

Д. В. БАТОВ, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры государственного надзора и экспертизы пожаров, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России (Россия, 153040, г. Иваново, просп. Строителей, 33); ведущий научный сотрудник Института химии растворов им. Г. А. Крестова РАН (Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1; e-mail: bat21dv@yandex.ru)

О. Е. СТОРОНКИНА, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры государственного надзора и экспертизы пожаров, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России (Россия, 153040, г. Иваново, просп. Строителей, 33)

Т. А. МОЧАЛОВА, канд. биол. наук, заместитель начальника кафедры государственного надзора и экспертизы пожаров, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России (Россия, 153040, г. Иваново, просп. Строителей, 33)

УДК 544.355-122:532.00

МОДИФИКАЦИЯ АДДИТИВНО-ГРУППОВОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ТЕМПЕРАТУР ВСПЫШКИ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ, ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ

Предложенный ранее авторами вариант аддитивно-группового метода адаптирован для расчета температур вспышки и самовоспламенения предельных углеводородов. Показано, что в целом для парафинов нормального строения наблюдается асимптотическая зависимость вклада связи СН метиленовой группы в температуры вспышки и самовоспламенения от размера молекул. Предположено, что одинаковый вид зависимостей вызван различными причинами. Показано, что асимптотическая зависимость температуры вспышки, связанной в основном с процессом частичного испарения жидкости, обусловлена конкуренцией межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий в жидкой фазе, а асимптотическая зависимость температуры самовоспламенения углеводородов, связанной с процессом окисления вещества, — сменой механизма химического взаимодействия. Получено корреляционное уравнение для описания и прогнозирования температуры вспышки предельных углеводородов и их изомеров.

Ключевые слова: показатели пожарной опасности; температура вспышки; температура самовоспламенения; энтальпия испарения; аддитивно-групповой метод; структурные фрагменты; асимптотическая зависимость; предельные углеводороды; межмолекулярные взаимодействия; внутримолекулярные взаимодействия.

DOI: 10.18322/PVB.2017.26.05.21-28

Введение

Исследование взаимосвязи строения соединений с их свойствами остается актуальной химической задачей. В рамках аддитивно-группового метода эту проблему можно решить и качественно, и количественно. Различные варианты метода групповой аддитивности используются для описания и прогнозирования параметров пожарной опасности веществ различных классов органических соединений, в том числе температур вспышки и самовоспламенения углеводородов [1–3]. Подробный обзор методов расчета температуры вспышки жидкостей приведен в работе [4]. Ранее аддитивно-групповой подход в приближении аддитивности связей был использован нами для описания и прогнозирования темпера-

туры вспышки спиртов, кетонов и сложных эфиров [5, 6].

Следует отметить, что температура вспышки и энтальпия испарения характеризуют процесс формирования пожаро- и взрывоопасных паровоздушных смесей над поверхностью жидкостей. Сведения о температуре самовоспламенения важны для создания безопасных условий хранения и использования пожаро- и взрывоопасных паровоздушных смесей, поэтому указанные свойства относятся к основным показателям пожарной опасности веществ.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи температур вспышки и самовос-

пламенения, энтальпий испарения предельных углеводородов с составом и строением их молекул с помощью метода аддитивности химических связей. В настоящей работе использованная нами ранее [5, 6] аддитивная схема адаптирована к показателям пожарной опасности предельных углеводородов.

Методика расчета

Примеры выделения СН-связей разного вида в молекулах предельных углеводородов представлены в таблице.

Исходя из приведенной схемы выделения структурных фрагментов температура вспышки или самовоспламенения $t_{\text{всп(св)}}$ может быть выражена уравнением

$$t_{\text{всп(св)}} = t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_p)p + t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_s)s + t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_t)t + t_{\text{всп(св)}}(\text{C}_h)h. \quad (1)$$

Здесь $t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_p)$, $t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_s)$, $t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_t)$, $t_{\text{всп(св)}}(\text{C}_h)$ — вклады связей соответственно метильной, метиленовой и метиновой групп, а также четвертичных атомов углерода в температуру вспышки или самовоспламенения; s , p , t , h — количество указанных структурных фрагментов, определяемое исходя из строения молекул.

Вклады $t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_p)$, $t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_s)$, $t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_t)$ и $t_{\text{всп(св)}}(\text{C}_h)$ рассчитываются путем регрессионного анализа величин s , p , t , h и экспериментальных данных по температуре вспышки или самовоспламенения.

Результаты и их обсуждение

Анализ данных по температуре вспышки [7–10] показал, что для предельных углеводородов постоянный вклад связи СН метиленовой группы (CH_s) или метиленовой группы в целом соблюдается для соединений, начиная с тридекана. Это подтверждает регрессионный анализ температур вспышки нор-

мальных алканов с числом связей $\text{CH}_s s \geq 20$ (число атомов углерода в молекуле $N_C \geq 12$) с использованием соотношения

$$t_{\text{всп}} = t_{\text{всп}}(\text{CH}_p)p + t_{\text{всп}}(\text{CH}_s)s = (-8,08 \pm 0,30)p + (6,30 \pm 0,07)s \quad (2)$$

$$\text{при } s_f = 0,3 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad R^2 = 0,9999, \\ n = 4 (\text{C}_{13}\text{H}_{28} - \text{C}_{16}\text{H}_{34}),$$

где s_f — стандартное отклонение;

R^2 — коэффициент корреляции;

n — размер выборки.

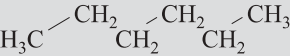
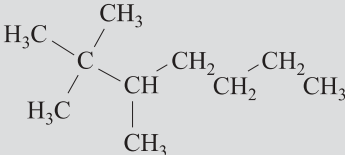
Имеющиеся данные по температуре самовоспламенения [7–10] свидетельствуют о том, что для предельных углеводородов нормального строения, начиная с н-нонана, она не изменяется и составляет $(204 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$. Указанное среднее отклонение ($\pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$) не превышает погрешности измерений стандартной температуры самовоспламенения [7]. Таким образом, вклад метиленовой группы (или связи CH_s) формально равен нулю. В этом случае вклад связи CH_p будет равен 1/6 доле от температуры самовоспламенения: $(34,0 \pm 0,3) \text{ } ^\circ\text{C}$. По нашему мнению, такой подход к установлению вклада связи CH_p более правильный по сравнению с его определением исходя из температуры самовоспламенения метана ($0,25t_{\text{св}}$) или этана ($1/6t_{\text{св}}$), поскольку эти соединения не содержат никаких других видов структурных фрагментов.

Если принять вклады СН-связей в метильных радикалах постоянными для всех углеводородов, то рассчитать вклад фрагмента CH_s в температуры вспышки и самовоспламенения данного н-алкана можно по формуле

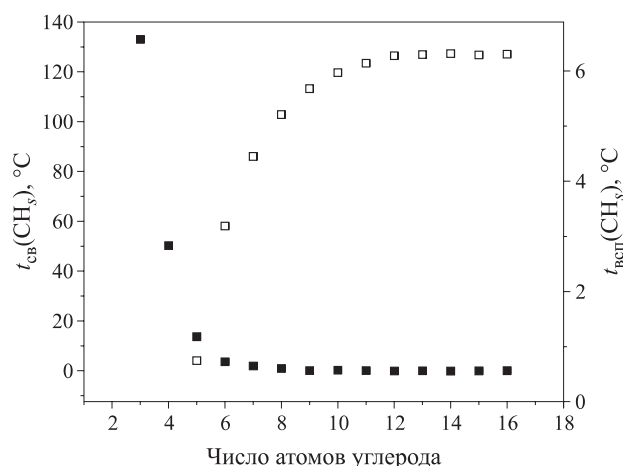
$$t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_s) = [t_{\text{всп(св)}} - 6 t_{\text{всп(св)}}(\text{CH}_p)]/s. \quad (3)$$

Зависимость параметров $t_{\text{св}}(\text{CH}_s)$ и $t_{\text{всп}}(\text{CH}_s)$ от числа атомов углерода в молекуле н-алкана представлена на рисунке. Приведенные данные показы-

Вид и количество СН-связей в молекулах н-гексана и 2,2,3-триметилгептана

СН-связь	Количество СН-связей в углеводороде	
	н-гексана	2,2,3-триметилгептане
		
CH_p	6	15
CH_s	8	6
CH_t	0	1
C_h	0	1

Примечание. CH_p — связи СН метильных радикалов, CH_s — метиленовых групп, CH_t — метиновых групп (третичного атома углерода), C_h — четвертичные атомы углерода.



