            | 0.06                            | 0.06                            |
| C6                    | 1.12     | 1.06                           | 1.01                            | 0.96                            | 0.91                            |
| C7                    | 0.77     | 0.72                           | 0.67                            | 0.63                            | 0.58                            |
| C8                    | 0.81     | 0.78                           | 0.74                            | 0.71                            | 0.68                            |
| C9                    | 0.72     | 0.71                           | 0.70                            | 0.69                            | 0.68                            |
| C10                   | 0.08     | 0.09                           | 0.09                            | 0.09                            | 0.09                            |
| C11                   | 0.00     | 0.06                           | 0.11                            | 0.16                            | 0.21                            |
| C12                   | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.00                            | 0.00                            |
| <b>Олефины</b>        | 0.86     | 0.84                           | 0.81                            | 0.79                            | 0.76                            |
| C5                    | 0.15     | 0.15                           | 0.15                            | 0.14                            | 0.14                            |
| C6                    | 0.08     | 0.08                           | 0.08                            | 0.07                            | 0.07                            |
| C7                    | 0.04     | 0.04                           | 0.04                            | 0.04                            | 0.04                            |
| C8                    | 0.59     | 0.57                           | 0.55                            | 0.53                            | 0.51                            |
| C9                    | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.00                            | 0.00                            |
| C10                   | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.00                            | 0.00                            |
| C11                   | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.00                            | 0.00                            |
| C12                   | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.00                            | 0.00                            |
| <b>Арены</b>          | 54.30    | 55.19                          | 56.09                           | 56.98                           | 57.87                           |
| C5                    | 0.00     | 0.00                           | 0.00                            | 0.00                            | 0.00                            |
| C6                    | 2.25     | 2.17                           | 2.08                            | 2.00                            | 1.91                            |
| C7                    | 11.97    | 11.43                          | 10.89                           | 10.34                           | 9.79                            |
| C8                    | 18.60    | 17.84                          | 17.07                           | 16.30                           | 15.51                           |
| C9                    | 14.09    | 14.71                          | 15.32                           | 15.94                           | 16.56                           |
| C10                   | 6.68     | 7.63                           | 8.57                            | 9.53                            | 10.49                           |
| C11                   | 0.71     | 1.38                           | 2.05                            | 2.73                            | 3.42                            |
| C12                   | 0.00     | 0.03                           | 0.07                            | 0.1                             | 0.14                            |

Стоит отметить, что при снижении выхода риформата содержание ароматических углеводородов увеличилось на 3.6% мас. Октановое число продукта возросло на 2.5 и 2.1 пункта по ИМ и ММ соответственно, что объясняется высокой скоростью ароматизации углеводородов C10+ содержащихся во фракции 170-кк. При этом содержание бензола, толуола и ксилолов снижается. Так, содержание бензола при максимальном вовлечении остаточного гидрогенизата 170-кк снизилось на 0.34% мас. Увеличение выхода ароматических углеводородов более, чем на 30%, произошло за

счет образующихся в процессе риформинга из бициклических структур углеводородов C<sub>10+</sub>, , присутствие которых в автомобильных бензинах приводит к повышенному нагарообразованию в камерах сгорания двигателя и увеличению содержания сажевых примесей в выхлопных газах<sup>4</sup>. Поэтому вовлечение такого платформата в композицию автомобильных бензинов не представляется возможным. Целесообразно отделение ароматических углеводородов нафталинового ряда от полученного риформата путем фракционирования перед его вовлечением в композиции товарных

