

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОВ НА ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА ПАРОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Н. И. Акинин¹, В. М. Райкова², К. Н. Хвостанцева³

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9. Россия

¹ Акинин Николай Иванович, проф., докт. техн. наук, e-mail: akinin@muctr.ru

² Райкова Влада Мирославовна, доцент, канд. техн. наук, e-mail: cherford1@yandex.ru

³ Хвостанцева Ксения Николаевна, бакалавр, e-mail: khvostanceva94@mail.ru

Проведен расчет энтальпий образования и сгорания для 15 алифатических аминов с помощью различных методов. Показано, что эти характеристики зависят от числа атомов углерода и числа аминогрупп в молекуле амина. Рассчитаны параметры горения при $P=1$ атм и $V=\text{const}$ для смесей алифатических аминов с воздухом. Показано, что адиабатическая температура горения смесей предельного состава (НКПР и ВКПР) практически не зависит от строения амина. Расчетные значения максимального давления превышают 1000 кПа.

Ключевые слова: алифатический амин, паровоздушная смесь, концентрационный предел распространения пламени, энтальпия сгорания, температура горения, давление взрыва.

Амины находят широкое применение в химическом производстве, при изготовлении лекарственных препаратов и получении взрывчатых веществ. Они являются промежуточными продуктами в производстве красителей, пестицидов, полимеров, ингибиторов коррозии, ПАВ, антиоксидантов и др. Одним из источников получения аминов может рассматриваться процесс термической переработки твердых горючих ископаемых, в частности углей разных стадий метаморфизма. В процессе полукоксования образуется значительное количество аминов в составе смолы [1].

В статье представлены результаты исследования пожаро- и взрывоопасности смесей алифатических аминов с воздухом. Было изучено 15 алифатических аминов (C_2-C_7): 9 моноаминов и 6 диаминов. По пожарной опасности все вещества относятся к легковоспламеняющимся жидкостям.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики этих веществ: брутто-формула, температура кипения ($t_{\text{кип}}$), энтальпия образования аминов в жидком состоянии (ΔH_f°) и концентрационные пределы распространения пламени (C_H и C_V).

Таблица 1. Характеристики алифатических аминов

№	Наименование	Брутто-формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ [2]	ΔH°_f , кДж/моль [3]	C_n , об. % [2]	C_v , об. % [2]
моноамины						
1	Этиламин	C_2H_7N	16,6	-74,1	3,5	14,9
2	Пропиламин	C_3H_9N	48,5	-103,76	2,0	10,3
3	1-Бутиламин	$C_4H_{11}N$	77,8	-127,7	1,7	9,7
4	Изобутиламин	$C_4H_{11}N$	63	-158,2	1,6	9,1
5	Трет - бутиламин	$C_4H_{11}N$	43,8	-150,4	1,7	8,8
6	Диэтиламин	$C_4H_{11}N$	55,2	-103,7	1,78	10,0
7	Изопентиламин	$C_5H_{13}N$	56,2	-195,9	1,3 [4]	8,3 [4]
8	Гексиламин	$C_6H_{15}N$	130	-224,68	1,12	7,1
9	Гептиламин	$C_7H_{17}N$	155	-247,9	0,98(p)	6,6(p)
диамины						
10	1,2-диаминоэтан	$C_2H_8N_2$	117,2		3,8	19,6
11	1,3 - диаминопропан	$C_3H_{10}N_2$	136		1,9(p)	11(p)
12	1,3 - диаминобутан	$C_4H_{12}N_2$	146,5		1,53(p)	8,8(p)
13	1,5 - диаминопентан	$C_5H_{14}N_2$	180			
14	1,6- диаминогексан	$C_6H_{16}N_2$	204,5			
15	3 -диэтиламинопропиламин	$C_7H_{18}N_2$	169			

Примечание: (p) – расчетные значения

Для изученных моноаминов в литературе приведены данные по энтальпии образования [3], и концентрационным пределам распространения пламени [2, 4]. Следует отметить тенденцию уменьшения энтальпии образования и концентрационных пределов с увеличением числа атомов углерода в молекуле моноаминов нормального строения. Для изомеров бутиламина наблюдается разброс значений ΔH°_f , C_n и C_v .

