

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ (ОБЗОР)

© 2022 г. Д. П. Мельников^{1,*}, А. А. Новиков¹, А. П. Глотов¹, М. В. Решетина¹,
Е. М. Смирнова¹, Н. Q. Wang², В. А. Винокуров¹

¹ *Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия*

² *State Key Laboratory of Solidification Processing, Center for Nano Energy Materials, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University and Shaanxi Joint Laboratory of Graphene (NPU), Xi'an, 710072 China*

*E-mail: melnikov.dp@mail.ru

Поступила в редакцию 30 мая 2022 г.

После доработки 11 июля 2022 г.

Принята к публикации 16 августа 2022 г.

В обзоре рассмотрены термодинамические особенности процессов термического и окислительного дегидрирования легких алканов, в частности, зависимость конверсии пропана от температуры, давления, отношения CO₂:пропан. Обобщены известные данные по использованию металлических и оксидных катализаторов для указанных процессов, выявлены наилучшие по совокупности конверсии и селективности катализаторы окислительного дегидрирования: оксиды хрома на мезопористых носителях. Проведен обзор существующих промышленных технологий дегидрирования.

Ключевые слова: дегидрирование алканов, углекислотное дегидрирование, производство олефинов, пропан, пропилен, CO₂

DOI: 10.31857/S0028242122060028, **EDN:** NOXIKF

Низшие олефины C₂–C₄ являются сырьем для получения широкого спектра нефтехимических продуктов: полиолефинов, оксиранов, спиртов, каучуков, компонентов моторных топлив и др. [1–3]. В 2020 г. объем производства наиболее крупнотоннажных олефинов – этилена и пропилена – превысил 300 млн т, при этом тенденция к росту их производства сохраняется [4].

Этилен является мономером для производства таких крупнотоннажных продуктов, как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), а также прекурсором для синтеза ряда других мономеров: дихлорэтана для производства винилхлорида, этилбензола для производства стирола, оксида этилена для производства этиленгликоля [3, 5, 6].

Пропилен – сырье для синтеза различных марок полипропилена, изопропилбензола (для получения

ацетона и фенола, а также α-метилстирола), оксида пропилена, бутиловых спиртов, акрилонитрила и акриловой кислоты, а на нефтеперерабатывающих заводах – для получения полимербензина и алкилата [2].

Олефины C₄ находят гораздо меньшее применение, чем этилен и пропилен. В нефтеперерабатывающей промышленности из бутиленов получают высокооктановые компоненты бензина (алкилат и метил-*трет*-бутиловый эфир, или МТБЭ) [7, 8], в нефтехимической промышленности – каучуки, *трет*-бутиловый спирт, 1-бутен, используют в качестве сомономера для производства ЛПЭНП.

Основными способами промышленного производства низших олефинов являются [8–11]:

– пиролиз углеводородных фракций (с получением всего спектра легких олефинов и, главным образом, этилена), а также жидких продуктов –

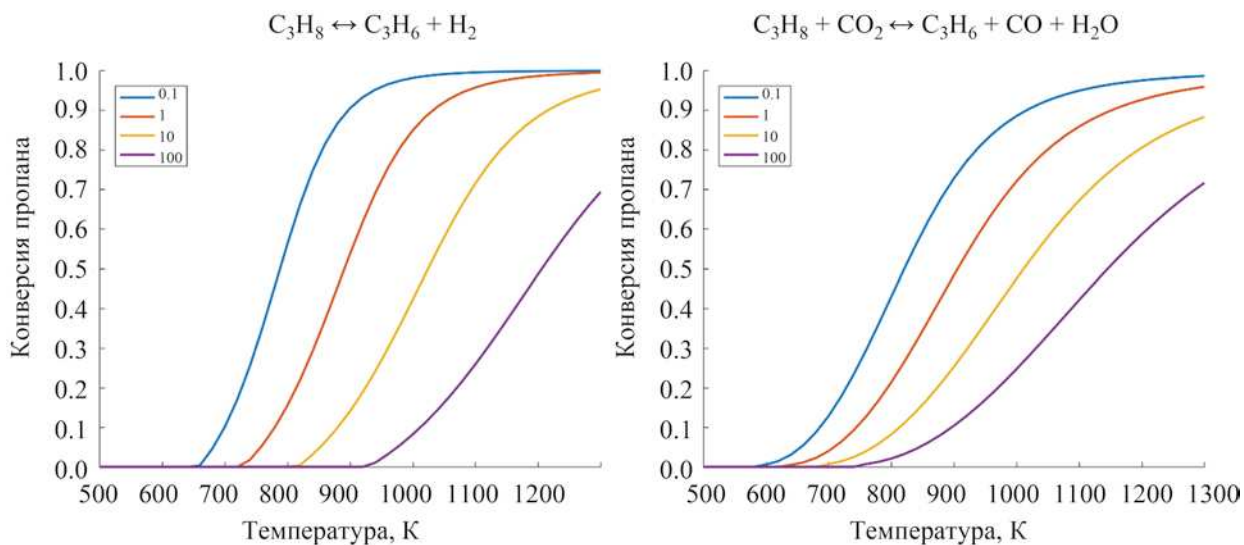


Рис. 1. Зависимость равновесной конверсии пропана от температуры при различных давлениях (0.1, 1.0, 10.0 и 100 бар) для термического дегидрирования (слева) и окислительного дегидрирования с углекислым газом (справа).

бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК-фракции) и смолы пиролиза;

- каталитический крекинг вакуумного газойля (с получением прежде всего пропилена и бутиленов);

- каталитическое дегидрирование легких алканов до соответствующих олефинов.

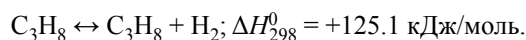
Небольшие объемы пропилена производят за счет процессов метанол-в-пропилен, а также метатезиса олефинов [12].

Если при пиролизе углеводородов основным продуктом является этилен, а при каталитическом крекинге – бензин, что ограничивает возможность наращивания производства олефинов C_3 – C_4 , то процессы дегидрирования легких алканов позволяют целевым образом получать олефины.

При этом сам процесс дегидрирования может быть осуществлен двумя принципиальными способами: собственно термокатализическим дегидрированием и окислительным дегидрированием. Первый способ получил распространение в промышленности, однако сопряжен с рядом термодинамических ограничений, снять которые позволяет окислительный вариант.

Термодинамические особенности дегидрирования легких алканов

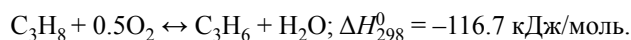
Термокатализическое дегидрирование низших алканов на примере пропана может быть представлено следующим уравнением:



Процесс является обратимым, эндотермическим, с увеличением объема; соответственно, для его проведения благоприятны низкие давления и высокие температуры. Зависимость равновесной конверсии пропана от температуры при различных давлениях рассчитана аналогично методу в статье [13] и показана на рис. 1.

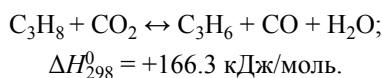
С увеличением длины и разветвленности углеводного скелета дегидрирование алканов облегчается [14]. Например, для достижения 50%-ной конверсии субстрата требуется температура в 585°C для *n*-гексана, 595°C – для пропана, 540°C – для *i*-бутана и 725°C – для этана [15]. В промышленности дегидрирование пропана проводят при температурах 550 – 600°C [16]. Однако, столь высокие температуры, необходимые для разрыва прочных C–H-связей в молекулах алканов, неизбежно приводят к протеканию побочных реакций – крекинга, коксообразования и других.

Термодинамические ограничения процесса дегидрирования могут быть сняты при использовании окислителя. Например, при использовании кислорода в качестве окислителя реакция становится экзотермической и практически необратимой [17, 18]:



Недостатком данного процесса является необходимость предварительного энергозатратного разделения воздуха, а также высокая вероятность термодинамически более благоприятного полного окисления.

В качестве альтернативы кислороду могут быть использованы более мягкие окислители, например N_2O [19–23] или CO_2 [21, 24–26]. Во втором случае реакция может быть записана в следующем виде:



Подробный термодинамический анализ данного процесса приведен в [27, 28]. Углекислый газ является существенно более мягким окислителем, чем O_2 , и суммарный тепловой эффект реакции остается эндотермическим. Кроме того, использование CO_2 позволяет снизить его выбросы в атмосферу [29], а образующийся CO можно использовать в нефтехимических синтезах, например для карбонилирования или синтеза Фишера–Тропша.

В первом приближении можно учитывать только две реакции в системе: реакцию окислительного дегидрирования и реакцию водяного газа. Термодинамические расчеты сводятся к нахождению состава, отвечающего минимуму энергии Гиббса системы. В среде Matlab были заданы исходные данные по теплоемкости участников реакции по данным NIST [30]. Затем были рассчитаны мольные энтальпии, энтропии и энергии Гиббса участников реакций. Была задана матрица из двух уравнений реакции (окислительное дегидрирование и реакция водяного газа; показаны на рис. 2), и произведена минимизация энергии Гиббса системы как функция двух химических переменных при заданных начальных количествах участников реакций [31]. Из полученных таким образом значений химических переменных были рассчитаны равновесные мольные доли участников реакций. На рис. 2 по-

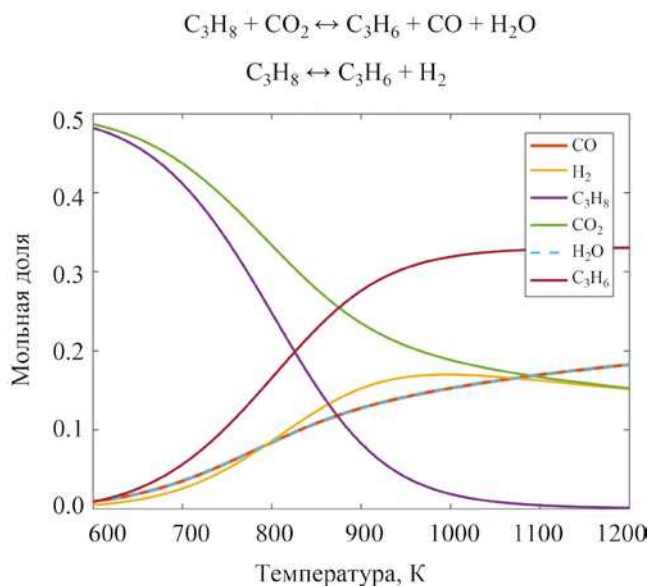


Рис. 2. Зависимость равновесного состава реакционной смеси от температуры (при давлении 1.0 бар).

казана зависимость равновесного состава смеси от температуры при начальном стехиометрическом соотношении (в качестве уравнения состояния для участников реакции использовали уравнение Пенга–Робинсона).

Как видно из рисунка, в диапазоне температур 700–900 К происходит существенное изменение равновесного состава системы, причем увеличение температуры повышает равновесный выход пропилена. По этой причине реакцию дегидрирования с использованием CO_2 в качестве окислителя следует проводить при температуре не ниже 830 К. На выход пропилена влияет и отношение CO_2 :пропан. На рис. 3 показаны зависимости конверсии пропана от температуры при различных отношениях CO_2 :пропан.

Как видно из рис. 3, наиболее заметное влияние на конверсию пропана в практически релевантном диапазоне температур (от 800 до 900 К) оказывает увеличение отношения CO_2 :пропан от 1.0 до 5.0, а дальнейшее увеличение этого отношения лишь незначительно повышает конверсию. По этой причине реакцию дегидрирования с использованием CO_2 в качестве окислителя следует проводить при отношении CO_2 : пропан от 1:1 до 5:1.

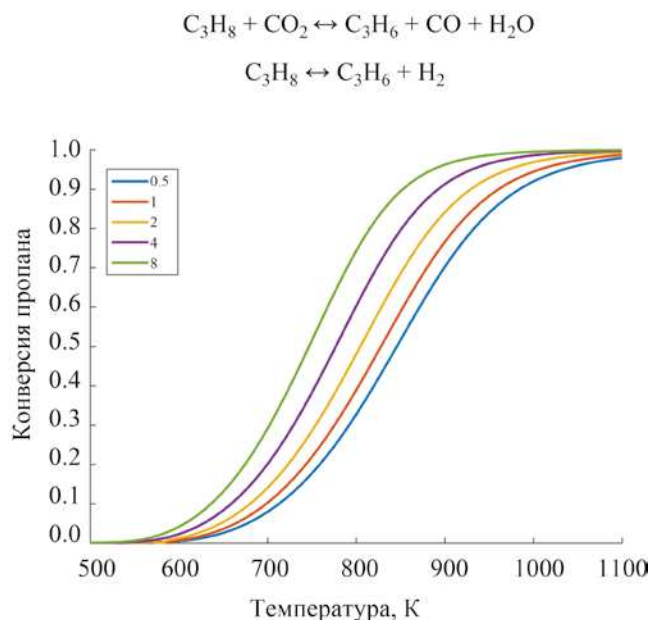


Рис. 3. Зависимость конверсии пропана от температуры при различном отношении CO_2 : пропан (давление 1.0 бар).

