

МЕЗОПОРИСТЫЕ ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

© 2023 г. Д. П. Мельников^{1,*}, Е. М. Смирнова¹, М. В. Решетина¹, А. П. Глозов¹,
А. А. Новиков¹, П. А. Гуцин¹, Н. Q. Wang², В. А. Винокуров¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) 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 5 сентября 2023 г.

После доработки 4 ноября 2023 г.

Принята к печати 5 декабря 2023 г.

В работе исследованы галлийсодержащие катализаторы на основе природных и композитных мезопористых алюмосиликатных носителей для окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO₂. Катализаторы, сформованные с бёмитом, были приготовлены на основе функциональных материалов, полученных на основе природных нанотрубок галлуазита (ГНТ). В качестве носителей использованы индивидуальные ГНТ, а также ГНТ с синтезированной снаружи или внутри них фазы MCM-41. Каталитические испытания процесса окислительного дегидрирования пропана в присутствии углекислого газа проводили в диапазоне температур 550–700°C при соотношении CO₂/C₃H₈, равном 2.0. Все катализаторы показали сопоставимые значения конверсии пропана (от 10–13 до 70–80%) и селективности по пропилену (от 80–84 до 30–32%). Наибольшая производительность по пропилену, равная 6.5 моль · кг_{кат}^{–1} · ч^{–1}, наблюдалась на катализаторе Ga/HNT при 650°C.

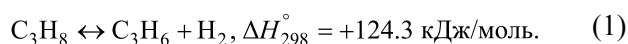
Ключевые слова: галлийсодержащие катализаторы, окислительное дегидрирование, галлуазит, углекислый газ, пропан, пропилен

DOI: 10.31857/S0028242123060072, **EDN:** RTLPIJZ

Пропилен – второй по объему производства номер после этилена. Основные методы его получения – пиролиз углеводородных фракций, каталитический крекинг, а также дегидрирование пропана [1–3]. При этом только последний метод позволяет получить пропилен в качестве основного продукта. Поскольку рост спроса на пропилен в последние годы опережает рост спроса на этилен, различные технологии дегидрирования пропана находят все более широкое применение.

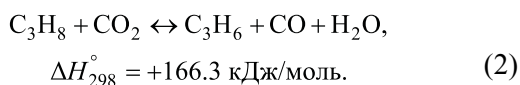
В промышленности распространение получил процесс термокаталитического дегидрирования пропана на платиновых или хромоксидных катализаторах [4]. Реакция термокаталитического дегидрирования пропана является сильно эндотермической (уравнение 1):

дрирования пропана является сильно эндотермической (уравнение 1):



Для осуществления процесса требуются высокие температуры (>600°C), при которых также активно протекают побочные реакции крекинга и коксообразования. Коксообразование приводит к быстрой дезактивации катализаторов, поэтому в самых распространенных промышленных технологиях – Oleflex и Catofin – регенерация осуществляется непрерывно или периодически с короткими циклами (15–30 мин) [4, 5].

Наряду с термокаталитическим дегидрированием интерес представляет и так называемое окислительное дегидрирование. В качестве окислителей могут выступать O_2 , N_2O , CO_2 [4, 6]. Вовлечение последнего в химическую переработку – актуальная задача, позволяющая частично решить проблему его утилизации. Брутто-реакцию дегидрирования пропана в присутствии CO_2 можно представить в виде:



В качестве активных компонентов катализаторов окислительного дегидрирования чаще всего исследуют различные оксиды, так как процесс протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса–ван Кревелена [7, 8]. Наиболее перспективны активные компоненты – оксиды хрома, ванадия и галлия [9–11]. При этом оксиды галлия позволяют достичь не только высокой селективности по пропилену (~90%), но и достаточной стабильности катализатора (до 30 ч) [12].

В качестве носителей катализаторов дегидрирования алканов чаще всего исследуют оксиды алюминия, кремния и титана [13–17]. Главное требование к носителям катализаторов окислительного дегидрирования – высокая термическая стабильность. В связи с этим интересным компонентом носителей таких катализаторов могут быть алюмосиликатные нанотрубки галлуазита (ГНТ), отличающиеся высокой термической и механической стабильностью [18, 19]. В настоящей работе изучены галлиевые катализаторы, нанесенные на носители на основе алюмосиликатных нанотрубок, сформованные со связующим (бёмитом). В качестве носителей использованы индивидуальные ГНТ, а также ГНТ с синтезированной снаружи или внутри них фазы MCM-41. Ранее аналогичные носители были исследованы в качестве носителей CrO_x -катализаторов дегидрирования пропана в присутствии CO_2 [20].

