

УДК 621.45.022: 544.015.4

ТЕСТИРОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МОДЕЛЕЙ СУРРОГАТОВ АВИАЦИОННЫХ ТОПЛИВ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ФРАКЦИОННОЙ РАЗГОНКЕ

© 2024 г. А. М. Савельев*, В. А. Савельева, С. А. Торохов, С. А. Щепин

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, г. Москва, Россия

* E-mail: amsavelev@ciam.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

В работе предложена математическая модель фракционной разгонки суррогатов авиационных углеводородных топлив, базирующаяся на кубическом уравнении состояния Пенга–Робинсона. С применением разработанной модели выполнено моделирование фракционной разгонки современных суррогатов авиационных коммерческих нефтяных и альтернативных топлив, предложенных в литературе. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными по фракционной разгонке авиационных топлив. Выделены суррогаты, в наибольшей степени соответствующие экспериментальным данным.

DOI: 10.31857/S0040364424040139

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные затраты гражданской авиации, как и других видов транспорта, определяются, главным образом, затратами на топливо, поэтому повышение топливной эффективности воздушных судов всегда рассматривалось как одно из наиболее приоритетных направлений развития авиационной техники гражданского назначения. В последние годы необходимость повышения топливной эффективности диктуется не только соображениями конкурентоспособности, но и теми тенденциями, которые сформировались в природоохранной деятельности в связи с потребностями декарбонизации воздушного транспорта. В качестве одного из механизмов декарбонизации, наряду с применением углероднейтральных альтернативных топлив, рассматривается сокращение объемов потребляемого топлива за счет совершенствования авиационных технологий, улучшения системы организации воздушного движения и опережающего развития инфраструктуры [1, 2]. Применительно к традиционным газотурбинным двигателям (ГТД) на углеводородных топливах совершенствование авиационных технологий позволит, как ожи-

дается, поднять степень сжатия в рабочем цикле ГТД до 50–80 и достичь температур газа перед турбиной выше 2000 К. Это обеспечит при одновременном повышении степени двухконтурности ГТД уменьшение удельного расхода топлива приблизительно на 15–30% [3, 4]. Безусловно, разработка авиационных ГТД с подобным уровнем параметров рабочего цикла является весьма сложной не только инженерной, но и научно-технической задачей. Ее решение потребует с высокой степенью вероятности и совершенствования технологий малоэмиссионного сжигания топлива, так как с увеличением температуры выше 1900 К в продуктах горения начинается экспоненциальный рост концентрации окислов азота [5]. Следует отметить, что в авиационном газотурбинном двигателе-демонстраторе UltraFan компании Rolls-Royce с температурой газов перед турбиной выше 2000 К, который в настоящее время проходит всесторонние испытания, применена усовершенствованная технология малоэмиссионного сжигания топлива ALECSys (advanced low emissions combustion system), позволившая, несмотря на увеличенную температуру газа перед турбиной, сократить эмиссию NO_x на 40% по сравнению с ГТД Trent 700 [6].

Развитие технологий малоэмиссионного сжигания топлива актуально и для ГТД силовых установок сверхзвуковых гражданских самолетов (СГС). Учитывая особую опасность окислов азота для озонового слоя, перспективные планы развития авиационной техники, принятые в ведущих промышленно-развитых странах, предусматривают жесткие ограничения на эмиссию NO_x при крейсерском режиме. Так в стратегическом плане реализации НАСА для СГС бизнес-класса, которые планируются к вводу в эксплуатацию до 2035 г., установлена норма эмиссии NO_x при крейсерском режиме 10 г на 1 кг топлива [7]. Для СГС, которые будут вводиться в эксплуатацию после 2035 г., норма эмиссии снижена до 5 г на 1 кг топлива [7]. Необходимо также учитывать, что самолеты сверхзвуковой гражданской авиации должны соответствовать нормам ИКАО по выбросам вредных веществ в стандартном сверхзвуковом взлетно-посадочном цикле [8]. Причем ограничение эмиссии NO_x при крейсерском режиме и выполнение норм ИКАО на выбросы NO_x в стандартном взлетно-посадочном цикле может вызвать трудности, как это следует, например, из результатов расчетного анализа характеристик СГС бизнес-класса, выполненного в Технологическом институте Джорджии (США) по заданию фонда AIAA [9].

При отработке новых технических решений в области малоэмиссионного сжигания топлива в настоящее время широко применяются цифровые эксперименты или имитационное моделирование [10]. Опыт показывает, что организация эффективного малоэмиссионного сжигания всегда связана с анализом большого числа различных вариантов конструкций элементов горелочных устройств, включая проведение соответствующих стендовых испытаний. Результаты имитационного моделирования дают возможность еще до проведения стендовых испытаний получить представление об эффективности выбранного варианта конструкции горелочного устройства, что значительно сокращает и время, и затраты. Например, в работах компании General electric по совершенствованию технологии малоэмиссионного сжигания топлива в камерах сгорания типа TAPS путем увеличения доли воздуха, проходящего через фронтное устройство, стендовым испытаниям экспериментальной секции камеры сгорания предшествовало всестороннее имитационное моделирование, результаты которого позволили выбрать оптимальные варианты конструкции завихрителя воздуха и топливного инжектора основной ступени камеры сгорания [11].

Центральным элементом цифровых моделей рабочего процесса в камерах сгорания ГТД явля-

ется суррогат авиационного топлива – углеводородная композиция, имитирующая те или иные физико-химические свойства авиационного топлива. Однокомпонентные или двухкомпонентные суррогаты первых поколений были ориентированы главным образом на описание времени задержки воспламенения и скорости ламинарного пламени в газообразных топливовоздушных смесях [12–15]. К новому поколению суррогатов предъявляются повышенные требования по соответствию физико-химическим свойствам авиационных коммерческих топлив. Современные суррогаты должны включать в себя углеводороды основных классов, характерных для реактивного топлива, и воспроизводить с достаточной степенью точности ряд базовых характеристик топлива, среди которых обычно выделяются отношение $[\text{H}]/[\text{C}]$, молекулярная масса, цетановое число и пороговый индекс сажеобразования [16–22]. Важнейшей среди перечисленных характеристик является отношение $[\text{H}]/[\text{C}]$. Оно определяет, с одной стороны, эмиссию CO_2 , которая начиная с 2017 г. нормируется ИКАО [23], а с другой – адиабатическую температуру продуктов сгорания¹ [21] – характеристику горения, в значительной степени влияющую на образование NO_x . Поэтому при разработке суррогатов стремятся, чтобы величина $[\text{H}]/[\text{C}]$ была близка к тем значениям, которые характерны для реальных топлив.

К настоящему времени понятие суррогата приобрело более широкий смысл и подразумевает модельные композиции, которые воспроизводят не только характеристики горения, но и другие химические свойства, а также физические характеристики реальных топлив. Для задач имитационного моделирования малоэмиссионного горения в перспективных камерах сгорания ГТД интерес представляют в первую очередь комплексные суррогаты – суррогаты, воспроизводящие как характеристики горения, так и некоторые физические свойства авиационных топлив. Среди последних особое значение разработчиками суррогатов придается описанию дистилляционной кривой авиационного топлива. Связано это с тем, что дистилляционная кривая рассматривается как комплексный показатель летучести топлива [18, 21, 24]. Как известно, испарение капель распыленного топлива определяется двумя основными факторами: летучестью топлива, от которой зависит концентрация и газовый состав паров над поверхностью капли, и переносом паров от поверхности капли в межкапельный объем или к фронту пламени, если реализуется режим парофазного горения капель и вокруг капель

¹ При заданной величине энтальпии топлива.

формируется фронт пламени². Таким образом, скорость испарения распыленного топлива, состав топливоздушной смеси, формирующейся в межкапельном объеме, а также скорость парофазного горения каплей в значительной мере зависят от летучести. При организации малоэмиссионного сжигания важно не допустить воспламенения топливных паров в межкапельном объеме, где соотношение воздух/топливо близко к стехиометрическому, поскольку при горении стехиометрической смеси образование окислов азота происходит с большими скоростями. В литературе предлагаются специализированные суррогаты, предназначенные для описания летучести авиационных топлив. Эти суррогаты хорошо воспроизводят дистилляционную кривую, однако они, как правило, громоздки. Например, суррогат, предложенный в [24], состоит из 24 компонентов. Суррогаты подобной размерности проблематично использовать в цифровых экспериментах с камерами сгорания, в которых, помимо подготовки топливоздушных смесей, моделируется и горение. Опыт имитационного моделирования показывает, что число компонентов в суррогате целесообразно ограничить до 4–6 [25]. В противном случае проведение численных экспериментов связано с чрезвычайно высокими вычислительными затратами.

Разработка суррогатов актуальна и для синтетических устойчивых³ авиационных топлив (САТ), применение которых рассматривается в качестве основного механизма декарбонизации авиации [26]. В настоящее время доля САТ в общем мировом объеме топлива, потребляемого коммерческой авиацией, остается незначительной. Однако, как ожидается, уже в ближайшем будущем доля САТ в общем мировом объеме потребления авиатоплива будет быстро возрастать. В октябре 2021 г. на 77-й ассамблее Международной ассоциации воздушного транспорта ведущие мировые авиакомпании дали прогнозы по использованию САТ: 2% от мировой потребности в авиатопливе в 2025 г., 5.2% в 2030, 60% к середине 21-го века [27]. Данный прогноз во многом основывается на том, что замещение традиционных нефтяных топлив альтернативными топливами будет регулироваться административными мерами и поддерживаться соответствующими законодательными инициативами. Так, ставки компенсационных платежей по процедуре CORSIA⁴ предполагается определять с уче-

том использования эксплуатантами воздушных судов синтетических топлив [28]. Причем чем больше доля потребляемого авиационного низкоуглеродного синтетического топлива и чем меньше показатель эмиссии CO₂ топлива с учетом оценки его полного жизненного цикла, тем меньше размер компенсационных обязательств [28, 29]. В настоящее время синтетические топлива применяются в смесях с традиционными нефтяными топливами. Однако достигнуть углеродной нейтральности воздушного транспорта, смешивая САТ с нефтяными топливами, нельзя, поэтому такое смешение рассматривается лишь как промежуточный шаг в декарбонизации авиации. Достижение углеродной нейтральности воздушного транспорта связывается с использованием 100% углерод-нейтральных САТ. Поэтому в последнее время активно ведутся работы по адаптации авиационных ГТД к использованию 100% САТ-топлив. В первой половине 2023 г. ведущими производителями авиационных газотурбинных двигателей были проведены испытания ГТД на 100%-ных САТ-топливах [26], а в конце 2023 г. состоялся первый трансатлантический перелет авиалайнера B-787 компании Virgin Atlantic на 100%-ном САТ-топливе, изготовленном из растительного сырья. Необходимость адаптации ГТД к использованию 100%-ного САТ-топлива обусловлена в первую очередь проблемой негативного воздействия САТ на уплотнения, герметики и эластомеры [26]. Кроме того, САТ-топлива могут отличаться от традиционных нефтяных топлив и по характеристикам горения, что важно учитывать при таких режимах работы ГТД, как, например, высотный запуск [26]. Поэтому характеристики горения САТ всесторонне исследуются и изучаются, в частности, в рамках национальной программы США по исследованию и совершенствованию углеводородных реактивных топлив NJFCRP [30]. Составной частью данных исследований является разработка суррогатов САТ-топлив и кинетических моделей их воспламенения и горения в смесях с воздухом [30].

Теоретические основы расчета дистилляции авиационных и других углеводородных топлив были развиты в работах исследователей из Национального института стандартов и технологий (NIST) [31–34]. В этих работах дистилляция рассматривалась как ступенчатый процесс отбора пара от топлива, которое подвергается ступенчатому подогреву. При этом предполагалось, что система пар–жидкость в течение всего процесса находится в состоянии парожидкостного равновесия. Каждая порция пара конденсируется и целиком поступает в дистиллят, т.е. обратный поток пара к топливу отсутствует. Для рас-

² При высокой относительной скорости фронт пламени может сноситься вслед за каплей.

³ Отвечающих тренду на устойчивое развитие.

