

文章编号: 1006-9941(2002)01-0041-05

有机化合物爆炸下限的理论探讨及预测

王克强¹, 冯瑞英²

(1. 洛阳师范学院化学系, 河南 洛阳 471022;

2. 洛阳市第一高级中学, 河南 洛阳 471002)

摘要: 根据爆轰原理和化学热力学原理, 探讨了有机化合物的爆炸下限与燃烧热之间的定量关系, 根据有机化合物燃烧热提出了预测爆炸下限的方法, 对一百多种有机化合物的计算结果表明, 预测值与文献值的一致性令人满意, 平均误差 0.161; 还根据加和性原理, 提出依据化合物的组成预测爆炸下限的方法, 对一百多种有机化合物的爆炸下限也进行了预测, 结果的平均误差为 0.201。

关键词: 爆炸下限; 有机化合物; 易燃性; 预测方法; 定量关系

中图分类号: O643.2; TQ038.1

文献标识码: A

1 引言

爆炸下限是反映化合物易燃易爆程度的重要物理量, 爆炸下限越低, 危险性越大。因此, 在化学品的生产和使用过程中, 必须限制环境中有关化学物质的浓度, 以确保安全^[1]。多年来, 国内外许多研究者测定了一些有机化合物的爆炸下限, 为化学品的安全生产及理论研究提供了一定的数据, 但由于有机化合物数目众多, 结构复杂, 完全依靠实验手段测定大量有机化合物的爆炸下限, 工作量非常大, 甚至不可能, 因此, 从理论上探讨有机化合物的爆炸下限具有重要的意义和实用价值。文献[2]报道了烷烃爆炸下限与燃烧热的关系, 但有关爆炸下限的系统研究, 尚未见到文献报道。本文根据爆轰原理和化学热力学原理, 探讨影响有机化合物爆炸下限的因素, 提出了一种预测有机化合物爆炸下限的方法。

2 基本原理和方法

发生爆炸的必要条件是可燃性物质与氧化剂(如氧气)以一定的比例混合形成混合物。根据爆轰原理^[3], 混合物的爆炸过程是可燃性物质与氧化剂发生快速反应、形成冲击波的过程, 只有当可燃性物质与氧化剂反应释放的能量能够维持冲击波的传播所需要的

能量时, 爆炸过程才能继续进行, 否则, 不发生爆炸。

设爆炸混合物的爆速为 D , 可燃性物质与氧化剂发生反应放出的热量为 Q , 根据爆轰学原理可知: $D \propto \sqrt{Q}$, 显然, 反应放出的热量愈多, 爆速愈高。因此, 对于爆炸混合物体系, 存在着最小放热量 $Q_{\min}$ 和最低爆速 $D_{\min}$, 当 $Q < Q_{\min}$ 时, 不发生爆炸, 只有当 $Q \geq Q_{\min}$ 时, 才能发生爆炸。爆炸下限 L_{EL} (Lower Explosive Limit) 指可燃物质发生爆炸的最低浓度(浓度通常用可燃物质在混合气体的体积百分数表示), L_{EL} 对应最小放热量 $Q_{\min}$ 。设可燃性物质的燃烧热为 H_c (kJ/mol), 则 $Q_{\min} = L_{\text{EL}} \cdot H_c$, $D_{\min} = k \sqrt{L_{\text{EL}} \cdot H_c}$ (k 为比例常数)。故爆炸下限满足

$$L_{\text{EL}} = D_{\min}^2 / (H_c k^2) \quad (1)$$

在计算中我们发现, 混合体系的 $D_{\min}$ 变化不大, 可作为常数处理。因此, 式(1)可改写为

$$L_{\text{EL}} = B / H_c \quad (2)$$

式中, $B = D_{\min}^2 / k^2$ 为常数, 根据有机化合物的燃烧热和爆炸下限数据(H_c, L_{EL}), 用最小二乘法拟合得到 $B = 4\,969$ 。

