

На правах рукописи

ПИЩУРОВА ИРИНА АНАТОЛЬЕВНА

**ПИРОЛИЗ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ
УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ
КЕРАМИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2009

Работа выполнена в лаборатории химической кинетики Научно-исследовательского института химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Александров Юрий Арсентьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Бодриков Иван Васильевич

доктор химических наук, профессор Зеленцов Сергей Васильевич

Ведущая организация:

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (Нижний Новгород)

Защита состоится «30» июня 2009г. в 10 часов

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «26» мая 2009г.

Учёный секретарь

диссертационного совета,

доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В сырьевой базе отечественной и мировой нефтехимии ведущую роль играют низшие алкены – этилен и пропилен, которые используются в качестве сырья для получения полиэтилена, полипропилена, фенола, ацетона, спиртов, лаков, растворителей и других продуктов целевого применения в разных отраслях народного хозяйства, а также промежуточных продуктов для синтеза других веществ. Процессы термического пиролиза с “водяным паром” в трубчатых печах являются основными источниками получения низкомолекулярных алкенов.

Несмотря на проводившиеся в течение последних пятидесяти лет мероприятия, способствовавшие увеличению эффективности термического пиролиза, данный способ до сих пор характеризуется большим энергопотреблением, недостаточно высоким выходом целевых продуктов, широким спектром побочных продуктов, причём возможности дальнейшего улучшения основных показателей практически исчерпаны. В связи с этим, перспективным направлением совершенствования процесса получения низших алкенов является каталитический пиролиз, позволяющий снизить температуру и увеличить селективность процесса.

На сегодняшний день в России нет промышленных установок получения низших алкенов каталитическим пиролизом алканов C_3 - C_4 . Сдерживающим фактором является отсутствие высокоэффективных катализаторов. В большинстве случаев предлагаемые катализаторы для процессов пиролиза представляют собой различные индивидуальные и сложные оксиды, входящие в состав цеолитов и керамик, которые характеризуются высокоразвитой поверхностью. Однако применение большинства из них ограничивается использованием при температурах выше $800^{\circ}C$, при которой происходит разрушение структуры материалов.

Целью диссертационной работы является разработка высокоэффективных катализаторов пиролиза газообразного углеводородного сырья, полученных на основе доступных отечественных материалов и характеризующихся следующими показателями: повышенной эффективностью (по выходу этилена и пропилена); высокими показателями по активности и селективности; механической прочностью и термостабильностью; низким коксообразованием.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- исследован в качестве катализатора пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси (ПБУС) керамический материал “ХИПЕК”, определены его основные физико-химические характеристики;

- синтезированы каталитические системы на основе фосфатов и оксидов металлов II-III групп Периодической системы;
- изучены кинетические закономерности каталитического пиролиза ПБУС, проведено сравнение активности исследованных катализаторов в реакции пиролиза ПБУС в двух режимах: импульсном и проточном;
- проведено сопоставление результатов каталитического и термического процессов пиролиза ПБУС;
- установлено влияние температуры, времени контакта на показатели каталитических превращений ПБУС в низшие алкены;
- предложена эффективная каталитическая система пиролиза алканов C₃-C₄ для проведения испытаний в промышленном масштабе на ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (г. Кстово, Россия).

Научная новизна работы и основные положения, выносимые на защиту

Синтетическая керамика “ХИПЕК” впервые предложена и исследована в качестве эффективного катализатора пиролиза ПБУС до этилена и пропилена. Методом ИК-спектроскопии получены данные о строении “ХИПЕК”.

Разработаны оригинальные плёночные покрытия на внутренней поверхности газопроточного стального (марка стали – н/с 12X18H10T) реактора пиролиза и исследованы их каталитические свойства в процессе превращения ПБУС до этилена и пропилена. Созданные таким способом каталитические покрытия отличаются высокой активностью в конверсии ПБУС, повышенной селективностью в образовании алкенов, низким коксообразованием и высокой термостабильностью.

Определены кинетические закономерности и энергии активации разложения исходных компонентов (пропан, бутаны) и образования основных продуктов (метан, этилен) при пиролизе углеводородного сырья.

Установлен ряд активности металлсодержащих (II-III групп Периодической системы) каталитических плёночных покрытий, полученных на поверхности реактора, по выходу этилена и пропилена. Наибольшей активностью по выходу низших алкенов обладает цинксодержащее покрытие. Показано, что в аналогичной последовательности располагаются металлы по своему ингибирующему действию на процесс коксообразования.

Проведены систематические исследования по изучению сравнительной активности полученных катализаторов импульсным и проточным газохроматографическими методами.

Разработаны рекомендации по выбору оптимальных параметров процесса пиролиза ПБУС на каталитическом покрытии в трубчатых печах.

Практическая значимость результатов работы

В результате проведённой работы разработаны эффективные катализаторы пиролиза углеводородного сырья, которые позволяют увеличить выходы ценных газообразных алкенов (этилен, пропилен), снизить температуру процесса и коксообразование.

Разработана усовершенствованная методика по исследованию пиролиза углеводородного сырья на импульсной и проточной установках.

В лабораторных условиях изучены закономерности превращения алканов C₃-C₄ на выбранных катализаторах и установлены оптимальные условия конверсии ПБУС в низшие алкены.

Исследован керамический материал “ХИПЕК” в качестве основы для производства катализатора пиролиза ПБУС в низшие алкены.

Разработан и предложен катализатор для переработки лёгких углеводородов в низшие алкены на предприятиях Нефтеоргсинтеза ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (г. Кстово, Россия).

Осуществлено опытное производство партии катализатора для промышленных испытаний в ОАО “Сибур-Нефтехим” производственного объединения ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (г. Кстово, Россия).

Результаты проведённой работы свидетельствуют о перспективности предложенных катализаторов для широкого использования их в нефтехимической промышленности.

Апробация работы

Основные материалы диссертации представлены на 3 Всероссийских и 5 Международных конференциях по нефтегазопереработке, актуальным проблемам химической науки, практики и образования, промышленной и экологической безопасности, новым химическим материалам и технологиям и опубликованы в Сборниках тезисов и докладов.

Начаты промышленные испытания катализатора на ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (г. Кстово, Россия).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 5 статей в центральных журналах, получен патент РФ.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа изложена на 133 страницах и состоит из введения, четырёх глав, выводов, приложения, списка цитируемой литературы из 140 наименований. Работа содержит 28 таблиц и 32 рисунка.

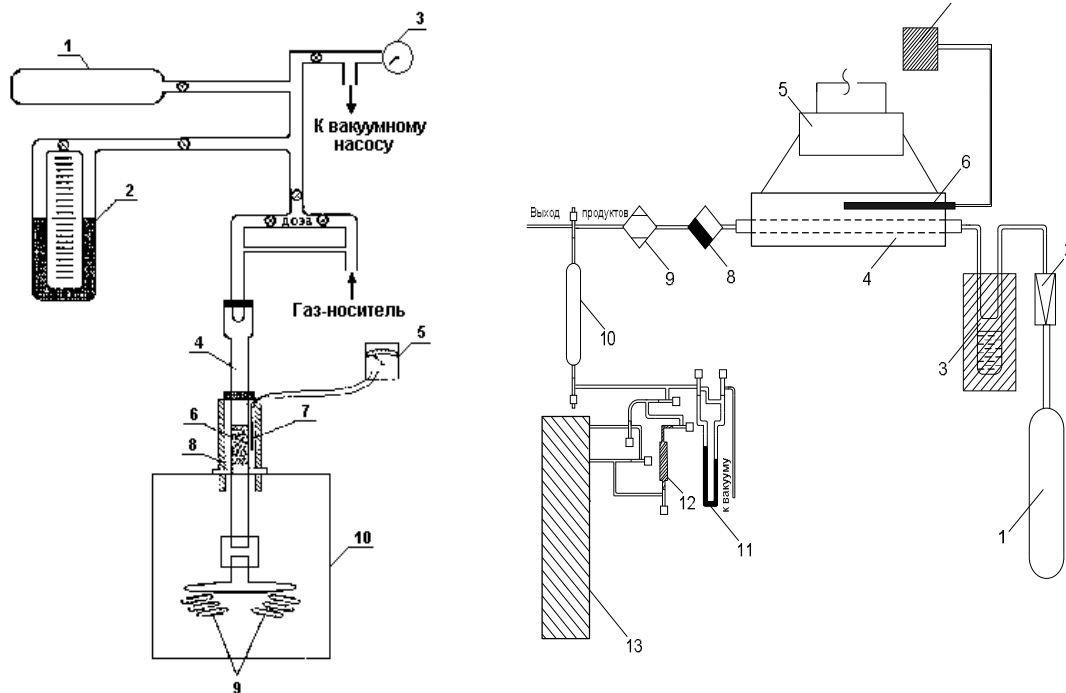
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается выбор темы, её актуальность, определены цели и задачи, обозначены методы и пути их решения.

В **первой главе** рассматриваются направления и перспективы развития синтеза низших алкенов: обсуждены основные виды сырья пиролиза, суммированы данные по химизму и механизму процессов термического и каталитического пиролиза, сделан обзор по исследуемым в процессе пиролиза катализаторам, приведены факторы, влияющие на процессы коксообразования. Проведённый анализ литературных данных показал, что разработка отечественных каталитических систем для пиролиза углеводородного сырья, ингибирующих коксообразование, а также обеспечивающих высокие выходы алкенов, является актуальной задачей.

Во **второй главе** дано описание объектов исследований и методы их получения, обоснован выбор методики экспериментальных исследований, представлены лабораторные установки.

В качестве сырья использовалась пропан-бутановая углеводородная смесь ОАО “Сибур-Нефтехим” переменного состава, мас. %: 0 – 1.1 C_2H_6 , 0 – 2.5 C_3H_8 , 63.0 – 72.0 C_4H_{10} , 8.0 - 11.0 изо- C_4H_{10} , 14.0 – 22.0 н- C_4H_{10} . Кинетику реакций пиролиза изучали с использованием импульсного и проточного газохроматографических методов. Количественный анализ исходных углеводородов и продуктов пиролиза проводили методом абсолютной калибровки. На рис. 1 представлены схемы лабораторных импульсной и проточной установок, на которых изучены закономерности термического и каталитического пиролиза. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 1.



1 – баллон с ПБУС; 2 – ртутный манометр;
 3 – манометр; 4 – реактор;
 5 – милливольтметр, 6 - катализатор;
 7 – термопара; 8 – печь;
 9 – хроматографические колонки;
 10 – хроматограф “Цвет 100М”

1- баллон с ПБУС; 2 - регулятор расхода;
 3 - парогенератор; 4 - пиролизная печь;
 5 - ЛАТР; 6 - термопара; 7 - милливольтметр;
 8 - конденсатоотводчик; 9 – осушитель(CaCl₂);
 10 - приёмник продуктов для ГЖХ-анализа;
 11 - ртутный манометр; 12 - блок-дозатор;
 13 - хроматограф “Цвет 102”

а)

б)

Рис. 1. Схемы импульсной (а) и проточной (б) установок пиролиза углеводородов

Таблица 1

Условия проведения процесса пиролиза

Параметры процесса	Импульсная система	Проточная система*	
		Кварцевый	Стальной
Реактор: внутренний диаметр, см	Кварцевый 0.46-0.56	Кварцевый 0.40	Стальной 0.40-2.0
длина, см	20	50	50
Температура, °С	500-800	700-880	560-880
Время контакта, с	0.75 – 9.0	0.7 – 6.6	7.7 – 154.0

Примечание. *Опыты проводили при разбавлении сырья “водяным паром”. Массовое соотношение сырья/пар = 2.

Основными физическими методами исследования структуры катализатора и образующихся жидких и твёрдых продуктов были: ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, электронная микроскопия. В качестве исходного катализатора использован керамический материал “ХИПЕК” (табл. 2), синтезированный в лаборатории химической кинетики НИИ Химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Фазовый брутто-состав и свойства керамического материала “ХИПЕК”

Фазовый брутто-состав, мас. %					Физико-механические свойства			
Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	плотность, г/см ³	пористость, %	прочность на сжатие, н/см ²	удельная поверхность, м ² /г
18.6	49.9	30.6	0.8	0.1	0.84	75	до 300	80

В третьей главе представлены результаты проведённых экспериментов в проточном и импульсном режимах, их анализ и обобщение.

1. Кинетические закономерности термического распада пропан-бутановой углеводородной смеси в зависимости от материала реактора пиролиза

С целью изучения влияния поверхности материала реакторов на процесс пиролиза проведены исследования превращения ПБУС в импульсном режиме: в кварцевом реакторе - в отсутствие и присутствии металлической стружки (марка стали 45Х26НС2Б) из материала промышленного реактора ОАО “Сибур-Нефтехим”, а также в проточном режиме – в кварцевом и стальном (марка стали – н/с 12Х18Н10Т) реакторах (рис. 2). Для оценки влияния использовали значения выхода низших алкенов и образование кокса при пиролизе исходного сырья.

При термическом превращении ПБУС в импульсной системе в кварцевом реакторе при повышении температуры образуется большее суммарное количество алкенов C₂-C₃ по сравнению с реактором, заполненным металлической стружкой. Выход достигает максимума: в пустом реакторе - при 780°С, в заполненном - при 750°С, а при дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое снижение образования алкенов, что объясняется увеличением скорости реакций крекинга углеводородов по сравнению со скоростью реакций дегидрирования. Превращение ПБУС в кварцевом реакторе с металлической стружкой характеризуется высокой степенью коксоотложения, которое является следствием реакций поликонденсации образующихся аренов, в отличие от незаполненного реактора, в котором происходит уменьшение глубины крекинга сырья.

Суммарные выходы алкенов C₂-C₃, образующиеся при пиролизе ПБУС в проточной системе в кварцевом и стальном реакторах, во всём интервале температур близки (рис. 2). При этом количество углеродистых отложений, образующихся на стенках стального реактора, в пять раз больше, чем в кварцевом реакторе.

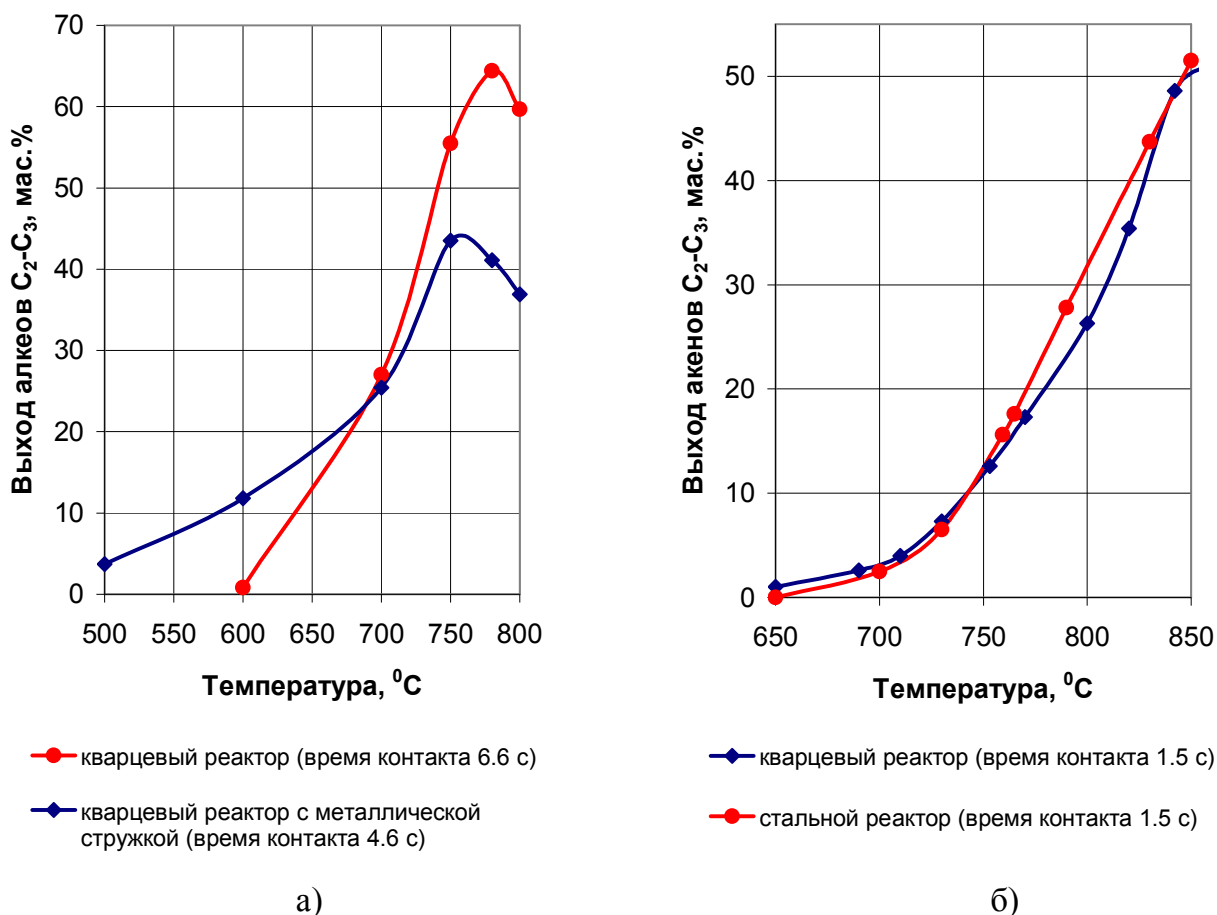
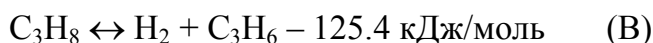
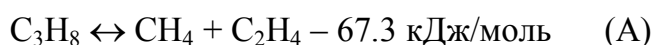


Рис. 2. Суммарный выход алкенов C₂-C₃ при термическом пиролизе ПБУС в импульсной (а) и проточной (б) системах

Ранее считалось, что проведение процесса пиролиза в кварцевом реакторе позволяет исключить влияние материала стенок, и на кварце в газовой фазе протекает чисто термический пиролиз по цепному свободно-радикальному механизму по следующим направлениям:



Использование в данной работе значительного разбавления ПБУС гелием (импульсная система), не способным участвовать в реакции продолжения свободно-радикальной цепи, позволяет отнести процесс пиролиза ПБУС в среде инертного газа к неосложнённым цепным свободно-радикальным развитием процесса в объёме. Были проведены эксперименты также при значительном разбавлении ПБУС гелием с увеличенной поверхностью контакта с кварцем в зоне реакции, т.е. пиролиз ПБУС в кварцевом реакторе, заполненном кварцевой крошкой Ø=0.3-0.5мм (табл. 3). Рассчитаны энергии активации брутто-процессов разложения исходных алканов и образования продуктов реакции (табл. 4). Эффективная энергия активации распада пропана и бутанов в кварцевом реакторе (197-303 кДж/моль) меньше энергии

наиболее слабой связи С-С в этих молекулах (до 326 кДж/моль) на величину порядка теплоты физической сорбции углеводородов на силикагелях. Вероятно, физическая сорбция пропана и бутана на кварце предшествует их распаду на радикалы с последующим развитием суммарного процесса пиролиза ПБУС преимущественно на поверхности кварца.

Таблица 3

Экспериментальные результаты пиролиза ПБУС в среде гелия в импульсном режиме

Контакт	Т, °С	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырьё, мольн. %			
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
кварцевый реактор (τ = 6.6 с)	700	43.0	13.7	0	20.0	9.3
	750	81.2	28.0	0	45.5	7.7
	800	87.2	37.5	1.1	47.6	1.0
кварцевый реактор (τ = 9.0 с)	700	43.5	23.4	2.6	17.5	0
	750	82.3	37.4	5.2	39.7	0
	800	95.7	41.9	5.5	46.5	1.8
кварцевая крошка (τ = 0.75 с)	700	31.2	6.9	1.0	12.7	10.6
	750	78.5	37.9	3.0	27.9	9.7
	800	98.8	38.3	5.0	48.0	7.5

Таблица 4

Значения энергии активации брутто-процессов расходования исходных компонентов (пропан, бутаны) и накопления продуктов (метан, этилен) при пиролизе ПБУС в среде гелия в импульсном режиме

Контакт	τ, с	$E_a^{эф}$, кДж/моль			
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC ₄ H ₁₀
кварцевый реактор	6.6	62.6 ± 3.9	85.1 ± 16.5	211.9 ± 9.2	302.9 ± 19.2
кварцевый реактор	9.0	37.8 ± 3.2	77.0 ± 8.6	179.0 ± 14.9	287.6 ± 16.3
кварцевая крошка	0.75	35.9 ± 2.7	109.4 ± 14.8	211.6 ± 20.7	196.6 ± 23.0

Приведённые результаты позволяют предложить схему образования активированного комплекса при взаимодействии поверхностных групп кварца (SiO₂, SiO_{2-x}(OH)_x) с молекулой углеводорода на примере пропана (рис.3).

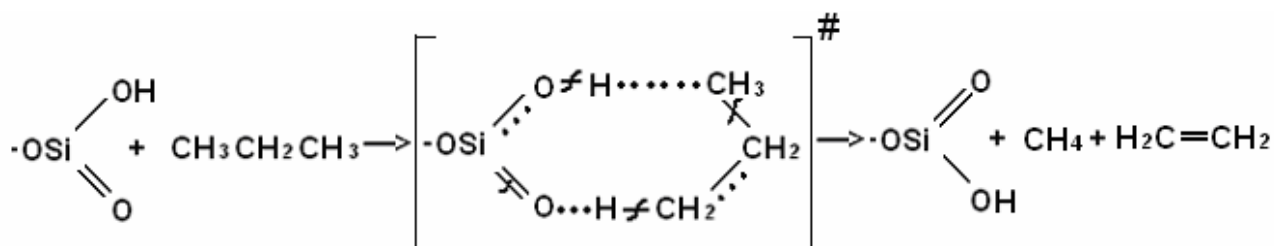


Рис. 3. Схема образования активированного комплекса

Энергию активации образования активированного комплекса оценивали на основе принципов аддитивности энергий связей атомов в молекулах по формуле:

$$E = \sum Q_{\text{разр}} - \sum Q^{\#} \quad (1)$$

где $\sum Q_{\text{разр}}$, $\sum Q^{\#}$ - суммы энергий разрываемых и активированных связей в активированном комплексе, соответственно.

Теоретически рассчитанная энергия активации разложения комплекса ($E = 158$ кДж/моль) меньше величины энергии активации разложения пропана (табл. 4). Таким образом, при изучении пиролиза ПБУС при 500-800°C в среде гелия в кварцевом реакторе в присутствии и в отсутствие кварцевой крошки показано, что пиролиз ПБУС в условиях “подавления” цепного свободно-радикального развития процесса в газовой фазе представляет, в основном, каталитический распад исходных углеводородов на поверхности кварца.

Влияние поверхности кварца наблюдается и в проточном режиме. Так, увеличение степени заполнения кварцевого реактора кварцевой крошкой $\varnothing=0.3-0.5$ мм (табл. 5) при одинаковой температуре приводит к росту выхода этилена и конверсии исходных углеводородов, выход пропилена проходит через максимум (~820°C). По-видимому, при $T > 800^\circ\text{C}$ гетерогенное зарождение радикалов на поверхности кварца играет незначительную роль. Полученное различие в выходах этилена можно объяснить наличием каталитического эффекта, а также тем, что присутствие кварцевой крошки значительно увеличивает поверхность контакта (S/V увеличивается более чем в 10 раз).

Таблица 5

Экспериментальные результаты пиролиза ПБУС в проточном режиме

Контакт	Т, °С	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырьё, мас. %					Селективность по C_2H_4 , %
			CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	$\sum \text{C}_2\text{-C}_3$ алкенов	
кварцевый реактор ($\tau = 1.5$ с)	820	53.4	10.4	3.8	22.6	16.6	39.2	42.3
	840	63.3	13.5	4.8	25.6	19.4	45.0	40.4
	880	87.5	20.7	5.2	43.5	18.1	61.6	49.7
кварцевая крошка ($\tau = 0.7$ с)	820	79.4	19.6	5.3	29.4	25.1	54.5	37.0
	850	92.6	25.2	5.7	40.1	21.6	61.7	43.3
	870	97.9	32.3	7.4	46.8	12.4	59.2	47.8
кварцевая крошка ($\tau = 6.6$ с)	825	85.4	19.7	5.6	39.4	20.7	60.1	46.1
	845	97.7	30.1	7.0	46.6	14.0	60.6	47.7

На основе радикально-цепного механизма можно предположить, что с ростом S/V при низких температурах увеличивается скорость гетерогенного разложения алканов, а при высоких – увеличивается скорость гетерогенного обрыва цепей. Исходя из экспериментальных данных по уравнению Аррениуса рассчитаны энергии активации (табл. 6).

Таблица 6

Значения энергии активации брутто-процессов расходования исходных компонентов (пропан, бутаны) и накопления продуктов (метан, этилен) при пиролизе ПБУС в проточной системе в присутствии “водяного пара”

Контакт	τ , с	$E_a^{эф}$, кДж/моль			
		CH_4	C_2H_4	C_3H_8	ΣC_4H_{10}
кварцевый реактор	1.5	147.8 ± 5.5	140.3 ± 4.6	168.5 ± 6.1	140.4 ± 4.2
кварцевая крошка	0.7	175.9 ± 7.0	185.7 ± 6.2	230.6 ± 7.2	273.4 ± 9.4
кварцевая крошка	6.6	139.3 ± 4.2	172.5 ± 3.6	178.9 ± 3.9	205.9 ± 6.1

Из сравнения данных табл. 4 и 6 следует, что вода снижает каталитическую активность кварца. Такой эффект воды объясняется тем, что на поверхности кварца значительна хемосорбция воды.

Таким образом, наилучшие показатели по выходу низших алкенов и минимальному отложению пироуглерода имеют кварцевые реакторы. Однако использование кварца в изготовлении промышленных реакторов представляет весьма затратную и сложную техническую задачу, кварц имеет гораздо более низкую теплопроводность, чем сплавы железа, а, так как равновесие в реакционной системе является динамическим, поступающая газовая смесь не прогревается до необходимой температуры.

2. Исследование каталитического пиролиза ПБУС

2.1. Изучение активности катализаторов пиролиза в импульсной системе

На первом этапе в импульсном режиме изучены каталитические свойства керамического материала “ХИПЕК” и разработанного на его основе (с целью снижения отложения пироуглерода на поверхности металла) плёночного покрытия толщиной 2-6 мкм (состава, мас. %: 2.9 ZnO, 7.1 P₂O₅) на металлической (марка стали 45Х26НС2Б) стружке из материала промышленного реактора ОАО “Сибур-Нефтехим”. В качестве сравнения представлены данные по выходу целевых продуктов на кварцевой крошке, металлической стружке и пустом кварцевом реакторе (рис. 4).

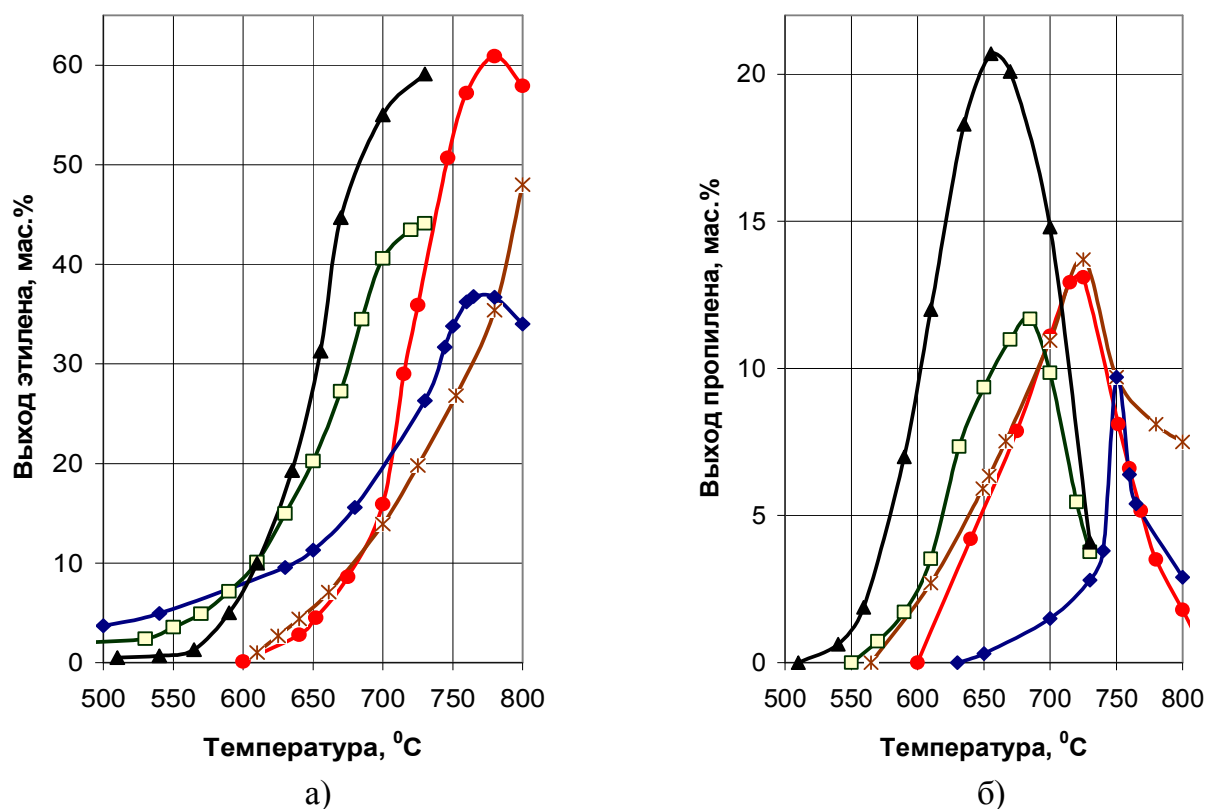


Рис 4. Выход этилена (а) и пропилена (б) при пиролизе ПБУС в импульсном режиме

- пустой кварцевый реактор (время контакта 6.6 с)
- * кварцевая крошка (время контакта 0.75 с)
- ◆ металлическая стружка (время контакта 4.6 с)
- металлическая стружка с покрытием (время контакта 4.6 с)
- ▲ “ХИПЕК” (время контакта 2.3 с)

Повышение температуры процесса способствует увеличению выхода этилена (рис. 4а). Наибольший выход этилена (59 мас.% при 730°C) из приведённых данных наблюдается на “ХИПЕК”. Отмечено уменьшение температуры, при которой достигается максимальный выход этилена при термораспаде ПБУС, на 50°C в присутствии “ХИПЕК” по сравнению с его аналогичным выходом в отсутствие катализатора при большем времени контакта (60.9 мас.% при 780°C).

Выход пропилена (рис. 4б) достигал максимума, а при дальнейшем повышении температуры наблюдалось его резкое снижение, которое объясняется расходом его во вторичных процессах. Выход пропилена был также выше на “ХИПЕК” (20.7 мас.% при 655°C). В случае проведения процесса пиролиза в отсутствие катализатора образование пропилена происходило при температуре выше 600°C, тогда как при каталитическом превращении ПБУС на “ХИПЕК” пропилен наблюдался при 540°C. Сравнивая выходы этилена и пропилена, полученные на металлической стружке с покрытием и без покрытия при одном времени контакта (4.6 с) необходимо отметить, что выходы целевых продуктов выше в случае

использования стружки с покрытием, причём максимальный выход смещается в область более низких температур на 50°C. Важно отметить отсутствие образования кокса при проведении пиролиза на катализаторе “ХИПЕК” и металлической стружке с покрытием. Вероятно, нанесённое покрытие блокирует активные зоны металлов Fe, Ni, Cr, содержащиеся в стружке и способствующие процессу коксообразования.

На основании экспериментальных данных по уравнению Аррениуса рассчитаны энергии активации брутто-процессов разложения исходных алканов и образования продуктов реакции (табл. 7).

Таблица 7

Значения энергии активации брутто-процессов расщепления основных исходных компонентов (пропан, бутаны) и накопления продуктов (метан, этилен) при пиролизе ПБУС на катализаторах в импульсном режиме

Катализатор	τ , с	$E_a^{эф}$, кДж/моль			
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	Σ C ₄ H ₁₀
металлическая стружка	4.6	152.9 ± 6.4	50.6 ± 5.6	174.6 ± 9.1	172.9 ± 9.0
металлическая стружка с плёночным покрытием	4.6	72.3 ± 4.8	102.8 ± 8.2	117.9 ± 7.4	119.3 ± 8.1
“ХИПЕК”	2.3	72.3 ± 3.9	117.1 ± 5.8	142.8 ± 8.8	214.2 ± 9.9

Для изученных катализаторов получены уравнения, определяющие зависимость константы скорости разложения ПБУС от температуры:

$$\text{металлическая стружка} \quad k = 1.87 \cdot 10^{10} \cdot e^{(-173.75/RT)} \quad (923-1033 \text{ К})$$

$$\text{металлическая стружка с покрытием} \quad k = 6.77 \cdot 10^8 \cdot e^{(-118.60/RT)} \quad (823-973 \text{ К})$$

$$\text{“ХИПЕК”} \quad k = 7.29 \cdot 10^{11} \cdot e^{(-178.50/RT)} \quad (873-973 \text{ К})$$

По своей каталитической активности в конверсии ПБУС, а также по суммарному выходу алкенов и селективности по этилену испытанные катализаторы располагаются в следующий ряд (сравнение проведено при ~80%-ной конверсии ПБУС): “ХИПЕК” > металлическая стружка с покрытием > металлическая стружка. По выходу метана – противоположная зависимость.

Таким образом, наиболее эффективным катализатором пиролиза ПБУС в импульсном режиме является катализатор “ХИПЕК”. Данный катализатор является наиболее активным: реакция на нем уже идёт при T>500°C, и полная конверсия достигается при 740°C. Кроме того, “ХИПЕК” не изменял своей активности при проведении многочасовых испытаний (10 ч).

2.2. Изучение активности катализаторов пиролиза в проточной системе

Далее каталитическая активность “ХИПЕК” изучалась на проточной установке в стальном реакторе при разном времени контакта (табл. 8). В процессе реакции не наблюдалось дезактивации катализатора. Показано, что увеличение температуры и времени контакта с 10.3 с до 154.0 с приводит к увеличению выхода этилена и метана и снижению выхода пропилена, а также способствует увеличению степени конверсии ПБУС и выхода побочного продукта – кокса (за 15 ч пиролиза ПБУС образуется 2.73 мас.% при 750°C).

Таблица 8
Результаты пиролиза ПБУС на катализаторе “ХИПЕК” в проточном режиме

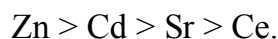
τ, с	Т, °С	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырьё, мас.%					Селективность по C ₂ H ₄ , %
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	∑C ₂ -C ₃ алкенов	
10.3	755	86.3	21.8	6.8	32.6	25.1	57.7	37.8
30.8	735	84.4	28.0	8.4	31.8	16.2	48.0	37.7
	750	95.0	40.4	9.7	38.6	6.3	44.9	40.6
154.0	720	90.0	26.6	9.8	33.2	20.4	53.6	36.9
	755	94.9	39.9	10.2	40.4	4.4	44.8	42.6

Известно, что поверхность стального реактора обладает высокой каталитической активностью в процессах коксообразования. В связи с этим возникает необходимость разработки покрытия, предотвращающего коксоотложение на поверхности стали.

На основе “ХИПЕК” разработаны и исследованы в процессе пиролиза ПБУС полифосфатные плёночные покрытия, толщина которых составляет величину порядка 2-6 мкм (табл. 9), полученные непосредственно на поверхности стального реактора путем обработки его водными растворами или суспензиями соединений элементов II-V групп Периодической системы (цинка, кадмия, стронция, церия, фосфора) брутто-состава Me_xO_y·z(P₂O₅), где x = 1, 2; y = 1, 3; z = 2, 3.

Природа металла в составе каталитического покрытия, не изменяя общий характер зависимости конверсии ПБУС и выхода целевых продуктов реакции, оказывает значительное влияние на выходы этилена, пропилена и метана, а также на их соотношение. Наибольшее значение выхода лёгких алкенов C₂-C₃ (62.2 мас.%) и наименьшие показатели по коксообразованию (0.24 мас.%), которое сравнимо с кварцевым реактором (0.23 мас.%), получены при пиролизе ПБУС на

цинксодержащем плёночном покрытии. Установлен следующий ряд каталитической активности образцов металлсодержащих покрытий на выход этилена и пропилена:



В аналогичной последовательности располагаются металлы по своей ингибирующей способности на процесс коксообразования. Наибольшая каталитическая активность цинксодержащего покрытия, возможно, связана с меньшей степенью окисления цинка и, как следствие, с его большей гидрирующей способностью, позволяющей снизить образование поликонденсированных продуктов. Оксиды же других металлов, в свою очередь, способствуют более интенсивному протеканию реакций ароматизации углеводородного сырья и повышенному коксоотложению на каталитической поверхности.

Таблица 9

Результаты пиролиза ПБУС на катализаторах в проточной системе в присутствии “водяного пара” ($\tau = 1.5$ с)

контакт	Т, °С	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырьё, мас.%					Селективность по C ₂ H ₄ , %	Кокс, мас.%
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	∑C ₂ -C ₃ алкенов		
Zn-содержащее плёночное покрытие	760	20.9	3.0	1.5	6.5	9.9	16.4	31.1	0.24
	800	28.9	4.6	0.9	10.9	12.5	23.4	37.7	
	855	79.5	14.8	2.5	46.2	16.0	62.2	58.1	
Cd-содержащее плёночное покрытие	760	17.7	3.9	0.6	6.8	6.4	13.2	38.4	1.20
	800	40.3	8.7	2.4	15.1	14.1	29.2	37.5	
	855	81.4	21.8	4.9	36.9	17.8	54.7	45.3	
Sr-содержащее плёночное покрытие	750	18.6	2.1	0.3	6.0	10.2	16.2	32.3	1.25
	790	37.9	7.2	1.2	13.0	16.5	29.5	34.3	
	850	74.3	17.6	4.8	31.8	20.1	51.9	42.8	
Ce-содержащее плёночное покрытие	760	11.0	1.5	2.1	2.9	4.5	7.4	26.4	1.05
	790	17.0	3.2	2.3	4.7	6.8	11.5	27.6	
	860	68.7	15.5	3.7	29.5	20.0	49.5	42.9	
стальной реактор	750	21.9	4.1	1.5	7.1	9.2	16.3	32.4	1.12
	790	39.7	8.0	3.9	14.3	13.5	27.8	36.0	
	850	76.0	17.1	7.4	34.5	17.0	51.5	45.4	

Кроме того, при проведении пиролиза ПБУС в течение нескольких дней установлено, что цинксодержащее покрытие устойчиво к воздействию высоких температур, наблюдается практически полное совпадение кривых конверсии ПБУС, а выход кокса стабилизируется в интервале 0.2-0.4 мас. %.

