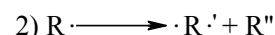
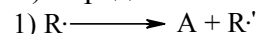


При термоллизе протекают следующие типы реакций радикалов:

1. *Мономолекулярные реакции распада* могут быть двух типов с образованием: 1) монорадикала и молекулы с двойной связью или 2) бирадикала:

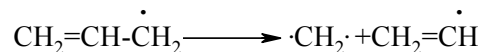
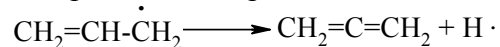


Из двух типов реакций энергетически более выгоден распад 1-го типа. Бирадикалы при дальнейшем распаде образуют только молекулы с двойной связью и далее не участвуют в цепных реакциях термоллиза.

Распад радикалов с образованием водородного радикала энергетически менее выгоден, чем образование алкильного радикала. Если распад радикала возможен по двум путям с образованием в обоих случаях олефина и алкильного радикала, то энергетически более выгоден распад с образованием большего радикала. С перемещением свободной валентности ближе к центру радикала возрастает энергия необходимая для его распада.

Наиболее вероятные направления радикалов те, которые требуют наименьшей энергии активации. Легче всего происходит распад С-С-связи в β-положении к углероду, имеющему неспаренный электрон.

При распаде алкильных радикалов энергетически значительно выгоднее образование алкадиенов и водородного радикала, чем образование бирадикала

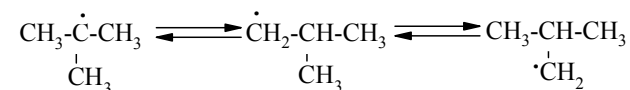


Распад нафтенового радикала с наибольшей скоростью проходит с раскрытием кольца, а не с отрывом водорода от кольца.

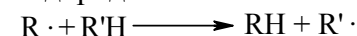
Бензильные радикалы малоактивны в реакциях распада, они склонны главным образом к реакциям рекомбинации и поликонденсации.

2. *Реакции изомеризации.* В процессах термоллиза уг-

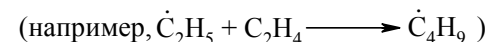
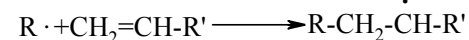
леводородов могут происходить, кроме распада, и реакции структурной и скелетной изомеризации радикалов:



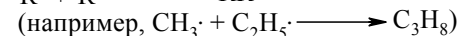
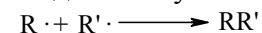
3. *Реакции замещения* представляют собой по существу обмен атомом водорода между радикалом (H-, CH₃ и C₂H₅) и молекулой углеводорода:



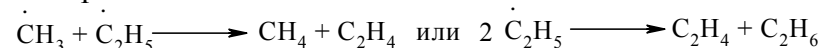
4. *Реакции присоединения* имеют место при взаимодействии радикала с молекулой, имеющей двойную, т. е. π-связь:



5. *Реакция рекомбинации* обратна реакции мономолекулярного распада молекулы на радикалы:



6. *Реакция диспропорционирования* радикалов является обратимой по отношению к реакции бимолекулярного их образования:



Цепные реакции. Первичной реакцией термоллиза нефтяного сырья является образование первичного радикала в результате мономолекулярного распада или бимолекулярного взаимодействия молекул углеводородов. Концентрация радикалов в реакционной системе обычно невелика, и вероятность их столкновения между собой ничтожно мала. При термоллизе более значительно преобладают взаимодействия между радикалом и молекулами исходного сырья. Поскольку радикал имеет свободный неспаренный электрон, то его реакция с молекулами, все электроны которых спарены, должна в силу принципа неуничтожимости сво-