

КОМПЬЮТЕРНАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ АЛКАНОВ

Жумабеков Ж.М., Жукова А.Ю.

Научные руководители – Губенко М.А., Вадеев В.В.

Аңдатпа. Мақалада дескрипторлар мен Dragon түрлендірілген бағдарламасы әдісімен алкандардың жарық шығару температуралардың модельдеуі анықталған. 54 зерттелмеген заттың жарық шығару температурасының мәндері анықталған.

Abstract. This paper presents the modeling flash alkanes using descriptors generated by the program Dragon. The estimation of the values of the flash for 54 previously untested substances.

Информация о пожароопасных и взрывоопасных свойствах веществ является основой инженерных методов обеспечения безопасности зданий и сооружений, технологических процессов и оборудования, а также безопасности людей. Эти данные необходимы для разработки мер предотвращения возникновения пожаров и взрывов, а также для оценки условий их развития и подавления. Пожароопасные и взрывоопасные вещества участвуют в процессах, проходящих в химической, нефтехимической, газовой, деревообрабатывающей и других отраслях промышленности, на транспорте, в строительстве, т.е. практически во всех сферах деятельности человека. Одним из наиболее важных пожароопасных и взрывоопасных свойств веществ является температура вспышки [1]. Температура вспышки (flash point) наименьшая температура, при которой пары над поверхностью горючего вещества вспыхивают при контакте с открытым источником огня. Значение температуры вспышки применяются при классификации паров горючих жидкостей по группам пожароопасности и взрывоопасности; определении категории помещений по взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с требованиями норм технологического проектирования; выборе типа электрооборудования; определении температурных границ безопасного применения веществ при их нагреве до высоких температур; при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности и взрывобезопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010; при расследовании причин пожаров [2, 3].

Увеличение отраслей промышленности, связанных с переработкой горючих веществ и материалов, сопровождается возрастанием числа пожаров и взрывов, повышением тяжести их последствий. Одновременно возрастает объем исследований опасных свойств веществ [4].

Возрастание масштабов исследований взрывоопасности веществ протекает вместе с усовершенствованием методов испытаний. Экспериментальное определение температуры вспышки требует: во-первых – сложного технического оборудования, во-вторых – огромных финансовых затрат. Кроме того, на точность экспериментального определения температуры вспышки оказывает влияние множество факторов: атмосферное давление и влажность воздуха, чистота образца и др. Это в значительной мере подталкивает к развитию новых методов оценки этой величины, в том числе и расчетных.

Наиболее достоверная информация о температурах вспышки веществ имеется у фирм – производителей химических реактивов, из которых можно выделить такие, как Sigma-Aldrich, Fisher Chemicals, Merck, ABCR, Acros Organics и другие. Сводная информация сосредоточена на серверах, содержащих листы безопасности MSDS (MATERIAL SAFETY DATA SHEET) от различных фирм [5–8].

В разных источниках температуры вспышки для одного и того же вещества различаются на десятки градусов, даже для давно изученных соединений. В последние годы особое внимание уделяется развитию расчетных методов определения различных свойств веществ, которые позволяют обойти экспериментальные проблемы. Наиболее признанным является метод QSPR (Quantitative Structure- Property Relationships), связывающий дескрипторы молекулярной структуры со свойствами химического соединения. Работ, посвященных исследованиям корреляций температур вспышки, имеется немного [9–11].

Нами было выполнено моделирование температуры вспышки алканов с использованием дескрипторов, генерируемых программой Dragon. Всего Dragon предлагает 3224 молеку-

лярных дескрипторов, которые разделены на 22 логических блока: constitutional descriptors (48), topological descriptors (119), walk and path counts (47), connectivity indices (33), information indices (47), 2D autocorrelations (96), edge adjacency indices (107), Burden eigenvalue descriptors (64), topological charge indices (21), и другие.

Для моделирования нами было отобрано 79 веществ, из которых 14 входили в тренировочную выборку, остальные 65 – в контрольную.

Из множества дескрипторов, генерируемых программой Dragon, были избраны индексы связности (connectivity indices).

На рисунке 1 показан график, полученный по результатам тренировочной выборки.

