

<http://www.tf.ni.ac.rs/organizacija/nis/Rad%20sa%20naucnog%20skupa/The%20prediction%20of%20critical%20parameters%20for%20triolein.%20diols.pdf> (accessed 14.03.2016). **30.** Borghi, D., Abreu, C. and Guirardello, R. Thermochemical properties estimation for biodiesel related mixtures. *3-rd International Conference on Engineering Optimization*, Rio de Janeiro, Brazil, 2012, July 1–5. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/269113994\\_Thermochemical\\_properties\\_estimation\\_for\\_biodiesel\\_related\\_mixtures](https://www.researchgate.net/publication/269113994_Thermochemical_properties_estimation_for_biodiesel_related_mixtures). (accessed 14.03.2016). **31.** Osmont, A., Catoire, L. and Gökalp, I. Thermochemistry of Methyl and Ethyl Esters from Vegetable Oils. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2007, Vol. 39, no. 9, pp. 481–491. **32.** Osmont, A., Catoire, L. and Gökalp, I. Ab initio study of some radicals of fatty acids methyl esters. *3-rd European Combustion Meeting ECM*, Greece, 2007, pp. 1–6.

Поступила (received) 01.04.2016

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / Information about authors

**Левтеров Антон Михайлович** – канд. техн. наук, ІПМаш НАН України, м. Харків; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

**Левтеров Антон Михайлович** – канд. техн. наук, ИПМаш НАН Украины, м. Харьков; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

**Levterov Anton Mikhailovich** – Candidate of Technical Sciences, IPMach NAS of Ukraine, Kharkov; tel.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

**Левтеров Олександр Антонович** – канд. техн. наук, Національний університет цивільного захисту України, м. Харків; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

**Левтеров Александр Антонович** – канд. техн. наук, Национальный университет гражданской защиты Украины, м. Харьков; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

**Levterov Alexander Antonovich** – Candidate of Technical Sciences, National University of Civil Protection of Ukraine, Kharkov; tel.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

**Левтерова Людмила Іванівна** – ІПМаш НАН України, м. Харків; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

**Левтерова Людмила Ивановна** – ИПМаш НАН Украины, м. Харьков; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

**Levterova Lyudmila Ivanovna** – IPMach NAS of Ukraine, Kharkov; tel.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

УДК 621.43

**А. М. ЛЕВТЕРОВ, О. А. ЛЕВТЕРОВ, Л. И. ЛЕВТЕРОВА**

#### ФОРМИРОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ (ЧАСТЬ 2)

В результате аппроксимации дискретных табличных данных о термодинамических и термохимических свойствах двадцати двух метиловых и этиловых эфиров высших жирных кислот получены коэффициенты полиномов, описывающих основные термодинамические характеристики этих веществ в функции температуры на интервале 300 – 3000 К. Таким образом восполняется отсутствие сведений о термодинамических свойствах целого ряда биодизельных топлив, получаемых из различных растительных масел, которое затрудняет численное моделирование рабочих процессов поршневых двигателей с самовоспламенением.

**Ключевые слова:** биотоплива, эфиры жирных кислот, растительные масла, математическое моделирование, рабочий процесс, термодинамические свойства, термохимические свойства, полином.

**Введение.** Необходимым условием для расчета состава и свойств высокотемпературных смесей является наличие информации о термодинамических и термохимических свойствах индивидуальных веществ, входящих в состав топлива и продуктов сгорания. Реализация численных исследований рабочих процессов поршневых двигателей, работающих на альтернативных биодизельных топливах, в настоящее время затруднена в связи с отсутствием такой информации. Чтобы восполнить этот пробел, первая часть публикации (часть 1, см. статью в этом сборнике) была посвящена анализу информации о термодинамических и термохимических свойствах эфиров высших жирных кислот, химически связанных в биодизельных топливах, как то – стандартной энтальпии образования ( $\Delta H_{fT}^0$ ), энтропии при стандартной температуре ( $S_{fT}$ ), энтропии ( $S(T)$ ) и изобарной теплоемкости ( $C_p(T)$ ) в функции температуры.

Для большинства неорганических и некоторого ряда органических химических соединений созданы термодинамические базы данных в разных научных центрах (*Термоцентр им. В.П. Глушко, THERMO (NASA), THERMOCHEM, JANAF, CHEMKIN* и другие [1, 2, 3, 4, 5, 6]), которые все время пополняются. Данные по биодизельным топливам отсутствуют, во всяком случае, в открытой печати. В результате обработанной информации, изложенной во многих публикациях (часть 1), собраны сведения о свойствах сложных метиловых и этиловых эфиров 11 высших жирных кислот: лауриновой, тетрадекановой, пальмитиновой, пальмитолеиновой, маргариноновой, маргаринолеиновой (margaroleic acid), стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидиновой.