Поскольку промышленные установки имеют реактора диаметром около 7 см, поэтому важно было изучить влияние диаметра стального реактора с цинксодержащим покрытием на процесс пиролиза с целью возможности адаптации к производственным условиям.

В настоящее время не вызывает сомнения, что ключевой стадией в реакции пиролиза алканов является образование радикалов. Поверхность участвует во всех стадиях реакции. Но чем больше диаметр реактора, а значит и время контакта, тем меньше вклад реакций на поверхности по сравнению с реакциями в объёме. А значит, с ростом диаметра реактора (с уменьшением гетерогенного фактора S/V) положительный эффект применения катализатора может падать. Изменение величины диаметра реактора с 0.40 до 2.00 см (т.е. в 5 раз) в реакции пиролиза ПБУС при 800°C (рис. 5) приводит к увеличению выхода метана и этилена в 4 и в 2 раза, соответственно, и к уменьшению выхода пропилена в 5 раз.

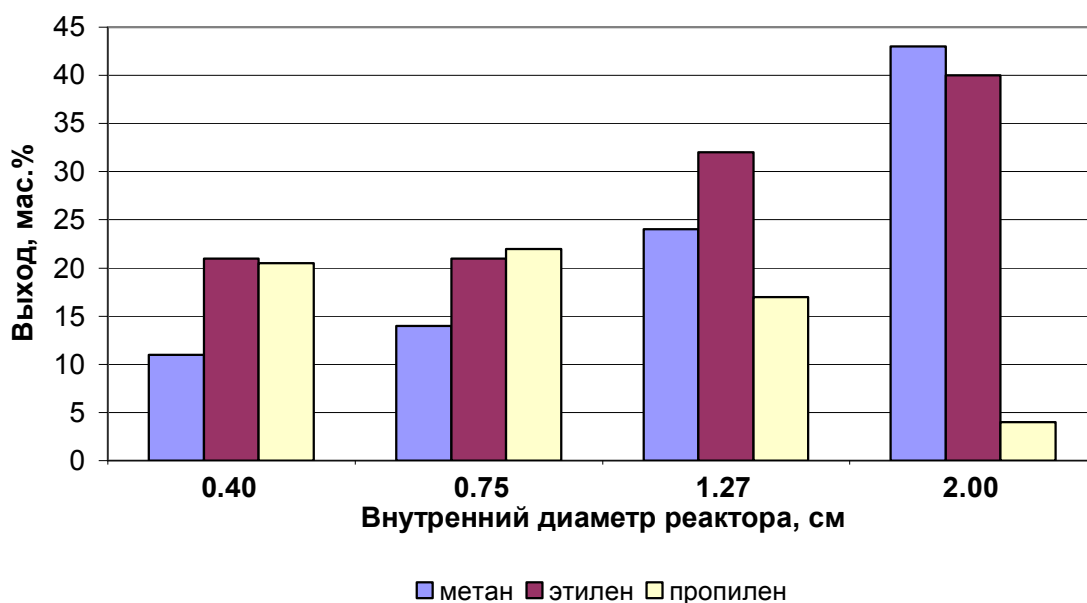


Рис. 5. Диаграмма состава продуктов реакции пиролиза ПБУС в реакторах с цинксодержащим покрытием различного диаметра ($T=800^{\circ}\text{C}$)

Разное соотношение продуктов объясняется изменением вклада гетерогенной и гомогенной составляющих процесса и увеличением глубины протекания реакций пиролиза, приводящих к увеличению скоростей вторичных реакций полимеризации и конденсации при росте времени контакта от 1.5 с ($d=0.4$ см) до 37.7 с ($d=2.0$ см), что подтверждается также повышенным коксообразованием в реакторе большего диаметра.

В табл. 10 приведены параметры уравнения Аррениуса, рассчитанные для пиролиза ПБУС в проточной системе, которые подтверждают снижение энергии

активации разложения пропана и бутанов в случае применения цинксодержащего покрытия.

Таблица 10

Параметры уравнения Аррениуса для пиролиза ПБУС в проточной системе ($\tau = 1.5$ с)

Контакт, катализатор	$E_a^{эф}$, кДж/моль				$k_{эф}$, с ⁻¹
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	Σ C ₄ H ₁₀	
Zn-содержащее плёночное покрытие	154.8 ± 4.2	149.9 ± 4.2	150.0 ± 5.3	200.8 ± 6.1	1.58·10 ⁹ ·e ^(-175.40/RT) (923-1113 К)
Cd-содержащее плёночное покрытие	164.8 ± 6.1	158.3 ± 4.9	237.3 ± 8.4	200.1 ± 7.8	3.93·10 ¹⁰ ·e ^(-218.70/RT) (923-1113 К)
Sr-содержащее плёночное покрытие	173.7 ± 5.6	154.5 ± 4.7	178.2 ± 8.8	172.8 ± 6.3	2.79·10 ⁸ ·e ^(-175.50/RT) (923-1113 К)
Se-содержащее плёночное покрытие	179.2 ± 6.7	188.2 ± 7.1	198.0 ± 7.8	175.9 ± 7.9	1.95·10 ¹⁴ ·e ^(-186.95/RT) (923-1113 К)
стальной реактор	130.0 ± 3.6	164.0 ± 6.5	205.5 ± 8.2	175.9 ± 6.2	1.12·10 ¹¹ ·e ^(-190.70/RT) (973-1103 К)
“ХИПЕК”*	167.6 ± 8.7	147.5 ± 8.7	184.6 ± 10.8	255.8 ± 10.4	4.49·10 ¹² ·e ^(-220.20/RT) (873-1013 К)

* $\tau = 30.8$ с

Таким образом, проведённые эксперименты показали, что использование цинксодержащего покрытия представляет практический интерес для интенсификации процесса получения этилена в трубчатых печах. Кроме того, появляется потенциальная возможность увеличения срока службы пирозмеевиков благодаря эффекту подавления коксообразования на стадии превращения ПБУС.

2.3. Сравнение результатов пиролиза, полученных в проточном и импульсном режимах

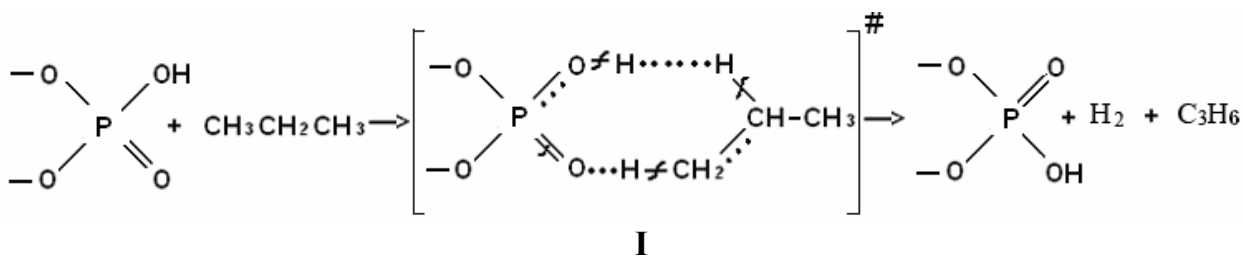
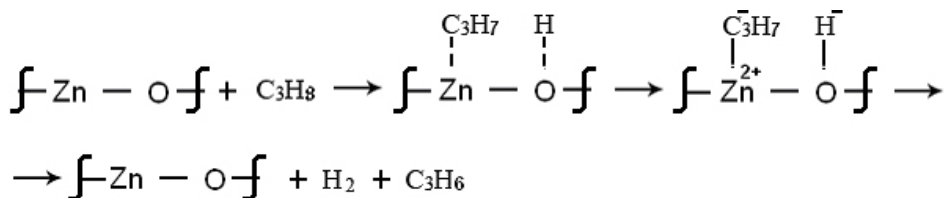
Сравнение состава продуктов реакции (при одинаковой степени конверсии ПБУС) на разных катализаторах и контактах, а также значений эффективных энергий активации показало, что пиролиз алканов в импульсном режиме практически аналогичен их пиролизу на проточной установке, что позволяет исследовать кинетику реакций на большом числе каталитических систем в короткие сроки. Увеличение в продуктах этилена при проведении термораспада ПБУС в импульсной системе, вероятно, объясняется тем, что в импульсном режиме работают наиболее активные участки поверхности реактора, так как поверхность “очищается” от продуктов в результате пропускания через реактор инертного газа-носителя, который не участвует

в цепном процессе, тем самым уменьшается вклад цепного процесса пиролиза ПБУС в объёме газа.

