

## КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mg-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В ОЛЕФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

А.А. Восмери́ков, Л.Н. Восмери́кова, А.В. Восмери́ков

Антон Александрович Восмери́ков (ORCID 0000-0003-2876-8647)\*, Людмила Николаевна Восмери́кова (ORCID 0000-0002-9436-6147), Александр Владимирович Восмери́ков (ORCID 0000-0002-7569-0902)

Институт химии нефти СО РАН, Академический пр-т, д. 4, Томск, Россия, 634055

E-mail: antonvosmerikov@gmail.com\*, lkplu@ipc.tsc.ru, pika@ipc.tsc.ru

*В данной работе исследована конверсия пропана в олефиновые углеводороды на цеолитном катализаторе структурного типа ZSM-5, модифицированном магнием. Низшие олефины (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) являются одним из ключевых сырьевых компонентов нефтехимических процессов, в частности в производстве полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена), а также разнообразных ценных продуктов: сополимеров этилена с бутенами, метил-трет-бутилового эфира, акрилонитрила и др. Постоянный рост потребности в низших олефинах в значительной степени определяется быстрым увеличением потребления полиэтилена и полипропилена и расширением сферы их технологического применения. Каталитическое превращение низших алканов в олефиновые углеводороды с использованием цеолитсодержащих систем являются одним из перспективных методов получения низших мономеров. Методом термопрограммированной десорбции аммиака изучены кислотные свойства Mg-содержащих цеолитных катализаторов и установлено, что катализаторы отличаются друг от друга распределением и соотношением кислотных центров разного типа. Показано, что введение в состав катализатора оксида магния приводит к повышению активности и селективности катализатора в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана. Установлена зависимость активности и селективности катализаторов от содержания в них магния. Обнаружено, что максимальное количество олефиновых углеводородов образуется в присутствии цеолита, содержащем 4,0% оксида магния. Проведено исследование времени стабильной работы наиболее активной каталитической системы в процессе получения олефиновых углеводородов из пропана. Показано, что после 96 ч непрерывной работы катализатора 4,0% MgO/ВКЦ-100 селективность образования олефиновых углеводородов составляет более 68% при конверсии пропана 45%.*

**Ключевые слова:** пропан, цеолит, олефиновые углеводороды, модифицирование, кислотность

## ACIDIC AND CATALYTIC PROPERTIES OF Mg-CONTAINING ZEOLITE CATALYST IN THE PROPANE CONVERSION TO OLEFINIC HYDROCARBONS

A.A. Vosmerikov, L.N. Vosmerikova, A.V. Vosmerikov

Anton A. Vosmerikov (ORCID: 0000-0003-2876-8647)\*, Ludmila N. Vosmerikova (ORCID: 0000-0002-9436-6147), Alexander V. Vosmerikov (ORCID: 0000-0002-7569-0902)

Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskij ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: antonvosmerikov@gmail.com\*, lkplu@ipc.tsc.ru, pika@ipc.tsc.ru

*In this work, we studied the conversion of propane to olefinic hydrocarbons on a zeolite catalyst of the ZSM-5 structural type modified with magnesium. Lower olefins (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) are one of the key raw materials for petrochemical processes, in particular in the production of polymeric*

*materials (polyethylene, polypropylene), as well as various valuable products: ethylene-butene copolymers, methyl-tert-butyl ether, acrylonitrile, etc. Constant growth in demand for lower olefins is largely determined by the rapid increase in the consumption of polyethylene and polypropylene and the expansion of their technological application. The catalytic conversion of lower alkanes to olefinic hydrocarbons using zeolite-containing systems is one of the promising methods for obtaining lower monomers. The acidic properties of Mg-containing zeolite catalysts were studied by thermally programmed desorption of ammonia, and it was found that the catalysts differ from each other in the distribution and ratio of acid sites of different types. It has been shown that the introduction of magnesium oxide into the composition of the catalyst leads to an increase in the activity and selectivity of the catalyst with respect to the formation of olefinic hydrocarbons from propane. The dependence of the activity and selectivity of catalysts on the content of magnesium in them has been established. It was found that the maximum amount of olefinic hydrocarbons is formed in the presence of zeolite containing 4.0% magnesium oxide. A study was made of the time of stable operation of the most active catalytic system in the process of obtaining olefinic hydrocarbons from propane. It is shown that after 96 h of continuous operation of the 4.0 % MgO/HSZ-100 catalyst, the selectivity for the formation of olefinic hydrocarbons is more than 68% at a propane conversion of 45%.*

**Key words:** propane, zeolite, olefins, modification, acidity

**Для цитирования:**

Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В. Кислотные и каталитические свойства Mg-содержащих цеолитных катализаторов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 42–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.2t.

**For citation:**

Vosmerikov A.A., Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V. Acidic and catalytic properties of Mg-containing zeolite catalyst in the propane conversion to olefinic hydrocarbons. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 11. P. 42–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.2t.

**ВВЕДЕНИЕ**

Легкие олефины, такие как этилен, пропилен, бутены, являются одними из важных сырьевых компонентов для производства широкого спектра продуктов, включая пластмассы, синтетические каучуки, синтетические масла и другие химические соединения [1-3]. Годовой объем производства этилена и пропилена превышает 250 млн т/год. Поэтому разработка эффективных и экологически безопасных методов синтеза олефинов становится важной задачей для современной промышленности. Основные промышленные способы получения олефинов – процессы деструктивной переработки нефтепродуктов и природного газа [4, 5]. Низшие олефины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> получают пиролизом прямогонного бензина, этана, пропана, бутана или газойля при 750-900 °С; пропилен и бутены образуются при каталитическом крекинге вакуумного газойля [6-12]. Цеолиты, как класс кристаллических алюмосиликатных материалов с множеством пористых каналов и активных каталитических центров, эффективно катализируют превращение легких алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в низшие олефины – этилен и пропилен [13-16]. Использование цеолитсодержащих катали-

заторов позволяет значительно снизить температуру процесса превращения низших алканов в мономеры и повысить селективность их образования. Добавление магния к цеолиту приводит к увеличению активности, селективности и стабильности работы каталитической системы, что делает привлекательным ее применение в промышленном масштабе [17]. Магний является широко распространенным элементом, который имеет низкую стоимость и высокую доступность [18, 19]. Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств и каталитической активности Mg-содержащих цеолитных катализаторов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Для проведения исследований в условиях гидротермального синтеза был получен высококремнеземный цеолит типа ZSM-5 с силикатным модулем 100, и на его основе методом пропитки водным раствором Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O приготовлены Mg-содержащие катализаторы. Проведенные ранее исследования показали, что наиболее оптимальным мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цеолита для процесса получения низших олефинов из про-

пана является 100 [20]. Для синтеза данного цеолита готовили реакционную смесь путем добавления к жидкому стеклу (7%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 19%  $\text{SiO}_2$ , 74%  $\text{H}_2\text{O}$ ) при интенсивном перемешивании водного раствора нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , в качестве темплата использовали гексаметилендиамин. рН реакционной смеси регулировали добавлением 1 N раствора азотной кислоты. Кристаллизацию полученной реакционной массы проводили в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами при температуре 170 °С в течение 2 сут. После завершения кристаллизации осадок отфильтровывали, промывали, высушивали и прокаливали для удаления органических включений. В активную Н-форму полученный цеолит переводили путем обработки 25%-ным водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с последующим высушиванием при 110 °С в течение 8 ч и прокаливанием в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч.

Пропитку цеолита в Н-форме проводили по водопоглощению из раствора азотнокислого магния (II) расчетной концентрации. Для этого цеолит при перемешивании помещали в полученный раствор, затем выливали в выпарительную чашку, которую устанавливали на водяную баню и выдерживали при температуре 100 °С до полного выпаривания образца. Полученные катализаторы высушивали, прокаливали, прессовали в таблетки, затем измельчали с отбором на ситах фракции 0,5-1,0 мм. Содержание магния (в пересчете на оксид металла) в катализаторах варьировали от 4,0 до 8,0% мас.

