

УДК 544.478: 547.313: 661.715.3

## Direct Synthesis of Propylene from Ethylene over PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst

**Luiza F. Sayfulina\***, Evgeniy A. Buluchevskiy and Alexandr V. Lavrenov

*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS  
Neftezhavodskaya str., 54, Omsk, Russia, 644040*

Received 12.09.2014, received in revised form 16.10.2014, accepted 24.11.2014

*An influence of the preparation method and rhenium oxide content in the PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> system was studied. Optimal method of catalyst preparation is impregnation of support by solution of palladium precursor and then by solution of rhenium precursor. The maximum yield of propylene (49 wt. %) is achieved on the PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> catalyst with 1.87 wt. % Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at the temperature of 80 °C and weight hourly space velocity of 0.5 h<sup>-1</sup>.*

*Keywords: palladium, rhenium, sulfated zirconia, ethylene, propylene, dimerization, metathesis.*

## Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>

**Л.Ф. Сайфулина, Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов**  
*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН  
Россия, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

*Изучено влияние способа приготовления и содержания оксида рения на каталитические свойства системы PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> в процессе одностадийного синтеза пропилена из этилена. Показано, что лучшими каталитическими свойствами обладают образцы, полученные последовательным нанесением сначала палладия, а затем рения. Максимальный выход пропилена (49 мас. %) достигается на катализаторе PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>, содержащем 1,87 мас. % Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, при температуре 80 °C и массовой скорости подачи этилена 0,5 ч<sup>-1</sup>.*

*Ключевые слова: палладий, рений, сульфатированный диоксид циркония, этилен, пропилен, димеризация, метатезис.*

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: luiza@ihcp.ru

## Введение

Пропилен в настоящее время является базовым сырьевым компонентом нефтехимического и органического синтеза. Мировое производство пропилена превышает 80 млн т в год и возрастает не менее чем на 6 % ежегодно [1]. Около 30 % вырабатываемого пропилена используется для производства полипропилена, также значительные объемы этого сырья расходуются на получение пропиленоксида и оксоспиртов (по 8 %), акрилонитрила (7 %), кумола (4 %) и других ценных веществ.

Традиционные процессы пиролиза и каталитического крекинга углеводородного сырья, на долю которых приходится около 80 % мирового производства пропилена, не позволяют в полной мере удовлетворять растущий спрос нефтехимического рынка, поскольку предназначены для одновременного получения широкого спектра продуктов. Это обусловило развитие целевых методов синтеза пропилена, к числу которых относятся глубокий каталитический крекинг, дегидрирование пропана, метатезис и др. Согласно данным Chemical Market Associates Inc., в 2006 г. на долю таких процессов приходилось около 6 % от мирового производства пропилена, в 2011 г. эта доля возросла до 13 %, а к 2016 г. прогнозируется достижение уровня 20 %.

В числе таких процессов активно разрабатываются варианты получения пропилена из этилена. В большинстве случаев данные технологии представляют собой двух-, или трехстадийные процессы, первой стадией которых служит димеризация этилена в бутен-1. Вторая и третья стадии – позиционная изомеризация бутена-1 в бутены-2 и метатезис бутенов-2 с этиленом (этенотиз) – часто проводятся в одном аппарате на бифункциональном катализаторе. В настоящее время развитие исследований в данной области идет в направлении поиска эффективного полифункционального катализатора, обеспечивающего реализацию всех трех реакций на одном контакте. В патентной литературе [2-4] в качестве катализаторов одностадийного синтеза пропилена из этилена предлагаются биметаллические системы, содержащие NiO [1] или PdO [5], необходимые для протекания реакции димеризации этилена, а также MoO<sub>3</sub> [2, 3], Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [1] или WO<sub>3</sub> [3], на которых протекают реакции метатезиса. Носителем для таких катализаторов чаще всего служит оксид алюминия, на поверхности которого происходит изомеризация бутена-1 в бутены-2. Также известно, что модифицирование поверхности алюмооксидного носителя анионами неорганических кислот (F<sup>-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) [4] приводит к значительному повышению активности катализатора.

Ранее нами было установлено [6], что система PdO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> является эффективным катализатором низкотемпературной (не выше 100 °С) реакции димеризации этилена. Данная работа посвящена оценке эффективности системы PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> как полифункционального катализатора одностадийного получения пропилена из этилена. В задачи работы входило исследование влияния метода приготовления катализатора на его активность, определение оптимального содержания рения в катализаторе и оценка влияния условий процесса на его основные показатели.

