

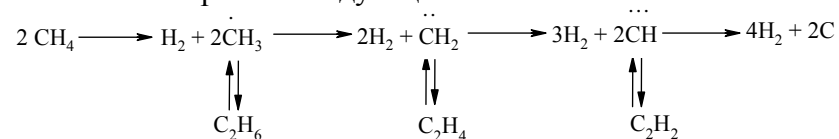
бодной валентности привести к образованию нового вторичного радикала цепи, если последний не является малоактивным, то он, в свою очередь, вступит в реакцию с новой молекулой сырья и т. д. Так как число радикалов, могущих образоваться при термоллизе, велико, на некоторой стадии образуется радикал, принимавший участие в одной из предыдущих стадий, и возникает регулярное чередование двух или более последовательно-параллельных элементарных реакций с образованием конечных продуктов. Этот процесс продолжится до тех пор, пока радикал не "погибнет" в результате реакций рекомбинации или диспропорционирования. Реакции такого типа называются цепными.

Первичная элементарная реакция с образованием первичного радикала из молекул сырья называется реакцией инициирования цепи. Реакции превращения одних радикалов в другие, при которых расходуется сырье, называются реакциями продолжения цепи. Реакции, при которых радикалы гибнут, превращаясь в стабильные молекулы в результате рекомбинации, диспропорционирования или образования малоактивного радикала, называются реакциями обрыва цепи. Обрыв цепи может произойти также при добавлении или в присутствии в сырье веществ — ингибиторов, которые приводят к замене активных радикалов на малоактивные, не способные к продолжению цепи.

Совокупность элементарных реакций продолжения цепи, повторение которых даёт цепной процесс, называют звеном цепи. В результате реакций обрыва цепи на каждый радикал, инициирующий цепной процесс, приходится некоторое конечное число звеньев, называемое длиной цепи.

Термолиз алканов приводит преимущественно к образованию более термостойких низкомолекулярных алкенов и алканов. Из алканов наибольшей термостабильностью обладает метан. Его термическая деструкция термодинамически возможна при температуре выше 560 °С. С заметной скоростью распад метана протекает при температуре выше 1000 °С. Высокая термостабильность метана объясняется тем, что

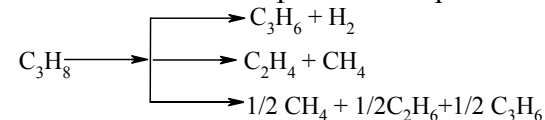
в его молекуле отсутствуют связи С-С, энергия разрыва которых меньше, чем для связей С-Н. При высокотемпературном пиролизе метана, кроме водорода и пироуглерода, образуются этилен, этан, ацетилен и арены. Синтез этих продуктов можно выразить следующей схемой:



Ароматические углеводороды образуются в результате вторичных реакций синтеза из ацетилена и этилена.

Этан менее устойчив, чем метан: его деструкция начинается при температуре 500 °С. При пиролизе этана образуются, преимущественно, этилен и водород, а также метан и жидкие продукты, богатые аренами и алкенами.

Пропан и бутан термически менее устойчивы, чем этан. Пропан начинает разлагаться при 460 °С, а н-бутан и изобутан — около 435 °С. Основные направления направления пиролиза пропана:



Все другие продукты пиролиза пропана (бутадиен, ацетилен, ароматические углеводороды и др.) являются, несомненно, продуктами вторичного происхождения. Начиная с бутана, при термоллизе алканов преобладающим становится распад по связи С-С. Относительная скорость их термоллиза возрастает с увеличением молекулярной массы, что обуславливается уменьшением энергии разрыва С-С-связей по мере приближения к середине цепи и увеличения степени разветвлённости молекул.

В процессе пиролиза н-бутана преобладают следующие две реакции его распада:

