

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ,
ІНЖЕНЕРІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА ХІМІЇ І ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А. Кустовська
«_____» _____ 2021 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА (ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР

Спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія»

Освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

**Тема: «Вплив біокомпонентів на основі спиртової сировини на
властивості палив для газотурбінних двигунів»**

Виконавець: студентка групи АП-407 Носовець Наталія Дмитрівна _____

Керівник: к.т.н., доцент Яковлева Анна Валеріївна _____

Нормоконтролер: Максимюк М.Р. _____

КИЇВ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет Екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії та хімічної технології

Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Кустовська А.Д.

« ____ » _____ 2021 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Носовець Наталії Дмитрівни

1. Тема роботи «Вплив біокомпонентів на основі спиртової сировини на властивості палив для газотурбінних двигунів»

затверджена наказом ректора від «01» квітня 2021 р. № 530/ст.

2. Термін виконання роботи: з 24.05.2021 р. по 20.06.2021 р.

3. Вихідні дані роботи: Методики визначення властивостей палив для газотурбінних двигунів, технологічний процес виробництва біокомпонентів палив для газотурбінних двигунів на основі спиртової сировини.

4. Зміст пояснювальної записки: аналіз джерел, аналіз сучасного стану виробництва та використання традиційних і альтернативних авіаційних палив, огляд технологічних процесів одержання палив для газотурбінних двигунів зі спиртової сировини, результати та аналіз властивостей альтернативних палив для газотурбінних двигунів на основі сиртової сировини.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці, рисунки, діаграми, фотографії.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	24.05.2021	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	25.05.2021	
3.	Опрацювання методів та методик, що використовуються в даній роботі	27.05.2021	
4.	Проведення експериментальних досліджень	28.05.2021 – 01.06.2021р.	
5.	Обробка експериментальних даних	02.06.2021	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	03.06.2021 – 08.06.2021	
7.	Захист дипломної роботи	17.06.2021	

7. Дата видачі завдання: «24 травня » 2021 р.

Керівник дипломної роботи: _____ Яковлева А.В.

Завдання прийняв до виконання: _____ Носовець Н.Д._____

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Вплив біокомпонентів на основі спиртової сировини на властивості палив для газотурбінних двигунів»: 51 с., 10 рис., 16 табл., 36 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: компаундування палив для газотурбінних двигунів з компонентами на основі спиртової сировини.

Предмет дослідження: фізико-хімічні та експлуатаційні властивості альтернативних палив для газотурбінних двигунів з компонентами на основі спиртової сировини.

Мета роботи: дослідити вплив компонентів на основі спиртової сировини на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив для газотурбінних двигунів.

Методи дослідження: монографічний, аналітичний методи, порівняння, аналіз, систематизація, узагальнення, стандартні методи досліджень фізико-хімічних та експлуатаційних показників палив для газотурбінних двигунів.

Результати дипломної роботи: рекомендується до використання під час подальших наукових досліджень, а також у навчальному процесі.

ПАЛИВО ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ, АЛЬТЕРНАТИВНЕ ПАЛИВО, ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ, СПИРТОВА СИРОВИНА, ЕТАНОЛ, БУТАНОЛ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС,

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ.....	7
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ ТРАДИЦІЙНИХ І АЛЬТЕРНАТИВНИХ АВІАЦІЙНИХ ПАЛИВ	11
1.1. Сучасні тенденції щодо використання альтернативних палив в авіаційній галузі	11
1.2. Склад і властивості палив для газотурбінних двигунів.....	15
1.3. Огляд технологічних процесів одержання альтернативних палив для газотурбінних двигунів.....	20
1.4. Висновки до розділу	23
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ОДЕРЖАННЯ ПАЛИВ ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ ЗІ СПИРТОВОЇ СИРОВИНИ.....	25
2.1. Огляд основних етапів одержання альтернативних палив для газотурбінних двигунів зі спиртів.....	25
2.1.1. Технологія одержання палива для ГТД зі спиртів, що містить синтетичні парафонові вуглеводні.....	27
2.1.2. Технологія одержання палива для газотурбінних двигунів зі спиртів, що містить синтетичні парафонові та ароматичні вуглеводні	29
2.2. Технологічні процеси виробництва спиртів як напівпродуктів палива для газотурбінних двигунів	30
2.3. Переродлення спиртів на вуглеводневі палива для газотурбінних двигунів	33
2.4. Висновки до розділу	37
РОЗДІЛ 3. ВЛАСТИВОСТІ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ НА ОСНОВІ СПИРТОВОЇ СИРОВИНИ	38
3.1. Матеріали та методика досліджень	38
3.1.1. Зразки досліджуваних альтернативних палив.....	38

3.1.2. Методики та обладнання для проведення досліджень	39
3.2. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості альтернативних палив для газотурбінних двигунів на основі спиртової сировини.....	40
3.3. Сертифікація та допуск до використання альтернативних палив для ГТД на основі спиртової сировини	45
ВИСНОВКИ	47
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	48

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

ASTM – American Society for Testing and Materials (Американська спілка випробувань матеріалів);

FAA – Federal Aviation Administration;

IATA – International Air Transport Association;

ГТД – газотурбінний двигун

CO – моноксид вуглецю;

CO₂ – вуглекислий газ;

C_xH_y – неспалені вуглеводні;

H₂O – водна пара;

NO_x – оксиди азоту;

SO_x – оксиди сірки;

ВСТУП

Актуальність теми. Скорочення світових запасів нафти і продуктів її перероблення, погіршення стану навколишнього середовища визначає актуальність та потребу у використанні альтернативних видів палива, зокрема для авіаційного транспорту. У той же час, технологічні процеси виробництва та використання альтернативних авіаційних палив з відновлюваної сировини мають бути екологічно безпечними та не зумовлювати конкуренції іншим сферам промисловості.

Сьогодні досягнуто значний прогрес у галузі розроблення та використання альтернативних авіаційних палив. У той же час потребує вирішення комплекс нагальних питань: розвиток та розширення сировинної бази для одержання альтернативних палив, удосконалення технологічних процесів її перероблення, ґрунтовні лабораторні, стендові дослідження та льотні випробування нових видів палив, а також їх сертифікація та допуск до використання.

Таким чином дана робота, що присвячена дослідженню впливу компонентів на основі спиртової сировини на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив для газотурбінних двигунів є актуальним науково-прикладним завданням.

Мета і завдання виконання дипломної роботи.

Мета роботи – дослідити вплив компонентів на основі спиртової сировини на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив для газотурбінних двигунів.

Відповідно до мети були сформовані **завдання:**

1. Проаналізувати сучасний стан виробництва та використання традиційних і альтернативних авіаційних палив;
2. Проаналізувати технологічні процеси одержання спиртів як сировини для виробництва палив для газотурбінних двигунів;

3. Розглянути та проаналізувати технологічні процеси одержання альтернативних палив для газотурбінних двигунів зі спиртової сировини;

4. Дослідити фізико-хімічні та експлуатаційні властивості компонентів палив на основі спиртової сировини та їх сумішей з нафтовим паливом для газотурбінних двигунів .

Об'єкт дослідження – компаундування палив для газотурбінних двигунів з компонентами на основі спиртової сировини.

Предмет дослідження – фізико-хімічні та експлуатаційні властивості альтернативних палив для газотурбінних двигунів з компонентами на основі спиртової сировини.

Методи дослідження – монографічний, аналітичний методи, порівняння, аналіз, систематизація, узагальнення, стандартні методи досліджень фізико-хімічних та експлуатаційних показників палив, методи дослідження впливу біодизельного палива на металеві та гумотехнічні вироби.

Практичне значення: Показано, що введення біокомпонентів на основі спиртової сировини до складу авіаційного палива обмежується за показником густини і не має перевищувати 50 %; при цьому біокомпоненти на основі спиртової сировини з вмістом ароматичних сполук цілком відповідають вимогам до якості традиційних авіаційних палив і можуть використовуватися у необмеженій кількості.

Особистий внесок випускника: аналітичний огляд літературних джерел, порівняльний аналіз процесів виробництва альтернативних палив для газотурбінних двигунів, аналіз фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей виробництва альтернативних палив для газотурбінних двигунів з компонентами на основі спиртової сировини, формулювання висновків.

Апробація отриманих результатів. Результати дипломної роботи подано до доповіді на:

VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних енергоресурсів»

N. Nosovets, V. Boshkov, A. Yakovlieva. Strategies to reduce the negative impact of deicing materials on the environment and airport infrastructure // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних енергоресурсів», 21-25 червня 2021 р.: тези доповідей, с. 81.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ ТРАДИЦІЙНИХ І АЛЬТЕРНАТИВНИХ АВІАЦІЙНИХ ПАЛИВ

Відомо, що сьогодні невіднолювані види палив (нафта, природний газ та вугілля) постачають більшу частину енергії, що споживається у всьому світі. За останніми даними Управління енергетичної інформації США [1], 80 % енергії, що споживалася у всьому світі в 2018 році, було отримано з викопних видів палива. За прогнозами, до 2050 року частка традиційних видів палив у загальному споживанні енергоресурсів зменшиться не менше ніж до 70 %. Така залежність є ще більш відчутнішою для транспортного сектору, що майже повністю (95 %) є залежним від нафти. Транспортний сектор належить до галузей, що розвивається швидкими темпами, особливо в країнах з перехідною економікою. Так, сьогодні, третина енергії, що споживається у всьому світі, використовується для забезпечення транспортування пасажирів і вантажів, спалюючи рідке паливо вуглеводневого походження (бензин, дизельне та авіаційне паливо), отримане з нафти.

1.1. Сучасні тенденції щодо використання альтернативних палив в авіаційній галузі

Однак активне використання викопного палива пов'язане з низкою нагальних екологічних (викиди парникових газів та пов'язані з ними зміни клімату, руйнування природних ландшафтів, тощо) та геополітичних проблем [2]. Як наслідок, провідними державами-лідерами та міждержавними організаціями було видано низку важливих директив, що сприяють та спонукають до поступової заміни викопних видів палива на відновлювані екологічно безпечні джерела енергії [3]. У той час як для заміни вугілля та природного газу для виробництва електроенергії вченими розробляються технології використання сонячної, вітрової, геотермальної енергії, нафта може

бути замінена виключною енергією на основі біомаси, яка є єдиним джерелом відновлюваного вуглецю на Землі.

Існуючі сьогодні стратегії, що спрямовані на декарбонізацію транспортного сектору – тобто зменшення його частки у викидах вуглекислого газу (CO₂), передбачають такі технології як використання газу (водень) та рідкого біопалива (біоетанол, біодизель, альтернативне авіаційне паливо), а також впровадження електричних транспортних засобів, що живляться від літій-іонних акумуляторів. Незважаючи на величезні зусилля, докладені в останні роки, поширення цих альтернативних видів палива, а також електромобілів у транспортному секторі все ще є досить обмеженим. До причин такого низького рівня використання альтернативних видів палив належать відсутність інфраструктури для нових палив (особливо для водню та електромобілів), проблеми сумісності з існуючою транспортною інфраструктурою на основі вуглеводнів, значно більші витрати палива та дорожча вартість транспортних засобів або безпосередньо таких палив. Крім того, поширення нових технологій альтернативних видів палив у транспортному секторі не є однорідним і сильно залежить від типу транспортного засобу. Наприклад, найближчим часом очікується поступовий перехід легкових автомобілів на біоетанол або повна їх заміна електромобілями, тоді як важкі транспортні засоби в даний час можуть працювати на сумішевих паливах (наприклад сумішах біодизельного та мінерального дизельного палива) без необхідності значні зміни двигуна. При цьому, жодне з цих рішень не задовольняє вимоги палив для повітряних транспортних засобів.

