

УДК 378.046 : 621.4 : 662

Экспериментальные исследования авиатоплив, получаемых из природного газа и биосырья

Л.С. Яновский, В.А. Казаков, Ю.Н. Слесарев, А.А. Харин

Аннотация:

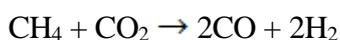
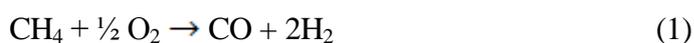
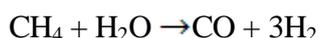
В статье рассмотрены процессы получения жидких углеводородных топлив, приведены результаты экспериментальных исследований альтернативных синтетических жидких авиационных топлив (СЖТ), полученных из природного газа или из биосырья. Представлены физико-химические и эксплуатационные показатели экспериментальных образцов синтетических топлив, полученных из природного газа.

Ключевые слова:

авиационное топливо, альтернативное топливо, авиабиотопливо, синтетическое жидкое топливо, свойства топлива

Существенный интерес представляют для авиации альтернативные синтетические жидкие топлива СЖТ, полученные из природного газа или из биосырья.

Получение жидких углеводородных топлив из природного газа осуществляется в две стадии. На первой стадии природный газ, состоящий из 81-99% метана, подвергается конверсии, которая заключается в окислении метана водяным паром, кислородом или двуокисью углерода с получением синтез-газа по реакциям (1):



Можно осуществлять также одновременное проведение процессов парокислородной конверсии природного газа (рисунок 1).

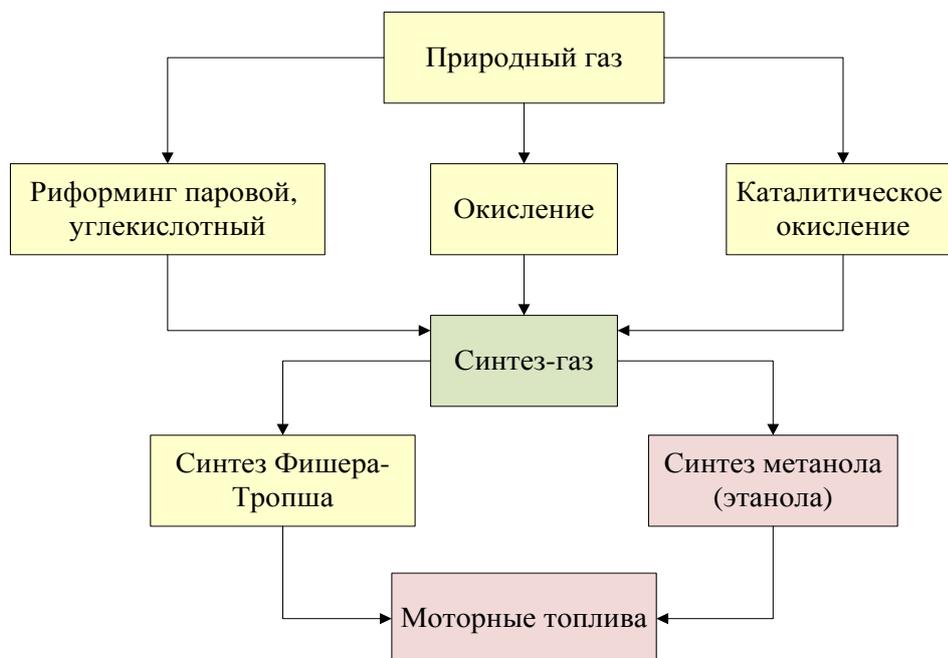


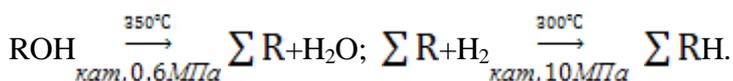
Рисунок 1 – Схема производства синтетического реактивного топлива из природного газа

Реакция окисления гомологов метана идут аналогичным методом.

