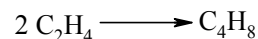


Характерно, что чем выше температура пиролиза бутана, тем больше отодвигается место его распада по С-С-связи к краю молекулы. На это указывает непрерывное возрастание содержания метана в газообразных продуктах реакции вплоть до 900 °С. Аналогичные реакции распада характерны для термоллиза более высокомолекулярных алканов. Для них при умеренных температурах (400-500 °С) наблюдается симметричный разрыв молекулы с образованием олефина и парафина приблизительно одинаковой молекулярной массы. При более высоких температурах в продуктах их термоллиза обнаруживаются низшие алканы и высокомолекулярные алкены и арены, вероятно, как результат вторичных реакций.

Алкены характеризуются ввиду наличия двойной связи высокой реакционной способностью в реакциях присоединения, но повышенной, по сравнению с алканами термостойкостью в отношении реакций распада. Этилен из алкенов наиболее устойчивый. Он всегда содержится в продуктах термоллиза нефтяного сырья как первичный и вторичный продукт их превращений. По термической стабильности он занимает промежуточное положение между метаном и этаном. Термический распад этилена заметно начинается при температуре 660 °С. При 400-600 °С в основном протекает его полимеризация:

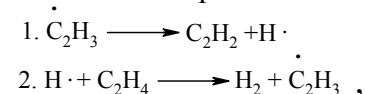


Олефины образуются при термическом разложении парафиновых и циклопарафиновых углеводородов; термические превращения олефинов определяют состав конечных продуктов реакции. Кинетика термического распада парафинов и циклопарафинов также в большинстве случаев определяется реакциями олефинов, образующихся в ходе реакции. Поэтому закономерности термических превращений олефинов представляют особый интерес.

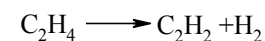
При температурах термических процессов термодинамически возможен распад олефинов с образованием низших олефинов, диенов и парафинов, образование аромати-

ческих углеводородов, а при высоких температурах — ацетилена. Практически термический распад олефинов даёт именно эти продукты, но ароматические углеводороды образуются, видимо, только при вторичных реакциях продуктов превращения олефинов.

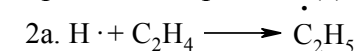
Распад олефинов происходит в основном по цепному механизму. Этилен при высоких температурах и низких давлениях распадается главным образом по следующей схеме:



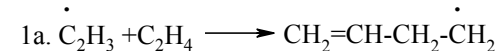
т.е. происходит дегидрирование по стехиометрическому уравнению:



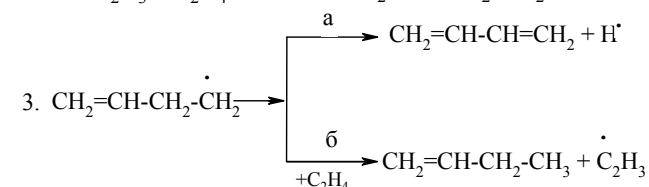
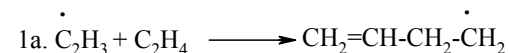
С большей скоростью, чем реакция (2), проходит реакция:



Кроме реакции (1) винильный радикал может вступить в реакцию:



При более низких температурах цепной процесс развивается по схеме:



Соотношение скоростей реакций (3а) и (3б) определяется температурой и давлением: чем ниже температура и выше давление, тем больше роль реакций (3б). Иницирование цепей происходит в этом случае при распаде бутена-1, и в начальный период реакция самоускоряется.

Пропилен при высоких температурах и невысоких давлениях распадается с образованием аллена, водорода, этилена и метана. Реакция идёт по следующей схеме: