

EDN: UENXFV

УДК 665.632:544.47:544.344:547.52

Magnesium-Containing Catalysts: Structural, Acid and Catalytic Properties in the Process of Propane to Lower Olefin Conversion

Anton A. Vosmerikov*, Ludmila N. Vosmerikova,
Yakov E. Barbashin and Alexander V. Vosmerikov
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
Tomsk, Russian Federation*

Received 30.06.2023, received in revised form 26.10.2023, accepted 30.10.2023

Abstract. Magnesium-containing catalysts were prepared by the impregnation method on the basis of various types of supports. The structural, acidic, and catalytic properties of the samples obtained during the conversion of propane into olefinic hydrocarbons have been studied. It has been shown that the introduction of magnesium cations into zeolite increases its dehydrogenating activity. It has been established that the largest amount of olefinic hydrocarbons is formed during the conversion of propane on a Mg-containing catalyst prepared on the basis of pseudoboehmite.

Keywords: propane, magnesium, ZSM-5 zeolite, pseudoboehmite, white carbon, olefins, conversion, selectivity.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Citation: Vosmerikov A. A., Vosmerikova L. N., Barbashin Ya. E., Vosmerikov A. V. Magnesium-containing catalysts: structural, acid and catalytic properties in the process of propane to lower olefin conversion. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2023, 16(4), 573–583. EDN: UENXFV



Магнийсодержащие катализаторы: структурные, кислотные и каталитические свойства в процессе конверсии пропана в низшие олефины

А. А. Восмери́ков, Л. Н. Восмери́кова,
Я. Е. Барба́шин, А. В. Восмери́ков
*Институт химии нефти СО РАН
Российская Федерация, Томск*

Аннотация. Методом пропитки на основе различных типов носителей приготовлены магнийсодержащие катализаторы. Исследованы структурные, кислотные и каталитические свойства полученных образцов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Показано, что введение катионов магния в цеолит повышает его дегидрирующую активность. Установлено, что наибольшее количество олефиновых углеводородов образуется при превращении пропана на Mg-содержащем катализаторе, приготовленном на основе псевдобемита.

Ключевые слова: пропан, магний, цеолит ZSM-5, псевдобемит, белая сажа, олефины, конверсия, селективность.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Цитирование: Восмери́ков А. А., Восмери́кова Л. Н., Барба́шин Я. Е., Восмери́ков А. В. Магнийсодержащие катализаторы: структурные, кислотные и каталитические свойства в процессе конверсии пропана в низшие олефины. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(4). С. 573–583. EDN: UENXFV

Введение

Низшие олефины, такие как этилен и пропилен, являются важным органическим сырьем в нефтехимической промышленности для производства химикатов, полимеров, моющих средств, фармацевтических препаратов и др. [1–3]. В связи с неуклонным ростом урбанизации спрос на низшие олефины постоянно увеличивается [4–6]. На сегодняшний день текущее производство олефинов (путем парового крекинга и жидкостного каталитического крекинга) недостаточно для удовлетворения растущих потребностей рынка. Основным ограничением парового крекинга является высокая температура процесса, которая оценивается в 40 % энергии, необходимой для мировой нефтехимической промышленности [7, 8]. Более того, процесс пиролиза приводит к выделению большого количества CO₂, что является основным фактором глобального потепления [9]. В связи с этим особое внимание направлено на разработку новых технологий каталитического производства низших мономеров с использованием алканов в качестве исходного сырья [7, 10]. В настоящее время большой интерес вызывает каталитическое превращение низших алканов в олефиновые углеводороды с использованием цеолитсодержащих систем. Направление переработки легких углеводородов, качественный и количественный состав получаемых продуктов

зависят главным образом от природы модифицирующей добавки, условий приготовления и состава катализатора, а также от условий проведения реакции. Несмотря на удовлетворительные результаты применения цеолитных катализаторов в процессе получения низших олефинов из низкомолекулярных парафинов, необходимы гораздо более глубокие исследования, направленные на установление оптимального состава катализатора, эффективного способа введения промотирующих добавок и форм их стабилизации. Целью данной работы являлось изучение влияния катионов магния и природы носителя на структурные, кислотные и каталитические свойства катализаторов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды.

