

ПАРОВЫЕ КОТЛЫ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО, ГОРЕЛОЧНЫЕ УСТРОЙСТВА И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОТЛОВ

КОМПЛЕКСНЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СУРРОГАТЫ КОММЕРЧЕСКИХ ТОПЛИВ ТИПА КЕРОСИН: МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ¹

© 2025 г. А. М. Савельев^a, *, В. А. Савельева^a,
А. Н. Тарасенко^a, С. А. Торохов^a, Д. В. Новаковский^a

^aЦентральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова,
Авиамоторная ул., д. 2, Москва, 111116 Россия

*e-mail: amsavelev@ciam.ru

Поступила в редакцию 26.09.2024 г.

После доработки 09.01.2025 г.

Принята к публикации 29.01.2025 г.

Для реализации современных методов проектирования и доводки малоэмиссионных камер сгорания газотурбинных двигателей необходимо проведение разнообразных вычислительных экспериментов, для которых требуются соответствующие суррогаты топлив — углеводородные композиции, способные имитировать важнейшие физико-химические характеристики топлива. В настоящей работе разработаны комплексные многокомпонентные суррогаты авиационных коммерческих топлив типа керосин. Суррогаты состоят из углеводородов основных структурных классов соединений, характерных для авиационных топлив типа керосин и воспроизводят ключевые физико-химические характеристики топлив, такие как отношение Н/С, молекулярная масса, плотность, низшая теплота сгорания и теплота испарения. Суррогаты протестированы на температурно-независимых и температурно-зависимых характеристиках топлив Jet A, Jet A-1 и ТС-1, включая и их дистилляционные кривые. Выделены суррогаты, в наибольшей степени соответствующие литературным данным по температурно-независимым и температурно-зависимым характеристикам топлив Jet A, Jet A-1 и ТС-1.

Ключевые слова: газотурбинный двигатель, малоэмиссионное горение, камера сгорания, моделирование, суррогаты, теплота сгорания, теплота испарения, молекулярная масса, плотность, вязкость, поверхностное натяжение, дистилляционная кривая

DOI: 10.56304/S0040363624601064

Развитие гражданской авиации, как и любых других видов транспорта, направлено на повышение качества предоставляемых услуг и сокращение эксплуатационных затрат. В России и за рубежом эксплуатационные затраты гражданской авиации определяются преимущественно расходами на топливо, поэтому повышение топливной эффективности авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) всегда рассматривалось в числе первоочередных задач совершенствования авиационной техники гражданского назначения. В последнее время необходимость повышения топливной эффективности ГТД диктуется не только потребностями снижения эксплуатационных затрат, но и общими трендами на декарбонизацию энергетики и транспорта, включая гражданскую авиацию, сложившимися в природоохранной деятельности [1–3]. Наряду с применением угле-

родно-нейтральных биотоплив в качестве одного из механизмов декарбонизации авиации рассматривается уменьшение объемов потребляемого топлива благодаря улучшению системы организации воздушного движения, развитию инфраструктуры и совершенствованию авиационных технологий [3–5]. Для ГТД совершенствование авиационных технологий, в частности применение новых материалов, позволит, как ожидается, повысить параметры рабочего цикла ГТД и увеличить степень двухконтурности двигателя, что сделает возможным сокращение удельного расхода топлива по сравнению с современным поколением авиационных ГТД. Согласно оценкам, это сокращение может составить 15–30%, при этом степень повышения давления в рабочем цикле ГТД достигнет значений 60–80, а температура газа перед турбиной будет превышать 2000 К [6]. Разработка авиационных ГТД с подобным уровнем параметров рабочего цикла, очевидно, требует совершенствования технологий малоэмисси-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-00152).

онного сжигания топлива, так как с повышением температуры продуктов сгорания сверх 1900 К быстро возрастает скорость образования оксидов азота.

Особенностью современных методов отработки новых технических решений в области малоэмиссионного сжигания авиационного топлива является применение численных экспериментов или имитационного моделирования [7, 8]. Опыт показывает, что для организации эффективного сжигания топлива в малоэмиссионных камерах сгорания (МЭКС) ГТД требуются анализ большого числа различных вариантов конструкции фронтного устройства и отдельных его элементов и проведение соответствующих стендовых испытаний. Результаты имитационного моделирования позволяют еще до выполнения стендовых испытаний отобрать наиболее удачные варианты конструкции фронтного устройства, что значительно сокращает время и затраты, как это было, например, в работах компании General Electric по совершенствованию МЭКС типа TAPS (Twin Annular Premixing Swirler) [8].

Одним из ключевых элементов цифровых моделей рабочего процесса в камерах сгорания ГТД является суррогат авиационного топлива — углеводородная композиция, имитирующая физико-химические свойства топлива. Применительно к задачам имитационного моделирования рабочего процесса в МЭКС газотурбинных двигателей особый интерес представляют современные комплексные суррогаты, имитирующие характеристики горения топлива и его термохимические и физические свойства. В число последних для современных суррогатов обязательно включается и дистилляционная кривая топлива, которая рассматривается как комплексный показатель его летучести [9–11]. Как известно, механизм испарения капель распыленного топлива связан с переносом паров от поверхности капли в межкапельное пространство, при этом концентрация и газовый состав паров над поверхностью капли определяются летучестью топлива. Таким образом, скорость испарения распыленного топлива и состав топливовоздушной смеси, формирующейся в межкапельном пространстве, во многом зависят от летучести топлива.

Одной из наиболее перспективных технологий малоэмиссионного сжигания топлива в камерах сгорания ГТД и стационарных газотурбинных установок (ГТУ) считается “бедное” сжигание, при котором предусматриваются предварительное испарение топлива, его смешение с воздухом и последующее сжигание обедненной топливовоздушной смеси [12]. Важнейшим требованием при организации “бедного” сжигания является предотвращение самовоспламенения топливных паров на этапе испарения капель распыленного

топлива и смешения их с воздухом в зоне подготовки обедненной смеси [7].

При самовоспламенении паров фронтное устройство камеры сгорания может быть повреждено. Кроме того, горение капель происходит в соответствии с реакцией горения паров на фронте пламени, окружающем одну каплю или группу капель. Состав смеси на фронте близок к стехиометрическому, и поэтому температура продуктов здесь имеет максимальные значения. При этом, однако, максимальных значений достигает и скорость образования оксидов азота, что неприемлемо для малоэмиссионного сжигания.

С ростом степени повышения давления в рабочем цикле ГТД условия для парофазного горения капель становятся более благоприятными, поскольку с повышением давления увеличивается время диффузии паров, а время химической реакции, наоборот, уменьшается. Кроме того, с ростом давления возникают предпосылки для самовоспламенения паров в межкапельном пространстве. С учетом этих факторов время испарения, как и время смешения паров с воздухом, при организации “бедного” сжигания должно быть минимизировано [7]. Численные эксперименты с применением комплексных суррогатов дают возможность значительно сократить время и объем стендовой отработки при решении этой задачи. Поэтому проблема моделирования летучести топлива в расчетных исследованиях бедного сжигания авиационного топлива и самовоспламенения топливных паров весьма актуальна.

К настоящему времени в литературе предложен целый ряд комплексных суррогатов авиационных топлив, ориентированных, помимо прочего, и на моделирование фракционной разгонки [10, 11, 13–18]. Но далеко не во всех источниках описываются экспериментальные данные по дистилляции с приемлемой точностью, а для некоторых из них нет даже качественного согласия с такими данными. В целом опыт разработки комплексных суррогатов показал, что подобрать композицию, которая могла бы адекватно воспроизводить как характеристики горения топлива, в первую очередь характеристики самовоспламенения, так и его дистилляционную кривую, — это весьма сложная и нетривиальная задача. Во многом это обусловлено теми ограничениями, которые накладываются на компонентный состав комплексных суррогатов.

Во-первых, число компонентов в суррогате не должно быть слишком большим. Считается, что комплексный суррогат должен содержать четыре, максимум шесть компонентов [19]. В противном случае численные эксперименты, в которых моделируется не только испарение, но и горение, становятся слишком ресурсоемкими. В то же время согласно опыту разработки специализирован-

ных суррогатов, предназначенных для моделирования дистилляции, суррогаты, имитирующие кривую разгонки с высокой точностью, содержат, как правило, большое число компонентов. Так, например, в суррогат, имитирующий дистилляционную кривую топлива RP-3 с погрешностью не более 1%, потребовалось включить 24 углеводорода [9].

Во-вторых, для суррогатов, предназначенных для численных экспериментов с МЭКС, могут отбираться лишь те углеводороды, для смесей которых существуют реакционные кинетические модели воспламенения и горения, в частности, предложенные сторонними исследователями, или имеются предпосылки для создания подобных моделей.

Еще одна проблема, возникающая при разработке комплексных суррогатов, связана с достижением хорошей способности к самовоспламенению. Эта способность тестируется на экспериментальных данных по временам задержки воспламенения топливных паров. При этом времена задержки воспламенения суррогата определяются либо экспериментально [20], либо, в большинстве случаев, расчетным путем с применением стандартных реакционных механизмов, таких как, например, механизмы семейства CRECK (Chemical Reaction Engineering and Chemical Kinetics). Подобные механизмы весьма громоздки, и их проблематично использовать непосредственно в алгоритмах расчета состава суррогатов. Чтобы избежать ресурсоемких вычислений, при расчетах состава суррогатов в качестве показателя самовоспламенения выбирается цетановый индекс топлива CN (далее индекс CN), при этом принимается, что этот индекс определяется простым линейным правилом смешивания [11, 13, 21]. Это позволяет значительно упростить алгоритм расчета суррогата, однако линейное правило смешивания не соответствует реальной зависимости индекса CN от концентраций компонентов [15, 22], и поэтому трудно рассчитывать, что суррогат, полученный с помощью линейного правила смешивания, будет иметь хорошую прогностическую способность к самовоспламенению.

Более адекватный подход был развит в работе [10], авторы которой для заданного компонентного состава углеводородной смеси экспериментальным путем получили данные по индексу CN в зависимости от состава смеси и затем на их основе с применением нелинейного регрессионного анализа построили зависимость индекса CN от состава смеси, которая и использовалась в алгоритме оптимизации состава суррогата.

Как было отмечено ранее, стандартные реакционные механизмы, применяющиеся для тестирования комплексных суррогатов, весьма громоздки. Например, авторы [10] тестировали полу-

ченный ими суррогат с помощью реакционного кинетического механизма, содержащего почти 17 тыс. реакций для нескольких тысяч компонентов. Очевидно, что использовать подобные механизмы для цифровых экспериментов с МЭКС невозможно. Между тем, при проектировании МЭКС возникают задачи, численный анализ которых требует привлечения реакционных кинетических механизмов. Но и для простых расчетов времен задержки воспламенения или нормальных скоростей распространения пламени механизмы подобной размерности также малопригодны, поэтому комплексные суррогаты тестируются, как правило, на весьма ограниченном числе экспериментальных данных. Тот же суррогат Виоли – Кима тестировался, например, всего на двух экспериментах по временам задержки воспламенения [10]. В то же время для химических суррогатов, ориентированных на описание характеристик горения, создан целый ряд компактных скелетных механизмов, число компонентов в которых не превышает нескольких десятков. Один из таких механизмов был недавно разработан авторами для химического четырехкомпонентного суррогата декан/изооктан/изоцетан/толуол (60/10/10/20) реактивного коммерческого топлива Jet A/Jet A-1 [23]. Он содержит 248 реакций для 68 компонентов. Этот механизм был всесторонне протестирован на данных по временам задержки воспламенения, нормальным скоростям распространения пламени и профилям концентраций и показал неплохое согласие с экспериментальными данными [23]. Учитывая, что компоненты этого суррогата являются типичными для современных комплексных суррогатов, авторы поставили задачу адаптировать данный суррогат к современным требованиям и построить на его основе комплексные суррогаты, способные имитировать ключевые физико-химические свойства топлива, включая его дистилляционную кривую.

ВЫБОР ЦЕЛЕВЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОПЛИВА

При использовании любого из известных методов разработки суррогатов осуществляется выбор целевых показателей топлива, определяется химический состав суррогатов, которые тестируются на физико-химических характеристиках топлива. Целевые показатели, очевидно, зависят от типа и сорта топлива. В руководстве Международной организации гражданской авиации (International Civil Aviation Organization – ICAO) по снабжению воздушного флота топливом описаны четыре основных сорта топлива типа керосин: Jet A, Jet A-1, TC-1 и топливо № 3 [24]. Наиболее массово применяемым топливом является Jet A-1 [25]. Существуют национальные стандарты, в соответствии с которыми выпускается данное топливо, например ASTM 1655 (American Society for

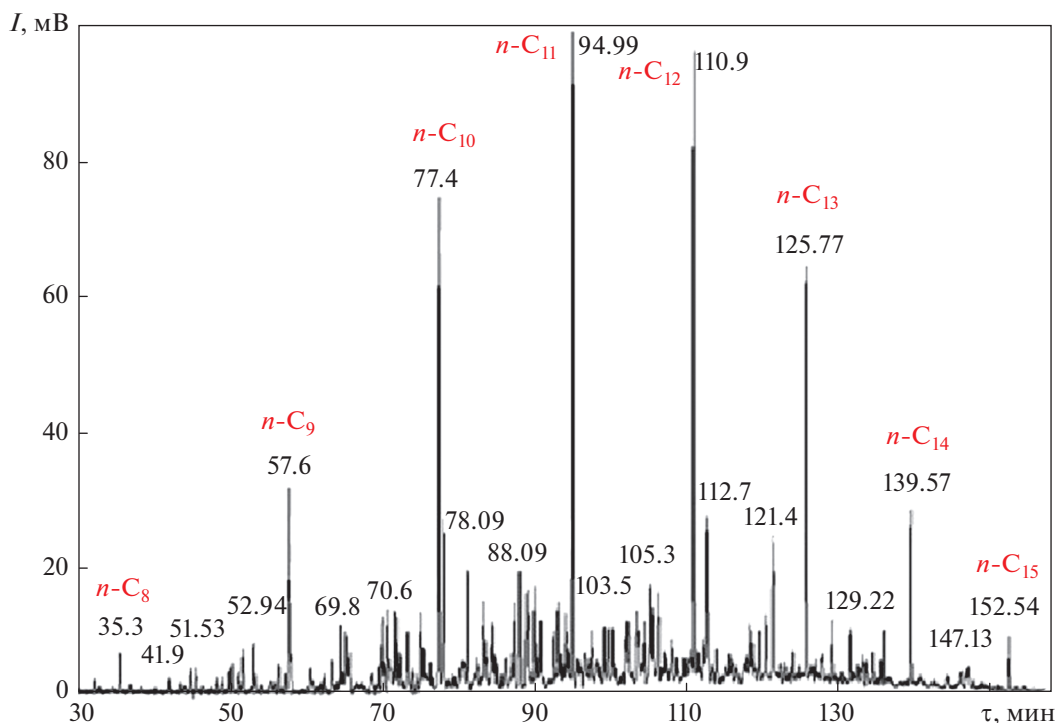


Рис. 1. Хроматограмма авиационного топлива Jet A-1 [33]

Testing and Materials), DEF STAN 91-91 (Defence Standard), CAN/CGSB-3.24-2005 (Canadian general standards board) и др. [25]. В России освоен выпуск топлива Джет А-1 [26], являющегося практически полным аналогом топлива Jet A-1 [27]. Нужно отметить, что для современных российских ГТД, таких как ПД-14 или ПС-90А2 и ПС-90А3, топлива Джет А-1 и Jet A-1 являются таким же штатным горючим, как и топливо ТС-1 [27, 28].

Топливо Jet A, температура замерзания которого составляет -40°C , применяется только в Северной Америке. Тем не менее, именно на этом топливе сосредоточено основное внимание разработчиков суррогатов. Связано это, помимо прочего, с тем, что для топлива Jet A имеется большое количество экспериментальных данных, на которых удобно тестировать суррогаты. Кроме того, оно рассматривается как топливо, аналогичное топливу Jet A-1, за исключением температуры замерзания [25]. Аналогом топлива Jet A-1 считается и топливо № 3, выпускаемое в КНР по стандарту GB6537 [25]. Авиационное топливо ТС-1 является основным топливом гражданской авиации России и стран Таможенного союза [25]. Его нельзя считать прямым аналогом топлива Jet A-1 и тем более топлива Jet A, поскольку его фракционный состав “облегчен” по сравнению с Jet A-1, вследствие чего у него снижены температура замерзания, температура начала кипения и температура вспышки паров [29, 30]. Тем не менее, топливо ТС-1 рассматривается как эквива-

лент топлива Jet A-1, и по своим характеристикам ТС-1 и Jet A-1 считаются взаимозаменяемыми топливами [29, 31, 32].

Топлива типа керосин получают атмосферной перегонкой нефти, либо крекингом вакуумных дистиллятов нефти, либо комбинацией этих процессов. Состав топлива зависит от происхождения исходного сырья и особенностей технологии его получения. На рис. 1 представлена хроматограмма авиационного керосина Jet A-1 (зависимость интенсивности сигнала хроматографа I от времени τ), на которой видно наличие большого числа пиков, соответствующих различным соединениям. Наиболее выражен сигнал нормальных алканов от $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ до $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, хотя могут присутствовать и более легкие (до $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$) и значительно более тяжелые n -алканы (вплоть до $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$). Менее выраженные пики свойственны изоалканам, циклоалканам и ароматическим углеводородам. Общее количество индивидуальных компонентов в авиационном топливе может достигать нескольких сот или даже тысяч. Это, главным образом, алканы, изоалканы, циклоалканы, алкены и ароматические углеводороды [34]. Согласно [34] среднее количество алканов (как линейных, так и с разветвленной структурой) составляет 60% (по объему)², а вместе с циклоалканами доходит до

² Объемные доли компонентов здесь и далее, как это принято в литературе по топливам, относятся к жидкофазным компонентам.

80% (по объему). Заметную долю [10–25% (по объему)] составляют ароматические углеводороды при незначительной концентрации олефинов [примерно 2% (по объему)]. Осредненный состав авиационного топлива Jet A/Jet A-1 представлен в табл. 1.

В [35] был выполнен масс-спектрометрический анализ смеси топлив Jet A POSF 4658, полученных разными производителями, в ходе которого удалось идентифицировать 46 компонентов концентрациями более 0.125% (по объему). При суммировании компонентов, идентифицированных в [35], по классам, выполненном в [20], была выявлена высокая концентрация нормальных и разветвленных алканов и малая концентрация циклоалканов (см. табл. 1). Кроме углеводородов в топливе в незначительных количествах могут присутствовать сернистые [36], кислородные, азотистые, металлоорганические соединения и смолистые вещества.

Сложный состав авиационного топлива, многие компоненты которого не удастся даже идентифицировать, делает неразрешимой задачу прямого моделирования его физико-химических свойств. В этих условиях получили распространение репрезентативные суррогатные смеси, или просто суррогаты (химические, физические и комплексные), состоящие из ограниченного числа компонентов, призванные имитировать определенный узкий спектр свойств топлива. Химические суррогаты воспроизводят химические свойства топлива, в том числе и их характеристики горения, физические — физические свойства (плотность, характеристики состояния топлива в критической точке и др.), комплексные суррогаты способны имитировать как химические, так и физические свойства топлива.

При разработке суррогатов выбирается определенная совокупность характеристик топлива — целевых показателей, которые суррогат должен воспроизводить с требуемой точностью. Как правило, целевые показатели используются непосредственно в алгоритмах расчета состава суррогатов. При разработке комплексных суррогатов в число целевых показателей их качества обычно включают отношение концентрации водорода к концентрации углерода (далее отношение H/C), молекулярную массу, плотность, низшую теплоту сгорания, индекс CN, пороговый индекс сажеобразования TSI (Threshold Soot Index) (далее индекс TSI), а для современных суррогатов, которые призваны имитировать и дистилляционную кривую, также и температуру кипения или даже отдельные точки на дистилляционной кривой [10].

В настоящей работе в качестве целевых показателей использовали отношение H/C, молекулярную массу μ_f (f — от англ. fuel), плотность ρ_f , низшую теплоту сгорания H_u (u — от англ. under),

Таблица 1. Состав авиационного топлива Jet A/Jet A-1

Класс углеводородов	Содержание	
	% (по объему)	% (мольная доля)
	[34]	[20, 35]
Алканы	60	68.2
Циклоалканы	20	3.3
Алкены	2	—
Ароматические	18	28.5

теплоту испарения при стандартных условиях ΔH_v (v — от англ. vapor), температуру начала кипения t_b (b — от англ. boiling). В состав целевых показателей не был включен индекс CN, что вызвано следующими причинами. Для определения индекса CN требуется проведение предварительных экспериментов на установке IQT (Ignition Quality Tester) с последующей обработкой полученных данных методами нелинейного регрессионного анализа [10]. При разработке суррогатов важен не сам по себе индекс CN, а прогностическая способность суррогатов к самовоспламенению, показателем которого и является индекс CN. Авторы провели отдельное исследование, в котором протестировали прогностическую способность разработанных суррогатов к самовоспламенению на экспериментальных данных по временам задержки воспламенения топливовоздушных смесей разной стехиометрии [37].

В число целевых показателей не был включен также индекс TSI. Моделирование сажеобразования — это отдельная самостоятельная задача, требующая разработки специализированных суррогатов и реакционных механизмов, что не является целью настоящей работы. Кроме того, согласно данным Т. Эдвардса — одного из ведущих специалистов по авиационным топливам в Северной Америке, образование сажи в газотурбинных двигателях на углеводородных топливах определяется по большей части содержанием водорода в топливе или отношением H/C [38]. Поскольку на суррогаты, разрабатываемые в рамках настоящего исследования, накладывается требование соответствовать реальным топливам по отношению H/C, авторы полагают, что и характеристики суррогатов, связанные с сажеобразованием при горении топлива в камерах сгорания ГТД, будут близкими к соответствующим характеристикам реальных топлив. В то же время авторы считают необходимым включить в число целевых показателей теплоту испарения — характеристику, которая при заданном тепловом потоке к капле распыленного топлива определяет скорость ее испарения, а значит, и минимальное время пребывания капли в зоне подготовки бедной смеси в камерах сгорания с технологией “бедного” сжигания.

После того как выбраны целевые показатели, им необходимо присвоить числовые значения. Вопрос о числовых значениях целевых показателей относится к разряду наиболее дискуссионных. Дело в том, что нефтяным топливам свойственна значительная вариабельность характеристик, обусловленная, с одной стороны, особенностями нефтяного сырья, а с другой — спецификой технологий, применяемых конкретными производителями. Вследствие этого в стандартах на топливо для многих его характеристик указываются не конкретные значения, а пределы значений. Четкого понимания, как выбирать числовые значения для целевых показателей в этих стандартах пока нет. В некоторых работах в качестве целевых показателей используют характеристики топлив конкретных партий. Например, при разработке суррогатов топлива Jet A в качестве целевых показателей до недавнего времени принимались характеристики топлива с идентификатором топливной партии POSF 4658 [13, 20, 39]. Издержки такого подхода очевидны — суррогат получается узкоспециализированным. При этом даже если такой суррогат описывает с минимальной ошибкой характеристики топлива выбранной партии, то ошибка относительно того же топлива, но другой партии может быть более значительной.

Иной подход к выбору целевых показателей был продемонстрирован в работе [15], в которой характеристики модельного топлива, послужившего эталоном для построения суррогатов, выбирали таким образом, чтобы численное значение каждого показателя находилось внутри интервала неопределенности его значений. По мнению авторов, такой подход является более перспективным, поскольку он позволяет разрабатывать универсальные суррогаты. Тем не менее, вопрос о наилучшем способе выбора целевых показателей пока остается открытым. Возможным решением проблемы выбора целевых показателей могло бы стать определение некоторого фиктивного эталонного “осредненного” топлива, характеристики которого можно принять за реперные. Для отдельных характеристик топлив такие “осредненные” данные фактически уже существуют. Здесь следует отметить, прежде всего, материалы Координационного исследовательского совета CRC (Coordinating Research Council), который в рамках программы отбора и исследования проб топлива, называемой мировым обзором (World Survey), собирает и анализирует характеристики топлив разных типов [40]. Проблема выбора эталонного топлива проявилась в ходе реализации программы NJFCP (National Jet Fuels Combustion Program), в которой исследовались характеристики альтернативных топлив [41]. Одна из задач исследования состояла в сравнении альтернативных топлив с традиционными нефтяными. Возникла потребность в некотором эталонном

топливе, с которым можно было бы сопоставлять альтернативные топлива [41].

Были выделены три группы нефтяных топлив [A-1 — с малой вязкостью, невысокой температурой вспышки и небольшой массовой концентрацией ароматических углеводородов (далее ароматики), A-2 — с умеренными вязкостью, температурой вспышки и концентрацией ароматики, A-3 — с большими вязкостью, температурой вспышки и концентрацией ароматики] и сформулированы конкретные целевые показатели для перечисленных характеристик [41].

Затем был проведен поиск топлив, которые отвечали бы сформулированным критериям по вязкости, температуре вспышки и содержанию ароматических компонентов. Для топлив группы A-2 было выбрано топливо Jet A топливной партии POSF 10325 [38]. Хотя отбор топлив выполняли по критерию вязкость/температура вспышки/концентрация ароматики, тем не менее и по другим характеристикам данное топливо рассматривается многими авторами как эталонное, поэтому в последнее время его характеристики выбираются в качестве референтных при разработке суррогатов топлива Jet A. Топливо JP-8 POSF 10226, выбранное для группы A-1, — это фактически топливо Jet A-1, поскольку топлива Jet A-1 и JP-8 различаются лишь тем, что в последнее время введены антикоррозионная, противообледенительная и антистатическая присадки [29]. Таким образом, характеристики топлива группы A-1 можно рассматривать как эталонные для суррогатов топлива Jet A-1.

Взаимозаменяемость топлив TC-1 и Jet A-1 и схожесть их основных характеристик, по мнению авторов, позволяют говорить об общей группе топлив, которую условно можно назвать топливами типа Jet A-1, объединяющей все перечисленные ранее типы авиационных топлив. С учетом этого при выборе числовых значений целевых показателей авторы стремились к тому, чтобы эти значения в среднем охватывали сразу три сорта топлива: Jet A, Jet A-1 и TC-1. Кроме того, авторы, естественно, принимали во внимание и разброс значений соответствующих характеристик топлив. Далее приведены значения отношения H/C в топливе Jet A из разных литературных источников:

1.910.....	[42]
1.914.....	[38]
1.924	[43]
1.935	[44]
1.937.....	[45]
1.950	[46]
1.957	[10]
1.960	[20]
1.961.....	[15]

Аналогичные данные представлены для топлива Jet A-1:

1.920	[42]
1.923	[47]
1.927	[48]
1.950	[49]
1.950	[50]
1.953	[51]
1.982	[38]

Видно, что значение отношения Н/С в топливе Jet A изменяется в пределах от 1.910 до 1.961, в топливе Jet A-1 — от 1.920 до 1.982. Что касается топлива ТС-1, то литературных данных об отношении Н/С в этом топливе немного. Если исходить из массовых концентраций водорода и углерода в топливе ТС-1, приведенных в [31], то отношение Н/С в данном топливе достигает 2.0. В то же время если ориентироваться на более современные данные [52], то возможные значения отношения Н/С в топливе ТС-1 заключены в интервале от 1.97 до 1.98. Согласно данным, приведенным в [53], диапазон возможных значений показателя Н/С в топливе ТС-1 составляет 1.958–1.972. С учетом этого разброс значений показателя Н/С в топливе ТС-1 можно, по-видимому, оценить как 1.958–1.980. Принимая во внимание все эти данные, авторы выбрали для отношения Н/С значение 1.960, которое является общим для топлив Jet A, Jet A-1 и ТС-1. Такое значение отношения Н/С характерно для топлива Jet A топливной партии 4658.

Разброс значений молекулярной массы топлива Jet A, согласно литературным данным, составляет от 142 до 162 г/моль (табл. 2). Для топлив Jet A-1 и ТС-1 вариабельность молекулярной массы выражена не столь сильно. В соответствии с некоторыми литературными источниками, молекулярная масса топлива Jet A-1 равна приблизительно 152 г/моль, топлива ТС-1 — 144 г/моль [53]. Для целевого показателя μ_f было выбрано значение 147 г/моль, так как оно находится внутри интервала возможных значений молекулярной массы топлива Jet A, и отклонение этого значения относительно молекулярных масс топлив ТС-1 и Jet A-1 одно и то же (примерно 2–3%).

Плотность топлив группы А-2 при температуре 15°C равна 803 кг/м³, группы А-1 — 780 кг/м³ [38]. Согласно материалам CRC, плотность топлива ТС-1 при температуре 15°C составляет 783 кг/м³ [58]. С учетом этого было выбрано референтное значение для плотности 785 кг/м³ при температуре 15°C.

Что касается низшей теплоты сгорания, то у всех топлив типа Jet A-1 ее значение почти одинаково: Jet A — 43.06 [38], Jet A-1 — 43.24 [38], ТС-1 —

Таблица 2. Молекулярная масса топлив типа Jet A-1

Топливо	μ_f , г/моль	Источник
Jet A	142.0	[20]
ТС-1	144.0	[54]
Jet A-1	152.0	[42]
Jet A-1	153.0	[55]
Jet A	157.5	[56]
Jet A	157.0	[57]
Jet A	159.0	[38]
Jet A	162.0	[42]

43 МДж/кг [52]. В качестве референтного было выбрано значение 43 МДж/кг.

Теплоту испарения углеводородных топлив разного типа при стандартной температуре 298.15 К измеряли в работе [59] методами газовой корреляционной хроматографии. В [60] на основе данных [59] была выведена формула, описывающая зависимость теплоты испарения топлив при стандартной температуре от массовой концентрации ароматики y_A и молекулярной массы топлива:

$$\Delta H_v = 2.6 + 0.333\mu_f + 10.9y_A. \quad (1)$$

С применением (1) в [60] для топлив Jet A, Jet A-1 была получена теплота испарения 360 кДж/кг. Согласно данным [52], массовая концентрация ароматики в топливе ТС-1 равна приблизительно 0.171. При расчете по формуле (1) для такой массовой концентрации ароматики и молекулярной массы 144 г/моль теплота испарения топлива ТС-1 составляет 363 кДж/кг, что хорошо согласуется с теплотой испарения топлива ТС-1 360 кДж/кг при температуре 20°C, приведенной в [52]. В качестве референтного было выбрано значение 361 кДж/кг.

Температура начала кипения топлив группы А-2 равна 159°C, группы А-1 — 147°C [38]. Согласно [61] температура начала кипения топлива ТС-1 равна 140°C. Температура кипения топлива ТС-1 ниже, чем у топлива Jet A-1, и заметно ниже, чем у топлива Jet A. С учетом этих данных для температуры начала кипения было выбрано референтное значение 145°C. Значения всех целевых показателей, которые использовались в настоящем исследовании, приведены далее:

Н/С	1.96
μ_f , г/моль.....	147
ρ_f , г/см ³	785
H_u , МДж/кг.....	43
ΔH_v , кДж/кг	361
t_b , °C	145

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СУРРОГАТОВ

Единой методологии разработки суррогатов авиационных топлив не существует, и разработчики используют подходы, в разной степени сочетающие экспериментальные и расчетные методы. Методология, основанная преимущественно на экспериментальных методах, была апробирована в работе [20], в которой для 45 композиций смеси додекан/изооктан/1,3,5-триметилбензол/*n*-пропилбензол были определены индекс CN с применением анализатора IQT, отношение Н/С, молекулярная масса и индекс TSI. Затем на основе полученных данных были построены регрессии для перечисленных характеристик и с их помощью подобраны семь суррогатов топлива Jet A POSF 4658.

Большинство разработчиков суррогатов предпочитают более простые подходы с использованием преимущественно расчетно-теоретических методов. К настоящему времени оформились две основные группы методов такого типа. Первая группа методов базируется на предположении о взаимосвязи свойств топлива с распределением в нем функциональных групп углеводородных компонентов — метиленовых, метиловых, бензильных и др. Такие методы применялись в работах [15, 46, 62]. Вторая группа расчетных методов основана на решении задачи безусловной оптимизации некоторой целевой функции, в качестве которой обычно используется сумма квадратов отклонений характеристик суррогата от соответствующих целевых показателей топлива. Методы этой группы применяются наиболее широко. Они использовались, например, в работах [10, 13, 21, 63]. Конкретные алгоритмы реализации метода безусловной оптимизации различаются между собой набором целевых показателей и значениями весовых коэффициентов, которые приписываются тем или иным характеристикам топлива. Строгой системы выбора весовых коэффициентов не существует, и разработчики выбирают их в соответствии со своими представлениями.

Находит также применение методология построения суррогатов, основанная на геометрических методах, в которых множество всех возможных композиций с заданным составом компонентов представляется в виде некоторой геометрической области. Определение состава суррогатов сводится к поиску в этой области такой подобласти, в которой целевые показатели воспроизводятся с заданной точностью [64].

В соответствии с задачей настоящего исследования необходимо построить комплексные суррогаты, отвечающие современным требованиям, используя в качестве прототипа химический суррогат из работы [23]. Данный суррогат с приемлемой точностью воспроизводит характеристики самовоспламенения авиационного топлива Jet A.

Чтобы суррогаты, разработанные на его основе, также имели хорошую прогностическую способность к самовоспламенению, их состав, очевидно, не должен слишком сильно отличаться от состава суррогата из [23]. В такой формулировке задача во многом перекликается с той, что решалась применительно к суррогатам топлива RP-3 в [11]. В этой работе суррогат-прототип был получен методом обратной дистилляции. В процессе коррекции его химического состава стояла задача добиться хорошего соответствия целевым показателям топлива при минимальных изменениях концентраций компонентов. Эта задача решалась в [11] с применением метода, подобного тому, что использовался для разработки суррогатов в работе [64]: строилась геометрическая область в виде призмы, представляющая собой геометрическое место точек, описывающих все возможные составы суррогатов, и в этой области выделялась окрестность точки, отвечающая суррогату-прототипу. Затем осуществлялось сканирование этой окрестности с некоторым шагом, в ходе которого выполнялся расчет требуемых характеристик суррогата, в результате чего определялась подобласть, в которой характеристики суррогата соответствовали целевым показателям топлива.

Оценить количество композиций, которые надо проанализировать аналогичным путем применительно к задаче настоящего исследования, можно следующим образом. Отношение Н/С в суррогате декан/изооктан/изоцетан/толуол (60/10/10/20) равно 2.04. Его необходимо уменьшить до 1.96. Минимальное значение отношения Н/С у толуола составляет 1.14, у алканов ряда C_8-C_{16} — примерно 2.2. Чтобы получить требуемое отношение Н/С, необходимо увеличить содержание толуола в суррогате приблизительно на 40–60%, а в каждом из алканов — уменьшить на 10–20%. Следовательно, размер окрестности по концентрации толуола должен составлять примерно 20% его концентрации в суррогате-прототипе, а по концентрациям алканов — около 10%. Чтобы сканировать такую окрестность хотя бы с шагом 0.1%, необходимо проанализировать примерно 10^8 композиций. При этом для каждой композиции требуется оценить, в какой степени ее характеристики отвечают целевым показателям топлива, в том числе оценить и температуру кипения.

Ранее авторы разработали методику расчета дистилляции углеводородных систем, основанную на уравнении состояния Пенга — Робинсона [65]. В этой методике используется довольно сложный итерационный механизм расчета линии кипения. Ее применение для оцененного ранее числа композиций требует слишком большого объема вычислений. Поэтому авторы использовали более простой подход, предусматривающий

разработку суррогатов в два этапа. На первом этапе из окрестности точки, отвечающей составу суррогата [23], случайным образом выбирается композиция-прототип. Ее состав сразу корректируется так, чтобы получить требуемое отношение Н/С. Причем коррекция выполняется таким образом, чтобы состав композиции-прототипа был искажен в наименьшей степени. На втором этапе для композиции с заданным отношением Н/С определяется степень соответствия выбранным целевым показателям. Композиции, которые наилучшим образом соответствуют целевым показателям, отбираются для последующего тестирования уже непосредственно на характеристиках топлив Jet A, Jet A-1 и ТС-1.

Ранее в работе [65] авторы провели тестирование ряда современных суррогатов традиционных нефтяных и альтернативных топлив на экспериментальных данных по фракционной разгонке. Полученные результаты показали, что суррогаты на основе n -декана плохо согласуются с экспериментальными данными по дистилляции. Во многом это связано с тем, что температура кипения n -декана (174°C) заметно ниже температуры конца кипения топлива Jet A (примерно 230°C). С учетом этого была произведена замена n -декана в четырехкомпонентной смеси декан/изооктан/изоцетан/толуол (60/10/10/20) на менее летучий алкан, в качестве которого был выбран n -додекан — один из ближайших гомологов n -декана. Следует отметить, что выбор n -додекана в качестве альтернативы n -декану связан и с тем, что n -декан и n -додекан имеют близкие характеристики воспламенения.

Очевидно, что скорректировать состав композиции-прототипа так, чтобы отношение Н/С в ней имело нужное значение, можно множеством способов. Однако в рассматриваемом случае требуется способ, который минимизировал бы изменения состава композиции. Удобной количественной мерой изменения состава композиции-прототипа является сумма

$$F(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4) = \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\zeta_i - \zeta_i^0}{\zeta_i^0} \right)^2, \quad (2)$$

где ζ_i — концентрации i -го компонента в композиции; ζ_i^0 — концентрации i -го компонента в композиции до коррекции.

Можно принять, что $F(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4)$ — функция, выражающая зависимость отношения Н/С в композиции от концентраций компонентов. Задача коррекции композиции-прототипа, при которой минимизируются изменения ее химического состава, математически сводится к поиску минимума функции (2) при условии $F(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4) = \theta$, где θ — требуемое значение отношения Н/С. Данная задача может быть решена методом неопределен-

ных множителей Лагранжа. В качестве концен-траций в (2) могут быть выбраны любые величины, характеризующие содержание компонентов в композиции. Однако следует иметь в виду, что в процессе поиска точки минимума функции (2) будут минимизированы отклонения именно этих величин от их значений в композиции-прототипе. Учитывая это, а также принимая во внимание, что скорости химических реакций зависят, главным образом, от молярных концентраций компонентов, в качестве концентраций в (2) выбрали молярные доли компонентов.

Функция F для четырехкомпонентной смеси углеводородов, в которой $C_{b,c}H_{b,h}$ — химическая формула i -го углеводорода, определяется выражением

$$F(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{b_{1,h}x_1 + b_{2,h}x_2 + b_{3,h}x_3 + b_{4,h}x_4}{b_{1,c}x_1 + b_{2,c}x_2 + b_{3,c}x_3 + b_{4,c}x_4}, \quad (3)$$

где x_i — молярная доля углеводорода в смеси.

Выражение для функции Лагранжа L , точку минимума которой необходимо найти, имеет вид

$$L = \sum_{i=1}^4 \left(\frac{x_i - x_i^0}{x_i^0} \right)^2 + \lambda [F(x_1, x_2, x_3, x_4) - \theta], \quad (4)$$

где x_i^0 — молярная доля i -го компонента в исходной композиции-прототипе; λ — множитель Лагранжа.

Область возможных значений молярных долей ограничена, поэтому при минимизации функции Лагранжа необходимо контролировать числовые значения молярных долей. Задачу можно упростить, если перейти к новым переменным:

$$\alpha_2 = \frac{x_2}{x_1}; \quad \alpha_3 = \frac{x_3}{x_1}; \quad \alpha_4 = \frac{x_4}{x_1}. \quad (5)$$

Область значений новых переменных $\alpha_i \in (0, \infty)$ позволяет при минимизации функции Лагранжа использовать стандартные алгоритмы поиска точек экстремумов. В результате замены переменных функция (4) приобретает вид

$$L = \sum_{i=1}^4 \left[\frac{x_i(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) - x_i^0}{x_i^0} \right]^2 + \lambda [F(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) - \theta], \quad (6)$$

где

$$F(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) = \frac{b_{1,h} + b_{2,h}\alpha_2 + b_{3,h}\alpha_3 + b_{4,h}\alpha_4}{b_{1,c} + b_{2,c}\alpha_2 + b_{3,c}\alpha_3 + b_{4,c}\alpha_4}; \quad (7)$$

$$x_1(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) = \left(1 + \sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^{-1}; \quad (8)$$

$$x_i(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) = \alpha_i \left(1 + \sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^{-1}, \quad i = 2-4. \quad (9)$$

Из условия минимума функции Лагранжа

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0; \quad \frac{\partial L}{\partial \alpha_i} = 0; \quad i = 2-4 \quad (10)$$

может быть получена система уравнений для определения λ , α_2 , α_3 и α_4 :

$$F(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) - \theta = 0; \quad (11)$$

$$2 \sum_{i=2}^4 \frac{x_i(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) - x_i^0}{(x_i^0)^2} \frac{\partial x_i}{\partial \alpha_2} + \lambda \frac{\partial F}{\partial \alpha_2} = 0; \quad (12)$$

$$2 \sum_{i=2}^4 \frac{x_i(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) - x_i^0}{(x_i^0)^2} \frac{\partial x_i}{\partial \alpha_3} + \lambda \frac{\partial F}{\partial \alpha_3} = 0; \quad (13)$$

$$2 \sum_{i=2}^4 \frac{x_i(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) - x_i^0}{(x_i^0)^2} \frac{\partial x_i}{\partial \alpha_4} + \lambda \frac{\partial F}{\partial \alpha_4} = 0. \quad (14)$$

Производные $\frac{\partial x_i}{\partial \alpha_j}$ и $\frac{\partial F}{\partial \alpha_i}$ в (12)–(14) вычисляются по формулам:

$$\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_i} = - \left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^{-2}, \quad i = 2-4; \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_2}{\partial \alpha_2} &= - \frac{1 + \alpha_3 + \alpha_4}{\left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^2}, \quad \frac{\partial x_2}{\partial \alpha_3} = - \frac{\alpha_2}{\left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^2}, \\ \frac{\partial x_2}{\partial \alpha_4} &= - \frac{\alpha_2}{\left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^2}; \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_3}{\partial \alpha_3} &= - \frac{1 + \alpha_2 + \alpha_4}{\left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^2}, \quad \frac{\partial x_3}{\partial \alpha_2} = - \frac{\alpha_3}{\left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^2}, \\ \frac{\partial x_3}{\partial \alpha_4} &= - \frac{\alpha_3}{\left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^2}; \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_4}{\partial \alpha_4} &= - \frac{1 + \alpha_2 + \alpha_3}{\left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^2}, \quad \frac{\partial x_4}{\partial \alpha_2} = - \frac{\alpha_4}{\left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^2}, \\ \frac{\partial x_4}{\partial \alpha_3} &= - \frac{\alpha_4}{\left(\sum_{j=2}^4 \alpha_j \right)^2}; \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \alpha_2} &= [(b_{2,H}b_{3,C} - b_{2,C}b_{3,H})\alpha_3 + \\ &+ (b_{2,H}b_{4,C} - b_{2,C}b_{4,H})\alpha_4 + (b_{2,H}b_{1,C} - \\ &- b_{2,C}b_{1,H})]/(b_{1,C} + b_{2,C}\alpha_2 + b_{3,C}\alpha_3 + b_{4,C}\alpha_4)^2; \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \alpha_3} &= [(b_{3,H}b_{2,C} - b_{3,C}b_{2,H})\alpha_2 + \\ &+ (b_{3,H}b_{4,C} - b_{3,C}b_{4,H})\alpha_4 + (b_{3,H}b_{1,C} - \\ &- b_{3,C}b_{1,H})]/(b_{1,C} + b_{2,C}\alpha_2 + b_{3,C}\alpha_3 + b_{4,C}\alpha_4)^2; \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \alpha_4} &= [(b_{4,H}b_{2,C} - b_{4,C}b_{2,H})\alpha_2 + \\ &+ (b_{4,H}b_{3,C} - b_{4,C}b_{3,H})\alpha_3 + (b_{4,H}b_{1,C} - \\ &- b_{4,C}b_{1,H})]/(b_{1,C} + b_{2,C}\alpha_2 + b_{3,C}\alpha_3 + b_{4,C}\alpha_4)^2. \end{aligned} \quad (21)$$

Систему (11)–(14) с выбранным показателем Н/С = 1.96 решали с применением глобально сходящегося квазиньютоновского метода доверительной области. В настоящем исследовании были рассмотрены также и пятикомпонентные смеси додекан/декан/изооктан/изоцетан/толуол. Чтобы получить пятикомпонентный суррогат описанным способом, в прототипе *n*-алкан/изооктан/изоцетан/толуол нормальный алкан заменяли бинарной смесью додекана и декана, взятых в определенной пропорции.

Составы отобранных суррогатов приведены в табл. 3, их основные физико-химические свойства – в табл. 4.

Все характеристики суррогатов были получены расчетным путем. Молекулярную массу суррогатов вычисляли по формуле

$$\mu_f = \sum x_i \mu_i, \quad (22)$$

где μ_i – молекулярная масса *i*-го компонента; x_i – мольная концентрация *i*-го компонента в суррогате.

Теплоту сгорания суррогата определяли как тепловой эффект реакции окисления единицы массы суррогата в стехиометрической смеси с кислородом. Плотность суррогатов и их энтальпию вычисляли в приближении идеального раствора, использование которого для рассматриваемых суррогатных смесей, в составе которых есть два полярных компонента – изоцетан и толуол, строго говоря не вполне корректно. Однако, учитывая, что дипольные моменты *P* этих компонентов сравнительно невелики (*P* = 0.4 D у толуола и *P* ≈ 0.1 D у изоцетана [65], где D – единицы Дебая), а концентрация этих компонентов в смесях ограничена, авторы посчитали, что использование приближения идеального раствора оправдано. Источником информации о теплофизических свойствах компонентов послужили, главным образом, справочники [66, 67], а также база данных NIST (National Institute of Standards and Technology) [68]. Сведения об энтальпии образования изо-

Таблица 3. Составы отобранных суррогатов и их концентрации, мольные доли

Компонент	Формула	Суррогат							
		SJF1	SJF2	SJF3	SJF4	SJF5	SJF6	SJF7	SJF8
Декан	$C_{10}H_{22}$	0	0	0	0	0.0797	0.1003	0.1404	0.2723
Додекан	$C_{12}H_{26}$	0.5029	0.5573	0.5232	0.4860	0.4601	0.4580	0.4179	0.2329
Изооктан	C_8H_{18}	0.0979	0.0464	0.0872	0.0458	0.0801	0.0461	0.0361	0.0981
Изоцетан	$C_{16}H_{34}$	0.0968	0.0929	0.0872	0.1634	0.0785	0.0933	0.1033	0.0969
Толуол	C_7H_8	0.3023	0.3034	0.3024	0.3048	0.3016	0.3023	0.3023	0.2998

Таблица 4. Физико-химические характеристики отобранных суррогатов при $H/C = 1.96$, $L_0 = 14.75$, $H_u = 43.42$ МДж/кг

Показатель	SJF1	SJF2	SJF3	SJF4	SJF5	SJF6	SJF7	SJF8
μ_f , г/моль	146.63	149.22	146.69	153.11	144.43	146.53	146.40	139.19
ρ_f , г/см ³	0.77186	0.77385	0.77202	0.77616	0.77082	0.77252	0.77272	0.76795
t_b , °C	138.52	145.59	139.97	145.02	141.90	145.09	145.42	136.68
ΔH_v , кДж/кг	348.15	345.80	345.24	343.12	347.59	345.68	343.80	342.18
t_{fl} , °C	46.48	54.70	47.90	55.90	46.20	49.90	50.00	37.70
SP, мм	28.05	28.63	28.25	28.03	28.17	28.34	28.22	27.25
LFL, %	0.727	0.717	0.725	0.717	0.737	0.734	0.739	0.764
UFL, %	5.396	5.349	5.396	5.272	5.442	5.402	5.402	5.545

Примечание. L_0 – стехиометрический коэффициент; t_{fl} – температура вспышки (fl – от англ. flash); SP (Smoke Point) – максимальная высота некоптящего пламени; LFL (Lower Flash Limit), UFL (Upper Flash Limit) – нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения.

цетана в газовом состоянии заимствовали из базы данных термодинамических свойств кинетического механизма воспламенения и горения изоцетана в смесях с воздухом [69]. Стандартную энтальпию изоцетана в жидком состоянии $\Delta_f H^0$ рассчитывали по формуле

$$\Delta_f H^0 = H(T_b) - r_v - c_l(T_b - T_0), \quad (23)$$

где T_0 – температура при стандартных условиях³; $H(T_b)$ – энтальпия газообразного изоцетана при температуре его кипения T_b ; r_v – теплота парообразования изоцетана при нормальном давлении; c_l – теплоемкость жидкого изоцетана.

Теплофизические свойства компонентов, которые использовали для расчета характеристик суррогатов, приведены в табл. 5.

ТЕСТИРОВАНИЕ СУРРОГАТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ТОПЛИВ

Все отобранные суррогаты были протестированы на соответствие температурно-независи-

мым и температурно-зависимым физико-химическим характеристикам топлив Jet A, Jet A-1 и ТС-1. При тестировании учитывали не только целевые показатели, рассмотренные ранее, но и такие характеристики топлива, как стехиометрический коэффициент, температура вспышки, максимальная высота некоптящего пламени, а также нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения. Эти характеристики далее будут называться дополнительными целевыми показателями, чтобы отличать их от основных целевых показателей, рассмотренных ранее. Температуру вспышки T_{fl} , вычисляли с применением корреляции Дауберта и Даннера [70] по формуле

$$\frac{1}{T_{fl}} = -0.024209 + \frac{2.84947}{T_{10}} + 3.4254 \times 10^{-3} \ln T_{10}, \quad (24)$$

где T_{10} – температура углеводородного сырья, отвечающая 10% отгона. Эту температуру определяли для каждого суррогата при расчете его дистилляционной кривой.

Для вычисления максимальной высоты некоптящего пламени SP использовали формулу [71]:

$$SP^{-1} = (TSI + 4.55)/(4.41 \mu_f). \quad (25)$$

³ Здесь и далее температура, обозначенная заглавной буквой T , выражена в Кельвинах.

Таблица 5. Теплофизические и термохимические свойства компонентов

Показатель	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{22}$	C_8H_{18}	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	C_7H_8
H/C	2.200	2.170	2.250	2.125	1.143
μ , г/моль	142.29	170.34	114.23	226.45	92.14
T_b , К	447.30	489.50	372.39	520.25	383.20
p_c , МПа	2.08	1.80	2.53	1.57	4.06
T_c , К	617.6	658.3	543.9	693.0	591.7
$\bar{V}_c$, см ³ /моль	603	713	468	892	316
ΔH_v , кДж/моль	39.3	43.6	31.0	52.4	32.2
$\Delta_f H_0$, кДж/моль	–301.00	–352.10	–259.30	–460.00	12.18
$\Delta_f H_g^0$, кДж/моль	–249.7	–290.9	–224.1	–413.0	50.1
ω	0.490	0.562	0.303	0.548	0.257
P , D	0	0	0	0.1*	0.4
TSI	5.4	7.0	7.7	22.0	40.0
LFL, %	0.75	0.60	0.79	0.60	1.10
UFL, %	5.40	4.90	5.94	4.10	7.10

Примечание. p_c – критическое давление; T_c – критическая температура; $\bar{V}_c$ – критический объем; $\Delta_f H_g^0$ – стандартная энтальпия в газовом состоянии; ω – фактор ацентricности.

* Расчет методом DFT/B3LYP [65].

Пороговый индекс TSI в (25) определяли с помощью линейного правила смешивания [15]:

$$\text{TSI} = \sum_{i=1}^M x_i \text{TSI}_i, \quad (26)$$

где TSI_i – пороговый индекс сажеобразования i -го компонента; M – количество компонентов.

Значения индексов TSI компонентов, заимствованные из работы [63], приведены в табл. 5. Верхний и нижний концентрационные пределы воспламенения рассчитывали по правилу Ле-Шателье. Данные о концентрационных пределах индивидуальных компонентов приведены в табл. 5. Для n -декана, n -додекана, изоцетана и толуола эти данные заимствовали из базы данных DIPPR (Design Institute for Physical Properties) [72], данные о концентрационных пределах изооктана – из работы [73].

В качестве референтных значений как для температурно-независимых, так и для температурно-зависимых характеристик топлива Jet A были выбраны соответствующие характеристики топлив группы A-2, для характеристик топлива Jet A-1 – характеристики топлив группы A-1. Эти характеристики, за исключением концентрационных пределов, приводятся в [38]. Концентрационные пределы воспламенения топлива Jet A-1 (LFL = 0.7%, UFL = 5.0%) были взяты из паспорта безопасности этого топлива, подготовленного компанией Exxon Mobil Corporation [74]. Следует отметить, что концентрационные пределы топлив Jet A-1 и Jet A одинаковы.

Для оценки суррогатов предполагается использование некоторой шкалы их точности. Общепринятой шкалы точности суррогатов пока не существует. В работе [63] была предложена пятибалльная шкала точности, %, суррогатов, основанная на относительных погрешностях, с которыми суррогат воспроизводит целевые показатели топлива:

- 0–3 – очень хорошо;
- 3–10 – хорошо;
- 10–15 – удовлетворительно;
- более 15 – неудовлетворительно.

Авторы взяли за основу эту систему и несколько ужесточили ее:

- 0–3 – отлично (о);
- 3–6 – хорошо (х);
- 6–12 – удовлетворительно (у);
- более 12 – неудовлетворительно (н).

В табл. 6, 7 приведены результаты тестирования суррогатов на соответствие температурно-независимым характеристикам топлив Jet A и Jet A-1, выраженные с применением данной шкалы оценки. Для всех топлив в таблицах представлены референтные значения как основных, так и дополнительных показателей. Хотя плотность не относится к температурно-независимым свойствам, авторы протестировали суррогаты на данных о плотности при температуре 15°C, поскольку это важнейший целевой показатель, фигурирующий в стандартах, регламентах и других нормативных документах. Данные о значении отношения

Таблица 6. Результаты тестирования суррогатов на температурно-независимых характеристиках топлива Jet A

Характеристика	Значение	SJF1	SJF2	SJF3	SJF4	SJF5	SJF6	SJF7	SJF8
H/C	1.914	x	x	x	x	x	x	x	x
H/C	1.937	o	o	o	o	o	o	o	o
H/C	1.961	o	o	o	o	o	o	o	o
μ_f , г/моль	159	y	y	y	x	y	y	y	h
ρ_f , г/см ³ (15°C)	803	x	x	x	x	x	x	x	x
t_b , °C	159	h	y	y	y	y	y	y	h
H_u , МДж/кг	43.06	o	o	o	o	o	o	o	o
ΔH_v , кДж/кг	360	x	x	x	y	x	x	x	x
L_0	14.69	o	o	o	o	o	o	o	o
t_{fl} , °C	48	x	h	o	h	x	x	x	h
SP, мм	23	h	h	h	h	h	h	h	h
LFL, %	0.7	x	o	x	o	x	x	x	y
UFL, %	5	y	y	y	x	y	y	y	y

Таблица 7. Результаты тестирования суррогатов на температурно-независимых характеристиках топлива Jet A-1

Характеристика	Значение	SJF1	SJF2	SJF3	SJF4	SJF5	SJF6	SJF7	SJF8
H/C	1.981	o	o	o	o	o	o	o	o
μ_f , г/моль	152	x	o	x	o	x	x	x	y
ρ_f , г/см ³ (15°C)	780	o	o	o	o	o	o	o	o
t_b , °C	147	x	o	x	x	x	o	o	y
H_u , МДж/кг	43.24	o	o	o	o	o	o	o	o
ΔH_v , кДж/кг	360	x	x	x	y	x	x	x	x
L_0	14.78	o	o	o	o	o	o	o	o
t_{fl} , °C	42	y	h	h	h	y	h	h	y
SP, мм	28.5	o	o	o	o	o	o	o	o
LFL, %	0.7	x	o	x	o	x	x	x	y
UFL, %	5	y	y	y	x	y	y	y	y

H/C в топливе Jet A POSF 10325 разнятся: 1.937 [45], 1.961 [15], 1.914 [38]. В [38] приводится также и условная химическая формула топлива Jet A POSF 10325 ($C_{11.4}H_{22.1}$), из которой следует, что значение отношения H/C в этом топливе равно 1.939. При тестировании суррогатов на характеристиках этого топлива авторы рассмотрели все три значения отношения H/C, которые приводятся для него в литературе.

Как следует из табл. 6, все суррогаты, за исключением SJF1 и SJF8, воспроизводят основные целевые показатели топлива Jet A с оценкой не хуже чем “удовлетворительно”. Суррогат SJF7 воспроизводит с оценкой не хуже чем “удовлетворительно” не только основные, но и дополнительные целевые показатели, кроме максимальной высоты некоптящего пламени, значение которой у

суррогата SJF7 завышено относительно топлива Jet A на 22%. Намного лучше разработанные суррогаты воспроизводят характеристики топлива Jet A-1 (см. табл. 7). Суррогаты SJF1, SJF5 и SJF8 воспроизводят с оценкой не хуже чем “удовлетворительно” не только основные, но и дополнительные целевые показатели. Отношение H/C в топливе Jet A-1 все суррогаты воспроизводят с оценкой “отлично”.

В табл. 8 приведены результаты тестирования суррогатов на соответствие температурно-независимым характеристикам топлива ТС-1. Для основных целевых показателей топлива ТС-1 в качестве референтных были выбраны те значения, которые обсуждались ранее. Значения дополнительных показателей для топлива ТС-1 выбирали на основе различных литературных источников.

Таблица 8. Результаты тестирования суррогатов на температурно-независимых характеристиках топлива ТС-1

Характеристика	Значение	SJF1	SJF2	SJF3	SJF4	SJF5	SJF6	SJF7	SJF8
H/C	1.958	о	о	о	о	о	о	о	о
H/C	1.980	о	о	о	о	о	о	о	о
μ_f , г/моль	144	о	х	о	о	о	о	о	х
ρ_f , г/см ³ (15°C)	783.1	о	о	о	о	о	о	о	о
t_b , °C	140	о	х	о	х	о	х	х	о
H_u , МДж/кг	43	о	о	о	о	о	о	о	о
ΔH_v , кДж/кг	363.4	х	х	х	у	х	х	х	х
L_0	14.73	о	о	о	о	о	о	о	о
t_{fl} , °C	30	н	н	н	н	н	н	н	н
t_{fl} , °C	40	н	н	н	н	н	н	н	х
SP, мм	25	н	н	н	н	н	н	н	у
LFL, %	1.2	н	н	н	н	н	н	н	н
UFL, %	7.1	н	н	н	н	н	н	н	н

Концентрационные пределы воспламенения были заимствованы из работы [75], стехиометрический коэффициент — из [52]. Температура вспышки товарных образцов топлива ТС-1 варьируется в среднем от 30 до 40°C [76]. При тестировании суррогатов авторы ориентировались на эти два крайних значения. Максимальная высота некоптящего пламени у товарных образцов топлива ТС-1 составляет 25 мм [76]. Как следует из табл. 8, основные целевые показатели топлива ТС-1 всеми суррогатами воспроизводятся с оценкой не хуже чем “хорошо”. Однако что касается дополнительных показателей, то всеми суррогатами они воспроизводятся неудовлетворительно. Исключение составляет лишь суррогат SJ8, который воспроизводит максимальную высоту некоптящего пламени с оценкой “удовлетворительно” и максимальное значение температуры вспышки с оценкой “хорошо”.

Среди температурно-зависимых физических характеристик топлив, на которых тестируются суррогаты реактивных топлив, как правило, выбираются плотность, вязкость и коэффициент поверхностного натяжения. Разработанные в данной работе суррогаты также были протестированы на этих характеристиках. Для расчета плотности суррогатов использовали формулу, в которой плотности индивидуальных компонентов ρ_i при разных температурах вычисляли с применением соотношения [67]:

$$\rho_i(T) = AB^{-(1-T/T_c)^n}, \quad (27)$$

где T — температура компонента; A , B , n — числовые коэффициенты.

На рис. 2 приведены зависимости плотности суррогатов от температуры в сравнении с анало-

гичными зависимостями топлив Jet A, Jet A-1 и ТС-1. В качестве эталонной зависимости плотности топлива Jet A от температуры рассматривали соответствующую зависимость топлив группы A-2, для плотности топлива Jet A-1 — группы A-1. Для топлива ТС-1 использовали температурные зависимости из справочника [52] и материалов [58]. Как видно на рисунке, в диапазоне температур от -40 до 100°C наименьшую плотность имеет суррогат SJF8, наибольшую — SJF4. Линии плотностей всех остальных суррогатов расположены между линиями плотностей суррогатов SJF4 и SJF8. Максимальную погрешность относитель-

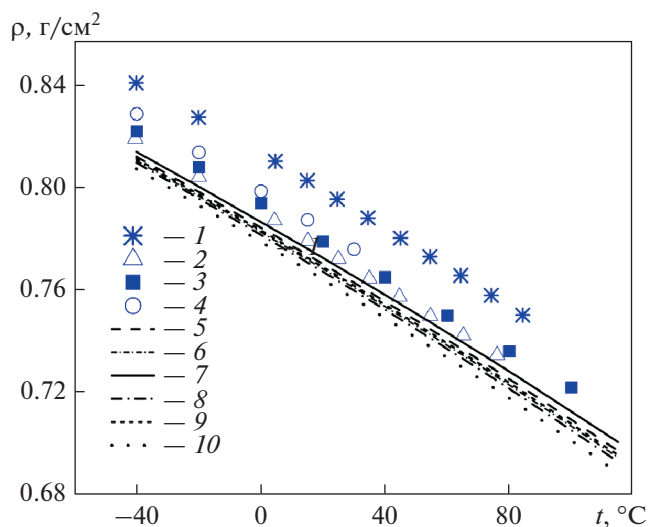


Рис. 2. Зависимость плотности ρ топлива и суррогатов от температуры.
1 — Jet A [38]; 2 — Jet A-1 [38]; 3 — ТС-1 [52]; 4 — ТС-1 [58]; 5 — SJF2; 6 — SJF3; 7 — SJF4; 8 — SJF5; 9 — SJF7; 10 — SJF8

но плотностей рассматриваемых топлив имеет суррогат SJF8. Его погрешность относительно плотности топлива Jet A равна 4.0% при температуре -40°C и 4.8% при температуре 85°C . Наименьшая погрешность относительно плотности топлива Jet A у суррогата SJF4: 3.2% при температуре -40°C и 3.3% при температуре 85°C . Относительно плотностей топлив Jet A-1 и TC-1 погрешности суррогатов меньше. Суррогат SJF8 воспроизводит плотность топлива Jet A-1 при температуре -40°C с ошибкой 1.5%, при температуре 65°C с ошибкой 1.6%. Плотность топлива TC-1 при температуре -40°C этот суррогат воспроизводит с ошибкой 1.8%, при температуре 80°C – с ошибкой 2.3%. Суррогат SJF4 воспроизводит плотность топлив Jet A-1 с ошибкой не более 0.5%, а плотность топлив TC-1 – с ошибкой не более 1.0%. Можно сказать, что в соответствии с выбранной шкалой оценки суррогатов все они воспроизводят плотность топлива Jet A в интервале температур от -40 до 100°C с оценкой “хорошо”, а плотности топлив Jet A-1 и TC-1 – с оценкой “отлично”.

Для расчета динамического коэффициента вязкости суррогатов использовали соотношение [66]:

$$\ln \eta(T) = \sum_{i=1}^M x_i \ln \eta_i(T), \quad (28)$$

где η , η_i – динамический коэффициент вязкости смеси и i -го компонента.

Для вычисления динамического коэффициента вязкости компонентов применяли формулу [77]

$$\lg \eta_i = A + B/T + CT + DT^2. \quad (29)$$

Значения регрессионных коэффициентов A , B , C и D , сП, в (29) при расчете динамического коэффициента вязкости для всех компонентов, кроме изоцетана, приведены в [77]. Для изоцетана эти коэффициенты были вычислены с использованием данных из работы [78] методом наименьших квадратов: $A = -5.978$, $B = 1351.05$, $C = 8.0816 \times 10^{-3}$, $D = -5.0205 \times 10^{-6}$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости кинематического коэффициента вязкости ν суррогатов в сравнении с эталонными данными. Как и для плотностей, в качестве эталонных данных для топлива Jet A рассматривали температурную зависимость кинематического коэффициента вязкости топлив группы А-2, а для топлива Jet A-1 – группы А-1. Данные по топливу TC-1 при разных температурах были заимствованы из [52]. Температурные зависимости построены в координатах $\lg \lg(\nu + 0.7) - \lg T$. Выбор этих координат связан с тем, что зависимость кинематического коэффициента вязкости от температуры, принятая в стандарте ASTM D341, выражается формулой $\lg \lg(\nu + 0.7) = A - B \lg T$. Как следует из приведенных результатов, температурные зависи-

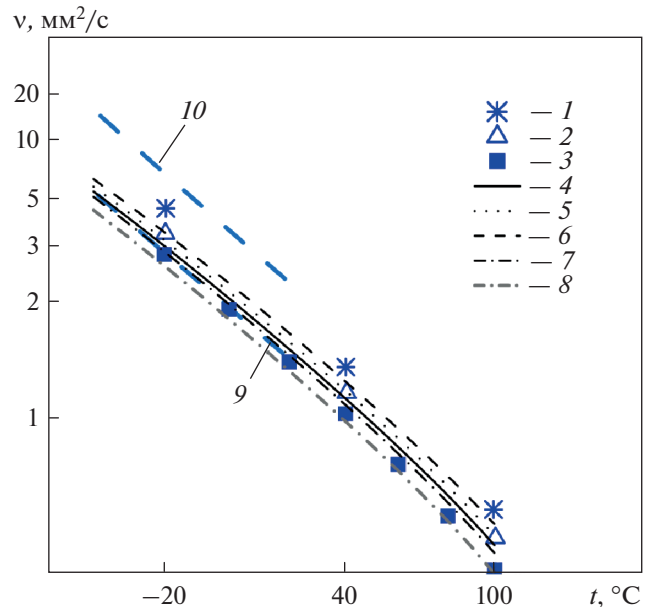


Рис. 3. Зависимость кинематического коэффициента вязкости ν топлива и суррогатов от температуры.

1 – Jet A [38]; 2 – Jet A-1 [38]; 3 – TC-1 [52]; 4 – SJF1; 5 – SJF2; 6 – SJF4; 7 – SJF5; 8 – SJF8; 9 – CRC (min); 10 – CRC (max)

мости для топлив Jet A, Jet A-1 и TC-1 имеют вид, близкий к прямым линиям. Зависимости для суррогатов качественно согласуются с зависимостями для топлив – они также близки к прямым линиям.

На рис. 3 отображены также нижний и верхний пределы для топлив Jet A/Jet A-1 из материалов CRC [58]. Зависимости всех разработанных суррогатов, за исключением SJ8, не выходят за границы этих пределов. Суррогаты SJF1, SJF2, SJF3, SJF4, SJF6 и SJF7 воспроизводят с оценкой “удовлетворительно” кинематический коэффициент вязкости топлива Jet A при температуре 100°C , а суррогаты SJF2 и SJF4, кроме того, и при температуре 40°C . Ни один из суррогатов не воспроизводит данные POSF 10325 по вязкости топлива Jet A при температуре -20°C хотя бы с оценкой “удовлетворительно”. Наименьшая ошибка определения ν при температуре -20°C у суррогата SJF4 (19%). Как и в случае с плотностью, кинематический коэффициент вязкости топлива Jet A-1 суррогатами описывается гораздо лучше. Все суррогаты, за исключением SJF8, воспроизводят кинематический коэффициент вязкости топлива Jet A-1 с оценкой не хуже чем “удовлетворительно” при температурах 100, 40 и -20°C . Причем данные суррогаты воспроизводят кинематический коэффициент вязкости при температурах 40 и 100°C с оценкой не хуже чем “хорошо”, а суррогаты SJF2 и SJF4 с этой оценкой, кроме того, при температуре -20°C . Что касается суррогата SJF8, то этот суррогат воспроизводит с оценкой “удо-

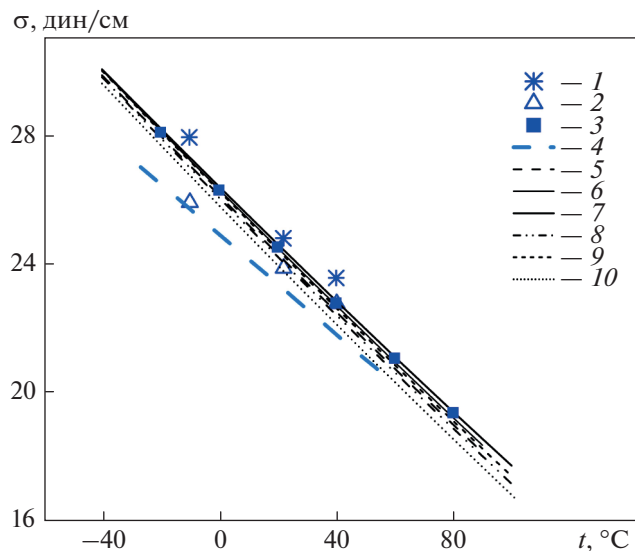


Рис. 4. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения σ топлива и суррогатов от температуры.
 1 – Jet A [38]; 2 – Jet A-1 [38]; 3 – TC-1 [52]; 4 – CRC Jet A/Jet A-1; 5 – SJF1; 6 – SJF2; 7 – SJF4; 8 – SJF5; 9 – SJF7; 10 – SJF8

влетворительно” кинематический коэффициент вязкости топлива Jet A-1 лишь при температуре 100°C. В то же время кинематический коэффициент вязкости топлива TC-1 этот суррогат воспроизводит с приемлемой точностью не только при температуре 100°C, но и при 40 и –20°C. Причем кинематический коэффициент вязкости топлива TC-1 при температуре 100°C данный суррогат воспроизводит с оценкой “отлично”, а при температуре 40°C – с оценкой “хорошо”.

Еще одна важная характеристика топлива с точки зрения моделирования его распыла – это коэффициент поверхностного натяжения σ . В настоящем исследовании коэффициент поверхностного натяжения суррогатов вычисляли с применением формулы Маклеода – Сагдена для смесей углеводородных жидкостей [79]

$$\sigma^{1/4} = \rho_f \sum_i^M \frac{\sigma_i^{1/4}}{\rho_i} x_i, \quad (30)$$

где σ_i – коэффициент поверхностного натяжения компонента.

При расчете σ по соотношению (30) коэффициенты поверхностного натяжения отдельных компонентов определяли с помощью выражения [67]

$$\sigma_i = A(1 - T/B)^n. \quad (31)$$

Регрессионные коэффициенты A , B и n для вычисления σ_i приведены в [67].

На рис. 4 показана зависимость коэффициента поверхностного натяжения суррогатов от температуры в сравнении с эталонными данными. Для

топлива Jet A в качестве эталонных данных рассматривали температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения топлив группы A-2, для топлива Jet A-1 – группы A-1. Данные о коэффициенте поверхностного натяжения топлива TC-1 при разных температурах были заимствованы из [52]. На рисунке приведены также осредненные данные для топлив Jet A/Jet A-1 [58]. Можно видеть, что вследствие более “тяжелого” фракционного состава коэффициент поверхностного натяжения топлива Jet A выше, чем у топлив Jet A-1 и TC-1. Согласно (30), для коэффициента поверхностного натяжения характерна довольно сильная зависимость от плотности, вследствие этого линии температурных зависимостей суррогатов расположены одна относительно другой подобно линиям температурных зависимостей их плотностей. Наименьший коэффициент поверхностного натяжения имеет суррогат SJF8, наибольший – SJF4, а линии коэффициентов поверхностного натяжения всех остальных суррогатов расположены между линиями этих суррогатов.

Все суррогаты, кроме SJF8, воспроизводят коэффициент поверхностного натяжения топлива Jet A при температурах –20, 22 и 40°C с оценкой не хуже чем “хорошо”, суррогат SJF4 воспроизводит коэффициент поверхностного натяжения топлива Jet A при данных температурах с оценкой “отлично”. Суррогат SJF8 воспроизводит эти данные лишь с оценкой “удовлетворительно”. У топлива Jet A-1 при рассматриваемых температурах ошибка воспроизведения суррогатами коэффициента поверхностного натяжения меньше. Все они, включая и SJF8, воспроизводят эти данные с оценкой не хуже чем “хорошо”. Коэффициент поверхностного натяжения топлива TC-1 все суррогаты описывают с оценкой “отлично”, кроме JSF8, который воспроизводит коэффициент поверхностного натяжения топлива TC-1 при температуре 80°C с оценкой “хорошо”.

ТЕСТИРОВАНИЕ СУРРОГАТОВ НА ДАННЫХ ПО ФРАКЦИОННОЙ РАЗГОНКЕ ТОПЛИВ

Метод определения характеристик разгонки дистиллятных топлив описан в стандарте ASTM D86, в соответствии с которым предусматривается нагрев образца определенного объема при атмосферном давлении в колбе с образованием паров, их последующей конденсацией в трубке-конденсаторе и отводом дистиллята в мерную емкость. По мере нагрева образца строится кривая разгонки – зависимость температуры образца от объемной доли дистиллята v_D . Теоретические основы расчета кривых разгонки были развиты в работах [80, 81], в которых дистилляция рассматривается как ступенчатый процесс отбора пара от топлива, которое подвергается периодическому

подогреву. При этом предполагается, 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.

Известны два главных варианта схематизации ступенчатого процесса отбора пара и подогрева сырья в расчетных моделях дистилляции. В первом из них на каждом элементарном шаге от системы, находящейся в точке начала кипения, отбирается конкретный объем паровой фазы, после чего определяется новый состав образца в колбе и осуществляется его подогрев до температуры кипения, соответствующей новому составу образца, обогащенному более тяжелыми компонентами. Во втором варианте на каждом элементарном шаге отбору пара предшествует небольшой подогрев сырья, находящегося в точке кипения.

Модель дистилляции авиационных топлив, разработанная авторами, основана именно на такой схематизации процесса дистилляции [65]. По мнению авторов, предварительный подогрев сырья больше соответствует реальной картине дистилляции, так как образование паров всегда происходит в результате нагрева, а не наоборот. Кроме того, в том случае, когда отбору пара предшествует подогрев сырья, естественным образом решается вопрос о количестве отбираемого пара, поскольку количество пара в состоянии парожидкостного равновесия строго определено. Как показано в [65], расчет фракционной разгонки углеводородной смеси, состоящей из M компонентов, сводится к решению системы алгебраических уравнений для чисел молей компонентов i в дистилляте $n_{v,i}$:

$$n_{v,i}(T + \Delta T) = n_{v,i}(T) + Y_i(T + \Delta T)v(T + \Delta T) \times \sum_{j=1}^M [n_j(T_b) - n_{v,j}(T)], \quad (32)$$

где n_j – число молей j -го компонента в образце при температуре T ; Y_i – мольная концентрация i -го компонента в паровой фазе; T_b – температура начала кипения образца исходного состава; v – мольная концентрация паров; $n_{v,j}$ – число молей компонентов j в дистилляте; ΔT – приращение температуры образца на элементарном шаге при начальных условиях

$$n_{v,i}(T_b) = 0, \quad i = 1 - M. \quad (33)$$

Алгоритм расчета процесса дистилляции состоит из последовательности одинаковых элементарных шагов, которые выполняются до тех пор, пока неравенство $n_{v,i} < n_i(T_b)$ (здесь n_i – число молей i -го компонента в образце) справедливо хотя бы для одного из компонентов. Начальная температура образца принимается равной T_b . На

каждом элементарном шаге температура системы претерпевает небольшое приращение ΔT .

Ядром алгоритма является решение задачи о парожидкостном равновесии в многокомпонентной углеводородной смеси. При заданном давлении p и температуре T состояние смеси из M индивидуальных веществ описывается мольными концентрациями компонентов в паровой фазе Y_i , $i = 1 - M$, мольными концентрациями компонентов в жидкой фазе X_i , $i = 1 - M$, мольной концентрацией паров в системе v и мольной концентрацией жидкой фазы l . Значения перечисленных физических величин в состоянии равновесия вычисляются при решении системы алгебраических уравнений размерности $2M + 2$, определяющих равенство фугитивностей компонентов в паровой и жидкой фазах и баланс количества вещества:

$$\left. \begin{aligned} X_i \phi_{i,L} &= Y_i \phi_{i,V}, \quad i = 1 - M; \\ Y_i v + X_i l &= z_i, \quad i = 1 - M; \\ \sum_{i=1}^M Y_i - 1 &= 0; \\ l + v &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

где $\phi_{i,L}$, $\phi_{i,V}$ – коэффициент фугитивности i -го компонента в жидкой и паровой фазе; z_i – мольная концентрация i -го компонента в системе.