⁴ Программа компенсации и сокращения выбросов диоксида углерода для международной авиации.

чета термодинамических свойств паровой и жидкой фаз в [31–34] привлекалось уравнение состояния Спана–Вагнера, которое относится к уравнениям состояния на основе энергии Гельмгольца [31]. В [35] была создана методика подбора компонентного составов суррогатов, базирующая на регрессионном анализе, с помощью которой были разработаны многокомпонентные суррогаты, описывающие дистилляционную кривую САТ-топлив с ошибкой не больше 0.1%. К сожалению, уравнения состояния, построенные с использованием формализма на основе энергии Гельмгольца, требуют большого числа различных констант, характеризующих свойства индивидуальных компонентов, что затрудняет применение данной модели для расчета дистилляционных кривых. В то же время при использовании кубических уравнений состояния требуются только данные о критической точке, факторе ацентричности компонентов и коэффициентах парного взаимодействия. В связи с этим, хотя кубические уравнения и считаются менее точными⁵, они, тем не менее, применяются для расчета дистилляции топлив (см., например, [37, 38]). Следует отметить, что и в [35], наряду с уравнением состояния Спана–Вагнера, применялось кубическое уравнение ввиду недостатка данных для отдельных компонентов. Наиболее широкое применение в задачах моделирования углеводородных систем в настоящее время находит кубическое уравнение состояния Пенга–Робинсона [39]. Именно это уравнение, а также его модификации являются базовыми в таких программных пакетах, как Aspen HYSYS, DWSIM [40, 41] или UniSim Design компании Honeywell [42]. Цель настоящей работы – моделирование фракционной разгонки суррогатов нового поколения авиационных коммерческих топлив типа Jet A с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона и сопоставление полученных результатов с данными экспериментов.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИСТИЛЛЯЦИИ АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА

В соответствии с процедурой стандарта ASTM D86 разгонка авиационного топлива и других нефтепродуктов осуществляется путем нагрева образца определенного объема при атмосферном давлении в колбе с образованием паров, последующей конденсацией паров в трубке-конденсаторе и отводом жидкофазного дистиллята в мерную емкость [43]. По мере разгонки строится кривая дистилляции – зависи-

мость температуры образца в колбе от объемного процента дистиллята. В теоретических моделях дистилляции авиационного топлива процесс разгонки, следуя работам [31–34], рассматривается как ступенчатый, состоящий из последовательности одинаковых элементарных шагов. На каждом элементарном шаге из системы, находящейся в точке начала кипения, отбирается определенный объем паровой фазы. После чего определяется новый состав образца в колбе и осуществляется его подогрев до температуры кипения, отвечающей новому составу образца, обогащенному более тяжелыми компонентами. В настоящем исследовании применен похожий алгоритм, отличающийся от описанного тем, что в нем на каждом шаге отбору пара предшествует небольшое повышение температуры⁶. Такой алгоритм, во-первых, соответствует реальной картине дистилляции – образование паров всегда происходит в результате нагрева, а не наоборот. Во-вторых, в таком алгоритме естественным образом решается вопрос о количестве отбираемого пара, поскольку в состоянии парожидкостного равновесия заданной температуре сырья соответствует строго определенное количество паров. Данный подход приводит к системе дифференциальных уравнений первого порядка для числа моль i -го компонента в дистилляте, которое рассматривается как функция от температуры нагрева образца (см. Приложение 1):

$$\frac{dn_{v,i}}{dT} = (Vy_i)'_+ \sum_{j=1}^M (n_j(T_b) - n_{v,j}(T)). \quad (1)$$

Здесь M – число индивидуальных компонентов в образце, $n_{v,i}$ – число моль i -го компонента в дистилляте при температуре образца T , $n_{v,j}$ – число моль j -го компонента в дистилляте при температуре образца T , n_j – число моль j -го компонента в образце при температуре T , T_b – температура начала кипения образца исходного состава, y_i – мольная концентрация i -го компонента в паровой фазе, V – мольная концентрация паров, $(Vy_i)'_+$ – производная справа от произведения Vy_i по температуре для образца заданного состава при температуре начала его кипения. Система из M уравнений (1) для всех компонентов смеси является замкнутой, и для нее может быть решена задача с начальными условиями

$$n_{v,i}(T_b) = 0, \quad i = 1 - M.$$

Система (1) может быть решена только численно, поскольку определение характеристик состояния паровой фазы на каждом элементарном шаге требует решения задачи о паро-

⁵ Обсуждение этого вопроса можно найти в [36].

⁶ Алгоритм данного типа был применен в [44] для расчета дистилляции бензинов.

жидкостном равновесии в многокомпонентной углеводородной системе. Аппроксимируя производные в (1) конечными разностями «вперед», получаем систему алгебраических уравнений для расчета $n_{v,i}$:

$$n_{v,i}(T + \Delta T) = n_{v,i}(T) + (y_i(T + \Delta T)V(T + \Delta T) - y_i(T)V(T)) \sum_{j=1}^M (n_j(T_b) - n_{v,j}(T)). \quad (2)$$

Перед нагревом системы до температуры $T + \Delta T$ она находится в точке начала кипения, отвечающей текущему составу образца, и поэтому не содержит паров (см. Приложение 1). Следовательно, $V(T) = 0$ и уравнение (2) упрощается:

$$n_{v,i}(T + \Delta T) = n_{v,i}(T) + y_i(T + \Delta T)V(T + \Delta T) \sum_{j=1}^M (n_j(T_b) - n_{v,j}(T)). \quad (3)$$

Алгоритм расчета дистилляции, базирующийся на формуле (3), состоит из последовательности шагов, на каждом из которых температура системы повышается на ΔT . На отдельном шаге определяется состав и мольная доля паров путем решения задачи о парожидкостном равновесии при температуре $T + \Delta T$. После этого по формуле (3) рассчитываются числа моль компонентов в дистилляте. Зная состав дистиллята в молях, легко найти текущий объем дистиллята через парциальные мольные объемы компонентов. Процесс продолжается до тех пор, пока неравенство $n_{v,i} < n_i(T_b)$ справедливо хотя бы для одного из компонентов. Начальная температура образца принимается равной T_b .

Рассмотренный алгоритм предусматривает решение задачи о парожидкостном равновесии на каждом элементарном шаге. К настоящему времени литература по проблемам расчета равновесий в многофазных реагирующих и инертных средах насчитывает уже несколько сотен или даже тысяч наименований. Такой интерес к проблемам расчета равновесий в многофазных средах объясняется тем, что моделирование многих процессов нефтегазопереработки связано с решением задачи о парожидкостном равновесии в разных ее вариантах. Для систем, которые описываются аналитическими уравнениями состояния, такими как, например, уравнение Пенга—Робинсона или уравнение Редлиха—Квонга, известно несколько методов расчета парожидкостного равновесия. Основные среди них — это методы вложенных циклов, минимизации энергии Гиббса, Ньютона [45–50]. В настоящей работе для моделирования дистилляции авиационного топлива использовалась комбинация методов вложенных циклов и метода Ньютона.

Равновесное состояние химически нейтральной газожидкостной смеси из M индивидуальных веществ при заданных температуре T и давлении P описывается мольными концентрациями компонентов в паровой фазе y_i , $i = 1 - M$, мольными концентрациями компонентов в жидкой фазе x_i , мольной концентрацией паров в системе V и мольной концентрацией жидкой фазы L . Значения перечисленных физических величин в состоянии равновесия определяются из решения системы алгебраических уравнений размерности $2M + 2$, выражающих равенство fugitivностей компонентов в паровой и жидкой фазах и баланс количества вещества [47]

$$\begin{cases} f_{i,V} = f_{i,L}, & i = 1 - M; \\ y_i V + x_i L = z_i, & i = 1 - M; \\ \sum_{i=1}^M y_i - 1 = 0; \\ L + V = 1. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь $f_{i,V}, f_{i,L}$ — fugitivности i -го компонента в паровой и жидкой фазах; z_i — мольная концентрация i -го компонента в системе.

В методе вложенных циклов система (4) преобразуется к виду

$$\begin{cases} x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)}, \\ y_i = x_i K_i, \\ \sum_{i=1}^M \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь K_i — константа равновесия i -го компонента, которая определяется как отношение коэффициентов fugitivностей i -го компонента в жидкой и паровой фазах [47]

$$K_i(T, P, \mathbf{y}, \mathbf{x}) = \frac{\phi_{i,L}(T, P, \mathbf{x})}{\phi_{i,V}(T, P, \mathbf{y})}, \quad (6)$$

где $\phi_{i,L}, \phi_{i,V}$ — коэффициенты fugitivности i -го компонента в жидкой и паровой фазах.

Решение системы нелинейных уравнений (5) методом вложенных циклов осуществляется следующим образом. Выбирается начальное приближение к константам K_i и итерационно решается третье уравнение системы (5) относительно мольной концентрации паровой фазы. Данное уравнение, получившее название уравнения Речфорда—Райса, обычно решается методом Ньютона с применением специальных методов локализации корня ввиду разрыва функции Речфорда—Райса в точках $-1/(K_i - 1)$. Затем с помощью первых двух уравнений системы (5) уточняется состав паровой и жидкой фаз, вычисляются факторы сжимаемости паровой и

жидкой фаз, определяются новые значения коэффициентов фугитивности и проверяется критерий останова [47]:

$$\sum_{i=1}^M \left(\frac{y_i \phi_{i,L}}{x_i \phi_{i,V}} - 1 \right)^2 < \varepsilon,$$

где $\varepsilon = 10^{-13}$ – допустимая невязка. Если критерий останова выполнен, то итерационный процесс завершается, иначе уточняются константы равновесия K_i по формуле (6) и выполняется следующая итерация. Алгоритм метода включает в себя два итерационных процесса, вложенных друг в друга: во внутреннем решается уравнение Речфорда–Райса, во внешнем уточняется состав паровой и жидкой фаз.

Для расчета коэффициентов фугитивности компонентов требуются факторы сжимаемости фаз $Z = Pv/R_0T$, где v – мольный объем. Факторы сжимаемости паровой Z_V и жидкой Z_L фаз определяются по уравнению состояния Пенга–Робинсона для смеси [39]

$$P = \frac{R_0T}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (7)$$

с учетом правил смешивания Ван-дер-Ваальса для паровой фазы

$$b = \sum_i y_i b_i,$$

$$a\alpha = \sum_j \sum_i y_j y_i (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ji})$$

и для жидкой фазы

$$b = \sum_i x_i b_i,$$

$$a\alpha = \sum_j \sum_i x_j x_i (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ji}).$$

Здесь k_{ij} – коэффициент парного взаимодействия компонентов i и j , а коэффициенты a , b , α_i определяются формулами [39, 47]

$$a_i = \frac{\Omega_a R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}}, \quad b_i = \frac{\Omega_b R T_{c,i}}{P_{c,i}},$$

$$\alpha_i = \left(1 + \kappa_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right)^2,$$

$$\Omega_a = 0.457235, \quad \Omega_b = 0.077796,$$

$$\kappa_i = 0.37464 + 1.54266\omega_i - 0.26992\omega_i^2,$$

где $P_{c,i}$ – критическое давление i -го компонента, $T_{c,i}$ – критическая температура i -го компонента, ω_i – фактор ацентричности Питцера.

Коэффициенты фугитивности i -го компонента в паровой и жидкой фазах рассчитываются по формулам [39, 47]

$$\ln \phi_{i,V} = -\ln(Z_V - B) + \frac{b_i}{b} (Z_V - 1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_j y_j a_{ij}}{a\alpha} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z_V + (1 + \sqrt{2})B}{Z_V + (1 - \sqrt{2})B} \right), \quad (8)$$

$$\ln \phi_{i,L} = -\ln(Z_L - B) + \frac{b_i}{b} (Z_L - 1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_j x_j a_{ij}}{a\alpha} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z_L + (1 + \sqrt{2})B}{Z_L + (1 - \sqrt{2})B} \right), \quad (9)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT},$$

$$a_{ij} = (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ji}).$$

Следует отметить, что в литературе по вопросам парожидкостного равновесия весьма проблематично найти вывод формул (8) и (9) для коэффициентов фугитивности. Авторы уравнения состояния (7) – Д. Пенг и Д. Робинсон – в своей работе [39] приводят формулы (8), (9) в конечном виде, но не поясняют, как именно эти формулы были получены. В настоящей работе формулы (8) и (9) получены на основании изотермических поправок к энергии Гельмгольца. Соответствующие выкладки приведены в Приложении 2.

