VÁMOS JÁNOS
TDK DOLGOZAT

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
ENERGETIKAI GÉPEK ÉS RENDSZEREK TANSZÉK

TDK DOLGOZAT

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
ENERGETIKAI GÉPEK ÉS RENDSZEREK TANSZÉK

VÁMOS JÁNOS

TDK DOLGOZAT

Helyettesítő tüzelőanyag összetételének optimalizációja égőtéri szimulációs vizsgálatokhoz

Témavezető:
Csemány Dávid Béla
doktorandusz

Budapest, 2020

Szerzői jog © Vámos János, 2020.
Szerzői jog © Csemány Dávid Béla, 2020.

TARTALOMJEGYZÉK

Jelölések jegyzéke ... vii
1. Bevezetés ... 1
2. Szakirodalmi áttekintés ... 2
3. Anyagjellemzők ... 19
3.1. Anyagjellemzők meghatározására szolgáló szabványos mérési módszerek ... 19
3.1.1. Desztillációs görbe ... 19
3.1.2. Kinematikai viszkozitás ... 22
3.1.3. Sűrűség ... 23
3.1.4. Felületi feszültség ... 24
3.1.5. Lobbanáspont ... 25
3.1.6. További anyagjellemzők ... 26
3.2. Anyagjellemzők meghatározása alkalmas modellek ... 27
3.2.1. Kinematikai viszkozitás ... 27
3.2.1.1. Mérési adatsorra illesztett modell ... 27
3.2.1.2. Orrick és Erbar módszer (1974) ... 28
3.2.1.3. Sastri-Rao módszer (1992) ... 28
3.2.1.4. Keverékek viszkozitása ... 29
3.2.2. Felületi feszültség ... 30
3.2.2.1. Módosított Othmer összefüggés ... 30
3.2.2.2. Macleod-Sugden korreláció ... 31
3.2.2.3. Brock és Bird módszer ... 31
3.2.2.4. Keverékek felületi feszültsége ... 32
3.2.3. Sűrűség ... 34
3.2.3.1. Mérési adatsorra illesztett modell ... 34
3.2.3.2. Elbro módszer (1991) ... 34
3.2.3.3. Keverékek sűrűsége ... 35
3.2.4. Desztillációs görbe ... 35
3.2.5. Fűtőérték ... 37
3.2.5.1. Keverékek fűtőértéke ... 38
3.2.6. Lobbanáspont ... 38
3.2.6.1. Satyarayana és Rao módszere ... 38
3.2.6.2. Hsieh módszere ... 38
3.2.6.3. Prugh módszere ... 39
3.2.6.4. Keverékek lobbanáspontja ... 39

3.2.7. További számított értékek 41
4. Eredmények 42
4.1. Kiválasztott számítási módszerek 42
4.1.1. Kinematikai viszkozitás 42
4.1.2. Sűrűség 42
4.1.3. Felületi feszültség 43
4.2. Mért és számított eredmények 43
4.3. Összetétel meghatározása 46
5. Összefoglalás 51
6. SUMMARY 53
7. Felhasznált források 54

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

A táblázatban a többször előforduló jelölések magyar és *angol* nyelvű elnevezése, valamint a fizikai mennyiségek esetén annak mértékegysége található. Az egyes menynyiségek jelölése – ahol lehetséges – megegyezik hazai és a nemzetközi szakirodalomban elfogadott jelölésekkel. A ritkán alkalmazott jelölések magyarázata első előfordulási helyüknél található.

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
CN	cetánszám	1
d	átmérő	m
f	fugacitás	bar
G	interakciós paraméter	1
HC	hidrogén/karbon arány	1
HHV	égéshő	MJ/kg
LFL	alsó gyulladási határ	K
LHV	fűtőérték	MJ/kg
MW	moláris tömeg	kg/kmol
p	nyomás	bar
P	parachor	1
t	idő	s
T	hőmérséklet	K
w	súlyfaktor	1
w	tömegtört	1
x	móltört (folyadék fázis)	1
y	móltört (gőz fázis)	1

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
γ	termodinamikai aktivitás	1
η	kinematikai viszkozitás	m^2/s
λ	kölcsönös interakciós együttható	1
ν	moláris térfogat	cm^3/mol
ρ	sűrűség	kg/m^3
σ	felületi feszültség	N/m
ϕ	fugacitási együttható	1

Indexek, kitevők

Jelölés	Megnevezés, értelmezés
0	kezdeti
b	forrásponthoz tartozó érték
B	normál forrásponthoz tartozó érték
br	forrásponttal redukált érték
c	kritikus ponti érték
cor	korrigálás együtthatók
D	desztillátumhoz tartozó érték
H2O	vízhez tartozó érték
i	általános futóindex (egész szám)
j	átlagos futóindex (egész szám)
L	folyadékhoz tartozó érték
liq	folyadékhoz tartozó érték
m	keverékre vonatkozó érték
mért	méréssel meghatározott érték
r	kritikus ponttal redukált érték
st	sztöchiometriai érték
sat	telítéshez tartozó érték
számolt	számítással meghatározott érték
vp	a gőzre vonatkozó érték
fp	a lobbanáspont hőmérsékletén értelmezett érték
v	gőzhöz tartozó érték

1. BEVEZETÉS

A szabványos dízel helyettesítő tüzelőanyag meghatározása érdekében először irodalomkutatásra volt szükség, hogy megismerhessem a különböző céllal létrehozott helyettesítő tüzelőanyagok kifejlesztése során figyelembe vett szempontokat. Ezek közé tartozott elsősorban az, hogy az optimalizáció alapját képező anyagjellemzők, és az összetételt alkotó komponensek kiválasztása milyen szempontok alapján történt. Mindemellett hasznos ismeretként szolgált, hogy az anyagjellemzők értékeinek meghatározására milyen mérési és számítási módszereket alkalmaznak, vagy amennyiben erre nincsen lehetőség, a szükséges adatok milyen forrásból érhetőek el. A jelenleg elérhető helyettesítő tüzelőanyag összetételeket legtöbb esetben vagy a helyettesíteni kívánt tüzelőanyag a megszokottól eltérő tulajdonságai, vagy pedig a felhasználás körülményei miatt hozták létre. Esetemben fő motivációként az szolgált, hogy a magyarországi kereskedelemben kapható dízel tüzelőanyag esetében is legyen egy olyan helyettesítő tüzelőanyag összetétel, amelyet égőtéri szimulációs vizsgálatokra lehet használni.

A dolgozatban a helyettesítő tüzelőanyagokkal kapcsolatos szakirodalmi áttekintés után az optimalizáció alapját képező anyagjellemzők meghatározására szolgáló módszereket kívánom bemutatni általánosságban, legyen az mérési eljárás vagy számítási módszer. Ezután a felhasználás szempontjából fontos anyagjellemzőket választom ki az összetétel alapjául szolgáló egyes komponensekkel együtt. Ahhoz, hogy az eredeti tüzelőanyag mért anyagjellemzőin kívül a tiszta komponensek és a folyadék keverékek anyagjellemzőit is kiszámíthassam, az ismertetett modellek alkalmazására van szükség. Ezeket a számítások előtt alkalmazhatóságuk szempontjából értékelem és további felhasználásra választom ki az arra érdemeseket.

Az eredeti tüzelőanyag mérési adatai és a tiszta komponensek kiszámított értékei birtokában a helyettesítő tüzelőanyag összetételének optimalizációja elvégezhető. Az összetételt ismerve esetleg további, kevesebb komponens számú, de eltérő összetételű helyettesítő tüzelőanyag hozható létre igény szerint. A helyettesítő tüzelőanyagok összetételének ismeretében az egyes anyagjellemzőket a helyettesítő tüzelőanyagra vagy anyagokra kiszámolom, és azt az eredeti tüzelőanyagéval összevetem. Az anyagjellemzőkben tapasztalható eltérések alapján egyértelműen értékelhető a helyettesítő tüzelőanyag, hiszen az anyagjellemzőkben való eltérés az eredeti dízel tüzelőanyag viselkedésének reprodukálásában is jelentkezik.

Az értékelés után levonom a következtetések a helyettesítő tüzelőanyag meghatározásának folyamatával kapcsolatban, az esetlegesen felmerülő hiányosságok kijavítására teszek javaslatot, valamint jövőbeli célokat is megfogalmazok fejlődés szempontjából.

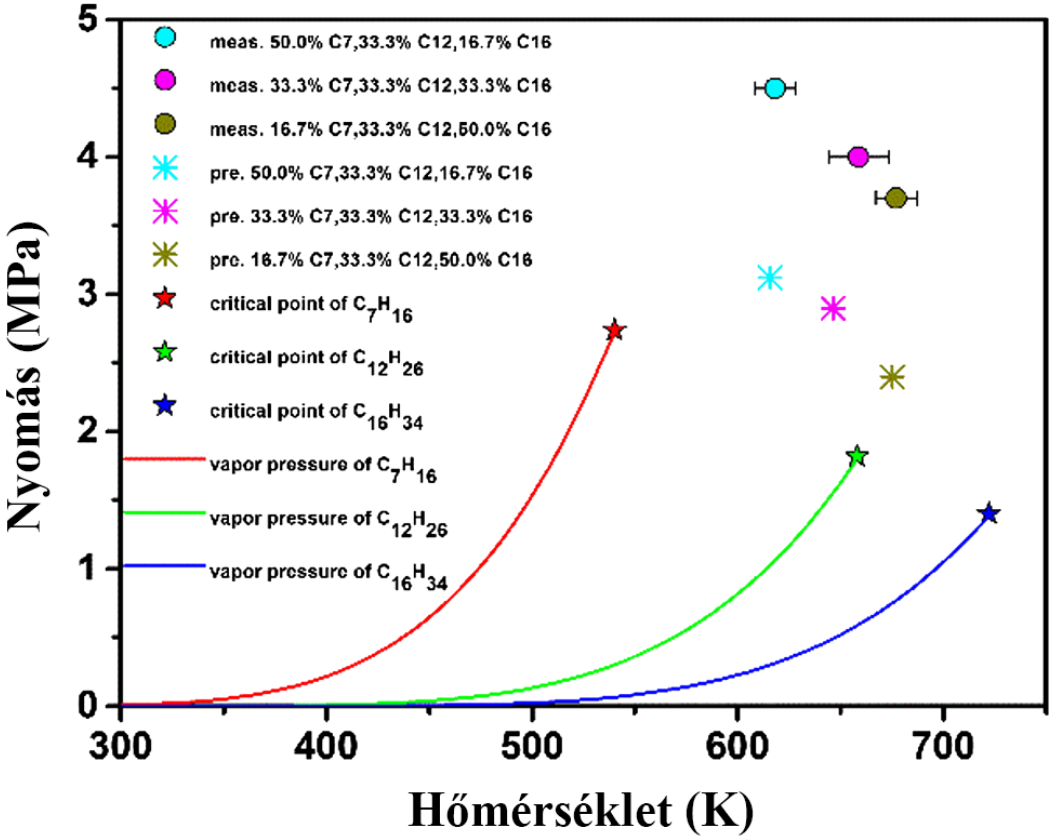
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások miatt új koncepciók születtek az évek alatt a tüzeléstechnika területén, főleg a közlekedést nagy részben érintő belső égésű motorok esetében. Ennek legutóbbi futára a magas nyomású dízel tüzelés (supercritical diesel combustion), amely az elmúlt időszakban felkeltette a tudományos közösség figyelmét [1], [2]. Az új ötlet alapját az képezi, hogy a dízel tüzelőanyagot szuperkritikus környezetbe fecskendezzük be. Egyes tanulmányok szerint ez az új megközelítés segíti a tüzelőanyag-levegő keverék létrejöttét, ezáltal jelentősen javítva a tüzelőberendezés hatásfokát és csökkentve a károsanyag kibocsátást [3]. Természetesen ahhoz, hogy megérthessük a dízel tüzelőanyag szuperkritikus körülmények közötti tüzelésének és befecskendezésének folyamatát, a porlasztás permetképének és a tüzelőanyag termofizikai jellemzőinek vizsgálatára is szükség van.

Jelenleg a tudományos közösségben nincs szigorúan definiálva a „szuperkritikus porlasztás", mint fogalom. Egyes kutatók úgy gondolják, hogy amíg vagy a hőmérséklet, vagy pedig a nyomás meghaladja a kritikus pont ezen jellemzőit, onnantól már annak nevezhető. Mások szerint kézenfekvőbb az egész jelenségre úgy hivatkozni, mint „transz-kritikus porlasztás". A porlasztás permetképe ezen körülmények között a kísérletek mellett numerikus szimulációk (CFD) segítségével is tanulmányozható, ugyanakkor mindkettő megköveteli az eredeti dízel tüzelőanyag termofizikai és transzport jellemzőinek ismeretét. A hagyományos kőolaj alapú tüzelőanyagok, mint a dízel is, többszáz komponensből állnak. Figyelembe véve a jelenlegi számítástechnikai korlátokat, a numerikus szimulációk nem végezhetők el a tüzelőanyagokat alkotó minden komponensre. Megoldást jelenthet egy kis számú komponensekből álló helyettesítő tüzelőanyag használata, amely képes az eredeti tüzelőanyag azon legfontosabb tulajdonságait utánozni, amely a kísérletekhez és numerikus szimulációkhoz szükségesek. Számos ilyen helyettesítő tüzelőanyag meghatározására került sor a múltban, amelynek szakirodalma mára igen gazdag. Ugyanakkor ezek elsősorban a tüzelés jellemzőit (gyulladási késedelem, koromképződési hajlam) vették figyelembe a helyettesítő tüzelőanyag meghatározásakor, és eltekintettek olyan anyagjellemzőktől, amelyek fontosak a dízel transz-kritikus és szuperkritikus befecskendezésének szempontjából. Ilyen anyagjellemzők többek között a kritikus hőmérséklet, viszkozitás vagy hővezetési tényező.

Egy új tanulmányban a szerzők fő célja egy olyan többkomponensű helyettesítő tüzelőanyag létrehozása, amely a kereskedelemben kapható dízel tüzelőanyag viselkedését képes reprodukálni azon anyagjellemzőin keresztül a transz- és szuperkritikus porlasztási körülmények szempontjából [4]. Annak érdekében, hogy mindezek teljesülhessenek, mind a dízel, mind pedig az azt alkotó tiszta komponensek kritikus pontjainak értékét ismerni szükséges. A tiszta komponensek kritikus hőmérsékletei szakirodalmakból vagy különböző adatbázisokból is elérhetőek, mint pl. a NIST. A tiszta

komponensekből álló keverékek kritikus pontjai esetében erre már nem feltétlenül van lehetőség. A keverékek kritikus hőmérsékletei meghatározhatóak méréssel és különböző számítási módszerekkel is. Utóbbira több modell létezik, ilyen például a Li és Kiran egyenletek [5], amelyek segítségével kétkomponensű elegyek kritikus hőmérsékletei és pontjai határozhatóak meg. Jelen esetben három n-alkánból (n-heptán, n-dodekán, n-hexadekán) képzett egy-egy kétkomponensű elegyek kritikus hőmérsékletét és nyomását határozták meg ezzel a módszerrel a cikk szerzői. Ezután a Wensing és társai [6] által javasolt mérési módszerrel is meghatározták a tiszta komponensek, illetve az ezekből álló három darab kétkomponensű keverékek kritikus hőmérsékleteit. A kétkomponensű elegyek után már három tiszta komponensből álló keverékekre is alkalmazták a számítási modelleket és a mérési módszereket. A kapott eredmények az 1. ábrán láthatóak. A mért és számított kritikus hőmérsékletek jó egyezést mutatnak egymással. Az egyes keverékek esetében a környezeti nyomás értéke eltérő, hogy a diagramon a jelölők ne fedjék egymást. Az ábra tartalmazza mind a három tiszta komponens kritikus pontját, gőznyomás görbéit, valamint a három különböző arányú keverék mért és számított értékét.



1. ábra: Három komponensből álló keverékek számított és mért kritikus hőmérsékletei (a százalékok térfogat törtben) [4].

A helyettesítő tüzelőanyag meghatározását a szerzők egy korábbi cikkük alapján végezték el [7]. A transz- és szuperkritikus befecskendezés szempontját figyelembe véve

nyolc darab termofizikai anyagjellemzőt választottak ki, amelyre a helyettesítő tüzelőanyagot optimalizálni fogják, ezek a 1. táblázatban láthatóak.

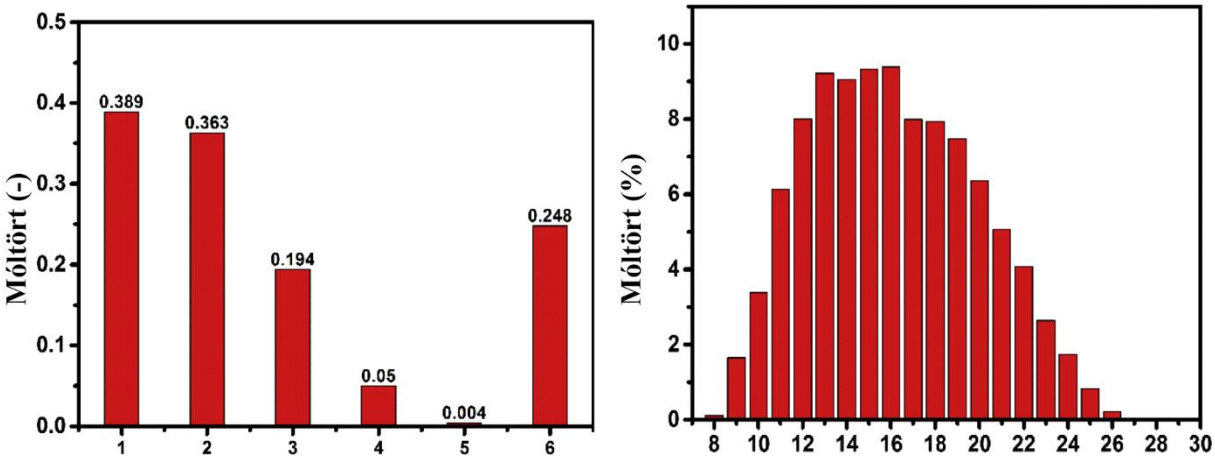
Anyagjellemző	**Mérték értékek**	**Súlyfaktor**
Cetánszám	52,4 [8]	5
Fűtőérték	42,76 MJ/kg [8]	1
Kritikus hőmérséklet	728,15 K	1
Sűrűség	A szerzők által mérve	50
Kinematikai viszkozitás	A szerzők által mérve	10
Felületi feszültség	A szerzők által mérve	10
Hővezetési tényező	A szerzők által mérve	10
Desztillációs görbe	A szerzők által mérve	50

1. táblázat: A kiválasztott cél anyagtulajdonságai a helyettesítő tüzelőanyagnak [4].

A nyolc anyagtulajdonság közül kettő kémiai (cetánszám és fűtőérték), négy hőmérsékletfüggő (sűrűség, kinematikai viszkozitás, felületi feszültség, hővezetési tényező), míg a desztillációs görbe az illékonyságot hivatott reprezentálni. Mindemellett a kritikus hőmérséklet is kiválasztásra került, tekintettel a korábban tárgyalt transz- és szuperkritikus befecskendezési alkalmazásokra. Az eredeti dízel kritikus hőmérsékletét a szerzők maguk mérték meg a többkomponensű elegyek mérésekor, míg más értékeket szakirodalomból vettek. A sűrűséget és desztillációs görbét is szintén maguk mérték, előbbit az ASTM D1298-12b (2017) szabvány alapján (20 °C - 100 °C), míg a desztillációs görbét az ASTM D86 szabvány alapján mérték ki. Az optimalizáció alapját képező cél anyagjellemzők kiválasztása után az eredeti tüzelőanyagot helyettesítő tüzelőanyag komponenseit szükséges meghatározni. Ahhoz, hogy az eredeti tüzelőanyag viselkedését reprodukálhassuk, mindenféleképpen annak összetétele közül kell, hogy kikerüljenek azok komponensei. A szakirodalomban több szempont alapján választják ki ezeket. Jelen esetben ezek a szempontok:

1. A kiválasztott komponensek legyenek relevánsak az eredeti tüzelőanyag összetételében található komponensekkel szénhidrogén típus és molekula méret szempontjából (HC class and molecular size).
2. Minden egyes komponensnek beszerezhetőnek kell lennie nagy tisztaságban és elfogadható áron.
3. Kiegészítésként az egyes komponensek reakciómechanizmusmai elérhetőek legyenek a szakirodalomban a gyulladási késedelem és tüzelési folyamat előrejelzésének szempontjából.

Az eredeti dízel tüzelőanyag összetételének elemzését a szerzők számára egy külső partner végezte el, mindez a 2. ábrán látható. Az ábra bal oldalán az egyes komponensek típusai láthatóak, ahol az 1-es az alkán, 2-es a cikloalkán, 3-as, 4-es, 5-ös és 6-os pedig rendre policiklusos molekulák és teljes aromás szénhidrogének.

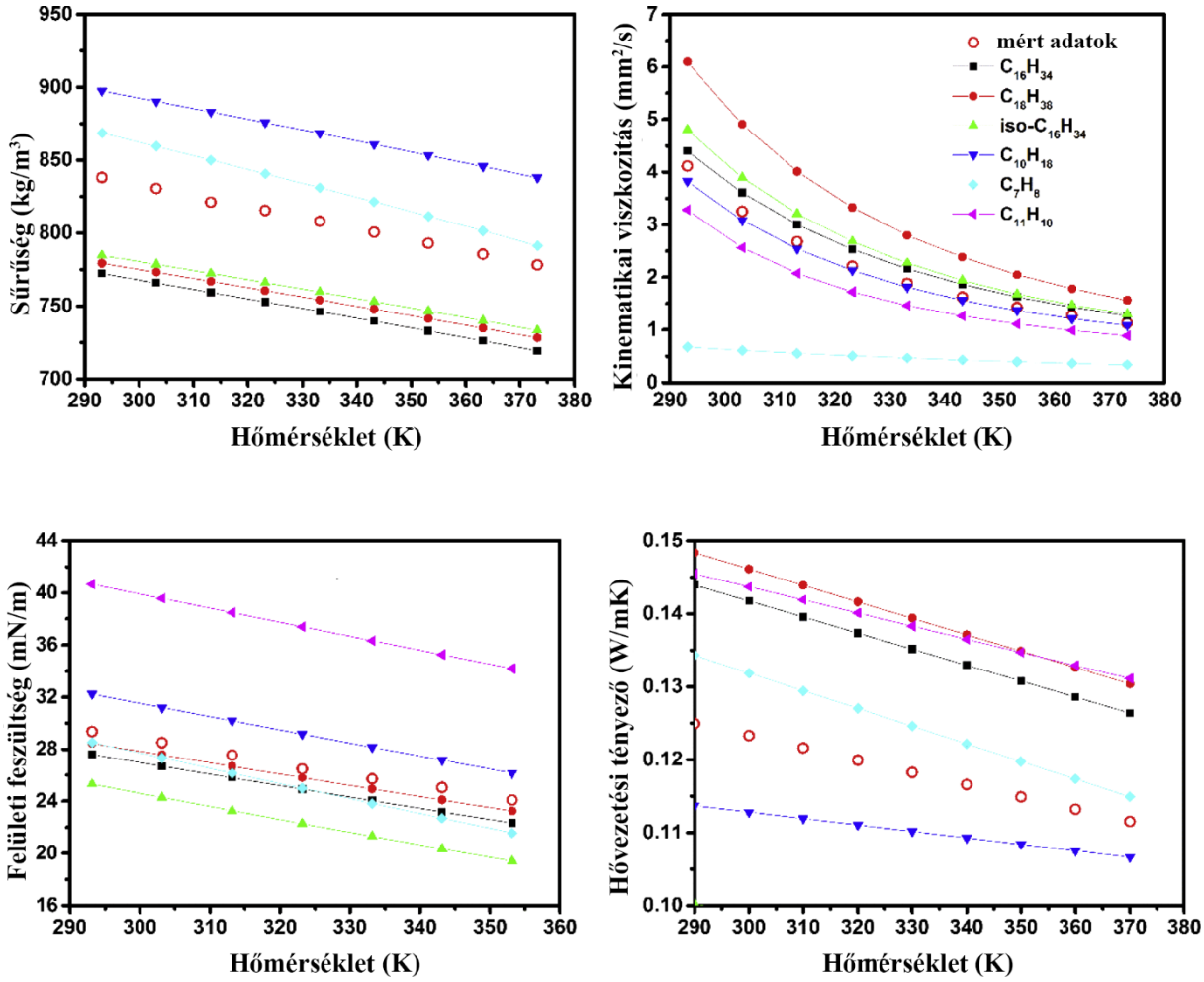


2. ábra: Kereskedelemben kapható dízel összetétele, ahol a baloldali ábrán az egyes komponensek típusa: (1: Alkán, 2: Cikloalkán, 3: Monociklikus aromás szénhidrogén, 4: Biciklikus aromás szénhidrogén, 5: Triciklikus aromás szénhidrogén, 6: Teljes aromás vegyületek), míg a jobboldalin a komponensek karbonszámának eloszlása látható [4].

Észrevehető, hogy az összetételt az alkánok és a cikloalkánok dominálják, ugyanakkor az aromás vegyületek száma sem hanyagolható el. A tüzelőanyagot alkotó komponensek szénatomszáma igen széles skálán mozog, amely C8-C26, de a legerőteljesebben a C12-C18 tartományban reprezentálják magukat a komponensek. Mindezek és egy korábbi tanulmány alapján [7] amely öt komponensből álló helyettesítő tüzelőanyagot határozott meg dízel tüzelőanyag kiváltására, jelen munkában hat olyan komponenst választottak ki a szerzők, amely a helyettesítő tüzelőanyag összetételét képezni fogja. Ezen hat komponens a hozzájuk tartozó releváns anyagjellemzőikkel együtt a 2. táblázatban látható. A 3. és 4. ábrákon a sűrűsége, kinematikai viszkozitása, felületi feszültsége, hővezetési tényezője és normál forráspontjai láthatóak a kiválasztott komponenseknek, melyeket a szerzők szakirodalomból vettek [9].

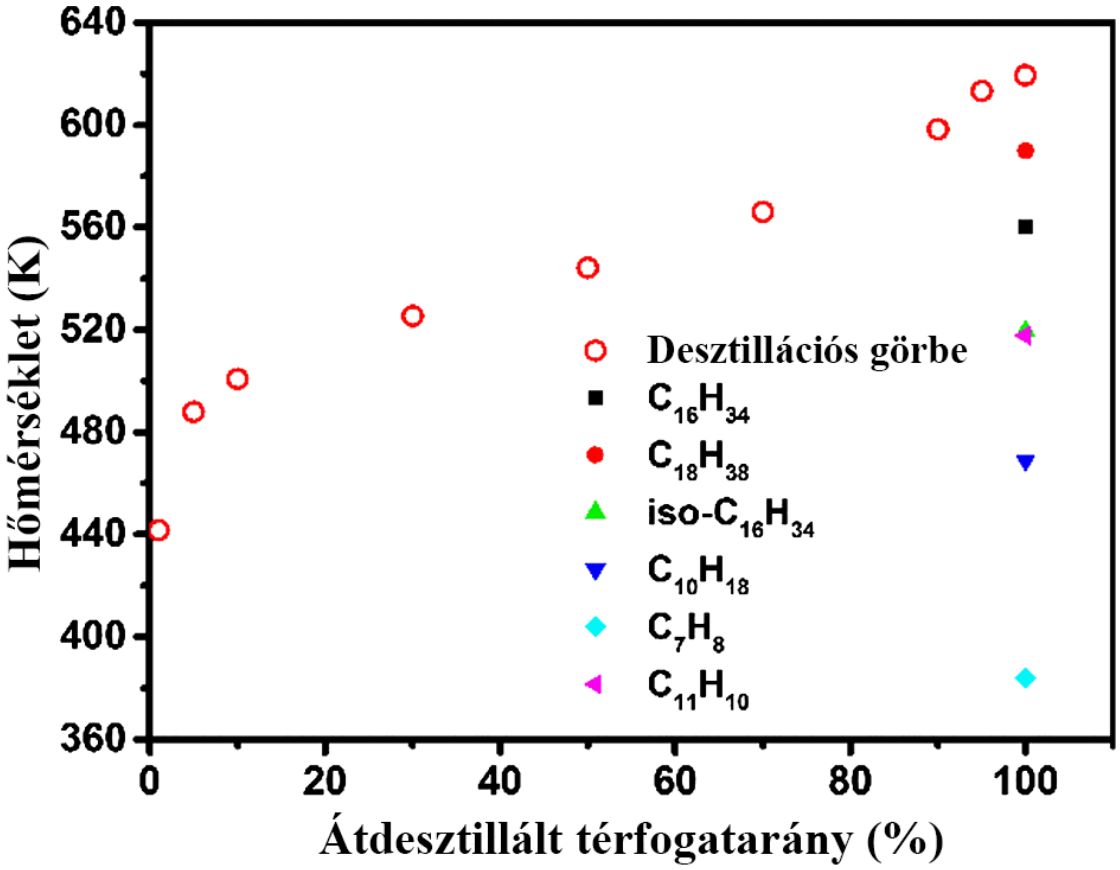
Szénhidrogén típus	Név	Képlet	Cetánszám	Fűtőérték [MJ/kg]	Kritikus hőmérséklet [K]
n-alkán	n-Hexadekán	$C_{16}H_{34}$	98,1	43,9463	723,0
	n-Oktadekán	$C_{18}H_{38}$	106,3	43,8958	747,0
izo-alkán	Izo-cetán	$C_{16}H_{34}$	15,0	43,8526	692,0
cikloalkán	Dekalin	$C_{10}H_{18}$	40,5	42,6185	703,6
aromás	Toluol	C_7H_8	3,0	40,5251	591,7
vegyület	1-Metilnaftalin	$C_{11}H_{10}$	0	39,3515	772

2. táblázat: A dízelt helyettesítő tüzelőanyag komponensei és azok hőmérséklet független anyagjellemzői [4].



3. ábra: Hőmérsékletfüggő tulajdonságai a helyettesítő tüzelőanyag komponenseknek [4].

A dízel tüzelőanyag kimért desztillációs görbéje és sűrűsége, valamint további szakirodalomból vett anyagjellemzői is szerepelnek a diagramokon. A két diagramról következtetésként levonható, hogy önmagában egyetlen komponens sem képes reprodukálni a dízel viselkedését.



4. ábra: A kereskedelmi dízel tüzelőanyag desztillációs görbéje és az egyes komponensek forráspontjai megjelenítve a 100%-os átdesztillált térfogataránynál [4].

A helyettesítő tüzelőanyag optimalizációs egyenletét többváltozós hibafüggvényként lehet definiálni, így a cél ennek a hibafüggvény minimumának a megkeresése. A hibafüggvény a méréssel és számolással meghatározott anyagjellemzők közötti relatív eltérések súlyozott négyzetösszege amelyet az (2.1)-es és (2.2)-es egyenlet fejez ki.

$$Célfüggvény = \sum_{i=1}^{N_{cél}} w_i \cdot F_i \tag{2.1}$$

$$F_i = \frac{\sum_{j=1}^{N_{adat,i}} \left(\frac{x_{ij,számolt} - x_{ij,mért}}{x_{ij,mért}} \right)^2}{N_{adat,i}} \tag{2.2}$$

ahol i és j a számított és mért anyagjellemző indexei. Az $N_{cél}$ az anyagjellemzők száma, $N_{adat,i}$ pedig a mért adatpontok száma az adott jellemzőre vonatkozóan. Az $x_{ij,számolt}$ a komponens keverék anyagjellemzőjének számított értéke, míg az $x_{ij,mért}$ az eredeti tüzelőanyag méréssel meghatározott jellemzőjének értéke. w_i a súlyozási faktor az egyes anyagjellemzők esetében, amelyeket az 1. táblázat is tartalmaz. Ennek értékét

többszöri próbálgatással határozták meg. Az optimalizálás során egy genetikus algoritmus globális kereséssel határozza meg a helyettesítő tüzelőanyag kezdeti összetételét, amelyet később a MATLAB *fmincon* lokális keresési függvényével lehet finomítani. A tiszta komponensekből álló keverék tüzelőanyag anyagjellemzőit meghatározott keveredési modellek segítségével lehet számolni, amelyek szakirodalomban érhetőek el [7],[10]–[12],[13].

A szerzők először egy hatkomponensű (S1) helyettesítő tüzelőanyagot állítottak elő, melyből a továbbiak során egy négykomponensű (S2) és egy kétkomponensű (S3) helyettesítő tüzelőanyagot is készítettek. Utóbbiakat általában mindig az azt megelőző nagyobb komponens számú helyettesítő tüzelőanyagból alkotják meg, a legkisebb móltörtű komponens elvételével. Jelen esetben a végleges négykomponensű helyettesítőt hat változat közül, míg a végső kétkomponensű helyettesítőt két változtat közül választották ki. A három végleges helyettesítő összetételét móltörtben a 3. táblázat tartalmazza.

Komponensek	**S1**	**S2**	**S3**
n-Hexadekán	0,1156	0	0
n-Oktadekán	0,1820	0,2133	0,2253
Izo-cetán	0,2111	0,2015	0
Dekalin	0,1984	0,4795	0,7747
Toluol	0,0474	0	0
1-Metilnaftalin	0,2455	0,1057	0

3. táblázat: A három helyettesítő tüzelőanyag összetételei móltörtben [4].

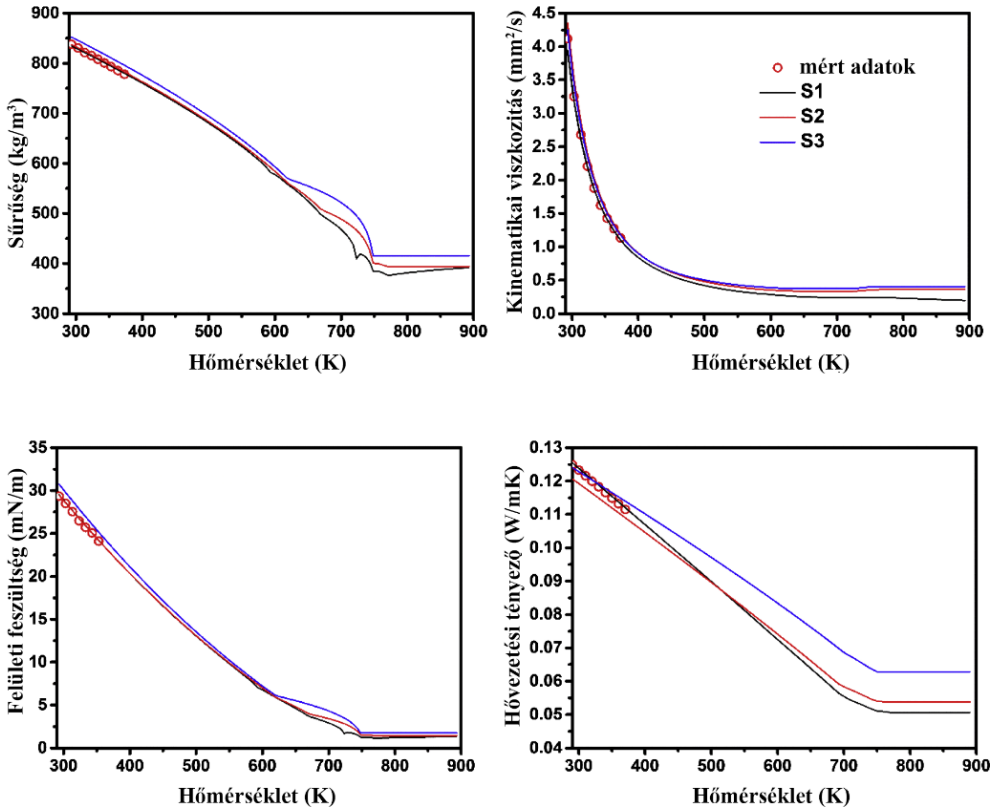
A három helyettesítő tüzelőanyag számított cetánszáma, fűtőértéke és kritikus hőmérséklete, valamint azok eredeti dízeltől való eltérését az 4. táblázat mutatja.

Helyettesítő tüzelőanyag	CN		LHV (MJ/kg)		Kritikus hőmérséklet (K)	
	52,4		42,76		728,15	
	Érték	Eltérés (%)	Érték	Eltérés (%)	Érték	Eltérés (%)
S1	52,7	0,60	42,78	0,04	724,78	0,46
S2	52,1	0,62	43,04	0,66	721,08	0,97
S3	65,6	25,9	43,06	0,71	691,11	5,09

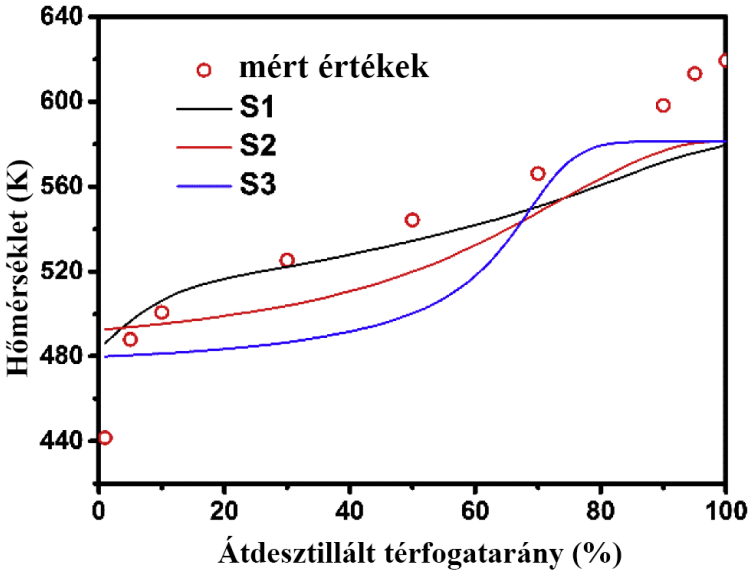
4. táblázat: A számolt hőmérséklet független anyagjellemzői a helyettesítő tüzelőanyagoknak és azok eredeti tüzelőanyagtól való eltérése [4].

A hőmérsékletfüggő anyagtulajdonságok (sűrűség, viszkozitás, felületi feszültség, hővezetési tényező) valamint a desztillációs görbe számított értékeinek eltérése a mért értékektől a három helyettesítő tüzelőanyag esetében a 5. és 6. ábrán láthatóak. Megfi-

gyelhető, hogy mindezen anyagtulajdonságok trendjét mindhárom helyettesítő tüzelőanyagát képes utánozni, de csak a hatkomponensű (S1) helyettesítő esetében mondható el, hogy az eltérések nem számottevők.



5. ábra: A helyettesítő tüzelőanyag számolt hőmérsékletfüggő anyagtulajdonságainak eltérése az eredeti dízel tüzelőanyagétól 4 MPa környezeti nyomáson [4].



6. ábra: A számolt helyettesítő tüzelőanyagok és a mért eredeti dízel tüzelőanyag desztillációs görbéje közötti különbség [4].

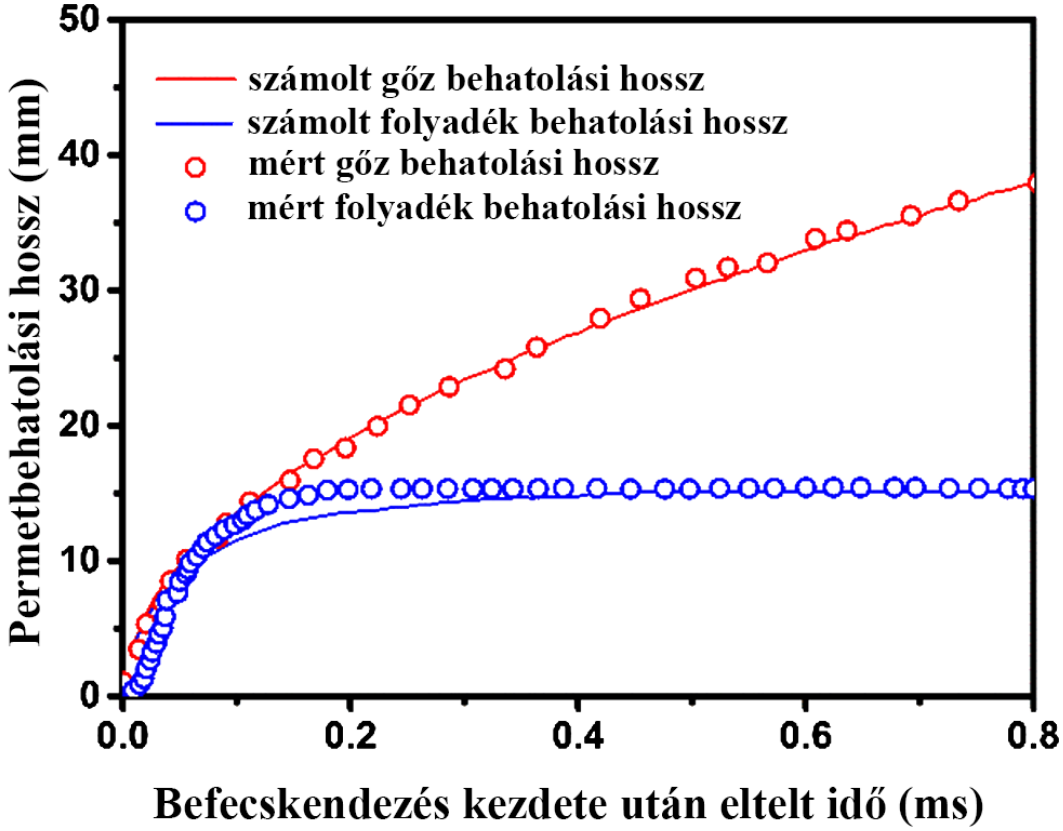
A 5. ábrán észrevehető, hogy a sűrűség a hőmérséklet növekedésével csökken, különösképpen a kritikus hőmérséklet közelében. A viszkozitás szintén csökken, ugyanakkor a 300-400 K-es hőmérséklet közelében bekövetkező hirtelen csökkenés után ennek mértéke sokkal kisebb. A felületi feszültség értéke a hőmérséklet növekedésével csökken és a kritikus hőmérséklet közelében értéke majdnem nulla. A hővezetési tényező értéke is csökken a hőmérséklet növekedésével és értéke állandó marad a kritikus hőmérséklet elérése után. A diagram alapján látható, hogy a hőmérsékletfüggő és hőmérsékletfüggetlen anyagjellemzők hőmérséklet függését leginkább csak a hat komponensből álló (S1) helyettesítő tüzelőanyag képes reprezentálni kis hibával, míg a négy és két komponensből álló (S2 és S3) helyettesítő tüzelőanyagok az eredeti dízel tüzelőanyag viselkedését csak részlegesen képesek visszaadni.

A meghatározott helyettesítő tüzelőanyaggal lehetőség nyílik az eredeti dízel tüzelőanyag porlasztásának vizsgálatára a már említett transz- és szuperkritikus körülmények között. A vizsgálatok elvégzéséhez a helyettesítő tüzelőanyagot numerikus megoldóba (CFD) implementálták és a kapott eredményeket hasonlították össze a szakirodalomban található kísérleti eredményekkel [14]. A kísérlet környezeti paramétereit a 5. táblázat tartalmazza.

O_2 (móltört)	0%
N_2 (móltört)	89,71%
CO_2 (móltört)	6,52%
H_2O (móltört)	3,77%
Környezeti nyomás (MPa)	6
Környezeti hőmérséklet (K)	900
Kezdeti hőmérséklet (K)	373
Környezeti sűrűség (kg/m^3)	22,8
Fúvóka átmérő (μm)	90
Porlasztási nyomás (MPa)	150

5. táblázat: Az eredeti dízel tüzelőanyag porlasztási kísérletének körülményei [4].