Коэффициент фугитивности связан с изотермической поправкой к свободной энергии ΔF_T выражением [66]

$$RT \ln \phi_i = \left[\frac{\partial (\Delta F_T)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_{j \neq i}}, \quad (35)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Для гомогенной смеси данная поправка рассчитывается по формуле [66]

$$\Delta F_T = - \int_{\infty}^V \left(p - \frac{nRT}{V} \right) dV - nRT \ln Z, \quad (36)$$

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

Подстановка (36) в (35) приводит к формуле для коэффициента фугитивности:

$$\begin{aligned} RT \ln \phi_i &= \\ &= -RT \ln Z - \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\int_{\infty}^V \left(p - \frac{nRT}{V} \right) dV \right]_{T,V,n_{j \neq i}}. \end{aligned} \quad (37)$$

Чтобы определить коэффициент фугитивности по (37), необходимо выбрать уравнение состояния для рассматриваемой углеводородной системы. В [81] применялось уравнение состояния Спана – Вагнера, которое относится к уравнениям состояния на основе энергии Гельм-

гольца. Это уравнение требует большого числа различных констант, характеризующих свойства индивидуальных компонентов, что затрудняет его применение в практических задачах моделирования углеводородных систем. В то же время для более простых кубических уравнений состояния необходимы только данные о критических точках компонентов и факторах их ацентричности. В связи с этим, хотя кубические уравнения и считаются менее точными, они используются для расчета дистилляции топлив [65]. Наиболее широкое применение при моделировании углеводородных систем находит кубическое уравнение Пенга – Робинсона, поэтому для модели дистилляции авиационного топлива [65] авторы выбрали именно это уравнение.

Уравнение состояния Пенга – Робинсона для смеси индивидуальных веществ может быть записано в виде [66]:

$$p = \frac{R_0 T}{\bar{V} - b} - \frac{a\alpha}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)}, \quad (38)$$

где $\bar{V}$ – мольный объем.

Коэффициенты b , a и α в (38) определяются с учетом правил смешивания Ван-дер-Ваальса для паровой фазы

$$b = \sum_j y_j b_j, \quad (39)$$

$$a\alpha = \sum_j \sum_m y_j y_m (a_j \alpha_j a_m \alpha_m)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

и жидкой фазы

$$b = \sum_j x_j b_j, \quad (40)$$

$$a\alpha = \sum_j \sum_m x_j x_m (a_j \alpha_j a_m \alpha_m)^{0.5} (1 - k_{ij}),$$

где k_{ij} – коэффициент парного взаимодействия компонентов i и j .

Коэффициенты a_j , b_j , α_j вычисляются по формулам [66]:

$$a_j = \frac{\Omega_a R^2 T_{c,j}^2}{p_{c,j}}; \quad b_j = \frac{\Omega_b R T_{c,j}}{p_{c,j}};$$

$$\alpha_j = \left[1 + \kappa_j \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,j}}} \right) \right]^2;$$

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

$$\kappa_j = 0.37464 + 1.54266\omega_j - 0.26992\omega_j^2,$$

где $p_{c,j}$ – критическое давление j -го компонента; $T_{c,j}$ – критическая температура j -го компонента; ω_j – фактор ацентричности j -го компонента.

С учетом (38)–(40) из (37) могут быть получены следующие выражения для коэффициентов

фугитивности i -го компонента в паровой и жидкой фазах [65]⁴:

$$\ln \phi_{i,V} = -\ln(Z_V - B) + \frac{b_i}{b}(Z_V - 1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a\alpha} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left[\frac{Z_V + (1 + \sqrt{2})B}{Z_V + (1 - \sqrt{2})B} \right]; \quad (41)$$

$$\ln \phi_{i,L} = -\ln(Z_L - B) + \frac{b_i}{b}(Z_L - 1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a\alpha} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left[\frac{Z_L + (1 + \sqrt{2})B}{Z_L + (1 - \sqrt{2})B} \right]; \quad (42)$$

где $A = \frac{ap}{R^2 T^2}$; $B = \frac{bp}{RT}$; $a_{ij} = (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij})$; Z_V, Z_L – факторы сжимаемости паровой и жидкой фазы соответственно.

Для расчета коэффициентов парного взаимодействия k_{ij} неполярных компонентов в модели [65] применяется формула, предложенная в [66]:

$$k_{ij} = 1 - \frac{2(\bar{V}_{c,i} \bar{V}_{c,j})^{1/6}}{(\bar{V}_{c,i})^{1/3} + (\bar{V}_{c,j})^{1/3}}, \quad (43)$$

где $\bar{V}_{c,i}, \bar{V}_{c,j}$ – критический мольный объем i -го и j -го компонента.

Коэффициенты парного взаимодействия полярных компонентов с неполярными в модели [65] определяются с применением соотношения из работы [82]

$$k_{ij} = 1 - m_{ij}, \quad (44)$$

где

$$m_{ij} = C + D \frac{\bar{V}_{c,i}}{\bar{V}_{c,j}} + E \left(\frac{\bar{V}_{c,i}}{\bar{V}_{c,j}} \right)^2;$$

$$C = c_1 + c_2 |\omega_i - \omega_j|; \quad D = d_1 + d_2 |\omega_i - \omega_j|;$$

ω_i, ω_j – факторы ацентричности i -го и j -го компонентов; c_1, c_2, d_1, d_2, E – эмпирические числовые коэффициенты, значения которых зависят от типа взаимодействующих молекул.

В рассматриваемой суррогатной смеси только молекула толуола обладает сколько-нибудь заметным дипольным моментом (см. ранее). При расчете коэффициентов взаимодействия толуола с алканами эмпирическим коэффициентам в соотношении (44) присваиваются значения: $c_1 = 1.025$, $c_2 = 0.317$, $d_1 = -0.0385$, $d_2 = -0.0258$, $E = 0$ [82].

⁴ Подробный вывод выражений (41) и (42) приведен в [65].

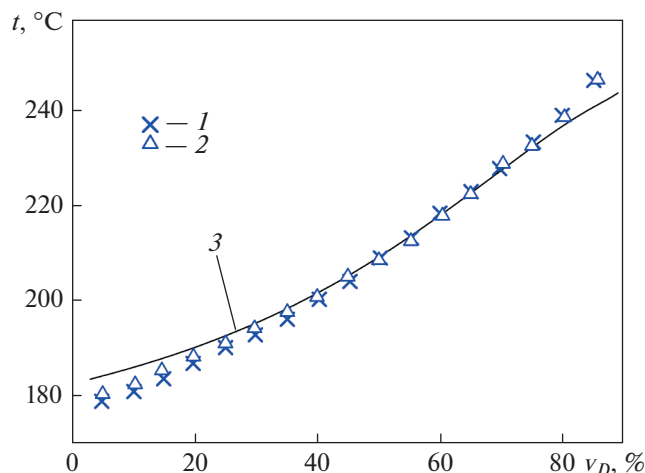


Рис. 5. Кривая разгонки синтетического авиационного топлива S-8. 1 – эксперимент [81]; 2 – эксперимент [83]; 3 – расчет [65]

Для верификации модели [65] привлекалось программное обеспечение (ПО) DWSIM, предназначенное для моделирования углеводородных систем. Были сопоставлены результаты расчетов парожидкостных равновесий, полученные с применением разработанной методики и ПО DWSIM. Всего было проведено несколько десятков расчетов. Сопоставление показало, что разработанная методика хорошо воспроизводит решения ПО DWSIM [65]. Тестирование собственно алгоритма расчета дистилляции проводилось на данных по разгонке различных углеводородных систем.

На рис. 5 показана кривая разгонки синтетического топлива S-8, полученная в [65] с помощью расчета по разработанной модели для суррогата топлива S-8 в [81] в сравнении с экспериментальными данными по дистилляции топлива S-8 из [81, 83]. Можно видеть, что максимальное отклонение линии разгонки от экспериментальных данных не превышает 5 К, что соответствует относительной погрешности не более 1%.

На рис. 6, 7 показаны результаты расчета дистилляционных кривых суррогатов топлив Jet A и Jet A-1, предложенные в [10, 13–15], в сравнении с данными по дистилляции топлив Jet A и Jet A-1 Southwest Research Institute (SwRI), CRC и Air Force Petroleum Agency (AF Petroleum) [38]. Для топлива Jet A-1 привлекались также данные по дистилляции из отчета DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) и авиакомпании Lufthansa по исследованиям биотоплив, проведенным в рамках программы HBBA (High Biofuel Blends in Aviation).

Как было отмечено ранее, разработка комплексных суррогатов, с помощью которых можно

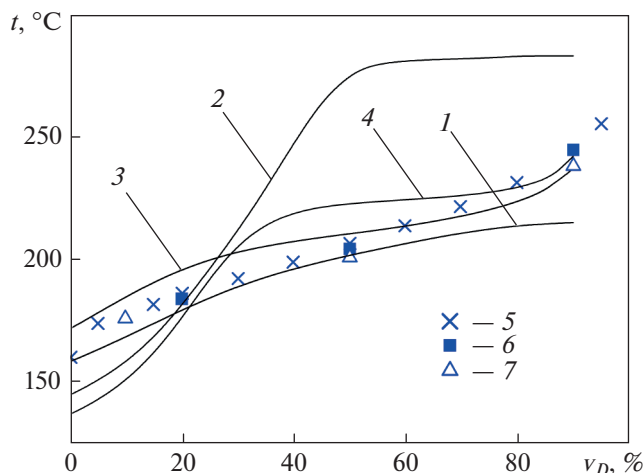


Рис. 6. Кривые разгонки суррогатов в сравнении с данными о разгонке топлива Jet A. 1 – додекан/изооктан/1,3,5-триметилбензол [15]; 2 – гексадекан/изооктан/1,3,5-триметилбензол [15]; 3 – Виоли – Кима [10]; 4 – UM1 [13]; 5 – SwRI; 6 – AF Petroleum; 7 – CRC

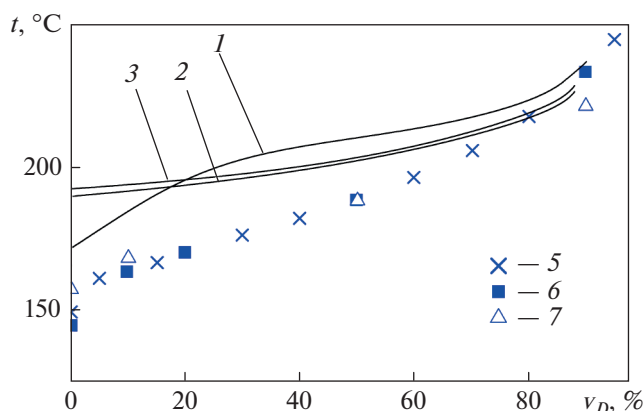


Рис. 7. Кривые разгонки суррогатов в сравнении с данными о разгонке топлива Jet A-1. 1 – Виоли – Кима [10]; 2 – S-5 [14]; 3 – S-6 [14]; 4 – SwRI; 5 – AF Petroleum; 6 – HBBA

с высокой точностью имитировать и характеристики самовоспламенения, и характеристики дистилляции, сопряжена с большими трудностями, которые в полной мере иллюстрируют весьма значительные расхождения между кривыми разгонки суррогатов и реальными топливами (см. рис. 6, 7). Ни один из суррогатов не воспроизводит дистилляционные кривые с точностью близкой к той, с которой в [81] воспроизводится дистилляционная кривая топлива S-8 (см. рис. 5).

В качестве характеристик дистилляции часто рассматриваются температуры T10, T50 и T90, отвечающие температурам перегонки 10, 50 и 90% сырья. На трехкомпонентном суррогате *n*-доде-

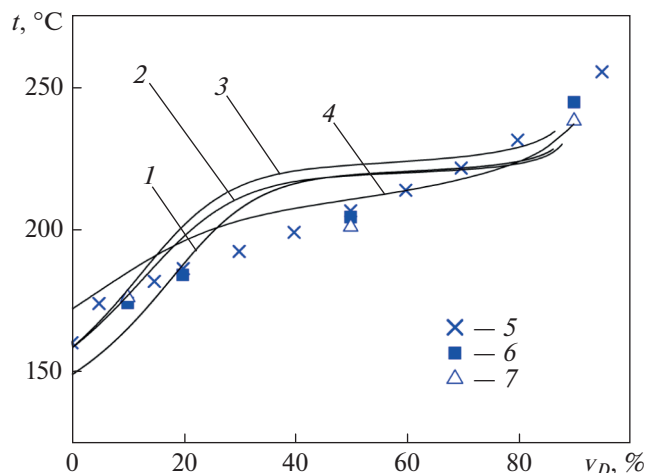


Рис. 8. Кривые фракционной разгонки суррогатов SJF1 (1), SJF2 (2) и SJF3 (3) в сравнении с данными о разгонке топлива Jet A. 4 – Виоли – Кима [10]; 5 – SwRI; 6 – AF Petroleum; 7 – CRC

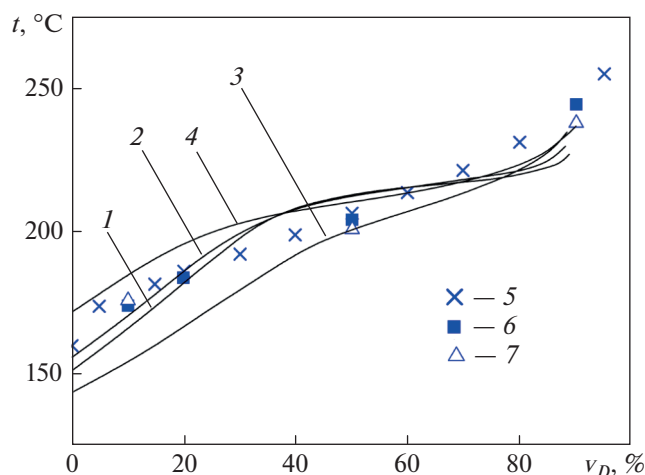


Рис. 9. Кривые фракционной разгонки суррогатов SJF6 (1), SJF7 (2) и SJF8 (3) в сравнении с данными о разгонке топлива Jet A. 4 – см. рис. 8

кан/изооктан/1,3,5-триметилбензол из работы [15] неплохо воспроизводится первая половина дистилляционной кривой вплоть до 40–50% отгона (линия 1). В точках T10 и T50 ошибка относительно экспериментальных данных не превышает 4%. Однако в области отгона выше 50% ошибка быстро нарастает, и в точке T90 температура этого суррогата на 12–14% меньше, чем у топлива Jet A. Кроме того, в этой области (см. рис. 7), кривая дистилляции данного суррогата качественно неверно воспроизводит экспериментальные данные.

Трехкомпонентный суррогат из [15] гексакан/изооктан/1,3,5-триметилбензол, наоборот, завышает температуру в точке T90 на 12–14% (линия 2), что связано с большим содержанием в его составе гексадекана. Суррогат UM1 из работы [13] удовлетворительно описывает дистилляцию топлива Jet A только при температурах, близких к достигаемым к концу его кипения.

