

УДК 665.753.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАФТНО-АРОМАТИЧЕСКИХ РЕАКТИВНЫХ И ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ВЫСОКОАРОМАТИЧЕСКИХ ФРАКЦИЙ (ОБЗОР)

© 2018 г. Н. Н. Петрухина^{1,*}, А. А. Максимов^{1,2}

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: n.petrukhina@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 09.08.2017 г.

Рассматриваются состав, физико-химические и химмотологические свойства реактивных и дизельных топлив, получаемых гидрогенизационной переработкой высокоароматических фракций — легкого газойля каталитического крекинга, смолы пиролиза, каменноугольной смолы, в сравнении с топливами, получаемыми гидроочисткой прямогонных нефтяных фракций. Рассмотрено также влияние состава углеводородов (УВ) на плотность топлив, теплоту сгорания, вязкость, температуру застывания, высоту некопящего пламени, цетановое число, совместимость с эластомерами, склонность к сажеобразованию, стабильность горения и выбросы СО и NO_x. Детально проанализирована взаимосвязь состава углеводородов и гетероатомных соединений нафтеновых реактивных топлив с термоокислительной и термической стабильностью, показаны различия стабильности топлив в зависимости от исходного сырья и глубины гидрирования. Отмечена привлекательность использования нафтено-ароматических дистиллятов в качестве добавок, повышающих как термическую, так и термоокислительную стабильность нефтяных реактивных топлив. Обозначены перспективные области исследования, в числе которых селективное гидрирование с получением определенных стереоизомеров, целенаправленный подход к компаундированию сырья, оптимизация состава топлива в зависимости от целевых характеристик с применением современных аналитических методов — ГХ×ГХ, ВЭЖХ, ГХ-МС, GC/TOF-MS, ESI-MS.

Ключевые слова: термостабильное реактивное топливо, высокоплотное реактивное топливо, нафтеновое топливо, термоокислительная стабильность, теплота сгорания, каменноугольная смола.

DOI: 10.7868/S0028242118030012

Производство высокоплотных авиационных топлив с высокими показателями объемной теплоты сгорания и термоокислительной стабильности является стратегической задачей, крайне важной для развития беспилотной и военной авиации. Термоокислительная стабильность — одна из основных характеристик топлив, предназначенных для сверхзвуковых летательных аппаратов, поскольку топливо, помимо сгорания в двигателе, используется для охлаждения деталей конструкции летательного аппарата, испытывающих кинетический нагрев от трения набегающего с большой скоростью воздушного потока. Помимо этого, совершенствование авиационных газотурбинных двигателей сопровождается увеличением температуры воздуха и газа по тракту двигателя, т.е. ростом его теплонапряженности, и, как следствие, увеличивающимся сбросом тепла в топливо [1]. Так, при скорости полета 3М топливо может нагреваться до

температуры 350 °С и выше, что неминуемо повлечет за собой термическую деструкцию парафиновых УВ и ускорит процессы коксования и дегидрирования [2]. Помимо повышения термоокислительной стабильности реактивных топлив для сверхзвуковых летательных аппаратов, проводятся исследования по созданию эндотермических топлив, обеспечивающих дополнительный теплоем за счет протекания эндотермических реакций, например дегидрирования [2]. Важнейшими свойствами авиационных топлив, которые влияют на перспективы их использования, являются теплота сгорания и плотность, определяющие расход и возможные запасы на борту топлива и, как следствие, дальность полета.

Высокоплотные термостабильные авиационные и ракетные топлива с плотностью более 700 кг/см³ (см. ниже) представляют собой индивидуальные УВ, содержащие несколько напряженных

нафтеновых циклов и получаемые, в частности, олигомеризацией циклопентадиена [3–6], пинена [7], изомеризацией трициклических нафтенов в углеводороды алмазоподобного строения [8, 9], либо смеси нафтеновых УВ, получаемые гидрированием концентратов ароматических соединений [10]. Высокоароматические отходы нефте- и коксохимии (газойли крекинга и коксования, каменноугольная смола, жидкие продукты пиролиза) имеют огромный потенциал как сырье для производства термостабильных реактивных и низкозастывающих дизельных топлив (ДТ). Данная область исследований актуальна не только с точки зрения возможности получения специальных топлив [1, 2], но и с позиций диверсификации сырьевых источников для получения обычных авиационных и дизельных топлив и развития научных основ и технологий альтернативных авиатоплив [11–15].

Наиболее подробно технологические основы получения нафтоароматических топлив и их эксплуатационные свойства исследованы в США. Высокоплотное термостабильное топливо JP-900 (JP-8C) было получено из смеси смол газификации и коксования угля и легкого газойля каталитического крекинга. Помимо меньшей стоимости в сравнении с индивидуальными нафтеновыми УВ [16], получаемое топливо, исходя из углеводородного состава, отличается уникальными характеристиками, выражающимися прежде всего в высокой плотности, термической и термоокислительной стабильности, отличных низкотемпературных свойствах. В России известны термостабильные топлива повышенной плотности Т-6 и Т-8В, получаемые гидропереработкой высокоароматических и прямогонных дистиллятов, а также дистилляцией нафтеновых нефтей.

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщения информации, посвященной особенностям состава, эксплуатационным, химмотологическим и экологическим свойствам реактивных и дизельных топлив, получаемых из высокоароматических отходов различного происхождения.

СОСТАВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАФТЕНОВЫХ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ

Среди основных характеристик реактивных топлив, регламентируемых нормативными документами – ГОСТ 10227-86 и ГОСТ 52050-2006, углеводородным составом непосредственно определяются плотность, содержание ароматических УВ и серы, низкотемпературные свойства, низшая теплота сгорания, высота некоптящего пламени, термоокислительная стабильность. Состав

топлива и некоторые из его характеристик влияют на такие химмотологические свойства, как выбросы твердых частиц и оксидов азота, совместимость с резинотехническими изделиями топливной системы, полнота сгорания, характеристики горения [17, 18]. Остальные характеристики – фракционный состав, температура вспышки, содержание воды, удельная электрическая проводимость и др. в существенно меньшей степени связаны с сырьем, из которого вырабатывается топливо, и в настоящем обзоре рассматриваться не будут.

Нафтеновые реактивные топлива могут быть получены из керосиновых фракций нафтеновых нефтей (прямогонные топлива), либо гидропереработкой высокоароматического сырья (газойлей каталитического крекинга, или ГКК, коксования, смол пиролиза, каменноугольной смолы и их смесей). Подробнее технологии получения топлив из высокоароматических дистиллятов будут рассмотрены в продолжении настоящего обзора, которое планируется опубликовать в одном из следующих выпусков журнала.

Состав реактивных топлив, получаемых из высокоароматических дистиллятов гидропереработкой, принципиально отличается от состава топлив, вырабатываемых гидроочисткой прямогонного сырья, и продуктов синтеза Фишера–Тропша¹: ввиду преобладания нафтеновых и нафтоароматических УВ первые топлива характеризуются более высокой плотностью и объемной теплотой сгорания, термоокислительной и термической стабильностью, отличными низкотемпературными свойствами [16, 19–23]. Основными компонентами топлива, полученного из высокоароматических дистиллятов, являются *цис*- и *транс*-декалины, тетралин и их метил- и диметилзамещенные производные, *цис*- и *транс*-октагидроинден, алкилциклогексаны, пергидрофенилен, тетрагидроантрацен, пергидрофлуорен, пергидроантрацен, бициклогексил (см. рис. 1) [16, 20, 21], тогда как нефтяное реактивное топливо, например JP-8, состоит главным образом из *n*-алканов и алкилароматических УВ. В табл. 1 представлена сравнительная характеристика группового углеводородного состава (определен методом хромато-масс-спектрометрии ASTM D2425) топлива, полученного из угольных дистиллятов, нефтяного топлива JP-8 и синтетического топлива Фишера–Тропша [22]. Как видно, топливо, полученное гидрогенизационной переработкой высокоароматического сырья, почти не содержит парафинов, тогда как нефтяное топливо состоит из УВ этого класса более чем наполовину, а синтетическое топливо – практически полностью.

¹ Здесь и далее имеются в виду продукты гидроизомеризации восков по Фишеру–Тропшу.

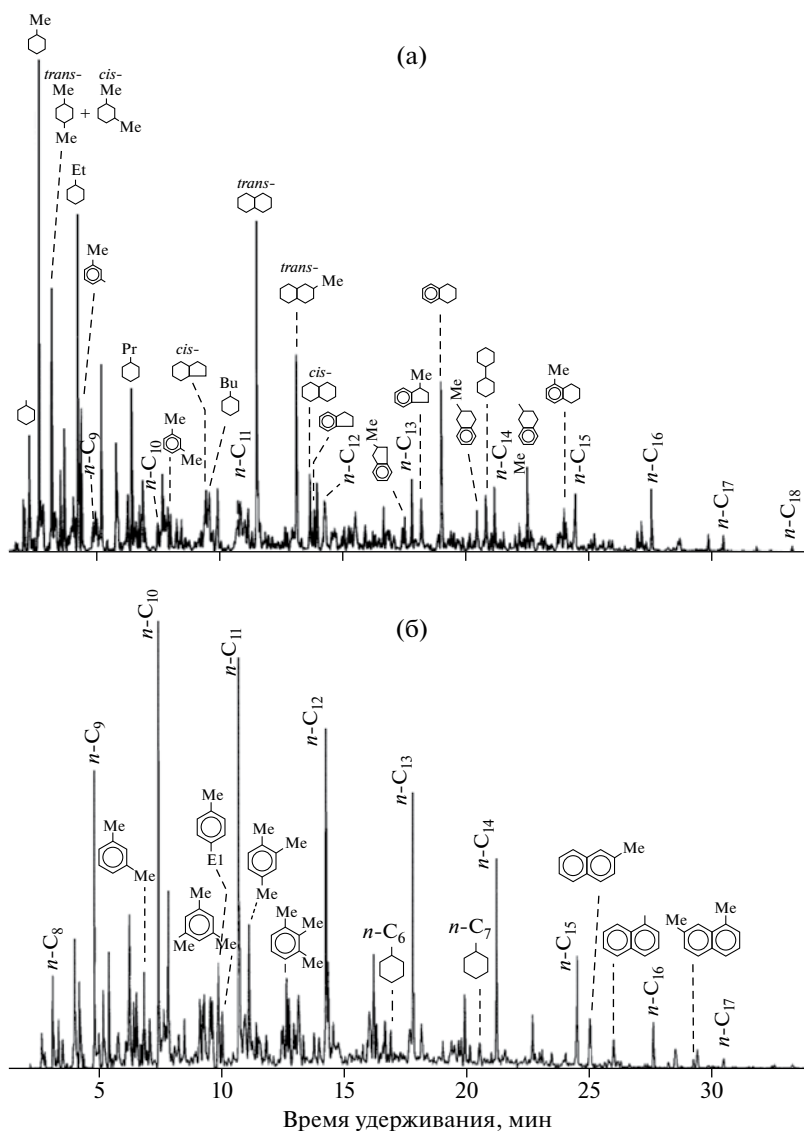


Рис. 1. Масс-хроматограммы по общему ионному току реактивного топлива, полученного гидропереработкой угольных дистиллятов (а), и нефтяного реактивного топлива JP-8 (б) [20].

Содержание азота, серы, нафталинов, тетралинов и декалинов, очевидно, зависит от глубины гидрирования продукта и, как показано в работе [24], оказывает влияние на стабильность топлива. Помимо глубины гидрирования, состав топлива зависит от преобладания в сырье тех или иных классов УВ: нафтеновых, алкилароматических, незамещенных ароматических и т.д. В табл. 2 приведен групповой углеводородный состав, содержание групп протонов по данным ¹H ЯМР для компонентов топлива JP-900: гидрированного легкогазояля каталитического крекинга (ЛГКК), гидрированной фракции каменноугольной смолы и их смеси 1 : 1 об. [25]. Для сравнения приведены данные для нефтяного топлива JP-8. Продукт гидрирования ЛГКК характеризуется большим,

в сравнении с гидрированной фракцией смолы, содержанием алифатических УВ и циклогексанов.

В табл. 3 приведены характеристики образца топлива JP-900, полученного гидропереработкой смеси ЛГКК и каменноугольной смолы (1 : 1) [16], в сравнении с показателями для топлива JP-8, нормами для российских топлив Т-6 и Т-8В и характеристиками топлива, полученного из дистиллята ожигения угля в ИГИ [1]. В обозначении марки топлива JP-900 «900» соответствует максимальной температуре (900°F = 482 °С) эксплуатации топлива. Как видно, топлива Т-6 и Т-8В по теплоте сгорания превосходят JP-900, а топливо из угля, полученное в ИГИ, — существенно превосходит зарубежный аналог, однако уступает ему по

Таблица 1. Групповой углеводородный состав топлива JP-900 [16, 22]

Группы углеводородов	Содержание в реактивном топливе, об. %		
	нафтеновом, полученном из угольных дистиллятов	нефтяном JP-8	полученном синтезом Фишера–Тропша
Парафины	0.6	57.2	99.3
Нафтены			
моноциклические	46.0	17.4	<0.2
бициклические	46.7	6.1	0.7
трициклические	4.6	0.6	<0.2
Алкилбензолы	0.5	13.5	<0.2
Тетралины и инданы	1.6	3.4	<0.2
Индены C_nH_{2n-10}	<0.2	<0.2	<0.2
Нафталин	<0.2	<0.2	<0.2
Алкилнафталины	<0.2	1.7	<0.2
Аценафтены	<0.2	<0.2	<0.2
Аценафтилены	<0.2	<0.2	<0.2
Трициклические ароматические УВ	<0.2	<0.2	<0.2

Таблица 2. Состав компонентов топлива JP-900: гидрированного ЛГКК, гидрированной фракции каменноугольной смолы и их смеси 1 : 1 об. [25]

Показатели	Гидрированный ЛГКК	Гидрированная фракция каменноугольной смолы	Смесь 1:1 об.	JP-8
Групповой углеводородный состав, %				
Алифатические УВ	38.0	2.2	22.9	86.9
Циклогексаны	25.9	13.1	17.0	6.9
Алкилбензолы, в том числе тетралины	0	0	0	6.1
Индены	0.8	3.3	1.0	0
Нафталины	0	0	0	0.2
Декалины	33.3	66.7	50.2	0
Трициклические нафтены	2.0	14.6	8.9	0
Содержание протонов, %				
в метильных группах в γ и δ положении к ароматическому кольцу, в метильных группах в алканах и циклоалканах (0.5–1 ppm)	37.0	21.6	29.4	1.2
в CH_2 -группах (1–1.4 ppm)	36.6	31.9	34.3	37.3
в CH -, CH_2 -группах алканов и циклоалканов, а также в β положении к ароматическому кольцу (1.4–2.05 ppm)	25.5	45.5	35.3	51.5
в CH_3 -группах в α положении к ароматическому кольцу (2.05–2.45 ppm)	0.7	0.7	0.7	2.6
в CH_2 -группах в α положении к ароматическому кольцу (2.45–3.0 ppm)	0.1	0.2	0.2	5.0
Сумма алифатических протонов	99.9	99.9	99.9	97.6
в ароматических кольцах (6.5–9.0 ppm)	0.1	0.1	0.01	2.4
Содержание гетероатомов, ppm				
серы	1	1	1	616
азота	0	0	0	2

Таблица 3. Характеристики образца топлива JP-900 в сравнении с топливом JP-8 [16]

Показатели	Нормы для топлива JP-8 согласно стандарту MIL-DTL-83133E	Значения для топлива JP-900	Нормы для топлива T-6 согласно ГОСТ 12308-2013	Нормы для топлива T-8B согласно ГОСТ 12308-2013	Значения для топлива из угля (ИГИ) [1]
Кислотное число, мг КОН/г	Не более 0.015	0	0.5	—	0.5
Объемная (массовая) доля ароматических углеводородов, %	Не более 25.0	1.9	8	20	(6.2)
Массовая доля меркаптановой серы, мас.%	Не более 0.002	0	отс.	0.001	отс.
Массовая доля общей серы, мас.%	Не более 0.3	0	0.05	0.10	0.0003
Фракционный состав, °С:					
н.к.	опр. обязательно	181	195	165	124
10 об.%	не выше 205	192	220	185	н/д
20 об.%	опр. обязательно	194	—	—	н/д
50 об.%	опр. обязательно	204	225	не норм.	н/д
90 об.%	опр. обязательно	243	290	не норм.	н/д
к.к.	не выше 300	270	315	280	220
Температура вспышки, °С	не выше 38	61	62	45	37
Температура застывания (начала кристаллизации), °С	не выше -47	-65	-60	-60	ниже -60
Кинематическая вязкость при -20 °С, сСт	не выше 8.0	7.5	—	—	н/д
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	не менее 42798	42800	42900	42900	43290
Содержание водорода, мас.%	не ниже 13.4	13.2	н/д	н/д	н/д
Высота некопящего пламени, мм	не ниже 19.0	22.0	20	20	36
Содержание нафталиновых УВ, мас.%	не более 3.0	0	(0.5)	(2.0)	н/д
Термоокислительная стабильность при температуре испытания 260 °С (275 °С)					
отложения на трубке	не более 3	<1	(3)	(3)	н/д
перепад давления на фильтре, мм рт. ст.	не более 25	0	25	25	н/д
Концентрация фактических смол, мг/100 мл	не более 7.0	3.8	4	4	отс.
Плотность при 15 °С (20 °С), кг/м ³	775—840	870.2	(840)	(800)	(785)

плотности. Топливо Т-6 имеет более утяжеленный фракционный состав в сравнении с JP-900.

В целом, реактивные топлива, получаемые из высокоароматических угольных и сланцевых дистиллятов, могут содержать до 25 об.% ароматических УВ, 0–80 ppm азота, до 0.05 мас.% серы, 12.8–13.7 мас.% водорода, как правило, имеют температуру застывания ниже минус 30 °С и теплоту сгорания в интервале 42 520–43 100 кДж/кг [26, 27]. Далее будут подробно рассмотрены физико-химические и эксплуатационные характеристики реактивных топлив, полученных из высокоароматических дистиллятов, и их связь с углеводородным составом.

Плотность. Для УВ с одинаковым числом атомов углерода в молекуле плотность увеличивается в ряду парафины < нафтены < ароматические УВ [28]. С повышением конверсии ароматических УВ в нафтеновые плотность топлива заметно снижается. Для сравнения, плотность керосиновой фракции каменноугольной смолы после гидрооблагораживания равна 970 кг/м³, а после гидрирования – 880 кг/м³, эти же показатели для ЛГКК составляют соответственно 890 и 840 кг/м³ [29].

Как видно из табл. 3, плотность топлива JP-900 превышает плотность топлива JP-8, что обусловлено преобладанием в составе первого нафтеновых УВ. Поиск возможностей увеличения плотности реактивных топлив для военной авиации обусловливаются ограниченным объемом топливных баков и стремлением увеличить дальность и длительность полета. На рис. 2 представлено распределение известных марок зарубежных реактивных топлив по плотности и теплоте сгорания [16]. Нафтеновое топливо JP-900 по плотности и энергетическим свойствам лишь немного уступает специальному однокомпонентному топливу JP-10, которое представляет собой *экзо*-тетрагидродициклопентадиен [5]. Важно отметить, что ресурсы сырья для получения топлива JP-10 ограничены, а себестоимость топлива несравнимо больше JP-900 [16]. Таким образом, топлива, полученные гидропереработкой высокоароматического сырья, вполне могут рассматриваться как альтернатива специальным высокоплотным топливам.

Теплота сгорания. Для реактивных топлив теплота сгорания линейно возрастает с массовым содержанием водорода: для нафтено-ароматических топлив, полученных из угольных и сланцевых дистиллятов, с ~42 500 кДж/кг для топлива с содержанием водорода 13 мас.%, до ~43 100 кДж/кг – при содержании водорода 14 мас.% [26, 27]. Теплота сгорания топлива почти линейно увеличивается с суммарным содержанием алканов и нафтенов [23], а снижение содержания ароматических УВ с 25 до 5% повышает теплоту сгорания на

210 кДж/кг. Так, теплота сгорания гидрооблагороженной фракции каменноугольной смолы равна 42 470 кДж/кг, гидрированного продукта – 45 217 кДж/кг [29].

Теплота сгорания *цис*-декалина немного выше, чем *транс*-декалина – соответственно 42 617 и 42 535 кДж/кг [30]. Теплота сгорания алкилдекалинов выше, чем незамещенных декалинов, и увеличивается с числом атомов углерода в боковой цепи: α -метилдекалина – 42 659 кДж/кг, β -метилдекалина – 42 519 кДж/кг, α -этилдекалина – 42 729 кДж/кг, β -этилдекалина – 42 752 кДж/кг, α -изопропилдекалина – 42 845 кДж/кг, α -*n*-бутилдекалина – 42 891 кДж/кг [31].

Практическое значение имеет объемная теплота сгорания, которая для высокоэнергетического высокоплотного топлива должна быть выше 36 230 кДж/л. Объемная теплота сгорания реактивного топлива, получаемого из керосиновых фракций нефти, равна ~32 280 кДж/л, смеси изомеров декалина – 37 738 кДж/л [32]. Таким образом, с точки зрения энергетических свойств

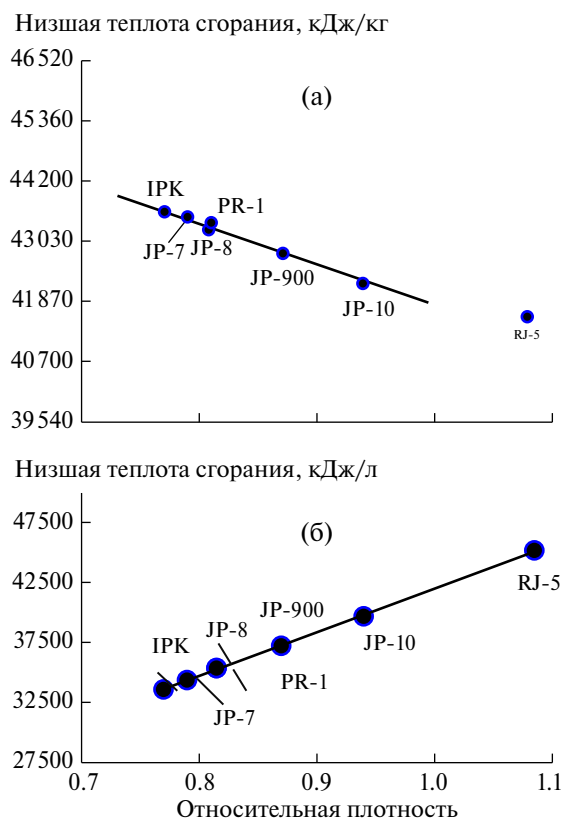


Рис. 2. Распределение реактивных топлив по плотности и теплоте сгорания удельной (а) и объемной (б): IPK – изопарафины синтеза Фишера–Тропша; JP-7, RP-1 – углеводородные горючие нефтяного происхождения; JP-10 – *экзо*-тетрагидродициклопентадиен; RJ-5 – смесь гекса- и пентациклических изомеров [5, 16].

декалины являются желательными компонентами высокоплотных топлив. Кроме того, декалины и тетралины представляют интерес как компоненты эндотермических топлив [4], отличающихся повышенной эффективностью теплосъема за счет протекания эндотермических реакций, в данном случае дегидрирования.

Вязкость и низкотемпературные свойства. Вязкость реактивного топлива при низкой температуре во многом определяет его прокачиваемость и эффективность распыления. От последней, в свою очередь, зависит интенсивность коксообразования в камере сгорания, полнота сгорания, возможность поджига топлива при высотном запуске двигателя.

Реологические и низкотемпературные свойства топлив определяются их углеводородным составом. В табл. 4 приведены значения вязкости и температуры застывания некоторых УВ реактивных топлив [23]. Согласно данным [26], температура застывания и вязкость ароматических углеводородов почти линейно зависят от диаметра молекулы, который определяется числом колец и длиной алкильного заместителя. Температура застывания нафтено-ароматического топлива в большей степени определяется именно размером молекул ароматических углеводородов, а не их содержанием. Вероятно, крупные ароматические молекулы способствуют упорядочиванию неароматических молекул аналогично образованию мицелл ПАВ. Как правило, метилзамещенные ароматические углеводороды имеют большую вязкость, чем незамещенные, но вязкость нафтеновых углеводородов не увеличивается при добавлении алкильных заместителей.

На рис. 3 приведены вязкостно-температурные кривые двух нефтяных реактивных топлив и JP-900 [16, 22, 33]. Нефтяное топливо JP-8 ввиду высокого содержания *n*-парафинов при

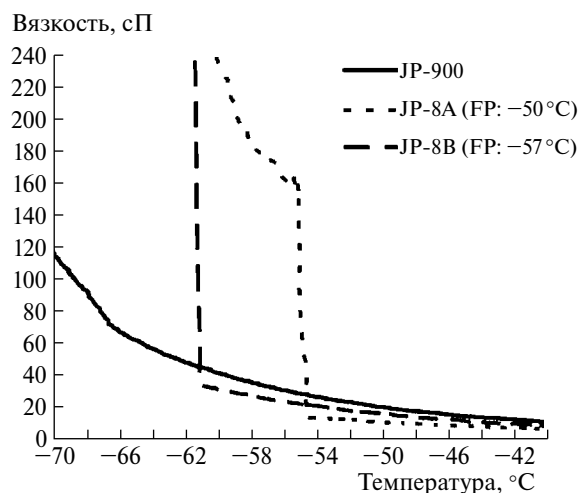


Рис. 3. Вязкостно-температурные кривые реактивных топлив JP-8 и JP-900 [16, 22, 33].

температуре (-52)–(-60) °C начинает застывать с образованием пространственного каркаса из *n*-парафинов, что видно из резкого скачка динамической вязкости. Топливо JP-900 «загустевает», его вязкость постепенно повышается с уменьшением температуры, но застывание и образование кристаллов не происходят. Несмотря на более низкую температуру застывания топлива JP-900 (-65 °C) в сравнении с реактивным топливом JP-8 (-50 °C), первое характеризуется большей вязкостью при низкой температуре (соответственно, 12.8 и 7.9 сСт при температуре минус 40 °C) [16, 22]. Такое различие поведения топлив аналогично реологии высокопарафинистых и нафтено-ароматических нефтей и нефтепродуктов [34].

Возвращаясь к табл. 4, следует отметить существенно большую вязкость *цис*- и *транс*-декалинов в сравнении с другими УВ с таким же числом

Таблица 4. Вязкость и температура застывания некоторых углеводородов реактивных топлив [23]

Углеводород	Кинематическая вязкость, сСт, при температуре 38 °C	Температура застывания, °C
<i>n</i> -Октан	0.64	-56.8
Нафталин	тв.	80.3
Тетралин	1.66	-35.8
<i>цис</i> -Декалин	2.66	-43.0
<i>транс</i> -Декалин	1.82	-30.5
<i>n</i> -Декан	1.01	-29.6
<i>n</i> -Ундекан	1.26	-25.6
<i>n</i> -Додекан	1.54	-9.6

углеродных атомов. Вследствие этого, при переходе от гидрооблагороженной фракции каменноугольной смолы или ЛГКК к гидрированным продуктам вязкость повышается (соответственно в 1.40 и 1.13 раза) [29]. В связи с этим, предложено [35] для снижения вязкости нефтяных топлив, содержащих в основном декалины, вводить 15–25% изоалканов, например гидрированный тетрамер пропилена, вязкость которого в 4.2 раза ниже вязкости концентрата декалинов при температуре $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Визуальные наблюдения кристаллизации топлива при низкотемпературном прокачивании показали, что при температуре стенки $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, в отличие от нефтяного реактивного топлива, топливо JP-900 не образует полутвердой структуры, а формирующиеся кристаллы имеют меньший размер и не закупоривают трубопровод [22].

Высота некоптящего пламени. Склонность топлива к сажеобразованию при сгорании характеризуется высотой некоптящего пламени. Это один из показателей качества нефтяно-ароматических топлив, высокое значение (22–28 мм) которого обеспечивается только при глубоком гидрировании. Так, для гидрооблагороженной фракции ЛГКК высота некоптящего пламени равна 8.2 мм, а после гидрирования – 24.1 мм [29]. Сажа представляет собой неупорядоченную полициклическую ароматическую структуру, формированию которой из парафиновых молекул предшествует образование углеводородных структур C_2H_2 –, C_2H_3 –, C_3H_3 – и др., которые затем конденсируются в ароматические ядра. Скорость определяющей стадией процесса сажеобразования является формирование моноциклических ароматических УВ [36]. Ароматические молекулы являются непосредственными прекурсорами сажевых частиц [37], и их присутствие в топливе существенно интенсифицирует процесс сажеобразования [38, 39]. В связи с этим, высота некоптящего пламени снижается с увеличением содержания в топливе ароматических УВ и уменьшением содержания водорода [26, 27, 40], но увеличивается с содержанием нафтенов [23]. Причем, как показано в [41], для трициклических УВ зависимость высоты некоптящего пламени от отношения Н/С носит полиномиальный характер, а для бициклических – линейный.

Введение в топливо декалинов снижает сажеобразование, трициклические нафтены не влияют на эту характеристику, а присутствие нафталина и фенантрена, как и ожидалось, повышает сажеобразование (рис. 4) [41]. Добавление трициклических нафтенов, с одной стороны, понижает концентрацию ароматических УВ в топливе, уменьшая тем самым склонность к сажеобразованию, а с другой – трициклические нафтены уже сами по себе проявляют высокую склонность к сажеобразованию.

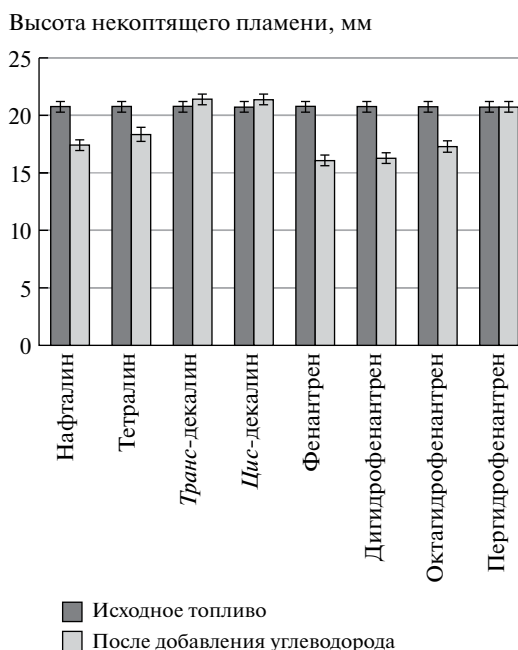


Рис. 4. Изменение высоты некоптящего пламени реактивного топлива при введении 5% углеводородов [41].

Гидрирование бициклических ароматических УВ в нефтяно-ароматические снижает склонность топлива к сажеобразованию. Тетралин содержит в молекуле 6 ароматических атомов углерода и является потенциальным предшественником сажевых частиц. Однако хорошо известно, что нефтяно-ароматические соединения выступают как доноры водорода. Отщепление радикалов H^{\bullet} и участие последних в реакциях рекомбинации ингибирует рекомбинацию алкильных радикалов и, соответственно, конденсацию полициклических ароматических УВ (ПЦА), а значит повышает термическую стабильность топлива и уменьшает количество углеродных отложений при высокой температуре [42]. В результате такие молекулы положительно влияют на снижение сажеобразования, а результирующий отрицательный эффект при их добавлении в топливо связан с их дегидрированием до нафталина – прекурсора сажевых частиц [41]. Введение тетралина в топливо приводит к большему сажеобразованию, чем введение алкилбензолов [43]. Декалины, в сравнении с тетралином, проявляют меньшую способность к переносу водорода, но дополнительно снижают сажеобразование благодаря уменьшению концентрации в топливе ароматических углеводородов.

Выбросы сажевых частиц, углеводородов, оксидов азота и монооксида углерода. Выбросы CO , несгоревших УВ и твердых частиц возрастают с увеличением термоокислительной стабильности топлива. Нафтеновые и ароматические УВ

отличаются большей стабильностью к окислению, чем алканы [16, 23].

На рис. 5 приведены зависимости объемной доли сажевых частиц в газах сгорания топлив JP-8, JP-900 и дистиллята Фишера–Тропша от коэффициента избытка топлива [37]. Выбросы сажевых частиц незначительны при коэффициенте избытка топлива ниже 1.05, и для топлива JP-8 выше, чем для JP-900, что связано с отсутствием в исследованном образце ароматических УВ. Тем не менее, в ряде исследований [16–23, 33, 41] сообщается, что при сгорании топлива JP-900 образуется больше сажевых частиц, чем в случае нефтяного реактивного топлива. Топливо JP-900 существенно более стабильно к окислению и воздействию высоких температур, что следует из самой концепции его создания [44], а дегидрирование нафтенос с образованием ПЦА является одной из причин склонности топлива JP-900 к сажеобразованию. Показано [45], что нафтеносы высокоплотные топлива Т-6, нафтил, JP-10 характеризуются меньшей, в сравнении с топливом ТС-1, видимой скоростью горения и существенно большей (в 2 раза) энергией активации горения при температуре 300–550 °С, что ведет к увеличению выбросов СО и несгоревших УВ.

Значительный интерес представляют результаты сравнительных испытаний топлив JP-8 и JP-900 в газотурбинном двигателе Т-63-А-700 [16, 22] (табл. 5). Испытания проводили в режимах земного малого газа² и номинальном режиме. Определяли дымность выхлопа, концентрацию твердых частиц на кварцевом фильтре и концентрацию частиц гравиметрическим методом. Видно, что при сжигании топлива JP-900 образуется больше твердых частиц на малом газе, различия на номинальном режиме менее заметны. Распределение частиц по размерам для двух топлив одинаково.

² Установившийся режим работы двигателя на земле при минимальной частоте вращения и тяге, при которых обеспечивается его устойчивая работа и заданная приемистость.

Таблица 5. Выбросы сажевых частиц при испытании топлив JP-8 и JP-900 в газотурбинном двигателе Т-63-А-700 [16, 22]

Топливо	Дымность	Концентрация частиц	
		на кварцевом фильтре, мг/м ³	гравиметрическим методом, мг/м ³
Малый газ			
JP-8	7.3	5.7	3.0
JP-900	9.6	8.0	3.3
Номинальный режим			
JP-8	37.0	9.2	10.5
JP-900	40.7	10.8	11.4

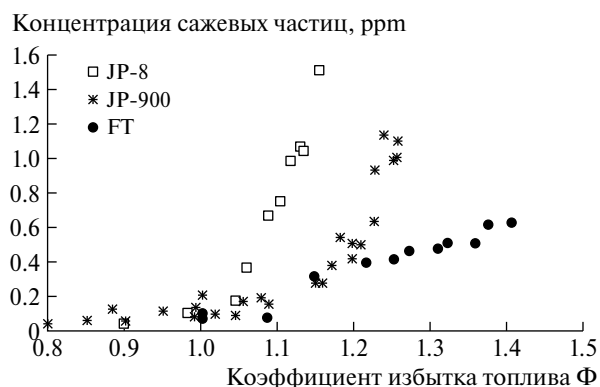


Рис. 5. Зависимость концентрации сажевых частиц в продуктах сгорания топлив JP-8, JP-900 и продукта синтеза Фишера–Тропша (FT) [37] от коэффициента избытка топлива.