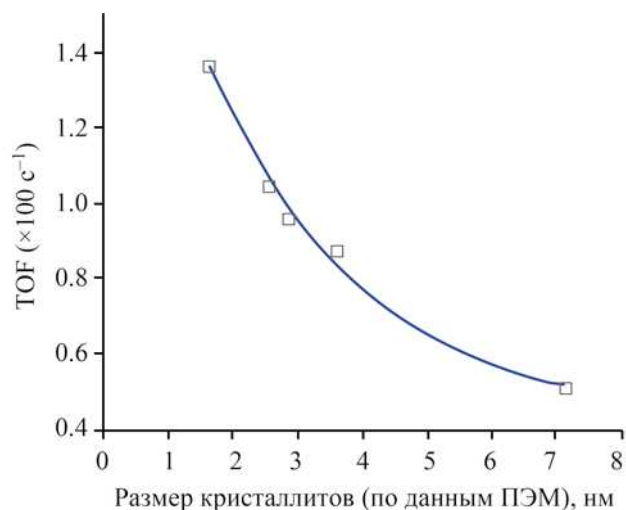


Рис. 4. Зависимость активности катализатора Pt/SBA-15 при гидрогенолизе этана от дисперсности платины при 643 К [35].

Катализаторы термического дегидрирования

Каталитически активными в термокаталитическом дегидрировании алканов являются как металлы (например, платина), так и оксиды переходных элементов (например, хрома, галлия, ванадия). При конверсии метана с CO_2 образуется исключительно синтез-газ, в то время как при конверсии алканов C_{2+} может образовываться как синтез-газ, так и соответствующие олефины, в зависимости от катализатора.

Катализаторы на основе платины. Платина обладает высокой активностью в реакциях разрыва и образования С–Н-связей; при этом она характеризуется гораздо меньшей активностью в реакциях гидрогенолиза С–С-связей, чем другие металлы VIIIб группы. Благодаря указанным свойствам, платина является активным компонентом в катализаторах риформинга нефти, изомеризации алканов и ароматических углеводородов и др. Катализаторы для ряда промышленных процессов дегидрирования легких алканов также содержат платину (например, Oleflex и STAR).

Механизм дегидрирования пропана на платине и платино-золотых катализаторах исследован Захтлером с соавторами [32]. Установлено, что скорость

образования пропилена линейно зависит от содержания платины в биметаллических катализаторах, т.е. активность в дегидрировании проявляет только платина. Лимитирующей стадией, по версии авторов, является дегидрирование пропилового радикала в π -связанный пропилен, адсорбированный на одном атоме платины. Расчеты, проведенные по методу функционала плотности, показали, что грани Pt(211), хотя и являются важными для активации молекул пропана, но катализируют реакции глубокого дегидрирования и крекинга, в то время как на плоских гранях с меньшей активностью, но с большей селективностью, протекают реакции дегидрирования [33, 34].

Селективность дегидрирования снижается из-за гидрогенолиза С–С-связей; простейший пример – гидрогенолиз этана. В работе [35] исследована зависимость активности платиновых катализаторов в гидрогенолизе этана от дисперсности платины. Полученные данные, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что реакция является структурно чувствительной и при росте размера кристаллитов платины с 1.7 нм до 7.1 нм активность снижается более, чем в 2 раза.

Промышленные платиновые катализаторы дегидрирования, как правило, промотированы оловом. Присутствие олова в качестве промотора облегчает удаление кокса с активных платиновых центров и стабилизирует каталитическую активность в течение более длительного времени. Установлено, что влияние олова на платину в биметаллическом катализаторе зависит от носителя [36–38]. На Al_2O_3 олово взаимодействует с носителем и заряжается положительно, стабилизируя платину в высокодисперсном состоянии, но не влияя на ее активность. На поверхности SiO_2 олово находится в нуль-валентном состоянии, образуя сплав с платиной, что сопровождается снижением активности. Олово снижает средний размер платиновых центров. При этом электронная плотность «перетекает» на Sn, формируя электроннодефицитные состояния на Pt. Олово также снижает энергию адсорбции пропилена, что приводит к увеличению активности и снижению образования кокса и стабилизирует высокодисперсное состояние платины во время циклов дегидрирования–регенерации за счет сегрегации металлов в процессе окислительной регенерации. Тем не менее, после многократных циклов дегидрирования–регенерации биметаллические активные центры постепенно обогащаются оловом и их активность снижается. Квантово-химические расчеты также показали снижение энергии адсорбции пропилена и увеличение энергии активации реакции дегидрирования пропана, что приводит к росту селективности по пропилену [39].

Часто в качестве промотора катализаторов дегидрирования добавляют щелочные металлы, которые увеличивают дисперсность платины, подавляют гидрогенолиз и, следовательно, образование кокса, а также блокируют кислотные центры носителей [40–47].

Добавление церия к Pt–Sn-системе позволяет не только достичь высокой конверсии и селективности (селективность более 98% при конверсии > 38%), но и снизить отложения кокса на катализаторе [48].

Ряд исследований посвящен Pt-катализаторам дегидрирования, промотированным оловом, нанесенным на аморфные алюмосиликаты, цеолиты и SAPO-34, а также мезопористый оксид кремния [49–51]. Замена Al_2O_3 на гидротальцит с нанесением платины из раствора HCl с дальнейшим уда-

лением хлора позволяет еще больше увеличить конверсию пропана при аналогичных значениях селективности (селективность по пропилену 95% при конверсии 58%) [52]. В дегидрировании этана аналогичные катализаторы хотя и проявили высокую селективность, но данные по ним приведены только при очень низких конверсиях – менее 10% [53]. Биметаллические Pt–In-катализаторы на гидротальците проявили высокую селективность как в дегидрировании пропана, так и этана [54]. Исследованы и Pt–Sn-катализаторы на мезопористом SiO_2 типа KIT-6 – они сохраняли активность в течение 5 ч, при этом селективность по пропилену составила ~ 65–70% при конверсии пропана 30–35% [55].

Галлий также исследован в качестве промотора к платине [56, 57]. Например, катализатор Pt–Ga/ SiO_2 проявил селективность по пропилену выше 99%, однако быстро дезактивировался со временем [56]. Авторы связывают промотирующее действие с формированием изолированных «одноатомных» центров Pt_1 в инертной матрице галлия. Для дальнейшего повышения селективности указанная система была промотирована оловом. Катализатор PtGa–Pb/ SiO_2 проявил не только высокую селективность (99.6% при конверсии пропана 30%), но и сохранял указанные показатели в течение 96 ч. Дальнейшее добавление кальция к данной системе привело к существенному росту стабильности катализатора – новый катализатор работал стабильно в течение 30 суток при температуре 600°C [58]. Авторы связывают промотирующее действие свинца блокировкой платиновых центров Pt_3 , а кальция – смещением электронной плотности к одноатомным платиновым центрам. Установлено также, что оксид галлия в Pt/ Ga_2O_3 / Al_2O_3 -катализаторе снижает вероятность окисления платины до летучего оксида PtO_2 [59].

На катализаторах $\text{Ga}_x\text{Pt}/\text{SiO}_2$, полученных путем восстановления биметаллического металлоорганического комплекса, селективность по пропилену составляет более 99% при конверсии пропана 31.9% [60]. При этом формирующиеся биметаллические наночастицы обладают размером ~1 нм. В работе [61] предложена система Pt–Ga–K/ Al_2O_3 , проявившая селективность по пропилену на уровне 91% при конверсии пропана ~32%. Авторы полагают, что собственно за дегидрирование отвечает Ga, а платина выступает в роли промотора.

Таблица 1. Свойства некоторых катализаторов дегидрирования на основе платины

Катализатор	Температура реакции, °С	МПС ^а , ч ⁻¹	Сырье	Конверсия, %	Селективность, %	Активность, с ⁻¹	Время работы катализатора, ч	Ссылка
0.44% Pt/Al ₂ O ₃	519	3.3	C ₃ H ₈	–	85–87	0.6	5	[36]
0.35% Pt–1.26% Sn/Al ₂ O ₃	519	3.3	C ₃ H ₈	–	95–98	0.6	5	[36]
0.5% Pt–1.5% Sn/Al ₂ O ₃	590	–	C ₃ H ₈	25–30	80–95	–	6	[38]
0.93% Pt–0.51% Sn–0.5 K/Al ₂ O ₃	400	7.4	<i>изо</i> -C ₄ H ₈	3.4	96.9	3.0×10 ⁻²	0.5	[40]
0.3%Pt–0.9 Sn/1.1% Ce/Al ₂ O ₃	576	–	C ₃ H ₈	45–47	85–95	–	2.5	[48]
0.48%Pt–0.93 Sn/ Al ₂ O ₃ –SAPO-34	590	2.79	C ₃ H ₈	40	83	–	8	[49]
Pt–Sn/SBA-15	520	47	C ₃ H ₈	16	99	0.157	3.5	[51]
PtGa–Pb/SiO ₂	600	30.7	C ₃ H ₈	30	99.6	–	96	[56]
0.5%Pt–1%Na/Sn–ZSM-5	590	3.0	C ₃ H ₈	39	98	–	9	[63]
0.5%Pt/2.6%Zn-Beta	555	2.6	C ₃ H ₈	29	>90	–	63	[64]

^а Массовая скорость подачи сырья.

В работе [62] предложен оригинальный метод приготовления катализаторов дегидрирования путем пиролиза железосодержащих металлоорганических каркасных структур (MOF). При пиролизе MOF сначала образуются оксиды и карбиды железа, которые в процессе работы катализатора восстанавливаются до металла; однако селективность по пропилену на указанных катализаторах не превышает 90%.

Исследованы и катализаторы на основе цеолитов. В работе [63] предложены системы Pt–Na/HZSM-5, Pt–Sn–Na/HZSM-5 и Pt–Na/Sn–ZSM-5. Последний образец проявил более высокие активность и селективность по пропилену (на уровне 98%). Катализатор без добавления олова оказался не только наименее селективным, но и наименее активным. Платино-цинковые катализаторы на основе цеолитов ZSM-5, ZSM-11 и Beta исследованы в [64]. Наиболее активным и стабильным оказался 0.5% Pt/Zn-Beta, при этом селективность находилась на уровне ~ 90%.

Среди платиновых катализаторов на основе мезопористого диоксида кремния можно отметить промотированные катализаторы на носителе типа SBA-15 [65]. Наилучшим оказался катализатор 0.5% Pt–Sn–Na/Al-SBA-15 с селективностью по

пропилену на уровне 94%. При этом конверсия пропана на данном катализаторе снижалась с 27.5 до 12.6% в течение 7 ч.

Свойства некоторых платиновых катализаторов дегидрирования алканов приведены в табл. 1.

Одной из ключевых проблем при дегидрировании алканов является накопление кокса на катализаторе. Авторы [66] выделили три типа кокса на поверхности платиновых катализаторов дегидрирования: 1) на активных металлических центрах и в их окрестности; 2) низкографитированный кокс на носителе; 3) графитоподобный кокс на носителе. При этом за дезактивацию катализатора отвечает только малая часть образующегося кокса. В другой работе различают «обратимый» (удаляемый водородом) и «необратимый» кокс на поверхности катализаторов [67]. Более детальный анализ углеродистых отложений с применением ряда физико-химических методов проведен в [68]; авторы идентифицировали три вида кокса – алифатический, ароматический и «предграфитовый», при этом алифатический кокс переходит в ароматический с увеличением глубины дегидрирования.

Очень хорошие результаты были получены на платиновых катализаторах, нанесенных на смешанные оксидные системы [69]. На лучшем из

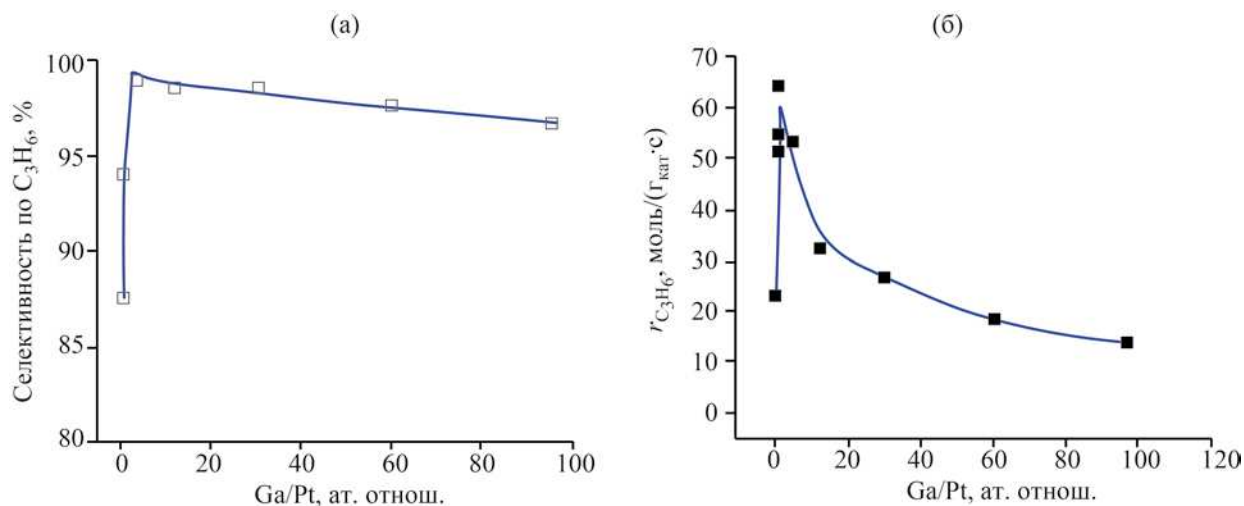


Рис. 5. Зависимость активности катализатора дегидрирования пропана (а) и селективности по пропилену (б) от атомного соотношения Ga/Pt (катализатор Pt/Mg(Ga)(Al)O [69]).