Метод вложенных циклов сравнительно прост, но в нем не гарантируется сходимость ни внутренних, ни внешних итераций. Опыт расчетов показал, что при моделировании дистилляции авиационного топлива сходимость метода вложенных циклов может быть затруднена при высоких температурах, когда в образце остаются компоненты с малой летучестью. В ряде случаев метод вложенных циклов просто расходился. В связи с этим дополнительно к методу вложенных циклов для расчетов парожидкостного равновесия привлекался метод Ньютона. При расчете парожидкостного равновесия методом Ньютона система (4) заменяется эквивалентной системой уравнений [48]

$$\ln f_{i,L}(y_1, \dots, y_{k-1}, y_{k+1}, \dots, y_M, V) - \ln f_{i,V}(y_1, \dots, y_{k-1}, y_{k+1}, \dots, y_M, V) = 0$$

относительно M неизвестных: $V, y_i, i = 1 - M, i \neq k$. Мольные концентрации компонентов в жидкой фазе, от которых зависят фугитивности $f_{i,L}$, мольная концентрация k -го компонента в паровой фазе y_k и мольная концентрация жидкой фазы L исключаются из числа неизвестных и вычисляются на каждой ньютоновской итерации по формулам [48]

$$y_k = 1 - \sum_{i=1, i \neq k}^M y_i, \quad L = 1 - V,$$

$$x_k = \frac{z_k - V + V \sum_{i=1, i \neq k}^M y_i}{L}, \quad x_i = \frac{z_i - y_i V}{L},$$

$$i = 1 - M, \quad i \neq k.$$

Номер компонента k , мольная концентрация которого в паровой фазе исключается из числа независимых переменных, в настоящей модели определяется как номер компонента с наибольшей мольной концентрацией в системе: $k = j$, $z_j = \max(z_1, z_2, \dots, z_M)$.

Естественно, сходимость метода Ньютона, как и метода вложенных циклов, не гарантирована, однако существуют глобально сходящиеся модификации метода Ньютона, которые позволяют значительно расширить область сходимости метода Ньютона. Здесь использовался глобально сходящийся квазиньютоновский метод доверительной области [51], в котором решение системы нелинейных уравнений $F(\mathbf{x}) = 0$, (F – вектор-функция) сводится к задаче о безусловной минимизации для скалярной функции $G(\mathbf{x}) = F^T(\mathbf{x})F(\mathbf{x})$. В отличие от большинства других глобально сходящихся методов, таких, например, как метод линейного поиска, в которых поиск решения на новой итерации осуществляется строго вдоль ньютоновского направления⁷, в методе доверительной области на каждой итерации решается задача о минимизации квадратичной локальной модели функции в пределах доверительной области радиусом δ , причем радиус доверительной области на каждой итерации не превышает длину ньютоновского шага [51]. Направление спуска на итерации, найденное из условия минимизации квадратичной локальной модели функции, может не совпадать с ньютоновским. Начальный размер доверительной области δ выбирается равным расстоянию от начального приближения к точке Коши, которая определяется как точка минимума квадратичной модели на первой итерации [51]. На последующих итерациях размер доверительной области увеличивается, если функция $G(\mathbf{x})$ уменьшается, стремясь вблизи решения к ньютоновскому шагу. Известно два основных подхода, реализующих эту стратегию: 1) «криволинейный шаг» и 2) «шаг с двойным изломом» [51]. В настоящей работе использовался второй подход. Данный глобально сходящийся квазиньютоновский метод ранее был с успехом применен при разработке в ЦИАМ программного обеспече-

ния СНЕМИХ, предназначенного для моделирования химических равновесий в сложных реагирующих многофазных системах, аналогичного известным компьютерным программам АСТРА и ТЕРРА. Подробное описание метода доверительной области, включая библиотеку алгоритмов, можно найти в [51].

Для расчета кривой дистилляции по описанной методике необходимо знать температуру T_b начала кипения исходной смеси. Алгоритм расчета этой температуры схож с алгоритмом вложенных циклов за тем исключением, что состав жидкой фазы в нем известен и отсутствует внутренний цикл, связанный с решением уравнения Рэчфорда–Райса. На каждой итерации уточняются состав паровой фазы и температура системы [47].

Отдельной самостоятельной проблемой при расчетах парожидкостных равновесий является выбор коэффициентов парного взаимодействия k_{ij} . Основным источником данных о величине этих коэффициентов являются результаты обработки экспериментальных данных о фазовых диаграммах соответствующих бинарных систем. Однако таким путем удается определить коэффициенты k_{ij} лишь для ограниченного числа пар компонентов. В связи с этим в практических расчетах используются эмпирические корреляции для k_{ij} . В настоящей работе для пар неполярных углеводородов применялась корреляция Праусница [53], для остальных пар использовались корреляции [54], в которых k_{ij} для углеводородов разных типов связывается с критическими мольными объемами углеводородов и фактором ацентричности их молекул. Эти корреляции используются и в базе данных NIST Refprop. Кроме того, источником данных о коэффициентах k_{ij} и теплофизических свойствах отдельных компонентов в настоящей работе были и базы данных программного обеспечения (ПО) DWSIM [41], и Aspen HYSYS [40].

ТЕСТИРОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДИСТИЛЛЯЦИИ АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА

Описанные выше алгоритмы реализованы в виде расчетного модуля VLEsolve в системе компьютерной математики Maple. Данный модуль, помимо процедуры расчета дистилляционной кривой, содержит встроенную базу термодинамических данных и набор функций и процедур для расчета парожидкостных равновесий в многокомпонентных системах, в том числе процедуры решения задачи VLE методом вложенных циклов и глобально сходящимся квазиньютоновским методом доверительной области, процедуру анализа термодинамической стабильно-

⁷ Методы такого типа применяются, например, при моделировании химических равновесий [52].

сти двухфазного состояния, а также расчет давления и температуры начала кипения.

Для верификации модуля привлекалось ПО DWSIM [41]. Поскольку ядром описанного выше алгоритма является решение VLE-задачи, прежде всего тестировалась корректность решения именно этой задачи. Было выполнено более сотни расчетов парожидкостного равновесия в различных углеводородных системах, результаты которых сопоставлялись с DWSIM. Учитывая, что результаты расчетов парожидкостных равновесий весьма чувствительны к величине коэффициентов парного взаимодействия, при сопоставлении с DWSIM все коэффициенты парного взаимодействия заимствовались из базы данных ПО DWSIM. Решения задачи VLE, полученные с помощью модуля VLEsolve, оказались весьма близкими к решениям ПО DWSIM⁸. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты расчета парожидкостного равновесия при частичном оживлении природного газа Вуктыльского нефтегазоконденсатного месторождения при температуре -50°C и давлении 60 атм. Еще один пример приведен в табл. 2, в которой показаны результаты расчета парожидкостного равновесия при частичном оживлении сланцевого газа, полученного на месторождении Antrim в штате Мичиган (США) при температуре -98°C и давлении 40 атм. Состав газа: $\text{CH}_4 - 57.3\%$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 4.9\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 - 1.9\%$, $\text{CO}_2 - 0\%$, $\text{N}_2 - 35.9\%$ [55]. Можно видеть, что для сланцевого газа характерно высокое содержание азота. Из-за этого оживление данных газов требует более глубокого охлаждения по сравнению с обычным природным газом.

Важной частью алгоритма является также расчет линии кипения углеводородного сырья. В табл. 3 приведены результаты расчета температур начала кипения природного газа Вуктыльского месторождения с помощью модуля VLEsolve и ПО DWSIM. Видно, что результаты расчетов хорошо согласуются. На рис. 1 показана полученная экспериментально в [56] зависимость давления начала кипения от температуры для природного газа следующего состава: $\text{CH}_4 - 82.86\%$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 4.01\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 - 1.74\%$, $n\text{C}_4\text{H}_{10} - 0.55\%$, $i\text{C}_4\text{H}_{10} - 0.30\%$, $n\text{C}_5\text{H}_{12} - 0.19\%$, $i\text{C}_5\text{H}_{12} - 0.10\%$, $\text{CO}_2 - 1.32\%$, $\text{N}_2 - 8.84\%$. Расчет, как можно видеть, неплохо воспроизводит результаты эксперимента. На рис. 2 приведена зависимость температуры начала кипения бинарной смеси *n*-декан ($n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) + тетрадекан ($n\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) от массовой концентрации тетрадекана при давлении 83 кПа из [36]. Модель дает очень близкие к экс-

⁸ Естественно, расчеты в ПО DWSIM выполнялись с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона.

Таблица 1. Парожидкостное равновесие при частичном оживлении природного газа Вуктыльского месторождения (республика Коми, Россия)

Мольная доля паров <i>V</i>	VLEsolve	DWSIM*	DWSIM**
	0.839173	0.838511	0.839643
Паровая фаза			
CH_4	0.857467	0.857317	0.857539
C_2H_6	0.066886	0.066876	0.066880
C_3H_8	0.013090	0.013148	0.013075
$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.001116	0.001179	0.001103
$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.001331	0.001386	0.001318
$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.000161	0.000235	0.000161
$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.000176	0.000250	0.000176
CO_2	0.002734	0.002683	0.002739
N_2	0.057033	0.056921	0.057007
Жидкая фаза			
CH_4	0.612061	0.613848	0.610980
C_2H_6	0.198169	0.197679	0.198579
C_3H_8	0.105793	0.105112	0.106144
$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.023397	0.022982	0.023531
$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.022276	0.021906	0.022407
$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.008481	0.008064	0.008510
$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.008405	0.007987	0.008429
CO_2	0.004384	0.004644	0.004363
N_2	0.017029	0.017775	0.017053

* Метод минимизации Гиббса

** Метод вложенных циклов.

Таблица 2. Парожидкостное равновесие при частичном оживлении сланцевого газа месторождения Antrim (штат Мичиган, США)

Мольная доля паров <i>V</i>	VLEsolve	DWSIM*	DWSIM**
	0.759176	0.75782	0.75778
Паровая фаза			
CH_4	0.553473	0.553279	0.55326
C_2H_6	0.012437	0.012344	0.01234
C_3H_8	0.001029	0.001017	0.00101
N_2	0.433059	0.433357	0.43337
Жидкая фаза			
CH_4	0.634557	0.634579	0.634600
C_2H_6	0.164259	0.163690	0.163671
C_3H_8	0.075651	0.075265	0.075253
N_2	0.125532	0.126300	0.126311

перименту значения температуры начала кипения, отличающиеся от экспериментальных данных не более чем на 1°C , что соответствует относительной ошибке меньше 1%.

Для проверки собственно алгоритма расчета дистилляции привлекались, во-первых, дан-

Таблица 3. Температура начала кипения (в К) природного газа Вуктыльского месторождения при разных давлениях

P , атм	0.09	0.29	0.67	1.37	2.52	10.37	15.06	25.44	29.45
VLEsolve	73.15	83.15	93.15	103.15	113.15	143.15	153.15	169.29	174.35
DWSIM	73.19	83.2	93.18	103.20	113.20	143.17	153.18	169.31	174.37

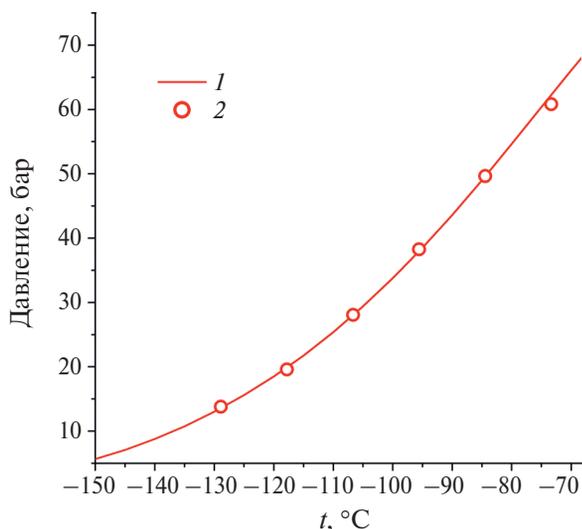


Рис. 1. Зависимость давления начала кипения природного газа от температуры: 1 – расчет, 2 – эксперимент [56].

