

УДК 547:662:519.67

## **Математическая модель расчета теплофизических свойств синтетического жидкого топлива**

В.В. Разносчиков, И.А. Демская

### **Аннотация**

В статье представлена математическая модель (ММ) теплофизических свойств индивидуальных углеводородов (ИУ) и их смесей в любых соотношениях, а также синтетического жидкого топлива (СЖТ). Представлены результаты экспериментов по определению теплофизических свойств ИУ и их смесей, которые были сравнены с результатами расчета ММ.

### **Ключевые слова**

математическая модель; синтетические жидкие топлива

### **Введение**

Из-за неизбежного истощения запасов нефти и роста ее цены развитие производства топлив из альтернативного сырья является объективной необходимостью. В связи с этим поиск для замены нефтяных топлив на синтезированные из других видов сырья, разработка прогрессивной технологии производства альтернативных топлив и их рационального применения на транспортных средствах уже в настоящее время становятся весьма актуальными.

Особенно активно занимаются разработкой технологий и организацией промышленного производства альтернативных топлив страны – импортеры нефти. Это США, закупаящая 58% потребляемой нефти, страны ЕС – 40%, Япония – 100%, Индия – 70%, Китай – 45%. Именно в этих странах при поддержке правительства проводится большая работа по совершенствованию технологии производства альтернативных топлив и допуску их к промышленному производству и применению.

В нашей стране вопросами производства СЖТ из природного газа занимаются Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий (ОАО «ВНИИ ГАЗ») и ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «Юрд-Центр»).

Различные литературные данные [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] не позволяют дать однозначную оценку влияния СЖТ на рабочий процесс двигателя, в связи с тем, что его физико-химические свойства очень сильно зависят от исходного сырья и технологии переработки.

Для практики предпочтительными являются экспериментальные данные, однако их определение в широких интервалах параметров состояния и составов бывает затруднительным, а иногда и просто невозможным. В значительном числе случаев приходится обращаться к расчету свойств.

В настоящее время существует множество методов расчета теплофизических свойств топлив. Но существующие методы расчета не всегда позволяют рассчитать показатели теплофизических свойств топлив в широком диапазоне температур и давлений.

### Структура и основные модули математической модели расчета теплофизических и эксплуатационных свойств СЖТ

Исходными данными для ММ ИУ и их смесей и СЖТ, блок схема которой представлена на рис.1., являются температура, давление и химический состав СЖТ.

ММ ИУ и их смесей и СЖТ построена по результатам анализа и обобщения наиболее

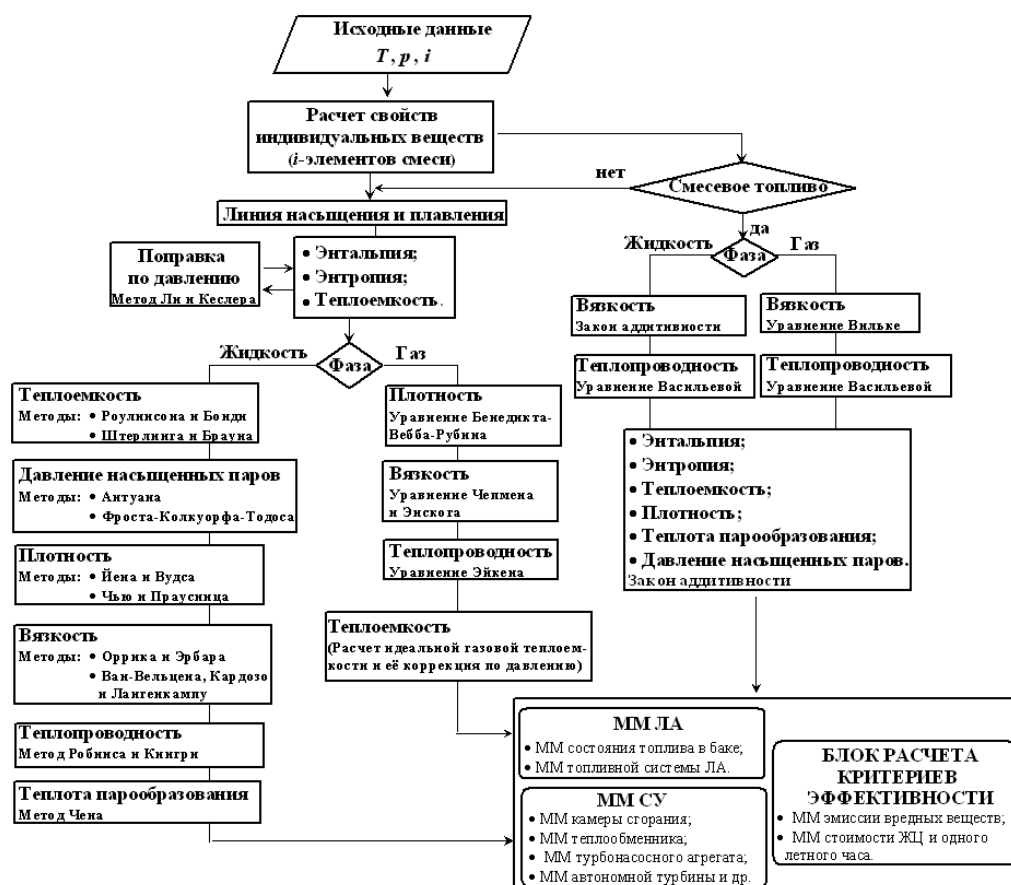


Рисунок 1. Блок схема ММ расчета теплофизических свойств топлив.

достоверных опубликованных методик расчета свойств веществ. ММ позволяет производить расчет теплофизических (теплоты сгорания  $H_u$ , плотности, давления насыщенных паров, энтальпии, теплоемкости, теплоты испарения, силы поверхностного натяжения) и транспортных (вязкости, теплопроводности и др.) свойств, как индивидуальных углеводородов (ИУ) (алканы, алкины и т.п.), так и их смесей. Теплофизические свойства ИУ и их смесей рассчитываются в широком диапазоне температур и давлений в жидком и газообразном состояниях.

## **Расчет физических характеристик**

### **Молекулярный вес и критические параметры СЖТ**

Молекулярный вес синтетических топлив имеет лишь усредненное значение и зависит от состава и количественного соотношения компонентов углеводородной смеси.

