Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

ФИЛОФЕЕВ СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ЛЁГКИХ АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ VI И VIII ГРУПП

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: д.х.н., профессор

Александров Юрий Арсентьевич

Нижний Новгород – 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8
1.1.Пиролиз
1.2. Промышленные технологии использования пиролиза
1.3.Каталитический пиролиз11
1.4. Тенденции развития пиролиза 17
1.5. Сажеобразование и способы его снижения 18
1.6. Термодинамические основы процесса пиролиза алканов
1.7. Механизм и кинетика каталитического пиролиза алканов
1.7.1. Радикально-цепной механизм каталитического пиролиза лёгких
алканов
1.7.2. Ионный механизм каталитического пиролиза лёгких алканов
1.7.3. Влияние поверхности на пиролиз лёгких алканов
1.7.4. Механизм сажеобразования 36
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
2.1. Исходные реагенты и материалы 37
2.1.1. Методика приготовления каталитического покрытия
2.1.2. Методика проведения пиролиза на металлических спиралях
2.1.3. Методика исследования реакций пиролиза 44
2.2. Методы анализа 46
2.2.1. Газохроматографический анализ углеводородов 46
2.2.2. Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза 50
2.2.3. ИК - спектральный анализ катализаторов и продуктов пиролиза 50

2.2.4. Электронно-микроскопическое исследование продуктов пиролиза 50
2.3. Методика кинетических измерений 51
2.4. Оценка эффективности катализаторов 52
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 54
3.1. Пиролиз легких углеводородов в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы, нанесенных на внутренние стенки стального реактора. 54
3.2. Пиролиз легких углеводородов в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы, нанесенных на керамический носитель
3.3. Пиролиз легких углеводородов в присутствии катализаторов на основе металлов VI группы, нанесенных на керамический носитель
3.4. Пиролиз легких углеводородов в присутствии хромсодержащих катализаторов, нанесенных на зольные микросферы
3.5. Влияние природы носителя (пенокерамический, зольные микросферы) на кинетические параметры пиролиза лёгких углеводородов
3.6. Крекинг легких углеводородов в присутствии металлических проводников (вольфрам, молибден, нихром), нагреваемых электрическим током
ВЫВОДЫ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

важнейших Олной нефте-Актуальность темы. ИЗ задач И газоперерабатывающей промышленности усовершенствование является существующих способов переработки нефтяных попутных газов в низшие олефины С₂-С₄, которые используются в качестве сырья для производства полимеров и каучуков. Современный промышленный способ производства этилена осуществляется путем высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья при температурах выше 850°С, что приводит к глубокому крекингу алканов с образованием кокса и вызывает необходимость чистки реакторов. Несмотря на существование принципиального ограничения, согласно которому выход суммы низкомолекулярных алкенов из пропана составляет около 60%, в мире не прекращаются как поиски новых и улучшение существующих катализаторов, так и совершенствование технологии процесса. Литература в этой области общирна и носит эмпирический характер. Исследователи, перебирая всевозможные комбинации оксидов и нанесенных металлов как катализаторов пиролиза, стремятся быстрее получить «ключи» к базовому процессу нефтехимии. Анализ работ показывает, что эффективность применяемых катализаторов незначительна. При подборе катализаторов полезна классификация каталитических процессов по механизму их действия. Однако в большинстве публикаций отсутствует информация о механизме каталитического превращения алканов.

Ранее на кафедре физической химии и в лаборатории химической кинетики НИИ химии ННГУ с использованием импульсного и проточного газохроматографических методов изучен каталитический пиролиз пропанбутановой углеводородной смеси с использованием в качестве катализатора пенокерамического материала. Было показано, что металлы (Cr, Ni, Ti), входящие в состав стальных реакторов, способствуют коксообразованию.

Поиск новых эффективных способов переработки углеводородов нефти, позволяющих снизить температуру и повысить селективность процесса по

этилену и пропилену, уменьшить коксообразование, продолжает оставаться актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках плановых исследований химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, проводимых по теме «Кинетические исследования каталитического превращения углеводородов C_1 - C_4 в этилен и пропилен», а также финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ № 3.640.2014/К.

<u>Цель диссертационной работы.</u> Целью работы является разработка каталитических систем превращения легкого углеводородного сырья C₁–C₄ в этилен и пропилен с использованием переходных металлов VI и VIII групп.

Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи: исследование влияния на превращение лёгких алканов

- плёночных покрытий на основе металлов VIII группы (Fe, Co, Ni), нанесённых на стенки реактора;

- покрытий металлов VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd), нанесённых на керамический носитель;

- покрытий соединений металлов VI группы (Cr, Mo, W), нанесённых на керамический носитель;

- хромсодержащих катализаторов, нанесённых на зольные микросферы;

- металлических проводников (нихром, Мо, W), нагреваемых электрическим током.

<u>Научная новизна работы.</u> Разработаны оригинальные способы каталитического пиролиза легкого углеводородного сырья C_1-C_4 в этилен и пропилен с использованием катализаторов в виде плёночных покрытий, сформированных на внутренней поверхности стальных реакторов, а так же на внешней оболочке синтетического пенокерамического материала и зольных микросфер.

Проведены систематические исследования разработанных катализаторов в проточной системе.

Рассчитаны кинетические и активационные параметры разложения пропана и образования продуктов пиролиза (метана и этилена) при пиролизе смеси углеводородов C₁–C₄.

Получены сравнительные данные каталитической активности (выходу этилена и пропилена, селективности по этилену, сажеобразования) разработанных катализаторов в сопоставимых условиях. Установлены ряды активности металлов VI и VIII групп периодической системы по их влиянию на выход алкенов (этилена и пропилена), конверсию углеводородной смеси C_1 – C_4 и сажеобразование. Проведено сравнение термостабильности катализаторов.

Впервые исследован крекинг легких углеводородов, протекающий с образованием этилена и пропилена, в присутствии металлических проводников (нихром, молибден, вольфрам), нагреваемых электрическим током. Удалось снизить температуру процесса практически на 300°C и предотвратить коксообразование. Снижение температуры крекинга легких углеводородов в присутствии спиралей, нагреваемых пропусканием через них электрического тока, связано, по-видимому, со значительной активацией поверхности металла спирали проходящим через нее электрическим током.

Практическая значимость результатов работы.

По результатам проделанной работы разработаны насыпные катализаторы и эффективные способы каталитического пиролиза с использованием этих катализаторов с повышенным выходом этилена и пропилена и снижением сажеобразования.

Разработан способ каталитического превращения легкой углеводородной смеси C₁–C₄ до этилена и пропилена в присутствии металлических проводников, нагреваемых электрическим током, который позволяет существенно уменьшить

6

температуру процесса, что приводит к снижению энергозатрат практически в два раза.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследования каталитической активности плёночных покрытий соединений металлов VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd), нанесённых на стенки реактора, на пиролиз лёгких алканов;
- Результаты исследования каталитической активности покрытий металлов VIII группы (Fe, Co, Ni), нанесённых на керамический носитель на пиролиз лёгких алканов;
- Результаты исследования каталитической активности покрытий соединений металлов VI группы (Cr, Mo, W), нанесённых на керамический носитель на пиролиз лёгких алканов;
- Результаты исследования каталитической активности хромсодержащих соединений, нанесённых на зольные микросферы на пиролиз лёгких алканов;
- Результаты исследования каталитической активности металлических проводников, нагреваемых электрическим током.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1.Пиролиз

Пиролиз – разложение органических соединений при высокой температуре (несколько сотен °С). Характерные реакции при пиролизе: расщепление углеродуглеродных связей, дегидрогенизация, полимеризация, изомеризация, конденсация. Промышленное значение имеет пиролиз нефтяного сырья, пиролиз древесины, а также пиролиз каменного и бурого углей [1]. В данной работе будет рассматриваться именно пиролиз нефтяного сырья (углеводородов).

Пиролиз нефтяного сырья осуществляется главным образом для получения низших алкенов (в первую очередь этилена и пропилена), а также ароматических углеводородов. Основные виды сырья (в скобках указан выход этилена в % по массе) [1]: этан или смесь этана с пропаном (83-86); прямогонный бензин или бензин гидрокрекинга, т.н. бензин-рафинат (24-32); вакуум-дистилят прямой перегонки нефти, т.н. вакуумный газоиль (18-24).

Кроме того ведутся работы по использованию в качестве сырья для пиролиза новых углеводородных смесей. Наиболее перспективные работы в этом направлении – использование попутных нефтяных газов (ПНГ). ПНГ является побочным продуктом нефтедобычи, который содержит этан, пропан, бутан и неуглеводородные газы. Существуют способы переработки ПНГ с получением в качестве главных продуктов углеродных наносоединений и водорода [2]. Однако, в отсутствии технологий переработки ПНГ непосредственно на месте добычи нефти, его попросту сжигаются на факелах [3], что приводит к загрязнению окружающей среды.

К сожалению, использовать высококачественное сырьё для процесса пиролиза не всегда возможно, и в качестве сырья используют тяжёлые фракции нефти, включая мазут. Данное сырьё обладает низкой эффективностью выхода целевых продуктов в сравнении с газами и лёгкими фракциями нефти, но в целом их переработка оправдана с экономической точки зрения. Стоит заметить, что при использовании тяжёлых фракций главной проблемой является подготовка сырья для процесса пиролиза, включающая в себя снижение количества ароматических соединений и примесей в виде серы, азота и их соединений.

Пиролиз лёгкой нефти, природных газов и прямогонных бензинов даёт ценнейших продуктов для нефтехимической, лакокрасочной, гамму фармацевтической промышленности и производства тонкого органического синтеза. Например, такие продукты пиролиза как этилен, пропилен, бутены и пентены, служат исходными веществами для синтеза таких крупнотоннажных продуктов органического синтеза как спирты, кетоны, альдегиды, нитрилы и другие. Низшие алкены так же используются для производства высокооктановых компонентов моторных топлив, синтетических каучуков и других полимерных материалов [4]. Непрерывно растущая потребность в низших алкенах [5-7] стимулирует поиск новых и улучшение уже существующих способов пиролиза, с целью увеличить селективность процесса по низшим алкенам и уменьшить сажеобразование.

1.2. Промышленные технологии использования пиролиза

В промышленности пиролиз проводится при 800-1200°С [8] в трубчатых печах. Огромный промышленный опыт работы с трубчатыми печами, простота конструкции и лёгкость обслуживания обеспечили доминирование данного способа пиролиза в промышленности. Однако, высокие температуры процесса пиролиза определяют его высокую энергоёмкость. Высокие температуры способствуют также увеличению вклада побочных процессов саже-И смолообразования, синтезу конденсированных нафтенов и ароматических углеводородов, которые пока не находят практического применения и загрязняют окружающую среду [8]. Кроме того, данный способ характеризуется невысокой селективностью по целевым продуктам и ограниченностью видов используемого сырья. В случае применения в качестве сырья тяжёлых фракций нефти недостатки данного способа усугубляются.

9

С трубчатых печей момента использования В нефтехимическом производстве для получении алкенов продолжается работа по конструктивному и технологическому усовершенствованию установок пиролиза. Задачами усовершенствования являлись: увеличение мощности установок, возможность использования широкого диапазона сырья, увеличение количественного выхода продуктов, проведение пиролиза в присутствии твёрдых носителей. Для решения поставленных задач были предложены принципиально способы разные проведения процесса пиролиза [9].

Окислительный пиролиз. При окислительном пиролизе нагрев углеводорода проводится за счёт сжигания части самого углеводорода в кислороде или воздухе. В результате окисления к продуктам пиролиза добавляются вода, оксиды углерода, метан и т.д.

Окислительно-каталитический пиролиз. В процессе пиролиза используются катализаторы для инициирования реакции. В качестве катализаторов выступают металлы VI-VIII групп периодической системы.

Инициированный пиролиз. При инициирующем пиролизе в сырьё добавляются гомогенные инициирующие добавки [10-12], которые работают на стадии инициирования, продолжения цепи или на обеих стадиях.

Термоконтактный пиролиз. Это пиролиз, при котором нагрев сырья производится путём передачи тепла от нагретых теплоносителей. Теплоносители могут быть газообразные, жидкие, твёрдые.

Данные способы пиролиза углеводородов позволяют, в разной степени, увеличить эффективность процесса путём снижения температуры, времени контакта и сажеобразования, а также увеличивать селективность выхода целевых продуктов. Однако из-за сложности технологической и аппаратурной реализации широко применения в промышленности они не нашли.

1.3.Каталитический пиролиз

В настоящее время важнейшим направлением повышения эффективности пиролиза алканов является каталитический пиролиз [9, 10, 13]. Идёт активный поиск катализаторов, как гомогенных, так и гетерогенных, которые позволили бы снизить температуру процесса, повысить селективность по целевым продуктам, снизить сажеобразование и расширить сырьевую базу пиролиза.

Снижение температуры процесса приводит к снижению энергозатрат на его осуществление и подавляет побочные реакции. В настоящее время альтернативы применению каталитических реакций для реализации таких процессов не имеется. Наиболее перспективными являются гетерогенные катализаторы. Исследуются различные типы веществ, способных катализировать процессы выхода целевых продуктов и ингибировать процессы сажеобразования и образование побочных продуктов реакции [3].

Основные требования, предъявляемые к катализаторам: высокая стабильность, низкая коксуемость, регенерация [14]. Эти свойства зависят как от активного компонента катализатора, так и от носителя. Для пиролиза углеводородов используются катализаторы различного типа: металлы, их оксиды и соли, керамические материалы и цеолиты. Эффективность катализаторов различна, т.к. преимущественно они катализируют процесс глубокого крекинга углеводородов.

Промышленные катализаторы представляют собой механически прочные разнообразной сферической, частицы самой формы цилиндрической, кольцевидной и т.п. Их размер и форма определяются конкретной технологией процесса и его условиями [15]. Например, при крекинге нефтяных фракций в реакторах с неподвижным слоем катализатора применяют гранулы размером 2-5 технологии так называемого «кипящего слоя» используют MM; В микросферические 20-50 катализаторы диаметром мкм; некоторые

каталитические технологии крекинга основаны на применении пылевидных катализаторов с размером частичек в несколько микрон.

Все более популярными становятся гомогенные металлокомплексные катализаторы, работающие весьма активно и селективно в относительно мягких условиях. В составе гетерогенных и гомогенных катализаторов можно встретить около 60 различных элементов [16].

Обобщая работы по получению низших алкенов путём каталитического пиролиза углеводородного сырья [2, 8, 9, 11, 17, 18 и др.], можно выделить следующие виды катализаторов:

- Металлы (Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W, Re и др.);
- Оксиды металлов (Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂, V₂O, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂, MoO₃, In₂O₃, WO₃, Ce₂O₃ и др.
- Соли металлов (LiCl, KCl, MgCl₂, SrCl₂, BaCl₂, AlCl₃, MnCl₂,KVO₃, K₂SnO₃, K₂CO₃, KNbO₃, Mg(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, MgSO₄ и др.);
- Неметаллические (силикатные, углеродные);
- Природные алюмосиликаты;
- Синтетические цеолиты (типа X, Y, ZSM, эриониты, мордениты, феоназиты).

Если использовать в качестве катализатора металлы, возникает вопрос о способе их нанесения на стенки реактора, либо носителя. В этом отношении интересны работы по использованию ультрадисперсных частиц металлов размером 100-500 нм, сформированных электровзрывным диспергированием металлических проводников [19]. Использование этого способа нанесения металла позволило снизить температуру пиролиза на 50-70°С и показало высокие результаты по выходу этилена и пропилена, селективности по этилену и низкий уровень коксообразования. Показана более высокая каталитическая активность ультрадисперсных частиц металлов W, Мо и Fe, полученных электровзрывным методом металлических проводников, по сравнению с катализаторами,

полученными традиционными методами. Однако катализаторы, полученные методом электровзрывного диспергирования, частично теряют каталитическую активность со временем, что вызывает необходимость в их быстром использовании после нанесения.

Среди металлических катализаторов пиролиза углеводородов выделяются такие металлы и их оксиды как платина, хром, железо и галлий [5]. Отмечается, что хром и платина подходят для пиролиза как лёгких алканов, так и тяжёлых $(C_{10}-C_{14})$. А хром, железо и галлий используются в качестве катализаторов в процессе получения мономеров стирола.

В работе [20] исследован процесс дегидрирования пропана в пропилен в присутствии Pt-Sn/Al-SAPO-34 при 590°С. Результаты показали, что селективность по пропилену составляет более 95% с конверсией от 31 до 24%. Результат достигается путём использования новой системы бимодального сжижения вследствии равномерного переноса тепла по всему реактору. Экономически выгодно использовать этот катализатор, который является перспективным для прямого дегидрирования пропана в пропилен.

Описано [21] дегидрирование н-бутана в присутствии катализатора, компонентом которого является Pt, а в роли носителя выступает Al_2O_3 -SnO₂. Рассмотрены два способа приготовления носителя с различным содержанием олова. Было выявлено, что катализатор как с низким, так и с высоким содержанием олова в носителе, положительно влияет на процесс пиролиза.

В работе [22] предлагается катализатор Pt-Sn/slit-SAPO-34. Проводили сравнение этого катализатора с другими, в результате чего показано его высокое сажеобразование. Образование кокса связано с каталитической активностью в реакции дегидрирования и с поверхностными эффектами ансамблей приводящих к дезактивации катализатора. Новые катализаторы также показали очень хорошую гидротермическую стабильность при непрерывных циклах реакции регенерации с использованием кремнийсодержащих кислот.

Исследован [23] процесс дегидрирования легких алканов в присутствии катализатора Pt-Sn/SAPO-34. В ходе эксперимента были получены неплохие результаты. Величина конверсии составила 70%, селективность по пропилену и бутену выше 96 и 90% масс. Образуется незначительное количество сажи.

Авторы [24] предлагают для дегидрирования изобутана катализатор Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃, использование которого способствует высокой величине селективности. Отмечается влияние площади поверхности, диаметра и объёма пор на характеристики катализатора. Диаметр пор слабо влияет на инициацию превращения изобутана, но оказывает большее влияние на селективность процесса.

В работе [25] рассматривается пиролиз тяжелых алканов в присутствии катализатора, представляющего собой комплекс иридия (III), а в [26] дегидрирование алканов в присутствии иридий - содержащего катализатора.

Оксиды металлов также широко используются в качестве катализаторов. Например, катализаторы, содержащие в качестве активного компонента кислородные соединения хрома имеют большое промышленное значение и находят широкое применение в процессах органического синтеза. По объёмам потребления микросферические алюмохромовые катализаторы занимают лидирующее положение в нефтехимической отрасли [27], а дегидрирование низших алканов в кипящем слое алюмохромового катализатора является основным способом получения алкенов С₃-С₅. Используются алюмооксидные носители с меньшей удельной поверхностью или термически обработанные [28-30]. При катализаторы нанесении активного компонента на высокотемпературные формы алюмооксидных носителей происходит повышение активности и селективности катализатора [28]. Обнаружено возрастание селективности алюмохромового катализатора дегидрирования н-бутана после его прокаливания при 800-900°С [29]. Однако единого мнения о причинах повышения активности и селективности таких катализаторов не существует.

14

Прокаливание катализатора при 900-1000°С вызывает фазовое превращение γ -алюмооксидного носителя в состояние (θ , δ)-Al₂O₃. Фазовый переход сопровождается укрупнением пор и уменьшением удельной поверхности катализатора, в результате чего происходит объединение изолированных ионов Cr(III) и кластеров Cr₂O₃ в более крупные частицы оксида хрома (III), что, вероятно, и является причиной повышения выхода изобутилена на катализаторе, прокалённом при 900-1000°С [31]. Аналогичное усиление дегидрирующей активности катализатора при изменении фазового состава носителя наблюдали в работе [28].

Изучено [32] окислительное дегидрирование пропана и изобутана (с использованием диоксида углерода в качестве окислителя) в присутствии катализаторов CrO_x/SiO_2 . Cr (от 0,5 до 7,5 масс%). Самая высокая активность и селективность наблюдалась в присутствии катализатора Cr(5 масс%).

В [33] рассматриваются следующие катализаторы: V_2O_5/Al_2O_3 , $V_2O_5-Sb_2O_3/Al_2O_3$ и Sb_2O_3/Al_2O_3 в процессе дегидрирования легких алканов. Катализаторы, содержащие сурьму, показали по величине селективности и сажеобразования лучше результат, чем V_2O_5/Al_2O_3 .

Работы [30] и [34] исследуют катализаторы Pt-Sn-Al₂O₃ и Cr₂O₃/Al₂O₃, соответственно, а в [5] поднят вопрос о синергизме катализатора и конструкции реактора в процессах пиролиза углеводородов.

Известны работы [35] по изучению влияния на процесс пиролиза алканов Например, неметаллических катализаторов. В качестве катализаторов В гетерогенном катализе используются углеродные материалы различной природы. Они могут служить как собственно катализаторами, так и носителями для активного компонента. В настоящее время наряду с традиционными углеродными носителями (активными углями, графитом и сажей) существует целый ряд новых углеродных материалов: углеродные волокнистые материалы, различные интеркаляты графита, фуллерены, кабиноподобные структуры (карболиты),

наноуглеродные структуры, пироуглероды, углерод-углеродные композиционные материалы .

Предложено использовать в качестве металлуглеродных катализаторов различных процессов нанотрубки и нановолокна, в «головке» которых содержатся частицы металла [36]. Примерами могут служить полное и селективное гидрирование непредельных углеводородов и непредельных жирных кислот, паровая и углекислотная конверсия метана, метанирование СО, синтез Фишера-Тропша, восстановительное дехлорирование хлорбензола, дегидрирование н-бутана и окисление СО.

Проводились исследования с использованием в качестве катализатора кварцевой крошки [37], в которых показано, что выход и соотношение продуктов пиролиза пропан-бутанового углеводородного сырья зависят как от времени контакта, так OT величины поверхности контакта пропан-бутанового И углеводородного сырья с SiO₂, SiO_{2-x}(OH). На основании того, что эффективная энергия активации распада пропана и бутана в пустом кварцевом реакторе меньше энергии связи С-С на величину порядка теплоты физической сорбции углеводородов на силикагелях, высказывается предположение, что физическая сорбция пропана и бутана предшествует его распаду на радикалы с последующим развитием суммарного процесса преимущественно на поверхности кварца.

Исследовано влияние на процесс пиролиза углеводородов плёночных покрытий реактора на основе металлов Zn, Cd, Sr, Ce [38] а так же кислотной керамики, поверхность которой модифицировалась Zn-, Cd- и Si-содержащими соединениями [39]. Из данных работы следует, что использование в качестве катализаторов керамического материала, прошедшего обработку Zn- и Si-содержащими композициями, позволяет снизить температуру процесса пиролиза и количество образовавшегося кокса по сравнению с не каталитическим процессом.

16

Проведены исследования пиролиза В присутствии катализаторов, представляющих собой покрытие кремниевыми соединениями керамических материалов [40]. Показано отсутствие коксовых отложений при использовании в покрытой поликремниевой качестве катализатора кислотой керамики. Наблюдается увеличение выхода этилена по сравнению с необработанной керамикой, что объясняется образованием на поверхности керамики активных Siцентров, способных диссоциативно хемосорбировать слабые кислоты, к числу которых относится пропан.

В работе [41] изучены цеолитные катализаторы, в которых особое внимание уделяется адсорбции ионообменными катионами водорода. Отмечается, что наиболее прочно молекулярный водород адсорбируется цинковыми и кадмиевыми формами высококремниевых цеолитов. При этом он сильно поляризуется и уже при комнатной температуре гетеролитически диссоциативно адсорбируется, образуя кислые гидроксильные группы и связанные с катионами гидрид-ионы, которые способны оказывать влияние на пиролиз углеводородов.

1.4. Тенденции развития пиролиза

B внимание исследователей привлекает эффект последнее время воздействия различных физических полей (акустических, электромагнитных) на процесс превращения углеводородов. Влияние от действия этих полей примерно такое же, как при использовании катализаторов [8, 12, 42]. Не утихает интерес к плазмохимическим технологиям с использованием низкотемпературной плазмы [43], основным преимуществом которых является возможность использования трудно перерабатываемого сырья. Известны способ превращения попутных нефтяных газов С2-С5 в низшие алкены с использованием электрического барьерного разряда, который позволяет осуществлять инициирование И молекул нефтяных объеме деструкцию газов В химически активной низкотемпературной плазмы [44] и способ крекинга углеводородного сырья, протекающий на поверхности металлических проводников подгруппы хрома,

17

через которые пропускался электрический ток [45]. Легкие дизельные фракции были получены [46] при паровом крекинге дизельно-масляных фракций под воздействием электрического тока в присутствии сплавов из металлов Al, Cr, Ni, Fe. Показана высокая каталитическая активность Ce_xZr_{1-x}O₂ в процессе низкотемпературного (423 K) превращения метана в электрическом поле [47].

Следует отметить, что в научной периодике крайне мало публикаций, касающихся влияния магнитного поля на кинетику гетерогенных реакций, за исключением работ [48-49], в которых исследовали влияние магнитного поля на процесс неизотермического восстановления ряда оксидов металлов подгруппы железа. Показано [48], что под воздействием внешнего магнитного поля заметно ускоряется восстановление СоО водородом. Данные о влиянии магнитного поля на процесс переработки жидких углеводородов нефтяного сырья в присутствии стружки из сплава железа, хрома, алюминия, молибдена и никеля, предварительно выдержанных в магнитном поле, содержатся в работе [50], где при достаточно низких температурах повышается выход алкенов C_2 – C_4 . Предполагается, что присадки молибдена и никеля в результате воздействия магнитного поля увеличивают каталитическую активность поверхности сплава в реакциях расщепления углеводородов и снижают коксообразование.

1.5. Сажеобразование и способы его снижения

Главной проблемой использования пиролиза является сажеобразование. Оно приводит к необходимости остановки процесса для очистки реактора, что является невыгодным с экономической точки зрения и создаёт трудности с технологической реализацией.

Скорость отложения сажи на стенках труб зависит от ряда факторов, важнейшими являются температура реакции, время пребывания в зоне реакции, парциальное давление углеводородов, пленочный эффект, химический состав материала труб. В процессе пиролиза образуется и большей частью откладывается на стенках реактора твёрдый коксообразный продукт (пиролизный кокс) [51], состоящий почти целиком из углерода. Его отложение затрудняет теплопередачу через стенку трубы (теплопроводность кокса в 10 и более раз ниже теплопроводности сталей), способствует ускорению науглероживания, коррозии и износа материала труб, что ведёт к снижению выхода этилена, срока службы труб, длительности межремонтного пробега печей.

Получающийся при пиролизе кокс неоднороден и образует в зависимости от условий процесса ряд коксообразных продуктов различных по строению и физическим свойствам. В зависимости от геометрической формы и строения их можно разбить на три структурных класса:

- пироуглерод (анизотропный кокс) образуется в виде слоёв упорядоченной структуры
- 2) волокнистый углерод имеет форму нитей (нанотрубки) или игл
- сажеобразный изотропный кокс состоит из частиц с формой близкой к сферической.

Скорость образования кокса типа 1 меньше на порядок скорости образования кокса типов 2 и 3. При пиролизе этана образуется в основном кокс типа 1 и 2. Чем выше температура пиролиза (при равных прочих условиях), тем выше механическая прочность образующегося кокса [51]. Этим определяется необходимость предотвращения резких изменений температуры процесса во избежание накопления необратимых деформаций змеевика. Скорость снижения и подъёма температуры в условиях нормальной эксплуатации не должна превышать 1°С/минуту. При превышении этой скорости происходят необратимые деформационные изменения змеевика вплоть до возможного его разрушения.

На скорость коксоотложения влияют также конструктивные факторы печи и змеевика, обусловливающие равномерность подвода тепла по длине и периметру труб. Уравнивание теплового потока препятствует возникновению местных перегревов и способствует снижению скорости отложения кокса. Состояние поверхности труб также влияет на скорость отложения кокса. Шероховатость внутренней поверхности увеличивает скорость коксообразования. Материал пиролизных труб влияет на скорость отложения кокса главным образом за счет каталитического воздействия Ni и его оксидов.

По активности к коксообразованию металлы располагаются в следующий ряд: Fe>Ni>Ti>Zr>Cu>W [51].

Основные пути снижения отложения кокса в радиационных змеевиках можно разделить на конструктивно-механические и технологические. К конструктивно-механическим относятся:

- механическая обработка поверхности труб змеевика для выравнивания его поверхности;

- применение жаростойких сталей с высоким содержанием хрома и никеля;

- нанесение на внутреннюю поверхность специальных покрытий (типа плёнок на основе соединений алюминия);

- применение змеевиков различного типа в зависимости от перерабатываемого сырья и назначения процесса.

К технологическим относятся [51]:

- создание оптимального температурного профиля нагрева змеевика;

- снижение перепада температур по высоте труб змеевика;

- введение специальных ингибирующих добавок в сырье;

- уменьшение парциального давления пиролизуемого сырья за счёт разбавления водяным паром.

Основным способом защиты от коксообразования служит ингибирование соединениями серы, добавляемыми в сырье. Механизм ингибирования основан на том, что добавляемые в сырье соединения серы при пиролизе распадаются, и атомы серы заменяют кислород в оксидах металлов. Образовавшиеся сульфиды не обладают каталитическим действием в силу пространственных ограничений. На образование сульфидов тратится малая часть сернистых соединений.

Остальное распадается с образованием сероводорода, являющегося каталитическим ядом для катализаторов, используемых в процессах. Поэтому завышенное содержание сернистых соединений нежелательно.

Оптимальная концентрация сернистых соединений в сырье составляет от 0,01 до 0,1%. При этом скорость отложения кокса снижается в 4-20 раз. Наряду с процессами коксообразования происходят процессы газификации кокса. Эти процессы связаны с взаимодействием кокса и водяного пара при высоких температурах. Данные процессы снижают образование кокса, однако образующиеся при этом оксиды углерода (CO₂ и CO) трудно выделить из целевых продуктов и они оказывают неблагоприятное воздействие в процессах дальнейшей переработки этилена.

Действие ингибиторов основано на формировании защитной пленки на поверхности реакционных труб, которая препятствует:

- процессам полимеризации и конденсации продуктов пиролиза;

 – каталитическому действию металлов, входящих в состав материала труб, отложению кокса.

Механизм ингибирования основан на физико-химическом взаимодействии соединений газовой смеси и материала труб [51]. В результате реакций добавляемые к сырью соединения серы при пиролизе распадаются на углеводороды и сероводород.

Так на примере диметилдисульфида (CH₃)₂S₂ в условиях низких температур при взаимодействии с водородом, образуются сульфиды металлов (никеля)

 $(CH_3)_2S_2 + H_2 \rightarrow MeSH$ $(CH_3)_2S_2 + H_2 \rightarrow (CH_3)_2S + H_2S$

В условиях высоких температур происходит распад данных соединений с выделением насыщенных соединений, не вызывая отложений на поверхности металлов

$$MeSH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$$
$$(CH_3)_2S_2 + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$$

Диметилдисульфид (ДМДС) характеризуется как легко воспламеняющаяся жидкость (ЛВЖ). По степени воздействия на организм человека ДМДС обладает токсическими свойствами [51].

Удаление кокса производится путем его выжига паровоздушной смесью. Температура горения кокса более 900°С, поэтому крайне важно держать процесс выжига в контролируемой зоне. Неконтролируемый выжиг кокса приводит к необратимой деформации труб змеевиков. В случае невозможности удаления кокса выжигом, производится механическая очистка с демонтажем участков змеевиков, не имеющих проходимости. Так как температура загорания кокса не менее 650°С, удаление кокса из теплообменного оборудования производится только механическим способом.

Значительно снизить количество образующегося кокса возможно, если использовать резистивные катализаторы, нагреваемые электрическим током. Это может стать альтернативой некаталитическому пиролизу [52]. Следует, однако, отметить, что как при окислительном, так и при бескислородном пиролизе на обычных и резистивных катализаторах отложение углерода всё же происходит. Это приводит к углеродной коррозии, вызванной взаимодействием углерода с металлическими компонентами катализаторов и сопровождаемой образованием карбидов или трансформацией углерода по механизму карбидного цикла, который слагается из двух основных стадий [53]:

- Химическая стадия: каталитическое разложение углеводородов на углерод и водород через промежуточные поверхностные карбидоподобные соединения на некоторых гранях дисперсных частиц металлов. Грани с более выраженными каталитическими функциями, на которых происходит разложение углеводородов, названы "лобовыми".
- Физическая стадия: диффузионный перенос атомов углерода через массу металлической частицы от "лобовой" стороны к "тыльной", образование на ней зародышей графитовой фазы с последующим ростом углеродных

нитей и волокон с разными кристаллографическими и морфологическими характеристиками.

Например, при разложении хлоруглеводородов по механизму карбидного цикла на поверхности лобовой стороны частицы никеля реализуется несколько основных реакций [53]:

$$3nNi + C_nH_mCl_k \rightarrow n[Ni_3C] + kCl + mH.$$

 $[Ni_3C] \rightarrow 3Ni + C.$

Здесь [Ni₃C] – поверхностное промежуточное карбидоподобное соединение.

$$Ni + 2Cl \rightarrow NiCl_2$$

 $NiCl_2 + 2H(H_2) \leftrightarrows Ni + 2HCl$
 $H + Cl \rightarrow HCl$
 $C + 4H(H_2) \leftrightarrows CH_4$

Следует отметить, что углеродные отложения (УО) на палладийсодержащем катализаторе обладают каталитической активностью в процессе гидрогенизации алканов [54]. УО ускоряет образование алкенов и замедляет стадию их дальнейшего превращения в алканы. Авторы [54] объясняют это тем, что карбидная фаза не адсорбирует водород, в результате чего происходит неполное гидрирование.

Резистивные катализаторы, подвергшиеся коррозии, быстро перегорают. Показано [52], что УО на резистивных катализаторах-спиралях из фехралевой проволоки имеют необычную форму, зависящую от состава газовой фазы. При этом изменение температуры спирали в цикле подъём до 1200° C – снижение до 700° C – новый подъём до 1200° C приводит к увеличению степени превращения метана и изменению селективности образования углеводородов C₂ [52], т.е. отложение углерода на спирали повышает каталитическую активность.

В условиях пиролиза метана при 1100°С на платиновой нити без доступа кислорода конверсия метана составила 14% [55]. При этом в состав продуктов

входили 28 мас.% УО, 53 об.% этана и этилена, 19 об. % более тяжёлых углеводородов, главным образом, бензола и пропилена. В тех же условиях, но при давлении 3 об.% кислорода конверсия метана составляет 15%, а продукты содержат 14 мас.% УО, 62 об.% этана и этилена, 24 об.% более тяжёлых углеводородов. Как видно, добавление O_2 обеспечивает заметное увеличение выхода этана и этилена (с 53 до 62 об. %) и двукратное сокращение выхода УО (с 28 до 14 мас.%).

При температуре выше 800°С в ходе субокислительного пиролиза метана (СОПМ) на катализаторе и стенках реактора вокруг фехралевой спирали (сплав, состоящий из следующих элементов: Cr(12—27%); Al(3,5—5,5%); Si(1%); Mn(0,7%); остальное Fe) начинают образовываться углеродные отложения. При этом одновременно происходит углеродная коррозия катализатора, о чём свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа (РФА) [56]. В состав спирали после СОПМ входят карбид железа Fe₇C₃, графит, корунд α -Al₂O₃, α -Fe и небольшое количество Fe₄C_{0.63} и Cr₂₃C₆. Графит, карбиды железа и хрома, образующиеся на межкристаллических границах, могут влиять на прочность катализатора.

Так наблюдается разрушение катализатора в реакции диспропорционирования СО на α-Fe [57]. Углерод, проникающий в объём катализатора, становится центром образования углеродных волокон и разрушает катализатор. Либо происходит покрытие катализатора слоями углерода, что приводит к его дезактивации.

Известно, что каталитический волокнистый углерод (КВУ) растёт на кристаллах восстановленного железа [58]. При этом вполне вероятно частичное или полное превращение железа в различные по составу и свойствам карбиды железа, также принимающие участие в синтезе УО.

Следует отметить, что катализатор становится неоднородным уже при окислительной предобработке, если таковая проводится. При этом разные

металлы ведут себя поразному. Например, входящий в состав фехралевого катализатора алюминий способен диффундировать из объёма сплава к поверхности и на воздухе окисляется до корунда, а железо и хром образуют оксиды [59]. Состав фрагментов, на которых растут УО, может сильно различаться из-за протекания процессов сегрегации, чем определяются и последующие различия в химическом составе как частиц катализатора после пиролиза, так и углеродных отложений, которые при своём росте включают разные примеси, изначально входившие в состав катализатора [56].

Структура УО может быть разнообразной, т.к. образующиеся в процессе пиролиза нанотрубки могут ветвиться. В таком случае нанотрубки имеют несколько центров роста. Исходная частица металла, на которой начинается рост нанотрубки, способна распадаться на несколько составляющих, и рост нанотрубки в таком случае идёт в разных направлениях. Подобный рост УО наблюдали при разложении C₂H₂ при 1150К на Fe-Ni-катализаторе с добавкой W. Описано взрывоподобное диспергирование катализатора на большое число мелких, но активных в процессе образования УО фрагментов [56].

В УО на стенке реактора обнаружены также бамбукоподобные нанотрубки с более упорядоченной структурой. Они не изгибаются и размеры их канала и толщины стенки сопоставимы. В местах, где образуются перемычки, толщина стенки нанотрубки не одинакова, графеновые слои не полностью стыкуются между собой, а толщина перемычек в 10-20 раз меньше толщины стенок. Ядра частиц образованы металлическим железом [56], покрытым графеновыми слоями. Состояние карбида железа может быть близким к жидкому, но при небольших изменениях его поверхностного состава он переходит в неплавкую, менее активную форму, которая легко блокируется углеродом. Хром в составе инкапсулированных частиц не обнаружен. Углеродные частицы со стенок реактора меньше по размеру, чем частицы на катализаторе, и их морфология более многообразна. Присутствуют разветвлённые нанотрубки, бамбукоподобные нанотрубки, углеродные волокна – прямые, свернутые в спирали и искривлённые. Все нанотрубки содержат инкапсулированное железо. Результаты, полученные методом спектроскопии КР, свидетельствуют о большей степени упорядоченности УО на стенках реактора по сравнению с УО на спирали [56].

1.6. Термодинамические основы процесса пиролиза алканов

Пиролиз представляет собой процесс термического разложения. Это сложный процесс, состоящий из ряда последовательно происходящих реакций, в результате которых получается ряд продуктов различного агрегатного состояния. Если использовать в качестве сырья индивидуальные углеводороды и принять, что система находится в состоянии термодинамического равновесия, то для неё можно рассчитать состав равновесной смеси продуктов по уравнению зависимости константы равновесия реакции (K_p) от изменения стандартной энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) реакции [60]:

$\Delta_{\Gamma}G^{\circ} = -RTlnK_{p}$

Процесс пиролиза следует проводить при давлении близком к атмосферному [61]. Температура пиролиза подбирается в зависимости от выхода алкенов. Оптимальной является та, при которой выход алкенов наибольший.

Алкены не являются конечным продуктом пиролиза углеводородов, они участвуют во вторичных реакциях. Необходимо прекратить реакцию в момент наибольшей концентрации образовавшихся алкенов для предотвращения их участия во вторичных реакциях.

1.7. Механизм и кинетика каталитического пиролиза алканов

Пиролизу алканов посвящено много работ [2, 7 - 9, 11], однако нет единого мнения на механизм каталитического пиролиза. В работах, посвящённых использованию катализаторов, тема механизма процесса каталитического пиролиза практически не обсуждается. Работ, посвящённых конкретно механизму пиролиза, мало. Рассматриваются, в основном, две точки зрения на механизм каталитического пиролиза: радикально-цепной неразветвлённый механизм и ионный механизм с участием промежуточных карбениевых и карбониевых ионов.

1.7.1. Радикально-цепной механизм каталитического пиролиза лёгких алканов

Согласно первой, классической [18, 60], точке зрения пиролиз углеводородов протекает по радикально-цепному неразветвлённому механизму, включающему как гетерогенные, так и гомогенные стадии. При этом гомогенные гетерогенные стадии идут одновременно и взаимосвязано: И радикалы, зародившиеся на поверхности, могут принимать участие в реакциях гомогенного продолжения цепи, и наоборот катализатор не изменяет радикально-цепной механизм пиролиза алканов, а его активные центры принимают участие в реакциях продолжения цепи.

Радикально цепной механизм включает три основные стадии – инициирование, продолжение цепи и обрыв цепи [14]:

1. Инициирование

$$C_3H_8 \rightleftharpoons \dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5$$
 (объём)
 $C_3H_8 \rightleftharpoons \dot{H} + \dot{C}_3H_7$ (поверхность)
2. Продолжение цепи
 $\dot{C}H_3 + C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + \mu - \dot{C}_3H_7$ (объём)
 $\dot{C}H_3 + C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + изо - \dot{C}_3H_7$ (объём)
 $\dot{H} + C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + изо - \dot{C}_3H_7$ (объём)
 $\dot{H} + C_3H_8 \rightleftharpoons H_2 + \mu - \dot{C}_3H_7$ (объём)
 $\dot{H} + C_3H_8 \rightleftharpoons H_2 + uso - \dot{C}_3H_7$ (объём)
 $\mu - \dot{C}_3H_7 \rightleftharpoons \dot{C}H_3 + C_2H_4$ (объём, поверхность)
 $uso - \dot{C}_3H_7 \rightleftharpoons \dot{H} + C_3H_6$ (объём, поверхность)

3. Обрыв цепи

 $\dot{C}H_3 \to ofpus$ (поверхность) $2\dot{C}H_3 \rightleftharpoons C_2H_6$ (объём) $\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \rightleftharpoons C_3H_8$ (объём) $2\dot{C}_2H_5 \rightleftharpoons C_4H_{10}$ (объём) Радикально-цепной механизм позволяет предсказать распределение по концентрациям продуктов пиролиза алканов, содержащих до 30 атомов углерода [62].

Для выхода этилена и пропилена при пиролизе на различных катализаторах существует предел, который авторы [63] объясняют двумя причинами: ограниченными возможностями перераспределения водорода в желательном направлении и/или достижением в зоне реакции предельной концентрации активных радикалов, дальнейшее повышение которой уже не ускоряет реакции вследствие рекомбинационных процессов [63].

Для формулировки закономерностей, объясняющих механизм каталитического пиролиза, были проведены исследования как индивидуальных углеводородов, так и технических смесей [64]. Было показано, что состав продуктов пиролиза углеводородов одного класса (алканы, алкены) подчиняется правилу аддитивности [64], согласно которому объём смеси оказывается равным сумме объёмов смешанных газов. Пропилен замедляет распад алканов, ароматические углеводороды ускоряют, а этилен не оказывает влияния на процесс [65-67]. Реакция термического пиролиза является реакцией первого порядка, а порядок реакции каталитического пиролиза равен единице или полтора [68], в зависимости от радикалов, участвующих в стадии обрыва цепи. Различные типы катализаторов могут значительно влиять на энергию активации.

Существенным фактором для оценки механизма пиролиза является наблюдаемая идентичность полученных продуктов (таблица 1.1) [68].

Таблица 1.1

Состав продуктов каталитического и термического пиролиза пропана, моль/100 моль превращённого пропана (Температура 780°С)

Конверсия		Время						Св	
пропана,	Метод пиролиза	контакта,	H_2	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	$\sum C_4$	CO,	Кокс
%		С						CO_2	
5	Каталитический	0.08	44.0	44.0	47.2	54.5	1.6	1.5	-
	Термический	0.18	57.2	33.0	40.8	58.6	0.8	1.5	-
40	Каталитический	0.04	60.5	55.0	75.7	25.1	2.8	2.6	0.1
	Термический	0.25	60.5	39.2	62.9	36.7	2.8	1.0	1.2

С повышением температуры при каталитическом и термическом пиролизе происходит сглаживание взаимного влияния углеводородов, что объясняется преобладанием гомогенной стадии пиролиза при высокой температуре. Стоит отметить, что в обоих случаях взаимное влияние углеводородов зависит от энергий связи и строения. При переходе от индивидуальных углеводородов к смесям порядок расположения катализаторов по активности меняется. Поэтому ни один индивидуальный углеводород, ни смесь двух индивидуальных углеводородов не могут служить модельной системой для определения активности катализатора [40].

1.7.2. Ионный механизм каталитического пиролиза лёгких алканов

Для многих гетерогенных катализаторов характерно наличие на их поверхности функциональных ОН-групп [15], которые сохраняются даже после высокотемпературной обработки конечного материала. Наиболее типичный пример – аморфные и кристаллические алюмосиликаты: их поверхностные гидроксильные группы обладают ярко выраженной протонодонорной способностью, и поэтому во многих каталитических превращениях органических соединений именно они играют роль активных центров.

Участвуя в процессах протонирования ОН-группы могут расходоваться. Для их регенерации используется водяной пар, пропущенный через слой катализатора при высоких температурах.

Каталитический крекинг углеводородов можно рассматривать в рамках ионных механизмов через промежуточное образование карбениевых и карбониевых ионов на брёнстедовских кислотных центрах. «Классические» карбениевые ионы (или ионы карбения) представляют собой производные CH₃⁺ и характеризуются малой степенью взаимодействия между карбкатионным центром и структурными фрагментами в β- или более отдалённых положениях: CH₃-C⁺- CH₂-CH₃. «Неклассические» карбониевые ионы являются производными CH₅⁺. Длительное время термин «карбониевые ионы» использовали также для

обозначения всех карбкатионов. Сейчас говорят раздельно об ионах карбония и карбения.

Считается, что в превращениях углеводородов, катализируемых твёрдыми кислотами, адсорбированные ионы алкилкарбения и алкилкарбония являются короткоживущими промежуточными соединениями. Например, превращение алкенов включает кабениевый ион, который образуется за счёт присоединения протона к алкену [69]:



Последующие реакции карбениевых ионов объясняют селективность и состав продуктов многих кислотных реакций алкенов.

Аналогичным образом предполагают, что прямое протонирование алканов RH приводит к образованию адсорбированных ионов карбония, которые принимают участие в реакциях крекинга и дегидрирования.



Эти активные промежуточные соединения объясняют состав продуктов каталитического крекинга алканов.

Для описания механизма каталитического крекинга большинство исследователей считает [69], что основными промежуточными продуктами являются ионы карбения, которые образуются на кислотных центрах Брёнстеда. Ионы карбения участвуют в реакциях двух типов: диспропорционирование, которое включает реакции молекулы с ионом на поверхности, и разложение, которое представляет реакции с отщеплением молекулы алкана или алкена из иона карбения. Общее число реакций с участием разных углеводородов очень велико. Рассмотрим схему механизма каталитического крекинга 2-метилпентана, представленную в [69]. Каталитический крекинг, как и термический, можно представить как цепной процесс. Инициированием является взаимодействие углеводорода с поверхностным центром Брёнстеда H⁺Z⁻. При инициировании крекинга углеводорода протекают следующие возможные реакции:

$$\begin{split} & C_{6}H_{14} + H^{+}Z^{-} \rightarrow H_{2} + C_{6}H_{13}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + H^{+}Z^{-} \rightarrow CH_{4} + C_{5}H_{11}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + H^{+}Z^{-} \rightarrow C_{2}H_{6} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + H^{+}Z^{-} \rightarrow C_{3}H_{8} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + H^{+}Z^{-} \rightarrow C_{4}H_{10} + C_{2}H_{5}^{+}Z^{-}. \end{split}$$

Образованные таким образом ионы карбения подвергаются диспропорционированию при взаимодействии с любой газовой молекулой или подвергаются олигомеризации с алкеном. В начале процесса, когда алкенов ещё мало, протекают реакции диспропорционирования (продолжение цепи):

$$\begin{split} & C_{6}H_{14} + C_{2}H_{5}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{2}H_{6} + C_{6}H_{13}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{2}H_{5}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{3}H_{8} + C_{5}H_{11}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{2}H_{5}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{4}H_{10} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{2}H_{5}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{3}H_{8} + C_{6}H_{13}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{4}H_{10} + C_{5}H_{11}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{4}H_{10} + C_{5}H_{11}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{4}H_{10} + C_{5}H_{11}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{3}H_{7}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{6}H_{14}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14}$$

$$\begin{split} & C_{6}H_{14} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{4}H_{10} + C_{6}H_{13}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{4}H_{9}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{5}H_{11}^{+}Z^{-}, \\ & C_{6}H_{14} + C_{5}H_{11}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{5}H_{12} + C_{6}H_{13}^{+}Z^{-}. \end{split}$$

Возможна также изомеризация первичного иона карбения, протекающая путём гидридного переноса к изомеризированному исходному иону [69],

$$C_6H_{14} + i - C_6H_{13}^+Z^- \rightarrow i - C_6H_{14} + C_6H_{13}^+Z^-.$$

Реакцией переноса цепи является β-крекинг (расщепление по β-С-С-связи), при котором в газовую фазу выделяется алкен, а на поверхности образуется новый ион карбения.

$C_6H_{13}^+Z^- \rightarrow C_3H_6 + C_3H_7^+Z^-.$

Для завершения цепной схемы можно написать стадию обрыва цепи – разложения иона карбения на протон и алкен.

$\mathbf{C}_{j}\mathbf{H}^{+}_{2j+1}\mathbf{Z}^{-} \rightarrow \mathbf{C}_{j}\mathbf{H}_{2j} + \mathbf{H}^{+}\mathbf{Z}^{-}.$

На выход продуктов влияют также посторонние реакции. При диспропорционировании двух соседних ионов карбения образуются алкан и ион алкена.

$$C_{j}H_{2j+1}^{+}Z^{-} + C_{n}H_{2n+1}^{+}Z^{-} \rightarrow C_{k}H_{2k+2} + C_{j+n-k}H_{2(j+n-k)}^{2+}Z_{2}^{2-}.$$

Ненасыщенный ИОН поверхности может превращаться на В кокс, циклические или ароматические углеводороды. Кинетика каталитического крекинга, составленная приведённой на основании выше схемы, удовлетворительно описала ряд экспериментальных зависимостей.

Выбор между рассмотренными здесь вариантами инициирования сводится к вопросу о том, что является первичным актом при взаимодействии молекулы

углеводородов с поверхностью: гомолитический разрыв связи С-С стабилизированным центром поверхности, вызывающий сразу образование углеводородных радикалов, или же гетеролитический разрыв, приводящий сначала к образованию адсорбированного карбаниона, а затем к десорбции радикала.

Стоит отметить, что судить о преобладании радикального или ионного механизма можно по продуктам пиролиза. При пиролизе пропана по радикальноцепному механизму более вероятен выход этилена, а в случае ионного механизма более вероятно образование пропилена. Следовательно, при более высоком выходе пропилена, по сравнению с этиленом, можно говорить о преобладании ионного механизма пиролиза. В случае большего выхода этилена – о радикальноцепном.

1.7.3. Влияние поверхности на пиролиз лёгких алканов

Сложнее обстоит дело с другим аспектом этой проблемы – влиянием поверхности на процесс каталитического пиролиза. При термическом пиролизе в объёме происходит разрыв С-С связи, а на поверхности катализатора более вероятен отрыв подвижного атома водорода, что подтверждается рассчитанной авторами [63] энергии активации каталитического пиролиза. Она составляет 182,1 кДж/моль, что существенно ниже энергии активации термического пиролиза, которая составляет 239,0 кДж/моль. Разница энергий активации свидетельствует о наличии гетерогенной составляющей в стадии зарождения радикалов.

Накоплено достаточно материала для выявления близости закономерностей каталитического и термического пиролиза [17]. Катализатор способен ускорять как гомогенную, так и гетерогенную составляющую процесса [8, 18, 70]. В случае с гомогенной составляющей катализатор генерирует дополнительные радикалы в газовой фазе для поддержания процесса. В этом случае образование радикалов идёт не во всём свободном объёме реактора, а в области каталитического эффекта вокруг катализатора. С повышением температуры значение гомогенной

составляющей увеличивается. Инициирование процесса идёт как по гомогенным реакциям, так и по гетерогенным, а поддержание цепи связывают в основном с гомогенными реакциями.

Для выяснения механизма влияния поверхности на радикально-цепной процесс и оценки величины этого влияния было предпринято исследование пиролиза н-алканов (этана, бутана, ундекана), а также иодалкилов на модельном катализаторе – оксиде магния. Йодистые метил, этил и бутил легко разлагаются на углеводородные радикалы и йод, и состав продуктов пиролиза определяется только реакциями радикалов [18].

При пиролизе углеводородов поверхность катализатора активно взаимодействует с газовой фазой. Поверхность может участвовать как в реакциях инициации процесса, так и в реакциях продолжения цепи.

Реальный катализатор содержит целый спектр активных центров, различающихся по своим энергетическим свойствам. Рядом с инициирующими могут располагаться ингибирующие центры, и при испытании катализатора проявляется их результирующее влияние.

Если катализатор обладает активными центрами, которые преимущественно увеличивают вклад гетерогенной составляющей, то скорость расходования углеводорода будет прямо зависеть от количества катализатора в реакторе. Если же роль катализатора заключается в генерации радикалов в объём и в увеличении гомогенной составляющей процесса, то для достижения хорошего эффекта достаточно небольшого количества катализатора.

Вклады гомогенной и гетерогенной составляющих процесса зависят не только от концентрации гетерогенных активных центров, но и от концентрации гомогенных частиц. Теоретический анализ [71] влияния степени разбавления на скорость каталитического пиролиза показал, что если катализатор увеличивает гетерогенную составляющую, то с ростом степени разбавления скорость термического пиролиза падает быстрее, чем каталитического. В этом случае разбавление способствует проявлению каталитического действия поверхности. Если скорость процесса определяется гомогенной составляющей, то наблюдается обратная картина: с увеличением степени разбавления Ws/W (где Ws – скорость каталитического пиролиза; W – скорость термического пиролиза) падает. Экспериментально показано [72], что в присутствии кварца разбавление углеводорода инертным газом не оказывает влияния на процесс, но в присутствии катализатора уже небольшое разбавление (1:1) приводит к увеличению скорости пиролиза. По мере дальнейшего разбавления скорость процесса уменьшается и при разбавлении углеводорода более чем в 4 раза степень газообразования в присутствии катализатора ниже, чем при термическом пиролизе.

Ситуация, когда катализатор создаёт «сверхравновесную» концентрацию радикалов и тем самым увеличивает гомогенную составляющую, необычна для катализа уже хотя бы в том отношении, что из него следуют выводы о необходимом количестве катализатора и неоднозначном влиянии разбавления сырья инертным газом.

Представим себе физическую модель процесса, предусматривающую наличие точечного катализатора с центром S[•] [18]. В результате взаимодействия с углеводородом вокруг центра S[•] образуется сфера, в которой в сверхравновесной концентрации присутствуют радикалы. Это и есть непосредственно сфера каталитического пиролиза (КП) углеводородов. Объём сферы КП составляет ~3% от свободного объёма между гранулами в реакторе. Однако даже при таком соотношении катализатор увеличивает степень превращения углеводорода на 10-15%. Во всём остальном объёме между гранулами катализатора протекает обычный термический пиролиз. Наличие сферы КП объясняет, почему в процессе пиролиза действующим началом является только внешняя поверхность гранулы катализатора. Реальные размеры пор таковы, что может происходить только «гашение» сферы КП на стенках, поскольку не обеспечивается достаточно пространства для её развития и существования.

Условия диффузии молекул исходного углеводорода в свободном объёме вне сферы КП и внутри неё различны. Приближающаяся к сфере КП молекула углеводорода может или прореагировать с радикалами внутри сферы, или продиффундировать сквозь неё к поверхности катализатора. Последнее является необходимым условием существования самой сферы. Поскольку скорости радикальных реакций велики, то лимитирующей стадией рассматриваемого процесса будет диффузия углеводорода к сфере КП, и в силу этого могут наблюдаться диффузионные ограничения. Известно, что основными продуктами пиролиза являются алкены, реакционная способность которых относительно радикалов на несколько порядков больше, чем у алканов. Это значит, что по мере накопления алкенов в реакционной среде «сверхравновесная» концентрация радикалов будет «таять», пока не сравняется с концентрацией радикалов во всём объёме. В этом случае катализатор не оказывает никакого влияния на процесс.

1.7.4. Механизм сажеобразования

Катализатор способен катализировать не только первичный процесс распада углеводородов, но и вторичные процессы разложения продуктов, что является основной причиной образования кокса.

Причиной образования кокса из пропилена можно объяснить тем, что пропилен, адсорбируясь на катализаторе и заполняя часть активной поверхности, гетерогенно тормозит процесс распада пропана [63, 65]:

 $L - \dot{H} + L - C_3 H_6 \rightarrow L - H_2 + L - \dot{C}_3 H_5$, L - активный центр

$$L - CH_3 + L - C_3H_{6abc} \rightarrow L - CH_4 + L - C_3H_5$$

Образующиеся на поверхности малоактивные соединения аллильного типа не способны к продолжению цепи распада, однако, предположительно, способны обрывать цепь распада, генерируя цепь уплотнения:

$$L - C_3 H_5 + C_3 H_6 \rightarrow$$
 продукты уплотнения

Это подтверждается увеличением содержания кокса.
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты и материалы

Для исследования каталитического пиролиза использовалась углеводородная смесь C₁-C₄ OAO «Сибур-нефтехим». Состав смеси представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Содержание компонентов, мас.%								
CH ₄	C_2H_6	C_3H_8	изо-С ₄ Н ₁₀	$H-C_4H_{10}$				
0 - 1.1	0 - 2.5	63 - 72	8-11	14 - 22				

Состав углеводородной смеси С₁-С₄

В работе использовались следующие материалы и составы:

- пенокерамический материал [73], являющийся композицией минеральных и органических веществ;
- зольные микросферы (ТУ 14.2-25595170-001-2003) мас.%: Al₂O₃ 24,3; SiO₂ 59,2; Fe₂O₃ 8,1; CaO 2,6; K₂O 2,3; SO₃ 1,3; Na₂O₃ 0,63; MgO 0,5;
- фосфатирующий состав водный раствор неорганической соли металла VIII группы Периодической системы Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, PdCl₂ и фосфорной кислоты;
- Стальной реактор с внутренним диаметром 0,6 см и длиной реакционной зоны 50 см. Марка стали 12Х18Н10Т;
- кварцевые реакторы с внутренним диаметром 0.8–1.0 см, длиной 30 или 50 см;
- спирали металлические из молибдена, вольфрама, нихрома;
- гелий (сжатый), очищенный АТУ 5194080;
- для исследования каталитической активности использовались следующие реагенты нанесённые на носители: H₂WO₄, Cr(NO₃)₃, H₂MoO₄, (NH₄)₂MoO₄, W(CO)₆, Fe(CH₃COO)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, PdCl₂, Ni(NO₃)₂, хроморганическая жидкость «Бархос». Все реагенты были марки «х.ч.» или «ч.д.а.»

Керамический носитель имел характеристики представленные в таблице 2.2

[74].

Таблица 2.2

Фазовый брутто-состав и свой	йства пенокерамического материала

Фазовый брутто-состав, мас.%				Физико-механические свойства					
Al_2O_3	SiO ₂	P_2O_5	CaO	Fe ₂ O ₃	ρ , Γ/cm^3 Π, % σ, H/M^2 V _y , cm^3/Γ				S _{уд} , м ² /г
18.6	49.9	30.6	0.8	0.1	1.3	75	до 300	0.77	80

Плотность (р) и пористость (П) определяли методом насыщения согласно ГОСТ 2403-67. Механическую прочность (о) определяли на разрывной машине марки 2001P-05. Удельный объём твёрдой фазы (V_{уд}) измеряли по объёму воды, вытесненной помещёнными в мерный сосуд керамическими гранулами. Удельную поверхность (S_{уд}) определяли по методике [75] на приборе Ребиндера.

Зольные алюмосиликатные микросферы (ЗМ) [76] предоставлены Институтом Металлорганической химии им. Г.А. Разуваева. Для ЗМ были определены следующие характеристики: плотность, размер, изотропная прочность, водородопроницаемость (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1. Водородопроницаемость зольных микросфер Черепетской ГРЭС. 1 – зольные микросферы, покрытые Al методом магнетронного напыления, 2 – зольные микросферы, обжатые до давления 50 МПа, 3– зольные микросферы с нанесенным на них покрытием пиролитического хрома.

2.1.1. Методика приготовления каталитического покрытия

Катализаторы, представляющие собой плёночные покрытия с удельной поверхностью 50-70 г/м², получали непосредственно на поверхности стального реактора путём обработки его водными растворами или суспензиями солей элементов VIII групп Периодической системы (железа, кобальта, никеля, палладия). Получались пленочные покрытия брутто-состава $Me_xO_y \cdot z(P_2O_5)$, где Me - металл (Fe, Co, Ni, Pd), x = 1, 2; y = 1, 3; z = 0, 1, 2, 3.

Методика обработки стальных реакторов заключалась в следующем: обезжиренный реактор закреплялся в вертикальном положении и заполнялся

раствором соли (таблица 2.3). Время взаимодействия раствора и поверхности реактора составляло 3 суток, по истечению которых раствор сливался, а реактор сушился при 200°С в течении 2 часов, а затем при 600-700°С 2-2,5 часа.

Таблица 2.3

Катализатор	Состав для покрытия	Продукты термического распада						
Fe(NO ₃) ₃	15 мл 2Н раствора	Fe ₂ O ₃						
$Fe(NO_3)_3 + H_3PO_4$	15 мл 2Н раствора Fe(NO ₃) ₃ + 1,68 мл H ₃ PO ₄ + 100 мл H ₂ O _.	Fe ₂ O ₃						
Co(NO ₃) ₂	Со(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O в 20 г раствора 5,06 г соли + 15 мл H ₂ O	CoO						
$Co(NO_3)_2 + H_3PO_4$	4,16 г Со(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + 1,68 г H ₃ PO ₄ разбавленный H ₂ O до 100 мл	CoO						
Ni(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 4,16 г соли + 15 мл H ₂ O	NiO						
$PdCl_2 + H_3PO_4$	2,52г PdCl ₂ (в ацетилацетоне) + 1,68 мл H ₃ PO ₄	PdO						

Составы для покрытия стенок полого реактора

Процесс приготовления катализатора, представляющего собой покрытие на поверхности керамического носителя, заключался в обработке керамики водноспиртовыми растворами (1:1) солей металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W) (таблица 2.4). После испарения растворителя при комнатной температуре носители с нанесенными солями металлов выдерживали в муфельной печи 2 часа при 200°С и 2 часа при 600°С. Процесс приготовления катализатора, представляющего собой покрытие на поверхности алюмосиликатных зольных микросфер, заключался в следующем. В качестве исходного металлоорганического соединения (МОС) хрома использовали бисаренхроморганическую жидкость (ХОЖ) "Бархос" (средний молекулярный вес 292, общее содержание хрома 15-16%), которая производится на предприятии Капролактам г. Дзержинска, Нижегородской области. Способ создания паровой фазы МОС – неравновесный в статических условиях. В этом случае определенный объем ХОЖ "Бархос" впрыскивали в токе аргона в реактор, содержащий предварительно подготовленные ЗМ. Далее реактор вакуумировали при комнатной температуре. При дальнейшем нагреве 400-450°С ХОЖ "Бархос" полностью испарялся, реактора ДО образуя ненасыщенный пар. При разложении в таких условиях получались тонкие плёнки

пиролитического хрома, которые состояли из хрома с небольшим содержанием карбидов хрома Cr_3C_2 и $Cr_{23}C_6$. В зависимости от условий осаждения задавалась толщина покрытий на поверхности ЗМ в диапазоне 0,1-0,3 мкм.

Таблица 2.4

Катализатор	$\omega(Me)^{6}$,	Состав для покрытия	Продукты	
$Fe(acac)_3^{a)}$	3.10-4	4,82 г керамики + 2 мл раствора Fe(acac) ₃ (в 1000 мл H ₂ O – 0,0444 г Fe(acac) ₃)	Fe ₃ O ₄	
	3	4,33 г керамики + 0,82 г Fe(acac) ₃ + 3 мл ацетона		
Fe(CH ₃ COO) ₂	2,3	0,72 г Fe(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O + 10 мл H ₂ O + 10 мл C ₂ H ₅ OH	FeO + Fe(пиролитическое)	
Fe(COO) ₂	2,5	0,64 г Fe(COO) ₂ ·2H ₂ O + 100 мл H ₂ O +	Fe(пиролитическое)	
FeCl ₃	1,7	0,84 г FeCl ₃ + 10 мл H ₂ O + 10 мл С ₂ H ₅ OH	$\frac{Fe_2O_3 + FeOCl +}{Fe(OH)Cl_2 + FeO(OH)}$	
Fe(NO ₂) ₂	1,2	0,72 мл 2Н раствора Fe(NO ₃) ₃ +10 мл H ₂ O + 10 мл C ₂ H ₅ OH	FeeOs	
$Fe(NO_3)_3 \qquad 5$		3 мл 2H раствора + 20мл H ₂ O	10203	
Co(NO ₃) ₂	5	2,47 г Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + 10-15мл H ₂ O	СоО	
Ni(NO ₃) ₂	5	2,47 г Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + 10-15мл H ₂ O	NiO	
PdCl ₂	3	0,5 г PdCl ₂ + 10 мл этилацетата + 10 мл ацетона	PdO	
H ₂ WO ₄	5	0,68 г H ₂ WO ₄ + 20 мл H ₃ PO ₄ + 10 мл C ₂ H ₅ OH + 1 мл HCl	WO ₃	
H ₂ MoO ₄	5	0,84 г H ₂ MoO ₄ + 20мл H ₃ PO ₄ + 10мл C ₂ H ₅ OH + 1мл HCl	MoO ₃	
Cr(NO ₂).	5	3,85 г Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + 20мл H ₂ O + 10 г керамики	Cr-Or	
	0,5	0,39 г Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + 20 мл H ₂ O	C12O3	
	5	0,92 г (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O + 20мл H ₂ O		
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1	0,18 г (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O + 20 мл H ₂ O	MoO_3	
	0,5	0,1г (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O + 20мл H ₂ O		

Составы для формирования покрытий на керамическом носителе (в расчете на 10 г керамики)

^{а)} ацетилацетонат железа $Fe(C_5H_7O_2)_3$;

^{б)} содержание металла в покрытии, в мас.%.

На рисунке 2.2. представлена лабораторная малогабаритная установка, которая использовалась для нанесения покрытий пиролитического хрома на специально отобранные образцы ЗМ Черепетской ГРЭС, имеющих размер 112≤d<125 мкм



Рисунок 2.2. Схема экспериментальной установки для исследования условий осаждения покрытий пиролитического хрома на внешнюю поверхность зольных микросфер.

Установка включала в себя ампулу из молибденового стекла, электропечь сопротивления для поддержания оптимальной температуры внутри ампулы, электродвигатель для вращения ампулы и микросфер, с целью предотвращения залипания микросфер между собой в процессе осаждения карбидохромовых покрытий. Для измерения температуры образца использовали хромельалюмелевую термопару, соединенную с милливольтметром М-106.

На рисунке 2.3 представлена микрофотография зольных микросфер с покрытием пиролитического хрома. На дифрактограммах образцов зольных микросфер с нанесенным покрытием пиролитического хрома наблюдались размытые уширенные пики, характерные для аморфной фазы. При отжиге в вакууме при температуре 850° C на дифрактограммах были обнаружены пики, отнесенные к гексагональной фазе Cr, а также слабые пики, отнесенные к фазам карбида хрома Cr₃C₂ и Cr₂₃C₆.



Рисунок 2.3. Микрофотография ЗМ фракции 100 – 160 мкм, с нанесенным покрытием из пиролитического хрома, полученных при термическом разложении ХОЖ «Бархос» при температуре 400⁰С в статических условиях.

2.1.2. Методика проведения пиролиза на металлических спиралях

При проведении пиролиза с использованием металлических проводников, внутри реактора помещался металлический проводник в виде спирали, изготовленной из выпускаемых российской промышленностью проволоки вольфрама, молибдена или нихрома.

Для изготовления спиралей из вольфрама или молибдена использовались соответствующие проволоки диаметром 0.05 см марки «ч» с содержанием W– 99.91, Мо–99.96 мас.%. Нихромовая спираль – продажный продукт завода «Электроприбор», г. Нижний Новгород, (марка X20H80), диаметр проволоки 0.07 см. Нагрев спиралей в реакторах осуществлялся либо с помощью электрического тока, либо путем нагревания реактора, с находящейся там спиралью, в муфельной печи.

В случае нагревания спирали электрическим током, ее концы выводились через специальные отверстия на поверхности кварцевого реактора наружу и подсоединялись к автотрансформатору, предназначенному для плавного регулирования напряжения переменного тока. Для поддержания температуры спирали в интервале 300-600°С применяли электрический ток с напряжением 25-40 В, силой тока 7.0-9.5 А и мощностью 200-350 Вт. Контроль за температурой процесса осуществлялся с помощью вольфрам – рениевой термопары, которая кварцевого реактора через боковое отверстие вводилась внутрь на его поверхности и находилась в контакте со спиралью и углеводородной смесью. Для проверки точности показаний температуры спирали были проведены измерения одновременно с использованием двух термопар в разных точках спирали и получены идентичные данные. Кроме того, в качестве дополнительного средства контроля температуры использовали инфракрасный термометр DT-8833, который позволял бесконтактным способом с использованием лазерного прицела измерять температуру в интервале -50+1300°С. Отверстия на поверхности кварцевого реактора, через которые выводились концы спиралей и термопар изолировались разработанной нами высокотемпературной керамической пастой.

Для доказательства воздействия электрического тока, протекающего через металлическую спираль, на процесс превращения углеводородной смеси в олефины, были проведены исследования данного процесса путем нагревания реактора (кварцевого или металлического), с помещенной внутри него металлической спиралью, в муфельной печи. Металлическая спираль в этом случае не подсоединялась к автотрансформатору для нагревания электрическим током, а находилась внутри муфельной печи в зоне нагрева. Контроль за температурой процесса осуществлялся с использованием вольфрам – рениевой термопары, которая помещалась в центре муфельной печи у стенки реактора.

Обработку металлических спиралей фосфатирующим и кремнийорганическим составами проводили аналогично обработке металлических реакторов.

43

2.1.3. Методика исследования реакций пиролиза

Для исследования газофазных реакций, изучения механизма и кинетики процесса, а также для исследования активности катализаторов наиболее часто используются проточные реакторы, так как они удобны для выявления роли промышленно важных режимных параметров: скорости подачи сырья, температуры, давления, состава сырья, коксообразования, отличаются простотой и доступностью. Применение проточных методов также позволяет изучить характеристики химической активности катализатора, установить взаимосвязь между параметрами процесса, что существенно облегчает решение задачи по интерпретации экспериментальных результатов.

Экспериментальные исследования процесса пиролиза смеси углеводородов C_1 - C_4 проводились в стальном реакторе (марка стали реактора –12X18H10T), содержащем в мас.%: C - 0.12, Cr – 17-19, Ni – 9-11, Ti – 0.6, Si – 0.8, Mn – 2.0, P – 0.035, S – 0.02, остальное до 100% Fe.

Схема установки для исследования пиролиза углеродной смеси в проточном режиме приведена на рис. 2.4. Реактор представлял собой стальную трубку из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 0.6 см и длиной реакционной зоны 50 см. В качестве газа-носителя использовали гелий, с расходом 30 мл/мин. Углеводородное сырьё из металлического баллона 1 непрерывно пропускали через реактор с объёмной скоростью 25-100 мл/мин, которая устанавливалась регулятором расхода 2. Из углеводородного потока при определённой температуре отбирали фиксированное количество пробы (2 мл), которое анализировали методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).





- 1 баллон с углеводородной смесью; 2 регулятор расхода;
- 3 пиролизная печь с реактором; 4 ЛАТР; 5 термопара;
- 6 милливольтметр; 7 конденсатоотводчик;
- 8 приёмник продуктов для ГЖХ-анализа; 9 ртутный манометр;
- 10- блок-дозатор; 11 хроматограф "Цвет 500".

2.2. Методы анализа

2.2.1. Газохроматографический анализ углеводородов

Основными продуктами термораспада углеводородной смеси С₁-С₄ являются метан, этан, этилен, пропилен, водород и сажа. Анализ исходного сырья И газообразных продуктов реакции углеводородного проводили газохроматографическим методом на хроматографах марки "Цвет - 500 (колонка 3 м, заполненная силикагелем КСК - 2.5; температура термостата 50°С, детектор – газ-носитель – гелий скоростью 30 мл/мин). катарометр, co потока Количественный анализ проводили методом абсолютной калибровки, используя калибровочные графики по эталонным индивидуальным алканам. Для этого предварительно устанавливали количественную зависимость между содержанием определяемого компонента (количество моль) и площадью S его пика (S = f(n)). Величину S пиков измеряли с помощью программы TWS-Maxichrom v.1.04 А.

Количество моль рассчитывали, используя уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$PV = nRT \tag{2.1}$$

где *Р* – давление газа, мм рт. ст.;

V – объём пробы, мл;

n – число молей газа;

R – универсальная газовая постоянная (6.24·10⁴ мл·мм.рт.ст./ (К·моль);

Т – температура (290 К).

Результаты эксперимента обрабатывались на персональном компьютере с использованием программного продукта Microsoft Excel for Windows. Подтверждением достоверности полученных результатов экспериментов являлся материальный баланс пиролиза смеси C_1 - C_4 .

При расчётах зависимость количества моль компонента от площади пика принималась линейной. Расчёт состава продуктов пиролиза проводили по следующей схеме: а) пересчитывали площади S (или высоты H) в количество вещества по формуле:

$$n_{s\phi} = \frac{S}{k_i}, \ n_{s\phi} = \frac{H}{k_i}$$
 (2.2)

где k_i – угловой коэффициент (калибровочный множитель), определяемый чувствительностью детектора к данному компоненту (табл. 2.5, рис. 2.5).

Таблица 2.5

компонент	k _i
метан	1.43
этан	1.23
этилен	1.67
пропан	1.79
пропилен	2.01
изобутан	2.30
н-бутан	2.70

Калибровочные коэффициенты компонентов

б) далее мольные проценты переводились в массовые. Для пересчёта мольные доли компонентов умножались на соответствующие значения молекулярных масс:

$$m_i = M_i \cdot \chi_i \tag{2.3}$$

где m_i , M_i - масса и молекулярная масса i-го компонента, соответственно.

в) массовую концентрацию i-го компонента (выход) определяли по уравнению:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \times 100\%$$
(2.4)

г) степень превращения (α) для продуктов и исходных веществ рассчитывали по формулам:

$$\alpha = \frac{n_{\text{продукта}}}{\sum n_{\text{исходных}}} \approx \frac{\text{мольн.}\%}{100} \qquad \alpha = \frac{n_{\text{нач.}} - n_{\text{тек.}}}{n_{\text{нач.}}} = \frac{n_{\text{прореаг.}}}{n_{\text{начальн.}}}$$
(2.5)





Рисунок 2.5. Калибровочный график для расчета состава углеводородной смеси

Кроме состава продуктов, находящихся в газовой смеси, важной характеристикой процесса пиролиза является коксообразование. Для его количественной оценки (m_{кокса}) до и после эксперимента реакторы взвешивались. Затем рассчитывали выход кокса в мас.% от количества связанного углерода в исходном углеводородном сырье.

Общий объём пропущенного углеводородного сырья рассчитывали по уравнению:

$$V = \frac{\Delta V \cdot 60}{\tau} \cdot t \tag{2.7}$$

где ΔV - свободный объём, $\Delta V = V_{p-pa} - V_{\kappa am}$, см³;

t – время проведения процесса пиролиза (в среднем 3 часа);

т – время прохождения газа по реактору;

$$V_{\kappa am} = \frac{m}{\rho}$$
 - объём катализатора, см³; m – масса катализатора, г

$$\rho$$
 – его плотность, г/см³;

 $V_{p-pa} = \frac{\pi d^2 H}{4}$ - объём реактора, см³;d – внутренний диаметр реактора,

см;

Н-длина реактора, см.

Затем находили количество моль пропущенной газовой смеси:

$$n_{cmecu} = \frac{\Delta V}{22.4} \tag{2.8}$$

Молярную массу углерода в исходном сырье определяли по формуле:

$$M_C = \sum_{i=1}^n M_i^C \chi_i \tag{2.9}$$

где M_i^c - молекулярная масса углерода в i-м компоненте, приходящаяся на один моль компонента.

Вычисляли массу углерода во всех компонентах исходного сырья:

$$m_c = M_C \cdot n_{cmecu} \tag{2.10}$$

Массовую долю кокса на пропущенное сырьё рассчитывали по формуле:

$$\omega_C = \frac{m_{\text{кокса}}}{m_C} \times 100\% \tag{2.11}$$

2.2.2. Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза

Для идентификации образующихся жидких продуктов в процессе пиролиза смеси C_1 - C_4 снимали масс-спектры (в точках максимумов хроматографических пиков) смеси, взятой из приёмника продуктов проточной установки для пиролиза углеводородов, на хромато-масс-спектрометре Polaris Q/Trace GC Ultra с ионной ловушкой (температура инжектора и ионного источника 250°C, температура колонки (Thermo TR-35 MS длиной 60 м, диаметром 0.32 мм) 60°C, поток гелия 1.2 мл/мин, сплит 30.

2.2.3. ИК - спектральный анализ катализаторов и продуктов пиролиза

ИК - спектры пропускания образцов катализаторов до и после пиролиза, а так же коксовых отложений, образующихся на внутренней поверхности реактора, снимались на ИК - спектрофотометре IR Prestige–21 фирмы Shimadzu в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹ на воздухе. Образец в смеси с бромистым калием растирался в агатовой ступке до порошкообразного состояния, после чего запрессовывался под давлением в таблетки с помощью специальной прессформы (1.2 мг образца на 300 мг KBr).

2.2.4. Электронно-микроскопическое исследование продуктов пиролиза

Сканирующая зондовая микроскопия

Топографию каталитических нанесённых слоев исследовали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе C3M Solver PRO фирмы NT-MDT. Образцы поверхностных плёнок готовили поливочным методом: тонкие плёнки формировали нанесением фосфатирующего состава на поверхность кремниевых пластин, которые помещались в стальной реактор, и далее проводили пиролиз смеси C₁-C₄. После чего пластины вынимались и изучались.

Электронографические исследования

С целью исследования структуры твёрдых продуктов, образующихся на поверхности реакторов в процессе пиролиза смеси углеводородов, был использован метод электронной микроскопии с применением электронного микроскопа УЭМВ-100К с энергией пучка ускоренных электронов 75кВ, с помощью которого снимали картины микродифракции электронов в образцах.

2.3. Методика кинетических измерений

Кинетика реакций распада углеводородов (RH) в газовой фазе и кинетика их каталитического распада описываются уравнением реакции первого порядка [77]. Поэтому скорость расходования алкана (*W*) равна:

$$W = k_{_{\mathcal{H}}}C_{_{RH}} \tag{2.12}$$

где $k_{_{3\phi}}$ - эффективная константа скорости, представляющая комбинацию истинных констант скоростей элементарных реакций зарождения, развития и гибели цепей; $C_{_{RH}}$ - концентрация углеводорода.

Известно [78], что применение проточного метода основано на принятии упрощающих предположений о режиме идеального вытеснения и о квазистационарном состоянии системы.

В связи с вышеперечисленным, получив экспериментально зависимость степени превращения от времени пребывания реакционной смеси в реакторе, при расчете кажущейся константы скорости разложения углеводородного сырья в проточном реакторе, пользовались формулой (2.13), справедливой для режима идеального вытеснения продуктов в зоне реакции.

$$k_{\Im\Phi.} = \frac{1}{\tau} ln \frac{1}{1-\alpha}, c^{-1}$$
(2.13)

Где α - степень превращения исходного углеводорода;

τ - время контакта, определяемое из соотношения объёма реактора и объёмной скорости потока, проходящего через реактор.

Энергию активации рассчитывали по экспериментальным данным с помощью метода наименьших квадратов [79]. Для этого использовали уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k_{s\phi} = \ln A - \frac{E_a^{s\phi}}{RT}$$
(2.14)

где А – предэкспоненциальный множитель;

 $E_a^{\circ\phi}$ – эффективная энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная (8.31Дж/моль·К).

По графику зависимости в координатах $\ln k_{s\phi} - \frac{1}{T}$, находили параметры A и

$$\frac{E_a^{\flat\phi}}{R}$$

2.4. Оценка эффективности катализаторов

Для обеспечения максимального выхода целевых продуктов (этилен, пропилен) и минимального количества побочных продуктов, а также достижения лучших технико-экономических показателей процесса, катализатор должен обладать такими характеристиками, как активность, селективность, а также оптимальными физико-механическими свойствами.

Активность катализатора, прежде всего, характеризуется изменением скорости реакции. Наиболее точной мерой каталитической активности является константа скорости реакции. Поэтому оценка эффективности катализатора проводилась путём сравнения констант скоростей термического и каталитического процесса.

Важной характеристикой активности катализатора является селективность катализируемой им реакции, т.е. соотношение количества целевого продукта к общему количеству продуктов реакции. Именно селективность определяет непроизводительные затраты сырья и энергии на выделение продукта и переработку отходов.

В условиях коксообразования, действия высоких температур, реакционной среды и других факторов поддержание активности катализатора обеспечивается его стабильностью и механической прочностью, которая определяется способом приготовления, поэтому существенно зависит от пористой структуры. Недостаточная механическая прочность приводит к росту гидравлического сопротивления реактора. Под стабильностью работы катализатора понимается воспроизведение его активности после нескольких дней проведения опытов.

Критерии, по которым определялись оптимальные условия пиролиза углеводородной смеси C₁-C₄, являлись величина конверсии, выход этилена и пропилена, а также образование кокса.

Целью работы была разработка каталитических систем превращения легкого углеводородного сырья C₁–C₄ в этилен и пропилен с использованием переходных металлов VI и VIII групп.

Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи:

исследовать влияние на пиролиз лёгких алканов:

- плёночных покрытий на основе металлов VIII группы (Fe, Co, Ni), нанесённых на стенки реактора;

- покрытий металлов VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd), нанесённых на керамический носитель;

- покрытий соединений металлов VI группы (Cr, Mo, W), нанесённых на керамический носитель;

- хромсодержащих катализаторов, нанесённых на зольные микросферы;

- металлических проводников (молибден, вольфрам, нихром), нагреваемых электрическим током.

Глава З. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Пиролиз легких углеводородов в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы, нанесенных на внутренние стенки

стального реактора

Известно [12], что при термическом пиролизе из-за каталитической активности пирозмеевиков, изготовленных в основном из хромо-никелевых сплавов, на внутренней поверхности идет интенсивное коксоотложение с образованием карбидов металлов. Такой кокс трудно поддается удалению, что приводит к значительному снижению времени работы пиролизных печей. Нами исследовано влияние покрытий внутренних стенок стального реактора, содержащих металлы VIII группы, на кинетические параметры каталитического пиролиза углеводородной смеси.

На рисунках 3.1 и 3.2 представлены кривые типичной зависимости выхода этилена и пропилена от температуры для пустого металлического реактора. Как видно из графика, количество этилена увеличивается с температурой, а содержание пропилена проходит через максимум.





Рисунок 3.1. Зависимость накопления этилена от температуры для различных каталитических систем

Рисунок 3.2. Зависимость накопления пропилена от температуры для различных каталитических систем

Результаты исследований пиролиза смеси C_1 - C_4 в присутствии каталитических систем на основе пленочных покрытий стенок металлического реактора, включающих соединения металлов восьмой группы, приведены в таблице 3.1. Основными газофазными продуктами пиролиза углеводородной смеси в полом реакторе, стенки которого были обработаны продуктами высокотемпературного разложения нитратов железа, кобальта, никеля, хлорида палладия и их композициями с ортофосфорной кислотой были метан, этан, этилен и пропилен, количество которых увеличивалось с температурой (таблица 3.1).

Из приведённых данных видно, что при температурах 700-740°С (в гетерогенной области пиролиза) выход этилена и пропилена зависит от природы металла нанесённого на внутренние стенки реактора. При температурах выше 800-850°С эта зависимость уменьшается (гомогенная область).

По выходу этилена и его селективности лучшие результаты наблюдались у полифосфатного кобальт-содержащего плёночного покрытия. Однако, при повышении температуры до 800°С, на этом покрытии наблюдалось снижение селективности по этилену с 64 до 41%.

По выходу пропилена при 800°С лучшие результаты наблюдались у Fe- и Со-содержащих катализаторов (15.9 мас %).

Количество углеродистых отложений на стенках стального реактора было самым низким на полифосфатных Со - и Fe - содержащих плёночных покрытиях (0.01 и 0.14 мас%), что в 8-100 раз ниже, чем в необработанном реакторе. Самое высокое сажеобразование наблюдалось на Ni- содержащем катализаторе (4.54 мас%), что в 4 раза выше, чем сажеобразование в необработанном реакторе.

Сравнение данных ИК спектрального анализа сажи, образующейся на внутренней поверхности реактора без обработки и реакторе, обработанном продуктами высокотемпературного разложения нитратов железа, кобальта, никеля, хлорида палладия и их композициями с ортофосфорной кислотой, показывает наличие широкой полосы поглощения с максимумом при 914 см⁻¹ в

случае проведения процесса в необработанном реакторе, которая свидетельствует об образовании карбидов металлов. Такой кокс трудно поддается удалению. Показано, что в ИК-спектрах коксовых отложений, образующихся при пиролизе в Fe-, Co-, Рd-фосфатных покрытий присутствии вышеназванная полоса отсутствует, отмечается наличие углерода с неупорядоченной структурой в области 1350–1500 см⁻¹.

Таблица 3.1

(v смеси 50 мл/мин; т 8.5 с; d 0.6 см; S/V 6.7 см ⁻)									
Обработка	Τ,	Конверсия,		Выход	, мас %	5	Селективность по	Сажа,	
реактора	°C	%	CH ₄	C_2H_6	C_2H_4	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄ , %	мас %	
	710	7.1	0.5	_	3.5	3.1	49.5		
For ofference	740	13.1	2.1	_	5.0	6.1	37.8	1 1 2	
вез обработки	800	46.2	12.0	1.8	18.3	14.1	39.6	1.12	
	830	67.3	19.1	5.4	28.5	14.2	42.4		
	710	7.1	2.0	_	2.4	2.7	34.0		
$E_{\alpha}(NO)$	740	16.6	4.4	-	5.4	6.9	32.3	0.00	
$re(nO_3)_3$	800	50.8	14.1	2.5	18.3	15.9	36.1	0.99	
	830	64.3	19.5	3.6	25.7	15.4	40.0		
	710	7.5	1.8	-	4.3	1.4	57.4		
$Fe(NO_{3})_{3} +$	740	14.1	3.0	-	6.2	4.9	43.9	0.14	
H_3PO_4	800	42.2	9.3	2.0	16.5	14.4	39.2	0.14	
	830	54.6	14.1	2.6	21.2	16.8	38.7		
	710	6.5	1.5	_	2.0	3.0	30.6		
$C_{2}(NO)$	740	13.1	3.3	0.3	3.7	5.8	28.2	2.02	
$CO(NO_3)_2$	800	44.8	11.9	3.2	13.7	15.9	30.6	3.23	
	830	55.5	16.0	3.8	19.2	16.4	34.6		
	710	5.3	1.0	-	3.4	0.9	64.0		
$Co(NO_3)_2 +$	740	11.2	3.2	-	5.3	2.7	47.5	0.01	
H_3PO_4	800	45.9	11.9	2.0	18.9	13.0	41.2	0.01	
	830	64.0	17.6	2.6	28.2	15.7	44.0		
	710	8.2	3.4	1.2	2.4	1.3	28.5		
$\mathbf{N}_{\mathbf{n}}^{2}(\mathbf{N}_{\mathbf{O}})$	740	15.2	6.1	2.5	4.1	2.6	27.1	151	
$INI(INO_3)_2$	800	50.3	15.5	4.7	15.3	14.8	30.5	4.54	
	830	61.1	20.1	5.1	21.5	14.3	35.2		
	710	9.1	2.1	1.9	1.6	3.5	17.4		
	740	20.0	4.0	5.0	4.4	6.6	21.8	1 74	
$PdCl_2 + H_3PO_4$	800	55.6	16.1	12.6	15.2	11.8	27.3	1.74	
	830	64.3	19.2	6.4	23.5	15.3	36.5		

Результаты пиролиза углеводородов С1-С4 в реакторе с плёночными покрытиями его стенок

SALCE ----1

Образующийся аморфный кокс сравнительно легко удаляется с поверхности реактора выжиганием в потоке воздуха в течение трех часов при температуре 500-600°С. Электронно-микроскопический анализ на сканирующем зондовом



микроскопе C3M Solver PRO подтвердил данные ИК спектроскопии образующейся сажи.

Рисунок 3.3. ИК-спектры образующейся сажи в чистом реакторе (1), в обработанном нитратом кобальта (2), в обработанном нитратом железа (3)

Из литературных данных [77] известно, что каталитический пиролиз низкомолекулярного углеводородного сырья на железооксидных катализаторах, протекающий при атмосферном давлении, умеренных температурах (до 800°С) и различных значениях времени контакта, описывается уравнением реакции первого порядка.

Нами рассчитаны кинетические и активационные параметры разложения пропана и образования основных продуктов пиролиза (метана и этилена) в полом реакторе при нанесении на его поверхность соединений металлов VIII группы. Расчет констант скорости (k) проводился по уравнению реакции первого порядка, который подтверждается прямолинейной зависимостью в координатах ln 1/1-α (где α – степень превращения) от времени контакта (τ), приведенной на рис.3.4.



Рисунок 3.4. Зависимость степени превращения углеводородов от времени контакта в полом реакторе, обработанном продуктами термического разложения Fe(NO₃)₃

Энергии активации реакций распада пропана и накопления этилена и метана

рассчитаны по уравнению Аррениуса по зависимости lnk от 1/Т (рисунок 3.5, таблица 3. 2.).



Рисунок 3.5. График зависимости lnk от 1/Т для плёночного покрытия стенок реактора на основе продуктов термического разложения Fe(NO₃)₃.

Кинетические и активационные параметры распада пропана и накопления продуктов для плёночных покрытий стенок реактора (V смеси 50 мл/мин[.] т 8 5 с[.] d 0 6 см[.] S/V 6 7 см⁻¹)

Сорнола ракторя Глизоверся Го По со По со <th>Οδηαδοτκα ηθακτορα</th> <th>Углеволорол</th> <th>т°С</th> <th>$k \cdot 10^2$, c⁻¹</th> <th>Еа. кЛж/моль</th> <th>In ko</th>	Οδηαδοτκα ηθακτορα	Углеволорол	т°С	$k \cdot 10^2$, c ⁻¹	Еа. кЛж/моль	In ko	
		тпередород	710	0.16			
$ \begin{split} \mathbf{Fe: 005} \mathbf{G} \mathbf{G} \mathbf{G} \mathbf{G} \mathbf{G} \mathbf{G} \mathbf{G} G$		CH_4	800	3.35	258.5±12.9	25.5±1.3	
Без обработки C_2H_4 800 2.88 144.8±11.3 12.6±1.3 C_3H_8 710 3.47 132.7±10.6 13.0±1.2 C_4H_4 710 0.33 171.8±9.9 15.3±1.2 $Fe(NO_3)_3$ C_2H_4 710 0.23 173.7±10.0 15.2±1.2 C_3H_8 710 1.05 173.6±8.7 16.8±0.8 $C_0(NO_3)_2$ C_2H_4 710 0.24 193.5±10.3 17.7±1.2 $C_0(NO_3)_2$ C_2H_4 710 0.18 172.0±2.2 14.7±0.3 C_2H_4 710 0.18 175.5±8.7 17.0±1.0 C_3H_8 710 1.08 175.5±8.7 17.0±1.0 C_3H_8 710 0.62 148.6±8.1 13.1±0.9 C_2H_4 710 0.55 196.4±8.8 8.7±0.4 C_2H_4 710 0.55 196.4±8.8 8.7±0.4 C_2H_4 710 0.55 196.4±8.8 12.2±0.2 C_3H_8 710 2.63			710	0.66	144.0.44.0	10 (1 0	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Без обработки	C_2H_4	800	2.88	144.8±11.3	12.6±1.3	
$ \mathbf{Fe}(\mathbf{NO_3})_3 = \begin{bmatrix} \mathbf{C_3H_8} & 800 & 13.77 & 132.7\pm10.0 & 13.0\pm1.2 \\ \mathbf{C_3H_8} & 800 & 1.96 & 171.8\pm9.9 & 15.3\pm1.2 \\ \hline \mathbf{C_2H_4} & 800 & 1.39 & 173.7\pm10.0 & 15.2\pm1.2 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 710 & 1.05 & 173.6\pm8.7 & 16.8\pm0.8 \\ \hline \mathbf{C_0}(\mathbf{NO_3})_2 = \begin{bmatrix} \mathbf{C_4H_4} & 800 & 1.71 & 193.5\pm10.3 & 17.7\pm1.2 \\ \hline \mathbf{C_2H_4} & 800 & 1.71 & 193.5\pm10.3 & 17.7\pm1.2 \\ \hline \mathbf{C_2H_4} & 710 & 0.18 & 172.0\pm2.2 & 14.7\pm0.3 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 710 & 1.08 & 175.5\pm8.7 & 17.0\pm1.0 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 710 & 1.08 & 175.5\pm8.7 & 17.0\pm1.0 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 710 & 0.62 & 148.6\pm8.1 & 13.1\pm0.9 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 1.2.5 & 96.4\pm4.8 & 8.7\pm0.4 \\ \hline \mathbf{Ni}(\mathbf{NO_3})_2 = \begin{bmatrix} \mathbf{CH_4} & 710 & 0.21 & 800 & 1.2.5 \\ \hline \mathbf{C_2H_4} & 710 & 0.55 & 119.1\pm6.0 & 9.4\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_2H_4} & 710 & 0.21 & 149.9\pm1.8 & 12.2\pm0.2 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 1.91 & 119.1\pm6.0 & 9.4\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 4.35 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 4.35 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 4.35 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 4.35 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 4.35 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 4.35 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 4.35 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 4.35 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 2.15 & 181.5\pm11.8 & 16.5\pm1.6 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 2.15 & 181.5\pm11.8 & 16.5\pm1.6 \\ \hline \mathbf{C_3H_8} & 800 & 2.7 & 168.4\pm8.4 & 17.1\pm0.8 \\ \hline \end{array}$	-	СЧ	710	3.47	122 7 10 6	12.0+1.2	
$ \begin{split} \mathbf{Fe}(\mathbf{NO_3})_3 & \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		C3H8	800	13.77	132. /±10.0	15.0±1.2	
$ \mathbf{Fe}(\mathbf{NO_3})_3 = \begin{bmatrix} -CH_4 & 800 & 1.96 & 111.02.03 & 110.0212 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.23 & 173.7\pm10.0 & 15.2\pm1.2 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 1.39 & 173.6\pm8.7 & 16.8\pm0.8 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 8.47 & 173.6\pm8.7 & 16.8\pm0.8 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.24 & 193.5\pm10.3 & 17.7\pm1.2 \\ \hline C_2H_4 & 800 & 1.07 & 172.0\pm2.2 & 14.7\pm0.3 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 0.18 & 172.0\pm2.2 & 14.7\pm0.3 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 6.78 & 175.5\pm8.7 & 17.0\pm1.0 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 6.78 & 175.5\pm8.7 & 17.0\pm1.0 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.6 & 160.0\pm8.0 & 14.5\pm0.7 \\ \hline C_2H_4 & 800 & 2.94 & 148.6\pm8.1 & 13.1\pm0.9 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 0.62 & 148.6\pm8.1 & 13.1\pm0.9 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 1.2.5 & 96.4\pm4.8 & 8.7\pm0.4 \\ \hline Ni(NO_3)_2 & \hline C_2H_4 & 710 & 0.55 & 119.1\pm6.0 & 9.4\pm0.7 \\ \hline C_2H_4 & 800 & 1.91 & 119.1\pm6.0 & 9.4\pm0.7 \\ \hline C_2H_4 & 800 & 1.91 & 119.1\pm6.0 & 9.4\pm0.7 \\ \hline C_2H_4 & 800 & 0.99 & 149.9\pm1.8 & 12.2\pm0.2 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 2.63 & 109.9\pm6.1 & 9.9\pm0.7 \\ \hline PdCl_2 + H_3PO_4 & \hline C_{2H_4} & 710 & 0.65 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 4.35 & 162.6\pm8.1 & 14.9\pm0.7 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 2.15 & 181.5\pm11.8 & 16.5\pm1.6 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 2.15 & 181.5\pm11.8 & 16.5\pm1.6 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 2.15 & 168.4\pm8.4 & 17.1\pm0.8 \\ \hline \end{array}$		CH	710	0.33	171 8+9 9	15 3+1 2	
$ \begin{split} \mathbf{Fe(NO_3)_3} & \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			800	1.96	171.0±9.9	15.5±1.2	
$\mathbf{Prices}_{1,39} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1$	Fe(NO ₂) ₂	C ₂ H ₄	710	0.23	173.7+10.0	15.2+1.2	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			800	1.39	1,5,1,=10,0	13.4-1.4	
$ \mathbf{Co(NO_3)_2} = \mathbf{H_3PO_4} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0$		$C_{3}H_{8}$	710	1.05	173.6±8.7	16.8±0.8	
$ \mathbf{Co(NO_3)_2} = \begin{array}{c cccc} & CH_4 & 710 & 0.24 & 193.5\pm10.3 & 17.7\pm1.2 \\ \hline & 800 & 1.71 & 0.18 & 172.0\pm2.2 & 14.7\pm0.3 \\ \hline & C_2H_4 & 710 & 0.18 & 175.5\pm8.7 & 17.0\pm1.0 \\ \hline & C_3H_8 & 800 & 6.78 & 175.5\pm8.7 & 17.0\pm1.0 \\ \hline & C_3H_8 & 800 & 3.35 & 160.0\pm8.0 & 14.5\pm0.7 \\ \hline & C_2H_4 & 710 & 0.62 & 148.6\pm8.1 & 13.1\pm0.9 \\ \hline & C_3H_8 & 710 & 5.2 & 96.4\pm4.8 & 8.7\pm0.4 \\ \hline & C_3H_8 & 800 & 1.2.5 & 96.4\pm4.8 & 8.7\pm0.4 \\ \hline & C_2H_4 & 710 & 0.55 & 119.1\pm6.0 & 9.4\pm0.7 \\ \hline & C_2H_4 & 710 & 0.55 & 119.1\pm6.0 & 9.4\pm0.7 \\ \hline & C_2H_4 & 710 & 0.21 & 149.9\pm1.8 & 12.2\pm0.2 \\ \hline & C_3H_8 & 710 & 2.63 & 109.9\pm6.1 & 9.9\pm0.7 \\ \hline & C_3H_8 & 710 & 0.28 & 800 & 1.91 & 149.9\pm1.8 & 14.9\pm0.7 \\ \hline & C_2H_4 & 710 & 0.28 & 181.5\pm11.8 & 16.5\pm1.6 \\ \hline & C_3H_8 & 800 & 2.15 & 168.4\pm8.4 & 17.1\pm0.8 \\ \hline \end{array}$		5 0	800	8.47			
$ \mathbf{Co(NO_3)_2} = \frac{1}{C_2H_4} = \frac{1}{710} = \frac{1}{1000} = \frac{1}{10000} = \frac{1}{10000} = \frac{1}{100000} = \frac{1}{10000000000000000000000000000000000$		CH_4	710	0.24	193.5±10.3	17.7±1.2	
$ \begin{split} \mathbf{Co(NO_3)_2} & \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			800	1./1			
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Co(NO ₃) ₂	C_2H_4	800	0.18	172.0 ± 2.2	14.7±0.3	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		C ₃ H ₈	710	1.07	175.5±8.7		
$ \mathbf{Co(NO_3)_2 + H_3PO_4} = \begin{bmatrix} CH_4 & 710 & 0.6 & 800 & 3.35 & 160.0\pm 8.0 & 14.5\pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.62 & 148.6\pm 8.1 & 13.1\pm 0.9 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 5.2 & 96.4\pm 4.8 & 8.7\pm 0.4 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 12.5 & 96.4\pm 4.8 & 8.7\pm 0.4 \\ \hline CH_4 & 710 & 0.55 & 119.1\pm 6.0 & 9.4\pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & 800 & 0.99 & 149.9\pm 1.8 & 12.2\pm 0.2 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 2.63 & 109.9\pm 6.1 & 9.9\pm 0.7 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 8.90 & 109.9\pm 6.1 & 9.9\pm 0.7 \\ \hline CH_4 & 800 & 4.35 & 162.6\pm 8.1 & 14.9\pm 0.7 \\ \hline CH_4 & 800 & 4.35 & 162.6\pm 8.1 & 14.9\pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & 800 & 2.15 & 181.5\pm 11.8 & 16.5\pm 1.6 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 2.27 & 168.4\pm 8.4 & 17.1\pm 0.8 \\ \hline \end{bmatrix} $			800	6.78		17.0 ± 1.0	
$\mathbf{Co(NO_3)_2 + H_3PO_4} = \begin{bmatrix} CH_4 & 800 & 3.35 & 160.0\pm 8.0 & 14.5\pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & 800 & 2.94 & 148.6\pm 8.1 & 13.1\pm 0.9 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 5.2 & 96.4\pm 4.8 & 8.7\pm 0.4 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 12.5 & 96.4\pm 4.8 & 8.7\pm 0.4 \\ \hline CH_4 & 710 & 0.55 & 119.1\pm 6.0 & 9.4\pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.21 & 149.9\pm 1.8 & 12.2\pm 0.2 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 8.90 & 109.9\pm 6.1 & 9.9\pm 0.7 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 8.90 & 109.9\pm 6.1 & 9.9\pm 0.7 \\ \hline CH_4 & 710 & 0.65 & 162.6\pm 8.1 & 14.9\pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.65 & 162.6\pm 8.1 & 14.9\pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.28 & 800 & 2.15 & 181.5\pm 11.8 & 16.5\pm 1.6 \\ \hline C_3H_8 & 800 & 2.15 & 181.5\pm 11.8 & 16.5\pm 1.6 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 2.27 & 168.4\pm 8.4 & 17.1\pm 0.8 \\ \hline \end{bmatrix}$		CH ₄	710	0.6			
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			800	3.35	160.0 ± 8.0	14.5 ± 0.7	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			710	0.62	140 6 0 1	10.1.0.0	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$Co(NO_3)_2 + H_3PO_4$	C_2H_4	800	2.94	148.6±8.1	13.1±0.9	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		СЧ	710	5.2	06 1+1 8	87+04	
$ \begin{array}{c ccccc} \mathbf{Ni}(\mathbf{NO_3})_2 & \hline CH_4 & \begin{matrix} 710 & 0.55 \\ 800 & 1.91 & 119.1 \pm 6.0 & 9.4 \pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & \begin{matrix} 710 & 0.21 \\ 800 & 0.99 & 149.9 \pm 1.8 & 12.2 \pm 0.2 \\ \hline C_3H_8 & \begin{matrix} 710 & 2.63 \\ 800 & 8.90 & 8.90 & 109.9 \pm 6.1 & 9.9 \pm 0.7 \\ \hline CH_4 & \begin{matrix} 710 & 0.65 \\ 800 & 4.35 & 162.6 \pm 8.1 & 14.9 \pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & \begin{matrix} 710 & 0.28 \\ 800 & 2.15 & 181.5 \pm 11.8 & 16.5 \pm 1.6 \\ \hline C_3H_8 & \begin{matrix} 710 & 2.27 \\ 800 & 18.75 & 168.4 \pm 8.4 & 17.1 \pm 0.8 \\ \hline \end{array} \right. $		C3118	800	12.5	90.4±4.8	0./±0.4	
$ \mathbf{Ni(NO_3)_2} = \begin{bmatrix} CH_4 & 800 & 1.91 & 119.1120.0 & 9.1120.7 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.21 \\ 800 & 0.99 & 149.9\pm 1.8 & 12.2\pm 0.2 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 2.63 \\ 800 & 8.90 & 8.90 & 109.9\pm 6.1 & 9.9\pm 0.7 \\ \hline CH_4 & 710 & 0.65 \\ 800 & 4.35 & 162.6\pm 8.1 & 14.9\pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.28 \\ 800 & 2.15 & 181.5\pm 11.8 & 16.5\pm 1.6 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 2.27 \\ 800 & 18.75 & 168.4\pm 8.4 & 17.1\pm 0.8 \\ \end{bmatrix} $		CH	710	0.55	119 1+6 0	94+07	
$ \begin{array}{c ccccc} \mathbf{Ni(NO_3)_2} & & C_2H_4 & & 710 & 0.21 & & 149.9\pm1.8 & 12.2\pm0.2 \\ \hline C_3H_8 & & 710 & 2.63 & & 109.9\pm6.1 & & 9.9\pm0.7 \\ \hline C_3H_8 & & 800 & 8.90 & & 109.9\pm6.1 & & 9.9\pm0.7 \\ \hline CH_4 & & 710 & 0.65 & & 162.6\pm8.1 & & 14.9\pm0.7 \\ \hline C_2H_4 & & 710 & 0.28 & & 181.5\pm11.8 & & 16.5\pm1.6 \\ \hline C_3H_8 & & 710 & 2.27 & & 168.4\pm8.4 & & 17.1\pm0.8 \\ \hline \end{array} $			800	1.91	117.1±0.0	7.+⊥0.7	
$\mathbf{PdCl_2 + H_3PO_4} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1$	Ni(NO ₃) ₂	C_2H_4	710	0.21	149.9±1.8	12.2±0.2	
$\mathbf{PdCl_2 + H_3PO_4} \begin{array}{ c c c c c c c } & C_3H_8 & 710 & 2.63 & 109.9 \pm 6.1 & 9.9 \pm 0.7 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 0.65 & 162.6 \pm 8.1 & 14.9 \pm 0.7 \\ \hline C_2H_4 & 710 & 0.28 & 800 & 2.15 & 181.5 \pm 11.8 & 16.5 \pm 1.6 \\ \hline C_3H_8 & 710 & 2.27 & 168.4 \pm 8.4 & 17.1 \pm 0.8 \\ \hline \end{array}$			800	0.99			
$\mathbf{PdCl_2 + H_3PO_4} \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		C_3H_8	710	2.63	109.9±6.1	9.9±0.7	
PdCl ₂ + H ₃ PO ₄ CH ₄ 710 0.65 162.6±8.1 14.9±0.7 C ₂ H ₄ 710 0.28 181.5±11.8 16.5±1.6 C ₃ H ₈ 710 2.27 168.4±8.4 17.1±0.8			800	8.90			
PdCl ₂ + H ₃ PO ₄ C_2H_4 710 0.28 181.5 ± 11.8 16.5 ± 1.6 C_3H_8 710 2.27 168.4 ± 8.4 17.1 ± 0.8		CH_4	/10 800	0.65	162.6±8.1	14.9±0.7	
PdCl ₂ + H ₃ PO ₄ C ₂ H ₄ 710 0.28 181.5±11.8 16.5±1.6 C ₃ H ₈ 710 2.27 168.4±8.4 17.1±0.8		C ₂ H ₄	710	0.28			
C_3H_8 710 2.27 168.4 ± 8.4 17.1 ± 0.8	$PdCl_2 + H_3PO_4$		800	0.20 2.15	181.5 ± 11.8	16.5±1.6	
$C_{3}H_{8}$ $\begin{bmatrix} 7.10 \\ 800 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2.27 \\ 18.75 \end{bmatrix} = 168.4 \pm 8.4 $ 17.1 ± 0.8			710	2.13			
		C_3H_8	800	18.75	168.4 ± 8.4	17.1±0.8	

По величине константы скорости образования CH_4 в интервале температур 710–800°С катализаторы располагаются в ряд: $Pd+H_3PO_4 > Co+H_3PO_4 > Ni > Fe > Co > без обработки, т.е. с самой большой скоростью <math>CH_4$ образуется на Pd - содержащем катализаторе, а с самой низкой – в необработанном металлическом

реакторе, при этом самое низкое значение энергии активации образования метана было у Ni - содержащего катализатора, а самое высокое – у реактора без обработки.

По величине константы скорости образования C_2H_4 при 800°С катализаторы располагаются в ряд: Co+H₃PO₄ > без обработки > Pd+H₃PO₄ > Fe > Co > Ni, что согласуется с экспериментальными данными по выходу этилена. Самые низкие значения энергии активации по образованию этилена были в реакторе без обработки и у Со–фосфатного покрытия, а самое высокое у Pd-фосфатного катализатора.

По величине константы скорости распада пропана при 800°С катализаторы располагаются в ряд: $Pd+H_3PO_4 > 6e3$ обработки $> Co+H_3PO_4 > Ni > Fe > Co$, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными по величине конверсии смеси углеводородов, которая была выше всего на Pd - фосфатном катализаторе. По величине отношения константы скорости образования метана к константе скорости образования этилена (k_{CH4}/k_{C2H4}) при 800°С катализаторы располагаются в ряд: $Pd+H_3PO_4$ (2.0) > Ni(1.9) > Co(1.6) > Fe(1.4) > 6e3 обработки(1.2) $> Co+H_3PO_4(1.1)$, что говорит о том, что на Pd - фосфатном и Ni – содержащих катализаторах, показавших самый низкий выход этилена и высокое сажеобразование, скорость образования метана в два раза больше скорости образования этилена, в то время как на Co - фосфатном покрытии и в реакторе без обработки эти скорости практически равны.

Таким образом, лучшие результаты по конверсии, выходу этилена и пропилена показало Pd - фосфатное покрытие, однако при этом наблюдалось высокое сажеобразование. Со - фосфатное плёночное покрытие, показав средние результаты по выходу этилена и суммарному выходу алкенов, показало лучшие результаты селективности по этилену и низкому сажеобразованию.

Сравнение выходов основных продуктов пиролиза, констант скорости и активационных параметров катализаторов подтверждает ранее сделанные выводы

о механизме пиролиза смеси углеводородов [80]. Пропан разлагается по двум главным направлениям, одно из которых деметанирование (1), другое – дегидрирование (2):

$$C_3H_8 \to CH_4 + C_2H_4 \tag{1}$$

$$C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_6 \tag{2}$$

В области высоких температур (750–800°С) не наблюдается стехиометрического образования метана и этилена и можно предположить, что имеет место направление (3), которое объясняет повышенный выход этилена:

$$2C_3H_8 \rightarrow 2H_2 + 3C_2H_4 \tag{3}$$

Распад бутана протекает по реакции (4):

$$C_4 H_{10} \rightarrow C_2 H_4 + C_2 H_6 \tag{4}$$

3.2. Пиролиз легких углеводородов в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы, нанесенных на керамический носитель

Результаты изучения влияния природы металлов VIII группы, нанесенных на керамический носитель, на основные параметры пиролиза алканов представлены в таблице 3.3. При формировании катализаторов использовались нитраты железа, кобальта, никеля и хлорид палладия, взятые из расчета содержания металла в покрытии 3–5%. Сравнение основных параметров пиролиза проводилось при 710-730°C, так как при повышении температуры до 800°C различие в выходе продуктов было незначительным.

По величине конверсии смеси углеводородов каталитические системы располагались в ряд: Fe > Ni > керамический носитель > Pd > Co. Выход метана на данных катализаторах был незначительным (1.2–2.2 мас. %) и мало зависел от его природы. Ряд каталитической активности металлсодержащих покрытий по выходу этилена имел следующий вид: Fe > керамический носитель > Co > Ni > Pd. При увеличении температуры до 800°C повышалась активность Pd-содержащего катализатора, который по своей активности приближался к катализатору,

содержащему Fe. По выходу пропилена получен следующий ряд: Ni > Fe > Pd > керамический носитель > Co. По суммарному выходу алкенов: Fe > Ni > керамический носитель > Pd > Co, по величине сажеобразования: Ni > керамический носитель > Fe \approx Co > Pd. Выход сажи на Ni- содержащем катализаторе был в 50 раз выше, чем на Fe -, Co -, Pd - содержащих катализаторах.

Таблица 3.3

(V 50 MJ/M/H, 1 1.54 C, U 0.0 CM, 57 V 5.010 CM)									
Обработка	ω(Me)	TOC	Конверсия,		Выход	, мас %	,)	Селективность	Сажа,
керамики	%	1,°C	%	CH ₄	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	по С ₂ Н _{4,} %	мас %
		710	8.4	1.5	-	4.3	2.6	51.2	
Без		750	25.8	4.8	-	9.8	11.2	38.0	0.14
обработки	-	800	40.2	9.4	-	19.9	10.9	49.5	0.14
		850	74.2	19.6	1.9	39.1	13.6	52.7	
		710	10.6	1.9	0.4	4.6	3.8	42.9	
$\mathbf{E}_{\mathbf{a}}(\mathbf{NO})$	5.0	740	16.9	2.8	-	6.9	7.2	41.0	0.13
$\Gamma e(\Gamma O_3)_3$	5.0	800	47.7	10.6	1.5	19.2	16.4	40.3	0.15
		830	62.8	14.9	2.5	26.5	18.9	42.2	
	5.0	710	5.1	1.2	-	2.6	1.3	51.0	
$C_{\alpha}(NO)$		740	11.7	2.1	-	6.2	3.4	52.8	0.12
$CO(INO_3)_2$		800	33.0	7.4	0.5	13.0	12.1	39.5	0.15
		830	52.7	12.9	2.4	20.9	16.5	39.6	
		710	9.8	2.2	-	2.4	5.3	24.4	
NH(NO)	5.0	740	24.5	4.2	1.0	5.4	14.0	22.0	67
$NI(INO_3)_2$	5.0	800	50.4	12.2	1.9	13.5	22.8	26.8	0.7
		830	59.5	16.3	3.4	18.9	20.9	31.8	
		680	1.7	0.8	0.4	0.5	-	29.4	
DACI	2.0	710	7.8	1.9	0.9	1.7	3.3	21.8	0.11
ruc ₁₂	5.0	740	18.6	5.1	2.7	5.7	5.1	30.6	0.11
		800	52.8	12.9	5.9	16.6	17.4	31.4	

Результаты пиролиза углеводородов C₁-C₄ в присутствии солей металлов VIII группы, нанесенных на керамический носитель (V 50 мп/мин: т 1 34 с: d 0.6 см: S/V 5.6·10⁵ см⁻¹)

В таблице 3.4. приведены кинетические и активационные параметры разложения пропана и образования продуктов пиролиза (метана и этилена) в реакторе, заполненном керамическим носителем, обработанным солями Fe, Co, Ni, Pd. Как и в случае с полым реактором, первый порядок реакции подтвержден прямолинейной зависимостью в координатах $ln1/1-\alpha$ от времени контакта (τ) (рисунок 3.6.).



Рисунок 3.6. Зависимость степени превращения углеводородов от времени контакта на керамическом носителе с покрытием на основе PdCl₂

Таблица 3.4

Кинетические и активационные параметры распада пропана и накопления
продуктов при пиролизе углеводородов C ₁ -C ₄ в реакторе с керамическим
носителем(V 50 мл/мин; т 1.34 с; d 0.6 см; S/V 5.6·10 ⁵ см ⁻¹)

Обработка керамики	Углеводород	T°C	$k \cdot 10^2, c^{-1}$	Еа, кДж/моль	ln k ₀
	CH ₄	710 800	3.7 17.9	150.2±3.6	15.1±0.4
Без обработки	C ₂ H ₄	710 800	5.1 18.3	124.4±7.1	12.2±0.8
	C_3H_8	710 800	6.1 64.7	234.1±8.5	25.8±1.0
	CH_4	710 800	7.2 21.4	102.5±5.4	9.9±0.6
Fe(NO ₃) ₃	C ₂ H ₄	710 800	5.1 18.9	121.5±5.7	11.9±0.7
	C_3H_8	800 800	15.4 90.1	165.6±10.4	18.4±1.2
	CH_4	710 800	5.0 15.9	118.2±6.6	11.4±0.8
$Co(NO_3)_2$	C ₂ H ₄	710 800	2.9 13.5	145.3±3.7	14.3±0.4
	C ₃ H ₈	710 800	7.9 64.2	199.0±4.9	21.8±0.6
Ni(NO ₃) ₂	CH ₄	710 800	6.5 20.7	114.8±2.3	11.3±0.3
	C ₂ H ₄	710 800	2.7 12.7	136.8±6.8	13.3±0.7
	C ₃ H ₈	710 800	28.7 104.2	120.4±6.9	13.5±0.8

По величине константы скорости образования метана изученные катализаторы располагаются в ряды: Fe > Ni > Co > Pd > керамический носитель (при 710°C); Pd > Fe > Ni > керамический носитель > Co (при 800°C). Эти ряды находятся в хорошем соответствии с данными по выходу CH₄.

По величине константы скорости образования этилена ряды активности катализаторов имеют следующий вид: Fe \approx керамический носитель > Co > Ni > Pd (при 710°C); Fe > керамический носитель > Pd > Co > Ni (при 800°C). Таким образом, каталитическая активность Pd - содержащего катализатора повышается с ростом температуры, что подтверждается выходом продуктов.

По величине константы скорости расходования пропана ряды имеют следующий вид: Ni > Pd > Fe > Co > керамический носитель (710°C); Ni > Fe > керамический носитель > Co > Pd (800°C).

По величине отношения константы скорости образования метана к константе скорости образования этилена (k_{CH4}/k_{C2H4}) изученные катализаторы располагаются в ряд: Ni(2.4) > Pd(2.0) > Co(1.7) > Fe(1.4) > керамический носитель(0.7) (710°C) ; Ni(1.6) > Pd (1.4) > Co(1.2) > Fe(1.1) > керамический носитель (1.0) (800°C). Эти данные свидетельствуют о том, что на Ni - и Pd–содержащих катализаторах скорость образования CH₄ в два раза выше скорости образования C₂H₄, тогда как на Fe-содержащем катализаторе и керамическом носителе эти скорости практически равны. Аналогичные данные получены и в полом реакторе.

На основании данных таблиц 3.2 и 3.4 можно заключить, что константы скорости расходования пропана на керамическом носителе (гетерогенная область распада) в 15–20 раз выше соответствующих констант скорости в полом реакторе (гомогенная область распада).

Методом ИК спектроскопии исследован состав Fe - и Co - содержащих катализаторов до и после пиролиза смеси углеводородов (рисунок 3.7). ИК-спектры подтвердили наличие фосфатных групп при 400–500 и 1500–1350 см⁻

¹, интенсивность которых не изменялась после пиролиза, что указывает на отсутствие количественных изменений содержания фаз оксидов и процессов конденсации.



Рисунок 3.7. ИК-спектры Fe-содержащего катализатора до (1) и после (2) пиролиза и Сосодержащего катализатора до (3) и после (4) пиролиза

Таким образом, по выходу этилена, суммарному выходу алкенов и низкому сажеобразованию лучшие результаты показал Fe - содержащий катализатор, полученный высокотемпературной обработкой керамического носителя нитратом железа с содержанием железа 1.2-5%. В присутствии Fe - и Co – содержащих катализаторов выход этилена значительно превосходил выход метана, что может свидетельствовать о преобладании радикального механизма, в то время как Ni - и Pd - содержащие катализаторы способствуют образованию пропилена. Вероятно, в последнем случае преобладает ионный механизма каталитического пиролиза.

Из литературных данных известно [77], что железооксидные катализаторы, содержащие 10–29% FeO используются для комплексной переработки высокомолекулярного нефтяного сырья. Поэтому было изучено влияние

различных соединений железа (нитратов, хлоридов, ацетатов, оксалатов и ацетилацетонатов), нанесенных на керамический носитель с последующей термической обработкой до 800°С, на кинетические параметры пиролиза углеводородной смеси С₁-С₄ (таблица 3.5).

Таблица 3.5

(v 30 MJI/MUH; T 1.34 C; U 0.0 CM; S/V 3.0-10 CM)									
Οδηαδοτκα	o(Me)		Кон-		Выход	, мас %		Селективность	Сажа
керамики	%	T,⁰C	вер- сия, %	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	по С ₂ Н _{4,} %	мас%
		710	8.4	1.5	-	4.3	2.6	51.2	
Γ αρ οδηροδοτικι		750	25.8	4.8	-	9.8	11.2	38.0	0.14
всз обработки	-	800	40.2	9.4	-	19.9	10.9	49.5	0.14
		850	74.2	19.6	1.9	39.1	13.6	52.7	
		700	28.1	4.6	0.6	8.3	14.6	29.5	
Fe(acac).	3. 10 ⁻⁴	730	31.8	5.4	0.8	10.0	15.6	31.6	5 / 6
TC(acac)3	5.10	800	70.8	21.0	3.1	26.0	20.7	36.7	5.40
		810	83.8	32.0	-	32.8	16.0	39.1	
		700	13.5	2.6	3.0	4.5	6.4	33.3	
Fe(acac).	3.0	760	48.8	9.8	-	17.4	19.4	35.7	3.40
TC(acac)3		800	72.2	21.1	2.2	27.2	14.2	37.7	
		840	88.1	34.0	9.7	45.9	8.2	52.1	
	2.3	710	15.9	5.2	2.3	6.4	2.1	40.0	0.80
Fe(CH ₂ COO)		740	31.4	6.6	2.7	7.5	14.6	23.9	
$\Gammae(CII_3COO)_2$		770	46.3	10.5	4.3	13.8	17.7	29.8	
		800	71.2	18.6	6.0	25.4	21.2	35.6	
		710	8.8	1.8	0.7	1.7	4.6	19.1	
$F_{e}(COO)_{e}$	25	740	16.5	4.4	2.0	4.5	5.6	27.2	0.80
	2.5	770	34.3	7.5	2.6	8.1	16.1	23.5	0.00
		800	56.2	13.2	4.4	16.8	21.8	30.0	
		710	13.3	2.8	1.4	2.6	6.6	19.3	
FeCla	17	740	28.2	6.4	2.6	5.9	13.4	20.9	0.11
FEC13	1./	770	40.1	9.6	4.2	10.1	16.1	25.3	0.11
		800	57.8	15.0	4.7	17.0	20.1	29.9	
		710	11.4	2.6	0.7	2.6	5.5	23.0	
$E_{e}(NO_{a})_{a}$	12	740	24.4	4.9	1.8	5.3	12.3	21.6	0.10
10(1103)3	1.2	770	37.7	8.2	3.7	9.3	16.4	24.8	0.10
		780	57.7	14.6	4.6	16.5	22.1	28.5	

Результаты пиролиза смеси углеводородов С1-С4 в присутствии солей железа, нанесенных на керамический носитель $(10^{5} \text{ eV})^{-1}$ 1 24 107

AT 50

По 700–740°C интервале железосодержащие выходу этилена В каталитические системы располагались в ряд: $Fe(acac)_3 > Fe(CH_3COO)_2 > FeCl_3 >$ $Fe(NO_3)_3 > Fe(COO)_2$, при этом выход этилена на керамическом носителе, обработанном продуктами высокотемпературного разложения ацетилацетоната железа, был практически в 5 раз выше, чем в случае с оксалатом железа (таблица 3.5).

По выходу пропилена каталитические системы располагались в ряд: $Fe(acac)_3 > FeCl_3 > Fe(NO_3)_3 > Fe(COO)_2 > Fe(CH_3COO)_2$, при этом выход на керамическом носителе, обработанном продуктами высокотемпературного разложения $Fe(acac)_3$, был в 7 раз выше, чем в случае $Fe(CH_3COO)_2$. По суммарному выходу алкенов каталитические системы располагались в ряд, совпадающий с рядом выхода этилена.

При температуре выше 800°С, выход этилена, пропилена и их суммы мало зависел от природы соли железа, нанесенной на керамический носитель, что свидетельствует о существенном вкладе гомогенных стадий в процесс пиролиза при высоких температурах.

По величине сажеобразования каталитические системы располагались в ряд: $Fe(acac)_3 > Fe(CH_3COO)_2 > Fe(COO)_2 > FeCl_3 > Fe(NO_3)_3$, при этом на керамическом носителе, обработанном продуктами высокотемпературного разложения ацетилацетоната железа, выход сажи был почти в 50 раз выше, чем в случае обработки носителя продуктами разложения нитрата железа.

В таблице 3.6 приведены кинетические и активационные параметры распада пропана и накопления метана и этилена в присутствии солей железа, нанесенных на керамический носитель.

Ряды активности каталитических систем, полученные по величинам констант скорости образования продуктов (метана и этилена) и разложения пропана находятся в хорошем соответствии с приведенными выше рядами выхода продуктов.

Различное каталитическое действие солей железа связано с составом твердой фазы, формирующейся на керамике при их термическом разложении. Так при разложении Fe(acac)₃ в интервале 400–500°C образуются углеродсодержащие оксидные покрытия, высокотемпературный отжиг которых приводит к составу Fe₃O₄, структура пленок при этом близка к аморфной. Разложение Fe(COO)₂ ведет

к образованию пирофорного железа; $Fe(CH_3COO)_2$ – смеси FeO с пирофорным железом; $Fe(NO_3)_3$ – Fe_2O_3 ; $FeCl_3$ · $6H_2O$ – Fe_2O_3 в смеси с FeOCl, $Fe(OH)Cl_2$, FeO(OH).

Таблица 3.6

Кинетические и активационные параметры распада пропана и накопления
продуктов в присутствии солей железа, нанесенных на керамический
μ_{0} (V 50 MJ/MHV τ 1 34 c d 0.6 cm S/V 5 6 $\cdot 10^{5}$ cm $^{-1}$)

поситслы (v 50 мл/мин, t 1.54 с, u 0.0 см, 5/ v 5.0 10 см)											
Обработка керамики	Углеводород	Т⁰С	$k \cdot 10^2, c^{-1}$	Еа, кДж/моль	ln k ₀						
Fe(CH ₃ COO) ₂	CH_4	710 800	9.9 27.4	99.0±4.9	9.8±0.5						
	C_2H_4	710 800	6.4 20.6	114.1±5.7	11.2±0.6						
	C_3H_8	710 800	11.8 23.1	65.6±3.3	5.9±0.3						
Fe(NO ₃) ₃	CH ₄	710 800	5.5 16.6	107.1±5.4	10.2±0.5						
	C_2H_4	710 800	3.9 15.0	131.2±3.9	12.8±0.4						
	C_3H_8	710 800	3.3 14.0	141.9±2.4	13.9±0.3						
FeCl ₃	CH ₄	710 800	7.7 28.7	127.9±6.4	13.1±0.7						
	C_2H_4	710 800	3.9 17.0	144.8±7.2	14.5±0.7						
	C_3H_8	710 800	5.4 19.9	127.1±6.5	12.6±0.6						
Fe(COO) ₂	CH ₄	710 800	5.3 24.4	149.1±7.2	15.3±0.8						
	C_2H_4	710 800	2.7 16.2	174.2±8.7	17.7±0.9						
	C_3H_8	710 800	2.7 18.1	185.7±9.3	19.1±1.0						

Таким образом, по величине конверсии, выходу этилена и пропилена лучшие результаты показала каталитическая система на основе ацетилацетоната железа, однако при этом наблюдалось высокое сажеобразование, которое было в 50 раз выше, чем у системы на основе $Fe(NO_3)_3$, с содержанием железа в покрытии 1.2%. Каталитическая система на основе $Fe(NO_3)_3$, показав средние результаты по выходу низших алкенов, по величине сажеобразования в 1.4 раза превосходит керамический носитель без обработки и более чем в 10 раз полый реактор.

3.3. Пиролиз легких углеводородов в присутствии катализаторов на основе металлов VI группы, нанесенных на керамический носитель

Катализаторы, содержащие в своем составе в качестве активного компонента кислородные соединения хрома находят широкое применение в процессах органического синтеза [31]. Отмечалось повышение активности и селективности алюмохромовых катализаторов дегидрирования алканов при высокотемпературные формы нанесении активного компонента на алюмооксидных носителей [28]. Ультрадисперсные металлические катализаторы Мо, полученные W. Fe И методом электровзрывного диспергирования металлических проводников на поверхности кварцевых носителей [19] позволяют снизить температуру пиролиза легких алканов на 50-70°C и по основным параметрам (выходу этилена и пропилена, селективности по этилену И коксообразованию) превосходят пленочные полифосфатные покрытия И композиционные керамические материалы, прошедшие модифицирующую обработку цинк-, фосфор-, кремний- и кадмийорганическими соединениями [81]. Однако, катализаторы, полученные электровзрывным диспергированием металлических проводников, частично теряют каталитическую активность со временем, что вызывает необходимость в их быстром использовании после более устойчивых катализаторов, нанесения, В отличие OT полученных традиционными методами.

Данный раздел работы направлен на выявление наиболее активного катализатора подгруппы хрома (Cr, Mo, W), нанесенного в виде неорганических солей или кислот на керамический носитель, являющийся композицией минеральных и органических веществ, в процессе прямого превращения углеводородов C_1 - C_4 в этилен и пропилен.

Результаты каталитического превращения углеводородов C_1 - C_4 в реакторах, заполненных керамическим носителем в виде гранул, прошедших обработку соединениями металлов VI группы (Cr, Mo, W), приведены в таблице 3.7. Как и для ранее изученных нами катализаторов, продуктами пиролиза легких углеводородов были: метан, этан, этилен, пропилен, водород и твердые продукты конденсации углеводородов, образующиеся в виде кокса в процессе превращения углеводородов. Наблюдалось увеличение содержания метана, этана, этилена и пропилена с температурой за исключением катализаторов II, IX, X (табл. 3.7), для которых количество пропилена сначала росло с увеличением температуры, затем уменьшалось, что связано с его участием во вторичных процессах с образованием продуктов уплотнения [82]. В интервале температур 710–830°С образуется водород в количестве не превышающем 5–10 мас.%, что свидетельствует о незначительном вкладе реакции дегидрирования в процесс каталитического пиролиза.

При получении катализаторов на основе термического разложения нитрата хрома (II, III, IV, табл.3.7) на керамическом носителе формируется фаза Cr_2O_3 , для которой известны три модификации: ромбоэдрическая α - Cr_2O_3 , структура типа α -Al₂O₃; кубическая, изоморфная γ -Fe₂O₃ и высокотемпературная тетрагональная форма. В данных экспериментальных условиях устойчива ромбоэдрическая модификация. Из данных табл.3.7 видно, что каталитическая активность Cr-содержащих систем зависит от содержания хрома на поверхности носителя. Уменьшение его содержания от 5 до 0.5 мас. % при 710°C увеличивало конверсию углеводородной смеси в 2.6, выход этилена в 3.9, выход пропилена в 1.6, селективность по этилену в 1.5 раза. При этом катализатор, с содержанием хрома 0.5 мас.% превосходил керамический носитель без обработки по суммарному выходу алкенов в интервале температур 710 – 800°C в 1.4 раза. В продуктах пиролиза в присутствии Cr-содержащих катализаторов практически отсутствовала сажа, выделение которой наблюдалось на керамическом носителе без обработки.

Нанесение молибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и молибденовой кислоты H₂MoO₄ на керамический носитель с последующей термической обработкой при 600°C приводит к образованию MoO₃, частичное восстановление которого

продуктами пиролиза, содержащими водород, ведет к образованию оксидов промежуточного состава между MoO₃ и Mo₂O₅.

Таблица 3.7

Характеристики пиролиза углеводородной смеси C_1 - C_4 в реакторе с керамическим носителем

(V _{смеси} 50 мл/мин; т 1.34 с; d 0.6 см; S/V 5.6·10 ⁻ см ⁻¹)											
N⁰	Обработка	М,	Τ,	Конвер-	Выход, мас.%)	Селективность	Сажа,	
образца	носителя	%	°C	сия, %	CH ₄	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	по С ₂ Н _{4,} %	мас.%	
I Без обработки	-	710	8.4	1.5	-	4.3	2.6	51.2	0.14		
		750	25.8	4.8	-	9.8	11.2	38.0			
		800	40.2	9.4	-	19.9	10.9	49.5			
		850	74.2	19.6	1.9	39.1	13.6	52.7			
II Cr(NO ₃) ₃		710	11.0	0.13	1.0	5.8	4.1	52.7	1		
	$Cr(NO_{2})_{2}$	0.5	740	22.2	4.3	1.7	8.0	8.2	36.0	0.00	
	CI(IIO3)3	0.5	800	56.8	13.7	3.7	20.4	19.1	35.9		
			830	73.5	19.6	6.0	32.4	15.5	44.1		
III Cr(NO ₃) ₃		1.0	710	7.2	1.1	-	3.8	2.3	52.3	0.00	
	$Cr(NO_2)_2$		740	15.1	2.3	1.0	6.9	5.0	45.3		
	CI(1103)3		800	43.7	9.2	3.0	17.5	14.0	40.2		
		830	65.3	17.0	4.0	29.3	15.0	44.9			
			710	4.2	0.1	-	1.5	2.5	35.7	0.00	
IV	$Cr(NO_2)_2$	5.0	740	9.5	1.9	0.2	3.7	3.7	38.6		
	CI(1103)3	5.0	800	40.7	8.0	1.2	14.4	17.3	35.3		
		830	56.2	14.1	2.0	20.5	19.6	36.5			
V (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄		0.5	710	1.1	-	-	-	1.1	-	0.00	
	$(NH_4)_cM_{07}O_{24}$		740	5.2	0.3	0.4	0.9	3,7	16.4		
	(1114)0100/024		800	29.6	6.2	1.3	8.6	13.5	29.1		
		830	51.0	11.9	2.3	20.5	16.3	40.2			
			710	5.7	0.3	0.4	0.4	4.6	7.0	0.00	
VI (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	$(NH_4)_cM_{07}O_{24}$	1.0	740	8.5	0.4	0.4	0.7	7.0	7.8		
	(1114)0100/024	1.0	800	36.0	7.0	1.1	12.4	15.3	34,6		
			830	56.2	13.2	2.4	21.6	19.0	38.5		
VII (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄		5.0	710	3.5	0.3	0.4	0.4	2.4	11.1	0.00	
	$(NH_4)_cM_{07}O_{24}$		740	8.9	0.3	0.5	1.2	6.9	13.2		
	(1114)0100/024		800	31.7	8.8	1.8	7.7	13.4	23.3		
		830	55.9	15.7	2.7	20.7	16.9	37.0			
VIII H ₂ MoO ₄			710	7.3	0.3	0.4	0.4	6.3	5.2	0.00	
	$H_2M_0O_4$	5.0	740	11.4	0.5	1.5	1.2	8.2	10.7		
	112101004		800	30.4	4.2	0.8	9.9	15.6	32.4		
			830	55.8	10.1	1.6	21.3	22.8	38.3		
IX		5.0	710	5.5	0.8	0.4	0.5	3.9	8.4	0.10	
	H_2WO_4		740	9.5	0.5	0.4	0.8	7.7	8.8		
			800	38.7	8.9	0.8	12.6	16.4	32.4		
			830	56.5	16.6	1.4	25.5	13.1	45.7		
Х	W в составе керамики		690	5.5	0.8	0.4	1.2	3.1	21.8	1.10	
		10	730	26.9	4.1	1.1	7.3	14.4	27.1		
			800	69.6	18.9	0.5	30.2	20.0	43.4		
			820	79.9	29.4	2.0	37.9	15.1	47.4		

Мо-содержащие катализаторы увеличивали выход пропилена при 800°С по сравнению с керамическим носителем без обработки в 1.2 – 1.4 раза, но уступали по выходу этилена, суммарному выходу алкенов и селективности по этилену. При проведении пиролиза в присутствии Мо-содержащих катализаторов практически отсутствовала сажа. Лучшие результаты по выходу пропилена показал Мо-содержащий катализатор (VIII, табл. 3.7), полученный при обработке керамического носителя H₂MoO₄.

Нанесение вольфрамовой кислоты H_2WO_4 на керамический носитель с последующей термической обработкой при 600°С приводит к образованию WO_3 . Как и в случае с Мо-содержащим катализатором, наблюдалось увеличение содержания пропилена в продуктах пиролиза по сравнению с необработанным керамическим носителем (при 800° С в 1.5 раза), снижение выхода этилена, суммарного выхода алкенов и селективности пиролиза по этилену. При этом количество образующейся сажи было таким же, как и в случае необработанного носителя. Введение металлического вольфрама в состав керамики в количестве 10 мас.% увеличивало при 800°С выход этилена в 1.5 раза, выход пропилена в 2 раза, суммарный выход алкенов в 1.6 раза. Однако введение в состав носителя металлического вольфрама приводило к увеличению сажеобразования в 7.6 раза по сравнению с исходным носителем.

Таким образом, проведенные исследования показали, что по выходу этилена изученные каталитические системы (табл.3.7) при 710-800°С °С располагаются в следующий ряд: $Cr(NO_3)_3(0.5\%) > 6e_3$ обработки $\geq Cr(NO_3)_3(1.0\%) >$ $Cr(NO_3)_3(5.0\%) > H_2WO_4(5.0\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24} (1.0\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24} (5.0\%) \approx$ $H_2MoO_4 (5.0\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24} (0.5\%).$

Из приведенных данных видно, что лучшим по выходу этилена в интервале температур 710-830°С был Cr-содержащий катализатор, с содержанием хрома 0.5 мас.%. Достаточно высокая каталитическая активность керамического носителя без обработки связана с содержанием в нем оксидов железа (0.1 мас.%),
характеризующихся значительной активностью в процессе превращения углеводородов.

По выходу пропилена изученные каталитические системы при 710–730°C располагаются в следующий ряд: H_2MoO_4 (5.0%) > $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (1.0%) \geq $Cr(NO_3)_3(0.5\%) > H_2WO_4(5.0\%) > 6e3$ обработки > $Cr(NO_3)_3(5.0\%) \ge (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (5.0%) \geq $Cr(NO_3)_3(1.0\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (0.5%). Лучший результат наблюдался у Мо - содержащего покрытия, полученного из H_2MoO_4 . Последний превосходит Cr-содержащий катализатор (II, табл. 3.7) в 1.5 раза.

При 800–830°С этот ряд имел следующий вид: $H_2WO_4(5.0\%) \ge Cr(NO_3)_3(0.5\%) > Cr(NO_3)_3(5.0\%) > H_2MoO_4 (5.0\%) \ge (NH_4)_6Mo_7O_{24} (1.0\%) > Cr(NO_3)_3(1.0\%) \ge (NH_4)_6Mo_7O_{24} (0.5\%) \approx (NH_4)_6Mo_7O_{24} (5.0\%) > без обработки. При этих температурах лучший результат по выходу пропилена наблюдался у W- и Cr-содержащих катализаторов.$

По суммарному выходу алкенов в интервале температур 710–830°С лучшие результаты были у Сг - содержащего катализатора с 0.5 мас.% хрома. Наибольшая конверсия углеводородов в интервале 710–800°С наблюдалась в присутствии катализатора, содержащего 0.5 мас.% хрома, а наименьшая – у катализатора с содержанием 0.5 мас.% молибдена (V, табл. 3.7).

Из данных табл.3.7 видно, что в присутствии Cr- и Мо- содержащих катализаторов практически отсутствует коксообразование в отличие от W-катализатора и керамического носителя, на которых количество образующейся сажи было в 14 раз больше.

Таким образом, по величине конверсии, выходу этилена и пропилена лучшие результаты показал Cr-содержащий катализатор, имеющий в своем составе 0.5 мас.% хрома. По выходу этилена и низкому сажеобразованию данная каталитическая система превосходит ранее изученный нами Fe- содержащий катализатор на аналогичном керамическом носителе. Методом ИК - спектроскопии исследован керамический носитель до и после пиролиза углеводородной смеси. ИК - спектры подтвердили наличие фосфатных и силикатных групп при 580-530 и 1200–1050 см⁻¹, интенсивность которых снижается после пиролиза, что указывает на количественные изменения содержания фаз оксидов и происходящие процессы конденсации.

В ИК-спектрах исходных образцов керамики, обработанных нитратом хрома наблюдались интенсивные полосы в области 800 и 1380 см⁻¹, характерные для NO_3^- -группы, которые практически отсутствовали после пиролиза, но появлялась полоса при 95–0900 см⁻¹, характерная для асимметричных колебаний Cr-O-Cr. Полосы при 500–400 см⁻¹ и 700 см⁻¹, характерные для Al-O наблюдались на всех ИК-спектрах образцов, интенсивность которых не изменялась после превращения углеводородов, что указывает на отсутствие количественных изменений содержания фаз оксидов алюминия в составе керамического носителя.

В таблице 3.8 приведены кинетические и активационные параметры разложения пропана и образования продуктов пиролиза (метана и этилена) в реакторе, заполненном керамическим носителем, обработанным соединениями Cr, Мо и W.

Таблица 3.8

с керамическим носит	гелем (V _{смеси} 50) мл/ми	н; τ 1.34 с;	; d 0.6 см; S/V 5.0	5·10 [°] cm ⁻¹)
Обработка керамики	Углеводород	Т, °С	$k \cdot 10^2, c^{-1}$	Еа, кДж/моль	ln k ₀
	CH ₄	710 800	3.7 17.9	150.2±3.6	15.1±0.4
Без обработки	C ₂ H ₄	710 800	5.1 18.3	124.4±7.1	12.2±0.8
	C ₃ H ₈	710 800	6.1 64.7	234.1±8.5	25.8±1.0
	CH ₄	710 800	4.6 23.6	103.4±4.8	10.1±0.5
Cr(NO ₃) ₃ (0.5%)	C_2H_4	710 800	6.7 19.4	112.4±5.9	11.1±0.7
	C_3H_8	710 800	23.6 112.0	147.1±7.1	16.6±0.8

Кинетические и активационные параметры превращения пропана и накопления продуктов при пиролизе углеводородной смеси C₁-C₄ в реакторе с керамическим носителем (V_{смеси} 50 мл/мин; τ 1.34 с; d 0.6 см; S/V 5.6·10⁵ см⁻¹)

Cr(NO ₃) ₃ (1.0%)	CH ₄	710 800	3.3 14.4	145.8±9.6	14.5±1.1
	C_2H_4	710 800	3.9 21.5	167.6±4.9	17.2±0.6
	C_3H_8	710 800	14.8 79.7	164.3±1.0	18.2±0.1
	CH ₄	710 800	2.0 14.6	190.3±5.8	19.4±0.7
Cr(NO ₃) ₃ (5.0%)	C_2H_4	710 800	1.8 15.0	184.8±15.2	18.7±1.8
	C_3H_8	710 800	10.0 74.6	182.0±9.1	20.0±1.0
	CH ₄	710 800	0.6 12.8	279.1±13.9	29.1±1.5
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}(0.5\%)$	C_2H_4	710 800	0.4 8.5	308.4±9.9	32.1±1.1
	C_3H_8	710 800	9.9 86.3	198.5±16.4	23.1±1.9
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (1.0%)	CH_4	710 800	0.8 10.4	261.7±12.4	27.1±1.7
	C_2H_4	710 800	0.7 14.2	270.3±13.5	28.1±1.4
	C_3H_8	710 800	12.7 77.1	184.2±10.8	20.5±1.2
	CH_4	710 800	1.7 18.1	217.9±10.8	22.6±1.1
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂ (5.0%)	C_2H_4	710 800	0.5 8.5	251.3±12.6	25.4±1.3
	C_3H_8	710 800	12.3 95.1	194.8±9.9	21.7±1.2
	CH ₄	710 800	0.7 3.5	168.5±8.4	15.6±0.8
$H_2MoO_4(5.0\%)$	C_2H_4	710 800	0.5 9.4	285.1±8.0	29.6±1.0
	C_3H_8	710 800	17.5 76.9	138.8±8.0	15.2±0.9
	CH ₄	710 800	2.4 17.1	190.2±8.0	19.5±0.9
W в составе керамики	C_2H_4	710 800	1.5 13.5	210.4±3.7	21.6±0.4
	C ₃ H ₈	710 800	16.2 77.0	165.2±9.5	18.3±1.1

Расчет констант скорости проводился по уравнению реакции первого порядка, который подтверждается прямолинейной зависимостью в координатах ln 1/1-α (где α- степень превращения) от времени контакта (τ) (рисунок 3.8).



Рисунок 3.8. Зависимость ln[1/(1-α)] от времени контакта при пиролизе пропана в реакторе с керамическим носителем, обработанным продуктами термического разложения Cr(NO₃)₃ с содержанием 5 мас.% хрома.

1-710°C; 2-800°C.

По величине константы скорости образования метана изученные каталитические системы располагаются в ряды: при 710°C $Cr(NO_3)_3(0.5\%) > 6e_3$ обработки $> Cr(NO_3)_3(1.0\%) > H_2WO_4(5.0\%) > Cr(NO_3)_3(5.0\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (5.0%) $> (NH_4)_6Mo_7O_{24}(1.0\%) > H_2MoO_4(5.0\%) \approx (NH_4)_6Mo_7O_{24}(0.5\%).$

При 800°С этот ряд имел следующий вид: $Cr(NO_3)_3(0.5\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (5.0%) > без обработки > $H_2WO_4(5.0\%) > Cr(NO_3)_3(5.0\%) \ge Cr(NO_3)_3(1.0\%) >$ (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (0.5%) > (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (1.0%) > H_2MoO_4 (5.0%). Эти ряды находятся в хорошем соответствии с данными по выходу CH₄.

По величине константы скорости образования этилена ряды активности катализаторов имеют следующий вид: $Cr(NO_3)_3(0.5\%) > 6e3$ обработки > $Cr(NO_3)_3(1.0\%) > Cr(NO_3)_3(5.0\%) > H_2WO_4(5.0\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (1.0%) > $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (5.0%) > H_2MoO_4 (5.0%) > $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (0.5%) (при 710°C); $Cr(NO_3)_3(0.5\%) > 6e3$ обработки > $Cr(NO_3)_3(1.0\%) > Cr(NO_3)_3(5.0\%) > H_2WO_4(5.0\%)$ $\approx (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (1.0%) > H_2MoO_4 (5.0%) > $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (0.5%) > $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (5.0%) $\approx (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (1.0%) > H_2MoO_4 (5.0%) > $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (0.5%) > $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (5.0%) (При 800°C).

Таким образом, самую высокую константу скорости образования этилена имеет Cr - содержащий катализатор, с содержанием металла 0.5 мас.%. На данном катализаторе энергия активации образования этилена равна 112.4 кДж/моль, что

почти в 3 раза ниже энергии активации образования этилена на Мо - содержащих катализаторах, показавших низкий выход этилена и низкую селективность процесса по этилену.

По величине константы скорости распада пропана ряды имеют следующий вид: $Cr(NO_3)_3(0.5\%) > H_2MoO_4$ (5.0%) > $H_2WO_4(5.0\%) > Cr(NO_3)_3(1.0\%) >$ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (1.0%) \approx $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (5.0%) > $Cr(NO_3)_3(5.0\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (0.5%) > 6e3 обработки (при 710°C); $Cr(NO_3)_3(0.5\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (5.0%)> $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (0.5%) > $Cr(NO_3)_3(1.0\%) \ge Cr(NO_3)_3(5.0\%) > (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (1.0%) \approx $H_2WO_4(5.0\%) > H_2MoO_4$ (5.0%) > без обработки (при 800°C). Эти данные находятся в хорошем соответствии с тем фактом, что самая высокая конверсия наблюдалась на Cr - содержащем катализаторе (Cr(NO_3)_3(0.5\%), табл. 3.7).

По величине отношения константы скорости образования метана к константе скорости образования этилена (\mathbf{k}_{CH4} / \mathbf{k}_{C2H4}) изученные катализаторы располагаются в ряд: (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (5.0%) (**3.4**) > H₂WO₄(5.0%) (**1.6**) > (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (0.5%) (**1.5**) \geq H₂MoO₄ (5.0%) (**1.4**) > (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (1.0%) (**1.1**) \approx Cr(NO₃)₃(5.0%) (**1.1**) > Cr(NO₃)₃(1.0%) (**0.85**) > без обработки (**0.73**) \geq Cr(NO₃)₃(0.5%) (**0.7**) (710°C); (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (5.0%) (**2.1**) > (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (0.5%) (**1.5**) > H₂WO₄(5.0%) (**1.3**) > Cr(NO₃)₃(0.5%) (**1.2**) > Cr(NO₃)₃(5.0%) (**0.97**) \geq без обработки (**1.0**) > (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (1.0%) (**0.7**) \geq Cr(NO₃)₃(1.0%) (**0.7**) \geq H₂MoO₄ (5.0%) (**0.4**) (800°C).

Эти данные говорят о том, что на Мо-содержащих катализаторах, полученных на основе молибдата аммония, скорость образования CH_4 при 710°C в два-три раза выше скорости образования C_2H_4 , тогда как на Cr-содержащем катализаторе и керамическом носителе скорость образования CH_4 ниже скорости образования C_2H_4 . При более высоких температурах эти скорости практически равны.

Данные по составу продуктов и значения кинетических и активационных параметров показывают, что процесс каталитического пиролиза углеводородов

С₁–С₄ на катализаторах, содержащих металлы VI группы, протекает по гомогенно-гетерогенному радикально-цепному механизму [77].

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что по основным параметрам пиролиза легких углеводородов C_1-C_4 в присутствии комплексных катализаторов, содержащих металлы шестой группы (Cr, Mo, W), нанесенных в виде неорганических солей или кислот на керамический носитель, с последующей термической обработкой, (конверсии, выходу низших алкенов и понижению сажеобразования) лучшие результаты получены на Cr-содержащем катализаторе с содержанием 0.5 мас.% хрома в покрытии.

3.4. Пиролиз легких углеводородов в присутствии хромсодержащих катализаторов, нанесенных на зольные микросферы

Известно, что замена носителя в сильной степени влияет как на протекание процесса активации процесса пиролиза, так и на выход конечных продуктов. На данном этапе работы изучено превращение углеводородной смеси С1-С4 в присутствии катализаторов, содержащих хром, нанесенных на алюмосиликатные (3M). микросферы Алюмосиликатные микросферы зольные зольные (ТУ 14.2-25595170-001-2003), которые использовались в качестве носителей, собой рабочие отходы тепловых представляют электростанций, широко применяемые В качестве наполнителей для различных композиционных материалов [83]. В их состав входят, масс. %: SiO₂ – 62.0, Al₂O₃ – 27.0, K₂O – 3.5, Fe₂O₃ - 3.1, CaO - 1.4, MgO - 1.2, TiO₂ - 0.8, Na₂O - 0.6. Полые 3M с диаметром от 20 до 400 мкм характеризуются такими свойствами как низкая насыпная плотность (0.32–0.68 г/см³) и теплопроводность, высокая прочность, инертность к органическим растворителям, кислотам и щелочам, возможность металлизации поверхности. ЗМ, содержащие в своем каркасе большое количество кремния, отличаются повышенной термостабильностью, что особенно важно при высокотемпературных реакций и окислительной проведении регенерации

закоксованных катализаторов. Следует отметить, что кислотность ЗМ ниже, чем у керамического носителя, описанного выше.

На поверхность ЗМ соединения хрома наносились с использованием двух методов: химического осаждения из паровой фазы металлоорганического соединения (MOCVD) [84] и пропитки. Для каждого из них были определены условия формирования слоя катализатора (бисаренхроморганическая жидкость (**XOЖ**) – для MOCVD и раствор нитрата хрома – для метода пропитки).

Известно [84], что процесс получения плёнок и покрытий термическим разложением металлоорганического соединения (MOC) B паровой фазе начинается с адсорбции его паров на подложке. Далее происходит разложение исходного МОС и десорбция газообразных продуктов разложения. Так как процесс осаждения покрытий проходит в статических условиях, и продукты пиролиза МОС не удаляются из реактора, то факторами, влияющими на процесс образования и свойства плёнок, являются строение, состав и свойства разлагаемого металлоорганического соединения, температура процесса И давление в реакторе. Основная реакция распада бисареновых соединений хрома протекает по схеме:

$Aren_2Cr \rightarrow Cr + 2Aren$

В зависимости от условий осаждения, кроме основной реакции разложения бисареновых соединений, могут протекать вторичные реакции распада органических лигандов. Реакции такого типа приводят к выделению в образующуюся твердую фазу примеси углерода. Известно также, что роль вторичных реакций возрастает при повышении температуры проведения процесса. Поэтому, для того, чтобы свести к минимуму реакции разложения органических лигандов в процессе осаждения покрытий пиролитического хрома, процесс осаждения проводили при температуре не превышающей 420°C.

На рисунках 3.9 и 3.10 приведены микрофотографии образцов ЗМ с нанесенным покрытием пиролитического хрома, полученных с различным

увеличением. Из рисунка 3.10 видно, что покрытие пиролитического хрома равномерно распределяется по поверхности ЗМ, отслаивания от поверхности не наблюдается. Толщина стенки ЗМ ~ 2 мкм. Толщина покрытия пиролитического хрома ~ 0.2 мкм.



Рисунок 3.9. Микрофотография ЗМ фракции 100–160 мкм, с нанесенным покрытием из пиролитического хрома, полученном при термическом разложении ХОЖ в статических условиях. Общий вид.



Рисунок 3.10. Микрофотография скола поверхности ЗМ фракции 100–160 мкм, с нанесенным покрытием из пиролитического хрома, полученном при термическом разложении ХОЖ в статических условиях.

На дифрактограммах образцов зольных микросфер с нанесенным покрытием пиролитического хрома, полученых на дифрактометре ДРОН-3М (30 кВ, 30 мА, излучение Cu K_{α} , $\lambda = 1.5418$ A) с графитовым монохроматором, наблюдались размытые уширенные пики, характерные для аморфной фазы (рисунок 3.11). При отжиге образцов 3M с покрытием пиролитического хрома в вакууме при температуре 650°C на дифрактограммах обнаружены пики, отнесенные к гексагональной фазе Cr(0), а также слабые пики, отнесенные к фазам карбида хрома (Cr₃C₂ и Cr₇C₃), причём, соотношение карбидных фаз варьировалось в зависимости от толщины покрытия.



Рисунок 3.11. Дифрактограмма зольных микросфер фракции 100-160 мкм с тонким покрытием пиролитического хрома.

Исследования морфологии поверхности ЗМ до и после осаждения на них покрытий пиролитического хрома проведены на сканирующем электронном микроскопе Supra 50 VP фирмы «ZEISS».

Приготовление катализатора методом пропитки заключалось в обработке ЗМ водно-спиртовым раствором соли $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, с последующей сушкой до 700–800°C, что приводит по данным [85] к образованию окиси хрома (III), которая характеризуется заметной активностью и сорбционной способностью в различных каталитических процессах.

Результаты исследований пиролиза легких алканов C₁–C₄ в присутствии ЗМ приведены в таблице 3.9. Основными газофазными продуктами превращения углеводородной смеси были метан, этан, этилен, пропилен и водород. Количество

образующихся метана, этана и этилена увеличивалось с ростом температуры (таблица 3.9). В интервале температур 710-830°С образуется водород в количестве не превышающем 5-10 мас.%, что свидетельствует о незначительном вкладе реакции дегидрирования в процесс каталитического превращения углеводородного сырья.

Таблица 3.9.