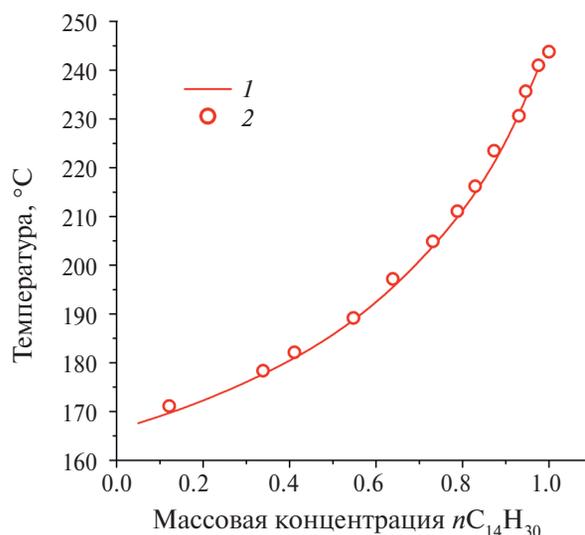


Рис. 2. Зависимость температуры начала кипения смеси $nC_{10}H_{22} + nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа от массовой концентрации $nC_{14}H_{30}$: 1 – расчет, 2 – эксперимент [36].

ные о разгонке бинарной системы n -декан + тетрадекан из работ [31, 57], а во-вторых, данные о фракционной разгонке авиационного синтетического топлива S-8. На рис. 3 показана кривая разгонки смеси 75% $nC_{10}H_{22} + 25\% nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа⁹. Видно, что при температурах начала кипения топлива полученная кривая удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента. В то же время по мере разгонки расхождение между расчетной и экспериментальной кривыми дистилляции сильно возрастает. С такого рода расхождением впервые столкнулись авторы [31]. Причиной этого расхождения является несоответствие идеализированной схемы, принятой в расчетных моделях, реальной картине дистилляции в той части, которая касается конденсации паров. В расчетных моделях предполагается, что отбираемая порция пара мгновенно конденсируется и поступает в дистиллят. В действительности же требуется некоторое время для того, чтобы пары могли сконденсироваться в трубке-конденсаторе. В течение этого времени – времени задержки конденсации – температура образца успевает повыситься, так как к образцу непрерывно подво-

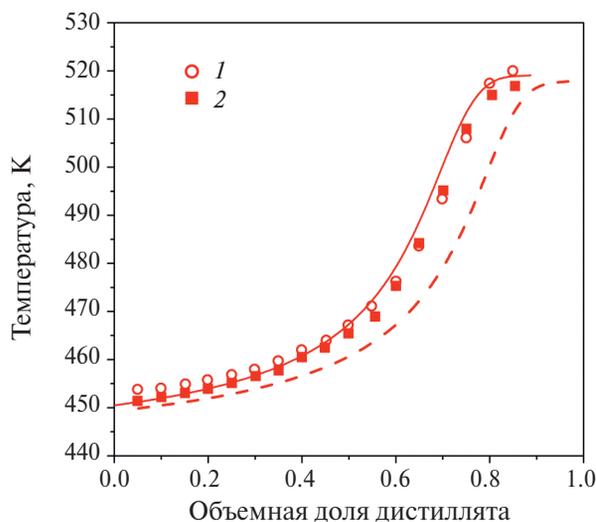


Рис. 3. Кривая разгонки смеси 75% $nC_{10}H_{22} + 25\% nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа: штриховая линия – результаты расчета без учета запаздывания конденсации, сплошная линия – с учетом запаздывания конденсации, 1 – эксперимент [31], 2 – [57].

дится тепло. Строгий расчет дистилляции с учетом задержки конденсации проблематичен, поскольку кинетика многокомпонентной конденсации в трубке конденсатора изучена все еще недостаточно хорошо. В то же время, как показано

⁹ Эксперименты в работах [31, 57] выполнялись в г. Боулдер (Калифорния, США) на высоте 1650 м над уровнем моря.

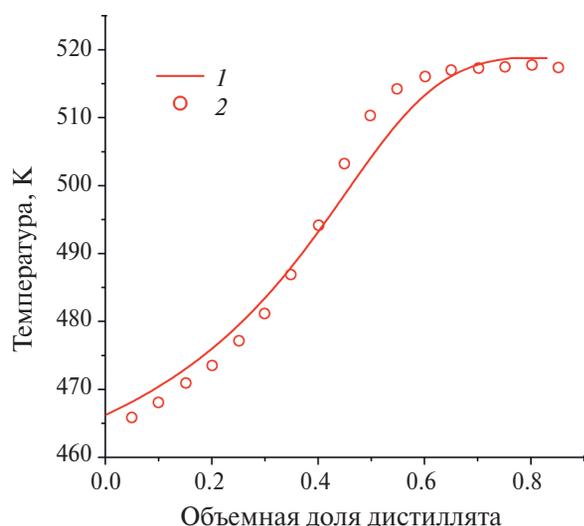


Рис. 4. Кривая разгонки смеси 50% $nC_{10}H_{22}$ + 50% $nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа: 1 – расчет, 2 – эксперимент [31].

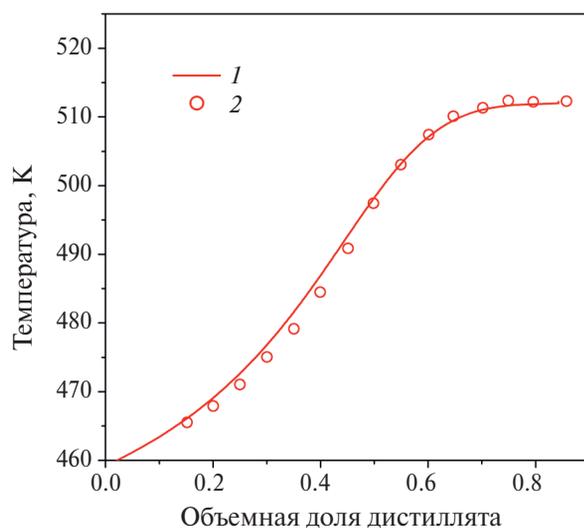


Рис. 5. Кривая разгонки смеси 50% $nC_{10}H_{22}$ + 50% $nC_{14}H_{30}$ при давлении 70 кПа: 1 – расчет, 2 – эксперимент [31].

Таблица 4. Состав суррогата топлива S-8

Компонент	Мольная доля
<i>n</i> -нонан	0.03
2,6-диметилоктан	0.28
3-метилдекан	0.34
<i>n</i> -тридекан	0.13
<i>n</i> -тетрадекан	0.20
<i>n</i> -пентадекан	0.015
<i>n</i> -гексадекан	0.005

в [31], для учета эффекта задержки конденсации нет необходимости прибегать к сложным моделям многокомпонентной конденсации, достаточно сдвинуть расчетную кривую дистилляции вправо вдоль оси объемной доли дистиллята на 10–13%. На рис. 3 сплошная (расчетная) кривая, сдвинутая вправо на 10%, хорошо воспроизводит данные экспериментов [31, 57]. На рис. 4, 5 показаны кривые дистилляции смеси 50% $nC_{10}H_{22}$ + 50% $nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа (рис. 4) и 70 кПа (рис. 5), также сдвинутые вправо на 10%. Эти кривые неплохо согласуются с результатами экспериментов. Кривые разгонки, которые получаются расчетом по описанной методике, должны проверяться на сходимость по величине шага интегрирования ΔT . Представленные кривые разгонки, а также кривые разгонки топлив, описанные в следующем разделе, получены для шага интегрирования 0.25 К. Анализ показал, что дальнейшее уменьшение шага интегрирования не приводило к сколько-нибудь заметному изменению решения.

Наконец, модель была протестирована на дистилляционной кривой авиационного синтетического топлива S-8. Семикомпонентный суррогат для топлива S-8 был разработан в [31]. Его состав приведен в табл. 4. Данный суррогат является специализированным суррогатом, предназначенным для описания дистилляции авиационного топлива S-8. Максимальное отклонение от экспериментальных данных (в начале и в конце процесса) не превышает 5 К, что соответствует относительной ошибке не более 1% (рис. 6).

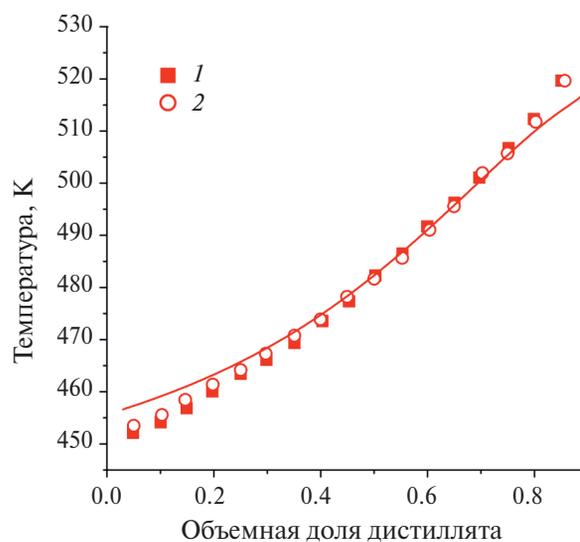


Рис. 6. Кривая разгонки синтетического авиационного топлива S-8: кривая – результаты расчета для суррогата топлива S-8, разработанного в [31]; 1 – эксперимент [31], 2 – [58].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФРАКЦИОННОЙ РАЗГОНКИ СУРРОГАТОВ АВИАЦИОННЫХ ТОПЛИВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанная модель применена для расчетного исследования фракционной разгонки суррогатов коммерческих нефтяных топлив Jet A и RP-3. В табл. 5 приведены составы девяти суррогатов топлива Jet A (в мол. долях), отобранных для моделирования фракционной разгонки. Это суррогаты, у которых отношение $[H]/[C]$ близко к 1.95–1.96, что соответствует авиационному топливу Jet A [16, 18]. Конечно, суррогатами, перечисленными в табл. 5, не исчерпывается вся совокупность суррогатов, предложенных в литературе, даже без учета суррогатов первых поколений. Однако здесь отобраны лишь те суррогаты, которые, во-первых, соответствуют топливу Jet A по отношению $[H]/[C]$ и, во-вторых, содержат не более шести компонентов. Принималась во внимание и доступность данных о критической точке компонентов и факторе ацентричности их молекул. По этой причине некоторые из многокомпонентных суррогатов, предложенных в последнее время, остались за рамками настоящего исследования. Например, суррогаты на основе тетрадекана с $[H]/[C] < 1.9$ [63] или девятикомпонентный суррогат Драйера из [61]. Отметим, что состав суррогата Sr1 (табл. 5) в мол. долях получен пересчетом состава данного суррогата, выраженного в работе [59] в массовых долях. Это же касается и суррогата Sr7, состав которого в работе [18] приведен в объемных долях жидких компонентов. Для всех суррогатов в табл. 5 представлены значения $[H]/[C]$. Кроме того, для отдельных суррогатов в табл. 5 приведены величины

порогового индекса сажеобразования (ИСП) и цетанового числа (ЦЧ). Для суррогатов, которым их разработчики дали наименования (например, суррогат UM1), в настоящей работе применяются эти наименования. Для остальных суррогатов используются обозначения Sr*N*, где *N* – номер суррогата, присвоенный в данной работе. В число отобранных суррогатов входят и два суррогата на основе *n*-декана, предложенных в [59, 60]. Эти два ранних суррогата не являются комплексными и предназначены только для имитации характеристик горения авиационного топлива. Тем не менее они выбраны для анализа, чтобы оценить, насколько адекватно суррогаты на основе *n*-декана способны имитировать фракционную разгонку авиационного топлива.

