

超临界 RP-3 航空煤油的热物性 广义对应态法则和分子动力学模拟研究

沈阳，刘源斌，曹炳阳

清华大学航天航空学院，工程力学系

2021 年 9 月 23 日

www.heatenergist.org



- ① 研究背景
- ② 模型优化
- ③ 分子动力学模拟研究
- ④ 结论

① 研究背景

研究意义

替代模型

研究目标

② 模型优化

③ 分子动力学模拟研究

④ 结论

飞行器冷却

在发动机冷却系统中，航空煤油常被用作冷却剂去吸收机体的热量。在实际工作过程中，航空煤油往往工作在**超临界工况下**，其各物性随温度、压力的变化将发生很大的改变。

准确地计算超临界状态下航空煤油的热物性，对流动换热、以及后续喷注、燃烧等过程的研究具有重要的意义。

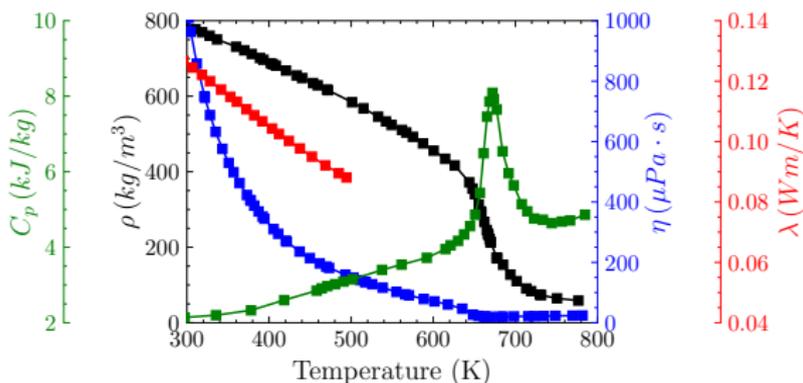


图 1: 3 MPa下 RP-3 航空煤油各热物性随温度的变化

由于实际航空煤油的十分复杂，由上百种组分构成，不可能对每一种组分均进行模拟。在实际研究中，根据不同需要，常选取几种代表性组分构成简化替代物模型，模拟实际燃料的性质。

表 1: 研究测得 RP-3 成分（质量百分比）¹

饱和烃		不饱和烃			芳香族化合物		
链烷烃	环烷烃	直链烯烃	环烷烯烃	醇类	芳烃类	萘及其衍生物	其他成分
49.55%	26.37%	1.83%	0.23%	2.94%	4.12%	11.24%	3.72%

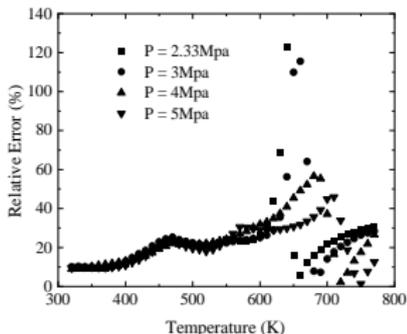
¹Pei Xinyuan Hou Lingyun. Effect of different species on physical properties for ther surrogate of aviation fuel[J]. J Tsinghua Univ(Sci & Technol), 2017.

表 2: 航空煤油的几种典型替代模型 (C_n 指模型中的组分数目).

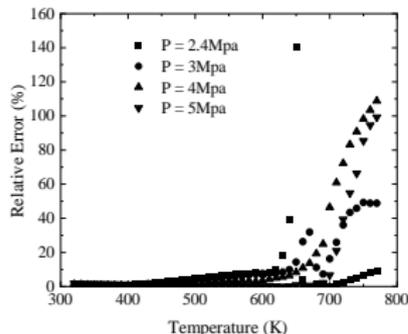
Species	Chemical formula	Surrogate model components in mole fraction				
		C1	C3	C4	C6	C10
n-Octane	C8H18	0	0	0	0.0312	0.0600
n-Decane	C10H22	1	0.4900	0.2030	0	0.1000
n-Dodecane	C12H26	0	0	0.3810	0.2227	0.2000
n-Tridecane	C13H28	0	0	0	0	0.0800
n-Tetradecane	C14H30	0	0	0	0	0.1000
n-Hexadecane	C16H34	0	0	0	0.0706	0.1000
Methylcyclohexane	C7H14	0	0	0.1470	0	0.2000
trans-1,3- Dimethylcyclopentane	C7H14	0	0	0	0	0.0800
1,3,5- Trimethylcyclohexane	C9H18	0	0.4400	0	0	0
Xylene	C8H10	0	0	0	0.2111	0
Propylbenzene	C9H12	0	0.07	0	0	0.0500
n-Butylbenzene	C10H14	0	0	0.2690	0	0
Tetralin	C10H12	0	0	0	0.1632	0