В промышленности для получения смесей CO и H₂ (синтез-газа) применяют в основном каталитическую конверсию метана при атмосферном и повышенном давлении. Применение катализаторов увеличивает скорость процесса конверсии CH₄ и позволяет понизить температуру. Процесс проводят в присутствии катализатора (никель на окиси алюминия) при температурах 750-850°C.

На второй стадии полученный в результате конверсии метана синтез-газ CO+H₂ после соответствующей подготовки может использоваться для получения жидких углеводородов по процессу Фишера-Тропша (Ф-Т), последний проводится в реакторах на Fe- и Co- катализаторах при P=0,1 МПа и t=200-500°C [1]. Брутто-реакция: $(2n+1)H_2+nCO \xrightarrow[кат]{500^\circ C} C_nH_{2n+1}+nH_2O$.

Другой вариант получения топлива – это получение из синтез-газа или биосырья этанола $(CO+H_2 \xrightarrow[кат]{300^\circ C} ROH$, где R=C_nH_m), а затем синтез этанола по двухступенчатой реакции:



Синтетическое реактивное топливо, изготовленное из природного газа по усовершенствованной технологии Фишера-Тропша, уже с 1999г. в смеси 50:50 с нефтяным реактивным топливом для гражданской авиации Jet A-1 (ASTM D1655) применяется на коммерческих авиалиниях в ЮАР. Синтетическое топливо имеет плотность на уровне 755 кг/м³

вместо минимально допустимой 775 кг/м^3 для Jet A-1, худшие, чем у топлива Jet A-1, противоизносные свойства, но более высокую термоокислительную стабильность, и в нем практически отсутствуют сернистые соединения. Добавление в синтетическое топливо стандартного реактивного топлива Jet A-1 делает получаемую смесь полностью отвечающей требованиям, предъявляемым к топливу Jet A-1. Синтетическое топливо, практически не имеющее неуглеводородных гетероатомных примесей, ответственных за противоизносные свойства топлива, получает их из топлива Jet A-1. Из этого же топлива в смесь переходят содержащиеся в Jet A-1 естественные ингибиторы окисления, что обеспечивает химическую стабильность топлива при длительном хранении.

Смесь 50:50 синтетического топлива с реактивным топливом для военной авиации JP-8 (MIL-T-83133) отвечает требованиям, предъявляемым к топливу JP-8 [2].

В настоящее время за рубежом (США, ЮАР, Англия) имеются и другие технологии, позволяющие получать синтетическое реактивное топливо из газа. Синтетическое топливо Syntroleum, производимое в США из природного газа, практически аналогично топливу из нефтяного сырья.

В Российской Федерации в связи с перспективностью данного направления также активно ведутся разработки технологии получения синтетического жидкого топлива СЖТ из природного газа [3].

В целях создания современных отечественных технологий получения авиационных топлив из газа, их производства и внедрения РГУИТП, 25 ГосНИИ химмотологии, ЦИАМ им. П.И. Баранова, ИГИ, ИНХС им.А.В. Топчиева РАН, Институт нефтехимии и катализа (ИНХК) РАН, ВНИИ природных газов и газовых технологий (ВНИИГАЗ) и др. провели обобщение и анализ отечественного и зарубежного опыта создания технологий производства и применения авиационных СЖТ из альтернативных, в том числе газовых, сырьевых ресурсов [4].

В Объединенном Центре Исследований и Разработок «ЮРД-Центр» разработаны установка и технология производства СЖТ из природного газа и выработаны первые лабораторные образцы авиационного СЖТ. Обобщенная схема процесса представлена на рисунке 2, где 1 – блок сероочистки; 2 – пароуглекислотная конверсия; 3 – синтез Фишера-Тропша; 4 – синтетические жидкие углеводороды; 5 – ректификация; 6 – углеводородные газы; 7 – гидрокаталитические процессы; 8 – синтетическое реактивное топливо; 9 – природный газ; 10 – синтез-газ.

РГУИТП совместно с ЦИАМ было разработано техническое задание на СЖТ, в соответствии с которым в МИТХТ им.М.В.Ломоносова были синтезированы его образцы из этанола как продукта переработки биосырья [5].

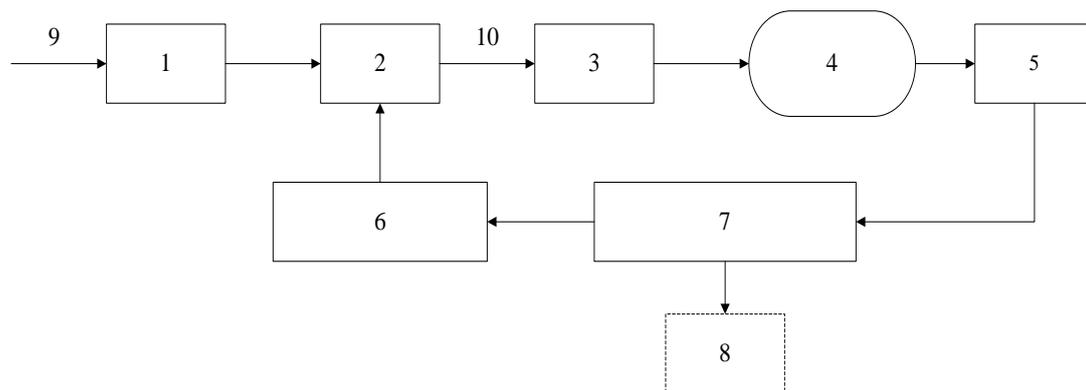
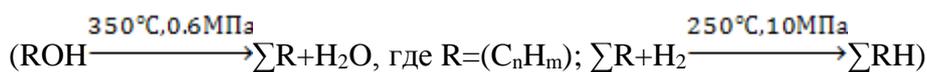


Рисунок 2 – Схема получения СЖТ из природного газа – разработка «ЮРД-Центра»

Для дальнейших исследований из всех образцов был выбран образец №4, полученный отгонкой продуктов гидрирования, имеющих температуры кипения в пределах 70-198°C. Физико-химические и эксплуатационные показатели этого образца СЖТ приведены в таблице 1. Там же указаны нормы по техническим требованиям (ТТ) на показатели топлива.

Образец СЖТ №4 соответствует требованиям ТТ по всем показателям физико-химических свойств, кроме температуры вспышки.

Несоответствие образца топлива №4 требованиям ТТ по температуре вспышки было устранено отгонкой из образца №4 фракции с температурой кипения ниже 155°C - максимально допустимой температуры начала кипения для топлива РТ. Опытный образец синтетического топлива с фракционным составом 155-196°C получил наименование образца СЖТ №5.

Во все отечественные гидрогенизационные топлива (РТ, Т-8В, Т-6), очищенные от гетероатомных, поверхностно-активных веществ и естественных ингибиторов окисления, вводятся противоизносная и антиокислительная присадки, улучшающие противоизносные свойства этих топлив и химическую стабильность при хранении. Поэтому в образец СЖТ №5, полученный с применением процесса

Таблица 1 – Физико-химические и эксплуатационные показатели образца №4

Показатель	Нормы ТТ	Фактические данные	Метод испытания
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не менее	755	755	ГОСТ 3990-85

