

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2021 г. Н. Г. Григорьева^{1,*}, Д. В. Серебренников¹, С. В. Бубеннов¹, Б. И. Кутепов¹

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Башкортостан, 450075 Россия

*E-mail: ngg-ink@mail.ru

Поступила в редакцию 5 июня 2020 г.

После доработки 8 октября 2020 г.

Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

При изучении олигомеризации изоамиленов в присутствии ряда микропористых цеолитов H-Y, H-MOR, H-Beta H-ZSM-12 и H-ZSM-5 установлено, что конверсия изоамиленов уменьшается в следующем ряду: H-MOR > H-Y > H-Beta-40 >> H-ZSM-12 > H-ZSM-5. Выход олигомеров изоамиленов максимален на цеолитах H-MOR (85.0%), H-Y (80.1%), H-Beta-40 (79.8%). В составе олигомеров изоамиленов на всех цеолитных катализаторах преобладают димеры. Выход тримеров максимален на широкопористых цеолитах H-MOR, H-Y, H-Beta(40). Установлено, что увеличение количества кислотных центров приводит к повышению конверсии мономеров, выхода олигомеров и их молекулярной массы. Найдены условия получения димеров и тримеров изопентенов с максимальным выходом.

Ключевые слова: изоамилены, олигомеризация, димеры, тримеры, изомеризация, крекинг, цеолиты

DOI: 10.31857/S0028242121020088

Олигомеризация «легких» алкенов – перспективный путь получения более высокомолекулярных соединений, используемых в качестве компонентов моторных топлив [1]. Наиболее распространенными промышленными катализаторами олигомеризации низших олефинов C₃–C₄ являются силикафосфатные [2], имеющие, однако, серьезные недостатки: короткий срок службы, сложности при удалении из реактора и утилизации, коррозия оборудования. В более современных процессах олигомеризации низших олефинов используют катализаторы на основе цеолита ZSM-5 (процесс MOGDфирмы MobilOil) [3].

В ряду низших олефинов C₃–C₅ олигомеризация изоамиленов наименее изучена. Большая часть работ по олигомеризации изоамиленов выполнена на катионообменных смолах Amberlyst, Pyrolite, Nafion [3–10]. Авторы более ранних работ [3–7] пытались селективно получить димеры, поскольку: 1) димеры изоамиленов имеют высокое октановое число (исследовательское октановое число ОЧИ = 96, а после гидрирования ОЧИ = 105), представляя собой альтернативу изооктану; 2) димеризация амиленов – способ уменьшить давление насыщенных паров легкой бензиновой фракции, снижая

выбросы C₅ в атмосферу, поскольку амилены из-за своей высокой реакционной способности активно участвуют в образовании тропосферного озона [4]. Димеризация изоамиленов в присутствии катионообменных смол проходит в сравнительно мягких условиях (60–100°C, давление в автоклаве до 2 МПа) с образованием преимущественно изодецен (90% и выше). Установлено, что селективность по изодецену можно улучшить до 97% добавлением низкомолекулярных спиртов, хотя это и приводит к образованию побочных продуктов этерификации.

Наблюдающийся в последние годы рост спроса на дизельное топливо стимулировал Granollers и соавторов [8] исследовать тримеризацию изоамиленов в присутствии катионообменных смол. Показано, что наиболее активны катализаторы с высокой степенью сшивки полимерного каркаса и высокой кислотностью [10]. Выход тримеров на лучшей среди изученных смол Amberlyst 15 достигает 45–50%.

В связи с известными недостатками катионообменных смол (низкая термостойкость, необратимая деактивация при повышенных температурах и из-за наличия примесей в реакционной массе) поиск

Таблица 1. Состав изоамиленовой фракции^a

Углеводороды	<i>изо</i> -P	3MB1	<i>н</i> -P	P1	2MB1	E-P2	Z-P2	2MB2	IP	∑ олефинов
Концентрация, мас. %	1.7	2.9	9.4	0.8	28.0	2.7	1.3	52.4	0.8	88.9

^a Обозначения: *изо*-P – изопентан, 3MB1 – 3-метилбут-1-ен, *н*-P – *н*-пентан, P1 – пент-1-ен, 2MB1 – 2-метилбут-1-ен, E-P2 – *транс*-пент-2-ен, Z-P2 – *цис*-пент-2-ен, 2MB2 – 2-метилбут-2-ен, IP – изопрен.

