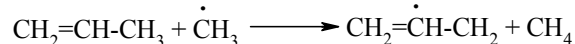
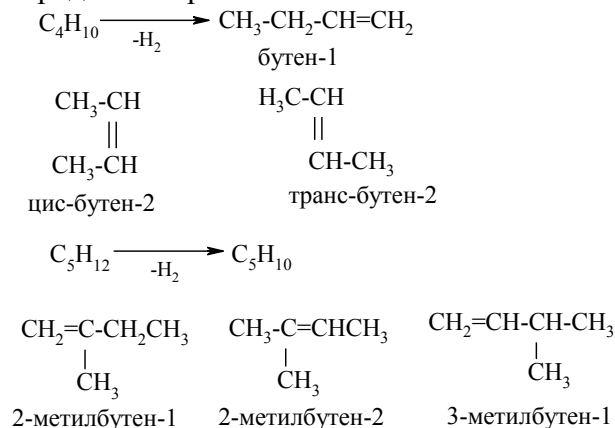


Термическое разложение алканов C_3 - C_5 с увеличением глубины процесса самотормозится вследствие накопления пропилена, который реагирует с активными радикалами, ведущими цепь, с образованием малоактивного аллильного радикала:

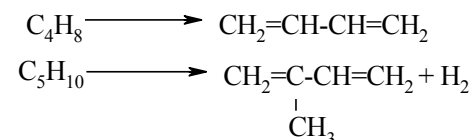


Термический распад алканов C_6 и выше с увеличением глубины процесса ускоряется вследствие образования алкенов, содержащих ослабленную $\text{C}-\text{C}$ -связь в β -положении к кратной связи, что приводит к увеличению скорости иницирования.

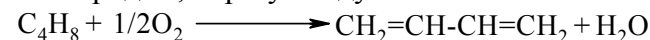
Чтобы направить термические превращения углеводородов C_4 - C_5 в сторону не крекинга, а дегидрирования, применяют катализаторы: оксид железа (III), оксид хрома (III) или фосфат кальция и никеля. При этом происходит одноили стадийное дегидрирование бутана или пентана с образованием ряда изомеров.



При дальнейшем дегидрировании смеси изомеров бутенов и изопентенов получают бутадиен и изопрен



Разработана модифицированная технология, которая позволяет повысить выход бутадиена до 89 %. Водород, выделяющийся при дегидрировании бутана или бутена, может снова присоединиться к очень реакционноспособному бутадиену, и тогда реакция будет обратимой. Чтобы избежать этого, в реактор добавляют некоторое количество кислорода. В результате значительная часть водорода реагирует с кислородом, образуя воду.



Кроме того, уменьшение количества водорода позволяет увеличить время пребывания смеси в реакторе (от 0,25 с до 0,50 с) и снизить температуру.

Основное количество бутадиена и изопрена используется в производстве синтетических каучуков

7.6.6. Пиролиз алканов

Закономерности термического разложения углеводородов в определенной мере изменяются при переходе от условий термического крекинга (470-540 °C) к условиям пиролиза (700-1000 °C). Температура влияет на механизм процесса и на состав продуктов.

Суммарные реакции, протекающие при пиролизе и крекинге, можно разделить на три основные группы:

- 1) первичные реакции крекинга и дегидрирования, приводящие к образованию алкенов;
- 2) вторичные реакции превращения алкенов — полимеризация и конденсация;
- 3) реакции прямого молекулярного распада, при котором образуются пироуглерод, водород и частично ацетилен.

В условиях высоких температур пиролиза при очень значительной энергонасыщенности молекул возрастает концентрация радикалов. Это приводит к уменьшению