Молекулярные веса отдельных фракций обладают свойством аддитивности, поэтому, зная молекулярную массу отдельных компонентов и их содержание в смеси, можно рассчитать средний молекулярный вес СЖТ:

$$M_{cp.} = M_1n_1 + M_2n_2 + M_3n_3 + \dots \quad (1)$$

Связь между молекулярной массой и относительной плотностью фракций СЖТ определяется по формуле Крэга [7].

Критическим называется такое состояние вещества, при котором исчезает различие между его жидкой и газообразной фазами. Температура и давление, при которых возникает это состояние, называются критическими.

Для расчета критической температуры  $T_{кр}$  СЖТ могут быть использованы уравнения Итона и Портера [8].

Расчет критического давления СЖТ вычисляется по формуле Риделя [8].

### **Давление насыщенных паров и температура фазовых переходов**

Давление насыщенных паров – это давление паров, находящихся в состоянии динамического равновесия с жидкой фазой при определенной температуре.

Давление насыщенных паров для ИУ вычисляется по формуле Антуана, которую авторы статьи взяли за основу [7]. Модификация уравнения заключается в формировании новых коэффициентов.

Температурная зависимость давления насыщенных паров смеси ИУ с погрешностью не более 5 % описывается уравнением:

$$\lg \frac{P_{i\dot{i}}}{P_{\dot{\delta}\delta}} = \left[ \beta - 0,01500 + 1,397 \left( \frac{T}{T_{\dot{\delta}\delta}} - \delta \right)^2 + 5,813 \left( \frac{T}{T_{\dot{\delta}\delta}} - \delta \right)^4 \right] \cdot \left( 1 - \frac{T_{\dot{\delta}\delta}}{T} \right) \quad (2)$$

где:  $P_{\text{нп}}$  – давление насыщенного пара;  $P_{\text{кр}}$  – критическое давление, Па;  
 $\delta = -0,1018 + 0,3806\beta - 0,02861\beta^2$  – параметр вещества, безразмерный;

$\beta = \frac{T_s}{T_{\dot{\delta}\delta} - T_s} \lg(0,9869P_{\dot{\delta}\delta})$  – фактор корреляции, безразмерный;  $T_s$  – нормальная температура кипения, К;  $T_{\text{кр}}$  – критическая температура, К.

Критическую температуру смесей ИУ в первом приближении можно рассматривать как аддитивную величину. При таком допущении:

$$T_{\dot{\delta}\delta} = \varphi_1 r_i T_{\dot{\delta}\delta i} + \varphi_2 r_n T_{\dot{\delta}\delta n} + \varphi_3 r_a T_{\dot{\delta}\delta a} \quad (3)$$

где:  $r_n$ ,  $r_i$  и  $r_a$  – объемные доли парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в смеси ИУ;  $T_{\text{кр}n}$ ,  $T_{\text{кр}i}$  и  $T_{\text{кр}a}$  – критическая температура парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов соответственно, К;  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  – поправочные коэффициенты, которые принимают равными 1,05, 1,0 и 0,94 соответственно.

Удобной для расчетного определения критической температуры  $T_{\text{кр}}$  является следующая формула:

$$T_{\dot{\delta}\delta} = T_o \cdot \frac{1 - (\sigma_o/\sigma)^{1/n} \cdot (T/T_o)}{1 - (\sigma_o/\sigma)^{1/n}} \quad (4)$$

где:  $\sigma$  и  $\sigma_o$  – поверхностное натяжение соответственно при  $T$  и  $T_o$ ;  $n$  – показатель степени.

## Плотность

Плотность – важнейшая физическая характеристика топлива. Она определяется отношением массы топлива к занимаемому объему.

Плотность ИУ, находящихся в жидком состоянии, вычисляется по формуле:

$$\frac{\rho - \rho_s}{\rho_c} = \Delta\rho_r + \delta_{Z_c} \quad (5)$$

где:  $\Delta\rho_r = E + F \ln \Delta P_r + G \exp(H \Delta P_r)$  – поправка на разность давлений  $\Delta P_r \equiv \frac{P - P_{i\dot{i}}}{P_c}$  для соединений с  $Z_c=0,27$ ;  $\delta_{Z_c} = 0$ , при  $Z_c=0,27$ ;  $E, F, G, H$  даны [7].

Если  $Z_c$  отлично от 0,27, то  $\delta_{Z_c}$  не равно нулю и вычисляется по формуле:

$$\delta_{Z_c} = I + J \ln \Delta P_r + K \exp(L \Delta P_r) \quad (6)$$

Константы этого уравнения даны [7]. В большинстве вычислений необходима интерполяция.

Лидерсен, Гринкорн и Хоуген разработали метод, основанный на принципе соответственных состояний, для определения плотности чистых жидкостей при любом давлении и температуре ниже  $T_r=1$  как функции  $T_r$ ,  $P_r$  и критического коэффициента сжимаемости  $Z_c$ . Йен и Вудс модифицировали эту корреляцию, повысив точность и представив ее в аналитической форме, а авторы данной статьи представили новый способ расчета групповых составляющих.

Для определения плотности газовых топлив используется модифицированное Ли и Кеслером уравнение состояния Бенедикта—Вебба—Рубина, в котором константы являются функциями  $T_{кр}$ ,  $V_{кр}$ , и фактора ацентричности  $\omega$ . Коэффициент сжимаемости реального вещества связывается со свойствами простого вещества, для которого  $\omega=0$ . Предположим, что требуется рассчитать коэффициент сжимаемости вещества при некоторых значениях температуры и давления. Используя критические свойства этого вещества, сначала следует определить приведенные параметры  $T_r$  и  $P_r$ . Затем по уравнению рассчитать идеальный приведенный объем простого вещества:

$$\frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r^{(0)}} + \frac{C}{(V_r^{(0)})^2} + \frac{D}{(V_r^{(0)})^5} + \frac{c_4}{T_r^3 (V_r^{(0)})^2} \left[ \beta + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \exp \left[ -\frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \quad (7)$$

где:  $B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}$ ;  $C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} - \frac{c_3}{T_r^3}$ ;  $D = d_1 - \frac{d_2}{T_r}$ ;  $V_r^{(0)} = \frac{P_{\hat{\epsilon}\delta} V^{(0)}}{RT_{\hat{\epsilon}\delta}}$ .