Цель настоящей работы – изучение галлийсодержащих катализаторов дегидрирования пропана в присутствии CO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Носители для катализаторов синтезировали из ГНТ и функциональных материалов на их основе по методикам, описанным ранее [20]. Функциональные материалы представляли собой мезопористый SiO_2 типа MCM-41, синтезированный снаружи и внутри трубки. ГНТ и функциональные материалы формовали с бёмитом (20 мас. %) и водным пептизирующим раствором (1 М HNO_3 , 5 мас. % полиэтиленгликоля), сушили и прокаливали в токе воздуха (550°C, 4 ч).

Галлий наносили пропиткой по влагеомкости сформованного носителя водным раствором $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$. Номинальное содержание Ga во всех трех образцах составляло 5 мас. %. После пропитки катализаторы сушили ступенчато при температурах 60 и 90°C (по 1 ч), а затем прокаливали при 650°C (3 ч) для разложения нитрата галлия. Далее в статье использованы следующие обозначения катализаторов: Ga/HNT – галлий на галлуазите; Ga/MCM-41/HNT – галлий на носителе MCM-41, нанесенный на внешней поверхности ГНТ; Ga/MCM-41@HNT – галлий на носителе MCM-41, синтезированный внутри ГНТ.

Физико-химические методы исследования

Элементный состав катализаторов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре ARL Perform'X (Thermo Fisher Scientific, США) с использованием программного обеспечения UniQuant ED 6.30.

Текстурные характеристики катализаторов исследовали методом низкотемпературной адсорбции N_2 на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics, США). Образцы катализаторов предварительно дегазировали под вакуумом при температуре 300°C в течение 3 ч. Удельную поверхность определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.05–0.30$. Размер пор определяли по методу Баррета–Джойнера–Халенды на основе десорбционных ветвей изотерм.

Морфологию катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с

Таблица 1. Текстуальные характеристики катализаторов

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_p, \text{ нм}$	Содержание Ga, мас. %
Ga/HNT	87	0.29	11	4.7
Ga/MCM-41/HNT	649	0.33	3 и 11*	4.9
Ga/MCM-41@HNT	266	0.31	5 и 10*	4.8

* Бимодальное распределение пор по размерам.

помощью микроскопа JEM-2100 (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Состояние оксидов галлия оценивали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-Н₂) на приборе Autochem 2950HP (Micromeritics, США). Восстановление проводили в токе 7% Н₂ + Ar (30 см³/мин) при скорости нагрева 10°С/мин.

Каталитические испытания

Дегидрирование пропана в присутствии СО₂ проводили в лабораторной проточной каталитической установке с кварцевым реактором, регуляторами расхода газов, системой коммутации газовых потоков и контроллерами температуры. Катализатор дробили, отбирали фракцию 0.3–0.5 мм (1 г) и разбавляли кварцевыми шарами (2 г) того же размера. Расход пропана составлял 10 см³/мин, мольное соотношение СО₂/С₃Н₈ = 2.0.

Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе ГХ-1000 (Хромос, Россия), снабженном капиллярной колонкой Valco PLOT VP-Alumina Na₂SO₄ (50 м × 0.53 мм × 10 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Каталитические свойства образцов катализаторов оценивали через 60 мин с момента его контакта с сырьем.

Расчет конверсии пропана ($X_{\text{C}_3\text{H}_8}$) проводили по формуле:

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВХ}} - C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВЫХ}}}{C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВХ}}},$$

а конверсию по СО₂ (X_{CO_2}):

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2}^{\text{ВХ}} - C_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}}}{C_{\text{CO}_2}^{\text{ВХ}}},$$

где C – концентрации компонентов. Селективность по пропилену ($Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$) определяли как:

$$Y_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{C_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{ВЫХ}} - C_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{ВХ}}}{C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВХ}} - C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВЫХ}}}.$$

Производительность катализатора по пропилену (Π , моль С₃Н₆ · г_{кат}^{–1} · ч^{–1}) рассчитывали по формуле:

$$\Pi = \frac{F_{\text{C}_3\text{H}_8} X_{\text{C}_3\text{H}_8} Y_{\text{C}_3\text{H}_6}}{m_{\text{кат}}},$$

где $F_{\text{C}_3\text{H}_8}$ – мольный расход пропана, моль · ч^{–1}, $m_{\text{кат}}$ – навеска катализатора, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены текстурные характеристики приготовленных катализаторов, а также содержание в них галлия.

