

*Д. Г. Трегубов, к.т.н., доцент, докторант (ORCID 0000-0003-1821-822X)*

*Л. М. Трефілова, д.т.н., с.н.с., проф. каф. (ORCID 0000-0001-8939-6491)*

*Є. Д. Слепужніков, к.т.н., нач. каф. (ORCID 0000-0002-5449-3512)*

*Д. Л. Соколов, к.т.н., доцент, викл. каф. (ORCID 0000-0002-7772-6577)*

*Ф. Д. Трегубова, студентка (ORCID 0000-0003-2497-7396)*

*Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна*

## СПВІДНОШЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ У ГОМОЛОГІЧНИХ РЯДАХ ВУГЛЕВОДНІВ

Досліджено кореляції між властивостями горючих речовин у гомологічних рядах  $n$ -алканів та  $n$ -спиртів довжиною  $n_C=1-20$  для визначення способів підвищення збіжності методик оцінки параметрів пожежної небезпеки. Проведено добір параметрів речовини, які можуть бути моделюючими; до них віднесено довжину кластеру. Звернуто увагу, що наразі властивості речовин прогнозують за грубозернистою моделлю молекул, яка має дискретність, не описує короткі молекули, потребує індивідуального підходу. Виділено 6 послідовних рівнів властивостей речовини, які створюють ланцюг формування певних параметрів пожежної небезпеки. Показано, що є «арифметичні» параметри речовини, які напряму залежать від кількості певних атомів. Серед них «довжина» краще відбиває ізомерні, конформні, кластерні відмінності, з якими пов'язані аномалії параметрів вуглеводнів. Залежності класифіковано на «лінійного» та «експоненційного» типу. Лінійний опис теплоти випаровування від  $n_C$  окремо  $n$ -алканів та  $n$ -спиртів дає  $R=0,999$ . Експоненційна апроксимація температур кипіння  $t_{\text{кип}}$  та спалаху  $t_{\text{сп}}$   $n$ -алканів за частками зміни  $n_C$  має  $R=0,999$ . Показано наявність кореляції між  $t_{\text{сп}}$  та  $t_{\text{кип}}$ , але з системною відмінністю, що свідчить про не повну подібність кластерного складу за цих температур; між  $t_{\text{сп}}$  та  $t_{\text{пл}}$  – менша кореляція, але її наявність свідчить про часткову подібність кластерного складу. Створено універсальну формулу для прогнозування теплоти випаровування вуглеводнів 10 гомологічних класів, яка має  $R=0,996$ . Опис пульсацій зміни  $t_{\text{пл}}$  вуглеводнів здійснено на підставі зміни принципів організації кластерів у гомологічному ряду з врахуванням їх довжини та молярної маси, що дає  $R=0,9997$ . За аналогічними принципами розроблено формулу для опису розчинності у воді вуглеводнів, яка працює з задовільною точністю. Дослідження показало, що довжина кластеру є визначальним показником, за яким модулюються властивості речовини.

**Ключові слова:** вуглеводні, густина, в'язкість, поверхневий натяг, водорозчинність, характерні температури, кластер, пожежна небезпека

### 1. Вступ

Фізико-хімічні властивості речовин обумовлюють усі напрямки їх використання та зберігання. Не є винятком й така сфера діяльності, як «Пожежна безпека». Відповідний науковий напрямок можна сформулювати як «матеріалознавство надзвичайних станів». При цьому вирішуються питання

окремими формулами для *n*-алканів та *n*-спиртів від кількості атомів карбону у молекулі для  $n_C=1-20$  дала  $R=0,999$ . Розроблено універсальну формулу (2) на прикладі представників 10 гомологічних рядів, яка прогнозує теплоту випаровування з  $R=0,996$  та середнім відхиленням 1,3 кДж/моль. За часткою зростання довжини молекули у ряду *n*-алканів апроксимовано залежності для температур кипіння та спалаху з  $R=0,999$ . Розроблено універсальну залежність (3) для прогнозування температур плавлення вуглеводнів різних гомологічних рядів на підставі визначення будови, еквівалентної довжини кластерів та їх молярної маси, яка для *n*-алканів та *n*-спиртів з  $n_C=1-20$  забезпечує  $R^2=0,9997$ . З використанням таких самих «арифметичних» показників кластерної будови розроблено формулу (4), яка прогнозує розчинність у воді *n*-алканів та *n*-спиртів з  $R=0,99$  та середнім відхиленням 20 %, що є непоганим результатом, оскільки розчинність змінюється на 7 порядків.

