

Д.Г. Трегубов, к.т.н., доцент, НУЦЗУ,
О.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ,
В.В. Коврегін, к.т.н., доцент, проректор, НУЦЗУ

СПРОЩЕННЯ ТА ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ РОЗРАХУНКУ ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ

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

Розглянуто вплив особливостей будови молекули складних ефірів на температуру їх самоспалахування (t_{cc}). Враховані відмінності в еквівалентній довжині різних гомологічних класів складних ефірів. Створена загальна методика розрахунку t_{cc} складних ефірів нормальної та ізомерної будови різних гомологічних класів. Представлені коефіцієнти кореляції розрахунку t_{cc} складних ефірів за стандартною та запропонованою методиками.

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

Постановка проблеми. Як відомо, хімічна, парфумерна та харчова промисловості широко використовують в технологічних процесах складні ефіри, які є горючими речовинами. Процес самоспалахування може бути першопричиною виникнення на таких виробництвах надзвичайних ситуацій техногенного походження за умови контакту горючої пароповітряної суміші з нагрітою до певної критичної температури поверхнею. Цей процес є добре науково розробленим і досить легко описується математично [1-2]. В основі самоспалахування лежить здатність хімічних реакцій окиснення до “вибухоподібного” самоприскорення внаслідок зміни параметрів системи.

Уміння розрахункового визначення таких критичних параметрів горючої системи лежить в основі таких наглядово-пофілактичних дій, як попередження виникнення горіння внаслідок самоспалахування та прогнозування наслідків техногенних аварій на хімічних підприємствах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Найважливішим параметром, що характеризує процес самоспалахування є температури самоспалахування (t_{cc}). Розроблено декілька методик розрахунку температури самоспалахування алкан-похідних. Основні – апроксимація залежності t_{cc} від середньої довжини молекули двома залежностями за формулами Монахова В.Т. та розрахунок t_{cc} за гомологічними класами [3-4], які прогнозують t_{cc} складних ефірів нормальної та ізомерної будови з низьким коефіцієнтом кореляції близьким до 0,9.

Нами проведено декілька досліджень [5-7] у напрямку підвищення точності розрахунку t_{cc} складних ефірів. У роботі [6] запропоновано методику, яка передбачала використання t_{cc} алкан- або спирт- залишків молекули, груп C=O та -O- з розрахунком еквівалентної довжини молекули. Озна-

чені принципи розрахунку дозволили підвищити коефіцієнт кореляції прогнозу t_{cc} складних ефірів до 0,97, але методика виявилася складною у користуванні. У роботі [5] запропоновано методику, яка побудована на вдосконалених принципах розрахунку еквівалентної довжини молекули, що були сформульовані в межах роботи [6]. Недоліком при цьому є те, що для різних гомологічних класів складних ефірів необхідно використовувати різні коефіцієнти для визначення еквівалентної довжини молекули.

Постановка задачі та її вирішення. Метою даного дослідження була апроксимація різними математичними залежностями еквівалентної довжини молекул для гомологічних рядів складних ефірів. В даній роботі наведені узагальнені результати попередніх робіт та викладені нові результати.

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. Як відомо, розрізняють мезомерний та індуктивний ефекти, які бувають позитивної та негативної дії [8]. Мезомерний ефект – це зміщення електронної щільності хімічного зв'язку по π -зв'язку, він слабо затухає по системі сполучених зв'язків. Найбільш характерними групами, яким властивий такий ефект, є групи з неподільними електронними парами. Індуктивний ефект – це зміщення електронної щільності хімічного зв'язку по σ -зв'язку за наявності певних замісників. Характерною особливістю цього ефекту у порівнянні з мезомерним ефектом є його швидке затухання по ланцюгу зв'язків. Мезомерний та індуктивний ефекти можуть додаватися або компенсувати вплив один одного. Дія ефектів по 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} . Наприклад, у молекулах кетонів $\begin{matrix} R-C-R \\ || \\ O \end{matrix}$ та складних ефірів $\begin{matrix} R-O-C-R \\ || \\ O \end{matrix}$ присутні мезомерний ефект в обидві боки від групи $C=O$ до п'ятого атома карбону й індукційний ефект. Відповідно 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} більшості кетонів слабо залежить від ступеню ізомеризації молекули. У зв'язку з цим, еквівалентну довжину кетонів приймаємо як половину від кількості атомів у найдовшому карбоновому ланцюзі молекули $l_{екв} = m_c/2$ [7]. У молекулах з еквівалентною довжиною більшою за «10» спостерігається незначне зростання t_{cc} [4], що пов'язано із завершенням дії електронних ефектів і виникненням в середині молекули області зі стабільною електронною щільністю.

Нетиповою залежністю відзначається поле значень t_{cc} складних ефірів, які мають багато власних гомологічних рядів [5]. Так, ацетати за

малих довжин спиртового залишку виявляють трохі меншу t_{cc} ніж форміати, які коротше ацетатів на один карбоновий ланцюг. Пропіонати за довжин спиртового залишку від 4 до 6 теж виявляють нетиповий максимум. Для перших п'яти гомологічних рядів складних ефірів (від форміатів до валеріатів) можна відзначити, що основний вплив на t_{cc} складає збільшення спиртового залишку більше ніж до трьох атомів карбону, а кислотний залишок значно впливає на t_{cc} , якщо його довжина більша за п'ять (у гексаноатах та інших ефірах). Такий характер зміни t_{cc} визначається впливом на середню довжину молекули еквівалентних довжин груп C=O та -O-. Карбоновий ланцюг та кисневмісні групи утворюють разом каркас молекули з еквівалентною кількістю атомів, що визначають за принципом

$$m_{\text{екв}} = m_{\tilde{N}} + m_{\tilde{N}=\hat{I}} + m_{\text{-O-}}, \quad (1)$$

де $m_{\text{екв}}$ – еквівалентна кількість атомів у ланцюзі молекули; визначають для різних гомологічних класів складних ефірів за табл. 1; m_c – внесок у довжину молекули атомів карбону; $m_{\text{C=O}}$ – внесок у довжину молекули групи C=O; $m_{\text{-O-}}$ – внесок у довжину молекули групи -O-.

Табл. 1 Еквівалентна кількість атомів у ланцюзі молекули ($m_{\text{екв}}$)

Гомологічний клас складного ефіру за кислотним залишком	$m_{\text{екв}}$	
	$m_{\text{c сп}} \leq 3$	$m_{\text{c сп}} > 3$
Форміати HC(O)-O- R _{сп}	$m_{\text{екв}} = 3 + m_c$	$m_{\text{екв}} = 6 + m_c$
Ацетати CH ₃ -C(O)-O- R _{сп}	$m_{\text{екв}} = 1 + m_c$	$m_{\text{екв}} = 4 + m_c$
Пропіонати C ₂ H ₅ -C(O)-O- R _{сп}	$m_{\text{екв}} = 1 + m_c$	$m_{\text{екв}} = 3 + m_c$
Бутирати C ₃ H ₇ -C(O)-O- R _{сп}	$m_{\text{екв}} = 1 + m_c$	$m_{\text{екв}} = 2 + m_c$
Валеріати C ₄ H ₉ -C(O)-O- R _{сп}	$m_{\text{екв}} = 1 + m_c$	$m_{\text{екв}} = 1 + m_c$
Гексаноати та інші R _к -C(O)-O- R _{сп}	$m_{\text{екв}} = m_{\text{c к}} + 0,25(m_{\text{c сп}} - 1)$	
Ізомерна будова: $m_c < 9$ $m_c \geq 9$	$m_{\text{екв із}} = m_{\text{екв}} - 0,25$	
	$m_{\text{екв із}} = m_{\text{екв}} + 1,5/n_{\text{із груп}}$	

m_c – число атомів карбону у молекулі складного ефіру або у найдовшому його ланцюзі для ізомерних молекул; $m_{\text{c сп}}$ – число атомів карбону у спиртовому радикалі R_{сп} молекули складного ефіру; $m_{\text{c к}}$ – число атомів карбону у кислотному радикалі R_к молекули складного ефіру; $m_{\text{екв із}}$ – еквівалентне число атомів у ланцюзі ізомерної молекули; розрахунок для складних ефірів з ізомерною будовою кислотного залишку проводити по відповідному гомологічному класу (наприклад, $m_{\text{екв}}$ ізобутирату розраховувати по бутиратам); $n_{\text{із груп}}$ – число «бокових» ланцюгів у молекулі ізомерної будови.