## Экспериментальная часть

Сульфатированный диоксид циркония получали методом обратного осаждения из раствора оксихлорида циркония (150-300 г ZrO<sub>2</sub>/л) раствором аммиака (65-70 г/л) с достижением конечного значения pH 10. Полученный осадок отделяли фильтрованием и промывали дистил-

лированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Сульфатирование осуществляли путем обработки осадка раствором серной кислоты (150-170 г/л) из расчета номинального содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  в готовом материале 10 мас. %. После сульфатирования проводили сушку (120 °С) и прокаливание (650 °С).

В качестве предшественников оксида палладия и оксида рения использовали  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  и  $\text{HReO}_4$  соответственно. Нанесение предшественников активных компонентов осуществляли из водных растворов методом пропитки по влагоемкости. Номинальное содержание палладия в пересчете на  $\text{PdO}$  во всех образцах составляло 1 мас. %. Всего было синтезировано три серии образцов, отличающихся последовательностью нанесения предшественников активных компонентов. В серии Pd-Re-X (X – содержание оксида рения) в образцы вводили сначала палладий, а затем рений. В серии Re-Pd-X введение рения и палладия осуществляли в обратной последовательности, а в серии Mix-PdRe-X оба компонента вводили из одного пропиточного раствора. Номинальное содержание рения в расчете на  $\text{Re}_2\text{O}_7$  для всех серий составляло 2, 5 и 10 мас. %. После пропитки (в случаях последовательного нанесения – после каждой пропитки) образцы высушивали при 120 °С и прокаливали при 500 °С.

Химический состав полученных образцов был определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр VARIAN 710-ES). Состояние рения и палладия в образцах оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением фотоэлектронного спектрометра KRATOSSES 300. В качестве первичного излучения использовалась  $K_{\alpha}$ -линия магния ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Содержания и зарядовые состояния элементов определяли путем получения прецизионных спектров отдельных фотоэлектронных уровней с шагом 0.1 эВ при энергии пропускания анализатора HV 25 эВ. Калибровку анализатора спектрометра производилась по  $\text{Au}4f$ - и  $\text{Cu}2p$ -уровням металлических золота и меди с соответствующими положениями 84,0 и 932,7 эВ. Калибровку полученных спектров вели по  $\text{Cl}1s$ -линии, энергия связи которой принималась равной 285,0 эВ.

Испытания образцов осуществляли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Образец катализатора загружали в реактор в виде фракции с размером частиц 0,2-0,5 м и перед началом испытаний активировали в потоке сухого воздуха при 500 °С в течение 1 ч. Образцы тестировали при 40-80 °С, давлении, близком к атмосферному, массовой скорости подачи этилена (МСПС) 0,5-4,0 ч<sup>-1</sup>.

В качестве сырья процесса использовали чистый этилен (99,9 мас. %). Анализ продуктов превращения проводили в on-line режиме на газовом хроматографе «Цвет 800» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-PONA (19091S-001). Регистрировали и обрабатывали хроматограммы с помощью программного обеспечения «Цвет - Аналитик». Количественный состав продуктов превращения этилена определяли нормированием площадей пиков соответствующих групп углеводородов к 100 %.

Степень превращения этилена (X), селективность образования продуктов (S), а также их выходы (Y) рассчитывали обычным способом исходя из состава продуктов процесса.

### Результаты и обсуждение

Результаты химического анализа полученных образцов катализаторов представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, фактическое содержание палладия составляет 1,07-1,13 мас. %,

Таблица 1. Химический состав катализаторов

Образец	Номинальное содержание $\text{Re}_2\text{O}_7$ , мас.%	Фактическое содержание $\text{Re}_2\text{O}_7$ , мас.%	Фактическое содержание $\text{PdO}$ , мас.%
Pd-Re-2	2,0	1,87	1,12
Mix-PdRe-2	2,0	1,33	1,10
Re-Pd-2	2,0	1,82	1,12
Pd-Re-5	5,0	3,60	1,08
Mix-PdRe-5	5,0	2,20	1,10
Re-Pd-5	5,0	2,30	1,12
Pd-Re-10	10,0	4,13	1,07
Mix-PdRe-10	10,0	3,63	1,13
Re-Pd-10	10,0	2,83	1,12

