

длины цепи и увеличению роли радикальноцепного разложения, при котором отдельные углеводороды разлагаются независимо друг от друга.

Повышение температуры ускоряет реакции с более высокими значениями энергии активации, вследствие чего меняется соотношение между различными реакциями радикалов. Возрастает значение более энергоемких реакций распада радикалов по сравнению с менее энергоемкими реакциями присоединения. Температура влияет также на вторичные реакции превращения алкенов. Распад алкенов, протекающий с высокими энергиями активации, значительно ускоряется с повышением температуры по сравнению с реакциями конденсации алкенов, характеризующимися более низкими значениями энергии активации. И, наконец, температура определяет соотношение между основными группами реакций пиролиза (первичными, вторичными и образованием пироуглерода). Значения энергий активации этих типов реакций можно расположить в ряд:

$$E_3 > E_1 > E_2,$$

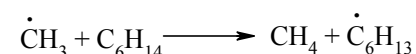
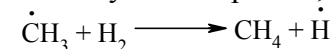
где E_1 -энергия активации первичных реакций; E_2 -энергия активации вторичных реакций; E_3 -энергия активации элементного распада.

Если целевым назначением термического процесса является получение алкенов, то реакцию необходимо проводить при высокой температуре, с тем чтобы скорость первичных реакций была выше скорости вторичных процессов. Однако поднимать температуру выше 900 °С нецелесообразно, так как при этом с заметной скоростью начинают протекать реакции распада.

Для получения низкомолекулярных алкенов процесс необходимо проводить при пониженном давлении. Однако технологические особенности процесса, требующие больших скоростей сырьевого потока для обеспечения малой продолжительности реакций, связаны с преодолением значительных гидравлических сопротивлений, для

чего создают повышенное давление на входе в реакционный змеевик. Снижения давления углеводородов добиваются разбавлением сырья инертными веществами (обычно водяным паром).

Скорость пиролиза углеводородов увеличивается в присутствии молекулярного водорода. Метильный радикал, ведущий цепной процесс пиролиза наряду с атомарным водородом, в присутствии молекулярного водорода реагирует по двум параллельным реакциям — с молекулой водорода и исходным углеводородом, например, гексаном:



При температуре 827 °С константа скорости первой реакции на порядок выше второй (при равных концентрациях H_2 и C_6H_{14}). Скорость реакции метильного радикала с алкенами также ниже, чем скорость взаимодействия с водородом (для 1-бутена константа скорости отличается в 4 раза).

Образующийся атомарный водород реагирует с углеводородными молекулами сырья. Константа скорости этой реакции на 2-3 порядка больше, чем константа скорости взаимодействия углеводородов с метильным радикалом. В результате молекулярный водород играет роль гомогенного катализатора суммарного процесса пиролиза. Кроме того, он подавляет в значительной степени реакции образования диенов, реагируя с винильными радикалами ($\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$) и предотвращая их присоединение к этилену. Следствием этого является снижение выхода тяжёлых продуктов конденсации.

7.6.7. Дегидроциклизация алканов

Промышленный интерес представляет реакция дегидроциклизации алканов C_6 - C_7 с получением ароматических углеводородов