синтезированных образцов селективность как по этилену, так и по пропилену превышала 99% при конверсиях этана и пропана 28.4 и 52.9% соответственно. Интересно отметить, что активность катализатора проходит через максимум в зависимости от атомного отношения Ga/Pt, а селективность выходит практически на стационарное значение, как это представлено на рис. 5.

Катализаторы на основе оксидов переходных металлов. Наряду с металлами, каталитическую активность в дегидрировании алканов демонстрируют и многие оксиды: хрома [70–75], галлия [76–80], ванадия [81, 82], молибдена [83–87]. В промышленности применение нашли катализаторы на основе оксида хрома (процессы CATOFIN и CATADIENE).

Впервые об активности оксидов хрома в реакциях дегидрирования сообщается в работе [70]. Вскоре после этого были созданы первые промышленные установки дегидрирования алканов, в то время предназначенные для получения изобутилена (для производства высокооктановых компонентов бензина) и бутадиена (для производства синтетических каучуков).

В работе [74] исследовано влияние полиморфных модификаций оксида алюминия на свойства хромовых катализаторов. Авторы установили, что тип оксида алюминия не влияет на распределение

оксидов хрома с различной степенью окисления, при этом оксиды находятся в аморфном состоянии. В циклах «реакции–регенерации» степени окисления хрома в катализаторах меняются, при этом увеличение плотности поверхностных Льюисовских кислотных центров на носителе приводит к агрегированию нанесенных оксидов.

Вопрос о том, какая степень окисления хрома является активной в реакциях дегидрирования, остается открытым. Например, авторы [72] связывают каталитическую активность с Cr²⁺, а [74, 88] – с Cr³⁺. Основным механизмом дезактивации является спекание Cr³⁺O_x-компонентов с частичной диффузией ионов хрома в носитель [73, 74, 89].

Алюмохромовые катализаторы также промотируют щелочными металлами. В работе [90–92] исследовано влияние промотирования калием на свойства CrO_x/Al₂O₃-катализаторов. Авторы показали, что при небольшом содержании калия (до 2%), он преимущественно взаимодействует с носителем и влияет на дисперсность Cr³⁺O_x, в то время как при более высоких концентрациях взаимодействует с оксидами хрома.

Исследованы и CrO_x-катализаторы, нанесенные на мезопористый диоксид кремния типа SBA-15 [93]. Лучший из предложенных катализаторов проявил селективность по этилену на уровне ~ 91% при конверсии этана ~ 34% в термокаталитиче-

Таблица 2. Свойства некоторых катализаторов дегидрирования на основе оксидов переходных металлов

Катализатор	Температура реакции, °С	МСПС ^а , ч ⁻¹	Сырье	Конверсия, %	Селективность, %	Время работы катализатора, ч	Ссылка
15%Cr/Al ₂ O ₃	580	4.0	C ₃ H ₈	15	97	1	[73]
CrO _x /Al ₂ O ₃	570	15–30	<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	34–37	93–95	–	[74]
20%Cr–1%Na/Al ₂ O ₃	550	0.08	C ₃ H ₈	47–37	80–88	6	[99]
4%CrO _x /ZrO ₂	550	0.2	C ₃ H ₈	60.9–24.3	76.2–87.0	6	[100]
Ga ₂ O ₃ /SiO ₂	550	7.2	C ₃ H ₈	12.6	76	1.5	[76]
Ga ₈ Al ₂ O ₁₅	500	–	C ₃ H ₈	49.7	91.7	8	[77]
Ga–MCM-41	550	1	<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	19.7	70	3	[78]
5%V/MCM-41	550	0.94	C ₃ H ₈	17–29	90–95	25	[81]
13%Mo–2.9%Mg/Al ₂ O ₃	560	2	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	~10	~81	–	[83]

^а МСПС – массовая скорость подачи сырья.

ском дегидрировании. Добавление церия к системе привело к снижению селективности в термokatалитическом дегидрировании, но к увеличению в окислительном – до 96.4% при 48.4%-й конверсии этана. Свойства некоторых оксидных катализаторов дегидрирования алканов приведены в табл. 2.

Важным недостатком хромовых катализаторов является высокая токсичность Cr(VI) [94, 95].

Наряду с CrO_x, каталитической активностью в дегидрировании алканов обладают также оксиды и других переходных металлов, например, Ga₂O₃ [76–80]. Интересные результаты получены на катализаторах, синтезированных из металлоорганических комплексов. Например, при разложении галлиевого металлоорганического комплекса на SiO₂, был получен катализатор, проявивший селективность по пропилену на уровне 93%, однако данные получены только при низких конверсиях пропана – 6.5–9.3% [96].

Оксиды молибдена также активны в дегидрировании алканов. Например, в работе [83] в качестве катализаторов дегидрирования *n*-бутана испытаны Mo_x/Al₂O₃ и Mo_xMg/Al₂O₃. Активность катализаторов Mo_x/Al₂O₃ заметно снижалась уже после нескольких минут работы. Системы Mo_xMg/Al₂O₃ оказались заметно стабильнее, при этом селектив-

ность по сумме бутенов была на уровне ~ 90% после первых двух минут работы катализатора.

Другими активными в дегидрировании алканов оксидами являются оксиды ванадия [97, 98], однако они нашли более широкое применение в реакции окислительного дегидрирования.

Катализаторы окислительного дегидрирования

Традиционные для термокatalитического дегидрирования платиновые катализаторы были исследованы и в реакциях окислительного дегидрирования в присутствии CO₂, однако их эффективность оказалась недостаточной. Например, в работе [101] в дегидрировании этана были исследованы катализаторы на основе Mo₂C, а также Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂, PtCo/CeO₂. Авторы установили, что на платиновых катализаторах протекала в основном углекислотная конверсия этана в синтез-газ, в то время как на карбидных катализаторах в основном протекало окислительное дегидрирование (однако конверсия этана при этом не превышала 4%). При дегидрировании пропана с использованием CO₂ на Pt-, Ni-, Ni-Pt-, Ni-Fe- и Fe-Pt-системах, нанесенных на CeO₂, также в основном протекала конверсия в синтез-газ [102]. Аналогичные результаты полу-

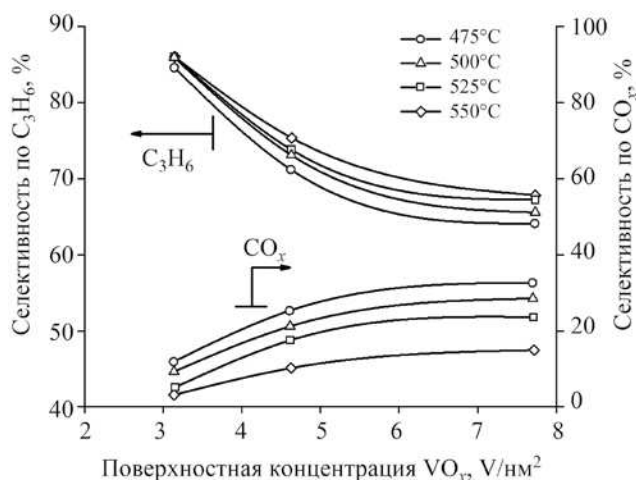
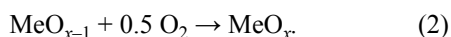
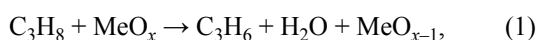


Рис. 6. Зависимость селективности по пропилену и CO_x при дегидрировании пропана от поверхностной концентрации VO_x для катализаторов VO_x/Al₂O₃ [113].

чены в работе [103]. Приемлемую селективность (более 80%) в окислительном дегидрировании этана с CO₂ на платине удалось получить только при использовании в качестве носителя мезопористого цеолита [104]. В дегидрировании пропана на Pt/Al₂O₃ с использованием кислорода в качестве окислителя селективность по пропилену не превышала 30% [105].

Таким образом, в окислительном дегидрировании алканов более перспективными оказались катализаторы на основе оксидов переходных металлов [106, 107]. Окислительное дегидрирование на них протекает по механизму Марса–ван-Кревелена [108–111] с чередованием циклов восстановления и окисления активных центров. На примере пропана, реакция может быть записана следующим образом:



Многие катализаторы окислительного дегидрирования содержат оксиды ванадия [112]. Установлено, что при росте содержания ванадия с 5 до 10% на катализаторах VO_x/Al₂O₃ монованадаты переходят в поливанадаты [113]. При этом с увеличением содержания ванадия общая кислотность носителя снижается по сравнению с кислотностью изначального Al₂O₃ с одновременным ростом доли брэнстедовских кислотных центров. При подаче

импульсов пропана в реактор с кипящим слоем катализатора, авторы установили, что с ростом поверхностной концентрации VO_x селективность по пропилену снижается, а по CO_x растет, как это представлено на рис. 6. Для катализатора с 10%-ным содержанием ванадия селективность по пропилену составляла ~ 65% при конверсии пропана ~ 15%. Добавление оксида кальция в носитель увеличивает селективность по пропилену; для лучшего катализатора она достигает 96% [114].

При нанесении VO_x на MCM-41 наблюдаются закономерности, схожие с закономерностями на оксиде алюминия, при этом селективность в дегидрировании пропана сильно зависит от окислителя [115] и находится на уровне 80–90% при использовании N₂O, и на уровне 50–80% при использовании O₂. Однако при нанесении VO_x на MgO по мере роста содержания оксидов ванадия образование поливанадатов не наблюдается [116], вместо этого образуется Mg₃(VO₄)₂. К сожалению, селективность по пропилену для указанных катализаторов при использовании в качестве окислителя O₂ находилась на уровне 50–60% при конверсии пропана ~ 10%. Свойства катализаторов VO_x/SiO₂ в окислительном дегидрировании этана сильно зависят от содержания оксида ванадия – наибольшая селективность (42%) была достигнута на образце с низким содержанием V₂O₅, при этом конверсия этана составляла всего 14% [117]. В работе [118] проведено сравнение катализаторов на основе V₂O₅, нанесенных на различные оксиды (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ и MgO), в окислительном дегидрировании пропана. Наибольшую активность проявил катализатор V₂O₅/TiO₂ (0.101 с⁻¹), а наибольшую селективность – V₂O₅/Al₂O₃ (39.8% при конверсии пропана 20.3%). Кроме того, в данной работе исследовано промотирующее действие щелочных металлов на V₂O₅/Al₂O₃. Щелочные металлы снижают активность катализатора в ряду Li > Na > K. В плане увеличения селективности наиболее эффективным оказался калий, как это представлено на рис. 7.

В работе [119] были исследованы ванадиевые катализаторы, нанесенные на SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, La₂O₃, Sm₂O₃ и Bi₂O₃; наибольшую селективность по пропилену продемонстрировал катализатор на Bi₂O₃. В качестве носителя ванадиевых катализаторов исследован и мезопористый диоксид кремния KIT-6 [120]. Наибольшая селективность по сумме

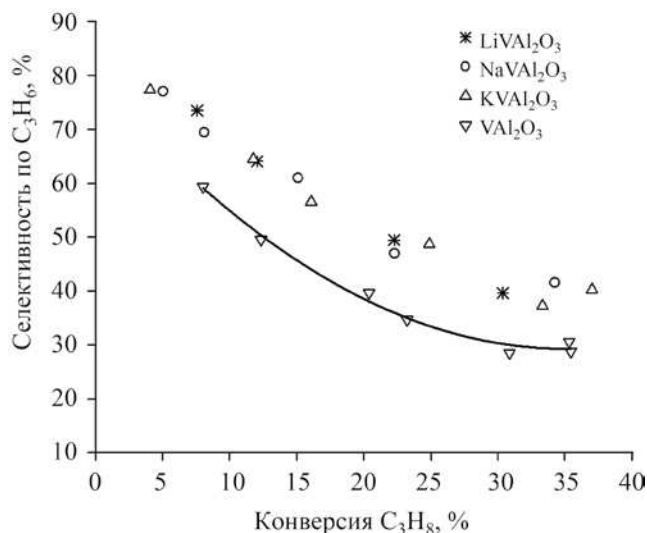


Рис. 7. Зависимость селективности по пропилену при дегидрировании пропана для катализаторов на основе V_2O_5/Al_2O_3 , промотированных щелочными металлами [118].

олефинов C_2-C_3 при дегидрировании пропана с кислородом была достигнута на образце с содержанием ванадия 5% – 70.2% при конверсии 47.6%.

Фосфат ванадия $VOPO_4$ был исследован в качестве катализатора и как индивидуальное соединение, и в качестве компонента, нанесенного на TiO_2 [121]. Оксид титана увеличивает как активность, так и селективность, при этом оптимальные результаты были достигнуты в случае монослойного покрытия – селективность на уровне $\sim 60\%$ при конверсии этана не более 20%.

