

EDN: PYWSKB

УДК 665.632:544.47:544.344:547.52

Study of the Impact of Post-Synthetic Treatment on the Physicochemical and Catalytic Properties of Zeolite in the Propane-to-Olefin Transformation Process

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

Received 07.02.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 08.08.2024

Abstract. A study was carried out of the influence of acid and thermosteam treatments of ZSM-5 type zeolite on its structural, acid and catalytic properties in the process of converting propane into olefin hydrocarbons. Based on the data obtained, it was established that acid treatment of zeolite leads to an increase in its dehydrogenation activity and allows the temperature of the process to be reduced. It has been shown that preliminary thermosteam treatment of a zeolite catalyst affects its structural characteristics and the distribution of acid sites, leading to a decrease in the strength and concentration of strong acid sites, which helps to increase the selectivity of the formation of olefin hydrocarbons from propane.

Keywords: propane, ZSM-5 zeolite, conversion, selectivity, olefin hydrocarbons, acid treatment, thermosteam treatment.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state assignment FWRN-2021–0004 of the IPC SB RAS, funded 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. Study of the impact of post-synthetic treatment on the physicochemical and catalytic properties of zeolite in the propane-to-olefin transformation process. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2024, 17(3), 419–428. EDN: PYWSKB



Исследование влияния постсинтетических обработок цеолита на его физико-химические и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды

А. А. Восмериков, Л. Н. Восмерикова,
Я. Е. Барбашин, А. В. Восмериков
*Институт химии нефти СО РАН
Российская Федерация, Томск*

Аннотация. Проведено исследование влияния кислотной и термопаровой обработок цеолита типа ZSM-5 на его структурные, кислотные и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. На основе полученных данных установлено, что кислотная обработка цеолита приводит к повышению его дегидрирующей активности и позволяет снизить температуру проведения процесса. Показано, что проведение предварительной термопаровой обработки цеолитного катализатора оказывает влияние на его структурные характеристики и распределение кислотных центров, приводя к уменьшению силы и концентрации сильных кислотных центров, что способствует увеличению селективности образования олефиновых углеводородов из пропана.

Ключевые слова: пропан, цеолит ZSM-5, конверсия, селективность, олефиновые углеводороды, кислотная обработка, термопаровая обработка.

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

Цитирование: Восмериков А. А., Восмерикова Л. Н., Барбашин Я. Е., Восмериков А. В. Исследование влияния постсинтетических обработок цеолита на его физико-химические и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 419–428. EDN: PYWSKB

Введение

Этилен и пропилен занимают ведущее место по потреблению в нефтехимическом синтезе и являются важнейшими мономерами промышленного органического синтеза. На основе этилена осуществляется промышленное производство этанола, этилбензола, окиси этилена, полиэтилена, дихлорэтана, ацетальдегида и многих других химических продуктов. Пропилен в больших количествах используется для получения изопропилбензола, полипропилена, изопропилового спирта, окиси пропилена, глицерина и т.д. Поэтому производство низших олефинов осуществляется в крупных масштабах и непрерывно растет. Основным процессом получения низших олефинов (более 95 % от общего объема производства) является пиролиз различного углеводородного сырья – нефтяных фракций (легкого бензина, нефти, газойля) и попутного газа (ШФЛУ). Каталитическое дегидрирование легких алканов является потенциально важным способом селективного получения алкенов высокой чистоты [1–5]. Для дегидрирования парафиновых углеводородов применяются катализаторы различной природы и состава [6–12].

Цеолитные катализаторы, благодаря трехмерной структуре с микропорами и большой удельной поверхности, являются перспективными катализаторами для процесса дегидрирования низших алканов [13–16]. Изменить активность и селективность цеолитных катализаторов в отношении образования олефиновых углеводородов можно путем проведения различных предварительных обработок. Метод постсинтетической кислотной обработки позволяет снижать содержание алюминия в цеолите, тем самым уменьшая количество кислотных центров, отвечающих за побочные реакции в ходе дегидрирования, и повышать его алюмосиликатный модуль. Кроме того, в структуре цеолита создаются дефектные позиции, которые при дальнейшем нанесении промотора служат «якорем», препятствующим перемещению активного компонента внутри пор цеолита и предотвращающим его агломерацию, что приводит к повышению активности катализатора.

Деалюминировать структуру цеолита можно при помощи водяного пара, при такой обработке в первую очередь разрушаются наиболее сильные кислотные центры [17]. Данная обработка является более мягкой по сравнению с обработкой кислотами. При воздействии водяного пара происходит гидролиз тетраэдрического алюминия и его выход из кристаллической решетки цеолита [18, 19]. Чем выше температура обработки цеолита водяным паром, тем сильнее происходит деалюминирование его структуры [20, 21]. Подвергая термопаровой обработке цеолитные катализаторы, можно влиять на их каталитическую активность и стабильность в ряде реакций. Цель настоящей работы – исследование влияния постсинтетических обработок на структурные и кислотные характеристики цеолита типа ZSM-5, а также на его активность и селективность в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды C₂–C₄.

Экспериментальная часть

Получение катализаторов

Для проведения исследований использовали водородную форму высококремнеземного цеолита (ВКЦ) семейства пентасил с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃ = 100, полученного в лабораторных условиях методом гидротермальной кристаллизации.

Кислотную обработку (КО) цеолита проводили путем воздействия на исходный цеолит 1 н водными растворами борной, азотной и лимонной кислот при постоянном перемешивании при 90 °С в течение 2 ч. Полученные продукты промывали дистиллированной водой до нейтрального рН, затем сушили при 100 °С 12 ч и прокаливали в муфельной печи при 550 °С в атмосфере воздуха в течение 6 ч. Концентрация растворов кислот, продолжительность и температура обработки были установлены экспериментально путем проведения серии опытов.

Термопаровую обработку (ТПО) цеолита проводили водяным паром (объемная скорость подачи воды – 2 ч⁻¹) при 500, 550 и 600 °С в течение 2 ч при каждой температуре.

Физико-химические методы исследования катализаторов

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся на дифрактометре DISCOVER D 8 (Bruker) с использованием монохромного CuK α -излучения и Lynx-Eye-детектора в диапазоне углов 2 θ = 5–80° с шагом 0,02 градуса для идентификации фаз и определения относительной кристалличности.

Изучение пористой структуры и определение удельной поверхности катализаторов проводилось по данным низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом газоадсорбционном анализаторе Sorbtometer M (ЗАО «КАТАКОН», Россия). По методу БЭТ из адсорбционных

данных проводился расчет удельной поверхности. Объем и размер пор образцов вычисляли с помощью модели ВЖН (Barett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции.

Кислотные свойства образцов определяли методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Каталитические испытания катализаторов

Превращение пропана изучали на стендовой установке проточного типа при температурах реакции 500, 550, 600 и 650 °С, объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Активность катализатора в течение всего времени его испытания не изменялась. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 3 см³, а размер его частиц 0,5–1,0 мм. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2», оборудованного капиллярными колонками BP-1 PONA (100 м x 0,25 мм x 0,5 мкм) и GS-Gas-Pro (60 м x 0,32 мм), а также набивной Carbosieve S-II (4 м x 2 мм) колонкой. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, а также рассчитывали выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции.

Результаты и их обсуждение

Кислотная обработка

Рентгеновские спектры исходного образца и образцов, подвергнутых кислотной обработке, соответствуют структуре цеолита типа ZSM-5 (рис. 1), о чем свидетельствует присутствие рефлексов при $2\theta = 7,8; 8,7; 23,0; 24,0$ и $24,4^\circ$ (JCDPS=42–23), пиков при $29,3$ и $29,6^\circ$ и дублета при $45,0$ – $45,5^\circ$. По данным РФА степень кристалличности исходного цеолита составляет 98 % отн. Сравнение рентгенограмм исходного цеолита и образцов, подвергнутых кислотной обработке, показывает, что относительная кристалличность цеолита практически не изменяется и составляет 98–96 % отн. в зависимости от используемой для обработки кислоты. Таким образом, обработка высококремнеземного цеолита растворами кислот не разрушает его кристаллическую структуру.

Каталитические свойства цеолитов связывают с наличием на их поверхности кислотных центров различной природы. Кислотные свойства цеолитных катализаторов проявляются в их способности ионизировать молекулы реагента посредством передачи им протона и отрыва гидрид-иона или переноса электронов, что приводит к образованию адсорбированных ионов карбония или ион-радикалов. Важными характеристиками, влияющими на каталитическую активность цеолитов, являются количество и сила кислотных центров.

Данные по силе и концентрации кислотных центров исследуемых цеолитных катализаторов представлены в табл. 1.

Видно, что кислотная обработка цеолита сопровождается уменьшением концентрации слабых и сильных кислотных центров, так как происходит удаление атомов алюминия из кристаллической решетки цеолита с одновременным разрушением кислотных центров. Наиболее сильные изменения кислотных свойств цеолита наблюдаются при его обработке азотной и борной кислотами. Так, например, для образца НКЦ-100 (H_3BO_3) концентрация сильных

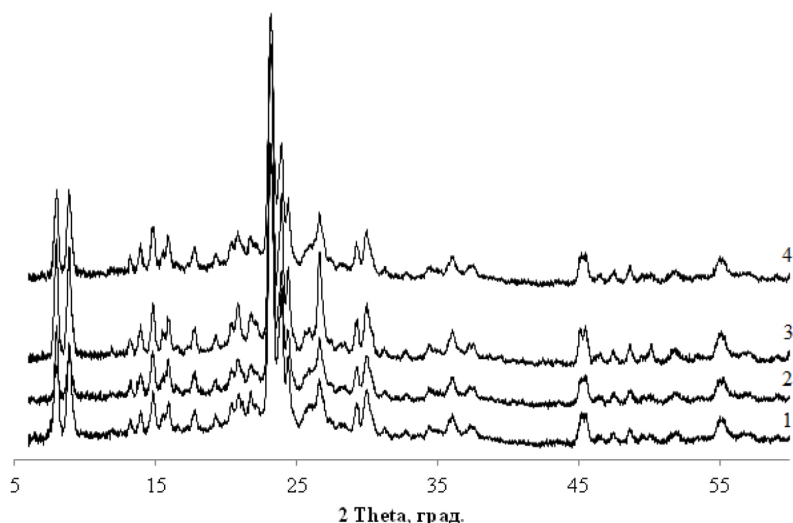


Рис. 1. Дифрактограммы цеолитных катализаторов: 1 – исходный цеолит; 2 – цеолит, обработанный лимонной кислотой; 3 – цеолит, обработанный азотной кислотой; 4 – цеолит, обработанный борной кислотой

Fig. 1. Diffraction patterns of zeolite catalysts: 1 – original zeolite; 2 – zeolite treated with citric acid; 3 – zeolite treated with nitric acid; 4 – zeolite treated with boric acid

Таблица 1. Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Table 1. Acid characteristics of zeolite catalysts

Катализатор	$T_{\text{макс.}}$, °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
НВКЦ-100	170	405	292	220	512
НВКЦ-100 ($C_6H_8O_7$)	170	405	290	191	481
НВКЦ-100 (HNO_3)	205	420	282	186	468
НВКЦ-100 (H_3BO_3)	190	410	271	135	406

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

кислотных центров составляет 135 мкмоль/г, что на 85 мкмоль/г меньше, чем для исходного цеолита. Кроме того, для данного образца наблюдается увеличение силы кислотных центров обоих типов, на что указывает смещение максимумов в область более высоких температур.

Наименьшие изменения концентрации сильных кислотных центров наблюдаются для цеолита после его обработки лимонной кислотой, для которого их содержание уменьшилось всего на 29 мкмоль/г. Полученные закономерности в изменении кислотных свойств цеолита обусловлены как природой используемых для его обработки кислот, так и способом взаимодействия с поверхностью цеолита. Например, борная кислота может образовывать боратные комплексы с кислотными центрами цеолита, что приводит к снижению их концентрации. Азотная кислота является сильной одноосновной кислотой и при ее использовании происходит удаление внекаркасного алюминия цеолита в большей степени по сравнению с обработкой раствором лимонной кислоты. Кроме того, силикатный модуль исходного цеолита составляет 100, т.е. содержание алюминия в нем относительно невысокое, поэтому обработка раствором лимонной

кислоты может иметь ограниченный эффект, что также объясняет не столь существенные изменения в кислотных характеристиках цеолитного катализатора.

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры изученных образцов. Исходный цеолит характеризуется удельной поверхностью по БЭТ 416 м²/г (из них 202 м²/г составляет удельная поверхность мезопор и 214 м²/г удельная поверхность микропор). Предварительная кислотная обработка цеолита во всех случаях привела к снижению величины его удельной поверхности, при этом наибольшее уменьшение удельной поверхности наблюдается для образца, обработанного раствором борной кислоты (284 м²/г), в основном за счет уменьшения удельной поверхности микропор. Проведение кислотной обработки цеолита также приводит к уменьшению объема микропор за счет их частичного разрушения, при этом объем мезопор практически не изменяется.

В табл. 3 приведены данные по влиянию температуры процесса на степень превращения пропана, выход и селективность образования продуктов реакции на исходном цеолите и образцах, подвергнутых кислотной обработке.

Исходный 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 на исходном катализаторе при 600 °С составляет 33,0 %. На подвергнутых кислотной обработке образцах из-за снижения их кислотности образуется большее количество олефиновых углеводородов. Например, на цеолите, обработанном раствором лимонной кислоты, выход олефиновых углеводородов при 600 °С составляет 18,8 %, а селективность образования ароматических углеводородов снижается более чем в 3 раза. Повышение температуры процесса до 650 °С приводит к снижению выхода олефиновых углеводородов, что может быть объяснено интенсификацией протекания побочных реакций при высоких температурах, включая крекинг, полимеризацию и конденсацию. Аналогичная картина наблюдается при обработке цеолита растворами борной и азотной кислот.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кислотная обработка цеолита способствует увеличению содержания олефинов в образующихся продуктах превращения пропана на обработанных образцах в следующем ряду: НВКЦ-100 (HNO₃) < НВКЦ-100 (H₃BO₃) < НВКЦ-100 (C₆H₈O₇).

Таблица 2. Структурные характеристики цеолитных катализаторов

Table 2. Structural characteristics of zeolite catalysts

Катализатор	S _{БЭТ} , (м ² /г)	S _{мезо} , (м ² /г)	S _{микро} , (м ² /г)	V _{общ} , (см ³ /г)	V _{мезо} , (см ³ /г)	V _{микро} , (см ³ /г)
НВКЦ-100	416	202	214	0,19	0,07	0,12
НВКЦ-100 (C ₆ H ₈ O ₇)	323	135	188	0,15	0,06	0,09
НВКЦ-100 (HNO ₃)	300	137	163	0,14	0,06	0,08
НВКЦ-100 (H ₃ BO ₃)	284	152	132	0,14	0,07	0,07

Примечания: S_{БЭТ} – удельная поверхность цеолита, измеренная по методу БЭТ; S_{мезо}, S_{микро} – удельная поверхность мезо- и микропор; V_{общ} – общий удельный объем пор; V_{мезо}, V_{микро} – удельный объем мезо- и микропор.

Таблица 3. Влияние температуры на основные показатели процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды на цеолитных катализаторах

Table 3. The influence of temperature on the main parameters of the process of converting propane into olefin hydrocarbons on zeolite catalysts

Катализатор	Т, °С	Х, %	У, %	Селективность,% мас.						
				H ₂	Алканы C ₁ -C ₂	этилен	пропилен	Алкены C ₄	Алканы C ₄ -C ₅	Арены
НВКЦ-100	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
НВКЦ-100 (C ₆ H ₈ O ₇)	500	27	6,1	1,1	54,3	8,1	9,9	4,1	19,8	2,7
	550	52	13,2	1,9	62,2	11,3	10,3	3,5	5,1	5,6
	600	82	18,8	2,7	64,1	13,5	7,6	1,8	0,7	9,7
	650	95	14,2	3,3	53,5	11,1	3,5	0,5	0,1	28,3
НВКЦ-100 (HNO ₃)	500	31	6,2	1,3	58,3	7,5	8,9	3,6	17,4	3,0
	550	58	12,8	2,1	68,1	10,5	9,1	2,9	4,2	3,0
	600	86	17,5	3,1	70,6	12,4	6,4	1,4	0,5	5,5
	650	97	11,7	3,5	55,4	9,1	2,5	0,3	0,1	29,2
НВКЦ-100 (H ₃ BO ₃)	500	28	5,7	1,4	56,2	7,8	9,2	3,6	18,5	3,3
	550	54	12,7	2,0	63,6	10,9	9,4	3,1	4,3	6,7
	600	83	18,1	2,9	65,9	13,2	7,7	1,6	0,6	8,8
	650	95	12,7	3,0	47,1	9,8	3,1	0,4	0,1	36,5

Примечания: Т – температура реакции, Х – конверсия, У – выход олефинов.

Термопаровая обработка

На рис. 2 представлены данные по влиянию температуры ТПО на активность и селективность действия катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Как видно из представленных данных, проведение ТПО цеолита при температуре 500 °С не приводит к существенным изменениям селективности катализатора в отношении образования продуктов дегидрирования, а также степени превращения пропана. Термопаровая обработка цеолита при более высоких температурах приводит к существенному изменению его активности и селективности по целевому продукту. Так, например, для образца после ТПО при 600 °С наблюдается снижение конверсии пропана до 82 %, а селективность образования олефиновых углеводородов увеличивается до 34 %, что почти в 2 раза больше, чем для исходного цеолита. Образование ароматических углеводородов практически не происходит.

Термопаровая обработка цеолита снижает его удельную поверхность, объём микропор и одновременно приводит к увеличению объёма мезопор, что видно из данных, приведенных в табл. 4. По-видимому, это связано с частичным выходом («вымыванием») атомов Al из кристаллической решетки цеолита и образованием мезопор. На частичное разрушение кислотных центров цеолита после ТПО также указывает снижение его кислотности. Исходный образец характеризуется максимальным количеством слабых и сильных кислотных центров. Темпера-

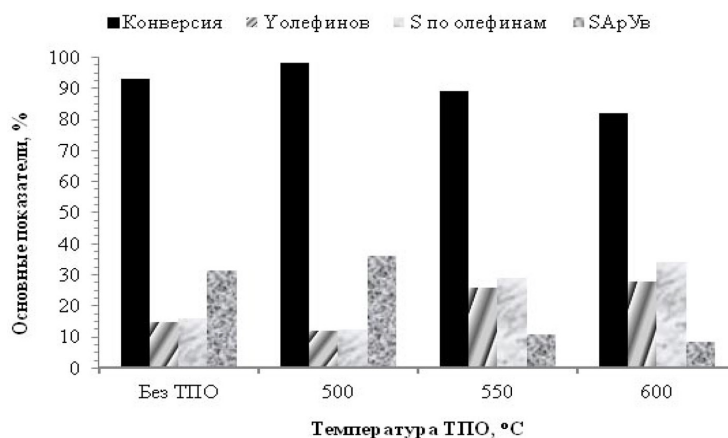


Рис. 2. Влияние температуры термопаровой обработки цеолита на основные показатели процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 2. The influence of the temperature of thermopar treatment of zeolite on the main indicators of the process of converting propane into olefin hydrocarbons ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$)

туры максимумов обеих форм десорбции аммиака для исходного цеолита имеют значительно более высокие значения по сравнению с обработанными образцами. Термопаровая обработка приводит к снижению силы и концентрации кислотных центров: смещение максимумов обеих форм десорбции аммиака в низкотемпературную область на 15–40 градусов, уменьшение концентрации слабо- и сильнокислотных центров более чем на 150 мкмоль/г. Общее количество кислотных центров снизилось с 512 мкмоль/г (исходный образец) до 244 мкмоль/г (образец после ТПО при 600 °C) (табл. 4). Такое значительное снижение концентрации кислотных центров цеолита объясняется не только удалением атомов алюминия из кристаллической решетки цеолита, как в случае с его кислотной обработкой, но и тем, что в процессе ТПО образуются оксидные кластеры алюминия, которые блокируют остающиеся кислотные центры катализатора.

Таким образом, наиболее оптимальной температурой проведения ТПО цеолита является 600 °C. Это связано с тем, что в результате термопаровой обработки цеолита при 600 °C в течение 2 ч происходит значительное снижение концентрации кислотных центров, в большей степени

Таблица 4. Кислотные и структурные характеристики исходного цеолита и образцов после ТПО при разных температурах

Table 4. Acid and structural characteristics of the initial zeolite and samples after TPT at different temperatures

Температура ТПО, °C	Т _{макс.} , °C		Концентрация, мкмоль/г			S _{БЭТ} , (м ² /г)	V _{мезо} , (см ³ /г)	V _{микро} , (см ³ /г)
	T _I	T _{II}	C _I	C _{II}	C _Σ			
Исходный цеолит	170	405	292	220	512	416	0,07	0,12
500	155	380	197	160	357	360	0,07	0,09
550	150	375	170	119	289	341	0,09	0,07
600	130	370	165	79	244	269	0,09	0,06

Примечание. T_I, T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I, C_{II} и C_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно; S_{БЭТ} – удельная поверхность цеолита, измеренная по методу БЭТ; V_{мезо}, V_{микро} – удельный объем мезо- и микропор.

сильнокислотных, относящихся к бренstedовским кислотным центрам. Напротив, слабокислотные центры, соответствующие льюисовским кислотным центрам, являются более устойчивыми к воздействию ТПО. Образование новых льюисовских кислотных центров и существенное уменьшение силы и концентрации бренstedовских кислотных центров приводит к снижению скоростей протекания реакций ароматизации и коксообразования, так как с их участием происходит образование ароматических углеводородов и кокса. Таким образом, условия ТПО цеолита существенно влияют на распределение кислотных центров, в результате чего происходит уменьшение преимущественно силы и концентрации сильных кислотных центров, что приводит к увеличению селективности образования олефиновых углеводородов и существенному уменьшению селективности образования ароматических углеводородов в процессе превращения пропана.

Заключение

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что проведение предварительной кислотной обработки цеолита не вызывает разрушение его кристаллической структуры, снижает удельную поверхность, удельный объем микропор и концентрацию слабых и сильных кислотных центров цеолита. Соответствующие изменения структурных и кислотных характеристик цеолитного катализатора приводят к повышению его активности в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана.

Проведение предварительной термопаровой обработки цеолита приводит к увеличению объема его мезопор за счёт снижения объема микропор, уменьшению силы и концентрации сильных кислотных центров и позволяет повысить селективность образования олефиновых углеводородов из пропана.

Список литературы / References

- [1] Otroshchenko T.P., Kondratenko V.A., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Non-oxidative dehydrogenation of propane, n-butane, and isobutane over bulk ZrO₂-based catalysts: effect of dopant on the active site and pathways of product formation. *Catal. Sci. Technol.* 2017. 7(19). 4499–4510.
- [2] Bender M. An overview of industrial processes for the production of olefins–C 4 hydrocarbons. *ChemBioEng Reviews.* 2014. 1(4). 136–147.
- [3] Fridman V.Z. Pathways of light compounds formation during propane and isobutane dehydrogenation on Al-Cr catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 2010. 382(2). 139–147.
- [4] Otroshchenko T.P., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V. Synergy effect between Zr and Cr active sites in binary CrZrO_x or supported CrO_x/LaZrO_x: Consequences for catalyst activity, selectivity and durability in non-oxidative propane dehydrogenation. *Journal of Catalysis.* 2017. 356. 197–205.
- [5] Lee H., Kim W.-I., Jung K.-D., Koh H.L. Effect of Cu promoter and alumina phases on Pt/Al₂O₃ for propane dehydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering.* 2017. 34(5). 1337–1345.
- [6] Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. Синтез и исследование катализаторов Pt/MgAlSnO. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2014. 1. 61–68. [Stepanova L.N., Bel'skaya O.B., Likholobov V.A. Synthesis and Research of Pt/MgAlSnO Catalysts. *Chemistry for Sustainable Development.* 2014. 1. 61–68. (in Rus.).]
- [7] Диденко Л.П., Колесникова А.М., Воронецкий М.С., Савченко В.И., Домашнев И.А., Семенцова Л.А. Алюмохромовый катализатор дегидрирования пропана, приго-

товленный модифицированным методом соосаждения. *Катализ в промышленности*. 2011. 2. 7–14. [Didenko L. P., Kolesnikova A. M., Voronetskii M. S., Savchenko V. I., Domashnev I. A., Sementsova L. A. The Chromia-Alumina Catalyst for the Dehydrogenation of Propane Prepared by a Modified Coprecipitation Method. *Catalysis in Industry*, 2011, No. 2, P. 7–14. (in Rus.)].

[8] Zhao H., Song H., Xu L., Chou L. Isobutane Dehydrogenation over the Mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalysts Synthesized from a Metal-Organic Framework MIL-101. *Applied Catalysis A: General*. 2013. 456. 188–196.

[9] Weckhuysen B.M., Schoonheydt R. A. Alkane Dehydrogenation over Supported Chromium Oxide Catalysts. *Catalysis Today*. 1999. 2. 223–232.

[10] Bhasin M.M. Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins. *Appl. Catalysis A: General*. 2001. 221. 397–419.

[11] 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. 114. 10613–10653.

[12] Dai Y., Gao X., Wang Q., Wan X., Zhou C., Yang Y. Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane. *Chem. Soc. Rev.* 2021. 50. 5590–5630.

[13] Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2011. 396(1–2). 1–17.

[14] Gao X.H., Tang Z.C., Lu G.X., Cao G.Z., Li D., Tan Z.G. Butane catalytic cracking to ethylene and propylene on mesoporous ZSM-5 by desilication. *Solid State Sciences*. 2010. 12(7). 1278–1282.

[15] 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. 27. 751–756.

[16] Zhang Y., Zhou Y., Qiu A., Wang Y., Xu Yi, Wu P. Propane dehydrogenation on PtSn-ZSM-5 catalyst. Effect of tin as a promoter. *Catal. Commun.* 2006. 7. 860–866.

[17] Ong L.H., Dömök M., Olindo R. [at. al] Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. 164. 9–20.

[18] Топчиева К.В., Тхоанг хо Ши. *Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 167 с. [Topchieva K. V., Thoang ho Shi. *Activity and physico-chemical properties of highly siliceous zeolites and zeolite-containing catalysts*. Moscow, 1976. 167 p.]

[19] Lutz W., Toufara H., Heidemann D. Siliceous extra-framework species in dealuminated zeolites generated by steaming. *Microporous and mesoporous Materials*. 2007. 104(1–3). 171–178.

[20] Salman N., Rüscher C., Buhl J., Lutz W., Toufar H., Stöcker M. Effect of temperature and time in the hydrothermal treatment of HY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. 90(1–3). 339–346.

[21] Zhang S., Gong Y., Zhang L., Liu Y., Dou T., Xu J., Deng F. Hydrothermal treatment on ZSM-5 extrudates catalyst for methanol to propylene reaction: finely tuning the acidic property. *Fuel Processing Technology*. 2015. 129. 130–138.