В справочнике [2] концентрационные пределы C_n и C_v приведены только для трех диаминов. Энтальпии образования диаминов в справочной литературе не были найдены.

В работе [4] установлена корреляция характеристик пожарной опасности с химическим строением алкиламинов и разработаны методики расчета различных показателей: температур кипения и вспышки, температурных и концентрационных пределов распространения пламени.

В настоящей работе концентрационные пределы распространения пламени алифатических аминов рассчитывали с применением стандартных методов [5]. Результаты расчета C_n и C_v для моноаминов были сопоставлены

со справочными значениями пределов [2] и расчетными данными [4]. На основании выполненного анализа проведена корректировка концентрационных пределов для двух веществ (C_H для этиламина и C_B для пропиламина). Следует отметить, что расчетные методы не позволяют оценить различие концентрационных пределов для изомеров бутиламина. Из-за отсутствия экспериментальных данных по концентрационным пределам для диаминов в дальнейших расчетах мы использовали расчетные значения C_H и C_B .

Расчет энтальпии образования алифатических аминов в газообразном состоянии проводили двумя методами: 1 – по методу аддитивных связей [2] и 2 – с помощью программ ChemOffice [6]. Энтальпию образования аминов в жидком состоянии определяли с учетом энтальпии испарения, рассчитанной по правилу Трутона. Результаты расчета энтальпий образования алифатических аминов представлены на рис.1.

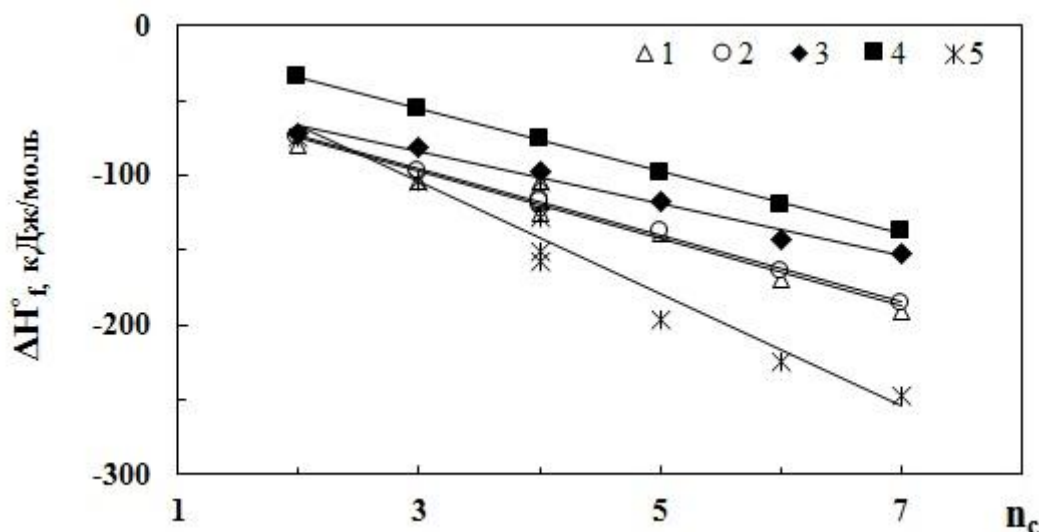


Рис. 1. Зависимости энтальпии образования в жидком состоянии моноаминов (1, 2, 5) и диаминов (3, 4) от числа атомов углерода в молекуле:

1, 3 – расчет по методу аддитивных связей; 2, 4 – расчет с помощью пакета программ ChemOffice. 5 – справочные данные [3].

Энтальпия образования аминов уменьшается с увеличением длины углеродной цепи. Для моноаминов значения ΔH_f° , рассчитанные методами (1)

и (2), мало отличаются друг от друга (в среднем на 4%). Для аминов C_2-C_4 наблюдается согласие результатов расчета со справочными данными [3] кроме изобутиламина и трет-бутиламина. Заметные отклонения расчетных значений от справочных данных отмечены для изопентиламина, гексиламина и гептиламина.

