

# ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ И ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

Научная статья

УДК 614.84; DOI: 10.61260/2304-0130-2024-2-19-25

## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Свидзинская Галина Борисовна.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

*svidzinskaya\_gb@igps.ru*

*Аннотация.* Проведен анализ влияния строения циклоалканов и ароматических углеводородов на температуру их самовоспламенения с использованием существующих в литературе экспериментальных данных. На базе современных исследований по кинетике самовоспламенения циклических неароматических углеводородов и аренов показана взаимосвязь структуры соединения, прочности связей в молекуле и особенностей радикальных механизмов процессов окисления с температурой самовоспламенения. Отмечено, что самую высокую температуру самовоспламенения, как правило, имеют незамещенные циклы. Повышению показателя у соединений с заместителями способствует увеличение в составе радикалов метильных групп и двойных связей, способных к сопряжению с бензольным кольцом. Заместители, расположенные в орто-положении, как и удлинение цепи алкильных радикалов, присоединенных к кольцу, снижают температуру самовоспламенения. Полиядерные ароматические структуры имеют более низкую температуру самовоспламенения, чем аналогичные по строению производные бензола.

*Ключевые слова:* циклоалканы, ароматические углеводороды, температура самовоспламенения, пожарная опасность

**Для цитирования:** Свидзинская Г.Б. Влияние строения циклических углеводородов на температуру самовоспламенения // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2024. № 2. С. 19–25. DOI: 10.61260/2304-0130-2024-2-19-25.

### Введение

Температура самовоспламенения ( $t_{\text{свс}}$ ) – это самая низкая температура, при которой вещество воспламеняется в отсутствие источника зажигания. Основываясь на тепловой теории воспламенения и классической теории скорости реакции,  $t_{\text{свс}}$  можно рассматривать как температуру, до которой горючая смесь должна нагреться, чтобы скорость выделения тепла в результате экзотермических реакций окисления в системе превысила скорость потери тепла в окружающую среду. Являясь общим показателем пожарной опасности, согласно ГОСТ 12.1.044–89, температура самовоспламенения входит и в международные карточки безопасности (MSDS) [1, 2].

Поскольку экспериментальное определение данного показателя не всегда возможно, является сложным и дорогостоящим процессом, были предприняты многочисленные попытки вывести математические закономерности, позволяющие рассчитать  $t_{\text{свс}}$  соединений. В отечественной литературе описано несколько методов расчета, основанных на структуре и составе соединений. Для углеводородов удовлетворительная точность была достигнута только для линейных неразветвленных газообразных и жидких алканов. В остальных случаях заявленная погрешность составляет 40–70 °С, что достаточно много, и может привести к внезапному возникновению горения при транспортировке и эксплуатации веществ, тем более, что в реальных условиях  $t_{\text{свс}}$ , зависящая от внешних факторов, объема и материала сосуда, может иметь более низкое значение [2–4].

Особенно серьезно отсутствие научных исследований и данных по  $t_{\text{свс}}$  сказывается при использовании циклических углеводородов. Циклоалканы и арены входят в состав нефти, моторных и реактивных топлив и используются как добавка для повышения их качества. Путём каталитического риформинга из циклоалканов получают бензолные производные, без которых невозможно представить себе фармацевтику, производство взрывчатых веществ, высокомолекулярных соединений и пластмасс.

Ароматические углеводороды, один из важнейших классов углеводородов, применяющихся в моторных топливах, играют ключевую роль в процессах горения в двигателях, определяя октановое число и полноту сгорания. Арены, содержащиеся в бензинах, как правило, являются моноароматическими, конденсированные циклы используются в реактивных и дизельных топливах. Замещенные алкилбензолы с короткими боковыми цепями применяют в качестве антидетонационных присадок для повышения октанового числа бензина, алкилбензолы с длинными боковыми цепями улучшают самовоспламеняемость дизельного топлива.