No	Лиаметр сфер мкм	Т	Конверсия	Вы	ход,	масс	. %	Селективность по	Сажа,
образца	(обработка)	°C	%	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C ₃ H ₆	этилену, %	Mac.
1		710	- 1	0.5	1.0	25	0.1	10.5	%
		710	7.1	0.5	4.2	3.5	3.1	49.5	
I	-	740	13.1	2.1	4.3	5.0	6.1	37.8	1.1
_		800	46.2	12.0	6.2	18.3	14.1	39.6	
		830	67.3	19.1	9.8	28.5	14.2	42.4	
		710	5.2	0.2	0.2	0.3	4.4	6.3	
п	100-160	740	11.4	1.2	0.2	1.5	8.4	13.3	0.5
11	100-100	800	48.5	9.7	1.0	15.3	22.5	31.5	0.5
		830	68.7	16.9	1.9	24.8	25.1	36.1	
		710	1.2	0.2	0.3	0.7	0.00	59.6	
ш	200 215	740	9.6	0.4	0.3	1.3	7.6	13.3	0.5
111	200-315	800	36.1	7.3	0.8	11.9	16.1	33.1	0.5
		830	53.2	13.5	2.0	21.8	15.9	41.0	
	200 215 (5	710	7.6	0.4	0.0	1.8	5.4	23.8	
	200-315 (бисаренхром-	740	19.6	3.2	0.0	6.5	9.9	33.3	0.4
IV	органическая	800	68.2	14.0	1.5	30.2	22.4	44.3	
	жидкость)	830	85.4	23.2	2.4	45.1	14.6	52.8	
		710	5.5	0.3	0.4	1.1	3.7	20.3	
	200-315 (бисаренхром-	740	9.6	0.4	0.0	1.4	7.7	14.9	
V*	органическая	800	37.8	64	0.0	14.4	17.1	37.9	0.4
	жидкость)	830	67.4	177	17	30.7	17.3	45.5	
		710	2.2	04	0.5	0.5	0.6	25.1	
	100-160 (бисаренхром-	740	5 5	0.4	0.5	0.5	$\frac{0.0}{4.1}$	9.0	
VI	органическая	800	42.1	7.6	1.3	15.6	17.6	37.1	0.4
	жидкость)	830		11.6	1.5	25.6	10.0	/3.6	
		710	12.0	24	2.0	25.0	6.8	20.4	
	200 215 (710	12.9	2.4 6 0	1.2	2.0 6 0	0.0	20.4	
VII 200-315 (нитрат хрома,	200-313 (нитраг хрома,	740	29.7	10.2	1.3	0.0	13.4	22.9	0.5
	0.5 Mac. % Cr)	800	72.9	10.0	2.0	22.3	29.9	30.8 27.9	
		830	90.3	27.1	2.4	34.1	20.7	37.8	
	200 215 (710	8.7	2.1	0.5	1.9	4.2	22.0	
VIII	200-315 (нитрат хрома,	740	18.3	4.0	1.0	4.2	9.1	23.0	0.5
	5 мас. % Cr)	800	49.4	12.1	1.9	14.8	20.6	30.0	
		830	61.2	16.7	1.8	21.6	21.0	35.4	

Характеристики превращения углеводородной смеси C₁–C₄ в присутствии алюмосиликатных зольных микросфер (2г)

* Вес катализатора 1г

Из данных таблицы 3.9 видно, что содержание пропилена так же возрастало с температурой, за исключением процессов с участием ЗМ с высоким диаметром сфер (образцы III, IV и VII, таблица 3.9), что, вероятно, связано с участием пропилена во вторичных процессах при температуре выше 800°С, протекающих с образованием продуктов уплотнения [82].

Из приведенных данных видно, что размеры зольных микросфер без покрытия влияют на выход продуктов в процессе превращения углеводородной смеси: на сферах меньшего размера (100-160 мкм) конверсия и выходы алкенов (этилен, пропилен) выше, чем на сферах большего размера (200–315 мкм). Однако нанесении на поверхность алюмосиликатных зольных микросфер при пиролитического хрома значительно лучший результат получается на зольных микросферах с размером 200-315 мкм. При этом наблюдается увеличение конверсии углеводородной смеси С₁-С₄, выхода этилена и пропилена, селективности по этилену в широком диапазоне температур (710-830°С). Отмечается снижение сажеобразования. Из данных таблицы 3.9 видно, что уменьшение количества катализатора с 2г до 1г вызывает понижение его каталитической активности перечисленным ПО выше параметрам, что свидетельствует о преимущественном вкладе гетерогенной составляющей в процессе превращения углеводородов [18].

Показано (таблица 3.9.), что по выходу этилена в интервале 710–770°С каталитические системы располагались в ряд: IV > VII > V > II > III > VIII > VI, при этом выход этилена на 3M с размером 200–315 мкм, покрытых пиролитическим хромом, был практически в четыре раза выше, чем в случае 3M с размером 100-160 мкм. На этом же катализаторе наблюдалась наибольшая селективность по этилену.

По выходу пропилена в том же интервале температур изученные каталитические системы располагались следующим образом: VII > IV > II > III > V > VI > VII, при этом образование пропилена на 3M с размером 200–315 мкм,

обработанных продуктами высокотемпературного разложения нитрата хрома с 0.5 мас.% Cr(III), было выше, чем в случае его же термораспада с 5 мас.% Cr(III) в покрытии. По суммарному выходу алкенов каталитические системы располагались в ряд, совпадающий с рядом выхода пропилена.

По величине конверсии углеводородной смеси изученные каталитические системы при 710–770°C располагались в ряд: VII > IV > II > III > V > VIII > VI. По выходу метана: VII > IV > VIII > II > III > V > VI. Величины сажеобразования в интервале 710–830°C для изученных каталитических систем находятся в интервале 0.4–0.5 мас.%, что более, чем в 2.3 раза ниже, чем для необработанного реактора.

Таким образом, при низких температурах 710-770°С (в гетерогенной области процесса) выход этилена и пропилена существенно зависит от размера ЗМ и от природы хромсодержащего покрытия. При температурах 800-830°С эта зависимость значительно меньше (гомогенная область). По выходу этилена и его селективности лучшие результаты наблюдались у ЗМ с размером 200-315 мкм с покрытием из пиролитического хрома. Стоит отметить, что с повышением 710 ЛО 830°С для всех исследованных температуры ОТ 3M. как С хромсодержащими покрытиями, так и без покрытия наблюдалось увеличение селективности по этилену с 6.3 до 52.8%. По выходу пропилена при 800°С лучший результаты (29.9 мас.%) наблюдался у ЗМ с размером 200-315 мкм, обработанных нитратом хрома с содержанием 0.5 мас.% хрома (VII, таблица 3.9). Для данного катализатора отмечен так же самый высокий выход метана (18.0 мас.%) при наивысшей конверсии (72.9%).

Дифрактограмма исходных образцов ЗМ фракции 100–160 мкм представлена на рисунке 3.12. Данные свидетельствуют о наличии двухфазной системы: кристаллической фазы муллита (2Al₂O₃ • SiO₂) и кварца (SiO₂). ИК-спектры данных образцов, исследованных до и после превращения углеводородной смеси, практически идентичны. Это и валентные колебания

связей С–Н в области 3400 и 2900 см⁻¹, Si–Н при 2300 см⁻¹, С–С в области 1600-1400 см⁻¹ и деформационные колебания Si–O в области 1100 см⁻¹. Полученные результаты говорят о стабильности ЗМ в процессах высокотемпературного превращения легких углеводородов.



Рисунок 3.12. Дифрактограмма зольных микросфер фракции 100-160 мкм

Из данных рентенофазового анализа ЗМ с покрытием пиролитического хрома (рисунок 3.11) следует, что тонкое покрытие пиролитического хрома рентгеноаморфно, наблюдается двухфазная система: кристаллическая фаза муллита (2Al₂O₃ • SiO₂) и кварца (SiO₂). Отсутствуют пики, относящиеся к карбиду хрома или его оксиду. Однако из сравнения дифрактограмм (рисунок 3.13) видно, что при осаждении пиролитического хрома на поверхность ЗМ интенсивность линий муллита и кварца уменьшается.

В ИК-спектрах исходных образцов ЗМ (рисунок 3.14), обработанных нитратом хрома наблюдались интенсивные полосы в области 800 и 1380 см⁻¹, характерные для NO₃- группы, которые практически отсутствовали после CM^{-1} , появлялась полоса при 950-900 характерная пиролиза, но для асимметричных колебаний Cr-O-Cr. Вышеназванная полоса не наблюдалась ни до, ни после реакции крекинга в присутствии ЗМ, обработанных ХОЖ. Полосы при 500-400 см⁻¹, характерные для Al-O присутствовали на всех ИК-спектрах с 3M, интенсивность которых не изменялась после превращения углеводородов, что указывает на отсутствие количественных изменений содержания фаз оксидов. В ИК спектрах коксовых отложений, образующихся в процессе превращения легких

углеводородов в присутствии ЗМ, отсутствует полоса поглощения с максимумом при 914 см⁻¹, относящаяся к карбидам металлов.



Рисунок 3.13. Дифрактограмма образцов ЗМ фракции 100-160 мкм исходных (центральная кривая), образцов ЗМ с тонким покрытием пиролитического хрома (нижняя кривая) и образцов ЗМ с тонким покрытием пиролитического хрома после проведения пиролиза углеводородной смеси в течении 3 дней при температуре 710-830⁰С (верхняя кривая)

Отмечается наличие углерода с неупорядоченной структурой в области 1350–1600 см⁻¹. Образующийся аморфный кокс сравнительно легко удаляется выжиганием в потоке воздуха в течение трех часов при температуре 500–600°С. Электронно-микроскопический анализ на сканирующем зондовом микроскопе



C3M Solver PRO подтвердил данные ИК-спектроскопии образующейся сажи (рисунок 3.14).

Рисунок 3.14. ИК-спектры ЗМ до (1) и после (2) пиролиза

Подтверждением стабильности каталитической активности ЗМ с нанесенными хромсодержащими покрытиями является не снижающееся количество алкенов (этилена и пропилена) при проведении процесса в течение 30ч. Количество кокса так же не увеличивается.

В таблице 3.10 приведены кинетические и активационные параметры разложения пропана и образования продуктов превращения смеси углеводородов (метана и этилена) в реакторе с алюмосиликатными зольными микросферами без обработки и при нанесении на их поверхность соединений хрома. Наибольшее значение величины константы скорости образования C₂H₄ и CH₄ при 800°C отмечено для 3M, обработанных нитратом хрома с содержанием 0.5 мас. % Сг (III). Для данного катализатора рассчитаны наименьшие значения энергии активации образования C₂H₄ (154.4 кДж/моль) и CH₄ (137.5 кДж/моль).

Таблица 3.10.

Кинетические и активационные параметры превращения пропана и накопления продуктов (метана, этилена) в присутствии алюмосиликатных зольных микросфер (V 50 мл/мин; τ 1.34 с; S/V 5.6 × 10⁵ см⁻¹)

5	oundry winkpo		50 Mill Milling e		/
№ образца	Углеводород	<i>Т</i> , °С	$k \times 10^2$, c ⁻¹	Энергия активации, кДж/моль	$\ln k_0$
	CH ₄	710 800	0.5 19.1	245.3±2.6	25.7±2.4
Π	C_2H_4	710 800	0.5 16.9	305.0±4.2	32.2±4.0
	C_3H_8	710 800	18.9 114.1	166.4±0.9	18.7±0.9
	CH ₄	710 800	5.2 18.0	211.0±3.3	21.9±3.0
III	C_2H_4	710 800	1.0 16.6	256.8±2.2	26.9±2.1
	C_3H_8	710 800	12.0 99.1	200.6±1.5	22.5±1.5
	CH ₄	710 800	0.6 10.8	272.3±1.3	28.2±1.2
IV	C_2H_4	710 800	0.4 15.9	240.6±3.7	25.0±3.5
	C_3H_8	710 800	13.3 70.9	156.3±2.7	17.3±2.6
	CH ₄	710 800	0.6 12.1	298.5±0.9	31.3±0.9
*V	C_2H_4	710 800	1.3 15.9	233.9±0.9	24.4±0.8
	C_3H_8	710 800	42.2 90.7	123.9±4.4	13.4±4.3
	CH ₄	710 800	0.6 20.4	296.7±0.2	31.2±0.2
VI	C_2H_4	710 800	1.1 13.9	250.8±0.6	26.2±0.6
	C_3H_8	710 800	17.6 112.1	180.5±1.5	20.3±1.4
	CH ₄	710 800	6.7 32.2	137.5±1.3	14.5±1.2
VII	C_2H_4	710 800	3.6 21.5	154.4±1.8	15.7±1.7
	C_3H_8	710 800	25.9 151.2	122.7±0.9	14.2±0.8
	CH ₄	710 800	5.2 24.2	139.1±1.1	13.9±1.1
VIII	C_2H_4	710 800	2.7 16.1	158.5±1.3	15.9±1.3
	C ₃ H ₈	710 800	21.3 108.9	119.0±0.9	13.5±0,8

* Вес катализатора 1г

Самая низкая константа скорости образования C_2H_4 (13.9 × 10⁻², c⁻¹), зафиксирована для необработанных ЗМ с наименьшим диаметром, для них же рассчитана наибольшая энергия активации (305.0 кДж/моль). Для CH₄ наименьшая константа скорости образования (10.8 × 10⁻², c⁻¹) наблюдалась на ЗМ, обработанных ХОЖ с диаметром сфер 200-315 мкм. Значение энергия активации (245.3 кДж/моль) в последнем случае в 1,8 раза больше энергии активации образования метана на ЗМ, обработанных нитратом хрома (137.5 кДж/моль).

Таким образом, в результате каталитического превращения углеводородной смеси C_1-C_4 в присутствии хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросфер лучшие результаты по выходу этилена, его селективности и низкому сажеобразованию наблюдались на ЗМ с размером 200–315 мкм, покрытых пиролитическим хромом. Наибольший выход пропилена, метана и конверсия углеводородов – у ЗМ (200–315 мкм), обработанных нитратом хрома с содержанием 0.5 мас. % хрома (III).

По данным исследования получено 2 патента Российской Федерации [87, 88].

3.5. Влияние природы носителя (пенокерамический, зольные микросферы) на кинетические параметры пиролиза лёгких углеводородов.

Проведено сравнение каталитической активности двух носителей (пенокамического и зольных микросфер) с нанесенным на них Cr(NO₃)₃, содержашим 0.5 масс. % Cr в процессе пиролиза углеводородов (таблица 3.11).

Из данных таблицы 3.11 видно, что при нанесении на керамический носитель Cr(NO₃)₃ наблюдается незначительное увеличение выхода пропилена и снижение коксообразования. По другим параметрам (конверсии, выходу этилена и метана) каталитическая активность керамического носителя без покрытия и с покрытием близки, что свидетельствует о преимущественном протекании пиролиза легких углеводородов в объеме.

Для ЗМ (200-315 мкм), обработанных $Cr(NO_3)_3$, наблюдается значительное увеличение конверсии, выхода этилена, пропилена и метана по сравнению с ЗМ без покрытия. Количество образующейся сажи при пиролизе легких алканов в присутствии ЗМ, как необработанных, так и с нанесенным нитратом хрома одинаково (0.5 масс.%).

Таблица 3.11

Au I will Sui O pux								
Катацизатор	T°C	Конверсия,	B	ыход,	масс	%	Селективность по	Сажа,
Rataliusatop		%	CH ₄	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	этилену, %	масс. %
	710	7.1	0.5	-	3.5	3.1	49.5	
Πνοτοй πουντοη	740	13.1	2.1	-	5.0	6.1	37.8	1 1 2
пустой реактор	800	46.2	12.0	1.8	18.3	14.1	39.6	1.12
	830	67.3	19.1	5.4	28.5	14.2	42.4	
	710	8.4	1.5	-	4.3	2.6	51.2	
Vanavuura	750	25.8	4.8	-	9.8	11.2	38.0	0.1
перамика	800	40.2	9.4	-	19.9	10.9	49.5	
	850	74.2	19.6	1.9	39.1	13.6	52.7	
	710	1.2	0.2	0.3	0.7	0.00	59.6	
Сферы	740	9.6	0.4	0.3	1.3	7.6	13.3	0.5
(200-315 мкм)	800	36.1	7.3	0.8	11.9	16.1	33.1	0.5
	830	53.2	13.5	2.0	21.8	15.9	41.0	
	710	11.0	0.13	1.0	5.8	4.1	52.7	
Керамика Cr(NO ₃) ₃	740	22.2	4.3	1.7	8.0	8.2	36.0	0.0
$\omega(Cr) = 0.5\%$	800	56.8	13.7	3.7	20.4	19.1	35.9	0.0
· · ·	830	73.5	19.6	6.0	32.4	15.5	44.1	
Chants Cr(NO)	710	12.9	2.4	0.7	2.6	6.8	20.4	
Сферы Cr($1NO_3$)3 ω (Cr) = 0.5%	740	29.7	6.2	1.3	6.8	15.4	22.9	0.5
$\omega(CI) = 0.3\%$ (200.215 barba)	800	72.9	18.0	2.6	22.5	29.9	30.8	0.5
(200-315 MKM)	830	90.3	27.1	2.4	34.1	26.7	37.8	

Результаты пиролиза углеводородной смеси на разных насыпных ката пизаторах

В то же время сравнение каталитической активности двух носителей (пенокамического и зольных микросфер) с нанесенным на них $Cr(NO_3)_3$, содержащим 0.5 масс. % Cr в покрытии, показывает для 3M в интервале температур 800-830° C большую величину конверсии (72.9-90.3 %), выходы метана (18.0-27.1масс.%), пропилена (26.7-29.9масс.%) и сажеобразование (0.5 масс.%) по сравнению с керамическим носителем, обработанным нитратом хрома. Соответственно для керамического носителя, обработанного $Cr(NO_3)_3$ с содержанием 0.5 масс. % Cr в покрытии: 56.8-73.5 %, 13.7-19.6 масс.%, 15.5-19.1масс.%, сажеобразования нет. Здесь же в интервале 710-830°C

наблюдаются более высокие значения селективности по этилену (52.7-44.1масс.%).

Таким образом, на основании полученных данных, можно предположить, что процесс каталитического крекинга легких алканов с участием пенокерамики, модифицированной хромом, протекает гомолитически и скорее всего в объеме. Каталитический крекинг легких алканов в присутствии ЗМ с нанесенным нитратом хрома, вероятно, протекает по ионному механизму.

3.6. Крекинг легких углеводородов в присутствии металлических проводников (вольфрам, молибден, нихром), нагреваемых электрическим током

В исследователей последнее время внимание привлекает эффект воздействия различных физических полей (акустических, электромагнитных) на процесс превращения углеводородов, способствующих резкому снижению температуры процесса. Влияние от действия этих полей примерно такое же, как при использовании катализаторов. Известен способ превращения попутных нефтяных газов С2-С5 в низшие алкены с использованием электрического разряда, который позволяет осуществлять инициирование барьерного И молекул нефтяных В объеме деструкцию газов химически активной низкотемпературной плазмы [44]. Легкие дизельные фракции были получены [46] фракций паровом крекинге дизельно-масляных под воздействием при электрического тока в присутствии сплавов из металлов Al, Cr, Ni, Fe. Показана высокая каталитическая активность Ce_xZr_{1-x}O₂ в процессе низкотемпературного (423 К) превращения метана в электрическом поле [47].

Следует отметить, что в научной периодике крайне мало публикаций, касающихся влияния магнитного поля на кинетику гетерогенных реакций, за исключением работ [48, 49], в которых исследовали влияние магнитного поля на процесс неизотермического восстановления ряда оксидов металлов подгруппы железа. Показано [48], что под воздействием внешнего магнитного поля заметно ускоряется восстановление CoO водородом.

Целью нашей работы было исследование процесса крекинга углеводородной смеси С₁-С₄ в проточной системе с образованием алкенов (этилена и пропилена) в присутствии металлических проводников из вольфрама, молибдена или нихрома, нагреваемых электрическим током. Процесс проводили в проточном трубчатом кварцевом реакторе, в интервале температур 300-600°С. Нагрев осуществлялся путем пропускания электрического тока с напряжением 25-40 В, силой тока 7.0-9.5 А и мощностью 200-350 Вт через металлический проводник, изготовленный в виде спирали из вольфрама, молибдена или нихрома, находящийся в контакте с проходящим газовым потоком. Использование металлических проводников в виде спирали способствовало увеличению площади соприкосновения проводника с углеводородной смесью. Для изготовления спиралей из вольфрама или молибдена использовались соответствующие проволоки диаметром 0.05 см марки «ч» с содержанием W – 99.91, Мо – 99.96 мас.%. Нихромовая спираль – продажный продукт завода «Электроприбор», г. Нижний Новгород, (марка Х20Н80), диаметр проволоки 0.07 см. Нагрев спиралей в реакторах осуществлялся либо с помощью электрического тока, либо путем нагревания реактора, с находящейся там спиралью, в муфельной печи.

Контроль температурой за процесса осуществлялся с помощью вольфрам-рениевой термопары, которая вводилась внутрь кварцевого реактора через боковое отверстие на его поверхности и находилась в контакте со спиралью и углеводородной смесью. Для проверки точности показаний температуры спирали были проведены измерения одновременно с использованием двух термопар в разных точках спирали и получены идентичные данные. Кроме того, в средства качестве дополнительного контроля температуры использовали инфракрасный термометр DT-8833, который позволяет бесконтактным способом с использованием лазерного прицела измерять температуру В интервале -50+1300°С. Отверстия на поверхности кварцевого реактора, через которые

выводились концы спиралей и термопар изолировались разработанной нами высокотемпературной керамической пастой [73].

Основными газофазными продуктами крекинга углеводородного сырья были метан, этан, этилен и пропилен, количество которых изменялось с температурой. Из данных таблицы 3.11 видно, что для всех изученных металлических проводников характерно увеличение выхода этилена с ростом температуры в отличие от пропилена, выход которого с изменением температуры зависит от природы проводника, его длины и обработки различными модифицирующими составами. В процессе крекинга углеводородной смеси, нагреваемой с помощью металлических спиралей, через которые пропускался электрический ток, в интервале температур 300-600°С образуется водород в количестве не превышающем 5–8 мас. %, что свидетельствует о незначительном вкладе реакции дегидрирования в процесс превращения углеводородов.

Проведено сравнение в сопоставимых условиях основных параметров крекинга углеводородной смеси на металлических проводниках из вольфрама, молибдена и нихрома, нагреваемых электрическим По током. природе воздействия материала спирали на процесс превращения легких углеводородов с образованием алкенов получен следующий ряд: вольфрам > молибден > нихром (таблица 3.12). Так, в интервале температур 420–425°С глубина конверсии углеводородной смеси на вольфрамовой, молибденовой и нихромовой спирали составляла соответственно 88.9; 78.4; 62.9 %, суммарный выход этилена и пропилена в том же интервале температур соответственно - 55.0; 52.5; 42,2 масс.%. Селективность по этилену в тех же условиях - 51.9; 43.8; 39.9 %. Наблюдалось отсутствие сажеобразования на вольфрамовой и молибденовой спиралях, в отличие от нихромовой, на которой зафиксировано 0.32 масс. % сажи (таблица 3.12). Образование углеродистых отложений при крекинге газовой смеси в присутствии нихромовой спирали объясняется каталитическим действием никеля, входящего в состав спирали, на процесс коксообразования, что отмечалось так же и в других работах [2].

Таблица 3.12.

Результаты крекинга углеводородной смеси С₁–С₄ на металлических проводниках в кварцевом реакторе (V_{C1-C4} 50 мл/мин)

Металлический		IC IC	Выход, масс. %			<u>//0</u>		G
проводник (длина,	T,°C	Конверсия,	CII	C II	СIJ	CII	Селективность	Сажа,
м)	-	%	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	$110 C_2 H_4, \%$	Macc. %
For	700	13.1	3.7	0.2	4.1	5.1	31.4	
	770	52.6	12.9	1.6	20.4	17.7	38.8	0.07
проводника	820	83.4	28.0	1.3	41.8	12.3	50.0	
Downham	360	43.1	8.8	0.2	17.2	16.9	39.9	
Вольфрам	400	81.9	25.3	0.2	41.6	14.8	50.8	-
(2.0)	425	88.9	31.2	2.7	46.2	8.8	51.9	
Derrhreit	485	23.1	5.2	1.5	8.5	7.9	36.8	
Вольфрам	520	58.4	15.1	2.6	25.1	15.6	42.9	-
(1.4)	570	88.1	11.5	1.9	38.8	16.9	44.0	
D 1	510	4.2	0.1	1.0	1.4	1.7	33.3	
Вольфрам	530	14.5	1.9	1.7	5.2	5.7	35.9	-
(0.24)	550	35.6	6.3	2.8	14.5	12.0	40.7	
Малиблан	340	3.1	0.4	-	1.2	1.5	38.7	
Молиоден	390	35.2	7.3	2.7	11.7	13.5	33.2	-
(2.3)	420	78.4	21.6	4.3	34.4	18.1	43.8	
Uuypou	340	2.8	0.2	0.3	1.0	1.3	35.7	
Нихром	390	26.3	5.4	2.0	8.4	10.5	31.9	0.32
(2.3)	420	62.9	17.0	3.7	25.1	17.1	39.3	
Нихром	380	4.5	1.4	-	1.9	1.5	39.6	
(1 0)	415	17.0	3.2	0.8	5.1	8.5	29.0	1.03
(1.0)	460	37.7	7.4	2.2	12.3	16.4	32.1	
Циуром	400	11.9	2.5	-	4.2	5.2	35.3	
$(1 0)^1$	460	37.5	7.2	2.1	12.1	16.1	32.3	0.48
(1.0)	480	53.5	11.6	4.2	18.9	18.8	35.3	
Uuypou	400	26.0	5.6	-	8.9	12.0	3.6	
$(1 0)^2$	420	44.5	9.6	1.5	16.0	17.4	36.0	-
(1.0)	485	86.1	27.1	2.6	42.6	13.8	49.5	
Downham	505	9.1	2.1	1.2	1.9	3.9	20.9	
Вольфрам $(1,4)^2$	540	22.9	4.3	1.5	5.8	11.3	25.3	-
(1.4)	575	48.9	11.2	4.3	14.2	19.2	29.0	
	580	1.7	0.4	_	0.6	0.7	35.3	
Молибден	635	15.9	2.0	1.7	4.6	7.6	28.9	0.11
(2.3)	685	43.1	7.6	2.5	14.2	18.8	32.9	
	635	15.0	2.7	1.3	4.9	6.1	32.7	
Молибден	680	36.1	9.8	4.8	8.8	12.7	24.4	4.0
(2.3)	720	65.9	19.3	11.8	19.7	15.1	29.9	

Условия реакции: ¹обработка спирали фосфатирующим составом; ²обработка спирали кремнийорганическим составом; ³ нагрев кварцевого реактора со спиралью в муфеле; ⁴нагрев стального реактора со спиралью в муфеле.

Ранее [40] было показано снижение коксообразования в процессе пиролиза легких углеводородов при обработке внутренней поверхности стального реактора фосфорсодержащими составами. В нашем случае для снижения коксообразования в процессе крекинга на нихромовой спирали, нагреваемой электрическим током, последняя была обработана фосфатирующим составом, который представлял собой неорганическую соль цинка, растворенную в ортофосфорной кислоте. Из результатов таблицы видно, что на обработанной фосфатирующим составом нихромовой спирали при пропускании электрического тока коксообразование уменьшалось в два раза по сравнению с необработанной спиралью. В случае же покрытия нихромовой спирали кремнийорганическим составом наблюдалось увеличение конверсии смеси углеводородов, выход этилена возрастал более чем в два раза, образование сажи этих условиях не наблюдалось. В Кремнийорганический состав представлял собой подкисленный 40 %-ный раствор тетраэтоксисилана в этаноле.