© А. М. Левтеров, О. А. Левтеров, Л. И. Левтерова, 2016

Этого вполне достаточно, чтобы в дальнейших исследованиях рабочих процессов поршневых двигателей с самовоспламенением руководствоваться свойствами биодизельных топлив (БДТ), представляющих собой химически связанные соединения сложных метиловых (или этиловых) эфиров именно этих жирных кислот.

Количество масел, которые могут служить сырьем для БДТ, наиболее полно представлено в [7]. Свойства практически любого БДТ можно описать с помощью приобретенных сведений. Так, БДТ рапсового масла состоит на 5 % (весовых долей) из сложного метилового эфира пальмитиновой кислоты; 2,5% сложного метилового эфира стеариновой кислоты; 59 % сложного метилового эфира олеиновой кислоты; 21 % сложного метилового эфира линолевой кислоты; 9 % сложного метилового эфира линоленовой кислоты; 1 % сложного метилового эфира арахидиновой кислоты и 1,5 % сложных метиловых эфиров других кислот, а БДТ из соевого масла – это смесь сложных эфиров тех же самых жирных кислот, но в других пропорциях [8]. Таким образом, биодизельное топливо ( $B_k$ ), полученное из растительного масла  $k$ , можно представить как смесь сложных эфиров соответствующих жирных кислот  $n$ , выделенных из имеющихся данных об  $j$  сложных метиловых и этиловых эфирах  $E_i$

$$B_k = \sum_i^n \gamma_i \cdot E_i, \quad i = 1 \dots n \text{ из } j, \quad j = 22,$$

где  $\gamma_i$  – весовая доля сложного эфира  $i$  – той жирной кислоты в рассматриваемом биодизельном топливе.

**Цель и постановка задачи.** Выражения температурной зависимости реальных значений термодинамических функций имеют очень сложный вид и для реализации расчетов требуют большого количества справочных данных. Текущая задача состоит в том, чтобы выборку данных из таблиц 6 и 7 из [9] о свойствах сложных эфиров, полученных специалистами-термохимиками расчетными методами квантовой химии, наряду со специально разработанными приложениями для этих высокомолекулярных соединений в диапазоне температур от 300 до 5000 К, представить в виде приближенной аналитической зависимости. При этом в [9] отмечается, что погрешность получения результатов для энтальпии формирования меньше 1 Ккал/моль, а при определении теплоемкости наблюдается недооценка результата в диапазонах температур 300 – 500 К, а затем переоценка при 1000 К и 2000 К. Есть важное замечание, что для моделирования процессов сгорания отклонения в  $\pm 3$  Ккал/моль допустимы, но их влияние не может быть продемонстрировано, потому что на момент написания, как утверждается в [9], не существовало химической кинетической модели, способной описать процесс сгорания этих составов.

При моделировании процессов сгорания используются три фундаментальные термохимические функции  $H_T$ ,  $C_p(T)$ ,  $S_T$ . Если данные о них предлагаются в виде дискретных, табличных значений, их необходимо представить как непрерывную, аппроксимирующую функцию. Теория математической аппроксимации включает в себя методы получения приближенной зависимости *полиномами, сплайнами, отрезками ряда Фурье, полиномами по ортогональным многочленам, собственными функциями краевых задач*. Как правило, термодинамические функции представляются полиномами различного вида. Важно, насколько точно полином в целом описывает зависимость термодинамической величины от температуры. Экстраполяция полинома за пределы температурной области, в которой проводится аппроксимация, связана с увеличением погрешности и с возможным изменением характера зависимости. Величина погрешности и вид полинома зависят от методов подгонки полиномов под табличные данные. Это могут быть «сшитые» по интервалам температур полиномы, когда конец одного является началом второго с точным значением аппроксимируемой в этой точке величины, или взаимно перекрывающиеся опять же по характерным температурным точкам, или полиномы одновременной подгонки по всем аппроксимируемым термодинамическим величинам. К последним относятся *термодинамические полиномы NASA* [4] для интервала температур 300 – 5000 К. Широко распространены *термохимические таблицы JANAF* [5] с подгонкой на интервале 300 – 5000 К. Базы данных имеют свою структуру информации, единицы измерения, набор индивидуальных веществ, методы построения полиномов. Для сравнения ниже представлены некоторые приближенные выражения температурной зависимости энтальпии и изобарной теплоемкости:

$$C_p(T)/R = a_1 + a_2T + a_3 + T^2 + a_4T^3 + a_5T^4;$$

$$H = a_0 + \sum_{q=1}^7 a_q \cdot x^q, \quad \text{где } x = 0,001T;$$

$$H/RT = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T};$$

$$H = A_j + 10^{-4} \left[ -2a_{-2}x^{-1} + a_{-1} + a_2x + a_1x^2 + 2a_2x^3 + 3a_3x^4 \right], \quad \text{где } x = 10^{-4} \cdot T.$$

**Расчет коэффициентов аппроксимирующих полиномов.** Методы аппроксимации обычно основаны на минимизации суммы квадратов отклонений или минимизации суммы модулей отклонений фактического и приближенного значений. Если число заданных точек превышает число определяемых коэффициентов аппроксимации, чаще всего для аппроксимации используется *метод наименьших квадратов* (МНК), при котором среднеквадратичная ошибка минимальна [10].