В связи с повышенным сажеобразованием и, соответственно, неполным сгоранием топлива увеличивается массовый расход топлива для обеспечения одной и той же мощности соответственно на 3.5 и 5.1% на малом газе и номинальном режиме.

Выбросы СО для топлива JP-900 выше на 21% на малом газе и на 18% в номинальном режиме в сравнении с JP-8 [16, 22, 33]. Однако по другим данным [23, 37], выбросы СО при сгорании JP-900 меньше, чем при сгорании JP-8; при коэффициенте избытка топлива ниже 0.8 JP-900 по этой характеристике приближается к синтетическому изопарафиновому топливу, отличающемуся наименьшей эмиссией оксида углерода. Очевидно, различия в результатах, полученных в разных работах, связаны с углеводородным составом выбранных образцов топлив JP-900 и JP-8. Состав последнего может существенно варьировать в зависимости от нефти, из которой была выделена керосиновая фракция. Выбросы несгоревших УВ для топлива JP-900 в сравнении с JP-8 увеличиваются на 30% на малом газе при незначительном различии на номинальном режиме [16, 22].

На рис. 6 приведены зависимости выбросов NO_x от коэффициента избытка топлива при сгорании JP-900, JP-8 и изопарафинового топлива [37]. Концентрация оксидов азота в газах сгорания топлива JP-900 ниже, чем при сгорании JP-8, причем для последнего выбросы NO_x резко увеличиваются при коэффициенте избытка топлива $\Phi > 0.75$, когда температура пламени достигает 1800 К, т.е. реализуется высокотемпературный механизм окисления азота по Зельдовичу [46].

Несмотря на бóльшую эмиссию CO, УВ и сажевых частиц при использовании топлива JP-900, порядок этих изменений невелик в сравнении с другими испытанными топливами, полученными из угольных дистиллятов и содержащими до 41% ароматических УВ [16]. Следует еще раз отметить обратную зависимость термоокислительной стабильности и полноты сгорания топлива. Компромисс между указанными характеристиками может быть достигнут, в частности, компаундированием нафтовых топлив с изопарафиновыми, получаемыми синтезом Фишера–Тропша [47].

Стабильность горения. Сравнительные испытания топлив JP-8 и JP-900 на модели газотурбинного двигателя [37] показали, что топлива сгорают стабильно, колебания давления не превышают 1%. Наблюдались лишь однократные колебания давления, превышающие 2% для обоих топлив при коэффициенте избытка топлива $\Phi = 0.7–0.8$, но без ярко выраженной тенденции. Сравнительные испытания газотурбинного двигателя FJ44–3 на топливе JP-900 общей продолжительностью 21 ч не выявили каких-либо отклонений в работе двигателя от показателей, достигнутых при работе на топливе Jet-A [48].

Набухание эластомеров. Способность топлива увеличивать объем эластомеров необходима и используется для герметизации уплотнений топливной системы. Данное свойство топлива зависит от размера и полярности молекул, их способности образовывать донорно-водородные связи и проникать в полимерную структуру и определяется в основном содержанием ароматических УВ и гетероатомных соединений.

Парафиновые топлива Фишера–Тропша не обеспечивают набухание эластомеров, что ограничивает возможность их применения в существующих топливных системах без введения в состав топлива ароматических УВ [49, 50]. Нафтены, как и ароматические УВ, обеспечивают набухание каучуков.

Топливо JP-900, почти не содержащее ароматических УВ, не уступает топливу JP-8 по способности к увеличению объема колец из нитрильного каучука (рис. 7) [16, 22, 33]. Данное наблюдение позволяет сделать вывод о возможности применения нафтовых топлив как добавок

к изопарафиновым синтетическим топливам с целью обеспечения соответствия последних требованиям нормативов по воздействию на эластомеры.

ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ВЫСОКОАРОМАТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Поскольку актуальность разработки нафтовых топлив диктуется не только стремлением диверсифицировать сырьевые источники, но и необходимостью создания термостабильных горючих

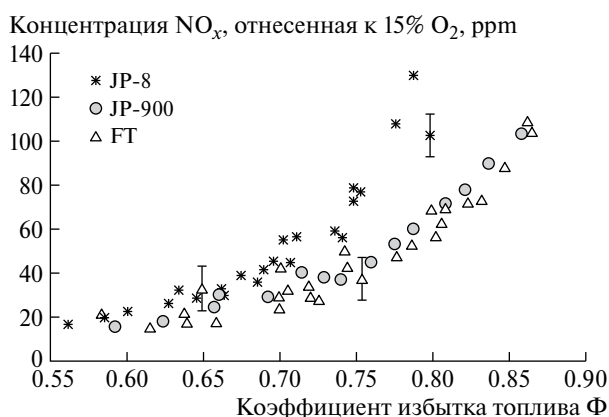


Рис. 6. Зависимость концентрации оксидов азота в продуктах сгорания топлив JP-8, JP-900 и FT-продукта синтеза Фишера–Тропша [37] от коэффициента избытка топлива.

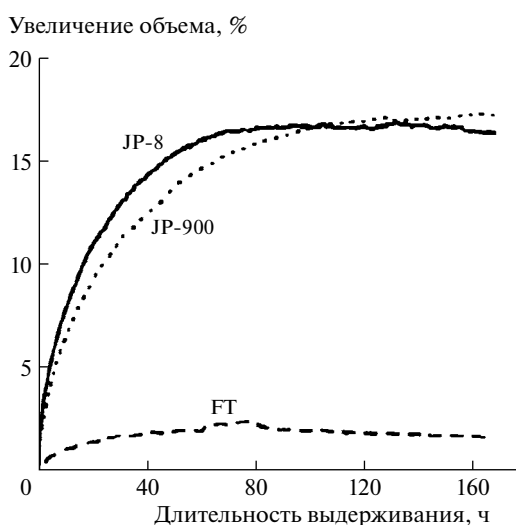


Рис. 7. Увеличение объема колец из нитрильного каучука в топливах JP-8, JP-900 и дистилляте Фишера–Тропша (FT) при комнатной температуре [16, 22, 33].

для летательных аппаратов со сверхзвуковой скоростью полета, данному свойству топлив посвящено много работ [23, 33, 51–61]. Термическая стабильность авиатоплив определяет возможность их использования в сверхзвуковых полетах для охлаждения деталей конструкции летательного аппарата. В этой связи, термоокислительная и термическая стабильность нафтенных реактивных топлив вынесена в самостоятельный раздел.

Прежде всего, следует обозначить виды термо-стабильности реактивных топлив. Условно можно выделить три температурные области протекания процессов окисления и деструкции топлив: от комнатной температуры до 80 °С, 80–290 °С и выше 290–300 °С. Первая область соответствует окислению топлива при хранении, вторая – при эксплуатации в топливной системе («термоокислительная стабильность»), третья характерна для очень высоких скоростей полета и отличается от первых двух интенсивным протеканием процессов пиролиза (термическая стабильность). Указанные температурные пределы могут быть несколько другими [51], что не принципиально. Химизм протекающих в указанных температурных областях процессов предполагает их отдельный анализ.

Стабильность реактивных топлив при хранении.

При хранении топлива на воздухе протекают окислительные процессы, приводящие к образованию смол, осадков и пероксидов [52, 62]. Стабильность при хранении определяется в модельных экспериментах по ускоренному окислению топлива под действием кислорода или воздуха при фиксированной температуре (ASTM D2274 и D4625) и количественно характеризуется пероксидным числом (соответствует содержанию пероксидов

в топливе и определяется согласно ASTM D3703) и концентрацией фактических смол (ASTM D381).

Окислению нафтенных топлив при хранении посвящено небольшое число работ [52, 63]. В целом, сообщается о невысокой склонности гидрогенизационных топлив к окислению при хранении [62] из-за отсутствия в них гетероатомных соединений. Так, показано [63], что топлива, полученные из высокоароматического угольного дистиллята, проявляют большую стабильность при хранении в течение 3 недель при 80 °С под давлением кислорода 0.68 МПа (метод ASTM D2274) в сравнении с топливом JP-8. Большая стабильность выражается в меньшей доле осадка и меньшем изменении цвета, однако пероксидное число топлива после хранения существенно выше, чем для JP-8. На третьей-четвертой неделе хранения после достижения максимума пероксидного числа происходит интенсивное образование осадка и потемнение топлива. После 4-х недель хранения исследуемое топливо содержит в 3.4 раза больше осадка, пероксидное число выше в 26 раз относительно этих показателей для JP-8.

Одна из причин образования осадков в топливах – наличие серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, которые при хранении топлива взаимодействуют с пероксидами [52]. Конденсация и димеризация образовавшихся свободных радикалов ведет к формированию смол и осадков. В значительной степени это характерно для топлив, полученных из сланцевых дистиллятов, отличающихся высоким содержанием азота [64]. Кислотная экстракция с последующей адсорбционной очисткой, направленные на удаление азотсодержащих соединений из топлива, повышают стабильность к окислению. В табл. 6 приведены

Таблица 6. Содержание фактических смол и значения пероксидного числа после хранения при 60 °С в течение 4 недель сланцевого топлива с разным содержанием азота [52]*

Содержание азота, ppm	Содержание фактических смол, мг/100 мл	Пероксидное число, мг/кг
Нативные азотсодержащие соединения топлива		
0	0	60
8.4	1.4	64.3
25.0	5.4	86.8
125.0	1.6	42.5
5-Этил-2-метилпиридин		
50	5.0	83.0
2.5-Диметилпиррол		
50	0.4	4.2

*Содержание фактических смол до хранения во всех случаях составляло 0 мг/100 мл, пероксидное число – не выше 1.4 мг/кг.

содержание фактических смол и значения пероксидного числа топлива с разным содержанием азота после хранения в течение 4 недель при 60 °С [52]. Как видно, алкилпиридин и нативные азотсодержащие соединения топлива вызывают наиболее заметное снижение стабильности при хранении. Факт ускорения окисления и осадкообразования в реактивных топливах при добавлении пиридина и хинолина хорошо известен [51]. В то же время, индол и пиррол почти не влияют на окисление топлив. Подробно механизм окисления топлив будет рассмотрен в следующем разделе.

Термоокислительная стабильность реактивных топлив. Для окисления всех углеводородов характерны общие закономерности: реакционная способность увеличивается с длиной цепи, при наличии двойных связей, третичных атомов углерода [65]. Скорость окисления незамещенных ароматических УВ ниже, чем нафтеновых; увеличение числа колец в молекуле нафтеновых УВ снижает их устойчивость к окислению за счет большего числа реакционноспособных третичных атомов углерода. Данный вывод сделан исходя из близкой реакционной способности декалина и дициклогексана и большей реакционной способности антрацена [65]. На рис. 8 приведены кривые расходования кислорода в процессе окисления различных нафтенов и парафинов при температуре 110 °С. Видно, что наиболее реакционноспособны трициклические нафтены. Данный факт отмечается в работе [53] в отношении термоокислительной стабильности гидрированной фракции каменноугольной смолы, содержащей пергидроантрацен, пергидрофенантрен, пергидрофлуорен.

Наличие алкильной цепи в молекуле нафтеновых или ароматических УВ увеличивает реакционную способность. В связи с этим, тетралин по реакционной способности существенно превосходит нафталин. Повышенная склонность к окислению нафтоароматических УВ связана с наличием четырех сравнительно непрочных связей С–Н в α -положении к бензольному кольцу. Реакция протекает с автоускорением [66]. При температуре 50 °С константа скорости окисления тетралина в 7 раз выше, чем кумола, и лишь немного ниже, чем стирола [67].

В связи с изложенным, становятся понятными различия в термоокислительной стабильности гидрообессеренных и гидрированных фракций [54]. Поскольку тетралин легко окисляется при температуре ниже 100 °С [66], хранение на воздухе приводит к накоплению гидропероксидов. Так, гидрооблагороженная фракция каменноугольной смолы после хранения при доступе воздуха содержит 212 ppm пероксидов, а гидрированная – только 7 ppm. Очевидно, наличие первичных продуктов окисления в нафтоароматических топливах

обуславливает их низкую термоокислительную стабильность в условиях испытания. Продувка такого топлива азотом не улучшает его стабильность к окислению, в отличие от продувки нафтенового топлива [54]. Аналогично, гидрированный ЛГКК содержит больше пероксидов, чем гидрированная фракция каменноугольной смолы (пероксидное число соответственно 28.7 и 1.8 ppm) [25], вследствие наличия в ЛГКК алкилароматических УВ и алкилциклогексанов, тогда как гидрированная фракция смолы содержит в основном незамещенные УВ. Показано [68], что цимол, изопропилбензол при введении в реактивные топлива снижают их окислительную стабильность.

Реакционная способность алкилбензолов увеличивается с длиной цепи и в меньшей степени – при наличии нескольких цепей с тем же суммарным числом атомов углерода. Среди алкилнафталинов более реакционноспособны α -алкилнафталины, поскольку α -атом углерода активирован сопряжением двух колец. Аналогично алкилбензолам, реакционная способность возрастает с числом атомов углерода в боковой цепи, чем с увеличением числа заместителей. Отсутствие атома водорода у атома углерода в α -положении (*трет*-бутилнафталин) снижает склонность к окислению. Закономерности окисления производных антрацена и фенантрена аналогичны таковым для нафталина [65].

Высокая склонность тетралина к окислению может обуславливать низкую термоокислительную стабильность низкокипящих фракций 165–185 °С и 185–215 °С реактивного топлива, полученного гидрооблагороживанием высокоароматических угольных дистиллятов, в сравнении

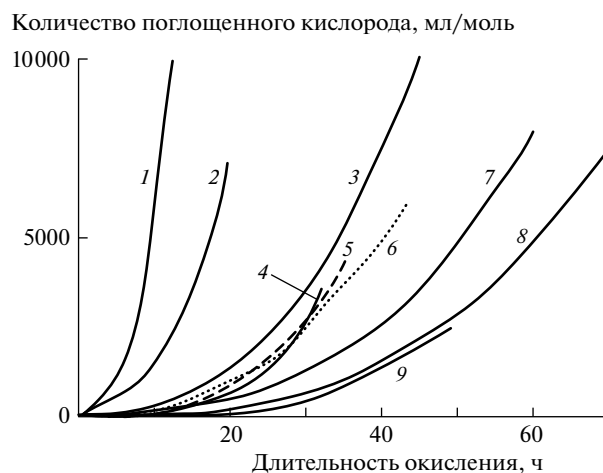


Рис. 8. Кинетика расходования кислорода при окислении нафтенов и алканов [65]: 1 – 9,10-диизобутилпергидроантрацен, 2 – пергидроантрацен, 3 – октадецилдекалин, 4 – арилциклопентан, 5 – дициклогексил, 6 – декалин, 7 – октадецилциклогексан, 8 – гексадецилциклогексан, 9 – цетан.

с высококипящими фракциями [69]. Указанные фракции отличаются высоким содержанием тетралина, тогда как высококипящие фракции содержат в основном декалина. С другой стороны, различия могут быть обусловлены неравномерным распределением по фракциям сульфидов и сульфоксидов – нативных ингибиторов окисления, т.е. их преимущественным концентрированием в высококипящих фракциях [62].

Тетралин, дифенилметан, алкилбензолы ингибируют окисление других соединений, что широко известно для совместного окисления тетралина и кумола [67]. Образующийся при быстром окислении тетралина тетралилпероксидный радикал интенсифицирует реакции обрыва цепей и предохраняет кумол от окисления. Аналогичный эффект был обнаружен для смесей 1-метилнафталин – *n*-декан, 2-метилнафталин – *n*-декан, тетралин – *n*-декан, фенилциклогексан – *n*-декан и др. [70, 71]. Эффективность ингибитора, как и активность алкилароматического соединения в реакции окисления, пропорциональна числу атомов водорода у атома углерода в α-положении к ароматическому кольцу (рис. 9). Кроме того, важна

стабильность пероксидного радикала, образующегося при окислении ингибитора. Образующийся при окислении, например, тетралина, радикал ROO• является резонансно-стабилизированным. Большая ингибирующая эффективность дифенилметана и флуорена обусловлена еще большей стабильностью образующегося радикала благодаря наличию двух π-сопряженных систем [70]. Кроме того, накопление продуктов окисления тетралина, таких как тетралол, тетралон, тормозящих реакцию окисления, также обуславливает ингибирующий эффект [42, 66, 72].