Зависимости энтальпии образования диаминов, рассчитанные двумя методами, достаточно точно (коэф. корр. 0,98-0,99) описываются прямыми линиями, но заметно отличаются друг от друга. Результаты расчета ΔH_f° с помощью программ ChemOffice лежат ниже данных, полученных методом аддитивных связей. С увеличением числа атомов углерода в молекуле диамина различие между методами расчета уменьшается. Энтальпия образования моноаминов по абсолютной величине больше, чем для диаминов.

С использованием расчетных и справочных значений энтальпии образования по закону Гесса был проведен расчет «низшей» (H_2O – газ) энтальпии сгорания аминов. Установлено, что метод расчета энтальпии образования слабо влияет на энтальпию сгорания. Это объясняется тем, что значения ΔH_f° аминов намного меньше (по абсолютной величине) по сравнению с вкладами энтальпий образования продуктов сгорания CO_2 и H_2O .

На рис.2 приведены зависимости энтальпий сгорания моно- и диаминов от числа атомов углерода в молекуле. С увеличением длины углеродной цепи энтальпия сгорания аминов уменьшается. Зависимости энтальпии сгорания от числа атомов углерода в молекуле достаточно точно описываются линейными функциями. Следует отметить, что при одинаковом значении n_c энтальпия сгорания диамина немного меньше, чем $\Delta H_{сг}^\circ$ моноамина. Например, для гексиламина $\Delta H_{сг}^\circ = -4010$ кДж/моль, а для диаминогексана $\Delta H_{сг}^\circ = -4790$ кДж/моль.

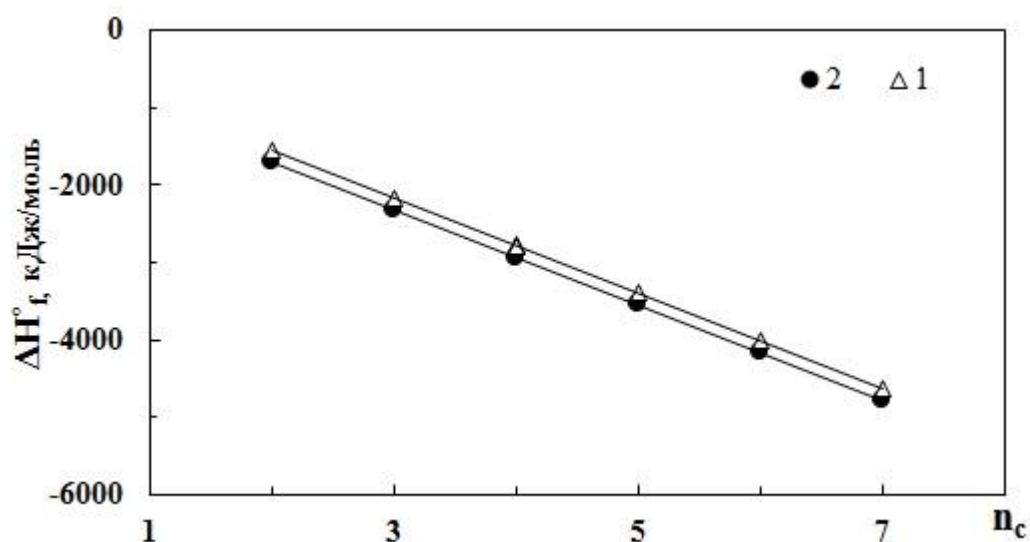


Рис. 2. Зависимости энтальпии сгорания моноаминов (1) и диаминов (2) от числа атомов углерода в молекуле.

Важнейшими характеристиками горения парогазовых смесей являются температура горения и давление взрыва. Обычно для их расчета пользуются компьютерными термодинамическими программами, наиболее полной из которых является программа Real [7]. В книге [8] приведены результаты расчета температуры горения при атмосферном давлении (T_p) для паровоздушных смесей предельного состава (НКПР и ВКПР) для 90 ЛВЖ и горючих жидкостей различного строения: углеводороды, алифатические спирты, альдегиды, кислоты, простые и сложные эфиры. Установлено, что состав и строение горючего не влияет на величину T_p смесей предельного состава. Разработаны методика и программа расчета концентрационных пределов распространения пламени по средним значениям температуры горения.