Константы уравнения для простого вещества даны в [7]. После определения  $V_r^{(0)}$  рассчитывается коэффициент сжимаемости простого вещества:

$$Z^{(0)} = \frac{P_r V_r^{(0)}}{T_r}$$

Далее приводится уравнение для вычисления плотности смесей ИУ из которых, состоит СЖТ:

$$\rho_{\bar{m}} = \sum_{i=1}^N (g_i / \rho_i)^{-1} = \sum_{i=1}^N r_i \cdot \rho_i \quad (8)$$

где:  $\rho_{см}$  и  $\rho_i$  – плотность смеси и  $i$ -ого компонента;  $g_i$  и  $r_i$  – массовая и объемная доля  $i$ -ого компонента в смеси;  $N$  – число компонентов.

### Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение – сила, с которой жидкости сопротивляются изменению своей поверхности.

Поверхностное натяжение ИУ удовлетворительно описывается уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{1 - T/T_{\text{кп}}}{1 - T_0/T_{\text{кп}}} \quad (9)$$

где:  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение при температуре  $T_0$ , которая обычно принимается равной 273,16 К;  $T_{\text{кп}}$  – критическая температура.

При отсутствии экспериментальных данных поверхностное натяжение топлив при температуре 20<sup>0</sup>С можно вычислить по формуле:

$$\sigma_{20} = (0,05468 \cdot \rho_{20} - 18,10) \cdot 10^{-3} \quad (10)$$

где:  $\sigma_{20}$  – поверхностное натяжение, Н/м;  $\rho_{20}$  – плотность топлива при 20<sup>0</sup>С, кг/м<sup>3</sup>.

Погрешность расчета по формуле (10) менее 1%.

Поверхностное натяжение влияет на качество распыливания и скорость испарения топлива, на стойкость водных эмульсий в топливе и некоторые другие эксплуатационные характеристики топлива. Поверхностное натяжение синтетических топлив определяли по уравнению Брока и Берда [7].

По мере того как температура повышается, поверхностное натяжение жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром, уменьшается и принимает нулевое значение в критической точке.

Для определения поверхностного натяжения смесей можно использовать следующую формулу:

$$\sigma_{\text{м}} = x_i \cdot \sigma_i \quad (11)$$

где:  $\sigma_{\text{м}}$  – поверхностное натяжение смеси, эрг/см<sup>2</sup>;  $\sigma_i$  – поверхностное натяжение  $i$ -ого компонента смеси;  $x_i$  – мольная доля  $i$ -ого компонента в жидкости.

## Расчет характеристик переноса тепла и энергии

### Вязкость

Вязкость – свойство жидкости (газа) оказывать сопротивление перемещению под действием внешних сил одной части жидкости (газа) относительно другой.

Различают динамическую  $\mu$  и кинематическую  $\nu$  вязкости, которые связаны следующим соотношением:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (12)$$

где:  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\mu$  – динамическая вязкость,  $\text{Па}\cdot\text{с}$ ;  $\rho$  – плотность жидкого топлива,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Определение кинематической вязкости синтетических топлив производится по ГОСТ 33-82. В стандартах на топлива предусматривается определение кинематической вязкости, как правило, при температурах 20 и  $-40^\circ\text{C}$ . При других температурах вязкость определяется только в случае необходимости.

Для расчета вязкости жидких ИУ авторами статьи предлагается метод на основе уравнения Оррика и Эрбара [7]. Доработка метода заключалась в формировании новых коэффициентов.

Газовую фазу ИУ хорошо описывают уравнения Чэпмена—Энскогга [7]. Соотношение детально рассматривает взаимодействие между сталкивающимися молекулами, используя потенциальную энергию. Эти уравнения хорошо известны, но решить их часто бывает очень трудно. Для каждого выбранного межмолекулярного потенциала требуется отдельное решение. Решение для вязкости газообразных ИУ записывается следующим образом:

$$\mu = 26,69 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (13)$$

где:  $\mu$  – вязкость,  $\text{мкП}$ ;  $M$  – молекулярная масса;  $\sigma$  – радиус твердой сферы,  $\text{Å}$ ;  $\Omega_v$  – интеграл столкновений, определяемый по формуле:

$$\Omega_v = \left( \frac{1.16145}{T^{*(0.14874)}} \right) + \frac{0.52487}{\exp(0.7732 \cdot T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787 \cdot T^*)} \quad (14)$$

где:  $T^* = \frac{k}{\varepsilon} T$

$k$  – постоянная Стефана-Больцмана;  $\varepsilon$  – характеристическая энергия сил притяжения и отталкивания.

Отношения  $\frac{\varepsilon}{k}$  и радиуса твердой сферы  $\sigma$  для рассматриваемых ИУ представлены [7].

Для коррекции расчета динамической вязкости ИУ по давлению рекомендуется использовать формулу [3]. Средняя погрешность расчета по формуле [3] не превышает 5%.

Вязкость жидких смесей ИУ рассчитывается соотношением [9]:

$$\ln \mu_{\hat{m}} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \mu_i \quad (15)$$

где:  $\mu_{см}$  – вязкость смеси;  $x_i, y_i$  – мольные доли компонентов смеси;  $\mu_i$  – вязкость чистых компонентов смеси;  $n$  – число компонентов смеси.

Вязкость газовых смесей ИУ рассчитывается соотношением:

$$\mu_{\bar{m}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \hat{O}_{ij}} \quad (16)$$

Для расчета  $\Phi_{ij}$  используем аппроксимацию Вильке [7].

## Теплопроводность

Теплопроводностью называется процесс передачи теплоты вследствие хаотического теплового движения молекул газа.

Для расчета теплопроводности жидких ИУ авторами статьи за основу берется метод Роббинса и Кингри [7]. Доработка метода заключалась в том, что авторами были найдены более достоверные коэффициенты.

Коэффициент теплопроводности чистых газов ИУ выражается из модифицированного уравнения Эйкена [7].

Учет влияния температуры на теплопроводность чистых газов ИУ при низких давлениях осуществляется следующим образом. Известно, что с увеличением температуры теплопроводность газов увеличивается. Изменение теплопроводности газов ИУ с ростом температуры можно определить по формуле:

$$\lambda_{T_2} / \lambda_{T_1} = \left( T_2 / T_1 \right)^n \quad (17)$$

где:  $n = 1.786$ .