Жорсткі вимоги до якості авіаційних палив, зокрема палива для газотурбінних двигунів (ГТД) (наприклад, використання за дуже низьких температур та за високої густини енергії, та низки інших) роблять суміші метилових ефірів жирних кислот в чистому вигляді з високими температурами застигання непридатними для використання у складі авіаційних палив. У той же час, існуючі сьогодні літій-іонні акумулятори далеко не мають необхідних

характеристик для руху повітряних суден. Наявні сьогодні батареї мають зовелику масу і не містять достатньо енергії, щоб утримувати більшість літаків у повітрі. Хоча густина енергії акумуляторів протягом останнього десятиліття постійно зростає, традиційне авіаційне паливо все ще забезпечує в 43 рази більше енергії, ніж акумулятор такої ж ваги [4]. Протягом наступних десятиліть авіаційний сектор продовжуватиме майже повністю використовувати рідке вуглеводневе паливо, що забезпечує достатню енергетичну ємність та низькотемпературні властивості. Таким чином, поки що єдина життєздатна альтернатива зменшенню залежності авіаційного сектору від нафтових видів палива полягає у виробництві рідких вуглеводневих палив, хімічно ідентичних тим, що використовуються в даний час з біомаси, так званих зелених, або відновлюваних видів палив [5].

Авіаційна галузь споживає майже 2000 мільйонів барелів нафти щороку і є відповідальною за істотну частку викидів парникових газів, що викидаються в атмосферу. Таким чином, авіаційна галузь щорічно викидає в атмосферу близько 669 млн. тонн CO₂ [6], що становить достатню частку загальних викидів CO₂ у всьому світі. Очікується, що протягом наступних 30 років попит на повітряні перевезення зросте на 3–5 % для пасажирів та на 10 % на вантажні перевезення, що призведе до подвоєння споживання авіаційного палива та збільшення викидів CO₂ до 2050 року. З метою зменшення залежності авіаційного сектору від нафти та мінімізації пов'язаних з цим викидів парникових газів, уряди провідних держав світу видають директиви щодо сприяння використанню авіаційного палива, що виробляється з біомаси (тобто авіаційного біопалива). У цьому сенсі Європейська Комісія через “Європейський політ вдосконаленого біопалива” встановила амбіційні цілі щодо виробництва авіаційних біопалив на найближчі кілька років [7], тоді як міжнародна авіаційна промисловість зобов'язалася скоротити викиди парникових газів на 50 % до 2050 року. У 2011 році Міністерство сільського господарства США та Міністерство енергетики США домовились інвестувати більше 500 мільйонів доларів для виробництва відновлюваного авіаційного

палива для військових та комерційних потреб [8]. Для досягнення цих цілей необхідно розробити технології, що дозволяють перетворювати біомасу на рідке вуглеводневе паливо, хімічно ідентичне тому, що використовується в даний час в авіаційному секторі.

В даний час на авіацію припадає приблизно 5 % загальних антропогенних викидів [1, 2]. Очікується, що за відсутності заходів щодо пом'якшення наслідків діяльності авіації загальний обсяг викидів парникових газів (ПГ), пов'язаних з авіацією, у 2050 р. може зрости на 400–600 % порівняно з рівнем 2010 р.. Така тенденція зумовлена збільшенням обсягу світових перевезень до семи разів [3]. На цьому тлі Міжнародна асоціація повітряного транспорту (IATA – International Air Transport Association) [4] поставила перед собою мету вуглецевонейтрального розвитку авіаційної галузі до 2020 року та зниження викидів CO₂ на 50 % до 2050 року порівняно з рівнем 2005 року. Подібним чином Федеральна авіаційна адміністрація Сполучених Штатів [5] (FAA – Federal Aviation Administration) прагне досягти вуглецевонейтрального розвитку авіації до 2020 року. Ці цілі мають бути досягнуті шляхом вдосконалення експлуатації літаків, управління діяльністю аеропорту і повітряним рухом, конструкцій літаків і двигунів, а також за допомогою широкомасштабного впровадження біопалив зі значно меншими викидами парникових газів, ніж традиційне паливо для ГТД на нафтовій основі [6]. На сьогоднішній день не існує спеціальних повноважень щодо використання авіаційного біопалива; однак ці види палива можуть відповідати вимогам стандарту на якість відновлюваного авіаційного палива (RFS – renewable fuel standart) [5].

Одним з перспективних напрямів зменшення впливу авіації на кліматичні зміни є використання авіаційних біопалив. Однак, на відміну від наземного транспорту, який може перейти на етанол або електроенергію, авіація вимагає використання енергоємних, вуглеводневих, рідких палив з мінімальним вмістом кисневмісних сполук [7]. Сьогодні у світі дозволено використання п'яти видів авіаційних біопалив та технологій їх одержання:

- Гідроочищені естери та жирні кислоти, одержані з рослинних олій, тваринних жирів, водоростей, та відпрацьованих харчових жирів (*HEFA-SPK*);
- Палива, одержані методом Фішера-Тропша, з твердої рослинної біомаси (деревні залишки, солома тощо) (*FT-SPK*);
- Палива, одержані методом Фішера-Тропша, з вмістом ароматичних вуглеводнів з твердої рослинної біомаси (*FT-SKA*);
- Синтетичні *ізо*-парафіни, одержані ферментацією та гідроочищенням цукрів (*SIP-SPK*). Дозволено компаундування у кількості до 10 %;
- Палива, одержані переробленням спиртів (етанолу, ізобутанолу) (*ATJ-SPK*). Дозволено компаундування у кількості до 30 %.

Відповідно до рекомендацій виробників авіаційні біопалива дозволено компаундувати з нафтовим паливом у кількості не більше 50 %. Основним фактором, що визначає рекомендований вміст біопалива, є відповідність компаундованого палива вимогам безпеки та сумісність з паливною системою літака (головним чином за показником вмісту ароматичних вуглеводнів у паливі). У майбутньому очікується збільшення дозволеного вмісту біопалив у сумішевих паливах для ГТД.

Технологічні операції з новим паливом виконуються так само як і з традиційним, відповідно немає потреби вносити зміни у паливозаправну інфраструктуру та конструкцію літака або його силової установки. Таким чином, будь-який літак, на якому згідно технічної документації використовуються палива марок Jet A або Jet A-1, дозволено заправляти новим альтернативним паливом.

1.2. Склад і властивості палив для газотурбінних двигунів

Найпоширенішим у світі паливом для ГТД сьогодні є паливо марки Jet A-1, що являє собою складну суміш вуглеводнів з довжиною вуглеводневого ланцюга у діапазоні C9 – C16. Ці вуглеводні належать до чотирьох класів, а саме лінійних алканів (парафінів), розгалужених алканів або ізоалканів

(ізопарафінів), циклоалканів (нафтенів) та ароматичних вуглеводнів (рис. 1.1). Зазвичай близько 80 % палива складається з алканів (лінійних, ізо- та циклічних), тоді як решта – ароматичні вуглеводні (заміщені бензоли та нафталіни). Відносний вміст цих чотирьох сімейств сполук варіюється залежно від кількісного та якісного складу сировини – нафти, її місця залягання, умов формування тощо.

До палива для ГТД висуваються дуже жорсткі вимоги у порівнянні з паливом для автомобільного транспорту. Серед загальних технічних вимог, що встановлені до палив для ГТД, слід визначити наступні:

- високий рівень випаровуваності, що забезпечує надійну займистість і повноту згорання палива;
- задовільні низькотемпературні властивості, що забезпечують надійне прокачування палива за від'ємної температури;
- хімічна й термічна стабільність з мінімальною схильністю до утворення відкладень у паливній системі двигуна;
- відсутність негативного впливу на металеві та гумотехнічні вироби паливних систем двигуна, обладнання для зберігання і транспортування палива;
- висока змащувальна здатність, що виключає підвищене зношування деталей тертя паливних елементів;
- оптимальний рівень електропровідності, що запобігає електризації палива і забезпечує безпечне перекачування та зливально-наливальні операції з паливом;
- відсутність токсичних компонентів, домішок і присадок, наявність мінімальної кількості сірковмісних сполук, що не утворюють екологічно небезпечних продуктів згорання.

Якість палива для повітряно-реактивних двигунів визначається низкою фізико-хімічних, експлуатаційних та екологічних показників. Більшість з них є типовими і визначається і для інших видів моторних палив. Проте, деякі визначаються лише для палив для повітряно-реактивних двигунів. Такі показники є особливо важливими, адже характеризують властивості авіаційних

палив, зважаючи на умови їх експлуатації. Вимоги до якості палив для ГТД детально викладені у стандарті ASTM D1655, DefStan 91-91 та ДСТУ 4796 [9] (табл. 1.1).

Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості будь-якого нового палива для ГТД, одержаного з альтернативної сировини (біомаси), повинні бути ретельно досліджені та охарактеризовані перед тим, як новий вид палива проходить процедуру сертифікації та допуску до використання.

Таблиця 1.1.

Вимоги до якості палива для ПРД марки Jet A-1 в різних країнах світу

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Норма для марки Jet A-1			
		Велика Британія	США		Україна
		DEF STAN 91-91	ASTM D 1655	ASTM D 7566	ДСТУ 4796
Густина, за $t=20^{\circ}\text{C}$ за $t=15^{\circ}\text{C}$	кг/м ³	- 775–840	- 775–840	- 775–840	770–840 775–840
Фракційний склад: температура початку кипіння 10% переганяється за температури 50% переганяється за температури 90% переганяється за температури температура кінця кипіння, не вище залишок від перегонки, не більше втрати при перегонці, не більше	°C	Визначається 205	- 205	- 205	- 205
		Визначається	Визначається	Визначається	Визначається
		Визначається	Визначається	Визначається	Визначається
	%	300	300	300	300
		1,5	1,5	1,5	1,5
1,5	1,5	1,5	1,5		
Кінематична в'язкість за температури: мінус 20 °C, не більше	мм ² /с	8,0	8,0	8,0	8,0
Нижча теплота згорання, не менше	кДж/кг	42800	42800	42800	42800
Висота некіптявого полум'я, не менше, або за об'ємної частки нафталінових вуглеводнів не більше 3%, не менше	мм	25	25	25	25
		19	18	18	19
Кислотне число	мг КОН на 1 г	0,015	0,1	0,1	(0,015)
Кислотність, не більше	мг КОН	-	-	-	0,10

	на 100 см ³ палива				
Температура спалаху в закритому тиглі, не нижче	°С	38	38	38	36 (38)
Температура початку кристалізації, не вище	°С	Мінус 47	Мінус 47	Мінус 47	Мінус 50 (Мінус 47)
Масова частка загальної сірки, не більше	%	0,3	0,3	0,3	0,30
Масова частка меркаптанової сірки, не більше або докторська проба	%	0,003 Негативна	0,003 -	0,003 -	0,003 Негативна

Закінчення таблиці 1.2.

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Норма для марки Jet A-1			
		Велика Британія	США		Україна
		DEF STAN 91-91	ASTM D 1655	ASTM D 7566	ДСТУ 4796
Випробування на мідній пластинці за $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год	-	№ 1 (класс)*	№ 1*	№ 1*	Витримує** № 1*
Термоокиснювальна стабільність JFTOT (2,5 год за $t=$ не нижче $260\text{ }^{\circ}\text{C}$) перепад тиску на фільтрі, не більше відкладення на трубі підігрівача, не більше	кПа (мм рт.ст.)	(25)	(25)	(25)	3,3 (25)
	бали	3	3	3	3
Змашувальна здатність (діаметр плями зносу), не більше	мм	0,85	-	0,85	0,85
Взаємодія з водою: а) стан поверхонь розподілу, не більше б) оцінка мікросепарометром, не більше: з антистатичною присадкою без антистатичної присадки	Бали	-	-	-	1
		70	70	70	70
		85	85	85	85
Питома електрична провідність: без антистатичної присадки, не більше; з антистатичною присадкою	пСм/м	-	-	-	-
		50–600	50–600	50–600	50–450
Частка ароматичних вуглеводнів, не більше:	%				

об'ємна масова		25 (26,5) -	25 (26,5) -	25 (26,5) -	25 28
Концентрація фактичних смол, не більше	мг на 100 см ³	7	7	7	7

Довжина вуглецевого ланцюга та відносний вміст чотирьох класів вуглеводнів, детально описаних вище, ретельно контролюються, щоб забезпечити паливо для ГТД необхідними властивостями [10,11]. Відповідно до цього паливо для ГТД повинно мати високі температури спалаху (для підвищення його пожежної безпеки), низькі температури кристалізації (для забезпечення достатніх низькотемпературних властивостей на великій висоті), високу масову теплоту згорання (для забезпечення максимальної кількості зберігання палива при мінімальному об'ємі резервуарів на борту літака) та задовільні властивості щодо сумісності з гумотехнічними виробами.

Зокрема, лінійні алкани відіграють важливу роль для підвищення густини енергії палива для ГТД, одночасно підвищують ефективність та повноту його горіння [12]. На ряду з цим ізоалкани також мають високу масову теплоту згорання, проте, основним завданням цих вуглеводнів є поліпшення низькотемпературних властивостей палив для ГТД, оскільки вони мають температуру кристалізації значно нижчу за лінійні алкани. Цикло-алкани мають менше співвідношення водню до вуглецю, ніж лінійні та ізо-алкани, і тому забезпечують менший кількість енергії на одиницю маси. У той же час вміст циклоалканів є необхідним у складі палива для ГТД, оскільки вони дозволяють збільшити густину палива при одночасному зниженні його температури кристалізації. Ароматичні речовини є важливими компонентами палива для ГТД. Незважаючи на негативний вплив на ефективність згорання палива, певна кількість ароматичних речовин (зазвичай до 20 %) є обов'язковим, оскільки саме ароматичні вуглеводні сприяють набуханню еластомерних клапанів у паливних системах, забезпечуючи тим самим належне ущільнення гумотехнічних виробів [13,14]. Кількість ароматичних речовин більше 20 % (мас.) є небажаною, адже зумовлюють підвищене наугароутворення у процесі

згорання палива для ГТД. Паливо марки Jet A-1 має дуже низьку температуру кристалізації – мінус 47 С, що робить його придатним для застосування у широкому спектрі кліматичних умов.

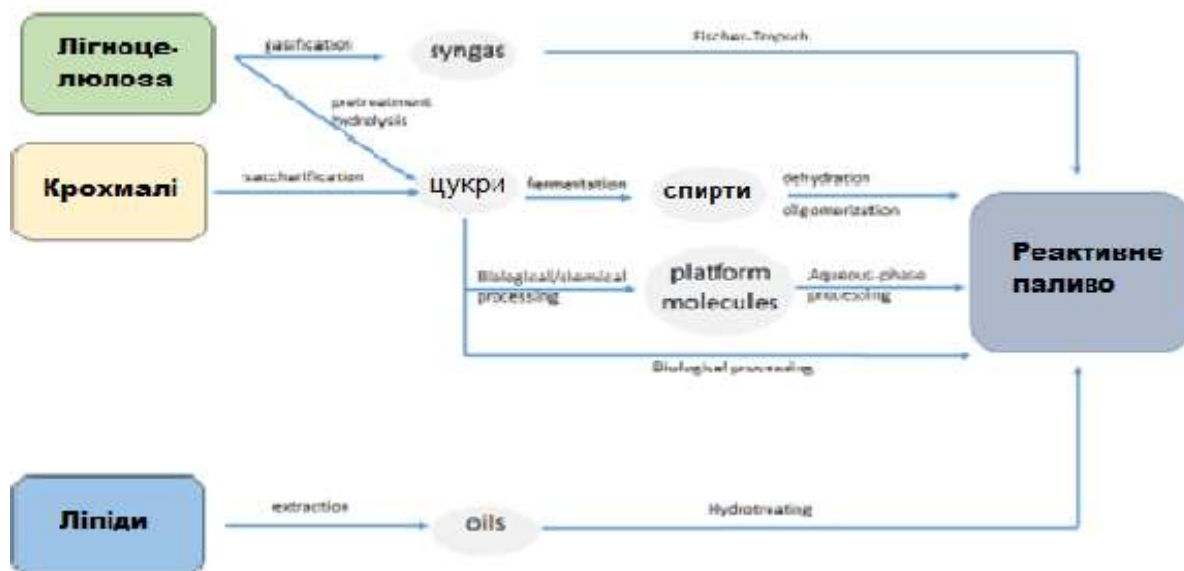
1.3. Огляд технологічних процесів одержання альтернативних палив для газотурбінних двигунів

Незважаючи на те, що як нафта так і біомаса є джерелами природного вуглецю, кожна з цих видів сировини має дуже різний хімічний склад. У той час як нафта складається з практично повністю безкисневих вуглеводнів з різною молекулярною масою та рівнем розгалуження / циклізації, вихідні сполуки у складі біомаси (наприклад, лігноцелюлоза, крохмаль та жири) мають високий рівень кисневмісних сполук у своєму складі. Відмінності у складі сировини визначають підходи та технологічні процеси, що використовуються для перероблення обох видів ресурсів на вуглеводневе паливо. Так, природа нафтових вуглеводнів (гідрофобні, дуже леткі та інертні) вимагає здійснення конверсії за високих температур і в паровій фазі. На відміну від них, вуглеводні, одержані з біомаси є високо реакційноздатними і тому потребують значно нижчих температур для проведення реакцій, ніж нафтові сполуки. Похідні нафти абсолютно нефункціоналізовані, і тому їх можна майже безпосередньо використовувати для виробництва рідких моторних палив (бензину, дизельного палива та палива для ГТД) після простої фракційної перегонки та каталітичної обробки. Ці етапи, необхідні для регулювання молекулярної маси та структури вуглеводнів, крім того не передбачають глибоких хімічних перетворень.

На відміну від цього, каталітичне одержання рідких вуглеводневих палив з біомаси – це зазвичай складний, багатостадійний процес, що включає глибокі хімічні перетворення за допомогою селективних етапів видалення кисню з подальшим регулюванням молекулярної маси та структури сполук. Етапи видалення кисню (наприклад, дегідратація, гідрування, декарбоксілювання, гідрогеноліз C-O) необхідні для обмеження високої реакційної здатності

компонентів, одержаних з біомаси, що дозволяє отримувати менш реакційноздатні (проте активні) проміжні продукти. Потім ці проміжні сполуки легше переробляються за допомогою відомих каталітичних реакцій, таких як синтез Фішера-Тропша, дегідратація та олігомеризація, ізомеризація та гідрування, які спрямовані на збільшення молекулярної маси проміжних сполук та повне зневоднення кінцевого продукту.

На рис. 2 наведено основні технологічні процеси перероблення біомаси на альтернативне паливо для ГТД. У всіх випадках необхідний перший етап подрібнення, метою якого є зменшення структурної складності біомаси та отримання оксигенвмісних проміжних сполук, менш складні і, як наслідок, більш придатних для подальшого одержання палива для ГТД. Ці проміжні продукти (олії, синтетичний газ, спирти та цукри) дають назву різноманітним напрямкам перетворення біомаси на альтернативне паливо для ГТД: *Oil to Jet* – *OtJ* (олії у паливо для ГТД), *Gas to Jet* – *GtJ* (газ у паливо для ГТД), *Alcohol to Jet* – *AtJ* (спирти у паливо для ГТД) та *Sugars to Jet* – *StJ* (цукри у паливо для ГТД) відповідно.



Авіаційна промисловість відповідальна за значну частку викидів парникових газів, що викидаються в атмосферу. Щоб зменшити залежність авіаційного сектору від викопного палива та одночасно зменшити викиди парникових газів, пов'язаних з цією діяльністю, уряди просувають директиви

щодо необхідності поступової заміни традиційних палив для ГТД відновлюваними паливами, виробленими з біомаси. Оскільки кисневмісні палива, такі як етанол та біодизельне паливо, не відповідають суворим вимогам до палив для ГТД, важливо, щоб розвиток технологій дозволяв перетворювати біомасу та вихідну сировину на основі біомаси у рідкі вуглеводневі палива, хімічно подібні тим, що використовуються в даний час в авіаційному секторі. У цій роботі представлений огляд основних технологій, доступних сьогодні для цієї мети, з особливим акцентом на шляхах, що включають каталітичні реакції. Основні характеристики чотирьох маршрутів (*OtJ*, *GtJ*, *AtJ* та *StJ*), проаналізованих у цьому документі, порівняльно описані в таблиці 1.1.

Що стосується комерційної готовності, тобто здатності виходу на широкий ринок, *OtJ* випереджає інші технології, хоча деякі питання (наприклад, забезпеченість сировиною, викиди ПГ, відсутність ароматичних речовин у складі палив) потребують значного удосконалення перед комерціалізацією.

Таблиця 1.1

Основні характеристики технологічних процесів одержання альтернативних авіаційних палив на основі біомаси

№ з/п	Показник	Технологічний процес			
		<i>OtJ</i>	<i>GtJ</i>	<i>AtJ</i>	<i>StJ</i>
1	Сировина	Рослинні олії	Лігноцелюлоза, побутові та сільськогосподарські відходи	Спирти, одержані з біомаси	Цукри, фурані
2	Етапи реакцій	Гідроочищення Фракціонування	Газифікація ФТ-синтез фракціонування	Дегідрування Олігомеризація Гідрогенізація Фракціонування	Деосигенація С-С групування Гідрогенізація Фракціонування
3	Каталізатори	Al сульфіді та інші металеві каталізатори	Каталізатори на основі Fe та Co	Гетерогенні та гомогенні каталізатори	Широкий спектр гетерогенних каталізаторів
4	Комерційна готовність	Комерційне використання	Демонстраційні польоти	Лабораторні дослідження	Лабораторні дослідження
5	Мінімальна	4,4–5,1	3,9–4,3	Не	Більше 3,5

	вартість, \$/галон			розраховувалося	
6	Емісія ПГ (г CO ₂ /МДж)	13–141	2–10	Не розраховувалося	15–49
7	Наявність ароматичних сполук у складі палива	Ні	Так, за технологією FT- SKA	Так	Так
8	Сертифікація ASTM	Так Компаундування у кількості до 50 % з нафтовим паливом для ГТД	Так Компаундування у кількості до 50 % з нафтовим паливом для ГТД	Так Компаундування у кількості до 50 % з нафтовим паливом для ГТД	На стадії проведення випробувань

Технологія *GtJ* також є достатньо зрілою, в даний час вже працюють деякі демонстраційні установки. Однак високі капітальні витрати на цю технологію (пов'язані з використанням біомаси як джерела вуглецю) є досить суттєвими бар'єрами, що заважають комерціалізації цієї технології.

Технологія *AtJ* вже показала потенціал для перетворення спиртів, отриманих з біомаси, у компоненти палива для ГТД. Поки виробництво біоспирту технічно вирішено, проте інтеграція етапів каталітичного перероблення (дегідратація, олігомеризація та гідрування) із виробництвом спирту залишається складною. Крім того, відсутність масштабних техніко-економічних розрахунків та оцінки обсягів парникових газів за цією технологією поки що унеможлиблює об'єктивне порівняння з іншими технологічними процесами.

Нарешті, технологія перероблення цукрів на рідке вуглеводневе паливо *StJ* продемонструвала потенціал як у лабораторних, так і на пілотних масштабах. Однак економічну перспективу цих шляхів можна покращити, зменшивши кількість етапів переробки, необхідних для досягнення хімічної трансформації.

1.4. Висновки до розділу

РОЗДІЛ 2

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ОДЕРЖАННЯ ПАЛИВ ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ ЗІ СПИРТОВОЇ СИРОВИНИ

2.1. Огляд основних етапів одержання альтернативних палив для газотурбінних двигунів зі спиртів

Технологічний процес одержання альтернативних палив для ГТД зі спиртів (AtJ) включає у себе три основні етапи (рис. 2.1):

1. зневоднення спирту біологічного походження до відповідного олефіну;
2. олігомеризація олефінів до нового олігомеризованого олефіну;
3. гідрування олігомеризованого олефіну до насиченого вуглеводневого продукту.

Ці три процеси є добре відомими і широко використовуються в нафтохімічній промисловості, і головною перешкодою на шляху розвитку цієї технології є їх інтеграція. Спирти, що зазвичай використовуються у технології AtJ, включають невеликі сполуки з кількістю атомів вуглецю C2 – C4, такі як етанол (спирт біологічного походження, що найбільш широко виробляється у світі) та бутанол (н-бутанол та ізо-бутанол). Ці спирти можуть бути отримані з цукровмісної біомаси за допомогою мікробних технологій бродіння, подібних до тих, що використовуються у пиві та виноробстві [73,74]. Одержання цукрів з вуглеводних полімерів є порівняно легким з біомаси на основі їстівної сировини, такими як цукровий очерет або кукурудза, і в цьому випадку достатньо простої обробки в гарячій воді для вивільнення мономерів. У разі використання не їстівної біомаси (наприклад, лігноцелюлози) одержання цукру є більш проблематичним, і необхідне додаткове (а іноді і дороге) попереднє оброблення з метою послаблення структури лігніну, яка оточує полімери целюлози та геміцелюлози. Спирти утворюються в біоферментаторах за низьких концентрацій у межах кімнатної температури, щоб забезпечити виживання мікроорганізмів.

Більша частина біоетанолу, що виробляється сьогодні використовується для компаундування з бензином у низьких концентраціях (до 15 об. %), щоб уникнути проблем сумісності двигуна та водопоглинання [2]. Це обмеження щодо компаундування етанолу (тобто максимальна межа) в даний час викликає важливі проблеми щодо поглинання зростаючого виробництва біоетанолу. Етанол має ряд недоліків (наприклад, висока леткість, висока схильність до водопоглинання, низька температура спалаху, корозійна агресивність, низька енергетична ємність), що перешкоджають його безпосередньому використанню як авіаційног палива [75]. Технологічний процес AtJ представляє собою цікавий підхід для подолання цих обмежень через перетворення кисневмісного палива в суміш вуглеводнів, що на 100 % є сумісною з поточною транспортною інфраструктурою.

Етанол можна легко зневоднювати до етилену за допомогою кислотних каталізаторів, таких як кремнезем-оксид алюмінію, силікалюмінофосфати, цеоліти та гетерополікислоти [77–79]. Повна конверсія та майже 100 % селективність щодо етилену були досягнуті за цими матеріалами за помірних температур (250 ° C) та великих швидкостей (близько 2 год).

Дегідратація етанолу досягається навіть у водних середовищах над водостійкими вуглекислими каталізаторами за помірних температур [80], що відкриває можливість проведення дегідратації розведених водних розчинів етанолу, безпосередньо отриманих із ферментаторів і без необхідності проведення дорогих та енергоємних етапів водовідведення. Дегідратація спиртів складу C4 також відбувається плавно на кислих каталізаторах, хоча отримання олефінів залишається складним завданням. Ізобутанол легко перетворювався в ізобутилен на глиноземних каталізаторах за температури 325 °C та у водному середовищі [81]. Окрім ізобутилену, інші лінійні олефіни C4, такі як n-бутен і 2-бутен, також можнв отримувати в незначних кількостях. Встановлено, що ізобутилен / лінійні олефіни в основному контролюються складом каталізатора та його пористістю [82]. n-бутанол можнв дегідрувати до

1-бутену в діоксиді кремнію-оксиду алюмінію із 95 % селективністю за температури 380 °С та низьких швидкостей [83].

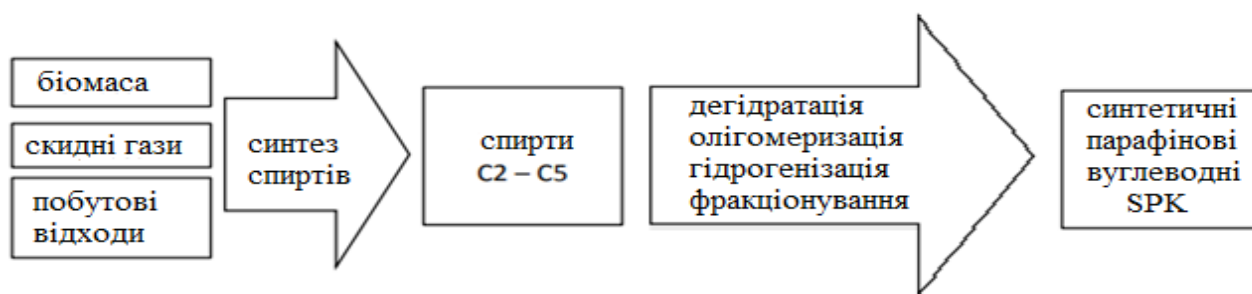
Олефіни, отримані в результаті вищезазначених процесів дегідратації, можуть бути олігомеризовані до вищих олефінів за допомогою добре відомих промислових процесів, використовуючи як гомогенні, так і гетерогенні каталізатори. Наприклад, етилен можна олігомеризувати до лінійних α -олефінів за допомогою комерційних каталізаторів Ziegler–Natta [84]. Цей процес промислово використовували у компанії Chevron (одноступеневий Ziegler–Natta) та INEOS (двоступеневий Ziegler–Natta) для отримання сотень тисяч олігомерів етилену щороку. Третій процес був розроблений компанією Shell з використанням іншого гомогенного каталізатора на основі Ni–P [75]. Олігомеризацію олефінів також можна проводити над гетерогенними кислотними каталізаторами, такими як сульфонові смоли, тверда фосфорна кислота або цеоліти за помірних температур і тиску [85–88]. Ізобутен олігомеризували над іонообмінною смолою Amberlyst, отримуючи розподіл олефінів C8 – C16 із центром приблизно C12 (70 %) [89]. 1-гексен, одержуваний контрольованою тримеризацією етилену, отриманого етанолом, селективно олігомеризували над металоценовим каталізатором [90]. Отриманий димер C12 показав дуже низьку температуру кристалізації – мінус 77 °С та в'язкістю до 3,5 мм²/с за температури мінус 20 °С.

У залежності від кінцевого вуглеводневого складу палива для ГТД виділяють дві підтехнології одержання палива для ГТД зі спиртів. Розглянемо їх детально.

2.1.1. Технологія одержання палива для газотурбінних двигунів зі спиртів, що містить синтетичні парафонові вуглеводні

Технологія одержання палива для ГТД зі спиртів, що містить синтетичні парафонові вуглеводні загально відома у світі як технологія *AtJ-SPK – Alcohol To Jet Synthesized Paraffinic Kerosene*. Дана аббревіатура технології стосується

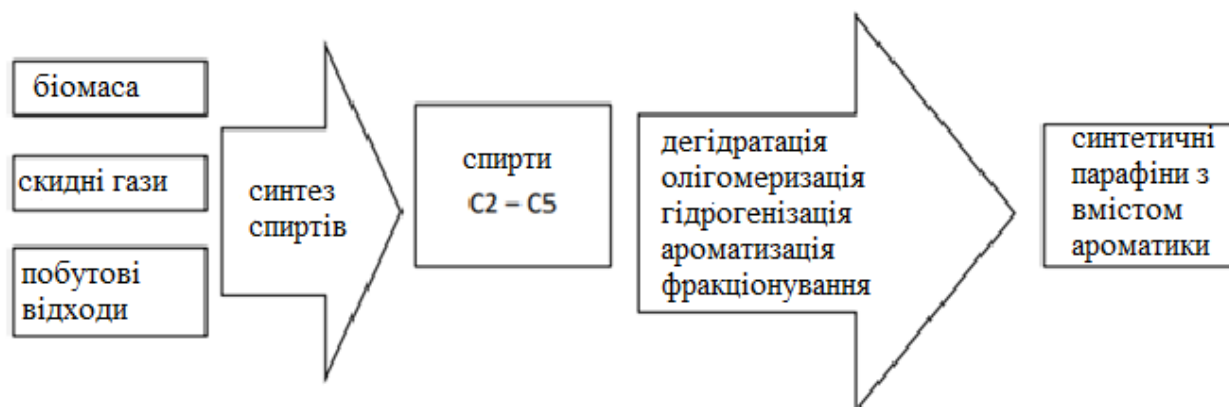
палива для ГТД на основі спиртів, що не містить ароматичних вуглеводнів. Процес *AtJ* передбачає перероблення спиртів із загальною формулою ROH, де R являє собою насичену алкільну групу з довжиною ланцюга 2-5 атомів вуглецю, а –OH є гідроксильною групою [96]. Очікується, що організацією ASTM буде схвалено кілька додаткових технологій виробництва *AtJ-SPK*, що охоплюють перероблення спиртів як у вигляді одного спирту, так і у вигляді сумішей. Такі спирти можуть бути лінійної будови або розгалуженої [97]. Виробництво палива *AtJ* складається з двох окремих етапів: виробництва спирту та перетворення спирту на паливо. Ці кроки в принципі не залежать один від одного і можуть здійснюватися на різних технологічних потужностях. Незважаючи на те, що джерело спиртової сировини може мати вирішальне значення з точки зору стійкості палива, для технічної сертифікації важливим є лише процес одержання палива для ГТД зі спиртів.



Для перероблення спиртів на паливо для ГТД, їх спочатку зневоднюють у відповідний алкенний продукт, що містить однакову кількість атомів вуглецю. Потім продукт відокремлюють від рідкої води та домішок фракціонуванням і подають на наступний етап процесу у вигляді газу. На наступному етапі газоподібний матеріал олігомеризується до ненасичених сполук з більшою молекулярною масою. Ненасичені олігомери, що мають молекулярну масу, приблизно сумісну з нафтовим паливом для ГТД, відокремлюють та додатково обробляють на третьому основному етапі – гідруванні над твердофазним каталізатором газоподібним воднем. На завершальній стадії гідрований продукт переганяють з отриманням кінцевих продуктів, серед яких є керосинова фракція [98].

2.1.2. Технологія одержання палива для газотурбінних двигунів зі спиртів, що містить синтетичні парафенові та ароматичні вуглеводні

Відомою є також технологія виробництва альтернативного палива для ГТД зі спиртів, що містить у своєму складі ароматичні вуглеводні. Ця технологія називається *AtJ-SKA – Alcohol To Jet - Synthesized Kerosene with Aromatics*. Альтернативне паливо за технологією *AtJ-SKA*, виробляється сьогодні компанією Swedish Biofuels, також є відоме під торговою назвою SB-JP-8 [97]. Принципово технологічний процес одержання палива *AtJ-SKA* є таким же, як технологічний процес *AtJ-SPK*, за винятком наявності додаткового етапу ароматизації вуглеводнів. Залежно від технологічних можливостей підприємства з виробництва палива, виробництво ароматичних речовин може виконуватися як інтегрований потік у загальному виробничому процесі. Принципова схема процесу *ATJ-SKA* показана на малюнку 25.



Як і у випадку з *AtJ-SPK*, фракціонування є останнім етапом технологічного процесу. Процес виробництва палива *AtJ-SKA* Biofuels проводиться шведською компанією Biofuels і доступний для ознайомлення на їх веб-сайті, але обсяги виробництва поки що вкрай обмежені [106]. Однак їхній процес відповідає тій же структурі, що описана вище [107]. Конкурентний підхід сьогодні запропоновано американською компанією Terrabon / Logos. Однак наявна інформація про виробничий процес цих компаній значною мірою обмежується перетворенням біомаси в спирти, тоді як етап перетворення на паливо для ГТД досить поверхнево описується як "олігомеризація" [108].

Робота над цим підходом була припинена, коли Terrabon / Logos збанкрутував у 2012 році.

2.2. Технологічні процеси виробництва спиртів як напівпродуктів для одержання палив для газотурбінних двигунів

Загальна концепція одержання палив для ГТД на основі спиртів принципово не залежить від типу спирту, що проходить стадії каталітичного перетворення на вуглеводні. Сьогодні, для використання як сировини для одержання альтернативного палива для ГТД розглядаються декілька спиртів, які в даний час отримують із відновлюваних вихідних сировинних ресурсів: етанол, н-бутанол та ізо-бутанол. У той час як дріжджове бродіння цукру з харчовин рослин часто вважають найдавнішим процесом біохімічного перетворення, розробленого людством, ферментація сахаридів з непродовольчої рослинної біомаси або інших нетрадиційних джерел вуглецю вимагає більш складних процесів, що часто потребують залучення модифікованих мікробних культур та додаткових стадій технологічного процесу. Термохімічні способи перетворення біомаси на спирти можуть також використовуватися, зазвичай передбачають газифікацію та каталітичні процеси. Крім того, досліджуються технологічні процеси перероблення сумішей оксигенвмісних органічних сполук відмінних від спиртів [14e, 20].

Виробництво спиртів з більшою молекулярною масою ніж у етанолу біохімічними перетвореннями було ретельно досліджено, і попередні методи, як правило, вважалися занадто дорогими для виробництва біопалива порівняно з етанолом, коли їх оцінювали як спиртове паливо [21]. Велика кількість нещодавно розроблених технологій бродіння можуть підвищити доступність багатьох конкурентних за вартістю спиртів або спиртових сумішей у найближчому майбутньому і дозволять досягти більш сприятливих економічних показників під час використання спирту як сировини для одержання альтернативного палива для ГТД.

Завдяки хімізму процесів дегідратації та олігомеризації вищі спирти мають більший теоретичний вихід завдяки облагороджуванню палива, хоча максимальний теоретичний вихід вуглецю є таким самим. Особливістю процесу олігомеризації є те, що збільшення молекулярної маси спиртів потребує нижчого ступеню олігомеризації, що, можливо, призводитиме до менших витрат на олігомеризацію. На відміну від цього, спирти з меншим числом атомів вуглецю можуть мати перевагу у рівномірному розподілі вуглеводневих сполук у кінцевому продукті, дозволяючи отриманому продукту мати більш рівномірний та подібний фракційний склад та бути більш подібним до традиційного нафтового палива для ГТД, яке є складною сумішшю, що містить сотні різних вуглеводнів [15,22].

У таблиці 2.1 наведено узагальнення кількох варіантів одержання спиртових напівпродуктів, що досліджуються як сировина для синтезу альтернативного авіаційного палива компаніями-виробниками палив та дослідними установами.

Таблиця 2.1

Основні виробники альтернативних авіаційних палив зі спиртової сировини та особливості їх технологічних процесів

№ з/п	Процес виробництва спирту	Компанії/установи, що зацікавлені/ інвестують у технологію	Проміжний продукт	Примітки
1	Традиційна ферментація цукрів	LanzTech/ PNNL, Vertimass*	Етанол	-
2	Ферментація газу	LanzTech/ PNNL	Етанол	Не цукровмісна сировина (відпрацьовані гази або синтез-газ)
3	Ферментація цукрів на бутанол	Gevo	Ізо-бутанол	-
4	Каталітична	PNNL	Етанол	Не цукровмісна

	(термохімічна) конверсія синтез-газу в етанол			сировина
5	Інші	Byogy, White Dog Labs	-	-

* - Технологічний процес компанії Vertimass поки що не визнаний специфікацією ASTM D 7566 до використання як компонент палива для ГТД

Асортимент продуктів, що отримують у результаті кожного процесу, можуть по-різному спричиняти вплив на властивості кінцевого продукту – альтернативного палива для ГТД. Паливо на основі спиртової сировини, що має менш різноманітний вуглеводневий склад, як наслідок, може мати істотні складнощі з додержанням необхідних властивостей палива для ГТД, що може призводити до обмеження вмісту компонентів на основі спиртів у сумішевому альтернативному палива під час процедури оновлення та перегляду стандартів ASTM. Однак процеси конверсії, у результаті яких одержують палива з вужчим вуглеводневим складом, наприклад, більш чистими хімічними сполуками, дають потенціал для компаній-виробників на ринку для продажу таких палив, як продуктів із вищими показниками якості.

До таких концепцій виробництва належить технологічний процес *GIFT* компанії *Gevo*, який передбачає безперервне відділення продукту за рахунок метаболічно одержаних дріжджів для отримання ізобутанолу, що не може бути вироблений природними методами у технічно корисних кількостях [27]. У той же час, проектування стабільних ферментаційних установок може мати низку додатковими проблемам, пов'язаних з використанням генетично модифікованих біокаталізаторів [28].

Ще одним високотехнологічним процесом є технологія бродіння газу, що розроблена компанією *LanzaTech*, який дозволяє виробляти такі продукти, як етанол, через зброджування відпрацьованих газів інших промислових процесів (наприклад, відпрацьованих газів на сталеливарних заводах) [11a]. Хоча ці відпрацьовані гази, як правило, не є біогенними, їх ферментація видаляє викиди

вуглецю, які не можуть бути використані в інший технологічний спосіб для одержання хімічної продукції. Крім того, вони є надзвичайно економічно ефективною сировиною. Однак, як відомо, технології бродіння газу також пов'язані з низкою додаткових складнощів, включаючи обмеження, пов'язані з газо-рідинним масообміном [20b, 24]. Виділення спиртів із бродильної суміші забезпечує джерелом капітальних та експлуатаційних витрат і буде відрізнятися у здійсненні залежно від виду спирту.

Відомо, що відділення чистого спирту від води у технологічних процесах в основному здійснюється за допомогою дистиляції, проте для подолання азеотропу вода / спирт зазвичай потрібне застосування інших процесів. Коли мова йде про етанол, вміст спирту у сумішах до 95,6 % (мас.) можна досягти виключно шляхом дистиляції; використання проточних колонкових молекулярних сит є чинним промисловим стандартом для виробництва етанолу як палива [14]. У випадку бутанолу (як н-бутанолу, так і ізобутанолу) азеотроп встановлюється самовільно, утворюючи гетерогенний азеотроп з двома рідкими фазами. Чистий спирт можна отримати за допомогою декантування, що забезпечує подачу кожної фази в окрему колону для відпарювання. [14i]. Однак для використання спирту як сировини для подальшої конверсії в альтернативне паливо для ГТД, перегонка до азеотропної концентрації без подальшої обробки, ймовірно, є цілком достатньою, оскільки каталізатор дегідратації витримує присутність малих кількостей води.

2.3. Перероблення спиртів на вуглеводневі палива для газотурбінних двигунів

Основою процесу одержання палива для ГТД зі спирту є концепція, розроблена для подолання різниці у хімічній будові між спиртами, які можна легко отримати з відновлюваних джерел, та високоякісним вуглеводневим паливом, необхідним для ГТД. Суть даного процесу полягає у реалізації трьох каталітичних реакцій, зображених на рис. 2.1:

- зневоднення спирту;
- олігомеризація олефінів;

- гідрування з подальшим фракціонуванням синтетичного парафінового продукту.

Подібні технології, в основі яких лежить процес олігомеризації олефінів, історично використовувались для отримання різноманітних видів рідких палив, включаючи бензин та дизельне паливо, і повністю дозволяють одержувати вуглеводні керосинової фракції [25,30]. На практиці одержується суміш синтетичних парафінів керосинової фракції та фракціонується для отримання товарного палива для ГТД, а решта фракцій використовуються для одержання бензину або дизельного палива.

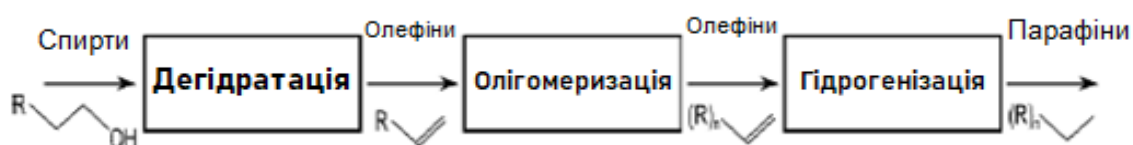


Рисунок 1. Основні каталітичні етапи в процесі АТJ

Каталітична дегідратація спиртів вперше використовувалася як процес виробництва етилену з етанолу відновлюваного походження, як альтернативного джерела нафти, отриманого нафтохімічним шляхом, і датується 60-ми роками минулого століття. Дегідратація етанолу широко досліджувалась з різноманітними каталізаторами, включаючи цеоліти, силікалюмінумфосфати та гетерополікислотні каталізатори [31,32]. Спеціалізовані гетерогенні каталізатори перетворення етанолу на етилен, такі як Syndol, стали комерційно доступними з високою ступенем селективності та конверсії [32,33]. Дегідратація вищих спиртів поки що вивчена у меншій мірі, хоча, дегідратацію ізобутанолу можна досягти за допомогою різноманітних гетерогенних каталізаторів, включаючи цеоліти, глиноземи та кислотні каталізатори, що також мають відносно високий ступінь конверсії [14b, 25,32,34]. Реакції дегідратації ізобутанолу можуть утворювати суміш ізомерів бутену і навіть ініціювати реакції олігомеризації, але, для конверсії ізобутанолу характерна переважно висока селективність щодо ізобутену на стадії дегідратації [34].

Видалення гідроксильної групи зі спиртів під час дегідратації утворює воду і призводить до зменшення маси. У загальній масі вищі спирти отримують більш високий вихід від зневоднення порівняно з коротколанцюговими спиртами, хоча вихід вуглецю в теорії є ідентичним. Для виробництва води всередині реактора каталізatori дегідратації повинні бути водостійкими, але реакційна система олігомеризації може не бути толерантною до води, і її потрібно повністю видаляти з дегідратованого продукту. Залежно від температур, тиску та характеристик конструкції реактора для видалення води може використовуватися комбінація дистиляції, розділення рідини та молекулярних сит. Якщо в реакторі дегідратації спостерігається низька конверсія, непрореаговані спирти можуть бути перетворені через подачу цього потоку до попередньої стадії відділення спирту / води (якщо спирт виробляється ферментацією).

Олігомеризація алкенів і коротколанцюгових олефінів з утворенням вищих олефінів є добре відомою реакцією в нафтохімічній промисловості з різноманітними формами, що датуються 30-х роками минулого століття і використанням різноманітних гомогенних або гетерогенних каталізаторів в одиночних або багаторазових конфігураціях реакторів [30b-c, 32]. У контексті перетворення спирту до алкенів керосинової фракції, що утворюються при зневодненні спирту, вони повинні бути олігомеризовані до бажаного розподілу довжин вуглеводневих ланцюгів. Як правило, кількість атомів вуглецю в керосиновій фракції вуглеводнів коливається від 8 до 16 вуглеводнів. Необхідною є ретельна розробка процесу олігомеризації для досягнення відчутного виходу в бажаному діапазоні та забезпечення відповідності технічним вимогам.

Конструкція блоку олігомеризації буде змінюватися в залежності від різних алкенів, що подаються в процес, а різні каталітичні системи можуть бути більш підходящими залежно від використовуваного проміжного спирту. Було розроблено кілька комерційних процесів олігомеризації етилену, включаючи одноетапний процес *Cheveron-Phillips Zeigler*, двоступеневий процес *Zeigler* та

процес одержання вищих олефінів *Shell*. Олігомеризація етилену для конверсії на альтернативне паливо для ГТД зазвичай досягає розподілу числа атомів вуглецю у середньому C10 і C12 і коливається в межах C4 – C20 [6с, 30,32,35].

Олігомеризація ізо- та н-бутену була широко досліджена, але комерційно менш розвинена, ніж аналог етилену [25,32,36]. Формування тримерів C12 і тетрамерів C16 є кращим для керосинової фракції з використанням або без використання рециркуляції або вторинного реактора для подальшого стимулювання зростання C8. Молярна селективність 20% C8, 70% C12 та 10% C16 була описана для олігомеризації ізобутену з використанням каталізатора Amberlyst-35 [25,32].

Залежно від каталізатора, подальша ізомеризація та крекінг можуть відбуватися під час олігомеризації з отриманням деяких додаткових продуктів, включаючи вуглецеві ланцюги з середнім числом атомів вуглецю (тобто C9 або C11), циклічні олефіни та навіть ароматичні вуглеводні [37]. Ці побічні реакції можуть бути корисними для реалізації технологічної схеми одержання альтернативного палива для ГТД, оскільки вони підвищують різноманітність вуглеводневого складу продукту для досягнення більш плавного та рівномірного фракційного складу або для задоволення інших вимог до палива для ГТД.

Застосування спиртів розгалуженої будови (наприклад ізобутанолу) призводить до вищого ступеню розгалуження вуглеводневих ланцюгів в олігомеризованому та кінцевому продуктах. Розгалуження має складний та різносторонній вплив на властивості отриманого палива, зокрема, низькотемпературні властивості, в'язкість, цетанове число тощо [22]. Хоча деякі з цих властивостей не регламентуються стандартом ASTM на палива для ГТД, вони важливі для виробництва інших видів палива, таких як бензин та дизельне паливо. Хоча високі ступені розгалуження можуть сприятливо впливати на низькотемпературні властивості, це також призводить до зниження цетанового числа – такий ефект, поки що є недостатньо зрозумілим.

Блок гідрування – це ще один процес, який часто використовується в нафтохімічній промисловості, який слугує для насичення залишкових подвійних зв'язків олефінів після завершення олігомеризації. Достатній ступінь насичення вуглеводнів має вирішальне значення для забезпечення високої реакційної стабільності палива. Як і дві інші стадії реакції, гідрування може відбуватися на твердому каталізаторі. Водневий газ подається до реакції в надлишковій кількості, щоб забезпечити майже повне перетворення олефінів на парафіни. Система рециркуляції залишку водню в потоці вуглеводнів може бути досягнута за допомогою розділення газ/рідина та компресора для повернення рециркуляційного газу до тиску на етапі подачі.

Для гідрування необхідна подача водню, яка є джерелом додаткових витрат на організацію та забезпечення процесу виробництва палива для ГТД. Залежно від виду та принципу організації заводу в цілому, водень може купуватися або вироблятися на місці завдяки ряду можливостей, включаючи використання вихідної сировини на основі біомаси [38]. Біозавод з виробництва альтернативного палива для ГТД на основі целюлозної сировини може отримати вигоду з одного з цих методів, враховуючи наявність залишків лігніну, що залишились від оцукрювання та бродіння, але залежно від доступної ціни на водень відмінного походження, наприклад природного газу. У випадку виробництва палива для ГТД з етанолу на основі кукурудзяної сировини, виробництво біоводню на місці є менш привабливим, оскільки залишкові тверді речовини вже використовуються для виробництва дистиляту.

2.4. Висновки до розділу

У результаті роботи над даним розділом проаналізовано основні технологічні процеси одержання альтернативних авіаційних палив на основі спиртової сировини. Проаналізовано методи перероблення відновлюваної сировини на спирти та технологічні процеси перероблення спиртів на вуглеводневі палива з їх подальшим облагородженням.

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ НА ОСНОВІ СИРТОВОЇ СИРОВИНИ

3.1. Матеріали та методика досліджень

Під час виконання дипломної роботи використовували теоретичні та експериментальні методи досліджень. Так, для аналізу сучасного стану виробництва та використання традиційних та альтернативних авіаційних палив, а також обґрунтування доцільності та актуальності роботи використовували монографічний, аналітичний методи, порівняння, аналіз, систематизація, узагальнення.

3.1.1. Зразки досліджуваних альтернативних палив

У рамках роботи досліджено зразки альтернативних палив для ГТД з вмістом біокомпонентів на основі спиртової сировини. Досліджено показники якості палива для ГТД нафтового походження, компонента палива для ГТД на основі спирту, сумішей палива для ГТД та компоненту на основі спирту у кількості 50 %, 60 %, 70 %, 80 % та 90 %, компонента палива для ГТД на основі спирту з вмістом ароматичних вуглеводнів та сумішей палива для ГТД та компоненту на основі спирту з вмістом ароматичних вуглеводнів у кількості 25 %, 50 %, 70 %, та 90 %. У таблиці 3.1 наведено умовні позначення досліджених зразків палив.

Таблиця 3.1

Позначення досліджених зразків палив

№ з/п	Позначення	Зразок палива
1	Паливо для ГТД	Нафтове паливо для ГТД
2	AtJ-SPK	Компонент палива для ГТД на основі спирту
3	AtJ-SPK 50	Паливо для ГТД з вмістом компоненту на основі спирту у кількості 50 % (об.)
4	AtJ-SPK 60	Паливо для ГТД з вмістом компоненту на основі

		спирту у кількості 60 % (об.)
5	AtJ-SPK 70	Паливо для ГТД з вмістом компоненту на основі спирту у кількості 70 % (об.)
6	AtJ-SPK 80	Паливо для ГТД з вмістом компоненту на основі спирту у кількості 80 % (об.)
7	AtJ-SPK 90	Паливо для ГТД з вмістом компоненту на основі спирту у кількості 90 % (об.)
8	AtJ-SKA	Компонент палива для ГТД на основі спирту з вмістом ароматичних вуглеводнів
9	AtJ-SKA 25	Паливо для ГТД з вмістом компоненту на основі спирту з вмістом ароматичних вуглеводнів у кількості 25 % (об.)
10	AtJ-SKA 50	Паливо для ГТД з вмістом компоненту на основі спирту з вмістом ароматичних вуглеводнів у кількості 50 % (об.)
	AtJ-SKA 70	Паливо для ГТД з вмістом компоненту на основі спирту з вмістом ароматичних вуглеводнів у кількості 70 % (об.)
	AtJ-SKA 90	Паливо для ГТД з вмістом компоненту на основі спирту з вмістом ароматичних вуглеводнів у кількості 90 % (об.)

3.1.2. Методики та обладнання для проведення досліджень

Для проведення досліджень фізико-хімічних та експлуатаційних показників традиційних і альтернативних палив для ГТД з вмістом біокомпонентів на основі спиртів використовуються стандартні методи досліджень.

Густину палив для ГТД досліджують за стандартним методом визначення густини, відносної густини та густини API рідин за допомогою цифрового ареометра. ASTM D4052 Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter [1].

Фракційний склад палив для ГТД досліджують за стандартним методом перегонки нафтопродуктів за атмосферного тиску ASTM D86 Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure [1].

Кінематичну в'язкість палив для ГТД досліджують за стандартним методом визначення кінематичної в'язкості прозорих та непрозорих рідини (та розрахунок динамічної в'язкості) ASTM D445 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) [1].

Температуру кристалізації палив для ГТД досліджують за стандартним методом визначення низькотемпературних властивостей ГОСТ 5066–91 (ИСО 3013–74) Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации (метод Б) [1] Палива моторні. Метод визначення температури помутніння, початку кристалізації і кристалізації (метод Б).

Температура спалаху палив для ГТД досліджують за стандартним методом визначення температури спалаху методом Пенського-Мартенса в закритому тиглі ASTM D93 Test Methods for Flash Point by PenskyMartens Closed Cup Tester [1].

3.2. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості альтернативних палив для газотурбінних двигунів на основі спиртової сировини

Дослідження фізико-хімічних та експлуатаційних показників альтернативних палив для ГТД з вмістом біокомпонентів на основі спиртів проводили за показниками густини, вязкості за температури $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, температури кристалізації, температури спалаху та фракційного складу.

На рис. 3.1 наведено результати досліджень впливу введення двох видів біокомпонентів на основі спиртової сировини (без та з вмістом ароматичних сполук) на густину палив для ГТД. Як видно з графіків біокомпонент на основі спиртової сировини без вмісту ароматичних сполук володіє істотно нижчою густиною у порівнянні з нафтовим паливом для ГТД (757 кг/м^3 та 795 кг/м^3 відповідно). Відповідно введення біокомпонента зумовлює зниження густини сумішевого палива, що має лінійний характер. У той же час біокомпонент на

основі спиртової сировини з вмістом ароматичних сполук має досить подібні до нафтового палива значення густини (786 кг/м^3). При цьому компаундування такого біокомпонента дещо знижує густину сумішевого палива для ГТД, проте значення густини цілком перебувають у межах допустимих стандартном значень.

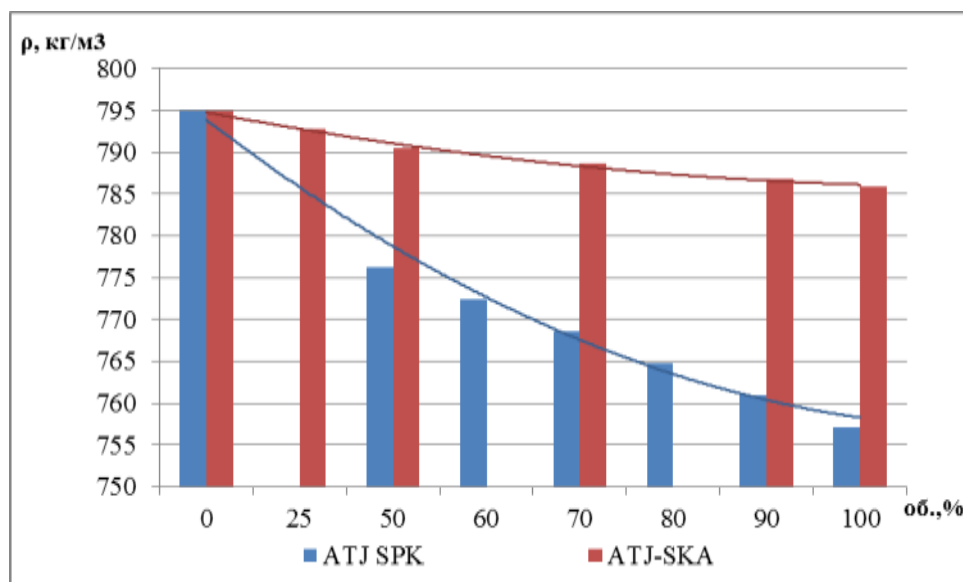


Рис. 3.1. Залежність густини палив для ГТД від вмісту біокомпонентів на основі спиртової сировини ATJ-SPK та ATJ-SKA

За результатами дослідження можна зробити висновок, що введення біокомпоненту без вмісту ароматичних вуглеводнів обмежується кількістю до 50 % (об.) за показником густини. Біокомпонент з вмістом ароматичних вуглеводнів може вводитися в нафтове паливо для ГТД необмежено.