Наряду с ванадием, активность в окислительном дегидрировании проявляют и оксиды молибдена [122, 123]. Например, в окислительном дегидрировании этана селективность по этилену составляет 74.0% при конверсии 11.8% при 600°C. Существенный синергетический эффект наблюдается при совместном применении оксидов Mo и V [124]. Если на оксиде молибдена конверсия этана в окислительном дегидрировании достигала 10% при температуре 562°C, а селективность по этилену при этом составляла 59%, то та же конверсия на $Mo_{0.8}V_{0.2}$ была достигнута при 540°C, а селективность по этилену составила 100%. Авторы также исследовали в качестве промоторов для оксидных Mo–V-систем Nb, Ti, Mn, Ta, Fe, Si, Cu, W, Pb. Наи-

лучшие результаты были достигнуты на системе $Mo_{0.73}V_{0.18}Nb_{0.09}$ – 10%-ная конверсия при 100%-ной селективности по этилену (286°C).

В работе [125] предложена еще более сложная оксидная композиция – Mo–Te–NbO. Испытанная в области высоких конверсий – при конверсии этана 88.5% селективность составила 80.8%. Схожие результаты достигнуты в [126, 127]. Система Mo–V–Nb–TeO_x, нанесенная на CeO_2 , проявляет гораздо большую активность (0.69 кг C_2H_4 /(кг кат·ч)), чем без носителя (0.34 кг C_2H_4 /(кг кат·ч)) [128]. Авторы связывают данный эффект с облегчением перехода между V^{4+} и V^{5+} в присутствии Ce^{4+} . Промотирование Mo–V–Te–NbO-системы висмутом увеличивает селективность по этилену и снижает образование кокса [129, 130]. Катализатор Mo–V–SbO отличается меньшей селективностью по этилену (81.5% при конверсии этана 64.6%), но при этом высокой производительностью – 0.193 кг C_2H_4 /(кг кат·ч) [131]. Очень высокие показатели были достигнуты на катализаторе $Mo-V_{0.31}-Te_{0.2}-Nb_{0.14}$ – селективность по этилену 87% при конверсии этана 90% при производительности 0.176 кг C_2H_4 /(кг кат·ч) [132]. Подробно сложные оксидные системы в дегидрировании этана рассмотрены в обзоре [133].

Исследованы в окислительном дегидрировании и катализаторы на основе CrO_x [134–140]. В работе [139] исследовано влияние носителя на свойства CrO_x -катализаторов в углекислотном дегидрировании этана. Наибольшую селективность (выше 90%) проявили $CrO_x/\gamma-Al_2O_3$ и CrO_x/ZrO_2 , при этом если на первом катализаторе реакция протекала как термодинамическое дегидрирование, сопряженное с обратной реакцией водяного газа, то на втором – как обычное окислительное дегидрирование. В качестве промоторов к Cr_2O_3/ZrO_2 исследованы Ni, Fe, Co, Mn [140]. Все промоторы, кроме Ni, существенно увеличивали селективность по этилену в углекислотном дегидрировании этана – до 80–98% в зависимости от конверсии. На промотированном никелем катализаторе основными продуктами были CH_4 и CO_2 .

В качестве активного компонента катализаторов окислительного дегидрирования может выступать и Ga_2O_3 [141–143]. В работе [141] приведены результаты по углекислотному дегидрированию этана на различных оксидах переходных элемен-

тов. Самый высокий выход этилена (18.6%) был достигнут на Ga_2O_3 , который превзошел Cr_2O_3 (11.4%) и V_2O_5 (9.5%). Сравнение Ga_2O_3 -катализаторов, нанесенных на различные носители, показало, что наибольшая селективность в дегидрировании пропана наблюдается на $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ – 90% при конверсии 32% (после 20 ч работы) [142]. Катализаторы $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, исследованные в [144], работали стабильно в течение 70 ч в дегидрировании этана, при этом селективность находилась на уровне 90%.

Катализаторы на основе оксидов переходных металлов идеально подходят для развития технологии циклического дегидрирования («chemical looping dehydrogenation»), при которой дегидрирование осуществляется в реакторе за счет кислорода из кристаллической решетки активного компонента катализатора, регенерация которого проводится в отдельном аппарате окислением кислородом воздуха [145–147]. Данный подход позволяет проводить окислительное дегидрирование углеводородов кислородом без предварительного энергоемкого разделения воздуха. Перспективными для данного процесса являются катализаторы на основе марганца. Например, на катализаторе Na-W/Mn/MgO была достигнута селективность по этилену 86% при конверсии этана 64% [145]. Из кобальт-молибденовых систем наилучшие показатели были получены на $\text{Co}_{0.3}\text{-Mo}_{0.7}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – селективность по этилену 90,8% при конверсии этана 49.% [148]. В дегидрировании пропана на VO_x/TiO_2 -системах с содержанием V не более 1 мас. % селективность по пропилену составляла не менее 90%, однако конверсия пропана при этом не превышала 15% [149].

Интерес в качестве носителей катализаторов представляют мезопористые иерархические материалы типа SBA-1, SBA-15, MCM-41 [150–155]. Например, в работе [150] исследовано влияние загрузки CrO_x на свойства катализаторов $\text{CrO}_x/\text{SBA-1}$ в углекислотном дегидрировании пропана. Наиболее селективным (92.7%) и в то же время наиболее активным (6.4×10^{-3} моль $\text{C}_3\text{H}_8/(\text{г Cr} \cdot \text{с})$) оказался катализатор с минимальным содержанием оксидов хрома (1 мас. %). Катализатор Cr-Ce/SBA-15 проявил более высокую селективность в углекислотном дегидрировании этана (селективность по этилену 96% при конверсии этана 55%), чем Cr/SBA-15 (95.5% при конверсии 39.6%) [93].

Катализаторы $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ предложены в [151]: с увеличением загрузки VO_x активность монотонно возрастает, а селективность монотонно снижается. Но даже для наиболее селективного образца высокая селективность по пропилену (87%) наблюдалась лишь при ничтожно малой конверсии (0.5%). Катализаторы $\text{CrO}_x/\text{MCM-41}$ предложены в [156], селективность по пропилену лучшего из них составила ~ 80% при конверсии ~ 60%. Предложены и $\text{CrO}_x/\text{Ce-MCM-41}$ системы: в углекислотном дегидрировании этана селективность превышала 90% при конверсии ~ 60% [157]. Еще одним мезопористым SiO_2 является MSU-x, оксиднохромовые катализаторы на основе которого исследованы в [158]. Лучший из них проявил селективность по этилену 92.1% при конверсии этана 58.0%.

Наряду с мезопористыми SiO_2 , интерес в качестве компонентов катализаторов представляют и цеолиты [159–164]. Например, широко распространенный цеолит ZSM-5 использован в качестве компонента хромовых катализаторов углекислотного дегидрирования этана [165]. В указанной работе CrO_x -катализаторы были синтезированы на основе как ZSM-5, так и Na-ZSM-5. Катализаторы, основанные на натриевой форме цеолита, оказались более селективными – для лучшего из них селективность составила 81.8% при конверсии этана ~ 49% (после 6 ч работы). Катализаторы окислительного дегидрирования пропана на ZSM-5 исследованы в [166]. Селективность лучшего катализатора составила ~ 93% при конверсии пропана ~ 25%.

Свойства некоторых катализаторов окислительного дегидрирования алканов приведены в табл. 3.

Промышленные технологии дегидрирования пропана

В настоящее время распространение в промышленности получили лишь несколько технологий, причем только в одной из них частично реализованы принципы окислительного дегидрирования.

Технология Snamprogetti/Ярсинтез. Одной из первых технологий, нашедшей применение в промышленности, является технология, разработанная совместно Snamprogetti и Ярсинтезом и предназначенная для дегидрирования изобутана. Изначально технология была разработана на базе алюмохромового катализатора, но в настоящее время все

Таблица 3. Свойства некоторых катализаторов окислительного дегидрирования

Катализатор	Температура реакции, °С	Окислитель	МСПС ^а , ч ⁻¹	Сырье	Конверсия, %	Селективность, %	Ссылка
VO _x /MCM-41	500	O ₂	–	C ₃ H ₈	~7	63	[115]
VO _x /MCM-41	500	N ₂ O	–	C ₃ H ₈	~7	82	[115]
15% V ₂ O ₅ /MgO	500	O ₂	187.5	C ₃ H ₈	10.2	52	[116]
9.8% V ₂ O ₅ /SiO ₂	527	O ₂	–	C ₂ H ₄	16	44	[117]
V ₂ O ₅ -K/Al ₂ O ₃	500	O ₂	–	C ₃ H ₈	16.9	57.2	[118]
VO _x /KIT-6	600	O ₂	4.5	C ₃ H ₈	55	64.7	[120]
6.8% Cr/MCM-41	500	CO ₂	1.1	C ₃ H ₈	21	90	[156]
Cr/Ce-MCM-41	700	CO ₂	–	C ₂ H ₆	64	96.8	[157]
Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂	600	CO ₂	–	C ₂ H ₆	77.47	46.34	[140]

^а Массовая скорость подачи сырья по газу.

существующие установки используют Pt–Sn-катализаторы. Принципиальная схема данного процесса представлена на рис. 8. Процесс проводят в кипящем слое катализатора при температурах 550–600°C и давлении 1.2–1.5 бар. Регенерация осуществляется непрерывным образом. Так как теплоты регенерации недостаточно для проведения процесса в регенератор подводят топливный газ.

Технология CATOFIN. Эта технология компании Lummus, представленная на рис. 9, была разработана на основе более ранней технологии производства бутадиена из *n*-бутана – CATADIENE. Основной технологии является алюмохромовый катализатор (18–20% CrO_x), промотированный щелочными металлами (1–2 мас. %) [13]. Процесс осуществляется

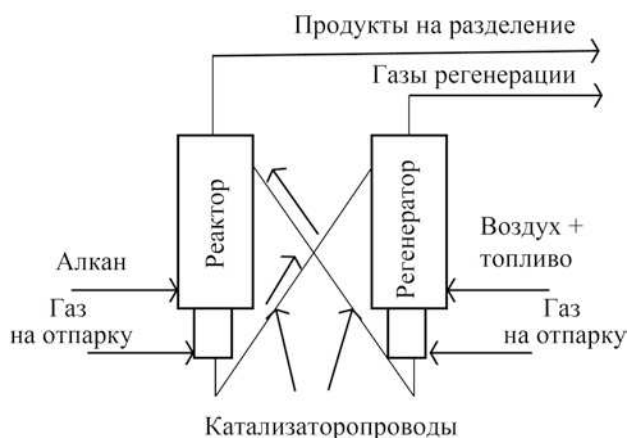


Рис. 8. Технология Snamprogetti/Ярсинтез [16].

в 4–8 параллельных реакторах с неподвижным слоем катализатора при температуре около 565–50°C [167]. Процесс проводят под вакуумом – при давлении 0.2–0.5 бар. Каждый реактор работает в периодическом режиме с чередованием циклов (в скобках указана типичная продолжительность цикла):

- дегидрирование под вакуумом (12 мин);
- продувка паром (3 мин);
- регенерация воздухом (12 мин);
- вакуумирование реактора (3 мин);
- восстановление катализатора водородом.

При этом циклы работы реакторов синхронизированы таким образом, что установка работает в целом в непрерывном режиме. Основным источником тепла для реакции является теплота сгорания кокса, выделяемая при регенерации катализатора, однако, в случае необходимости, вместе с воздухом может быть осуществлена подача топливного газа. Для запасаения энергии, выделяемой при регенерации, катализатор загружается вместе со специальным теплоносителем, эффективно аккумулирующим теплоту. Стадия восстановления регенерированного катализатора водородом необходима для увеличения активности катализатора. Срок службы катализатора составляет 2-3 года. Основной причиной его дезактивации является спекание оксида алюминия, сопряженное со снижением удельной поверхности.

Технология Oleflex. Одной из самых распространенных в промышленности технологий дегидрирования пропана является Oleflex, представленная на

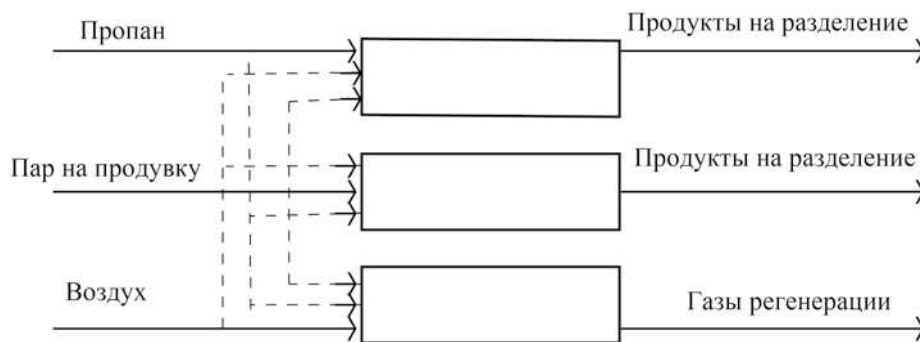


Рис. 9. Схема технологии CATOFIN [2].