Исследование кислотных свойств катализаторов проводили методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака [21]. Температурно-программируемая десорбция аммиака включает насыщение поверхности катализатора аммиаком при определенных условиях адсорбции с последующим линейным изменением температуры образца в потоке инертного газа. Концентрацию аммиака в отходящем газе контролируют с помощью абсорбции, титрования, масс-спектрометрии или газохроматографическим методом. При характеристике кислотных центров цеолитов с помощью ТПД количество аммиака, десорбирующегося выше определенной температуры, принимают за концентрацию кислотных центров, а температуры максимумов пиков десорбции аммиака соответствуют силе их кислотных центров. Навеску образца (0,5 г) помещали в U-кварцевый реактор и прокаливали в токе газа-носителя (He) в течение 1 ч при температуре 600 °С, затем охлаждали до 100 °С и проводили адсорбцию газообразного аммиака до

полного насыщения образца. Выбор аммиака в качестве адсорбата обусловлен небольшим размером его молекулы, простотой дозировки и высокой основностью, что позволяет определять не только сильные, но и слабые кислотные центры. Для удаления слабосвязанного аммиака (физическая адсорбция) образец продували гелием при температуре 100 °С в течение 1 ч, после чего образец охлаждали до комнатной температуры и включали программируемый нагрев печи со скоростью 10 град/мин до 600 °С в потоке гелия со скоростью 0,7 мл/с. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Активность исследуемых катализаторов изучали в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора ( $V = 3 \text{ см}^3$ ) при температуре реакции 500-650 °С, объемной скорости подачи сырья 500 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении. Продолжительность эксперимента при каждой температуре составляла 60 мин, до и после каждого опыта реактор с образцом продували газообразным азотом. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку ВР-1 PONA (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0,32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм) колонки. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, а также рассчитывали выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции. При определении времени стабильной работы катализатора процесс вели непрерывно в течение нескольких часов, газохроматографический анализ продуктов реакции осуществляли через равные промежутки времени. Стабильность работы катализатора оценивали по изменению как степени превращения пропана, так и суммарного выхода и селективности образования олефиновых углеводородов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные по влиянию содержания оксида магния в цеолите ZSM-5 и температуры процесса на конверсию пропана, выход и селективность образования продуктов реакции. Немодифицированный цеолит проявляет низкую

активность в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды – выход олефиновых углеводородов при 600 °С составляет всего 14,9% при конверсии пропана 86%. Основными жидкими продуктами являются бензол, толуол, этилбензол и изомеры ксилола, а также более высокомолекулярные ароматические соединения, включая нафталин, метил- и диметилнафталины. Селективность образования ароматических углеводородов при данной температуре составляет 33%. Введение в цеолит 4,0% MgO снижает активность катализатора в процессе превращения пропана, при этом выход олефинов при температуре реакции 650 °С увеличивается более чем в два раза по сравнению с

немодифицированным образцом и составляет 26,1%. Одновременно наблюдается значительное снижение селективности образования ароматических углеводородов. При увеличении содержания оксида магния в цеолите до 6,0% наблюдается дальнейшее снижение общей активности катализатора, при этом его дегидрирующая способность практически не изменяется. При дальнейшем увеличении концентрации магния в цеолите не наблюдается существенных изменений основных показателей процесса. Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод, что оптимальная концентрация оксида магния в цеолите составляет 4,0% мас.