式(2)揭示了化合物爆炸下限与燃烧热之间的定量关系, 根据化合物的燃烧热可计算其爆炸下限。

考虑到化合物的燃烧热可用加和性原理计算, 即化合物的燃烧热可分解为分子中原子的贡献之和, 设化合物的燃烧热计算公式为: $H_c = \sum A_i n(i)$, 式中, A_i 为分子中 i 原子的贡献值, $n(i)$ 为 i 原子的数目, 将 $H_c = \sum A_i n(i)$ 代入式(2)整理, 可得计算 CHON 化

收稿日期: 2001-05-18; 修回日期: 2001-08-13

作者简介: 王克强(1957-), 男, 副教授, 主要从事有机化合物结构性能定量关系的研究。

合物爆炸下限的计算公式:

$$L_{EL} = 100/[B_1n(C) + B_2n(H) + B_3n(O) + B_4n(N)] \tag{3}$$

式中, $n(C)$ 、 $n(H)$ 、 $n(O)$ 、 $n(N)$ 分别为化合物分子中碳、氢、氧、氮的原子数, $B_i(i=1\sim4)$ 为待定常数,作者通过多元线性函数拟合方法拟合得到: $B_1=10.82$, $B_2=1.39$, $B_3=-2.69$, $B_4=0.00$ 。应用式(3),可根据化合物的组成计算爆炸下限。

3 计算结果及讨论

式(2)和式(3)揭示了有机化合物的爆炸下限与其燃烧热及组成之间的定量关系,据此,对爆炸下限进行预测,并与文献值^[4,5]进行比较,结果列于表1(表中浓度下限的单位为有机物蒸气在混合气体中的体积百分数),其中计算所用燃烧热数据取自文献[6~9]。

表 1 一些有机化合物爆炸下限的式(2)和式(3)计算值与文献值的比较

Table 1 Comparison of calculated lower explosive limit, L_{EL} (cal), of some organic compounds with literature data L_{EL} (exp)

No.	化 合 物	H_c	L_{EL} (exp) ^[4,5]	式(2) 预测结果		式(3) 预测结果	
		/kJ·mol ⁻¹	/%	L_{EL} (cal)/%	E	L_{EL} (cal)/%	E
1	甲烷	880.69	5.00	5.64	0.64	6.10	1.10
2	乙烷	1560.67	3.22	3.18	-0.04	3.33	0.11
3	丙烷	2219.15	2.37	2.24	-0.13	2.29	-0.08
4	丁烷	2877.55	1.60	1.73	0.13	1.75	0.15
5	戊烷	3535.73	1.40	1.41	0.01	1.41	0.01
6	2-甲基丁烷	3529.29	1.40	1.41	0.01	1.41	0.01
7	己烷	4194.84	1.20	1.18	-0.02	1.18	-0.02
8	2-甲基戊烷	4187.10	1.20	1.19	-0.01	1.18	-0.02
9	2,2-二甲基丁烷	4175.76	1.20	1.19	-0.01	1.18	-0.02
10	2,3-二甲基丁烷	4183.58	1.20	1.19	-0.01	1.18	-0.02
11	庚烷	4853.57	1.20	1.02	-0.18	1.02	-0.18
12	辛烷	5512.00	0.84	0.90	0.06	0.90	0.06
13	2,2,4-三甲基戊烷	5496.48	1.10	0.90	-0.20	0.90	-0.20
14	2,2,3-三甲基戊烷	5500.54	1.00	0.90	-0.10	0.90	-0.10
15	壬烷	6171.65	0.85	0.81	-0.04	0.80	-0.05
16	癸烷	6829.63	0.78	0.73	-0.05	0.72	-0.06
17	十二烷	8148.26	0.60	0.61	0.01	0.60	0.00
18	1-戊烯	3375.19	1.40	1.47	0.07	1.47	0.07
19	顺-2-戊烯	3370.04	1.40	1.47	0.07	1.47	0.07
20	反-2-戊烯	3365.40	1.40	1.48	0.08	1.47	0.07
21	1-己烯	4034.42	1.20	1.23	0.03	1.23	0.03
22	1-庚烯	4692.65	1.00	1.06	0.06	1.05	0.05
23	1-辛烯	5353.09	0.90	0.93	0.03	0.92	0.02
24	1-壬烯	6010.65	0.80	0.83	0.03	0.82	0.02
25	1-癸烯	6670.05	0.70	0.74	0.04	0.74	0.04
26	环戊烷	3319.54	1.40	1.50	0.10	1.47	0.07
27	环己烷	3961.29	1.30	1.25	-0.05	1.23	-0.07
28	甲基环己烷	4600.64	1.15	1.08	-0.07	1.05	-0.10
29	乙基环己烷	5263.05	1.10	0.94	-0.16	0.92	-0.18
30	苯	3301.47	1.40	1.51	0.11	1.36	-0.04
31	苯乙烯	4439.10	1.10	1.12	0.02	1.02	-0.08
32	甲苯	3948.06	1.27	1.26	-0.01	1.15	-0.12
33	邻二甲苯	4596.29	1.09	1.08	-0.01	1.00	-0.09
34	间二甲苯	4594.53	1.09	1.08	-0.01	1.00	-0.09
35	对二甲苯	4595.25	1.08	1.08	0.00	1.00	-0.08
36	乙苯	4607.13	0.99	1.08	0.09	1.00	0.01
37	对二乙苯	5913.67	0.80	0.84	0.04	0.78	-0.02

