

Д.Г. Трезубов, к.т.н., доцент, НУЦЗУ

УЗАГАЛЬНЕНИЙ РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ ДЕЯКИХ КЛАСІВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

(представлено д-ром хім. наук Калугіним В.Д.)

В статті наведені результати проведених раніше робіт щодо пошуку шляхів розрахунку температури самоспалахування (t_{cc}) кетонів та ефірів складної будови на підставі опосередкованого врахування ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулі. В даній роботі методику розрахунку t_{cc} адаптовано для альдегідів та простих ефірів. Наведені формули в узагальненому вигляді для розрахунку t_{cc} деяких класів оксигенвмісних алканпохідних.

Ключові слова: температура самоспалахування, ефір, кетон, альдегід, еквівалентна довжина карбонового ланцюга молекули.

Постановка проблеми. Основним параметром самовільного запалювання газоповітряних сумішей є їх температура самоспалахування (t_{cc}). Даний параметр є важливим показником пожежовибухонебезпеки сумішей горючих речовин з повітрям, який показує найменшу температуру нагрітої поверхні, яка викликає ініціювання та ризьке збільшення швидкості екзотермічної реакції шляхом самоприскорення. Але для розрахунку цього параметра не існує простої комплексної методики.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Значна кількість існуючих розрахункових методик свідчить про неповноту або низьку точність кожної з них [1]. Так, розрахунок t_{cc} ефірів ізомерної будови по формулі Монахова В.Т. [2] дає коефіцієнт кореляції $R = 0,78$, по гомологічним класам [1] - $R = 0,85$ [3]. Для підвищення ефективності розрахункового прогнозу t_{cc} нами був проведений пошук нових загальних принципів побудови методик розрахунку еквівалентної довжини молекули й температури самоспалахування для деяких сполук [3, 4]. Отримані коефіцієнти кореляції для складних ефірів та кетонів як нормальної, так і ізомерної будови не менше ніж $R = 0,95$.

Постановка завдання та його вирішення. Метою роботи є узагальнення отриманих раніше залежностей [3, 4] та пошук шляхів використання цих залежностей для прогнозу температури самоспалахування органічних сполук інших гомологічних класів.

На рис. 1 показано порівняння розрахункової та експериментальної залежностей температури самоспалахування від еквівалентної довжини молекули для кетонів нормальної та ізомерної будови, які розраховані за запропонованою методикою, на рис. 2 – залежність для стандартної методики розрахунку.