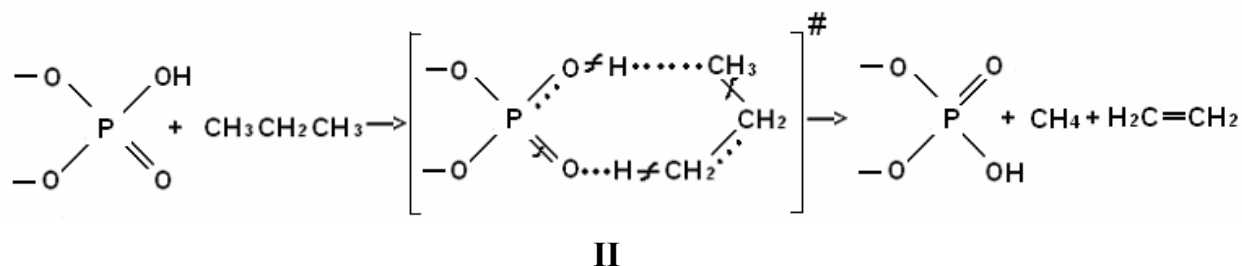
2.4. О механизме пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси в присутствии изученных катализаторов

Состав продуктов пиролиза ПБУС в присутствии и отсутствие разработанных керамических катализаторов (соответственно режим каталитического и термического распада) свидетельствует о цепном свободно-радикальном процессе в обоих случаях. Однако существенным является значительное различие значений энергии активации ($E_a^{эф}$) брутто-процессов, рассчитанных в обоих случаях по расходованию основных исходных компонентов (пропан, бутаны). В присутствии катализатора $E_a^{эф}$ составляет величины порядка 118-185 и 119-256 кДж/моль, соответственно для пропана и бутанов. В отсутствие катализатора – 230-280 и 240-300 кДж/моль, соответственно. Отношение скоростей конкурирующих реакций (термический и каталитический распад) составляет в среднем величины порядка 10^{-2} - 10^{-3} (оценённые данные по полученным результатам экспериментов). Эти результаты свидетельствуют о преимущественном каталитическом распаде алканов в данных условиях.

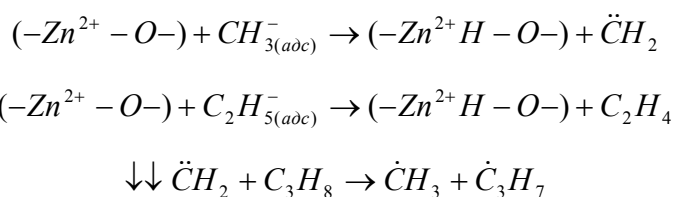
На основе полученных результатов о составе продуктов превращения алканов C_3 - C_4 и значений энергии активации брутто-процессов по расходованию основных исходных компонентов (пропан, бутаны) предложен механизм каталитического пиролиза низших алканов на примере пропана, включающий стадии: 1. дегидрирование молекул алканов при относительно низкой температуре при взаимодействии с активными центрами поверхности с последующим расщеплением алканов. Процесс протекает на двух атомах (ионах) катализатора: металле (фосфоре) и кислороде решетки с образованием прочносвязанных атомно-адсорбционных форм, соизмеримых с прочностью связей С-С и С-Н в молекулах алканов.



2. Крекинг алканов по связи С-С через образование переходного комплекса при высокой температуре, а также их гомогенный распад.

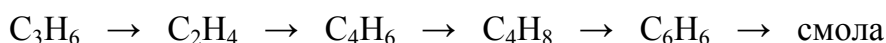


Адсорбированные углеводородные анион-радикалы также способны претерпевать диссоциацию с образованием карбеновых частиц, благодаря чему уменьшаются термодинамические ограничения, и понижается температура реакции пиролиза. В результате с поверхности в газовую фазу выделяются $\dot{\text{C}}\text{H}_2$, которые, находясь в триплетном состоянии, отрывают атом водорода у молекулы алкана, образуя новые радикалы, что приводит к ускорению гомогенного пиролиза:

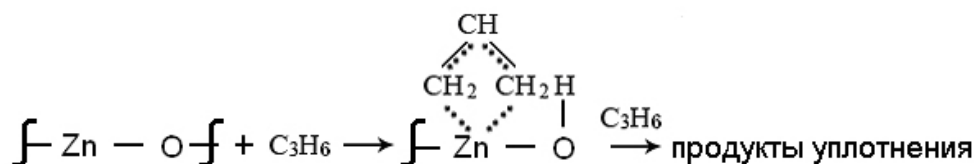


На основе принципов аддитивности энергий связей атомов в молекулах рассчитаны энергии активации образования выше приведённых активированных комплексов (I) и (II): 143 и 158 кДж/моль, соответственно, согласующиеся со значениями энергии активации брутто-процессов, рассчитанными по расходованию основных исходных компонентов, в частности пропана.

3. Вторичные превращения алкенов представляются аналогичными описанным в научной литературе как гомогенными (реакции алкилирования алкенов, перераспределение водорода в молекулах алкенов с образованием ароматических соединений и далее кокса):



так и протекающими гетерогенно:



В четвёртой главе рассматриваются результаты исследований катализаторов и продуктов пиролиза физическими методами. Хромато-масс-спектрометрическим анализом определён состав пироконденсата, образующийся при пиролизе ПБУС в проточной системе, который показал наличие нафталина, метилнафталина, бифенила, аценафталина, циклопентанафталина, метилфлуорена, фенантрена, α -пирена и др. поликонденсированных ароматических углеводородов.

Методом ИК-спектроскопии исследован химический состав поверхности катализатора “ХИПЕК” до и после проведения пиролиза ПБУС. ИК-спектры подтвердили наличие фосфатных и силикатных групп ($1000-1300\text{ см}^{-1}$), интенсивность которых снизилась после реакции, что указывает на изменение количественного содержания фаз оксидов и происходящие процессы конденсации. Отсутствие колебаний углеродного скелета $-C-C-$ и $-C=C-$ в спектре позволило сделать вывод, что при пиролизе на “ХИПЕК” не происходило его закоксованности.

Анализ ИК-спектров твёрдых продуктов пиролиза, образующихся на поверхности стального и кварцевого реактора, показал наличие, кроме углерода с неупорядоченной структурой ($1000-1500\text{ см}^{-1}$) в обоих случаях, в образце из стального реактора – частиц железа и гематита, которые, вероятно, образуются при перегреве стали по механизму карбидного цикла, в образце из кварцевого реактора - полосы поглощения, соответствующие аморфному гидrogenизированному карбиду кремния и кварцу. Данные ИК-спектроскопии подтвердились электронно-микроскопическими исследованиями.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование кинетики процесса пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси (ПБУС) на керамическом материале “ХИПЕК”, характеризующегося высокой термостабильностью (до 1000°C) и пористостью (75%), прочностью на сжатие (до 300 н/см^2), при различных температурах и времени контакта:

- установлено, что увеличение температуры и времени контакта способствует повышению конверсии ПБУС и выхода этилена, при этом образование пропилена проходит через максимум;

- отмечено, что использование керамического материала “ХИПЕК” в качестве катализатора снижает температуру процесса пиролиза ПБУС и количество образовавшегося пироуглерода по сравнению с проведением реакции без катализатора.