表1 (续)

No.	化 合 物	H_c	$L_{EL}(\text{exp})^{[4,5]}$	式(2)预测结果		式(3)预测结果	
		$/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$/\%$	$L_{EL}(\text{cal})/\%$	E	$L_{EL}(\text{cal})/\%$	E
38	异丙苯	5260.59	0.88	0.94	0.06	0.88	-0.00
39	丁苯	5922.87	0.80	0.84	0.04	0.78	-0.02
40	仲丁苯	5918.56	0.80	0.84	0.04	0.78	-0.02
41	特丁苯	5913.33	0.70	0.84	0.14	0.78	0.08
42	对异丙基甲苯	5907.05	0.70	0.84	0.14	0.78	0.08
43	联苯	6330.94	0.60	0.78	0.18	0.70	0.10
44	萘	5229.67	0.90	0.95	0.05	0.84	-0.06
45	四氢萘	5677.60	0.80	0.88	0.08	0.80	0.00
46	顺十氢萘	6338.43	0.70	0.78	0.08	0.75	0.05
47	甲醇	726.51	6.00	6.84	0.84	7.30	1.30
48	乙醇	1410.01	4.30	3.52	-0.78	3.66	-0.64
49	丙醇	2068.65	2.60	2.40	-0.20	2.44	-0.16
50	异丙醇	2051.42	2.02	2.42	0.40	2.44	0.42
51	丁醇	2728.22	1.45	1.82	0.37	1.83	0.38
52	异丁醇	2720.10	1.68	1.83	0.15	1.83	0.15
53	特丁醇	2690.77	2.35	1.85	-0.50	1.83	-0.52
54	戊醇	3387.41	1.20	1.47	0.27	1.47	0.27
55	2-戊醇	3380.50	1.20	1.47	0.27	1.47	0.27
56	3-戊醇	3366.90	1.20	1.48	0.28	1.47	0.27
57	乙二醇	1256.96	3.20	3.95	0.75	4.06	0.86
58	1,2-丙二醇	1902.55	2.60	2.61	0.01	2.62	0.02
59	1,3-丁二醇	2569.98	1.90	1.93	0.03	1.93	0.03
60	邻甲基苯酚	3769.32	1.35	1.32	-0.03	1.19	-0.16
61	间甲基苯酚	3765.60	1.06	1.32	0.26	1.19	0.13
62	对甲基苯酚	3772.55	1.06	1.32	0.26	1.19	0.13
63	乙醚	2751.98	1.85	1.81	-0.04	1.83	-0.02
64	异丙醚	4042.89	1.40	1.23	-0.17	1.22	-0.18
65	异丙醚(100℃)	4042.89	1.10	1.23	0.13	1.22	0.12
66	乙基乙烯基醚	2577.26	1.70	1.93	0.23	1.93	0.23
67	1,4-二氧杂环己烷	2401.57	1.97	2.07	0.10	2.04	0.07
68	1,3,5-三氧杂环己烷	1571.43	3.60	3.16	-0.44	3.05	-0.55
69	四氢呋喃	2533.16	2.30	1.96	-0.34	1.93	-0.37
70	丙酮	1820.88	2.55	2.73	0.18	2.62	0.07
71	2-丁酮	2443.87	1.81	2.03	0.22	1.93	0.12
72	2-戊酮	3137.65	1.55	1.58	0.03	1.53	-0.02
73	2-己酮	3796.24	1.20	1.31	0.11	1.27	0.07
74	4-甲基-2-戊酮	3783.57	1.35	1.31	-0.04	1.27	-0.08
75	环己酮	3562.63	1.10	1.39	0.29	1.31	0.21
76	樟脑	5903.62	0.60	0.84	0.24	0.78	0.18
77	乙酸	926.13	5.40	5.37	-0.03	4.58	-0.82
78	丁酸	2241.80	2.00	2.22	0.22	2.04	0.04
79	乙酐	1855.56	2.67	2.68	0.01	2.16	-0.51
80	甲酸甲酯	1003.20	5.00	4.95	-0.05	4.58	-0.42
81	甲酸乙酯	1639.70	2.75	3.03	0.28	2.82	0.07
82	乙酸甲酯	1628.04	4.10	3.05	-1.05	2.82	-1.28
83	乙酸乙酯	2273.67	2.18	2.19	0.01	2.04	-0.14
84	丙酸甲酯	2244.38	2.50	2.21	-0.29	2.04	-0.46
85	丙酸乙酯	2933.19	1.90	1.69	-0.21	1.60	-0.30
86	硝基乙烷	1399.42	4.00	3.55	-0.45	4.31	0.31