эффективных гетерогенных катализаторов олигомеризации изоамиленов продолжается.

Работ, посвященных изучению олигомеризации амиленов (или содержащих их фракций) в присутствии цеолитных катализаторов, немного [8, 11–13]. В основном, они касаются изучения превращений легкой нефти каталитического крекинга преимущественно на цеолите ZSM-5, поскольку он является основным компонентом катализатора процесса MOGD. Кроме пентасила ZSM-5, протестированы [11] цеолиты BEA, Ni-BEA, MOR. Стоит отметить, что добиться высокой степени превращения 2-метилбут-2-ена авторам не составило труда, поэтому они уделили больше внимания превращению пент-1-ена, который оказался значительно более инертным.

В тримеризации изоамиленов на цеолитных катализаторах (H-BEA-25, H-FAU-6, H-FAU-30, H-MOR-20) [8] высокую селективность по тримерам показал цеолит H-FAU-30: 45% при конверсии изоамиленов 98%. Димеры наиболее селективно получали на цеолитах H-BEA-25 и H-MOR-20.

В связи с актуальностью исследований, направленных на переработку амиленов путем олигомеризации в экологически безопасные компоненты топлив, а также малой изученностью в этой реакции каталитических свойств цеолитов, нами предпринято систематическое изучение олигомеризации изоамиленов в присутствии микропористых цеолитов различного структурного типа: FAU (Y), MOR, BEA (Beta), MTW (ZSM-12), MFI (ZSM-5) в H-форме, результаты которого приведены в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фракцию углеводородов C₅ (ОАО «Синтез-каучук», г. Стерлитамак), состав которой представлен на табл. 1. Основными компонентами исходной смеси являются 2-метилбут-2-ен (52.4%) и 2-метилбут-1-ен (28.0%).

Цеолиты Na-Y (SiO₂/Al₂O₃ = 5) и Na-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 40) синтезированы в ООО «Ишим-

байский специализированный химический катализаторный завод», H-ZSM-12 (SiO₂/Al₂O₃ = 34) и NH₄-Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 18) – в АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Цеолит Na-MOR (SiO₂/Al₂O₃ = 16) – приобретен в Clariant International, NH₄-Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 40) – в Zeolyst International. Образцы цеолитов в Na-форме переводили в H-форму ионным обменом в растворе NH₄NO₃ и последующей термообработкой на воздухе при 540°C в течение 4 ч. Полученные таким образом образцы цеолита Y с разной степенью декатионирования α = 0.62 и 0.93 далее обозначены 0.62NaH-Y и 0.93H-Y. NH₄-форму цеолитов Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 18 и 40) переводили в H-форму 4-х часовой термообработкой на воздухе при 540°C.

Перед каталитическими испытаниями образцы цеолитов подвергали термообработке 4 ч на воздухе при 540°C.

Химический состав полученных образцов цеолитов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX-720/900HS «Shimadzu». Фазовый состав образцов определяли в сравнении с эталонами на дифрактометре D8 Advance «Bruker» в монохроматизированном CuK_α-излучении в области углов от 5 до 40° по 2θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Относительную степень кристалличности рассчитывали по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к суммарной интегральной интенсивности от кристаллической и аморфной фаз.

Размеры частиц в исследуемых образцах определяли дифракцией (рассеянием) лазерного излучения (λ = 680 нм) на приборе FritschAnalysette 22 NanoТес.

Для определения равновесных адсорбционных емкостей цеолитов по парам воды и бензола при 23–25°C и P/Ps = 0.80–0.85 использовали эксикаторный метод, основанный на определении величины полного насыщения цеолита парами адсорбата.