Попытки вывести математические зависимости для расчета температуры самовоспламенения циклических углеводородов в основном проводились в последние десятилетия зарубежными учеными. С помощью компьютерных программ, вводя большое количество статистических данных и разбивая молекулу на структурные дескрипторы, удовлетворительные по точности значения показателя заявляют ученые из Тайваня, Ирана, США [5–9]. Однако анализ работ, проведенный Baskin I.I. с соавторами, показал, что, несмотря на заявленную точность вычислений, она часто не соответствует данным эксперимента [10]. Российские ученые считают, что вывести удовлетворительные математические зависимости для ароматических соединений не представляется возможным [11].

Недостатком опубликованных исследований является и то, что авторы, используя для вывода расчетных формул статистические данные и компьютерные программы, не объясняют полученные при изменении структуры вещества зависимости с химической точки зрения.

Целью данной работы является:

- сбор и обработка справочных данных по температуре самовоспламенения циклических углеводородов;
- анализ процессов, протекающих при самовоспламенении циклоалканов и аренов, и поиск закономерностей, связывающих их строение с температурой самовоспламенения на базе существующих литературных данных.

### **Методы исследования**

Кинетические особенности протекания процесса и данные по температурам самовоспламенения для различных по строению циклических углеводородов собраны, обработаны и представлены в виде таблиц и графиков, позволяющих прогнозировать область  $t_{\text{свс}}$  для аналогичных по строению циклоалканов и аренов.

### **Результаты исследования**

Процесс самовоспламенения является радикальным, его скорость, а значит, и время достижения температуры, при которой происходит самовоспламенение, во многом зависит от прочности связей в молекуле и скорости накопления в системе радикалов. Температура самовоспламенения циклоалканов за счет образования более прочной циклической структуры выше, чем у алканов. При увеличении количества атомов углерода в цикле она падает и так же, как у алканов, возрастает при переходе от жидкого к твердому состоянию (рис.). Так, у циклооктана, имеющего температуру плавления 14,8 °С, она составляет 275 °С, а у циклододекана, плавящегося при 62 °С, равна 350 °С [12].

