



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 4. С. 390–397

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 4, pp. 390–397

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-4-390-397>, EDN: CLUVTS

Научная статья

УДК 544.478

Влияние фторирования катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на протекание метатезиса пропилена



А. И. Никифоров¹✉, Е. А. Чесноков¹, И. А. Никифоров², А. Г. Попов¹, К. И. Маслаков¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Никифоров Александр Игоревич, младший научный сотрудник, аспирант кафедры физической химии, alexandernikiforov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9797-5530>

Чесноков Евгений Антонович, студент химического факультета, evgeniches@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7234-4302>

Никифоров Игорь Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, galtek@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2856-1021>

Попов Андрей Геннадиевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник химического факультета, andreypopov@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-6900-8516>

Маслаков Константин Игоревич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник химического факультета, nonvitas@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0672-2683>

Аннотация. Были синтезированы катализаторы метатезиса олефинов состава $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$. Материалы охарактеризованы различными физико-химическими методами и испытаны в реакции метатезиса пропилена. Показано, что фторирование носителя приводит к частичному замещению поверхностных гидроксильных групп на F, что сопровождается увеличением силы как льюисовских кислотных центров, так и остаточных мостиковых OH-групп. Увеличение содержания фтора на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 3 масс. % приводит к увеличению конверсии пропилена в реакции метатезиса в 1,5 раза ($\text{WHSV} = 1,1 \text{ ч}^{-1}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 9 \text{ атм.}$) при селективности более 95%. Однако при проведении реакции при атмосферном давлении фторированные образцы показывают активность меньшую, чем непротормированные. Результаты работы указывают на то, что кислотность носителя играет важную роль в метатезисе пропилена. Предлагаемый метод модификации катализатора открывает новые возможности для улучшения классических катализаторов метатезиса.

Ключевые слова: метатезис, олефины, производство этилена, производство пропилена, ИК-спектроскопия, РФЭС-спектроскопия, кислотность катализатора

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств программы развития Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Для цитирования: Никифоров А. И., Чесноков Е. А., Никифоров И. А., Попов А. Г., Маслаков К. И. Влияние фторирования катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на протекание метатезиса пропилена // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 4. С. 390–397. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-4-390-397>, EDN: CLUVTS

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Effect of the $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst fluorination on the propylene metathesis reaction

A. I. Nikiforov¹✉, E. A. Chesnokov¹, I. A. Nikiforov², A. G. Popov¹, K. I. Maslakov¹

¹Lomonosov Moscow State University, GSP-1, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Alexander I. Nikiforov, alexandernikiforov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9797-5530>

Evgeny A. Chesnokov, evgeniches@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7234-4302>

Igor A. Nikiforov, galtek@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2856-1021>

Andrey G. Popov, andreypopov@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-6900-8516>

Konstantin I. Maslakov, nonvitas@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0672-2683>

Abstract. In the course of this work, fluorinated catalysts $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ for the olefins metathesis have been synthesized. The materials have been characterized by various physicochemical methods and tested in the propylene metathesis reaction. It has been shown that the support



fluorination leads to partial replacement of surface hydroxyl groups by F, which is accompanied by an increase in the strength of both Lewis acid sites and residual bridging OH groups. Increasing the fluorine content on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ up to 3 wt. % leads to an increase in the conversion of propylene in the metathesis reaction by 1.5 times ($\text{WHSV} = 1.1 \text{ h}^{-1}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 9 \text{ atm.}$) with a selectivity of more than 95%. However, when the reaction is carried out at atmospheric pressure, fluorinated samples show lower activity than unpromoted ones. The results of this work show that the support acidity plays an important role in propylene metathesis. The proposed method of catalyst modification opens up new possibilities for improving classical metathesis catalysts.

Keywords: metathesis, olefins, ethylene production, propylene production, IR spectroscopy, XPS spectroscopy, catalyst acidity

Acknowledgements. The work was performed using equipment purchased at the expense of the Development Program of Lomonosov Moscow State University.

For citation: Nikiforov A. I., Chesnokov E. A., Nikiforov I. A., Popov A. G., Maslakov K. I. Effect of the $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst fluorination on the propylene metathesis reaction. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 4, pp. 390–397 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-4-390-397>, EDN: CLUVTS

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Метатезис олефинов – реакция, позволяющая создавать новые С=С связи. В ходе данного процесса происходит обмен алкилиденевыми группами алкенов, что приводит к образованию новых непредельных соединений. Одним из промышленных процессов, в основе которого лежит реакция метатезиса, является Olefin Conversion Technology [1]. Суть данной технологии заключается во взаимодействии этилена и бутилена с получением пропилена. По причине обратимости реакции метатезиса возможно и обратное протекание процесса с получением этилена и бутиленов из пропилена [2].

Метатезис низших олефинов – каталитический процесс. В качестве катализаторов обычно используются композиции на основе оксидов вольфрама, молибдена, рения, нанесенных на пористую подложку, в качестве которой чаще всего выступает оксид алюминия. Поскольку каталитические композиции на основе Re_2O_7 быстро дезактивируются, а на основе WO_3 устойчивы к каталитическим ядам, но менее активны, чем MoO_3 , именно катализаторы состава $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ сейчас считаются наиболее перспективными для использования в промышленных установках в качестве катализаторов метатезиса пропилена. Установлено, что в системе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит образование каталитических центров различной природы, на которых реакция метатезиса протекает с разной эффективностью. Более активные центры образуются на более кислых гидроксильных группах оксида алюминия [3]. Однако на данный момент отсутствует информация о влиянии общей кислотности носителя на образование активных в метатезисе каталитических центров различной природы. Мы предлагаем новый способ увеличения каталитической активности

катализаторов метатезиса низших олефинов посредством увеличения силы кислотных центров носителя с помощью фторирования.

Материалы и методы

Получение из бемита γ -модификации оксида алюминия подтверждали с помощью метода рентгеновской дифракции. Спектры регистрировали на дифрактометре D2PHASER (Bruker) с излучением $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне 2θ от 5 до 80° с шагом $0,05^\circ$, толщина слоя 1 мм, время сканирования – 3с.

Спектры РФЭС регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK). Использовали монохроматическое рентгеновское излучение $\text{AlK}\alpha$ (1486.7 эВ). Энергия пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (спектры высокого разрешения).

Продукты реакции метатезиса анализировали методами *in situ* масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра RGA200 (Stanford Research Systems) и газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000», колонка $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ (50 м), система детектирования – ПИД. Селективности продуктов метатезиса рассчитывались по уравнению:

$$S_i = \frac{m_i}{\sum_j \frac{m_j}{M_j}} \cdot 100\%,$$

где m_i – масса i -го вещества в смеси продуктов, M_i – молекулярная масса i -го вещества.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet Protege 460 с разрешением 4 cm^{-1} . Удаление воды с образцов проводили на вакуумной установке, оснащённой датчиками абсолютного давления с рабочим вакуумом $5 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$. При регистрации спектров температуру вакуумирования варьировали от комнатной до $250 \text{ }^\circ\text{C}$.



Для зондирования кислотных центров использовали CO (Air Liquide, 99,99%). Обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью пакета программ OMNIC ESP версии 7.3.

Каталитические композиции готовили из бемита методом пропитки по влагоемкости по следующей методике: бемит прокаливали в печи при 550 °С в течение 5 ч для получения γ - Al_2O_3 . Полученный оксид пропитывали раствором NH_4HF_2 из расчета на 1, 2 или 3% масс. F при комнатной температуре в течение суток. Образец высушивали в сушильном шкафу при 60 °С и прокаливали в печи при 550 °С в токе воздуха в течение пяти часов. Полученный фторированный оксид алюминия пропитывали раствором $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ по влагоемкости аналогично пропитке γ - Al_2O_3 из расчета на 9% масс. MoO_3 . Полученный образец высушивали в сушильном шкафу и прокаливали в печи при 550 °С в токе воздуха в течение 5 ч.

Каталитические эксперименты проводили по следующей методике: навеску фракции 0,5–

1,0 мм катализатора массой 3,0 г активировали в каталитическом реакторе в токе азота с объемной скоростью подачи 60 мл/мин при 500 °С в течение часа; реактор охлаждали до 100 °С и повышали давление в каталитической установке до 9 атм. Пропилен подавали на катализатор с объемной скоростью 30 мл/мин при 100 °С в течение 2 ч. После этого давление понижали до 1 атм. и продолжали пропускать пропилен с прежней объемной скоростью.

Результаты и их обсуждение

Носитель γ - Al_2O_3 получали путем прокаливания бемита. Фазовую чистоту получаемого оксида подтверждали с помощью метода рентгеновской дифракции. На приведенной дифрактограмме (рис. 1) не наблюдается рефлексов, соответствующих исходному бемиту или δ -форме оксида алюминия, которая образуется при более высокотемпературном прокаливании γ - Al_2O_3 [4].

