

УДК 665.644.2

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ *n*-ДЕКАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, МОДИФИЦИРОВАННЫХ NiO–MoO<sub>3</sub>

© 2017 г. Hua Zhang<sup>1</sup>, Xiongjian Li<sup>1</sup>, Yi Jiao<sup>4</sup>, Zhongzheng Wang<sup>3</sup>, Quan Zhu<sup>1, \*</sup>, Jianli Wang<sup>2</sup>, Xiangyuan Li<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

<sup>2</sup>College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, P. R. China

<sup>3</sup>School of Aeronautics & Astronautics, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

<sup>4</sup>Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, Shanxi, China

\*E-mail: qzhu@scu.edu.cn

Поступила в редакцию 28.05.2016 г.

Методом соосаждения было приготовлено несколько серий оксидных систем ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, после чего системы были использованы в качестве носителей для катализаторов Pt/NiO–MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследована каталитическая активность образцов в реакции крекинга *n*-декана при высокой температуре и давлении. Физико-химические характеристики катализаторов изучены при помощи методов адсорбции, рентгеновской спектроскопии, термопрограммированного восстановления и термопрограммированной десорбции. Результаты свидетельствуют, что катализатор, содержащий 60 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает наибольшей удельной поверхностью и объемом пор (152.7 м<sup>2</sup>/г и 0.39 мл/г, соответственно), а также характеризуется наибольшей долей кислотных центров средней силы и сильных кислотных центров, так же, как и средней плотностью кислотных центров. Более того, данный катализатор проявил большую активность по сравнению с другими образцами. Выход газа был в 1.5 и 1.2 раза выше по сравнению с термическим крекингом при 650 и 700°C. Также при этих температурах теплосъем в реакции увеличился на 0.27 МДж/кг и 0.25 МДж/кг соответственно.

**Ключевые слова:** композиты оксидов ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, промотор NiO–MoO<sub>3</sub>, каталитический крекинг, теплосъем, кокс, кислотность поверхности.

DOI: 10.7868/S0028242117040177

В последние годы большой проблемой гиперзвуковой техники является “термический барьер”. Все возрастающее внимание [1, 2] привлекает к себе эндотермическое углеводородное топливо, которое не только служит идеальным хладагентом для снижения тепловой нагрузки на двигатель летательного аппарата, но и позволяет улучшить КПД двигательной установки. В течение последних десятилетий проводились исследования с целью достижения высокого химического теплопоглощения, в основном, сфокусированные на каталитическом крекинге [3].

Катализаторы для крекинга главным образом состоят из благородных металлов, цеолитов и оксидных систем. Среди них именно катализаторы на основе оксидных систем наиболее широко используются для крекинга топлива вследствие своей высокой температурной стабильности, подходящей кислотности поверхности и лучших текстурных характеристик [4, 5]. Система оксидов ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> обладает большей высокой удельной поверхностью, лучшими кислотными свойствами

и более высокой механической прочностью по сравнению с чистыми ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> [6]. Тем не менее, стабильность системы ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> как носителя для катализатора крекинга керосина при высоких температурах (>750°C) оставляет желать лучшего. Ранее мы модифицировали системы ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> оксидом алюминия с большей удельной поверхностью и улучшенной термической стабильностью; полученные системы использовали в крекинге топлива RP-3 [7]. Было обнаружено, что имеется явная корреляция между активностью катализаторов в крекинге и их кислотностью. Тем не менее, необходимо более подробно изучить влияние кислотности и плотности кислотных центров на активность систем в каталитическом крекинге, используя каталитические добавки, поскольку детали регулирования кислотности для таких систем в литературе практически отсутствуют.

Известно, что активность катализаторов на основе MoO<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> в реакции селективного каталитического восстановления обусловлена Бренсте-

довской кислотностью аморфного оксида молибдена; такие биметаллические кобальт-молибденовые катализаторы активны в синтезе Фишера–Тропша, реакциях разложения аммиака, гидродесульфурзации (ГДС) и гидродеазотирования [8]. Купер с сотр. сообщил, что введение молибдена приводит к увеличению силы кислотных центров как следствие более высокой электронной плотности на границе агломератов кобальта и молибдена [9]. Кроме того, поскольку никель, как и кобальт, также обладает сходными химическими и структурными характеристиками, катализаторы ГДС на основе никеля проявляют даже большую активность по сравнению с кобальтом [10]. Более того, кислотность поверхности и способность к восстановлению могут регулироваться добавками молибдена, как показано в [11], что важно для реакций крекинга.

Для изучения взаимосвязи между кислотными свойствами и каталитической активностью, были изучены показатели катализаторов на основе Pt/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, промотированных никелем и молибденом, в реакции крекинга *n*-декана. Общая кислотность и доля сильных кислотных центров изменяли путем введения молибдена и никеля. Также изучали взаимосвязь между структурой и каталитической активностью. Кроме того, в работе изложен ряд фундаментальных предложений по дизайну катализаторов и тестированию каталитической активности в реакциях крекинга углеводородов в сверхкритических условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление систем оксидов и катализаторов.** Системы оксидов ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (массовое соотношение ZrO<sub>2</sub> : TiO<sub>2</sub> = 1 : 1) с различным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.0, 10.0, 60.0 мас. %) готовили методом соосаждения. Осадки высушивали при 120°C и прокаливали при 600°C в течение 3 ч. Катализаторы в виде порошка готовили методом последовательной пропитки. Прежде всего, приготовленные носители пропитывали раствором, содержащим (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O и Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (содержание MoO<sub>3</sub> 10.0 мас. %, содержание NiO 6.0 мас. %), после чего подвергали пропитке хлороплатиновой кислотой (содержание Pt 0.5 мас. %). После каждой стадии пропитки образцы прокаливали при 500°C в течение 2 ч.

Полученный порошок измельчали в шаровой мельнице с водой до образования гомогенной системы, после чего наносили на внутренние стенки нержавеющей трубки с помощью вакуумного насоса. Нанесенные катализаторы подвергали просушке в течение ночи при 120°C и прокаливанию при 500°C в течение 3 ч. Приготовленные та-

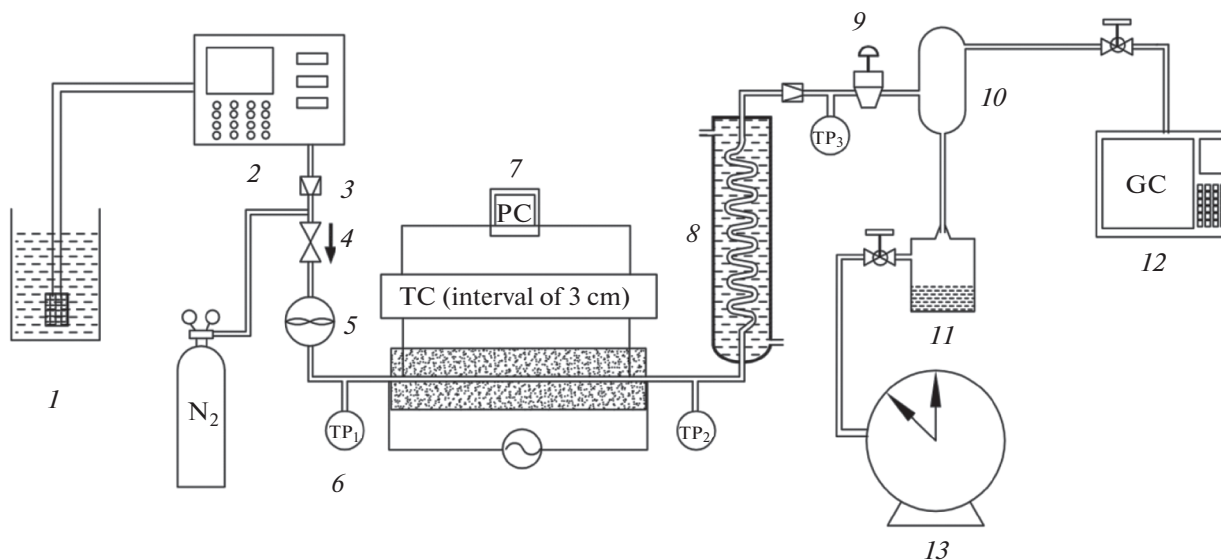
ким образом катализаторы маркировали Cat1, Cat2 и Cat3, доля оксида алюминия в них составляла 0, 0.1, 0.6 соответственно. Загрузка катализаторов в реактор – 0.2 ± 0.005 г/80 см.