что соответствует расчетному содержанию этого компонента. Содержание  $\text{Re}_2\text{O}_7$  значительно отличается от расчетного независимо от последовательности введения предшественников активных компонентов в катализатор. При этом наблюдается тенденция к снижению доли рения, оставшегося в образцах с ростом введенного количества этого компонента. Так, в катализаторах с номинальным содержанием  $\text{Re}_2\text{O}_7$  2,0 мас. % доля рения (в пересчете на  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) после прокаливания составляет 67-94 % от введенного, при номинальном содержании рения 5 мас. % – 46-72 %, а для образцов с массовой долей рения 10 мас. % не превышает 41 %. Такой характер зависимости может определяться возгонкой оксида рения с поверхности катализатора при прокаливании. Унос оксида рения в процессе термообработки ранее наблюдался и для систем, приготовленных с использованием других носителей. Например, в работе [7] сравнивались потери рения при прокаливании образцов, синтезированных на основе оксида алюминия и аморфного алюмосиликата. Авторы пришли к выводу, что на поверхности носителей с более высокой кислотностью оксид рения удерживается хуже, чем на менее кислотных. Сульфатированный оксид циркония обладает большей кислотностью поверхности по сравнению с алюмосиликатами. С этим, вероятно, и связаны более значительные потери рения при термообработке катализаторов.

Результаты испытаний полученных образцов в процессе одностадийного превращения этилена в пропилен представлены на рис. 1 (а, б). Как видно из рис. 1, наиболее активны образцы серий Re-Pd-X и Mix-PdRe-X. Они обеспечивают практически полное превращение этилена как при 40, так и при 80 °С (рис. 1, а). Однако значения выхода пропилена на них не превышают 1 мас. % (рис. 1, б). Основным направлением процесса на этих катализаторах является олигомеризация, поэтому в составе продуктов превращения этилена содержится 26-32 % бутенов и 67-72 % углеводородов  $\text{C}_{5+}$ .

Степень превращения этилена на образцах серии Pd-Re-X, полученных последовательной пропиткой носителя вначале предшественником палладия, а затем предшественником рения, ниже, чем для двух других серий, и составляет 65-75 % при 40 °С и 80-85 % при 80 °С. Однако катализаторы этой серии проявляют активность и в реакции метатезиса, что обеспечивает об-