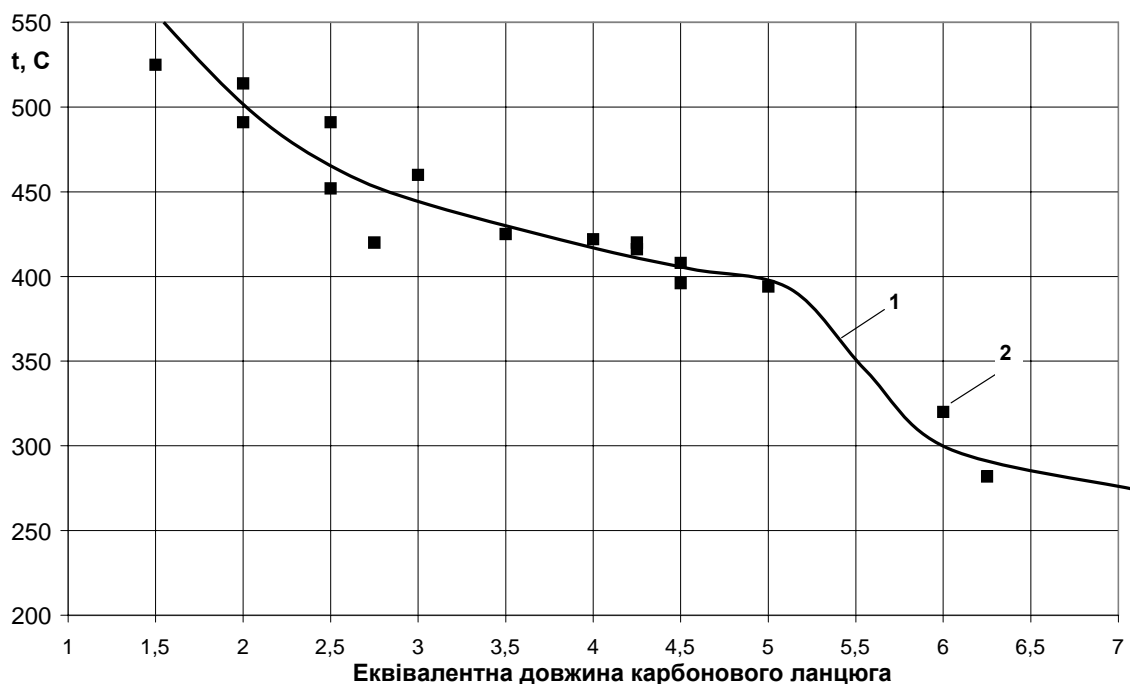


Рис. 1. Порівняння розрахункової t_{cc} кетонів за запропонованою методикою з експериментальними даними: 1 – розрахункова залежність, 2 – експериментальні дані, які наведені в довіднику [5]

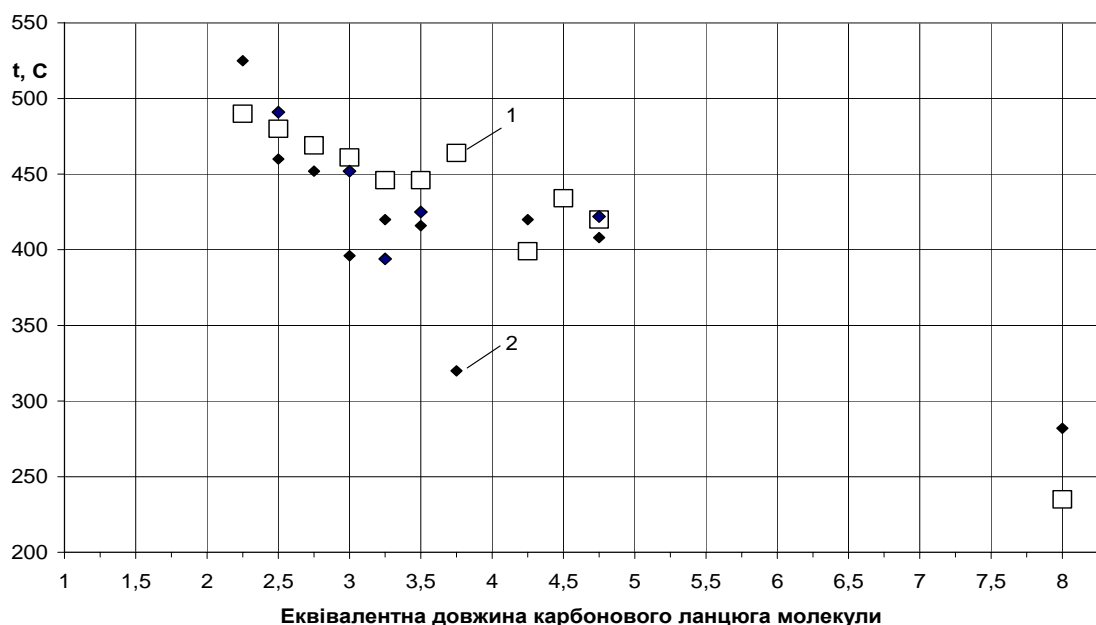


Рис. 2. Порівняння розрахункової t_{cc} кетонів за стандартною методикою з експериментальними даними: 1 – розрахункова залежність, 2 – експериментальні дані, які наведені в довіднику [5]

Принцип, який покладено у основу нової методики розрахунку t_{cc} , передбачає опосередковане врахування ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулі. Існують мезомерний та індукційний ефекти як позитивної, так і негативної дії, які можуть або накладатися, або компенсувати вплив на молекулу іншого ефекту.

У молекулі ефірів присутні ефекти: мезомерний ефект від групи

C=O в обидві боки до п'ятого атома карбону й індуктивний ефект. Молекула отримує підвищену здатність до опору температурному впливу до десяти атомів карбону в ланцюзі. Цей вплив є сильнішим за індукційний ефект метилових груп ізомерних сполук, тому t_{cc} більшої кетонів слабо залежить від ізомерності будови молекули. Таким чином, еквівалентну довжину кетонів приймаємо, як половину найдовшого карбонового ланцюга молекули $l_e = m_c/2$.

До довжини молекули складного ефіру за кількості атомів карбону додають l_e групи C=O для форміатів - "3"; l_e групи -O- для метилових, етилових, пропілових ефірів - "1"; для спиртового залишку довше "3,5", а кислотного залишку коротше "4" l_e групи -O- для форміатів й ацетатів - "4", пропіонатів - "3".

