

УДК 614.8.067

Трегубов Д.Г., Гонар С.Ю.

Національний університет цивільного захисту України, м. Харків

СПРОЩЕННЯ ТА ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ РОЗРАХУНКУ ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ СПИРТІВ

Вступ. Спирти широко використовуються у хімічній, парфумерній, фармацевтичній, харчовій та радіоелектронній промисловості. Процес самоспалахування може бути першопричиною виникнення горіння на таких виробництвах за умови контакту пароповітряної суміші при аварійному витіканні рідини з нагрітою до критичної температури поверхнею. Основою самоспалахування є “вибухоподібне” самоприскорення хімічних реакцій окиснення.

Можливість розрахункового визначення відповідних критичних параметрів горючої системи лежить в основі наглядово-пофілактичних дій і дозволяє попередити виникнення надзвичайних ситуацій на підприємствах внаслідок самоспалахування.

Головним параметром, що характеризує процес самоспалахування речовин є температура самоспалахування (t_{cc}). Розроблено декілька підходів до розрахунку температури самоспалахування алканпохідних; це

– апроксимація зміни t_{cc} від середньої довжини молекули двома залежностями за формулами Монахова В.Т., розрахунок t_{cc} за гомологічними класами, визначення t_{cc} за таблицями, відповідно до гомологічного класу речовини [3, 4], а також на основі довжини головного карбонового ланцюга молекули та місця метилової або іншої групи у молекулі [1]. Які прогнозують t_{cc} спиртів нормальної та ізомерної будови (в тому числі багатоатомних) з низьким коефіцієнтом кореляції близьким до 0,9. У випадку роботи [1] зроблено великий крок у бік врахування особливостей електронної будови молекули спирту, але при розповсюдженні правила головного карбонового ланцюга молекули на ізомерні сполуки було введено ряд розрахункових припущень, які призводять до значних похибок у розрахунку. Так, для тетрабутилового спирту t_{cc} за довідником 460 °С [4], а за даною методикою, що не враховує у карбоновому ланцюзі метилові групи у положенні «1», - 400 °С (відповідно до t_{cc} етанолу). Алкілзамісники в іншому положенні, за даною методикою, збільшують довжину основного карбонового ланцюга молекули: метил- на 0,5, етил- на 1,5, пропил- на 2,5, бутил- на 3,5.

Мета і завдання. Нами проведено декілька досліджень, які було узагальнено у роботі [2], у напрямку підвищення точності розрахунку t_{cc} з використанням загальної методики. Головною відмінністю цих робіт від інших є врахування виду та положення функціональних груп відносно карбонового ланцюга молекули вуглеводню та відповідної зміни у розповсюдженні електронних ефектів у межах молекули.

Визначальною причиною наявності похибок при розрахунку температури самоспалахування речовин є неточність методик визначення еквівалентної довжини молекули $l_{екв}$. Це обумовлено тим, що існуючі методики опосередковано враховують ефекти перерозподілу електронної щільності хімічних зв'язків у молекулі. Розрізняють мезомерний та індуктивний ефекти, які бувають позитивної та негативної дії [5]. Мезомерний ефект – це зміщення електронної щільності хімічного зв'язку по π -зв'язку, він слабо затухає по системі

сполучених зв'язків. Індуктивний ефект – це зміщення електронної щільності хімічного зв'язку по σ -зв'язку за наявності певних замісників. Мезомерний та індуктивний ефекти можуть додаватися або компенсувати вплив один одного. Дія ефектів по насиченому карбоновому ланцюгу вуглеводнів поширюється не більше ніж до п'ятого атому карбону від функціональної групи по безперервному ланцюгу зв'язків. Сукупна дія означених ефектів і визначає відмінність окремих класів речовин у реакційній здатності і в значенні t_{cc} .

Для того, щоб підійти до вирішення задачі прогнозування температури самоспалахування спиртів, необхідно проаналізувати їх відмінність від алканів, кетонів та альдегідів з точки зору електронної будови. У молекулах спиртів присутні мезомерний та індуктивний ефект. У порівнянні з алканами група ОН змінює перерозподіл електронної щільності за рахунок від'ємного мезомерного та індуктивного ефектів. Але цей ефект слабкіший ніж в групи С=О кетонів та альдегідів. Якщо молекула спирту має в сусідніх ізомерних положеннях алкільну та гідроксильну групи то електронні ефекти компенсуються і молекула поводить себе як така, що має лише головний ланцюг. Взаємно компенсуються електронні ефекти гідроксильних груп і в діолів нормальної будови.

Шляхом розрахунку середньої довжини молекули спирту складної будови, на відміну від алканів, неможливо точно врахувати зміну перерозподілу електронних ефектів. Тому для різних молекул спиртів кращими виявилися різні підходи. В розглянутих системах розрахунку еквівалентної довжини молекули спирту проведено спробу врахувати наступні параметри в індивідуальному виді та у комбінації: середня довжина молекули спирту, середня довжина алкан-радикалу молекули спирту, середня довжина алкан-радикалу молекули спирту з врахуванням точки закріплення гідроксильної групи, максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга, мінімальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга, максимальна довжина карбонового ланцюга, мінімальна довжина карбонового ланцюга. Критерієм вибору способу розрахунку довжини ланцюга

прийнято відхилення результату розрахунку від довідникових даних [4] менше 20 °С для спиртів у виборці (62 сполуки).

Результати дослідження. Довжину молекул спиртів нормальної будови приймають за довжиною гідроксильно-карбонового ланцюга (для діолів – за довжиною карбонового ланцюга). Аналіз даних для t_{cc} спиртів ізомерної будови [1] показав необхідність відходу від розрахунку $l_{сер}$ молекули, що прийнято для метилалканів, оскільки такий розрахунок погано враховує зміну перерозподілу електронних ефектів.

Для різних молекул спиртів кращими виявилися різні підходи до прогнозування t_{cc} : $l_{сер}$ молекули спирту або алкан-радикалу, $l_{сер}$ алкан-радикалу молекули спирту з врахуванням точки закріплення гідроксильної групи, максимальна або мінімальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга або карбонового ланцюга.

Найкращими опорними параметрами виявилися $l_{сер}$ карбонового ланцюга – як врахування позитивного індуктивного ефекту кінцевих метилових груп, а також максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга – як врахування від’ємних мезомерного та індуктивного ефектів групи ОН. Тоді еквівалентна довжина молекули спирту розгалуженої будови ($l_{екв}$) є середнім значенням цих двох параметрів. Але метилові та етилові групи в ізомерних положеннях «1» та «2» додатково зменшують t_{cc} відповідно до формули (1):

$$l_{екв} = (m_{сп} + m_C)/2 - (3n_{гр} - 2)/n_C \quad (1)$$

де $m_{сп}$ – максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга (для багатоатомних спиртів – карбонового ланцюга від групи ОН у боковому положенні); $m_{сер}$ – середня довжина карбонового ланцюга молекули спирту, з урахуванням, що карбон, до якого була прикріплена гідроксильна група, теж вважати кінцевою групою молекули (для багатоатомних спиртів – найменша довжина карбонового ланцюга між групами ОН); $n_{гр}$ – число метилових груп в положенні «1» або «2» від групи ОН; n_C – число атомів карбону у молекулі.

Якщо максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга молекули

дорівнює або є більшою за «5», то $l_{екв}$ молекули одноатомного спирту ізомерної будови приймають рівною довжині цього ланцюга; для карбінолів та багатоатомних спиртів – за середнім значенням між найдовшими карбоновим та найменшим гідроксильно-карбоновим ланцюгами (який для багатоатомних спиртів – між групами ОН). Якщо багатоатомний спирт має більш ніж один ізомерний карбоновий ланцюг, додатково враховують найдовший карбоновий ланцюг такої молекули.

$l_{екв}$ молекули спирту приймають за найдовшим карбоновим ланцюгом, якщо молекула має гідроксильну та метилову групи у сусідніх положеннях, а також більше ніж «3» атоми карбону в ланцюгу від гідроксильної групи ОН. За відповідної будови молекули ефекти перерозподілу електронної щільності цих груп взаємно компенсуються і температурно-окислювальна тривкість молекули залишається такою, як у разі відсутності цих груп.

За результатами проведеного аналізу [5] залежність t_{cc} для складних ефірів від еквівалентної довжини молекули апроксимовано формулами:

$$l_e < 5: \quad t_{cc} = 135 + 110 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2)$$

$$l_e > 5:$$

$$t_{cc} = 235 + \frac{120}{(2 \cdot l_{екв} - 9)} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}} + , \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (3)$$

$$+ 0,25(2 \cdot l_{екв} - 10)$$

Формули (2) та (3) на відміну від інших методик враховують збільшення t_{cc} молекул, які мають еквівалентну довжину більшу за «10». Це явище виникає внаслідок того, що в середині молекули з’являється ділянка, яка не охоплена дією ефектів перерозподілу електронної щільності хімічного зв’язку.

Розрахунок еквівалентної довжини молекули усіх спиртів, карбінолів, діолів за формулою (1) дозволяє розрахувати t_{cc} за запропонованими формулами (2) та (3) коефіцієнтом кореляції 0,99 та середнім відхиленням розрахунку меншим за 7 °С. Стандартна методика з використанням

формул Монахова дає прогноз t_{cc} для вказаного масиву спиртів з коефіцієнтом кореляції 0,86, ці ж формули, але з використанням запропонованої методики розрахунку еквівалентної довжини молекули дають коефіцієнт кореляції 0,97.

Висновки: запропоновано узагальнену методику прогнозу t_{cc} спиртів різних гомологічних класів як нормальної, так і ізомерної будови, яка дозволяє проводити цей розрахунок з коефіцієнтом кореляції 0,99, що вище ніж за іншими методиками розрахункового визначення температури самоспалахування.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Алексеев С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканолаы / С.Г. Алексеев та ін. // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. - М: Пожнаука. Том 19, № 5. - 2010. - с. 23 - 30.
2. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук / Трегубов Д.Г. // Проблеми пожарной безопасности. - Харьков: НУГЗУ. - Вып. 35. - 2014. - С. 201-204. - Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsofFireSafety/vol35/tregubov.pdf>
3. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / Монахов В.Т. М.: Химия, 1979. - 420 с.
4. 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.
5. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии / Темникова Т.И. - Л.: Госхимиздат. - 1962. - 948 с.