Фракционный состав: а) температура начала перегонки, °С, не ниже	135	135	ГОСТ 2177-99
б) 10% отгоняется при температуре, °С, не выше	175	144	
в) 50% отгоняется при температуре, °С, не выше	225	153	
д) 90% отгоняется при температуре, °С, не выше	270	166,5	
е) температура конца кипения, °С, не выше	280	196	
Кинематическая вязкость, сСт при 20°С, не менее	1,25	1,29	ГОСТ 33-2000
при -20°С, не более	8,0	2,19	
при -40°С, не более	16	3,7	
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43100	43100	ГОСТ 11065-90
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	31	ГОСТ 4338-91
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	0,7	0,1	ГОСТ 5985-79
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28	25	ГОСТ 6356-75
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	Ниже -60	ГОСТ 5066-91, метод Б
Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150°С, не более			ГОСТ 11802-88
а) концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива	6	2,0	
б) концентрация растворимых смол, мг на 100 см ³ топлива	30	5,5	
в) концентрация нерастворимых смол, мг на 100 см ³ топлива	3	1	
Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	22	6,9	ГОСТ 6994-74
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	4	3,0	ГОСТ 1567-97

Массовая доля общей серы, % не более	0,1	-	ГОСТ 19121-73
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,001	-	ГОСТ 17323-71
Испытание на медной пластинке при 100°С в течение 3ч	Выдерж.	Выдерж.	ГОСТ 6321-92
Содержание механических примесей и воды	-	-	П.4.5 ГОСТ 10227-86

глубокого гидрирования, было решено ввести противоизносную (ДНК) и антиокислительную (Агидол) присадки, которые вводятся в топливо РТ в концентрации 0,003% масс. каждая.

Образец синтетического топлива СЖТ был выработан в лабораторных условиях в количестве 7 литров, но содержал только 10% требуемой фракции 155-196°С для образца №5. Этого количества было достаточно для определения вязкости и температуры вспышки этого образца для доказательства того, что увеличение температуры начала кипения позволит поднять вязкость и температуру вспышки опытного образца топлива до уровня, регламентируемого браковочными нормами ГОСТ 10227-86 для топлива РТ. Остальные показатели для образца №5 синтетического топлива (таблица 2), как можно достаточно обоснованно полагать, сохранятся на уровне приведенных в таблице 1 значений для образца №4 топлива фракционного состава 135-196°С.

Таблица 2 – Фракционный состав образца №5 синтетического топлива

Показатель	Нормы ТТ	Фактические данные	Метод испытания
а) температура начала перегонки, °С, не ниже	135	155	ГОСТ 2177-99
б) 10% отгоняется при температуре, °С, не выше	175	173	
в) 50% отгоняется при температуре, °С, не выше	225	190	
д) 90% отгоняется при температуре, °С, не выше	270	193	
е) температура конца кипения, °С, не выше	280	196	

Из-за отсутствия достаточного количества фракций синтетического топлива 155-196^oC было принято решение провести экспериментальную оценку эксплуатационных свойств из имеющейся в наличии в достаточном количестве фракции 70-198^oC и распространить полученные результаты на фракцию 155-196^oC. Это решение следует считать обоснованным, поскольку позволяет с определенным запасом качества прогнозировать проверенные эксплуатационные свойства (термоокислительную стабильность, противоизносные свойства, совместимость с металлами и резинами) фракции 155-196^oC по результатам испытаний фракции, более легкой.

В российских стандартах на топлива для авиационных ГТД показатель «противоизносные свойства» отсутствует, поэтому опытные образцы топлива СЖТ испытывались по Комплексу методов квалификационной оценки топлив для авиационных ГТД (КМКО), которым предусмотрено определение соответствия противоизносных свойств установленным нормам для реактивных топлив [6]. В КМКО используется метод ЦИАМ [7].

Противоизносные свойства топлива определяли следующим образом: элементы пары трения – шайба и 3 шара (рисунок 3), изготовленные из стали ШХ15, находятся в контакте и погружены в топливо, свойства которого подлежат исследованию. Шайба имеет возможность вращаться и скользить по неподвижным шарам. Шайба и шары во время скольжения нагружаются определенными силами прижатия. Процесс ведут при постоянных температуре топлива и скоростях скольжения шайбы по шарам. Противоизносные свойства топлива оценивают по диаметру пятен износа шаров в паре трения шары-шайба, значению критической нагрузки схватывания между шарами и шайбой и обобщенным показателем

$$K = \frac{P_{кр}^{СЖТ} d_{энт}}{P_{кр}^{энт} d_{СЖТ}}, \quad (1.2)$$

где $P_{кр}^{СЖТ}$ – критическая нагрузка перехода к схватыванию для СЖТ, Н; $P_{кр}^{энт}$ – то же для эталона, Н; $d_{СЖТ}$ – диаметр пятна износа при испытании СЖТ, мм; $d_{энт}$ – диаметр пятна износа при испытании эталона, мм.