Зависимость вклада связи СН метиленовой группы в температуры вспышки в закрытом тигле ($\square$) и самовоспламенения ($\blacksquare$) n -алканов от числа атомов углерода в молекуле

вают, что существует асимптотическая зависимость $t_{\text{всп}}(\text{CH}_3)$ и $t_{\text{св}}(\text{CH}_3)$ от размера молекул предельных углеводородов нормального строения.

Асимптотическую зависимость $t_{\text{всп(св)}} = f(s)$ хорошо описывают экспоненциальные модели с тремя подгоночными коэффициентами. В настоящей работе для описания $t_{\text{всп}}(\text{CH}_3)$ было использовано выражение, в котором коэффициент A равен предельному значению вклада связи CH_3 в температуру вспышки углеводородов ($6,30^\circ\text{C}$ по уравнению (2)):

$$t_{\text{всп}} = A + B \exp(Cs), \quad (4)$$

где A, B, C — подгоночные коэффициенты.

В результате было получено уравнение для описания вклада группы CH_3 в температуру вспышки предельных углеводородов:

$$t_{\text{всп}}(\text{CH}_3) = 6,3 - (29,51 \pm 0,89) \times \exp[(0,279 \pm 0,004)s] \quad (5)$$

при $s_f = 0,06^\circ\text{C}$, $R^2 = 0,9992$,
 $n = 12 (\text{C}_5\text{H}_{12} - \text{C}_{16}\text{H}_{34})$.

Комбинация уравнений (2) и (5) дает выражение для описания температуры вспышки предельных углеводородов нормального строения:

$$t_{\text{всп}} = t_{\text{всп}}(\text{CH}_p)p + t_{\text{всп}}(\text{CH}_3)s = -8,08p + [6,3 - 29,51 \exp(0,279s)]s. \quad (6)$$

Для описания $t_{\text{св}}(\text{CH}_3)$ было использовано выражение (4), в котором коэффициент A равен нулю (предельному значению вклада связи CH_3 в температуру самовоспламенения углеводородов). В результате было получено уравнение для описания вклада группы CH_3 в температуру самовоспламенения предельных углеводородов:

$$t_{\text{св}}(\text{CH}_3) = (377,8 \pm 11,2) \exp[(-0,520 \pm 0,012)s] \quad (7)$$

при $s_f = 2^\circ\text{C}$, $R^2 = 0,9985$,
 $n = 14 (\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_{16}\text{H}_{34})$.

Комбинация уравнений (2) и (7) дает выражение для описания температуры самовоспламенения предельных углеводородов нормального строения:

$$t_{\text{всп}} = t_{\text{всп}}(\text{CH}_p)p + t_{\text{всп}}(\text{CH}_3)s = 34,0p + [377,8 \exp(-0,520s)]s. \quad (8)$$

По нашему мнению, одинаковый вид зависимостей объясняется различными причинами.

Рассмотрим температуру вспышки углеводородов. Согласно определению температуре вспышки соответствует некоторое давление пара жидкости над ее поверхностью. Таким образом, параметр $t_{\text{всп}}$ характеризует, на первый взгляд, процесс испарения жидкости при данной температуре. Авторы работы [11] отмечают, что некоторые другие свойства жидких углеводородов (плотность, термический коэффициент объемного расширения) также имеют асимптотическую зависимость от размера молекул. Как справедливо отмечено авторами [12], свойства низших членов гомологического ряда n -алканов обусловлены межмолекулярными связями. При достаточно большой длине углеродной цепи n -алканы по своей природе приближаются к полимерам, свойства которых в большей степени определяются внутримолекулярными взаимодействиями. Такой качественный переход с ростом длины углеродной цепи неизбежно должен сопровождаться асимптотическим стремлением полной энергии парафина к энергии полимера. Эти особенности межчастичных взаимодействий в углеводородах осложняют применение аддитивно-группового подхода для описания их свойств.

Другой важной характеристикой процесса испарения является его энтальпия. Рассмотрим это свойство с позиций аддитивно-группового подхода.