Надалі було досліджено вплив введення двох видів біокомпонентів на основі спиртової сировини (без та з вмістом ароматичних сполук) на в'язкість палив для ГТД (рис. 3.2). Як видно з графіків біокомпонент на основі спиртової сировини без вмісту ароматичних сполук володіє дещо вищою в'язкістю у порівнянні з нафтовим паливом для ГТД ($4,8 \text{ мм}^2/\text{с}$ та $3,8 \text{ мм}^2/\text{с}$ відповідно). Відповідно введення біокомпонента неістотно підвищує в'язкість сумішевого палива, при цьому значення в'язкості сумішевих палив перебувають у допустимих межах. Біокомпонент на основі спиртової сировини з вмістом ароматичних сполук має досить подібні до нафтового палива значення

в'язкості. Компаундування такого біокомпонента з паливом для ГТД забезпечує достатні в'язкісні характеристики.

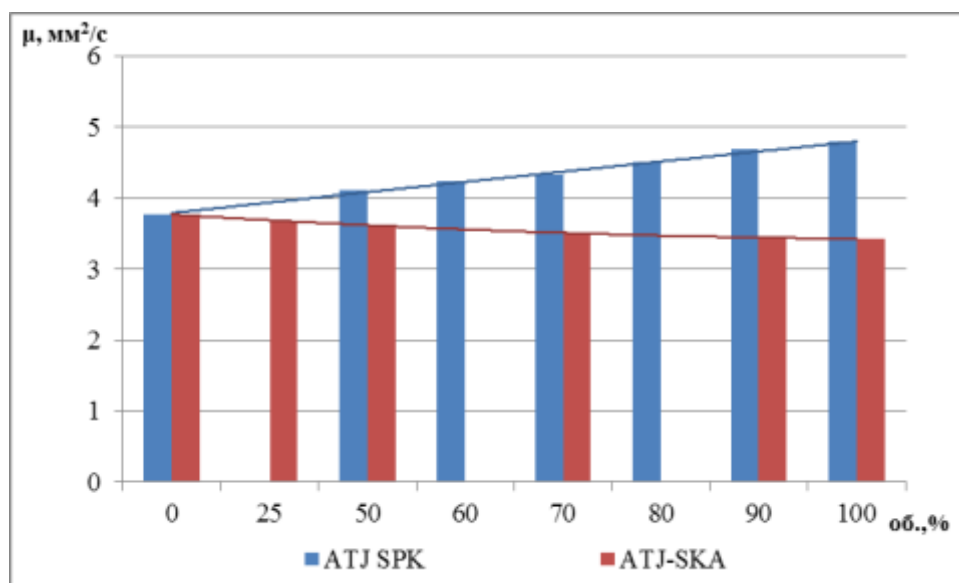


Рис. 3.2. Залежність кінематичної в'язкості палив для ГТД від вмісту біокомпонентів на основі спиртової сировини АТJ-SPK та АТJ-SKA за $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Надалі було досліджено вплив введення двох видів біокомпонентів на основі спиртової сировини (без та з вмістом ароматичних сполук) на температуру кристалізації палив для ГТД (рис. 3.3).

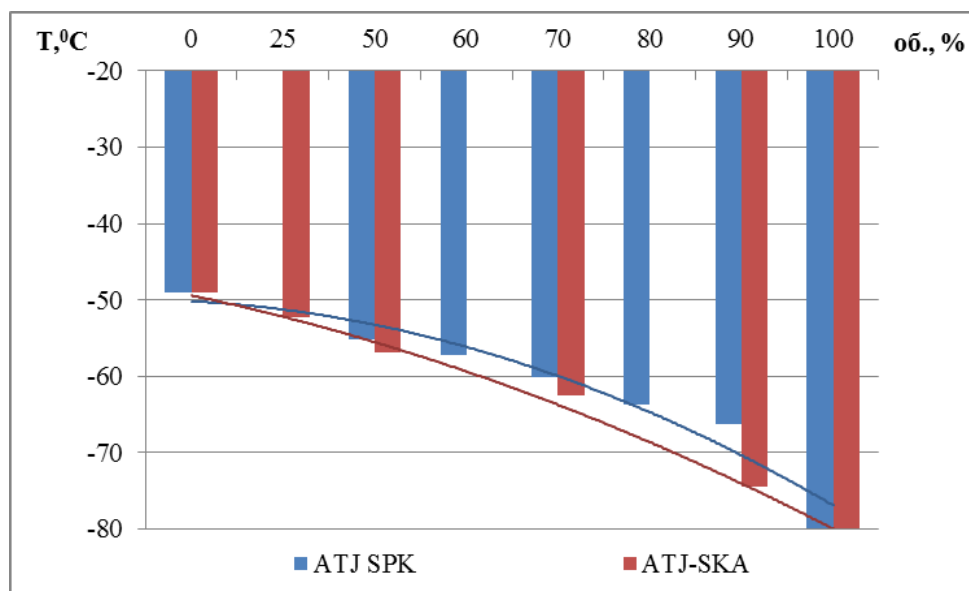


Рис. 3.3. Залежність температури кристалізації палив для ГТД від вмісту біокомпонентів на основі спиртової сировини АТJ-SPK та АТJ-SKA

Як видно з графіків обидва біокомпоненти на основі спиртової сировини з та без вмісту ароматичних сполук володіють виключно низькою температурою кристалізації (мінус 80 °С). Як бачимо з графіків, компаундування біокомпонентів забезпечує зниження температури кристалізації сумішевих палив, а отже поліпшує їх низькотемпературні властивості.

Надалі було досліджено вплив введення двох видів біокомпонентів на основі спиртової сировини (без та з вмістом ароматичних сполук) на температуру спалаху палив для ГТД (рис. 3.4). Як видно з графіків обидва біокомпоненти на основі спиртової сировини з та без вмісту ароматичних сполук володіють істотно вищою температурою спалаху у порівнянні з нафтовими паливами для ГТД (47,5 °С, 48,5 °С та 44 °С відповідно). Як бачимо з графіків, компаундування біокомпонентів забезпечує підвищення температури спалаху сумішевих палив, а отже підвищує їх пожежовибухонебезпечність.

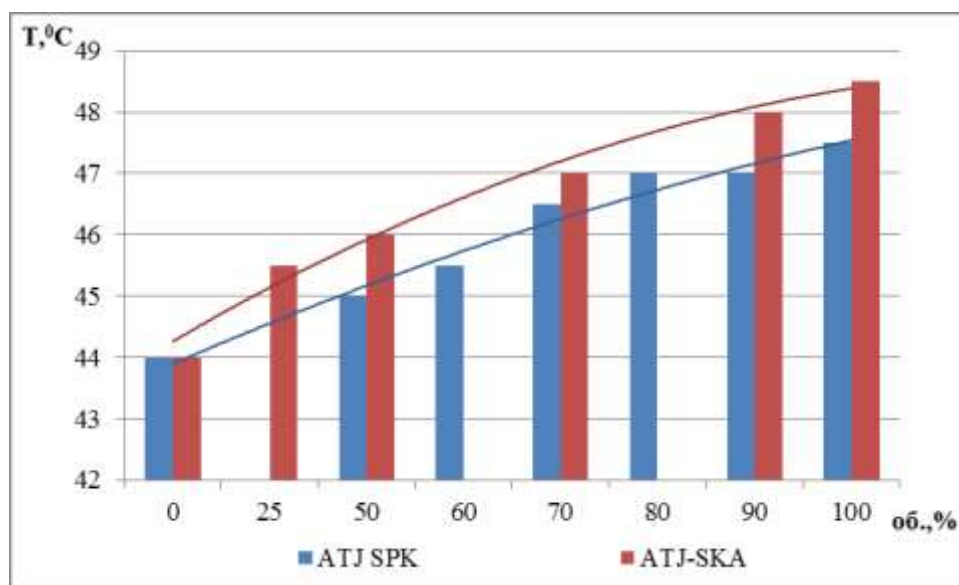


Рис. 3.4. Залежність температури спалаху палив для ГТД від вмісту біокомпонентів на основі спиртової сировини ATJ-SPK та ATJ-SKA

Надалі було досліджено вплив введення двох видів біокомпонентів на основі спиртової сировини (без та з вмістом ароматичних сполук) на фракційний склад палив для ГТД (рис. 3.5 та 3.6).

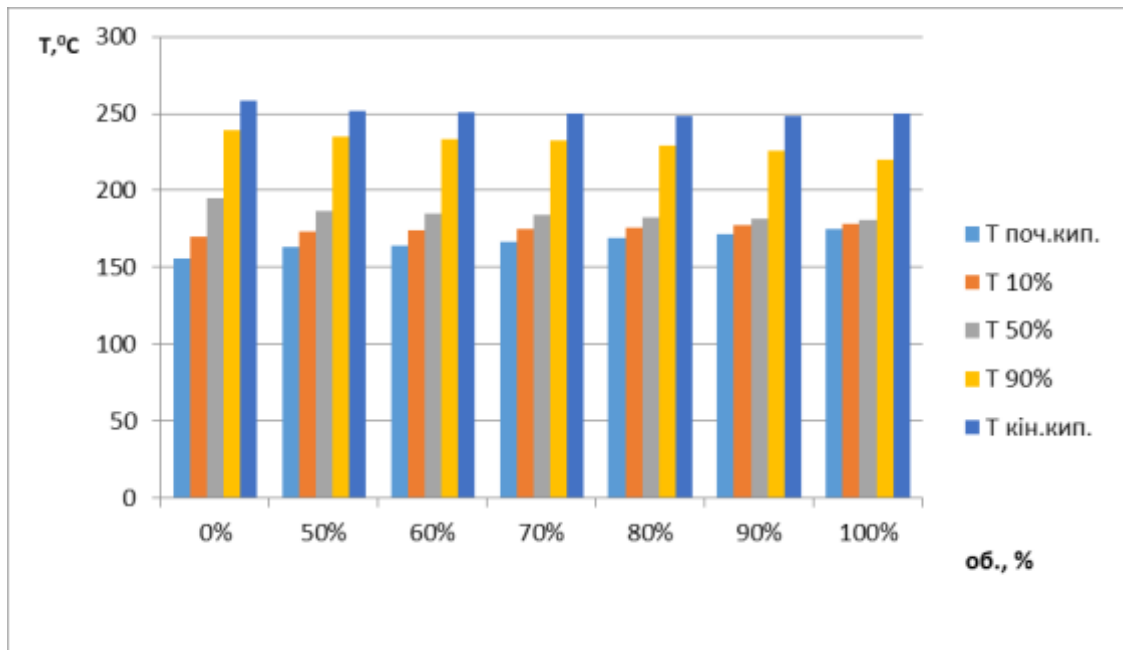


Рис. 3.5. Зміна фракційного складу зразків палив для ГТД від вмісту біокомпонентів на основі спиртової сировини одержаних за технологією АТJ-SPK