模型计算值与实验值的相对偏差

- 各模型预测 RP-3 各热物性与实验值的相对偏差仍然较大。
- 在高温区，模型计算值和实验值的偏差骤增。



(a) 粘度



(b) 密度

图 2: 不同压力下 C4 模型²计算值与 RP-3 实验值的相对误差。

²Xu K K, Meng H. Analyses of surrogate models for calculating thermophysical properties of aviation kerosene RP-3 at supercritical pressures[J]. Science China Technological Sciences, 2015.

研究目标

厘清偏差来源

- 各型预测 RP-3 航空煤油热物性与实验值**整体存在相对偏差**。
- **在温度较高时**，模型计算值和实验值的相对偏差骤增。
- 可能的偏差来源：替代模型、计算方法、实验测量等。

研究内容

- **替代模型**：针对单一热物性，优化在超临界压力下 RP-3 航空煤油的替代模型，得到对应物性最优替代模型。
- **计算方法**：基于优化后的替代模型，对比广义对应态法则、分子动力学模拟的计算结果，并与实验值对比。

① 研究背景

② 模型优化

物性计算方法
模型优化流程
模型优化结果

③ 分子动力学模拟研究

④ 结论

广义对应态法则 (ECS)

对应态法则

$$h_x = \rho_r^c / \rho^c; f_x = T^c / T_r^e$$

$$\rho_r = h_x \rho; T_r = T / f_x$$

$$Z_x(T, \rho) = Z_r(T_r, \rho_r)$$

形状因子

$$h_x = (\rho_r^c / \rho^c) \varphi(T / T_c, \rho / \rho_c, \omega)$$

$$f_x = (T^c / T_r^c) \theta(T / T_c, \rho / \rho_c, \omega)$$

NIST-SUPERTRAPP

模型优化流程

在 C4 模型所选取组分的基础上，进行摩尔分数优化，使得对于某一热物性，模型计算值和实验值的相对偏差最低。

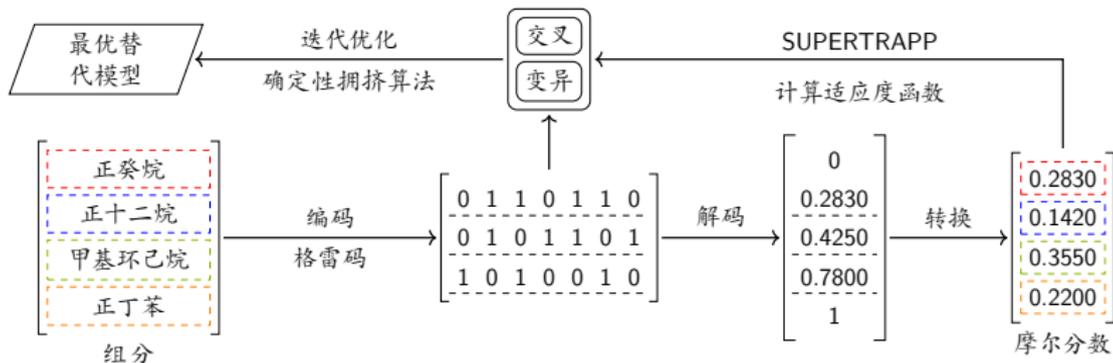


图 3: 基于遗传算法的替代模型优化流程示意图.

密度模型

图 4: 3 MPa下密度计算结果.

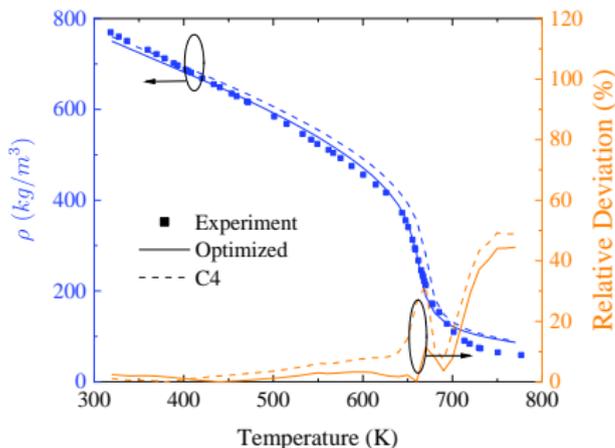


表 3: C4 模型和优化模型对比.