Кислотные свойства образцов цеолитных ката-

Таблица 2. Физико-химические характеристики образцов цеолитов^a

Образец	Степень кристалличности, %	Мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	S _{уд} [*] , м ² ·г ⁻¹	Равновесная адсорбционная емкость по парам, см ³ ·г ⁻¹		Концентрация кислотных центров, мкмоль, NH ₃ ·г ⁻¹		
				H ₂ O	C ₆ H ₆	C _I	C _{II}	C _{общ}
0.62NaH-Y	97	5	725	0.30	0.33	772	528	1316
0.97 H-Y	90	5	725	0.27	0.30	963	548	1511
H-MOR	98	10	390	0.16	0.18	634	315	949
H-Beta (18)	97	18	470	0.30	0.30	530	340	870
H-Beta (40)	98	40	726	0.30	0.30	448	307	755
H-ZSM-5	98	38	312	0.14	0.19	421	242	663
H-ZSM-12	97	34	320	0.14	0.18	409	280	689

^a S_{уд}^{*} – удельная поверхность по БЭТ; C_I, C_{II}, C_{общ} – концентрация «слабых» (I), «сильных» (II) и суммарная концентрация кислотных центров.

лизаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака.

Олигомеризацию осуществляли в непрерывно вращающихся автоклавах в интервале температур 60–200°C. Массовое содержание цеолитного катализатора в расчете на олефин составляло 10–30%. После опыта охлажденную жидким азотом реакционную смесь отделяли от катализатора фильтрованием и разделяли на две фракции: «амиленовую» и «олигомерную». Первую анализировали методом газовой хроматографии на приборе Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности (насадочная колонка длиной 6 м, фаза – 20% дибутилфталата на диатомитовой глине). Олигомеры анализировали методом ГЖХ на хроматографе HRGS 5300 MegaSeries «CarloErba» с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка 25 м, фаза SE-30) и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LC-20 Prominence (Shimadzu) с рефрактометрическим детектором, полистирольной колонкой «Plgel 500 Å».

Идентифицировали продукты методами хромато-масс-спектрометрии, ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии и методом ¹³C-DEPT. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «VERTEX 70v» в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре «Bruker AVANCE-400» с рабочей частотой для ядер ¹H 400.13 МГц, для ядер ¹³C 100.62 МГц в стандартных ампулах диаметром 5 мм для растворов веществ в CDCl₃. В качестве внутреннего стандарта использовали бензол-d₆, толуол-d₈. Масс-спектры высокого разрешения за-

писывали на приборе фирмы «Shimadzu», хроматограф которого снабжен 60 м капиллярной колонкой SPB-5.

Активность катализаторов оценивали величиной суммарной конверсии олефинов C₅, X (%):

$$X = \frac{[C(C_5^-)_0 - C(C_5^-)_t]}{C(C_5^-)_0} \times 100, \quad (1)$$

где C(C₅⁻)₀ и C(C₅⁻)_t – концентрация олефинов C₅ до и после реакции, соответственно.

Селективность и выход продуктов олигомеризации амиленов рассчитывали по следующим формулам:

$$S_i = \frac{C_i \times 100}{[100 - C(C_5)]}, \quad (2)$$

$$\gamma_i = \frac{S_i X}{100}, \quad (3)$$

где C_i, S_i, γ_i – концентрация в реакционной массе, селективность образования и выход одной из фракций продуктов олигомеризации (димеры, тримеры, олигомеры n ≥ 4, олигомеры продуктов крекинга), C(C₅) – концентрация углеводородов C₅ в реакционной массе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики катализаторов. В табл. 2 приведены физико-химические характеристики исследованных образцов цеолитных катализаторов.

