

С. С. Алиев (докторант), А.Г. Гасанов (д.х.н., проф.),
И. Г. Аюбов (д.х.н., доц.), Ч. Г. Салманова (д.х.н., доц.)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджана,
лаборатория «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

S. S. Aliyev, A. G. Gasanov, I. H. Ayyubov, Ch. Q. Salmanova

PROSPECTS FOR THE USE OF CYCLOALKANES AS FUEL COMPONENTS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

Рассмотрены преимущества вовлечения циклоалканов в состав бензина, дизельного и авиационного топлива. Показано, что кольцевая структура циклоалканов значительно влияет на химию горения по сравнению с линейными алканами, и эти углеводороды все чаще изучаются как компоненты экологически чистого биотоплива для повышения его характеристик (плотность, теплотворная способность). Представлен анализ результатов исследований ученых в направлении поиска источников циклоалканов для разработки экологичных и экономичных методов получения различных энергоэффективных топливных компонентов.

Ключевые слова: дизельные топлива; реактивные топлива; топливные компоненты; циклоалканы; циклогексан; циклопентан

The advantages of incorporating cycloalkanes into gasoline, diesel, and aviation fuels are discussed. It is shown that the ring structure of cycloalkanes significantly influences combustion chemistry compared to linear alkanes, and these hydrocarbons are increasingly being studied as components of environmentally friendly biofuels to improve their properties (density, calorific value). An analysis of the results of scientific research into the search for cycloalkanes sources for the development of environmentally friendly and cost-effective methods for producing various energy-efficient fuel components is presented.

Key words: cycloalkanes; cyclohexane; cyclopentane; diesel fuels; fuel components; jet fuels

Как известно, циклоалканы не используются непосредственно в качестве топлива, но бензины с высоким содержанием циклоалканов, как правило, сгорают более плавно и контролируемо, чем бензины, содержащие преимущественно прямые алканы.

Циклоалканы являются перспективными кандидатами на роль экологически чистого авиационного топлива, поскольку они обладают высокой плотностью энергии, низким уровнем образования сажи и могут заменить проблемные ароматические соединения, обеспечивая при этом такие важные свойства, как набухание уплотнений. Однако продолжают исследования по оптимизации методов их получения и обеспечению соответствия строгим спецификациям авиационного

топлива (например, температуре вспышки, температуре замерзания) при высоких концентрациях в смеси, что часто требует применения специализированных методов производства.

Перспективность применения циклоалканов в топливной промышленности обусловлена следующими факторами ¹:

- циклоалканы обладают высоким запасом энергии, что имеет решающее значение для дальности полета и полезной нагрузки, аналогично обычному реактивному топливу;
- они сгорают более эффективно, чем ароматические соединения, что приводит к снижению выбросов твердых частиц (сажи), а это является ключевой задачей декарбонизации;
- они могут заменить ароматические соединения по способности вызывать набухание уплот-

Дата поступления 14.11.25

нений для предотвращения утечек топлива, что жизненно важно для долговечности двигателя;

– биоразлагаемый потенциал: их можно производить из биомассы (лигноцеллюлозы) с помощью таких процессов, как каталитический быстрый пиролиз (КБП) и гидрообработка, что делает циклоалканы возобновляемыми ресурсами.

Незамещенные циклоалканы часто не соответствуют спецификациям по температуре замерзания, температуре вспышки или вязкости при высоких концентрациях в смеси (например, 30%). Понимание того, как различные структуры циклоалканов (размер кольца, разветвление) влияют на свойства топлива, имеет решающее значение. Разработка эффективных катализаторов и процессов для производства богатых циклоалканами топлив из биомассы является ключом к снижению затрат и масштабированию производства. Сочетание циклоалканов с изоалканами открывает путь к высокоэффективным низкоэмиссионным топливным смесям, но для достижения этой цели необходимо преодолеть технические препятствия в рецептуре и производстве топлива.

Было обнаружено ², что существует динамическая связь между циклоалканами и ароматическими соединениями, которая влияет на количество и типы радикалов, тем самым контролируя воспламенение и сгорание топлива. Поэтому необходимо проанализировать влияние образования циклогексана в многокомпонентных бензиновых суррогатных топливах, содержащих циклогексан. В данном исследовании сначала была проверена кинетическая модель пятикомпонентного бензинового суррогатного топлива, содержащего циклогексан. Затем был проанализирован эффект добавления циклогексана на характеристики воспламенения и сгорания суррогатного топлива. Было показано, что пятикомпонентная модель демонстрирует хорошие прогностические характеристики для некоторых реальных бензинов. При этом добавление циклогексана уменьшает время задержки воспламенения топлива в низко- и высокотемпературных диапазонах, что обусловлено ранним окислением и разложением молекул циклогексана, генерирующих больше радикалов OH; В среднетемпературном диапазоне реакции изомеризации и разложения оксида циклогексана с $C_6H_{12}O_2$ доминируют в температурной чувствительности задержки воспламенения, влияя на реакции малых молекул, способствующие образованию реактивных радикалов, таких как OH, тем самым подавляя отрицательное температурное поведение замещающего топлива. Скорость ламинарного пламени замещающих топлив увеличивалась с увеличением доли циклогексана. Это связано с тем, что скорость ламинарного пла-

мени циклогексана выше, чем у цепных и ароматических углеводородов, а добавление циклогексана снижает соотношение цепных и ароматических углеводородов в смеси. Кроме того, исследования с использованием моделирования двигателя показали, что при более высоких оборотах двигателя пятикомпонентное замещающее топливо, содержащее циклогексан, требует более низких температур всасываемых газов для достижения положительного воспламенения и ближе к внутрицилиндровому воспламенению реального бензина.