Для приближенного представления дискретных значений термодинамических свойств сложных эфиров

жирных кислот введем непрерывную функцию  $\bar{f}(x)$  в виде линейной комбинации  $m$  базисных функций, выбор которых зависит от свойств той реальной функции  $f(x)$ , к которой принадлежат дискретные значения:

$$\bar{f}(x) = A_0\bar{f}_0(x) + A_1\bar{f}_1(x) + A_2\bar{f}_2(x) + \dots + A_m\bar{f}_m(x) = \sum_{k=0}^m A_k \cdot \bar{f}_k(x). \quad (1)$$

Каждому сложному эфиру в исходной таблице поставлено в соответствие  $n$  значений температуры (переменная  $x$ ),  $n$  фактических значений некой функции  $f(x_i)$ , которое обозначим как  $f_i$ , и вычисляемое приближенное значение непрерывной функции  $\bar{f}(x_i)$

$$\bar{f}(x_i) = A_0\bar{f}_0(x_i) + A_1\bar{f}_1(x_i) + A_2\bar{f}_2(x_i) + \dots + A_m\bar{f}_m(x_i).$$

Отклонение заданного и вычисляемого значений  $s_i = f_i - \bar{f}(x_i)$ , а затем сумму квадратов этих отклонений по всем значениям переменной получим в виде

$$S = \sum_{i=1}^n s_i^2 = \sum_{i=1}^n (f_i - \bar{f}(x_i))^2 = \sum_{i=1}^n \left[ f_i - \sum_{k=0}^m A_k \cdot \bar{f}_k(x_i) \right]^2. \quad (2)$$

Отклонения заданных значений от аппроксимирующей функции будут минимальны при  $S \rightarrow \min$ . В роли независимых переменных функционала  $S$  выступают коэффициенты  $A_0, A_1, A_2, \dots, A_m$ , а необходимым условием минимума является равенство нулю его частных производных первого порядка по независимым переменным  $A_k$ , то есть

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial A_0} &= 2 \sum_{i=1}^n \left[ A_0\bar{f}_0(x) + A_1\bar{f}_1(x) + A_2\bar{f}_2(x) + \dots + A_m\bar{f}_m(x) - f_i \right] \cdot \bar{f}_0(x_i) = 0; \\ \frac{\partial S}{\partial A_1} &= 2 \sum_{i=1}^n \left[ A_0\bar{f}_0(x) + A_1\bar{f}_1(x) + A_2\bar{f}_2(x) + \dots + A_m\bar{f}_m(x) - f_i \right] \cdot \bar{f}_1(x_i) = 0; \\ \frac{\partial S}{\partial A_2} &= 2 \sum_{i=1}^n \left[ A_0\bar{f}_0(x) + A_1\bar{f}_1(x) + A_2\bar{f}_2(x) + \dots + A_m\bar{f}_m(x) - f_i \right] \cdot \bar{f}_2(x_i) = 0; \\ \frac{\partial S}{\partial A_m} &= 2 \sum_{i=1}^n \left[ A_0\bar{f}_0(x) + A_1\bar{f}_1(x) + A_2\bar{f}_2(x) + \dots + A_m\bar{f}_m(x) - f_i \right] \cdot \bar{f}_m(x_i) = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Приведем запись полученной системы линейных алгебраических уравнений к одной из традиционных форм – скалярной

$$\begin{aligned} \Phi_{00}A_0 + \Phi_{10}A_1 + \Phi_{20}A_2 + \dots + \Phi_{m0}A_m &= B_0; \\ \Phi_{01}A_0 + \Phi_{11}A_1 + \Phi_{21}A_2 + \dots + \Phi_{m1}A_m &= B_1; \\ \Phi_{02}A_0 + \Phi_{12}A_1 + \Phi_{22}A_2 + \dots + \Phi_{m2}A_m &= B_2; \\ \Phi_{0m}A_0 + \Phi_{1m}A_1 + \Phi_{2m}A_2 + \dots + \Phi_{mm}A_m &= B_m, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Phi_{jk}$  – скалярное произведение базисных функций  $\sum_{i=1}^n \bar{f}_j(x_i) \cdot \bar{f}_k(x_i)$ ,  $B_j$  – скалярное произведение  $\sum_{i=1}^n \bar{f}_k(x_i) \cdot f_i$ ,  $i$  изменяется от 1 до  $n$ ,  $j$  от 0 до  $m$ ,  $k$  от 0 до  $m$  и фиксировано для каждого из  $(m+1)$ -го уравнения.