В настоящей статье был проведен расчет параметров горения паровоздушных смесей на основе алифатических аминов с помощью компьютерной программы Real. Расчеты проводили при постоянном давлении $P=1$ атм и при постоянном объеме $V=\text{const}$ для различных концентраций горючего в смеси: C_n , C_v и $C_{\text{стех}}$ (стехиометрической). При выполнении расчетов для моноаминов использовали справочные данные по энтальпии образования [3], а для диаминов – значения энтальпии

образования, рассчитанные по методу аддитивных связей. Были определены состав продуктов горения, адиабатические температуры горения T_p , T_v и давление взрыва P_v .

На рис.3 представлена зависимость температуры горения T_p смесей аминов с воздухом на нижнем концентрационном пределе от числа атомов углерода в молекуле амина. Для изомеров бутиламина приведено среднее значение T_p . Длина углеродной цепи и число аминогрупп в молекуле практически не влияет на температуру горения смесей.

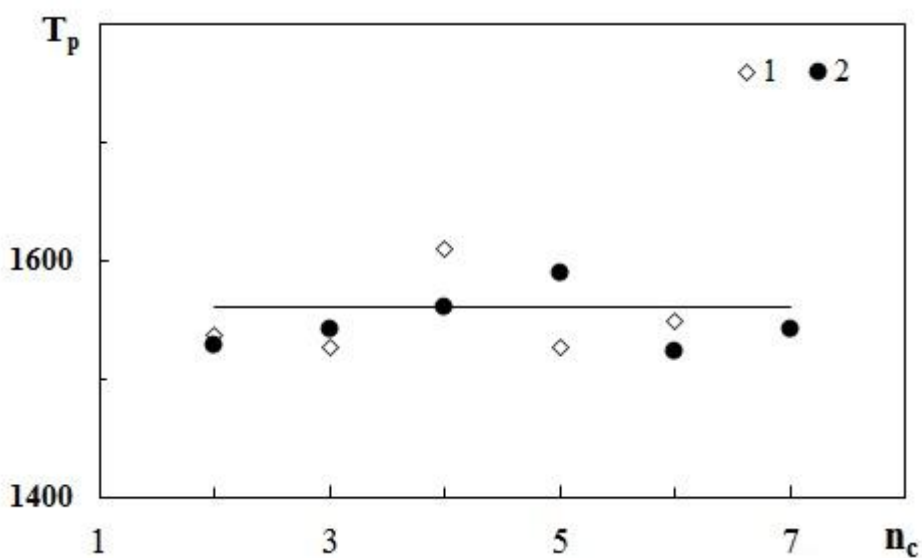


Рис. 3. Зависимость температуры горения T_p смесей моноаминов (1) и диаминов (2) с воздухом на нижнем концентрационном пределе от числа атомов углерода в молекуле горючего.

Обобщение результатов расчета параметров горения (T_p , T_v , P_v) смесей алифатических аминов с воздухом представлено в табл. 2. Из таблицы видно, что средние значения параметров горения и взрыва смесей на основе моно- и диаминов близки друг к другу. Это касается в первую очередь температуры горения смесей предельного состава. На нижнем пределе средняя величина T_p составляет 1547-1570 К, на верхнем пределе – 1032-1034 К. Температура горения T_v для смесей предельного состава (НКПР и ВКПР) в 1,24-1,27 раза превышает значение T_p .

Результаты расчета T_p для парогазовых смесей на основе алифатических аминов согласуются с данными, полученными для других

классов горючих и легковоспламеняющихся жидкостей [8]. Например, для алифатических спиртов на нижнем концентрационном пределе – $T_p=1563\pm 24$ К, на верхнем концентрационном пределе – $T_p=1026 \pm 32$ К.