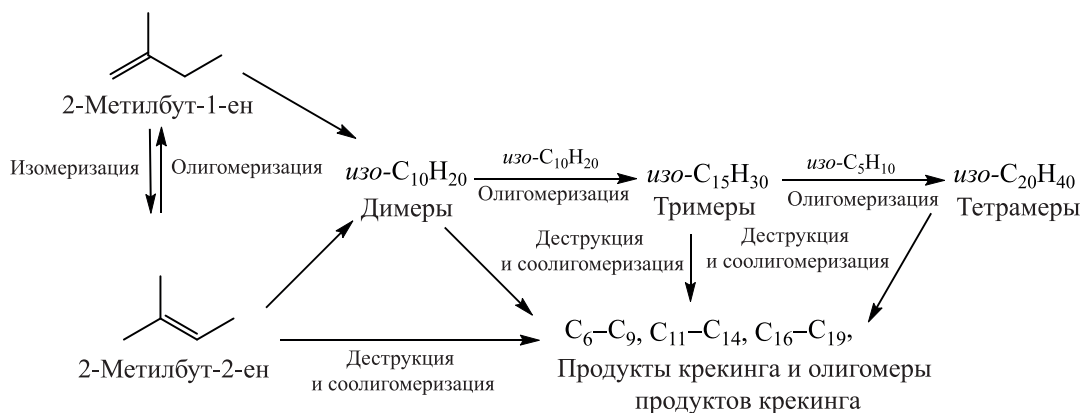


Схема 1. Превращения изоамиленов на цеолитных катализаторах.

Согласно данным РФА и значениям равновесных адсорбционных емкостей по парам H_2O и C_6H_6 , степень кристалличности всех изученных цеолитов близка к 100%.

Кислотные свойства образцов цеолитов изучали методом ТПД NH_3 . В спектрах ТПД NH_3 цеолитов наблюдаются два пика: низкотемпературный, имеющий максимум в области 250–300°C, и высокотемпературный пик с максимумом в интервале 410–480°C. Это свидетельствует о присутствии в исследуемых образцах кислотных центров двух типов: «слабых», которые характеризуются низкотемпературным пиком, и «сильных», характеризующихся высокотемпературным пиком. Суммарная концентрация кислотных центров максимальна на цеолите H-Y, при переходе к более высоко крем-

незным молекулярным ситам, она уменьшается в ряду H-MOR > H-Beta (18) > H-Beta (40) > H-ZSM-12 > H-ZSM-5. Концентрация наиболее важных для каталитических превращений «сильных» кислотных центров изменяется следующим образом: H-Y > H-Beta (18) > H-MOR > H-Beta (40) > H-ZSM-12 > H-ZSM-5.

Каталитические свойства цеолитных катализаторов в олигомеризации амиленов. В реакционной массе, полученной при олигомеризации амиленов, присутствуют амилены, их олигомеры (димеры, тримеры и более высокомолекулярные соединения), олефины $\text{C}_6\text{--C}_9$ и $\text{C}_{11}\text{--C}_{14}$ (образуются в результате деструкции олигомеров амиленов, а также последующей олигомеризации продуктов крекинга). Эти соединения далее будут обозначены ОПК. Общая схема превращений изоамиленов, с учетом трех основных направлений (изомеризация, олигомеризация, крекинг), представлена на схеме 1.

Влияние структурного типа цеолитов на конверсию изоамиленов и селективность образования продуктов реакции показано на рис. 1.

В указанных условиях (110°C, 10 мас. % катализатора, 5 ч) суммарная конверсия изоамиленов была максимальной на цеолите H-MOR и уменьшалась в следующем ряду: H-MOR > H-Y > H-Beta (40) >> H-ZSM-12 > H-ZSM-5. Первые три образца из ряда – H-MOR, H-Y, H-Beta (40) – относятся к широкопористым цеолитам и обладают наиболее высокой концентрацией кислотных центров (табл. 1), что, по-видимому, и обуславливает их высокую активность в реакции. На указанных катализаторах наблюдали протекание всех изображенных

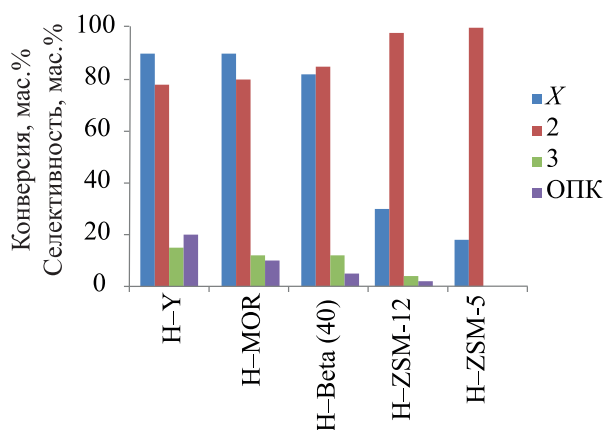


Рис. 1. Зависимость конверсии амиленов (X) и состава продуктов реакции от структурного типа цеолитов: 2 – димеры; 3 – тримеры; ОПК – продукты крекинга и олигомеры продуктов крекинга. Условия реакции: 110°C, 10 мас. % катализатора, 5 ч.