Матрица системы  $\Phi$  при неизвестных коэффициентах имеет размерность  $(m+1) \times (m+1)$ , симметрична и положительно определена, вектор – столбец искоемых коэффициентов  $A$  размерности  $(m+1)$ , вектор – столбец свободных членов  $B$  размерности  $(m+1)$ . В матричной форме запись системы уравнений (4) примет вид

$$\Phi \cdot A = B.$$

Решение системы уравнений (4), доставляющей минимум функционалу  $S$  (2), может быть осуществлено любым из известных методов: Гаусса, Гаусса-Жордана, Крамера. Полученные в результате решения неизвестные коэффициенты  $A_0, A_1, A_2, \dots, A_m$  подставляются в уравнение (1), что конкретизирует приближенную функцию  $\bar{f}(x)$ .

Главная задача при построении полиномов – добиться необходимой (или заданной) точности воспроизведения термодинамической величины. Качество приближения может быть оценено величиной среднеквадратичного отклонения

$$\delta = \left[ \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (\bar{f}(x_i) - f_i)^2 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Алгоритм решения системы линейных алгебраических уравнений (4) оформлен в виде программного моду-

ля, позволяющего изменять как вид базисных функций, так и размерность системы и, кроме того, получать в графическом виде приближенную (аппроксимирующую) функцию.

Обратимся к конкретному осуществлению формирования таблицы неизвестных коэффициентов при базисных функциях для всех 22 сложных эфиров жирных кислот в соответствии с выборкой по изобарной теплоемкости  $C_p(T)$ . В случае необходимости возможно решение системы уравнений (4) и для дискретных значений энтропии. Выбор вида базисных функций сделан в пользу интерполяционных полиномов, согласуемых с [1], базовой моделью [11] и математической моделью рабочего процесса дизельного двигателя [12].

Представим приближенное выражение для изобарной теплоемкости  $C_p(T)$  в виде полинома шестой степени с введением масштабного коэффициента  $x = T \cdot 10^{-3}$ , тогда

$$C_p(T) = \bar{f}(x) = \sum_{k=0}^6 A_k \cdot x^k .$$

Решение системы уравнений (4) было осуществлено для всех 22 представленных выборок изобарной теплоемкости сложных метиловых и этиловых эфиров жирных кислот на интервале температур 300 – 3000 К, числовые значения коэффициентов обобщенных многочленов сведены в табл. 1. Среднеквадратичная погрешность, вычисленная по формуле (5), находится в пределах (0,18 ... 0,28).

Таблица 1 – Значения изобарной теплоемкости лауриновой кислоты [9]

| Эфиры лауриновой кислоты |                | Температура, К |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------|----------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                          |                | 300            | 400   | 500   | 600   | 800   | 1000  | 1500  | 2000  | 2500  | 3000  |
| $C_p(T)$ , кал/(моль·К)  | метиловый эфир | 72,6           | 93,7  | 113,2 | 129,8 | 155,7 | 174,6 | 202,9 | 217,0 | 224,6 | 229,1 |
|                          | этиловый эфир  | 77,8           | 100,6 | 121,5 | 139,4 | 167,3 | 187,5 | 218,0 | 233,1 | 241,3 | 246,1 |

Простые соотношения, связывающие основные термодинамические функции, позволяют при наличии приближенной зависимости для одной термодинамической функции получить другие необходимые величины простым интегрированием. Если в качестве исходного полинома использован полином для изобарной теплоемкости  $C_{pT} = f(T)$ , то энтропия и энтальпия будут вычисляться по формулам

$$S_T = S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{f(T)}{T} \cdot dT ; \quad H_T = H_{T_0} + \int_{T_0}^T f(T) dT .$$