**Тестирование каталитической активности.** Установка для проведения реакции крекинга *n*-декана в сверхкритических условиях приведена на рис. 1. Она состоит из емкости с сырьем, трубчатого реактора, водяного холодильника, газожидкостного сепаратора и аналитической системы. В качестве реактора использовалась трубка из нержавеющей стали (сталь SS304, 3 × 0.5 мм, длина 80 см), изнутри покрытая катализатором. Измерение каталитической активности проводили при 600 и 750°C (температура топлива на выходе из реактора), давление поддерживали на уровне 2.5 МПа (для *n*-декана  $P_{кр}$  составляет 2.1 МПа,  $T_{кр}$  – 345°C), расход *n*-декана составлял 1.0 г/с. *n*-Декан подавали в реактор с электрическим нагревателем, после чего прореагировавшее топливо охлаждали в водяном холодильнике и его подавали в газожидкостный сепаратор. В процессе экспериментов измеряли объем газовых продуктов, массу жидкого продукта и теплосъем в реакторе. Продукты реакции анализировали с помощью онлайн газовой хроматографии (ГХ, GC2000III, Шанхайский институт технологии и вычислений) с использованием детекторов по теплопроводности и ПИД-детекторов.

**Изучение катализаторов.** Адсорбцию/десорбцию азота при –196°C проводили на анализаторе Quadrasorb SI Automated Surface Area (Quantachrome Instruments, USA). Кристаллическую структуру образцов изучали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре DX–2005 X-ray с использованием Cu-K $\alpha$  излучения ( $\lambda$  = 0.15406 нм) при 40 кВ и 25 мВ. Кислотность поверхности каждого катализатора измеряли в процессе термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>) на анализаторе TP–5076. Термопрограммированное восстановление образцов водородом (ТПВ H<sub>2</sub>) также производили на анализаторе TP–5076, оснащенном детектором по теплопроводности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Каталитическая активность.** Выход газовых продуктов. Основные компоненты газообразного продукта – водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен и углеводороды C<sub>4</sub>, как показано в табл. 1. Видно, что состав газа практически не изменяется с увеличением содержания оксида алюминия в структуре носителя. Тем не менее, стоит отметить, что выход легких олефинов (этилена и пропилена), а также водорода, выше, чем в процессе термического крекинга. Считается, что ненасыщенные углеводороды и водород дают до-



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки. 1 – емкость с сырьем; 2 – насос высокого давления; 3 – предохранительный клапан; 4 – трехходовой кран; 5 – измеритель расхода потока; 6 – система контроля давления и температуры; 7 – термомпара; 8 – водяной холодильник; 9 – регулятор давления “до себя”; 10 – газожидкостный сепаратор; 11 – приемник жидкости; 12 – газовый хроматограф; 13 – водяной измеритель расхода газа.

вольно значительный вклад в способность топлива поглощать тепло [12]. Таким образом, это является одной из причин выбора каталитического крекинга в качестве эндотермической реакции, что будет более подробно обсуждено далее. Кроме того, образование большого количества низкомолекулярных углеводородов снижают поддержку перед воспламенением [13].

*Выход газа и теплосъем* рассчитывали по следующим уравнениям:

$$x = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\%, \quad (1)$$

$$P_{in} = q_m \Delta h + P_{loss}, \quad (2)$$

где  $x$  – выход газа при крекинге *n*-декана,  $m_1$  и  $m_2$  – масса газа и жидкого продукта соответственно,  $P_{in}$  – входная мощность электрического нагревателя,  $q_m$  – массовый расход *n*-декана,  $\Delta h$  – теплосъем топлива и  $P_{loss}$  – потери мощности в окружающую среду, которые могут быть минимизированы изоляцией.

Выход газа и теплосъем при термическом и каталитическом крекинге при различных температурах показаны на рис. 2а и 2б соответственно. Очевидно, в процессе каталитического крекинга и выход газа, и теплосъем заметно больше, чем при термическом крекинге при тех же условиях эксперимента. Что касается катализаторов, Cat3 проявил стабильную и максимальную каталитическую активность во всем диапазоне экспериментальных условий. Выход газа на катализаторе

Cat3 в 1.5 и 1.3 раза превышает выход газа в термическом крекинге при температурах 650 и 700°C соответственно. При более низких температурах (менее 650°C) наибольшую активность проявил катализатор Cat2, с точки зрения выхода газа и теплосъема. Тем не менее, при более высоких температурах данных о его активности получить не удалось вследствие крайне высокого выхода кокса, который можно объяснить слишком сильными кислотными центрами катализатора. Катализатор Cat1 также не может быть испытан при высокой температуре по той же причине [5]. Таким образом, результаты показывают, что катализатор, содержащий 60 мас. %  $Al_2O_3$ , не только имеет отличную термическую стабильность, но и более склонен к ингибированию образования кокса.

**Ингибирование образования кокса.** Для изучения выхода кокса на монолитных катализаторах изучали потерю напора в реакторе путем измере-

**Таблица 1.** Выход газовых продуктов термического и каталитического крекинга *n*-декана при 700°C

$T, ^\circ C$	Образец	Выход, мольн. %						
		$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_3H_8$	$C_3H_6$	$C_4$
700	Терм.	4.2	18.2	16.9	34.6	4.4	16.1	4.9
	Cat1	5.7	20.2	15.9	35.6	3.2	16.6	3.9
	Cat2	5.2	19.3	15.5	35.3	3.2	16.3	5.2
	Cat3	5.4	18.5	14.8	35.2	3.1	16.5	8.4

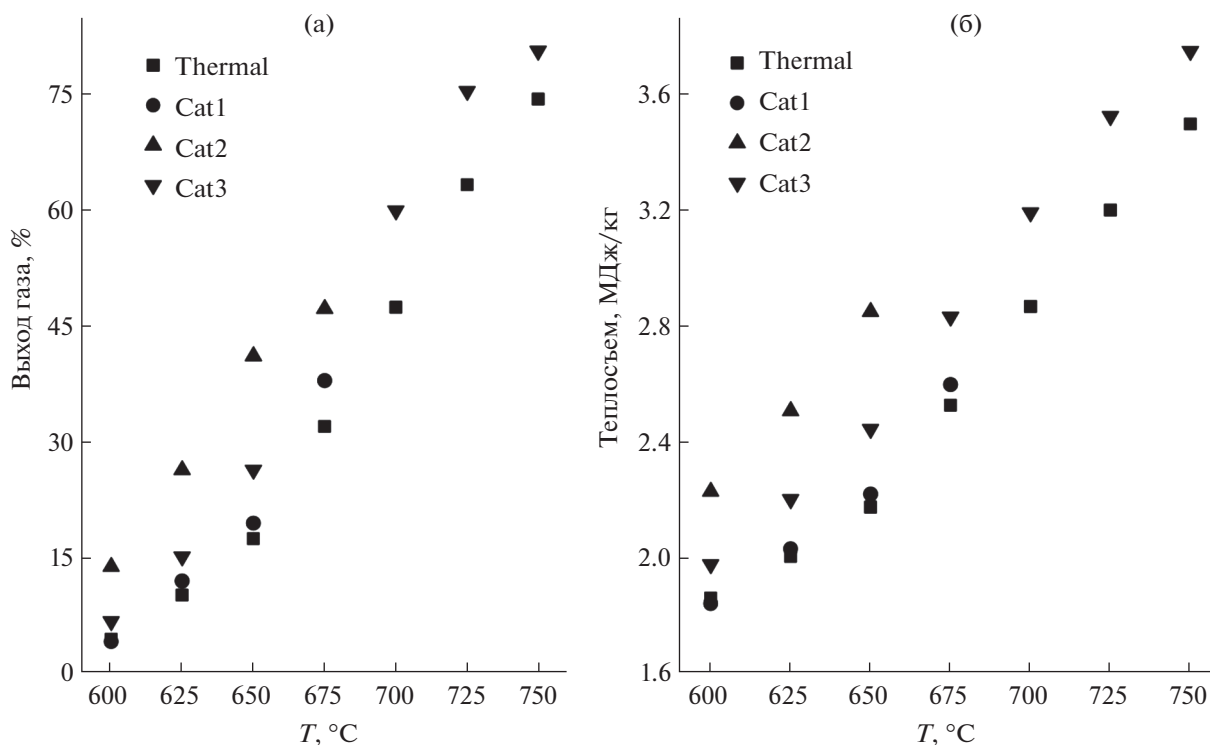


Рис. 2. Показатели термического и каталитического крекинга: выход газа (а) и теплосъем (б).

ния гидравлического сопротивления по реактору в процессе крекинга [14]. Как показано на рис. 3, перепад давления при термическом крекинге меньше, чем в присутствии катализаторов в течение всего эксперимента. Хорошо известно, что число кислотных центров и их распределение являются факторами, определяющими как катали-

тическую активность, так и склонность к дезактивации вследствие отложения кокса. Высокая плотность кислотных центров и большое количество сильных кислотных центров приводят к увеличению времени пребывания карбениевых ионов на поверхности, в результате чего они с большей долей вероятности вступают в бимолекулярные реакции, приводящие к отложению углерода на поверхности. В присутствии различных катализаторов выход кокса изменяется различным образом [18]. Катализатор Cat2 характеризуется наиболее высоким выходом кокса во всех экспериментах, перепад давления в реакторе достигает 0.6 МПа уже при  $675^{\circ}\text{C}$ , что и явилось причиной прекращения дальнейших экспериментов с этим катализатором при более высоких температурах. Наибольшую стойкость к отложению кокса проявил катализатор Cat3.

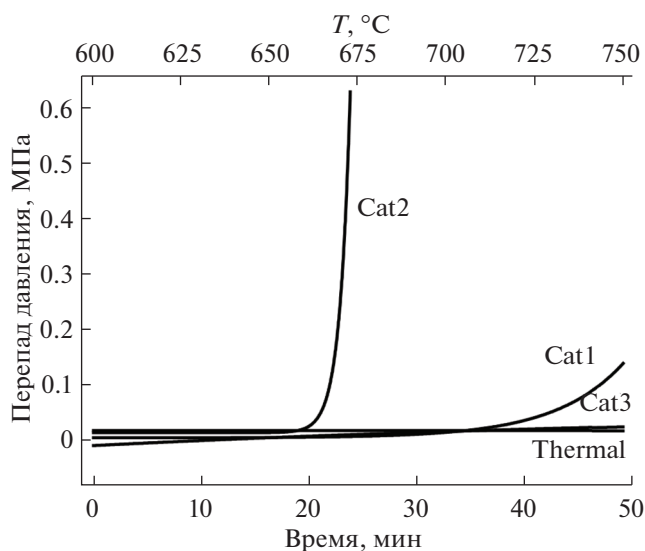


Рис. 3. Перепад давления в термическом и каталитическом крекинге.

**Текстурные характеристики катализаторов.** В табл. 2 приведены удельная поверхность, объем пор и средний диаметр пор для приготовленных катализаторов. Как можно заметить, удельная поверхность и объем пор явно увеличиваются с ростом содержания оксида алюминия, их максимальные значения достигаются при содержании оксида алюминия 60 мас. % ( $152.7 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.39 \text{ мл/г}$ ). Большая удельная поверхность благоприятствует каталитической активности за счет равномерного распределения активных центров, малого размера активных центров и уменьшения

их агрегации. Данные по адсорбции азота показывают, что образцы  $ZrO_2-TiO_2-Al_2O_3$  характеризуются кривой адсорбции IV типа в сочетании с петлей гистерезиса формы H2 (по классификации IUPAC), в свою очередь указывая на наличие пор как щелевого типа, так и бутылочного. Кроме того, размер пор образцов, рассчитанный по методу ВЖН, составляет менее 7.5 нм, а наличие обоих типов пор, как и распределение мезопор, благоприятствует реакциям, протекающим с высокими объемными скоростями [15].

**Результаты РФА.** Спектры РФА приведены на рис. 4. В образце Cat1 обнаружены фазы  $ZrTiO_4$  и анатаза  $TiO_2$ , в то время как образцы Cat2 и Cat3 представляют собой аморфные структуры. Доведение оксида алюминия приводит к исчезновению кристаллической фазы, что, возможно, объясняется подавлением агрегации катионов  $Zr^{4+}$  и  $Ti^{4+}$  в присутствии  $Al^{3+}$  во время процесса соосаждения. Также следует отметить, что процесс кристаллизации носителя существенно влияет на площадь поверхности и кислотность, что также подтверждается данными по адсорбции азота и ТПД  $NH_3$ . Кроме того, на спектрах образцов Cat2 и Cat3 не обнаружено дифракционных пиков оксидов платины, никеля и молибдена, по всей видимости, вследствие низкой концентрации платины и высокой дисперсности оксидов на поверхности катализатора [16]. Высокая степень дисперсности может увеличивать каталитическую активность, что находится в согласии с экспериментальными результатами. Результаты РФА в целом свидетельствуют, что введение оксида алюминия приводит к сдвигу температуры кристаллизации фаз  $ZrO_2$  и  $ZrTiO_4$ , что приводит к стабилизации удельной поверхности и кислотности и, следовательно, к увеличению каталитической активности.

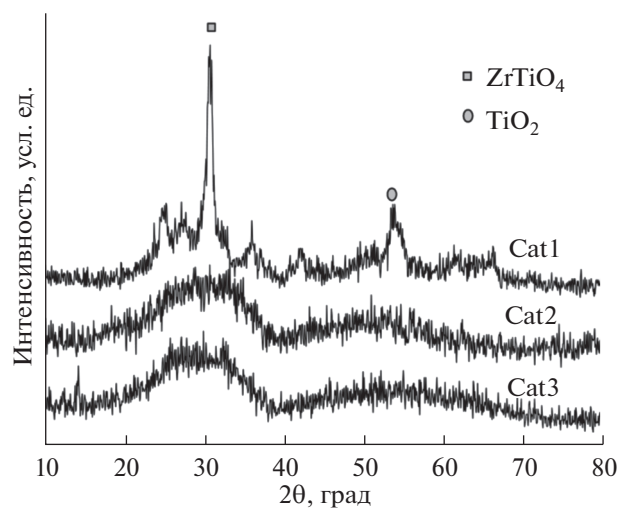
**Результаты ТПД  $NH_3$ .** Спектры ТПД  $NH_3$ , полученные на различных образцах, приведены на рис. 5. Адсорбированный аммиак непрерывно удаляется с поверхности катализаторов, указывая на то, что распределение поверхностных кислотных центров (КЦ) гомогенно и непрерывно при наличии нескольких типов кислотных центров. На всех спектрах обнаруживаются пики десорбции, соответствующие слабым КЦ (100–350°C), КЦ средней силы (350–500°C) и сильным КЦ (500–800°C) [17]. В табл. 3 и 4 приведено распределение КЦ по силе и поверхностная плотность различных типов КЦ для образцов катализаторов. Известно, что каталитический крекинг углеводородов протекает через классический карбокатионный механизм на кислотных центрах катализаторов [3]. При этом, если разрыв C–C-связи происходит, в основном, с участием сильных КЦ, то реакции переноса водорода протекают на КЦ различной силы. Эти реакции – важнейший ис-

**Таблица 2.** Текстуальные характеристики катализаторов

Образец	Удельная поверхность, $m^2/g$	Объем пор, $ml/g$	Средний диаметр пор, нм
Cat1	83.5	0.29	7.1
Cat2	135.2	0.34	5.7
Cat3	152.7	0.39	4.5

точник углеродистых отложений. В работе [18] показано, что повышение силы и плотности распределения КЦ может приводить к увеличению времени пребывания карбокатионов на поверхности, вследствие чего они вступают в бимолекулярные реакции, приводящие к отложению углерода на поверхности. Таким образом, хотя сильные кислотные центры благоприятствуют крекингу углеводородов, их высокая плотность приводит к быстрому образованию кокса. Можно отметить, что должна существовать оптимальная комбинация каталитической активности и склонности к коксообразованию, достигаемая при промежуточных значениях плотности распределения и доли сильных КЦ. Из данных табл. 3 следует, что общее количество КЦ увеличивается с повышением содержания оксида алюминия, причем образец Cat3 обладает наибольшей кислотностью (1.394 ммоль/г), что, в свою очередь, благоприятствует крекингу.

В табл. 4 приведены данные по плотности распределения КЦ различного типа для каждого катализатора. Наибольшая плотность сильных КЦ и суммарное количество КЦ (4.5 и 9.96 ммоль/ $m^2$  соответственно) наблюдается для образца Cat1. Именно повышенная плотность КЦ является возможным объяснением высокого коксообразо-



**Рис. 4.** РФА-спектры различных катализаторов.

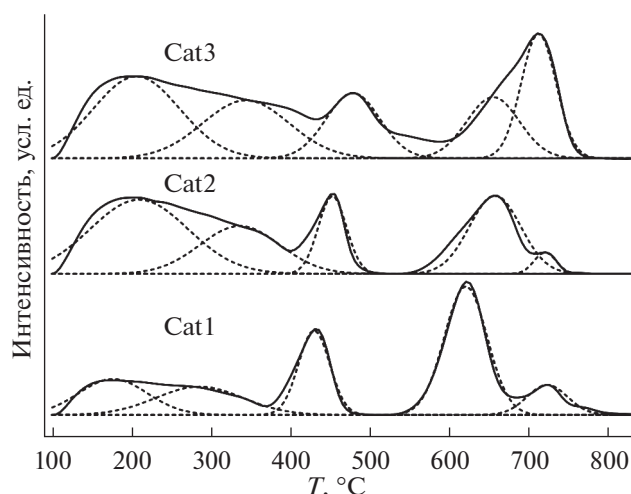


Рис. 5. Спектры ТПД  $\text{NH}_3$  для различных катализаторов.

вания для этого образца. Образец Cat3, в свою очередь, характеризуется умеренной плотностью сильных КЦ и общей плотностью КЦ. Из данных табл. 4 можно вычислить долю КЦ различного типа в их общей поверхностной плотности; образец Cat3 находится в промежуточном положении относительно других образцов. Резюмируя, можно отметить, что промежуточная плотность и концентрация КЦ образца Cat3 обуславливают его особенности в катализе.

**Результаты ТПВ  $\text{H}_2$ .** На рис. 6 приведены спектры ТПВ  $\text{H}_2$  для полученных катализаторов. Результаты показывают наличие нескольких типов оксидных образований в катализаторах, на которое существенное влияние оказывает состав носителя. На всех спектрах присутствует широкий слабый пик при низкой температуре ( $\sim 242^\circ\text{C}$ ), который может быть отнесен к восстановлению индивидуальных оксидов никеля и платины на поверхности катализатора [15]. Для образца Cat1 наблюдается большой пик в относительно высокотемпературной области ( $>400^\circ\text{C}$ ), указывающий на наличие  $\text{MoO}_3$  и поверхностных образований  $\text{NiMoO}_4$  [19]. На спектрах образцов Cat2 и Cat3 наблюдаются два отчетливых пика в диапазоне  $400\text{--}850^\circ\text{C}$ . Пик, соответствующий температуре  $515^\circ\text{C}$ , указывает на наличие  $\text{MoO}_3$  и поверхностных образований  $\text{NiMoO}_4$ , как и в случае об-

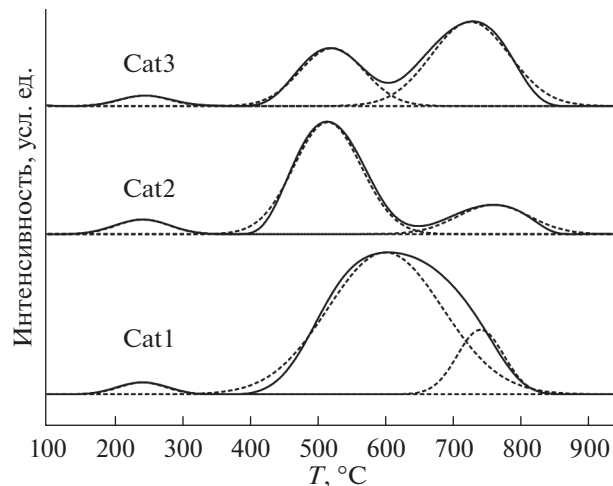


Рис. 6. Спектры ТПВ  $\text{H}_2$  для различных катализаторов.

разца Cat1. Пик при  $750^\circ\text{C}$  соответствует частицам  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и шпинели  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , либо другим алюминатам подобного типа [10]. Небольшое различие между катализаторами в этом интервале температур может быть обусловлено двумя причинами. Первая причина — образование новых частиц. Когда в носитель  $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$  вводится оксид алюминия, он может взаимодействовать с оксидами молибдена и никеля, что приводит к образованию связи  $\text{Mo--O--Al}$  и шпинели  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , либо алюминатов подобной структуры. Образовавшиеся частицы восстанавливаются труднее, чем частицы  $\text{NiMoO}_4$ , таким образом, пик в высокотемпературной области распадается на два отчетливых пика [20]. Другая причина — увеличение доли новых частиц при взаимодействии оксида алюминия и оксидов молибдена или никеля. При повышении содержания оксида алюминия, образуется большее количество частиц  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и их аналогов, при этом они восстанавливаются легче, чем  $\text{MoAl}_2\text{O}_4$ . Действительно, площадь пика при  $750^\circ\text{C}$  образца Cat3 больше, чем для образца Cat2, причем для него пик сдвинут в область более низких температур ( $736^\circ\text{C}$ ). Резюмируя, результаты ТПВ  $\text{H}_2$  иллюстрируют снижение синергизма между молибденом и никелем при введении оксида алюминия, что улучшает способность к восстановлению катализатора [21]. Таким образом, снижение степени взаимодействия между молиб-

Таблица 3. Концентрация КЦ (ммоль/г) для различных катализаторов

Катализатор	Слабые КЦ	КЦ средней силы	Сильные КЦ	Всего КЦ
Cat1	0.295	0.161	0.376	0.832
Cat2	0.667	0.120	0.329	1.016
Cat3	0.790	0.173	0.431	1.394