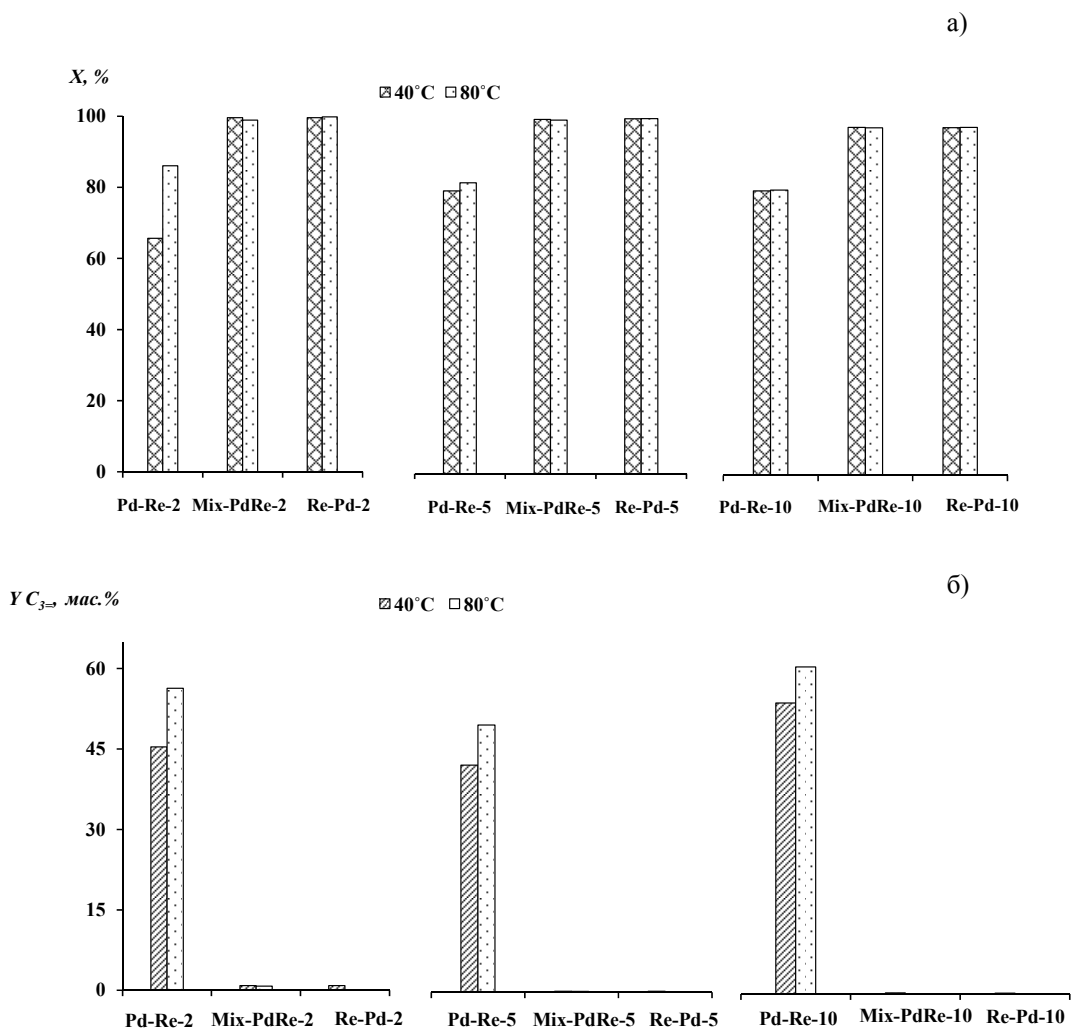


Рис. 1. Зависимости степени превращения этилена (а) и выхода пропилена (б) от содержания оксида рения и способа нанесения активных компонентов

разование пропилена. Выход пропилена на данных образцах составляет 42-52 мас. % при 40 °С и 48-62 мас. % при 80 °С и практически не зависит от содержания рения в образцах. Выход бутенов не превышает 25 мас. % (табл. 2). Такое соотношение между содержаниями этилена, пропилена и бутенов в реакционной смеси весьма близко к равновесному. Также следует заметить, что содержание углеводородов  $C_{3+}$ , образующихся в качестве побочных продуктов, не превышает 8 мас. %, что соответствует их выходу на уровне 7 мас. %. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности селективного получения пропилена из этилена на катализаторе  $PdO-Re_2O_7/SO_4^{2-}/ZrO_2$ , приготовленном с использованием последовательной пропитки носителя растворами предшественника палладия, а затем рения.

Электронное состояние палладия и рения в образцах катализаторов трех серий с номинальным содержанием рения 2,0 % было проанализировано методом РФЭС (рис. 2 а, б). Как следует из приведенных спектров, основное состояние палладия во всех образцах имеет энер-

Таблица 2. Состав продуктов превращения этилена для катализаторов с различным способом нанесения активных компонентов (80 °С, МСПС 0,5 ч<sup>-1</sup>)

Содержание, мас.%	Образец		
	Pd-Re-2	Mix-PdRe-2	Re-Pd-2
пропилен	66,2	0,2	0,9
бутен-1	1,4	0,9	1,1
т-бутен-2	17,3	22,0	17,4
ц-бутен-2	7,1	10,1	9,1
C <sub>5+</sub>	8,1	66,8	71,5

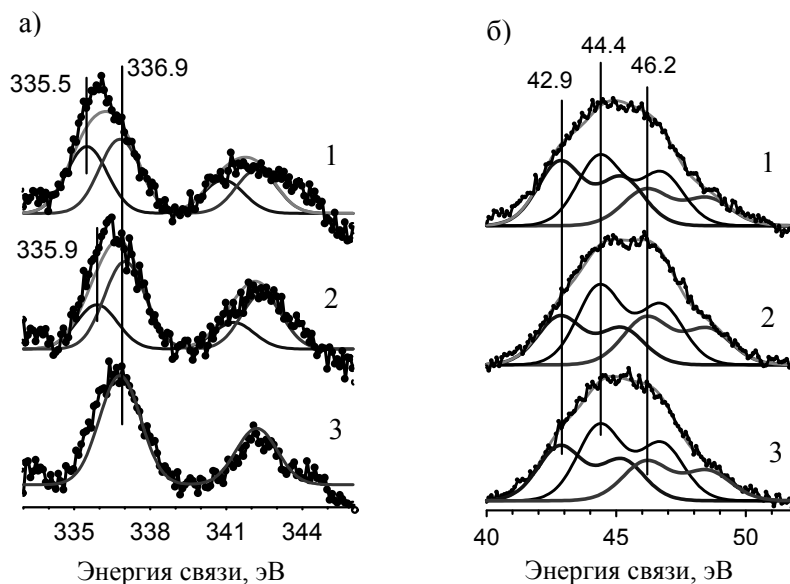


Рис. 2. РФЭ-спектры: а) уровень Pd3d образцов 1 – Mix-PdRe-2, 2 – Re-Pd-2, 3 – Pd-Re-2; б) уровень Re4f образцов 1 – Mix-PdRe-2, 2 – Pd-Re-2, 3 – Re-Pd-2