### Література

1. Rowley J. R. Flammability Limits, Flash Points, and Their Consanguinity: Critical Analysis, Experimental Exploration, and Prediction: A dissertation for the degree of Doctor of Philosophy / Brigham Young University. Provo, 2010. 252 p. URL: <http://hdl.lib.byu.edu/1877/etd3661>
2. Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення: ДСТУ 8829:2019. [Чинний з 01.01.2020]. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2020. 75 с. URL: [https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/dstu\\_8828\\_2019.pdf](https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/dstu_8828_2019.pdf)
3. Search for species data by chemical name. NIST Chemistry WebBook. U. S. Department of Commerce. doi: 10.18434/T4D303
4. Quickly find chemical information from authoritative sources. Pubchem. U. S. National Library of Medicine. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
5. Kahwaji S., White M. Organic phase change materials for thermal energy storage: Influence of Molecular Structure on Properties. *Molecules*. 2021. № 26. P. 6635. doi: 10.3390/molecules26216635
6. Doroshenko I. Yu. Spectroscopic study of cluster structure of *n*-hexanol trapped in an argon matrix. *Low Temperature Physics*. 2017. Vol. 3. № 6. P. 919–926. doi: 10.1063/1.4985983
7. Millet D. B. et al. Sources and sinks of atmospheric formic acid. *Atmos. Chem. Phys*. 2015. № 15. P. 6283–6304. doi: 10.5194/acp-15-6283-2015
8. Boot M., Tian M., Hensen E., Mani S. Impact of fuel molecular structure on autoignition behavior: design rules for future high performance gasolines. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. Vol. 60. P. 1–25. doi: 10.1016/j.pecs.2016.12.001
9. Тарахно О. В., Трегубов Д. Г., Жернокльов К. В., Коврегін В. В. Основні положення процесу горіння. Харків: НУЦЗ України, 2020. 408 с. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11382>
10. Трегубов Д. Г., Шаршанов А. Я., Соколов Д. Л., Трегубова Ф. Д. Прогнозування найменших надмолекулярних структур алканів нормальної та ізомерної будови. Проблеми надзвичайних ситуацій. 2022. № 35. С. 63–75. doi:

10.52363/2524-0226-2022-35-5

11. Трегубов Д. Г. Концентраційні характеристики виникнення горіння на підставі пероксидної теорії. Пожежна безпека. 2022. № 41. С. 110–118. doi: 10.32447/20786662.41.2022.13

12. Трегубов Д. Г., Трефілова Л. М. Нелінійність зміни параметрів пожежної небезпеки у гомологічному ряду n-алканів. III International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements». Stockholm, Kingdom of Sweden: ICSR. 2023. P. 40–43. doi: 10.36074/scientia-28.04.2023

13. Weiss, C. K., Toca-Herrera J. L. Colloid Chemistry. Bingen: University of Applied Sciences, 2018. 232 p. doi: 10.3390/gels4030064

14. Wan M., Song J., Yang Y., Gao L., Fanga W. Development of coarse-grained force field for alcohols: an efficient meta-multilinear interpolation parameterization algorithm. Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. № 23. P. 1956–1966. doi: 10.1039/d0cp05503d

15. Yaxin A., Karteek K. B., Sanket A. D. Development of new transferable coarse-grained models of hydrocarbons. J. Phys. Chem. 2018. Vol. 28. № 122. P. 7143–7153. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03822