Наименьшую ошибку относительно данных по дистилляции топлива Jet A имеет суррогат додекан/изоцетан/декалин/толуол (линия 3) из работы [10]. В точке T10 погрешность составляет 5–6%, в точке T50 – 2–5% и в точке T90 – менее 7%. Этот суррогат уже обсуждался в самом начале статьи в связи с нелинейным характером зависимости индекса CN от концентраций компонентов. Нужно отметить, что этот суррогат неплохо воспроизводит и данные по самовоспламенению, а также другие физико-химические свойства топлива Jet A, и поэтому его можно выделить как один из лучших суррогатов топлива Jet A.

Кривая разгонки топлива Jet A-1 ввиду его более “легкого” по сравнению с топливом Jet A фракционного состава, лежит ниже кривой разгонки топлива Jet A. Относительно топлива Jet A-1 погрешность суррогата из работы [10] (суррогат Виоли – Кима) уже заметно больше: 11% в точке T10 и 13% в точке T50 (см. рис. 7). Но и у суррогатов S-5 и S-6 из [14], специализированных для топлива Jet A-1, погрешности весьма велики, особенно в точке T10 (см. рис. 7). Кроме того, как следует из рис. 7, кривые разгонки этих суррогатов качественно неправильно воспроизводят разгонку топлива Jet A-1: с ростом температуры скорость их дистилляции монотонно уменьшается, что противоречит характеру разгонки реального топлива.

Далее рассмотрено, как воспроизводят данные по дистилляции топлив Jet A и Jet A-1 суррогаты, разработанные в настоящей работе.

На рис. 8 показаны кривые разгонки четырехкомпонентных суррогатов (кривая разгонки суррогата SJF3 не приведена, так как она мало отличается от кривой разгонки SJF1). Для сравнения также приводится кривая разгонки суррогата Виоли – Кима. Можно видеть, что кривые разгонки четырехкомпонентных суррогатов схожи с кривой разгонки суррогата UM1 (см. рис. 6). Суррогаты SJF2 и SJF4 согласуются с опытными данными только в самом начале разгонки, когда значение отгона не больше 10–15%, и в самом конце разгонки. В точке T50 погрешность этих суррогатов превышает 12%.

Несколько лучше согласуются с опытными данными кривые разгонки пятикомпонентных суррогатов (рис. 9). Суррогаты SJF6 и SJF7 в характерных точках дистилляционной кривой имеют точность, сопоставимую с суррогатом Виоли –

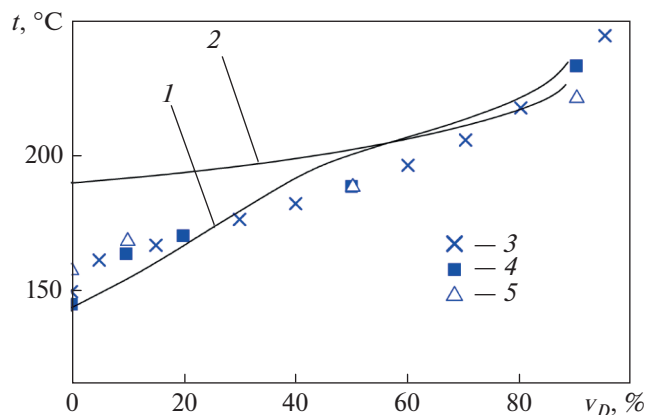


Рис. 10. Кривые фракционной разгонки суррогатов SJF8 (1) и S-5 (2) [14] в сравнении с данными о разгонке топлива Jet A-1. 3 – SwRI; 4 – AF Petroleum; 5 – HBVA

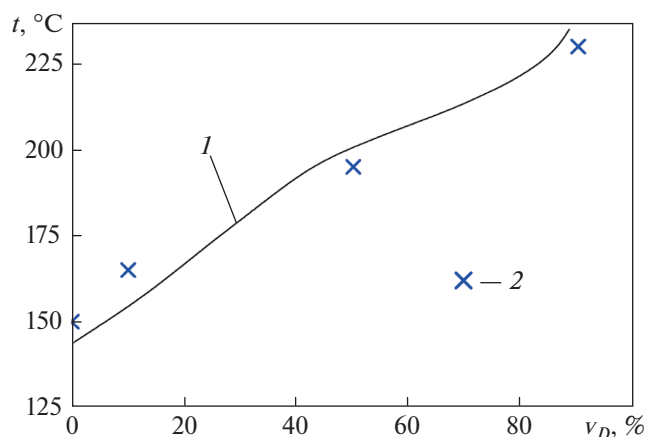


Рис. 11. Кривая фракционной разгонки суррогата SJF8 (1) в сравнении с данными [30] (2) о максимально возможных температурах дистилляции топлива TC-1

Кима: 3–4% в точке T10, 4–6% в точке T50 и 4–6% в точке T90.

Суррогат SJF8 с большим содержанием *n*-декана характеризуется наименьшими температурами кипения среди разработанных суррогатов, поэтому его кривая разгонки плохо согласуется с таковой топлива Jet A. Но в то же время он удовлетворительно воспроизводит кривую разгонки топлива Jet A-1 (рис. 10). В точке T10 его погрешность составляет 6–7%, в точке T50 – 5–6%, в точке T90 – менее 6%. Что касается топлива TC-1, то для него эталонных или осредненных кривых дистилляции в литературе нет, поэтому при тестировании суррогатов на топливе TC-1 авторы ориентировались на стандарт [30], в котором фракционный состав топлива TC-1 задается в виде максимальных температур, отвечающих определенным значениям отгона.

На рис. 11 показана кривая разгонки суррогата SJF8 (линия) в сравнении с данными по дистилляции топлива TC-1 в точках T10, T50 и T90 из [30]. Суррогат воспроизводит эти данные с приблизительно такой же погрешностью, что и кривую разгонки топлива Jet A-1.

ВЫВОДЫ

1. В качестве современных комплексных суррогатов авиационных коммерческих топлив разработаны восемь суррогатных смесей, которые были протестированы на физико-химических свойствах топлив Jet A, Jet A-1 и TC-1.

2. Тестирование полученных суррогатов на характеристиках топлива Jet A показало следующее:

все суррогаты, за исключением SJF1 и SJF8, воспроизводят основные целевые показатели с приемлемой погрешностью – не более 12%;

суррогаты SJF6 и SJF7, кроме того, воспроизводят с приемлемой погрешностью не только основные, но и дополнительные целевые показатели, за исключением максимальной высоты некоптящего пламени, значение которой у суррогатов SJF6 и SJF7 завышено относительно топлива Jet A на 23%;

суррогаты SJF6 и SJF7 воспроизводят при температурах –40, 15 и 85°C плотность с ошибкой не более 4.5%, коэффициент поверхностного натяжения с ошибкой не более 5%;

суррогаты SJF7 и SJF6 воспроизводят дистилляционную кривую в точках T10, T50 и T90 с точностью, сопоставимой с суррогатом Виоли – Кима;

наибольшие расхождения между топливом Jet A и суррогатами были выявлены при тестировании суррогатов на данных по вязкости;

суррогаты SJF6 и SJF7 можно выделить как суррогаты, которые способны воспроизвести свойства топлива Jet A, за исключением максимальной высоты некоптящего пламени и вязкости при низких температурах.

3. Суррогат SJF8 при проверке на физико-химических свойствах топлива Jet A-1 воспроизводит с приемлемой погрешностью не только основные, но и дополнительные показатели, включая максимальную высоту некоптящего пламени, дистилляционную кривую, плотность и коэффициент поверхностного натяжения (при низких и высоких температурах), имеет “облегченный” фракционный состав по сравнению с суррогатами SJF6 и SJF7.

4. Тестирование суррогатов на характеристиках топлива TC-1 показало, что суррогаты воспроизводят лишь основные показатели топлива TC-1. Что касается дополнительных показателей, то между разработанными суррогатами и топливом TC-1 обнаружались заметные расхождения. Исключение составляет лишь суррогат SJF8, ко-

торый воспроизводит с погрешностью менее 9% максимальную высоту некоптящего пламени и с погрешностью 6% максимальную температуру вспышки 40°C. Суррогат SJF8 неплохо воспроизводит характерные температуры, отвечающие отгону 10, 50 и 90% топлива ТС-1, плотность топлива ТС-1, его поверхностное натяжение и вязкость. Причем, в отличие от топлив Jet A и Jet A-1, суррогат SJF8 неплохо воспроизводит вязкость не только при температуре 100°C, но и при 40 и 20°C.

5. Задача моделирования распыла топлива может быть решена с применением разработанных моделей суррогатов SJF6 и SJF7 для топлива Jet A и SJF8 для топлива Jet A-1.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Н.С. Титовой, Л.С. Яновскому, С.Г. Матвееву и И.А. Зубрилинину за консультации и полезное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Филиппов С.П.** Переход к углеродно-нейтральной экономике: возможности и пределы, актуальные задачи // Теплоэнергетика. 2024. № 1. С. 21–40. <https://doi.org/10.56304/S004036362401003X>
2. **Борьба** за спасение климата: эйфория от планов против холодной реальности / В.В. Клименко, А.В. Клименко, А.Г. Терешин, О.В. Микушина // Теплоэнергетика. 2023. № 3. С. 5–19. <https://doi.org/10.56304/S0040363623030013>
3. **Палкин В.А.** Обзор работ за рубежом по применению альтернативных видов топлива в авиации // Авиационные двигатели. 2021. № 4 (13). С. 63–84. https://doi.org/10.54349/26586061_2021_4_63
4. **Present** and future aircraft noise and emissions trends: working paper A37-WP/26, EX/9, 21/7/10. Intern. Civil Aviation Organization, 2010. (Presented by the Council of ICAO.) https://www.icao.int/environmental-protection/37thAssembly/wp026_en.pdf
5. **Синтетические** углеводородные топлива: развитие технологий, проблемы и перспективы применения в авиационных ГТД / А.М. Савельев, В.А. Савельева, И.Н. Кадочников, В.Е. Козлов, С.А. Кострица, Д.В. Новаковский // Авиационные двигатели. 2023. № 2 (19). С. 51–74.
6. **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. 63–83. https://doi.org/10.54349/26586061_2019_3_63
7. **Development** of the GE aviation low emissions TAPS combustor for next generation aircraft engines / M.J. Foust, D. Thomsen, R. Stickles, G. Cooper, W. Dodds // Proc. of the 50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition. Nashville, Tennessee, USA, 9–12 Jan. 2012. P. 1–9. <https://doi.org/10.2514/6.2012-936>
8. **N + 2 advanced low NO_x** / J. Herbon, J. Aicholtz, S.-Y. Hsieh, P. Viars, S. Birmaher, D. Brown, N. Patel, D. Carper, C. Cooper, R. Fitzgerald, R. Pandalai, Z. Hong // Combustor Technology Final Report. P. 136. NASA/CR–2017-219410, GE Aviation, Cincinnati, Ohio, 2017.
9. **Luo L., Liu Y.C.** Variation of gas phase combustion properties of complex fuels during vaporization: Comparison for distillation and droplet scenarios // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. No. 2. P. 3287–3294. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.05.048>
10. **A six-component** surrogate for emulating the physical and chemical characteristics of conventional and alternative jet fuels and their blends / D. Kim, J. Martz, A. Abdul-Nour, X. Yu, M. Jansons, A. Violi // Combust. Flame. 2017. V. 179. P. 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.01.025>
11. **Yi R., Chen X., Chen C.P.** Surrogate for emulating physicochemical and kinetics characteristics of RP-3 Aviation Fuel // Energy Fuels. 2019. V. 33. No. 4. P. 2872–2879. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03999>
12. **Чикишев Л.М., Маркович Д.М.** Малоэмиссионные камеры сгорания ГТУ. Современные тренды, диагностика и оптимизация (обзор) // Теплоэнергетика. 2024. № 1. С. 50–72. <https://doi.org/10.56304/S0040363624010016>
13. **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. 1489–1498. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.12.015>
14. **Development** of JP-8 surrogates and their validation using ignition quality tester / A. Shrestha, Z. Zheng, T. Badawy, N. Henein // SAE Intern. J. Fuels Lubricants. 2014. V. 7. P. 337–351. <https://doi.org/10.4271/2014-01-9077>
15. **Reconstruction** of chemical structure of real fuel by surrogate formulation based upon combustion property targets / S.H. Won, F.M. Haas, S. Dooley, T. Edwards, F.L. Dryer // Combust. Flame. 2017. V. 183. P. 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.04.032>
16. **Kim D., Violi A.** Hydrocarbons for the next generation of jet fuel surrogates // Fuel. 2018. V. 228. P. 438–444. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.112>
17. **Formulation** of 7-component surrogate mixtures for military jet fuel and testing in diesel engine / D. Jeanne, L. Prak, G.R. Simms, T. Dickerson, A. McDaniel, J.S. Cowart // ACS Omega. 2022. V. 7. No. 2. P. 2275–2285. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05904>
18. **Combustion** kinetics of alternative jet fuels. Part-III: Fuel modeling and surrogate strategy / T. Kathrotia, P. Oßwald, J. Zinsmeister, T. Methling, M. Köhler // Fuel. 2021. V. 302. No. 15. P. 120737. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120737>
19. **Kim D., Violi A.** On the importance of species selection for the formulation of fuel surrogates // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. No. 4. P. 5615–5624. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.243>
20. **The experimental** evaluation of a methodology for surrogate fuel formulation to emulate gas phase combustion kinetic phenomena / S. Dooley, S.H. Won, J. Heyne, T.I. Farouk, Y. Ju, F.L. Dryer, K. Kumar, X. Hui,