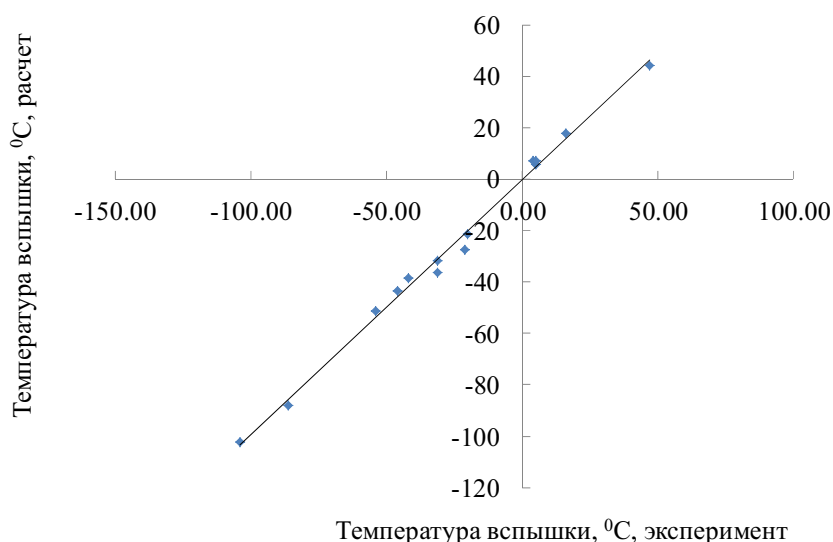


Рис. 1. Корреляционная зависимость между экспериментальными и вычисленными значениями температуры вспышки (тренировочная выборка)

На рисунке 2 представлен график, полученный по результатам контрольной выборки.

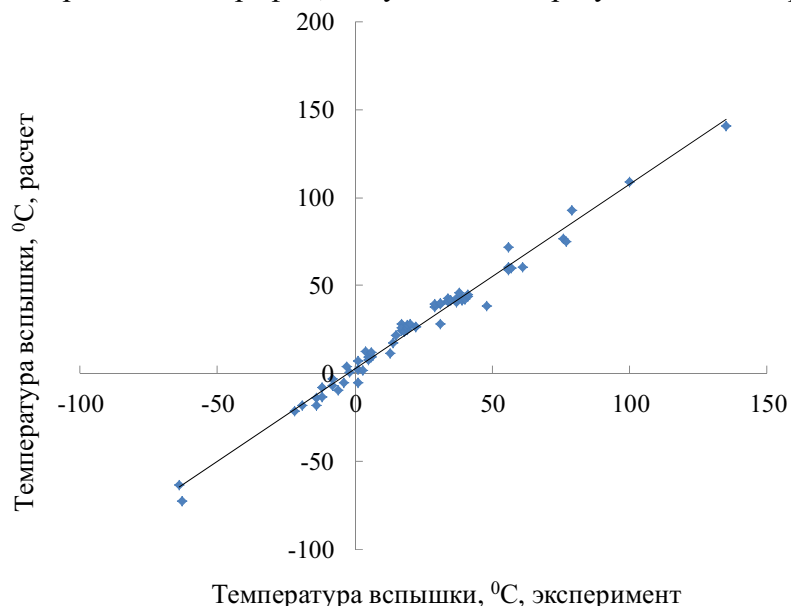


Рис. 2. Корреляционная зависимость между экспериментальными и вычисленными значениями температуры вспышки (контрольная выборка)

Рисунки 1 и 2 свидетельствуют о том, что наши расчетные данные близки по значению к экспериментальным, величины которых были взяты из справочников.

Экспериментальные значения мы брали из следующих источников: NIST Chemistry WebBook [12], Yaws C.L. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds [13].

Статистические показатели соответствующих корреляционных зависимостей приведены в таблице 1.

Таблица 1

Показатели корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями температуры вспышки

Показатели корреляции	Тренировочная выборка	Контрольная выборка
R^2	0,9962	0.9836
S	2,88	4.32

Достигнутая точность прогнозирования температуры вспышки не уступает даже точности оценок температуры кипения методами QSPR, что убедительно демонстрирует высокую эффективность использованных нами дескрипторов и алгоритма прогнозирования.

Также нами была выполнена оценка температуры вспышки алканов, не полученных экспериментальным путем.

Таблица 2

Оценка температур вспышки алканов, не имеющих экспериментально установленных значений