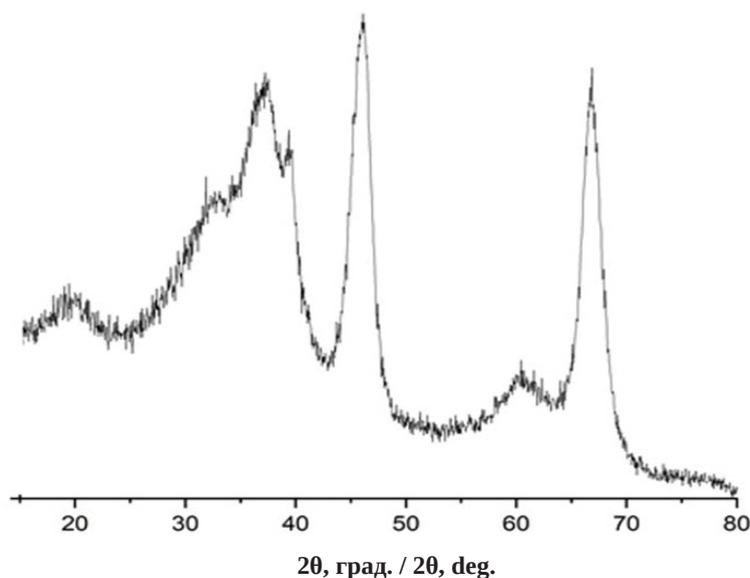


Рис. 1. Дифрактограмма прокаленного бемита
Fig. 1. XRD pattern of calcined boehmite

Для исследования влияния фторирования на кислотность оксида алюминия методом пропитки по влагоемкости была синтезирована серия образцов $0\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 1-3$ масс. % F, 0 масс. % MoO_3).

ИК-спектры вакуумированных при 400 °С образцов представлены на рис. 2. На основании данных спектроскопии для ОН-области можно сделать вывод о том, что исходный образец

Al_2O_3 содержит ОН-группы всех семи типов, традиционно обнаруживаемых на поверхности γ - Al_2O_3 [5] (табл. 1). Однако фторирование носителя приводит к исчезновению с поверхности оксида алюминия терминальных гидроксильных групп, т. е. наиболее основных, что подтверждается ранними работами [6]. Мостиковые группы при низком содержании фтора остаются на образце из-за трудности их обмена на F

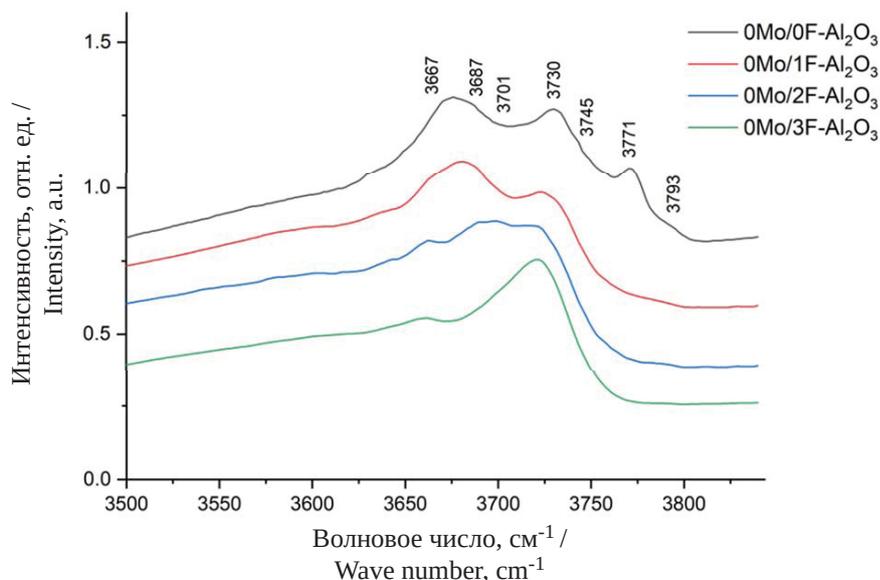


Рис. 2. ИК-спектры фторированных образцов оксида алюминия после вакуумирования при 400 °С (цвет online)
 Fig. 2. IR spectra of fluorinated alumina samples after evacuation at 400 °C (color online)

Таблица 1 / Table 1

Типы ОН групп на поверхности немодифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Types of OH groups on the surface of unmodified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Тип ОН-группы* / Type of OH groups*	V-IV	VI-IV	VI-V	VI-VI	VI	V	IV
$\nu(\text{OH}), \text{cm}^{-1} / \text{cm}^{-1}$	3665–3675	3685–3690	3700–3710	3730–3740	3745–3758	3765–3776	3785–3792

Примечание. *Координационное число Al, связанного с ОН-группой.
 Note. *Coordination number of Al bound to OH group.

и малой вероятности такого процесса. Однако на фторированных образцах они смещаются в более низкочастотную область. Это связано с увеличением их кислотности, что подтверждается данными ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

На основании ИК-спектров адсорбированного СО можно сделать вывод о том, что сила как ОН-групп, так и ЛКЦ (лььюисовских кислотных центров) на поверхности Al_2O_3 увеличивается при фторировании (рис. 3). В ИК-спектре адсорбированного СО на исходном оксиде алюминия присутствуют полосы, соответствующие СО на ЛКЦ на частоте $\sim 2183 \text{ cm}^{-1}$ и ОН-группах на частоте $\sim 2157 \text{ cm}^{-1}$, что согласуется с литературными данными [7]. Полоса в области $2180\text{--}2220 \text{ cm}^{-1}$ довольно широкая и, скорее всего, состоит из нескольких компонент, соответствующих центрам разной силы. При модифицировании фтором полосы, отвечающие адсорбции на ЛКЦ, смещаются на $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ в высокочастотную

область. В литературе отсутствует четкое разделение полос, отвечающих адсорбции СО на различных ОН-группах. Однако соответствующая им полоса при фторировании образца также смещается в область более высоких частот, что свидетельствует об увеличении кислотной силы остаточных ОН-групп [8]. Таким образом, фторирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению силы как ЛКЦ, так и ОН-групп.

Связь между кислотными свойствами носителя и каталитическими свойствами катализаторов $9\text{Mo}/x\text{F-Al}_2\text{O}_3$ в метатезисе пропилена была установлена с помощью каталитических экспериментов в проточном реакторе с неподвижным слоем. Протеканию каталитической реакции предшествует стадия преактивации катализатора, в ходе которой каталитическая композиция продувается азотом при 500 °С. Процессы, происходящие с катализатором на текущей стадии, до конца не ясны. Однако в литературе имеется ряд предположений о

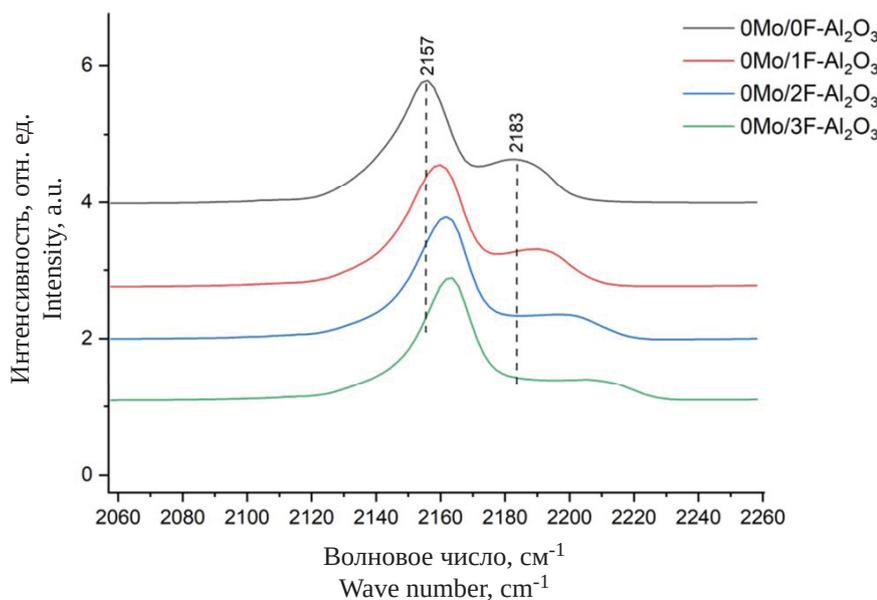


Рис. 3. ИК-спектры адсорбированного СО на образцах 0Mo/xF-Al₂O₃ (цвет online)

Fig. 3. IR spectra of adsorbed CO on 0Mo/xF-Al₂O₃ samples (color online)

сути преактивации. Во-первых, поверхность катализатора обезвоживается и очищается от сорбированных на ней примесей. Во-вторых, происходит частичное восстановление молибдена из степени окисления +6 до +5 или +4, ведь предполагается, что именно молибден в данных степенях окисления проще образует каталитически активные металл-карбеновые центры [9, 10]. Восстановление оксида молибдена в токе азота или водорода при 500 °С было исследовано нами при помощи метода РФЭС.