16. Dai L., Chakraborty S., Wu G., Ye J, La Y. H., Ramanarayan H. Molecular simulation of linear octacosane via a CG10 coarse grain scheme. Physical Chemistry Chemical Physics. 2022. № 24(9). P. 5351–5359. doi: 10.1039/D1CP05143A

17. Song J., Wan M., Yang Y., Gao L., Fang W. Development of accurate coarse-grained force fields for weakly polar groups by an indirect parameterization strategy. Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. № 23(11). P. 6763–6774. doi: 10.1039/D1CP00032B

18. Conway O., An Y., Bejagam K. K., Deshmukh S. A. Development of transferable coarse-grained models of amino acids. Mol. Syst. Des. Eng. 2020. № 5. P. 675. doi: 10.1039/C9ME00173E

19. Pervaje A. K., Walker Ch. C., Santiso E. E. Molecular simulation of polymers with a SAFT- $\gamma$  Mie approach. Molecular Simulation. 2019. № 45(14–15). P. 1223–1241. doi: 10.1080/08927022.2019.1645331

20. Tregubov D., Tarakhno O., Deineka V., Trehubova F. Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure. Solid State Phenomena. 2022. Vol. 334. P. 124–130. doi: 10.4028/p-3751s3

*D. Tregubov, PhD, Associate Professor, Doctoral Student*

*L. Trefilova, DSc, Senior Researcher, Professor of the Department*

*E. Slepuzhnikov, PhD, Head of the Department*

*D. Sokolov, PhD, Associate Professor, Teacher of the Department*

*F. Trehubova, Student*

*National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine*

## **CORRELATION OF PROPERTIES IN HYDROCARBONS HOMOLOGOUS SERIES**

Correlations between combustible substances properties in the homologous

series of n-alkanes and n-alcohols with a length of  $n_C=1-20$  were studied in order to determine ways to increase the methods convergence for assessing fire hazard parameters. The cluster length was added to the substance modulating parameters set. It should be noted that substances properties are often predicted using a molecule coarse-grained model, which has discreteness, does not describe short molecules, and requires an individual approach. It is shown that there are substance "arithmetic" parameters that directly depend on the certain atoms number. Among them, "length" better reflects isomeric, conformal, cluster differences, which are associated with parameters anomalies of hydrocarbons. A vaporization heat linear description from  $n_C$  separately for n-alkanes and n-alcohols gives  $R=0,999$ . Exponential approximation of the n-alkanes boiling point  $t_{bp}$  and flash point  $t_{fp}$  by  $n_C$  change fractions has  $R=0,999$ . It is shown that there is a correlation between  $t_{fp}$  and  $t_{bp}$ , but with a systematic difference, which indicates that the cluster composition is not completely similar at these temperatures; between  $t_{fp}$  and  $t_{mp}$  there is a smaller correlation, but its presence indicates clusters partial similarity. A universal formula for predicting hydrocarbons vaporization heats of 10 homologous series has been created, which has  $R=0,996$ . The description change hydrocarbons pulsations of in  $t_{mp}$  was carried out on the cluster schemes alternation basis in homologous series, as well as taking into account their length and molar mass, which gives  $R=0,9997$ . According to similar principles, a formula for the hydrocarbons solubility in the water has been developed, which has the satisfactory accuracy. The study showed that the cluster length is a determining factor by which substance properties are modulated.

**Keywords:** hydrocarbons, density, viscosity, surface tension, water solubility, characteristic temperatures, cluster, fire hazard