Az adatokból látható, hogy a környezeti nyomás és hőmérséklet is meghaladja a kritikus hőmérséklet és nyomás értékét az eredeti dízel tüzelőanyagnak. A tüzelőanyag kezdeti hőmérséklete ugyanakkor csak 373 K, ami kisebb, mint a kritikus hőmérséklet, így elmondható, hogy a befecskendezést szubkritikus környezetből szuperkritikus környezetbe történik. A 7. ábrán láthatóak a numerikus megoldó segítségével számolt eredmények és a kísérlet során kimért eredmények közötti eltérések. A szimuláció során a gőz permetképét a szerzők úgy definiálják, mint a maximális axiális távolságot a befecskendezés helyétől, ahol a tüzelőanyag tömegtörtje 0,1%. A 7. ábráról kiderül, hogy a számolt permetkép jó egyezést mutat a mért permetképekkel, amelyből következtethetünk arra, hogy a hatkomponensű helyettesítő tüzelőanyag (S1) nyugodtan használható transz- és szuperkritikus befecskendezések vizsgálatára.



7. ábra: A számított és mért gőz, valamint folyadék permetkép értékeinek összehasonlítása [14].

Összefoglalva kijelenthető, hogy az eredeti dízel tüzelőanyag helyettesítő tüzelőanyagai képesek annak viselkedését reprodukálni tüzeléstechnikai és porlasztási szempontból.

A helyettesítő tüzelőanyagok fejlesztésének ezen példán keresztül bemutatott folyamata nem egyedülálló, a szakirodalom rendkívül gazdag ezen a területen. A helyettesítő tüzelőanyagok kifejlesztését nemcsak az egyedülálló alkalmazási igény (pl. szuperkritikus befecskendezési körülmények) indokolhatja, hanem az egyes tüzelőanyagok közötti különbségek. Ezen oknál fogva létezik szinte már majdnem minden hagyományos szénhidrogén alapú tüzelőanyagra egy helyettesítő tüzelőanyag.

Léteznek ugyanakkor olyan tüzelőanyagok is, amelyeket nem hagyományosan kőolajból állítanak elő, így amennyiben ezek felhasználását szeretnénk vizsgálni tüzeléstechnikai vagy porlasztási szempontból, egy helyettesítő tüzelőanyag kifejlesztése ezen esetben is szükséges [15]. Kínában nem áll rendelkezésre akkora kőolaj mennyiség, amely fedezni tudná az ipar számára szükséges kőolajból kinyerhető könnyebb párlatok (benzin, kerozin, dízel) mennyiségét, ugyanakkor szén készleteik bőségesek. A dízel tüzelőanyagot emiatt szén cseppfolyósításával állítják elő (Diesel from direct coal liquefaction, a továbbiakban DDCL). Ezen DDCL tüzelőanyag ugyanolyan mó-

don felhasználásra kerül, mint a hagyományosan kőolajból előállított dízel tüzelőanyag, ugyanakkor attól különbözik mind összetételében, ezen keresztül pedig anyagjellemzőiben is.

A DDCL tüzelőanyag esetében nemcsak ugyanúgy fennáll az igény a tüzeléstechnikai és porlasztási vizsgálatok elvégzésére, de sajnos a szakirodalma sincs még olyan gazdag, mint a kőolajból előállított dízel tüzelőanyagénak. Ez késztette a kutatókat, hogy kifejlesszenek egy olyan helyettesítő tüzelőanyagot, amely az eredeti DDCL tüzelőanyag viselkedését utánozni képes. Az optimalizáció alapját képező anyagjellemzőket a 6. táblázat tartalmazza.

Anyagjellemző	**Mérték értékek**	**Súlyfaktor**
Cetánszám	40,5	10
Fűtőérték	42,77 MJ/kg	1
Sűrűség	A szerzők által mérve	50
Kinematikai viszkozitás	A szerzők által mérve	5
Felületi feszültség	A szerzők által mérve	10
Desztillációs görbe	A szerzők által mérve	5

6. táblázat: Az optimalizációhoz kiválasztott anyagjellemzők [16].

A felsorolt anyagjellemzők közül a desztillációs görbén keresztül a tüzelőanyag illékonyságát, cetánszámán keresztül gyulladási késedelmét, míg hőfelszabadulásának mértékét a fűtőértéken keresztül veszik figyelembe a szerzők. A kinematikai viszkozitás és felületi feszültség kiválasztását az az általános vélekedés indokolta, hogy ezek vannak befolyással a folyadéksugár felaprózódására, amely a porlasztás során az egyik legfontosabb tényező. A permetkép kialakulására a sűrűség is hatással van, így ezt is számításba vették. Azon anyagjellemzőket, amelyeket a DDCL esetében a szerzők mérni tudtak, azok szabványos mérési módszereit a 7. táblázat tartalmazza, amelyeket pedig nem, azok helyettesítésére a normál dízel értékét vették figyelembe, tekintve hogy a szakirodalomban ezek még nem érhetőek el.

Anyagjellemző	**Mérési módszer**	**Mérési tartomány**
sűrűség	ASTM D4052-16	10 – 100 °C
kinematikai viszkozitás	GB/T 265-88 (2004)	10 – 100 °C
felületi feszültség	ASTM-D971	20 – 80 °C
desztillációs görbe	ASTM D86	-

7. táblázat: Az anyagjellemzők meghatározására szolgáló módszerek [16].

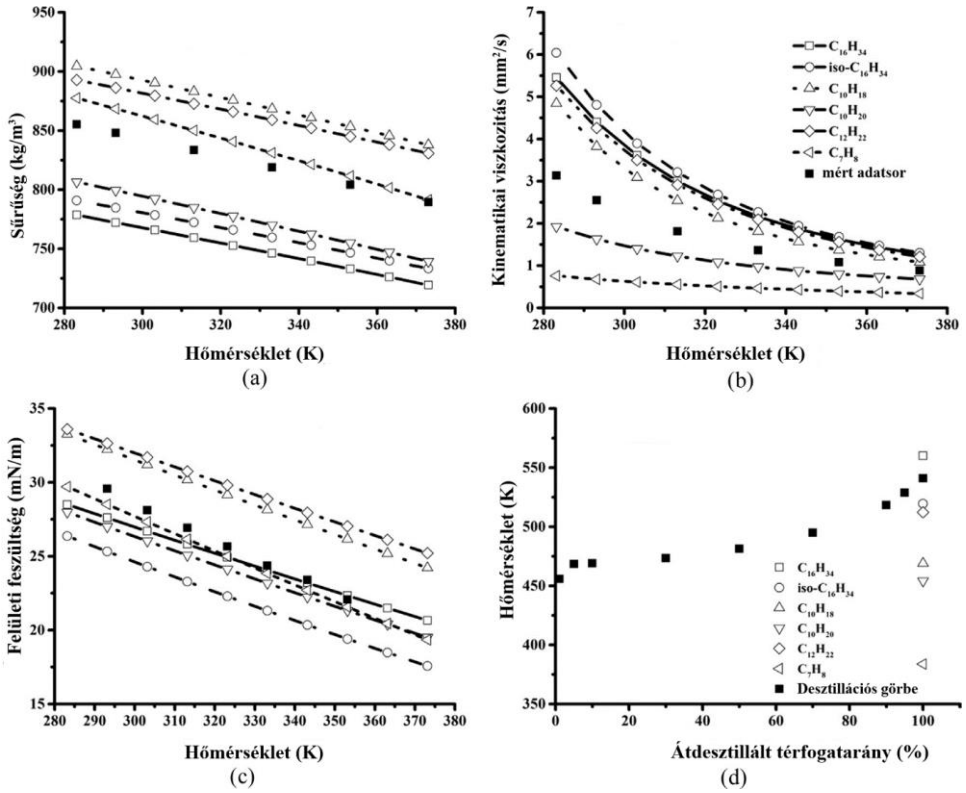
A helyettesítő tüzelőanyag komponenseinek kiválasztása teljesen azonos módon és szempontok alapján történik, mint ahogyan a transz- és szuperkritikus befecskendezés

szempontjából meghatározott helyettesítő tüzelőanyag esetében. A szerzők hat komponens kiválasztása mellett döntöttek, amelyet a 8. táblázat tartalmaz.

Szénhidrogén típus	Név	Képlet	Cetánszám	Fűtőérték [MJ/kg]
n-alkán	n-Hexadekán	$C_{16}H_{34}$	98,125	43,9463
izo-alkán	Izo-cetán	$C_{16}H_{34}$	15	43,8526
	Dekalin	$C_{10}H_{18}$	40,5	43,6185
cikloalkán	n-Butilciklohexán	$C_{10}H_{20}$	47,8	43,4181
	Biciklohexyl	$C_{12}H_{22}$	50,2	42,4096
aromás vegyület	Toluol	C_7H_8	3	40,5251

8. táblázat: A hat darab helyettesítő tüzelőanyag komponens [16].

A 8. ábrán az egyes komponensek sűrűség, kinematikai viszkozitás, felületi feszültség és légköri nyomáson vett forráspontjai is szemléltetésre kerültek, amelyek szakirodalmi értékek [9]. A DDCL tüzelőanyag releváns termofizikai jellemzői ezen az ábrán szintén helyet kaptak, különösen annak desztillációs görbéje, valamint az egyes komponensek forráspontjai is feltüntetésre kerültek a diagram 100%-os átdesztillált térfogatánál.



8. ábra: Hőmérséklet-függő (a) sűrűség, (b) kinematikai viszkozitás, (c) felületi feszültsége a DDCL tüzelőanyagnak és a helyettesítő tüzelőanyag komponenseinek, valamint a DDCL atmoszférikus desztillációs görbéje az egyes komponensek forráspontjaival [16].

Az optimalizáció útján meghatározott helyettesítő tüzelőanyag összetételeket a 9. táblázat tartalmazza. Az S1-gyel jelzett helyettesítő tüzelőanyag hat komponensből áll, míg további kettő helyettesítő tüzelőanyag (S2 és S3) is meghatározásra került négy, illetve kettő komponenssel. Utóbbi kettő meghatározása is hasonló módon történt mint korábban.

Komponens	**S1**	**S2**	**S3**
n-Hexadekán	0,0088	0	0
Izo-cetán	0,0748	0	0
Dekalin	0,2578	0,4982	0,5628
n-Butilciklohexán	0,2966	0,2695	0,4372
Biciklohexil	0,2526	0,1234	0
Toluol	0,1094	0,1089	0

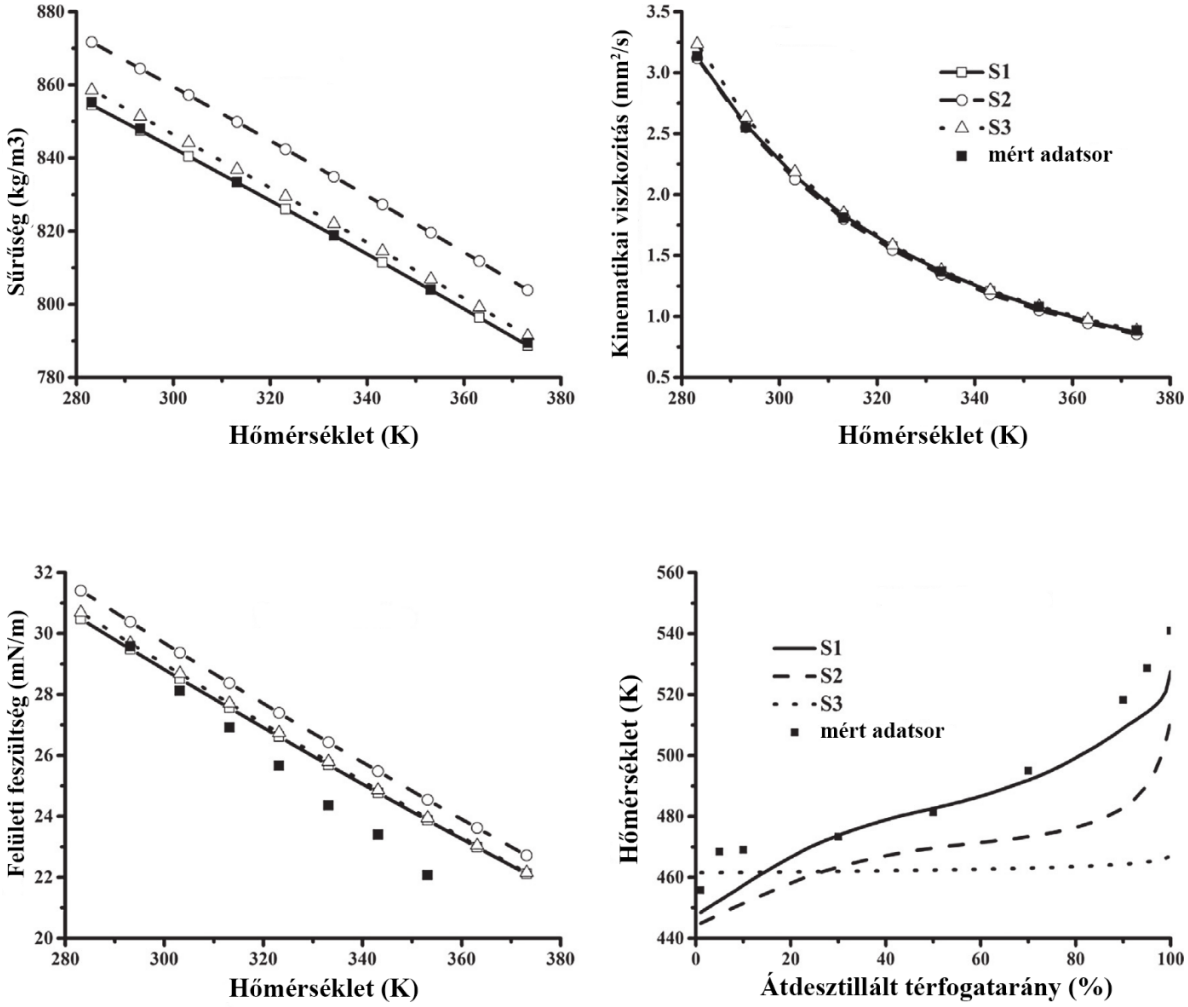
9. táblázat: A DDCL helyettesítő tüzelőanyagok összetételei móltörtben [16].

A három helyettesítő tüzelőanyagra számított cetánszám és fűtőérték értékeit, valamint az eredeti tüzelőanyagtól való relatív eltérés a 10. táblázatban látható.

Helyettesítő tüzelőanyag	**CN 40,5**		**LHV 42,77**	
	Érték	Eltérés (%)	Érték	Eltérés (%)
S1	40,5	0	42,800	0,07
S2	41,4	2,12	42,655	0,27
S3	43,9	8,46	42,971	0,47

10. táblázat: A helyettesítő tüzelőanyagok hőmérséklet független anyagjellemzői [16].

A 10. táblázatból jól kivehető, hogy a komponensek számának növekedése csökkentheti a becsült és az eredeti tüzelőanyag cetánszáma és a fűtőértéke közötti különbséget. A három helyettesítő tüzelőanyag hőmérséklet-függő anyagjellemzői (sűrűség, viszkozitás, felületi feszültség) és desztillációs görbéi a 9. ábrán láthatóak.



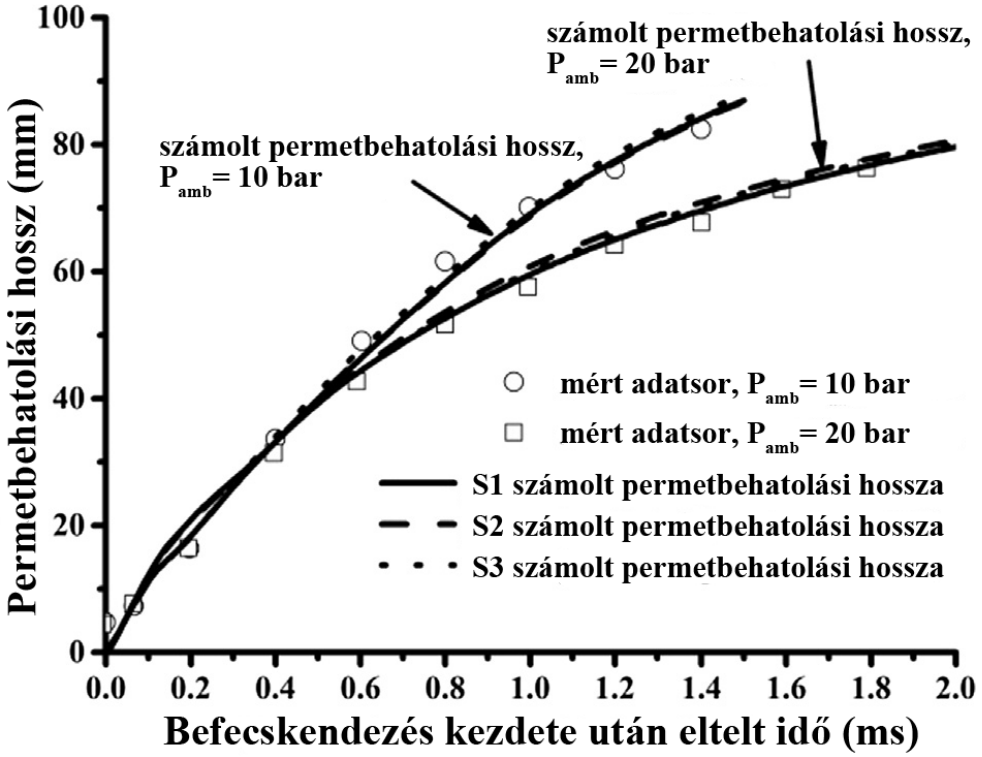
9.ábra: A helyettesítő tüzelőanyagok becsült (a) sűrűsége, (b) viszkozitása, (c) felületi feszültsége és a (d) desztillációs görbéje eltérése a DDCL-hez képest [16].

Jól látszik, hogy a tüzeléstechnikai viselkedést képes lekövetni a három helyettesítő tüzelőanyag, ugyanakkor a permetképüket is szükséges megvizsgálni az eredeti tüzelőanyagéhoz képest. Az eredeti DDCL tüzelőanyagra elvégzett porlasztási vizsgálatokat Bai és társai [17] végezték el, annak paramétereit a 11. táblázat tartalmazza. A beporlasztási vizsgálatokat ebben az esetben is numerikus megoldó segítségével hajtották végre a szerzők és annak eredményeit hasonlították össze a kísérleti eredményekkel.

Fűvóka átmérő [mm]	0,34
Kezdeti hőmérséklet [K]	298,15
Befecskendezés idő [ms]	0,8
Porlasztási túlnyomás [bar]	200
Környezeti nyomás [bar]	10 – 20
Környezeti hőmérséklet [K]	298,15

11. táblázat: Bai és társai által elvégzett kísérlet paraméterei [17].

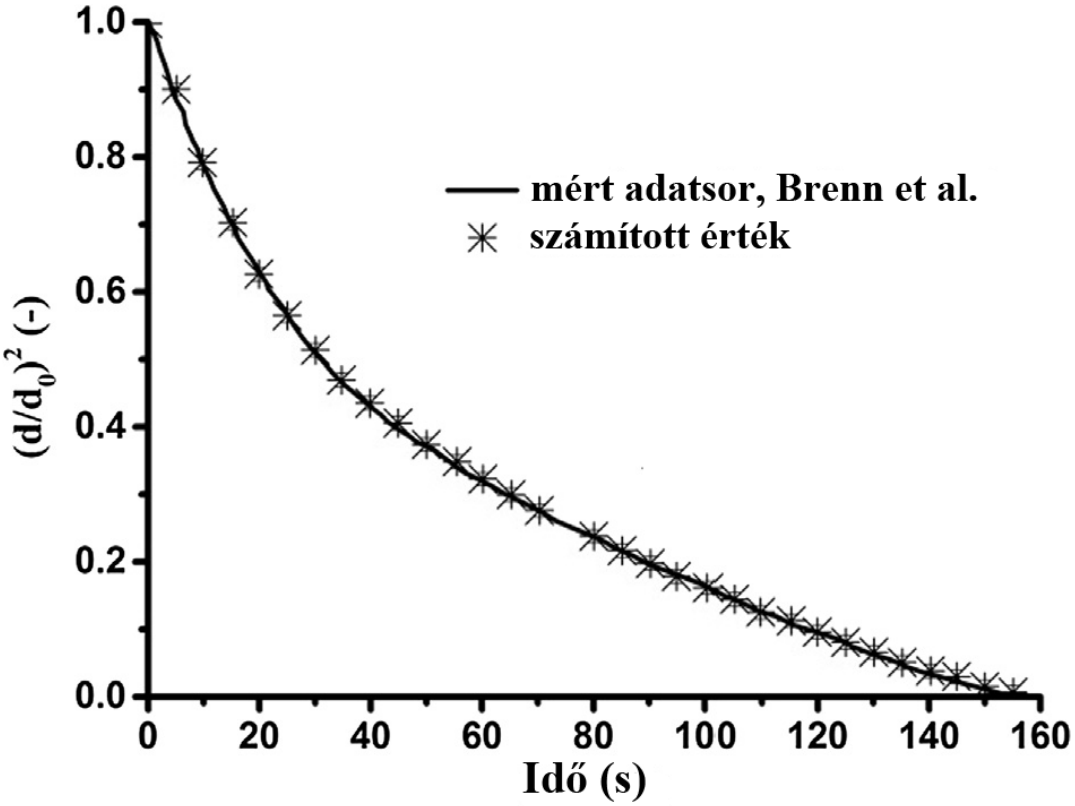
Az eredményeket a 10. ábra szemlélteti, ahol az egyes helyettesítő tüzelőanyagok (S1, S2, S3) szimuláció segítségével számolt permetbehatolási hosszai vannak feltüntetve a kísérlettel meghatározott eredeti DDCL tüzelőanyagé mellett 10 és 20 bar-os környezeti nyomás esetében.



10. ábra: A három helyettesítő tüzelőanyag becsült permetképe és a kísérleti adatok összehasonlítása [16].

Az ábráról következtetésképpen levonható, hogy az egyes helyettesítő tüzelőanyagok permetképe között nincs egyértelmű különbség, valamint, hogy a számolt permetképek jól megegyeznek a kísérletben meghatározottakkal.