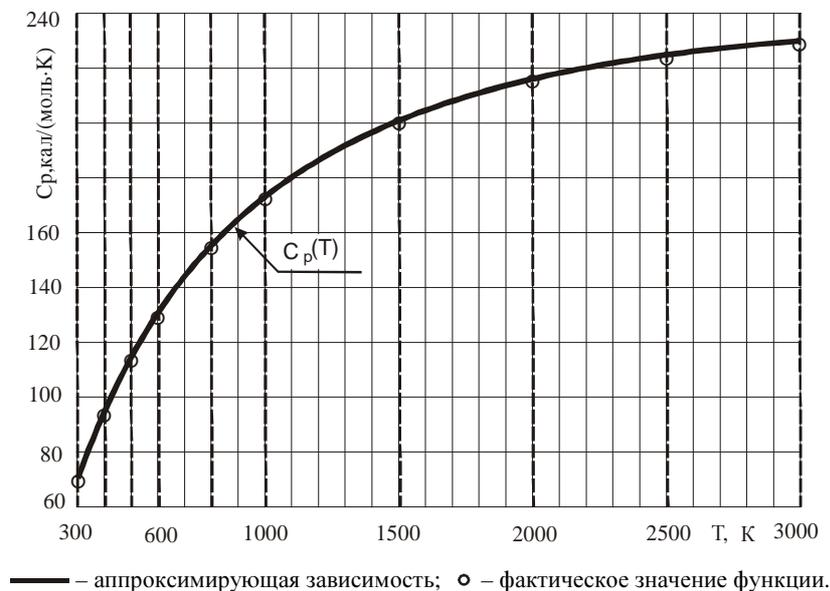


Рис. 1 – Аппроксимирующая зависимость изобарной теплоемкости сложного метилового эфира лауриновой кислоты в функции температуры.

Если в качестве исходного полинома использовать полином для энтропии  $S_T = F(T)$ , то энтальпия и удельная теплоемкость будут вычислены, соответственно, так:

$$H_T = H_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{dF(T)}{dT} \cdot dT ; \quad C_p = \frac{\partial H}{\partial T} .$$

| Таблица 2 – Коэффициенты аппроксимирующих полиномов термодинамических свойств сложных эфиров жирных кислот, химически связанных в биодизельных топливах |                 |             |             |              |             |             |             |           |        |       |  |  |
|---|-----------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-----------|--------|-------|--|--|
| Кислота   | Сложный эфир ЖК | A1          | A2          | A3           | A4          | A5          | A6          | A7        | AI     | AS    |  |  |
| Лауриновая (dodecanoic)   | МЭ              | -12,0281727 | 333,3510645 | -181,2845428 | 22,14647395 | 20,4807528  | -8,9836275  | 1,0956974 | -149   | 154   |  |  |
| Лауриновая I (dodecanoic)   | ЭЭ              | -13,9129482 | 362,9627254 | -204,4801042 | 33,60366001 | 16,8132926  | -8,2836827  | 1,0359495 | -157,2 | 162,2 |  |  |
| Миристиновая (myristic)   | МЭ              | -14,8086899 | 383,9392449 | -208,0245722 | 24,88663277 | 23,6446227  | -10,2793781 | 1,2471187 | -158,4 | 169,2 |  |  |
| Миристиновая I (myristic)   | ЭЭ              | -16,4751625 | 411,3922888 | -224,5018176 | 27,43764336 | 25,5355416  | -11,1998429 | 1,3654096 | -166,6 | 177,3 |  |  |
| Пальмитиновая (palmitic)  | МЭ              | -18,1963148 | 438,0583092 | -241,9302353 | 34,15491622 | 23,8995006  | -10,9613267 | 1,3500085 | -167,8 | 184,1 |  |  |
| Пальмитиновая I (palmitic)  | ЭЭ              | -19,1909553 | 461,4852519 | -249,8500518 | 28,33372027 | 29,9237832  | -12,8855769 | 1,5637127 | -176   | 192,4 |  |  |
| Пальмитолеиновая I (palmitoleic)  | МЭ              | -17,9684319 | 437,4850317 | -268,7616008 | 68,03511688 | 5,31711208  | -6,0921317  | 0,8547654 | -137,7 | 185,3 |  |  |
| Пальмитолеиновая (palmitoleic)  | ЭЭ              | -20,2365642 | 468,2748904 | -291,8394274 | 76,62281266 | 4,48893994  | -6,4315099  | 0,9266151 | -145,8 | 193,6 |  |  |
| Маргариновая I (margaric)   | МЭ              | -18,7704783 | 458,0585754 | -242,6662095 | 21,43284889 | 33,3511229  | -13,7387058 | 1,647697  | -172,6 | 191,6 |  |  |
| Маргариновая (margaric)   | ЭЭ              | -21,8866422 | 494,7038082 | -280,8270121 | 48,04877102 | 21,8369619  | -11,0379201 | 1,3890606 | -180,7 | 199,9 |  |  |
| Маргаринолеиновая I Margaroleic   | МЭ              | -19,1306178 | 461,1492709 | -276,4544551 | 61,16430147 | 12,4086296  | -8,4365157  | 1,1253954 | -142,5 | 194,2 |  |  |
| Маргаринолеиновая Margaroleic   | ЭЭ              | -21,6787694 | 494,1070562 | -306,3198294 | 78,96407606 | 5,70985365  | -7,0391722  | 1,0045667 | -150,6 | 201,6 |  |  |
| Стеариновая (stearic) I   | МЭ              | -20,976832  | 488,6464897 | -268,6702647 | 36,89507514 | 27,0633704  | -12,2570773 | 1,5014298 | -177,3 | 199,1 |  |  |
| Стеариновая (stearic)   | ЭЭ              | -22,9175603 | 518,192158  | -290,6942919 | 45,91310918 | 25,2748221  | -12,1730072 | 1,5144284 | -185,4 | 207,5 |  |  |
| Олеиновая (oleic) I   | МЭ              | -20,1915457 | 484,9189309 | -287,9126996 | 61,54800142 | 14,2554437  | -9,1384861  | 1,2083908 | -147,2 | 201,9 |  |  |
| Олеиновая (oleic)   | ЭЭ              | -22,7562209 | 517,2995525 | -313,959433  | 73,21407442 | 11,5704626  | -8,9030924  | 1,2113294 | -155,3 | 209,6 |  |  |
| Линолевая (linoleic) I  | МЭ              | -20,1841655 | 484,0277849 | -312,25453   | 91,51729525 | -1,7323509  | -5,0468189  | 0,799759  | -116,1 | 199,5 |  |  |
| Линолевая (linoleic)  | ЭЭ              | -22,9613494 | 518,085176  | -343,4767556 | 109,8220902 | -8,3426729  | -3,7405516  | 0,6932967 | -124,9 | 205,3 |  |  |
| Линоленовая (linolenic) I   | МЭ              | -20,389294  | 484,8134085 | -341,7718527 | 128,1253113 | -21,6454865 | 0,1157219   | 0,2817264 | -85,6  | 197,7 |  |  |
| Линоленовая (linolenic)   | ЭЭ              | -21,8769789 | 511,3532394 | -356,3681876 | 128,9670483 | -18,9988493 | -0,9668515  | 0,4138196 | -93,7  | 206,4 |  |  |
| Арахидиновая (arachidic) I  | МЭ              | -23,9997031 | 540,1258844 | -295,7351295 | 38,07209354 | 31,9579576  | -14,1952749 | 1,7331306 | -186,7 | 214,1 |  |  |
| Арахидиновая (arachidic)  | ЭЭ              | -25,7083099 | 568,8596804 | -317,6614323 | 48,96242252 | 28,2253239  | -13,3969757 | 1,6565347 | -194,8 | 222,4 |  |  |