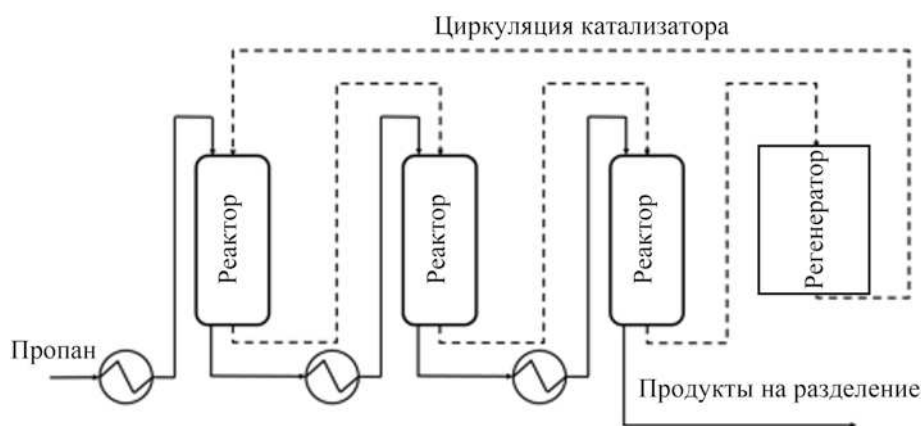


Рис. 10. Схема технологии UOP Oleflex [2].

рис. 10 и основанная на широко распространенной технологии каталитического риформинга нефти компании UOP. В качестве катализатора используется Pt/Sn/Al₂O₃ система, промотированная щелочными металлами (содержание Pt – менее 1%, Sn – 2%, до 1% щелочных металлов) [13]. Процесс проводят в последовательно расположенных реакторах (3–4 шт.) с движущимся слоем катализатора при температурах 580–650°C и давлении 2–3 бар. Между реакторами к технологическому потоку подводится дополнительное количество теплоты. Регенерацию катализатора осуществляют непрерывно за счет подачи воздуха. После регенерации катализатор подвергают хлорированию для поддержания дисперсности платины. Перед подачей в первый по ходу движения технологического потока реактор, регенерированный катализатор подвергают восстановлению водородом. Срок службы

катализатора составляет 1–3 года; при этом свежий катализатор в систему подается непрерывно и постоянно отводится катализаторная пыль, образующаяся в движущемся слое.

Технология STAR. Технология STAR (STeam Active Reforming) была изначально разработана компанией Phillips, а затем усовершенствована компанией Uhde. Технология основана на Pt–Sn-катализаторе на цинк-кальциевом алюминате. Процесс проводят в двух последовательных реакторах с неподвижным слоем катализатора при температурах 570–590°C и давлении около 5 бар. Перед подачей сырья в первый реактор в углеводородное сырье добавляют водяной пар, который снижает парциальное давление углеводородов и удаляет кокс. В технологический поток на выходе из первого реактора подают кислород для селективного сжигания водорода во втором реакторе, как показано на

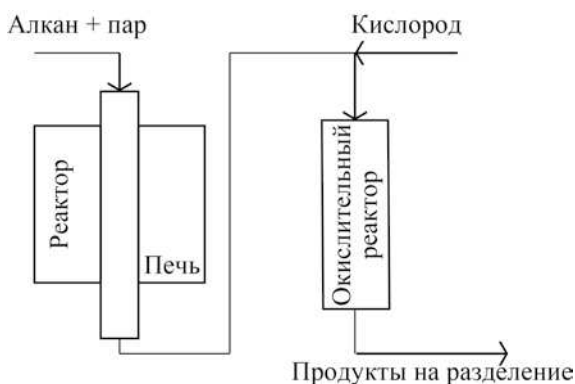


Рис. 11. Схема технологии Uhde STAR [2].

рис. 11. Данный прием не только подводит дополнительное тепло в систему, но и смещает равновесие в сторону образования целевого продукта. Подача пара и селективное окисление водорода, улучшающие термодинамические условия для проведения процесса, позволяют проводить его при относительно высоких давлениях – 7–9 бар. Указанная технология на данный момент является единственной промышленной технологией, в которой частично используются принципы окислительного дегидрирования.

Технология Linde PDH/BASF. Технология Linde, представленная на рис. 12, основана на катализаторе Pt–Sn/ZrO₂, поставляемого BASF. Процесс проводят в трех параллельных реакторах, из которых два находятся в работе, а один на регенерации. Рабочая температура составляет 590–600°C, а давление 1.5 бар. Цикл работы катализатора между регенерациями составляет 6 ч, а сама регенерация длится 3 ч. Регенерацию проводят паром и воздухом. Таким образом, три периодически работающих реактора обеспечивают непрерывный процесс.

Технология циклического дегидрирования. Технология циклического дегидрирования (или «chemical looping oxidative dehydrogenation») отличается тем, что между реактором и регенератором циркулирует катализатор, одновременно являющийся переносчиком кислорода, а также теплоносителем. Принципиальная технологическая схема

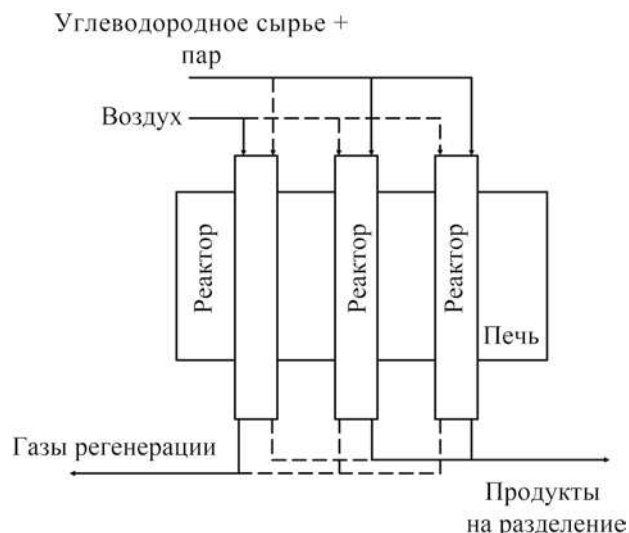


Рис. 12. Схема технологии Linde PDH/BASF [13].

представлена на рис. 13. Процесс дегидрирования проводят в реакторе, в котором катализатор в высокой степени окисления контактирует с алканом с образованием продуктов и переходом активного компонента катализатора в более низкую степень окисления. Приемлемые выходы продукта достигаются при температурах 550–650°C [147].

Регенерацию катализатора проводят кислородом воздуха, а побочным «продуктом» регенерации является азот. Несмотря на то, что данная технология пока не реализована в промышленности, она является весьма перспективной за счет потенциальной экономии на разделении воздуха (поскольку образующийся при регенерации азот не загрязняет поток продукта).



Рис. 13. Принципиальная технологическая схема циклического дегидрирования [147].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время существует устойчивый рост спроса на низшие олефины и прежде всего на пропилен, который не может быть удовлетворен за счет наращивания мощностей основных процессов производства олефинов – пиролиза и каталитического крекинга, поскольку олефины C_3 – C_4 не являются основными продуктами данных процессов. Наиболее подходящими являются технологии дегидрирования алканов. При этом в промышленности получил распространение только процесс термокаталитического дегидрирования. Представляется перспективной технология окислительного дегидрирования, особенно с использованием CO_2 в качестве мягкого окислителя. Такой процесс позволяет не только нарастить производство пропилена, но и утилизировать углекислый газ. Ввиду термодинамических ограничений дегидрирование в присутствии CO_2 рекомендуется вести при температуре не ниже 830 К и отношении CO_2 :пропан от 1:1 до 5:1. Из известных катализаторов окислительного дегидрирования наилучшие показатели по конверсии и селективности демонстрируют оксиды хрома на мезопористых носителях, однако высокая токсичность хрома требует поиска альтернативных, более безопасных активных компонентов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России (Название «Метастабильные катализаторы, полученные лазерной обработкой в жидкости, для эффективного дегидрирования алканов», № Соглашения 075-15-2021-1386, Шифр 13.2251.21.0100).

Данное исследование в Северо-западном политехническом университете поддержано в рамках Национальной ключевой программы исследований и разработок Китая (проект № 2021YFE0115100).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мельников Дмитрий Петрович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5947-0416>

Новиков Андрей Александрович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0887-6678>

Глотов Александр Павлович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

Решетина Марина Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-9400>

Смирнова Екатерина Максимовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5638-9105>

Hongqiang Wang, Ph.D., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1262-1958>

Винокуров Владимир Арнольдович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zimmermann H., Walzl R. Ethylene // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. P. 465–529. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_045.pub3
2. Zimmermann H. Propene // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. https://doi.org/10.1002/14356007.a22_211.pub3
3. Платэ Н.В., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. 696 с.
4. Li G., Liu C., Cui X., Yang Y., Shi F. Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide // Green Chemistry. 2021. V. 23. № 2. P. 689–707. <https://doi.org/10.1039/d0gc03705b>
5. Sundaram K.M., Shreehan M.M., Olszewski E.F. Ethylene // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley Online Library, 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0520082519211404.a01.pub2>
6. Zimmermann R.R., Hahn T., Reschetilowski W., Armbrüster M. Kinetic Parameters for the Selective Hydrogenation of Acetylene on GaPd2 and GaPd // ChemPhysChem. 2017. V. 18. № 18. P. 2517–2525. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700535>
7. Geilen F.M.A., Stochniol G., Peitz S., Schulte-Koerne E. Butenes // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000. P. 1–13. https://doi.org/10.1002/14356007.a04_483.pub3
8. Bender M. An Overview of industrial processes for the production of olefins – C_4 hydrocarbons // ChemBioEng Reviews. 2014. V. 1. № 4. P. 136–147. <https://doi.org/10.1002/cben.201400016>
9. Sadrameli S.M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review // Fuel.

2015. V. 140. P. 102–115. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.034>
10. *Sadrameli S.M.* Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review // *Fuel*. 2016. V. 173. № January. P. 285–297. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.047>
 11. *Gholami Z., Gholami F., Tişler Z., Tomas M., Vakili M.* A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking // *Energies*. 2021. V. 14. № 4. P. 1–36. <https://doi.org/10.3390/en14041089>
 12. *Gogate M.R.* Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects // *Petroleum Science and Technology*. 2019. V. 37. № 5. P. 559–565. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1555589>
 13. *Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // *Chemical Reviews*. 2014. V. 114. № 20. P. 10613–10653. <https://doi.org/10.1021/cr5002436>
 14. *James O.O., Mandal S., Alele N., Chowdhury B., Maity S.* Lower alkanes dehydrogenation: Strategies and reaction routes to corresponding alkenes // *Fuel Processing Technology*. 2016. V. 149. P. 239–255. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.016>
 15. *Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A.* Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts // *Catalysis Today*. 1999. V. 51. № 2. P. 223–232. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00047-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00047-4)
 16. *Caspary K.J., Gehrke H., Heinritz-Adrian M., Schwefer M.* Dehydrogenation of alkanes // *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online*, 2008. P. 3206–3229.
 17. *Кустов Л.М., Кучеров А.В., Финашина Е.Д.* Окислительное дегидрирование легких алканов C₂–C₄ в алкены: традиционные системы и СВЧ-катализ // *Журнал Физ. Химии*. 2013. Т. 87. № 3. С. 357–363. <https://doi.org/10.7868/s0044453713030163>
 18. *Cavani F., Ballarini N., Cericola A.* Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? // *Catalysis Today*. 2007. V. 17. № 1–4. P. 113–131. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.009>
 19. *Koc S.N., Dayioglu K., Ozdemir H.* Oxidative dehydrogenation of propane with K-MoO₃/MgAl₂O₄ catalysts // *J. of Chemical Sciences*. 2016. V. 128. № 1. P. 67–71. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0998-4>
 20. *Rostom S., De Lasa H.* Propane oxidative dehydrogenation on vanadium-based catalysts under oxygen-free atmospheres // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 4. P. 1–24. <https://doi.org/10.3390/catal10040418>
 21. *Atanga M.A., Rezaei F., Jawad A., Fitch M., Rownaghi A.A.* Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 220. № May 2017. P. 429–445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.052>
 22. *Kondratenko E. V., Ovsitser O.* Catalytic Abatement of Nitrous Oxide Coupled with Selective Production of Hydrogen and Ethylene // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. № 17. P. 3227–3229. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200705324>
 23. *Zhou Y., Lin J., Li L., Tian M., Li X., Pan X., Chen Y., Wang X.* Improving the selectivity of Ni-Al mixed oxides with isolated oxygen species for oxidative dehydrogenation of ethane with nitrous oxide // *J. of Catalysis*. 2019. V. 377. P. 438–448. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.07.050>
 24. *Takehira K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y.* Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO₂ // *J. of Catalysis*. 2004. V. 224. № 2. P. 404–416. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.014>
 25. *Chen M., Xu J., Liu Y.M., Cao Y., He H.Y., Zhuang J.H.* Supported indium oxide as novel efficient catalysts for dehydrogenation of propane with carbon dioxide // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 377. № 1–2. P. 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.011>
 26. *Bustamante F., Enick R.M., Cugini A.V., Killmeyer R.P., Howard B.H., Rothenberger K.S., Ciocco M. V., Morreale B.D., Chattopadhyay S., Shi S.* High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water-gas shift reaction // *AIChE J*. 2004. V. 50. № 5. P. 1028–1041. <https://doi.org/10.1002/aic.10099>
 27. *Zangeneh F.T., Taeb A., Gholivand K., Sahebdehfar S.* Thermodynamic equilibrium analysis of propane dehydrogenation with carbon dioxide and side reactions // *Chemical Engineering Communications*. 2016. V. 203. № 4. P. 557–565. <https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1017638>
 28. *Du X., Yao B., Gonzalez-Cortes S., Kuznetsov V.L., Almegren H., Xiao T., Edwards P.P.* Catalytic dehydrogenation of propane by carbon dioxide: A medium-temperature thermochemical process for carbon dioxide utilisation // *Faraday Discussions*. 2015. V. 183. P. 161–176. <https://doi.org/10.1039/c5fd00062a>
 29. *Al-Mamoori A., Lawson S., Rownaghi A.A., Rezaei F.* Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in an integrated CO₂ capture-utilization process // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 278. № July. P. 119329. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119329>
 30. NIST Chemistry WebBook // <https://webbook.nist.gov>
 31. *Smith M.S., Van Ness H.C., Abbot M.M., Swihart M.T.* Introduction to chemical engineers thermodynamics // *Chemical Engineering Series*. McGraw-Hill. 2017.
 32. *Biloen P., Dautzenberg F.M., Sachtler W.M.H.* Catalytic dehydrogenation of propane to propene over platinum