A DDCL tüzelőanyag helyettesítő tüzelőanyagának meghatározásánál a szerzők a tüzeléstechnikai és porlasztási vizsgálatok mellett annak párolgási viselkedését is megvizsgálták, hiszen a folyadéktüzelés rendkívül fontos részfolyamata a folyékony tüzelőanyag gőz halmazállapotba való hozása. Ennek vizsgálatára többkomponensű csepp párolgási modellt alkalmaznak [18], hogy a három helyettesítő tüzelőanyag párolgási karakterisztikái összehasonlíthatók legyenek magas hőmérséklet viszonyok között. A modell többször szerepelt már szakirodalomban és azt különböző szerzők is validálták [18]–[20]. A 11. ábrán egy ilyen kiszámított és kísérlettel meghatározott D^2-profil látható egy négy komponensű (20 tf% metanol, 30 tf% etanol, 10 tf% 1-butanol, 20 tf% n-heptán) elegyre, amely esetében a $d_0 \approx 1{,}57$ mm, 301,15 K hőmérsékleten és 1 bar nyomáson, ahol a cseppek nyugvó helyzetben vannak. A d_0 érték a csepp kezdeti átmérője, míg a d az éppen aktuális cseppátmérő az idő függvényében. Megállapítható, hogy a kísérleti adatokhoz a kiszámított értékek kiválóan illeszkednek.

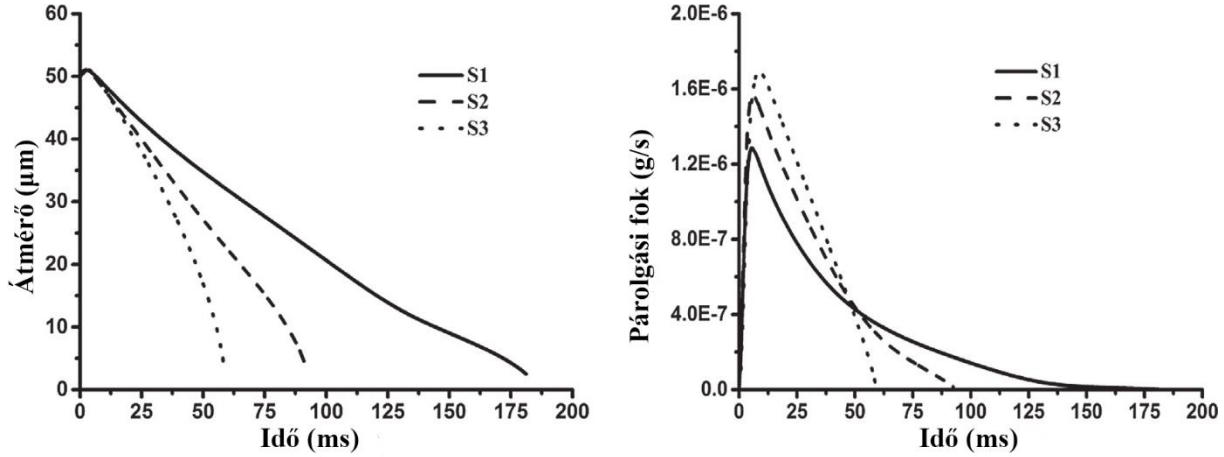


11. ábra: A négykomponensű elegy kiszámított és kísérlettel meghatározott D^2-profilja [16].

Ezen modellt felhasználva történt a három helyettesítő tüzelőanyag párolgásának vizsgálata. A vizsgálat paramétereit a 12. táblázat tartalmazza. Az adott csepp élettartamának vége a csepp 95%-os elpárolgásánál van meghatározva. A helyettesítő tüzelőanyagok számított cseppátmérőit és az elpárolgó tömegáramot az idő függvényében mutatja a 12. ábra. Az ábra (a) részén jól kivehető a csepp átmérőjének kezdeti növekedése a hőfelvétel következtében. A két diagramról látható az S2-es és S3-as helyettesítő tüzelőanyagok cseppjei hamarabb párolognak el, mint az S1-es tüzelőanyagé, valamint azok párolgási sebességeinek csúcsértékei is nagyobbak. Ez összhangban azzal a ténnyel, hogy az S2 -esés S3-as tüzelőanyagok illékonyságai magasabbak.

Kezdeti cseppátmérő [μm]	50
Kezdeti csepphőmérséklet [K]	293
Környezeti nyomás [bar]	1
Környezeti hőmérséklet [K]	425
Relatív sebesség [m/s]	10

12. táblázat: A párolgási szimuláció paraméterei [16].



12. ábra: A helyettesítő tüzelőanyag cseppek átmérőjének és párolgási sebességeinek időbeli változása [16].

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy az eredeti szénből cseppfolyósított (DDCL) dízel tüzelőanyag helyettesítő tüzelőanyagai képesek annak viselkedését reprodukálni tüzeléstechnikai és porlasztási szempontból, függetlenül attól, hogy az eredeti tüzelőanyagot nem hagyományosan kőolajból nyerték.

Mindezen ismereteket figyelembe véve saját munkám során is a két helyettesítő tüzelőanyagban előforduló komponenseket vettem alapul a magyarországi dízel tüzelőanyag helyettesítő tüzelőanyagának meghatározásához. Kiválasztásukban nagy mértékben segítettek a 2. fejezetben ismertetett szempontok. Ez nyolc darab tiszta szénhidrogén komponenst jelent, amelyek a következők: hexadekán, oktadekán, izocetán, dekalin, toulol, 1-metilnaftalin, butilciklohexán, biciklohexil.

A helyettesítő tüzelőanyag optimalizációját nyolc anyagjellemző képezi, amelyek illékonysági, porlasztási viselkedést befolyásoló, reakciómechanizmus és hőátadás szempontjából relevánsak. A nyolc anyagjellemző nem más mint: kinematikai viszkozitás, sűrűség, felületi feszültség, desztillációs görbe, fűtőérték, lobbanáspont, moláris tömeg és H/C-arány.

3. ANYAGJELLEMZŐK

Ebben a fejezetben a helyettesítő tüzelőanyag összetételének optimalizálása szempontjából releváns anyagjellemzők meghatározására szolgáló mérési és számítási modelleket mutatom be. Azoknál az eredeti dízel tüzelőanyag anyagjellemzőinél, amelyeket nem volt lehetőségünk méréssel meghatározni, ott a dízelre jellemző szakirodalmi értékeket használtam.

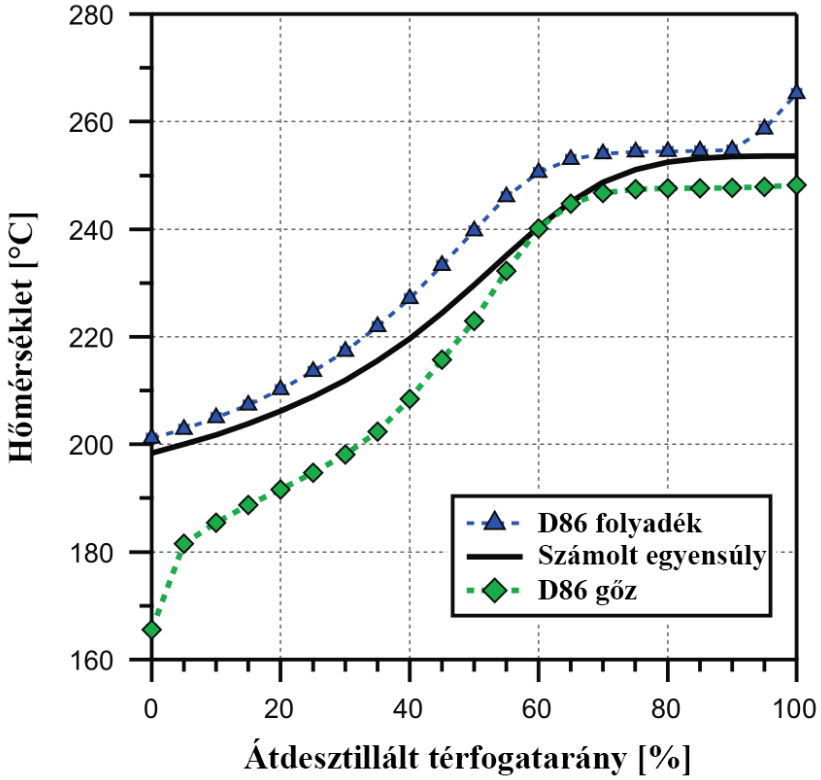
3.1. Anyagjellemzők meghatározására szolgáló szabványos mérési módszerek

Az ismeretszerzés egyik legalapvetőbb módszere a mérés, amelynek segítségével az egyes anyagokról a számunkra szükséges információk birtokába juthatunk. Az alábbiakban az egyes anyagjellemzők mérésére szolgáló szabványos mérési módszereket mutatom be.

3.1.1. DESZTILLÁCIÓS GÖRBE

Az anyagok illékonyságát, vagyis az elpárolgásra való hajlamát a desztillációs görbéjével jellemezhetjük. Mindezek mellett a karakterisztikája részben információt szolgáltathat számos üzemeltetési paraméterre is mint például a tüzelőanyagfogyasztás vagy a károsanyag kibocsátás [21]. A desztillációs görbén az átdesztillált térfogatarány függvényében ábrázoljuk a desztillálandó elegy forráspontját. Egy ilyen ábrát láthatunk a 13. ábrán, ahol a folyadék hőmérséklete mellett a felszálló gőz hőmérséklete is szerepel a számított desztillációs görbével együtt.

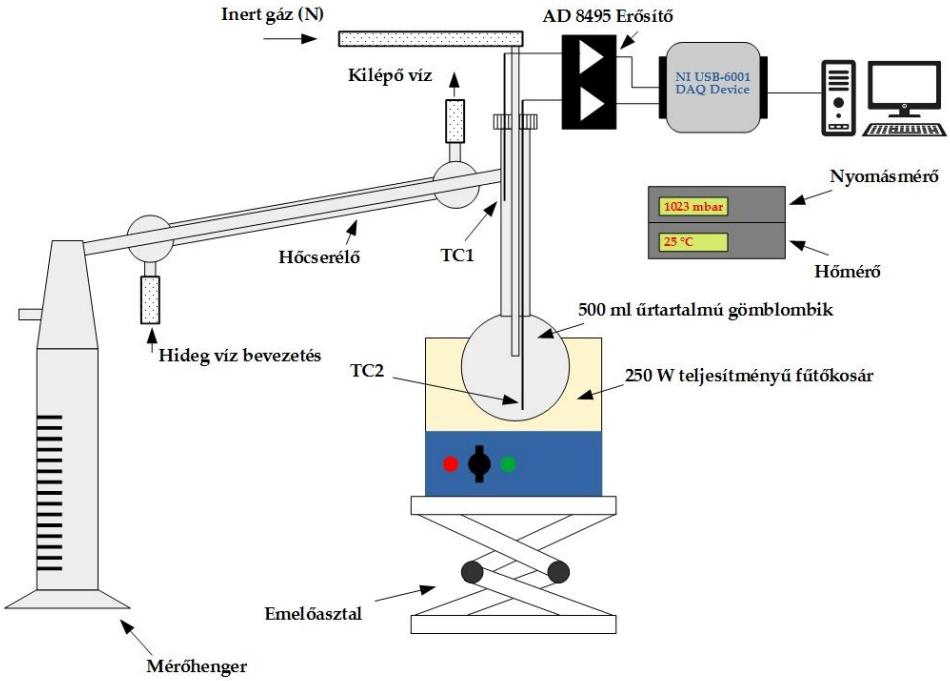
A desztillációs görbe meghatározása a legelterjedtebb szabványos módszer az ASTM-D86, amely kísérletben a vizsgálandó szénhidrogén elegyet környezeti nyomáson, szakaszosan pároljuk le [22]. A vizsgálatok során 300 ml tüzelőanyag mintát melegítettünk annak forráspontjáig környezeti nyomás mellett elektromos fűtőkosár segítségével. A lombik tetejét egy termoelem bevezetésére alkalmas üvegdugó zárja le, megakadályozva ezzel a gőz környezetbe való távozását. A lombikhoz egy ellenáramú hőcserélő berendezés is tartozik, amelynek feladata a lombikból érkező gőz lekondenzálása és annak továbbítása a desztillátum gyűjtő mérőhenger felé. A lombik tetején bevezetett termoelem feladata a felszálló gőz hőmérsékletének mérése a lombik és a desztilláló berendezés csatlakozásának meghatározott pontjánál.



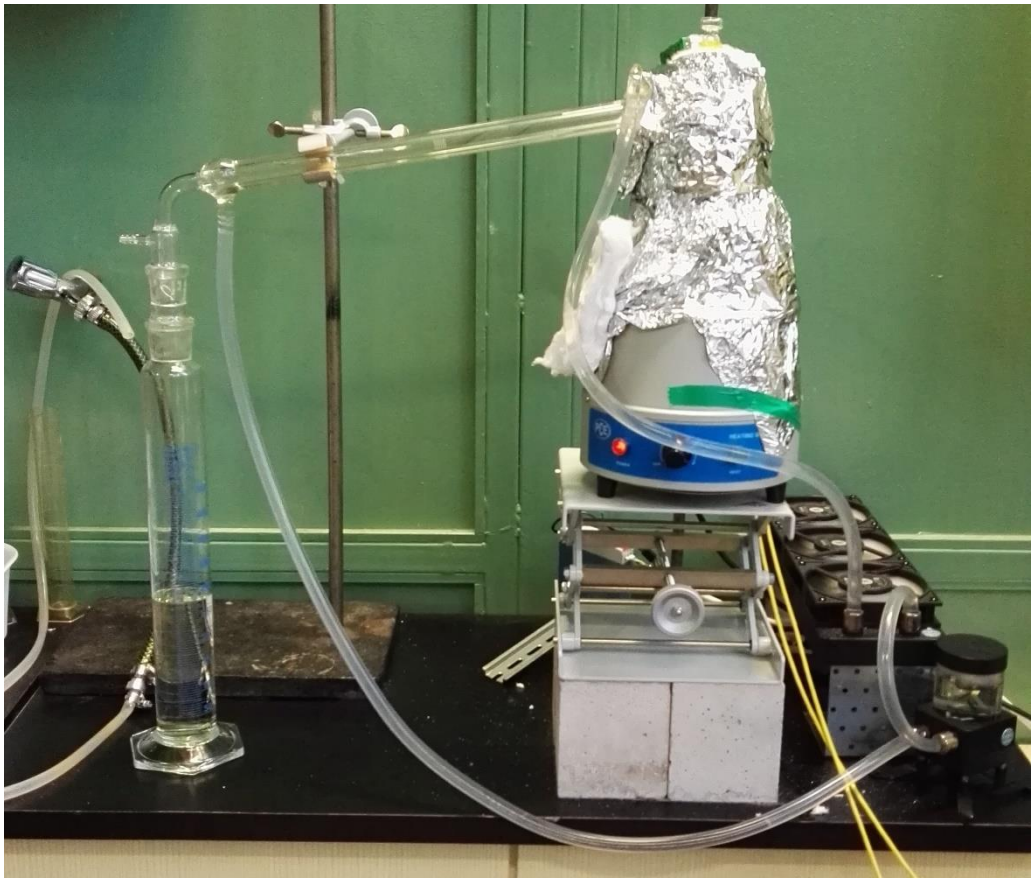
13. ábra: n-dekán/tetradekán elegy desztillációs görbéje [21].

A meghatározott pont elhelyezkedését az ASTM-D86-os szabvány 14 mm-rel a hőcserélő berendezés csatlakozó csövének legmagasabb pontja alatt definiálja. A mérési folyamat megkezdése abban a pillanatban történik, ahogy a lombikban lévő eleggyel a hő közlése megindul. A felmelegítés következtében a lombikban lévő folyadék annak forráspontjáig melegszik, majd a felszálló gőz a hőcserélőn keresztül haladva kondenzálódik és egy mérőhengerbe kerül. A D86-os szabvány a folyamat kezdeti forráspontjának (initial boiling point, IBP) azt a hőmérsékletet határozza meg amelyet a termoelem akkor mér, amikor a desztillátumot gyűjtő mérőhengerbe az első csepp kondenzátum lehullik. A desztilláció előrehaladtával a gőz hőmérsékletét a desztillátum 15 ml-es (vagy 5 tf%-os) növekedésével regisztráljuk, amelyet a mérőhenger segítségével mérünk. A desztilláció sebességének átlagát konstans értéken szükséges tartani, mely kb. 4-5 ml/perc azután, hogy az első 15 ml-t összegyűjtöttük, mindaddig, ameddig a teljes mintából 15 ml van már csak hátra.

Az általunk használt berendezés vázlatát a 14. ábra mutatja. Esetünkben nem csak a felszálló gőz halmazállapotú desztillátum hőmérsékletének, hanem a forrásban lévő elegy hőmérsékletének mérésére is sor került. Ezeket K típusú termoelem és elektronikus hidegpont segítségével tettük meg, amelyhez adatgyűjtőként egy NI-USB 6001 DAQ szolgált. Az adatok begyűjtését a számítógépen MATLAB szoftverrel végeztük. A lombik tetején lehetőség van inert gáz bevezetésére, ugyanakkor erre hagyományos dízel esetében nincs szükség, csak ha biodízelt vizsgálunk.



14. ábra: A desztillációs görbe mérése használt berendezés vázlata.

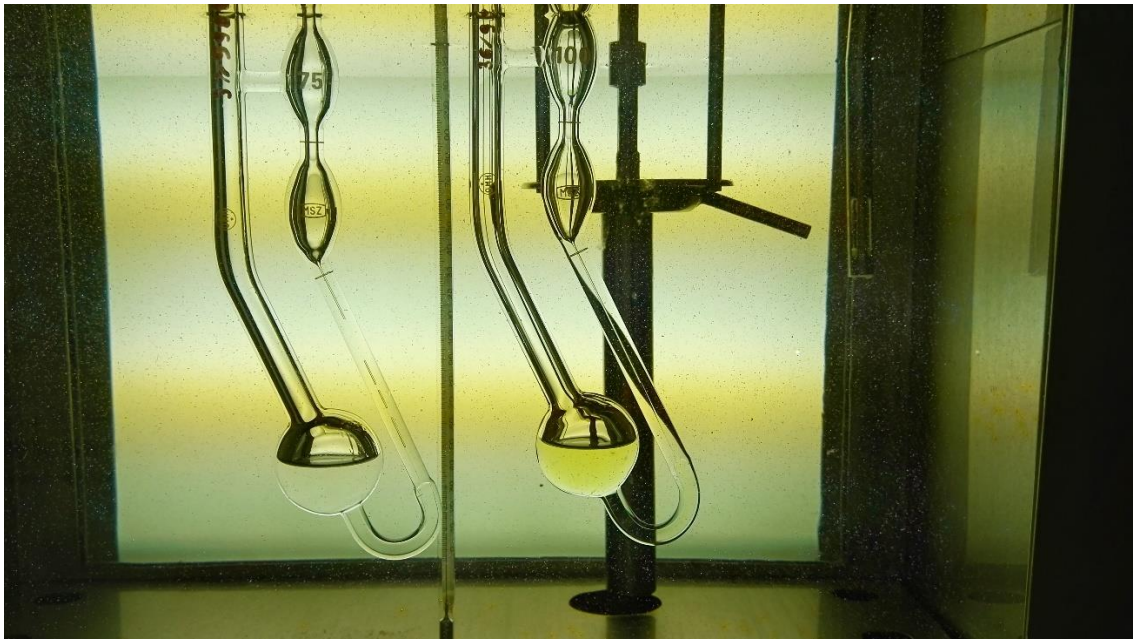


15. ábra: A desztillációs görbe mérésére összeállított mérőberendezés.

3.1.2. Kinematikai viszkozitás

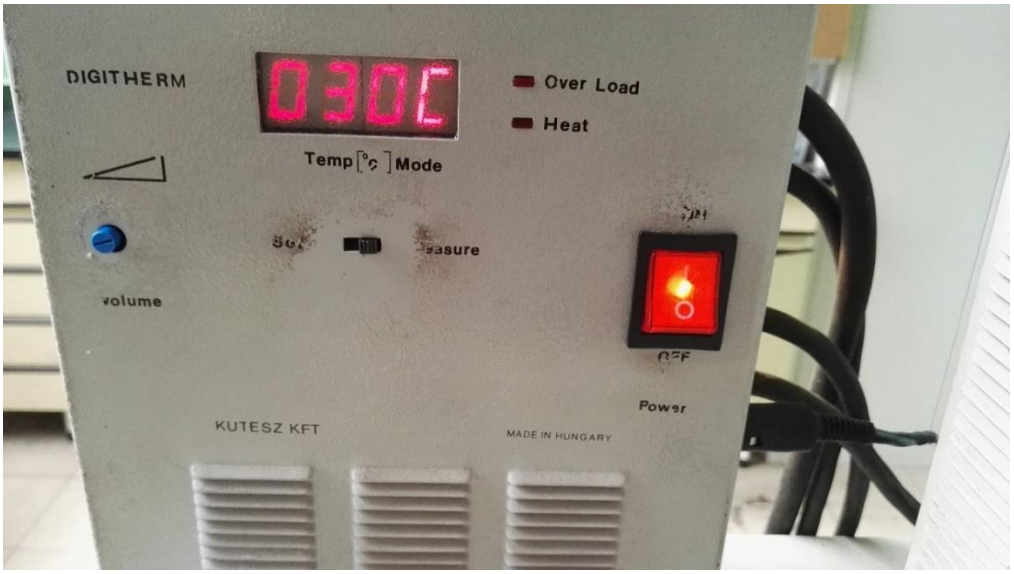
A kinematikai viszkozitás az egyik legfontosabb anyagjellemzője a folyadékoknak, amely a folyadék belső ellenállásának mértékét jelenti a csúsztató feszültséggel szemben.

A kinematikai viszkozitás mérése Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel történik az ASTM D445-06 / D446-07 szabványok alapján [23][24]. A kapilláris viszkoziméter a viszkozitás mérésére használatos szabványos mérőeszköz, amelynek segítségével adott hőmérsékleten és nyomáson határozható meg a minta kinematikai viszkozitása. Meghatározott térfogatú mintát a mérőeszközben található kapillárison engednek át melynek során mérik annak kifolyási idejét. A mért kifolyási idő arányos a kinematikai viszkozitással, így amennyiben ezt az időt megszorozzuk az adott kapilláris viszkoziméterre jellemző arányossági tényezővel, megkapjuk a kinematikai viszkozitás. Ezen arányossági tényezőt hívja a szakirodalom műszerállandónak, meghatározása pedig ismert kinematikai viszkozitású folyadék átfolyási idejéből határozható meg. Ezt a folyamatot nevezzük a mérőeszköz kalibrálásának. A minta hőmérsékletét a kapilláris viszkoziméter temperálófürdőbe való helyezésével állíthatjuk be a kívánt értékre. A fürdőbe helyezett kapilláris viszkoziméter és az abba töltött minta az 16. ábrán látható.



16. ábra: A kapilláris viszkoziméterek a temperálófürdőben.

A berendezés kezelőfelülete az 17. ábrán látható. Ezen lehet az eszközt be- és kikapcsolni, valamint itt kapunk információt a potenciométer segítségével beállított hőmérsékletről is.



17. ábra: A berendezés kezelőfelülete.

3.1.3. Sűrűség

A sűrűséget, mint anyagjellemzőt elsősorban a porlasztás szempontjából kifejtett hatása miatt vesszük figyelembe. Definíció szerint a sűrűség adott térfogategység tömegének a mértéke. Emellett számos más anyagjellemző meghatározásához is szükség van rá, így ismerete megkerülhetetlen.

A sűrűség meghatározására piknométert használunk fel, amely egy leginkább lombikhoz hasonlítható szűknyakú edény. Egy ilyen piknométer a beletöltött mintával látható az 18. ábrán. Az eszköz jó minőségű üvegből készül és önsúlya rendkívül alacsony. A piknométer segítségével pontos térfogatmérésre van lehetőségünk, hiszen az edény kialakításának köszönhetően a beletöltött minta minimális eltéréssel azonos.

18. ábra: A sűrűség mérésére használt piknométer.

A sűrűség mérése során először a piknométer száraz tömegét mérjük le, majd a beletöltött, adott hőmérsékletű mintát tartalmazó piknométer tömege mérhető meg. A két tömeg különbségeként a minta tömege meghatározható, és mivel annak térfogata is ismert a piknométer kialakításának köszönhetően, a minta sűrűsége kiszámolható.

3.1.4. Felületi feszültség

A felületi feszültség definíció szerint az egységnyi felület létrehozásához szükséges energia. A felületi feszültség SI mértékegysége N/m, de használatos még a J/m^2 és a dyn/cm is. Ismerete porlasztás szempontjából fontos, hiszen a befecskendezett folyadéksugár felaprózódására van hatással. A felületi feszültség mérése a KRÜSS cég DSA30B modelljével történt, amelynek segítségével folyadék cseppek alakjának mérésére van lehetőség. A készülék az 19. ábrán látható. A berendezés részei közé tartozik egy nagy felbontású kamera jó minőségű zoom objektívvel, egy z-tengely irányban mozgatható asztal, és a LED-es megvilágítás is.

A felületi feszültség mérése során egy mintatartóhoz kapcsolt tű végén képzünk egy folyadékcseppet, amelyet megvilágítva annak árnyékát tudjuk elemezni. A tű végén megjelenő csepp alakját a felületi feszültség és a gravitáció közötti kapcsolat eredményezi. A szoftver a csepp árnyékának alakjából automatikusan meghatározza annak felületi feszültségét, és azt a megjelenítendő képernyőn. Egy ilyen mérési ábra látható a 20. ábrán.

19. ábra: KRÜSS DSA30B [25].

20. ábra: Dízel minta cseppjének alakjából számolt felületi feszültség.

3.1.5. LOBBANÁSPONT

A lobbanáspont leggyakrabban különböző anyagok gyúlékonyságának tárgyalásánál kerül elő, hiszen biztonsági szempontjából az egyik legfontosabb jellemző. Tüzelés-technikai szempontból is különös figyelmet fordítunk rá, hiszen jelentős befolyással van az égés kezdetére. Definíció szerint a lobbanáspont az a hőmérséklet, amelyen az olajfelszín feletti gőz-levegő keverék idegen hőforrásra ellobban [26].

A lobbanáspont mérése az ASTM D92 szabvány alapján történik, amelynek segítségével nyílttéri lobbanáspontja határozható meg kőolajszármazékoknak [27]. A berendezés egy minta- és egy gyújtólángtartót tartalmaz, amelyhez továbbá hőmérőtartó is tartozik. A lobbanáspont mérésére általunk használt berendezés 21. ábrán látható.

21. ábra: A lobbanásmérésre meghatározásához használt CLEVELAND készülék.

A minta a berendezésbe épített szabályozható elektromos fűtés segítségével melegíthető fel. A csésze felett a gyújtólángtartó karján folyamatos, külső táplálású gyújtóláng ég. A lobbanáspont mérése során a mintát a szabványban meghatározott sebességgel melegítjük miközben a minta hőmérsékletét folyamatosan regisztráljuk. Az a hőmérséklet, amelynél a gyújtóláng ellobban, az a minta lobbanáspontja. Esetünkben a hőmérséklet mérése nem a hőmérőtartóba helyezhető alkoholos hőmérővel, hanem termoelem felhasználásával lett megmérve.

3.1.6. TOVÁBBI ANYAGJELLEMZŐK

Azoknál az anyagjellemzőknél mint például a fűtőérték, moláris tömeg vagy H/C-arány amelyeket az eredeti dízel esetében nem volt lehetőségünk mérni, azoknál átlagos értékek használtam részletes szakirodalmi áttekintés alapján. Az optimalizáció alapját ezen anyagjellemzők esetében ezek az értékek képezték. Ezen értékek az előbbiekben említett három anyagjellemzőkre az alábbiak.

Fűtőérték a dízelre: 42,5 MJ/kg [28]–[32]

Moláris tömeg a dízelre: 200 kg/kmol [33]–[45]
H/C-arány a dízelre: 1,85 [33], [43], [46]–[50]

3.2. Anyagjellemzők meghatározása alkalmas modellek

Amíg a szakirodalomban a gyakran használt anyagok egyes anyagjellemzőiről már részletes ismeret áll rendelkezésre korábbi mérések által, addig a kevésbé használt anyagok esetében ezeket a vizsgálatokat saját magunknak kellene elvégeznünk. Erre azonban a különböző anyagok esetében nem mindig van lehetőség. Ennek több oka létezik, amelyek közül az egyik leggyakoribb, hogy nem áll rendelkezésünkre az adott szabványos mérési módszer elvégzéséhez szükséges eszköz. Előfordulhat továbbá, hogy a vizsgálat által megkövetelt mérések száma olyan sok, hogy nem éri meg őket elvégezni sem az időráfordítás, sem pedig annak anyagi költsége miatt.

Ebben az esetben használhatunk olyan modelleket, amelyekkel egyes anyagok anyagjellemzőit egyéb tulajdonságain keresztül egyszerűen, számítással is meg tudjuk határozni, ezzel egy becslést adhatunk rájuk. Az elmúlt évtizedekben a szakirodalom rendkívüli mértékben gazdagodott olyan modellekkel, amelyek különböző anyagjellemzők meghatározására képesek és a jelen korban az ehhez szükséges számítási kapacitás is rendelkezésre áll. Előnyük a méréssel ellentétben, hogy sokkal gyorsabban és anyagi ráfordítás nélkül elvégezhetők. Hátrányukként említhetők, hogy nem univerzálisak és az is megeshet, hogy csak szűk paraméter tartományon alkalmazhatók.

A következőkben egy- és többkomponensű folyadékok hőmérsékletfüggő és hőmérsékletfüggetlen anyagjellemzőinek (kinematikai viszkozitás, felületi feszültség, sűrűség, desztillációs görbe, lobbanáspont, fűtőérték, moláris tömeg , H/C arány) kiszámítására alkalmas modelleket ismertetem.

3.2.1. KINEMATIKAI VISZKOZITÁS

3.2.1.1. Mérési adatsorra illesztett modell

A legegyszerűbb modell a már méréssel meghatározott értékek pontjaira illesztett görbe, amelynek egyenletét felhasználva számíthatóak a további értékek a hőmérséklet függvényében. Egy ilyen modellt közöl Carl L. Yaws és szerzőtársainak könyvének 12. fejezete Folyadék viszkozitás néven [51].

$$\log_{10} n_{liq} = A + \frac{B}{T} + C \cdot T + D \cdot T^2 \tag{3.1}$$

ahol n_{liq} a folyadéki viszkozitása, centipoise-ban, az A, B, C és D az adott anyagra vonatkozó regressziós együtthatók, míg a T a hőmérséklet kelvinben.

A könyvben számos szerves és szervetlen vegyületre közölték a szerzők a görbeillesztés együtthatóit, amelyek segítségével adott anyagra a kinematikai viszkozitás kiszámítható. Az alkalmazhatóság felső határa az anyag kritikus hőmérséklete, míg alsó határa minden esetben egyedi az egyes anyagokra vonatkozóan. Ezen utóbbi oknál fogva alkalmazhatósága részben korlátozott.

A következő két modell egykomponensű folyadékok viszkozitásának meghatározása a The Properties of Gases and Liquids könyvből származik, amely további modellek mellett közli őket [52]. Alkalmazásuk felső határa a 0,75-os redukált hőmérséklet. A redukált hőmérséklet egy adott hőmérséklet és az anyaghoz tartozó kritikus hőmérséklet hányadosa. Ezek közül elsőként az Orrick és Erbar , valamint a Sastri-Rao módszereket mutatom be.

3.2.1.2. Orrick és Erbar módszer (1974)

Ez a modell a csoportjárulék módszerét használja az A és B paraméterek meghatározására az egyenletben.

$$\ln \frac{\eta_L}{\rho_L \cdot M} = A + \frac{B}{T} \tag{3.2}$$

ahol η_L a folyadék viszkozitása cP-ben, ρ_L a folyadék hőmérséklete 20 °C-on g/cm^3-ben, M a molekula tömeg, T pedig a hőmérséklet kelvinben.

A modell a csoportjárulék módszerét alkalmazza az A és B meghatározásához amely az említett könyv 9-9. táblázatában található az egyes anyagokra, molekulaszerkezetüknek megfelelően. Megjegyzendő, hogy a modell nem képes kezelni azon keverékeket, amelyek nitrogént vagy ként tartalmaznak. Orrick és Erbar a módszerüket 188 szerves vegyületre tesztelték. A hiba a mért értékétől más és más a különböző anyagok esetében, de az átlagos eltérés kb. 15%.

3.2.1.3. Sastri-Rao módszer (1992)

$$\eta = \eta_B \cdot P_{vp}^{-N} \tag{3.3}$$

A Sastri-Rao módszer a folyadék viszkozitását az (egyenlet száma) egyenlettel számolja, ahol a P_{vp} a gőznyomás atmoszférában, η_B a viszkozitás a normál forrásponton (T_b) mPas-ban. Sastri és Rao a P_{vp}-t az alábbi egyenlettel határozza meg

$$\ln P_{vp} = (4{,}5398 + 1{,}0309 \cdot \ln T_b) \cdot \left(1 - \frac{\left(3 - 2 \cdot \frac{T}{T_b}\right)^{0{,}19}}{\frac{T}{T_b}} - 0{,}38 \cdot \left(3 - 2 \cdot \frac{T}{T_b}\right)^{0{,}19} \cdot \ln(T/T_b)\right) \tag{3.4}$$

(3.4) egyenlet csak abban az esetben használható, amikor $T < T_b$. A (3.4) nem feltétlen a legpontosabb egyenlet a gőznyomás becslésére, ugyanakkor a (3.3) egyenlettel ezt érdemes együtt használni, mert az η_B és N kiszámítására használt csoportjárulékok esetében P_{vp}-ezzel az egyenlettel lett kiszámítva.

Az η_B meghatározására szolgáló egyenlet

$$\eta_B = \sum \Delta\eta_B + \sum \Delta\eta_{Bcor} \tag{3.5}$$

míg az N meghatározására az alábbi egyenlet szolgál

$$N = 0.2 + \sum \Delta N + \sum \Delta N_{cor} \tag{3.6}$$

A csoportjárulékok értékét az összegekhez a (3.5) és (3.6) egyenletekben a könyv 9-10 táblázata tartalmazza. A funkciós csoportjárulékok értékei, amelyeket a módszer η_B és N paramétereken keresztül vesz figyelembe kumulatívak. Ugyanakkor amennyiben egy anyag több mint egy alkalommal tartalmazza ugyanazt a funkciós csoportot, úgy azt N paraméterbe csak egyszer kell figyelembe venni, kivéve amennyiben mást nem említenek.

A felsorolt módszerek közül egyes anyagok esetében a felsorolt módszerek hibái egész nagyok is lehetnek. Egykomponensű folyadékok viszkozitására a szakirodalom általánosságban módszerek közül a Sastri-Rao módszert javasolja. A módszer relatív hibái eltérőek, de az esetek többségében az 10% és 15% között mozog.

3.2.1.4. Keverékek viszkozitása

A gyakorlatban legtöbbször sajnos nem egykomponensű anyagokkal dolgozunk, hanem több komponensből álló keverékekkel, ez főleg igaz szénhidrogén alapú tüzelőanyagok esetében. Emiatt a keverékek viszkozitása nem számolható az eddig ismertetett modellekkel, azokra teljesen újakat kellett alkotni, amelyeket több szakirodalom is közül [52]. Ezen módszerek alkalmazása is korlátozott, hőmérséklet szempontjából a megengedhető maximum 0,7-es redukált hőmérséklet. A $T_r \approx 0{,}7$ alatt a folyadék viszkozitása rendkívüli érzékeny az azt alkotó molekulák szerkezetére. Folyadék keverékek esetében a viszkozitás görbe az összetétel függvényében közel lineáris lehet az úgynevezett ideális elegyek esetében, ugyanakkor azok a rendszerek, amelyek alkoholokat vagy vizet tartalmaznak már nem kezelhetők ilyen egyszerűen. A módszerek többsége valamilyen korrekciós paraméter alkalmaz, amelyet mérési adatsorból határoznak meg.

A folyadék keverékek viszkozitásának meghatározására szolgáló modellek közül Irving 25-öt értékelve az egy konstanst alkalmazó Grunberg-Nissan (1949) módszert javasolja használatra. A Grunberg-Nissan módszer az alacsony hőmérsékletű folyadék keverékek viszkozitását az alábbi egyenlettel határozza meg

$$\ln \eta_m = \sum_i x_i \cdot \ln \eta_i + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i \cdot x_j \cdot G_{ij} \tag{3.7}$$

amely kétkomponensű keverék esetében az egyes komponenseket 1-essel és 2-essel jelölve az alábbi formára egyszerűsödik

$$\ln \eta_m = x_1 \cdot \ln \eta_1 + x_1 \cdot \ln \eta_1 + x_1 \cdot x_2 \cdot G_{12} \tag{3.8}$$

tekintve, hogy $G_{ii} = 0$. A fenti egyenletekben az x a folyadék móltörtje, míg G_{ij} az interakciós paraméter, amely az i és j komponensek (és a hőmérséklet) függvénye. Az interakciós paraméter meghatározására több módszer is létezik, de Green és társai ajánlása alapján ez szénhidrogének esetében nullának vehető, ezzel nem nagyobb relatív hibát okozva mint 15% [9].

3.2.2. Felületi feszültség

A felületi feszültség meghatározása esetében is a legegyszerűbb modell a már kimért adatsorra illesztett görbe, amelynek egyenletét tudjuk felhasználni a felületi feszültségek meghatározására a hőmérséklet függvényében [51].

3.2.2.1. Módosított Othmer összefüggés

$$\sigma = A \cdot (1 - \frac{T}{T_c})^n \tag{3.9}$$

ahol σ a felületi feszültség dyn/cm-ben, A és n az adatsor regressziós együtthatói adott anyag esetében, T_c a kritikus hőmérséklet kelvinben, míg T a hőmérséklet kelvinben. A könyv ezen modell esetében is számos anyagra külön közli a számításhoz szükséges regressziós együtthatókat, valamint az alkalmazás korlátait, amely egy minimális és maximális hőmérséklet, amelyek közül utóbbi a kritikus hőmérséklet.

Ezen kívül további modelleket közölnek szakirodalmak a felületi feszültség meghatározására [52]. Ezek közül a Macleod-Sugdeon korrelációt és a Brock és Bird módszert mutatom be.

3.2.2.2. Macleod-Sugden korreláció

Macleod 1923-ban a felületi feszültség kiszámítására a folyadék és gőz sűrűségei közötti alábbi összefüggést javasolta

$$\sigma^{1/4} = [P] \cdot (\rho_L \cdot \rho_v) \tag{3.10}$$

amelyben a P hőmérsékletfüggetlen paramétert Sudgen 1924-ben parachornak nevezett el és értékét a molekulaszerkezetből becsüli meg. Quayle 1953-ban méréssel meghatározott felületi feszültség és sűrűség adatsorok alapján számította ki ezen P értékeket. Ez alapján egy összegző módszert javasolt P meghatározására az anyagok szerkezete szerint. A felületi feszültség számításához szükséges ezen paramétert táblázatos formában közölték ezen szerzők, így értékeik szakirodalomban megtalálhatóak [53].

A felületi feszültség sűrűséggel való korrelálása helyett számos módszer lett kifejlesztve, amely a hőmérséklettel hozza kapcsolatba azt, ezeket a szakirodalom a megfelelő állapotok tétele (Corresponding States Correlations) címszó alatt jelzi. Ezek közül a Brock és Bird módszert mutatom be.

3.2.2.3. Brock és Bird módszer

Brock és Bird módszere a felületi feszültség kiszámítására az alábbi egyenletet adja meg

$$\sigma = P_c^{2/3} \cdot T_c^{\frac{1}{3}} \cdot Q \cdot (1 - T_r)^{\frac{11}{9}} \tag{3.11}$$

$$Q = 0{,}1196 \cdot \left[1 + \frac{T_{br} \cdot \ln\left(\frac{P_c}{1{,}01325}\right)}{1 - T_{br}}\right] - 0{,}279 \tag{3.12}$$

ahol a hőmérsékletek és nyomások Kelvinben és barban szerepelnek a képletekben. Az egyenletben a T_{br} az anyag forráspontjával redukált hőmérséklete.

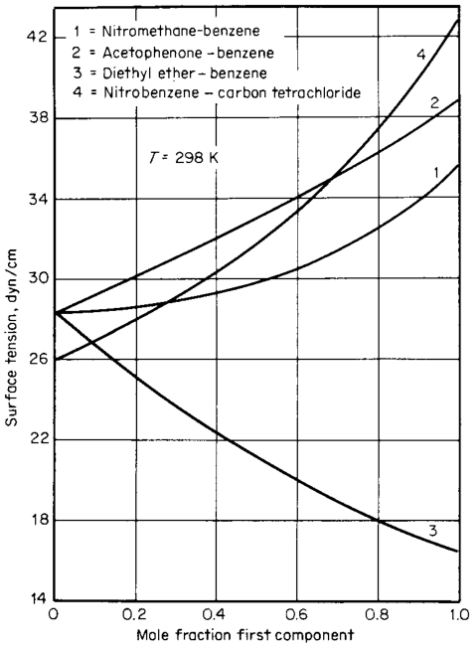
Amíg a megfelelő állapotok tételével meghatározott módszerek kielégítő eredményeket adnak nempoláros folyadékokra, addig alkoholok, savak és fenolok esetében nem működnek.

A szakirodalom a felületi feszültség meghatározására Jasper 1972-ben szerver folyadékokról mérési adatsorát ajánlja. Nem hidrogénkötésű folyadékokra alkalmazhatóak a megfelelő állapotok tételét alkalmazó modellek, melyek relatív hibái általában 5% alatt maradnak. A hidrogén kötésű folyadékok esetében a Macleod-Sugden módszer alkalmazandó, amelyhez a parachor értékét a megfelelő táblázat alapján szüksé-

ges megállapítani a szóban forgó anyag esetében. Az említett módszerek közül parachor értékeihez közölt táblázat Quayle-féle változatának használata adja a legkisebb hibát, hisz ezt mérési adatsorok alapján határozták meg

3.2.2.4. Keverékek felületi feszültsége

A keverékek felületi feszültsége bizonyos elegyek, például alkohol tartalmú folyadékok esetében nem egyszerű függvénye az egyes komponensek felületi feszültségének. Rendszerint a legkisebb felületi feszültségű komponens a felületi fázisban koncentrálódik, így a keverék felületi feszültsége kisebb, mint a komponensek felületi feszültségének móltört szerinti átlaga. Ez a viselkedés figyelhető meg a 22. ábrán ahol a felületi feszültség görbéje a komponens móltörtjének függvényében nem lineáris.



22. ábra: Keverékek felületi feszültségei

Ez a nemlinearitás növekszik ha a tiszta komponensek felületi feszültsége közötti különbség nő, vagy ha a rendszer egyre inkább eltérés az ideálistól.

A keverékek felületi feszültségének meghatározásának módjai két kategóriába sorolhatóak: az egyik tapasztalati összefüggéseken alapul, amelyeket korábban tiszta folyadékok esetében használtak, míg a másik termodinamika levezetések segítségével származtatott. Előbbit akkor használjuk amikor a tiszta komponensek felületi feszültségei között nincs nagy eltérés, vagy az ideális oldat viselkedésétől való eltérés nem nagy. A valóságban ezeket használják leginkább már létező adatok korrelálásához sikeresen kis és nagy nyomáson is. Utóbbi módszer számításai sokkal körülményesebbek, ugyanakkor pontosabb eredményekhez vezethetnek.