Таблица 1

**Влияние содержания оксида магния в цеолите и температуры процесса на основные показатели процесса превращения пропана на Mg-содержащих цеолитных катализаторах**

**Table 1. Influence of magnesium oxide content in zeolite and process temperature on the main parameters of the propane conversion process on Mg-containing zeolite catalysts**

Концентрация MgO в цеолите, %	T, °C	X, %	Y, %	Селективность, % мас.						
				H <sub>2</sub>	Алканы C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	этилен	пропилен	Алкены C <sub>4</sub>	Алканы C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	Арены
–	500	26	6,3	1,0	51,8	8,7	10,7	4,5	19,9	3,4
	550	51	13,6	1,8	61,5	12,0	10,8	3,7	5,2	5,1
	600	86	14,9	2,0	47,1	10,4	5,7	1,4	0,5	33,0
	650	95	12,8	3,0	48,6	9,9	3,1	0,4	0,1	34,9
4,0	500	11	5,3	1,1	35,3	17,9	20,5	8,4	14,1	2,7
	550	30	13,4	1,9	45,1	19,9	18,9	6,5	5,1	2,6
	600	53	22,5	2,3	50,7	22,5	15,8	3,9	1,3	3,4
	650	79	26,1	2,9	55,9	21,2	10,1	1,5	0,2	8,1
6,0	500	9	4,3	2,3	36,3	21,2	21,5	7,0	9,1	2,5
	550	23	11,3	1,7	40,6	21,9	20,1	6,6	4,5	4,5
	600	46	20,1	2,3	46,8	22,8	16,4	4,1	1,2	6,3
	650	72	26,1	2,7	52,7	22,4	11,8	1,7	0,2	8,5
8,0	500	8	3,9	0,7	39,9	21,5	22,6	6,6	6,9	1,8
	550	21	10,4	1,4	41,4	23,4	20,7	6,4	3,7	3,1
	600	42	20,1	2,2	43,6	25,6	17,6	4,3	1,2	5,4
	650	69	28,3	1,8	49,9	25,4	13,4	2,0	0,2	6,4

Примечание: T – температура реакции; X – конверсия; Y – выход олефинов

Note: T is the reaction temperature; X - conversion; Y - yield of olefins

Обнаруженные закономерности в изменении конверсии пропана и селективности образования олефиновых углеводородов обусловлены изменением кислотных характеристик Mg-содержащих цеолитных катализаторов. Кислотные свойства полученных образцов представлены на рисунке и в табл. 2. Немодифицированный цеолит имеет два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционном спектре – слабокислотной с температурой максимума пика  $T_{\text{макс.}} = 180$  °С и сильнокислотной с  $T_{\text{макс.}} = 390$  °С (рисунок). Сла-

бые кислотные центры чаще всего относят к кислотным центрам Льюиса, которые представляют собой не полностью координированные атомы алюминия кристаллической решетки цеолита или катионы переходных металлов, введенные при модифицировании. Кислотные центры цеолита с температурой десорбции аммиака выше 300 °С являются кислотными центрами Бренстеда, в качестве которых выступают протонодонорные OH-группы, связанные с решеточным Al [22-25]. Концентрации слабых и сильных кислотных центров составляют соответственно 378 и 208 мкмоль/г (табл. 2).

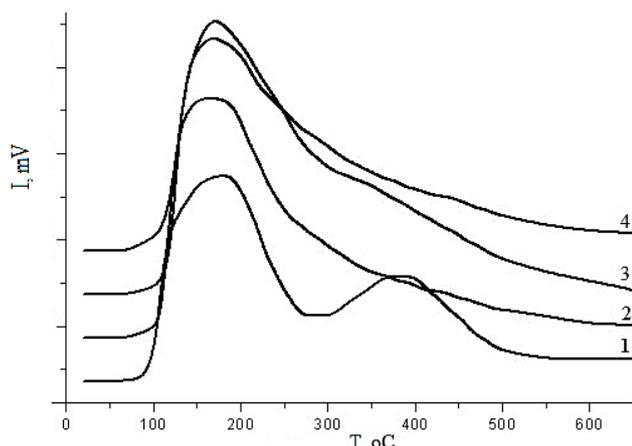


Рис. Термодесорбционные спектры цеолитных катализаторов, содержащих различное количество MgO (%): 1 – 0; 2 – 4,0; 3 – 6,0; 4 – 8,0

Fig. Thermal desorption spectra of zeolite catalysts containing different amounts of MgO (%): 1 – 0; 2 – 4.0; 3 – 6.0; 4 – 8.0