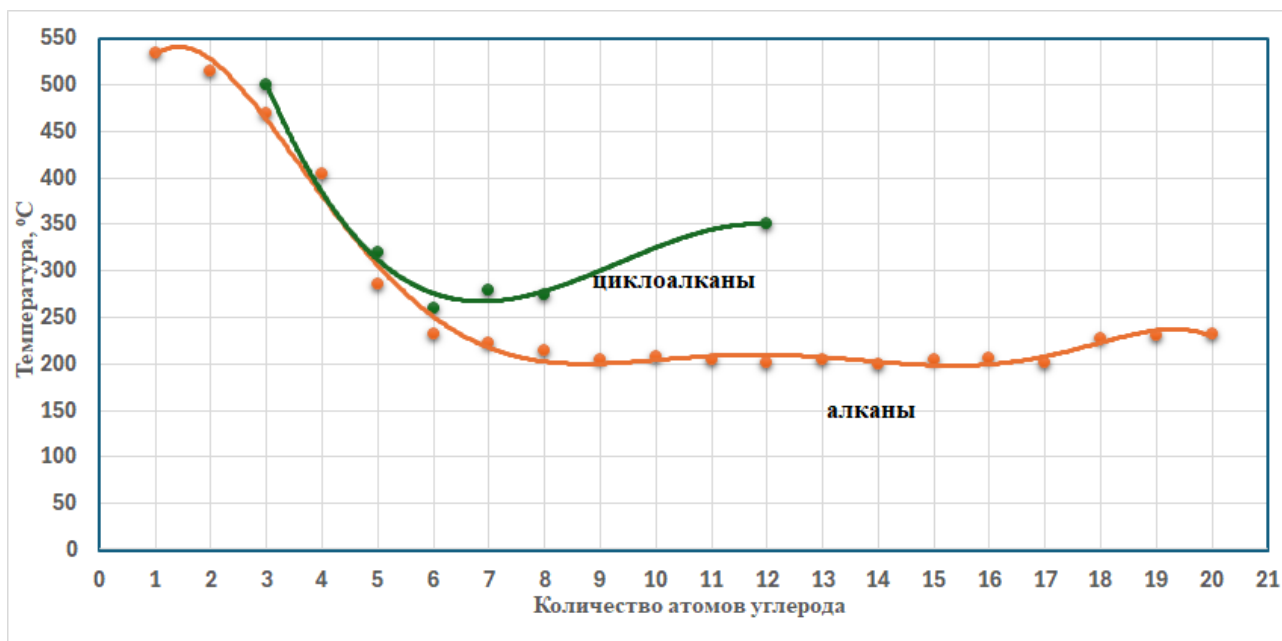


Рис. Зависимость температур самовоспламенения *n*-алканов и незамещенных циклоалканов от количества атомов углерода в цепи

Интересным является тот факт, что на температуру самовоспламенения циклических алканов не влияет напряженность цикла. Как известно, она уменьшается в гомологическом ряду от циклопропана к циклогексану, энергия напряжения цикла в котором равна нулю, и далее вновь возрастает до C<sub>10</sub>, а затем падает. Данная зависимость отражается на теплоте сгорания циклоалканов в расчете на одну метиленовую группу, которая достигает минимального значения в циклогексане, а затем начинает возрастать, достигая максимального значения в циклононане [13].

Как показали китайские исследователи, наиболее прочными являются незамещенные циклы или циклы, содержащие в качестве радикалов метильные группы [14]. При увеличении длины заместителя или его изомеризации прочность молекулы меняется, как и у алканов, в зависимости от строения радикала, что подтверждается экспериментальными данными (табл. 1) [3, 12].

Таблица 1

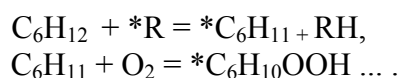
Температура самовоспламенения циклоалканов различного строения [3]

Незамещенные циклоалканы	Температура самовоспламенения, °C	Производные циклогексана	Температура самовоспламенения, °C
Циклопропан	500	Циклогексан	260
Циклопентан	320	Метилциклогексан	260
Метилциклопентан	345	1,1-диметилциклогексан	250
Этилциклопентан	290	Этилциклогексан	260
Пропилциклопентан	270	Пропилциклогексан	250
Бутилциклопентан	250	Изопропилциклогексан	280
Гексилциклопентан	228	Бутилциклогексан	246
Циклогептан	280	Изобутилциклогексан	274
Циклооктан	275	Третбутилциклогексан	342
Циклодекан	350	Амилциклогексан	240
—	—	Октилциклогексан	235

Скорость самовоспламенения, а значит, и  $t_{\text{свс}}$  зависит от количества образующихся радикалов, прежде всего атомов водорода. При разрыве связи С–Н образуются циклоалкильные радикалы, которые, отщепляя  $\dot{\text{H}}$ , превращаются в циклоалкены. Сравнивая циклопентан и циклогексан, исследователи пришли к выводу, что у более крупных циклов этот процесс идет гораздо интенсивнее, в результате скорость самовоспламенения падает. Замещенные циклоалканы не образуют циклоалкены, при воздействии высоких температур в окислительной среде у них происходит разрыв в цепи заместителя или в кольце по связи С–С, что ускоряет самовоспламенение.

Циклоалкильные радикалы образуют как циклоалкены, так и линейные структуры, разрушаясь далее по связи С–С. Проходя ряд превращений с участием радикалов, пентен-1-ил-5 образует этен, аллильный радикал, пропен и акролеин, гексен-1-ил-6 распадается на аллил, метил, этен и пропен [14].

Низкотемпературное окисление циклоалканов, как и алканов, приводит к образованию пероксидных структур [15]:



Метильные заместители за счет прочных связей С–Н либо не меняют температуру самовоспламенения циклоалканов, либо способствуют ее росту:  $t_{\text{свс}}$  циклопентана 320 °С, а метилциклопентана 345 °С; циклогексана и метилциклогексана 260 °С. Изомеризация заместителей, то есть образование структур, в которых слабые группы –СН<sub>2</sub> преобразуются в метильные группы, также способствует повышению показателя:  $t_{\text{свс}}$  бутилциклогексана 246 °С, а третбутилциклогексана 342 °С. Увеличение длины алкильного радикала, присоединенного к циклу, ведет к снижению показателя (табл. 1), так как при этом происходит разрыв связей на менее прочном линейном участке молекулы [3, 12].

Появление в цикле двух двойных связей, как и у линейных углеводородов, упрочняет молекулу:  $t_{\text{свс}}$  циклогексана 260 °С < циклогексена 265 °С < циклогексадиена 360 °С [3, 12].

Ароматические соединения представляют собой наиболее прочные структуры с самыми высокими температурами самовоспламенения. Это связано прежде всего с тем, что при их окислении образуются резонансно-стабилизированные радикалы (бензил, ксиллил и т.п.). Такие долгоживущие радикалы способны рекомбинироваться, например, с образованием дифенилэтана, и поглощать другие свободные радикалы, находящиеся в системе.

Насыщенное электронами бензольное кольцо способствует прохождению реакций замещения водорода в бензольном кольце на группы –СН<sub>3</sub> и –ОН, что снижает количество радикалов и замедляет процесс самовоспламенения [16, 17].

Наиболее прочными являются связи С–С и С–Н в бензольном кольце. Незамещенный бензол имеет самую высокую  $t_{\text{свс}}$ . При увеличении длины цепи заместителя окисление и разрушение цепи с образованием свободных радикалов проходит прежде всего в алкильных радикалах по тому же механизму, что и в алканах. В результате, чем длиннее заместитель в алкилбензоле, тем ниже температура самовоспламенения соединения. Например, самая низкая температура самовоспламенения среди изомеров С<sub>8</sub>Н<sub>10</sub> у этилбензола, при нагревании он распадается на два радикала по слабой связи С–С:



Связь С–Н в группе –СН<sub>2</sub> – слабее, чем в –СН<sub>3</sub>, в результате происходит быстрое накопление радикалов водорода, температура самовоспламенения снижается (табл. 2). Время воспламенения этилбензола в два–три раза короче, чем у о-ксилола [12, 18].

Температура самовоспламенения аренов различного строения [3]

Бензол и арены, содержащие два и более заместителей	Температура самовоспламенения, °С	Однозамещенные и конденсированные арены	Температура самовоспламенения, °С
Бензол	560	Метилбензол	535
1,2-диметилбензол	460	Этилбензол	430
1,3-диметилбензол	530	Пропилбензол	450
1,4-диметилбензол	530	Изопропилбензол	424
1,2,3-триметилбензол	480	Бутилбензол	400
1,2,4-триметилбензол	500	Вторбутилбензол	418
1,3,5-триметилбензол	550	Изобутилбензол	430
1,2,4,5-тетраметилбензол	425	Третбутилбензол	450
Пентаметилбензол	430	Амилбензол	430
1-метил-2-этилбензол	440	Винилбензол	490
1-метил-3-этилбензол	480	Дифенил	566
1-метил-4-этилбензол	475	Нафталин	520
1,2-диэтилбензол	395	1-метилнафталин	520
1,3-диэтилбензол	450	2-этилнафталин	480
1,4-диэтилбензол	430	Антрацен	470
1-метил-4-третбутилбензол	502	–	–
1,2-диизопропилбензол	450	–	–
1-метил-3,5-диэтилбензол	455	–	–
1-метил-2-винилбензол	495	–	–

На температуру самовоспламенения алкилбензолов с несколькими заместителями в бензольном кольце влияет относительное положение алкильной цепи, например о-ксилол имеет более низкую  $t_{\text{свс}}$ , чем м- и п-ксилолы.