Для досліджених ізомерних сполук на t_{cc} впливає ізомеризація спиртового залишку R_{сп} і не впливає ізомеризація кислотного залишку R_к складного ефіру.

Еквівалентну довжину молекули складного ефіру можна розрахувати за тим самим принципом, що сформульовано для кетонів, оскільки група C=O знаходиться посередині карбонового ланцюга молекули (формула працює і для форміатів)

$$l_{\text{екв}} = m_c / 2. \quad (2)$$

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

$$l_{екв} < 5: \quad t_{cc} = 200 + 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3)$$

$$l_{екв} > 5: \quad t_{cc} = 200 + \frac{100}{(2 \cdot l_{екв} - 9)} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}} + 0,25(2 \cdot l_{екв} - 10), \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4)$$

Формули (3) та (4) 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.

Для всього масиву складних ефірів нормальної та ізомерної будови за формулами (3), (4) для t_{cc} відносно довідникових значень [4] отримано коефіцієнт кореляції 0,99 (за стандартною методикою – 0,88); за стандартною методикою, але з використанням наведеної методики розрахунку еквівалентної довжини складного ефіру – 0,988.

Недоліком запропонованої раніше методики з використанням таблиці 1 є необхідність розраховувати $l_{екв}$ для різних гомологічних класів складних ефірів за різними формулами. Тому був проведений пошук напрямків для узагальненого розрахунку $l_{екв}$ молекул складних ефірів. Як було відмічено, найбільший вплив на t_{cc} складних ефірів створює довжина спиртового залишку. Цей вплив було досліджено в межах сукупності експоненційної та кореневої залежностей за формулою

$$l_{екв} = K_1 1,65 \sqrt{m_{c_{сп}}} + K_2 e^{-K_3 m_{c_{сп}}} + K_4 m_c - \frac{K_5}{m_{c_{сп}}}, \quad (5)$$

де K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 – емпіричні константи, пов'язані з перерозподілом дії електронних ефектів хімічного зв'язку в межах молекул складних ефірів різних гомологічних класів (див. табл. 2).

Табл. 2. Константи для визначення еквівалентної довжини карбонового ланцюга молекули складного ефіру

Гомологічний клас складного ефіру за кислотним залишком	Емпіричні константи рівняння (5)					
	K ₁		K ₂	K ₃	K ₄	K ₅
	m _{c_{сп}} ≤ 3	m _{c_{сп}} > 3				
Форміати HC(O)-O- R _{сп}	1	1,6	1,55	0,7	0	0
Ацетати CH ₃ -C(O)-O- R _{сп}	1	1,55	1,05	0,65	0	0
Пропіонати C ₂ H ₅ -C(O)-O- R _{сп}	1	1,5	1,55	0,6	0	0
Бутирати C ₃ H ₇ -C(O)-O- R _{сп}	1	1,45	1,15	0,3	0	0
Валеріати C ₄ H ₉ -C(O)-O- R _{сп}	0	0	5	0,35	0,55	3,3
Гексаноати та інші R _к -C(O)-O- R _{сп}	0	0	2,6	0,7	0,675	0

Розрахунок t_{cc} складних ефірів за формулами (5), (3) та (4) дозволяють отримати коефіцієнт кореляції з довідниковими даними [4] 0,99. Але і даний розрахунок $l_{екв}$ молекули також вимагає застосування різних коефіцієнтів для різних класів складних ефірів.

Подальша робота дозволила отримати загальну залежність для еквівалентної довжини молекули складного ефіру з використанням значень кількості атомів карбону у молекулі та у її спиртовому залишку

$$l_{екв} = 2 + \frac{0,9(m_{c_{сп}} + m_{c_{к_уявн}})^2}{m_c + 1}, \quad (6)$$

де $m_{C_{к_уявн}}$ – уявна кількість атомів карбону у кислотному залишку молекули складного ефіру розраховується за фактичною кількістю атомів карбону в цьому залишку (в межах $m_{C_{к_}} = 1 \div 5$)

$$m_{c_{к_уявн}} = -0,083m_{c_{к}}^3 + 0,893m_{c_{к}}^2 - 2,024m_{c_{к}} + 1,2. \quad (7)$$

Розрахунок еквівалентної довжини молекули складного ефіру за формулами (6) та (7) дозволяє прогнозувати t_{cc} за формулами (3) та (4) з коефіцієнтом кореляції 0,93, що є недостатнім.

