

2004, том 40, № 1

УДК 519.25 : 577.15/17 : 681.142.1

А. Л. Осипов

(Новосибирск)

**МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ
ГОРЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
НА ОСНОВЕ ДЕСКРИПТОРОВ
ГРАФОВ СТРУКТУРНЫХ ФОРМУЛ**

Рассмотрен математический метод моделирования адиабатической температуры горения в зависимости от молекулярной структуры горючего. Данный метод апробирован на экспериментальном материале в сравнении с другими методами.

Введение. Проблемы, связанные с пожаровзрывоопасностью химических веществ и материалов, в настоящее время не решены и требуют дальнейшего совершенствования экспериментальных методов, их унификации и стандартизации, разработки и совершенствования методов прогнозирования показателей пожаровзрывоопасности, учета специфических условий технологии процессов, требующих определения не включенных в стандарт [1] характеристик.

Анализ современного состояния исследований в этой области показывает, что имеется существенный разрыв между теорией и практической задачей определения показателей пожаровзрывоопасности, вызванный сложностью механизма процесса окисления органических соединений, включающего много элементарных стадий, кинетические параметры которых либо неизвестны, либо недостаточно изучены. Это обстоятельство обусловило развитие большого числа эмпирических и полуэмпирических расчетных методов прогнозирования пожаровзрывоопасности органических соединений [2]. Расчетные методы являются единственным способом удовлетворения возрастающей (из-за увеличения числа используемых химических соединений и их смесей) потребности в данных о пожаровзрывоопасности, поскольку экспериментальное определение показателей сопряжено с трудоемкими исследованиями. Особенно полезны расчетные методы для прогнозируемой оценки пожаровзрывоопасности используемых веществ, так как эта оценка может привести к корректировке процесса получения продукта и его аппаратного оформления. Расчеты важны и на этапе проектных исследований для оценки влияния возможных колебаний составов реакционных смесей в химико-технологических процессах.

Математическое моделирование адиабатической температуры горения. Многие расчетные методы, связанные с вычислением такого важного показателя, как нижний концентрационный предел воспламенения, требуют знания адиабатической температуры горения [3, 4]. В этих расчетах исходят из энергетического баланса системы в виде равенства энергии, поставляемой горючим, и энергии, которую система затрачивает на необходимый нагрев до адиабатической температуры горения (обычно принимаемой равной 1550 К) флегматизатора, присутствующего в предельной смеси. Точность расчета нижнего концентрационного предела воспламенения по потенциалу горючести определяется степенью близости адиабатической температуры горения к 1550 К. Это приводит к необходимости моделирования адиабатической температуры горения T_r на нижнем уровне в зависимости от структурной формулы горючего.

Центральный момент при нахождении зависимости T_r от структуры горючего – это решение вопроса: от каких структурных элементов молекулы зависит процесс горения на нижнем пределе. Для моделирования зависимости T_r от структуры горючего используем простейший выбор парциальных структурных инкрементов, в котором в качестве структурных элементов взяты пары непосредственно связанных атомов с учетом принадлежности этих связей определенным химическим элементам, а также атомы с учетом валентного состояния. Известны успешные применения метода структурных инкрементов для расчета различных физико-химических параметров [5, 6].

Наличие в настоящее время программных средств ввода молекулярных структур в ЭВМ и автоматического порождения структурных элементов заданной степени сложности позволяет ставить задачи:

- 1) полной автоматизации расчетов по описанным в литературе моделям,
- 2) ревизии структурно-аддитивных моделей с использованием новых структурных элементов,
- 3) разработки новых структурно-неаддитивных моделей.

В настоящее время первая задача решается и уже имеется ряд автоматизированных банков данных и систем расчета пожаровзрывоопасных характеристик органических соединений по описанным моделям [7–11].

Решение второй задачи ограничено тем, что с усложнением структурных элементов резко растет их количество, а с ним и число подлежащих определению коэффициентов моделей. В силу ограниченности объема доступных экспериментальных данных (обучающих выборок) на практике возможно применение лишь простейших структурных элементов. Далее покажем на ряде конкретных примеров (корреляции структура – физико-химические свойства) возможность прогресса в решении третьей задачи, воспользовавшись понятием о парциальных вкладах структурных элементов.