Обзорные РФЭС-спектры исследованных образцов приведены на рис. 4. Спектры высокого разрешения линий элементов показаны на рис. 5–6. Обработка образцов в азоте и водороде приводит к резкому уменьшению содержания углерода на поверхности в результате десорбции углеродсодержащих загрязнений. Al2p РФЭС-спектры (см. рис. 5, а) практически идентичны для всех образцов и были использованы для энергетической калибровки спектров для устранения влияния зарядки образца при съемке. Mo3d РФЭС-спектр исходного образца (см. рис. 6) наблюдается в виде дублета с энергией связи компоненты Mo3d_{5/2} равной 232.9 эВ, что характерно для молибдена в степени окисления +6 [11]. После обработки в потоке азота Mo3d-спектр практически не изменяется. Наблюдается лишь небольшое увеличение энергии связи компоненты Mo3d_{5/2} до 233.1 эВ, что может быть связано, как с

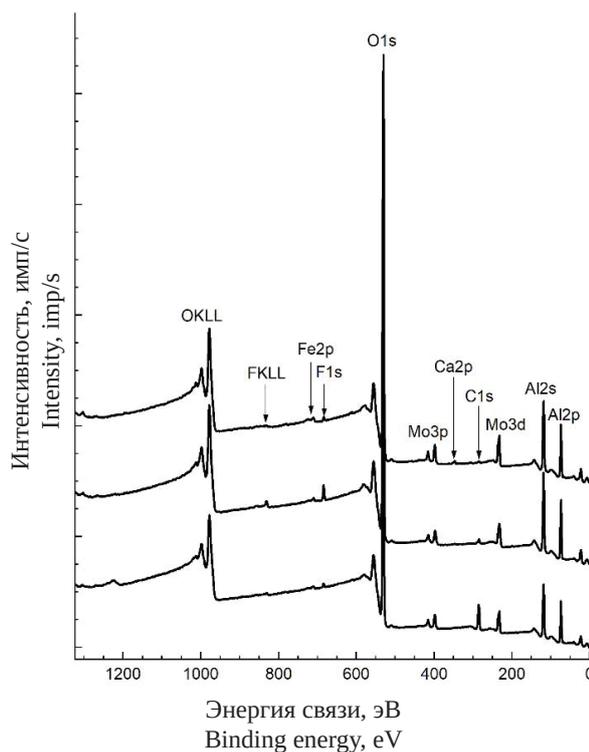


Рис. 4. Обзорные РФЭС-спектры образцов

Fig. 4. XPS spectra of the samples

изменением локального окружения атомов молибдена при сохранении степени окисления +6, так и с изменением в матрице оксида алюминия, энергия связи линии которого использовалась для калибровки и предполагалась неизменной.