Экспериментальная часть

Получение катализаторов

В качестве исходного цеолита использовали водородную форму высококремнеземного цеолита (ВКЦ) семейства пентасил с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$. Синтез цеолита осуществляли методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей при температуре 175 °С в течение 2 сут. В качестве органического компонента использовали гексаметилендиамин. Источником кремния служило жидкое стекло состава: 7 % Na_2O , 19 % SiO_2 , 74 % H_2O , а алюминия – 9-водный азотнокислый алюминий. В активную Н-форму полученный образец переводили путем декатионирования 25 %-ным водным раствором NH_4Cl с последующим высушиванием при 110 °С и прокаливанием в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч. Полученный цеолит в Н-форме пропитывали водным раствором азотнокислого магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Концентрацию магния (в пересчете на оксид металла) в цеолите варьировали от 4,0 до 8,0 % мас.

Mg -содержащие катализаторы также были приготовлены методом пропитки носителей – γ -оксида алюминия (псевдобемит) и оксида кремния (белая сажа БС-100), раствором азотнокислого магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Концентрация оксида магния в полученных образцах составляла 4,0 % мас.

Далее все образцы сушили при 100 °С в течение 6 ч, прокаливали при 550 °С в течение 6 ч, прессовали в таблетки, затем измельчали с отбором на ситах фракции 0,5–1,0 мм.

Физико-химические методы исследования катализаторов

Исследование кислотных свойств катализаторов проводили методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака, с помощью которого определяется концентрация и сила кислотных центров, доступных для молекул аммиака, посредством измерения количества газа (предварительно сорбированного аммиака), десорбирующегося с поверхности катализаторов при различной температуре. Выбор аммиака в качестве адсорбата обусловлен небольшим размером его молекулы, простотой дозирования и высокой основностью, что позволяет определять не только сильные, но и слабые кислотные центры. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Оценку параметров пористой структуры и определение удельной поверхности образцов проводили на автоматизированном газоадсорбционном анализаторе «Sorbtometer M» производства ЗАО «КАТАКОН» (Россия). Удельная поверхность рассчитывалась по изотермам

адсорбции азота при температуре минус 196 °С. Объем и размер пор образцов определяли по модели ВЈН (Barett – Joyner – Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $P/P_0 = 0.99$.

Термические исследования закоксованного катализатора проводили на дериватографе Q-1500 (производство Венгрия) в интервале 20–1000 °С с записью и обработкой результатов измерений на персональном компьютере с использованием программного продукта TAnaliz. Навеску образца (400–500 мг) в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью 10 град/мин, чувствительность: ТГ=100 мг, ДТА=1/5, ДТГ=1/5. В качестве образца сравнения использовался оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). На дериватограммах автоматически проставляется изменение массы по отношению к массе навески исходного закоксованного образца катализатора. Для количественного сопоставления результатов удобнее оперировать величиной, отнесенной к массе «чистого» катализатора (после выжигания кокса), поэтому в приводимой в данной работе таблице даны пересчитанные соответствующим образом значения.

Каталитические испытания катализаторов

Тестирование свойств катализаторов проводилось на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора ($V = 3 \text{ м}^3$) при атмосферном давлении, температуре реакции 550–650 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч⁻¹. Продолжительность эксперимента при каждой температуре составляла 60 мин, до и после каждого опыта реактор с образцом продували газообразным азотом. Состав газообразных и жидких продуктов реакции определялся газохроматографическим методом на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с использованием капиллярных колонок GS-Gas-Pro (60 м x 0.32 мм) и BP-1 PONA (100 м x 0.25 мм x 0.5 мкм), набивной колонки Carbosieve S-II (4 м x 2 мм), пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности. При проведении экспериментов определялась степень превращения пропана, выход газообразных и жидких продуктов, а также рассчитывалась селективность образования продуктов реакции. Расчет конверсии исходного сырья и селективности образования продуктов реакции проводился, используя данные хроматографического анализа состава газообразных и жидких продуктов, а также данные об их количественном выходе. При определении длительности стабильной работы катализатора процесс проводился непрерывно в течение определенного времени, анализ образующихся продуктов осуществляли через равные промежутки времени.