Теплопроводность всех газов ИУ возрастает с повышением давления. При низких давлениях (до 1 МПа) это влияние не велико. В этом диапазоне теплопроводность возрастает приблизительно на 1% при увеличении давления на 0.1 МПа. Таким повышением теплопроводности часто пренебрегают, либо значение  $\lambda$  экстраполируют на нулевое значение.

При давлениях выше 1 МПа учет влияния давления на теплопроводность чистых газов производится по корреляционной методике Варгафтика [10]. Согласно ей, избыточная теплопроводность является функцией плотности газа  $\lambda_p - \lambda^0 = f(\rho)$ , где  $\lambda^0$  – теплопроводность газа при заданной температуре и  $P=101325 \text{ Па}$ ;  $\lambda_p$  – теплопроводность газа при высоком



давлении. Таким образом, обобщенные уравнения, в предположении, что  $f(\rho)$  зависит только от критических параметров, молекулярной массы и плотности, имеют вид:

$$(\lambda_p - \lambda^0) \Gamma Z_{\hat{\epsilon}\delta}^5 = 14 \cdot 10^{-8} \left( e^{0.535 \rho_{i\delta}} - 1 \right) \text{ при } \rho_{пр} < 0.5; \quad (18)$$

$$(\lambda_p - \lambda^0) \Gamma Z_{\hat{\epsilon}\delta}^5 = 13.1 \cdot 10^{-8} \left( e^{0.67 \rho_{i\delta}} - 1.069 \right) \text{ при } 0.5 < \rho_{пр} < 2.0; \quad (19)$$

$$(\lambda_p - \lambda^0) \Gamma Z_{\hat{\epsilon}\delta}^5 = 2.976 \cdot 10^{-8} \left( e^{1.115 \rho_{i\delta}} + 2.016 \right) \text{ при } 2.0 < \rho_{пр} < 2.8; \quad (20)$$

где:  $\rho_{i\delta} = \frac{\rho}{\rho_{\hat{\epsilon}\delta}} = \frac{V_{\hat{\epsilon}\delta}}{V}$  – приведенная плотность газа;  $\rho_{\hat{\epsilon}\delta}$  – критическое давление, Па;  $\hat{O}_{\hat{\epsilon}\delta}$  – критическая температура, К;  $Z_{\hat{\epsilon}\delta}$  – критический коэффициент сжимаемости;

$$\Gamma = \frac{\frac{1}{T_{\hat{\epsilon}\delta}^6} \frac{1}{M^2}}{\frac{2}{P_{\hat{\epsilon}\delta}^3}} \quad (21)$$

Теплопроводность жидких смесей ИУ оказывается меньше рассчитываемой по правилу аддитивности при выражении состава в мольных долях. Расчет теплопроводности смеси ИУ проводим по соотношению Ли [7].

Расчет теплопроводности газовой смеси ИУ при низких давлениях проводится с использованием уравнения Васильевой [7] в форме, аналогичной теоретическому соотношению для вязкости.

### Коэффициент диффузии

Распространение вещества в какой-либо среде, обусловленное неодинаковостью концентраций в ней и происходящее при отсутствии конвекции (токов перемешивания) лишь благодаря тепловому движению молекул, называется диффузией.

Диффузионный поток  $q$  вещества согласно закону Фика пропорционален градиенту концентрации:

$$q = D \frac{dc}{dx} \quad (22)$$

где:  $D$  – коэффициент пропорциональности, который носит название коэффициента диффузии,  $m^2/c$ ;  $\frac{dc}{dx}$  – градиент концентрации диффундирующего вещества.

Явление диффузии лежит в основе всех процессов, связанных с переносом и обменом массы вещества. В частности, массообменные процессы в топливохранилищах и самолетных баках нельзя рассчитывать без данных о коэффициенте диффузии. В то же время

экспериментальные данные по этому показателю имеются для весьма ограниченного ассортимента топлив [11].

Для расчета коэффициента диффузии паров синтетического топлива в воздух при температуре 0°C и давлении 0,1 МПа было использовано уравнение [12]:

$$D_0 = (2,633\varphi - 1,632) \cdot 10^{-6} \quad (23)$$

где:  $D$  – коэффициент диффузии при 0°C и 0,1 МПа, м<sup>2</sup>/с;  $\varphi$  – параметр, зависящий от молекулярной массы и мольного объема паров.

Уравнение (23) получено на основе обобщения многочисленных экспериментальных данных по индивидуальным углеводородам, спиртам, воде и некоторым углеводородным топливам. Параметр  $\varphi$ , входящий в это уравнение, можно вычислить по формуле, предложенной Гиллилендом:

$$\varphi = \frac{\left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{\hat{I}_0}\right)^{1/2} 10^3}{(V_B^{1/3} + V_0^{1/3})^2} \quad (24)$$

где:  $M_B$  и  $\hat{I}_0$  – массы моля воздуха и топлива, г/моль;  $V\hat{a}$  – мольный объем воздуха, равный 29,7 см<sup>3</sup>/моль;  $V_0$  – мольный объем паров синтетического топлива при нормальной температуре кипения, см<sup>3</sup>/моль.

Мольный объем паров топлива  $V_T$  (см<sup>3</sup>/моль) вычисляется по формуле:

$$V_0 = 14.8n + 3.7m \quad (25)$$

где:  $n$  и  $m$  – соответственно число атомов углерода и водорода в приведенной формуле топлива.

Для описания температурной зависимости коэффициента диффузии рекомендуется использовать уравнение:

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^R \quad (26)$$

где:  $D$  и  $D_0$  – коэффициенты диффузии паров при температурах  $T$  и  $T_0$  соответственно, м<sup>2</sup>/с;  $R$  – показатель степени.

## Расчет термодинамических характеристик

### Теплота образования

Теплота образования соединения  $\Delta H_{f_r}^0$  определяется, как изменение энтальпии при постоянной температуре в реакции образования вещества из элементов в их стандартных состояниях. Обычно нет необходимости знать теплоты образования элементов, так как при

расчете стандартной теплоты реакции, вследствие сохранения атомов, теплоты образования всех элементов компенсируют друг друга. Для реакции в общем виде:



изменение стандартной теплоты образования продуктов реакции C и D из веществ A и B в стехиометрических количествах при условии, что исходные вещества и продукты реакции являются химически чистыми и находятся при температуре T и давлении 1 атм, дается уравнением:

$$\Delta H_T^\circ = c\Delta H_{f_T}^\circ(C) + d\Delta H_{f_T}^\circ(D) - a\Delta H_{f_T}^\circ(A) - b\Delta H_{f_T}^\circ(B) \quad (28)$$

Теплоты образования элементов в этом выражении не появляются (если A, B, C или D являются элементами, то каждое значение  $\Delta H_{f_T}^\circ$  приравнивается нулю).

Только теплоту образования приводят обычно для значения температуры 298 К. Для получения значения  $\Delta H_{f_T}^\circ$  при другой температуре следует пользоваться уравнением

$$\Delta H_{f_T}^\circ = \Delta H_{f_{298}}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (29)$$

Здесь  $\Delta C_p^\circ$  – разность между теплоемкостями соединения и элементов, из которых оно состоит, причем каждый элемент находится в своем стандартном состоянии (как отмечено ранее) и теплоемкость каждого умножается на соответствующий стехиометрический коэффициент.

Чтобы определить, как стандартные теплоты реакций изменяются с температурой, объединяют уравнения (28) и (29):

$$\Delta H_T^\circ = \sum_j v_j \Delta H_{f_{298}}^\circ(j) + \sum_j \int_{298}^T v_j C_p^\circ(j) dT \quad (30)$$

где  $v_j$  – стехиометрический коэффициент для каждого компонента (отрицательный для исходных веществ и положительный для продуктов реакции).

Таким образом, для определения  $\Delta H_T^\circ$  необходимо знать  $\Delta H_{f_{298}}^\circ$  и  $C_p^\circ$  – идеальногазовые теплоемкости всех исходных веществ и конечных продуктов реакции.

Энергия образования Гиббса  $\Delta C_{f_T}^\circ$  определяется аналогично  $\Delta H_{f_T}^\circ$ , и стандартная энергия Гиббса для реакции  $\Delta C_T^\circ$  может быть записана в форме, подобной той, которая дается уравнением (28). Если не указано особо, то считается, что все исходные вещества и продукты реакции являются чистыми идеальными газами при температуре T и давлении 1 атм.

Кроме того, стандартная энтропия элементов и соединений  $S_T^\circ$  также относится к состоянию чистого идеального газа при температуре  $T$  и давлении 1 атм. Эта энтропия связана с энтропией при абсолютной нулевой температуре, при которой достигается идеальное упорядоченное твердое состояние вещества. Можно ввести также понятие энтропии образования  $\Delta S_{f,T}^\circ$ , но для прямого определения этого свойства нет схемы расчета. При описании химических реакций вследствие сокращения при расчете энтропий элементов в стандартном состоянии можно использовать непосредственно  $S_T^\circ$ . Например, для уравнения химической реакции в общем виде, приведенном выше:

$$\Delta S_T^\circ = cS_T^\circ(C) + dS_T^\circ(D) - aS_T^\circ(A) - bS_T^\circ(B) \quad (31)$$

энтропия  $\Delta S_T^\circ$  может быть выражена через  $S_{298}^\circ$  исходных и конечных продуктов реакции аналогично уравнению (30):

$$\Delta S_T^\circ = \sum_j \nu_j S_{298}^\circ(j) + \sum_j \int_{298}^T \nu_j C_p^\circ(j) \ln T \quad (32)$$

И наконец, изменение стандартной энергии Гиббса для химической реакции можно выразить как:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (33)$$

где:  $\Delta H_T^\circ$  и  $T\Delta S_T^\circ$  находятся по уравнению (30) и (32).

Для расчета теплоты образования при температуре топлива 298 К можно использовать уравнение:

$$\Delta H_{f_i} = 32.8[C] + 120.0[H] + \Delta i \quad (34)$$

$$\Delta i = \Delta H_{f_i} - (32.8[C] + 120.0[H]) \quad (35)$$

где: 32,8 – количество тепла выделяемое при сгорании 1 кг углерода, МДж; 120,0 – количество тепла выделяемое при сгорании 1 кг водорода, МДж; [C] – массовая доля углерода; [H] – массовая доля водорода;  $\Delta i$  – энтальпия образования топлива при температуре 298 К, кДж/кг.

### Теплота плавления и испарения

В справочной и периодической литературе данные по теплоте испарения синтетических топлив, если и приводятся, то в порядке иллюстрации; поэтому они не могут быть рекомендованы для использования в теплотехнических расчетах. Теплота испарения СЖТ рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_{\text{эп}} = \sum_{i=1}^{i=j} \Delta H_{\text{эп},i} \cdot r_i \quad (36)$$

где:  $\Delta H_{\text{эп}}$  – теплота испарения топлива при температуре, соответствующей выкипанию 50% (об.) навески, кДж/кг;  $\Delta H_{\text{эп},i}$  и  $r_i$  – теплота испарения и объемная доля  $i$ -й гомологической группы углеводородов.

Принимая во внимание, что при постоянном числе атомов углерода ( $n=\text{const}$ ) парафиновые, олефиновые и нафтеновые углеводороды мало различаются по теплоте испарения, формулу (36) для синтетических топлив можно записать в следующем виде:

$$\Delta H_{\text{эп}} = (1 - r_a) \cdot \Delta H_{\text{эп},i} + r_a \cdot \Delta H_{\text{эп},a} \quad (37)$$

где:  $\Delta H_{\text{эп},i}$  и  $\Delta H_{\text{эп},a}$  – теплоты испарения парафиновых и ароматических углеводородов, кДж/кг;  $r_a$  – объемная доля ароматических углеводородов в топливе.

Если СЖТ рассматривать как смесь узких фракций, то в формуле следует принимать:

$\Delta H_{\text{эп},i}$  – теплота испарения фракции, а  $r_i$  – объемная доля фракции  $i$  в паровой фазе.

Для расчета теплоты испарения синтетических топлив рекомендуется формула:

$$\Delta H_{\text{эп}} = \Delta H_{\text{эп},s} \cdot \left( \frac{T_{\text{эп}} - T}{T_{\text{эп}} - T_{50\%}} \right)^{0,4} \quad (38)$$

где:  $T_{\text{кр}}$  – критическая температура, К;  $T_{50\%}$  – температура кипения, соответствующая выкипанию 50% (об.) навески топлива, К.