В работе использовались структурно-неаддитивные модели

$$T_r = \sum_k T_k x_k, \quad (1)$$

где T_k – парциальный вклад k -го структурного элемента в параметр T_r ; x_k – доля k -го структурного элемента в молекуле:

$$x_k = n_k / \sum_{i=1}^m n_i$$

(здесь m – число структурных элементов (молекулярных фрагментов), а n_k – число структурных элементов k -го типа в молекуле). Модель (1) учитывает зависимость параметров от качественного (относительного) состава молекул в отличие от структурно-аддитивных моделей, учитывающих зависимость параметров от количественного состава.

Для уточнения структурно-аддитивных моделей вида (1) необходимо учесть взаимовлияние структурных фрагментов (зависимость одних компонентов горючего от других) или, точнее, зависимость инкрементов T_k от структуры молекулы как целого, определяющей изменения распределения электронной плотности на фрагментах, а также их геометрических характеристик. Данная модель позволяет это учитывать при рассмотрении иерархий регулярно усложняющихся структурных элементов:

– «атомы без учета окружения» (учитываются химический вид атома и распределение связей, образуемых этими атомами с другими, т. е. валентное состояние, или гибридизация);

– «атом – связь – атом»;

– «атомы с учетом первого окружения» (к элементам описания «атомы без учета окружения» добавляется перечень непосредственно связанных с ним атомов с указанием или без указания их валентного состояния);

– «атомы с учетом первого и второго окружения», т. е. с указанием совокупности атомов, удаленных от центрального не менее чем на две связи.

Иерархия может быть продолжена дальше вплоть до максимального учета окружения, при котором для каждого из атомов, рассматриваемого как центральный, учитываются в качестве окружения все остальные атомы молекулы.

Аналогичным образом строится и иерархия связей. Для этого в иерархии атомов, приведенной выше, достаточно заменить центральный атом на связь, т. е. пару химически связанных атомов с учетом их валентного состояния.

Традиционный путь уточнения структурно-аддитивных моделей связан с усложнением структурных фрагментов, что требует получения большого количества экспериментальных данных, которые должны образовывать статистику, достаточную для расчета параметров пожарной опасности с требуемой точностью. Переход к более сложному уровню приведенной выше иерархии связан с резким увеличением числа структурных элементов и соответственно подлежащих определению параметров (инкрементов), поэтому практическое применение нашли лишь первые три уровня иерархии. Накопление в базах данных значительного экспериментального материала по пожаровзрывоопасным характеристикам химических веществ позволит существенно повысить универсальность данного подхода.

Наиболее существенными факторами, определяющими величину T_r , являются относительные характеристики молекулы горючего. Введем понятие адиабатической температуры горения T_k гипотетического горючего, имеющего структурные элементы только k -го типа или сорта. Рассмотрим молекулы реального горючего как комплексы, образованные из молекул гипотетических горючих, и предположим аддитивность вкладов этих гипотетических горючих в адиабатическую температуру горения на нижнем пределе реального горючего. Это приводит к модели (1). Дадим физико-химическую интерпретацию такой формальной модели.

Согласно современной тепловой теории распространения пламени уравнения для нормальной скорости пламени u_n [12] можно представить в виде

$u_n^2 = F \exp(-E/RT)$, где E и T – энергия активации и температура ведущей стадии процесса соответственно; F – функция физико-химических параметров горючей смеси (коэффициентов диффузии, теплоемкостей, концентраций, теплотеря, кинетических параметров стадий химического превращения и т. д.); R – газовая постоянная. Для нашего случая, когда T совпадает с адиабатической температурой горения T_r , а E рассматривается как эффективная энергия активации, имеем

$$T_r = \frac{E}{R \ln(F/u_n^2)}.$$

Энергия активации хорошо моделируется уравнением вида $E = \sum_k E_k x_k$ [5].