Залежність t_{cc} кетонів і складних ефірів від еквівалентної довжини молекули апроксимована формулами (1, 2) окремо для молекул, які мають l_e менше або більше "5" (як і за методиками інших авторів [1, 2]).

В альдегідів накладання електронних ефектів знижує стійкість молекули й значно збільшує їх еквівалентну довжину. Тому температуру самоспалахування альдегідів можна апроксимувати лише формулою (2) за умови, що $l_e = 3m_c + 1$. Формула (2) не працює для декількох сполук ізомерної будови з еквівалентною довжиною близькою до "4,5".

Для простих ефірів, як і для алканів, спостерігається мінімум стійкості молекули за її еквівалентної довжини "10".

Таким чином, можна запропонувати узагальнені формули:

$$l_e < 5: t_{cc} = K_1 \cdot 200 + K_2 \cdot 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1)$$

$$l_e > 5: t_{cc} = K_1 \cdot 200 + \frac{K_2 \cdot 100}{(K_3 - 2 \cdot l_{екв})} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}} + K_4(2 \cdot l_{екв} - 10), \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (2)$$

де K_1 – коефіцієнт базової t_{cc} , за яку прийнята найменша температура самоспалахування в гомологічному ряду алканів – 200 °C; K_2 – коефіцієнт збільшення/зменшення температури самоспалахування в даному гомологічному ряду; K_3 – подвійна критична еквівалентна довжина молекули, за якої спостерігається початок області мінімуму для t_{cc} ; K_4 – коефіцієнт збільшення t_{cc} для молекул з еквівалентною довжиною більше за «10» внаслідок появи в середині молекули області, яка не охоплена ефектами перерозподілу електронної щільності.

Табл. 1. Коефіцієнти рівнянь (1) і (2) для різних класів органічних сполук

Гомологічний ряд	K_1	K_2	K_3	K_4
Кетони	1	1	9	0,25
Складні ефіри	1	1	9	0,25
Альдегіди	1,1	1	9	0,25
Прості ефіри нормальної будови	0,925	0,24	19	1

Висновки. В роботі створена узагальнена методика розрахунку t_{cc} оксигенвмісних алканпохідних, яка є більш простою, ніж стандартна [3, 4]. Коефіцієнт кореляції температур самоспалахування, які розраховані за формулами (1) та (2), з довідниковими даними становить 0,95 – 0,99, що вище, ніж за стандартною методикою.

ЛІТЕРАТУРА

1. Корольченко А.Я. Расчет пожаровзрывоопасности в-в и мат-в / А.Я. Корольченко // Пожаровзрывоопасность. – М: № 1. – 2003. – С. 24-39.
2. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / Монахов В.Т. – М.: Химия. – 1979. – 424 с.
3. Трегубов Д.Г. Розрахунок t_{cc} складних ефірів / Д.Г. Трегубов, Е.В. Тарахно // Проблемы ПБ. – Харьков: АГЗУ. – Вып.19. – 2006. – С. 161-165.
4. Трегубов Д.Г. Визначення t_{cc} кетонів [Електр. рес.]/ Д.Г. Трегубов, О.В.Тарахно//Проблемы ПБ. – Х.:НУГЗУ. – Вып.32. – 2012. – С. 168-174. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/> (Пробл. ПБ/ Вып. 32).
5. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 частях / Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. – М.: Пожнаука, 2004. – 1448 с.

Д.Г. Трегубов

Обобщенный расчет температуры самовоспламенения некоторых классов органических соединений

В статье приведены результаты проведенных раньше работ по поиску путей расчета температуры самовоспламенения (t_{cv}) кетонов та эфиров сложного строения на основе косвенного учета эффектов перераспределения электронной плотности в молекуле. В данной работе методика расчета t_{cv} адаптирована для альдегидов и простых эфиров. Приведены формулы в обобщенном виде для расчета t_{cv} некоторых классов кислородосодержащих алканпроизводных.

Ключевые слова: температура самовоспламенения, эфир, кетон, альдегид, эквивалентная длина углеродной цепочки молекулы.

D.G. Tregubov

Generalized self-ignition temperature calculation of certain classes of organic compounds

The article presents the results of earlier work on finding ways to calculate the auto-ignition temperature (t_{si}) of the ketones and esters complex structure on the basis of indirect effects accounting redistribution of electron density in the molecule. In this work the method of calculation t_{si} adapted to aldehydes and esters. Formulas are given in summary form to calculate t_{si} of some classes of oxygenated organic compounds.

Keywords: auto-ignition temperature, ester, ketone, aldehyde, the equivalent length of the carbon chain molecules.