Авторы, исследовавшие поведение ароматических углеродов при самовоспламенении, отмечают, что низкотемпературное разветвление и снижение  $t_{\text{свс}}$  обусловлено близостью и длиной боковых цепей, когда перенос водорода на стадии изомеризации происходит либо от орто-алкильной группы, либо от другого атома углерода той же алкильной цепи. При отсутствии таких групп разветвление идет по другим путям, требующим более высоких энергий. Так, у о-ксилола самая низкая температура самовоспламенения среди ксилолов, а время воспламенения на 20–30 % короче [18, 19]. Такой же эффект наблюдается у производных бензола с тремя заместителями. Самая низкая температура самовоспламенения у 1,2,3-триметилбензола, имеющего две смежные пары заместителей. У 1,2,4-триметилбензола радикал, образующийся при отрыве водорода у метильной группы, находящейся в четвертом положении, способствует подобно бензилу обрыву цепи. В результате только 67 % радикалов 1,2,4-триметилбензола приводят к дальнейшему росту цепи, тогда как у о-ксилола этот показатель близок к 100 %. 1,3,5-триметилбензол имеет самую прочную структуру из триметилбензолов, его температура самовоспламенения выше, чем у толуола (табл. 2) [16, 18, 20].

Температура самовоспламенения конденсированных аренов снижается при увеличении количества ядер в молекуле: антрацен < нафталин < бензол (табл. 2). Метильные заместители в полиядерных структурах, как и в бензольных производных, не влияют на прочность молекулы. Температура самовоспламенения нафталина и метилнафталина 520 °С, при удлинении цепи алкильного заместителя  $t_{\text{свс}}$  падает (табл. 2).

Появление двойной связи в заместителе способствует увеличению температуры самовоспламенения: этилбензол 430 °С < винилбензол 490 °С, 1-метил-2-этилбензол 440 °С < 1-метил-2-винилбензол 495 °С, что объясняется эффектом сопряжения:  $\pi$ -электроны двойной

связи находятся в сопряжении с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца. В результате молекула упрочняется и температура самовоспламенения растет. Следует отметить, что данный эффект сопряжения заместителя и бензольного кольца будет характерен только для винильных радикалов или заместителей по типу сопряженных диенов.

### Заключение

Существующие методики расчета температуры самовоспламенения не обеспечивают требуемую точность, а определение показателя в лабораторных условиях не всегда возможно и зависит от условий эксперимента, в результате литературные данные по  $t_{\text{свс}}$  для одного и того же вещества могут значительно отличаться [12]. Создание банка данных определенных по ГОСТ температур самовоспламенения для веществ различного строения и понимание особенностей поведения соединений при самовоспламенении позволит специалистам предварительно оценить пожарную опасность циклических углеводородов, сравнив их с известными аналогичными по строению веществами, сделать вывод о применимости результатов расчета по предлагаемым методикам и осуществить прогноз показателя.

Оценивая пожарную опасность циклических углеводородов, следует учитывать, что наиболее стабильными являются незамещенные циклы или циклы, содержащие в качестве заместителей метильные группы или разветвленные алкильные заместители с большим количеством метильных групп. Увеличение длины заместителя приводит к снижению температуры самовоспламенения за счет появления слабых C–C связей в линейной цепи.

Заместители, находящиеся в орто-положении друг к другу, снижают температуру самовоспламенения. Повышению  $t_{\text{свс}}$  способствует появление двойных связей в неароматическом цикле или в структуре заместителя, если это создает условия для сопряжения  $\pi$ -электронов заместителя и бензольного кольца.

Полиядерные ароматические структуры имеют более низкую температуру самовоспламенения, чем бензольные производные.

