

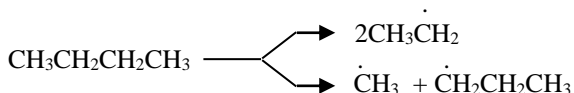
## 2.1.2. Термические превращения углеводородов в газовой фазе

**Алканы.** Алканы термодинамически неустойчивы относительно распада на углерод и водород при следующих температурах: метан  $\geq 900$  К, этан  $\geq 500$  К, пропан  $\geq 400$  К, бутан  $\geq 350$  К, пентан  $\geq 320$  К, гексан и алканы с большим числом углеродных атомов – при 300 К. Кроме распада на элементы термодинамически возможны следующие реакции алканов, протекающие с убылью энергии Гиббса в стандартных условиях:

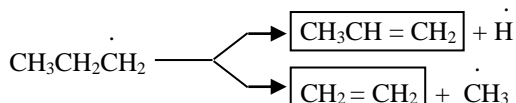
	t, К
Дегидрирование C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>	$\geq 1000$
Циклизация C <sub>6</sub> $\rightarrow$ цикло-C <sub>6</sub> + H <sub>2</sub>	$\geq 1100$
C <sub>10</sub> $\rightarrow$ цикло-C <sub>10</sub> + H <sub>2</sub>	$\geq 800$
Ароматизация C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	$\geq 630$
Крекинг C <sub>3</sub> -C <sub>10</sub>	$\geq 600-700$

Термические реакции алканов приводит к низшим алканам и алкенам. Экспериментальные данные по составу продуктов термического распада алканов хорошо объясняются радикально-цепным механизмом реакции. Крекинг бутана, например, можно представить следующей схемой.

Вначале за счет разрыва связи С-С в наиболее слабом месте образуются первичные свободные радикалы ( инициирование цепи):



Затем процесс развивается по двум возможным направлениям. Крупные, относительно неустойчивые радикалы (С<sub>3</sub> и выше) самопроизвольно распадаются по  $\beta$  - правилу с образованием более устойчивых метильных и этильных радикалов или атомов водорода и соответствующих молекул алкенов:



(в рамках конечные продукты).

Устойчивые в отношении распада, но чрезвычайно реакционноспособные метильные и этильные радикалы и атомы водорода