组分	摩尔分数	
	C4 模型	优化模型
正癸烷	0.2030	0.6220
正十二烷	0.3810	0.1100
甲基环己烷	0.1470	0
正丁苯	0.2690	0.2680

粘度模型

图 5: 3 MPa下粘度计算结果.

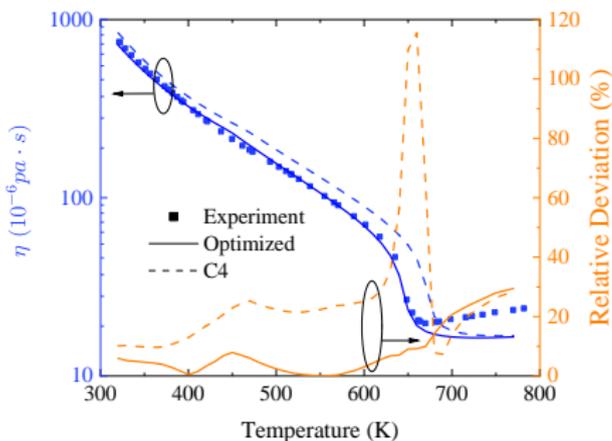


表 4: C4 模型和优化模型对比.

组分	摩尔分数	
	C4 模型	优化模型
正癸烷	0.2030	0.6320
正十二烷	0.3810	0.1520
甲基环己烷	0.1470	0.2160
正丁苯	0.2690	0

1 研究背景

2 模型优化

3 分子动力学模拟研究

分子动力学模拟

体系建模

密度模拟

粘度模拟

4 结论

- 分子动力学模拟是一种基于计算各原子之间的受力求解运动方程，以获得体系在相空间中的运动轨迹，进而按照统计力学的原理即统计系统宏观特性的一种模拟方法。
- 一个复杂的分子体系，其间的相互作用非常复杂，分子力场给出了这些相互作用势能的一般函数表达式。分子动力学模拟结果的准确性很大程度上依赖于所选取的分子力场。

研究思路

- 通过对实验数据较为充分可靠的正癸烷模拟，分析比较模拟密度和粘度的最优分子力场。针对碳氢混合物体系，本文考察的力场包括粗粒化力场 TraPPE、全原子力场 L-OPLS-AA 以及第二代分子力场 COMPASS。
- 比较得出最优分子力场后，对优化后的替代模型进行模拟研究，对比广义对应态法则的计算结果以及实验值。

粘度统计方法

- Green-Kubo 公式:

$$\eta = \frac{V}{3k_B T} \int_0^{\infty} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha,\beta}(t) \rangle dt$$

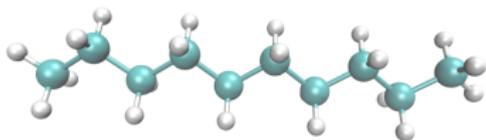
- Virial 定理:

$$P_{\alpha,\beta}(t) = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^N m_k v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij\alpha} f_{ij\alpha} \right]$$

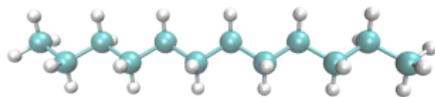
模拟设置

- 模拟体系包含**1000**个分子
- 时间步长：拟临界温度前**0.4 fs**，拟临界温度后**0.1 fs**
- 在指定温度和压力下，体系先在 NVT 系综中弛豫**50 ps**，之后在 NPT 系综中模拟**50 ps**，使体系在指定压力下达到平衡。平衡后，继续在 NPT 系综中模拟**50 ps**进行采样，将采样区间内的密度平均值作为模拟结果。之后将体系在 NVE 系综中弛豫**100 ps**，达到平衡。继续在 NVE 系综中模拟**120 ps**，通过 Green-Kubo 公式计算粘度，粘度统计的自相关时间设置为**15 ps**，将采样区间内的粘度平均值作为模拟结果。
- 由于 Green-Kubo 方法随机性较大，对于指定温度和压力的体系，随机生成初始速度进行**5**次独立模拟，将**5**次模拟结果的平均值作为最终的粘度模拟值。

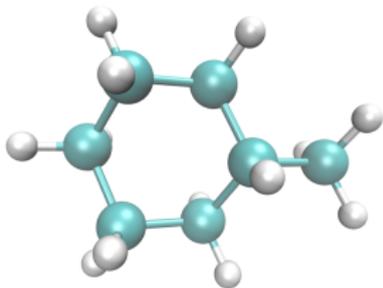
单分子模型构建



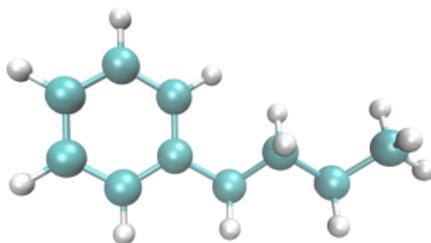
(a) 正癸烷.