Катализатор Ga/HNT по своим текстурным характеристикам близок к природным галлузитным нанотрубкам ($S_{\text{БЭТ}} \sim 60 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_p \sim 0.3 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_p \sim 10–15 \text{ нм}$) [20]. Несколько большая площадь поверхности катализатора по сравнению с природными ГНТ объясняется формирующейся при прокалке фазой Al₂O₃ (содержание бёмита в исходном носителе 20 мас. %).

Катализатор Ga/MCM-41/HNT отличается существенно большей удельной поверхностью и существенно меньшим размером пор, сопоставимыми с текстурными характеристиками MCM-41. Указанное явление связано с тем, что MCM-41 формируется на внешней поверхности галлузитных нанотрубок, при этом рост фазы MCM-41 лимитируется количеством исходного субстрата и не имеет стерических ограничений для роста.

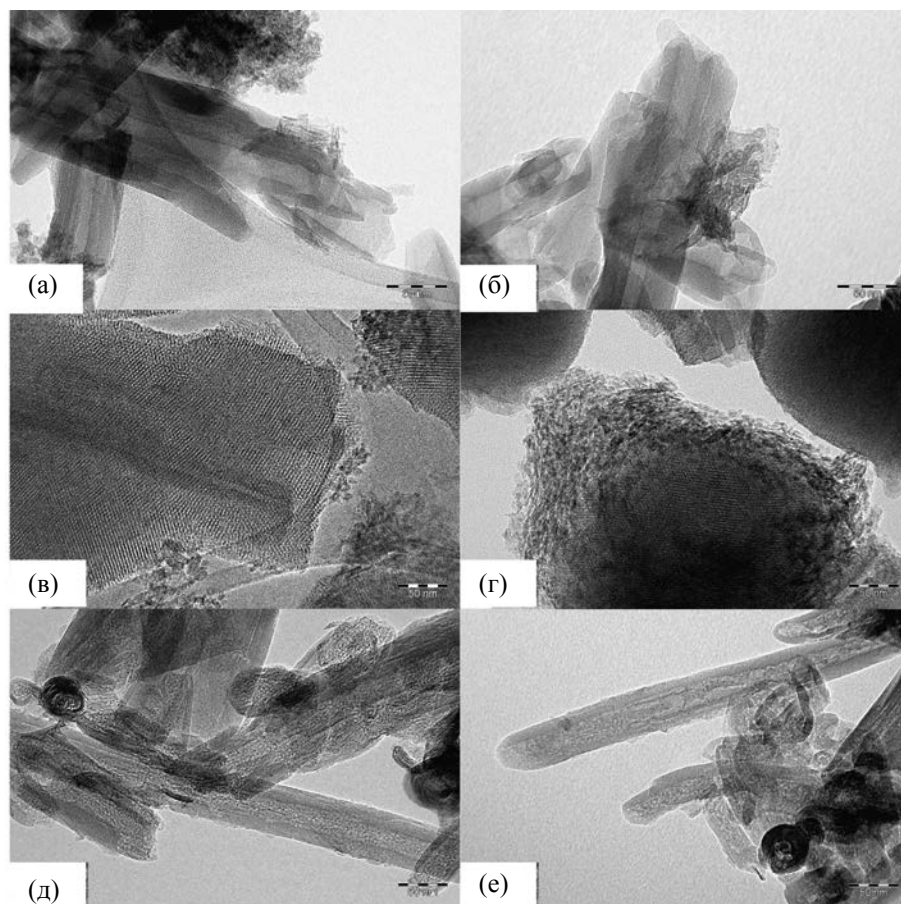


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ носителей и катализаторов: (а) HNT; (б) Ga/HNT; (в) MCM-41/HNT; (г) Ga/MCM-41/HNT; (д) MCM-41@HNT; (е) Ga/MCM-41@HNT.

Катализатор Ga/MCM-41@HNT отличается существенно меньшей удельной поверхностью и большим средним размером пор, чем Ga/MCM-41/HNT, так как фаза MCM-41 лимитирована объемом пор ГНТ [20]. Для всех трех образцов фактическое содержание галлия близко к номинальному.