№	Название вещества	CAS-номер	Температуры вспышки
1	2-methylheptadecane	1560-89-0	-5
2	3-ethyl-2,4-dimethylhexane	7220-26-0	43
3	2,5,6-trimethyloctane	62016-14-2	58
4	5-propylnonane	998-35-6	77
5	2,2,6-trimethyloctane	62016-28-8	56
6	2,3-dimethylundecane	17312-77-5	93
7	2,4,5-trimethylheptane	20278-84-6	41
8	5-methyldecane	13151-35-4	60
9	4-ethyl-3,3-dimethylhexane	52897-05-9	43
10	2,2,3-trimethylheptane	52896-92-1	40
11	2,9-dimethyldecane	1002-17-1	74
12	2,3,4,4-tetramethylhexane	52897-12-8	40
13	4-ethyl-3-methylheptane	52896-89-60	45
14	3-ethyl-5-methylheptane	52896-90-9	44
15	4-ethyl-2-methylheptane	52896-88-5	42
16	2,3-dimethyldodecane	6117-98-2	109
17	3-methyltetradecane	18435-22-8	126
18	2,6,6-trimethyloctane	54166-32-4	57
19	2,3,3-trimethylheptane	52896-93-2	41
20	2,3,7-trimethyloctane	62016-34-6	57
21	2-methyl-6-ethyloctane	62016-19-7	59
22	2,2,3-trimethylnonane	55499-04-2	75
23	3-methylheptadecane	6418-44-6	173
24	2,2-dimethyltetradecane	59222-86-5	141
25	3,4,4-trimethylheptane	20278-88-0	41
26	3-ethyl-2,5-dimethylhexane	52897-04-8	40
27	5-methylundecane	1632-70-8	76
28	2,7-dimethyl-3-ethyloctane	62183-55-5	75
29	2,3,3,4-tetramethylhexane	52897-10-6	41
30	2-methyltridecane	1560-96-9	108

31	3-methyltridecane	6418-41-3	109
32	3-ethyl-2,3-dimethylhexane	52897-00-4	43
33	3-methylhexadecane	6418-43-5	158
34	2-methylhexadecane	1560-92-5	157
35	2,2-dimethylundecane	17312-64-0	91
36	3-ethyl-2,2,3-trimethylpentane	52897-17-3	38
37	2,4-dimethyldecane	2801-84-5	75
38	4-methylundecane	2980-69-0	76
39	2,2,5-trimethylheptane	20291-95-6	39
40	2,3,6,7-tetramethyloctane	52670-34-5	75
41	3-ethyl-4-methylheptane	52896-91-0	44
42	3-methylnonadecane	6418-45-7	205
43	2,2,3,5-tetramethylhexane	52897-09-3	37
44	3-ethyl-3,4-dimethylhexane	52897-06-0	44
45	3,3,5-trimethylheptane	7154-80-5	41
46	3-methylundecane	1002-43-3	77
47	2-methyltetradecane	1560-95-8	124
48	2,4-dimethyl-3-isopropylpentane	13475-79-1	37
49	2,4,4-trimethylheptane	4032-92-2	38
50	4-ethyl-2,3-dimethylhexane	52897-01-5	43
51	2-methylpentadecane	1560-93-6	141
52	2,3,3,5-tetramethylhexane	52897-11-7	38
53	3-ethyl-2,3,4-trimethylpentane	52897-19-5	39

Расчетные температуры вспышки, полученные нами при прогнозировании, могут применяться в лабораториях и на химических, нефтехимических, нефтеперерабатывающих предприятиях, в угольной промышленности, транспорте, организациях МЧС и других.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Безопасность жизнедеятельности: учеб. для вузов / под общ. ред. С.В. Белова. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 606 с.
- 2 Долин П.А. Основы техники безопасности в электроустановках: учебное пособие для вузов. П.А. Долин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: «Знак», 2000. – 440 с.
- 3 Жилов Ю.Д., Куценко Г.И. Справочник по медицине труда и экологии. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1995. – 172 с.
- 4 Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. В 2-х томах. Ассоциация "Пожнаука". – М., 2000. – Т. 1. – 709 с. Т. 2. – 757 с.
- 5 MSDS Online. – Режим доступа: <http://www.msdsonline.com/>
- 6 MSDS Solutions. – Режим доступа: <http://www.msds.com/>
- 7 MSDSXchange. – Режим доступа: <http://www.msdsxchange.com/>
- 8 ChemExper. – Режим доступа: <http://www.chemexper.be/>
- 9 Murugan R., Grendze M.P., Toomey J.E., Katritzky A.R., Karelson M., Lobanov V., Rachwal P. Predicting Physical Properties from Molecular Structure. // CHEMTECH. – 1994. – Vol. 24. – P. 17–23.
- 10 Katritzky A.R., Lobanov V.S., Karelson M., Murugan R., Grendze M.P., Toomey J.E. Comprehensive Descriptors for Structural and Statistical Analysis. 1. Correlations Between Structure and Physical Properties of Substituted Pyridines. // Rev. Roum. Chim. – 1996. – Vol. 41. – P. 851–867.
- 11 Tetteh J., Suzuki T., Metcalfe E., Howells S. Quantitative Structure-Property Relationships for the Estimation of Boiling Point and Flash Point Using a Radial Basis Function Neural Network. // J. Chem. Inf. Compt. Sci. – 1999. – Vol. 39. – P. 491.
- 12 NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 – November 1998 Release. – Режим доступа <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- 13 Yaws C.L. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds // Ed. Carl L. Yaws New York: Norwich. 2003. 779 p.