表 1 (续)

No.	化 合 物	H_c	$L_{EL}(\text{exp})^{[4,5]}$	式(2)预测结果		式(3)预测结果	
		$/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$/\%$	$L_{EL}(\text{cal})/\%$	E	$L_{EL}(\text{cal})/\%$	E
87	硝基丙烷	2056.56	2.60	2.42	-0.18	2.72	0.12
88	2-硝基丙烷	2042.00	2.60	2.43	-0.17	2.72	0.12
89	硝基苯	3785.70	1.80	1.31	-0.49	1.50	-0.30
90	丁腈	2608.01	1.65	1.91	0.26	1.89	0.24
91	甲胺	1085.08	4.95	4.58	-0.37	5.63	0.68
92	二甲胺	1768.91	2.80	2.81	0.01	3.19	0.39
93	三甲胺	2443.04	2.00	2.03	0.03	2.22	0.22
94	乙胺	1739.96	3.50	2.86	-0.64	3.19	-0.31
95	二乙胺	3073.61	1.80	1.62	-0.18	1.71	-0.09
96	丙胺	2396.72	2.00	2.07	0.07	2.22	0.22
97	异丙胺	2383.00	2.00	2.09	0.09	2.22	0.22
98	丁胺	3054.19	1.70	1.63	-0.07	1.71	0.01
99	特丁胺	3025.12	1.70	1.64	-0.06	1.71	0.01
100	N,N-二甲基苯胺	4754.30	1.20	1.05	-0.15	0.98	-0.22
101	吡啶	2822.53	1.80	1.76	-0.04	1.64	-0.16
102	2-甲基吡啶	3460.63	1.40	1.44	0.04	1.34	-0.06
103	3-甲基吡啶	3467.82	1.40	1.43	0.03	1.34	-0.06
104	喹啉	4691.40	1.00	1.06	0.06	0.93	-0.07
105	N,N-二甲基甲酰胺	1989.20	2.20	2.50	0.30	2.53	0.33
106	N,N-二甲基乙酰胺	2581.99	2.00	1.92	-0.08	1.41	-0.59
107	糠醇	2613.24	1.80	1.90	0.10	1.75	-0.05
108	四氢糠醇	3017.10	1.50	1.65	0.15	1.60	0.10
109	糠醛	2388.20	2.10	2.08	-0.02	1.84	-0.26
110	松节油	—	0.80	—	—	0.77	-0.03
111	环丙烷	2091.29	2.40	2.38	-0.02	2.45	0.05
112	二氧杂环己烷	—	1.97	—	—	2.04	0.07
113	过氧乙醚	—	2.34	—	—	1.97	-0.34
114	1-丁烯	2716.50	1.65	1.83	0.18	1.84	-0.19
115	2-丁烯	2683.24	1.75	1.85	0.10	1.75	0.09
116	乙二醇一乙醚	—	1.8	—	—	1.93	0.13
117	乙二醇一丁醚	—	1.1	—	—	1.26	0.16

