

УДК 541.128.3+541.182

**НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПИРОЛИЗА  
ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**© 2014 г. **В.М. Шекунова, Е.И. Цыганова, И.И. Диденкулова, Ю.А. Александров**

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

shacunova@mail.ru

*Поступила в редакцию 17.04.2013*

Проведены систематические исследования новых каталитических систем пиролиза легких углеводородов  $C_1$ – $C_4$  в проточной системе, разработанных на основе защитных пленочных полифосфатных покрытий на поверхности стального реактора, содержащих Zn, Cd, Sr, Ce; высокодисперсных материалов, прошедших модифицирующую обработку цинк-, фосфор-, кремнийорганическими соединениями, а также наноструктурных ультрадисперсных частиц металлов, сформированных электровзрывным диспергированием металлических и биметаллических проводников из Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Ti, Pt, W, Mo. Исследования проведены в интервале температур 500–850°C, скорости пропускания газовой смеси 20–200 мл/мин, времени контакта 0.75–155 с, значениях гетерогенного фактора  $2.0$ – $2.9 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup>. Установлено, что увеличение температуры, времени контакта и значения гетерогенного фактора приводит к росту конверсии углеводородов и выхода низших алкенов. По выходу этилена, пропилена и ингибированию коксообразования лучшие результаты показали наноструктурные катализаторы на основе вольфрама.

*Ключевые слова:* пиролиз, легкие углеводороды, катализаторы, этилен, пропилен, наноструктурные частицы.

**Введение**

Наиболее распространенным промышленным способом производства этилена и пропилена для получения полимеров является термический пиролиз предельных углеводородов в трубчатых пиролизных печах, который проводится при высоких температурах 780–900°C и имеет ряд существенных недостатков, главные из которых – низкий выход этилена и значительное количество сажи, накапливающейся в пирозмеевиках печей пиролиза, что сокращает межрегенерационный пробег печей и срок службы змеевиков. При этом время, необходимое на операции, связанные с очисткой реакторов от сажи, практически равно времени, затраченному на производство этилена и пропилена [1].

Альтернативой термическому пиролизу является каталитический пиролиз, который обеспечивает высокую конверсию сырья при более низких температурах по сравнению с термическим пиролизом, то есть снижает энергоемкость процесса и повышает селективность пиролиза по низшим алкенам. В данной области проведено значительное число исследований [2–4], однако проблема повышения эффективности нефтепереработки остается важной задачей. Поиск новых эффективных каталитических систем, позволяющих снизить температуру пиролиза и повысить селективность процесса по этилену и

пропилену, уменьшить коксообразование, продолжает оставаться актуальным.

Последние десятилетия в каталитической химии активно развивается перспективное направление, связанное с использованием наноразмерных частиц в активных слоях катализаторов [5]. В ряде случаев они оказались в десятки и сотни раз производительнее, чем существующие промышленные катализаторы. Показано, что активность наночастиц в катализе обусловлена их уникальной микроструктурой, электронными свойствами и высокой удельной поверхностью активных участков [6, 7].

Нами проведены систематические исследования трех типов (I–III) новых каталитических систем пиролиза легких углеводородов  $C_1$ – $C_4$  в проточной системе:

**I** – защитных пленочных полифосфатных покрытий, нанесенных на внутреннюю поверхность стального реактора, содержащих металлы II–III групп Периодической системы брутто-состава  $Me_xO_y \cdot zP_2O_5$ , где  $x = 1, 2$ ;  $y = 1, 3$ ;  $z = 2, 3$ ;  $Me = Zn, Cd, Sr, Ce$  [8];

**II** – композиционных высокодисперсных материалов, модифицированных цинк-, фосфор-, кремнийорганическими соединениями и размещенных внутри проточного реактора [9, 10];

**III** – наноструктурных ультрадисперсных частиц металлов, сформированных на внутренней поверхности кварцевых и керамических

трубок электровзрывным диспергированием металлических и биметаллических проводников из Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Ti, Pt, W, Mo.

Проведено сравнение каталитической активности полученных композиций в сопоставимых условиях, изучено влияние природы катализатора, времени контакта, значения гетерогенного фактора на выход этилена и пропилена, селективность по низшим алкенам и коксообразование.

### Экспериментальная часть

В работе использовалась пропан-бутановая углеводородная смесь (ПБУС) – технический продукт Нефтехимзавода ОАО «Сибур-Нефтехим» следующего состава, мол.%: метан 0–1.2; этан 0–8.6; пропан 39.3–72.7; *n*-бутан 6.6–36.5; изобутан 6.9–4.8.

Исследование процесса пиролиза ПБУС проводилось в проточных реакторах непрерывного действия диаметром 0.4, 0.8, 2.0 см в интервале температур 500–850°C, скорости пропускания ПБУС 20–200 мл/мин, времени контакта реагирующей смеси с катализатором 0.75–155 с. Время контакта рассчитывали по формуле  $\tau = V/F$ , где  $V$  – свободный объем реактора,  $F$  – объемная скорость потока ПБУС. В работе использовались стальные (сталь марки 12Х18Н10Т) и кварцевые реакторы. Значение гетерогенного фактора  $S/V$ , где  $S$  – поверхность реактора,  $V$  – его объем, варьировалось от 2.0 до  $2.9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Пиролиз ПБУС проводился на лабораторной установке проточного типа, созданной на базе хроматографа «Цвет-100». Исходное сырье (ПБУС), скорость подачи которого регулировалась реометром, подавалось из металлического баллона в реактор, помещенный в печь пиролиза, контроль температуры осуществлялся вольфрам-рениевой термопарой. В случае катализаторов I и II типов, перед входом в реактор ПБУС проходила через парогенератор, в котором происходило ее разбавление водяным паром в соотношении углеводородная смесь : водяной пар = 2 : 1. При различных температурах реактора из потока ПБУС отбирали фиксированное количество пробы. Анализ газообразных продуктов пиролиза проводили газо-хроматографическим методом (колонка 3 м, заполненная силикагелем КСК-2.5; температура термостата 50°C, детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, скорость потока 30 мл/мин). Основными газообразными продуктами пиролиза ПБУС были метан, этан, этилен и пропилен, количественное соотношение которых определяли методом абсолютной калибровки. Количество углеродистых отложений, образующихся в процессе пиролиза, рассчитывали по привесу реактора, их

анализ проводили на ИК-спектрометре (IR-Prestige-21) с преобразованием Фурье фирмы «Шимадзу» и на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Solver PRO. Жидкие конденсированные продукты пиролиза анализировались на хромато-масс-спектрометре Polaris Q/Trace G C Ultra.

Конверсию углеводородов рассчитывали по отношению количества прореагировавшего сырья к количеству сырья, поступившего в установку. Выход продуктов реакции (метана, этана, этилена и пропилена) определялся как отношение количества образовавшегося при данной температуре продукта к общему количеству углеводородного сырья, поступившего в установку. Селективность по этилену рассчитывали как отношение количества этилена к суммарному количеству продуктов.

Катализаторы I типа формировались непосредственно на внутренней поверхности стального реактора путем обработки его водными растворами соединений (фосфатов) элементов II–III групп (цинка, кадмия, стронция, церия) и последующей их термообработкой до оксидов брутто-состава  $\text{Me}_x\text{O}_y \cdot z\text{P}_2\text{O}_5$ , где  $x = 1, 2$ ;  $y = 1, 3$ ;  $z = 2, 3$  [8].

Для получения катализаторов II типа в качестве носителей использовались различные материалы с высокоразвитой поверхностью: синтетический керамический материал «Хипек», являющийся композицией минеральных и органических веществ [11] и характеризующийся высокой термостабильностью до 1000°C, пористостью 70–80% и высокой прочностью на сжатие до 300 н/см<sup>2</sup>, а также силикагель КСК-2.0, поликремниевая кислота, кварц, керамические гранулы (Китай), содержащие 93 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 5 масс.%  $\text{SiO}_2$ . Силикагель КСК-2.0 является пористым полярным адсорбентом, получаемым поликонденсацией ортокремниевой кислоты, содержит до 99.7 масс.%  $\text{SiO}_2$ .

Керамический материал «Хипек» использовался как в раздробленном состоянии (фракция 0.3–0.5 мм), так и в виде керамических сеток (размер 1.5×1.5×1.5 см), которые получали путем нанесения сырой керамической массы на пенополиуретановые сетки, с последующей сушкой при 200°C 3 ч и 500°C 3 ч. При этом пенополиуретановая сетка полностью выжигалась, и керамический материал сохранял форму первоначального каркаса. Удельная поверхность полученного материала составляла 80 м<sup>2</sup>/г. Носители обрабатывались следующими композициями: полифосфатным Zn-содержащим составом, представляющим собой неорганическую соль цинка, растворенную в ортофосфорной кислоте, последующее нагревание

которой приводило к Zn-содержащему пленочному покрытию; этилсиликатом-40 (ЭТС-40), который является промышленным продуктом (ТУ 2435-427-05783441-2004), содержащим 40%-ный раствор тетраэтоксисилана в этаноле. Нагревание его давало модифицирующее покрытие, средний состав которого соответствовал олигомеру  $(\text{RO})_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{OR})_2]_4\text{OSi}(\text{OR})_3$ ; форкерамическим составом, состоящим из ЭТС-40, этанола, добавок (1–3 масс.%) концентрированных азотной и уксусной кислот, воды.

Нанесение наноструктурных ультрадисперсных металлических и биметаллических покрытий из Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Ti, Pt, W, Mo (катализаторов III типа) на внутреннюю поверхность трубок (кварцевых, керамических) диаметром 0.4 см, длиной 3.5 см проводилось способом электровзрывного диспергирования микропроволочек при прохождении через них мощного импульса тока длительностью  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  с, напряжением 10–15 кВ и плотностью  $10^4$ – $10^6$  А/мм<sup>2</sup> [12, 13]. При этом формируется термостабильный и механически прочный активный слой катализатора толщиной несколько микрон.

### Результаты и их обсуждение

Исследования по изучению механизма каталитического пиролиза показали, что данный процесс протекает по гетерогенно-гомогенному радикально-цепному механизму, включающему как гетерогенные, так и гомогенные стадии [14]. В присутствии различных каталитических систем механизм пиролиза может отличаться. Катализатор способен не только ускорять разложение углеводорода, но и ориентировать направление взаимодействия радикалов в ходе реакции продолжения цепи. При переходе от индивидуальных углеводородов к смесям порядок расположения катализаторов по активности может изменяться. Поэтому ни один индивидуальный углеводород, ни смесь двух индивидуальных углеводородов не могут служить модельной системой для определения активности катализатора при разложении различных видов углеводородного сырья [15].

**Каталитические системы на основе защитных пленочных полифосфатных покрытий, содержащих цинк, кадмий, стронций, церий.** Результаты проведенных нами исследований активности катализаторов различной природы приведены в табл. 1–5. Изучение влияния материала реактора (стали, кварца) на выход низших алкенов при пиролизе ПБУС показало, что в интервале температур 700–860°C выход этилена и пропилена практически не за-

висит от материала реактора, незначительно различаясь лишь при низких температурах. Однако количество углеродистых отложений, образующихся на стенках стального реактора, было в пять раз больше, чем в кварцевом реакторе, что согласуется с известными литературными данными [16]. Ранее было показано, что фосфорсодержащие соединения являются эффективными ингибиторами коксообразования в процессе пиролиза углеводородного сырья. Их ингибирующее действие связано с образованием прочных, термически устойчивых соединений на поверхности реакторов. Защитную пленку, кроме фосфора, образуют также бор, сера, висмут. По эффективности снижения коксообразования соединения этих элементов дают следующий ряд:  $\text{S} > \text{B} > \text{P} > \text{Bi}$  [17]. Кроме того было показано, что присутствие в каталитической системе металлов II–VII групп Периодической системы – Zn, V, Zr, Ni, Ti, Fe, Co и других – способствует повышению селективности катализаторов по низшим алкенам [18, 19].

В табл. 1 представлены полученные нами результаты пиролиза ПБУС в присутствии металлов II–III групп, а именно цинка, кадмия, стронция и церия, в составе пленочных полифосфатных покрытий. Из приведенных результатов видно, что природа металла в составе каталитического покрытия, не изменяя общий характер зависимости конверсии сырья и выхода целевых продуктов реакции, оказывала значительное влияние на выходы этилена, пропилена и метана, а также на их соотношение. Наибольшее значение выхода низших алкенов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_3$  (62.2 масс.% при температуре 855°C) и наименьшие показатели по коксообразованию были получены при пиролизе ПБУС на Zn-содержащем катализаторе. На Zn- и Cd-содержащих катализаторах выход пропилена с ростом температуры сначала увеличивался, а затем уменьшался за счет его участия во вторичных реакциях. На примере стального реактора, обработанного полифосфатным Zn-содержащим покрытием, нами было показано [10], что увеличение времени контакта в 25 раз (с 1.5 до 37.7 с) позволяло снизить начальную температуру пиролиза ПБУС с 700 до 630°C, однако при этом существенно увеличивалось коксообразование, и в продуктах реакции при температурах выше 800°C наблюдалось появление темно-красных конденсированных продуктов, которые, по данным масс-спектрометрического анализа, содержали нафталин, метилнафталин, 1,2-дигидроаценафтилен, циклопентанафталин, метилфлуорен, фенантрен, пирен.

Известно [20], что при пиролизе легких углеводородов в необработанных металлических

Таблица 1

**Результаты пиролиза ПБУС в присутствии металлосодержащих катализаторов  
в составе пленочных полифосфатных покрытий (стальной реактор,  $\tau = 1.5$  с)**

Металл в составе катализатора	T, °C	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырье, масс. %				Селективность по C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , %	Выход кокса, масс. %
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		
–	730	8.6	1.6	0.5	2.7	3.8	31.4	1.12
	750	21.9	4.1	1.5	7.1	9.2	32.4	
	790	39.7	8.0	3.9	14.3	13.5	36.0	
Zn	740	13.4	1.8	1.6	3.8	6.2	28.4	0.24
	760	20.9	3.0	1.5	6.5	9.9	31.1	
	800	28.9	4.6	0.9	10.9	12.5	37.7	
Cd	730	8.7	1.5	0	2.8	4.4	32.2	1.20
	760	17.7	3.9	0.6	6.8	6.4	38.4	
	800	40.3	8.7	2.4	15.1	14.1	37.5	
Sr	750	18.6	2.1	0.3	6.0	10.2	32.3	1.25
	770	28.2	4.6	0.4	8.9	14.3	31.6	
	810	48.2	10.5	2.0	18.6	17.1	38.6	
Ce	730	5.1	0.5	2.1	0.7	1.8	13.7	1.05
	760	11.0	1.5	2.1	2.9	4.5	26.4	
	810	29.9	5.3	2.5	9.7	12.4	32.4	

реакторах, вследствие высокой каталитической активности хром-никелевых сплавов, из которых они изготовлены, на внутренней поверхности пирозмеевиков идет интенсивное коксоотложение с образованием твердого ленточного дендрита или игольчатого кокса с высоким (до 0.9–2.2 масс.%) содержанием частиц металлов. Такой кокс трудно поддается удалению, что и приводит к сокращению времени работы пиролизной печи. Нами было подтверждено [8], что в ИК-спектрах коксовых отложений, образующихся на внутренней поверхности необработанного стального реактора, наблюдалась широкая полоса поглощения с максимумом при 914 см<sup>-1</sup>, относящаяся к фазе карбидов металлов [21]. В ИК-спектрах кокса, полученного в кварцевом и стальном реакторах с Zn-содержащим покрытием, данная полоса отсутствовала. Таким образом, в кварцевом и стальном реакторах с Zn-содержащим покрытием преобладало образование аморфного изотропного кокса, который сравнительно легко удалялся с поверхности выжиганием в потоке воздуха.

В результате проведенных исследований установлен следующий ряд каталитической активности покрытий по их влиянию на выход низших алкенов и ингибирующей способности процесса коксообразования: Zn > Cd > Sr > Ce. Наибольшая активность Zn-содержащего покрытия связана с его высокой гидрирующей способностью, позволяющей снизить образование ароматических конденсированных продуктов. Оксиды других металлов способствовали интенсивному протеканию реакций ароматизации углеводородного сырья и повышенному коксообразованию на поверхности реактора [22].

**Каталитические системы на основе высокодисперсных материалов, модифицированных цинк-, фосфор-, кремнийорганическими соединениями.** На втором этапе исследований нами был проведен поиск оптимальных каталитических систем пиролиза ПБУС на основе материалов с высокоразвитой поверхностью, прошедших модифицирующую обработку цинк-, фосфор-, кремнийсодержащими соединениями [10]. В качестве высокодисперсных материалов использовались: синтетический керамический материал «Хипек», керамические сетки на его основе, силикагель КСК-2.0, поликремниевая кислота, керамические гранулы (Китай), кварц, карбидные шнуры.

Была проведена оценка влияния материала реактора и носителя, природы и способа обработки высокодисперсного материала, заполняющего реактор, гетерогенного фактора ( $S/V$ ) и времени контакта ( $\tau$ ) на выход низших алкенов (этилена и пропилена), селективность катализаторов по этилену при пиролизе ПБУС, коксообразование. Составы изученных катализаторов и основные результаты пиролиза ПБУС приведены в табл. 2 и 3.

Проведение пиролиза ПБУС в реакторах, заполненных керамикой «Хипек» в виде гранул или сеток, прошедших различную обработку, в условиях подавления свободнорадикального процесса в объеме, показало следующие результаты. Влияние гетерогенного фактора ( $S/V$ ) носило сложный характер и зависело от состава модифицирующего покрытия. В случае кварцевого и стального реакторов увеличение  $S/V$  почти в 10<sup>5</sup> раз за счет заполнения их керамическими гранулами, обработанными Zn- и Si-содержащими соединениями, приводило к росту

Таблица 2

**Характеристики катализаторов пиролиза ПБУС, нанесенных на высокодисперсные носители различной природы, в стальном реакторе**

Катализатор	Диаметр реактора, см	Носитель	Обработка носителя	$S/V, \text{см}^{-1}$	Выход кокса, масс. %
<b>I</b>	0.4 *	Керамика «Хипек»	Без обработки	$5.6 \cdot 10^5$	0.02
<b>II</b>	0.8 *	Керамика «Хипек»	Форкерамический состав	$3.2 \cdot 10^6$	нет
<b>III</b>	0.4 *	Керамика «Хипек»	Полифосфатное Zn-содержащее покрытие и ЭТС-40	$1.8 \cdot 10^5$	0.56
<b>IV</b>	0.8 **	Керамика «Хипек»	Полифосфатное Zn-содержащее покрытие и ЭТС-40	$2.9 \cdot 10^5$	0.13
<b>V</b>	0.6 *	Керамика «Хипек»	Поликремниевая кислота	$5.5 \cdot 10^5$	нет
<b>VI</b>	0.8 *	Керамика «Хипек»	ТЭС	$1.8 \cdot 10^6$	0.27
<b>VII</b>	0.8 ***	Керамика «Хипек»	Форкерамический состав	$2.7 \cdot 10^6$	нет
<b>VIII</b>	0.8 ***	Керамика «Хипек»	Полифосфатное Zn-содержащее покрытие	$2.9 \cdot 10^5$	3.52
<b>IX</b>	0.4 ***	Кварцевые гранулы	Без обработки	$3.7 \cdot 10^6$	0.02
<b>X</b>	0.8 *	Керамика (Китай)	ТЭС	$4.1 \cdot 10^6$	нет
<b>XI</b>	0.4 *	Силикагель КСК-2.0	Азотная кислота	$3.5 \cdot 10^6$	1.3
<b>XII</b>	0.6 *	Силикагель КСК-2.0	Форкерамический состав	$7.4 \cdot 10^6$	0.82
<b>XIII</b>	0.4 *	Поликремниевая кислота	Без обработки	$2.1 \cdot 10^7$	нет
<b>XIV</b>	0.8 *	Карбидные шнуры	Полифосфатное Zn-содержащее покрытие и ЭТС-40	5.0	0.14
<b>XV</b>	2.0 ***	Керамические сетки	Полифосфатное Zn-содержащее покрытие	$2.3 \cdot 10^5$	0.39
<b>XVI</b>	2.0 ***	Керамические сетки	Полифосфатное Zn-содержащее покрытие и ЭТС-40	$2.3 \cdot 10^5$	6.0
<b>XVII</b>	2.0 ***	Керамические сетки	Форкерамический состав	$2.3 \cdot 10^5$	6.0
<b>XVIII</b>	2.0 ***	Керамические сетки	Поликремниевая кислота	$2.3 \cdot 10^5$	Нет
<b>XIX</b>	2.0 ***	Керамические сетки	Поликремниевая и полифосфорная кислоты	$2.3 \cdot 10^5$	5.12

Примечания:

\* внутренняя поверхность стального реактора без обработки;

\*\* кварцевый реактор;

\*\*\* на внутреннюю поверхность стального реактора нанесено полифосфатное Zn-содержащее покрытие.

Таблица 3

## Результаты пиролиза ПБУС на катализаторах, нанесенных на высокодисперсные носители

Катализатор	$\tau$ , с	$T$ , °C	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырье, мол. %					Селективность по $C_2H_4$ , %
				$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_3H_6$	$\Sigma C_2-C_3$ алкенов	
<b>I</b>	1.7	750	35.6	11.6	0	13.6	10.4	24.0	38.2
		800	53.4	20.1	0	24.4	8.9	33.3	45.7
	0.8	740	18.8	6.1	0	7.4	5.3	12.7	39.4
<b>II</b>	4.1	800	49.3	16.9	1.3	19.6	11.5	31.1	39.8
		750	55.1	17.6	2.9	20.4	14.2	34.6	37.0
	805	86.6	32.5	5.6	34.9	13.6	48.5	40.3	
<b>IV</b>	5.3	750	50.7	18.0	3.4	17.0	12.3	29.3	33.6
		860	95.3	42.2	4.7	41.3	7.1	48.4	43.4
<b>V</b>	5.8	730	39.8	13.8	2.0	11.8	12.2	24.0	29.6
		800	86.1	36.8	3.9	30.0	15.4	45.4	34.8
<b>VII</b>	4.6	755	65.3	21.4	7.0	24.2	12.7	36.9	37.1
		800	85.2	33.2	7.5	34.6	9.9	44.5	40.6
<b>VIII</b>	4.7	760	42.7	18.6	8.5	10.9	8.4	19.3	25.5
		860	92.7	38.3	11.2	34.9	8.3	43.2	37.7
		735	16.0	4.3	0	7.5	4.2	11.7	46.9
<b>IX</b>	0.8	760	28.9	8.4	0.5	12.0	8.0	20.0	41.5
		760	61.7	24.4	0	26.7	10.6	37.3	43.3
<b>X</b>	0.4	760	41.2	14.5	0	18.0	8.7	36.7	43.7
		805	73.9	31.0	0	32.9	10.0	42.9	44.5
<b>XIII</b>	2.4	750	43.8	16.4	2.7	18.0	14.9	32.9	34.6
		790	70.4	23.5	4.1	28.1	16.6	44.7	38.9
<b>XIV</b>	12.0	750	43.8	14.5	0	19.8	9.5	29.3	45.2
		800	70.4	29.9	0	30.4	10.1	40.5	43.2
<b>XV</b>	31.0	760	81.5	36.2	6.1	30.0	12.2	39.2	31.1
		800	94.4	44.2	8.0	36.0	6.2	42.2	38.2
		800	92.3	40.0	7.0	34.2	11.1	45.3	37.1
<b>XVI</b>	15.5	750	82.3	29.1	4.5	24.8	23.9	48.7	30.1
		820	96.4	45.5	5.3	37.9	7.7	45.6	39.3
<b>XVII</b>	155.0	750	97.4	50.7	7.6	32.4	6.7	39.1	33.3
		31.0	750	97.5	56.3	7.2	30.7	3.3	34.0
<b>XVIII</b>	30.0	700	45.6	19.0	3.8	10.3	12.5	22.8	22.9
		770	88.7	41.0	7.7	25.7	14.3	40.0	29.0
<b>XIX</b>	60.0	670	77.9	31.0	11.4	24.7	12.9	37.6	31.7
		700	96.9	46.4	12.4	35.1	3.3	38.4	36.2
		700	46.3	15.8	6.1	13.6	12.9	26.5	29.3
		750	81.2	33.0	5.2	28.7	15.0	43.7	35.3

выхода этилена и пропилена. При этом низшие алкены в реакторах, заполненных керамикой, появлялись при более низких температурах (650–670°C), чем в пустых реакторах. При температурах выше 780°C эффект влияния  $S/V$  на выход алкенов уменьшался, что свидетельствовало о существенном вкладе гомогенных стадий в процесс пиролиза при высоких температурах. Однако при нанесении на керамический носитель только полифосфатного Zn-содержащего пленочного покрытия увеличение  $S/V$  почти в  $10^5$  раз приводило к уменьшению выхода этилена и пропилена на 5–10 мол.%. Это может быть связано с тем, что Zn-содержащие активные центры на поверхности керамики подавляют реакции образования алкенов. Согласно современным представлениям [4], активность ка-

тализаторов определяется способностью активных центров на поверхности образовывать поверхностные соединения с углеводородными радикалами с определенной энергией связи. В зависимости от реакционной способности активного центра катализатора возможны четыре типа воздействия поверхности на процесс пиролиза: ингибирующий, нейтральный, ускоряющий гетерогенную или гомогенную составляющую. В данном случае мы, по-видимому, наблюдали ингибирующий тип воздействия поверхности.

Изучение влияния времени контакта на температурную зависимость выхода продуктов реакции показало на примере катализатора **IV**, что в реакторах, заполненных керамикой, как и в случае незаполненных реакторов, увеличение времени контакта при 710°C с 31 до 155 с при-

водило к заметному росту выхода этилена (с 18 до 30 мол.%) и суммарного выхода алкенов. При этом величина максимального выхода пропилена не изменялась, но максимум сдвигался в сторону более низких температур (с 710 до 665°C). Эффект влияния времени контакта на выход основных продуктов пиролиза наиболее отчетливо проявлялся при температурах до 760°C, при повышении температуры выше 800°C выход низших алкенов мало зависел от времени контакта, так как процесс переходил в объем. Аналогичный эффект наблюдался на необработанной керамике «Хипек» (I). В то же время, в случае заполнения реактора кварцевыми гранулами (IX), увеличение времени контакта в два раза мало влияло на селективность по этилену, но практически в два раза снижало конверсию ПБУС и выход этилена (табл. 3). Незначительное образование пироуглерода в присутствии кварца подтверждает его роль как катализатора превращения этилена в продукты уплотнения [23]. Таким образом, для повышения выхода этилена необходимо увеличить время контакта и температуру. Однако увеличение температуры выше 800°C нецелесообразно из-за резкого увеличения выхода конденсированных ароматических продуктов пиролиза и коксообразования.

Исследование влияния состава высокодисперсного материала, способа его обработки, пористости и размера гранул носителя на коксообразование показали (табл. 2), что образование сажи практически не было зафиксировано на керамике «Хипек», не прошедшей обработки (I) и обработанной форкерамическим составом (II, VII), поликремниевой кислотой (V), кварцевых гранулах (IX), китайских керамических гранулах, обработанных тетраэтоксисилоном (X), поликремниевой кислоте (XIII) и керамических сетках, обработанных поликремниевой кислотой (XVIII). Было отмечено, что в случае керамики «Хипек», с нанесенным форкерамическим составом (II, VII) обработка внутренней поверхности стального реактора полифосфатным покрытием не влияла на коксообразование, что подтверждает тот факт, что пиролиз ПБУС протекает на поверхности керамического катализатора. Это дает возможность не проводить дополнительную обработку внутренней поверхности стального реактора. Наиболее сильное коксообразование было зафиксировано в случае обработки реактора и керамики «Хипек» полифосфатным Zn-содержащим составом (VIII) и при повышении времени контакта до 30–155 с в случае керамических сеток (XVI, XVII, XIX). Анализ зависимости выхода продуктов пиролиза от температуры (табл. 3) показал, что максимальный выход алкенов при наи-

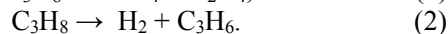
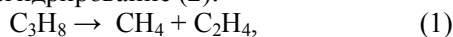
меньшем коксообразовании наблюдался на керамике «Хипек», обработанной форкерамическим составом (II, VII). Однако, при нанесении форкерамического состава на силикагель КСК-2.0 (XII) наблюдалось значительное коксообразование (0.82 масс.%) и низкий выход алкенов. Высокодисперсные материалы, обработанные поликремниевой кислотой (V, XIII) показали хорошие результаты по уменьшению коксообразования, однако они уступали катализаторам (II, VII) по выходу этилена и суммарному выходу алкенов. Проведение пиролиза в присутствии китайских керамических гранул, обработанных тетраэтоксисилоном (X), в отличие от керамики «Хипек», обработанной аналогично (VI), характеризовалось отсутствием коксообразования (табл. 2). Однако X уступал II, VII по выходу этилена и суммарному выходу алкенов.

Было проведено сравнение активности катализаторов, представляющих собой пористые керамические сетки, прошедшие различную обработку (XV–XIX) при значениях  $S/V 2.3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  и времени контакта 31–155 с (табл. 2 и 3). Отмечено, что высокие значения времени контакта приводили к существенному увеличению коксообразования. По выходу основных продуктов в интервале 720–760°C и сажеобразованию изученные катализаторы располагались в следующие ряды: (по выходу  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) XVII > XV > XIX > XVIII > XVI; (по выходу  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) XV ≥ XVI > XIX > XVIII > XVII; (по сажеобразованию) XVIII < XV < XIX = XVI = XVII. Таким образом, лучшие результаты по ингибированию сажеобразования на керамических сетках показала каталитическая система, содержащая поликремниевую кислоту, уступая системе, содержащей полифосфатное Zn-содержащее покрытие, по выходу алкенов.

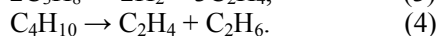
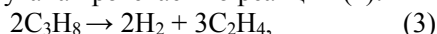
Методом ИК-спектроскопии был исследован химический состав поверхности керамики «Хипек» с нанесенной поликремниевой кислотой (V) и поликремниевой кислоты (XIII) до и после пиролиза ПБУС. ИК-спектры подтвердили наличие фосфатных и силикатных групп при 1000–1300  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которых снижалась после процесса, что указывает на количественные изменения содержания фаз оксидов и происходящие процессы конденсации. Отсутствие в спектрах колебаний углеродного скелета –C–C– и –C=C– позволило подтвердить отсутствие коксообразования на данном катализаторе. Был проведен рентгенофазовый анализ керамики «Хипек» с нанесенной поликремниевой кислотой (V) и без нанесения (I). Дифрактограммы данных катализаторов до пиролиза свидетельствовали о высокой степени их кристал-

личности [24]. Основные рефлексы относились к тригонально-ромбоэдрической решетке  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -кварца) и тетрагональной решетке  $\alpha$ -кристобалита  $\text{SiO}_2$ , решеткам муллита и гематита. Дифрактограммы до и после пиролиза были идентичны, что указывает на термостабильность и устойчивость катализаторов в процессе пиролиза. ИК-спектры твердых продуктов пиролиза, образующихся в присутствии керамики «Хипек», обработанной форкерамическим составом и полифосфатным Zn-содержащим покрытием с ЭТС-40 (II, IV), показали наличие углерода с неупорядоченной структурой, которое было подтверждено методом электронной микроскопии. В углеродсодержащих продуктах не были обнаружены фуллерены, об образовании которых сообщалось в работе [25].

Из данных табл. 3 видно, что в области высоких температур 730–805°C в присутствии керамики «Хипек», обработанной Si-содержащими соединениями, выходы этилена были выше, чем метана, в отличие от области низких температур 605–630°C, для которых выходы метана и этилена были близки, причем оба продукта появлялись практически одновременно. При низких температурах конверсия ПБУС идет за счет пиролиза пропана, а *n*-бутан и изобутан не подвергаются распаду, что согласуется с данными работы [26] по пиролизу пропана. Пропан разлагается по двум главным направлениям, одно из которых дегидрирование (1), другое – дегидрирование (2):



В области высоких температур 750–800°C не наблюдается стехиометрического образования метана и этилена (1), а повышенный выход этилена можно объяснить реакцией дегидрирования (3). Кинетические данные показывают, что распад бутана протекает по реакции (4):



Полученные результаты свидетельствуют о значительном вкладе реакции продолжения цепи с участием поверхности катализатора. Реакция протекает в гетерогенной области, и роль катализатора сводится к образованию дополнительных радикалов и смещению оптимальных выходов продуктов в область более низких температур, чем при термическом пиролизе. Данные кинетических исследований подтверждают несомненное каталитическое действие на пиролиз ПБУС кремнийсодержащих соединений на поверхности керамики «Хипек». Так, выход этилена на необработанной «Хипек» (I) составлял 24.4 мол.% при 800°C, а на катализаторах, модифицированных различными кремнийсодержащими соединениями, например II, увеличился до 35 мол.% (табл. 3).

Можно предположить, что на поверхности керамики «Хипек», модифицированной продуктами распада кремнийсодержащих соединений, имеются активные Si-центры, способные диссоциативно хемосорбировать слабые кислоты, к числу которых относится пропан. Процесс протекает на двух атомах катализатора: кремнии и кислороде решетки с образованием прочно связанных атомно-адсорбционных форм, соизмеримых с прочностью связей C–C и C–H в молекулах углеводородов. Поверхностные центры гомолитически отщепляют от молекулы пропана атом водорода и углеводородный фрагмент, далее реакция сопровождается расщеплением связей C–H и C–C и образованием молекулы этилена. С ростом температуры адсорбированный атом водорода и метильный фрагмент молекулы пропана рекомбинируют с отрывом молекулы метана. Каталитический пиролиз в области высоких температур характеризуется диссоциацией адсорбированного метильного радикала, далее происходит связывание отщепляющихся атомов водорода и образование карбеновых частиц, благодаря чему снижаются термодинамические ограничения [15] и понижается температура, необходимая для реакции. Далее карбеновые частицы десорбируются с поверхности с образованием этилена. Вторичные превращения алкенов осуществляются как гомогенными реакциями (алкилирования алкенов, перераспределения водорода в молекулах алкенов с образованием ароматических соединений и далее кокса), так и гетерогенными реакциями образования продуктов уплотнения.

Таким образом, проведенные исследования кинетических закономерностей каталитического пиролиза ПБУС в открытой системе в присутствии высокодисперсных материалов, прошедших модифицирующую обработку цинк-, фосфор-, кремнийсодержащими соединениями, показали, что увеличение температуры реакции, времени контакта и гетерогенного фактора способствуют повышению конверсии ПБУС и выхода этилена, при этом образование пропилена проходит через максимум. Однако повышение времени контакта и температуры приводят к усиленному коксообразованию. Установлено, что наиболее эффективным катализатором пиролиза ПБУС, который характеризуется наиболее высоким выходом алкенов и отсутствием коксообразования, является керамика «Хипек», обработанная форкерамическим составом.

**Каталитические системы на основе наноструктурных ультрадисперсных частиц металлов, сформированных электровзрывным диспергированием металлических проводников.** На третьем этапе был изучен каталитиче-



ский пиролиз ПБУС в проточном трубчатом реакторе в присутствии каталитических систем, представляющих собой наноструктурные ультрадисперсные частицы металлов, сформированные на внутренней поверхности кварцевых и керамических трубок электровзрывным диспергированием металлических и биметаллических проводников из Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Ti, Pt, W, Mo. Исследования проведены в металлическом и кварцевом реакторах в интервале температур 500–850°C, при скорости пропускания газовой смеси 50–100 мл/мин, времени контакта 5–10 с. Результаты исследований пиролиза ПБУС в присутствии наноструктурных частиц металлов, нанесенных на внутреннюю поверхность кварцевых трубок, приведены в табл. 4, 5. Как и в присутствии катализаторов первых двух типов, основными газофазными продуктами пиролиза были метан, этан, этилен и пропилен, количество которых изменялось с температурой. Однако, если выход этилена увеличивался с ростом температуры на всех металлсодержащих катализаторах, то для пропилена наблюдалось прохождение выхода через максимум и уменьшение его с ростом температуры выше 750°C, вследствие расходования во вторичных процессах (табл. 4, 5). Исключение составлял пиролиз на Mo- и (биметаллическом) W, Pt-содержащих катализаторах (табл. 5). Для W-содержащего катализатора наблюдался автокаталитический характер кривых выхода этилена от температуры, с резким увеличением выхода при 700°C.

Как и в случае ранее изученных катализаторов, в продуктах реакции при температурах 800–850°C наблюдалось образование темно-красных конденсированных продуктов, содержащих нафталин, метилнафталин, 1,2-дигидроаценафтилен, циклопентанафталин, метилфлуорен, фенантрен, пирен. Изученные каталитические системы по своей активности (выходу этилена) при 700°C в металлическом реакторе (табл. 1) располагались в следующий ряд:  $W > Ag > Mo \geq \{Mo, Cu\} > \{Fe, Al\} > Fe > \text{без катализатора} > Ni > Ti \approx Cu$ . В кварцевом реакторе ряд активности имел следующий вид:  $W > Mo > Fe > \text{без катализатора} > \{W, Cu\}$ . По выходу пропилена при 700°C в металлическом реакторе получены следующие ряды активности наноструктурных металлических и биметаллических катализаторов:  $W > Ag \approx \{Fe, Al\} > \{W, Ni\} > \{Mo, Cu\} > \text{без катализатора} > Mo > Cu > Fe > Ti > Ni$ ; в кварцевом реакторе:  $W \geq Fe > Mo > \text{без катализатора} > \{W, Pt\}$ . По суммарному выходу алкенов при 700°C ряды каталитической активности в металлическом реакторе имели следующий вид:  $W > Ag > Mo \geq \{Mo, Cu\} > \text{без катализатора} > Fe > Cu > \{Fe, Al\} > Ti > Ni$ ; в

кварцевом реакторе:  $W \approx Fe > Mo > \text{без катализатора} > \{W, Pt\}$ . Все изученные каталитические системы показали высокую селективность по этилену. По глубине конверсии ПБУС при 700°C получены следующие ряды каталитической активности в металлическом реакторе:  $W > Ag > Mo > \{Mo, Cu\} \approx \text{без катализатора} \approx \{Fe, Al\} > Fe > \{W, Ni\} > Cu > Ni > Ti$ ; в кварцевом реакторе:  $W \approx Fe > Mo > \text{без катализатора} > \{W, Pt\}$ . По коксообразованию изученные наноструктурные металлические и биметаллические катализаторы располагались в следующие ряды:  $W < Fe < \text{без катализатора} < \{Fe, Al\} < Mo < Cu < \{W, Ni\} < Ti < Ni < \{Mo, Cu\} < Ag$  (металлический реактор);  $W \approx \text{без катализатора} < Mo < Fe < \{W, Pt\}$  (кварцевый реактор). Отмечено, что проведение пиролиза в кварцевом реакторе сопровождалось меньшим коксообразованием, чем в металлическом, что было зафиксировано нами ранее [10]. Использование керамических трубок с нанесенным на их внутреннюю поверхность наноструктурным металлическим катализатором (например в случае вольфрамсодержащего катализатора) в 4–4.5 раза уменьшало выходы этилена и пропилена, селективность по этилену и при этом увеличивало коксообразование в 15 раз по сравнению с кварцевыми трубками. В случае Fe-содержащего катализатора замена кварцевой трубки на керамическую практически не влияла на параметры пиролиза. В работе [5] было показано, что каталитическая активность зависит от размера частиц и увеличивается по мере их уменьшения. Исходя из этого можно предположить, что W-содержащие наночастицы меньше по размерам, чем Fe-содержащие. Было показано, что проведение повторного пиролиза через шесть месяцев на W- и Fe-содержащих катализаторах несколько уменьшало выходы этилена и пропилена, и при этом в 10 раз увеличивалось коксообразование, что указывает на снижение каталитической активности данных катализаторов со временем.

Анализ полученных данных показывает, что по таким параметрам каталитической активности, как выход алкенов, селективность по этилену и коксообразование, лучшие результаты показал вольфрамовый катализатор. Несколько хуже показатели у Fe- и Mo-содержащих, а также у биметаллических катализаторов ( $\{Mo, Cu\}$ ;  $\{Fe, Al\}$ ;  $\{W, Cu\}$ ;  $\{W, Ni\}$ ;  $\{W, Pt\}$ ). Ag-содержащий катализатор, показав хорошие результаты по выходу алкенов, характеризовался высоким коксообразованием (21 масс.%), что в 100 раз больше, чем у W-содержащего катализатора, и свидетельствует о том, что наноструктурные частицы серебра катализируют вторич-

Таблица 4

**Результаты пиролиза ПБУС в присутствии наноструктурных каталитических систем в кварцевом реакторе ( $V_{\text{ПБУС}}$  50 мл/мин)**

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырье, масс.%				Селективность по $\text{C}_2\text{H}_4$ , %	Выход кокса, масс.%
			$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$		
Без катализатора	700	12.4						
	770	51.8	3.7	6.0			33.1	
Mo	820	82.6	12.9	7.4	20.4	17.7	39.4	0.01
	700	16.3	28.0	1.1	41.8	12.3	50.6	
W	760	51.7	3.9	3.4	5.1	6.3	31.0	0.06
	800	90.7	14.3	4.6	21.4	12.6	41.3	
	700	27.0	27.6	4.6	39.7	18.8	43.7	
W, Pt	750	63.3	5.3	1.1	7.9	12.7	29.3	0.01
	790	90.3	14.7	3.5	22.0	22.8	34.8	
	770	21.0	27.6	4.8	39.6	18.5	43.9	
Fe	800	40.4	4.8	13.8	9.6	6.6	45.7	2.62
	850	84.6	9.2	14.5	18.4	13.1	45.5	
	710	34.8	17.7	7.9	36.2	15.2	42.8	
	770	70.3	8.6	7.4	11.6	14.4	33.3	
	800	88.9	21.1	7.4	31.5	17.7	44.8	
			31.7		46.0	11.1	51.2	0.14

Таблица 5

**Результаты пиролиза ПБУС в присутствии наноструктурных каталитических систем в металлическом реакторе ( $V_{\text{ПБУС}}$  50 мл/мин)**

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия ПБУС, %	Выход на пропущенное сырье, масс.%				Селективность по $\text{C}_2\text{H}_4$ , %	Выход кокса, масс.%
			$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$		
Без катализатора	700	36.1	7.2	3.9	10.1	15.1	28.0	1.58
Cu	750	69.6	17.4	4.9	24.9	22.5	35.8	9.30
	780	91.6	28.7	8.3	38.6	16.0	42.1	
Mo	700	23.0	3.3	10.1	6.0	13.6	27.4	2.60
	770	63.8	14.1	13.4	27.9	19.7	43.4	
	800	46.5	20.3	17.1	35.5	14.7	46.4	
Mo, Cu	700	38.0	7.3	2.9	12.9	14.9	33.9	13.5
	770	78.8	17.4	5.4	36.0	20.1	45.6	
	800	89.2	29.6	5.3	40.5	13.8	45.4	
W	700	36.0	5.8	2.3	11.1	16.8	30.8	0.20
	780	65.8	21.5	9.7	29.4	16.6	44.7	
	800	91.0	26.9	17.2	34.0	11.5	37.4	
Ti	700	57.8	9.4	3.7	21.8	22.3	38.1	4.80
	750	79.0	17.0	6.5	31.3	24.1	39.7	
	770	85.7	21.0	6.2	37.1	21.3	43.3	
Ni	700	17.5	3.7	3.6	6.1	7.6	34.8	7.82
	760	53.6	15.7	4.6	19.2	18.6	35.5	
	800	79.5	26.4	7.4	35.7	17.4	43.1	
W, Ni	700	21.2	6.6	3.2	9.9	1.4	46.7	3.90
	760	73.2	16.3	5.4	28.1	23.3	38.4	
	790	89.1	24.6	6.7	41.4	17.2	46.5	
Ag	700	33.9	4.6	2.5	9.5	17.2	28.1	21.0
	760	71.7	17.3	4.4	29.9	20.9	40.5	
	790	88.9	22.4	6.6	41.0	18.9	46.1	
Fe	700	55.9	14.6	5.6	18.0	17.6	32.2	0.40
	750	81.0	23.5	7.3	33.5	16.7	41.4	
	770	88.6	30.0	5.6	40.9	12.1	46.2	
Fe, Al	700	32.8	7.4	4.0	10.3	11.1	31.4	2.20
	760	71.9	14.4	5.8	27.1	26.8	35.7	
	790	91.4	20.6	7.2	38.8	24.8	42.5	
	700	25.2	5.0	10.9	8.2	9.4	35.5	
	760	69.2	13.6	14.8	36.5	22.8	38.3	
	800	83.4	27.7	19.5	33.5	11.1	40.2	

ные процессы, приводящие к коксообразованию.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наноструктурные металлические катализаторы W, Fe и Mo позволяют снизить температуру пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси на 50–70°C и по основным параметрам (выходу этилена и пропилена, селективности и коксообразованию) превосходят ранее изученные нами катализаторы [8–10].

### Выводы

Проведены систематические исследования новых каталитических систем пиролиза легких углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> в открытой системе. Проведено сравнение активности изученных композиций в сопоставимых условиях, изучено влияние природы катализаторов, времени контакта, значения гетерогенного фактора на выход этилена, пропилена, селективность по низшим алкенам и коксообразование. Установлено, что повышение температуры, времени контакта и значения гетерогенного фактора увеличивает конверсию углеводородов и выход низших алкенов. Наиболее эффективными катализаторами пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси по выходу низших алкенов (этилена, пропилена) и ингибированию коксообразования являются керамика «Хипек», обработанная форкерамическим составом, и наноструктурные катализаторы на основе вольфрама.

Авторы выражают благодарность Синяпкину Ю.Т. – научному сотруднику Всероссийского научно-исследовательского института экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ) г. Сарова за предоставленные образцы наноструктурных катализаторов.