гию связи 336,9 эВ, что соответствует наночастицам оксида PdO [8, 9]. Ранее нами было показано, что именно это состояние палладия преобладает в образцах, проявляющих высокую активность в олигомеризации этилена и приготовленных на основе алюмообратных, алюмосиликатных и некоторых других носителей [6].

Окисленное состояние палладия, единственное для образца Pd-Re-2, обеспечивает наибольший выход пропилена в процессе. Для образца Re-Pd-2 в спектре проявляется также слабая интенсивная полоса, соответствующая энергии связи 335,9 эВ и отвечающая мелким кластерам металлического палладия [10, 11]. Для образца Mix-PdRe-2 максимум данной полосы смещается в область энергий связи 335,5 эВ, что, по данным [12], говорит о присутствии в образце наноразмерных частиц металлического палладия.

Разложение РФЭ-спектров Re4f показало, что приведенные спектры можно описать минимум тремя компонентами. Это свидетельствует о присутствии на поверхности катализаторов

Таблица 3. Влияние условий процесса на степень превращения этилена (X, %) и селективность образования пропилена (S, %) на образце Pd-Re-2

МСПС, ч <sup>-1</sup>	40 °С		60 °С		80 °С	
	X, %	S, %	X, %	S, %	X, %	S, %
0,5	70	64	66	73	75	65
1,0	54	82	49	74	59	64
1,5	34	85	42	71	40	50
2,0	35	80	28	68	49	59
4,0	23	74	23	65	27	33

по крайней мере трех различных форм рения. Сопоставление с литературой [13, 14] позволяет отнести компоненту с энергией связи 42,9 эВ к состоянию  $\text{Re}^{4+}$ , компоненту с энергией связи 44,4 эВ – к состоянию  $\text{Re}^{6+}$ , тогда как компонента при 46,2 эВ соответствует  $\text{Re}^{7+}$ . Относительное содержание шестивалентного рения практически неизменно для всех образцов. Содержание четырехвалентного рения в образцах, полученных последовательной пропиткой, практически одинаково и примерно в 1,5 раза меньше, чем в образце Mix-PdRe-2. В случае максимальной степени окисления рения ситуация противоположная – в образце Mix-PdRe-2 его доля минимальна. Максимальное содержание  $\text{Re}^{+7}$  наблюдается в образце Re-Pd-2, в то время как в образце Pd-Re-2 его концентрация имеет промежуточное значение.

Таким образом, наиболее активный образец, полученный путем введения палладия, а затем рения, содержит палладий преимущественно в форме, активной в процессе димеризации этилена. При этом, по мнению авторов работы [7], активность ренийсодержащих катализаторов метатезиса обусловлена одновременным присутствием окисленной и частично восстановленных форм рения. Вероятно, соотношение различных форм является оптимально именно для образцов, полученных указанным способом.

Влияние массовой скорости подачи сырья на степень превращения этилена и селективность процесса при температурах 40, 60 и 80 °С на образце Pd-Re-2 представлено в табл. 3. Как видно из приведенных данных, степень превращения закономерно снижается с ростом массовой скорости подачи сырья от 66-75 % при 0,5 ч<sup>-1</sup> до 23-26 % при 4 ч<sup>-1</sup>. Максимальная селективность процесса по пропилену достигается при температуре 40 °С и составляет 80-85 % при значениях степени превращения этилена 34-54 %. При одной и той же температуре с ростом времени контакта, а следовательно, и степени превращения наблюдается тенденция к снижению селективности. Также селективность снижается с ростом температуры процесса при близких значениях степени превращения этилена.