Результаты и их обсуждение

Структурные и кислотные характеристики катализаторов

Структурные характеристики катализаторов, такие как размер и форма пор, а также кислотно-основные свойства оказывают влияние на их активность, селективность и стабильность работы. Размер и форма пор в цеолите определяют доступность его активных центров для реагентов и продуктов. Большие поры могут обеспечить легкий доступ молекул к активным центрам, в то время как узкие поры – только молекул определенного размера или формы. Поэтому важнейшими характеристиками катализаторов являются их структурные свойства.

В табл. 1 приведены данные по удельной поверхности и пористости Mg-содержащих катализаторов. Исходный цеолит имеет наибольшую удельную поверхность, которая составляет

Таблица 1. Структурные характеристики исходного цеолита и Mg-содержащих катализаторов

Table 1. Structural characteristics of the initial zeolite and Mg-containing catalysts

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
НВКЦ-100	314	0,15	0,11	1,9
4 %MgO/НВКЦ-100	244	0,12	0,08	1,9
6 %MgO/НВКЦ-100	215	0,11	0,07	1,9
8 %MgO/НВКЦ-100	205	0,10	0,07	1,9
4 %MgO/БС-100	74	0,03	–	1,8
4 %MgO/ПБ	177	0,08	0,01	1,8

314 м²/г и наибольшие объем микропор и суммарный объем пор. Модифицирование цеолита НВКЦ-100 магнием приводит к изменению его микроструктуры, что приводит к снижению площади удельной поверхности, объема микропор и суммарного объема пор. Это может быть связано с тем, что часть магния располагается в порах цеолита, создавая узкое пространство в его каналах и снижая доступность внутренней поверхности цеолита для молекул реагентов и промежуточных продуктов реакции. При этом средний диаметр пор не изменяется. Исследования текстурных свойств Mg-содержащих образцов, отличающихся природой носителя, показали значительные их отличия. Так, для образца 4 %MgO/НВКЦ-100 суммарный объем пор составляет 0,12 см³/г, тогда как для образцов 4 %MgO/БС-100 и 4 %MgO/ПБ эти значения составляют 0,03 см³/г и 0,08 см³/г соответственно. Это связано с тем, что при добавлении магния к цеолиту он распределяется равномерно на его поверхности, не приводя к значительному уменьшению суммарного объема пор. В то же время при нанесении магния на носители БС-100 и ПБ происходит заполнение их пор, что приводит к значительному снижению их удельной поверхности и среднего диаметра и суммарного объема пор. В работе [11] сообщается, что малые размеры кристаллов образца положительно влияют на распределение активных центров и повышают его каталитическую эффективность.

Активность и селективность цеолитных катализаторов в процессе превращения углеводородного сырья зависят от силы и концентрации их кислотных центров. Концентрация кислотных центров цеолитных катализаторов, содержащих различное количество оксида магния, приведена на рис. 1. Максимум температурного пика десорбции аммиака характеризует силу кислотных центров катализатора. Как видно из представленных на рис. 1 данных, сила слабых кислотных центров несколько снижается с увеличением концентрации оксида магния в катализаторе. Кроме того, при введении оксида магния в цеолит максимум второго десорбционного пика «сглаживается» и точное его определение не представляется возможным. Цеолиты, содержащие 4,0 и 6,0 % MgO, характеризуются близким количеством сильных кислотных центров, а образец 6,0 %MgO/НВКЦ-100 содержит наибольшее количество слабых кислотных центров. При увеличении содержания оксида магния в цеолите до 8,0 % существенно уменьшается количество слабых и сильных кислотных центров в результате их блокировки различными формами Mg, образующимися при приготовлении катализаторов в процессе прокаливания.