Как уже было отмечено выше, коэффициенты парного взаимодействия в разработанной модели вычисляются в зависимости от дипольных моментов компонентов либо с помощью корреляции Праусница [53], либо с помощью корреляций, предложенных в [54]. В табл. 6 приведены литературные данные о дипольных моментах компонентов из табл. 5. Для изоцетана $C_{16}H_{34}$ данные о дипольном моменте в литературе найти не удалось. Для определения дипольного момента молекулы изоцетана выполнена оптимизация геометрии данной молекулы средствами программного пакета Firefly QC с помощью метода DFT с применением функционала B3LYP с последующим расчетом дипольного момента. Применимость функционала B3LYP для расчета дипольных моментов молекул была рассмотрена в [68]. Выбор метода DFT/B3LYP обусловлен прежде всего тем, что с точки зрения соотношения вычислительных затрат и точности

Таблица 5. Суррогаты топлива Jet A, отобранные для моделирования фракционной разгонки

Суррогат	Sr1	Sr2	Sr4	Sr5	MURI	Sr8	Sr6	Sr7	UM1
<i>n</i> -декан	0.298	0.349							
<i>n</i> -додекан			0.361	0.389	0.404		0.490	0.387	0.3844
<i>n</i> -гексадекан						0.365			
Изооктан	0.168	0.354	0.333	0.313	0.295	0.310	0.210		
Изоцетан								0.110	0.1484
Метилциклогексан	0.316								0.2336
Декалин								0.289*	
Толуол	0.219	0.297						0.214	0.2336
<i>n</i> -пропилбензол			0.289	0.177	0.228				
1.3.5-триметилбензол				0.016	0.121	0.073	0.325	0.30	
$[H]/[C]$	1.96	1.955	1.95	1.96	1.96	1.947	1.96	1.92	1.967
ИСП		15.37	21.1	21.7	21.4	25.5	23.8		
ЦЧ	44.7	43.28	47.1	47.1	47.1	50.6	50	47.2	46.8
Источник	[59]	[60]	[16]	[16]	[16]	[16]	[61]	[61]	[18]
			[16]	[16]	[16]	[61]	[61]	[18]	[62]

* 60% транс- + 40% цис-.

вычислений данный метод близок к оптимальному. В табл. 7 приведены значения дипольного момента, полученные с разными базисными наборами. Расчеты с разными базисными наборами дают приблизительно одну и ту же величину дипольного момента ~ 0.1 Д¹⁰. Таким образом, среди перечисленных в табл. 5 компонентов сколько-нибудь заметными дипольными моментами обладают только молекулы толуола и *n*-пропилбензола. Поэтому при вычислении коэффициентов парного взаимодействия для всех пар компонентов, не содержащих толуол и *n*-пропилбензол, применялась корреляция [53]. Для всех остальных пар использовались корреляции [54].

На рис. 7 приведены кривые разгонки выбранных суррогатов, рассчитанные по описанной выше методике, в сравнении с данными о дистилляции топлива Jet A Юго-Западного исследовательского института США (SwRI), нефтегазового агентства AF Petroleum Agency и данными, осредненными по разным литературным источникам, заимствованными из [69]. Сравнивая рис. 7 и 6, можно видеть, что ни один из суррогатов не воспроизводит экспериментальные данные с той точностью, с которой рассмотренный выше суррогат топлива S-8 воспроизводит кривую дистилляции топлива S-8. Как и ожидалось, наихудший результат, с точки зрения соответствия экспериментальным данным, показали суррогаты на основе *n*-декана. Суррогаты Sr1 и Sr2 выкипают уже при температуре $\sim 170^\circ\text{C}$, что соответствует температуре кипения *n*-декана. Температура конца кипения топлива Jet A почти на 100°C выше. По характеристикам разгонки суррогаты Sr1 и Sr2 ближе к автомобильному бензину зимних марок, чем к авиационному топливу. Кривые разгонки суррогатов MURI, Sr4 и Sr5 близки, что объясняется схожестью составов этих суррогатов (см. табл. 5). В них основным компонентом является *n*-додекан, поэтому они кипят при более высоких температурах по сравнению с суррогатами Sr1 и Sr2. При еще более высоких температурах выкипает суррогат Sr8 (рис. 7). За счет большого содержания в нем *n*-гексадекана значительная часть суррогата Sr8 выкипает при температуре, близкой к 280°C . Однако данные для суррогата Sr8, как и для MURI, Sr4, Sr5, Sr1 и Sr2, не согласуются с кривой разгонки даже качественно. На кривой разгонки авиатоплива Jet A можно выделить три характерные области дистилляции, следующие друг за другом с возрастанием температуры: область слабой отгонки, область интенсивной отгонки и затем при $240\text{--}270^\circ\text{C}$ вновь область сла-

Таблица 6. Дипольные моменты компонентов суррогатов

Суррогат	ρ , Д	Источник
<i>n</i> -декан	0	[47]
<i>n</i> -додекан	0	[47]
<i>n</i> -гексадекан	0	[47]
Изооктан	0	[64]
Изоцетан	0.1*	
Метилциклогексан	0.069	[65]
Транс-декалин	0	[66]
Цис-декалин	0	[66]
Толуол	0.4	[47]
<i>n</i> -пропилбензол	0.3–0.45	[67]
1,3,5-триметилбензол	0.047	[65]

* Расчет с применением теории DFT.

Таблица 7. Дипольные моменты молекулы изоцетана

Уровень теории	ρ , Д
V3LYP/6-31G(d,p)	0.1074
V3LYP/6-31+G*	0.1072
V3LYP/6-31G+(d,p)	0.1076
V3LYP/6-31G(2d,p)	0.1071
V3LYP/6-311G	0.1123
V3LYP/6-311G*	0.1102
V3LYP/6-311G(d,p)	0.1

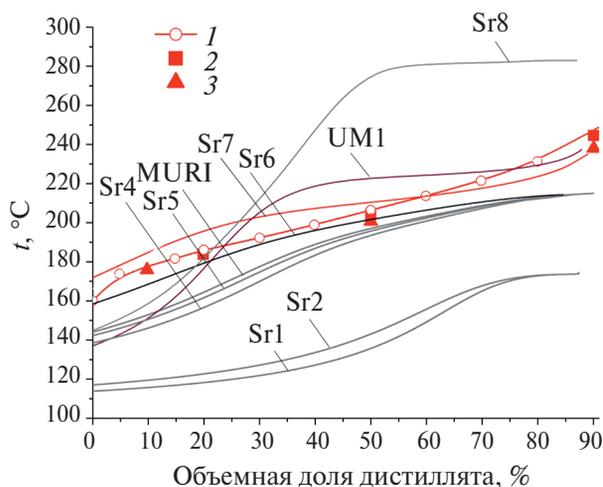


Рис. 7. Кривые разгонки суррогатов реактивного топлива Jet A (табл. 5) в сравнении с литературными данными: 1 – данные SwRI, 2 – AF Petroleum Agency, 3 – осредненные данные [66].

бой отгонки. В то же время, как видно из дистилляционных кривых суррогатов Sr1, Sr2, Sr4, Sr5, Sr8 и MURI, интенсивность их разгонки с ростом температуры сначала уменьшается, а затем возрастает, что качественно противоречит характеру разгонки авиационного топлива Jet A.

¹⁰ 1 Д (дебай) = 3.33564×10^{-30} Кл м.

Результаты для суррогата UM1 согласуются с данными экспериментов лишь в области отгонки дистиллята выше 70%. Суррогат Драйера Sr6 неплохо воспроизводит данные по дистилляции в области отгонки от 0 до 50%. В наилучшем и качественном, и количественном согласии с экспериментальными данными находится суррогат Sr7, разработанный под руководством А. Виоли и Д. Ким (штат Мичиган, США). На рис. 8 кривая разгонки суррогата Sr7 показана для удобства восприятия отдельно от других суррогатов. Погрешность кривой разгонки этого суррогата относительно данных Юго-Западного исследовательского института США составляет 6% при 10% отгона, 2.5% при 50% и 7% при 90%. Конечно, эти погрешности более высокие по сравнению с погрешностями специализированных суррогатов, предназначенных для описания дистилляционной кривой топлива Jet A. Однако Sr7 – это комплексный универсальный суррогат, который описывает в том числе и характеристики горения топлива Jet A [18]. В частности, данный суррогат воспроизводит экспериментальные данные о задержке воспламенения паров топлива Jet A в стехиометрических и бедных смесях при давлении 20 атм как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной областях воспламенения, а также в области обратной температурной зависимости (область ИСП) [18]. Кроме того, данный суррогат неплохо воспроизводит такие физические свойства, как плотность топлива Jet A, его вязкость и удельную теплоемкость [18]. Поэтому на текущий момент пятикомпонентный суррогат Sr7 можно выделить как суррогат, описывающий с приемлемой точностью наиболее широкий спектр свойств реактивного топлива Jet A. Вместе с тем нельзя не отметить, что среди рассмотренных суррогатов Sr7 хуже остальных воспроизводит отношение $[H]/[C]$ (см. табл. 5). Кроме того, высокое содержание транс- и цис-декалина в суррогате Sr7 не вполне соответствует составу реальных коммерческих топлив, которые содержат полициклические углеводороды в существенно меньших количествах [70]. Суррогат Sr7 тестировался на данных по времени воспламенения только при давлениях 20 и 40 атм [18]. Причем для давления 40 атм (что соответствует уровню давлений в камерах сгорания современных ГТД во взлетном режиме) приемлемое согласие с экспериментальными данными было получено только для высокотемпературной области воспламенения. Наконец, суррогат Sr7 не тестировался на данных по времени задержки воспламенения при небольших давлениях, хотя такие данные в литературе есть. Это важно с точки зрения моделирования высотного запуска ГТД с оборо-

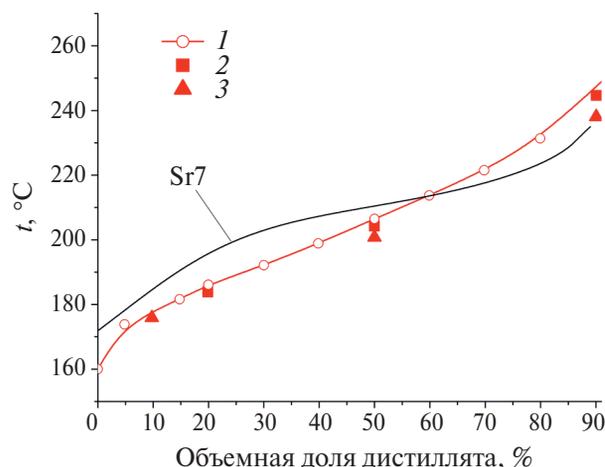


Рис. 8. Кривая разгонки суррогата Sr7 в сравнении с литературными данными о разгонке топлива Jet A, 1 – данные SwRI, 2 – данные AF Petroleum Agency, 3 – осредненные данные [66].

тов авторотации, когда давление в камере сгорания не превышает атмосферного.

Помимо суррогатов топлива Jet A, было проведено моделирование фракционной разгонки двух суррогатов авиационного топлива RP-3. В последнее время в литературе появляется много работ, посвященных разработке суррогатов данного вида топлива (см., например, [19, 21, 71, 72]). Согласно справочным материалам [73], топливо RP-3 представляет собой производящийся в КНР аналог коммерческого авиационного топлива Jet A-1. Здесь отобраны два суррогата топлива RP-3 для моделирования фракционной разгонки. Их составы в мольных долях компонентов и $[H]/[C]$ приведены в табл. 8. Для топлива RP-3 характерно несколько увеличенное по сравнению с топливом Jet A значение $[H]/[C] = 2.08$ [72]. На рис. 9 показаны кривые разгонки выбранных суррогатов, рассчитанные по описанной методике, в сравнении с данными о дистилляции топлива RP-3 из [74]. Для сравнения на рис. 9 приведены данные о разгонке топлива Jet A Юго-Западного исследовательского института США. Можно видеть, что топливо RP-3 выкипает при более низких температурах, т.е. оно более «легкое» по сравнению с топливом Jet A. На рис. 9 также показана

Таблица 8. Суррогаты топлива RP3

Суррогат	JI-3	Sr9
n-декан	0.591	0.498
Изоцетан	0.070	0.216
Декалин	0.189	
Толуол	0.150	0.286
$[H]/[C]$	2.04	1.98
Источник	[21]	[19]

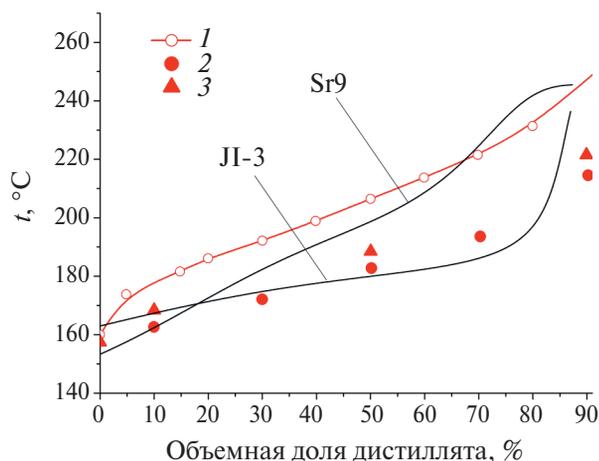


Рис. 9. Кривые разгонки суррогатов реактивного топлива RP-3 в сравнении с литературными данными о разгонке топлив: 1 – Jet A, 2 – RP-3, 3 – Jet A-1.

ны данные о дистилляции топлива Jet A-1, произведенного на одном из нефтеперерабатывающих заводов ФРГ [75]. Данные о дистилляции топлив RP-3 и Jet A-1 близки друг к другу, что естественно, так как топливо RP-3 является аналогом Jet A-1. Суррогат JI-3 неплохо воспроизводит дистилляционную кривую топлива RP-3 до величины процента отгона $\sim 70\%$. Суррогат JI-3, как и Sr7, относится к комплексным суррогатам, предназначенным для описания как физических свойств топлива RP-3 – плотности, вязкости, поверхностного натяжения, теплоемкости, теплопроводности, теплоты парообразования, так и характеристик горения RP-3: времени задержки воспламенения и скорости ламинарного пламени [21]. Поэтому можно рекомендовать данный суррогат для численных экспериментов с малоэмиссионными камерами сгорания, работающими на топливе RP-3, а также Jet A-1, если суррогат RP-3 воспроизводит характеристики горения этого топлива. Однако нужно учесть, что при тестировании суррогата JI-3 на экспериментальных данных по временам задержки воспламенения удовлетворительные результаты были получены только для высокотемпературного воспламенения. В области ИСП суррогат JI-3 показывает завышенное время задержки воспламенения в несколько раз [21]. Причем для области ИСП был рассмотрен только один эксперимент. Что же касается низкотемпературной области воспламенения, то для нее тестирование суррогата JI-3 вообще не проводилось. Результаты для суррогата Sr9 по сравнению с JI-3 гораздо хуже согласуются с экспериментальными данными.

Ожидаемый переход авиации на использование синтетических устойчивых топлив стимулировал разработку суррогатов для таких топлив.

К сожалению, задача разработки суррогатов для САТ значительно осложняется тем, что уже сейчас по стандарту ASTM D7566 сертифицировано девять разных классов САТ-топлив¹¹ [76], а с учетом топлив совместного производства FT и HEFA, сертифицированных по стандарту ASTM D1655 [77], число классов таких топлив увеличивается до 11. Дополнительным фактором, затрудняющим разработку суррогатов САТ, является также и то, что даже в одном классе свойства топлив могут различаться в зависимости от особенностей технологии их производства [26]. Одно из синтетических топлив, свойства которого к настоящему моменту изучены наиболее подробно, является Syntroleum S-8, относящееся к классу FT-SPK. Поэтому именно данному топливу при разработке суррогатов альтернативных топлив уделяется повышенное внимание. В предыдущем разделе был рассмотрен пример специализированного суррогата топлива S-8, предназначенного для описания его дистилляции (см. табл. 4). Для топлива S-8 предлагаются также и комплексные суррогаты, предназначенные для описания как характеристик горения, так и его физических свойств. Комплексный суррогат топлива S-8 был предложен в [18]. С помощью разработанной математической модели проведено моделирование фракционной разгонки данного суррогата. Состав этого суррогата приведен в табл. 9 (суррогат Sr10). Как и в случае с суррогатом Sr7, состав этого суррогата был получен пересчетом из состава, выраженного в [18] в объемных долях жидких компонентов. Для топлив FT-SPK и в целом для САТ-топлив характерно увеличенное содержание водорода, из-за чего $[H]/[C]$ в топливе S-8 достигает, согласно данным [78], значения 2.17. Суррогат Sr10 неплохо воспроизводит это отношение. Кроме суррогата Sr10, рассмотрены дополнительно еще два суррогата топлива S-8: Sr11 из [78] и Sr12 из [79]. Подчеркнем, что эти суррогаты не относятся к комплексным и предназначены только для описания характеристик горения топлива S-8. На рис. 10 показаны кривые разгонки суррогатов Sr10–Sr12 в сравнении с экспериментальными данными [31, 58]. Поскольку экспериментальные данные были получены при давлении 83 кПа, то расчеты выполнялись для этого давления. Если сравнить дистилляционную кривую топлива S-8 с дистилляционными кривыми топлив Jet A и Jet A-1, то можно видеть, что топливо S-8 является менее летучим по сравнению с Jet A и особенно с Jet A-1. Это связано, по-видимому, с отсутствием в топливе S-8 ароматических углеводородов, которые кипят

¹¹ Имеются в виду смеси САТ с нефтяным топливом.

Таблица 9. Суррогаты САТ-топлива S-8

Суррогат	Sr10	Sr11	Sr12
<i>n</i> -декан	0.4234	0.25	0.60
<i>n</i> -додекан	0.3073	0.43	
Изооктан	0.0384	0.32	0.40
Изоцетан	0.2309		
Бензол			0.001
Толуол			0.001
[Н]/[С]	2.173	2.195	2.219
ЦЧ	61.1	61	
Источник	[18]	[78]	[79]

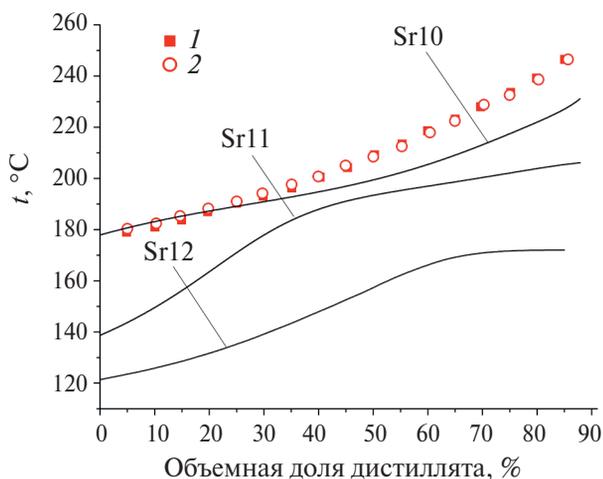


Рис. 10. Кривые разгонки суррогатов авиационного топлива S-8 в сравнении с данными экспериментов: 1 – эксперимент [31], 2 – [58].

при сравнительно низких температурах. Как и можно было ожидать, дистилляционные кривые суррогатов Sr11 и Sr12 далеки от дистилляционной кривой топлива S-8. Суррогат Sr10 описывает дистилляционную кривую топлива S-8 гораздо лучше. В области объемного процента отгона 0–30% его погрешность не превышает 0.01. Правее этой области суррогат Sr10 показывает заниженную температуру кипения не более чем на 5–7%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные суррогаты авиационных коммерческих топлив ориентированы на описание как химических, так и физических свойств топлив. Важное место среди последних занимает дистилляционная кривая, являющаяся комплексным показателем летучести авиационного топлива. Для расчета дистилляционной кривой суррогатов углеводородных авиационных топлив разработана математическая модель, базирующаяся на кубическом уравнении состояния Пенга–Робинсона. Дистилляция в моде-

ли рассматривается как многошаговый процесс подогрева сырья с последующим отбором паровой фазы. На каждом шаге решается элементарная задача о парожидкостном равновесии комбинированным методом, сочетающим в себе метод вложенных циклов и квазиньютоновский глобально-сходящийся метод доверительной области. Выполнена верификация модели с применением сертифицированного программного обеспечения, предназначенного для моделирования углеводородных систем и проведено тестирование модели на доступных экспериментальных данных. С применением разработанной модели выполнено моделирование фракционной разгонки девяти современных суррогатов авиационного топлива Jet A и двух суррогатов топлива RP-3 с ограниченным числом компонентов. Выделены комплексные суррогаты, в наибольшей степени согласующиеся с экспериментальными данными. Кроме того, отмечены перспективные суррогаты, на основе которых в будущем могут быть построены более совершенные комплексные суррогаты топлив типа Jet A. Также проведено моделирование фракционной разгонки трех суррогатов топлива S-8, относящегося к САТ-топливам класса FT-SPK.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 24-29-00152).

Авторы выражают благодарность Титовой Н.С., Луховицкому Б.И., Шарипову А.С., а также Палкину В.А. за консультации и полезное обсуждение.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Система уравнений для расчета дистилляции.

Пусть имеется жидкофазная углеводородная смесь, содержащая *M* компонентов. Состав смеси задан числами моль компонентов и мольными концентрациями компонентов *z_i*. Смесь нагревается при постоянном давлении. В определенный момент температура смеси достигает температуры начала кипения *T_b*, после чего в системе начинается образование паров. Пусть при дальнейшем нагреве температура системы повышается на ΔT . В состоянии с температурой $T_1 = T_b + \Delta T$ (состояние 1) образуется некоторое малое количество паров с мольной долей $V^{(1)}$. Поскольку пары отгоняются, то число молей *i*-го компонента, которое поступает в дистиллят при температуре *T₁*, равно

$$\Delta n_{v,i}^{(1)} = y_i^{(1)} V^{(1)} \sum_{j=1}^M n_j^{(1)}, \quad (10)$$

где $n_j^{(1)} \equiv n_j$, $y_i^{(1)}$, $i = 1-M$ – мольные концентрации компонентов в паровой фазе в состоянии 1. Произведение $y_i^{(1)} V^{(1)}$ в (10) является гладкой

функцией от температуры. Выразив $y_i^{(1)}V^{(1)}$ в (10) через приращение температуры ΔT с помощью формулы

$$y_i^{(1)}V^{(1)} = \left. \frac{\partial Vy_i}{\partial T} \right|_{T_b} \Delta T^{(1)},$$

где $\left. \frac{\partial Vy_i}{\partial T} \right|_{T_b}$ – производная «справа» от произведения мольной доли паров на мольную концентрацию i -го компонента в паровой фазе по температуре, получаем

$$\Delta n_{v,i}^{(1)} = \left. \frac{\partial Vy_i}{\partial T} \right|_{T_b} \sum_{j=1}^M n_j^{(1)} \Delta T. \quad (11)$$

Отгон паров осуществляется путем постепенного уменьшения числа молей паровой фазы с уменьшением ее объема. При этом равновесие между фазами сохраняется, сохраняются и химические составы, а также число молей жидкой фазы. При полном удалении паров система переходит в состояние, в котором мольные концентрации компонентов в системе становятся равными мольным концентрациям компонентов в жидкой фазе $x_i^{(1)}$, $i = 1 - M$. Действительно, в состоянии равновесия мольные концентрации z_i и x_i связаны между собой соотношением

$$z_i = x_i(1 + V(k_i - 1)). \quad (12)$$

Так как при отгоне паров температура и давление системы, а также химический состав фаз не меняются, то константы равновесия в (12) остаются неизменными, и поэтому при $V \rightarrow 0$ из (12) следует $z_i \rightarrow x_i$.