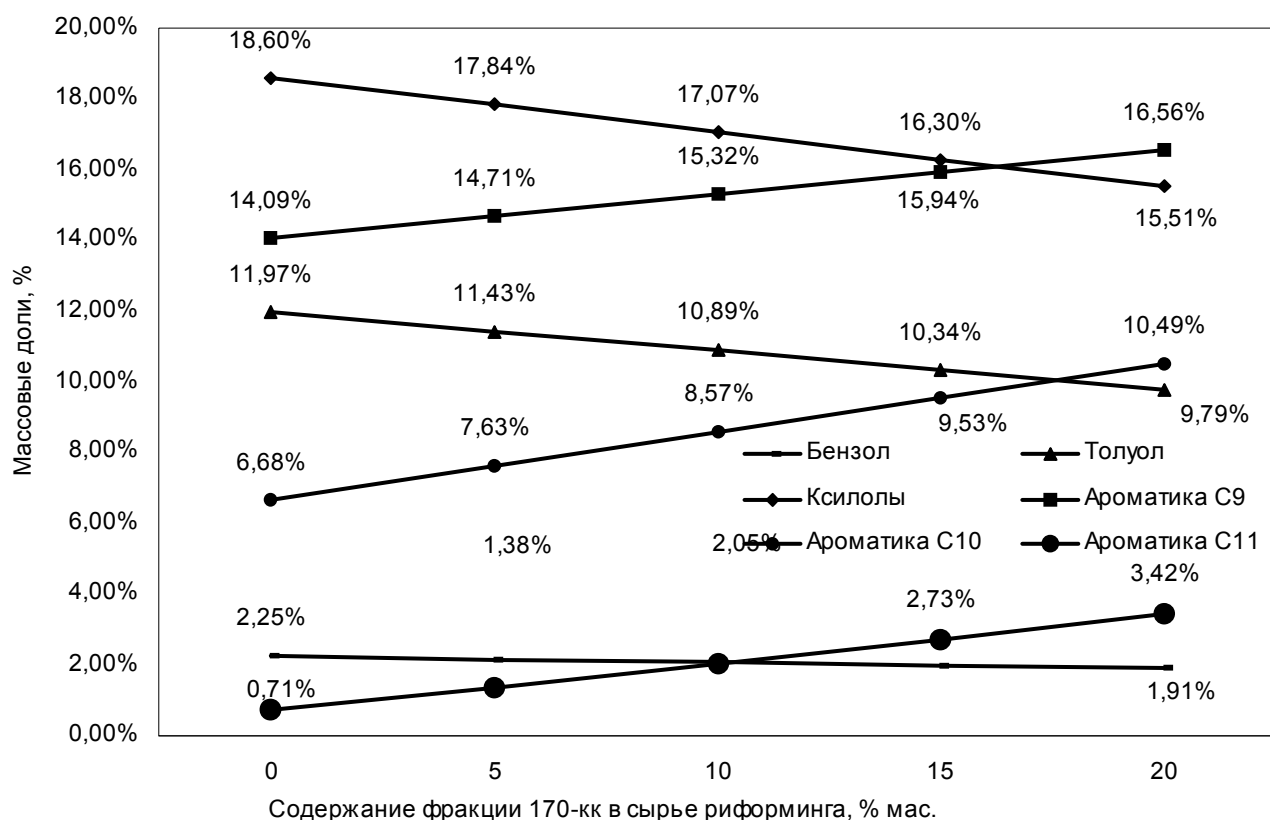


Рис. 6. Зависимость содержания ароматических углеводородов от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

автомобильных бензинов. Известен патент<sup>5</sup>, где авторами разработан способ получения высокоплотных реактивных топлив марок Т-6 и Т-8В путем гидрирования остатка  $C_{10+}$  ксилольного производства. Реактивные топлива Т-6, Т-8В на сегодняшний день получают путем глубокого гидрокрекинга легкого каталитического газойля (ЛКГ), который содержит большое количество трудногидрируемой серы, содержащейся в составе тиюфеновых соединений. Технология гидрокрекинга ЛКГ имеет значительные капитальные и операционные затраты, поэтому поиск альтернативных способов получения высокоплотных топлив актуален<sup>6</sup>. Преимущество способа<sup>5</sup> заключается в гидрировании бессернистого ароматического сырья при значительно меньшем давлении, но малое количество производимого ароматического концентрата вследствие ограничения фрак-

ционного состава сырья установки риформинга при производстве ароматических углеводородов сдерживает применение данной технологии. Вовлечение фракции 170-кк в сырье установки как раз позволяет интенсифицировать получение ароматических углеводородов  $C_{10+}$ . Таким образом, можно сделать вывод, что вовлечение фракции 170-кк в сырье установки риформинга бензинового профиля позволит увеличить выработку потенциального сырья для получения высокоплотных реактивных топлив Т-6, Т-8В. Платформат, полученный при риформинге фракции 170-кк в смеси с гидрогенизатом, потребует предварительного фракционирования для реализации следующей схемы: легкий платформат будет направляться в качестве компонента товарного топлива, а остаток  $C_{10+}$  использоваться в качестве сырья гидрирования для получения высокоплотных реактивных топлив.

## Литература

1. Сулимов А.Д. Каталитический риформинг бензинов. – М.: Химия, 1973. – 152 с.
2. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов: Химия и технология. – Л.: Химия, 1985. – 213 с.
3. Юсупов М.Р., Ганцев А.В., Аюпов Э.Р., Амиров А.Р., Ахметов А.Ф. Использование фракции 170-кк, получаемой на комплексе производства ароматических углеводородов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2021. – №4. – С.69-88.
4. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
5. Патент №2535670 РФ. Способ получения реактивного топлива для сверхзвуковой авиации / Ахметов А.В., Ахметов А.Ф., Осипенко А.Г. // ФИПС. – 2014. - №35.
6. Ахметов А.В., Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г. Анализ активности катализаторов гидрирования в процессе получения высокоплотных реактивных топлив // Баш. хим. ж. – 2014. – Т.21, №2. – С.94-98.

## References

1. Sulimov A.D. *Kataliticheskiy riforming benzinov* [Catalytic reforming of gasolines]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 152 p.
2. Maslyanskiy G.N., Shapiro R.N. *Kataliticheskiy riforming benzinov: Khimiya i tekhnologiya* [Catalytic reforming of gasolines: Chemistry and technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1985, 213 p.
3. Yusupov M.R., Gantsev A.V., Ayupov E.R., Amirov A.R., Akhmetov A.F. *Ispolzovanie fraktsii 170-kk, poluchaemoy na komplekse proizvodstva aromatischeskikh uglevodorodov* [The using of fraction 170-end of boiling point obtained on complex of production of aromatic hydrocarbons]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal Neftegazovoye delo* [Electronic scientific journal Oil and gas business], 2021, no.4, pp.69-88.
4. Kapustin V.M., Gureev A.A. *Tekhnologiya pererabotki nefti. Chast vtoraya. Destruktivnye protsessy* [Oil refining technology. Part two. Destructive processes]. Moscow, KolosS Publ., 2007, 334 p.
5. Akhmetov A.V., Akhmetov A.F., Osipenko A.G. *Sposob polucheniya reaktivnogo topliva dlya sverkhzvukovoy aviatsii* [Method of producing jet fuel for supersonic aviation]. Patent RF, no.2535670, 2014.
6. Akhmetov A.V., Shayzhanov N.S., Zagidullin Sh.G. *Analiz aktivnosti katalizatorov gidrirovaniya v protsesse polucheniya vysokoplotnykh reaktivnykh topliv* [Analysis of the activity of hydrogenation catalysts in the process of obtaining high-density jet fuels]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2014, no.2, pp.94-98.