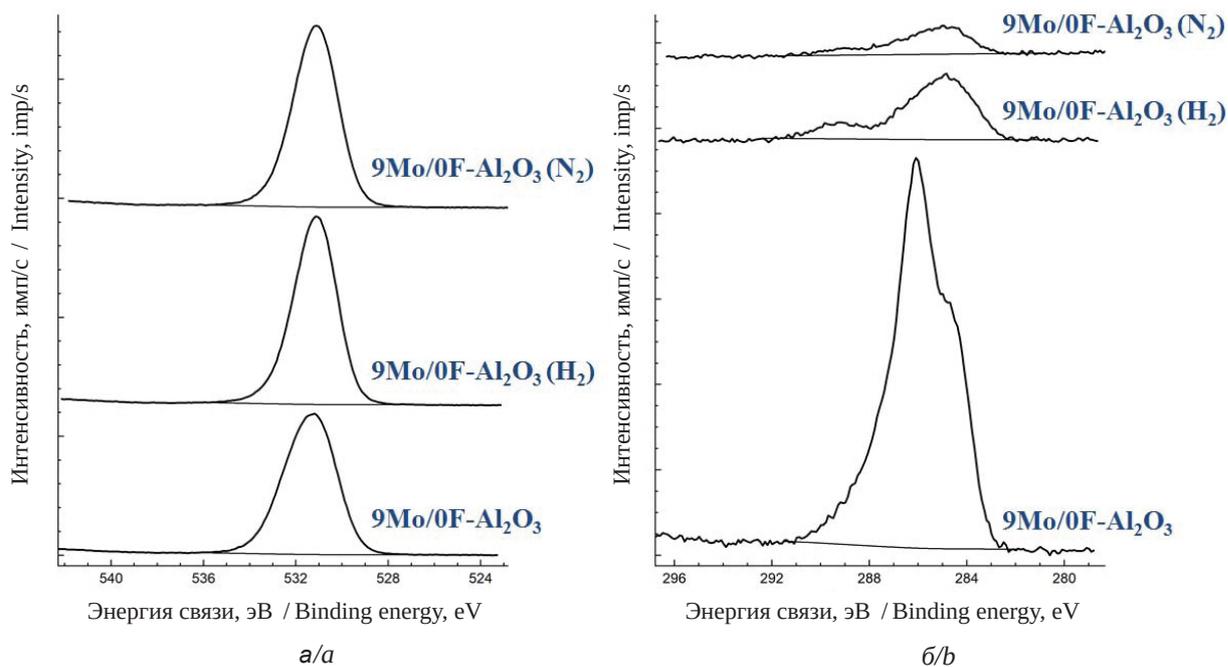


Рис. 5. Спектры образцов: а – Al2p РФЭС; б – C1s РФЭС
 Fig. 5. Spectra of the samples: a – Al2p XPS; b – C1s XPS

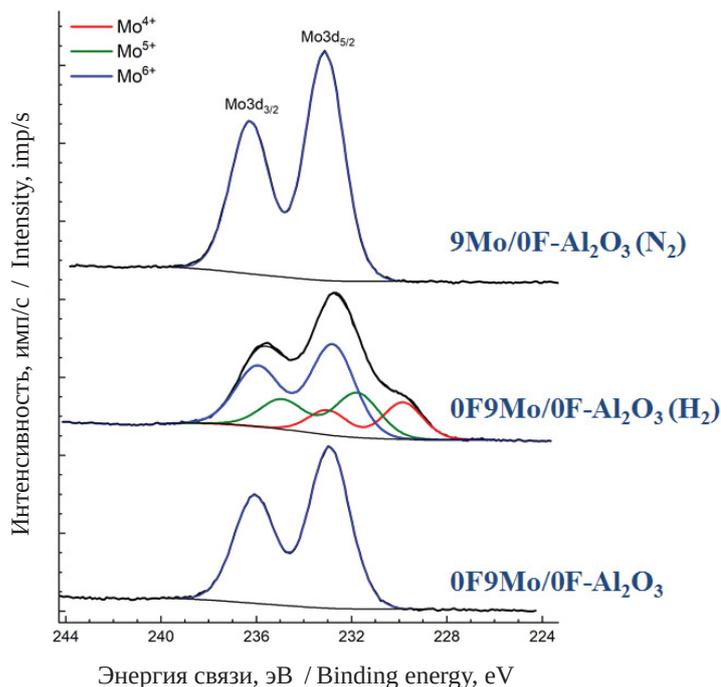


Рис. 6. Mo3d РФЭС-спектры образцов (цвет online)
 Fig. 6. Mo3d XPS spectra of the samples (color online)

После обработки образцов в потоке водорода происходит существенное восстановление молибдена. Mo3d-спектр обработанного в водороде образца был разложен на компоненты, отвечающие различным окисленным

состояниям молибдена. Результаты разложения показаны на рис. 6 и приведены в табл. 2, 3. Для разложения спектра была использована наиболее простая модель, предполагающая для каждого окисленного состояния симме-



тричную форму компонент дублета и близкую полуширину. Несмотря на то что в литературе [11] приводят и более комплексные модели, использовать их в данном случае затруднительно из-за сложной формы линий и сильного перекрытия компонент в экспериментальном спектре. Таким образом, в исходном образце и образце, обработанном в азоте, компоненты, соответствующие восстановленным формам молибдена, не выявлены.

Таблица 2 / Table 2

Доля атомов молибдена в различных степенях окисления на поверхности исследованных образцов по данным РФЭС
Fraction of molybdenum atoms in various oxidation states on the surface of the studied samples according to XPS data

Образец / Sample	v (Mo), %		
	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺
9Mo/Al ₂ O ₃ -0F	0	0	100
9Mo/Al ₂ O ₃ -0F (H ₂)	20	27	53
9Mo/Al ₂ O ₃ -0F(N ₂)	0	0	100

Таблица 3 / Table 3

Энергии связи компонент РФЭС-спектров исследованных образцов, эВ
Binding energies of the XPS components of the studied samples spectra, eV

Образец / Sample	Mo3d _{5/2}			Al2p
	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Al ³⁺
9Mo/Al ₂ O ₃ -0F	–	–	232.9	74.6
9Mo/Al ₂ O ₃ -0F (H ₂)	229.9	231.8	232.8	74.6
9Mo/Al ₂ O ₃ -0F(N ₂)	–	–	233.1	74.6

Результаты каталитических экспериментов представлены на рис. 7. Селективность по олефинам C2 и C4 для всех экспериментов составляет более 95%.

