

## ВЗГЛЯД ХИМИКА-ТЕХНОЛОГА НА ПЕРСПЕКТИВЫ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ВИДОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВКАХ

Кетов А.А.<sup>1</sup>, Красновских М.П.<sup>2</sup>, Мокрушин И.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, alexander\_ketov@mail.ru

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь

*Ключевые слова:* топлива для реактивных двигателей, устойчивое авиационное топливо, низшая теплота сгорания, бескислородное топливо, деоксигенез.

Основным направлением снижения углеродного следа является замена традиционного авиационного керосина, получаемого из нефти, на устойчивое авиационное топливо (Sustainable aviation fuel, SAF) из возобновляемого, в том числе растительного, сырья. Перспективным остаётся как использование смесевых (композиционных) топлив, так и разработка способов получения чистого биотоплива, отвечающего современным стандартам.

Требуемые показатели топлив для реактивных двигателей однозначно определяются ГОСТ 10227-86. Характеристики топлив, определяемые данным ГОСТом основаны на практике разработки двигателей и их многолетней эксплуатации. В отличие от автомобильных топлив, которые можно смоделировать на основе одного или двух индивидуальных соединений, например смесей изооктана и гептана, создать искусственное топливо для реактивного двигателя на базе одного или двух соединений невозможно. Не существует химических соединений, физико-химические свойства которых удовлетворяли бы одновременно ГОСТ 10227-86 в части таких основных требований, как плотность, фракционный состав, вязкость, низшая теплота сгорания и температура начала кристаллизации. Поэтому любое альтернативное топливо будет являться сложной смесью индивидуальных соединений, а любая попытка создать такое топливо уже на этапе постановки задачи встает перед дилеммой: синтезировать топливо, сходное по химическому составу с традиционным авиационным синтезом из новых, в том числе и возобновляемых источников сырья, или создать новую топливную смесь, химически отличающуюся от традиционного топлива, но обладающую набором эксплуатационных характеристик, описанных в ГОСТ 10227-86 «Топлива для реактивных двигателей».

Возможен и определенный компромисс, при котором, вследствие ряда соображений, не имеющих отношения к авиастроению, в существующее топливо вносятся добавки, которые снижают качество топлива до пределов, определяемых существующими нормативами, но еще позволяют работать двигателям в предельных режимах. Такими добавками обычно бывают химические соединения двух типов: легкие одноатомные спирты (изобутанол, этанол) и сложные метиловые эфиры жирных кислот. Первые получают синтезом Фишера-Тропша из разнообразного растительного сырья через синтез-газ, вторые – реакцией переэтерификации триглицеридов растительных масел метанолом. Для понимания того очевидного факта, что ни первая, ни вторая группа соединений никогда не будет применяться в значительной доле в составе авиационного топлива, достаточно сравнить физико-химические свойства некоторых соединений с такими основными требованиями ГОСТ 10227-86, как кинематическая вязкость, низшая теплота сгорания и температура кристаллизации, приведенными в табл. 1. Для сравнения в таблице приводятся соответствующие значения для индивидуальных химических соединений алканового, алкенового и ароматического типа, присутствующих в традиционном реактивном топливе.

Анализ табличных данных позволяет заключить, что основным препятствием к применению органических добавок растительного происхождения к топливу для реактивных двигателей является резкое падение низшей теплоты сгорания предлагаемых кислородсодержащих соединений спиртового и сложноэфирного рядов. Теплота сгорания для сложных эфиров на 11-15% ниже показателя, регламентируемого нормативом, а для

изобутанола и этанола достигает соответственно 22% и 36%. Для смеси, каким является топливо, теплоту сгорания можно считать аддитивным свойством, поэтому можно компенсировать недостаток теплотворной способности кислородсодержащих компонентов добавкой более энергонасыщенных соединений, но выбор таких соединений невелик, а превышение требуемого показателя незначительно, например, для алкенов теплота сгорания превышает норматив всего на 2%. Поэтому для компенсации падения теплоты сгорания от добавления кислородсодержащих соединений требуется на одну массовую часть такого вещества добавлять в разы большее количество высокоэнергетического компонента.

Возможно, добавление спиртов к реактивному топливу еще может быть оправдано существенным снижением температуры кристаллизации, но замена минеральных компонентов топлива и даже добавка сложных эфиров к авиационному топливу не могут быть рационально обоснованы с технической точки зрения.

Табл. 1. Некоторые требования ГОСТ 10227-86 к топливам для реактивных двигателей и соответствующие характеристики ряда соединений

| Соединение               | Брутто формула                                 | Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с | Низшая теплота сгорания**, кДж/кг, | Температура кристаллизации, °С |
|--------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Требования ГОСТ 10227-86 |                                                | не менее 1,05-1,50* (20°C)                  | не менее 42900-43120*              | не выше -55 ÷ -60*             |
| Додекан                  | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>                | 1,98 (20°C)                                 | 44470                              | -9,8                           |
| Гексадекан               | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>                | 4,29 (20°C)                                 | 44296                              | 18                             |
| Додецен                  | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>                | 1,72 (20°C)                                 | 43771                              | -35                            |
| Гексадецен               | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>                | 4,03 (20°C)                                 | 43771                              | 4,1                            |
| Бензол                   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                  | 5,8 (20°C)                                  | 39198                              | 5,5                            |
| Толуол                   | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                  | 0,68 (20°C)                                 | 39894                              | -95                            |
| Метилпальмитат           | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 4,01-4,38 (40 °C)                           | 37306                              | 28                             |
| Метилстеарат             | C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> | 5,85 (40 °C)                                | 37914                              | 39                             |
| Метилолеат               | C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 4,51 (40 °C)                                | 37472                              | -20                            |
| Изобутанол               | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>1</sub>  | 4 (20°C)                                    | 33583                              | -108                           |
| Этанол                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>1</sub>   | 1,52 (20°C)                                 | 27380                              | -114                           |