(b) 正十二烷.



(c) 甲基环己烷.



(d) 正丁苯.

模拟体系构建

随机排布各分子的初始位置.

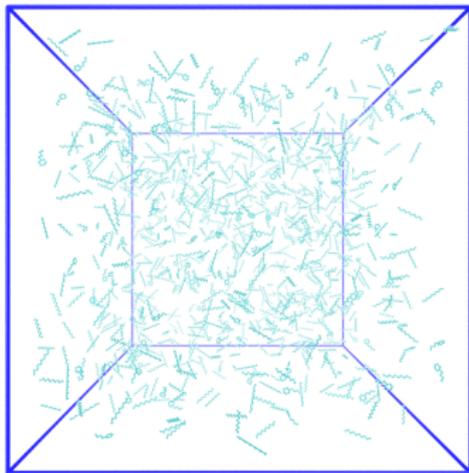


图 6: 体系的初始构型.

正癸烷的密度模拟结果

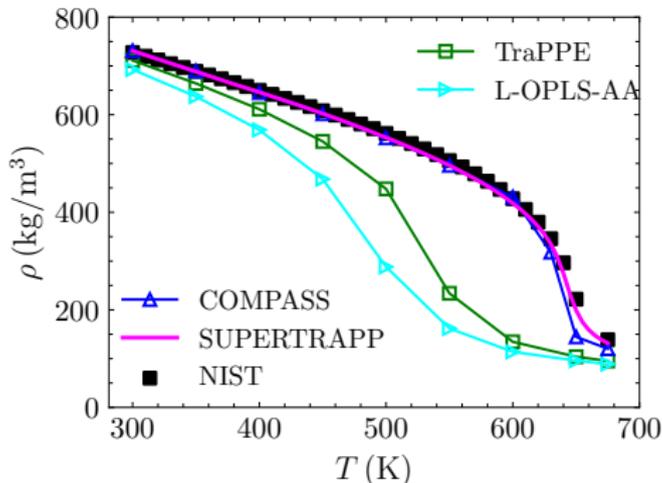


图 7: 3 MPa 下不同力场正癸烷密度模拟结果.

- COMPASS 力场模拟结果与广义对应态法则计算结果和实验值基本完全一致.
- 其他两力场模拟结果与实验值差异较大.

优化多组分模型的密度模拟结果

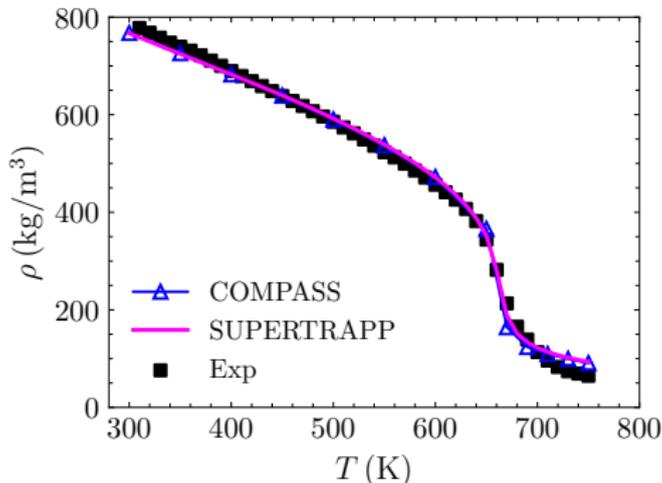
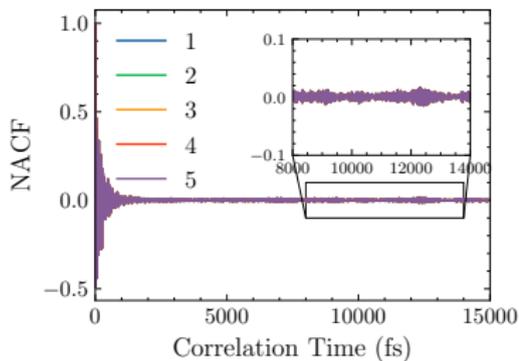


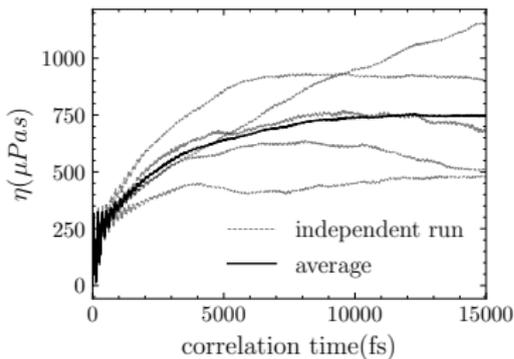
图 8: 3 MPa 下不同力场密度优化模型模拟结果.