2. Для сравнительного анализа влияния материала реактора пиролиза, проведены исследования по термораспаду ПБУС в кварцевом и стальном реакторах, на кварцевой крошке и металлической стружке промышленного реактора ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ”:

- показано, что использование кварца в качестве материала реактора и катализатора позволяет снизить образование пироуглерода и увеличить выход целевых продуктов, а металлы реактора способствуют коксообразованию;

- установлен каталитический эффект кварца на пиролиз ПБУС до этилена и пропилена при резком снижении глубокого (до образования кокса) пиролиза исходных углеводородов.

3. Разработаны оригинальные каталитические системы на основе фосфатов и оксидов металлов II-III групп Периодической системы и способы их нанесения (формирования) на внутренней поверхности стальных газопроточных реакторов, в том числе промышленных реакторов пиролиза ПБУС.

4. Изучены кинетические закономерности каталитического пиролиза ПБУС на разработанных каталитических системах:

- показано, что данные каталитические системы проявляют высокую активность и селективность в образовании низших алкенов и ингибируют образование пироуглерода. Установлен ряд каталитической активности металлосодержащих плёночных покрытий на выход этилена и пропилена: $Zn > Cd > Sr > Ce$;

5. На основании экспериментальных данных проведены кинетические расчёты определения энергии активации разложения исходных алканов и образования продуктов реакции, которые подтверждают каталитическую активность исследованных каталитических систем и материала реактора пиролиза.

6. Предложена эффективная каталитическая система для испытаний в промышленном масштабе в ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (г. Кстово, Россия).

7. Проведено сравнение активности исследованных катализаторов в реакции пиролиза ПБУС в двух режимах: импульсном и проточном, показывающее идентичность полученных результатов, что позволяет изучать кинетику реакций пиролиза алканов в импульсном режиме при поисковых исследованиях катализаторов и оценивать их эффективность в короткие сроки.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Александров Ю.А., Шекунова В.М., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., **Пищурова И.А.** Получение этилена пиролизом пропан-бутановой углеводородной смеси без образования кокса // Нефтепереработка и

- нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 2004. № 18. С. 30-32.
2. Шекунова В.М., Александров Ю.А. Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., **Пищурова И.А.** Керамические катализаторы для получения этилена пиролизом пропан-бутановой углеводородной смеси без образования кокса // Новые химические технологии: производство и применение. Тез. докл. VII Всерос. научн.-техн. конфер. Пенза. 2005. С. 119-121.
 3. **Пищурова И.А.**, Белов Д.Е. Пиролиз углеводородов на композиционных керамических катализаторах // X конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода: Тез. докл. 15-17 мая 2007 г. Нижний Новгород. 2007. С. 10-11.
 4. **Пищурова И.А.** Цеолиты и цеолитоподобные структуры как катализаторы пиролиза углеводородов // XII Нижегородская сессия молодых ученых (естественнонаучные дисциплины): Тез. докл. 15-20 апреля 2007 г. "Татинец" (Нижний Новгород). 2007. С. 172.
 5. 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. Тез. докл. Междунар. научн. конф. 23-25 мая 2007 г. Томск. 2007. С. 46.
 6. **Пищурова И.А.** Координационные интермедиаты в катализе дегидрирования пропана на кислых фосфатах // Молодёжная школа-конференция "Координационные и металлоорганические соединения: перспективы в катализе и получении новых материалов": Тез. докл. 1-3 октября 2007 г. Нижний Новгород.
 7. Александров Ю.А., **Пищурова И.А.**, Диденкулова И.И., Шекунова В.М. Исследование влияния тетраметилсилана на процесс пиролиза газофазного углеводородного сырья // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 4. С. 110-116.
 8. Александров Ю.А., Шекунова В.М., Диденкулова И.И., **Пищурова И.А.** Каталитический пиролиз пропана и бутана на поверхности кварца // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. № 10. С. 1662-1664.
 9. **Пищурова И.А.**, Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Шекунова В.М. Решение экологических проблем в производстве этилена путем каталитического пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси // Промышленная безопасность и экология. Сборник материалов VIII сессии школы-семинара. Саров: ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2008. С. 23-28.

10. **Пищурова И.А.**, Александров Ю.А., Шекунова В.М., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. Изучение пиролиза пропан-бутанового углеводородного сырья на катализаторах, модифицированных продуктами термораспада Me_4Si // XIII Нижегородская сессия молодых ученых (естественнонаучные дисциплины): Тез. докл. 20-25 апреля 2008 г. “Татинец” (Нижний Новгород). 2008. С. 164.
11. Белов Д.Е., **Пищурова И.А.**, Шекунова В.М., Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. Термическое превращение лёгких углеводородов на керамических катализаторах // XI конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода: Тез. докл. 14-16 мая 2008 г. Нижний Новгород. 2008. С. 9-10.
12. Ершов Д.Г., **Пищурова И.А.**, Шекунова В.М., Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. Каталитический пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси в низшие олефины // XI конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода: Тез. докл. 14-16 мая 2008 г. Нижний Новгород. 2008. С. 17-18.
13. **Пищурова И.А.**, Александров Ю.А., Шекунова В.М., Диденкулова И.И. Нецепной высокотемпературный пиролиз пропан-бутанового углеводородного сырья // Будущее технической науки. Тез. докл. VII Междунар. молодежн. научн.-техн. конф. 16 мая. 2008 г. Нижний Новгород. 2008. С. 206.
14. Шекунова В.М., **Пищурова И.А.**, Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. Каталитический крекинг легкого углеводородного сырья в низшие олефины // XVI Междунар. научн.-практ. конференция “НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА – 2008”: Тез. докл. 21 мая. 2008 г. Уфа. 2008. С. 15-16.
15. Пат. 2331473 РФ МПК С 04 В 38/02. Катализатор для пиролиза углеводородного сырья, способ его получения и способ каталитического пиролиза углеводородного сырья в низшие олефины / Ю.А. Александров, И.И. Диденкулова, В.М. Шекунова, Е.И. Цыганова, **И.А. Пищурова**. Заявлено 28.10.05. Опубл. 20.08.2008.
16. Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Кириллов А.И., **Пищурова И.А.**, Александров Ю.А. Физико-химическое исследование синтетической пенокерамики и катализаторов на ее основе // Вестник ННГУ. 2008. № 3. С. 79-86.
17. Didenkulova I., Tsyganova E., Shekunova V., Alexandrov Yu., Kirillov A., Zaitsev A., **Pishyurova I.** Investigation of the structure of synthetic foamed

ceramic and of the catalyst CO-Cu/SFC made from it by methods TGV, XRPA, IR-SPECTROSCOPE and XRFA // Abstracts. Int. Conf. on Organometallic and Coordination Chemistry. 2008. N.Novgorod. P. 20.

18. Александров Ю.А., Шекунова В.М., **Пищурова И.А.**, Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. О каталитическом пиролизе пропан-бутанового углеводородного сырья // Журнал общей химии. 2009. Т. 79. № 6. С. 806-809.
19. **Пищурова И.А.**, Шекунова В.М., Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. Получение легких олефинов на катализаторе “ХИПЕК” // XVII Междунар. научн.-практ. конференция “НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА – 2009”: Тез. докл. 27 мая. 2009 г. Уфа. 2009. С. 59.
20. **Пищурова И.А.**, Александров Ю.А., Шекунова В.М., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. Разработка катализаторов пиролиза низкомолекулярных углеводородов для получения этилена и пропилена // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования. Тез. докл. Междунар. научн.-практ. конф. 19-21 мая 2009 г. Курск. 2009. С. 67.