В качестве постоянных интегрирования принимаются стандартная энтальпия образования вещества ( $H_{T_0} = \Delta H_{JT}^0$ ) и энтропия при стандартной температуре ( $S_{T_0} = S_{JT}$ ). Значения этих величин дополняют табл. 2 с символами  $A_i$  и  $A_s$ . При отсутствии значений энтропии при стандартной температуре для некоторых сложных эфиров жирных кислот коэффициент  $A_s$  можно рассчитать по формуле

$$A_s = S_{T_1} - 10^{-3} A_1 \ln x_1 - 10^{-3} \sum_{i=2}^n \frac{i}{i-1} A_i x_1^{i-1} - 10.$$

При этом в качестве  $S_{T_1}$  и, соответственно, температуры  $T_1$  можно использовать любую табличную величину [1]. Очевидно, можно использовать и табличное значение энтропии при температуре 300 К (вместо 298,15 К). В этом случае отклонения не превысят допустимой погрешности аппроксимации, которая оговаривается в [9].

В статье приводится только часть исходной таблицы со значениями  $C_p(T)$  сложного метилового и сложного этилового эфиров лауриновой жирной кислоты, а график приближенной зависимости изобарной теплоемкости сложного метилового эфира лауриновой кислоты в функции температуры представлен на рис. 1

Реализация полученных результатов в математической модели [12] расчета рабочего процесса дизельного двигателя потребует изменений в программном модуле расчета теплофизических свойств топлива (биодизельного) и продуктов сгорания.

**Выводы.** Полученные коэффициенты приближенных функциональных зависимостей позволяют решить проблему отсутствия базы данных по термодинамическим свойствам значительного ряда альтернативных биодизельных топлив, производимых из различных растительных масел. При решении поставленной задачи аппроксимации выполнено обобщение накопленных данных об исследуемых веществах и о форме приближенной функции, которое опирается на существующую теоретическую базу и опыт использования аппроксимирующих зависимостей. Коэффициенты уравнения, приближенно описывающего зависимость изобарной теплоемкости от температуры на интервале 300 – 3000 К, теперь могут использоваться для реализации численных исследований рабочих процессов, протекающих в поршневых двигателях с самовоспламенением, работающих на биодизельном топливе и на бионефтяных композициях. Создан универсальный программный модуль, позволяющий вносить изменения в алгоритм при выборе базовых функций, исходного полинома и размерности исходных параметров.

**Список литературы:** 1. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справ. изд. / Под ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1971. – Т. 1. – 265 с. 2. Cordon S. A., Bride B. Computer program for complex chemical equilibrium compositions // Incident and reflected shocks and Chapman Jouguet detonations, NASA SP-273. – 1976. 3. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. The CHEMKIN Thermodynamic Data Base. SAND87-8215. – 1987. – 67 p. 4. Белов Г. В., Иорш В. С., Юнгман В. С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием IVTANTERMO для Windows // Теплофизика высоких температур. – 2000. – Т. 38. – № 2. – С. 191 – 196. 5. Burcat A. Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion. Technion Aerospace Engineering (TAE) Report 867, January 2001, 127 p. 6. JANAF Thermochemical Tables, 2d ad. // NSRDS-NB-37, U.S. National Bureau, 1971. – 929 p. 7. Giakoumis Evangelos G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation // Renewable Energy. – 2013. – Vol. 50. – P. 858 – 878. 8. Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels // Fuel (elsevier). – 2009. – Vol. 88. – P. 1120 – 1126. 9. Osmont A., Catoire L., Gökalp I. Thermochemistry of Methyl and Ethyl Esters from Vegetable Oils // International Journal of Chemical Kinetics. – 2007. – Vol. 39. – №9. – P. 481 – 491. 10. Попов В. П. Основы теории цепи. – М.: Высшая школа, 1998. – 496 с. 11. Куценко А. С. Моделирование рабочих процессов двигателей внутреннего сгорания на ЭВМ. – К.: Наук. Думка, 1988. – 100 с. 12. Левтеров А. М., Левтерова Л. И. Численное моделирование рабочего цикла дизеля с непосредственным впрыском. Прогнозирование эмиссии сажи и оксидов азота // Вісник НТУ "ХПІ". Серія: Математичне моделювання в техніці та технологіях. – Харків: НТУ "ХПІ", 2013. – № 5. – С. 141 – 154.

**References:** 1. Aлемасов, V. E. and Dregalin, A. F. *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoystva produktov sgoraniya. Sprav. Izd.* [Thermodynamic and thermalphysic properties of the combustion products. Ref. ed.]. Moscow, Nauka Publ., 1971, vol. 1, 265 p. 2. Cordon, S. A. and Bride, B. *Computer program for complex chemical equilibrium compositions. Incident and reflected shocks and Chapman Jouguet detonations*, NASA, SP-273. 1976. 3. Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A. *The CHEMKIN Thermodynamic Data Base*. SAND87-8215. – 1987. – 67 p. 4. Belov, G. V., Iorish, V. S. and Yungman, V. S. *Modelirovanie ravnovesnykh sostoyaniy termodinamicheskikh sistem s ispol'zovaniem IVTANTERMO dlya Windows* [Simulation of equilibrium states of thermodynamic systems using IVTANTERMO for Windows]. *Teplofizika vyisokikh temperatur* [Thermophysics of High Temperatures]. Moscow, Nauka Publ., 2000, vol. 38, no. 2, pp. 191–196. 5. Burcat, A. *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion. Technion Aerospace Engineering (TAE) Report 867*, January 2001, 127 p. 6. JANAF Stull, D. R. and Prophet H. *JANAF thermochemical tables*. 2nd ed., NSRDS-NBS 37, 1971. 1141 p. 7. Giakoumis, Evangelos G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. *Renewable Energy*. 2013, Vol. 50, pp. 858–878. 8. Yuan, W., Hansen, A. C. and Zhang, Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel (Elsevier)*. 2009, Vol. 88, pp. 1120–1126. 9. Osmont, A., Catoire, L. and Gökalp, I. Thermochemistry of Methyl and Ethyl Esters from Vegetable Oils *International Journal of Chemical Kinetics*. 2007, Vol. 39, no. 9, pp. 481–491. 10. Popov, V. P. *Osnovy teorii tsepi*. [Fundamentals of circuit theory]. Moscow, Higher school Publ., 1998, 496 p. 11. Kutsenko, A. S. *Modelirovanie rabochih protsessov dvigateley vnutrennego sgoraniya na EVM* [Modelling of working processes of the internal combustion engine on a computer]. Kiev, Nauk. dumka Publ., 1988, 100 p. 12. Levterov, A. M. and Levterova, L. I. *Chislennoe modelirovanie rabochego tsikla dizelya s neposredstvennym vpryskom. Prognozirovaniye emissii sazhi i oksidov azota* [Numerical simulation of direct injection diesel engine working cycle. Predicting soot and nitrogen oxide emissions]. *Visnyk NTU «KhPI». Ser.: Matematychnye modeljuvannia v tehnicji ta tehnologijah* [Bulletin of the NTU "KhPI". Ser.: Mathematical modeling in engineering and technologies]. 2013, no. 5, pp. 141–154.

Поступила (received) 03.04.2016

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / Information about authors

**Левтеров Антон Михайлович** – канд. техн. наук, ІПМаш НАН України, м. Харків; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppr@ipmach.kharkov.ua.

**Левтеров Антон Михайлович** – канд. техн. наук, ИПМаш НАН Украины, м. Харьков; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppr@ipmach.kharkov.ua.