Кислотные характеристики Mg-содержащих образцов, полученных на основе различных носителей, представлены в табл. 2. Видно, что наибольшее количество кислотных центров со-

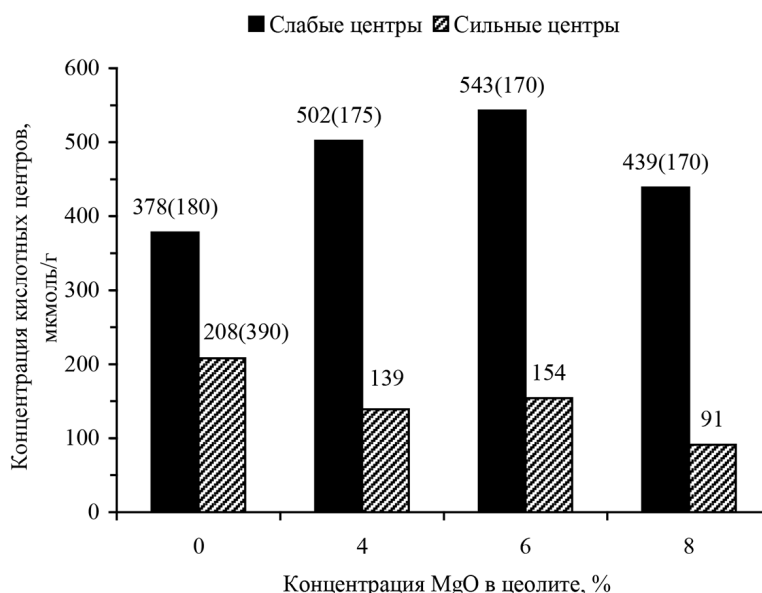


Рис. 1. Влияние концентрации оксида магния на кислотные свойства цеолита (в скобках указана температура максимумов пиков, °C)

Fig. 1. Influence of magnesium oxide concentration on the acidic properties of zeolite (in parentheses are the temperature of peak maxima, °C)

Таблица 2. Кислотные характеристики исходных носителей и Mg-содержащих катализаторов

Table 2. Acid characteristics of initial supports and Mg-containing catalysts

Образец	Т _{макс.} , °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T _I	T _{II}	C _I	C _{II}	C _S
НВКЦ-100	180	390	378	208	586
БС-100	140	–	105	–	105
ПБ	170	380	223	109	332
4 %MgO/НВКЦ-100	175	–	502	139	641
4 %MgO/БС-100	140	–	115	–	115
4 %MgO/ПБ	185	310	284	281	565

Примечание. T_I, T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I, C_{II} и C_S – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

держит образец 4 %MgO/НВКЦ-100 (641 мкмоль/г), при этом основную долю среди них составляют слабые кислотные центры (502 мкмоль/г). Добавление магния к носителю БС-100 практически не приводит к изменению его кислотных характеристик, а это свидетельствует о том, что не происходит образования новых активных центров. Использование в качестве носителя псевдобемита, обладающего относительно высокой собственной кислотностью, приводит к получению образца 4 %MgO/ПБ, содержащего практически одинаковое количество слабых и сильных кислотных центров.

Таким образом, исследования структурных и кислотных свойств Mg-содержащих образцов показали, что образцы существенно отличаются по этим характеристикам, что, в свою очередь, сказывается на их каталитических свойствах в превращении пропана в олефиновые

углеводороды. Изменение концентрации и соотношения центров различной природы цеолита приводит к повышению активности катализатора в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана. Кроме того, на малых кристаллах цеолита располагается большее количество активных центров, что также способствует увеличению выхода олефиновых углеводородов.