## Теплота сгорания

Теплота сгорания – количество тепла, выделяющееся при полном сгорании топлива, отнесенное к единице массы.

Различают высшую теплоту сгорания  $Q_v$ , которая включает теплоту конденсации водяных паров, образующихся в процессе сгорания топлива, и низшую теплоту сгорания  $Q_f$ , при определении которой теплота, выделяющаяся при конденсации водяных паров считается потерянной и поэтому не учитывается. Большой практический интерес представляет низшая теплота сгорания, определяемая при стандартных условиях ( $T=298,5\text{К}$ ,  $P=101,32\text{кПа}$ ).

Теплоту сгорания, отнесенную к единице объема, принято называть энергоемкостью топлива или объемной теплотой сгорания  $Q_v$ .

Теплота сгорания синтетических топлив зависит от группового и фракционного состава. При этом топлива с большим соотношением С:Н (где С и Н – массовые доли углерода и водорода в топливе) характеризуются меньшей теплотой сгорания.

Для расчета теплоты сгорания СЖТ предложено большое число эмпирических формул. Они основаны на связи теплоты сгорания с элементарным составом, плотностью, анилиновой точкой, показателем преломления и другими физико-химическими характеристиками топлива.

Низшая теплота сгорания СЖТ с достаточно высокой точностью может быть вычислена по эмпирическим формулам, в которых используют данные по анилиновой точке и плотности. В частности по следующей формуле:

$$Q_f = [9940 + (t_{ан} + 17,8) \cdot K] \cdot 4,1868 \quad (39)$$

где:  $Q_H$  – низшая теплота сгорания, кДж/кг;  $t_{ан}$  – минимальная температура, при которой равные объемы анилина и испытуемого продукта полностью смешиваются при нормальных условиях,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $K$  – коэффициент, который вычисляется по формуле:

$$K = \frac{15,65}{\rho_{20} \cdot 10^{-3} + 4,44 \cdot \beta} - 14,56 \quad (40)$$

где:  $\rho_{20}$  – плотность топлива при  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\beta$  – средняя температурная поправка (берется по приложению 1 из ГОСТа 3900–47).

В таблице приведены значения  $K$ , вычисленные по формуле (40) с погрешностью менее 0,6%. Коэффициент  $K$  можно рассчитать по формуле:

$$K = 125,2105 - \frac{\rho_{20}}{1,073 + 0,006972 \cdot \rho_{20}} \quad (41)$$

Теплоты сгорания синтетических топлив, вычисленные по формуле (39), приняты во всех спецификациях США и других странах на синтетические топлива наравне со значениями, определенными экспериментально.

Для приближенной оценки низшей теплоты сгорания СЖТ можно пользоваться формулой:

$$Q_f = 46942 - 4,647 \cdot \rho_{20} \quad (42)$$

где:  $Q_H$  – низшая теплота сгорания, кДж/кг;  $\rho_{20}$  – плотность топлива при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Если в топливе содержится сера, то в этом случае низшая теплота сгорания  $Q_{HS}$  будет равна:

$$Q_{fS} = (1 - g_s) \cdot Q_f + 18200q_s \quad (43)$$

где:  $Q_H$  – низшая теплота сгорания топлива, вычисленная без учета содержания серы, кДж/кг;  $g_S$  – массовая доля серы в топливе.

Для вычисления высшей теплоты сгорания СЖТ рекомендуется использовать следующую формулу:

$$Q_B = Q_i + 2512(8.94 \cdot g_{H_2} - g_{H_2O}) \quad (44)$$

где:  $Q_B$  и  $Q_H$  – высшая и низшая теплоты сгорания топлива, кДж/кг;  $g_{H_2}$  и  $g_{H_2O}$  – массовые доли водорода и воды в топливе.

## Расчет термодинамических характеристик

### Энтальпия

Энтальпия представляет собой функцию состояния рабочего тела, измеряемую суммой его внутренней энергии и произведения объема вещества на внешнее давление.

Разность энтальпий ИУ определяется с помощью соотношения [8].

Расчет энтальпии смеси ИУ в жидком и газообразном состоянии ведется по принципу аддитивности:

$$H_p^{\hat{m}} = \sum_{i=1}^n H_{pi} g_i \quad (45)$$

где:  $H_{pi}$  – энтальпия  $i$ -го элемента смеси;  $g_i$  – массовые доли  $i$ -го элемента смеси.

### Теплоемкость при постоянном давлении

Теплоемкость при постоянном давлении – количество тепла необходимое для изменения температуры тела на один градус.

Для расчета теплоемкости жидких ИУ используется уравнение:

$$C_p^L = C_p^o + R \left( 2.56 + 0.436(1-T_r)^{-1} + \omega \left[ 2.91 + 4.28(1-T_r)^{1/3} T_r^{-1} + 0.296(1-T_r)^{-1} \right] \right) \quad (46)$$

где:  $\omega$  – фактор ацентричности Питцера;  $T_r$  – критическая температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $C_p^o$  – идеальноегазовая теплоемкость при постоянном давлении рассчитываемая по формуле;

$$C_p^o = C_p^A + C_p^B T + C_p^C T^2 + C_p^D T^3 \quad (47)$$

где:  $A, B, C, D$  – коэффициенты для уравнения идеальноегазовой теплоемкости топлив [8].

Теплоемкость реального газа связана с идеальноегазовой теплоемкостью при той же температуре и составе соотношением:

$$C_p = C_p^0 + \Delta C_p = (\Delta C_p)^0 + \omega (\Delta C_p)^1 \quad (48)$$

где:  $(\Delta C_p)^0$  – поправка на давление для простого вещества;  $(\Delta C_p)^1$  – функция отклонения для простого вещества;  $\omega$  – фактора ацентричности.

Для вычисления поправки  $\Delta C_p$  можно воспользоваться изотермическими преобразованиями термодинамических свойств через уравнение состояния Бенедикта-Веба-Рубина [7].

