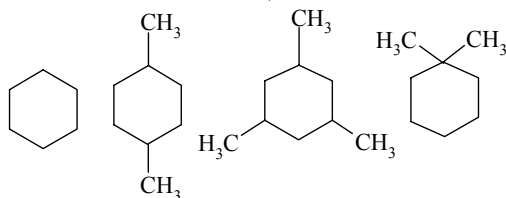


Превращения циклоалканов

Скорость каталитического крекинга циклоалканов близка к скорости крекинга алканов с равным числом атомов углерода и увеличивается при наличии третичного атома углерода.

Стадия инициирования — возникновения карбокатионов — для насыщенных углеводородов циклического и ациклического строения протекает одинаково. За счёт высокой температуры возникает небольшое количество алкенов, которые, присоединяя протон от катализатора, превращаются в карбокатионы.

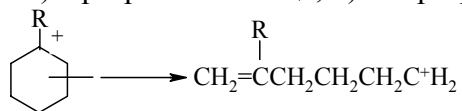
Образовавшиеся ионы карбония отрывают гидрид-ион от молекулы циклоалкана. Отщепление гидрид-иона от третичного углеродного атома протекает легче, чем от вторичного, поэтому глубина крекинга возрастает с увеличением числа заместителей в кольце:



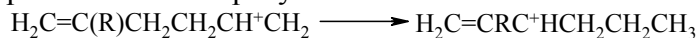
Глубина крекинга, % 47 75.6 78.6 51.8

Неоустойчивые (1,1-диметилциклогексан) отрывают гидрид-ион от вторичного углерода, поэтому степень превращения близка к незамещённому циклогексану.

Распад циклогексильного иона может происходить двумя путями: 1) с разрывом кольца; 2) без разрыва кольца.



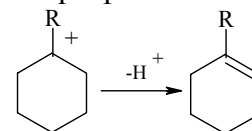
При разрыве С-С-связи образуется алкенильный ион, который легко изомеризуется в ион аллильного типа:



Последний может расщепиться по β-правилу, оторвать гидрид-ион от исходного углеводорода или передать протон молекуле алкена или катализатору.

При крекинге по этому пути из циклогексана образуются алкены и диены.

2) Циклогексильный ион может передать протон алкену или катализатору и превратиться в циклоалкен:

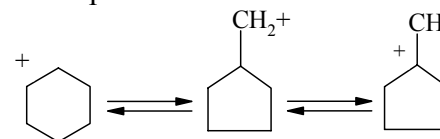


Этот путь энергетически выгоднее, чем распад по С-С-связи.

Циклоалкены крекируются быстрее, чем циклоалканы, со значительным выходом аренов.

Выход аренов достигает 25 % и более от продуктов превращения циклогексанов, а газы крекинга циклоалканов содержат повышенное по сравнению с газами крекинга алканов количество водорода.

Наблюдается также изомеризация циклогексанов в циклопентаны и обратно:

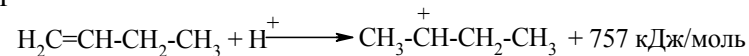


Циклопентаны в условиях каталитического крекинга более устойчивы, чем циклогексаны. При наличии длинных боковых цепей в молекуле циклоалкана возможны изомеризация боковой цепи и деалкилирование молекулы.

Бициклические циклоалканы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические.

Превращения алкенов

Скорость каталитического крекинга алкенов на 2-3 порядка выше скорости крекинга соответствующих алканов, что объясняется лёгкостью образования из алкенов карбокатионов:



При присоединении протона к молекуле алкена обра-