При проведении реакции под давлением с увеличением степени фторирования носителя от 0 до 3 масс. % конверсия пропилена в этилен и бутилены увеличивается более чем на 50%. На начальном этапе наблюдается стадия активации, сопровождаемая ростом конверсии. Более того, поскольку с увеличением содержания фтора разница конверсий через 1 и 2 ч уменьшается, можно предположить, что на фторированном катализаторе облегчается образование Мо-карбеновых активных центров. Кроме

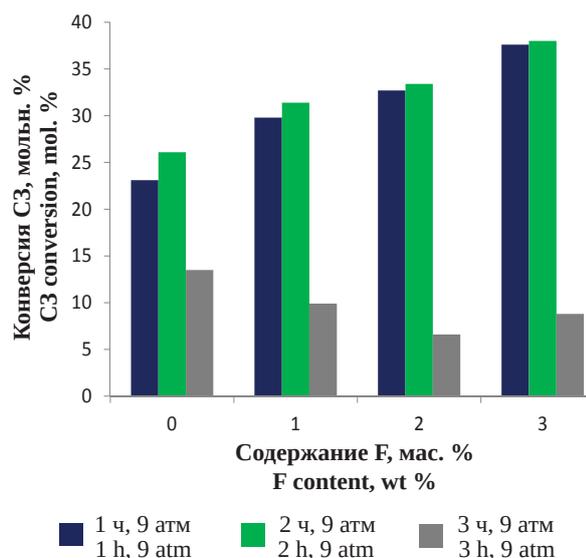


Рис. 7. Конверсия пропилена в реакции метатезиса пропилена на катализаторах 9Mo/xF-Al₂O₃ (цвет online)
 Fig. 7. Propylene conversion in the propylene metathesis reaction on 9Mo/xF-Al₂O₃ catalysts (color online)

того происходит приближение к показателям термодинамической конверсии данной реакции.

Существование противоположных закономерностей в активности катализатора при повышенном и атмосферном давлении пропилена может свидетельствовать о том, что на поверхности катализатора в ходе реакции формируются активные центры различной природы и в разном количестве. Вероятно, на фторированных 9Mo/xF-Al₂O₃ происходит образование более сильных активных центров [12], но их количество меньше по сравнению с активными центрами на исходном катализаторе. Однако данное предположение требует дальнейшей проверки.

Таким образом, кислотность подложки является важным свойством нанесенного катализатора MoO₃/Al₂O₃ для реакции метатезиса пропилена. Лучшее понимание элементарных стадий механизма образования Мо-карбеновых центров даст ключ к дальнейшей разработке новых катализаторов метатезиса низших олефинов.

Список литературы

1. Mol J. C. Industrial applications of olefin metathesis // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. Vol. 213, № 1. P. 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.049>
2. Mol J. C., van Leeuwen P. W. N. M. Metathesis of alkenes // Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 3240–3256. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0164>