Модифицирование цеолита магнием приводит к существенному изменению вида спектра термодесорбции – наблюдается сглаживание пика высокотемпературной формы, и точное определение максимума становится невозможным. При этом происходит смещение максимума низкотемпературной формы десорбции аммиака в область более низких температур с ростом содержания магния в цеолите, что свидетельствует о снижении силы слабых кислотных центров (табл. 2). Введение магния в цеолит ZSM-5 влияет на концентрацию кислотных центров обоих типов. Добавление к цеолиту 4,0% оксида магния приводит к значительному увеличению количества слабых кислотных центров – с 378 до 502 мкмоль/г.

Таблица 2

**Кислотные свойства Mg-содержащих цеолитных катализаторов**

**Table 2. Acid properties of Mg-containing zeolites**

Концентрация MgO в цеолите, %	T <sub>макс</sub> , °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	C <sub>Σ</sub>
–	180	390	378	208	586
4,0	175	–	502	139	641
6,0	170	–	543	154	697
8,0	170	–	439	91	530

Примечание: T<sub>I</sub>, T<sub>II</sub> – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub> и C<sub>Σ</sub> – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно

Note: T<sub>I</sub>, T<sub>II</sub> are the temperatures of the maxima of the low- and high-temperature peaks on the thermal desorption curves; C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub> and C<sub>Σ</sub> - concentrations of weak and strong acid sites and their sum, respectively

Это, по-видимому, связано с образованием новых слабых кислотных центров при введении магния в катализатор, которые относятся в основном к Льюисовским кислотным центрам. Увеличение концентрации оксида магния в цеолите до 6,0% приводит к дальнейшему увеличению суммарной концентрации кислотных центров. Однако при добавлении 8,0% оксида магния к цеолиту происходит существенное снижение концентрации слабых и сильных кислотных центров катализатора. Происходящие изменения, по-видимому, связаны с блокировкой кислотных центров цеолитного носителя большим количеством оксида магния, что приводит к изменению структуры и состава катализатора и, как следствие, к уменьшению доступности активных центров.

Проведены испытания катализатора 4,0% MgO/ВКЦ-100 на продолжительность его стабильной работы в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Результаты исследований приведены в табл. 3, из данных которой видно, что с увеличением времени работы катализатора при 600 °C наблюдается постепенное снижение конверсии пропана, селективности образования продуктов крекинга (метана и этана) и увеличение селективности образования олефиновых углеводородов. За 48 ч работы катализатора при данной температуре селективность образования олефиновых углеводородов увеличивается на 8%, а конверсия снижается на 18%. Повышение температуры до 650 °C позволяет повысить общую активность катализатора до первоначальной и значительно увеличить выход и селективность образования низших олефинов, продлить его реакционный цикл до 96 ч. При этом, при проведении процесса превращения пропана при температуре 650 °C общая активность катализатора медленнее снижается, чем в случае работы катализатора при 600 °C (конверсия пропана уменьшается с 50 до 45% за 48 ч работы катализатора), а селективность образования олефиновых углеводородов увеличивается практически на 12,0%. Отработав 96 ч, катализатор сохраняет еще довольно высокую дегидрирующую способность (селективность образования олефиновых углеводородов составляет 68,2%), поэтому при необходимости можно продолжать процесс получения низших олефинов из пропана, т.е. имеется возможность увеличения продолжительности межрегенерационного периода работы катализатора.