Отмечено, ЧТО каталитический пиролиз на молибденовой спирали, помещенной в кварцевый или металлический реактор, нагреваемый в муфельной печи, в пределах близкой величины конверсии газовой смеси, протекает при более высоких температурах (выше на 290°С), чем процесс разложения углеводородов на молибденовой спирали, через которую пропускался электрический ток. При присутствии молибденовой ЭТОМ пиролиз В спирали, помещенной В металлический реактор с нагреванием в муфеле, протекал медленнее, чем в кварцевом реакторе и сопровождался значительно большим (в 40 раз) коксообразованием (таблица 3.12).

Снижение температуры крекинга легких углеводородов в присутствии спиралей, нагреваемых пропусканием через них электрического тока, связано, по-видимому, со значительной активацией поверхности металла спирали проходящим через нее электрическим током. Возникающее при этом магнитное поле, вероятно, способствует инициированию деструкции молекул легких углеводородов с образованием алкенов.

95

наибольшее Известно [86], что влияние на электросопротивление кремний и алюминий. Поэтому для доказательства влияния оказывают магнитного поля, возникающего при прохождении электрического тока через металлический проводник, на процесс крекинга, было исследовано превращение углеводородной смеси С₁-С₄ на вольфрамовой спирали длинной 1.4 м, обработанной кремнийорганическим составом и без обработки. В результате обработки вольфрамовой спирали кремнийорганическим составом можно было предположить, что произойдет снижение воздействия магнитного поля на процесс крекинга В результате его экранирования кремнийсодержащей пленкой, образующейся на поверхности вольфрамовой спирали. Из приведенных в таблице данных видно, что обработка вольфрамовой спирали кремнийорганическим составом приводит в процессе крекинга углеводородной смеси в интервале температур 485-575 С к снижению конверсии газовой смеси в два раза и уменьшению выхода этилена в том же интервале температур более, чем в три Приведенные экспериментальные данные являются подтверждением раза. воздействия электромагнитного поля на процесс превращения углеводородной смеси с образованием алкенов. О влиянии электромагнитного поля на процесс крекинга углеводородов свидетельствуют так же данные, полученные для молибденовой спирали в кварцевом реакторе, нагрев которой осуществлялся либо путем пропусканием электрического тока, либо в печи пиролиза. Так при нагреве молибденовой спирали непосредственно электрическим током конверсия углеводородной смеси достигает 78.4 % при 420°С, в то время как при нагреве спирали в муфельной печи при данной температуре углеводородная смесь не подвергалась превращению как в кварцевом, так и в стальном реакторах. Кроме того, стоит отметить увеличение коксообразования (таблица 3.12) с 0.11 до 4.0 мас. % при замене кварцевого реактора на стальной. Наблюдалось так же снижение селективности по этилену, что объясняется каталитическим действием никеля, входящего в состав стального реактора.

Установлено, что при крекинге легких углеводородов C_1-C_4 на металлических проводниках из вольфрама, молибдена или нихрома, нагреваемых электрическим током, в области исследованных температур (300–600°С) выходы этилена выше, чем метана (таблица 3.12).

В области низких температур конверсия углеводородов идет за счет разложения пропана, а *н*-бутан и изобутан подвергаются распаду при более высоких температурах, что согласуется с данными [40] по пиролизу пропанбутановой углеводородной смеси в присутствии кремнийсодержащих соединений.

Таким образом, проведенные исследования показали, что процесс крекинга смеси легких углеводородов С₁-С₄, осуществляемый в результате пропускания электрического тока через металлический проводник из вольфрама, молибдена или нихрома, вероятно, инициирует реакции расщепления углеводородов с образованием алкенов. По основным параметрам: выходу этилена и пропилена, селективности коксообразованию лучшие результаты И при крекинге углеводородной смеси наблюдались в присутствии вольфрамовой спирали, нагреваемой электрическим током. Осуществление процесса превращения углеводородов с образованием этилена и пропилена при относительно низких (300-600°С) способствует снижению рабочих температурах энергозатрат практически в два раза и предотвращает образование кокса.

выводы

 Разработаны оригинальные каталитические системы на основе фосфатов и оксидов металлов VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd) и способы их нанесения на внутреннею поверхность стальных газопроточных реакторов:

- установлено, что Со- фосфатное плёночное покрытие способствует повышению селективности по этилену и низкому сажеобразованию при пиролизе углеводородной смеси С₁-С₄.

 Изучены кинетические закономерности пиролиза углеводородов C₁-C₄ в присутствии каталитических систем, полученных нанесением соединений металлов VI (Cr, Mo, W) и VIII (Fe, Co, Ni) групп на керамический носитель:

- показано, что по основным параметрам пиролиза (конверсия, селективность, выход алкенов, снижение сажеобразования) в присутствии катализаторов, полученных на основе соединений металлов VI групп, лучшие результаты получены на Cr-содержащем катализаторе с 0.5 мас.% хрома в покрытии;

- установлено, что при нанесении на керамический носитель соединений металлов VIII группы лучшие результаты получены для каталитической системы на основе Fe(NO₃)₃ (1.2–5%).

- 3. Установлено, что при проведении каталитического пиролиза в присутствии хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросфер, полученных с использованием двух методов: химического осаждения из паровой фазы металлорганического соединения и пропитки, лучшие результаты по выходу этилена, его селективности и низкому сажеобразованию наблюдались на ЗМ с размером 200–315 мкм, покрытых пиролитическим хромом.
- Предложена эффективная каталитическая система крекинга легких углеводородов в присутствии металлических проводников (нихром, молибден, вольфрам), нагреваемых электрическим током:

- показано, что превращение углеводородов C_1 - C_4 в этилен и пропилен в присутствии вольфрамовых спиралей позволяет снизить температуру процесса до 300–600°C, что способствует снижению энергозатрат в 2 раза и предотвращает образование кокса.

5. Для всех изученных каталитических систем рассчитаны кинетические и активационные параметры превращения углеводородов C₁-C₄.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Химический энциклопедический словарь / под ред. И.Л. Кнунянц. М.: «Советская энциклопедия», 1983.
- Чичкань, А.С. Метод каталитического разложения лёгких углеводородов на катализаторе Ni-Cu-Fe/Al₂O₃ для создания технологии утилизации попутных нефтяных газов / А.С. Чичкань, В.В. Чесноков // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 3. – С. 377-381.
- Кирюшин, П.А. Попутный нефтяной газ в России: «Сжинать нельзя, перерабатывать!» / П.А. Кирюшин, А.Ю. Книжников, К.В. Кочи, Т.А. Пузанова, С.А. Уваров // М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF). – 2013. – С. 715.
- Платэ, Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ,
 Е.В. Сливинский. М.: Наука, 2002. 715 с.
- Sanfilippo, D. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering / D. Sanfilippo, I. Miracca // Catalysis Today. – 2006. -№ 111. – P. 133-139.
- Коновалов, О. Новые ресурсы: от сланца до биомассы / О. Коновалов,
 В. Ксандров, В. Протасов // Нефтехимия Российской Федерации. 2013. № 2 (18). – С. 44-47.
- Bhasin, M.M. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins / M.M. Brasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujado // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – T. 221. – № 1-2. – P. 397-419.
- Васильева, Н.А. Генерация радикалов при пиролизе н-ундекана на BaCl₂ и дефектных оксидах магния / Н.А. Васильева, Р.А. Буянов // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 661-668.
- Баширов, Р.Ф. Разработка и оптимизация процесса пиролиза углеводородного сырья на отработанном цеолитсодержащем катализаторе: дисс. канд. техн. Наук: 02.00.13 / Баширов Рустем Фаритович. – Уфа, 2002. – 183 с.

- Салахов И.И., Дияров И.Н., Екимова А.М., Зиятдинов А.Ш. Первые исследования в области пиролиза углеводородов в присутствии водорода // "Современные проблемы истории в области химии, химической технологии и нефтяного дела": Материалы IV Международной научной конференции, 2005. Уфа: б.н., Т. 2. С. 185-192.
- Жоров, Ю.М. Пиролиз индивидуальных углеводородов и нефтяных фракция в присутствии кислородсодержащих соединений / Ю.М. Жоров, Г.С. Волохова, И.И. Васильева, Ф.Д. Копинке // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 1. – С. 38-40.
- 12. Мухина, Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина,
 Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш. М.: Химия, 1987. 240 с.
- Вылубкова, И.О. Современное состояние и перспективы развития нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности России / И.О. Вылубкова, Л.В. Долматов // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – № 2. – С. 99-101.
- 14. Черных, С.П. Каталитический пиролиз углеводородов: проблемы и перспективы / С.П. Черных, С.В. Адельсон, Т.Н. Мухина // Нефтехимия. – 1991. – Т. 31. – С. 688-695.
- Романовский, Б.В. Основы катализа: учебное пособие / Б.В. Романовский. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 172 с.
- 16. Тёмкин, О.Н. Промышленный катализ и экологически безопасные технологии / О.Н. Тёмкин // Соросовский образовательный журнал. Химия.
 1996. № 10. С. 42-47.
- 17. Цадкин, М.А. Каталитический пиролиз углеводородов на хлоридах щелочноземельных металлов / М.А. Цадкин, С.В. Колесов, Ф.Х. Кудашёва, Р.Н. Гимаев // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2003. № 8. С. 120-122.

- Васильева, Н.А. Механизм действия гетерогенных катализаторов в радикально-цепном процессе пиролиза углеводородов / Н.А. Васильева, Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 5. С. 835-842.
- Шекунова, В.М. Каталитический пиролиз лёгких углеводородов в присутствии ультрадисперсных частиц, сформированных электровзрывным диспергированием металлических проводников / В.М. Шекунова, Ю.Т. Синяпкин, И.И. Диденкулова, Е.И. Цыганова, Ю.А. Александров, Д.Ю. Синяпкин // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 2. – С. 107-111.
- Nawaz, Z. Study of Propane Dehydrogenation to Propylene in an integrated Fluidized Bed Reactor using Pt-Sn/Al-SAPO-34 novel catalyst / Z. Nawaz, Y. Chu, W. Yang, X. Tang, Y. Wang, F. Wei // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – V. 49. – P. 4614-4619.
- 21. Ballarini, A.D. Use of Al₂O₃-SnO₂ as a support of Pt for selective dehydrogenation of light paraffins / A.D. Ballarini, C.G. Ricci, S.R. de Miguel, O.A. Scelza // Catalysis Today. 2008. V. 133-135. № 1-4. P. 28-34.
- 22. Nawaz, Z. Dehydrogenation of C₃-C₄ paraffin's to corresponding olefins over slit-SAPO-34 supported Pt-Sn-based novel catalyst / Z. Nawaz, F. Baksh, J. Zhu, F. Wei // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2013. V. 19. № 2. P. 540-546.
- 23. Nawaz, Z. Light alkane oxidative dehydrogenation to light olefins over platinumbased SAPO-34 zeolite-supported catalyst / Z. Nawaz, F. Wei // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 19. – № 2. – P. 346-352.
- 24. Okada, Y. Isobutane dehydrogenation over unimodal porous catalyst. Part 1. Effect of pore distribution of Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃ catalyst on dehydrogenation, activity, selectivity, and deactivation rate / Y. Okada, K. Imagawa, S. Asaoka // Sekiyu Gakkaishi (Journal of the Japan Petroleum Institute). 2001. V. 44. № 5. P. 277-285.

- 25. Allen, K.E. Alkane dehydrogenation by C-H activation at iridium(III) / K.E. Allen, D.M. Heinekey, A.S. Goldman, K.I. Goldberg // Organometallics. 2013. V. 32. № 6. P. 1579-1582.
- 26. Rodriguez, P. Alkane dehydrogenation by sequential, double C-H bond activation by TpBr₃Ir(C₂H₄)₂ (TpBr₃ = hydrotris(3,4,5-tribromo) pyrazolylborate)
 / P. Rodriguez, M.M. Diaz-Requejo, T.R. Belderain, S. Trofimenko, M.C. Nicasio, P.J. Perez // Organometallics. 2004. V. 23. № 9. –

P. 2162-2167.

- 27. Обзор рынка промышленных катализаторов в России / ООО «Исследовательская группа ИНФОМАЙН» // М.: б.н., 2008. 267 с.
- 28. Puurunen, R.L. Monitoring chromia/alumina catalysts in situ during propane dehydrogenation by optical fiber UV-visible diffuse reflectance spectroscopy / R.L. Puurunen, B.G. Beheydt, B.M. Weckhuysen // Journal of Catalysis. 2001. V. 204(1). P. 253-257.
- 29. Бабенко, В.С. Изучение термостабильности алюмохромовых катализаторов для процесса одностадийного дегидрирования н-бутана / В.С. Бабенко, Н.А. Пахомов, Р.А. Буянов // Катализ в промышленности. 2009. № 1. С. 2.
- 30. Shee, D. Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts /
 D. Shee, A. Sayari // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 389. –
 P. 155-164.
- 31. Егорова, С.Р. Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов / С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.А. Ламберов // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. – № 1. – С. 51-60.
- Botavina, M.A. Oxidative dehydrogenation of C₃-C₄ paraffins in the presence of CO₂ over CrOx/SiO₂ / M.A. Botavina, G. Marta, Yu.A. Agafonov, N.A. Gaidai, N.V. Nekrasov, D.V. Trushin, S. Coluccia, A.L. Lapidus // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 347. № 2, P. 126-132.

- 33. Sinev, M.Yu. Isobutane dehydrogenation over unimodal porous catalyst. Part 1. Physico-chemical properties of V-Sb-oxide systems and their catalytic behaviour in oxidative dehydrogenation of light paraffins / M.Yu. Sinev, V.Yu. Bychkov // Catalysis Today. – 2000. – V. 61. – № 1-4. – P. 325-331.
- 34. Zahedi, G. Dynamic modeling and simulation of heavy parraffin dehydrogenation reactor for selective olefin production in linear alkyl benzene production plant / G. Zahedi, H. Yaqubi, M. Ba-Shammakh // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 358. – P. 1-6.
- 35. Ряшенцева, М.А. Применение металлуглеродных катализаторов в процессах превращения низших алифатических спиртов / М.А. Ряшенцева, Е.В. Егорова, А.И. Трусов, Е.Р. Нугманов, С.Н. Антонюк // Успехи химии. 2006. № 75. с. 1119-1130.
- 36. Молчанов, В.В. Новые металл-углеродные катализаторы. І. способ приготовления, область применения / В.В. Молчанов, В.В. Чесноков, Р.А. Буянов, Н.А. Зайцева // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – № 3. – С. 407-415.
- 37.Александров, Ю.А. Каталитический пиролиз пропана и бутана на поверхности кварца / Ю.А. Александров, В.М. Шекунова, И.И. Диденкулова, И.А. Пищурова // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78. – Вып. 10. – С. 1662-1664.
- 38. Пищурова, И.А. Пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси на синтетических керамических катализаторах: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Пищурова Ирина Анатольевна. – Нижний Новгород, 2009. – 25 с.
- 39.Александров, Ю.А. Каталитический пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси на композиционных керамических материалах в открытой системе / Ю.А. Александров, Е.И. Цыганова, В.М. Шекунова, И.И. Диденкулова, И.А. Пищурова, Д.Е. Белов // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 4. С. 581-587.

- 40. Шекунова, В.М. Влияние кремнийсодержащих соединений на пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси / В.М. Шекунова, И.И. Диденкулова, Е.И. Цыганова, Ю.А. Александров // Журнал общей химии. 2012. Т. 82. № 3. С. 429-434.
- 41. Казанский, В.Б. О состоянии и свойствах ионообменных катионов в цеолитах. Сообщение 2. ИК-спектры и химическая активация адсорбированного метана / В.Б.Казанский // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. – № 6. – С. 756-766.
- 42. Nakamura, D.N. Global ethylene capacity increases slightly in 2006 / D.N.Nakamura // Oil and Gas Journal. 2007. V. 105. № 27. P. 46-48.
- 43. Антонов, А.В. Определение газовой температуры при пиролизе углеводородов в плазменном факеле СВЧ-горелки / А.В. Антонов, Д.В. Власов, Н.А. Лукина, К.Ф. Сергейчев // Прикладная физика. 2006. № 6. С. 121-126.
- 44. Ерофеев, В.И. Способ получения низших олефинов / В.И. Ерофеев,
 А.В. Восмерников, В.А. Кувшинов, Ю.В. Рябов, С.П. Бугаев,
 Б.М. Ковальчук, В.Т. Шкатов // Патент РФ №2063415. 1996.
- 45. Александров, Ю.А. Способ электрохимического крекинга углеводородного сырья / Ю.А. Александров, И.И. Диденкулова, В.М. Шекунова // Патент РФ №2473666. – 2013.
- 46. Щукин, В.А. Способ парового крекинга продуктов перегонки нефтей /
 В.А. Щукин // Патент РФ №2347802. 2009.
- 47.Sekine, Y. Low temperature steam reforming of methane over metal catalyst supported on CexZr₁₋xO₂ in an electric field / Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Matsukata, E. Kikuchi // Catalysis Today. 2011. V. 171. № 1. P. 116-125.
- 48. Rowe, M.W. Effect of magnetic field on reduction of cobalt oxides / M.W. Rowe, D.A. Edgerley, M. Hyman, S.M. Lake // Journal of Materials Science. 1979. V. 14. № 4. P. 999-1001.

- 49. Gallagher, P.K. A study of the possible effects of an external magnetic field upon the reduction of NiO, Fe₂O₃, and Co₃O₄ by hydrogen / P.K. Galagher, E.M. Gyorgy, W.R. Jones // The Journal of Chemical Physics. 1981. V. 75. P. 3847-3849.
- 50. Бухарин, А.К. Способ получения низших олефинов / А.К. Бухарин, О.Н. Пустынникова, К.Б. Томенко // Патент РФ №2144055. – 2000.
- 51. Сарматов, С.Б. Исследование влияния различных факторов на процесс пиролиза газообразных углеводородов с целью усовершенствования процесса на ШГКМ: дис. ... магистра: 5Ф321303 / Саматов Санъат Бахтиёрович. – Ташкент, 2014. – 68 с.
- 52. Сигаева, С.С. Пиролиз метана на термообработанной фехралевой спирали, нагреваемой электрическим током / С.С. Сигаева, В.А. Лихолобов, П.Г. Цырульников // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. – № 2. – С. 208.
- 53. Мишаков, И.В. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла / И.В. Мишаков, Р.А. Буянов, В.И. Зайковский, И.А. Стрельцов, А.А. Ведягин // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С.916-921.
- 54. Teschner, D. The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation / D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S.D. Jackson, R. Schlögl // Science. 2008. V. 320. № 5872. P. 86-89.
- 55. Sun, Q. Methane pyrolysis in a hot filament reactor / Q. Sun, Y. Tang,
 G.R. Gavalas // Energy and Fuels. 2000. V. 14. № 2. P. 490-494.
- 56. Борисов, В.А. Углеродные отложения на резистивном фехралевом катализаторе субокислительного пиролиза метана / В.А. Борисов, С.С. Сигаева, П.Г. Цырульников, М.В. Тренихин, Н.Н. Леонтьева, А.А. Слептерев, В.Е. Кан, М.Ю. Бирюков // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. –№ 3. С. 334-341.

- 57. Sacco, Jr.A. The initiation and growth of filamentous carbon from α-iron in H₂, CH₄, H₂O, CO₂, and CO gas mixtures / Jr.A. Sacco, P. Thacker, T.N. Chang, A.T.S. Chiang // Journal of Catalysis. 1984. V. 85. № 1. P. 224-236.
- 58. Chesnokov, V.V. The formation of carbon filaments upon decomposition of hydrocarbons catalysed by iron group metals and their alloys / V.V. Chesnokov, R.A. Buyanov // Russian Chemical Reviews. 2000. V. 69. № 7. P. 623-638.
- 59. Сигаева, С.С. Катализаторы пиролиза метана: Подготовка и исследование фехралевого носителя / С.С. Сигаева, П.Г. Цырульников, Д.А. Шляпин, Т.С. Дорофеева, Н.Н. Войтенко, В.И. Вершинин, Н.А. Давлеткильдеев, Г.Б. Кузнецов, С.Л. Канашенко // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 89. – № 2. – С. 313-316.
- 60. Ямпольский, Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов / Ю.П. Ямпольский. – М.: Химия, 1990. – 211 с.
- 61. Меньшиков, В.А. Производство этилена из природного газа методом окислительной конденсации метана / В.А. Меньшиков, М.Ю. Синев // Катализ в промышленности. – 2005. - № 1. – с. 25-35.
- 62. Moens, J.A. Relationships between the kinetic parameters of decomposition rates of radicals in the thermal cracking of paraffins / J.A. Moens, G.F. Froment // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1982. – V. 3. – № 3. – P. 187-197.
- 63. Адельсон, С.В. Каталитический пиролиз смесей газообразных углеводородов / С.В. Адельсон, В.Г. Соколовская // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 3, С. 30
- 64. Адельсон, С.В. Некоторые особенности каталитического пиролиза в присутствии гетерогенных и гомогенных катализаторов / С.В. Адельсон, Т.А. Воронцова, С.А. Мельникова, В.И. Никонов, В.Г. Соколовская, Е.В. Уварова // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 4. С. 577-582.
- 65. Шевелькова, Л.В. Закономерности термического разложения смесей нпарафиновых и α-олефиновых углеводородов C₅-C₈ / Л.В. Шевелькова,

Л.М. Веденеева, Н.С. Наметкин, Г. Бах, В. Цихлинский // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 3. – С. 362.

- 66. Kaminski, A.M. Pyrolysis of propane in the presence of ethylene /
 A.M. Kaminski // React. Kinet. Catal. Lett.. 1987. V. 34. № 1. P. 57-62.
- 67. Kaminski, A.M. Pyrolysis of propane in the presence of *acetylene* / A.M. Kaminski // React. Kinet. Catal. Lett.. 1992. V. 48. № 1. P. 309-313.
- 68. Жагфаров Ф.Г., Тонконогов Б.Г., Лапидус А.Л., Мухина Т.Н. Влияние природы носителя на свойства катализатора пиролиза пропана // Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2003, Казань: б.н. – Т. 4. – С. 388.
- 69.Крылов, О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов. М.: ИКЦ «Академкнига» 2004. 679 с.
- 70. Васильева, Н.А. Роль сферы катализа в радикально-цепном процессе пиролиза углеводородов / Н.А. Васильева, Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37. – С. 434.
- 71. Васильева, Н.А. Влияние активных центров на каталитический пиролиз углеводородов / Н.А. Васильева, Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 825-830.
- 72. Васильева, Н.А. О некоторых особенностях каталитического пиролиза углеводородов / Н.А. Васильева, Р.А. Буянов, Н.Л. Заруцкая // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 309. – № 4. – С. 868-870.
- 73. Александров, Ю.А. Состав для изготовления высокотемпературного пенокерамического материала / Ю.А. Александров, Е.И. Цыганова, В.М. Шекунова, И.И. Диденкулова // Патент №2345973. – 2009.
- 74. Александров Ю.А., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Диденкулова И.И., Пищурова И.А. Получение и свойства целевых пористых керамических катализаторов // «Полифункциональные химические материалы и технологии»: Материалы международной научной конференции, 2007, Томск: б.н. – С. 46.

- 75. Фролов, Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллойдной химии / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский, В.В. Назаров; под ред. Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
- 76. Данилин Л.Д., Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Максимова Н.В., Пикулин И.В., Редюшев С.А. Полые микросферы из зол уноса электростанций // «Экология в энергетике – 2005»: Материалы II международной научнопрактической конференции и специальной выставки, 2005, М.: МЭИ. – С. 196-202.
- 77. Галикеев, А.Р. Детерминированная кинетическая модель каталитического пиролиза / А.Р. Галикеев // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 5. С. 389-397.
- 78. Безденежных, А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчёта кинетических констант / А.А. Безденежных. Ленинград: Химия, 1973. 256 с.
- 79. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева; под ред. Ю.А. Золотов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2002. – 351 с.
- 80. Шекунова, В.М. Новые каталитические системы пиролиза лёгких углеводородов / В.М. Шекунова, Е.И. Цыганова, И.И. Диденкулова, Ю.А. Александров // Вестник Нижегородского университета Н.И. Лобачевского. 2014. Т. 1. № 1. С. 92-103.
- 81. Aleksandrov, Y.A. Catalytic pyrolysis of the propane-butane hydrocarbon raw material / Y.A. Aleksandrov, I.A. Pishchurova, V.M. Shekunova, I.I. Didenkulova, E.I. Tsyganova // Russian Journal Of General Chemistry. 2009. V. 79. № 6. P. 1117-1121.
- Кашимов, Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе / Ф.А. Гашимов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – № 5. – С. 850-855.
- 83. Варламова, Л.П. Влияние алюмосиликатпых микросфер на физикомеханические и реологичекие свойства жестких пенополиуретанов / Л.П. Варламова, В.А. Извозчикова, В.А. Аверченко, Ю.Д. Семчиков, С.А. Рябов // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 3. – С. 502-504.
- 84. Разуваев, Г.А. Металлоорганические соединения в электронике / Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.А. Саламатин. М.: Наука, 1972. 479 с.
- 85. Роде, Т.В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы / Т.В.Роде. – М.: Издательство АН СССР, 1962. 190 с.
- 86. Уайэтт, О. Металлы, керамика, полимеры / О. Уайэтт, Д. Дью-Хьюз. М.: Атомиздат, 1979. – 578 с.
- 87. Шекунова, В.М. Катализатор для пиролиза углеводородной смеси С1-С4 и спосб его получения / В.М. Шекунова, А.М. Объедков, Н.М. Семёнов, Е.И. Цыганова, С.В. Филофеев, Ю.А. Александров // Патент РФ №2603134. 2016.
- 88. Шекунова, В.М. Способ каталитического пиролиза углеводородной смеси С₁-С₄ в низшие олефины C₂-C₄ / В.М. Шекунова, А.М. Объедков, Н.М. Семёнов, Е.И. Цыганова, С.В. Филофеев, Ю.А. Александров // Патент РФ № 2601864. – 2016.