Каталитические свойства Mg-содержащих образцов

На рис. 2 показано влияние содержания оксида магния в цеолите НВКЦ-100 на конверсию пропана, выход и селективность образования олефиновых углеводородов. На исходном цеолите выход олефинов составляет всего 12,8 % при конверсии пропана 95 %. В газообразных продуктах реакции преобладают метан и этан, а также содержится водород и непревращенный пропан. В жидких продуктах реакции преобладают ароматические углеводороды, большая часть которых представлена бензолом, толуолом и ксилолами (БТК-фракция). Селективность образования ароматических соединений на катализаторе НВКЦ-100 достигает 34,9 %. При добавлении к цеолиту 4,0 % MgO конверсия пропана снижается до 79 %, а селективность образования олефиновых углеводородов увеличивается до 33 % по сравнению с исходным образцом. При этом образование ароматических углеводородов практически не происходит. Образец, содержащий 6,0 % оксида магния, по основным показателям практически не отличается от образца 4 % MgO/НВКЦ-100, но характеризуется более низкой общей активностью в исследуемом процессе. Дальнейшее увеличение концентрации оксида магния в цеолите приводит к снижению конверсии пропана, при этом селективность образования олефиновых углеводородов практически не изменяется. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования кислотных характеристик катализаторов. Как видно из приведенных на рис. 1

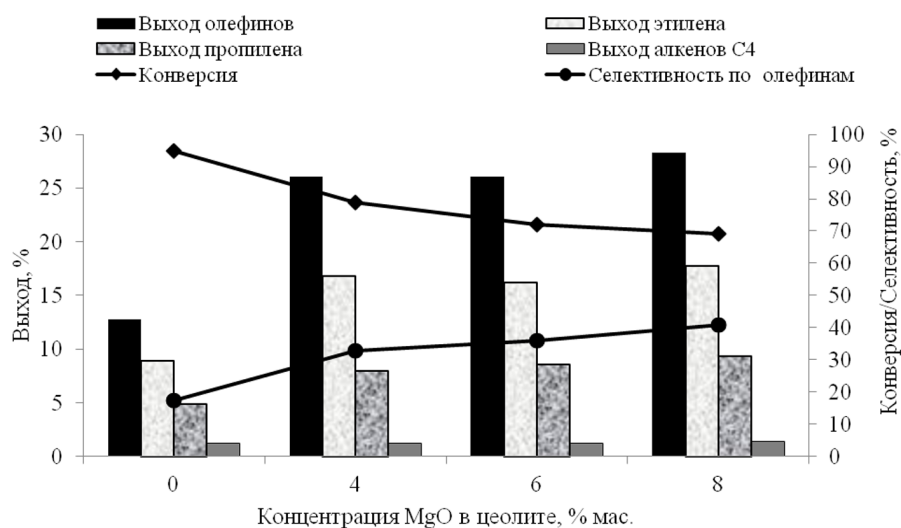


Рис. 2. Влияние содержания оксида магния в цеолите на степень превращения пропана, выход и селективность образования олефиновых углеводородов ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 2. Effect of magnesium oxide content in zeolite on propane conversion, yield and selectivity of olefinic hydrocarbon formation ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$)

данных, для Mg-содержащих образцов с ростом концентрации оксида магния в катализаторе от 4 до 6 % количество сильных кислотных центров изменяется незначительно, но при достижении его концентрации в цеолите 8 % наблюдается значительное уменьшение их количества.

Наряду с активностью и селективностью важными показателями эффективности работы катализаторов являются их стабильность и устойчивость к дезактивации. Наиболее высокую активность и селективность по олефиновым углеводородам показал образец 4 %MgO/НВКЦ-100, поэтому он был выбран для определения времени стабильной работы в исследуемом процессе. Предварительные исследования по влиянию температуры процесса превращения пропана показали, что Mg-содержащие цеолиты проявляют относительно высокую активность уже при температуре реакции 600 °С, поэтому продолжительность стабильной работы в одном реакционном цикле начинали определять при данной температуре. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что с увеличением времени работы катализатора при температуре 600 °С его активность в процессе дегидрирования пропана постепенно снижается. Одновременно происходит увеличение селективности образования низших олефинов. В течение 48 ч работы катализатора 4 %MgO/НВКЦ-100 при данной температуре селективность образования олефиновых углеводородов увеличивается до 49,8 %, а конверсия пропана снижается до 32 %. Повышение температуры процесса до 650 °С приводит к увеличению не только общей активности катализатора, но и селективности образования низших олефинов, а также стабильности его работы (рис. 3). Это связано с тем, что образец содержит ещё достаточное количество кислотных центров, необходимых для проведения реакции с высокой селективностью, а повышение температуры процесса на 50 градусов не только компенсирует снижение активности катализатора при 600 °С, но позволяет её изначально несколько повысить, а также увеличить образование низших олефинов за счёт вклада реакций крекинга. За последующие 48 ч работы катализатора при этой температуре степень превращения пропана снижается незначительно

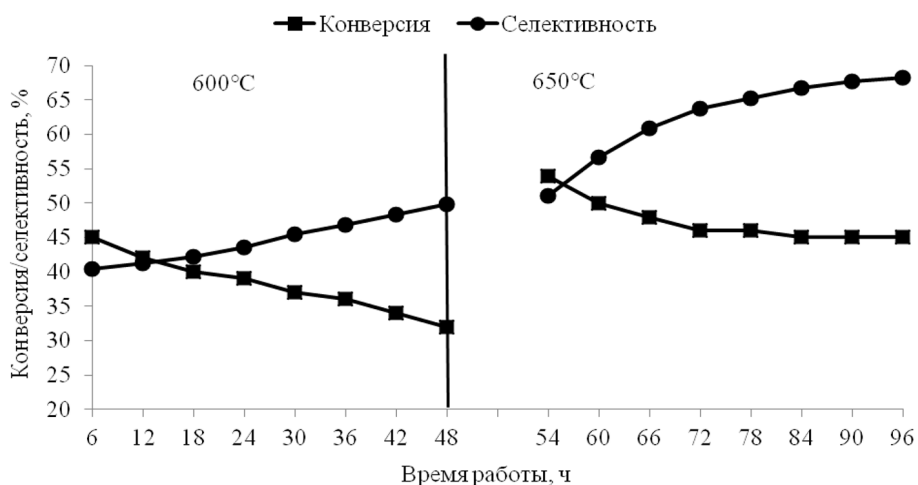


Рис. 3. Изменение конверсии и селективности образования олефиновых углеводородов в процессе превращения пропана со временем работы катализатора 4 %MgO/НВКЦ-100 при температурах 600 и 650 °С

Fig. 3. Changes in the conversion and selectivity of the formation of olefinic hydrocarbons in the process of propane conversion with the operation time of the 4 %MgO/HHSZ-100 catalyst at temperatures of 600 and 650 °С

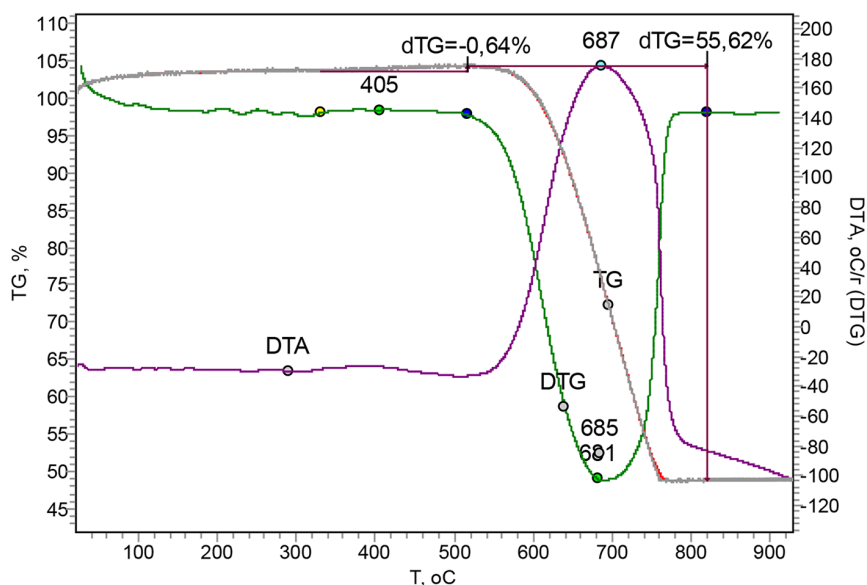


Рис. 4. Термограмма катализатора 4 %MgO/НВКЦ-100, отработавшего в процессе превращения пропана в течение 96 ч

Fig. 4. Thermogram of the 4 %MgO/HNSZ-100 catalyst that has been used in the process of propane conversion for 96 h

и после 96 ч составляет 45 %, что позволяет при необходимости продолжать процесс. При этом селективность образования олефиновых углеводородов с увеличением времени работы катализатора постоянно растёт, достигая 68,2 % после 96 ч.

На рис. 4 приведены данные термического анализа катализатора 4 %MgO/НВКЦ-100, проработавшего в процессе превращения пропана в течение 96 ч. На термограмме наблюдается только один экзотермический пик в области 560–800 °С с максимумом при 687 °С с небольшим плечом при 725 °С, обусловленный выгоранием кокса. Образец содержит достаточно высокое количество коксовых отложений (55,6 %), что объясняется продолжительностью процесса и интенсивным протеканием на нем процесса коксообразования при высоких температурах. Кроме того, образующийся в ходе реакции кокс может блокировать поры и каналы катализатора, что ограничивает диффузию продуктов реакции к его активным центрам.

Подбором носителя достигаются требуемая пористая структура, удельная поверхность, механическая прочность, термостойкость и другие характеристики, поэтому роль носителя гетерогенных катализаторов очень важна. Результаты по превращению пропана в олефиновые углеводороды на Mg-содержащих катализаторах, приготовленных с различными носителями, приведены на рис. 5. Видно, что наименьший выход олефинов наблюдается на образце 4 %MgO/НВКЦ-100 и составляет 26,1 %. В то же время, данный образец характеризуется наибольшей общей активностью – конверсия пропана 79 %. Использование в качестве носителя псевдобемита приводит к значительному увеличению выхода олефиновых углеводородов, образующихся на Mg-содержащем катализаторе. Выход олефинов при температуре 650 °С на образце 4 %MgO/ПБ достигает 36,8 % при конверсии пропана 63 %. Наибольшей селективностью в отношении образования олефиновых углеводородов (70 %) из пропана обладает

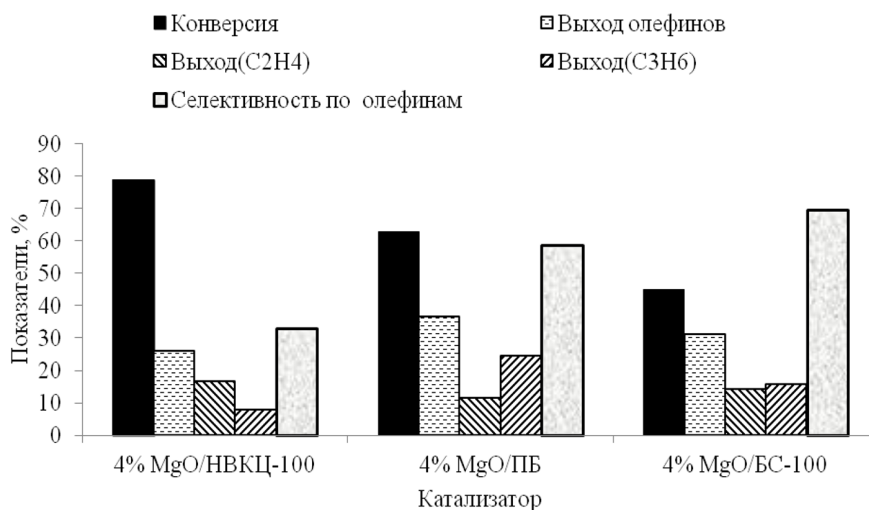


Рис. 5. Влияние природы носителя на основные показатели процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды на Mg-содержащих катализаторах ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 5. Influence of the nature of the support on the main indicators of the process of converting propane into olefinic hydrocarbons on Mg-containing catalysts ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$)