Таблица 2. Средние значения температур горения (T_p , T_v) и давления взрыва (P_v) для смесей алифатических аминов с воздухом

Состав смеси	$T_p \pm \Delta T$, К	$T_v \pm \Delta T$, К	T_v/T_p	$P_v \pm \Delta P$, кПа
моноамины				
НКПР	1570 ± 41	1989 ± 47	1,27	701 ± 18
ВКПР	1034 ± 25	1287 ± 64	1,25	713 ± 27
Стех. смесь	2254 ± 8	2661 ± 9	1,18	983 ± 3
диамины				
НКПР	1547 ± 18	1963 ± 21	1,27	697 ± 7
ВКПР	1032 ± 20	1279 ± 40	1,24	779 ± 4
Стех. смесь	2270 ± 3	2679 ± 2	1,18	1007 ± 5

Для смесей стехиометрического состава температуры горения T_p и T_v также практически не зависят от строения амина и числа аминогрупп. Некоторые различия наблюдаются в значениях давления взрыва P_v . Для смесей на основе моноаминов среднее значение P_v составляет 983 кПа, а для смесей на основе диаминов оно немного выше – 1007 кПа.

В справочнике [2] отсутствуют данные по максимальному давлению взрыва (P_{max}) для алифатических аминов. Параметр P_{max} используется при прогнозировании разрушительных последствий взрывов смесей паров ЛВЖ и горючих газов с воздухом и разработке проектных решений по их локализации, при определении категории помещений по взрывопожарной опасности и разработке мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности технологического оборудования. В отсутствие экспериментальных данных можно использовать расчетные значения давления взрыва [9-12].

И. В. Бабайцевым и Н. И. Акининым было установлено [8, 9], что максимум (P_{max}) на зависимости давления взрыва паровоздушных смесей от содержания горючего в смеси для большинства горючих смесей от стехиометрической концентрации в сторону увеличения содержания

горючего. Это объясняется тем, что при стехиометрической концентрации горючего, вследствие частичной диссоциации продуктов взрыва и их взаимодействия между собой не происходит полного использования кислорода при горении. При превышении стехиометрической концентрации горючего содержание кислорода в продуктах горения уменьшается и при практически полном использовании кислорода, достигаются максимальные значения температуры и давления взрыва.

Результаты расчета давления взрыва для смесей с различным содержанием аминов показали, что значение $P_{\max}$ в среднем на 40 кПа выше давления взрыва смесей стехиометрического состава. Концентрация амина в смеси, соответствующая $P_{\max}$ на 0,5-1,5% больше стехиометрической. Следует также отметить увеличение температуры T_V по сравнению со смесями стехиометрического состава. Зависимости максимального давления взрыва смесей моно и диаминов с воздухом от числа атом углерода в молекуле представлены рис. 4.

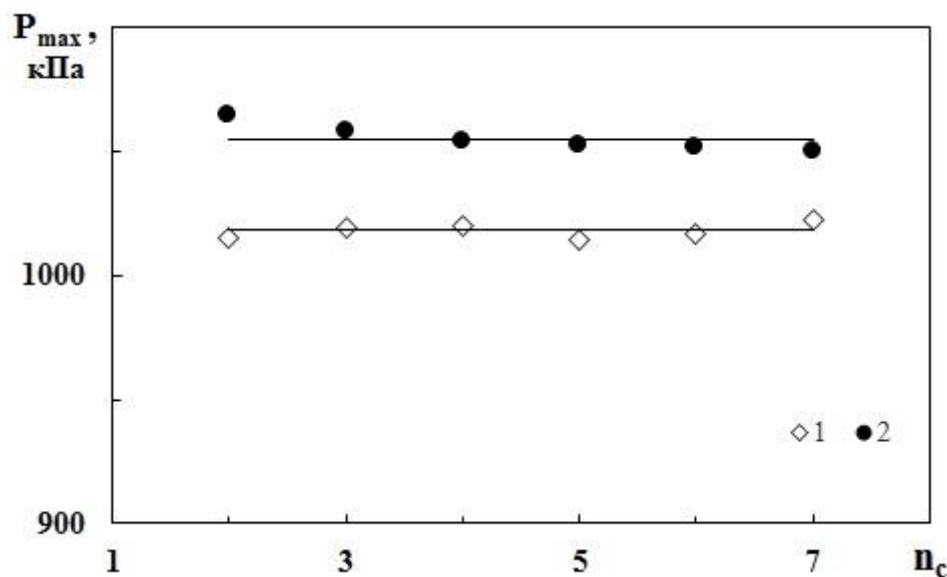


Рис. 4. Зависимость максимального давления взрыва моноаминов (1) и диаминов (2) от числа атомов углерода в молекуле горючего.

Из рисунка видно, что длина углеродной цепи практически не влияет на давление взрыва. Смеси на основе диаминов имеют более высокие значения $P_{\max}=1055\pm 4$ кПа по сравнению со смесями на основе моноаминов

($P_{\max}=1018\pm3$ кПа). Такое различие связано с более высокой плотностью диаминов по сравнению с моноаминами.

Подводя итоги анализа влияния строения алифатических аминов на его свойства, показатели пожароопасности и параметры горения и взрыва паровоздушных смесей, можно отметить ряд закономерностей.

С увеличением содержания атомов углерода в молекуле амина расчетные энтальпии образования и сгорания уменьшаются и их зависимости достаточно точно описываются уравнениями первого порядка. Энтальпия образования диаминов меньше, а энтальпия сгорания больше, чем для моноаминов.

Экспериментальные и расчетные концентрационные пределы распространения пламени уменьшаются с увеличением длины углеродной цепи. Заметные расхождения между расчетными и справочными значениями НКПР и ВКПР наблюдаются в основном для аминов C_2 - C_4 .

Температура горения и давление взрыва паровоздушных смесей для большинства смесей не зависят от содержания атомов углерода в молекуле аминов. Средние значения температур горения T_p и T_v смесей предельного (НКПР и ВКПР) и стехиометрического состава примерно одинаковы для моно- и диаминов. Расчетное максимальное давление взрыва смесей на основе алифатических аминов превышает 1000 кПа.

Результаты, полученные в работе, рекомендуется учитывать при разработке мероприятий, направленных на предотвращение образования взрывоопасной среды внутри производственных оборудования и помещений, в которых обращаются органические амины.

Список литературы

1. Бухаркина Т. В., Вержичинская С. В., Дигуров Н. Г., Туманян Б. П. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. Учебное пособие. М.: Техника, 2009. 204 с.

2. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Асс. “Пожнаука”, 2004. Ч. 1 – 713 с.; Ч. 2 – 774 с.
3. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 806 с.
4. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XIV. Алкиламины // Пожаровзрывобезопасность. 2014. №9. С. 27–37.
5. ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.:Стандартинформ, 2006. 99 с.
6. Программное обеспечение ChemOffice // ChemBio3D 14.0 User Guide / ver. 2014 [электронный ресурс]. Режим доступа www.cambridgesoft.com (дата обращения 2.10.2016).
7. Belov G.V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998, V.23. P. 86-89.
8. Акинин Н. И., Бабайцев И. В. Техносферная безопасность. Основы прогнозирования взрывоопасности парогазовых смесей. Учебное пособие. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2016. 248 с.
9. Акинин Н. И., Бабайцев И. В., Кривенцова В. К. Условия реализации максимальных параметров взрыва паровоздушных смесей // Кокс и Химия, 2011. №8. С. 37-39.
10. Акинин Н. И., Матвеев А. А. Совершенствование методов категорирования помещений по взрывопожароопасности и технологических блоков по взрывоопасности. // Кокс и Химия, 2014. №11. С. 37-39.
11. Шалай Е.В., Акинин Н.И., Райкова В.М. Расчетные критерии оценки взрывоопасности парогазовых смесей с воздухом / Сборник «Образование

и наука для учебного развития» М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. С. 79-82.

12. Акинин Н. И., Мельников Н. О., Михеев Д. И. Расчет максимальных параметров взрыва газовоздушных смесей в коксохимическом производстве // Кокс и Химия, 2016. №1. С. 40 – 46.