Таблица 3. Выход продуктов, соотношение димеры/тримеры на цеолитах различного структурного типа^a

Показатель	Катализатор				
	H-Y	H-MOR	H-Beta (40)	H-ZSM-12	H-ZSM-5
Выход олигомеров <i>изо</i> -C ₅ , %	80.1	85.0	79.8	30.2	17.4
Выход ОПК, %	9.9	7.4	3.2	0.1	Отс.
Суммарный выход олигомеров C ₆ -C ₁₅ , %	90.0	92.3	83.0	30.4	17.4
Димеры/ тримеры	8.2	6.5	13.2	59.0	Тримеры отс.

^a Условия реакции: 110°C, 10 мас. % катализатора, 5 ч.

на схеме реакций, поэтому в продуктах присутствовали непрореагировавшие изоамилены, олигомеры изоамиленов и ОПК. В присутствии пентасилов (H-ZSM-12 и H-ZSM-5) ОПК практически не образуются. В составе олигомеров, образующихся на всех цеолитах, кроме H-ZSM-5, присутствуют ди- и тримеры изоамиленов. Олигомеризация изоамиленов на цеолите H-ZSM-5 идет с образованием исключительно деценов.

Таким образом, в олигомеризации изоамиленов наиболее высокую активность проявили широкопористые цеолиты с высокой концентрацией кислотных центров –H-MOR, H-Beta (40), H-Y. Выход олигомеров изоамиленов на них максимален: от 79.8% на цеолите H-Beta (40) до 85.0% на цеолите H-MOR (табл. 3).

Как и следовало ожидать, активность цеолитов H-Y, H-MOR и H-Beta (40) не ограничивается только реакцией олигомеризации. На них даже при 110°C интенсивно идет реакция крекинга изоамиленов и образовавшихся олигомеров. Выход ОПК наиболее высок (9.9%) на цеолите H-Y. Учитывая, что ОПК тоже являются продуктами олигомеризации (только не изоамиленов, а более легких соединений), суммарный выход олигомеров можно считать суммой выходов олигомеров изоамиленов и ОПК (табл. 3). В этом случае максимальный суммарный выход олигомеров достигнут на цеолите H-MOR (92.3%) и несколько снижается на цеолитах H-Y и H-Beta (40) (90.0 и 83.0%, соответственно).

Отметим, что в составе олигомеров изоамиленов на всех цеолитных катализаторах преобладают димеры (табл. 3). Выход тримеров максимален на широкопористых цеолитах: отношение димеры/тримеры составляет 6.7 – 13.3 на образцах H-MOR, H-Y, H-Beta (40). На образце H-ZSM-12 выход тримеров минимален, а на цеолите H-ZSM-5, как

уже сказано выше, тримеры в изученных условиях не образуются.

Изучение химической структуры олигомеров, полученных в присутствии образца H-Beta (18), методами ЯМР (¹H, ¹³C и DEPT 135) свидетельствует, что основными соединениями во фракции димеров являются 3,5,5-триметилгепт-2-ен, 3,4,5,5-тетраметилгекс-2-ен, 2,3,4,4-тетраметилгекс-1-ен, 3,4,4,5-тетраметилгекс-2-ен. Образование таких же изодеценов наблюдали авторы работ [4, 5]. Фракция тримеров, полученных при 60°C, представляет собой смесь преимущественно двух соединений: (4E)-3,3,5,6,7,7-гексаметилнон-4-ена и 3,3,4,7,7-пентаметил-5-метиленнонана.

Важная роль концентрации кислотных центров и их влияние на активность и селективность цеолитных катализаторов в олигомеризации изоамиленов показана на примере образцов цеолита H-Beta с различным мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ (18 и 40) и на примере образцов цеолита H-Y с различной степенью декатионирования (0.62 и 0.97) (рис. 2).