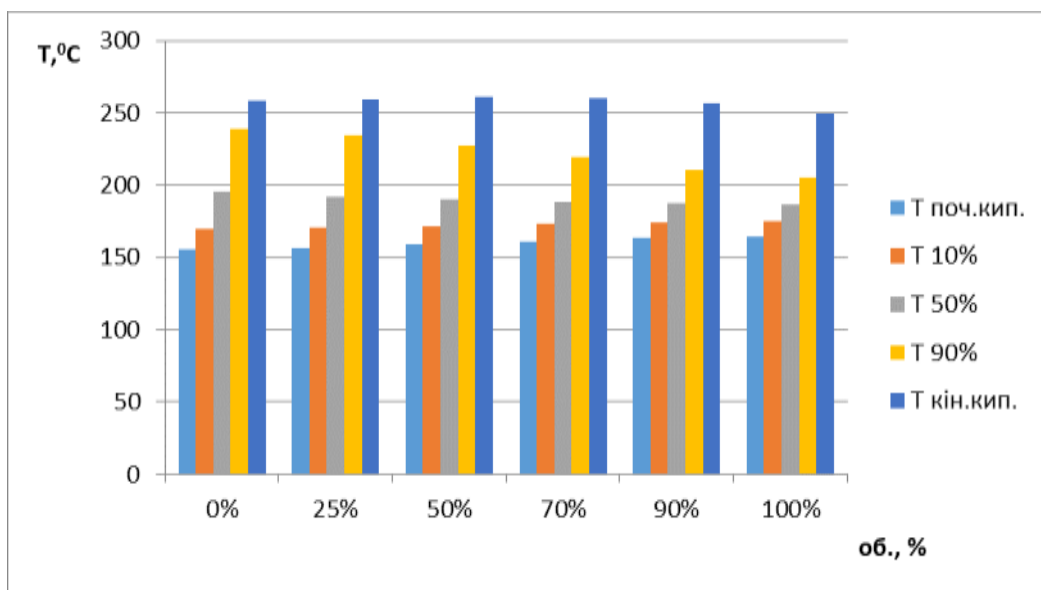


Рис. 3.6. Зміна фракційного складу зразків палив для ГТД від вмісту біокомпонентів на основі спиртової сировини одержаних за технологією АТJ-SKA

3.3. Сертифікація та допуск до використання альтернативних палив для ГТД на основі спиртової сировини

Для поширення виробництва альтернативного палива для ГТД на основі спиртів у комерційних масштабах, технологічний процес повинен пройти процедуру його затвердження та відповідати стандартам ASTM [15]. Традиційно, вимоги до палив для ГТД визначено стандартом ASTM D1655 для авіаційних турбінних палив [16], у якому деталізовано вимоги до палив нафтового походження та який визначає паливо для ГТД придатним до застосування. Технічні вимоги до альтернативних палив для ГТД викладені у стандарті ASTM D7566 на авіаційні турбінні палива, що містять синтезовані вуглеводні [3]. Даний стандарт визначає додаткові технологічні процеси одержання кваліфікованих видів альтернативних палив для ГТД з певних видів сировини. Стандарт регулярно оновлюється, і нові види палива можуть бути включені до його через процедуру розширеного та суворого процесу перегляду, викладеного у стандартній методиці ASTM D4054 щодо сертифікації, оцінки відповідності та допуску до використання нових авіаційних альтернативних палив та додатків до них [15].

Сумішеве паливо для ГТД, до одержується зі спиртів за технологічним процесом ATJ, відоме як ATJ-SPK (синтетичний парафіновий керосин) і затверджене стандартом ASTM D7566 як частина Додатку А5. В даний час лише ATJ-SPK, що виробляється з етанолу або проміжного продукту ізобутанолу, допускається до компаундування з нафтовим паливом для ГТД у кількості до 50 %. ATJ-SPK, отримані з інших спиртів або їх сумішей, в даний поки що заборонені, але ASTM заявляє, що вони мають намір розширити стандарт, включивши інші спирти, як тільки будуть доступними достатні дані щодо їх експлуатаційних випробувань [16,17,18].

Специфікація визначає ATJ-SPK як спирти, що переробляються шляхом дегідратації, олігомеризації, гідрування та фракціонування. Будь-яке паливо, вироблене іншим технологічним процесом, повинно пройти окрему процедуру кваліфікації для використання як сумішеве альтернативне [19].

Хоча багато вимог до палив для ГТД, зазначених у стандартах D1655 та D7566 є однаковими, вимоги до альтернативних видів палива містять кілька додаткових положень; відмінності між ними для АТJ-SPK наведені в додатковому документі А, таблиці А1 стандарту. Численні занепокоєння щодо конкретних відмінностей між синтетичними сумішевими паливами та придатними для використання традиційними паливами для ГТД визначають жорсткі вимоги до процедур сертифікації альтернативних видів палив для ГТД.

ВИСНОВКИ

Кваліфікаційна робота присвячена актуальному питанню дослідження впливу компонентів на основі спиртової сировини на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив для газотурбінних двигунів.

1. Проаналізовано сучасний стан виробництва та використання традиційних і альтернативних авіаційних палив. Показано необхідність розширення сировинної бази та розроблення нових технологій їх виробництва.

2. Проаналізовано технологічні процеси одержання спиртів як сировини для виробництва палив для газотурбінних двигунів. Показано, що на сьогодні найбільш доступними та обґрунтованими є технології ферментації сукровмісної сировини на етанол та бутанол;

3. Розглянуто та проаналізовано технологічні процеси одержання альтернативних палив для газотурбінних двигунів зі спиртової сировини. Показано, що найбільш технологічно зрілими та комерційно доступними є технології одержання синтетичних парафінових вуглеводнів, а також синтетичних парафінових вуглеводнів з вмістом ароматичних сполук на основі спиртової сировини;

4. Досліджено фізико-хімічні та експлуатаційні властивості компонентів палив на основі спиртової сировини та їх сумішей з нафтовим паливом для газотурбінних двигунів. Показано, що введення біокомпонентів на основі спиртової сировини до складу авіаційного палива обмежується за показником густини і не має перевищувати 50 %; при цьому біокомпоненти на основі спиртової сировини з вмістом ароматичних сполук цілком відповідають вимогам до якості традиційних авіаційних палив і можуть використовуватися у необмеженій кількості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lee DS, Fahey DW, Forster PM, Newton PJ, Wit RC, Lim LL, Owen B, Sausen R. Aviation and global climate change in the 21st century. *Atmos Environ.* 2009;43(22):3520–37.
2. Dessens O, Köhler MO, Rogers HL, Jones RL, Pyle JA. Aviation and climate change. *Transp Policy.* 2014;34:14–20.
3. ICAO. Environmental report. Montreal: Destination Green; 2013.
4. US Energy Information Administration. International Energy Outlook 2019. Available online: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/ieo2019.pdf> (accessed on 15 January 2020).
5. Serrano-Ruiz, J.C.; Dumesic, J.A. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy Env. Sci.* 2011, 4, 83–99.
6. IATA. A global approach to reducing aviation emissions. First step: carbon-neutral growth from 2009. <http://www.iata.org/whatwedo/environment/Documents/global-approach-reducingemissions.pdf>. Accessed 9 Sept 2015.
7. Federal Aviation Administration. Destination 2025. Federal Aviation Administration, U.S. Department of Transportation, Washington, DC, 2011. https://www.faa.gov/about/plans_reports/media/Destination2025.pdf. Accessed 9 Sept 2015.
8. European Commission, Renewable Energy Directive 2009/28/EC. Available online: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/renewable-energy-directive/overview> (accessed on 15 January 2020).
9. Electric Flight Is Coming, but the Batteries Aren't Ready. Available online: <https://www.theverge.com/2018/8/14/17686706/electric-airplane-flying-car-battery-weight-green-energy-travel> (accessed on 15 January 2020).
10. Serrano-Ruiz, J.C.; Ramos-Fernández, E.V.; Sepúlveda-Escribano, A. From biodiesel and bioethanol to liquid hydrocarbon fuels: New hydrotreating and advanced microbial technologies. *Energy Env.. Sci.* 2012, 5, 5638–5652.

11. Yakovlieva A., Boichenko S., Lejda K., Vovk O. Modification of jet fuels composition with renewable bio-additives. Monograph. K.: Center for education literature, 2019, 207 p.
12. Rahmes TF, Kinder JD, Henry TM, Crenfeldt G, LeDuc GF, Zombanakis GP, Abe Y, Lambert DM, Lewis C, Juenger JA. Sustainable bio-derived synthetic paraffinic kerosene (Bio-SPK) jet fuel flights and engine tests program results. Report No AIAA 2009, 7002.
13. Air Transport Action Group. Beginner's guide to aviation biofuels. Cary: Aviation's Environmental Resource Center; 2009.
14. Braun-Unkhoff, M.; Riedel, U. Alternative fuels in aviation. Ceas Aeronaut. J. 2015, 6, 83–93.
15. Launch of the European Advanced Biofuels Flightpath. Available online: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/20110622_biofuels_flight_path_launch.pdf (accessed on 15 January 2020)
16. Boichenko S., Yakovlieva A. Systems, Energy Efficient Renewable Feedstock for Alternative Motor Fuels Production: Solutions for Ukraine. In: Decision and Control in Energy I: monograph, Springer, Switzerland, 2020, p. 247-259.
17. Faaij A, van Dijk M. White paper on sustainable jet fuel. Sky energy white paper 2013, 12.
18. Renewable Fuel Standard (RFS). <http://www.epa.gov/oms/fuels/renewablefuels/>.
19. Passenger Biofuel Flights. <http://aviationbenefits.org/environmental-efficiency/sustainable-fuels/passenger-biofuel-flights/>.
20. GreenAir Online, “Avianca and Lufthansa team up with US next-gen biofuel companies to support alcohol-to-jet fuel approval,” can be found under <http://www.greenaironline.com/news.php?viewStory=1854>, **2014**.
21. Boichenko S., Yakovlieva A., Gryshchenko O., Zinchuk A. Prospects of using different generations biofuels for minimizing impact of modern aviation on environment. Energy technologies and resource saving, 2018, № 1, P. 10– 20

- 22.G. R. Wilson, T. Edwards, E. Corporan, R. L. Freerks, *Energy and Fuels* **2013**, 27, 962–966.
- 23.Yakovlieva A., Boichenko S.,Vovk O. Overview of innovative technologies for aviation fuels production // *Journal of Chemistry and chemical technology*, 2013, Vol. 7, No. 3., P. 305–312.
- 24.V. L. Dagle, C. Smith, M. Flake, K. O. Albrecht, M. J. Gray, K. K. Ramasamy, R. A. Dagle, *Green Chem.* **2016**, 18, 1880–1891;
- 25.P. C.Munasinghe, S. K. Khanal, *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 5013–5022;
- 26.K. Atsonios, M. A. Kougioumtzis, K. D. Panopoulos, E. Kakaras, *Appl. Energy* **2015**, 138, 346–366.
- 27.P. H. Pfromm, V. Amanor-Boadu, R. Nelson, P. Vadlani, R. Madl, *Biomass and Bioenergy* **2010**, 34, 515–524;
- 28.S. Y. Lee, J. H. Park, S. H. Jang, L. K. Nielsen, J. Kim, K. S. Jung, *Biotechnol. Bioeng.* **2008**, 101, 209–228;
- 29.D. Antoni, V. V. Zverlov, W. H. Schwarz, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, 77, 23–35.
- 30.F. Min, M. Kopke, S. Dennis, in *Liq. Gaseous Solid Biofuels - Convers. Tech.*, InTech, **2013**.
- 31.M. W. Peters, H. Ranch, “Renewable Jet Fuel Blendstock From Isobutanol”, **2013**.
- 32.Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter : ASTM D4052-15. – [approved Nov. 1, 2015]. – ASTM International, 2015. – 12 p. (An American National Standard).
- 33.Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure : ASTM D86-15. – [approved Nov. 1, 2015]. – ASTM International, 2015. – 22 p. (An American National Standard)
- 34.Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) : ASTM D445-15a. – [approved June. 1, 2015]. – ASTM International, 2015. – 8 p. (An American National Standard)

- 35.Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации : ГОСТ 5066-91 (ИСО 3013-74). – [действующий с 1993-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. – 16 с. (Межгосударственный Стандарт)
- 36.Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester : ASTM D93-16. – [approved Mar. 1, 2016]. – ASTM International, 2016. – 16 p. (An American National Standard)