Таблица 3

Зависимость основных показателей процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды от времени работы катализатора 4,0 % MgO/ВКЦ-100

Table 3. The dependence of the main indicators of the process of converting propane into olefinic hydrocarbons on the operation time of the catalyst 4.0 % MgO/HSZ-100

Время работы, ч	Температура, °С	Конверсия, %	Выход олефинов, %	Селективность, % мас.						
				H <sub>2</sub>	Алканы C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	этилен	пропилен	Алкены C <sub>4</sub>	Алканы C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	Арены
2	600	50	20,8	2,1	46,0	22,4	15,5	3,9	1,3	8,7
12	600	42	17,4	2,3	45,4	22,6	15,4	3,4	1,1	9,8
24	600	39	16,8	2,2	42,9	23,5	16,5	3,5	1,2	10,2
36	600	36	16,7	2,2	42,0	25,3	17,9	3,8	1,2	7,6
48	600	32	16,0	2,1	39,3	26,5	19,4	3,9	1,2	7,6
60	650	50	28,2	2,0	36,1	29,8	23,8	3,0	0,4	4,9
72	650	46	29,4	1,7	31,3	30,7	30,1	2,8	0,3	3,1
84	650	45	30,3	1,5	29,6	31,4	33,2	2,3	0,2	1,8
96	650	45	30,4	1,6	28,8	31,4	34,8	2,0	0,1	1,3

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что Mg-содержащие цеолитные катализаторы обладают высокой каталитической активностью, селективностью и стабильностью в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Наиболее эффективным катализатором данного процесса является цеолит, содержащий 4,0% оксида магния. Разработка новых катализаторов и газохимических технологий с их использованием позволит в перспективе создать базу для производства ценных химических продуктов из альтернативных нефти источников углеводородного сырья.

## БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (FWRN-2021-0004).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FWRN-2021-0004).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## ЛИТЕРАТУРА

- Sattler J.J., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem Rev.* 2014. V. 114. N 20. P. 10613-10653. DOI: 10.1021/cr5002436.
- Ren T., Patel M., Blok K. Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy.* 2006. V. 31. N 4. P. 425-451. DOI: 10.1016/j.energy.2005.04.001.
- Chen S., Chang X., Sun G.D., Zhang T.T., Xu, Y.Y., Wang Y., Pe, C.L., Gong J.L. Propane dehydrogenation: Catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 3315-3354. DOI: 10.1039/D0CS00814A.
- Cheng Z., Qian S. Research Progress on Propylene Preparation by Propane Dehydrogenation. *Molecules.* 2023. V. 28. N 8. P. 3594-3607. DOI: 10.3390/molecules28083594.
- Zeeshan N. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.* 2015. V. 31. P. 413-436. DOI: 10.1515/revce-2015-0012.
- Каюмов Н.А., Назаров А.А., Поникаров С.И., Вилохина П.В. Современные промышленные технологические процессы дегидрирования углеводородов и их аппаратное оформление. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2013. Т. 16. Вып. 15. С. 303-308.

## REFERENCES

- Sattler J.J., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem Rev.* 2014. V. 114. N 20. P. 10613-10653. DOI: 10.1021/cr5002436.
- Ren T., Patel M., Blok K. Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy.* 2006. V. 31. N 4. P. 425-451. DOI: 10.1016/j.energy.2005.04.001.
- Chen S., Chang X., Sun G.D., Zhang T.T., Xu, Y.Y., Wang Y., Pe, C.L., Gong J.L. Propane dehydrogenation: Catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 3315-3354. DOI: 10.1039/D0CS00814A.
- Cheng Z., Qian S. Research Progress on Propylene Preparation by Propane Dehydrogenation. *Molecules.* 2023. V. 28. N 8. P. 3594-3607. DOI: 10.3390/molecules28083594.
- Zeeshan N. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.* 2015. V. 31. P. 413-436. DOI: 10.1515/revce-2015-0012.
- Kayumov N.A., Nazarov A.A., Ponikarov S.I., Vilohina P.V. Modern industrial technological processes of hydrocarbon dehydrogenation and their instrumentation. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 2013. V. 16. N 15. P. 303-308 (in Russian).