Включение циклоалканов в многокомпонентные модели дизельного топлива также имеет большое значение. В работе ³ представлена упрощенная кинетическая модель циклоалканов, а именно метилциклогексана (МЦГ), для применения в дизельных двигателях. В качестве базовой модели используется подробная модель МЦГ с 1540 компонентами. Упрощенная модель МЦГ получена путем сокращения механизма с использованием пятиступенчатой схемы сокращения. Соответственно, после процедур сокращения получена упрощенная модель МЦГ с 86 компонентами. Успешно достигнуто сокращение механизма на 94%. Далее упрощенная модель МЦГ проверяется по сравнению с подробной моделью относительно времени задержки воспламенения (ID) в нульмерных (0-D) симуляциях. Результаты, полученные с помощью упрощенной модели МЦГ, находятся в тесном соответствии с подробной моделью, при этом максимальное отклонение составляет 33%. Разработанная упрощенная модель МЦГ готова к использованию для представления циклоалканов в многокомпонентных моделях дизельного топлива-заменителя.

Моделирование реальных видов топлива и топливных смесей в двигателях внутреннего сгорания с использованием вычислительной гидродинамики (CFD) требует разработки компактных и вычислительно эффективных механизмов химической кинетики. Для улучшения возможностей моделирования многокомпонентных топлив необходимо перейти от однокомпонентных описаний топлива к более сложным и точным многокомпонентным, включающим различные функциональные группы ⁴. В данной работе представлен новый многокомпонентный механизм реакции, способный моделировать четыре различные функциональные группы: *n*-, *изо*-, циклоалканы и ароматические соединения. Механизм состоит из семи компонентов топлива с различными молекулярными размерами и позволяет создавать суррогатные топлива для реальных ископаемых и альтернативных видов топлива и топливных смесей. Представленный механизм точно моделирует

ключевые параметры сгорания в широком диапазоне условий, учитывая внутренние характеристики четырех функциональных групп. Представленный механизм предлагает уникальное сочетание гибкости топлива, производительности моделирования и низкой вычислительной стоимости, а также открывает возможности для экономически эффективного CFD-моделирования многокомпонентных суррогатных авиационных топлив.

Процесс воспламенения этилциклогексана (ЭЦГ) и двух его изомеров, 1,3-диметилциклогексана (1,3-ДМЦГ) и 1,2-диметилциклогексана (1,2-ДМЦГ), был исследован в модифицированном двигателе CFR. Эксперимент проводился при температуре всасываемого воздуха 155 °С, коэффициенте эквивалентности 0.5 и частоте вращения двигателя 600 об/мин. Степень сжатия двигателя (ССМ) постепенно увеличивалась ступенчато до момента самовоспламенения⁵. Было установлено, что ЭЦГ демонстрирует значительно более высокую окислительную активность по сравнению с двумя его изомерами. Критерий самовоспламенения основывался на выбросах СО и кажущихся скоростях выделения тепла. Этилциклогексан (ЭЦГ) показал заметное двухстадийное воспламенение, в то время как для двух изомеров при сопоставимых условиях наблюдалось менее значительное выделение тепла. Молярные доли непрореагировавшего топлива и стабильных промежуточных продуктов в широком диапазоне степеней сжатия были проанализированы с помощью ГХ-МС и ГХ-ПВД. Большинство видов демонстрировали постоянные скорости образования, а тенденции относительного выхода по отношению к непрореагировавшему топливу хорошо согласуются с реакционной способностью окисления в низкотемпературном режиме. Основными промежуточными соединениями являются группы сопряженных олефинов, обладающих той же молекулярной структурой, что и исходное топливное соединение, за исключением наличия двойной углеродной связи. Сопряженные олефины в основном образовывались посредством изомеризации (1,4) Н-сдвига во время низкотемпературного окисления алкилциклогексанов. Конформационный анализ объясняет различия в реакционной способности трех изомеров, а также доли промежуточных соединений. Наличие водорода в алкильных заместителях играет важную роль в определении реакционной способности окисления, требуя меньшей энергии активации для отщепления посредством изомеризации (1,5) Н-сдвига. Это различие в реакционной способности способствует образованию основных промежуточных соединений, наблюдаемых во время окисления каждого исследуемого топлива. 1,2-ДМЦГ, обла-

дающий самой низкой реакционной способностью при воспламенении, в меньшей степени способствует β -расщеплению С–С-связей циклического кольца, что приводит к снижению концентрации малых олефинов и повышению концентрации сопряженных олефинов и крупных кислородсодержащих соединений в низкотемпературном режиме до самовоспламенения.

С помощью кинетического моделирования была изучена важность добавления нафтена в виде циклогексана в суррогатные смеси для имитации гомогенного воспламенения полностью смешанного исследовательского бензина⁶. На основе нелинейной модели смешивания октанового числа по объему и корреляции антидетонационного индекса с моделируемым временем задержки воспламенения была разработана пятерная суррогатная смесь, включающая циклогексан, первичное эталонное топливо (PRF), толуол и диизобутилен (DIB-1), которая соответствует исследовательскому октановому числу, моторному октановому числу и соотношению Н/С целевого топлива. Моделируемое время задержки воспламенения для пятерной смеси и четверной смеси без циклогексана было сопоставлено с измеренными данными для целевого топлива в ударной трубе и машине быстрого сжатия. Кинетический анализ показывает, что в течение индукционного периода для пятерной смеси наблюдается повышенное образование НОО. Это приводит к увеличению отношения образования/потребления ОН для PRF, толуола и DIB-1 в пятерной смеси. Эксперименты по моделированию гомогенного сгорания при сжатии в условиях естественного наддува показывают, что прогнозы чувствительны к условиям эксплуатации. Прогнозы температур на впуске, необходимых для фазового сгорания в верхней мертвой точке, с использованием пятикомпонентной смеси ближе к измеренным данным, чем прогнозы с использованием четырехкомпонентной смеси, когда частота вращения двигателя увеличивается с 600 до 1200 об/мин, а $\phi > 0.2$. Это объясняется тем, что холодное пламя, присутствующее для четырехкомпонентной смеси при 600 об/мин, исчезает при увеличении частоты вращения двигателя до 1200 об/мин, поскольку времени, необходимого для сгорания, недостаточно для поддержания низкотемпературных реакций.

В работе⁷ рассматривается влияние добавления различных циклогексанов на объемное и гравиметрическое содержание энергии, плотность и кинематическую вязкость струи А. Были исследованы смеси струи А и алкилциклогексанов с различной длиной алкильных цепей, степенью разветвления и числом колец при концентрациях

5, 10, 15, 30 и 60 % мас./мас. Добавление соединений с наиболее длинными алкильными цепями – *n*-гексилциклогексана и *n*-гептилциклогексана привело к увеличению как удельной, так и энергетической плотности смесей. Противоположные результаты, полученные для 1,2,3-триметилциклогексана (снижение удельной энергии и увеличение плотности) и 1,3,5-триметилциклогексана (снижение энергетической плотности и кинематической вязкости), выявили важность относительного положения заместителей в циклоалканах. Более стерически затрудненные изомеры и менее симметричные структуры были связаны с более высокими значениями плотности и кинематической вязкости. C₉-циклоалканы были определены как потенциальные молекулы для снижения кинематической вязкости смесей. Было обнаружено, что разветвленные структуры в C₁₂-циклоалканах, такие как 1,3-диизопропилциклогексан и 1,4-диизопропилциклогексан, снижают гравиметрическую энергию. Однако добавление более 15% мас. разветвленных циклоалканов также было связано с увеличением объемного содержания энергии до значений, аналогичных тем, которые наблюдались при добавлении в смесь линейных алкилцепочечных циклоалканов с тем же числом атомов углерода. Декалин с *цис*-стереохимией демонстрировал более высокую плотность энергии, плотность и кинематическую вязкость, чем декалин с *транс*-стереохимией. Добавление JP-10 обеспечивало несколько более высокую плотность энергии, но более низкую удельную энергию, чем *цис*-декалин. При низких массовых добавках (<10 % мас./мас.) наибольшее увеличение энергетической плотности и плотности смесей вызывали трициклические соединения, такие как тетрадекагидроантрацен и адамантан. Тетрадекагидроантрацен увеличил удельную энергию на +0,26 % и объемную энергию на +1,40 % при добавлении в количестве 5 и 10 % мас./мас. соответственно. Однако добавление большего количества адамантана (>10% мас.) в Jet-A невозможно из-за условий растворимости. Для максимизации содержания энергии (+3.5 %) при соблюдении требований к плотности и кинематической вязкости предлагается добавлять в Jet-A JP-10 (28% мас.), *цис*-декалин (40% мас.) или *транс*-декалин (50% мас.). Эти результаты расширяют понимание циклоалканов как потенциальных ключевых соединений экологически чистого авиационного топлива с более высоким содержанием энергии и минимальным воздействием на окружающую среду.

Биотопливо, пригодное для замены традиционных авиационных двигателей, такое как гидрообработанные сложные эфиры и жирные кислоты (HEFA), разработано для обеспечения ха-

рактеристик, сопоставимых с реактивным топливом на нефтяной основе, без необходимости модификации существующих авиационных двигателей⁸. Это биотопливо, состоящее в основном из *n*-и изоалканов, сертифицировано ASTM для использования в смесях до 50% с обычным реактивным топливом Jet A, чтобы использовать преимущества физических свойств циклоалканов и ароматических соединений. Циклоалканы и ароматические соединения являются неотъемлемыми компонентами традиционного реактивного топлива, способствуя желаемым физическим и горючим свойствам. Однако ароматические соединения являются канцерогенными и основными предшественниками образования сажи, что обуславливает необходимость в более безопасных и устойчивых альтернативах. Биопроизводные циклоалканы стали многообещающими ароматическими заменителями, предлагая сопоставимые топливные свойства при одновременном снижении экологических и медицинских рисков. Топливо HEFA представляет собой идеальную платформу для исследования того, как вариации в структуре циклоалканов (например, монозамещенные, полизамещенные, размер кольца) уникальным образом влияют на реакционную способность топлива в условиях, характерных для работы двигателя. Хотя физические свойства циклоалканов, смешанных с топливом Jet A, описаны в литературе, в данном исследовании изучается влияние добавок циклоалканов на образование стабильных промежуточных продуктов в процессе пиролиза HEFA. Исследования горения реактивных топлив показали, что более крупные углеводородные молекулы подвергаются пиролизу с образованием стабильных промежуточных продуктов, таких как метан, этилен и алкены C₂. Поскольку эти промежуточные продукты определяют окисление топлива, измерение их временной зависимости и выхода позволяет получить представление о реакционной способности топлива в условиях, характерных для двигателей, и способствует разработке моделей горения. Были проведены эксперименты в ударной трубе для изучения пиролиза смесей HEFA с биогенными циклоалканами, такими как 1,4-диметилциклооктан, *n*-ментан и *n*-бутилциклогексан. Для измерения временной зависимости эволюции стабильных продуктов пиролиза использовалась многоволновая лазерная абсорбционная спектроскопия (LAS). Все три циклоалкана имеют одинаковое число атомов углерода, что позволяет напрямую сравнивать влияние структурных различий на образование продуктов пиролиза. Смеси, содержащие 30% циклоалканов по объему в HEFA, анализировались в экспериментах с использованием 1% топ-

ливно-аргоновых тестовых смесей при номинальном давлении 2 атм в диапазоне температур 1150–1450 К. Кроме того, были измерены времена задержки воспламенения для стехиометрических смесей HEFA и смесей циклоалканов с кислородом при номинальном давлении 2 атм в диапазоне температур 1200–1400 К. Эти времена задержки воспламенения использовались для сравнения влияния смешивания на общее поведение горения. Эти результаты показывают, что добавление циклоалканов биопроизводного, которые улучшают энергетическую плотность реактивного топлива, не оказывает негативного влияния на характеристики горения HEFA. Следовательно, сравнительные характеристики по сравнению с ароматическими углеводородами должны в конечном итоге определять выбор наиболее подходящей добавки циклоалканов. Кроме того, новые измерения, представленные в этом исследовании, могут также служить ценными ориентирами для разработки точных моделей химической кинетики.

Показано⁹, что циклоалканы являются важнейшим компонентом реального транспортного топлива. Понимание химии их сгорания, особенно путей образования вредных выбросов сажи, имеет решающее значение для оптимизации практических систем сгорания. В данном исследовании авторы экспериментально изучили поведение разложения топлива и образования ароматических соединений выбранных циклоалканов, а именно циклопентана (CPT), циклогексана (CHX) и метилциклопентана (MCPT), в ламинарных противоточных диффузионных пламенах. Эти модельные топлива были выбраны для того, чтобы сосредоточиться на влиянии размера кольца и метильного замещения на образование ароматических соединений. Наши экспериментальные результаты показывают, что топливо с C₅-кольцевой структурой (ЦПТ и МЦПТ) демонстрирует значительно более высокий выход ароматических соединений по сравнению с шестичленным ЦГН, и эта тенденция была дополнительно подтверждена сравнительными исследованиями аналогичных циклических алкенов (циклопентен против циклогексена). Результаты измерений и моделирования подчеркивают преимущества C₅-кольцевых топлив в образовании нечетноуглеродных соединений, реакции взаимодействия которых (например, C₅H₅ + CH₃, C₅H₅ + C₅H₅) служат эффективными путями образования ароматических соединений. Метильное замещение в кольце приводит к тому, что МЦПТ образует больше бензола и двухкольцевых ароматических соединений, чем ЦПТ, поскольку присутствие CH₃ усиливает пути разложения топлива с образованием нечетноуглеродных циклопентильных и C₅H₅ радикалов. Это

исследование также выявляет определенные ограничения в способности существующих моделей точно прогнозировать химию сгорания циклоалканов. В этом отношении новые экспериментальные данные могут служить ценными эталонными показателями для будущей разработки прогностических моделей.

В работе¹⁰ представлены два новых каталитических пути превращения спиртов в реактивное топливо, оба из которых дают богатый циклоалканами жидкий продукт, потенциально способный улучшить характеристики топлива по сравнению с существующими синтетическими смесями для реактивного топлива. Процесс начинается с бутена, полученного из этанола, который превращается в ароматические соединения бензинового диапазона. Полученный ароматический промежуточный продукт затем перерабатывается во фракцию реактивного диапазона двумя различными способами: алкилированием, в результате которого образуются алкилзамещенные ароматические соединения, и гидроалкилированием, в результате которого образуются двухкольцевые циклические соединения. Оба продукта подвергаются селективному гидрированию, демонстрируя минимальные потери продукта из-за нежелательных реакций крекинга или раскрытия кольца. После перегонки во фракцию реактивного диапазона алкилированные и гидроалкилированные продукты соответствуют спецификациям ASTM D7566 для смесей этанола с реактивным топливом, при этом плотность энергии увеличивается на 1.5% и 4.8% соответственно по сравнению с базовым нефтяным реактивным топливом. Кроме того, оба пути потенциально позволяют снизить потребность в водороде по сравнению с более распространенными путями переработки ациклических алканов. Хотя для повышения эффективности использования углерода и экономической целесообразности необходимы дальнейшие оптимизации процесса, полученные результаты подчеркивают потенциал синтетических смесей для реактивных двигателей превзойти традиционные нефтяные топлива по плотности энергии. Кроме того, эти смеси демонстрируют благоприятные характеристики набухания уплотнительных колец, дополняя существующие методы получения синтетического парафина (SPK) по стандарту ASTM D7566. Более того, их более высокая температура дымообразования по сравнению с традиционным реактивным топливом свидетельствует об улучшении качества сгорания и снижении выбросов твердых частиц.

Рынок бензина в США почти вдвое превышает совокупный объем рынка дизельного топлива и авиационного топлива, и тем не менее, почти все исследования по производству синтетическо-

го биотоплива сосредоточены на последних ¹¹. Причина этого заключается в том, что основным компонентом бензина являются сильно разветвленные алканы и циклоалканы, которые, в отличие от продуктов с прямой цепью, нелегко получить из сырья на основе жирных кислот или углеводов. В этом обзоре рассматриваются мотивы, лежащие в основе синтеза возобновляемого бензина, и анализируются типичные подходы к целенаправленному синтезу *de novo* плотно разветвленных высокооктановых изоалканов и циклоалканов с использованием химико-каталитических методов, в отличие от каталитической переработки биомассы с использованием нефтехимических технологий (рис. 1).

Было получено реактивное топливо на основе угля путем прямого сжижения нефти. Согласно данным ГХ-МС анализа, его углеводородный состав включает 32% моноциклоалканов, 42,3% бичиклоалканов, 13,6% трициклоалканов, 9,9% алканов и некоторое количество ароматических соединений в пересчете на массу ¹². Затем были протестированы его физико-химические свойства, которые подтвердили соответствие спецификации GB 6537-2006. По сравнению с китайским реактивным топливом, оно обладает высокой плотностью, более низкой массовой теплотворной способностью и на 3,5% большей объемной теплотворной способностью. После этого были изучены изменения плотности и вязкости в зависимости от температуры, что позволило получить коэффициент температурной коррекции плотности и формулу для расчета вязкости.

Молекулярные компоненты, обычно встречающиеся в современных реактивных топливах, соответствующих спецификации ASTM, почти полностью состоят из алканов и алкилароматических соединений, при этом содержание циклоалканов редко превышает 40%. Как ароматические, так и циклоалкильные группы важны для до-

стижения желаемой плотности энергии реактивного топлива, но хорошо известно, что значительное снижение выбросов твердых частиц от самолетов может быть достигнуто за счет уменьшения содержания ароматических соединений в топливе (увеличения содержания водорода) ¹³. Новые реактивные топлива, полученные из не нефтяных и устойчивых ресурсов и состоящие из гораздо больших фракций циклоалканов, охватывающих весь диапазон молекулярных масс, представляют собой потенциальный путь к поддержанию высокой объемной плотности энергии даже в отсутствие ароматических соединений. В данной работе исследуются характеристики воспламенения отдельных циклоалканов с различным числом атомов углерода в кольце, структурой алкильной боковой цепи и их смесей с другими классами молекул (*n*- и изоалканами) путем экспериментального определения их производных цетановых чисел (DCN). Измерения показывают, что циклогептан имеет самое высокое значение DCN по сравнению с другими насыщенными циклоалканами, что можно объяснить конформационной стерической структурой. Для анализа влияния химической структуры на полученные данные DCN и результаты, представленные в предыдущих работах, используется подход с применением химических функциональных групп, при этом отдельно рассматриваются роли групп CH_2 в циклическом кольце по сравнению с группами CH_2 , $(\text{CH}_2)_n$, CH_3 и бензильного типа, использованными в более ранних работах в качестве дескрипторов химических функциональных групп. Построена регрессионная модель количественной зависимости структура-свойство (QSPR), которая хорошо имитирует базу данных DCN и, как показано, позволяет априори предсказывать значение DCN недавно предложенного реактивного топлива, состоящего в основном из циклоалканов и альтернативного реактивного топлива типа газ-

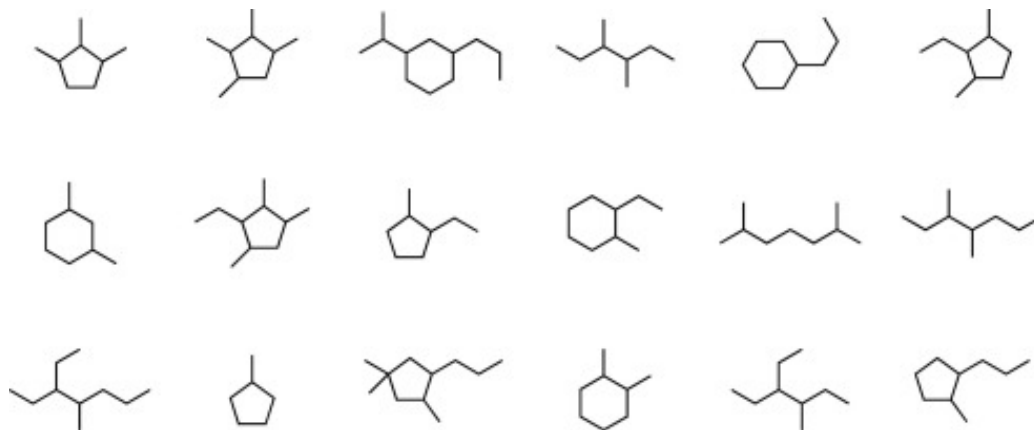


Рис. 1. Разветвленные алканы и циклоалканы в качестве добавок к топливам

жидкость. Анализ чувствительности характеристик показывает, что относительная значимость $(\text{CH}_2)_{\text{цикло}}$ для определения DСN существенно меньше, чем та, которая определяется структурными свойствами боковой цепи циклоалкана. Наконец, обсуждаются склонность к воспламенению и образованию сажи у этих двух альтернативных реактивных топлив в зависимости от их соотношения смешивания с реактивным топливом нефтяного происхождения.

В работе ¹⁴ рассматривается влияние циклоалкановой функциональности на кинетику сгорания полностью предварительно испаренной топливной смеси, состоящей из нормальных, изопарафиновых и алкилароматических фракций. В качестве представителя этого общего функционального класса выбран метилциклогексан. В качестве эталонного состава функционального класса для данного исследования используется смесь *n*-декана/изооктана/толуола, ранее применявшаяся в исследованиях суррогатных топлив. Вторая топливная смесь получена путем добавления ~25% мол. метилциклогексана в эту эталонную смесь таким образом, чтобы четыре выбранных целевых показателя свойств сгорания – цетановое число, соотношение водорода и углерода, молекулярная масса и пороговый индекс сажеобразования – как для эталонного топлива, так и для новой смеси были одинаковыми. При этом цель состоит в регулировании окислительной активности обоих видов топлива в газовой фазе, изменяя при этом только молекулярный состав. Специфическое влияние циклоалкановой функциональной группы на общую реакцию в газовой фазе проверяется экспериментальным анализом активности обоих видов топлива при низком, среднем и горячем воспламенении, а также анализом пределов затухания ламинарного диффузионного пламени, измеренных при 1 атм. Эти наблюдения показывают, что циклоалкановая функциональная группа не оказывает существенного влияния на общую активность сложных жидких транспортных топлив, определяемую алкилпероксильными радикалами при низких температурах, и наблюдения пределов затухания не указывают на какое-либо значительное влияние на общее поведение при высоких температурах. Однако циклоалкановая функциональная группа оказывает различное влияние на переход к горячему воспламенению, ускоряя общую активность, эквивалентную повышению температуры реакции примерно на 20-30 К при 800-900 К (12.5 атм). Анализ кинетического моделирования показывает, что это незначительное различие обусловлено разной численностью промежуточных соединений, обеспечиваемой молекулярными структура-

ми разветвленного алкана (с почти равным числом атомов углерода, изооктана) по сравнению с метилциклогексаном. Эти наблюдения обсуждаются в контексте существующей литературы с точки зрения фундаментальных составов топлива, суррогатных топлив для воспроизведения глобального поведения при горении и численных моделей горения для реального топлива.

Разработка устойчивых энергетических решений, позволяющих сократить глобальные выбросы углерода при сохранении высокого уровня жизни, является одной из важнейших задач нынешнего столетия. Транспортное топливо имеет решающее значение для экономического развития, глобализации и прогресса общества. Хотя наземные транспортные средства и небольшие самолеты начинают медленный переход к электрическим двигателям, использующим энергию солнечного излучения или ветра, чрезвычайно высокие энергетические потребности реактивных самолетов требуют более концентрированного источника энергии, который удобно обеспечивается жидкими углеводородными топливами ¹⁵. В этом обзоре описываются недавние усилия по разработке эффективных способов преобразования сырой биомассы (например, лигноцеллюлозы) в циклоалканы. Эти циклоалканы придают реактивному топливу полезные свойства, включая повышенную плотность, более высокую объемную теплоту сгорания и улучшенную работоспособность. Сочетание биооснованных циклоалканов и синтетических парафиновых керосинов позволяет получать 100% биотопливо, превосходящее по характеристикам традиционное топливо на основе нефти. Описаны методы преобразования малых молекул, полученных из биомассы, включая фурфурал, фурфуроловый спирт, 5-гидроксиметилфурфурал, циклические кетоны, фенолы, ациклические кетоны, циклические спирты, фураны, сложные эфиры и алкены, в циклические алканы высокой плотности. Помимо описания химических превращений и катализаторов, разработанных для эффективного производства различных циклоалканов, в обзоре представлены сводные данные о ключевых свойствах топлива, подчеркивающие возможность получения топлива с заданными характеристиками.

В опытно-промышленных условиях было получено перспективное реактивное топливо на основе угля, которое могло бы выполнять двойную функцию: обеспечивать энергию для движения и обладать превосходными теплоотводящими свойствами ¹⁶. Для этого была проведена гидрообработка смеси 1:1 очищенного химического масла, полученного из угля, и легкого циклического масла, полученного из нефти. Характеристики топли-

ва были определены с использованием существующих методов, применяемых к топливу JP-8. Были проведены испытания на окислительную и пиролизную термическую стабильность. Испытания на горение проводились в модели камеры сгорания газовой турбины высокого давления и в турбовальном двигателе Т-63. Также были оценены низкотемпературные вязкостные свойства и набухание уплотнительных колец. Предложенное топливо на основе угля соответствует большинству спецификаций JP-8, хотя некоторые результаты выходят за пределы действующих спецификаций. Основной класс углеводородов в топливе на основе угля – циклоалканы (например, декалин и его производные), что объясняет значительно большую плотность этого топлива по сравнению с JP-8. Более высокая плотность может иметь важное значение для применений с ограниченным объемом в самолетах и ракетах. Исследуемое топливо на основе угля продемонстрировало превосходную термическую стабильность, превосходящую стабильность JP-8, содержащего уже сертифицированный пакет присадок JP-8+100. В модельной камере сгорания характеристики образования сажи были практически идентичны характеристикам JP-8; в двигателе Т-63 общие выбросы были лишь немного выше, чем при использовании типичного JP-8. Исследуемое топливо на основе угля, по-видимому, остается однофазным жидким до минус 70 °С, что является желательным свойством для длительных полетов на большой высоте. Топливо на основе угля обладает теми же характеристиками набухания нитриловых уплотнительных колец, что и JP-8.

Экологически чистое авиационное топливо (ЭАТ), производимое из лигноцеллюлозной биомассы, становится идеальной альтернативой традиционному реактивному топливу для декарбонизации авиационного сектора. Каталитический быстрый пиролиз (КБП) позволяет преобразовывать лигноцеллюлозную биомассу в относительно стабильное биомасло, которое может быть избы-

тельно преобразовано в различные виды транспортного топлива посредством гидрообработки в условиях различной степени жесткости¹⁷. В данной работе два масла КБП, полученные из соснового сырья с использованием различных типов катализаторов (а именно, ZSM-5 и Pt/TiO₂), были подвергнуты гидрообработке при давлении 125 бар в неизотермическом процессе с максимальной температурой 385 °С на сульфидированном катализаторе NiMo/Al₂O₃ для получения ЭАТ с высокой концентрацией циклоалканов 89–92 % мас. Циклоалканы являются важным компонентом реактивного топлива, обладающим такими преимуществами, как высокая плотность энергии, низкое образование сажи и потенциальная возможность замены ароматических углеводородов для обеспечения хороших свойств набухания уплотнений. В процессе гидроочистки успешно преобразовано 91–92 % биогенного углерода в промежуточных продуктах производства CFP-масла в жидкофазные гидроочищенные продукты. Путем дистилляции было получено 39–40 % мас. гидроочищенных масел в диапазоне реактивного топлива в виде фракций SAF. Остальная часть гидроочищенного продукта может быть использована в качестве топлива (например, дизельного топлива) или химических веществ. Фракции ЭАТ с содержанием кислорода ниже предела обнаружения (<0.01% мас.) соответствуют спецификациям ASTM D7566 для готовых топливных смесей и D4054 Tier 1 по плотности, низшей теплотворной способности (LHV), летучести, температуре вспышки и температуре замерзания. Эти результаты показывают, что гидроочистка CFP-масла, полученного из лигноцеллюлозной биомассы, является перспективным способом получения высококачественного ЭАТ, богатого циклоалканами.

Таким образом, анализ представленных результатов исследований показывает, что циклоалканы и их функционально-замещенные производные являются потенциальными кандидатами для применения в качестве компонентов реактивных и дизельных топлив.

Литература

1. Landera A., Bambha R., Hao N., Desai S-P. Building structure-property relationships of cycloalkanes in support their use in sustainable aviation fuels // *Frontiers in Energy Research*. – 2021. – V.9. – Pp.32-47.
2. Rao Sh., Zheng Zh., Yang Ch. Effect of Cyclohexane on the Combustion Characteristics of Multi-Component Gasoline Surrogate Fuels // *Molecules*. – 2023. – V.28, №11. – Pp.4273-4281.
3. Johrin T., Poon H-M., Saw L-H. Kinetic modelling study of cycloalkane oxidation for transportation fuels // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – International Conference on Sustainable Energy and Green Technology. – 2019. – Pp.13-15.

References

1. Landera A., Bambha R., Hao N., Desai S-P. [Building structure-property relationships of cycloalkanes in support their use in sustainable aviation fuels]. *Frontiers in Energy Research*, 2021, vol.9, pp.32-47.
2. Rao Sh., Zheng Zh., Yang Ch. [Effect of Cyclohexane on the Combustion Characteristics of Multi-Component Gasoline Surrogate Fuels]. *Molecules*, 2023, vol.28, no.11, pp.4273-4281.
3. Johrin T., Poon H-M., Saw L-H. [Kinetic modelling study of cycloalkane oxidation for transportation fuels]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, pp.13-15.