образец 4 %MgO/БС-100. Согласно полученным результатам цеолит и псевдобемит обладают льюисовской и бренstedовской кислотностью, в то время как оксид кремния только льюисовской кислотностью (табл. 2). Таким образом, можно заключить, что каталитические системы, обладающие одновременно льюисовской и бренstedовской кислотностью, более активны в реакциях переноса водорода, а это приводит к снижению селективности образования низших олефиновых углеводородов за счёт их участия в дальнейших превращениях, но сохранению высокой степени превращения пропана. Наибольшее количество олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ образуется на катализаторе 4 %MgO/ПБ при достаточно высокой степени превращения пропана. Преимущество псевдобемита по сравнению с другими носителями, по мнению ряда исследователей, заключается в специфическом взаимодействии с магнием и стабилизации его высокодисперсной активной фазы на поверхности катализатора, в регулировании плотности кислотного активного центра катализатора, что и приводит к улучшению его активности в процессе дегидрирования пропана [12].

Заключение

Сопоставляя результаты исследований структурных, кислотных и каталитических свойств магнийсодержащих катализаторов, можно отметить, что введение ионов Mg^{2+} в цеолит приводит к снижению силы и концентрации высокотемпературных кислотных центров, а также величины удельной поверхности. Изменение концентрации и соотношения центров различной природы цеолита приводит к повышению активности катализатора в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана. Показано, что подбор носителя катализатора имеет большое значение, так как он выступает не только как подложка для активного компонента, но и, в ряде случаев, оказывает влияние на свойства активной фазы (эффект «сильного взаимодействия металл-носитель»). Наиболее эффективными катализаторами процесса

дегидрирования пропана являются высококремнеземный цеолит (наибольший выход этилена и максимальная конверсия пропана) и псевдобемит (наибольший выход пропилена и высокая селективность образования олефинов C_2-C_4), содержащие 4,0 % мас. оксида магния. Это говорит о перспективности использования этих катализаторов в процессах переработки низших алканов в олефиновые углеводороды.

Список литературы / References

- [1] Loiland J.A., Zhao Z., Patel A., Hazin P. Boron-containing catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane/propane mixtures. *Ind Eng Chem Res* 2019. 58(6), 2170–2180.
- [2] 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. 114(20), 10613–10653.
- [3] Chen F., Hao J., Yu Y., Cheng D-g., Zhan X. The influence of external acid strength of hierarchical ZSM-5 zeolites on n-heptane catalytic cracking. *Microporous Mesoporous Mater* 2022. 330, 111575.
- [4] Khalil Y.P. Propylene in Demand: Roadblocks and Opportunities. 2015. Available online: <https://insights.globalspec.com/article/473/propylene-in-demand-roadblocks-and-opportunities>.
- [5] Amghizar I., Vandewalle L. A., Van Geem K. M., Marin G. B. *New trends in olefin production. Engineering* 2017. 3, 171–178.
- [6] Liu S., Zhang B., Liu G. Metal-based catalysts for the nonoxidative dehydrogenation of light alkanes to light olefins. *React Chem Eng* 2021. 6(1), 9–26.
- [7] Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: a review. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. 398, 1–17.
- [8] Aitani A.M. Encyclopedia Chemical Processing. New York: Taylor & Francis, 2006. 3289.
- [9] Wei Y., Liu Z., Wang G., Qi Y., Xu L., Xie P., He Y. Production of light olefins and aromatic hydrocarbons through catalytic cracking of naphtha at lowered temperature. *Stud. Surf. Sci. Catal* 2005. 158, 1223–1230.
- [10] Amghizar I., Vandewalle L. A., Van Geem K. M., Marin G. B. New trends in olefin production. *Engineering* 2017. 3, 171–178.
- [11] Al-Sultan F.S., Basahel S. N., Narasimharao K. Yttrium oxide supported La_2O_3 nanomaterials for catalytic oxidative cracking of n-propane to olefins. *Catal Lett* 2019. 150(1), 185–195.
- [12] Dixit M., Kostetsky P., Mpourmpakis G. Structure–activity relationships in alkane dehydrogenation on $\gamma-Al_2O_3$: Site-dependent reactions. *ACS Catal* 2018. 8(12), 11570–11578.