7. **Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B.** New trends in olefin production. *Engineering*. 2017. V. 3. P. 171-178. DOI: 10.1016/J.ENG.2017.02.006.
8. **Akah A., Al-Ghrami M.** Maximizing propylene production via FCC technology. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. N 4. P. 377-392. DOI: 10.1007/s13203-015-0104-3.
9. **Sattler J.J.H.B., Ruiz-martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M.** Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 10613-10653. DOI: 10.1021/cr5002436.
10. **Monai M., Gambino M., Wannakao S., Weckhuysen B.M.** Propane to olefins tandem catalysis: a selective route towards light olefins production. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 11503-1529. DOI: 10.1039/D1CS00357G.
11. **Белов Г.П.** Каталитический синтез высших олефинов из этилена. *Катализ в пром-сти.* 2014. Вып. 3. С. 13-19.
12. **Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Гумерова Э.Ф.** Катализаторы деструкции углеводородного сырья на основе хлорида бария. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 64-73. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6535.
13. **Восмерикова Л.Н., Восмери́ков А.А., Восмери́ков А.В.** Превращение пропана в олефиновые углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных марганцем. *Нефтегазохимия.* 2022. Т. 4. С. 51-56. DOI: 10.24411/2310-8266-2022-4-51-56.
14. **Vafi L., Karimzadeh R.** Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5. *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2015. V. 27. P. 751-756. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.09.019.
15. **Шкуропатов А.В., Князева Е.Е., Пономарева О.А., Иванова И.И.** Синтез иерархических цеолитов структуры MWW и их каталитические свойства в процессах нефтехимии (обзор). *Нефтехимия.* 2018. Т. 58. Вып. 5. С. 529-542. DOI: 10.1134/S0028242118050155.
16. **Lü Q., Lin X., Wang L., Gao J., Bao X.** On-stream stability enhancement of HZSM-5 based fluid catalytic cracking naphtha hydro-upgrading catalyst via magnesium modification. *Catal. Commun.* 2016. V. 83. P. 31-34. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.05.005.
17. **Kosinov N., Liu, C., Hensen E.J.M., Pidko E.A.** Engineering of Transition Metal Catalysts Confined in Zeolites. *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 3177-3198. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01311.
18. **Chen C., Zhang Q., Meng Z., Li C., Shan H.** Effect of magnesium modification over H-ZSM-5 in methanol to propylene reaction. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. P. 277-284. DOI: 10.1007/s13203-015-0129-7
19. **Delin Y., Yu S., Aihua X., Chuanfu W., Ping M., Qi S.** Tuning of magnesium distribution in ZSM-5 via different impregnation methods and its effect on methanol to propene reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 50. N 13. P. 5112-5120. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b04434.
20. **Восмерикова Л.Н., Маркова А.А., Восмери́ков А.А., Восмери́ков А.В.** Получение олефиновых углеводородов из пропана на цеолитах типа ZSM-5 с разным силикатным модулем. *Нефтеперераб. и нефтехимия. Науч.-техн. достиж. и перед. опыт.* 2020. № 5. С. 26-31. DOI: 10.1063/5.0035063.
21. **Corma A.** Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* 1995. V. 95. N 3. P. 559-614. DOI: 10.1021/cr00035a006.
7. **Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B.** New trends in olefin production. *Engineering*. 2017. V. 3. P. 171-178. DOI: 10.1016/J.ENG.2017.02.006.
8. **Akah A., Al-Ghrami M.** Maximizing propylene production via FCC technology. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. N 4. P. 377-392. DOI: 10.1007/s13203-015-0104-3.
9. **Sattler J.J.H.B., Ruiz-martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M.** Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 10613-10653. DOI: 10.1021/cr5002436.
10. **Monai M., Gambino M., Wannakao S., Weckhuysen B.M.** Propane to olefins tandem catalysis: a selective route towards light olefins production. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 11503-1529. DOI: 10.1039/D1CS00357G.
11. **Belov G.P.** Catalytic synthesis of higher olefins from ethylene. *Kataliz Prom-sti.* 2014. N 3. P. 13-19 (in Russian).
12. **Sakhigareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F.** Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 9. P. 64-73. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6535.
13. **Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Vosmerikov A.V.** Conversion of propane to olefinic hydrocarbons over zeolite catalysts modified with manganese. *Neftgazokhimiya.* 2022. V. 4. P. 51-56 (in Russian). DOI: 10.24411/2310-8266-2022-4-51-56.
14. **Vafi L., Karimzadeh R.** Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5. *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2015. V. 27. P. 751-756. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.09.019.
15. **Shkuropatov A.V., Knyazeva E.E., Ponomarev O.A., Ivanova I.I.** Synthesis of hierarchical MWW zeolites and their catalytic properties in petrochemical processes (review). *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 10. P. 815-826. DOI: 10.1134/S0965544118100158.
16. **Lü Q., Lin X., Wang L., Gao J., Bao X.** On-stream stability enhancement of HZSM-5 based fluid catalytic cracking naphtha hydro-upgrading catalyst via magnesium modification. *Catal. Commun.* 2016. V. 83. P. 31-34. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.05.005.
17. **Kosinov N., Liu, C., Hensen E.J.M., Pidko E.A.** Engineering of Transition Metal Catalysts Confined in Zeolites. *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 3177-3198. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01311.
18. **Chen C., Zhang Q., Meng Z., Li C., Shan H.** Effect of magnesium modification over H-ZSM-5 in methanol to propylene reaction. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. P. 277-284. DOI: 10.1007/s13203-015-0129-7
19. **Delin Y., Yu S., Aihua X., Chuanfu W., Ping M., Qi S.** Tuning of magnesium distribution in ZSM-5 via different impregnation methods and its effect on methanol to propene reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 50. N 13. P. 5112-5120. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b04434.
20. **Vosmerikova L.N., Markova A.A., Vosmerikov A.A., Vosmerikov A.V.** Reception of olefinic hydrocarbons from propane on zeolites of type ZSM-5 with different silicamodule. *Neftpererab. Neftkimiya. Nauch.-Tekhn. Dostizh. Pered. Opyt.* 2020. N 5. P. 26-31 (in Russian). DOI: 10.1063/5.0035063.
21. **Corma A.** Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* 1995. V. 95. N 3. P. 559-614. DOI: 10.1021/cr00035a006.