Расчет теплоемкости смеси синтетических топлив в жидком и газообразном состоянии ведется по принципу аддитивности:

$$C_p^{\text{см}} = \sum_{i=1}^n C_{pi} g_i \quad (49)$$

где:  $C_{pi}$  – теплоемкость  $i$ -го элемента смеси;  $g_i$  – массовые доли  $i$ -го элемента смеси.

### Показатель адиабаты. Газовая постоянная

Показатель адиабаты паров синтетических топлив определяется отношением теплоемкостей изобарной к изохорной:

$$K = \frac{\tilde{N}_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v M} \quad (50)$$

где:  $C_p$ ,  $C_v$  – истинные изобарная и изохорная теплоемкости, Дж/(кг·К);  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К);  $M$  – масса моля, кг/кмоль.

В теплотехнических расчетах используют универсальную и удельную газовые постоянные. Универсальная газовая постоянная численно равна работе расширения 1 моль идеального газа при обратимом изобарном нагревании его на 1 К; она не зависит от химической природы газа.

Удельная газовая постоянная численно равна отношению универсальной газовой постоянной к молекулярной массе вещества.

Удельная газовая постоянная для смеси газов равна сумме произведений газовых постоянных отдельных газов на их массовые доли, т.е.:

$$R_o = \sum_{i=1}^{i=j} R_{oi} g_i \quad (51)$$

или с достаточной точностью ее можно определить по формуле:

$$R_o = 8,31441 \sum_{i=1}^{i=j} \frac{g_i}{M_i} = \frac{8,31441}{\sum_{i=1}^{i=j} M_i r_i} \quad (52)$$



где:  $R_0$  – удельная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $g_i$  и  $r_i$  – массовая и объемная доли компонента  $i$  в смеси;  $R_{0i}$  и  $M_i$  – универсальная газовая постоянная и молекулярная масса компонента  $i$ .

### **Физический хладоресурс**

Физический хладоресурс характеризует потенциальные возможности топлива поглощать тепло при использовании его в качестве охлаждающей среды (хладагента) в теплообменных устройствах [13]. В численном выражении физический хладоресурс для СЖТ равен изменению полной энтальпии топлива в заданном интервале температур.

Физический хладоресурс ИУ в жидком состоянии в интервале от температуры плавления до температуры кипения при атмосферном давлении возрастает по всем гомологическим рядам углеводородов при увеличении числа атомов углерода  $n$  в молекуле. При  $n \geq 10$  ИУ с одинаковым числом атомов углерода имеют практически одинаковый хладоресурс. Учет теплоты испарения не вносит принципиальных изменений в относительное расположение ИУ по физическому хладоресурсу.

### **Верификация математической модели топлив и основные результаты расчета теплофизических свойств СЖТ**

Для оценки адекватности математической модели проведены эксперименты и расчеты по определению теплофизических свойств топлив индивидуальных веществ. В СЖТ присутствуют сотни индивидуальных углеводородов. Для примера представлены сравнения расчета и эксперимента по определению плотности и вязкости индивидуальных углеводородов:  $n$ -Гексана ( $C_6H_{14}$ ),  $n$ -Декана ( $C_{10}H_{22}$ ),  $n$ -Ундекана ( $C_{11}H_{24}$ ) и их смеси.

Экспериментальные исследования проводились в соответствии с действующими ГОСТами: плотность (методика ГОСТ 3900-85), кинематическая вязкость (методика ГОСТ 33-2000), низшая теплота сгорания (методика ГОСТ 11065-75), температура начала кристаллизации (методика ГОСТ 5066-91). В [таблице 1](#) даны значения полученные экспериментально. Результаты расчета свойств по ММ топлив представлены в [таблице 2](#). В таблицах представлены:  $M$  – молекулярная масса;  $t_{кип}$  – температура кипения;  $t_{пл.}$  – температура плавления;  $\rho_{20}$  – плотность при температуре  $20^0C$ ;  $\nu_{20}$  – кинематическая вязкость при температуре  $20^0C$ ;  $\lambda_{20}$  – теплопроводность при температуре  $20^0C$ ;  $T_{кр}$  – критическая температура;  $P_{кр}$  – критическое давление;  $H_u$  – низшая теплота сгорания;  $t_{н.кр}$  – температура начала кристаллизации.

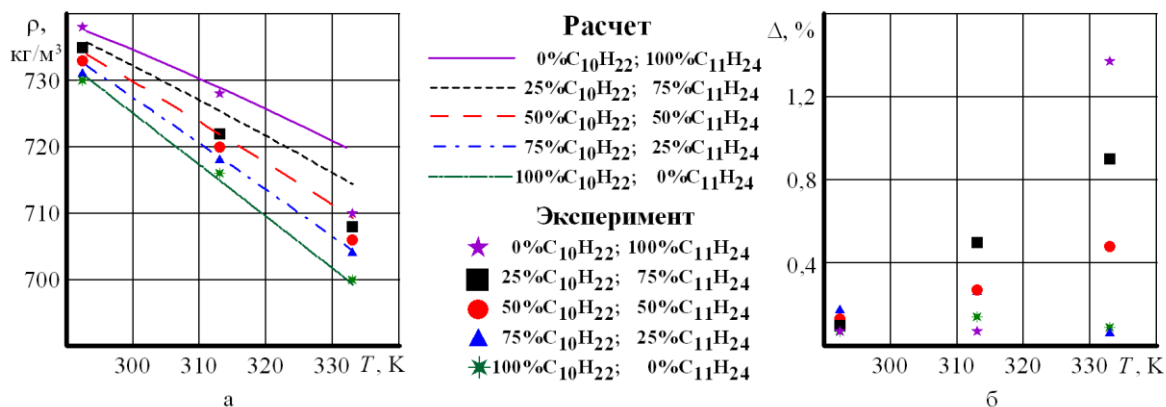
[Таблица 1](#) – Значения полученные экспериментально

Показатель	Гексан	Декан	Ундекан
$\rho_{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	659.0	730.0	740.0
$\nu_{20}$ , мм <sup>2</sup> /с	0.48	1.30	1.63
$H_u$ , МДж/кг	44.9	44.3	44.3
$t_{цкp}$ , К	–	245.5	249

