

РАСЧЕТ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ: ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ ИСПАРЕНИЯ, ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ

И.К. Гончарова^{1, @}, студент, С.М. Пестов², д.х.н, доцент

*Кафедра химии и технологии элементоорганических соединений,
Кафедра физической химии
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, Россия
E-mail: ikgoncharova@mail.ru*

Предложена схема расчета физических свойств (температуры кипения и давления паров) для органических соединений разных классов. Лучшее совпадение литературных и расчетных величин получено при использовании уравнений Мейсснера и Антуана соответственно. Показана возможность расчета энтальпии испарения методом групповых составляющих.

Ключевые слова: химия окружающей среды, расчет свойств, метод групповых составляющих, температура кипения, давление паров.

CALCULATING POTENTIALLY ECOLOGICALLY DANGEROUS PHYSICAL PROPERTIES OF ORGANIC COMPOUNDS: BOILING TEMPERATURE, VAPORIZATION ENTHALPY, VAPOUR PRESSURE

I.K. Goncharova[@], S.M. Pestov

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571, Russia
@ Corresponding author e-mail: ikgoncharova@mail.ru*

The scheme for boiling temperature estimation and for vapour pressure evaluation is proposed. The best coincidence of experimental and estimated data is reached using the Meissner and the Antoine equations. Possibilities of the group-contribution method usage for the vaporization enthalpy estimation are demonstrated.

Keywords: environmental chemistry, calculation of properties, group-contribution scheme, boiling temperature, vapour pressure.

Введение

В XX веке произошли несколько техногенных аварий с выбросом опасных химических веществ, которые обострили внимание к проблеме химической безопасности. По масштабам последствий особо следует отметить выброс метилизоцианата в г. Бхопал (Индия, 1984 г.) и заражение местности в Севезо высокотоксичными веществами (Италия, 1976 г.) [3].

Увеличение объема производства и ассортимента химических реактивов приводит к необходимости моделирования вероятных аварий, связанных с утечками при их производстве, хранении и транспортировке (см. напр., [6, 7]). Для оценки опасности химических веществ как для персонала предприятий, населения близлежащих городов, так и для оценки воздействия на окружающую среду необходимо иметь информацию об их токсических и физических свойствах. Согласно ГОСТ 30333-2007 [5], паспорт безопас-

ности вещества должен содержать раздел «Физико-химические свойства». Особое значение при организации технологического процесса [8], работы складов и транспортировке опасных химических веществ имеют такие свойства, как температура кипения и давление насыщенных паров [1, 16, 18]. Например, при оценке последствий аварийных ситуаций давление паров определяет интенсивность испарения опасных химических веществ. К сожалению, данные по физическим свойствам многих органических соединений являются труднодоступными или противоречивыми. Для окружающей среды повышенную опасность представляют циклические и полициклические соединения [22].

В настоящее время разработано много методов вычисления физических и термодинамических свойств веществ, в основе которых лежат, как эмпирические зависимости, так и методы соответственных состояний и групповых вкладов [4, 16, 18]. Однако большинство из них имеют ограниченное применение (например, только для углеводородов), или трудоемки и требуют дополнительной информации для проведения расчетов. Многие методы расчета основаны на знании нормальной температуры кипения (см. напр., [10, 16, 18]). Энтальпия испарения позволяет провести расчет давления паров в широком интервале температур. Поэтому мы поставили задачу подобрать методы, которые позволяют определить температуру кипения, давление паров и энтальпию испарения с достаточной для проведения инженерных расчетов точностью.

Широкое распространение получили методы аддитивных групповых вкладов, исходной информацией для которых является молекулярная формула. В основе аддитивных схем расчета лежит положение, что физическое свойство может быть определено как функция суммы вкладов отдельных групп атомов (инкрементов).

Температура кипения

При расчете нормальной температуры кипения (T_b , К) нами были проверены методы, которые широко используются в инженерной химии. Например, методы Джобака [17], Гани-Марреро [15], Стейна-Брауна [23], Барнопа [9, 11], Мейсснера [10, 20].

1. Метод Джобака (1987)

$$T_b = 198.2 + \sum T_{b,i}, \text{ где } \sum T_{b,i} - \text{сумма групповых вкладов в } T_b.$$

2. Метод Гани-Марреро (2001)

$$T_b = T_{b,0} \ln(\sum N_i T_{b1,i} + \sum M_j T_{b2,j} + \sum O_k T_{b3,k}),$$

где $T_{b,0} = 222.543\text{K}$ – эмпирическая константа, $T_{b1,i}$, N_i , $T_{b2,j}$, M_j , $T_{b3,k}$ и O_k – вклады и количество групп первого, второго и третьего уровня соответственно.

3. Метод Стейна и Брауна (1994)

$$T_b = 198.2 + \sum n_i g_i,$$

где $g_i = (\Delta T_b)_i$, n_i – вклад группы и количество групп в молекуле.

4. Правило Барнопа (1938)

$$M \lg T_b + 8\sqrt{M} = b. \text{ Тогда } T_b = 10^{\left(\frac{b}{M} - \frac{8}{\sqrt{M}}\right)},$$

где M – молярная масса, $b = \sum b_i$ – сумма групповых вкладов.

5. Метод Мейсснера (1949)

$$T_b = \frac{637MR^{1.47} + B}{Ph}, \text{ где } MR = \frac{M(n_D^2 - 1)}{d(n_D^2 + 2)} - \text{молярная рефракция, } d - \text{плотность, } n_D -$$

показатель преломления, $Ph = \frac{M \cdot \sigma^{0.25}}{d}$ – парахор, σ – поверхностное натяжение, V – константа (зависит от класса соединения). Мольная рефракция и парахор также определяют по групповой схеме [10, 18].

В рамках представленной работы проведен сравнительный анализ приведенных выше методов (на примере *n*-алкилбензолов, *n*-алкилциклогексанов, *n*-алкилциклопентанов, а также *n*-алканов). Данные по свойствам соединений были взяты из [12, 22, 25].

Таблица 1. Погрешности при расчете температуры кипения

Методы	Стандартная ошибка, %			
	<i>n</i> -алкилбен- золы	<i>n</i> -алкилцик- логексаны	<i>n</i> -алкилцикло- пентаны	<i>n</i> -алканы
Джобака	16,4	11,2	9,5	16,0
Гани-Марреро	10,0	13,2	10,9	8,0
Стейна-Брауна	10,1	11,6	10,9	10,7
Барнопа	9,2	4,5	4,7	6,9
Мейсснера	6,0	5,2	5,7	7,9

На рис. 1 приведены рассчитанные значения температур кипения для алкилбензолов. Отметим также, что при увеличении длины алкильной цепи растет погрешность расчета.

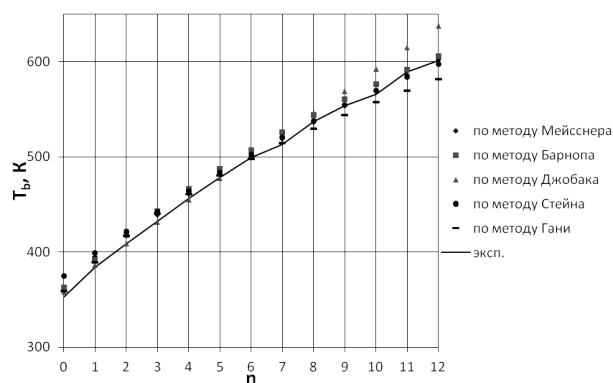


Рисунок 1. Зависимость температуры кипения от длины алкильной цепи алкилбензолов.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, наименьшую погрешность дают методы Барнопа и Мейсснера, однако для последнего характерна меньшая зависимость погрешности расчета от гомологического ряда (рис. 2). Таким образом, метод Мейсснера является более универсальным.