- COMPASS 力场模拟结果和广义对应态法则计算结果基本一致.
- 在温度较高时, 计算值和实验值的差异随温度的增加而增大.

自相关函数



(a) 压力自相关函数.



(b) 五次独立模拟的粘度及其平均值随自相关时间的变化.

图 9: 3 MPa下正癸烷压力自相关函数及粘度统计结果.

正癸烷的粘度模拟

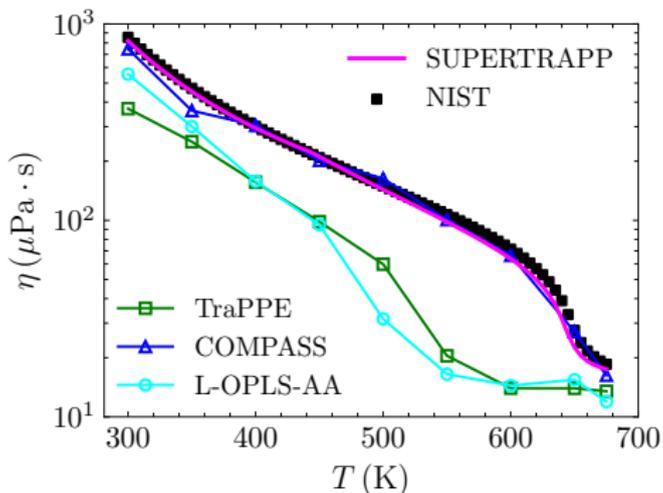


图 10: 3 MPa下不同力场正癸烷的粘度模拟结果.

- COMPASS 力场模拟结果与广义对应态法则计算结果和实验值基本完全一致.
- 其他两力场模拟结果与实验值差异较大.

优化多组分模型的粘度模拟结果

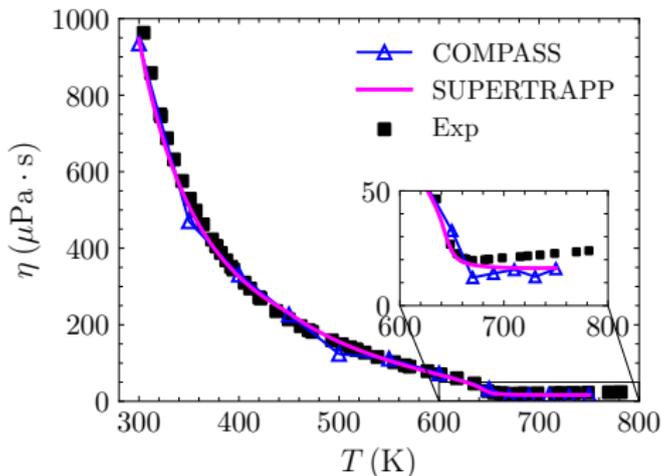


图 11: 3 MPa下不同力场粘度优化模型模拟结果.

- COMPASS 力场模拟结果和广义对应态法则计算结果基本一致.
- 在温度较高时, 计算值和实验值的差异随温度的增加而增大.

- ① 研究背景
- ② 模型优化
- ③ 分子动力学模拟研究
- ④ 结论

结论

- 基于优化的密度、粘度替代模型，比较了超临界压力下广义对应态法则以及不同分子力场的模拟结果。结果表明 COMPASS 力场模拟结果以及广义对应态法则计算结果基本一致，且与实验值整体吻合良好，**表明两种计算方法均可适用于超临界压力下碳氢混合物的热物性计算。**
- 在温度较低时 ($T < 690 \text{ K}$)，通过模型优化，可以大幅降低模型计算值和实验值的整体偏差。
- 在温度较高时 ($T > 690 \text{ K}$)，COMPASS 力场模拟结果和广义对应态法则计算结果仍然保持一致，但均低于实验测量结果，表明 RP-3 航空煤油在实验中很可能已经发生了裂解。

Thanks!