Легко видеть, что состояние жидкой фазы после отгона паров является состоянием начала кипения жидкости с числом молей компонентов $n_i^{(2)}$, определяемым формулой

$$n_i^{(2)} = x_i^{(1)}(1 - V^{(1)}) \sum_{i=1}^M n_i^{(1)}.$$

Действительно, так как отгон паров не влияет на константы равновесия, то после отгона остается справедливым соотношение

$$\sum_{i=1}^M x_i^{(1)} k_i^{(1)} = 1,$$

которым в чисто жидкофазных системах определяется точка начала кипения при заданном давлении. Но тогда при повышении температуры системы на ΔT приращение числа молей i -го компонента в дистилляте определяется формулой, аналогичной формуле (11):

$$\Delta n_{v,i}^{(2)} = \left. \frac{\partial Vy_i}{\partial T} \right|_{T_1} \sum_{j=1}^M n_j^{(2)} \Delta T.$$

Отсюда следует, что при возрастании температуры образца на $N\Delta T$ в дистиллят перейдет число молей i -го компонента, равное сумме

$$n_{v,i} = \sum_{k=1}^M \Delta n_{v,i}^{(k)} = \sum_{k=1}^M \left. \frac{\partial Vy_i}{\partial T} \right|_{T_{k-1}} \sum_{j=1}^M n_j^{(k)} \Delta T,$$

или при $\Delta T \rightarrow 0$ интегралу

$$n_{v,i}(T) = \int_{T_b}^T (Vy_i)'_+ \sum_{j=1}^M n_j(T) dT. \quad (13)$$

Здесь $(Vy_i)'_+$ – производная справа от произведения Vy_i по T при температуре системы T .

Дифференцируя (13) по температуре, получаем уравнение для изменения числа молей i -го компонента в отгоне

$$\frac{dn_{v,i}}{dT} = (Vy_i)'_+ \sum_{j=1}^M n_j(T). \quad (14)$$

С учетом $n_j(T) = n_j(T_b) - n_{v,j}(T)$ из (14) следует

$$\frac{dn_{v,i}}{dT} = (Vy_i)'_+ \sum_{j=1}^M (n_j(T_b) - n_{v,j}(T)).$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Вывод формулы для коэффициента фугитивности компонента смеси. Пусть имеется гомогенная смесь, содержащая M индивидуальных компонентов. Состав смеси задан числами молей компонентов n_i , $i = 1 - M$. Коэффициент фугитивности i -го компонента $\phi_i = f_i/Py_i$ связан с изотермической поправкой к свободной энергии ΔF_T выражением

$$RT \ln \phi_i = \left(\frac{\partial (\Delta F_T)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}. \quad (15)$$

Для гомогенной смеси данная поправка определяется формулой

$$\Delta F_T = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV - nRT \ln Z, \quad (16)$$

где $n = \sum n_i$ – общее число молей в системе, Z – фактор сжимаемости, V – объем.

Подставив (16) в (15), получаем

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln Z - \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV \right)_{T,V,n_{j \neq i}}. \quad (17)$$

Введем обозначение I для интеграла в правой части (17)

$$I = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV. \quad (18)$$

Выразив в (18) давление из уравнения Пенга–Робинсона, имеем

$$I = -\int_{\infty}^V \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{nRT}{V} \right) dV + \int_{\infty}^V \left(\frac{n^2\alpha}{V(V+nb)+nb(V-nb)} \right) dV = -I_1 + I_2, \quad (19)$$

где I_1 и I_2 обозначают первый и второй интегралы в (19). Рассмотрим интеграл I_1 . С учетом

$\lim_{V \rightarrow \infty} \left(\ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) \right) \rightarrow 0$ имеем

$$I_1 = \int_{\infty}^V \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{nRT}{V} \right) dV = nRT \int_{\infty}^V \left(\frac{1}{V-nb} - \frac{1}{V} \right) dV = nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right)$$

и, следовательно,

$$I = -nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) + I_2.$$

Рассмотрим интеграл

$$I_2 = \int_{\infty}^V \left(\frac{N^2\alpha}{V(V+Nb)+Nb(V-Nb)} \right) dV. \quad (20)$$

Представив подынтегральное выражение в (20) в виде

$$\frac{n^2\alpha}{V(V+nb)+nb(V-nb)} = \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \left(\frac{1}{V+(1-\sqrt{2})nb} - \frac{1}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right),$$

получаем из (20)

$$I_2 = \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \int_{\infty}^V \left(\frac{1}{V+(1-\sqrt{2})nb} - \frac{1}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) dV = \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right).$$

Итак, интеграл I определяется выражением

$$I = -nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) + \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right). \quad (21)$$

С учетом (21) из (17) следует

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln Z - \frac{\partial}{\partial n_i} \left(nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \quad (22)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}}.$$

Согласно правилам дифференцирования сложной функции:

$$-\frac{\partial}{\partial n_i} \left(nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = -RT \ln \left(1 - \frac{bP}{ZRT} \right) + NRT \frac{b_i}{V-bn}. \quad (23)$$

Подстановка (23) в (22) дает

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln \left(Z - \frac{bP}{RT} \right) + nRT \frac{b_i}{V-bn} + \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}}. \quad (24)$$

Введем обозначение D для производной в правой части (24) и представим ее в виде суммы двух слагаемых D_1 и D_2

$$D = D_1 + D_2 = \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}Nb} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}.$$

Производная в D_1

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = -\frac{2\sqrt{2}b_i V}{V(V+nb)+nb(V-nb)},$$

тогда

$$D_1 = -\left(\frac{n^2\alpha}{V(V+nb)+nb(V-nb)} \right) \frac{b_i V}{nb}. \quad (25)$$

Из уравнения состояния Пенга–Робинсона следует

$$\frac{n^2\alpha}{V(V+nb)+nb(V-nb)} = \frac{nRT}{V-nb} - P,$$

с учетом чего выражение для D_1 можно записать в более компактном виде

$$D_1 = \left(P - \frac{nRT}{V-nb} \right) \frac{b_i V}{nb}.$$

В соответствии с правилами смешения Ван-дер-Ваальса имеем

$$b = \sum_j y_j b_j, \quad (26)$$

$$\alpha\alpha = \sum_j \sum_i y_j y_i (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}).$$

Принимая во внимание (26), для производной в D_2 можно записать

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n^2 \alpha \alpha}{2\sqrt{2}nb} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} =$$

$$= \frac{2}{2\sqrt{2}nb} \sum_j n_j (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}) -$$

$$- \frac{n^2 \alpha \alpha}{2\sqrt{2}n^2 b^2} b_i.$$

Таким образом,

$$D_2 = \ln \left(\frac{V + (1 - \sqrt{2})nb}{V + (1 + \sqrt{2})nb} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{2}{2\sqrt{2}nb} \sum_j n_j (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}) - \right. \quad (27)$$

$$\left. - \frac{n^2 \alpha \alpha}{2\sqrt{2}n^2 b^2} b_i \right).$$

С учетом (25) и (27) получаем из (24) после несложных преобразований

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln \left(Z - \frac{bP}{RT} \right) +$$

$$+ (PV - nRT) \frac{b_i}{Nb} + \ln \left(\frac{V + (1 - \sqrt{2})nb}{V + (1 + \sqrt{2})nb} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{2}{2\sqrt{2}nb} \sum_j n_j (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}) - \right. \quad (28)$$

$$\left. - \frac{n^2 \alpha \alpha}{2\sqrt{2}n^2 b^2} b_i \right).$$

Введя обозначение $B = \frac{bP}{RT}$ и учитывая

$$\frac{V + (1 - \sqrt{2})nb}{V + (1 + \sqrt{2})nb} =$$

$$= \frac{PV / nRT + (1 - \sqrt{2})Pb / RT}{PV / nRT + (1 + \sqrt{2})Pb / RT} =$$

$$= \frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B},$$

$$(PV - nRT) \frac{b_i}{nb} = \left(P \frac{V}{n} - RT \right) \frac{b_i}{b} =$$

$$= \frac{RTb_i}{b} \left(P \frac{V}{nRT} - 1 \right) = \frac{RTb_i}{b} (Z - 1),$$

имеем из (28)

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln(Z - B) + \frac{RTb_i}{b} (Z - 1) +$$

$$+ \ln \left(\frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{2}{2\sqrt{2}nb} \sum_j n_j (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}) - \right.$$

$$\left. - \frac{n^2 \alpha \alpha}{2\sqrt{2}N^2 b^2} b_i \right).$$

Это выражение после несложных преобразований приводится к виду

$$\ln \phi_i = -\ln(Z - B) + \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times$$

$$\times \left(\frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{\alpha \alpha} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right),$$

где $A = \frac{aP}{R^2 T^2}$ и $a_{ij} = (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Present and Future Aircraft Noise and Emissions Trends: Working Paper A37-WP/26, EX/9, 21/7/10. Int. Civil Aviation Organization, 2010. 9 p.
2. Палкин В.А. Обзор работ за рубежом по применению альтернативных видов топлива в авиации // Авиационные двигатели. 2021. № 4(13). С. 63.
3. Скибин В.А., Солонин В.И., Палкин В.А. Работы ведущих авиадвигателестроительных компаний в обеспечение создания перспективных авиационных двигателей (аналитический обзор). М.: ЦИАМ, 2010. 673 с.
4. Палкин В.А. Обзор работ в США и Европе по авиационным двигателям для самолетов гражданской авиации 2020–2040-х годов // Авиационные двигатели. 2019. № 3(4). С. 63.
5. Renyua F., Man Z. Low Emission Commercial Aircraft Engine Combustor Development in China: From Airworthiness Requirements to Combustor Design // Procedia Engineering. 2011. V. 17. P. 618.
6. UltraFan. <https://www.rolls-royce.com/innovation/ultrafan.aspx>
7. Strategic Implementation Plan. NASA, 2019. 66 p. <https://www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/sip-2019-v7-web.pdf>
8. Annex 16. Environmental Protection. V. II. Aircraft Engine Emissions. 4th ed., July 2017. <https://store.icao.int/>