Согласно предположению авторов [42, 72], помимо участия пероксидных радикалов ингибитора в обрыве цепи, образующиеся полярные продукты окисления тетралина могут оказывать сольватирующее действие на высокомолекулярные продукты конденсации и димеризации, тем самым предотвращая их седиментацию; аналогично, введение в топливо бензилового спирта уменьшает количество твердых отложений, хотя бензиловый спирт не является ингибитором окисления:

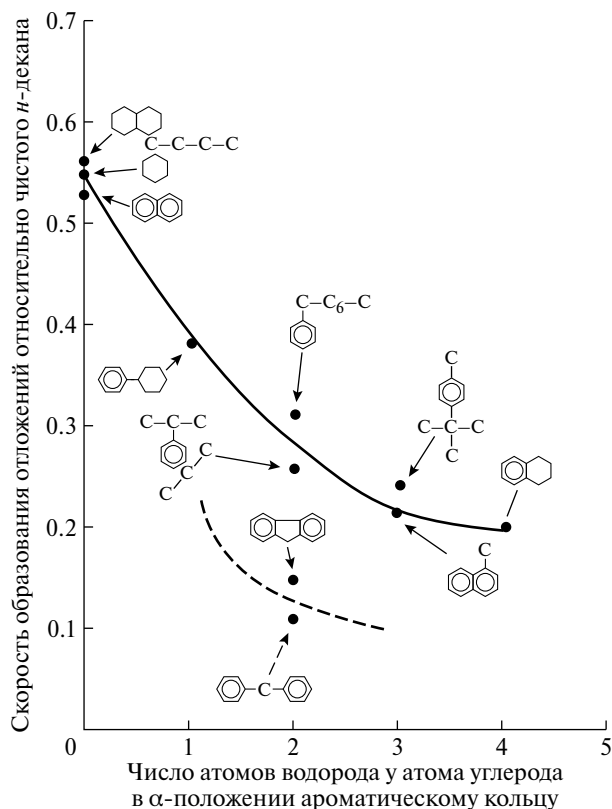
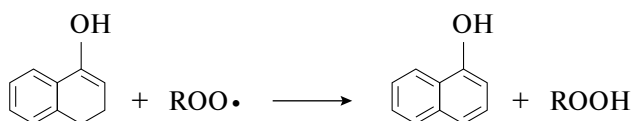
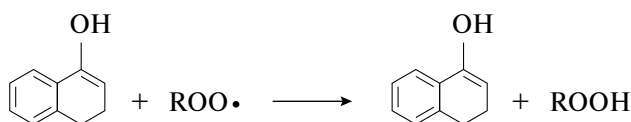
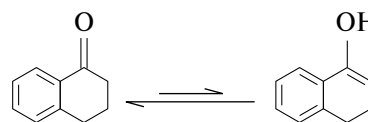
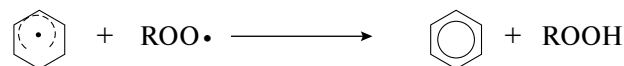
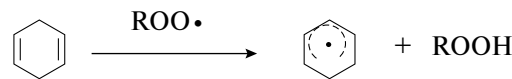


Рис. 9. Скорость образования углеродистых отложений в процессе окисления смеси 90% *n*-декана и 10% ароматического углеводорода при температуре 120 °С [70].



Аналогично, ингибитором окисления топлива может выступать дигидробензол (см. схему ниже) при его достаточной концентрации в топливе (выше 5000 ppm) [73]:



Благоприятное влияние тетралина и алкилароматических УВ на термоокислительную стабильность реактивных топлив проявляется лишь при невысоком их содержании (до 10%). Когда содержание нафтенно-ароматических УВ достигает 20–50% [24–55, 71, 74], их ингибирующий эффект

нивелируется значительным содержанием в топливе полярных продуктов окисления самих нафтно-ароматических соединений, которых становится достаточно для образования смол и твердых осадков. Повышение содержания в изопарафиновом топливе 2-метилнафталина от 0 до 20% способствует резкому повышению индукционного периода окисления, дальнейшее повышение концентрации 2-метилнафталина не ведет к изменению индукционного периода [71]. Данные, полученные при 325 °С, свидетельствуют о неудовлетворительной термической стабильности изопарафинового топлива с добавкой 25% 2-метилнафталина.

Согласно механизму формирования растворимых высокомолекулярных склонных к окислению соединений (SMORS, soluble macromolecular oxidatively reactive species), предложенному в [33, 75–77], окисление топлив начинается с окисления следов фенолов или других легко окисляющихся соединений (схема 1). Образующийся резонансно-стабилизированный радикал взаимодействует с пероксидным радикалом, образуя хинон. Хиноны вступают в реакции электрофильного замещения с гетероциклическими соединениями, такими как карбазолы (реакция 4а на схеме 1). Окисление образовавшегося соединения приводит к образованию хинона (реакция 5 на схеме 1), который снова участвует в реакции электрофильного замещения, формируя высокомолекулярные продукты. Следовательно, азотсодержащие соединения повышают склонность топлива к окислению [52]. SMORS имеют среднюю молекулярную массу до 400, их участие в реакциях конденсации ведет к формированию нерастворимых соединений со средней молекулярной массой 600–900 и затем – нерастворимых отложений [78].

Изложенный механизм подтверждается наличием в ИК-спектре окисленного топлива полос, соответствующих карбонильной группе, а также увеличением ароматичности (¹Н ЯМР) в ряду: исходное топливо < окисленное топливо < SMORS < осадок, что свидетельствует о формировании конденсированных ароматических соединений (3 на схеме 1). Добавление 2,4-диметилпиррола в топливо снижает его устойчивость к окислению. Введение в топливо прекурсоров высокомолекулярных продуктов – 1,4-бензохинона и 2-метилиндола – ведет к значительному осадкообразованию в процессе окисления при температуре 90 °С вследствие образования хинон-индольных олигомеров и их дальнейшего участия в процессе окисления. В пользу предложенного механизма говорит и наличие корреляции между содержанием в топливе фенолов, индолов и карбазолов и количеством отложений [75].

Эта схема подтверждается и данными исследования методом ГХ–МС окисленного топлива JP-900. В нем содержатся главным образом

декалоны и декалолы с ОН– и =О– группой в α- или β-положении [53]. В осадке, согласно данным ВЭЖХ, присутствуют моно- и дикарбоновые кислоты, гидроксиароматические соединения, производные пиррола с 2–5 кольцами в молекуле и конденсированные гидроксиароматические соединения [63]. В окисленном топливе JP-8 преимущественно содержатся алифатические спирты (до 80% всех кислородсодержащих продуктов окисления) и кетоны (до 50%), причем группы –ОН и =О находятся у второго, третьего или четвертого атомов углерода, а также дикарбоновые кислоты [53, 81].

По результатам изучения термоокислительной стабильности гидрированных ЛГКК и фракции каменноугольной смолы по отдельности и в смеси 1 : 1 об. выявлено, что стабильность смеси в 4 раза ниже стабильности гидрированного ЛГКК и примерно в 3 раза ниже стабильности гидрированной смолы. Иными словами, при компаундировании этих гидрированных продуктов наблюдается отрицательный синергизм: тем, каждый из компонентов содержит соединения определенного класса, которые сами по себе не могут образовать отложения, но могут взаимодействовать с соединениями другого класса [25].

Адсорбционная очистка топлива оксидом алюминия позволяет удалить пероксиды и азотсодержащие соединения, что, безусловно, повышает термоокислительную стабильность [25]. Аналогично, удаление растворенного кислорода из топлива уменьшает концентрацию продуктов окисления фенола (реакция 1, рис. 12 не протекает, в топливе присутствуют только хиноны, образовавшиеся при хранении), что также повышает стабильность [78].

При контакте топлива со стальными поверхностями [33] определяющее значение имеет присутствие арилтиолов, которые взаимодействуют с поверхностью с образованием сульфида металла (схема 2). Продукт его реакции с хиноном далее взаимодействует с хинон-индольными олигомерами с образованием высокомолекулярных отложений на поверхности. Несмотря на то, что по некоторым данным [79] окисляющиеся соединения серы (меркаптаны, дисульфиды и сульфиды) способны ингибировать окисление топлив, сообщается [80] об увеличении скорости образования отложений при наличии в топливе арилсульфидов (бензилфенилсульфида, метилфенилсульфида и *n*-пропилфенилсульфида) в концентрации 1000 ppm в расчете на серу как в присутствии, так и в отсутствие растворенного кислорода. Приведенный на схемах 1 и 2 механизм является общим, и по аналогии с индолом в реакции могут вступать карбазолы, пирролы, тиофенолы, тиофены, амины, тиолы.

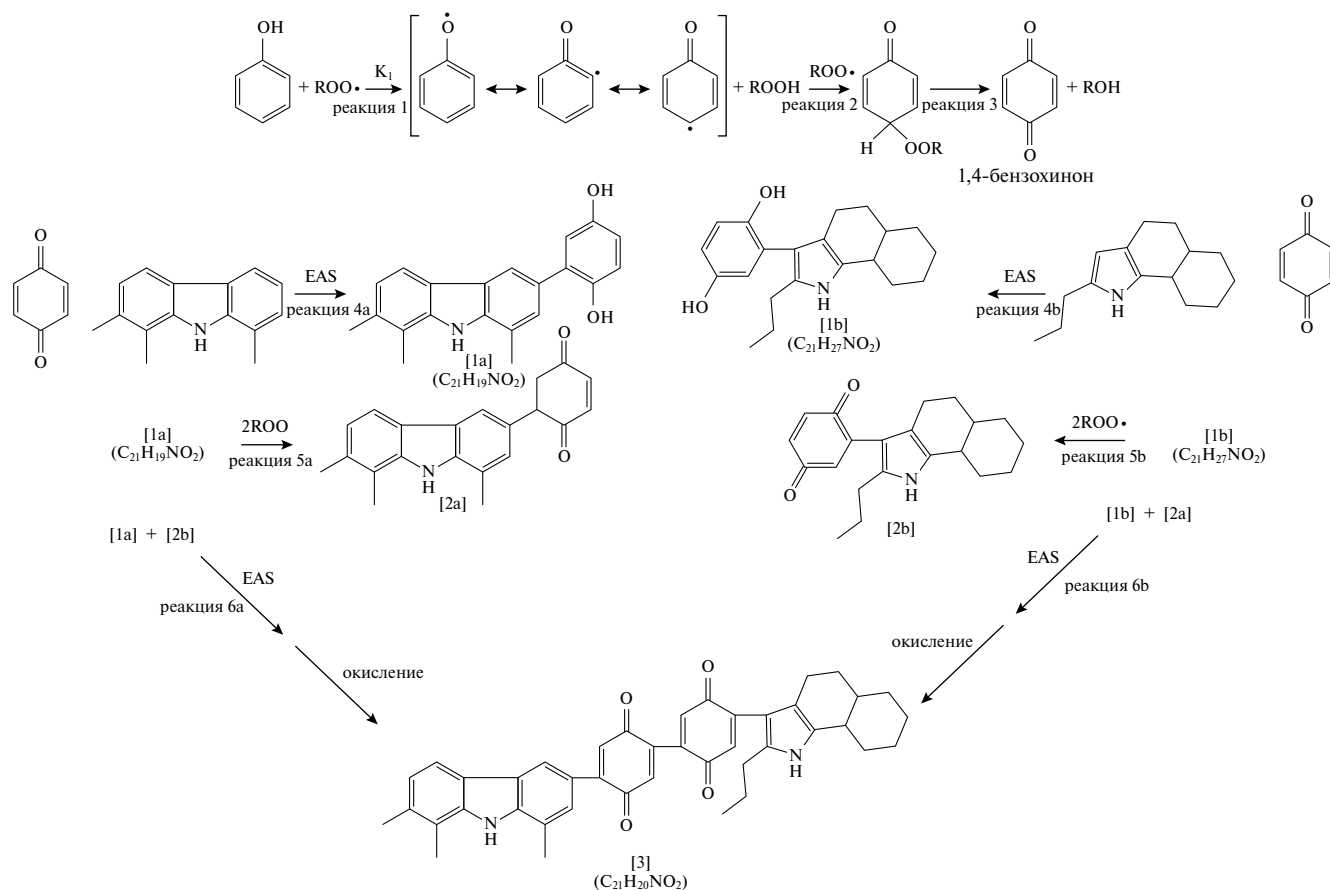


Схема 1. Образование высокомолекулярных продуктов окисления топлива при наличии азотсодержащих соединений [75].

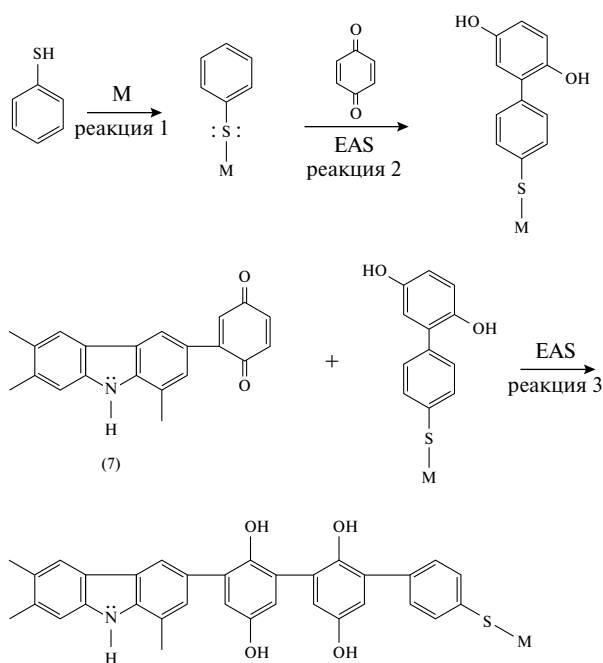


Схема 2. Образование высокомолекулярных продуктов окисления топлива на стальной поверхности при наличии азотсодержащих соединений [33].

Как показывают результаты обширных исследований [16, 22, 33], топливо JP-900 характеризуется отличной термоокислительной стабильностью в сравнении с образцами JP-8. Авторы [16, 22] высокую термоокислительную стабильность топлива JP-900 связывают главным образом с отсутствием в его составе гетероатомных соединений, которые являются SMORS [75]. Однако сравнение количества отложений, образуемых фракциями каменноугольной смолы и ЛГКК в обогреваемой стальной трубке в режиме автоокисления [54] показало, что гидрированные фракции существенно более стабильны, чем гидрооблагороженные, несмотря на одинаковое содержание гетероатомных соединений.

На рис. 10 приведено сравнение количества отложений в трубке для топлив JP-900, JP-8 и JP-8+100 (топливо JP-8 с пакетом антиокислительных и моюще-диспергирующих присадок). При испытании топлива JP-900 количество отложений в трубке на порядок меньше, чем при испытании JP-8. По термоокислительной стабильности топливо JP-900 превосходит топливо JP-8 с присадкой и аналогично топливу JP-7, применяемому на технике, рассчитанной на длительный сверхзвуковой полет [5].

Аналогичные результаты были получены при испытании топлив в системе, моделирующей топливную систему самолета (Advanced Aircraft Fuel System Simulator, AAFSS) [22]. Топливо JP-900 практически не образует отложений, чего нельзя сказать в отношении JP-8. Предварительная продувка топлива JP-8 азотом с целью удаления растворенного кислорода приводит к уменьшению количества отложений до значения, наблюдаемого для JP-900, что вполне ожидаемо [54].

Введение в топливо JP-8 нативных ингибиторов окисления, содержащихся в топливе JP-900, — тетралона либо тетралола — повышает как термоокислительную, так и термическую стабильность, характеризуемую количеством отложений в трубке (рис. 11).

Образование полярных высокомолекулярных продуктов окисления ведет к увеличению вязкости топлива в результате формирования сетки зацеплений. Так, при температуре $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ вязкость окисленного топлива JP-900 в 2 раза превышает вязкость исходного образца. Образование спиртов и фенолов ведет к более заметному увеличению вязкости, чем кислот и кетонов [53]. В то же время, окисление не влияет на температуру застывания. Сообщается [77] об уменьшении высоты не коптящего пламени топлива вследствие наличия SMORS и повышения склонности к образованию эмульсий (эмульсионности) [81] из-за наличия полярных продуктов окисления, выполняющих роль поверхностно-активных веществ.

Термическая стабильность реактивных топлив. Высокие температуры топлива (выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) могут иметь место в топливо-масляном теплообменнике. На номинальном режиме работы двигателя расход топлива через теплообменник велик, и температура топлива не достигает таких значений. Однако на малом газе при невысоком расходе топлива его температура повышается [75], и начинают превалировать термические, а не окислительные превращения топлива.

Различия в термической стабильности топлив обусловлены их углеводородным составом. Наиболее термически стабильны ароматические УВ без алкильных заместителей, а также нафтены. Нафтено-ароматические УВ выступают в роли доноров водорода. Наименее стабильны

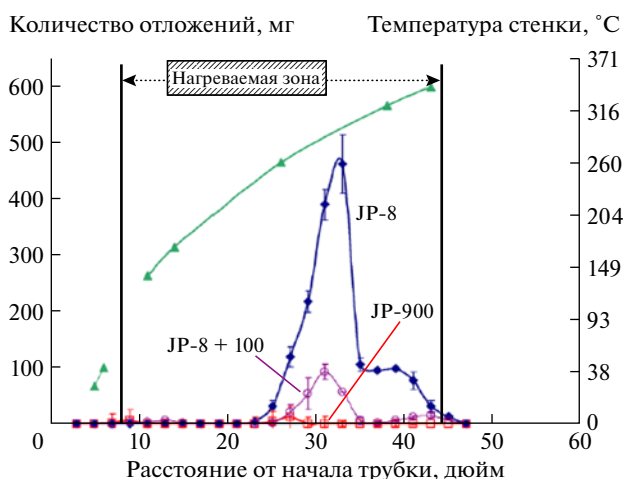


Рис. 10. Профиль отложений в обогреваемой трубке при прокачивании топлив JP-8, JP-8+100 и JP-900 [16, 22, 33].

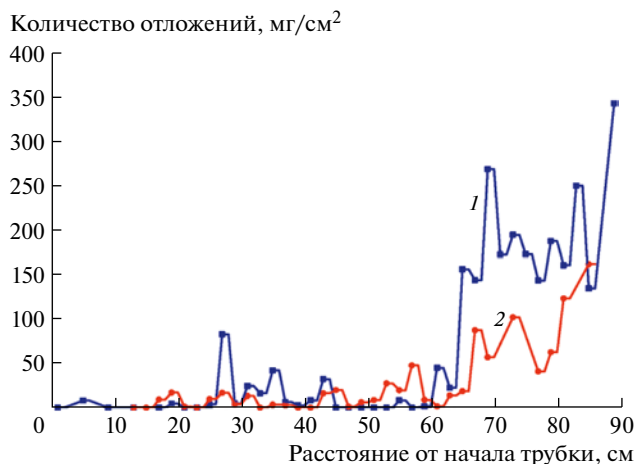


Рис. 11. Термоокислительная и термическая стабильность топлива JP-8 в чистом виде (1) и с добавкой 1 об.% тетралола (2) [42].

арилароматические УВ и алканы [54, 56, 82–84]. На рис. 12 приведены зависимости давления в автоклаве от длительности пиролиза при 450 °С этилциклогексана, *n*-декана и тетралина [84]. При пиролизе тетралина давление возрастает вначале эксперимента из-за нагревания автоклава, а затем сохраняется, что свидетельствует об отсутствии газообразования и термической деструкции. *n*-Декан характеризуется максимальной реакционной способностью, как и другие алканы, что и определяет неудовлетворительную термическую стабильность топлив Фишера–Тропша и невозможность их применения в чистом виде в качестве термостабильных реактивных топлив и их использование в виде компонентов эндотермических топлив [85].

С увеличением времени термообработки топлива снижается содержание циклогексанов, декалинов, алканов, возрастает содержание ароматических УВ, в том числе бифенилов за счет рекомбинации фенильных радикалов, возрастает концентрация нафталинов в результате дегидрирования декалинов и тетралинов [23, 29, 57, 86] (табл. 7). Об увеличении концентрации ароматических УВ свидетельствуют и ¹H ЯМР-спектры исходного и термообработанного топлива (рис. 13) [23, 86].

Образующиеся при окислении топлива пероксиды и гидропероксиды оказывают влияние на термическую стабильность топлива при температуре 300–500 °С. Удаление пероксидов адсорбцией на оксиде алюминия повышает в 9 раз термическую стабильность нафтенно-ароматического топлива при температуре 470 °С, выраженную количеством отложений [87]. Таким образом,

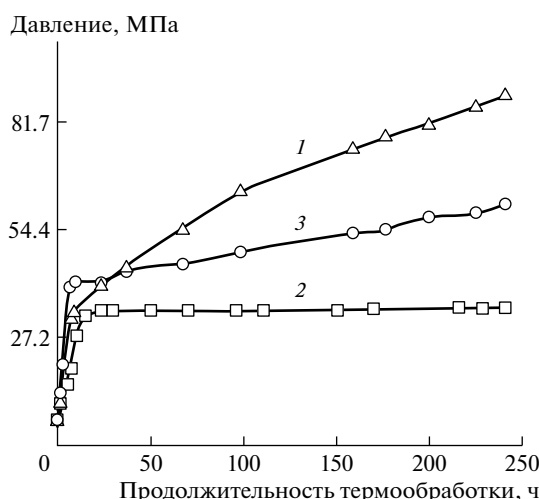


Рис. 12. Зависимость давления в автоклаве от продолжительности пиролиза: 1 – *n*-декана; 2 – тетралина; 3 – этилциклогексана [84].

несмотря на разный механизм образования отложений при температуре до 300 °С и выше 300 °С, окисление топлива при хранении и в топливной системе влияет на его поведение при высокой температуре. При испытании топлив, содержащих растворенный кислород, в окислительной температурной области происходит окисление алканов, а в области термических превращений – деструкция алканов и малоустойчивых продуктов их окисления. В то же время, продукты окисления декалина и тетралина более устойчивы в высокотемпературной области (при 450 °С), чем продукты окисления алканов [88].

Таблица 7. Изменение углеводородного состава топлив JP-8 и гидрированной керосиновой фракции ЛГКК при термообработке длительностью 45 мин при температуре 480 °С [57]

Группа углеводородов	Гидрированная фракция ЛГКК		JP-8	
	до термообработки	после термообработки	до термообработки	после термообработки
Алканы	18.8	6.7	54.1	13.0
Нафтены	78.8	52.0	16.6	11.1
Алкены	2.0	0.4	3.5	1.0
Нафтенно-ароматические	<0.1	7.5	0.3	5.5
Алкилбензолы	0.4	9.7	19.0	33.6
Бифенилы	<0.1	5.8	0.4	2.4
Нафталины	<0.1	6.7	6.2	14.7
Фенантрены	<0.1	0.4	<0.1	0.3
Пирены и более конденсированные	<0.1	<0.1	<0.1	0.4

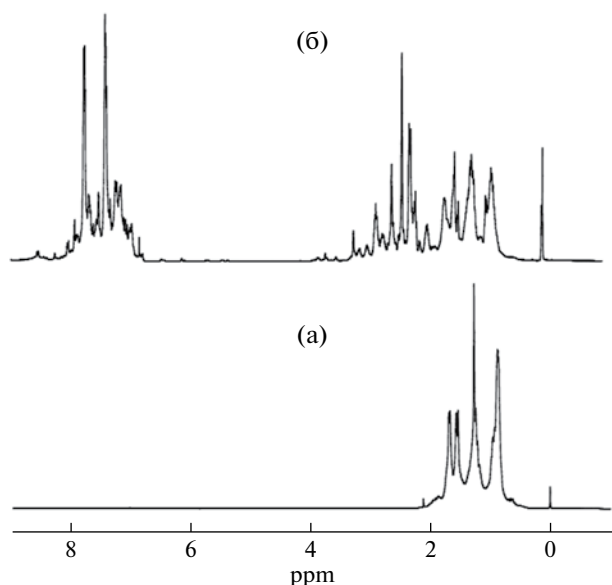


Рис. 13. ^1H ЯМР-спектры гидрированной смеси керосиновых фракций ЛГКК и каменноугольной смолы до (а) и после (б) термообработки длительностью 4 ч при температуре 480 °С [23].

Следует обратить особое внимание на различия термической стабильности основных компонентов нафтенных топлив – *цис*- и *транс*-декалинов [82, 85, 89]. Пиролиз смеси декалинов приводит к уменьшению содержания *цис*-изомера при небольшом увеличении содержания *транс*-декалина (рис. 14). В условиях пиролиза *цис*-декалин частично изомеризуется в *транс*-изомер, частично претерпевает раскрытие кольца и крекинг алкильных цепей, о чем свидетельствуют данные о выходе газа при пиролизе декалинов: 5.4 мас.% за 4 ч при 450 °С для *цис*-декалина и 0.8 мас.% для *транс*-декалина в тех же условиях [85].

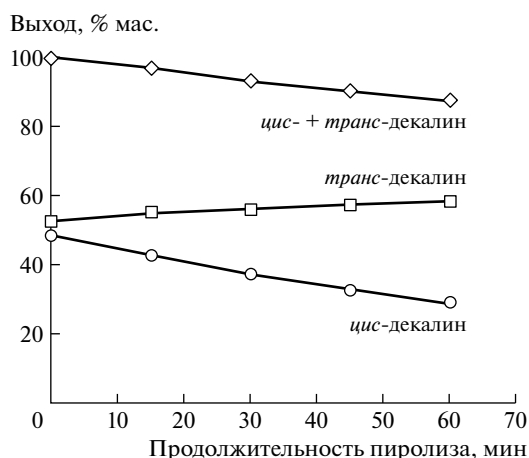


Рис. 14. Перераспределение стереоизомеров декалина при пиролизе (450 °С) [82, 89].

Различия термической стабильности стереоизомеров декалина связаны с тем, что *транс*-декалин – конформационно жесткий, *цис*-изомер – конформационно гибкий. Дополнительные различия в стабильности возникают вследствие наличия гош-взаимодействий *цис*-декалина. Таким образом, селективное гидрирование нафталиновых фракций в продукт с преимущественным содержанием *транс*-декалина позволяет получать топлива с высокой термической стабильностью [90].

В сверхкритических условиях, которые могут иметь место при очень высокой скорости полета и высоком давлении в топливной системе (до 10 МПа), состав продуктов термической деструкции УВ отличается от характерного для докритических условий [91, 92]. Так, алканы образуют значительное количество высокомолекулярных продуктов, не наблюдаемых в докритических условиях. При пиролизе бутилбензола и бутилциклогексана образуется значительное количество дифенилалканов. Декалин и тетралин превращаются главным образом в продукты изомеризации (спиро[4,5]декан, 1-метилпергидроиндан, 1-метилиндан), тогда как при пиролизе в докритических условиях преобладают продукты крекинга и дегидрирования. Константы скорости пиролиза при 450 °С тетрадекана, бутилбензола, бутилциклогексана, декалина и тетралина составляют соответственно 1.67, 1.72, 0.313, 0.132 и 0.037 ч⁻¹ [91].

Статистический анализ 27 образцов реактивных топлив [23] показал, что количество твердых отложений, образующихся при температуре 480 °С, линейно увеличивается с содержанием алканов, имеет тенденцию к уменьшению с увеличением содержания тетралинов и декалинов и неявную тенденцию к уменьшению с увеличением содержания циклогексанов при отсутствии какой-либо зависимости от содержания ароматических УВ. Последние два факта обусловлены тем, что стабильность УВ указанных классов существенно зависит от наличия алкильных заместителей в их молекулах. С увеличением длины цепи заместителя термическая стабильность уменьшается, соединения с несколькими алкильными заместителями более стабильны, чем с одним заместителем с таким же суммарным числом атомов углерода [84].

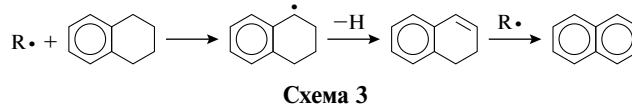
Наличие в гидрированной керосиновой фракции ЛГКК алкилдекалинов обуславливает ее меньшую термическую стабильность в сравнении с гидрированной фракцией каменноугольной смолы, почти не содержащей алкилзамещенных нафтонов и ароматических УВ [23, 29]. Алкилдекалины претерпевают деалкилирование с последующей конденсацией и образованием три- и тетрациклических УВ [86]. Помимо этого, ЛГКК содержит некоторое количество алканов, что также обуславливает меньшую термическую стабильность гидрированного продукта.

Стабильность некаркасных нафтенов снижается с увеличением числа циклических фрагментов. Так, термическая стабильность топлива уменьшается с увеличением общего содержания некаркасных трициклических УВ [54, 55]. По-видимому, это обусловлено высокой молекулярной массой образующихся радикалов, которые при рекомбинации образуют соединения, содержащие 6 колец – непосредственные прекурсоры кокса.

Из сравнительного анализа термической стабильности УВ разных классов очевидно, что топливо JP-900 превосходит JP-8 по стабильности в высокотемпературной области. При термообработке в автоклаве топлив JP-8 и JP-900 при температуре 450 °С в течение 4 ч выход твердого остатка составляет соответственно 3.3 и 0.2%, газа – 28.3 и 13.9%, а максимальный выход твердого остатка и газа характерен для парафинового топлива Фишера–Тропша (соответственно 3.5 и 34%) [58, 74, 82]. Сообщается [83], что топливо JP-900 более термостабильно, чем специальные термостабильные топлива JP-TS и JP-7. На рис. 15 приведены зависимости выхода газа и жидкой фазы от продолжительности термообработки топлив JP-8 нефтяного и JP-8С, полученного из угольного дистиллята [84].

Отличная термическая стабильность топлив, полученных гидрооблагораживанием высокоароматического сырья, частично обусловлена наличием в них нафтено-ароматических УВ, которые являются донорами водорода [82, 83, 85, 93, 94]. Меньшая энергия диссоциации С–Н-связей у атома углерода в α-положении к ароматическому кольцу, в сравнении с другими С–Н-связями, наряду с возможностью стабилизации образующегося при пиролизе

радикала, предопределяет возможность ингибирования термодеструкции УВ [82, 83, 85, 95]:



Далеко не все нафтено-ароматические соединения проявляют донорно-водородные свойства. Например, неэффективны с точки зрения ингибирования термических превращений УВ 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрофенантрен, 5,6,7,8-тетрагидроизохинолин [93]. Возможность участия соединения в переносе водорода определяется не только наличием в молекуле слабых С–Н- (N–H)-связей, но и образованием резонансно-стабилизированного радикала. Если образующийся радикал резонансно не стабилизирован, он участвует в целом ряде превращений, и соединение быстро расходуется, что характерно, в частности, для тетрагидроизохинолина.

Помимо тетралина, схожие донорно-водородные свойства проявляют 1,2,3,4-тетрагидрохинолин, дигидрофенантрен, 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтол и др. (рис. 16). Тетрагидрохинолин является более эффективным донором водорода, чем тетралин: перенос водорода от тетрагидрохинолина начинается с деструкции связи С–N – менее прочной, чем связь С–Н [93] (схема 4). В то же время, как показано в [95], введение в топливо JP-8 тетрагидрохинолина в концентрации 1–2.5% приводит к ухудшению термоокислительной стабильности в интервале температур 180–300 °С. Так, количество отложений в трубке увеличивается почти в 9 раз при одновременном уменьшении количества отложений в высокотемпературной области (500–550 °С) в ~1.5 раза. Аналогично, добавление к додекану доноров водорода – тетралина и смеси тетралина и тетралона – снижает количество отложений только в высокотемпературной области, количество отложений при температуре до 450 °С остается почти неизменным (рис. 17). Общее количество отложений в трубке и выход газа уменьшаются. Так, для чистого додекана выход газа и твердых отложений составляют соответственно 5.32% и 174 ppm, а для его смеси с 1% тетралина/тетралона 1:1 – соответственно 2.31% и 123 ppm [96].

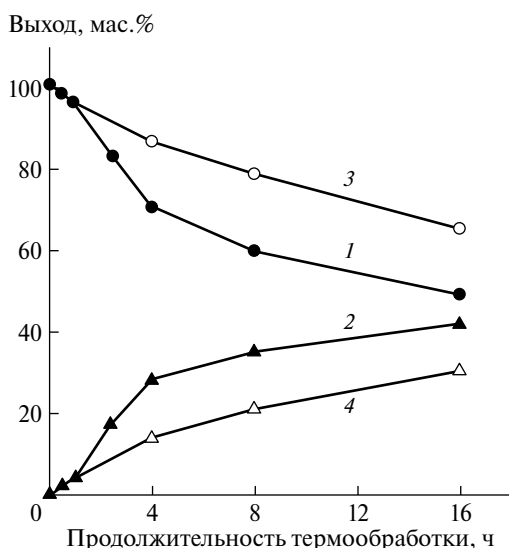
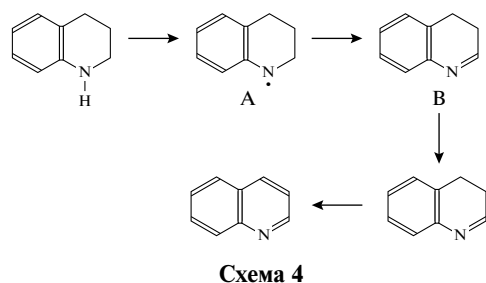


Рис. 15. Зависимость от продолжительности термообработки топлив JP-8 и JP-8С выхода жидкой фазы (1 – JP-8, 3 – JP-8С) и газа (2 – JP-8, 4 – JP-8С) [84].



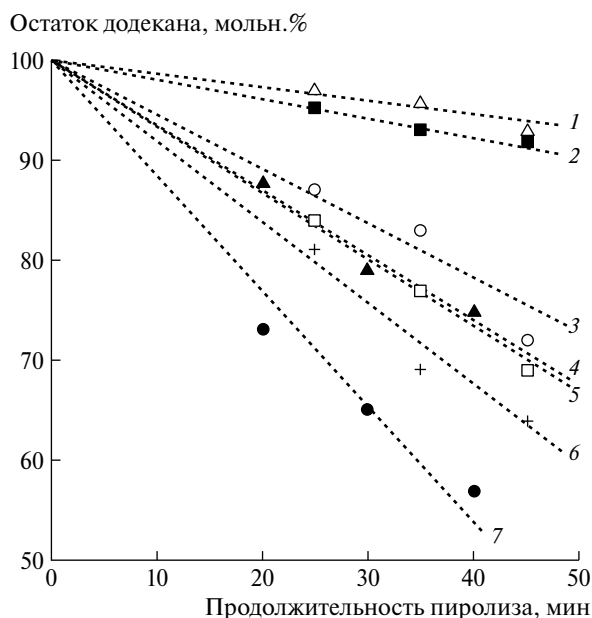


Рис. 16. Влияние добавок доноров водорода в количестве 10 мас. % на конверсию додекана при температуре 450 °С: 1 – тетрагидрохинолин; 2 – ди-гидрофенантрен; 3 – тетрагидро-1-нафтол; 4 – тетралин; 5 – бензиловый спирт; 6 – фталан; 7 – без добавок [93].

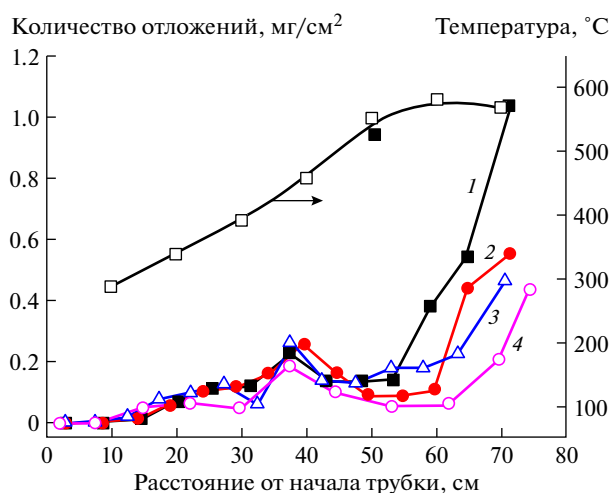


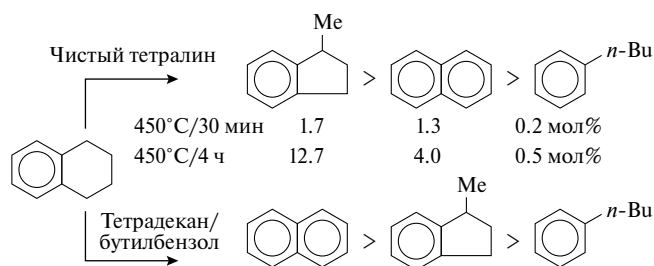
Рис. 17. Влияние доноров водорода на распределение отложений в трубке при термообработке додекана: 1 – чистый додекан; 2 – 1% бензинового спирта; 3 – 1% тетралина; 4 – 0.5% тетралина + 0.5% тетралона [96].

Кроме того, при высокой температуре (772 °С) добавление смеси тетралина и тетралона – наиболее эффективного донора водорода по результатам испытаний [96], заметно изменяет состав продуктов деструкции топлива [97]. Содержание ароматических структур в продукте, образующемся

в присутствии добавки, меньше на 32%; на 62% уменьшается количество «мостиковых» атомов углерода, образующих связи между ароматическими кольцами.

Участие тетралина в переносе водорода при пиролизе реактивных топлив подтверждается и следующим наблюдением [82, 83]. Чистый тетралин крайне стабилен в условиях пиролиза, при температуре 450 °С за 4 ч образуется лишь 4% нафталина и 12.7% 1-метилендана (рис. 18). При добавлении к тетралину УВ, не отличающегося термической стабильностью, например тетрадекана или бутилбензола, состав продуктов превращения тетралина принципиально меняется: в значительной степени протекает реакция дегидрирования с образованием нафталина. С увеличением концентрации в смеси тетралина с 10 до 25% немного возрастает доля продукта изомеризации. Другими словами, при недостатке тетралина алкильные радикалы отщепляют атомы водорода у α -атома углерода, данная реакция является основной, а избыток тетралина относительно алкильных радикалов создает условия для протекания реакции изомеризации тетралина.

На рис. 19 приведена зависимость количества твердых отложений при термообработке топлива JP-8 с добавками тетралина [82]. Наибольшая эффективность донорно-водородной добавки проявляется в концентрации до 10%. Здесь важно подчеркнуть, что при большем содержании тетралина начинает интенсивно протекать окисление



10% тетралина + тетрадекан

30 мин 5.9 4.5 мол%

4 ч 90.9 5.7 мол%

10% тетралина + бутилбензол

30 мин 27.1 3.6 мол%

4 ч 97.0 2.3 мол%

25% тетралина + тетрадекан

4 ч 64.1 12.6 мол%

25% тетралина + бутилбензол

4 ч 92.3 5.6 мол%

Рис. 18. Распределение продуктов пиролиза тетралина в чистом виде и в смеси с углеводородами [82, 83].



Рис. 19. Количество твердых отложений при пиролизе топлива JP-8 с добавками тетралина (450 °С, 4 ч) [82].

топлива ввиду низкой окислительной стабильности тетралина [67].

Анализ твердых отложений, образующихся при термодеструкции топлива JP-8 и гидрированной керосиновой фракции ЛГКК методом твердотельной ¹³С ЯМР-спектроскопии (табл. 8) показал, что осадки имеют одинаковую очень высокую ароматичность, алифатические атомы углерода представлены только мостиками, связывающими ароматические кольца [86]. Содержание гетероатомов не превышает 0.5%.

Введение добавок доноров водорода приводит к изменению морфологии углеродных отложений [96–98]. Пиролиз топлива JP-8 с добавкой 2% смеси тетралина и тетралона ведет к образованию филаментного углерода, тогда как при пиролизе топлива без добавки образуются аморфный углерод и короткие углеродные нити большого диаметра (рис. 20) [97]. Филаментный углерод является продуктом каталитических реакций металлов (Ni и Fe) с продуктами деструкции топлива. Аморфный углерод или нити большого диаметра формируются при наслоении ПЦА на

поверхность, что приводит к обрыву реакций роста нитей. Подавление образования ПЦА введением донорно-водородной добавки создает условия для роста углеродных нитей. Таким образом, пассивация металлической поверхности и введение доноров водорода могут обеспечить заметное ингибирование отложений. Морфология отложений также зависит от состава исходного топлива, например от соотношения гидрированной фракции ЛГКК и каменноугольной смолы [99].

Завершая анализ донорно-водородных свойств некоторых компонентов реактивных топлив, следует отметить перспективность использования нафтно-ароматических дистиллятов, полученных частичным гидрированием каменноугольной смолы, смолы пиролиза, в качестве добавок, повышающих как термическую, так и термоокислительную стабильность нефтяных реактивных топлив [42, 72, 93, 94, 100]. Однако возможность стабилизации топлив ограничена температурой их применения до 400–450 °С. Так, период превращения половины додекана в сырьевой смеси, содержащей 10% тетрагидрохинолина, при 450 °С составляет 5 ч, при 500 °С – 12 мин, при 550 °С – 45 с [94].

Также важно подчеркнуть, что имеющиеся данные о влиянии нафтно-ароматических и ароматических УВ на термоокислительную и термическую стабильность реактивных топлив носят противоречивый характер. В одних работах [93, 94] сообщается об уменьшении конверсии алканов при введении тетралина или тетрагидрохинолина, в других [95] – наоборот, отмечается увеличение конверсии алканов при одновременном уменьшении количества отложений и содержания в продуктах термолитиза ароматических УВ. Участие соединения в ингибировании термической деструкции может сопровождаться усилением окисления топлива при введении этого соединения, что показано на примере тетрагидрохинолина [95]. Ингибирование окисления топлива при 140 °С введением метилнафталинов ведет в пиролитическом режиме (325 °С) к серьезному возрастанию количества отложений в трубке [71].

Таблица 8. Результаты твердотельной ¹³С ЯМР-спектроскопии твердых продуктов пиролиза топлива JP-8 и гидрированной керосиновой фракции ЛГКК [86]

Показатель	Гидрированная фракция ЛГКК	JP-8
Доля ароматических атомов углерода	0.97	0.98
Доля непротонированных ароматических атомов углерода	0.55	0.51
Доля четвертичных атомов углерода	0.51	0.49
Среднее число колец в сопряженных ароматических фрагментах	7	6
Отношение Н/С	0.54	0.56

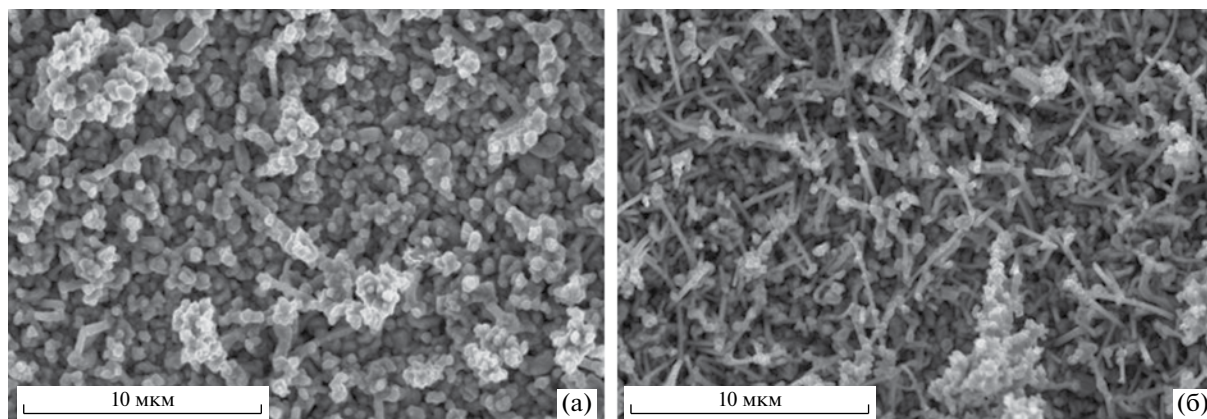


Рис. 20. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, углеродных отложений на поверхности стали Inconel 718 после термообработки топлива JP-8 в течение 24 ч при максимальной температуре 500 °С: а – топливо без добавки; б – топливо с добавкой 2% смеси тетралина и тетралона [97].

Проведенный анализ зависимостей состав–свойство для реактивных топлив, полученных из высокоароматического сырья, свидетельствует, что наиболее желательными компонентами являются нафтеноароматические УВ (до 10%), бициклические нафтены (с точки зрения термической и термоокислительной стабильности, плотности, объемной теплоты сгорания, низкотемпературных свойств), изоалканы (с точки зрения полноты сгорания, минимизации сажеобразования) [101]. В работе [23] по результатам анализа большой выборки реактивных топлив предложена треугольная диаграмма для оптимизации состава топлив.

Очевидно, топливо JP-900 не является единственным представителем нафтеновых топлив. Хотя сравнение разных топлив ввиду их разного фракционного и углеводородного состава не совсем корректно, можно отметить не очень высокую массовую теплоту сгорания топлива JP-900, что обусловлено невысоким содержанием в нем парафинов. Варьированием состава сырья и глубины гидрирования возможно получить ряд топлив, различающихся фракционным составом, плотностью, термоокислительной стабильностью и теплотой сгорания, отвечающих требованиям той или иной задачи.

Помимо рассмотренных в настоящем разделе топлив широкого фракционного состава, могут представлять интерес узкие гидрированные фракции различных высокоароматических отходов. В частности, декагидроаценафтен имеет плотность 955 кг/м³, температуру застывания ниже –60 °С, объемную теплоту сгорания 40 414 кДж/л [102]. Также следует упомянуть, что из высокоароматических олефинсодержащих отходов пиролиза и коксования могут быть получены высокоэнергетические топлива, представляющие собой олигомеры и соолигомеры циклопентадиена и его алкилпроизводных, индена [1, 6, 103–107].

Особенности состава и эксплуатационных свойств дизельных топлив, получаемых гидрированием высокоароматических отходов. Требования к дизельным топливам (ДТ) существенно отличаются от требований к авиационным керосинам. Основное отличие состоит в стабильности к окислению – эта характеристика обратно пропорциональна цетановому числу (ЦЧ) дизельной фракции. Поэтому высокая термоокислительная стабильность нафтеновых топлив выражается в неудовлетворительной воспламеняемости при сжигании топливо-воздушной смеси. По этой причине создание единого топлива для военной техники (для газотурбинных двигателей и дизелей) на основе JP-900 невозможно без применения цетаноповышающих компонентов и присадок [108].

В табл. 9 приведены данные о ЦЧ, вязкости и плотности некоторых модельных УВ ДТ [109–111]. Как видно, нафтены (циклогексаны и декалины с короткими алкильными заместителями или без них), а также нафтено-ароматические УВ характеризуются низкими значениями ЦЧ, что определяет в целом невысокое ЦЧ получаемого ДТ. Это, в свою очередь, выражается в осложнении пуска и прогрева дизеля при низких температурах окружающей среды [112]. Цетановое число ДТ уменьшается с увеличением содержания ароматических УВ для нафтено-ароматических топлив с 41 для 4%-ного их содержания до 27 для 42%-ного и возрастает с содержанием парафино-нафтеновых УВ и водорода в топливе [113]. Для ароматических УВ содержание водорода в молекуле и цетановое число возрастают с долей алифатических атомов углерода в алкильных заместителях (см. рис. 21, 22) [110, 113]. Увеличение доли *цис*-декалина в смеси стереоизомеров способствует повышению ЦЧ [111], что обусловлено меньшей устойчивостью *цис*-изомера к окислению.

Таблица 9. Цетановое число, вязкость и плотность некоторых модельных углеводородов ДТ [109–111]

Углеводород	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Кинематическая вязкость при 30 °С, мм ² /с	Цетановое число
<i>n</i> -Тетрадекан	762.0	2.484	97
Этилциклогексан	786.4	0.947	34
<i>n</i> -Гексилбензол	856.2	1.636	32
<i>n</i> -Гексилциклогексан	807.3	2.230	65
<i>n</i> -Додецилциклогексан	822.3	7.077	85
1-Метилнафталин	1020	2.603	0
Тетралин	967.1	1.899	21
Фенилциклогексан	941.1	2.399	4
<i>транс</i> -Декалин	870.2	2.044	32
<i>цис</i> -Декалин			42
Бициклогексил	887.2	3.596	50

Из рис. 21 и 22 видно, что осуществление исчерпывающего гидрирования высокоароматического сырья не устранил проблему неудовлетворительного ЦЧ получаемого ДТ, так как незамещенные декалины не отличаются высоким цетановым числом. Одним из вариантов решения этой задачи может быть алкилирование ароматических УВ сырья с последующим гидрированием алкилата [114], либо гидродециклизация декалинов, тетралина, пергидроиндана или трициклических нафтен [115–119].

При переработке высокоароматического сырья, в зависимости от его фракционного состава,

жесткости технологического режима выход дизельного дистиллята 180–360 °С или 200–320 °С находится в пределах 46–76% на сырье (без выделения керосиновой фракции, при ее отборе – меньше) [120–123]. Дизельная фракция имеет плотность в пределах 820–900 кг/м³, содержит менее 350 ppm серы, имеет отличные низкотемпературные свойства, но невысокое ЦЧ в пределах 38–48 ед. В табл. 10 на основании данных [124–128] приведены основные характеристики ДТ, полученных из дистиллята ожигения угля и смолы полукоксования угля.

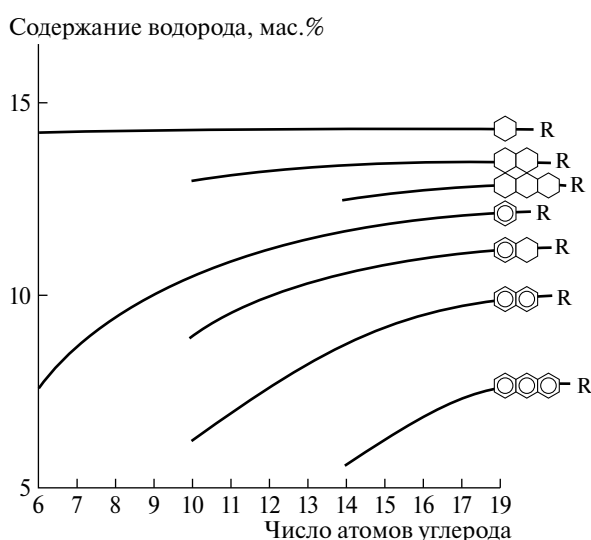


Рис. 21. Зависимость содержания водорода в молекулах нафтеновых и ароматических углеводородов от числа атомов углерода [110].

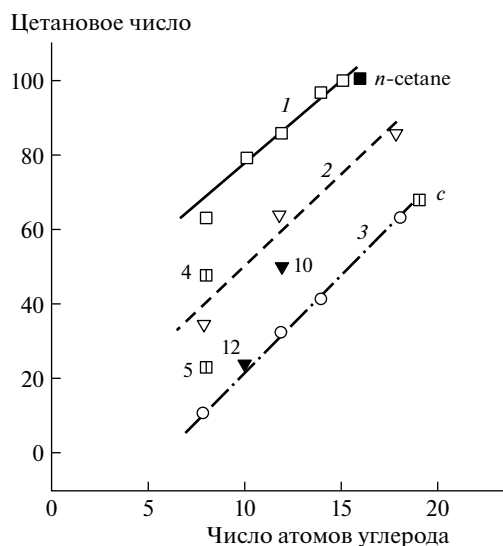


Рис. 22. Зависимость цетанового числа углеводородов от числа атомов углерода в молекуле: 1 – алканы; 2 – нафтены; 3 – ароматические [113].

Таблица 10. Основные характеристики дизельных топлив, полученных из дистиллята ожижения угля и смолы полукоксования угля [124–128]

Показатели	ДТ из продукта ожижения угля	ДТ из смолы полукоксования угля
Плотность при 20 °С, кг/м ³	814–900	845
Содержание серы, ppm	2–25	6
Цетановое число	38–48	46
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2.02–3.00	4.80
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	45 500	н/д
Коксуемость, мас. %	0.17	<0.01
Температура застывания, °С	–53	–8
Предельная температура фильтруемости, °С	–31	н/д

Основные отличия от нефтяного ДТ, заключающиеся в лучших низкотемпературных свойствах, большей плотности и меньшем ЦЧ, являются следствием уникального состава топлив, представленного в основном нафтеновыми УВ, содержание которых, в зависимости от глубины гидрирования, варьирует в пределах 67–88%, содержание алканов не превышает 9%. Основные УВ ДТ, полученного из высокоароматических дистиллятов, – алкилтетралины (6-метилтетралин, 2,6-диметилтетралин), тетрагидроантрацен, пергидроантрацен, декалины и их алкилпроизводные (2-метилдекалин, 2,6-диметилдекалин, 2-этилдекалин), бициклогексил, гексагидроиндан, алкилциклогексаны, небольшое количество алканов (тридекан, тетрадекан и др.) [121, 123, 125, 129, 130]. В то же время, основные УВ нефтяного ДТ – алканы и алкилароматические УВ. Следует, однако, отметить высокое содержание алканов в ДТ, полученном из сланцевого дистиллята (60%) [126], что в целом характерно для фракций, получаемых пиролизом горючих сланцев.

Важность решения задачи повышения ЦЧ нафтино-ароматических ДТ диктуется влиянием этой характеристики на целый ряд параметров работы дизеля, среди которых не только пуск двигателя, но и выбросы токсичных газов [131–135]. Низкое ЦЧ ведет к большей задержке воспламенения, что, в свою очередь, выражается в наличии достаточного времени для перемешивания топлива и воздуха и сгорании топлива в хорошо подготовленной смеси с большим тепловыделением в начале сгорания. Соответственно, высокая температура в камере сгорания становится причиной увеличения выбросов оксидов азота в сравнении с нефтяным ДТ [56, 131, 132, 135] в связи с реализацией термического механизма образования оксидов азота [46]. Вместе с тем, хорошее перемешивание топливовоздушной смеси перед воспламенением исключает образование очагов богатой

смеси и, следовательно, снижает выбросы сажевых частиц [132]. В качестве примера на рис. 23 приведены данные о выбросах NO_x и сажевых частиц для нефтяного ДТ, дизельной фракции, полученной гидрооблагораживанием продукта ожижения угля, и ее смесей с биодизелем. Увеличение содержания в топливе ароматических УВ ведет к повышению выбросов сажевых частиц, что уже обсуждалось в отношении реактивных топлив.

Преобладание в составе ДТ би- и трициклических УВ выражается в увеличении выбросов несгоревших УВ [131]. Вместе с тем, в работе [132] для выбросов СО и УВ не обнаружено явной зависимости от состава смеси нафтино-ароматического топлива с биодизелем, в большей степени выбросы этих веществ определяются нагрузкой дизеля и временем опережения впрыска топлива. В другой работе [136] сообщается об уменьшении

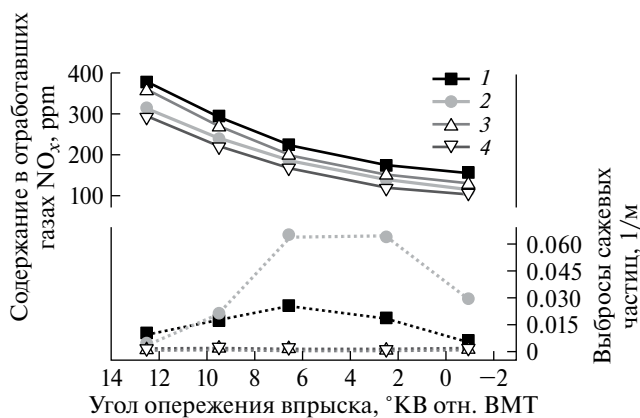


Рис. 23. Выбросы NO_x (—) и сажевых частиц (.....) для нефтяного ДТ (1), дизельной фракции, полученной гидрооблагораживанием продукта ожижения угля (2), и ее смесей с 20% (3) и 40% (4) биодизеля [132].

выбросов сажевых частиц при введении в нефтяное ДТ декалина.

В некоторых работах [133, 134, 136] сообщается об уменьшении выбросов NO_x и сажевых частиц в случае использования ДТ, полученного из высокоароматического сырья, по сравнению с нефтяным ДТ (рис. 24). Также обнаружено, что увеличение концентрации нафтенно-ароматического дистиллята в смеси с нефтяным ДТ способствует уменьшению выбросов NO_x . Противоречивые данные о выбросах оксидов азота, по-видимому, связаны с разным составом образцов нефтяного ДТ, используемого для сравнения.

Уменьшению выбросов оксидов азота при использовании нафтенно-ароматического топлива может способствовать реализация многоступенчатого впрыска топлива [127], уменьшению выбросов оксидов азота, монооксида углерода и несгоревших УВ – рециркуляция отработавших газов [134]. Повысить ЦЧ ДТ угольного происхождения и его смесей с нефтяным ДТ возможно благодаря применению промоторов воспламенения, например этилгексилнитрата [137], ацетона, *трет*-бутилпероксibenзоата, изооктилнитрата [138].

Для ДТ, полученного из высокоароматического сырья, отмечается [137] больший удельный расход топлива и пониженный термический эффективный КПД, чем для нефтяного ДТ, что связано с неполным сгоранием нафтенно-ароматических и в особенности ароматических УВ. Однако по другим данным [132] различия незначительны и неочевидны.

На рис. 25 представлены характеристики тепловыделения ДТ, полученного из высокоароматического угольного дистиллята, и его смесей с нефтяным ДТ [133]. Как видно, задержка воспламенения в случае угольного ДТ существенна, а продолжительность горения, определяемая как разность

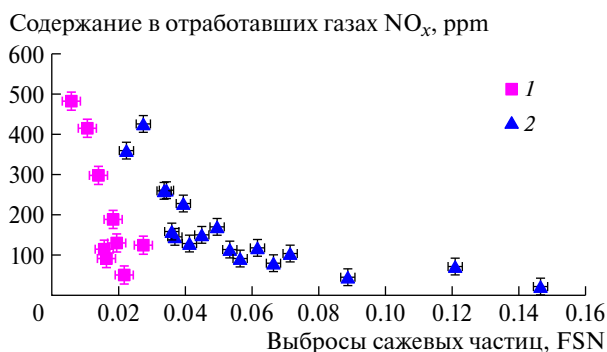


Рис. 24. Соотношение выбросы NO_x –выбросы сажевых частиц для нефтяного ДТ (1) и ДТ, полученного из дистиллята ожигения угля (2) [134] (FSN – filter smoke number, характеризует дымность выбросов).

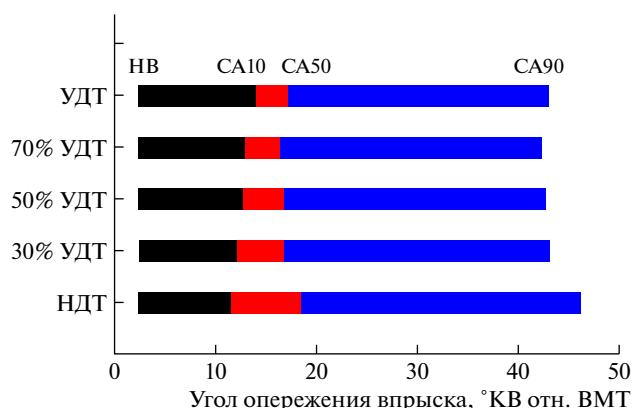


Рис. 25. Характеристики тепловыделения угольного ДТ и его смесей с нефтяным ДТ: НВ – начало впрыска, УДТ – угольное ДТ, НДТ – нефтяное ДТ [133].

КВ10 и КВ90 (КВ10, КВ90 – соответственно угол поворота коленвала 10° и 90°) уменьшается благодаря задержке воспламенения и большей испаряемости угольного топлива, имеющего более легкий фракционный состав. Задержка начала горения обуславливает уменьшение термического КПД на низких нагрузках, но эта проблема легко решается увеличением угла опережения впрыска топлива в современных системах топливоподачи.

Коксуемость ДТ возрастает с содержанием ПЦА. Однако, по данным [137], зависимость коксуемости нефтяного ДТ с добавками флуорена от концентрации последнего имеет минимум при концентрации флуорена 1 мас.%. В данной области реализуются донорно-водородные свойства флуорена, т.е. участие радикалов H^{\bullet} в стабилизации и предотвращении рекомбинации радикалов ПЦА. При дальнейшем увеличении концентрации флуорена возрастает содержание образующихся из него радикалов, которые рекомбинируют с образованием гексациклических УВ, коксуемость топлива возрастает.

Отличные низкотемпературные свойства ДТ, полученного из высокоароматического сырья, позволяют использовать его в качестве добавки к нефтяным ДТ с целью снижения их температуры застывания и предельной температуры фильтруемости (ПТФ) [125]. С концентрацией угольного ДТ в смеси депрессия температуры застывания и ПТФ возрастает. В табл. 11 обобщены характеристики смесей нефтяного ДТ с топливом, полученным из продукта ожигения угля. Введение угольного ДТ в концентрации 40 мас.% позволяет снизить кинематическую вязкость смеси, температуру застывания до $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$, ПТФ до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ при приемлемой потере ЦЧ.

В целях снижения выбросов оксидов азота и продуктов неполного сгорания [132] и повышения ЦЧ

[139] перспективно компаундирование угольных ДТ с биодизелем — эфирами жирных кислот. Введение в дизельную фракцию, полученную из продукта ожога угля, 1 об.% биодизеля увеличивает ЦЧ в среднем на 2 ед., улучшает смазывающие свойства топлива при несущественном ухудшении низкотемпературных свойств (табл. 12). Добавление до 20% угольного ДТ к биодизелю [130] или его смеси с нефтяным ДТ [140] повышает теплоту сгорания, термоокислительную стабильность, а также улучшает низкотемпературные свойства.

Таким образом, основной недостаток ДТ, получаемых из высокоароматического сырья, — неудовлетворительное значение ЦЧ — может быть эффективно устранен путем введения присадок, добавок биодизеля, либо компаундированием с другими ДТ. В данном аспекте главное преимущество нафтенно-ароматических ДТ — отличные низкотемпературные свойства — делает его крайне привлекательным компонентом ДТ и расширяет

выбор компонентов для компаундирования. В качестве последних могут рассматриваться нефтяные ДТ, дистилляты Фишера–Тропша, продукты переэтерификации и гидропереработки масложирового сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значительное число исследований топлив, получаемых из высокоароматических дистиллятов, свидетельствует о том, что задачи разработки нафтенных термостабильных реактивных топлив по-прежнему актуальны. Можно отметить следующие перспективные области исследований: селективное гидрирование с получением топлив с преобладанием определенных стереоизомеров, регулирование состава смесового сырья с целью максимального использования потенциала отдельных источников сырья, повышение стабильности нефтяных топлив с использованием

Таблица 11. Характеристики смесей нефтяного ДТ с топливом, полученным из дистиллята ожога угля [125]

Содержание в смеси топлива, полученного из дистиллята ожога угля, мас.%	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	Предельная температура фильтруемости, °С	Температура застывания, °С	Содержание серы, ppm	Цетановое число
0	814.0	2.279	–2	–7	310	53
10	817.9	2.271	–8	–17	280	51
20	822.6	2.260	–11	–25	249	50
30	827.6	2.219	–13	–29	216	50
40	832.8	2.192	–15	–31	187	49

Таблица 12. Характеристики ДТ, полученного из продукта ожога угля, с добавками 1 об.% эфиров жирных кислот [139]

Показатели	Без добавки	Метилпальмитат	Метилстеарат	Этилстеарат	Метилолеат
Плотность при 20 °С, кг/м ³	860.0	860.1	860.5	860.0	860.3
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2.02	2.04	2.03	2.05	2.04
ПТФ, °С	–31	–30	–30	–30	–30
Температура застывания, °С	–54	–52	–52	–51	–52
Цетановое число	44.0	45.9	46.0	45.8	45.5
Теплота сгорания, кДж/кг	46 018	45 500	45 523	45 570	45 532
Смазывающие свойства — диаметр пятна износа при 60 °С, мкм	630	н/д	514	н/д	н/д

нафтено-ароматических добавок, оптимизация состава топлива в зависимости от целевых характеристик.

Существует много возможностей оптимизации состава топлива: регулирование конверсии нафтено-ароматических и ароматических УВ, компаундирование сырья разной природы, компаундирование продуктов, отбор продуктов узкого фракционного состава. Выбор того или иного направления зависит от критерия оптимизации, поскольку улучшение одних свойств топлив (например, термоокислительной стабильности) зачастую ведет к ухудшению других (сажеобразование).

Применение современных аналитических методов – ГХ×ГХ [141–147], ВЭЖХ в комбинации с ГХ–МС [145], GC/TOF-MS [146], ESI–MS [147] для анализа реактивных топлив расширяет возможности оптимизации их состава. В частности, появляется возможность точного анализа группового углеводородного состава [141, 143]; распределения серо- и кислородсодержащих соединений (в том числе фенолов) [144, 147] и прогнозирования по этим данным термоокислительной стабильности и смазывающих свойств; изучения распределения отдельных УВ по узким фракциям [146] и совершенствования по полученным данным фракционного состава топлива; анализа образцов топлива после хранения для идентификации полярных соединений [145]. Таким образом, создаются научные основы для оптимизации состава топлива и прогнозирования его эксплуатационных свойств [142], что крайне актуально при наличии нескольких исходных компонентов для компаундирования и/или источников сырья.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№ 79) в рамках Госзадания ФАНО России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Е.П., Варламова Н.И., Яновский Л.С., Попов И.М. // Двигатель. 2015. № 6. С. 8.
2. Maurice L.Q., Lander H., Edwards T., Harrison III W.E. // Fuel. 2001. V. 80. P. 747.
3. Chung H.S., Chen C.S.H., Kremer R.A., Boulton J.R. // Energy & Fuels. 1999. V. 13. P. 641.
4. Edwards T. // J. of Propulsion and Power. 2003. V. 19. № 6. P. 1089.
5. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей / Под ред. Л.С. Яновского. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 400 с.
6. Osmont A., Catoire L., Gokalp I. // Energy & Fuels. 2008. V. 22. P. 2241.
7. Harvey B.G., Wright M.E., Quintana R.L. // Energy Fuels. 2010. V. 24 № 1. P. 267.
8. Tingting Ma, Ren Feng, Ji-Jun Zou, Xiangwen Zhang, Li Wang. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 2486.
9. Борусов Ю.А., Сагунаев А.Т., Багрий Е.И. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 186.
10. Furlong M., Fox J., Masin J. Production of jet fuels from coal derived liquids. V. IX – Results of bench-scale and pilot plant testing. Interim report for the period February 1988 – March 1989. Wright-Patterson AFB, Ohio, 1989. 71 p.
11. Biofuels for Aviation. Feedstocks, Technology and Implementation / Ed. Chuck C. Elsevier, 2016.
12. Schönsteiner K., Massier T., Hamacher T. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 65. P. 853.
13. Pereira S.R., Fontes T., Coelho M.C. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 13266.
14. Hari T.K., Yaakob Z., Binitha N.N. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 42. P. 1234.
15. Chi Zhang, Xin Hui, Yuzhen Lin, Chih-Jen Sung // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 54. P. 120.
16. Balster L.M., Corporan E., De Witt M.J. et al. // Fuel Processing Technology. 2008. V. 89. P. 364.
17. Большаков Г.Ф. Физико-химические основы применения топлив и масел. Теоретические аспекты химмотологии. Новосибирск: Наука, 1987. 208 с.
18. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. Под ред. В.М. Школьников. М.: Издательский центр “Техинформ”, 1999. 596 с.
19. Lin Y., Zhou T., Wang X., Yang X. // Appl. Mechanics and Materials. 2014. V. 541–542. P. 904.
20. Lai W.-C., Song C. // Fuel. 1995. V. 74. № 10. P. 1436.
21. Smith B.L., Bruno T.J. // Energy & Fuels. 2007. V. 21. P. 2853.
22. Zabarnick X., Phelps D.K., West Z.J. et al. Evaluation and testing of the suitability of a coal-based jet fuel. AFRL-RZ-WP-TR-2009–206. 01 February 2005–31 December 2005. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 2008. 72 p.
23. Butnark S. Thermally stable coal-based jet fuel: chemical composition, thermal stability, physical properties and their relationships. Ph.D. Thesis. The Pennsylvania State University, 2003. 286 p.
24. Rudnick L.R., Gül O., Schobert H.H. The effect of chemical composition of coal-derived jet fuels on carbon deposits // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004. V. 49(2). P. 770.
25. Gül O., Rudnick L.R., Schobert H.H. // Energy & Fuels. 2008. V. 22. P. 433.
26. Wash J., Hazlett R.N., Hall J.M., Nowack C.J. // Fuel. 1978. V. 57. P. 521.
27. Hazlett R.N., Hall J.M., Solash J. Properties and composition of jet fuels derived from alternate energy sources. Part I. background and n-alkane content // 172nd National Meeting, American Chemical Society,