Микрофотографии ПЭМ носителей и катализаторов на их основе представлены на рис. 1. Функциональный материал на основе ГНТ (рис. 1а) и катализатор Ga/HNT (рис. 1б) имеют типичную трубчатую структуру, характерную для ГНТ. Функциональный материал MCM-41/HNT и катализатор Ga/MCM-41/HNT (рис. 1в и 1г соответственно) обладают структурой MCM-41, «надстроенной» на внешней поверхности ГНТ. Структура MCM-41, встроенная во внутренних полостях ГНТ, отчетливо видна у носителя MCM-41@HNT и катализатора Ga/MCM-41@HNT на его основе

(рис. 1д, 1е); при этом полностью отсутствует мезопористый SiO₂ на внешней поверхности ГНТ. Небольшие вкрапления оксида алюминия на всех микрофотографиях являются продуктом разложения связующего – бёмита.

На рис. 2 представлены кривые ТПВ-H₂. На кривой восстановления катализатора Ga/HNT имеется пик с максимумом при 590°C, который может быть отнесен к восстановлению высокодисперсных оксидных фаз галлия – Ga₂O₃ или GaO⁺ [12]. Для катализатора Ga/MCM-41/HNT пик смещается в сторону более низких температур – к 475°C. Это может быть обусловлено более высокой дисперсностью фазы Ga₂O₃, формирующейся в существенно меньших порах носителя, обусловленных структурой MCM-41. Для образца Ga/MCM-41@HNT наблюдается максимум при 570°C (аналогично Ga/HNT), что может быть свя-

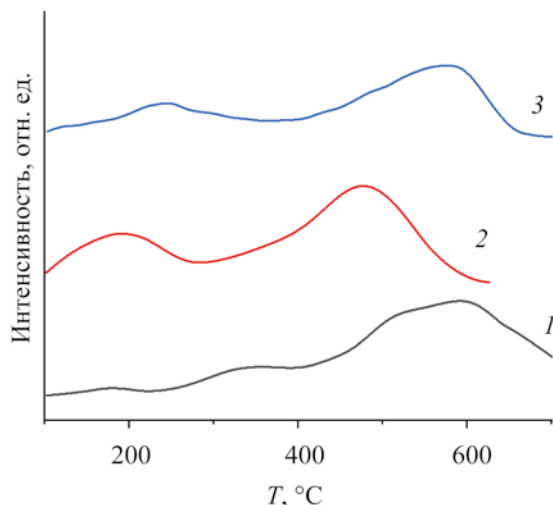


Рис. 2. Кривые ТПВ- H_2 для Ga-катализаторов: (1) Ga/HNT; (2) Ga/MCM-41/HNT; (3) Ga/MCM-41@HNT.

зано с тем, что фаза Ga_2O_3 образуется на внешней поверхности ГНТ и обладает меньшей дисперсностью по сравнению с аналогичной фазой в мезопорах MCM-41.

Зависимости конверсии C_3H_8 и CO_2 от температуры представлены на рис. 3а. Каталитические свойства всех образцов достаточно близки. При температуре $550^\circ C$ конверсия пропана для всех трех катализаторов находилась на уровне

10–13%, а при температуре $700^\circ C$ увеличивалась до 70–80%. Как было показано ранее, равновесная конверсия пропана при мольном соотношении CO_2/C_3H_8 , равном двум, и температурах 650 – $700^\circ C$ составляет 92–95% [6]. Таким образом, даже при максимальной температуре испытаний наблюдаемая конверсия пропана меньше равновесной. Конверсия CO_2 для всех катализаторов во всем температурном диапазоне была меньше конверсии пропана и составляла от 7 до 33%. При этом в указанном диапазоне конверсий для всех трех катализаторов селективность по пропилену снижалась практически линейно с 80–84 до 30–32% (рис. 3б).

Селективность катализаторов по углеводородным продуктам представлена в табл. 2. Основные побочные продукты – метан и этилен.

С практической точки зрения важной характеристикой является удельная производительность катализатора по пропилену. Соответствующие данные для исследованных катализаторов представлены на рис. 4. Для всех трех катализаторов удельная производительность достигала максимума при $650^\circ C$, после чего рост производительности прекращался за счет падения селективности по пропилену. Наиболее высокую производительность проявил катализатор Ga/HNT – $6.5 \text{ моль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$; несущественно более низкую – Ga/MCM-41/HNT и Ga/MCM-41@HNT – 6.3 и 6.0 $\text{моль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ соответственно.