## References

1. Rowley, J. R. (2010). Flammability Limits, Flash Points, and Their Consanguinity: Critical Analysis, Experimental Exploration, and Prediction. A dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. Provo: Brigham Young University. Available at: <http://hdl.lib.byu.edu/1877/etd3661>
2. Pozhezhovybukhonebezpechnist' rehovyn i materialiv. Nomenklatura pokaznykiv i metody yikhn'oho vyznachennya. (2020). DSTU 8829:2019 from 01.01.2020. Kyiv: DP «UkrNDNTS» Available at: [https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/dstu\\_8828\\_2019.pdf](https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/dstu_8828_2019.pdf)
3. Search for Species Data by Chemical Name. NIST Chemistry WebBook. U.S. Department of Commerce. doi: 10.18434/T4D303
4. Quickly find chemical information from authoritative sources. Pubchem. U.S. National Library of Medicine. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
5. Kahwaji, S., White, M. (2021). Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: Influence of Molecular Structure on Properties. *Molecules*, 26, 6635. doi: 10.3390/molecules26216635
6. Doroshenko, I. Yu. (2017). Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix. *Low Temperature Physics*, 3(6), 919–926. doi:10.1063/1.4985983
7. Millet, D. B. et al. (2015). Sources and sinks of atmospheric formic acid.

Atmos. Chem. Phys., 15, 6283–6304. doi: 10.5194/acp-15-6283-2015

8. Boot, M., Tian, M., Hensen, E., Mani, S. (2017). Impact of fuel molecular structure on autoignition behavior: design rules for future high performance gasolines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 60, 1–25. doi: 10.1016/j.pecs.2016.12.001

9. Tarakhno, O. V., Trehubov, D. H., Zhernokl'ov, K. V., Kovrehin, V. V. (2020). Osnovni polozhennya protsesu horinnya. Kharkiv: NUTSZ Ukrayiny. Available at: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11382>

10. Tregubov, D., Sharshanov, A., Sokolov, D., Trehubova, F. (2022). Forecasting the smallest super molecular formations for alkanes of normal and isomeric structure. *Problems of Emergency Situations*, 35, 63–75. doi: 10.52363/2524-0226-2022-35-5

11. Tregubov, D. G. (2022). Combustion concentration characteristics on the peroxide theory basis. *Fire Safety*, 41, 110–118. doi: 10.32447/20786662.41.2022.13

12. Trehubov, D. H., Trefilova, L. M. (2023). Neliniynist' zminy parametriv pozhezhnoyi nebezpeky u homolohichnomu ryadu n-alkaniv. III International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements». Stockholm, Kingdom of Sweden. doi: 10.36074/scientia-28.04.2023

13. Weiss, C. K., Toca-Herrera, J. L. (2018). *Colloid Chemistry*. Bingen: University of Applied Sciences. doi: 10.3390/gels4030064

14. Wan, M., Song, J., Yang, Y., Gao, L., Fanga, W. (2021). Development of coarse-grained force field for alcohols: an *efficient* meta-multilinear interpolation parameterization algorithm. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23, 1956–1966. doi: 10.1039/d0cp05503d

15. Yaxin, A., Karteek, K. B., Sanket, A. D. (2018). Development of New Transferable Coarse-Grained Models of Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, 122, 28, 7143–7153. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03822

16. Dai, L., Chakraborty, S., Wu, G., Ye, J, La, Y., Ramanarayan, H. (2022). Molecular simulation of linear octacosane via a CG10 coarse grain scheme. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(9), 5351–5359. doi:10.1039/D1CP05143A

17. Song, J., Wan, M., Yang, Y., Gao, L., Fang, W. (2021). Development of accurate coarse-grained force fields for weakly polar groups by an indirect parameterization strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(11), 6763–6774. doi: 10.1039/D1CP00032B

18. Conway, O., An, Y., Bejagam, K. K., Deshmukh, S. A. (2020). Development of transferable coarse-grained models of amino acids. *Mol. Syst. Des. Eng.*, 5, 675. doi: 10.1039/C9ME00173E

19. Pervaje, A. K., Walker, Ch. C., Santiso, E. E. (2019). Molecular simulation of polymers with a SAFT- $\gamma$  Mie approach. *Molecular Simulation*, 45(14–15), 1223–1241. doi: 10.1080/08927022.2019.1645331

20. Tregubov, D., Tarakhno, O., Deineka, V., Trehubova, F. (2022). Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure. *Solid State Phenomena*, 334, 124–130. doi: 10.4028/p-3751s3