注:表中 E 为爆炸下限的计算误差, $E = L_{EL}(\text{cal}) - L_{EL}(\text{exp})$

表 1 数据说明,式(2)和式(3)对爆炸下限的计算值与文献值之间的一致性令人满意,计算结果的平均误差分别为 0.161 和 0.201。其中个别化合物的计算误差较大,其原因是多方面的,一是本文公式尚不能全面反映爆炸下限与化合物的燃烧热及组成之间的精确定量关系,有待于进一步改进;二是不同来源实验数据的不一致性,由于实验上的困难,不同研究者测定的爆炸下限之间有一定差别,有的差别甚至较大,例如,甲醇,文献[4,5]提供的数据为 6.00,而文献[10]报道的数据为 6.72,式(2)和式(3)的预测值分别为 6.84 和 7.30,显然,本文结果支持了后者;又如乙醇,文献[4,5]的数据为 4.30,而文献[10]报道的数据为 3.28,式(2)和式(3)的预测值分别为 3.52 和 3.66,本文结果支持了后者。尽管如此,本文方法取得了令人

满意的结果。

总之,本文根据爆炸原理和化学热力学原理,提出了计算有机化合物爆炸下限的两种方法:一是根据燃烧热计算爆炸下限,二是根据化合物的组成计算爆炸下限。本文方法的提出,不仅在一定程度上揭示了有机化合物爆炸下限与燃烧热、爆炸下限与组成之间的定量关系,而且提供了一种预测有机化合物爆炸下限的有效方法。

参考文献:

- [1] 秦尚文. 爆炸物品安全管理[M]. 成都:四川科学技术出版社,1988. 268.
- [2] 轻工业部设计院. 日用化工理化数据手册[M]. 北京:轻工业出版社,1988. 72-73.

- [3] Fickett W, Davis W C. Detonation[M]. California: University of California Press, 1979. 13-54.
- [4] 程能林, 胡声闻. 溶剂手册(上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [5] 程能林, 胡声闻. 溶剂手册(下册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [6] 马沛生. 石油化工有关物质基本热化学数据(I)[J]. 石油化工, 1980, 9(2): 125.
- [7] 马沛生. 石油化工有关物质基本热化学数据(II)[J]. 石油化工, 1980, 9(3): 183.
- [8] 马沛生. 石油化工有关物质基本热化学数据(补充 I)[J]. 石油化工, 1983, 12(1): 47.
- [9] Robert C Weast. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 66th edition. New York: CRC Press, 1985. D272 ~ 287.
- [10] Robert C Weast. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 66th edition. New York: CRC Press, 1985. D124.

Theoretical Study and Prediction of the Lower Explosive Limits of Organic Compounds

WANG Ke-qiang¹, FENG Rui-ying²

(1. Department of Chemistry, Luoyang Normal College, Luoyang 471022, China;

2. Luoyang Senior High School, Luoyang 471002, China)

Abstract: Based on the principle of detonation and chemical thermodynamics, the lower explosive limits (L_{EL}) of organic compounds were studied, and two methods were developed to predict the lower explosive limits of organic compounds by using the data of combustion heat or the composition of the compounds. The calculated results showed that the predicted L_{EL} agreed with the experiment data satisfactorily, and the mean absolute deviations were 0.161 and 0.210. Not only can the methods be used to predict the L_{EL} of organic compounds, but can help to understand the quantitative relation between L_{EL} and the heat of combustion or composition.

Key words: lower explosive limit; organic compound; flammability; predicting method; quantitative relation