На рис. 3 представлены зависимости выхода пропилена и бутенов от степени превращения этилена для температур 40, 60 и 80 °С. Там же для сравнения приведены расчетные зависимости, полученные по модели процесса, ранее предложенной в работе [15]. При расчете теоретического выхода пропилена в процессе полагалось, что реакция олигомеризации протекает необратимо, а ее единственным продуктом является бутен-1. В качестве исходных компонентов системы были заданы этилен и бутен-1, а протекание необратимой реакции олигомеризации этилена учитывалось путем варьирования начального соотношения этих компонентов. Равно-

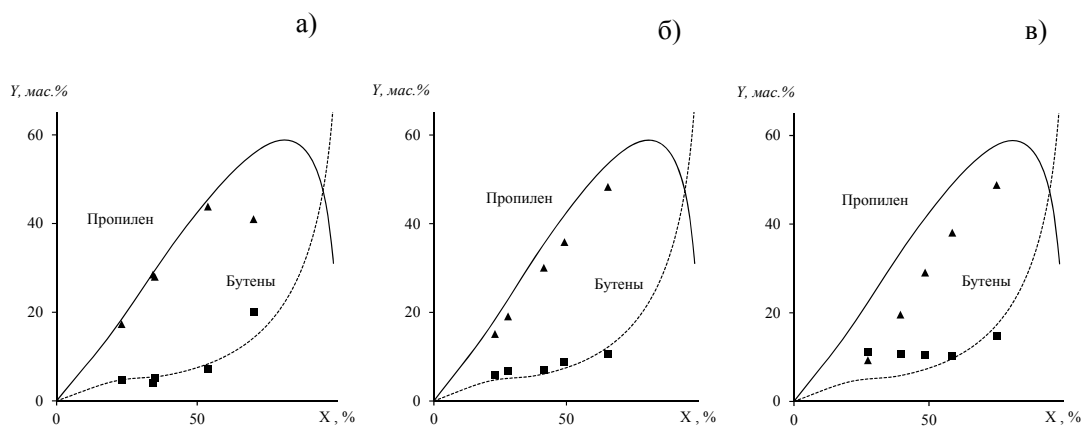


Рис. 3. Зависимости выходов пропилена и бутенов от степени превращения этилена: а – 40 °С; б – 60 °С; в – 80 °С. Точки – эксперимент; линия – расчет по модели

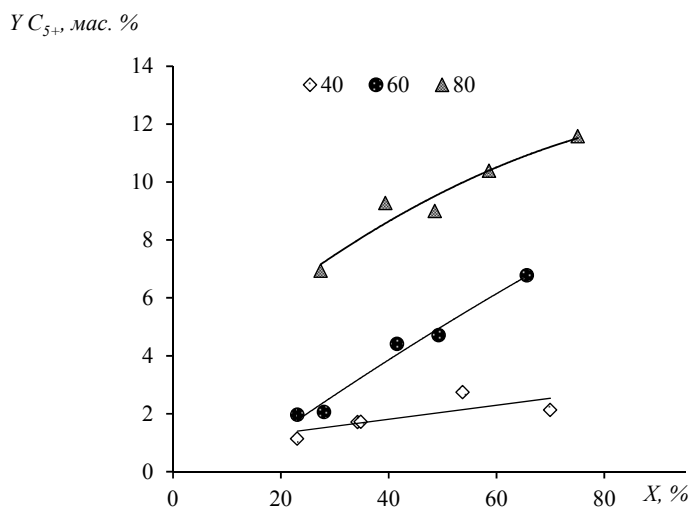


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов олигомеризации  $C_{5+}$  от степени превращения этилена

весный состав системы рассчитывали с учетом протекания реакций изомеризации бутена-1 в цис- и транс-бутены-2, метатезиса бутенов-2 с этиленом. Расчетная степень превращения этилена определялась исходя из того, что все продукты этой смеси образовались из этилена.

Как следует из приведенных данных, максимальный выход пропилена достигается при температуре 80 °С и степени превращения этилена 75 % и составляет 49 мас. %, что соответствует 81 % от теоретического выхода. При этом соотношение теоретического и экспериментального выходов пропилена растет при снижении температуры процесса. Падение селективности образования пропилена с ростом температуры можно объяснить интенсификацией олигомеризационных превращений этилена и бутенов. Как видно из рис. 4, выход продуктов олигомеризации (алкенов  $C_{5+}$ ) при одинаковой степени превращения этилена существенно возрастает с повышением температуры.