- and platinum-gold alloys // *J. Catalysis*. 1977. V. 50. № 1. P. 77–86. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90010-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90010-0)
33. Yang M.L., Zhu Y.A., Fan C., Sui Z.J., Chen D., Zhou X.G. DFT study of propane dehydrogenation on Pt catalyst: Effects of step sites // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. V. 13. № 8. P. 3257–3267. <https://doi.org/10.1039/c0cp00341g>
34. Zhu J., Yang M.L., Yu Y., Zhu Y.A., Sui Z.J., Zhou X.G., Holmen A., Chen D. Size-Dependent reaction mechanism and kinetics for propane dehydrogenation over Pt catalysts // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. № 11. P. 6310–6319. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01423>
35. Rioux R.M., Song H., Hoefelmeyer J.D., Yang P., Somorjai G.A. High-surface-area catalyst design: Synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica // *J. Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. № 6. P. 2192–2202. <https://doi.org/10.1021/jp048867x>
36. Bariås O.A., Holmen A., Blekkan E.A. Propane dehydrogenation over supported Pt and Pt-Sn catalysts: Catalyst preparation, characterization, and activity measurements // *J. Catalysis*. 1996. V. 158. № 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0001>
37. Cortright R.D., Hill J.M., Dumesic J.A. Selective dehydrogenation of isobutane over supported Pt/Sn catalysts // *Catalysis Today*. 2000. V. 55. № 3. P. 213–223. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00249-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00249-7)
38. Iglesias-Juez A., Beale A.M., Maaijen K., Weng T.C., Glatzel P., Weckhuysen B.M. A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions // *J. Catalysis*. 2010. V. 276. № 2. P. 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.018>
39. Yang B., Burch R., Hardacre C., Headdock G., Hu P. Origin of the increase of activity and selectivity of nickel doped by Au, Ag, and Cu for acetylene hydrogenation // *ACS Catalysis*. 2012. V. 2. № 6. C. 1027–1032. <https://doi.org/10.1021/cs2006789>
40. Cortright R., Dumesic J. Effects of potassium on silica-supported Pt and Pt/Sn catalyst for isobutane dehydrogenation // *J. Catalysis*. 1995. V. 157. P. 576–583. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1322>
41. He S., Sun C., Bai Z., Dai X., Wang B. Dehydrogenation of long chain paraffins over supported Pt–Sn–K/Al₂O₃ catalysts: A study of the alumina support effect // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 356. № 1. P. 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.024>
42. Casella M.L., Siri G.J., Santori G.F., Ferretti O.A., Ramírez-Corredores M.M. Surface characterization of Li-modified platinum/tin catalysts for isobutane dehydrogenation // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 13. P. 5639–5643. <https://doi.org/10.1021/la991437r>
43. Gokak D.T., Basrur A.G., Rajeswar D., Rao G.S., Krishnamurthy K.R. Lithium promoted Pt–Sn/Al₂O₃ catalysts for dehydrogenation of *n*-decane: Influence of lithium metal precursors // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1996. V. 59. № 2. P. 315–323. <https://doi.org/10.1007/BF02068129>
44. Wang L., Lin L., Zang T., Cai H. Enhancement of Pt–Sn/Al₂O₃ catalyst stability for butane dehydrogenation by modification with Sm and Li // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1994. V. 52. № 1. P. 107–111. <https://doi.org/10.1007/BF02129857>
45. Siri G.J., Bertolini G.R., Casella M.L., Ferretti O.A. Pt–Sn/γ-Al₂O₃ isobutane dehydrogenation catalysts: The effect of alkaline metals addition // *Materials Letters*. 2005. V. 59. № 18. P. 2319–2324. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.013>
46. Tahriri Z.F., Sahebdehfar S. Effect of addition of different promoters on the performance of Pt–Sn–K/Al₂O₃ catalyst in the propane dehydrogenation // *Iranian J. Chem. Engineering*. 2011. V. 8. № 3. P. 48–54.
47. Tahriri Z.F., Taeb A., Gholivand K. The Effect of alkali metal promoters on the stability and coke formation of platinum-based propane dehydrogenation catalysts: a kinetic study // *Iranian J. Chem. Engineering*. 2013. V. 32. № 4. P. 25–32.
48. Yu C., Ge Q., Xu H., Li W. Effects of Ce addition on the Pt–Sn/γ-Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation to propylene // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 315. P. 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.038>
49. Nawaz Z., Wei F. Pt–Sn-based catalyst's intensification using Al₂O₃-SAPO-34 as a support for propane dehydrogenation to propylene // *J. Industrial and Engineering Chemistry*. 2011. V. 17. № 3. P. 389–393. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.09.027>
50. Nawaz Z., Fei W. Pt–Sn-based SAPO-34 supported novel catalyst for *n*-butane dehydrogenation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. № 15. P. 7442–7447. <https://doi.org/10.1021/ie900801m>
51. Santhosh Kumar M., Chen D., Holmen A., Walmsley J.C. Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15 and Pt–Sn-SBA-15: Effect of Sn on the dispersion of Pt and catalytic behavior // *Catalysis Today*. 2009. V. 142. № 1–2. P. 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.002>
52. Akporiaye D., Jensen S.F., Olsbye U., Rohr F., Rytter E., Rønnekleiv M., Spjelkavik A.I. A novel, highly efficient catalyst for propane dehydrogenation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2001. V. 40. № 22. P. 4741–4748. <https://doi.org/10.1021/ie010299+>
53. Galvita V., Siddiqi G., Sun P., Bell A.T. Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and Pt–Sn/Mg(Al)O

- catalysts // *J. of Catalysis*. 2010. V. 271. № 2. P. 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.01.016>
54. Sun P., Siddiqi G., Vining W.C., Chi M., Bell A.T. Novel Pt/Mg(In)(Al)O catalysts for ethane and propane dehydrogenation // *J. of Catalysis*. 2011. V. 282. № 1. P. 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.008>
 55. Ruelas-Leyva J.P., Mata-Martinez A., Talavera-López A., Gómez S.A., Jimenez-Lam S.A., Fuentes G.A. Dehydrogenation of propane to propylene with highly stable catalysts of Pt-Sn supported over mesoporous silica KIT-6 // *Intern. J. Chem. Reactor Engineering*. 2018. V. 16. № 10. P. 1–10. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0247>
 56. Nakaya Y., Hirayama J., Yamazoe S., Shimizu K.ichi, Furukawa S. Single-atom Pt in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation // *Nature Communications*. 2020. V. 11. № 1. P. 3–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16693-9>
 57. Belskaya O.B., Nizovskii A.I., Gulyaeva T.I., Leont'eva N.N., Bukhtiyarov V.I. Catalysts Pt/(Ga)Al₂O₃ obtained using aluminum metal activated with gallium // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020. V. 93. № 1. P. 118–126. <https://doi.org/10.1134/S1070427220010139>
 58. Nakaya Y., Xing F., Ham H., Shimizu K., Furukawa S. Doubly decorated platinum–gallium intermetallics as stable catalysts for propane dehydrogenation // *Angewandte Chemie*. 2021. V. 133. № 36. P. 19867–19871. <https://doi.org/10.1002/ange.202107210>
 59. Xu Y., Chen J., Yuan X., Zhang Y., Yu J., Liu H., Cao M., Fan X., Lin H., Zhang Q. Sintering-resistant Pt on Ga₂O₃ rods for propane dehydrogenation: The morphology matters // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2018. V. 57. № 39. P. 13087–13093. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03085>
 60. Searles K., Chan K.W., Mendes Burak J.A., Zemlyanov D., Safonova O., Copéret C. Highly productive propane dehydrogenation catalyst using silica-supported Ga-Pt nanoparticles generated from single-sites // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 37. P. 11674–11679. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05378>
 61. Sattler J.J.H.B., Gonzalez-Jimenez I.D., Luo L., Stears B.A., Malek A., Barton D.G., Kilos B.A., Kaminsky M.P., Verhoeven T.W.G.M., Koers E.J., Baldus M., Weckhuysen B.M. Platinum-promoted Ga/Al₂O₃ as highly active, selective, and stable catalyst for the dehydrogenation of propane // *Angewandte Chemie*. 2014. V. 126. № 35. P. 9405–9410. <https://doi.org/10.1002/ange.201404460>
 62. Sarazen M.L., Jones C.W. MOF-Derived Iron Catalysts for nonoxidative propane dehydrogenation // *J. Physical Chemistry C*. 2018. V. 122. № 50. P. 28637–28644. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08066>
 63. Zhang Y., Zhou Y., Huang L., Xue M., Zhang S. Sn-modified ZSM-5 as support for platinum catalyst in propane dehydrogenation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. V. 50. № 13. P. 7896–7902. <https://doi.org/10.1021/ie1024694>
 64. De Cola P.L., Gläser R., Weitkamp J. Non-oxidative propane dehydrogenation over Pt-Zn-containing zeolites // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 306. P. 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.028>
 65. Duan Y., Zhou Y., Zhang Y., Sheng X., Xue M. Effect of sodium addition to PtSn/AlSBA-15 on the catalytic properties in propane dehydrogenation // *Catalysis Letters*. 2011. V. 141. № 1. P. 120–127. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0445-6>
 66. Larsson M., Hultén M., Blekkan E.A., Andersson B. The effect of reaction conditions and time on stream on the coke formed during propane dehydrogenation // *Journal of Catalysis*. 1996. № 164. P. 44–53. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0361>
 67. Larsson M., Henriksson N., Andersson B. Estimation of reversible and irreversible coke by transient experiments / C.H. Bartholomew and G.A. Fuentes (eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier. 1997. P. 673–680. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80213-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80213-3)
 68. Wang H.Z., Sun L.L., Sui Z.J., Zhu Y.A., Ye G.H., Chen D., Zhou X.G., Yuan W.K. Coke formation on Pt–Sn/Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2018. V. 57. № 26. P. 8647–8654. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01313>
 69. Siddiqi G., Sun P., Galvita V., Bell A.T. Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation // *J. Catalysis*. 2010. V. 274. № 2. P. 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.06.016>
 70. Frey F.E., Huppke W.F. Equilibrium dehydrogenation of ethane, propane, and the butanes // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1933. V. 25. № 1. P. 54–59. <https://doi.org/10.1021/ie50277a013>
 71. Marcilly C., Delmon B. The activity of true Cr₂O₃–Al₂O₃ solid solutions in dehydrogenation // *Journal of Catalysis*. 1972. V. 24. № 2. P. 336–347. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90078-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90078-4)
 72. Sterligov O.D., Gitis K.M., Slovetskaya K.I., Shpiro E.S., Rubinstein A.M., Minachev K.M. The role of chemical and structural changes on the surface in deactivation of chromia-alumina catalysts in dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1980. V. 6. P. 363–374. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65245-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65245-3)
 73. Shee D., Sayari A. Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 389. № 1–2. P. 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.013>