\*для различных марок топлива

\*\*низшая теплота сгорания рассчитана по формуле Менделеева [1]

При рассмотрении задачи создания топлива для реактивных двигателей на основе возобновляемого сырья обращает на себя внимания тот факт, что препятствием является не сам по себе альтернативный источник сырья, а химическое строение соединений, которые предлагается получать из возобновляемого сырья. Действительно, для корректного решения поставленной задачи альтернативное топливо может и должно отличаться от традиционного не по химическому строению, а по происхождению, чтоб удовлетворять существующим техническим требованиям ГОСТ 10227-86.

Можно предположить, что растительные масла и биополимеры (целлюлоза, лигнин) могут быть преобразованы в бескислородные углеводороды C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> гидрокрекингом и деоксигенезом. Ранее методом синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрическим исследованием выделяющихся газов, было установлено, что пиролиз триглицеридов растительного масла происходит с первоначальным отщеплением молекулы углекислого газа [2]. На основании этого было выдвинуто предположение, что в процессе термической обработки растительного масла под давлением можно провести удаление из материала связанного кислорода и получить бескислородное жидкое топливо. Действительно, дальнейшие эксперименты показали, что медленный пиролиз растительного масла при 450°C под давлением 3,5-5,0 МПа приводит к деоксигенезу триглицеридов. Методом хроматомасс-спектрометрии в полученном жидком продукте обнаружены исключительно бескислородные соединения с преобладанием алканов C<sub>8</sub>-C<sub>31</sub> (основные C<sub>15</sub> и C<sub>17</sub>) и при наличии минорных продуктов – алкенов, алкилциклоалканов и алкилбензолов. Таким образом, по своему химическому составу полученная композиция близка к топливам для реактивных двигателей, получаемым из минерального сырья.

Использование в качестве сырья смеси растительного масла и сухого древесного опила позволяет расширить спектр получаемых соединений, преимущественно за счет образования в продуктах более разнообразных изомеров и появления незначительного количества сложных спиртов.

Рассматривая альтернативные минерально-нефтяному виды сырья для реактивных топлив, нельзя не остановиться на таком условно возобновляемом ресурсе, как отходы полимеров. При этом наиболее массовым видом бытовых полимерных отходов являются полиэтилен и полипропилен, которые для получения смеси алканов и алкенов  $C_{10}$ - $C_{18}$  достаточно подвергнуть крекингу. Действительно, было доказано [3], что медленный пиролиз под давлением позволяет получить требуемую смесь углеводородов.

Во всех описанных случаях Закон сохранения энергии в частной форме Закона Гесса проявляется в том, что из топлива с относительно невысокой теплотой сгорания получается меньшее количество более энергонасыщенного топлива. Тем не менее, анализ экономической эффективности предлагаемого технического решения позволяет надеяться на экономическую целесообразность синтеза авиационного топлива, особенно в случае использования дешевого сырья в форме отходов пластиков или растительных отходов.

Таким образом, было установлено, что задача получения устойчивого авиационного топлива (SAF) из возобновляемого, в том числе растительного, сырья должна решаться не добавками в существующее минеральное топливо сомнительных с точки зрения авиационной безопасности соединений, а синтезом из возобновляемого сырья химически идентичных минеральному топливу соединений. В этом случае экономическая целесообразность будет обеспечиваться естественными законами рынка, в первую очередь из-за снижения себестоимости такого топлива за счет оптимизации технологии и снижения издержек на сырье, сдерживанием роста стоимости авиаперевозок и перекладывания финансовой ответственности, в конечном счёте, на плечи пассажиров. Во вторую очередь, ответственное и бережное отношение авиакомпаний к природе и окружающей среде является сильным имиджевым фактором, а применение устойчивого авиационного топлива (SAF) может поддерживаться государством в форме дополнительных налоговых льгот.

### **Список литературы**

1. Земский Г.Т. Физико-химические и огнеопасные свойства органических химических соединений: справочник, в 2 кн. М.: ВНИИПО, 2009.
2. Чудинов С.Ю., Мокрушин И.Г., Кетов А.А. Ресурсосберегающая технология замены нефтяного сырья на продукт деоксигенеза растительного масла // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2024. № 3(318). С. 58-66.
3. Ketov A., Korotaev V., Sliusar N., Bosnic V., Krasnovskikh M., Gorbunov A. Baseline Data of Low-Density Polyethylene Continuous Pyrolysis for Liquid Fuel Manufacture // Recycling. 2022. 7-2.

### **Сведения об авторах**

Кетов Александр Анатольевич – д-р техн. наук, профессор, ПНИПУ.

Красновских Марина Павловна – канд. техн. наук, доцент, ПГНИУ.

Мокрушин Иван Геннадьевич - канд. хим. наук, доцент, ПГНИУ.

## **A CHEMICAL ENGINEER'S VIEW ON THE PROSPECTS OF ALTERNATIVE FUELS**

Ketov A., Krasnovskikh M., Mokrushin I.

The problem of obtaining sustainable aviation fuel from renewable raw materials, including plant-based ones, is discussed. The contradiction to the requirements of regulatory documents of currently proposed additives based on esters and alcohols is shown. The synthesis from renewable sources the chemically identical to mineral fuel compounds is proposed. The deoxygenation of raw during slow pyrolysis under pressure was shown as suitable for this purpose.