Рисунок 3 – Пара трения: шайба – 3 шара

В показателе K учтены как величина износа элементов пары трения, так и предельное значение осевой нагрузки на пару трения, при которой развивается процесс схватывания шаров и шайбы. В работе была использована установка УПС-01М (рисунок 4), которая оснащена современными средствами измерений, автоматизации поддержания параметров испытаний и возможности работы при повышенном давлении топлива [8].



Рисунок 4 – Общий вид установки УПС-01М

Испытания образцов топлива СЖТ проводились как в режиме износа, так и в режиме схватывания.

Совместимость топлив с резинами проявляется в потере эластичности (отверждении) резино-технических изделий. Растрескиванию, приводящему к течи топлива, подвергаются изготавливаемые из нитрильных резин ИРП-1078 и ИРП-1078А манжеты сервопоршней плунжерных насосов и уплотнительные кольца в теплонапряженных ГТД [9].

Совместимость СЖТ с резинами ранее не изучалась. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача - исследовать совместимость СЖТ с резинами ИРП-1078 и ИРП-1078А, которые быстро подвергаются воздействию со стороны топлива. Исследования проводились по методу ЦИАМ [10].

Согласно этому методу, образцы резины выдерживают в среде СЖТ при температуре 140°C в течение 5 часов. После испытания определяют предел прочности и относительное удлинение резин.

Совместимость топлива с металлами обусловлена, как известно [11], наличием в нем химически активных соединений: меркаптановой и свободной серы, воды, органических кислот, гидропероксидов. Исследование коррозионных свойств СЖТ проводились нами путем определения потери массы пластинок из стали Ст.3 и бронзы ВБ23НЦ; испытания проводились на установке ТСРТ-2 (рисунок 5) в специальных реакционных сосудах, устанавливаемых в термостате при температуре 98°C в течение 4 часов.

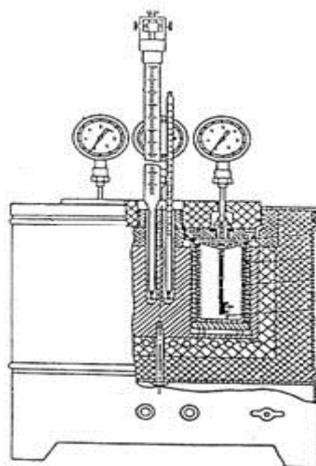


Рисунок 5 – Общий вид установки ТСРТ-2

В таблице 3 приведены результаты исследований эксплуатационных свойств опытного образца №5 синтетического топлива (фракция 70-196^{°C}) на соответствие ТТ.

Таблица 3 – Результаты исследований эксплуатационных свойств опытного образца №5 синтетического топлива (фракция 70-196^{°C}) на соответствие ТТ

Эксплуатационные свойства опытного образца СЖТ	Нормы ТТ	Фактические данные
Противоизносные свойства на стенде УПС-01:		
- диаметр пятна износа, мм	-	0,78
- критическая нагрузка схватывания, кгс	-	27,4
- обобщенный показатель противоизносных свойств, К, %	не менее 95	190
Термоокислительная стабильность на приборе JFTOT (при 260 ^{°C})*		
а) перепад давления на фильтре, мм рт.ст., не более	25	0
б) цвет отложения на трубке, баллы по цветовой шкале (при отсутствии нехарактерных отложений) не более	3	1
Воздействие на резины, применяемые в топливных агрегатах, по методу ЦИАМ:		
- предел прочности, кгс/см ²	не менее 85	95
- относительное удлинение, %	не менее 100	105

*Аналогичный показатель определялся на приборе ТСРТ-2.