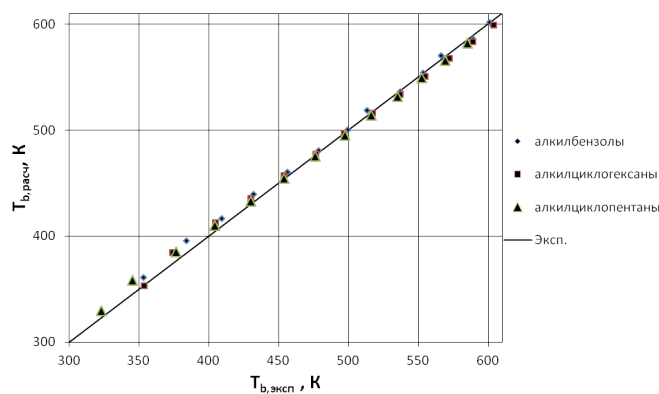


Рисунок 2. Зависимость экспериментальной от рассчитанной по уравнению Мейсснера температуры кипения.

Энтальпия испарения

Для проведения расчетов по определению давления насыщенных паров необходимо знать энтальпию испарения (ΔH^v). Значения энтальпии испарения при 298 К были рассчитаны с использованием групповых схем Лебедева и Дюкро [2, 13]. Было получено хорошее совпадение рассчитанных значений энтальпий с экспериментальными значениями [14, 19, 24], особенно при использовании схемы Лебедева. На рис. 3 приведены значения ΔH^v_{298} для алкилбензолов.

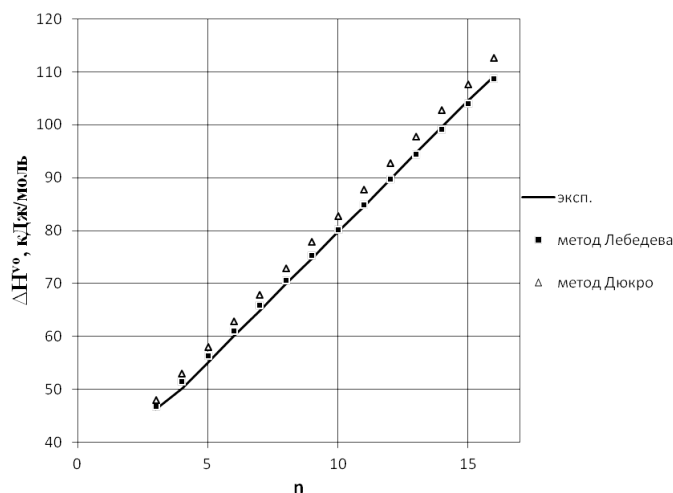


Рисунок 3. Зависимость энтальпии испарения ΔH^v_{298} от длины алкильной цепи алкилбензолов.

Давление паров

Давление паров (P_n) имеет важное значение для оценки опасности химических веществ. На практике для описания зависимости давления паров органических соединений широко применяется модификация уравнения Антуана. Формулы для расчета коэффициентов В и С взяты из [16, 18].

$$\ln \frac{P_n}{P^0} = B \left(\frac{1}{T_b - C} - \frac{1}{T^0 - C} \right), \text{ где } B = \frac{\Delta H^v (T_b - C)^2}{RT_b^2}, C = 0,19T_b - 18$$

T_b^0 – нормальная температура кипения при стандартном давлении P^0 , ΔH^v – энтальпия испарения при температуре T_b .

Также широко применяют и более сложное модифицированное уравнение Ватсона [16].

$$\ln \frac{P_n}{P^0} = \frac{\Delta H^v}{RT_b^0} \left(1 - \frac{(3 - 2T_r)^m}{T_r} - 2m(3 - 2T_r)^{m-1} \ln T_r \right), \text{ где } T_r = \frac{T}{T_b} - \text{приведенная температура,}$$

m – постоянная

В табл. 2 приведены литературные [14, 22, 24, 25] и расчетные значения P_n для ряда органических соединений. Лучшее совпадение достигнуто с помощью уравнения Антуана.

Таблица 2. Давление паров ряда органических соединений.