Тому проведено апроксимацію залежності еквівалентної кількості каркасоутворюючих атомів у ланцюзі молекули $m_{екв}$ від кількості атомів у кислотному залишку складного ефіру, яка наведена у вигляді таблиці 1, наступною формулою

$$m_{екв} = 1 + m_c + \frac{2}{m_{C_{сп}}^{10}} + j \cdot z_{c_{к_уявн}}, \quad (8)$$

де j – коефіцієнт, який залежить від кількості атомів карбону у спиртовому залишку молекули, якщо $m_{c_{сп}} \leq 3$, то $j = 0$, якщо $m_{c_{сп}} > 3$, то $j = 1$;

$z_{C_{к_уявн}}$ – параметр, що характеризує уявну кількість атомів карбону у кислотному залишку молекули складного ефіру, що містить більше, ніж «3» атоми карбону у спиртовому залишку (в межах $m_{C_{к_}} = 1 \div 5$) з використанням формули (7)

$$z_{c_{к_уявн}} = 3 - m_{c_{к_уявн}}. \quad (9)$$

Розрахунок еквівалентної довжини молекули складного ефіру за формулою (2) з використанням розрахунку еквівалентної кількості атомів у ланцюзі молекули за формулами (8), (9) та (7) дозволяє прогнозувати t_{cc} за формулами (3) та (4) з коефіцієнтом кореляції 0,99.

Висновок. Запропоновано узагальнену методику розрахунку t_{cc} складних ефірів різних гомологічних класів як нормальної, так і ізомерної будови з коефіцієнтом кореляції 0,99.

ЛІТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Франк-Каменецкий Д.А. – М.: Наука, 1967. – 491 с.
2. Математическая теория горения и взрыва / [Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.] – М.: Наука, 1980. – 480 с.
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. Трегубов Д.Г. Визначення температури самоспалахування ефірів різної будови / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – Вып. 34. – 2013. – С. 167-173. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol34/tregubov.pdf>.
6. Трегубов Д.Г. Розрахунок температури самоспалахування складних ефірів / Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: АГЗУ. – Вып. 19. – 2006. – С. 161-165.
7. Трегубов Д.Г. Визначення температури самоспалахування кетонів різної будови / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – Вып. 32. – 2012. – С. 168-174. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol32/tregubov.pdf>.
8. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии / Темникова Т.И. – Л.: Госхимиздат. – 1962. – 948 с.

Д.Г. Трегубов, Е.В. Тарахно, В.В. Коврегин

Упрощение и повышение точности расчета температуры самовоспламенения сложных эфиров

Рассмотрено влияние особенностей строения молекулы сложных эфиров на температуру их самовоспламенения ($t_{св}$). Учтены отличия в эквивалентной длине разных гомологических классов сложных эфиров. Создана общая методика расчета $t_{св}$ сложных эфиров нормального и изомерного строения разных гомологических классов. Представлены коэффициенты корреляции расчета $t_{св}$ сложных эфиров по стандартной и предложенной методикам.

Ключевые слова: температура самовоспламенения, сложный эфир, эквивалентная длина углеродной цепи молекулы.

D.G. Tregubov, O.V. Tarahno, V.V. Kovregin

Simplicity and increase of calculation accuracy for the esters self-ignition temperature

The influence of the esters molecular structure characteristics on the auto-ignition temperature (t_{ai}) is considered. Differences in the equivalent length of the different classes of homologous esters is taken into account. A general method of calculating the t_{ai} esters of normal and isomeric structure of different homology classes is developed. The correlation coefficients for calculation of self-ignition temperature esters according to the standard and the proposed methods are presented.

Keywords: self-ignition temperature, the equivalent length of carbon chain molecules.