### Список источников

1. ГОСТ 12.1.044–89\*. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Доступ из информ.-правового портала «Гарант».
2. Алексеев С.Г., Алексеев К.С., Барбин Н.М. Методы прогнозирования основных показателей пожаровзрывоопасности органических соединений // Техносферная безопасность. 2015. № 2 (7). С. 4–14.
3. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. в 2-х ч. М.: Асс. «Пожнаука», 2004.
4. Анализ и прогнозирование пожароопасных свойств индивидуальных алканов / И.А. Агафонов [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18. № 2. С. 16–19.
5. Chen C.-C., Liaw H.-H., Kuo Y.-Y. Prediction of autoignition temperatures of organic compounds by the structural group contribution approach // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 162. № 2-3. P. 746–762.
6. Keshavarz M.H., Gharagheizi F., Ghanbarzadeh M. A simple correlation for prediction of autoignition temperature of various classes of hydrocarbons // J. Iran. Chem. Soc. 2013. Vol. 10. № 3. P. 545–557.
7. Gharagheizi F. An accurate model for prediction of autoignition temperature of pure compounds // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 189. № 1-2. P. 211–221.
8. Jingjie S., Liping C., Wanghua C. Prediction on the auto-ignition temperature using substructural molecular fragments // Procedia Eng. 2014. Vol. 84. P. 879–886.
9. Predicting the auto-ignition temperatures of organic compounds from molecular structure using support vector machine / Y. Pan [et al.] // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 164. № 2-3. P. 1242–1249.

10. Autoignition temperature: comprehensive data analysis and predictive models / I.I. Baskin [et al.] // SAR and QSAR in Environmental Research. 2020. № 31 (8). P. 597–613.
11. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XII. Алкилбензолы и диалкилбензолы / С.Г. Алексеев [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. Т. 23. № 6. С. 38–46.
12. Свидзинская Г.Б., Иванова М.А. Влияние строения линейных углеводородов на температуру самовоспламенения // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2024. № 1. С. 34–42.
13. Данилин А.А., Вишняков В.В., Пурьгин П.П. Алициклические углеводороды: учеб. пособие. Самара: Изд-во «Самарский университет», 2014. 64 с.
14. Comparative study of experimental and modeling autoignition of cyclohexane, ethylcyclohexane and n-propylcyclohexane / Z. Tian [et al.] // Energy & fuels. 2014. Vol. 28. № 11. P. 7159–7167.
15. Daley S.M., Berkowitz A.M., Oehlschlaeger M.A. A shock tube study of cyclopentane and cyclohexane ignition at elevated pressures // International Journal of Chemical Kinetics. 2008. Vol. 40. № 10. P. 624–634.
16. Combustion chemistry of aromatic hydrocarbons / H. Jin [et al.] // Progress in Energy and Combustion Science. 2023. Vol. 96. P. 101076.
17. Impact of fuel molecular structure on auto-ignition behavior – Design rules for future high performance gasolines / M.D. Boot [et al.] // Progress in Energy and Combustion Science. 2017. № 60. P. 1–25. DOI: 10.1016/j.pecs.2016.12.001.
18. Shen H.P.S., Oehlschlaeger M.A. The autoignition of C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> aromatics at moderate temperatures and elevated pressures // Combustion and Flame. 2009. Vol. 156. № 5. P. 1053–1062.
19. High pressure auto-ignition and oxidation mechanisms of o-xylene, o-ethyltoluene and n-butylbenzene between 600 and 900 K / A. Roubaud [et al.] // Combustion and flame. 2000. Vol. 123. № 4. P. 561–571.
20. Kinetic modeling study of surrogate components for gasoline, jet and diesel fuels: C<sub>7</sub>–C<sub>11</sub> methylated aromatics / G. Kukkadapu [et al.] // Proceedings of the Combustion Institute. 2019. Vol. 37. № 1. P. 521–529.

**Информация о статье:** статья поступила в редакцию: 12.04.2024; принята к публикации: 12.05.2024

*Информация об авторах:*

**Свидзинская Галина Борисовна**, доцент кафедры физико-химических основ процессов горения и тушения Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат химических наук, доцент, e-mail: [svidzinskaya\\_gb@igps.ru](mailto:svidzinskaya_gb@igps.ru), <http://orcid.org/0000-0001-9535-217X>, SPIN-код: 4334-8701