**Levterov Anton Mikhailovich** – Candidate of Technical Sciences, IPMach NAS of Ukraine, Kharkov; tel.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppr@ipmach.kharkov.ua.

**Левтеров Олександр Антонович** – канд. техн. наук, Національний університет цивільного захисту України, м. Харків; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppr@ipmach.kharkov.ua.

**Левтеров Александр Антонович** – канд. техн. наук, Национальный университет гражданской защиты Украины, м. Харьков; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppr@ipmach.kharkov.ua.

**Levterov Alexander Antonovich** – Candidate of Technical Sciences, National University of Civil Protection of Ukraine, Kharkov; tel.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppr@ipmach.kharkov.ua.

**Левтерова Людмила Іванівна** – ІПМаш НАН України, м. Харків; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppr@ipmach.kharkov.ua.

**Левтерова Людмила Ивановна** – ИПМаш НАН Украины, м. Харьков; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppr@ipmach.kharkov.ua.

**Levterova Lyudmila Ivanovna** – IPMach NAS of Ukraine, Kharkov; tel.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppr@ipmach.kharkov.ua.

УДК 519.6

**О. М. ЛИТВИН****ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ РОЗКЛАДАННЯ В РЯД ФУР'Є РОЗРИВНИХ ФУНКЦІЙ ОДНІЄЇ ТА ДВОХ ЗМІННИХ**

Пропонується для чисельної реалізації метода А.Н.Крилова підвищення точності розкладання в ряд Фур'є розривних функцій однієї змінної використовувати розривні сплайни. Обговорюється також можливість його узагальнення на функції двох змінних для покращення діагнозу в комп'ютерній томографії з використанням проєкцій, що надходять з комп'ютерного томографа. Пропонується в методі А.Н.Крилова підвищення точності наближення сумами Фур'є розривних функцій однієї та двох змінних використовувати розривні сплайни.

**Ключові слова:** розривні функції, ряди Фур'є, покращення збіжності, метод виділення особливостей.

**Вступ.** Як відомо [1, п. 15, гл. 6], ряди Фур'є погано збігаються, деякі з них не є *абсолютно* та *рівномірно збіжними*. Зокрема, суми Фур'є не збігаються до функції в точках її розриву. В [2, стор. 516] описаний *метод академіка А. Н. Крилова* для покращення збіжності тригонометричних сум Фур'є розривних функцій для випадку, якщо її точки розриву першого роду відомі.

**Наближення сумами Фур'є розривних функцій однієї змінної з використанням розривних сплайнів.**

Вважаємо, що функція  $f(x)$ ,  $x \in [0, 1]$  має розриви разом із своїми похідними до порядку  $1 \leq r \in \mathbb{N}$  в точках  $x_k$ ,  $k = \overline{1, m-1}$   $x_0 = 0 < x_1 < \dots < x_{m-1} < x_m = 1$ :

$$f^{(s)}(x_k - 0) = f_{k-}^{(s)} \neq f_{k+}^{(s)} = f^{(s)}(x_k + 0), \quad k = \overline{1, m-1}, \quad s = \overline{0, r} \quad f^{(s)}(x) = \frac{d^s f(x)}{dx^s}.$$

Введемо до розгляду розривний сплайн

$$Sp(x) = \begin{cases} \sum_{s=0}^r f^{(s)}(0)h_{1,0,0,1,s}(x) + \sum_{s=0}^r f^{(s)}(x_1 - 0)h_{0,1,0,1,s}(x), & 0 \leq x < x_1; \\ \sum_{s=0}^r f^{(s)}(x_k + 0)h_{1,k,k,k+1,s}(x) + \sum_{s=0}^r f^{(s)}(x_{k+1} - 0)h_{0,k+1,k,k+1,s}(x), & x_k \leq x < x_{k+1}, \quad k = \overline{1, m-1}; \\ \sum_{s=0}^r f^{(s)}(x_{m-1} + 0)h_{1,m-1,m-1,m,s}(x) + \sum_{s=0}^r f^{(s)}(1 - 0)h_{0,m,m-1,m,s}(x), & x_{m-1} \leq x \leq 1, \end{cases}$$

де  $h_{\ell, r_i, r_{i+1}, s}(x)$ ,  $\ell = i, i+1$  – поліноми степеня  $2r - 1$  з властивостями

$$h_{k,k,k+1,s}^{(p)}(x_{k+1}) = \delta_{p,s}, \quad h_{k+1,k,k+1,s}^{(p)}(x_k) = 0, \quad 0 \leq p, s \leq r; \quad h_{k,k,k+1,s}^{(p)}(x_{k+1}) = 0, \quad h_{k+1,k,k+1,s}^{(p)}(x_k) = \delta_{p,s}, \quad 0 \leq p, s \leq r.$$