При сравнении каталитических свойств цеолитов H-Beta (18) и H-Beta (40) видно, что последний, обладающий меньшей концентрацией кислотных центров (табл. 2), менее активен в реакции – на нем конверсия изоамиленов при 80°C почти на 20% ниже, чем на цеолите H-Beta (18). Суммарный выход олигомеров на образце H-Beta (40) примерно в 1.2 раза ниже, чем на H-Beta (18), а в составе олигомеров значительно ниже доля тримеров. Так, соотношение димеры/тримеры, рассчитанное для цеолита H-Beta (40), составляет 13.2, в то время как для цеолита H-Beta (18) этот показатель равен 6.2. Количество ОПК, хотя и незначительное при 80°C, но также выше на более активном катализаторе H-Beta (18).

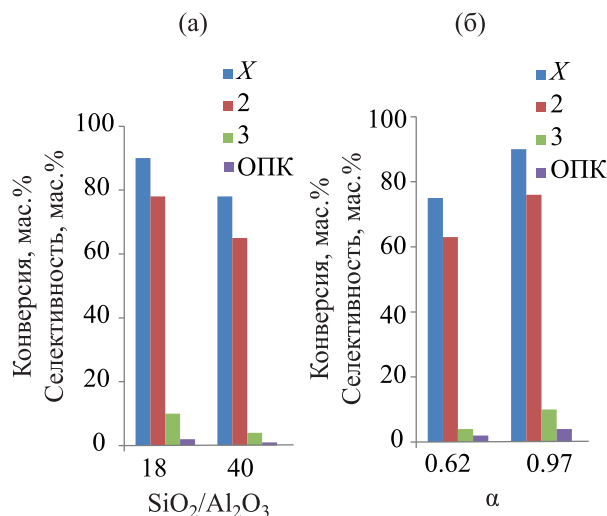


Рис. 2. (а) – Олигомеризация изоамиленов на цеолитах Н-Beta с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ и 40 (80°C , 10 мас. % катализатора, 5 ч); (б) – Олигомеризация изоамиленов на цеолитах Н-Y со степенью обмена ионов Na^+ на H^+ $\alpha = 0.62$ и 0.97 (60°C , 10 мас. % катализатора, 5 ч). X – конверсия; 2 – димеры; 3 – тримеры; ОПК – продукты крекинга и олигомеры продуктов крекинга.

Аналогичные зависимости наблюдали на образцах Н-Y с разной степенью обмена ионов Na^+ на H^+ , $\alpha = 0.62$ и 0.97 (рис. 2б). С увеличением глубины декатионирования цеолита Н-Y концентрация кислотных центров на нем увеличивается (табл. 2). Это приводит, как видно из рис. 2б, к увеличению активности катализатора в олигомеризации изоамиленов и повышению выхода олигомеров. Более высокая концентрация кислотных центров способствует повышению степени олигомеризации, что отражается в уменьшении доли димеров в олигомерной фракции, полученной на образце 0.97 Н-Y (отношение димеры/тримеры = 6.8) по сравнению с образцом 0.62 HNaY (димеры/тримеры = 14.9). Выход ОПК выше на более кислотном глубоко декатионированном образце 0.97Н-Y.

При изучении влияния реакционных условий (температуры, количества катализатора) на конверсию изоамиленов в присутствии цеолита Н-Beta (40) установлено, что степень превращения мономеров увеличивается с повышением температуры и концентрации катализатора (рис. 3 и рис. 4). При низкой температуре (60°C) для достижения практически полной конверсии амиленов требуется 30 мас. % катализатора, при 150°C высокая кон-