Соединение (*)	Т [°C]	Давление паров [Па]		
		Эксп.	Антуан	Ватсон
$C_6H_5-CH_3$	25	3800	3340	3057
$C_6H_5-C_4H_9$	25	137	120	119
$C_6H_5-C_6H_{13}$	25	14	14	16
$C_6H_5-C_8H_{17}$	25	2,0	1,7	2,7
$C_6H_5-C_6H_4-C_4H_9$	140	440	399	1597
$C_6H_5-C_6H_4-CO-C_6H_{13}$	193	413	400	798

(*) C_6H_5 - фенил

Выводы

1. Метод групповых составляющих позволяет определить энтальпию испарения и температуру кипения с точностью, достаточной для проведения инженерных расчетов. Хорошее совпадение расчета и прогноза получено с использованием схем Лебедева и Мейсснера соответственно.
2. Метод групповых вкладов позволяет оценить летучесть компонентов на полуколичественном уровне для разных классов органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. и др. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средств их тушения. Справочник. / в 2 книгах. – М.: Химия, 1990.
2. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. – М.: Наука, 1981. 216 с.
3. Маршалл В. Основные опасности химических производств. – М.: Мир, 1989. 672 с.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. 3 изд. – Л.: Химия, 1982. 592 с.
5. ГОСТ 30333-2007. Паспорт безопасности химической продукции. – М.: Стандартинформ, 2008. 8 с.
6. Методика оценки последствий химических аварий (Методика “Токси”. Редакция 2.2) / в Сб. документов №2, серия 27. – М.: НТЦ Промбезопасность, 2001.
7. ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств. – М., 2013. 54 с.
8. РД 09-251-98 Положение о порядке разработки и содержании раздела «Безопасная эксплуатация производств» технологического регламента. – М., 1998. 7 с.
9. Banks W.H. Considerations of a vapour pressure-temperature equation, and their relation to Burnop's boiling-point function. // J. Chem. Soc. 1939. P. 292.
10. Bretsznajder S. Prediction of transport and other physical properties of fluids. - Oxford: Pergamon Press. 1971. 408 p.
11. Burnop V.C.E. Boiling point and chemical constitution. Part I. An additive function of molecular weight and boiling point. // J. Chem. Soc. 1938. P. 826–829.
12. CRC Handbook of chemistry and physics. 84 ed. / ed.: D.R. Lide – Boca Raton: CRC Press. 2003–2004. 2475 p.
13. Ducros M., Gruson J.F., Saxxier H. Estimation des enthalpies de vaporisation des composés organiques liquides. // Thermochimica Acta. 1980. V. 36. P. 39–65.

14. *Dykyj J., Svoboda J., Wilhoit R.C., Frenkel M., Hall K.R.* Vapor pressure and Antoine coefficients for hydrocarbons. / Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. V. IV/20A. – Berlin: Springer, 1999. 550 p.
15. Gani R., Marrero J. Group-contribution based estimation of pure component properties. // *Fluid Phase Equilibria*. 2001. V. 183–184. P. 183–208.
16. Handbook of property estimation methods for chemicals: Environmental and health sciences. / Ed.: Boethling, R.S. et al – Boca Raton: CRC Press, 2000.
17. *Joback K.G., Reid R.C.* Estimation of pure-component properties from group-contributions. // *Chem. Eng. Comm.* 1987. V. 57. P. 233–243.
18. *Lyman W.J., Reehl W.F., Rosenblatt D.H.* Handbook of chemical property estimation methods: environmental behavior of organic compounds. – Washington: ACS. 1990. 960 p.
19. *Majer V., Svoboda V.* Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation. – Oxford: Blackwell Sci. Publ. 1985. 300 p.
20. *Meissner H.P.* Critical constants from parachor and molar refraction. // *Chem. Eng. Progr.* 1949. V. 45, № 2. P. 149–153.
21. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E.* The properties of gases and liquids. 4 ed. – New York: McGraw-Hill, 1987. 741 p.
22. *Shiu W.Y., Ma K.-C.* Temperature dependence of physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. I. Mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2000. V. 29. № 1. P. 41–130.
23. *Stein S.E., Brown R.L.* Estimation of normal boiling points from group contributions. // *J. Chem. Inf. Sci.* 1994. V. 34. P. 581–587.
24. *Wichterle I., Linek J.* Antoine vapor pressure constants of pure compounds. – Prague: Akademia. 1971. 101 p.
25. Сайт National Institute of Standards and Technology (NIST, США). NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. [2015]. URL: <http://webbook.nist.gov/> (дата обращения: 14/06/2015).