Анализ данных по энтальпии испарения $\Delta_{\text{исп}} H^0$ n -алканов при 25°C , заимствованных из справочника [13], показал, что наблюдается хорошая линейная зависимость от размера их молекул, т. е. вклад метиленовой группы и, соответственно, структурного фрагмента CH_2 является постоянным независимо от размера молекулы n -алкана. Это подтверждается очень хорошей корреляцией:

$$\Delta_{\text{исп}} H^0 = \Delta_{\text{исп}} H^0(\text{CH}_p)p + \Delta_{\text{исп}} H^0(\text{CH}_3)s = (1,953 \pm 0,013)p + (2,480 \pm 0,001)s \quad (9)$$

при $s_f = 0,1 \text{ кДж/моль}$, $R^2 = 0,9999$,
 $n = 13 (\text{C}_5\text{H}_{12} - \text{C}_{17}\text{H}_{36})$.

Возникает вопрос: почему два свойства вещества, характеризующие процесс его испарения, имеют разные зависимости от состава молекул? По-видимому, температура вспышки отражает разрыв малой доли межмолекулярных взаимодействий в жидкости. В этом случае внутримолекулярные взаимодействия в углеводородах составляют заметную конкурен-

цию взаимодействиям между молекулами в жидкой фазе. На фоне энтальпии испарения, характеризующей разрушение всех видов межмолекулярных взаимодействий, особенности внутримолекулярных взаимодействий не проявляются.

Для завершения описания температуры вспышки предельных углеводородов нормального строения и их изомеров были определены вклады связи CH_t и четвертичного атома углерода (C_h) путем регрессионного анализа температур вспышки структурных изомеров *n*-алканов. Следует отметить, что в указанных справочных изданиях [7–10] приведены значения температуры вспышки только для углеводородов при $s < 20$, причем многие из них рассчитаны по температуре кипения. Для расчета были использованы температуры вспышки следующих углеводородов: 2,4-диметилпентана, 2,5-диметилгептана, 4,4-диметилгептана, 2,2,5-триметилгексана, 2,3,4-триметилгексана, 2,2,3,3-тетраметилпентана, 2-метилпентана (расч.), 3-метилпентана (расч.), 2-метилгексана (расч.), 3-метилгексана (расч.), 2,2-диметилпентана (расч.), 2,3-диметилпентана (расч.), 2-метилгептана (расч.), 3-метилгептана (расч.), 2,3-диметилгексана (расч.), 2,4-диметилгексана (расч.), 2,2,3-триметилпентана (расч.), 2-метилоктана (расч.), 3-метилоктана (расч.), 4-метилоктана (расч.), 3,3-диметилгептана (расч.), 3,3-диэтилпентана (расч.), 2,4-диметил-3-этилпентана (расч.), 2-метилнонана (расч.), 2,3-диметилоктана (расч.), 4,5-диметилоктана (расч.), 2,5,5-триметилгептана (расч.), 2-этилоктана (расч.), 3-этилоктана (расч.), 4-этилоктана (расч.), 2-метилдекана (расч.), 2,2,3,3-тетраметилгептана (расч.).

При расчете постулировалось, что вклады связей CH_p и CH_s являются одинаковыми как в *n*-алканах, так и в их изомерах, поэтому регрессионному анализу была подвергнута разность ($t_{\text{всп } i}$) между температурой вспышки изомера и вкладом в температуру вспышки, обусловленным наличием в молекуле общего числа связей CH_p и CH_s . Таким образом, было получено соотношение для вкладов структурных фрагментов CH_t и C_h :

$$t_{\text{всп } i} = (55,92 \pm 0,45) t + (95,28 \pm 0,93) h \quad (10)$$

при $s_f = 3,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $R^2 = 0,9990$, $n = 32$.

Комбинирование уравнений (6) и (10) дает выражение для описания и прогнозирования температуры вспышки в закрытом тигле предельных углеводородов нормального строения и их структурных изомеров:

$$t_{\text{всп}} = -8,08p + [6,30 - 29,51 \times \exp(0,279s)]s + 55,92t + 95,28h. \quad (11)$$

Средняя погрешность расчета $t_{\text{всп}}$ по уравнению (11) для 12 *n*-алканов $\text{C}_5\text{--C}_{16}$ и указанных выше изомеров составляет $2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Описание энтальпии испарения предельных углеводородов в различных вариантах аддитивно-группового подхода выполнялось неоднократно [13–15], поэтому в настоящей работе эта задача не ставилась. Например, в работе [15] для 56 алканов различного строения были определены вклады в энтальпию испарения радикалов CH_3 , CH_2 , CH и C , которые равны соответственно $(5,74 \pm 0,30)$, $(4,96 \pm 0,06)$, $(2,63 \pm 0,50)$ и $(0,41 \pm 0,50)$ кДж/моль. По мнению авторов работы [15], разветвленность молекул повышает вероятность внутримолекулярных контактов. Поскольку при фиксированном размере молекулы (равенстве ван-дер-ваальсовых молярных объемов соединений с разветвленной и неразветвленной цепью) суммарное число межмолекулярных и внутримолекулярных контактов остается постоянным, увеличение внутримолекулярного взаимодействия при разветвлении молекул ослабляет межмолекулярное взаимодействие. Это в свою очередь приводит к уменьшению энтальпии испарения.

В заключение рассмотрим применение использованного метода аддитивности CH -связей для описания температуры самовоспламенения предельных углеводородов. Как и в случае с температурой вспышки, регрессионному анализу была подвергнута разность ($t_{\text{св } i}$) между температурой самовоспламенения изомера и вкладом в температуру самовоспламенения, обусловленным наличием в молекуле общего числа связей CH_p и CH_s . Для 37 соединений: 2-метилнонана, 2-метилоктана, 3-метилоктана, 4-метилоктана, 2-метилдекана, 2-этилоктана, 3-этилоктана, 4-этилоктана, 2-метилгептана, 3-метилгексана, 4,4-диметилгептана, 2-метилгексана, 4,5-диметилоктана, 3-метилпентана, 2-метилпентана, 2,4-диметилгексана, 3,3-диметилгептана, 2,3-диметилпентана, 2,4-диметилпентана, 2,3-диметилгексана, 2,2,3,3-тетраметилгептана, 2,3,4-триметилгексана, 2,3,3-триметилгексана, 3,3,4-триметилгексана, 2,4-диметила, 3-этилпентана, 2,2,4-триметилпентана, 2,2-диметилбутана, 2,2,3,3-тетраметилпентана, 2,2,3-триметилпентана, 2,2,3-триметилбутана, 2,3-диметилоктана, 2,5-диметилгептана, 2,5,5-триметилгептана, 3,3-диэтилпентана, 2-метилбутана, 2,2,5-триметилгексана, 2,2-диметилпентана — было получено соотношение для вкладов структурных фрагментов CH_t и C_h :

$$t_{\text{св } i} = (-130 \pm 5) t + (-199 \pm 10) h \quad (12)$$

при $s_f = 43 \text{ }^\circ\text{C}$, $R^2 = 0,9716$, $n = 37$.

Огромная погрешность описания показывает, что использованная аддитивная схема совершенно

не работает для описания температуры самовоспламенения углеводородов.

Полученный отрицательный результат не является неожиданным. Известно, что аддитивные методы зачастую плохо применимы для описания химических взаимодействий. Например, энергии водородных связей, образуемых молекулами алканолов, диолов и триолов в водных растворах, не подчиняются правилам аддитивности [16]. В нашем случае температура самовоспламенения характеризует реакцию окисления горючего вещества кислородом. При этом размер молекул влияет, очевидно, на механизм реакции. Это отмечалось уже в работе [17], авторами которой установлено существование двух рядов парафиновых углеводородов, характеризующихся температурами самовоспламенения $t_{\text{св}} > 400^\circ\text{C}$ и $t_{\text{св}} < 300^\circ\text{C}$. Для анализа и описания температуры самовоспламенения в указанной работе [17] было введено понятие средней длины углеродной цепи, которое используется для расчета температуры самовоспламенения не только парафинов, но и ароматических углеводородов, спиртов и веществ других классов органических соединений [18]. В работе [17] не отмечены парафины, температура самовоспламенения которых находится в интервале $300\text{--}400^\circ\text{C}$.

Однако таких углеводородов достаточно много: 2,4-диметилгексан (320°C), 2,4-диметилпентан (337°C), 2,2,3,3-тетраметилгептан (358°C) и т. д., и для них характерна наибольшая зависимость температуры самовоспламенения от средней длины углеродной цепи. Можно полагать, что эти соединения составляют третью (переходную) группу парафинов наряду с выделенными в работе [17].

Для описания и прогнозирования температур самовоспламенения наиболее рациональным является использование подходов, основанных на определении средней длины углеродной цепи [18] и условной углеродной цепи [19, 20].