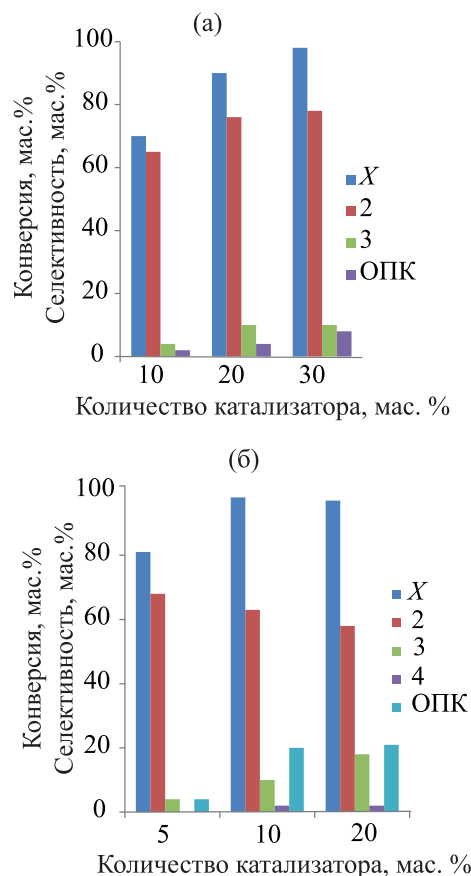


Рис. 3. Зависимость конверсии амиленов и состава продуктов реакции от количества катализатора. Условия реакции: (а) – 60°C , 10–30 мас. % цеолита Н-Beta (40), 5 ч; (б) – 150°C , 5–20 мас. % цеолита Н-Beta (40), 5 ч. X – конверсия; 2 – димеры; 3 – тримеры; 4 – олигомеры $n \geq 4$, опк – продукты крекинга и олигомеры продуктов крекинга.

версия мономеров достигается в присутствии 10% катализатора. Изменение выхода олигомеров в интервале $60\text{--}200^\circ\text{C}$ носит экстремальный характер с максимумом при 110°C .

Уменьшение выхода олигомеров при повышении температуры выше 110°C обусловлено появлением в составе продуктов заметного количества ОПК. Например, при 110°C выход ОПК составляет 4%, при 150°C – 21%, а при 200°C – 27%. В составе олигомерной фракции с повышением температуры уменьшается количество димеров и возрастает содержание тримеров, а также появляются тетрамеры.

Характер изменения состава продуктов в зависимости от количества катализатора существенно зависит от температуры, при которой идет олигомеризация. При 60°C выход димеров и тримеров

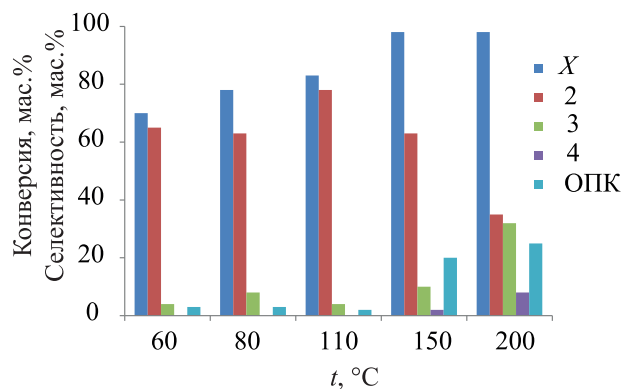


Рис. 4. Зависимость конверсии амиленов и состава продуктов реакции от температуры. Условия реакции: 60–200°C, 10 мас. % цеолита H-Beta (40), 5 ч: X – конверсия; 2 – димеры; 3 – тримеры; 4 – олигомеры $n \geq 4$, опк – продукты крекинга и олигомеры продуктов крекинга.

изоамиленов повышается с увеличением количества катализатора от 10 до 30%. При этом количество продуктов деструктивных превращений возрастает с 1 до 5%. При 150°C в изменении выхода олигомеров наблюдается обратная тенденция: выход уменьшается с увеличением количества катализатора от 5 до 20%. Выход ОПК при 150°C в 5–12 раз выше, чем при 60°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения олигомеризации фракции изоамиленов в присутствии различных микропористых цеолитов H-Y, H-MOR, H-Beta, H-ZSM-12 и H-ZSM-5 установлено, что изоамилены легко димеризуются в мягких условиях (60–150°C, 10 мас. % катализатора). Наиболее высокую активность в олигомеризации показали цеолиты H-Y, H-MOR, H-Beta, на которых конверсия амиленов достигала 83–95% (110°C). На этих же образцах достигнут максимальный выход олигомеров изоамиленов: 79.8% на цеолите H-Beta (40), 80.1% на цеолите H-Y, 85.0% на цеолите H-MOR.