- Ch.-J. Sung, H. Wang, M.A. Oehlschlaeger, V. Iyer, S. Iyer, T.A. Litzinger, R.J. Santoro, et al. // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. No. 4. P. 1444–1466.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.11.002>
21. **Narayanaswamy K., Pitsch H., Pepiot P.** A component library frame work for deriving kinetic mechanisms for multi-component fuel surrogates: Application for jet fuel surrogates // *Combust. Flame*. 2016. V. 165. P. 288–309.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.12.013>
22. **Perez P.L., Boehman A.L.** Experimental investigation of the autoignition behavior of surrogate gasoline fuels in a constant-volume combustion bomb apparatus and its relevance to HCCI combustion // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 6106–6117.
<https://doi.org/10.1021/ef300503b>
23. **Применение** четырехкомпонентного суррогата керосина для моделирования процессов воспламенения и горения паров авиационного топлива в смесях с воздухом / А.М. Савельев, В.А. Савельева, Н.С. Титова, С.А. Торохов, В.Е. Козлов // *Горение и взрыв*. 2021. Т. 14. № 4. С. 86–94.
<https://doi.org/10.30826/CE21140408>
24. **ИКАО.** Руководстве по снабжению гражданской авиации топливом. Doc 9977. М.: Международная организация гражданской авиации, 2012.
25. **World** jet fuel specifications with avgas supplement. Exxon Mobil Aviation, 2008.
<http://large.stanford.edu/courses/2017/ph240/chhoal/docs/exxon-2008.pdf>
26. **ГОСТ 52050-2020.** Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (Jet A-1). Технические условия. М.: Стандартинформ, 2020.
27. **Авиационный** маршевый двигатель ПД-14. Карта данных сертификата типа № FATA-01011E 1. <https://favt.gov.ru/public/ododoc/ОДК-АВИАДВИГАТЕЛЬ/ПД-14/СТ/КДСТ№FATA-01011E изд.06.pdf>
28. **Авиационный** маршевый двигатель ПС-90. Карта данных сертификата типа № FATA-02074. <https://favt.gov.ru/public/ododoc/FATA-02074-06.pdf>
29. **Edwards T.** Kerosene fuels for aerospace propulsion – Composition and properties // *Proc. of the 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibition*. Indianapolis, Indiana, USA, 7–10 July 2002. P. 1–11.
<https://doi.org/10.2514/6.2002-3874>
30. **ГОСТ 10227-2013.** Топлива для реактивных двигателей. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014.
31. **Аксенов А.Ф.** Авиационные топлива, смазочные материалы и специальные жидкости. М.: Транспорт, 1970.
32. **Технология** применения зарубежных авиа ГСМ на воздушных судах гражданской авиации. М.: М-во гражданской авиации СССР, 1989.
<https://standartgost.ru/g/pkey-14293723180>
33. **Kerosene** ignition and combustion: An experimental and modelling study / A. Burcat, E. Olchansky, U. Steil, M. Braun-Unkhoff // *Proc. of the 30th Intern. Symp. on Shock Waves*. Tel-Aviv, Israel, 19–24 July 2015. N 1. Springer International Publishers, 2017. P. 493–500.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-46213-4_85
34. **Edwards T.** Surrogate mixtures to represent complex aviation and rocket fuels // *J. Propul. Power*. 2001. V. 17. No. 2. P. 461–466.
<https://doi.org/10.2514/2.5765>
35. **Widgren J.A., Bruno T.J.** Thermal decomposition kinetics of the aviation turbine fuel Jet A // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 4342–4348.
<https://doi.org/10.1021/ie8000666>
36. **Савельев А.М., Старик А.М., Титова Н.С.** Кинетика образования сернистых соединений при горении углеводородных топлив в воздухе // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38. № 6. С. 3–16.
37. **Комплексные** многокомпонентные суррогаты авиационных коммерческих топлив типа керосин. Моделирование характеристик горения / А.М. Савельев, В.А. Савельева, А.Н. Тарасенко, С.А. Торохов, И.Н. Кадочников, Д.В. Новаковский // *Физика горения и взрыва*. 2025. Т. 61. (В печати).
<https://doi.org/10.15372/FGV2024.9406>
38. **Edwards T.** Reference jet fuels for combustion testing // *Proc. of the 55th AIAA Aerospace Sciences Meeting*. Grapevine, Texas, USA, 9–13 Jan. 2017. AIAA 2017-0146. P. 1–58.
<https://doi.org/10.2514/6.2017-0146>
39. **Emulating** the combustion behavior of real jet aviation fuels by surrogate mixtures of hydrocarbon fluid blends: Implications for science and engineering / F.L. Dryer, S. Jahangirian, S. Dooley, S.H. Won, J. Heyne, V.R. Iyer, T.A. Litzinger, R.J. Santoro // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. No. 5. P. 3474–3485.
<https://doi.org/10.1021/ef500284x>
40. **Hadaller O.J., Johnson J.M.** World fuel sampling program: Coordinating Research Council Report. No. 647. 2006.
41. **Overview** of the national jet fuels combustion program / M. Colket, J. Heyne, M. Rumizen, M. Gupta, T. Edwards, W. Roquemore, G. Andac, R. Boehm, J. Lovett, R. Williams, J. Condevaux, D. Turner, N. Rizk, J. Tishkoff, C. Li et al. // *AIAA J.* 2017. V. 55. No. 4. P. 1–18.
<https://doi.org/10.2514/1.J055361>
42. **Dagaut P., Cathonnet M.** The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling // *Progr. Energy Combust. Sci.* 2006. V. 32. P. 48–92.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.10.003>
43. **Dryer F.L.** Generation of comprehensive surrogate kinetic models and validation databases for simulating large molecular weight hydrocarbon fuels, 2008.
https://www.princeton.edu/~combust/MURI/papers/MURI_Update_080116.pdf
44. **Martin C.D., Shepherd J.E.** Low temperature autoignition of Jet A and surrogate jet fuel // *J. Loss Prev. Process Ind.* 2021. V. 71. No. 4. P. 104454.
<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2021.104454>
45. **Experimental** characterization of jet fuels under engine relevant conditions – Part 1: Effect of chemical composition on autoignition of conventional and alternative jet fuels / D. Kang, D. Kim, V. Kalaskar, A. Violi, A.L. Boehman // *Fuel*. 2019. V. 239. P. 1388–1404.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.005>
46. **Surrogate** formulation for diesel and jet fuels using the minimalist functional group (MFG) approach /

- A.G.A. Jameel, N. Naser, A.-H. Emwas, S.M. Sarathy // *Proc. Combust. Inst.* 2019. V. 37. No. 4. P. 4663–4671. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.035>
47. **Ground** measurements on aircraft exhaust for a series of alternative jet fuels during the ECLIF and ND-MAX campaign / T. Schripp, P. Oßwald, M. Köhler, P. Lobo, J.C. Corbin, G. Smallwood, E. Crosbie, C. Robinson, M. Shook // *Proc. of the 22nd ETH-Conf. on Combustion Generated Nanoparticles*. Zurich, Switzerland, 18–21 June 2018. P. 1–15.
 48. **Research** and demonstration project on the use of renewable kerosene at Leipzig/Halle airport (DEMO-SPK). Summary of the results from the model project of the Mobility and Fuel Strategy. Use of multiblend JET A-1 in practice / N. Bullerdiek, J. Buse, N. Dögnitz, A. Feige, A.-M. Halling, S. Hauschild, P. Hawighorst, M. Kaltschmitt, T. Kuchling, S. Kureti, S. Majer, C. Marquardt, F. Müller-Langer, U. Neuling, K. Oehmichen et al. // Leipzig: DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, 2019.
 49. **Investigation** of the sooting propensity of aviation fuel mixtures / S. Richter, T. Kathrotia, C. Naumann, S. Scheuermann, U. Riedel // *CEAS Aeronaut. J.* 2021. V. 12. No. 1. P. 115–123. <https://doi.org/10.1007/s13272-020-00482-7>
 50. **Powering** aircraft with 100% sustainable aviation fuel reduces ice crystals in contrails: Preprint / R.S. Märk, C. Voigt, D. Sauer, R.C. Rebecca Katharina Dischl, S. Kaufmann, T. Harlaß, V. Hahn, A. Roiger, C. Weiß-Rehm, U. Burkhardt, U. Schumann, A. Marsing, M. Scheibe, A. Dörnbrack, C. Renard et al. // *The EGU interactive community platform*. 2023. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-2638>
 51. **Reduced** ice number concentrations in contrails from low-aromatic biofuel blends / T. Bräuer, C. Voigt, D. Sauer, S. Kaufmann, V. Hahn, M. Scheibe, H. Schlager, F. Huber, P. Le Clercq, R.H. Moore, B.E. Anderson // *Atmos. Chem. Phys.* 2021. V. 21. P. 16817–16826. <https://doi.org/10.5194/acp-21-16817-2021>
 52. **Дубовкин Н.Ф.** Физико-химические и эксплуатационные свойства ракетных топлив. М.: Химия, 1985.
 53. **Development** of aviation kerosene TS-1 surrogate by combustion characteristics / D.V. Idirsov, I.A. Zubrilin, S.S. Matveev, S.G. Matveev, M.D. Gamirullin, R.A. Azimov, A.M. Sipatov // *Proc. of the Intern. Scientific and Technical Engine Conf. (EC2021)*. Samara, Russia, 23–25 June 2021. P. 1–6. <https://doi.org/10.1109/EC52789.2021.10016805>
 54. **Formulation** of surrogates of hydrocarbon fuels sing selected physico-chemical properties related to atomization, heating, evaporation and combustion behaviours / M.H. Morales, K.D. Tsapenkov, I.A. Zubrilin, D.V. Yakushkin, A.S. Semenikhin, S.S. Sazhin, S.G. Matveev // *Combust. Sci. Technol.* 2024. V. 196. Is. 16. P. 4269–4291. <https://doi.org/10.1080/00102202.2023.2211224>
 55. **Combustion** study of a surrogate jet fuel / Y.-Xi. Liu, S. Richter, C. Naumann, M. Braun-Unkhoffe, Zh.-Y. Tian // *Combust. Flame*. 2019. V. 202. P. 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.022>
 56. **Sooting** characteristics of surrogates for jet fuels / A. Mensch, R.J. Santoro, T.A. Litzinger, S.Y. Lee // *Combust. Flame*. 2010. V. 157. No. 6. P. 1097–1105. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.02.008>
 57. **On the importance** of a cycloalkane functionality in the combustion kinetics of a real liquid fuel / S. Dooley, J.S. Heyne, S.H. Won, P. Dievert, Y. Ju, L.F. Dryer // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. No. 12. P. 7649–7661. <https://doi.org/10.1021/ef5008962>
 58. **Measurement** of aviation fuel properties relevant for the estimation of v/l ratio parameter calculation / C. Anderson, A.M. Arts, R. Cook, S.S. Mueller, Z.J. West; University of Dayton Research Institute. Final Report No. AV-27-18submitted to Coordinating Research Council, Inc. 25 Jan. 2022. https://crao.org/wp-content/uploads/2022/03/CRC-AV-27-18_Final-Report_UDR-TR-2021-90.pdf
 59. **Chickos J.S., Zhao H.** Measurement of the vaporization enthalpy of complex mixtures by correlation-gas chromatography. The vaporization enthalpy of RP-1, JP-7, and JP-8 rocket and jet fuels at T=298.15 K // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. No. 5. P. 2064–2073. <https://doi.org/10.1021/ef050116m>
 60. **Thermochemical** properties of jet fuels / R. Xu, H. Wang, M. Colket, T. Edwards. 6 July 2015. https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/HyChem/approach/Report_Jet_Fuel_Thermochemical_Properties_v6.pdf (Дата обращения 29.05.2024.)
 61. **Александров В.Г., Майоров А.В., Потюков Н.П.** Авиационный технический справочник: Эксплуатация, обслуживание, ремонт, надежность / под общ. ред. В.Г. Александрова. М.: Транспорт, 1975.
 62. **Yu J., Ju Y., Gou X.** Surrogate fuel formulation for oxygenated and hydrocarbon fuels by using the molecular structures and functional groups // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.085>
 63. **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 / W. Yu, W. Yang, K. Tay, F. Zhao // *Combust. Flame*. 2018. V. 193. P. 192–217. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.03.024>
 64. **Narayanaswamy K., Pepiot P.** Simulation-driven formulation of transportation fuel surrogates // *Combust. Theor. Model.* 2018. V. 22. No. 5. P. 883–897. <https://doi.org/10.1080/13647830.2018.1464210>
 65. **Тестирование** современных моделей суррогатов авиационных топлив на экспериментальных данных по фракционной разгонке / А.М. Савельев, В.А. Савельева, С.А. Торохов, С.А. Щепин // *ТБТ*. 2024. Т. 62. Вып. 4. С. 589–609. <https://doi.org/10.31857/S0040364424040139>
 66. **Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.** The Properties of gases and liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 2001.
 67. **Yaws C.L.** Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Elsevier GmbH, 2014.
 68. **The NIST Chemistry WebBook.** <http://webbook.nist.gov>
 69. **The autoignition** of iso-cetane at high to moderate temperatures and elevated pressures: Shock tube experiments and kinetic modeling / M.A. Oehlschlaeger,

- J. Steinberg, K.C. Westbrook, W.J. Pitz // *Combust. Flame*. 2009. V. 156. P. 2165–2172.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.05.007>
70. **Daubert T.E., Danner R.P.** API Technical Data Book—Petroleum Refining, V. 3. Washington, DC, 1997.
 71. **Formulation** of a surrogate for the simulation of jet fuel pool fires / E.G. Eddings, S. Yan, W. Ciro, A.F. Sarofim // *Combust. Sci. Technol.* 2005. V. 177. P. 715–739.
<https://doi.org/10.1080/00102200590917248>
 72. **Thomson G.H.** The DIPPR databases // *Int. J. Thermophys.* 1996. V. 17. No. 1. P. 223–232.
 73. **The impact** of physicochemical property interactions of iso-octane/ethanol blends on ignition timescales / C.L. Barraza-Botet, J. Luecke, B.T. Zigler, M.S. Woolridge // *Fuel*. 2018. V. 224. P. 401–411.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.105>
 74. **Интернет-источник:** <http://www.np.co.tt/wp-content/uploads/2020/11/Jet-A-1-MSDS-Ardmore-Enterprise-HV38300-2019.pdf>
 75. **Зайцев В.П., Яновский Л.С.** Авиационное сконденсированное топливо и его преимущества // *Транспорт на альтернативном топливе*. 2012. № 5 (29). С. 18–22.
 76. **Интернет-источник:** <https://нефтемаркет.рф/product/kerosin-reaktivnoe-toplivo/aviatsionnyy-kerosin-ts-1/>
 77. **Yaws C.L.** Chemical properties handbook. 1st ed. N.Y.: McGraw-Hill Education, 1999.
 78. **Luning Prak D.J., Trulove P.C., Cowart J.S.** Density, viscosity, speed of sound, surface tension, and flash point of binary mixtures of *n*-hexadecane and 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane and of algal-based hydrotreated renewable diesel // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. V. 58. No. 4. P. 920–926.
<https://doi.org/10.1021/je301337d>
 79. **Праусниц Дж., Рид Р., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
 80. **Bruno T.J., Huber M.L.** Evaluation of the physico-chemical authenticity of aviation kerosene surrogate mixtures. Part 2: Analysis and prediction of thermophysical properties // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. No. 8. P. 4277–4284.
<https://doi.org/10.1021/ef1004978>
 81. **Synthetic** aviation fuel S-8: Explicit application of the advanced distillation curve / M.L. Huber, B.L. Smith, L.S. Ott, T.J. Bruno // *Energy Fuels*. 2008. V. 22. No. 2. P. 1104–1114.
<https://doi.org/10.1021/ef700562c>
 82. **Nishiumi H., Arai T., Takeuchi K.** Generalization of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state by component family // *Fluid Phase Equilib.* 1988. V. 42. P. 43–62.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(88\)80049-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(88)80049-9)
 83. **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. No. 12. P. 4381–4388.
<https://doi.org/10.1021/ie051394b>

Complex Multicomponent Surrogates of Commercial Aircraft Kerosene Fuels: Simulation of Main Physical and Chemical Properties

A. M. Savel'ev^{a,*}, V. A. Savel'eva^a, A. N. Tarasenko^a, S. A. Toropov^a, and D. V. Novakovskii^a

^a Baranov Central Institute of Aviation Motors, Moscow, 111116 Russia

*e-mail: amsavelev@ciam.ru

Abstract—Implementation of modern methods for the design and upgrading of low-emission combustion chambers for gas turbine engines requires performance of a wide variety of computational experiments with appropriate fuel surrogates, which are hydrocarbon compositions capable of simulating the essential physical and chemical characteristics of the fuel. Complex multicomponent surrogates of commercial aviation kerosene fuels have been developed in this work. Surrogates consist of hydrocarbons from the main structural classes of compounds specific for aviation kerosene fuels and reproduce the key physical and chemical characteristics of fuels, such as the H/C ratio, molecular weight, density, lower heating value, and heat of evaporation. The surrogates were tested against temperature-independent and temperature-dependent characteristics of Jet A, Jet A-1, and TS-1 fuels, including their distillation curves. Surrogates have been identified, which offer the best agreement with the published data on temperature-dependent and temperature-independent characteristics of Jet A, Jet A-1, and TS-1 fuels.

Keywords: gas-turbine engine, low-emission combustion, combustion chamber, simulation, surrogates, heating value, heat of evaporation, molecular weight, density, viscosity, surface tension, distillation curve