- icao.int/en/annex-16-environmental-protection-volume-ii-aircraft-engine-emissions
9. YJ-2030: Candidate Engine for a Supersonic Business Jet. Undergraduate Engine Design Competition. AIAA Foundation, 2019–2020. https://www.aiaa.org/docs/default-source/uploadedfiles/education-and-careers/university-students/design-competitions/winning-reports-2020/1st-place-2020_georgia_tech_engine_design_report.pdf?sfvrsn=df105ee8_2
 10. Eggels I.R., Doerr T. Gas Turbine Combustion Modeling. Lean Combustion and Fuels. Rolls-Royce Deutschland Ltd & co KG, Germany. Australian Combustion Summer School, Sydney, 16–21 December 2018. <https://www.anz-combustioninstitute.org/local/lecturenotes/ACSS2018/Day4-L2-Eggels-Turbines-Fuels-ACSS2018.pdf>
 11. Herbon J., Aicholtz J., Hsieh S.-Y., Viars P., Birmaher S., Brown D., Patel N., Carper D., Cooper C., Fitzgerald R., Pandalai R., Hong Z. N+2 Advanced Low NO_x Combustor Technology Final Report. NASA/CR–2017-219410. Cincinnati, Ohio: GE Aviation, 2017.
 12. Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M., Voisin D. High Pressure Oxidation of Normal Decane and Kerosene in Dilute Conditions from Low to High Temperature // *J. Chim. Phys.* 1995. V. 92. P. 47.
 13. Lindstedt R.P., Maurice L.Q. Detailed Chemical-Kinetic Model for Aviation Fuels // *JPP*. 2000. V. 16. № 2. P. 187.
 14. Battin-Leclerc F., Fournet R., Glaude P.A., Judenherc B., Warth V., Côme G.M., Scacchi G. Modeling of the Gas-phase Oxidation of *n*-decane from 550 to 1600 K // *Proc. Combustion Institute*. 2000. V. 28. P. 1597.
 15. Dean A.J., Penyažkov O.G., Sevruk K.L., Varatharajan B. Autoignition of Surrogate Fuels at Elevated Temperatures and Pressures // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31. P. 2481.
 16. Dooley S., Won S.H., Heyne J., Farouk T.I., Ju Y., Dryer F. L., Kumar K., Hui X., Sung Ch.-J., Wang H., Oehlschlaeger M.A., Iyer V., Iyer S., Litzinger T.A., Santoro R.J., Malewicki T., Brezinsky K. The Experimental Evaluation of a Methodology for Surrogate Fuel Formulation to Emulate Gas Phase Combustion Kinetic Phenomena // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. P. 1444.
 17. Мамзеев С.Г. Разработка компонентного состава суррогата авиационного керосина для моделирования рабочего процесса камеры сгорания газотурбинного двигателя // *Вестник Самарского университета*. 2019. Т. 18. № 1. С. 78.
 18. Kim D., Martz J., Abdul-Nour A., Yu X., Jansons M., Violi A. A Six-component Surrogate for Emulating the Physical and Chemical Characteristics of Conventional and Alternative Jet Fuels and Their Blends // *Combust. Flame*. 2017. V. 179. P. 86.
 19. Mao Y., Yu L., Wu Z., Tao W., Wang S., Ruan C., Zhu L., Lu X. Experimental and Kinetic Modeling Study of Ignition Characteristics of RP-3 Kerosene over Low-to-high Temperature Ranges in a Heated Rapid Compression Machine and a Heated Shock Tube // *Combust. Flame*. 2019. V. 203. P. 157.
 20. Dryer F.L. Chemical Kinetic and Combustion Characteristics of Transportation Fuels // *Proc. Combust. Inst.* 2015. V. 35. P. 117.
 21. Yi R., Chen X., Chen C.P. Surrogate for Emulating Physicochemical and Kinetics Characteristics of RP-3 Aviation Fuel // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. № 4. P. 2872.
 22. Yu W., Yang W., Tay K., Zhao F. An Optimization Method for Formulating Model-based Jet Fuel Surrogate by Emulating Physical, Gas Phase Chemical Properties and Threshold Sooting Index (TSI) of Real Jet Fuel under Engine Relevant Conditions // *Combust. Flame*. 2018. V. 193. P. 192.
 23. Annex 16. Environmental Protection. V. III. Aeroplane CO₂ Emission. 1st ed. July 2017. <https://store.icao.int/en/annex-16-environmental-protection-volume-iii-aeroplane-co2-emissions>
 24. Luo L., Liu Y.C. Variation of Gas Phase Combustion Properties of Complex Fuels During Vaporization: Comparison for Distillation and Droplet Scenarios // *Proc. Combust. Institute*. 2021. V. 38. № 2. P. 3287.
 25. Kim D., Violi A. On the Importance of Species Selection for the Formulation of Fuel Surrogates // *Proc. Combustion Institute*. 2021. V. 38. № 4. P. 5615.
 26. Савельев А.М., Савельева В.А., Кадочников И.Н., Козлов В.Е., Кострица С.А., Новаковский Д.В. Синтетические углеводородные топлива: развитие технологий, проблемы и перспективы применения в авиационных ГТД // *Авиационные двигатели*. 2023. № 2(19). С. 51.
 27. Иванова А. Декарбонизация встала на крыло. 2021. <https://neftegaz.ru/analysis/ecology/706031-dekarbonizatsiya-vstala-na-krylo>
 28. Annex 16. Environmental Protection. V. IV. Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation (CORSA). 1st ed. October 2018. <https://store.icao.int/en/annex-16-environmental-protection-volume-iv-carbon-offsetting-and-reduction-scheme-for-international-aviation-corsia>
 29. CORSA Default Life Cycle Emissions Value for CORSA Eligible Fuels https://www.icao.int/environmental-protection/CORSA/Documents/CORSA_Eligible_Fuels/ICAO%20document%2006%20-%20Default%20Life%20Cycle%20Emissions%20-%20June%202022.pdf
 30. Colket M., Heyne J., Rumizen M., Gupta M., Edwards T., Roquemore W., Andac G., Boehm R., Lovett J., Williams R., Condevaux J., Turner D., Rizk N., Tishkoff J., Li C., Moder J., Friend D., Sankaran V. Overview of the National Jet Fuels Combustion Program // *AIAA Journal*. 2017. V. 55. № 4. P. 1.
 31. Huber M.L., Smith B.L., Ott L.S., Bruno T.J. Synthetic Aviation Fuel S-8: Explicit Application of the Advanced Distillation Curve // *Energy & Fuels*. 2008. V. 22. № 2. P. 1104.
 32. Bruno T.J., Huber M.L. Evaluation of the Physicochemical Authenticity of Aviation Kerosene Sur-

- rogate Mixtures. Part 2: Analysis and Prediction of Thermophysical Properties // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. № 8. P. 4277.
33. Huber M.L., Lemmon E.W., Bruno T.J. Surrogate Mixture Models for the Thermophysical Properties of Aviation Fuel Jet-A // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. № 6. P. 3565.
 34. Mueller C.J., Canella W.J., Bruno T.J., Bunting B., Dettman H.D., Franz J.A., Huber M.L., Natarajan M., Pitz W.J., Ratcliff M.A., Wright, K. Methodology for Formulating Diesel Surrogate Fuels with Accurate Compositional, Ignition Quality, and Volatility Characteristics // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. № 6. P. 3284.
 35. Huber M.L., Bruno T.J., Chirico R.D., Diky V., Kazakov A.F., Lemmon E.W., Muzny C.D., Frenkel M. Equations of State on Demand: Application for Surrogate Fuel Development // *Int. J. Thermophys.* 2011. V. 32. № 3. P. 596.
 36. Harries M., Huber M.L., Bruno T.J. A Distillation Approach to Phase Equilibrium Measurements of Multicomponent Fluid Mixtures // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. № 8. P. 7908.
 37. Slavinskaya N.A., Zizin A., Aigner M. On Model Design of a Surrogate Fuel Formulation // *J. Eng. Gas Turbines Power*. 2010. V. 132. № 11. 111501.
 38. Vella J.R., Marshall B.D. Prediction of the Distillation Curve and Vapor Pressure of Alcohol–Gasoline Blends Using Pseudocomponents and an Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 17. P. 8361.
 39. Peng D.-Yu, Robinson D.B. A New Two-constant Equation of State // *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 1976. V. 15. № 1. P. 59.
 40. Aspen Hybrid. <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys>
 41. DWSIM. <https://dwsim.org/>
 42. Honeywell's UniSim Design Suite. <https://hcnnews.honeywell.com/unisim-design-free-trial>
 43. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. ASTM Standard D 86-04b. West Conshocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2004.
 44. Geber E., Rodriguez C., Karathanassis I.K., Lopez-Pintor D., Manin J., Pickett L., Gavaises M. A General Predictive Methodology for Fuel–Mixture Properties up to Supercritical Conditions // *Fluid Phase Equilibria*. 2023. V. 574. P. 113888.
 45. Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations / Ed. Sandler S.: N.Y.: Dekker, 1994, 686 p.
 46. Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures / Eds. Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J. Amsterdam: Elsevier, 2000. 928 p.
 47. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 2001. 803 p.
 48. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002. 575 с.
 49. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., Swihart M.T. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. N.Y.: McGraw-Hill Education, 2005. 769 p.
 50. Green D.W., Perry R.H. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8th ed. McGraw-Hill. 2008. 2735 p.
 51. Дэниел Д., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. М.: Мир, 1988. 440 с.
 52. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Спр. в 10 т. / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ АН СССР, 1971–1979.
 53. Chueh P.L., Prausnitz J.M. Vapor–Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures // *American Institute Chem. Eng. J. V. 13. № 6. P. 1099.*
 54. Nishiumi H., Arai T., Takeuchi K. Generalization of the Binary Interaction Parameter of the Peng–Robinson Equation of State by Component Family // *Fluid Phase Equilibria*. 1988. V. 42. P. 43.
 55. Bullin K.A., Krouskop P.E. Compositional Variety Complicates Processing Plans for US Shale Gas // *Oil & Gas Journal*. 2009. V. 107. № 10. P. 50.
 56. Davis P., Bertuzzi A., Gore T., Kurata F. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1954. Iss. 201 (Tech. Publ. № 3917) P. 37.
 57. Bruno T.J. Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 1. A Composition–Explicit Approach // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 12. P. 4371.
 58. Bruno T.J., Smith B.L. Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 2. Application to Aerospace/Aviation Fuels RP-1 and S-8 // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 12. P. 4381.
 59. Dooley S., Heyne J., Won S.H., Dievart P., Ju Y., Dryer F.L. On the Importance of a Cycloalkane Functionality in the Combustion Kinetics of a Real Liquid // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. № 12. P. 7649.
 60. Dooley S., Won S.H., Chaos M., Heyne J., Ju Y., Dryer F.L., Kumar K., Sung C.-J., Wang H., Oehlschlaeger M.A. A Jet Fuel Surrogate Formulated by Real Fuel Properties // *Combust. Flame*. 2010. V. 157. P. 2333.
 61. Won S.H., Haas F.M., Dooley S., Edwards T., Dryer F.L. Reconstruction of Chemical Structure of Real Fuel by Surrogate Formulation Based upon Combustion Property Targets // *Combust. Flame*. 2017. V. 183. P. 39.
 62. Kim D., Martz J., Violi A. A Surrogate for Emulating the Physical and Chemical Properties of Conventional Jet Fuel // *Combust. Flame*. 2014. V. 161. P. 1489.
 63. Kim D., Violi A. Hydrocarbons for the Next Generation of Jet Fuel Surrogates // *Fuel*. 2018. V. 228. P. 438.
 64. Iso-octane. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/5682>
 65. Zhao J., Zhang R. Proton Transfer Reaction Rate Constants between Hydronium Ion (H₃O⁺) and Volatile Organic Compounds // *Atmospheric Environment*. 2004. V. 38. № 14. P. 2177.

66. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Lide D.L. 90th ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2009. 2804 p.
67. Calculated Electric Dipole Moments. <https://cccbdb.nist.gov/dipole2x.asp>
68. Zapata J.C., McKemmish L.K. Computation of Dipole Moments: A Recommendation on the Choice of the Basis Set and the Level of Theory // *J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 124. P. 7538.
69. Edwards T. Reference Jet Fuels for Combustion Testing // 55th AIAA Aerospace Sciences Meeting, 9–13 January 2017, Grapevine, Texas. 58 p.
70. Дубовкин Н.Ф. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив. М.: Химия, 1985. 239 с.
71. Jia-Qi X., Jun-Jiang G., Ai-Ke L., Jian-Li W., Ning-Xin T., Xiang-Yuan L. Construction of Auto-ignition Mechanisms for the Combustion of RP-3 Surrogate Fuel and Kinetics Simulation // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2015. V. 31. № 4. P. 643.
72. Zheng D., Yu W.-M., Zhong B.-J. RP-3 Aviation Kerosene Surrogate Fuel and the Chemical Reaction Kinetic Model // *Acta Phys. – Chim. Sin.* 2015. V. 31. № 4. P. 636.
73. Civil Jet Fuel. Grades and Specifications. <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aviation-fuel/civil-jet-fuel-grades.html>
74. Yin Y.-C., Zhu, Y.-L., Xiong C.-J., Pan Y.-J. Preparation and Performance Evaluation of the RP-3 Modified Aviation Fuel // *Chem. Eng.* 2012. № 6. P. 10.
75. Zschocke A., Scheuermann S., Ortner J. High Biofuel Blends in Aviation (HBBA). ENER/C2/2012/420-1, 2012. Interim report. https://aireg.de/wp-content/uploads/2015/03/20150327_studie.pdf
76. Rumizen M.A. Qualification of Alternative Jet Fuels // *Front. Energy Res.* 2021. V. 9. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2021.760713/full>
77. Co-Processing Provision Approved and Added to ASTM 1655 Annex A1, Enables Renewable Feedstocks in Jet Fuel. 2018. <https://www.caafi.org/news/NewsItem.aspx?id=10408>
78. Naik C., Puduppakkam K., Modak A., Meeks E., Wang Y., Feng Q., Tsotsis T. Detailed Chemical Kinetic Mechanism for Surrogates of Alternative Jet Fuels // *Combust. Flame.* 2011. V. 158. № 3. P. 434.
79. Mawid M. Development of a Detailed Chemical Kinetic Mechanism for JP-8 & Fischer–Tropsch-derived Synthetic Jet Fuels // 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2007. 24 p.