3. Chakrabarti A., Wachs I. E. Molecular structure-reactivity relationships for olefin metathesis by Al_2O_3 -supported surface MoOx sites // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, № 2. P. 949–959. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03598>
4. Smith S. J., Amin S., Woodfield B. F., Boerio-Goates J., Campbell B. J. Phase progression of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized in a solvent-deficient environment // *Inorg. Chem. American Chemical Society*. 2013. Vol. 52, № 8. P. 4411–4423. <https://doi.org/10.1021/ic302593f>
5. Belskaya O. B., Danilova I. G., Kazakov M. O., Mironenko R. M., Lavrenov A. V., Likholobov V. A. FTIR Spectroscopy of adsorbed probe molecules for analyzing the surface properties of supported Pt (Pd) catalysts // *Infrared Spectroscopy : Mater. Sci. Eng. Technol.* IntechOpen, 2012. <https://doi.org/10.5772/36275>
6. Berteau P., Ceckiewicz S., Delmon B. Role of the acid-base properties of aluminas, modified γ -alumina, and silica-alumina in 1-butanol dehydration // *Appl. Catal.* 1987. Vol. 31, № 2. P. 361–383. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80702-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80702-2)
7. Ballinger T. H., Yates J. T. IR Spectroscopic detection of lewis acid sites on Al_2O_3 using adsorbed CO. Correlation with Al-OH group removal // *Langmuir*. 1991. Vol. 7, № 12. P. 3041–3045. <https://doi.org/10.1021/la00060a022>
8. Rodriguez L. M., Alcaraz J., Hernandez M., Dufaux M., Taârit Y. Ben, Vrinat M. Fluorinated alumina: Characterization of acid sites and relationship between acidity and activity in benzene alkylation // *Appl. Catal. A Gen.* 1999. Vol. 189, № 1. P. 53–61. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00251-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00251-3)
9. Кашковский В., Григорьев А. Метатезис олефинов – катализаторы, механизм, кинетика // *Катализ и нефтехимия*. 2006. № 14. P. 11–21.
10. Amakawa K., Wrabetz S., Kröhnert J., Tzolova-Müller G., Schlögl R., Trunschke A. In situ generation of active sites in olefin metathesis // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 28. P. 11462–11473. <https://doi.org/10.1021/ja3011989>
11. Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V., Veenstra R., Dukstiene N., Roberts A., Fairley N. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 326. P. 151–161. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.11.077>
12. Nikiforov A. I., Popov A. G., Chesnokov E. A., Ivanova I. I. Promoting effect of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts fluorination on their reactivity in propylene metathesis // *J. Catal.* 2022. Vol. 415. P. 58–62. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2022.09.024>
2. Mol J. C., van Leeuwen P. W. N. M. Metathesis of alkenes. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 3240–3256. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0164>
3. Chakrabarti A., Wachs I. E. Molecular structure-reactivity relationships for olefin metathesis by Al_2O_3 -supported surface MoOx sites. *ACS Catal.*, 2018, vol. 8, no. 2, pp. 949–959. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03598>
4. Smith S. J., Amin S., Woodfield B. F., Boerio-Goates J., Campbell B. J. Phase progression of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized in a solvent-deficient environment. *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2013, vol. 52, no. 8, pp. 4411–4423. <https://doi.org/10.1021/ic302593f>
5. Belskaya O. B., Danilova I. G., Kazakov M. O., Mironenko R. M., Lavrenov A. V., Likholobov V. A. FTIR Spectroscopy of adsorbed probe molecules for analyzing the surface properties of supported Pt (Pd) catalysts. *Infrared Spectroscopy: Mater. Sci. Eng. Technol.*, IntechOpen, 2012. <https://doi.org/10.5772/36275>
6. Berteau P., Ceckiewicz S., Delmon B. Role of the acid-base properties of aluminas, modified γ -alumina, and silica-alumina in 1-butanol dehydration. *Appl. Catal.*, 1987, vol. 31, no. 2, pp. 361–383. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80702-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80702-2)
7. Ballinger T. H., Yates J. T. IR Spectroscopic detection of lewis acid sites on Al_2O_3 using adsorbed CO. Correlation with Al-OH group removal. *Langmuir*, 1991, vol. 7, no. 12, pp. 3041–3045. <https://doi.org/10.1021/la00060a022>
8. Rodriguez L. M., Alcaraz J., Hernandez M., Dufaux M., Taârit Y. Ben, Vrinat M. Fluorinated alumina: Characterization of acid sites and relationship between acidity and activity in benzene alkylation. *Appl. Catal. A Gen.*, 1999, vol. 189, no. 1, pp. 53–61. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00251-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00251-3)
9. Kashkovskiy V., Grigor'yev A. Olefin metathesis – catalysts, mechanism, kinetics. *Catalysis and Petrochemistry*, 2006, no. 14, pp. 11–21 (in Russian).
10. Amakawa K., Wrabetz S., Kröhnert J., Tzolova-Müller G., Schlögl R., Trunschke A. In situ generation of active sites in olefin metathesis. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, no. 28, pp. 11462–11473. <https://doi.org/10.1021/ja3011989>
11. Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V., Veenstra R., Dukstiene N., Roberts A., Fairley N. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, vol. 326, pp. 151–161. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.11.077>
12. Nikiforov A. I., Popov A. G., Chesnokov E. A., Ivanova I. I. Promoting effect of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts fluorination on their reactivity in propylene metathesis. *J. Catal.*, 2022, vol. 415, pp. 58–62. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2022.09.024>

References

Поступила в редакцию 13.05.22; одобрена после рецензирования 01.06.22; принята к публикации 06.06.22
The article was submitted 13.05.22; approved after reviewing 01.06.22; accepted for publication 06.06.22