Az alábbi módszert a szakirodalom Macleod-Sugden módszerként említi, akárcsak a tiszta komponensek felületi feszültségének meghatározására használt azonos nevűt.

$$\sigma_m = \left[[P_{Lm}] \cdot \rho_{Lm} - [P_{Vm}] \cdot \rho_{Vm}\right]^n \tag{3.13}$$

ahol σ_m a keverék felületi feszültsége dyn/cm-ben, $[P_{Lm}]$ a folyadék keverék parachorja, $[P_{Vm}]$ a gőz keverék parachorja, ρ_{Lm} a folyadék keverék sűrűsége mol/cm^3-ben, ρ_{Vm} a gőz keverék sűrűsége mol/cm^3-ben. Higill és van Welsenes ajánlása alapján

$$[P_{Lm}] = \sum_i \sum_j x_i\, x_j \left[P_{ij}\right] \tag{3.14}$$

$$[P_{Vm}] = \sum_i \sum_j y_i\, y_j \left[P_{ij}\right] \tag{3.15}$$

ahol x_i az i-edik komponens móltörtje a folyadékban és y_i az i-edik komponens móltörtje a gőzben. Az előbbi két egyenletben $[P_{ij}]$ értéke

$$\left[P_{ij}\right] = \lambda_{ij} \frac{[P_i]+[P_j]}{2} \tag{3.16}$$

amely egyenletben a $[P_i]$ az i-edik komponens parachorja, míg λ_{ij} a kölcsönös interakciós együttható kísérleti adatsorból meghatározva. λ_{ij} értéke amennyiben kísérleti adatsor nem áll rendelkezésre úgy 1, míg a korábbi egyenletben n kitevő értéke 4. Számos kutató a $[P_i]$-t regressziószámítással határozza meg, amely a keverék leírásán javít, de a tiszta komponens viselkedését nem adja vissza. A módszer hibája alacsony nyomáson nem haladja meg az 5-10%-ot, ugyanakkor ez kisebb is lehet amennyiben $[P_i]$-t kísérleti adatokból határozzák meg.

Abban az esetben, ha az egyes komponensek felületi feszültsége között nincs számottevő eltérés vagy csak hozzávetőleges becslésre van szükségünk használhatjuk az alábbi egyenletet

$$\sigma_m^r = \sum_i^n x_i\, \sigma_i^r \tag{3.17}$$

Hadden a legtöbb szénhidrogén keverék esetében r = 1-et javasolt, amely a felületi feszültség és összetétel közötti kapcsolatot lineárisnak jósolja. Nemlineáris viselkedés leginkább az r = -1-től -3-ig értékeivel érhető el.

A szakirodalom külön ismerteti azokat a modelleket, amelyek vizes rendszerekre lettek kifejlesztve. Tekintettel arra, hogy esetemben csak szénhidrogénekkel foglalkozom, ezek közlésre nem kerülnek.

Összefoglalva elmondható, hogy keverékek felületi feszültségének kiszámítására a szakirodalom termodinamikai módszerekkel származtatott modelleket ajánl, vagy az itt is ismertetett Macleod-Sugden összefüggést. Utóbbi alkalmazására a kritikus pont közelében is lehetőség van.

3.2.3. SŰRŰSÉG

3.2.3.1. Mérési adatsorra illesztett modell

A sűrűség esetében is használhatunk olyan modelleket, amelyeket már létező mérési adatsorokból származtattak a szerzőik. A módosított Rackett egyenlet a folyadék sűrűségét írja le a hőmérséklet függvényében [51].

$$\rho = A \cdot B^{-(1-\frac{T}{T_c})^n} \tag{3.18}$$

ahol az A, B és n az adott anyagra vonatkozó regressziós együtthatók, T_c a kritikus hőmérséklet kelvinben.

A görbeillesztés együtthatóit, amelyek segítségével adott anyagra a sűrűség kiszámítható a könyv táblázatos formában közli. A módszer alkalmazhatóságának felső határa az anyag kritikus hőmérséklete, míg alsó határa minden esetben egyedileg eltér az egyes anyagokra vonatkozóan. Utóbbi oknál fogva alkalmazhatósága részben korlátozott. A Rackett egyenlet számos szakirodalomban szerepel, mint módszer a sűrűség meghatározására, ugyanakkor a The Properties of Gases and Liquids könyv emellett egy másik módszert is közöl.

3.2.3.2. Elbro módszer (1991)

A modell szerzője a folyadék sűrűségét csoportjárulék módszerének segítségével határozza meg a sűrűség függvényében a hármasponttól a normál forrásponting. Az eljárással nemcsak egyszerű szerves vegyületetekre, de amorf polimerekre is alkalmazható az üveges átmeneti hőmérséklettől a bomlási hőmérsékletig. A módszer alkalmazása cikloalkánokra nem javasolt.

A térfogat kiszámítása az alábbi képlet segítségével történik

$$V = \sum n_i \, \Delta v_i \tag{3.19}$$

ahol n_i az i-edik csoport száma az anyagban, míg Δv_i a hőmérsékletfüggő csoport moláris térfogata, amelyet a (3.20) képlet ad meg.

$$\Delta v_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \tag{3.20}$$

Az egyenletben T hőmérséklet kelvinben, míg az egyes konstansokat a könyv a 4-13. táblázata közli.

3.2.3.3. Keverékek sűrűsége

A folyadék keverékek sűrűsége az alábbi egyenlet alapján számítható

$$\rho_m = \left(\sum_i^n \frac{w_i}{\rho_i}\right)^{-1} \tag{3.21}$$

ahol ρ_i az i-edik komponens sűrűsége, w_i az i-edik komponens tömegtörtje.

3.2.4. DESZTILLÁCIÓS GÖRBE

Az egyes keverékek illékonyságát azok desztillációs görbéjén keresztül vehetjük figyelembe, amely tájékoztatást ad számunkra arról, hogy az adott anyagnak mekkora a hajlandósága az elpárolgásra. Ez mind tüzeléstechnikai, mind pedig porlasztási szempontból egy fontos tényező. A desztillációs görbe az elegy pillanatnyi forráspontját szemlélteti átdesztillált térfogatarányt függvényében.

Az általánosságban leginkább használt eljárás a desztillációs görbe meghatározására az ASTM D86-os szabvány szerint meghatározott kísérlet, annak ellenére, hogy az egyes tervezési hátrányok nem teszik lehetővé a megjelentetett hőmérséklet valós termodinamikai állapotként való értelmezését. Ez motiválta a 2000-es években Bruno-t és munkatársait, hogy kifejlesszenek egy javított kísérleti berendezést, amelyet Advanced Distillation Curve (ADC) módszernek neveztek el. Ezt követően Huber és társai bemutatták, hogy egyszerű nyitott (szakaszos) desztillációs modellek UNIFAC módszerrel kombinálva jól közelítik az ADC-vel kísérletileg kapott kétkomponensű n-dekán és n-tetradekán keverékének adatsorát [54].

A 13. ábrán egy ilyen ideális szakaszos desztillációs modell vázlata látható, amelynek egyenletei:

$$\frac{dn_L}{dt} = -\dot{N} \tag{3.22}$$

$$\frac{dn_D}{dt} = \dot{N} \tag{3.23}$$

$$\frac{dn_{L,i}}{dt} = -\dot{N} y_{L,i} \qquad \forall\, i = 1, \dots, n_c - 1 \tag{3.24}$$

$$\frac{dn_{D,i}}{dt} = \dot{N} y_{L,i} \qquad \forall\, i = 1, \dots, n_c - 1 \tag{3.25}$$

$$\frac{dV_D}{dt} = \frac{\dot{N}}{\rho_m(T_D, y_{L,i})} \tag{3.26}$$

$$y_{L,i} = \frac{x_{L,i} \cdot \gamma_i \cdot (T_L, \boldsymbol{x_L}) \cdot p_i^S(T_L)}{p} \qquad \forall\, i = 1, \dots, n_c \tag{3.27}$$

$$x_{L,i} = \frac{n_{L,i}}{n_L} \qquad \forall\, i = 1, \dots, n_c \tag{3.28}$$

$$x_{D,i} = \frac{n_{D,i}}{n_D} \qquad \forall\, i = 1, \dots, n_c \tag{3.29}$$

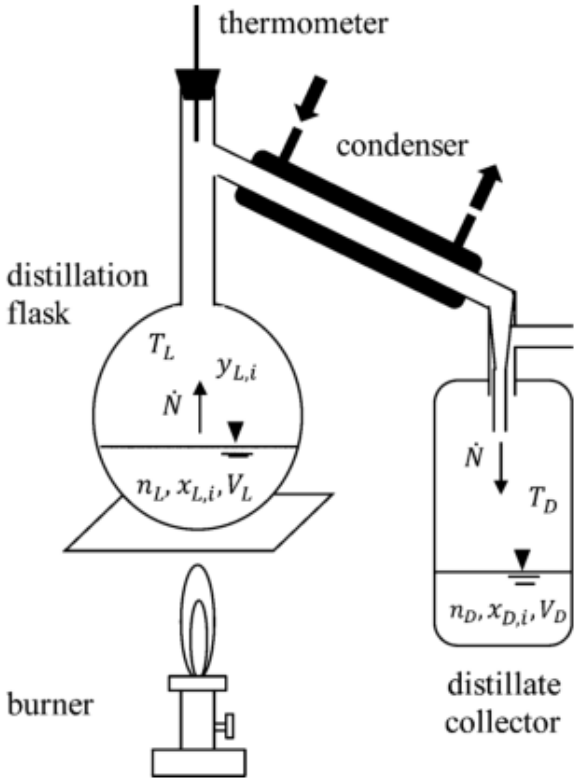
$$n_D = \sum_i n_{D,i} \tag{3.30}$$

$$n_L = \sum_i n_{L,i} \tag{3.31}$$

$$p = \sum_i x_{L,i} \cdot \gamma_i \cdot (T_L, \boldsymbol{x_L}) \cdot p_i^S(T_L) \tag{3.32}$$

$$p = \sum_i x_{D,i} \cdot \gamma_i \cdot (T_D, \boldsymbol{x_D}) \cdot p_i^S(T_D) \tag{3.33}$$

A (3.22) és (3.23) egyenletek a teljes mól egyensúlyt reprezentálják a folyadékra (L) a lombikban és a desztillátumra (D) a gyűjtőedényben, míg (3.24) és (3.25) egyenletek a komponens mól mérlegek a folyadékra és a desztillátumra. Minden egyes időpontban a folyadékot a buborékpontban lévőnek feltételezzük. A gőz-folyadék egyensúly matematikailag a (3.27) egyenlet alapján írható, ahol $y_{L,i}$ a folyadékkal egyensúlyban lévő gőz móltörtjét jelöli. Az (3.27) egyenletben a $\mathbf{x_L} = [\mathbf{x_{L,1}}, \mathbf{x_{L,2}}, \dots, \mathbf{x_{L,nc}}]^T$ jelöli az összes komponens móltörtjét, amely az i-edik komponens γ_i termodinamikai aktivitásának kiszámításához szükséges. Továbbá azzal a feltételezéssel is élünk, hogy a gőzáram N azonnal átkerül a desztillátum gyűjtőedényébe, ahol teljes mértékben kondenzálódott.



23. ábra.: Szakaszos desztilláció folyamatának elméleti vázlata [54].

3.2.5. Fűtőérték

A fűtőérték az egyik legfontosabb tulajdonsága tüzeléstechnikai szempontból mind a szilárd, folyékony és gáznemű tüzelőanyagoknak. Ezen keresztül vehetjük figyelembe a tüzelés során felszabaduló hőmennyiséget.

Számos modellt fejlesztettek az ki különböző tüzelőanyagok égéshőjének meghatározására, ennek ellenére a legsokoldalúbb, amely alkalmazható gáznemű, folyékony és szilárd tüzelőanyagok esetében:

$$HHV = 0{,}3491C + 1{,}1783H + 0{,}1005S - 0{,}1034O - 0{,}0151N - 0{,}0211a \quad (3.34)$$

amely egyenletben C a karbon-, H a hidrogén-, O az oxigén-, N a nitrogén-, $\boldsymbol{a}$ a(z) hamutartalma a tüzelőanyagnak [55]. Az egyenlet az égéshőt MJ/kg dimenzióban adja meg számunkra. A fűtőérték esetében az égéstermékek kiindulási hőmérsékletre hűlnek vissza és a H_2O gőz formájában van jelen

$$LHV = HHV - (9H + w) \cdot L_{H2O} \quad (3.35)$$

ahol w a tüzelőanyag víz tartalma.

3.2.5.1. *Keverékek fűtőértéke*

A keverékek fűtőértékét az egyes komponensek fűtőértékének tömegtört szerinti átlaga alapján határozzuk meg.

$$LHV_m = \sum w_i \, LHV_i \tag{3.36}$$

Az egyenletben szereplő LHV_i a tiszta komponensek fűtőértéke.

3.2.6. LOBBANÁSPONT

Számos modellt fejlesztettek komponensek lobbanáspontjának becslésére, a következőben ezek közül ismertetek néhányat. A következő modelleket mérési adatsorokra illesztve határozták meg szerzőik.

3.2.6.1. *Satyarayana és Rao módszere*

A szerzők az alábbi nemlináris exponenciális összefüggést adták meg a lobbanáspont kiszámítására szerver vegyületek és kőolajfrakciók esetében a forráspont függvényeként [56].

$$T_f = a + \frac{b\left(\frac{c}{T_b}\right)^2 e^{-\frac{c}{T_b}}}{\left(1-e^{-\frac{c}{T_b}}\right)^2} \tag{3.37}$$

A formulát több mint 1220 komponensre tesztelve azt találták, hogy 1%-os átlagos hibát produkál. Az egyenletben T_f a lobbanáspont kelvinben, míg T_b a forráspont kelvinben. Az *a*, *b*, *c* konstansokat a szerzők táblázatos formában közlik az egyes anyagcsoportokra.

3.2.6.2. *Hsieh módszere*

A Hsieh által kifejlesztett összefüggés a forráspontot felhasználva adja meg a (zártterű) lobbanáspontot számunkra szilikonok és szerves anyagok esetében. A szilikonok esetében az összefüggés 207 adatsor alapján lett meghatározva

$$T_f = 51{,}2385 + 0{,}4994 \cdot T_b + 0{,}0004 \cdot T_b^2 \tag{3.38}$$

amely összefüggésben a hőmérsékletek Celsius-fokban helyettesítendők be. A módszer standard hibája 11,06 °C. Egy hasonló összefüggés szerves anyagok esetében, amelyet 494 adatsor alapján határoztak meg

$$T_f = 54{,}5377 + 0{,}5883 \cdot T_b + 0{,}00022 \cdot T_b^2 \tag{3.39}$$

amely egyenletben a hőmérsékletek szintén Celsius-fokban helyettesítendők be. A módszer standard hibája 11,66 °C.

3.2.6.3. Prugh módszere

Prugh egy alternatív eljárást fejlesztett ki tiszta komponensek lobbanáspontjának meghatározására. Az eljárás először a gőznyomás görbét és az alsó gyulladási pontját határozza meg a szerves anyagoknak a normál forráspontjuk és kémiai szerkezetük alapján. A lobbanáspont kiszámításához először a sztöchiometrikus koncentrációt kell meghatározni, a következő egyenlet segítségével

$$X_{st} = \frac{83{,}8\%}{4(C)+4(S)+H-X-2(O)+0{,}84}\ vol.\% \tag{3.40}$$

ahol X_{st} a levegőben lévő gőz, C, S, H, X és O rendre a szén, kén, hidrogén és oxigén atomok száma a komponensben. A sztöchiometrikus koncentráció ismeretében a következő két egyenlet segítségével meghatározható a lobbanáspont, amelyek közül az első alkoholokra, a második minden további anyagra alkalmazandó.

$$\frac{T_b}{T_f} = 1{,}3611 - 0{,}0697 \cdot \ln(X_{st}) \tag{3.41}$$

$$\frac{T_b}{T_f} = 1{,}4420 - 0{,}08512 \cdot \ln(X_{st}) \tag{3.42}$$

3.2.6.4. Keverékek lobbanáspontja

Kétkomponensű elegyek lobbanáspontjainak kiszámítására az (3.50) egyenlet használható, amelyet a szakirodalmak matematikai levezetéssel együtt közölnek.

Le Chatelier szabálya a gyúlékony gőz-levegő többkomponensű keverékre:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \tag{3.43}$$

ahol y_i az i-edik gyúlékony anyag összetétele a gőz fázisban, míg LFL_i az i-edik tiszta komponens alsó gyulladási határa. A lobbanáspont definíciója alapján LFL_i kifejezve a lobbanásponthoz tartozó telítési gőznyomásként

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \tag{3.44}$$

ahol P a környezeti nyomás. A keverék minden i-edik komponensére a folyadék fázis és gőz fázis közötti egyensúly ugyanazon a hőmérsékleten és nyomáson a következő egyenlet adja meg:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i \qquad (i = 1,2, \dots, N) \tag{3.45}$$

Alacsony nyomáson a gőz fázist ideális gázként kezelhetjük, így a gőzfázis megoldásához tartozó fugacitási együttható a következőképpen módosul

$$\phi_i = 1 \tag{3.46}$$

és az i-edik tiszta komponens fugacitása az alábbi formára egyszerűsödik

$$f_i \cong P_i^{sat} \tag{3.47}$$

ahol P_i^{sat} az i-edik komponens gőznyomása. Ezáltal a gőz-folyadék egyensúly felírható az alábbi formában

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \tag{3.48}$$

vagy

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \tag{3.49}$$

Az (3.44) és (3.49) egyenleteket a (3.43) egyenletbe helyettesítve a következő egyenletre jutunk:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \tag{3.50}$$

A telítés gőznyomást adott hőmérséklethez az i-edik tiszta komponense az Antoine-egyenlettel számolhatjuk.

3.2.7. TOVÁBBI SZÁMÍTOTT ÉRTÉKEK

A keverékek esetében az átlagos moláris tömeget és az átlagos H/C-arány a tiszta komponensek moláris tömegének és H/C-arányának móltört szerint súlyozott átlaga alapján számítjuk.

$$MW_m = \sum x_i MW_i \tag{3.51}$$

$$HC_m = \sum \frac{x_i H_i}{x_i C_i} \tag{3.52}$$

A (3.51) és (3.52) egyenletekben a x_i a komponensek móltörtje. A tiszta komponensek moláris tömegeit MW_i, míg hidrogén és szén atomjainak számát H_i és C_i jelöli.

4. EREDMÉNYEK

Az alábbi fejezetben az eddig ismertetett szakirodalmi áttekintések alapján mutatom be mindazokat az általam felhasznált módszereket és eljárásokat, amelyekkel a helyettesítő tüzelőanyag összetételét meghatároztam. A végleges összetételek a kijelölt szempontok figyelembevételével értékelésre kerülnek.

4.1. Kiválasztott számítási módszerek

A *3.2*-es fejezetben az egyes anyagjellemzők meghatározására szolgáló módszerek lettek ismertetve a létező szakirodalmak alapján, ugyanakkor döntés arról, hogy esetünkben melyik alkalmazható, nem született. A következőkben azoknál az anyagjellemzőknél, amelyek meghatározására több módszer is létezik, azok összehasonlítását mutatom be alkalmazhatóság szempontjából, s egyet megjelölök a további felhasználás érdekében.

4.1.1. KINEMATIKAI VISZKOZITÁS

A kinematikai viszkozitás meghatározására a mérési adatsorra illesztett modell, illetve a két csoportjárulék módszert (Orrick és Erbar, illetve a Sastri-Rao) ismerteti a szakirodalom. A mérési adatsorra illesztett modell használatát azért vetettem el, mivel nem elég általános, valamint az ennél előforduló korlátozások (pl. minimális hőmérséklet) nem feltétlen teszi lehetővé az összes tiszta komponens bármely hőmérsékletre való kiszámítását. A csoportjárulék módszerek közül a választás a Sastri-Rao módszerre esett, mert sokkal általánosabb, mint az Orrick és Erbar, valamint az egyes anyagok leírását részletesebben lehetővé teszi.

A folyadék keverékek kinematikai viszkozitását a Grunberg-Nissan egyenlettel határozom meg.

4.1.2. SŰRŰSÉG

A sűrűség esetében két módszer került ismertetése melyek közül az egyik már létező mérési adatsorra illesztett görbe alapján (módosított Rackett-egyenlet), míg a másik általánosabban, az anyag kémiai szerkezetének alapján, a csoport járulék segítségével határozta meg azt (Elbro módszer). Döntés a módosított Rackett egyenlet használata mellett született az Elbro módszerrel szemben, hiszen már a szakirodalomban is említést tettek korábbi szerzők utóbbi módszer használatának mellőzésére cikloalkánok esetében. Mindezek mellett számításaim alapján további aromás gyűrűs vegyületek esetében is igen nagy hibával teljesít a módszer. Ugyanakkor az izocetán esetében a szakirodalom nem közli a szükséges együtthatókat, így sűrűség Rackett-egyenlettel

ebben az esetben nem határozható meg. Ebben az egy esetben a nyolc komponens közül az Elbro módszert használjuk fel a sűrűség kiszámítására.

4.1.3. Felületi feszültség

A felületi feszültség kiszámítására a 3.2.2.-es fejezetben három módszer közül az első a mérési adatsorra illesztett módosított Othmer összefüggés, a parachort használó Macleod-Sugden, illetve a megfelelő állapotok tételét használó Brock és Bird módszer. Értékelésük abból a szempontból nehéz, hogy az általam kiválasztott nyolc tiszta komponensre kevés felületi feszültség érték áll rendelkezésre szakirodalomban, és amelyek megtalálhatóak, sokszor azokat is különböző hőmérsékleten mérték meg. A módosított Othmer összefüggés használatától itt is eltekintek, hiszen itt is jelen vannak az általános alkalmazhatóságot korlátozó olyan tényezők, mint például a minimális hőmérséklet. A Machleod-Sugden módszer parachorjának értéke szakirodalmakban közölt táblázatokban érthető el, ugyanakkor ennek értékét is kísérleti adatok alapján határozták meg. További probléma, hogy a parachor értékének kiszámításához elérhető csoportjárulékok listája sem teszi lehetővé komplexebb anyagok leírását. A felületi feszültség meghatározására ezért a megfelelő állapotok tételét használó Brock és Bird módszert használom fel, mivel a módszer által felhasznált jellemzők (kritikus hőmérséklet, kritikus nyomás, forráspont) összes komponensre elérhetőek a szakirodalomban.

A keverékek felületi feszültségének kiszámítására az (3.17) egyenletet használom, mivel a keverékek esetében használható Macleod-Sugden egyenlet is parachort tartalmaz. Ezt az egyenletet ugyanakkor Hadden is ajánlja szénhidrogének esetében $r = 1$ érték mellett.