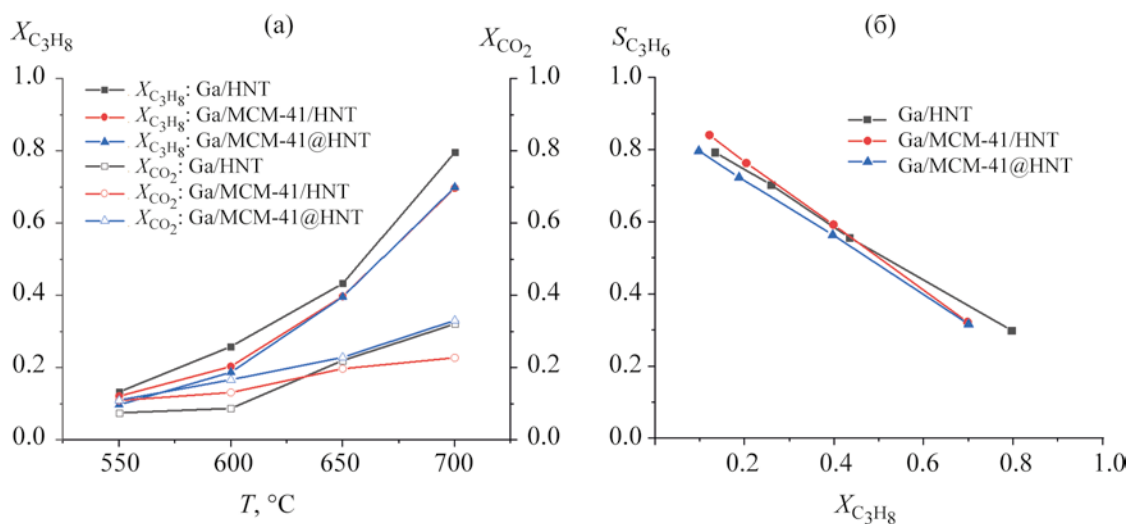


Рис. 3. Зависимость для Ga-катализаторов: (а) величины конверсии пропана и CO_2 от температуры реакции; (б) величины селективности по пропилену от конверсии C_3H_8 .

Таблица 2. Селективность катализаторов по углеводородным продуктам на галлиевых катализаторах

Катализатор	Температура, °C	Селективность по углеводородным продуктам, %				
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	сумма C ₄
Ga/HNT	550	10.2	0.8	10.9	76.8	1.3
	600	25.9	2.1	26	45.4	0.6
	650	19.3	3.6	21.9	54	1.2
	700	32.4	7.3	32.2	27	1.1
Ga/MCM-41/HNT	550	6.3	0.7	7.9	84.1	1
	600	9.3	1.3	11.9	76.3	1.2
	650	16	3	20.5	59.3	1.2
	700	26.3	5.6	34	32.3	1.8
Ga/MCM-41@HNT	550	8.9	0.7	9.2	79.7	1.5
	600	12.2	1.3	12.7	72.4	1.4
	650	19.2	3.1	20.1	56.4	1.2
	700	29.6	6.5	30.8	31.7	1.4

Следует отметить, что сравнимую производительность (около $6.9 \text{ моль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) в аналогичных условиях (атмосферное давление, соотношение $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 2$, температура 650°C) показали хромовые катализаторы [20].

Таким образом, галлийсодержащие катализаторы дегидрирования пропана могут быть экологически более безопасной альтернативой для хромовых катализаторов, чье использование все более жестко регламентируется экологическими норматива-

ми из-за высокой токсичности шестивалентного хрома [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что Ga-содержащие катализаторы обладают достаточно высокой удельной производительностью по пропилену (сопоставимой с производительностью хромовых катализаторов) при окислительном дегидрировании пропана в присутствии CO_2 . Наибольшую производительность по пропилену проявил катализатор на основе нанотрубок галлуазита без мезопористого оксида кремния, хотя влияние природы носителя на производительность невелико. Это обуславливает малые различия в функциональных характеристиках исследованных галлиевых катализаторов и ранее изученных хромовых катализаторов, несмотря на существенные различия в удельной поверхности носителя и природы активных частиц.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

Данное исследование в Северо-западном политехническом университете поддержано NSFC (проект SQ2020YFE010397).

