

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНВЕРТЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕНИЙ И ВОЛЬФРАМ, НА ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ КУМОЛА В $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛ

© 2022 г. А. С. Федотов<sup>1,\*</sup>, Р. А. Багдатов<sup>1</sup>, Д. Ю. Грачев<sup>1</sup>,  
В. И. Уваров<sup>2</sup>, Р. Д. Капустин<sup>2</sup>, М. И. Алымов<sup>2</sup>, С. Поль<sup>3</sup>, М. В. Цодиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

<sup>3</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide,  
Lille, F-59000 France

\*E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26 ноября 2021 г.

После доработки 15 февраля 2022 г.

Принята к публикации 16 февраля 2022 г.

В работе представлены новейшие результаты по исследованию особенностей протекания процесса дегидрирования кумола в  $\alpha$ -метилстирол (АМС) на пористых керамических каталитических конвертерах. Изучено влияние способа формирования моно- и биметаллических компонентов на основе рения и вольфрама на активность и селективность синтезированных конвертеров. Установлено, что оптимальным составом является монометаллический вольфрамсодержащий конвертер, полученный с применением комбинации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и золь–гель метода. В ходе проведенных экспериментов показано, что для данного конвертера эффективный температурный диапазон составляет 550–600°C. В этой области выход АМС за один проход сырья через реактор достигал 14% при максимальной производительности 20.57 г/(ч·дм<sup>3</sup>). Степень зауглероженности образца за 6 ч эксперимента не превышала 5 мас. %, что говорит о его высокой коксоустойчивости.

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ; пористые катализаторы; рений; вольфрам; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; дегидрирование; кумол; мономеры; стирол;  $\alpha$ -метилстирол

**DOI:** 10.31857/S0028242122040104, **EDN:** ШУЯД

### Список используемых сокращений

АМС  
СВС  
ЭТБ

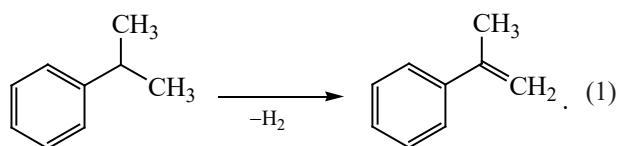
$\alpha$ -Метилстирол  
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез  
Этилбензол

$\alpha$ -Метилстирол (АМС) является незаменимым мономером при получении бутадиен-стирольных каучуков и акрилонитрил-бутадиен-стирольных пластиков, обладающих повышенной термостойкостью и механической прочностью [1, 2]. Кроме того, АМС широко используется при изготовлении

клеев, смазочных масел, парфюмерии и другой многотоннажной продукции органического синтеза. В настоящее время, объемы годового производства АМС превышают 220 тыс. т в год [3]. Согласно маркетинговым исследованиям, в период с 2017 по 2024 гг. среднегодовой темп наращивания

отраслевых мощностей по выпуску АМС во всем мире составит 4.5–6%, главным образом благодаря росту резиновой промышленности, стимулируемой спросом на автомобили и потребляющей до одной трети получаемого АМС [1].

На сегодняшний день основными промышленными способами производства АМС являются: окислительный «кумольный» метод и метод каталитического дегидрирования кумола (уравнение (1)) в адиабатических контактных реакторах [4]:



При этом главные проблемы этих способов заключаются, во-первых, в недостаточной чистоте получаемого АМС ввиду повышенного содержания побочных продуктов автоокисления и сополимеризации с другими компонентами дегидрогенизата (что требует применения дополнительных стадий очистки и многокомпонентных ингибиторов), а, во-вторых, в необходимости частой регенерации используемого железо-хромсодержащего катализатора [6].

Перспективным способом к повышению эффективности существующих процессов дегидрирования является разработка малогабаритных реакторов кассетного типа на основе пористых керамических каталитических конвертеров, получаемых с применением СВС и золь–гель метода [7, 8]. Этот подход может позволить интенсифицировать протекание реакции дегидрирования и повысить селективность процесса по целевому продукту, главным образом, путем уменьшения энергозатрат на осуществление химического превращения (по сравнению с традиционными реакторами со стационарным слоем гранулированного катализатора). Данный эффект является следствием улучшенного теплообмена в высокопористой среде каталитического конвертера. В этой среде благодаря принудительной диффузии молекул субстрата в пространственно-ограниченном объеме пор и соотношению площади каталитической поверхности к объему внутренних пор, увеличивается такой

важный в катализе фактор, как частота стохастических соударений молекул субстрата со стенками пор, модифицированных наноразмерными каталитически активными компонентами. Эффективность данного направления подтверждена ранее проведенными исследованиями по получению водородсодержащего газа в процессах риформинга органического сырья различного происхождения [9, 10], а также по получению ценных мономеров в процессах дегидрирования алифатических и ароматических углеводов [11].

Другим важным фактором, позволяющим усовершенствовать промышленные технологии основного органического синтеза, является перспектива использования каталитических конвертеров в качестве тиражируемого элемента кассетных реакторов нового типа, что существенно упрощает стадию замены больших объемов катализаторов и повышает безопасность эксплуатации производств.

В настоящей публикации представлены результаты исследования особенностей протекания процесса дегидрирования кумола в АМС в каталитических каналах пористых керамических конвертеров, модифицированных моно- и биметаллическими компонентами, содержащими рений и вольфрам. Выбор этих компонентов обусловлен результатами ранее проведенных опытов, а также литературными сведениями, описывающими их высокую активность и селективность в различных превращениях углеводородов [12–17].

Цель данной работы – определение влияния способа формирования каталитического конвертера и его состава на характер протекания процесса дегидрирования кумола в АМС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в настоящей работе являлись пористые керамические каталитические конвертеры, модифицированные моно- и биметаллическими каталитическими компонентами на основе рения и вольфрама, полученные с использованием СВС и золь–гель метода, согласно методикам, описанным в [12, 13].

Данные конвертеры представляют собой полые керамические цилиндры с пористыми газопроницаемыми стенками, которые с одной стороны имеют



**Рис. 1.** Пористый керамический конвертер трубчатой конфигурации.

крепежную шляпку для установки в стальной реактор посредством прижимной гайки, а с другой – плотную заглушку, предотвращающую проскок газа мимо стенок. Таким образом, в основе принципа работы конвертера лежит принудительная диффузия реагента от наружной стенки к внутренней через развитую структуру извилистых каталитических каналов. На рис. 1 показан внешний вид такого конвертера.

Основные параметры конвертера: общая длина ~ 115 мм; длина рабочей зоны (расстояние от крепежной шляпки до заглушки) ~ 97 мм; внешний диаметр трубки ~ 25 мм; толщина стенки ~ 7 мм; рабочий объем ~ 0.04 дм<sup>3</sup>; диаметр открытых пор: 1–3 мкм; пористость: более 50%.

В табл. 1 и 2 приведены данные по составам полученных образцов. Образец № 1, далее именуемый подложкой, получен СВС-методом и преимущественно состоит из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с цементирующими добавками оксида магния и карбида кремния. В результате модификации

таких подложек моно- и биметаллическими рений- и вольфрамсодержащими каталитическими покрытиями с применением золь–гель метода, были получены образцы № 3–6. В них буферный слой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формировали для увеличения удельной поверхности конвертера, а оксиды калия и церия наносили для уменьшения ее кислотности с целью снижения доли побочных реакций крекинга, протекающих в процессах дегидрирования углеводородов и приводящих к быстрому закоксуыванию поверхности катализатора [18, 19]. Все компоненты вносились до состояния предельного насыщения пористой структуры конвертера маточными растворами, поэтому их содержание для каждого случая индивидуально и различается от одного образца к другому.

Образец № 2 отличается от образца № 1 дополнительным внесением рения и вольфрама в исходную шихту перед ее спеканием, в результате чего данные каталитические компоненты становятся частью структуры такого конвертера.

Каталитическую активность синтезированных конвертеров изучали в процессе дегидрирования кумола в АМС с использованием оригинального проточного реактора. Устройство реактора и лабораторной установки, а также методика проведения экспериментов подробно изложены в [12, 13].

### Условия эксперимента

Условия проведения экспериментов подбирали на основании ранее полученных опытных оп-

**Таблица 1.** Содержание компонентов образцов, полученных методом СВС, мас. %

№	Обозначение образца	MgO	SiC	SiO <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	WO <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Вес образца, г
1	Подложка	3.10	6.20	3.10	–	–	87.60	94.78
2	Re–W (СВС)	2.98	5.96	2.98	1.92	1.92	84.23	101.11

**Таблица 2.** Содержание компонентов образцов, полученных модификацией подложек каталитическими компонентами с применением золь–гель метода, мас. %

№	Обозначение образца	K <sub>2</sub> O	CeO <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	WO <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Подложка	Вес образца, г
3	Re	0.16	0.04	0.03	–	4.18	95.60	120.14
4	W	0.06	0.05	–	0.05	4.25	95.58	101.23
5	Re–W (раздельно)	0.05	0.01	0.05	0.05	4.86	94.98	114.46
6	Re–W (совместно)	0.06	0.02	0.17	0.10	5.06	94.59	109.77

тимальных данных, приведенных в литературных источниках, и равновесных значений параметров реакции дегидрирования кумола в АМС [12, 13, 20–23]: субстрат – кумол (98%, «Sigma-Aldrich»); разбавитель – дистиллированная вода;  $H_2O/кумол = 14$  моль/моль; скорость подачи:  $W(кумол) = 0.1$  мл/мин,  $W(H_2O) = 0.2$  мл/мин;  $T = 500–750^\circ\text{C}$ . Время подачи сырья на каждую температурную точку – 30 мин; общее время каждого эксперимента 180 мин.

### Методика анализа продуктов реакции

Содержание водорода, оксидов углерода и метана в продуктах реакции определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристал Люкс-4000М» («Мета-хром», Россия), детектор – катарометр, газ-носитель – аргон высокой чистоты (99.998% ГОСТ 10157-79) с расходом 10 мл/мин. Применяли адсорбционную насадочную колонку  $1\text{ м} \times 3\text{ мм}$ ; наполнитель колонки – активированный уголь марки СКТ, размер частиц 0.2–0.3 мм. Температура колонки, детектора и испарителя –  $120^\circ\text{C}$ . Концентрации газов находили по калибровочным кривым с использованием специализированного программного обеспечения NetChrom v2.1.

Углеводородные газы  $C_1–C_5$  идентифицировали на хроматографе «КристалЛюкс-4000М» («Мета-хром», Россия) с применением пламенно-ионизационного детектора (ПИД), газ-носитель – гелий (ТУ 0271-001-45905715-02). Были установлены следующие расходы газов: гелий – 30 мл/мин; водород – 35 мл/мин.; воздух – 300 мл/мин. Для анализа использовали хроматографическую колонку «HP-PLOT/ $Al_2O_3$ » («Agilent Technologies», США),  $50\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$ , толщина пленки 8.0 мкм. Температура колонки составляла  $120^\circ\text{C}$ , детектора –  $230^\circ\text{C}$ , испарителя –  $250^\circ\text{C}$ . Концентрации продуктов определяли по калибровочным кривым с помощью специализированного программного обеспечения NetChrom v2.1.

Жидкие органические продукты реакции идентифицировали методами газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Анализ ГХ-МС проводили с использованием хромато-масс-спектрометра «Thermo Focus DSQ II» с квадрупольным масс-анализатором. Энергия электронов 70 эВ; напряжение

на электронном умножителе 1244 В. Температура источников ионов  $280^\circ\text{C}$ . Температура интерфейса –  $280^\circ\text{C}$ . Детектирование проводили в режиме регистрации полного ионного тока SIM (Selected Ion Monitoring).

Анализ ГЖХ осуществляли на хроматографе «Varian 3600» («Varian Chromatography System», США), ПИД, капиллярная колонка «Хромтэк SE-30»,  $25\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$ ,  $D_f = 0,33\text{ мкм}$ . Температурный режим:  $50^\circ\text{C}$  (5 мин.),  $10^\circ\text{C}/\text{мин.}$ ,  $280^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{инж.}} = 250^\circ\text{C}$ .  $P_{\text{инж.}} = 1$  бар, деление потока 1/200, газ-носитель – гелий (ТУ 0271–001–45905715–02).

### Методика расчетов

Конверсию кумола (мас. %) вычисляли по формуле (2):

$$X_{\text{кумол}} = \left( 1 - \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{кумолпрод.}}}{m_{\text{кумолпод.}}} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

где  $m_{\text{прод.}}$  – масса выгруженного жидкого продукта реакции, г;  $m_{\text{кумолпод.}}$  – суммарная масса поданного кумола, г;  $C_{\text{кумолпрод.}}$  – концентрация кумола в продуктах реакции, мас. доля.

Выход стирола, либо АМС на поданный кумол, мас. %:

$$U_{\text{стир./АМС}} = \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{стир./АМС}}}{m_{\text{кумолпод.}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где  $C_{\text{стир./АМС}}$  – концентрация стирола, либо АМС в продуктах реакции, мас. доля.

Выход стирола, либо АМС на превращенный кумол (селективность по стиролу, либо АМС), мас. %:

$$S_{\text{стир./АМС}} = \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{стир./АМС}}}{m_{\text{кумолпод.}} \cdot X_{\text{кумол}}} \times 100\%, \quad (4)$$

где  $X_{\text{кумол}}$  – конверсия кумола, мас. доля.

Содержание стирола, либо АМС относительно побочных жидких продуктов, мас. %:

$$R_{\text{стир./АМС}} = \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{стир./АМС}}}{m_{\text{прод.}} - m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{кумол}}} \times 100\%. \quad (5)$$

В качестве главного сравнительного критерия оценки эффективности работы конвертеров выбрали производительность по мономеру, получаемую с единицы рабочего объема образца, ввиду большей объективности данного параметра по сравнению с вариантом расчета на грамм активного компонента, ибо геометрические размеры и газотранспортные характеристики всех полученных трубок стандартизированы и потому незначительно разнятся между собой, в то время как их массы и составы заметно отличаются. Все дело в том, что специфика синтеза образцов крайне затрудняет оценку доли каталитических компонентов, пошедших на формирование активной поверхности стенок каналов конвертеров. Кроме того, особой проблемой для проведения такого рода расчетов является понимание степени влияния каждого отдельного компонента (или же их композиций) на интенсивность протекания реакций. Таким образом, конвертер рассматривается здесь не как набор независимых активных частиц, а как целостная система, объединяющая в себе структурную и каталитическую составляющие.

Производительность по стиролу, либо АМС,  $г/(ч \cdot дм^3)$ :

$$P_{\text{стир./АМС}} = \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{стир./АМС}}}{V_{\text{конв.}}} \cdot \frac{60}{t_{\text{подачи сырья}}}, \quad (6)$$

где  $V_{\text{конв.}}$  – рабочий объем конвертера,  $дм^3$ ;  
 $t_{\text{подачи сырья}}$  – время подачи сырья, мин.

Прирост производительности по стиролу, либо АМС, относительно подложки – величина, приведенная для сравнения производительности на рассматриваемом образце с производительностью на немодифицированной подложке (образец № 1), принятой за эталон,  $x$ -раз:

$$\Delta P_{\text{стир./АМС}} = \frac{P_{\text{стир./АМС на образце}}}{P_{\text{стир./АМС на подложке}}}, \quad (7)$$

где  $P_{\text{стир./АМС на подложке}}$  – производительность по стиролу, либо АМС, на подложке,  $г/(ч \cdot дм^3)$ ;  
 $P_{\text{стир./АМС на образце}}$  – производительность по стиролу, либо АМС, на образце,  $г/(ч \cdot дм^3)$ .

Методика расчетов приведенных равновесных параметров реакции дегидрирования кумола в АМС подробно описана в [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью обеспечения необходимой чистоты эксперимента первоначально были проведены холостые опыты по дегидрированию кумола в АМС в стальном незагруженном реакторе и в реакторе с установленной немодифицированной подложкой (образец № 1).

Холостой опыт, осуществленный в пустом реакторе объемом  $0.2 дм^3$ , показал низкую реакционную способность его конструкционного материала (жаропрочная высоколегированная сталь марки 20Х23Н18). Максимальная достигнутая производительность по АМС при температуре  $550^\circ\text{C}$  не превышала  $2 г/(ч \cdot дм^3)$  при конверсии кумола более 80 мас. % преимущественно в газообразные продукты крекинга и в углерод.

Испытания немодифицированной подложки (образец № 1) продемонстрировали, что она сама по себе обладает заметной каталитической активностью в процессе дегидрирования кумола в АМС (табл. 3). Так при  $550–600^\circ\text{C}$  производительность по АМС составляла  $8.43–14.18 г/(ч \cdot дм^3)$  при селективности  $12.50–12.94$  мас. % и выходе  $5.76–9.68$  мас. %. Это, вероятно, обусловлено присутствием в составе подложки магния, являющегося цементирующей добавкой в структуре керамического материала и побочно катализирующего протекающие химические реакции [12, 13, 24–26]. Однако, затем было установлено, что внесение активных компонентов на основе рения и вольфрама, как на стадии приготовления самой подложки методом СМС, так и при последующем формировании на ее пористой внутренней поверхности каталитических пленочных покрытий с использованием золь–гель метода, существенно промотирует каталитические свойства подложки, увеличивая селективность и обеспечивая практически двукратный прирост производительности по АМС при более низких температурах (табл. 3). Принимая во внимание те незначительные количества катализаторов, использованные для промотирования подложек (табл. 1 и 2), полученный результат можно считать заслуживающим интереса.

В результате проведенных исследований процесса дегидрирования кумола в АМС на ряде синтезированных конвертеров, указанных в табл. 1 и 2, установлено, что оптимальным кон-

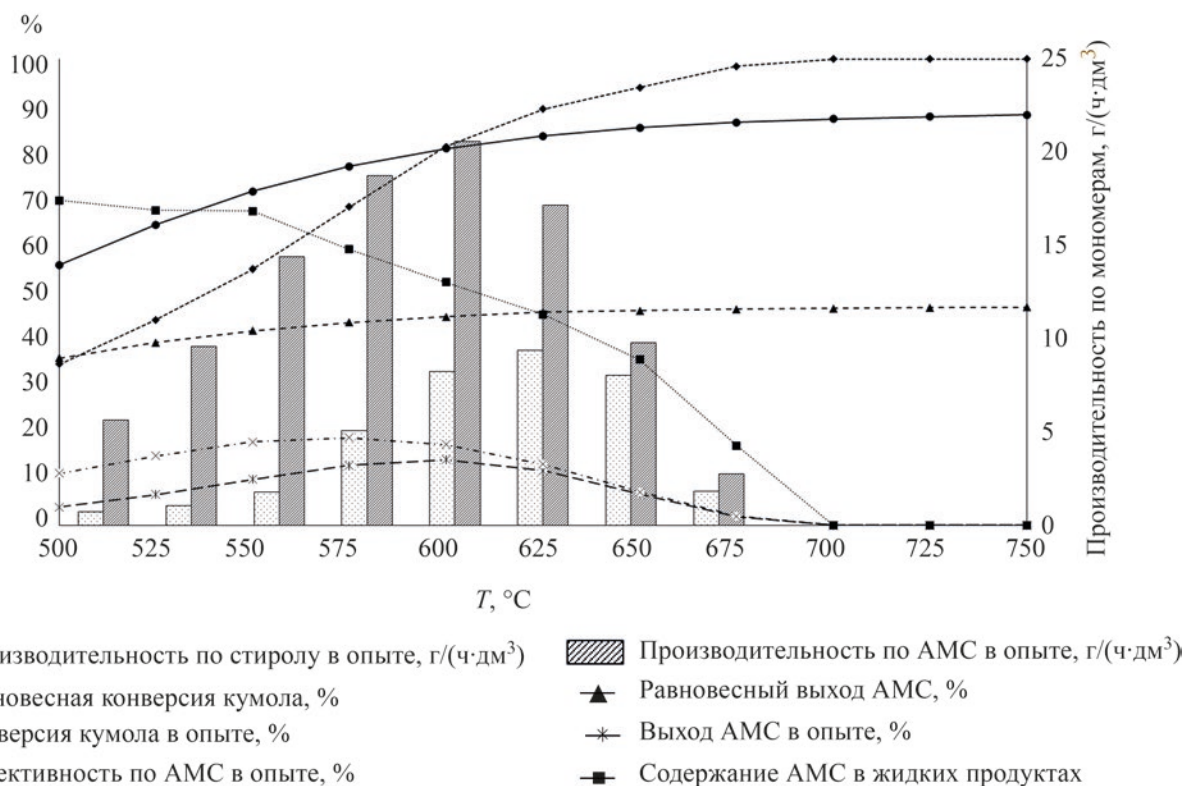


Рис. 2. Основные выходные параметры процесса дегидрирования кумола в АМС на вольфрамсодержащем конвертере (образец № 4).

вертером для рассматриваемого процесса является образец № 4, модифицированный вольфрамсодержащим компонентом. В линейке испытанных данный образец продемонстрировал наибольшую активность в температурном диапазоне 550–600°C (табл. 3). Согласно рис. 2, именно в этом интервале для него наилучшим образом сочетаются все основные выходные параметры процесса (конверсия кумола = 54.93–81.20%; выход АМС = 9.82–14.04%; селективность по АМС = 17.88–17.29%; производительность по АМС = 14.38–20.57 г/(ч·дм³)).

Прирост производительности по АМС с единицы рабочего объема на вольфрамсодержащем конвертере (образец № 4) по сравнению с подложкой (образец № 1) составил приблизительно 1.7 при 550°C и 1.5 раза при 600°C (рис. 2). Важно отметить, что согласно хроматографическим данным, при 550–600°C жидкие продукты содержали главным образом непрореагировавший кумол 75.56–41.11 мас. % и АМС 16.46–30.71 мас. % (табл. 5).

Таким образом, при 550–600°C содержание АМС относительно побочных жидких продуктов на вольфрамсодержащем конвертере составила 67.35–52.15% при довольно высокой производительности 14.38–20.57 г/(ч·дм³), что не так характерно для остальных образцов, и говорит в пользу высокой активности вольфрамсодержащего конвертера и его избирательности по целевому продукту (табл. 3).

Из данных табл. 4, отражающих состав газобразных продуктов реакции, следует, что в присутствии вольфрамсодержащего конвертера (образец № 4) при 550°C дегидрирование кумола является основным процессом, заметно преобладающим над всеми побочными превращениями. На это указывает высокое содержание водорода – 96.03 об. %, при незначительных концентрациях продуктов крекинга, среди которых основными компонентами являются метан – 2.10 об. % и этилен – 1.38 об. %. Доля процессов паровой конверсии углеводородов при данной температуре, очевидно, также невелика, что демонстрирует наличие малых количеств

**Таблица 3.** Основные выходные параметры процесса дегидрирования кумола в АМС на конвертерах различного состава

T, °C	X, мас. %	y, мас. %		S, мас. %		R <sub>стир.</sub> , мас. %	R <sub>АМС</sub> , мас. %	ρ, г/(ч·дм <sup>3</sup> )		Δρ <sub>стир.</sub> , %	Δρ <sub>АМС</sub> , %
	кумол	стир.	АМС	стир.	АМС			стир.	АМС		
№ 1. Подложка											
500	33.61	0.99	1.58	2.94	4.69	23.10	36.80	1.45	2.31	Эталон	Эталон
550	46.05	2.95	5.76	6.41	12.50	24.94	48.61	4.33	8.43		
600	74.85	10.04	9.68	13.42	12.94	36.55	35.25	14.71	14.18		
650	93.34	13.68	6.11	14.66	6.55	41.96	18.74	20.04	8.95		
700	98.44	9.00	2.17	9.14	2.21	37.78	9.12	13.18	3.18		
750	99.78	1.50	0.22	1.50	0.23	20.62	3.09	2.20	0.33		
№ 2. Re–W (CBC)											
500	33.03	0.26	1.18	0.78	3.58	11.31	52.29	0.38	1.73	0.26	0.35
550	45.07	1.28	3.67	2.84	8.15	18.78	53.99	1.87	5.38	0.43	0.45
600	68.45	6.75	8.05	9.85	11.76	31.89	38.04	9.88	11.79	0.67	0.61
650	87.86	12.39	6.69	14.10	7.61	40.49	21.86	18.15	9.80	0.91	0.97
700	98.04	8.57	1.95	8.74	1.98	35.34	8.02	12.56	2.85	0.95	1.01
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 3. Re											
500	31.44	0.37	4.12	1.18	13.09	6.49	71.85	0.54	6.03	0.38	2.61
550	43.33	3.45	8.78	7.96	20.27	21.60	54.98	5.05	12.86	1.17	1.53
600	79.55	8.15	9.04	10.24	11.36	31.42	34.85	11.94	13.24	0.81	0.93
650	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
700	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 4. W											
500	34.58	0.48	3.85	1.40	11.12	8.74	69.67	0.71	5.63	0.49	2.44
550	54.93	1.20	9.82	2.18	17.88	8.22	67.35	1.76	14.38	0.41	1.71
600	81.20	5.63	14.04	6.94	17.29	20.92	52.15	8.25	20.57	0.56	1.45
650	89.28	6.40	11.70	7.17	13.11	29.28	35.52	8.06	9.78	0.40	1.09
700	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 5. Re–W (разд.)											
500	32.13	0.30	3.36	0.92	10.47	6.45	72.96	0.44	4.93	0.30	2.13
550	49.79	1.98	8.22	3.98	16.50	15.88	65.88	2.90	12.04	0.67	1.43
600	78.30	8.09	13.24	10.33	16.91	29.06	47.55	11.85	19.39	0.81	1.37
650	95.34	10.02	6.91	10.51	7.25	37.38	25.77	14.68	10.12	0.73	1.13
700	99.00	4.50	1.92	4.55	1.94	40.32	17.22	6.60	2.82	0.50	0.89
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 6. Re–W (совм.)											
500	46.09	0.47	7.32	1.01	15.89	5.17	81.28	0.68	10.73	0.47	4.65
550	66.39	1.63	9.29	2.46	13.99	10.20	58.05	2.39	13.60	0.55	1.61
600	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
650	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
700	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Таблица 4. Содержание компонентов в газообразном продукте, об. %

$T, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{л/ч}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6$	прочие
№ 1. Подложка										
500	0.02	90.14	0.00	4.41	3.58	0.34	1.00	0.07	0.44	0.02
550	0.17	67.92	0.00	1.29	26.92	0.29	2.73	0.05	0.79	0.01
600	0.59	43.56	0.00	0.29	42.34	0.71	10.61	0.08	2.38	0.03
650	1.24	38.19	0.07	0.48	42.03	0.81	17.27	0.04	1.04	0.07
700	2.37	49.70	9.15	3.54	23.78	0.44	12.98	0.01	0.33	0.07
750	7.92	57.92	24.26	6.58	7.66	0.22	3.32	0.00	0.03	0.01
№ 2. Re-W (CBC)										
500	0.02	43.89	33.87	0.00	16.66	0.25	4.19	0.06	0.85	0.23
550	0.11	75.97	0.00	0.02	18.21	0.69	4.09	0.09	0.88	0.05
600	0.49	50.61	0.15	1.39	38.59	0.56	7.19	0.07	1.43	0.01
650	1.12	41.35	0.18	1.44	40.84	0.85	14.09	0.05	1.17	0.03
700	2.11	47.90	2.70	3.45	31.54	0.64	13.42	0.02	0.32	0.01
750	12.90	60.43	28.39	5.84	4.46	0.12	0.76	0.00	0.00	0.00
№ 3. Re										
500	0.08	96.41	0.00	0.34	2.85	0.04	0.29	0.01	0.06	0.00
550	0.41	73.50	0.38	5.78	17.32	0.18	1.90	0.05	0.87	0.02
600	1.71	67.06	1.89	9.88	17.09	0.39	2.94	0.04	0.70	0.01
650	6.75	67.69	18.39	11.11	2.67	0.06	0.06	0.00	0.02	0.00
700	17.24	63.14	27.00	7.96	1.87	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02
750	10.50	65.87	21.95	10.90	1.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
№ 4. W										
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	96.03	0.00	0.45	2.10	0.02	1.38	0.00	0.02	0.00	0.00
0.23	67.22	0.11	1.41	25.99	0.44	3.82	0.06	0.96	0.00	0.00
1.73	60.88	1.99	3.19	25.51	0.68	7.09	0.04	0.62	0.00	0.00
2.85	64.06	15.94	12.16	6.20	0.29	1.31	0.00	0.04	0.00	0.00
30.90	59.61	27.47	7.01	4.96	0.15	0.79	0.00	0.00	0.01	0.01
№ 5. Re-W (разд.)										
0.04	95.82	0.00	0.49	2.20	0.03	1.42	0.00	0.03	0.01	0.01
0.24	83.28	0.00	0.95	13.82	0.11	1.19	0.03	0.61	0.01	0.01
0.91	70.14	0.14	1.49	21.87	0.35	4.55	0.05	1.39	0.02	0.02
1.91	63.23	1.78	3.14	23.13	0.55	7.50	0.03	0.62	0.02	0.02
4.15	61.48	11.18	8.85	13.95	0.37	4.03	0.01	0.12	0.01	0.01
9.75	63.18	18.55	10.31	6.27	0.17	1.47	0.00	0.01	0.04	0.04
№ 6. Re-W (совм.)										
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.08	76.74	0.89	19.68	2.41	0.04	0.08	0.03	0.11	0.02	0.02
12.72	64.09	17.37	14.54	3.96	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
14.10	65.99	20.74	11.27	1.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
14.85	64.26	26.72	8.33	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
14.92	64.45	28.60	6.67	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Прочие – *n*-, *изо*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ; *n*-, *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8$ ;  $Q$  – объемная скорость продуктового газового потока. При низких температурах (ок.  $500^\circ\text{C}$ ) объема образующегося газа недостаточно для продувки выходных линий установки и заполнения газосборной бюретки необходимым для анализа количеством газа. Этим обусловлена заметная погрешность в определении скорости потока и состава газа для образцов № 4 и 6.



**Таблица 5.** Содержание компонентов в жидком органическом продукте, мас. %

T, °C	Бензол	Толуол	ЭТБ	Стирол	Кумол	АМС	Прочие	Бензол	Толуол	ЭТБ	Стирол	Кумол	АМС	Прочие	
№ 1. Подложка								№ 4. W							
500	0.87	0.21	0.30	1.40	93.94	2.23	1.05	0.28	0.10	0.50	0.68	92.22	5.42	0.80	
550	1.59	0.38	1.27	4.49	82.00	8.75	1.52	1.25	0.37	2.17	2.01	75.56	16.46	2.18	
600	6.74	1.55	3.49	19.08	47.80	18.40	2.94	5.52	1.91	5.89	12.32	41.11	30.71	2.54	
650	20.26	4.13	3.86	34.84	16.97	15.56	4.38	13.83	4.20	5.61	22.14	24.39	26.86	2.97	
700	36.42	6.24	2.25	35.46	6.15	8.56	4.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	21.83	5.75	1.31	20.00	3.00	3.00	45.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
№ 2. Re–W (CBC)								№ 5. Re–W (разд.)							
500	0.08	0.04	0.41	0.37	96.73	1.71	0.66	0.17	0.05	0.20	0.41	93.64	4.64	0.89	
550	0.80	0.20	1.14	2.07	88.98	5.95	0.86	1.18	0.26	0.79	3.16	80.10	13.11	1.40	
600	5.03	1.18	3.60	12.80	59.86	15.27	2.26	5.75	1.50	3.06	16.33	43.81	26.72	2.83	
650	15.46	3.40	4.59	28.99	28.40	15.65	3.51	19.28	4.73	4.06	31.84	14.81	21.95	3.33	
700	39.20	7.01	2.18	32.69	7.49	7.42	4.01	24.92	7.06	2.87	37.01	8.21	15.81	4.12	
750	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
№ 3. Re								№ 6. Re–W (совм.)							
500	0.34	0.12	0.47	0.50	92.29	5.54	0.74	0.75	0.20	0.20	0.74	85.68	11.64	0.79	
550	1.84	0.46	1.50	4.75	78.01	12.09	1.35	5.56	1.44	1.67	3.29	67.75	18.72	1.57	
600	9.99	2.63	3.97	17.57	44.08	19.49	2.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
650	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
700	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Прочие – общее содержание неидентифицированных побочных продуктов.

**Таблица 6.** Процент зауглероживания образцов за общее время эксперимента (180 мин), мас. %

Образец:	№ 1. Подложка	№ 2. Re–W (CBC)	№ 3. Re	№ 4. W	№ 5. Re–W (разд.)	№ 6. Re–W (совм.)
На превращенный кумол	0.75	0.53	0.28	1.16	4.49	4.95
На исходный вес конвертера	0.09	0.06	0.03	0.13	0.49	0.25

CO<sub>2</sub> – 0.45 об. %, образующегося в результате паровой конверсии монооксида углерода, при видимом отсутствии самого СО в продуктивном газе.

При температурах более 600°C на вольфрам-содержащем конвертере (образец № 4) конверсия кумола превышает равновесные значения (рис. 2) по причине заметной интенсификации побочных превращений – процессов коксования, реакций крекинга и парового риформинга углеводородов. Об этом свидетельствует снижение селективности по АМС с одновременным возрастанием содержания бензола и толуола в жидких продуктах реакции

(табл. 5), а также оксидов углерода и легких углеводородов в газах (табл. 4).

Тем не менее, степень зауглероживания вольфрам-содержащего конвертера (образец № 4) за время эксперимента (180 мин) была незначительной и не превысила 0.13 мас. % на исходный вес конвертера (табл. 6), что хорошо соотносится с нашими ранее полученными результатами по дегидрированию различных углеводородов [11, 27, 28]. Вероятно, это связано с тем, что оксид вольфрама (VI), в отличие от различных оксидов рения, является соединением более устойчивым к термическому

восстановлению в насыщенной водородом среде процесса дегидрирования [29, 30]. По этой причине он постоянно пребывает в высокодисперсном состоянии, не спекаясь на поверхности носителя и не сублимируясь с нее. Таким образом, его активная поверхность остается развитой, не уменьшаясь с течением времени. Это препятствует формированию зародышей углерода, блокирующих каталитические центры, и положительно сказывается на эффективности работы вольфрамсодержащего конвертера, увеличивая продолжительность его работы [11, 27, 28].

Как оказалось, конвертеры, содержащие в своем составе рений (образцы № 2, 3, 5, 6), более ориентированы на процессы крекинга и риформинга [14–17], о чем свидетельствует повышенное содержание углеводородов и оксидов углерода в продуктивном газе во всем диапазоне исследованных температур. Кроме того, их коксование гораздо значительней по сравнению с вольфрамсодержащим конвертером (образец № 4). Для образца № 3, представляющего собой конвертер, модифицированный рениевым монокомпонентом, уже при 600°C конверсия кумола является практически полной (табл. 6). Кроме того, как известно, оксиды рения являются легколетучими соединениями с температурой восстановления 400–800°C [31]. В металлическом состоянии частицы рения легко сплавляются, образуя на поверхности носителя крупные кластеры [12, 13]. Это приводит к значительному уменьшению активной поверхности катализатора и снижению общей эффективности процесса. Все это, по нашему мнению, делает ренийсодержащий конвертер малопригодным для применения в процессах дегидрирования.

Весьма похожий результат (и, вероятно, по тем же причинам) демонстрирует рений-вольфрамсодержащий конвертер, компоненты которого нанесли совместно из раствора биметаллического рений-вольфрамового органического комплекса (образец № 6, табл. 3). Возможное объяснение этого явления заключается в том, что образовавшиеся рениевые кластеры расположены в непосредственной близости от высокодисперсных атомарных частиц вольфрама [12, 13]. Эти кластеры блокируют активные центры вольфрама; в итоге реализуется сценарий с преобладанием парового риформинга, свойственный образцу № 3, который модифицирован рениевым монокомпонентом.

В свою очередь, образец № 5, где рений и вольфрам нанесены отдельно из независимых комплексов, сильно отличается по характеру проведения дегидрирования кумола от образца № 6, в котором осуществляли совместное нанесение этих компонентов. Выход жидких продуктов, в том числе и АМС, здесь сохраняется вплоть до 700°C (табл. 5). Процесс парового риформинга значительно подавлен, о чем свидетельствуют относительно низкие концентрации оксидов углерода в газе, а содержание углеводородов, образующихся в реакциях крекинга, гораздо выше (табл. 4). Таким образом, бикомпонентная отдельно нанесенная рений-вольфрамовая каталитическая система заметно меняет селективность процесса, существенно расширяя рабочий температурный диапазон конвертера. Степень зауглероживания поверхности в ходе эксперимента для отдельно (образец № 5) и совместно (образец № 6) нанесенных рений-вольфрамсодержащих конвертеров примерно одинакова, и составляет в среднем 4.72 мас. % на превращенный кумол или 0.37 мас. % на исходный вес конвертера. Тем не менее, это приблизительно в 3 раза больше, чем для монокомпонентного вольфрамсодержащего образца № 4 (табл. 6).

Причина реализации такого механизма протекания процесса дегидрирования кумола на отдельно нанесенном рений-вольфрамсодержащем конвертере (образец № 5), вероятно, кроется в размерном факторе каталитических частиц, сформированных на его внутренней пористой поверхности. По всей видимости, удаленность частиц рения от частиц вольфрама при их осаждении не позволяет образовавшимся в ходе спекания крупным кластерам рения блокировать большинство мелкодисперсных частиц вольфрама, в результате чего они остаются в достаточной мере активными, но возможное взаимное влияние двух различных металлов меняет селективность процесса.

Особого внимания заслуживает рений-вольфрамсодержащий конвертер, в состав которого активные компоненты введены в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (образец № 2). Из табл. 3 следует, что данный конвертер работает гораздо эффективней при повышенных температурах 600–650°C, нежели при умеренных, что малопредпочтительно с позиции селективности для изучаемого процесса (табл. 3).

Тем не менее, исключительным достоинством конвертеров, модифицированных каталитическими компонентами на стадии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, является надежная фиксация этих компонентов на внутренней поверхности пор. Такие конвертеры выдерживают многократные циклы регенерации без заметной потери активной фазы. Однако, существенным недостатком таких конвертеров является то, что на их приготовление уходит на порядок большее количество каталитических компонентов (табл. 1 и 2). Все дело в том, что ввиду специфики протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, основная часть этих компонентов залегает не на открытой для молекул субстрата поверхности, а встраивается глубоко в структуру керамического материала, становясь недоступными для реагентов. Это снижает экономичность процесса в случае использования такого редкого и дорогостоящего металла, как рений.

### ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что модификация пористой керамической трубчатой подложки активными компонентами на основе рения и вольфрама существенно промотирует ее каталитические свойства, увеличивая селективность и обеспечивая практически двукратный прирост производительности по АМС при более низких температурах.

Показано, что монокомпонентный вольфрамсодержащий конвертер (образец № 4), полученный с применением СВС и золь-гель метода, является наиболее эффективным для получения АМС в процессе дегидрирования кумола, обеспечивающий высокий выход, селективность и производительность по целевому продукту в умеренном температурном диапазоне, 550–600°C. Кроме того, данный конвертер наиболее коксоустойчив. Причиной этого, вероятно, является мелкодисперсное распределение не подверженных спеканию частиц вольфрама на поверхности носителя, препятствующих образованию зародышевых частиц углерода.

Конвертеры, содержащие в своей структуре рений (образцы № 2, 3, 5, 6), более ориентированы на процессы крекинга, риформинга и коксования, что заметно снижает их эффективность в процессе получения АМС.

Рений-вольфрамсодержащий конвертер, модифицированный каталитическими компонентами на стадии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (образец № 2), обладает преимуществом надежной фиксации этих компонентов на внутренней поверхности пор. Данный конвертер выдерживает многократные циклы регенерации без заметной потери активной фазы. Однако, его существенным недостатком является то, что на приготовление такого конвертера уходит на порядок большее количество каталитических компонентов, чем в случае с поверхностью модифицированными образцами, что объясняется спецификой протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в результате которого основная часть этих компонентов залегает не на открытой для молекул субстрата поверхности, а встраивается глубоко в структуру керамического материала, становясь недоступными для реагентов. Это снижает экономичность процесса в случае использования такого редкого и дорогостоящего металла, как рений.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (Грант № 17-13-01270-П).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Цодиков Марк Вениаминович является членом редколлегии журнала «Нефтехимия».

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Федотов Алексей Станиславович, к.х.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8550-7921>

Багдатов Руслан Айдынович, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6069-6148>

Грачев Данил Юрьевич, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4548-6051>

Уваров Валерий Иванович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3601-2498>

Капустин Роман Дмитриевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8932-7709>

Алымов Михаил Иванович, чл.-корр., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6147-5753>

Себастьян Поль, проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9877-9902>

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/alpha-methyl-styrene-market>
2. <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/alpha-methyl-styrene-market.asp>
3. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2000/05/22/115657/alpha-methylstyrene/>
4. Литвин О.Б. Основы технологии синтеза каучуков. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1964. 648 с.
5. [https://www.mitsuichem.com/en/release/2019/2019\\_0115.htm](https://www.mitsuichem.com/en/release/2019/2019_0115.htm)
6. Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. Л.: Химия, 1976. 752 с.
7. Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булчевский Е.А., Богданец Е.Н. Технологии получения пропилена: сегодня и завтра // Катализ в промышленности. 2015. № 3. С. 6–19 <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-3-6-19> [Lavrenov A.V., Saifulina L.F., Bulchevskii E.A., Bogdanets E.N. Propylene production technology: Today and tomorrow. *Catalysis in Industry*. 2015. V. 7. № 3. P. 175–187. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030083>].
8. Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Цодиков М.В., Федотов А.С., Моисеев И.И. Природа анизотропии проницаемости и каталитической активности // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 1. С. 129–134 [Kurchatov I.M., Laguntsov N.I., Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Moiseev I.I. The nature of permeability anisotropy and catalytic activity. *Kinetics and Catalysis*. 2008. V. 49. № 1. P. 121–126. <https://doi.org/10.1134/S0023158408010151>].
9. Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Vyckov V.Y., Luck F.C. Hydrogen and syngas production by dry reforming of fermentation products on porous ceramic membrane-catalytic converters // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 4. P. 2424–2431. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.113>
10. Fedotov A.S., Antonov D.O., Bukhtenko O.V., Uvarov V.I., Kriventsov V.V., Tsodikov M.V. The role of aluminum in the formation of Ni–Al–Co-containing porous ceramic converters with high activity in dry and steam reforming of methane and ethanol // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 38. P. 24131–24141. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.095>
11. Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Цодиков М.В., Поль С., Эйте С., Дюменьиль Ф. Особенности образования изопрена из изоамилового спирта в микроканалах конвертера, модифицированного наноразмерными каталитическими Fe–Cr-содержащими системами // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 282–288. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030067> [Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Heyte S., Dumeignil F. Isoprene formation from isoamyl alcohol in microchannels of a converter modified with nanoscale catalytic iron-chromium-containing systems // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 4. P. 405–411. <https://doi.org/10.1134/S0965544119040066>].
12. Федотов А.С., Уваров В.И., Цодиков М.В., Поль С., Симон П., Маринова М., Дюменьиль Ф. Дегидрирование кумола в  $\alpha$ -метилстирол на пористых керамических каталитических конвертерах состава [Re,W]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и [Fe,Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 810–826. <https://doi.org/10.31857/S0028242120060088> [Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Dehydrogenation of cumene to  $\alpha$ -methylstyrene on [Re,W]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and [Fe,Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic catalytic converters // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 11. P. 1268–1283. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110080>].
13. Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K, Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic catalytic converter // *Chem. Engineering and Processing-Process Intensification*. 2021. V. 160. P. 108265. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
14. Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М. Каталитические свойства рения и его соединений // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 11. С. 2050–2074.
15. Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М: Наука. 1983. 248 с.
16. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 175–196.
17. Ряшенцева М. А. Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 2. С. 12–26.
18. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие. М.: Химия. 1988. 420 с.
19. Wang H., Tsilomelekis G. Catalytic performance and stability of Fe-doped CeO<sub>2</sub> in propane oxidative dehydrogenation using carbon dioxide as an oxidant. // *Catalysis Science & Technology*. 2020. V. 10. № 13. P. 4362–4372. <https://doi.org/10.1039/D0CY00586J>
20. Green D.W., Perry R.H. Perry's chemical engineers' handbook. McGraw-Hill Education. 2008. 2400 p.
21. Башкатов Т.В., Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков. Л.: Химия, 1987. 360 с.
22. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. М.: Химия, 1985. 448 с.

23. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 385 с.
24. Исмаилов Р.Г. Промышленная переработка нефти и развитие нефтехимии. Баку: АГИ, 1964. 386 с.
25. Вацулик П. Химия мономеров. Т. 1. М: Изд-во Иностран. Лит, 1956. 735 с..
26. Уваров В.И., Лорян В.Э., Боровинская И.П., Шустов В.С., Федотов А.С., Антонов Д.О., Цодиков М.В. Формирование каталитически активных металлокерамических мембран для гибридного реактора // Новые огнеупоры. 2018. № 4. С. 133–135. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2018-4-133-135> [Uvarov V.I., Loryan V.E., Borovinskaya I.P., Shustov V.S., Fedotov A.S., Antonov D.O., Tsodikov M.V. Formation of catalytically active metal-ceramic membranes for the hybrid reactor // Refractories and industrial ceramics. 2018. V. 59. № 2. P. 215–217. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0208-2>]
27. Fedotov A., Konstantinov G., Uvarov V., Tsodikov M., Paul S., Heyte S., Simon P., Dumeignil F. The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic converter // Catalysis communications. 2019. V. 128. P. 105714. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105714>
28. Федотов А.С., Уваров В.И., Цодиков М.В., Моисеев И.И., Поль С., Эйте С., Симон П., Маринова М., Дюменьиль Ф. Получение 1,3-бутадиена из 1-бутанола на пористом керамическом каталитическом [Fe, Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (К, Се)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конвертере // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 366–81. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030107> [Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Moiseev I.I., Paul S., Heyte S., Simon P., Dumeignil F. Synthesis of 1,3-butadiene from 1-butanol on a porous ceramic [Fe, Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K, Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic converter // Kinetics and Catalysis. 2020. V. 61. № 3. P. 390–404. <https://doi.org/10.1134/S002315842003009X>].
29. Romanyuk A., Steiner R., Oelhafen P., Biskupek J., Kaiser U., Mathys D., Spassov V. Thermal stability of tungsten oxide clusters. // J. of Physical Chemistry. 2008. V. 112. № 30. P. 11090–11092. <https://doi.org/10.1021/jp803844d>
30. Wilken T.R., Morcom W.R., Wert C.A., Woodhouse J.B. Reduction of tungsten oxide to tungsten metal // Metallurgical Transactions B. 1976. V. 7. № 4. P. 589–597.
31. Lai C., Wang J., Zhou F., Liu W., Miao N. Reduction, sintering and mechanical properties of rhenium-tungsten compounds // J. of Alloys and Compounds. 2018. V. 735. P. 2685–2693. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.064>