Учитывая, что на нижнем пределе значения u_n слабо зависят от вида органического горючего и что величина F/u_n^2 входит под знак логарифма, можно предположить достаточную гладкость функции $\ln(F/u_n^2)$ и использовать для ее аппроксимации выражение следующего вида:

$$\ln(F/u_n^2) = \sum_i f_i x_i.$$

Получаем для T_r дробно-линейную модель вида

$$T_r = \sum_i E_i x_i / \sum_i f_i x_i.$$

Разложив дробно-линейную функцию в ряд и ограничившись линейными членами, получим искомую модель

$$T_r = \sum_k T_k x_k.$$

Результаты моделирования. Эффективность данного подхода исследовалась на выборке из 100 органических соединений, взятых из широкого класса химических веществ или структурных формул органических молекул, состоящих из атомов С, Н, О, Cl, Br, N, которые записываются в виде брутто-формулы вида $C_n H_m O_k N_l Cl_s Br_t$ [13]. Результаты исследований представлены относительными среднеквадратичными погрешностями: 1,56; 1,68 (на обучении) и 2,87; 2,75 (на экзамене) для двух типов структурных элементов: «атом – связь – атом» и «атомы с валентным окружением» соответственно.

Отметим, что относительная среднеквадратическая погрешность по адиабатической температуре горения T_r в работе [14] составила 2,86 на обучении на выборке из 83 химических веществ, экзамен в этой работе не проводился.

На основе химических веществ, приведенных в [14], была сформирована экзаменационная выборка из веществ, которые не входили в нашу обучающую выборку. Результаты этого экзамена продемонстрированы в табл. 1 и 2.

Очень важен для приложений вопрос о надежности расчетов [14], которая определяется максимальной относительной ошибкой.

Таблица 1

Атом – связь – атом

Название химического вещества	Адиабатическая температура горения	Расчет	Разность	Относительная ошибка, %
1,2-Дихлорэтан	1650	1586,421	63,57866	3,853252
Амилацетат	1502	1621,797	-119,797	7,975835
Амилбромид	2071	1949,564	121,4356	5,863619
Амилхлорид	1598	1628,451	-30,451	1,905571
Ацетальдегид	1581	1176,041	404,9586	25,61408
Бензол	1605	1699,992	-94,9921	5,91851
Бутен-1	1611	1629,161	-18,1606	1,127284
Бутилацетат	1615	1585,477	29,52322	1,828063
Бутилбромид	2101	2038,57	62,42999	2,971442
Бутилхлорид	1618	1626,621	-8,62131	0,532837
Гексилбромид	1888	1909,657	-21,6571	1,14709
Гексилхлорид	1560	1631,92	-71,9202	4,61027
Гептилхлорид	1529	1635,377	-106,377	6,957307
Глицерин	1587	1487,347	99,65342	6,279359
Дивинил	1685	1691,429	-6,42932	0,381562
Диэтиловый эфир	1634	1585,058	48,94159	2,995201
Изобутан	1646	1559,103	86,89675	5,279268
Изобутиловый спирт	1567	1624,171	-57,1709	3,648431
Изооктан	1709	1621,047	87,95298	5,146459
Изопентан	1575	1661,69	-86,6898	5,504111
Изопропиловый спирт	1485	1651,089	-166,089	11,18445
Кумол	1620	1606,136	13,86437	0,855825
Метилпропилкетон	1543	1560,49	-17,4901	1,133513
Метилэтилкетон	1538	1514,68	23,32013	1,516264
Н-амиловый спирт	1586	1608,945	-22,9451	1,44673
Н-бутан	1643	1630,165	12,83468	0,781173
Н-бутиловый спирт	1570	1605,049	-35,0491	2,232429

Продолжение таблицы 1

Название химического вещества	Адиабатическая температура горения	Расчет	Разность	Относительная ошибка, %
Н-гексан	1648	1628,643	19,35674	1,17456
Н-гептан	1650	1627,943	22,05681	1,336776
Н-нонан	1647	1627,351	19,64884	1,193008
Н-октан	1649	1627,56	21,43955	1,300155
Н-пентан	1647	1629,253	17,74684	1,077525
Н-пропиловый спирт	1542	1601,033	-59,0334	3,828363
Окись этилена	1572	1637,255	-65,2554	4,15111
Пентен-1	1630	1620,966	9,03444	0,55426
Пропан	1633	1635,439	-2,43947	0,149386
Пропилбромид	2205	2182,128	22,87199	1,037278
Пропилен	1577	1555,907	21,09324	1,337555
Пропилхлорид	1606	1628,198	-22,1977	1,382174
Стирол	1598	1613,597	-15,5974	0,976059
Толуол	1643	1676,539	-33,5391	2,041333
Циклогексан	1656	1620,668	35,33243	2,133601
Этанал	1585	1572,694	12,30598	0,776403
Этилацетат	1616	1520,809	95,19064	5,89051
Этилбромид	2392	2559,94	-167,94	7,020888
Этиленгликоль	1584	1529,466	54,53355	3,442774
Этилхлорид	1661	1605,948	55,05249	3,314419

Относительные среднеквадратические погрешности и надежность методов легко рассчитываются для структурных элементов: «атом – связь – атом» и «атомы с валентным окружением» из табл. 1 и 2 и равны 4,06 и 1,88 (на экзамене) и 25,61 и 7,72 соответственно.