### Список литературы

1. Старшов М.И., Старшов И.М. // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 4. С. 568–571.
2. Александров Ю.А., Типайлов А.М., Шекунова В.М. и др. // Нефтехимия и нефтепереработка. 2004. Вып. 8. С. 30–35.
3. Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 1. С. 43–48.
4. Васильева Н.А., Буянов Р.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 661–667.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 410 с.
6. Мелихов И.В. // Вестник Российской академии наук. 2007. Т. 77. № 11. С. 987–996.
7. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Усп. химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 168–181.
8. Александров Ю.А., Шекунова В.М., Пищунова И.А. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. Вып. 6. С. 945–950.
9. Александров Ю.А., Шекунова В.М., Диденкулова И.И., Пищунова И.А. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. Вып. 10. С. 1662–1664.
10. Александров Ю.А., Цыганова Е.И., Шекунова В.М. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. Вып. 4. С. 581–587.
11. Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Шекунова В.М. и др. Катализатор пиролиза пропан-бутанового углеводородного сырья в низшие олефины и способ его получения. Патент РФ № 2331473 // БИ. 2008. № 23.
12. Синяпкин Ю.Т., Синяпкин Д.Ю. // Материалы XXXIII Междунар. науч. конф. по физике плазмы и УТС, Звенигород, 2006. С. 52.
13. Котов Ю.А., Иванов В.В. // Вестник Российской академии наук. 2008. Т. 78. № 9. С. 777–782.
14. Васильева Н.А., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 5. С. 38–43.
15. Галикеев А.Р. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 5. С. 387–392.
16. Аарна А.Я., Жиряков Ю.Н. // Эксплуатация, модернизация и ремонт оборудования в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. 1982. Т. 33. № 1. С. 12–17.
17. Старшов И.М., Фахриев А.М., Галимов Р.Г. // Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. 1977. № 6. С. 95–102.
18. Stucler M. // Microporous Mater. 1999. V. 29. P. 3–9.
19. Александров Ю.А., Шекунова В.М., Диденкулова И.И. Способ пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси с повышенным выходом этилена и без образования кокса. Патент РФ № 2325425 // БИ. 2008. № 15.
20. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
21. Григорьев Ю.М., Чижов П.Е., Чуханов Н.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 834–842.
22. Величкина Л.М., Пестряков А.Н., Восьмериков А.В. и др. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. С. 201–209.
23. Гашимов Ф.А. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 5. С. 9–16.
24. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. С. 146–148.
25. Закиричная М.М. Автореферат дис. ... д-ра техн. наук. Уфа: УГНТУ, 2001. 41 с.
26. Volcan A.J., April G.C. // Ind. Eng. Chem. Process Des Dev. 1977. V. 16. P. 429–436.

## NEW CATALYTIC PYROLYSIS SYSTEMS FOR LIGHT HYDROCARBONS

*V.M. Shekunova, E.I. Tsyganova, I.I. Didenkulova, Yu.A. Aleksandrov*

Systematic studies of new catalytic pyrolysis systems in a continuous-flow unit for C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> light hydrocarbons have been carried out. The systems have been developed on the basis of: Zn-, Cd-, Sr-, Ce-containing polyphosphate protective film coatings of the steel reactor surface; highly dispersive materials modified by zinc-, phosphorous-, and silicon-organic compounds; nano-sized ultrafine metal particles formed by electroexplosive dispersion of Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Ti, Pt, W monometallic and bimetallic wires. The studies were performed in the temperature range of 500–850°C, a gas mixture flow rate of 20–200 mL min<sup>-1</sup>, a contact time of 0.75–155 s, and a heterogeneous factor value of (2.0–2.9) 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>. An increase in temperature, contact time and heterogeneous factor value has been found to increase hydrocarbon conversion and the yield of lower alkenes. Nano-sized W based catalysts have shown the best results in terms of the yield of ethylene and propylene and coking inhibition.

*Keywords:* pyrolysis, hydrocarbons, catalysts, modifying coatings, ethylene, coking, nanoparticles, highly dispersive materials.

*References*

1. Starshov M.I., Starshov I.M. // *Neftehimija*. 1979. T. 19. № 4. S. 568–571.
2. Aleksandrov Ju.A., Tipajlov A.M., Shekunova V.M. i dr. // *Neftehimija i neftepererabotka*. 2004. Vyp. 8. S. 30–35.
3. Kazanskij V.B. // *Kinetika i kataliz*. 1977. T. 18. № 1. S. 43–48.
4. Vasil'eva N.A., Bujanov R.A. // *Himija v interesah ustojchivogo razvitija*. 2004. № 12. S. 661–667.
5. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii*. M.: Fizmatlit, 2005. 410 s.
6. Melihov I.V. // *Vestnik Rossijskoj akademii nauk*. 2007. T. 77. № 11. S. 987–996.
7. Buhtijarov V.I., Slin'ko M.G. // *Usp. himii*. 2001. T. 70. № 2. S. 168–181.
8. Aleksandrov Ju.A., Shekunova V.M., Pishhurova I.A. i dr. // *Zhurn. obshh. himii*. 2009. T. 79. Vyp. 6. S. 945–950.
9. Aleksandrov Ju.A., Shekunova V.M., Didenkulova I.I., Pishhurova I.A. // *Zhurn. obshh. himii*. 2008. T. 78. Vyp. 10. S. 1662–1664.
10. Aleksandrov Ju.A., Cyganova E.I., Shekunova V.M. i dr. // *Zhurn. obshh. himii*. 2010. T. 80. Vyp. 4. S. 581–587.
11. Aleksandrov Ju.A., Didenkulova I.I., Shekunova V.M. i dr. *Katalizator piroliza propan-butanovogo uglevodородного syr'ja v nizshie olefiny i sposob ego poluchenija*. Patent RF № 2331473 // *BI*. 2008. № 23.
12. Sinjapkin Ju.T., Sinjapkin D.Ju. // *Materialy XXXIII Mezhdunar. nauch. konf. po fizike plazmy i UTS, Zvenigorod*, 2006. S. 52.
13. Kotov Ju.A., Ivanov V.V. // *Vestnik Rossijskoj akademii nauk*. 2008. T. 78. № 9. S. 777–782.
14. Vasil'eva N.A., Bujanov R.A. // *Kinetika i kataliz*. 1993. T. 34. № 5. S. 38–43.
15. Galikeev A.R. // *Neftehimija*. 2007. T. 47. № 5. S. 387–392.
16. Aarna A.Ja., Zhirjakov Ju.N. // *Jekspluatacija, modernizacija i remont oborudovanija v neftepererabatyvajushhej i neftehimicheskoj promyshlennosti*. 1982. T. 33. № 1. S. 12–17.
17. Starshov I.M., Fahriev A.M., Galimov R.G. // *Izv. vuzov. Ser. Neft' i gaz*. 1977. № 6. S. 95–102.
18. Stucier M. // *Microporous Mater*. 1999. V. 29. P. 3–9.
19. Aleksandrov Ju.A., Shekunova V.M., Didenkulova I.I. *Sposob piroliza propan-butanovoj uglevodородnoj smesi s povyshennym vyhodom jetilena i bez obrazovanija koks-a*. Patent RF № 2325425 // *BI*. 2008. № 15.
20. Muhina T.N., Barabanov N.L., Babash S.E. i dr. *Piroliz uglevodородного syr'ja*. M.: Himija, 1987. 240 s.
21. Grigor'ev Ju.M., Chizhov P.E., Chuhanov N.V. // *Zhurn. fiz. himii*. 2001. T. 75. № 5. S. 834–842.
22. Velichkina L.M., Pestrjakov A.N., Vos'merikov A.V. i dr. // *Neftehimija*. 2008. T. 48. S. 201–209.
23. Gashimov F.A. // *Zhurn. prikl. himii*. 2009. T. 82. № 5. S. 9–16.
24. Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofazovyj analiza*. M.: MGU, 1976. S. 146–148.
25. Zakirnichnaja M.M. *Avtoreferat dis. ... d-ra tehn. nauk*. Ufa: UGNTU, 2001. 41 s.
26. Volcan A.J., April G.C. // *Ind. Eng. Chem. Process Des Dev*. 1977. V. 16. P. 429–436.