Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2012 5) 376-387
~ ~ ~

УДК 544.473:547.313.4:66.095.261.4

Олигомеризация бутенов на боратсодержащем оксиде циркония

Т.Р. Карпова*, Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, Н.Н. Леонтьева, Т.И. Гуляева, Г.Г. Савельева
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук Россия 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54 [1]

Received 10.12.2012, received in revised form 17.12.2012, accepted 24.12.2012

Изучено влияние химического состава и температуры формирования на физико-химические свойства, каталитическую активность и селективность боратсодержащего оксида циркония в процессе олигомеризации бутенов. Показано, что наиболее активными в олигомеризации являются катализаторы, содержащие 5–25 мас. % B_2O_3 и прокаленные при 600 °С. При температуре процесса олигомеризации 200 °С, давлении 8 МПа, массовой скорости подачи бутенов 1,3 $ч^{-1}$ степень превращения на данных катализаторах может достигать 65,5–70,2 %. При этом в составе жидких продуктов олигомеризации массовая доля компонентов C_5–C_8 равняется 43,4 %, компонентов C_9–C_{16} – 46,0 %.

Ключевые слова: боратсодержащий оксид циркония, твердокислотный катализатор, олигомеризация бутенов.

Введение

Экологические требования, предъявляемые к современным моторным топливам, предусматривают существенное снижение содержания в них ароматических углеводородов и сернистых соединений. Кроме того, повсеместно принимаются меры, ограничивающие использование метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) – наиболее распространенной октаноповышающей добавки к бензинам. Поэтому разработка новых методов синтеза высокооктановых и экологически безвредных компонентов моторных топлив в настоящее время весьма актуальное и популярное направление исследований. Одним из таких методов служит димеризация и олигомеризация легких алкенов с последующим гидрированием продуктов олигомеризации в изоалканы [1–4]. В качестве сырья для олигомеризации используют легкие алкены, полученные в результате процессов пиролиза и крекинга нефтяного сырья, а также при переработке при-

* Corresponding author E-mail address: ktr@ihcp.oscsbras.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

родного газа по технологиям процесса Фишера-Тропша, в которой они являются основным продуктом [2, 5, 6].

В промышленности реализованы процессы олигомеризации низших олефинов на фосфорно-кислотных катализаторах (твердая фосфорная кислота) [2, 5–7]. Такие катализаторы обладают высокой активностью и селективностью, но быстро дезактивируются и спекаются. Помимо фосфорно-кислотных систем в качестве катализаторов олигомеризации легких алкенов предложены различные цеолитсодержащие системы [3, 8–10], аморфные алюмосиликаты [9, 11], сульфоновые смолы [10, 12, 13], а также нанесенные кислотные катализаторы, такие как сульфатированные оксиды циркония [4, 9, 14] и титана [15, 16], оксид титана, с нанесенными гетерополикислотами $H_4[SiW_{12}O_{40}]xH_2O$, $H_3[PW_{12}O_{40}]xH_2O$ [4, 14] или оксидом вольфрама [4, 14], боратсодержащий оксид алюминия [1].

Также известно, что боратсодержащий диоксид циркония обладает кислотными свойствами. Согласно данным [17] катализатор B_2O_3/ZrO_2, содержащий 30 мол. % бора, является суперкислотным (кислотная сила $H_0 \sim -13$). Этот материал был исследован в качестве кислотного катализатора таких процессов, как бекмановская перегруппировка циклогексанон-оксима [18, 19], бензоилирование анизола [20], переэтерификация β-кетоэфиров [21], С-метилирование фенола метанолом [22], ацетилирование спиртов [23], восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлейю α, β-ненасыщенных карбонильных соединений [24].

Целью данной работы является исследование влияния химического состава и условий термической обработки боратсодержащего оксида циркония (BZ) на закономерности его формирования, текстуру, фазовый состав, кислотность и каталитические свойства в процессе олигомеризации бутенов.

Экспериментальная часть

Гидроксид циркония получали осаждением из раствора оксинитрата циркония (~20 г ZrO_2/л) раствором аммиака (75 г NH_3/л) до установления постоянного значения pH~10 при температуре 90 °С и непрерывном перемешивании. Полученный осадок оставляли в маточном растворе на 1 ч для старения, отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной среды фильтрата. Гидроксид циркония во влажном состоянии обрабатывали водными растворами ортоборной кислоты при температуре 90 °С. Затем проводили выпаривание свободной воды при 100 °С, сушку образцов при 120 °С в течение 16 ч и их прокаливание в токе воздуха при температурах 500–700 °С в течение 2 ч. Для варьирования содержания оксида бора в катализаторах использовали растворы H_3BO_3 с различной концентрацией.

Образцы гидроксида циркония, обработанные ортоборной кислотой, исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 20–800 °С на приборе STA 449 C Netzsch в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 ºС/мин.

Фазовый состав образцов катализаторов исследовали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance в CuK_α-излучении. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ от 5 до 80° при скорости сканирования 0,5 °/мин.

Текстурные характеристики образцов изучали методом низкотемпературной (77 К) адсорбции азота на приборе Sorptomatic 1900. Удельную поверхность катализаторов ($S_{уд}$) рассчи-

тывали по методу БЭТ, значения объема пор ($V_{пор}$) определяли по величине адсорбции азота при P/P_0=0,996, средний диаметр пор ($D_{ср}$) оценивали по выражению $D_{ср} = 4\ V_{пор} / S_{уд}$.

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2010 (JEOL) (разрешение 0,14 нм, ускоряющее напряжение 200 кВ).

Кислотность образцов BZ определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака на анализаторе AutoChem-2920 Micromeritics с детектором по теплопроводности. Адсорбцию аммиака проводили при температуре 100 °С в течение 1 ч. Десорбцию аммиака осуществляли в температурной области 100–600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Для выхода сигнала ДТП на базовую линию образец выдерживали при Т=600 °С до 0,5 ч.

Испытания катализаторов в процессе олигомеризации бутенов проводили в проточном изотермическом реакторе с неподвижным слоем катализатора при температурах 40–200 °С, давлении 8,0 МПа и массовой скорости подачи бутенов 1,3 $ч^{-1}$. Фракцию катализтора 0,1–0,4 мм загружали в реактор в количестве 4,0–8,0 г. В качестве сырья использовали бутан-бутеновую фракцию промышленного происхождения (продукт процесса каталитического крекинга). В состав фракции входили все четыре изомера бутенов с суммарным содержанием 59,2 мас. % и с приблизительно равным отношением друг к другу. Остальными компонентами сырья являлись изобутан и н-бутан. В примесных количествах сырьевая фракция содержала также пропан, пропен и бутадиен-1,3. Анализ состава продуктов реакции олигомеризации проводили в режиме *on line* с использованием газового хроматографа HP 5890 Series II, снабженного капиллярной колонкой (длина – 60 м, НЖФ – DB-1) и пламенно-ионизационным детектором. Первый хроматограф позволял определять полный состав продуктовой смеси, включая газы C_1–C_4 и продукты C_{5+}, но без разделения бутена-1 и изобутена.

Общую степень превращения бутенов (*X*) рассчитывали обычным способом из данных о составе сырья и продуктовой смеси. Состав жидких продуктов олигомеризации C_{5+} определяли путем нормирования площадей пиков компонентов этой группы к 100 %.

Результаты и их обсуждение

Было получено 8 образцов боратсодержащего оксида циркония с содержанием оксида бора в расчете на абсолютно сухое вещество от 0,5 до 30 мас. %. На профилях ДСК (рис. 1) высушенных образцов гидрата диоксида циркония и его смеси с H_3BO_3 присутствуют эндотермический пик с максимумом в интервале температур 100–125 °С и экзотермический пик в интервале 465–730 °С. Первый пик соответствует потере физически адсорбированной воды, а второй – фазовому переходу ZrO_2 тетрагональной модификации (Т) в ZrO_2 моноклинной модификации (М). Температура экзотермического фазового перехода Т → М при термообработке полученного нами чистого гидроксида циркония составляет 465 °С. Введение в систему уже 0,5 мас. % оксида бора приводит к повышению температуры образования моноклинной фазы до 510 °С. С ростом содержания модификатора величина теплового эффекта, связанного с переходом Т → М, монотонно снижается. При этом температура фазового перехода возрастает вплоть до 727–730 °С для образцов, содержащих 10–20 мас. % оксида бора, и падает до 700–710 °С для образцов с большим количеством модификатора. Стабилизация низкотемпературной тетрагональной фазы оксида циркония в исследуемой системе и связанное с этим повышение фазового

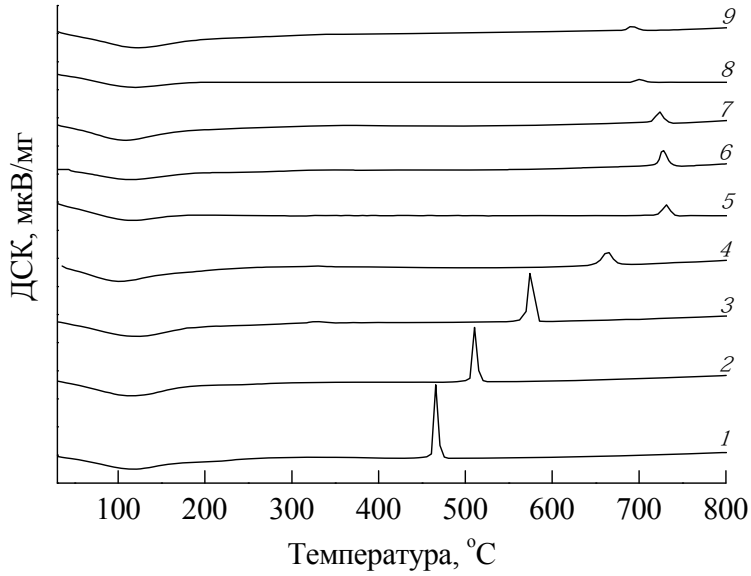


Рис. 1. Кривые ДСК сушеных образцов (120 °С) с различным содержанием B_2O_3: *1* – 0.0 мас. % (исходный гидроксид циркония); *2* – 0,5 мас. %; *3* – 2 мас. %; *4* – 5 мас. %; *5* – 10 мас. %; *6* – 15 мас. %; *7* – 20 мас. %; *8* – 25 мас. %; *9* – 30 мас. %

перехода Т → М обусловлены поверхностным взаимодействием ZrO_2 и анионов BO_3^{3-}. Аналогичное поведение исследуемой системы наблюдалось и другими авторами, например [21, 22].

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2а), в результате прокаливания гидрата диоксида циркония при 600 °С образуется смесь тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 с содержанием моноклинной фазы около 60 мас. %. Введение в систему оксида бора в количестве 5–10 мас. %. приводит к росту доли Т-фазы ZrO_2 до 90–100 мас. %. Размер кристаллитов Т-фазы ZrO_2 составляет 9,5–13,0 нм. Образцы, содержащие от 15 до 25 мас. % оксида бора, являются рентгеноаморфными – на их дифрактограммах присутствует лишь гало с максимумом при величине угла 2Θ ~ 30°, что может свидетельствовать о присутствии высокодисперсной фазы Т-ZrO_2. Этот факт свидетельствует о затруднении кристаллизации ZrO_2 и хорошо согласуется с данными ДСК о снижении теплового эффекта, связанного с формированием М-ZrO_2. Повышение содержания B_2O_3 в системе до 30 мас. % вновь приводит к формированию диоксида циркония преимущественно Т-модификации. Таким образом, как и другие многозарядные неорганические анионы (сульфат-, вольфрамат-, молибдат-), борат-анион приводит к стабилизации низкотемпературной метастабильной Т-модификации диоксида циркония в ходе прокаливания гидроксида и замедляет кристаллизацию термодинамически устойчивой в использованных условиях синтеза М-фазы [23, 25, 26].

Степень кристалличности и фазовое состояние системы B_2O_3–ZrO_2 находятся в зависимости не только от содержания оксида бора, но и от конечной температуры формирования (рис. 2б). Образец, содержащий 5 мас. % модификатора и прокаленный при 500 °С, имеет аморфную структуру. После термообработки при 550 °С формируется фаза диоксида циркония Т-модификации, доля которой увеличивается с повышением температуры прокаливания. Термообработанный при 700 °С образец наряду с Т-фазой содержит и М-фазу ZrO_2, что хорошо

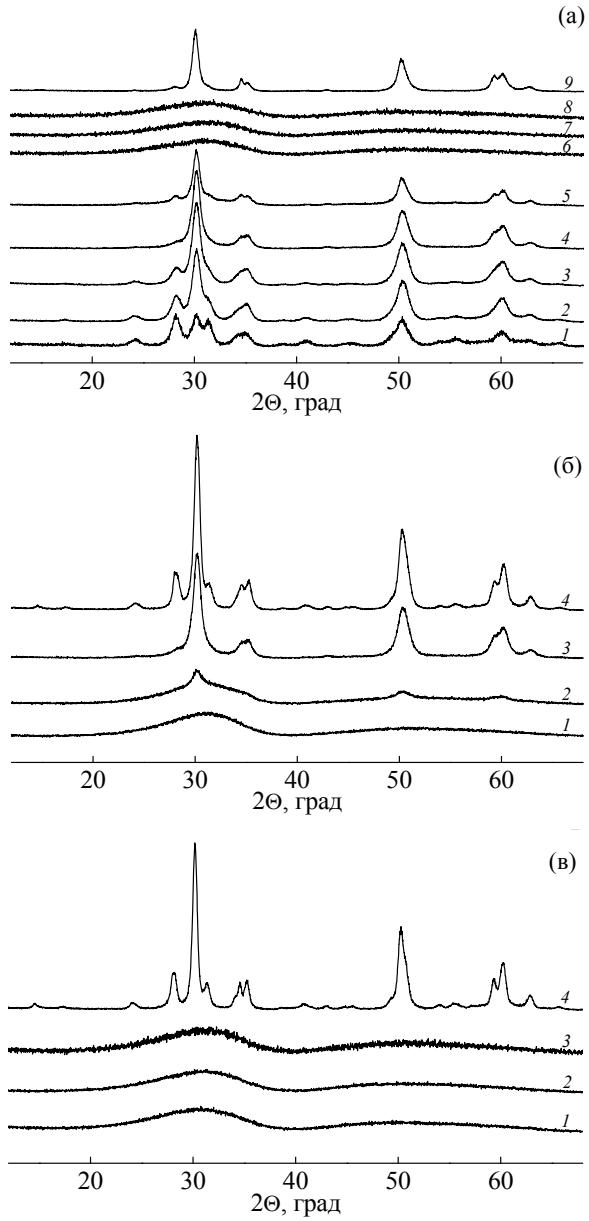


Рис. 2. Дифрактограммы образцов катализаторов (а) – с различным содержанием B_2O_3, 600 °С: *1* – 0,0 мас. % (исходный оксид циркония); *2* – 0,5 мас. %; *3* – 2 мас. %; *4* – 5 мас. %; *5* – 10 мас. %; *6* – 15 мас. %; *7* – 20 мас. %; *8* – 25 мас. %; *9* – 30 мас. %; (б) – с содержанием B_2O_3 5 мас. % и температурами прокаливания: *1* – 500 °С; *2* – 550 °С; *3* – 600 °С; *4* – 700 °С; (в) – с содержанием B_2O_3 20 мас. % и температурами прокаливания: *1* – 500 °С; *2* – 550 °С; *3* – 600 °С; *4* – 700 °С

согласуется с данными ДСК. Образцы, содержащие 20 мас. % B_2O_3, являются рентгеноаморфными вплоть до температуры 700 °С, после которой происходит кристаллизация диоксида циркония Т- и М-модификаций (рис. 2в).

Проведенное электронно-микроскопическое исследование прокаленного при 600 °С образца с содержанием оксида бора 20 мас. % показало, что данный материал в основном состоит

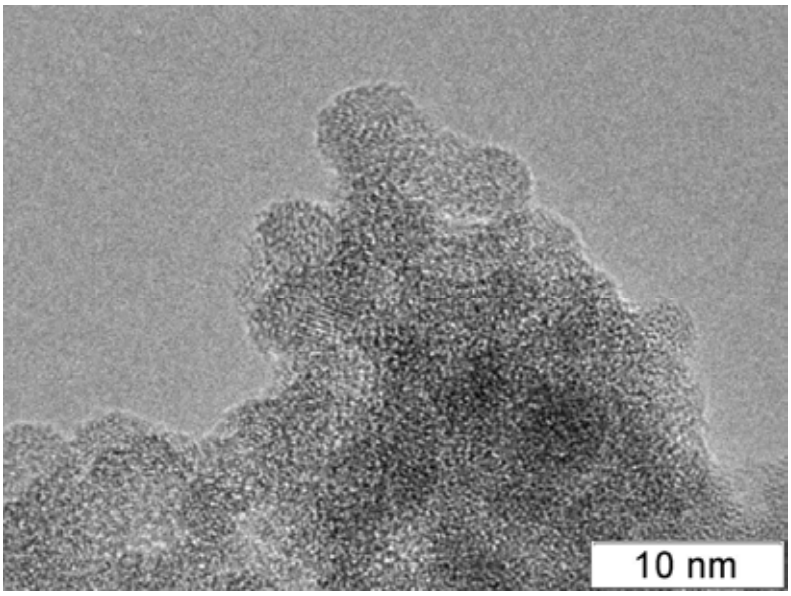


Рис. 3. Электронная микрофотография образца с содержанием B_2O_3 20 мас. % и температурой формирования 600 °С

из аморфной фазы и лишь на отдельных участках его поверхности наблюдаются кристаллиты диоксида циркония с характерными размерами 3–5 нм (рис. 3).

Текстурные характеристики катализаторов с разным содержанием B_2O_3 (прокаленных при 600 °С) представлены в табл. 1. Зависимость величины удельной поверхности боратсодержащего оксида циркония от содержания B_2O_3 в нем носит экстремальный характер. Максимальная величина $S_{уд}$ достигается при введении в систему 25 мас. % B_2O_3 и составляет 234 м^2/г, что превышает величину удельной поверхности немодифицированного ZrO_2 более чем в 1,8 раза. Столь высокая удельная поверхность модифицированных образцов связана с формированием в системе рентгеноаморфного и/или высокодисперсного оксида циркония в результате затруднения кристаллизации последнего, вызванного поверхностным взаимодействием с анионами BO_3^{3-}. При достижении содержания оксида бора 30 мас. % происходит резкое падение удельной поверхности до величины 18 м^2/г. Вероятнее всего, это связано с накоплением в системе свободного (химически несвязанного с диоксидом циркония) B_2O_3, который и блокирует пористую структуру.

Исследование кислотности образцов методом ТПД аммиака показало, что введение 20 мас. % оксида бора в систему B_2O_3-ZrO_2 позволяет получать материал с содержанием поверхностных кислотных центров 0,53 ммоль/г, что более чем в 2,3 раза больше, чем у немодифицированного оксида циркония. При этом наблюдаемое повышение кислотности в основном связано с увеличением количества средних (интервал температур десорбции аммиака 200–300 °С) и в меньшей степени сильных (интервал температур десорбции аммиака 300–400 °С) кислотных центров, которые, как известно из литературных данных, и позволяют эффективно проводить превращения бутенов, прежде всего, в реакциях олигомеризации (табл. 2).

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов боратсодержащего оксида циркония (температура формирования образцов 600 °С)

Содержание B_2O_3, мас. %	Текстурные характеристики		
	$S_{уд}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	$D_{ср}$, нм
0,0	126	0,24	7,7
0,5	121	0,19	6,2
2,0	135	0,31	9,1
5,0	151	0,21	5,4
10,0	169	0,28	6,6
15,0	210	0,20	3,8
20,0	223	0,24	4,2
25,0	234	0,22	3,7
30,0	18	0,07	15,7

Таблица 2. Кислотные свойства оксида циркония и боратсодержащего оксида циркония (температура формирования образцов 600 °С)

Содержание B_2O_3, мас. %	Десорбция аммиака, ммоль/г			
	200-300 °С	300-400 °С	400-600 °С	200-600 °С
0,0	0,12	0,08	0,03	0,23
20,0	0,27	0,19	0,07	0,53

Испытания полученных образцов B_2O_3-ZrO_2 с различными содержаниями оксида бора и температурой формирования 600 °С в процессе олигомеризации бутенов показали (рис. 4а), что система B_2O_3-ZrO_2 является эффективным катализатором олигомеризации. Максимальная степень превращения бутенов достигается при введении в материал 5-25 мас. % оксида бора и закономерно растет с повышением температуры от 28–37 % при 50 °С до 68–70 % при 200 °С. Это значительно превышает степень превращения бутенов на немодифицированном диоксиде циркония (5 % при 50 °С и 35 % при 200 °С) и, как показано выше, обусловлено возрастанием удельной поверхности и кислотности образцов при их модифицировании.

Зависимость группового состава продуктов олигомеризации от содержания B_2O_3 в образцах представлена на рис. 5а. Как видно из рисунка, немодифицированный ZrO_2 ведет реакцию димеризации бутенов с селективностью более 80 мас. %, а доля алкенов C_5-C_7, получающихся на нем в результате вторичных процессов крекинга, не превышает 3 мас. %. Введение оксида бора в образец приводит к существенному изменению группового состава продуктовой смеси. Содержание продуктов C_{9+} в ней возрастает с повышением содержания оксида бора симбатно степени превращения и достигает 42-46 мас. % для образцов, содержащих 5–25 мас. % B_2O_3. Сходным образом изменяется содержание продуктов крекинга, которое в указанном интервале содержаний оксида бора находится на уровне 8–10 мас. %. Наблюдаемая зависимость свидетельствует о существенном повышении количества сильных кислотных центров в образцах B_2O_3-ZrO_2 по сравнению с немодифицированным оксидом циркония.

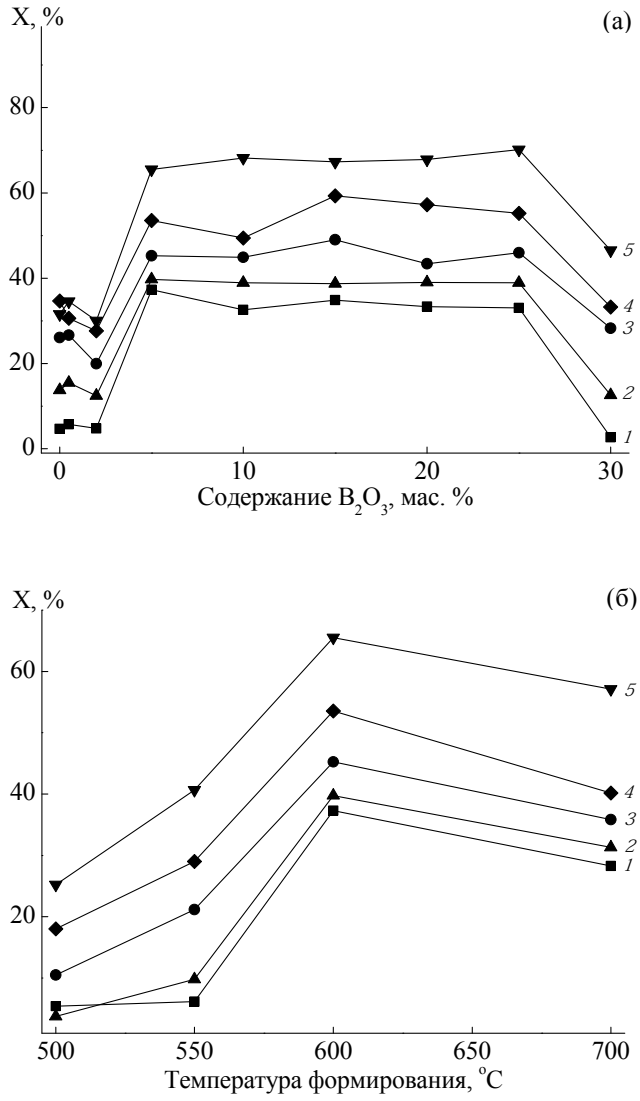
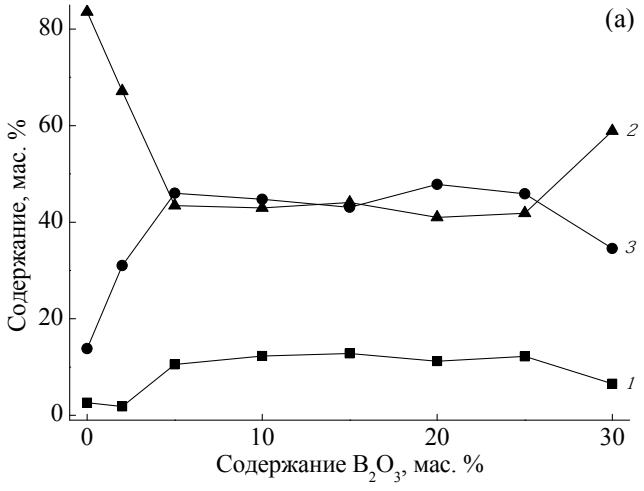


Рис. 4. Влияние содержания оксида бора (а) и температуры формирования (б) для системы B_2O_3–ZrO_2 на степень превращения бутенов в процессе олигомеризации при температурах: *1* – 40 °C; *2* – 80 °C; *3* – 120 °C; *4* –150 °C; *5* – 200 °C

Температура формирования системы B_2O_3-ZrO_2 также оказывает существенное влияние на ее каталитические свойства (рис. 4б). Так, на образце, содержащем 5 мас. % оксида бора, прокаленном при 500 °C, степень превращения не превышает 26 % даже при температуре процесса 200 °C. Максимальной активностью обладают образцы, сформированные при температуре 600 °C. Как следует из вышеприведенных данных рентгенофазового анализа, именно при такой температуре формируется хорошо окристаллизованная тетрагональная фаза T-ZrO_2, обладающая максимальной кислотностью и каталитической активностью. Повышение температуры формирования образцов до 700 °C приводит к некоторому снижению активности катализаторов, поскольку доля T-ZrO_2 в образцах снижается вследствие ее перехода в малоактивную моноклинную фазу.



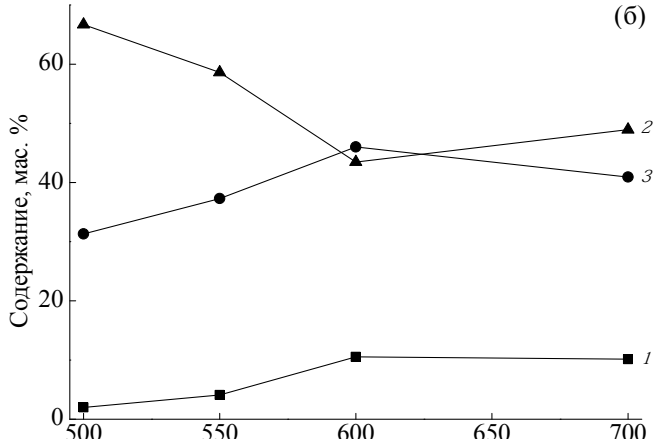


Рис. 5. Влияние содержания оксида бора (а) и температуры формирования (б) для системы B_2O_3–ZrO_2 на состав продуктов процесса олигомеризации при температуре 200 °С: *1* – C_5–C_7; *2* – C_8; *3* – C_{9+}

Аналогичный вывод следует из рассмотрения группового состава продуктов олигомеризации бутенов на образцах, сформированных при различных температурах (рис. 5б). Доля алкенов C_5-C_7, а также C_{9+} в них возрастает в интервале температур прокаливания 500-600 °С и несколько снижается для образца, сформированного при 700 °С. Очевидно, это связано с симбатным изменением кислотности катализаторов.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицирование диоксида циркония борат-анионами позволяет получать высокодисперсные системы B_2O_3-ZrO_2, которые в зависимости от химического состава и температуры формирования состоят из диоксида циркония преимущественно тетрагональной модификации или аморфной фазы. Полученные

боратсодержащие образцы обладают высокой удельной поверхностью – до 234 $м^2/г$ и повышенной кислотностью – до 0,53 ммоль/г, что позволяет им проявлять каталитическую активность в реакции олигомеризации бутенов.

Максимальной каталитической активностью обладают образцы боратсодержащего диоксида циркония с содержанием B_2O_3 5–25 мас. % и температурой формирования 600 °С. Они обеспечивают степень превращения бутенов в процессе олигомеризации промышленной бутан-бутеновой фракции 65,5–70,2 % при температуре 200 °С, давлении 8,0 МПа и массовой скорости подачи бутенов 1,3 $ч^{-1}$ и позволяют получать жидкие продукты с суммарным содержанием олигомеров C_{8+} не менее 87 мас. %.

Преимуществом боратсодержащих катализаторов олигомеризации по сравнению с другими твердыми кислотами (цеолитами, гетерополикислотами, сульфат- и вольфраматсодержащими оксидами металлов) наряду с сопоставимым уровнем каталитических свойств можно считать их доступность, простоту получения и термическую стабильность. Кроме того, активность таких катализаторов может быть полностью восстановлена путем окислительной регенерации.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук В.И. Зайковскому, Н.В. Антоничевой за помощь в выполнении экспериментальной части работы.

Список литературы

1. Лавренов А.В., Дуплякин В.К. Олигомеризация бутенов на боратсодержащем оксиде алюминия// Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 249 – 255.

2. de Klerk A., Enelbrecht D.J., Boikanyo H. Oligomerization of Fischer−Tropsch olefins: effect of feed and operating conditions on hydrogenated motor-gasoline quality// Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. I. 23. P. 7449 – 7455.

3. Bjørgen M., Lillerud K.-P., Olsbye U., Bordiga S., Zecchina A. 1-Butene oligomerization in brönsted acidic zeolites: mechanistic insights from low-temperature in situ FTIR spectroscopy// J. Phys. Chem., B. 2004. V. 108. I. 23. P. 7862 – 7879.

4. Богдан В.И., Казанский В.Б. Алкилирование изобутана бутиленами и олигомеризация C_4 олефинов в сверхкритических реагентах// Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 881 – 885.

5. de Klerk A., Leckel D.O., Prinsloo N.M Butene. Oligomerization by phosphoric acid catalysis: separating the effects of temperature and catalyst hydration on product selectivity// Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. I. 18. P. 6127 – 6136.

6. Sakuneka T.M., Nel R.J.J., Klerk A. Benzene reduction by alkylation in a solid phosphoric acid catalyzed olefin oligomerization process// Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. I. 19. P. 7178 – 7183.

7. Bekker R., Prinsloo N.M. Butene oligomerization over phosphoric acid: structural characterization of products// Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. I. 22. P. 10156 – 10162.

8. Фалькевич Г.С., Барильчук М.В., Ростанин Н.Н., Кочеткова И.В., Малова О.В., Тарасов А.Л. Переработка олефинсодержащего углеводородного сырья// Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2007. № 6. С. 17 – 21.

9. de Klerk A. Oligomerization of 1-hexene and 1-octene over solid acid catalysts// Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. I. 11. P. 3887 – 3893.

10. Yoon J.W., Chang J.S., Lee H.D., Kim T.J., Jhung S.H. Trimerization of isobutene over cation exchange resins: Effect of physical properties of the resins and reaction conditions// J. Mol. Catal., A: Chemical. 2006. V. 260. P. 181 – 186.

11. Golombok M., de Bruijn J. Dimerization of n-butenes for high octane gasoline components// Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. I. 2. P. 267 – 271.

12. Honkela M.L., Krause A.O.I. Influence of linear butenes in the dimerization of isobutene// Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. I. 14. P. 5291 – 5297.

13. Marchionna M., Girolamo V., Patrini R. Light olefins dimerization to high quality gasoline components// Catal. Today. 2001. V. 65. I. 2 – 4. P. 397- 403.

14. Богдан В.И., Казанский В.Б. Использование сверхкритических условий проведения гетерогенно-каталитических реакций в решении проблем дезактивации катализаторов// Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 43 – 51.

15. Mantilla A., Tzompantzi F., Ferrat G., López-Ortega A., Alfaro S., Gómez R., Torres M. Oligomerization of isobutene on sulfated titania: Effect of reaction conditions on selectivity// Catal. Today. 2005. V. 107-108. P. 707 – 712.

16. Mantilla A., Ferrat G., López-Ortega A., Romero E., Tzompantzi F., Torres M., Ortíz-Islas E., Gómez R. Catalytic behavior of sulfated TiO_2 in light olefins oligomerization// J. Mol. Catal., A: Chemical. 2005. V. 228. I. 1 – 2. P. 333 – 338.

17. Arata K., Matsuhashi H., Hino M., Nakamura H. Synthesis of solid superacids and their activities for reaction of alkanes// Catal. Today. 2003. V. 81. I. 1. P. 17 – 30.

18. Xu B-Q., Cheng S-B., Zhang X., Zhu Q-M. B_2O_3/ZrO_2 for Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime: optimizing of the catalyst and reaction atmosphere // Catal. Today. 2000. V. 63. I. 2 – 4. P. 275 – 2852.

19. Xu B-Q., Cheng S-B., Zhang X., Ying S-F., Zhu Q-M. High temperature calcination for a highly efficient and regenerable B_2O_3/ZrO_2 catalyst for the synthesis of ε-caprolactam// Chem. Comm. 2000. I. 13. P. 1121 – 1122.

20. Patil P.T., Malshe K.M., Kumar P., Dongare M.K., Kemnitz E. Benzoylation of anisole over borate zirconia solid acid catalyst// Catal. Commun. 2002. V. 3. I. 9. P. 411 – 416.

21. Madje B.R., Patil P.T., Shindalkar S.S., Benjamiin S.B., Shingare M.S., Dongare M.K. Facile transesterificatiion of ß-ketoesters under sovfent-free condition using borate zirconia solid acid catalyst// Catal. Commun. 2004. V. 5. I. 7. P. 353 – 357.

22. Malshe K.M., Patil P.T., Umbarkar S.B., Dongare. M. K. Selective C-metylation of phenol with methanol over borate zirconia solid catalyst// J. Mol. Catal., A: Chemical. 2004. V. 212. I. 1 – 2. P. 337 – 344.

23. Osiglio L., Romanelli G., Blanco M. Alcohol acetylation with acetic acid using borated zirconia as catalyst// J. Mol. Catal., A: Chemical. 2010. V. 316. I. 1 – 2. P. 52 – 58.

24. Urbano. F.J., Aramendía M.A., Marinas A., Marinas J.M. An insight into the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of α, β-unsaturated carbonyl compounds: Tuning the acid–base properties of modified zirconia catalysts // J. Catal. 2009. V. 268. I. 1. P. 79 – 88.

25. Yadav G.D., Nair J.J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes// Micro. Meso. Mater. 1999. V. 33. I. 1 – 3. P. 1 – 48.

26. Benitez V.M., Yori J.C., Vera C.R., Pieck C.L., Grau J.M., Parera J.M. Characterization of transition-metal oxides promoted with oxoanions by means of test reactions// Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. I. 6. P. 1716 – 1721.

Butenes Oligomerization on Borated Zirconia

Tatyana R. Karpova, Evgeniy A. Buluchevskiy, Alexandr V. Lavrenov, Natalia N. Leontyeva, Tatyana I. Gulyaeva and Galina G. Saveleva
Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, 54 Neftezavodskaya str., Omsk, 644040 Russia

The influence of chemical composition and calcination temperature on physicochemical properties and catalytic activity and selectivity of borated zirconia in butenes oligomerization was investigated. It is shown that catalysts containing 5–25 wt % B_2O_3 and calcined at 600 °C are the most active for oligomerization. At 200 °C, 8 MPa and WHSV 1.3 h^{-1} butenes conversion reaches 65.5–70.2 %. At the same time the mass fraction of C_5–C_8 components in the liquid products of oligomerization is 43.4 % and the mass fraction of C_9–C_{16} components is 46.0 %.

Keywords: Borated zirconia, solid acid catalyst, butenes oligomerization.