Az 13. táblázatban az előbbiekben leírt egyes anyagjellemzők kiszámítására alkalmas módszereket foglalom össze.

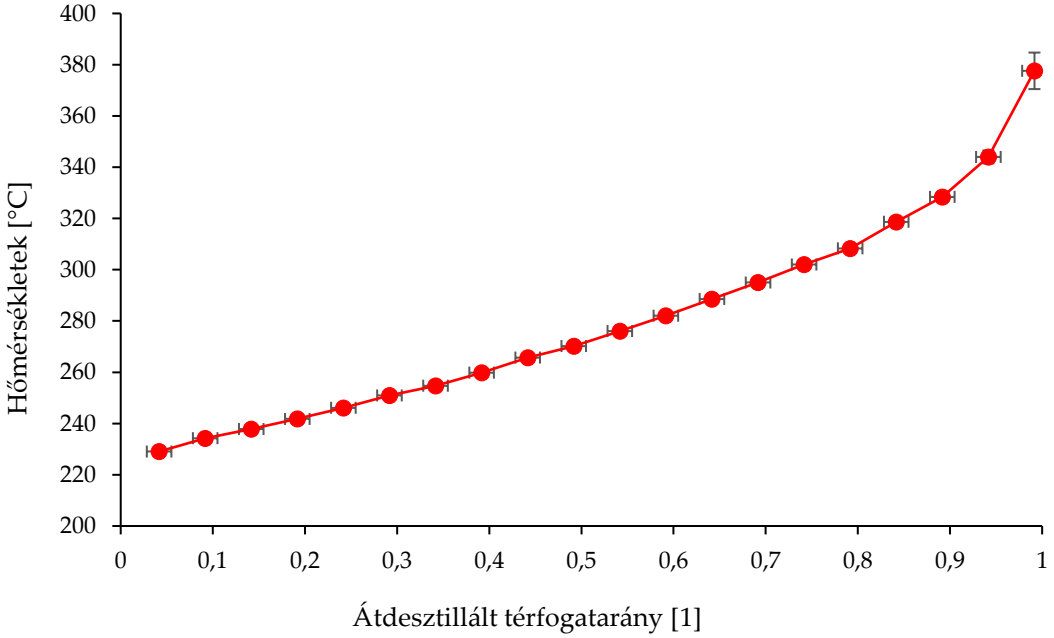
Anyagjellemző	**Módszer**
kinematikai viszkozitás	*Sastri-Rao* módszer
sűrűség	módosított *Rackett* egyenlet
felületi feszültség	*Brock és Bird* módszer

13. táblázat: Az egyes anyagjellemzők kiszámítására alkalmazott módszerek.

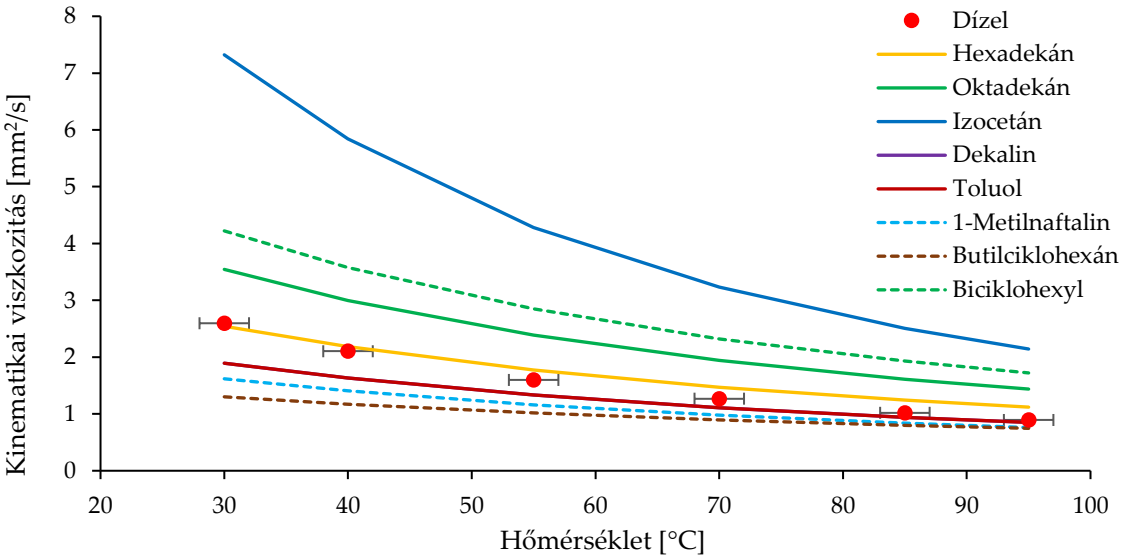
4.2. Mért és számított eredmények

Az eredeti dízel tüzelőanyag kimért desztillációs görbéje az 24. ábrán található. A további méréssel meghatározott hőmérsékletfüggő anyagjellemzői, mint a kinematikai

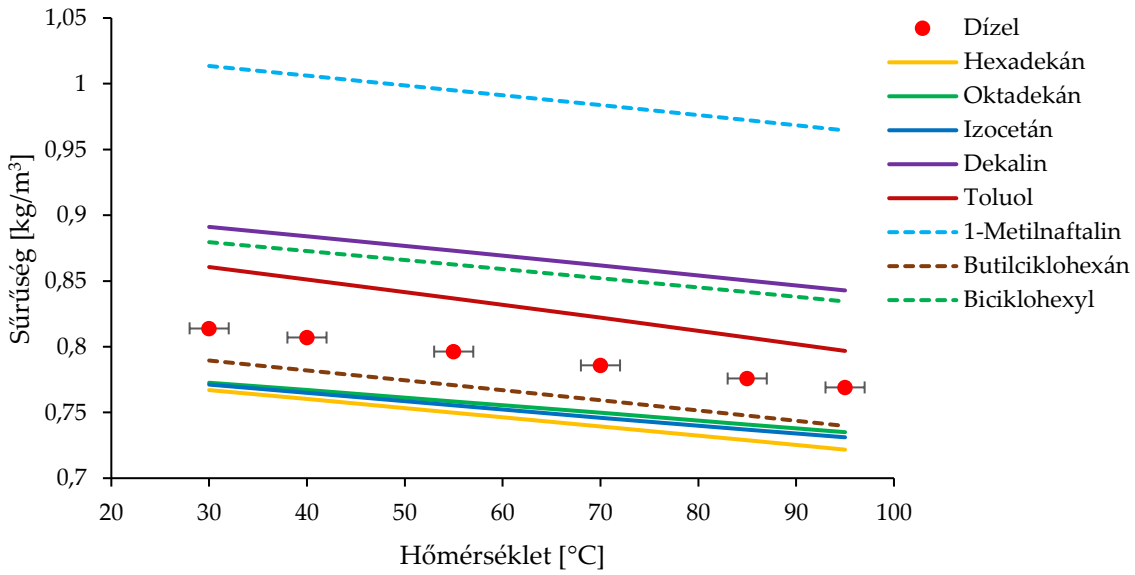
viszkozitás, sűrűség és felületi feszültség az 25., 26. és 27. ábrán láthatóak. Utóbbi három diagramon tiszta komponensek kiszámított görbéi is megtalálhatóak.



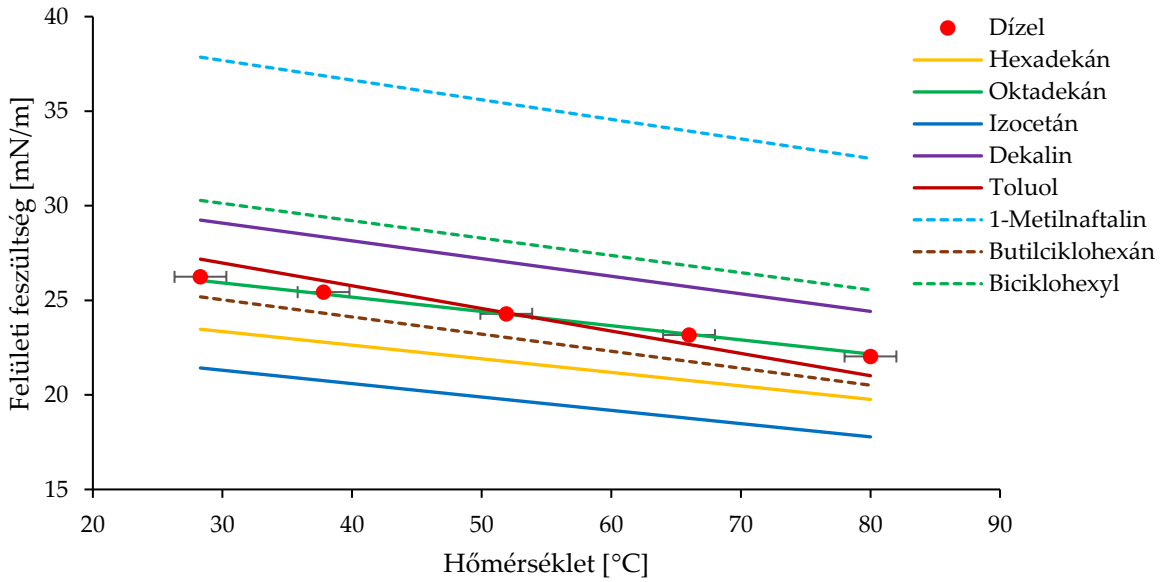
24. ábra: A dízel tüzelőanyag desztillációs görbéje.



25. ábra: Az dízel tüzelőanyag és a tiszta komponensek viszkozitása.



26. ábra: A dízel tüzelőanyag és a tiszta komponensek sűrűsége.



27. ábra: A dízel tüzelőanyag és a tiszta komponensek felületi feszültsége.

Ezek alapján a diagramok alapján megállapítható, hogy esetünkben sem képes a dízel tüzelőanyag viselkedését reprodukálni önmagában egy tiszta komponens, a helyettesítő tüzelőanyagnak mindenféleképpen több komponensből kell állnia. A dízel tüzelőanyag hőmérsékletfüggetlen anyagjellemzőinek értékei közül csak a lobbanáspont lett méréssel meghatározva, míg a fűtőérték, moláris tömeg és H/C-arány szakirodalmi értékek átlaga, ahogyan az már a 2.1.-es fejezetben is említésre került. A tiszta komponensek esetében a lobbanáspont szakirodalmi érték, míg a többi számítással került meghatározásra [57]–[64].

Komponens	Lobbanáspont [°C]	Fűtőérték [MJ/kg]	Moláris tömeg [kg/kmol]	H/C-arány
Dízel	*84,61*	*42,5*	*200*	*1,85*
Hexadekán	135	43,99	226,44	2,13
Oktadekán	165	43,94	254,49	2,11
Izocetán	96	43,99	226,44	2,13
Dekalin	57	42,78	138,25	1,80
Toluol	6	40,16	92,14	1,14
1-Metilnaftalin	82	39,16	142,20	0,91
Butilciklohexán	41,26	43,53	140,27	2,00
Biciklohexyl	92	42,91	166,30	1,83

14. táblázat: A dízel és tiszta komponensek hőmérsékletfüggetlen anyagjellemzői.

4.3. Összetétel meghatározása

A helyettesítő tüzelőanyag összetételének meghatározása teljesen azonos módon történik, mint a szakirodalmi áttekintőben ismertettem. Az eredeti dízel tüzelőanyagra méréssel, illetve szakirodalomból vett értékekből meghatároztuk azon cél anyagjellemzők értékeit, amelyeket a helyettesítő tüzelőanyagnak reprodukálnia kell. A dízel anyagjellemzőinek ezen, és a tiszta komponensek anyagjellemzőinek kiszámított értékei a 4.2-es fejezetben találhatóak. Mindezek segítségével definiálható a célfüggvény, amely ugyanaz, mint az (2.1) egyenlet. Ezután a Matlab beépített genetikus algoritmus függvényével egy globális optimumkeresést végzünk. Az ebből kapott eredményeket a Matlab *fmincon* lokális minimumkereső algoritmusának átadva határozzuk meg a végleges összetételt.

Az optimalizáció segítségével három különböző összetétel meghatározására került sor, amelyeket rendre S1-nek, S2-nek és S3-nak neveztem el.

Az S1-es helyettesítő tüzelőanyag esetében az optimalizáció csak a porlasztás szempontjából releváns anyagjellemzőkre lett elvégezve, ezek a kinematikai viszkozitás, sűrűség és felületi feszültség. Az optimalizáció eredményeképpen ez az összetétel csak három komponensből áll.

Az S2-es helyettesítő tüzelőanyag az S1-es helyettesítő tüzelőanyag kibővítése abból a szempontból, hogy itt már fűtőértékre, moláris tömegre és H/C-arányra is optimalizálunk.

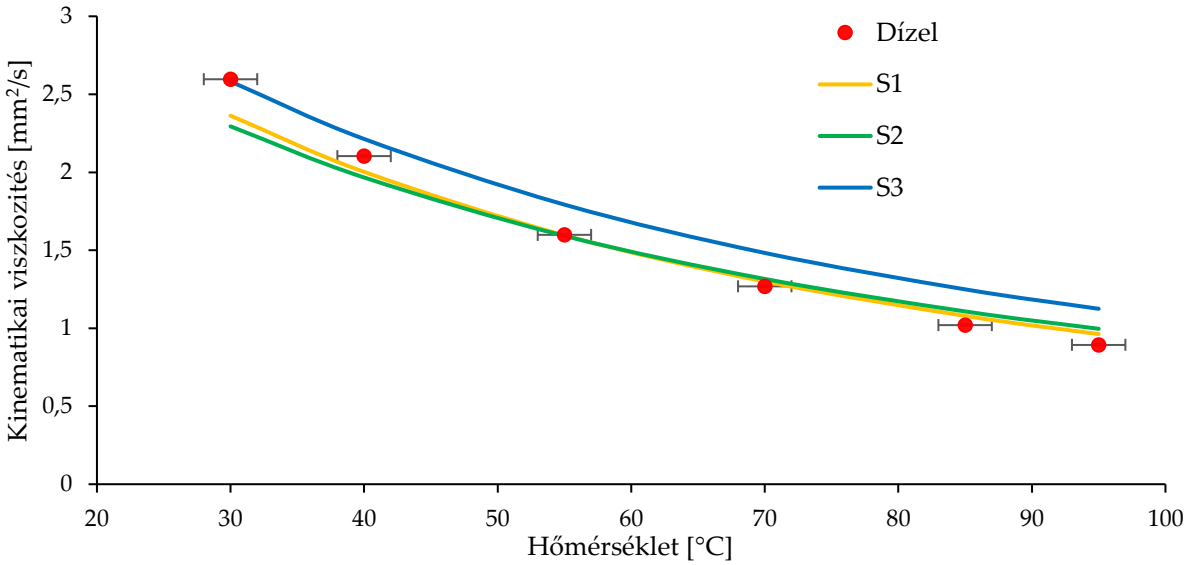
Az S3-s helyettesítő összetétel a maradék két anyagjellemzőre, a lobbanáspontra és desztillációs görbére is optimalizál.

A három helyettesítő tüzelőanyag összetételét az egyes komponensek szerint a 15. táblázat tartalmazza móltörtben. Ezen látható, hogy míg az S1-es helyettesítő tüzelőanyag három, addig az S2-es és S3-as nyolc-nyolc komponensből áll.

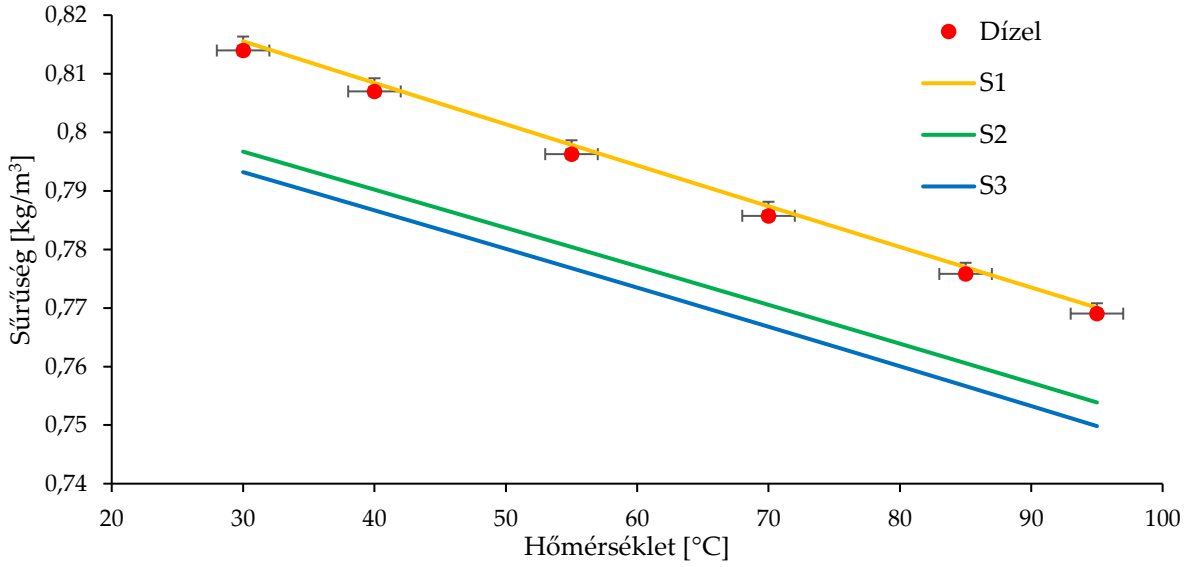
	S1	S2	S3
Hexadekán	0	0,1248	0,3651
Oktadekán	0	0,3471	0,2646
Izocetán	0,4847	0,1631	0,0345
Dekalin	0	0,0108	0,1734
Toluol	0,3488	0,2347	0,0290
1-Metilnaftalin	0,1665	0,1056	0,0431
Butilciklohexán	0	0,0076	0,0480
Biciklohexyl	0	0,0063	0,0423

15. táblázat: A helyettesítő tüzelőanyag összetétele móltörtben.

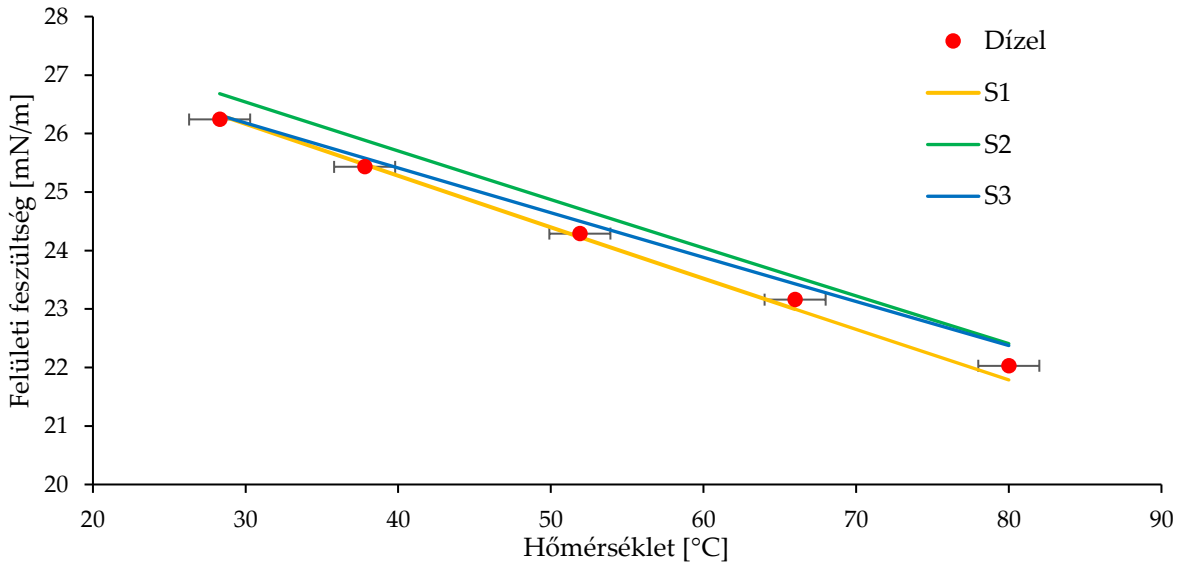
Az egyes tüzelőanyag helyettesítők viselkedése azon hőmérsékletfüggő anyajellemzők szempontjából, mint kinematikai viszkozitás, sűrűség, felületi feszültség, továbbá desztillációs görbe a 28., 29., 30. és 31. ábrán látható az eredeti tüzelőanyagéhoz képest.



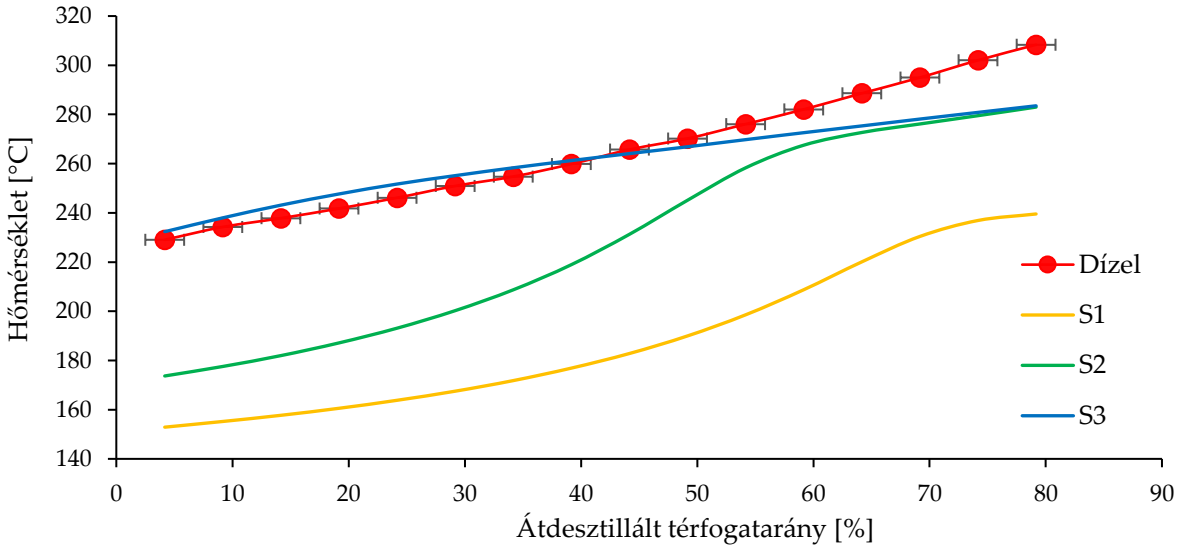
28. ábra: A dízel és a helyettesítő tüzelőanyagok kinematikai viszkozitása.