22. **Liu H., Li Y., Shen W., Bao X., Xu Y.** Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the absence of oxygen: effects of silanation in HZSM-5 zeolite. *Catal. Today*. 2004. V. 93. P. 65-73. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.05.014.
23. **Hadjiivanov K.** Chapter two – Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy. *Adv. Catal.* 2014. V. 57. P. 99-318. DOI: 10.1016/B978-0-12-800127-1.00002-3.
24. **Zhai D., Li Y., Zheng H., Zhao L., Gao J., Xu C., Shen B.** A first-principles evaluation of the stability, accessibility, and strength of Brønsted acid sites in zeolites. *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 627-637. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.06.035.
25. **Бровко Р.В., Лакина М.Е., Сульман М.Г., Долуда В.Ю.** Исследование влияния кислотности на процесс каталитической трансформации н-бутанола в углеводороды на цеолите H-ZSM-5. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 4. С. 87-92. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6509.
22. **Liu H., Li Y., Shen W., Bao X., Xu Y.** Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the absence of oxygen: effects of silanation in HZSM-5 zeolite. *Catal. Today*. 2004. V. 93. P. 65-73. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.05.014.
23. **Hadjiivanov K.** Chapter two – Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy. *Adv. Catal.* 2014. V. 57. P. 99-318. DOI: 10.1016/B978-0-12-800127-1.00002-3.
24. **Zhai D., Li Y., Zheng H., Zhao L., Gao J., Xu C., Shen B.** A first-principles evaluation of the stability, accessibility, and strength of Brønsted acid sites in zeolites. *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 627-637. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.06.035.
25. **Brovko R.V., Lakina M.E., Sulman M.G., Doluda V.Yu.** Study of the effect of H-ZSM-5 zeolite acidity on the process of catalytic transformation of n-butanol into hydrocarbons. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 4. P. 87-92. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6509.

*Поступила в редакцию 28.06.2023*

*Принята к опубликованию 31.07.2023*

*Received 28.06.2023*

*Accepted 31.07.2023*