- Division of Fuel Chemistry, V. 21. № 6. Preprint of Paper Presented at the Symposium on Oil Shale, Tar Sands, and Related Materials – Production and Utilization of Synthetic Fuels, San Francisco, August 29 – September 3, 1976. P. 219.
28. *Martel C.R.* Military jet fuels, 1944–1987. Summary report for period Oct 85–Oct 87. AD-A 186 752. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1987. 67 p.
 29. *Butmark S., Badger M.W., Schobert H.H., Wilson G.R.* // Preprints of Papers Presented – Am. Chem. Soc. Division of Fuel Chemistry. 2003. V. 48. P. 158.
 30. *Speros D.M., Rossini F.D.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1723.
 31. *Belenyessy L.I., Gudzinowicz B.J., Reid R.C., Smith J.O.* // J. of Chem. and Eng. Data. 1962. V. 7. P. 66.
 32. *Greene M., Huang S., Strangio V., Reilly J.* // Preprints of Papers Presented – Am. Chem. Soc. Division of Fuel Chemistry. 1989. V. 34. № 4. P. 1197.
 33. *Shobert H.H.* Advanced Thermally Stable Coal-Based Jet Fuels. Annual Report. The Pennsylvania State University, 2007. 40 p.
 34. *Фукс Г.И.* Вязкость и пластичность нефтепродуктов. Москва-Ижевск, Институт компьютерных исследований, 2003. 328 с.
 35. *Barnes R.L., Dinsmore R.L.* // Patent US3177653. 1965.
 36. *McEnally C.S., Pfefferle L.D., Atakan B., Kohse-Hoinghaus K.* // Progress in Energy and Combustion Science. 2006. V. 32. P. 247.
 37. *Kalaskar V.* Emission characteristics of JP-8, JP-900, Fischer-Tropsch (FT) and JP-8/FT blends IN a model gas turbine combustor. Master Thesis, The Pennsylvania State University, 2009. 90 p.
 38. *D'Anna A., Alfe M., Apicella B., Tregrossi A., Ciajolo A.* // Energy & Fuels. 2007. V. 21. P. 2655.
 39. *Saffaripour M., Zabeti P., Kholghy M., Thomson M.J.* // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 5584.
 40. *Nowack C.J.* Analysis and Testing of JP-5 Fuel Derived from Coal. Final Report. Naval Air Propulsion Test Center, Trenton, New Jersey, 1977. 60 p.
 41. *Barrientos E.J., Boehman A.L.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 3479.
 42. *Sobkowiak M., Clifford C.B., Beaver B.* // Energy & Fuels. 2007. V. 21. P. 982.
 43. *Yuyang Li, Lidong Zhang, Zhandong Wang, Lili Ye, Jianghuai Cai, Zhanjun Cheng, Fei Qi* // Proceedings of the Combustion Institute. 2013. V. 34. P. 1739.
 44. *Bartis J.T., Flint Jr.G.T.* Constraints on JP-900 Jet Fuel Production Concepts. Report under Contract FA7014–06-C-0001. RAND Corporation, 2007. 23 p.
 45. *Сергеев С.М., Петрухин Н.В., Масюков М.В.* // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2015. Т. 14. № 2. С. 179.
 46. *Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д.А.* Окисление азота при горении. М.-Л.: Издательство АН СССР, 1947. 148 с.
 47. *Viljoen C.L., Ajam M.* // Patent US8801919. 2014.
 48. *Shobert H.H.* Advanced Thermally Stable Coal-Based Jet Fuels. Final Technical Report. The Pennsylvania State University, 2009. 16 p.
 49. *Graham J.L., Striebich R.C., Myers K.J., Minus D.K., Harrison III W.E.* // Energy & Fuels. 2006. V. 20. P. 759.
 50. *Corporan E., Edwards T., Shafer L., DeWitt M.J., Klingshirn C., Zabarnick S., West Z., Striebich R., Graham J., Klein J.* // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 955.
 51. *Baker C.E., Bittker D.A., Cohen S.M., Seng G.T.* Research on Aviation Fuel Instability. NASA Technical Memorandum 83420 // Symposium on Combustion Problems in Turbine Engines, Cesme, Turkey, October 3–7, 1983. 18 p.
 52. *Nowack C.J., Delfosse R.J., Speck G.* Relation Between Fuel Properties and Chemical Composition. Stability of Oil Shale-Derived Jet Fuel // In Oil Shale, Tar Sands, and Related Materials; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1981.
 53. *Berkhous S.K.* Thermal oxidative stability of coal-based JP-900 jet fuel: impact on selected physical properties. Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, 2007. 372 p.
 54. *Roan M.A., Boehman A.L.* // Energy & Fuels. 2004. V. 18. P. 835.
 55. *Gül O., Rudnick L.R., Schobert H.H.* // Energy & Fuels. 2006. V. 20. P. 2478.
 56. *Eser S., Song C., Schobert H. et al.* Advanced thermally stable jet fuels development program annual report. V. II. Compositional factors affecting thermal degradation of jet fuels. AD-A229693. The Pennsylvania State University, 1990. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 98 p.
 57. *Boehman A., Hatcher P., Schobert H., Song C.* Coal-based fuel formulation and engineering. Final report for period 01 November 1997–01 December 1999. AFRL-PR-WPTR-2001–2083. The Pennsylvania State University, 2000. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 126 p.
 58. *Burgess C.E., Schobert H.H.* // Fuel Processing Technology. 2000. V. 64. P. 57.
 59. *Lie Jin, Qing Cao, Jinpin Li, Jinxiang Dong* // Fuel. 2011. V. 90. P. 3456.
 60. *Turker L., Varis S.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2014. V. 39. P. 211.
 61. *Varis S.* Molecular Modelling of Some Explosives and Propellants. Ph.D. Thesis. Middle East Technical University, 2013. 165 p.
 62. *Денисов Е.Т., Ковалев Г.И.* Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983. 272 с.
 63. *Sturm G.P., Grigsby R.D., Goetzinger J.W., Green J.B., Anderson R.P.* Production of jet fuels from coal-derived liquids. V. XIII. Evaluation of Storage and Thermal Stability of Jet Fuels Derived from Coal Liquids. AFWAL-TR-87–2042. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1990. 69 p.

64. Johnson C.A., Moore H.F., Sutton W.A. Refining of military jet fuels from shale oil. Interim technical report for period February 1979 – June 1979. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1982. 177 p.
65. Larsen R.G., Thorpe R.E., Armfield F.A. // *Industr. and Engin. Chemistry*. V. 34. № 2. P. 183.
66. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 376 с.
67. Mayo F. // *Accounts Of Chemical Research*. 1968. V. 1. № 7. P. 193–201.
68. Rawson P.M., Stansfield C.-A., Webster R.L., Evans D., Yildirim U. // *Fuel*. 2015. V. 161. P. 97.
69. Eser S., Song C., Copenhaver R.M., Perison J., Schobert H.H. Production of jet fuels from coal derived liquids. V. XV – Thermal Stability of Coal Derived Jet Fuels. AFWAL-87–2042. Wright-Patterson AFB, Ohio, 1990. 136 p.
70. Taylor W.F. // *I & E C Product Research and Development*. 1968. V. 8. № 4. P. 375.
71. Amara A.B., Kaoubi S., Starck L. // *Fuel*. 2016. V. 173. P. 98.
72. Beaver B., Sobkowiak M., Clifford C.B., Wei Y., Fedek M. // *Energy & Fuels*. 2007. V. 21. P. 987.
73. Gul O., Cetiner R., Griffith J.M., Wang B., Sobkowiak M., Fonseca D.A., Aksoy P., Miller B.G., Beaver B. // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 2052.
74. Lai W.-C., Song C., Schobert H.H., Arumugam R. // *ACS Fuel Chemistry Division Preprints*. 1992. V. 37. № 4. P. 1671.
75. Kabana C.G., Botha S., Schmucker C., Woolard C., Beaver B. // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 5145.
76. Sobkowiak M., Griffith J.M., Wang B., Beaver B. // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 2041.
77. Aksoy P., Gul O., Cetiner R., Fonseca D.A., Sobkowiak M., Falcone-Miller S., Miller B.G., Beaver B. // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 2047.
78. Commodo M., Fabris I., Groth C.P. T., Gulder O.L. // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 2142.
79. Kauffman R.E. // *Transactions of the ASME*. 1997. V. 119. P. 322.
80. Taylor W.F. // *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1976. V. 15. № 1. P. 64.
81. Webster R.L., Evans D.J., Marriott P.J. // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 2059.
82. Song C., Eser S., Schobert H.H., et al. Advanced thermally stable coal-derived jet fuels. Annual report. Compositional factors affecting thermal degradation of jet fuels. Wright Patterson AFB Ohio, 1992. 175 p.
83. Gough R.V., Widegren J.A., Bruno T.J. // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 3036.
84. Song C., Eser S., Schobert H.H., Hatcher P.G. // *Energy & Fuels*. 1993. V. 7. P. 234.
85. Edwards T., DeWitt M.J., Shafer L., Brooks D., Huang H., Bagley S.P., Ona J.O., Wornat M.J. Fuel Composition Influence on Deposition in Endothermic Fuels // 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, Canberra, Australia, November 2006. Paper AIAA 2006.
86. Andresen J.M., Strohm J.J., Sun Lu, Song C. // *Energy & Fuels*. 2001. V. 15. P. 714.
87. Altin O., Rudnick L.R. // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004. V. 49. № 1. P. 30.
88. Andresen J.M., Strohm J.J., Song C. // *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep.* 2000. V. 45. № 2. P. 304.
89. Yu J., Eser S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 4601.
90. Song C., Schobert H.H. An Integrated Approach to Utilization of Coal for Specialty Chemicals, Materials and Advanced Jet Fuels // 220th ACS National Meeting, American Chemical Society, Washington, DC, August 20–24, 2000.
91. Yu J., Eser S. Supercritical phase thermal decomposition of jet fuel components: model compound studies // ACS Division of Fuel Chemistry Preprints, 215th ACS National Meeting, Dallas, TX. 1998. V. 43. № 1. P. 74.
92. Yu J., Eser S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 574.
93. Yoon E.M., Selvaraj L., Song C., Stallman J.B., Coleman M.M. // *Energy & Fuels*. 1996. V. 10. P. 806.
94. Yoon E.M., Selvaraj L., Eser S., Coleman M.M. // *Energy & Fuels*. 1996. V. 10. P. 812.
95. Corporan E., Minus D.K. Hydrogen donors: thermal stabilizers for JP-8+100 at high temperatures // International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, Indianapolis, Indiana, 7–10 June 1999.
96. Wei Guo, Xiangwen Zhang, Guozhu Liu, Jing Wang, Jie Zhao, Zhenao Mi // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 8320.
97. Strohm J.J., Brandt A.J., Eser S., Song C. // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2003. V. 48. № 2. P. 857.
98. Strohm J.J., Altin O., Song C., Eser S. // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004. V. 49. № 1. P. 34.
99. Gül O., Rudnick L.R., Schobert H.H. // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004. V. 49. № 2. P. 773.
100. Strohm J.J., Butnark S., Keyser T.L., Andrésen J.M., Badger M.W., Schobert H.H., Song C. // *Fuel Chemistry Division Preprints*. 2002. V. 47. № 1. P. 177.
101. Elmalik E.E., Raza B., Warrag S., Ramadhan H., Alborzi E., Elbashir N.O. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 1856.
102. Konecky M.S. // Patent US № 3703361. 1972.
103. Kolfenbach J.J. // Patent US № 3002829, 1961.
104. Norton R.V., Fisher D.H. // Patent US № 4286109. 1981.
105. Hirooka S., Torii M. // Patent US № 4507516. 1985.

106. *Baoman Guo, Ya Wang, Li Wang, Xiangwen Zhang, and Guozhu Liu.* // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 230.
107. *Savos'kin M.V., Kapkan L.M., Vaiman G.E., Vdovichenko A.N., Gorkunenko O.A., Yaroshenko A.P., Popov A.F., Mashchenko A.N., Tkachev V.A., Voloshin M.L., Potapov Yu.F.* // *Russian J. of Appl. Chemistry*. 2007. V. 80. № 1. P. 31.
108. *Heyne J.S., Boehman A.L., Kirby S.* Development of a drop-in unifuel/single battlefield fuel of high thermal stability // In: 237th National Meeting and Exposition of the American Chemical Society, ACS2009 – Salt Lake City, UT, United States, Abstracts of Scientific Papers.
109. *Yanowitz J., Ratcliff M.A., McCormick R.L., Taylor J.D., Murphy M.J.* Compendium of Experimental Cetane Numbers. Technical Report NREL/TP-5400–61693. National Renewable Energy Laboratory, 2014, 70 p.
110. *Aoyama H., Ohi O., Obuchi A., Ohuchi H.* // *Sekiyu Gakkaishi*. 1987. V. 30. № 3. P. 195.
111. *Heyne J.S., Boehman A.L., Kirby S.* // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. P. 5879.
112. *Püspanen W., Webb P., Trayser D.* Emissions Sampling of Combustion Effluents from a Stationary Diesel Engine That Burns a Coal-Derived Liquid Fuel. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1986. V. 319. Chapter 11. P. 124.
113. *Van der Watt J.G., Heenop P.J.* // *Fuel Processing Technology*. 1985. V. 11. P. 101.
114. *Angevine P.J., Audeh C.A., Tabak S.A., Yan T.Y.* // Patent US4447312. 1984.
115. *Haas A., Rabl S., Ferrari M., Calemma V., Weitkamp J.* // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 425–426. P. 97.
116. *Rabl S., Santi D., Haas A., Ferrari M., Calemma V., Bellussi G., Weitkamp J.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. V. 146. P. 190.
117. *Rabl S., Haas A., Santi D., Flego C., Ferrari M., Calemma V., Weitkamp J.* // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 400. P. 131.
118. *Jacquin M., Jones D.J., Rozière J., Jiménez López A., Rodríguez-Castellón E., Manuel Trejo Menayo J., Lenarda M., Storaro L., Vaccari A., Albertazzi S.* // *Journal of Catalysis*. 2004. V. 228. P. 447.
119. *Bellussi G., Haas A., Rabl S., Santi D., Ferrari M., Calemma V., Weitkamp J.* // *Chin. J. Catal.* 2012. V. 33. P. 70.
120. *Wang R., Ci D., Cui X., Bai Y., Liu C., Kong D., Zhao S., Long Y., Guo X.* // *Fuel Processing Technology*. 2017. V. 155. P. 153.
121. *Kan T., Sun X., Wang H., Li C., Muhammad U.* // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 3604.
122. *Tao Kan, Hongyan Wang, Hongxing He, Chunshan Li, Suojiang Zhang.* // *Fuel*. 2011. V. 90. P. 3404.
123. *Li D., Li Z., Li W., Liu Q., Feng Z., Fan Z.* // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. V. 100. P. 245.
124. *Mzinyati A.B.* // *Energy & Fuels*. 2007. V. 21. P. 2751.
125. *Liu H., Jiang S.-S., Guo H.-S., Han S., Yang C., Jiang J.-Z.* // *Fuel Processing Technology*. 2016. V. 149. P. 285.
126. *Hammer C.F.* Fractionation of diesel fuel from petroleum and Paraho shale oils. Final Report Under Purchase Order No. N00167–76-M-8549. David W. Taylor naval ship research and development center, Bethesda, Maryland, 1981. 24 p.
127. *Zhuang J., Qiao X., Bai J., Hu Z.* // *Fuel*. 2014. V. 121. P. 141.
128. *Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А.* Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. М.: Недра, 1992. 128 с.
129. *Windom B.C., Huber M.L., Bruno T.J., Lown A.L., Lira C.T.* // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 1787.
130. *Jieni Wang, Weina Zhao, Yani Ai, Hongyan Chen, Leichang Cao, Sheng Han.* // *RSC Adv*. 2015. V. 5. P. 45575.
131. *Kidoguchi Y., Yang C., Kato R., Miwa K.* // *JSAE Review*. 2000. V. 21. P. 469.
132. *Zhuang J., Qiao X., Bai J., Hu Z.* // *Fuel Processing Technology*. 2014. V. 123. P. 82.
133. *Zhuang J., Qiao X., Wang Z., Bai J., Hu Y., Jin H., Shi Y.* // *J. Automobile Engineering*. 2013. V. 227. P. 986.
134. *Zhang G., Qiao X., Miao X., Hong J., Zheng J., Huang Z.* // *Applied Thermal Engineering*. 2012. V. 42. P. 64.
135. *Litzinger T.A., Buzza T.G.* // *Transactions of the ASME*. 1990. V. 112. P. 30.
136. *Ogawa H., Ibuki T., Minematsu T., Miyamoto N.* // *Energy & Fuels*. 2007. V. 21. P. 1517.
137. *Burgess Clifford C.E., Boehman A., Song C., Miller B., Mitchell G.* Refinery Integration of By-Products from Coal-Derived Jet Fuels. Final Report. September 18, 2003 – March 31, 2008. The Pennsylvania State University, 2008.
138. *Chao Yang, Hui Liu, Kangkang He, Yuan Xue, Yong Li, Xing Chang, Hualin Lin, Han Sheng.* // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2016. V. 38. P. 3207.
139. *Liu H., Jiang S., Wang J., Yang C., Guo H., Wang X., Han S.* // *Fuel*. 2015. V. 153. P. 78.
140. *Yuan Xue, Weina Zhao, Peng Ma, Zhicheng Zhao, Guangwen Xu, Chao Yang, Hongyan Chen, Hualin Lin, Sheng Han.* // *Fuel*. 2016. V. 177. P. 46.
141. *Lissitsyna K., Huertas S., Quintero L.C., Polo L.M.* // *Fuel*. 2014. V. 116. P. 716.
142. *Cramer J.A., Hammond M.H., Myers K.M., Loegel T.N., Morris R.E.* // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 1781.
143. *Striebich R. C., Shafer L.M., Adams R.K., West Z.J., DeWitt M. J., Zabarnick S.* // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 5696.
144. *van der Westhuizen R., Ajam M., De Coning P., Beens J., de Villiers A., Sandra P.* // *J. of Chromatography A*. 2011. V. 1218. P. 4478.
145. *Link D. D., Baltrus J.P.* // *Energy & Fuels*. 2007. V. 21. P. 1575.
146. *Lovestead T.M., Burger J.L., Schneider N., Bruno T.J.* // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 10029.
147. *Adams R. K., Zabarnick S., West Z.J., Striebich R.C., Johnson D.W.* // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 2390.