**Термический крекинг**

Разложение крупных молекул углеводородов под действием высокой температуры называется термическим крекингом. Процесс может протекать без воздействия катализаторов, и реакция идет по свободно радикальному механизму. Свободным радикалом называется атом или молекула, имеющая неспаренный электрон. Время жизни свободных радикалов очень короткое, типичными радикальными реакциями являются реакции горения.

Как правило свободный радикал линейного углеводорода образуется у первичного углеводорода. По теории радикальных реакций она состоят из нескольких стадий: зарождение цепи, рост цепи и обрыв цепи. Для линейных углеводородов обрыв цепи идет по закону Райса или эмпирическому β-правилу, расщепление происходит по связи С—С в положении β по отношению к атому углерода, имеющему неспаренный электрон. Обрыв цепи идет таким образом, свободный электрон перескакивает на третий или β-углерод

R– СН2 – СН2 – СН2– СН2– СН2. → R – СН2 – СН2 –CH2. + H2C = CH2

Вновь образовавшийся первичный свободный радикал может и дальше претерпевать β—расщепление, давая этилен. В промышленности этот процесс называется **пиролизом** и используется для получения чистого этилена из углеводородов с четным числом атомов углерода.

Следует отметить, что неспаренный электрон первичного углерода будет стараться перейти на вторичный и далее на третичный углерод, при этом будет значительный энергетический выигрыш. Конечным радикалом в случае нечетного количество углерода будет метильный радикал, который может отнимает водородный радикал у другой молекулы углеводорода, образуя вторичный радикал и метан.

Н3С,  + RCH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3 → CH4 + RCH2(CH2)3CH.CH2CH3

Этот радикал может затем подвергаться β-расщеплению, давая α-олефин и первичный свободный радикал:

RCH2(CH2)3CH.CH2CH3 → RCH2CH2CH2. + H2C=CHCH2CH3

Повторение этой реакции, а также реакций приводит к образованию большого количества этилена, небольших количеств метана и небольших количеств α-олефинов.

Как и метильный радикал, радикал RCH2. способен отнять водород у другого парафина, образуя вторичный свободный радикал и меньший парафиновый углеводород, но с меньшей скоростью, что соответствует его несколько большей стабильности. Только около 10 % всех цепей радикалов, претерпевают такое конечное превращение до образования СН3., на что указывает небольшое количество образующихся парафиновых углеводородов. При высоких концентрациях углеводородов, например при реакциях в жидкой фазе и высоких давлениях, реакции переноса цепи становятся более важными, а продукты термического крекинга содержат большие концентрации парафинов и олефинов промежуточной молекулярной массы, в основном от С3 до С7:

R1CH2. + RCH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3 → R1CH3 + RCH2CH2CH2CH2CH2CH. CH3

Свободные радикалы не претерпевают изомеризации, включающей перенос алкильных групп либо сдвиг центра радикала от одного атома углерода к соседнему атому углерода в цепи. Поскольку первичный радикал менее стабилен, чем вторичный или третичный, первичный радикал с длинной цепью может замкнуться на себя и отщепить водородный радикал из вторичного или третичного положения:

Вставить реакцию (19) из Гейтса

Эта реакция и перенос цепи очень важны, так как в них образуется меньше этилена и больше бензина.

Обрыв цепи в результате соединения свободных радикалов случается не часто, поскольку свободные радикалы присутствуют лишь в небольших концентрациях. Реакции циклизации и конденсации протекают также в незначительней степени при термическом крекинге, что видно по наличию слоистых остатков ароматического характера.

Относительные скорости переноса атома водорода от различных атомов парафиновых углеводородов предсказаны теорией Райса: для первичного атома углерода составляет 1; для вторичного – 3,66; для третичного – 13,4. В соответствии с этой теорией можно также предсказать скорость термического крекинга парафинов нормального строения и парафинов с разветвленной цепью, если предположить, что отрыв водорода происходит медленно. Экспериментальные исследования термического крекинга ряда парафинов показали, что относительные скорости отрыва атома водорода 1 : 3,66 : 13,4 хорошо согласуются с теоретическими данными.

Распределение продуктов термического крекинга нафты и н-гексадекана показано в таблице. Как и следовало ожидать, выход этилена у каждого вида сырья был высоким. При крекинге и-гексадекана наблюдалось равномерное распределение остальных продуктов реакции. При относительно высоких температурах продукты с числом атомов углерода больше пяти содержали большое количество ароматических соединений. Теория Райса позволяет предсказать распределение продуктов крекинга и-гексадекана с высокой степенью точности смотрите таблицу.

Таблица Термический крекинг углеводородов.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Промышленный крекинг нафтыа** | | **Лабораторный крекингб н-гексадекана** | | |
| Продукты | Мол, % | Продукты,  Моль/100 моль крекированного продукта | Эксперимент | Расчет |
| Водород  Метан  Ацетилен  Этилен  Пропадиен  Пропилен  Пропан  Бутадиен  Бутилен  Бутан  С5+ - жидкие | 16.2  25,7  1,4  30,7  2,5  0,8  7,5  0,2  2,4  1,0  11,5 | С1  С2  С3  С4  С5  С6  С7  С8  С9  С10  С11  С12 С13  С14 | 53  130  60  23  9  24  16  13  10  11  9  7  8  5 | 61  139  50  27  15  17  14  12  11  10  9  8  7  7 |
| *Соотношение Н/С*  *в жидких С5+ = 1,0* | | *Изо-С4/С4 = 0,07* | | |
| *аВремя контакта в печи от 0,05 до 0,1 сек; Т = 900оС*  *бОбъемная часовая скорость составляет 0,05. Реактор заполнен осколками кварца,*  *Т = 500оС, конверсия 31,5 масс. %.* | | | | |

Подводя итоги, можно сказать, что существенными особенностями реакций термического крекинга являются: расщепление связи в β-положении относительно атома углерода, имеющего неспаренный электрон; редко встречающийся перенос радикала от одной углеводородной цепи к другой; неспособность неспаренного электрона перемещаться от одного атома углерода в цепи к другому, т.е. свободный радикал не может изомеризоваться, например, путем сдвига метальной группы. Теория термического крекинга позволяет достаточно точно предсказать высокие выходы этилена, низкие выходы метана, низкие выходы равномерно распределенных α-олефинов, отсутствие продуктов изомеризации и высокое значение отношения олефины/парафины в продуктах крекинга