Выводы

Показано, что в целом для парафинов нормального строения наблюдается асимптотическая зависимость вклада связи СН метиленовой группы в температуры вспышки и самовоспламенения от размера молекул. Получено корреляционное уравнение для описания и прогнозирования температуры вспышки предельных углеводородов и их изомеров. В то же время для температуры самовоспламенения в рамках использованного подхода этого сделать не удалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keshavarz M. H., Ghanbarzadeh M. Simple method for reliable predicting flash points of unsaturated hydrocarbons // Journal of Hazardous Materials. — 2011. — Vol. 193. — P. 335–341. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.044.
2. Keshavarz M. H., Gharagheizi E., Ghanbarzadeh M. A simple correlation for prediction of autoignition temperature of various classes of hydrocarbons // Journal of the Iranian Chemical Society. — 2013. — Vol. 10, No. 3. — P. 545–557. DOI: 10.1007/s13738-012-0192-2.
3. Hukkerikar A. S., Sarup B., Kate A. T., Abildskov J., Sin G., Gani R. Group-contribution+ (GC+) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis // Fluid Phase Equilibria. — 2012. — Vol. 321. — P. 25–43. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.02.010.
4. Батов Д. В. Использование аддитивно-группового метода для анализа, систематизации и прогнозирования показателей пожарной опасности горючих жидкостей // Российский химический журнал. — 2014. — Т. LVIII, № 2. — С. 4–14.
5. Батов Д. В., Мочалова Т. А., Петров А. В. Описание и прогнозирование температур вспышки сложных эфиров в рамках аддитивно-группового метода // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 2. — С. 15–18.
6. Батов Д. В., Мочалова Т. А., Петров А. В. Использование аддитивно-группового метода для расчета температуры вспышки спиртов, кетонов и сложных эфиров // Журнал прикладной химии. — 2011. — Т. 84, № 1. — С. 55–60.
7. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справ. изд.: в 2 кн.; кн. 1 / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук и др. — М. : Химия, 1990. — 496 с.
8. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справ. изд.: в 2 кн.; кн. 2 / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук и др. — М. : Химия, 1990. — 384 с.
9. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник: в 2 ч. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Пожнаука, 2004. — Ч. I. — 713 с.
10. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник: в 2 ч. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Пожнаука, 2004. — Ч. II. — 774 с.
11. Карцев В. Н., Забелин В. А., Штыкова Л. С. Межмолекулярные взаимодействия и объемные свойства жидких n-алканов и n-спиртов // Вопросы прикладной физики : межвуз. науч. сб. — Саратов : СГУ, 1998. — Вып. 4. — С. 92–94.

12. Шахпаронов М. И., Сперкач В. С. Теория вязкости жидкостей. II. Кинетический компенсационный эффект в n-алканах // Журнал физической химии. — 1980. — Т. 54, № 2. — С. 312–315.
13. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. — М.: Наука, 1981. — 216 с.
14. Абрамзон А. А., Славин А. А. Об аддитивности энергии межмолекулярного взаимодействия органических соединений по входящим в них группам // Журнал физической химии. — 1970. — Т. 44, № 3. — С. 564–569.
15. Королев Г. В., Ильин А. А., Сизов Е. А. и др. Инкременты энтальпий испарения органических соединений // Журнал общей химии. — 2000. — Т. 70, № 7. — С. 1088–1091.
16. Батов Д. В., Слюсар В. П., Тихомиров А. В., Королев В. П. Вклады групп в энтальпии сольватации одно- и многоатомных спиртов смесями воды с ацетоном, 1,4-диоксаном и метанолом в рамках аддитивно-группового подхода // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. — 2005. — Т. 48, № 6. — С. 10–14.
17. Zabetakis M. G., Furno A. L., Jones G. W. Minimum spontaneous ignition temperatures of combustibles in air // Industrial & Engineering Chemistry. — 1954. — Vol. 46, No. 10. — P. 2173–2178. DOI: 10.1021/ie50538a047.
18. Корольченко А. Я. Процессы горения и взрыва. — М.: Пожнаука, 2007. — 266 с.
19. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Калач А. В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XI. Галогеналканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 8. — С. 25–37.
20. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Спиридонов М. А., Дальков М. П., Мокроусова О. А., Акулов А. Ю. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XX. Хлоралканы (часть 2) // Пожаровзрывобезопасность. — 2015. — Т. 24, № 8. — С. 27–33. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.08.27-33.

Материал поступил в редакцию 9 марта 2017 г.

Для цитирования: Батов Д. В., Сторонкина О. Е., Мочалова Т. А. Модификация аддитивно-группового метода для описания показателей пожарной опасности предельных углеводородов: температур вспышки и самовоспламенения, энтальпии испарения // Пожаровзрывобезопасность. — 2017. — Т. 26, № 5. — С. 21–28. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.05.21-28.

English

MODIFICATION OF THE ADDITIVE-GROUP METHOD TO DESCRIBE THE FIRE HAZARD INDICATORS OF PARAFFIN HYDROCARBONS: FLASH POINT AND SPONTANEOUS IGNITION TEMPERATURE, VAPORATION ENTHALPY

BATOV D. V., Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher, Professor of State Supervision and Examination of Fires Department, Ivanovo Fire Rescue Academy of Emercom of Russia (Stroiteley Avenue, 33, Ivanovo, 153040, Russian Federation); Senior Researcher of G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS (Akademicheskaya St., 1, Ivanovo, 153045, Russian Federation; e-mail: bat21dv@yandex.ru)

STORONKINA O. E., Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer of State Supervision and Examination of Fires Department, Ivanovo Fire Rescue Academy of Emercom of Russia (Stroiteley Avenue, 33, Ivanovo, 153040, Russian Federation)

MOCHALOVA T. A., Candidate of Biological Sciences, Deputy Head of State Supervision and Examination of Fires Department, Ivanovo Fire Rescue Academy of Emercom of Russia (Stroiteley Avenue, 33, Ivanovo, 153040, Russian Federation)

ABSTRACT

The aim of this study was to determine the relationship between flash point, spontaneous ignition temperature and vaporation enthalpy of saturated hydrocarbons with the composition and structure of their molecules in the framework of additivity of chemical bonds.

Analysis of data on flash point has shown that for saturated hydrocarbons the contribution of a methylene group CH-bond is observed as a constant for compounds, starting from dodecane. The spontaneous ignition temperature of paraffin hydrocarbons of normal structure, starting from n-nonane does not change and equal to (204 ± 2) °C. In this case the contribution of the methylene group CH-bond is formally equal to zero. Generally for normal paraffins asymptotic dependence of the contribution of the methylene group CH-bond in the flash point and spontaneous ignition temperature from the size of the molecules has been observed. It is found that some other properties of liquids (density, thermal coefficient of volume expansion) also reveal the asymptotic dependence from the molecular size. In the present study, we exploit the exponential model with three fitting coefficients to describe the asymptotic dependence of the flash point and spontaneous ignition temperature of saturated hydrocarbons. The corresponding correlation equations have been obtained.

It has been suggested that the same type of dependencies caused by various reasons. The asymptotic dependence of the flash point temperature, associated mainly with the process of partial evaporation of the liquid, due to competition of intermolecular and intramolecular interactions in the liquid phase. The asymptotic dependence of the spontaneous ignition temperature of hydrocarbons related to the substance oxidation process, caused by the change of the mechanism of chemical interaction.

The analysis of literature data has shown that there is a good linear dependence of the vaporization enthalpies of n-alkanes at 25 °C from the size of their molecules. Therefore, the contribution of methylene groups and the structural fragment CH_2 in the vaporization enthalpy is constant, regardless of the size of the molecule of the n-alkanes.

The regression equation for describing and predicting the flash point of paraffin hydrocarbons and their isomers has been obtained. For the spontaneous ignition temperature in the framework of the used approach it has not been made.

Keywords: fire hazard indicators; flash point; spontaneous ignition temperature; vaporization enthalpy; additive-group method; structural fragments; asymptotic dependence; paraffin hydrocarbons; intermolecular interactions; intramolecular interactions.

REFERENCES

1. Keshavarz M. H., Ghanbarzadeh M. Simple method for reliable predicting flash points of unsaturated hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 193, pp. 335–341. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.044.
2. Keshavarz M. H., Gharagheizi E., Ghanbarzadeh M. A simple correlation for prediction of autoignition temperature of various classes of hydrocarbons. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2013, vol. 10, no. 3, pp. 545–557. DOI: 10.1007/s13738-012-0192-2.
3. Hukkerikar A. S., Sarup B., Kate A. T., Abildskov J., Sin G., Gani R. Group-contribution+ (GC+) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, vol. 321, pp. 25–43. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.02.010.
4. Batov D. V. The use of additive-group method for analysis, systematization and predicting of the flammable liquids hazards parameters. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal / Russian Journal of General Chemistry*, 2014, vol. LVIII, no 2, pp. 4–14 (in Russian).
5. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Description and prediction of flash temperature of esters within the limits of additive-group method. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 2, pp. 15–18 (in Russian).
6. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Additive group techniques for calculating the flash point of alcohols, ketones and esters. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 1, pp. 54–59. DOI: 10.1134/S1070427211010095.
7. Baratov A. N., Korolchenko A. Ya., Kravchuk G. N. et al. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya. Sprav. izd.* [Fire and explosion hazard of substances and materials and means of their extinguishing. Reference book]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. Book 1, 496 p. (in Russian).
8. Baratov A. N., Korolchenko A. Ya., Kravchuk G. N. et al. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya. Sprav. izd.* [Fire and explosion hazard of substances and materials and means of their extinguishing. Reference book]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. Book 2, 384 p. (in Russian).
9. Korolchenko A. Ya., Korolchenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya. Spravochnik. 2-e izd.* [Fire and explosion hazard of substances and materials and means of their extinguishing. Reference book. 2nd ed.]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004. Part I, 713 p. (in Russian).

10. Korolchenko A. Ya., Korolchenko D. A. *Pozharovzryvopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya. Spravochnik. 2-e izd.* [Fire and explosion hazard of substances and materials and means of their extinguishing. Reference book. 2nd ed.]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004. Part II, 774 p. (in Russian).
11. Kartsev V. N., Zabelin V. A., Shtykova L. S. Intermolecular interactions and volumetric properties of n-alkanes and n-alcohols. *Voprosy prikladnoy fiziki / Questions of Applied Physics*. Saratov, Saratov State University Publ., 1998, issue 4, pp. 92–94 (in Russian).
12. Shakhparonov M. I., Sperkach V. S. Theory of viscosity of liquids. II. Kinetic compensation effect in n-alkanes. *Zhurnal fizicheskoy khimii / Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1980, vol. 54, no. 2, pp. 312–315 (in Russian).
13. Lebedev Yu. A., Miroshnichenko E. A. *Termokhimiya paroobrazovaniya organicheskikh veshchestv. Teploty ispareniya, sublimatsii i davleniye nasyshchennogo para* [Thermochemistry of vaporization of organic substances. The heat of vaporization, sublimation, and vapor pressure]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 216 p. (in Russian).
14. Abramzon A. A., Slavin A. A. About the additivity of intermolecular interaction energy of organic compounds within the constituents of their groups. *Zhurnal fizicheskoy khimii / Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1970, vol. 44, no. 3, pp. 564–569 (in Russian).
15. Korolev G. V., Il'in A. A., Sizov E. A., Solov'ev M. E., Mogilevich M. M. The increments of the vaporization enthalpy of organic compounds. *Zhurnal obshchey khimii / Russian Journal of General Chemistry*, 2000, vol. 70, no. 7, pp. 1088–1091 (in Russian).
16. Batov D. V., Slyusar V. P., Tihomirov A. V., Korolev V. P. Group contributions to the solvation enthalpy of one- and polyatomic alcohols by mixtures of water with acetone, 1,4-dioxane and methanol within additive-group approach. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya / Higher Educational Institutions News. Chemistry and Chemical Technology*, 2005, vol. 48, no. 6, pp. 10–14 (in Russian).
17. Zabetakis M. G., Furno A. L., Jones G. W. Minimum spontaneous ignition temperatures of combustibles in air. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1954, vol. 46, no. 10, pp. 2173–2178. DOI: 10.1021/ie50538a047.
18. Korolchenko A. Ya. *Processy goreniya i vzryva* [The processes of combustion and explosion]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2007. 266 p. (in Russian).
19. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Kalach A. V. Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XI. Haloalkanes. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 8, pp. 25–37 (in Russian).
20. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Spiridonov M. A., Dalkov M. P., Mokrousova O. A., Akulov A. Yu. Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XX. Chloroalkanes (Part 2). *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2015, vol. 24, no. 8, pp. 27–33 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2015.24.08.27-33.

For citation: Batov D. V., Storonkina O. E., Mochalova T. A. Modification of the additive-group method to describe the fire hazard indicators of paraffin hydrocarbons: flash point and spontaneous ignition temperature, vaporation enthalpy. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 5, pp. 21–28 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.05.21-28.