74. Nazimov D.A., Klimov O.V., Danilova I.G., Trukhan S.N., Saiko A.V., Cherepanova S.V., Chesalov Y.A., Martynov O.N., Noskov A.S. Effect of alumina polymorph on the dehydrogenation activity of supported chromia/alumina catalysts // *J. Catalysis*. 2020. V. 391. P. 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.006>
75. Nazimov D.A., Klimov O.V., Saiko A.V., Noskov A.S. Effect of steam–air treatment of alumina–chromia dehydrogenation catalysts on their physicochemical and catalytic characteristics // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2021. V. 94. № 9. P. 1283–1291. <https://doi.org/10.1134/S1070427221090111>
76. Castro-Fernández P., Mance D., Liu C., Moroz I.B., Abdala P.M., Pidko E.A., Copéret C., Fedorov A., Müller C.R. Propane dehydrogenation on Ga₂O₃-based catalysts: contrasting performance with coordination environment and acidity of surface sites // *ACS Catalysis*. 2021. V. 11. № 2. P. 907–924. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05009>
77. Chen M., Xu J., Su F.Z., Liu Y.M., Cao Y., He H.Y., Fan K.N. Dehydrogenation of propane over spinel-type gallia-alumina solid solution catalysts // *J. Catalysis*. 2008. V. 256. № 2. P. 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.03.021>
78. Nesterenko N.S., Ponomoreva O.A., Yuschenko V.V., Ivanova I.I., Testa F., Di Renzo F., Fajula F. Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga- and Fe-containing mesoporous silicas // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V. 254. № 2. P. 261–272. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00488-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00488-5)
79. Li H., Yue Y., Miao C., Xie Z., Hua W., Gao Z. Dehydrogenation of ethylbenzene and propane over Ga₂O₃–ZrO₂ catalysts in the presence of CO₂ // *Catalysis Communications*. 2007. V. 8. № 9. P. 1317–1322. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.11.034>
80. Michorczyk P., Kuśtrowski P., Kolak A., Zimowska M. Ordered mesoporous Ga₂O₃ and Ga₂O₃–Al₂O₃ prepared by nanocasting as effective catalysts for propane dehydrogenation in the presence of CO₂ // *Catalysis Communications*. 2013. V. 35. P. 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.01.019>
81. Sokolov S., Bychkov V.Y., Stoyanova M., Rodemerck U., Bentrup U., Linke D., Tyulenin Y.P., Korchak V.N., Kondratenko E.V. Effect of VO_x species and support on coke formation and catalyst stability in nonoxidative propane dehydrogenation // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. № 11. P. 1691–1700. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500151>
82. Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Tsapina A.M. A Mechanistic study of dehydrogenation of propane over vanadia-titania catalysts // *J. of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. № 32. P. 19668–19680. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04991>
83. Harlin M.E., Backman L.B., Krause A.O.I., Jylhä O.J.T. Activity of molybdenum oxide catalyst in the dehydrogenation of *n*-butane // *J. Catalysis*. 1999. V. 183. № 2. P. 300–313. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2413>
84. Ledoux M.J., Meunier F., Heinrich B., Pham-Huu C., Harlin M.E., Krause A.O.I. Part I. *n*-Butane dehydrogenation on unsupported carbon modified MoO₃ (MoC_xC_y): Effect of steam on the catalyst stability // *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 181. № 1. P. 157–170. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00417-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00417-7)
85. Mitchell P.C.H., Wass S.A. Propane dehydrogenation over molybdenum hydrotalcite catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2002. V. 225. № 1–2. P. 153–165. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00862-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00862-6)
86. Frank B., Cotter T.P., Schuster M.E., Schlögl R., Trunschke A. Carbon dynamics on the molybdenum carbide surface during catalytic propane dehydrogenation // *Chemistry – A European Journal*. 2013. V. 19. № 50. P. 16938–16945. <https://doi.org/10.1002/chem.201302420>
87. Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Харламов В.В., Калинин В.П., Беланова Е.П., Канаев С.А., Казаков А.В., Старостина Т.С. Окислительные превращения этана с участием решеточного кислорода молибденовых систем, модифицированных оксидами алюминия, галлия и иттрия // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 6. С. 622–627. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060216> [Usachev N.Y., Gerzeliev I.M., Kharlamov V.V., Kalinin V.P., Belanova E.P., Kanaev S.A., Kazakov A.V., Starostina T.S. Oxidative conversion of ethane involving lattice oxygen of molybdenum systems modified with aluminum, gallium, or yttrium oxide // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 9. P. 841–845. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090218>]
88. Puurunen R.L., Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I. Chromium(III) supported on aluminum-nitride-surfaced alumina: Characteristics and dehydrogenation activity // *Journal of Catalysis*. 2003. V. 213. № 2. P. 281–290. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00016-7)
89. Puurunen R.L., Weckhuysen B.M. Spectroscopic study on the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts // *J. of Catalysis*. 2002. V. 210. № 2. P. 418–430. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3686>
90. Cavani F., Koutyrev M., Trifirò F., Bartolini A., Ghisletti D., Iezzi R., Santucci A., Del Piero G. Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane // *J. of Catalysis*. 1996. V. 158. № 1. P. 236–250. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0023>
91. Rombi E., Cutrufello M.G., Solinas V., De Rossi S., Ferraris G., Pistone A. Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V. 251. № 2. P. 255–266. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00308-9)

92. Nazimov D.A., Klimov O.V., Saiko A.V., Trukhan S.N., Glazneva T.S., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Noskov A.S. Effect of the K loading on effective activation energy of isobutane dehydrogenation over chromia/alumina catalysts // *Catalysis Today*. 2021. V. 375. P. 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.005>
93. Shi X., Ji S., Wang K. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with carbon dioxide over Cr-Ce/SBA-15 catalysts // *Catalysis Letters*. 2008. V. 125. № 3–4. P. 331–339. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9569-3>
94. Celebi M., Yurderi M., Bulut A., Kaya M., Zahmakiran M. Palladium nanoparticles supported on amine-functionalized SiO₂ for the catalytic hexavalent chromium reduction // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. V. 180. P. 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.020>
95. Tripathi R.M., Chung S.J. Reclamation of hexavalent chromium using catalytic activity of highly recyclable biogenic Pd(0) nanoparticles // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. № 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57548-z>
96. Searles K., Siddiqi G., Safonova O. V., Copéret C. Silica-supported isolated gallium sites as highly active, selective and stable propane dehydrogenation catalysts // *Chemical Science*. 2017. V. 8. № 4. P. 2661–2666. <https://doi.org/10.1039/c6sc05178b>
97. Wachs I.E., Weckhuysen B.M. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports // *Applied Catalysis A: General*. 1997. V. 157. № 1–2. P. 67–90. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00021-5)
98. Chaar M.A., Patel D., Kung M.C., Kung H.H. Selective oxidative dehydrogenation of butane over VMgO catalysts // *J. of Catalysis*. 1987. V. 105. № 2. P. 483–498. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90076-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90076-5)
99. Sattler J.J.H.B., González-Jiménez I.D., Mens A.M., Arias M., Visser T., Weckhuysen B.M. Operando uv-vis spectroscopy of a catalytic solid in a pilot-scale reactor: Deactivation of a CrO_x/Al₂O₃ propane dehydrogenation catalyst // *Chem. Communications*. 2013. V. 49. № 15. P. 1518–1520. <https://doi.org/10.1039/c2cc38978a>
100. Zhang X., Yue Y., Gao Z. Chromium oxide supported on mesoporous SBA-15 as propane dehydrogenation and oxidative dehydrogenation catalysts // *Catalysis Letters*. 2002. V. 83. № 1. P. 19–25. <https://doi.org/10.1023/A:1020693028720>
101. Porosoff M.D., Myint M.N.Z., Kattel S., Xie Z., Gomez E., Liu P., Chen J.G. Identifying Different Types of Catalysts for CO₂ Reduction by Ethane through Dry Reforming and Oxidative Dehydrogenation // *Angewandte Chemie – International Edition*. 2015. V. 54. № 51. P. 15501–15505. <https://doi.org/10.1002/anie.201508128>
102. Gomez E., Kattel S., Yan B., Yao S., Liu P., Chen J.G. Combining CO₂ reduction with propane oxidative dehydrogenation over bimetallic catalysts // *Nature Communications*. 2018. V. 9. № 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03793-w>
103. Myint M.N.Z., Yan B., Wan J., Zhao S., Chen J.G. Reforming and oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ as a soft oxidant over bimetallic catalysts // *J. of Catalysis*. 2016. V. 343. P. 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.004>
104. Numan M., Eom E., Li A., Mazur M., Cha H.W., Ham H.C., Jo C., Park S.E. Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO₂ as a Soft Oxidant over a PtCe Bimetallic Catalyst // *ACS Catalysis*. 2021. V. 11. № 15. P. 9221–9232. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01156>
105. Beretta A., Piovesan L., Forzatti P. An investigation on the role of a Pt/Al₂O₃ catalyst in the oxidative dehydrogenation of propane in annular reactor // *J. of Catalysis*. 1999. V. 184. № 2. P. 455–468. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2446>
106. Bañares M.A. Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: A review // *Catalysis Today*. 1999. V. 51. № 2. P. 319–348. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00053-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00053-X)
107. Grzybowska-Świerkosz B. Effect of additives on the physicochemical and catalytic properties of oxide catalysts in selective oxidation reactions // *Topics in Catalysis*. 2002. V. 21. № 1–3. P. 35–46. <https://doi.org/10.1023/A:1020547830167>
108. Routray K., Reddy K.R.S.K., Deo G. Oxidative dehydrogenation of propane on V₂O₅/Al₂O₃ and V₂O₅/TiO₂ catalysts: Understanding the effect of support by parameter estimation // *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 265. № 1. P. 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.006>
109. Nguyen T.D., Zheng W., Celik F.E., Tsilomelekis G. CO₂-assisted ethane oxidative dehydrogenation over MoO_x: Xcatalysts supported on reducible CeO₂-TiO₂ // *Catalysis Science and Technology*. 2021. V. 11. № 17. P. 5791–5801. <https://doi.org/10.1039/d1cy00362c>
110. Huš M., Kopač D., Bajec D., Likožar B. Effect of Surface Oxidation on Oxidative Propane Dehydrogenation over Chromia: An Ab Initio Multiscale Kinetic Study //

- ACS Catalysis. 2021. V. 11. № 17. P. 11233–11247. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01814>
111. *Heracleous E., Machli M., Lemonidou A.A., Vasalos I.A.* Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. V. 232. № 1–2. P. 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.01.027>
112. *Carrero C.A., Schloegl R., Wachs I.E., Schomaecker R.* Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydrogenation of propane over well-defined supported vanadium oxide catalysts // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. № 10. P. 3357–3380. <https://doi.org/10.1021/cs5003417>
113. *Al-Ghamdi S.A., De Lasa H.I.* Propylene production via propane oxidative dehydrogenation over $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst // *Fuel*. 2014. V. 128. P. 120–140. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.033>
114. *Ayandiran A.A., Bakare I.A., Binous H., Al-Ghamdi S., Razzak S.A., Hossain M.M.* Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over $\text{VO}_x/\text{CaO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ using lattice oxygen // *Catalysis Science and Technology*. 2016. V. 6. № 13. P. 5154–5167. <https://doi.org/10.1039/c6cy00078a>
115. *Kondratenko E. V., Cherian M., Baerns M., Su D., Schlögl R., Wang X., Wachs I.E.* Oxidative dehydrogenation of propane over V/MCM-41 catalysts: Comparison of O_2 and N_2O as oxidants // *J. of Catalysis*. 2005. V. 234. № 1. P. 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.05.025>
116. *Pak C., Bell A.T., Tilley T.D.* Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-magnesia catalysts prepared by thermolysis of $\text{OV}(\text{OtBu})_3$ in the presence of nanocrystalline MgO // *J. of Catalysis*. 2002. V. 206. № 1. P. 49–59. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3473>
117. *Oyama S.T., Somorjai G.A.* Effect of structure in selective oxide catalysis: Oxidation reactions of ethanol and ethane on vanadium oxide // *J. of Physical Chemistry*. 1990. V. 94. № 12. P. 5022–5028. <https://doi.org/10.1021/j100375a048>
118. *Lemonidou A.A., Nalbandian L., Vasalos I.A.* Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts. Effect of support and alkali promoter // *Catalysis Today*. 2000. V. 61. № 1. P. 333–341. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00393-X)
119. *Corma A., López-Nieto J.M., Paredes N., Pérez M., Shen Y., Cao H., Suib S.L.* Oxidative Dehydrogenation / In: Ruiz, P., Delmon, B. (eds.) *New developments in selective oxidation by heterogeneous propane over supported-vanadium oxide catalysts*. Elsevier, 1992. P. 213–220.
120. *Liu Q., Li J., Zhao Z., Gao M., Kong L., Liu J., Wei Y.* Design, synthesis and catalytic performance of vanadium-incorporated mesoporous silica KIT-6 catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene // *Catalysis Science and Technology*. 2016. V. 6. № 15. P. 5927–5941. <https://doi.org/10.1039/c6cy00404k>
121. *Ciambelli P., Galli P., Lisi L., Massucci M.A., Patrono P., Pirone R., Ruoppolo G., Russo G.* TiO_2 supported vanadyl phosphate as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene // *Applied Catalysis A: General*. 2000. V. 203. № 1. P. 133–142. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00481-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00481-6)
122. *Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Беланова Е.П., Калинин В.П., Харламов В.В., Казаков А.В., Харламов В.В., Попов, А.Ю.* Окислительное дегидрирование этана в этилен в системе с циркулирующим микросферическим оксидометаллическим переносчиком кислорода: 1. Синтез и изучение каталитической системы // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 6. С. 506–526. <https://doi.org/10.7868/S002824211506012X> [*Khadzhev S.N., Usachev N.Y., Gerzeliev I.M., Belanova E.P., Kalinin V.P., Kharlamov V.V., Kazakov A.V., Kanaev S.A., Starostina T.S., Popov A.Y.* Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a system with circulating microspherical metal oxide oxygen carrier: 1. Synthesis and study of the catalytic system // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 8. P. 651–654. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080125>].
123. *Mikhailovskii S. V., Zhilyaeva N.A., Obletsova A.A., Ermilova M.M., Orekhova N. V., Malygin A.A., Yaroslavtsev A.B.* Effect of the composition of $(\text{Mo}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Ti})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface oxide structures on the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2016. V. 89. № 1. P. 34–39. <https://doi.org/10.1134/S1070427216010055>
124. *Thorsteinson E.M., Wilson T.P., Young F.G., Kasai P.H.* The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium // *J. of Catalysis*. 1978. V. 52. № 1. P. 116–132. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90128-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90128-8)
125. *López Nieto J.M., Botella P., Vázquez M.I., Dejoz A.* The selective oxidative dehydrogenation of ethane