**Таблица 4.** Плотность кислотных центров (ммоль/м<sup>2</sup>) для различных катализаторов

Катализатор	Слабые КЦ	КЦ средней силы	Сильные КЦ	Всего КЦ
Cat1	3.53	1.93	4.50	9.96
Cat2	4.93	0.89	1.69	7.51
Cat3	5.17	1.13	2.82	9.13

деном и никелем приводит к уменьшению доли частиц NiMoO<sub>4</sub>; другими словами, уменьшается избыточное количество сильных кислотных центров, что коррелирует с результатами ТПД NH<sub>3</sub>.

Таким образом, изменение содержания оксида алюминия в катализаторах, модифицированных оксидами никеля и молибдена, приводит к образованию различных соединений на поверхности катализаторов, что вызывает изменение поверхностных кислотных центров. Катализатор Cat3 обладает самой высокой удельной поверхностью (152.7 м<sup>2</sup>/г), объемом пор (0.39 мл/г) и умеренной долей сильных кислотных центров (0.431 ммоль/г, всего 31% от общего количества). Все эти факторы облегчают протекание каталитического крекинга и приводят к увеличению выхода газа и теплосъема. Таким образом, катализатор Cat3 может считаться потенциальным материалом для использования в активных системах охлаждения сверхзвуковых летательных аппаратов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного фонда естественных наук Китая (91441132) и Программы поддержки выдающихся университетских талантов нового поколения Министерства образования Китая (NCET–13–0398)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kay I.W., Peschke W., Guile R.N. // J. Propul. Power. 1992. V. 8. P. 507.
2. Zhong F., Fan X., Yu G., Li J., Sung C.J. // J. Thermophys. Heat Transfer. 2011. V. 25. P. 450.
3. Edwards T. // Combust. Sci. Technol. 2006. V. 178. P. 307.
4. Mao D., Lu G. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 484.
5. Jiao Y., Qin L.X., Wang J., Wang J.L., Zhu Q., Chen Y.Q., Li X.Y. // Acta Phys. Chim. Sin. 2013. V. 27. P. 2255.
6. Reddy B., Khan A. // Cat. Rev. Sci. Eng. 2005. V. 47. P. 257.
7. Jiao Y., Liu A., Li C., Wang J., Zhu Q., Li X., Chen Y. // Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 111. P. 100.
8. Xiang Y.Z., Li X.N. // Chin. J. Chem. Eng. 2005. V. 13. P. 696.
9. Cooper C.G., Nguyen T.H., Lee Y.J., Hardiman K.M., Safinski T., Lucien F.P., Adesina A.A. // Catal. Today. 2008. V. 131. P. 255.
10. Borowiecki T., Golebiowski A. // Catal. Lett. 1994. V. 25. P. 309.
11. Cheng W., Li Y.M., Wang R.J., Zhang J.Y. // Chem. Ind. Eng. 1998. V. 15. P. 30.
12. Zhang H., Wang Z.Z., Li S.S., Jiao Y., Wang J.L., Zhu Q., Li X.Y. // Appl. Therm. Eng. 2007. V. 111. P. 811.
13. Edwards T. // J. Propul. Power. 2003. V. 19. P. 1089.
14. Li X.J., Zhang H., Liu B., Zhu Q., Wang J.L., Li X.Y. // Appl. Therm. Eng. 2016. V. 102. P. 1238.
15. Wang Y., Xu H., Shang H., Gong M., Chen Y. // J. Energ. Chem. 2014. V. 23. P. 461.
16. Laniecki M., Malecka-Grycz M., Domka F. // Appl. Catal. A-Gen. 2000. V. 196. P. 293.
17. Jiao Y., Wang J., Zhu Q., Li X., Chen Y. // Chin. J. Catal. 2014. V. 35. P. 175.
18. Cumming K.A., Wojciechowski B.W. // Catal. Rev. 2006. V. 38. P. 101.
19. Munuera G., Gonzalez-Elipe A.R., Espings J.P. // Surf. Sci. 1989. V. 211. P. 1113.
20. Chen B., Falconer J.L., Bailey K.M., Sen B. // Appl. Catal. 1990. V. 66. P. 283.
21. Andreev A.A., Kafedjiysky V.J., Edreva-Kardjieva R.M. // Appl. Catal. A-Gen. 1999. V. 179. P. 223.