Видно, что по проверенным показателям эксплуатационных свойств опытный образец №5 синтетического топлива соответствует нормам ТТ.

Аналогичные работы по созданию синтетического топлива СЖТ из природного газа выполняются, как уже отмечалось, в «ЮРД-Центре» [13]. Производство СЖТ базируется на получении синтез-газа из природного газа ($\sum \text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{CO} + \text{H}_2$), из которого с использованием синтеза Фишера-Тропша получают реактивное топливо ($(2n+1)\text{H}_2 + n\text{CO} \xrightarrow{500^\circ\text{C}, 100\text{МПа, кат.}} \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$).

Результаты исследований в РГУИТП физико-химических, энергетических и низкотемпературных свойств образца авиационного СЖТ производства «ЮРД-Центра» представлены в таблицах 4 и 5 [5].

Таблица 4

Показатель физико-химических свойств	Нормы ГОСТ 10227 для топлива РТ	Статистические результаты исследований топлив РТ различных НПЗ	Результаты исследований образца СЖТ
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не менее	не менее 775	775-799	738
Фракционный состав:			
а) температура начала перегонки, °C	не ниже 135	141-151	142
б) 10% отгоняется при температуре, °C	не выше 155	152-167	156
в) 50% отгоняется при температуре, °C, не выше	не выше 135	169-189	180
д) 90% отгоняется при температуре, °C	не выше 155	201-223	216
е) 98% отгоняется при температуре, °C	не ниже 135 не выше 155	218-247	237
ж) остаток от разгонки, %	не более 135	-	1,0
з) потери от разгонки, %		-	1,0
Кинематическая вязкость, сСт			
при 20°C	не менее 1,25	1,25-1,55	1,41
при минус 20°C	не более 8	-	5,00
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	не менее 43120	43200-43600	44133
Высота некопящего пламени, мм	не менее 25	25-30	более 40
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °C	не ниже 28	30-44	36
Температура начала кристаллизации, °C, не	-55	-53-60	-55

выше			
Термоокислительная стабильность на приборе ТСРТ-2 в статических условиях при 150°C в течение 4ч., не более			
а) концентрация растворимых смол, мг на 100 см ³ топлива	30	6-30	0,2
б) концентрация нерастворимых смол, мг на 100 см ³ топлива	3	0-3	1
Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	22	11-22	6
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	4	0-4	4
Массовая доля общей серы, % не более	0,1	0,001-0,03	-
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,003	0-0,0007	-
Испытание на медной пластинке при 100°C в течение 3ч	выдерживает	выдерживает	выдерживает
Зольность, %, не более	0,003	0,001-0,003	0,002
Люминометрическое число, не ниже	50	56-63	128
Взаимодействие с водой, балл, не более:			
а) состояние поверхности раздела	1	1	1
б) состояние разделенных фаз	1	1	1

Таблица 5 – Эксплуатационные свойства образца СЖТ

Показатель	Нормы	Результаты исследований
Противоизносные свойства на приборе УПС-01М:		
- диаметр пятна износа, мм	-	0,75
- критическая нагрузка схватывания, кгс	-	26,34
- обобщенный показатель противоизносных свойств, К, %	не менее 95	190
Коррозионная агрессивность при повышенных температурах:		
а) потеря массы образца по отношению к стали Ст-3 за время испытаний, г/м ² ;	не более 8	1,6
б) потеря массы образца по отношению к бронзе ВВ-23НЦ за время испытаний,	не более 8	0,5

г/м ² .		
Воздействие на резины, применяемые в топливных агрегатах, по методу ЦИАМ:		
-предел прочности, кгс/см ²	не менее 85	100
-относительное удлинение, %	не менее 100	110

Данные, приведенные в таблицах 4 и 5, свидетельствуют о том, что образец авиационного СЖТ, выработанный «ЮРД-Центром», не содержащий в своем составе каких-либо присадок, соответствует нормам квалификационных методов оценки противоизносных свойств на приборе УПС-01М, оценки коррозионной активности и воздействия на резины - нормам ГОСТ 10227 по всем оцененным показателям, за исключением показателей «Плотность при 20°С», обусловленного его углеводородным составом и который не является браковочным показателем.

По показателям «Низшая теплота сгорания», «Высота некоптящего пламени» и «Люминометрическое число» образец СЖТ значительно превосходит товарные топлива РТ, вырабатываемые из нефти.

Таким образом, применение СЖТ в авиационных ГТД позволит иметь более высокие технические и экологические показатели двигателей, чем на топливах ТС-1 и РТ.

Библиографический список

1. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. –М.: Химия, 1989, -272с.
2. Zigarlicke, Chrisopher J. Изготовление основанного на JP-8 усовершенствованного водородного тактического топлива для нужд военных США (Production of JP-8-Based Hydrogen and Advanced Fuels for the U.S. Military). Обзорение «Авиационное двигателестроение», №33, 2010. –С.9.
3. Киришев Е.Л., Мусабаев Т.А., Харин А.А. и др. Синтетические (ненефтяные) топлива для авиационных двигателей. Учебное пособие. –М.:РГУИТП, 2008. -58с.
4. Бурмистров О.А., Малышев Д.А., Середя А.В. и др. Результаты исследований качества образца авиационного синтетического жидкого топлива/ В сб.Трудов ЦИАМ «Проблемы ПВРД и химмотологии». –М.:ЦИАМ, 2010, -125с.
5. Варламова Н.И., Ежов В.М., Яновская М.Л. и др. Экспериментальные исследования и разработка рекомендаций по повышению термостабильности топлива ТС-1, совершенствованию физико-химических и эксплуатационных свойств опытного образца синтетического реактивного топлива и разработке спецификаций на авиационные масла / Отчет о НИР. –М.:ЦИАМ, 2010. -100с.

6. Харин А.А. Химмотологическое обеспечение надежности авиационных газотурбинных двигателей. –М.:Европейский центр по качеству, 2002. -288с.
7. Дубовкин Н.Ф., Яновский Л.С., Шигабиев Т.Н. и др. Инженерные методы определения физико-химических и эксплуатационных свойств топлив. –Казань, Казанский научный центр РАН, 2000. -378с.
8. Мышкин Л.В. Прогнозирование развития авиационной техники: теория и практика. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 304 с.
9. Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М., Шигабиев Т.Н. и др. Горюче-смазочные материалы для авиационных двигателей / Под ред. Ю.Ф.Гортышова. –Казань:КГТУ им.А.Н.Туполева, 2002. -400с.
10. Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. и др. Инженерные основы авиационной химмотологии. –Казань: Изд-во Казанск. Ун-та, 2005.-714с.
11. Галимов Ф.М., Шевченко И.В., Яновский Л.С. и др. Взаимозаменяемость отечественных и зарубежных горюче-смазочных материалов. Учебное пособие. –Казань:КГТУ, 2001. -70с.

Сведения об авторах

Яновский Леонид Самойлович, начальник отдела химмотологии ФГУП "ЦИАМ им. П.И. Баранова", д.т.н., профессор, e-mail:yanovskiy@ciam.ru

Казаков Вячеслав Александрович, профессор Российского государственного университета инновационных технологий и предпринимательства, д.т.н., e-mail:info@itbu.ru

Слесарев Юрий Николаевич, профессор Российского государственного университета инновационных технологий и предпринимательства, д.т.н., e-mail:info@itbu.ru

Харин Александр Александрович, ректор Российского государственного университета инновационных технологий и предпринимательства, д.т.н., e-mail:info@itbu.ru