

ДЕГИДРИРОВАНИЕ КУМОЛА В α -МЕТИЛСТИРОЛ НА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРТЕРАХ

© 2023 г. А. С. Федотов^{1,*}, Д. Ю. Грачев¹, Р. Д. Капустин², М. И. Алымов², М. В. Цодиков¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 31 июля 2023 г.

После доработки 14 сентября 2023 г.

Принята к публикации 7 ноября 2023 г.

Показано влияние способа введения каталитического вольфрамового компонента в состав пористых керамических конвертеров на активность и селективность процесса дегидрирования кумола в α -метилстирол. Установлено, что активность поверхностно-модифицированного вольфрамсодержащего конвертера более чем на 2.5 порядка выше, чем конвертера, в котором вольфрам введен в структуру материала путем термохимического спекания шихты. Обнаружено, что дегидрирование углеводородов в каналах каталитического конвертера протекает примерно вдвое эффективней, по сравнению с гранулами такого же состава. Продемонстрирована возможность повышения интенсивности процесса путем извлечения особо чистого водорода из зоны реакции на палладийсодержащей мембране. Определен нулевой порядок протекания изучаемой реакции.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, пористые катализаторы, рений, вольфрам, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, дегидрирование, кумол, мономеры, стирол, α -метилстирол (АМС)

DOI: 10.31857/S0028242123050118, **EDN:** SBGSKM

Сокращения

АМС – α -метилстирол;

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

ЗГ – золь-гель метод;

ЭТБ – этилбензол.

В настоящее время создание эффективных способов одновременного производства очищенного водорода, пригодного для питания современных топливных элементов, и ценных мономеров, необходимых в крупнотоннажной промышленности каучуков и пластических масс имеет большое промышленное значение [1–5]. Здесь весьма перспективной альтернативой традиционным решениям могут стать мембранно-каталитические процессы дегидрирования алкилароматических соеди-

нений, осуществляемые в каналах оригинальных пористых керамических каталитических конвертеров [6–8]. Получение этих конвертеров стало возможным с разработкой новейших подходов к формированию структурированных керамических материалов и их модификации каталитическими покрытиями, состоящими из плотноупакованных наноразмерных активных частиц. В основе данной технологии лежит комбинация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и золь-гель метода [9–11]. Этот прием позволяет на порядки уменьшить количества активных компонентов, используемых для приготовления образцов, что весьма существенно в случае работы с редкими и дорогостоящими металлами. В результате за счет заметно улучшенного тепло- и массопереноса субстрата через высокопористую каталитически активную поверхность, достигается более

Таблица 1. Содержание компонентов образцов, полученных модификацией корундового конвертера с применением золь-гель метода, мас. %

Обозначение конвертера	Нанесенные компоненты					Конвертер
	K ₂ O	CeO ₂	Re ₂ O ₇	WO ₃	γ-Al ₂ O ₃	
W/α-Al ₂ O ₃ (ЗГ)	0.06	0.05	—	0.05	4.25	95.58
Re-W/α-Al ₂ O ₃ (ЗГ)	0.05	0.01	0.05	0.05	4.86	94.98
Fe-Cr/α-Al ₂ O ₃ (ЗГ)	K ₂ O	CeO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	
	0.12	0.04	0.50	0.08	4.53	94.81

глубокая степень переработки сырья, а удельная производительность такого конвертера по целевому продукту в разы превышает показатели для традиционных проточных реакторов с насыпным слоем катализатора [12–14]. Кроме того, предусмотрена возможность совмещения стадии химического превращения реагентов со стадией селективного извлечения высокоочищенного водорода на палладийсодержащей мембране [15–18]. Таким образом, каталитические мембранные реакторы на основе пористых керамических конвертеров представляют собой многообещающую перспективу практического применения как для компактных электрогенераторов, так и в малогабаритных тиражируемых кассетных реакторах.

В настоящей публикации представлены результаты исследования особенностей протекания процесса дегидрирования кумола в АМС в каталитических каналах пористых керамических конвертеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали пористые керамические каталитические конвертеры, полученные с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Уникальность данного метода заключается в том, что он позволяет получать пористые керамические материалы различных форм-факторов и структурных характеристик из широкой палитры химических элементов. В настоящей работе были использованы образцы трубчатой конфигурации, приготовленные на основе корунда с диаметром пор 1–5 мкм и пористостью ~50%. Выбор в пользу таких конвертеров был обусловлен относительной инертностью их состава в изучаемых химических превращениях. Данный подход давал возможность

легко оценивать активность тех или иных каталитических систем, наносимых на поверхность синтезированных образцов золь-гель методом.

В результате модификации корундовых конвертеров каталитическими покрытиями с применением золь-гель метода получены образцы, составы которых указаны в табл. 1. Конвертер «W/α-Al₂O₃ (СВС)» получен путем добавления ~2 мас. % WO₃ в исходную шихту перед стадией термохимического спекания образца.

Во избежание излишних повторений, с устройством лабораторной установки и оригинального каталитического мембранного реактора, а также характеристиками и способами приготовления конвертеров, методиками осуществления экспериментов, методиками компонентного анализа продуктов реакции, методиками структурного анализа используемых в работе катализаторов и методиками расчетов основных параметров изучаемого процесса можно ознакомиться в следующих наших публикациях [19–21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На предварительных этапах исследования процессов дегидрирования углеводородов, описанных в [19–21], помимо традиционных для таких превращений железохромовых катализаторов, нами были использованы и оригинальные биметаллические ренийвольфрамовые системы, хорошо зарекомендовавшие себя в реакциях восстановительной дегидратации спиртов (с целью получения олефинов из этанола), которые активно исследовались в нашей лаборатории ранее [22].

Однако, как известно, рений более склонен к интенсификации реакций глубокой деструкции

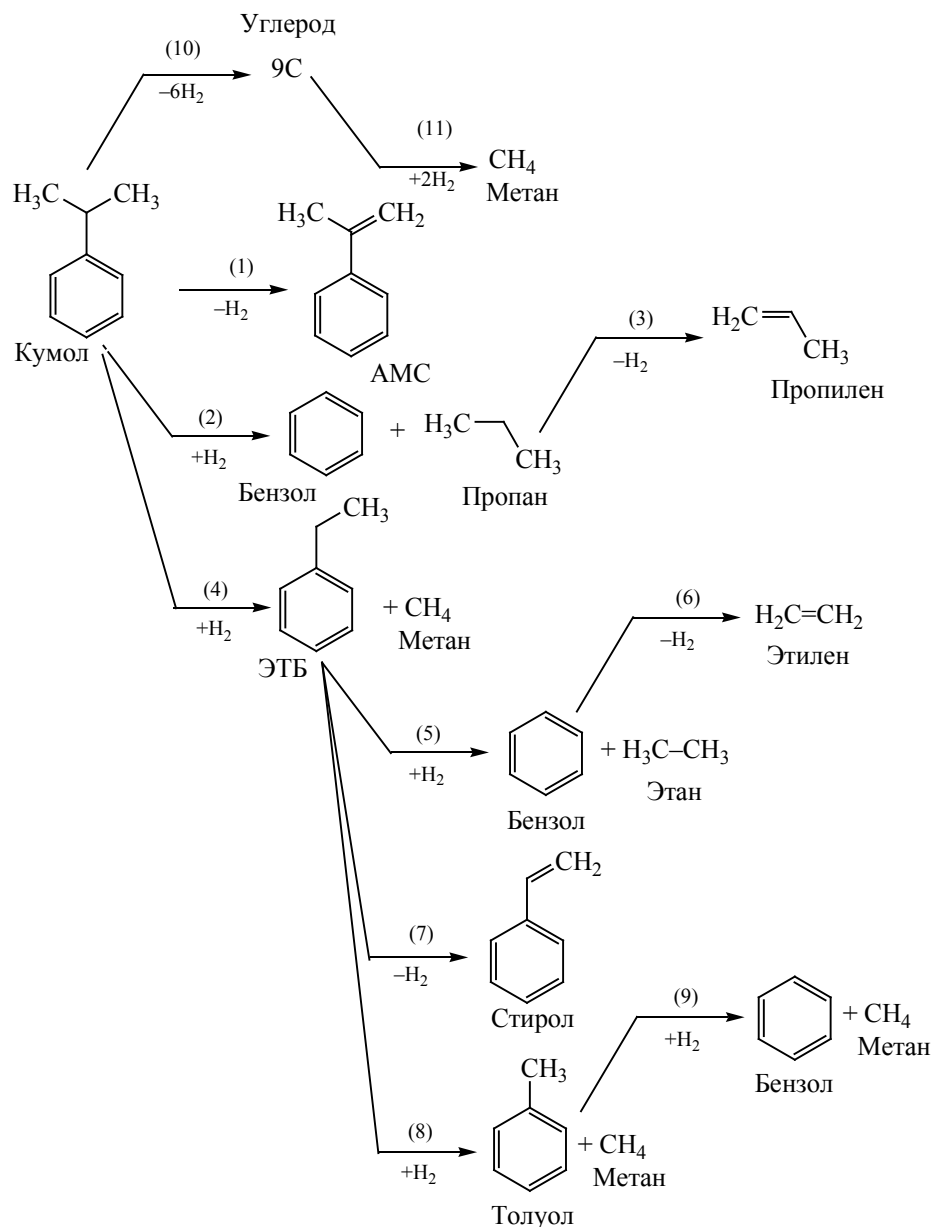


Рис. 1. Главные реакционные маршруты процесса дегидрирования кумола в α -метилстирол.

углеродного скелета [23–25], приводящей к повышению расхода исходных веществ за счет увеличения доли крайне нежелательного коксообразования, что в итоге весьма негативно сказывается на выходе целевого продукта. По этой причине, отдельный интерес представляло изучение влияния вольфрамового компонента на особенности дегидрирования алкилароматических углеводородов, в частности кумола в АМС, которое про-

текает в более мягких условиях, а значит с большей эффективностью, чем этилбензола в стирол.

В результате изучения особенностей дегидрирования кумола в АМС на конвертере, «W/ α - Al_2O_3 (ЗГ)» установлены главные реакционные маршруты процесса, изображенные на рис. 1.

Согласно стехиометрии данной реакционной схемы, водород содержащийся в газообразных продуктах, образуется по маршрутам (1) – дегидриро-

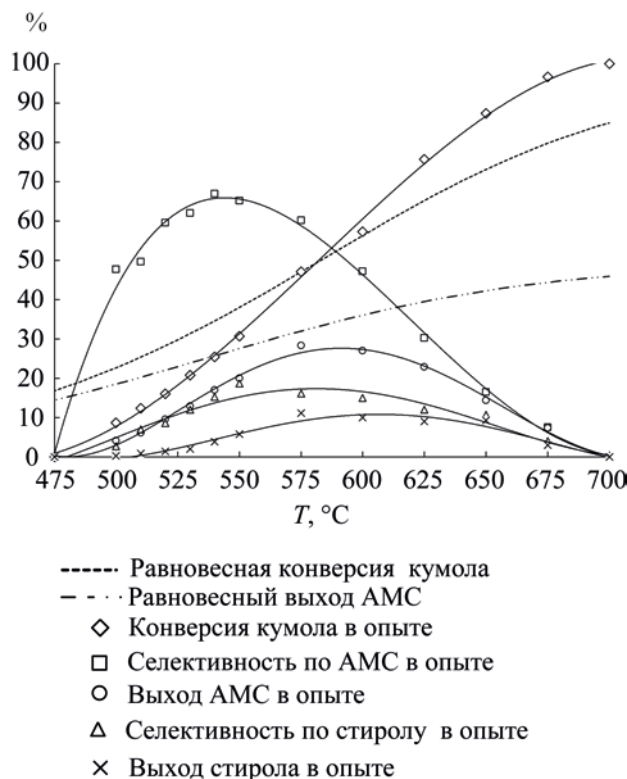


Рис. 2. Температурные зависимости равновесных и опытных значений основных параметров процесса дегидрирования кумола на конвертере «W/ α -Al₂O₃ (3Г)» при общем давлении в реакторе ~1 атм и объемной скорости подачи реагента ~193 ч⁻¹ (время контакта ~19 с).

вание кумола в АМС и (10) – полное разложение кумола до углерода. Молекулы водорода, принимающие участие в реакциях гидрирования (2, 4, 5) и дегидрирования (3, 6, 7), взаимно компенсируются в соответствии со своими коэффициентами.

Как следует из рис. 2 наибольший выход АМС (~28%) наблюдается при температуре 575°C. Кроме того, это значение – наиболее близкое к равновесному в ряду полученных. По этой причине, данная температура принята нами за референсную.

Следуя графикам, представленным на рис. 2, 3, важно отметить, что в условиях эксперимента конверсия кумола, начиная с ~575°C, превышает равновесные значения. Дело в том, что в данном случае равновесие рассчитано для элементарной реакции дегидрирования кумола в АМС, в то время как в реальном процессе, в соответствии с рис. 1, параллельно протекают и другие превращения кумола, увеличивающие его конверсию. При

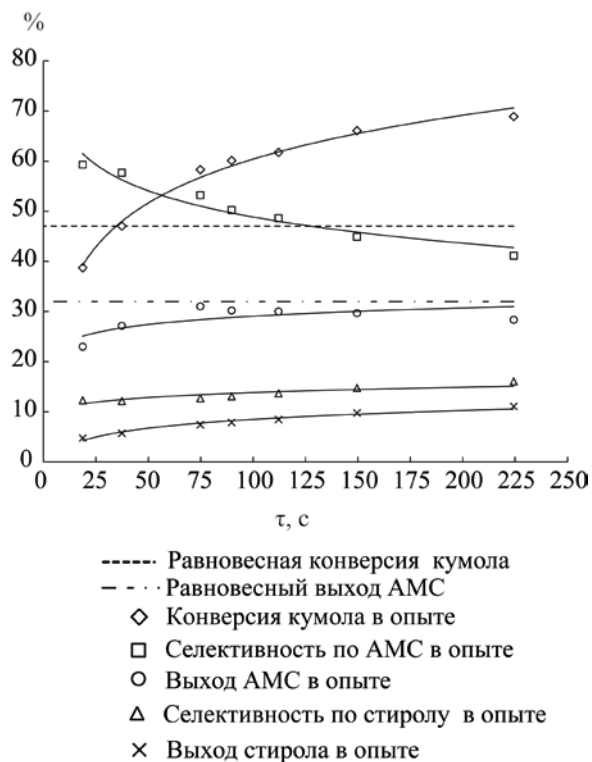


Рис. 3. Зависимости равновесных и опытных значений основных параметров процесса дегидрирования кумола от времени контакта (объемная скорость подачи кумола 16–193 ч⁻¹) на конвертере «W/ α -Al₂O₃ (3Г)» при общем давлении в реакторе ~1 атм и температуре ~575°C.

этом, как известно, степень конверсии реагента, а также прочие связанные с ней параметры (выход, селективность, производительность), зависят, в том числе, и от времени пребывания сырья в реакторе, то есть от времени контакта (рис. 3, 4).

Очевидно, что конвертер «W/ α -Al₂O₃ (3Г)» обладает высокой селективностью по целевому продукту – АМС, а также существенным выходом другого ценного мономера – стирола.

Помимо этого, установлено, что конвертер «W/ α -Al₂O₃ (3Г)» является наиболее эффективным для проведения дегидрирования в ряду прочих моно- и биметаллических образцов, в структуру которых активные компоненты либо введены непосредственно в ходе СВС, либо нанесены на поверхность уже готового корундового конвертера с применением золь-гель метода (рис. 5).

По результатам холостых опытов установлено, что дегидрирование кумола протекает со схожей

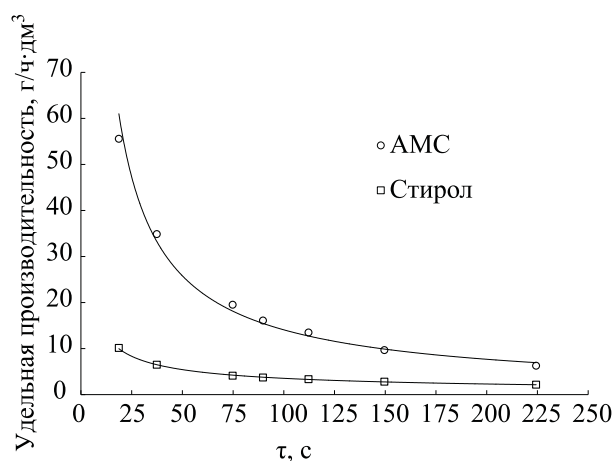


Рис. 4. Зависимости удельной производительности по стиролу и АМС от времени контакта на конвертере «W/α-Al₂O₃ (ЗГ)» при общем давлении в реакторе ~1 атм и температуре ~575°C.

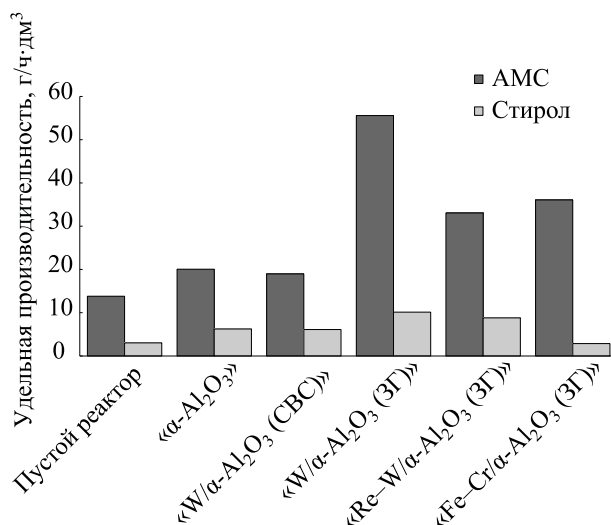


Рис. 5. Удельная производительность по АМС и стиролу на конвертерах различного состава при температуре 575°C и времени контакта 19 с.

интенсивностью как в пустом реакторе, так и в реакторе с закрепленным корундовым конвертером «α-Al₂O₃», используемым нами в качестве подложки для нанесения активных компонентов золь-гель методом. Тем не менее, производительность по АМС на «α-Al₂O₃» несколько выше, чем в пустом реакторе, ввиду того, что для его приготовления в состав цементирующих агентов спекаемой шихты добавляется оксид магния, катализирующий изучаемый процесс.

В свою очередь, корундовый конвертер, в структуру которого вольфрам в количестве 2 мас. % введен непосредственно в ходе СВС «W/α-Al₂O₃ (СВС)», слабо отличается от обычного образца «α-Al₂O₃». Тогда как на поверхностно-модифицированной подложке, содержащей на порядок меньше вольфрама «W/α-Al₂O₃ (ЗГ)», наблюдается практически трехкратный прирост производительности по АМС.

Нормировка производительности по АМС и стиролу на грамм нанесенного активного компонента, очевидно указывает на заметное преимущество конвертера «W/α-Al₂O₃ (ЗГ)», по сравнению со всеми прочими (рис. 6).

Сведения для образца «W/α-Al₂O₃ (СВС)», на бар-диаграммах рис. 6 не указаны по причине того, что его активность крайне невелика в сравнении с образцами, приготовленными с приме-

нием золь-гель метода. Таким образом, очевидно, что активность поверхностно модифицированного вольфрамсодержащего конвертера более чем на 2.5 порядка выше, чем конвертера, в котором вольфрам введен в структуру материала путем термохимического спекания шихты.

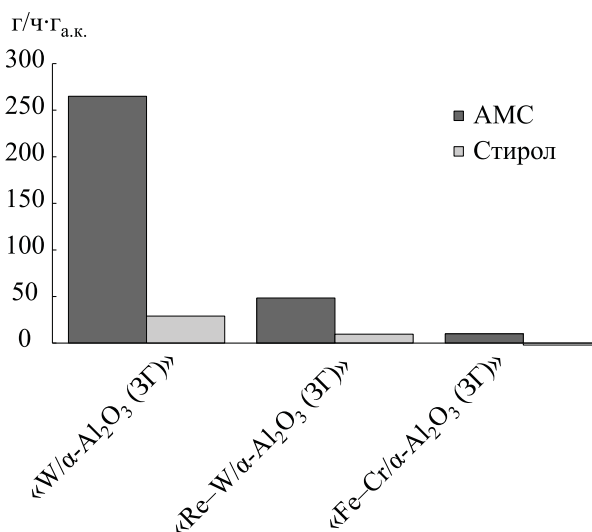


Рис. 6. Производительность конвертера по АМС и стиролу, нормированная на грамм нанесенного активного компонента, при температуре 575°C и времени контакта 19 с.

Причина данного явления заключается в том, что металлургические способы приготовления материалов менее пригодны для формирования столь необходимой в катализе развитой удельной поверхности с высокодисперсным распределением активных частиц, чем поверхностная модификация золь-гель методом. В ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза происходит спекание металлических компонентов шихты между собой. Данный процесс приводит к значительному укрупнению образуемых ими частиц, а также к их погружению в структуру материала. Это существенно уменьшает активную поверхность полученного образца и, как следствие, ухудшает его каталитические свойства.

Кроме того, обнаружено, что поверхностно-модифицированный вольфрамовый конвертер «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)», гораздо более эффективен, чем аналогично приготовленный рений-вольфрамовый «Re-W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)», несмотря на то, что количество осажденного активного компонента в первом случае вдвое меньше, чем во втором (табл. 1).

Столь явный недостаток биметаллической системы объясняется, с одной стороны, известной склонностью рения к более сильному стимулированию реакций глубокой деструкции углеродного скелета, нежели дегидрирования. Это приводит не только к снижению селективности по целевой реакции, но и к повышенному закоксовыванию катализатора. С другой стороны, недостаток биметаллической системы может быть объяснен высокой способностью к восстановлению оксидов рения до металлического состояния в образующейся водородной среде, приводящей к спеканию мелких частиц и формированию укрупненных кластеров; с третьей стороны – сублимацией Re₂O₇ при температурах осуществления процесса, что логично уменьшает его концентрацию на поверхности корундового носителя [20, 21, 26]. Оксиды вольфрама по своей природе гораздо более устойчивы в рабочих условиях эксперимента и не подвержены заметной деградации, проявляющейся в избыточном зауглероживании, возгонке, агрегации или химическом взаимодействии с другими элементами [27, 28].

Кроме целевого АМС и побочного, но весьма ценного мономера – стирола, в жидком продукте процесса дегидрирования кумола также содержатся

бензол и его алкилзамещенные – этилбензол и толуол, концентрация которых достигает 12%, образующиеся в результате реакций крекинга боковой цепи изопропилбензола

Газообразные продукты представлены водородом (~60%) и углеводородами C₁–C₃, основным из которых является метан (~35%). Содержание предельных и непредельных углеводородов C₂–C₃ в газе не превышает 5%.

Как уже было сказано, водород образуется по двум направлениям: (1) – дегидрирование кумола в АМС; (2) – полное разложение кумола до углерода, что также приводит к закоксовыванию системы. При этом доля водорода, образующегося по первому направлению, тем выше, чем меньше время пребывания сырья в реакторе (рис. 3).

Тем не менее, степень зауглероживания конвертеров оказалась незначительной. В среднем, для «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» выход углерода на поданный кумол за ~1 ч составляет около 3 мас. %, или ~0.5 г углерода на 100 г веса образца.

С целью сравнения эффективности работы цельного конвертера «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» относительно стационарного слоя насыпного катализатора того же состава, проведено полное измельчение данного конвертера до фракции 2–3 мм. Объем полученных гранул составил ~70 мл, против исходных ~35 мл цельного конвертера. Влияние величины насыпного слоя гранулированного конвертера на интенсивность протекания процесса дегидрирования кумола было изучено в серии из трех опытов, отличающихся загрузкой реактора, которая составляла 70, 35 и 17.5 мл. В результате установлено, что сопоставимая производительность конвертера и гранул возможна только в случае загрузки всего объема гранулированного материала (рис. 7). При использовании объема гранул, равного объему конвертера, производительность системы меньше примерно на треть. Наиболее вероятная причина такого эффекта заключается в насыпной плотности гранулированного слоя, в 35 мл которого содержится не 50 г катализатора, а несколько больше. И, наконец, производительность четверти исходного объема гранул близка к производительности пустого реактора.

Отсюда следует важный вывод, заключающийся в том, что пористые конвертеры фактически явля-

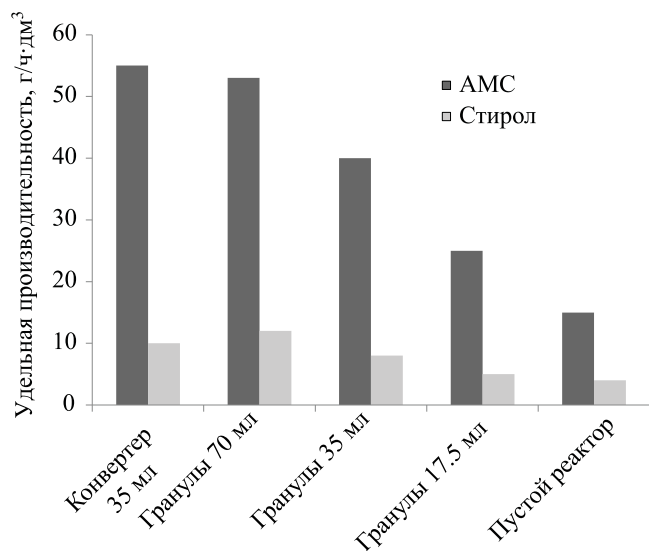


Рис. 7. Сравнение удельной производительности по АМС и стиролу в процессе дегидрирования кумола на цельном и гранулированном конвертере «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» с различной загрузкой реактора при температуре 575°C и времени контакта 19 с.

ются компактными каталитическими модулями с гораздо более плотной упаковкой активных компонентов в единице объема реакторного пространства по сравнению с традиционными гранулированными катализаторами, эффективность использования которых в большой степени зависит от насыпной плотности материала. В этом ключе принудительная диффузия молекул субстрата по узким, извилистым каталитическим каналам конвертера, в противовес обтеканию гранул насыпных катализаторов, способствует более полному и более селективному осуществлению химических превращений, что с одной стороны, повышает выход целевых продуктов, а с другой – уменьшает коксование рабочей поверхности.

Интенсификация процесса дегидрирования кумола путем извлечения водорода из зоны реакции на селективной палладий-рутениевой мембране

Реализован подход к интенсификации процесса дегидрирования кумола и увеличения выхода АМС вследствие смещения химического равновесия пу-

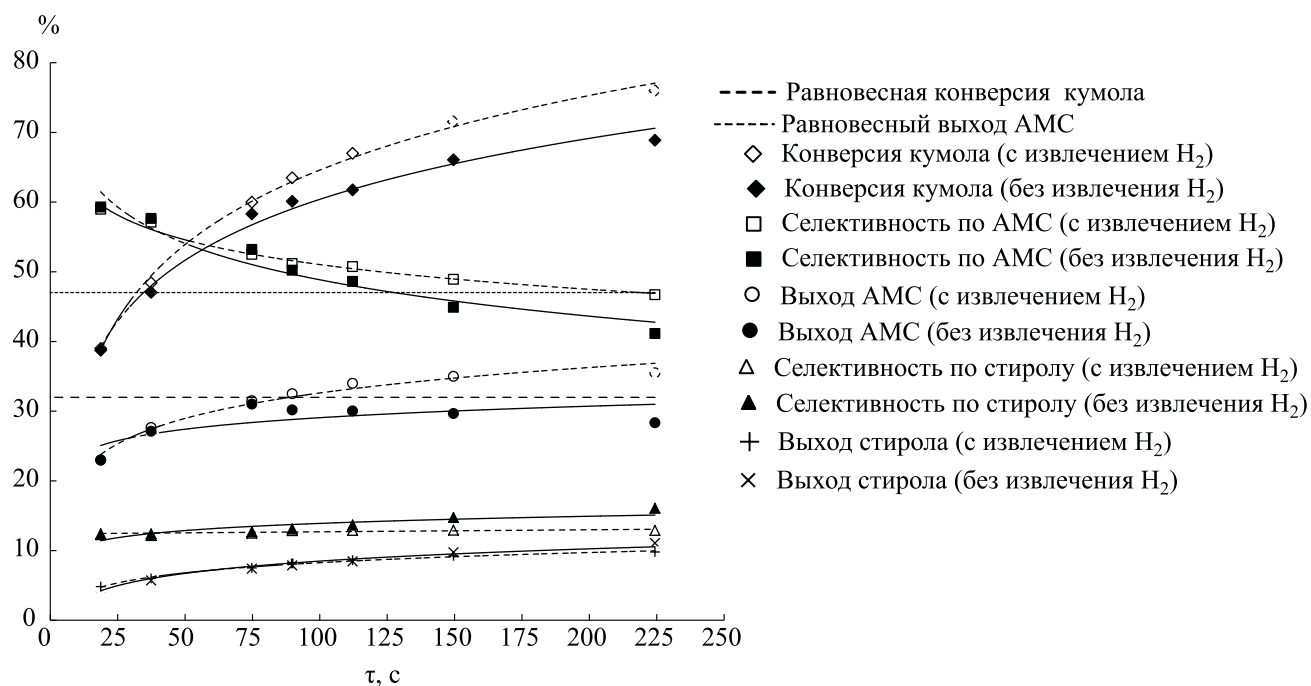


Рис. 8. Сравнение основных параметров дегидрирования кумола на конвертере «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» при 575°C и 1 атм в вариантах организации процесса, как без извлечения, так и с извлечением водорода из зоны реакции на палладий-содержащей мембране.

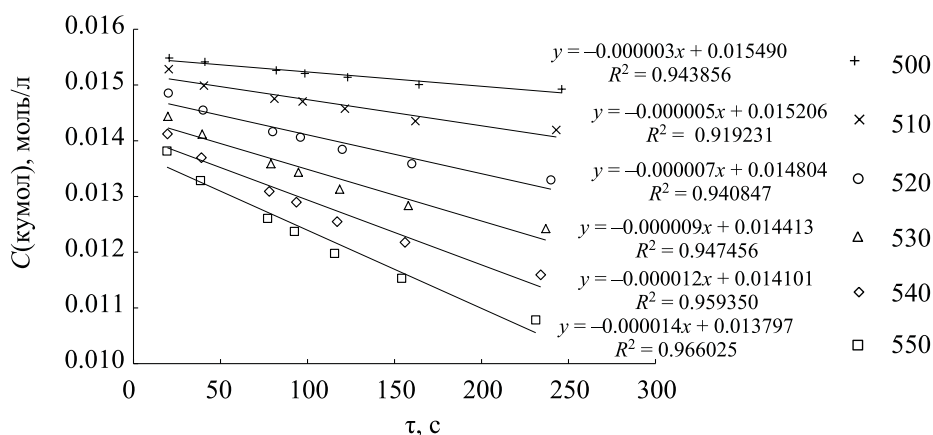


Рис. 9. Зависимость концентрации кумола от времени контакта на конвертере «W/α-Al₂O₃ (3Г)» при температурах 500–550°C.

тем отвода водорода из зоны реакции на мембране, состоящей из сплава Pd (96)–Ru (4) мас. %, погруженной внутрь конвертера (рис. 8).

В условиях эксперимента максимальная степень извлечения водорода составляла около 16%, что позволило увеличить выход АМС на 10%. Таким образом, наглядно показана принципиальная возможность преодоления равновесных значений термодинамически затрудненных реакций в каталитическом мембранном реакторе.

Определение кинетических параметров процесса дегидрирования кумола

Определение кинетических параметров процесса дегидрирования кумола в АМС, таких как порядок реакции, предэкспоненциальный множитель и кажущаяся энергия активации, осуществляли на конвертере «W/α-Al₂O₃ (3Г)» в температурной области (500–550°C), где конверсия субстрата не превышает 30%.

Порядок реакции устанавливали графическим методом. Как видно из рис. 9, построение диаграммы в координатах $C - f(\tau)$ выдает зависимости, близкие к линейным, что наиболее вероятно указывает на нулевой порядок. Это означает, что скорость протекания процесса дегидрирования кумола меньше скорости доставки его молекул к месту осуществления реакции, то есть к активным центрам на поверхности катализатора.

Возрастающее со временем протекания реакции и температурой отклонение от линейности

можно объяснить побочными процессами закоксовывания катализатора. Тем не менее, даже очень приближенное значение константы скорости дает возможность оценить значение энергии активации, которое оказалась близким к известным из литературных источников.

Скорость реакции нулевого порядка ($A \rightarrow B$) постоянна во времени, не зависит от концентраций реагирующих веществ и потому описывается кинетическим уравнением вида:

$$w = k_0 C_A^0 = k_0 = -\frac{dC_A}{dt},$$

или

$$C = C_0 - k_0 t.$$

Отсюда видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы скорости равна размерности скорости реакции, моль/(л·с).

Получив константы скорости (k) реакции при разных температурах и построив график в координатах $\ln(k) = f(1/T)$, вычислили предэкспоненциальный множитель A и кажущуюся энергию активации E_a (рис. 10).

ВЫВОДЫ

По результатам работы установлено, что:

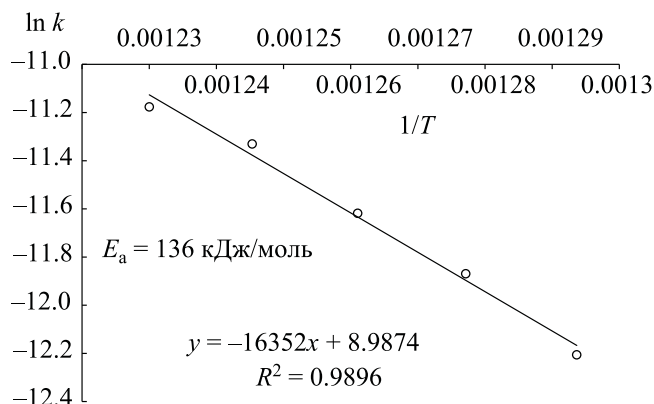


Рис. 10. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

1. Конвертер, модифицированный монометаллическим вольфрамовым компонентом, является более эффективным в процессах дегидрирования кумола в АМС, по сравнению с биметаллическими рений-вольфрамсодержащими и железохромовыми конвертерами.

2. Способ введения каталитических компонентов в состав керамических конвертеров оказывает значительное влияние на их активность в процессе дегидрирования. В связи с этим, активность поверхностно модифицированного вольфрамсодержащего конвертера более чем на 2.5 порядка выше, чем конвертера, в который вольфрам введен в структуру материала путем термохимического спекания шихты.

3. Дегидрирование кумола в каналах конвертера протекает примерно вдвое эффективней, по сравнению с гранулами такого же состава, что, вероятно, является следствием гораздо более плотной упаковки каталитически активных компонентов, образованной высокопористой структурой керамического конвертера.

4. Извлечение особо чистого водорода непосредственно из зоны реакции на палладийсодержащей мембране приводит к смещению химического равновесия системы и, как следствие, к интенсификации процессов дегидрирования.

5. Дегидрирование кумола на каталитических конвертерах протекает по нулевому порядку, следовательно, скорость реакции определяется концентрацией катализатора на внутренней поверхности.

Это также указывает на то, что в плотноупакованной каталитической среде пористых конвертеров химические превращения протекают намного более интенсивно, чем на насыпном слое гранулированного катализатора с гораздо большей долей свободного объема.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-13-00085).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zuo C., Su Q. Research Progress on propylene preparation by propane dehydrogenation // *Molecules*. 2023. V. 28. № 8. P. 3594. <https://doi.org/10.3390/molecules28083594>
2. Nawaz Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: a comprehensive review // *Reviews in Chemical Engineering*. 2015. V. 31. № 5. P. 413–436. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0012>
3. Sanfilippo D. Dehydrogenation of paraffins; key technology for petrochemicals and fuels // *Cattech*. 2000. V. 4. P. 56–73. <https://doi.org/10.1023/A:1011947328263>
4. Bricker J.C. Advanced catalytic dehydrogenation technologies for production of olefins // *Topics in Catalysis*. 2012. V. 55. № 19–20. P. 1309–1314. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9912-1>
5. Vora B.V. Development of dehydrogenation catalysts and processes // *Topics in Catalysis*. 2012. V. 55. № 19–20. P. 1297–1308. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9917-9>
6. Julbe A., Farrusseng D., Guizard C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors – overview and new ideas // *Journal of Membrane Science*. 2001. V. 181. № 1. P. 3–20. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00375-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00375-6)

7. *Nettleship I.* Applications of porous ceramics // *Key Engineering Materials*. 1996. V. 122. P. 305–324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.122-124.305>
8. *Ohji T., Fukushima M.* Macro-porous ceramics: processing and properties // *Intern. Materials Reviews*. 2012. V. 57. № 2. P. 115–131. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>
9. *Borovinskaya I.P., Manukyan K., Mukasyan A.S.* SHS ceramics: history and recent advances // *Ceramics in Modern Technologies*. 2019. V. 1. № 1. P. 1–49. <https://doi.org/10.29272/cmt.2018.0012>
10. *Kurian M., Thankachan S., Nair S.S.* (ed.). *Ceramic Catalysts: Materials, Synthesis, and Applications*. Elsevier, 2023. 350 p.
11. *Hong-kai Zha, Wen-qing Yu, Jing-wei Li, Jian Shi, Jun-cheng Li, Wen-ming Tang, Yin-he Lin, Kui-song Zhu, Ji-gui Cheng, Gui-cheng Liu.* Progress in preparation and properties of porous silicon nitride ceramics // *Silicon*. 2023. P. 1–23. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02525-0>
12. *Rzig R., Troudi F., Ben Khedher N., Boukholda I., Aziz Alshammari F., Khalaf Alshammari N.* Enhancement of 3D mass and heat transfer within a porous ceramic exchanger by flow-induced vibration // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 15. P. 13280–13289. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00907>
13. *Lauriat G., Ghafir R.* Forced convective heat transfer in porous media // *Vafai K.* (eds) *Handbook of Porous Media*. Dekker, New York, 2000. P. 201–267.
14. *Sun T., Huang X., Qu Y., Wang F., Chen Y.* Theoretical and experimental study on heat and mass transfer of a porous ceramic tube type indirect evaporative cooler // *Appl. Thermal Engineering*. 2020. V. 173. P. 115211. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115211>
15. *Shelepova E.V., Vedyagin, A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S.* Modeling of ethylbenzene dehydrogenation in catalytic membrane reactor with porous membrane // *Catalysis for Sustainable Energy*. 2014. V. 2. № 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.2478/cse-2014-0001>
16. *Gobina E., Hou K., Hughes R.* Ethane dehydrogenation in a catalytic membrane reactor coupled with a reactive sweep gas // *Chemical Engineering Science*. 1995. V. 50. № 14. P. 2311–2319. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00059-E](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00059-E)
17. *Basov N.L., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Yaroslavtsev A.B.* Membrane catalysis in the dehydrogenation and hydrogen production processes // *Russian Chemical Reviews*. 2013. V. 82. № 4. P. 352.
18. *Abdalla B.K., Elnashaie S.S.E.H.* A membrane reactor for the production of styrene from ethylbenzene // *J. of Membrane Science*. 1993. V. 85. № 3. P. 229–239. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85277-4](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85277-4)
19. *Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B.* Hydrogen production in catalytic membrane reactors based on porous ceramic converters // *Processes*. 2022. V. 10. № 10. P. 2060. <https://doi.org/10.3390/pr10102060>
20. *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]/ γ -Al₂O₃ (K, Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converter // *Chem. Engineering and Processing-Process Intensification*. 2021. V. 160. P. 108265. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
21. *Федотов А.С., Грачев Д.Ю., Багдатов Р.А., Цодиков М.В., Уваров В.И., Капустин Р.Д., Поль С., Дюменьиль Ф.* Особенности протекания процесса дегидрирования этилбензола в стирол на пористых керамических конвертерах, содержащих рений и вольфрам // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 2. С. 250–261. [*Fedotov A.S., Grachev D.Yu., Bagdatov R.A., Tsodikov M.V., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Paul S., Dumeignil F.* Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over rhenium- and tungsten-containing porous ceramic converters // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. P. 453–462. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030143>]
22. *Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Николаев С.А., Кротова И.Н., Эзжселенко Д.И.* Превращение этанола в линейные первичные спирты на золото-, никель- и золото-никелевых катализаторах // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 6. P. 807–816. <https://doi.org/10.7868/S0453881116060058> [*Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Krotova I.N., Ezzhelenko D.I.* Conversion of ethanol into linear primary alcohols on gold, nickel, and gold–nickel catalysts // *Kinet. Catal.* 2016. V. 57. P. 803–811. <https://doi.org/10.1134/S0023158416060045>]
23. *Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М.* Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983. 248 с.
24. *Ряшенцева М.А.* Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 2. С. 175–196.
25. *Ряшенцева М.А.* Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях // *Вестник МИТХТ*. 2007. Т. 2. № 2. С. 12.
26. *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>
27. *Romanyuk A., Steiner R., Oelhafen P., Biskupek J., Kaiser U., Mathys D., Spassov V.* Thermal stability of tungsten oxide clusters // *J. of Physic. Chemistry*. 2008. V. 112. № 30. P. 11090–11092. <https://doi.org/10.1021/jp803844d>
28. *Wilken T.R., Morcom W.R., Wert C.A.* Reduction of tungsten oxide to tungsten metal // *Metallurgical Transactions*. 1976. V. 7. № 4. P. 589–597. <https://doi.org/10.1007/BF02698592>