- over hydrothermally synthesised MoVTeNb catalysts // *Chem. Communications*. 2002. V. 4. № 17. P. 1906–1907. <https://doi.org/10.1039/b204037a>
126. *Bondareva V.M., Chernov A.N., Ishchenko E.V., Sobolev V.I.* Effect of pressure on the oxidative conversion of ethane on VMoTeNbO catalyst // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2016. V. 89. № 11. P. 1786–1790. <https://doi.org/10.1134/S1070427216110082>
 127. *Bondareva V.M., Ishchenko E. V., Kardash T.Y., Ishchenko A. V., Zenkovets G.A., Tropin V.I., Sobolev V.I.* Oxidative dehydrogenation of ethane on VMoTeNbO/Al–Si–O catalysts: Effect of the support on the physicochemical and catalytic properties // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2017. V. 90. № 7. P. 1136–1142. <https://doi.org/10.1134/S1070427217070175>
 128. *Dang D., Chen X., Yan B., Li Y., Cheng Y.* Catalytic performance of phase-pure M1 MoVNbTeO_x/CeO₂ composite for oxidative dehydrogenation of ethane // *J. of Catalysis*. 2018. V. 365. P. 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.016>
 129. *Ishchenko E.V., Gulyaev R.V., Kardash T.Y., Ishchenko A.V., Gerasimov E.Y., Sobolev V.I., Bondareva V.M.* Effect of Bi on catalytic performance and stability of MoVTeNbO catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane // *Applied Catalysis A: General*. 2017. V. 534. P. 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.023>
 130. *Svintsitskiy D.A., Kardash T.Y., Lazareva E.V., Sar-aev A.A., Derevyannikova E.A., Vorokhta M., Šmid B., Bondareva V.M.* NAP-XPS and in situ XRD study of the stability of Bi-modified MoVNbTeO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane // *Applied Catalysis A: General*. 2019. V. 579. P. 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.027>
 131. *Botella P., Dejoz A., Nieto J.M.L., Concepción P., Vázquez M.I.* Selective oxidative dehydrogenation of ethane over MoVSbO mixed oxide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 298. № 1–2. P. 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.09.018>
 132. *Xie Q., Chen L., Weng W., Wan H.* Preparation of MoVTe(Sb)Nb mixed oxide catalysts using a slurry method for selective oxidative dehydrogenation of ethane // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. V. 240. № 1–2. P. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.004>
 133. *Najari S., Saeidi S., Concepcion P., Dionysiou D.D., Bhargava S.K., Lee A.F., Wilson K.* Oxidative dehydrogenation of ethane: Catalytic and mechanistic aspects and future trends // *Chemical Society Reviews*. 2021. V. 50. № 7. P. 4564–4605. <https://doi.org/10.1039/d0cs01518k>
 134. *Chernyak S.A., Kustov A.L., Stolbov D.N., Tedeeva M.A., Isaikina O.Y., Maslakov K.I., Usol'tseva N.V., Savilov S.V.* Chromium catalysts supported on carbon nanotubes and graphene nanoflakes for CO₂-assisted oxidative dehydrogenation of propane // *Applied Surface Science*. 2022. V. 578. № 0169–4332. P. 152099. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152099>
 135. *Ivashchenko A.N., Tedeeva M.A., Kartavova K.E., Aimaletdinov T.R., Pribytkov P. V., Kustov A.L.* Oxidative Dehydrogenation of Ethane in the Presence of CO₂ on CrO_x/SiO₂ Catalysts // *Russian J. of Physical Chemistry A*. 2021. V. 95. № 12. P. 2417–2421. <https://doi.org/10.1134/S0036024421120104>
 136. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Strekalova A.A., Kalmykov K.B., Dunaev S.F., Kustov L.M.* Dehydrogenation of Propane in the Presence of CO₂ on Supported Monometallic MO_y/SiO₂ and CrO_xMO_y/SiO₂ (M = Fe, Co, and Ni) Bimetallic Catalysts // *Russian J. of Physical Chemistry A*. 2021. V. 95. № 1. P. 55–62. <https://doi.org/10.1134/S0036024421010295>
 137. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Evdokimenko N.D., Sarkar B., Kustov L.M.* Dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ on Cr(3%)/SiO₂ catalyst under supercritical conditions // *Mendeleev Communications*. 2020. V. 30. № 2. P. 195–197. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.022>
 138. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Leonov A.V., Dunaev S.F.* Dehydrogenation of propane with CO₂ on supported CrO_x/SiO₂ Catalysts // *Russian J. of Physical Chemistry A*. 2018. V. 92. № 12. P. 2403–2407. <https://doi.org/10.1134/S0036024418120403>
 139. *Bugrova T.A., Dutov V.V., Svetlichnyi V.A., Cortés Corberán V., Mamontov G.V.* Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over CrO_x catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ and Ce_xZr_{1-x}O₂ // *Catalysis Today*. 2019. V. 333. 2018. P. 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.047>
 140. *Deng S., Li H., Li S., Zhang Y.* Activity and characterization of modified Cr₂O₃/ZrO₂ nano-composite catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂ // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V. 268. № 1–2. P. 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.12.033>
 141. *Nakagawa K., Okamura M., Ikenaga N., Suzuki T., Kobayashi T.* Dehydrogenation of ethane over gallium

- oxide in the presence of carbon dioxide // Chem. Communications. 1998. V. 3. № 9. P. 1025–1026. <https://doi.org/10.1039/a800184g>
142. *Shao C.T., Lang W.Z., Yan X., Guo Y.J.* Catalytic performance of gallium oxide based-catalysts for the propane dehydrogenation reaction: effects of support and loading amount // RSC Advances. 2017. V. 7. № 8. P. 4710–4723. <https://doi.org/10.1039/c6ra27204e>
143. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Kapustin G.I., Leonov A. V., Tkachenko O.P., Tursunov O.B., Evdokimenko N.D., Kustov L.M.* Dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ on GaO_x/SiO₂ catalyst: Influence of the texture characteristics of the support // Fuel. 2022. V. 313. № 0016–2361. P. 122698. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122698>
144. *Shen Z., Liu J., Xu H., Yue Y., Hua W., Shen W.* Dehydrogenation of ethane to ethylene over a highly efficient Ga₂O₃/HZSM-5 catalyst in the presence of CO₂ // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 356. № 2. P. 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.038>
145. *Neal L.M., Yusuf S., Sofranko J.A., Li F.* Oxidative dehydrogenation of ethane: a chemical looping approach // Energy Technology. 2016. V. 4. № 10. P. 1200–1208. <https://doi.org/10.1002/ente.201600074>
146. *Zhu X., Imtiaz Q., Donat F., Müller C.R., Li F.* Chemical looping beyond combustion—a perspective // Energy and Environmental Science. 2020. V. 13. № 3. P. 772–804. <https://doi.org/10.1039/c9ee03793d>
147. *Fairuzov D., Gerzeliev I., Maximov A., Naranov E.* Catalytic dehydrogenation of ethane: A mini review of recent advances and perspective of chemical looping technology // Catalysts. 2021. V. 11. № 7. <https://doi.org/10.3390/catal11070833>
148. *Tian X., Zheng C., Li F., Zhao H.* Co and Mo Co-doped Fe₂O₃ for Selective Ethylene Production via Chemical Looping Oxidative Dehydrogenation // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2021. V. 9. № 23. C. 8002–8011. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02726>
149. *Chen S., Pei C., Chang X., Zhao Z.J., Mu R., Xu Y., Gong J.* Coverage-dependent behaviors of vanadium oxides for chemical looping oxidative dehydrogenation // Angewandte Chemie - International Edition. 2020. V. 59. № 49. P. 22072–22079. <https://doi.org/10.1002/anie.202005968>
150. *Michorczyk P., Pietrzyk P., Ogonowski J.* Preparation and characterization of SBA-1-supported chromium oxide catalysts for CO₂ assisted dehydrogenation of propane // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 161. P. 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.011>
151. *Mitran G., Ahmed R., Iro E., Hajimirzaee S., Hodgson S., Urdă A., Olea M., Marcu I.C.* Propane oxidative dehydrogenation over VO_x/SBA-15 catalysts // Catalysis Today. 2018. V. 306. P. 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.014>
152. *Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y.* Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // Chem. Society Reviews. 2021. V. 50. № 16. P. 9240–9277. <https://doi.org/10.1039/d1cs00502b>
153. *Em Y., Stoporev A., Semenov A., Glotov A., Smirnova E., Villevald G., Vinokurov V., Manakov A., Lvov Y.* Methane hydrate formation in halloysite clay nanotubes // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2020. V. 8. № 21. P. 7860–7868. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00758>
154. *Glotov A., Vutolkina A., Artemova M., Demikhova N., Smirnova E., Roldugina E., Stavitskaya A., Ivanov E., Egazar 'yants S., Vinokurov V.* Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 603. P. 117764. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117764>
155. *Макарян И.А., Седов И.В.* Катализаторы гидрирования/дегидрирования для систем хранения водорода на основе жидких органических носителей (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 591–605. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050026> [*Makaryan I.A., Sedov I.V.* Hydrogenation/Dehydrogenation catalysts for hydrogen storage systems based on liquid organic carriers (A Review) // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 9. P. 977–988. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090085>].
156. *Michorczyk P., Ogonowski J., Kuśtrowski P., Chmielarz L.* Chromium oxide supported on MCM-41 as a highly active and selective catalyst for dehydrogenation of propane with CO₂ // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 349. № 1–2. P. 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.008>
157. *Asghari S., Haghighi M., Taghavinezhad P.* Plasma-enhanced dispersion of Cr₂O₃ over ceria-doped MCM-41 nanostructured catalyst used in CO₂ oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene // Microporous

- and Mesoporous Materials. 2019. V. 279. P. 165–177. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.025>
158. Liu L., Li H., Zhang Y. A comparative study on catalytic performances of chromium incorporated and supported mesoporous MSU-*x* catalysts for the oxidehydrogenation of ethane to ethylene with carbon dioxide // *Catalysis Today*. 2006. V. 115. № 1–4. P. 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.040>
159. Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Садовников А.А., Судьин В.В., Смирнова Е.М., Демикова Н.Р., Григорьев Ю.В., Максимов А.Л., Наранов Е.Р. Синтез модифицированного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом // *Нетфехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 686–692. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050184> [Shavaleev D.A., Pavlov M.L., Basimova R.A., Sadovnikov A.A., Sudin V.V., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Grigor'ev Y.V., Maksimov A.L., Naranov E.R. Synthesis of modified catalyst for liquid phase alkylation of benzene with ethylene // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. P. 1073–1079. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090182>].
160. Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N. V., Roldugina E.A., Maksimov A.L. The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: contribution from domestic technologies // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 3. P. 247–261. <https://doi.org/10.1134/S0965544119030101> [Наранов Е.Р., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В., Ролдугина Е.А., Максимов А.Л. Роль цеолитного катализа в современной нефтепереработке: вклад отечественных разработок // *Современные молекулярные сита*. 2019. Т. 1. № 1].
161. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Bugaev A.L., Shavaleev D.A., Maximov A.L. A stepwise fabrication of MFI nanosheets in accelerated mode // *Catalysis Today*. 2021. V. 378. P. 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.011>
162. Sadovnikov A.A., Arapova O. V., Russo V., Maximov A.L., Murzin D.Y., Naranov E.R. Synergy of acidity and morphology of micro-/mesoporous materials in the solid-acid alkylation of toluene with 1-decene // *Industrial & Engineering Chemistry Research & Engineering Chemistry Research*. 2022. V. 61. № 5. P. 1994–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04169>
163. Makaryan I.A., Sedov I. V., Maksimov A.L. Hydrogen storage using liquid organic carriers // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2020. V. 93. № 12. P. 1815–1830. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120034>
164. Makaryan I.A., Sedov I.V. Catalytic reactors for dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2021. V. 94. № 8. P. 1011–1021. <https://doi.org/10.1134/S1070427221080012>
165. Cheng Y., Zhang F., Zhang Y., Miao C., Hua W., Yue Y., Gao Z. Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over Cr supported on submicron ZSM-5 zeolite // *Chinese J. of Catalysis*. 2015. V. 36. № 8. P. 1242–1248. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60893-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60893-2)
166. Zhang F., Wu R., Yue Y., Yang W., Gu S., Miao C., Hua W., Gao Z. Chromium oxide supported on ZSM-5 as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane with CO₂ // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. V. 145. № 1–3. P. 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.021>
167. Kopač D., Jurković D.L., Likozar B., Huš M. First-principles-based multiscale modelling of nonoxidative butane dehydrogenation on Cr₂O₃(0001) // *ACS Catalysis*. 2020. V. 10. № 24. P. 14732–14746. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03197>