На примере образцов 0.62 NaH-Y, 0.97 H-Y, H-Beta (40) и H-Beta (18) показано, что повышение концентрации кислотных центров способствует увеличению активности цеолитов в олигомеризации, повышению выхода олигомеров и их молекулярной массы.

Найдены условия получения олигомеров амиленов с максимальным выходом на цеолите H-Beta

(40): 60°C, 30 мас. % катализатора – димеры (79%); 200°C, 10 мас. % катализатора – тримеры и тетрамеры (31 и 8%, соответственно). Увеличение температуры и концентрации катализатора выше указанных значений приводит к усилению деструкции образующихся олигомеров, в результате чего выход олигомеров уменьшается.

С использованием методов хроматомасс-спектрометрии, ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии и метода ^{13}C -DEPT установлены структуры образовавшихся деценов и пентадеценов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП №2019-05-595-000-058 с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Григорьева Нелля Геннадьевна, д.х.н., в.н.с., ORCID – 0000-0001-6451-9205

Серебренников Дмитрий Вениаминович, м.н.с., ORCID – 0000-0002-6601-390X

Бубёнов Сергей Владимирович, к.х.н., н.с., ORCID – 0000-0002-2230-772X

Кутепов Борис Иванович, д.х.н., зав.лаб., ORCID – 0000-0003-0745-5510

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ipatieff V.N.* Catalytic polymerization of gaseous olefins by liquid phosphoric acid // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1935. V. 27. № 9. P. 1067–1071.
2. *Davis M.E.* Shape Selective catalysis in industrial applications // *AIChE Journal*. 1991. V. 37. № 2. /P. 310–314.
3. *Shah N.F., Sharma M.M.* Dimerization of isoamylene – ion-exchange resin and acid-treated clayas catalysts // *React. Funct. Polym.* 1993. V. 19. P. 181–190.
4. *Marchionna M., Girolamo M.D., Patrini R.* Light olefins dimerization to high quality gasoline components // *Catal. Today*. 2001. V. 65. P. 397–403.

5. Cruz V.J., Izquierdo J.F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fité C. Acid ion-exchange resins catalysts for the liquid-phase dimerization/etherification of isoamylenes in methanol or ethanol presence // *React. Funct. Polym.* 2005. V. 65. P. 149–160.
6. Cruz V.J., Bringué R., Cunill F., Izquierdo J.F., Tejero J., Iborra M., Fité C. Conversion, selectivity and kinetics of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes in the presence of C1 to C5 alcohols catalysed by a macroporous ion-exchange resin // *J. Catal.* 2006. V. 238. № 2. P. 330–341.
7. Cruz V.J., Izquierdo J.F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fité C., Bringué R. Kinetic modelling of the liquid-phase dimerization of isoamylenes on amberlyst 35 // *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67. P. 210–224.
8. Granollers M., Izquierdo J.F., Tejero J., Iborra M., Fité C., Bringué R., Cunill F. Isoamylenes trimerization in liquid-phase over ion exchange resins and zeolites // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 3561–3570.
9. Granollers M., Izquierdo J.F., Cunill F. Effect of Macroporous acidic ion-exchange resins on 2-methyl-1-butene and 2-methyl-2-butene mixture oligomerization // *Applied Catalysis A: General.* 2012. V. 435–436. P. 163–171.
10. Granollers M., Izquierdo J.F., Fité C., Cunill F. Kinetic study of methyl-butenes dimerization and trimerization in liquid-phase over a macroporous acid resin // *Chem. Engineering J.* 2013. V. 234. P. 266–275.
11. Schmidt R., Welch R.B., Randolph B.B. Oligomerization of C₅ olefins in light catalytic naphtha // *Energy and Fuels.* 2008. V. 22. № 2. P. 1148–1155.
12. Bellussi G., Mizia F., Calemma V., Pollesel P., Millini R. Oligomerization of olefins from light cracking naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. V. 164. P. 127–134.
13. Krivan E., Tomasek S., Hancsók J. Application possibilities of zeolite catalysts in oligomerization of light olefins // *Period. Polytech. Chem. Eng.* 2014. V. 58. P. 149–156.