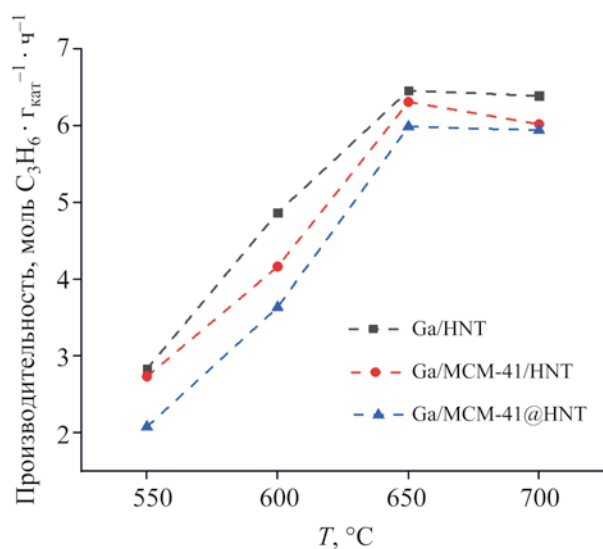


Рис. 4. Производительность галлиевых катализаторов в реакции дегидрирования пропана.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

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

Гущин Павел Александрович, к.т.н., в.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4788-9137>

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. Calamur N., Carrera M. Propylene // In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley, 2000. P. 1–25. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1618151603011201.a01>
3. Zimmermann H. Propene // In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013. P. 1–18. https://doi.org/10.1002/14356007.a22_211.pub3
4. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // *Chem. Reviews*. 2014. V. 114. № 20. P. 10613–10653. <https://doi.org/10.1021/cr5002436>
5. Caspary K.J., Gehrke H., Heinritz-Adrian M., Schwefer M. Dehydrogenation of Alkanes // In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008. P. 3206–3229.
6. Мельников Д.П., Новиков А.А., Глотов А.П., Решетина М.В., Смирнова Е.М., Wang H.Q., Винокуров В.А. Дегидрирование легких алканов (обзор) // *Нефте-*

7. Mukherjee D., Park S.-E.E., Reddy B.M. CO₂ as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: an eco benign process for industry // *J. of CO₂ Utilization*. 2016. V. 16. P. 301–312. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.08.005>
8. Routray K., Reddy K.R.S., Deo G. Oxidative dehydrogenation of propane on V₂O₅/Al₂O₃ and V₂O₅/TiO₂ catalysts: understanding the effect of support by parameter estimation // *Appl. Catalysis A: General*. 2004. V. 265. № 1. P. 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.006>
9. Chernyak S.A., Kustov A.L., Stolbov D.N., Tedeeva M.A., Isaikina O.Y., Maslakov K.I., Usoltseva N.V., Savilov S. V. Chromium catalysts supported on carbon nanotubes and graphene nanoflakes for CO₂-assisted oxidative dehydrogenation of propane // *Appl. Surface Science*. 2022. V. 578. № 0169–4332. P. 152099. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152099>
10. 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 // *Mendelev Commun.* 2020. V. 30. № 2. P. 195–197. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.022>
11. 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. № September 2021. P. 122698. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122698>
12. 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>
13. Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V. Comparative study of propane dehydrogenation over V-, Cr-, and Pt-based catalysts: time on-stream behavior and origins of deactivation // *J. of Catalysis*. 2012. V. 293. P. 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.06.005>
14. Takahara I., Chang W.-C., Mimura N., Saito M. Promoting effects of CO₂ on dehydrogenation of propane over a SiO₂-supported Cr₂O₃ catalyst // *Catalysis Today*. 1998. V. 45. № 1–4. P. 55–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00245-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00245-4)

15. *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>
16. *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. № November 2019. P. 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.005>
17. *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. of Catalysis*. 2020. V. 391. P. 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.006>
18. *Vinokurov V.A., Stavitskaya A. V., Glotov A.P., Novikov A.A., Zolotukhina A. V., Kotelev M.S., Gushchin P.A., Ivanov E. V., Darrat Y., Lvov Y.M.* Nanoparticles formed onto/into halloysite clay tubules: architectural synthesis and applications // *Chem. Record*. 2018. V. 18. № 7–8. P. 858–867. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700089>
19. *Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y.* Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // *Chem. Soc. Reviews*. 2021. V. 50. № 16. P. 9240–9277. <https://doi.org/10.1039/d1cs00502b>
20. *Melnikov D., Smirnova E., Reshetina M., Novikov A., Wang H., Ivanov E., Vinokurov V., Glotov A.* Mesoporous chromium catalysts templated on halloysite nanotubes and aluminosilicate core/shell composites for oxidative dehydrogenation of propane with CO_2 // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 5. P. 882. <https://doi.org/10.3390/catal13050882>
21. *Saha R., Nandi R., Saha B.* Sources and toxicity of hexavalent chromium // *J. of Coordination Chemistry*. 2011. V. 64. № 10. P. 1782–1806. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.583646>