При использовании дескрипторов типа «атом – связь – атом» резко на экзамене выделяется ацетальдегид, который дает большую относительную ошибку, что уменьшает надежность прогноза. При включении этого химического вещества в обучающую выборку надежность метода значительно повысилась и стала равной 10,82, а среднеквадратическая погрешность составила 2,64.

Атомы с валентным окружением

Название химического вещества	Адиабатическая температура горения	Расчет	Разность	Относительная ошибка, %
1,2-Дихлорэтан	1650	1610,608	39,39215	2,387403
Амилацетат	1502	1596,293	-94,2933	6,277847
Амилбромид	2071	2002,296	68,70398	3,31743
Амилхлорид	1598	1624,584	-26,5836	1,663555
Ацетальдегид	1581	1516,25	64,75027	4,095526
Бензол	1605	1649,812	-44,8117	2,792007
Бутен-1	1611	1601,824	9,176101	0,56959
Бутилацетат	1615	1578,518	36,48215	2,258956
Бутилбромид	2101	2086,272	14,72764	0,700982
Бутилхлорид	1618	1623,617	-5,6166	0,347132
Гексилбромид	1888	1962,631	-74,6306	3,952892
Гексилхлорид	1560	1627,023	-67,0225	4,296315
Гептилхлорид	1529	1629,321	-100,321	6,561198
Глицерин	1587	1529,526	57,47372	3,621532
Дивинил	1685	1562,625	122,3752	7,262625
Диэтиловый эфир	1634	1607,669	26,33055	1,611417
Изобутан	1646	1581,376	64,62442	3,92615
Изобутилен	1600	1615,317	-15,3171	0,957317
Изобутиловый спирт	1567	1583,14	-16,1396	1,02997
Изооктан	1709	1599,982	109,0176	6,37903
Изопентан	1575	1611,196	-36,1957	2,29814
Изопропиловый спирт	1485	1599,643	-114,643	7,720097
Кумол	1620	1622,97	-2,97022	0,183347
Метилпропилкетон	1543	1583,959	-40,959	2,654504
Метилэтилкетон	1538	1575,594	-37,5943	2,444363
Н-амиловый спирт	1586	1601,927	-15,9267	1,004204
Н-бутан	1643	1619,043	23,95712	1,458133

Название химического вещества	Адиабатическая температура горения	Расчет	Разность	Относительная ошибка, %
Н-бутиловый спирт	1570	1598,84	-28,8402	1,836953
Н-гексан	1648	1618,833	29,16696	1,76984
Н-гептан	1650	1618,527	31,47331	1,907473
Н-нонан	1647	1618,411	28,5895	1,735853
Н-октан	1649	1618,418	30,58195	1,854575
Н-пентан	1647	1618,962	28,03797	1,702366
Н-пропиловый спирт	1542	1595,112	-53,1116	3,444332
Окись этилена	1572	1623,65	-51,6503	3,28564
Пентен-1	1630	1604,7	25,30002	1,552149
Пропан	1633	1619,26	13,7396	0,841371
Пропилбромид	2205	2205,755	-0,75509	0,034245
Пропилен	1577	1598,792	-21,7922	1,381874
Пропилхлорид	1606	1625,918	-19,9176	1,240198
Стирол	1598	1629,489	-31,4893	1,970542
Толуол	1643	1632,772	10,22776	0,622505
Циклогексан	1656	1613,97	42,02964	2,538022
Этанал	1585	1580,476	4,523983	0,285425
Этилацетат	1616	1554,742	61,25838	3,790741
Этилбромид	2392	2407,519	-15,5185	0,648767
Этиленгликоль	1584	1553,155	30,84506	1,947289
Этилхлорид	1661	1616,088	44,91201	2,703914