Таблица 2 – Значения полученные при расчете

Показатель	Гексан	Декан	Ундекан
M	86.2	142.3	156.3
$t_{кип}$ , °С	68.9	174.3	196.1
$t_{пл.}$ , °С	-95.2	-29.5	-25.4
$\rho_{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	658.2	730.5	737.5
$\nu_{20}$ , мм <sup>2</sup> /с	0.46	1.25	1.61
$T_{кр}$ , К	506.8	617.6	638.8
$P_{кр}$ , атм	30.1	20.8	19.4
$H_u$ , МДж/кг	45.1	44.6	44.6
$t_{цкp}$ , К	177.8	243.5	247.6

Проверке подвергались алканы  $C_nH_{2n+2}$ , алкены  $C_nH_{2n}$ , алкины  $C_nH_{2n+2}$ , моноциклические углеводороды  $C_nH_{2n-2}$ , углеводороды группы бензола  $C_nH_{2n-6}$ . В качестве примера приводим сравнение эксперимента с расчетом на ММ плотности и вязкости для декана и ундекана, а так же их смесей [рисунок 2](#) и [3](#). Анализируя полученные данные можно утверждать, что абсолютная погрешность расчета лежит в районе 1-2%.



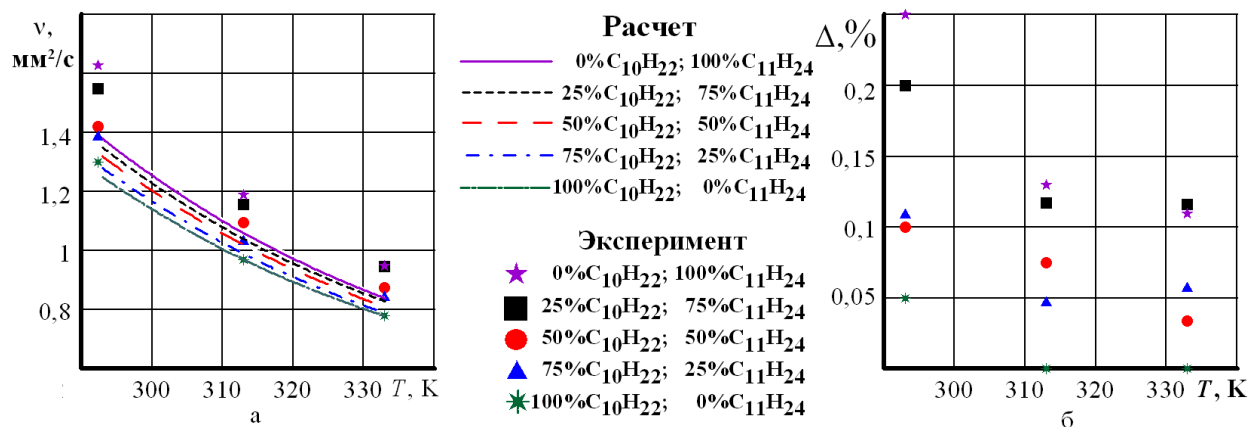


Рис. 3 Результаты расчета и эксперимента

а) зависимость динамической вязкости  $C_{10}H_{22}$  и  $C_{11}H_{24}$  и их смесей от температуры

б) абсолютная погрешность расчета динамической вязкости  $C_{10}H_{22}$  и  $C_{11}H_{24}$

и их смесей в зависимости от температуры

## Выводы

- Разработана ММ топлив, обеспечивающая расчет теплофизических свойств СЖТ.
- Проверка адекватности расчета теплофизических свойств топлив на разработанной ММ показала удовлетворительный уровень точности для инженерных расчетов. Абсолютная погрешность в диапазоне температур и давлений, при которых находится в настоящее время традиционный авиакеросин в топливной системе авиадвигателя, составляет  $\pm 1,5\%$ .
- Химический состав при производстве СЖТ в настоящее время не формируется, а создается исходя из требований, которые предъявляются к топливу и носит «отпечаток» технологии, которая используется при производстве СЖТ. С помощью разработанной ММ топлив можно формировать сложный углеводородный состав СЖТ под требования не только ГОСТов на топлива, но и под специфические условия эксплуатации непосредственно в топливной системе авиационной силовой установки.

## Библиографический список

1. Дубовкин Н.Ф., Яновский Л.С., Харин А.А. и др. Топлива для воздушно-реактивных двигателей. –М.: «МАТИ» – Российский государственный технологический университет им. К.Э.Циолковского, 2001. – 443с
2. Яновский Л.С., Дмитренко В.П., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М., Шевченко И.В., Харин А.А. Основы авиационной химмотологии. –М.: «МАТИ» – Российский государственный технологический университет им. К.Э.Циолковского, 2005. – 680с

3. Дубовкин Н.Ф., Маланичева В.Г., Массур Ю.П., Федоров Е.П. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив: Справочник.–М.: Химия, 240с. 1985.
4. Энглин Б.А. Применение моторных топлив при низких температурах. –М.: Химия, 1968. – С.164
5. Разносчиков В.В., Чепанов А.И. Анализ использования криогенных и газовых топлив в силовых установках магистральных самолетов./ Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации, №134, 2008. –М.: Изд. МГТУ ГА. – С. 10–15.
6. Пискунов В.А., Зрелов В.Н., Василенко В.Т. и др. Химмотология в гражданской авиации: Справочник/– М.: Транспорт, 1983, – 248с.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/ Пер. с англ. Под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592с.
8. National Institute of Standards and Technology/ URL: – <http://www.nist.gov>.
9. Дубовкин Н. Ф. Справочник по теплофизическим свойствам углеводородных топлив и их продуктов сгорания М. – Л., Госэнергоиздат, 1962. – 288с.
10. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Издательство «Наука» главная редакция физико-математической литературы, 720с.
11. Василевская Ю.Д. – Известия ВУЗ-ов. Нефть и газ, 1962, №1, с. 18-21.
12. Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. – Химия и технология топлив и масел, 1980, №4, с.29-30.

### **Сведения об авторах**

Разносчиков Владимир Валентинович, старший научный сотрудник, ЦИАМ им.

П.И.Баранова, к.т.н., доцент. e-mail: [raznoschikov@mail.ru](mailto:raznoschikov@mail.ru).

Демская Ильяна Анатольевна, инженер ЦИАМ им. П.И.Баранова, тел.; 8-916-465-55-80,  
e-mail: [Demskaya.Ilyana@mail.ru](mailto:Demskaya.Ilyana@mail.ru)