Подход к конструированию бифункционального катализатора одностадийного синтеза пропилена из этилена, аналогичный описываемому в данной работе, использован авторами одной из немногих современных работ [16] для системы  $\text{NiSO}_4/\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Авторами достигнуто значение степени превращения этилена 55-63 %, однако катализатор  $\text{NiSO}_4/\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обеспечивает селективность образования пропилена не более 49 мас. %, что соответствует выходу пропилена 27-31 мас. %. Таким образом, исследуемая система  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  не уступает по своим каталитическим свойствам аналогам, описанным в литературе.

### Выводы

1. Показано, что система  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$  может быть эффективным катализатором одностадийного синтеза пропилена из этилена. При этом оптимальным способом приготовления катализатора является последовательная пропитка цирконосульфатного носителя предшественником вначале палладия, а затем рения с промежуточными стадиями сушки и прокаливания.

2. Установлено, что номинальное содержание оксида рения в катализаторе  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$  для обеспечения его активности в реакциях метатезиса составляет 1,87 мас. %.

3. При изучении влияния температуры и массовой скорости подачи этилена на показатели процесса синтеза пропилена из этилена установлено, что максимальный выход пропилена 49 мас. % наблюдается при температуре 80 °С и массовой скорости подачи сырья 0,5 ч<sup>-1</sup>. Степень превращения этилена при этом составляет 75 %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-12258 офи\_м).*

### Список литературы

1. Макарян И.А., Савченко В.И., На пути разработки альтернативной энергосберегающей технологии целевого получения пропилена // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 10 (78). С. 99-121.
2. Пат. № 2292951 (Российская Федерация). Рений-оксидный катализатор метатезиса олефиновых углеводородов, способ его получения и способ синтеза пропилена с его использованием / Н.Б. Беспалова, О.В. Маслбойщикова, Г.А. Козлова (ООО «Объединенный центр исследований и разработок»). 2007.
3. Пат. № 2370314 (Российская Федерация). Катализатор и способ получения пропилена / Н.Б. Беспалова, О.В. Маслбойщикова, Г.А. Козлова (ООО «Объединенный центр исследований и разработок»). 2009.
4. Пат. № 2427421 (Российская Федерация). Катализатор, способ его получения и способ одностадийного синтеза пропилена из этилена / А.В. Лавренов, М.С. Михайлова, Е.А. Булучевский (ИППУ СО РАН). 2011.
5. Pat. № 3728415 (US). Production of n-butenes from ethylene / R.P. Arganbright (Petro-Tex Chemical Corporation). 1973.
6. Sayfulina L.F., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.D., Protasova O.V., Gerasimov E.Yu., Gulyaev R.V., Drozdov V.A. Direct Synthesis of Propylene from Ethylene over

Palladium Containing Catalysts: Influence of the Support Nature // Adv. Mater. Res.. 2014. Proceedings of «PFSD 2014». In press.

7. Phongsawat W., Netiworaruksa B., Suriye K., Dokjampa S., Praserttham P., Panpranot J. Role of support nature ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on the performances of rhenium oxide catalysts in the metathesis of ethylene and 2-pentene // J. Nat. Gas Chem., 2012, 21, 158-164.

8. Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S. The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS) // J. Phys-Condens Mat., 1997, 19, 3987.

9. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Danilova I.G., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronin A.I. Metal-support interactions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation // Appl. Catal. B-Environ. 2010. 97. 57-71.

10. Mason M.G. Electronic structure of supported small metal clusters // Physical Review B. 1983. 27, 748-762.

11. Wertheim G.K. Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters 12, 1989, P. 319-326.

12. Gulyaev R.V., Stadnichenko A.I., Slavinskaya E.M., Ivanova A.S., Koscheev S.V., Boronin A.I. In situ preparation and investigation of Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts for the low-temperature oxidation of CO // Applied Catalysis A: General. 2012. 439-440, 41-50.

13. Yuan Y., Iwasawa Y. Performance and Characterization of Supported Rhenium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Methylal // J. Phys. Chem. B. 2002. 106, 4441-4449.

14. Okal J., Tylus W., Kepinski L. XPS study of oxidation of rhenium metal on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support // Journal of Catalysis, 2004. 225, 498-509.

15. Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе NiO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Термодинамический анализ и кинетическая модель процесса // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. 6. Направлена в печать.

16. Lu Li, Radostina Dimitrova Palcheva, Klaus-Joachim Jens, Conversion of Ethene to Propene by a Dual Function NiSO<sub>4</sub>/Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Top Catal, 2013. 56, 783-788.