4. Zettervall N., Nilsson E.J.K. A Compact Chemical Kinetic Mechanism for Heavy Fuel Surrogates with *n*-, iso- and cyclo-Alkanes, and Aromatic Compounds // *ACS Omega*.– 2025.– V.10, №15.– Pp.15471-15483.
5. Kang D., Lilik G., Dillstrom V., Agudelo J. Impact of branched structures on cycloalkane ignition in a motored engine: Detailed product and conformational analyses // *Combustion and Flame*.– 2015.– V.162, №4.– Pp.877-892.
6. Andra E. J.C-G. Kinetic Modeling of the Influence of Cyclohexane on the Homogeneous Ignition of a Gasoline Surrogate Fuel // *Energy and Fuels*.– 2018.– V.32, №3.– Pp.3975-3984.
7. Caceres-Martinez E., Lopez J.S., Dagle R.A., Gillespie R. Influence of blending cycloalkanes on the energy content, density, and viscosity of Jet-A // *Fuel*.– 2024.– V.358, №1.– Pp.129986-129992.
8. Panda A., Klingberg A., Hanson R.K. Understanding the impact of cycloalkane additives on the combustion of HEFA jet fuel // *Proceedings of the Combustion Institute*.– 2025.– V.41.– Pp.105803-105810.
9. Lei X., Wang Q., Dong L., Wang Y. Fuel decomposition and aromatic species formation in counterflow flames of selected cycloalkanes: Effects of ring size and methyl substitution // *Fuel*.– 2026.– V.404, №1.– Pp.136223-136237.
10. Dagle R.A., Riedel N., Yang Zh., Lopez J.S. High energy content bi- and mono-cycloalkane and iso-alkane jet blending mixtures derived from ethanol // *Green Chemistry*.– 2026.– №1.– Pp.31-37.
11. Mascal M., Dutta S. Synthesis of highly-branched alkanes for renewable gasoline // *Fuel Processing Technology*.– 2020.– V.197, №1.– Pp.106192-106198.
12. Hui L., Ying P., Wen-Jie C., Chang D. Experimental study on the physicochemical properties of advanced thermal stability coal-based jet fuel // *Journal of China Coal Society*.– 2016.– №9.– Pp.162-171.
13. Carpenter D., Nates S., Dryer F.L., Won S.H. Evaluating ignition propensity of high cycloparaffinic content alternative jet fuel by a chemical functional group approach // *Combustion and Flame*.– 2021.– V.223, №1.– Pp.243-253.
14. Dooley S., Heyne J., Won S.H., Djeyart P. Importance of a Cycloalkane Functionality in the Oxidation of a Real Fuel // *Energy Fuels*.– 2014.– V.28, №12.– Pp.7649-7661.
15. Muldoon J.A., Harvey B.G. Bio-Based Cycloalkanes: The Missing Link to High-Performance Sustainable Jet Fuels // *ChemSusChem*.– 2020.– V.13, №22.– Pp.5577-5807.
16. Balster M., Corporan E., DeWitt M.J., Edwards J.T. Development of an advanced, thermally stable, coal-based jet fuel // *Fuel Proceedings Technology*.– 2008.– V.89, №4.– Pp.364-378.
17. Chen X., Ottori K.A., Mukarakate C., Gaston K. Cycloalkane-rich sustainable aviation fuel production via hydrotreating lignocellulosic biomass-derived catalytic fast pyrolysis oils // *Sustainable Energy and Fuels*.– 2024.– V.8, №23.– Pp.5504-5513.
4. Zettervall N., Nilsson E.J.K. [A Compact Chemical Kinetic Mechanism for Heavy Fuel Surrogates with *n*-, iso- and cyclo-Alkanes, and Aromatic Compounds]. *ACS Omega*, 2025, vol.10, no.15, pp.15471-15483.
5. Kang D., Lilik G., Dillstrom V., Agudelo J. [Impact of branched structures on cycloalkane ignition in a motored engine: Detailed product and conformational analyses]. *Combustion and Flame*, 2015, vol.162, no.4, pp.877-892.
6. Andra E. J.C-G. [Kinetic Modeling of the Influence of Cyclohexane on the Homogeneous Ignition of a Gasoline Surrogate Fuel]. *Energy and Fuels*, 2018, vol.32, no.3, pp.3975-3984.
7. Caceres-Martinez E., Lopez J.S., Dagle R.A., Gillespie R. [Influence of blending cycloalkanes on the energy content, density, and viscosity of Jet-A]. *Fuel*, 2024, vol.358, no.1, pp.129986-129992.
8. Panda A., Klingberg A., Hanson R.K. [Understanding the impact of cycloalkane additives on the combustion of HEFA jet fuel]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2025, vol.41, pp.105803-105810.
9. Lei X., Wang Q., Dong L., Wang Y. [Fuel decomposition and aromatic species formation in counterflow flames of selected cycloalkanes: Effects of ring size and methyl substitution]. *Fuel*, 2026, vol.404, no.1, pp.136223-136237.
10. Dagle R.A., Riedel N., Yang Zh., Lopez J.S. [High energy content bi- and mono-cycloalkane and iso-alkane jet blending mixtures derived from ethanol]. *Green Chemistry*, 2026, no.1, pp.31-37.
11. Mascal M., Dutta S. [Synthesis of highly-branched alkanes for renewable gasoline]. *Fuel Processing Technology*, 2020, vol.197, no.1, pp.106192-106198.
12. Hui L., Ying P., Wen-Jie C., Chang D. [Experimental study on the physicochemical properties of advanced thermal stability coal-based jet fuel]. *Journal of China Coal Society*, 2016, no.9, pp.162-171.
13. Carpenter D., Nates S., Dryer F.L., Won S.H. [Evaluating ignition propensity of high cycloparaffinic content alternative jet fuel by a chemical functional group approach]. *Combustion and Flame*, 2021, vol.223, no.1, pp.243-253.
14. Dooley S., Heyne J., Won S.H., Djeyart P. [Importance of a Cycloalkane Functionality in the Oxidation of a Real Fuel]. *Energy Fuels*, 2014, vol.28, no.12, pp.7649-7661.
15. Muldoon J.A., Harvey B.G. [Bio-Based Cycloalkanes: The Missing Link to High-Performance Sustainable Jet Fuels]. *ChemSusChem*, 2020, vol.13, no.22, pp.5577-5807.
16. Balster M., Corporan E., DeWitt M.J., Edwards J.T. [Development of an advanced, thermally stable, coal-based jet fuel]. *Fuel Proceedings Technology*, 2008, vol.89, no.4, pp.364-378.
17. Chen X., Ottori K.A., Mukarakate C., Gaston K. [Cycloalkane-rich sustainable aviation fuel production via hydrotreating lignocellulosic biomass-derived catalytic fast pyrolysis oils]. *Sustainable Energy and Fuels*, 2024, vol.8, no.23, pp.5504-5513.