29. ábra: A dízel és helyettesítő tüzelőanyagainak sűrűsége.



30. ábra: A dízel és helyettesítő tüzelőanyagainak felületi feszültsége.



31. ábra: A dízel tüzelőanyag és helyettesítőinek számolt desztillációs görbéi.

A helyettesítő tüzelőanyagok hőmérsékletfüggetlen anyagjellemzői diagramon való ábrázolás helyett táblázatos formában kerülnek közlésre az 16. táblázatban. Ebben a táblázatban az anyagjellemzők értékeinek és az eredeti dízel tüzelőanyag anyagjellemzőinek cél értékei közötti relatív átlagos éltérések kerültek közlésre. A táblázat mindemellett a hőmérsékletfüggő anyagjellemzőket is tartalmazza hasonló módon.

	Átlagos relatív eltérés [%]		
Anyagjellemző	*S1*	*S2*	*S3*
Desztillációs görbe	29,37	14,46	2,90
H/C-arány	5,91	2,52	8,87
Fűtőérték	0,12	1,52	2,54
Moláris tömeg	17,21	3,11	2,18
Kinematikai viszkozitás	4,98	7,06	13,85
Sűrűség	0,18	2,01	2,48
Felületi feszültség	0,50	1,72	0,89
Lobbanáspont	70,86	61,17	21,34

16. táblázat: A helyettesítő tüzelőanyagok anyagjellemzőinek relatív eltérése az eredeti tüzelőanyagétól

A diagramokból és relatív eltéréseket tartalmazó táblázatból több következtetés is levonható az egyes helyettesítő tüzelőanyagok viselkedését jellemzően. Az S1-es tüzelőanyag rendkívül kis eltéréssel tudja reprodukálni azon három anyagjellemzőt, amely az optimalizációja alapját képezte (kinematikai viszkozitás, sűrűség, felületi feszültség). A többi anyagjellemző esetében, főleg a desztillációs görbe és lobbanáspont szempontjából igen nagy eltérés tapasztalható, hiszen ezekre nem is lett optimalizálva az összetétel. A S2-es helyettesítő tüzelőanyag esetében az összetétel meghatározása már

a moláris tömeg, fűtőérték és H/C-arány figyelembevétel is történt. A porlasztás szempontjából fontos anyagjellemzőkben, amelyre az S1-es helyettesítő optimalizálva lett kissé hátrányt szenved az S1-gyel szemben, ugyanakkor emellett a többi anyagjellemző szempontjából a relatív eltérés csökken (pl. moláris tömeg). A desztillációs görbében és a lobbanáspontban az eltérés ennél is jelentős az eredeti dízel tüzelőanyagéhoz képest. A legjobban az S3-as tüzelőanyag teljesít, amely mind közül legjobban közelíti meg a desztillációs görbéjét és a lobbanáspontját az eredeti tüzelőanyagnak, ugyanakkor ezt a kinematikai viszkozitás kárára teszi. A lobbanáspont relatív eltérése még ebben az esetben is nagynak mondható.

Ezek alapján látható, hogy az optimalizáló algoritmus rendkívül érzékeny a lobbanáspontra és a desztillációs görbére, így ezen a területen további fejlesztésre lesz majd szükség. Az 31. ábrán, ahol a desztillációs görbék láthatóak, észrevehető hogy a diagram vízszintes tengelyén csak 80 V/V%-ig ábrázolunk adatot. Ennek oka, hogy a desztillációs görbe mérése során a minta fogyásával a hősugárzás mérést befolyásoló hatása egyre jelentősebb és a terhelt adatokra történő optimalizáció problémás lenne. A későbbiekben ez is felülvizsgálatra szorul majd.

Általánosan elmondható, hogy a kiválasztott számítási modellekkel és az optimalizációs algoritmussal a bevezetőben kitűzött célok megvalósításra kerültek, így a hazai forgalomban kapható szabványos dízelre a szakirodalmakban közölt módszerekhez hasonlóan helyettesítő tüzelőanyagot sikerült meghatározni, mely közvetlenül implementálható szimulációs környezetbe.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozatom célja egy helyettesítő tüzelőanyag meghatározása volt a Magyarországon forgalomban kapható szabványos dízel tüzelőanyag esetében. A szakirodalmi kutatás alapján a helyettesítő tüzelőanyag meghatározásának alapjául nyolc olyan hőmérsékletfüggő és hőmérsékletfüggetlen anyagjellemzőt választottam, amelyek illékonysági, porlasztási képet befolyásoló, reakciókinetikai, valamint hőfelszabadulás szempontjából relevánsak. Ezen anyagjellemzők a kinematikai viszkozitás, sűrűség, felületi feszültség, desztillációs görbe, lobbanáspont, fűtőérték, moláris tömeg, és H/C-arány voltak. A helyettesítő tüzelőanyagot összetevő komponenseinek nyolc olyan tiszta szénhidrogén komponensre választottam, amelyek egyrészt a dízel tüzelőanyagot alkotó komponensek között is megtalálhatóak, valamint mások is sikeresen alkalmazták korábban, mint helyettesítő tüzelőanyag komponenst.

A dízel tüzelőanyag anyagjellemző értékeinek meghatározása létfontosságú abban a tekintetben, hogy ezen cél értékeket szükséges a helyettesítő tüzelőanyagnak minél inkább megközelítenie, hogy a tüzelőanyag viselkedését reprodukálhassa. Ezen okból kifolyólag az erre alkalmas, szakirodalomban is megtalálható mérési eljárásokat és számítási módszereket mutattam be, utóbbiak esetében mind tiszta komponensekre, mind pedig keverékekre. Azon hőmérsékletfüggetlen anyagjellemzők esetében, amelyek mérésére nem volt lehetőség, átlagos értékeket használtam, mely részletes szakirodalmi kutatómunka eredménye volt.

Az eredményeket tekintve először azon számítási modelleket értékeltem alkalmazhatóság szempontjából, amelyekből több is rendelkezésre állt egy anyagjellemző meghatározására. Mindezek után bemutatásra került az eredeti dízel tüzelőanyag mért, és a kiválasztott tiszta komponensek számolt anyagjellemzőinek értéke, amelyből esetemben is levonható volt az a következtetés, hogy az eredeti tüzelőanyag nem helyettesíthető csupán egyetlen komponenssel. A mért és számított értékek birtokában már lehetőség volt a helyettesítő tüzelőanyag összetételének meghatározására. Az optimalizáció során a célfüggvény definiálása után a Matlab beépített genetikus algoritmus függvénye segítségével végeztem globális keresést, majd az ebből kapott összetételt az *fmincon* függvény segítségével finomítottam tovább. A különböző anyagjellemzőkre történtő optimalizáció három, egymástól különböző összetételű helyettesítő tüzelőanyagot eredményezett, melyek közül kettő nyolc-nyolc és egy három komponensű volt. A továbbiakban ezt a három helyettesítő tüzelőanyag összetételt hasonlítottam össze egymással a dízel viselkedésének reprodukálása szempontjából. Az összetételekre kiszámoltam a hőmérsékletfüggő és hőmérsékletfüggetlen anyagjellemzőket, melyek esetében azok relatív eltérését is meghatároztam az eredeti tüzelőanyaghoz képest. A három helyettesítő tüzelőanyag értékelése a különböző mért anyagjellemzőktől való relatív eltérés alapján történt meg, amelynek eredményeképpen az utolsót, az S3-al jelöltet minősítettem a legjobbnak.

Az elvégzett munkát tekintve számos terület van, ahol előrelépés és fejlesztés érhető el. Elsősorban fontos lenne, hogy minden anyagjellemzőt mérni lehessen, így a helyettesítendő tüzelőanyag viselkedését minél inkább megközelíthessük a helyettesítő tüzelőanyaggal. Az optimalizációs algoritmus tekintetében mindenféleképpen érdemes további vizsgálatokat tenni azért, hogy a helyettesítő tüzelőanyagok viselkedése még inkább megközelíthesse az eredeti tüzelőanyagét, valamint az algoritmus futási ideje is csökkenthető legyen.

6. SUMMARY

This work aimed to develop a surrogate fuel for standardized Diesel fuel commercially available in Hungary. Based on the literature, I have chosen eight temperature-dependent and temperature-independent properties that have a significant impact on volatility, spray characteristics, chemical kinetics, and heat release. These properties were kinematic viscosity, density, surface tension, distillation curve, flashpoint, lower heating value, molar mass, and H/C ratio. During my research, I have sorted out eight hydrocarbon components which either can be found in standardized Diesel or other researches suggested as a possible surrogate component.

It is important have information on the Diesel fuel properties, so the developed surrogate fuel can reproduces its behavior. Because of this, I summarized the well-known measuring and computational methods that are capable to determine the properties of multi-component liquids and pure components. In the case of temperature-independent properties which I could not measure, I used averaged data from literature which is a result of detailed research work.

First, I evaluated the computational methods which were available to determine the properties, so I could use the best one of them in the case of each property. After this, I presented the measured standardized Diesel's and the calculated pure component's properties. From this, it's easy to see, the surrogate fuel must contain more than one component. Having the measured and calculated values, it was already possible to determine the composition of the surrogate fuel. In the optimization process after defining an object function, a genetic algorithm was applied. A local search method called *fmincon* was used to refine the results I got from the genetic algorithm. Based on the different properties, the optimization resulted in three unique surrogate composition. Two of them had eight components, while the third one consisted of only three components. Later, I compared these three surrogate fuels to each other from the point of reproducing the behavior of the standardized Diesel fuel. For these compositions, I calculated the temperature-dependent and temperature-independent properties, in which the relative average error was also determined. For the three surrogate fuels, the rating is based on the relative error in the properties compared to the Diesel fuels. Based on this criterion, I rated the S3 surrogate the best.

In the terms of work done, there are multiple areas where progress and improvements can be achieved. Firstly, it is important that all properties could be measured, so the surrogate fuels can reproduce Diesel fuel behavior. It is worthwhile to carry out further studies with the optimization algorithm to refine the composition of the surrogates and decrease the runtimes.

7. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

[1] R. Lin, "Issues on Clean Diesel Combustion Technology Using Supercritical Fluids: Thermophysical Properties and Thermal Stability of Diesel Fuel," *Biomed. Chem. Eng. - Diss.*, vol. 60., 2011.

[2] G. Antiescu and L. Tavlarides, "Supercritical Diesel Fuel Consumption, Combustion Process and Fuel System," 8,197,558., 2009.

[3] R. Lin and L. L. Tavlarides, "Thermophysical properties needed for the development of the supercritical diesel combustion technology: Evaluation of diesel fuel surrogate models," *J. Supercrit. Fluids*, 2012, doi: 10.1016/j.supflu.2012.08.003.

[4] Z. Huang, W. Zhang, J. Xia, D. Ju, and X. Lu, "A multi-component surrogate of commercial diesel for trans-critical and supercritical injections study," *Fuel*, vol. 243, pp. 590–602, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.162.

[5] L. Li and E. Kiran, "Estimation of critical properties of binary mixtures using group contribution methods," *Chem. Eng. Commun.*, 1990, doi: 10.1080/00986449008911460.

[6] M. Wensing, T. Vogel, and G. Götz, "Transition of diesel spray to a supercritical state under engine conditions," 2016, doi: 10.1177/1468087415604281.

[7] Z. Huang, X. Xu, D. Ju, D. Han, X. Qiao, and Z. Huang, "Development of multi-component surrogates of diesel from indirect coal liquefaction for spray analysis," *Energy*, 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.03.167.

[8] Y. L. Dai, Y. Q. Pei, J. Qin, J. Y. Zhang, and Y. Z. An, "Experimental study on spray combustion and emission characteristics of coal-to-liquids," *Neiranji Gongcheng/Chinese Intern. Combust. Engine Eng.*, 2015, doi: 10.13949/j.cnki.nrjgc.2015.03.005.

[9] "Perry's chemical engineers' handbook," *Choice Rev. Online*, 2008, doi: 10.5860/choice.45-4393.

[10] M. L. Huber, E. W. Lemmon, and T. J. Bruno, "Surrogate mixture models for the thermophysical properties of aviation fuel Jet-A," 2010, doi: 10.1021/ef100208c.

[11] L. Grunberg and A. H. Nissan, "Mixture law for viscosity [21]," *Nature*. 1949, doi: 10.1038/164799b0.

[12] S. C. Ayirala and D. N. Rao, "A new mechanistic Parachor model to predict dynamic interfacial tension and miscibility in multicomponent hydrocarbon systems," *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.01.068.

[13] L. Wang, "The new method to calculate the thermal conductivity of mixture Title," *Chem Eng*, vol. 4, pp. 47–53, 2004.

[14] S. Kook and L. M. Pickett, "Liquid length and vapor penetration of conventional, Fischer-Tropsch, coal-derived, and surrogate fuel sprays at high-temperature

and high-pressure ambient conditions," *Fuel*, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.10.004.

[15] M. E. Bildirici and T. Bakirtas, "The relationship among oil, natural gas and coal consumption and economic growth in BRICTS (Brazil, Russian, India, China, Turkey and South Africa) countries," *Energy*, 2014, doi: 10.1016/j.energy.2013.12.006.

[16] Z. Huang *et al.*, "A six-component surrogate of diesel from direct coal liquefaction for spray analysis," *Fuel*, vol. 234, pp. 1259–1268, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.138.

[17] J. Bai, X. Qiao, Z. Wang, J. Zhuang, and Z. Huang, "Injection and spray characteristics of blends of diesel from direct coal liquefaction and petrodiesel," *At. Sprays*, 2013, doi: 10.1615/AtomizSpr.2013007690.

[18] G. Brenn, L. J. Deviprasath, F. Durst, and C. Fink, "Evaporation of acoustically levitated multi-component liquid droplets," *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2007, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.07.036.

[19] D. Ju, J. Xiao, Z. Geng, and Z. Huang, "Effect of mass fractions on evaporation of a multi-component droplet at dimethyl ether (DME)/n-heptane-fueled engine conditions," *Fuel*, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.10.061.

[20] D. Ju, T. Zhang, J. Xiao, X. Qiao, and Z. Huang, "Effect of droplet sizes on evaporation of a bi-component droplet at DME (dimethyl ether)/n-heptane-fueled engine conditions," *Energy*, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.04.030.

[21] A. M. Ferris and D. A. Rothamer, "Methodology for the experimental measurement of vapor-liquid equilibrium distillation curves using a modified ASTM D86 setup," *Fuel*, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.099.

[22] ASTM International, "ASTM D86-20b, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure," 2020. https://www.astm.org/.

[23] ASTM International, "ASTM D445-06, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)," 2006. https://www.astm.org.

[24] ASTM International, "ASTM D446-12(2017), Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers," 2017. https://www.astm.org.

[25] Kruss, "Drop Shape Analyzer – DSA30," 2020. https://www.kruss-scientific.com/products/drop-shape/dsa100/drop-shape-analyzer-dsa100/%0Ahttps://pdf.directindustry.com/pdf/kruess-gmbh/drop-shape-analyzer-dsa30r/14849-783015-_2.html.

[26] P. Antal, *Tüzeléstechnika alapjai*. 2016.

[27] ASTM International, "ASTM D92-18, Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester," 2018. https://www.astm.org.

[28] G. Luo, J. Zhang, Y. Rao, X. Zhu, and Y. Guo, "Coal supply chains: A whole-process-based measurement of carbon emissions in a mining city of China," *Energies*, 2017, doi: 10.3390/en10111855.

[29] D. György, E. István, and F. Liviu, *Belsőégésű motorok tervezése és vizsgálata*. 1989.

[30] K. István and S. Zsolt, *Belsőégésű motorok folyamatai*. 1998.

[31] P. Antal, *Kalorikus gépek*. 2017.

[32] Wikipedia, "Heat of combustion," 2020. https://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion.

[33] W. Yu and F. Zhao, "Formulating of model-based surrogates of jet fuel and diesel fuel by an intelligent methodology with uncertainties analysis," *Fuel*, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117393.

[34] National Research Council (US) Subcommittee on Permissible Exposure Levels for Military Fuels., "Chapter 2. Physical and Chemical Properties of Military Fuels," in *Permissible Exposure Levels for Selected Military Fuel Vapors*, 1996.

[35] R. Ballesteros, Á. Ramos, and J. Sánchez-Valdepeñas, "Particle-bound PAH emissions from a waste glycerine-derived fuel blend in a typical automotive diesel engine," *J. Energy Inst.*, 2020, doi: 10.1016/j.joei.2020.04.012.

[36] E. A. El Shenawy *et al.*, "Investigation and performance analysis of water-diesel emulsion for improvement of performance and emission characteristics of partially premixed charge compression ignition (PPCCI) diesel engines," *Sustain. Energy Technol. Assessments*, 2019, doi: 10.1016/j.seta.2019.100546.

[37] Z. Huang *et al.*, "Enhancement of auxiliary agent for washing efficiency of diesel contaminated soil with surfactants.," *Chemosphere*, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126494.

[38] M. F. Al-Dawody and S. K. Bhatti, "Experimental and computational investigations for combustion, performance and emission parameters of a diesel engine fueled with soybean biodiesel-diesel blends," 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.07.094.

[39] G. L. Xu, C. De Yao, and C. J. Rutland, "Simulations of diesel-methanol dual-fuel engine combustion with large eddy simulation and Reynolds-averaged Navier-Stokes model," *Int. J. Engine Res.*, 2014, doi: 10.1177/1468087413516119.

[40] F. M. R. Mesquita, F. X. Feitosa, F. R. Do Carmo, R. S. De Santiago-Aguiar, and H. B. De Sant'ana, "Viscosities and viscosity deviations of binary mixtures of biodiesel + petrodiesel (or n-hexadecane) at different temperatures," *Brazilian J. Chem. Eng.*, 2012, doi: 10.1590/S0104-66322012000300021.

[41] C. Yao, W. Pan, and A. Yao, "Methanol fumigation in compression-ignition engines: A critical review of recent academic and technological developments," *Fuel*, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.038.

[42] A. I. Ramírez, S. K. Aggarwal, S. Som, T. P. Rutter, and D. E. Longman, "Effects of blending a heavy alcohol (C20H40O with diesel in a heavy-duty compression-

ignition engine," *Fuel*, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.06.039.

[43] A. Gómez, R. García-Contreras, J. A. Soriano, and C. Mata, "Comparative study of the opacity tendency of alternative diesel fuels blended with gasoline," *Fuel*, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116860.

[44] M. K. Abdrabou, P. P. Morajkar, G. D. J. Guerrero Peña, A. Raj, M. Elkadi, and A. V. Salkar, "Effect of 5-membered bicyclic hydrocarbon additives on nanostructural disorder and oxidative reactivity of diffusion flame-generated diesel soot," *Fuel*, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117918.

[45] D. García, Á. Ramos, J. Rodríguez-Fernández, F. Bustamante, E. Alarcón, and M. Lapuerta, "Impact of oxyfunctionalized turpentine on emissions from a Euro 6 diesel engine," *Energy*, 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117645.

[46] C. J. Mueller *et al.*, "Methodology for Formulating Diesel Surrogate Fuels with Accurate Compositional, Ignition-Quality, and Volatility Characteristics," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3284–3303, 2012, doi: 10.1021/ef300303e.

[47] T. L. Alleman *et al.*, "Fuel property, emission test, and operability results from a fleet of class 6 vehicles operating on gas-to-liquid fuel and catalyzed diesel particle filters," 2004, doi: 10.4271/2004-01-2959.

[48] L. Jansen *et al.*, "Impact of FAME on the performance of three Euro 4 light-duty diesel vehicles Part 1: Fuel consumption and regulated emissions," *CONCAWE Reports*, 2014.

[49] H. S. Tira, J. M. Herreros, A. Tsolakis, and M. L. Wyszynski, "Influence of the addition of LPG-reformate and H2 on an engine dually fuelled with LPG-diesel, -RME and -GTL Fuels," *Fuel*, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.10.065.

[50] H. S. Tira, "Effect of biogas addition on particulate matter emission at idle operating mode in diesel engine," 2019, doi: 10.1063/1.5112478.

[51] C. L. Yaws, *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals*. 1999.

[52] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids, Fifth Edition*. 2001.

[53] O. R. Quayle, "The parachors of organic compounds. An interpretation and catalogue," *Chem. Rev.*, 1953, doi: 10.1021/cr60166a003.

[54] M. Dahmen and W. Marquardt, "Model-Based Formulation of Biofuel Blends by Simultaneous Product and Pathway Design," *Energy and Fuels*, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00118.

[55] S. A. Channiwala and P. P. Parikh, "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels," *Fuel*, 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.

[56] M. Hristova and S. Tchaoushev, "CALCULATION OF FLASH POINTS AND FLAMMABILITY LIMITS OF SUBSTANCES AND MIXTURES," *J. Chem. Technol. Mettalurgy*, vol. 41, no. 3, pp. 291–296, 2006.

[57] GESTIS Substance Database, "n-Hexadecane Flash Point," 2020. http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/013200.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0.

[58] PubChem, "n-Octadecane Flash Point," 2020. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/octadecane#section=Flash-Point.

[59] Sigma-Aldrich, "Isocetane Flash Point," 2020. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/128511?lang=hu&region=HU.

[60] PubChem, "Decalin Flash Point," 2020. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Decahydronaphthalene#section=Flash-Point.

[61] GESTIS Substance Database, "Toluene Flash Point," 2020. http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/010070.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0.

[62] International Labour Organization, "1-Methylnaphthalene Flash point," 2020. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=1275.

[63] Sigma-Aldrich, "Butylcyclohexane Flash Point," 2020. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/110388?lang=hu&region=HU.

[64] ChemSpider, "Bicyclohexyl Flash Point," 2020. http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6827.html.