Система компьютерной поддержки. Разработана автоматизированная информационно-поисковая система [15, 16], оснащенная программами математических процедур статистического моделирования пожаровзрывоопасных свойств химических веществ, состоящая из:

- 1) подсистемы поддержки профессиональных структурно-химических баз данных и знаний с использованием графического интерфейса по манипулированию структурными формулами молекул;
- 2) подсистемы прогнозирования пожаровзрывоопасных характеристик органических молекул на основе графов структурных формул, позволяющей

создавать обучающие и экзаменационные выборки из баз данных, задавать или выбирать из меню различные описания химической структуры, выбирать структурно-аддитивные и неаддитивные модели, которые используются для нахождения корреляции между структурами и свойствами.

Заключение. Созданная компьютерная информационно-поисковая система представляет собой мощный инструмент для оперативного прогноза в режиме диалога пожаровзрывоопасных характеристик химических веществ, а также служит для анализа сравнительной информативной ценности различных групп факторов при изучении механизмов горения химических веществ. Полученные результаты обеспечивают хорошую точность и высокую эффективность предложенных методов при расчете адиабатической температуры горения на основе дескрипторов графов структурных формул органических молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гост 12.1.017-80. Пожаровзрывоопасность нефтепродуктов и химических органических продуктов. Номенклатура показателей.
2. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.
3. Розловский А. И. Основы техники взрывоопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
4. Корольченко А. Я., Шебеко Ю. Н., Иванов А. В. Расчет нижнего концентрационного предела воспламенения индивидуальных веществ. Обзорная информация. М.: ВНИИПО, 1981. Вып. 4.
5. Яровой С. С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978.
6. Осипов А. Л., Зацепин В. М., Нигматуллин Р. С. Структурно-аддитивные и структурно-неаддитивные модели расчета свойств органических соединений // Синтез и применение пестицидов и кормовых добавок в сельскохозяйственном производстве. Волгоград: ВолгПИ, 1988.
7. Степачев О. А., Зацепин В. М., Сорокин Ю. М. Информационно-вычислительная система по пожаровзрывоопасным и физико-химическим свойствам веществ, используемых в производствах ХСЗР // Материалы VII Всесоюз. конф. «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях». Рига: ИОС АН ЛатвССР, 1986.
8. Степачев О. А., Зацепин В. М. База данных по показателям пожаровзрывоопасности и физико-химическим свойствам веществ // Материалы VIII Всесоюз. конф. «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях». Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1989.
9. Осипов А. Л., Нигматуллин Р. С., Зацепин В. М. Пакет программ для анализа и прогнозирования связи молекулярная структура – свойства // Информационный бюллетень по химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1988. № 2. С. 119.
10. Осипов А. Л., Борисов М. В. Компьютерное моделирование основных показателей пожаровзрывоопасности органических веществ // Материалы II Всерос. семинара «Моделирование неравновесных систем». Красноярск: ИПЦ КГТУ, 1999.
11. Осипов А. Л. Компьютерная система моделирования показателей пожаровзрывоопасности химических веществ // Экология и жизнь (наука, образование, культура). 2000. Вып. 5.
12. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.

13. **Осипов А. Л., Зацепин В. М., Нигматуллин Р. С. и др.** Разработка экспертно-диагностического программного комплекса по пожаровзрывоопасности химических производств // *Материалы VIII Всесоюз. конф. «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях»*. Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1989.
14. **Зацепин В. М., Сороко Ю. М., Степачев О. А.** Парциальные структурные инкременты и их применение к расчету нижнего концентрационного предела воспламенения органических соединений // *Журнал физической химии*. 1984. **LVIII**.
15. **Нигматуллин Р. С., Осипов А. Л., Пузаткин А. П., Коптюг В. А.** Статистический метод предсказания биологической активности многоатомных молекул на основе дескрипторов графов структурных формул // *Химико-фармацевтический журнал*. 1985. № 2.
16. **Осипов А. Л., Семенов Р. Д., Зацепин В. М.** Система компьютерного предсказания физико-химических и биологических свойств веществ // *Автометрия*. 1995. № 5. С. 86.

*Новосибирский государственный университет,
E-mail: alosip@mail.ru*

*Поступила в редакцию
8 апреля 2003 г.*